

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

DZIEDZINA NAUK INŻYNIERYJNO-TECHNICZNYCH

INŻYNIERIA MATERIAŁOWA

# Rozprawa doktorska

mgr inż. Krzysztof Chmielarz

Rola węglików w kształtowaniu struktury i właściwości stali 100CrMnSi 6-4  
na drodze przemiany bainitycznej

Promotor

Dr hab. inż. Wiesław Świątnicki, prof. PW

WARSZAWA 2023



Praca została zrealizowana w ramach projektu

***"Opracowanie nowej generacji stali o strukturze nanokrystalicznej z węglkami"***

Projekt finansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju  
w ramach Programu LIDER IX  
na podstawie umowy nr: LIDER/12/0040/L-9/17/NCBR/2018  
z dnia 26.11.2018

*Chciałbym złożyć serdeczne podziękowania dla wszystkich, którzy przyczynili się do powstania tej pracy.*

*Dla Prof. Wiesława Świątnickiego, za cierpliwość, radę i wszystkie uwagi dotyczące redakcji tej pracy,*

*dla załogi z WIMowskiego „Komina”, w szczególności zaś dla Krzysztofa Wasiaka, Moniki Węsierskiej-Hińcy i Grzegorza Łukaszewicza, członków projektu „Nanocarbin”, za wspólne dyskusje, pomysły i pomoc przy opracowywaniu wyników,*

*a także dla Mojej Żony, za inspirację.*

## Streszczenie

Celem pracy było określenie wpływu wielkości węglików na przemianę bainityczną – jej kinetykę, otrzymaną mikrostrukturę oraz otrzymane w wyniku przemiany właściwości. Do badań wybrano stal łożyskową 100CrMnSi 6-4 ze względu na dużą zawartość węgla, szeroki zakres przemiany bainitycznej oraz względnie niską stopowość. W celu zróżnicowania wielkości węglików zaproponowane zostały trzy typy austenitizowania: pojedyncze austenitizowanie, podwójne austenitizowanie, oraz podwójne austenitizowanie ze sferoidyzowaniem. Dla zbadania wpływu węglików na przemianę bainityczną przeprowadzono hartowanie izotermiczne w trzech temperaturach – 250, 320 i 430°C. Czas przemiany w każdym wypadku został dobrany tak, aby uzyskać 90% zaawansowania przemiany bainitycznej. Kinetykę przemiany bainitycznej wyznaczono na podstawie badań dylatometrycznych. Przy opisie wykorzystano modele kinetyki przemian Starinka oraz Raviego. Określono wpływ zastosowanych obróbek cieplnych na wielkość ziarna austenitu pierwotnego, a także na hartowność stali. Celem zbadania wielkości i orientacji wytworzonych węglików, jak również powstałej morfologii bainitu, przeprowadzono obserwacje mikrostruktury przy użyciu mikroskopii świetlnej oraz mikroskopii elektronowej skaningowej (SEM) i transmisyjnej (TEM). Skład fazowy uzyskanej mikrostruktury zbadano przy pomocy rentgenowskiej analizy fazowej (XRD) i badań magnetycznych, a także na podstawie analizy obrazów dyfrakcji elektronów (TEM). Finalnie określone zostały właściwości mechaniczne stali o mikrostrukturach wytworzonych po zaprojektowanych procesach obróbki cieplnej – twardość, udarność, wytrzymałość na rozciąganie i odporność na zużycie ściernie. Przeprowadzone badania wykazały, że zwiększenie wielkości węglików miało istotny wpływ na przyspieszenie kinetyki przemiany bainitycznej poprzez zmniejszenie ilości składników stopowych na granicach ziaren. Natomiast zmniejszenie wielkości wydzielonych węglików doprowadziło do spowolnienia kinetyki przemiany zarówno bainitu, jak i perlitu, przez co uzyskano zwiększenie hartowności stali. Próbki z mniejszymi węglkami charakteryzowały się także wyższymi właściwościami wytrzymałościowymi – granicą plastyczności i wytrzymałości. Rezultatem o znaczeniu aplikacyjnym jest wykazanie możliwości sterowania właściwościami stali poprzez wytworzenie odpowiedniej morfologii i rozkładu węglików przy wykorzystaniu specjalnie zaprojektowanych procesów obróbki cieplnej.

Słowa kluczowe: stal, bainit, nanobainit, węgliki, cementyt, ŁH15SG, 100CrMnSi 6-4

## Abstract

The aim of the work was to determine the effect of the size of carbides on the bainitic transformation – its kinetics, the obtained microstructure, and the properties obtained as a result of the transformation. The bearing steel 100CrMnSi 6-4 was selected for the tests due to its high carbon content, wide range of bainite transformation and relatively low alloying. In order to differentiate the size of the carbides, three types of austenitizing were proposed: single austenitizing, double austenitizing, and double austenitizing with spheroidizing. To investigate the effect of carbides on the bainitic transformation, isothermal hardening was carried out at three temperatures – 250, 320 and 430°C. The transformation time in each case was selected so as to obtain 90% of the bainitic transformation advancement. The kinetics of the bainitic transformation were determined on the basis of dilatometric tests. The Starink and Ravi kinetics models were used to describe it. The effect of applied heat treatments on the grain size of primary austenite and the hardenability of steel was determined. In order to study the size and orientation of the produced carbides, as well as the resulting bainite morphology, microstructure observations were carried out using light microscopy, as well as scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The phase composition of the resulting microstructure was investigated using X-ray diffraction analysis (XRD) and magnetic studies, as well as electron diffraction (TEM) analysis. Finally, the mechanical properties of steel with microstructures produced after the designed heat treatment processes were determined – hardness, impact strength, tensile strength and resistance to abrasive wear. The conducted research showed that the increase in the size of carbides had a significant impact on the acceleration of the bainite transformation kinetics by reducing the amount of alloying elements at grain boundaries. On the other hand, the reduction in the size of the precipitated carbides led to a slowdown in the kinetics of the transformation for both bainite and pearlite, which resulted in an increase in the hardenability of the steel. The samples with smaller carbides were also characterized by higher strength properties – yield point and tensile strength. The result of application importance is the demonstration of the possibility to control the properties of steel by producing the appropriate morphology and distribution of carbides using specially designed heat treatment processes.

Keywords: Steel, bainite, nanobainite, carbides, cementite, , ŁH15SG, 100CrMnSi 6-4

## Spis treści

1	Wstęp .....	9
2	Opis stanu zagadnienia .....	12
2.1	Obróbka cieplna i przemiany fazowe stali .....	12
2.1.1	Austenitowanie stali .....	14
2.1.2	Przemiana ferrytyczna .....	15
2.1.3	Przemiana perlityczna .....	16
2.1.4	Przemiana bainityczna .....	16
2.1.5	Przemiana martenzytyczna .....	19
2.1.6	Odpuszczanie stali .....	21
2.2	Obróbki wstępne .....	24
2.3	Modelowanie przemian fazowych .....	27
2.3.1	Modele ogólne przemian .....	27
2.4	Podsumowanie stanu zagadnienia .....	39
3	Teza, cel i zakres pracy .....	41
4	Metodyka .....	43
4.1	Stal 100CrMnSi 6-4 .....	43
4.2	Zastosowane metody badawcze .....	44
4.2.1	Symulacje komputerowa .....	44
4.2.2	Badania dylatometryczne i projektowanie obróbki cieplnej .....	45
4.2.3	Obserwacje mikrostruktury .....	45
4.2.4	Analiza składu fazowego .....	46
4.2.5	Badania właściwości mechanicznych .....	46
4.2.6	Obróbka cieplna próbek objętościowych .....	47
5	Charakterystyka przemian fazowych w badanej stali .....	48
5.1	Parametry przemian fazowych .....	48
5.2	Symulacje komputerowe przemian fazowych .....	48

5.3	Badania dylatometryczne przemian fazowych .....	51
6	Projektowanie obróbki cieplnej .....	53
7	Wyniki.....	65
7.1	Mikrostruktura i skład fazowy.....	65
7.1.1	Badania na mikroskopie świetlnym .....	65
7.1.2	Badania na transmisyjnym mikroskopie elektronowym (TEM).....	67
7.2	Badania składu fazowego .....	70
7.2.1	Badania magnetyczne.....	70
7.2.2	Badania XRD .....	71
7.3	Analiza kinetyki przemian fazowych .....	73
7.4	Badanie właściwości mechanicznych.....	79
7.4.1	Badania twardości .....	79
7.4.2	Statyczna próba rozciągania.....	80
7.4.3	Badania udarności .....	81
7.4.4	Badania odporności na zużycie ściernie.....	82
8	Podsumowanie i wnioski .....	85
9	Bibliografia .....	88



# 1 Wstęp

Stal jest materiałem znanym ludzkości od ponad dwóch tysięcy lat, a być może dłużej [1]. Wciąż jednak jest ona materiałem ważnym z przemysłowego punktu widzenia – światowa produkcja stali sięga  $10^9$  ton rocznie, co daje jej pierwsze miejsce pośród wszystkich produkowanych metali [2]. Wynika to z szerokiej dostępności rudy żelaza, wysokich właściwości mechanicznych, i stosunkowo łatwego procesu produkcji. Przede wszystkim wynika jednak z ciągłego postępu metalurgicznego, do jakiego doszło na przestrzeni wieków. Sposoby oczyszczania, odlewania i obróbki były stale ulepszone, co doprowadziło do poprawienia jej właściwości i poszerzenia zakresu zastosowań stali. Szczególnie w XX i XXI wieku, pomimo konkurencji ze strony polimerów oraz innych metali jak aluminium czy tytan, dzięki stałemu rozwojowi stal wciąż stanowi podstawowy materiał w wielu zastosowaniach. Możemy wyróżnić trzy kierunki rozwoju technologii mające na celu poprawę właściwości produkowanej stali:

- Rozwój technologii procesów metalurgicznych i obróbki plastycznej, pozwalających na skuteczniejsze usunięcie zanieczyszczeń, precyzyjną kontrolę nad składem chemicznym czy też dokładniejszą przeróbkę plastyczną. Przykładem zastosowań jest np. proces ciągłego odlewania stali, nowoczesne sondy pozwalające na dokładną kontrolę składu chemicznego, czy też współczesne walcarki i kuźnie, zapewniające możliwość większej przeróbki plastycznej i tym samym rozdrobnienia ziarna i rozbicia siatki węglików.
- Rozwój składu chemicznego, pozwalający na poprawę właściwości wytrzymałościowych i właściwości użytkowych stali poprzez wprowadzenie odpowiednich dodatków stopowych. Wprowadzenie odpowiednich kombinacji pierwiastków do stali pozwoliło m. in. na powstanie stali nierdzewnych, żaroodpornych oraz niskostopowych stali wysokowytrzymałych (AHSS) i wielu innych.
- Rozwój technologii obróbki cieplnej, prowadzący do rozdrobnienia ziarna, kontroli rozkładu pierwiastków stopowych oraz węglików w osnowie, oraz kształtowania optymalnych właściwości elementu końcowego. Przykładem nowoczesnej obróbki jest proces nanostrukturyzacji stali, prowadzący do zwiększenia ciągliwości i odporności na ścieranie materiału przy zachowaniu wysokiej twardości w porównaniu do obróbki konwencjonalnej.

Przykładem stali łączącej w sobie różne kierunki rozwoju może być stal maraging. Poprzez zaprojektowanie odpowiedniego składu chemicznego oraz obróbki cieplnej możliwe było otrzymanie stali twardej, sprężystej oraz o wysokiej odporności na pękanie.

Ten ostatni kierunek – obróbka cieplna – rozwija się szczególnie szybko. Zmiana technologii obróbki wiąże się z bardzo dużymi kosztami inwestycyjnymi, w związku z czym prace w tej dziedzinie postępują powoli. Natomiast zmiana składu chemicznego stali, jakkolwiek bardzo obiecująca, również generuje dodatkowe koszty związane z użyciem droższych pierwiastków stopowych takich jak nikiel, molibden, tytan, kobalt, wanad i inne. Nowoczesne obróbki cieplne pozwalają na zmianę własności stali często już dostępnych na rynku lub jedynie z niewielkimi zmianami, co znacząco obniża koszty, a także upraszcza proces ich wdrożenia do produkcji. Przykładami tego typu rozwoju może być nanostrukturyzacja z wykorzystaniem przemiany bainitycznej, procesy typu QP (*Quenching and Partitioning* – hartowanie i partycjonowanie) i BQP (*Bainitizing, Quenching and Partitioning* – bainityzowanie, hartowanie i partycjonowanie) – wszystkie pozwalają na poprawę właściwości komercyjnie dostępnych stali jedynie poprzez zmianę obróbki cieplnej [3]–[5].

W większości nowocześnie projektowanych obróbek cieplnych unika się wydzielenia węglików. Wiąże się to z ich wysoką kruchością oraz obawą przed tworzeniem siatki wydzielen na granicach ziaren, która skutkuje kruchością materiału. Jednocześnie rośnie znaczenie austenitu obecnego w mikrostrukturze, ze względu na jego dużą ciągliwość oraz możliwość poprawy właściwości materiału przy pomocy efektu TRIP lub TWIP (*Transformation Induced Plasticity* – plastyczność powodowana przemianą lub *Twinning Induced Plasticity* – plastyczność powodowana bliźniakowaniem). Jednakże, jak pokazuje część nowszych badań, obecność węglików w materiale wcale nie musi oznaczać pogorszenia właściwości mechanicznych. Połączenie umocnienia wydzieleniowego z nanobainitem pozwoliło na zwiększenie granicy plastyczności i wytrzymałości w stali X37CrMoV 5-1 [6], a także zwiększenie twardości w stali o zwiększonej zawartości krzemu [7].

W pracy podjęto próbę opracowania nowego sposobu obróbki cieplnej stali z wykorzystaniem umocnienia nanobainitu przez węgliki. Przedmiotem pracy jest zbadanie wpływu wielkości wydzielen węglików na kinetykę przemiany bainitycznej oraz na właściwości stali po obróbce cieplnej.

Praca została zrealizowana w ramach projektu pn.: „*Opracowanie nowej generacji stali o strukturze nanokrystalicznej z węglkami*” realizowanego na Wydziale Inżynierii Materiałowej PW finansowanego z programu LIDER IX.

## 2 Opis stanu zagadnienia

W ramach opisu stanu zagadnienia zdecydowano się omówić podstawowe zagadnienia związane ze stalą. Opiszano podstawowe przemiany i obróbki stosowane na stali – przemianę austenityczną, ferrytyczną, perlityczną, bainityczną oraz martenzytyczną, a także przemiany występujące w trakcie odpuszczania. Wymieniono także obróbki przygotowawcze, mające na celu ukształtowanie mikrostruktury materiału przed końcową obróbką cieplną, czy to w celu zmniejszenia odkształceń, przygotowania materiału do obróbki plastycznej, lub też w celu zmiany mikrostruktury w końcowym produkcie. Następnie opisane zostały modele przemian fazowych stosowane do opisu przemiany bainitycznej, z uwzględnieniem stosowanych parametrów dopasowania i ich fizycznym. Wybrane modele posłużyły do analizy kinetyki przemiany bainitycznej po opracowanych obróbkach cieplnych.

### 2.1 Obróbka cieplna i przemiany fazowe stali

Przemiany fazowe w stali stanowią podstawowe, obok obróbki plastycznej, procesy wykorzystywane do kształtowania właściwości stali. Przemiany te możemy podzielić ze względu na stan skupienia w którym zachodzą, mechanizm przemiany (dyfuzyjny, ścinaniowy), a także czy występują w trakcie grzania czy chłodzenia. Z praktycznego punktu widzenia największe znaczenie mają przemiany zachodzące pomiędzy temperaturą stabilności austenitu ( $T > A_3$ ) a temperaturą pokojową. Do najważniejszych przemian zachodzących w trakcie chłodzenia austenitu należą:

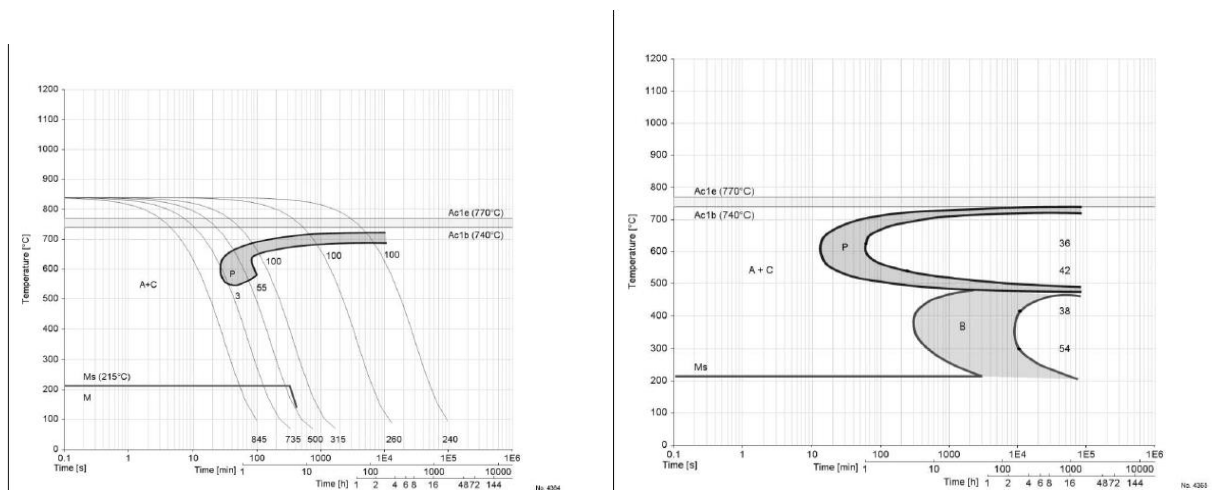
- Przemiany rekonstrukcyjne zachodzące mechanizmem dyfuzyjnym
  - Przemiana austenit-ferryt
  - Przemiana austenit-perlit
- Przemiany ścinaniowe, które mają charakter bezdyfuzyjny, z ewentualną dyfuzją atomów węgla
  - Przemiana austenit-bainit
  - Przemiana austenit-martenzyt.

Odrębny rodzaj przemian o charakterze dyfuzyjnym występuje w trakcie odpuszczania stali zawierających fazy będące produktem przemian austenitu podczas chłodzenia.

Przemiany austenitu z reguły przedstawia się na wykresach CTPc i CTPi obrazujących kolejno przemiany zachodzące w trakcie ciągłego chłodzenia lub w trakcie wygrzewania

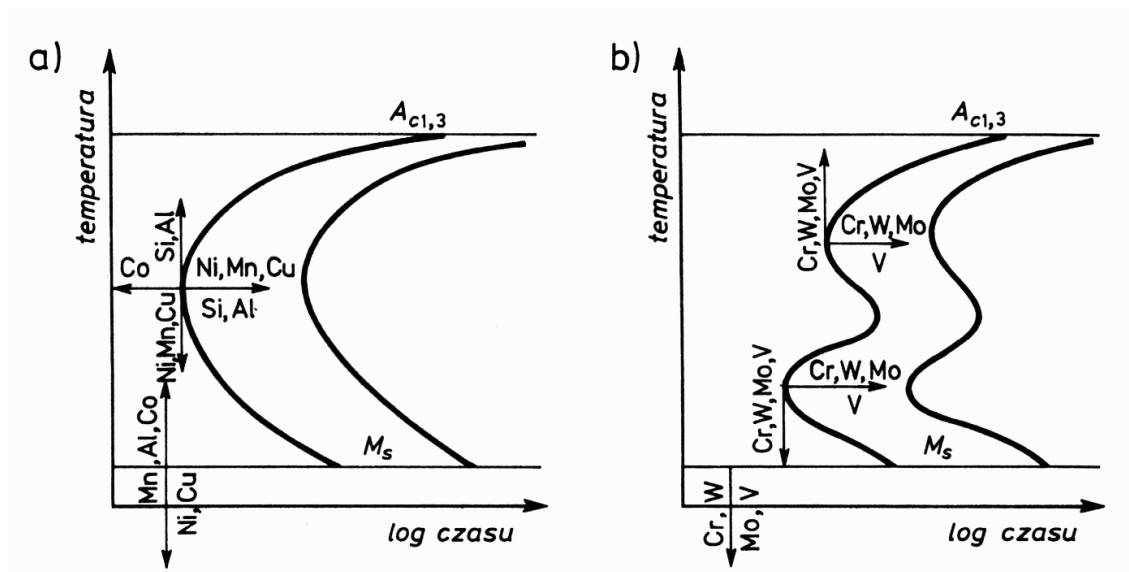
izotermicznego w danej temperaturze. Przykład takich przemian przedstawiono na rysunku 1.1.

Należy zauważyć, że temperatura i kinetyka tych przemian zależą będzie od składu chemicznego i wielkości ziarna austenitu. Dodatki stopowe mogą powodować przesunięcie temperatury i czasu koniecznego do zajścia danej przemiany. Różne pierwiastki stopowe będą w różny sposób i w różnym stopniu wpływały na kinetykę przemiany, jak pokazano na wykresie 1.2.



Rys. 1.1 Wykresy przemiany austenitu w stali 100CrMnSi 6-4. Wykres CTPc (z lewej) oraz CTPi (z prawej)

Pierwiastki stopowe wpływają także bezpośrednio na trwałość austenitu, rozszerzając lub zawężając jego występowanie. Poprzez odpowiednie dodatki możliwe jest uzyskanie stopów w którym austenit będzie stabilny w temperaturze pokojowej lub też zawężenie jego występowania do tego stopnia, że jedyną stabilną fazą powstającą poniżej linii solidusu jest ferryt. W takich wypadkach obróbka cieplna stali jest mocno ograniczona ze względu na brak przemian fazowych. Dodatki stopowe mogą także przesunąć punkt eutektoidalny S wykresu żelazo-węgiel, zmieniając temperaturę przemiany przechłodzonego austenitu oraz zawartość węgla konieczną do tworzenia się perlitu [8].



Rys. 1.2 Wykres wpływu pierwiastków stopowych na położenie krzywych przemian fazowych na wykresach CTPI. a) pierwiastki nie tworzące węglików, b) pierwiastki węglikotwórcze [9].

### 2.1.1 Austenitowanie stali

Najczęściej pierwszym etapem obróbki cieplnej jest proces austenitowania stali, czyli podgrzanie jej powyżej pewnej temperatury tak, aby ferryt obecny w strukturze materiału uległ pełnej przemianie w austenit. Temperatura i czas austenitowania dobierane są eksperymentalnie, zależnie od obrabianej stali. Zazwyczaj w trakcie austenitowania dąży się do ujednorodnienia składu chemicznego i mikrostruktury austenitu tak, aby uzyskane w późniejszych krokach mikrostruktura oraz właściwości były jak najbardziej jednorodne w całej objętości materiału. W stalach niskostopowych głównym czynnikiem wpływającym na jednorodność austenitu jest szybkość dyfuzji węgla, jako że jest to pierwiastek o największym wpływie na przemiany zachodzące w trakcie chłodzenia. Żelazo pochodzące z ferrytu czy cementytu zostaje wbudowane w nową komórkę elementarną austenitu i przemieszcza się jedynie o kilku średnich atomowych, węgiel natomiast musi pokonać większe odległości, aby ujednoczyć swoje stężenie w austenicie.

W przypadku stali wysokostopowych węgliki mogą zawierać dużo większą zawartość innych pierwiastków, mających wyższe powinowactwo do węgla niż żelazo. Dlatego też w trakcie rozpuszczania węglików to dyfuzja pierwiastków stopowych jest czynnikiem kluczowym – atomy tych pierwiastków są wielokrotnie większe od węgla, stąd też szybkość ich dyfuzji następuje znacznie wolniej. Wpływ na jednorodność składu chemicznego ma także trwałość

węglików. W przypadku pierwiastków o wysokim powinowactwie do węgla nawet wysokie temperatury i długie czasy nagrzewania mogą nie być wystarczające do rozpuszczenia takich węglików. W takim wypadku austenit będzie zubożony w węgiel i pierwiastki stopowe zawarte w nierozpuszczonych węglkach. Warto pamiętać, że obecność węglików w osnowie austenitu nie jest zjawiskiem negatywnym. Cementyt i węgliki stopowe charakteryzują się wysoką twardością, nie zmniejszają więc twardości struktury hartowanej. Węgliki w osnowie austenitu hamują także nadmierny rozrost ziarna w trakcie poprzez blokowanie przesuwających się granic. Pozwala to na uzyskanie drobniejszej mikrostruktury produkcie finalnym, co przekłada się na lepsze właściwości mechaniczne materiału. Dzięki zmiennej rozpuszczalności węglików mamy także możliwość sterowania kinetyką przemiany przy pomocy parametrów austenitowania. Natomiast nadmierne rozpuszczanie węglików prowadzi do rozrostu ziarna austenitu i zwiększenie zawartości węgla w osnowie, co przekłada się na wzrost ilości austenitu resztkowego, co najczęściej jest zjawiskiem niepożądanym. Stąd też w przypadku stali wysokostopowych proces austenitowania prowadzi się najczęściej w temperaturach niższych niż temperatura rozpuszczania węglików [8].

Należy także wspomnieć o procesach niepełnego austenitowania, prowadzonych w zakresie temperatur pomiędzy  $A_{c1}$  a  $A_{c3}$ . Prowadzą one do wytworzenia struktury austenityczno-ferrytycznej i uchodzą za niekorzystne, ze względu na niską twardość ferrytu. Jednakże nowe badania wskazują, że niepełne hartowanie może nadać stali unikalne właściwości przy połączeniu ich z obróbką bainityczną [10].

### **2.1.2 Przemiana ferrytyczna**

Przemiana ferrytyczna jest przemianą zachodzącą przy wolnym chłodzeniu stali w stanie austenitycznym. Ferryt w postaci ziaren tworzy się w stopie żelazo-węgiel zawierającym do 0,76% C. W trakcie ochładzania austenitu pierwszymi zarodkami ferrytu pojawiającymi się w strukturze są allotriomorficzne ziarna na granicach austenitu. Ziarna te są najczęściej wydłużone wzdłuż granicy ziaren, na której zarodkują, lub też równosiowe. Wykazują one zależność Kurdjumowa-Sachsa w stosunku do orientacji jednego z ziaren austenitu.

Wraz z obniżaniem temperatury zwiększa się siła pędna przemiany, stąd też w mikrostrukturze mogą pojawiać się ziarna ferrytu zarodkujące homogenicznie we wnętrzu ziaren austenitu (tzw. ferryt idiomorficzny). Wraz z dalszym spadkiem temperatury zmniejsza się ruchliwość granic ferryt-austenit, w związku z czym rośnie znaczenie granic częściowo

koherentnych. Ferryt rozrasta się w postaci płytek, zachowując zależność K-S z jednym ziaren austenitu. Struktura taka nazywana jest strukturą Widmanstättena i niekorzystnie wpływa na właściwości mechaniczne materiału. Tworzeniu się tego typu struktur sprzyja duże ziarno austenitu oraz duże przechłodzenie. Ferryt jest fazą miękką i ciągliwą, pożądaną najczęściej przed obróbką mechaniczną, ale także często spotykaną w stalach konstrukcyjnych ze względu na dobrą spawalność [8].

### **2.1.3 Przemiana perlityczna**

Przemiana perlityczna, podobnie jak ferrytyczna, zachodzi przy wolnym chłodzeniu ze stanu austenitu, przy wyższej zawartości węgla w stali. W stopie żelaza z węglem struktura czysto ferrytyczna występuje do zawartości węgla równej 0,022%. Dodatki stopowe dodawane do stali potrafią przesunąć tę granicę, w większości stali mamy jednak do czynienia z obecnością drugiej fazy równowagowej, jaką jest cementyt. Powstaje nowy typ mikrostruktury – perlit, czyli równowagowa mieszanina płytek cementytu i ferrytu, o ściśle określonej względem siebie orientacji krystalograficznej. Perlit tworzy się zwykle na granicach austenitu lub na wtrąceniach niemetalicznych i nierozpuszczonych cząstkach cementytu. Czynnikiem kierującym przemianą jest właśnie cementyt – to wydzielanie tej fazy rozpoczyna proces przemiany. Wydzielaniu i rozrostowi cementytu towarzyszy zubożanie otaczającego go austenitu w węgiel. Tym samym austenit ten może ulec przemianie w ferryt, z którego nadmiar węgla dyfunduje do otaczającego go austenitu, umożliwiając dalsze zarodkowanie cementytu. W ten sposób powstaje struktura z naprzemiennie ułożonych płytek ferrytu i cementytu, której szybkość wzrostu regulowana jest poprzez dyfuzję węgla odbywającą się przed frontem przemiany perlitycznej.

Duży wpływ na mikrostrukturę perlitu ma temperatura, w której zachodzi przemiana. Przy małych przechłodzeniach grubość płytek perlitu jest duża i jest on wyraźnie widoczny na mikroskopie świetlnym; przy większych wartościach przechłodzenia grubość faz w perlicie zmniejsza się. Większe przechłodzenie powoduje też ograniczenie dyfuzji, co może prowadzić do wydzielania się tzw. quasi-perlitu – perlitu o mniejszej niż równowagowa zawartości węgla [8], [11].

### **2.1.4 Przemiana bainityczna**

Bainit w stali jest często strukturą pożądaną – łączy w sobie wysoką twardość z wyższą niż martenzyt odpornością na ścieranie. Bainit w stali można uzyskać poprzez procesy ciągłego chłodzenia z określoną szybkością lub też poprzez proces hartowania izotermicznego,



polegającego na gwałtownym schłodzeniu obrabianego elementu do temperatury przemiany bainitycznej i wytrzymaniu w tej temperaturze przez określony czas. Mechanizm przemiany bainitycznej jest prawdopodobnie najbardziej skomplikowany ze wszystkich przemian występujących w stalach. Zachodzi ona mechanizmem ścinaniowym, ale towarzyszy jej dyfuzja węgla. Bainit tworzy się poprzez zarodkowanie ferrytu, najczęściej na granicach ziaren austenitu. W zakresie temperatur, w którym występuje przemiana bainityczna, dyfuzja atomów żelaza jest zbyt wolna by kontrolować tę przemianę. Stąd też ferryt rozrasta się mechanizmem ścinaniowym, poprzez kooperacyjne odkształcenie sieci krystalicznej, podobnie jak martenzyt (jednakże ze względu na niższe przechłodzenia, przemiana ta nie zachodzi w sposób tak gwałtowny). I podobnie jak martenzyt, ferryt bainityczny przyjmuje kształt igieł lub płytek. Te składają się z tzw. podjednostek (ang. sub-units) – cienkich płytek bainitu zarodkujących tuż obok siebie i także bezpośrednio na granicach między płytkami ferrytu bainitycznego i austenitu (tzw. zarodkowanie autokatalityczne). Pojedyncza, tworząca się płytka ferrytu bainitycznego przesycona jest węglem, jednak zakres temperatur, w których tworzy się bainit sprawia, że węgiel ten ma możliwość dyfuzji do otaczającego austenitu. Zwiększenie zawartości węgla w austenicie stabilizuje go, zatrzymując dalszy rozrost płytki, i umożliwia tym samym zarodkowanie nowej, tuż obok. W zależności od temperatury i składu chemicznego stali, a zwłaszcza zawartości Si i Al mogą powstawać różne odmiany bainitu, które opisane są poniżej [11], [12].

**Bainit ziarnisty** powstaje w górnym zakresie temperatur przemiany bainitycznej, i opisywany jest jako mieszanina nieregularnego ferrytu bainitycznego oraz innych faz pomiędzy ziarnami ferrytu. Ze względu na stosunkowo dużą dyfuzję węgla, pomimo ścinaniowego mechanizmu powstawania ferrytu bainitycznego, nie występuje on w postaci płytek czy igieł, a częściej w postaci ziaren. Jednocześnie niska energia napędowa przemiany powoduje, że w strukturze pozostają duże ilości austenitu. Część austenitu na skutek przesylenia węglem pozostaje stabilna w temperaturze pokojowej, tworząc austenit reszkowy, część natomiast może ulegać dalszym przemianom, jak przemiana w bainit dolny czy przemiana martenzytyczna, przez co po zakończeniu obróbki cieplnej często mamy do czynienia ze strukturą wieloskładnikową. Cechą charakterystyczną bainitu ziarnistego jest brak wydzielonych w trakcie przemiany węglików [12], [13].

**Bainit górny** powstaje w zakresie temperatur pomiędzy bainitem ziarnistym a bainitem dolnym. Płytki ferrytu bainitycznego poprzedzielane są płytkami cementytu, podobnie jak ma to miejsce w perlicie. Inny natomiast jest mechanizm powstawania tego składnika

strukturalnego. W przypadku bainitu to ferryt bainityczny powstaje pierwszy. Na skutek dyfuzji węgla dookoła płytki ferrytu zwiększa się stężenie węgla w austenicie, co prowadzi do jego przemiany w cementyt. Z kolei wydzielanie cementytu zubaża w węgiel otaczający go austenit, co ułatwia zarodkowanie nowej płytki ferrytu [12].

**Bainit dolny** zawiera dwa rodzaje cementytu. Podobnie jak w przypadku bainitu górnego, część cementytu powstaje z przesyconego węglem austenitu, a część wydziela się wewnątrz płytek ferrytu. Ze względu na niższe temperatury przemiany niż w przypadku bainitu górnego, dyfuzja węgla jest bardziej ograniczona. Stąd też część węgla zamiast dyfundować do austenitu zaczyna tworzyć węgliki wewnątrz ziaren, według mechanizmu podobnego do odpuszczania martenzytu – najczęściej z udziałem węglików przejściowych. Cementyt wydzielający się w płytkach bainitu najczęściej zachowuje stałą orientację względem płytki ferrytu z której powstaje – dłuższa oś wydzielania nachylona jest pod kątem ok. 55-60° do osi płytki bainitu, z której zarodkuje [12].

**Bainit bezwęglkowy** jest strukturą powstającą w stalach z dodatkami stopowymi w postaci krzemu oraz glinu, najczęściej powyżej 1,5%. Są to pierwiastki nierozpuszczalne w cementycie, w związku z czym spowalniają proces jego wydzielania. Przy połączeniu odpowiedniego stężenia tych pierwiastków i niskiej temperatury w części stali wydzielanie węglików spowolnione jest do tego stopnia, że na skutek dyfuzji węgla ferryt zostaje zubożony w stopniu wystarczającym, by nie wydzielały się z niego węgliki; natomiast austenit zostaje wzbogacony w stopniu wystarczającym, by pozostawać stabilny. W związku z tym w materiale otrzymujemy mikrostrukturę złożoną z płytek ferrytu bainitycznego rozdzielonych warstwami wzbogaconego w węgiel austenitu. Ze względu na brak kruchych węglików, które mogą stanowić zarodki pękania, bainit bezwęglkowy charakteryzuje się zwiększoną odpornością na kruche pęknięcie oraz większym wydłużeniem [12].

**Nanobainit** jest specyficznym rodzajem bainitu bezwęglkowego powstającego w niskich temperaturach bainityzacji (poniżej 300°C). W stanie dużego przechłodzenia bainitu liczba zarodków ferrytu bainitycznego gwałtownie wzrasta. Prowadzi to do silnego zwiększenia gęstości powstających płytek ferrytu bainitycznego. W efekcie powstałe płytki mają nanometryczne grubości i są oddzielone od siebie cienkimi warstwami austenitu. Morfologicznie jest to więc najczęściej drobny bainit bezwęglkowy, jednakże ze względu

na duże umocnienie materiału granicami ziaren charakteryzuje się on wysokimi parametrami wytrzymałościowymi [12], [14], [15].

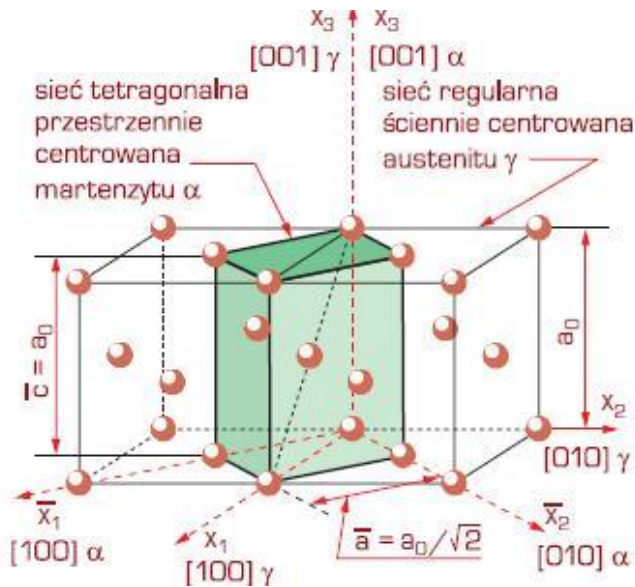
**Ferryt gwieżdzisty** jest strukturą charakterystyczną dla połączeń spawanych, choć może występować także w strukturach objętościowych stali. Zarodki ferrytu bainitycznego tworzą się nie tylko na granicach ziaren, ale także na wydzieleniach i wtrąceniach niemetalicznych, których nie brakuje w strefie wpływu ciepła po spawaniu. Struktura takiego bainitu przypomina gwiazdę stąd też nazwa – ferryt gwieżdzisty (*ang. acicular ferrite* – ferryt iglasty). Duże zróżnicowanie orientacji płytek ferrytu, tj. losowe rozłożenie iglastych czy też płytkowych ziaren ferrytu powoduje wydłużenie drogi propagacji pęknięcia i tym samym zwiększa wytrzymałość na pękanie. Z tego względu jest to struktura pożądana. Tworzeniu się tego typu struktury sprzyjają duże ziarno austenitu – powodujące zmniejszenie ilości miejsc zarodkowania na granicach ziaren, duży promień wydzielenia i wtrąceń – zapewniający mniejszą granicę pomiędzy zarodkiem ferrytu a austenitem i tym samym zmniejszający energię potrzebną do utworzenia zarodka, a także podobieństwo sieci krystalicznej ferrytu i wtrąceń, na której będzie on zarodkował. Powoduje to zmniejszenie energii na granicy zarodek-wtrącenie [12].

Charakterystyczne dla przemiany bainitycznej jest tzw. zjawisko niekompletnej przemiany (*incomplete transformation phenomena*). Jest to zjawisko charakterystyczne dla morfologii bainitu zawierającej austenit. W związku z dyfuzją węgla do otaczającego płytki ferrytu austenitu, ten ulega stabilizacji. Ze względu na zwiększoną zawartość węgla spada siła pędna przemiany, coraz trudniejsze staje się zarodkowanie i rozrost nowych płytek bainitu. Prowadzi to do znaczącego spowolnienia szybkości przemiany w późniejszych jej etapach aż do momentu, kiedy tworzenie nowych płytek bainitu staje się niemożliwe. W strukturze bainitycznej pozostają więc blokowe ziarna nieprzemienionego austenitu stabilizowanego węglem, zwanego austenitem resztkowym (dla odróżnienia od austenitu szczątkowego, występującego w martenzycie). Zjawisko niekompletnej przemiany jest zjawiskiem konkurencyjnym do wydzielania węglików – w stalach niskostopowych, w których w trakcie procesu bainitowania następuje silne wydzielanie węglików, nie obserwuje się niekompletnej przemiany bainitycznej [12], [16]

### **2.1.5 Przemiana martenzytyczna**

Martenzyt wytwarzany jest poprzez szybkie chłodzenie stali w stanie austenitycznym tak, aby ominąć wcześniej zachodzące przemiany. Przechłodzony poniżej pewnej temperatury (zwanej

temperaturą  $M_s$  – *Martensite start*) austenitu ulega przemianie ścinaniowej, w trakcie której komórka elementarna stali przechodzi z regularnej ściennej centrowanej w komórkę tetragonalną przestrzennie centrowaną. Schemat tego przejścia, zwanego deformacją Baina, pokazany został na rysunku.



Rys. 1.3 Schemat transformacji Baina. W dwie komórki austenitu o strukturze RSC można wrysować komórkę tetragonalną martenzytu [17]

Jednakże przekształcenie takie nie oddaje do końca przemiany martenzytycznej. W trakcie przemiany konieczne jest zachowanie tzw. płaszczyzny *habitus* – jednej z płaszczyzn krystalograficznych między austenitem a martenzytem, która pozostaje niezmienna w trakcie tworzenia się martenzytu, jak również zachowania pewnego stopnia koherencji na granicy fazowej. Stąd też przemianie martenzytycznej towarzyszą mechanizmy ścinania i bliźniakowania. W połączeniu z większymi wymiarami komórki elementarnej martenzytu w stosunku do austenitu, mechanizmy te prowadzą do generacji odkształceń w materiale, co z kolei prowadzi do zmiany kształtu obrabianego elementu oraz do zjawiska zwanego *reliefem*, polegającego na częściowym wypiętrzeniu płaszczyzn krystalograficznych na powierzchni elementu i obniżeniu jego gładkości. Stąd też w przypadku części wymagających dużej precyzji po obróbce cieplnej przeprowadzana jest dodatkowa obróbka mechaniczna – tzw. obróbka wykańczająca – mająca na celu zlikwidować powstałe odchyłki.

Przemiana martenzytyczna jest też przemianą zachodzącą najgwałtowniej spośród wszystkich przemian występujących w stali. Ponieważ nie wymaga ona dyfuzji, przemiana ta ograniczona jest jedynie przez konieczność osiągnięcia odpowiedniego przechłodzenia. Stąd

też po przekroczeniu temperatury  $M_s$  zachodzi ona z szybkością odpowiadającą szybkości rozchodzenia się dźwięku w stali, tj. ok 1000m/s. Stąd też pierwsze powstające listwy lub płytki martenzytu najczęściej mają długość równą wielkości ziarna austenitu pierwotnego. Jednocześnie ze względu na niejednorodność składu chemicznego, fluktuacje temperatury oraz konieczność istnienia zarodka martenzytu (którym najczęściej są mikroobszary koncentracji naprężeń), przemiana ta nie następuje jednorodnie. Na skutek naprężeń generowanych przez już powstałe listwy, a także poprzez dyfuzję pierwiastków międzywęzłowych, w danej temperaturze może powstać jedynie ograniczona ilość fazy martenzytycznej, a pozostały w strukturze austenit pozostaje stabilny. W trakcie dalszego obniżania temperatury zwiększa się przechłodzenie austenitu, w związku z czym w jego objętości powstają kolejne płytki martenzytu. Dzieje się tak aż do osiągnięcia temperatury  $M_f$  (*Martensite finish*), w której cały możliwy austenit uległ przemianie. W stalach o wysokiej zawartości węgla temperatura  $M_f$  znajduje się poniżej temperatury pokojowej, z tego też względu w strukturze pozostaje stabilny austenit zwany szczątkowym. W celu zmniejszenia jego ilości stosuje się zabieg wymrażania, polegający na dodatkowym chłodzeniu stali w ośrodkach o temperaturze poniżej  $0^\circ\text{C}$ .

Przemiana Martenzytyczna bardzo mocno umacnia materiał poprzez mechanizm dyslokacyjny, granicami ziaren, a także, co ma szczególnie duże znaczenie w przypadku stali o wysokiej zawartości węgla, poprzez umocnienie roztworowe atomami węgla. W trakcie przemiany martenzytycznej duża szybkość chłodzenia nie pozwala na wydzielenie się węglików ze struktury, a ponieważ w austenicie możliwe jest rozpuszczenie dużo większej ilości węgla niż w ferrycie, powstający z austenitu martenzyt przesycony jest węglem. Z tego względu struktura martenzytyczna charakteryzuje się wysoką twardością oraz wytrzymałością, jednakże posiada niską udarność, wydłużenie oraz odporność na kruche pękanie. W celu poprawy tych właściwości stal po przemianie martenzytycznej poddaje się procesowi odpuszczania [14].

### **2.1.6 Odpuszczanie stali**

Przemiany fazowe w trakcie chłodzenia rzadko kiedy mają charakter równowagowy. Duża szybkość chłodzenia powoduje spowolnienie lub zahamowanie reakcji dyfuzyjnych. Szczególnie widoczne jest to w przypadku przemiany bainitycznej i martenzytycznej, gdzie szybkość chłodzenia musi być dobrana tak, aby uniknąć przemian dyfuzyjnych. Powstała w takich procesach mikrostruktura jest metastabilna i ulega przemianom fazowym w trakcie ponownego nagrzewania materiału. Proces nagrzewania uprzednio zahartowanej stali

do temperatury między 150 a 600°C i wytrzymywania jej w danej temperaturze, w celu modyfikacji otrzymanych właściwości, nazywany jest odpuszczaniem. W stalach niskostopowych możemy wyróżnić następujące stadia odpuszczania martenzytu [18]:

**Stadium I** – w zakresie temperatur do 200°C. Do temperatury 50°C możemy wyróżnić dodatkowe stadium IA, w którym zachodzą procesy podobne do procesów starzenia, tzn. zachodzi segregacja atomów międzywęzłowych, głównie węgla, do defektów struktury. Tworzą się skupiska pierwiastków, nie zachodzi jednak wydzielanie węglików. W zakresie temperatur 50-200°C wydzielają się heksagonalne węgliki  $\epsilon$ , a w stalach wyżej węglowych również węgliki  $\eta$  o strukturze rombowej.

**Stadium II** – w zakresie temperatur 200-420°C. W tym zakresie następuje wydzielanie cementytu. Zarodkuje on na granicach podziaren oraz na granicach austenitu pierwotnego, najczęściej w postaci płytek. W stalach wysokowęglowych w zakresie temperatur 200-300°C powstaje węglik przejściowy  $\chi$ , który w wyższych temperaturach zastępowany jest cementytem. Jednocześnie następuje rozpuszczanie węglików pierwotnych. W zakresie temperatur 200-320°C możemy wyróżnić stadium IIA, w którym następuje przemiana austenitu szczątkowego w przesycony węglem ferryt oraz węgliki. Również w tym zakresie temperatur następuje spadek kruchości stali tzw. kruchość odpuszczania 1-go rodzaju.

**Stadium III** – powyżej temperatury 420°C następuje sferoidyzacja i koagulacja węglików. W wyższych temperaturach, powyżej 600°C, następuje rekrytalizacja osnowy [18].

W przypadku stali stopowych następuje nieznaczne przesunięcie przemian zachodzących w trakcie odpuszczania w stronę wyższych temperatur oraz dłuższych czasów. Do temperatury ok 450°C przemiany w stalach nisko i wysokostopowych zachodzą bardzo podobnie – do tej temperatury dyfuzja pierwiastków stopowych jest mocno ograniczona, dlatego też szybkość i rodzaj przemiany regulowany jest poprzez dyfuzję węgla. Powyżej tej temperatury wydzielają się węgliki pierwiastków mających większe powinowactwo do węgla niż żelazo.

Pierwiastkami węglidotwórczymi w stali są Ti, Nb, V, W, Mo, Cr. Węgliki tytanu i niobu posiadają bardzo wysoką temperaturę topnienia i krystalizują w stanie ciekłym w trakcie odlewania. Jako takie nie wydzielają się w trakcie odpuszczania i nie biorą udziału

w przemianach fazowych. Kolejno najwyższą stabilność termiczną posiadają węgliki wanadu, następnie molibdenu, wolframu i chromu. W zależności od składu chemicznego i temperatury w stalach stopowych następuje wydzielanie węglików typu MC,  $M_2C$ ,  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$  lub  $M_6C$ . Niestabilny cementyt ulega rozpuszczeniu lub przemianie typu „in situ” w węgiel bardziej stabilny na skutek rozpuszczanie się w nim większej ilości pierwiastków stopowych. Przemiana in situ następuje częściej w przypadku węglików o złożonej strukturze sieciowej -  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$ . W przypadku węglików o prostej strukturze częściej zachodzi wydzielanie niezależne. Wydzielające się węgliki zachowują określone orientacje krystalograficzne z osnową i początkowo są koherentne lub pół-koherentne z osnową. Należy zauważyć, że dodatki stopowe powodują zwiększenie stabilności austenitu. W stalach o dużej stopowości austenit pozostaje stabilny w trakcie odpuszczania, chociaż wciąż dochodzi do wydzielania węglików. Na skutek zubożenia austenitu w węgiel i pierwiastki stopowe przemienia się on w trakcie chłodzenia, najczęściej w świeży martenzyt. Stąd też konieczność kilkukrotnego odpuszczania stali wysokostopowych [18].

Wydzielanie drobnodispersyjnych węglików stopowych, zwłaszcza węglików wolframu, wanadu, molibdenu i niobu prowadzi do zwiększenia twardości stali. Zjawisko to nazywane jest twardością wtórną. Kinetyka, kolejność i rodzaj węglika zależy od zawartości węgla i pierwiastków stopowych i jest trudna do przewidzenia w stalach wieloskładnikowych. Rodzaj wydzielanego węglika zależy od składu chemicznego oraz od temperatury. Ogólnie można przyjąć założenie, że wraz ze wzrostem temperatury i czasu wygrzewania następuje wzbogacanie węglików w pierwiastki stopowe, aż do osiągnięcia struktury stabilnej dla danego pierwiastka chemicznego [12].

Procesy zachodzące w trakcie odpuszczania bainitu odbiegają od tych zachodzących w trakcie odpuszczania martenzytu. Bainit najczęściej zawiera cementyt, w formie cienkich warstw (w przypadku bainitu górnego) lub płytek (w przypadku bainitu dolnego). Stąd też w bainicie nie występuje pierwsze ani drugie stadium odpuszczania. Zakres wydzielania węglików stopowych przesunięty jest w stronę wyższych temperatur ze względu na mniejsze przesylenie ferrytu bainitycznego węglem i dłuższy czas konieczny do rozpuszczenia większych niż w przypadku martenzytu ziaren cementytu. Również rozpad austenitu przebiega w inny sposób. W martenzycie austenit szczątkowy najczęściej stabilizowany jest mechanicznie, poprzez naprężenia ściskające, podczas gdy austenit resztkowy w bainicie stabilizowany jest także chemicznie przez atomy międzywęzłowe – głównie węgiel – co podwyższa jego stabilność. W bainicie austenit może występować w formie warstw pomiędzy

plytkami ferrytu bainitycznego, jak ma to miejsce w przypadku bainitu bezwęglkowego, jak również w postaci bloków. W trakcie odpuszczania, ze względu na wyższą zawartość węgla, cienkie warstwy austenitu ulegają rozpadowi w niższych temperaturach, poprzez wydzielanie węglków (cementytu lub węglków stopowych, w zależności od składu chemicznego stali i temperatury odpuszczania) oraz ferrytu, zorientowanego w tym samym kierunku co utworzone wcześniej płytki ferrytu bainitycznego sąsiadujące z warstwami austenitu. W przypadku bloków w trakcie odpuszczania najczęściej mamy do czynienia z przemianą perlityczną. Należy jednak zaznaczyć, że podobnie jak w przypadku austenitu szczątkowego pozostałego w martenzycie, dodatki stopowe mogą powodować stabilizację austenitu i opóźnić jego przemianę [12].

## 2.2 Obróbki wstępne

Opisane wyżej obróbki prowadzą do uzyskania satysfakcjonujących właściwości wyrobu końcowego. Istnieją jednak obróbki przejściowe, których celem jest zmiana właściwości materiału w trakcie procesu produkcyjnego; czy to w celu przygotowania materiału do obróbki plastycznej, czy też w celu zmiany właściwości osiągniętych przy obróbce cieplnej. Najpopularniejszą obróbką tego typu jest wyżarzanie, czyli proces nagrzania stali do określonej temperatury, trzymania jej w tej temperaturze przez określony czas i schłodzenia w celu uzyskania odpowiedniej struktury, najczęściej zbliżonej do równowagowej. Można wyróżnić następujące procesy tego typu:

*Wyżarzanie ujednorodniające* polega na wygrzaniu materiału w temperaturze 1100-1200°C, ok 100-200°C poniżej temperatury solidusu, w celu ujednorodnienia składu chemicznego stali. Wysoka temperatura i długie czasy sprzyjają swobodnej dyfuzji pierwiastków, zmniejszając różnice powstałe na skutek mikrosegregacji. Najczęściej jest to operacja wykonywana na wlewkach po odlaniu.

*Wyżarzanie rekrytalizujące* polega na wygrzewaniu odkształconego plastycznie materiału w celu uruchomienia procesu rekrytalizacji, co prowadzi do rozdrobnienia ziarna i usuwa dyslokacje obecne w materiale. Temperatura obróbki silnie zależy od stopnia wcześniejszego odkształcenia materiału. Ten rodzaj wyżarzania najczęściej stosowany jest jako proces międzyoperacyjny, w celu zmniejszenia umocnienia dyslokacyjnego materiału, co umożliwia dalszą obróbkę plastyczną materiału.



*Wyżarzanie odprężające* polega na wygrzaniu stali poniżej temperatury  $A_{c1}$  i powolnym studzeniu. Celem jest usunięcie naprężeń w materiale powstałych na skutek obróbki plastycznej, cieplnej lub odlewania.

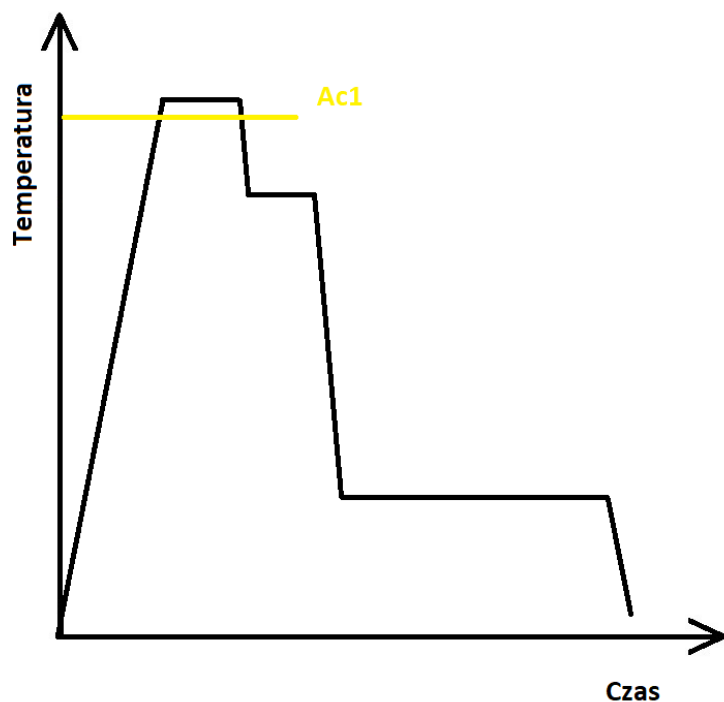
*Wyżarzanie normalizujące* polega na wygrzewaniu stali w temperaturze o  $30-50^{\circ}\text{C}$  wyższej niż temperatura  $A_{c3}$ . Celem tej operacji jest rozdrobnienie i ujednorodnienie struktury materiału na skutek przemian fazowych austenitu. Najczęściej stosowane jest dla stali konstrukcyjnych i staliwa.

*Wyżarzanie zupełne* polega na wygrzaniu stali w temperaturze o  $30-50^{\circ}\text{C}$  wyższej od temperatury  $A_{c3}$ , a następnie bardzo wolnym chłodzeniu w do temperatury poniżej  $A_{c1}$ . Celem jest ujednorodnienie struktury i likwidacja naprężeń w stali.

*Wyżarzanie sferoidyzujące*, zwane także wyżarzaniem zmiękcującym albo sferoidyzacją, polega na wygrzewaniu stali w temperaturze zbliżonej do  $A_{c1}$ , a następnie powolnym chłodzeniu. Celem takiego procesu jest otrzymanie równomiernie rozłożonych kulistych wydzieleni węglików w osnowie ferrytu, czyli strukturę zwaną sferoidytem. Zapewnia ona niską twardość i dobrą skrawalność, stanowi więc pożądaną strukturę przed obróbką plastyczną lub mechaniczną. Jednocześnie stanowi także prawidłową strukturę stali nadeutektoidalnych przed dalszą obróbką cieplną – to właśnie w postaci sferoidytu stal powinna być dostarczana z huty [17].

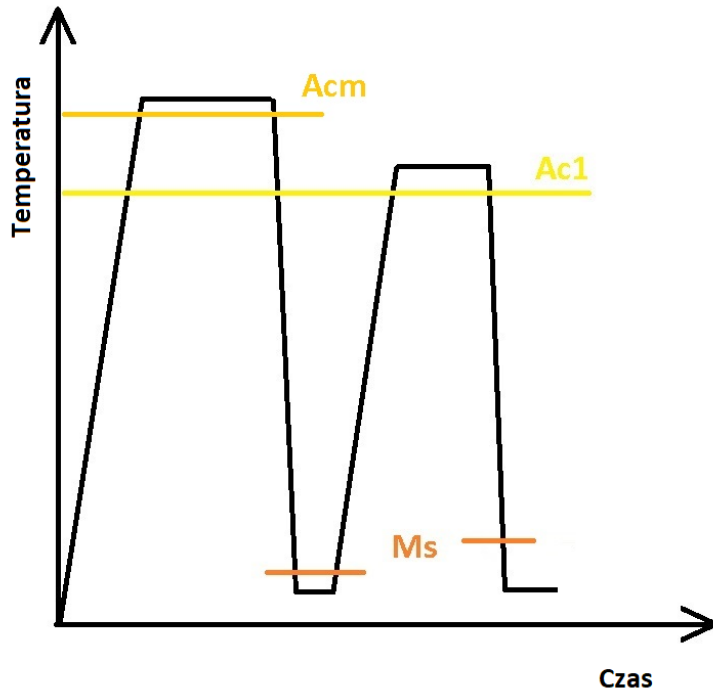
Specyficznym rodzajem sferoidyzowania jest proces zwany ASR (ang. Accelerated Spheroidization and Refinement – przyspieszona sferoidyzacja i rozdrobnienie struktury), polegający na wygrzewaniu elementu w temperaturze poniżej  $A_{c1}$  i jednoczesnym odkształcaniu elementu w celu wprowadzenia naprężeń, stymulując zarodkowanie cementytu na dyslokacjach. Proces ten, poprzez połączenie rekrytalizacji i sferoidyzacji, pozwala na znaczące skrócenie czasu obróbki z kilku godzin do kilku minut i rozdrobnienie struktury austenitu oraz równomierne rozłożenie węglików [19].

Jednym z procesów stosowanych do przyspieszenia kinetyki przemiany bainitycznej jest proces zwany IAT (ang. *Intermediate Annealing Treatment* – wyżarzanie pośrednie), polegający na krótkotrwałym wytrzymaniu próbki w temperaturach  $600-800^{\circ}\text{C}$  po austenitowaniu, ale przed hartowaniem izotermicznym. Powstające w tym zakresie klasterki węgla oraz zarodki ferrytu zwiększają szybkość zarodkowania bainitu i przyspieszają kinetykę przemiany, pozwalając skrócić czas hartowania izotermicznego [20]–[22].



Rys. 1.4 Schemat obróbki hartowania izotermicznego poprzedzonego krótkotrwałym wygrzewaniem (IAT)

*Podwójne austenitzowanie* jest procesem mającym na celu rozdrobnienie i równomierne rozłożenie węglików w stalach narzędziowych. Proces ten polega na wprowadzeniu dodatkowego kroku polegającego na austenitzowaniu w wysokich temperaturach i hartowaniu obrabianego elementu. Prowadzi to do rozpuszczenia węglików w osnowie austenitu i następnie zachowanie rozpuszczonego węgla w martenzycie. Ponieważ proces kolejnego austenitzowania prowadzony jest w niższej temperaturze, część rozpuszczonego wcześniej węgla w trakcie grzania i austenitzowania tworzy nowe, drobne i równomierne rozłożone węgliki. Pozostają stabilne w kolejnym kroku obróbki, jakim jest hartowanie i niskie odpuszczenie. Obróbka ta pozwala na zmianę właściwości obrabianego elementu – rozdrobnienie węglików może prowadzić do poprawy ciągliwości i udarności stali, jednakże w przypadku niejednorodnego rozłożenia węgla w stali klastry drobnych węglików mogą prowadzić do powstania ścieżki kruchego pęknięcia i zmniejszać odporność na pęknięcie [23], [24].



Rys. 1.5 Schemat obróbki podwójnego austenitowania

## 2.3 Modelowanie przemian fazowych

W celu lepszego poznania kinetyki i charakteru przemian fazowych powstały liczne modele matematyczne starające się opisać zarodkowanie i wzrost faz. Opisanie krzywych kinetyki w formie wzoru pozwala na proste i dokładne porównanie ich między sobą, a także na określenie niektórych czynników fizycznych wpływających na zarodkowanie i wzrost danej fazy. Dzięki temu, analizując daną krzywą, jesteśmy w stanie określić zmiany zachodzące w trakcie wzrostu zawartości danej fazy i określić wpływ konkretnych czynników na przebieg krzywej.

### 2.3.1 Modele ogólne przemian

Najpopularniejszym modelem zarodkowania i wzrostu faz jest równanie Johnsona-Mehla-Avramiego-Kolmogorowa (JMAK), lub też po prostu równanie Avramiego. Zaproponowane niemal równocześnie przez czterech badaczy [25]–[29], stanowi jeden z prostszych, a jednocześnie wciąż dokładnych sposobów opisu kinetyki przemiany. W swojej uogólnionej postaci równanie to ma postać

$$\alpha = 1 - e^{-[k(T)t]^n}$$

gdzie

$\alpha$  – udział objętościowy przemienionej fazy

$k(T)$  – czynnik zależny od temperatury

$n$  – wykładnik Avramiego

W powyższej formie równanie to można łatwo dopasować do krzywej dylatometrycznej, nie niesie ono jednak ze sobą żadnych informacji. Część naukowców wiąże współczynnik  $k(T)$  z równaniem Arrheniusa [30]–[33] w postaci

$$k(T) = Z * \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

gdzie

$Z$  – częstotliwość drgań cieplnych, zależna od stanu i rodzaju materiału

$R$  – stała gazowa

$E_a$  – Energia aktywacji wzrostu zarodka.

Możemy więc zauważyć, że współczynnik  $k(T)$  jest odwrotnie proporcjonalny do energii aktywacji wzrostu zarodka  $E_a$ .

Wykładnik Avramiego natomiast wyrażany jest w postaci [34]–[36]

$$n = Ng + \beta$$

Gdzie

$N$  – liczba wymiarów, w których wzrasta zarodek

$g$  – współczynnik liniowości wzrostu. Przyjmuje wartości  $g=1$  dla liniowego wzrostu zarodków lub  $g=0,5$  dla wzrostu parabolicznego (sterowanego dyfuzją)

$\beta$  – współczynnik zależny od sposobu zarodkowania. Przyjmuje wartości  $0 \leq \beta \leq 1$  gdzie  $\beta=0$  dla natychmiastowego zarodkowania (wszystkie zarodki obecne w strukturze w momencie rozpoczęcia procesu),  $\beta=1$  dla ciągłego tworzenia się zarodków w trakcie przemiany.

Model ten zakłada ciągły wzrost i tworzenie się zarodków aż do zakończenia przemiany. Przyjmując, że dany zarodek rozrasta się swobodnie i nie jest w żaden sposób ograniczony, objętość tego zarodka  $V_z$  powstałego w chwili  $z$  w czasie  $t$  możemy wyrazić wzorem

$$V_z = A_1[G(t - z)]^m$$

gdzie

$G$  – szybkość wzrostu

$A_1, m$  – stałe zależne od kształtu zarodka.

Uwzględniając więcej niż jeden zarodek tworzący się w objętości fazy początkowej  $V_0$  w czasie  $dz$  liczba tworzących się zarodków wynosić będzie  $I(z)V_0 dz$ , gdzie  $I(z)$  jest szybkością zarodkowania w jednostce objętości w czasie  $dz$ . Objętość fazy przemienionej w jednostce czasu (od  $z$  do  $z+dz$ ) możemy wyrazić wzorem

$$dV_r = A_1 I(z) V_0 G(t - z)^m dz$$

Warto zaznaczyć, że w model JMAK korzysta z tak zwanej „objętości rozszerzonej” (ang. *extended volume*), oznaczonej jako  $V_r$ . Wprowadzając współczynnik objętości fazy przemienionej  $\alpha_r = V_r/V_0$  otrzymujemy

$$\alpha_r = \int_0^t A_1 I(z) G(t - z)^m dz$$

Rozwiązanie tego równania będzie różne dla różnych wartości  $I(z)$ . Dla stałego  $I(z)$  otrzymamy wynik

$$\alpha_r = A_2 I G^m t^{m+1}$$

Podczas gdy dla  $I(z)=0$  (zarodki powstające w trakcie przechłodzenia lub zaraz na początku przemiany, kiedy  $\alpha$  jest pomijalna daje równanie

$$\alpha_r = A_3 G^m t^m$$

gdzie  $A_2$  i  $A_3$  są stałymi. Oba te rozwiązania możemy zapisać w postaci

$$\alpha_r = [k(T)t]^n$$

gdzie  $k(T)$  zależy odpowiednio od  $A_2IG$  lub też od  $A_3G$ . Zakładając natomiast, że zmiana parametru  $I(z)$  ograniczona jest przez dwa powyższe równania, parametr  $n$  może przyjmować wartości  $m \leq n \leq m+1$ , przy czym tylko niektóre z danych parametrów  $n$  są prawdziwe [34], [35].

Udział fazy przemienionej w objętości rozszerzonej  $\alpha_r$  zakłada zarodkowanie w całej objętości materiału, nie biorąc pod uwagę faktu, że część zarodków znalazła by się w tej części materiału, która uległa już przemianie (Stąd właśnie określenie objętość rozszerzona). Aby powiązać objętość rozszerzoną  $V_r$  z faktyczną objętością przemienionej fazy  $V_p$  należy posłużyć się równaniem

$$dV_p = \left(1 - \frac{V_p}{V_0}\right) dV_r$$

co opowiada równaniu

$$\frac{d\alpha}{d\alpha_r} = (1 - \alpha)$$

Które po przekształceniu daje

$$1 - \alpha = e^{(-\alpha_r)}$$

Co z kolei odpowiada równaniu JMAK [34].

Model JMAK sprawdza się, gdy mamy do czynienia z liniowym rozrostem równomiernie rozłożonych zarodków danej fazy. Problem pojawia się jednak, gdy nie mamy do czynienia z tak idealnymi warunkami. Część prac pokazuje [34], [37]–[39], że wzajemne blokowanie zarodków (ang. impingement) dla warunków rzeczywistych jest znacznie bardziej skomplikowane i model JMAK nie uwzględnia ich w odpowiedni sposób, a otrzymane z jego pomocą parametry nie oddają rzeczywistych wartości fizycznych. W przypadku idealnego, równomiernego rozkładu zarodków, interakcja pomiędzy zarodkami następuje dopiero w momencie zakończenia przemiany – granica fazowa jednego ziarna styka się z granicą drugiego ziarna dopiero gdy  $\alpha \approx 1$ . W rzeczywistości rozłożenie i rozrost zarodków nie jest tak jednolity, dlatego też konieczne okazało się wprowadzenie korekty do modelu poprzez dodanie parametru  $c$  w postaci

$$\frac{d\alpha}{d\alpha_r} = (1 - \alpha)^{1+c}$$

Gdzie  $c$  jest czynnikiem oddziaływania między zarodkami. Dla  $c=0$ , czyli bez oddziaływania, otrzymuje się równanie JMAK, natomiast dla  $c=1$ , czyli z dodatkowym oddziaływaniem międzycząsteczkowym, równanie przyjmuje postać

$$\alpha = 1 - \{[k(T)t]^n + 1\}^{-1}$$

Jest to równanie Austina-Ricketta [40]. Dzięki uwzględnieniu oddziaływania między zarodkami, jego zastosowanie daje lepszą zgodność modelu z krzywą doświadczalną niż w przypadku klasycznego modelu JMAK dla przemiany bainitycznej [34], [37], [38]. Nie jest to jednakże model idealny. Starink postulował wprowadzenie do równania parametru  $\eta$  w postaci  $\eta = \frac{1}{c}$  [39]. Wprowadzenie dodatkowego parametru pozwoliło by na dokładniejsze dopasowanie krzywych modelowych do rzeczywistych i określić parametr wzajemnego blokowania zarodków. Za wprowadzeniem parametru  $\eta$  przemawia kilka czynników. Model JMAK nie uwzględnia także takich zjawisk jak niejednorodność składu chemicznego – obszary zubożone/wzbogacone w pierwiastki stopowe indywidualnie podlegać będą przemianie według modelu JMAK, stąd też cały materiał powinien podlegać przemianie według tego modelu. Założenie to nie uwzględnienia jednak efektu Gibbsa – Thompsona. Stąd zmiany składu chemicznego prowadzą do niejednorodnego rozkładu zarodków. Konieczne jest także uwzględnienie blokowania zarodków ze względu na anizotropowy wzrost ziaren, obecność cząstek czy wtrąceń w osnowie, a wreszcie na fizycznych granicach próbki. Wpływ na generację i rozrost zarodków nowej fazy mają także naprężenia wewnętrzne, defekty (w szczególności wakanse) [41], czy wreszcie lokalne zubożenie/wzbogacenie osnowy w pierwiastki stopowe w pobliżu wzrastających zarodków.

P wprowadzeniu parametru  $\eta$  otrzymujemy:

$$\frac{d\alpha}{d\alpha_r} = (1 - \alpha)^{1 + \frac{1}{\eta}}$$

A równanie Starinka przyjmuje postać

$$\alpha = 1 - \left[ \frac{[k(T)t]^n}{\eta} + 1 \right]^{-\eta}$$

Postać parametru  $\eta$  odpowiada szerokości połówkowej rozkładu normalnego zarodków w danym obszarze. Zakładając istnienie pewnej liczby zarodków  $m$  w danej jednostce objętości, Wartości  $m$  będą zmieniać się dla różnych obszarów w próbce. Rozkład liczby

zarodków  $m$  w danym obszarze można opisać krzywą Gausa o wartości środkowej  $m_0$  i szerokości połówkowej  $w$ , przy czym  $\eta \approx w$  [39]. Dla  $w \rightarrow \infty$ , co odpowiada idealnie równomiernemu rozkładowi zarodków, również i  $\eta \rightarrow \infty$ , a równanie Starinka upraszcza się do równania JMAK, podczas gdy dla  $\eta = 1$  do równania Austina-Ricketta. Należy także zauważyć, że ponieważ na ilość zarodków obecnych w strukturze wpływa ilość obecnych w niej wakansów, parametr  $\eta$  zależy od temperatury przemiany.

### Modele przemiany bainitycznej jako przemiany ścinaniowej

Istnieją także osobne modele powstałe do symulacji przemiany bainitycznej, uwzględniające ścinaniowy charakter przemiany. W większości bazują one na modelu Bhadeshii-Reesa [42], aczkolwiek na przestrzeni lat powstały liczne modyfikacje. Najogólniejszy wzór modelu autokatalitycznego, wybranego do symulacji w niniejszej pracy, ma postać

$$f = \frac{1 - \exp[-\kappa(1 + \lambda)t]}{\lambda \exp[-\kappa(1 + \lambda)t] + 1}$$

gdzie

$f$  – udział objętościowy ferrytu bainitycznego

$\kappa, \lambda$  – współczynniki równania.

Interpretacja współczynników  $\kappa$  oraz  $\lambda$ , może być różna, w zależności od przyjętych założeń. Wg modelu Ravi'ego [43] wzór ten można wyprowadzić następująco:

Szybkość zarodkowania bainitu można podzielić na dwie składowe – zarodkowanie na granicach ziarna austenitu oraz zarodkowanie autokatalityczne, na granicach austenit – wcześniej wytworzony ferryt bainityczny, według równania:

$$\frac{dN}{dt} = \left(\frac{dN}{dt}\right)_G + \left(\frac{dN}{dt}\right)_A$$

gdzie

$\frac{dN}{dt}$  – ogólna szybkość zarodkowania bainitu

$\left(\frac{dN}{dt}\right)_G$  – szybkość zarodkowania na granicach austenitu



$\left(\frac{dN}{dt}\right)_A$  – szybkość zarodkowania autokatalitycznego

Szybkość zarodkowania na granicach ziaren jest zjawiskiem aktywowanym cieplnie i może być opisana prostym równaniem:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_G = \frac{kT}{h} N_{tG} \exp\left(-\frac{Q_G^*}{kT}\right)$$

Gdzie

$k$  – stała Boltzmana

$h$  – stała Planck’a

$N_{tG}$  – gęstość potencjalnych miejsc zarodkowania na granicach austenitu

$Q_G^*$  - energia aktywacji zarodkowania na granicach austenitu

$T$  – Temperatura w trakcie przemiany.

Podobnie zarodkowanie autokatalityczne, choć często opisywane za pomocą prostego współczynnika proporcjonalności [44], [45], można opisać jako zjawisko aktywowane cieplnie w sposób podobny do szybkości zarodkowania na granicach ziaren:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_A = \frac{kT}{h} N_{tA} \exp\left(-\frac{Q_A^*}{kT}\right)$$

$N_{tA}$  – gęstość potencjalnych miejsc zarodkowania autokatalitycznego

$Q_A^*$  – energia aktywacji zarodkowania autokatalitycznego

Wartość  $Q_A^*$  przyjmować będzie inne wartości niż  $Q_G^*$  ze względu na inny rodzaj granicy międzyfazowej – zarodkowanie autokatalityczne odbywać się będzie na granicy ferryt-austenit, nie austenit-austenit. Można więc napisać, że:

$$Q_A^* = Q_G^* - \Delta Q^*$$

Gdzie

$\Delta Q^*$  - różnica energii aktywacji pomiędzy zarodkowaniem na granicach ziaren austenitu a zarodkowaniem autokatalitycznym.

Należy zaznaczyć, że parametr  $\Delta Q^*$  może przyjmować wartości zarówno dodatnie, jak i ujemne, w zależności od warunków fizycznych panujących w trakcie przemiany.

Aby skutecznie określić szybkość zarodkowania, konieczne jest określenie gęstości potencjalnych miejsc zarodkowania. Van Bohemen i Sietsma [45] oszacowali ilość miejsc zarodkowania na granicach austenitu korzystając z zależności wyprowadzonej dla zarodkowania martenzytu:

$$N_m = \frac{m}{\bar{V}} (M_s - T)$$

Gdzie

$N_m$  – liczba uformowanych płytek martenzytu w danej temperaturze

$\bar{V}$  – średnia objętość uformowanych płytek martenzytu

$M_s$  – temperatura początku przemiany martenzytycznej

$m$  – współczynnik proporcjonalności pomiędzy przechłodzeniem a ilością miejsc zarodkowania

Analogicznie można opisać gęstość potencjalnych miejsc zarodkowania bainitu powstałych na granicach ziaren austenitu:

$$N_{tG} = \frac{b_G}{V_b} (T_h - T)$$

Gdzie

$N_{tG}$  – gęstość potencjalnych zarodków bainitu powstałych na granicach ziaren austenitu

$V_b$  – objętość powstałych płytek bainitu

$T_h$  – Temperatura, poniżej której zaczyna zachodzić zarodkowanie bainitu

$b_G$  – współczynnik proporcjonalności pomiędzy przechłodzeniem a ilością miejsc zarodkowania na granicach ziaren.

Należy uwzględnić fakt, że w przypadku przemiany martenzytycznej, w której wzrost ziarna nie wymaga aktywacji termicznej, możemy przyjąć, że liczba powstałych miejsc zarodkowania jest równa liczbie powstałych zarodków. Nie jest to prawdą w przypadku

przemiany bainitycznej, która do powstania zarodka wymaga energii aktywacji. Jednocześnie przemiana martenzytyczna nie jest zależna od wielkości ziarna austenitu. Bainit natomiast bardzo silnie zależy od morfologii austenitu. Gęstość defektów, na których mogą powstać zarodki bainitu można powiązać parametrem  $m$  równaniem

$$b_G = \frac{Z\delta}{d} f_\gamma m$$

gdzie

$Z$  – współczynnik zależny od geometrii ziarna austenitu

$\delta$  – grubość granic ziaren austenitu

$d$  – wielkość ziarna austenitu pierwotnego

$f_\gamma$  – objętość pozostałego w strukturze austenitu mogącego ulegać przemianie.

W ten sposób wartość  $b_G$  została powiązana z możliwymi do wyznaczenia parametrami. Parametr  $\frac{Z\delta}{d}$  odpowiada powierzchni granic ziaren w jednostce objętości.  $Z = 6$  dla ziarna sferycznego,  $\delta$  natomiast można przybliżyć jak 1nm, co odpowiada ok 2 warstwom atomowym, jako że jedynie najbardziej zewnętrzna część ziarna bierze udział w powstawaniu zarodka. Należy także zaznaczyć, że parametr  $f_\gamma$  obejmuje jedynie pozostały w strukturze austenit który może ulegać przemianie, nie obejmuje natomiast austenitu ustabilizowanego.

Podobnie dla zarodkowania autokatalitycznego, gęstość potencjalnych miejsc zarodkowania zarodków można opisać jako

$$N_{tA} = \frac{b_A}{V_b} (T_h - T)$$

gdzie

$N_{tA}$  – gęstość potencjalnych zarodków bainitu powstałych na granicach austenit-ferryt

$b_A$  – współczynnik proporcjonalności pomiędzy przechłodzeniem a ilością miejsc zarodkowania na granicach austenit-ferryt.

Przy czym  $b_A$  będzie różnić się od parametru  $b_G$ , jako że ilość miejsc zarodkowania auto katalitycznego zależy od granic fazowych ferryt bainityczny – austenit, które jednak pośrednio zależą od ilości granic austenit-austenit. Przy małym ziarnie austenitu, mamy

stosunkowo dużą gęstość granic ziaren, na których może zarodkować bainit. Większa ilość zarodków bainitu przekłada się natomiast na większą liczbę granic fazowych ferryt bainityczny – austenit, a więc ilość potencjalnych miejsc zarodkowania autokatalitycznego. Zakładając, że wielkość wydzielonej płytki bainitu w danej temperaturze jest stała, parametr  $b_A$  może być opisany równaniem

$$b_A = \frac{Z\delta}{d} f_V f m = b_G f$$

gdzie

$f$  - objętość wydzielonego bainitu.

Przy modelowaniu przemiany bainitycznej konieczne jest także uwzględnienie zjawiska dyfuzji węgla z ferrytu do austenitu. Wzbogacenie austenitu w węgiel prowadzi do jego stabilizacji i tym samym hamuje przemianę bainityczną. Zawartość węgla w austenicie można opisać prostym równaniem posługując się średnią zawartością węgla w stali oraz objętością wydzielonego bainitu:

$$X_V = \frac{(\bar{X} - fX_b)}{(1 - f)}$$

Gdzie

$X_V$  – zawartość węgla w austenicie

$\bar{X}$  – średnia zawartość węgla

$X_b$  – zawartość węgla w bainicie.

Przy czym parametr  $X_b$  obejmuje cały węgiel nie biorący udziału w procesie dyfuzji, a więc zarówno węgiel obecny w ferrycie bainitycznym, jak i ten w postaci węglików. Ponieważ austenit przesycony węglem jest bardziej stabilny i ulega przemianie w niższych temperaturach, wraz ze wzbogacaniem austenitu w węgiel zmniejsza się przechłodzenie materiału oraz spada temperatura początku przemiany bainitycznej, co można zapisać jako

$$T_h = T_{h\bar{X}} - C_1 \frac{f(\bar{X} - X_b)}{(1 - f)}$$

gdzie

$T_{h\bar{X}}$  – Temperatura, poniżej której zaczyna zachodzić zarodkowanie bainitu na początku przemiany bainitycznej ( $f=0$ )

$C_I$  – Współczynnik proporcjonalności pomiędzy  $T_h$  a koncentracją węgla.

Jednocześnie wraz ze spadkiem wartości przechłodzenia zmniejsza się siła pędna przemiany, a także energia aktywacji zarodkowania. Energię aktywacji zarodkowania na granicach ziarna możemy zapisać jako

$$Q_G^* = Q_{G\bar{X}}^* + K_\Gamma C_1 \frac{f(\bar{X} - X_b)}{(1 - f)}$$

Gdzie

$Q_{G\bar{X}}^*$  - energia aktywacji zarodkowania na początku przemiany bainitycznej ( $f=0$ )

$K_\Gamma$  – Współczynnik proporcjonalności między energią aktywacji zarodkowania bainitu a temperaturą.

Jednocześnie ponieważ przemiana autokatalityczna powstaje na innych granicach, oraz ze względu na fakt, że wydzielanie listew bainitu powoduje odkształcenie osnowy i tym samym zmianę gęstości dyslokacji w pobliżu wytworzonej listwy [12], energia aktywacji zarodka przemiany autokatalitycznej będzie zmieniać się w inny sposób. Różnicę energii aktywacji zarodkowania możemy zapisać jako funkcję wydzielonego bainitu:

$$\Delta Q^* = Q_G^* - Q_A^* = \Delta Q_{\bar{X}}^* + \phi f$$

Gdzie

$\phi$  – współczynnik proporcjonalności między  $f$  a  $\Delta Q^*$

$\Delta Q_{\bar{X}}^*$  – różnica energii aktywacji zarodkowania na samym początku przemiany bainitycznej ( $f=0$ ).

Ostatnim czynnikiem, który uwzględnia model, jest stabilny austenit reszkowy. Wraz ze wzrostem koncentracji węgla rośnie stabilność austenitu. Powoduje to lokalne wyłączenie austenitu z dalszej przemiany. W związku z tym w materiale ulegającym przemianie bainitycznej pozostaje austenit reszkowy –  $f_{\gamma R}$ , obecny w strukturze nawet po zakończeniu przemiany. Zgodnie z teorią ścinaniowej przemiany bainitu [12], stabilność austenitu reszkowego sterowana jest przez temperaturę oraz zawartość węgla w austenicie, oznaczaną

jako  $T_0$ . Określa ona krzywą, w której energie swobodne Gibbsa dla austenitu i dla ferrytu są sobie równe. Jednakże aby mogła zajść przemiana austenit-ferryt, konieczne jest większe przechłodzenie, opisane jako krzywa  $T'_0$ , czyli krzywa w której energia swobodna austenitu jest wyższa od energii swobodnej ferrytu o wartość konieczną do rozpoczęcia przemiany fazowej, uwzględniając oprócz energii Gibbsa także energię odkształcenia plastycznego. Ponieważ wartości  $T'_0$  zmieniają się wraz zawartością węgla w austenicie, w trakcie przemiany bainitycznej przyjmować będą różne wartości w zależności od stopnia zaawansowania przemiany, co można opisać wzorem analogicznym do tego określającego zmianę temperatury zarodkowania bainitu  $T_h$ :

$$T'_0 = T'_{0\bar{X}} - C_2 \frac{f(\bar{X} - X_b)}{(1 - f)}$$

Gdzie

$T'_{0\bar{X}}$  – Temperatura, poniżej której możliwa jest przemiana austenit-ferryt na początku przemiany bainitycznej ( $f=0$ )

$C_2$  – Współczynnik proporcjonalności pomiędzy  $T'_0$  a koncentracją węgla.

Ponieważ powyżej temperatury  $T'_0$  austenit traci siłę napędową przemiany, możemy opisać objętość austenitu resztkowego  $f_{YR}$  w funkcji  $T'_0$  wzorem:

$$f_{YR} = (1 - f) \left( \frac{T'_{0\bar{X}} - T'_0}{T'_{0\bar{X}} - T} \right)$$

A ponieważ objętość austenitu mogącego ulec przemianie można wyrazić w postaci

$$f_Y = 1 - f - f_{YR}$$

możemy rozwinąć ten wzór do postaci

$$f_Y = (1 - f) \left( \frac{T'_0 - T}{T'_{0\bar{X}} - T} \right).$$

Podstawiając kolejno przedstawione powyżej równania otrzymujemy

$$\begin{aligned}\frac{dN}{dt} &= \left(\frac{dN}{dt}\right)_G + \left(\frac{dN}{dt}\right)_A \\ &= (1-f) \left(\frac{T'_0 - T}{T'_{0\bar{x}} - T}\right) \left[1 + \exp\left(-\frac{\Delta Q^*}{kT}\right) f\right] \frac{kT}{h} \frac{Z\delta}{d} \frac{m}{V_b} (T_h - T) \exp\left(-\frac{Q_G^*}{kT}\right)\end{aligned}$$

Aby określić szybkość wzrostu fazy bainitycznej należy szybkość zarodkowania pomnożyć przez objętość pojedynczej płytki bainitu

$$\frac{df}{dt} = \frac{dN}{dt} V_b$$

Co w uproszczonej formie daje nam

$$\frac{df}{dt} = (1-f)(1+\lambda f)\kappa$$

A po przekształceniu daje wzór

$$f = \frac{1 - \exp[-\kappa(1+\lambda)t]}{\lambda \exp[-\kappa(1+\lambda)t] + 1}$$

gdzie

$$\lambda = \exp\left(\frac{\Delta Q^*}{kT}\right)$$

oraz

$$\kappa = \left(\frac{T'_0 - T}{T'_{0\bar{x}} - T}\right) \frac{kT}{h} \frac{Z\delta}{d} m (T_h - T) \exp\left(-\frac{Q_G^*}{kT}\right) \quad [46]$$

## 2.4 Podsumowanie stanu zagadnienia

Przeprowadzona analiza stanu zagadnienia wskazuje, że bazujące na przemianie bainitycznej specjalnie zaprojektowane obróbki cieplne stali o określonym składzie chemicznym pozwalają na uzyskanie struktury nanokrystalicznego bainitu i osiągnięcie wyjątkowych właściwości mechanicznych: dużej wytrzymałości i jednocześnie ciągliwości a przy tym korzystnych właściwości użytkowych: dużej odporności na pękanie i na zużycie ściernie. Dzięki nanostrukturyzacji bainitycznej właściwości takie uzyskuje się w stalach o stosunkowo niskiej stopowości w porównaniu do stali narzędziowych. Pomimo wysokiej wytrzymałości

stale nanobainityczne nie mogą w pełni zastąpić stali narzędziowych z uwagi na niższą twardość niż stale narzędziowe. Jest to w pewnym stopniu związane z tym, że w stalach nanobainitycznych unika się wydzielenia węglików. Wynika to z wysokiej zawartości krzemu lub glinu w stalach nanobainitycznych, które to pierwiastki w odpowiedniej ilości uniemożliwiają wydzielenie węglików. Choć pojawiają się badania nad wydzieleniem węglików w stalach nanobainitycznych czy to przed, czy też po samej przemianie bainitycznej [20], [47], [48], najczęściej dąży się do rozpuszczenia węglików w trakcie austenitowania stali. Brak jest badań czy i jak obecność węglików nierozpuszczonych wpływa na przemianę bainityczną i uzyskaną morfologię bainitu. Dlatego też w niniejszej pracy skupiono się nad wpływem wydzielenia cementytu w stali 100CrMnSi 6-4 na przemianę bainityczną, w szczególności na wpływie węglików obecnych w strukturze przed przemianą bainityczną. Poprzez sterowanie morfologią wydzielanych węglików możliwa powinna być zmiana własności mechanicznych - ramach projektu „Nanocarbin” podjęto próbę zaprojektowania nowej generacji stali bainitycznych, umacnianych węglnikami. Zastosowanie stali bainitycznych, zawierających austenit resztkowy ulegający efektowi TRIP powinno pozwolić na zwiększenie trwałości narzędzia w porównaniu do obecnie stosowanych stali, a węgliki, za sprawą umocnienia wydzieleniowego, zapewnić odpowiednią twardość.



### 3 Teza, cel i zakres pracy

**Udział objętościowy węglików i rozkład ich wielkości w strukturze wyjściowej wpływa na kinetykę przemiany bainitycznej oraz uzyskiwanych właściwości stali. Stąd też poprzez sterowanie udziałem i rozkładem węglików możliwe jest sterowanie właściwościami stali.**

W celu weryfikacji powyższej tezy wyznaczone zostały cele pracy, które podzielone zostały na dwa aspekty – naukowy i aplikacyjny.

W aspekcie naukowym:

- Zaprojektowanie obróbek cieplnych prowadzących do zróżnicowania wielkości wydzielen i udziału objętościowego węglików w stali w stanie poprzedzającym hartowanie izotermiczne i przemianę bainityczną
- Określenie wpływu węglików na kinetykę i temperatury charakterystyczne przemiany bainitycznej w stali
- Określenie, w jaki sposób rozkład wielkości węglików wpływa na przemianę bainityczną, a w rezultacie na uzyskaną mikrostrukturę po procesie baintyzacji

W aspekcie aplikacyjnym, opracowanie procesów obróbki cieplnej, które pozwolą na sterowanie przemianą bainityczną celem:

- skrócenia czasu procesu
- poprawienia właściwości mechanicznych stali bainitycznych

W ramach niniejszej pracy podjęto próbę zbadania wpływu wielkości wydzielen węglików obecnych w strukturze wyjściowej na przemianę bainityczną stali 100CrMnSi 6-4. W tym celu przeprowadzono symulacje wydzielania węglików, aby określić ich rodzaj. Zaprojektowane zostały dwie obróbki wstępne, mające na celu zróżnicowanie wielkości węglików obecnych po austenitzowaniu. Określono rozkłady wielkości i wyznaczono wykresy CTPi po zaprojektowanych obróbkach. Do dalszych badań wybrano trzy temperatury przemiany bainitycznej, odpowiadające różnym rodzajom bainitu. Zbadane zostały mikrostruktura oraz kinetyka otrzymanego bainitu. Wykonano także badania właściwości

mechanicznych – próbę twardości, udarności oraz statyczną próbę rozciągania, aby zbadać wpływ wydzielen węglików na właściwości stali.

## 4 Metodyka

### 4.1 Stal 100CrMnSi 6-4

Do badań wybrana została stal łożyskowa stopowa 100CrMnSi 6-4 (wg EN ISO 683-17), według wcześniejszej normy polskiej PN74/H-84041 oznaczona jak ŁH15SG. Odnacza się ona wysoką odpornością na ścieranie oraz małą skłonnością do odkształceń hartowniczych. Krytyczna głębokość hartowania wynosi do 50mm średnicy. Stosowana jest do wyrobu pierścieni, wałków oraz kulek tocznych łożysk ogólnego przeznaczenia [49]. Skład chemiczny stali 100CrMnSi 6-4 wg normy przedstawiony został w tabeli:

Tabela 4.1. Skład chemiczny stali 100CrMnSi 6-4

Skład chemiczny stali 100CrMnSi 6-4 %										
	C:	Mn:	Si:	P:	S:	Cr:	Al:	Mo:	Cu:	O:
Skład Normowy	0,93	1,0 – 1,2	0,45	<0,025	<0,03	1,40	<0,05	<0,1	<0,3	<0,0015
	–		–			–				
	1,05		0,75			1,65				
Skład obrabianego wytopu	0,96	1,1	0,55	0,012	0,007	1,5	-	0,03	0,17	-

Wysoka zawartość chromu oraz węgla zapewnia stali dużą hartowność oraz twardość po hartowaniu. Jednocześnie chrom tworzy węgliki, które hamują rozrost ziarna austenitu pierwotnego. Przy zawartości chromu do 1,6% w stali powinien być stabilny jedynie jeden węgiel –  $(Fe,Cr)_3C$ , czyli cementyt stopowy; jednakże na skutek lokalnych segregacji składników stopowych możliwe jest także występowanie węgliku  $M_7C_3$  [50]. Mangan działa na stal odtleniająco, a w stężeniu powyżej 1% także wchodzi w skład węglików  $M_3C$ . Częściowo także stabilizuje austenit, zwiększając hartowność stali. Krzem również działa odtleniająco. Dodatek krzemu w większej ilości spowalnia także proces wydzielania węglików [50].

Ze względu na dużą zawartość węgla i jednocześnie niską zawartość pierwiastków węglotwórczych, w trakcie procesów wydzieleniowych w stali tej powstaje jedynie węgiel  $M_3C$ , czyli cementyt o różnej stopowości. Niewielki dodatek krzemu opóźnia procesy wydzielania węglików, w związku z czym łatwiejsze jest sterowanie morfologią

mikrostruktury. Jednocześnie stal ta ulega przemianie bainitycznej – możliwe jest nawet wytworzenie w niej bainitu o nanometrycznej skali płytek [51]. Z tych względów stal ta dobrze nadaje się do prowadzenia badań nad wpływem węglików na przemianę bainityczną – wygrzewanie tej stali prowadzi do zmiany wielkości i rozkładu węglików, ale nie do ich przemiany w węgliki stopowe, a bainit możliwy jest do uzyskania w szerokim zakresie temperatur i w różnych odmianach morfologicznych.

## 4.2 Zastosowane metody badawcze

W ramach niniejszej pracy wykonano szereg badań mających na celu dobór odpowiednich parametrów obróbki cieplnej, jak również scharakteryzowanie mikrostruktury oraz właściwości badanej stali. Schemat zastosowanej procedury badawczej przedstawiony został poniżej.



Rys. 4.1 Schemat procedury badawczej

### 4.2.1 Symulacje komputerowa

Symulacje komputerowe prowadzono przy pomocy programu J-MatPro v9.1 firmy Sente Software Ltd. Jest to oprogramowanie korzystające z modeli teoretycznych, pozwalające na obliczanie szerokiego zakresu właściwości materiałów. Możliwe jest wyznaczenie wykresów

równowagi fazowej faz występujących w danym materiale, przemian fazowych, właściwości chemicznych oraz fizycznych. Zastosowane symulacje opracowane przy użyciu biblioteki „General steel”.

#### **4.2.2 Badania dylatometryczne i projektowanie obróbki cieplnej**

W celu scharakteryzowania badanej stali oraz zachodzących w niej przemian fazowych wykorzystano dylatometr DIL 805L firmy BÄHR Thermoanalyse GmbH. Według producenta urządzenia to pozwala na pomiar zmian długości próbki z rozdzielczością do 50nm, przy dokładności temperaturowej rzędu 0,05°C. Badany materiał grzany jest indukcyjnie, a zmiana długości próbki rejestrowana jest na podstawie zmian indukcyjności cewki magnetycznej, w której przesuwają się pośrednio połączony z próbką rdzeń magnetyczny.

Badania stali 100CrSi 6-4 przeprowadzone zostały na próbkach cylindrycznych o średnicy 3mm i długości 10mm. Pomiar prowadzone były w atmosferze wysokiej próżni lub w atmosferze helu, który stosowany był jako chłodziwo w trakcie kroków procesowych wymagających spadku temperatury próbki. Szybkość chłodzenia próbki w trakcie pomiarów dylatometrycznych wynosiła 20°C/s. Temperatury Ac1 oraz Acm zbadane zostały przy szybkości grzania 0,2°C/min do temperatury 1100°C.

#### **4.2.3 Obserwacje mikrostruktury**

Mikrostrukturę analizowanych próbek charakteryzowano przy użyciu badań mikroskopowych w różnych skalach obserwacji. Zastosowano mikroskop świetlny (LM) Nikon ECLIPSE MA200, mikroskopy skaningowe (SEM) firmy Hitachi – S3500N oraz SU8000, a także transmisyjny mikroskop elektronowy (TEM) JOEL 1200 o napięciu roboczym 120kV. Obserwacje TEM prowadzono w jasnym i ciemnym polu, a także przeprowadzono identyfikację poszczególnych faz wykorzystując dyfrakcję elektronową.

Obserwowane próbki do badań LM i SEM trawione były nitałem, natomiast do badań TEM próbki były trawione przy użyciu odczynnika A8.

Badania wielkości ziarna austenitu pierwotnego przeprowadzono na mikroskopie świetlnym. Próbki poddane zostały trawieniu termicznemu [52] w dylatometrze w temperaturze 700°C przez 20 minut, a następnie dodatkowemu trawieniu odczynnikiem Viella. Połączenie tych dwóch technik pozwoliło na skuteczną identyfikację ziarna austenitu pierwotnego.

#### **4.2.4 Analiza składu fazowego**

Badania składu fazowego XRD przeprowadzono przy użyciu dyfraktometru Rigaku SmartLab 3kW wyposażonego w detektor 1D Dtex250 oraz lampę rentgenowską Cu K $\alpha$ . Badanie przeprowadzono przy zastosowaniu napięcia 40kV i natężenia 30mA. Dane pomiarowe zostały zebrane w zakresie  $2\theta$  od 20 do 100° przy kroku 0,02°, a następnie przeanalizowane z wykorzystaniem metody Rietvelda. Przed badaniem na XRD próbki zostały wielokrotnie wypolerowane i trawione 4% nitałem w celu usunięcia warstwy zdeformowanej.

Badanie zawartości austenitu przeprowadzono na magnetometrze wibracyjnym VSM LakeSchore 7410 przy natężeniu pola magnetycznego 2T. Próbką odniesienia dla badanej stali była próbka żelaza ARMCO o wysokiej czystości – 99,999% Fe. Badanie polegało na pomiarze magnetyzacji nasycenia próbek w stałym polu, a następnie porównaniu otrzymanych wyników do próbki odniesienia zgodnie z zasadą dźwigni. Jest to metoda autorska opracowana na potrzeby projektu *Nanostal*, realizowanego na Wydziale Inżynierii Materiałowej PW [53].

#### **4.2.5 Badania właściwości mechanicznych**

Statyczna próba rozciągania przeprowadzona została przez mgr inż. Monikę Węsierską na maszynie MTS 810 z ekstensometrem kontaktowym osiowym firmy MTS, o bazie pomiarowej 25 mm, zgodnie z normą PN-EN ISO 6892-1:2020. Rozciąganiu poddane zostały próbki walcowe o średnicy 6mm i długości pomiarowej 60mm (próbki 10-cio krotne). Pomiary wykonano na trzech próbkach na każdy stan.

Próbie udarności wykonano na młocie udarnościowym Zwick/Roell RKP450 przy energii 300J zgodnie z normą PN-EN ISO 148-1:2017. Badaniu poddane zostały próbki prostopadłościennne o wymiarach 10X10X55mm z karbem typu V. Pomiary wykonano na trzech próbkach na każdy stan mikrostrukturalny.

Twardość zbadana została na twardościomierzu automatycznym Zwick/Roell ZHR 4150LK w skali HRC, zgodnie z normą PN-EN ISO 6508-1:2016-10. Przed badaniem próbki poddane zostały szlifowaniu papierem ściernym o gradacji 800.

Badanie odporności na zużycie ściernie typu kulka-tarcza przeprowadzono na maszynie Triboterster T-01M. Próbką badaną była tarcza wykonana ze stali 100CrMnSi 6-4, odpowiednio obrobiona cieplnie. Przeciw próbką była kulka korundowa o średnicy 10mm.

Próby przeprowadzono pod obciążeniem 1 oraz 5 kg przy stałej liczbie obrotów oraz stałej prędkości liniowej wynoszącej 0,1m/s. Wynikiem była szerokość otrzymanego wytarcia.

#### **4.2.6 Obróbka cieplna próbek objętościowych**

Procesy obróbki cieplnej próbek objętościowych przeprowadzono w następujący sposób:

Austenitizowanie prowadzone było w gazoszczelnym piecu komorowym FCFV12PrG firmy Czyłok z atmosferą ochronną azotu. Również etap sferiodyzowania próbek odbywał się w tym piecu w atmosferze azotu.

Krok hartowania realizowany był w piecu z wysokotemperaturową wanną olejową firmy Czyłok w temperaturze 90°C. Hartowanie w gorącym oleju miało na celu niedopuszczenie do powstania pęknięć hartowniczych na obrabianych próbkach. Próbki wytrzymywane zostały w tej temperaturze przez 10 min, a następnie chłodzone do temperatury pokojowej.

Hartowanie izotermiczne realizowane było w piecu fluidalnym z fluidem SiC. Procesy wytrzymywania w danej temperaturze prowadzone były przy przepływie powietrza 32l/min i ciśnieniu w komorze roboczej 1060MPa. W trakcie chłodzenia próbek do danej temperatury przepływ gazu był odpowiednio zwiększany, a do komory roboczej wpuszczana była woda w celu zwiększenia szybkości chłodzenia.

Przeprowadzono także serię pomiarów szybkości chłodzenia dla opisanych ośrodków, których parametry następnie zostały odwzorowane w dylatometrze. Badania dylatometryczne pozwoliły określić, że w przypadku zastosowanych ośrodków uzyskane szybkości chłodzenia były wyższe od szybkości krytycznej i pozwoliły na uzyskanie mikrostruktury próbki zgodnej z zaprojektowaną.

## **5 Charakterystyka przemian fazowych w badanej stali**

### **5.1 Parametry przemian fazowych**

W celu dokładnego scharakteryzowania badanego wytopu stali 100CrMnSi6-4 konieczne było wyznaczenie temperatur charakterystycznych stali. Zbadane zostały następujące parametry:

- Temperatura Ac1 początek i koniec – są to odpowiednio temperatury początku oraz końca przemiany ferrytu w austenit w trakcie grzania próbki. Na skutek procesów dyfuzyjnych pomiędzy temperaturą Ac1 początek a Ac1 koniec możliwe jest otrzymanie pewnej równowagi, w której składnikami fazowymi stopu będą ferryt, austenit i cementyt.
- Temperatura Acm – temperatura w której dochodzi do całkowitego rozpuszczenia cementytu w austenicie. Powyżej tej temperatury powinniśmy otrzymać stop jednoskładnikowy, składający się wyłącznie z austenitu. Oczywiście na skutek fluktuacji ciepła oraz składu chemicznego mogą występować tam drobne wtrącenia, zanieczyszczenia czy też węgliki wysokotopliwe, ich ilość powinna być jednak znikoma.
- Temperatura Ms – temperatura początku przemiany martenzytycznej austenitu. Jest ona silnie zależna od składu chemicznego austenitu, a więc także od parametrów austenitowania.

Przeprowadzono także symulacje wydzielen, aby określić rodzaj węglików mogących występować w stali, które to zgodnie z tezą pracy powinny wpływać na przemianę bainityczną.

### **5.2 Symulacje komputerowe przemian fazowych**

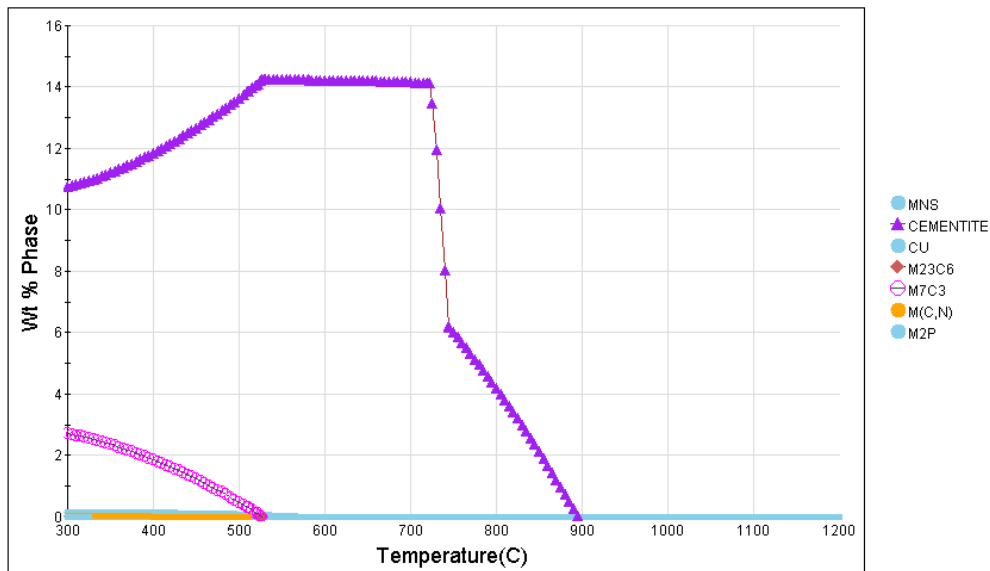
Pierwszym krokiem przy projektowaniu obróbek cieplnych zastosowanych w trakcie eksperymentu było przeprowadzenie symulacji komputerowych w celu wstępnej charakterystyki przemian fazowych zachodzących w obrabianej stali. W tym celu wykorzystano program J-Mat Pro. Symulacje przeprowadzone dla badanego składu chemicznego stali obejmowały:



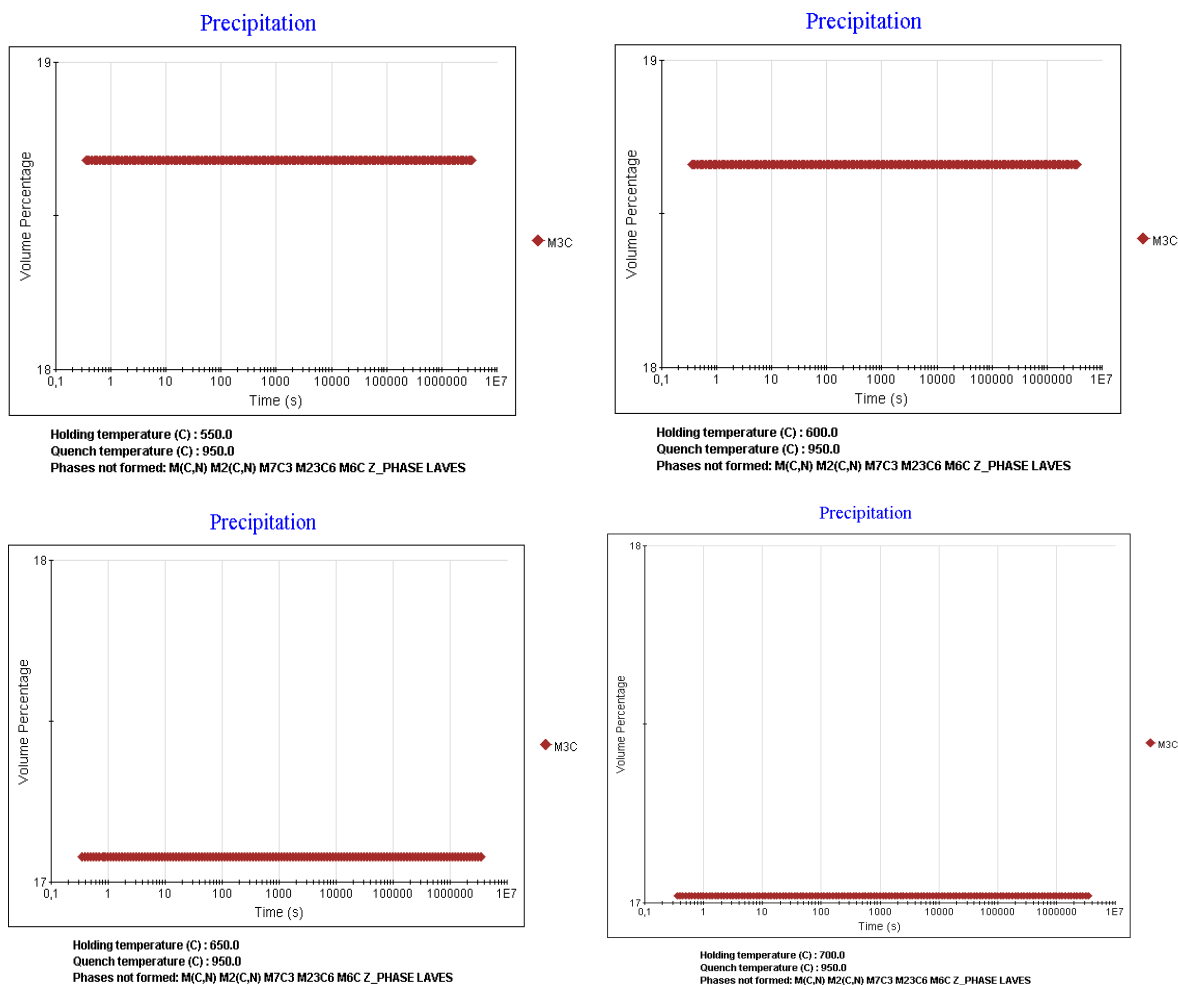
- symulację wydzielania/rozpuszczania węglików w funkcji temperatury w układzie równowagowym, w celu określenia możliwego składu fazowego stali, w szczególności rodzaju i udziału węglików mogących występować w danej stali;
- symulację wydzielania węglików z martenzytu w funkcji czasu dla temperatur z zakresu 500-700°C, aby określić czas konieczny do uzyskania wydzieleni danego rodzaju;
- wyznaczenie wykresów CTPc i CTPi, w celu wstępnego określenia temperatur charakterystycznych oraz możliwości uzyskania struktury bainitycznej.

Uzyskane wyniki przedstawione zostały poniżej:

Fe-1.495Cr-0.165Cu-1.095Mn-0.027Mo-0.11Ni-0.55Si-0.005V-0.03W-0.96C-0.012P-0.007S wt(%)



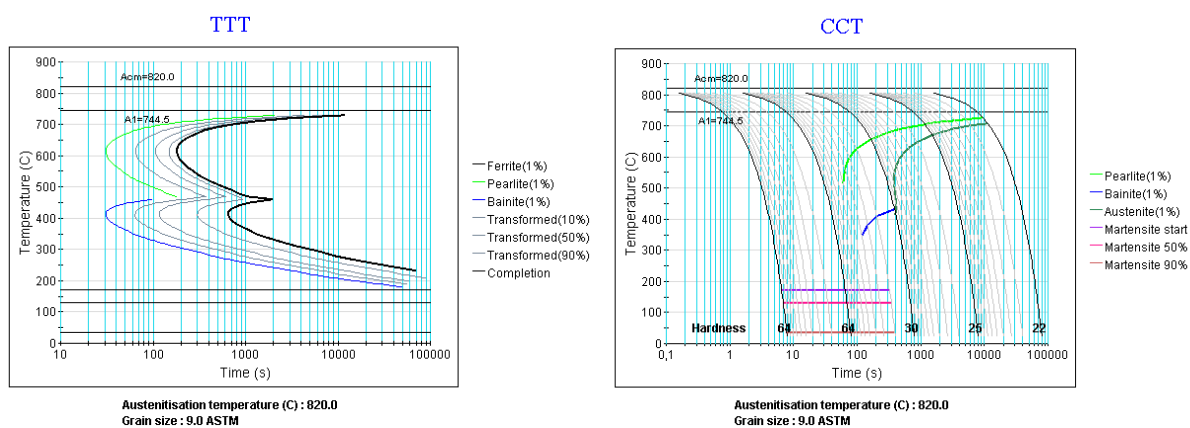
Rys. 5.1 Wykres symulacji wydzielania/rozpuszczania węglików w warunkach równowagowych.



Rys. 5.2 Wykresy symulacji wydzielenia węglików z martenzytu w funkcji czasu dla temperatur 550°C, 600°C, 650°C i 700°C

Symulacje wydzielenia/rozpuszczania węglików wykazały, że w stali tej w górnym zakresie temperatur w stanie równowagi występują jedynie dwie fazy w formie wydzieleni – siarczek manganu, oznaczony jako MNS, oraz cementyt stopowy, zawierający w sobie nie tylko żelazo i węgiel, ale także pierwiastki stopowe takie jak chrom i mangan. Wraz ze spadkiem temperatury powinny pojawiać się węgliki wyższego rzędu, w szczególności węgliki chromu – M7C3. Ich wydzielenie jest możliwe w stosunkowo niskich temperaturach i mocno ograniczone przez niską szybkość dyfuzji węgla. Również wykresy wydzielenia węglików w funkcji czasu wykazały jedynie obecność cementytu. Brak zmian udziału cementytu w strukturze wynika z zastosowanego w programie modelu symulacji, który zakłada, że obecny w strukturze cementyt powinien wydzielić się w niższych temperaturach, i w badanym zakresie temperatur nie powinno dochodzić do zmian jego udziału objętościowego.

Przeprowadzone symulacje wykazały również, że temperatury charakterystyczne dla tej stali wynoszą kolejno: Ac1 początek – 722°C, Ac1 koniec – 745°C, a Ac<sub>m</sub> – 900°C. Należy zaznaczyć, że temperatury te wyznaczone zostały teoretycznie i dla stanu równowagi, który to nieosiągalny jest w warunkach rzeczywistych. Niemniej, na podstawie tych wyników, jak również na podstawie literatury [54] do symulacji wykresów CTP przyjęto temperaturę austenitizowania 820°C.

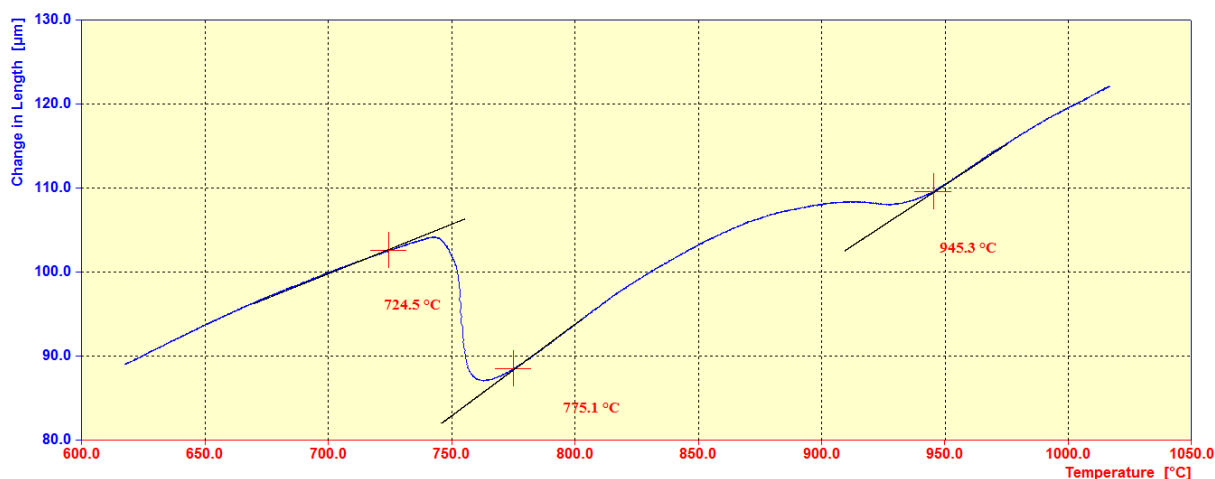


Rys. 5.3. Wykresy CTPi i CTPc wyznaczone w programie JMat Pro po austenitizowaniu w 820°C

Z przedstawionych powyżej wykresów można wnioskować, że w badanej stali bainit można uzyskać w trakcie hartowania izotermicznego w zakresie temperatur 460-180°C, a temperatura przemiany martenzytycznej powinna wynosić 172°C. Według symulacji niemożliwe jest uzyskanie wyłącznie bainitycznej struktury tylko w wyniku ciągłego chłodzenia.

### 5.3 Badania dylatometryczne przemian fazowych

Kolejnym krokiem było porównanie uzyskanych danych teoretycznych z danymi eksperymentalnymi. Pierwszym, podstawowym badaniem stali było uzyskanie temperatur charakterystycznych przemian zachodzących w trakcie chłodzenia – Ac1 początek, Ac1 koniec oraz temperatury Ac<sub>m</sub>. W tym celu próbkę wykonaną z badanej stali grzono w dylatometrze z prędkością 0,2°C/min do temperatury 1100°C.



Rys. 5.4, Fragment wykresu dylatometrycznego grzania stali 100CrMnSi 6-4 do temperatury 1100°C z szybkością 0,2°/min. Zaznaczone temperatury charakterystyczne.

Na podstawie przeprowadzonego badania Temperaturę Ac1 początek wyznaczono na 725°C, Ac1 koniec na 775°C, a Ac<sub>m</sub> na 945°C. Jak widać, temperatury te odbiegają od tych wyznaczonych za pomocą symulacji.

Następnie zbadane zostały temperatury początku przemiany martenzytycznej w funkcji temperatury austenitowania. Uzyskane wyniki przedstawione zostały w tabeli poniżej.

Tabela 5.1 Wyniki badania temperatury Ms. w funkcji temperatury

Temperatura austenitowania	800	820	830	850	900	930	950	960	1000	1030	1050
<b>Ms</b>	195	185	159	155	122	119	112	111	114	137	128

Zgodnie z oczekiwaniami, wraz ze wzrostem temperatury austenitowania następuje spadek temperatury Ms. Wiąże się to z rozpuszczaniem obecnych w strukturze węglików i tym samym wzrostem stężenia węgla w austenicie. Przesycony węglem austenit jest bardziej stabilny i ulega przemianie w niższej temperaturze. Jednocześnie efekt ten przestaje być obserwowany powyżej temperatury 930°C – wynika stąd, że powyżej tej temperatury rozpuszczanie węglików odbywa się bardzo powoli lub też w ogóle zostaje wstrzymane. Powyżej temperatury 1000° następuje wzrost Ms, najprawdopodobniej na skutek rozrostu ziarna austenitu i związanej z tym większej ilości błędów ułożenia [55], [56]. Do dalszych badań zdecydowano się wybrać dwie temperatury austenitowania: niższą – 820°C, i wyższą – 930°C. Temperatura 820°C jest temperaturą zalecaną i powszechnie stosowaną dla tej stali – pozwala ona na całkowitą przemianę ferrytu w austenit i częściowe rozpuszczenie

niewielkiej ilości węglików. Temperatura 930°C pozwala natomiast na rozpuszczenie większości obecnych w strukturze stali węglików i silne przesylenie austenitu węglem.

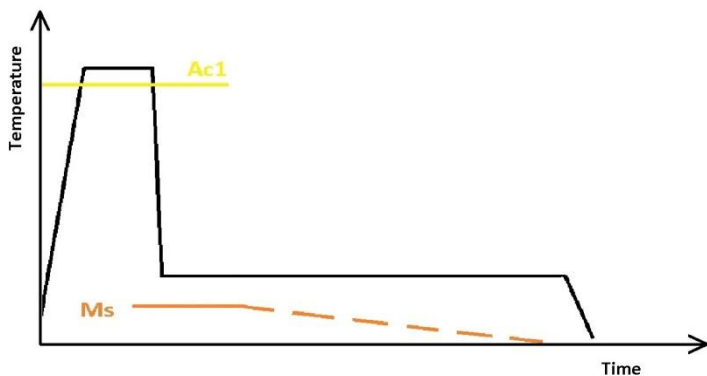
## **6 Projektowanie obróbki cieplnej**

Celem badań było określenia wpływu wielkości węglików występujących w stali i na przemianę bainityczną oraz właściwości mechaniczne. Zróżnicowania wielkości węglików dokonano w procesach austenitzowania poprzedzających etapy hartowania bainitycznego lub martenzytycznego. Trzy rodzaje obróbek austenitzowania zostały wytypowane do dalszych badań.

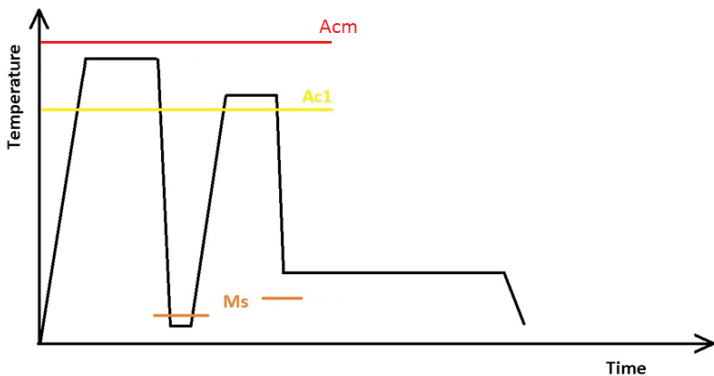
Jako obróbkę odniesienia wybrane zostało pojedyncze austenitzowanie (A) w temperaturze 820°C w czasie 15 min.

W celu rozdrobnienia węglików zdecydowano się na obróbkę podwójnego austenitzowania (PA), gdzie pierwszy etap austenitzowania prowadzony był w 930°C przez 30 min, następnie stal została zahartowana i ponownie austenitzowana w temperaturze 820°C w czasie 15 minut. Podczas pierwszego austenitzowania następuje rozpuszczenie dużej ilości węglików oraz dystrybucja węgla w osnowie austenitu. Zahartowanie stali powinno zablokować dyfuzję węgla i pierwiastków stopowych. W trakcie grzania stali po procesie hartowania zachodzi odpuszczanie martenzytu i równomierne wydzielanie węglików w całej objętości materiału. Natomiast niższa temperatura i krótszy czas drugiego austenitzowania powinny sprawić, że część wydzielonych z martenzytu drobnodispersyjnych węglików nie ulegnie rozpuszczeniu i pozostanie obecna w strukturze w trakcie dalszej obróbki cieplnej

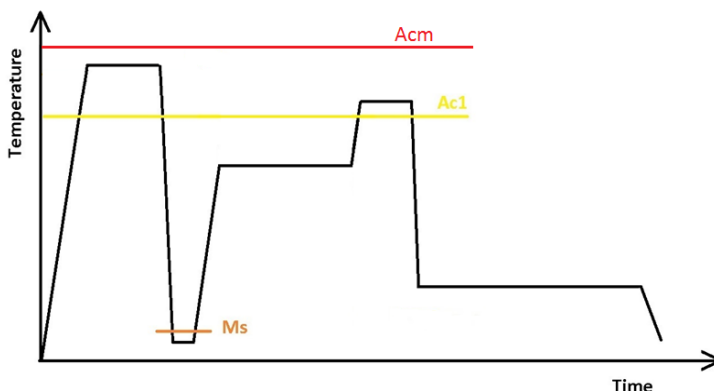
Jako ostatnią obróbkę zdecydowano się zastosować proces podwójnego austenitzowania z dodatkowym etapem sferoidyzacji (PA+S). Podobnie do poprzedniego procesu, próbki były austenitzowane w temperaturze 930°C przez 30 min, a następnie hartowane. Następnym etapem było wygrzewanie w temperaturze nieco niższej niż temperatura Ac1, aby wydzielić i dokonać sferoidyzacji powstających węglików. Temperatura wygrzewania została określona na 700°C a czas na 1h – tak dobrane parametry powinny pozwolić na rozrost węglików, bez nadmiernej ich koagulacji. Ostatnim krokiem poprzedzającym obróbkę izotermiczną było austenitzowanie w temperaturze 820°C przez 15 min.



Pojedyncze austenitzowanie  
(A)



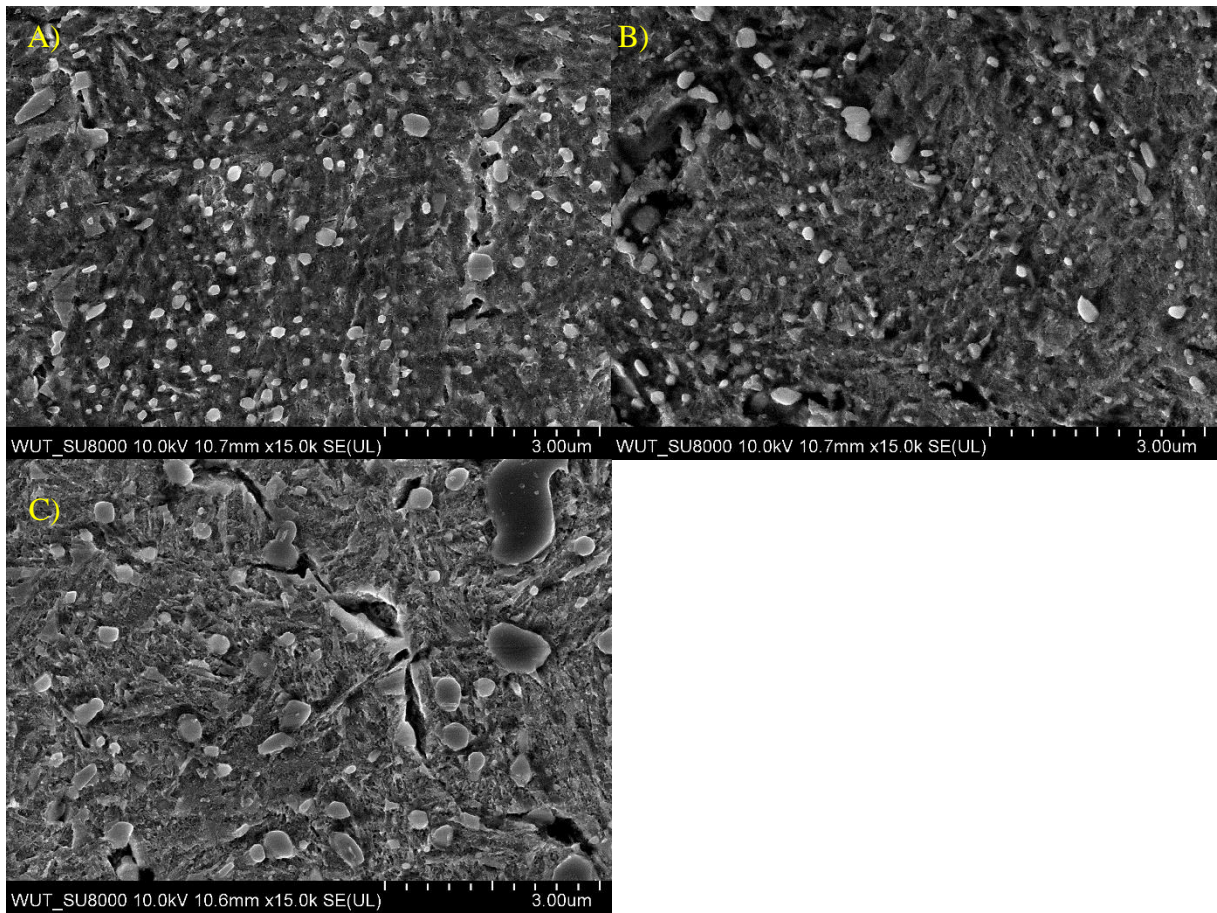
Podwójne austenitzowanie  
(PA)



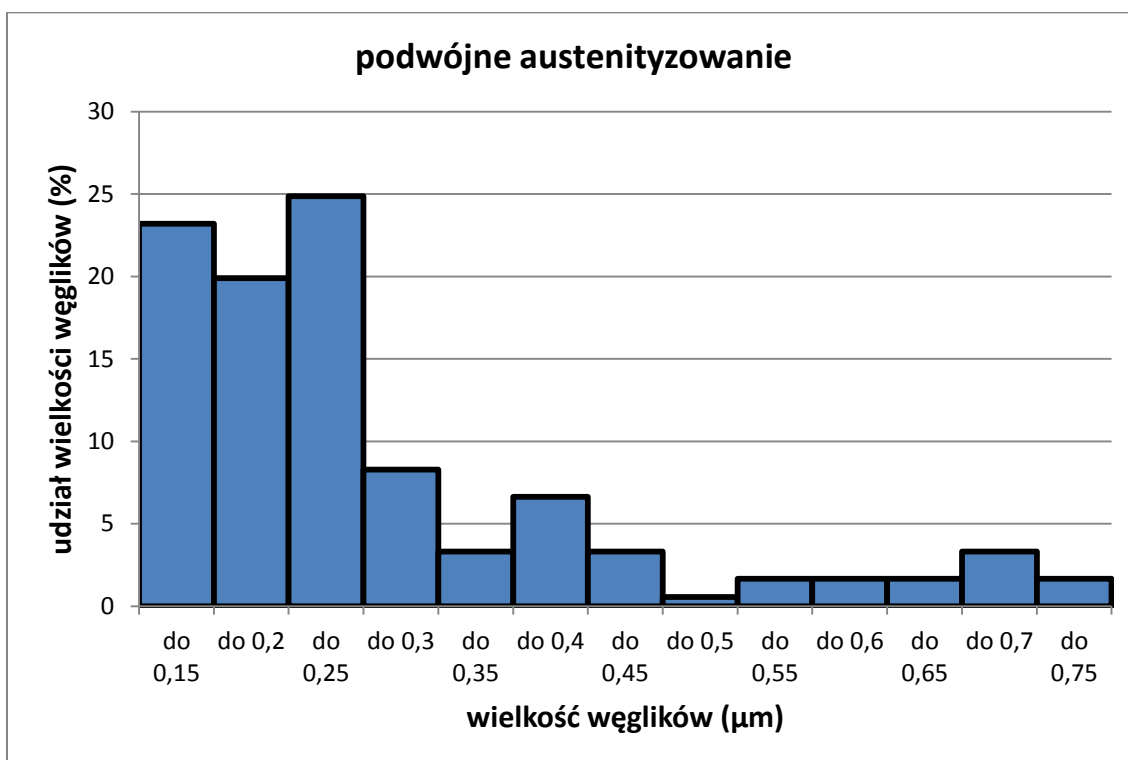
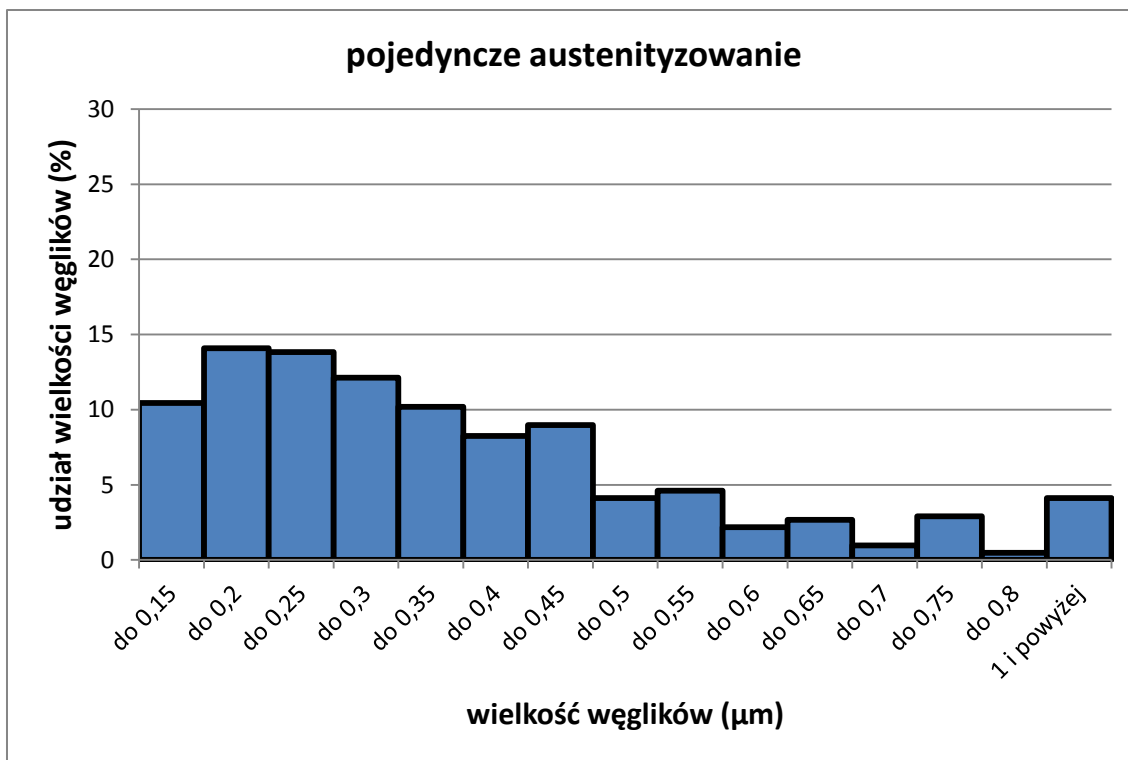
Podwójne austenitzowanie  
ze sferoidyzowaniem (PA+S)

Rys. 6.1 Schemat proponowanych obróbek cieplnych.

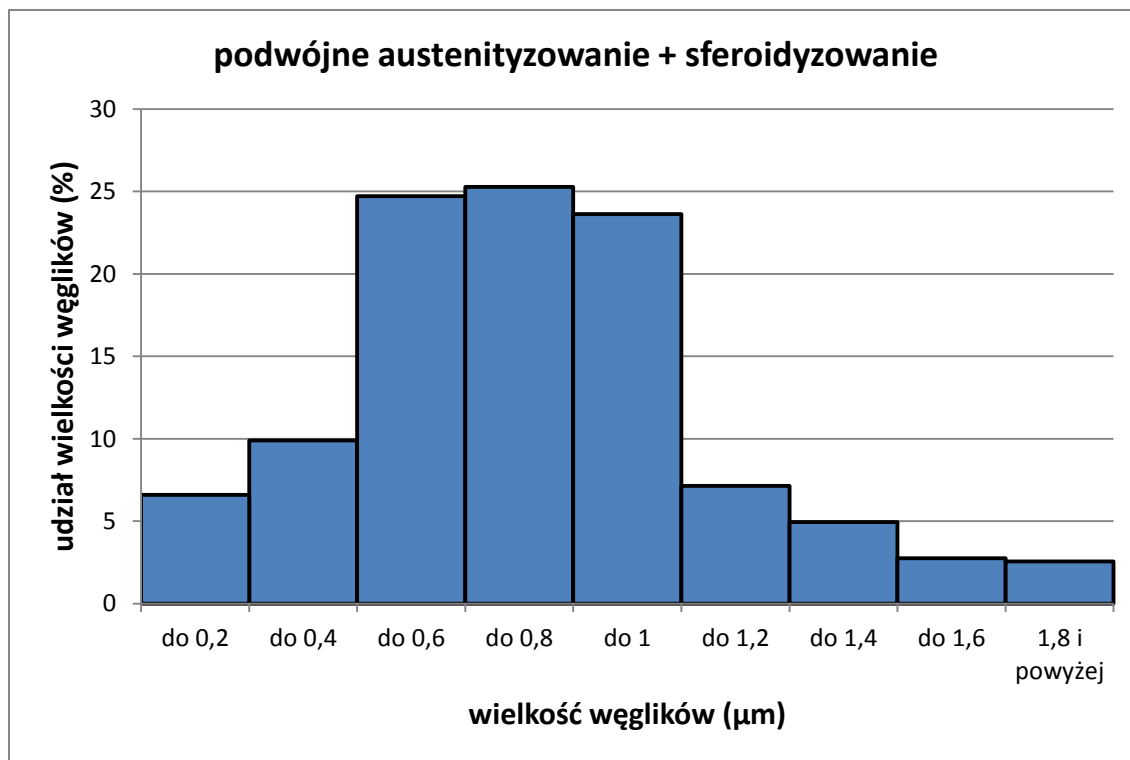
Aby sprawdzić, czy zaproponowane obróbki cieplne faktycznie różnicują wielkość węglików, wykonano pomiary wielkości węglików przed etapem przemiany bainitycznej. W tym celu obserwowane próbki były poddane odpowiednio pojedynczemu austenitzowaniu, podwójnemu austenitzowaniu oraz podwójnemu austenitzowaniu ze sferoidyzowaniem, a następnie zahartowane martenzytycznie i wytrawione, aby określić wielkość węglików. Zdjęcia SEM mikrostruktur po trawieniu dla trzech przeprowadzonych obróbek przedstawione są na Rys 6.2 Wyniki pomiarów wielkości węglików przedstawione zostały w postaci histogramów (Rys 6.3).



Rys. 6.2 Zdjęcia węglików po różnych wariantach austenitowania i hartowaniu martenzytycznym. A) – pojedyncze austenitowanie, B) – podwójne austenitowanie; C) podwójne austenitowanie ze sferoidyzowaniem.







Rys. 6.3 Histogramy wielkości węglików po przeprowadzonych procesach austenityzowania.

Próbka po pojedynczym austenityzowaniu była próbką odniesienia. Widać, że występuje tu szeroki zakres wielkości węglików – dominują węgliki małe: w przedziale między 0,15 a 0,5 μm mieści się ponad 70% węglików. Po obróbce podwójnego austenityzowania następuje wyraźne rozdrobnienie wielkości węglików – ok 67% węglików ma wielkość poniżej 0,25 μm. Natomiast po sferoidyzowaniu w 700°C pomiędzy etapami austenityzowania nastąpił wyraźny rozrost węglików. W zakresie między 0,6 a 1 μm mieści się ok 74% obserwowanych węglików. Z przedstawionych powyżej badań wynika, że zastosowane obróbki faktycznie poskutkowały zróżnicowaniem wielkości węglików występujących po austenityzowaniu i tym samym mogą być zastosowane do badania wpływu węglików na przemianę bainityczną. W związku z tym dalsze wyniki pracy podawane będą w kolejności procesów PA → A → PA+S, zgodnie z wielkością otrzymanych węglików, w celu łatwiejszej ich analizy.

Na podstawie otrzymanych zdjęć obliczony został także udział objętościowy węglików. Zgodnie z zasadą Cavalieriego objętość danej bryły może być przybliżona przez jej przekrój – stąd udział pola zajmowanego przez węgliki widoczne na zdjęciu w przybliżeniu odpowiada udziałowi objętościowemu węglików w stopie. Na tej podstawie wyliczony został udział objętościowy węglików w osnowie.

Tabela 6.1 Udział objętościowy węglików po zaprojektowanych obróbkach cieplnych

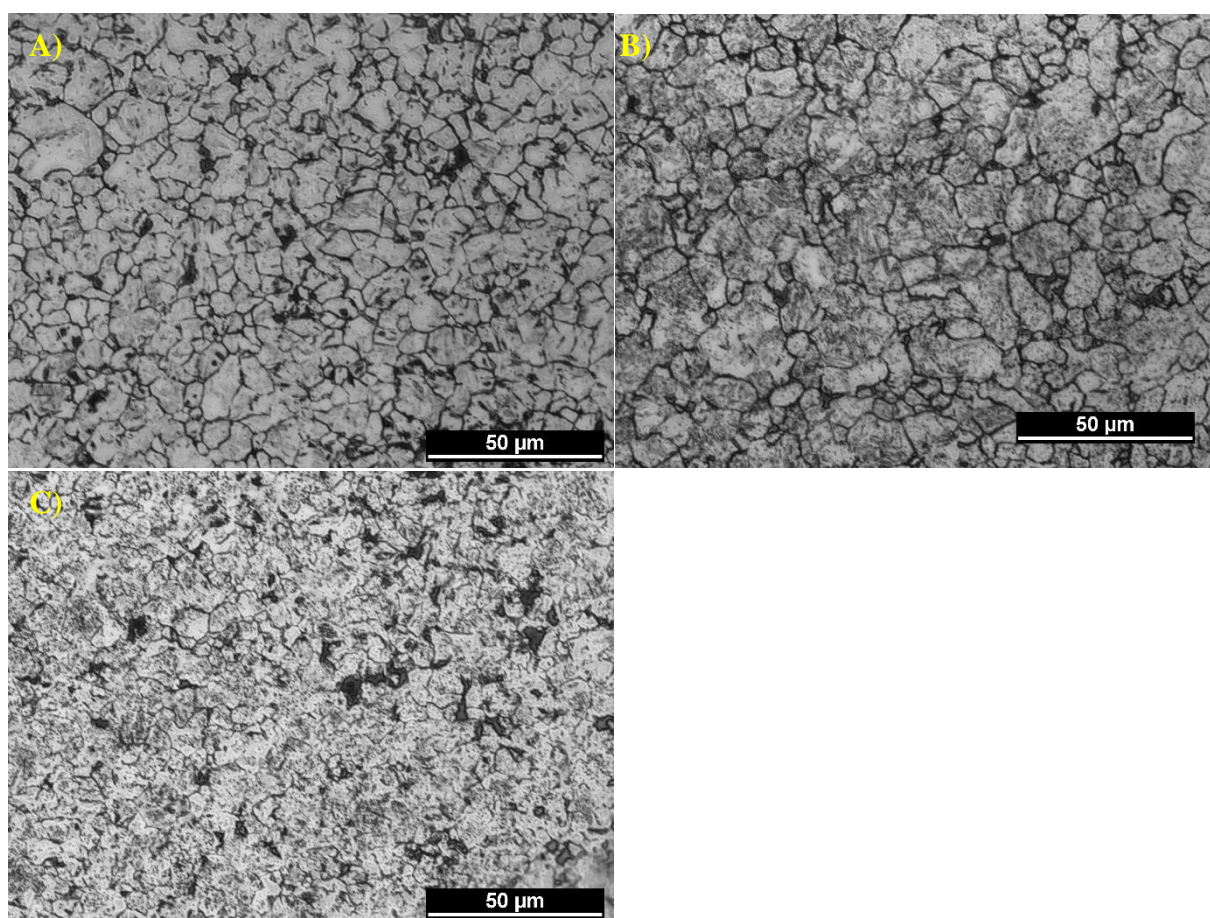
	Podwójne austenityzowanie (PA)	Pojedyncze austenityzowanie (A)	Podwójne austenityzowanie ze sferoidyzowaniem (PA+S)
Udział objętościowy węglików [%]	8 ± 1,4	11,9 ± 1,1	10,6 ± 1,6

Widoczne jest zmniejszenie udziału węglików po promowanych obróbkach, w porównaniu do pojedynczego austenityzowania. Możliwe, że w przypadku podwójnego austenityzowania doszło do częściowego ujednorodnienia składu chemicznego, co skutkowało zmniejszeniem objętości wydzielonych węglików. Nie powinna natomiast dziwić niższa objętość węglików po obróbce PA w porównaniu do obróbki PA+S. Dodatkowy etap sferoidyzacji pozwolił na wydzielenie większej ilości węglików i ich koagulację, co przełożyło się na rozpuszczenie mniejszej ich ilości w trakcie drugiego austenityzowania.

Zróznicowanie wielkości węglików wiąże się z wytrzymaniem danej próbki w różnym czasie w różnych temperaturach, co oczywiście może przekładać się na wielkość ziarna austenitu. Również samo zróznicowanie wielkości węglików, obecne na etapie drugiego austenityzowania, może ograniczać rozrost ziarna austenitu. W celu charakteryzacji wielkości ziarna austenitu próbki po procesach pojedynczego, podwójnego austenityzowania i po podwójnym austenityzowaniu ze sferoidyzowaniem poddane zostały obróbce w dylatometrze, polegającej na trawieniu termicznym i dalszym hartowaniu martenzytycznym, a następnie dodatkowym trawieniu chemicznym. Wielkość ziarna została określona na podstawie zdjęć z mikroskopu świetlnego.

Tabela 6.2 Wielkość ziarna austenitu pierwotnego po proponowanych obróbkach cieplnych

	Podwójne austenitowanie (PA)	Pojedyncze austenitowanie (A)	Podwójne austenitowanie ze sferoidyzowaniem (PA+S)
Wielkość ziarna austenitu	6,98±1,08 μm 11,7 ASTM	7,69±1,56 μm 11,5 ASTM	7,39±0,9 μm 11,6 ASTM

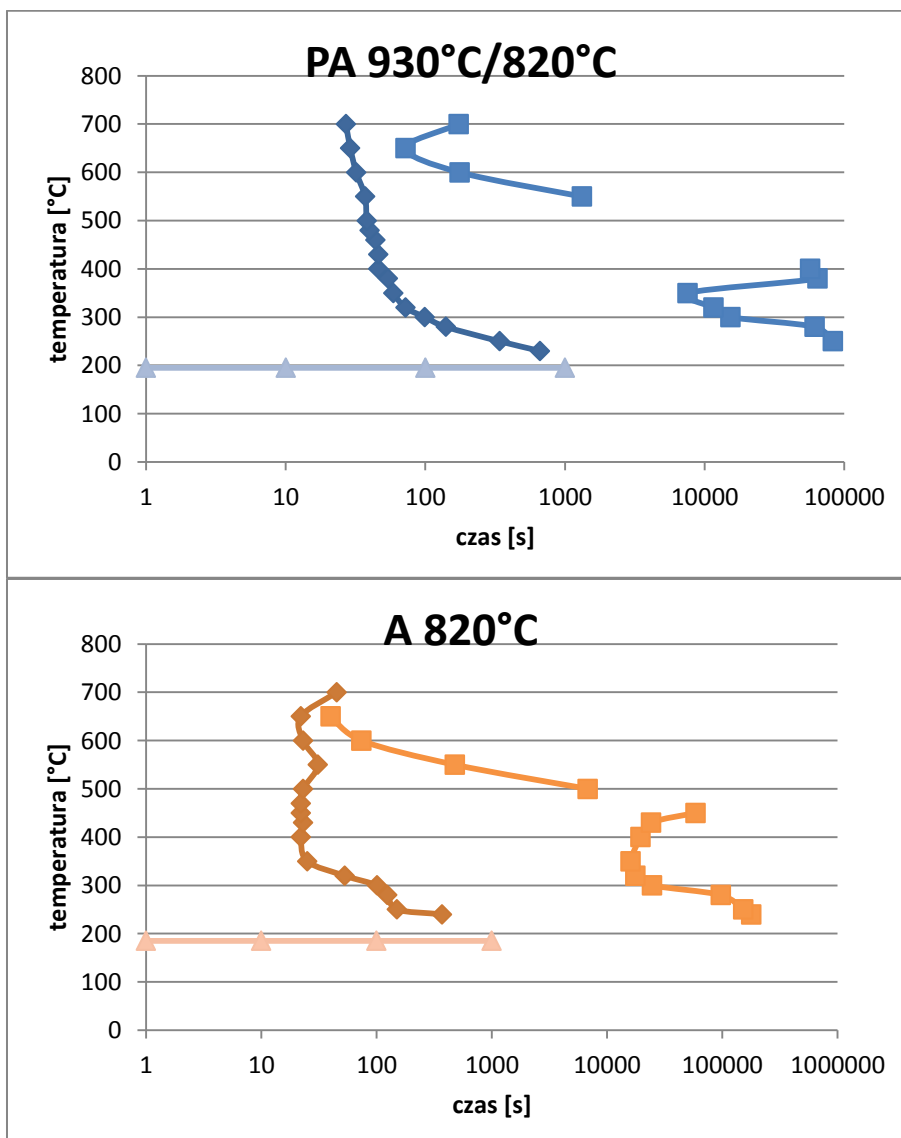


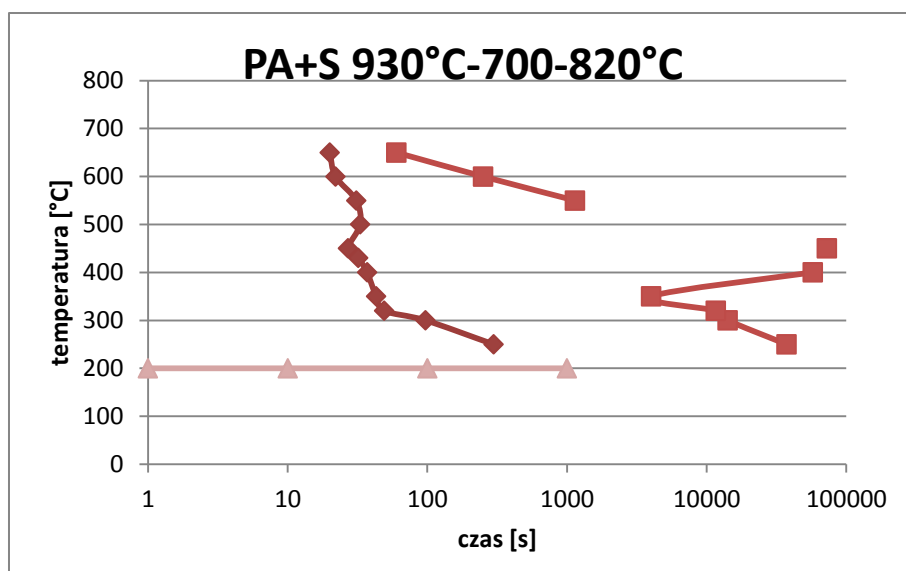
Rys. 6.4 Zdjęcia stali 100CrMnSi 6-4 po trawieniu w celu określenia ziarna pierwotnego austenitu. Widoczne struktury: a) – po podwójnym austenitowaniu, a) – po pojedynczym austenitowaniu; c) – po podwójnym austenitowaniu ze sferoidyzowaniem.

Z przeprowadzonych pomiarów wynika, że proces austenitowania i hartowania poprzedzający drugie austenitowanie, pomimo wyższej temperatury i dłuższego czasu, rozdrobnił ziarno austenitu pierwotnego. Różnica pomiędzy procesami PA oraz PA+S wynika prawdopodobnie z morfologii węglików – większe węgliki, powstałe w trakcie

sferoidyzowania, rozrastały się kosztem mniejszych, stąd też sferoidyzowanie zmniejszyło liczbę węglików obecnych w mikrostrukturze. Wynikiem tego była łatwiejsza migracja granic ziaren w trakcie etapu drugiego austenitowania, i tym samym większy rozrost ziarna, niż miało to miejsce w przypadku procesu PA. Należy jednak zauważyć, że otrzymane różnice są niewielkie – według normy ASTM zmiana rozmiaru ziarna pomiędzy skrajnymi wartościami wynosi jedynie 0,2. Można więc założyć, że zmiana wielkości ziarna austenitu pierwotnego powodowana przez zaproponowane obróbki jedynie w minimalnym stopniu wpływać będzie na otrzymane wyniki.

W celu scharakteryzowania przemian strukturalnych, zachodzących po różnych parametrach austenitowania, zdecydowano się na wykreślenie wykresów CTPi po ostatnim austenitowaniu dla każdej z prezentowanych obróbek cieplnych.





Rys. 6.5 Wykresy CTPi po każdym z wariantów azotowania.

Uzyskane krzywe w każdym z badanych przypadków znacząco różniły się od krzywych uzyskanych w symulacjach J-MatPro. Wynika to oczywiście z różnic pomiędzy rzeczywistymi zjawiskami zachodzącymi w próbce, a modelami teoretycznymi zastosowanymi w programie. Z przeprowadzonych eksperymentów wynika, że podwójne austenitzowanie najbardziej wpłynęło na przebieg krzywych przemian. Zarówno krzywa przemiany bainitycznej, jak i krzywa przemiany perlitycznej przesunięte są w prawo, w kierunku dłuższych czasów. Można stąd wnioskować, że proces PA zwiększa hartowność tak obrabianej stali. Należy także zwrócić uwagę na temperaturę początku przemiany martenzytycznej ( $M_s$ ) po każdym z opisywanych procesów. Wynoszą one odpowiednio:

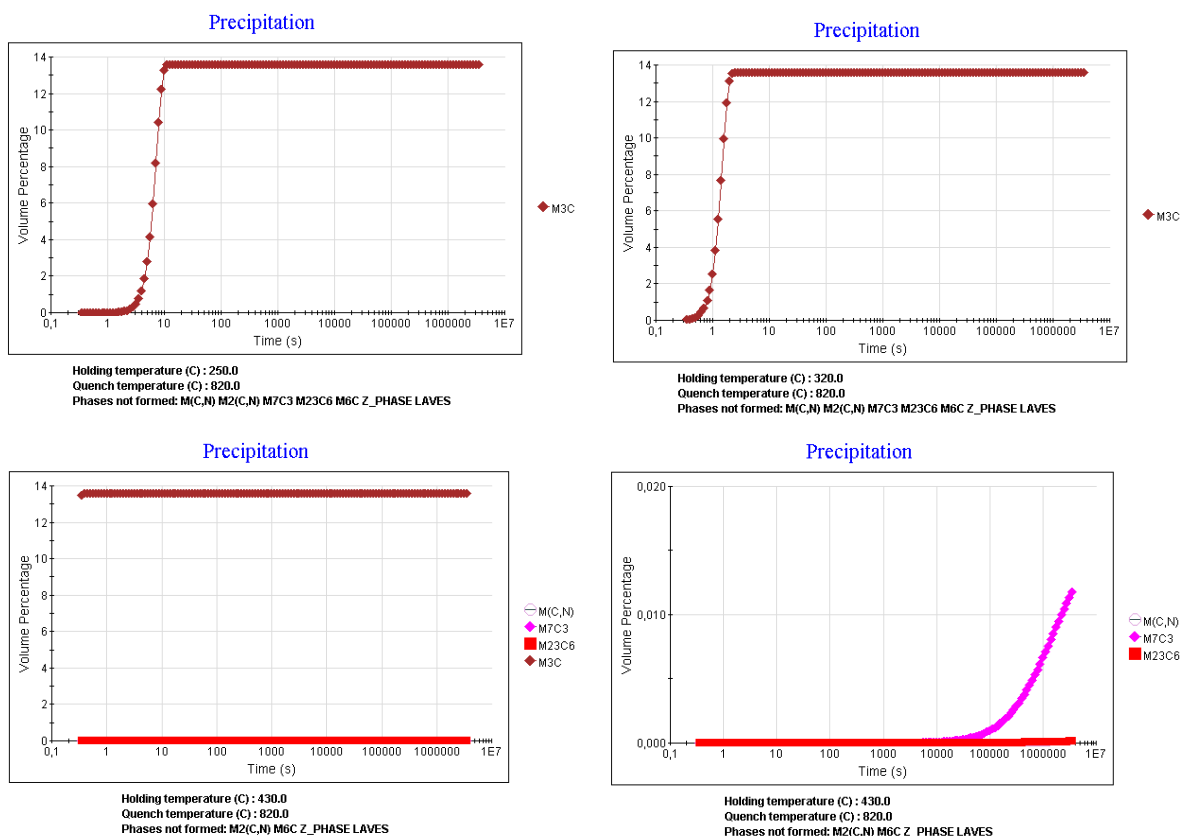
- 185°C dla procesu pojedynczego austenitzowania
- 195°C dla procesu podwójnego austenitzowania
- 200°C dla procesu podwójnego austenitzowania ze sferoidyzowaniem

Temperatura  $M_s$  zależna jest w dużej mierze od zawartości węgla w austenicie, i jako taka, może być użyta do porównania jego zawartości pomiędzy poszczególnymi obróbkami. Uzyskane wyniki wskazują na zmniejszenie koncentracji węgla w austenicie po obróbkach typu PA oraz PA+S w stosunku do obróbki typu A.

Zarówno zawartość węgla w austenicie, jak i wielkość ziarna, mogą mieć wpływ na kinetykę przemiany bainitycznej oraz na otrzymywane po tej przemianie właściwości. Niemożliwe jest jednak, zdaniem autora, zachowaniu identycznych wartości ww. parametrów podczas kształtowania morfologii i wielkości wydzielanych węglików w zastosowanych procesach

austenityzowania. Ponieważ różnice pomiędzy poszczególnymi obróbkami są stosunkowo niewielkie, przyjęto, że ich wpływ jest znikomy. Tym niemniej przeprowadzono badania wpływu wielkości i morfologii węglików na przemianę bainityczną, uwzględniając możliwość wpływu wymienionych czynników. Założono przy tym, że to wydzielenia będą miały kluczowe znaczenie w inicjacji przemiany bainitycznej, a w konsekwencji będą wpływały w głównym stopniu na kinetykę tej przemiany [20], [21], [57], [58].

W celu zbadania możliwie szerokiego spektrum przemiany bainitycznej na podstawie uzyskanych wykresów CTPi do dalszych badań wybrano trzy temperatury hartowania izotermicznego z przemianą bainityczną: 250, 320 oraz 430°C. Odpowiadają one odpowiednio dolnej, środkowej oraz górnej części krzywej C tej przemiany. Po raz kolejny sięgnięto także do symulacji wydzieleni węglików, aby sprawdzić rodzaj wydzieleni, jakie tworzą się w trakcie wygrzewania izotermicznego.



Rys. 6.6 Krzywe symulacji wydzielenia węglików w temperaturze 250 (a), 320 (b) oraz 430°C (c, d) w funkcji czasu.

W przypadku temperatur 250 oraz 320 °C zaobserwowano wydzielenie jedynie cementytu, co zgodne jest ze wcześniejszymi symulacjami oraz założeniami prowadzonych badań.

W przypadku temperatury 430°C symulacje komputerowe pokazały także obecność węglików typu MC, M7C3, oraz M23C6. Jednakże sumaryczna ilość wydzielonych węglików tego typu po czasie miliona sekund (czyli ponad 277 godzin) nie przekraczała 0,01% objętości. Ich obecność nie powinna wpływać więc na wyniki prowadzonego eksperymentu.

Na podstawie badań dylatometrycznych wyznaczono czas hartowania izotermicznego. W przypadku temperatur 250 i 320°C czas został dobrany tak, aby osiągnąć 90% zaawansowania przemiany bainitycznej w danej temperaturze. Tak dobrany stopień przemiany pozwala na osiągnięcie stabilnego austenitu w strukturze – w trakcie chłodzenia nie obserwowano przemiany martenzytycznej. Jednocześnie uzyskano znaczne skrócenie czasu przemiany, gdyż przemiana bainityczna znacznie zwalnia wraz ze wzrostem ilości wydzielanego bainitu. W trakcie pomiarów założono, że przemiana bainityczna kończy się, kiedy krzywa dylatometryczna przemiany osiąga plateau lub zaczyna opadać na skutek wydzielania cementytu z bainitu.

W przypadku temperatury 430°C nie obserwowano wyraźnego końca przemiany. W tak wysokiej temperaturze prawdopodobnie dochodziło do gwałtownego wydzielania węglików, co powodowało zubażanie osnowy z węgla i napędzało przemianę bainityczną. Stąd też nawet po 72 godzinach wytrzymywania w temperaturze 430°C wciąż obserwowano wzrost długości próbki na wykresie dylatometrycznym. Zaobserwowano jednakże znaczne spowolnienie przemiany po ok. 10 minutach, po których następowało ponowne przyśpieszenie wzrostu krzywej dylatometrycznej. Najprawdopodobniej przemiana bainityczna pierwotnie zbliżała się do końca, jednak po tym czasie następowało gwałtowne wydzielanie węglików, prowadzące do ponownego uruchomienia przemiany. Przeprowadzono więc próby chłodzenia próbki po czasie 10 min hartowania izotermicznego w 430°C. Próby nie wykazały obecności przemiany martenzytycznej w trakcie chłodzenia. Zdecydowano się więc na użycie tego czasu hartowania izotermicznego do dalszych badań.

Tabela 6.3 Schematyczne przedstawienie badanych obróbek cieplnych wraz z parametrami poszczególnych etapów.

Temperatura hartowania izotermicznego	Parametry etapów obróbki cieplnej dla danej metody austenitzowania		
	PA	A	PA+S
250°C	930°C-30min /hartowanie /820°C-15min /250°C-11h	820°C-15 min /250°C-3h	930°C-30min /hartowanie /700°C – 1h /820°C-15min /250°C 3,5h
320°C	930°C-30min /hartowanie /820°C-15min /320°C – 65 min	820°C-15 min /320°C – 60 min	930°C-30min /hartowanie /700°C – 1h /820°C-15min /320-70 min
430°C	930°C-30min /hartowanie /820°C-15min /430-10 min	820°C-15 min /430-10 min	930°C-30min /hartowanie /700°C – 1h /820°C-15min /430-10 min

Finalnie do dalszych badań wybrane zostało więc dziewięć obróbek cieplnych. Zaprojektowane trzy warianty austenitzowania – pojedyncze austenitzowanie, podwójne austenitzowanie oraz podwójne austenitzowanie ze sferoidyzowaniem – pozwoliły na zróżnicowanie wielkości wydzielań węglików. Jednocześnie trzy wybrane temperatury – 250, 320 oraz 430°C – umożliwiają zbadanie różnych rodzajów morfologii bainitu. Tak dobrane obróbki powinny więc pozwolić na zbadanie wpływu różnych rodzajów wydzielań na różne morfologie bainitu. Dzięki zastosowaniu symulacji może także stwierdzić, że jedynym węglikiem, który powinien wydzielać się z tej stali jest cementyt – tym samym to nie rodzaj węglików, a ich wielkość będą odgrywały tu kluczową rolę. W dalszej części pracy, w celu rozróżnienia węglików wydzielonych w procesach austenitzowania, węgliki te nazywane będą węglnikami wtórnymi, w odróżnieniu od węglików wydzielanych w trakcie przemiany bainitycznej, zwanych dalej węglnikami trzeciorzędowymi.

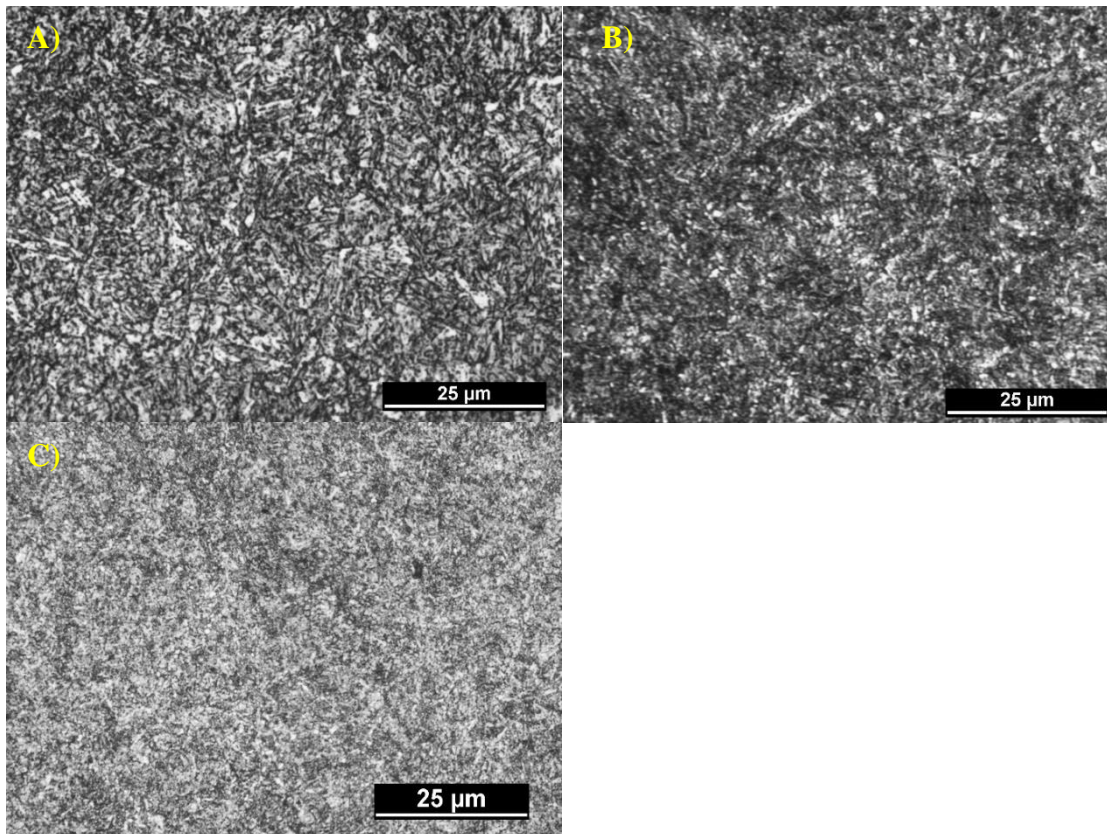


## 7 Wyniki

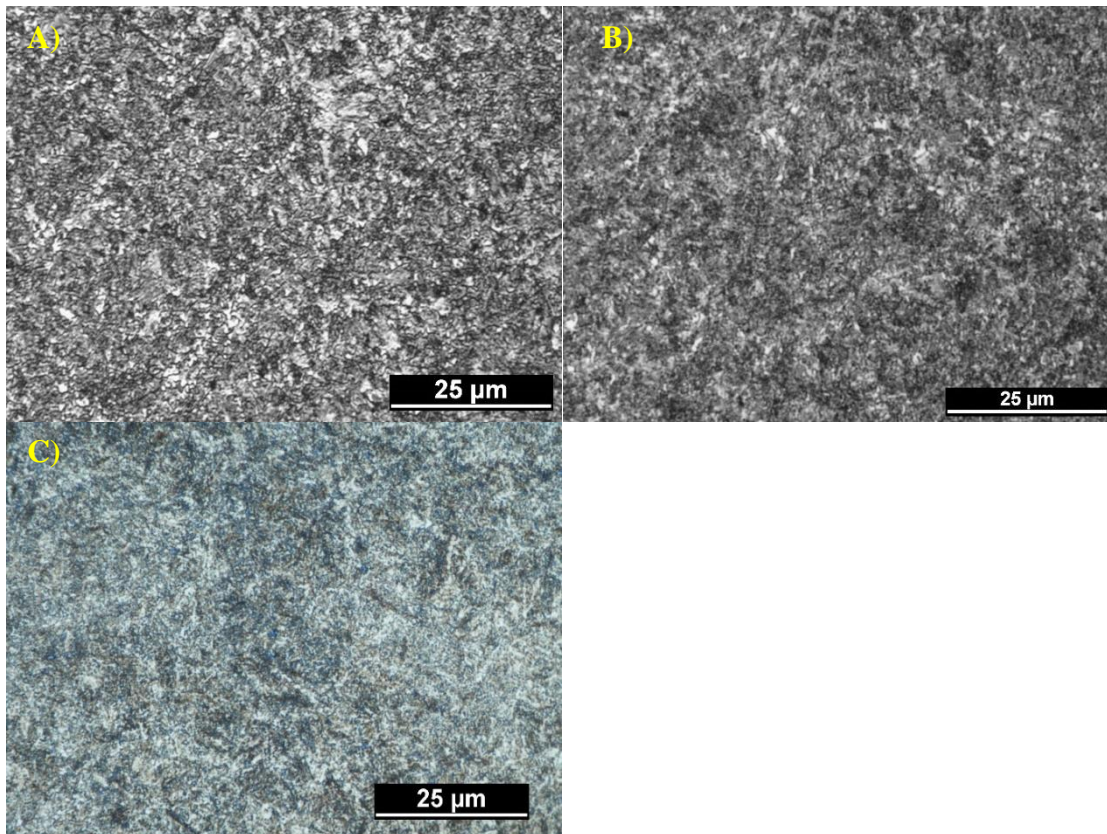
### 7.1 Mikrostruktura i skład fazowy

#### 7.1.1 Badania na mikroskopie świetlnym

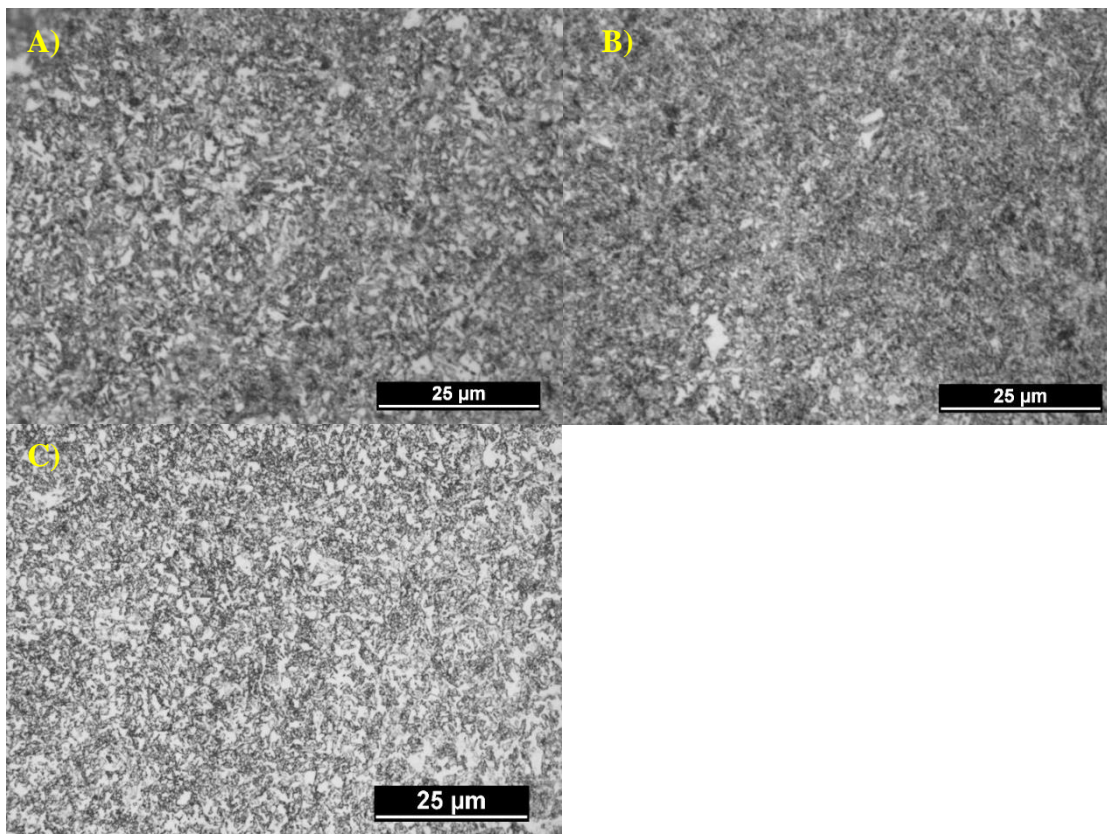
Pierwszym krokiem w określeniu wpływu węglików wtórnych na uzyskaną mikrostrukturę były badania przeprowadzone na mikroskopie świetlnym. Próbki każdego z omawianych stanów obserwowane były pod powiększeniami 50, 100, 200, 500 i 1000 razy.



Rys. 7.1 Struktury stali po hartowaniu izotermicznym w 250°C do 90% zaawansowania przemiany bainitycznej. Zdjęcia po procesach typu PA (rys. A), A (rys. B) oraz PA+S (rys. C)



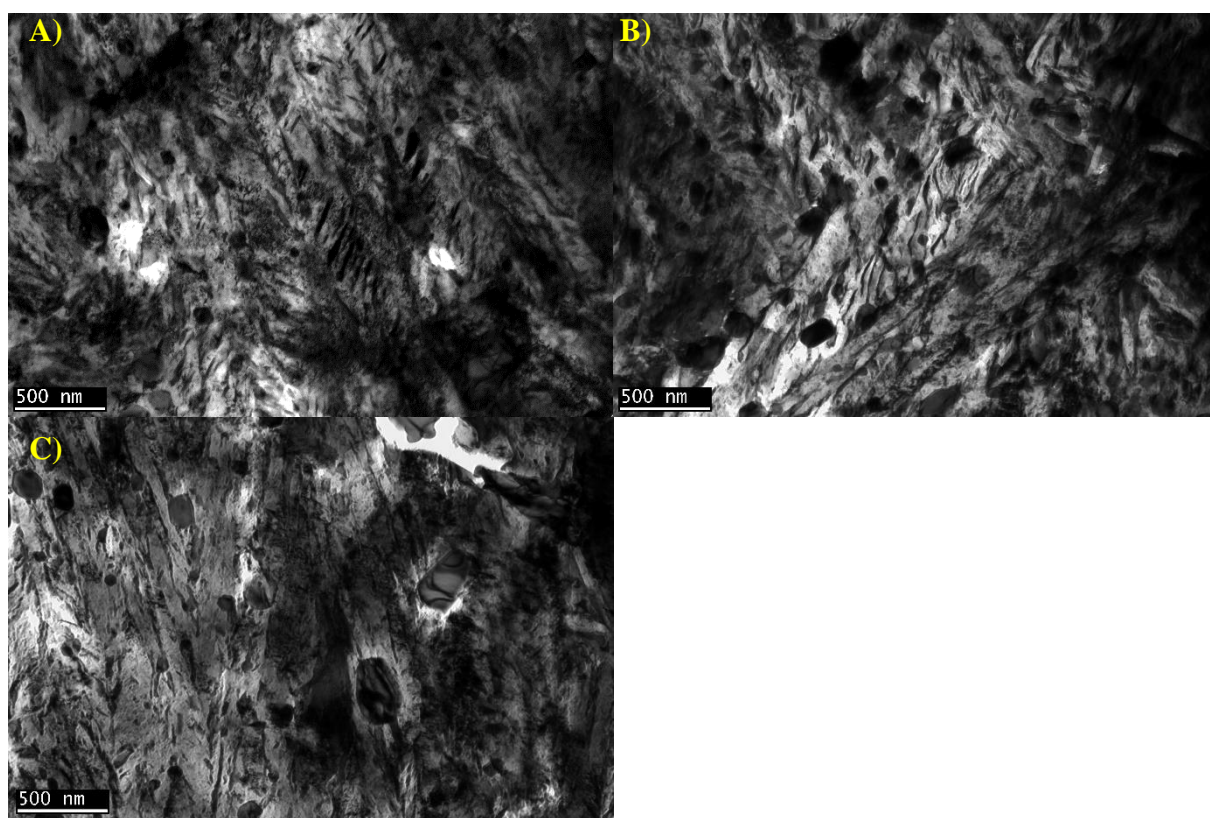
Rys. 7.2 Struktury stali po hartowaniu izotermicznym w 320°C do 90% zaawansowania przemiany bainitycznej. Zdjęcia po procesach typu PA (A), A(B) oraz PA+S (C)



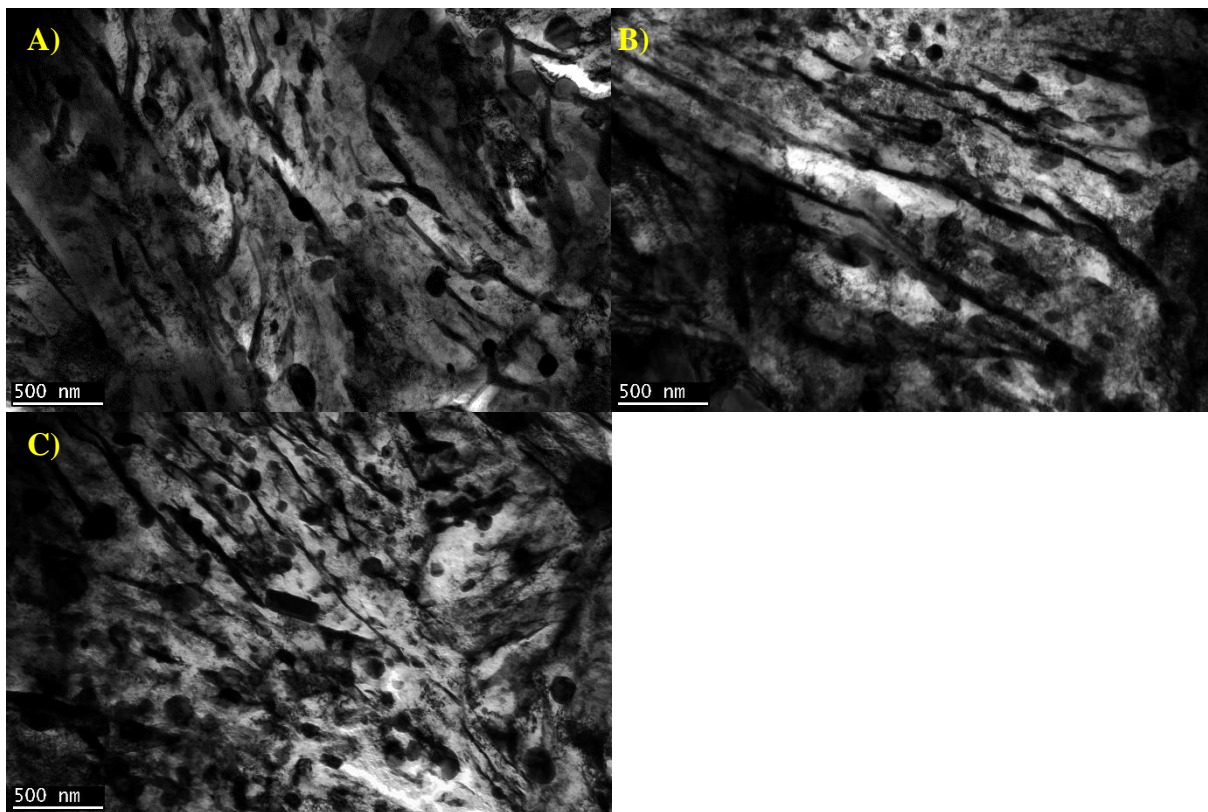
Rys. 7.3 Struktury stali po hartowaniu izotermicznym w 430°C przez 10 min. Zdjęcia po procesach typu PA (A), A(B) oraz PA+S (C)

Obserwowana pod mikroskopem świetlnym mikrostruktura, po każdej badanych obróbek, była bardzo rozdrobniona – niemożliwe było określenie konkretnej morfologii ani też jej zmian. Obrazy mikrostruktury wskazują też na wzrost zawartości austenitu resztkowego wraz ze wzrostem temperatury. W wyższych temperaturach bainityzacji na skutek mniejszego przechłodzenia tworzy się mniej zarodków ferrytu bainitycznego. Jednocześnie szybsza dyfuzja powoduje szybszą stabilizację austenitu resztkowego. Ponieważ mikroskop świetlny okazał się niewystarczającym narzędziem do analizy składników fazowych, dlatego próbki z różnych stanów poddano badaniu na transmisyjnym mikroskopie elektronowym.

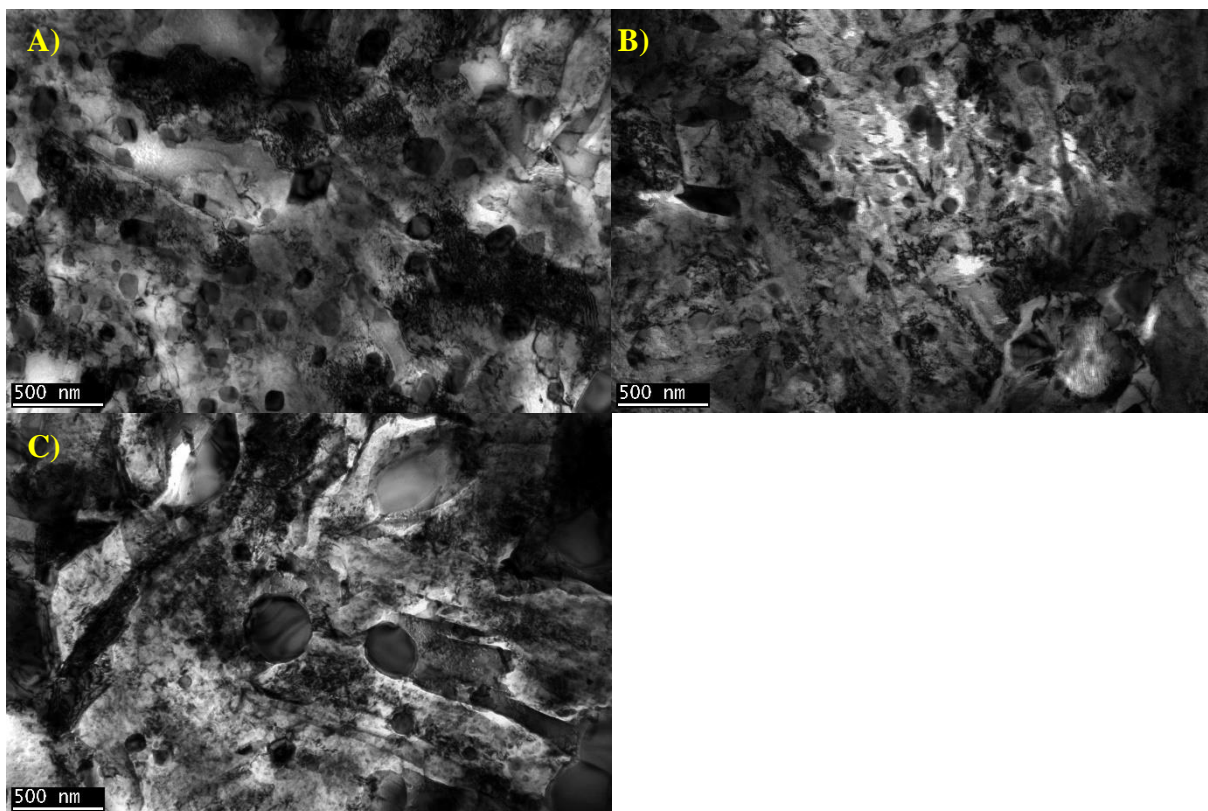
### 7.1.2 Badania na transmisyjnym mikroskopie elektronowym (TEM).



Rys. 7.4 Struktury stali po hartowaniu izotermicznym w 250°C do 90% zaawansowania przemiany bainitycznej. Zdjęcia po procesach typu A (A), PA(B) oraz PA+S (C)



Rys. 7.5 Struktury stali po hartowaniu izotermicznym w 320°C do 90% zaawansowania przemiany bainitycznej. Zdjęcia po procesach typu A (A), PA(B) oraz PA+S (C)



Rys. 7.6 Struktury stali po hartowaniu izotermicznym w 430°C przez 10 min. Zdjęcia po procesach typu A (A), PA(B) oraz PA+S (C)

Zdjęcia uzyskane z mikroskopu elektronowego pozwoliły na identyfikację morfologii bainitu otrzymanej w wyniku badanych obróbek cieplnych. W przypadku hartowania izotermicznego w 250°C uzyskano strukturę bainitu dolnego. Obserwowano także niewielkie obszary występowania bainitu górnego. Obecne w strukturze węgliki trzeciorzędowe miały kształt płytek wydzielonych z ferrytu bainitycznego, natomiast węgliki wtórne kształt sferoidalny. Dla temperatury hartowania izotermicznego 320°C otrzymana mikrostruktura składała się głównie z bainitu górnego, z pojedynczymi płytkami bainitu dolnego. Wydzielenia węglików miały kształt sferoidalny (dla węglików wtórnych) lub listwowy (dla węglików trzeciorzędowych). Natomiast po hartowaniu izotermicznym w temperaturze 430°C otrzymana struktura składała się jedynie z ferrytu oraz sferoidalnych wydzieleni cementytu. Nie zaobserwowano ferrytu w postaci igieł czy płytek, a jedynie w postaci ziarn z wydzieleniami cementytu oraz bloki austenitu resztkowego. Strukturę taką opisuje się jako bainit ziarnisty.

W trakcie obserwacji mikroskopowych nie zaobserwowano wyraźnych zmian typu morfologii występujących w danej temperaturze po różnych procesach austenitowania. Zróżnicowanie wielkości węglików występujących w stali po wstępnych obróbkach nie wpłynęło więc na charakter przemiany bainitycznej i na rodzaj otrzymanego bainitu. Jednakże zarówno obserwacje na mikroskopie świetlnym, jak i transmisyjnym (TEM) wykazały rozdrobnienie struktury po obróbkach typu PA oraz PA+S. Aby zbadać możliwe rozdrobnienie struktury, zdecydowano się na pomiary grubości płytek ferrytu bainitycznego. W celu określenia rzeczywistej średniej grubości płytek, zmierzone szerokości ziaren widocznych na zdjęciach TEM przekształcono zgodnie z wzorem [59]:

$$d = L \frac{2}{\pi}$$

Gdzie

$d$  – rzeczywista grubość płytki bainitu

$L$  – zmierzona szerokość płytki na zdjęciu TEM

Wyniki pomiarów zamieszczono w tabeli.

Tabela 7.1. średnia grubość płytek bainitu.

Grubość płytek bainitu	Podwójne austenitzowanie	Pojedyncze austenitzowanie	Podwójne austenitzowanie ze sferoidyzowaniem
250°C	96±78nm	243±52nm	116±61nm
320°C	145±47nm	252±72nm	149±49nm

Ze względu na duży rozmiar ziaren ferrytu bainitycznego po hartowaniu izotermicznym w 430°C oraz niewidoczne granice pomiędzy poszczególnymi ziarnami nie udało się dokładnie zmierzyć wielkości tych ziaren. W przypadku pozostałych procesów wyraźnie widać, że najmniejszą wielkość ziaren uzyskano procesie PA, największą zaś w przypadku A. Wyniki te korelują ze zbadaną wielkością ziarna austenitu pierwotnego – mniejsze ziarno austenitu przekłada się na większą gęstość miejsc zarodkowania bainitu, co w efekcie prowadzi do powstania większej ilości wiązek bainitu. Należy także zaznaczyć, że różnice pomiędzy procesami PA oraz PA+S są znacząco mniejsze niż pomiędzy obróbką A. Zmniejszenie grubości płytek bainitu nie wynika więc jedynie z mniejszego ziarna austenitu pierwotnego. Może być ono także wynikiem dystrybucji węgla oraz pierwiastków stopowych – w przypadku obróbek z dwoma krokami austenitzowania mamy do czynienia z mniejszym udziałem objętościowym węglików, co wskazuje na wyższą zawartość węgla w austenicie. Może przekładać się to na opóźnienie nukleacji poszczególnych płytek i stymulować bardziej równomierny wzrost zarodków, co przekłada się na mniejszą grubość płytek bainitycznych.

W trakcie obserwacji TEM przeprowadzono identyfikację obecnych w strukturze faz na podstawie otrzymanych dyfrakcji. Po każdej z badanych obróbek cieplnych obserwowane były refleksy pochodzące z ferrytu, austenitu oraz cementytu, nie zaobserwowano natomiast refleksów pochodzących od węglików innego typu, co potwierdza symulacje komputerowe: po przeprowadzonych obróbkach jedynym typem otrzymanego węglika jest cementyt.

## 7.2 Badania składu fazowego

### 7.2.1 Badania magnetyczne

Pierwszą metodą badania składu fazowego stali po zastosowanych obróbkach cieplnych były pomiary magnetyczne, przeprowadzane na magnetometrze z wibrującą próbką (VSM – Vibrating sample magnetometer). Badanie to pozwoliło na określenie zawartości austenitu w próbkach dylatometrycznych. Wyniki badań przedstawiono w tabeli.

Tabela 7.2 Wyniki zawartości austenitu na podstawie badań VSM

Zawartość austenitu	PA	A	PA+S
250°C	9,4% ± 2,1	16,2% ± 2	10,1% ± 2,1
320°C	12,5%±2	17% ± 2	13,1% ± 2
430°C	39%±1,6	43,3% ± 1,6	22,6% ± 1,9

Należy zauważyć, że w przypadku stali 100CrMnSi 6-4 mamy do czynienia z dużym udziałem węglików – choć ich udział został wzięty pod uwagę przy wyliczeniach austenitu, ich obecność może zaburzać uzyskane rezultaty. W wynikach widoczna jest tendencja do wzrostu zawartości austenitu wraz ze wzrostem temperatury, co potwierdza obserwacje z mikroskopu świetlnego. Po hartowaniu w temperaturach 250 oraz 320°C zawartość austenitu resztkowego koreluje z wielkością ziarna austenitu pierwotnego – najmniejszą zawartość uzyskano dla procesów po obróbce typu PA, kolejną dla obróbki typu PA+S, a największą dla procesów A. W przypadku temperatury 430°C nie ma podobnej zależności, ani pomiędzy wielkością ziarna austenitu, ani pomiędzy wielkością węglików.

### 7.2.2 Badania XRD

Badanie XRD pozwoliło na uzyskanie dokładniejszych informacji na temat obecnych w strukturze faz, w tym na wyodrębnienie udziału wydzielonych węglików, jak również na określenie parametrów sieci obecnych w strukturze.

Tabela 7.3 Wyniki badań XRD próbki hartowanej izotermicznie w 250°C

Obróbka	feryt	cementyt	austenit
250°C PA	83,7%	9,5%	6,8%
250°C A	88%	4%	8%
250°C PA+S	89,4%	5,5%	5,1%
320°C PA	90,3%	8,9%	0,8%
320°C A	86,6%	12,4%	1%
320°C PA+S	91,4%	6,6%	2%
430°C PA	81,4%	10,7%	7,9%
430°C A	70,3%	7,2%	22,5%
430°C PA+S	69,7%	9,5%	20,8%

Wyraźnie widać znaczącą różnicę w pomiarach zawartości austenitu otrzymanych za pomocą XRD, a tych otrzymanych w badaniach magnetycznych. Dziwią zwłaszcza niskie wyniki zawartości austenitu w strukturze stali po bainityzacji prowadzonej w 320°C – nie pokrywają się one ani z wynikami badania magnetycznego, ani też z obserwacjami mikroskopowymi, w których wyraźnie widoczne były bloki austenitu resztkowego. Po obróbkach w tej temperaturze nie można także znaleźć żadnych zależności między otrzymanymi wynikami, a strukturą wyjściową; a z otrzymanych danych wynika, że w każdym z badanych stanów struktura składała się głównie z ferrytu bainitycznego i cementytu, przy minimalnej zawartości austenitu. W przypadku procesów prowadzonych w temperaturach 430 i 250°C widać natomiast zależność między wielkością ziarna austenitu pierwotnego a udziałem węglików – im mniejsze ziarno, tym więcej węglików w materiale. Może mieć to związek z większą powierzchnią względną granic ziaren, które stanowią miejsca łatwego zarodkowania cementytu. Jednocześnie dzięki otrzymanym parametrom sieci krystalicznej, możliwe jest określenie zawartości węgla w austenicie resztkowym, zgodnie ze wzorem [60]:

$$a_{\gamma} = 3,548 + 0,044C_{\gamma}$$

Gdzie

$a_{\gamma}$  – zbadany parametr komórki elementarnej austenitu w Angstromach

$C_{\gamma}$  - %wg. węgla w austenicie.

Wyniki otrzymanego parametru komórki elementarnej austenitu wraz z obliczoną zawartością węgla przedstawiono w tabeli.

Tabela 7.4 Parametry komórki elementarnej austenitu oraz zawartość węgla obliczona na podstawie XRD dla badanych obróbek cieplnych.

parametry austenitu	PA	A	PA+S
<b>250°C</b>	a= 3,613; %C= 1,49	a= 3,62; %C= 1,64	a= 3,614; %C= 1,49
<b>320°C</b>	a= 3,617; %C= 1,56	a= 3,618; %C= 1,59	a= 3,624; %C= 1,73
<b>430°C</b>	a= 3,608; %C= 1,36	a= 3,615; %C= 1,51	a= 3,613; %C= 1,47

Analizując zawartość węgla w austenicie, można dostrzec pewne zależności. Po każdym typie obróbki najwyższą zawartość węgla zaobserwowano po hartowaniu izotermicznym w 320°C.

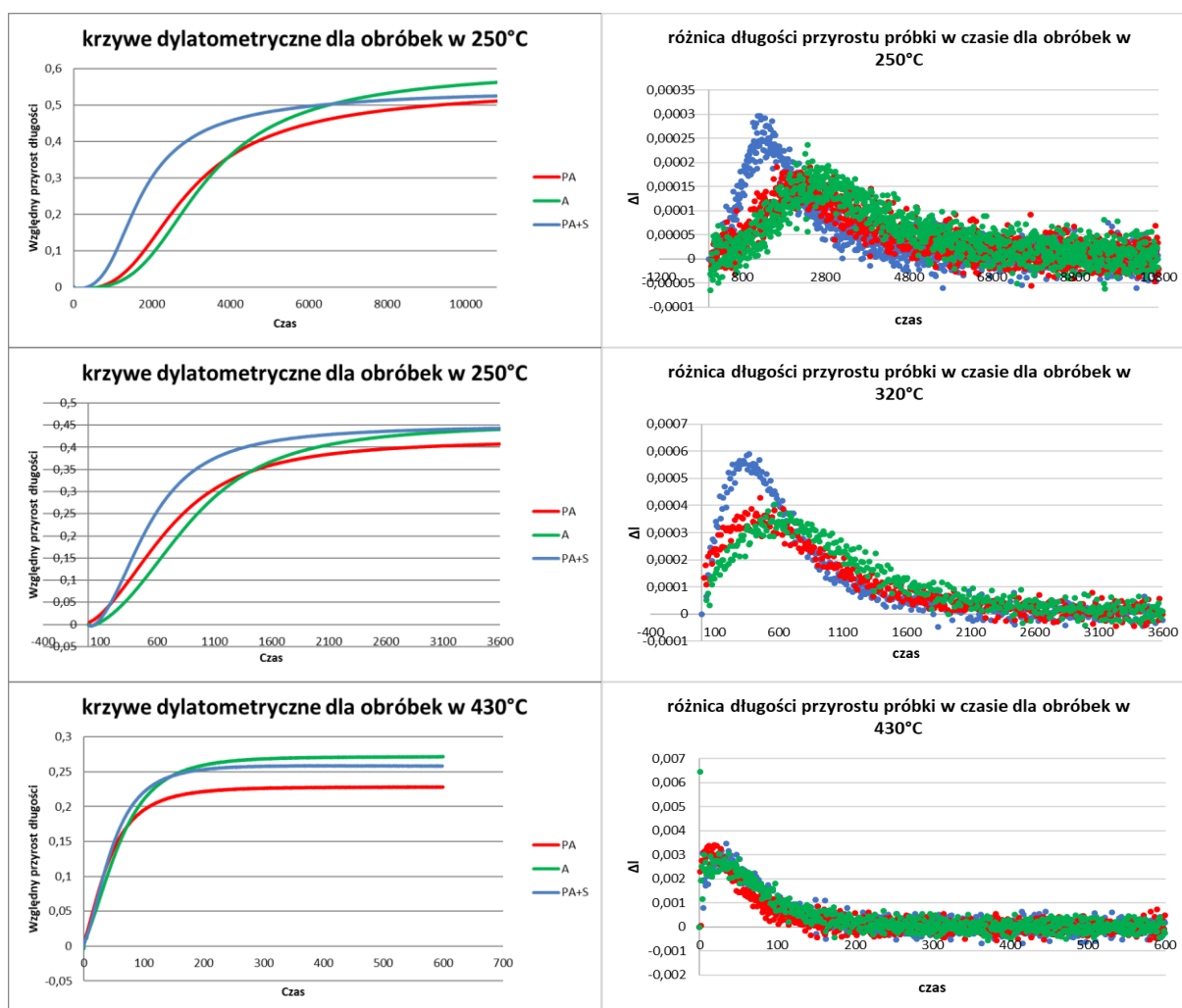


Koreluje to z uzyskanymi wynikami składu fazowego – dla tej temperatury wykryto najmniejszą zawartość fazy austenitycznej, stąd też większe jej przesylenie węglem. Jednocześnie najwyższą zawartość austenitu resztkowego wykryto dla temperatury 430°C, i dla tej temperatury wykazano najniższą zawartość węgla. Jednocześnie najniższą zawartość węgla zaobserwowano także dla obróbki typu PA w porównaniu do pozostałych obróbek prowadzonych w danej temperaturze.

Różnice pomiędzy wynikami pochodzącymi z XRD a tymi z badań magnetycznych mogą pochodzić z kilku różnych źródeł. W każdym z przypadków mamy do czynienia z badaniami porównawczymi, gdzie wyniki dopasowywane są do odpowiedniego wzorca. Różnice w składzie chemicznym lub też w strukturze pomiędzy próbką badaną a wzorcem mogą prowadzić do błędów w zmierzonych wartościach. Innym czynnikiem wpływającym na pomiary magnetyczne może być zawartość węglików, która w przypadku błędnej oceny może zawyżać otrzymane wyniki. Jednocześnie w przypadku badań RTG znaczne rozdrobnienie ziarna zwiększa szumy i szerokość otrzymanych pików, co również utrudnia precyzyjną analizę wyników.

### **7.3 Analiza kinetyki przemian fazowych**

W celu pełnego scharakteryzowania przemian fazowych po zaprojektowanych obróbkach konieczne było uwzględnienie wpływu węglików wtórnych na ich kinetykę. Na podstawie otrzymanych wykresów CTPi zaobserwowano m. in. wzrost hartowności stali, widoczny poprzez przesunięcie krzywych początku przemiany w prawo na wykresie, po obróbce typu PA. Szczególnie istotne było scharakteryzowanie wpływu przeprowadzonych obróbek wstępnych na przemianę bainityczną. Badania prowadzone były na podstawie otrzymanych krzywych dylatometrycznych.



Rys. 7.7 Wykresy dylatometryczne badanych procesów oraz ich różniczki.

Patrząc na otrzymane wykresy widoczne są podobieństwa pomiędzy temperaturami hartowania izotermicznego 250 oraz 320°C. Najwyraźniejszy pik przyrostu wykazuje przemiana bainityczna po procesie PA+S. Wcześniej także następuje przyrost bainitu po obróbkach typu PA. Podobnych zależności nie widać jednak w przypadku obróbek prowadzonych w temperaturze 430°C. Nie widać tu wyraźnych różnic w czasie przemiany, chociaż przemiana po podwójnym austenitzowaniu wydaje się charakteryzować szybszym przyrostem. Przyspieszenie kinetyki przemiany bainitycznej może być wypadkową zmniejszenia ziarna austenitu pierwotnego, ujednorodnienia składu chemicznego oraz wielkości i rozłożenia węglików. Mniejsze ziarno austenitu pierwotnego przekłada się na większą gęstość granic ziaren, które to stanowią miejsca zarodkowania bainitu. Stąd zmniejszenie wielkości ziarna austenitu mogło prowadzić do zmiany kinetyki przyrostu bainitu. Jednocześnie szybki wzrost zarodków powoduje silne wzbogacenie austenitu w węgiel, co przekłada się na spadek szybkości wzrostu ziarn bainitu w późniejszym etapie. Po

obróbkach PA oraz PA+S czas potrzebny do zakończenia przemiany podobny był do tego, jaki był procesie typu A. Jednakże w przypadku omawianych obróbek cieplnych zaobserwowana zmiana wielkości ziarna była niewielka, i nie powinna w aż takim stopniu wpływać na zmianę kinetyki. Kolejnym czynnikiem mogło być wspomniane wcześniej ujednorodnienie składu chemicznego. W przypadku pojedynczego austenitzowania większa niejednorodność składu chemicznego mogła prowadzić do wydłużenia czasu zarodkowania bainitu po granicach ziaren – w miejscach o wyższym stężeniu węgla czy chromu bainit powstawałby później niż w innych. Przekładałoby się to na przesunięcie pików przyrostu bainitu w stronę dłuższych czasów, podobnie jak ma to miejsce w omawianym przypadku. Finalnie także wielkość i gęstość węglików mogą wpływać na kinetykę przemiany bainitycznej. W przypadku obróbek IAT obserwowany był wzrost kinetyki przemiany na skutek wydzielania węglików przed przemianą bainityczną [20], [21], i tym samym zubożenia granic ziaren w składniki stopowe. W tamtym wypadku omawiane były jednak węgliki wydzielane po przemianie austenicyzacyjnej. W przypadku omawianych obróbek węgliki wtórne obecne były w strukturze już na etapie austenitzowania, możliwe było więc, że zachodziło zjawisko odwrotne. Wiadomym jest, że cząstki obecne w trakcie austenitzowania, w tym węgliki, ograniczają rozrost granic ziaren i często działają niczym kotwica, blokując na sobie dalszą migrację granicy [61], [62]. Stąd też w trakcie austenitzowania część obecnych w strukturze cząstek znajduje się na granicach ziaren. Jednocześnie w trakcie austenitzowania część węglików ulegać będzie rozpuszczeniu w austenicie, wzbogacając austenit w składniki stopowe. Możemy więc przyjąć, że austenit w pobliżu granic ziaren wzbogacony będzie w składniki stopowe, co zwiększy jego stabilność. Z równania Gibbsa-Thompsona wynika natomiast, że cząstki o większym promieniu mają niższe stężenie równowagowe na granicy z roztworem, stąd też trudniej ulegają rozpuszczeniu. Zatem większe cząstki w mniejszym stopniu wzbogacają austenit w składniki stopowe, efektywnie przyspieszając zarodkowanie bainitu – koreluje to z otrzymanymi wynikami, gdzie dla procesu PA+S, czyli dla większych wydzieleni węglików, obserwujemy przyspieszenie przyrostu bainitu w temperaturach 250 oraz 320°C. Niewielkie różnice w kinetyce dla temperatury mogą wynikać z wyższej dyfuzji, a także innego mechanizmu wzrostu bainitu ziarnistego – w przypadku tego typu mikrostruktury mamy do czynienia z gwałtownym rozrostem równoosiowych ziaren bainitu, a zarodkowanie nie pełni tu tak kluczowej roli jak w przypadku bainitu płytkowego.

W celu dalszego określenia wpływu węglików zdecydowano się na dopasowanie krzywych dylatometrycznych do istniejących wzorów opisujących przemiany kinetyczne. Jednym z nich

był wzór Starinka, stanowiący rozwinięcie wzoru JMAK [39]. Do krzywych kinetycznych dopasowane zostały 3 wartości – parametry  $n$ ,  $k$ , oraz  $\eta$ , zgodnie ze wzorem

$$\alpha = 1 - \left[ \frac{[k(T)t]^n}{\eta} + 1 \right]^{-\eta}$$

Wyniki przedstawiono w tabelach:

Tabela 7.5 Wyniki parametru  $n$  otrzymanego na podstawie przeprowadzonych dopasowań.

Obróbka wstępna			
Temp. bainityzowania	PA	A	PA+S
250	3,189467	3,721993	3,627373
320	1,563468	1,97537	2,104132
430	1,167049	1,280108	1,320956

Tabela 7.6 Wyniki parametru  $k$  otrzymanego na podstawie przeprowadzonych dopasowań.

Obróbka wstępna			
Temp. bainityzowania	PA	A	PA+S
250	0,000373	0,00032	0,000633
320	0,001295	0,001069	0,001866
430	0,020617	0,014627	0,01882

Tabela 7.7 Wyniki parametru  $\eta$  otrzymanego na podstawie przeprowadzonych dopasowań.

Obróbka wstępna			
Temp. bainityzowania	PA	A	PA+S
250	0,503163	0,537987	0,439204
320	2,715842	1,754067	1,104195
430	5,277821	7,839603	5,387424

W części prac zakłada się, że w celu dokładnego oszacowania energii wzrostu zarodka konieczne jest przyjęcie pewnej stałej, skwantowanej wartości parametru  $n$ , który to dla

bainitu przyjmuje wartość  $n=3$  [35], [39]. Jednakże na podstawie przeprowadzonych dopasowań wyraźnie widać, że parametr  $n$  silnie zależy od temperatury. Wartość „3” jest także określona przy założeniu płytkowego wzrostu bainitu, co najprawdopodobniej nie ma miejsca w przypadku przemiany w 430°C. Dlatego przyjęto następujące założenia:

- Zmiana parametru  $n$  jest proporcjonalna do zmian kształtu powstającego zarodka
- Zmiana parametru  $k$  jest odwrotnie proporcjonalna do zmiany energii aktywacji wzrostu zarodka  $E_a$
- Zmiana parametru  $\eta$  jest wprost proporcjonalna do równomiernego wzrostu wszystkich zarodków

Analizując zmianę parametru  $n$  można zauważyć, że najniższe wartości przyjmują one po obróbce typu PA. Znajduje to odzwierciedlenie w grubości otrzymywanych listew bainitu – po tego typu obróbce obserwowane listwy były najwęższe. Może wynikać to z większej gęstości miejsc zarodkowania, lub też z częściowego blokowania wzrostu szerokości listew przez obecne w strukturze węgliki wtórne.

W przypadku parametru  $k$  najmniejszą wartość otrzymano dla obróbki wstępnej typu A – oznacza to, że dla tej obróbki najwyższa była energia aktywacji zarodka.

Żadnych zależności między typami obróbki nie zaobserwowano dla parametru  $\eta$ . Warto natomiast zauważyć, że w przypadku obróbek prowadzonych w 250 i 320°C obróbka typu PA charakteryzowała się wyższymi wartościami parametru  $\eta$  niż PA+S – wskazuje to na blokowanie wzrostu płytek przez węgliki. Najwyższy parametr  $\eta$  obserwowany dla obróbek A może wynikać z mniejszej jednorodności składu chemicznego – poszczególne zarodki rozrastałyby się w różnym czasie, a te wcześniejsze blokowały rozrost dla ziarn powstających później.

Podsumowując, na podstawie analizy modelu Starinka można stwierdzić, że przeprowadzone obróbki wpływają na więcej niż jeden z opisujących przemianę fazową parametrów. Rozdrobnienie struktury, widoczne w badaniach mikroskopowych, może wynikać nie tylko ze zmiany kształtu rozrastającego się ziarna, ale także z różnic w energii aktywacji i wzajemnego blokowania zarodków, jak ma to miejsce w przypadku obróbek PA+S. Choć żaden parametr nie wskazuje na to jednoznacznie, to jednak obserwowane ziarna bainitu były mniejsze niż w przypadku obróbki A.

Kolejnym zastosowanym do opisu kinetyki przemiany modelem był model autokatalityczny [43], charakteryzujący się parametrami  $\kappa$  oraz  $\lambda$ , według wzoru

$$f = \frac{1 - \exp[-\kappa(1 + \lambda)t]}{\lambda \exp[-\kappa(1 + \lambda)t] + 1}$$

Wyniki dopasowania przedstawiono poniżej.

Tabela 7.8 Wyniki parametru  $\kappa$  otrzymanego na podstawie przeprowadzonych dopasowań.

$\kappa$	PA	A	PA+S
<b>250</b>	9,83E-05	5,80E-05	0,000192
<b>320</b>	0,000795	0,000423	0,000855
<b>430</b>	0,01377	0,010219	0,013387

Tabela 7.9 Wyniki parametru  $\lambda$  otrzymanego na podstawie przeprowadzonych dopasowań.

$\lambda$	PA	A	PA+S
<b>250</b>	6,345043	12,59959	3,927409
<b>320</b>	1,38429	3,756295	2,053974
<b>430</b>	0,38652	0,922993	0,826768

Parametr  $\kappa$  jest trudny w interpretacji. Jego wartość zależy do wielkości ziarna, ilości powstałych zarodków, energii aktywacji zarodkowania po granicach ziarn, morfologii granic ziaren, przechłodzenia, a także stężenia węgla w osnowie bainitu. O ile oczywiście możliwe jest określenie tych parametrów [46], w tym celu niezbędne jest przeprowadzenie serii symulacji i przyjęcie serii założeń. Ponieważ nie stwierdzono żadnych relacji między parametrem  $\kappa$  a wielkością węglików, a także ze względu na brak dostępu do opisywanych symulacji, nie zdecydowano się na nadanie parametrowi  $\kappa$  odpowiednika fizycznego.

Dużo prostsza jest interpretacja parametru  $\lambda$ , który to jest funkcją wykładniczą różnicy energii aktywacji między zarodkowaniem po granicach ziaren a zarodkowaniem autokatalitycznym –  $\Delta Q^*$ . Analizując otrzymane wyniki widać zależność między otrzymanymi wartościami a gęstością węglików – najwyższą wartość  $\lambda$  otrzymano dla procesów po pojedynczym austenitowaniu (A); a najmniejszą, z wyjątkiem temperatury 250°C, dla procesów PA. Zmiany parametru  $\lambda$  w temperaturze 250 pokrywają się z uzyskanymi wynikami różniczki kinetyki przemiany – mechanizmy mogące opóźniać lub przyspieszać zarodkowanie dla poszczególnych obróbek opisane zostały wcześniej. W przypadku temperatur 320 oraz 430°C,

otrzymane wyniki pokrywają się z wynikami wielkości ziarna austenitu – według badań, parametr  $\lambda$  wykazuje dużą zależność od ziarna austenitu pierwotnego [37].

Podsumowując analizę zmian kinetyki przemiany widać wyraźnie, że badane obróbki, a co za tym idzie, wielkości wydzielonych węglików, mają wyraźny wpływ na kinetykę przemiany. Jednocześnie zastosowane modele jej opisu wskazują, że jej zmiany są wielowymiarowe – niemożliwe jest określenie jednej zależności między danym parametrem a zastosowaną obróbką dla wszystkich temperatur. Może to wynikać z różnego mechanizmu powstawania bainitu w badanych temperaturach, ale też z faktu, że zmiana stanu wyjściowego ma wpływ na szereg czynników, których rolę trudno jasno określić, a które pośrednio wpływają na kinetykę przemiany.

#### **7.4 Badanie właściwości mechanicznych.**

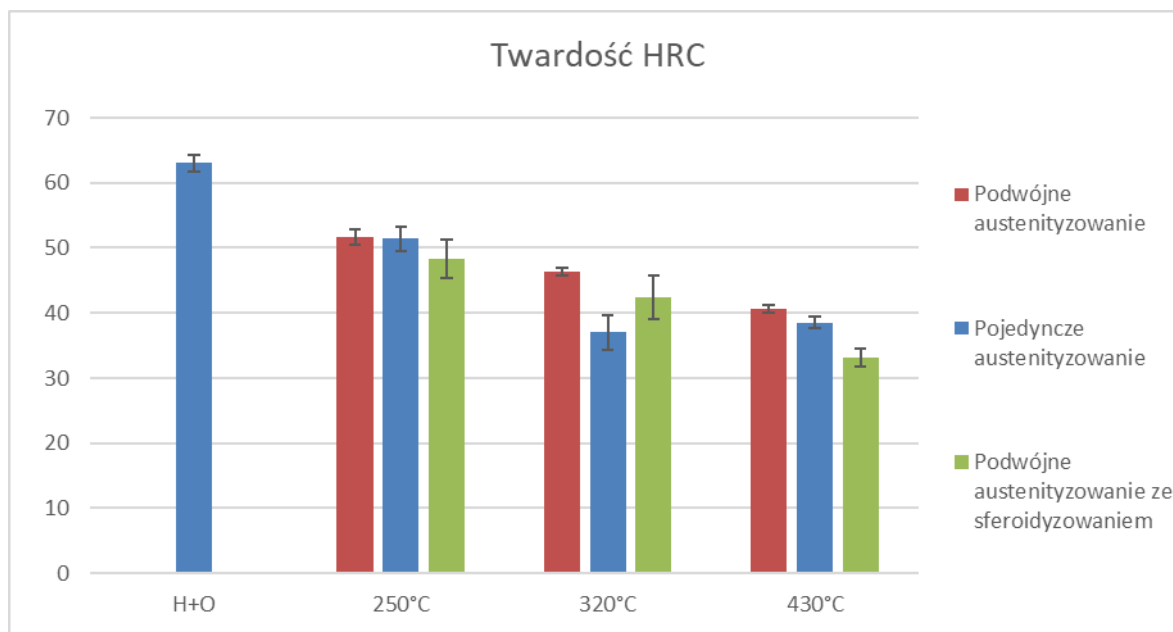
W celu określenia wpływu wydzielen na właściwości mechaniczne stali 100CrMnSi 6-4 zdecydowano się na przeprowadzenie badań: twardości, statyczną próbę rozciągania, udarności oraz odporności na zużycie ściernie. Są to podstawowe badania, które powinny dać odpowiedź na kluczowe stwierdzenie zawarte w tezie pracy – czy i w jaki sposób wielkość węglików wtórnych wpływa na otrzymane po obróbce właściwości mechaniczne stali. W celach porównawczych wyniki zaprojektowanych obróbek porównane zostały do obróbki konwencjonalnej hartowania i odpuszczania.

W celu lepszej oceny uzyskanych wyników, badaniu poddano także próbki po procesie hartowania i niskiego odpuszczania. Na podstawie literatury [49] dobrane zostały następujące parametry:

Austenitizowanie w 820°C przez 15 min, następnie hartowanie i odpuszczanie w 170°C przez 1 godzinę.

##### **7.4.1 Badania twardości**

W celu określenia wpływu węglików na twardość przeprowadzono serię pomiarów w skali HRC. Duże obciążenie stosowane w tym badaniu zapewnia pomiar twardości z pewnego obszaru, ograniczając wpływ lokalnych wahań składu fazowego. Wyniki pomiaru przedstawiono na wykresie.



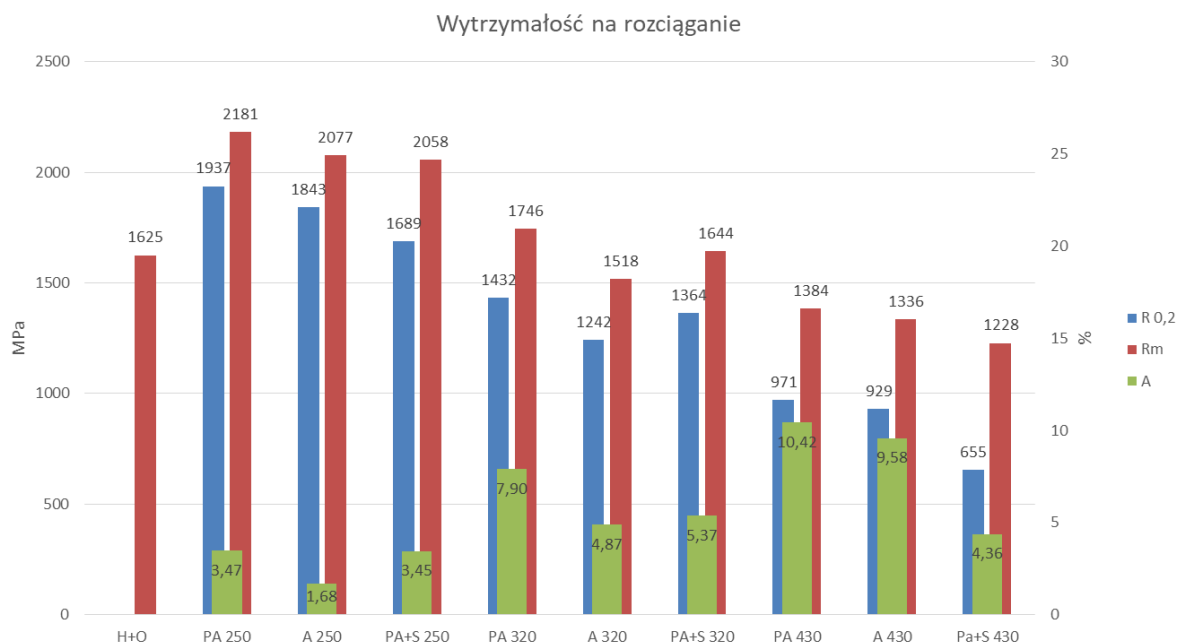
Rys. 7.8 Wyniki badania twardości stali po przeprowadzonych obróbkach

Najwyższe wartości twardości otrzymano dla obróbek typu PA. Wynika to najprawdopodobniej z dużego rozdrobnienia otrzymanych węglików i ich równomiernego rozłożenia w osnowie. Dla temperatur 250 i 430°C zmiany twardości są odwrotnie proporcjonalne do wielkości obecnych w osnowie węglików, natomiast w przypadku temperatury 320°C odwrotnie proporcjonalne do udziału objętościowego węglików. Nie można jednak zakładać, że są to jedyne czynniki wpływające na uzyskane wartości twardości. Zaproponowane obróbki charakteryzują się niższą twardością niż próbka hartowana i odpuszczana, nie powinno to jednak dziwić, jako że bainit najczęściej nie osiąga tak wysokich twardości jak martenzyt.

#### 7.4.2 Statyczna próba rozciągania.

Próbki poddane omawianym procesom obróbki cieplnej poddano statycznej próbie rozciągania, jako podstawowej metodzie badań materiałów konstrukcyjnych.



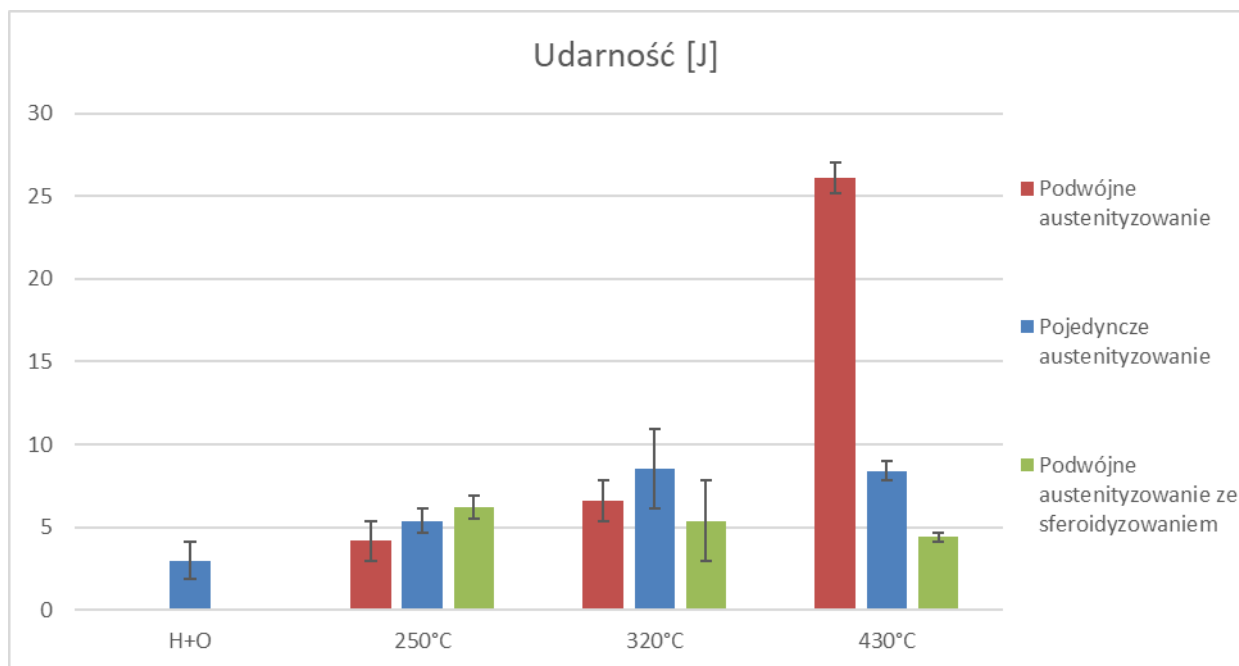


Rys. 7.9 Wyniki statycznej próby rozciągania dla przeprowadzonych obróbek.

Wyniki statycznej próby rozciągania wykazują tę samą tendencję co wyniki badań twardości. Najwyższe wartości granicy plastyczności i wytrzymałości osiągnięto dla obróbek typu PA. Najniższe wartości w temperaturach 250 oraz 430°C zmierzono dla procesów PA+S, natomiast w 320°C dla obróbki typu A. Próbkę po procesie typu PA wykazywały także najwyższą wartość wydłużenia. W przypadku pozostałych procesów w temperaturze 250 oraz 320°C większe wydłużenie wykazywały próbki po obróbkach typu PA+S, natomiast w temperaturze 430°C próbki po obróbkach typu A. Należy zaznaczyć, że próbka odniesienia – hartowana i odpuszczana – pękała krucho, stąd brak wartości granicy plastyczności i wydłużenia, a podana wartość nie jest granicą wytrzymałości, a wytrzymałością próbki na zerwanie.

### 7.4.3 Badania udarności.

Próbie udarności przeprowadzono na próbkach z karbem typu v, otrzymane wyniki przedstawiono poniżej.

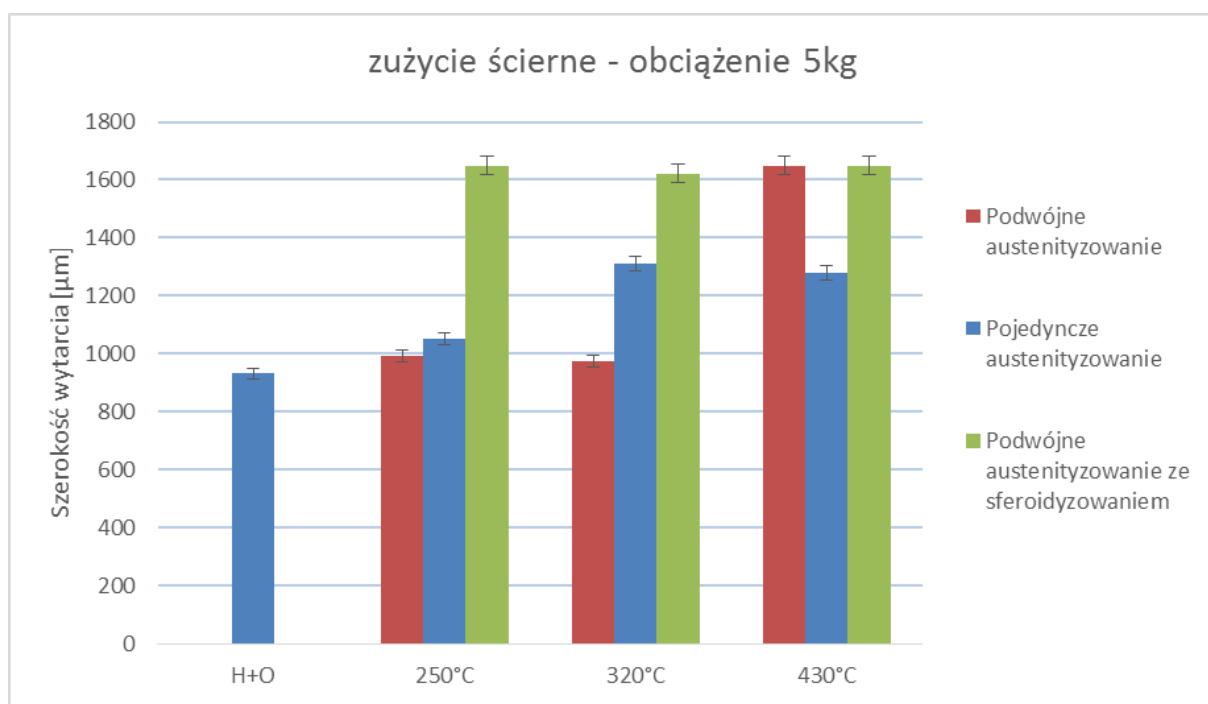
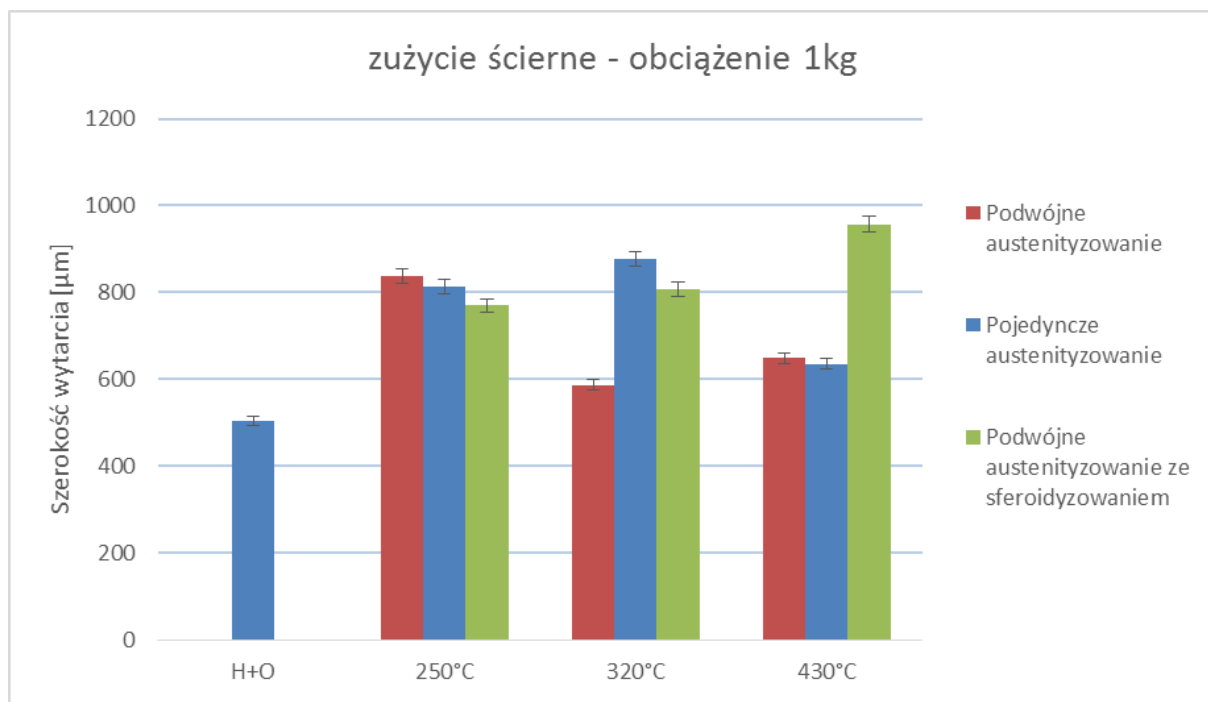


Rys. 7.10 Wyniki próby udarności.

W przypadku wyników udarności otrzymane wartości nie układają się tak jednoznacznie, jak w przypadku wyników twardości, lub też statycznej próby rozciągania. W zależności od temperatury obróbki, różne jej typy wykazywał najwyższe wartości. Najbardziej skrajne wartości osiągnęła obróbka typu PA – od 4,2 J po bainityzacji w 250°C do 26,1 J po bainityzacji w 430°C. Można więc stwierdzić, że wpływ wielkości węglików na udarność obrabianej stali silnie zależy od temperatury obróbki.

#### 7.4.4 Badania odporności na zużycie ścierne

Badania odporności na zużycie ścierne prowadzono metodą kula-dysk, pod różnymi obciążeniami. Wyniki zamieszczono na wykresach.



Rys. 7.11 Wyniki pomiarów szerokości wytarcia w [ $\mu\text{m}$ ] w próbach odporności na zużycie ściernie.

Wyniki odporności na zużycie ściernie również nie wykazują stałych tendencji. W przypadku procesów prowadzonych w 250°C obróbka typu PA+S Wykazała się najniższą wartością zużycia pod obciążeniem 1 kg, i najwyższą pod obciążeniem 5 kg. Otrzymane wyniki

wytarcia oznaczone jako  $>1650 \mu\text{m}$  oznaczają, że wytarcie było na tyle duże, iż niemożliwe było określenie jego szerokości pod obserwacjami mikroskopowymi. Jednocześnie proces PA osiągnął najwyższą wartość zużycia dla obciążenia 1kg, ale najniższą dla obciążenia 5kg. W temperaturze  $320^{\circ}\text{C}$  najlepsze wyniki uzyskano dla obróbek typu PA, zarówno pod obciążeniem 1, jak i 5 kg. Dla tej obróbki osiągnięto także najniższe wskaźniki zużycia spośród wszystkich badanych stanów. Natomiast w przypadku temperatury  $430^{\circ}\text{C}$  najlepsza okazała się obróbka typu A. Należy zwrócić uwagę, że w wynikach badania udarności oraz odporności na zużycie ściernie nie ma tak wyraźnych zależności między otrzymanymi wynikami a temperaturą, jak ma to miejsce w przypadku badań twardości i statycznej próby rozciągania.

## 8 Podsumowanie i wnioski

Z badań literatury wynikało, że węgliki wytworzone w stali przed końcową przemianą, czy to w przed, w trakcie lub po austenitowaniu, mogą wpływać zarówno na kinetykę przemiany bainitycznej, jak i na uzyskane właściwości stali. Brakowało jednak badań skupiających się na analizie wpływu wielkości i gęstości węglików na kinetykę przemiany bainitycznej oraz na otrzymane po przemianie właściwości stali. Badania przeprowadzono na stali 100CrMnSi 6-4, która cechuje się względnie niską zawartością pierwiastków stopowych i wysoką zawartością węgla. Stal wykazuje także szeroki zakres temperatur, w którym zachodzi przemiana bainityczna. Zaprojektowane zostały dwie niekonwencjonalne obróbki cieplne, które doprowadziły do zróżnicowania wielkości węglików obecnych w strukturze przed przemianą, w porównaniu do standardowego, pojedynczego austenitowania. Po zastosowanych obróbkach cieplnych stalowe próbki zostały poddane szczegółowym badaniom mikrostruktury, kinetyki przemian fazowych oraz właściwości mechanicznych. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że zmiana wielkości węglików przed przemianą bainityczną ma znaczący wpływ na jej kinetykę oraz na otrzymywaną mikrostrukturę i na właściwości i bainitu.

Badania przemiany bainitycznej wskazują, że zwiększenie wielkości węglików pierwotnych w strukturze przyspiesza kinetykę tej przemiany. Związane jest to ze zmniejszeniem ich gęstości na granicach ziaren austenitu oraz ich większej stabilności. Powoduje to mniejsze przesylenie granic ziaren w węgiel i chrom, co przekłada się na wyższą szybkość zarodkowania. Zależność ta jest widoczna w temperaturach 250 oraz 320, gdzie w czasie inkubacji  $t$  następuje formowanie dużej ilości zarodków ferrytu. W wyższej temperaturze – 430°C – ze względu na niskie przechłodzenie, w jednym ziarnie austenitu zarodkuje mniejsza ilość ziarn ferrytu bainitycznego. Ziarna te szybko się rozrastają w tej temperaturze ze względu na większą szybkość dyfuzji. Stąd też dla struktury ferrytu ziarnistego liczba miejsc zarodkowania nie ma dużego znaczenia dla kinetyki przemiany, która w tej temperaturze jest głównie zależna od szybkości wzrostu ziaren ferrytu bainitycznego.

Badania właściwości mechanicznych wykazały, że najwyższą twardość, granicę plastyczności oraz wytrzymałość na rozciąganie osiągnięto dla obróbki podwójnego austenitowania. W temperaturach 250 i 430°C widać wyraźną zależność między wielkością węglików a umocnieniem materiału – im drobniejsze węgliki, tym wyższe wartości parametrów wytrzymałościowych. Wyniki otrzymane w temperaturze 320° przeczą jednak temu trendowi.

Ponadto, wraz ze wzrostem wielkości węglików, obserwuje się zwiększenie udarności w temperaturze 250°C, natomiast jej spadek w temperaturze 430°C. Można więc stwierdzić, że wpływ rozkładu wielkości węglików na właściwości mechaniczne jest silnie zależny od temperatury i rodzaju otrzymywanej mikrostruktury bainitycznej.

Na podstawie przeprowadzonych badań można więc stwierdzić, że zmiana wielkości węglików w strukturze powoduje zmianę kinetyki przemiany bainitycznej oraz wpływa na właściwości stali po przemianie. Nie da się jednak uzasadnić obserwowanych zmian własności mechanicznych wyłącznie zmianą wielkości węglików, gdyż zależą one również w znacznym stopniu od otrzymanej morfologii bainitu. Jednocześnie wykazano, że zwiększenie wielkości węglików ma największy wpływ na przyspieszenie kinetyki przemiany, choć według przeprowadzonych badań jedynie w zakresie bainitu dolnego i górnego.

Z przeprowadzonych badań wynika, że węgliki jedynie pośrednio wpływają na zarodkowanie bainitu. Nie zaobserwowano zmiany morfologii tworzonego bainitu, ani też wpływu węglików wtórnych w strukturze na węgliki trzeciorzędowe, powstające w trakcie przemiany bainitu dolnego lub górnego. Nie zaobserwowano także zarodkowania ferrytu bainitycznego na wydzielonych węglkach. Obserwowany wpływ węglików na kinetykę przemiany wynikał raczej ze wzbogacania lub zubożania osnowy austenitu w pierwiastki stopowe oraz kotwiczenia granic ziaren przez węgliki. Nie zaobserwowano także tendencji zmian składu fazowego w funkcji wielkości węglików. W przypadku własności mechanicznych, widoczny jest wzrost twardości i wytrzymałości na ściskanie przy rozdrobnieniu węglików, w wyniku umocnienia wydzieleniowego.

Z aplikacyjnego punktu widzenia, korzystne jest rozdrobnienie węglików wtórnych, ze względu na podwyższenie twardości i wytrzymałości badanych próbek. Problemem może być konieczność zastosowania dodatkowych etapów obróbki cieplnej, w szczególności zaś wprowadzenia odkształcenia plastycznego w trakcie hartowania izotermicznego. Taka obróbka może jednak prowadzić do skrócenia całkowitego czasu obróbki cieplnej, jak miało to miejsce w przypadku obróbki prowadzonej w 250°C.

Podsumowując, należy stwierdzić, że zaprojektowane obróbki doprowadziły do zróżnicowania wielkości i udziału objętościowego węglików obecnych w strukturze. Przeprowadzone badania potwierdzają słuszność postawionej tezy: zmiany wielkości i objętości węglików w osnowie austenitu prowadziły do znacznych zmian w kinetyce przemiany bainitycznej oraz we właściwościach stali po obróbce cieplnej. Zrealizowane

zostały także założone cele pracy – określona została skala tych zmian oraz zaproponowane zostały mechanizmy za nie odpowiedzialne. Zaprojektowane i przeprowadzone innowacyjne obróbki wstępne doprowadziły do poprawy właściwości mechanicznych w porównaniu do pojedynczego austenitowania.

## 9 Bibliografia

- [1] J. S. Park, K. Rajan, and R. Ramesh, “High carbon steel and ancient sword making as observed in a double edged sword from an Iron Age megalithic burial in Tamil Nadu, India,” *Archaeometry*, vol. 62, no. 1, pp. 68–80, Feb. 2020, doi: 10.1111/arc.12503.
- [2] M. Ashby, *Materials and the Environment Eco-informed Material Choice*, 3rd Edition. 2021.
- [3] S. Marciniak, E. Skołek, and W. Świątnicki, “The Effect of Stepped Austempering on Phase Composition and Mechanical Properties of Nanostructured X37CrMoV5-1 Steel”, *Archives of Metallurgy and Materials*, vol. 60, no. 1, pp. 517–521, Apr. 2015, doi: 10.1515/amm-2015-0083.
- [4] Y. Li, Y. Lu, C. Wang, S. Li, and L. Chen, “Phase Stability of Residual Austenite in 60Si2Mn Steels Treated by Quenching and Partitioning”, *Journal of Iron and Steel Research International*, vol. 18, no. 2, pp. 70–74, Feb. 2011, doi: 10.1016/S1006-706X(11)60026-5.
- [5] W. Świątnicki, P. Radowski, K. Dudzińska, and K. Wasiak, “Sposób obróbki cieplnej stali”, PL234490B1, 2016 [Online]. Available: <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/062223463/publication/PL234490B1?q=%C5%9Bwi%C4%85tnicki>
- [6] K. Chmielarz and S. Marciniak, “Changes of microstructure and mechanical properties of nano crystalline steel X37CrMoV5-1 subjected to heat treatment as is used during nitriding”, in *ISCAME 2017 conference proceedings*, 2017, pp. 90–95.
- [7] M. Zorgani, C. García-Mateo, and M. Jahazi, “Microstructural evolution during tempering of an ausformed carbide-free low temperature bainitic steel”, *Mater Des*, vol. 210, p. 110082, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.matdes.2021.110082.
- [8] M. Blicharski, *Inżynieria Materiałowa - Stal*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2004.
- [9] S. Prowans, *Struktura Stopów*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2000.



- [10] A. Gołaszewski, J. Szawłowski, and W. A. Świątnicki, “Multiphase steel microstructure and properties optimisation through a new heat treatment process”, *Materials Science and Technology*, vol. 37, no. 13, pp. 1083–1089, Sep. 2021, doi: 10.1080/02670836.2021.1986934.
- [11] S. Prowans, *Materialoznastwo*. Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1980.
- [12] H. K. D. H. Bhadeshia, *Bainite In Steels Theory And Practice Third Edition*, Wakefield, 2015.
- [13] S. Zajac, V. Schwinn, and K. H. Tacke, “Characterisation and Quantification of Complex Bainitic Microstructures in High and Ultra-High Strength Linepipe Steels”, *Materials Science Forum*, vol. 500–501, pp. 387–394, Nov. 2005, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.500-501.387.
- [14] H. K. D. H. Bhadeshia, “Nanostructured bainite”, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 466, no. 2113, pp. 3–18, Jan. 2010, doi: 10.1098/rspa.2009.0407.
- [15] F. G. Caballero, M. K. Miller, and C. García-Mateo, “Carbon supersaturation of ferrite in a nanocrystalline bainitic steel”, *Acta Mater*, vol. 58, no. 7, pp. 2338–2343, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.actamat.2009.12.020.
- [16] F. G. Caballero, C. García-Mateo, M. J. Santofimia, M. K. Miller, and C. García de Andrés, “New experimental evidence on the incomplete transformation phenomenon in steel”, *Acta Mater*, vol. 57, no. 1, pp. 8–17, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.actamat.2008.08.041.
- [17] L.A. Dobrzański, *Metaloznawstwo z podstawami nauki o materiałach*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1998.
- [18] P. Bała, *Kinetyka przemian fazowych przy odpuszczaniu i jej wpływ na własności stali*. Kraków, 2007.
- [19] B. Mašek, H. Jirkov, and L. Kučerov, “Rapid spheroidization and grain refinement caused by thermomechanical treatment for plain structural steel”, *Materials Science Forum*, 2012, vol. 706–709, pp. 2770–2775. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.706-709.2770.

- [20] A. M. Ravi, J. Sietsma, and M. J. Santofimia, “The role of grain-boundary cementite in bainite formation in high-carbon steels”, *Scr Mater*, vol. 185, pp. 7–11, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.scriptamat.2020.03.042.
- [21] G. Łukaszewicz, K. Wasiak, E. K. Skołek, R. Diduszko, and W. A. Świątnicki, “Influence of intermediate annealing treatment on the kinetics of bainitic transformation in x37crmov5-1 steel”, *Materials*, vol. 14, no. 16, Aug. 2021, doi: 10.3390/ma14164411.
- [22] A. M. Ravi, A. Kumar, M. Herbig, J. Sietsma, and M. J. Santofimia, “Impact of austenite grain boundaries and ferrite nucleation on bainite formation in steels”, *Acta Mater*, vol. 188, pp. 424–434, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.actamat.2020.01.065.
- [23] B. Ögel and E. Tekin, “The effect of double austenitization on the microstructure and toughness of AISI M2 high speed steel”, *Steel Research*, vol. 69, no. 6, pp. 247–252, 1998, doi: 10.1002/srin.199805544.
- [24] S. Salunkhe, D. Fabijanic, J. Nayak, and P. Hodgson, “Effect of Single and Double Austenitization Treatments on the Microstructure and Hardness of AISI D2 Tool Steel”, *Materials Today: Proceedings*, 2015, vol. 2, no. 4–5, pp. 1901–1906. doi: 10.1016/j.matpr.2015.07.145.
- [25] M. Avrami, “Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III”, *J Chem Phys*, vol. 9, no. 2, pp. 177–184, Feb. 1941, doi: 10.1063/1.1750872.
- [26] M. Avrami, “Kinetics of Phase Change. II Transformation- Time Relations for Random Distribution of Nuclei”, *J Chem Phys*, vol. 8, no. 2, pp. 212–224, Feb. 1940, doi: 10.1063/1.1750631.
- [27] M. Avrami, “Kinetics of Phase Change. I General Theory”, *J Chem Phys*, vol. 7, no. 12, pp. 1103–1112, Dec. 1939, doi: 10.1063/1.1750380.
- [28] A. N. Kolmogorov, “On the Statistical Theory of Crystallization of Metals (К статистической теории кристаллизации металлов)”, *Izvestiya Rossiiskoi Akademii Nauk. Seriya Matematicheskaya*, vol. 3, pp. 355–359, 1937.

- [29] W. A. Johnson and K. E. Mehl, “Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth”, *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*, no. 195, pp. 416–442, 1939.
- [30] B. J. Kooi, “Extension of the Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov theory incorporating anisotropic growth studied by Monte Carlo simulations”, *Phys Rev B*, vol. 73, no. 5, p. 054103, Feb. 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.73.054103.
- [31] F. G. Caballero, M. J. Santofimia, C. García-Mateo, and C. G. de Andrés, “Time-Temperature-Transformation Diagram within the Bainitic Temperature Range in a Medium Carbon Steel”, *Mater Trans*, vol. 45, no. 12, pp. 3272–3281, 2004, doi: 10.2320/matertrans.45.3272.
- [32] J. Málek, “The kinetic analysis of non-isothermal data”, *Thermochim Acta*, vol. 200, pp. 257–269, Jul. 1992, doi: 10.1016/0040-6031(92)85118-F.
- [33] F. Liu, F. Sommer, C. Bos, and E. J. Mittemeijer, “Analysis of solid state phase transformation kinetics: models and recipes”, *International Materials Reviews*, vol. 52, no. 4, pp. 193–212, Jul. 2007, doi: 10.1179/174328007X160308.
- [34] M. J. Starink, “Kinetic equations for diffusion-controlled precipitation reactions”, *J Mater Sci*, vol. 32, no. 15, pp. 4061–4070, 1997, doi: 10.1023/A:1018649823542.
- [35] J. W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, 3rd ed. London: Pergamon Press, 2002.
- [36] F. L. Cumbreira and F. Sánchez-Bajo, “The use of the JMAYK kinetic equation for the analysis of solid-state reactions: critical considerations and recent interpretations”, *Thermochim Acta*, vol. 266, pp. 315–330, Nov. 1995, doi: 10.1016/0040-6031(95)02554-5.
- [37] J. Damon, F. Mühl, S. Dietrich, and V. Schulze, “A Comparative Study of Kinetic Models Regarding Bainitic Transformation Behavior in Carburized Case Hardening Steel 20MnCr5”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 50, no. 1, pp. 104–117, Jan. 2019, doi: 10.1007/s11661-018-5004-6.
- [38] E.-S. Lee and Y. G. Kim, “A transformation kinetic model and its application to Cu-Zn-Al shape memory alloys—I. Isothermal conditions”, *Acta Metallurgica et*

- Materialia*, vol. 38, no. 9, pp. 1669–1676, Sep. 1990, doi: 10.1016/0956-7151(90)90009-6.
- [39] M. J. Starink, “On the meaning of the impingement parameter in kinetic equations for nucleation and growth reactions”, *J Mater Sci*, vol. 36, no. 18, pp. 4433–4441, 2001, doi: 10.1023/A:1017974517877.
- [40] J. B. Austin and R. L. Rickett, “Kinetics of the decomposition of austenite at constant temperature”, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.*, pp. 396–415, 1939.
- [41] Q. Liu, Y. Shen, Q. Wu, B. Gao, and X. Zhang, “Research on nucleation mechanism of the nanoscale bainite ferrite in a high carbon steel Fe–0.88C–1.35Si–1.03Cr–0.43Mn”, *J Mater Res*, vol. 31, no. 10, pp. 1510–1517, May 2016, doi: 10.1557/jmr.2016.160.
- [42] G. I. Rees and H. K. D. H. Bhadeshia, “Bainite transformation kinetics Part 1 Modified model”, *Materials Science and Technology*, vol. 8, no. 11, pp. 985–993, Nov. 1992, doi: 10.1179/mst.1992.8.11.985.
- [43] A. M. Ravi, J. Sietsma, and M. J. Santofimia, “Exploring bainite formation kinetics distinguishing grain-boundary and autocatalytic nucleation in high and low-Si steels”, *Acta Mater*, vol. 105, pp. 155–164, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.actamat.2015.11.044.
- [44] M. J. Santofimia, F. G. Caballero, C. Capdevila, C. García-Mateo, and C. G. de Andrés, “Evaluation of Displacive Models for Bainite Transformation Kinetics in Steels”, *Mater Trans*, vol. 47, no. 6, pp. 1492–1500, 2006, doi: 10.2320/matertrans.47.1492.
- [45] S. M. C. van Bohemen and J. Sietsma, “Modeling of isothermal bainite formation based on the nucleation kinetics”, *International Journal of Materials Research*, vol. 99, no. 7, pp. 739–747, Jul. 2008, doi: 10.3139/146.101695.
- [46] A.M. Ravi, “Understanding bainite formation in steels”, 2019, doi: 10.4233/uuid:d3bc68cd-76de-4d5c-b6b4-c739e36323ae.
- [47] F. G. Caballero, M. K. Miller, A. J. Clarke, and C. García-Mateo, “Examination of carbon partitioning into austenite during tempering of bainite”, *Scr Mater*, vol. 63, no. 4, pp. 442–445, Aug. 2010, doi: 10.1016/j.scriptamat.2010.04.049.

- [48] C. García-Mateo, M. Peet, F. G. Caballero, and H. K. D. H. Bhadeshia, “Tempering of hard mixture of bainitic ferrite and austenite”, *Materials Science and Technology*, vol. 20, no. 7, pp. 814–818, Jul. 2004, doi: 10.1179/026708304225017355.
- [49] “Stale do obróbki cieplnej, stale stopowe i stale automatowe -- Część 17: Stale na łożyska kulkowe i wałeczkowe”, PN-EN ISO 683-17:2015-01.
- [50] W. Luty, *Metaloznawstwo i obróbka cieplna stali łożyskowych*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 1980.
- [51] J. Dworecka, E. Jeziarska, K. Roźniatowski, and W. Świątnicki, “Characterization of nanobainitic structure obtained in 100CrMnSi6-4 steel after industrial heat treatment”, *Archives of Metallurgy and Materials*, vol. 59, no. 4, pp. 1637–1640, Dec. 2014, doi: 10.2478/amm-2014-0278.
- [52] C. García de Andrés, F. G. Caballero, C. Capdevila, and D. San Martín, “Revealing austenite grain boundaries by thermal etching: advantages and disadvantages”, *Mater Charact*, vol. 49, no. 2, pp. 121–127, Sep. 2002, doi: 10.1016/S1044-5803(03)00002-0.
- [53] K. Chmielarz, “Opracowanie metodyki wyznaczania austenitu szczątkowego w stalach o strukturze nanokrystalicznej przy wykorzystaniu pomiarów magnetometrycznych”, Praca dyplomowa inżynierska, Politechnika Warszawska, Warszawa, 2015.
- [54] A. Feili, Z. Kania, H. Chełmińska, Instytut Metalurgii Żelaza im. Stanisława Staszica (Gliwice), *Stale sprężynowe: T. 2*, vol. 2. Śląsk, 1981.
- [55] G. Dini, A. Najafizadeh, S. M. Monir-Vaghefi, and R. Ueji, “Grain Size Effect on the Martensite Formation in a High-Manganese TWIP Steel by the Rietveld Method”, *J Mater Sci Technol*, vol. 26, no. 2, pp. 181–186, Feb. 2010, doi: 10.1016/S1005-0302(10)60030-8.
- [56] J.-H. Jun and C.-S. Choi, “Variation of stacking fault energy with austenite grain size and its effect on the MS temperature of  $\gamma \rightarrow \epsilon$  martensitic transformation in Fe–Mn alloy”, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 257, no. 2, pp. 353–356, Dec. 1998, doi: 10.1016/S0921-5093(98)00994-0.
- [57] D. Sun *et al.*, “Effect of introduced vanadium carbide at the bay region on bainite transformation, microstructure and mechanical properties of high-carbon and high-

- silicon steel”, *Materials Science and Engineering A*, vol. 811, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.msea.2021.141055.
- [58] S. D. Catteau *et al.*, “Carbon and nitrogen effects on microstructure and kinetics associated with bainitic transformation in a low-alloyed steel”, *J Alloys Compd*, vol. 658, pp. 832–838, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.11.007.
- [59] L. C. Chang and H. K. D. H. Bhadeshia, “Austenite films in bainitic microstructures”, *Materials Science and Technology*, vol. 11, no. 9, pp. 874–882, Sep. 1995, doi: 10.1179/mst.1995.11.9.874.
- [60] F. R. Wilson and R. A. Harding, “Effect of carbon on the lattice parameter of austenite”, *BCIRA J.*, no. 32, pp. 318–326, 1984.
- [61] N. A. Haroun and D. W. Budworth, “Modifications to the Zener Formula for Limitation of Grain Size”, *J Mater Sci*, vol 3 pp. 326-328, 1968, <https://doi.org/10.1007/BF00741970>
- [62] P. R. Rios, “Overview no. 62. A theory for grain boundary pinning by particles”, *Acta Metallurgica*, vol. 35, no. 12, pp. 2805–2814, 1987, doi: 10.1016/0001-6160(87)90280-X.