

Formazione e stabilità dell'austenite di reversione durante rinvenimento di un acciaio inox a basso carbonio 16Cr-5Ni. Influenza sulle caratteristiche meccaniche finali.

GF. Lovicu, M. De Sanctis, R. Valentini, A. Dimatteo, R. Ishak, U. Migliaccio, R. Montanari, E. Pietrangeli

Il presente studio riguarda l'evoluzione microstrutturale e la variazione delle proprietà meccaniche finali di un acciaio 16Cr-5Ni in funzione della temperatura di rinvenimento dopo tempra. Per la ricerca si è impiegato un simulatore termomeccanico e tecniche di analisi strutturale in microscopia elettronica in trasmissione (TEM) e diffrazione dei raggi X. I risultati mostrano che le caratteristiche finali dell'acciaio dipendono sia dall'entità del recovery strutturale della matrice martensitica, sia dalla quantità e relativa stabilità in raffreddamento dell'austenite di reversione (γ_{rev}) formata in temperatura.

La frazione di γ_{rev} cresce monotonamente al crescere della temperatura determinando un nuovo incremento della durezza e del carico di rottura dell'acciaio. Dall'insieme dei risultati ottenuti appare come la crescente instabilità della γ_{rev} al crescere della temperatura di rinvenimento sia da addebitare in maggior misura alla precipitazione di carburi di cromo $M_{23}C_6$ all'interno delle isole di γ_{rev} .

Parole chiave: Acciai inossidabili supermartensitici - Austenite di reversione - Rinvenimento - Evoluzione microstrutturale

INTRODUZIONE

L'acciaio martensitico 16Cr-5Ni a basso carbonio è una variante del tradizionale 13Cr-4Ni, capace di migliore resistenza a corrosione a parità di proprietà meccaniche e con duttilità migliorata. Di fatto, quest'acciaio è oggi impiegato per la costruzione di turbine che trattano fluidi ricchi di CO₂ e H₂S, ambienti aggressivi che richiedono uno stretto controllo delle proprietà meccaniche e della durezza dei materiali impiegati.

La microstruttura desiderata è costituita da una matrice martensitica α' rinvenuta, con interdiprese isole di austenite residua (γ_r) in sufficiente, ma non eccessiva, frazione

volumetrica. Tale fase può di fatto migliorare le caratteristiche di tenacità a bassa temperatura, nonché la resistenza a Sulfide Stress Cracking (SSC) e Chloride Stress Corrosion Cracking (CSCC) e la tendenza alla sensibilizzazione dell'acciaio. Tipicamente si utilizzano trattamenti di doppio rinvenimento, con un primo rinvenimento a temperature superiori a 600 °C ed un secondo a temperature inferiori al primo. Il limite imposto alla temperatura del trattamento può comportare insufficiente recovery della matrice martensitica e quindi eccessive durezza finali, ma occorre considerare l'effetto del 4-5 % di nichel nel diminuire sensibilmente la temperatura Ac1 di trasformazione $\alpha' \rightarrow \gamma_{rev}$ (austenite di reversione).

Niederau [1] studiò l'effetto di rinvenimenti a temperature crescenti su acciai 13Cr-6Ni e 16Cr-5Ni, misurando le frazioni di γ_{rev} e γ_r in temperatura e dopo raffreddamento, rispettivamente. L'Autore osservò che la γ_{rev} inizia a formarsi ben prima delle Ac1 degli acciai (intorno a 600 °C) e che oltre certe frazioni iniziano fenomeni di instabilità durante raffreddamento, con aumento di durezza per formazione di martensite vergine. Le cause di una 'prematura' formazione di γ_{rev} , possono essere la pre-esistenza allo stato temprato di austenite residua e la precipitazione in riscaldamento di carburi ricchi di cromo, quali gli $M_{23}C_6$, che impoveriscono di cromo la matrice circostante e diminuiscono la Ac1 locale. Altri studi sperimentali [2] hanno

GF. Lovicu, M. De Sanctis, R. Valentini, R. Ishak
Dipartimento di Ingegneria Chimica, Chimica Industriale
e Scienza dei Materiali, Università di Pisa

A. Dimatteo

TeCIP - PERCRO, Scuola Superiore Sant'Anna, Pisa

U. Migliaccio, R. Montanari

Dipartimento di Ingegneria Industriale,
Università di Roma -Tor Vergata

E. Pietrangeli

General Electric O&G, sede Firenze

messo in evidenza come la formazione di γ_{rev} comporti inizialmente una redistribuzione di elementi di lega con arricchimento di nichel nelle isole austenitiche, fenomeno che porta a maggiore stabilità della fase c.f.c in raffreddamento. Tale stabilità viene però meno al crescere della temperatura di rinvenimento, presumibilmente a causa delle crescenti frazioni di γ_{rev} e di un minor arricchimento di nichel.

La possibilità di ottenere la struttura e le caratteristiche meccaniche desiderate dell'acciaio al termine dei trattamenti su scala industriale, con la dovuta riproducibilità dei risultati, richiede una maggiore comprensione dell'evoluzione strutturale durante rinvenimento, obiettivo questo del presente studio.

MATERIALI E TECNICHE SPERIMENTALI

La composizione chimica dell'acciaio 16Cr-5Ni è riportata in Tabella 1.

%C	%Cr	%Ni	%Mo	%S	%P	%N
0,041	15,23	4,67	0,11	0,001	0,019	0,032

Tab. 1 - Composizione chimica dell'acciaio 16Cr-5Ni (% in peso degli elementi oltre il Fe).

Tab. 1 - Chemical composition of tested 16Cr-5Ni steel (wt%).

L'acciaio è stato approvvigionato allo stato temprato sub-zero.

Si sono condotte analisi dilatometriche mediante simulatore termomeccanico Gleeble® 3800 per l'ottenimento delle curve CCT e per la simulazione del rinvenimento a diverse temperature nell'intervallo 600 ÷ 700 °C. Per le prime si sono impiegati provini cilindrici cavi, per i secondi lamine rettangolari da cui sono stati ricavati, dopo conduzione del trattamento termico, dei provini di trazione.

La misura dei tenori di γ_{rev} in temperatura e γ_r a temperatura ambiente è stata effettuata mediante diffrattometria con raggi X. Per le prove in temperatura si è impiegata una camera Anton Paar HT-16. L'elemento riscaldante è una lamina di platino in cui scorre corrente e che, per effetto Joule, può raggiungere 1600 °C. Sulla lamina è montata una termocoppia di controllo. La temperatura del campione è misurata da una diversa termocoppia fissata sulla sua superficie. Per determinare la quantità relativa delle fasi sono state eseguite scansioni passo-passo utilizzando la radiazione X Mo-K α con lunghezza d'onda $\lambda = 0.71 \text{ \AA}$. Sono stati registrati gli spettri di diffrazione (2Θ) da 15° a 65° con passo di 0.05° e tempo di conteggio di 5 s per passo. La profondità di penetrazione del fascio nell'acciaio è circa 40 μm . Considerate le condizioni sperimentali, in particolare la temperatura della lamina di Pt e lo spessore dei campioni, lo stato di materiale da cui proviene il fascio diffratto presenta un gradiente di temperatura stimato intorno a 25 °C. Pertanto, le frazioni di austenite determinate dagli spettri di diffrazione registrati in temperatura sono

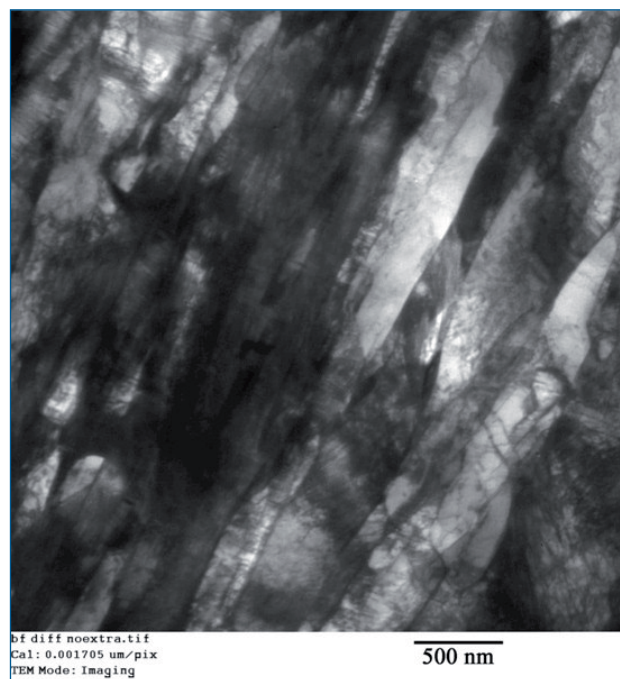


Fig. 1 - Micrografia TEM in campo chiaro della martensite α' cubica a basso carbonio.

Fig. 1 - Bright field TEM micrograph of 16Cr-5Ni steel showing low carbon cubic α' martensite.

in realtà associate ad una porzione di materiale con un gradiente di temperatura, che può arrivare fino a 20 ÷ 25 °C sopra a quella indicata dalla termocoppia posta sulla superficie del provino.

Le analisi microstrutturali sono state condotte impiegando tecniche di microscopia elettronica in trasmissione (TEM). Le lamine sottili e trasparenti agli elettroni sono state preparate impiegando metodologia standard.

RISULTATI SPERIMENTALI

La Fig. 1 mostra l'immagine TEM in campo chiaro della martensite α' cubica a basso carbonio, con morfologia a laths di spessore variabile da 100 a 500 nm e con alta densità di dislocazioni al loro interno. Non si osserva austenite residua, presente in queste strutture tipicamente sotto forma di film sottili lungo i bordi interlath. Da misure condotte in diffrattometria RX, il tenore di austenite residua (γ_r) allo stato temprato sub-zero risulta di fatto nullo. La Fig. 2 mostra i risultati delle prove dilatometriche condotte mediante simulatore termomeccanico. I provini sono stati portati alla temperatura di austenitizzazione di 1020 °C con velocità di 500°C/ora, tenuti in temperatura per 30 min, e infine raffreddati a velocità di 100, 300 e 3000°C/ora. Dai risultati ottenuti, la temperatura di inizio trasformazione Ac1 (per la trasformazione $\alpha' \rightarrow \gamma_{rev}$) si attesta intorno ai 600 °C, mentre la temperatura di inizio trasformazione martensitica (M_s), che non risulta peraltro influenzata in modo significativo dalla velocità di raffreddamento, è pari a circa 180 °C.

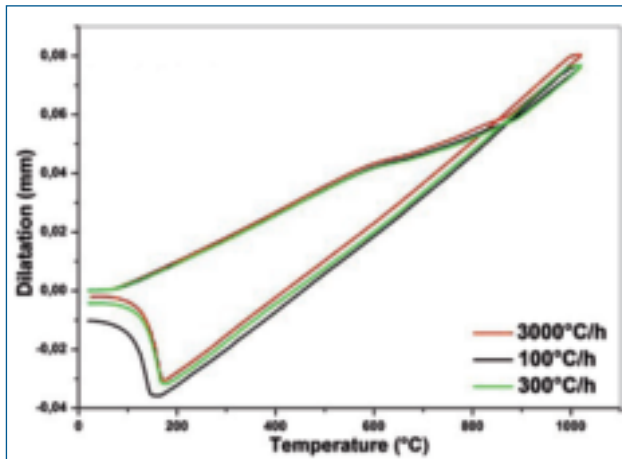


Fig. 2 - Risultati delle prove dilatometriche condotte mediante simulatore termomeccanico.

Fig. 2 - Dilatometric diagram of 16Cr-5Ni steel registered by thermomechanical simulator.

Può essere utile confrontare le temperature di trasformazione sperimentali con quelle previste dalle relazioni semi-empiriche disponibili in letteratura per questa classe di acciai. Per la Ac1 si può utilizzare:

$$(1) \text{Ac1 } (^\circ\text{C}) = 850 - 1500 (\text{C+N}) - 50\text{Ni} - 25\text{Mn} + 25 \text{Si} + 25\text{Mo} + 20(\text{Cr}-10)$$

valida per acciai al 13%Cr e con tenori di carbonio < 0,05% [3], dove il nome degli elementi indica la loro percentuale in peso.

Per la Ms, si può impiegare la correlazione di Marshall e altri [4]:

$$(2) \text{Ms } (^\circ\text{C}) = 540 - 497\text{C} - 6,3\text{Mn} - 36,3\text{Ni} - 10,8\text{Cr} - 46,6\text{Mo}$$

svilupata mediante analisi di regressione su dati pubblicati per leghe con intervalli di composizione 10-18%Cr e 0-7%Ni.

Queste relazioni forniscono rispettivamente $\text{Ac1} = 610^\circ\text{C}$ ed $\text{Ms} = 177^\circ\text{C}$, valori assai vicini ai risultati sperimentali ottenuti.

Fig. 3 mostra gli spettri di diffrazione dei raggi X misurati dopo trattamenti termici di 1 ora alle temperature indicate, da cui è stato determinato l'andamento della frazione di γ_r stabilizzata a temperatura ambiente.

Mediante diffrattometria X ad alta temperatura si è evidenziato che quantità apprezzabili di γ_{rev} iniziano a formarsi già a temperature intorno a 550°C , inferiori della Ac1 sperimentale dell'acciaio. La γ_{rev} viene a formarsi velocemente in temperatura (pochi minuti), ma non varia sostanzialmente all'aumentare del tempo di permanenza in temperatura. La frazione formata, per contro, aumenta monotonicamente al crescere della temperatura.

Dagli spettri in Fig. 3 si osserva come frazioni significative di γ_r appaiano dopo esposizione a temperature di poco

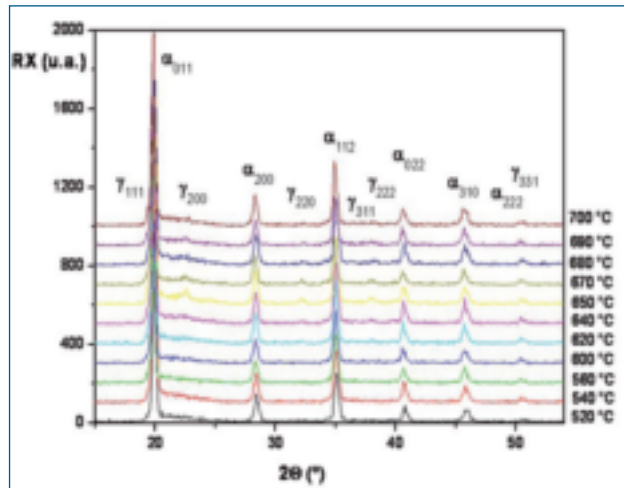


Fig. 3 - Spettri di diffrazione dei raggi X misurati a temperatura ambiente dopo trattamenti termici di 1 ora alle temperature indicate.

Fig. 3 - X-ray diffraction spectra of 16Cr-5Ni steel measured at room temperature after tempering process performed at different temperatures.

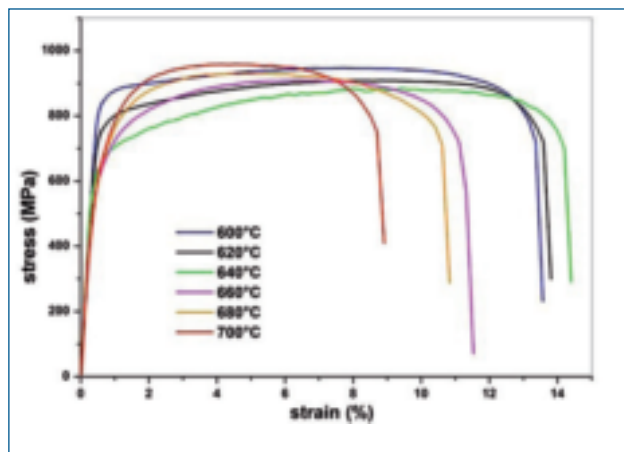


Fig. 4 - Curve di trazione dopo rinvenimento a diverse temperature.

Fig. 4 - Stress-strain curves of 16Cr-5Ni steel after tempering treatment performed at different temperatures.

superiori a 550°C . Si raggiunge un massimo di γ_r in corrispondenza di 640°C , per poi rilevare una diminuzione graduale fino alla totale assenza dopo rinvenimento a 700°C .

La Fig. 4 mostra le curve di trazione al variare della temperatura di rinvenimento nell'intervallo $600 \div 700^\circ\text{C}$, mentre la Tabella 2 riporta i valori di carico di snervamento (σ_s), carico di rottura (σ_R) e allungamento percentuale A% misurati. L'andamento delle durezze è mostrato in Fig. 5. Si può osservare come il carico di rottura (σ_R) e la durezza dell'acciaio decrescano all'aumentare della temperatura di rinvenimento, fino ad una temperatura di 640°C , per poi mostrare un andamento di nuovo crescente. L'allungamento a rottura (A%) aumenta in valore al decrescere della σ_R ,

T di rinvenimento (°C)	σ_R (MPa)	σ_s (MPa)	A%
600	947	842	12.9
620	908	753	13.1
640	878	636	13.8
660	908	605	10.9
680	930	620	10.1
700	956	637	8.2

Tab. 2 - Caratteristiche meccaniche dopo rinvenimento nell'intervallo di temperature 600-700 °C.

Tab. 2 - Mechanical properties of 16Cr-5Ni steel measured after tempering treatment performed at different temperatures (600 ÷ 700 °C)

per poi diminuire progressivamente al nuovo crescere di quest'ultima. Per quanto riguarda il carico di snervamento (σ_s), questo segue qualitativamente l'andamento del carico di rottura, sebbene il recupero osservato oltre 640 °C sia di fatto modesto.

Al fine di correlare queste variazioni di caratteristiche meccaniche con l'evoluzione microstrutturale in temperatura, si sono condotti esami TEM sui campioni rinvenuti a 620 °C (Fig.6a-b e Fig.7), 640 °C (Fig.8) e 680 °C (Fig.9).

La struttura dopo rinvenimento a 620 °C appare come mostrato in Fig.6a. Rispetto allo stato come temprato, appare evidente un certo grado di recupero strutturale con riduzione della densità di dislocazioni all'interno dei lath martensitici. Si osserva la presenza di interlath di γ con spessore variabile fino a 200 nm. All'interno di queste isole di fase austenitica sono sempre presenti particelle di carburi $M_{23}C_6$, identificati in diffrazione elettronica

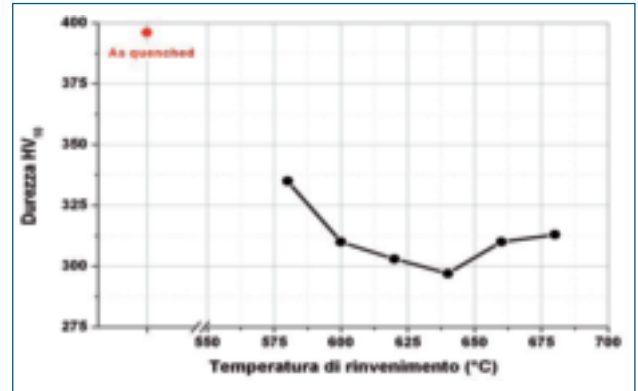
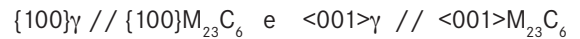


Fig. 5 - Durezza Vickers dopo rinvenimento a diverse temperature.

Fig. 5 - Vickers Hardness of 16Cr-5Ni steel measured after tempering treatment at different temperatures

mediante replica ad estrazione, vedi Fig.6b. Tramite studio in diffrazione elettronica, si è verificato che esiste una relazione cristallografica cubo-cubo tra particella di carburo e austenite [5]:

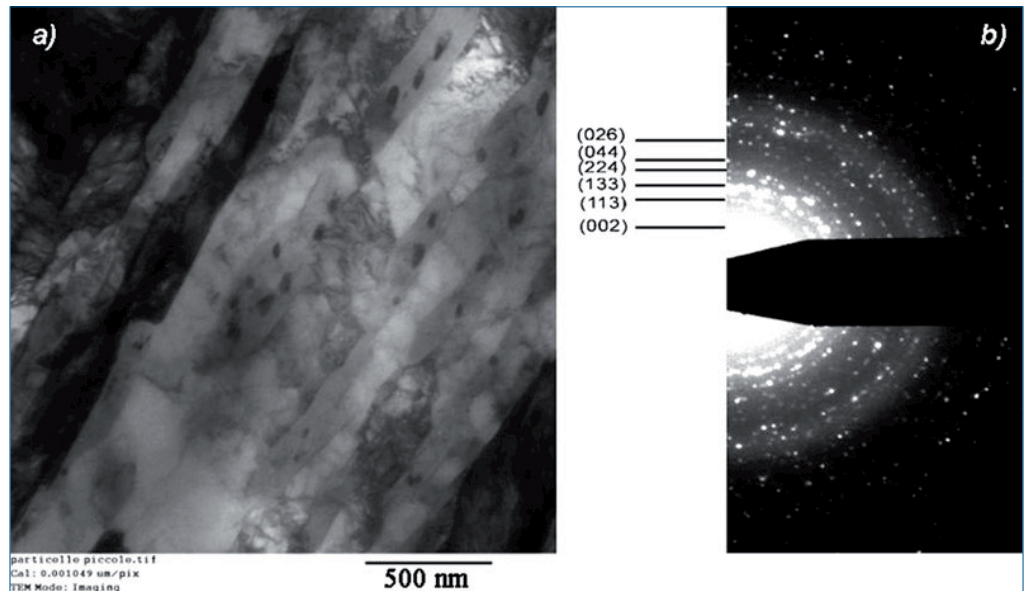


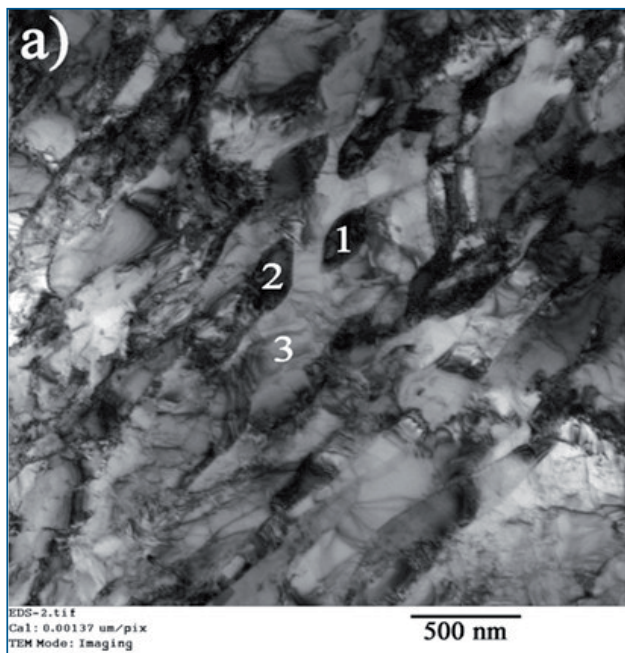
A 620 °C i risultati ottenuti in diffrattometria indicano una sostanziale stabilità della γ_{rev} formata in rinvenimento. Come riportato da altri lavori [2], alla formazione di γ_{rev} in temperatura si accompagna un fenomeno di diffusione e arricchimento di nichel della fase austenitica. Vi è generale accordo nell'indicare in tale arricchimento la causa principale della stabilizzazione della stessa in raffreddamento..

La Fig.7 mostra i risultati ottenuti da misure semiquantitative con microsonda a dispersione di energia (EDS) sul campione rinvenuto a 620 °C. Di fatto, mentre all'interno dei lath il tenore di nichel scende a concentrazioni fino al

Fig. 6 - (a) Micrografia TEM dell'acciaio dopo rinvenimento a 620 °C. (b) Diffrazione elettronica dei carburi dopo replica ad estrazione.

Fig. 6 - (a) Bright field TEM micrograph of 16Cr-5Ni steel tempered at 620 °C. (b) Diffraction Pattern of carbides obtained from extraction replicas.





EDX analysis results		
Spectrum	Ni (wt%)	Mn (wt%)
1	9.1	1.2
2	8.5	1.3
3	1.8	0.9

b)

Fig. 7 - Micrografia TEM dell'acciaio dopo rinvenimento a 620 °C. Nei punti indicati sono state eseguite misure EDS.

Fig. 7 - Bright field TEM micrograph of 16Cr-5Ni tempered at 620 °C. The Ni and Cr content of the marked areas have been measured by EDX microanalysis system.

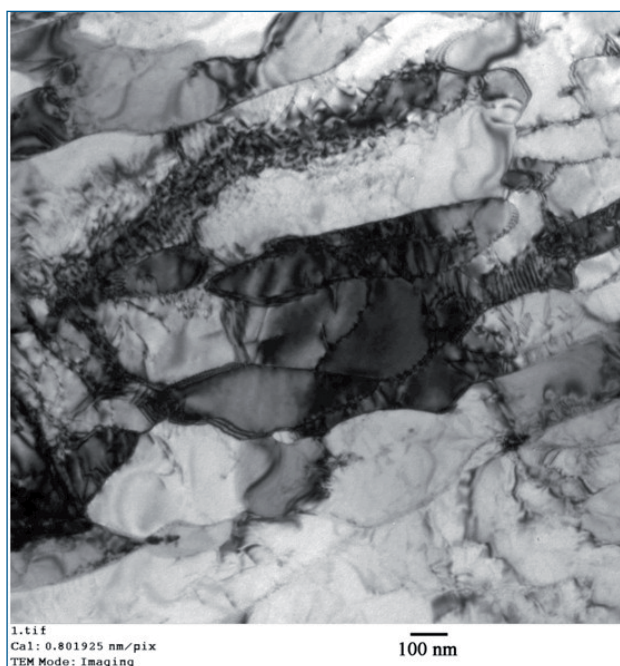


Fig. 8 - Micrografia TEM dell'acciaio dopo rinvenimento a 640 °C.

Fig. 8 - Bright field TEM micrograph of 16Cr-5Ni steel tempered at 640 °C.

2%, nelle isole austenitiche la concentrazione sale anche oltre l'8%.

La Fig. 8 mostra la microstruttura dell'acciaio dopo rinvenimento a 640 °C.

Rispetto alla microstruttura dei campioni rinvenuti a 620 °C, si osserva una riduzione sensibile di densità di dislocazioni all'interno dei lath martensitici, segno di un maggior recupero strutturale della matrice. Inoltre è possibile osservare qualitativamente l'aumento della

frazione di austenite e l'entità della precipitazione di carburi $M_{23}C_6$ all'interno di tale fase. Dall'analisi strutturale non appaiono ancora evidenti isole austenitiche trasformate in martensite durante raffreddamento.

La Fig. 9 mostra la struttura dell'acciaio dopo rinvenimento a 680 °C. L'entità e le dimensioni dei carburi di cromo aumentano sensibilmente e sono adesso presenti isole di γ_{rev} destabilizzate in raffreddamento e ritrasformate in martensite vergine. Queste sono riconoscibili per il tenore ancora molto alto di nichel e per l'elevata densità di dislocazioni al loro interno, vedi Tabella 3.

DISCUSSIONE DEI RISULTATI

Dall'insieme dei risultati ottenuti, appare evidente che le caratteristiche meccaniche post-rinvenimento dell'acciaio 16Cr-5Ni dipendono strettamente dalle frazioni volumetriche di γ_{rev} formate in temperatura e dalla stabilità di tale fase in raffreddamento. In aggiunta, l'entità della reversione sembra influenzare notevolmente la cinetica stessa del recovery strutturale della matrice martensitica circostante. La reversione, infatti, comporta diffusione di nichel, manganese e, naturalmente, carbonio, dalla matrice martensitica verso le isole austenitiche, in ragione della maggior solubilità di tali elementi nella struttura c.f.c.. Questo processo diffusivo ha diverse conseguenze, naturalmente di entità proporzionale alla frazione volumetrica formata:

1. accelerazione del recovery strutturale della matrice martensitica, in conseguenza sia della contrazione in volume nel passaggio $\alpha' \rightarrow \gamma_{rev}$, sia dell'impoverimento di carbonio e di altri elementi gammageni subito dalla martensite non trasformata;
2. arricchimento di carbonio, nichel e manganese della γ_{rev} , con locale decremento delle temperature M_s e M_f e maggiore stabilità in raffreddamento e ritenzione di γ_r a temperatura ambiente;
3. arricchimento di carbonio nella γ_{rev} , con incremento della locale precipitazione di carburi $M_{23}C_6$;
4. maggiori quantità di γ_{rev} ovviamente comportano un

Spettro: martensite vergine 1			
Elemento	C Norm. (wt%)	C Atom. (at%)	C Errore (wt%)
Cr	17.04	18.12	0.4
Mn	1.13	1.13	0.1
Ni	5.67	5.34	0.2
Spettro: martensite vergine 2			
Elemento	C Norm. (wt%)	C Atom. (at%)	C Errore (wt%)
Cr	16.14	17.18	0.4
Mn	1.30	1.31	0.1
Ni	6.74	6.35	0.2
Spettro: martensite rinvenuta 3			
Elemento	C Norm. (wt%)	C Atom. (at%)	C Errore (wt%)
Cr	16.32	17.34	0.4
Mn	0.89	0.90	0.1
Ni	3.52	3.32	0.1
Spettro: martensite rinvenuta 4			
Elemento	C Norm. (wt%)	C Atom. (at%)	C Errore (wt%)
Cr	16.84	17.89	0.4
Mn	0.98	0.98	0.1
Ni	4.20	3.95	0.2

Tab. 3 - Risultati microanalitici EDS ottenuti nei punti indicati in Fig.9.

Table 3 - Cr, Mn and Ni contents measured by EDX microanalysis system from regions marked in Fig. 9.

minor effetto di arricchimento di nichel. L'instabilità al crescere della temperatura di rinvenimento sembrerebbe, però, più influenzata dall'entità della precipitazione dei carburi $M_{23}C_6$, la cui formazione e il cui ingrossamento comportano una forte perdita di carbonio e cromo nella matrice e conseguentemente l'innalzamento dell'intervallo Ms-Mf.

Sulla base di queste considerazioni, si può adesso seguire l'evoluzione della microstruttura dell'acciaio 16Cr-5Ni al variare della temperatura di rinvenimento e meglio chiarire le conseguenze sulle proprietà meccaniche finali, vedi Tabella 2.

Rinvenimento a 600 °C – Dopo rinvenimento a questa temperatura, l'acciaio esibisce ancora elevata σ_s (842 MPa) ed elevata σ_R (947 MPa): il recupero della matrice martensitica è ancora insufficiente. La γ_{rev} formata è arricchita in nichel, carbonio e manganese: risulta pertanto stabile in raffreddamento e si ritrova come γ_r a temperatura ambiente.

Rinvenimento a 620 °C – Aumentando la temperatura di rinvenimento a 620 °C, nell'acciaio iniziano a formarsi frazioni maggiori di γ_{rev} . L'arricchimento di nichel e la contenuta precipitazione di carburi di cromo garantiscono ancora sostanziale stabilità in raffreddamento. In tal

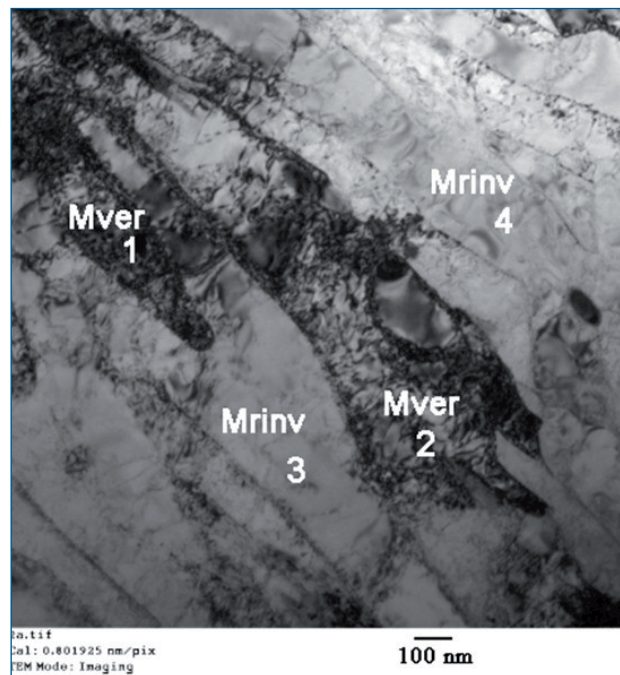


Fig. 9 - Micrografia TEM dell'acciaio dopo rinvenimento a 680 °C. Con Mrinv è indicata la martensite rinvenuta, con Mver la martensite vergine. I numeri si riferiscono alle microanalisi riportate in Tab.3.

Fig. 9 - Bright field TEM micrograph of 16Cr-5Ni steel tempered at 680 °C. The regions marked with Mrinv and Mver indicate respectively tempered and virgin martensite. Numbers are referred to microanalysis results reported in Table 4.

modo, la maggior frazione di γ_r a temperatura ambiente determina un forte decremento della σ_s dell'acciaio (753 MPa) rispetto al rinvenimento a 600 °C (842 MPa). La presenza di maggiori quantità di γ_r è segnalata anche da un leggero aumento della deformazione percentuale a rottura (13,1 A% contro 12,9 A% a 600 °C). Si manifesta infine una sensibile riduzione del carico di rottura (908 MPa), tuttavia ancora insufficiente a garantire la conformità alle specifiche richieste.

Rinvenimento a 640 °C – Un ulteriore incremento della temperatura di rinvenimento comporta formazione di frazioni di γ_{rev} tali da contribuire sensibilmente al recupero strutturale, portando ad un'ulteriore riduzione della σ_R a 872 MPa e, soprattutto, ad un'ulteriore forte riduzione della σ_s a 626 MPa grazie a maggiori quantità di γ_r a temperatura ambiente. La A% aumenta ancora fino al 13,8%.

Rinvenimento a 660 °C – A partire da questa temperatura iniziano a manifestarsi fenomeni di instabilità in raffreddamento della γ_{rev} , segnalate da un nuovo incremento di σ_R (908 MPa). Di conseguenza l'allungamento percentuale a rottura subisce un decremento fino a 10,9 A%. I carichi di snervamento rimangono relativamente bassi (632 MPa) in ragione di una frazione comunque consistente di γ_r .

Rinvenimento a 680 e 700 °C - Le alte frazioni di γ_{rev} formate portano ad una crescente destabilizzazione di tale fase durante il raffreddamento finale. Crescono quindi gradualmente sia il carico di rottura (956 MPa) che il carico di snervamento (637 MPa) e diminuisce l'allungamento percentuale (8,2 %).

CONCLUSIONI

1. Le caratteristiche meccaniche finali dell'acciaio 16Cr-5Ni dipendono dall'entità del recovery strutturale della matrice martensitica e dalla quantità di austenite residua che permane stabile a temperatura ambiente. Fino a che aumenta la frazione di γ_{rev} al crescere della temperatura di rinvenimento, senza che si verifichi instabilità in raffreddamento, il carico di rottura e soprattutto il carico di snervamento dell'acciaio diminuiscono progressivamente;
2. La γ_{rev} formata in temperatura, in misura proporzionale alla sua frazione volumetrica, causa impoverimento di nichel, manganese e carbonio della matrice martensitica circostante, accelerando in tal modo la cinetica del recovery. In tal modo, tutte le variabili che possono influenzare la frazione di γ_{rev} formata ad una data temperatura, come la pre-esistenza di austenite residua nel materiale di partenza temprato e/o la velocità di riscaldamento nei componenti meccanici di grandi dimensioni (precipitazione di carburi di cromo e nucleazione anticipata di γ_{rev}), possono essere causa

- di variabilità delle caratteristiche meccaniche finali;
3. La frazione di γ_{rev} cresce monotonicamente al crescere della temperatura di rinvenimento, ma non varia sensibilmente all'aumentare del tempo di permanenza in temperatura. A determinare condizioni di instabilità in raffreddamento della γ_{rev} sembra contribuire in misura notevole la cinetica e l'entità della locale precipitazione di carburi di cromo $M_{23}C_6$.

BIBLIOGRAFIA

- 1] H.J. Nieredau: "Properties and Uses of 16Cr-5Ni Stainless Steel", Int. Conf. AICHEM 1982.
- 2] Y.K. Lee, H.C. Shin, D.S. Leem, J.Y. Choi, Jin, C.S. Choi: "Reverse transformation mechanism of martensite to austenite and the amount of retained austenite after reverse transformation in Fe-3Si-13Cr-7Ni (wt%) martensitic stainless steel", Materials Science Technology, March 2003, Vol.19, pp. 393-398.
- 3] T.G. Gooch, P. Woollin, A.G. Haynes: "Welding Metallurgy of Low Carbon 13% Chromium Martensitic Steels", Supermartensitic Stainless Steels 99:S99-22, 1999, pp.188-195.
- 4] A.W. Marshall and J.C.M. Farrar: »Welding of ferritic and martensitic 13%Cr steels :Preliminary report (Draft 2) », IIW Doc.IX-H-422-98.
- 5] M.H. Lewiss and B. Hattersley, Acta Metallurgica, 13 (1965) 1159.

Influence of presence and stability of reverted austenite on mechanical properties of 16Cr-5Ni supermartensitic stainless steel after tempering treatment

Keywords: Supermartensitic stainless steels, Reverted austenite, Tempering process, microstructural evolution

The 16Cr-5Ni low-carbon supermartensitic stainless steel is a variant of traditional 13Cr-4Ni, with improved corrosion resistance and improved ductility. This steel is mainly used for components of turbines in aggressive service environments (containing CO₂ and H₂S). To be safely used in such an application, the 16Cr-5Ni must fulfill strict requirement in terms of hardness and mechanical resistance.

The desired microstructure is composed by a martensitic matrix containing retained austenite (γ_r). This phase may in fact improve the characteristics of toughness at low temperature, as well as the resistance to Sulfide Stress Cracking (SSC) and Chloride Stress Corrosion Cracking (CSCC) and the tendency to sensitization of the steel. The temperature limit may cause insufficient recovery of the martensitic matrix and thus excessive final hardness, but the presence of 4÷5 wt% of Nickel acts decreasing considerably the Ac₁ temperature at which the reversion reaction of austenite happens.

The cause of an early formation of γ_{rev} , may be related to the pre-existence of residual austenite in the as-quenched microstructure and the precipitation, during heating, of chromium carbides (such as $M_{23}C_6$) which depletes the surrounding matrix of chromium and reduce the local Ac₁.

Experimental studies [2] have pointed out that the formation of γ_{rev} causes a redistribution of alloying elements that induce an enrichment of Nickel (and other austenite stabilizer elements) in austenitic islands, leading to an increased stability of the fcc phase during cooling. This stability, however, decreases with increasing tempering temperature, probably because of the increasing volume fractions of γ_{rev} and a consequently lower enrichment of Nickel.