

Precipitazione cellulare in un acciaio austenitico ad alto azoto: distribuzione degli elementi di lega e suoi effetti

A. Carosi, P. Deodati, M. Amati, S. Kaciulis, A. Mezzi, R. Montanari, L. Rovatti, N. Ucciardello

Lo studio micro-analitico di un acciaio austenitico ad alto azoto, a seguito di precipitazione cellulare ad alta temperatura (850 °C), è stato realizzato tramite tecniche XPS, AES, microscopia a scansione di fotoelettroni e microanalisi EDS. Attraverso misure XPS ad elevata risoluzione spaziale, effettuate alla presso la linea di luce ESCA microscopia del Laboratorio di luce di sincrotrone Elettra a Trieste, è stata possibile la determinazione puntuale della concentrazione di azoto e di cromo nella matrice sovrassatura e nelle zone trasformate. I risultati hanno evidenziato una migrazione a lungo raggio dell'azoto dalle zone non trasformate verso quelle trasformate confermando l'ipotesi che in questo sistema la driving force della precipitazione cellulare è il gradiente di concentrazione di azoto tra la fase austenitica sovrassatura e quella secondaria. La distribuzione non omogenea degli elementi chimici è consistente con il comportamento anelastico dell'acciaio nei vari stadi della precipitazione, in particolare con la presenza di picchi di frizione interna (FI) dovuti alla ri-orientazione di coppie atomiche N-Mn e C-Mn con un esteso spettro dei tempi di rilassamento.

Parole chiave: acciaio inox, precipitazione, caratterizzazione materiali, microscopia elettronica, spettroscopia di fotoemissione

INTRODUZIONE

L'azoto in soluzione solida interstiziale negli acciai HNS (High Nitrogen Steels) produce un incremento delle proprietà meccaniche, stabilizza la fase γ e incrementa la resistenza al pitting.

Grazie a queste proprietà gli acciai HNS possono avere applicazione in diversi settori quali: petrolchimico, generazione di energia, produzione della carta e biomedico. La precipitazione di nitruri di cromo nell'intervallo di temperatura 550 °C - 1050 °C, però, può limitarne l'utilizzo nelle applicazioni ad alta temperatura.

L'evoluzione di un acciaio austenitico HNS è già stata studiata in una precedente sperimentazione, [1-2], che ha evidenziato come la progressiva precipitazione dei nitruri di cromo sia accompagnata da modificazioni della microstruttura, da variazioni di parametro reticolare e di microdurezza. Tali risultati suggeriscono la possibilità di avere diffusione a lungo raggio dell'azoto dalla

matrice non trasformata verso le zone trasformate, come del resto già ipotizzato da altri ricercatori [3, 4].

Per completare lo studio microstrutturale dell'acciaio Cr-Mn-N e misurare direttamente la concentrazione dell'azoto, verificando se ha luogo un flusso netto dalla matrice sovrassatura γ verso le zone trasformate, sono state effettuate misure microanalitiche AES e XPS, queste ultime presso la linea di luce ESCA microscopia del Laboratorio di luce di sincrotrone Elettra a Trieste. Tali misure non sarebbero state possibili tramite gli spettrometri XPS convenzionali dove il diametro della microsonda ha una dimensione maggiore di quella dello spazio interlamellare (circa 250 nm per trattamenti a 850 °C, [1]).

Le misure di frizione interna (FI) e di modulo elastico dinamico sono state realizzate per studiare su scala atomica la distribuzione dell'azoto nel materiale tal quale e nei vari stadi di precipitazione.

MATERIALE E PROCEDURA SPERIMENTALE

Il materiale esaminato è un acciaio austenitico ad alto contenuto di azoto preparato tramite processo PESR (Pressurized Electroslag Remelting). La sua composizione chimica nominale è riportata in tabella 1.

I campioni sono stati trattati isotermicamente alla temperatura di 850 °C per tempi successivi fino a 30 ore.

Per le osservazioni di microscopia ottica ed elettronica in scansione i campioni sono stati preparati con un attacco chimico mediante una soluzione di acido cloridrico (10 %) e acqua (90 %) con aggiunta dei sali: K₂S₂O₅ e NH₄HF.

Gli spettri Auger sono stati raccolti usando uno spettrometro Escalab Mk II spectrometer (VG Scientific) caratterizzato

A. Carosi

C.S.M., Via di Castel Romano, 00128 Castel Romano, Roma

P. Deodati, R. Montanari, L. Rovatti, N. Ucciardello

Dipartimento di Ingegneria Meccanica,
Università di Roma- Tor Vergata, Via del Politecnico 1, 00133 Roma

M. Amati

Sincrotrone Trieste, SS14, km 163.5,
Area Science Park, 34012 Trieste

S. Kaciulis, A. Mezzi

Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati, ISMN-CNR,
P.O. Box10, 00016 Monterotondo Stazione, Roma,

	Cr	Mo	Mn	C	N	Fe
% at.	20.75	1.40	16.60	0.91	3.10	57.24
frazione atomica rispetto al ferro	0.36	0.024	0.29	0.016	0.054	1

TAB. 1 *Composizione chimica nominale dell'acciaio e frazione atomica degli elementi rispetto al ferro.*

Nominal chemical composition of the steel and atomic ratios of alloying elements to iron.

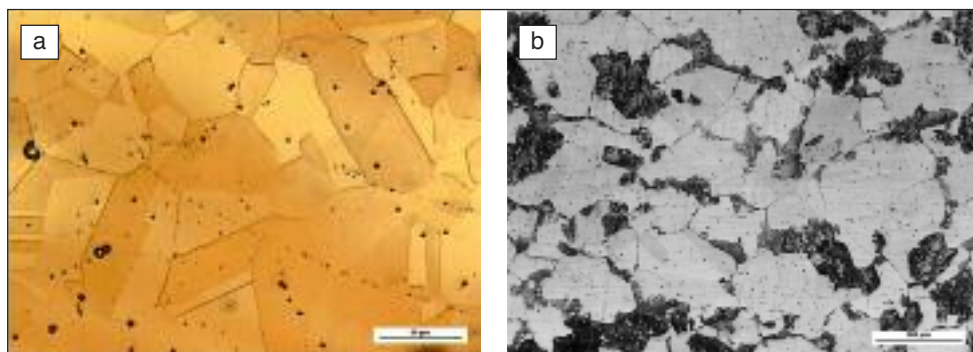


FIG. 1
Acciaio HNS austenitico tal quale (a) e trattato 5 ore a 850 °C (b).

SEM micrographs of the austenitic HNS: untreated (a), heated for 5 hours at 850 °C (b).

da un sistema di 5 canali di acquisizione e le misure sono stati realizzate attraverso un cannone elettronico LEG 200 che opera a 10 keV di energia con 1-10 nA di corrente.

Per le analisi Auger multipoint è stato usato un metodo di analisi con un rapporto di ritardo costante di (1:2).

Le misure XPS ad elevata risoluzione spaziale sono state effettuate presso la beamline ESCAmicroscopy di Elettra in cui è stato utilizzato lo SPEM (microscopio a scansione di fotoelettroni), che opera in modalità sia di immagine che di spettroscopia, producendo una microsonda a raggi X di diametro pari a 150 nm. Lo spettro di fotoemissione delle zone selezionate e mappe chimiche è stato acquisito con una risoluzione in energia di 0.2 eV e un'energia del fotone pari a 500 eV. Ulteriori dettagli sono riportati in bibliografia [5,6].

Inoltre sono state effettuate misure di frizione interna e modulo elastico dinamico sul materiale tal quale e dopo una trasformazione pari al 25 %, impiegando campioni a forma di barretta di dimensioni 13.40 mm x 6.00 mm x 0.26 mm mediante il metodo di modulazione di frequenza.

L'apparato di misura VRA 1604 è già stato descritto in [7].

Il valore di Q^1 è stato determinato mediante il decremento logaritmico di vibrazioni flessurali. Le frequenze di risonanza sono dell'ordine dei kHz con ampiezza di deformazione inferiore a 1×10^{-5} . I campioni sono stati riscaldati da temperatura ambiente fino a 800 °C con una velocità costante di 1.7×10^{-2} °C s⁻¹.

Poiché il modulo elastico del materiale nelle condizioni di barretta a sbalzo è proporzionale a f^2 :

$$f = \frac{m^2 h}{2\pi \sqrt{12L^2}} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (1)$$

la sua evoluzione rispetto alla temperatura è descritta da $(f/f_0)^2$ dove f_0 è la frequenza di risonanza iniziale a temperatura ambiente. Nella relazione (1) m è una costante ($m=1.875$), L e h sono la lunghezza e lo spessore del campione, ρ la densità del materiale. Le misure di frizione interna hanno permesso di mettere in luce i meccanismi atomici (non valutabili con altre tecniche di analisi) associati ai fenomeni di rilassamento che avvengono nel materiale in funzione del grado di sovrassaturazione dell'azoto in soluzione solida.

RISULTATI E DISCUSSIONE

In figura 1 sono riportate le micrografie ottenute sul materiale tal quale (a) e trattato 5 ore a 850 °C (b).

Nel materiale trattato (fig. 1 b) si evidenziano le zone in cui è avvenuta la precipitazione cellulare che ha origine a partire dal bordo del grano austenitico. L'acciaio trattato risulta costituito da una matrice sovrassatura di azoto (γ_s) e da una zona trasformata costituita da austenite secondaria (γ) e da nitruri di cromo (principalmente Cr_2N).

Primo obiettivo del presente lavoro è stato quello di verificare se ha luogo un flusso netto dell'azoto dalla matrice γ_s verso le zone trasformate a seguito di precipitazione discontinua.

A tale scopo sono state effettuate analisi di spettroscopia Auger (AES) e di spettroscopia di fotoemissione elettronica indotta da raggi X (XPS) sul materiale trattato termicamente per 23 ore a 850 °C. Gli spettri AES sono stati raccolti in entrambe le zone, trasformata e non trasformata (figura 2).

Dagli spettri raccolti è stato possibile confrontare il contenuto medio di azoto nelle due zone. Nella zona non trasformata si osserva solo una debole intensità del picco N KLL mentre in quella trasformata il picco è più intenso.

Per calcolare la concentrazione dell'azoto nelle due zone si è considerato il rapporto Cr/N; i fattori di sensibilità per il cromo e per l'azoto sono stati determinati in precedenti analisi Auger su campioni di composizione nota [8]. Per il calcolo quan-

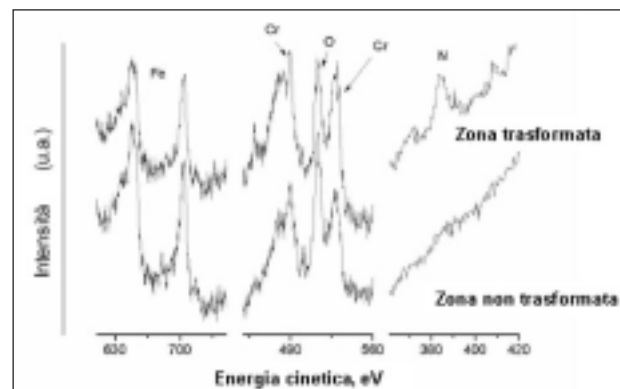


FIG. 2 *Spettro Auger nella zona trasformata e non trasformata del campione trattato 23 ore a 850 °C (Fe LMM, Cr LMM, O KLL e N KLL).*

Auger spectra of transformed and untransformed regions in the sample heated for 23 hours at 850 °C (Fe LMM, Cr LMM, O KLL and N KLL peaks).

HNS trattato 23 ore a 850 °C	SPEM (D)	SPEM (A)	SPEM (B)	SPEM (C)	SPEM: concentrazione media nella zona trasformata
N /Fe frazione atomica	0.015	0.008	0.021	0.30	0.11
N% at.	0.85	0.46	1.20	17.10	6.25

TAB. 2 *Analisi SPEM della concentrazione di azoto nell'acciaio trattato 23 ore a 850 °C nelle posizioni A, B, C e D indicate in figura 3.*

SPEM analysis of N concentration in the steel heated for 23 hours at 850 °C in the points A, B, C and D indicated in Fig. 3.

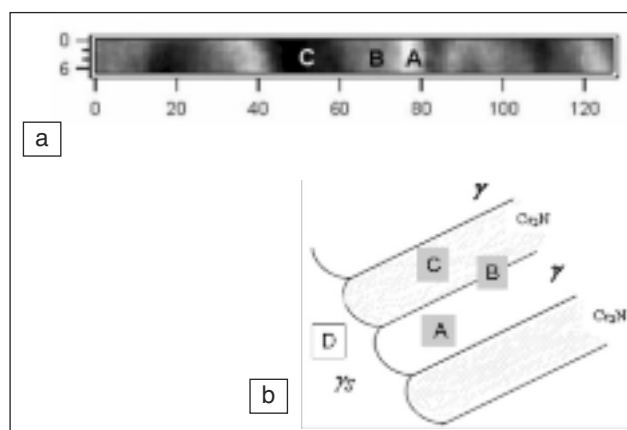


FIG. 3 *a) immagine chimica Fe 3p SPEM della zona trasformata (3.84 μm x 0.24 μm); b) schema dell'interfaccia della struttura lamellare (zona trasformata) con la matrice γ_s.*

a) SPEM Fe 3p chemical image of the transformed region (3.84 μm x 0.24 μm); b) schematic view of the lamellar structure (transformed zone) and the γ_s matrix.

titativo sono stati considerati i due picchi del cromo (LMM, energia cinetica, KE = 531 eV) e quello dell' azoto (KLL, KE = 389 eV). Attraverso lo spettro in figura 2 e i fattori di sensibilità corrispondenti è stato possibile determinare i rapporti Cr/N che sono risultati essere 5.9 per la zona non trasformata e 2.9 in quella trasformata. Questo risultato è consistente con una migrazione a lungo raggio dell'azoto verso la zona trasformata. Ulteriori indagini sono state effettuate attraverso microscopia SPEM per la misura puntuale della concentrazione di azoto.

In figura 3 a) è mostrata la mappa chimica del ferro corrispondente alla zona trasformata: le zone scure (punto C), povere di ferro, rappresentano le lamelle di precipitato. Come rappresentato schematicamente in figura 3 b) i punti A, B, C sono relativi alla zona trasformata mentre il punto D si riferisce alla matrice non trasformata. La concentrazione dell'azoto misurata nei diversi punti tramite analisi SPEM ad elevata risoluzione è riportata in tabella 2.

In prima approssimazione la concentrazione media dell'azoto nella zona trasformata è stata determinata come la media tra i valori misurati nei punti A, B e C.

Come si può osservare in tabella 2, la concentrazione media dell'azoto della zona trasformata è superiore (6.25 % at.) a quella della γ_s (0.85 % at.). Contemporaneamente si evidenzia come nella posizione D molto vicina alla zona trasformata la concentrazione dell'azoto è molto più bassa (0.85 % at.) di quella originariamente presente in media nel materiale (3.10 %

at.). Un abbassamento della concentrazione dell'azoto nella zona non trasformata è confermata anche da misure microanalitiche EDS, che indicano un valore di circa 1.74 % at. Si ricorda che le misure EDS sono meno precise di quelle SPEM tuttavia l'area interessata è molto più vasta e quindi statisticamente rappresentativa di un valore medio della zona non trasformata.

Da un lato il contenuto di azoto misurato nelle zone non trasformate tramite EDS risulta prossimo al limite di solubilità in γ (1.6 % at.) [9], dall'altro le concentrazioni misurate con SPEM in γ and γ_s sono molto vicine tra loro. Tale risultato conferma la migrazione a lungo raggio dell' azoto. Un semplice calcolo mostra che quanto trovato è compatibile con i tempi e le temperature del trattamento termico. Il libero cammino medio dell'azoto in γ può essere espresso tramite la relazione:

$$\Gamma \approx (6Dt)^{-1/2} \quad (2)$$

dove D è il coefficiente di diffusione dell'azoto in γ e t il tempo di diffusione. Considerando che $D \approx 9.37 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ a 850°C [9], per ottenere un valore di Γ confrontabile con la dimensione media del grano cristallino (circa 60 μm) è sufficiente un tempo di circa 10 minuti, un tempo notevolmente inferiore a quello dei trattamenti termici effettuati sull'acciaio.

Un altro risultato di rilievo è che, prolungando il trattamento fino a 30 ore, la percentuale ulteriormente trasformata è molto bassa, passando da 83 % a 86 %.

La sperimentazione supporta quindi l'ipotesi di Santhi Srinivas et al. [3] cioè che la driving force della trasformazione cellulare sia il gradiente della concentrazione di azoto tra γ and γ_s. Tale gradiente diminuisce con il tempo di trattamento e il suo annullamento corrisponde al blocco della precipitazione cellulare anche se la trasformazione non si è ancora completata.

E' stato anche verificato se ci fossero fenomeni migratori che coinvolgono atomi sostituzionali e, ovviamente, l'attenzione è stata focalizzata sul cromo che forma i nitruri.

Le indagini sulla variazione del contenuto di cromo a seguito dei trattamenti termici sono state effettuate tramite microanalisi EDS considerando aree di misura di circa 30 μm x 30 μm (figura 4).

L'obiettivo è stato quello di misurare la concentrazione media di cromo nelle due zone di interesse, al crescere del tempo di trattamento, per osservarne l'evoluzione.

I dati riportati in figura 5 indicano che il contenuto medio di cromo nelle zone trasformate tende ad aumentare con il tempo di trattamento per sostanzialmente stabilizzarsi dopo 15 ore.

La driving force di diffusione del cromo sembrerebbe essere anche in questo caso la differente concentrazione tra γ e γ_s, tuttavia questa ipotesi andrà confermata da misure SPEM con buona attendibilità statistica.

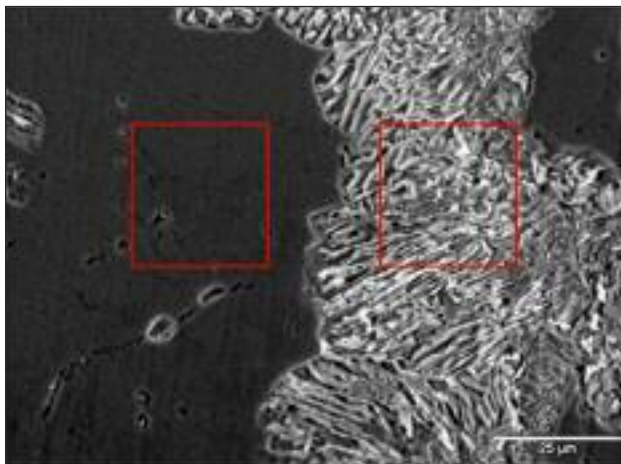


FIG. 4 Aree di microanalisi EDS (30 μm X 30 μm) nelle zone trasformate e non trasformate del campione trattato 15 ore a 850 $^{\circ}\text{C}$.

Selected zones (30 μm x 30 μm) for EDS microanalysis in the transformed and untransformed regions of the sample treated for 15 hours at 850 $^{\circ}\text{C}$.

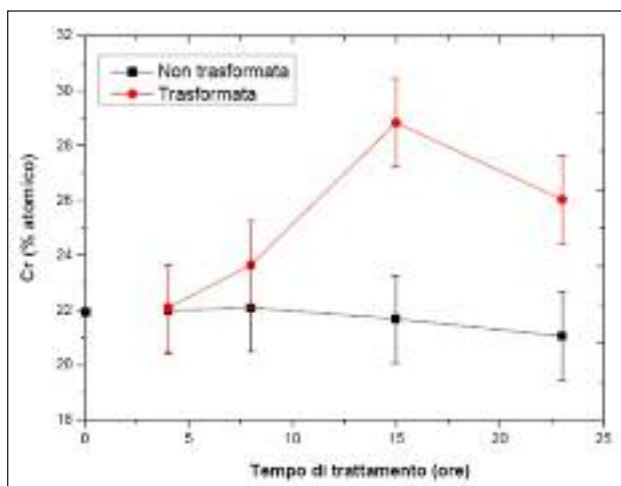


FIG. 5 Risultati EDS (% at.) della concentrazione del cromo nelle due zone d'interesse: trasformata e non trasformata.

Chromium concentration (% at.) from EDS in the two different regions: transformed and untransformed.

Per completare l'indagine sulla disomogeneità microanalitica dell'acciaio sono stati effettuati test di FI sul materiale tal quale e dopo una trasformazione pari al 25%.

In bibliografia sono pochi gli studi di FI relativi ad acciai austenitici ad alto azoto [10,11]. In questi lavori si riportano spettri con picchi di rilassamento dovuti alla ri-orientazione delle coppie i-s (interstiziale -sostituzionale).

Lo spettro del materiale tal quale è la sovrapposizione di un picco di frizione interna e di un fondo che cresce esponenzialmente (figura 6). La posizione del picco si sposta variando la frequenza di risonanza.

Per un picco di rilassamento vale la relazione:

$$\omega\tau = 2\pi f T_p e^{\frac{H}{RT_p}} = 1 \quad (3)$$

dove f è la frequenza di risonanza, T_p la temperatura del picco, H l'energia di attivazione, R la costante dei gas e τ rappresenta il tempo di rilassamento dato dalla relazione:

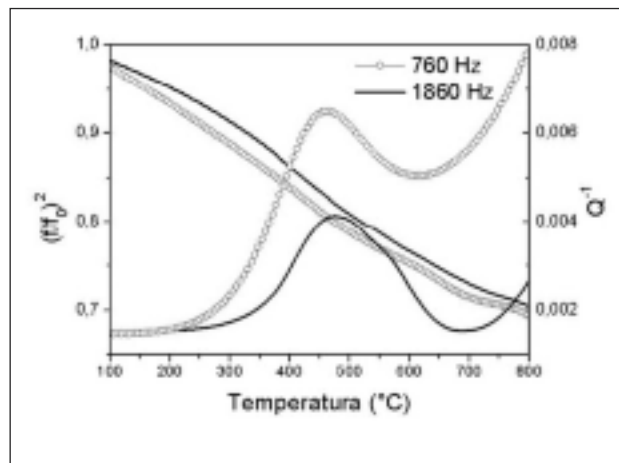


FIG. 6 Acciaio HNS tal quale: andamento del Q^{-1} e di $(f/f_0)^2$ in funzione della temperatura con due diverse frequenze di risonanza (760 e 1860 Hz).

Untreated HNS: trends of Q^{-1} and $(f/f_0)^2$ vs. temperature at two different resonance frequencies (760 and 1860 Hz).

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{H}{RT_p}} \quad (4)$$

essendo τ_0 il fattore pre-esponenziale.

Eseguendo misure con frequenze diverse è stato possibile ricavare $H = 1.76$ eV e il fattore pre-esponenziale del tempo di rilassamento $\tau_0 = 2.23 \times 10^{-16}$ s. L'energia di attivazione risulta molto vicina a quella di diffusione dell'azoto nel ferro γ (1.74 eV [12]).

Il picco di rilassamento è un picco associato alla ri-orientazione delle coppie i-s. I due elementi sostituzionali principali della lega sono cromo e manganese che possono formare coppie con gli interstiziali azoto e carbonio.

La figura 7 confronta gli spettri di FI ottenuti con la stessa frequenza di risonanza ($f_0 = 760$ Hz) del materiale tal quale e quello trasformato del 25%. L'intensità dei due picchi è simile e, sapendo che parte del cromo è precipitata a formare le lamelle di Cr_2N , si può ragionevolmente ritenere che le coppie i-s responsabili del fenomeno di rilassamento siano quelle che coinvolgono il manganese piuttosto che il cromo.

Una volta sottratto il fondo, si è cercato di interpolare i dati sperimentali considerando i fenomeni di rilassamento relativi al

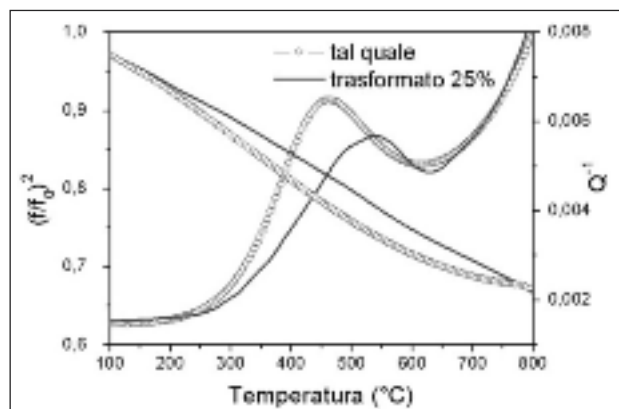


FIG. 7 Confronto dell'andamento di Q^{-1} e di $(f/f_0)^2$ tra il campione tal quale e quello trasformato del 25%.

Comparison of the trends of Q^{-1} and $(f/f_0)^2$ of two samples: untreated and 25% transformed.

carbonio e all'azoto. Un singolo picco di Debye è descritto dalla relazione:

$$Q^{-1}(T) = \frac{\Delta}{2} \frac{\text{sec} \hbar}{R} \frac{H}{T} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_s} \right) \quad (5)$$

dove $\Delta/2$ è l'intensità del picco. In questo caso si devono considerare due picchi riferiti alla riorientazione delle coppie C-Mn e N-Mn. Per il valore di energia di attivazione relativo alle coppie C-Mn si è utilizzato quello riportato da Kê & Tsien ($H = 1.50 \text{ eV}$) [13].

Considerando solo due picchi si ottiene un fitting meno largo dell'andamento sperimentale. Questo implica che non ci sia un singolo tempo di rilassamento ma piuttosto una distribuzione di tempi di rilassamento per ogni ri-orientazione, causata dall'ambiente che circonda ciascuna coppia i-s.

Fenomeni possibili che possono essere causa della distribuzione più ampia dei tempi di rilassamento sono: distribuzione disomogenea di atomi sostituzionali nelle vicinanze della coppia i-s considerata o clusters di atomi interstiziali.

Si è quindi ripetuto il procedimento di interpolazione considerando per i tempi di rilassamento centrali τ_0 i valori $2.23 \times 10^{-16} \text{ s}$ per N-Mn e $2.69 \times 10^{-15} \text{ s}$ per C-Mn. Le distribuzioni che danno luogo alla miglior fitting (figura 8) sono riportate in figura 9.

Nei campioni che hanno subito una parziale trasformazione (25%) le due fasi austenitiche γ e la γ_s , hanno differenti contenuti di azoto (tabella 2), cui corrispondono due diversi parametri di cella come verificato in precedenti analisi XRD [1]. L'austenite secondaria γ ha un parametro reticolare (3.615 \AA) minore di quello dell'austenite sovrassatura γ_s (3.6356 \AA). Questo spiega lo spostamento del picco a temperature più alte nel materiale che ha subito una trasformazione del 25% (figura 7), in quanto è presente un fenomeno di rilassamento dovuto alla riorientazione delle coppie N-Mn nel reticolo di γ , fase non presente nel materiale tal quale [14]. L'energia di attivazione di tale fenomeno di rilassamento è risultata di circa 1.92 eV .

Per l'interpolazione dello spettro FI del materiale trasformato (figura 10) si è considerato il contributo delle coppie i-s: N-Mn in γ_s , N-Mn in γ e C-Mn in γ_s ciascuno con la rispettiva distribuzione dei tempi di rilassamento: (figura 11).

CONCLUSIONI

Lo studio dell'acciaio HNS, analizzato a seguito di precipitazione cellulare alla temperatura di 850°C , ha evidenziato i seguenti fenomeni:

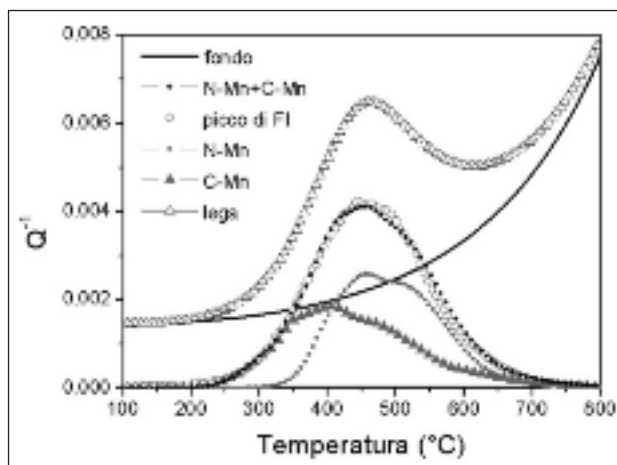


FIG. 8 Interpolazione dei dati di FI del materiale tal quale. Fitting of IF data of the untreated steel.

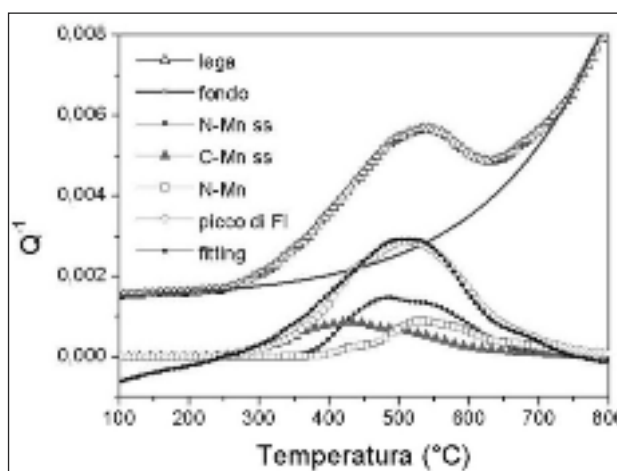


FIG. 10 Fitting dei dati di FI del materiale trasformato del 25%. Fitting of IF data of the 25% transformed material.

1- diffusione a lungo raggio dell'azoto dalle zone non trasformate verso quelle trasformate con diminuzione del grado di sovrassaturazione dell'austenite primaria con il tempo di trattamento;

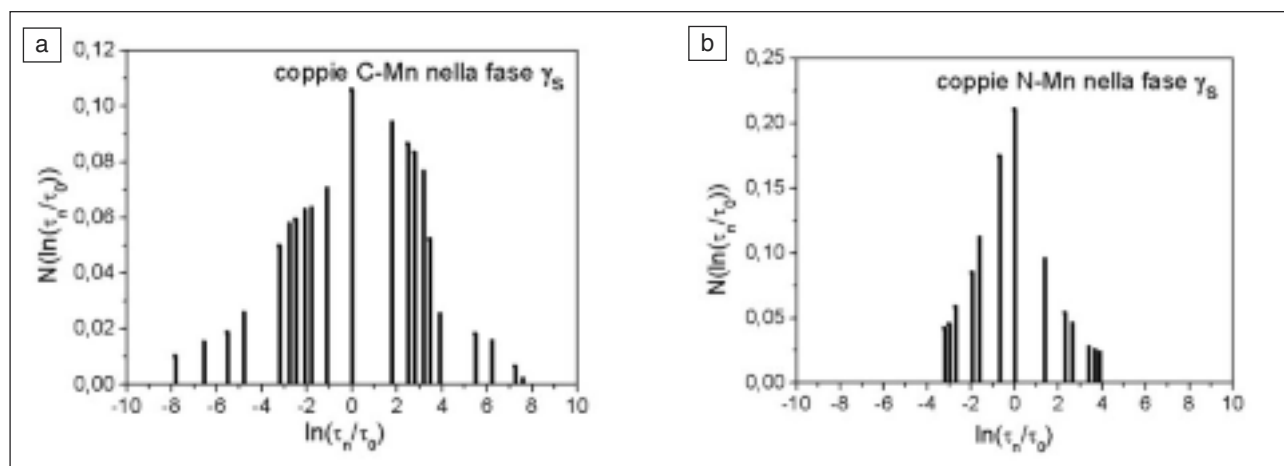


FIG. 9 Distribuzione dei tempi di rilassamento delle coppie N-Mn e C-Mn nella matrice sovrassatura. Distribution of relaxation times for N-Mn and C-Mn pairs in the supersaturated matrix.

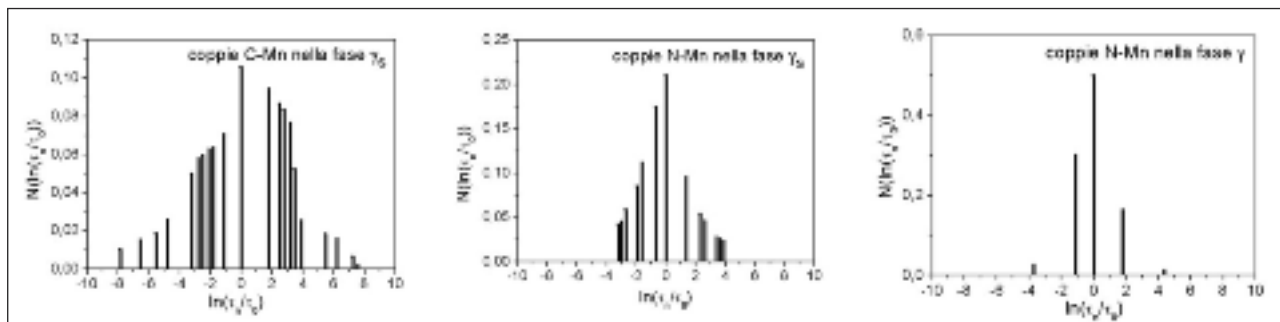


FIG. 11 *Distribuzione dei tempi di rilassamento dell'acciaio HNS trasformato del 25 %.*
Distribution of relaxation times of the 25% transformed steel.

- 2- diffusione del cromo dalle zone non trasformate verso quelle trasformate (aspetto da approfondire mediante ulteriori prove SPEM);
- 3- variazione del comportamento anelastico dell'acciaio dovuto alla presenza di austenite secondaria formatasi a seguito di precipitazione discontinua.

BIBLIOGRAFIA

- 1) L. Rovatti, R. Montanari, N. Ucciardello, A. Mezzi, S. Kaciulis and A. Carosi, *Mater. Sci. Forum Vols. 638* (2010) p.3597.
- 2) A. Carosi, M. Amati, L. Gregoratti, S. Kaciulis, A. Mezzi, R. Montanari, L. Rovatti and N. Ucciardello, *Surf. Interface Anal. 42* (2010) p.726.
- 3) N.C.Santhi Srinivas and V.V. Kutumbarao, *Scripta Mater. 37* (1997) p.285.
- 4) F. Vanderschaeve, R. Taillard and J. Foct, *J. Mater. Sci. 30* (1995) p.6035.
- 5) S. Gunther, B. Kaulich, L. Gregoratti and M. Kiskinova, *Prog. Surf. Sci. 70* (2002) p.187.
- 6) A.W. Potts, G.R. Morrison, L. Gregoratti, A. Barinov, B. Kaulich and M. Kiskinova, *Surf. Rev. Lett. 9* (2002) p.705.
- 7) S. Amadori, E.G. Campari, A.L. Fiorini, R. Montanari, L. Pasquini, L. Savini and E. Bonetti, *Mater. Sci. & Eng. A 442* (2006) p.543.
- 8) S. Kaciulis, A. Mezzi, G. Montesperelli, F. Lamastra, M. Rapone, F. Casadei, T. Valente and G. Gusmano, *Surf. Coat. Technol. 201* (2006) p.313.
- 9) J.W. Simmons, *Mater. Sci. Eng. A207* (1996) 159-169.
- 10) R.M. Banov, I.M. Parshorov and Ts.S. Kamenova, *Izv Acad Metalli 3* (1978) p.178.
- 11) V.G. Gavriljuk, J. Foct, S.N. Bugaychuk and A.L. Sozinov, *Scripta Mater. 37* (1997) p.1889.
- 12) S. Mandl and B. Rauschenbach, *J. Appl. Phys. 91*, (2002) p.9737.
- 13) T.S. Ke and C.T. Tsien, *Sci. Sinica 5* (1956) p.625.
- 14) P. Deodati, R. Montanari, L. Rovatti, N. Ucciardello and A. Carosi, *Adv. Mat. Res. 89* (2010) p.485.

Abstract

Cellular precipitation in a high-nitrogen austenitic steel: elemental distribution and related effects

Keywords: stainless steel, precipitation, materials characterization, electron microscopy, photoemission spectroscopy

The micro-analytical study of cellular precipitation in a high-nitrogen austenitic steel (HNS) was carried out by means of XPS, AES, photoelectron microscopy and EDS microanalysis. The use of photoelectron microscopy with high lateral resolution at the ESCA microscopy beamline of the Elettra synchrotron in Trieste permitted to determine the concentrations of N and Cr in the supersaturated matrix and inside the lamellae of the transformed zones.

N in interstitial solution has a strong effect on solid solution strengthening, austenite stabilization and pitting corrosion resistance. Owing to their properties HNS can be used in different industrial fields, such as petrol plants, energy generation, production of paper and biomedicine. However, the precipitation of chromium nitrides, occurring in the temperature range of 550 - 1050 °C, can restrict the high-temperature applications of HNS.

Cellular precipitation in the austenitic HNS after heat treatments has been already investigated by various techniques [1,2] and it was found that the transformation is accompanied by the modification of lattice parameter and micro-hardness. The results suggested that long-range diffusion of N from the untransformed γ_s matrix to the transformed regions may occur [2-4]. To complete the micro-structural study and verify if diffusion of N from γ_s matrix towards transformed regions really occurs, the experiments of AES and photoelectron microscopy have been carried out. This information was not available from the data of conventional XPS, where the diameter of investigated area is much higher than the inter-lamellar distance (about 250 nm) [1]. Moreover, internal friction (IF) and dynamic modulus measurements have been performed for investigating the distribution of N and other alloying elements on atomic scale.

The examined HNS steel was prepared by Pressurized Electroslag Remelting; its nominal composition is reported in Tab. 1. The samples were isothermally heated at 850 °C in successive steps up to 23 hours.

Auger spectra were collected by using an Escalab Mk II spectrometer (VG Scientific) equipped with 5-channeltron detection system and electron gun LEG 200, operated at 10 keV and 1-10 nA beam current. The spectra were acquired in the constant retard ratio (1 : 2) mode.

The photoemission measurements with high lateral resolution were performed by means of the Scanning Photoelectron Microscopy (SPEM) at the Elettra synchrotron. The SPEM can be operated in imaging and spectroscopic modes with a spatial resolu-

tion of about 150 nm and resolution in energy of 0.2 eV, respectively. More experimental details on this technique have been reported previously [5,6].

IF and elastic modulus measurements were carried out by means of the VRA 1604 analyzer [7] on the reeds of 13.4 mm x 6.0 mm x 0.26 mm. The samples have been heated up to 800 °C at constant rate of $1.7 \times 10^{-2} \text{ °C s}^{-1}$. The modulus was determined from the resonance frequency f (Eq. 1) being m a constant, L and h length and thickness of the vibrating reed, ρ material density.

Fig. 1 shows the cellular precipitation. The structure consists of the N supersaturated γ_s matrix and of the transformed regions, containing secondary γ austenite and chromium nitrides.

The average concentration of N in different regions can be determined from Auger spectra (Fig. 2). By using previously defined sensitivity factors of Cr LMM and N KLL peaks [8], the Cr/N ratios of 5.9 and 2.9 for untransformed and transformed regions, respectively, were determined. The multipoint analysis of SPEM (points A - D in Fig. 3) permitted to determine the N concentration in the Cr_2N lamellae (C), the interlamellar region (A), the interface (B) and the untransformed matrix (D). From these data, reported in Tab. 2, it is evident that the average concentration of N in transformed regions (6.25 %) is much higher than that in γ_s matrix (0.85 %). The results are compatible with the random walk of N calculated by Eq. (2) [9]. Therefore, the data of AES, SPEM support the model of Srinivas et al. [3], which identifies the gradient of N between γ_s and γ regions as the driving force for cellular transformation.

Results of EDS microanalysis (Figs. 4-5) testify that also the Cr content is different in transformed and untransformed regions and that such difference tends to increase for longer treatment times up to 15 hours, then it remains substantially stable.

In general, the literature is poor of IF studies on HNS [10-11]. The IF results of as-prepared and 25 % transformed steels are reported in Figs. 6 and 7, respectively. IF curves show the overlapping of an exponentially increasing background and a broad peak. This peak shifts its position with a change of frequency, indicating that it is a relaxation peak. In fact, the broad peak consists of several Debye peaks with the same activation energy $H = 1.76 \text{ eV}$, close to that of N diffusion in austenite [12], but with different relaxation times τ .

Eqs. (3-4-5) describe the general characteristics of a Debye peak. The peak, observed in present tests, has been attributed to the re-orientation of interstitial-substitutional (i-s) pairs. In the case of as-prepared steel, C-Mn and N-Mn pairs present in the supersaturated austenite are involved in the distributions of relaxation times reported in Fig. 9. For C-Mn, the activation energy was taken from ref. [13]. As shown in Fig. 8, in the case of partially transformed steel, also N-Mn pairs in the secondary austenite should be considered [14]. The corresponding distributions of relaxation times are displayed in Fig. 11. The distribution of relaxation times for the same physical processes evidence chemical fluctuations on atomic scale in both supersaturated and secondary austenite.

In conclusion, the results of present study can be summarized as follows:

- 1- long-range N diffusion from the untransformed regions to the transformed ones occurs. This confirms that the driving force for cellular precipitation is the gradient of N concentration between supersaturated and secondary austenite;
- 2- diffusion of Cr from the untransformed regions towards the transformed ones takes place;
- 3- the anelastic behaviour with distribution of relaxation times for the same physical processes indicates that fluctuations of chemical composition on atomic scale are present in both supersaturated and secondary austenite.