

Studio della cinetica della trasformazione martensitica negli acciai ad alto Cr gr.91

A. Alvino, A. Antonini, D. Lega

In questa memoria viene proposto uno studio della cinetica della trasformazione martensitica per acciai ad alto Cr gr. 91 mediante microcalorimetria a scansione differenziale DSC. È stato studiato l'andamento della frazione trasformata f_i in funzione della temperatura T_i per velocità di raffreddamento comprese fra 5 e 40°C/min. La temperatura di inizio della trasformazione M_{start} è stata determinata valutando la temperatura T_{onset} del relativo picco DSC. Tale temperatura pari a $417 \pm 4^\circ\text{C}$ risulta indipendente dalla velocità di raffreddamento. È stato riscontrato che l'evolversi della trasformazione, in termini di frazione trasformata f_i , dipende solo dalla temperatura di sottoraffreddamento T_i ed è ben descritto dalla relazione

$$1 - f_i = \exp [-c (T_{km} - T)].$$

I valori dei parametri c e T_{km} , determinati applicando il metodo dei minimi quadrati, sono i seguenti: $c = 0,026 \pm 0,04$; $T_{km} = 407 \pm 5^\circ\text{C}$. Sulla base delle sperimentazioni effettuate la trasformazione martensitica negli acciai ad alto Cr gr.91 risulta essere indipendente dal tempo e presenta una cinetica atermica, la quantità di martensite trasformata dipende solo dalla temperatura di sottoraffreddamento raggiunta secondo la relazione esponenziale sopra descritta formalmente simile alla equazione di Koistinen-Marburger.

PAROLE CHIAVE: CALORIMETRIA DIFFERENZIALE A SCANSIONE, ACCIAI BASSO LEGATI, TRASFORMAZIONI MARTENSITICHE, CINETICA

INTRODUZIONE

Gli acciai martensitici ad alto Cr gr.91, offrono una buona resistenza allo scorrimento viscoso, alla fatica termomeccanica ed alla corrosione fino a temperature pari a 580-600°C. Le notevoli proprietà meccaniche del gr. 91 dipendono interamente dalla creazione, mediante un trattamento termico di normalizzazione e rinvenimento, di un preciso stato microstrutturale e dal suo mantenimento durante l'esercizio. Un trattamento termico inadeguato durante le fasi di produzione dell'acciaio o qualsiasi altra azione successiva in grado di alterare la microstruttura dell'acciaio stesso quale formatura a caldo, forgiatura, saldatura etc, può creare una microstruttura che conferisce proprietà meccaniche del tutto diverse da quelle attese. Uno studio della termodinamica e della cinetica della trasformazione martensitica presenta, di conseguenza, un sicuro interesse scientifico e tecnologico: la formazione della martensite, infatti, rappresenta un passaggio chiave del trattamento termico di normalizzazione. La maggior parte degli studi relativi a questa tipologia di acciai riguardano il procedimento metallurgico [1-4], ma pochissimi entrano nel merito della termodinamica e della cinetica della stabilità delle fasi. Uno studio più approfondito di tali aspetti genera un approccio più chiaro e trasparente alla metallurgia di tali tipologie di leghe. In questa memoria viene presentato uno studio della trasformazione di fase $\gamma \rightarrow \alpha'$ dell'acciaio gr. 91 realizzato mediante microcalorimetria a flusso di calore DSC. In linea generale le trasformazioni martensitiche nelle leghe ferrose manifestano modalità

cinetiche distinte: gli acciai al C presentano un comportamento cinetico "atermico", le leghe Fe-Ni-C mostrano il fenomeno del "burst", mentre la cinetica delle leghe Fe-Ni-Mn è isotermica. [5-7] Nelle trasformazioni martensitiche "atermiche" la transizione $\gamma \rightarrow \alpha'$ inizia ad una temperatura ben definita M_{start} indipendente dalla velocità di raffreddamento. La frazione vo-

**Antonello Alvino, Alessandra Antonini,
Daniela Lega**

Inail, Direzione Centrale Ricerca, Dipartimento innovazioni tecnologiche e sicurezza degli impianti prodotti ed insediamenti antropici, Laboratorio tecnologie diagnostiche per la sicurezza, via del Torraccio di Torrenova n. 7, 00133 Roma

Steel & pig iron

lumica della martensite aumenta solo con il decrescere della temperatura rispetto alla temperatura di inizio della trasformazione M_{start} e la reazione non avanza a temperatura costante. La trasformazione non procede attraverso la diffusione del C, ma mediante un movimento cooperativo degli atomi che implica una rapida deformazione del reticolo austenitico. L'andamento della frazione trasformata f_i in funzione della temperatura T_i viene generalmente espressa con la relazione empirica di Koistinen-Marburger [8]

$$1 - f_i = \exp [-0,011 (M_{start} - T_i)]$$

In relazione allo sviluppo di acciai con un sempre maggior numero di elementi di lega tale relazione è stata poi nel corso degli anni revisionata e reinterpretata, pur mantenendo nella sostanza la sua forma esponenziale [9]. Le trasformazioni martensitiche che seguono un comportamento cinetico tipo burst sono invece radicalmente diverse: la trasformazione inizia repentinamente ad una temperatura denominata M_{burst} , temperatura nella quale si realizza dal 20 al 70% della trasformazione in un singolo evento, per procedere poi solo in relazione al sottoraffreddamento. L'andamento della frazione trasformata f_i in funzione della temperatura T_i non può essere descritto da una equazione continua. Nelle trasformazioni martensitiche isotermeche invece la transizione $\gamma \rightarrow \alpha'$ procede con il tempo a temperatura costante. Il carattere isotermico è determinato solo dalla nucleazione, la crescita avviene rapidamente e non presenta una energia di attivazione. In questo caso l'avanzare della reazione, in termini di frazione trasformata f_i in funzione della temperatura T_i , dipende dalla velocità di raffreddamento. In questa memoria viene presentato uno studio della trasformazione martensitica nell'acciaio gr.91 mediante microcalorimetria a scansione differenziale DSC. Viene utilizzato un DSC ad alta temperatura per ottenere informazioni sull'andamento della frazione trasformata f_i in funzione della temperatura T_i al variare della velocità di raffreddamento T' . La frazione trasformata f_i viene determinata mediante l'integrazione numerica parziale del picco DSC relativo alla trasformazione $\gamma \rightarrow \alpha'$, in particolare

$$f_i = A_i / A_{tot}$$

con f_i frazione trasformata alla temperatura T_i , A_i area parziale del picco alla temperatura T_i , A_{tot} area totale del picco [10].

Viene quindi determinata la curva che rappresenta la frazione trasformata f_i in funzione della temperatura T_i e dall'andamento di tale curva è possibile individuare quale sia la tipologia cinetica della trasformazione per questa classe di acciai. La microstruttura dei campioni ottenuti dalle prove DSC è stata valutata in microscopia ottica ed elettronica e con microdurometro.

Materiali e metodi

I campioni oggetto di questo studio sono stati prelevati da una tubazione in acciaio ASTM A213 gr.91 nelle normali condizioni di fornitura (T91 Q+T). La composizione chimica è stata deter-

minata mediante uno spettrometro ad emissione ottica a lettura diretta ARL 3460 Thermofisher ed analizzatore elementare N/O Horiba EMIA.

La microstruttura dei campioni è stata esaminata con un microscopio ottico Nikon Eclipse ME600 ed un microscopio elettronico FEGSEM Zeiss Ultra Plus dotato di microsonda EDX Inca 250 Xmax 50. L'attacco chimico è stato eseguito dopo lucidatura meccanica con una soluzione contenente 5gr FeCl₃ e 5 gocce di HCl in 100 ml H₂O. I precipitati sono stati identificati mediante microsonda EDX e programma Inca mapping in modalità linescan. La valutazione della microdurezza è stata realizzata con microdurometro manuale Leitz. Le scansioni DSC sono state eseguite con un microcalorimetro a scansione differenziale Netzsch DSC 404 dotato di un forno per alta temperatura (T_{max} 1600°C) ed equipaggiato con una termocoppia di tipo S (Pt10%Rh-Pt). I campioni per gli esperimenti DSC sono stati sagomati sotto forma di piccoli cilindri con la base di circa 8mm e l'altezza circa 1mm mediante una segatrice a freddo ed un tornio. Gli esperimenti sono stati realizzati sotto un flusso di argon puro costante (50-60 ml/min) utilizzando crogioli di allumina con coperchio. I campioni sono stati raffreddati con velocità comprese fra 5 e 40°C/min da una temperatura di normalizzazione T_N pari 1100°C, dopo un tempo di permanenza a tale temperatura pari a 30 minuti. La scala delle temperature del DSC è stata calibrata utilizzando come riferimento la temperatura di fusione di Sn, Zn, Al, Ag, Au con grado di purezza minimo 99,99+. Il flusso di calore del DSC invece è stato calibrato in riscaldamento con il metodo della capacità termica utilizzando come materiale standard di riferimento uno zaffiro ultra puro. Un ulteriore controllo della calibrazione in raffreddamento è stato fatto utilizzando come riferimento le entalpie di fusione di Sn, Zn, Al con grado di purezza minimo 99,99+.

In relazione alle caratteristiche tecniche dello strumento DSC utilizzato, il gradiente di raffreddamento per temperature al di sotto di circa 250°C può presentare delle deviazioni significative da quanto impostato nei programmi di raffreddamento con velocità superiori a 20-30°C/min: in tal caso non è consentita la registrazione del segnale.

Le temperature di inizio e fine della trasformazione martensitica sono state definite sulla base delle temperature T_{onset} / T_{end} del picco DSC e sono state determinate con il programma Netzsch Proteus. Tali temperature in accordo alla normativa tecnica sono state calcolate come l'intersezione fra la tangente al punto di flesso del picco e la linea di base selezionata. L'area del picco è stata invece determinata utilizzando il medesimo programma Netzsch Proteus scegliendo una linea di base lineare. La determinazione della frazione martensitica f_i è stata effettuata sempre con il programma Netzsch Proteus mediante la funzione "partial area", che consente di calcolare la frazione trasformata f_i dopo un intervallo di temperature pari a ΔT_i come $f_i = A_i / A_{tot}$. L'intervallo di determinazione della A_{tot} è stato opportunamente scelto sulla base dell'andamento della derivata I.

RISULTATI

Nella tabella seguente (tab. 1) è riportata la composizione chimica dell'acciaio oggetto della sperimentazione:

Tab.1 - Composizione chimica dell'acciaio oggetto della sperimentazione in % in peso

C	Si	Mn	P	S	Cr
0,115	0,37	0,35	0,01	0,006	8,41
Mo	Ni	Nb	V	Ti	N
0,96	0,08	0,09	0,2	0,006	0,053

In fig. 1 è mostrato un esempio di tracciato DSC relativo alla trasformazione martensitica $\gamma \rightarrow \alpha'$ per campioni T91 Q+T normalizzati a 1100°C per 30 minuti e successivamente raffreddati con diverse velocità (10 °C/min, 40 °C/min).

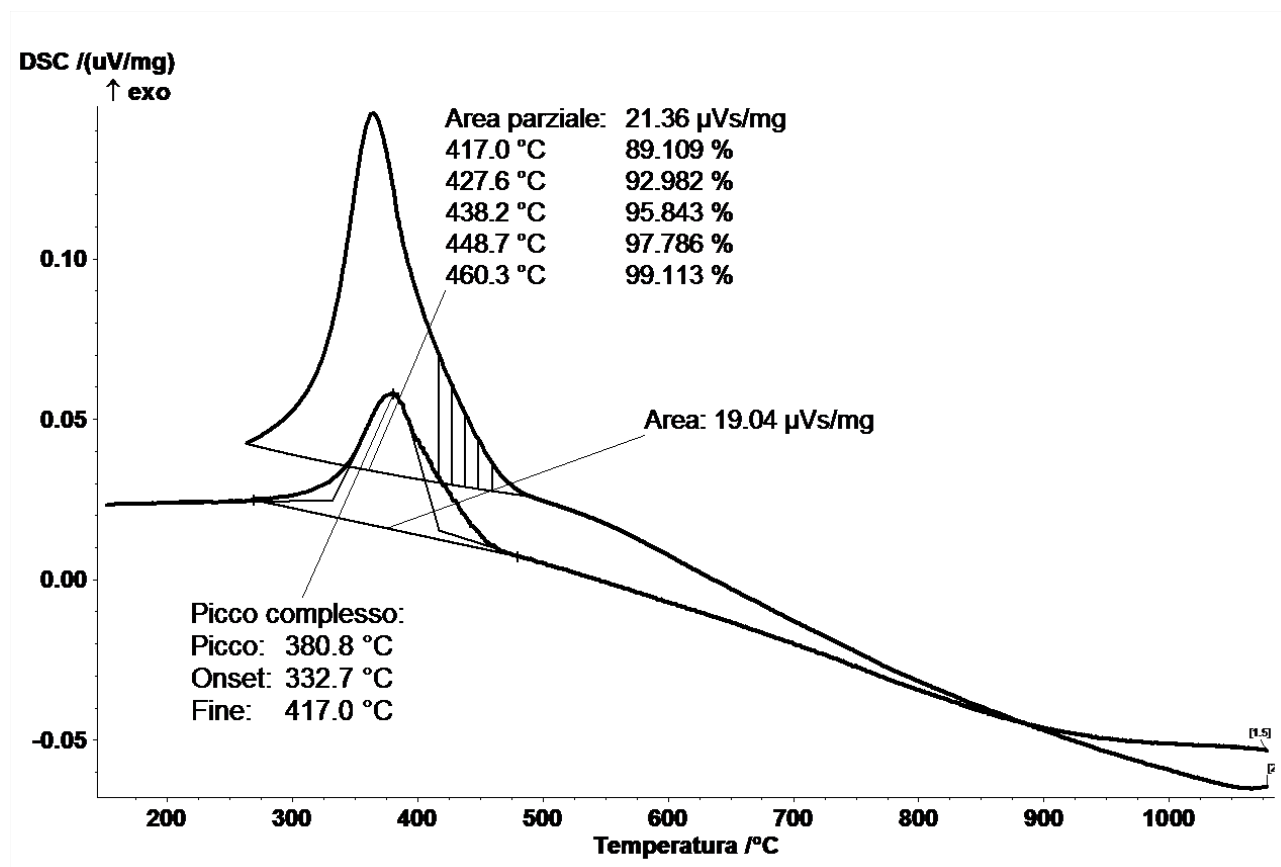


Fig. 1 - Tracciato DSC di alcuni dei campioni T91Q+T, temperatura di normalizzazione 1100°C, velocità di raffreddamento 10 °C/min, 40 °C/min - T91 Q+T DSC cooling profile, austenitising temperature 1100°C, cooling rate rate 10 °C/min, 40°C/min

Steel & pig iron

Le temperature critiche della trasformazione $\gamma \rightarrow \alpha'$ M_{start} e M_{finish} sono state determinate sulla base della posizione dell'onset e dell'end del picco DSC calcolati con il programma Netzsch Proteus così come esposto nel paragrafo "Materiali e metodi"; con il medesimo programma è stata calcolata l'area sottesa dal picco e, tenuto conto della ca-

librazione strumentale, il ΔH della transizione. Inoltre sono stati determinati i valori della microdurezza media dei campioni ottenuti dal trattamento termico di normalizzazione. I risultati conseguiti sono presentati nella tabella 2.

Tab. 2 - Temperature critiche M_{start} , M_{peak} e M_{finish} , ΔH della trasformazione martensitica e valori medi della microdurezza $HV_{0,200}$ dei campioni ottenuti con diverse velocità di raffreddamento - M_{start} , M_{peak} e M_{finish} critical temperatures, ΔH in the martensitic transformation and average values of microhardness $HV_{0,200}$ of sample obtained from different cooling rate

T' (°C/min)	M_{start} (°C)	M_{peak} (°C)	M_{finish} (°C)	ΔH (J/g)	$HV_{0,200}$
5	419	383	343	28,1	392
10	417	381	332	30,1	403
20	410	359	318	34,7	435
30	411	358	313	33,5	436
40	413	365	319	33,5	423

La temperatura media di inizio della trasformazione M_{start} è la seguente: $M_{start} = 414 \pm 4^\circ\text{C}$; non si osserva una variazione significativa di tale temperatura al variare della velocità di raffreddamento.

Per individuare le caratteristiche cinetiche della trasformazione $\gamma \rightarrow \alpha'$ è stato studiato l'andamento della frazione trasformata f_i in funzione della temperatura T_i in relazione alle diverse velocità di raffreddamento. La determinazione della frazione martensitica è stata effettuata così come

esposto nel paragrafo "Materiali e metodi".

I dati sperimentali così ottenuti (f_i, T_i) sono stati approssimati (fig. 2) con la funzione modello F

$$f_i = 1 - \exp [-c (T_{km} - T_i)]$$

che deriva dalla relazione empirica di Koistinen-Marburger, così come successivamente reinterpretata e razionalizzata [8,11-12].

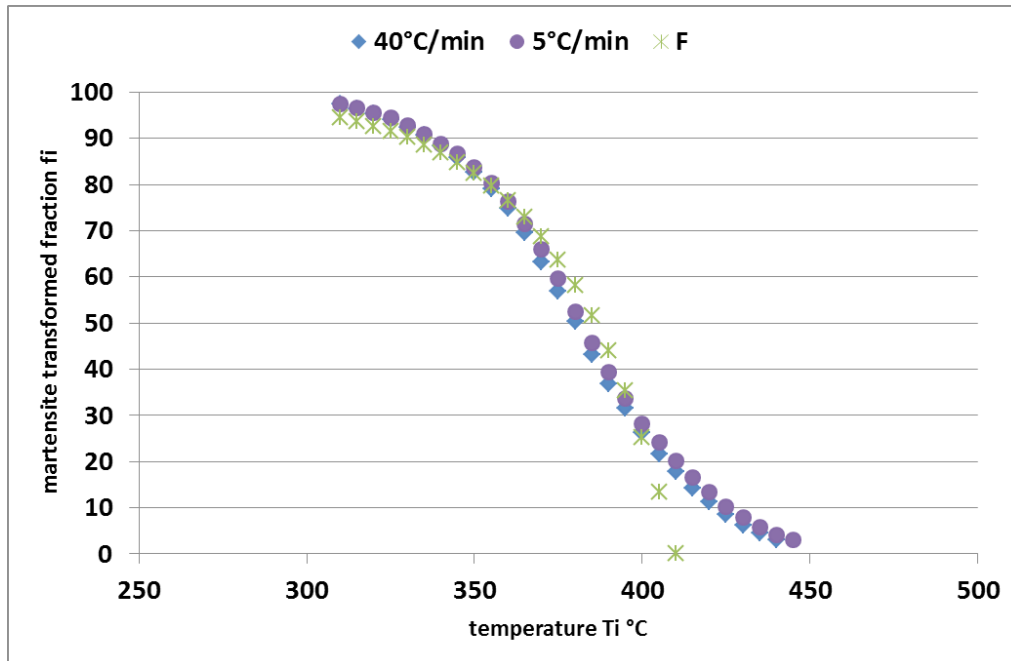


Fig. 2 - Frazione f_i di martensite trasformata in funzione della temperatura T_i ; approssimazione dei dati sperimentali con la funzione modello F: $f_i = 1 - \exp[-c(T_{km} - T_i)]$ - The martensite fraction f_i as a function of temperature T_i ; comparison between the experimental data and the model function F: $f_i = 1 - \exp[-c(T_{km} - T_i)]$

Alla luce di queste nuove interpretazioni c non è una costante pari a 0,011 ma è un parametro cinetico correlato alla composizione chimica della lega, mentre T_{km} non è la temperatura di inizio della trasformazione ma è una temperatura convenzionale di inizio della relazione esponenziale più bassa rispetto a M_{start} . I valori delle costanti c e T_{km} sono stati determinati con il metodo dei minimi quadrati ponendo sull'asse y la grandezza $Y_i = -\ln(1-f_i)$ e sull'asse

x la temperatura considerando $0,03 < f_i < 0,98$. In generale il valore del coefficiente di determinazione R^2 è sempre maggiore di 0,92 per $0,03 < f_i < 0,98$ ed aumenta notevolmente escludendo il primo tratto della trasformazione, in particolare R^2 è maggiore di 0,96 per $0,16 < f_i < 0,98$ (Fig.3).

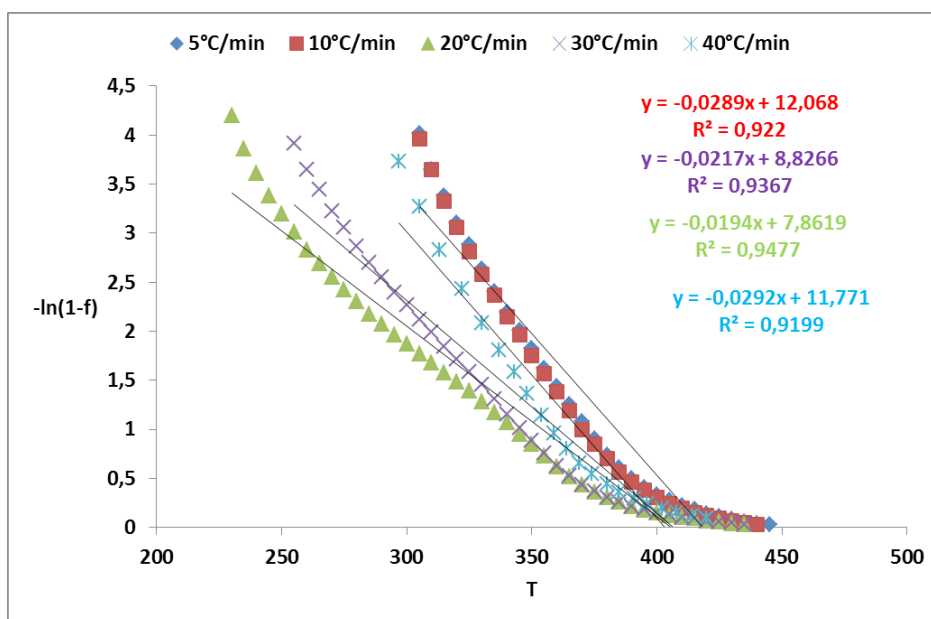


Fig. 3 - Grafico semilogaritmico da cui vengono determinati i valori delle costanti c e T_{km} - Semi-log plot of f_i vs T_i used to derive the parameter c and T_{km}

Steel & pig iron

I valori ottenuti per le costanti c e T_{km} sono presentati nella tabella 3:

Tab. 3 - Valori ottenuti dei parametri c e T_{km} - Results of the parameters c and T_{km}

c	T_{km} (°C)
$0,026 \pm 0,004$	407 ± 5

Al fine di comprendere meglio la natura della trasformazione martensitica i campioni ottenuti dalle prove DSC sono stati analizzati in microscopia ottica ed elettronica. La microstruttura appare costituita interamente da martensite laths. I soli precipitati osservati e riconosciuti sono costituiti da carburi MX con $M = Nb/V$, il cui diametro medio non sembra variare significativamente con le velocità di raffreddamento utilizzate nella sperimentazione. Non è stata riscontrata una variazione significativa nell'ampiezza media degli aghetti martensitici. L'omogeneità della microstruttura è stata controllata con un microduremetro ed i valori delle microdurezze ottenute, riportate nella tabella 1, confermano una microstruttura completamente martensitica. È stato osservato un incremento della microdurezza media all'aumentare della velocità di raffreddamento.

Discussione

La temperatura di inizio della trasformazione $\gamma \rightarrow \alpha'$ M_{start} non appare influenzata dalla velocità di raffreddamento. I dati sperimentali relativi alla frazione trasformata f_i in funzione della temperatura T_i sono bene approssimati dalla relazione F:

$$1 - f_i = \exp[-c (T_{km} - T_i)]$$

derivata dalla equazione empirica di K-M così come successivamente revisionata e razionalizzata [8, 11, 13]. Nel modello di Van Bohemen, c è un parametro che dipende sostanzialmente dalla composizione chimica della lega e T_{km} è una temperatura di inizio della relazione esponenziale, più bassa di qualche grado rispetto a M_{start} . Il corso della trasformazione è determinato dalle proprietà meccaniche dell'austenite, in particolare dal limite di snervamento. La formazione di nuova martensite implica un cambiamento di forma e di volume e la formazione di regioni plasticamente deformate. L'austenite contigua aumenta la sua resistenza meccanica in relazione all'aumento del numero delle dislocazioni e diventa meno capace di accommodare l'energia elasto-plastica legata alla trasformazione. Tutto ciò impedisce il progredire della trasformazione stessa che si arresta ancora incompleta, rendendo necessaria una ulteriore variazione del ΔG e quindi un ulteriore abbassamento della temperatura affinché la reazione possa proseguire. La costante cinetica c è correlata alla variazione di energia libera con la temperatura secondo la relazione

$$c = (1/\chi) (d\Delta G/dT)$$

dove χ è una costante tipica del materiale. Gli acciai ad alto Cr gr. 91 presentano una buona correlazione dei dati sperimentali f_i e T_i con la funzione F con $c = 0,026$ e $T_{km} = 407^\circ\text{C}$.

La trasformazione della austenite nella martensite non dipende quindi dal tempo e procede solo mediante un raffreddamento continuo al di sotto di una temperatura designata come T_{km} , più bassa rispetto a M_{start} di 7°C . La trasformazione presenta pertanto un carattere atermico, così come definito per gli acciai al C e basso legati, e può essere razionalizzata con il modello proposto da Van Bohemen per tale classe di acciai [6]. L'inizio della trasformazione $\gamma \rightarrow \alpha'$ è più lento rispetto a quanto rappresentato dalla funzione modello F: T_{km} infatti non coincide con M_{start} . Questo risultato si accorda con quanto già rilevato per gli acciai al C e basso legati [6]. Il valore medio del parametro c presentato in tabella 2 appare più elevato rispetto a quello assegnato agli acciai al C da Koistinen-Marburger ed agli acciai basso legati da Van Bohemen, mentre risulta vicino al valore di 0,027 determinato da Skrotzki [7] per l'acciaio Fe-1,01Cr-0,64C. Nel caso quindi degli acciai ad alto Cr gr.91 la trasformazione $\gamma \rightarrow \alpha'$ procede più velocemente con il sottoraffreddamento: per un acciaio al C, infatti, si ottiene il 50% di martensite con un ΔT pari a circa 63°C rispetto a M_{start} [5], mentre per un acciaio gr.91 il ΔT necessario è mediamente pari a 47°C . In letteratura pochissimi sono gli studi riguardanti la cinetica della trasformazione martensitica negli acciai ad alto Cr, in particolare Liu [15] mediante dilatometria rinviene che tale trasformazione dipende in generale dal sottoraffreddamento rispetto alla temperatura di inizio M_{start} , tuttavia sussistono effetti modesti della velocità di raffreddamento sia sull'andamento della frazione trasformata f_i in funzione della temperatura T_i , sia sulla temperatura di inizio della trasformazione M_{start} . Tali effetti si realizzano per velocità di raffreddamento comprese in un campo molto più esteso rispetto a quello realizzato in questa sperimentazione e compreso fra 10 e 10^4 $^\circ\text{C}/\text{min}$. Per spiegare l'effetto della velocità di raffreddamento sulla cinetica viene proposto un modello cinetico di nucleazione e crescita tipo "spread" che conduce ad una relazione simile nella sua forma funzionale a quella proposta da KM:

$$f = 1 - \exp[-\epsilon q N^\circ (\Delta S/kT) (M_{start} - T)]$$

con ϵ = rapporto fra lunghezza ed ampiezza degli aghetti martensitici, q = dimensione del grano austenitico, N° = numero di nuclei di martensite preesistenti alla temperatura di inizio della trasformazione, S = entropia della trasformazione. Il parametro ϵ è quello che cambia al variare della velocità di raffreddamento: in particolare secondo quanto rilevato da Liu all'aumentare di tale velocità il valore di ϵ diminuisce e la densità degli aghetti aumenta. Van Bohemen [6] ha rilevato

mediante dilatomia effetti simili, relativamente ad una modesta influenza della velocità di raffreddamento sulla cinetica della trasformazione martensitica; per acciai al C, tuttavia, ha sperimentato che tali effetti possono essere determinati dal gradiente termico che si crea nel campione nel corso di sperimentazioni con velocità di raffreddamento elevate. L'inserimento di una termocoppia aggiuntiva per correggere tale fenomeno del gradiente termico ha determinato la scomparsa di tali effetti. Nelle sperimentazioni realizzate la velocità di raffreddamento presenta un effetto sulla durezza, in particolare si osserva un aumento della durezza all'aumentare di tale velocità: ciò può essere attribuito ad una maggiore densità di difetti della martensite che si forma con velocità più elevate, in particolare una più alta densità delle dislocazioni congelate. Un effetto simile per acciai ad alto Cr è stato rilevato da Ganesh et al. [14]. È stato inoltre misurato il ΔH della trasformazione $\gamma \rightarrow \alpha'$ che risulta pari a $32 \pm 2,7$ J/g. Tale risultato si discosta da quanto misurato da altri autori [14-15] su acciai ad alto Cr mediante DSC, dove il ΔH della trasformazione $\gamma \rightarrow \alpha'$ risulta pari a 50-75 J/g. È bene rilevare però che in questo caso il valore del ΔH viene fornito per acciai ad alto Cr con una temperatura di inizio della trasformazione M_{start} maggiore di circa 20°C in relazione ad un diverso programma termico. Potrebbe quindi trattarsi di una martensite con una dimensione dei PAGB (prior austenitic grain boundaries) più elevata, una diversa distribuzione dimensionale degli aghetti ed un diverso contenuto di energia elastica. Questa divergenza nei risultati potrebbe essere inoltre dovuta anche alle differenze nelle modalità di calibrazione del DSC. È infatti noto che la microcalorimetria a flusso di calore è un'ottima tecnica quantitativa, ma i risultati ottenuti mostrano forte dipendenza dalla calibrazione strumentale. Ganesh e Raju [14-15] hanno scelto di usare come standard di riferimento le

trasformazioni polimorfiche del Fe ultra puro: tale elemento, tuttavia, pur presentando il vantaggio di essere una sostanza pura molto affine ai campioni analizzati, non è uno standard riconosciuto dalla buona pratica [17]. Essendo inoltre la risposta strumentale del DSC molto dipendente dalla temperatura, tenendo presente che le trasformazioni del Fe $\alpha \rightarrow \gamma$ e $\gamma \rightarrow \sigma$ usate da questi autori [14-15] per la calibrazione avvengono in un intervallo di temperature piuttosto lontano da quelle tipiche della trasformazione martensitica, le differenze nei valori trovati potrebbero essere imputabili anche a quest'ultima evidenza.

Conclusioni

In questa memoria è stato presentato uno studio della cinetica della trasformazione martensitica per gli acciai ad alto Cr gr. 91, i risultati ottenuti sono i seguenti:

- La temperatura di inizio della trasformazione M_{start} risulta indipendente dalla velocità di raffreddamento, per velocità di raffreddamento comprese fra 5 e 40°C/min.
- L'andamento della frazione trasformata f_i in funzione della temperatura T_i è approssimato molto bene dalla funzione esponenziale F

$$1 - f_i = \exp [-c (T_{km} - T_i)]$$

con $c = 0,026$ e $T_{km} = 407$ °C

In relazione ai risultati ottenuti la trasformazione martensitica negli acciai ad alto Cr gr.91 presenta una cinetica "atermica". L'evolversi della trasformazione, in termini di frazione trasformata f_i , dipende solo dalla temperatura T_i relativa al sottoraffreddamento rispetto M_{start} mediante una relazione esponenziale tipo K-M.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Swindeman, R.W.; Santella, M.L.; Maziasz, P.J.; Roberts, B.W.; Coleman, K. "Issues in replacing Cr-Mo steels and stainless steel with 9Cr-1Mo-V steel" International Journal of Pressure Vessel and Piping 81 (2004) 507-512.
- [2] Hald, J. "Microstructure and long term creep properties of 9-12 Cr steels" International Journal of Pressure Vessel and Piping 85 (2008) 30-37.
- [3] Shibli, A.; Starr, F. "Some aspect of plant and research experience in the use of new high strength martensitic steel P91" International Journal Pressure Vessel and Piping 84 (2007) 114-122.
- [4] Zhou, X.; Liu, C.; Yu, L.; Liu, Y.; Li, H. "Phase transformation behavior and microstructural control of high chromium martensitic/ferritic heat resistant steels for power and nuclear plants: a review " Journal of materials science and technology 31 (2015) 235-242.
- [5] Entwisle, A.R. "The kinetic of martensite formation in steel" Metallurgical transaction 2 (1971) 2395-2407.
- [6] Van Bohemen, S.M.C.; Sietsma, J. "Kinetics of martensite formation in plain carbon steels: critical assessment of possible influence of austenite grain boundaries and autocatalysis" Materials science and technology 30 (2014) 1024-1032.
- [7] Skrotzki, B. "The course of volume fraction of martensite vs temperature function $M_x(T)$ " Journal de physique IV, 1 C4, (1991) 367-372.
- [8] Koistinen, D.P.; Marburger, R.E. "A general equation prescribing the extent of the austenite-martensite transformation in pure iron-carbon alloys and plain carbon steels" Acta metallurgica 7 (1959) issue 1 59-60.
- [9] Lee, S.J. "Evaluation of empirical kinetics models of athermal martensite transformation in plain carbon and low alloy steels" Advanced materials research 798-799 (2013) 39-44.

- [10] Brown, M.E. "Introduction to thermal analysis" Kluwers Academic Publisher
- [11] Magee, C.L. "The nucleation of martensite" in "Phase transformations" ASM International, Materials Park, Ohio, USA, (1970), 115-156.
- [12] Van Bohemen, S.M.C.; Sietsma, J. "Effect of composition on kinetics of athermal martensite formation in plain carbon steels" Materials science and technology, 25, (2009), n.8, 1009-1012.
- [13] Van Bohemen, S.M.C.; Sietsma, J. "Martensite formation in partially and fully austenitic plain carbon steels" Metallurgical and materials transaction A 40A (2009), 1059-1068.
- [14] Ganesh, B.J.; Raju, S.; Rai, A.K.; Mohandas, E.; Vijayalakshmi, M. "Differential scanning calorimetry study of diffusional and martensitic phase transformations in some 9wt-%Cr low carbon ferritic steels" Materials science and technology 27 (2011) n. 2, 500-511.
- [15] S.Raju, B.Jeya Ganesh, Arun Kumar Rai, R. Mythili, S.Saroja, Baldev Raj "A study on martensitic phase transformation in 9Cr-1W-0,23V-0,063Ta-0,56Mn-0,09C-0,02N (wt%) reduced activation steel using differential scanning calorimetry" Journal of nuclear materials 45 (2010) 59-69.
- [16] Gao, Q.; Liu, Y.; Di, X.; Yu, L.; Yan, Z. "Martensite transformation in the modified high Cr ferritic heat resistant steel during continuous cooling" Journal of Materials Research 27 (2012) 21 2779-2789.
- [17] G. Della Gatta, M. Richardson, S.M.Sarge, S.Stolen Standards calibration and guidelines in microcalorimetry (IUPAC International Report) Pure and applied chemistry vol. 78, n.7, (2006) p 1455-1476

The kinetic of martensite formation in ASTM A 213 grade 91 high chromium heat resistant steel

KEYWORDS: DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY , LOW ALLOY STEELS, MARTENSITIC PHASE TRANSFORMATION, MARTENSITE KINETIC MODEL

Mechanical properties on high chromium heat resistant steel and their industrial applications are closely related to their microstructure. Therefore the study of the all aspects of the heat treatments which can modify the microstructure are of great importance. To understand the process of microstructure formation the martensite transformation features have been analyzed by DSC. We carried out experiments at different cooling rates. The transformation temperatures M_{start} and M_{finish} were determined by the onset and the end of the DSC peak, and in particular $M_{start}=417 \pm 4$ °C. The results from these experiments indicate that M_{start} is not related to the cooling rate. The transformation course is obtained from the DSC plot (fig. 1). The transformed martensite volume fraction f_i results from $f_i=A_i/Atot$, where A_i is the area of the DSC peak for the temperature T_i and $Atot$ is the total area of the peak. The progress of the transformation is not dependent by the cooling rate and can be well described by the equation $1-f_i = \exp(-c(T_{km}-T_i))$ similar to Koinstinen- Marburger empirical relationship (fig. 2). According to Van Bohemen's derivations c is a rate parameter and T_{km} is the start temperature of the exponential relationship. The values of T_{km} and c obtained from the least square fit of the semi-log plot (fig. 3) are reported in table 2. The progress of the transformation observed for high chromium steel can be well explained with the rationalization of the K-M empirical model proposed by Van Bohemen for plain carbon steel. The martensite formation is accompanied by a change in volume and shape which leads to plastic deformation, increasing the strength of the surrounding austenite. The interaction of chemical and mechanical force defines the course of the transformation and the reaction progresses over a range of temperature. The formation of a specific volume of martensite increases the strength of the surrounding austenite and inhibits the transformation, so that a supplementary driving force is required for the transformation to resume. So the extent of the transformation increases with decreasing temperature because the strain energy required is balanced by the increased chemical driving force. The rate parameter c is linked to the strain energy stored in austenite.