

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

DYSCYPLINA NAUKOWA INŻYNIERIA MATERIAŁOWA
DZIEDZINA NAUK INŻYNIERYJNO-TECHNICZNYCH

Rozprawa doktorska

mgr inż. Grzegorz Łukaszewicz

**Wpływ wygrzewania pośredniego (IAT) na przemianę bainityczną
oraz właściwości mechaniczne i użytkowe stali EN X37CrMoV5-1**

Promotor

dr hab. inż. Wiesław Świątnicki, prof. PW

WARSZAWA 2025

Streszczenie

Niniejsza rozprawa doktorska traktuje o wpływie dodatkowego segmentu izotermicznego, tzw. wygrzewania pośredniego (IAT), wprowadzonego w procesie obróbki cieplnej pomiędzy austenitizowaniem i bainityzowaniem na kinetykę przemiany bainitycznej oraz właściwości mechaniczne i użytkowe stali EN X37CrMoV5-1. Celem IAT było doprowadzenie do kontrolowanego wydzielania faz węglkowych, mających stanowić podłoże dla zarodkowania heterogenicznego płytek ferrytu bainitycznego i sprzyjać tworzeniu form strukturalnych nazywanych ferrytem gwieździstym. Oczekiwano, że uzyskana w ten sposób rozdrobniona wieloskładnikowa mikrostruktura przełoży się na wzrost wytrzymałości i odporności na pękanie stali.

IAT prowadzono w temperaturach: 800, 700, 600 i 500 °C. Badania dylatometryczne i obserwacje mikroskopowe ujawniły zajście procesów wydzieleniowych podczas IAT. Wydzielenia węglków były szczególnie widoczne w przypadku IAT w 800 i 700 °C. Lokowały się one na granicach ziaren macierzystego austenitu. Wykazano, że wprowadzenie IAT silnie wpływa na kinetykę przemiany bainitycznej, istotnie ją przyspieszając. Im wyższa była temperatura IAT i dłuższy czas tego segmentu, tym przyspieszenie przemiany było silniejsze. Zauważono, że zmiany parametrów opisujących kinetykę przemiany bainitycznej są silnie skorelowane z czasem IAT. Dla wytłumaczenia zaobserwowanych zmian kinetyki przeanalizowano możliwy wpływ 3 procesów: redystrybucję pierwiastków stopowych, prowadzącą do obniżenia energii aktywacji zarodkowania bainitu, zmianę granicy plastyczności austenitycznej osnowy oraz zmianę szybkości dyfuzji węgla wyrzucanego poza nowopowstałe płytki ferrytu bainitycznego.

Zaprojektowano 15 złożonych obróbek cieplnych wykorzystujących IAT i 2-stopniowe bainityzowanie. Testy właściwości mechanicznych pokazały, że wprowadzenie IAT w wielu aspektach pogorszyło właściwości mechaniczne, co tłumaczono obecnością węglków na granicach ziaren macierzystego austenitu. Jednocześnie zaobserwowano silną korelację pomiędzy udziałem austenitu szczątkowego a badanymi właściwościami, związaną z efektami TRIP i SIMT. Wykazano, że zmieniając kinetykę przemiany bainitycznej, można dzięki IAT kształtować strukturę bainityczno-austenityczną i regulować efekty TRIP i SIMT. Biorąc pod uwagę wysoki potencjał IAT jako narzędzia do kształtowania mikrostruktury, uzyskanie lepszych właściwości pomimo obecności węglków jawi się jako możliwe, lecz wymagające dalszych pogłębionych badań.

Słowa kluczowe: IAT, przemiana bainityczna, nanobainit, TRIP, SIMT

Abstract

This doctoral dissertation examines the impact of an additional isothermal segment, referred to as the intermediate annealing treatment (IAT), introduced during heat treatment between the austenitising and bainitising, on bainitic transformation kinetics and mechanical and utility properties of EN X37CrMoV5-1 steel. The purpose of the IAT was to induce controlled precipitations of carbide phases, intended to provide a surface for heterogenous nucleation for bainitic ferrite plates and to stimulate the formation of structural components known as an acicular ferrite. It was anticipated that the resulting refined, multi-componential microstructure would contribute to an increase in the strength and fracture toughness of steel.

IAT was conducted at: 800, 700, 600 and 500 °C. Dilatometric investigations and microscopical observations revealed carbides precipitation processes occurring during IAT. Carbides were particularly noticeable for IAT at 800 and 700 °C, forming along the prior austenite grain boundaries. It was demonstrated that introducing IAT significantly accelerated the bainitic transformation kinetics. The higher the temperature and the longer the duration of this segment, the more pronounced the kinetics became. Changes in parameters describing transformation kinetics were found to be strongly correlated with IAT time. The observed changes in kinetics were attributed to 3 possible processes: alloying elements redistribution, which led to reduced nucleation activation energy for bainitic ferrite, reduced yield strength of austenitic matrix and changed diffusivity of carbon ejected from newly-formed bainitic ferrite plates.

15 complex heat treatments utilizing IAT and a 2-step bainitising were designed. Mechanical tests revealed that the introduction of IAT worsened mechanical properties in many aspects, attributed to the presence of carbides at prior austenite grain boundaries. At the same time, a strong correlation was observed between the content of retained austenite and the tested properties, linked to the TRIP and SIMT effects. It was shown that the bainitic-austenitic microstructure and the TRIP and SIMT effects can be tailored with adjusting the kinetics of bainitic transformation. Considering the high potential of the IAT as a tool for shaping microstructure, achieving improved mechanical properties despite the presence of carbides seems feasible, although it requires further in-depth research.

Keywords: IAT, bainitic transformation, nanobainite, TRIP, SIMT

Spis ważniejszych oznaczeń i skrótów użytych w pracy

α_B – ferryt bainityczny

γ – austenit

η - stała równania Starinka związana m.in. z kolizjami i blokowaniem się elementów strukturalnych wzrastającej fazy

Σ_α - sumaryczny udział ferrytu, ujmujący ferryt uprzedni (uprzedni martenzyt lub ferryt bainityczny z ciągłego chłodzenia z IAT do 330 °C, bez rozróżnienia) i ferryt bainityczny z 330 °C

σ_γ - granica plastyczności macierzystego austenitu w temperaturze bainityzowania 330 °C

A_c - wydłużenie całkowite

A_r - wydłużenie równomierne

AF – ang. *acicular ferrite*, ferryt gwieździsty

B_s – temperatura początku przemiany bainitycznej

f_C - współczynnik aktywności węgla w austenicie

EBSD - dyfrakcja elektronów wstecznie rozproszonych

EDS - spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii

FW – fazy węglkowe, węgliki lub forma "wianuszkowa"

IAT – ang. *intermediate annealing treatment*, wygrzewanie pośrednie

k - stała równania Starinka związana z szybkością zarodkowania i wzrostu powstającej fazy oraz geometrią zarodka

M_s – temperatura początku przemiany martenzytycznej

M_{s-FIN} - temperatura M_s nieprzemienionego austenitu

n - stała równania Starinka związana z częstotliwością zarodkowania i przestrzennymi warunkami wzrostu zarodków

N/M – nie mierzono

PAGB – ang. *prior austenite grain boundaries*, granice ziaren macierzystego austenitu

Q_b - energia aktywacji zarodkowania ferrytu bainitycznego

$R_{p0,2}$ - umowna granica plastyczności

R_m - wytrzymałość na rozciąganie

SIMT - ang. *strain-induced martensitic transformation*, efekt wystąpienia przemiany martenzytycznej pod wpływem wywołanego w materiale odkształcenia

t_{B330} - czas bainityzowania w 330 °C

t_{B230} - czas bainityzowania w 230 °C

TRIP – ang. *transformation induced plasticity*, efekt zwiększenia plastyczności wywołany przemianą (w domyśle martenzytyczną)

V_{FU} - udział objętościowy ferrytu uprzedniego

V_{B330} - udział objętościowy bainitu z pierwszego stopnia bainityzowania w 330 °C

V_{B230} - udział objętościowy bainitu z drugiego stopnia bainityzowania w 230 °C

WDS - spektroskopia rentgenowska z dyspersją długości fali

WZD – względna zmiana długości

ZIPPP – zaawansowanie inkubacji przemiany perlitycznej

Spis treści

Streszczenie	3
Abstract	5
Spis ważniejszych oznaczeń i skrótów użytych w pracy	7
1. Wprowadzenie	11
2. Przemiana bainityczna	13
3. Wygrzewanie pośrednie (IAT)	21
3.1. Ferryt gwieżdzisty	21
3.2. Idea zastosowania IAT	23
4. Stal EN X37CrMoV5-1	27
4.1. Charakterystyka stali narzędziowej typu X37CrMoV5-1	27
4.2. Hartowanie izotermiczne z przemianą bainityczną stali typu X37CrMoV5-1	29
5. Metodyka badań eksperymentalnych	33
5.1. Symulacje komputerowe przemian fazowych	33
5.2. Badania dylatometryczne	33
5.3. Analiza kinetyki przemiany bainitycznej	35
5.4. Obróbki cieplne w piecach laboratoryjnych	38
5.5. Pomiary twardości	38
5.6. Testy udarności	39
5.7. Statyczna próba rozciągania	39
5.8. Statyczna próba ściskania	39
5.9. Badania odporności na pękanie	40
5.10. Badania mikroskopowe	40
5.11. Mikroanaliza składu chemicznego	41
5.12. Badania odporności na zużycie przez tarcie	41
5.13. Badania dystorsji hartowniczych	42
5.14. Badanie składu fazowego	43
5.15. Materiał użyty do badań	44

6. IAT i przemiany fazowe w stali	47
6.1. Wprowadzenie	47
6.2. Zaprojektowanie eksperymentów	47
6.3. Przemiany fazowe podczas IAT w temp. 800 °C	54
6.4. Przemiany fazowe podczas IAT w temp. 700 °C	64
6.5. Przemiany fazowe podczas IAT w temp. 600 °C	74
6.6. Przemiany fazowe podczas IAT w temp. 500 °C	77
6.7. Dyskusja i podsumowanie	78
7. Wpływ IAT na przemianę bainityczną	81
7.1. Wprowadzenie	81
7.2. Wpływ IAT w temp. 800 °C	82
7.3. Wpływ IAT w temp. 700 °C	93
7.4. Wpływ IAT w temp. 600 °C	102
7.5. Wpływ IAT w temp. 500 °C	111
7.6. Dyskusja i podsumowanie	118
8. Projektowanie i realizacja złożonych obróbek cieplnych	133
8.1. Wprowadzenie	133
8.2. Projektowanie obróbki z 15-minutowym IAT w temp. 800 °C	135
8.3. Zestawienie złożonych obróbek cieplnych	141
9. Efekty złożonych obróbek cieplnych	143
9.1. Wprowadzenie	143
9.2. Mikrostruktury	143
9.3. Właściwości mechaniczne	149
9.4. Dyskusja i podsumowanie	159
9.5. Właściwości użytkowe	176
10. Podsumowanie i wnioski	181
Bibliografia	189

1. Wprowadzenie

Co przyniesie dodatkowy przystanek izotermiczny wprowadzony w trakcie obróbki cieplnej między austenitzowaniem a bainityzowaniem stali EN X37CrMoV5-1? W tym pytaniu wyraża się problem badawczy niniejszej pracy. Podjęto się w niej rozpoznania możliwości kształtowania właściwości mechanicznych i użytkowych konwencjonalnej stali poprzez zastosowanie niekonwencjonalnej obróbki cieplnej. Ze względu na poruszane zagadnienia praca lokuje się w obszarze projektowania nowoczesnych obróbek cieplnych stali. Chociaż zawęża się do wybranego gatunku stali narzędziowej do pracy na gorąco, jej wiodącym celem nie jest opracowanie alternatywnej obróbki cieplnej względem dotychczasowych obróbek cieplnych stosowanych dla narzędzi do obróbki plastycznej. Skład chemiczny wybranej stali stanowi punkt wyjścia do opracowania nowoczesnej obróbki cieplnej, której idea może być przeniesiona i zaadaptowana do stali o innym składzie chemicznym. Podobnie i efekty projektowanych obróbek cieplnych, chociaż porównywane z uzyskiwanymi na drodze obróbek konwencjonalnych, nie są rozpatrywane w wąskim obszarze określonym stosowalnością stali badanej w niniejszej pracy. Dopuszcza się możliwość, że ze względu na uzyskane właściwości mechaniczne i użytkowe stal EN X37CrMoV5-1 obróbiona cieplnie według prezentowanych rozwiązań znajdzie zastosowanie w obszarach innych niż narzędzia do pracy na gorąco.

Oryginalnym rozwiązaniem tu prezentowanym jest zastosowanie wygrzewania pośredniego (ang. *intermediate annealing treatment*, IAT) – dodatkowego segmentu izotermicznego ułożonego pomiędzy austenitzowaniem a bainityzowaniem stali. Jego celem jest doprowadzenie do kontrolowanego wydzielania się faz węglkowych, mających podczas bainityzowania stanowić miejsca zarodkowania heterogenicznego dla płytek ferrytu bainitycznego i sprzyjać tworzeniu form strukturalnych nazywanych ferrytem gwieździstym (ang. *acicular ferrite*). Zastosowanie IAT miało pozwolić na zbadanie wpływu wydzielania węglków na przebieg przemiany bainitycznej i tworzenie struktury gwieździstej, a także na właściwości mechaniczne stali o mikrostrukturze ferrytu gwieździstego. Poza jakościowym określeniem efektów proponowanej obróbki, celem pracy było określenie relacji pomiędzy:

- o warunkami wygrzewania pośredniego a rozwojem węglków,

- wydzieleniami a przebiegiem przemiany bainitycznej,
- uzyskaną mikrostrukturą a właściwościami mechanicznymi stali.

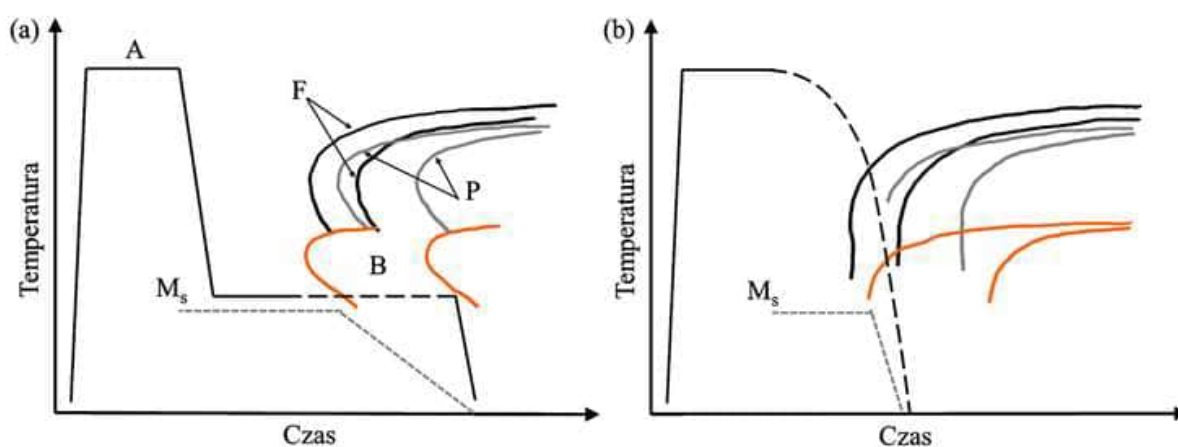
Jak wcześniej wspomniano, ze względu na poruszaną problematykę praca wpisuje się w nurt związany z projektowaniem nowoczesnych obróbek cieplnych stali, a w szczególności obróbek cieplnych prowadzących do kształtowania mikrostruktury zawierającej nanobainit. Podstawowymi zagadnieniami, kluczowymi dla zrozumienia prezentowanej ścieżki, są przemiana bainityczna i nanobainit, ferryt gwieździsty oraz wydzielenia węglików w stali EN X37CrMoV5-1. Zagadnienia te zostały omówione w kolejnych rozdziałach. Zarówno przemiany fazowe w stali, jak i obróbka cieplna stali narzędziowych to tematy, którym poświęcono obszerne opracowania [1, 2]. W analizie stanu zagadnienia zdecydowano się omówić tylko problemy bezpośrednio związane z tematyką rozprawy, niezbędne dla zrozumienia kwestii bardziej szczegółowych i pominąć zagadnienia podstawowe, dobrze znane specjalistom w tej dziedzinie. Nieomówione we wstępie teoretycznym wątki zostaną przywołane we właściwych sobie miejscach podczas dyskusji wyników, pozwalając lepiej zrozumieć obserwowane efekty i ocenić ich konsekwencje.

Część dotyczącą badań własnych podzielono na trzy sekcje. W pierwszej omówione zostają zjawiska zachodzące podczas IAT. Część druga poświęcona jest wpływowi wygrzewania pośredniego na przemianę bainityczną. Trzecia część traktuje o wpływie obróbek wykorzystujących IAT na podstawowe właściwości mechaniczne stali: twardość, udarność, wytrzymałość na rozciąganie i ciągliwość. Ponadto, w części trzeciej wybrane obróbki cieplne zostają poddane ocenie pod kątem wytrzymałości na ściskanie, odporności na pękanie i zużycie przez tarcie oraz generacji dystorsji hartowniczych. W każdej z części obserwowane efekty omawiane są z uwzględnieniem mikrostruktury.

W ostatniej części poza podsumowaniem i wnioskami z pracy zaproponowane zostały kierunki dalszych badań oraz poruszono zagadnienia, które mogą być użyteczną wskazówką dla badaczy kontynuujących niniejsze lub podejmujących zbliżone w tematyce badania.

2. Przemiana bainityczna

Przemiana bainityczna, będąca kluczowym zjawiskiem niniejszej rozprawy, jest jedną z form minimalizacji energii wewnętrznej układu, jaką może obrać przechłodzony austenit w stali. Może zachodzić zarówno w warunkach ciągłego chłodzenia, jak i hartowania izotermicznego, w temperaturach pomiędzy właściwymi przemianom martenzytycznej i perlitycznej (rys. 2.1). Zakres temperaturowo-czasowy występowania przemiany bainitycznej uwarunkowany jest kondycją przechłodzonego austenitu, tzn. jego składem chemicznym, mikrostrukturą, obecnością naprężeń i odkształceń. Z kolei efekty wystąpienia przemiany bainitycznej (powstała mikrostruktura, uzyskane właściwości mechaniczne) zależą zarówno od kondycji fazy macierzystej, jak i warunków prowadzenia obróbki cieplnej.



Rysunek 2.1. Schemat obróbki pozwalającej na uzyskanie bainitu w warunkach przystanku izotermicznego naniesiony na wykres CTP_i (a), schemat obróbki cieplnej pozwalającej na uzyskanie bainitu w warunkach ciągłego chłodzenia naniesiony na wykres CTP_c (b)

Źródło siły pędnej

Siłę pędą dla przemiany bainitycznej zapewnia różnica energii swobodnych Gibbsa pomiędzy przechłodzonym austenitem (fazą macierzystą) a ferrytem bainitycznym (fazą będącą produktem przemiany): $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha B} = G_{\gamma} - G_{\alpha B}$. Rzecz sprowadza się zatem do różnic entalpii (ΔH) i entropii (ΔS) między fazami w danej temperaturze (T), gdyż $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Entalpie i entropie austenitu i ferrytu różnią się od siebie ze względu na odmienną sieć krystalicznych. Atomy węzłowe w sieci austenitu (RSC) są gęsto upakowane – każdy otoczony 12 sąsiadami. Z kolei w sieci krystalicznej ferrytu (RPC) atomy węzłowe mają już tylko 8 sąsiadów, co przekłada się na mniejszą energię potencjalną oddziaływań międzyatomowych i mniejszą entalpię H . Składowa entalpiczna jest zatem energetycznie korzystniejsza dla ferrytu. Inaczej jest ze składową entropiczną. Ponieważ sieć krystaliczna austenitu ma więcej węzłów, większa jest możliwa liczba mikrostanów, które może przyjąć układ, zachowując swoje makroskopowe właściwości [3]*. Z tego powodu entropia austenitu jest wyższa niż ferrytu.

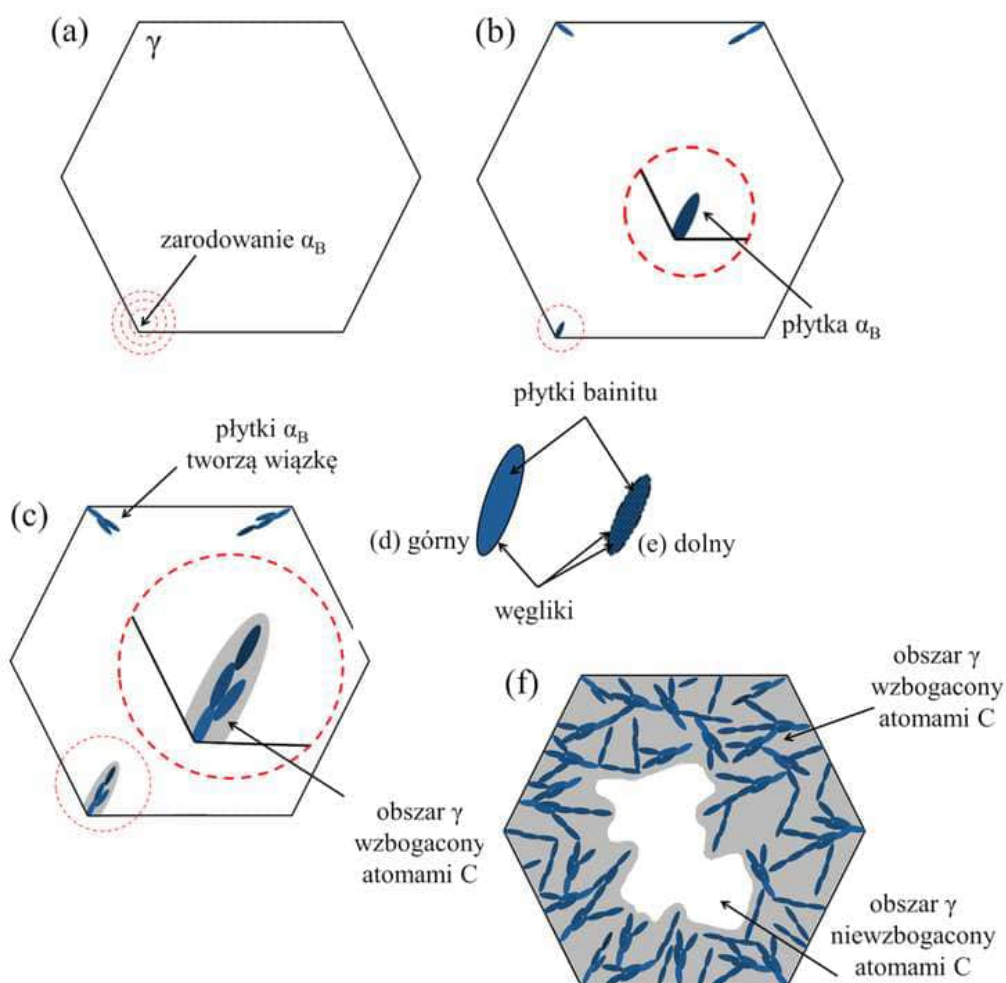
Im wyższa temperatura, tym silniejszy wpływ entropii na energię swobodą Gibbsa, dlatego to austenit jest stabilny w wysokich temperaturach. I odwrotnie – w niskich temperaturach wpływ entropii maleje, istotniejsza staje się wartość entalpii i to ferryt jawi się jako energetycznie korzystniejsza forma organizacji materii. Dlatego przechłodzony austenit jest podatny na przemianę sieci krystalicznej. Ponieważ stal jest stopem, ten ogólny obraz należy jeszcze dopełnić o wpływ pierwiastków stopowych (między- i różnowęzłowych) na entalpię i entropię układu.

Sekwencja przemiany [4, 5]

Przemianę bainityczną można sprowadzić do sekwencji trzech wydarzeń poprzedzonych czasem inkubacji, które zachodzą w niewielkich obszarach ziaren przechłodzonego austenitu: powstania zarodka przemiany, formacji płytki ferrytu bainitycznego oraz dyfuzji atomów węgla poza płytkę ferrytu bainitycznego. Przedstawiona sekwencja nie dokonuje się jednak równocześnie w całej dostępnej objętości fazy macierzystej – czas potrzebny na jej wypełnienie w mikrorejonach zależy od ewoluujących w czasie warunków lokalnych. Zostało to przedstawione schematycznie na rys. 2.2.

Czas inkubacji przemiany można rozumieć dwojako: albo jako czas do powstania pierwszej płytki ferrytu bainitycznego w układzie (ujęcie globalne), albo jako czas do pojawienia się płytki ferrytu bainitycznego w danej objętości układu (ujęcie lokalne). Przez cały ten czas przechło-

* Str. 435 oraz 437.



Rysunek 2.2. Schematyczne przedstawienie przebiegu przemiany bainitycznej

dzony austenit jest metastabilny. Występujące w materiale drgania cieplne mogą doprowadzić do powstania niewielkich obszarów o organizacji przestrzennej atomów węzłowych właściwej ferrytowi – powstania zarodków przemiany (rys. 2.2a). Powstałe zarodki mogą albo zaniknąć pod wpływem drgań cieplnych, albo rozrosnąć się i utrwalić w postaci płytek ferrytu bainitycznego (rys. 2.2b). Ich los zależy od relacji powierzchni i objętości zarodka. Od objętości zarodka zależy wielkość redukcji energii swobodnej układu w mikrorejonie – im większa objętość, tym większa redukcja. Z drugiej strony wyodrębnienie obszaru o innej sieci krystalicznej niż otoczenie wiąże się z powstaniem powierzchni (granicy międzyfazowej), po której obu stronach atomy sieci nie będą względem siebie ułożone tak energetycznie korzystnie, jak wewnątrz objętości faz. Wobec tego zarodek może przetrwać, jeśli redukcja energii związana z wprowadzeniem jego objętości pokryje z nadstatkiem koszt utworzenia powierzchni rozdziału oraz energię odkształcenia zarodka i fazy macierzystej wynikającą z różnic objętości między fazami (zarodek musi

osiągnąć krytyczną wielkość). W innym przypadku zarodek rozplynie się wśród drgań cieplnych układu. Koszt związany z utworzeniem granicy międzyfazowej może zostać zmniejszony poprzez zarodkowanie na istniejącej już w układzie powierzchni rozdziału (zarodkowanie heterogeniczne). Dlatego uprzywilejowanym miejscem zarodkowania ferrytu bainitycznego są granice ziaren macierzystego austenitu.

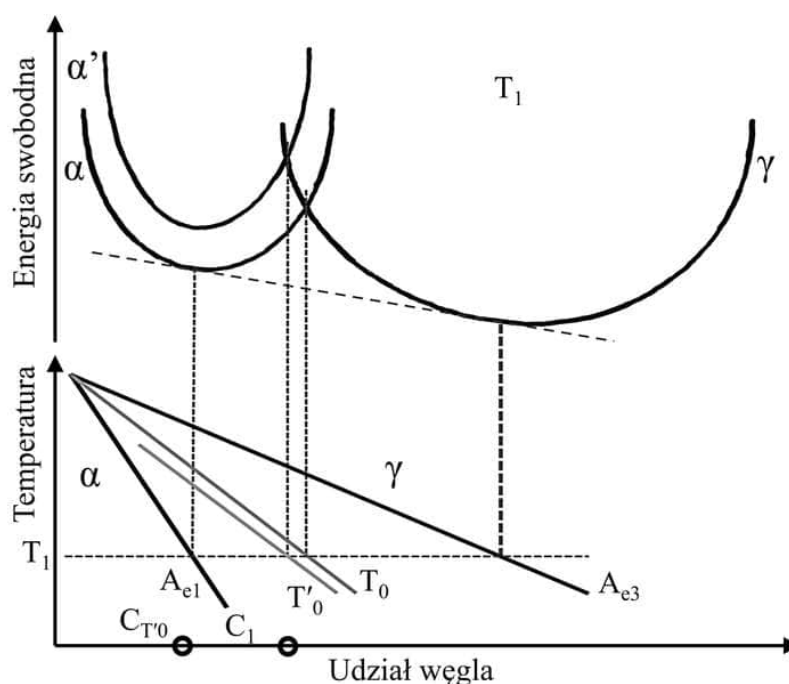
Jeszcze kilkadziesiąt lat temu zdania na temat mechanizmu przemiany bainitycznej były podzielone. Aktualnie panuje konsensus, że wzrost płytek ferrytu bainitycznego zachodzi bezdyfuzyjnie, poprzez ścięcie sieci krystalicznej austenitu (na drodze deformacji z dużą składową ścinającą). Gdy zarodek osiąga krytyczną wielkość, możliwy staje się jego rozwój do płytki ferrytu bainitycznego. Wzrost płytki zachodzi poprzez poślizg sieci macierzystej, przebiegający wzdłuż płaszczyzn najgęstszego upakowania. Postępująca przemiana ścinaniową akomodowana jest przez odkształcenie plastyczne austenitycznej osnowy. Wzdłuż przesuwającej się granicy międzyfazowej tworzy się rumowisko dyslokacji (ang. *dislocation debris*), co prowadzi do umocnienia austenitu i mechanicznego zablokowania dalszego wzrostu płytki ferrytu bainitycznego. Wzrost płytki ferrytu bainitycznego może zostać również zakończony w wyniku kolizji z granicami ziaren pierwotnego austenitu, innych płytek ferrytu bainitycznego bądź wydzieleni.

Wkrótce po uformowaniu się płytki ferrytu bainitycznego następuje dyfuzja atomów węgla poza płytkę – do austenitycznej osnowy (rys. 2.2c). W ten sposób cykl rozwoju płytki ferrytu bainitycznego dobiega końca, a sama przemiana (jeśli są ku temu warunki termodynamiczne) trwa dalej - w obszarach austenitu o mniejszym stężeniu węgla. Powstała płytka ferrytu bainitycznego może stanowić miejsce zarodkowania heterogenicznego dla kolejnych płytek, prowadząc do autokatalitycznego rozwoju przemiany i uformowania się wiązki ferrytu bainitycznego (2.2c). Postępujący przyrost wiązki bainitu przenosi przemianę bainityczną w głąb pierwotnego ziarna austenitu. On również może zostać ograniczony – zderzeniem z granicą ziarna pierwotnego austenitu, cząstką niemetaliczną (wydzieleniem/wtrąceniem) bądź inną wiązką bainitu.

Systematyczny przepływ atomów węgla do nieprzemienionego austenitu prowadzi do kumulacji tego pierwiastka i mogą skutkować wydzielaniem się węglików. Wyróżnia się tutaj bainit z węglkami (bainit górny i dolny) oraz bainit bezwęglkowy (w stalach o podwyższonej zawartości Si lub Al). Rodzaj, ilość, morfologia i lokalizacja powstałych wydzieleni zależą od składu chemicznego stali i warunków bainityzowania (jednakże jest to przede wszystkim cementyt). Gdy bainityzowanie prowadzone jest w wyższych temperaturach (powyżej ok. 350 °C), węgliki formują się na granicy płytek ferrytu bainitycznego, otaczając je w postaci odseparowanych

wydzielen lub tworząc ciągłą warstwę (rys. 2.2d). Taka forma strukturalna nazywana jest bainitem górnym. W przypadku niższych temperatur (poniżej ok. 350 °C) mobilność atomów węgla jest ograniczona, przez co powstałe węgliki są drobniejsze i nie tworzą ciągłej warstwy. W przypadku niskich temperatur bainityzowania możliwe jest, że atomy węgla nie opuszczą płytek ferrytu bainitycznego. Uwięzione wewnątrz płytek utworzą wtedy drobnodispersyjne wydzielienia (rys. 2.2e). Taka forma strukturalna nazywana jest bainitem dolnym.

Gdy wydzielanie węglików jest zablokowane zwiększonym udziałem Si lub Al, sukcesywna dyfuzja węgla w głąb austenitu (rys. 2.2f) prowadzi do jego stabilizacji poprzez obniżenie energii swobodnej austenitu. Jeśli w temp. bainityzowania T_1 udział węgla w przechłodzonym austenicie przed przemianą bainityczną wynosił C_1 i wskutek dyfuzji został zwiększony do poziomu C_{T_0} (określonego krzywą T_0), przemiana austenitu w ferryt bainityczny zostanie zablokowana, ponieważ jej siła pędna osiągnie zerową wartość (rys. 2.3).



Rysunek 2.3. Koncepcja krzywych T_0 i T_0' [1]*

W efekcie opisanego zjawiska tzw. niekompletnej przemiany (ang. *incomplete transformation phenomenon*) w objętości materiału pozostaną nieprzemienione bloki lub warstwy austenitu

* Str. 9. T_0 to temperatura, w której γ i α o tym samym składzie chemicznym mają taką samą energię swobodną. T_0 uwzględnia dodatkowo energię uwięzioną w ferrycie bainitycznym, m.in. wynikającą z deformacji sieci krystalicznej.

szczątkowego. Im niższa temperatura, tym większa wartość $C_{T/0}$ i *vice versa*, co oznacza możliwość uzyskania większego udziału ferrytu bainitycznego w niższych temperaturach bainityzowania. Odpowiadające różnym temperaturom punkty $C_{T/0}$ tworzą tzw. krzywą $T/0$, rozgraniczającą obszary stabilności austenitu i jego zdolności do przemiany bainitycznej. Uzyskana w ten sposób mikrostruktura składa się z ferrytu bainitycznego i austenitu szczątkowego. Należy jednak pamiętać, że gdy wydzielanie się węglików jest możliwe, prowadzi ono do odbioru nadmiaru węgla z nieprzemienionego austenitu. W takim wypadku, wartość $C_{T/0}$ nie zostaje osiągnięta, energie swobodne austenitu i ferrytu bainitycznego nie zrównują się i dzięki występowaniu siły pędnej możliwy jest niezakłócony postęp przemiany aż do całkowitej transformacji austenitu w ferryt bainityczny. W tym przypadku mikrostruktura tworzona jest przez ferryt bainityczny i cementyt (bainit górny lub dolny).

Nanobainit

Jak można przeczytać w książce prof. Bhadeshii [1]*, przemiana bainityczna nie była zbyt popularna w praktyce przemysłowej. Stale o mikrostrukturze bainitycznej nie wykazywały lepszych właściwości mechanicznych niż stale hartowane martenzytycznie i odpuszczane. Z jednej strony grube wydzielania cementytu pogarszały właściwości stali bainitycznych**, z drugiej – bainityzowanie w warunkach ciągłego chłodzenia (popularne przemysłowo) nie pozwalało uzyskać w pełni bainitycznej mikrostruktury. Stopniowy postęp metalurgiczny (opracowanie nowych gatunków stali) oraz hutniczy (rozwój technologii szybkiego chłodzenia po walcowaniu na gorąco) poszerzył możliwości uzyskania dobrej jakości stali bainitycznych.

Niewątpliwy przełom przyniosły badania Caballero *et al.* [6, 7] oraz Garcii-Mateo *et al.* [8] prezentujące mikrostrukturę i właściwości wysokowęglowych stali o zwiększonej zawartości krzemu (1,46 – 1,59 %wag.) hartowanych izotermicznie w temperaturach niższych niż 300 °C. Mikrostruktura tych stali była wyraźnie różna od konwencjonalnego bainitu. Składała się z bardzo drobnych płytek ferrytu bainitycznego rozdzielonych cienkimi warstwami austenitu szczątkowego. Grubość płytek ferrytu oraz warstw austenitu była mniejsza od 100 nm, pozwalając nazwać stal nanomateriałem. Dzięki zwiększonej zawartości krzemu wydzielanie cementytu było zablokowane***, przez co nie tworzyły się formy strukturalne właściwe bainitowi

* Str. 14.

** O przewodzie odporności na pękanie K_{IC} stali martenzytycznych nad węglowymi stalami bainitycznymi można przeczytać w [5].

*** Wpływ krzemu znany był już wcześniej [9, 10]

górnemu czy dolnemu. Tak ukształtowana mikrostruktura (nanostruktura!) warunkowała wysoką wytrzymałość na rozciąganie (powyżej 2000 MPa) i względnie dużą plastyczność. Od tamtej pory stale nanobainityczne na stałe weszły do grona nowoczesnych stali wysokowytrzymałych, a technologie je wykorzystujące były intensywnie rozwijane [11–18].

Przez nanobainit w stali należy rozumieć składnik strukturalny złożony z płytek ferrytu bainitycznego oraz cienkich warstw austenitu szczątkowego (w obu przypadkach o grubości nie większej niż 100 nm), powstały na drodze przemiany bainitycznej. Aby możliwe było uzyskanie nanobainitu, konieczne jest doprowadzenie austenitu do odpowiedniego stanu, regulowanego zarówno składem chemicznym, jak i warunkami obróbki cieplnej. Powstaniu nanobainitu sprzyja niska temperatura bainityzowania (najlepiej poniżej 300 °C). Jednakże, aby bainityzowanie mogło być prowadzone w niskiej temperaturze, zakres występowania przemiany bainitycznej musi obejmować niskie temperatury. Kluczowa jest tu odpowiednia zawartość węgla i innych pierwiastków stopowych. Istotna jest również podwyższona zawartość krzemu lub aluminium, czyli pierwiastków, które nie rozpuszczając się w sieci krystalicznej węglików (w tym cementytu), przeciwdziałają ich wydzielaniu. Zmiana w przebiegu przemiany bainitycznej spowodowana działaniem tych pierwiastków polega na tym, że węgiel dyfundujący poza powstające płytki ferrytu bainitycznego nie jest wiązany w węgliki, ale akumulowany w jeszcze nieprzemienionym austenicie. Akumulacja węgla w austenicie przekłada się na umocnienie roztworowe tej fazy, a w konsekwencji na ograniczenie wymiarów powstających płytek ferrytu bainitycznego. W miarę postępu przemiany bainitycznej następuje wzrost stężenia węgla w austenicie do poziomu, przy którym energia swobodna austenitu zrównuje się z energią swobodną ferrytu bainitycznego, co prowadzi do stabilizacji tej fazy w warunkach bainityzowania. Przy odpowiednio dużym wzbogaceniu w węgiel przechłodzony austenit może zyskać odporność na przemianę martenzytyczną podczas chłodzenia po bainityzowaniu i zostać zachowany w postaci cienkich warstw.

Struktura nanobainitu wykazuje wiele zalet. Niewielkie rozmiary płytek ferrytu bainitycznego i warstw austenitu prowadzą do wysokiego umocnienia granicami, przekładając się na wysoką granicę plastyczności i twardość. Wysoka kolizyjność wiązek bainitu i duży udział stabilnego termicznie a podatnego na efekty TRIP* i SIMT** austenitu szczątkowego sprzyja wysokiej

* Efekt TRIP – ang. *transformation induced plasticity* - wzrost plastyczności wywołany przemianą (w domyśle martenzytyczną).

** SIMT - ang. *strain-induced martensitic transformation*, efekt wystąpienia przemiany martenzytycznej pod wpływem wywołanego w materiale odkształcenia.

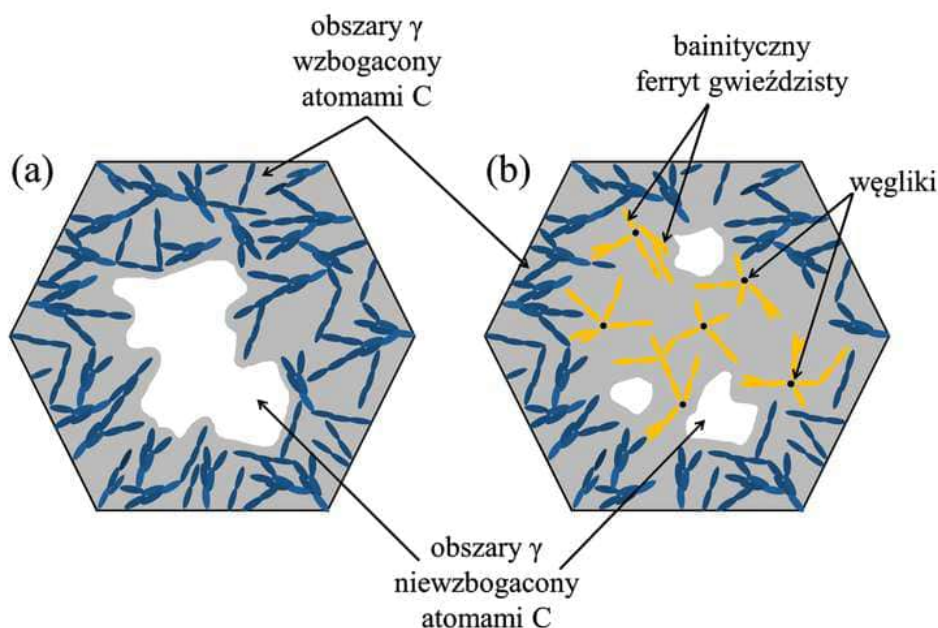
wytrzymałości, plastyczności i odporności na pękanie [19]. Złożona budowa stali nanobainitycznych pozwala uzyskać korzystny kompromis pomiędzy umocnieniem materiału a jego zdolnością do zachowania spójności, pomimo doświadczanych naprężeń i odkształceń. Przewaga stali nanobainitycznych nad ulepszanymi cieplnie polega na możliwości zachowania względnie wysokich wartości zarówno wytrzymałości, jak i ciągliwości. Ze względu na właściwości stali bainitycznych, bainityzowanie znajduje zastosowanie przy wytwarzaniu elementów konstrukcyjnych [20, 21], części maszyn [22–24] i narzędzi [25–27].

3. Wygrzewanie pośrednie (IAT)

Jak napisano we wcześniejszym rozdziale, zablokowanie wydzielania cementytu podczas przemiany bainitycznej przyniosło szereg korzyści. Po pierwsze pozwoliło wyeliminować lub ograniczyć obecność kruchego składnika mikrostruktury. Po drugie stworzyło możliwość silnej stabilizacji austenitu szczątkowego i rozdrobnienia mikrostruktury. W konsekwencji pozwoliło to zwiększyć wytrzymałość, plastyczność i odporność na pękanie stali bainitycznych. Mając na uwadze wpływ węglików, można się zdziwić pomysłem celowego wprowadzenia węglików do mikrostruktury stali nanobainitycznej, a przecież taki właśnie był zamysł tej pracy. W niniejszej pracy zdecydowano się zastosować dodatkowy przystanek izotermiczny pomiędzy austenityzowaniem a bainityzowaniem, umożliwiającą wydzielenie węglików przed przemianą bainityczną. Spodziewano się, że wydzielone węgliki zadziałają jako miejsca zarodkowania heterogenicznego dla ferrytu bainitycznego, doprowadzając do uzyskania składników strukturalnych nazywanych ferrytem gwieździstym.

3.1. Ferryt gwieździsty

Ferryt gwieździsty (ang. *acicular ferrite*, AF) jest składnikiem strukturalnym stali znanym z występowania w strefie wpływu ciepła w spoinach spawanych [28–30], przy czym może również wystąpić w niespawanej stali dzięki odpowiednio przeprowadzonej obróbce cieplnej [31–33]. Ferryt gwieździsty powstaje na drodze przemiany fazowej z przechłodzonego austenitu. Mechanizm powstawania ferrytu gwieździstego jest taki sam jak ferrytu bainitycznego [34, 35]. Zasadnicza różnica pomiędzy tymi składnikami strukturalnymi polega na tym, że w przypadku AF miejscem zarodkowania pierwszych jednostek strukturalnych nie są granice ziaren macierzystego austenitu, ale powierzchnie wydzielen lub wtrąceń (rys. 3.1). Stąd wzrost wiązek ferrytu nie jest skierowany od granic ku wnętrzu ziarna austenitu, lecz przeciwnie – od wnętrza ku granicom. Prowadzi to do wykształcenia się form o gwiazdopodobnej morfologii, w których wtrącenia lub wydzielania otoczone są promieniście rozchodzącymi się wiązkami ferrytu.



Rysunek 3.1. Schematyczne przedstawienie powstawania bainitu bezwęglkowego (a) oraz ferrytu gwieżdzistego (b)

Istotnym skutkiem obecności tego składnika strukturalnego jest zwiększenie kolizyjności wiązek ferrytu, silniejsze rozdrobnienie struktury, a przez to zwiększenie zdolności do odchylenia ścieżki propagującym pęknięciem. Wydłużenie drogi propagującego pęknięcia wymiennie zwiększa odporność stali na pękanie. Obecność AF w spoinach spawanych oraz w objętości materiału jest uznawana za korzystną [36–39].

Loder, Michelic i Bernhard w swojej pracy rozważyli szereg czynników mogących mieć wpływ na powstawanie AF [29]. Wśród nich wymienione zostały: wielkość ziarna macierzystego austenitu, szybkość chłodzenia (gdy przemiana jest realizowana w warunkach ciągłego chłodzenia), skład chemiczny stali, rodzaj i morfologia wydzielen/wtrąceń niemetalicznych. Wraz ze wzrostem wielkości macierzystego ziarna austenitu maleje stosunek jego powierzchni do objętości. Przy zachowaniu tego samego stosunku wtrąceń/wydzielen będących podłożem dla ferrytu bainitycznego względem objętości ziarna austenitu można spodziewać się wzrostu częstotliwości zarodkowania AF i wzrostu jego udziału w mikrostrukturze. Potrzebna szybkość chłodzenia i skład chemiczny stali są czynnikami ze sobą sprzężonymi, regulującymi warunki przemiany austenitu w ferryt. Ze składem chemicznym stali związane jest również to, jakie wydzielenia/wtrącenia niemetaliczne będą obecne w materiale oraz ich udział. Generalnie im większy udział wtrąceń/wydzielen i im są większe, tym większe prawdopodobieństwo powstania

AF. Przy czym nie wszystkie wtrącenia/wydzielenia stanowią efektywne miejsca zarodkowania heterogenicznego. Skutecznymi okazały się liczne wtrącenia z grupy tlenków, siarczków, tlenosiarczków, azotków i tlenoazotków zbudowanych z takich pierwiastków metalicznych jak tytan, mangan, aluminium i krzem. Spośród węglików Loder, Michelic i Bernhard wymieniają jedynie węgiel wanadu typu MC. Niektóre prace wskazują także wydzielania niobu i tytanu typu MC i $M(C,N)$ [40, 41].

3.2. Idea zastosowania IAT

Jak wskazuje praca Lodera, Michelica i Bernharda, wśród potencjalnych podłoży dla zarodkowania AF największym zainteresowaniem cieszą się tlenki [29]. Aby je wprowadzić i kontrolować ich obecność, należy odpowiednio prowadzić procesy metalurgiczne i/lub spawalnicze. W przypadku procesów metalurgicznych pojawia się problem dostępności stali zawierających tlenki i jednocześnie spełniających wymagania dla otrzymania nanobainitu. W przypadku procesów spawalniczych objętość materiału, w której można kształtować mikrostrukturę nanobainitycznego ferrytu gwieżdzistego zostaje ograniczona do strefy przetopu w spoinie.

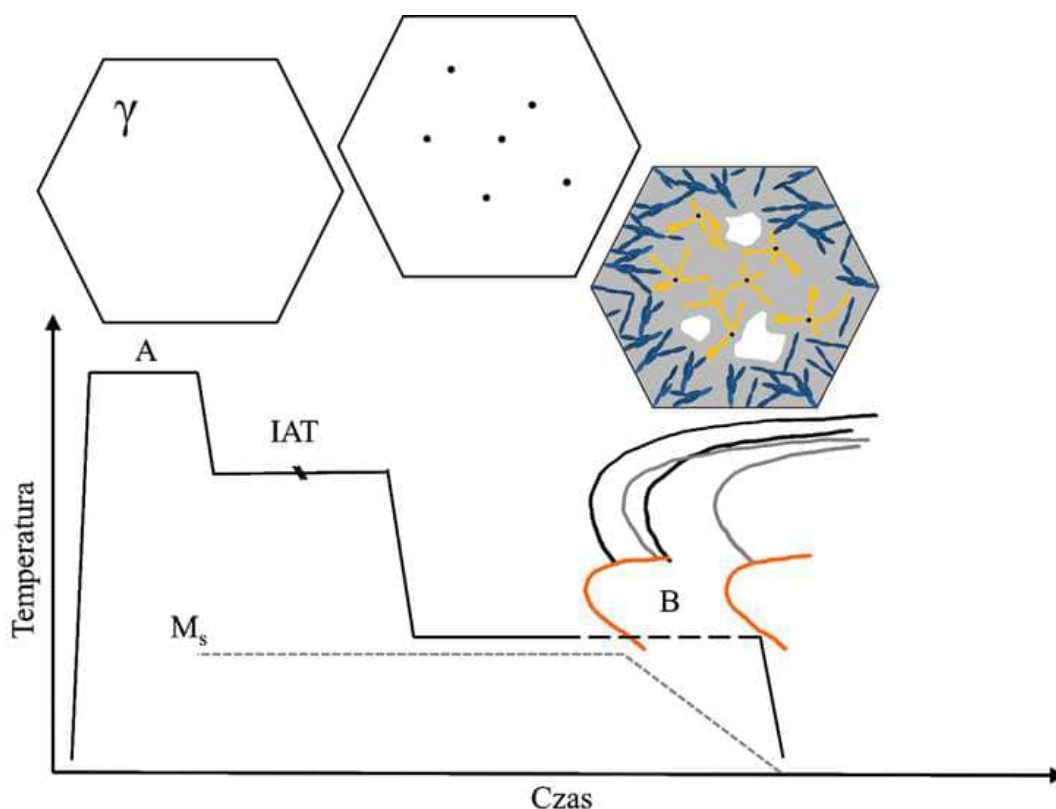
Fazy węglkowe, zdecydowanie rzadziej wymieniane jako podłoże dla AF, mają tę przewagę nad tlenkowymi, że są jednym z podstawowych składników fazowych stali. Fazy węglkowe (FW) mogą być wprowadzane do mikrostruktury na drodze stosunkowo prostych obróbek cieplnych. Ich rodzaj, wielkość, udział, dystrybucja i morfologia mogą być we względnie szerokim zakresie regulowane. Obecność węglików w mikrostrukturze przed przemianą bainityczną można osiągnąć na wiele sposobów, m.in.:

- regulując warunki austenitzowania,
- poprzez hartowanie i odpuszczanie przed bainityzowaniem (wymagane jest wtedy reaustenitzowanie),
- wprowadzając wygrzewanie pośrednie w temperaturze między właściwymi austenitzowaniem i bainityzowaniem.

Efekt końcowy wskazanych obróbek zależy od warunków procesów, jak również od składu chemicznego i mikrostruktury wyjściowej użytej stali. Wedle wiedzy Autora w momencie rozpoczęcia prac związanych niniejszą rozprawą (2019 r.), tematyka uzyskiwania nanobainitycznego ferrytu gwieżdzistego przy wykorzystaniu celowo wprowadzonych węglików była bardzo słabo

rozpoznana. Została ona podjęta w projekcie NanoCarbain*, w ramach którego była realizowana również m.in. ta praca.

Spośród możliwych ścieżek kształtowania struktury węglikowej przed bainityzowaniem w niniejszej pracy zdecydowano się wybrać wprowadzenie wygrzewania pośredniego w temperaturze między temperaturami austenitzowania i bainityzowania. Idea obróbki wykorzystującej wygrzewanie pośrednie została przedstawiona schematycznie na rys. 3.2. Skrót IAT (od ang. *intermediate annealing treatment*) został zaczerpnięty z opublikowanej w 2020 r. pracy Raviego, Sietsmy i Santofimii poświęconej wpływowi cementytu wydzielonego na granicach ziaren macierzystego austenitu na przemianę bainityczną [42]. Po 2019 r. pojawiły się inne wartościowe publikacje w tej tematyce – zostaną one przywołane w dalszej części pracy.



Rysunek 3.2. Schematyczne przedstawienie idei wprowadzenia wygrzewania pośredniego (IAT)

Do zalet IAT w omawianym kontekście należy stosunkowo szeroka możliwość kształtowania struktury węglikowej. Oczywiście jest ona ograniczona zakresami przemian fazowych i składem

* Projekt NanoCarbain (*Opracowanie nowej generacji stali o strukturze nanokrystalicznej z węglkami*) realizowany w latach 2019-2022, prowadzony przez Krzysztofa Wasiaka był finansowany w ramach programu LIDER IX, umowa nr LIDER/12/0040/L-9/17/NCBR/2018.

chemicznym stali. Jednakże IAT pozwala wykorzystać do wydzielania węglików temperatury niższe niż przy regulacji tylko warunkami austenitzowania. Z kolei w porównaniu do obróbki hartowania i odpuszczania nie wymaga dodatkowego reaustenitzowania przed przemianą bainityczną. Konieczność reaustenitzowania nie tylko komplikuje całą obróbkę cieplną, ale również czyni proces badawczy istotnie trudniejszym. Podczas reaustenitzowania (kontrolowanego czasem i temperaturą) może dochodzić do procesów rozpuszczania się węglików, co dodatkowo należy uwzględnić.

4. Stal EN X37CrMoV5-1

4.1. Charakterystyka stali narzędziowej typu X37CrMoV5-1

Spośród stali narzędziowych do pracy na gorąco wyodrębnić można trzy grupy: stale chromowe (do nich zalicza się stal EN X37CrMoV5-1), wolframowe i molibdenowe*. Typowym zastosowaniem stali chromowych jest produkcja matryc do kucia i wyciskania stopów aluminium, miedzi i magnezu, stempli, przebijaków, trzpieni, a także form odlewniczych. Odpowiedni skład chemiczny tych stali oraz obróbka cieplna zapewniają odporność na odkształcenia w warunkach pracy, stabilność temperaturową właściwości mechanicznych, odporność na obciążenia udarowe, wysoką odporność na zmęczenie cieplne i powstawanie pęknięć ogniowych, znaczną odporność na wysokotemperaturowe zużycie przez tarcie. Jednocześnie wykazują dużą hartowność, małe odkształcenia hartownicze, dostateczną obrabialność i, co nie mniej istotne, racjonalną cenę.

Konwencjonalna obróbka cieplna chromowych stali narzędziowych do pracy na gorąco polega na hartowaniu martenzytycznym i kilkukrotnym odpuszczaniu dla uzyskania efektu twardości wtórnej. Tak ukształtowana mikrostruktura stali złożona jest z odpuszczonego martenzytu, wydzielonych podczas odpuszczania węglików żelaza i pierwiastków stopowych oraz niewielkiej ilości austenitu szczątkowego. Aby wyjść naprzeciw wymaganiom narzuconym warunkami eksploatacji, do których predystynowane są te stale, a także możliwościom i ograniczeniom ulepszania cieplnego, konieczny był odpowiedni dobór rodzaju i udziału pierwiastków stopowych. Przykładowe składy chemiczne stali wg specyfikacji AISI zostały zamieszczone w tab. 4.1 (odpowiednikiem stali EN X37CrMoV5-1 jest stal H11).

Obecne w stalach narzędziowych pierwiastki stopowe w różnym stopniu wpływają na umocnienie roztworowe. Średni udział węgla stanowi kompromis pomiędzy wysoką wytrzymałością martenzytu, dużym udziałem warunkujących twardość wtórną i odporność na zużycie przez tarcie węglików a dostateczną wiązkością. Wraz z udziałem węgla rośnie hartowność stali, a także współczynnik rozszerzalności cieplnej, a spada przewodność cieplna. Dwa ostatnie

* Niniejszy podrozdział bazuje na opracowaniach wcześniejszych badaczy [2, 43].

Tabela 4.1. Nominalny udział pierwiastków stopowych w chromowych stalach narzędziowych do pracy na gorąco wg specyfikacji AISI [2]*

stal wg AISI	Udział pierwiastków [%wag.]						
	C	Mn	Si	Cr	Mo	W	V
H10	0,35-0,45	0,27-0,70	0,80-1,20	3,00-3,75	2,00-3,00	...	0,25-0,75
H11	0,33-0,43	0,20-0,50		4,75-5,50	1,10-1,60	...	0,30-0,60
H12	0,30-0,40				1,25-1,75	1,00-1,70	≤0,50
H13	0,32-0,45				1,10-1,75	...	0,80-1,20
H14	0,35-0,45				...	4,00-5,25	...

efekty jawią się jako wyraźnie niekorzystne z punktu widzenia narzędzia do obróbki plastycznej w podwyższonej temperaturze. Obecność manganu i krzemu uwarunkowana jest procesami odtleniania podczas metalurgii stali. Krzem przeciwdziała powstawaniu pęknięć ogniowych, zwiększając wytrzymałość zmęczeniową i wysokotemperaturową oraz odporność na utlenianie. Chrom silnie zwiększa hartowność, sprzyja wydzielaniu węglików typu M_3C , M_7C_3 , $M_{23}C_6$ i M_2C i, podobnie jak krzem, zwiększa odporność na powstawanie pęknięć ogniowych. Nikiel umiarkowanie zwiększa hartowność. Molibden silnie zwiększa hartowność, sprzyja wydzielaniu węglików typu M_6C i M_2C . Wolfram zwiększa hartowność i sprzyja powstawaniu węglików typu M_6C i M_2C . Wanad jest kluczowym pierwiastkiem stopowym dla uzyskania twardości wtórnej, sprzyjając wydzielaniu węglików typu MC .

Węglik obecny w stalach narzędziowych do pracy na gorąco różni się stabilnością temperaturową, co przekłada się na odporność obrobionego cieplnie materiału na degradację właściwości mechanicznych podczas eksploatacji narzędzia. Z kolei umocnienie wydzieleniowe, a przez to twardość ulepszonej cieplnie stali i odporność na zużycie przez tarcie zależą od właściwości mechanicznych wydzieleni. Najbardziej stabilne są węgliki wanadu, mniej wolframu, kolejno molibdenu, chromu i żelaza. Najwyższą twardość wykazują węgliki typu MC , mniejszą M_2C i kolejno M_6C , $M_{23}C_6$ oraz cementyt. Dzięki odpowiednio zaprojektowanym procesom austenitowania, hartowania martenzytycznego i odpuszczania możliwe jest kształtowanie właściwości mechanicznych stali w celu zwiększenia jej twardości lub odporności na pękanie – wedle wymagań podyktowanych zastosowaniem.

* Udział niklu, niewymienionego w tabeli, dla podanych gatunków stali wynosi ≤ 0,30 %wag.

4.2. Hartowanie izotermiczne z przemianą bainityczną stali typu

X37CrMoV5-1

Z punktu widzenia niniejszej pracy istotnym wymogiem postawionym materiałowi jest jego podatność na przemianę bainityczną w warunkach wygrzewania izotermicznego. Na własność tą składają się dostateczna hartowność oraz występowanie przemiany bainitycznej w racjonalnym zakresie temperaturowo-czasowym. Nie bez znaczenia jest również dostępność materiału na rynku. Nie pozostając bez wad, stal EN X37CrMoV5-1 spełnia te wymagania.

Prawdopodobnie pierwszą pracą poświęconą bainityzowaniu stali o składzie chemicznym zbliżonym do EN X37CrMoV5-1 jest raport Kalisha i Kulina z 1964 roku przedłożony w Departamencie Marynarki Wojennej Stanów Zjednoczonych [44]. Praca była motywowana potrzebą pozyskania materiałów stalowych o dużych wartościach ciągliwości i wiązkości, a także wysokiej wytrzymałości. Obok stali 4350 Kalish i Kulin badali również stal H11*, poddając obie złożonym obróbkom cieplnym. Badali m.in. wpływ odkształcenia plastycznego wprowadzonego przed lub po bainityzowaniu na właściwości mechaniczne stali, a także wpływ odpuszczania i wymrażania. Bainityzowanie stali H11 realizowane było po 30-minutowym austenitowaniu w temp. 1850 °F (1010 °C), w temperaturach z zakresu 400 – 650 °F (204 – 343 °C)**. Podczas 16-godzinnego wygrzewania w temp. 700 °F (371 °C) nie zaobserwowano już przemiany bainitycznej. Po bainityzowaniu w zakresie temperatur 400 - 500 °F (204 – 260 °C) głównym składnikiem strukturalnym był bainit dolny, a w zakresie 600 – 650 °F (316 – 343 °C) bainit górny. Chociaż przemiana bainityczna ulegała wygaśnięciu w czasie 4 godzin wygrzewania izotermicznego (100% zaawansowania przemiany) nie uzyskiwano 100% udziału bainitu. W przypadku bainityzowania poniżej 555 °F (291 °C) w mikrostrukturze obecny był również uprzedni martenzyt, który powstał podczas chłodzenia do temp. bainityzowania. Chłodzenie po bainityzowaniu prowadziło do przemiany części nieprzemienionego austenitu w świeży martenzyt, przy czym udział austenitu szczątkowego po schłodzeniu z temp. bainityzowania mimo to pozostawał na wysokim poziomie. Zastosowanie odpuszczania oraz wymrażania w ciekłym azocie pozwoliło obniżyć udział austenitu szczątkowego. Po 4-godzinnym bainityzowaniu w temp. 550 °F (288 °C) i dwóch 1-godzinnych odpuszczaniach w temp. 550 – 900 °F (288 – 482 °C) udział austenitu szczątkowego wynosił 31 – 34 %obj. Odpuszczanie w temp. 1000 °F (538 °C) pozwoliło obniżyć udział austenitu szczątkowego do 17 %obj. Zastosowanie wymrażania w ciekłym azocie przed

* Skład chemiczny stali H11 wyrażony w %wag.: 0,39C-0,25Mn-1,00Si-5,25Cr-1,39Mo-0,54V-0,111P-0,007S.

** Temp. M_s po austenitowaniu wynosiła ok. 555 °F (291 °C).

odpuszczaniem pozwoliło jeszcze bardziej obniżyć udział austenitu szczątkowego do poziomów odpowiednio 25-27 %obj. oraz 4 %obj. Wraz z obniżeniem udziału austenitu szczątkowego obserwowano wzrost granicy plastyczności. We wspomnianym wariancie wykorzystującym wymrażanie i odpuszczanie zwiększono granicę plastyczności o ok. 18-49 ksi (124 – 338 MPa). Jak pokazali Kalish i Kulin, implementacja wymrażania i odkształcenia plastycznego pozwoliły znacznie podnieść granicę plastyczności przy niewielkim spadku plastyczności.

Występowanie przemiany bainitycznej poniżej 300 °C oraz podwyższona zawartość krzemu wskazują, że stal X37CrMoV5-1 spełnia warunki konieczne do uzyskania nanobainitu. Badania nad nanobainityzacją stali EN X37CrMoV5-1 rozpoczęte zostały prawie pół wieku później po badaniach Kalisha i Kulina. W swojej pracy poświęconej otrzymaniu nanostruktury w stalach z wykorzystaniem przemiany bainitycznej Świątnicki *et al.* zaproponowali stal EN X37CrMoV5-1, chociaż jej skład chemiczny wykraczał poza zakres uznany jako sprzyjający nanostrukturyzacji [45]. Austenitowanie tej stali przeprowadzono w temp. 1030 °C przez 15 minut, zaś bainityzowanie prowadzone było w temperaturze 260, 285 oraz 300 °C*. Mikrostruktura po przeprowadzonych bainityzowaniach składała się z płytek bezwęglowego ferrytu bainitycznego (o grubości w zakresie 91 – 148 nm) rozdzielonych warstwami austenitu szczątkowego (o grubości w zakresie 28 - 59 nm), a także martenzytu, który powstał podczas końcowego chłodzenia z nieustabilizowanego austenitu. Jak zauważyli autorzy, przemianie martenzytycznej podczas końcowego chłodzenia uległ austenit w postaci blokowej, nie zaś austenit w cienkich warstwach. W przypadku bainityzowania w temp. 260 °C obecny był również martenzyt uprzedni. Ze względu na wymiary składników strukturalnych obrobionej cieplnie stali nazwanie jej nanomateriałem było uzasadnione.

Kolejne badania tego zespołu poświęcone nanobainitycznej stali EN X37CrMoV5-1 dotyczyły jej odporności korozyjnej [46], odporności na kruchość wodorową [47] oraz stabilności termicznej [48]**. Udział austenitu szczątkowego w stali po tak przeprowadzonej obróbce wynosił 19,1 %obj. Tutaj również część niestabilnego austenitu przemieniła się podczas końcowego chłodzenia w martenzyt. Udziały austenitu szczątkowego oraz świeżego martenzytu zostały skutecznie ograniczone dzięki wprowadzeniu dwustopniowego bainityzowania [49]. W obróbce wykorzystującej dwustopniowe bainityzowanie wygrzewanie izotermiczne w temp. 300 °C zo-

* Temp. M_s po austenitowaniu wynosiła 271 °C.

** Skład chemiczny stali EN X37CrMoV5-1 wyrażony w %wag.: 0,37C-0,38Mn-11,01Si-4,91Cr-1,20Mo-0,34V-0,19Ni, austenitowanie w temp. 1030 °C przez 15 minut, bainityzowanie w temp. 300 °C.

stało skrócone z 19 do 1 godziny, a bezpośrednio po nim przeprowadzono bainityzowanie w temp. 260 °C, które trwało 12 godzin*. Modyfikacja obróbki cieplnej pozwoliła nie tylko skrócić jej czas, ale również przyniosła wyższe wartości umownej granicy plastyczności (888 MPa vs 734 MPa) oraz wytrzymałości na rozciąganie (1860 MPa vs 1763 MPa) przy zachowaniu takiej samej plastyczności (wydłużenie 16%).

Przywołane powyżej prace pokazują, że klasycznie hartowana i odpuszczana stal narzędziowa do pracy na gorąco EN X37CrMoV5-1 może być skutecznie poddawana niekonwencjonalnym obróbkom cieplnym wykorzystującym przemianę bainityczną.

* Skład chemiczny stali EN X37CrMoV5-1 oraz warunki austenitzowania były takie same jak w przypadku wcześniejszym.

5. Metodyka badań eksperymentalnych

5.1. Symulacje komputerowe przemian fazowych

JMatPro

W pracy wykorzystano wyniki symulacji komputerowych wykonanych przy użyciu programu *JMatPro* (wersja 9.1). Bazuje on na fizycznych modelach materiałowych, umożliwiając m.in. symulacje przemian fazowych w układach wieloskładnikowych, w tym w stalach.

Symulacje prowadzono z wykorzystaniem zestawu funkcji *General Steel*, wskazując jako skład chemiczny układu skład chemiczny stali EN X37CrMoV5-1 przedstawiony w tab. 5.1. Szczegółowe parametry symulacji, jeśli było to uzasadnione, zostały określone w opisach rysunków w dalszej części pracy.

ThermoCalc

W pracy wykorzystano wyniki symulacji komputerowych wykonanych przy użyciu programu *ThermoCalc* (wersja 2022a) z dodatkami Dictra i Prisma. *ThermoCalc* bazuje na fizycznych modelach materiałowych, umożliwiając m.in. symulacje przemian fazowych w układach wieloskładnikowych (również w stalach), procesy dyfuzyjne oraz wydzieleniowe.

Symulacje prowadzono z wykorzystaniem baz danych *TC-Python*, *TCFE11* i *MOBFE6*, wskazując jako skład chemiczny układu skład chemiczny stali EN X37CrMoV5-1 przedstawiony w tab. 5.1.

5.2. Badania dylatometryczne

Badania dylatometryczne zostały przeprowadzone z wykorzystaniem dylatometru hartowniczego DIL 805L. Stosowane próbki miały kształt walców o średnicy ok. 3 mm oraz długości ok. 10 mm. Wyjątkiem od przedstawionej geometrii były objęte próbki, dla których IAT re-

alizowane było w temp. 700 °C (miały długość ok. 13 mm), a także próbki wykorzystane w badaniach podzerowych (próbka drążona o średnicy ok. 4 mm i grubości ścianki ok. 0,5 mm). Podczas eksperymentów próbki były grzane indukcyjnie, chłodzone zaś helem lub swobodnie (w zależności od rodzaju eksperymentu). Każdy eksperyment dylatometryczny rozpoczynał się od osiągnięcia stanu próżni technicznej w komorze urządzenia. Istotne kwestie dotyczące interpretacji wyników eksperymentów dylatometrycznych zostały poruszone w dalszej części pracy.

Podczas każdego eksperymentu dylatometrycznego rejestrowane są w funkcji czasu temperatura na powierzchni próbki, zmiana długości próbki oraz parametry związane ze stanem urządzenia. Dedykowany program, pozwala na analizę wyników, umożliwiając m.in. posługiwanie się wartością względną zmiany długości próbki, co pozwala ograniczyć problemy związane z porównywaniem wyników eksperymentów, w których próbki różniły się długością. Należy tu zauważyć, że stosowana w programie względna zmiana długości jest miarą zmiany długości względem długości początkowej próbki. Obie miary, i zmiana długości, i względna zmiana długości, nie są najlepszymi do porównywania wyników eksperymentów dylatometrycznych o złożonym przebiegu. Problem z nimi związany polega na tym, że odnosząc się wciąż do stanu początkowego, nie uwzględniają akumulowanej zmiany długości. Rozważmy eksperyment dylatometryczny o przebiegu złożonym z segmentów austenitzowania i bainityzowania w warunkach przystanku izotermicznego (oraz grzania i chłodzenia). W chwili rozpoczęcia segmentu bainityzowania długość próbki będzie różna od jej długości przed rozpoczęciem eksperymentu dylatometrycznego. Jednakże względna zmiana długości podczas bainityzowania będzie odnoszona do długości przed rozpoczęciem eksperymentu dylatometrycznego. Powtarzając ten eksperyment (parametry segmentów takie same, ale próbka nowa), łatwo będzie można zauważyć, że zmiany długości na początku austenitzowania, na jego końcu, a także po schłodzeniu do temperatury bainityzowania będą inne niż dla poprzedniego eksperymentu. Będzie to miało związek z niepowtarzalnością budowy wewnętrznej każdej próbki (niejednorodnością składu chemicznego i mikrostruktury), a także probabilistycznym składnikiem przebiegu przemian fazowych. Tak więc zasadnym było w analizie poszczególnych segmentów stosowanie jako długości początkowej długości próbki na początku analizowanego segmentu. Zabieg ten był konsekwentnie stosowany względem całości prezentowanych w tej pracy wyników.

Na potrzeby niniejszej pracy zostały wprowadzone następujące parametry opisujące przebieg eksperymentów dylatometrycznych:

- A_1 - względna zmiana długości od początku eksperymentu do osiągnięcia temperatury austenityzowania,
- A_2 - maksymalna dodatnia zmiana długości podczas austenityzowania względem długości na początku tego segmentu,
- A_3 - zmiana długości na końcu austenityzowania względem długości na początku tego segmentu,
- A_4 - zmiana długości na końcu austenityzowania względem długości odpowiadającej A_2 ,
- A_5 - czas od osiągnięcia maksymalnej zmiany długości podczas austenityzowania do końca tego segmentu,
- I_1 - zmiana długości na początku IAT względem długości na końcu austenityzowania,
- I_2 - zmiana długości na końcu IAT względem długości na początku tego segmentu,
- I_3 - zmiana długości na końcu IAT względem największej ujemnej zmiany długości podczas tego segmentu,
- I_t - czas IAT,
- M - zmiana długości na początku bainityzowania względem długości wynikającej z ekstrapolowania prostoliniowego odcinka krzywej dylatometrycznej z zakresu chłodzenia do temperatury bainityzowania (zawiera informację o przemianach fazowych w czasie ciągłego chłodzenia).

Ileokroć w pracy obok krzywej dylatometrycznej wykreślony jest wykres zmian różniczki, odnosi się on do różniczki reprezentacji krzywej dylatometrycznej wykonanej z wykorzystaniem regresji metodą lasów mieszanych (ang. *random forest regression*, RFR). Zastosowanie tej metody pozwoliło na stosowanie równych interwałów (czasowych lub temperaturowych), w sposób istotnie mniej zależny od częstotliwości próbkowania podczas eksperymentu.

5.3. Analiza kinetyki przemiany bainitycznej

Wpływ IAT na kinetykę przemiany bainitycznej można opisać jakościowo, mówiąc o przyspieszeniu lub spowolnieniu przemiany i dookreślając te efekty jako silne bądź słabe. Taki opis dostarcza jednak niewiele informacji. Porównywanie efektów IAT realizowanych w różnych warunkach temperaturowo-czasowych bez odpowiedniego opisu ilościowego staje się ograniczone

i kłopotliwe. Mając to na uwadze, zdecydowano się w tej pracy opisywać kinetykę przemiany bainitycznej za pomocą dopasowanych parametrów równania Starinka*.

Równanie Starinka stanowi rozwinięcie równania Johnsona-Mehla-Avramiego-Kolmogorova i pozwala opisać postęp przemiany fazowej w materiałach [50]. Wyraża się ono wzorem:

$$f(t) = 1 - \left[\frac{k(T)t^n}{\eta} + 1 \right]^{-\eta}, \quad (5.1)$$

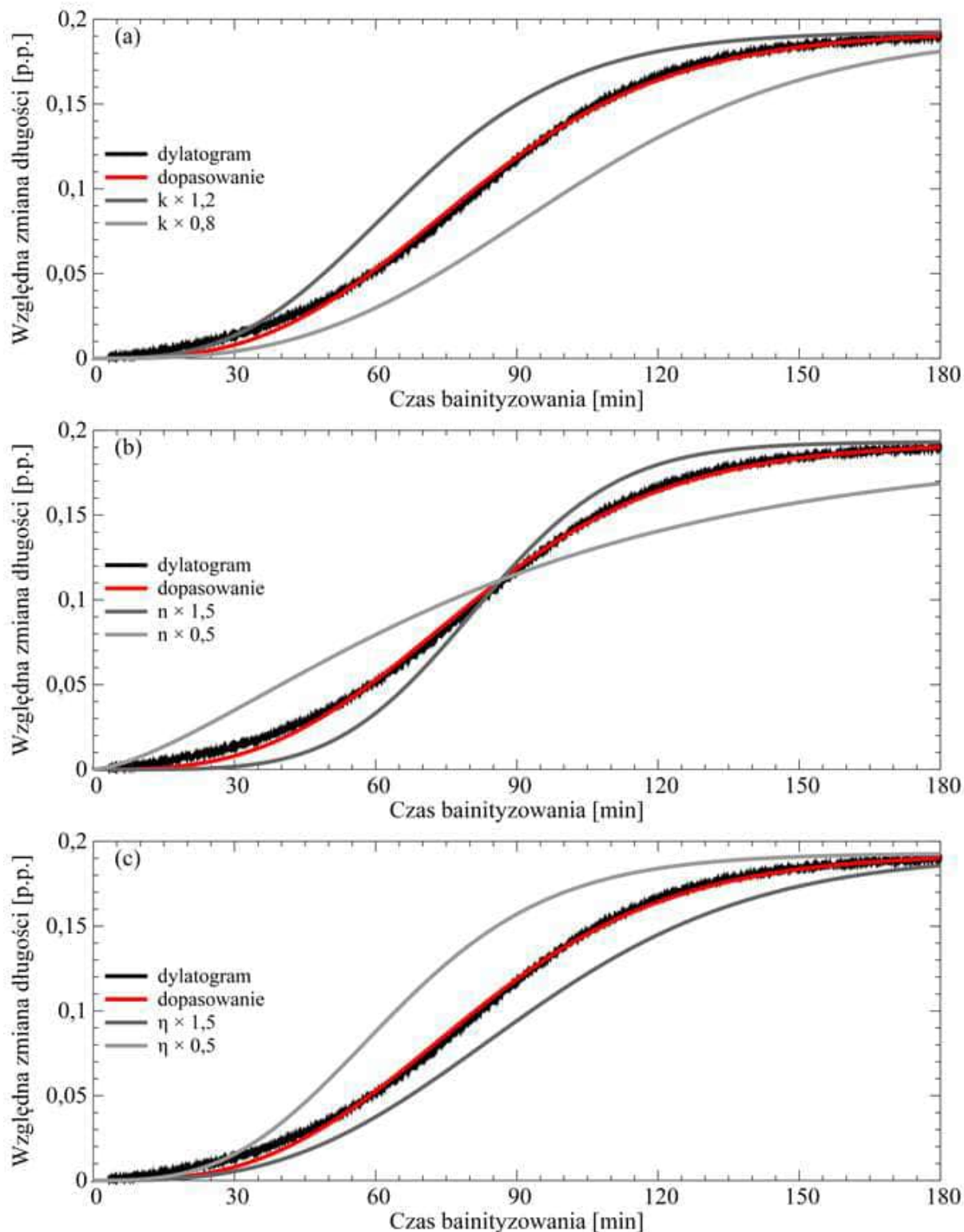
gdzie $f(t)$ jest udziałem przemienionego materiału w funkcji czasu, a k , n oraz η są stałymi zależnymi od właściwości układu. Stała k związana jest z szybkością zarodkowania i wzrostu powstającej fazy oraz geometrią zarodka. Z kolei stała n zależy od częstotliwości zarodkowania i przestrzennych warunków wzrostu zarodków. Dla wzrostu płytek przyjmuje się $n = 3$, a dla wzrostu igieł $n = 2$ [51] i w tym zakresie należy szukać wartości stałej dla przemiany bainitycznej. Stała η (ang. *impingement parameter*) związana jest m.in. z kolizjami i blokowaniem wzrastającej fazy.

Związek między wartością parametrów i kinetyką przemiany bainitycznej został zilustrowany na rys. 5.1. Wzrost parametru k przekłada się na przyspieszenie przemiany (rys. 5.1a). Jest ono całościowe, tzn. obejmuje cały zakres krzywej. Przyspieszenie przemiany manifestuje się szybszym przyrostem długości oraz wcześniejszym osiągnięciem *plateau*. Analogicznie niższy parametr k związany jest ze spowolnieniem przemiany bainitycznej i późniejszym jej wygaszeniem. Warto tu zwrócić uwagę na kształt krzywych - pomimo zmian kinetyki przemiany podobieństwo przebiegu zostało zachowane.

W przypadku parametru n zmiana wartości pociąga za sobą wyraźną zmianę kształtu (rys. 5.1b). Wzrost wartości tego parametru czyni kształt krzywej dylatometrycznej bardziej sigmoidalnym, z kolei spadek oddala od niego, przybliżając przebieg do łukowego. Co więcej, wyższa wartość parametru n łączy się ze spowolnieniem przemiany w pierwszym etapie i przyspieszeniem jej w drugim. W przypadku niższej wartości parametru n można zaobserwować odwrotną zależność.

Podobnie jak parametr k parametr η nie prowadzi do poważnych zmian kształtu krzywej dylatometrycznej. Wyższa jego wartość wiąże się ze spowolnieniem przemiany, niższa z jej przyspieszeniem. Na uwagę zasługuje tutaj to, że pomimo całościowej zmiany szybkości przemiany bainitycznej krzywe można uznać za zbiegające się w etapie *plateau*.

* Wybrano jest spośród innych dostępnych, ponieważ zapewniało najlepsze dopasowanie do krzywych eksperymentalnych.



Rysunek 5.1. Krzywa dylatometryczne dla segmentu bainityzowania w temp. 330 °C, dopasowanie równania Starinka oraz krzywe odpowiadające zmianie parametrów równania

Podsumowując, na przyspieszenie przemiany bainitycznej wskazuje wzrost parametru k oraz spadek parametru η . W przypadku parametru n jego spadek łączy się z przyspieszeniem początkowego etapu przemiany oraz spowolnieniem późniejszego, a jego wzrost - odwrotnie.

Dopasowanie parametrów równania Starinka do krzywych dylatometrycznych było realizowane za pomocą autorskiego programu napisanego w języku *Python*, z wykorzystaniem biblioteki *SciPy*. W obliczeniach jako 100% zaawansowania przemiany bainitycznej przyjęto maksymalną wartość względnej zmiany długości osiąganą w obszarze *plateau*.

5.4. Obróbki cieplne w piecach laboratoryjnych

Obróbki cieplne zaprojektowane przy użyciu dylatometru hartowniczego realizowane były w piecach laboratoryjnych. Aby uwzględnić bezwładność cieplną wsadu, każdy pakiet próbek był obrabiany razem z próbką-świadkiem, wewnątrz której znajdował się czujnik termoparowy połączony z rejestratorem. Pozwoliło to nie tylko na kontrolę poprawności wykonania obróbek, ale również na bieżące korygowanie przebiegu poszczególnych segmentów złożonych obróbek cieplnych.

Biorąc pod uwagę bezwładność cieplną wsadu, jako czas rozpoczęcia segmentu przyjmowano moment, w którym temperatura próbki-świadka była niższa lub wyższa o 5 °C względem temperatury nominalnej, do której odpowiednio grzano lub chłodzono.

Austenitzowanie było realizowane w próżnioszczelnym piecu retortowym w warunkach ciągłego przedmuchu azotem. Pozostałe segmenty obróbki były realizowane z wykorzystaniem takich ośrodków jak: złożo fluidalne, piec wgłębnny z kąpielą cynową, wanna olejowa czy piece komorowe.

5.5. Pomiary twardości

Ilekoć w pracy mowa o pomiarach twardości metodą Rockwella, odnosi się to pomiarów twardości w skali C. Pomiary wykonano z wykorzystaniem twardościomierza Zwick/Roell ZHR4150LK na powierzchni przekrojów poprzecznych próbek. Dla każdego badanego wariantu wykonano 5 pomiarów, dla których następnie określono średnią arytmetyczną oraz odchylenie standardowe. Pomiary wykonano w temperaturze otoczenia.

Ilekoć w pracy mowa o pomiarach twardości (lub mikrotwardości) metodą Vickersa, odnosi się to do pomiarów wykonanych z wykorzystaniem twardościomierza automatycznego Zwick/Roell Z2.5 lub twardościomierza Zwick 3202. Jeśli nie wskazano inaczej, pomiary były wykonywane na odpowiednio przygotowanej powierzchni przekroju poprzecznego (szlifowanej i polerowanej). Dla każdego badanego wariantu wykonano 9 pomiarów, dla których następnie

określono średnią arytmetyczną oraz odchylenie standardowe. Pomiary wykonano w temperaturze otoczenia.

5.6. Testy udarności

Testy udarności przeprowadzono na próbkach prostopadłościennych 10×10×55 mm z karbem V-kształtnym przy użyciu młota Charpy’ego Zwick o energii początkowej 300 J. Dla każdego badanego wariantu obróbki badaniom poddano 3 próbki, dla których następnie określono średnią arytmetyczną z wyników oraz odchylenie standardowe. Testy wykonano w temperaturze pokojowej.

5.7. Statyczna próba rozciągania

Statyczna próba rozciągania została przeprowadzona na cylindrycznych próbkach o średnicy 6 mm z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej MTS810. Próby rozciągania realizowane były ze stałą szybkością trawersy 0,036 mm/s. W celu pomiaru odkształcenia próbki stosowano ekstensometr MTS o bazie pomiarowej 25 mm. Analiza wyników statycznej próby rozciągania była prowadzona z wykorzystaniem autorskiego programu *NEWT Analyzer*, przy użyciu którego określone zostały wytrzymałość na rozciąganie (R_m), umowna granica plastyczności ($R_{p0,2}$), wydłużenie równomierne (A_r) oraz wydłużenie całkowite (A_c). Dla każdego badanego wariantu obróbki badaniom poddano 3 próbki, dla których następnie określono średnie arytmetyczne z wyników oraz odchylenia standardowe. Próbę realizowano w temperaturze pokojowej.

5.8. Statyczna próba ściskania

Statyczna próba ściskania została przeprowadzona na cylindrycznych próbkach o średnicy ok. 5 mm i wysokości ok. 7,5 mm z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej Zwick Roell Z250. Próby ściskania realizowane były ze stałą szybkością trawersy 0,0075 mm/s. Analiza wyników statycznej próby ściskania była prowadzona z wykorzystaniem autorskiego programu napisanego w języku *Python*, przy użyciu którego określona została umowna granica plastyczności ($R_{p0,2}$). Dla każdego badanego wariantu obróbki badaniom poddano 3 próbki, dla których następnie określono średnie arytmetyczne z wyników oraz odchylenia standardowe. Próbę realizowano w temperaturze pokojowej.

W przypadku przygotowania materiału na badanie wpływu odkształcenia plastycznego na udział austenitu szczątkowego w obrobionej cieplnie stali odkształcenie było wprowadzane w powyżej opisany sposób. Odkształcenie całkowite potrzebne do wygenerowania docelowego odkształcenia plastycznego zostało oszacowane na podstawie testów ściskania w zakresie odkształceń wykraczających poza rozpatrywane.

5.9. Badania odporności na pękanie

Badania odporności na pękanie przeprowadzono w oparciu o normy ASTM E399 - 20 oraz E1820 - 20b na próbkach z karbem jednostronnym, zginanych trójpunktowo o wymiarach ok. 8×16×68 mm z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej MTS810. Zmiana siły zginającej w funkcji rozwarcia karbu rejestrowana była przy pomocy ekstensometru. Dla każdego badanego wariantu obróbki badaniom poddano 4-5 próbek, dla których następnie określono średnie arytmetyczne z wyników oraz odchylenia standardowe. Próbkę realizowano w temperaturze pokojowej.

5.10. Badania mikroskopowe

W zależności od potrzeb badawczych stosowano różne metody mikroskopowe - mikroskopię świetlną (LM) oraz skaningową i transmisyjną mikroskopie elektronowe (SEM i TEM, odpowiednio).

Badania metodą mikroskopii świetlnej dotyczą obserwacji zgładów metalograficznych, prezentujących przekroje poprzeczne badanych próbek. Obserwacje te wykonano przy użyciu mikroskopu świetlnego Keyence VHX 7000. Preparatyka zgładów objęła szlifowanie i mechaniczne polerowanie oraz trawienie odczynnikami Mi19Fe aż do ujawnienia mikrostruktury.

Badania metodą skaningowej mikroskopii elektronowej zgładów metalograficznych przeprowadzono przy użyciu mikroskopu Hitachi SU8000, korzystając z detektorów elektronów wtórnych (tryb SE). Preparatyka zgładów objęła szlifowanie i mechaniczne polerowanie oraz trawienie odczynnikami Mi19Fe aż do ujawnienia mikrostruktury. W wybranych przypadkach przeprowadzono analizę chemiczną z wykorzystaniem spektroskopii rentgenowskiej z dyfrakcją promieniowania X (EDS).

Badania metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej przeprowadzono z wykorzystaniem elektronowego mikroskopu transmisyjnego JEM - 1200EX II. Badania wykonano na próbkach

w postaci cienkich plastrów. Materiał do przygotowania próbek na badania TEM pozyskano drogą wycięcia elektroiskrowego walca o średnicy ok. 3 mm. Z pozyskanych walców wycięto plastry o grubości ok. 1 mm, które pocieniono drogą szlifowania, a następnie pocieniania elektrolitycznego w stężonym roztworze kwasu azotowego.

Dla wybranych stanów przeprowadzono dodatkowo badania metodą EBSD z wykorzystaniem elektronowego mikroskopu skaningowego Hitachi SU-70.

Pomiary wchodzące w zakres ilościowej analizy mikrostruktury były przeprowadzone z wykorzystaniem programu *ImageJ*. Szczegółowe informacje odnoszące się do mierzonych wielkości zostały uwzględnione w dalszej części pracy.

5.11. Mikroanaliza składu chemicznego

Mikroanaliza składu chemicznego została przeprowadzona na nietrawionych zglądach metalograficznych przygotowanych poprzez szlifowanie i mechaniczne polerowanie. Badania wykonano przy użyciu mikroskopu Hitachi SU-70, detektorów EDS *Ultradry* oraz WDS *Magnaray* oraz oprogramowania *Thermo Scientific Noran 7*. Analiza WDS została przeprowadzona dla określenia udziału węgla. Udział pozostałych pierwiastków fazowych określono poprzez analizę EDS. Podczas analizy WDS prąd wiązki wynosił 10 nA, a napięcie przyspieszające 15 kV, jako kryształ analizujący wykorzystano NiC80. Badania zostały przeprowadzone w Pracowni Inżynierii Powierzchni Katedry Technologii Materiałowych Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego.

5.12. Badania odporności na zużycie przez tarcie

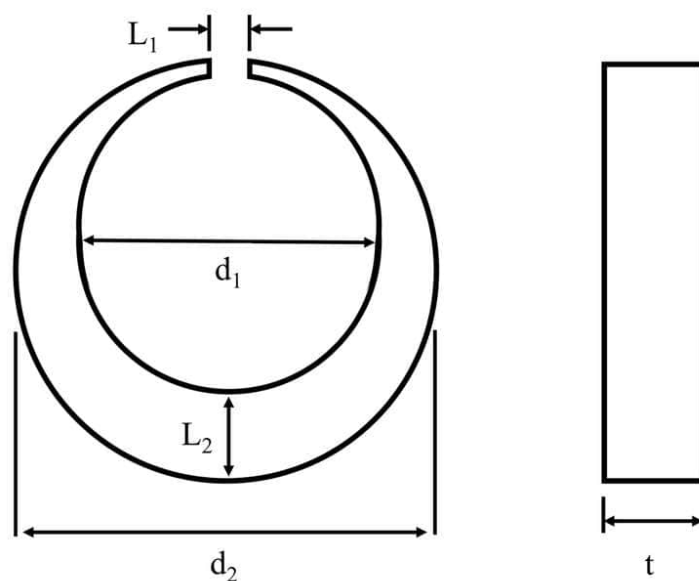
Badanie odporności na zużycie przez tarcie zostało przeprowadzone w układzie kulka-dysk (metoda „ball-on-disc”) w próbie tarcia suchego. Próbki z obrobionej cieplnie stali miały postać dysków o średnicy ok. 39 mm i grubości ok. 6 mm. Jako przeciwpróbki użyto kulki z Al_2O_3 o średnicy 10 mm. Badanie przeprowadzono przy zastosowaniu dwóch obciążeń: 5 oraz 18,7 kG, przy prędkości liniowej 100 mm/s, nominalnym promieniu wytarcia 14 mm i ustalonej liczbie obrotów równej 10 000. Próbę wykonano w temperaturze pokojowej.

Dla każdego stanu badaniom poddano jedną próbkę. Szerokości wytarć zostały określone z wykorzystaniem mikroskopu Keyence VHX 7000. Na podstawie zdjęć wytarć przy małym powiększeniu określono promienie okręgów nakreślonych przez wewnętrzne oraz zewnętrzne

brzezi wytarcie – na podstawie 3 punktów. Jako szerokość wytarcia przyjęto różnicę długości promieni. Szerokość średnią dla każdego wytarcia określono na podstawie 5 zmierzonych szerokości. Przed po i po testach ścierania próbki były ważone dla określenia ubytku masy.

5.13. Badania dystorsji hartowniczych

Badania dystorsji (odkształceń) hartowniczych przeprowadzono z wykorzystaniem próbek C-kształtnych, tzw. *C-ring*, których geometria została przedstawiona na rys. 5.2. Jako miarę odkształcenia przyjęto względną zmianę rozwarcia wyrażoną wzorem $\Delta L_1 = (L_1^{dys} - L_1^0)/L_1^0$, gdzie L_1^0 i L_1^{dys} to wymiar L_1 zmierzony odpowiednio przed i po obróbce cieplnej. Rozwarcie było mierzone z wykorzystaniem mikroskopu Keyence VHX 7000. Dla każdego stanu badaniom poddano dwie próbki, dla których następnie określono średnie arytmetyczne z wyników oraz odchylenia standardowe.



Rysunek 5.2. Geometria próbki użytej do badań dystorsji hartowniczych; $L_1 = 3,2$ mm, $L_2 = 11,2$ mm, $d_1 = 27,2$ mm, $d_2 = 40,0$ mm, $t = 9,6$ mm.

5.14. Badanie składu fazowego

Badania VSM

Pomiary właściwości magnetycznych z wibrującą próbką (ang. *vibrating sample magnetometer*, VSM) zostały przeprowadzone dla określenia udziału austenitu szczątkowego w objętości stali po przeprowadzonych obróbkach cieplnych. Metoda VSM wykorzystuje różnice właściwości magnetycznych faz występujących w stali (ferryt – ferromagnetyk, austenit – paramagnetyk) i polega na porównaniu pętli histerezy dla badanego materiału i wzorca z żelaza Armco. Badaniom poddano próbki w formie dysków o grubości ok. 1 mm i średnicy ok. 3 mm. Maksymalne natężenie pola magnetycznego zastosowanego podczas badań wyniosło 2 T.

Badania XRD

Badania XRD przeprowadzono na odpowiednio przygotowanych (szlifowanie na papierze ściernym o ziarnistości 1200 oraz polerowanie z wykorzystaniem zawiesziny proszku diamentowego o wielkości cząstek kolejno 3 i 1 μm) zgładach przekrojów poprzecznych odkształconych próbek oraz próbek reprezentujących stany nieodkształcone. Badania XRD wykonano przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Bruker D8 Advance dla zakresu kąta 2θ od 35° do 120° z krokiem ok. 0.02° . Źródłem promieniowania była lampa Cu.

Udział austenitu szczątkowego oraz ferrytu (sumarycznie, martenzytycznego i bainitycznego) określony był na podstawie intensywności pików pochodzących od płaszczyzn $\{111\}$ dla austenitu oraz $\{110\}$ dla ferrytu, wyrażających się polem powierzchni odpowiednich pików na dyfraktogramie. Położenie i geometria pików były rekonstruowane na podstawie przebiegu dyfraktogramu z wykorzystaniem autorskiego programu przygotowanego w języku *Python*. Najpierw stosowany był zabieg odcinania tła. Następnie przeprowadzana była dekonwolucja nakładających się pików z dopasowaniem rozkładu pseudo-Voigta. Po określeniu intensywności pików udział poszczególnych składników fazowych był określony za pomocą następującego wzoru:

$$I_{hkl} = K \cdot (F_{hkl})^2 \cdot LP \cdot m_{hkl} \cdot e^{-2M} \cdot \frac{1}{\mu} \cdot \frac{1}{v^2} \cdot V, \text{ gdzie:}$$

K – stała zależna od geometrii goniometru (wielkości szczelin) i natężenia wiązki pierwotnej,
 F_{hkl} – czynnik strukturalny dla refleksu hkl danej fazy (obliczono z wykorzystaniem programu PowderCell 2.4 dla nominalnego składu chemicznego stali),

LP – czynnik polaryzacyjny Lorentza, wyrażony wzorem: $LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$,

m_{hkl} – krotność płaszczyzn hkl w strukturze danej fazy,

e^{-2M} – czynnik temperaturowy Debye’a – Wallera (przyjęto jako równy 1),

μ – współczynnik absorpcji liniowej badanej mieszaniny,

v – objętość komórki elementarnej danej fazy (obliczono z wykorzystaniem programu Powder-Cell 2.4 na podstawie położenia pików),

V – udział objętościowy danej fazy w mieszaninie.

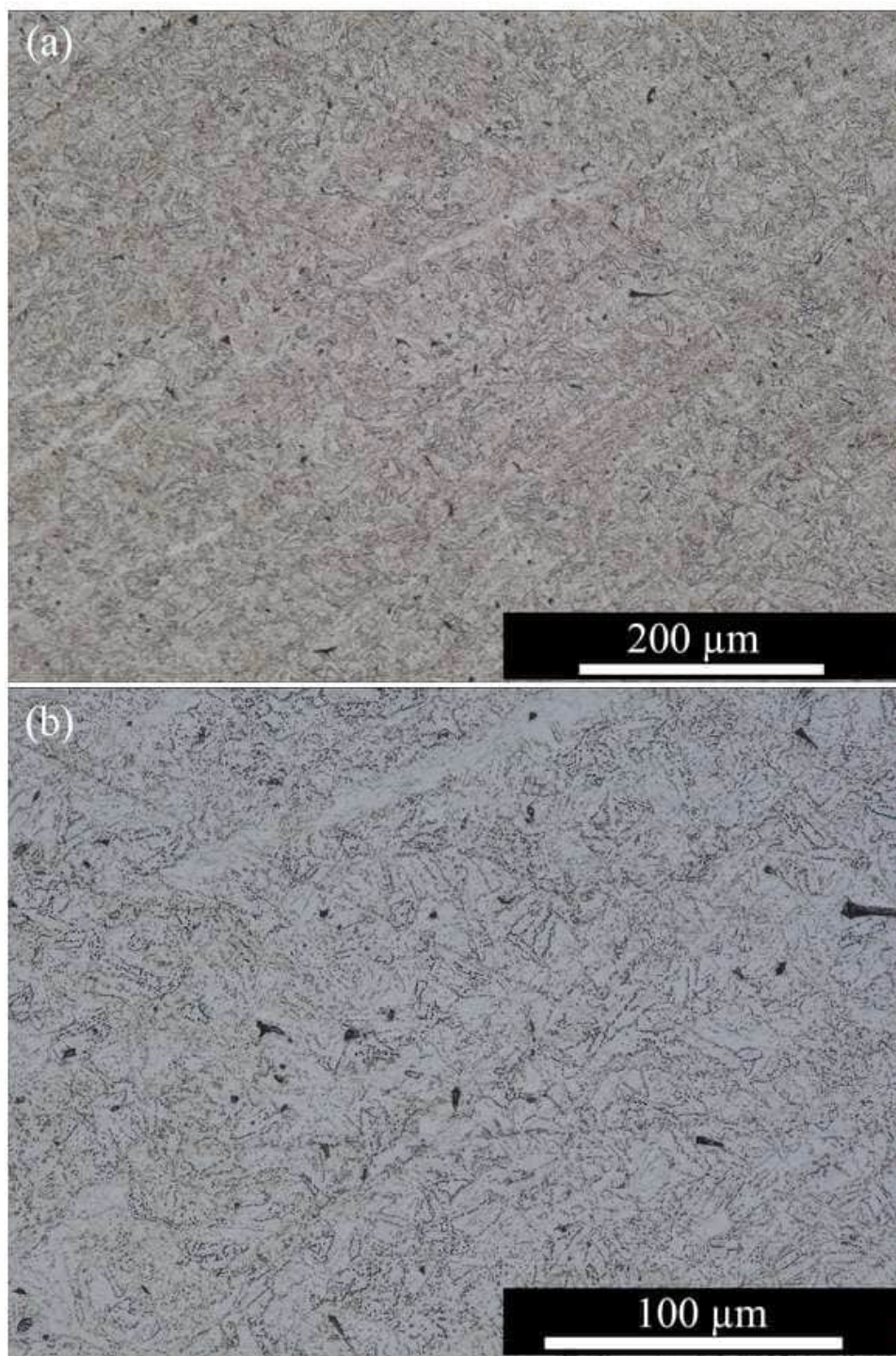
5.15. Materiał użyty do badań

W badaniach wykorzystano stal EN X37CrMoV5-1 (dawniej WCL). Była ona dostarczona w postaci odkutych prętów o średnicy ok. 170 mm. Skład chemiczny określony z wykorzystaniem spektrometru iskrowego został przedstawiony w tab. 5.1.

Tabela 5.1. Skład chemiczny stali EN X37CrMoV5-1 użytej w niniejszej pracy oraz zakres składu chemicznego wg normy EN ISO 4957 (wyrażone w %wag.). Skład chemiczny jest dopełniony do całości udziałami żelaza i zanieczyszczeń.

	C	Si	Cr	Mn	Mo	Ni	V
Wytap	0,37 ± 0,00	1,16 ± 0,01	4,95 ± 0,05	0,43 ± 0,00	1,22 ± 0,01	0,26 ± 0,00	0,40 ± 0,00
Norma	0,33 – 0,41	0,80 – 1,20	4,80 – 5,50	0,25 – 0,50	1,10 – 1,50	-	0,30 – 0,50

Mikrostruktura stali w stanie dostawy została przedstawiona na rys. 5.3. Jest to mikrostruktura ferrytyczno-perlityczna z widocznymi wydzieleniami drobnych węglików. Twardość stali w stanie dostawy wyniosła 215 ± 25 HV2.



Rysunek 5.3. Mikrostruktura stali EN X37CrMoV5-1 w stanie dostawy

6. IAT i przemiany fazowe w stali

6.1. Wprowadzenie

Niniejszy rozdział otwiera badawczą część pracy. Skupia się on na przemianach fazowych zachodzących podczas IAT, a dokładniej na procesach wydzieleniowych. Opisana jest w nim ścieżka prowadząca do wybrania temperatur wygrzewania pośredniego, które były stosowane w dalszej części pracy. Przedstawione i omówione zostają w nim m.in.:

- wyniki symulacji komputerowych procesów wydzielania węglików podczas IAT,
- dylatogramy z segmentu IAT, będące zapisem manifestacji przemian fazowych *in situ*,
- mikrostruktury po hartowaniu martenzytycznym przeprowadzonym bezpośrednio po IAT, zawierające wydzielena powstałe w trakcie obróbki cieplnej,
- wyniki mikroanalizy składu chemicznego wydzielen i ich otoczenia.

6.2. Zaprojektowanie eksperymentów

Możliwości poznania wpływu IAT na kinetykę przemiany bainitycznej i właściwości stali są ograniczone przede wszystkim przez skończoną liczbę eksperymentów, które można przeprowadzić, a następnie poddać analizie. Umieszczenie IAT w sekwencji segmentów obróbki cieplnej czyni jego przebieg zależnym od warunków austenitzowania. Jednocześnie należy mieć na uwadze, że wpływ IAT na przebieg zjawisk podczas bainitzowania będzie się różnił w zależności od zastosowanej temperatury bainitzowania. Mając to na uwadze, zdecydowano się ograniczyć ilość zmiennych, ustalając stałe warunki temperaturowo-czasowe austenitzowania oraz temperaturowe bainitzowania, a modyfikacjom poddawać temperaturę i czas IAT.

Z punktu widzenia poznania wpływu IAT zasadnym jawiło się wybranie dla tego segmentu istotnie różniących się temperatur, aby badaniami objąć jak najszerszy zakres możliwych warunków. Na rys. 6.1 zostały przedstawione zmiany równowagowego udziału faz w funkcji temperatury dla stali X37CrMoV5-1. Widoczne są na nim krzywe wykreślone dla ferrytu

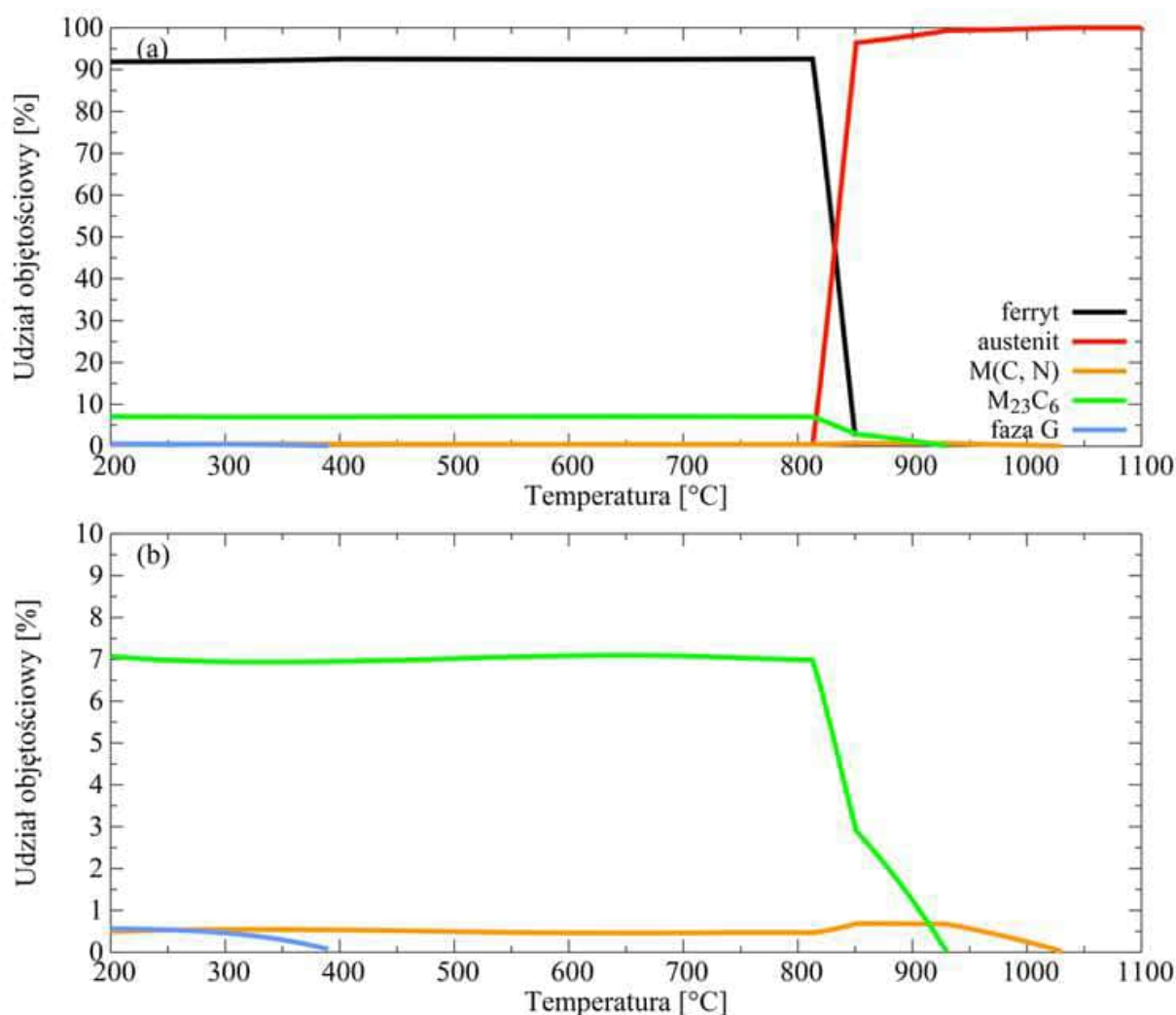
i austenitu, a także dla wydzielen typu $M(C, N)$, węglików typu $M_{23}C_6$ oraz fazy G^* . Nie należy go rozumieć jako gwaranta rzeczywistego wystąpienia danych składników fazowych w stali w danej temperaturze IAT (abstrahując od ograniczeń symulacji), ponieważ odnosi się on do stanu równowagi osiągniętego po nieskończenie długim czasie, który w warunkach laboratoryjnych był niemożliwy do osiągnięcia. Wykres stanowi za to ważną wskazówkę, do jakiego stanu dąży układ. Wynika z niego m.in., że w zakresie temperatur 400 - 800 °C można się spodziewać węglików $M_{23}C_6$ jako dominującego typu wydzielen w stali (ok. 7 %obj. w zakresie poniżej 800 °C), a także śladowych ilości wydzielen typu $M(C, N)$. Rzeczywisty skład fazowy stali w warunkach IAT będzie zależał od mikrostruktury ukształtowanej na koniec austenitizowania oraz zdolności układu do osiągnięcia stanu równowagi (bardzo istotny będzie czas IAT). Na rys. 6.2 zostały przedstawione równowagowe wykresy składu chemicznego dla wybranych wydzielen. Wynika z nich, że wskazywane przez symulacje wydzielenia typu $M(C, N)$ to węgliki wanadu z niedużą domieszką atomów molibdenu i chromu. Co się tyczy węglików typu $M_{23}C_6$, należy się spodziewać po ich składzie chemicznym dominujących udziałów chromu i żelaza oraz istotnie mniejszego udziału molibdenu. Według symulacji w temperaturach wyższych od ok. 1030 °C możliwe jest rozpuszczenie wszystkich wydzielen i uzyskanie monofazowego, czysto austenitycznego składu. W warunkach rzeczywistych należy mieć na uwadze możliwą obecność w stali nierozpuszczonych w czasie austenitizowania wydzielen, jak również wtrąceń niemetalicznych (zanieczyszczeń stali). Jakkolwiek, dla rozpuszczenia wydzielen przed IAT za korzystniejsze należy uznać temperatury austenitizowania wyższe od ok. 1030 °C.

Na rys. 6.3 przedstawiony został dylatogram dla ciągłego grzania stali X37CrMoV5-1 ze stałą szybkością oraz odpowiadający jej wykres różniczkowy. Odczytana z niego temperatura A_{c1}^{**} wyniosła odpowiednio 820 °C, a temperatura A_{c3} 950 °C. Jest ona różna od wynikających z symulacji komputerowych (odpowiednio 813 i 850 °C), co nie powinno jednakże dziwić, zważając na to, że wyniki symulacyjne odnoszą się do warunków równowagowych (nieskończenie powolne grzanie) i nie uwzględniają niejednorodności materiału. W przypadku eksperymentów dylatometrycznych oraz obróbek cieplnych w piecach laboratoryjnych, skończona szybkość grzania (stąd wyższa od nieskończenie małej) wiąże się z przesunięciem temperatur A_{c1} i A_{c3} w kierunku wyższych wartości (wyższych, im wyższa szybkość grzania) [52].

W celu zaprojektowania warunków austenitizowania przeprowadzono eksperymenty dylatometryczne polegające na hartowaniu martenzytycznym poprzedzonym austenitizowaniem

* Faza G to wydzielenia metalo-krzemianów.

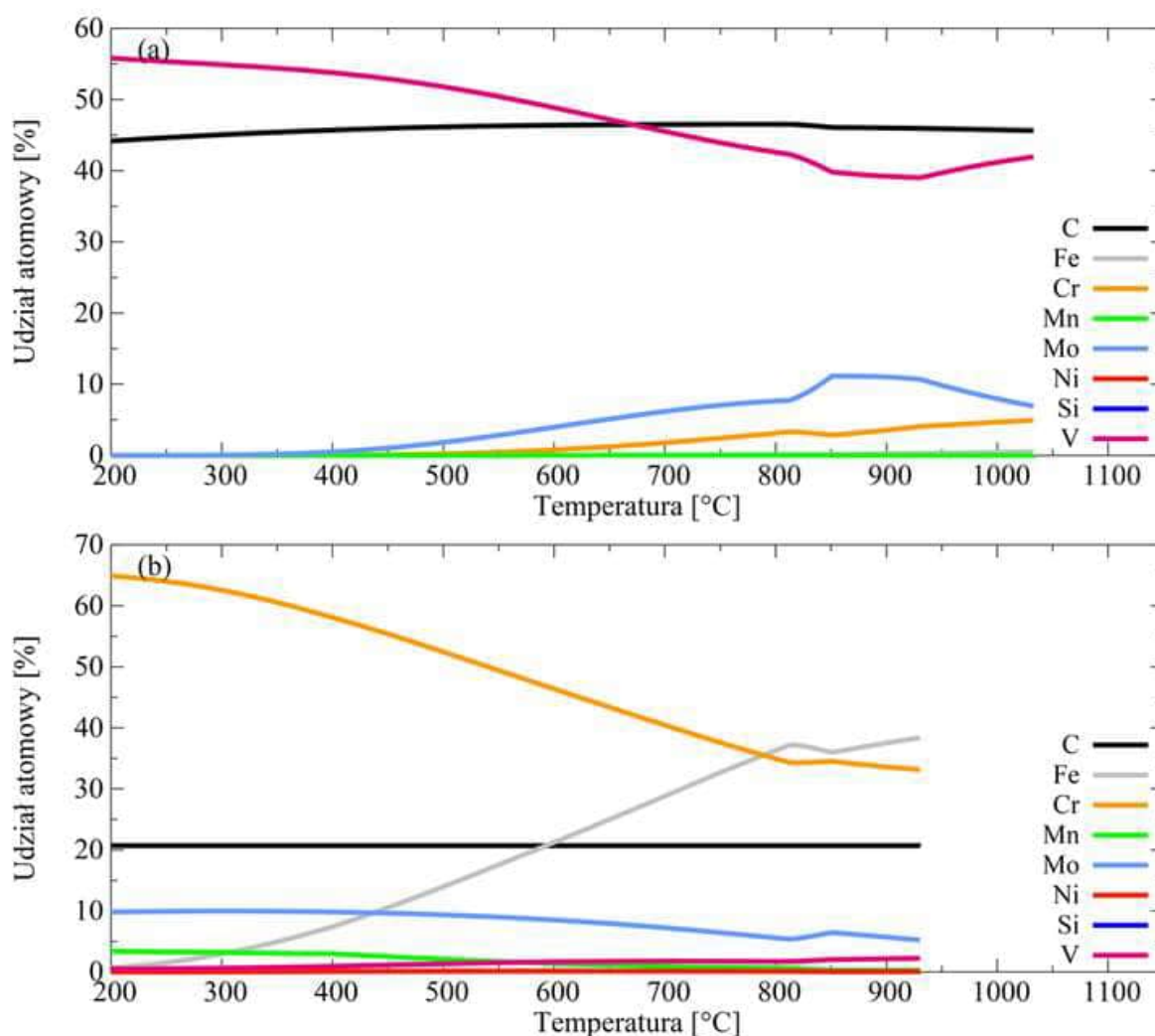
** Używane przez niektórych badaczy temperatury A_{c1p} i A_{c1k} nie były tu stosowane.



Rysunek 6.1. Symulacyjny wykres (JMatPro) równowagowego udziału objętościowego składników fazowych w funkcji temperatury w stali X37CrMoV5-1: dla wszystkich składników (a) i dla wydzieli (b)

w różnej temperaturze i o różnym czasie trwania. Jako kryteria doboru przyjęto temperaturę M_s (im niższa, tym korzystniej), twardość po zahartowaniu (im wyższa, tym korzystniej), a także względy praktyczne związane z realizacją obróbek w piecach laboratoryjnych. Dwa pierwsze kryteria mówią pośrednio o stopniu rozpuszczenia węglików obecnych w mikrostrukturze wyjściowej.

Na rys. 6.4a został przedstawiony wpływ warunków austenitowania na temperaturę M_s stali po hartowaniu martenzytycznym. Jak można zauważyć, pomimo pewnego rozproszenia punktów, im wyższa temperatura austenitowania, tym niższa temperatura M_s . Podobny efekt przynosi wydłużenie czasu tego segmentu. Jest to jak najbardziej zgodne z oczekiwaniami

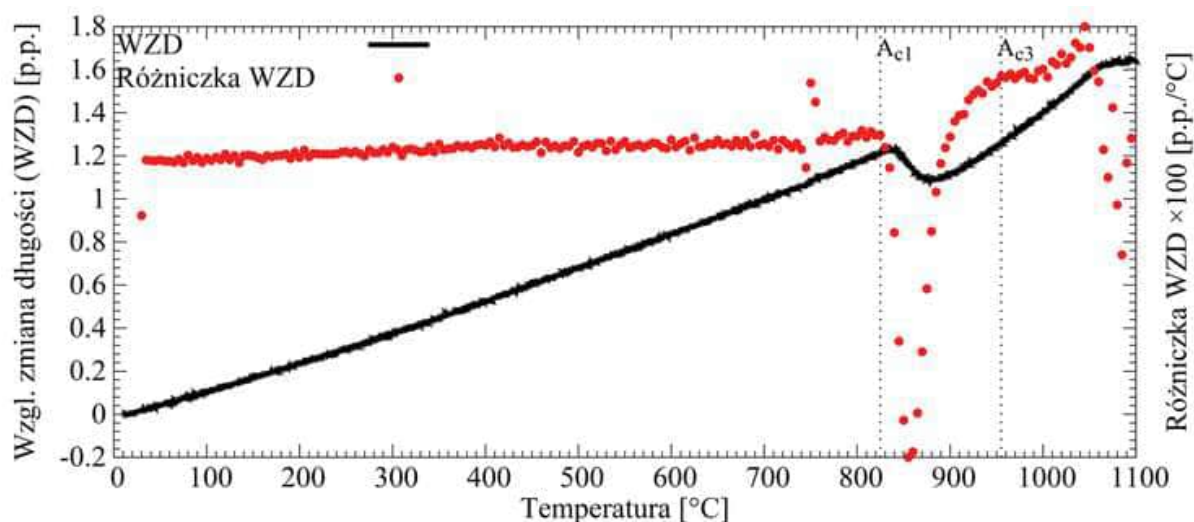


Rysunek 6.2. Symulacyjne wykresy (JMatPro) równowagowego składu chemicznego wydzielen w stali X37CrMoV5-1: typu M(C, N) (a) i typu M₂₃C₆ (b)

– wzrost i jednego, i drugiego sprzyja rozpuszczaniu się węglików i wzbogaceniu austenitu w pierwiastki obniżające temperaturę M_s .

Przedstawiony na rys. 6.4b wykres pokazuje, jak wraz ze zmianą warunków austenitizowania zmienia się twardość zahartowanej martenzytycznie stali. Wraz ze wzrostem temperatury austenitizowania twardość rośnie. Najwyższe wartości zostają osiągnięte dla temp. 1100 °C. Dalsze zwiększenie temperatury nie przynosi lepszych rezultatów, przynajmniej nie przy zastosowanych czasach austenitizowania. Mając na uwadze przedstawione powyżej wyniki oraz względy praktyczne, zdecydowano się zrealizować austenitizowanie poprzez wygrzewanie w temp. 1050 °C przez 15 minut.

Po przyjęciu warunków austenitizowania kolejnym etapem był wybór warunków IAT, który musiał uwzględniać zakresy temperaturowo-czasowe rozpadu przechłodzonego austenitu.



Rysunek 6.3. Krzywa dylatometryczna dla ciągłego grzania stali X37CrMoV5-1 z szybkością $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

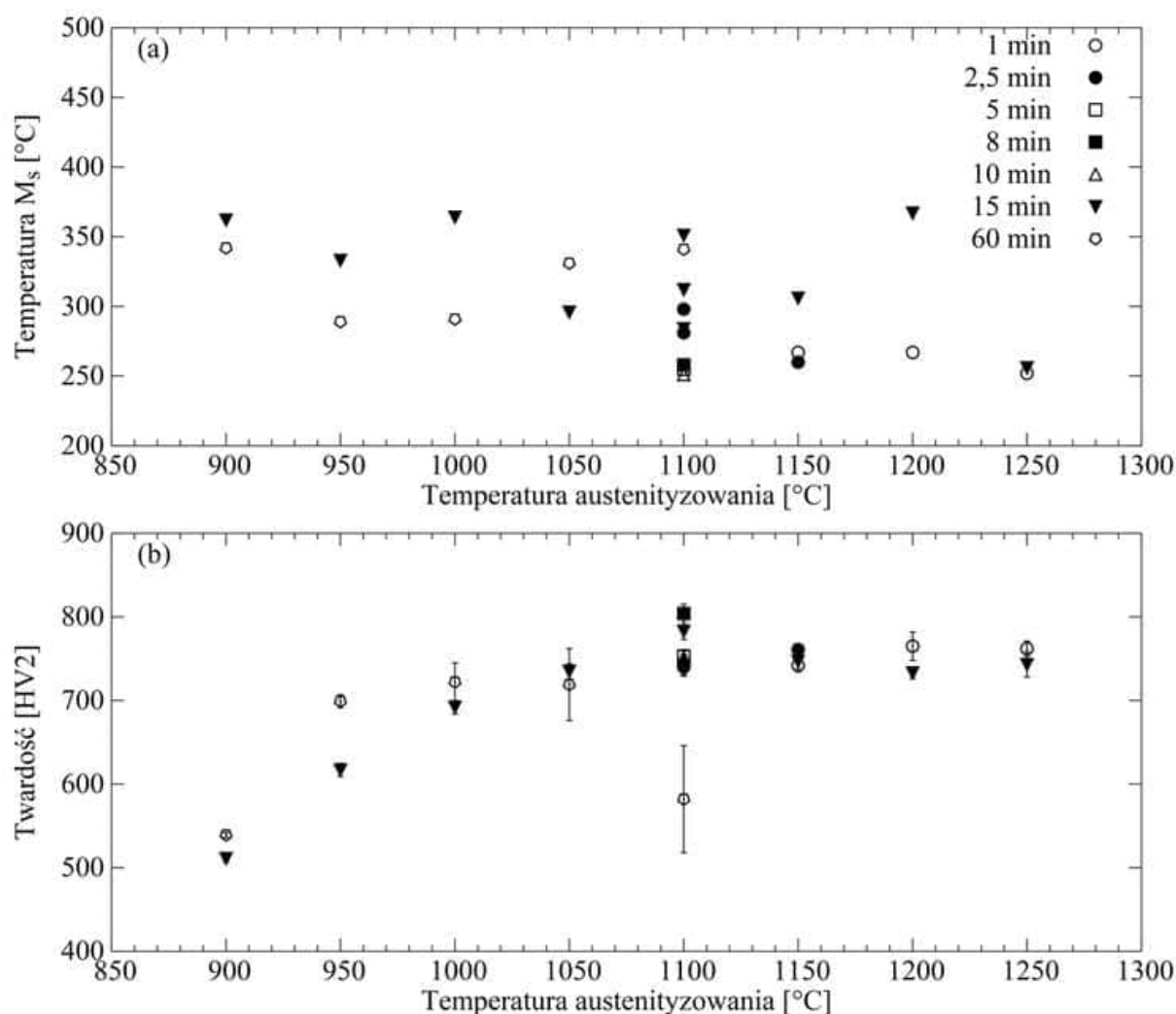
Na rys. 6.5 zostały przedstawione symulacyjne wykresy CTP_c i CTP_i . Symulacyjny wykres CTP_c wskazuje na znaczną hartowność stali, pozwalającą na chłodzenie z szybkością nawet $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{s}$ bez wejścia w zakres przemian perlitycznej czy bainitycznej (przynajmniej nie pozwalając na więcej niż 1% przemiany). Według symulacji temperatura M_s tej stali po danych warunkach austenitowania wynosi ok. $247\text{ }^{\circ}\text{C}$. Symulacje nie podały temperatury M_f , natomiast chłodzenie poniżej temp. $121\text{ }^{\circ}\text{C}$ powinno zapewnić 90% udziału martenzytu.

Na wykresie CTP_i widoczne są rozdzielone obszary przemian perlitycznej oraz bainitycznej (tzw. zatoka austenitu). Zakres przemiany perlitycznej ($480\text{--}815\text{ }^{\circ}\text{C}$) jest istotnie przesunięty w kierunku dłuższych czasów względem przemiany bainitycznej ($250\text{--}390\text{ }^{\circ}\text{C}$), przy czym przemiana perlityczna ulega zakończeniu znacznie szybciej niż przemiana bainityczna. Przemiana perlityczna przebiega najintensywniej w temperaturach bliskich $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. W przypadku przemiany bainitycznej zakres największej intensywności przypada na pobliże $350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Konstrukcja rzeczywistych wykresów CTP_c lub CTP_i jest trudnym przedsięwzięciem, wymagającym nie tylko przeprowadzenia wielu eksperymentów (np. przy użyciu dylatomu hartowniczego), ale również ilościowo-jakościowej analizy fazowej. W przypadku konstrukcji wykresów CTP_i kluczowe jest dokładne określenie czasu zakończenia przemiany, ponieważ to względem niego należy się odnieść, ustalając poszczególne etapy zaawansowania przemiany.

Tu pojawia się problem związany z czasem potrzebnym na doprowadzenie przemiany do końca. Według symulacji (rys. 6.5b) krzywa zakończenia przemiany bainitycznej sięga poza $100\,000\text{ s}^*$. Oczywiście, zużycie zasobów (w tym czasu) można ograniczyć, posługu-

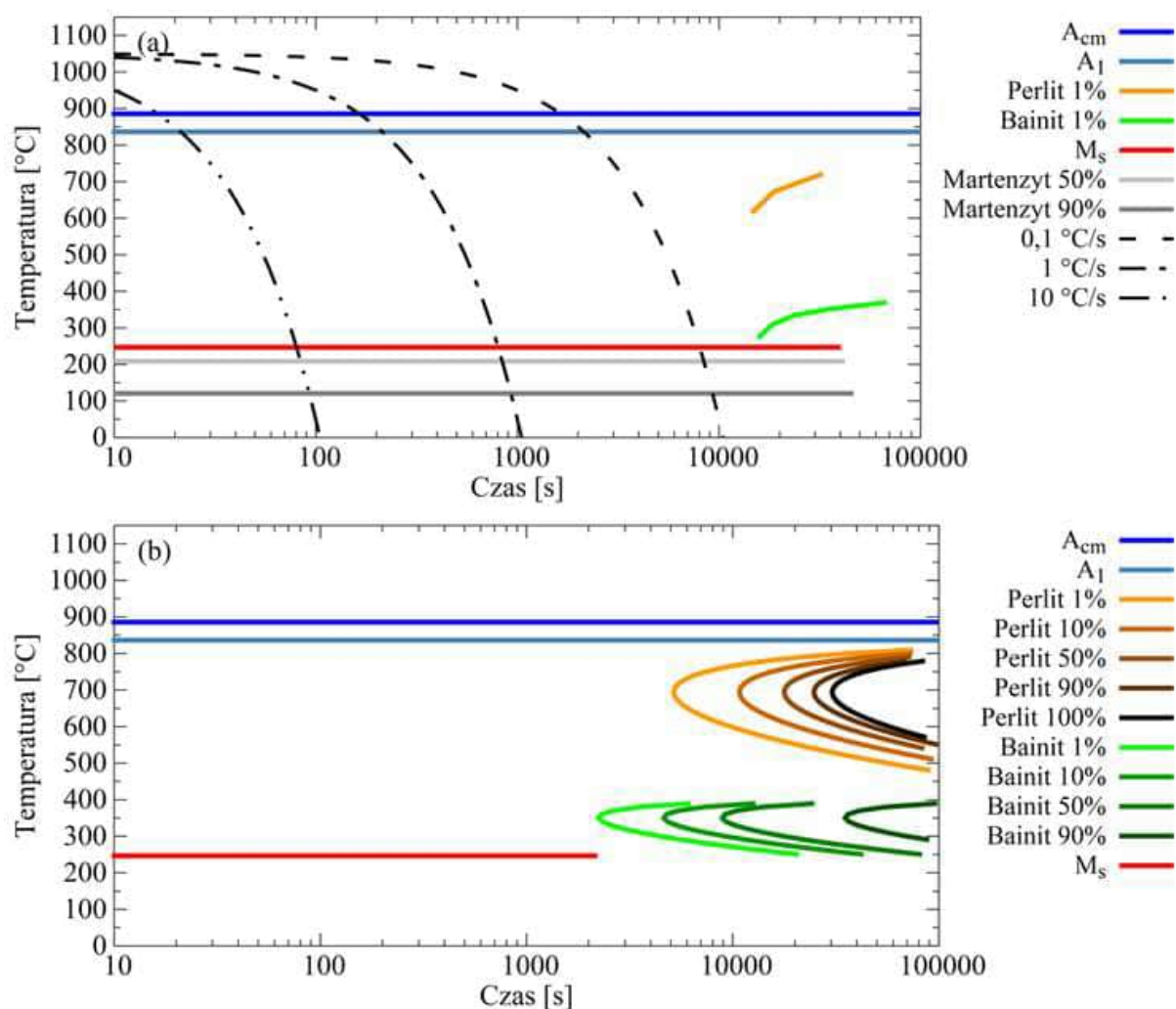
* $100\,000$ sekund odpowiada w przybliżeniu $27,8$ godziny.



Rysunek 6.4. Wpływ warunków austenitzowania stali X37CrMoV5-1 na temperaturę M_s (a) oraz twardość HV2 po hartowaniu martenzytycznym (b)

jąc się kryterium zaawansowania przemiany i przyjmując jako jej zakończenie czas, w którym np. rejestrowany w eksperymencie dylatometrycznym przyrost próbki jest pomijalnie niewielki. Przy czym należy pamiętać, że osiągnięcie 50% zaawansowania przemiany bainitycznej w jednej temperaturze nie gwarantuje uzyskania takiego samego udziału objętościowego bainitu jak przy 50% zaawansowania w innej. Przyczyn różnic należy doszukiwać się choćby w stabilizacji austenitu węglem wydyfundowanym poza nowopowstałe płytki ferrytu bainitycznego. Mając to na uwadze, na podstawie eksperymentów dylatometrycznych skonstruowano wykres względnych zmian długości w funkcji czasu dla różnych temperatur przystanku izotermicznego - rys. 6.6.

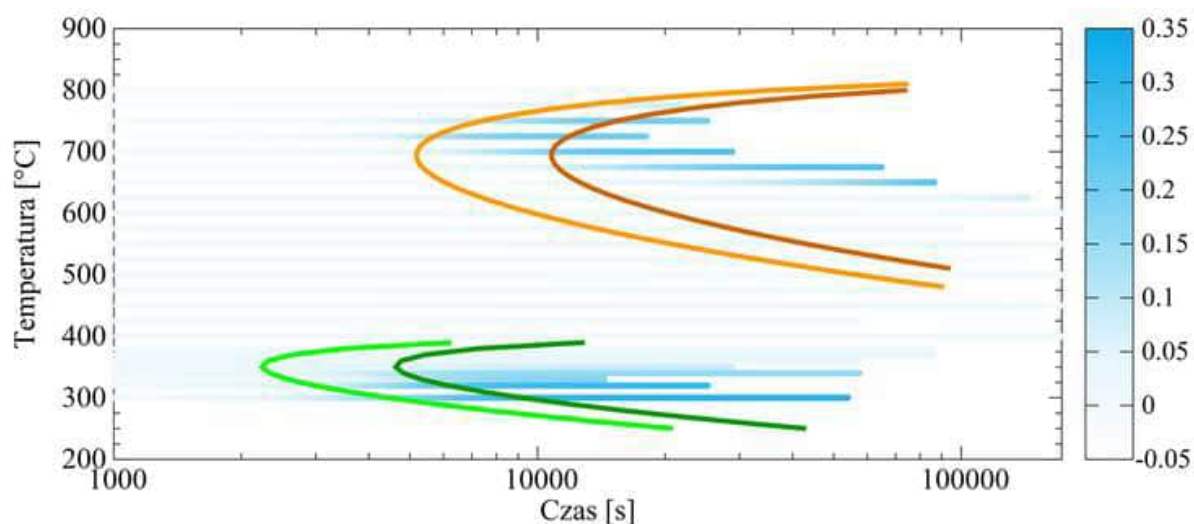
Przeprowadzony również został eksperyment dylatometryczny z chłodzeniem podzerowym dla określenia temperatur M_s oraz M_f badanej stali. Wykres dla segmentu chłodzenia został przedstawiony na rys. 6.7. Określone temperatury M_s i M_f wyniosły odpowiednio 348 i -46 °C.



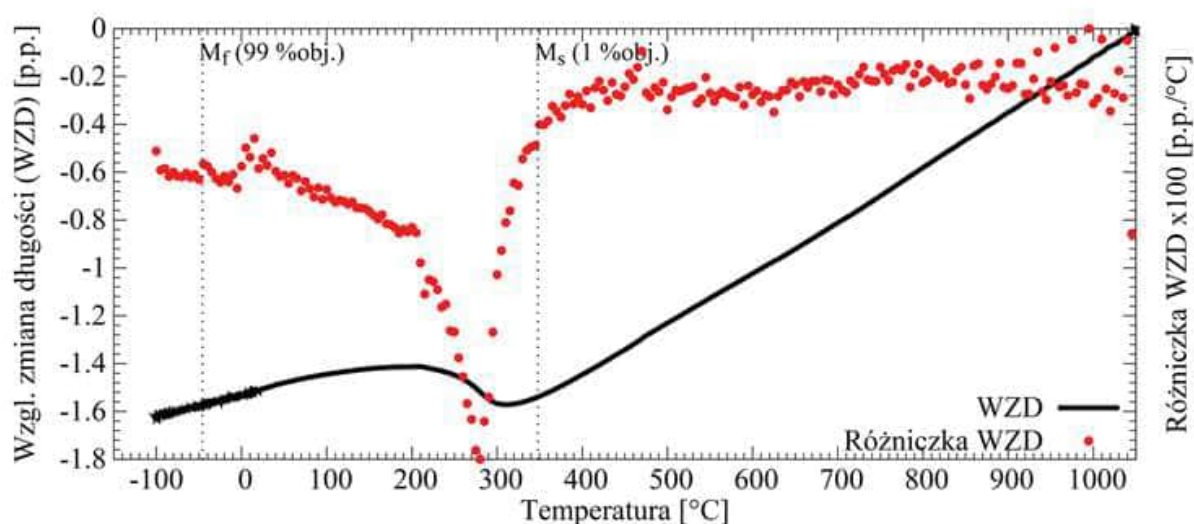
Rysunek 6.5. Symulacyjne wykresy (JMatPro) czas-temperatura-przemiana w stali X37CrMoV5-1 austenitzowanej: CTP_c (a) i CTP_i (b). W symulacji przyjęto temperaturę austenitzowania 1050 °C i wielkość ziarna austenitu 39 μm*.

Na podstawie przeprowadzonych symulacji i eksperymentów do dalszych badań jako temperatury IAT zostały wytypowane 800, 700, 600 i 500 °C.

* Wielkość pierwotnego ziarna austenitu została określona jako $39 \pm 39 \mu\text{m}$ na podstawie ilościowej analizy zdjęć mikrostruktury (mikroskopia świetlna) stali po eksperymencie dylatometrycznym złożonym z austenitzowania, IAT w temp. 700 °C oraz hartowania martenzytycznego. Zastosowanie IAT doprowadziło do dekoracji granic ziaren pierwotnego austenitu i ich ujawnienia. Analiza została przeprowadzona przy użyciu programu *ImageJ* i objęła 510 ziaren. Kontury ziaren były odrysowane ręcznie, w niektórych przypadkach przebieg granic ziaren wytyczono autorytarnie.



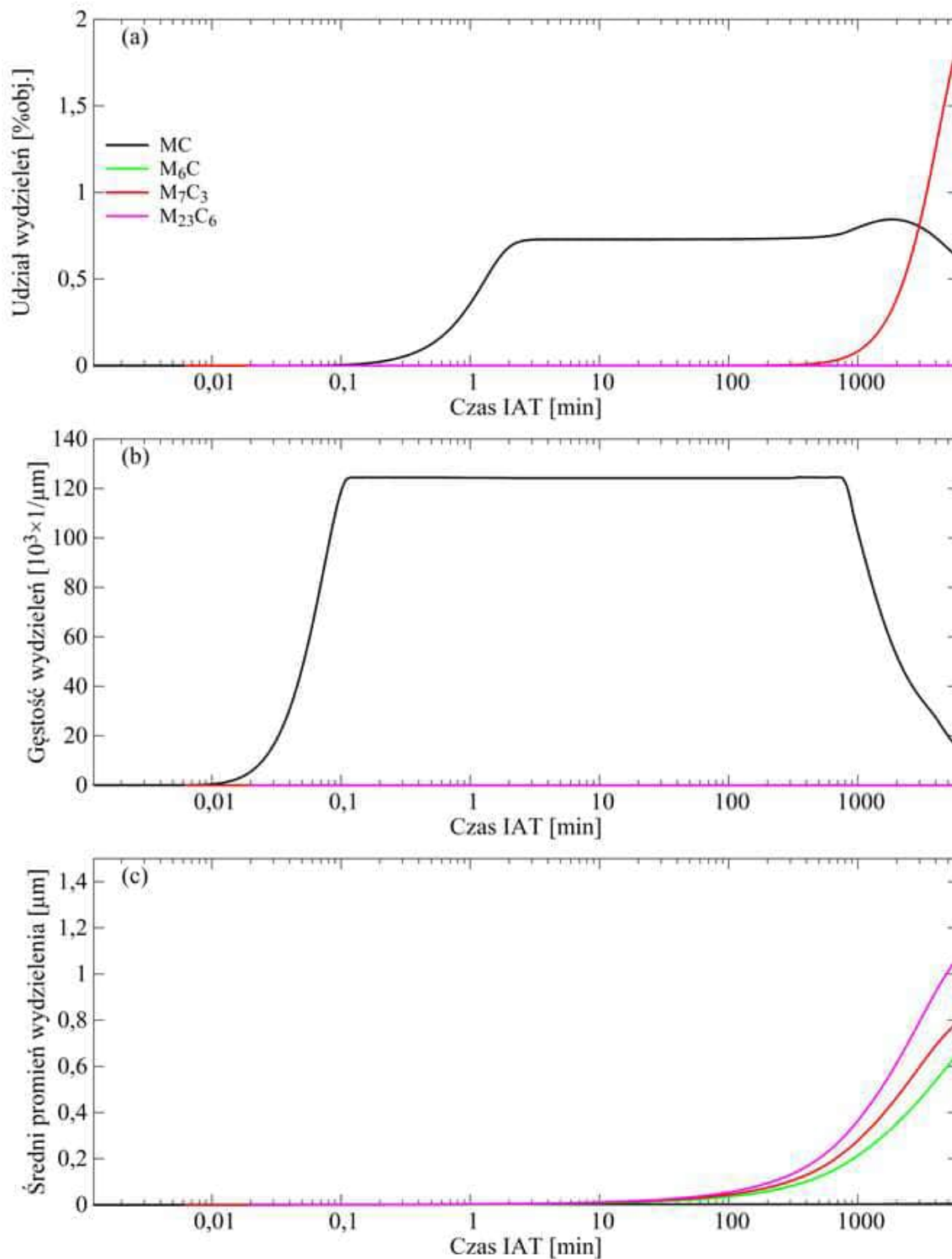
Rysunek 6.6. Względne zmiany długości (skala kolorów) podczas przystanków izotermicznych po austenitizowaniu w temp. 1050 °C przez 15 minut dla stali X37CrMoV5-1



Rysunek 6.7. Względna zmiana długości i jej różniczka podczas hartowania martenzytycznego z austenitizowaniem w temp. 1050 °C przez 15 minut dla stali X37CrMoV5-1

6.3. Przemiany fazowe podczas IAT w temp. 800 °C

Przeprowadzone symulacje komputerowe (rys. 6.1) sugerowały, że układ w temp. 800 °C będzie dążył do wydzielenia węglików typu $M_{23}C_6$. Przy czym stan ten odnosił się do warunków równowagi termodynamicznej (w których osnową dla węglików jest ferryt). Na rys. 6.8 zostały z kolei przedstawione zasymulowane przy użyciu programu *ThermoCalc* wykresy wydzielania węglików różnych rodzajów na granicach ziaren macierzystego austenitu (dalej w skrócie określanych jako PAGB od ang. *prior austenite grain boundaries*) w warunkach IAT w temp. 800 °C.

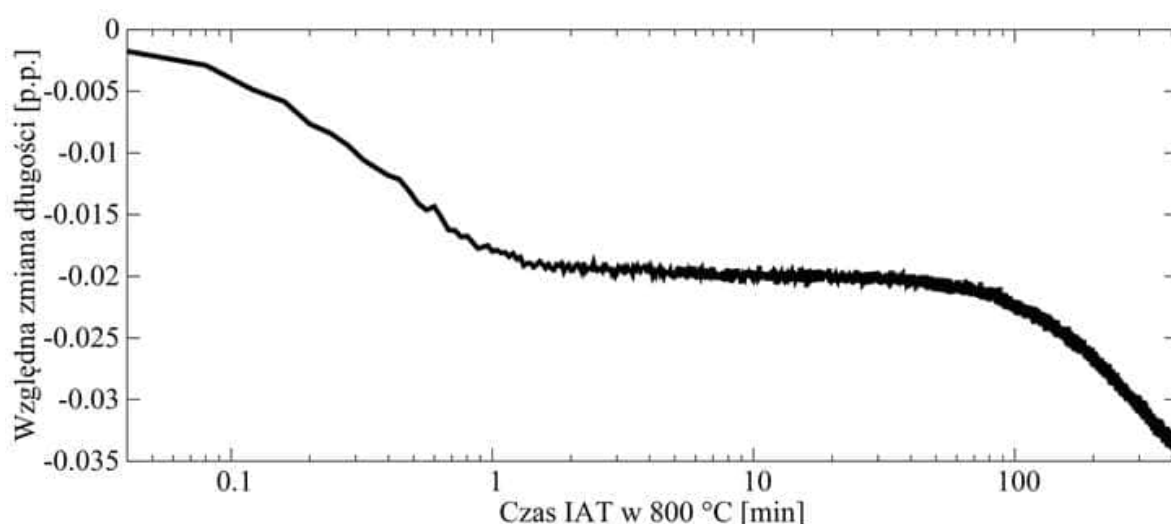


Rysunek 6.8. Wydzielanie węglików podczas IAT w temp. 800 °C wg symulacji w programie *ThermoCalc*

Jak można zauważyć, według symulacji stosunkowo szybko (w ciągu kilku sekund) dochodzi do wydzielenia węglików typu MC, a dopiero po 10 minutach pojawiają się węgliki pozostałych typów - przede wszystkim M₇C₃. W ciągu rozpatrywanego czasu symulacji udział objętościowy

węglików typu MC nie przekracza 1%, a węglików typu M_7C_3 – 2% (rys. 6.8a). Pozostałe typy węglików pojawiają się w znikomych ilościach. Według symulacji węgliki typu MC występują w postaci gęsto rozmieszczonych na granicach ziaren macierzystego austenitu nanometrycznych wydzielen (rys. 6.8b,c). Z kolei węgliki typu M_7C_3 formują nieliczne, ale dorastające do submikronowych rozmiarów wydzielenia.

Przeprowadzony eksperyment dylatometryczny pozwolił na rejestrację efektów przemiany fazowej w warunkach IAT – zmianę długości próbki podczas przystanku izotermicznego. Fragment krzywej dylatometrycznej dla segmentu IAT został przedstawiony na rys. 6.9. Analizując wykres, można zauważyć, że jest on monotonicznie opadający. Najsilniejszy spadek długości występuje w pierwszej minucie IAT. Później przez dziesiątki minut osiągnięte jest *plateau*, po którym spadek długości kontynuuje. Spadek długości należy tu interpretować jako efekt wydzielania węglików.



Rysunek 6.9. Względna zmiana długości podczas eksperymentu dylatometrycznego dla IAT w temp. 800 °C

O zajściu procesów wydzieleniowych podczas IAT w temp. 800 °C, zapowiedzianych przez symulacje i pośrednio ujawnionych przez badania dylatometryczne, jednoznacznie zaświadczaą wyniki obserwacji SEM. Na rys. 6.10–12 zostały zestawione mikrostruktury stali po hartowaniu martenzytycznym z różnej długości IAT w 800 °C. Wyraźnie widoczne są na nich jasne w kontraście SEM wydzielenia ulokowane na granicach ziaren macierzystego austenitu (przemienionego w martenzyt podczas hartowania). Wydzielenia te mają wydłużony kształt i niewielkie rozmiary w kierunku normalnym do PAGB, na których się wydzieliły. Oprócz nich widoczne są również ulokowane we wnętrzu ziaren macierzystego austenitu globularne wydzie-

lenia. Jak można zauważyć, wraz z wydłużaniem czasu IAT dochodzi do wzrostu wydzieleni. W tab. 6.1 zostały zebrane wybrane cechy geometryczne wydzielonych na PAGB węglików.

Tabela 6.1. Wpływ czasu IAT w temp. 800 °C na ilość wydzieleni węglików oraz ich sumaryczny obwód w przeliczeniu na jednostkę długości granicy ziarna macierzystego austenitu (INJG, ONJG) oraz średnią powierzchnię (ŚP), średni obwód (ŚO) oraz liczba poddanych analizie (LPA) wydzieleni

Czas IAT [min]	INJG [1/μm]	ONJG [μm/μm]	ŚP [μm ²]	ŚO [μm]	LPA
15	0,034	0,067	0,140 ± 0,108	1,965 ± 1,111	12
45	0,173	0,251	0,119 ± 0,142	1,449 ± 1,201	79
120	0,121	0,341	0,354 ± 0,504	2,819 ± 2,454	52
240	0,354	0,563	0,156 ± 0,300	1,590 ± 2,029	161

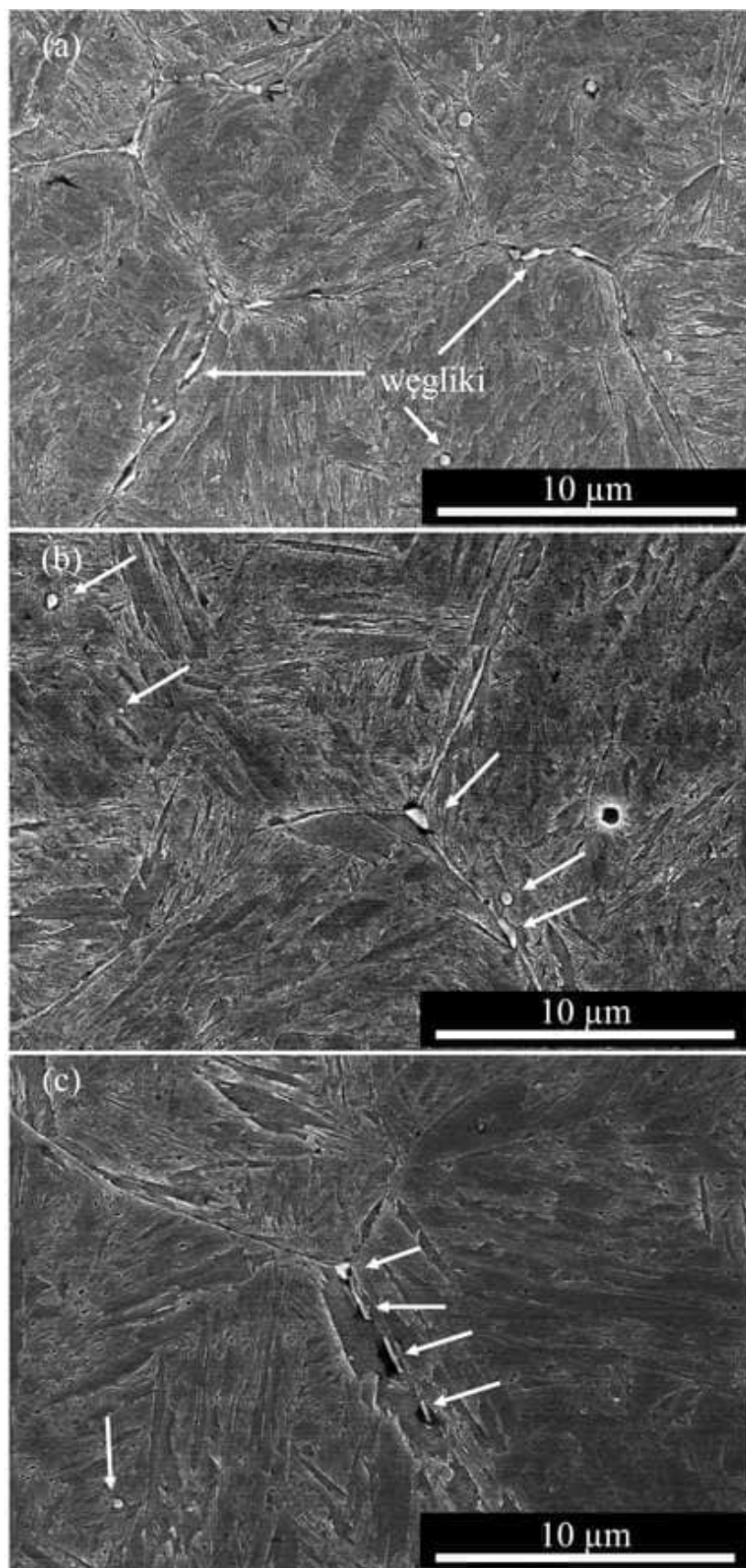
Na rys. 6.13 przedstawione zostały wyniki mikroanalizy składu chemicznego stali po hartowaniu martenzytycznym z 4-godzinny IAT w 800 °C. W przypadku analizy wyników dla regionów węglikowych (rys. 6.13a,b) należy szczególnie pamiętać o tzw. "efekcie gruszki" – kwanty charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego dochodzące do detektora pochodziły nie tylko z wydzieleni będących przedmiotem zainteresowania, ale również z obszarów głębiej położonych. Jak można zauważyć, rejony węglikowe wykazują wyższy udział chromu, molibdenu i wanadu niż zawiera stal makroskopowo (4,95 %wag. Cr, 0,43 %wag. Mo, 0,40 %wag. V), przy czym należy się spodziewać, że jest to wynik zaniżony przez sygnał z niewęglikowego podłoża. Symulacja wydzielania węglików podczas IAT w 800 °C (porównaj z 6.8) przewidywała możliwość wydzielenia sześciu rodzajów węglików: cementytu stopowego oraz węglików typu MC, M₂₃C₆, M₆C, M₇C₃ i η. Tylko trzy z nich wykazują udział chromu wyższy niż dla stali – cementyt, M₂₃C₆ i M₇C₃. Stąd można wnioskować, że przedstawione na rys. 6.13a węgliki przynależą do jednego z wyżej wymienionych typów. Jednakże nie rozstrzyga to o obecnych rodzajach węglików w skali całego wariantu obróbki. Na rys. 6.14 przedstawiono mapę, na której zebrano wyniki mikroanalizy składu chemicznego dla większej ilości wydzieleni. Punkty rozmieszczono w przestrzeni rozpiętej pomiędzy osiami udziału chromu i molibdenu, obu znormalizowanych względem udziału wanadu. Oprócz tego na mapie naniesiono punkty właściwe zasymulowanym w *ThermoCalc* składom chemicznym węglików i składowi stali. Wobec problemu tzw. "efektu gruszki" możliwe było dokonanie tylko jakościowej oceny składu wydzieleni i przypisanie ich do potencjalnych rodzajów węglików. Na mapie wyodrębniają się cztery populacje punktów. Populacja A wykazuje najwyższy udział chromu i zwiększony nad nominalny udział wanadu,

co pozwala zaklasyfikować je jako wydzielienia prawdopodobne typowi $M_{23}C_6$. Populacja B zaś wykazuje udział chromu około poziomu właściwego stali, natomiast znacznie zwiększony udział molibdenu, co sugeruje typ M_6C . Podobnie na typ M_6 wskazują wyniki dla populacji D, przy czym wskazanie jest słabsze niż w przypadku populacji B. Populacja C wykazuje niższe znormalizowane udziały chromu i molibdenu niż stal makroskopowo, co sugeruje ich przynależność do cementytu lub typu M_7C_3 .

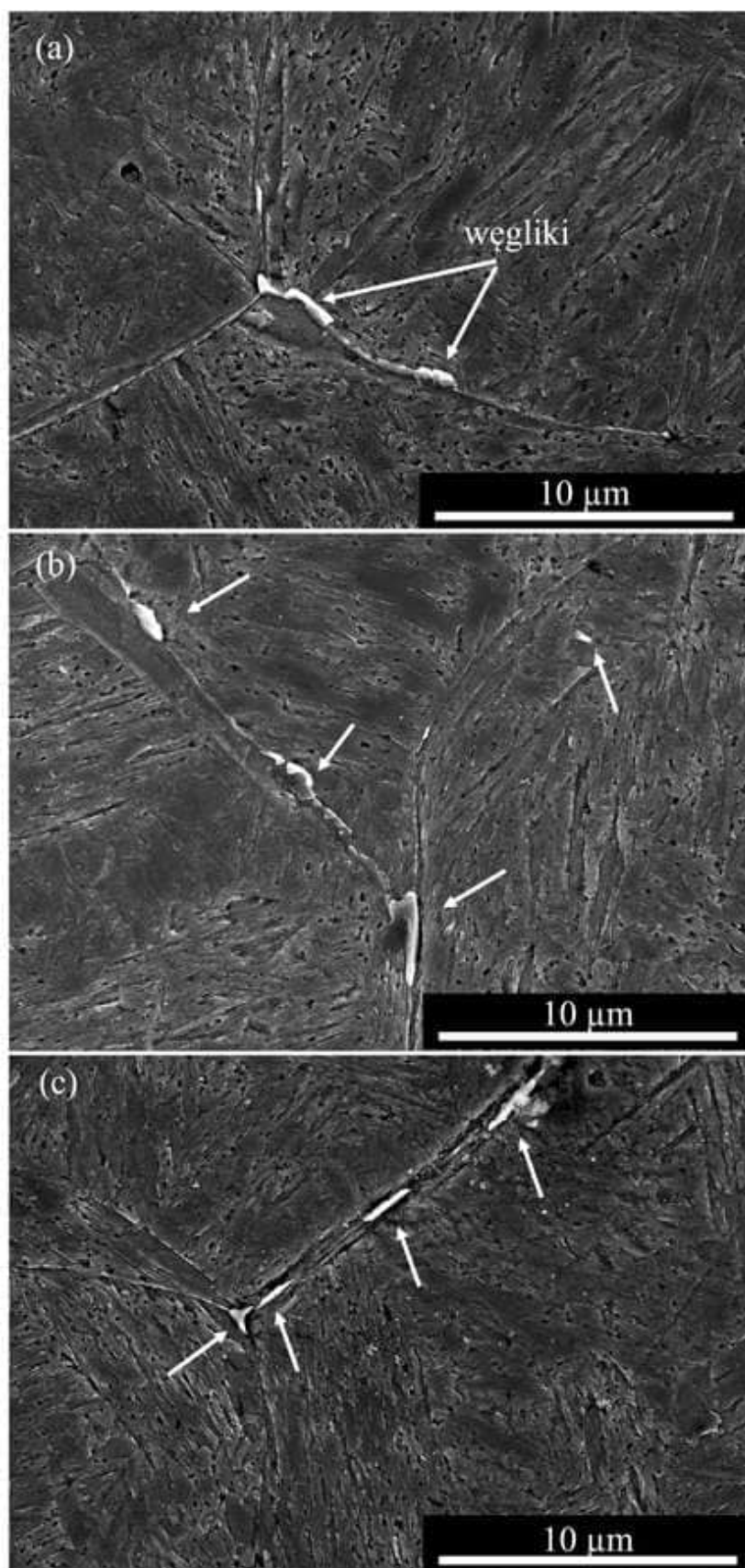
Wydzielanie węglików na granicach ziaren wiąże się z drenażem otoczenia z pierwiastków stopowych. Jest to widoczne na rys. 6.13c-f. Jak można zauważyć, obszary bliższe wydzielonom są uboższe w węgiel, chrom, molibden, wanad oraz mangan. Można się stąd spodziewać obniżenia stabilności termicznej austenitu, czyli wzrostu podatności przechłodzonej fazy na przemianę bainityczną i martenzytyczną. Na rys. 6.15 został przedstawiony wpływ IAT na podatność na przemianę martenzytyczną. Został on przygotowany w oparciu o eksperymenty dylatometryczne. Jak można zauważyć, nie wynika z niego, aby wraz z wydłużaniem czasu IAT dochodziło do zmiany temp. M_s (nie widać korelacji). Należy jednakże pamiętać, że badane metodą dylatometryczną temperatury M_s reprezentują obszary w stali najbardziej zubożone węgiel i pierwiastki stopowe, czyli obszary o najmniejszej stabilności austenitu. Możliwe jest, że związany z wydzieleniami węglików drenaż pierwiastków doprowadził do podwyższenia temp. M_s w mikroobszarach leżących w pobliżu PAGB i wydzielen węglików.

Z przedstawionych w niniejszym podrozdziale wyników płyną następujące wnioski odnośnie przemian fazowych podczas IAT w temp. 800 °C:

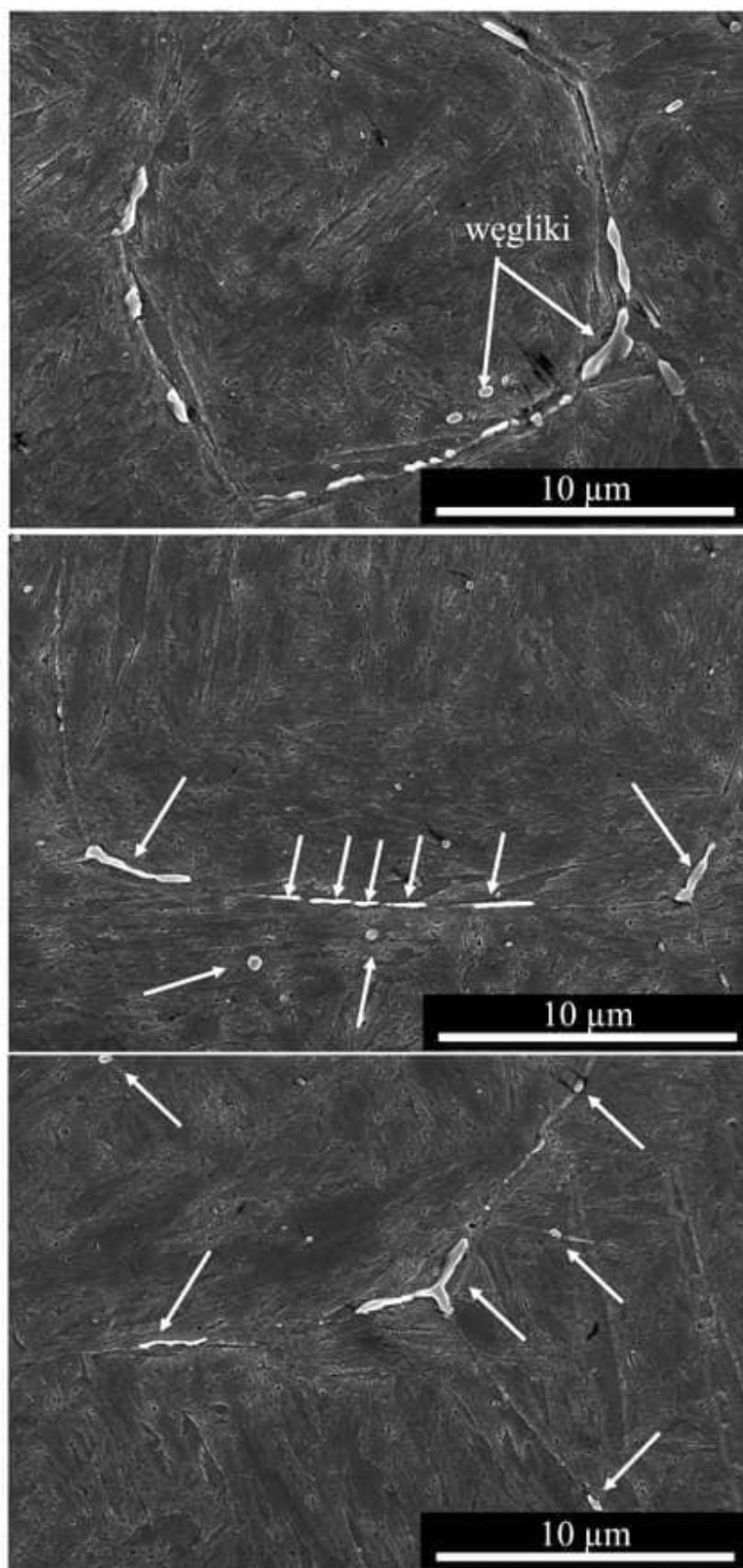
- podczas IAT w tej temperaturze dochodzi do wydzielania węglików na PAGB;
- najprawdopodobniej są to węgliki typu $M_{23}C_6$, M_6C i M_7C_3 ;
- wydzielanie węglików prowadzi do lokalnej redystrybucji pierwiastków stopowych (ich drenażu w pobliżu wydzielen ułożonych na PAGB);
- nie zauważono, aby IAT wpłynęło na podwyższenie temperatury M_s (nie dotyczy mikroskali).



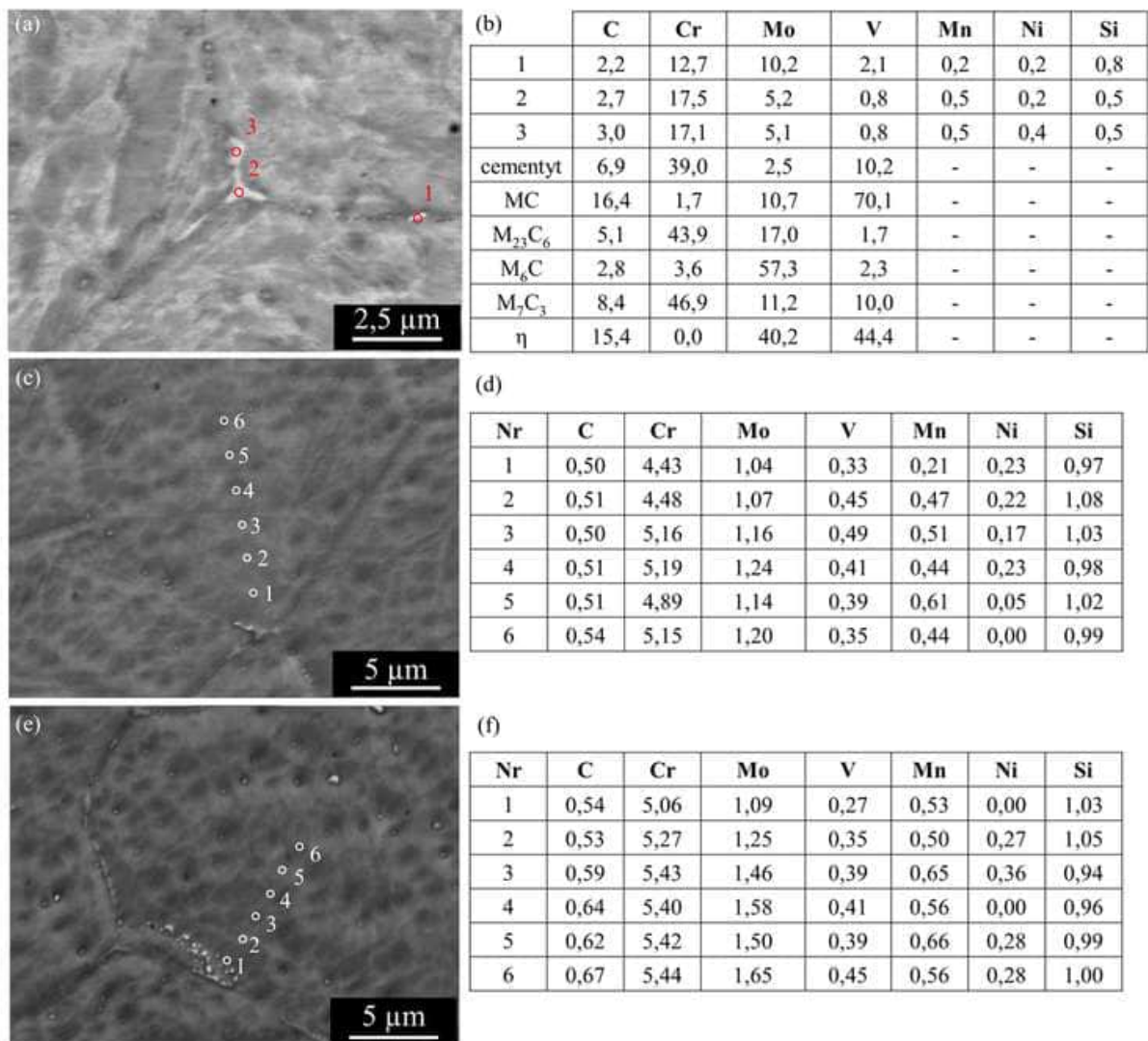
Rysunek 6.10. Mikrostruktury SEM stali po hartowaniu martenzytycznym z 45-minutowym IAT w temp. 800 °C. Fot. S. Marciniak i G. Łukaszewicz.



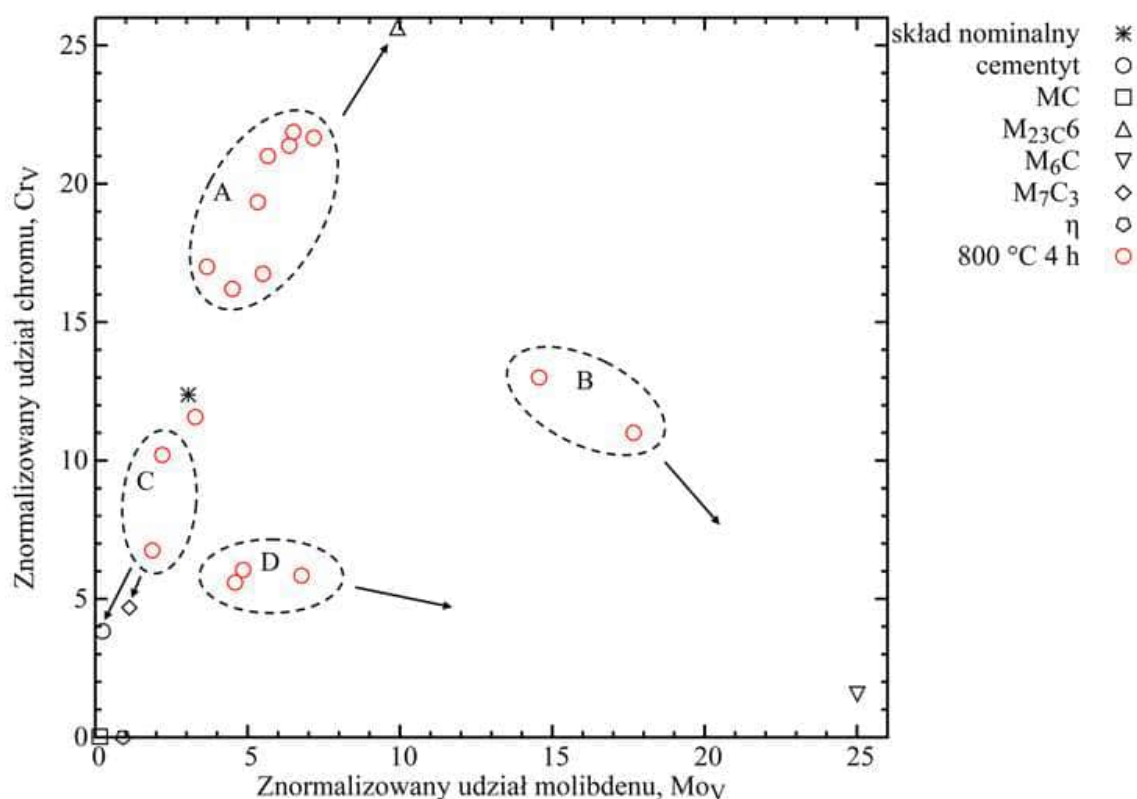
Rysunek 6.11. Mikrostruktury SEM stali po hartowaniu martenzytycznym z 2-godzinnym IAT w temp. 800 °C. Fot. S. Marciniak i G. Łukaszewicz.



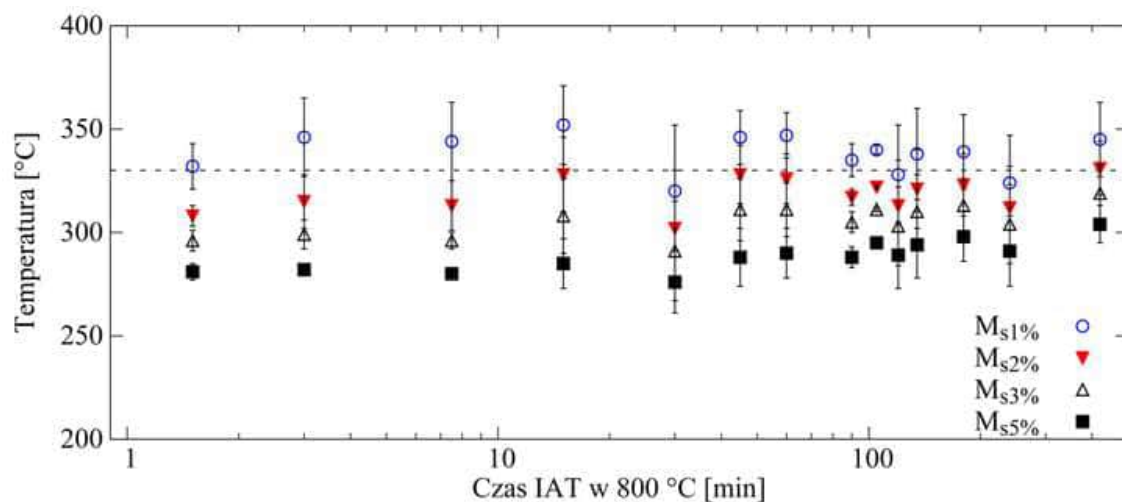
Rysunek 6.12. Mikrostruktury SEM stali po hartowaniu martenzytycznym z 4-godzinnym IAT w temp. 800 °C. Fot. S. Marciniak i G. Łukaszewicz.



Rysunek 6.13. Składy chemiczne rejonów węglkowych zestawione ze składami węglków wg symulacji w *ThermoCalc* (a, b) oraz skład chemiczny wnętrza pierwotnych ziaren austenitu (c-f) w %wag. po hartowaniu martenzytycznym z 4-godzinnym IAT w 800 °C. Fot. P. Kochmański.



Rysunek 6.14. Znormalizowany po udziale wanadu wagowy udział chromu i molibdenu w wydzieleniach po hartowaniu martenzytycznym z 4-godzinnym IAT w 800 °C oraz w możliwych wydzieleniach wg symulacji *ThermoCalc*



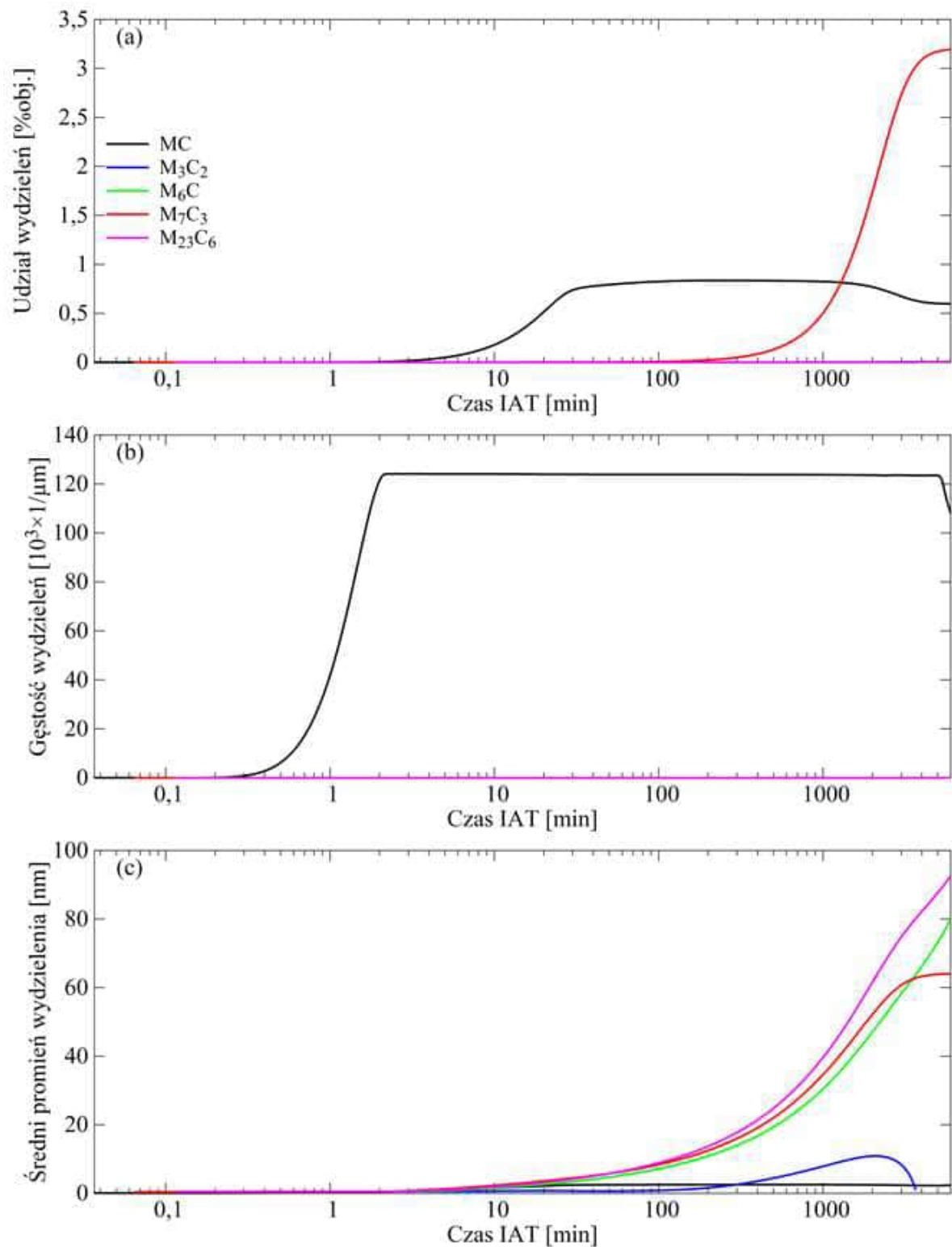
Rysunek 6.15. Wpływ IAT w temp. 800 °C na postęp przemiany martenzytycznej – na podstawie eksperymentów dylatometrycznych. Poziomą linią przerywaną została oznaczona temp. M_s dla stanu bez IAT. Temperatury potrzebne do uzyskania odpowiednich udziałów martenzytu zostały określone z wykorzystaniem tzw. metody offsetowej [53]. $M_{s1\%}$ oznacza tu temperaturę pozwalającą na uzyskanie 1 %obj. martenzytu.

6.4. Przemiany fazowe podczas IAT w temp. 700 °C

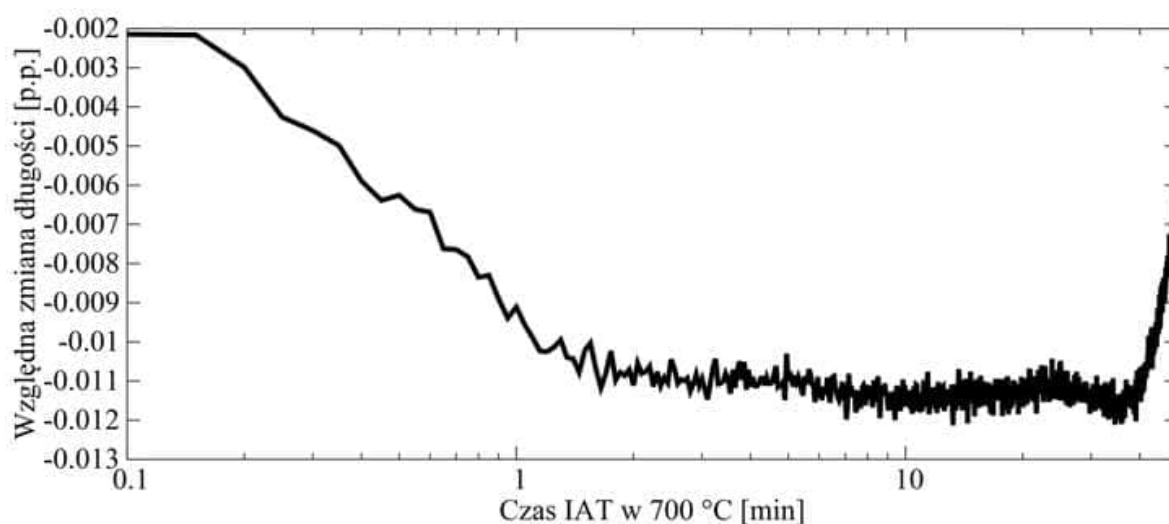
Przeprowadzone symulacje komputerowe (rys. 6.1) sugerowały, że układ w temp. 700 °C będzie dążył do wydzielenia węglików typu $M_{23}C_6$. Na rys. 6.16 zostały przedstawione zasymulowane przy użyciu programu *ThermoCalc* wykresy wydzielania węglików różnych rodzajów na PAGB w warunkach IAT w temp. 700 °C. Jak można zauważyć, według symulacji w ciągu kilku sekund dochodzi do wydzielenia węglików typu MC, a dopiero po 10 minutach (niespełna) pojawiają się węgliki pozostałych typów - przede wszystkim M_7C_3 . W ciągu rozpatrywanego czasu symulacji udział objętościowy węglików typu MC nie przekracza 1%, a węglików typu M_7C_3 – 3,5% (rys. 6.16a). Pozostałe typy węglików pojawiają się w znikomych ilościach. Według symulacji węgliki typu MC występują w postaci gęsto rozmieszczonych na PAGB nanometrycznych wydzielen (rys. 6.16b,c). Z kolei węgliki typu M_7C_3 formują nieliczne wydzielania wielkości kilkudziesięciu nm.

Przeprowadzony eksperyment dylatometryczny pozwolił na rejestrację efektów przemiany fazowej w warunkach IAT - zmianę długości próbki podczas przystanku izotermicznego. Fragment krzywej dylatometrycznej dla segmentu IAT został przedstawiony na rys. 6.17. Analizując wykres, można zauważyć, że przez pierwsze 40 minut jest on monotonicznie opadający. Najsilniejszy spadek długości występuje w pierwszej minucie IAT. Później przez dziesiątki minut osiągnięte jest *plateau*, po którym następuje wyraźny wzrost długości. Spadek długości należy tu interpretować jako efekt wydzielania węglików. Z kolei późniejszy wzrost długości można łączyć z wystąpieniem przemiany perlitycznej. Obniżenie temperatury IAT z 800 do 700 °C wiąże się z wejściem w temperaturowy zakres przemiany perlitycznej. Aby jej uniknąć, zdecydowano się realizować IAT w czasach krótszych niż czas początku przemiany perlitycznej, tzn. w czasach właściwych inkubacji tej przemiany. Mając to na uwadze, wprowadzono opis czasu IAT za pomocą stopnia zaawansowania inkubacji przemiany perlitycznej (dalej określanego skrótowo jako ZIPP, gdzie jako 100% przyjęto czas 2014 s – ok. 34 min).

Na rys. 6.18-21 zostały zestawione mikrostruktury stali po hartowaniu martenzytycznym z różnej długości IAT w 700 °C. Porównując mikrostruktury w kolejności odpowiadającej rosnącemu czasowi IAT, można zauważyć ewolucję mikrostruktury. O ile w przypadku IAT w czasie 20% ZIPP uwagę przyciągają kuliste wydzielania znajdujące się wewnątrz pierwotnych ziaren austenitu, o tyle dla wyższych wartości ZIPP charakterystyczne są składniki o lamelarnej morfologii. Wydzielają się one na PAGB i wzrastają w głąb ziaren austenitu. Jak można zauważyć, wraz z wydłużaniem czasu IAT dochodzi do wzrostu tych składników strukturalnych.



Rysunek 6.16. Wydzielanie węglików podczas IAT w temp. 700 °C wg symulacji
w programie *ThermoCalc*



Rysunek 6.17. Względna zmiana długości podczas eksperymentu dylatometrycznego dla IAT w temp. 700 °C

W tab. 6.2 zostały zebrane wybrane cechy geometryczne wydzielonych na granicach ziaren macierzystego austenitu węglików.

Tabela 6.2. Wpływ ZIPP podczas IAT w temp. 700 °C na ilość kolonii węglików oraz ich sumaryczny obwód w przeliczeniu na jednostkę długości PAGB (odpowiednio INJG, ONJG) oraz średnią powierzchnię (ŚP), średni obwód (ŚO) oraz liczba poddanych analizie (LPA) kolonii

ZIPP [%]	INJG [1/μm]	ONJG [μm/μm]	ŚP [μm ²]	ŚO [μm]	LPA
40	0,022	0,260	2,815 ± 1,721	11,593 ± 5,482	11
60	N/M	N/M	26,495 ± 21,4152	31,977 ± 15,207	14
80	N/M	N/M	5,368 ± 6,256	15,591 ± 11,918	28
100	N/M	N/M	93,057 ± 120,661	61,132 ± 59,276	31

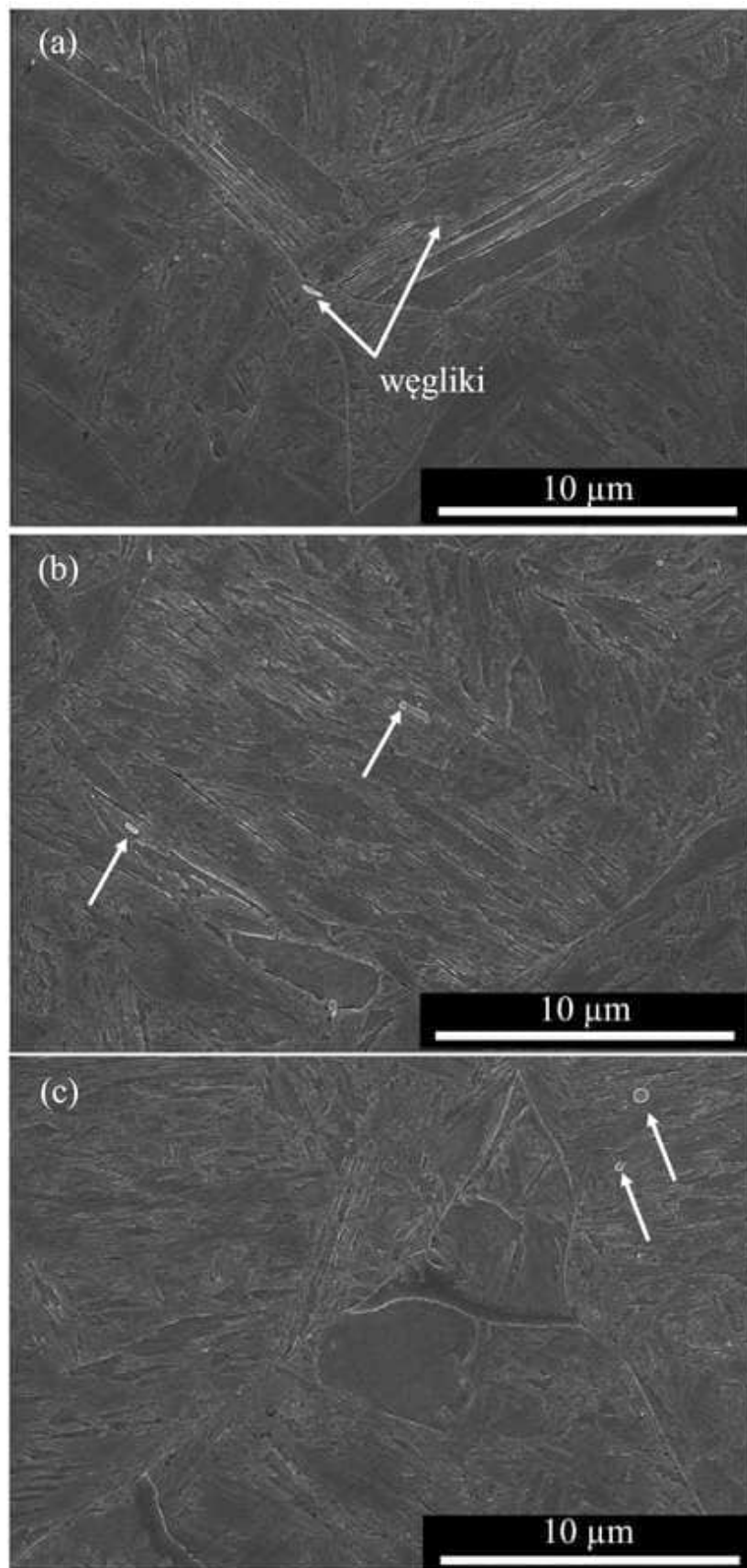
Na rys. 6.22 przedstawione zostały wyniki mikroanalizy składu chemicznego stali po hartowaniu martenzytycznym z IAT w 700 °C trwającym 1811 s. Jak można zauważyć, rejony węglikowe wykazują wyższy udział chromu, molibdenu i wanadu niż wynosi zawartość tych pierwiastków w składzie chemicznym stali (4,95 %wag. Cr, 0,43 %wag. Mo, 0,40 %wag. V), przy czym należy się spodziewać, że jest to wynik zaniżony przez sygnał z niewęglikowego otoczenia. Symulacja wydzielania węglików podczas IAT w 700 °C (porównaj z 6.16) przewidywała możliwość wydzielenia siedmiu rodzajów węglików: cementytu stopowego oraz węglików typu MC, M₂₃C₆, M₆C, M₇C₃, η i M₃C₂. Cztery z nich wykazują udział chromu

wyższy niż zawiera skład stali – cementyt, $M_{23}C_6$, M_7C_3 i M_3C_2 . Stąd można wnioskować, że przedstawione na rys. 6.22a węgliki przynależą do jednego z wyżej wymienionych typów. Jednakże nie rozstrzyga to o obecnych rodzajach węglików w skali całego wariantu obróbki. Na rys. 6.23 przedstawiono mapę, na której zebrano wyniki mikroanalizy składu chemicznego dla większej ilości wydzielen. Punkty rozmieszczono w przestrzeni rozpiętej pomiędzy osiami udziału chromu i molibdenu, obu znormalizowanych względem udziału wanadu. Oprócz tego na mapie naniesiono punkty właściwe zasymulowanym w *ThermoCalc* składom chemicznym węglików. Wobec problemu tzw. "gruszki" pozwoliło to na jakościową ocenę składu wydzielen i przypisanie ich do potencjalnych rodzajów węglików.

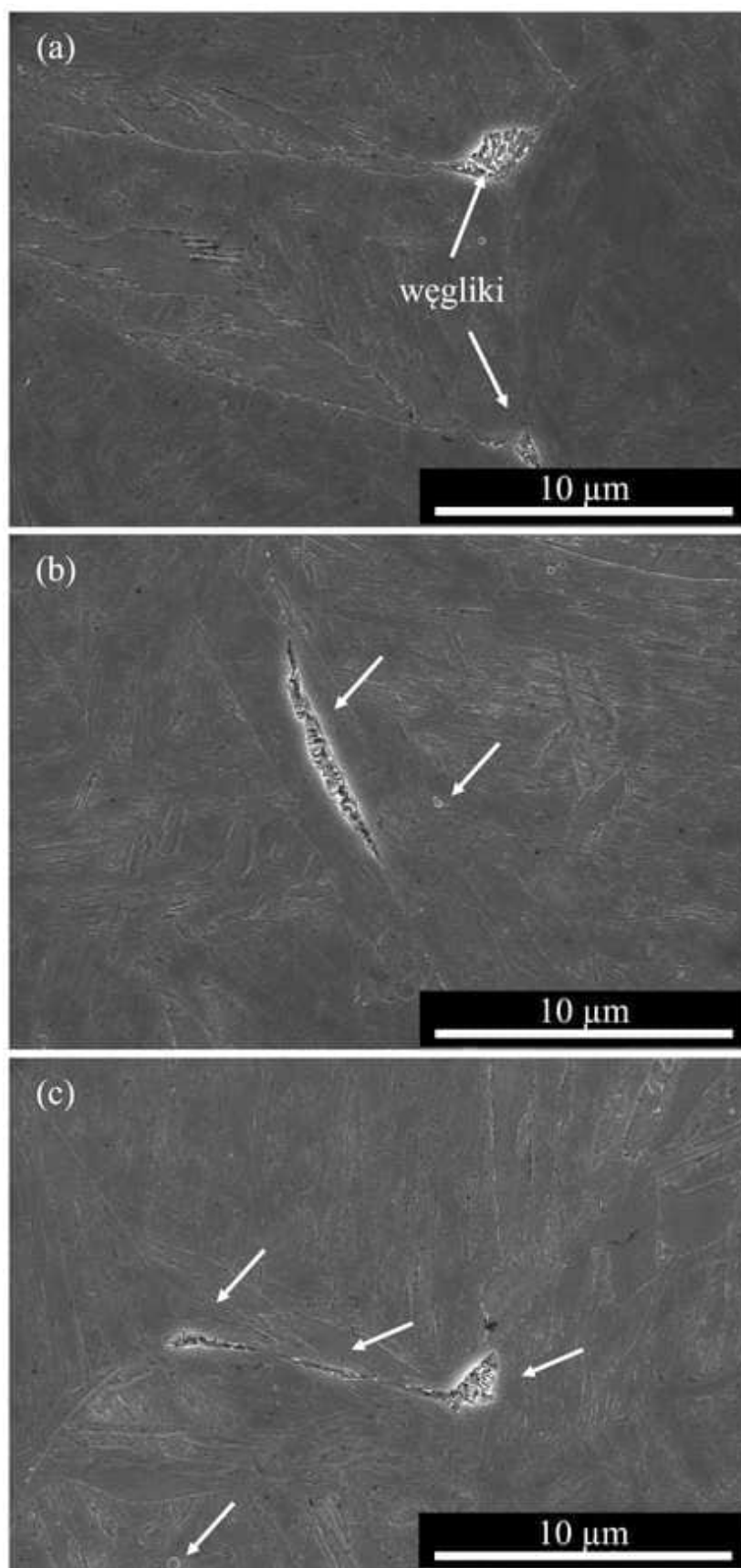
Na mapie można wyodrębnić dwie populacje punktów. Populacja A wykazuje najwyższy udział chromu i zwiększony nad nominalny udział wanadu, co pozwala zaklasyfikować je jako prawdopodobne typowi $M_{23}C_6$. Populacja B wykazuje niższe znormalizowane udziały chromu i molibdenu niż stal makroskopowo, co sugeruje ich przynależność do cementytu lub typu M_7C_3 . Wydzielanie się węglików na PAGB wiąże się z drenażem otoczenia z pierwiastków stopowych – rys. 6.22c-f. Można się stąd spodziewać obniżenia stabilności termicznej austenitu, czyli wzrostu podatności przechłodzonej fazy na przemiany bainityczną i martenzytyczną. Na rys. 6.24 został przedstawiony wpływ IAT na podatność na przemianę martenzytyczną. Jak można zauważyć, nie wynika z niego, aby wraz z wydłużaniem czasu IAT dochodziło do zmiany temp. M_s (nie widać korelacji). Należy jednakże pamiętać, że badane metodą dylatometryczną temperatury M_s reprezentują objętość materiału. Możliwe jest, że związany z wydzieleniami węglików drenaż pierwiastków doprowadził do podwyższenia temp. M_s w mikroobszarach leżących w pobliżu PAGB i wydzielen węglików.

Z przedstawionych w niniejszym podrozdziale wyników płyną następujące wnioski odnośnie przemian fazowych podczas IAT w temp. 700 °C:

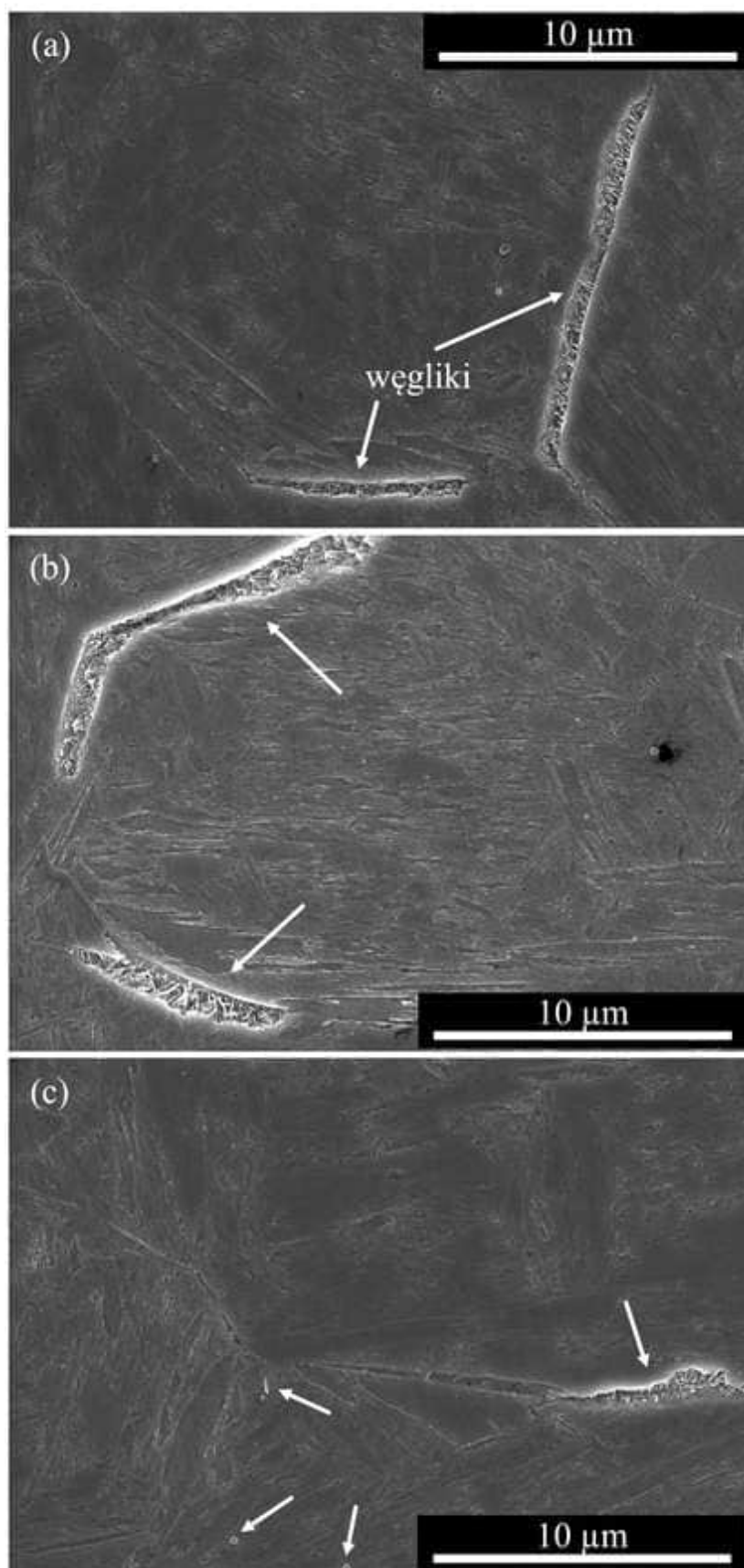
- podczas IAT w tej temperaturze dochodzi do wydzielania węglików na PAGB;
- wydzielania tworzą formy lamelarne,
- najprawdopodobniej są to węgliki typu $M_{23}C_6$ i M_7C_3 ;
- wydzielanie węglików prowadzi do lokalnej redystrybucji pierwiastków stopowych (ich drenażu w pobliżu wydzielen ulokowanych na PAGB);
- nie zauważono, aby IAT wpłynęło na podwyższenie temperatury M_s (nie dotyczy mikroskali).



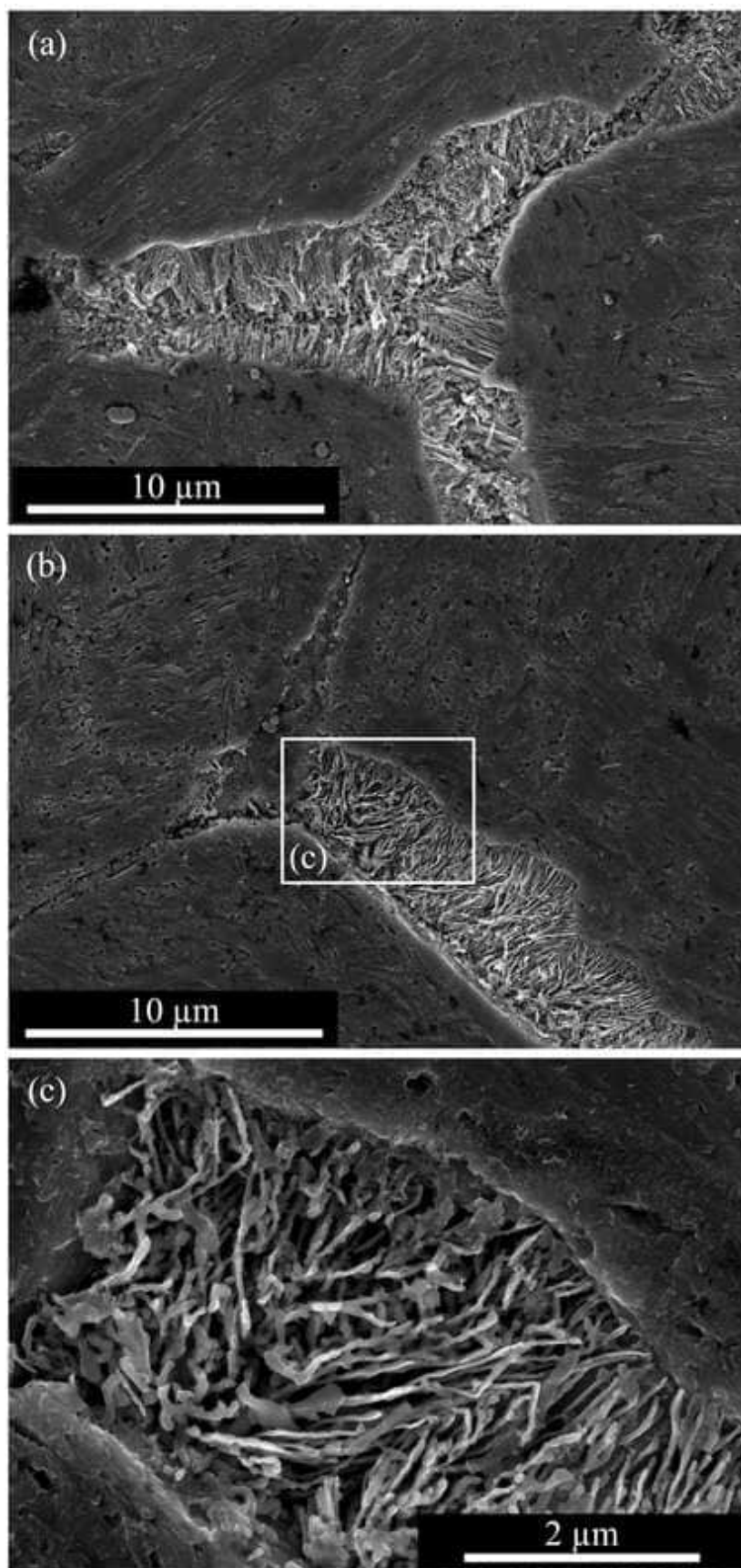
Rysunek 6.18. Mikrostruktury SEM stali po hartowaniu martenzytycznym z IAT w temp. 700 °C w czasie odpowiadającym 20% ZIPP. Fot. S. Marciniak i G. Łukaszewicz.



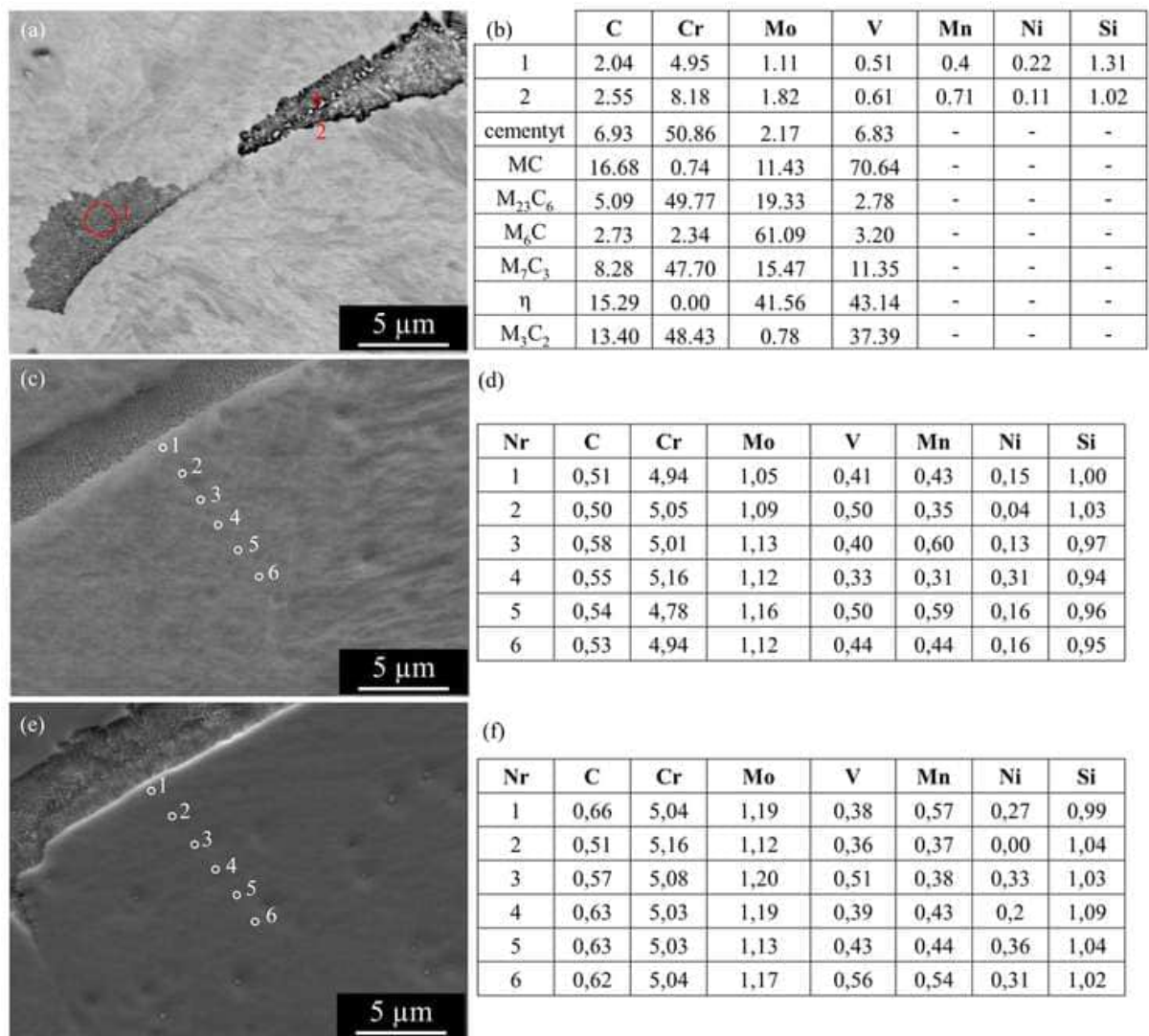
Rysunek 6.19. Mikrostruktury SEM stali po hartowaniu martenzytycznym z IAT w temp. 700 °C w czasie odpowiadającym 40% ZIPP. Fot. S. Marciniak i G. Łukaszewicz.



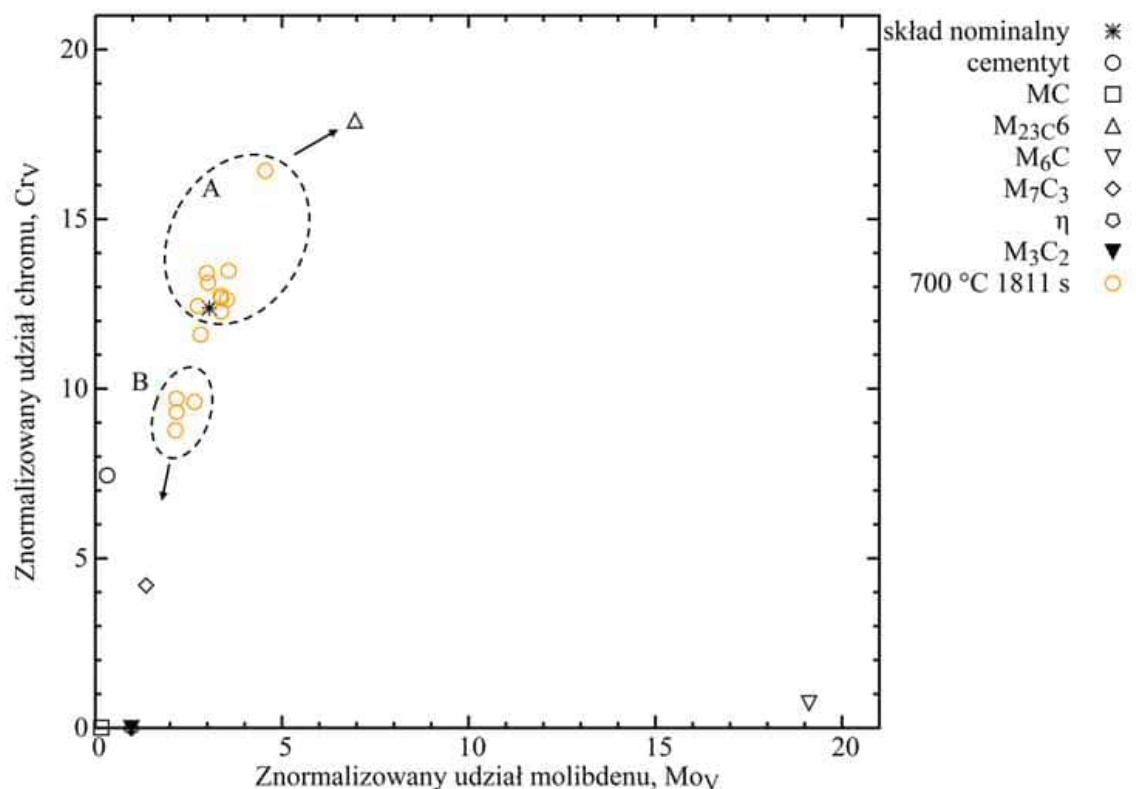
Rysunek 6.20. Mikrostruktury SEM stali po hartowaniu martenzytycznym z IAT w temp. 700 °C w czasie odpowiadającym 80% ZIPP. Fot. S. Marciniak i G. Łukaszewicz.



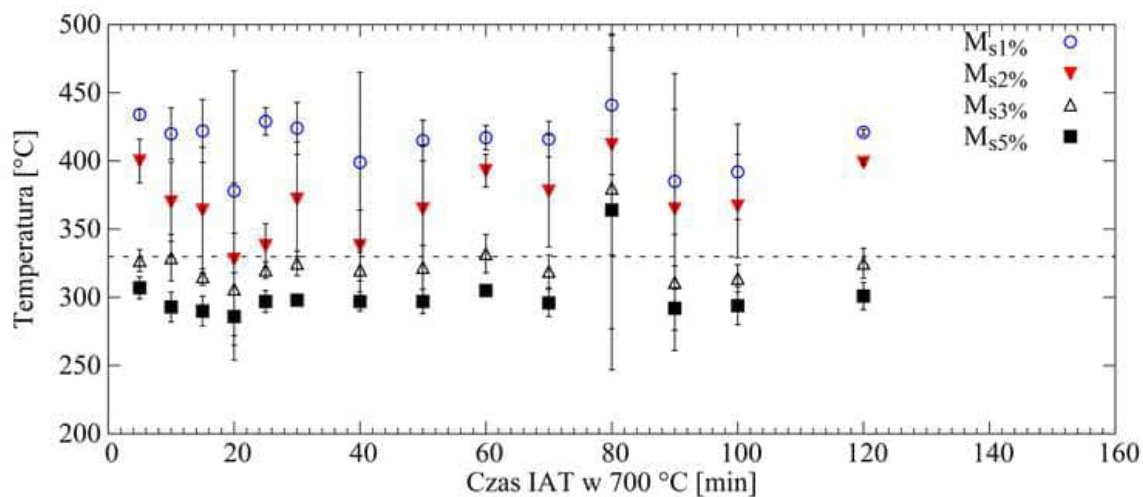
Rysunek 6.21. Mikrostruktury SEM stali po hartowaniu martenzytycznym z IAT w temp. 700 °C w czasie odpowiadającym 90% ZIPP. Fot. S. Marciniak i G. Łukaszewicz.



Rysunek 6.22. Składy chemiczne rejonów węglkowych zestawiony ze składami węglków wg symulacji w *ThermoCalc* (a, b) oraz skład chemiczny wnętrza pierwotnych ziaren austenitu (c-f) w %wag po hartowaniu martenzytycznym z IAT w 700 °C trwającym 1811 s. Fot. P. Kochmański.



Rysunek 6.23. Znormalizowany po udziale wanadu wagowy udział chromu i molibdenu w wydzieleniach po hartowaniu martenzytycznym z IAT w 700 °C trwającym 1811 s oraz w możliwych wydzieleniach wg symulacji *ThermoCalc*



Rysunek 6.24. Wpływ IAT w temp. 700 °C na postęp przemiany martenzytycznej – na podstawie eksperymentów dylatometrycznych. Poziomą linią przerywaną została oznaczona temp. M_s dla stanu bez IAT. Temperatury potrzebne do uzyskania odpowiednich udziałów martenzytu zostały określone z wykorzystaniem tzw. metody offsetowej [53]. $M_{s1\%}$ oznacza tu temperaturę pozwalającą na uzyskanie 1 %obj. martenzytu.

6.5. Przemiany fazowe podczas IAT w temp. 600 °C

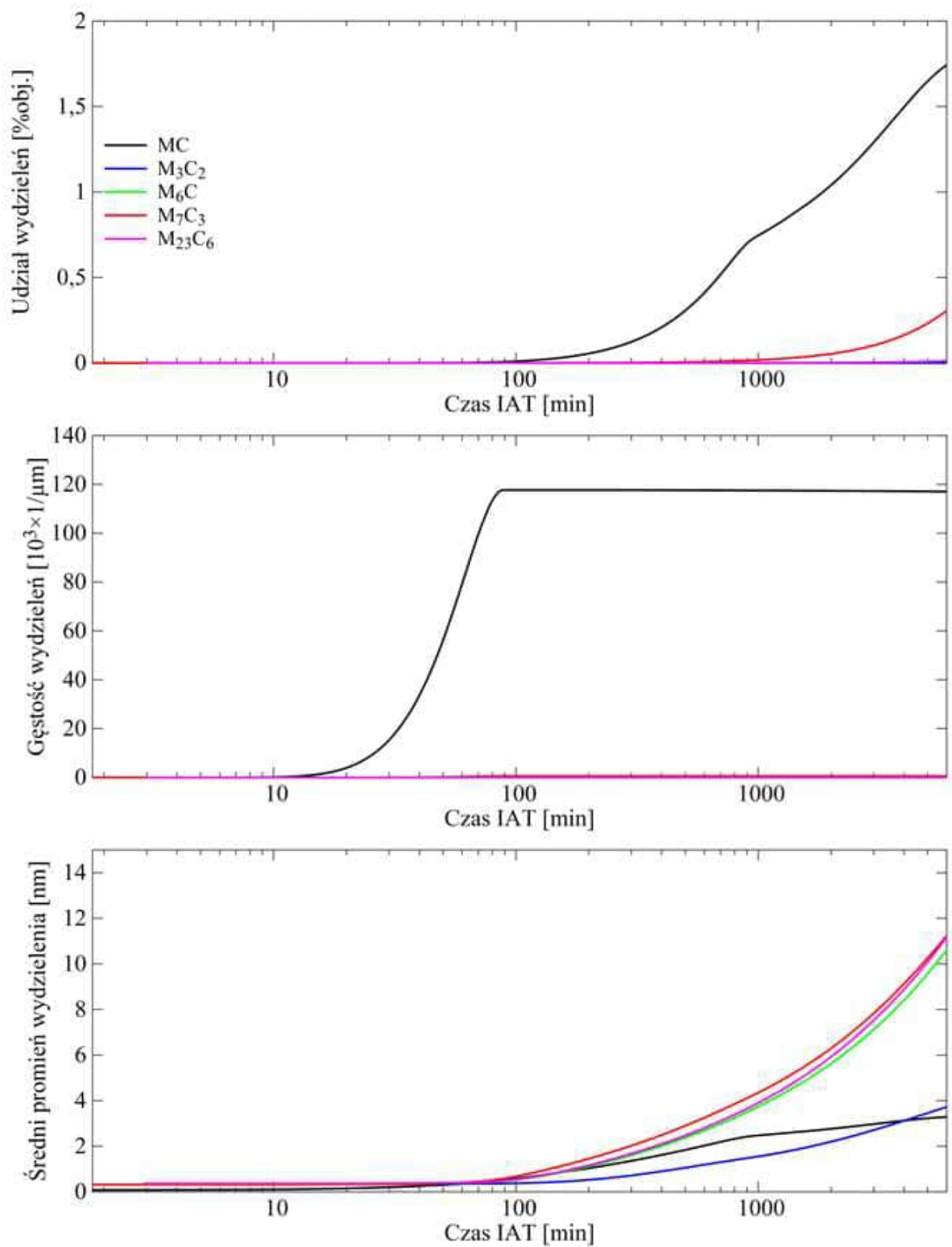
Przeprowadzone symulacje komputerowe w programie *JMatPro* (rys. 6.1) sugerowały, że układ w temp. 600 °C będzie dążył do wydzielenia węglików typu $M_{23}C_6$. Na rys. 6.25 zostały z kolei przedstawione zasymulowane przy użyciu programu *ThermoCalc* przebiegi wydzielania węglików różnych rodzajów na PAGB w warunkach IAT w temp. 600 °C. Symulacje wskazują, że w ciągu kilku sekund dochodzi do wydzielenia węglików typu MC, a dopiero po 10 minutach (niespełna) pojawiają się węgliki pozostałych typów - przede wszystkim M_7C_3 . W ciągu rozpatrywanego czasu symulacji udział objętościowy węglików typu MC nie przekracza 2%, a węglików typu M_7C_3 - 0,5% (rys. 6.25a). Pozostałe typy węglików pojawiają się w znikomych ilościach. Według symulacji węgliki typu MC występują w postaci gęsto rozmieszczonych na PAGB nanometrycznych wydzielen (rys. 6.25b,c). Z kolei węgliki typu M_7C_3 formują nieliczne, wydzielania wielkości kilkunastu nm.

Fragment krzywej dylatometrycznej dla segmentu IAT w temp. 600 °C został przedstawiony na rys. 6.26. Analizując wykres, można zauważyć, że przez pierwsze 10 minut jest on monotonicznie opadający. Później przez ok. 400 minut następuje spadek, po którym znów dochodzi do wzrostu długości. Spadek długości należy tu interpretować jako efekt wydzielania węglików. Z kolei późniejszy wzrost długości związany jest prawdopodobnie z przebudową struktury węglikowej.

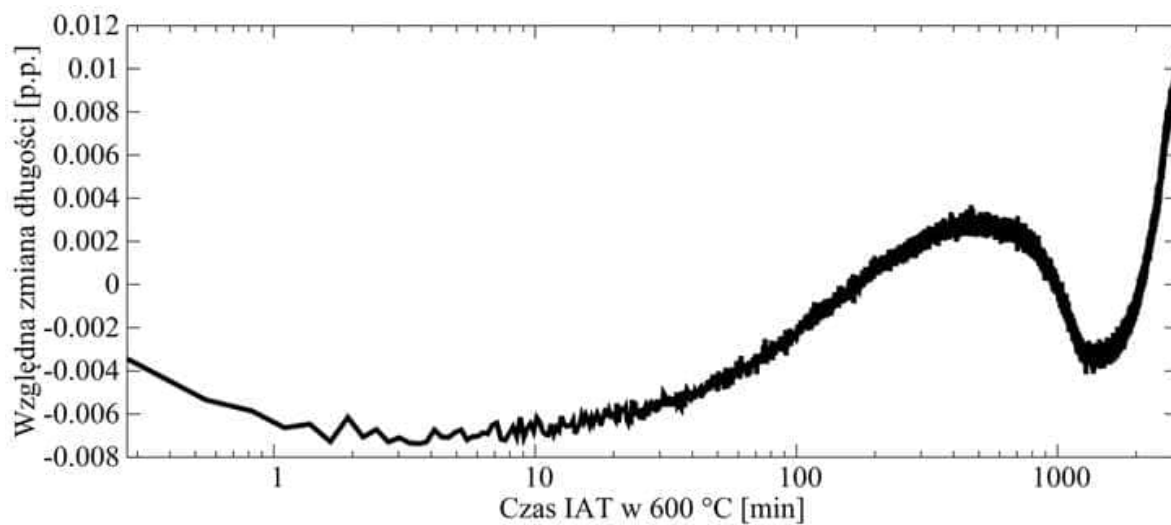
Ponieważ badania mikrostruktury po hartowaniu martenzytycznym z IAT w temp. 600 °C nie ujawniły procesów wydzieleniowych, zdjęcia SEM nie są przedstawione w tej sekcji. Na rys. 6.27 został przedstawiony wpływ IAT na podatność na przemianę martenzytyczną. Jak można zauważyć, nie wynika z niego, aby wraz z wydłużaniem czasu IAT dochodziło do zmiany temp. M_s .

Z przedstawionych w niniejszym podrozdziale wyników płyną następujące wnioski odnośnie przemian fazowych podczas IAT w temp. 600 °C:

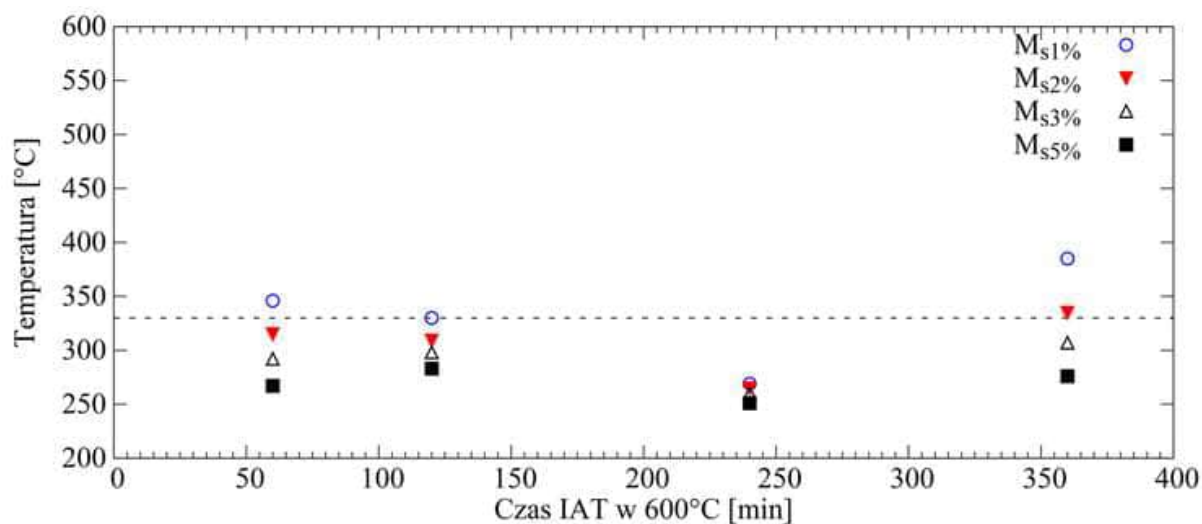
- badania dylatometryczne wskazują, że podczas IAT w tej temperaturze dochodzi do procesów wydzieleniowych;
- według przeprowadzonych symulacji wprowadzonymi przez IAT wydzieleniami są węgliki typu MC oraz M_7C_3 ;
- nie zauważono, aby IAT wpłynęło na podwyższenie temperatury M_s (nie dotyczy mikroskali).



Rysunek 6.25. Symulacja wydzielania węglików podczas IAT w temp. 600 °C wg symulacji w programie *ThermoCalc*



Rysunek 6.26. Względna zmiana długości podczas eksperymentu dylatometrycznego dla IAT w temp. 600 °C

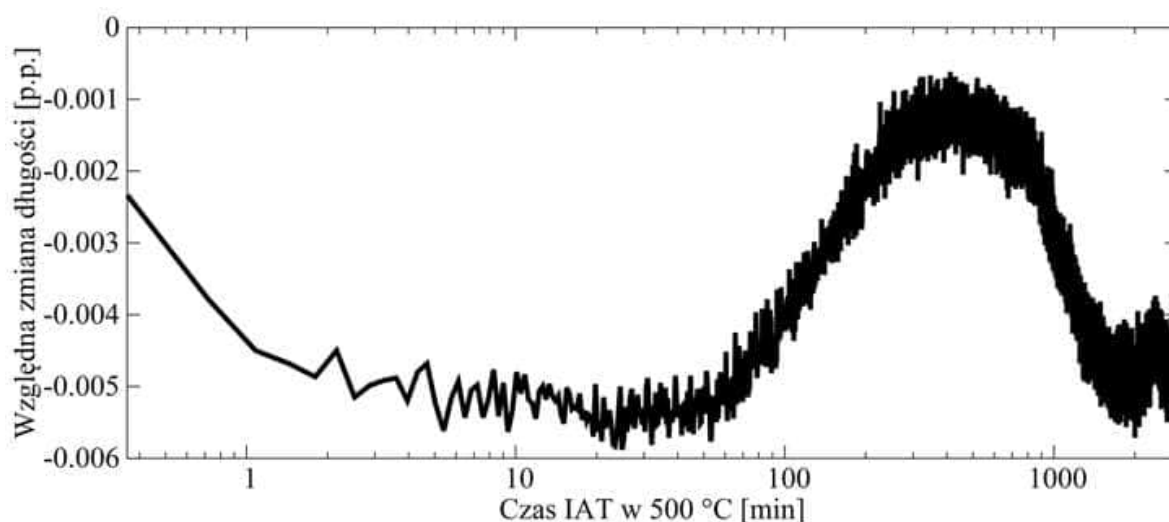


Rysunek 6.27. Wpływ IAT w temp. 600 °C na postęp przemiany martenzytycznej – na podstawie eksperymentów dylatometrycznych. Poziomą linią przerywaną została oznaczona temp. M_s dla stanu bez IAT. Temperatury potrzebne do uzyskania odpowiednich udziałów martenzytu zostały określone z wykorzystaniem tzw. metody offsetowej [53]. $M_{s1\%}$ oznacza tu temperaturę pozwalającą na uzyskanie 1 %obj. martenzytu.

6.6. Przemiany fazowe podczas IAT w temp. 500 °C

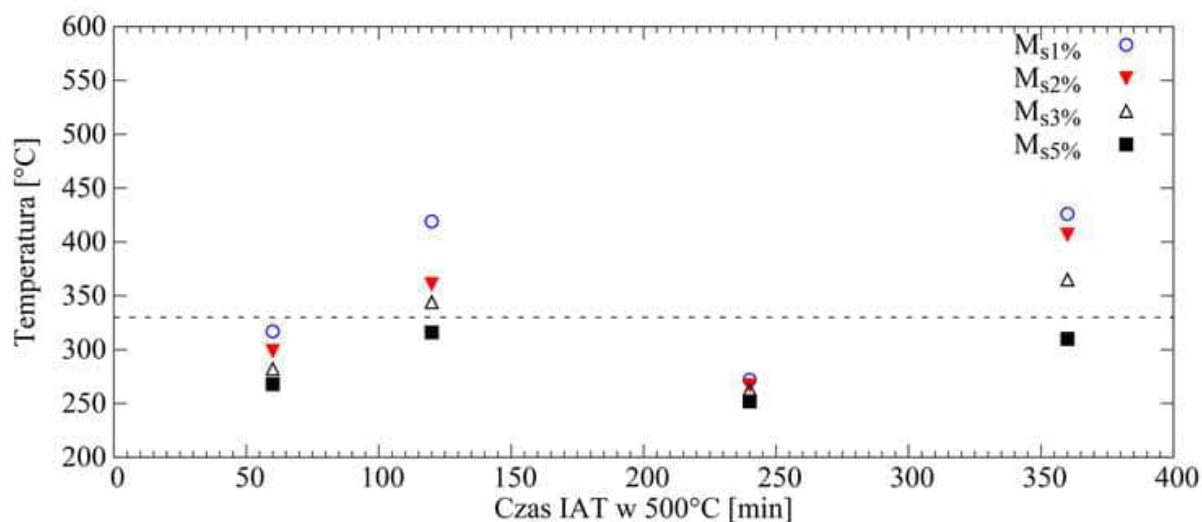
Przeprowadzone symulacje komputerowe w programie *JMatPro* (rys. 6.1) sugerowały, że układ w temp. 500 °C będzie dążył do wydzielenia węglików typu $M_{23}C_6$. Niemniej symulacje przy użyciu programu *ThermoCalc* wskazały na brak procesów wydzieleniowych w rozpatrywanym czasie (znacznie wykraczającym poza czas eksperymentów dylatometrycznych). Nie wyklucza to zajścia procesów wydzieleniowych w rzeczywistości, ale świadczy o obecności warunków je ograniczających.

Fragment krzywej dylatometrycznej dla segmentu IAT w temp. 500 °C został przedstawiony na rys. 6.28. Analizując wykres, można zauważyć, że przez pierwsze 20 minut jest on monotonicznie opadający, co świadczy o zjawiskach wydzieleniowych. Później przez ok. 400 minut następuje spadek, po którym następuje stabilizacja krzywej. Z kolei późniejszy wzrost długości związany jest prawdopodobnie z przebudową struktury węglikowej.



Rysunek 6.28. Względna zmiana długości podczas eksperymentu dylatometrycznego dla IAT w temp. 500 °C

Ponieważ przeprowadzone dla rozpoznania wydzielonych podczas IAT węglików badania mikrostruktury po hartowaniu martenzytycznym z IAT w temp. 500 °C zakończyły się niepowodzeniem, zdjęcia SEM nie są przedstawione w tej sekcji. Na rys. 6.29 został przedstawiony wpływ IAT na podatność na przemianę martenzytyczną. Jak można zauważyć, nie wynika z niego, aby wraz z wydłużaniem czasu IAT dochodziło do zmiany temp. M_s .



Rysunek 6.29. Wpływ IAT w temp. 500 °C na postęp przemiany martenzytycznej – na podstawie eksperymentów dylatometrycznych. Poziomą linią przerywaną została oznaczona temp. M_s dla stanu bez IAT. Temperatury potrzebne do uzyskania odpowiednich udziałów martenzytu zostały określone z wykorzystaniem tzw. metody offsetowej [53]. $M_{s1\%}$ oznacza tu temperaturę pozwalającą na uzyskanie 1 %obj. martenzytu.

Z przedstawionych w niniejszym podrozdziale wyników płyną następujące wnioski odnośnie przemian fazowych podczas IAT w temp. 500 °C:

- o badania dylatometryczne wskazują, że podczas IAT w tej temperaturze dochodzi do procesów wydzieleniowych;
- o nie zauważono, aby IAT wpłynęło na podwyższenie temperatury M_s (nie dotyczy mikroskali).

6.7. Dyskusja i podsumowanie

Wydzielanie się węglików w stalach narzędziowych do pracy na gorąco jest zagadnieniem omówionym w wielu pracach naukowych. Dotyczy to zarówno węglików typu $M_{23}C_6$ [54–57], M_7C_3 [54, 56, 58], M_6C [57], M_3C [58], jak i MC [54, 58, 59]. Niestety (z punktu widzenia niniejszej pracy) odnoszą się one do procesów wydzieleniowych zachodzących podczas odpuszczania zahartowanej martenzytycznie stali. Tak więc w cytowanych publikacjach fazą macierzystą, z której wydzielają się węgliki jest ferryt martenzytyczny, a nie, jak w przypadku IAT, przechłodzony austenit. Jest to istotna różnica choćby z tych dwóch powodów, że narzuca to inne relacje krystalograficzne pomiędzy wydzielającym się węglikiem a osnową, a także warunki do wzrostu węglika – z uwagi na inne współczynniki dyfuzji pierwiastków stopowych w austeni-

cie i ferrycie. Stąd poszukiwania punktu odniesienia dla tej dyskusji wymagały wykroczenia poza obszar stali narzędziowych do pracy na gorąco.

Przeprowadzone eksperymenty pokazały, że podczas IAT w temperaturach 800, 700, 600 i 500 °C mają miejsce procesy wydzieleniowe. W przypadku IAT w temperaturach 800 i 700 °C ich obecność została udokumentowana, a na podstawie mikroanalizy składu chemicznego i symulacji komputerowych zostały one rozpoznane jako potencjalnie będące węglnikami typów $M_{23}C_6$, M_6C i M_7C_3 . Na szczególną uwagę zasługują tutaj dwie kwestie: lokalizacja węglików i zubożenie osnowy w pierwiastki stopowe. Po pierwsze zauważono, że wydzielone węgliki lokowały się na PAGB, a nie wydzielaly się wewnątrzziarnowo (choćby wydzielania wewnątrz ziaren również były widoczne, niemniej w mniejszości). Jest to bardzo ważne z punktu widzenia projektowania obróbki nastawionej na uzyskanie ferrytu gwieździstego (AF). Preferencja do wydzielania węglików na granicach ziaren macierzystej fazy stoi na przeszkodzie przeniesienia zarodkowania ferrytu bainitycznego podczas późniejszego bainityzowania z PAGB do wnętrza ziaren. Należy jednakże zauważyć, że wniosek ten nie kwestionuje celowości zbadania wpływu tych węglików na kinetykę przemiany bainitycznej. Warto tutaj przywołać wyniki uzyskane przez Raviego, Sietsmę i Santofimie [42], którzy badali wpływ cementytu wydzielonego na PAGB na kinetykę przemiany bainitycznej w stali wysokowęglowej. Podobnie jak w niniejszej pracy wprowadzili IAT między austenitizowanie a bainityzowanie. Stwierdzili, że wydzielony na PAGB cementyt wpłynął stymulująco na przemianę bainityczną, istotnie ją przyspieszając. Mając to na uwadze, Autor niniejszej pracy zdecydował się kontynuować badania, aby określić wpływ wydzielonych węglików na kinetykę przemiany bainitycznej oraz właściwości mechaniczne i użytkowego badanej stali.

Drugą istotną kwestią jest zubożenie osnowy w pierwiastki stopowe. Jak zostało pokazane, w okolicy rejonów z węglnikami dochodzi do drenażu pierwiastków stopowych ze względu na wzrost węglików. Zjawisko to jest znane w przypadku węglików typu $M_{23}C_6$ w stalach austenicznych, gdzie prowadzi do silnego zubożenia obszarów przygranicznych w atomy chromu, a przez to do tzw. uczulenia stali (ang. *sensitization*), czyli zwiększenia podatności na korozję międzykrystaliczną [60–62]. W swojej pracy Hall i Briant pokazali, że wydzielanie węglików typu $M_{23}C_6$ może prowadzić do zubożenia ziaren austenitu w atomy chromu i molibdenu, a zasięg tego efektu może sięgać kilkuset nanometrów po obu stronach uczulonej granicy ziarna [63]. Kwestia drenażu pierwiastków stopowych jest istotna. W przypadku przytoczonych już badań Raviego, Sietsmy i Santofimii wydzielanie cementytu na PAGB doprowadziło do zubożenia

austenitu w węgiel, a przez to do wytworzenia preferencyjnych warunków dla zarodkowania ferrytu bainitycznego [42]. Jednakże w niniejszej pracy nie zauważono, aby makroskopowo występował efekt podwyższenia temp. M_s związanego z wydłużaniem czasu IAT. Wątek ten w odniesieniu do otrzymanych wyników zostanie jeszcze rozwinięty w dalszej części pracy.

Podsumowując:

- IAT w 800, 700, 600 i 500 °C doprowadził do procesów wydzieleniowych;
- w przypadku IAT w 800 i 700 °C obecność wydzieleni została udokumentowana, a na podstawie mikroanalizy składu chemicznego i symulacji komputerowych zostały one rozpoznane jako potencjalnie będące węglkami typów $M_{23}C_6$, M_6C i M_7C_3 ;
- w przypadku IAT w 800 i 700 °C wydzielone węgliki ulokowane były na PAGB i prowadziły do zubożenia osnowy w pierwiastki stopowe;
- makroskopowo nie zauważono, aby wydłużanie czasu IAT wpłynęło na podwyższenie temperatury M_s .

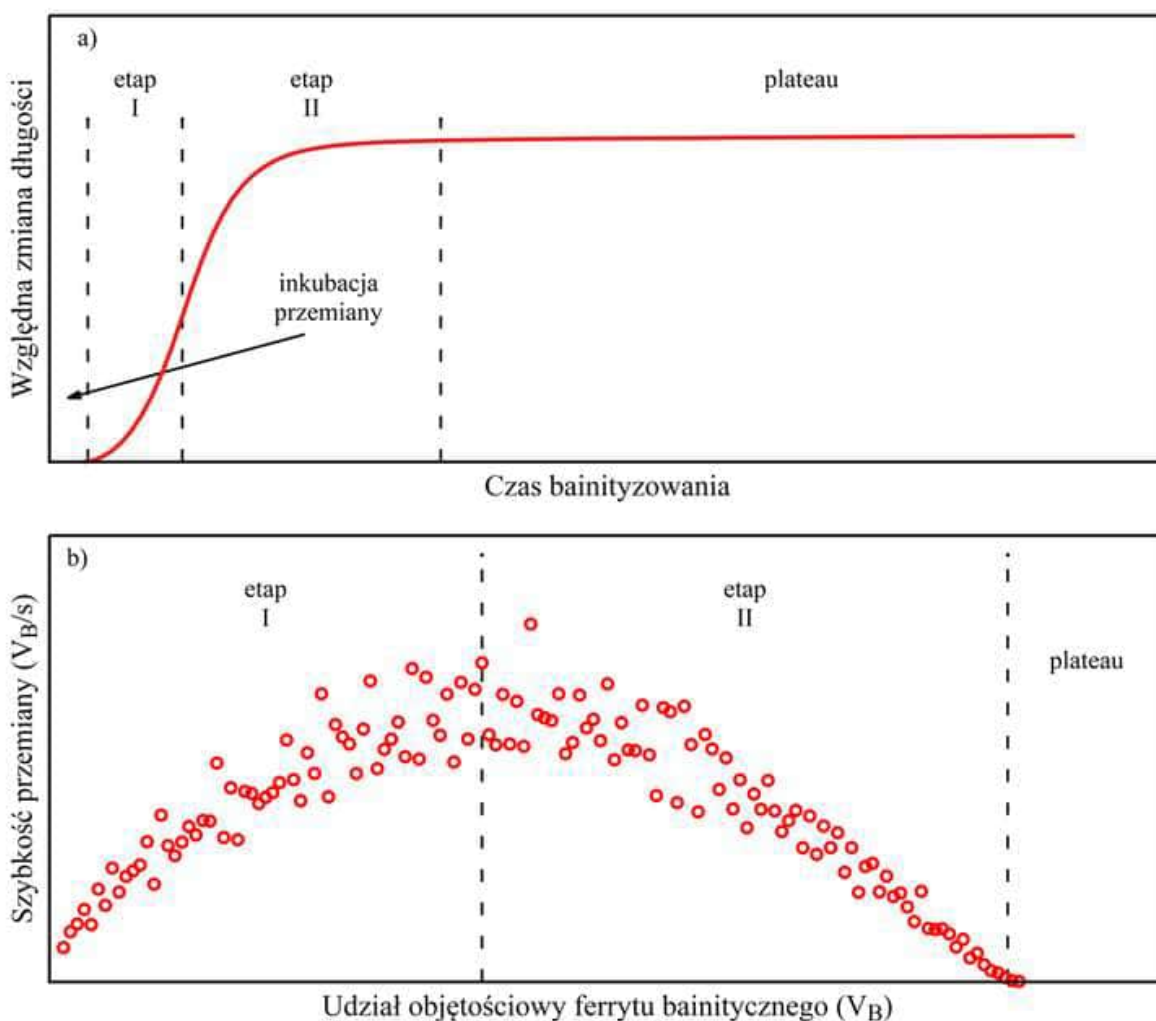
7. Wpływ IAT na przemianę bainityczną

7.1. Wprowadzenie

W rozdziale tym przedstawione zostaną wyniki eksperymentów dylatometrycznych badających wpływ IAT na kinetykę przemiany bainitycznej. Przedstawione eksperymenty dylatometryczne składały się z austenitzowania w temp. 1050 °C przez 15 minut, IAT w temp. 800, 700, 600 lub 500 °C oraz bainityzowania w temp. 330 °C, po którym nastąpiło schłodzenie do temp. pokojowej. Należy zauważyć, że przyjęta temperatura bainityzowania była niższa niż temp. M_s - zarówno dla przypadku bez IAT, jak i dla przypadków z wygrzewaniem pośrednim. Jak wykazały badania, udział martenzytu powstałego podczas chłodzenia do tej temperatury bainityzowania nie powinien przekroczyć 5 %obj., a w większości przypadków powinien mieścić się w zakresie 1 - 3 %obj. Temperatura ta została świadomie wybrana jako kompromisowa. Zastosowanie wyższych temperatur bainityzowania sprzyjałoby wydzielaniu węglików podczas tego segmentu oraz zmniejszyłoby udział powstałego ferrytu bainitycznego, a także prowadziłoby do wyższych rozmiarów składników strukturalnych. Wymienione efekty uznano za niekorzystne z punktu widzenia właściwości mechanicznych. Z kolei niższe temperatury bainityzowania utrudniałyby interpretację wyników eksperymentów w związku z rosnącym znaczeniem udziału uprzedniego martenzytu.

Sposób analizy uzyskanych danych dylatometrycznych został opisany w sekcjach 5.2 oraz 5.3.

Na rys. 7.1 została schematycznie przedstawiona krzywa dylatometryczna dla segmentu bainityzowania oraz wykres zmian szybkości przemiany bainitycznej. Krzywa dylatometryczna ma wyraźny kształt sigmoidy. Przemiana bainityczna poprzedzona jest okresem inkubacji. Po okresie inkubacji następuje etap pierwszy, w którym przemiana rozwija się autokatalitycznie, a jej szybkość rośnie. Po osiągnięciu maksimum szybkości następuje etap drugi, w którym szybkość przemiany spada, aż do wejścia w okres wygaszenia przemiany (*plateau*). Występowanie obszaru *plateau* wiąże się ze zjawiskiem niepełnej przemiany, o którym pisano w rozdziale 2.



Rysunek 7.1. Schematyczna krzywa dylatometryczna dla segmentu bainityzowania (a) oraz odpowiadający jej wykres zmian szybkości przemiany (b)

7.2. Wpływ IAT w temp. 800 °C

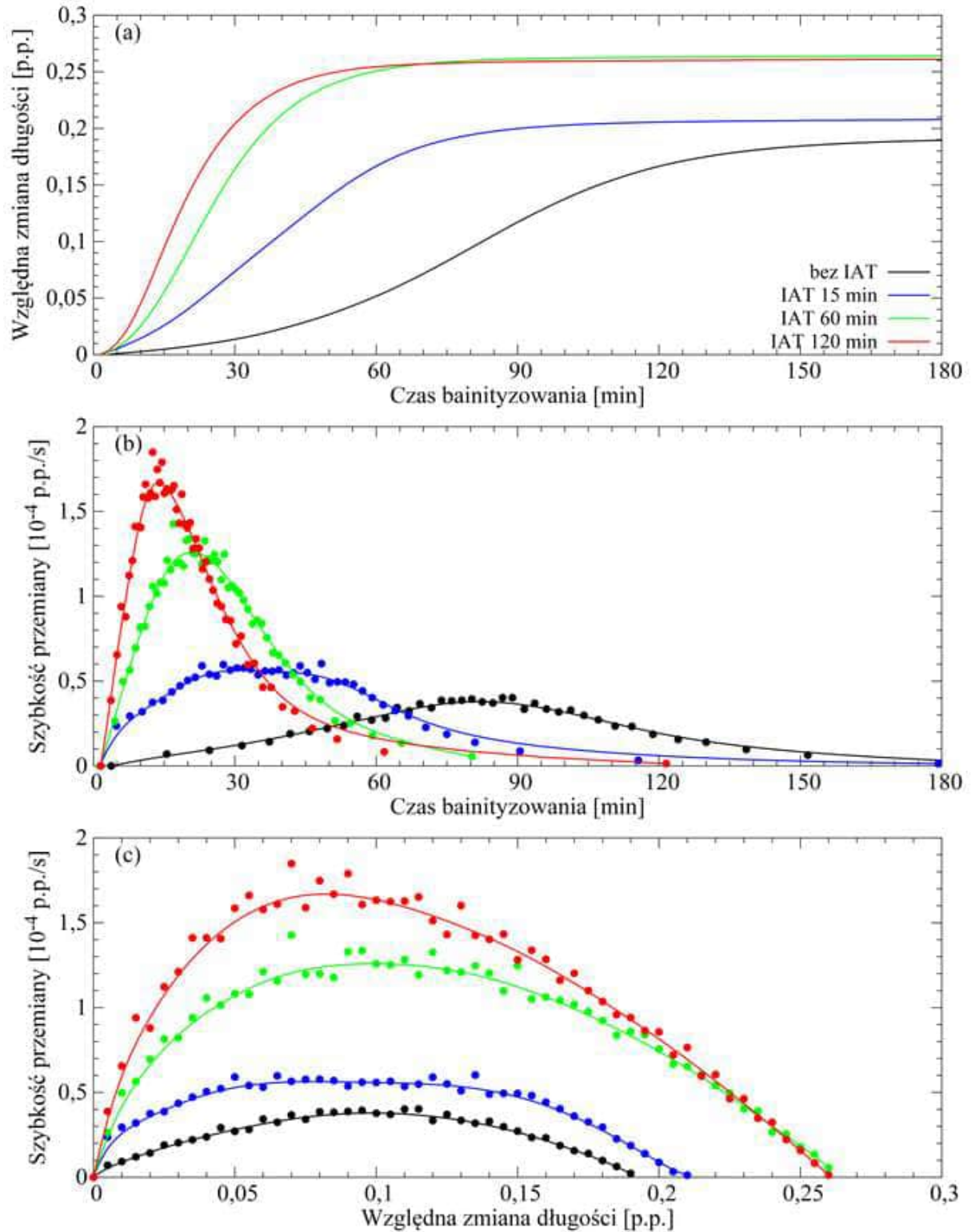
Rys. 7.2 przedstawia wyniki badań dylatometrycznych. Na rys. 7.2a zestawione zostały krzywe dylatometryczne dla segmentu wygrzewania w temperaturze 330 °C: trzy dla procesów z wprowadzonym IAT oraz jedna bez. Jakościowy wpływ IAT jest wyraźnie widoczny. Wywołane przez IAT przyspieszenie przemiany bainitycznej manifestuje się mocnym uniesieniem krzywej w stosunkowo krótkich czasach bainityzowania. Etap drugi (patrz rys. 7.1) zaczyna się znacznie wcześniej i również znacznie wcześniej osiągnięte zostaje plateau - 7.2b. Dzięki wprowadzeniu 120-minutowego IAT szybkość przemiany wzrasta blisko 4-krotnie w porównaniu z bainityzowaniem bez dodatkowego przystanku. Co więcej, wzrasta wartość końcowej względnej zmiany długości (Δ). Silniejsze efekty obserwuje się przy wydłużaniu czasu IAT. Szybkość przemiany

bainitycznej ulega zmianie nie tylko z punktu widzenia czasu bainityzowania, ale również wobec postępu samej przemiany - 7.2c. Może to świadczyć o zmianie warunków autokatalitycznego rozwoju przemiany.

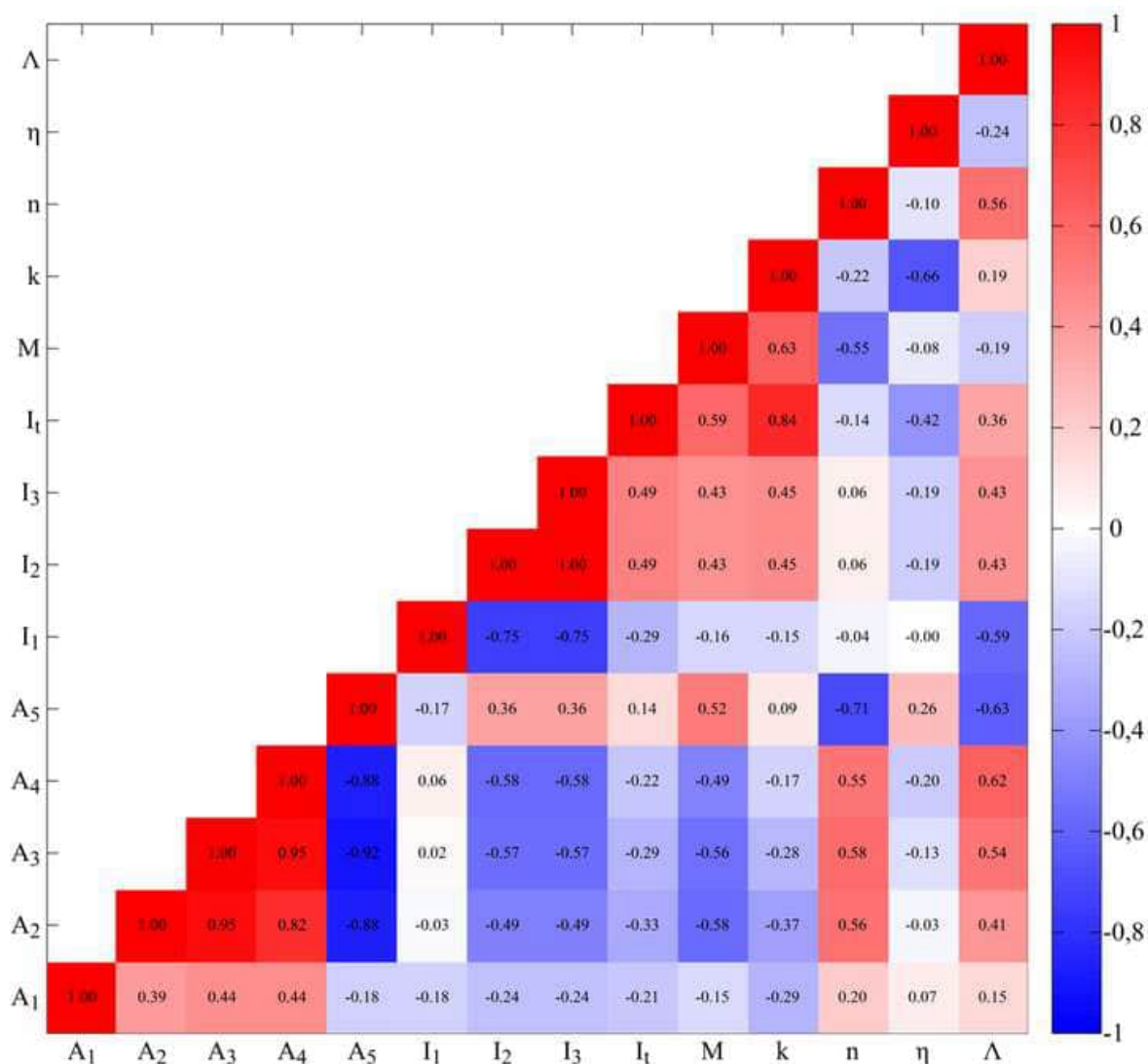
Zastosowanie równania Starinka (patrz podrozdział 5.3) do krzywych dylatometrycznych pozwala w sposób ilościowy wyrazić zmiany w kinetyce przemiany bainitycznej. Dopasowane parametry k , n , η oraz Λ zostały zestawione z wybranymi cechami przebiegów dylatometrycznych (patrz podrozdział 5.2), a następnie opracowane do postaci macierzy korelacji. Dzięki temu możliwe było określenie, czy poza IAT należy wziąć pod uwagę jeszcze inne czynniki wpływające na kinetykę przemiany bainitycznej. Macierz korelacji została przedstawiona na rys. 7.3. Im wartość bliższa jedności (niezależnie od znaku), tym silniejsza jest liniowa korelacja pomiędzy analizowanymi parametrami. Na potrzeby niniejszej pracy jako istotne uznano korelacje na poziomie co najmniej 0,6.

Dla parametru k istotne korelacje występują w relacji do parametru M (0,60) oraz parametru I_t (czasu IAT, 0,86). Dla parametru n istotne korelacje występują w relacji do parametrów A_5 (-0,67) oraz M (-0,63). Z kolei parametr η wykazuje wyższy poziom liniowej korelacji jedynie względem parametru k (-0,78). W przypadku parametru Λ korelacje z innymi parametrami nie przekroczyły poziomu 0,60. Parametr M jest związany z udziałem ferrytycznego produktu rozpadu austenitu podczas ciągłego chłodzenia do temperatury bainityzowania. Parametr A_5 odnosi się do czasu podczas segmentu austenitzowania, w którym wartość względnej zmiany długości po osiągnięciu maksimum monotonicznie maleje, co należy interpretować jako efekt rozrostu ziarna austenitu. Pozostałe parametry związane z segmentami austenitzowania oraz IAT nie wykazują istotnych poziomów korelacji liniowej z parametrami opisującymi kinetykę przemiany bainitycznej. Wykresy przedstawiające relacje pomiędzy wybranymi parametrami zostały przedstawione na rys. 7.4 i 7.5.

Na rys. 7.4a widoczny jest wpływ czasu IAT (I_t) na wartość parametru k . Rozproszenie punktów odpowiadających tym samym wartościom I_t jest niewielkie, a trend wzrostowy bliski liniowemu wyraźnie widoczny. Biorąc pod uwagę wartości średnie parametru k , można zauważyć, że wprowadzenie IAT prowadzi do blisko 5-krotnego wzrostu wartości parametru (stan bez IAT vs ze 120-minutowym IAT).



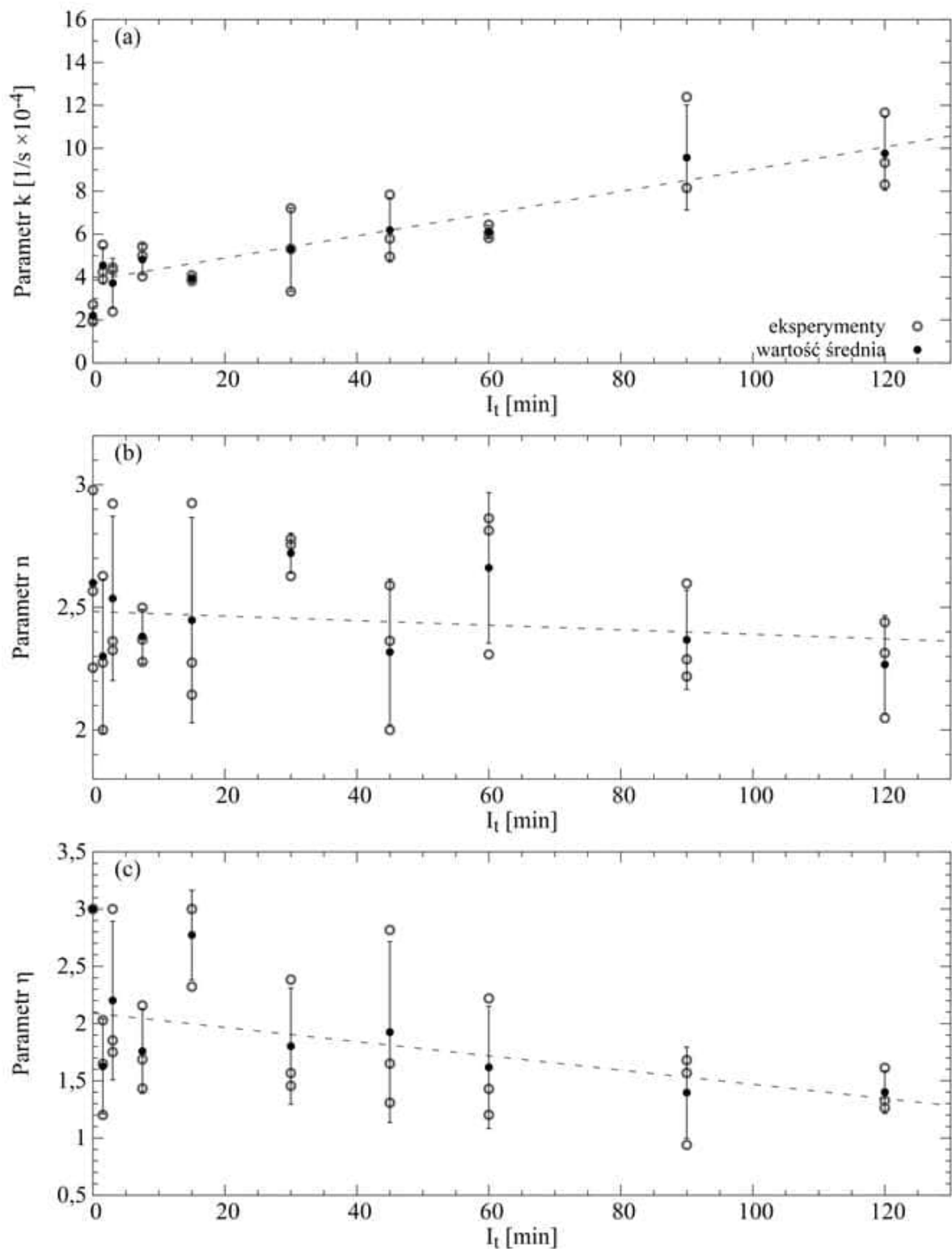
Rysunek 7.2. Krzywe dylatometryczne dla segmentu bainityzowania w temp. 330 °C i ich pochodne: poprzedzone IAT w temp. 800 °C trwającym 15, 60 i 120 minut oraz bez IAT



Rysunek 7.3. Macierz korelacji dla wybranych cech przebiegu dylatometrycznego i parametrów kinetyki przemiany bainitycznej dla procesów z IAT w temp. 800 °C. Poziom korelacji wyrażony jest skalą kolorów.

W przypadku parametru n nie można wskazać na wyraźną zależność (rys. 7.4b). Wartości wahają się w zakresie 2-3 i występuje znaczne rozproszenie wyników dla tych samych wartości I_t . Pozwala to przyjąć, że wpływ czasu IAT na ten parametr jest pomijalny.

Wpływ I_t na parametr η nie jest tak wyraźny jak dla parametru k , niemniej jest widoczny pomimo pewnego rozproszenia punktów. Polega on na spadku wartości η wraz ze wzrostem I_t . Różnica średnich wartości między stanem bez IAT a stanem ze 120-minutowym IAT jest bliska 2-krotności.



Rysunek 7.4. Wpływ czasu IAT (I_t) w temp. 800 °C na parametry k , n i η

Jak już wspomniano wcześniej, wyniki przedstawione w macierzy korelacji wskazały na związek między parametrem M a parametrami k i n . Pierwsza z wymienionych relacji została przedstawiona na rys. 7.5a. Jak można zauważyć, wykreślona na podstawie chmury punktów

prosta jest nachylona wznosząco. Innymi słowy, wyższe wartości M wiążą się z wyższymi wartościami parametru k (nawet kilkukrotnie), przy czym należy mieć na uwadze pewne rozproszenie punktów.

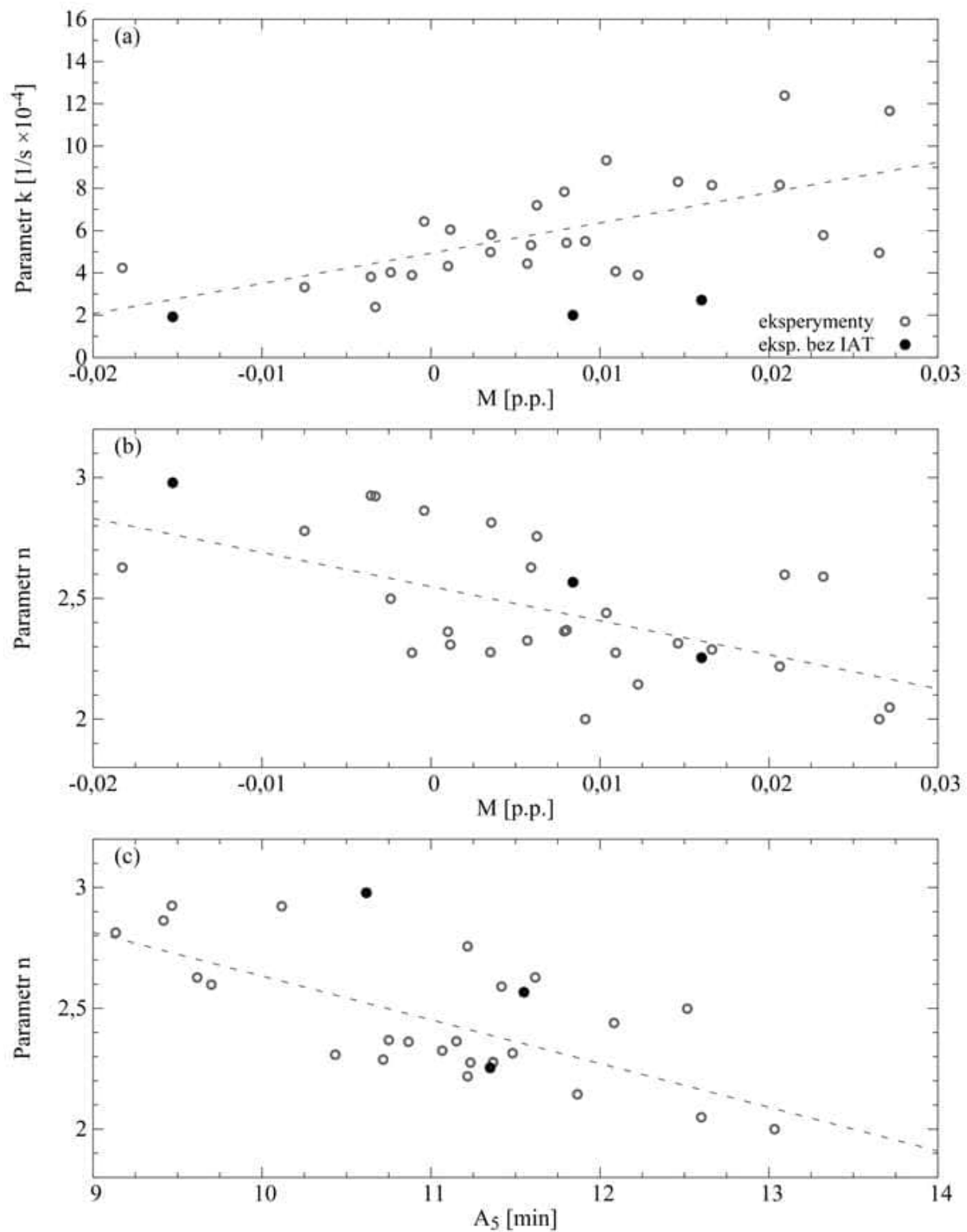
Na rys. 7.5b została przedstawiona relacja pomiędzy parametrami M oraz n . Tutaj również można dostrzec liniową zależność, przy czym jest ona słabsza niż we wcześniej omawianym przypadku. Wraz ze wzrostem parametru M maleje wartość parametru n .

Ostatnia zauważona korelacja dotyczy parametru A_5 oraz parametru n - rys. 7.5c. Wzrostowi A_5 towarzyszy spadek n . Należy tu zauważyć, że parametr n wykazywał silniejszą korelację z parametrem A_5 niż z I_t . Sugeruje to, że parametr n jest wrażliwszy na wielkość macierzystego ziarna austenitu niż na zjawiska zachodzące podczas IAT. Ze względu na przyjęty zakres prac wątek ten nie został rozwinięty w niniejszej pracy.

Na rys. 7.6-8 zostały przedstawione wybrane mikrostruktury zarejestrowane podczas obserwacji SEM. Widoczne są na nich wiązki ferrytu bainitycznego rozchodzące się w osnowie martenzytyczno - austenitycznej, a także wydzielone podczas IAT węgliki (dla stanów z IAT). Ponieważ niniejsza praca dotyczy m.in. wpływu węglików na przemianę bainityczną, podczas obserwacji poszukiwano lokalizacji świadczących o zarodkowaniu bainitu na wydzieleniach. Oceniając mikrostruktury, należy pamiętać, że są to dwuwymiarowe reprezentacje trójwymiarowego układu. Wobec tego widoczne elementy strukturalne w znacznej części znajdują się powyżej i poniżej widocznej powierzchni przekroju.

Znaleziono wiele lokalizacji z węglnikami wydzielonymi na PAGB podczas IAT. Dobrym przykładem będą tu zdjęcia z rys. 7.7a oraz 7.8b. Jak można zauważyć, wbrew oczekiwaniom nie widać, aby od powierzchni tych węglików gęsto rozchodziły się wiązki ferrytu bainitycznego (zwłaszcza dla rys. 7.7a). Stawia to pod znakiem zapytania możliwość działania węglików wydzielonych podczas IAT jako miejsc zarodkowania heterogenicznego ferrytu bainitycznego.

Jak już zostało to pokazane we wcześniejszym rozdziale, węgliki wydzielone podczas IAT ulokowane były na PAGB. Wobec tego nie oczekiwano znalezienia AF po przeprowadzonych obróbkach. Niemniej, formy będące AF albo je bardzo przypominające były obecne w mikrostrukturze stali. Należy tu zauważyć, że ich obecność nie była uzależniona od zastosowania IAT (występowały też dla stanów bez IAT). Możliwe jest, że formy te powstały na drodze autokatalitycznego rozwoju przemiany bainitycznej, gdy pierwsze wiązki α_B przeniosły przemianę w głąb macierzystego ziarna austenitu. Formy te były widoczne również dla stanu bez IAT - na rys. 7.6 można zauważyć krzyżujące się wiązki, które tworzą formy gwieździste.



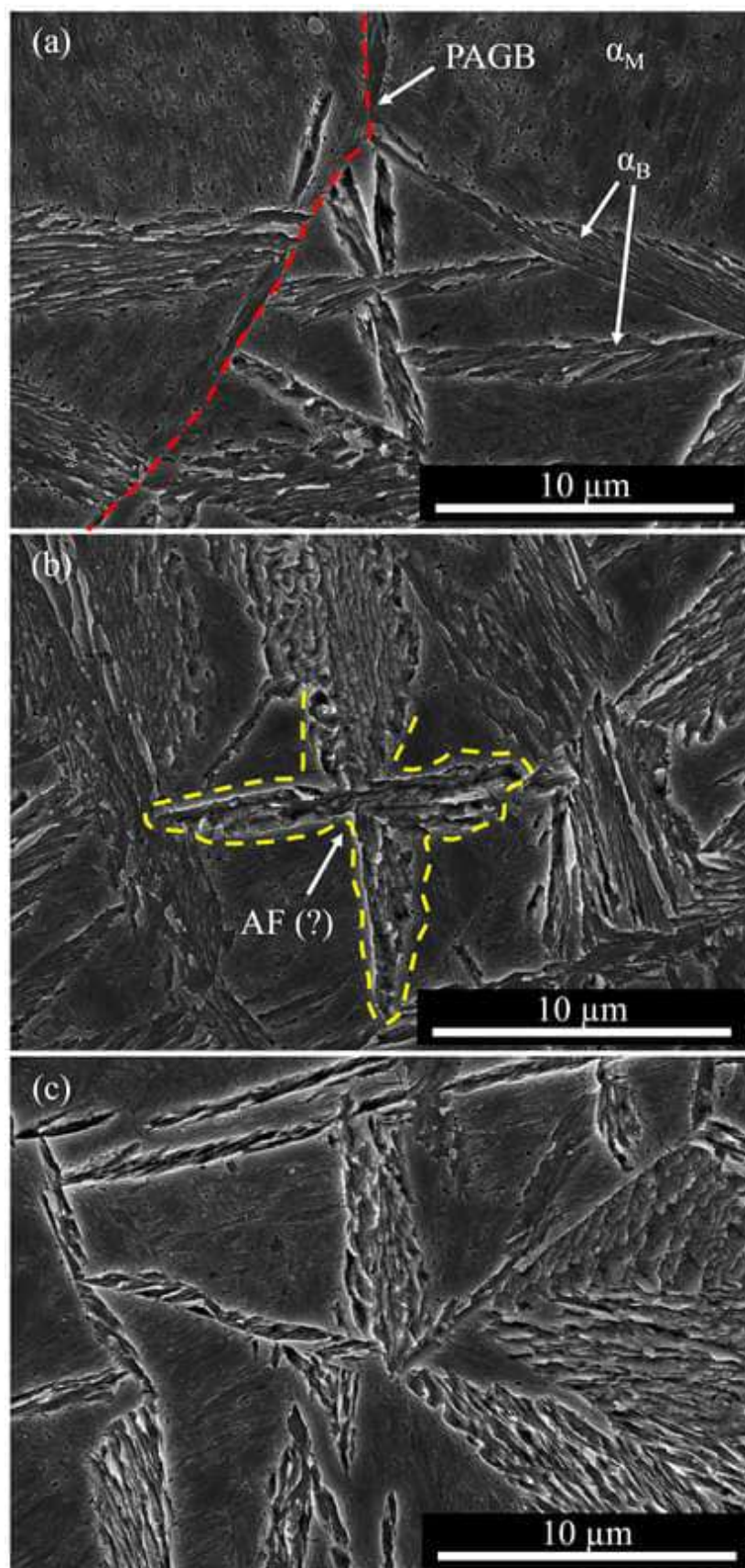
Rysunek 7.5. Wpływ wybranych cech przebiegu dylatometrycznego na parametry k i n dla procesów z IAT w temp. 800 °C

Jak już wcześniej wspomniano, obserwacje stanów z IAT pokazały, że pomimo występowania węglików na PAGB nie występowały formy strukturalne ferrytu bainitycznego pozwalające stwierdzić o preferencyjnym wzroście α_B na węglkach. Co więcej, nawet w przypadku wewnątrzziarnowych węglików globularnych (najprawdopodobniej pierwotnych) nie zaobserwowano, aby stanowiły one podłoże dla rozwoju wiązek α_B - rys. 7.7.

Analizując rys. 7.7 oraz 7.8, można dostrzec bardzo ciekawe formy strukturalne, inne niż w przypadku typowej przemiany bainitycznej czy AF. Widoczne są tam wiązki ferrytu bainitycznego biegnące przy i równoległe do PAGB, na których doszło do wydzieleń węglików. Te osobliwe formy strukturalne na potrzeby niniejszej pracy będą nazywane "wianuszkowymi"(FW).

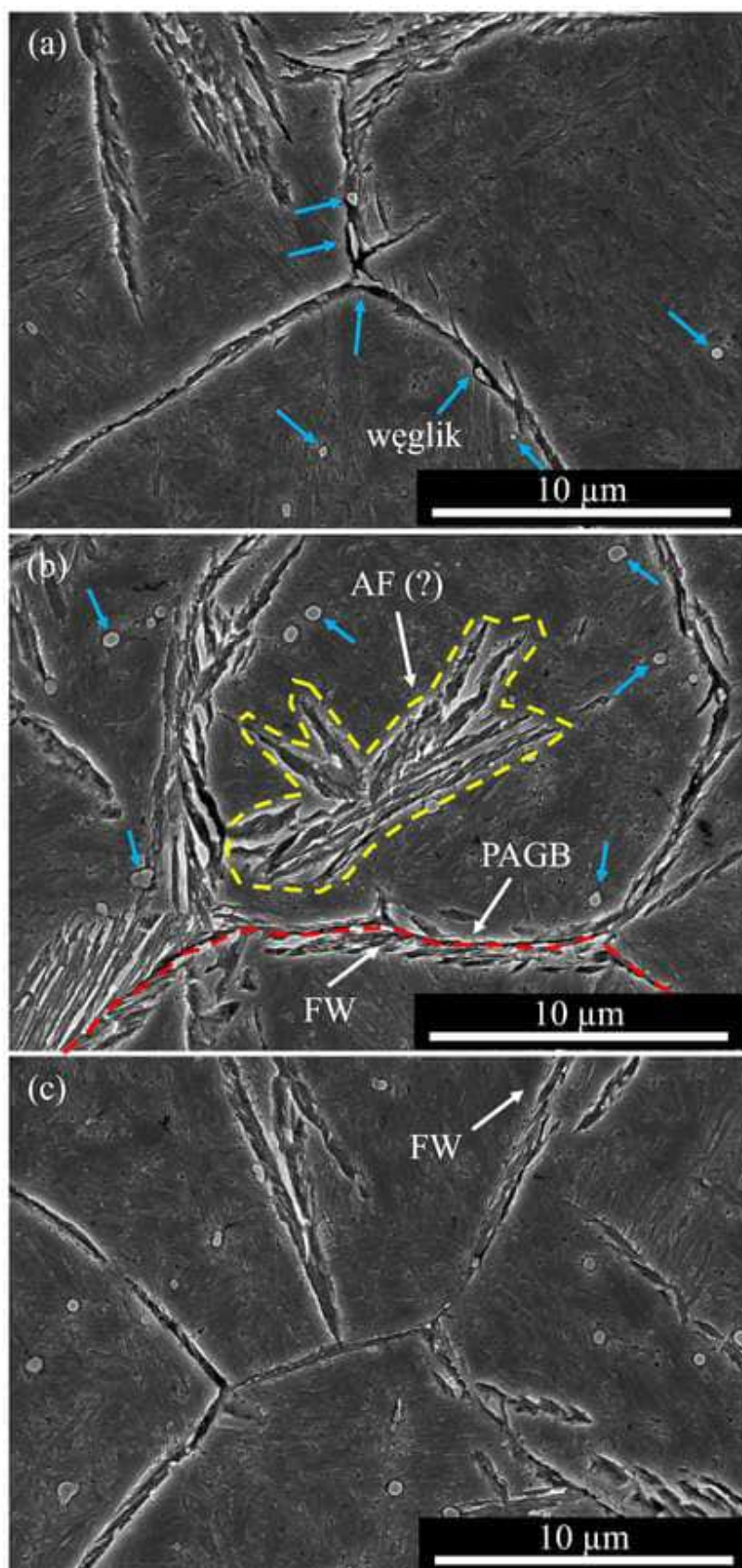
Z przedstawionych w niniejszym podrozdziale wyników płyną następujące wnioski odnośnie wpływu IAT w temp. 800 °C na kinetykę przemiany bainitycznej w temp. 330 °C :

- IAT prowadzi do przyspieszenia przemiany bainitycznej - wyraźnego i silnego wzrostu jej szybkości z przeniesieniem maksimum szybkości do krótkich czasów bainityzowania;
- im dłuższy czas IAT, tym silniejsze przyspieszenie przemiany bainitycznej;
- wraz ze wzrostem czasu IAT rośnie wartość parametru k , wskazując na wzrost szybkości zarodkowania i wzrostu ferrytu bainitycznego;
- parametr k wykazuje również istotną korelację z parametrem M mówiącym o udziale produktów rozpadu austenitu w warunkach ciągłego chłodzenia do temp. bainityzowania;
- parametr n mówiący o częstotliwości zarodkowania i przestrzennych warunkach wzrostu zarodków wykazuje ujemną korelację względem parametrów M i A_5 ;
- obserwacje mikroskopowe wskazują, że wydzielone na PAGB węgliki nie stanowią preferencyjnych miejsc zarodkowania dla α_B , przy czym zauważono, że IAT sprzyja powstawaniu form strukturalnych nazwanych "wianuszkowymi";
- dla wariantów z IAT oraz bez wygrzewania pośredniego zauważono obecność form strukturalnych przypominających AF.

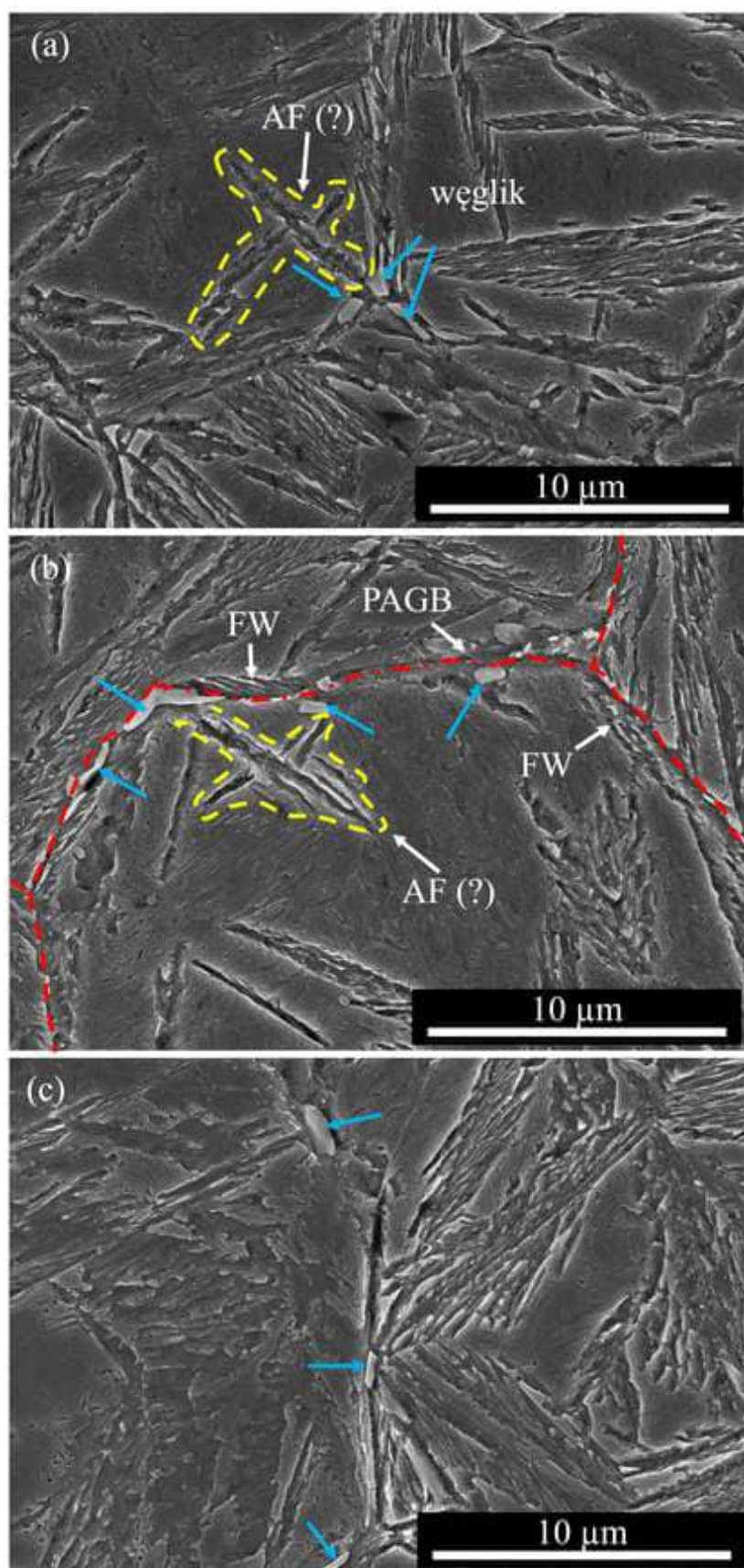


Rysunek 7.6. Mikrostruktury SEM stali po hartowaniu bainitycznym w temp. 330 °C bez IAT.

Fot. S. Marciniak i G. Łukaszewicz.



Rysunek 7.7. Mikrostruktury SEM stali po hartowaniu bainitycznym w temp. 330 °C z 45-minutowym IAT w temp. 800 °C. Fot. S. Marciniak i G. Łukaszewicz.



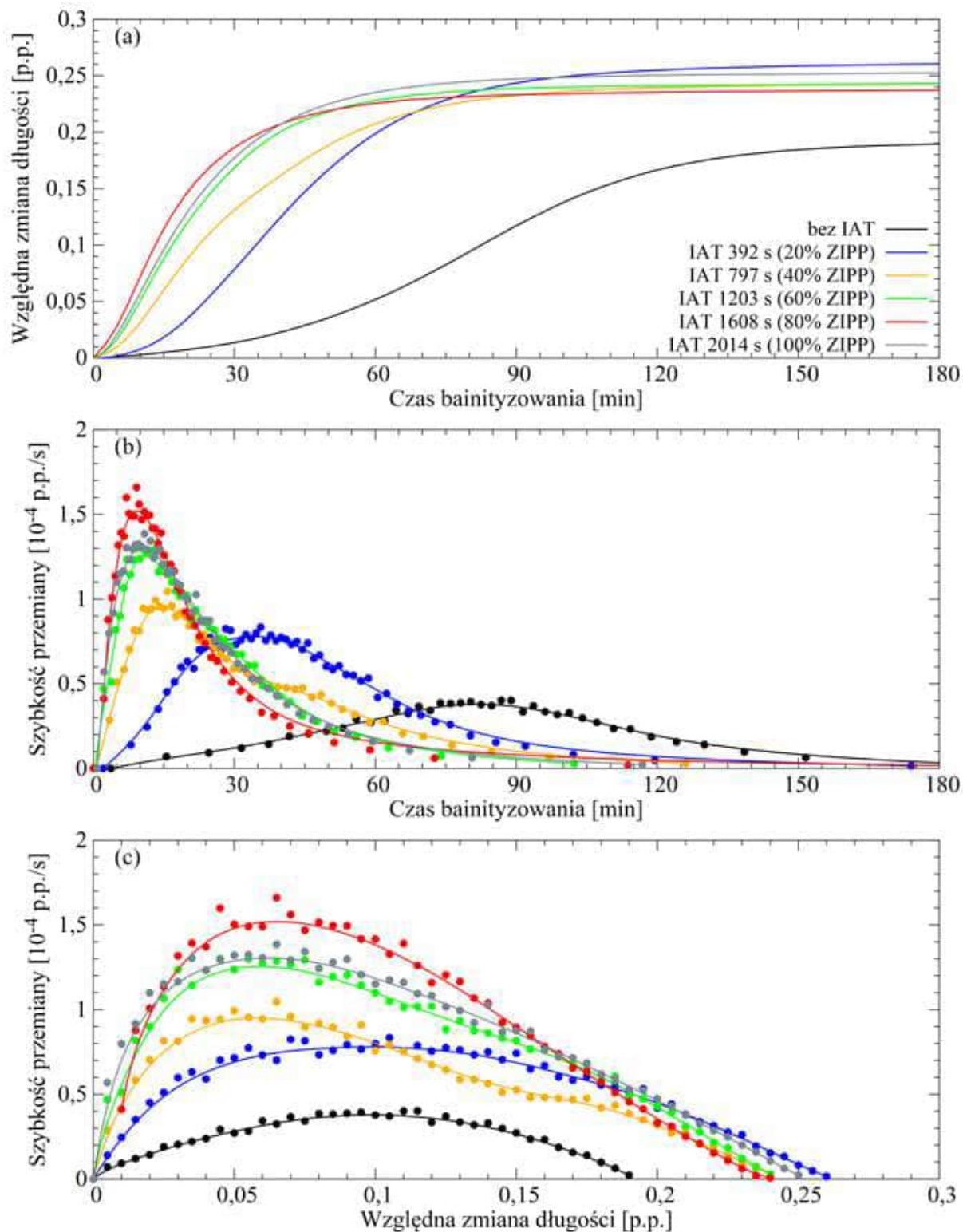
Rysunek 7.8. Mikrostruktury SEM stali po hartowaniu bainitycznym w temp. 330 °C z 2-godzinnym IAT w temp. 800 °C. Fot. S. Marciniak i G. Łukaszewicz.

7.3. Wpływ IAT w temp. 700 °C

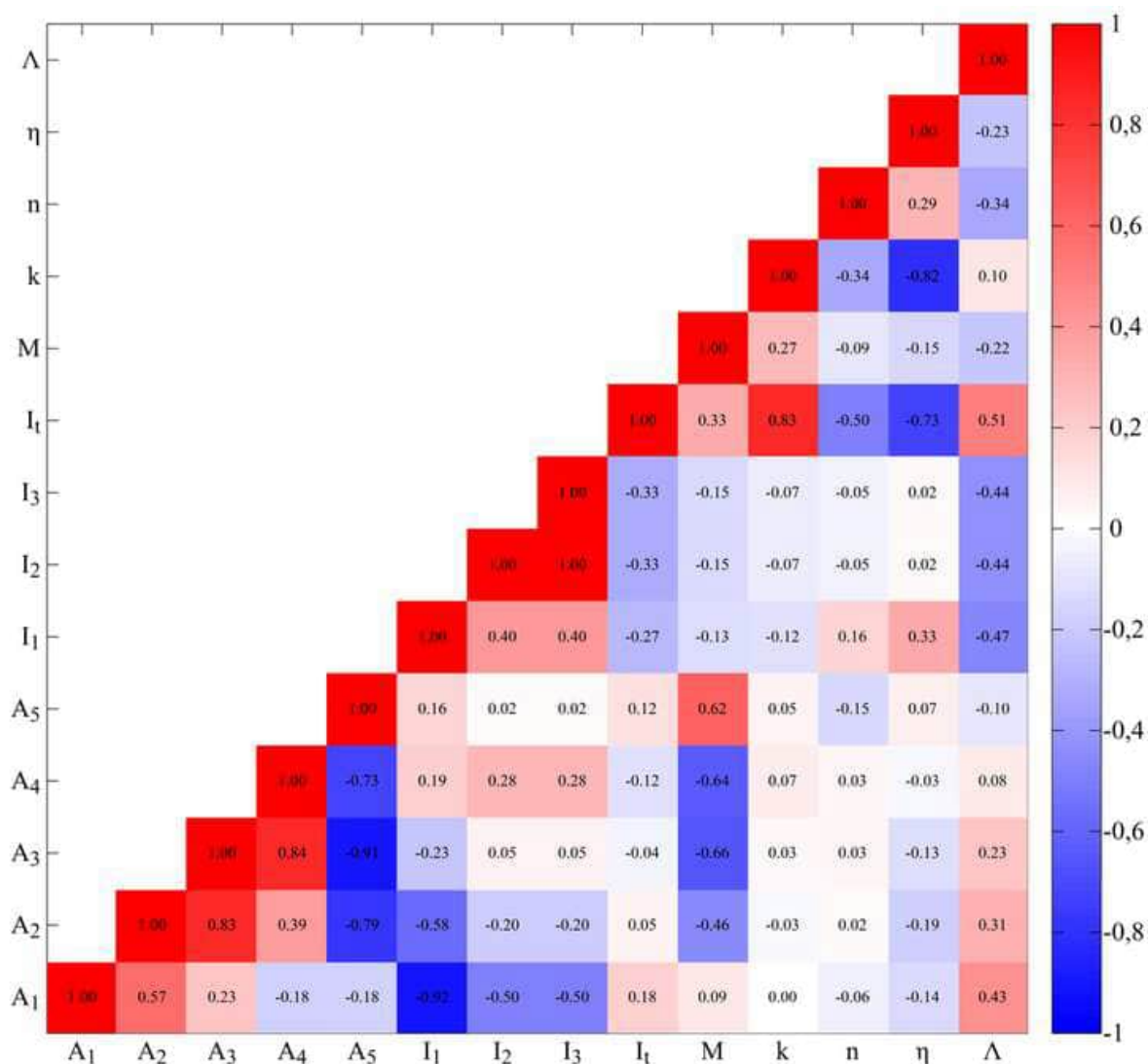
Obniżenie temperatury IAT z 800 do 700 °C wiąże się z wejściem w temperaturowy zakres przemiany perlitycznej. Aby jej uniknąć, zdecydowano się realizować IAT w czasach krótszych niż czas początku przemiany perlitycznej, tzn. w czasach właściwych inkubacji tej przemiany. Mając to na uwadze, wprowadzono opis czasu IAT za pomocą stopnia zaawansowania inkubacji przemiany perlitycznej (dalej określanego skrótowo jako ZIPP). Na rys. 7.9 zostały zestawione trzy krzywe dylatometryczne dla segmentu wygrzewania w temp. 330 °C: dwie dla procesów z wprowadzonym IAT w temp. 700 °C oraz jedna bez. Podobnie jak w przypadku IAT w 800 °C, tu również wyraźnie widoczne jest przyspieszenie przemiany bainitycznej. Krzywe odpowiadające eksperymentom z IAT są uniesione w stosunkowo krótkich czasach bainityzowania. Tu również etap drugi (patrz rys. 7.1) zaczyna się znacznie wcześniej i znacznie wcześniej osiągnięte zostaje *plateau*. Dzięki wprowadzeniu IAT wzrasta wartość końcowej względnej zmiany długości (Δ). Silniejsze przyspieszenie obserwuje się dla dłuższego czasu IAT. Wraz ze wzrostem ZIPP maksymalna szybkość przemiany uzyskiwana jest dla niższych wartości względnej zmiany długości. Efekt ten świadczy o stymulacji autokatalitycznego rozwoju przemiany bainitycznej.

Macierz korelacji została przedstawiona na rys. 7.10. Istotne poziomy korelacji (nie mniejsze niż 0,6) dostrzeżono dla par k - I_t (poziom 0,83), η - I_t (poziom -0,73) oraz η - k (poziom -0,82). Parametry k i η są ze sobą sprzężone (patrzy rys. 5.1), stąd również silny związek między nimi oraz I_t . Z macierzy korelacji wynika, że przebieg procesów austenitzowania oraz chłodzenia po IAT (nieco różniące się np. z powodu różnic składu chemicznego) nie miały istotnego wpływu na kinetykę przemiany bainitycznej w temp. 330 °C. Co interesujące, można wskazać dodatkowe pary o istotnym poziomie korelacji: M - A_3 (poziom -0,66), M - A_4 (poziom -0,64) oraz M - A_5 (poziom -0,62), wskazujące na relację między przebiegiem austenitzowania a rozpadem austenitu podczas chłodzenia, jeszcze przed bainityzowaniem. Natomiast nie dostrzega się związku pomiędzy M a kinetyką przemiany bainitycznej. Czas IAT (I_t) jawi się jako jedyny istotny czynnik odpowiedzialny za zmiany kinetyki przemiany bainitycznej.

Wykresy przedstawiające relacje pomiędzy wybranymi parametrami zostały przedstawione na rys. 7.11 i 7.12. Na uwagę zasługuje niemalże liniowa zależność między I_t a parametrem k (rys. 7.12b). Stąd wraz z wydłużaniem czasu IAT w tej temperaturze (w analizowanym zakresie ZIPP) można spodziewać się całościowego przyspieszania przemiany polegającego na coraz silniejszym unoszeniu krzywej oraz wcześniejszym osiągnięciem *plateau*. W przypadku parametru n warto zauważyć postępujące obniżenie jego wartości wraz ze wzrostem czasu IAT,



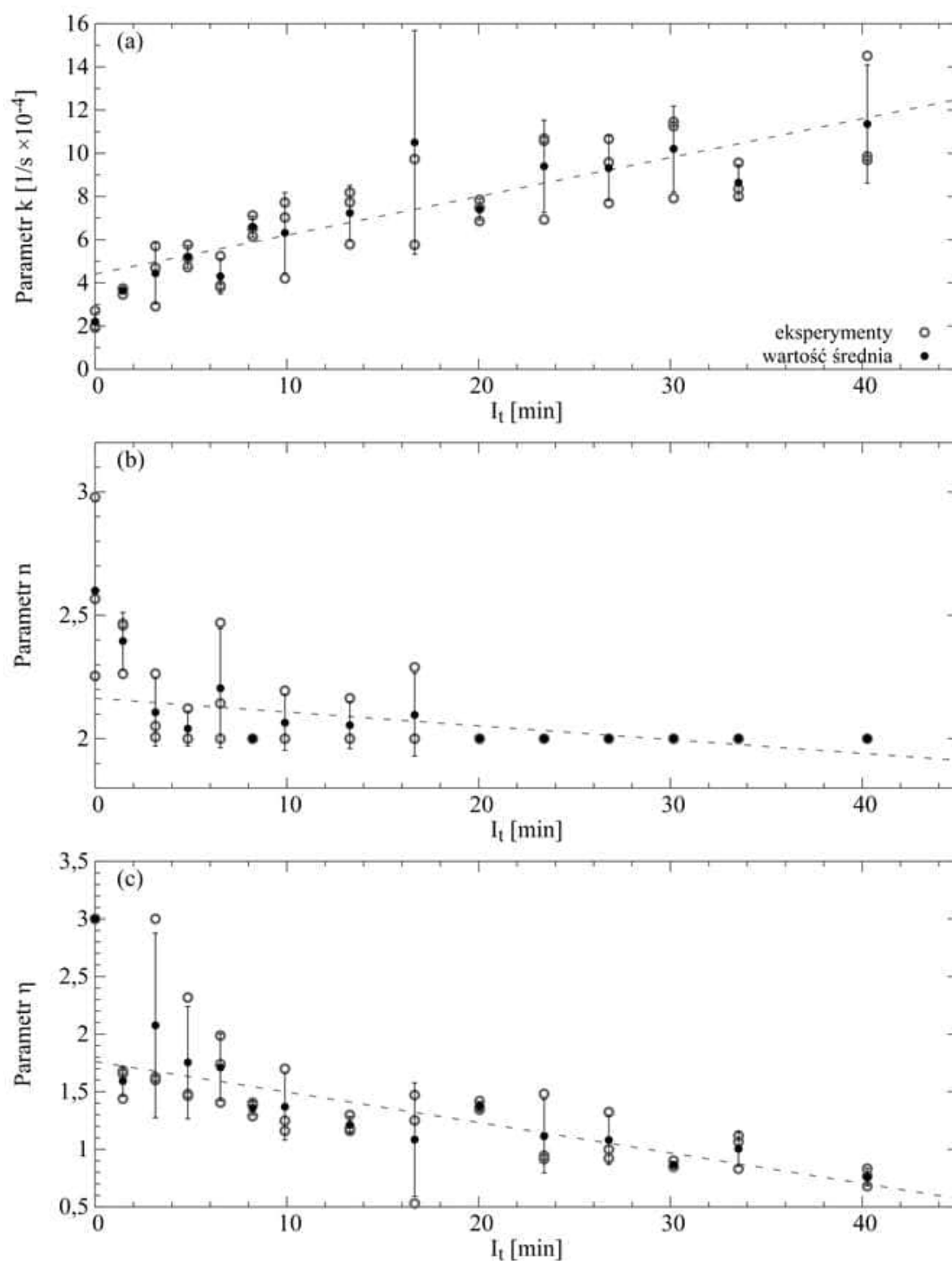
Rysunek 7.9. Krzywe dylatometryczne dla segmentu bainityzowania w temp. 330 °C i ich pochodne: poprzedzone IAT w temp. 700 °C trwającym 20, 40, 60, 80 i 100% zaawansowania inkubacji przemiany perlitycznej (ZIPP) oraz bez IAT



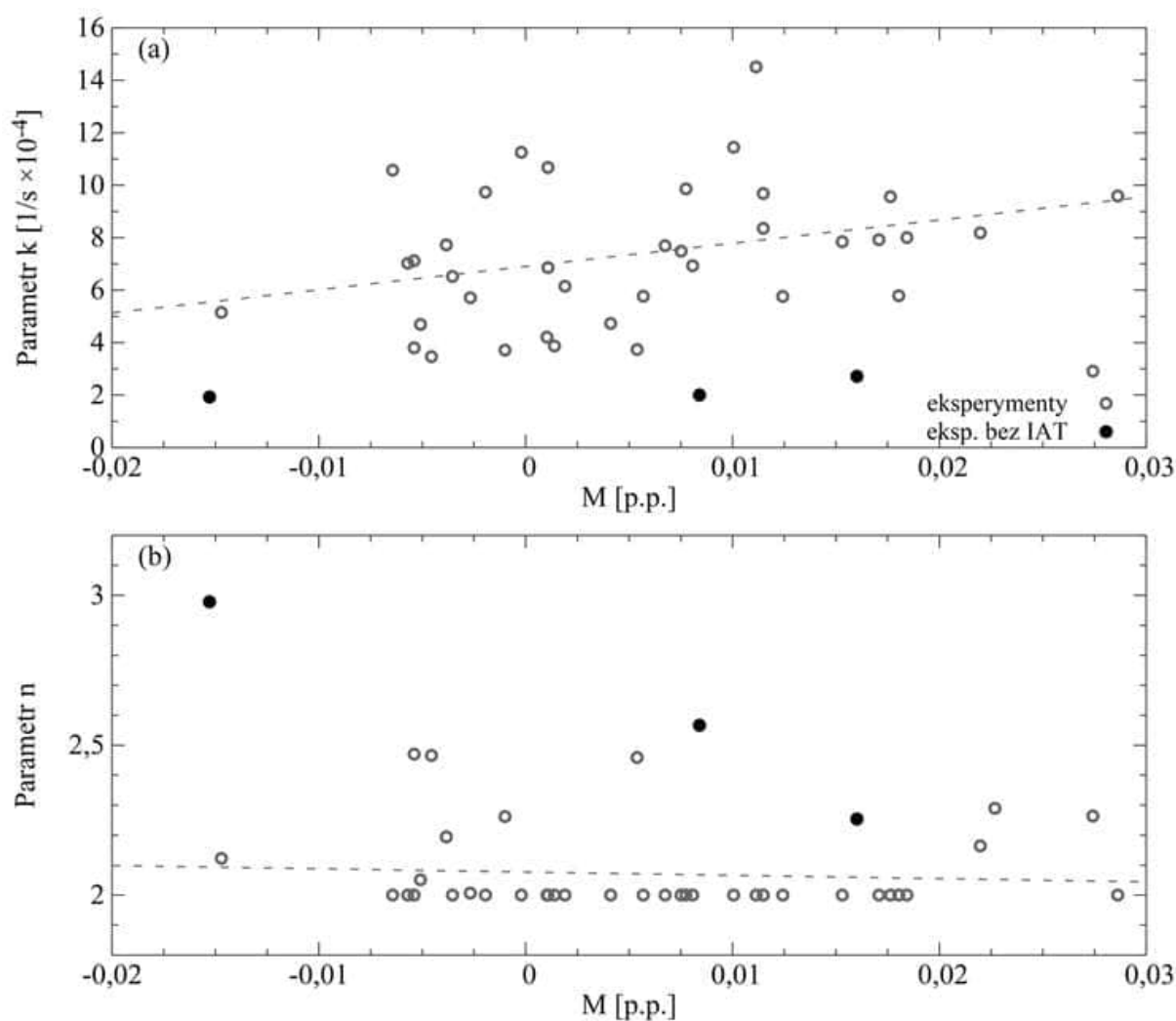
Rysunek 7.10. Macierz korelacji dla wybranych cech przebiegu dylatometrycznego i parametrów kinetyki przemiany bainitycznej dla procesów z IAT w temp. 700 °C. Poziom korelacji wyrażony jest skalą kolorów.

aż do osiągnięcia wartości równej 2 (wartości brzegowej, najniższej dozwolonej przy dopasowaniu równania Starinka, rys. 7.12b). Parametr η , sprzężony z k , maleje wraz ze wzrostem I_t (rys. 7.12c). Jak można zauważyć, analizując wykresy na rys. 7.12, parametr M rzeczywiście nie wywiera istotnego wpływu na kinetykę przemiany bainitycznej opisanej parametrami równania Starinka. Na przywołanych wykresach wyraźnie widać, że populacja punktów reprezentujących eksperymenty z IAT jest przesunięta wertykalnie względem punktów reprezentujących eksperyment bez IAT. Jednocześnie punkty reprezentujące eksperymenty bez IAT obejmują prawie równie szeroki zakres wartości M jak populacja punktów reprezentujących eksperymenty z IAT w temp. 700 °C. Obie wskazane cechy dystrybucji punktów dodatkowo wskazują na to,

że w przeprowadzonych eksperymentach produkty przemiany austenitu w warunkach chłodzenia między IAT a bainityzowaniem nie mają istotnego wpływu na kinetykę przemiany bainitycznej.



Rysunek 7.11. Wpływ czasu IAT (I_t) w temp. 700 °C na parametry k , n i η

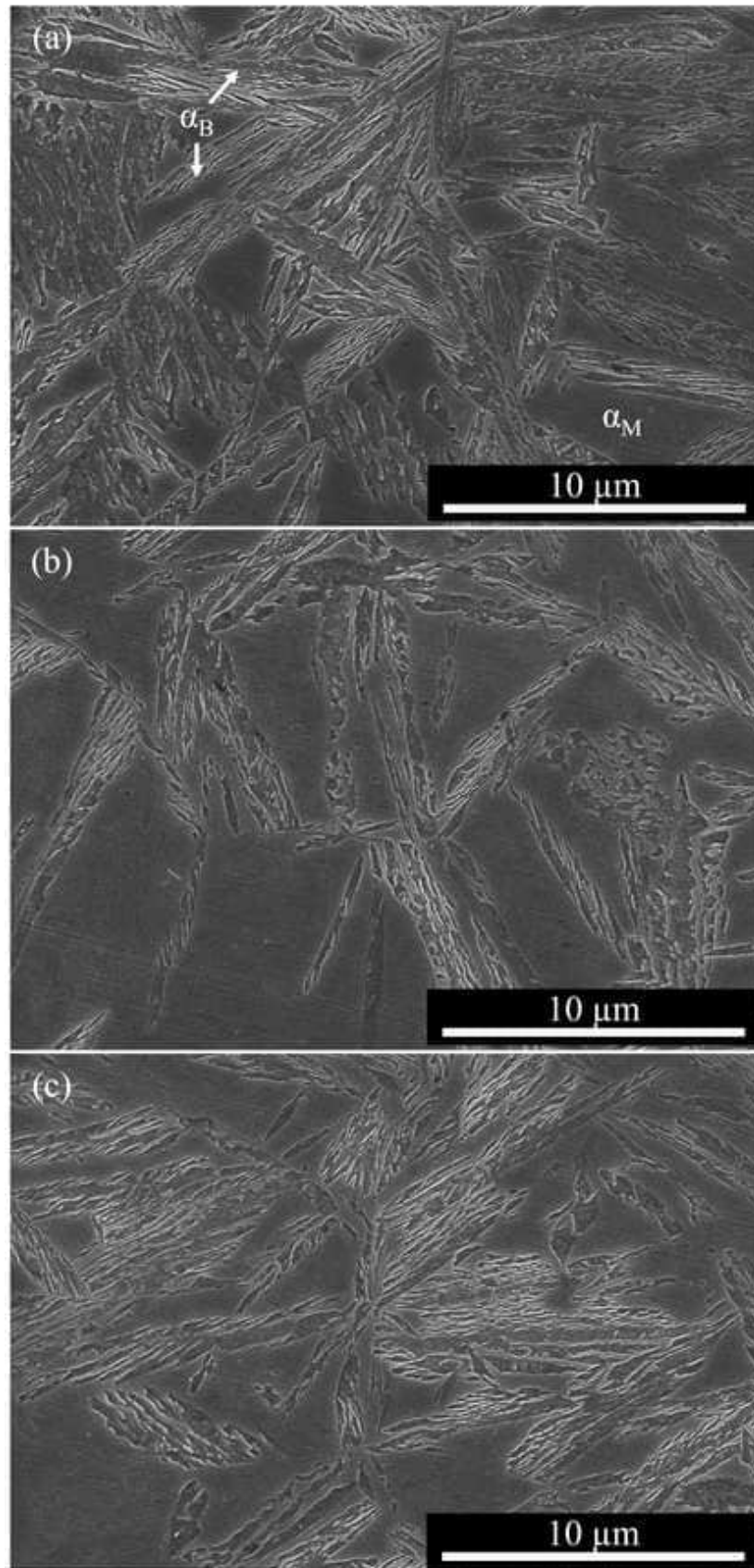


Rysunek 7.12. Wpływ wybranych cech przebiegu dylatometrycznego na parametry k i n dla procesów z IAT w temp. 700 °C

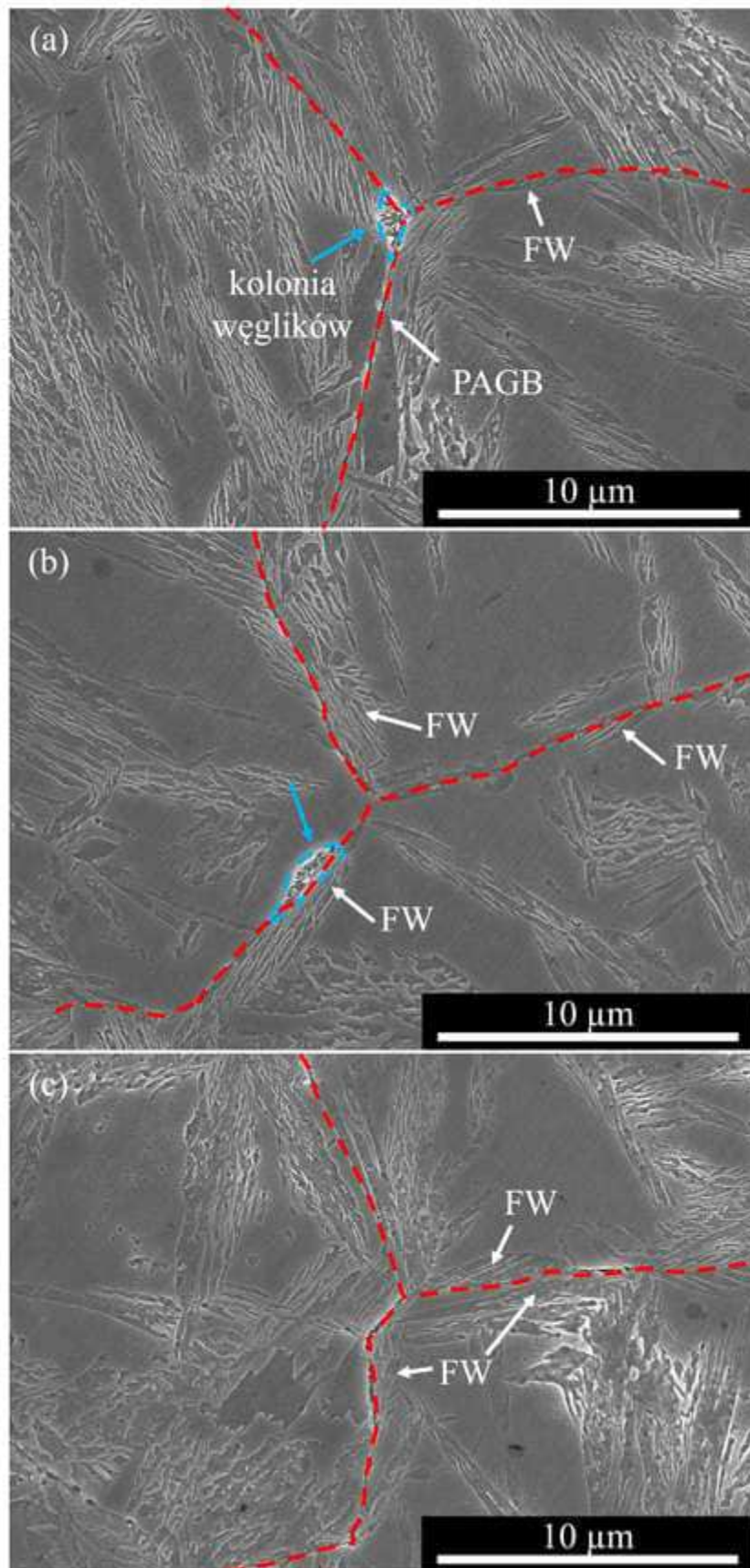
Na rys. 7.13-7.15 zostały przedstawione mikrostruktury zarejestrowane podczas obserwacji SEM. W przypadku IAT odpowiadającego 20% ZIPP nie dostrzeżono wyróżniających cech mikrostrukturalnych. Jednocześnie dla tego czasu IAT kolonie wydzieleń nie były widoczne. Interesujące efekty są dostrzegalne dla dłuższych czasów IAT, gdzie wiązki ferrytu układają się nie tylko normalnie, ale również równoległe do kolonii (tworząc wtedy formy "wianuszkowe"). Należy również zauważyć, że zarejestrowano lokalizacje, w których pomimo obecności węglików na PAGB nie zauważono obecności wiązek α_B w bezpośrednim pobliżu (patrz rys. 7.15c).

Z wyników przedstawionych w niniejszym podrozdziale płyną następujące wnioski odnośnie wpływu IAT w temp. 700 °C na kinetykę przemiany bainitycznej w temp. 330 °C :

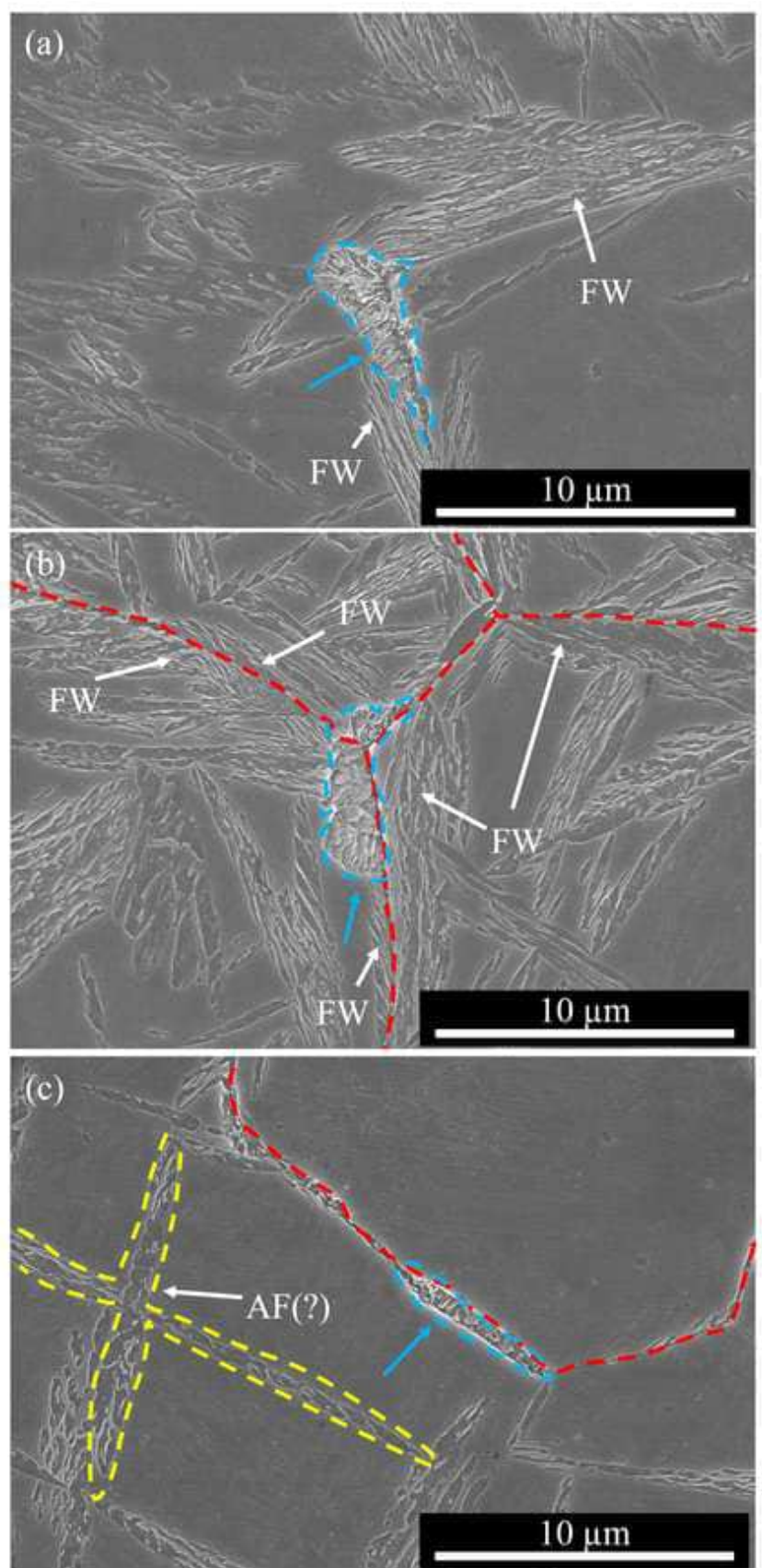
- IAT prowadzi do przyspieszenia przemiany bainitycznej - wyraźnego i silnego wzrostu jej szybkości z przeniesieniem maksimum szybkości do krótkich czasów bainityzowania;
- im dłuższy czas IAT, tym silniejsze przyspieszenie przemiany bainitycznej;
- wraz ze wzrostem czasu IAT rośnie wartość parametru k (oraz sprzężonego z nim η), wskazując na wzrost szybkości zarodkowania i wzrostu ferrytu bainitycznego;
- obserwacje mikroskopowe wskazują, że wydzielone na PAGB kolonie węglików nie stanowią preferencyjnych miejsc zarodkowania dla α_B , przy czym zauważono, że IAT sprzyjał powstawaniu form "wianuszkowych";
- dla wariantów z IAT oraz bez wygrzewania pośredniego zauważono obecność form strukturalnych przypominających AF.



Rysunek 7.13. Mikrostruktury SEM stali po hartowaniu bainitycznym w temp. 330 °C z IAT w temp. 700 °C odpowiadającym 20 % ZIPP. Fot. S. Marciniak i G. Łukaszewicz.



Rysunek 7.14. Mikrostruktury SEM stali po hartowaniu bainitycznym w temp. 330 °C z IAT w temp. 700 °C odpowiadającym 40 % ZIPP. Fot. S. Marciniak i G. Łukaszewicz.



Rysunek 7.15. Mikrostruktury SEM stali po hartowaniu bainitycznym w temp. 330 °C z IAT w temp. 700 °C odpowiadającym 80 % ZIPP. Fot. S. Marciniak i G. Łukaszewicz.

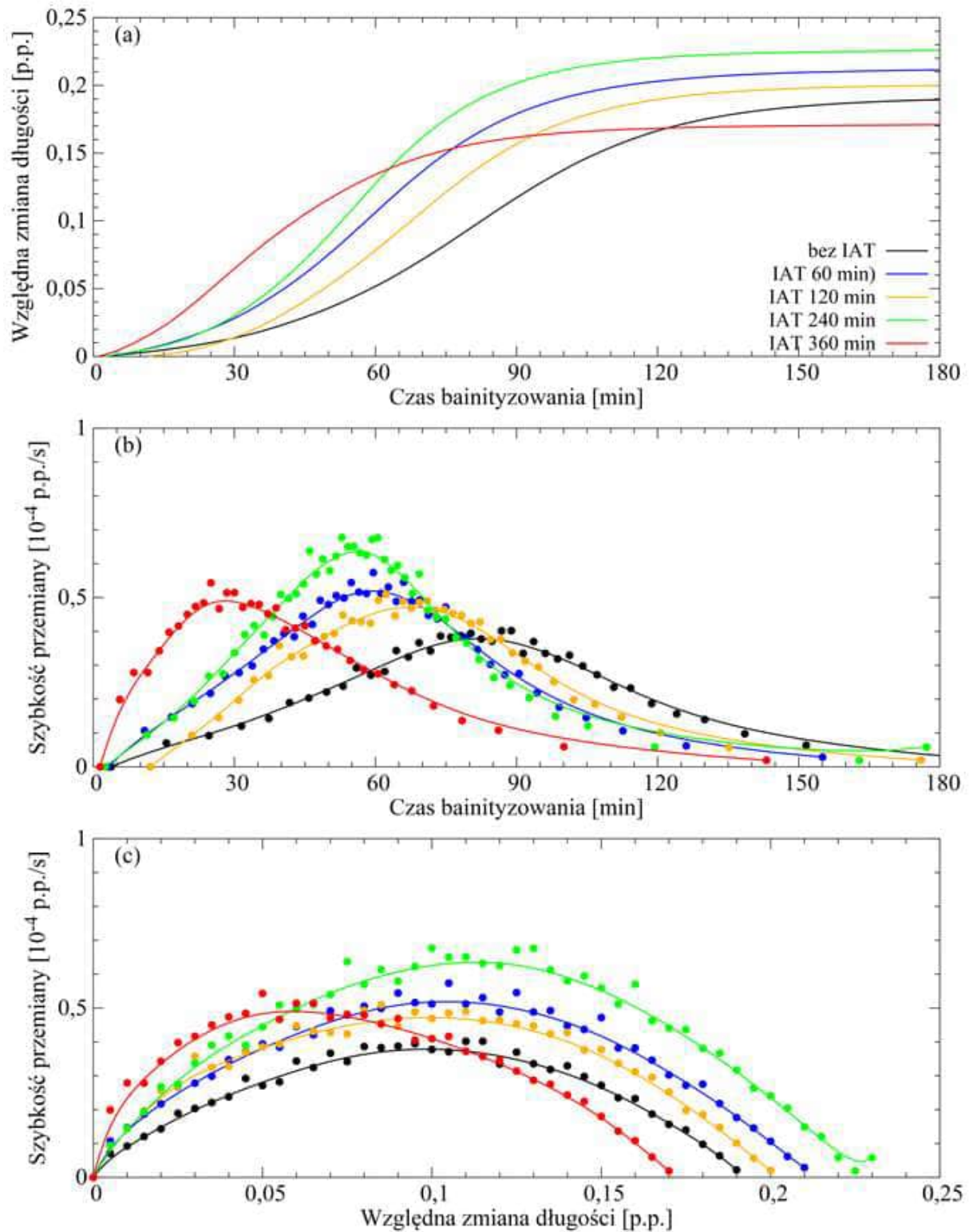
7.4. Wpływ IAT w temp. 600 °C

Dalsze obniżenie temperatury IAT do 600 °C przenosi ten segment do obszaru tzw. zatoki austenitu. Na rys. 7.16 zostały zestawione trzy krzywe dylatometryczne dla segmentu wygrzewania w temp. 330 °C: dwie dla procesów z wprowadzonym IAT w temp. 600 °C oraz jedna bez. Zmiana kinetyki przemiany bainitycznej spowodowana zastosowaniem IAT jest wyraźnie widoczna - względny przyrost długości w funkcji czasu bainityzowania przebiega znacznie szybciej niż bez IAT i znacznie wcześniej zostaje osiągnięte *plateau*. Silniejsze przyspieszenie obserwuje się dla dłuższego czasu IAT.

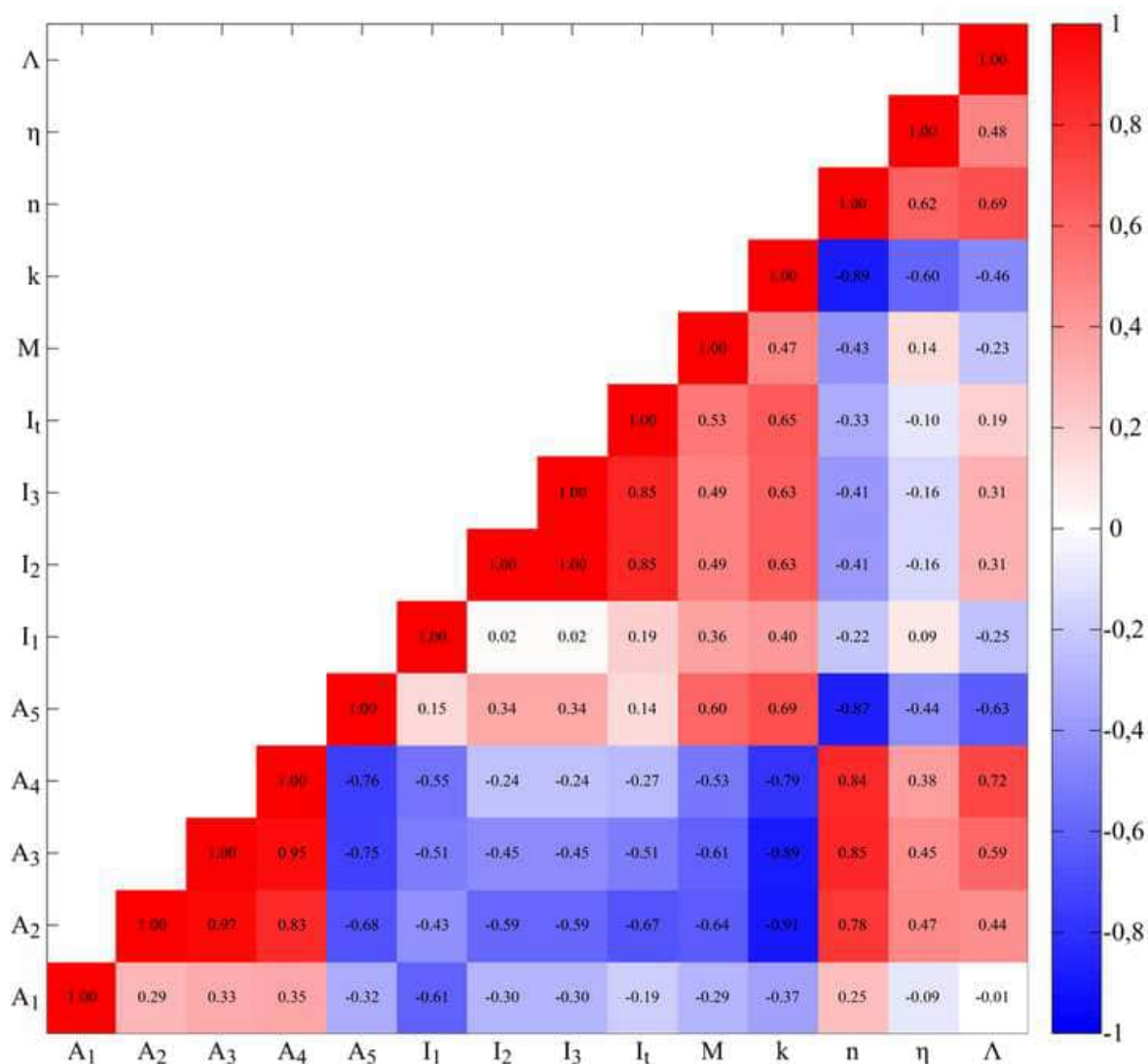
Macierz korelacji została przedstawiona na rys. 7.17. W przypadku parametru k istotne poziomy korelacji (nie mniejsze niż 0,6) dostrzeżono dla par $k-A_2$ (poziom -0,92), $k-A_3$ (poziom -0,89), $k-A_4$ (poziom -0,79), $k-A_5$ (poziom -0,69), $k-I_3$ (poziom 0,63), $k-I_t$ (poziom 0,65). W przypadku parametru n istotne poziomy korelacji dostrzeżono dla par $n-A_2$ (poziom 0,78), $n-A_3$ (poziom 0,85), $n-A_4$ (poziom 0,84), $n-A_5$ (poziom -0,87). Parametr η wykazuje w tym zestawieniu znaczne sprzężenie z dwoma przywołanymi wcześniej parametrami. Parametr Λ wykazuje z kolei istotne korelacje z cechami A_4 (poziom 0,72), A_5 (poziom -0,63) oraz parametrem n (poziom 0,69). Omówione wcześniej eksperymenty z IAT w temp. 800 i 700 °C nie wykazywały tak dużej zależności parametrów opisujących kinetykę przemiany bainitycznej od przebiegu segmentu austenitowania.

Wykresy przedstawiające relacje pomiędzy wybranymi parametrami zostały przedstawione na rys. 7.18-7.23. Porównując rys. 7.18 z pozostałymi, można zauważyć, że przebieg IAT nie jest jedynym czynnikiem potencjalnie skorelowanym z kinetyką przemiany bainitycznej. W przypadku bainityzowania poprzedzonego IAT w 600 °C poza przebiegiem wygrzewania pośredniego ważny jest również przebieg austenitowania oraz chłodzenia z IAT do temperatury bainityzowania. Niemniej, podobnie jak przy IAT w 800 i 700 °C, widać, że wydłużanie czasu dodatkowego segmentu prowadzi do wzrostu parametru k oraz spadku parametru n . Parametr η nie wykazuje z kolei widocznej korelacji z czasem IAT.

Widoczna jest wyraźna korelacja pomiędzy parametrem M a parametrami k (dodatnia) i n (ujemna) - rys. 7.19.

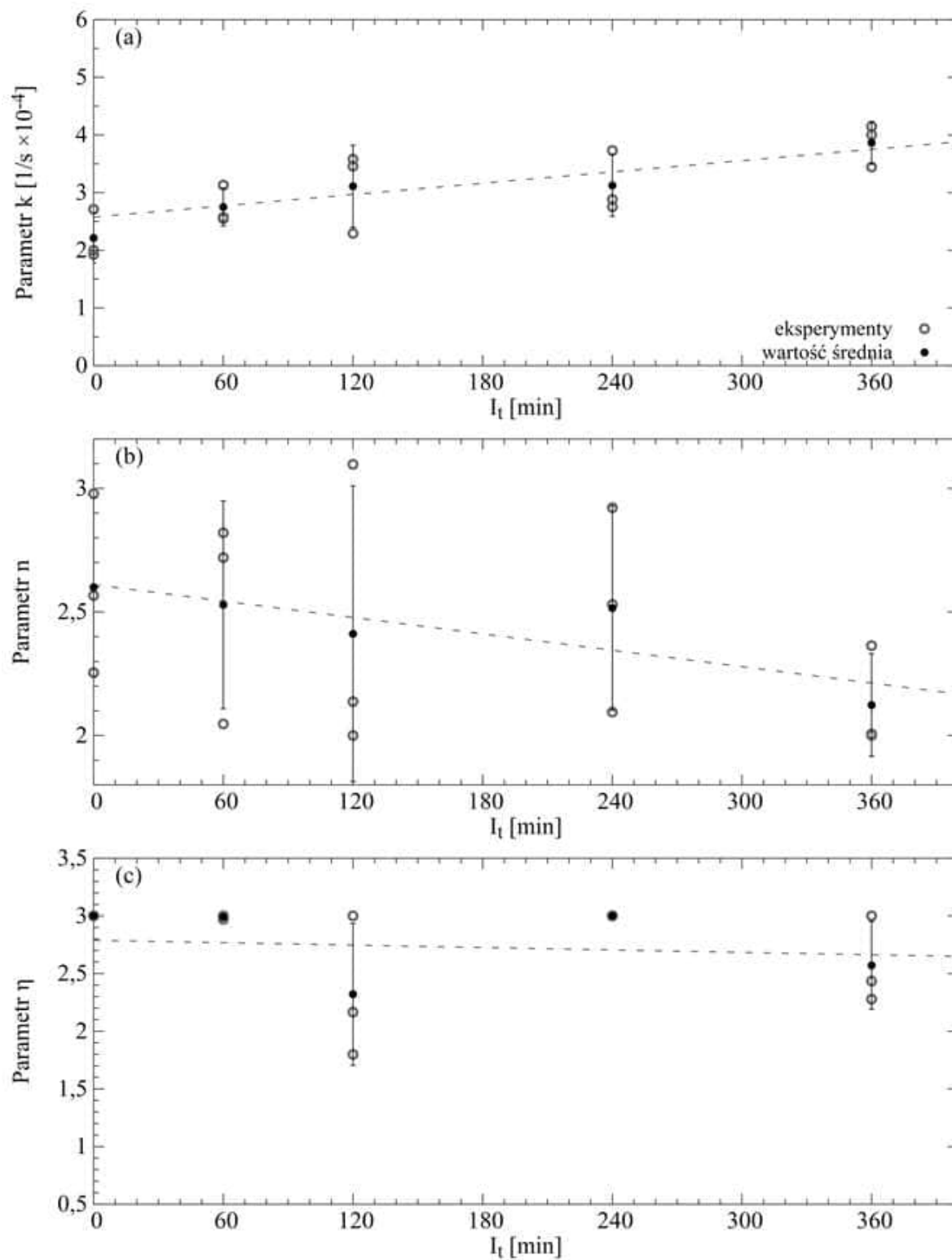


Rysunek 7.16. Krzywe dylatometryczne dla segmentu bainityzowania w temp. 330 °C i ich pochodne: poprzedzone IAT w temp. 600 °C trwającym 60, 120, 240 i 360 minut oraz bez IAT

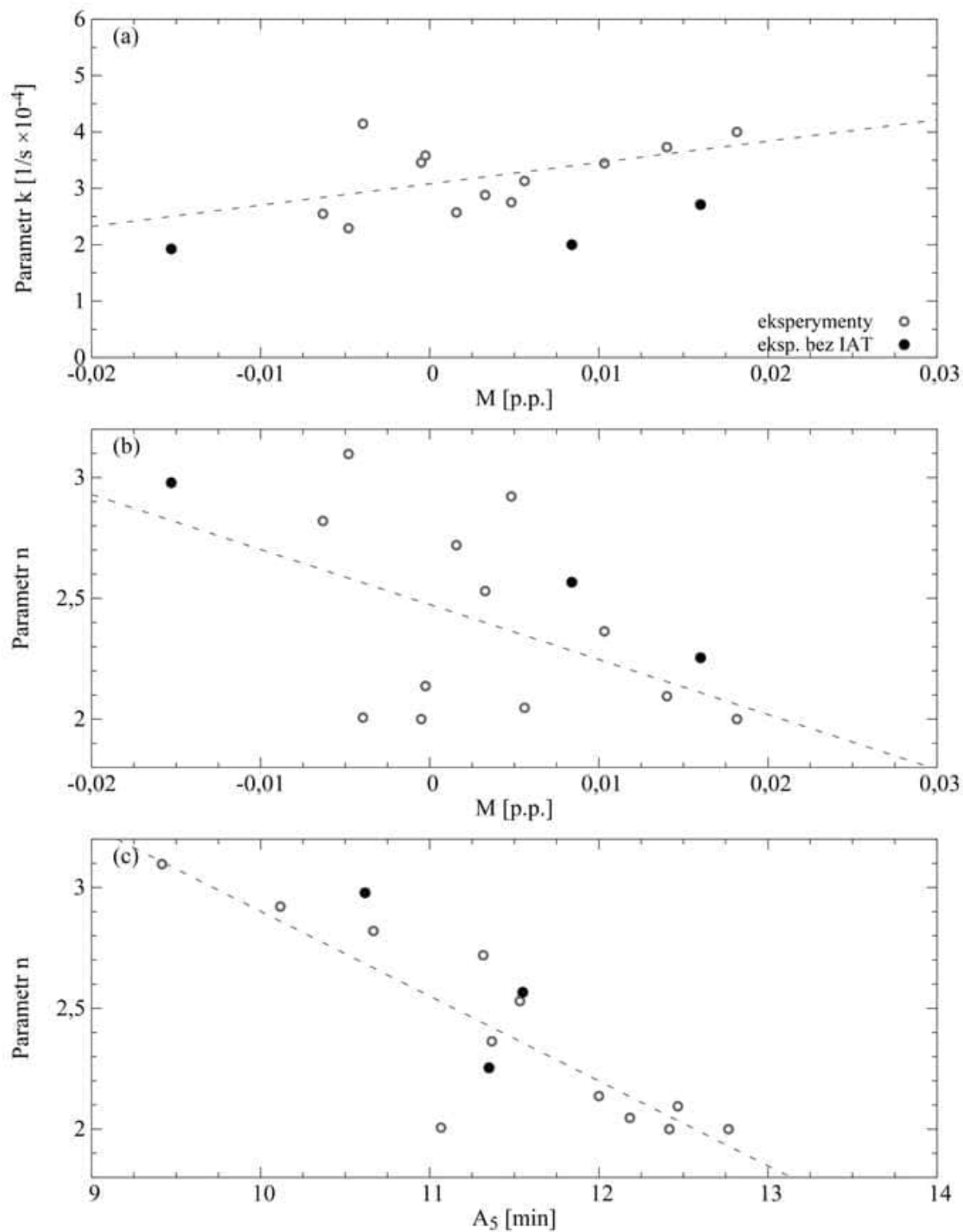


Rysunek 7.17. Macierz korelacji dla wybranych cech przebiegu dylatometrycznego i parametrów kinetyki przemiany bainitycznej dla procesów z IAT w temp. 600 °C. Poziom korelacji wyrażony jest skalą kolorów.

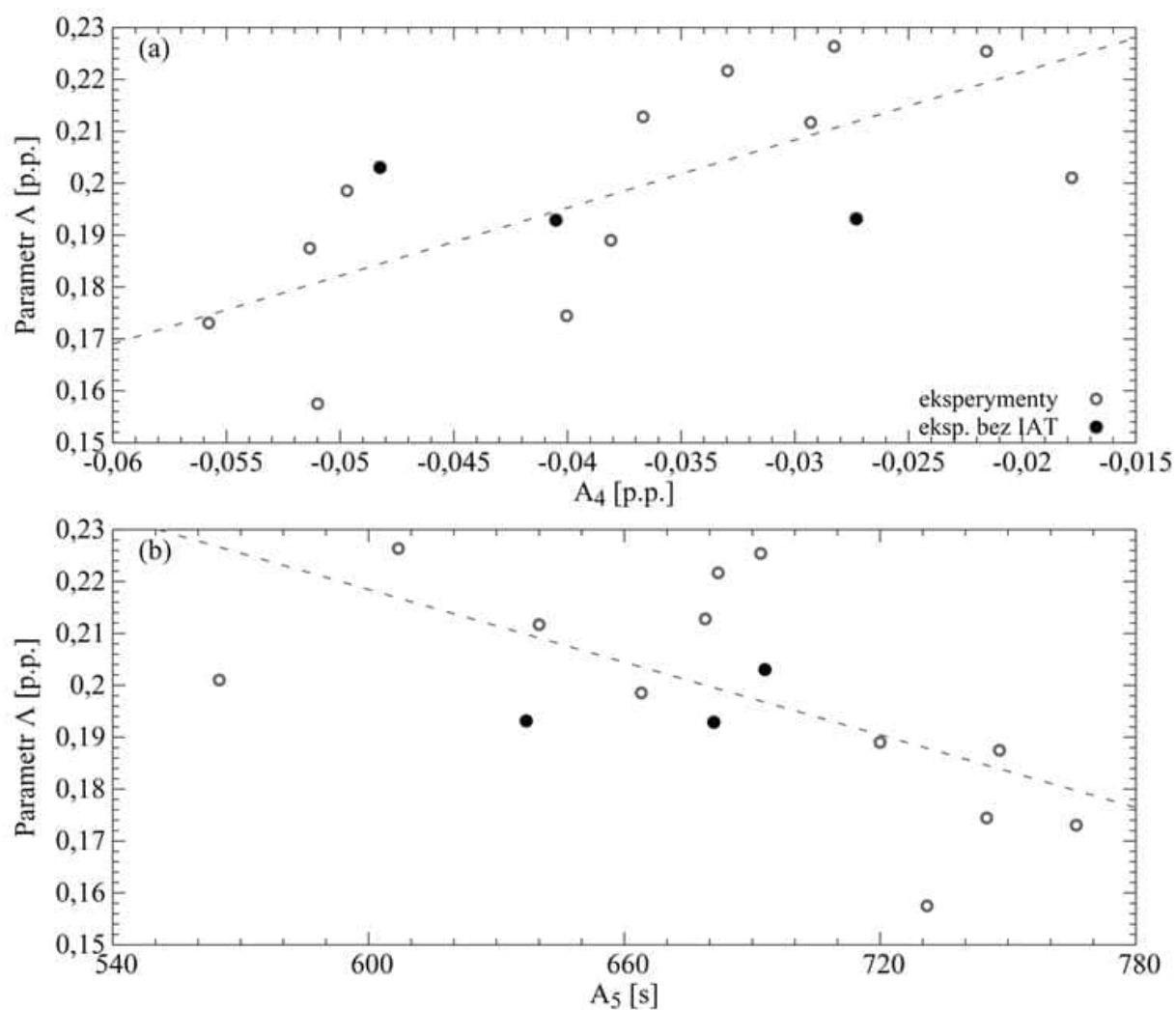
Interesujące są korelacje pomiędzy parametrami opisującymi szybkość przemiany bainitycznej a parametrami opisującymi przebieg austenitizowania. Nie można wykluczyć, że w przypadku IAT w wyższych temperaturach różnice w przebiegu austenitizowania również wpływały na kinetykę przemiany bainitycznej. Jeśli tak, ich wpływ został zagłuszony przez wpływ kolejnego segmentu po austenitizowaniu, czyli IAT.



Rysunek 7.18. Wpływ czasu IAT (I_t) w temp. 600 °C na parametry k , n i η



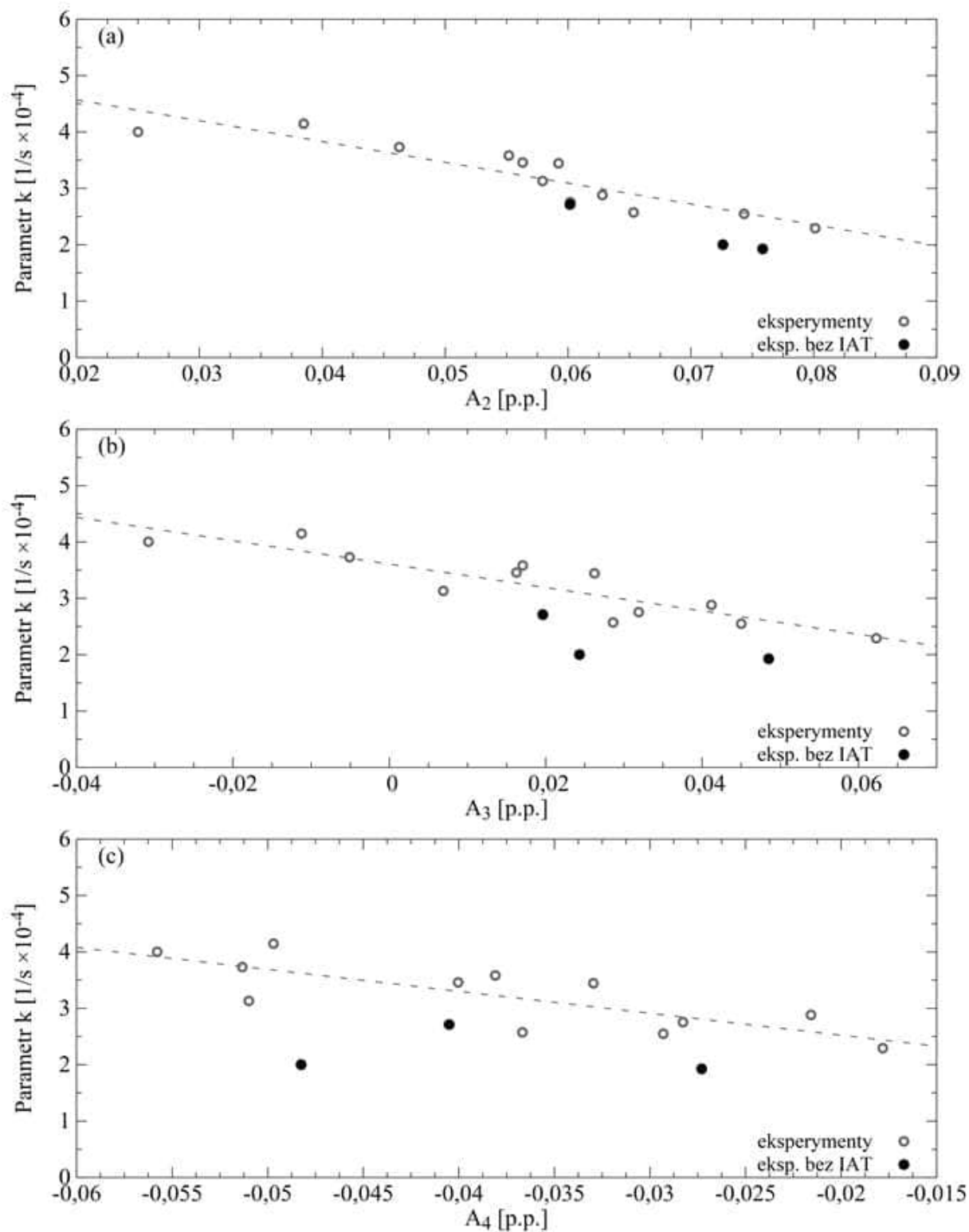
Rysunek 7.19. Wpływ wybranych cech przebiegu dylatometrycznego na parametry k i n dla procesów z IAT w temp. 600 °C



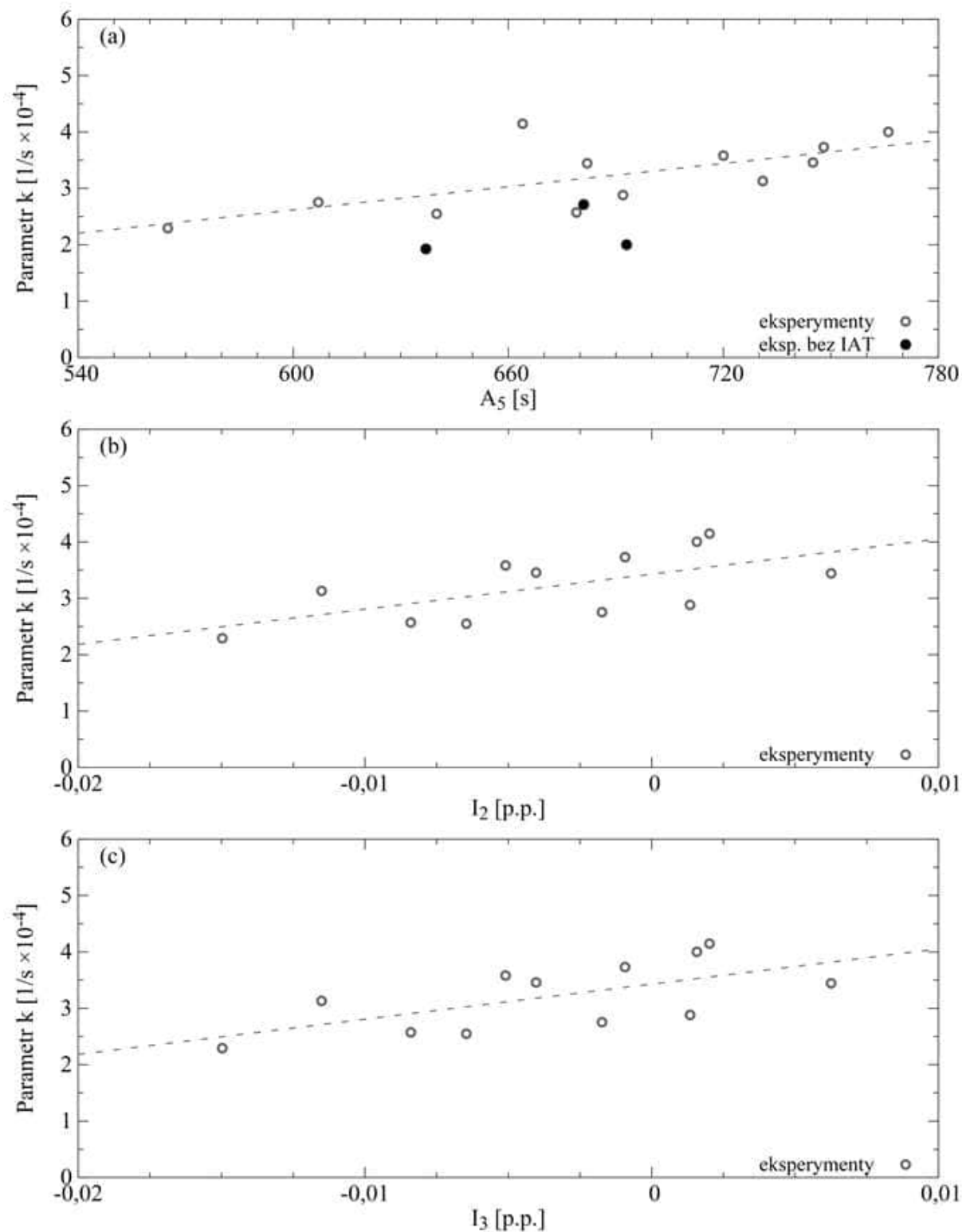
Rysunek 7.20. Wpływ wybranych cech przebiegu dylatometrycznego na parametr Δ dla procesów z IAT w temp. 600 °C

Z przedstawionych w niniejszym podrozdziale wyników płyną następujące wnioski odnośnie wpływu IAT w temp. 600 °C na kinetykę przemiany bainitycznej w temp. 330 °C :

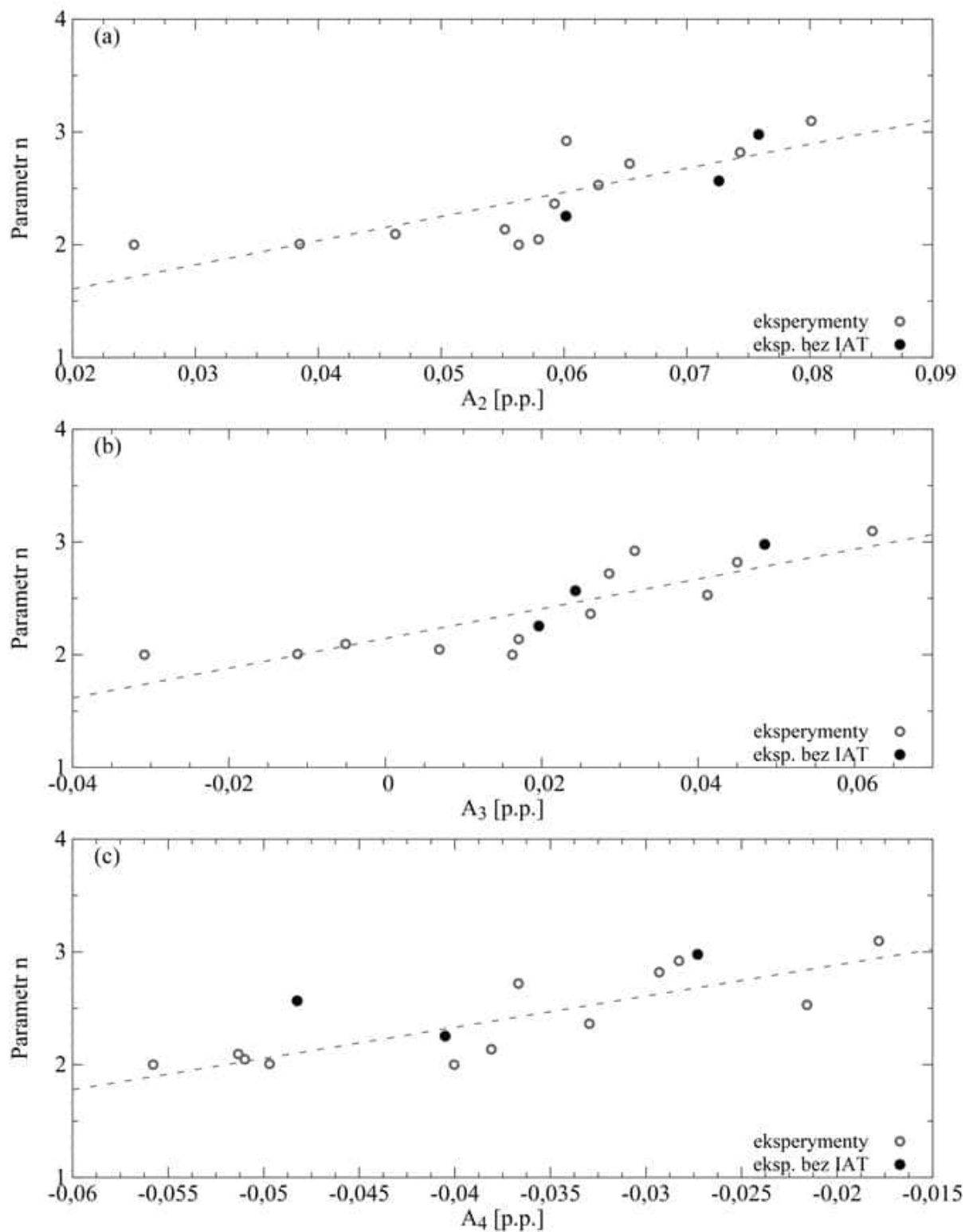
- IAT prowadzi do przyspieszenia przemiany bainitycznej - wzrostu jej szybkości z przeniesieniem maksimum szybkości do krótkich czasów bainityzowania;
- im dłuższy czas IAT, tym silniejsze przyspieszenie przemiany bainitycznej;
- wraz ze wzrostem czasu IAT rośnie wartość parametru k , wskazując na wzrost szybkości zarodkowania i wzrostu ferrytu bainitycznego;
- parametry równania Starinka wykazują istotną korelację z parametrami opisującymi przebieg austenitowania oraz parametrem M - większą niż w przypadku IAT w temp. 800 i 700 °C.



Rysunek 7.21. Wpływ wybranych cech przebiegu dylatometrycznego na parametr k dla procesów z IAT w temp. 600 °C



Rysunek 7.22. Wpływ wybranych cech przebiegu dylatometrycznego na parametr k dla procesów z IAT w temp. 600 °C



Rysunek 7.23. Wpływ wybranych cech przebiegu dylatometrycznego na parametr n dla procesów z IAT w temp. 600 °C

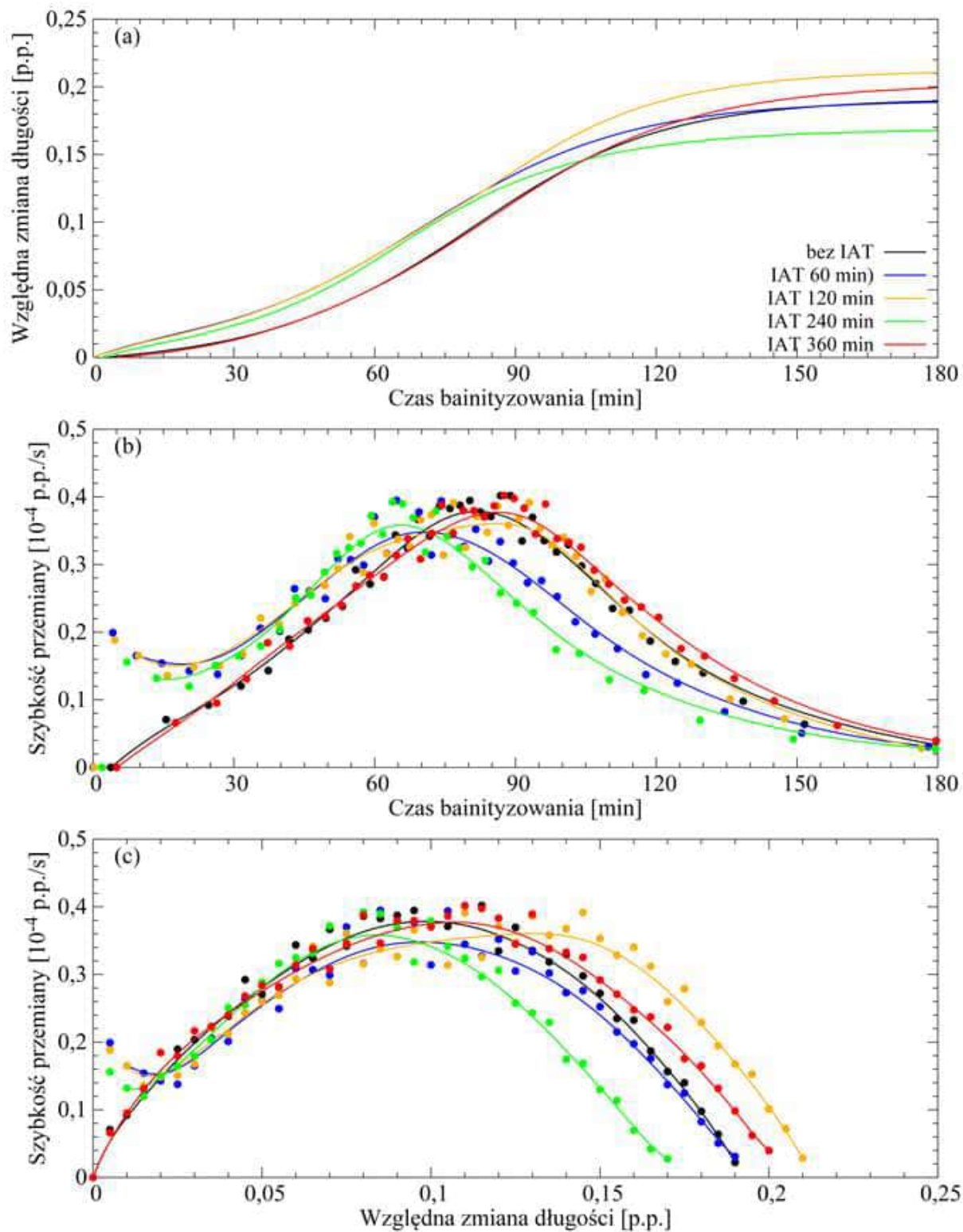
7.5. Wpływ IAT w temp. 500 °C

W przypadku IAT w temp. 500 °C, czyli niższej omawianej temperaturze z zakresu zakotki austenitu, wpływ wygrzewania pośredniego na kinetykę przemiany bainitycznej nie jest tak widoczny jak dla wyższych temperatur IAT - rys. 7.24. Zdanie to jest słuszne przynajmniej dla analizowanego zakresu czasów IAT, sięgającego 6 godzin. Jak można zauważyć na rys. 7.24, różnice przebiegu krzywych pomiędzy stanem bez IAT a stanem z 240-minutowym IAT są stosunkowo nieduże. Z kolei krzywe dla stanu bez IAT oraz z IAT 360-minutowym w dużym stopniu się pokrywają.

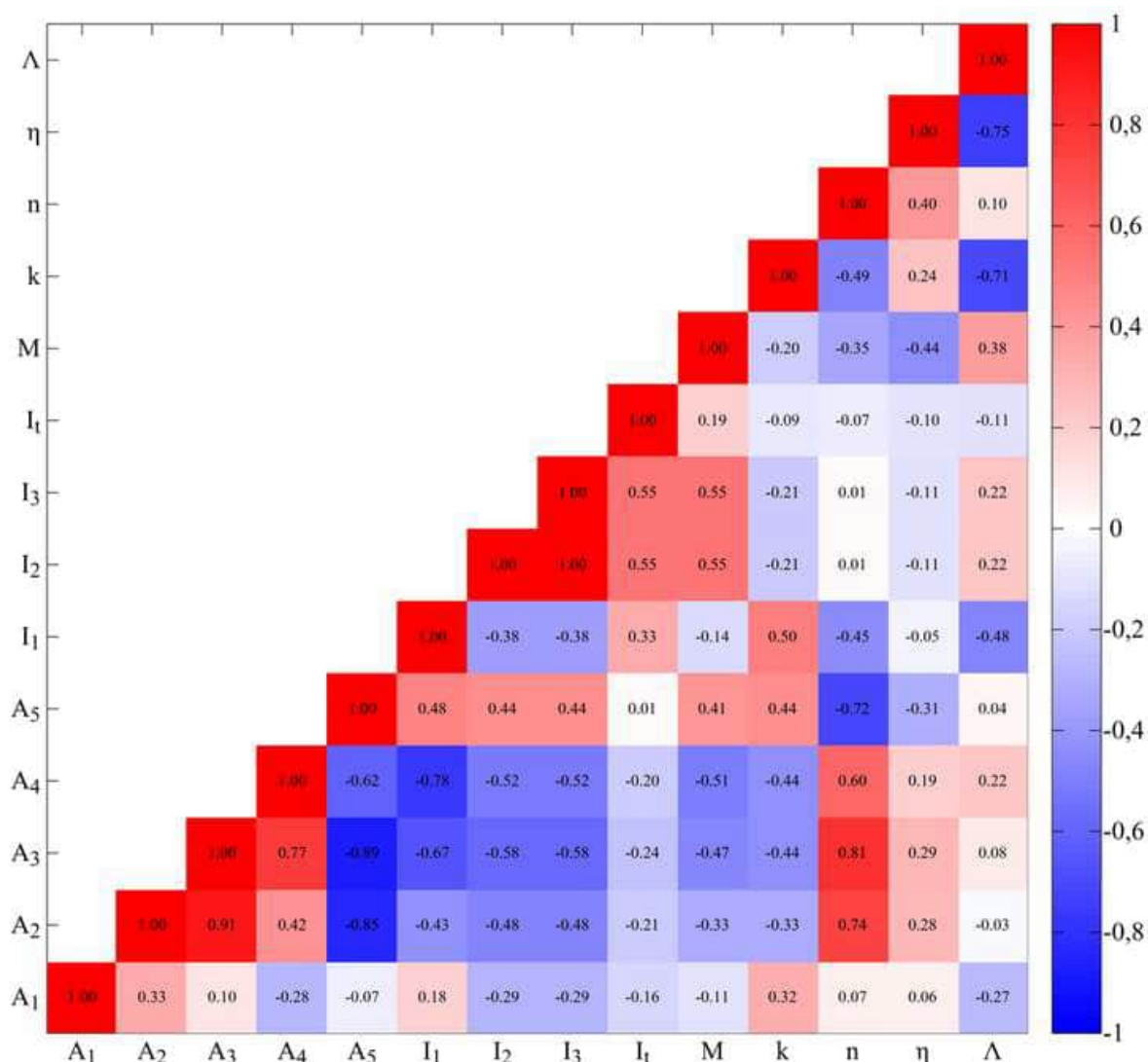
Analiza rys. 7.24 prowadzi do wniosku, że dla rozpatrywanych czasów IAT w temp. 500 °C nie prowadzi do wyraźnych zmian w kinetyce przemiany bainitycznej. Przyczyny stosunkowo niedużych różnic należy raczej doszukiwać się w zwyczajnej niejednorodności materiału wyjściowego (związanej z procesami hutniczymi) oraz w naturze przemiany bainitycznej. W przypadku procesów z IAT w temp. powyżej 500 °C wpływ tych efektów był niewidoczny wobec efektów związanych bezpośrednio z IAT, prowadzących do silnego przyspieszenia kinetyki przemiany bainitycznej.

Na rys. 7.24b można zauważyć, że krzywe dla 60 i 120 minut mają przesunięte maksima szybkości przemiany w kierunku wcześniejszych czasów. W przypadku dłuższych czasów IAT maksima są zbliżone położeniem do stanu bez IAT. Nie widać, żeby wprowadzenie IAT w tej temperaturze spowodowało zmiany wartości maksymalnej szybkości przemiany. Na uwagę zasługuje efekt lokalnego zwiększenia szybkości przemiany na samym początku bainityzowania, widoczny dla czasów IAT 60, 120 i 240 minut. Przyspieszenie przemiany słabnie wraz z upływem czasu bainityzowania, aż krzywa szybkości przemiany uzyskuje typowy kształt. Co zrozumiałe, efekt ten jest również widoczny na rys. 7.24c.

Analiza macierzy korelacji (rys. 7.25) dostarcza dodatkowych informacji. Parametr k nie tworzy par o istotnym poziomie korelacji. Z kolei parametr n wykazuje korelację liniową z cechami przebiegu segmentu austenitizowania: A_2 (poziom 0,74), A_3 (poziom 0,81), A_4 (poziom 0,60) oraz A_5 (poziom -0,72). Parametr η , sprzężony z parametrem k , również nie tworzy par o istotnej korelacji liniowej. Co ciekawe, parametr Λ wykazuje wysoką korelację liniową w parach z parametrami k (poziom -0,71) oraz η (poziom -0,75).



Rysunek 7.24. Krzywe dylatometryczne dla segmentu bainityzowania w temp. 330 °C i ich pochodne: poprzedzone IAT w temp. 500 °C trwającym 60, 120, 240 i 360 minut oraz bez IAT



Rysunek 7.25. Macierz korelacji dla wybranych cech przebiegu dylatometrycznego i parametrów kinetyki przemiany bainitycznej dla procesów z IAT w temp. 500 °C. Poziom korelacji wyrażony jest skalą kolorów.

Wykresy przedstawiające relacje pomiędzy wybranymi parametrami zostały przedstawione na rys. 7.26-7.28. Rys. 7.26 jednoznacznie potwierdza, że wpływ czasu IAT w temp. 500 °C nie ma znacznego wpływu na kinetykę przemiany bainitycznej. Pewnej ogólnej tendencji można doszukiwać się w przypadku pary M - n , ale już nie M - k (rys. 7.27a,b). Wskazywane przez macierz korelacji silne zależności między przebiegiem austenitizowania a parametrem n są wyraźnie widoczne (rys. 7.27c oraz rys. 7.28). Jak można zauważyć, spośród cech opisujących przebieg segmentu austenitizowania najsilniej na parametr n wpływa parametr A_5 .

Parametr k utrzymuje się na zbliżonym poziomie. Parametr n zmienia się w stosunkowo niewielkim stopniu, niemniej można wskazać spadek wartości wraz ze wzrostem czasu IAT

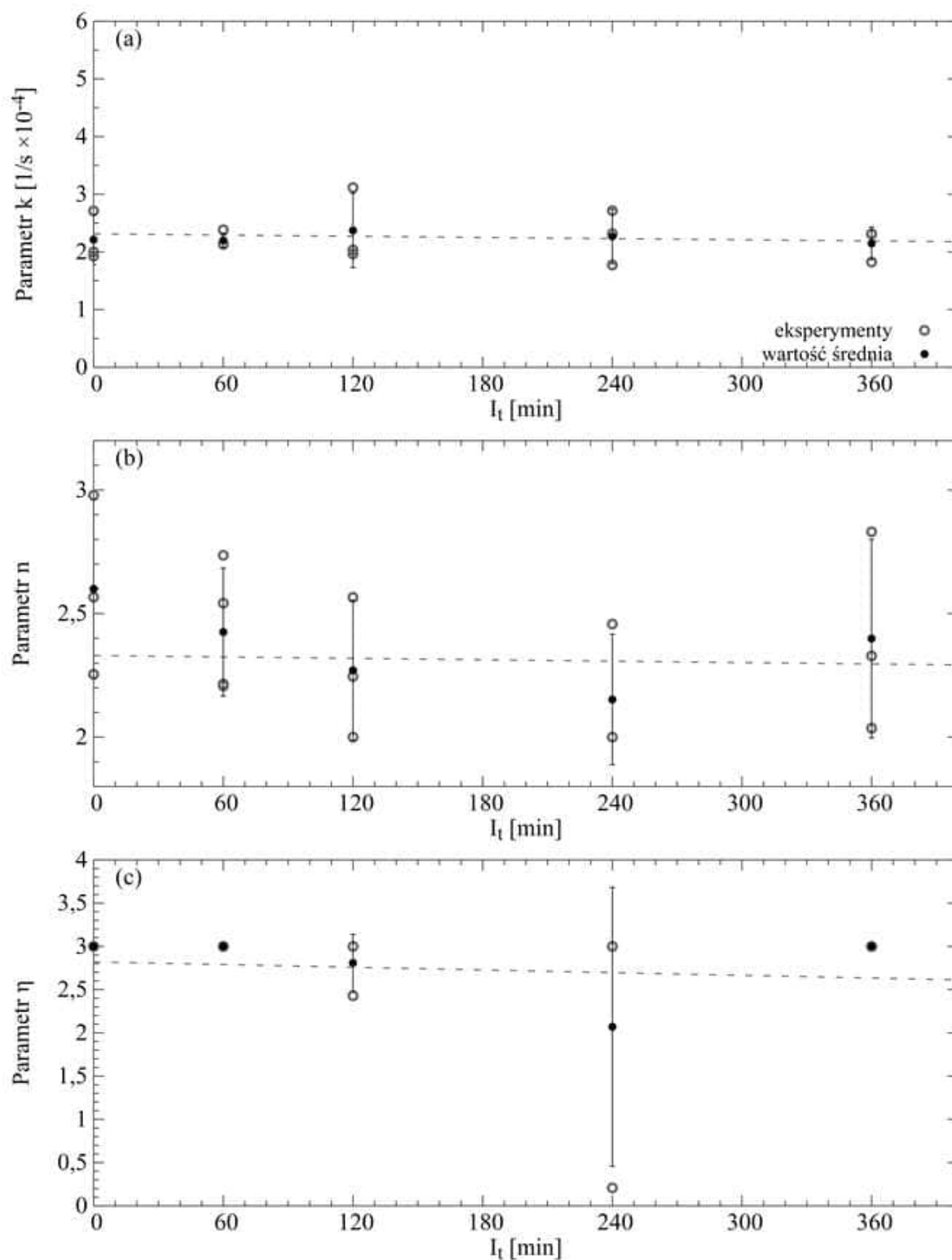
w przypadku czasów 0 - 240 minut. Dla 360 minut obserwowany jest wzrost wartości parametru n . Parametr η nie wykazuje korelacji z czasem IAT.

Z rys. 7.27a wynikają dwie rzeczy. Po pierwsze widoczne jest, że IAT w 500 °C nie doprowadziło do szczególnej destabilizacji austenitu szczątkowego - poziomy parametru M uzyskane dla stanów z IAT nie odstają od odpowiednich dla eksperymentów bez wygrzewania pośredniego. Po drugie nie widać, żeby wpływ parametru M na parametr k był znaczący. W przypadku parametru n silniejszy potencjalny wpływ widać w przypadku parametru A_5 (rys. 7.27c) niż M (rys. 7.27b), przy czym w obu przypadkach korelacja ma ujemną wartość.

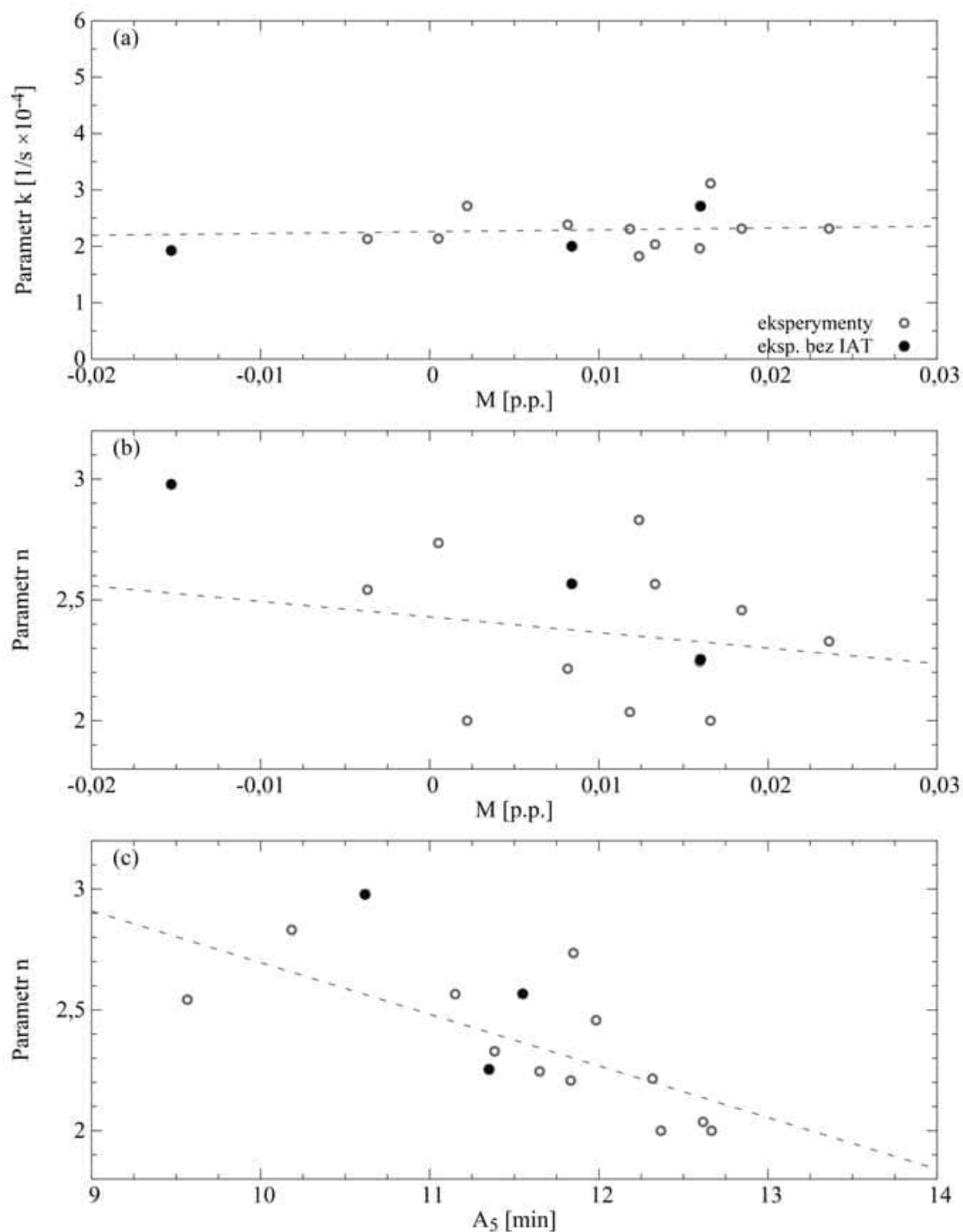
Widoczna jest również dodatnia korelacja parametru n z pozostałymi parametrami opisującymi przebieg austenitowania - A_2 , A_3 , A_4 . Tutaj również siła potencjalnych wpływów nie jest duża. Podobnie jak wcześniej, nie widać by poziomy poszczególnych parametrów uzyskane dla stanów z IAT odstawały od odpowiednich dla eksperymentów bez IAT.

Z przedstawionych w niniejszym podrozdziale płyną następujące wnioski odnośnie wpływu IAT w temp. 500 °C na kinetykę przemiany bainitycznej w temp. 330 °C :

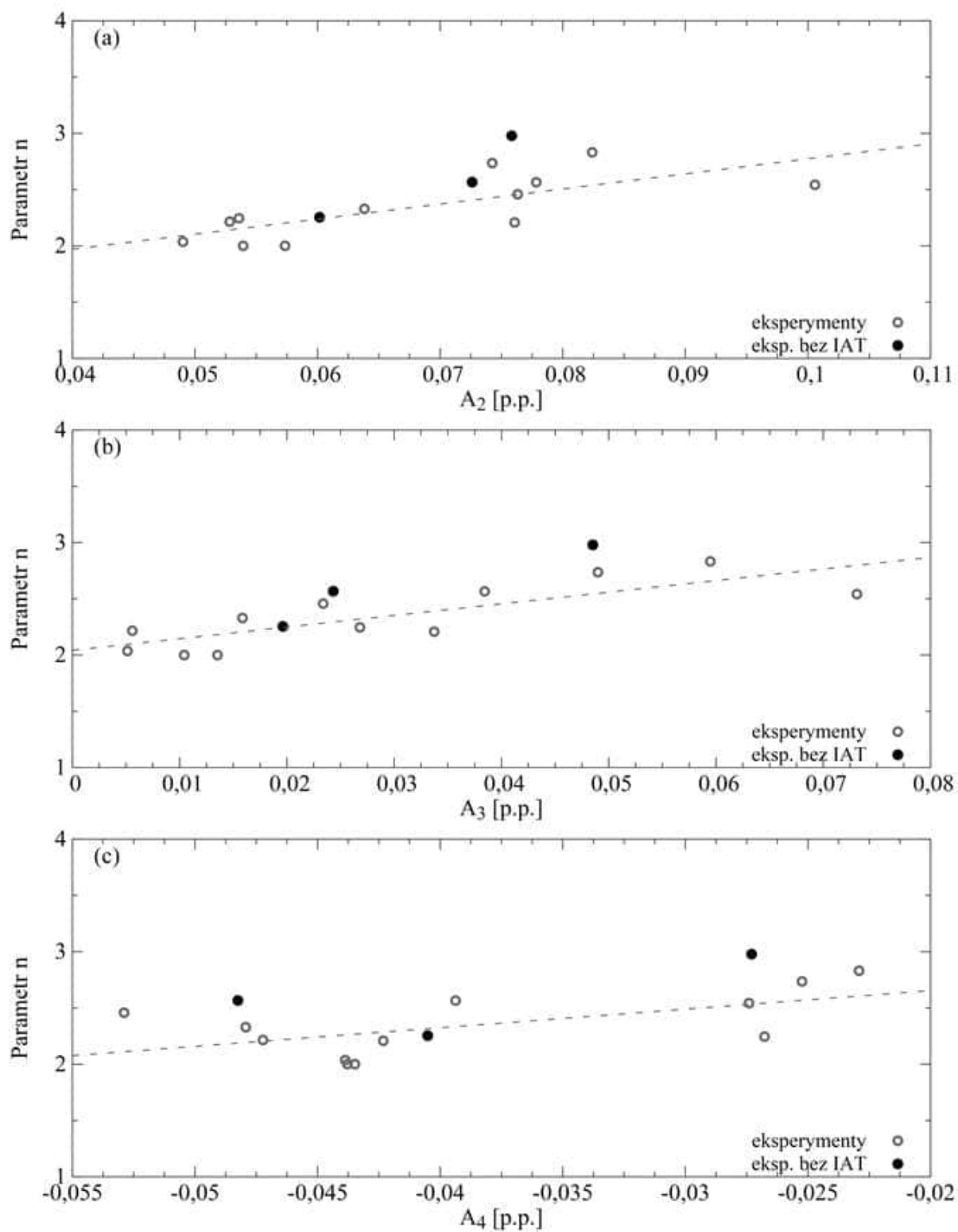
- IAT nie prowadzi do wyraźnego przyspieszenia przemiany bainitycznej;
- najsilniejsze korelacje z parametrami równania Starinka wykazały parametry opisujące przebieg austenitowania.



Rysunek 7.26. Wpływ czasu IAT (I_t) w temp. 500 °C na parametry k , n i η



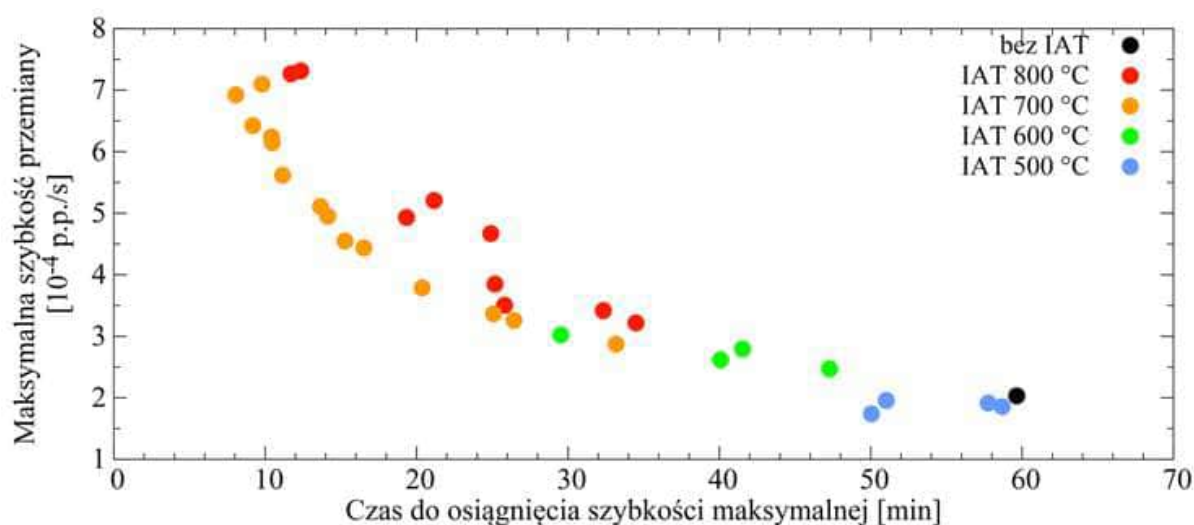
Rysunek 7.27. Wpływ wybranych cech przebiegu dylatometrycznego na parametry k i n dla procesów z IAT w temp. 500 °C



Rysunek 7.28. Wpływ wybranych cech przebiegu dylatometrycznego na parametr n dla procesów z IAT w temp. 500 °C

7.6. Dyskusja i podsumowanie

Wyniki przedstawione we wcześniejszych podrozdziałach wskazują, że dodatkowy przystanek izotermiczny wprowadzony między austenityzowaniem a bainityzowaniem (IAT) przyniósł zmianę kinetyki przemiany bainitycznej. Kształt krzywych dylatometrycznych z eksperymentów wykorzystujących IAT wyraźnie się różnił od właściwych wariantom bez dodatkowego segmentu wygrzewania (poza IAT w 500 °C). Zmiany wartości parametrów równania Starinka, którego użyto do opisu geometrii krzywych dylatometrycznych, pozwoliły wyrazić ten wpływ w sposób ilościowy. Rysunek 7.29 podsumowuje wyniki przeprowadzonych eksperymentów. Nawiązuje on do wykresów szybkości przemiany bainitycznej w funkcji czasu bainityzowania (porównaj np. rys. 7.2c), a poszczególne punkty odpowiadają położeniom szczytowym na krzywej dzwonowej. W tym przypadku punkty wykresu reprezentują warianty obróbki różniące się temperaturą i czasem IAT. Powstały poprzez obliczenie maksimum pochodnej równania Starinka z wykorzystaniem średnich wartości parametrów k , n i η .



Rysunek 7.29. Wyliczone dla uśrednionych parametrów równania Starinka maksymalne szybkości przemiany bainitycznej w temp. 330 °C i czas do ich osiągnięcia

Punkt maksymalnej szybkości przemiany oddziela etap I od etapu II (patrz rys. 7.1). Innymi słowy, znaczy on granicę natężenia autokatalitycznego rozwoju przemiany bainitycznej. Po przekroczeniu tej granicy szybkość przemiany ustawicznie spada aż do jej wygaszenia. Na tym etapie zaawansowania przemiany bainitycznej powstające wiązki ferrytu bainitycznego coraz silniej się blokują, a austenit ulega postępującemu umocnieniu dyslokacyjnemu i roztworowemu.

Wprowadzenie IAT powoduje, że ten poziom zaawansowania przemiany zostaje osiągnięty wcześniej i przebiega intensywniej, a skala zmian wzrasta wraz ze wzrostem temperatury IAT.

Bezpośrednią konsekwencją zastosowania IAT jest wytworzenie węglików w mikrostrukturze przechłodzonego austenitu przed przemianą bainityczną. Obecność faz węglkowych została dobrze udokumentowana w przypadku eksperymentów z IAT w 800 i 700 °C i pośrednio wskazana przez badania dylatometryczne dla eksperymentów z IAT w 600 i 500 °C. Wśród efektów związanych z obecnością wydzielen lub wtrąceń przed bainityzowaniem wymienić należy: zmianę składu chemicznego macierzystego austenitu, wprowadzenie granic międzyfazowych czy wprowadzenie naprężeń w mikroobszarach [64]. Zanim jednak zostaną one omówione, rozważyć należy jeszcze wpływ obecności składników ferrytycznych (ferrytu bainitycznego i martenzytu) powstałych podczas chłodzenia do temperatury bainityzowania.

Wpływ składników ferrytycznych powstałych podczas chłodzenia do temperatury bainityzowania

Jak już wcześniej omówiono, przyjęta temperatura bainityzowania (330 °C) była niższa niż temp. M_s - zarówno dla przypadku bez IAT, jak i dla przypadków z wygrzewaniem pośrednim. Udział martenzytu* powstałego podczas chłodzenia do tej temperatury bainityzowania nie powinien przekroczyć 5 %obj., a w większości przypadków powinien mieścić się w zakresie 1 - 3 %obj., czyli być na względnie niskim poziomie. Powszechnie znany jest wpływ tzw. uprzedniego martenzytu na przemianę bainityczną, polegający na jej przyspieszeniu [65–67]. Powierzchnie ferrytu martenzytycznego stanowią efektywne miejsce dla zarodkowania ferrytu bainitycznego, co pozwala przemianie bainitycznej ominąć etap inkubacji i przejść do etapu autokatalitycznego wzrostu. Stąd nie będzie bezpodstawnym zarzut, że to martenzyt, a nie węgliki może być bezpośrednią przyczyną przyspieszenia przemiany bainitycznej. Wedle tego toku rozumowania węgliki powstałe podczas IAT doprowadzają do zubożenia macierzystego austenitu i czynią go podatnym na przemianę martenzytyczną podczas chłodzenia do bainityzowania w 330 °C. Powstały uprzedni martenzyt odpowiadałby za przyspieszenie przemiany bainitycznej. Byłoby to wytłumaczenie spójne. Niemniej, o ile nie można tego mechanizmu przyspieszenia wykluczyć, nie można uznać go za dominujący i odpowiedzialny za silne efekty widoczne dla eksperymentów z IAT w 800 i 700 °C.

* Nie można wykluczyć innych składników ferrytycznych, np. bainitu, powstałych podczas ciągłego chłodzenia.

We wcześniejszych rozdziałach za pomocą macierzy korelacji przedstawiono wyniki analizy wieloparametrowej wpływu przebiegu obróbki cieplnej na kinetykę przemiany bainitycznej. W tab. 7.1 zestawiono wybrane wyniki. Po pierwsze, można zauważyć, że poziom korelacji pomiędzy parametrem I_t (czasem IAT) a parametrem M^* jest raczej niski. Wyższe poziomy korelacji parametru M występują w odniesieniu do A_5 . Tak więc silniejszy wpływ na intensywność przemian podczas chłodzenia do 330 °C miał przebieg austenitzowania, a nie segmentu IAT. Z drugiej strony występuje istotna zależność pomiędzy czasem IAT a parametrem k (poza eksperymentami z IAT w 500 °C). Poziomy korelacji $M-k$ są istotnie niższe, a odnoszące się do parametrów n i η wykazują jeszcze niższe wartości. Tak więc w tym przypadku sama zmiana czasu IAT wywiera silniejszy wpływ na przemianę bainityczną niż składniki ferrytyczne powstałe podczas chłodzenia do temperatury bainityzowania.

Tabela 7.1. Zestawienie wybranych wyników badań dla przeprowadzonych obróbek

	$I_t - M$	$A_5 - M$	$I_t - k$	$M - k$	$M - n$	$M - \eta$
IAT 800	0,59	0,52	0,84	0,63	-0,55	-0,08
IAT 700	0,33	0,62	0,83	0,27	-0,09	-0,15
IAT 600	0,53	0,69	0,65	0,47	-0,43	0,14
IAT 500	0,19	0,41	-0,09	-0,20	-0,35	-0,44

Aby sprawdzić przedstawioną powyżej interpretację, przeprowadzono dodatkowe eksperymenty, w którym nie było IAT, za to stal przed bainityzowaniem w 330 °C doświadczała podchłodzenia do temperatur 300, 280 i 260 °C dla kontrolowanego wytwarzania martenzytu. Prowadziło to do uzyskania odpowiednio 0,63, 3,55 oraz 4,11 %obj. uprzedniego martenzytu. Wyniki porównano z wybranymi eksperymentami z IAT w 800 °C. Należy zauważyć, że dla eksperymentów z IAT w 800 °C udział uprzedniego ferrytu przed bainityzowaniem wynosił nie więcej niż 3 %obj. (patrz rys. 6.15). Na rys. 7.30a zestawione zostały krzywe dylatometryczne, z kolei na wykresach 7.30b,c przedstawiono odpowiednie wykresy zmian szybkości przemiany. Wyraźnie widoczne jest, że podhartowanie prowadzi do przyspieszenia przemiany bainitycznej - wcześniej uzyskiwane są wyższe wartości względnej zmiany długości. Im głębsze podhartowanie (czyli im większy udział uprzedniego martenzytu), tym przyspieszenie przemiany silniejsze. Jednocześnie można zauważyć, że w analizowanym zakresie zwiększenie udziału uprzedniego

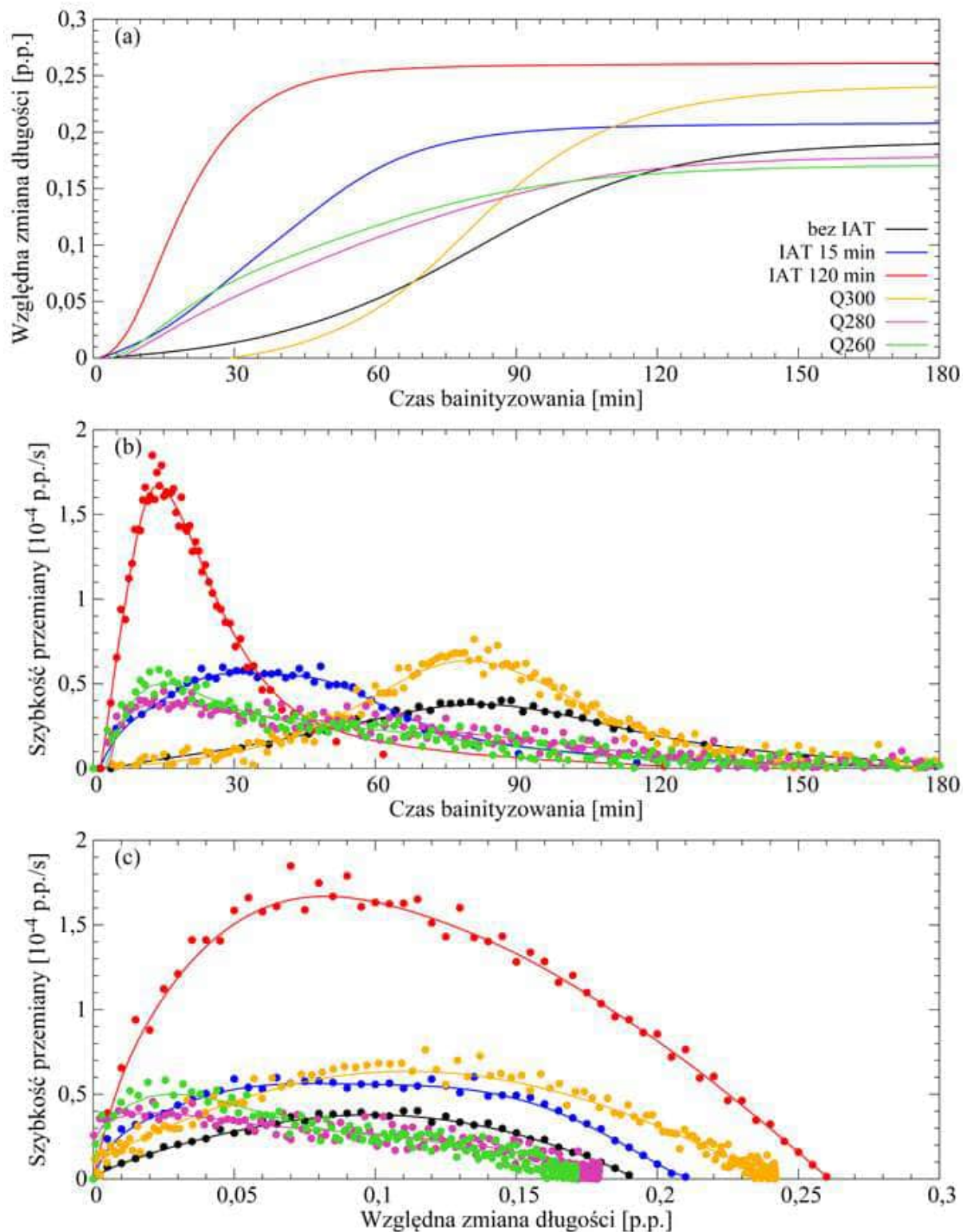
* Parametr M - zmiana długości próbki dylatometrycznej na początku bainityzowania względem długości wynikającej z ekstrapolowania prostoliniowego odcinka krzywej dylatometrycznej z zakresu chłodzenia do temperatury bainityzowania (zawiera informację o przemianach fazowych w czasie ciągłego chłodzenia).

martenzytu do poziomu większego niż dla stanów z IAT nie przyniosło przyspieszenia przemiany ponad poziom stanów z IAT 15- i 120-minutowym. Świadczy to o tym, że uprzedni ferryt obecny przed bainityzowaniem dla obróbek wykorzystujących IAT nie jest kluczowym czynnikiem regulującym przyspieszenie przemiany, chociaż pewnego wpływu nie można wykluczyć. Co ciekawe, wraz ze zwiększeniem stopnia podhartowania (i wzrostem udziału uprzedniego martenzytu) maksymalne szybkości przemiany nie wzrastały (abstrahując od zwiększenia z poziomu *bez IAT*, rys. 7.30bc). Podobne wartości szybkości przemiany można dostrzec dla wariantów *IAT 15 minut* oraz *Q260*, przy czym kształt krzywych jest wyraźnie inny. Na tle pozostałych krzywe szybkości przemiany dla stanu z IAT 120-minutowym wyraźnie się wyróżniają.

Zarodkowanie na granicach ziaren węglików

Wykorzystanie powierzchni celowo wprowadzonych faz niemetalicznych jako dodatkowych miejsc zarodkowania heterogenicznego dla ferrytu bainitycznego (odtąd w tej pracy nazywanego bainitem) leży u podstaw koncepcji kształtowania mikrostruktury zawierającej ferryt gwiaździsty [29, 68]. Nie wszystkie jednak rodzaje wydzieleni czy wtrąceń działają równie efektywnie pod tym względem. Wśród faz rozpoznanych jako skuteczne podłoże dla zarodkowania AF węgliki stanowią mniejszość – reprezentowaną jedynie przez fazy typu MC. Prym zaś wiodą tlenki i siarczki [29].

Jednym z kryteriów oceny potencjału faz jest niedopasowanie sieci krystalicznej względem ferrytu – im mniejsze, tym większa szansa na zarodkowanie heterogeniczne ferrytu. Obecność wydzieleni o niskim niedopasowaniu sieci krystalicznej do ferrytu bainitycznego może być czynnikiem sprzyjającym zarodkowaniu bainitu wewnątrz ziarna macierzystego austenitu. Interesujące badania w tym obszarze przeprowadzili Mills, Thewlis i Whiteman [69]. W swojej pracy o wtrąceniach występujących w spawanych stalach oraz ich wpływie na powstawanie ferrytu gwiaździstego przedstawili obliczone niedopasowania pomiędzy sieciami krystalicznymi cząstek niemetalicznych i ferrytu. Poziomy niedopasowań mieściły się w zakresie od 1,8% dla galaksytu do 83,2% dla CuS. Oczywiście, poziomy niedopasowań zależały w dużej mierze od orientacji krystalograficznej i w innej orientacji galaksyt wykazywał niedopasowanie na poziomie 35,6%, a CuS na poziomie 2,8%. Zarówno galaksyt, jak i siarczek miedzi są rozpoznane jako efektywne podłoża dla zarodkowania ferrytu gwiaździstego [29, 70]. Niestety, tak kompleksowych informacji o niedopasowaniu sieci krystalicznych dla węglików i ferrytu brakuje. Pojedyncze dane dotyczące niedopasowania są bardzo rozproszone i dalekie od kontekstu przemiany bainitycznej



Rysunek 7.30. Krzywe dylatometryczne dla segmentu bainityzowania w temp. 330 °C: poprzedzone IAT w temp. 800 °C trwającym 120 i 15 minut oraz ich pochodne

[71–73]. W pracach tych, odwrotnie niż w niniejszej pracy, pojawienie się węglików jest wtórne względem ferrytu i nie ma mowy o formach gwieździstych.

W literaturze można znaleźć różne prace wskazujące na zarodkowanie ferrytu na cząstkach niemetalicznych. O zarodkowaniu ferrytu wewnątrz ziaren austenitu dzięki wydzieleniom pisali np. Sobotka *et al.* (2023 r.) [74]. W przypadku ich pracy były to węglikoazotki (Ti,V)(C,N), których udział był kontrolowany za pomocą ausformingu w 880 °C*, a które sprzyjały wydzielaniu ferrytu wewnątrzziarnowego w warunkach ciągłego chłodzenia.

Ausforming wykorzystali również Zhao *et al.* (2023 r.) [75]. Po austenityzowaniu w 1200 °C stal była poddana odkształceniu plastycznemu w 900 °C, a następnie zahartowana w wodzie, reaustenityzowana w 900 °C, a następnie bainityzowana w 300 °C. Badacze zwrócili uwagę na skrócenie czasu inkubacji przemiany bainitycznej w związku z wprowadzeniem azotków VN, podkreślając małe niedopasowanie sieci pomiędzy wydzieleniami a ferrytem.

Zhao *et al.* (2019 r.) pokazali, że wprowadzenie do mikrostruktury węglików VC może przyspieszyć przemianę bainityczną w stali H13 [59]. W swoim eksperymencie pomiędzy austenityzowanie w 1100 °C a bainityzowanie w 350 °C wprowadzili przystanek izotermiczny w 950 °C (de facto IAT), który pozwolił na kontrolowane wydzielenie węglików. Przedstawione przez nich krzywe dylatometryczne dla segmentu bainityzowania pokazały, że wygrzewanie w 950 °C przyspiesza przemianę bainityczną. Krzywe dylatometryczne wcześniej i silniej uległy autokatalitycznemu podniesieniu, a maksymalna szybkość przemiany wzrosła kilkukrotnie. Krzywe dzwonowe szybkości zarodkowania w funkcji czasu bainityzowania były coraz bardziej uniesione (wyższe szybkości zarodkowania) i przesunięte w kierunku krótszych czasów – trend postępował wraz ze wzrostem czasu wygrzewania w 950 °C. Wzrósł również udział uzyskanego w czasie godzinowego bainityzowania bainitu. Według autorów węgliki VC zadziałały jako miejsca zarodkowania heterogenicznego.

Niedopasowanie sieci nie jest jednak jedynym czynnikiem regulującym powstawanie ferrytu gwieździstego. Jak pokazały badania innych badaczy, istotna jest również wielkość cząstek [29] oraz krzywizna ich powierzchni [68, 76].

W niniejszej pracy wydzielania węglików wyraźnie formowały się na granicach ziaren macierzystego austenitu. Oznacza to, że udział powierzchni granic ziaren, na których mógł zarodkować bainit wskutek IAT nie uległ znacznym zmianom. Natomiast to, co mogło się istotnie zmienić

* Ausforming jest obróbką cieplno-mechaniczną, podczas której po austenityzowaniu austenit poddawany jest odkształceniu plastycznemu, a następnie zabiegom prowadzącym do przemiany w ferryt (np. martenzytyczny).

to potencjał tych granic jako podłoża dla zarodkującego bainitu – ze względu na wzajemne niedopasowanie sieci.

Przeprowadzona analiza wielowymiarowa wskazuje, że udział wydzielonych węglików nie miał istotnego przełożenia na zmianę kinetyki przemiany bainitycznej. Jak można zauważyć, parametry I_1 , I_2 i I_3 odzwierciedlające zmiany długości podczas eksperymentów dylatometrycznych i pośrednio opisujące przemiany wydzieleniowe podczas IAT nie wykazują istotnej korelacji z parametrem k . Jedynie dla procesu z IAT w 600 °C można wskazać na wyższy wskaźnik korelacji dla pary I_2-k . Z kolei wysoką korelację wykazywała para I_t-k , co świadczy o tym, że czas IAT miał istotne znaczenie dla zmiany kinetyki przemiany bainitycznej. Niemniej kwestia wpływu niedopasowania sieci krystalicznej węglików i ferrytu jest warta pogłębionych badań.

Tabela 7.2. Zestawienie wybranych wyników badań dla przeprowadzonych obróbek

	$I_1 - k$	$I_2 - k$	$I_3 - k$	$I_t - k$
IAT 800	-0,15	0,45	0,45	0,84
IAT 700	-0,12	-0,07	-0,07	0,83
IAT 600	0,40	0,63	0,63	0,65
IAT 500	0,50	-0,21	-0,21	-0,09

Stymulacja polami naprężeń

Obecność węglików w przechłodzonym austenicie wiąże się również z generacją pól naprężeń i wprowadzeniem odkształceń [77]. Jest to konsekwencja różnych współczynników rozszerzalności cieplnej austenitu i węglików. Przykładowo stosunek średniego współczynnika rozszerzalności cieplnej ferrytu do austenitu wynosi 0,82, cementytu do austenitu 0,70, a dla węglików $M_{23}C_6$, M_6C , Mo_2C i VC będzie to odpowiednio: 0,57, 0,51, 0,34 i 0,40 [78]. Jak pokazały badania innych badaczy, obecność ceramicznych cząstek w metalicznej osnowie prowadzi do generacji struktur dyslokacyjnych wokół nich, relaksujących naprężenia cieplne powstałe w wyniku chłodzenia [79, 80].

Możliwy wpływ naprężeń i odkształceń na przemianę bainityczną jest dwojaki – mogą one sprzyjać bądź przeciwdziałać przemianie austenitu w ferryt bainityczny. Jak wiadomo, powstanie zarodków przemiany bainitycznej zachodzi wskutek dysocjacji dyslokacji obecnych w przechłodzonym austenicie [1]*. Ponieważ przemiana bainityczna wymaga odkształcenia

* Str. 139.

sieci krystalicznej fazy macierzystej, wskutek wywołanego odkształcenia wzrasta energia odkształceniowa osnowy. Dlatego zarodkowanie będzie faworyzowane w lokalizacjach zdolnych zakomodować to odkształcenie [81]. Z jednej strony postępująca przemiana bainityczna pozostawia za sobą tzw. rumowisko dyslokacji, prowadząc do umocnienia i mechanicznej stabilizacji nieprzemienionego austenitu [82]. Z drugiej zaś, jak pokazały badania Shipwaya i Bhadeshhi, przyłożenie małych naprężeń zewnętrznych (ściskających, o wartości poniżej granicy plastyczności austenitu) może przyspieszyć przemianę bainityczną [83]. Zhao *et al.* (2023 r.) w przywołanej już pracy pokazali, że o ile ausforming z 5% odkształceniem przyniósł skrócenie inkubacji przemiany bainitycznej i przyspieszył jej kinetykę, stosowanie wyższych odkształceń przyniosło spowolnienie kinetyki – tym wyższe, im wyższe odkształcenie [75].

Lee *et al.* (2003 r.) przeprowadzili ciekawy eksperyment, w którym po austenityzowaniu w 1250 °C stal podlegała wygrzewaniu w 650 °C dla wydzielenia ferrytu aliotriomorficznego na granicach ziaren macierzystego austenitu. Następnie stal była poddana segmentowi obróbki cieplno-mechanicznej w 600 °C (odkształcenie 10-45%) i bainityzowana w 360 lub 390 °C. Badacze zauważyli osłabienie kinetyki przemiany bainitycznej, tym silniejsze, im silniejsze było zadane odkształcenie plastyczne [84].

Zorgani *et al.* (2021 r.) przedstawili wyniki swoich badań, w których stal była austenityzowana w 980 °C, ausformingowana w 600, 400 lub 325 °C, a następnie bainityzowana w 325 °C [85]. Ich wyniki pokazały, że im niższa temperatura ausformingu, tym szybsza przemiana bainityczna. Krzywe dzwonowe szybkości przemiany były przesunięte w kierunku krótszych czasów, a maksymalna szybkość przemiany zwiększona nawet 10-krotnie. Zauważyli silną teksturę wynikającą z selekcji określonych wariantów orientacji podczas formowania się wiązek bainitycznych. Sugeruje to, że wprowadzone odkształcenie uprzywilejowało niektóre kierunki krystalograficzne odkształconych ziaren austenitu, umniejszając rolę innych kierunków krystalograficznych.

Badania Zhanga *et al.* (2023 r.) pokazały, że zastosowanie ausformingu w temperaturze bainityzowania 350 °C (odkształcenie 15%) po austenityzowaniu w 900 °C przyspieszyło znacznie przemianę bainityczną, zwiększając ponad dwukrotnie maksymalną szybkość i przenosząc jej pik w kierunku krótszych czasów [86]. Jak tłumaczyli badacze, dyslokacje wprowadzone podczas odkształcenia mogły stworzyć załączki zarodków przemiany bainitycznej i w ten sposób przyspieszyć przemianę.

Kumnorkaew *et al.* (2022 r.) przeprowadzili austenityzowanie stali w 950 °C, następnie poddali ją ausformingowi z 15 lub 35% odkształcenia w 650 °C, a później bainityzowaniu w 400 °C [87]. W wyniku przeprowadzonej obróbki cieplno-mechanicznej zauważyli skrócenie czasu inkubacji, przyspieszenie przemiany, zachowanie większego udziału austenitu szczątkowego i silniejsze wzbogacenie tej fazy atomami węgla. Przyspieszenie przemiany łączyli ze zwiększeniem udziału miejsc zarodkowania.

Ewentualne odkształcenia spowodowane różnicą rozszerzalności cieplnej węglików i austenitycznej osnowy może nie dorównywać stopniowi odkształcenia plastycznego uzyskanego w czasie ausformingu. Warte uwagi jest tutaj to, że efekt odkształcenia austenitu przed przemianą bainityczną, niezależnie od skali (makro- czy mikro-) może być różny. W niniejszej pracy nie przeprowadzono eksperymentów ukierunkowanych na zbadanie tego aspektu. O ile nie można wykluczyć wpływu naprężeń związanych z węglkami na kinetykę przemiany bainitycznej, brakuje przesłanek, aby przypuszczać o jego istotności. Jeśli jednak należałoby wskazać, które warianty dawałyby silniejszy efekt ze względu na generację znacznie większych pól naprężeń, byłyby to wyżejtemperaturowe warianty IAT, a spośród nich te o dłuższych czasach wygrzewania pośredniego.

Drenaż macierzystego austenitu

Ostatnią kwestią związaną w wydzieleniu się węglików podczas IAT jest drenaż macierzystego austenitu z pierwiastków stopowych. Jest to w pełni zrozumiałe, że przechłodzony austenit dąży poprzez procesy wydzieleniowe do osiągnięcia stanu równowagi termodynamicznej i jest to osiągane m.in. przez wydzielanie faz węglkowych. Wydzielanie węglików na granicach ziaren prowadzi do zubożenia składu austenitu, przy czym zubożenie nie przebiega równomiernie w objętości ziarna austenitu, zwłaszcza że granice ziaren działają jak drogi szybkiego ruchu dla dyfuzji atomów [88]. Z kolei to zubożenie czyni przechłodzony austenit podatniejszym na przemianę w ferryt (w zubożonych rejonach).

Ravi *et al.* (2020 r.) przedstawili wyniki eksperymentów, w których stal między austenityzowaniem w 1000 °C a bainityzowaniem w 250 °C poddana była wygrzewaniu pośredniemu (IAT) w 800 lub 500 °C [42]. Konsekwencją IAT było wydzielenie się na PAGB węglików, które badacze uznali za cementyt. Warianty wykorzystujące IAT wykazały skrócenie czasu inkubacji przemiany bainitycznej oraz jej ogólne, chociaż niewielkie, przyspieszenie. Efekt ten tłumaczyli obniżeniem energii aktywacji zarodkowania ferrytu bainitycznego na interfejsie

cementyt/austenit w związku z drenażem atomów węgla przez wzrastające węgliki. Wyjaśnienie podparli symulacjami w programie *ThermoCalc*. Zastymulowane do powstania płytki bainitu wniosłyby później wkład do autokatalitycznego rozwoju przemiany.

Do mechanizmu związanego z wpływem wydzielen na skład austenitycznej osnowy odwoływali się również Wang *et al.* (2024 r.) [89]. Ich eksperyment polegał na regulacji czasu austenitzowania w 900 °C, co pozwalało zachować różne udziały nierozpuszczonych węglików, a także regulować dystrybucję węgla w osnowie. Badania ujawniły przyspieszenie przemiany bainitycznej – silniejsze, im krótszy był czas austenitzowania. W tym przypadku maksymalna szybkość przemiany została zwiększona nawet 3-krotnie. Efekt tłumaczyli różnicą udziału węgla. Dłuższe austenitzowanie prowadziło w ich przypadku do rozpuszczania węglików i wzbogacania austenitu w węgiel, a także ujednordniania udziału tego pierwiastka w osnowie. Przy krótkich czasach austenitzowania fluktuacje udziału węgla były większe i, zdaniem badaczy, miały sprzyjać zarodkowaniu bainitu i ułatwiać dyfuzję tego pierwiastka w objętości ziarna austenitu.

W przypadku eksperymentów Sun *et al.* (2021 r.) po austenitzowaniu w 1000 °C był wprowadzony IAT w 500 lub 550 °C w tzw. zatoce austenitu pomiędzy obszarami temperaturowo-czasowymi przemian perlitycznej i bainitycznej [90]. Celem tego segmentu było wydzielenie węglików VC wewnątrz macierzystych ziaren austenitu przed bainitzowaniem w 210 °C. Zastosowanie IAT skróciło inkubację przemiany bainitycznej. Co ciekawe, dla porównywanych wariantów IAT przyniosło spadek maksymalnej szybkości przemiany (szybkość niższą o ok. 10%), chociaż początkowo przemiana przebiegała intensywniej niż dla wariantu bez wygrzewania pośredniego (patrz na wykres szybkości przemiany w funkcji czasu bainitzowania). Zdaniem badaczy wpływ węglików na kinetykę przemiany bainitycznej polegał na jej stymulacji poprzez drenaż pierwiastków stopowych z austenitu (prowadzący do destabilizacji), wprowadzenie do układu energii związanej z granicami międzyfazowymi węglik/austenit, a także generacji korzystnych pól naprężeń wokół węglików podczas chłodzenia do temperatury bainitzowania. Efekt utraty początkowego przyspieszenia przemiany tłumaczyli konkurencyjnością procesów zarodkowania ferrytu bainitycznego i autokatalitycznego wzrostu wiązek bainitycznych. Umożliwienie rozwoju wiązek ferrytu bainitycznego od środka ziaren austenitu ku jego granicom związane z zarodkowaniem na węglkach VC zwiększyłyby kolizyjność wiązek i sprzyjałoby rozdrobnieniu obszarów nieprzemienionego austenitu. Wraz z postępem przemiany początkowe przyspieszenie byłoby wytracane poprzez wzmożoną stabilizację nieprzemienionego austenitu atomami

węgla wydyfundowywanymi poza powstałe płytki bainitu. Dodatkowo, segregacja atomów wanadu na granicach ziaren macierzystego austenitu utrudniałaby redystrybucję atomów węgla w objętości nieprzemienionej fazy macierzystej.

Gao *et al.* (2023 r.) zaprezentowali interesującą ścieżkę polegającą na zniejednorodnieniu składu chemicznego (ang. *chemical patterning*) macierzystego austenitu przed bainityzowaniem [91]. Zniejednorodnienie było uzyskane poprzez kilkusekundowe zreaustenityzowanie uprzednio sperlityzowanej stali. Zastosowanie gwałtownego reaustenityzowania perlitu doprowadziło do powstania obszarów istotnie różniących się zawartością manganu, a w odniesieniu do przemiany bainitycznej do skrócenia czasu inkubacji i jej przyspieszenia (maksymalna szybkość wzrosła ponad dwukrotnie). Według badaczyubożone w Mn obszary austenitu wykazywały zwiększoną siłę pędą przemiany bainitycznej i obniżoną energię aktywacji zarodkowania bainitu. Co więcej, regularnie rozlokowane obszary o zwiększonym udziale Mn, opierając się przemianie bainitycznej, miały służyć jako pochłaniacze atomów węgla wydyfundowywanych poza bainit powstały w obszarach zubożonych w Mn. Ze względu na zwiększony udział Mn dyfuzyjność węgla w tych obszarach miała być obniżona, co powinno sprzyjać kumulacji węgla.

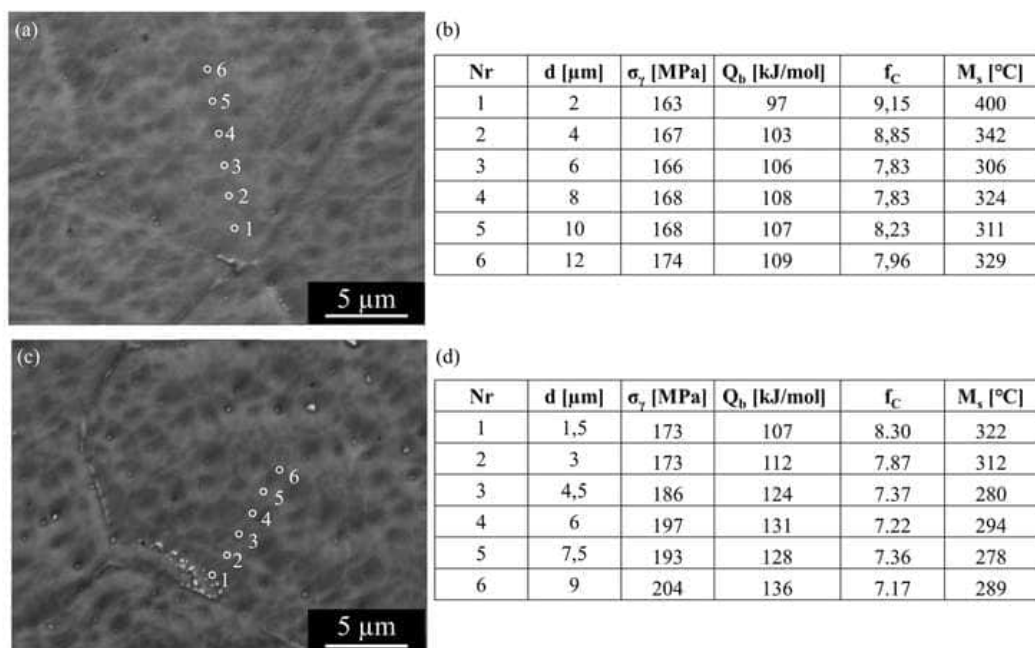
Huang *et al.* (2024 r.) w swoim eksperymencie zaustenityzowali wysokomanganową stal w 1150 °C, a następnie gwałtownie schłodzili do temperatury pokojowej [92]. Po tym stal (wciąż o strukturze austenitycznej) została poddana ausformingowi w 700 °C, schłodzeniu do temp. pokojowej i bainityzowaniu w 400 °C. Kinetyka przemiany bainitycznej dla tej stali w warunkach konwencjonalnego bainityzowania jest wyjątkowo długa. Zastosowanie złożonej obróbki cieplno-mechanicznej pozwoliło na jej istotne przyspieszenie. Jak tłumaczyli badacze, wprowadzone odkształceniem plastycznym dyslokacje nie tylko sprzyjały zarodkowaniu ferrytu bainitycznego, ale również stymulowały równoczesną przemianę perlityczną na PAGB. Wzrastające kolonie perlitu działały z kolei jako pochłaniacze atomów węgla z otaczającej osnowy austenitycznej, destabilizując ją, co sprzyjało rozwojowi przemiany bainitycznej.

Jak wskazują rezultaty prac wspomnianych badaczy, redystrybucja pierwiastków stopowych przed bainityzowaniem może w znacznym stopniu wpłynąć na kinetykę przemiany bainitycznej. Wyniki badań zawartych w niniejszej pracy pokazały silną korelację parametrów opisujących kinetykę przemiany bainitycznej z czasem IAT. Stanowi to silny argument na to, że zachodząca w trakcie IAT redystrybucja pierwiastków stopowych (wymagająca odpowiedniego czasu) odegrała istotną rolę w ukształtowaniu warunków wewnątrz układu, jakim był przechłodzony macierzysty austenit. Do kwestii wartych uwagi należy tu zaliczyć zmiany energii aktywa-

cji zarodkowania bainitu, zmianę granicy plastyczności austenitycznej osnowy oraz zmianę dyfuzyjności węgla.

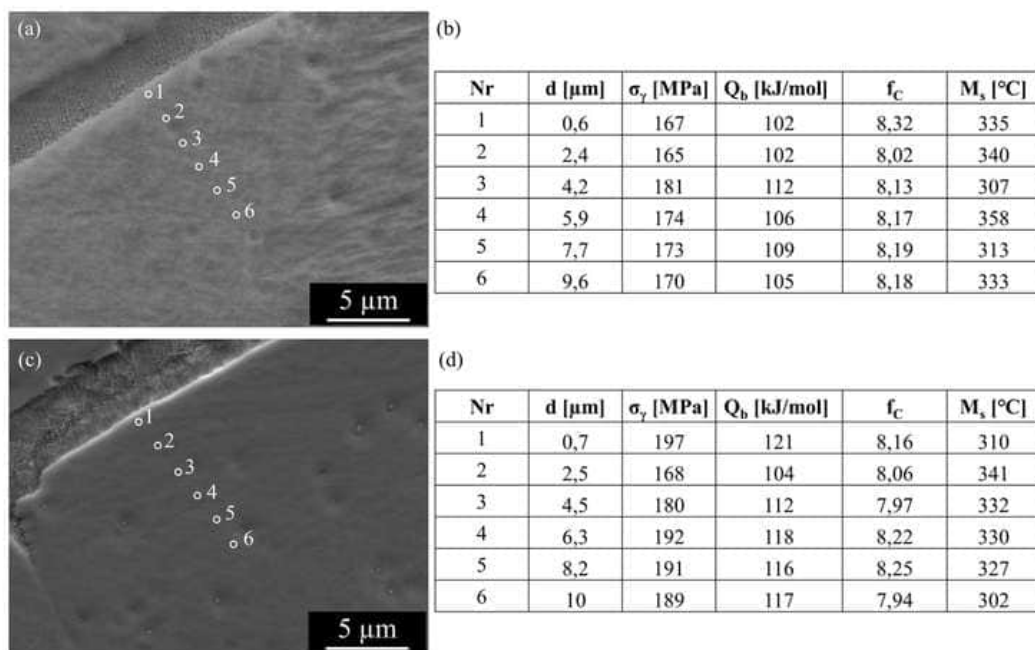
Na rys. 7.31 oraz 7.32 zostały przedstawione wartości granicy plastyczności macierzystego austenitu w temp. bainityzowania 330 °C σ_γ , energii aktywacji zarodkowania ferrytu bainitycznego Q_b , współczynnika aktywności węgla w austenicie f_C oraz temperatury M_s w odległości od wydzielen węglików na granicach ziaren macierzystego austenitu*. Jak można zauważyć, drenaż pierwiastków stopowych prowadzi do wykształcenia preferencyjnych warunków dla za- inicjowania i rozwoju przemiany bainitycznej w pobliżu rejonów węglkowych - obniżonych σ_γ i Q_b oraz podwyższonych f_C i M_s . Biorąc pod uwagę, że rejony te rozciągały się wzdłuż PAGB, pojawienie się form "wianuszkowych" nie powinno dziwić. Ponieważ zubożenie w pierwiastki stopowe w pobliżu PAGB doprowadziło do obniżenia σ_γ , uprzywilejowane zostały warianty krystalograficzne pozwalające na rozwój wiązek bainitu w "zmiękczonej" rejonach (porównaj z [85]). Nawet jeśli nie wykształcały się formy "wianuszkowe", zarodkowanie i wzrost bainitu były łatwiejsze, ponieważ osnowa stawiała mniejszy opór w zubożonych rejonach. Po drugie, samo obniżenie Q_b wiązało się z łatwiejszym zarodkowaniem bainitu i późniejszym autokatalitycznym rozwojem wiązek. W przypadku przytoczonej już pracy Raviego, Sietsmy i Santofimii różnica Q_b pomiędzy stanem bez IAT a stanami z IAT wynosiła od 1,34 do 5,49 kJ/mol [42]. W niniejszej pracy różnice pomiędzy wartościami w pobliżu PAGB a rejonami dalej położonymi wynosiły od kilkunastu do nawet 29 kJ/mol. Ponadto zwiększenie f_C ułatwiało dyfuzję węgla w nieprzemienionym austenicie, przeciwdziałając stabilizacji rejonów wokół płytek bainitu i ułatwiając autokatalityczny postęp przemiany. Podwyższony M_s w rejonach wokół PAGB świadczy o zwiększonej podatności austenitu na przemianę w produkty ferrytyczne i większej sile pędnej dla tych przemian.

* W celu obliczenia wymienionych wartości posłużono się równaniami z prac innych badaczy: σ_γ na podstawie wz. 8 z pracy Eres-Castellanos *et al.* [93], Q_b na podstawie wz. 3 z pracy Raviego, Sietsmy i Santofimii [42], f_C na podstawie wz. 6 z pracy Lee, Matlocka i Van Tyne'a [94] oraz M_s na podstawie wz. 4 z pracy Xie, Wu i Min [95].



Rysunek 7.31. Wartości σ_γ , Q_b , f_C oraz M_s w odległości d od wydzielen węglików na PAGB obliczone na podstawie składu chemicznego stali po hartowaniu martenzytycznym z 4-godzinnym IAT w 800 °C.

Fot. P. Kochmański.



Rysunek 7.32. Wartości σ_γ , Q_b , f_C oraz M_s w odległości d od wydzielen węglików na PAGB obliczone na podstawie składu chemicznego stali po hartowaniu martenzytycznym z IAT w 700 °C trwającym 1811 s.

Fot. P. Kochmański.

Podsumujmy. Przeprowadzone eksperymenty wykazały, że wskutek wprowadzenia IAT zmiana uległa kinetyka przemiany bainitycznej. Obserwowane zmiany prowadziły do przyspieszenia przemiany i były tym silniejsze, im wyższa była temperatura IAT i im dłuższy był jego czas.

Rozważonych zostało wiele mechanizmów mogących mieć wpływ na stymulację przemiany bainitycznej, w tym obecność uprzedniej fazy ferrytycznej. Szczególną uwagę zwrócono na drenaż pierwiastków stopowych w rejonach bliskich wydzielonym węglikom. Wskutek drenażu rejonu te wykazywały niższe σ_γ i Q_b oraz podwyższone f_C i M_s , przez co były podatniejsze na przemianę bainityczną i sprzyjały rozwojowi form „wianuszkowych”.

8. Projektowanie i realizacja złożonych obróbek cieplnych

8.1. Wprowadzenie

W poprzedniej części pracy przedstawiony i omówiony został wpływ IAT na kinetykę przemiany bainitycznej w temp. 330 °C. Ta część poświęcona jest wpływowi wygrzewania pośredniego na właściwości mechaniczne i użytkowe stali.

Zbadanie wpływu IAT na właściwości mechaniczne i użytkowe stali wymagało zaprojektowania obróbek cieplnych w taki sposób, aby otrzymane warianty pozwalały na wyeksponowanie wpływu IAT i odseparowanie go od efektów związanych z kolejnymi segmentami obróbki cieplnej. Pierwotnym zamysłem Autora było zaprojektowanie obróbek cieplnych tak, aby porównywane ze sobą stany wykazywały podobny skład fazowy, tzn. miały zbliżone udziały bainitu i austenitu szczątkowego. Taki stan rzeczy ograniczyłby ilość zmiennych charakteryzujących wytworzone materiały i ułatwiłby badanie wpływu IAT.

Niestety, na tym etapie napotkano poważne ograniczenia. Po pierwsze, bainityzowanie w temperaturze 330 °C nie doprowadzało do przemiany całej objętości austenitu w bainit ani do jego pełnej stabilizacji (zjawisko niepełnej przemiany). Przemiana bainityczna ulegała wygaszeniu, a część niestabilnego austenitu podczas końcowego chłodzenia przemieniała się w martenzyt. Było to uwarunkowane składem chemicznym austenitu, czyniąc modyfikacje temperatury bainityzowania nieskutecznymi. Wymusiło to zastosowanie dwustopniowego bainityzowania wzorem innych badaczy [49] - wprowadzenia dodatkowego segmentu obróbki, który również wymagał uzgodnienia warunków dla uzyskania podobnego udziału produktów przemiany fazowej.

Po drugie, spowodowana IAT zmiana przebiegu przemiany bainitycznej istotnie utrudniła uzgodnienie warunków realizacji segmentów obróbki cieplnej. Docelowo czas pierwszego stopnia bainityzowania (różny w zależności od wariantu) powinien pozwolić na uzyskanie podobnego udziału bainitu między poszczególnymi wariantami oraz pozwolić na odpowiednią stabilizację

nieprzemienionego austenitu (obniżenie jego temperatury M_s poniżej temperatury drugiego stopnia bainityzowania). Jak się okazało, w przypadkach gdzie IAT znacznie przyspieszyło kinetykę przemiany bainitycznej, przyrost udziału bainitu istotnie wyprzedzał stabilizację nieprzemienionego austenitu. Wydłużanie czasu tego segmentu dla stabilizacji austenitu prowadziło z kolei do utraty zgodności udziałów bainitu*. Podobnych problemów następczy również drugi stopień bainityzowania, gdzie wymagana była stabilizacja nieprzemienionego austenitu do temperatury pokojowej.

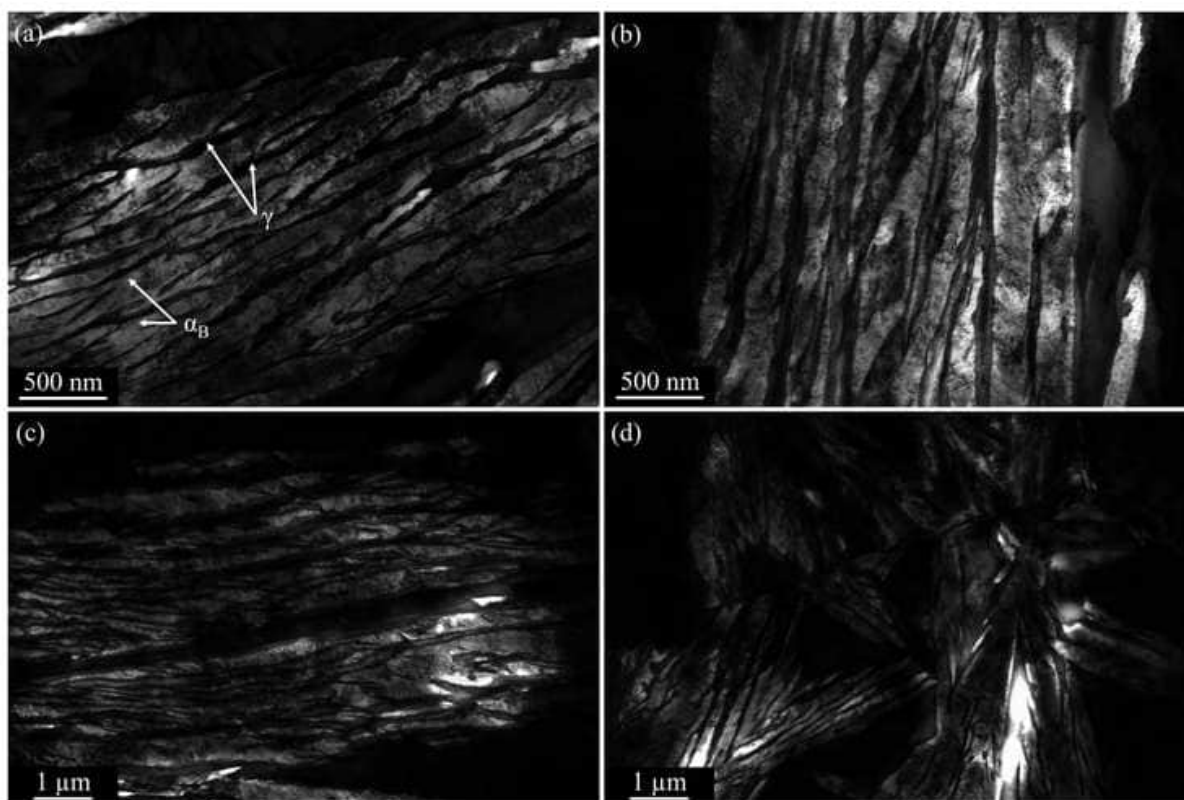
Mając na uwadze powyższe ograniczenia, zdecydowano się zaprojektować obróbki cieplne tak, aby były możliwie uzgodnione w grupach o tej samej temperaturze IAT. Warunki austenitowania i bainityzowania pierwszego stopnia przyjęto jak we wcześniejszych eksperymentach dylatometrycznych, czyli odpowiednio 1050 °C i 15 minut oraz 330 °C. Jako temperaturę drugiego stopnia bainityzowania przyjęto 230 °C, czyli niższą niż stosowaną przez innych badaczy [49]. Wybrano ją jako możliwie najniższą, aby tym bardziej rozdrobnić mikrostrukturę stali i ograniczyć udział austenitu szczątkowego. Spodziewano się, że przełoży się to pozytywnie na właściwości mechaniczne obrobionej cieplnie stali.

Przyjęta temperatura bainityzowania pierwszego stopnia była wystarczająca, aby uzyskać nanobainit. Na rys. 8.1 zostały przedstawione mikrostruktury z obserwacji TEM stali po 4-godzinym bainityzowaniu w 330 °C poprzedzonym IAT w 700 °C trwającym 2014 s. Widoczne są na nich jasne płytki ferrytu bainitycznego oraz ciemne warstwy austenitu szczątkowego. Pomiar grubości elementów strukturalnych pozwoliły ustalić**, że dla tej obróbki średnia grubość płytek bainitu wynosiła 62 ± 29 nm, a warstw austenitu szczątkowego 47 ± 32 nm.

W dalszej części tego rozdziału zostanie przedstawiona ścieżka wiodąca do zaprojektowania złożonej obróbki wykorzystującej 15-minutowe IAT w temp. 800 °C - jako przykład obrazujący metodykę projektowania. Przedstawione również zostaną parametry pozostałych złożonych obróbek cieplnych.

* Dokładniej sumarycznego udziału ferrytu Σ_α , ujmującego ferryt uprzedni (uprzedni martenzyt lub ferryt bainityczny z ciągłego chłodzenia z IAT do 330 °C, bez rozróżnienia) i ferryt bainityczny z 330 °C.

** Na podstawie 80 pomiarów.



Rysunek 8.1. Mikrostruktury z obserwacji TEM stali po 4-godzinnym bainityzowaniu w 330 °C poprzedzonym IAT w 700 °C trwającym 2014 s. Fot. K. Chmielarz.

8.2. Projektowanie obróbki z 15-minutowym IAT w temp. 800 °C

Projektowanie złożonej obróbki cieplnej zostało oparte na cząstkowych obróbkach w dylatometrze hartowniczym. Jako temperaturę i czas austenitowania przyjęto odpowiednio 1050 °C i 15 minut. Temperatura i czas IAT dla tego wariantu zostały ustalone na odpowiednio 800 °C i 15 minut.

Pierwszym etapem było zaprojektowanie segmentu pierwszego stopnia bainityzowania w temp. 330 °C. Czas tego segmentu powinien być na tyle długi, aby pozwolić na obniżenie temperatury M_s pozostałego austenitu poniżej założonej temperatury bainityzowania drugiego stopnia, a jednocześnie na tyle krótki, aby nie doszło do skonsumowania przemianą zbyt dużej objętości austenitu. Ponadto przyjęty czas bainityzowania pierwszego stopnia powinien pozwolić uzyskać założony Σ_α , aby umożliwić porównywanie z innymi obróbkami – o zmienionych warunkach IAT. Na potrzeby przeprowadzonych eksperymentów ustalono $\Sigma_\alpha = 0,40^*$. Według

* 40,0 %obj.

wcześniejszych doświadczeń pozwala on obniżyć temperaturę M_s pozostałego austenitu poniżej 230 °C (temperatury przyjętej jako temperatura bainityzowania drugiego stopnia).

Aby określić czas bainityzowania pierwszego stopnia w 330 °C pozwalający uzyskać $\Sigma_\alpha = 0,40$, zdecydowano się przeprowadzić eksperyment w którym stal po IAT była bainityzowana w 330 °C przez 3 godziny, a następnie schłodzona do 230 °C i bainityzowana przez 35 godzin (obróbka 800-15-A). Miało to pozwolić na wygaszenie przemiany bainitycznej w temperaturze bainityzowania pierwszego stopnia i taką stabilizację austenitu szczątkowego podczas stopnia drugiego, aby podczas końcowego chłodzenia do temperatury pokojowej nie zaszła przemiana martenzytyczna. Udział austenitu szczątkowego po tej obróbce według badań z wykorzystaniem VSM wyniósł $28,3 \pm 1,8$ %obj. Uzyskany dylatogram oraz określony udział austenitu szczątkowego posłużyły do oszacowania zmian składu fazowego stali podczas bainityzowania pierwszego stopnia.

Szacowanie zmian składu fazowego rozpoczęto od określenia współczynnika nachylenia krzywej dylatometrycznej (względna zmiana długości vs temperatura) dla segmentu chłodzenia po IAT – określono go dla zakresu temperaturowego 400 – 600 °C i przyjęto jako współczynnik właściwy osnowie austenitycznej z węglnikami a_γ . Następnie określono współczynnik nachylenia krzywej dylatometrycznej dla segmentu chłodzenia po bainityzowaniu drugiego stopnia – określono go dla zakresu temperaturowego 25 – 201 °C i przyjęto jako współczynnik właściwy mikrostrukturze wieloskładnikowej a_{mix} . Oszacowanie składu fazowego przeprowadzono z wykorzystaniem układu równań:

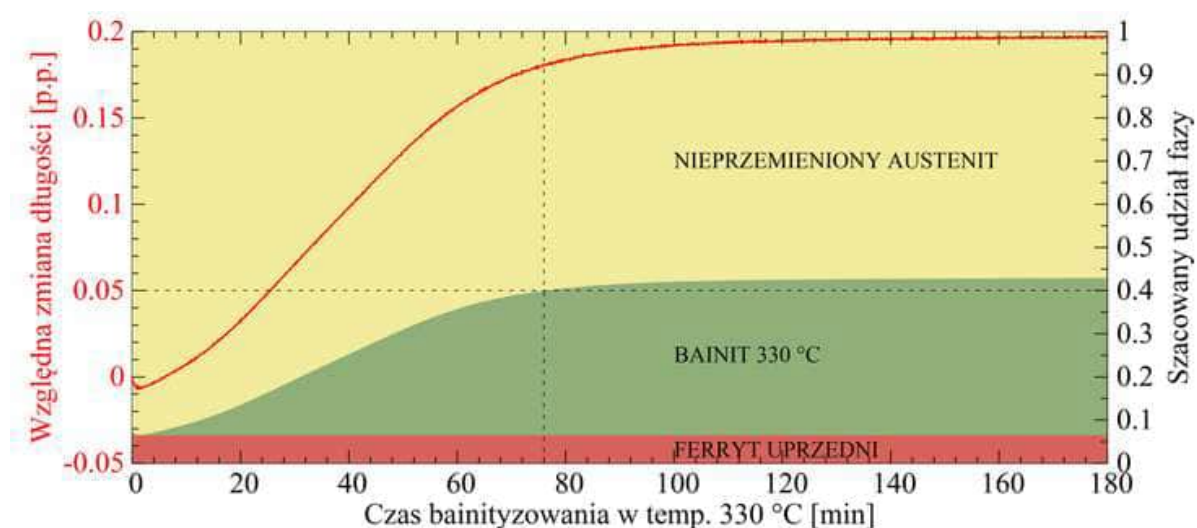
$$a = a_\alpha \cdot (1 - V_\gamma) + a_\gamma \cdot V_\gamma$$

$$a_{mix} = a_\alpha \cdot (1 - V_\gamma) + a_\gamma \cdot V_{\gamma VSM},$$

gdzie: a – współczynnik nachylenia krzywej dylatometrycznej w dowolnym momencie badania, a_α – współczynnik właściwy składnikom ferrytycznym mikrostruktury (martenzytowi i bainitowi), V_γ – objętościowy udział nieprzemienionego austenitu w dowolnym momencie badania, $V_{\gamma VSM}$ – objętościowy udział austenitu szczątkowego zmierzony po obróbce w dylatometrze hartowniczym z wykorzystaniem VSM.

Rozwiązanie układu równań pozwoliło na określenie współczynnika a_α (na potrzeby eksperymentu przyjęto, że ferryt bainityczny, niezależnie od temperatury powstawania, oraz ferryt uprzedni mają taki sam współczynnik). Przeprowadzone szacunki pozwoliły ustalić, że aby po pierwszym stopniu bainityzowania uzyskać Σ_α na poziomie 40 %obj., wygrzewanie bainityzujące w 330 °C powinno trwać ok. 76 minut, co przyjęto do dalszego projektowania. Szacowane

zmiany składu fazowego podczas bainityzowania pierwszego stopnia w 330 °C, a także przebieg krzywej dylatometrycznej dla tego segmentu zostały przedstawione na rys. 8.2.

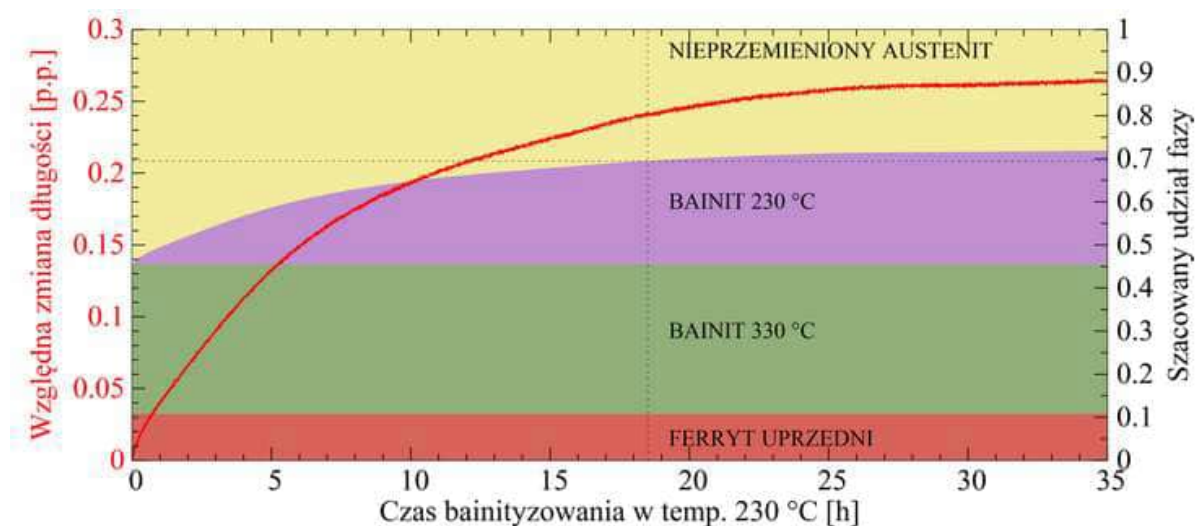


Rysunek 8.2. Zestawienie fragmentu dylatogramu dla segmentu bainityzowania pierwszego stopnia oraz szacowanego składu fazowego po obróbce z 3-godzinny bainityzowaniem w 330 °C

Następnym etapem było określenie temp. M_s po bainityzowaniu pierwszego stopnia przez 76 minut. W tym celu została przeprowadzona obróbka cieplna składająca się z krótkiego bainityzowania poprzedzonego IAT (obróbka 800-15-B). Badania dylatometryczne pozwoliły ustalić, że temp. M_s austenitu szczątkowego pozostałego po bainityzowaniu wyniosła ok. 227 °C.

Następnym etapem było zaprojektowanie drugiego stopnia bainityzowania. Jak już wcześniej wspomniano, jako temperaturę tego segmentu przyjęto 230 °C. Czas bainityzowania drugiego stopnia powinien być na tyle długi, aby pozwolić na wytworzenie znaczącego udziału bainitu oraz na stabilizację austenitu szczątkowego. Z drugiej zaś strony (tej pragmatycznej) powinien być możliwie krótki. W celu określenia optymalnego czasu wygrzewania w tej temperaturze przeprowadzono obróbkę składającą się z dwustopniowego bainityzowania poprzedzonego IAT: bainityzowanie pierwszego stopnia w 330 °C przez 76 minut, bainityzowanie drugiego stopnia w 230 °C przez 35 godzin (obróbka 800-15-C). Szacowanie zmian składu fazowego podczas obróbki przeprowadzono w sposób analogiczny do przedstawionego dla obróbki 800-15-A, przy czym udział ferrytu bainitycznego powstałego podczas bainityzowania drugiego stopnia V_{B230} wyznaczono ze wzoru $V_{B230} = 1 - \Sigma \alpha - V_{\gamma VSM}$. Wyniósł on ok. 0,265 (26,5 %obj.). Tak określona wartość V_{B230} została wykorzystana do określenia przyrostu udziału ferrytu bainitycznego w funkcji czasu bainityzowania drugiego stopnia. Na potrzeby projektowania obróbki cieplnej przyjęto czas bainityzowania drugiego stopnia równy 21,5 godziny, pozwalający

uzyskać V_{B230} równy ok. 0,25 (25,0 %obj.). Szacowane zmiany składu fazowego podczas bainityzowania drugiego stopnia w 230 °C, a także przebieg krzywej dylatometrycznej dla tego segmentu zostały przedstawione na rys. 8.3.



Rysunek 8.3. Zestawienie fragmentu dylatogramu dla segmentu bainityzowania drugiego stopnia oraz szacowanego składu fazowego po obróbce z 35-godzinnym bainityzowaniem w 230 °C

Ostatnim etapem projektowania złożonej obróbki cieplnej była weryfikacja, czy po tak zaprojektowanym bainityzowaniu drugiego stopnia podczas chłodzenia nie zachodzi przemiana martenzytyczna. W celu sprawdzenia stabilności temperaturowej austenitu szczątkowego przeprowadzono obróbkę składającą się z dwustopniowego bainityzowania poprzedzonego IAT (obróbka 800-15-D): bainityzowanie pierwszego stopnia w 330 °C przez 76 minut, bainityzowanie drugiego stopnia w 230 °C przez 21,5 godziny. Analiza dylatogramu pozwoliła stwierdzić, że podczas chłodzenia do temperatury pokojowej po bainityzowaniu drugiego stopnia nie ma wyraźnych oznak przemiany martenzytycznej. Niemniej zaobserwowano stosunkowo niewielkie odejście krzywej od prostoliniowości poniżej ok. 30 °C, wskazujące na możliwość wystąpienia przemiany martenzytycznej w nieustabilizowanych mikroobszarach. Według przeprowadzonych szacunków skład udział objętościowy poszczególnych składników w stali po obróbce wyniósł: ok. 6,75 %obj. ferrytu uprzedniego, ok. 38,33 %obj. bainitu z bainityzowania pierwszego stopnia, ok. 27,73 %obj. bainitu z bainityzowania drugiego stopnia oraz ok. 27,20 %obj. stabilnego do temperatury pokojowej austenitu szczątkowego. Jak można zauważyć, sumaryczny udział ferrytu powstałego przed bainityzowaniem drugiego stopnia wyniósł więcej niż zało-

żono. Niewątpliwie stanowi to konsekwencję różnic materiału wyjściowego próbek użytych w eksperymentach oraz różnic związanych z indywidualnym rozwojem przemian fazowych.

Analizując wyniki szacunków składu fazowego dla poszczególnych obróbek (tab. 8.1), można zauważyć, że udział powstałego uprzedniego ferrytu (V_{FU}) rozpiął się pomiędzy wartościami 2,40 – 10,79 %obj. Udział ferrytu uprzedniego jest nie bez znaczenia wobec następującej po nim przemiany bainitycznej. Z jednej strony granice międzyfazowe ferryt/austenit stanowią dodatkowe miejsca zarodkowania heterogenicznego dla bainitu, z drugiej zaś strony ferryt uprzedni konsumuje pewną objętość austenitu, która w przeciwnym wypadku mogłaby być objętą przemianą bainityczną, a ponadto stanowi źródło atomów węgla, które podczas bainityzowania mogą dyfundować do nieprzemienionego austenitu, stabilizując go. Tak więc, chociaż po obecności większego udziału uprzedniego ferrytu można spodziewać się przyspieszenia przemiany bainitycznej, z drugiej strony należy oczekiwać ograniczenia udziału powstałego ferrytu bainitycznego. Różnice występujące przed prowadzonymi obróbkami cieplnymi zostają pogłębione z każdym kolejnym segmentem obróbki. Niewątpliwie stanowi to utrudnienie dla eksperymentatora, jednakże jest to nie do uniknięcia.

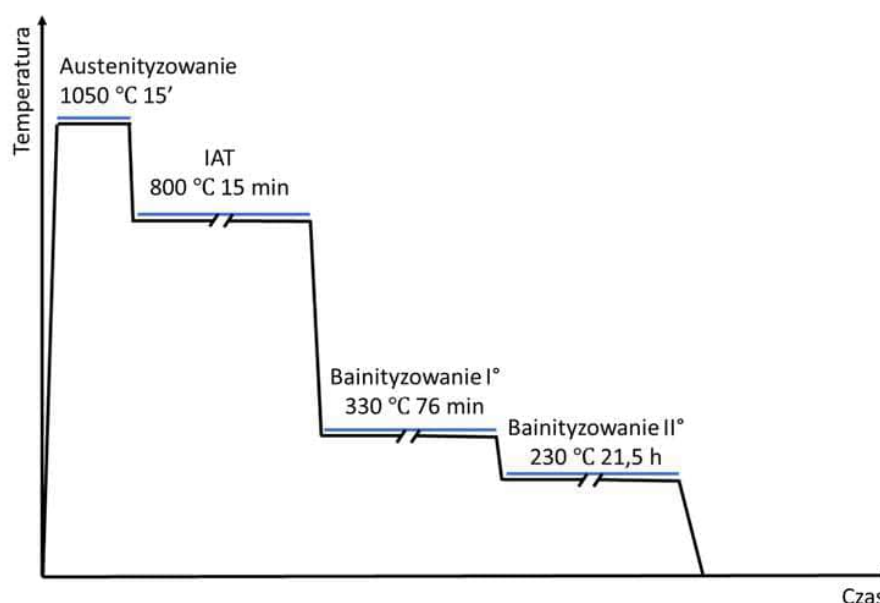
Tabela 8.1. Zestawienie wybranych wyników badań dla przeprowadzonych obróbek

Oznaczenie	A	B	C	D
t_{B330}	3 h	76'	76'	76'
t_{B230}	35 h	-	35 h	21,5 h
V_{FU} [%obj.]	6,50	n/m	10,79	6,74
V_{B330} [%obj.]	36,50	n/m	33,87	38,33
Σ_{α} [%obj.]	43,00	n/m	45,48	45,07
V_{B230} [%obj.]	28,70	n/m	26,52	27,73
$V_{\gamma VSM}$ [%obj.]	$28,3 \pm 1,80$	n/m	$28,0 \pm 1,8$	$27,2 \pm 1,8$
M_{s-FIN} [°C]	-	227	-	-
HV2	538 ± 17	n/m	545 ± 11	551 ± 10

W ten sposób została zaprojektowana złożona obróbka cieplna składająca z następujących segmentów:

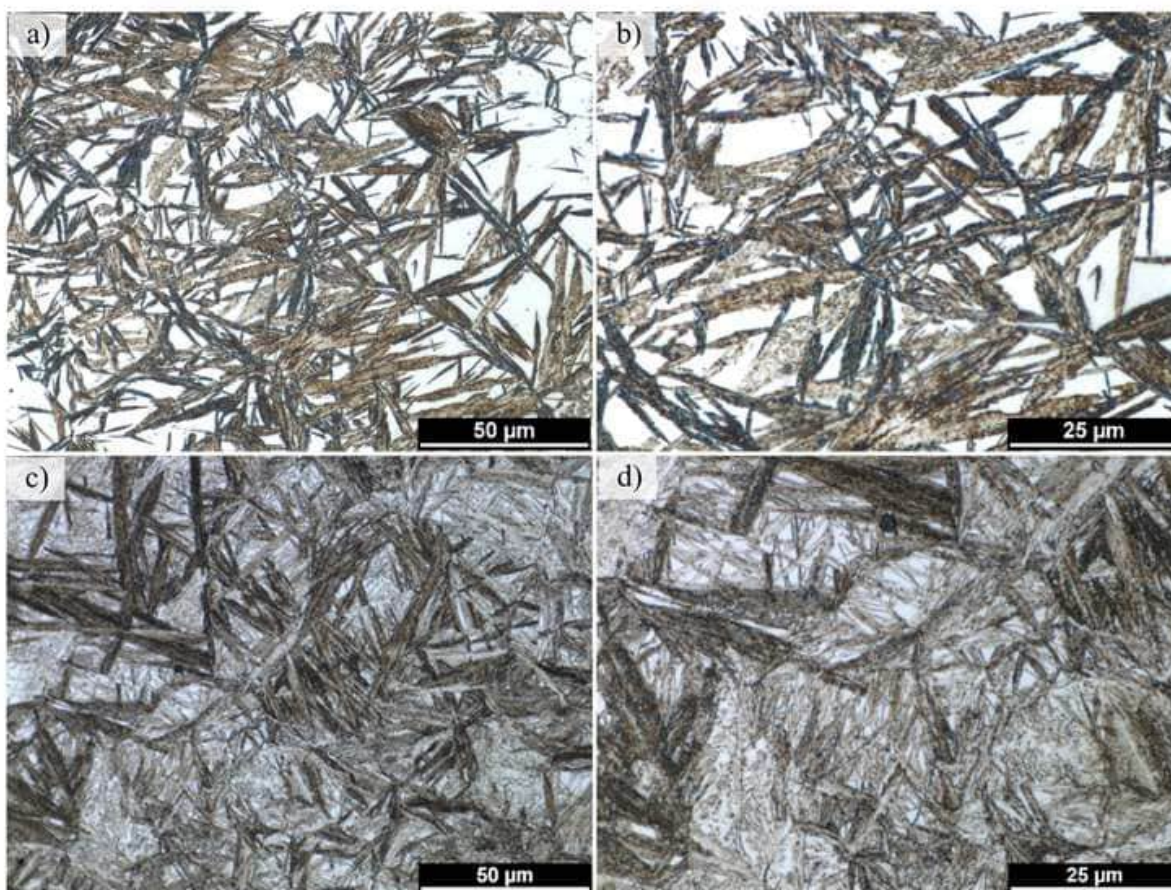
- austenitzowanie w 1050 °C przez 15 minut,
- IAT w 800 °C przez 15 minut,
- pierwszy stopień bainityzowania w 330 °C przez 76 minut,
- drugi stopień bainityzowania w 230 °C przez 21,5 godziny.

Schemat złożonej obróbki cieplnej wykorzystującej IAT oraz dwustopniowe bainityzowanie został przedstawiony na rys. 8.4.



Rysunek 8.4. Schemat zaprojektowanej obróbki cieplnej

Na rys. 8.5 zostały zestawione mikrostruktury po obróbkach B oraz D. W przypadku obróbki B mikrostruktura złożona jest z ferrytu uprzedniego i dobrze widocznych wiązek bainitu powstałego podczas 76 minut bainityzowania w 330 °C. Jasne obszary stanowią mieszkę martenzytu powstałego podczas końcowego chłodzenia i austenitu szczątkowego. Wprowadzenie bainityzowania drugiego stopnia w 230 °C spowodowało powstanie populacji drobnych wiązek bainitu niżjtemperaturowego. Rozpinają się one pomiędzy wiązkami bainitu wytworzonego w 330 °C, wypełniając obszary zajmowane w przypadku obróbki B przez mieszkę martenzytu i austenitu. Tutaj również można dostrzec jasne obszary austenitu szczątkowego, przy czym jest on w tym przypadku znacznie rozdrobniony.



Rysunek 8.5. Zestawienie mikrostruktur uzyskanych po obróbkach B (a, b) oraz D (c, d)

8.3. Zestawienie złożonych obróbek cieplnych

W przypadku grupy obróbek wykorzystujących IAT w 800 °C starano się tak regulować czas segmentów bainityzowania, aby uzyskać zbliżony udział składników fazowych. Nastąpiło to dużych trudności, które zostały omówione wyżej. Z związku z tym dla obróbek z IAT w 700, 600 i 500 °C odstępiono od uzgadniania składu fazowego. Zachowane zostały następujące wymagania:

- czas bainityzowania w 330 °C powinien obniżyć M_s nieprzemienionego austenitu poniżej 230 °C,
- czas bainityzowania w 230 °C powinien pozwolić na obniżenie M_s nieprzemienionego austenitu poniżej temperatury pokojowej.

W tab. 8.2 zostały przedstawione parametry i wybrane wyniki dla zaprojektowanych złożonych obróbek cieplnych wykorzystujących IAT, jak również obróbki odniesienia (bez IAT).

Zaprojektowana została również obróbka odniesienia polegająca na hartowaniu martenzytycznym z dwukrotnym odpuszczaniem. Składała się ona z następujących segmentów:

- austenitizowanie w 1050 °C przez 15 minut,
- hartowanie w emulsji,
- odpuszczanie w 540 °C przez 2 godziny,
- odpuszczanie w 560 °C przez 2 godziny.

Tabela 8.2. Parametry i wybrane wyniki dla zaprojektowanych złożonych obróbek cieplnych

Oznaczenie	T_{IAT} [°C]	t_{IAT}	t_{B330}	t_{B230}	V_{FU} [%obj.]	V_{B330} [%obj.]	V_{B230} [%obj.]	$V_{\gamma VSM}$ [%obj.]	HV2
bez IAT	-	-	2 h	35 h	5,44	38,49	29,27	$26,8 \pm 1,8$	558 ± 10
800 °C 15 min	800	15'	76'	21,5 h	6,74	38,33	27,73	$27,2 \pm 1,8$	551 ± 10
800 °C 45 min	800	45'	57,5'	26 h	6,24	42,64	29,82	$21,3 \pm 1,9$	553 ± 6
800 °C 120 min	800	120'	42'	17 h	7,62	45,64	22,34	$24,4 \pm 1,8$	545 ± 8
700 °C 6,5 min	700	6,5'	74'	35 h	2,20	38,16	31,94	$27,7 \pm 1,8$	546 ± 18
700 °C 13,5 min	700	13,5'	45'	35 h	2,78	29,49	39,33	$28,0 \pm 1,8$	563 ± 11
700 °C 20 min	700	20'	45'	35 h	3,97	37,80	31,03	$27,2 \pm 1,8$	567 ± 9
700 °C 27 min	700	27'	45'	35 h	2,39	40,90	32,41	$24,3 \pm 1,8$	567 ± 9
600 °C 1 h	600	1 h	3 h	35 h	1,56	40,60	26,64	$31,2 \pm 1,7$	552 ± 11
600 °C 2 h	600	2 h	3 h	35 h	2,25	37,62	32,73	$27,4 \pm 1,8$	551 ± 19
600 °C 4 h	600	4 h	3 h	35 h	4,58	37,73	27,09	$30,6 \pm 1,7$	542 ± 17
600 °C 6 h	500	6 h	3 h	35 h	6,77	40,55	23,58	$29,1 \pm 1,8$	556 ± 13
500 °C 1 h	500	1 h	3 h	35 h	1,49	44,42	26,59	$27,5 \pm 1,8$	534 ± 10
500 °C 2 h	500	2 h	3 h	35 h	2,53	44,01	26,66	$26,8 \pm 1,8$	535 ± 25
500 °C 4 h	500	4 h	3 h	35 h	2,10	37,78	32,62	$27,5 \pm 1,8$	546 ± 20
500 °C 6 h	500	6h	3 h	35 h	1,47	36,89	30,64	$31,0 \pm 1,7$	528 ± 27

Efekty zaprojektowanych złożonych obróbek cieplnych zostaną przedstawione w kolejnym rozdziale.

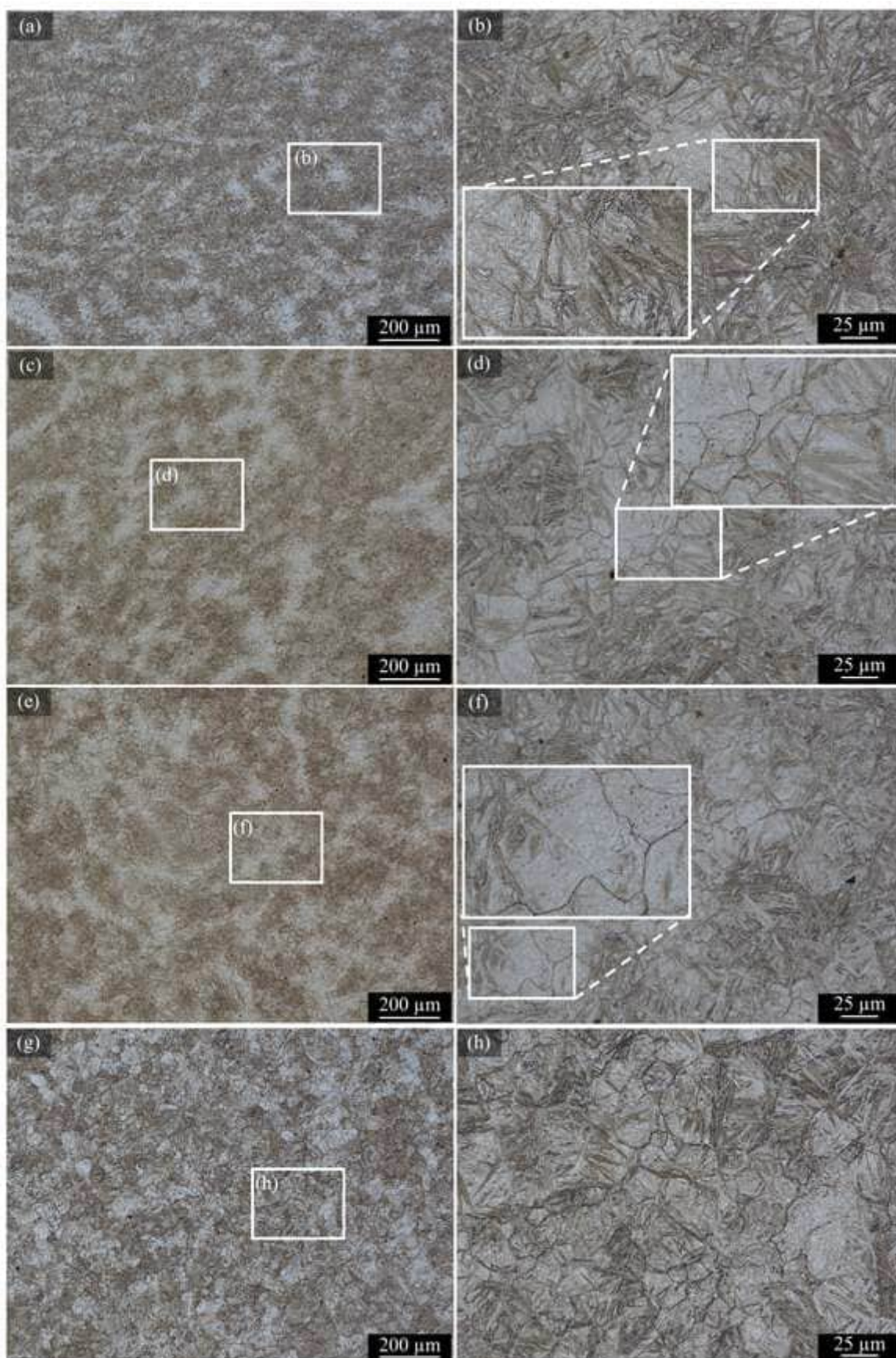
9. Efekty złożonych obróbek cieplnych

9.1. Wprowadzenie

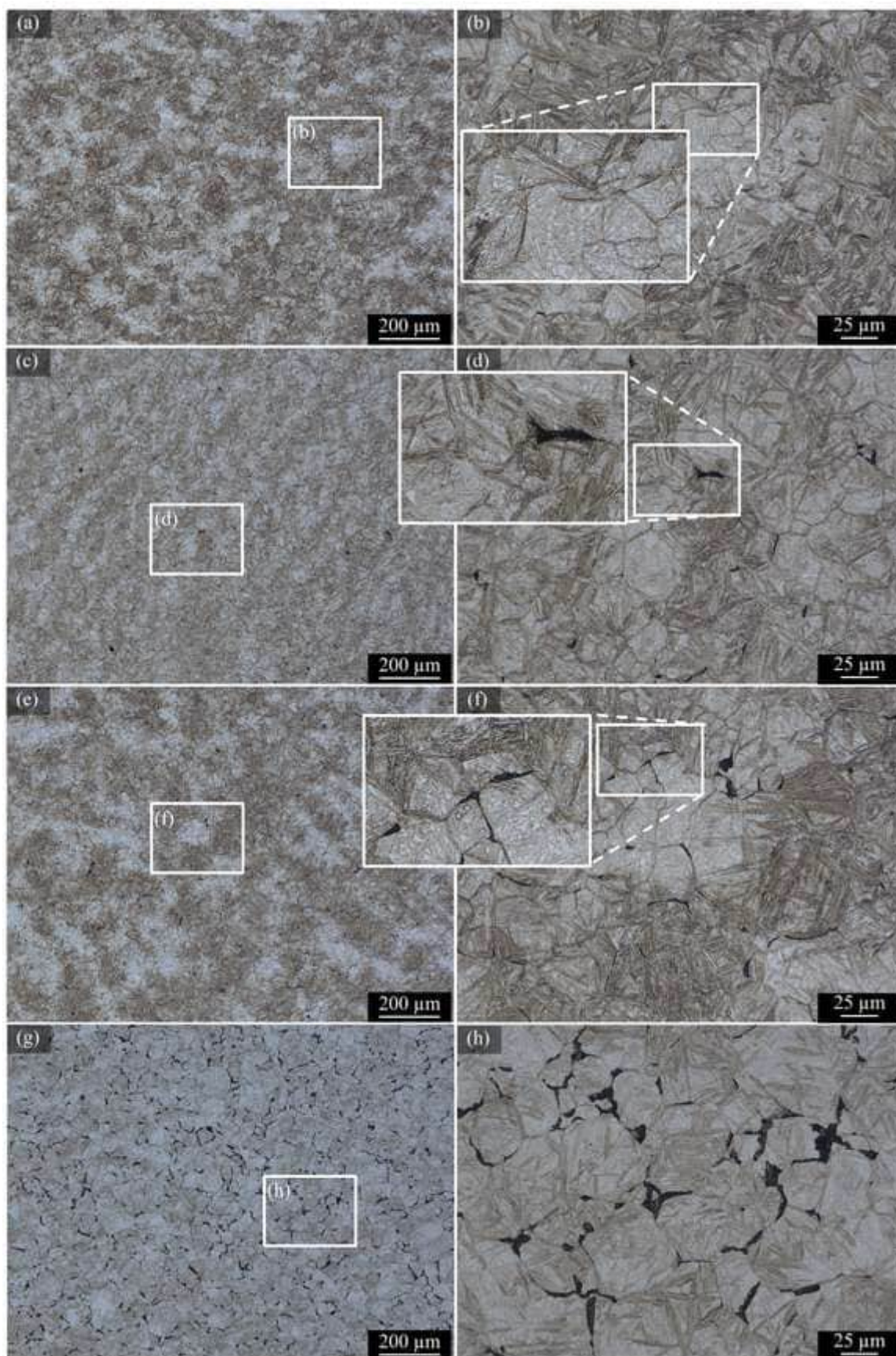
W tym rozdziale zostaną przedstawione i omówione efekty złożonych obróbek cieplnych - uzyskane mikrostruktury, właściwości mechaniczne i użytkowe. Dla wszystkich zaprojektowanych obróbek zostały przeprowadzone pomiary twardości, statyczna próba rozciągania, a także testy udarowości. Dla wybranych wariantów z poszczególnych grup temperaturowych IAT została dodatkowo przeprowadzona statyczna próba ściskania, testy odporności na pękanie, badania odporności na zużycie przez tarcie oraz badania dystorsji hartowniczych. Parametry zaprojektowanych złożonych obróbek cieplnych zostały przedstawione w tab. 8.2 na stronie 142.

9.2. Mikrostruktury

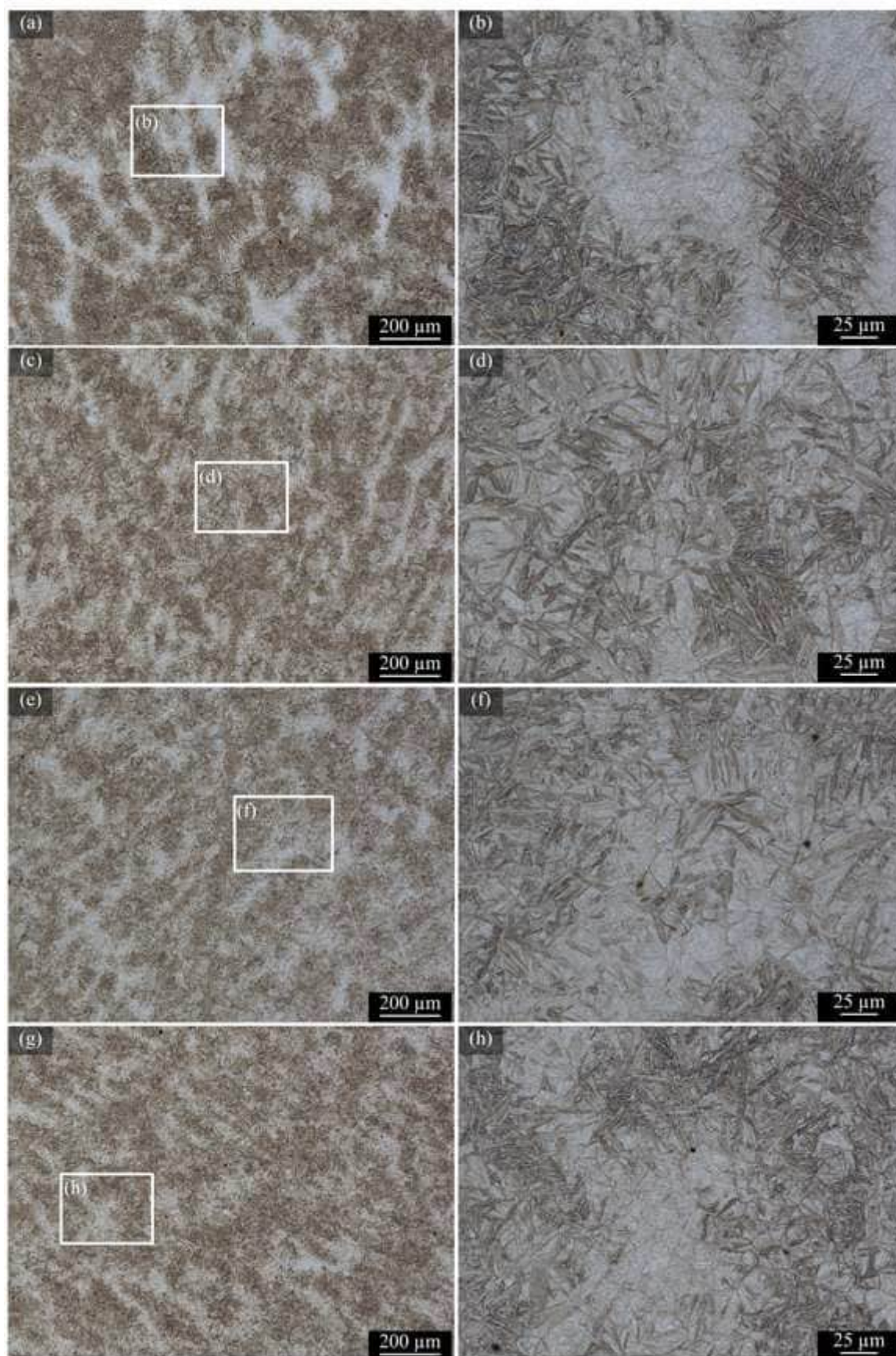
Przeprowadzenie złożonych obróbek cieplnych doprowadziło do wykształcenia złożonych mikrostruktur. Zostały one pokazane na rys. 9.1-9.4. Niezależnie od zrealizowanego wariantu głównymi składnikami mikrostruktury były wiązki bainitu powstałe podczas dwustopniowego bainityzowania, austenit szczątkowy oraz węgliki (jeśli zastosowane IAT doprowadziło do ich wydzielenia). Wśród wiązek bainitu można wyróżnić dwie populacje: z bainityzowania w 330 °C oraz bainityzowania w 230 °C. Widocznym jest, że w mikrostrukturze tworzą się skupiska wiązek bainitu z 330 °C (ciemniejsze obszary). Wiązki bainitu z 230 °C rozpinają się pomiędzy wiązkami wyżjtemperaturowego bainitu, a także tworzą własne skupiska (jasne obszary). Obecność skupisk bainitu niżjtemperaturowego wynika z zachowania bloków nieprzemienionego austenitu po bainityzowaniu pierwszego stopnia. Mikrostruktury z poszczególnych stanów są do siebie bardzo podobne. Wiązki bainitu często wchodzą ze sobą w kolizje, tworząc w kontekście granic ziaren złożoną strukturę. Jedynie obróbki cieplne wykorzystujące IAT w 800 i 700 °C się wyróżniają - za sprawą struktury węglkowej wprowadzonej podczas wygrzewania pośredniego.



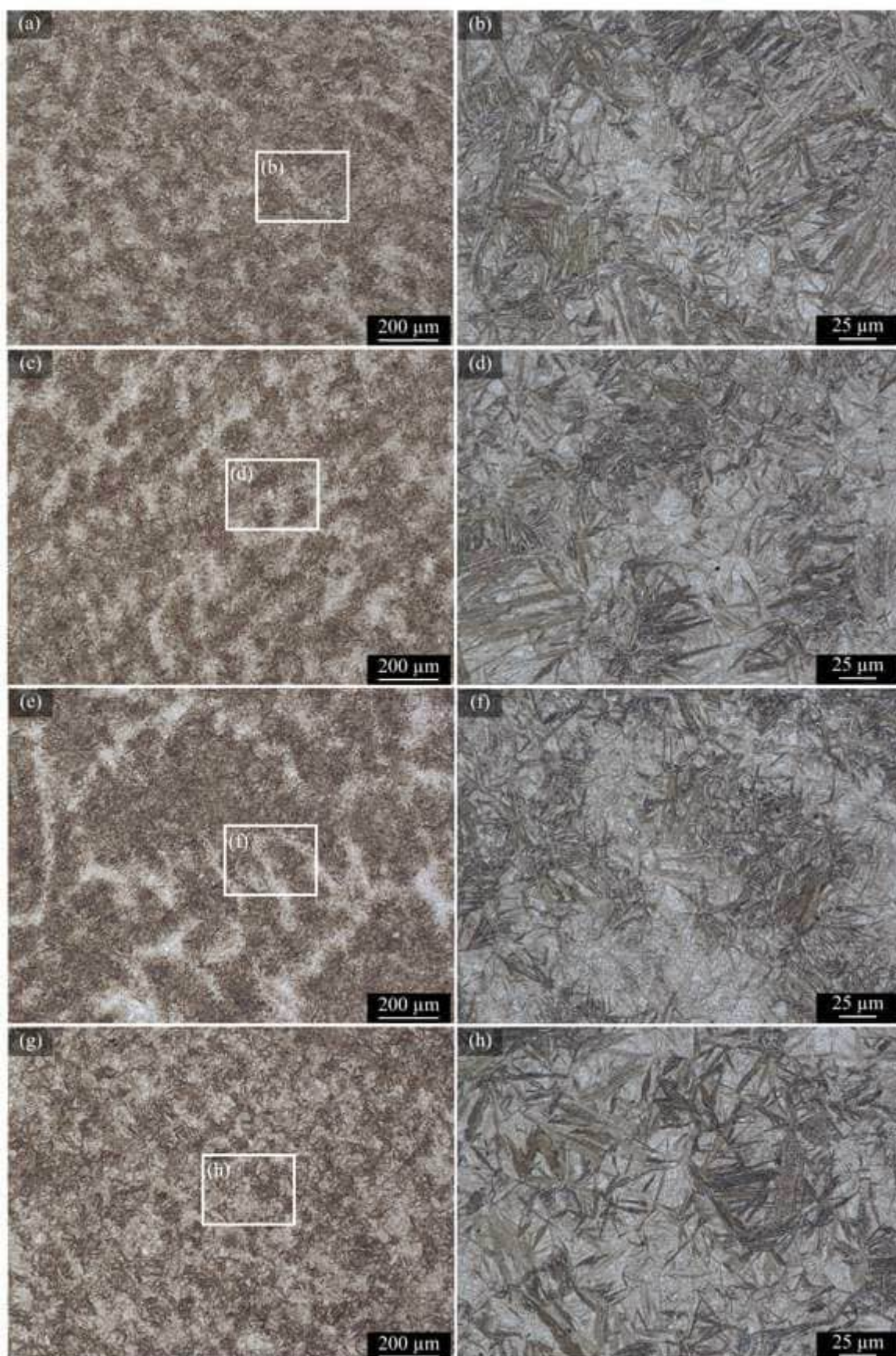
Rysunek 9.1. Zestawienie mikrostruktur po złożonych obróbkach cieplnych: 800 °C 15 min (a, b), 800 °C 45 min (c, d), 800 °C 120 min (e, f), bez IAT (g, h)



Rysunek 9.2. Zestawienie mikrostruktur po złożonych obróbkach cieplnych: 700 °C 6,5 min (a, b), 700 °C 13,5 min (c, d), 700 °C 20 min (e, f), 700 °C 27 min (g, h)



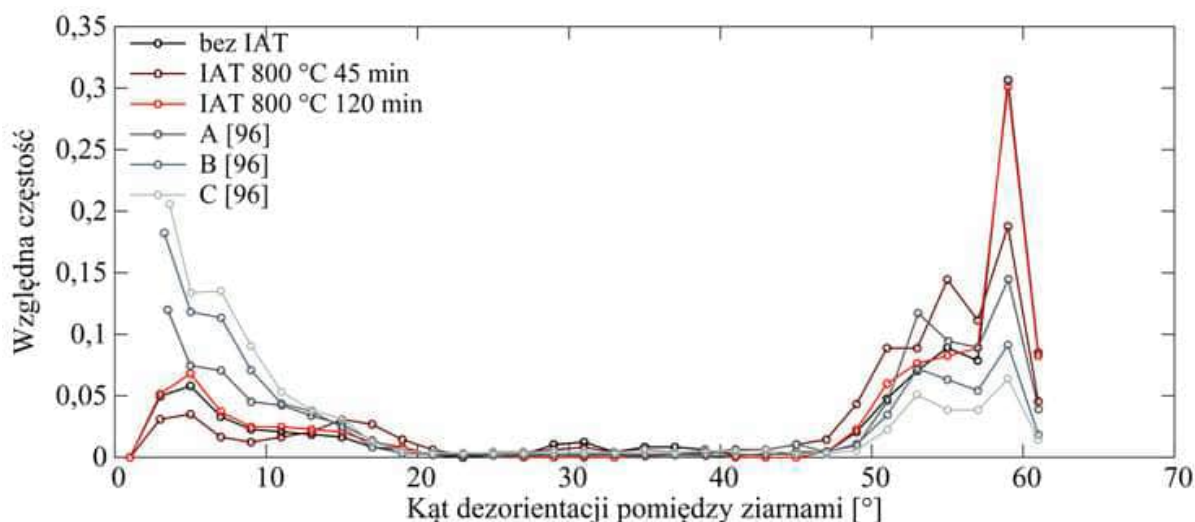
Rysunek 9.3. Zestawienie mikrostruktur po złożonych obróbkach cieplnych: $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1 h (a, b), $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2 h (c, d), $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 4 h (e, f), $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 6 h (g, h)



Rysunek 9.4. Zestawienie mikrostruktur po złożonych obróbkach cieplnych: $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1 h (a, b), $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2 h (c, d), $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 4 h (e, f), $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 6 h (g, h)

Na początku niniejszej pracy przedstawiono ideę wprowadzenia węglików do austenitu przed bainityzowaniem. Docelowo miały one znajdować się we wnętrzu macierzystych ziaren austenitu, a podczas bainityzowania stanowić miejsca zarodkowania heterogenicznego i prowadzić do wytworzenia ferrytu gwieżdzistego. Ferryt gwieżdzisty miał z kolei zwiększyć ilość kolizji między wiązkami bainitu, komplikując przestrzenny układ granic ziaren, a dzięki temu zwiększyć odporność stali na pękanie. Jak pokazały badania, wydzielone podczas IAT węgliki ulokowane były nie wewnątrzziarnowo, ale na PAGB. Niemniej w czasie obserwacji mikroskopowych w mikrostrukturze obrobionych cieplnie stali dostrzeżono formy strukturalne przypominające ferryt gwieżdzisty. Co więcej, zauważono wiązki bainitu biegnące wzdłuż PAGB, które nazwano formami "wianuszkowymi". Obserwacje mikrostruktury po złożonych obróbkach cieplnych dały się poznać jako bogate we wzajemnie się blokujące wiązki bainitu. Aby ilościowo ocenić stopień skomplikowania uzyskanej struktury, zdecydowano się przeprowadzić badania EBSD dla wybranych stanów.

Przedstawione wcześniej zdjęcia mikrostruktur uzyskanych na drodze złożonych obróbek były do siebie bardzo podobne, co nie powinno dziwić, biorąc pod uwagę zgodność temperatur segmentów bainityzowania. Aby powiązać wpływ IAT na końcową mikrostrukturę z właściwościami mechanicznymi, zdecydowano się wykorzystać metodę EBSD. Na rys. 9.5 zostały zestawione rozkłady dezorientacji kątowej pomiędzy ziarnami rozpoznanymi jako ferryt (w domyśle bainityczny) dla dwóch stanów z IAT w 800 °C oraz dla stanu bez IAT (znacznie różniącymi się kinetyką przemiany bainitycznej w 330 °C). Dodatkowo dla porównania dołączone zostały rozkłady z pracy, której autorami byli Díaz-Fuentes, Iza-Mendia i Gutiérrez [96]. W swojej pracy badali oni wpływ mikrostruktur zawierających ferryt gwieżdzisty na udurowienie. Obecność AF była w ich pracy poświadczona zdjęciami mikrostruktur. Jako podłoże dla rozwoju AF posłużyły cząstki złożone z siarczków CuS i MnS oraz tlenków. W czasie ich badań stale były austenitowane w 1250 °C przez 45 minut i bainityzowane w 450 °C (A i C), lub w 550 °C (B). Na uwagę zasługuje to, że w niniejszej pracy uzyskano wyższy udział granic wysokokątowych niż u przywołanych autorów, chociaż uzyskane mikrostruktury nie zawierały typowego AF. Może to wskazywać na zwiększoną kolizyjność i wielokierunkowość wiązek ferrytu bainitycznego po obróbkach wykorzystujących IAT [90]. Należy uznać to za bardzo korzystne z punktu widzenia zwiększenia odporności na pękanie.

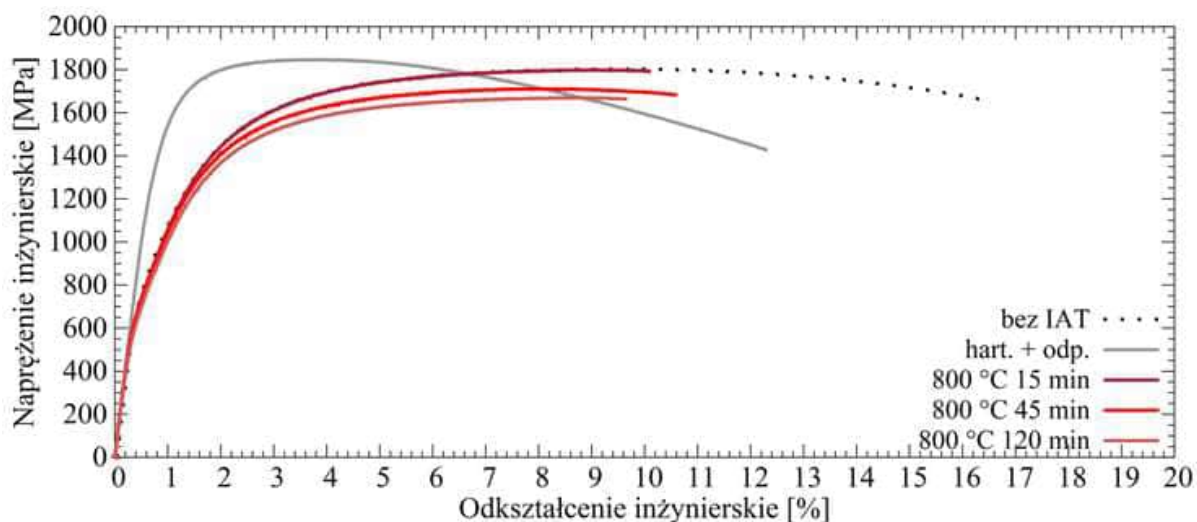


Rysunek 9.5. Dezorientacja między ziarnami ferrytu*

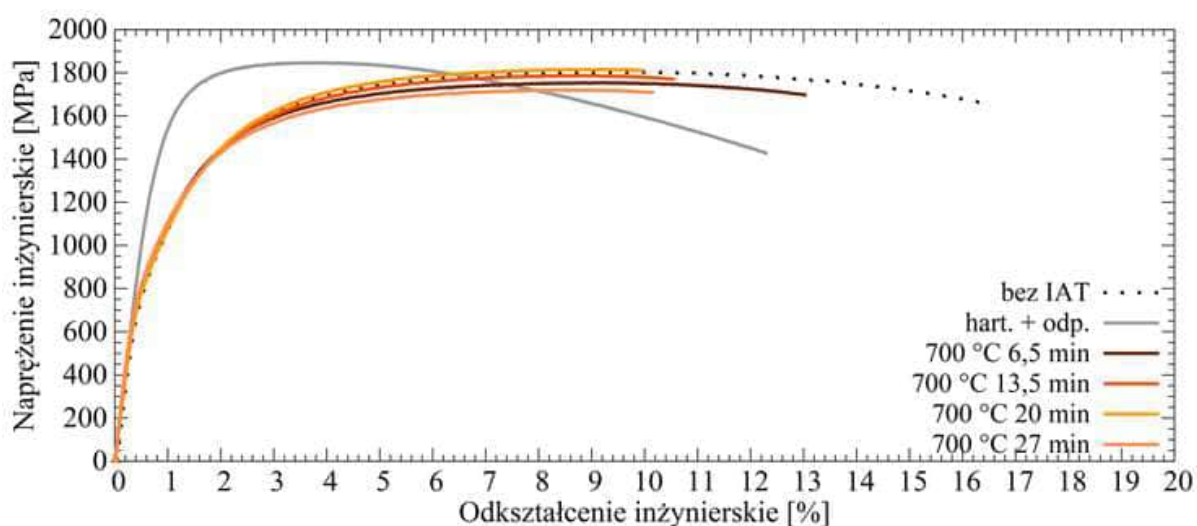
9.3. Właściwości mechaniczne

Na rys. 9.6 przedstawione zostały krzywe rozciągania dla stanów po złożonych obróbkach cieplnych wykorzystujących IAT w temp. 800 °C. Można zauważyć, że krzywe rozciągania odpowiadające obróbkom dwustopniowego bainityzowania wyraźnie różnią się od tej dla hartowania i odpuszczania. Różnica polega na względnie dużej podatności na odkształcenie plastyczne w zakresie naprężeń poniżej 1600 MPa stanów bainitycznych. Przebieg krzywych dla stanów bainitycznych jest podobny, chociaż można wskazać pewne różnice. Po obróbkach wykorzystujących IAT wydłużenie całkowite jest wyraźnie niższe niż dla bainityzowania dwustopniowego bez wygrzewania pośredniego. Można też zauważyć gradację wytrzymałości na rozciąganie. W przypadku obróbek wykorzystujących IAT w temp. 700, 600 i 500 °C (rys. 9.7-9.9) bieg krzywych rozciągania jest bardzo podobny do tego dla bainityzowania bez IAT, przy czym osiągane są niższe wartości wydłużenia całkowitego. Wartości wytrzymałości na rozciąganie, umownej granicy plastyczności, wydłużeń równomiernego i całkowitego zostały przedstawione i omówione w dalszej części rozdziału.

* Rozkłady reprezentujące wyniki innych autorów zostały pozyskane poprzez sczytanie odpowiednich wartości z oryginalnych wykresów, a następnie przeliczenie ich, aby odpowiadały krokowi kątowemu stosowanemu w niniejszej pracy.

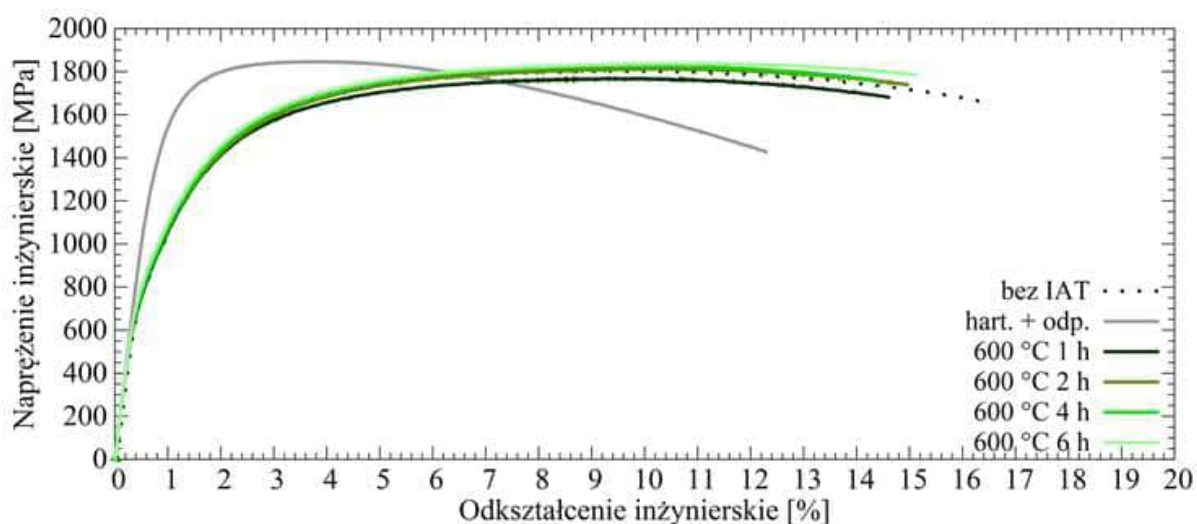


Rysunek 9.6. Krzywe rozciągania po złożonych obróbkach cieplnych, w tym wykorzystujących IAT w temp. 800 °C

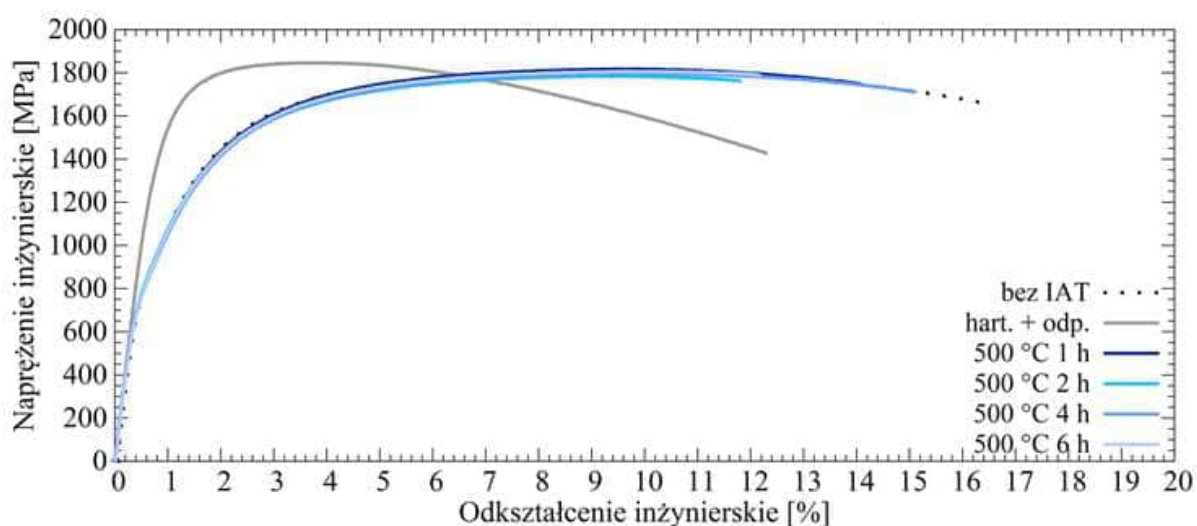


Rysunek 9.7. Krzywe rozciągania po złożonych obróbkach cieplnych, w tym wykorzystujących IAT w temp. 700 °C

Na rys. 9.10 przedstawiona została mapa właściwości twardość HRC vs umowna granica plastyczności. Jak można zauważyć, obróbki bainityzowania dwustopniowego przyniosły wyraźnie niższe wartości umownej granicy plastyczności (ok. 750 - 900 MPa) niż hartowanie i odpuszczania (1493 MPa) oraz porównywalną twardość (ok. 49 - 52 HRC dla wariantów bainitycznych, 53 HRC dla ulepszenia cieplnego). Porównanie wariantów bainitycznych pozwala dostrzec, że poza dwoma wyjątkami wprowadzenie IAT przyniosło niższe wartości $R_{p0,2}$ niż dla stanu bez IAT. Obserwacja ta dotyczy zarówno stanów o niższej, jak i wyższej twardości



Rysunek 9.8. Krzywe rozciągania po złożonych obróbkach cieplnych, w tym wykorzystujących IAT w temp. 600 °C



Rysunek 9.9. Krzywe rozciągania po złożonych obróbkach cieplnych, w tym wykorzystujących IAT w temp. 500 °C

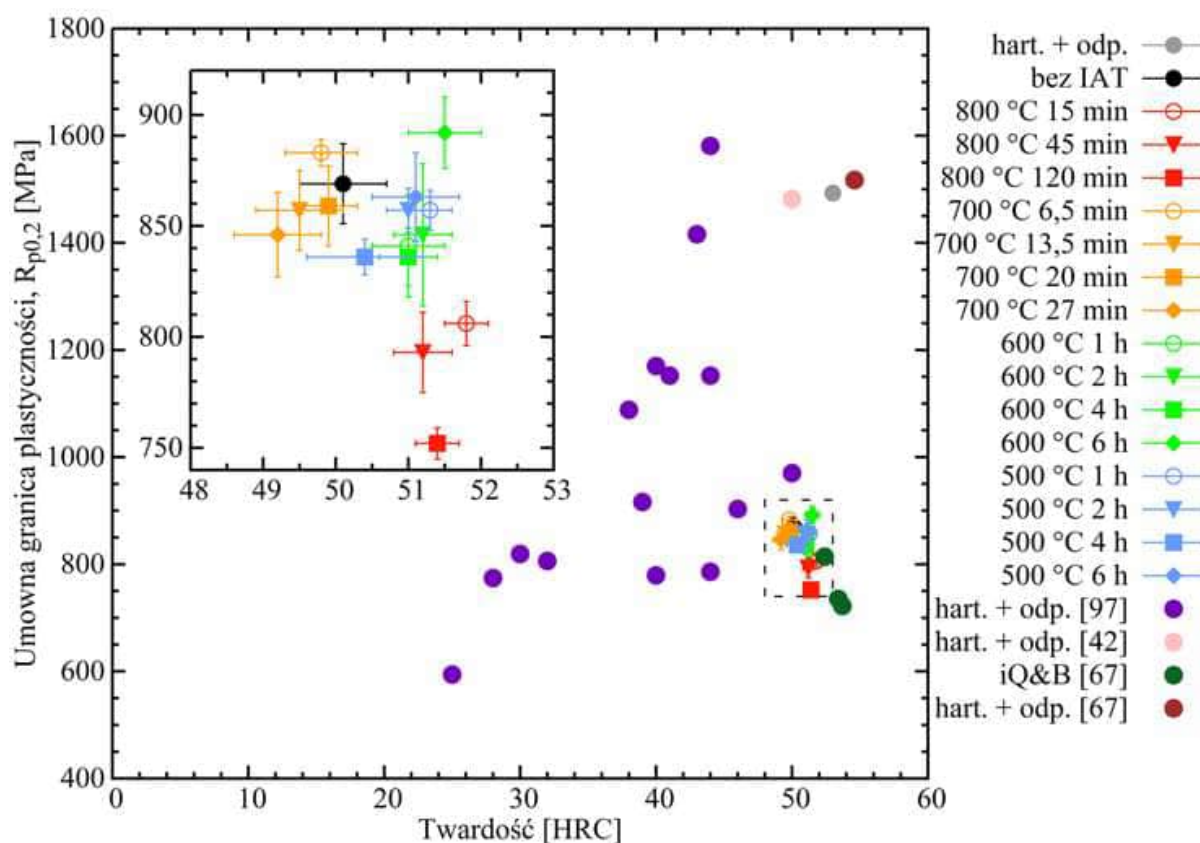
niż dla stanu bez IAT. Jest to bardzo ciekawy wynik, wbrew ogólnej inżynierskiej intuicji, według której należałoby się spodziewać sprzężenia twardości i umownej granicy plastyczności - wzrostu jednego wraz z drugim i *vice versa*. Takie sprzężenie było widoczne np. w pracy Qamara poświęconej wpływowi hartowania i odpuszczania na właściwości mechaniczne stali AISI H11 [97]. Co więcej, właściwości uzyskane po obróbkach wykorzystujących bainityzowanie skupiają się w ćwiartce wysokich twardości i niskich $R_{p0,2}$. Efekt niskiej $R_{p0,2}$ stali EN X37CrMoV5-1 przy stosunkowo wysokiej twardości był również widoczny po obróbce cieplnej składającej

się z bainityzowania poprzedzonego podhartowaniem martenzytycznym (obróbka iQ&B) [67]. We wspomnianej pracy Autora *et al.* obróbki iQ&B przyniosły $R_{p0,2}$ na poziomie ok. 720 - 810 MPa, a hartowanie i odpuszczanie ok. 1520 MPa oraz zbliżoną twardość. Jednocześnie udział austenitu szczątkowego po obróbkach iQ&B wynosił 32 - 36 %obj., czyli ponad 3-krotnie więcej niż po hartowaniu i odpuszczaniu (ok. 10 %obj). Niewątpliwie odmienne właściwości mechaniczne stali po obróbkach wykorzystujących bainityzowanie stanowią konsekwencję istotnie różnej mikrostruktury.

Wracając do obróbek wykorzystujących IAT, można zauważyć, że podlegają pewnemu zgrupowaniu, a kryterium przynależności do zbioru jest temperatura IAT. Obróbki z IAT w 800 °C przynoszą jedne z najwyższych wartości twardości i jednocześnie najniższe wartości $R_{p0,2}$, a stosowanie dłuższych czasów IAT łączy się z coraz niższymi wartościami $R_{p0,2}$. Z kolei obróbki z IAT w 700 °C przynoszą twardości niższe niż obróbka bez IAT i niższe wartości $R_{p0,2}$ (za wyjątkiem wariantu 700 °C 6,5 min). Tutaj również widać, że stosowanie dłuższych czasów IAT łączy się z coraz niższymi wartościami $R_{p0,2}$. Z kolei obróbki z IAT w 600 i 500 °C tworzą mieszany zbiór o twardościach większych niż dla obróbki bez IAT, ale niższych wartościach $R_{p0,2}$ (poza wariantem 600 °C 6 h).

Rys. 9.11 przedstawia mapę właściwości wytrzymałości na rozciąganie vs umowna granica plastyczności. Wyniki uzyskane w niniejszej pracy zestawione zostały z dostępnymi danymi literaturowymi dla omawianej stali. Poza danymi z pracy Autora *et al.* [67], Qamara [97] oraz Robertsa, Kraussa i Kennedy'ego [2] zostały również przytoczone wyniki Marciniaka *et al.* [49] oraz Kalisha i Kulina [44]. Ogólnie widoczną zależnością jest wzrost wytrzymałości na rozciąganie wraz ze wzrostem umownej granicy plastyczności. Na tle osiągnięć innych naukowców wyniki uzyskane w niniejszej pracy lokują się w zakresie niskich wartości $R_{p0,2}$ (ok. 750 - 900 MPa) i umiarkowanie wysokich wartości R_m (ok. 1650 - 1850 MPa). Obróbki z IAT w 800 i 700 °C dały niższe wartości R_m niż bainityzowanie niepoprzedzone IAT. Jednocześnie można zauważyć, że obróbki z IAT w 700 °C przyniosły lepsze efekty niż z IAT w 800 °C. W przypadku obróbek z IAT w 600 i 500 °C wyniki są podobne lub nawet wyższe w porównaniu z obróbką odniesienia. Nie stwierdzono, aby dłuższy czas IAT łączył się z obniżeniem R_m w przypadku wariantów z tej samej grupy temperaturowej IAT.

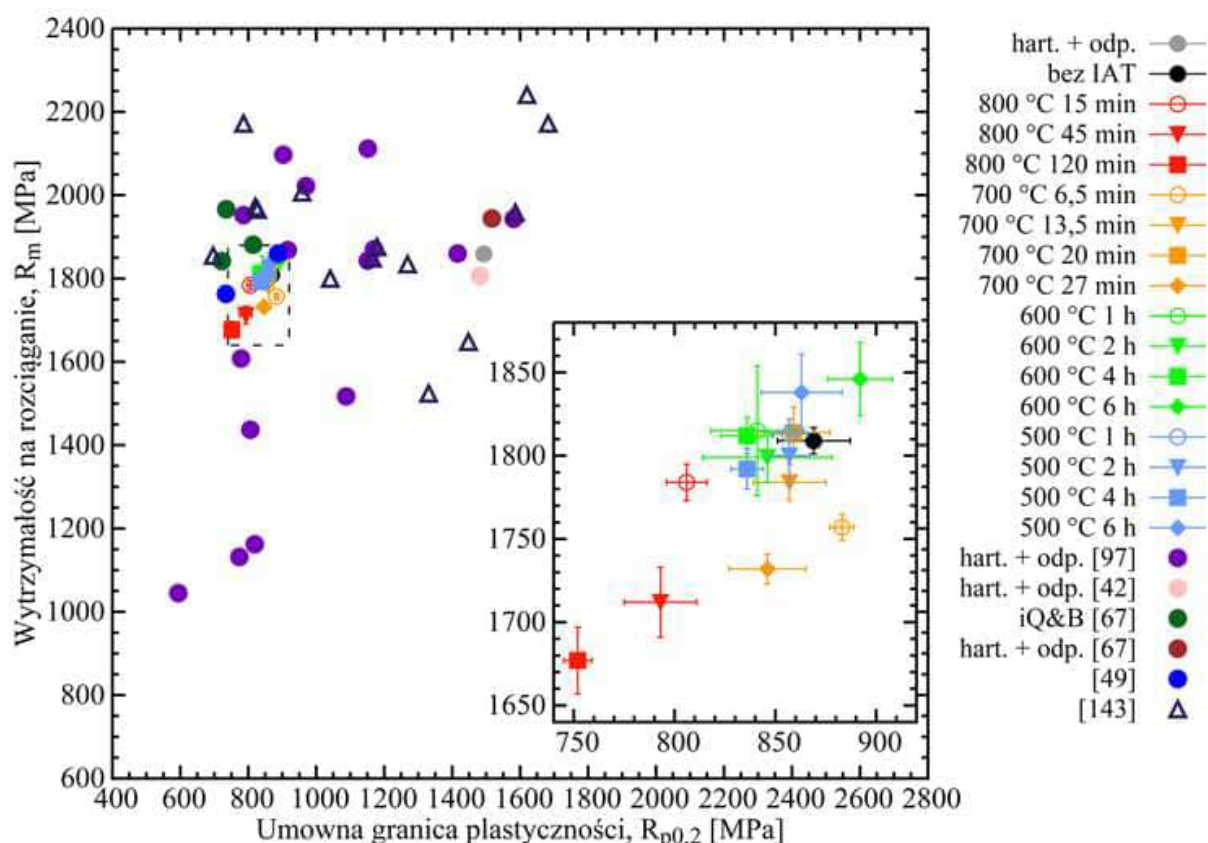
Obróbki wykorzystujące IAT przyniosły niższe wartości wydłużenia całkowitego A_c niż obróbka odniesienia bez IAT i mieściły się w zakresie ok. 7-16% - rys. 9.12. W przypadku obróbek z IAT w 800 i 700 °C (za wyjątkiem wariantu 700 °C 6,5 min) uzyskane wartości



Rysunek 9.10. Relacja między twardością HRC a umowną granicą plastyczności dla złożonych obróbek cieplnych

A_c były nawet niższe niż dla wariantu *hart. + odp.*. W przypadku wydłużenia równomiernego A_r stany z IAT w 800 i 700 °C umiejscowiły się pomiędzy wynikami wariantów *hart. + odp.* i *bez IAT*. Z kolei wyniki dla stanów z IAT 600 i 500 °C przyniosły wyższe wartości A_r niż stan bainityzowany bez IAT. Porównując wyniki z uzyskanymi w pracy Autora *et al.* [67], można zauważyć, że obróbki wykorzystujące dwustopniowe bainityzowanie poprzedzone IAT przyniosły niższą ciągliwość niż obróbki wykorzystujące jednostopniowe bainityzowanie poprzedzone hartowaniem martenzytycznym.

Na rys. 9.13 przedstawiona została mapa właściwości wydłużenie całkowite vs praca łamania. Przeprowadzone obróbki z IAT pozwoliły uzyskać wartości pracy łamania na poziomie ok. 8-13 J, umiejscawiając efekty obróbek pomiędzy wynikami wariantów *hart. + odp.* i *bez IAT*. Należy zauważyć, że pod względem pracy łamania nie doszło do separacji wyników pochodzących z różnych grup temperaturowych IAT. Ponadto stany z IAT w 800 i 700 °C pomimo wyraźnie niższych wartości A_c miały wartości pracy łamania porównywalne z innymi wariantami obróbek z IAT. Porównując wyniki uzyskane w niniejszej pracy, można zauważyć, że lokują się one



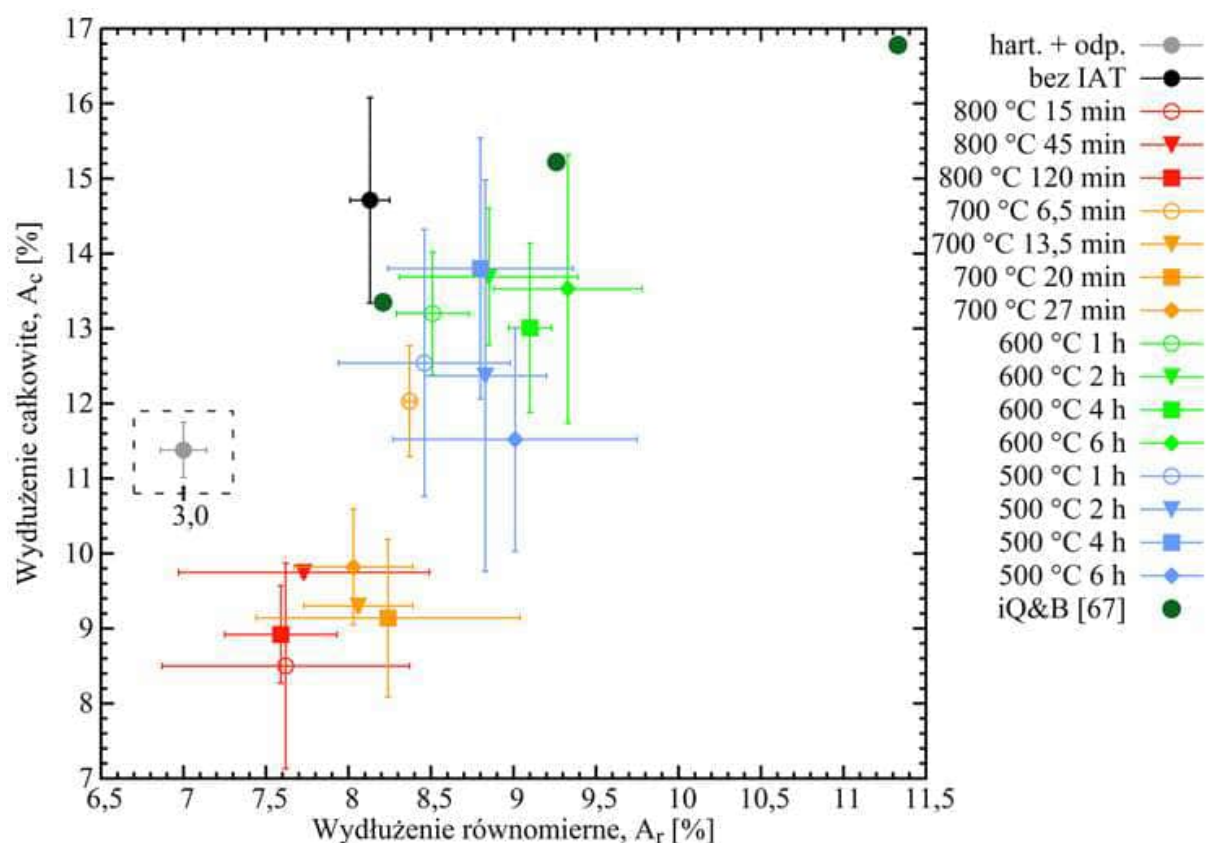
Rysunek 9.11. Relacja między umowną granicą plastyczności a wytrzymałością na rozciąganie dla złożonych obróbek cieplnych

w ćwiartce niskich wartości A_c i pracy łamania, wypadając gorzej niż uzyskane na drodze hartowania i odpuszczania przez Qamara [97]. Obróbki wykorzystujące jednostopniowe bainityzowanie poprzedzone hartowaniem martenzytycznym przyniosły lepsze efekty na tym polu [67].

Dla wybranych stanów (po jednym z każdej grupy temperaturowej IAT*) zostały przeprowadzone dodatkowo próby ściskania oraz testy odporności na pękanie. Na rys. 9.14 przedstawione zostały krzywe ściskania dla stanów po złożonych obróbkach cieplnych, a na rys. 9.15 zestawione wartości umownej granicy plastyczności. Warto uwagi jest to, że w próbie ściskania uzyskano znacznie wyższe wartości $R_{p0,2}$ niż w próbie rozciągania. Przebieg krzywych ściskania jak również wartości $R_{p0,2}$ dla stanów z dwustopniowym bainityzowaniem (z IAT i bez niego) można uznać za zbliżone.

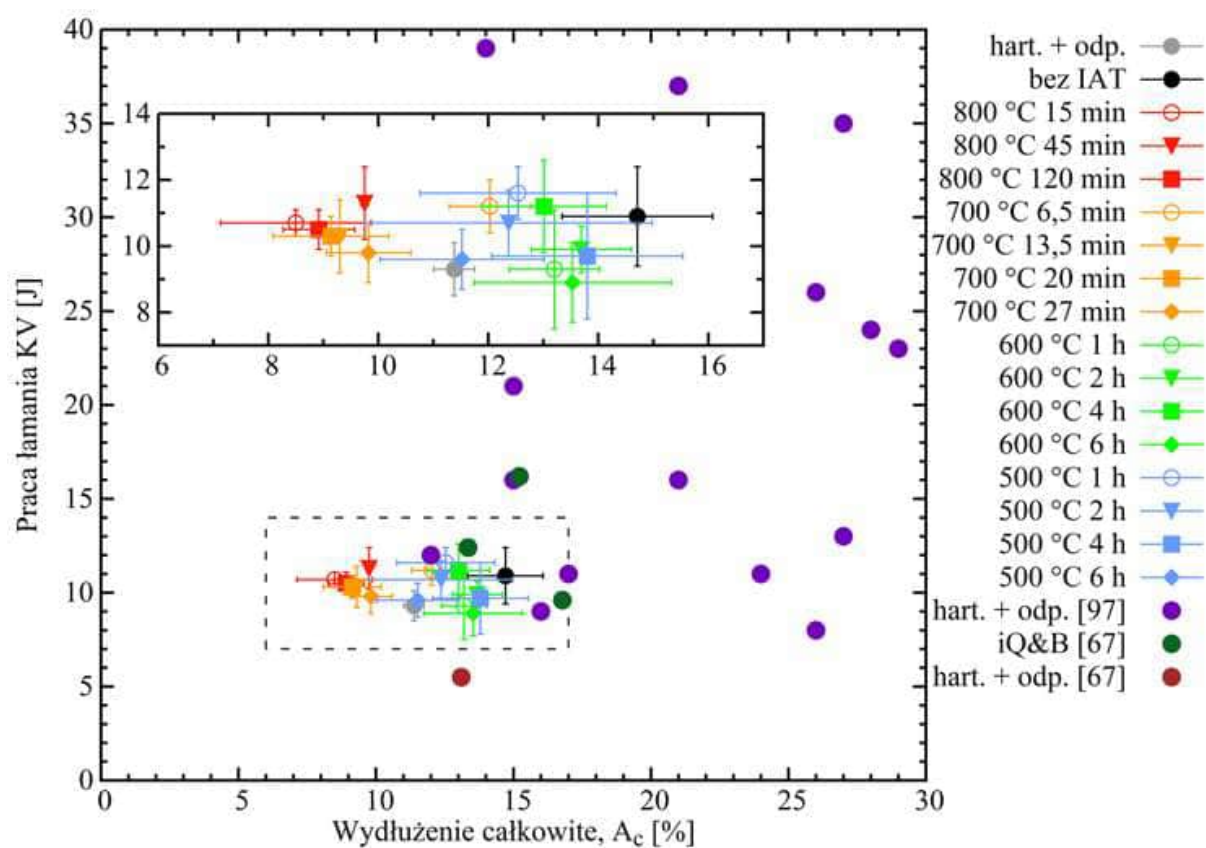
Na rys. 9.16 zestawione ze sobą zostały krzywe zmian rozwarcia pęknięcia rejestrowane podczas testów odporności na pękanie. Krzywe dla stanów bainitycznych biegną dość podobnie,

* Wybrano te o największym iloczynie plastyczności i udurowienia.

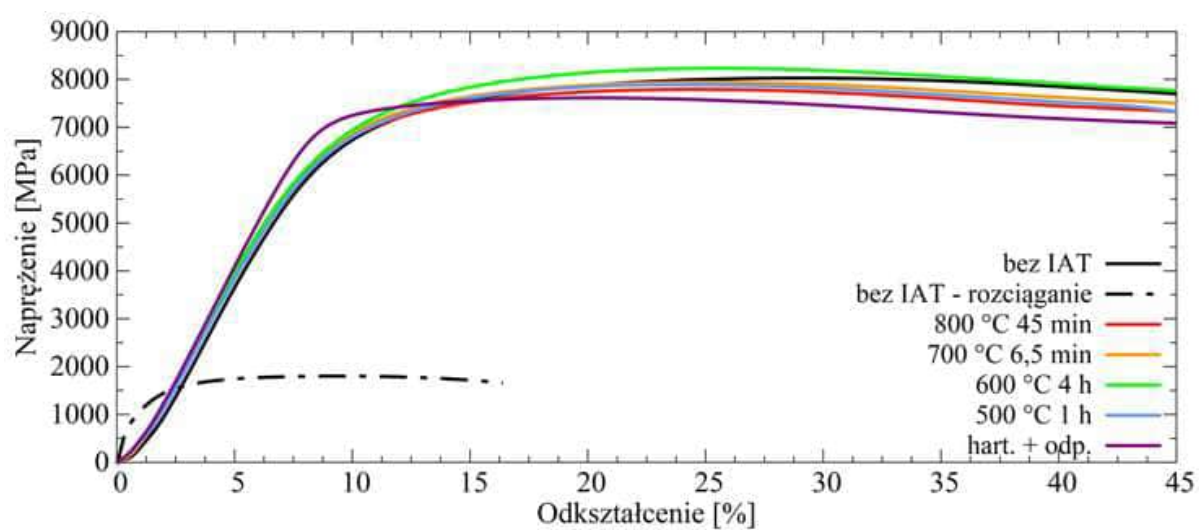


Rysunek 9.12. Relacja między wydłużeniem równomiernym a całkowitym dla złożonych obróbek cieplnych

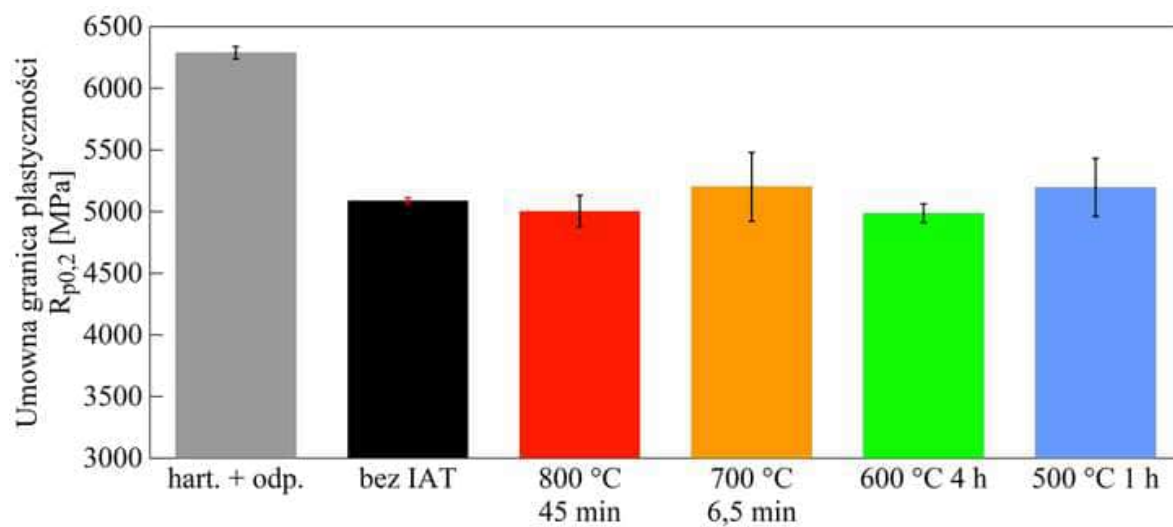
z pewnym odstępstwem dla stanu $800\text{ }^{\circ}\text{C } 45\text{ min}$, osiągając wyższą wartość obciążenia niż stan *hart. + odp.* Przedstawione na rys. 9.17 pokazują, że stany z IAT wykazały większą obliczeniową odporność na pękanie K_Q niż stan *hart. + odp.* i jednocześnie mniejszą niż stan *bez IAT*, przy czym nie były to duże różnice. Zestawienie pracy łamania z obliczeniową odpornością na pękanie 9.18 nie ujawniło relacji pomiędzy właściwościami, co może też być skutkiem niedużego zróżnicowania tych właściwości pomiędzy wariantami.



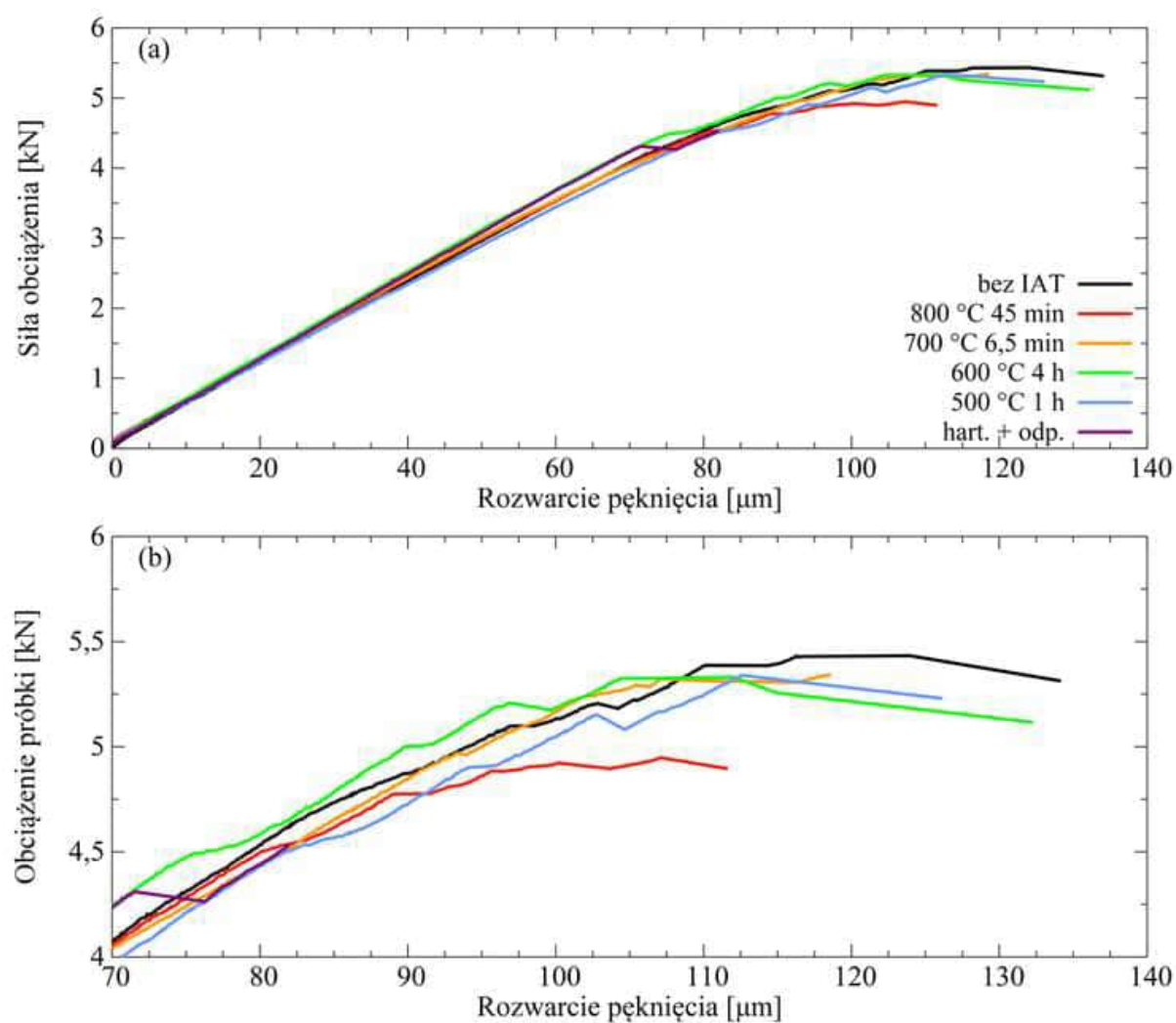
Rysunek 9.13. Relacja między wydłużeniem całkowitym a pracą łamania dla złożonych obróbek cieplnych



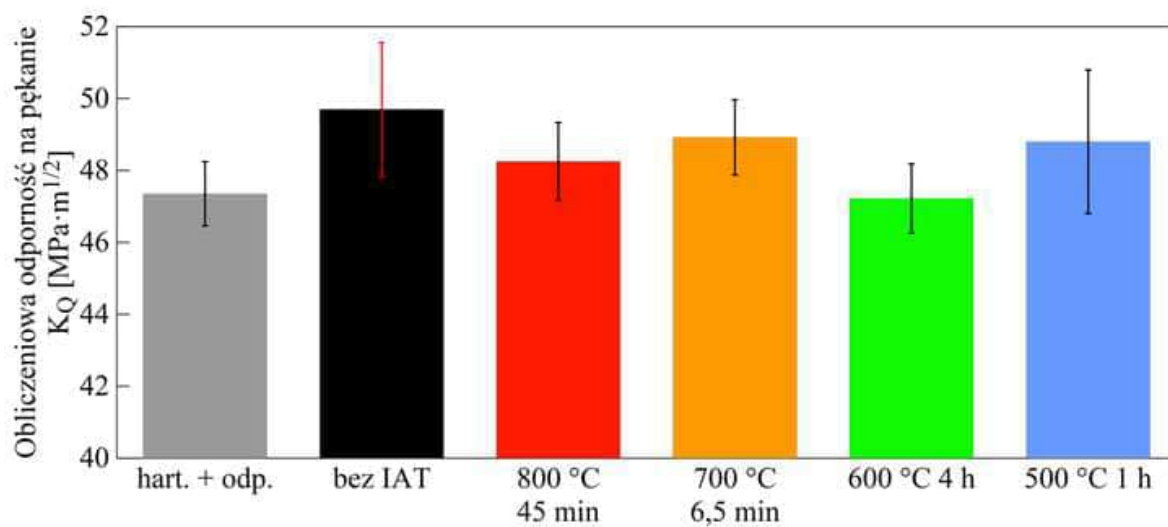
Rysunek 9.14. Krzywe ściskania po złożonych obróbkach cieplnych



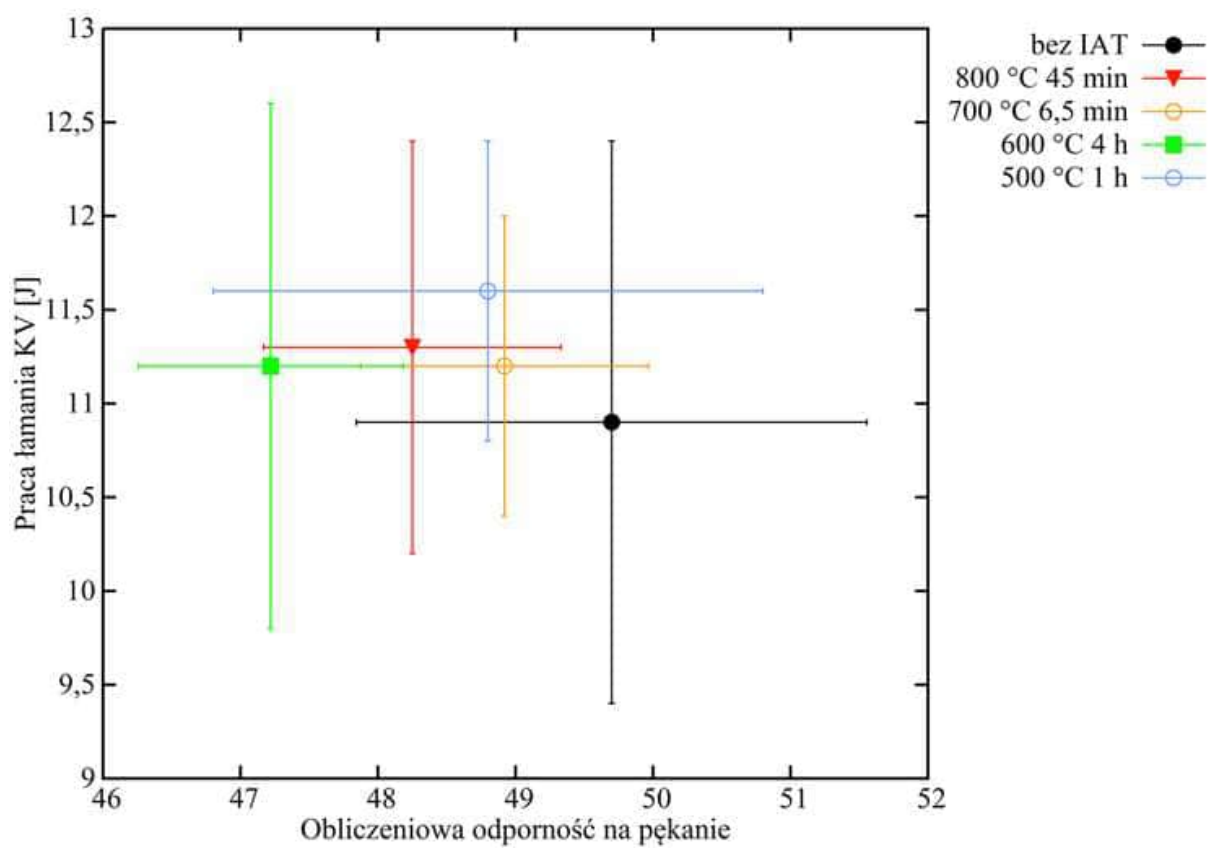
Rysunek 9.15. Umowne granice plastyczności z testów ściskania po złożonych obróbkach cieplnych



Rysunek 9.16. Krzywe zmian rozwarcia pęknięcia po złożonych obróbkach cieplnych



Rysunek 9.17. Obliczeniowa odporność na pękanie



Rysunek 9.18. Relacja pomiędzy odpornością na pękanie a udarnością

9.4. Dyskusja i podsumowanie

Ocena wpływu IAT na właściwości mechaniczne jest problemem złożonym. Z jednej strony wprowadzone węgliki same z siebie prowadzą do zmiany odpowiedzi materiału na obciążenie. Z drugiej, wydzielanie węglików wpływa na właściwości pośrednio, gdyż powoduje zubożenie osnowy w węgiel i dodatki stopowe, co przekłada się na osłabienie umocnienia roztworowego, a przez zmianę kinetyki przemiany bainitycznej prowadzi do przekształcenia struktury bainityczno-austenitycznej. Wobec tego przy analizie efektów wieloskładnikowej mikrostruktury potrzebne jest poszerzenie perspektywy i, na ile to możliwe, holistyczne spojrzenie.

W tej sekcji omówione zostaną następujące kwestie:

- jak otrzymany zbiór wyników odnajduje się w zestawieniu z innymi stalami po obróbce cieplnej,
- jaki jest bezpośredni wpływ węglików wprowadzonych podczas IAT na właściwości mechaniczne,
- jak zmiana kinetyki przemiany bainitycznej przekłada się na właściwości mechaniczne i czy pozwala skompensować niekorzystne efekty związane z obecnością węglików w mikrostrukturze.

Obróbki złożone wykorzystujące IAT na tle innych obróbek cieplnych

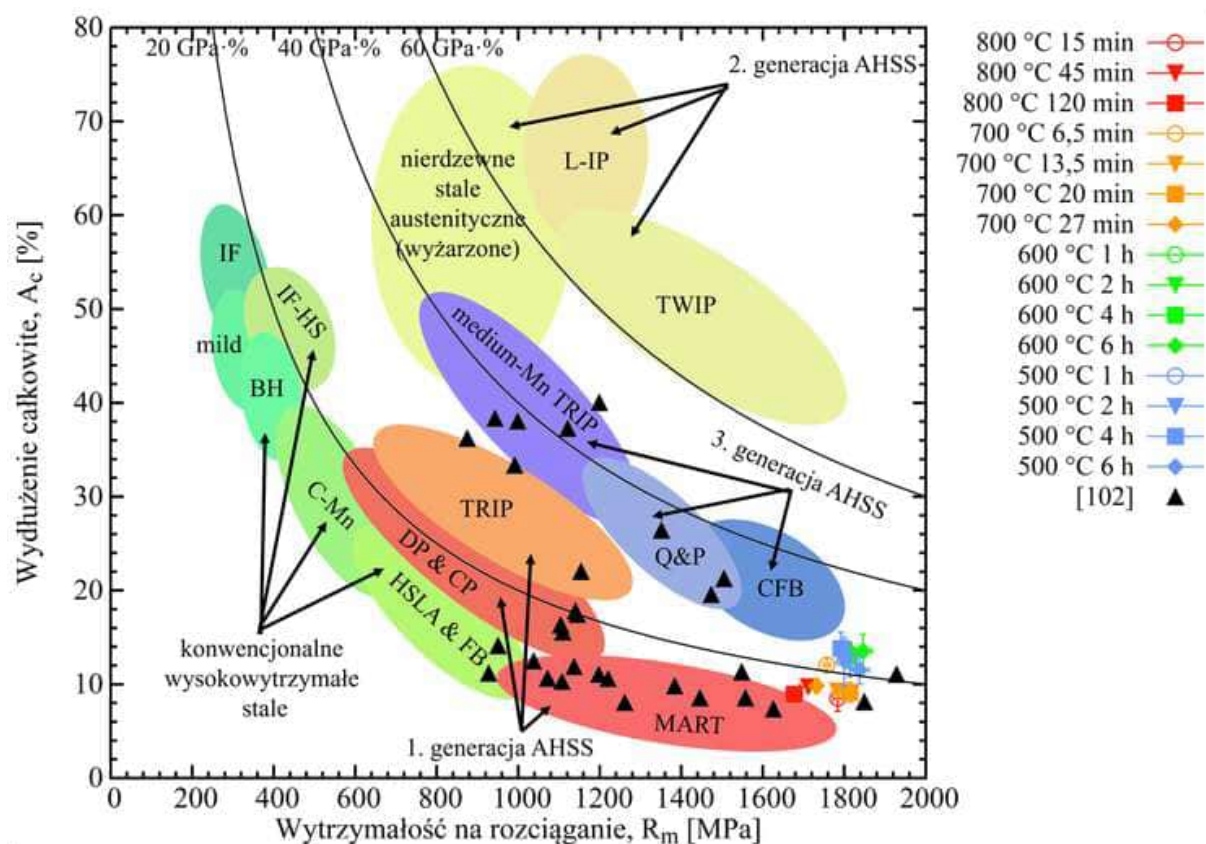
Pierwsze pytanie, jakie nasuwa się po przeprowadzeniu nowych obróbek cieplnych zwykle brzmi: czy jest lepiej? Czy zastosowanie złożonych obróbek z IAT przyniosło lepsze właściwości mechaniczne niż obróbki konwencjonalne? W niniejszej pracy wprowadzono dwa stany odniesienia - wariant z bainityzowaniem dwustopniowym bez uprzedniego IAT oraz wariant z hartowaniem martenzytycznym i podwójnym odpuszczaniem. Ponadto w miarę dostępności danych otrzymane wyniki zestawiono z uzyskanymi przez innych badaczy dla stali o zbliżonym składzie chemicznym - rys. 9.10-9.13. Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że przeprowadzone złożone obróbki cieplne nie wypadły lepiej niż zoptymalizowane warianty obróbki konwencjonalnej, a w wielu przypadkach na pierwszy rzut oka wypadły gorzej. Nie powinno to jednak dziwić, biorąc pod uwagę, że skład chemiczny i technologia ulepszania cieplnego tej grupy stali mają za sobą długą tradycję rozwoju. Niniejsza praca stanowi zaś pierwsze podejście do podjętego problemu badawczego i pozostawia wiele przestrzeni do optymalizacji zaproponowanej złożonej obróbki cieplnej. Warto również zwrócić uwagę na to, że różnice składu chemicznego między stalą użytą w niniejszej pracy, a materiałami użytymi w przywołanych badaniach również mają

znaczenie. Przykładowo, z pracy Mesquita *et al.* wynika, że zwiększony udział krzemu w stali H11 wpływa niekorzystnie na jej udurowienie [58].

Z pewnością zaproponowane obróbki ustępują obróbkom konwencjonalnym pod względem granicy plastyczności – rys. 9.11. Nie jest to jednak wyłączna cecha obróbek z IAT, ale rzecz wynikająca w dużej mierze z wysokiego udziału austenitu szczątkowego. W przypadku ulepszenia cieplnego przeprowadzonego przez Autora udział austenitu szczątkowego wyniósł $8,6 \pm 2,1$ %obj. Dla złożonych obróbek było to 25,6 – 33,9 %obj. Gdy weźmie się pod uwagę, że granica plastyczności austenitu mieści się w granicach 350 – 770 MPa [98], to niska granica plastyczności wariantów z bainityzacją jest zrozumiała. Austenit jako najbardziej miękka faza jako pierwszy ulega odkształceniu plastycznemu [98, 99]. W innej pracy Autora *et al.*, w której stal o podobnym składzie chemicznym bainityzowano poniżej M_s (w obecności martenzytu uprzedniego), udział austenitu szczątkowego wynosił 32,3 - 35,8 %obj., a $R_{p0,2}$ osiągnęła wartość 722 - 814 MPa [67] (pomimo obecności nisko odpuszczonego martenzytu na poziomie nieco powyżej 50 %obj.!). W pracy Marciniaka *et al.* bainityzowanie stali X37CrMoV5-1 w 300 °C przyniosło $45,3 \pm 3,1$ %obj. austenitu szczątkowego i granicę plastyczności na poziomie 734 MPa [49]. Z kolei bainityzowanie dwustopniowe w 300 i 260 °C odpowiednio $35,0 \pm 5,5$ %obj. oraz 888 MPa. Wcale nie oznacza to jednak, że stale bainityczne są skazane na niską granicę plastyczności. Garcia-Mateo i Caballero pokazali, że pomimo udziału 21 – 37 %obj. austenitu szczątkowego możliwe jest uzyskanie granicy plastyczności na poziomie 1250 – 1480 MPa [100]. Należy jednak zauważyć, że procesy bainityzowania realizowali w niższych temperaturach (200 – 300 °C), a użyte przez nich stale zawierały dwukrotnie więcej węgla.

Złożone obróbki z IAT wypadają lepiej, gdy jako kryterium oceny dane będą R_m oraz A_r i A_c . Na rys. 9.19 wyniki uzyskane w niniejszej pracy zostały zestawione z obszarami właściwości dla zaawansowanych stali wysokowytrzymałych (AHSS) z opracowania Soleimani, Kalhora i Mirzadeha [101] i wynikami dla stali TRIP o zawartości węgla od 0,3 do 0,5 %wag. zebranymi przez Uejiego *et al.* [102]. Jak można zauważyć, lokują się one między stalami martenzytycznymi z pierwszej generacji stali AHSS a bezwęglowymi stalami bainitycznymi (CFB) z trzeciej generacji AHSS, wypełniając lukę pomiędzy nimi. Gdy się je porówna z wynikami Uejiego *et al.*, widać, że nie są nietypowe wśród stali TRIP o porównywalnym udziale węgla. Warto również zwrócić uwagę, że w tym zestawieniu należałoby je zaklasyfikować jako stale o wyższej wytrzymałości i plastyczności w porównaniu do stali martenzytycznych AHSS pierwszej generacji, o współczynniku formowalności ($R_m \times A_c$) na poziomie 20 GPa·%. Wpływ efektu TRIP (a także

SIMT) będzie omówiony w dalszej części rozdziału.



Rysunek 9.19. Relacja pomiędzy wydłużeniem a wytrzymałością na rozciąganie zestawiona z obszarami właściwości dla zaawansowanych stali wysokowytrzymałych (AHSS) z opracowania Soleimani, Kalhora i Mirzadeha [101] i wynikami dla stali TRIP o zawartości węgla od 0,3 włącznie do 0,5 %wag. zebranymi przez Uejiego *et al.* [102]

Wpływ obecności węglików na właściwości mechaniczne

Kolejne pytania są następujące: czy obecność węglików wydzielonych podczas IAT istotnie pogorszyła właściwości stali względem stanu bez IAT i czy ewentualne korzyści spowodowane przez IAT były w stanie skompensować wprowadzenie węglików? Negatywny wpływ węglików wydzielonych na granicach ziaren na odporność na pękanie stali jest powszechnie znany [103–107]. W książce poświęconej stalom narzędziowym do pracy na gorąco Robert, Krauss i Kennedy piszą, że tworzenie się siatek węglików na granicach ziaren macierzystego austenitu stanowi przyczynę pogorszonej odporności na pękanie tej rodziny stali [2]. Obecność faz węglkowych, wydzielonych w różnych mikrostrukturalnych lokalizacjach, często jest podawana przez badaczy jako przyczyna obniżonej udurowienia i ciągliwości stali po obróbkach cieplnych

[56, 108–110]. Kruche fazy w mikrostrukturach bainitycznych ograniczały szersze stosowanie stali bainitycznych do momentu opracowania bezwęglkowych stali bainitycznych [5, 111]. Wydzielenia i wtrącenia stanowią przeszkody dla ruchu dyslokacji, działają jako koncentratory naprężeń i mogą stanowić miejsca inicjacji pęknięć [112, 113]. Z drugiej strony, jak pokazują badania innych naukowców, przy odpowiednim ukształtowaniu struktury węglkowej można uzyskać lepsze właściwości niż konwencjonalnie [90, 114–117].

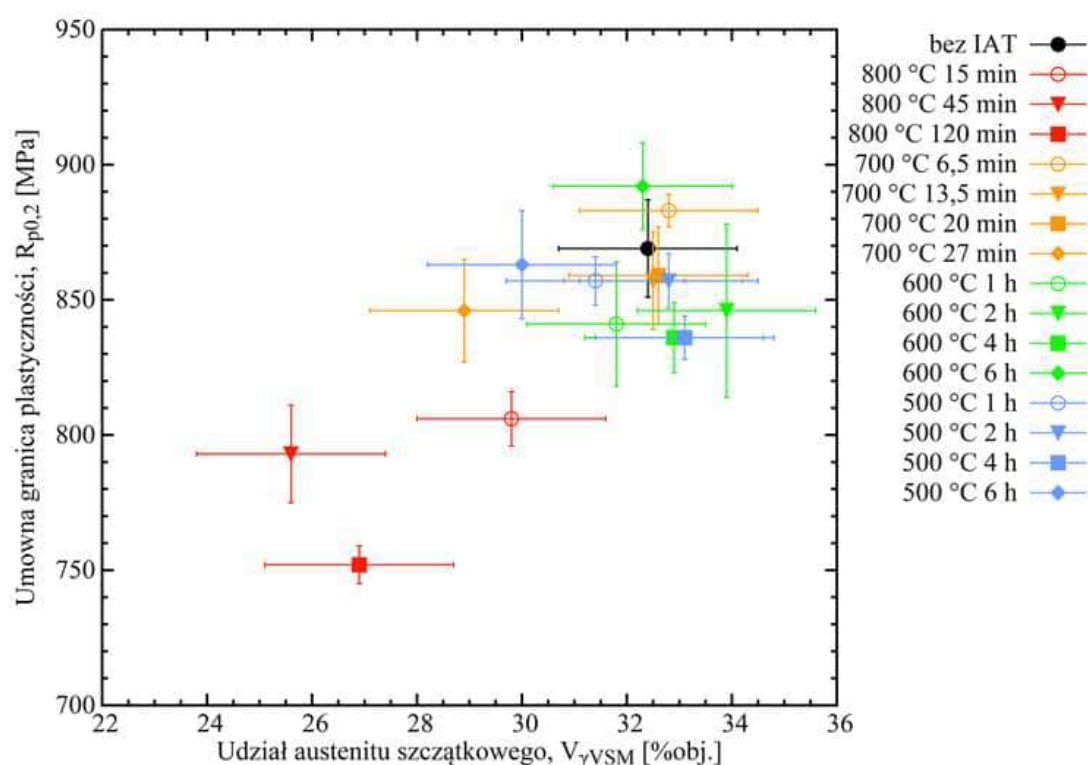
Obecność węglików była dobrze udokumentowana dla eksperymentów z IAT w 800 i 700 °C - rys. 6.10 i 6.21. Jednakże trudno jest odseparować bezpośrednie efekty związane z występowaniem węglików na PAGB od związanych z ich wpływem na przemianę bainityczną. Warto tutaj przywołać pracę Long *et al.*, w której porównali właściwości mechaniczne dwóch stali bainitycznych o bardzo bliskim składzie chemicznym, różniących się obecnością węglików [118]. Dzięki 1,48 %wag. krzemu i 0,71 %wag. aluminium bainityzowanie stali w 320 °C pozwoliło uzyskać bainit bezwęglkowy. W przypadku stali niewzbogaconej w krzem i aluminium bainityzowanie w 350 °C doprowadziło do wytworzenia bainitu dolnego. Niestety ze względu na różne temperatury bainityzowania trudno jednoznacznie zinterpretować wyniki eksperymentu przeprowadzonego przez badaczy. Grubość płytek ferrytu dla bainitu bezwęglkowego wynosiła 133 nm (314 nm dla bainitu dolnego), gęstość dyslokacji $4,6 \times 10^{15} m^{-2}$ ($3,3 \times 10^{15} m^{-2}$ dla bainitu dolnego), a udział austenitu szczątkowego 9,9 %obj. (nieobecny dla bainitu dolnego). Z kolei bainit dolny posiadał w mikrostrukturze 5,4 %obj. węglików. Bainit dolny wykazał niższą granicę plastyczności niż bainit bezwęglkowy (1033 vs 1080 MPa), niższą wytrzymałość na rozciąganie (1390 vs 1498 MPa), niższe wydłużenie całkowite (12,5 vs 16,0%), niższą udarność (60 vs 109 J/cm²). O ile wpływ węglików na pozostałe właściwości mechaniczne jest trudny do wyodrębnienia, w przypadku udarności wyraźnie widoczne jest jej pogorszenie.

Analizując wyniki badań właściwości mechanicznych przedstawione w niniejszej pracy, można zauważyć, że dla wariantów z IAT w 800 i 700 °C otrzymano wyraźnie niższe wartości wytrzymałości na rozciąganie, umownej granicy plastyczności, a także wydłużeń równomiernego i całkowitego niż dla innych obróbek wykorzystujących IAT - rys. 9.11 i 9.12. Jednocześnie nie widać, aby obróbki z IAT w 800 czy 700 °C wyróżniały się obniżoną udarnością - rys. 9.13 - której byłoby można się spodziewać wobec obecności węglików na PAGB. Wyniki są wobec tego niejednoznaczne i sugerują wystąpienie mechanizmu częściowo kompensującego kruchość związaną z wprowadzeniem wydzieleni. Z jednej strony wyniki świadczą o osłabieniu stali i pogorszeniu ciągliwości, z drugiej strony udarność nie zmienia się w sposób istotny.

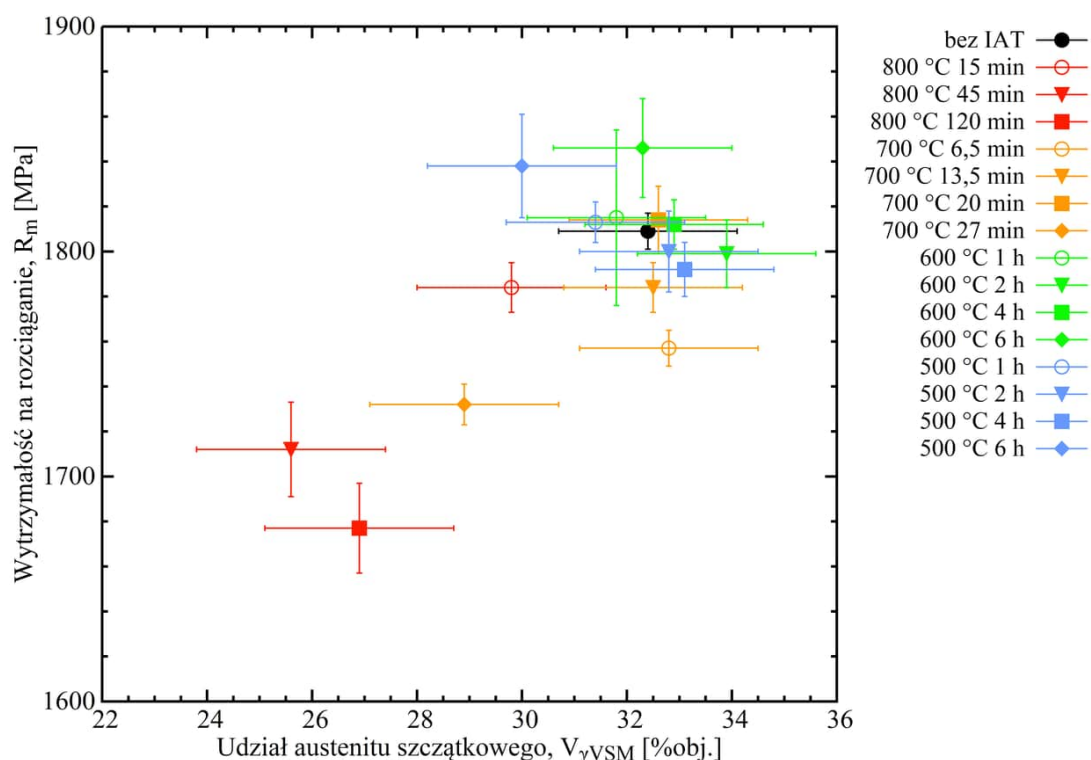
Należy zauważyć, że wariant z bainitem bezwęglkowym w pracy Long *et al.* różnił się od bainitu dolnego brakiem węglików oraz obecnością 9,9 %obj. austenitu szczątkowego [118]. Jak wiadomo, austenit szczątkowy odgrywa ważną rolę w stalach bainitycznych, zwiększając ich plastyczność i zdolność do umocnienia odkształceniowego dzięki efektom TRIP i SIMT [19, 119]. W niniejszej pracy udział austenitu szczątkowego po przeprowadzonych wariantach złożonych obróbek cieplnych wynosił 25,6 – 33,9 %obj. Warto więc rozważyć, czy wpływ udziału tego składnika strukturalnego nie przeważał nad pozostałymi czynnikami regulującymi właściwości mechaniczne.

Wpływ austenitu szczątkowego na właściwości mechaniczne

Udział austenitu szczątkowego zależy nie tylko od czasu trwania przemiany bainitycznej, ale także od kinetyki przemiany, która, jak pokazano we wcześniejszej części pracy, uległa znacznym zmianom za sprawą wprowadzenia IAT. Na rys. 9.20-9.24 właściwości mechaniczne uzyskane dla różnych wariantów złożonych obróbek cieplnych zostały zestawione z właściwymi im udziałami austenitu szczątkowego.

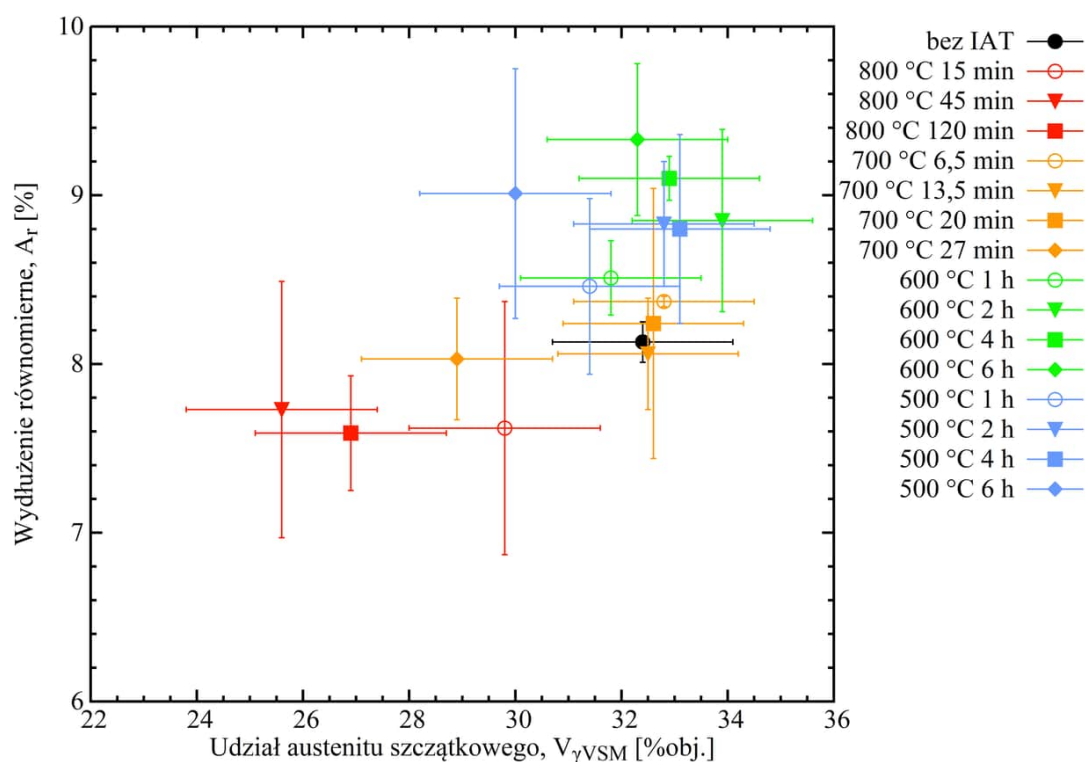


Rysunek 9.20. Relacja między udziałem austenitu szczątkowego a umowną granicą plastyczności dla złożonych obróbek cieplnych



Rysunek 9.21. Relacja między udziałem austenitu szcążkowego a wytrzymałością na rozciąganie dla złożonych obróbek cieplnych

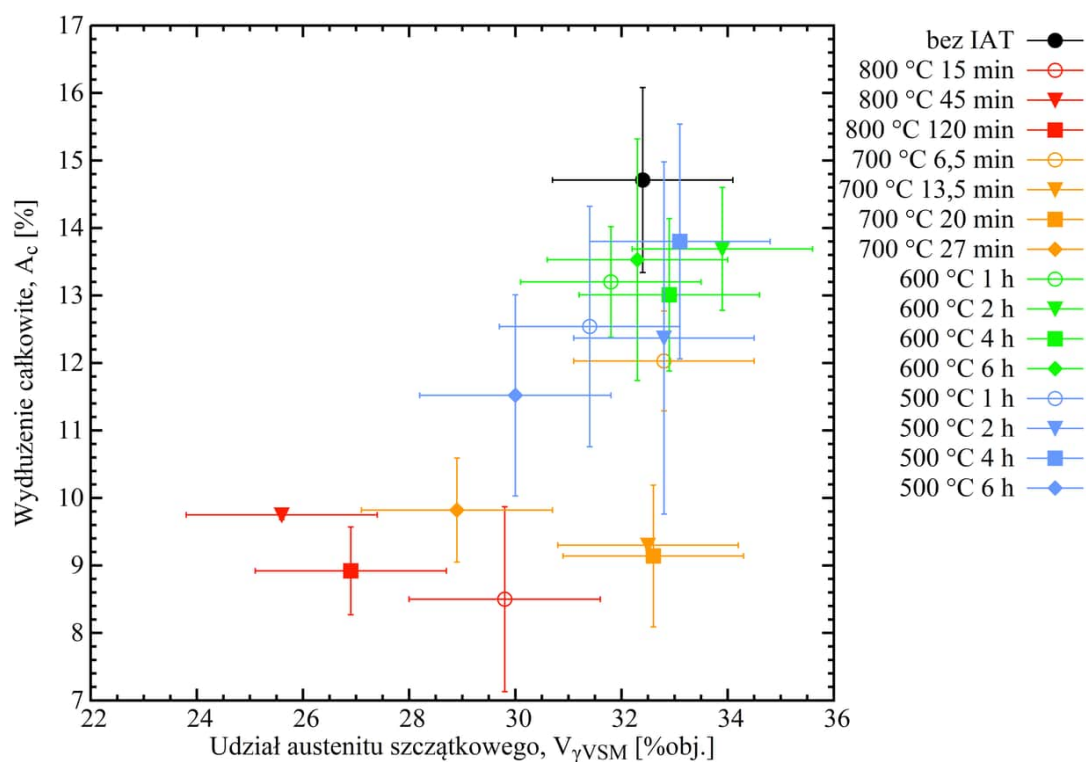
Analiza wykresów wskazuje, że wraz ze wzrostem udziału austenitu szcążkowego rośnie wartość $R_{p0,2}$, R_m , A_r i A_c . Natomiast w przypadku pracy łamania nie widać wyraźnej zależności. Relacja pomiędzy udziałem austenitu szcążkowego a granicą plastyczności jest ciekawa, zważywszy, że na początku sekcji Autor tłumaczył niższą granicę plastyczności stali bainitycznych wobec ulepszonych cieplnie właśnie zwiększonym udziałem austenitu szcążkowego. W omawianym przypadku korzystny wpływ austenitu szcążkowego na granicę plastyczności wynika z zajścia przemiany martenzytycznej indukowanej naprężeniami i odkształceniem, co w efekcie prowadzi do umocnienia stali przemianą. Podczas rozciągania stali po obróbkach złożonych, zanim jeszcze wieloskładnikowy układ osiągał właściwą sobie makroskopową umowną granicę plastyczności, odkształcany przy niższych poziomach naprężeń austenit szcążkowy ulegał przemianie martenzytycznej, umacniając stal i przesuwając makroskopową granicę plastyczności w kierunku wyższych wartości. Większy udział austenitu szcążkowego wiązał się tutaj ze zwiększeniem zdolności materiału do umocnienia. Podobny efekt można zauważyć w pracy Zhanga *et al*, gdzie poprzedzenie bainityzowania ausformingiem poskutkowało zachowaniem wyższego udziału austenitu szcążkowego w końcowej mikrostrukturze (26,5 vs 20,0 %obj.), a mimo to stal wykazała wyższą granicę plastyczności (910 vs 852 MPa), wytrzyma-



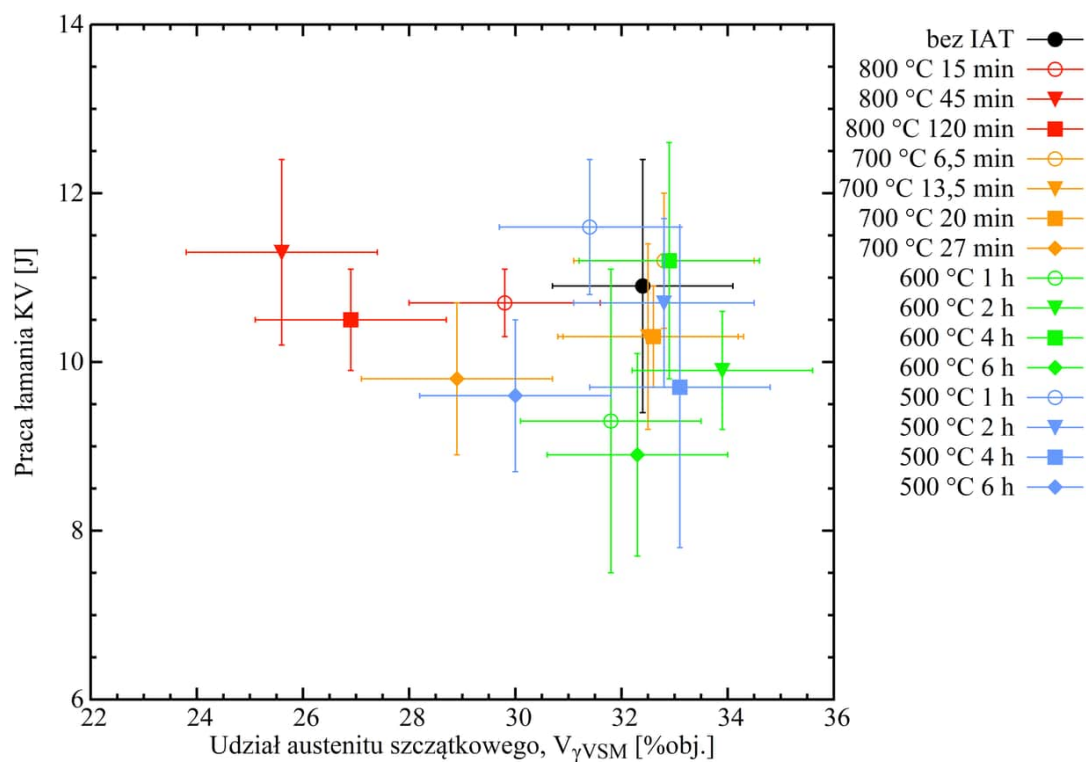
Rysunek 9.22. Relacja między udziałem austenitu szczątkowego a wydłużeniem równomiernym dla złożonych obróbek cieplnych

łość na rozciąganie (1435 vs 1392 MPa) i wyższe wydłużenie równomierne (11,6 vs 8,8 %) [86]. Prace innych badaczy także pokazują, że wyższy udział zdolnego do efektu SIMT (a więc i do TRIP) austenitu szczątkowego może przełożyć się na korzystniejsze właściwości mechaniczne [87], przy czym nie jest to pewnikiem [99, 120, 121].

Wystąpienie indukowanej odkształceniem przemiany martenzytycznej w martenzytyczno-bainitycznej stali o podobnym składzie chemicznym był udokumentowany przez Autora *et al.* [67]. Na potrzeby niniejszej pracy przeprowadzono dodatkowe eksperymenty ze ściskaniem jednoosiowym wybranych wariantów, aby wykazać wystąpienie efektów TRIP i SIMT. Podczas nich stal była ściskana do coraz większych poziomów odkształcenia plastycznego, pozwalając na obserwacje narastania skutków indukowanej odkształceniem przemiany martenzytycznej. Po odkształceniu próbki poddano badaniom XRD w celu określenia udziału austenitu szczątkowego, a także badaniom twardości.

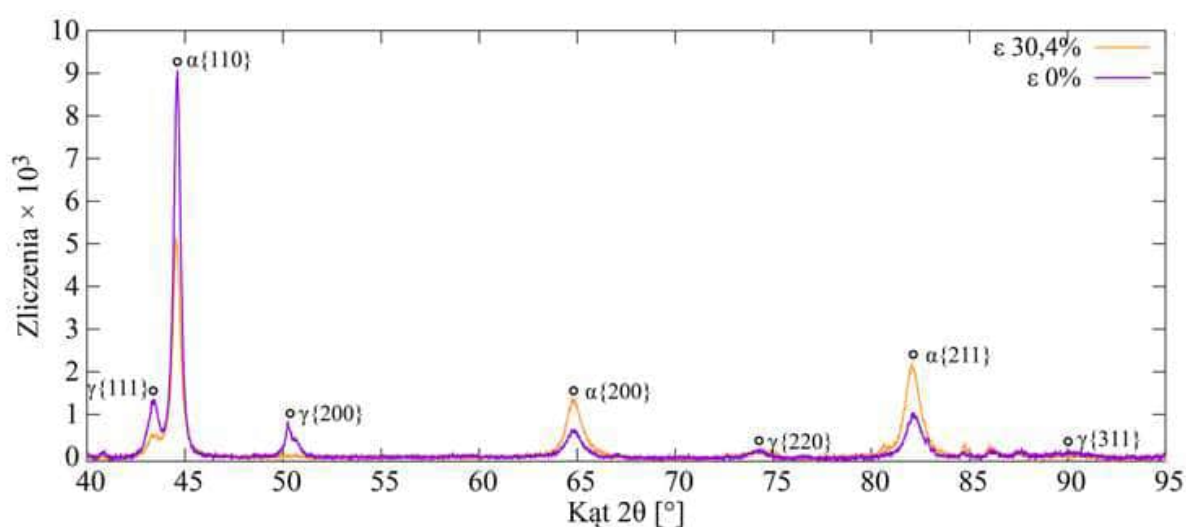


Rysunek 9.23. Relacja między udziałem austenitu szczątkowego a wydłużeniem całkowitym dla złożonych obróbek cieplnych

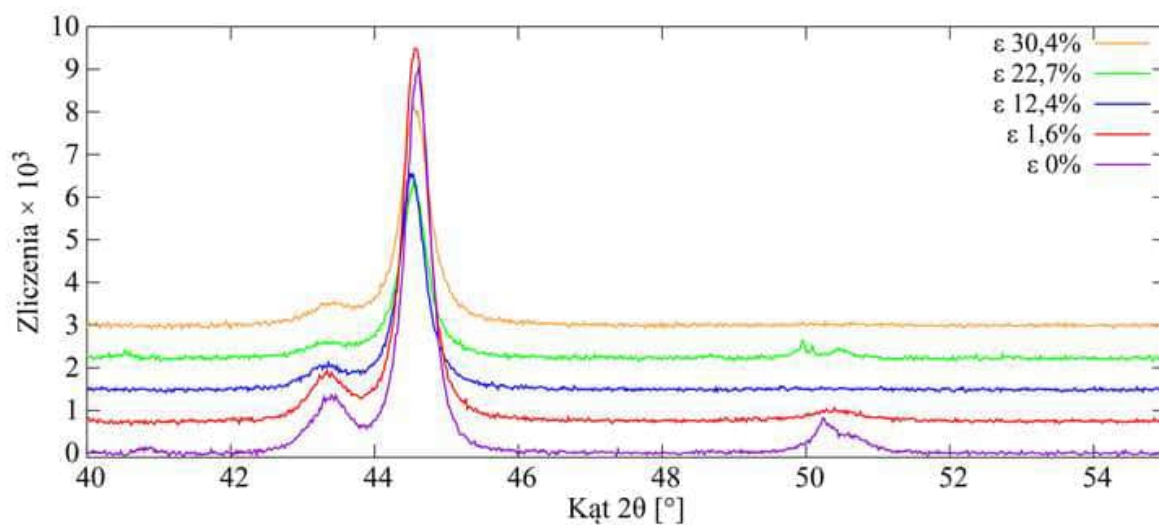


Rysunek 9.24. Relacja między udziałem austenitu szczątkowego a pracą łamania dla złożonych obróbek cieplnych

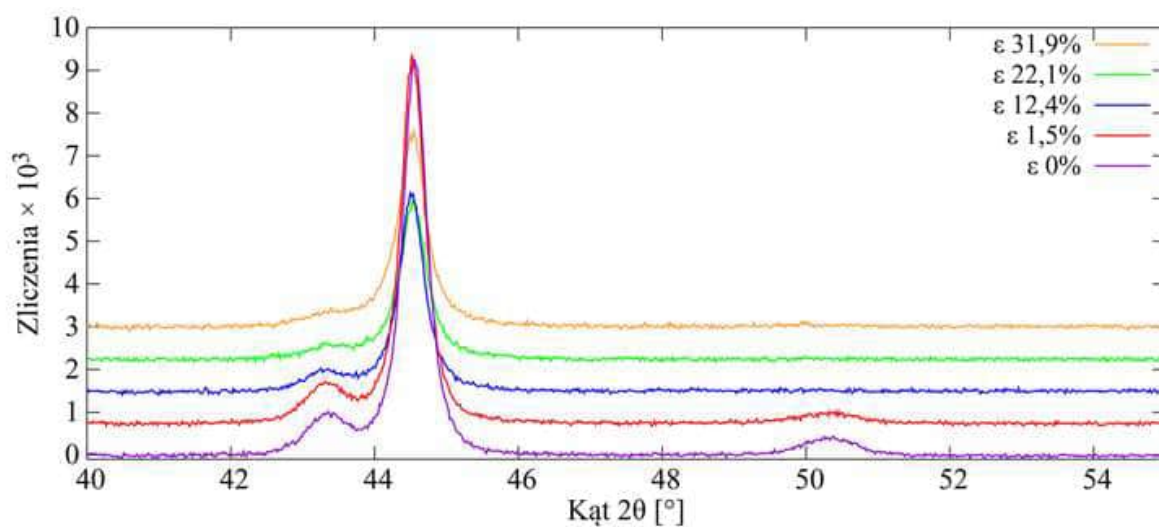
Na rys. 9.25-9.31 przedstawiono dyfraktogramy dla wariantu złożonej obróbki cieplnej *bez IAT* – dla skrajnych stanów odkształcenia, 0 i 30,4%. Jak można zauważyć, różnią się one istotnie wysokością pików odpowiadających płaszczyznom krystalograficznym od ferrytu i austenitu. Wskutek zastosowanego odkształcenia plastycznego wyraźnie słabnie sygnał od płaszczyzn austenitu: $\{111\}$ i $\{200\}$, a wzmocnieniu ulega sygnał od płaszczyzn ferrytu: $\{200\}$ i $\{211\}$. Sygnał od płaszczyzn ferrytu $\{110\}$ nie ulega wzmocnieniu, co można tłumaczyć teksturyzacją materiału w czasie odkształcenia plastycznego. Na preferencyjną podatność ziaren austenitu na przemianę martenzytyczną związaną z ich orientacją względem kierunku odkształcenia zwrócili już uwagę inni badacze [122, 123].



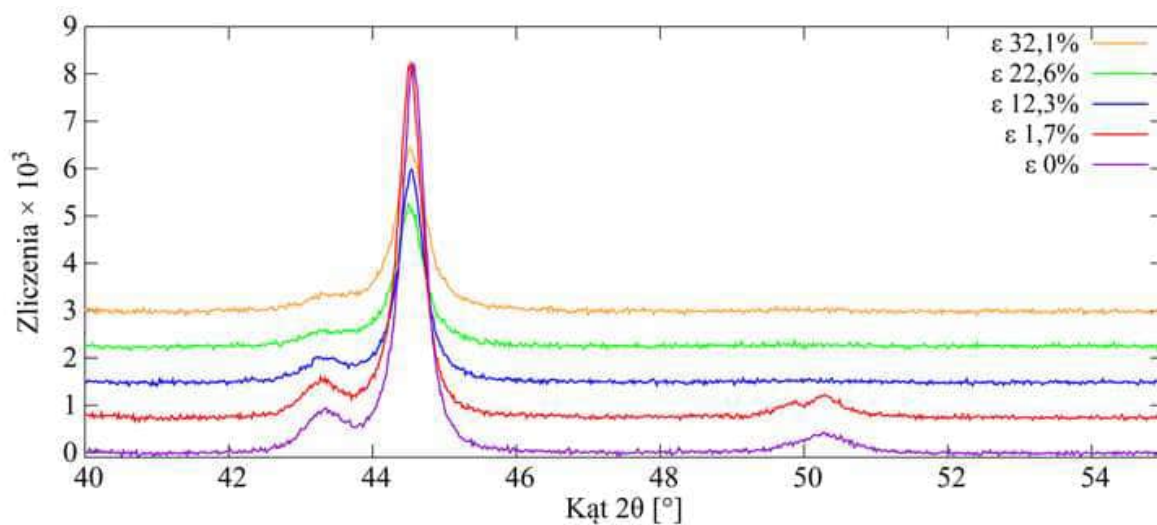
Rysunek 9.25. Zestawienie fragmentów dyfraktogramów dla wariantu *bez IAT* przed i po odkształceniu plastycznym w warunkach ściskania jednoosiowego



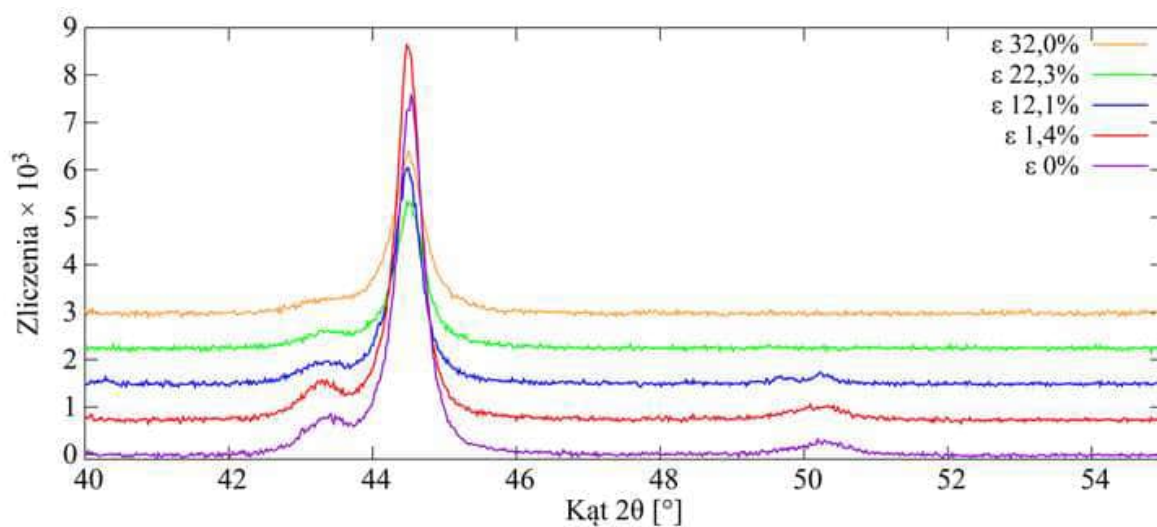
Rysunek 9.26. Zestawienie fragmentów dyfraktogramów dla wariantu *bez IAT* przed i po różnych poziomach odkształcenia plastycznego w warunkach ściskania jednoosiowego



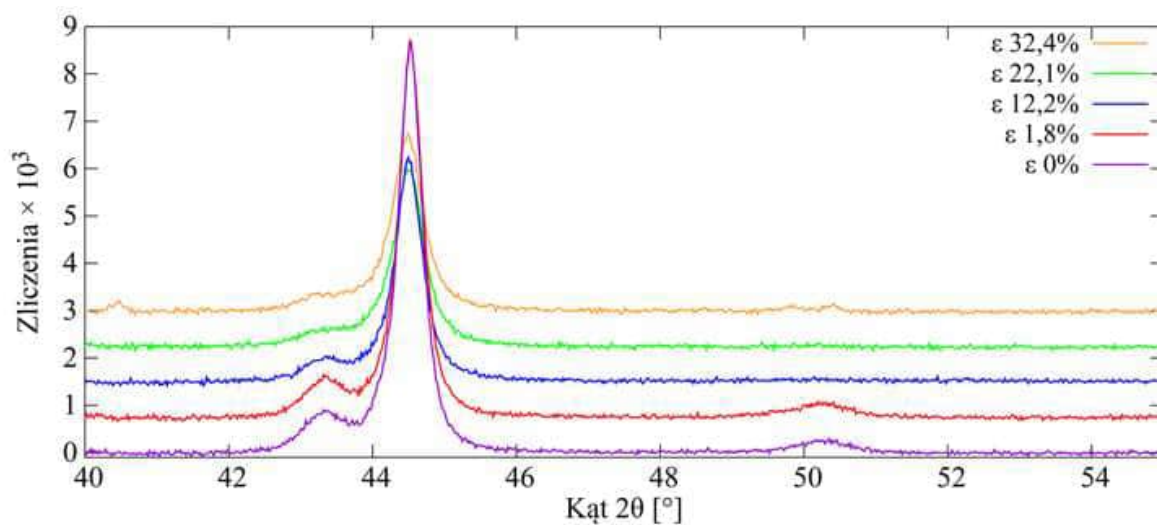
Rysunek 9.27. Zestawienie fragmentów dyfraktogramów dla wariantu *800 °C 45 min* przed i po różnych poziomach odkształcenia plastycznego w warunkach ściskania jednoosiowego



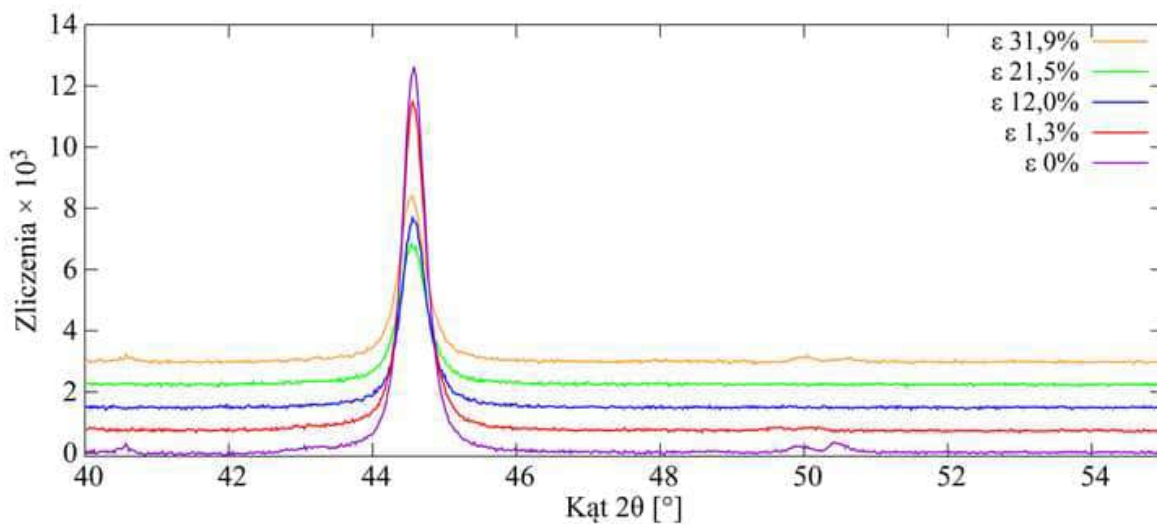
Rysunek 9.28. Zestawienie fragmentów dyfraktogramów dla wariantu 700 °C 6,5 min przed i po różnych poziomach odkształcenia plastycznego w warunkach ściskania jednoosiowego



Rysunek 9.29. Zestawienie fragmentów dyfraktogramów dla wariantu 600 °C 4 h przed i po różnych poziomach odkształcenia plastycznego w warunkach ściskania jednoosiowego

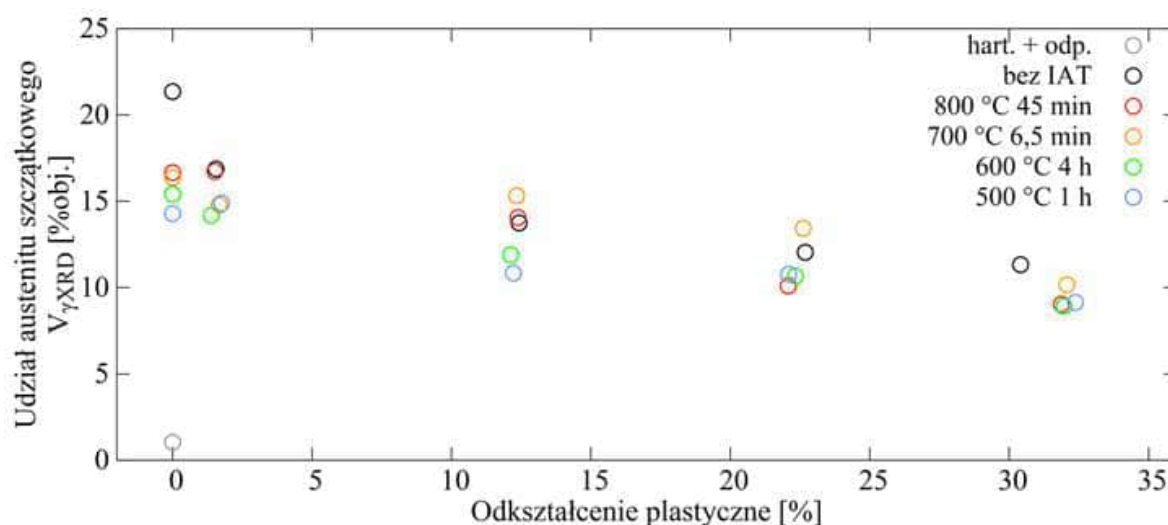


Rysunek 9.30. Zestawienie fragmentów dyfraktogramów dla wariantu 500 °C 1 h przed i po różnych poziomach odkształcenia plastycznego w warunkach ściskania jednoosiowego



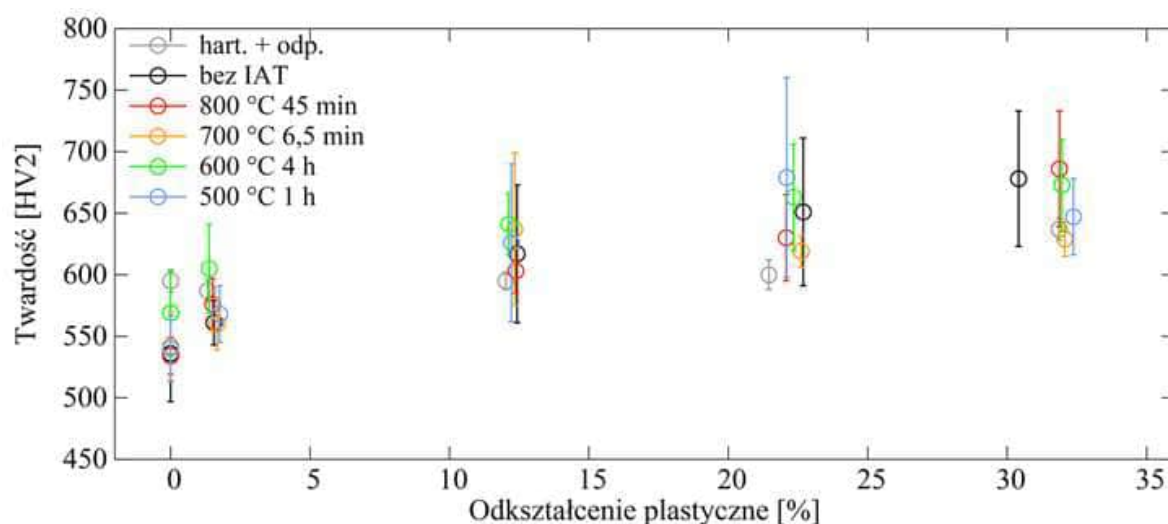
Rysunek 9.31. Zestawienie fragmentów dyfraktogramów dla wariantu hart. + odp. przed i po różnych poziomach odkształcenia plastycznego w warunkach ściskania jednoosiowego

Na rys. 9.32 został zbiorczo przedstawiony wpływ odkształcenia plastycznego na udział objętościowy austenitu. Chociaż poziomy wyjściowe udziały austenitu szcążkowego różnią się pomiędzy poszczególnymi stanami, podobne poziomy odkształcenia plastyczne prowadzą do względnie zbliżonych zmian udziału tej fazy. Najsilniejsza względna zmiana udziału austenitu szcążkowego (różnica udziału pomiędzy stanami wyjściowym a odkształconym plastycznie na poziomie powyżej 30%) została odnotowana dla stanu *bez IAT*, dalej dla $800\text{ }^{\circ}\text{C min}$, $600\text{ }^{\circ}\text{C h}$, $700\text{ }^{\circ}\text{C i min}$ i $500\text{ }^{\circ}\text{C 1 h}$. Zmiany udziału austenitu szcążkowego pod wpływem wywołanego odkształcenia świadczą o wystąpieniu efektu SIMT.



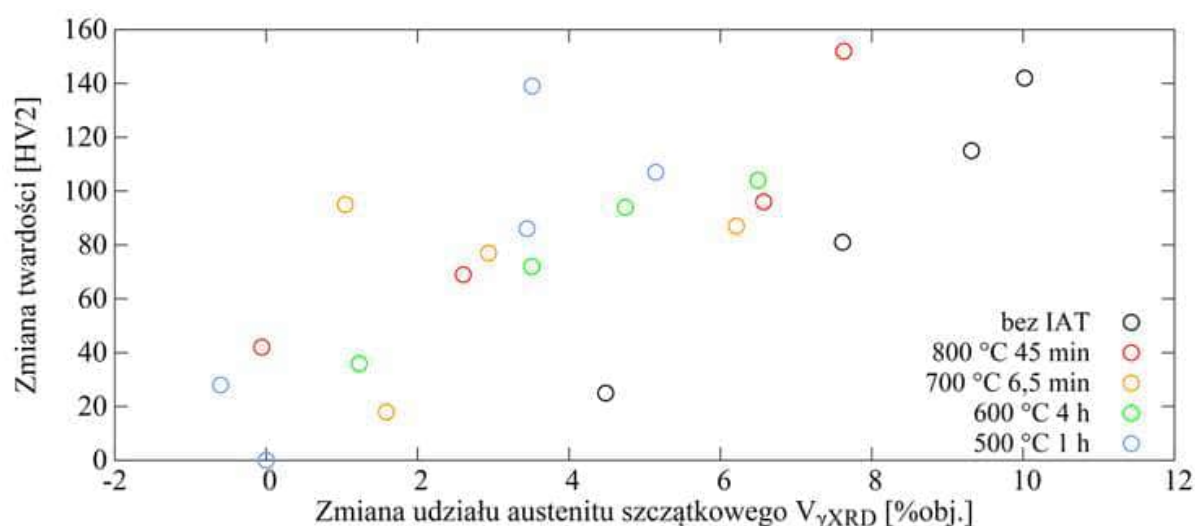
Rysunek 9.32. Wpływ odkształcenia plastycznego w warunkach ściskania jednoosiowego na udział objętościowy austenitu szcążkowego

Na rys. 9.33 został zbiorczo przedstawiony wpływ odkształcenia plastycznego na twardość HV2. Jak można zauważyć, wraz ze wzrostem poziomu odkształcenia rośnie twardość. Jest to niewątpliwie konsekwencja wystąpienia efektu SIMT. Chociaż należy jeszcze wziąć pod uwagę pewien wkład umocnienia zgniotem, porównanie sukcesywnego umacniania stanów bainitycznych z odpowiedzią materiału po obróbce *hart. + odp.* pozwala wykluczyć umocnienie zgniotem jako decydujący czynnik. Stale po złożonych obróbkach umacniają się silniej niż stal po hartowaniu i odpuszczaniu. Najsilniejsze umocnienie odnotowano dla stanu *bez IAT*, dalej dla $600\text{ }^{\circ}\text{C 4 h}$, $800\text{ }^{\circ}\text{C 45 min}$, $500\text{ }^{\circ}\text{C 1 h}$ i $700\text{ }^{\circ}\text{C 6,5 min}$. Kolejność ta jest zbliżona do wskazanej wcześniej odnośnie wpływu odkształcenia plastycznego na udział objętościowy austenitu.



Rysunek 9.33. Wpływ odkształcenia plastycznego w warunkach ściskania jednoosiowego na twardość HV2

Na rys. 9.34 przedstawiona została relacja udziału objętościowego austenitu i twardości HV2. Pomimo pewnej dyspersji wyników i stosunkowo dużych poziomów odchyłeń standardowych twardości można dostrzec korelację o istotnym poziomie – wraz ze wzrostem stopnia przemiany austenitu szczątkowego w martenzyt nasila się przyrost twardości.



Rysunek 9.34. Relacja między zmianą udziału austenitu szczątkowego a twardości wynikającymi z odkształcenia plastycznego w warunkach ściskania jednoosiowego

Przedstawione powyżej badania dowodzą, że w stali o mikrostrukturze wytworzonej podczas złożonych obróbek cieplnych występuje podczas odkształcenia efekt SIMT. Obecność martenzytu powstałego dzięki efektowi SIMT będzie korzystnie wpływała na granicę plastyczności

i wytrzymałość na rozciąganie, zwiększając je w skali całego układu. Będzie również korzystnie wpływała na ciągliwość, zapobiegając lokalizacji odkształcenia, czyli uformowaniu się szyjki w trakcie rozciągania (efekt TRIP). [87, 101]. Stąd różnice udziału austenitu szczątkowego pomiędzy poszczególnymi wariantami będą istotnie różnicowały zachowanie materiału pod wpływem mechanicznych naprężeń. Jest to dobrze widoczne na rys. 9.20-9.24. Z kolei, jak można zauważyć, udarność nie podlega trendowi związanemu z udziałem austenitu szczątkowego - rys. 9.24.

Jak pokazują wyniki eksperymentów przeprowadzonych przez różnych badaczy, manifestacja efektu TRIP* zależy od warunków odkształcenia [120, 124, 125]. Jak tłumaczą Hosseinzadeh *et al.*, przy dużych szybkościach odkształcenia rośnie szybkość zarodkowania martenzytu, przez co austenit wcześniej się wyczerpuje [125]. Wykorzystanie pełni potencjału efektu TRIP wymaga, aby nie przebiegał on zbyt intensywnie ani nie był też opóźniony - obie skrajności przekładają się na przedwczesne pęknięcie [126, 127]. Stąd niezmiernie ważny jest nie tylko udział austenitu szczątkowego, ale również jego stabilność. Jak pokazały badania Zhou *et al.*, szeroka dystrybucja wielkości i zróżnicowanie geometryczne ziaren austenitu szczątkowego sprzyjają wyższej pojemności umocnieniowej [128]. W ich eksperymencie austenit szczątkowy w postaci dużych bloków ulegał przemianie martenzytycznej przy niskich odkształceniach, a powstały martenzyt ułatwiał inicjację i propagację pęknięć. Z kolei austenit szczątkowy w postaci cienkich warstw ulegał efektowi TRIP przy wyższych poziomach odkształcenia, przykładając się do zwiększenia udarności. Z kolei Kwok *et al.* zwracają uwagę, że przemiana martenzytyczna austenitu szczątkowego nie absorbuje dość energii przy obciążeniach uderowych, aby przeciwdziałać rozwojowi pęknięcia, a powstały z bogatego w węgiel austenitu martenzyt będzie kruchy [129]. Perkolujący austenit szczątkowy może w ten sposób przeobrazić się w perkolujący kruchy martenzyt. Z drugiej strony Kwok *et al.* zauważają, że przemiana martenzytyczna szczątkowego austenitu pomaga zrelaksować naprężenia na wierzchołku pęknięcia. Podobnie wyrażają się Sun *et al.* - cienkie warstwy czy drobne bloki austenitu szczątkowego pełnią pozytywną rolę w rozładowaniu koncentracji naprężeń i opóźniają propagację pęknięć [90]. W przypadku niniejszych badań nie zauważono, aby zmiana udziału austenitu szczątkowego w wyraźny sposób wpływała na zmianę udarności. Może to być spowodowane tym, że udział austenitu nie był w tym przypadku czynnikiem regulującym. Z drugiej strony należy wziąć pod uwagę złożoność mikrostruktury i możliwość kompensacji sprzężonych ze sobą efektów. Korzystnymi dla zwiększenia udarności

* W oczywisty sposób związanego z efektem SIMT.

stali bainitycznej są rozdrobnienie mikrostruktury i wielokierunkowość wiązek bainitu, efektywnie wydłużające drogę propagującego pęknięcia [90, 113]. Jak można zauważyć, analizując rozkład kątowej dezorientacji pomiędzy ziarnami ferrytu - rys. 9.5 - przeprowadzone złożone obróbki pozwoliły uzyskać znaczny udział granic wysokokątowych, wskazując na wielokierunkowość wiązek bainitu. Korzystna w tym względzie jest wielostopniowość bainityzowania. O korzyściach bainityzowania wielostopniowego w porównaniu z jednostopniowym można przeczytać w pracach innych badaczy [49, 125, 130].

Zmiana kinetyki przemiany bainitycznej a właściwości mechaniczne

Należy spodziewać się, że odpowiedź mechaniczna materiału o złożonej mikrostrukturze na przyłożone obciążenie będzie odpowiednio złożona. W przypadku niniejszej pracy przeprowadzone eksperymenty ujawniły ważną rolę efektów TRIP oraz SIMT w zachowaniu się odkształcanej stali po złożonych obróbkach cieplnych.

He *et al.* wyróżniają trzy etapy umocnienia odkształceniowego w stali wykazującej efekt TRIP [99]. W pierwszym etapie zachodzi jednorodna deformacja austenitu szczątkowego wskutek poślizgu dyslokacji. W drugim austenit ulega przemianie martenzytycznej. Trzeci etap obejmuje jednoczesne odkształcenie wszystkich składników: austenitu, ferrytu bainitycznego i martenzytu. Oprócz udziału austenitu szczątkowego ważne dla intensywności i zakresu występowania efektu TRIP są skład chemiczny i geometria austenitu szczątkowego. Gradient tych cech pozwala na wykorzystanie tego efektu w szerszym zakresie naprężeń i odkształceń. Im wyższy udział węgla w austenicie szczątkowym, tym większa jego odporność na przemianę martenzytyczną [122]. Według badań niektórych naukowców odporność austenitu na przemianę martenzytyczną rośnie wraz ze spadkiem wielkości ziarna austenitu [131]. Odrębne zdanie wyrazili Adams *et al.*, wskazując na podstawie śledzenia poszczególnych ziaren austenitu, że to właśnie mniejsze ziarna ulegają wcześniej przemianie martenzytycznej [132]. Natomiast naukowcy obu stron zgodni są co do tego, że ziarna o bardziej zwartej geometrii (bliższe równoosiowości, niewydłużone) wykazują wyższą stabilność [131, 132]. Austenit szczątkowy może ulec przemianie martenzytycznej pod wpływem naprężeń lub odkształceń [123, 124]. Co więcej, istotne znaczenie ma otoczenie ziaren austenitu. Po pierwsze makroskopowe odkształcenie i naprężenia są redystrybuowane po składnikach fazowych, a przez to doświadczane przez nie w różnym stopniu [133, 134]. Z jednej strony twardsze fazy mogą blokować przemianę, nie pozwalając na wzrost objętości związany z przemianą martenzytyczną [123, 132]. Z drugiej, twardsze fazy

mogą sprzyjać przemianie, przyczyniając się do redystrybucji odkształceń na austenit [132]. Z kolei odkształcenie austenitu może powodować jego destabilizację i przemianę (dyslokacje i pasma poślizgu zadziałają jako miejsca zarodkowania martenzytu), ale zbyt duże odkształcenie może przynieść odwrotne działanie (zbyt duża gęstość pasm poślizgu może ograniczyć wzrost jednostek martenzytycznych do wybranych wariantów krystalograficznych) [135, 136].

Jak wykazano we wcześniejszej części pracy, wprowadzenie IAT prowadzi do zmiany kinetyki przemiany bainitycznej, przyspieszając ją. Ponieważ od początku przemiany bainitycznej warunki w układzie ewoluują (nieprzemieniony austenit jest dzielony, sycony węglem i poddawany naprężeniom ściskającym), stymulacja kinetyki w złożony sposób wpływa na końcową mikrostrukturę. IAT powodując drenaż pierwiastków stopowych (swoją drogą przynoszący osłabienie roztworowe), wprowadza warunki łatwego startu przemiany. Dzięki temu od początku bainityzowania dostępnych jest wiele miejsc, z których mogą rozwijać się wiązki ferrytu bainitycznego, które dalej służyć będą jako podłoże dla młodszych płytek bainitu. Powstające wcześniej, częściej, w różnych miejscach wiązki doświadczają częstszych kolizji. Uzasadnionym jest oczekiwanie, że regulując kinetykę przemiany bainitycznej, można wpłynąć na wielkość składników austenitycznych (warstw i bloków) oraz ich poziom stabilności czy też podatności na efekty SIMT i TRIP. O ile IAT jawi się dobrym narzędziem do kształtowania późniejszej struktury bainitycznej, kwestia, czy zmiany kinetyki przemiany bainitycznej są korzystne z punktu widzenia właściwości mechanicznych, jest trudna do jednoznacznego rozstrzygnięcia. Warto w tym miejscu przytoczyć wyniki badań Zhao *et al.* [137]. Badali oni wpływ wielkości ziarna macierzystego austenitu na właściwości mechaniczne bainitu bezwęglkowego. Właściwe bainityzowanie poprzedzili różnymi wariantami obróbki cieplno-mechanicznej, co pozwoliło uzyskać stany różniące się między sobą wielkością ziaren macierzystego austenitu. Jak zauważyli, rozdrobnienie wyjściowej mikrostruktury austenitycznej pozwoliło uzyskać większy udział granic wysokokątowych po bainityzowaniu, ale z drugiej strony wiązało się ze zwiększonym udziałem austenitu szczątkowego w postaci bloków (i austenitu szczątkowego w ogóle). W drobniejszym austenicie bainit wykazywał większą szybkość zarodkowania - większą niż szybkość wzrostu wiązek. W tych warunkach dochodziło do wczesnego wzajemnego blokowania się wiązek, zatrzymania ich dalszego wzrostu i pogrubiania. W rezultacie najwyższą granicę plastyczności czy ciągliwość uzyskali nie dla wariantu z najdrobniejszym ziarnem macierzystego austenitu, ale dla wariantów z większym ziarnem. Co ciekawe, wariant z najdrobniejszym ziarnem wykazał największą wytrzymałość na rozciąganie.

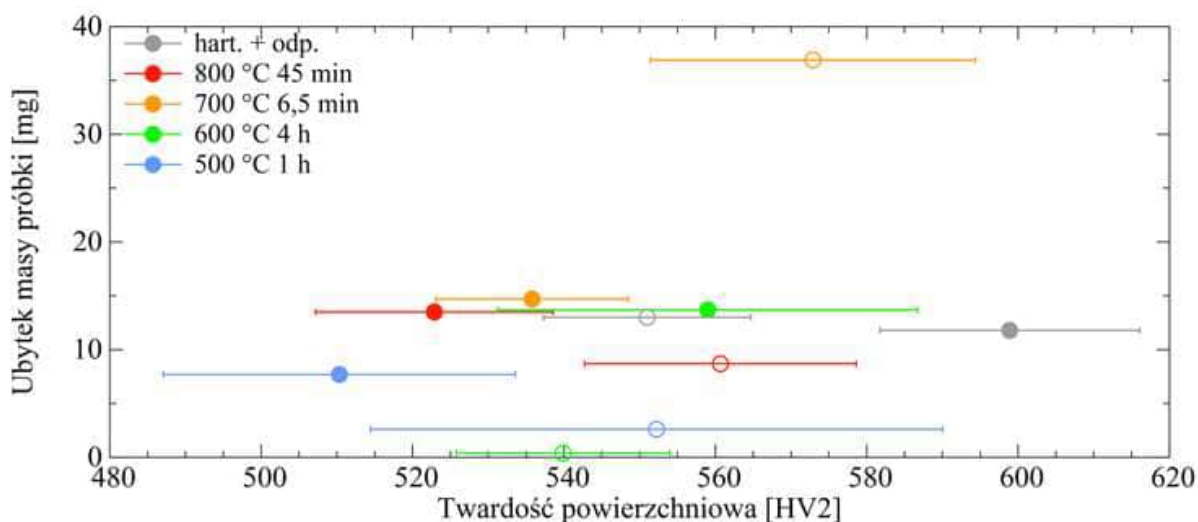
Jak zmiana kinetyki przemiany bainitycznej przekłada się na właściwości mechaniczne? To zależy od różnic szybkości zarodkowania ferrytu bainitycznego na granicach ziaren macierzystego austenitu i zarodkowania autokatalitycznego oraz ewolucji podatności pozostałego austenitu na przemianę bainityczną. Udzielenie bardziej precyzyjnej odpowiedzi wymaga pogłębionych badań, wykraczających poza zakres tej pracy. Z pewnością jest to interesujący kierunek.

Czy wpływ IAT na kinetykę przemiany bainitycznej pozwala skompensować mikrostrukturalne szkody związane z obecnością węglików? Uzyskane wyniki badań wskazują na to, że pomimo obecności węglików mikrostruktura oparta na ferrycie bainitycznym i austenicie szczątkowym ma w sobie duży potencjał do dalszej optymalizacji dla poprawienia właściwości mechanicznych stali bainitycznych. Z pewnością złożona mikrostruktura (choćbyby nierówny udział poszczególnych składników strukturalnych) utrudniają udzielenie ilościowej odpowiedzi i wyodrębnienie z ogółu czynników wpływu zmienionej kinetyki. Jest to kierunek wart dalszych, pogłębionych badań.

9.5. Właściwości użytkowe

Odporność na zużycie przez tarcie

Na rys. 9.35 - 9.37 zostały zestawione wyniki badań odporności na zużycie przez tarcie wybranych wariantów złożonych obróbek cieplnych pod obciążeniami 5 i 18,7 kG. Na rys. 9.35 skonfrontowano ze sobą twardość powierzchniową badanych próbek z ubytkiem ich masy. Wyniki są niejednoznaczne. Po pierwsze, z reguły obserwuje się, że im wyższa twardość powierzchniowa próbek poddanych próbie ścierania, tym jej odporność na zużycie wyrażona ubytkiem masy jest większa. Po drugie, uzasadnione jest oczekiwanie, żeby przy większym zastosowanym obciążeniu (prawie 4-krotnie) próbki wykazywały większe zużycie. Powyższe oczekiwania nie znajdują jednak odzwierciedlenia w uzyskanych wynikach. Warianty o niższej twardości wykazywały wyższą odporność na zużycie (np. stan $500\text{ }^{\circ}\text{C } 1\text{ h vs hart. + odp.}$). Ponadto, analizując pary dla poszczególnych wariantów, można zauważyć, że warianty testowane przy wyższym obciążeniu wykazały prawie we wszystkich przypadkach niższe zużycie. Co warto uwagi, dla zestawu badanego przy obciążeniu 5 kG próbki po złożonych obróbkach wykorzystujących IAT wykazały porównywalną lub większą odporność na zużycie przez tarcie niż wariant *hart. + odp.* W przypadku zestawu badanego przy obciążeniu 18,7 kG wszystkie próbki bainityczne poza $700\text{ }^{\circ}\text{C } 6,5\text{ min}$ wykazały wyższą odporność na zużycie przez tarcie niż wariant *hart. + odp.*



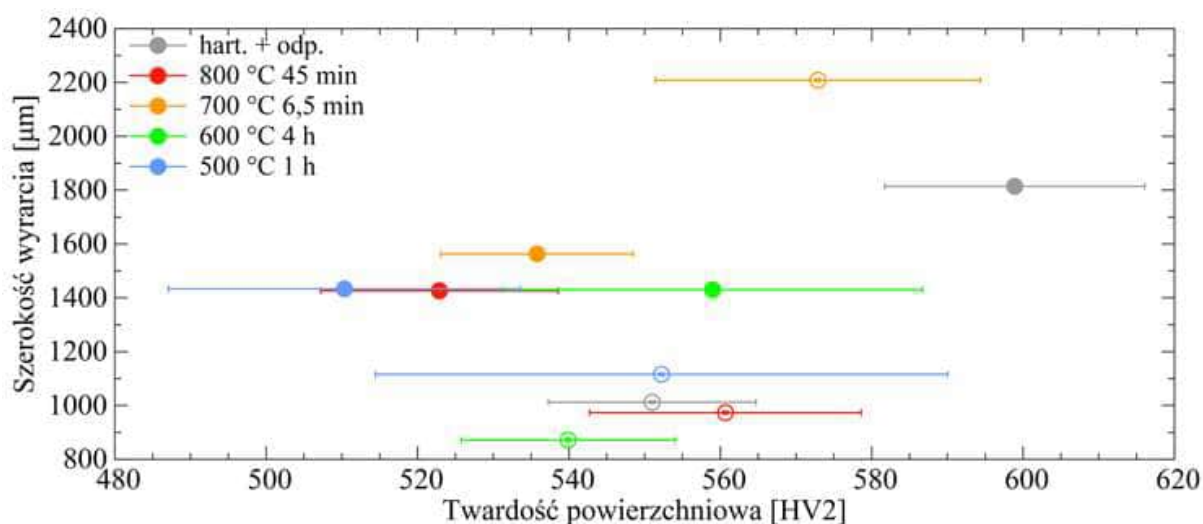
Rysunek 9.35. Relacja pomiędzy twardością powierzchniową a ubytkiem masy. Pełne znaczniki odnoszą się do obciążenia 5 kG, niepełne do obciążenia 18,7 kG.

Wykres relacji pomiędzy twardością powierzchniową a szerokością wytarcia - rys. 9.36 - również nie jest zgodny z oczekiwaniami. Po pierwsze, większymi szerokościami wytarcia charakteryzowały się warianty badane przy mniejszym obciążeniu. Po drugie, jedne z większych szerokości wytarcia otrzymano dla wariantów o wyższej twardości powierzchniowej.

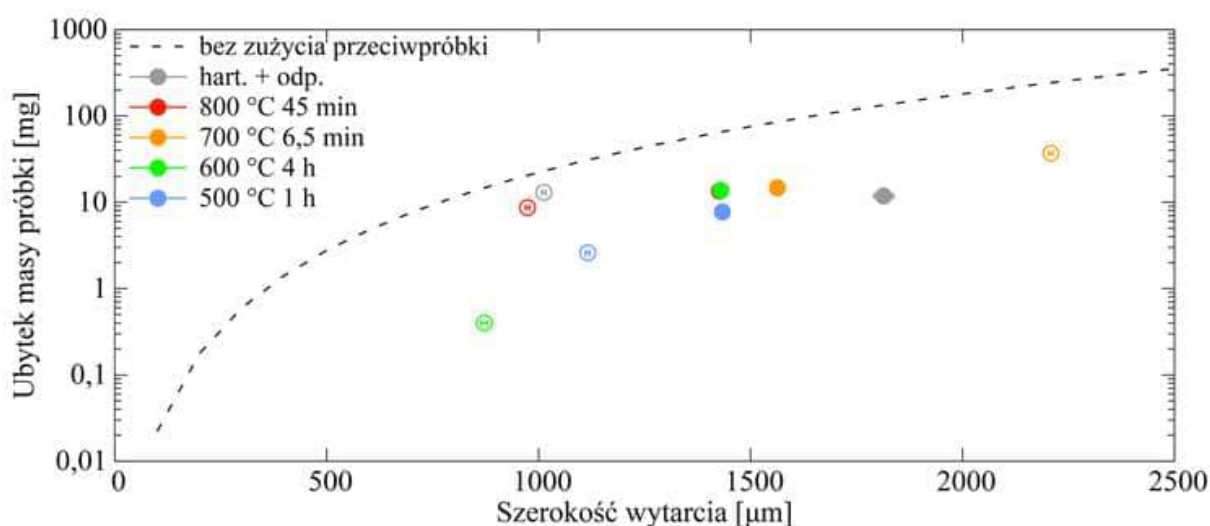
Na rys. 9.36 przedstawiono z kolei relację pomiędzy ubytkiem masy próbki a szerokością wytarcia. Dodatkowo została wykreślona linia teoretycznej relacji dla idealnego testu bez zużycia przeciwpróbki. Jak łatwo można zauważyć, wszystkie punkty reprezentujące wyniki testów znajdują się poniżej linii teoretycznej. Wskazuje to na to, że szerokości wytarcia były zbyt duże w stosunku do ubytku masy. Jest to konsekwencja zużywania się przeciwpróbki w trakcie testów. Im wyższa odległość punktu wynikowego od linii teoretycznej, tym silniejsze zużycie przeciwpróbki. Co ciekawe, największe różnice pomiędzy wartościami teoretycznymi a rzeczywistymi otrzymano dla wariantów testowanych przy niższym obciążeniu.

Zużycie przeciwpróbki niewątpliwie zaburza eksperyment, zmieniając warunki tarcia. Mimo to wyniki pozwalają przyjąć, że złożone obróbki wykorzystujące IAT pozwoliły uzyskać wyniki porównywalne z tymi dla wariantu *hart. + odp.* Warte uwagi jest to, że silniejsze zużycie przeciwpróbki wystąpiło w przypadku niższego obciążenia. Może to stanowić sugestię, że różnica nacisków miała wpływ na różnice w wywoływaniu efektu SIMT. Jednakże podanie jednoznacznej odpowiedzi wymaga dalszych, pogłębionych badań.

Odporność stali wykorzystujących bainit i austenit szczątkowy na zużycie w warunkach tarcia [138–140] czy abrazji [141–144] jest przedmiotem wielu prac naukowych. Stale w nich



Rysunek 9.36. Relacja pomiędzy twardością powierzchniową a szerokością wytarcia. Pełne znaczniki odnoszą się do obciążenia 5 kG, niepełne do obciążenia 18,7 kG.



Rysunek 9.37. Relacja pomiędzy szerokością wytarcia a ubytkiem masy. Pełne znaczniki odnoszą się do obciążenia 5 kG, niepełne do obciążenia 18,7 kG. Przerywana linia przedstawia teoretyczną relację dla idealnego testu bez zużycia przeciwpróbki.

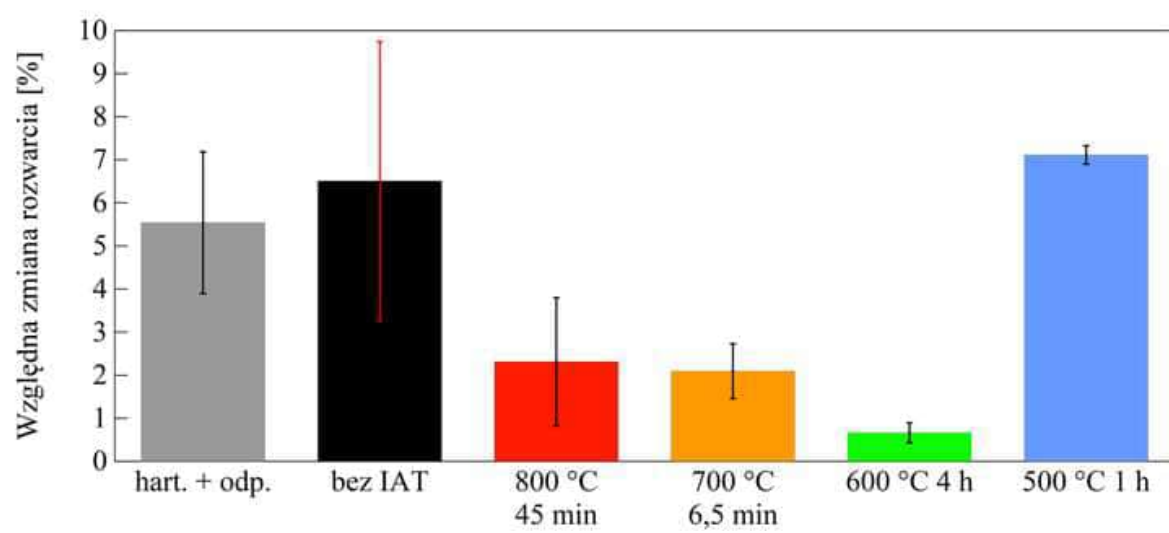
omawiane różnią się składami chemicznymi, cechami mikrostrukturalnymi oraz warunkami testowania. Wspólnym mianownikiem jest w ich przypadku zdolność do efektów SIMT i TRIP, który łączony jest ze zwiększoną odpornością na zużycie [140–144]. Dzięki odpowiednio ukształtowanej mikrostrukturze stale bainityczne są w stanie wykazać się wyższą odpornością na zużycie niż ich odpowiedniczki po konwencjonalnych obróbkach cieplnych, nawet gdy mają niższą względem nich twardość [141, 142]. Odpowiednio ukształtowana mikrostruktura stali bainityczno-austenitycznej pozwala na lepsze właściwości [139].

Badanie wpływu IAT na odporność na zużycie przez tarcie stali bainitycznych wymaga w pierwszej kolejności optymalizacji warunków eksperymentów tak, aby zminimalizować efekty związane z zużyciem przeciwpróbki. Ponieważ IAT może doprowadzić do istotnych zmian kinetyki przemiany bainitycznej (co wykazano we wcześniejszej części pracy), a przez to pozwolić na kształtowanie mikrostruktury bainityczno-austenitycznej, może również być wykorzystane do kształtowania odporności na zużycie przez tarcie. Jak pokazano we wcześniejszej sekcji, stale po zaproponowanych złożonych obróbkach cieplnych wykazują zdolność do efektów SIMT oraz TRIP. Wpływ wspomnianych efektów na odporność na zużycie przez tarcie w odniesieniu do ich skali i intensywności oraz spowodowanych zmian mikrostrukturalnych jawi się jako temat wart dalszych, pogłębionych badań. Oprócz podatności na efekty SIMT i TRIP ciekawym zagadnieniem z punktu widzenia właściwości tribologicznych jest struktura węglkowa. Jak pokazują badania innych naukowców, obecność węglików może przyczynić się do poprawy odporności na zużycie erozyjne [145] czy abrazyjne stali [146].

Odształcenia hartownicze

Na rys. 9.38 zostały zestawione wyniki badań dystorsji hartowniczych. Jak można zauważyć, warianty z IAT (oprócz $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1 h) wykazały mniejsze odkształcenia wyrażone względną zmianą rozwarcia niż stan bainityczny *bez IAT* czy *hart. + odp.* Doświadczenia innych badaczy wskazują, że obróbki wykorzystujące bainityzowanie pozwalają na uzyskanie niższych odkształceń hartowniczych niż obróbki konwencjonalne [147, 148]. W przywołanej pracy Wasiaka odkształcenie hartownicze wyrażone względną zmianą szerokości szczeliny wyniosła $7,5\%$ * [148]. W niniejszej pracy uzyskano niższe poziomy odkształcenia.

* Zostały one przeliczone w odniesieniu do nominalnej wartości szczeliny.



Rysunek 9.38. Dystorsje hartownicze

10. Podsumowanie i wnioski

W niniejszej pracy podjęto temat wpływu dodatkowego segmentu izotermicznego (IAT) wprowadzonego między austenitzowaniem a bainityzowaniem na kinetykę przemiany bainitycznej oraz właściwości mechaniczne i użytkowe stali EN X37CrMoV5-1. Zastosowanie IAT było oryginalnym rozwiązaniem, a jego celem było doprowadzenie do kontrolowanego wydzielania się faz węglkowych, mających podczas bainityzowania stanowić miejsca zarodkowania heterogenicznego dla płytek bainitu i sprzyjać tworzeniu się ferrytu gwiaździstego. Spodziewano się, że dzięki odpowiednio ukształtowanej mikrostrukturze zawierającej ferryt gwiaździsty i węgliki właściwości mechaniczne i użytkowe badanej stali okażą się lepsze w stosunku do konwencjonalnych obróbek cieplnych.

Do badań wytypowano cztery temperatury IAT: 800, 700, 600 i 500 °C. Przeprowadzono dla nich eksperymenty mające na celu ocenę przemian zachodzących podczas wygrzewania pośredniego oraz ich wpływu na kinetykę przemiany bainitycznej w 330 °C (łącznie przebadano 32 warianty temperaturowo-czasowe). Wpływ IAT na kinetykę przemiany bainitycznej został przeanalizowany wielowymiarowo i wieloaspektowo przedyskutowany. Następnie zostało zaprojektowanych i zrealizowanych 16 złożonych obróbek cieplnych opartych na dwustopniowym bainityzowaniu w 330 i 230 °C. Przeprowadzone złożone obróbki cieplne zostały przetestowane pod kątem właściwości mechanicznych i użytkowych. Poniżej zostały przedstawione wnioski płynące z niniejszej pracy.

1) Zastosowanie IAT w 800, 700, 600 i 500 °C doprowadziło do procesów wydzieleniowych. W przypadku dwóch wyższych temperatur obecność wydzieleni została udokumentowana, a na podstawie mikroanalizy składu chemicznego i symulacji komputerowych zostały one rozpoznane jako potencjalnie będące węglkami typów $M_{23}C_6$, M_6C i M_7C_3 . Wydzielone węgliki ulokowane były na PAGB, a ich obecność wiązała się zubożeniem osnowy w pierwiastki stopowe. Niemniej nie zauważono, aby wydłużanie czasu IAT wywołało makroskopowe podwyższenia temp. M_s .

2) Użycie IAT wpłynęło na kinetykę przemiany bainitycznej, przyspieszając ją. Stymulacja przemiany była tym silniejsza, im wyższa była temperatura IAT i im dłuższy był jego czas.

3) Rozważonych zostało wiele mechanizmów związanych z IAT mogących mieć wpływ na stymulację przemiany bainitycznej, w tym obecność uprzedniej fazy ferrytycznej. Szczególną uwagę zwrócono na drenaż pierwiastków stopowych w rejonach bliskich wydzielonym węglikom. Wskutek drenażu rejony te wykazywały niższe σ_γ i Q_b oraz podwyższone f_C i M_s , przez co były podatniejsze na przemianę bainityczną i sprzyjały rozwojowi form „wianuszkowych”. Ze względu na lokalizację węglików wydzielonych podczas IAT nie zauważono dodatkowej stymulacji powstawania ferrytu gwieździstego.

4) W wyniku złożonych obróbek cieplnych uzyskano złożoną mikrostrukturę składającą się z dwóch populacji nanobainitu wytworzonych w temperaturach 330 i 230 °C, a także austenitu szczątkowego. Ze względu na swoją historię cieplną złożone mikrostruktury wykazywały wysoki stopień kolizyjności wiązek bainitu.

5) Złożone obróbki cieplne wykorzystujące IAT przyniosły porównywalne lub nieco gorsze właściwości mechaniczne niż obróbka odniesienia bez wygrzewania pośredniego. Pogorszenie właściwości mechanicznych było szczególnie widoczne w przypadku stanów z IAT w 800 i 700 °C oraz takich właściwości jak wytrzymałość na rozciąganie, umowna granica plastyczności, ciągliwość czy odporność na pękanie. W przypadku udarności nie stwierdzono, aby zastosowanie IAT prowadziło do jej radykalnego pogorszenia.

6) Właściwości mechaniczne wykazały wysoką korelację z udziałem austenitu szczątkowego, który dla złożonych obróbek cieplnych mieścił się w przedziale 25,6 – 33,9 %obj. Wraz ze wzrostem udziału austenitu szczątkowego zaobserwowano wzrost umownej granicy plastyczności, wytrzymałości na rozciąganie oraz ciągliwości. Nie zauważono, aby udarność podzielała ten trend. Zachowanie to było związane z efektami SIMT oraz TRIP, które zostały eksperymentalnie ujawnione.

7) Wyniki badań odporności na zużycie przez tarcie były niejednoznaczne z uwagi na znaczne zużycie przeciwpróbki podczas testów.

8) W przypadku odkształceń hartowniczych zauważono, że obróbki z IAT przyniosły niższe dystorsje (poza wariantem z IAT w 500 °C) niż stan bez IAT czy hartowany i odpuszczony.

Jako najważniejsze osiągnięcie niniejszej pracy Autor uznaje opis zmian kinetyki przemiany bainitycznej wywołanej wprowadzeniem IAT. Chociaż nie udało się doprowadzić do wydzielania węglików wewnątrz ziaren macierzystego austenitu, węgliki wydzielone na PAGB przyniosły znaczne przyspieszenie przemiany bainitycznej. Z jednej strony przyspieszenie przemiany bainitycznej pozwala na skrócenie czasu wygrzewania, co jawi się jako atrakcyjne z technologicznego

punktu widzenia. Z drugiej strony możliwość kontrolowania kinetyki przemiany pozwala na kontrolowanie sposobu zagospodarowywania objętości macierzystych ziaren austenitu przez wiązki bainitu. W ten sposób można kształtować mikrostrukturę i w efekcie wpływać na właściwości mechaniczne stali.

Powiązanie zmian w kinetyce przemiany bainitycznej z wynikającymi z nich różnicami mikrostrukturalnymi, a dalej z właściwościami mechanicznymi i użytkowymi okazało się bardzo dużym wyzwaniem wobec zastosowanego gatunku stali. Konieczność dwustopniowego bainityzowania dla uniknięcia przemiany martenzytycznej nieprzemienionego po bainityzowaniu w 330 °C austenitu okazała się krytyczną przeszkodą dla skonstruowania eksperymentów, których wyniki będą jednoznaczne w interpretacji. Dobrane warunki bainityzowania dwustopniowego były uzasadnione względami badawczymi i nie podlegały optymalizacji, która mogłaby poprawić właściwości mechaniczne stali.

Jako obiecujące należy uznać, że pomimo obecności węglików na PAGB stale po złożonych obróbkach wykazały porównywalne, a nawet lepsze właściwości mechaniczne w porównaniu do stali martenzytycznych pierwszej generacji AHSS, wypełniając niszę na mapie $R_m - A_c$, lokując się między polem dla bezwęglkowych stali bainitycznych oraz stali martenzytycznych. Jako istotna jawi się tutaj kwestia efektów SIMT i TRIP oraz dużego udziału austenitu szczątkowego. Ze względu na zdolność zmiany kinetyki przemiany bainitycznej (a przez to struktury bainityczno-austenitycznej) IAT jawi się jako interesujące narzędzie do kształtowania właściwości mechanicznych stali. Można wyróżnić 5 tematów wartych dalszych pogłębionych badań (być może zasługujących na oddzielne dysertacje, a z pewnością warte zastosowania uczenia maszynowego wobec wielowymiarowości problemów badawczych):

- wpływ węglików wydzielonych podczas IAT na kinetykę przemiany bainitycznej,
- wpływ kinetyki przemiany bainitycznej na strukturę bainityczno-austenityczną (ze zwróceniem szczególnej uwagi na udział i wielkość elementów strukturalnych, skład chemiczny faz i dezorientacje między ziarnami oraz obecność AF czy form "wianuszkowych"),
- wpływ struktury bainityczno-austenitycznej na właściwości mechaniczne i użytkowe (ze szczególnym zwróceniem uwagi na efekty TRIP i SIMT),
- optymalizacja warunków temperaturowo-czasowych w dwustopniowym bainityzowaniu,
- integracja IAT z obróbkami cieplno-chemicznymi (np. borowaniem [149–151]) dla otrzymania obróbek hybrydowych zapewniających unikalne zestawy właściwości.

Podziękowania

Na początku chcę podziękować Bogu za prowadzenie przez cały czas doktoratu. Wobec różnych wyzwań (i nierzadko przeciwności) dał się poznać jako wyrozumiały Koordynator okoliczności, a także sprawca chcenia i działania. Wobec tych wszystkich łask doświadczonych przez ostatnie lata nie pozostaje nic innego niż zawołać: chwała Panu!

Kiedy rozpocząłem kształcenie w Szkole Doktorskiej, życie wokół nie zwolniło z tego powodu. Z perspektywy czasu widzę jak wiele zawdzięczam wszystkim tym, którzy okazali życzliwe wsparcie i cierpliwe zrozumienie, niejednokrotnie przejmując część moich obowiązków, żebym mógł dopilnować spraw badawczych. Dziękuję tu najpierw mojej Żonie. Kiedy hartowałem stale, Weronika ogarniała wszystko inne. Łatwo się domyślić, kto miał więcej na głowie, zwłaszcza przy małych dzieciach w domu. Nieraz zdarzało jej się żartować i sugerować mi umieszczenie takiej dedykacji: *Pracę dedykuję Żonie i Dzieciom. Gdyby nie Oni, powstałaby dwa lata wcześniej*. A ja wątpię, czy gdyby nie ich wsparcie i doping (zwłaszcza w ostatnich tygodniach) w ogóle udałoby mi się ją dokończyć. Dziękuję też Rodzicom, Teściom, Rodzeństwu, Szwagrom i Przyjaciołom - za wszelką wyświadczoną pomoc i wyrozumiałość.

Dziękuję Naukowcom z Wydziału Inżynierii Materiałowej za wsparcie w prowadzeniu badań, zwłaszcza Koleżankom i Kolegom z zespołu badawczego *Nanostal*. Dziękuję mojemu promotorowi, profesorowi Wiesławowi Świątnickiemu, za zainteresowanie niekonwencjonalnymi obróbkami cieplnymi stali, przyjęcie mnie do zespołu (i niezmiennienie zdania) oraz udzielone wsparcie przy przygotowaniu pracy doktorskiej. Dziękuję profesorowi Michałowi Tacikowskiemu za przekazaną wiedzę i codzienną życzliwość.

Szczególne podziękowania pragnę wyrazić dla doktorów Krzysztofa Wasiaka, Macieja Kowalczyka i Piotra Błyskuna - za pomoc w stawianiu pierwszych kroków na ścieżkach naukowej drogi, wspólną pracę w projektach badawczych oraz serdeczną otwartość na moje pomysły.



Narodowe Centrum
Badań i Rozwoju

**Politechnika
Warszawska**

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



**NANO
CARBAIN**

Bibliografia

- [1] H. K. D. H Bhadeshia. *Bainite in Steels. Theory and Practice*. wyd. 3. Wakefield, Maney Publishing, 2015. ISBN: 978-1-909662-74-2.
- [2] G. Roberts, G. Krauss i R. Kennedy. „Hot-Work Tool Steels”. W: *Tool Steels*. Materials Park: Asm Intl, 1998. Rozd. 13, s. 219–250. ISBN: 978-1-62708-358-4.
- [3] D. R. Gaskell. „Metallurgical Thermodynamics”. W: *Physical Metallurgy*. Red. R. W. Cahn i P. Haasen. wyd. 4 popr. i uzup. Oxford: North-Holland, 1996. Rozd. 5, s. 413–469. ISBN: 978-0-444-89875-3.
- [4] H. K. D. H Bhadeshia i J. W. Christian. „Bainite in steels”. W: *Metallurgical Transactions A* 21 (1990), s. 767–797.
- [5] H. K. D. H Bhadeshia. „Some phase transformations in steels”. W: *Materials Science and Technology* 15 (1 1999), s. 22–29.
- [6] F. G. Caballero i in. „Design of novel high strength bainitic steels: Part 1”. W: *Materials Science and Technology* 17.5 (2001), s. 512–516.
- [7] F. G. Caballero i in. „Very strong low temperature bainite”. W: *Materials Science and Technology* 18.3 (2002), s. 279–284.
- [8] C. Garcia-Mateo, F. G. Caballero i H. K. D. H. Bhadeshia. „Development of Hard Bainite”. W: *ISIJ International* 43.8 (2003), s. 1238–1243.
- [9] H. K. D. H. Bhadeshia i D. V. Edmonds. „The bainite transformation in a silicon steel”. W: *Metallurgical Transactions A* 10.7 (1979), s. 895–907.
- [10] H. K. D. H Bhadeshia i D. V. Edmonds. „Bainite in silicon steels: new composition-property approach part 1”. W: *Metal Science* 17.9 (1983), s. 411–419.
- [11] H. Huang, M. Y. Sherif i P. E. J. Rivera-Diaz-del-Castillo. „Combinatorial optimization of carbide-free bainitic nanostructures”. W: *Acta Materialia* 61.5 (2013), s. 1639–1647.
- [12] E. Skołek, K. Wasiak i W. A. Świątnicki. „Structure and properties of the carburised surface layer on 35CrSiMn5-5-4 steel after nanostructurization treatment”. W: *Materiali in Tehnologije* 49.6 (2015), s. 933–939.

- [13] X. Gui i in. „Effect of bainitic transformation during BQ&P process on the mechanical properties in an ultrahigh strength Mn-Si-Cr-C steel”. W: *Materials Science and Engineering: A* 684 (2017), s. 598–605.
- [14] X. Zhao i in. „Acceleration of bainitic transformation by introducing AlN in medium carbon steel”. W: *Materials Science and Technology* 35.2 (2019), s. 147–154.
- [15] L. Zhao i in. „The combining effects of ausforming and below-Ms or above-Ms austempering on the transformation kinetics, microstructure and mechanical properties of low-carbon bainitic steel”. W: *Materials and Design* 183 (2019), s. 108123.
- [16] S. M. Hasan i in. „Development of continuously cooled low-carbon, low-alloy, high strength carbide-free bainitic rail steels”. W: *Materials Science and Engineering: A* 771 (2020), s. 138590.
- [17] Z. Dai i in. „Fundamentals and application of solid-state phase transformations for advanced high strength steels containing metastable retained austenite”. W: *Materials Science and Engineering R: Reports* 143 (2021), s. 100590.
- [18] A. Królicka, A. M. Żak i F. G. Caballero. „Enhancing technological prospect of nanostructured bainitic steels by the control of thermal stability of austenite”. W: *Materials and Design* 211 (2021).
- [19] H. K. D. H. Bhadeshia. „Nanostructured bainite”. W: *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 466.2113 (2010), s. 3–18.
- [20] J. Marcisz i in. „Development of technology for the production of a lightweight observation and protective container (LOOK) made of nanostructured ultra-strength steels”. W: *Journal of Metallic Materials* 73.2 (2021), s. 13–39.
- [21] B. Adamczyk-Cieślak. *Nowa stal bainityczna do zastosowań na szyny kolejowe*. wyd. 1. Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2023. ISBN: 978-83-8156-554-7.
- [22] H. Leda. *Stale z bainitem w wyrobach przemysłu maszynowego*. wyd. 1. Poznań: Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, 2006. ISBN: 978-83-7143-263-7.
- [23] A. Wieczorek i in. „Sposób wytwarzania kół zębatach”. Opis patentowy PL236500B1 (Polska). Patentus S.A. i in. 2021.
- [24] H. Zheng i in. „High-toughness bainite wear-resistant steel suitable for liner plate of large semi-autogenous mill and preparation method of high-toughness bainite wear-resistant steel”. Opis patentowy CN109913751B (Chiny). Jiangxi Naipu Mining Machinery and New Materials CO. LTD. 2019.

- [25] T. Wang i in. „Nano bainite hot work die steel and preparation method thereof”. Opis patentowy CN111893391A (Chiny). Yanshan University. 2020.
- [26] S. Li i in. „Short-process bainite hot-work die and preparation method therefor”. Opis patentowy WO2023109106A1 (Chiny). Hubei Vocational University of Industry and Technology. 2023.
- [27] W. Sun i in. „High-strength and high-toughness bainite geological drilling pipe and manufacturing method therefor”. Opis patentowy WO2022179595A1 (Chiny). Baoshan Iron & Steel. 2022.
- [28] R. A. Ricks, P. R. Howell i G. S. Barritte. „The nature of acicular ferrite in HSLA steel weld metals”. W: *Journal of Materials Science* 17 (1982), s. 732–740.
- [29] D. Loder, S. K. Michelic i C. Bernhard. „Acicular Ferrite Formation and Its Influencing Factors-A Review”. W: *Journal of Materials Science Research* 6.1 (2016), s. 24.
- [30] B. Wang, X. Liu i G. Wang. „Inclusion Characteristics and Acicular Ferrite Nucleation in Ti-Containing Weld Metals of X80 Pipeline Steel”. W: *Metallurgical and Materials Transactions A* 49.6 (2018), s. 2124–2138.
- [31] I. Madariaga i in. „Acicular ferrite formation in a medium carbon steel with a two stage continuous cooling”. W: *Scripta Materialia* 41.3 (1999), s. 229–235.
- [32] I. Madariaga, I. Gutierrez i H. K. D. H. Bhadeshia. „Acicular ferrite morphologies in a medium-carbon microalloyed steel”. W: *Metallurgical and Materials Transactions A* 32.9 (2001), s. 2187–2197.
- [33] H. Zhao i E. J. Palmiere. „Effect of austenite grain size on acicular ferrite transformation in a HSLA steel”. W: *Materials Characterization* 145 (2018), s. 479–489.
- [34] M. Strangwood i H. K. D. H. Bhadeshia. „Mechanism of Acicular Ferrite Formation in Steel Weld Deposits”. W: *Advances in Welding Science and Technology*. Red. S. A. David. Materials Park: Asm Intl, 1986, s. 187–191. ISBN: 978-0-87170-245-6.
- [35] A. A. B. Sugden i H. K. D. H. Bhadeshia. „Lower acicular ferrite”. W: *Metallurgical Transactions A* 20.9 (1989), s. 1811–1818.
- [36] C. Capdevila i in. „Effect of V and N Precipitation on Acicular Ferrite Formation in Sulfur-Lean Vanadium Steels”. W: *Metallurgical and Materials Transactions A* 40.3 (2009), s. 522–538.

- [37] S. Y. Han i in. „Effects of Mo, Cr, and V Additions on Tensile and Charpy Impact Properties of API X80 Pipeline Steels”. W: *Metallurgical and Materials Transactions A* 40.8 (2009), s. 1851–1862.
- [38] Xiaobing Li i in. „Study on the Formation of Intragranular Acicular Ferrite in a Zr-Mg-Al Deoxidized Low Carbon Steel”. W: *Steel Research International* 87.5 (2016), s. 622–632.
- [39] W. L. Costin, O. Lavigne i A. Kotousov. „A study on the relationship between microstructure and mechanical properties of acicular ferrite and upper bainite”. W: *Materials Science and Engineering: A* 663 (2016), s. 193–203.
- [40] Y. Chen i in. „Effect of dissolution and precipitation of Nb on the formation of acicular ferrite/bainite ferrite in low-carbon HSLA steels”. W: *Materials Characterization* 84 (2013), s. 232–239.
- [41] X. Zuo i Z. Zhou. „Study of Pipeline Steels with Acicular Ferrite Microstructure and Ferrite-bainite Dual-phase Microstructure”. W: *Materials Research* 18.1 (2015), s. 36–41.
- [42] A. M. Ravi, J. Sietsma i M. J. Santofimia. „The role of grain-boundary cementite in bainite formation in high-carbon steels”. W: *Scripta Materialia* 185 (2020), s. 7–11.
- [43] M. Blicharski. „Stale narzędziowe”. W: *Inżynieria materiałowa. Stal*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2017, s. 377–402. ISBN: 978-83-01-18955-6.
- [44] D. Kalish i S. A. Kulin. *Thermomechanical Treatments Applied To Ultrahigh-Strength Bainites*. Spraw. tech. 1964, s. 1–77.
- [45] Świątnicki W. A. i in. „Otrzymywanie struktury nanokrystalicznej w stalach z wykorzystaniem przemiany bainitycznej”. W: *Inżynieria Materiałowa* 190.6 (2012), s. 524–529.
- [46] E. Skołek i in. „Corrosion resistance of the nanostructured X37CrMoV5-1 steel”. W: *Archives of Metallurgy and Materials* 65.1 (2020), s. 133–140.
- [47] E. Skołek i in. „Nanocrystalline steels’ resistance to hydrogen embrittlement”. W: *Archives of Metallurgy and Materials* 60.1 (2015), s. 491–496.
- [48] E. Skołek, S. Marciniak i W. A. Świątnicki. „Thermal stability of nanocrystalline structure in X37CrMoV5-1 steel”. W: *Archives of Metallurgy and Materials* 60.1 (2015), s. 511–516.
- [49] S. Marciniak, E. Skołek i W. Świątnicki. „The Effect of Stepped Austempering on Phase Composition and Mechanical Properties of Nanostructured X37CrMoV5-1 Steel”. W: *Archives of Metallurgy and Materials* 60.1 (2015), s. 517–521.

- [50] M. J. Starink. „On the meaning of the impingement parameter in kinetic equations for nucleation and growth reactions”. W: *Journal of Materials Science* 36.18 (2001), s. 4433–4441.
- [51] K. Shirzad i C. Viney. „A critical review on applications of the Avrami equation beyond materials science”. W: *Journal of The Royal Society Interface* 20.203 (2023).
- [52] J. Han i Y.-K. Lee. „The effects of the heating rate on the reverse transformation mechanism and the phase stability of reverted austenite in medium Mn steels”. W: *Acta Materialia* 67 (2014), s. 354–361.
- [53] H.-S. Yang i H. K. D. H. Bhadeshia. „Uncertainties in dilatometric determination of martensite start temperature”. W: *Materials Science and Technology* 23.5 (2007), s. 556–560.
- [54] M. Lin i in. „Microstructural evolution and carbide precipitation in a heat-treated H13 hot work mold steel”. W: *Metallography, Microstructure, and Analysis* 5 (2016), s. 520–527.
- [55] X. Hu i in. „Coarsening behavior of $M_{23}C_6$ carbides after ageing or thermal fatigue in AISI H13 steel with niobium”. W: *International Journal of Fatigue* 28.3 (2006), s. 175–182.
- [56] K. Shi i in. „The effect of the pre-existing VC on the evolution of precipitate and mechanical properties in the H13 steel”. W: *Materials* 15.11 (2022), s. 3970.
- [57] H. Feng i in. „Softening Behavior and Hardness Prediction of H13 Hot-Work Die Steel during Isothermal Tempering”. W: *Steel Research International* 95.1 (2024), s. 2300251.
- [58] R. A. Mesquita i in. „Effect of silicon on carbide precipitation after tempering of H11 hot work steels”. W: *Metallurgical and Materials Transactions A* 42 (2011), s. 461–472.
- [59] X. Zhao i in. „The effect of preexisting VC carbides on the bainite transformation in medium-carbon high-alloy steel”. W: *Journal of Materials Research* 34.15 (2019), s. 2695–2704.
- [60] L. Roncery, S. Weber i W. Theisen. „Nucleation and precipitation kinetics of $M_{23}C_6$ and M_2N in an Fe–Mn–Cr–C–N austenitic matrix and their relationship with the sensitization phenomenon”. W: *Acta Materialia* 59.16 (2011), s. 6275–6286.
- [61] T. Fukunaga i in. „Formation of intergranular $M_{23}C_6$ in sensitized type-347 stainless steel”. W: *ISIJ international* 54.1 (2014), s. 148–152.

- [62] T. Thorvaldsson i G. L. Dunlop. „Grain boundary Cr-depleted zones in Ti and Nb stabilized austenitic stainless steels”. W: *Journal of Materials Science* 18 (1983), s. 793–803.
- [63] E. L. Hall i C. L. Briant. „Chromium depletion in the vicinity of carbides in sensitized austenitic stainless steels”. W: *Metallurgical Transactions A* 15 (1984), s. 793–811.
- [64] T. Koseki i G. Thewlis. „Overview Inclusion assisted microstructure control in C–Mn and low alloy steel welds”. W: *Materials Science and Technology* 21.8 (2005), s. 867–879.
- [65] W. Gong i in. „Effect of prior martensite on bainite transformation in nanobainite steel”. W: *Acta Materialia* 85 (2015), s. 243–249.
- [66] X. Lu i in. „Effect of martensite pre-quenching on bainite transformation kinetics, martensite/bainite duplex microstructures, mechanical properties and retained austenite stability of GCr15 bearing steel”. W: *Journal of Materials Research and Technology* 15 (2021), s. 2429–2438.
- [67] G. Łukaszewicz i in. „Interrupted quenching and bainitising below Ms temperature of EN X37CrMoV5-1 hot-work tool steel: Bainitic transformation kinetics, microstructure and mechanical properties”. W: *Materials Science and Engineering: A* 869 (2023), s. 144740.
- [68] C. Xuan i W. Mu. „New insights of heterogeneous nucleation and anisotropic growth of acicular ferrite on non-metallic inclusion”. W: *Materials and Design* 221 (2022), s. 110892.
- [69] A. R. Mills, G. Thewlis i J. A. Whiteman. „Nature of inclusions in steel weld metals and their influence on formation of acicular ferrite”. W: *Materials Science and Technology* 3.12 (1987), s. 1051–1061.
- [70] D. S. Sarma, A. V. Karasev i P. G. Jönsson. „On the role of non-metallic inclusions in the nucleation of acicular ferrite in steels”. W: *ISIJ international* 49.7 (2009), s. 1063–1074.
- [71] S. G. Song, H. Du i E. Y. Sun. „Lattice orientation relationship between the M_2C carbide and the ferrite matrix in the M50NiL bearing steel”. W: *Metallurgical and Materials Transactions A* 33 (2002), s. 1963–1969.
- [72] A. Kipelova, A. Belyakov i R. Kaibyshev. „The crystallography of $M_{23}C_6$ carbides in a martensitic 9% Cr steel after tempering, aging and creep”. W: *Philosophical Magazine* 93.18 (2013), s. 2259–2268.
- [73] D. V. Shtansky, K. Nakai i Y. Ohmori. „Crystallography and interface boundary structure of pearlite with M_7C_3 carbide lamellae”. W: *Acta Materialia* 47.4 (1999), s. 1105–1115.

- [74] E. Sobotka i in. „The Role of MX Carbonitrides for the Particle-Stimulated Nucleation of Ferrite in Microalloyed Steel”. W: *Metallurgical and Materials Transactions A* 54.7 (2023), s. 2903–2923.
- [75] X. Zhao i in. „Effect of ausforming on the bainitic transformation and microstructure in medium carbon V–N micro-alloyed steel”. W: *Journal of Materials Research and Technology* 23 (2023), s. 637–647.
- [76] L. R. Gómez i in. „Phase nucleation in curved space”. W: *Nature Communications* 6 (2015).
- [77] S. Liu i in. „Thermal-mismatch-stress induced deformation zone on primary-carbide/austenite interface”. W: *Materials Letters* 248 (2019), s. 55–59.
- [78] H. Stuart i N. Ridley. „Thermal expansion of some carbides and tessellated stresses in steels”. W: *Journal of the Iron and Steel Institute* 208.12 (1970), s. 1087–1092.
- [79] D. C. Dunand i A. Mortensen. „On plastic relaxation of thermal stresses in reinforced metals”. W: *Acta Metallurgica et Materialia* 39.2 (1991), s. 127–139.
- [80] C. T. Kim, J. K. Lee i M. R. Plichta. „Plastic relaxation of thermoelastic stress in aluminum/ceramic composites”. W: *Metallurgical Transactions A* 21 (1990), s. 673–682.
- [81] B. C. Muddle i J. F. Nie. „Formation of bainite as a diffusional–displacive phase transformation”. W: *Scripta Materialia* 47.3 (2002), s. 187–192.
- [82] S. M. C. Van Bohemen. „Bainite growth retardation due to mechanical stabilisation of austenite”. W: *Materialia* 7 (2019), s. 100384.
- [83] P. H. Shipway i H. K. D. H. Bhadeshia. „The effect of small stresses on the kinetics of the bainite transformation”. W: *Materials Science and Engineering: A* 201.1-2 (1995), s. 143–149.
- [84] C. H. Lee, H. K. D. H. Bhadeshia i H.-C. Lee. „Effect of plastic deformation on the formation of acicular ferrite”. W: *Materials Science and Engineering: A* 360.1-2 (2003), s. 249–257.
- [85] M. Zorgani, C. Garcia-Mateo i M. Jahazi. „Effects of ausforming temperature on carbide-free bainite transformation and its correlation to the transformation plasticity strain in a medium C-Si-rich steel”. W: *Materials Characterization* 176 (2021), s. 111124.

- [86] T.-Y. Zhang i in. „Effect of low-temperature ausforming on bainitic transformation and mechanical properties in ultrahigh-strength bainitic steel”. W: *Journal of Iron and Steel Research International* 30.9 (2023), s. 1843–1853.
- [87] T. Kumnorkaew i in. „Low carbon bainitic steel processed by ausforming: Heterogeneous microstructure and mechanical properties”. W: *Materials Characterization* 194 (2022), s. 112466.
- [88] Z. Xu i in. „Characterization of $M_{23}C_6$ carbides precipitating at grain boundaries in 100Mn13 steel”. W: *Metallurgical and Materials Transactions A* 47 (2016), s. 4862–4868.
- [89] Y.-H. Wang i in. „Notably Accelerated Nano-Bainite Transformation via Increasing Undissolved Carbides Content on GCr15Si1Mo Bearing Steel”. W: *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)* 37.4 (2024), s. 703–712.
- [90] D. Sun i in. „Effect of introduced vanadium carbide at the bay region on bainite transformation, microstructure and mechanical properties of high-carbon and high-silicon steel”. W: *Materials Science and Engineering: A* 811 (2021), s. 141055.
- [91] G. Gao i in. „Acceleration of bainitic transformation through chemical patterning of austenite”. W: *Metallurgical and Materials Transactions A* 54.8 (2023), s. 2975–2981.
- [92] L. K. Huang, F. Liu i M. X. Huang. „Accelerating bainite transformation by concurrent pearlite formation in a medium Mn steel: Experiments and modelling”. W: *Journal of Materials Science & Technology* 176 (2024), s. 211–223.
- [93] A. Eres-Castellanos i in. „An integrated-model for austenite yield strength considering the influence of temperature and strain rate in lean steels”. W: *Materials & Design* 188 (2020), s. 108435.
- [94] S.-J. Lee, D. K. Matlock i C. J. Van Tyne. „Carbon diffusivity in multi-component austenite”. W: *Scripta Materialia* 64.9 (), s. 805–808.
- [95] H.-J. Xie, X.-C. Wu i Y.-A. Min. „Influence of Chemical Composition on Phase Transformation Temperature and Thermal Expansion Coefficient of Hot Work Die Steel”. W: *Journal of Iron and Steel Research International* 15.6 (2008), s. 56–61.
- [96] M. Diaz-Fuentes, A. Iza-Mendia i I. Gutierrez. „Analysis of different acicular ferrite microstructures in low-carbon steels by electron backscattered diffraction. Study of their toughness behavior”. W: *Metallurgical and Materials Transactions A* 34 (2003), s. 2505–2516.

- [97] S. Z. Qamar. „Effect of heat treatment on mechanical properties of H11 tool steel”. W: *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 35.2 (2009), s. 115–120.
- [98] D. Sun i in. „Quantitative evaluation of the contribution of carbide-free bainite, lath martensite, and retained austenite on the mechanical properties of C-Mn-Si high-strength steels”. W: *Materials Characterization* 199 (2023), s. 112802.
- [99] T. He i in. „Stability of retained austenite and work hardening behavior in ultra-fine medium carbon bainitic steel”. W: *Journal of Materials Research and Technology* 22 (2023), s. 2690–2703.
- [100] C. García-Mateo i F. G. Caballero. „The role of retained austenite on tensile properties of steels with bainitic microstructures”. W: *Materials Transactions* 46.8 (2005), s. 1839–1846.
- [101] M. Soleimani, A. Kalhor i H. Mirzadeh. „Transformation-induced plasticity (TRIP) in advanced steels: a review”. W: *Materials Science and Engineering: A* 795 (2020), s. 140023.
- [102] R. Ueji i in. „Microstructure and plastic deformation behavior of Si-bearing bainitic steels with different carbon contents”. W: *Proceedings of International Symposia on Steel Science Proceedings of the 7th International Symposium on Steel Science (ISSS 2024)*. The Iron i Steel Institute of Japan. 2024, s. 119–128.
- [103] R. M. Horn i R. O. Ritchie. „Mechanisms of tempered martensite embrittlement in low alloy steels”. W: *Metallurgical Transactions A* 9 (1978), s. 1039–1053.
- [104] H. Kwon i C. H. Chong. „Tempered martensite embrittlement in Fe-Ni-C steel”. W: *Journal of Materials Science* 18 (1983), s. 3671–3678.
- [105] L. J. Wang, L. Y. Sheng i C. M. Hong. „Influence of grain boundary carbides on mechanical properties of high nitrogen austenitic stainless steel”. W: *Materials & Design* 37 (2012), s. 349–355.
- [106] L. Zheng i in. „Precipitation of $M_{23}C_6$ and its effect on tensile properties of 0.3 C–20Cr–11Mn–1Mo–0.35 N steel”. W: *Materials & Design* 78 (2015), s. 42–50.
- [107] Y. Li i X. Wang. „Precipitation behavior in boundaries and its influence on impact toughness in 22Cr25Ni3W3CuCoNbN steel during short-term ageing”. W: *Materials Science and Engineering: A* 809 (2021), s. 140924.

- [108] Y.-R. Im i in. „Effects of carbide precipitation on the strength and Charpy impact properties of low carbon Mn–Ni–Mo bainitic steels”. W: *Journal of Nuclear Materials* 297.2 (2001), s. 138–148.
- [109] R. Bakhtiari i A. Ekrami. „The effect of bainite morphology on the mechanical properties of a high bainite dual phase (HBDP) steel”. W: *Materials Science and Engineering: A* 525.1-2 (2009), s. 159–165.
- [110] J. Kolahi-Aval i B. Mintz. „Influence of tempering on impact behaviour of normalized steels”. W: *Materials Science and Technology* 5.5 (1989), s. 457–464.
- [111] X. Z. Zhang i J. F. Knott. „Cleavage fracture in bainitic and martensitic microstructures”. W: *Acta Materialia* 47.12 (1999), s. 3483–3495.
- [112] G. Gao i in. „Effect of inclusion and microstructure on the very high cycle fatigue behaviors of high strength bainite/martensite multiphase steels”. W: *Materials Science and Engineering: A* 739 (2019), s. 404–414.
- [113] O. Gulbay i in. „Influence of Transformation Temperature on the High-Cycle Fatigue Performance of Carbide-Bearing and Carbide-Free Bainite”. W: *Steel Research International* 94.12 (2023), s. 2300238.
- [114] A. Güral i O. Altuntaş. „Improving the impact toughness properties of high carbon powder metallurgy steels with novel spherical cementite in the bainitic matrix (SCBM) microstructures”. W: *Materials Chemistry and Physics* 259 (2021), s. 124203.
- [115] B. Wang i in. „Synergistic optimization in microstructure and mechanical properties of low carbon steel via trace amount of nano-sized TiC–TiB₂”. W: *Materials Characterization* 190 (2022), s. 112060.
- [116] J.-F. Wang i in. „Study on modification of primary carbides and improvement of properties in H13 steel by CeO₂ nanoparticles addition”. W: *Journal of Materials Research and Technology* 27 (2023), s. 7685–7694.
- [117] N. Xu i in. „Promoting ductility and formability in a carbide free bainitic steel via pre-annealing treatment”. W: *Materials Characterization* 204 (2023), s. 113205.
- [118] X. Long i in. „Study on microstructures and properties of carbide-free and carbide-bearing bainitic steels”. W: *Materials Science and Engineering: A* 715 (2018), s. 10–16.
- [119] H. K. D. H. Bhadeshia. „Properties of fine-grained steels generated by displacive transformation”. W: *Materials Science and Engineering: A* 481 (2008), s. 36–39.

- [120] B. Avishan. „Transformation induced plasticity effect under tensile and compression stresses in nanostructured bainite”. W: *Materials Science and Engineering: A* 729 (2018), s. 362–369.
- [121] N. Xu i in. „Enhancing the yield strength of intercritically annealed Q&P steel via bainite-based quenching and partitioning treatment”. W: *Journal of Materials Research and Technology* 27 (2023), s. 3996–4004.
- [122] R. Blonde i in. „The mechanical stability of retained austenite in low-alloyed TRIP steel under shear loading”. W: *Materials Science and Engineering: A* 594 (2014), s. 125–134.
- [123] A. Wong. „Modelling the stability and transformation kinetics of retained austenite in steels”. W: *Materials Science and Technology* 38.11 (2022), s. 676–688.
- [124] R. F. Kubler, M. Berveiller i P. Buessler. „Semi phenomenological modelling of the behavior of TRIP steels”. W: *International Journal of Plasticity* 27.3 (2011), s. 299–327.
- [125] M. Hosseinzadeh Khanmiri i in. „Mechanical Properties of Step-Austempered Nano-structured Bainitic Steel with Modified Chemical Composition at Low and High Strain Rates”. W: *JOM* 75.9 (2023), s. 3911–3923.
- [126] O. Grässel i in. „High strength Fe–Mn–(Al, Si) TRIP/TWIP steels development — properties — application”. W: *International Journal of Plasticity* 16.10-11 (2000), s. 1391–1409.
- [127] C. Garcia-Mateo i F. G. Caballero. „Design of carbide-free low-temperature ultra high strength bainitic steels”. W: *International Journal of Materials Research* 98.2 (2007), s. 137–143.
- [128] Q. Zhou i in. „Inconsistent effects of mechanical stability of retained austenite on ductility and toughness of transformation-induced plasticity steels”. W: *Materials Science and Engineering: A* 578 (2013), s. 370–376.
- [129] T. W. J Kwok i in. „Carbon in solution and the Charpy impact performance of medium Mn steels”. W: *Metallurgical and Materials Transactions A* 54.10 (2023), s. 4128–4137.
- [130] W. Y. Ren i in. „Two-Step Isothermal Bainitic Transformation in Medium-Carbon Low-Si Steels with Exceptional Mechanical Properties and Wear Resistance”. W: *Journal of Materials Engineering and Performance* 32.22 (2023), s. 10229–10235.
- [131] D. De Knijf i in. „Factors influencing the austenite stability during tensile testing of Quenching and Partitioning steel determined via in-situ Electron Backscatter Diffraction”. W: *Materials Science and Engineering: A* 638 (2015), s. 219–227.

- [132] D. Adams i in. „Characterization of the Factors Influencing Retained Austenite Stability in Q&P Steels via In Situ EBSD”. W: *Metallurgical and Materials Transactions A* 54.4 (2023), s. 1355–1363.
- [133] Z. H. Cong i in. „Stress and strain partitioning of ferrite and martensite during deformation”. W: *Metallurgical and Materials Transactions A* 40 (2009), s. 1383–1387.
- [134] C. Song i in. „Stress partitioning among ferrite, martensite and retained austenite of a TRIP-assisted multiphase steel: An in-situ high-energy X-ray diffraction study”. W: *Materials Science and Engineering: A* 726 (2018), s. 1–9.
- [135] M. Maalekian i E. Kozeschnik. „Modeling mechanical effects on promotion and retardation of martensitic transformation”. W: *Materials Science and Engineering: A* 528.3 (2011), s. 1318–1325.
- [136] G. Dong i in. „Transitions in the thermal stability of pre-strained austenite—competing effects between defect density and slip band spacing”. W: *Scripta Materialia* 223 (2023), s. 115077.
- [137] F. Zhao i in. „Unforeseen influence of the prior austenite grain size on the mechanical properties of a carbide-free bainitic steel”. W: *Materials Science and Engineering: A* 881 (2023), s. 145388.
- [138] M. Franceschi i in. „Evaluation of wear resistance of a novel carbide-free bainitic steel”. W: *Tribology International* 178 (2023), s. 108071.
- [139] A. Leiro i in. „Tribological behaviour of carbide-free bainitic steel under dry rolling/sliding conditions”. W: *Wear* 273.1 (2011), s. 2–8.
- [140] S. Neetu Sangal i K. Mondal. „Effect of various phase fractions of bainite, retained austenite, intercritical ferrite and pearlite on the wear behaviour of multiphase steels”. W: *Wear* 500 (2022), s. 204355.
- [141] Z. Wei i in. „Comparison of wear performance of bainitic and martensitic structure with similar fracture toughness and hardness at different wear conditions”. W: *Wear* 512 (2023), s. 204512.
- [142] P. Chen i in. „Study on the Correlation Mechanism Between Wear Failure Behavior and the TRIP Effect of Retained Austenite in Bainitic Steel”. W: *Tribology Letters* 71.3 (2023), s. 79.

- [143] O. Haiko i in. „High-stress abrasive wear performance of medium-carbon direct-quenched and partitioned, carbide-free bainitic, and martensitic steels”. W: *Wear* 526 (2023), s. 204925.
- [144] Q. Li, Y. Zhang i H. Luo. „Impact abrasive wear behaviour of the multiphase microstructure in a medium carbon quenched and partitioned bainitic steel”. W: *Wear* 518 (2023), s. 204644.
- [145] O. A. Zambrano i J. J. Jiang. „The effect of VC content on the scouring erosion resistance of tool steels”. W: *Wear* 520 (2023), s. 204669.
- [146] T. Zhang i in. „Effects of TiC and residual austenite synergistic strengthening mechanism on impact-abrasive wear behavior of bainite steel”. W: *Wear* 486 (2021), s. 204088.
- [147] C. M. Amey, H. Huang i P. E. J. Rivera-Díaz-del-Castillo. „Distortion in 100Cr6 and nanostructured bainite”. W: *Materials & Design* 35 (2012), s. 66–71.
- [148] K. Wasiak. „Kształtowanie mikrostruktury i właściwości nawęglonej stali 35CrSiMn5-5-4 przy wykorzystaniu nowoczesnych metod obróbki cieplnej”. Praca doktorska. Politechnika Warszawska, 2024.
- [149] S. Zhao i in. „Sliding wear behaviors of medium-carbon high-strength bainitic steel treated by boro-austempering treatment”. W: *Engineering Failure Analysis* (2025), s. 109257.
- [150] G. Łukaszewicz i in. „The Effect of Hybrid Treatment Combining Boriding and Nanobainitising on the Tribological and Mechanical Properties of 66SiMnCrMo6-6-4 Bearing Steel”. W: *Materials* 16.9 (2023), s. 3436.
- [151] G. Łukaszewicz i in. „Effect of Prior Boriding on Microstructure and Mechanical Properties of Nanobainitic X37CrMoV5-1 Hot-Work Tool Steel”. W: *Materials* 16.12 (2023), s. 4237.