

Studio della segregazione di Cr in acciai martensitici tramite analisi XPS

E. Bolli, A. Fava, S. Kaciulis, A. Mezzi, R. Montanari, A. Varone

L'acciaio martensitico (10,5 Cr%), oggetto di questo studio è un materiale candidato per costituire componenti strutturali di futuri reattori a fusione nucleare. Sono stati preparati diversi gruppi di provini per prove di resilienza Charpy: tutti sono stati tenuti per 30 minuti a 1075 °C (campo austenitico), temprati con una velocità di raffreddamento di 60 °C/s ed infine, i vari gruppi sono stati trattati a 700 °C per tempi crescenti fino a 18 ore. Una volta eseguiti i test di rottura sui vari gruppi a temperature nell'intervallo da -100 °C a + 200 °C, la morfologia delle superfici di frattura è stata analizzata tramite microscopia elettronica a scansione (SEM). La composizione chimica delle superfici è stata studiata mediante misure XPS (X-ray photoelectron spectroscopy). Tali misure hanno registrato un eccesso di Cr sulle superfici di frattura sia in campo duttile che fragile, rispetto ai valori nominali di tale elemento nella composizione dell'acciaio, andando così ad evidenziare il ruolo cruciale del Cr nei processi di frattura di questi materiali.

PAROLE CHIAVE: ACCIAIO MARTENSITICO, SEGREGAZIONE CROMO, XPS

INTRODUZIONE

Gli acciai inossidabili martensitici al cromo vengono apprezzati in campo industriale per le loro notevoli proprietà meccaniche che acquisiscono grazie al processo di tempra e, al tempo stesso, per riuscire a mantenere una discreta resistenza alla corrosione [1]. Proprio per tali caratteristiche, questo particolare tipo di acciaio inossidabile, può rappresentare un buon candidato come costituente di elementi strutturali di futuri reattori a fusione nucleare [2,3]. L'applicazione nel campo dell'energetica nucleare prevede, infatti, severe condizioni di utilizzo come le alte temperature e l'esposizione prolungata ad alte dosi di irraggiamento neutronico. Per ovviare agli effetti di queste condizioni estreme, vengono impiegati acciai inossidabili a ridotta attivazione (RAMS) ottenuti sostituendo nelle leghe elementi come Mo, Nb, Ni, Co con altri elementi come W, Ta o V [4-6]. Ma in un ambiente di lavoro così critico non è sufficiente scegliere gli elementi di lega in modo da minimizzare i fenomeni secondari di radioattività, si rischia infatti che con il tempo, si possa comunque andare incontro all'infragilimento del materiale [7]. L'acciaio, prima di venire impiegato in questo campo, deve quindi essere sottoposto a diverse prove meccaniche che prevedono prove di *swelling*, di corrosione e di resistenza alle prove di creep. In questo lavoro verrà trattato lo studio dell'infragilimento di un

Eleonora Bolli

Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati, ISMN-CNR, Roma, Italia. Dipartimento di Ingegneria Industriale, Università degli Studi di Roma "Tor Vergata", Roma, Italia.

Alessandra Fava, Roberto Montanari, Alessandra Varone

Dipartimento di Ingegneria Industriale,
Università degli Studi di Roma "Tor Vergata", Roma, Italia.

Saulius Kaciulis, Alessio Mezzi

Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati,
ISMN-CNR, Roma, Italia

acciaio inossidabile martensitico al 10.5 % di cromo. Per questo materiale tale problema può essere ricondotto alla segregazione di cromo [8-11]. Diverse serie di acciaio martensitico al Cr sono state quindi sottoposte al test di resilienza Charpy e successivamente sono state analizzate le superfici di frattura ottenute in seguito al test, sia in campo duttile che in quello fragile. Queste fratture, oltre ad evidenziare strutture morfologiche differenti in funzione della temperatura in cui il test Charpy è stato eseguito, hanno anche diversa composizione chimica. In particolare, si nota un arricchimento di cromo rispetto

al valore nominale riportato nella composizione della lega. Risulta quindi evidente che il cromo ha un ruolo fondamentale nel processo di frattura. L'obiettivo di questo lavoro è quello di fare luce sul processo fisico che induce l'infragilimento dell'acciaio attraverso misure di spettroscopia a fotoemissione di raggi X (XPS).

MATERIALE E PROCEDURA SPERIMENTALE

La composizione nominale dell'acciaio analizzato è indicata nella Tab. 1:

Tab.1 - Composizione chimica dell'acciaio martensitico analizzato (wt.%) /
Nominal chemical composition of investigated Cr martensitic steel (wt.%).

C	Cr	Mo	Ni	Mn	Nb	V	Si	Al	N	P	Fe
0.17	10.50	0.50	0.85	0.60	0.20	0.25	0.32	0.05	0.003	0.005	to balance

Su ciascun provino sono stati eseguiti i seguenti trattamenti termici:

- Trattamento termico a 1075°C (campo austenitico) per 30 minuti;
- Tempra con alta velocità di raffreddamento pari a di 60 °C/s;
- Ulteriore trattamento termico a 700 °C per tempi crescenti da 0 fino a 18 ore.

In seguito ai trattamenti termici i vari provini, intagliati a V e di dimensione 55 x 10 x 10 mm³, come previsto dallo standard ASTM A370, sono stati sottoposti alla prova di resilienza Charpy effettuata seguendo lo standard UNI EN ISO 148-1:2016 [12] in un intervallo di temperature comprese tra -100 e + 200 °C, ottenendo così le fratture sia in campo fragile che duttile. In questo lavoro sono state esaminate tre serie di provini: la prima serie di acciai denominata "Tal quale" è stata analizzata subito dopo il processo di tempra, mentre gli altri due set di campioni sono stati studiati in seguito ad un trattamento termico a 700 °C dalla durata di 10 e 18 ore. La morfologia delle superfici di frattura è stata investigata tramite microscopia a scansione elettronica (SEM Hitachi SU70, Hitachi, Tokyo, Japan), mentre con la tecnica della spettroscopia di fotoemissione XPS, è stata determinata la composizione chimica delle superfici di frattura. Le analisi XPS sono state eseguite con lo spettrometro modello Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific Ltd, UK), equipaggiato con una

sorgente monocromatica a raggi X di Al K α ($h\nu = 1486.6$ eV) e dotato di lenti elettromagnetiche e di un sistema di rivelamento composto da 6 *channeltron*. Gli spettri sono stati acquisiti impostando la *pass energy* di 50 eV ed analizzando un'area di circa 1 mm di diametro. Tutti i dati sono stati processati utilizzando il software Advantage v.5. Poiché la tecnica XPS è estremamente sensibile alla superficie (le informazioni riguardo la composizione chimica provengono da uno strato di campione profondo non più di qualche nm), ogni provino analizzato è stato in precedenza sottoposto ad un attacco chimico in soluzione diluita al 12,3% di HCl per una durata di 30 secondi. Questo procedimento è stato necessario per ridurre la presenza di elementi superficiali di contaminazione, con particolare riferimento all'eccessiva presenza di carbonio. Successivamente l'acido è stato rimosso in un bagno ad ultrasuoni con acqua deionizzata.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Le immagini di microscopia SEM hanno evidenziato fratture di quasi-clivaggio con le classiche strutture "*tear ridges*" in campo fragile (Fig. 1a e 1c) e superfici di frattura caratterizzate da micro cavità, "*dimples*", in campo duttile (Fig. 1b e 1d). Inoltre, per il campione scaldato a 700 °C per 18 ore, è stata rilevata la presenza di carburi di cromo evidenziati dalle frecce rosse sulla Fig. 1d.

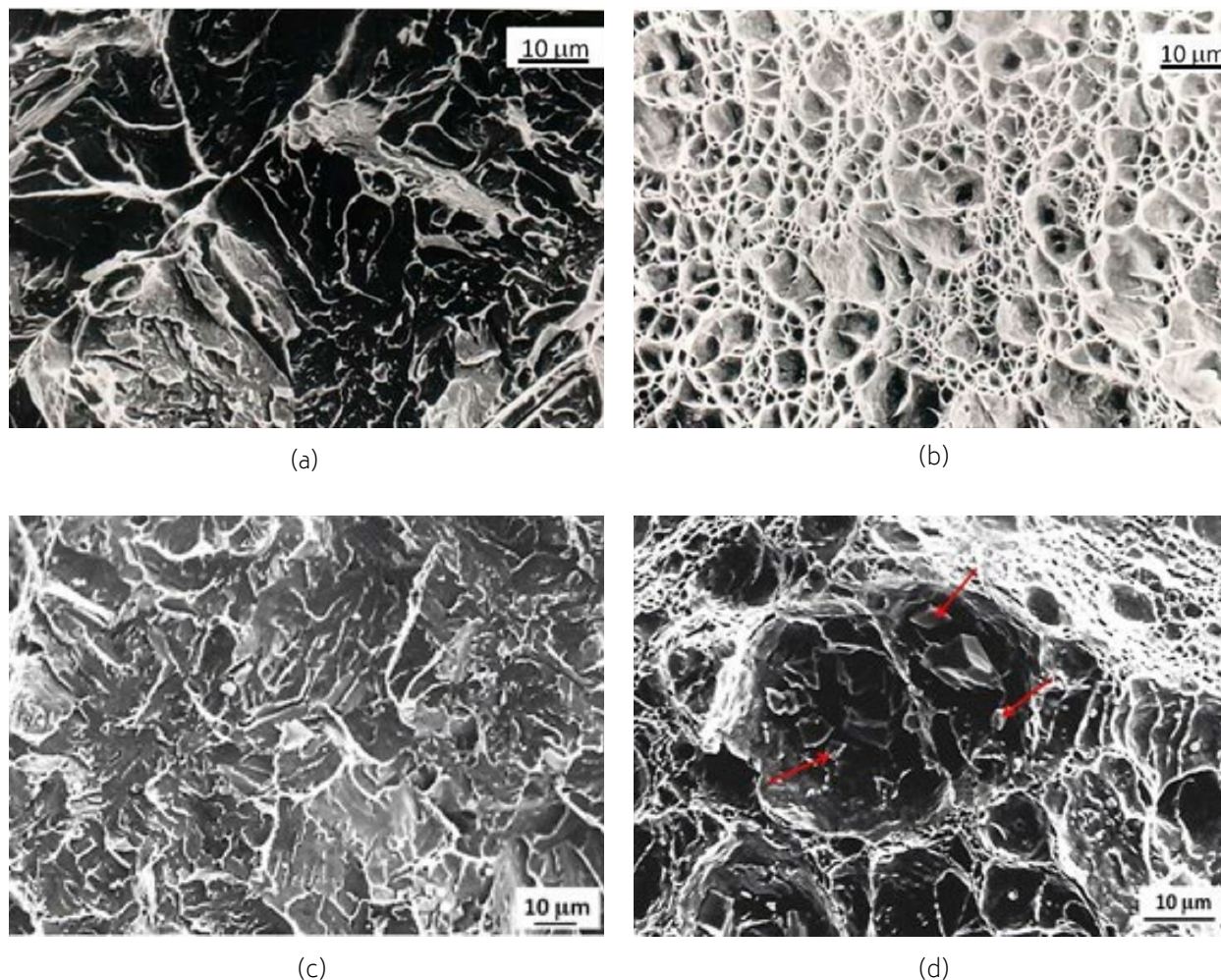


Fig.1 - Immagini SEM delle superfici di frattura di un campione della serie "Tal quale" fratturato in campo fragile (a) e in campo duttile (b) e della serie scaldato a 700 °C per 18 ore fratturato in campo fragile (c) e in campo duttile (d). / SEM images of fracture surfaces of the steel samples "As-quenched" broken in brittle (a) and ductile field (b) and heated for 18 hours at 700 °C, broken in brittle (c) and ductile field (d).

Le analisi XPS condotte sulle superfici di frattura di tutte le serie di provini hanno registrato la stessa composizione chimica. Ciò che differisce tra i campioni di serie diverse, ma anche appartenenti alla stessa serie ma fratturati a temperature diverse, è la percentuale relativa dei vari elementi e il loro stato ossidativo. I tipici picchi di fotoemissione $Fe2p_{3/2}$ e $Cr2p_{3/2}$ sono mostrati in Fig. 2. Questi spettri fanno riferimento a due acciai della serie "Tal

quale", il primo fratturato in campo fragile alla temperatura di -100 °C (a,b) mentre il secondo in campo duttile alla temperatura di +100 °C (c,d). Il segnale degli spettri è stato scomposto nelle sue componenti in seguito alla sottrazione del fondo (modalità *smart* di Advantage v.5.). L'analisi quantitativa e l'attribuzione degli stati ossidativi di entrambi i campioni è riassunta nelle Tab. 2 e Tab. 3.

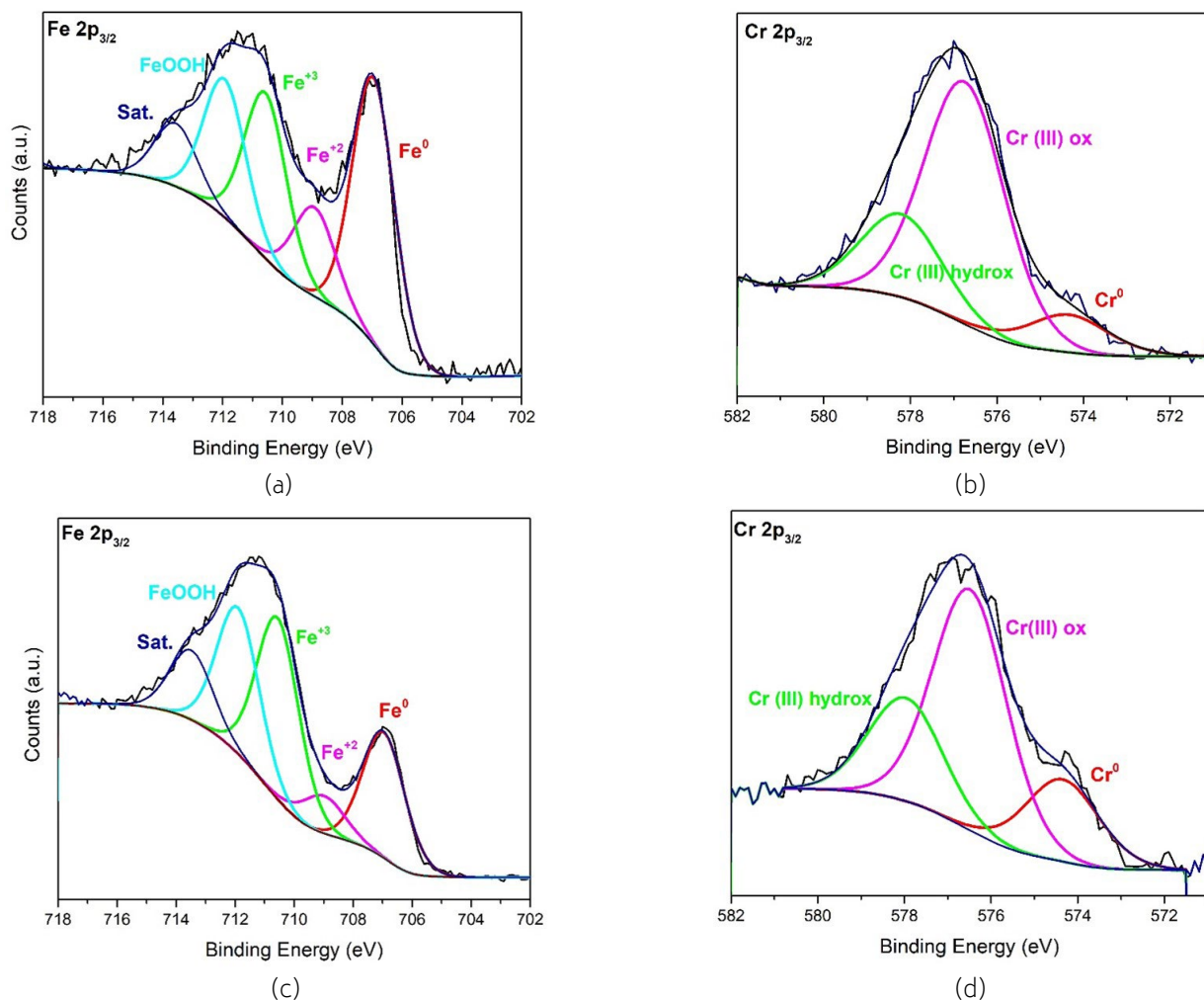


Fig.2 - Analisi dei picchi di fotoemissione Fe 2p_{3/2} e Cr 2p_{3/2} di un provino della serie "Tal quale" in campo fragile (a,b) e in campo duttile (c,d). / Peak fitting of Fe 2p_{3/2} e Cr 2p_{3/2} spectra of "as-quenched" steel in brittle field (a,b) and ductile field (c,d).

Tab.2 -Energia di legame (BE), analisi quantitativa XPS e stato chimico ossidativo del Fe e del Cr in campo fragile. / Binding Energy (BE), XPS quantification and chemical states of Fe and Cr for the steel sample broken in brittle field.

Picco	BE (eV)	Tal quale Wt.% (T _{charpy} : -100 °C)	10 h Wt.% (T _{charpy} : -100 °C)	Stato ossidativo
Fe2p _{3/2} -A	707.0	24.0	31.7	Fe ⁰
Fe2p _{3/2} -B	708.9	12.5	10.2	Fe ⁺²
Fe2p _{3/2} -C	710.6	5.7	9.0	Fe ⁺³
Fe2p _{3/2} -D	711.9	8.0	6.8	FeOOH
Fe2p _{3/2} -E	713.6	14.9	4.3	Satellite
Fe_{total}	-	65.1	62.0	-
Cr2p _{3/2} -A	574.3	3.8	8.1	Cr ⁰
Cr2p _{3/2} -B	576.8	23.1	22.1	Cr(III) ox
Cr2p _{3/2} -C	578.2	8.0	7.8	Cr(III) hydrox
Cr_{total}	-	34.9	38.0	-

Tab.3 -Energia di legame (BE), analisi quantitativa XPS e stato chimico ossidativo del Fe e del Cr in campo duttile. / Binding Energy (BE), XPS quantification and chemical states of Fe and Cr for the steel sample broken in ductile field.

Picco	BE (eV)	Tal quale Wt.% (T _{Charpy} : -100 °C)	10 h Wt.% (T _{Charpy} : -100 °C)	Stato ossidativo
Fe2p _{3/2} -A	707.0	18.1	10.8	Fe ⁰
Fe2p _{3/2} -B	708.9	5.4	1.7	Fe ⁺²
Fe2p _{3/2} -C	710.6	26.1	31.3	Fe ⁺³
Fe2p _{3/2} -D	711.9	21.1	25.3	FeOOH
Fe2p _{3/2} -E	713.6	10.0	11.0	Satellite
Fe_{total}	-	80.0	80.1	-
Cr2p _{3/2} -A	574.3	3.7	1.5	Cr ⁰
Cr2p _{3/2} -B	576.8	10.9	16.7	Cr(III) ox
Cr2p _{3/2} -C	578.2	5.7	1.7	Cr(III) hydrox
Cr_{total}	-	20.0	19.9	-

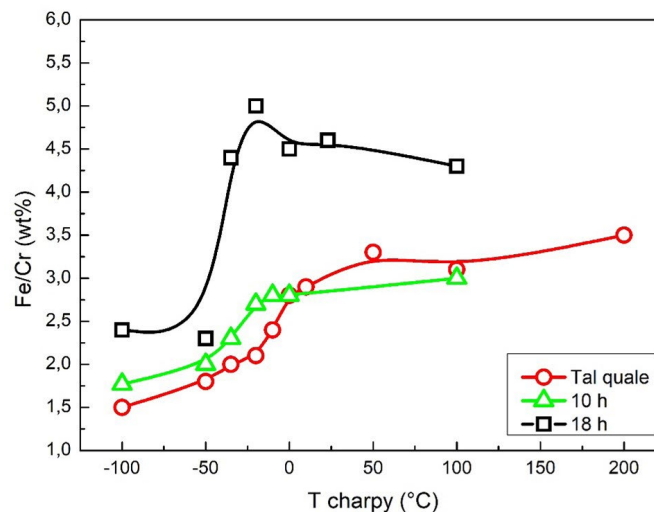


Fig.3 - Rapporto Fe/Cr (wt.%) in funzione della temperatura del test Charpy per la serie di provini "Tal quale" e dopo un trattamento termico di 10 e di 18 ore a 700 °C. / Fe/Cr (wt.%) ratio vs Charpy test temperature of the steel samples "As-quenched" and after the heating for 10 and 18 hours at 700 °C.

L'arricchimento di cromo sulla superficie di frattura risulta maggiormente evidente dal rapporto con il ferro, ovvero Fe/Cr calcolato utilizzando la percentuale peso wt.% degli elementi. Questo valore, per tutte le serie analizzate (Tal quale, scaldato per 10 e 18 ore), si trova riportato

graficamente in Fig. 3 in funzione della temperatura in cui è stato eseguito il test di resilienza Charpy. In campo fragile, tutti i provini analizzati, presentano un basso valore del rapporto Fe/Cr (1.5 ÷ 2.5), nella zona di transizione tra campo fragile a duttile il valore del rapporto aumenta fino

ad arrivare alle alte temperature, in campo duttile, dove il valore Fe/Cr è più alto (3÷4.5), ma rimane comunque sotto la soglia del rapporto nominale Fe/Cr \approx 8.5.

Volendo dare una spiegazione a questo fenomeno si deve tenere presente che tutti i provini sono stati temprati velocemente (60 °C/s), impedendo così al cromo di avere il tempo necessario per diffondere lungo i bordi dei grani cristallini [13-16]. A conferma di ciò, dalle immagini di microscopia elettronica, non sono state osservate fratture intergranulari. Quello che invece si osserva in campo fragile sono delle fratture di quasi clivaggio transgranulari. Quindi è da escludere che le fratture siano riconducibili a un fenomeno di diffusione del cromo lungo i bordi di grano. Il fatto che le superfici di frattura in campo fragile siano arricchite in cromo è spiegabile considerando fenomeni di aggregazione su scala nanometrica del cromo [17,18]. Gli aggregati di cromo costituiscono un cammino preferenziale per l'avanzamento delle cricche e questa è la ragione per cui le superfici mostrano un contenuto di cromo superiore a quello medio nominale dell'acciaio.

In definitiva, l'eccessiva presenza di cromo su tutte le superfici di frattura denota come questo elemento abbia un ruolo fondamentale nella storia di infragilimento del materiale, sia nelle fratture di quasi-clivaggio che duttili, e che la sua presenza possa indebolire i legami atomici così da aprire un cammino preferenziale per la propagazione della frattura lungo l'acciaio.

CONCLUSIONI

Un arricchimento di cromo rispetto ai valori nominali della lega è stato riscontrato sulle superfici di frattura, prodotte durante il test Charpy sia in campo fragile che duttile, di un acciaio inossidabile martensitico al Cr (10.5 wt.%) sottoposto a vari trattamenti termici. La composizione chimica delle superfici di frattura, esaminata tramite analisi XPS, indica che la propagazione della frattura lungo il provino avviene prediligendo un cammino nelle zone a maggiore concentrazione di cromo sia in campo fragile che duttile.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Coppola R, Gondi P, Montanari R. Effects of C-Cr elementary aggregates on the properties of the MANET steel. *J. Nucl. Mater.* 1993; 206: 360–362.
- [2] Jung P, Klein H. Segregation in DIN 1.4914 martensitic stainless steel under proton irradiation. *J Nucl Mater.* 1991;182:1-5.
- [3] Gondi P, Donato A, Montanari R, Sili A. A miniaturized test method for the mechanical characterization of structural materials for fusion reactors. *J Nucl Mater.* 1996;233-237:1557-1560.
- [4] Ehrlich K, Kelzenberg S, Röhrig HD, Schäfer L, Schirra M. The development of ferritic–martensitic steels with reduced long-term activation. *J Nucl Mater.* 1994;212-215:678-683.
- [5] Schäublin R, Spätig P, Victoria M. Chemical segregation behavior of the low activation ferritic/martensitic steel F82H. *J Nucl Mater.* 1998;258-263:1350-1355.11.
- [6] Tavassoli, A-AF, Diegele E, Lindau R, Luzginova N, Tanigawa H. Current status and recent research achievements in ferritic/martensitic steels. *J. Nucl. Mater.* 2014, 455, 269–276.
- [7] Schäublin R, Spätig P, Victoria M. Chemical segregation behaviour of the low activation ferritic/martensitic steel F82H. *J. Nucl. Mater.* 1998; 258–263: 1350–1355.
- [8] Bolli E, Fava A, Kaciulis S, Mezzi A, Montanari R. XPS study of Cr segregation in a martensitic stainless steel. *Surf Interface Anal.* 2020; 1-4.
- [9] Gondi P, Montanari R, Sili A, Coppola R. Solute Cr atom distribution and fracture behaviour of MANET steel. *J Nucl Mater.* 1994;212-215:564-568.
- [10] Gibson M A, Schuh C A. A survey of ab-initio calculations shows that segregation-induced grain boundary embrittlement is predicted by bond-breaking arguments. *Scr. Mater.* 2016; 113: 55–58.
- [11] Lei T C, Sun J, Tang C H, Lei M. Precipitation-segregation mechanism for high temperature temper embrittlement of steels revealed by Auger electron spectroscopy and internal friction measurements. *Mater. Sci. Technol.* 1990; 6: 124–133.
- [12] UNI EN ISO 148-1:2016 The International Organization for Standardization. Metallic Materials-Charpy Pendulum Impact Test (www.iso.org).

- iso.org/obp/ui/ #iso:std:iso:148:-3:ed-3:v1:en); ISO: Geneva, Switzerland, 2016; 22.
- [13] Gondi P, Montanari R. On the Cr distribution in MANET steel. *Phys. Status Solidi A*. 1992; 131: 465–480.
- [14] Fava A, Montanari R, Varone A. Mechanical spectroscopy investigation of point defects driven phenomena in a Cr martensitic steel. *Metals*. 2018; 8: 870.
- [15] Li H, Xia S, Zhou B, Liu W. C-Cr segregation at grain boundary before the carbide nucleation in Alloy 690. *Mater. Charact.* 2012; 66: 68–74.
- [16] Saraf L V, Lea A S, Wang C M, Dohnalkova A, Arey B W. Chromium Segregation at the Grain Boundaries in Ni-Fe-Cr Alloys. *Microsc. Microanal.* 2010; 16: 690–691.
- [17] Zhou X, Yu X, Kaub T, Martens R L, Thompson G B. Grain Boundary Specific Segregation in Nanocrystalline Fe (Cr). *Nat. Sci. Rep.* 2016; 6: 1–14.
- [18] Kuronen A, Granroth S, Heinonen M H, Perälä R E, Kilpi T, Laukkanen P, Lång J, Dahl Punkkinen M P J, Kokko K. Segregation, precipitation, and α - α phase separation in Fe-Cr alloys. *Phys. Rev. B*. 2015; 92: 1–16.

Study of Cr segregation in martensitic stainless steels by XPS analysis

Cr martensitic stainless steels have excellent mechanical properties and good corrosion resistance. Due these reasons, they are possible candidates for structural applications in the future nuclear fusion reactors. The environmental in working conditions includes irradiation and/or heat treatments, which could cause the embrittlement of the steel due to Cr segregation.

In the present work the chemical composition of the fracture surfaces of a 10.5 wt.% Cr martensitic stainless steel, previously broken in brittle or ductile field during the Charpy test, have been studied through X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The Cr segregation has been observed in both ductile and brittle quasi-cleavage fractures, so the aim of this study is to determine how this segregation depends on fracture temperature and to reveal the role that Cr plays in the embrittlement of the steel.

KEYWORDS: MARTENSITIC STEEL, CR SEGREGATION, XPS