



UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNO-PRZYRODNICZY
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH
W BYDGOSZCZY

ROZPRAWY NR 137

Zdzisław Ławrynowicz

**PRÓBA WYKORZYSTANIA
MECHANIZMU PRZEMIANY BAINITYCZNEJ
DO MODELOWANIA
KINETYKI I MIKROSTRUKTURY
STALI NISKOSTOPOWYCH**

BYDGOSZCZ – 2009

REDAKTOR NACZELNY
prof. dr hab. inż. Janusz Prusiński

REDAKTOR DZIAŁOWY
dr hab. inż. Henryk Tylicki, prof. nadzw. UTP

OPINIODAWCY
prof. dr hab. inż. Andrzej Barbacki
prof. dr hab. inż. Andrzej Zieliński

OPRACOWANIE REDAKCYJNE I TECHNICZNE
mgr Michał Górecki, mgr inż. Daniel Morzyński

© Copyright
Wydawnictwa Uczelniane Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego
Bydgoszcz 2009

ISSN 0209-0597

Wydawnictwa Uczelniane Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego
ul. Ks. A. Kordeckiego 20, 85-225 Bydgoszcz, tel. (052) 3749482, 3749426
e-mail: wydawucz@utp.edu.pl <http://www.utp.edu.pl/~wyd>

Wyd. I. (dodruk). Nakład 25 egz. Ark. aut. 7.9. Ark. druk. 7,6.
Uczelniany Zakład Małej Poligrafii UTP Bydgoszcz, ul. Ks. A. Kordeckiego 20

Spis treści

WSTĘP	5
Wykaz ważniejszych oznaczeń	9
1. KLASYFIKACJA PRZEMIAN FAZOWYCH W STOPACH ŻELAZA	11
2. MECHANIZM PRZEMIANY BAINITYCZNEJ	15
2.1. Kinetyka przemiany bainitycznej	15
2.2. Relief powierzchni	22
2.3. Bainit mikrostrukturalny	22
3. ANALIZA TERMODYNAMICZNA PRZEMIANY BAINITYCZNEJ	24
4. PODSUMOWANIE STANU WIEDZY, KONTROWERSJE I KRYTYKA DOTYCHCZASOWYCH METOD USTALENIA MECHANIZMU PRZEMIANY BAINITYCZNEJ	30
5. TEZA NAUKOWA I CEL PRACY	33
6. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ	35
7. METODA KONWERSJI DANYCH DYLATOMETRYCZNYCH	37
8. DOBÓR EFEKTYWNEJ WARTOŚCI WSPÓŁCZYNNIKA DYFUZJI WĘGLA W AUSTENICIE	41
8.1. Schemat metody doboru efektywnej wartości współczynnika dyfuzji węgla w austenicie	41
8.2. Pomiary stereologiczne	43
8.3. Empiryczna weryfikacja współczynnika dyfuzji węgla w austenicie.....	43
9. ANALIZA MECHANIZMU PRZEMIANY BAINITYCZNEJ.....	47
9.1. Oszacowanie stężenia węgla w nieprzemienionym austenicie.....	47
9.2. Analiza stanu ograniczonej równowagi dla węgla	51
9.3. Badania rozkładu szerokości listew ferrytu bainitycznego	56
9.4. Obserwacje granic międzyfazowych eutektoid/bainit	60
10. MODELOWANIE KINETYKI PRZEMIANY BAINITYCZNEJ W STALACH	76
10.1. Teoria kinetyki przemiany bainitycznej	76
10.2. Korekta modelu kinetyki przemiany	78
10.3. Wyniki modelowania kinetyki przemiany	81
10.4. Wpływ wydzielania cementytu na kinetykę powstawania bainitu dolnego	85
10.5. Wpływ wydzielania cementytu na kinetykę powstawania bainitu górnego	90

11. MOŻLIWOŚCI MODELOWANIA MIKROSTRUKTURY BAINITYCZNEJ ZGODNIE Z MECHANIZMEM PRZEMIANY	94
11.1. Próba wykorzystania mechanizmu przemiany bainitycznej do analitycznego oszacowania warunków przemiany austenitu w bainit górny lub bainit dolny	94
11.2. Wpływ położenia linii T_0' na stopień przemiany bainitycznej i morfologię bainitu	101
12. PODSUMOWANIE I WNIOSKI	110
LITERATURA	113
STRESZCZENIA	121

WSTĘP

Przemiana bainityczna jest przedmiotem wielu badań i ocen. Uczyniono duży postęp, lecz pewne cechy mechanizmu przemiany pozostają przedmiotem różnej interpretacji.

Składniki mikrostruktury bainitycznej w stopach żelaza w wielu przypadkach są tak małej wielkości, że należałoby mówić raczej o nanostrukturze bainitycznej, o bardzo wysokich własnościach mechanicznych. Tak dobre własności przyczyniają się do gwałtownego rozwoju grupy stali o strukturze bainitycznej i inicjują cały szereg badań nad doskonaleniem tych stali. Wystarczy wspomnieć, że około 70% wszystkich gatunków stali używanych obecnie na świecie zostało opracowanych w ostatnich dziesięciu latach. W tym czasie te nowoczesne stale zostały zaprojektowane, wyprodukowane i wprowadzone na rynek zgodnie z określonymi potrzebami. Powstały nowe wersje komercyjnych stali bainitycznych z maksymalnie rozdrobnionym ziarnem oraz występowaniem w strukturze stali nierównowagowych produktów przemiany austenitu jak bainit i martensyt, zamiast jak dotychczas ferrytu i perlitu.

Przemiana bainityczna w stalach dostarcza najwięcej kontrowersji ze wszystkich przemian przechłodzonego austenitu. Złożoność kinetyki i mechanizmu powstawania bainitu oraz widoczna różnorodność jego mikrostruktury może nawet prowadzić do rozbieżności przy właściwym zdefiniowaniu bainitu. W wielu materiałach, w których zachodzi przemiana bainityczna, brak jest jednocześnie wydzielania węglików, a występowanie ferrytu bainitycznego obserwowano nie tylko w stalach, ale i w stopach bezwęglowych. Sugeruje to, iż obecność węglików żelaza nie jest zasadniczą cechą bainitu.

Trudności w określeniu mechanizmu przemiany bainitycznej implikują kontrowersję z jednoznaczną definicją bainitu. Stąd, bainit definiowany jest za pomocą wielu charakterystycznych zjawisk towarzyszących jego powstawaniu. Z tego powodu spotyka się wiele różnych definicji bainitu, w zależności od rodzaju wybranych cech tej przemiany.

Cechą przemiany w materiałach ze składnikami międzywęzłowymi jest fakt, że sieć stopu może ulec przemianie mechanizmem ścinania bez dyfuzji, podczas gdy jednocześnie możliwa jest dyfuzja składnika międzywęzłowego. Stąd, przemiana bainityczna jest jedną z pierwszych przemian, dla których konieczna jest szersza klasyfikacja, aby zastąpić pierwotny podział na przemiany „zarodkowania i wzrostu” oraz „martensytyczne”.

Szczególne trudności w doświadczeniach z przemianą bainityczną związana jest z niemożliwością oszacowania początkowej zawartości węgla w ferrycie w chwili zahamowania przemiany w temperaturze przemiany. Dzieje się tak z powodu bardzo krótkiego czasu potrzebnego na dyfuzję węgla z ferrytu do austenitu.

Badanie mechanizmu przemiany bainitycznej w prezentowanej rozprawie polegało na ustaleniu wybranych cech przemiany definiujących bainit w stalach niskostopowych w sposób niekontrowersyjny oraz wskazaniu istniejących rozbieżności i zaproponowaniu sposobów ich rozwiązania.

Do oceny mechanizmu przemiany bainitycznej, który ma związek z charakterem granicy międzyfazowej austenit/ferryt celowy jest wybór stopów, w których strukturze występuje nieperlityczny eutektoid szeregowy i włóknisty, natomiast wyeliminowane zostało tworzenie się perlitu i węglików żelaza w zakresie temperatur powyżej „zatoki”

na wykresie CTP_i, gdzie możliwa jest dyfuzja pierwiastków substytucyjnych. Doświadczalne stopy z wanadem i molibdenem, o strukturze eutektoidu szeregowego i włóknistego stwarzają możliwości rozstrzygnięcia kwestii związanych z definicją mikrostrukturalną bainitu i kontrowersji dotyczących zjawiska niepełnej przemiany oraz stężenia węgla w nieprzemienionym austenicie w momencie zahamowania przemiany. Eutektoid szeregowy związany jest z nieruchomymi, częściowo koherentnymi płaskimi granicami międzyfazowymi, które przemieszczają się za pomocą bocznej migracji „stopni”. Dlatego celowe wydaje się wykorzystanie stopów o strukturze eutektoidu nieperlitycznego (E') do obserwacji granic międzyfazowych E'/bainit i weryfikacji definicji mikrostrukturalnej bainitu.

Zgodnie ze zbadanymi fundamentalnymi cechami przemiany bainitycznej, które wskazują na mechanizm przemiany podjęto próbę modelowania kinetyki przemiany i mikrostruktury bainitycznej. Do modelowania kinetyki wykorzystano ustalone uprzednio cechy przemiany bainitycznej oraz dodatkowo uwzględniono zmianę objętości listew ferrytu bainitycznego z temperaturą przemiany i wpływ wydzielania cementytu w bainicie górnym i dolnym na szybkość i stopień przemiany bainitycznej. Umożliwiło to analityczne obliczenie kinetyki przemiany na podstawie znanego składu chemicznego stopu i warunków obróbki cieplnej.

Wykorzystując zbadany mechanizm ścinania przemiany podjęto próbę modelowania mikrostruktury bainitycznej. Modelowanie polegało na regulowaniu położenia linii T_0' w zależności od składu chemicznego stopu i określeniu wpływu położenia linii T_0' na stopień przemiany bainitycznej i morfologię bainitu.

Rozprawa składa się z dwunastu rozdziałów. W rozdziale pierwszym, zawarto klasyfikację przemian fazowych w stopach, szczególnie ze składnikami międzywęzłowymi oraz podkreślono istotną rolę węgla podczas przemiany bainitycznej.

Rozdział drugi, to krytyczna dyskusja nad mechanizmem przemiany bainitycznej. Rozważania tego rozdziału wykazały, że mimo wielu wykonanych prac nadal istnieją przeciwne interpretacje podstawowych cech przemiany bainitycznej, które wspierają dwa mechanizmy przemiany - dyfuzyjny oraz ścinania. Rozbieżności te oraz różnorodność powstałych mikrostruktur mogą prowadzić do trudności z definicją bainitu i dlatego istnieje wiele różnych definicji opartych na zaobserwowanych cechach przemiany bainitycznej. Celem analizy mechanizmu przemiany bainitycznej było ustalenie podstawowych cech przemiany definiujących bainit w stalach w sposób nie kontrowersyjny oraz wskazanie istniejących rozbieżności i zaproponowanie sposobów ich rozwiązania.

Ponieważ przemiana bainityczna zachodzi w warunkach metastabilnej równowagi, zatem jej analiza termodynamiczna wymaga ekstrapolacji energii swobodnej austenitu i ferrytu do temperatury, w której każda z tych faz może nie być w równowadze termodynamicznej. Dla przemiany bainitycznej zdarza się często, że taka ekstrapolacja jest jedynym sposobem uzyskania dokładnego przybliżenia działających sił napędowych. Dlatego w rozdziale trzecim przedstawiono procedury obliczania energii swobodnej oraz innych parametrów przemiany, które zostały wykorzystane do analizy termodynamicznej mechanizmu przemiany bainitycznej i modelowania jej kinetyki.

Rozdział czwarty stanowi syntetyczne podsumowanie stanu wiedzy i kontrowersji wraz z krytyką dotychczasowych metod ustalenia mechanizmu przemiany bainitycznej. W rozdziale tym, na tle dotychczasowych wyników prac, zaprezentowano niektóre możliwości wykorzystania stali zawierających dodatki silnie węglotwórczych pierwiastków, takich jak wanad i molibden, do badania mechanizmu przemiany bainitycznej.

W rozdziale piątym przedstawiono tezę naukową i cel pracy. Tezą naukową pracy jest możliwość modelowania kinetyki przemiany i mikrostruktury bainitycznej stali

niskostopowych zgodnie z mechanizmem przemiany. Natomiast celem pracy jest poznanie mechanizmu przemiany bainitycznej w stalach niskostopowych oraz wykorzystanie określonych cech przemiany do modelowania kinetyki i mikrostruktury bainitycznej tych stali.

W rozdziale szóstym, korzystając z propozycji przedstawionych w rozdziale czwartym, dotyczących możliwości wykorzystania stali zawierających dodatki silnie węglotwórczych pierwiastków, takich jak wanad i molibden, do badania mechanizmu przemiany bainitycznej wybrano doświadczalne stopy o strukturze nieperlitycznego eutektoidu, których skład chemiczny dobrano tak, aby cała zawartość węgla związana była w węglkach pierwiastków stopowych i zostało wyeliminowane tworzenie się węglików żelaza. Pozostałe stale do badania stężenia węgla w ferrycie bainitycznym oraz zjawiska niepełnej przemiany dobrano tak, żeby wydzielanie węglików nie towarzyszyło powstawaniu ferrytu w zakresie bainitu górnego lub dolnego, oraz by dyfuzyjny wzrost perlitu był efektywnie oddzielony od tworzenia się bainitu. Ponadto stale te powinny posiadać wyraźną zatokę na wykresie CTP₁ oraz wystarczającą hartowność, aby wyeliminować jakąkolwiek przemianę austenitu w czasie podchładzania z temperatury austenitowania do temperatury przemiany izotermicznej.

W rozdziale siódmym zaproponowano nową metodę konwersji wyników badań dylatometrycznych, służącą określeniu stężenia węgla w nieprzemienionym austenicie w chwili zahamowania przemiany w temperaturze przemiany izotermicznej.

Ponieważ podczas analizy termodynamicznej przemiany bainitycznej obliczenia współczynników dyfuzji węgla w austenicie w niskich temperaturach są niepewne, gdyż zależą od dokładności ekstrapolowania danych równowagowych i współczynników dyfuzji z wyższych temperatur, opracowano nową procedurę doboru efektywnej wartości współczynnika dyfuzji węgla w austenicie, którą przedstawiono w rozdziale ósmym. Metodę tę zweryfikowano doświadczalnie, a wyniki wykorzystano do analizy termodynamicznej kinetyki przemiany bainitycznej.

Rozdział dziewiąty zawiera wyniki badań podstawowych cech przemiany bainitycznej, które decydują o jej mechanizmie. Przy ustalaniu mechanizmu przemiany bainitycznej decydujące jest oszacowanie stężenia węgla w nieprzemienionym austenicie w chwili zahamowania przemiany. Jeżeli wyznaczone stężenie węgla będzie odpowiadało linii A_3' ekstrapolowanej do temperatury przemiany, to oznacza, że przemiana zachodzi mechanizmem dyfuzyjnym. Jeżeli natomiast wyznaczone stężenie węgla w austenicie będzie odpowiadało stężeniu określonemu przez ekstrapolowane linie T_0 i T_0' (odpowiednio x_{T_0} i x_{T_0}'), wówczas przemiana prawdopodobnie zachodzi mechanizmem ścinania. Wyznaczone stężenie węgla w austenicie odniesiono również do stężenia węgla w stanie ograniczonej równowagi, CCE (constrained carbon equilibrium). Stan CCE definiuje równowagę szybko dyfundującego węgla między α (ferryt bainityczny) a γ (austenit) pod warunkiem, że granice międzyfazowe α/γ są nieruchome. Tak jak pararównowaga, CCE przyjmuje, że tylko atomy węgla przemieszczają się o odległość większą od parametru sieci. Redystrybucja węgla jest jedynym sposobem na stabilizację austenitu przed dalszą przemianą w niskich temperaturach i jest to szczególnie ważne w stalach zawierających składniki stopowe, np. Si, które hamują tworzenie się węglików żelaza.

Również w rozdziale dziewiątym zweryfikowano zjawisko, które ma bezpośredni związek z mechanizmem przemiany bainitycznej. Związane jest ono z hipotezą, że listwy ferrytu bainitycznego rosną do ograniczonej wielkości i nie pogrubiają się podczas późniejszego wygrzewania, chociaż pozostają w kontakcie z warstwami nieprze-

mienionego austenitu, posiadającego stężenie węgla niższe od wartości odpowiadającej pararównowadze. Ponadto w rozdziale tym zamieszczono wyniki obserwacji granic bainit/nieperlityczny eutektoid szeregowy i włóknisty oraz bainit/perlit. Charakter tych granic ma związek z mechanizmem przemiany.

W rozdziale dziesiątym wykorzystano model kinetyki przemiany, oparty na podstawowych cechach przemiany, który dodatkowo uzupełniono o uwzględnienie wpływu wydzielania cementytu w bainicie górnym i dolnym na stopień i kinetykę przemiany bainitycznej. Uwzględniono również dodatkowo wpływ temperatury przemiany na zmianę objętości listew ferrytu bainitycznego. Do szacowania zmian objętości listew ferrytu wykorzystano metodę sieci neuronowej. Wprowadzone do modelu zmiany pozwalają na prawidłowe i zgodne z rzeczywistością przewidywanie szybkości oraz stopnia przemiany.

W rozdziale jedenastym przeanalizowano możliwości i zaproponowano sposoby regulowania mikrostruktury bainitycznej opierając się na ustalonym mechanizmie ścinania przemiany. Podjęto próbę analitycznego wyznaczenia temperatury przejściowej rozdzielającej zakresy temperaturowe powstawania bainitu górnego i dolnego. Przedstawiono możliwości regulacji położenia linii T_0' i wpływu jej położenia na stopień przemiany bainitycznej i morfologię bainitu.

Rozdział dwunasty zawiera podsumowanie osiągniętych wyników oraz wnioski. Ze względów praktycznych i metodologicznych istotnym wkładem do poznania mechanizmu przemiany bainitycznej jest wykorzystanie do tego celu stopów z dodatkami silnie węglilotwórczych pierwiastków, w których wyeliminowano powstawanie węglików żelaza, o strukturze nieperlitycznego eutektoidu szeregowego i włóknistego.

Panu Profesorowi Andrzejowi Barbackiemu pragnę wyrazić wdzięczność za życzliwą zachętę towarzyszącą prowadzonym przeze mnie eksperymentom oraz cenne uwagi dotyczące wykonanej pracy.

Mojej Żonie Bożence dziękuję za słowa zachęty i wsparcie w czasie pisania manuskryptu niniejszej rozprawy.

Wykaz ważniejszych oznaczeń

A_3'	– granica międzyfazowa ($\alpha+\gamma$)/ γ w warunkach pararównowagi
A_3''	– granica międzyfazowa ($\alpha+\gamma$)/ γ w warunkach pararównowagi, po uwzględnieniu energii zmagazynowanej w ferrycie o wielkości $50 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$
a_α i a_γ	– parametry sieci ferrytu bainitycznego i nieprzemienionego austenitu w temperaturze przemiany
a_{Fe}	– parametr sieci czystego żelaza
$a_{o\alpha}$	– parametr sieci ferrytu w temperaturze pokojowej
$a_{o\gamma}$	– parametr sieci austenitu w temperaturze pokojowej
$a_{e\gamma}$	– parametr sieci nieprzemienionego austenitu po zatrzymaniu przemiany bainitycznej, uwzględniający wzbogacenie węglem
a_c^γ	– aktywność węgla w austenicie
a_c^α	– aktywność węgla w ferrycie
B_S	– temperatura początku przemiany bainitycznej
CCE	– stan ograniczonej równowagi dla węgla
d	– średnia wartość sieczonej (średnia średnica ziarna austenitu)
D	– współczynnik dyfuzji węgla w austenicie
\bar{D}	– średnia ważona wartość współczynnika dyfuzji węgla w austenicie
e_α i e_γ	– współczynniki rozszerzalności cieplnej ferrytu i austenitu
G_N	– uniwersalna funkcja zarodkowania
h	– średnia wysokość stopnia
K_1	– funkcja wielkości ziarna austenitu $K_1 = (dK_1')^{-1}$
K_1', K_2	– stałe doświadczalne
k i n	– współczynniki równania Avramiego
L	– długość próbki w temperaturze przemiany
L_S	– temperatura przejściowa
M_S	– temperatura początku przemiany martenzytycznej
r	– stała
R	– uniwersalna stała gazowa
t_d	– czas konieczny do odwęglenia listwy ferrytu bainitycznego o określonej grubości
t_θ	– czas wymagany do wydzielenia cementytu wewnątrz ferrytu bainitycznego
T_0	– krzywa reprezentująca umiejscowienie punktów, gdzie austenit i ferryt (wolne od naprężeń) o tym samym składzie chemicznym posiadają również identyczną energię swobodną
T_0'	– krzywa T_0 zmodyfikowana w celu uwzględnienia energii odkształcenia $400 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$
T	– temperatura bezwzględna
u	– objętość listwy ferrytu bainitycznego
V_α	– ułamek objętościowy ferrytu bainitycznego
V_γ	– ułamek objętościowy austenitu szczątkowego

x_i^α	– ułamek molowy składnika i w fazie α
x_α	– pararównowagowe stężenie węgla w ferrycie bainitycznym
\bar{x}	– średnie stężenie węgla w stali
$x^{\gamma\alpha}$	– stężenie węgla w austenicie na granicy międzyfazowej γ/α w czasie przemiany dla stanu pararównowagi
x_γ	– stężenie węgla w nieprzemienionym austenicie
x_c	– ilość węgla związanego w węglkach (w cementycie)
x_{T_0}	– stężenie węgla odpowiadające linii T -zero
$x_{T_0'}$	– jak powyżej, lecz uwzględniające wartość $400 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ energii zmagazynowanej w ferrycie
α'	– martenzyt
β	– czynnik autokatalizy, $\beta = \lambda_1(1 - \lambda_2\bar{x})$
ΔG_m^0	– możliwa maksymalna zmiana energii swobodnej zarodkowania
$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'}$	– zmiana energii swobodnej towarzysząca przemianie $\gamma \rightarrow \alpha'$ bez zmiany składu chemicznego
$\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$	– zmiana energii swobodnej towarzysząca przemianie $\gamma \rightarrow \alpha$ w czystym żelazie
$\Delta G_{Fe-X_i}^{\gamma \rightarrow \alpha}$	– zmiana energii swobodnej towarzysząca przemianie $\gamma \rightarrow \alpha$ po uwzględnieniu składników stopowych
$\Delta \bar{H}_\gamma$	– cząstkowa molowa entalpia roztworu węgla w austenicie
$\Delta \bar{S}_\gamma^{xs}$	– nadmiarowa cząstkowa molowa entropia roztworu węgla w austenicie
$\Delta \bar{S}_\alpha^{xs}$	– nadmiarowa cząstkowa molowa entropia roztworu węgla w ferrycie
ΔT_{Mi}	– magnetyczny i niemagnetyczny składnik Zenera przemieszczenia temperatury wywołany obecnością składnika X_i
ΔT_{NMi}	–
γ'	– względne stężenie węgla w austenicie ($\gamma' = x^{\gamma\alpha} / \bar{x}$)
λ	– średnia odległość między stopniami
λ_1, λ_2	– stałe doświadczalne
Γ_C^γ i Γ_C^α	– współczynnik aktywności węgla Henry'ego w austenicie i ferrycie
ω_γ	– energia oddziaływania między sąsiednimi atomami węgla, C-C, w austenicie
ω_α	– energia oddziaływania między sąsiednimi atomami węgla, C-C, w ferrycie
v	– rzeczywisty ułamek objętościowy bainitu
ξ	– względny ułamek objętościowy bainitu $\xi = v / V_\alpha$
$\xi\{t\}$	– udział objętościowy cementytu odniesiony do równowagowego ułamka objętościowego w temperaturze przemiany
w_γ	– grubość warstwy austenitu szczątkowego
w_o	– rzeczywista grubość warstwy austenitu

1. KLASYFIKACJA PRZEMIAN FAZOWYCH W STOPACH ŻELAZA

Według klasyfikacji termodynamicznej przemian Ehrenfesta [57] przemiana $\gamma \rightarrow \alpha$ jest przemianą pierwszego rzędu*, która zachodzi poprzez ruch ściśle określonych granic międzyfazowych dzielących fazę macierzystą i produkt przemiany. Struktura granicy wpływa na sposób, w jaki atomy sieci macierzystej przemieszczają się celem utworzenia sieci α . Struktura granicy musi zatem zdominować mechanizm przemiany [26].

Dwie podstawowe klasy przemian nazywanych w starszych klasyfikacjach jako „dyfuzyjne” i „martenzytyczne” oparto obecnie na szerszej klasyfikacji wyodrębniając przemiany „rekonstrukcyjne” (reconstructive) oraz przemiany „mechanizmem ścinania” (displacive) [47,50,52].

Podczas przemian dyfuzyjnych przemieszczanie atomów odbywa się poprzez granicę międzyfazową w sposób nieskoordynowany, któremu towarzyszy przebudowa sieci. Migracja ta wymaga cieplnej aktywacji wszystkich atomów bez względu na to, czy przemiana zachodzi w czystym metalu czy w stopie. Ten niezbędny przepływ masy został scharakteryzowany jako „dyfuzja rekonstrukcyjna” [28,52]. Z przemianą następuje zmiana objętości, która związana jest z wolną od naprężeń zmianą struktury.

Dyfuzja rekonstrukcyjna [52] jest nieodzowna podczas wszystkich przemian dyfuzyjnych. W innym przypadku ruch granicy międzyfazowej powodowałby również mechaniczne odkształcenie. Przemiany dyfuzyjne powinny w wielu okolicznościach być termodynamicznie niemożliwe przy braku dyfuzji rekonstrukcyjnej. W przemianach dyfuzyjnych dyfuzja rekonstrukcyjna jest konieczna nawet jeżeli faza wyjściowa i produkt posiadają taki sam skład, lub jeżeli przemiana zachodzi w czystym składniku [28].

W przemianie zachodzącej mechanizmem ścinania następuje skoordynowane przemieszczanie atomów w poprzek granicy międzyfazowej, a każdy atom przemieszcza się względem swoich sąsiadów o odległość mniejszą od odległości międzyatomowej [28]. Stąd, zachowanie atomów substytucyjnych w węzłach sieci podczas przemiany jest krytyczne w ustaleniu mechanizmu przemiany. Żelazo i atomy substytucyjne (X) nie dyfundują podczas przemian mechanizmem ścinania, zatem oczekuje się, że stosunek atomów Fe/X będzie stały w trakcie przemiany nawet w najmniejszej skali [28,47,52,64].

Przemiany martenzytyczne można traktować jako bezdyfuzyjny podzbiór przemian mechanizmem ścinania [30]. Produkt przemiany ścinaniem lub przemiany martenzytycznej zawsze posiada morfologię cienkich płytek, gdyż to minimalizuje energię odkształcenia związaną z deformacją kształtu [30,49].

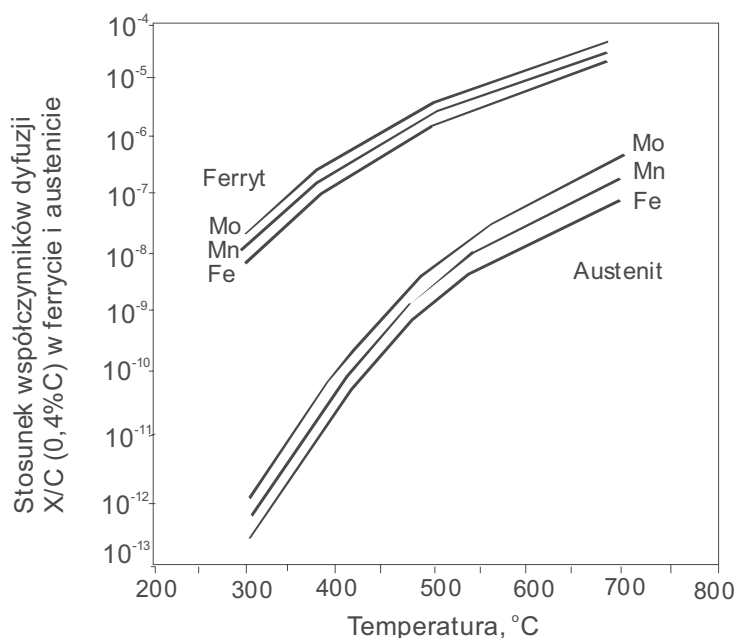
Gdy do czystego żelaza dodamy składniki międzywęzłowe oraz substytucyjne otrzymamy wiele zmian w mechanizmie dyfuzyjnym i mechanizmie ścinania przemiany, wraz z możliwością uzyskania różnych wariantów morfologicznych powstałych faz. Poza tym zmianie ulega nie tylko morfologia mikrostruktur, lecz również skład che-

* W przemianach pierwszego rzędu, pochodna cząstkowa energii swobodnej Gibbsa względem temperatury jest nieciągła w temperaturze przemiany. W tym przypadku występuje utajone ciepło przemiany na „ostrej” granicy przemiany odseparowującej fazę macierzystą i produkt przemiany [57].

miczny, struktura dyslokacyjna, wielkość zmagazynowanej energii oraz stabilność termodynamiczna.

Przemiana bainityczna jest jedną z pierwszych przemian, dla których ta szersza klasyfikacja była konieczna, aby zastąpić pierwotny podział na przemiany „zarodkowania i wzrostu” oraz „martenzytyczne” [26,28,50,52]. Określenia „przemiany martenzytyczne” tutaj się unika, gdyż odnosi się ono tylko do przemieszczania się atomów Fe + Xi (Xi – składniki substytucyjne).

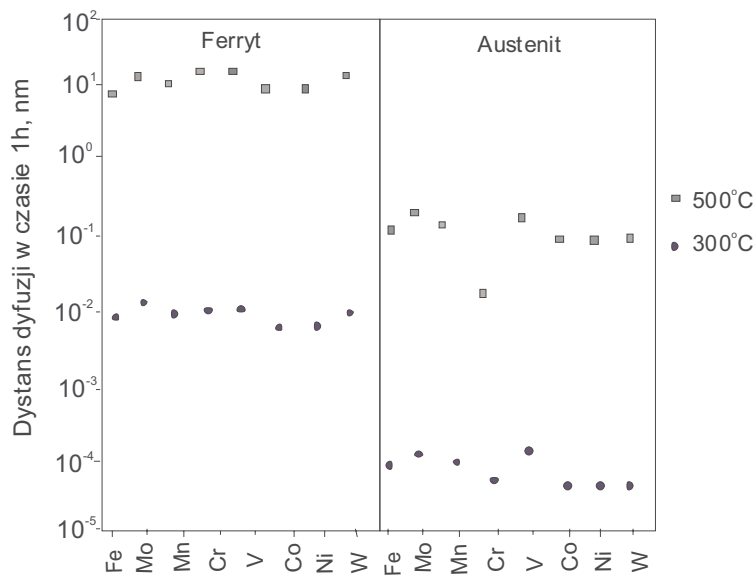
Jeżeli użyje się określenia przemiany „dyfuzyjne” jako jednej z głównych kategorii przemian, to pojawia się widoczny paradoks, że przemiany mechanizmem ścinania, w których podczas wzrostu występuje segregacja węgla, muszą być opisywane jako „bezdyfuzyjne”, nawet jeżeli szybkość wzrostu nowej fazy może być kontrolowana za pomocą szybkości dyfuzji węgla [49]. Jednakże w systemach takich jak Fe-C-X, szybkość dyfuzji w austenicie może być wiele rzędów większa od szybkości dyfuzji atomów substytucyjnych w tym samym zakresie temperatur (rys. 1).



Rys. 1. Porównanie mobilności żelaza i składników substytucyjnych z mobilnością węgla w austenicie i w ferrycie (w stopie Fe-0,4%C) w zakresie temperatur przemiany bainitycznej [28]

Bardzo różne prędkości migracji atomów oznaczają, że prawdziwa segregacja równowagowa w odniesieniu do wszystkich składników może nie zostać uzyskana na migrującej granicy. Świadczy o tym oszacowany dystans dyfuzji składników stopowych w temperaturach zakresu bainitycznego – rysunek 2 [28].

Cechą przemiany w materiałach ze składnikami międzywęzłowymi jest fakt, że sieć fazy macierzystej może ulec przemianie mechanizmem ścinania bez dyfuzji, chociaż jednocześnie możliwa jest dyfuzja składnika międzywęzłowego [30,52,64].



Rys. 2. Oszacowany dystans dyfuzji $2/(Dt)^{0.5}$ dla żelaza i wybranych substytucyjnych składników tworzących roztwory w żelazie jako funkcja temperatury, w czasie $t = 1h$ [28]

Szczególna trudność w doświadczeniach z przemianą bainityczną, przynajmniej w przypadku bainitu górnego, związana jest z niemożliwością oszacowania początkowej zawartości węgla w ferrycie w chwili zahamowania przemiany. Dzieje się tak z powodu bardzo krótkiego czasu potrzebnego na dyfuzję węgla z przesyconego ferrytu do austenitu [30,49].

Podstawową kwestią związaną z przemianą bainityczną jest rozdział węgla podczas przemiany oraz odpowiedź na pytanie, czy bainit rzeczywiście rośnie z całkowitym czy częściowym przesyleniem węglem?

Istotne jest zrozumienie rozdziału węgla w trakcie przemiany z powodów związanych z mechanizmem przemiany oraz powodów praktycznych dotyczących nowych stali bainitycznych lub nowych koncepcji obróbki cieplnej.

Szeroko sądzi się, lecz nie jest to opinia powszechna, że ferryt bainityczny, jako składnik mikrostruktury bainitu może powstawać z austenitu z pełnym przesyleniem węglem [28,30,115,130]. Stąd, po zahamowaniu wzrostu ferrytu, analizowana jest redystrybucja węgla z ferrytu do austenitu *po przemianie* [28,30,115,130,151].

Alternatywnie, ucieczka węgla *podczas przemiany* dyfuzyjnej austenitu do ferrytu w warunkach równowagi (lub metastabilnej równowagi) na granicy międzyfazowej jest również często sugerowana (np. [1,15,68,69]). Wszystkie te analizy faktycznie rozważają konkurowanie między ucieczką węgla do austenitu a migracją granicy międzyfazowej przy wysokim przesyleniu, gdzie wzrost może zachodzić szybciej aniżeli w przypadku, gdy zachodzi równowagowy rozdział węgla między austenitem a ferrytem [119].

Kinetyka rozdziału węgla do austenitu z całkowicie przesyconego ferrytu była analizowana przez Mujahida, Bhadesię i Olsona przy wykorzystaniu stanu pararównowagi na granicy międzyfazowej [116,119,120]. Następnie Hillert badał kinetykę rozdziału zakładając lokalną równowagę dla węgla na granicy międzyfazowej [68]. Ostatnio opracowany został model, który przewiduje 'punkt końcowy' rozdziału, gdy

martenzyt (lub ferryt bainityczny) jest w metastabilnej równowadze z austenitem, w warunkach gdy [140,142]:

- (a) granica międzyfazowa α/γ jest nieruchoma, i
- (b) konkurujące przemiany, takie jak wydzielanie węglików są wykluczone,
- (c) po spełnieniu warunków (a) i (b) rozdział węgla jest zakończony, gdy potencjał chemiczny węgla jest jednakowy w całym systemie.

Ten stan końcowy został nazwany pierwotnie przez Speera i współpracowników CPE, „constrained paraequilibrium”, a obecnie, po propozycji Hillerta, ażeby zachować początkowe znaczenie pararównowagi, określany jako CCE, „constrained carbon equilibrium”, [67,141]. Stan ten w odniesieniu do badanych stopów zostanie szczegółowo przedyskutowany w podrozdziale 9.2.

Ze względów technologicznych rozdział węgla z przesyconych płytek ferrytu jest ważny w odpuszczanych stalach martenzytycznych oraz w stalach bainitycznych, jeżeli zaakceptuje się, że ferryt bainityczny rośnie przesycony węglem. Jeżeli tego nie zaakceptuje się, wówczas rozdział węgla do istniejącego nieprzemienionego austenitu* nie zachodziłby z przesyconego ferrytu, lecz jest równie ważny technologicznie.

Przesycenie ferrytu bainitycznego jest zmniejszane albo poprzez wydzielanie węglików, albo w wyniku dyfuzji węgla do austenitu. Oba procesy wpływają na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne. Wzbogacenie węglem jest szczególnie użyteczne w stabilizowaniu austenitu, umożliwiając pozostawanie austenitu w stalach niskowęglowych w temperaturze otoczenia. Austenit szczątkowy ma korzystny wpływ na własności stopów żelaza i jest krytycznym składnikiem wielu komercyjnych stali. Na przykład stalowe blachy TRIP cieszą się zainteresowaniem z powodu przemiany metastabilnego austenitu podczas odkształcenia zapewniającego połączenie wysokiej wytrzymałości i ciągliwości [53,138].

* W pracy, określenie „austenit nieprzemieniony” odnosi się do austenitu pozostałego po utworzeniu się ferrytu bainitycznego w temperaturze przemiany izotermicznej. Pewna ilość tego nieprzemienionego austenitu ulega przemianie martenzytycznej w czasie chłodzenia ciągłego poniżej temperatury początku przemiany martenzytycznej M_s . Zatem jakkolwiek austenit, który pozostanie nieprzemieniony w temperaturze otoczenia, jest określany „austenitem szczątkowym”. W tym kontekście zarówno austenit nieprzemieniony, jak i austenit szczątkowy są wzbogacone węglem.

2. MECHANIZM PRZEMIANY BAINITYCZNEJ

Mechanizm przemiany bainitycznej analizowany był przez kilka dekad wraz ze skomplikowanymi modelami, które często wspierają przeciwne interpretacje [8,35,61, 92,94,154].

Dla przemiany bainitycznej jedna interpretacja utrzymuje, że przemiana jest dyfuzyjna i nie różni się wyraźnie w charakterze od innych form przemiany austenitu w wyższej temperaturze. Szczegóły kinetyki przemiany i składy faz wyjaśniane są przez wpływ składników stopowych na granicę międzyfazową i sądzi się, że węgliki wydzielają się w austenicie lub na granicy międzyfazowej ferryt/austenit w przypadku bainitu dolnego. Badania wspierające ten punkt widzenia wykonane zostały przez Aaronsona i jego współpracowników wraz z kilkoma innymi zespołami badawczymi [1,2,7,11].

Teoria alternatywna twierdzi, że przemiana bainityczna zawiera w sobie ważne elementy przemiany martenzytycznej lub przemiany mechanizmem ścinania, przez co ferryt rośnie bez dyfuzji węgla, a przesylenie węglem jest następnie usuwane poprzez dyfuzję węgla do austenitu lub w wyniku wydzielania węglików. Ten punkt widzenia został zainspirowany szczególnie przez Zenera [154], Ko i Cottrella [78] oraz badania Christiana [48,50,51], Hehemanna i współpracowników [61] i bardziej współczesne prace badawcze Bhadeshii i współpracowników (np. [19,31,38]).

Trudności z określeniem mechanizmu przemiany bainitycznej prowadzą do rozbieżności w zdefiniowaniu bainitu. Z tego powodu istnieje wiele różnych definicji bainitu w zależności od rodzaju wybranych cech tej przemiany. Aktualnie w użyciu są trzy główne definicje bainitu oparte na różnych zaobserwowanych cechach przemiany bainitycznej; tj. definicja ogólnej kinetyki przemiany, definicja reliefu powierzchni i definicja mikrostrukturalna [10].

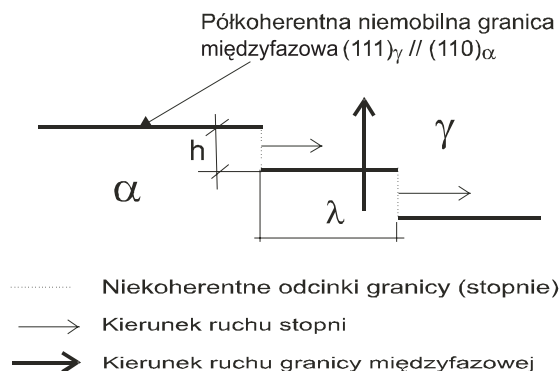
Celem analizy mechanizmu przemiany bainitycznej jest ustalenie wybranych cech przemiany definiujących bainit w stalach w sposób nie kontrowersyjny oraz wskazanie istniejących rozbieżności i zaproponowanie sposobów ich rozwiązania.

2.1. Kinetyka przemiany bainitycznej

Według „szkoły” dyfuzyjnej w stopach, w których na wykresie CTP, widoczne jest rozdzielanie krzywej C na dwie oddzielne krzywe dla zakresu perlitycznego i bainitycznego, a zatem występuje zatoka oraz wyraźna górna temperatura tworzenia się bainitu (B_S), zjawiska te przypisuje się wpływowi składników stopowych na kinetykę wzrostu ferrytu, który nazwano efektem wleczenia – SDLE (solute drag-like effect) [124].

SDLE oparty jest na wleczeniu składników stopowych obniżających aktywność węgla w austenicie przez mobilne stopnie przemieszczającej się granicy międzyfazowej ferryt/austenit [10,124].

Aaronson pierwszy powiązał obecność różnych morfologicznych odmian ferrytu z mechanizmem migracji granicy międzyfazowej oraz cechami miejsc, w których ferryt rozpoczyna swój wzrost [8]. W szczególności morfologia płytkowa według Aaronsona była rezultatem tworzenia się nieruchomych, częściowo koherentnych płaskich granic międzyfazowych, które przemieszczają się za pomocą bocznej migracji „stopni” (rys. 3) [8]. Jednostkowym atomowym procesem jest termicznie aktywowany przeskok pojedynczych atomów w poprzek granicy międzyfazowej. Transfer atomów w poprzek granicy limitowany jest jednak operującym mechanizmem ruchu granicy za pomocą bocznej migracji stopni.



Rys. 3. Schemat przemieszczania się granicy międzyfazowej za pomocą bocznej migracji stopni według Aaronsona [8]

Zatem, zaabsorbowane stężenie składnika X obniża gradient aktywności węgla w austenicie, napędzający wzrost ferrytu w warunkach pararównowagi*. Gdy gradient ten jest zredukowany do zera, pojawia się zahamowanie wzrostu (growth stasis). Jeżeli jednocześnie zostanie zahamowany wzrost wszystkich kryształów ferrytu, wówczas nastąpi zahamowanie przemiany (transformation stasis). Gdy SDLE jest dość silny, ujawnia się inny czynnik, który ostatecznie omija zahamowanie wzrostu i zahamowanie przemiany, nawet jeżeli działa on pierwotnie w kierunku przeciwnym. Obniżenie prędkości migracji stopni wzrostu (i prawdopodobnie również prędkości generowania stopni) dostarcza okazji dla zarodkowania katalitycznego** nowych kryształów ferrytu na tarasach stopni wzrostu. Nowo utworzone kryształy ferrytu mogą początkowo rosnać szybko, jednakże ze stopniowo zmniejszającą się szybkością, gdyż na mobilnych obszarach granic ferryt/austenit wzrasta stężenie składnika X, co prowadzi do zatrzymania wzrostu i powtórzenia się procesu. Temperatura, w której szybkość zarodkowania katalitycznego ferrytu staje się znaczna odpowiada temperaturze zatoki T_b^{***} .

Literatura zawiera wiele odnośników do stopni (steps, ledges) lub superstopni, określanych za pomocą takich przymiotników jak: strukturalne, wzrostu, kompensujące niedopasowanie itp. [51]. Zazwyczaj stopień (step) oddziela dwa poziomy granicy o identycznej strukturze, tak więc wysokość stopnia h musi stanowić wielokrotność odległości międzypłaszczyznowej d płaszczyzn równoległych do granicy (rys. 3).

* Pararównowaga jest ograniczoną równowagą, gdzie możliwa jest jedynie redystrybucja atomów węgla między ferrytem i austenitem, a potencjał chemiczny węgla w obu tych fazach jest jednakowy [72]. Pararównowaga symuluje warunki podczas wzrostu ferrytu z austenitu w czasie przemiany bainitycznej [72,73]. W stalach wieloskładnikowych oznacza to, iż stosunek zawartości składników stopowych do zawartości żelaza (rozpuszczalnika), jest taki sam w obu fazach [10,18,19,31,38,72,73,76,124].

** W temperaturze niższej od T_b postęp przemiany nie jest możliwy w wyniku ciągłego wzrostu wcześniej utworzonego kryształu ferrytu, lecz poprzez proces kolejnego katalitycznego zarodkowania ferrytu (sympathetic nucleation) i ograniczonego wzrostu [8].

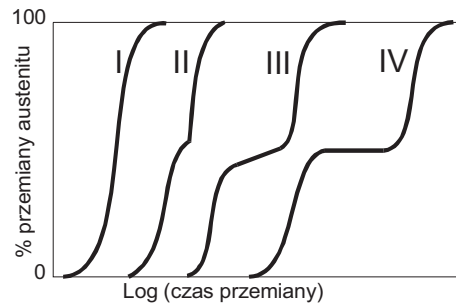
*** Zatoka jest obszarem na wykresie CTP₁, gdzie przemiana jest znacznie wolniejsza aniżeli w wyższych i niższych temperaturach tego obszaru. Jest ona obszarem, w którym ulegają przecięciu krzywe C dla górnego i dolnego zakresu temperatur przemiany [10].

Koncepcja przemiany austenit→feryt za pomocą mechanizmu bocznej migracji stopni jest zgodna z wynikami pracy Hillerta, które wskazują, że przy wysokim przesyceniu i niskich temperaturach przemiany izotermicznej faworyzowane są płaskie granice austenit-feryt z orientacją Kurdjumowa-Sachsa (K-S) między fazami austenitu i ferytu [66].

Kinsman i Aaronson jako pierwsi sugerowali, iż zjawisko niepełnej przemiany, określane także przez Aaronsona i współpracowników zahamowaniem przemiany nie jest podstawową i uniwersalną cechą przemiany bainitycznej [76]. Ogólną kinetykę przemiany bainitycznej badano w wielu stopach potrójnych, jak Fe-C-Mo [51,124,125], Fe-C-Cr [60], Fe-C-Ni [38,125], Fe-C-Mn [9,45,125], Fe-C-Cu [9], Fe-C-Si [9,37,45,128,129] oraz w wieloskładnikowych stopach Fe-0,1C-0,4Mn-0,3Si z dodatkiem 3%Ni, 1%Cr lub 0,5%Mo [81]. Stwierdzono, iż zjawisko niepełnej przemiany, które uważa się za charakterystyczną cechę przemiany bainitycznej, było nieobecne w wielu stopach potrójnych, m.in. z Si, Ni oraz wieloskładnikowych z Si i Cr. Ponadto, aby wystąpiło ono w stopach z Mo, wymagane było minimalne stężenie C i Mo [8,10,124,125]. Wysłunięto z tego wniosek, iż aby zjawisko niepełnej przemiany wystąpiło, konieczna jest minimalna zawartość C, Mo, Cr lub Mn, która całkowicie uniemożliwi zarodkowanie i wzrost ferytu w wyniku efektu wleczenia. Zatem, zjawisko niepełnej przemiany, określane też przez Aaronsona i współpracowników jako „zahamowanie przemiany” (transformation stasis) [124] występuje wtedy, gdy zarówno zarodkowanie, jak i wzrost ferytu jest całkowicie zatrzymany.

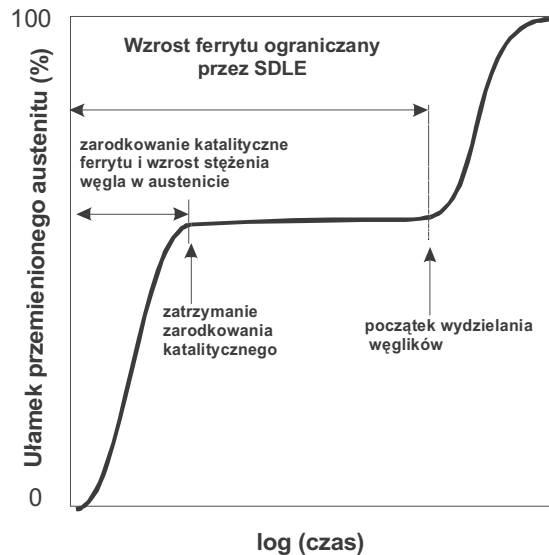
W temperaturze niższej od T_b wzrost ferytu jest silnie ograniczony przez SDLE [125]. Postęp przemiany nie jest możliwy w wyniku ciągłego wzrostu wcześniej utworzonego kryształu ferytu, lecz poprzez proces kolejnego katalitycznego zarodkowania ferytu (sympathetic nucleation) [60,125] i ograniczonego wzrostu. Czynnikiem ograniczającym wzrost jest SDLE, wymuszający ponowne zarodkowanie nowych kryształów ferytu, które rosną do czasu, gdy SDLE po raz wtóry zablokuje ich wzrost. Jednakże, ponieważ powstawaniu ferytu towarzyszy redystrybucja węgla, który wzbogaca nieprzemieniony austenit, siła pędna zarodkowania katalitycznego zmniejsza się wraz ze wzrostem ilości utworzonego ferytu. Zahamowanie przemiany rozpoczyna się w chwili, gdy nie istnieje już dostateczna siła pędna umożliwiająca zarodkowanie katalityczne [124,125]. Przemiana ulega wznowieniu w przypadku wydzielania węglików, co związane jest z usuwaniem pewnej ilości węgla i składników stopowych z ich otoczenia, które ponownie przywraca siłę pędną do zarodkowania i wzrostu ferytu [60,81,125].

W stopach, w których oczekuje się wystąpienia efektu wleczenia, zaobserwowano cztery rodzaje krzywych kinetycznych przemiany (rys. 4) [124]. W przypadku krzywej IV posiada ona zerowe nachylenie w pewnym przedziale czasu, które świadczy o wystąpieniu zahamowania przemiany. Ten typ krzywej kinetycznej przemiany uzyskiwano w najwyższych temperaturach zakresu bainitycznego, zbliżonych do temperatury zatoki T_b . W miarę obniżania temperatury przemiany lub w przypadku mniejszej zawartości węgla i składników stopowych, krzywe kinetyczne przyjmowały postać III i II. Typ I przemiany występował w najniższych temperaturach. Jest on podobny do krzywej kinetycznej przemiany w temperaturach powyżej T_b .



Rys. 4. Schematyczne przedstawienie czterech typów krzywych ogólnej kinetyki przemiany zaobserwowanych poniżej kinetycznej B_s w stopach Fe-C-Mo [124]

Typ IV krzywej kinetycznej z widocznym zahamowaniem przemiany przedstawiono bardziej szczegółowo na rysunku 5 [133].



Rys. 5. Schematyczne przedstawienie przemiany izotermicznej w temperaturze poniżej temperatury zatoki T_b na wykresie CTP [133]

Reasumując, mechanizm dyfuzyjny przemiany bainitycznej charakteryzują następujące cechy [2,7,8,10,11,45,60,76,81,124,125,133]:

- występowanie zjawiska niepełnej przemiany nie jest ogólną cechą przemiany bainitycznej,
- przyśpieszenie przemiany w temperaturach poniżej zatoki wynika z rozpoczęcia zarodkowania katalitycznego, co zwiększa średnią szybkość wzrostu ferrytu,
- zahamowanie przemiany występuje, gdy zarodkowanie katalityczne wolnego od węglików ferrytu zatrzymuje się wskutek wzbogacenia węglem pozostałego austenitu,
- wzrost pierwszych utworzonych kryształów ferrytu i następnie pojedynczych zarodkujących katalitycznie kryształów ferrytu jest ograniczony przez SDLE,

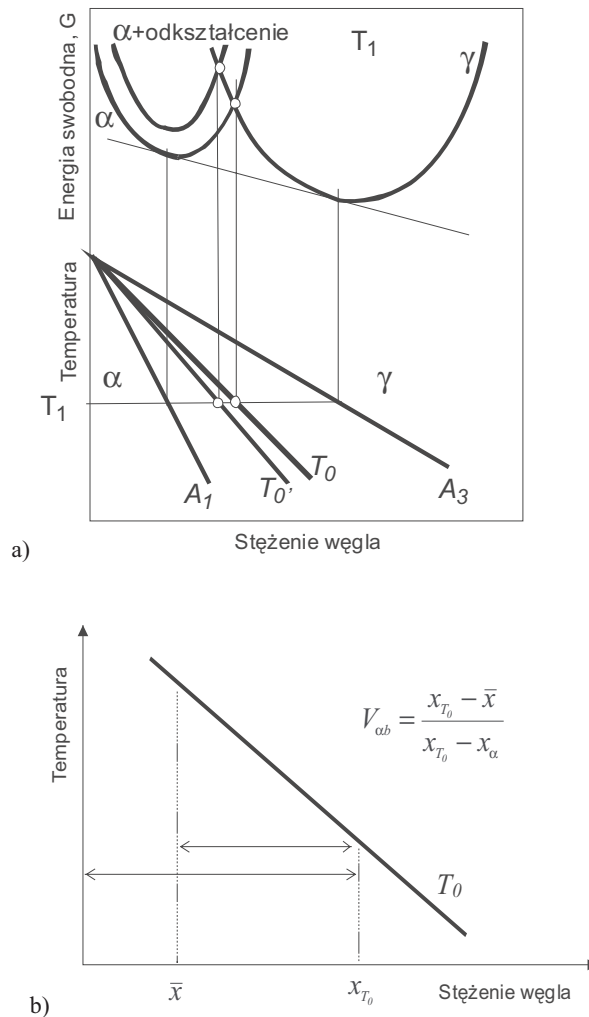
- uważa się, że mieszaniny ferrytu i węglików (tj. mikrostrukturalnie bainit górny i dolny) nie wykazują zahamowania przemiany,
- morfologie ferrytu o zdegenerowanej postaci, utworzone w temperaturach poniżej temperatury zatoki T_b na wykresie CTP_i, wynikają z intensywnego katalitycznego zarodkowania ferrytu oraz z ograniczeń wzrostu ferrytu spowodowanych SDLE.

Zgodnie z poglądami „szkoły mechanizmem ścinania”, bainit do lat 60. ubiegłego wieku był traktowany jako produkt przemiany znacznie różniący się od różnorodnych form ferrytu przedeutektoidalnego i perlitu, a wiele cech bainitu, zwłaszcza jego morfologia oraz odkształcenie z płaszczyzną niezmienniczą (IPS – invariant plain strain change) uważano za podobne jak w martenzycie, skąd wzięła swój początek definicja powierzchniowego reliefu, określająca bainit jako płytkowo ukształtowany produkt przemiany fazowej odbywającej się na drodze ścinania, powyżej temperatury M_S [35,48, 50,61]. Przemiana bainityczna może być traktowana jako przemiana z granicą poślizgową, a temperaturę B_S wyznacza punkt przecięcia dwóch oddzielnych krzywych C dla przemian zachodzących według fundamentalnie różnych mechanizmów (przemiana dyfuzyjna i zachodząca mechanizmem ścinania) [34,77,144,150]. Stwierdzono, iż na wykresach CTP_i bainit posiada swoją własną krzywą C, a ponadto zbliżaniu się od strony zakresu bainitycznego do najwyższej temperatury krzywej C towarzyszy coraz mniejszy ułamek austenitu, który ulega przemianie na bainit (tzw. zjawisko niepełnej przemiany), przy całkowitym zatrzymaniu [31,78] przemiany bainitycznej w górnej granicznej temperaturze tego zakresu, określanej jako kinetyczna temperatura początku przemiany bainitycznej B_S [8,34,144].

Jednakże kluczowym problemem w badaniach bainitu jest określenie stężenia węgla w ferrycie bainitycznym podczas jego wzrostu. W celu upewnienia się, czy zatrzymanie przemiany jest natury termodynamicznej czy kinetycznej, konieczne jest określenie metastabilnego ułamka ferrytu dla każdego zaobserwowanego przypadku krzywej kinetycznej z zastojem przemiany (rys. 5) [34].

Istnieją badania wskazujące, że przemiana bainityczna zatrzymuje się, gdy austenit jest wzbogacony węglem do zawartości bliskiej x_{T0} (jest to stężenie węgla w austenicie odniesione do temperatury T_0) [31,34,105]. Zahamowanie przemiany pojawia się więc, gdy węgiel wzbogaci austenit do składu x_{T0} odpowiadającego krzywej T_0^* w temperaturze przemiany i siła napędowa przemiany mechanizmem ścinania zmniejsza się do zera. Koncepcję tę przyjęto dla przemiany martenzytycznej i w stalach stanem, gdzie energie swobodne ferrytu i austenitu są równe ($G^\alpha = G^\gamma$) jest stan reprezentowany przez T_0 . T_0 leży między A_1 a A_3 i jest szacowana za pomocą obliczeń termodynamicznych (rys. 6).

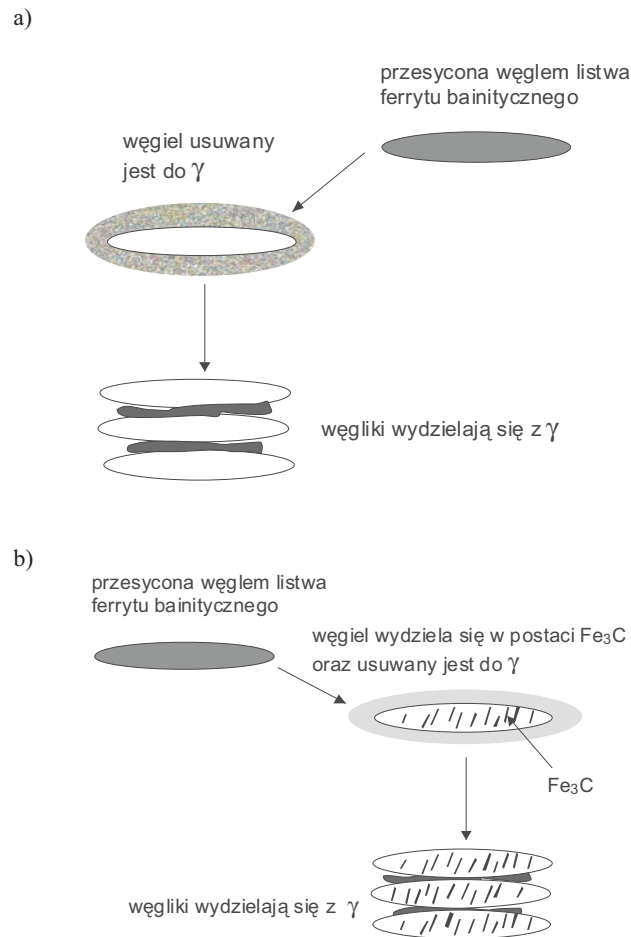
* Krzywa T_0 reprezentuje umiejscowienie wszystkich punktów na wykresie temperatura – stężenie węgla, w których austenit i ferryt (wolne od naprężeń) o tym samym składzie chemicznym posiadają również identyczną energię swobodną. Stąd austenit, który posiada stężenie węgla przekraczające wartość określoną przez krzywą T_0 , (x_{T_0}), nie może ulec przemianie bezdyfuzyjnej. Krzywa T_0 zmodyfikowana w celu uwzględnienia energii odkształcenia z IPS nazywana jest krzywą T_0' [31].



Rys. 6. a) Schematyczna ilustracja pochodzenia krzywej T_0 na wykresie fazowym. Ferryt i austenit oznaczono odpowiednio α i γ . T_1 jest temperaturą odpowiadającą krzywym energii swobodnej. Energia odkształcenia wpływa na przesunięcie krzywej T_0 do niższego stężenia węgla, do krzywej T_0' . W temperaturze T_1 przemiana bainityczna zatrzyma się, gdy stężenie węgla w nieprzemienionym austenicie x_γ zbliży się do krzywej T_0 : $x_\gamma \rightarrow x_{T_0}$

b) Reguła dźwigni zastosowana do krzywej T_0 w celu wyznaczenia dopuszczalnego ułamka bainitu. V_{ab} jest maksymalnym ułamkiem bainitu, który może się utworzyć, \bar{x} i x_α oznaczają odpowiednio średnie stężenie węgla w stali oraz w ferrycie [31,34,105]

W modelu przemiany mechanizmem ścinania przesylenie węglem jest szybko usuwane, gdy wzrost pojedynczych listew jest zakończony w wyniku redystrybucji węgla do nieprzemienionego austenitu lub wydzielania węglików w ferrycie. Przejście między bainitem górnym a dolnym może zatem mieć związek z dwoma konkurującymi między sobą procesami, czyli kinetyką ucieczki węgla do austenitu i wydzielaniem węglików w ferrycie [99,146] (rys. 7).



Rys. 7. a) Etapy powstawania bainitu górnego. Wydzielanie węglików (cementytu) może zostać zahamowane przez dodanie krzemu, b) Etapy powstawania bainitu dolnego. Wydzielanie węglików (cementytu) zachodzi wewnątrz listew ferrytu bainitycznego

Podsumowując, ogólną kinetykę przemiany bainitycznej mechanizmem ścinania charakteryzuje kilka cech [19,31,34,35,38,48,51,61,78,92,94,105,117,144,154]:

- bainit ma swoją własną krzywą „C” na wykresie CTP_i, odróżniającą się od krzywej „C” dla przemiany perlitycznej,
- najwyższa temperatura na krzywej „C” dla bainitu lub temperatura B_S jest maksymalną temperaturą tworzenia się bainitu, temperatura ta zazwyczaj znajduje się znacznie poniżej temperatury eutektoidalnej (najczęściej niżej o 100-300°C),
- w temperaturach przemiany bezpośrednio poniżej B_S izotermiczna przemiana austenitu do bainitu jest niepełna (jest to zjawisko niepełnej przemiany),
- przemiana bainityczna zatrzymuje się, gdy austenit jest wzbogacony węglem do zawartości bliskiej x_{T_0} , czyli do stężenia węgla w austenicie odniesionym do linii T_0 .

2.2. Relief powierzchni

Zmiana kształtu towarzysząca tworzeniu się ferrytu bainitycznego w stalach znana jest jako odkształcenie z płaszczyzną niezmienniczą – IPS (invariant plain strain) z dużą składową ścinania [19,38,48,117]. Bainit według definicji reliefu powierzchni składa się z listew, które wytwarzają relief z IPS na swobodnej powierzchni i dlatego uważa się, że rosły one za pomocą ścinania lub dzięki mechanizmowi martenzytycznemu.

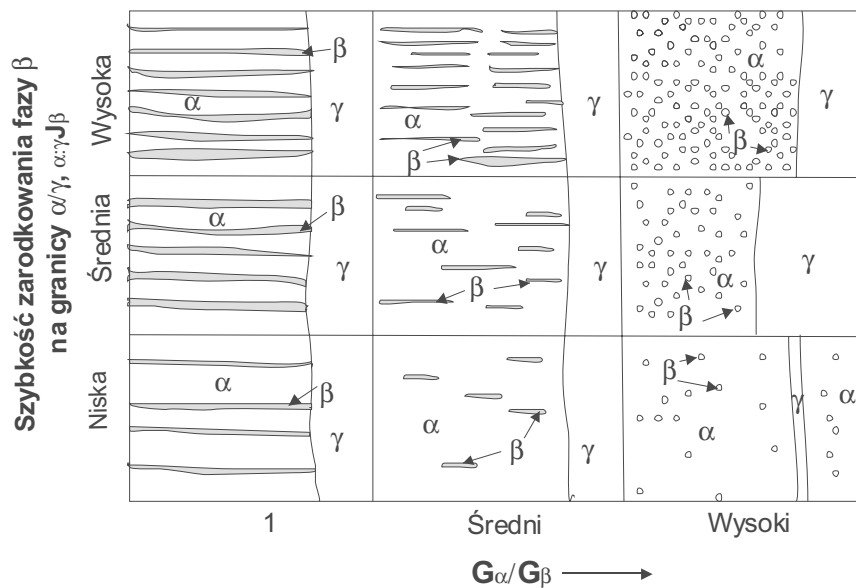
Opierając się na reliefie powierzchni bainit identyfikuje się według założonego mechanizmu przemiany martenzytycznej. Początkowo sądzono, że relief powierzchni wskazuje na martenzytyczny typ przemiany [19], chociaż obecnie jest szeroko akceptowane, że istnieją różne struktury granic międzyfazowych i mechanizmy ich migracji, które są w stanie zrealizować zmianę kształtu z IPS towarzyszącą przemianie [6]. Oprócz podnoszonych obiekcji, które powstały z oceny możliwości występowania mechanizmu ścinania dla przemiany bainitycznej, sugeruje się, że ta definicja powinna być odrzucona z powodu niemożności wiarygodnego odróżnienia między mechanizmem przemiany a powstałym reliefem powierzchni.

2.3. Bainit mikrostrukturalny

Definicja mikrostrukturalna bainitu bierze swój początek od koncepcji stopni wzrostu dla przemian fazowych w ciałach stałych, którą w 1962 roku zaproponował Aaronson [1]. Propozycja ta została zmodyfikowana przez Aaronsona, Kinsmana i wsp. [76] w odniesieniu do wzrostu ferrytu z austenitu przy braku wydzieleni i doprowadziła do konkluzji, że „w dużym zakresie temperatury granice austenit-ferryt związane z wydzieleniem szeregowym rosną głównie, lecz nie wyłącznie, za pomocą mechanizmu stopniowego” [6].

Według definicji mikrostrukturalnej opracowanej przez Aaronsona, bainit określony jest jako produkt dyfuzyjnego zarodkowania i konkurencyjnego, stopniowego (za pomocą bocznej migracji stopni), dyfuzyjnego wzrostu dwóch faz obejmujących produkty przemiany eutektoidalnej (ferryt i cementyt) w odróżnieniu od perlitu, gdzie tworzą się one w sposób kooperacyjny [10]. Zatem mikrostrukturalnie bainit jest określany jako niepłytkowy, niekooperacyjny produkt przemiany eutektoidalnej. Zgodnie z tą definicją, górna graniczna temperatura tworzenia się bainitu powinna być temperaturą przemiany eutektoidalnej, wobec czego kinetyczna temperatura B_S traci swoje fundamentalne znaczenie. Definicja ta obejmuje mieszaniny ferrytu i węglików utworzone poniżej i powyżej temperatury zatoki T_b na wykresie CTP_i. Temperatura ta jest często utożsamiana z kinetyczną temperaturą początku przemiany bainitycznej B_S [6,12].

Zmiana morfologii bainitu mikrostrukturalnego w zakresie wzrostu kontrolowanego dyfuzją węgla tłumaczona jest za pomocą zmian względnej prędkości migracji niekoherentnych stopni i koherentnych granic międzyfazowych jako funkcji temperatury (rys. 8) [10].



Rys. 8. Zmiana mikrostruktury eutektoidalnej w zależności od G_α/G_β oraz szybkości zarodkowania $\alpha:\gamma J_\beta$, gdy ułamek objętościowy fazy wolniej rosnącej, β , jest mały [10]

Wzrost obu eutektoidalnych faz (oznaczonych α i β) z fazy macierzystej oznaczonej γ zachodzi mechanizmem stopniowym, natomiast szybkości wzrostu faz α i β oznaczono odpowiednio, G_α i G_β . W warunkach równowagi przy $G_\alpha = G_\beta$, warunek powstania perlitu może być osiągnięty, gdy: $h_\alpha / \lambda_\alpha = h_\beta / \lambda_\beta$, gdzie λ reprezentuje średnią odległość między stopniami, a h oznacza średnią wysokość stopnia. Zatem, gdy $h_\alpha / \lambda_\alpha \neq h_\beta / \lambda_\beta$, to $G_\alpha \neq G_\beta$, wówczas taka sytuacja opisuje tworzenie się bainitu. Różna prędkość wzrostu faz prowadzi do sytuacji, w której faza szybciej rosnąca (α) otacza fazę wolniej rosnącą (β) i ogranicza jej dostęp do fazy macierzystej (γ). Wymusza to ponowne zarodkowanie fazy β na granicy $\alpha:\gamma$. Jest oczywiste, że dwie niezależne zmienne, G_α / G_β oraz szybkość zarodkowania fazy β na granicach $\alpha:\gamma$, $\alpha:\gamma J_\beta$, decydują o morfologii struktury bainitycznej. Zmieniając G_α / G_β od jedności do wysokiej wartości oraz $\alpha:\gamma J_\beta$ od zera do wysokiej wartości otrzymujemy duże zróżnicowanie struktur bainitycznych, co widoczne jest na rysunku 8.

Stąd, pewne mikrostruktury określane dotychczas jako „semi-perlit” [124] powinny być według Reynoldsa i współpracowników traktowane jako inne formy morfologiczne bainitu.

3. ANALIZA TERMODYNAMICZNA PRZEMIANY BAINITYCZNEJ

Analiza przemian zachodzących w warunkach metastabilnej równowagi (tak jak przemiana bainityczna i martenzytyczna) wymaga ekstrapolacji powierzchni energii swobodnej austenitu i ferrytu do stosunkowo niskich temperatur i dlatego pożądane jest wykorzystanie modeli termodynamicznych [13,14,134,135].

Wiedza o zachowaniu atomów węgla w sieci austenitu i ferrytu jest użyteczna nie tylko podczas interpretacji danych termodynamicznych, lecz również niezmiernie istotna podczas ekstrapolacji powierzchni energii swobodnej austenitu i ferrytu do zakresu temperatury, w którym każda z tych faz może nie być w równowadze termodynamicznej. Dla przemiany martenzytycznej i bainitycznej zdarza się często, iż taka ekstrapolacja jest jedynym sposobem uzyskania dokładnego przybliżenia działających sił napędowych.

W tym celu wykorzystuje się modele termodynamiczne, które są dwojakiej natury: modele roztworu regularnego i modele quasi-chemiczne [113]. Modele roztworu regularnego zazwyczaj zakładają istnienie idealnej konfiguracyjnej entropii roztworu, nawet gdy rozmieszczenie atomów w roztworze nie jest całkowicie losowe [54]. Wiele z tych modeli reprezentuje funkcje termodynamiczne za pomocą empirycznych wielomianów. Natomiast modele quasi-chemiczne reprezentują próby modelowania odchylenia od idealnej entropii mieszania i umożliwiają ekstrapolowanie granic międzyfazowych $\gamma/(\gamma+\alpha)$ oraz $\alpha/(\gamma+\alpha)$ do temperatur poniżej temperatury eutektoidalnej.

Modele quasi-chemiczne uwzględniają znacznie lepiej człony entropii konfiguracyjnej [54,59,79,113]. Modele te były dyskutowane szeroko, wystarczy powiedzieć, że quasi-chemiczny model pierwszego rzędu zaproponowany przez McLellana i Dunna (MD) jest uznawany za najlepiej reprezentujący roztwór stały Fe-C [3,54,113,132]. Przy traktowaniu atomów węgla jako atomowego gazu lokującego się w lukach oktaedrycznych sieci, McLellan i Dunn wyprowadzili funkcję sumy stanów konieczną do oszacowania konfiguracyjnej energii swobodnej [54,135].

Stwierdzono [3], że stężenie węgla $x^{\gamma\alpha}$ obliczone przy użyciu tego modelu jest identyczne z wartością uzyskaną przy wykorzystaniu modelu Lachera-Fowlera-Guggenheima (model LFG) [3,24,132]. Te dwa modele dają identyczne wyniki dla aktywności węgla w austenicie tak, że nie ma żadnej różnicy, jaki model jest używany do analizy wzrostu listwy ferrytu [132].

Biorąc pod uwagę, że różnice między statystycznymi modelami polegają zasadniczo na różnych formach członu entropii konfiguracyjnej (entropii mieszania), aktywność węgla w austenicie a_c^{γ} może być wyrażona jako [3]:

$$\ln a_c^{\gamma} = f_{\gamma}(x, \omega_{\gamma}) + C_{\gamma}(T) \quad (1)$$

gdzie:

$$C_{\gamma}(T) = \frac{\Delta \bar{G}_{\gamma}}{RT} = \frac{\Delta \bar{H}_{\gamma} - \Delta \bar{S}_{\gamma}^{xs} T}{RT} \quad (2)$$

Równanie (2) pokazuje, że $C_\gamma(T)$ jest funkcją liniową od $1/T$, gdzie:

$\Delta\bar{H}_\gamma$ jest cząstkową molową entalpią, a $\Delta\bar{S}_\gamma^{xs}$ jest niekonfiguracyjną entropią, R – stałą gazową, T – temperaturą bezwzględną, ω_γ – energią oddziaływania między sąsiednimi atomami węgla w austenicie.

Funkcja $f_\gamma(x, \omega_\gamma)$ występuje w różnych formach dla różnych modeli i faz (austenit, ferryt), która dla austenitu w modelu McLellana i Dunna może być wyrażona następująco [132]:

$$f_\gamma(x, \omega_\gamma) = 1 \ln \frac{1-2x_\gamma}{x_\gamma} + \frac{6\omega_\gamma}{RT} + 6 \ln \frac{\delta_\gamma - 1 + (1+2J_\gamma)x_\gamma}{\delta_\gamma - 1 + 2J_\gamma + (1-4J_\gamma)x_\gamma} \quad (3)$$

gdzie:

$$\delta_\gamma = [1 - 2(1+2J_\gamma)x_\gamma + (1+8J_\gamma)x_\gamma^2]^{1/2}$$

oraz

$$J_\gamma = 1 - \exp(-\omega_\gamma/RT)$$

Procedura wyznaczania energii oddziaływania między sąsiednimi atomami węgla w austenicie ω_γ polegała na wykorzystaniu istniejących danych aktywności węgla w austenicie i wykreśleniu prostej w układzie współrzędnych: $\ln a_c^\gamma$ względem funkcji $f_\gamma(x, \omega_\gamma)$ ze zmiennymi niezależnymi x oraz ω_γ . Za pomocą metody iteracji zmieniano wartość ω_γ aż do momentu uzyskania przez prostą współczynnika kierunkowego równego jedności. Ponadto, przecięcie tej prostej z osią rzędnych, tj. osią $\ln a_c^\gamma$, pozwalało na wyznaczenie ostatniego członu równania (1), czyli $C_\gamma(T)$, co umożliwiało określenie wartości $\Delta\bar{H}_\gamma$ oraz $\Delta\bar{S}_\gamma^{xs}$.

Zaawansowany model do obliczenia temperatury T_0 oraz stężenia węgla w austenicie x_{T_0} został po raz pierwszy zastosowany w przypadku stali przez Aaronsona i wsp. [3], który następnie został skorygowany przez Shifleta i wsp. [132]. Model ten oparty jest na pracy Lachera [79] i uważany za rzetelny w niskich temperaturach. Model ten może być zaadaptowany do stali stopowych za pomocą metod przedstawionych w pracy [4]. Jednakże, równanie T_0 w pracy Shifleta i wsp. zawiera istotne założenie, że aktywność węgla w ferrycie może być przedstawiana za pomocą aproksymacji (równanie (8) w pracy [132]), która wymaga niskiego stężenia węgla w ferrycie. Takie założenie nie jest możliwe w celu oszacowania T_0 , gdy przypuszcza się, że ferryt dziedziczy pełną zawartość węgla austenitu. Stąd, Bhadeshia [38] zmodyfikował równanie z pracy [132] używając dokładnych wyrażeń aktywności podanych w pracy [132], tym samym eliminując wcześniejsze założenie dotyczące niskiej zawartości węgla w ferrycie. Równania z pracy [38] uwzględniają również uporządkowanie Zenera [154], tak jak przedstawiono to w pracy Fishera [59].

Stosownie do [38], temperatura T_0 (gdy nie następuje redystrybucja składników stopowych) oraz stężenie węgla w austenicie x_{T_0} są określone przy założeniu, że $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'} = 0$, czyli uzyskano je rozwiązując metodą iteracyjną równanie (4) [38]:

$$\begin{aligned} \Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'} = & 2xRT \ln x + x \left| \Delta \bar{H}_\alpha - \Delta \bar{H}_\gamma - (\Delta S_\alpha - \Delta S_\gamma)T + 4\omega_\alpha - 6\omega_\gamma \right| - \\ & - 4RT(1-x) \ln(1-x) + 5RT(1-2x) \ln(1-2x) - 6RTx \ln \left| \frac{\delta_\gamma - 1 + 3x}{\delta_\gamma + 1 - 3x} \right| - \\ & - 6RT(1-x) \ln \left| \frac{1 - 2J_\gamma + (4J_\gamma - 1)x - \delta_\gamma}{2J_\gamma(2x - 1)} \right| + 3RTx \ln(3 - 4x) + \\ & + 4RTx \ln \left| \frac{\delta_\alpha - 3 + 5x}{\delta_\alpha + 3 - 5x} \right| + (1-x) \Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha} + \Delta f^* \end{aligned} \quad (4)$$

gdzie:

$$\delta_\alpha = \left| 9 - 6x(2J_\alpha + 3) + (9 + 16J_\alpha)x^2 \right|^{1/2}$$

$$\delta_\gamma = \left| 1 - 2(1 + 2J_\gamma)x + (1 + 8J_\gamma)x^2 \right|^{1/2}$$

$$J_\alpha = 1 - \exp(-\omega_\alpha / RT)$$

$$J_\gamma = 1 - \exp(-\omega_\gamma / RT)$$

$x = x_{T_0}$ – molowy ułamek węgla w austenicie odniesiony do krzywej T_0 ,

Δf^* – człon energii odpowiadający uporządkowaniu Zenera, oszacowany za pomocą metody Fishera jak w pracy [59],

ω_α – energia oddziaływania węgiel-węgiel w ferrycie, która została oszacowana w pracy [20] za pomocą dokładnych danych aktywności z prac Lobo i Geigera [82,83]. Przyjęto średnią wartość ω_α wynoszącą $48570 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ [21].

Wartości ω_γ obliczono jako funkcję stężenia różnych składników stopowych używając omówionej poprzednio procedury, oraz z prac [76,132] i danych aktywności z pracy Uhreniusa [150].

$\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ – zmiana energii swobodnej towarzysząca przemianę $\gamma \rightarrow \alpha$ w czystym żelazie.

Wartości $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ uzyskano z danych zawartych w pracy [75].

Inne parametry zostały określone jak następuje:

$$\Delta \bar{H}_\alpha = 112212 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \quad [82]$$

$$\Delta S_\alpha = 51,5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \quad [82]$$

$$\Delta \bar{H}_\gamma = 38575 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \quad [132]$$

$$\Delta S_\gamma = 13,48 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \quad [132]$$

Niskostopowe stale zawierają wiele składników stopowych, które komplikują analizę termodynamiczną. W pracy zastosowano metodę super-składnika, w której „ $Fe-X_i$ ”

(X_i) reprezentuje różne składniki stopowe i pomyślany jest jako super-składnik. Stosownie do tej metody, tak długo jak zmiana energii swobodnej przemiany $\gamma \rightarrow \alpha$ dla czystego żelaza jest przeliczona dla wartości super-składnika i energia oddziaływania między sąsiadującymi atomami węgla jest odpowiednio poprawiona, to termodynamiczne zależności, które stosuje się do stopów Fe-C mogą być rozszerzone na te właściwe dla stopów Fe- X_i -C [132]. Metoda ta okazała się możliwa dla termodynamiki stali niskostopowych [21].

Modyfikując równanie (4) w celu uwzględnienia wpływu substytucyjnych składników stopowych, ponownie przelicza się energię oddziaływania między sąsiednimi atomami węgla w austenicie, ω_γ , zaś zamiast $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ używamy $\Delta G_{Fe-X_i}^{\gamma \rightarrow \alpha}$, które może być wyrażone jako [21]:

$$\Delta G_{Fe-X_i}^{\gamma \rightarrow \alpha} = 14 \sum_{i=1}^n Y_i (\Delta T_{Mi} - \Delta T_{NMi}) + \Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha} \left\{ T - 100 \sum_{i=1}^n Y_i \Delta T_{Mi} \right\} \quad (5)$$

gdzie Y_i jest molowym ułamkiem składnika stopowego X_i , ΔT_{Mi} oraz ΔT_{NMi} są magnetycznym i niemagnetycznym składnikiem Zenera przemieszczenia temperatury wywołanym przez obecność składnika X_i , a nawiasy wskazują, że argumentem (zmienną niezależną) $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ jest $(T - 100 \sum_{i=1}^n Y_i \Delta T_{Mi})$.

Inne dane termodynamiczne potrzebne do analizy podane są w pracach [20,21]. Energię uporządkowania Zenera obliczono jak w pracy [154]. Wpływ składników stopowych uwzględniano jak w publikacjach [3,4,21]. Wartości ΔT_{Mi} i ΔT_{NMi} po raz pierwszy wyprowadzone przez Zenera wzięto z pracy [4]. Wpływ składników stopowych na energię oddziaływania węgiel-węgiel w austenicie, ω_γ , może być uzyskany z pracy [21].

Zaletą powyższej metody jest fakt, iż może ona być łatwo zaadaptowana w celu uwzględnienia wpływu substytucyjnych składników stopowych Y_i na termodynamikę przemiany [154]. W istocie, obecność składników stopowych zaznacza się poprzez ich wpływ na magnetyczne i niemagnetyczne składniki zmiany energii swobodnej towarzyszącej przemianie $\gamma \rightarrow \alpha$ w czystym żelazie. Dodatkowo, uwzględniono oddziaływanie C-Y poprzez właściwe zmodyfikowanie energii wzajemnego oddziaływania C-C.

Dyskusja o termodynamice przemiany bainitycznej w stopach Fe-C wykazała, że siła napędowa przemiany bainitycznej w temperaturze B_S może być wyrażona tak samo jak dla tworzenia się ferrytu przeddeutektoidalnego $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$. Dla modelu Kauffmana, Radcliffe'a i Cohena (model KRC) w stopach Fe-C [132]:

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'} = RT \left\{ x_\gamma \ln \frac{(1 - e^\phi)(1 - Z_\gamma x_\gamma)}{x_\gamma e^\phi (Z_\gamma - 1)} + \frac{1 - x_\gamma}{Z_\gamma - 1} \ln \frac{e^\phi (1 - x_\gamma)}{(1 - Z_\gamma x_\gamma)} \right\} \quad (6)$$

gdzie:

$$Z_\gamma = 14 - 12 \exp \left(\frac{-\omega_\gamma}{RT} \right) \quad \phi = \frac{(Z_\gamma - 1) \Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}}{RT}$$

x_γ jest molowym ułamkiem węgla w austenicie, ω_γ energią oddziaływania między sąsiednimi atomami węgla w austenicie, T temperaturą bezwzględną a R stałą gazową.

Gdy równanie (6) jest stosowane dla stopów $Fe-C-X_i$, to używa się $\Delta G_{Fe-X_i}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ zamiast $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ i ponownie przelicza się energię oddziaływania między sąsiednimi atomami węgla w austenicie ω_γ .

Przedstawione wybrane procedury obliczania energii swobodnej zostały wykorzystane do analizy termodynamicznej mechanizmu przemiany bainitycznej i modelowania jej kinetyki.

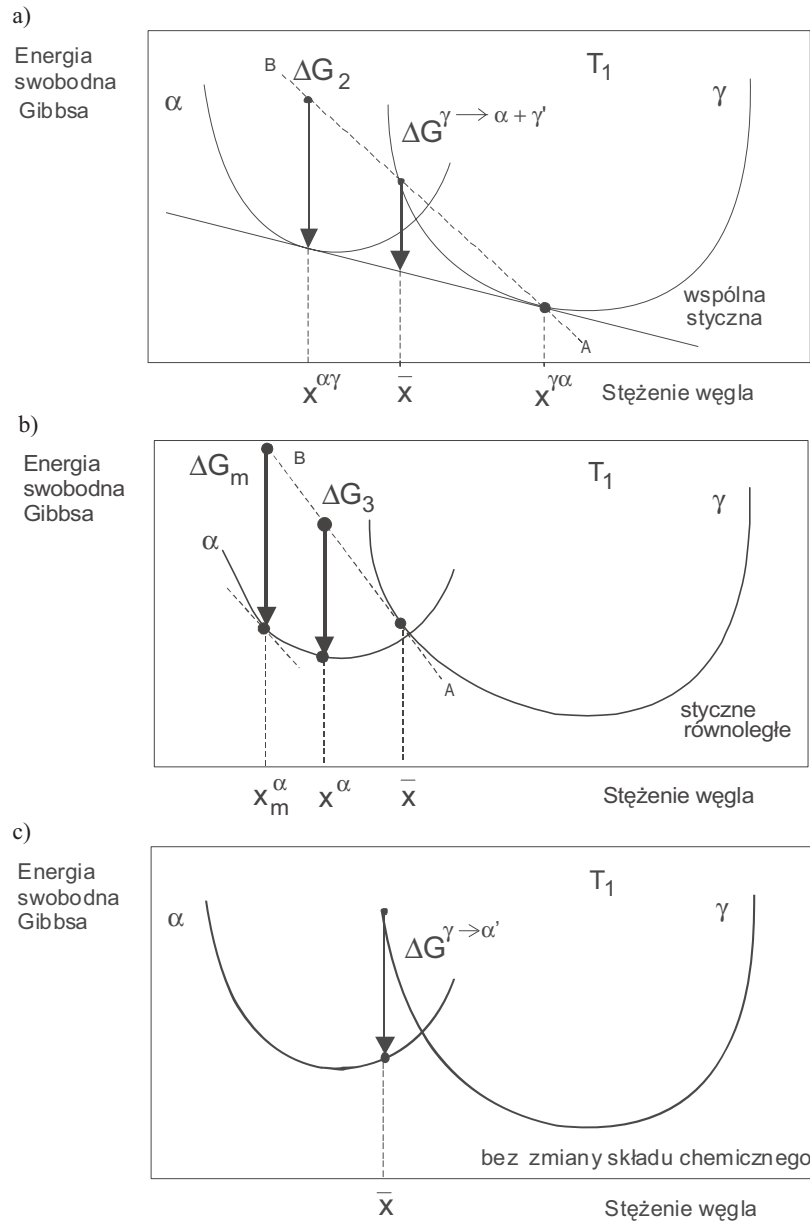
Rysunek 9 ilustruje schemat zmian parametrów termodynamicznych ważnych w teorii zarodkowania i wzrostu. Szczegółowy opis wykresów energii swobodnej Gibbsa podany jest w pracy np. Hillerta [63]. Są one pomocne przy wizualizacji termodynamiki przemian.

Stan równowagi zdefiniowany jest za pomocą minimum energii swobodnej. Dla austenitu o składzie \bar{x} (rys. 9) obniżenie energii swobodnej może być osiągnięte poprzez rozpad na mieszaninę ferrytu i wzbogaconego węglem austenitu. Największy spadek energii swobodnej uzyskano, jeżeli austenit rozpada się na mieszaninę zawierającą ferryt i austenit odpowiednio o składach $x^{\alpha\gamma}$ i $x^{\gamma\alpha}$. Odpowiada to wartościom wykreślonym przez konstrukcję stycznej, która jest wspólna dla ferrytu i austenitu (rys. 9a). Jakakolwiek inna para składów chemicznych doprowadzi zawsze do mniejszego obniżenia energii swobodnej, dlatego $x^{\alpha\gamma}$ i $x^{\gamma\alpha}$ są składami równowagowymi dla danej temperatury i austenitu o składzie \bar{x} . Zmiana energii swobodnej towarzysząca równowagowej przemianie jednego mola austenitu wynosi $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'}$ (rys. 9a).

Czasem wygodne jest zdefiniowanie zmiany energii swobodnej w odniesieniu do ilości utworzonego ferrytu. Ponieważ ułamek molowy tworzącego się ferrytu jest mniejszy od macierzystego austenitu, to zmiana energii swobodnej oznaczona jako ΔG_2 musi być większa (rys. 9a). Jest ona określona przez podzielenie $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'}$ przez $(x^{\gamma\alpha} - \bar{x}) / (x^{\gamma\alpha} - x^{\alpha\gamma})$, które jest molowym ułamkiem ferrytu i jest oznaczone jako ΔG_2 na rysunku 9a.

W powyższym przypadku jest oczywiste, że zmiana składu austenitu, który pozostaje nieprzemieniony jest mało znacząca. Z drugiej strony, zarodkowanie obejmuje utworzenie tylko minimalnej ilości ferrytu. Powstała ilość ferrytu jest tak mała, że skład fazy macierzystej pozostaje prawie nie zmieniony nawet w przypadku, gdy zarodkowanie obejmuje rozdział składników w roztworze. Zmianę chemicznej energii swobodnej towarzyszącą tworzeniu się mola zarodka ferrytu można wtedy określić w sposób podobny do wyznaczenia ΔG_2 . Jednak na wykresie energii swobodnej należy uwzględnić, że skład austenitu szczytkowego (x_γ) jest niemal identyczny ze składem pierwotnego austenitu (\bar{x}). Dlatego linia AB jest styczną do krzywej energii swobodnej austenitu dla składu \bar{x} . Zatem zmiana energii swobodnej przy tworzeniu się mola ferrytu o składzie x_α jest dana przez ΔG_3 , co ilustruje rysunek 9b.

W rzeczywistości większą zmianę energii swobodnej można uzyskać przez wybranie odpowiedniego składu zarodka ferrytu, używając konstrukcji stycznych równoległych pokazanej na rysunku 9b. Taka maksymalna możliwa zmiana energii swobodnej jest oznaczona jako ΔG_m .



Rys. 9. Wykres ilustrujący zmiany energii swobodnej podczas zarodkowania i wzrostu ferrytu z austenitu o składzie \bar{x} [28]

W przypadku, gdy zarodkowanie odbywa się bez zmiany składu chemicznego, siła napędowa $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'}$ dla bezdyfuzyjnego zarodkowania i wzrostu jest dana za pomocą odległości na osi energii swobodnej między krzywymi energii swobodnej austenitu i ferrytu przy odpowiednim składzie \bar{x} (rys. 9c).

4. PODSUMOWANIE STANU WIEDZY, KONTROWERSJE I KRYTYKA DOTYCHCZASOWYCH METOD USTALENIA MECHANIZMU PRZEMIANY BAINITYCZNEJ

Zaobserwowano duży postęp w interpretacji podstawowych cech przemiany bainitycznej oraz określeniu pewnych ważnych obszarów, co do których istnieje zgodność [6,29,35,51,52,118]. Niemniej pewne aspekty przemiany bainitycznej są kontrowersyjne i pozostają jeszcze do wyjaśnienia.

Kontrowersje i krytyka dotychczasowych metod badania mechanizmu przemiany bainitycznej:

1. Wiele dotychczasowych badań nad mechanizmem przemiany bainitycznej prowadzono przy użyciu stopów, w których poszczególne przemiany austenitu były trudne do odseparowania. Widoczne trudności w ocenie, czy efekt SDLE istnieje i czy w czasie obserwacji przemiana bainityczna rzeczywiście zatrzymała się, czy jest tylko bardzo wolna, pojawiały się w przypadkach stali, które nie posiadały dostatecznej hartowności, a poszczególne przemiany były trudne do odseparowania. W takich stalach inne przemiany, jak tworzenie się perlitu lub wydzielanie cementytu z austenitu mogą zakłócać interpretację wyników, ponieważ zmieniają one skład chemiczny austenitu szczątkowego. Wydzielanie węglików wewnątrz ferrytu bainitycznego również usuwa węgiel z systemu, a w konsekwencji umożliwia dalszą przemianę austenitu w szerszym zakresie.

Drugi warunek, który musi być spełniony, aby zjawisko SDLE było zidentyfikowane jest taki, aby produkt przemiany utworzony poniżej temperatury zatoki T_b , był ferrytem bainitycznym, a nie ferrytem Widmanstättena.

Ponadto, nie należy identyfikować temperatury początku przemiany bainitycznej, B_S z temperaturą zatoki T_b . Nie są one tożsame, chociażby z powodu energii związanej z odkształceniem z płaszczyzną niezmienniczą IPS (invariant plain strain), którą należy uwzględnić przy kalkulacji temperatury B_S .

2. Wydzielanie węglików, które umożliwia redukcję stężenia węgla w austenicie na froncie przemiany wspomaga kinetykę przemiany. Istnieją sprzeczne wyniki badań, które sugerują wydzielanie węglików wewnątrz ferrytu [31,35,52] lub w kontakcie z austenitem [137]. Nawet jeżeli wzrost bainitu zachodzi mechanizmem ścinania, sensowne jest rozważenie, że zarodkowanie węglików może wystąpić na granicy międzyfazowej α/γ ze wzrostem węglików zakończonym później wewnątrz ferrytu, chociaż takiego mechanizmu nie można zastosować, jeżeli wzrost mechanizmem ścinania zachodzi w warunkach szybkiej bezdyfuzyjnej przemiany.

Ponieważ zahamowanie przemiany występuje przed wydzielaniem węglików, zatem zjawisko niepełnej przemiany uważane jest przez część badaczy za związane z tworzeniem się ferrytu przedutektoidalnego, a nie z mikrostrukturalnym bainitem. Stąd, w odniesieniu do definicji ogólnej kinetyki przemiany pojawia się zarzut o brak jej uniwersalności. Jednakże, błędne jest utrzymywanie, że zjawisko niepełnej przemiany nie istnieje w poszczególnych stalach o niewystarczającej hartowności, gdzie doświadczenia nie uwzględniają tworzenia się węglików oraz jednoczesnego występowania wielu przemian. Skład austenitu jest wtedy modyfikowany

przez tworzenie się perlitu, ferrytu i węglików. Wydzielanie węglików z austenitu (w zakresie bainitu górnego i dolnego) zmienia wówczas jednocześnie stężenie substytucyjnych i międzywęzłowych składników stopowych w austenicie.

3. Brak jest jednoznacznych doświadczalnych dowodów na istnienie efektów wleczenia. Podstawowa koncepcja SDLE jest błędna. Sugerowane obniżenie aktywności węgla w austenicie powinno w rzeczywistości prowadzić do wzrostu stężenia węgla w austenicie w pobliżu granicy, jeżeli cząstkowa molowa energia swobodna węgla ma być taka sama we wszystkich fazach. Sugestia, że składnik X segregujący do granicy wywiera pewien wpływ na aktywność węgla w sąsiadującym austenicie, jest wewnątrznie wątpliwa. Efekt wleczenia związany jest z segregacją składników stopowych na froncie przemiany, jednakże wykonana mikroanaliza nie stwierdziła występowania tego zjawiska.

Doświadczenia wykonane na stalach zawierających dodatki krzemu, niklu, manganu, chromu i molibdenu wykazały brak występowania rozdziału tych składników na granicy międzyfazowej ferryt bainityczny/austenit w trakcie przemiany bainitycznej [10,25,31,39,41,130,145,], stąd zjawisko SDLE należy traktować za nie w pełni udokumentowane.

4. Jeżeli listwa ferrytu bainitycznego rośnie początkowo ze składem macierzystego austenitu, a następnie nadmiar węgla usuwany jest do austenitu szczątkowego, wtedy następna listwa musiałaby utworzyć się z austenitu, który jest wzbogacony węglem. Taka przemiana zatrzymałaby się, gdy stężenie węgla w austenicie szczątkowym stałoby się dosyć wysokie, ażeby przeszkodzić przemianie bez zmiany składu chemicznego. Zahamowanie przemiany pojawia się, gdy węgiel wzbogaci austenit do składu odpowiadającego krzywej T_0 w temperaturze przemiany i stąd siła napędowa przemiany mechanizmem ścinania spada do zera. Jeżeli wskutek procesu wydzielania węglików stężenie węgla zostanie obniżone poniżej poziomu odpowiadającego krzywej T_0 , to wtedy może przebiegać dalsza przemiana na bainit.

Natomiast w modelu dyfuzyjnym przemiany, kluczowym aspektem hipotezy SDLE jest fakt, że siła „wleczenia” podczas wzrostu zależy od rodzaju składnika X oraz od składu granicy $\alpha:\gamma$. Oczekuje się, że składniki, które obniżają aktywność węgla w austenicie, zmniejszają również gradient stężenia węgla w austenicie i spowalniają kinetykę wzrostu ferrytu. Według poglądów tzw. „szkoły dyfuzyjnej” bez restrykcji wzrostu ferrytu nałożonych przez SDLE nie wystąpiłoby zahamowanie wzrostu.

Do oceny mechanizmu przemiany bainitycznej, który ma związek z charakterem granicy międzyfazowej austenit/ferryt, celowy jest wybór stopów, w których strukturze występuje nieperlityczny eutektoid szeregowy i włóknisty, natomiast wyeliminowane zostało tworzenie się perlitu i węglików żelaza w zakresie powyżej temperatury „zato-ki” T_b , gdzie możliwa jest dyfuzja pierwiastków substytucyjnych.

Doświadczalne stopy z wanadem i molibdenem o strukturze eutektoidu szeregowego i włóknistego stwarzają możliwości rozstrzygnięcia kwestii związanych z definicją mikrostrukturalną bainitu i kontrowersji dotyczących zjawiska niepełnej przemiany oraz stężenia węgla w nieprzemienionym austenicie w momencie zahamowania przemiany.

Do podstawowych problemów związanych z przemianą bainityczną, które zamierzano rozwiązać w pracy, zaliczono:

1. Kluczowym problemem w badaniach bainitu jest określenie stężenia węgla w ferrycie bainitycznym w chwili zahamowania przemiany. Rola węgla w mechanizmie

wzrostu ferrytu jest trudna do bezpośredniego określenia, gdyż z uwagi na dość wysokie temperatury, w których powstaje bainit, węgiel ma sposobność nieomal natychmiastowej dyfuzji do otaczającego austenitu, zanim dokonane zostaną jakiegokolwiek pomiary [31,61,121,122]. Możliwe jest wykorzystanie do tego celu metod pośrednich, np. użycie precyzyjnego dylatometru, z wykorzystaniem odpowiedniej metody konwersji danych dylatometrycznych. Badania dylatometryczne uzupełnione też zostały ilościowymi badaniami metalograficznymi na próbkach dylatometrycznych. W stalach, w których przemiana bainityczna może być badana bez wpływu innych przemian stwierdzono, że maksymalny ułamek objętościowy bainitu uzyskany podczas przemiany izotermicznej austenitu wzrasta od zera, gdy temperatura przemiany obniża się poniżej temperatury B_S . Fakt, że bainitu nie uzyskano w temperaturach $T > B_S$, jednocześnie z obserwacją, że dla $T < B_S$ przemiana zatrzymuje się znacznie wcześniej, zanim stężenie węgla w nieprzemienionym austenicie nie osiągnie stężenia odpowiadającego granicy międzyfazowej $(\alpha + \gamma)/\gamma$ w stanie równowagi lub pararównowagi (A_3'), jest istotą zjawiska niepełnej przemiany. Przyczyna zablokowania dalszego tworzenia się ferrytu może być natury termodynamicznej lub kinetycznej. Ze względów termodynamicznych przemiana może ulec zatrzymaniu, gdy powstał metastabilny ułamek ferrytu przy braku wydzieleni węglikowych [8,31,52,61] lub gdy stężenie węgla w austenicie w momencie zatrzymania przemiany jest równe wartości określonej w warunkach pararównowagi [8]. Metastabilna zawartość ferrytu lub stężenie węgla w austenicie w punkcie, gdzie przemiana zatrzymuje się, może być wyznaczone przy użyciu modeli termodynamicznych. Jeżeli natomiast powstawanie ferrytu ulega zatrzymaniu przed osiągnięciem metastabilnej zawartości ferrytu, podczas gdy stężenie węgla w nieprzemienionym austenicie osiąga wartość określoną przez ekstrapolowaną granicę fazową $(\alpha + \gamma)/\gamma$ (A_3') w warunkach pararównowagi, wtedy przyczyna musi być natury kinetycznej [5,41,75,114,121,126,131,152]. Zatem stężenie węgla w nieprzemienionym austenicie w momencie zahamowania przemiany bainitycznej może wskazywać na mechanizm przemiany.

2. Według przedstawicieli tzw. „szkoły dyfuzyjnej” mikrostrukturalnie bainit jest zdefiniowany jako każdy niepłytkowy, niekooperacyjny produkt eutektoidalnego rozpadu. Tak zdefiniowany bainit mikrostrukturalny obejmowałby, według Aaronsona i współpracowników, mieszaniny ferrytu i węglików szeregowych oraz włóknistych utworzone powyżej i poniżej temperatury „zatoki” (T_b) na wykresie CTP_i. Zatem, według definicji mikrostrukturalnej, bainit nie byłby ograniczony do temperatur poniżej B_S , (lub T_b), lecz mógłby tworzyć się w temperaturach wyższych, aż do odpowiedniego zakresu temperatur przemiany eutektoidalnej.

Wobec powyższego, do oceny definicji mikrostrukturalnej bainitu celowe wydaje się wykorzystanie stopów, w których strukturze nie występuje perlit, zawierających dodatki silnie węglitowórczych pierwiastków, w których wyeliminowane zostało tworzenie się węglików żelaza. W takich stopach tworzy się nieperlityczny eutektoid i możliwa jest obserwacja granic międzyfazowych nieperlityczny eutektoid/bainit po obróbce cieplnej polegającej na gwałtownym ochłodzeniu z zakresu eutektoidalnego do bainitycznego. Badania takich granic międzyfazowych powinny dostarczyć informacji o podobieństwach i różnicach w mechanizmach tych przemian. W literaturze światowej brak jest doniesień na temat obserwacji granic międzyfazowych bainitu z perlitem, jak i z eutektoidem nieperlitycznym.

5. TEZA NAUKOWA I CEL PRACY

Tezą naukową pracy jest możliwość modelowania kinetyki przemiany i mikrostruktury bainitycznej stali niskostopowych wykorzystując mechanizm przemiany bainitycznej.

Celem pracy jest poznanie mechanizmu przemiany bainitycznej w stalach niskostopowych oraz wykorzystanie określonych cech przemiany do modelowania kinetyki i mikrostruktury bainitycznej tych stali. Badanie mechanizmu przemiany polega na ustaleniu podstawowych cech przemiany bainitycznej, w odniesieniu do których istnieją rozbieżności w ocenie, takich jak:

- występowanie zjawiska niepełnej przemiany w stalach niskostopowych,
- określenie stężenia węgla w austenicie w chwili zahamowania przemiany,
- proces pogrubiania listew ferrytu bainitycznego w trakcie przemiany,
- charakter granic międzyfazowych rozdzielających eutektoid nieperlityczny szeregowy i włóknisty oraz perlit od bainitu.

Opierając się na wymienionych fundamentalnych cechach przemiany bainitycznej, które implikują mechanizm przemiany, podjęto z kolei próbę modelowania kinetyki przemiany i mikrostruktury bainitycznej. Modelowanie kinetyki przemiany oparto na ustalonych uprzednio cechach przemiany bainitycznej w badanych stopach, co umożliwiło analityczne obliczenie kinetyki przemiany na podstawie znanego składu chemicznego stopu i warunków obróbki cieplnej. Modelowanie kinetyki przemiany bainitycznej uwzględniało również poniższe cechy:

- zjawisko niepełnej przemiany,
- zjawisko autokatalizy,
- wpływ rozdziału węgla na zmianę energii swobodnej,
- wpływ wielkości ziarna austenitu.

Dodatkowo uwzględniono wpływ temperatury przemiany na zmianę szerokości listew bainitu, którą szacowano z wykorzystaniem sieci neuronowej. Uwzględniono również wpływ wydzielania cementytu w trakcie przemiany na stopień przemiany bainitycznej.

Znając zbadany uprzednio mechanizm przemiany bainitycznej podjęto próbę analitycznego oszacowania warunków przemiany austenitu w bainit górny lub dolny, co pozwala na przewidywanie rodzaju powstającej mikrostruktury bainitycznej. Charakter mikrostruktury bainitycznej ma bowiem bezpośredni wpływ na własności mechaniczne.

Decydujące przy ustalaniu mechanizmu przemiany bainitycznej jest oszacowanie stężenia węgla w nieprzemienionym austenicie w chwili zahamowania przemiany. Jeżeli wyznaczone stężenie węgla odpowiada ekstrapolowanej do temperatury przemiany linii A_3' , to przemiana zachodzi mechanizmem dyfuzyjnym. Jeżeli natomiast wyznaczone stężenie węgla w austenicie będzie odpowiadało stężeniu określonym przez ekstrapolowane linie T_0 i T_0' (odpowiednio x_{T_0} i $x_{T_0'}$), będzie to oznaczało, że przemiana prawdopodobnie zachodzi mechanizmem ścinania.

Opierając się na zbadanym mechanizmie przemiany, modelowanie mikrostruktury bainitycznej polegało na regulowaniu położenia linii T_0' , którą determinuje skład chemiczny stopu i określeniu wpływu położenia linii T_0' na stopień przemiany bainitycznej i morfologię bainitu.

Poza tym do oceny mechanizmu przemiany bainitycznej, który ma związek z charakterem granicy międzyfazowej austenit/ferryt, postanowiono wykorzystać doświadczalne wytopy stopów z dodatkami silnie węglilotwórczych pierwiastków, takich jak wanad i molibden. Skład chemiczny jednego stopu z molibdenem tak dobrano, aby umożliwić regulację wielkości ziarna austenitu poprzez wprowadzenie mikrododatku tytanu. W strukturze tych stopów występuje nieperlityczny eutektoid szeregowy i włóknisty, natomiast wyeliminowane zostało tworzenie się perlitu i węglików żelaza w zakresie temperatur powyżej „zatoki”, gdzie możliwa jest dyfuzja pierwiastków substytucyjnych. Doświadczalne stopy z wanadem i molibdenem o strukturze eutektoidu szeregowego i włóknistego stwarzają możliwości rozstrzygnięcia kwestii związanych z definicją mikrostrukturalną bainitu i kontrowersji dotyczących zjawiska niepełnej przemiany oraz stężenia węgla w nieprzemienionym austenicie w momencie zahamowania przemiany. Jeżeli przyjmiemy się za Aaronsonem i współpracownikami [10,12,80,81,125,133], że eutektoid nieperlityczny (E') jest zaliczany do mikrostrukturalnego bainitu, to pojawia się możliwość zbadania „charakteru” granicy międzyfazowej eutektoid nieperlityczny (E')/bainit podczas gwałtownego ochłodzenia z zakresu eutektoidu do bainitu. Eutektoid nieperlityczny z wydzielaniem szeregowym węglików stopowych powstaje, gdy granica przemieszcza się mechanizmem bocznej migracji stopni. Wraz z obniżaniem temperatury przemiany maleje wtedy wysokość stopni i wielkość wydzieleni szeregowych [17]. Ostatecznie, w zakresie bainitycznym zahamowana zostaje dyfuzja pierwiastków substytucyjnych, co wyklucza wydzielanie węglików stopowych. Jednakże, ferrytyczny składnik bainitu rośnie według Aaronsona i współpracowników tym samym mechanizmem stopniowym w zakresie eutektoidalnym i bainitycznym [9,10,12,45,60,81,125]. Dlatego celowe wydaje się wykorzystanie stopów o strukturze eutektoidu nieperlitycznego (E') do obserwacji granic międzyfazowych E'/bainit i do weryfikacji definicji mikrostrukturalnej bainitu.

Ponadto postanowiono zweryfikować wcześniejszą hipotezę [42,44,93,99], że listwy ferrytu bainitycznego rosną do ograniczonej wielkości i nie pogrubiają się podczas późniejszego izotermicznego wygrzewania. Zjawisko to ma również bezpośredni związek z mechanizmem przemiany. Otóż, jeżeli nie następuje pogrubianie listew ferrytu utworzonego na początku przemiany, chociaż pozostają one w kontakcie z warstwami nieprzemienionego austenitu posiadającego stężenie węgla niższe od wartości odpowiadającej pararównowadze, to taki rezultat sugeruje, że listwy ferrytu bainitycznego powstają za pomocą mechanizmu ścinania z poślizgowym ruchem koherentnej granicy międzyfazowej. Zatem wzrost ferrytu mechanizmem ścinania prawdopodobnie jest zahamowany wskutek utraty koherencji przez granicę międzyfazową. Z powodu wysokiej temperatury przemiany struktura granicy może ulec zmianie w sposób dyfuzyjny podczas relaksacji energii odkształcenia wprowadzonej ścinaniem, tak jak sugeruje Bhadeshia [31].

Zatem ustalenie wymienionych wyżej cech przemiany bainitycznej umożliwi modelowanie kinetyki przemiany i mikrostruktury stali niskostopowych opierając się na znanym mechanizmie przemiany.

6. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Do badań wybrano stale o zróżnicowanej zawartości węgla i pierwiastków stopowych zarówno znormalizowanych, jak również oryginalnych, celowo zaprojektowanych trzech wytopach doświadczalnych, których skład chemiczny podano w tabeli 1. Średni skład badanych stali określono za pomocą analizy chemicznej „na mokro” oraz na iskrowym spektrometrze emisyjnym typ PV 8030 firmy PHILIPS z systemem komputerowym.

Tabela 1. Skład chemiczny badanych stali w % wagowych

Nr stali	Oznaczenie stali	C	Si	Mn	Mo	Ni	Cr	V	Al	P	S
1.	17G2V	0,17	0,28	2,00	-	0,07	0,10	1,17	0,03	0,031	0,020
2.	15HM2	0,14	0,23	0,73	2,40	-	0,88	-	0,03	0,021	0,017
3.	15HM2VT*	0,15	0,24	0,92	2,60	-	0,84	0,24	0,06	0,022	0,019
4.	55S2 (55Si7)**	0,55	1,50	0,65	-	0,03	0,10	0,01	-	0,023	0,018
5.	35HGS	0,36	1,25	0,95	-	0,30	1,25	-	-	0,018	0,008
6.	40H (37Cr4)**	0,38	0,29	0,63	-	0,11	0,93	-	-	0,010	0,025

* top 15HM2VT zawiera 0,12%Ti

** w przypadku, gdy było to możliwe w nawiasach podano symbole gatunków stali zgodnie z normami europejskimi

Skład chemiczny trzech pierwszych doświadczalnych wytopów przedstawionych w tabeli 1 dobrano tak, aby cała zawartość węgla związana była w węglkach pierwiastków stopowych i zostało wyeliminowane tworzenie się węglków żelaza. W strukturze tych stopów nie występuje perlit, lecz nieperlityczny eutektoid (E'), szeregowy lub włóknisty, w zależności od tego, czy tworzące go węgliki stopowe tworzą szeregi, czy mają kształt włókien.

Doświadczalne stopy o strukturze nieperlitycznego eutektoidu wybrano w celu weryfikacji definicji mikrostrukturalnej bainitu, gdyż według Aaronsona i współpracowników [7,10,12,124] takie niepyłkowe mieszaniny ferrytu i węglków utworzone zarówno poniżej, jak i powyżej temperatury zatoki (T_b) na wykresie CTP_i uważane są za produkt przemiany eutektoidalnej.

Stąd postanowiono wykonać dla tych stopów obróbkę cieplną polegającą na gwałtownym przejściu od niepełnej przemiany austenitu w zakresie nieperlitycznego eutektoidu (E') szeregowego i włóknistego do bainitu, a następnie zbadać za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM), techniką cienkich folii, charakter granic eutektoid nieperlityczny/bainit.

Materiał do badania stężenia węgla w austenicie oraz zjawiska niepełnej przemiany powinien zostać tak dobrany, aby wydzielanie węglków nie towarzyszyło powstawaniu ferrytu w zakresie bainitu górnego, a dyfuzyjny wzrost perlitu był efektywnie oddzielony od tworzenia się bainitu [94,100-105]. Ponadto materiał ten powinien posiadać wyraźną zatokę na wykresie CTP_i oraz wystarczającą hartowność, ażeby wyeliminować jakąkolwiek przemianę w czasie podchładzania do temperatury przemiany izotermicznej, jest to przykład stali 35HGS. Stal tę, obok stali 40H, wybrano do badania procesu pogrubiania listew ferrytu bainitycznego w trakcie przemiany, gdyż nie obserwowano wydzielania węglków w obrębie bainitu górnego tej stali [104], a utworzone listwy ferrytu bainitycznego są w kontakcie z austenitem szczątkowym

w trakcie wydłużonego wygrzewania. Ponadto w stali 35HGS widoczna jest wyraźna zatoka na wykresie CTP₁, oddzielająca zakres perlityczny od bainitycznego, oraz występuje zastój przemiany.

W stalach 55S2, 40H i 35HGS zawierających składniki stopowe zwiększające (Si) i obniżające (Cr, Mn) aktywność węgla w austenicie zamierzano zbadać wpływ tych pierwiastków na morfologię ferrytu bainitycznego oraz stopień przemiany bainitycznej. Odnosi się to bezpośrednio do tzw. zjawiska niepełnej przemiany.

W stali 55S2 krzem zwiększa aktywność C w γ , stabilizuje ferryt oraz podnosi temperaturę A_3 . Si zwiększa kinetykę zarodkowania w wyniku bardziej ujemnej zmiany objętościowej energii swobodnej towarzyszącej wyraźnemu wzrostowi temperatury przemiany A_3 , $\gamma(\alpha+\gamma)$.

Natomiast wzrost zawartości składnika, który obniża aktywność węgla w austenicie, a_C^γ , może zwiększać lub obniżać $x^{\gamma\alpha}$ stosownie do tego, którą fazę (α lub γ) ten składnik stabilizuje. Innymi słowy, składniki, które obniżają aktywność C w γ niekoniecznie muszą obniżać wartość $x^{\gamma\alpha}$ stopu. Ponadto obniżenie aktywności powinno prowadzić do zmniejszenia potencjału chemicznego. Jest to przypadek stali 40H, w której chrom stabilizuje fazę α i jest składnikiem obniżającym aktywność C w γ , oraz stali 35HGS, w której Mn jest również składnikiem obniżającym aktywność węgla w austenicie, lecz stabilizującym fazę γ . Dlatego, w porównaniu ze stopem Fe-C wartość $\mu_C^{\gamma/\alpha}$ dla tych stali powinna obniżać się niezależnie od tego, czy składnik stopowy stabilizuje fazę α czy γ .

Wyznaczone wartości energii oddziaływania między sąsiednimi atomami węgla w austenicie, ω_γ , opierając się na procedurach przedstawionych w rozdziale 3, dla badanych stali są następujące (w J·mol⁻¹): 17G2V ($\omega_\gamma = 8253$), 15HM2 ($\omega_\gamma = 8236$), 15HM2VT ($\omega_\gamma = 8245$), 55S2 ($\omega_\gamma = 8601$), 35HGS ($\omega_\gamma = 8373$), 40H ($\omega_\gamma = 8263$).

Austenitzowanie próbek prowadzono w piecu elektrycznym komorowym, zabezpieczając próbki przed odwęglaniem i utlenianiem. Obróbkę izotermiczną wykonano poprzez zanurzenie austenitzowanych próbek w kąpeli cynowej. Kąpiel pokryta była warstwą sproszkowanego węgla drzewnego. Stosowano powierzchniowe warstwy ochronne zabezpieczające próbki przed odwęglaniem. Po zakończeniu obróbki izotermicznej próbki dochładzano w wodzie. Próbki metalograficzne trawiono w 2% nitalu.

Dylatometr Adamel Lhomargy LK-02, umożliwiający realizację szybkich przebiegów nagrzewania i chłodzenia, użyto do badania kinetyki i stopnia przemiany bainitycznej oraz do wyznaczenia temperatur początku przemiany martenzytycznej M_S i bainitycznej B_S . W celu uzyskania dużej prędkości chłodzenia (300 K s⁻¹) stosowano próbki o wymiarach $\varnothing 1,1/0,8 \times 13$ mm i $\varnothing 1,1 \times 13$ mm oraz kontrolowane chłodzenie sprężonym helem. Badania dylatometryczne wykonano w dylatometrze próżniowym firmy Leitz-Wetzlar na próbkach o długości 20 mm i średnicy 3,5 mm, których celem było określenie temperatur A_1 i A_3 oraz określenie wartości współczynników rozszerzalności cieplnej ferrytu (e_α) i austenitu (e_γ).

Badania elektronomikroskopowe wykonano techniką cienkich folii na mikroskopach transmisyjnych Tesla BS-540 oraz JEOL 2000FX przy napięciu przyspieszającym odpowiednio 120 kV i 200 kV. Cienkie folie poddawano pocienianiu elektrolitycznemu w temperaturze pokojowej w elektrolicie złożonym z 25% gliceryny, 5% kwasu nadchlorowego i 70% alkoholu etylowego, stosując napięcie 55-60 V.

7. METODA KONWERSJI DANYCH DYLATOMETRYCZNYCH

Podczas badań dylatometrycznych uzyskiwano krzywe kinetyczne przemiany bainitycznej, które rejestrowane były jako zmiana wydłużenia próbek w temperaturze przemiany (rys. 10). Przy założeniu izotropowego odkształcenia oraz przemiany austenitu na mieszaninę ferrytu bainitycznego i wzbogaconego w węgiel austenitu szczytkowego, której nie towarzyszy wydzielanie węglików, zależność między zmianą wydłużenia a zmianą objętości określona jest wyrażeniem [32,36]:

$$\frac{\Delta V}{V} \approx 3 \frac{\Delta L}{L} = 1 - \frac{a_\gamma^3}{\beta + a_{e\gamma}^3} \quad (7)$$

gdzie:

$$\beta = \frac{2a_\alpha^3 - a_{e\gamma}^3}{1 + [(2V_\gamma a_\alpha^3)/(V_\alpha a_{e\gamma}^3)]} \quad (8)$$

L jest długością próbki w temperaturze przemiany, V_γ i V_α są uławkami objętościowymi austenitu szczytkowego i ferrytu bainitycznego oraz $a_{e\gamma}$ jest obliczonym parametrem sieci nieprzemienionego austenitu po zatrzymaniu przemiany bainitycznej, uwzględniającym jego wzbogacenie węglem, tj. gdy $V_\alpha \neq 0$. Parametry sieci ferrytu bainitycznego i nieprzemienionego austenitu w temperaturze przemiany, odpowiednio a_α i a_γ , mogą być wyznaczone z wartości parametrów sieci w temperaturze pokojowej (25°C, 298K) przy wykorzystaniu współczynników rozszerzalności cieplnej e_α i e_γ :

$$a_\alpha = a_{o\alpha}[1 + e_\alpha(T - 298)] \quad (9)$$

$$a_\gamma = a_{o\gamma}[1 + e_\gamma(T - 298)] \quad (10)$$

gdzie T jest temperaturą bezwzględną. Wartość parametru sieci austenitu w temperaturze pokojowej ($a_{o\gamma}$ w nm) dla nominalnego składu chemicznego stali (tj. gdy $V_\alpha = 0$) można obliczyć wykorzystując zależność opracowaną przez Dysona i Holmesa [55]:

$$a_{o\gamma} [\text{nm}] = 0,35780 + 0,00330C + 0,000095Mn - \\ -0,00002Ni + 0,00006Cr + 0,00056Al + 0,00015Cu + 0,00031Mo + 0,00018V \quad (11)$$

Wartości wszystkich składników stopowych w równaniu (11) podane są w % masy. Wartość parametru sieci ferrytu w temperaturze pokojowej $a_{o\alpha}$ została określona doświadczalnie za pomocą metod dyfrakcji rentgenowskiej oraz w celu weryfikacji obliczona przy użyciu następującego wyrażenia [36]:

$$a_{o\alpha} [\text{nm}] = 0,28664 + (3a_{Fe}^2)^{-1} \cdot [(a_{Fe} - 0,0279x_c^\alpha)^2 (a_{Fe} + 0,2496x_c^\alpha) - a_{Fe}^3] - \\ -0,003x_{Si}^\alpha + 0,006x_{Mn}^\alpha + 0,007x_{Ni}^\alpha + 0,031x_{Mo}^\alpha + 0,005x_{Cr}^\alpha + 0,0096x_V^\alpha \quad (12)$$

Wartość parametru sieci czystego żelaza przyjęto jako $a_{Fe} = 0,28664$ nm [16]. Wyrazy x_i^α oznaczają ułamki molowe składnika i w fazie α . Stężenie węgla w nieprzemienionym austenicie (x_γ) wzrasta w trakcie przemiany bainitycznej jako konsekwencja wzrastającego ułamka objętościowego ferrytu bainitycznego. Wiedząc, iż nadmiar węgla w ferrycie bainitycznym usuwany jest do nieprzemienionego austenitu oraz przy założeniu, że końcowa struktura złożona jest tylko z ferrytu bainitycznego oraz austenitu, możliwe jest oszacowanie stężenia węgla w austenicie z warunku bilansu substancji dla węgla, wykorzystując następującą zależność [36]:

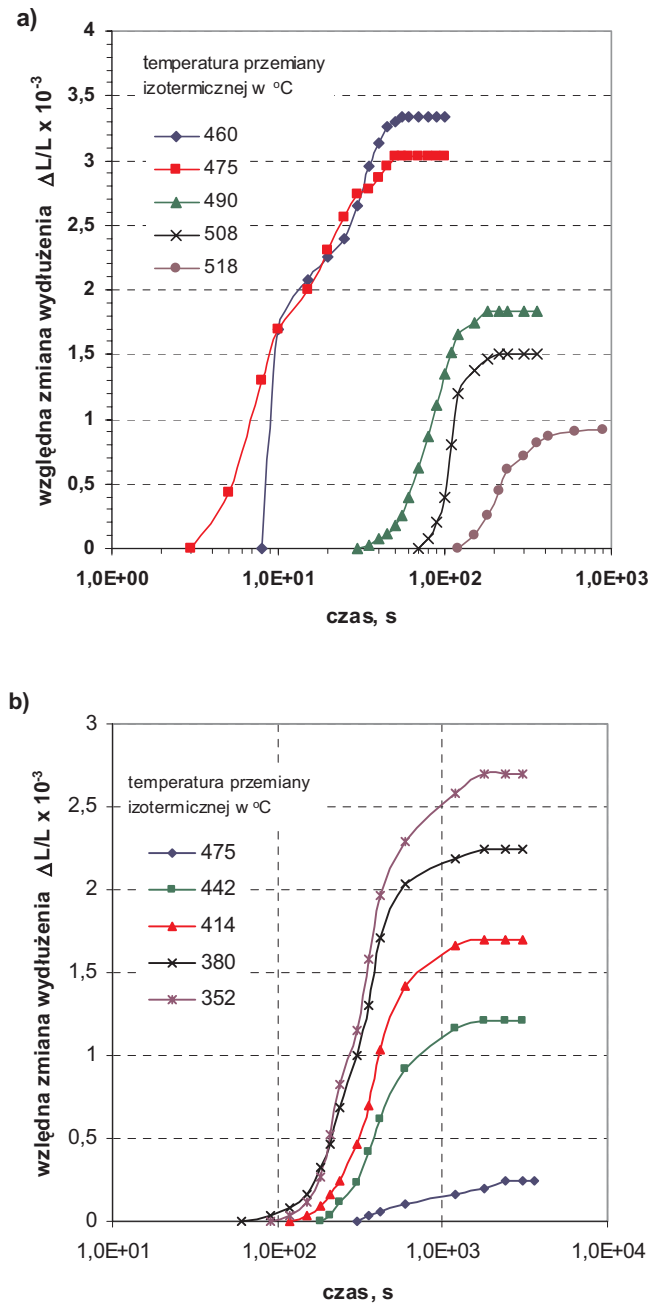
$$x_\gamma = \frac{2a_\alpha^3 \bar{x}(1-x_\alpha)(1-V_\alpha) + a_{e\gamma}^3 (\bar{x} - x_\alpha)V_\alpha}{2a_\alpha^3 (1-x_\alpha)(1-V_\alpha) + a_{e\gamma}^3 (\bar{x} - x_\alpha)V_\alpha} \quad (13)$$

Stężenie węgla w ferrycie x_α jest bardzo małe i może być aproksymowane do temperatury przemiany bainitycznej za pomocą granicy międzyfazowej A_1 $\alpha/(\alpha+\gamma)$ układu równowagi Fe-C (ze względu na jego niską wartość ignorując wpływ substytucyjnych składników stopowych). Stężenie węgla w ferrycie bainitycznym przyjęto równe $x_\alpha = 0,00139$ mol. (0,03% masy) [38]. Wyznaczone doświadczalnie stężenia węgla w austenicie szcztątkowym zostały następnie odniesione do ekstrapolowanych granic międzyfazowych T_0 , T_0' i A_3' w zakresie bainitycznym. Przedstawiono to schematycznie na rysunku 6a, str. 20.

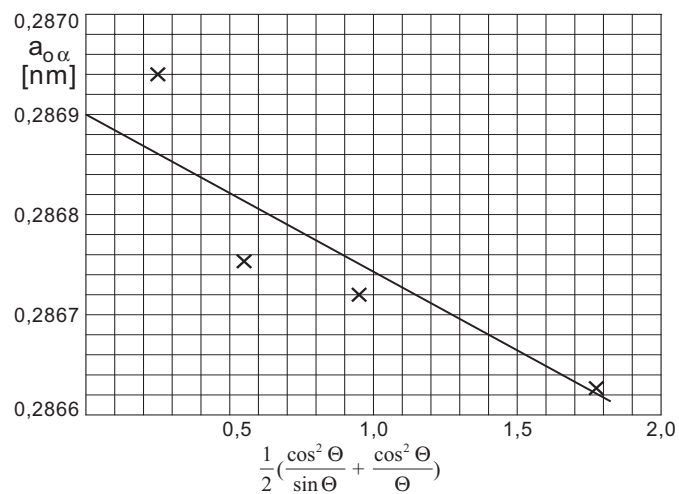
Przykładowe krzywe kinetyczne przemiany bainitycznej w stali 15HM2VT oraz 35HGS wykonane na dylatometrze Adamel Lhomargy LK-02 przedstawiono na rysunku 10. Należy zwrócić uwagę, że bez względu na temperaturę przemiany izotermicznej, wszystkie krzywe kinetyki przemiany bainitycznej mają charakter krzywych typu IV pokazanych schematycznie na rysunku 4. Ten typ krzywych kinetycznych jest właściwy dla zahamowania przemiany, gdy występuje zjawisko niepełnej przemiany.

W celu precyzyjnego pomiaru parametru sieci ferrytu $a_{o\alpha}$ wyznaczono położenia kątowe maksimów linii (110), (200), (211) i (220), wykorzystując dyfraktometr rentgenowski Dron 1,5. Używano promieniowania CoK_α filtrowanego żelazem. Do ekstrapolowania wartości parametru sieci ferrytu do kąтового położenia $\Theta = 90^\circ$ używano funkcji ekstrapolacyjnej Taylora-Sinclaira. Przykłady wyznaczenia tym sposobem parametru sieci ferrytu $a_{o\alpha}$ w stali 35HGS zilustrowano na rysunku 11, natomiast w stali 15HM2VT na rysunku 12.

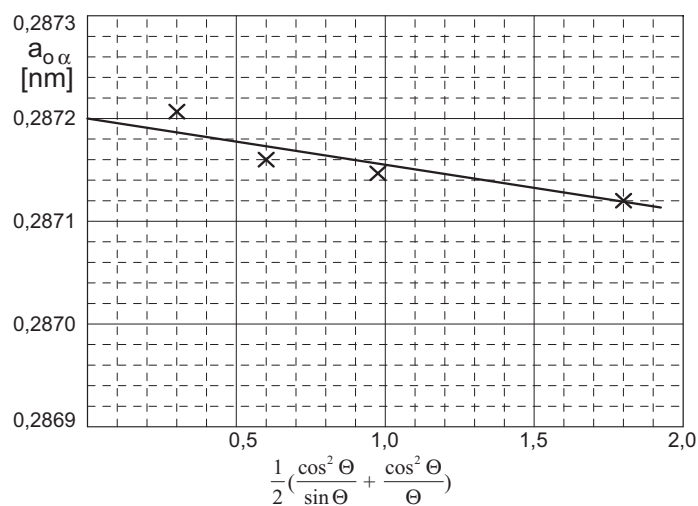
Dla wszystkich pozostałych stali zamieszczonych w tabeli 1 dokonywano w podobny sposób konwersji danych dylatometrycznych oraz mierzono parametry sieci ferrytu.



Rys. 10. Krzywe kinetyczne przemiany bainitycznej, a) w stali 15HM2VT, b) w stali 35HGS



Rys. 11. Ekstrapolowanie wartości parametru sieci ferrytu $a_{0\alpha}$ stali 35HGS do kąтового położenia $\Theta = 90^\circ$ przy użyciu funkcji ekstrapolacyjnej Taylora-Sinclaira



Rys. 12. Ekstrapolowanie wartości parametru sieci ferrytu $a_{0\alpha}$ stali 15HM2VT do kąтового położenia $\Theta = 90^\circ$ przy użyciu funkcji ekstrapolacyjnej Taylora-Sinclaira

8. DOBÓR EFEKTYWNEJ WARTOŚCI WSPÓŁCZYNNIKA DYFUZJI WĘGLA W AUSTENICIE

Podczas analizy termodynamicznej przemiany bainitycznej obliczenia współczynników dyfuzji węgla w austenicie w niskich temperaturach są niepewne, gdyż zależą od dokładności ekstrapolowania danych równowagowych i współczynników dyfuzji z wyższych temperatur.

Ponadto wyraźna zależność współczynnika dyfuzji węgla w austenicie D od jego stężenia powoduje komplikacje podczas analizy kinetyki różnych przemian w stalach kontrolowanych dyfuzją [136,153]. Obecność dużych gradientów stężenia węgla na granicach międzyfazowych w czasie przemiany bainitycznej czyni koniecznym uwzględnianie zmiany D wraz z x (gdzie x jest molowym ułamkiem zawartości węgla). Niezbędna zatem jest znajomość wartości $D\{x,T\}$ przynajmniej w zakresie $x^{\alpha} > x > \bar{x}$ i $1200 \text{ K} > T > 550 \text{ K}$ (gdzie T jest temperaturą bezwzględną, \bar{x} średnią zawartością węgla w stali, a x^{α} maksymalnym stężeniem węgla w austenicie na granicy międzyfazowej γ/α w czasie przemiany w stanie pararównowagi).

Doświadczalne określenie $D\{x,T\}$ nie przekracza jednakże zakresu $x > 0,06$ mola i $T < 1000 \text{ K}$ [4]. Wiadomo jednak, że bainit tworzy się w znacznie niższych temperaturach. Stąd, podczas analizy kinetyki przemiany bainitycznej granice międzyfazowe $\alpha/(\alpha+\gamma)$ i $\gamma/(\gamma+\alpha)$ oraz współczynniki dyfuzji muszą być ekstrapolowane do odpowiednich temperatur zakresu bainitycznego, gdyż doświadczalne wartości stężenia węgla na wymienionych granicach oraz wartości współczynników dyfuzji węgla uzyskano dla stopów Fe-C w temperaturach powyżej temperatury eutektoidalnej.

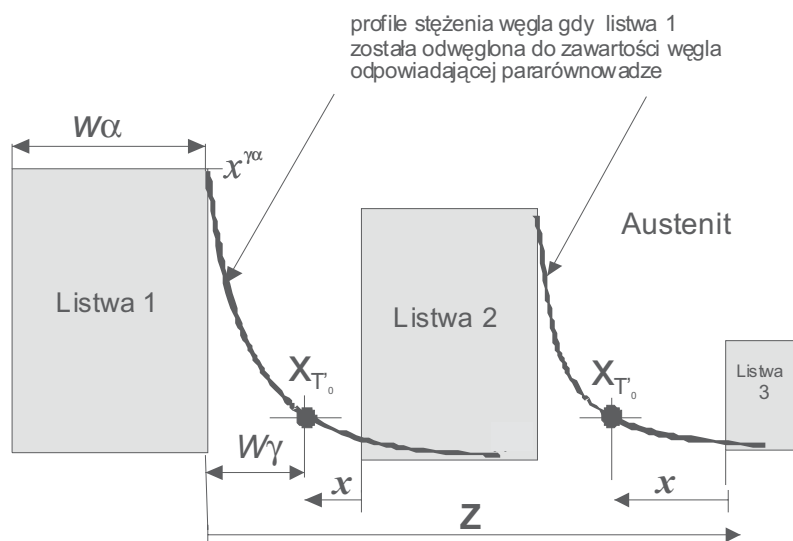
Dlatego nie jest pewne, jaka efektywna wartość D powinna być wybrana w analizie termodynamicznej przemiany bainitycznej. Hillert [63,64,68] wybierał najwyższą wartość D oraz stosował liniową ekstrapolację zaproponowaną przez Ågreną [13,14], jednakże prowadziło to do nieznacznego przeszacowania obliczonej wartości D .

Metoda szacowania efektywnej wartości współczynnika dyfuzji węgla w austenicie wykorzystana w tej pracy oparta jest na hipotezie, że przemiana bainityczna zachodzi mechanizmem ścinania. W tym celu porównano grubość warstw austenitu szczytkowego w strukturze bainitycznej zmierzoną na cienkich foliach z grubością wyliczoną w oparciu o termodynamikę przemiany bainitycznej. Do obliczeń profilu stężenia węgla w austenicie przyjęto trzy różne, najczęściej stosowane w obliczeniach wartości współczynnika dyfuzji węgla w austenicie i po weryfikacji wybrano wartość zgodną z wynikami pomiarów doświadczalnych na cienkich foliach.

8.1. Schemat metody doboru efektywnej wartości współczynnika dyfuzji węgla w austenicie

Metoda wykorzystana do testowania współczynnika dyfuzji węgla w austenicie oparta jest na wynikach badań wskazujących, że przemiana bainityczna może wystąpić tylko w obszarach austenitu, gdzie spełniona jest zależność $x_{\gamma} \leq x_{T_0'}$, x_{γ} oznacza stężenie węgla w austenicie, a $x_{T_0'}$ jest stężeniem węgla odpowiadającym krzywej T_0' (rys. 13)

[25,43,44,104]. Gdy utworzy się listwa ferrytu bainitycznego, następuje usuwanie nadmiaru węgla do otaczającego ją nieprzemienionego austenitu. Prowadzi to do powstania strumienia dyfuzji węgla wokół utworzonej listwy. Kolejna równoległa listwa tego samego pakietu, która następnie powstaje, może przybliżyć się do istniejącej już listwy do punktu, w którym $x_\gamma \leq x_{T_0}$. Ostatecznie pozostaje warstwa nieprzemienionego austenitu szczątkowego o grubości w_γ rozdzielająca listwy 1, 2 i 3 ferrytu bainitycznego (rys. 13).



Rys. 13. Opis metody zastosowanej do oceny doboru współczynnika dyfuzji węgla w austenicie. Pierwsza tworzy się listwa – 1, kolejne powstające listwy – 2 oraz 3 mogą przybliżyć się w punkcie, w którym $x_\gamma \leq x_{T_0}$, gdzie odległość do tego punktu od listwy – 1 została oznaczona jako w_γ (jest to grubość warstwy austenitu szczątkowego)

Profil stężenia węgla w austenicie w momencie, gdy cały nadmiar węgla został usunięty do otaczającego austenitu określony jest przez [27]:

$$x_\gamma = \bar{x} + (x^{\gamma\alpha} - \bar{x}) \operatorname{erfc} \left\{ z/2(Dt_d)^{0.5} \right\}^* \quad (14)$$

gdzie z jest współrzędną prostopadłą do płaszczyzny habitus, \bar{x} średnim ułamkiem molowym węgla w stopie, $x^{\gamma\alpha}$ pararównowagowym stężeniem węgla w austenicie, t_d czasem koniecznym do odwęglenia listwy ferrytu bainitycznego o określonej grubości. Równanie (14) zakłada, że dla $t < t_d$ stężenie węgla w austenicie na granicy międzyfazowej ma wartość $x^{\gamma\alpha}$.

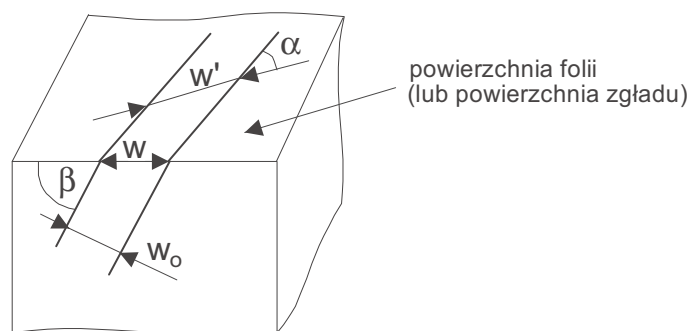
O wyborze współczynnika dyfuzji węgla decyduje porównanie obliczonej analitycznie grubości warstw austenitu szczątkowego ze zmierzoną doświadczalnie na cien-

* Funkcja 1 - *erfi* może być przedstawiona w postaci *erfcy* (error function complementary)

kiej folii grubością austenitu. Taka doświadczalna weryfikacja przyjętej wartości współczynnika D jest kryterium rozstrzygającym o słuszności przyjętej do obliczeń termodynamicznych wartości D .

8.2. Pomiary stereologiczne

W prezentowanej analizie istotne znaczenie ma precyzja pomiaru grubości warstw austenitu szczątkowego i listew ferrytu bainitycznego. Grubość warstw austenitu mierzono bezpośrednio na fotografiach z cienkich folii po obróbce izotermicznej stali 35HGS przy powiększeniach zmieniających się od ok. 15000 do 30000. Po przemianie izotermicznej w temperaturze 350 i 480°C wykonano w przybliżeniu 100 pomiarów. Ponieważ pomiarów dokonywano na losowo zorientowanych przekrojach (foliach), konieczne są pewne korekty stereologiczne (rys. 14).



Rys. 14. Pozorna (w) i rzeczywista (w_o) grubość warstw austenitu szczątkowego (lub listew ferrytu bainitycznego)

Przy zorientowaniu linii pomiaru w kierunku prostopadłym do wydłużonego boku warstwy austenitu przy określaniu jej rzeczywistej grubości korzystano z zależności [44,127]:

$$w' = (\pi/2)w_o \quad (15)$$

gdzie w' jest średnią długością odcinków odciętych na siecznej przez warstwy austenitu, a w_o jest rzeczywistą grubością warstwy austenitu. Taką samą procedurę wykorzystywano również do pomiaru grubości listew ferrytu bainitycznego.

Dla listew ferrytu bainitycznego o grubości 0,2 μm zmierzone grubości warstw austenitu szczątkowego wynosiły 0,028 \pm 0,003 μm oraz 0,094 \pm 0,005 μm po przemianie izotermicznej odpowiednio w temperaturze 350 i 480°C.

8.3. Empiryczna weryfikacja współczynnika dyfuzji węgla w austenicie

Ekstrapolowane do temperatury przemiany izotermicznej 350 i 480°C stężenia węgla na granicach międzyfazowych, x^{α} i $x^{\alpha\gamma}$, zamieszczono w tabeli 2. Obliczeń i ekstrapolacji dokonano zgodnie z pracami [4,22,132]. Obliczone wartości współczyn-

ników dyfuzji D dla wybranego stężenia węgla na granicach międzyfazowych zamieszczono w tabeli 3.

Tabela 2. Stężenie węgla na wybranych granicach międzyfazowych

Temperatura przemiany izotermicznej °C	$x_{max} = x^{\gamma\alpha}$ mole	$x^{\alpha\gamma} \times 10^{-3}$ mole	x_{T_0} mole	$x_{T_0'}$ mole
350	0,1226	0,5426	0,0441	0,0302
480	0,0715	0,6920	0,0274	0,0176

Tabela 3. Wartości liczbowe współczynników dyfuzji węgla w austenicie obliczone dla różnego stężenia węgla

Temperatura przemiany izotermicznej °C	D (dla $\bar{x} = 0,36\%C$) $cm^2 \cdot s^{-1}$	\bar{D} (średnia ważona) $cm^2 \cdot s^{-1}$	$D_{max.}$ (dla $x = x^{\gamma\alpha}$) $cm^2 \cdot s^{-1}$
350	$0,1797 \times 10^{-12}$	$0,1806 \times 10^{-11}$	$0,5279 \times 10^{-11}$
480	$0,2106 \times 10^{-10}$	$0,5475 \times 10^{-10}$	$0,1036 \times 10^{-9}$

Do oceny wybrano trzy najczęściej wykorzystywane wartości współczynnika dyfuzji węgla w austenicie:

- a) średnią ważoną wartość współczynnika dyfuzji \bar{D} , która według Trivediego i Pounda [148] najlepiej reprezentuje efektywną wartość współczynnika dyfuzji węgla w austenicie w trakcie przemiany bainitycznej, gdy istnieją duże gradienty stężenia węgla. Średni ważony współczynnik dyfuzji \bar{D} można wtedy obliczyć z [148]:

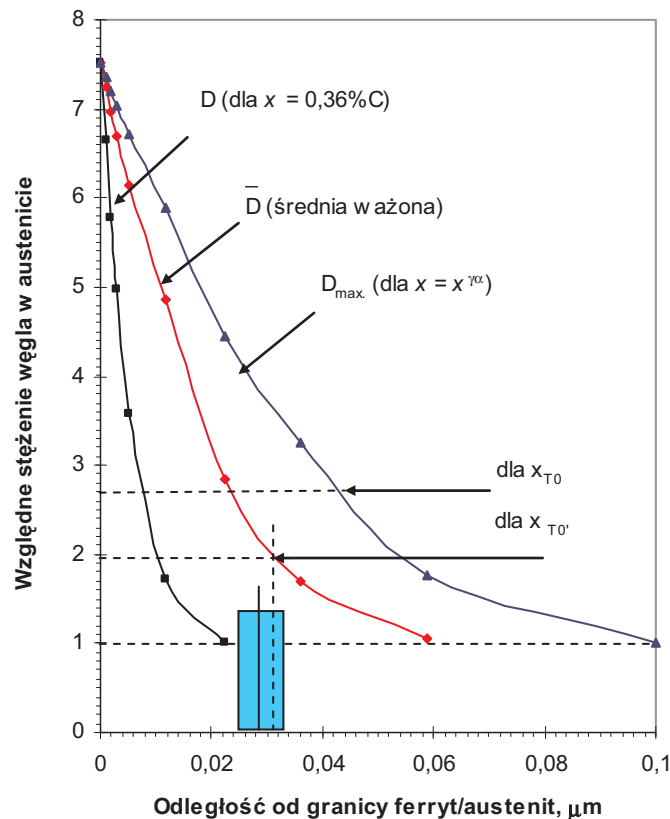
$$\bar{D} = \int_{x^{\gamma\alpha}}^{\bar{x}} \frac{D^{\gamma} \{x, T\}}{(\bar{x} - x^{\gamma\alpha})} dx \quad (16)$$

gdzie funkcja $D^{\gamma} \{x, T\}$ zaadaptowana w bieżących badaniach oparta jest na teorii Sillera i McLellana [134,135], rozwiniętej następnie przez Bhadeshję [22],

- b) wartość maksymalną D_{max} obliczoną zgodnie z teorią Sillera i McLellana [134,135] dla stężenia węgla w austenicie na granicy międzyfazowej równego $x^{\gamma\alpha}$ (jest to wartość często wykorzystywana przez Hillerta),
- c) średnią wartość D wyznaczoną dla nominalnej zawartości węgla w stali $\bar{x} = 0,36\%C$

Profile stężenia węgla w austenicie obliczone dla trzech różnych wartości D (podanych w tabeli 3) w chwili zakończenia odwęglania listwy ferrytu bainitycznego o grubości 0,2 μm po przemianie izotermicznej w temperaturze 350°C widoczne są na rysunku 15, natomiast po przemianie izotermicznej w 480°C na rysunku 16. Na rysunkach 15 i 16 zaznaczono prostokątem 95% przedziały ufności średniej grubości warstwy austenitu szczytkowego zmierzonej na cienkiej folii. Po przemianie w temperaturze 480°C średnia grubość warstwy austenitu szczytkowego wynosi $w_{\gamma} = 0,094 \pm 0,005 \mu m$. Obliczenia wykonano dla listew ferrytu bainitycznego o grubości 0,2 μm .

Natomiast na rysunku 17 zaznaczono zmierzoną grubość warstw austenitu szczątkowego $w_\gamma = 0,028 \pm 0,003 \mu\text{m}$ sąsiadującego z listwami ferrytu bainitycznego o grubości 0,2 μm . Względne stężenie węgla w austenicie (γ') oznaczono jako $\gamma' = x^{\gamma\alpha} / \bar{x}$. Po przemianie w temperaturze 350°C $x_{T_0'} = 0,0302$ mol, wobec czego $x_{T_0} / \bar{x} = 1,85$.



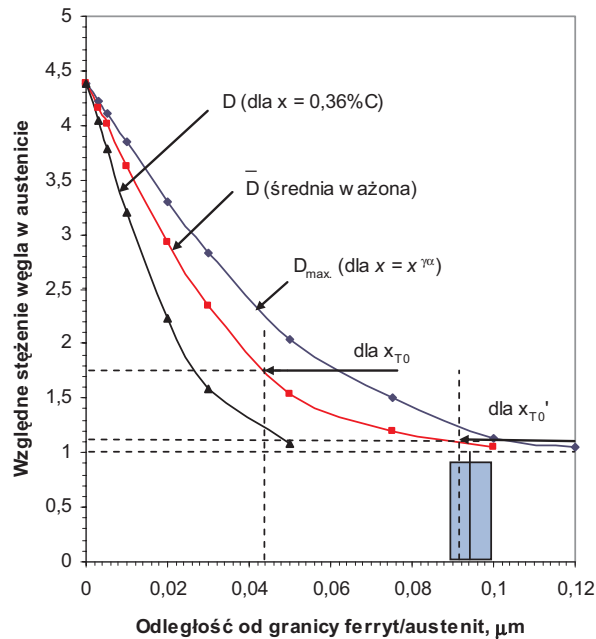
Rys. 15. Zmiana stężenia węgla w austenicie w funkcji odległości od granicy międzyfazowej ferryt/austenit i wartości współczynnika dyfuzji węgla w austenicie po przemianie izotermicznej w 350°C (obliczona dla listew ferrytu bainitycznego o grubości 0,2 μm). Prostokątem zaznaczono na wykresie przedział ufności średniej grubości warstwy austenitu szczątkowego zmierzonej na cienkiej folii: $w_\gamma = 0,028 \pm 0,003 \mu\text{m}$

Na rysunku 17 przedstawiono profile stężenia węgla w nieprzemienionym austenicie w funkcji odległości od granicy międzyfazowej ferryt bainityczny/austenit obliczone dla różnej szerokości listew ferrytu bainitycznego od 0,1 do 0,5 μm po przemianie izotermicznej w temperaturze 350°C.

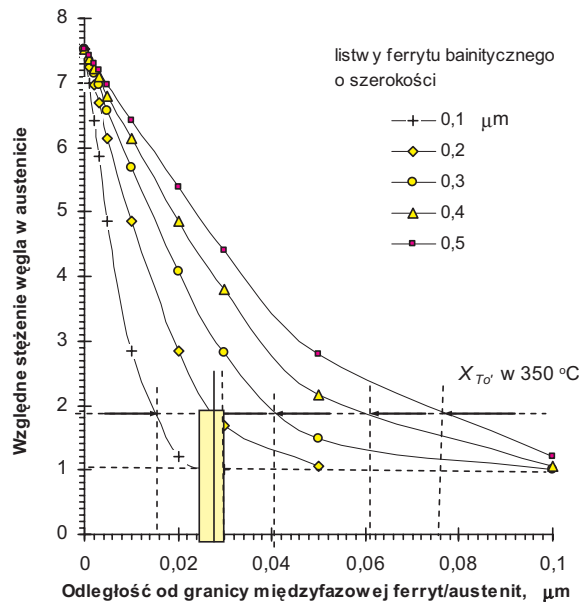
Na rysunkach 15, 16 i 17 zaznaczono również odległości, dla jakich stężenie węgla w austenicie osiąga wartości odpowiadające punktom x_{T_0} oraz $x_{T_0'}$.

Na rysunkach 15, 16 i 17 dla profili stężenia węgla wyznaczonych w oparciu o średnią ważoną wartość \bar{D} widoczna jest duża zgodność pomiędzy zmierzoną na cienkiej folii oraz obliczoną analitycznie grubością warstwy austenitu szczątkowego.

Przedstawione wyniki dowodzą, iż do analizy mechanizmu i kinetyki przemiany bainitycznej właściwe jest wykorzystywanie średniej ważonej wartości współczynnika dyfuzji węgla w austenicie \bar{D} .



Rys. 16. Zmiana stężenia węgla w austenicie w funkcji odległości od granicy ferryt/austenit i wartości współczynnika dyfuzji węgla w austenicie po przemianie izotermicznej w 480°C



Rys. 17. Profile stężenia węgla w nieprzemienionym austenicie w funkcji odległości od granicy ferryt bainityczny/austenit obliczone dla różnej grubości listew ferrytu bainitycznego

9. ANALIZA MECHANIZMU PRZEMIANY BAINITYCZNEJ

9.1. Oszacowanie stężenia węgla w nieprzemienionym austenicie

W tabeli 4 zamieszczono wyznaczone parametry sieci oraz liniowe współczynniki rozszerzalności cieplnej ferrytu i austenitu badanych stopów.

Tabela 4. Parametry sieci w temperaturze pokojowej oraz liniowe współczynniki rozszerzalności cieplnej ferrytu e_α i austenitu e_γ badanych eksperymentalnych stopów

Nr stopu	Znak stopu	Parametr sieci ferrytu $a_{0\alpha}$, nm	Parametr sieci austenitu $a_{0\gamma}$, nm	e_α $^{\circ}\text{C}^{-1} \times 10^{-5}$	e_γ $^{\circ}\text{C}^{-1} \times 10^{-5}$
1.	17G2V	0,2869 (0,2868)*	0,35879	1,596	2,513
2.	15HM2	0,2872 (0,2871)*	0,35910	1,627	2,317
3.	15HM2VT	0,2873 (0,2872)*	0,35928	1,561	2,243

* Wartość parametru sieci ferrytu bainitycznego określona dyfrakcyjną metodą rentgenowską wykorzystującą technikę precyzyjnego pomiaru parametru

W tabelach 5-10 podano parametry służące określeniu stopnia przemiany bainitycznej (V_α) w badanych doświadczalnych stopach oraz zmierzone stężenie węgla w nieprzemienionym austenicie (x_γ) w chwili zahamowania przemiany i analitycznie określone na wybranych granicach międzyfazowych; A_3' , A_3'' , CCE, T_0 i T_0' . Wymienione stężenia zostały obliczone przy użyciu metod termodynamicznych [3,19,22,35,38,84-89,102-104] oraz procedur przedstawionych w rozdziale 3.

Na rysunkach 18-20 przedstawiono obliczone wykresy fazowe badanych eksperymentalnych stopów i zaznaczono zmierzone stężenie węgla w austenicie szczytkowym w temperaturze przemiany w momencie zahamowania przemiany bainitycznej.

Krzywa T_0 reprezentuje umiejscowienie punktów, gdzie austenit i ferryt (wolne od naprężeń) o tym samym składzie chemicznym posiadają również identyczną energię swobodną, więc austenit, który posiada stężenie węgla przekraczające wartość określoną przez krzywą T_0 , nie może ulec przemianie bezdyfuzyjnej. Wzrostowi bainitu towarzyszy zmiana kształtu, którą charakteryzuje odkształcenie z płaszczyzną niezmienniczą z dużą składową ścinania [19]. Odkształcenie wywołane w austenicie w czasie, gdy akomoduje on to odkształcenie, zostało oszacowane na wartość $400 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ [19,35,38]. Krzywa T_0 zmodyfikowana w celu uwzględnienia tej energii odkształcenia nazywana jest krzywą T_0' . Krzywa A_3' reprezentuje granicę międzyfazową $(\alpha+\gamma)/\gamma$ w warunkach pararównowagi, natomiast krzywa A_3'' uwzględnia wartość energii zmagazynowanej w ferrytyce o wielkości $50 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ [19,22,27,35,38]. Stan CCE (constrained carbon equilibrium) oznacza końcowy etap redystrybucji węgla po przemianie bainitycznej przy stacjonarnych granicach międzyfazowych austenit/ferryt [139,142], zostanie on szczegółowo przeanalizowany w następnym rozdziale.

Rysunki 18-20 umożliwiają porównanie zmierzonego stężenia węgla w austenicie, x_γ , w odniesieniu do stężenia węgla danego przez krzywe A_3' , A_3'' , CCE, T_0 lub T_0' .

Z rysunków 18-20 wynika, że tworzenie ferrytu bainitycznego zatrzymuje się znacznie wcześniej, zanim austenit osiąga stężenie węgla odpowiadające warunkom pararównowagi. Najlepszą zgodność pomiędzy danymi doświadczalnymi a obliczeniami uzyska-

no, gdy dokonano porównania w stosunku do stężenia określonego krzywymi T_0' , które oparte są na przemianie bezdyfuzyjnej uwzględniającej ponadto energię odkształcenia.

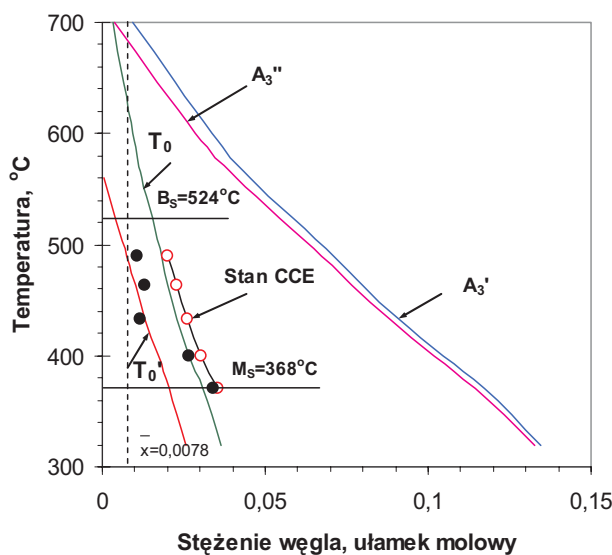
Tabela 5. Parametry służące określeniu stopnia przemiany bainitycznej V_α oraz stężenia węgla w nieprzemienionym austenicie x_γ w stopie 17G2V

Temperatura przemiany, °C	a_γ nm	a_α nm	$\Delta L / L$ $\times 10^{-3}$ *	V_α	x_γ mole
370	0,36190	0,28854	3,63	0,86	0,0339
400	0,36217	0,28867	3,12	0,74	0,0265
433	0,36247	0,28883	2,49	0,59	0,0186
463	0,36274	0,28896	1,69	0,40	0,0131
490	0,36302	0,28911	1,03	0,24	0,0106

* Względna zmiana wydłużenia próbek dylatometrycznych

Tabela 6. Zmierzone stężenie węgla w nieprzemienionym austenicie x_γ i obliczone na granicach międzyfazowych w stopie 17G2V

Granice	Temperatura przemiany, °C								
	700	600	560	490	463	433	400	370	320
	Stężenie węgla na granicy międzyfazowej, mole								
A_3'	0,0093	0,0335	0,0454	0,0708	0,0801	0,0912	0,1049	0,1171	0,1347
A_3''	0,0036	0,0286	0,0409	0,0671	0,0767	0,0881	0,1020	0,1146	0,1325
CCE				0,0202	0,0229	0,0261	0,0304	0,0355	
$T_0(x_{T_0})$	0,0031	0,0092	0,012	0,0181	0,0203	0,0229	0,0265	0,0307	0,0365
$T_0'(x_{T_0}')$			0,0004	0,0076	0,0101	0,0132	0,0171	0,0207	0,0259
x_γ				0,0106	0,0131	0,0186	0,0265	0,0339	



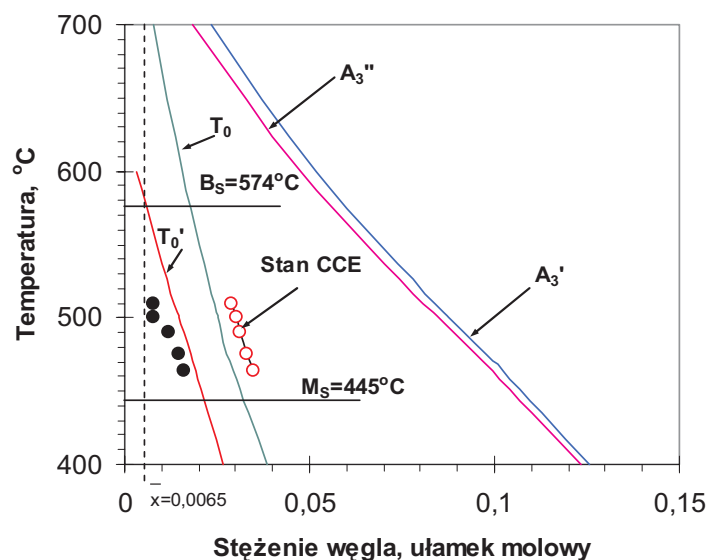
Rys. 18. Obliczony wykres fazowy stopu 17G2V z zaznaczonym zmierzonym stężeniem węgla w nieprzemienionym austenicie x_γ w punkcie, w którym izotermiczna przemiana bainityczna uległa zahamowaniu (zmierzone stężenie węgla zaznaczono na wykresie ciemnymi punktami)

Tabela 7. Parametry służące określeniu stopnia przemiany bainitycznej V_α oraz stężenia węgla w nieprzemienionym austenicie x_γ po zahamowaniu izotermicznej przemiany bainitycznej w stopie 15HM2

Temperatura przemiany, °C	a_γ nm	a_α nm	$\Delta L/L$ $\times 10^{-3}$	V_α	x_γ mole
464	0,3627	0,2893	4,88	0,66	0,0162
475	0,3628	0,2893	4,52	0,62	0,0146
490	0,3629	0,2894	4,56	0,53	0,0121
500	0,3630	0,2894	4,35	0,22	0,0079
510	0,3631	0,2895	4,46	0,18	0,0076

Tabela 8. Zmierzone stężenie węgla w nieprzemienionym austenicie x_γ i obliczone na granicach międzyfazowych w stopie 15HM2

Granice	Temperatura przemiany, °C							
	700	600	510	500	490	475	464	400
	Stężenie węgla na granicy międzyfazowej, mole							
A_3'	0,0233	0,052	0,084	0,0878	0,0918	0,0978	0,1023	0,1257
A_3''	0,0183	0,0479	0,0809	0,0848	0,0888	0,095	0,0995	0,1235
CCE			0,0288	0,0301	0,0311	0,0331	0,0351	
$T_0(x_{T_0})$	0,008	0,0157	0,0243	0,0253	0,0261	0,0277	0,0293	0,0384
$T_0'(x_{T_0}')$		0,0033	0,0135	0,0147	0,016	0,0179	0,0194	0,0267
x_γ			0,0076	0,0079	0,0121	0,0146	0,0162	



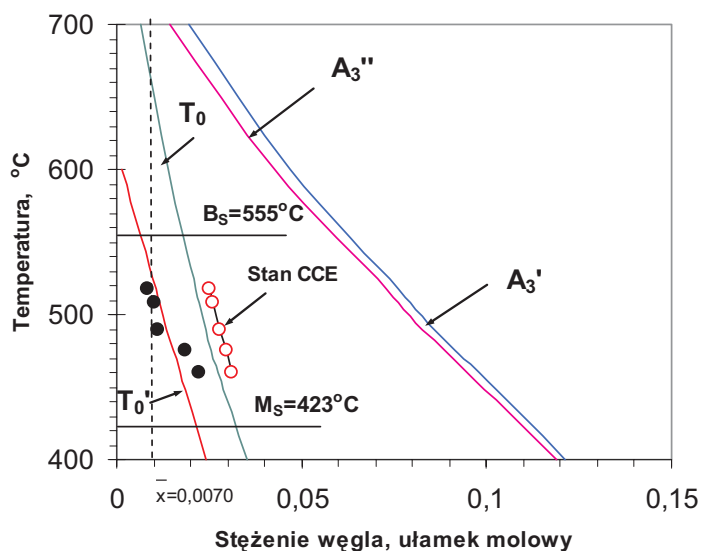
Rys. 19. Obliczony wykres fazowy stopu 15HM2 z zaznaczonym zmierzonym stężeniem węgla w nieprzemienionym austenicie x_γ w punkcie, w którym izotermiczna przemiana bainityczna uległa zahamowaniu (zmierzone stężenie węgla zaznaczono na wykresie ciemnymi punktami)

Tabela 9. Parametry służące określeniu stopnia przemiany bainitycznej V_α oraz stężenia węgla w nieprzemienionym austenicie x_γ po zahamowaniu izotermicznej przemiany bainitycznej w stopie 15HM2VT

Temperatura przemiany, °C	a_γ nm	a_α nm	$\Delta L/L$ $\times 10^{-3}$	V_α	x_γ mole
460	0,36278	0,28926	3,34	0,74	0,0224
475	0,36290	0,28933	3,03	0,68	0,0185
490	0,36302	0,28939	1,83	0,42	0,0110
508	0,36317	0,28947	1,50	0,35	0,0100
518	0,36325	0,28952	0,92	0,22	0,0085

Tabela 10. Zmierzone stężenie węgla w nieprzemienionym austenicie x_γ i obliczone na granicach międzyfazowych w stopie 15HM2VT

Granice	Temperatura przemiany, °C							
	700	600	518	508	490	475	460	400
	Stężenie węgla na granicy międzyfazowej, mole							
A_3'	0,0194	0,0471	0,0762	0,0795	0,0859	0,0917	0,0978	0,1212
A_3''	0,0143	0,0428	0,0727	0,0761	0,0828	0,0887	0,0949	0,1189
CCE			0,0249	0,0259	0,0279	0,0297	0,0313	
$T_0(x_{T_0})$	0,0065	0,0139	0,0215	0,0223	0,024	0,0254	0,0274	0,0354
$T_0'(x_{T_0}')$		0,0016	0,0106	0,0115	0,0135	0,0152	0,0172	0,0241
x_γ			0,0085	0,0100	0,0110	0,0185	0,0224	



Rys. 20. Obliczony wykres fazowy stopu 15HM2VT z zaznaczonym zmierzonym stężeniem węgla w nieprzemienionym austenicie x_γ w punkcie, w którym izotermiczna przemiana uległa zahamowaniu (zmierzone stężenie węgla zaznaczono na wykresie ciemnymi punktami)

9.2. Analiza stanu ograniczonej równowagi dla węgla

Wszystkie dotychczasowe analizy mechanizmu przemiany bainitycznej rozważają konkurowanie między ucieczką węgla do austenitu a migracją granicy międzyfazowej przy wysokim przesyleniu, gdzie wzrost może zachodzić szybciej, aniżeli jest to wymagane przez równowagowy rozdział węgla.

Kinetyka rozdziału węgla do austenitu z całkowicie przesyconego ferrytu była analizowana przez Mujahida i Bhadesię przy wykorzystaniu stanu pararównowagi na granicy międzyfazowej [115]. Następnie, Hillert badał kinetykę rozdziału zakładając lokalną równowagę dla węgla na granicy międzyfazowej [68]. Ostatnio rozwijany jest model, który opisuje „punkt końcowy” rozdziału węgla między ferrytem bainitycznym (lub martenzytem) w metastabilnej równowadze z austenitem w warunkach, gdy:

- granica międzyfazowa α/γ jest nieruchoma, i
- konkurujące przemiany, (takie jak wydzielanie węglików) są wykluczone,
- dla tych warunków rozdział węgla jest zakończony, gdy potencjał chemiczny węgla jest jednakowy w całym systemie.

Ten stan końcowy został nazwany pierwotnie przez Speera i współpracowników CPE „constrained paraequilibrium” [56,139,140-142], a obecnie CCE „constrained carbon equilibrium” – zgodnie z propozycją Hillerta, aby zachować początkowe znaczenie pararównowagi [67]. Nowa koncepcja rozdziału węgla związana z CCE jest obecnie przedmiotem badań skierowanych na rozwój grupy wysoko wytrzymałych stali o ferrytycznej mikrostrukturze [56,139].

Stan CCE definiuje równowagę szybko dyfundującego węgla między α (ferryt bainityczny) i γ (austenit) pod warunkiem, że granice międzyfazowe α/γ są nieruchome. Zatem stan CCE jest zdefiniowany przez *całkowity* brak dyfuzji żelaza i składników substytucyjnych wraz z pełną swobodą migracji węgla (i innych składników międzywęzłowych). Tak jak pararównowaga, CCE przyjmuje, że tylko atomy węgla przemieszczają się o odległość większą od parametru sieci. Rozdział węgla jest jedynym sposobem na stabilizację austenitu przed dalszą przemianą w niskich temperaturach i jest to szczególnie ważne w stalach zawierających składniki stopowe, np. Si, które hamują tworzenie się węglików żelaza.

Zener [154] sugerował, że bainit tworzy się jako seria płytek, z których każda rośnie bardzo szybko do pełnej wielkości nie dając czasu na rozdział węgla. Czas na dyfuzję węgla i jego redystrybucję z przesyconych płytek ferrytu do austenitu jest dopiero po utworzeniu płytek. Kolejna płytka bainitu dlatego musi tworzyć się z austenitu o wyższym stężeniu węgla, co jest bardziej utrudnione. Zener proponował, że taki końcowy stan przemiany wystąpi, gdy stężenie węgla w austenicie osiągnie $x_{T_0'}$ na linii T_0' .

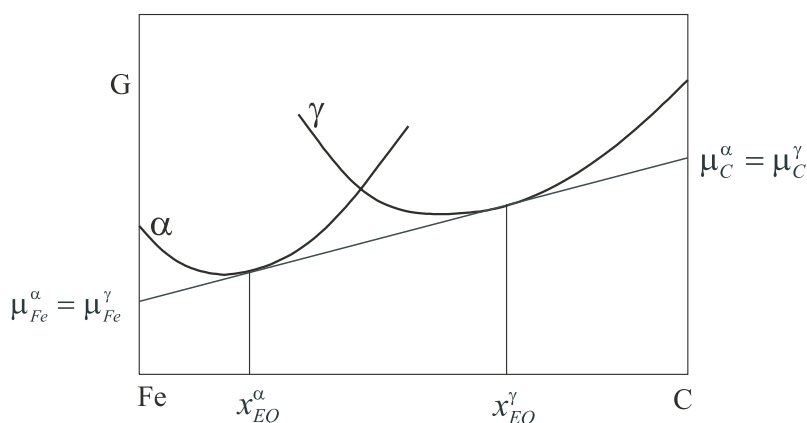
Obecnie Speer sugeruje, że stan CCE może również mieć zastosowanie do takiej redystrybucji, lecz jest to możliwe po spełnieniu dwóch warunków [139-142]:

- wszystkie składniki bainitu rosną za pomocą szybkiego mechanizmu bezdyfuzyjnego,
- wzrost bainitu jest zahamowany w rezultacie redystrybucji węgla.

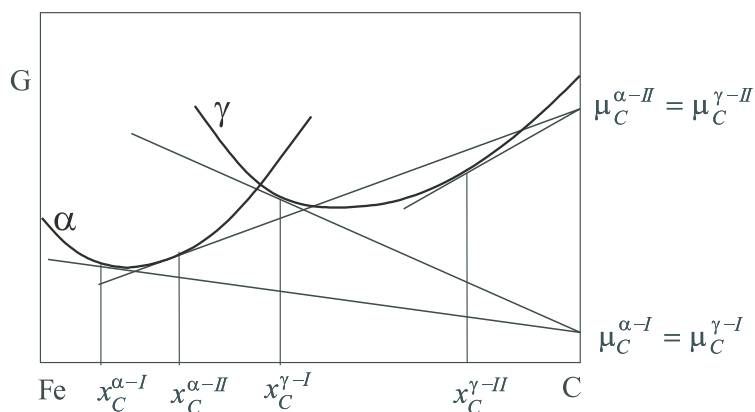
Ponadto stan CCE ma zastosowanie do etapu zakończenia przemiany, w którym już nie tworzy się więcej bainitu.

Schemat zmiany molowej energii swobodnej Gibbsa względem składu chemicznego dla ferrytu i austenitu w danej temperaturze przedstawiono na rysunku 21. Potencjał chemiczny składnika w fazie ($\mu_{skladnik}^{faza}$) określony jest przez przecięcie stycznej z odpowiednią osią składu chemicznego. Konstrukcja wspólnej stycznej na rysunku

21 ilustruje unikalny stan równowagi między ferrytem a austenitem w tej temperaturze, pokazując składy faz równowagowych x_{EQ}^{α} i x_{EQ}^{γ} *. Taki sam schemat zmian energii swobodnej ferrytu i austenitu ze składem chemicznym przedstawiono na rysunku 22 wraz z dwoma arbitralnie wybranymi przykładami (I i II), spełniającymi termodynamiczne warunki dla stanu CCE. W każdym przypadku styczne do krzywych energii swobodnej ferrytu i austenitu przecinają oś węgla w jednym punkcie, wskazując na równość potencjału chemicznego węgla w fazach α i γ , lecz jednocześnie potencjał chemiczny żelaza jest wyraźnie różny w każdej fazie wskazując, że równowaga nie jest spełniona.



Rys. 21. Wykres zmian energii swobodnej Gibbsa przedstawiający konstrukcję wspólnej stycznej reprezentującej pełną równowagę pomiędzy ferrytem a austenitem [139]



Rys. 22. Schemat zmian energii swobodnej Gibbsa pokazujący dwa możliwe składy ferrytu i austenitu spełniające wymagania CCE, że potencjał chemiczny węgla jest jednakowy w tych dwóch fazach [139]

* W oznaczeniach stanu CCE przyjęto stosowanie oryginalnych symboli wykorzystanych w pracach Speera, Edmondsa i innych [56,139-142]

Z rysunku 22 widać, że nie można ustalić tylko jednego składu ferrytu i austenitu spełniającego warunek termodynamiczny dla stanu CCE, lecz raczej istnieje tutaj *nie-oznaczony* zbiór możliwych składów ferrytu i austenitu. Jest to istotna cecha stanu CCE, gdzie warunek bilansu masy jest również potrzebny, ażeby jednoznacznie określić odpowiednie składki faz.

Stan CCE można obliczyć dla stopów Fe-C używając opublikowanych danych termodynamicznych i wiedzy o mikrostrukturze martenzytycznej lub bainitycznej. Prezentowane w tej pracy opracowanie ma zastosowanie wprost do podwójnych stopów Fe-C, lecz pozostaje w przybliżeniu poprawne dla stali niskostopowych [139,140]. Stąd, opracowanie to zostało wykorzystane w badanych stalach do obliczenia stężenia węgla w stanie CCE w nieprzemienionym austenicie, po zahamowaniu przemiany bainitycznej i po końcowym rozdzieleniu węgla w obecności całkowicie nieruchomej granicy międzyfazowej ferryt bainityczny/austenit.

Lobo i Geiger określili aktywność węgla w ferrycie i austenicie w odniesieniu do grafitu jako stanu standardowego [82,83]. Dla obecnych celów wygodne jest użycie danych w formie uproszczonej [20]:

$$RT \ln \frac{\Gamma_c^\alpha}{\Gamma_c^\gamma} = 76789 - 43,8T - (169105 - 120,4T)x_c^\gamma \quad (17)$$

gdzie Γ_c^γ i Γ_c^α reprezentują współczynniki aktywności Henry'ego dla węgla w austenicie i ferrycie, T jest temperaturą bezwzględną, R – uniwersalną stałą gazową, x_c^γ jest składem austenitu (ułamek molowy węgla). Ponieważ aktywność węgla w każdej fazie jest iloczynem współczynnika aktywności i molowego ułamka węgla, to stan, w którym aktywność węgla jest równa w obu fazach jest spełniony, gdy:

$$x_c^\gamma = x_c^\alpha e^{\frac{76789 - 43,8T - (169105 - 120,4T)x_c^\gamma}{RT}} \quad (18)$$

gdzie x_c^α i x_c^γ reprezentują molowy ułamek węgla w ferrycie i austenicie. Zależność (18) opisuje skład chemiczny ferrytu i austenitu w funkcji temperatury. Obliczenie stanu CCE dla danej stali wymaga znajomości dwóch dodatkowych danych, związanych z warunkiem bilansu substancji:

- stężenia węgla w stali,
- ułamków objętościowych ferrytu bainitycznego i austenitu szczątkowego po zahamowaniu przemiany.

Ułamki faz po przemianie bainitycznej są kontrolowane stopniem przechłodzenia austenitu poniżej temperatury B_S lub czasem przemiany izotermicznej. Warunki zachowania bilansu substancji wyjaśniają zmiany składu chemicznego faz, gdy węgiel dyfunduje między fazami ferrytu a austenitu. Ponadto spełnione musi być specjalne wymaganie stanu CCE dotyczące utrzymania niezmięionej liczby atomów żelaza w każdej fazie co oznacza, że atomy żelaza nie są przenoszone przez granicę międzyfazową podczas redystrybucji węgla. Dla stanu początkowego (przed rozdzieleniem węgla), gdy ferryt bainityczny i austenit szczątkowy posiadają identyczny skład (tj. takie samo średnie stężenie węgla \bar{x} , jak w stali), a początkowe ułamki faz ferrytu i austenitu wynoszą odpowiednio f_i^α i f_i^γ , zatem z bilansu substancji dla żelaza wynika:

$$f_{CCE}^{\gamma}(1-x_{CCE}^{\gamma}) = f_i^{\gamma}(1-\bar{x}) \quad (19)$$

gdzie: f_{CCE}^{γ} i x_{CCE}^{γ} reprezentują ułamek fazy austenitu i skład chemiczny austenitu po rozdzieleniu. Przyjęto, że dla stopów podwójnych stężenie żelaza zawsze jest dane przez $x_{Fe}^{\gamma} = 1 - x_c^{\gamma}$. Przemieszczanie atomów węgla między fazami obejmuje niewielkie przystosowanie w całkowitej liczbie atomów w każdej fazie, a stąd i ułamków molowych faz. Parametry sieciowe faz mogą również nieznacznie się zmienić wskutek redystrybucji węgla. Bilans substancji dla węgla określa całkowitą zawartość węgla w stali jako sumę ilości węgla w każdej fazie, a zatem:

$$f_{CCE}^{\alpha}x_{CCE}^{\alpha} + f_{CCE}^{\gamma}x_{CCE}^{\gamma} = \bar{x} \quad (20)$$

Stan CCE jest reprezentowany przez rozwiązanie czterech równań (18), (19), (20) i (21) dla czterech niewiadomych x_{CCE}^{α} , x_{CCE}^{γ} , f_{CCE}^{α} oraz f_{CCE}^{γ} , gdzie zależność pomiędzy ułamekami faz jest dana:

$$f_{CCE}^{\alpha} + f_{CCE}^{\gamma} = 1 \quad (21)$$

W tym rozwiązaniu składy ferrytu i austenitu w równaniu (18) przyjmują ich unikalne wartości, x_{CCE}^{α} i x_{CCE}^{γ} , reprezentujące specyficzny stan CCE.

Stan CCE można oszacować, gdy początkowy skład austenitu i ferrytu nie jest identyczny, np. po zakończeniu wzrostu ferrytu bainitycznego w mikrostrukturze bainitu bezwęglkowego. Wyrażenie dla bilansu substancji dla żelaza przedstawia się wówczas następująco:

$$f_{CCE}^{\gamma}(1-x_{CCE}^{\gamma}) = f(1-x_{C_i}^{\gamma}) \quad (22)$$

gdzie: $x_{C_i}^{\gamma}$ reprezentuje stężenie węgla w austenicie przed końcowym rozdzieleniem węgla w obecności całkowicie nieruchomej granicy międzyfazowej ferryt bainityczny/austenit.

Ponieważ, jak wykazały badania (podrozdz. 9.1), przemiana bainityczna ulega zahamowaniu w punkcie, w którym stężenie węgla w austenicie osiąga wartość zbliżoną do $x_{T_0'}$ określoną krzywą T_0' , zatem do obliczeń punktu końcowego rozdzielenia węgla między ferrytem bainitycznym a austenitem szczątkowym, (stanu CCE) przyjęto, że $x_{C_i}^{\gamma} = x_{T_0'}$.

Wyniki wykonanych obliczeń stężenia węgla w austenicie dla stanu CCE dla badanych materiałów zamieszczono w tabelach 6, 8, 10, 12 i 14 oraz na wykresach fazowych badanych stopów (rys. 18, 19 i 20 oraz 50 i 54). Z obliczeń i rysunków wynika, że w stanie CCE możliwe jest wyższe stężenie węgla w austenicie, umożliwiając jego stabilizację w temperaturze otoczenia. Poza tym stopień wzbogacenia węglem austenitu w przemianie bainitycznej wydaje się być kontrolowany zależnością $x_{T_0'}$ od temperatury przemiany.

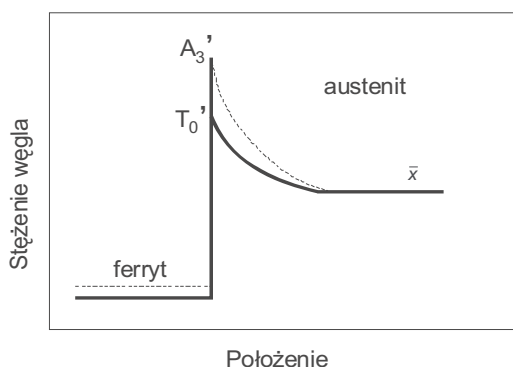
Ponadto z modelu CCE wynika, że końcowa mieszanina ferrytu bainitycznego i austenitu szczątkowego w bezwęglkowym bainicie powinna osiągać stan CCE, gdy zakończony jest rozdział węgla. W takich mikrostrukturach końcowy skład austenitu jest zbliżony do T_0' [31,116,119], co sugeruje, że ferryt rośnie za pomocą mechanizmu ścinania. Stężenie węgla w ferrycie bainitycznym wynosi 0,03%C masy [39] lub nieco więcej [40] i wtedy duży udział w zatrzymaniu atomów węgla w ferrycie mają dyslokacje [40]. Najistotniejsze, że stan CCE jest na końcu przemiany bainitycznej, albo dodatkowy rozdział węgla musi wystąpić, aby stan CCE osiągnąć. Taki rozdział węgla po zakończeniu przemiany bainitycznej nie był dotąd podkreślany w literaturze. Zatem sensowne jest wnioskowanie, że przemiana bainityczna może być zakończona w stanie bliskim CCE, gdzie skład T_0' reprezentuje skład austenitu dla stanu CCE.

Biorąc pod uwagę stężenie węgla w nieprzemienionym austenicie w badanych stopach, określone dla stanu CCE (rys. 18, 19 i 20 oraz 50 i 54) i porównując je ze stężeniem zmierzonym doświadczalnie oraz wyznaczonym liniami T_0' można wnioskować, iż wzrost bezdyfuzyjny może być realizowany z kinetyką kontrolowaną przez dyfuzję węgla [140]. Jeżeli prędkość ruchu granicy jest niedostateczna do całkowitego wykluczenia rozdziału węgla, wówczas pewna ilość węgla będzie transportowana do austenitu, podnosząc jego stabilność w pobliżu granicy międzyfazowej i przypuszczalnie obniżać prędkość ruchu granicy poprzez zredukowanie chemicznej siły napędowej przemiany. Gdy stężenie węgla na granicy międzyfazowej jest podniesione do zawartości odpowiadającej linii T_0' , wtedy dalszy wzrost mechanizmem ścinania staje się możliwy tylko do miejsca, do którego węgiel może być transportowany od granicy do osnowy austenicznej. Jednak wzrost w warunkach kontrolowanych dyfuzją będzie wtedy wolniejszy niż w warunkach pararównowagi na granicy międzyfazowej, ponieważ obniżony jest gradient stężenia węgla w austenicie. Dzieje się tak dlatego, gdyż stężenie węgla $x_{T_0'}$ odpowiadające linii T_0' jest bliżej średniego składu austenitu aniżeli jego wartość pararównowagowa A_3' . Stan ten jest zilustrowany schematycznie na rysunku 23 [139]. Rozważany mechanizm byłby nieprawdopodobny, jeżeli krótkiego zasięgu dyfuzja rekonstrukcyjna byłaby dostatecznie szybka, aby umożliwić wzrost w pararównowadze.

Przemiany mechanizmem ścinania zatrzymują się całkowicie, gdy austenit jest jednolicie wzbogacony węglem do zawartości $x_{T_0'}$. W tym punkcie ferryt i austenit spełniają warunki CCE w mikrostrukturze bezwęglkowego bainitu.

W niższych temperaturach, w których wzrost ferrytu z częściowym przesyleniem jest bardziej prawdopodobny, gdy rozważamy mieszaninę austenitu i ferrytu (w bezwęglkowych stalach bainitycznych), początkowo może nie być ograniczonej równowagi węgla, CCE, i po etapie wzrostu ferrytu dalszy rozdział węgla może prowadzić do końcowego składu austenitu ze stężeniem węgla przewyższającym $x_{T_0'}$. W jeszcze niższych temperaturach kinetyka wzrostu ferrytu jest wolniejsza i pewne przesylenie węglem może być zmniejszone albo przez wydzielanie węglików w ferrycie lub na granicy międzyfazowej ferryt/austenit. Wydzielanie węglików umożliwia redukcję stężenia węgla w austenicie na froncie przemiany i wspomaga kinetykę przemiany.

W końcu osiągnięta jest temperatura, która jest dość niska, tak że mobilność węgla jest niedostateczna do wystąpienia jakiegokolwiek rozdziału i mechanizm zmienia się do wzrostu martenzytycznego z pełnym przesyleniem węglem.



Rys. 23. Schematyczny wykres profili stężenia węgla podczas wzrostu kontrolowanego dyfuzją w warunkach pararównowagi (linie kreskowane) lub za pomocą wzrostu całkowicie mechanizmem ścinania (linie ciągłe) z lokalną równowagą dla węgla CCE. Odpowiadające składy austenitu na granicy międzyfazowej są odpowiednio A_3' i T_0' . Schematyczny skład austenitu odzwierciedla wyższą aktywność węgla związaną z pararównowagą [139]

Obecnie sądzi się, że może występować ruch pojedynczych atomów substytucyjnych, podczas gdy w tym samym czasie utrzymywana jest odpowiedniość krystalograficzna między sieciami fazy macierzystej i produktu, oraz że zmiana kształtu (lub ścinanie) może wystąpić nawet w przemianach dyfuzyjnych, które wymagają długozakresowego transportu atomów [6,51]. Christian odnosił się do kategorii takich przemian i włączył je do swojego opisu przemian 'dyfuzyjne-mechanizmem ścinania'. Taka kategoria przemian obejmuje koherentny wzrost faz wymagający pewnej dyfuzji dalekiego zasięgu składników substytucyjnych [51].

9.3. Badania rozkładu szerokości listew ferrytu bainitycznego

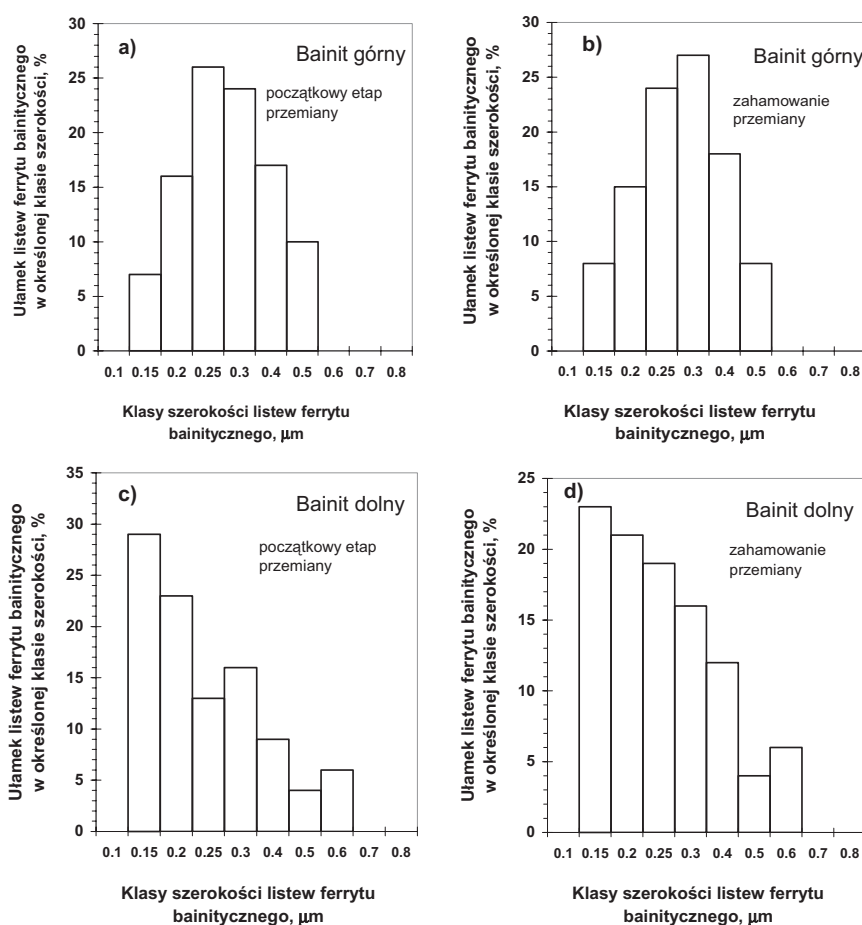
Celem wyjaśnienia mechanizmu przemiany niezmiernie istotne jest zbadanie procesu pogrubiania listew ferrytu bainitycznego podczas przemiany izotermicznej.

Pomiary procesu pogrubiania listew ferrytu bainitycznego i stężenia węgla w austenicie są zazwyczaj trudne przy przemianie bainitycznej w konwencjonalnych stalach węglowych z powodu szybkiego wydzielania węglików i braku nieprzemienionego austenitu wewnątrz bainitycznych pakietów. Jednakże, w przeciwieństwie do stali węglowych, w stalach zawierających dodatek krzemu lub aluminium tworzy się listwowo ukształtowany, wolny od wydzielen węglików, ferryt bainityczny odseparowany wzbogaconym w węgiel austenitem szczątkowym – co ma miejsce w stali 35HGS, którą z tego powodu wybrano do badań [104]. Ponieważ w badanej stali nie zaobserwowano wydzielen węglików w zakresie bainitu górnego, możemy oszacować stężenie węgla w ferrycie bainitycznym z bilansu substancji dla węgla, gdy znane są ułamki objętościowe ferrytu bainitycznego i austenitu [88, 102]. Ponieważ listwy ferrytu bainitycznego w pakietach są w kontakcie z austenitem [37,129], można zatem zbadać pogrubianie się ferrytu bainitycznego za pomocą pomiarów zmiany szerokości listew dla różnych czasów przemiany. Natomiast przy zbadanym stopniu przemiany w zakresie bainitu dolnego zachodzi konieczność wydzielania węglików w jej trakcie (rys. 50, tab. 13). Przy braku wydzielen węglików nie uzyskanoby tak dużego stopnia przemiany.

Pomiary zmian szerokości listew ferrytu po różnym stopniu przemiany izotermicznej w zakresie bainitu górnego i bainitu dolnego wykonano również w stali 40H, w której w zakresie bainitu górnego zaobserwowano wydzielanie węglików [99].

Szerokość listew ferrytu bainitycznego mierzono na fotografiach na cienkich foliach przy wykorzystaniu takich samych metod, jak przy określaniu szerokości warstwy austenitu szczątkowego (rozdz. 8). W każdym przypadku mierzono najkrótszą odległość prostopadłą do podłużnego wymiaru listwy ferrytu. Wybrano dwa czasy, tj. początkowy i końcowy etap przemiany. Dla każdego z dwóch czasów przemiany izotermicznej wykonano w przybliżeniu po 100 pomiarów.

Na rysunku 24 przedstawiono klasy rozkładu szerokości listew ferrytu bainitycznego w stali 40H po izotermicznej przemianie dla różnego stopnia przemiany. Wiadomo, że szerokość listew ferrytu zmienia się w zależności od temperatury przemiany [35,42]. Tak jak oczekiwano, wyższa temperatura przemiany bainitycznej prowadzi do grubszych listew ferrytu bainitycznego (rys. 24).

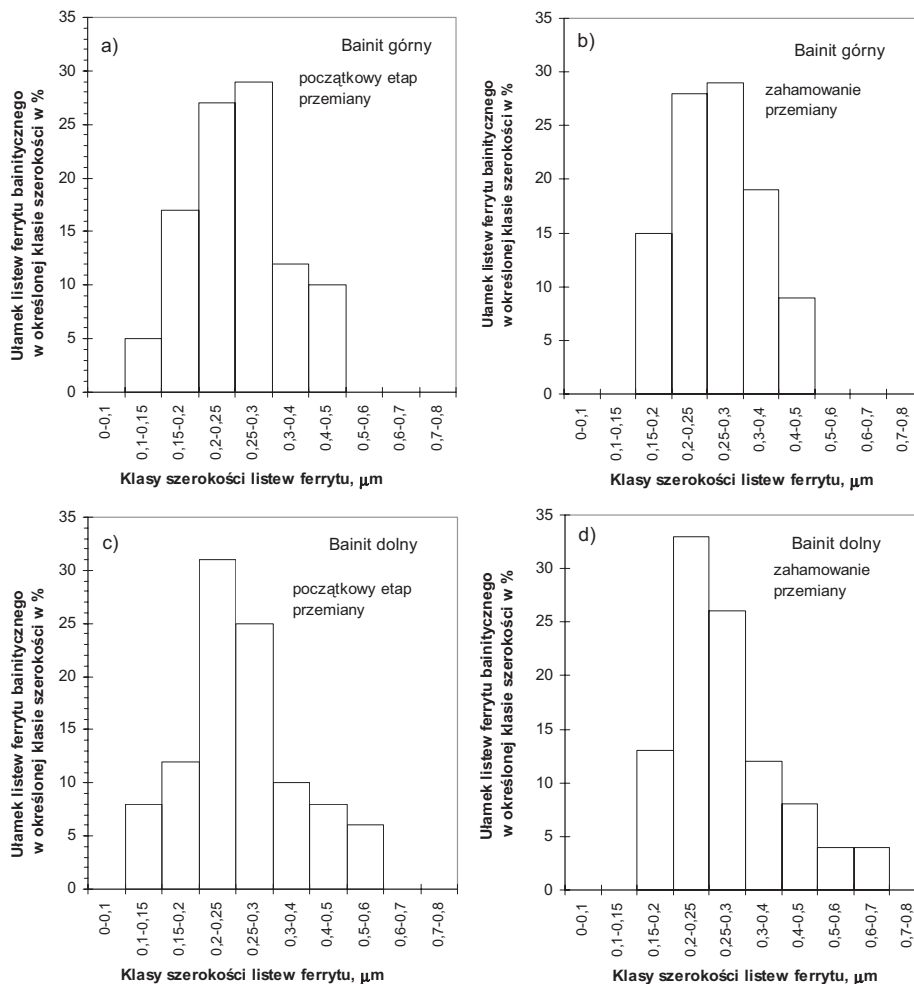


Rys. 24. Rozkład szerokości listew ferrytu bainitycznego w stali 40H po różnym stopniu przemiany izotermicznej w różnych temperaturach: a) po przemianie izotermicznej w 480°C po 60 s, b) po przemianie izotermicznej w 480°C, lecz po 1800 s, c) po przemianie izotermicznej w 350°C po 600 s, d) po przemianie izotermicznej w 350°C po 3600 s

Doświadczenia z niepełną przemianą, w których szerokość listew ferrytu mierzono po częściowej i pełnej przemianie w temperaturze 350 i 480°C wskazują, że dystrybucja

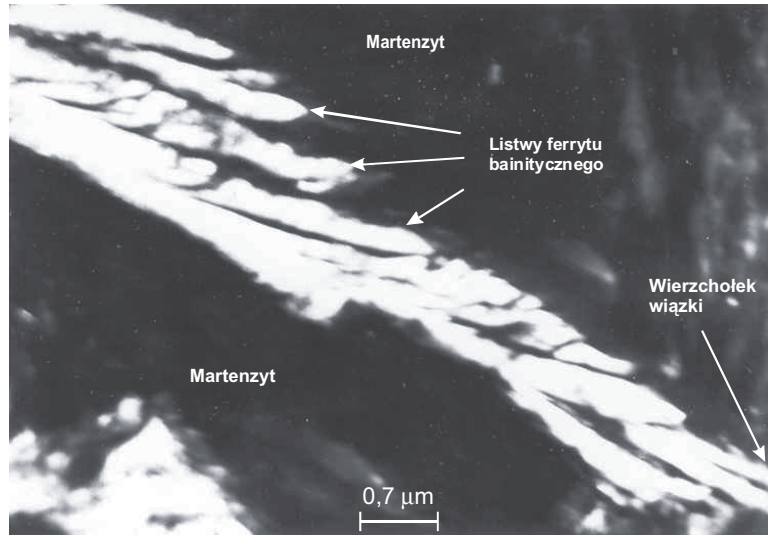
szerokości listew jest zasadniczo podobna. Rozkład szerokości listew ferrytu niewiele zmienia się w czasie, a średnia wartość szerokości listew jest stała i równa 0,25-0,40 μm po częściowej i pełnej przemianie w temperaturze 480°C. Po przemianie w temperaturze 350°C średnia szerokość listew ferrytu jest mniejsza i wynosi 0,15-0,30 μm . Uzyskane wyniki potwierdzają, że listwy ferrytu rosną do określonej wielkości i zasadniczo nie pogrubiają się podczas wygrzewania. Wyniki te wskazują również, że temperatura przemiany jest podstawowym czynnikiem wpływającym na szerokość listew ferrytu bainitycznego. Wyniki pomiaru procesu pogrubiania listew ferrytu w stali 40H mogą sugerować, że ferryt bainityczny rośnie mechanizmem ścinania.

Dla stali 35HGS zbadano szerokość listew ferrytu bainitycznego po przemianie izotermicznej w temperaturze 350 i 480°C dla dwóch czasów przemiany izotermicznej, tj. na początku przemiany po 300 s i po 3600 s, tj. w chwili, gdy przemiana uległa zahamowaniu (rys. 25).



Rys. 25. Rozkład szerokości listew ferrytu bainitycznego w stali 35HGS po przemianie izotermicznej w temperaturze: a) 480°C dla początku przemiany, po 300 s, b) 480°C zahamowanie przemiany, po 3600 s, c) 350°C dla początku przemiany, po 300 s, d) 350°C zahamowanie przemiany, po 3600 s

Ponieważ warstwy austenitu są odizolowane od siebie przez sąsiadujące listwy ferrytu bainitycznego, można przypuszczać, że ich grubość może zmieniać się w trakcie postępu przemiany (rys. 26).



Rys. 26. Obraz pakietu bainitu dolnego w stali 35HGS po przemianie izotermicznej w temperaturze 350°C w czasie 300 s i dochłodzeniu w wodzie. Obraz w jasnym polu. Cienka folia

Zmierzone rozkłady szerokości listew ferrytu bainitycznego po doświadczeniu z częściową przemianą, w którym próbki wytrzymały w temperaturze 480 i 350°C przez okres 300 i 3600 s, tj. na początku i po zahamowaniu przemiany wykazują podobną tendencję zmian, jak w przypadku stali 40H.

Po przemianie izotermicznej w temperaturze 350°C ułamek listew ferrytu bainitycznego w klasie grubości 0,2-0,3 μm na początku przemiany (300 s) wynosi 56% i prawie nie zmienia się po wydłużeniu czasu przemiany izotermicznej do 3600 s, gdy wynosi 63%. Stąd, rozkład szerokości listew ferrytu prawie nie zmienia się z czasem przemiany i średnia szerokość listew mieści się w granicach 0,2-0,3 μm. Uzyskane dwa zbiory danych są zasadniczo identyczne, potwierdzając, że grubość warstwy austenitu rzeczywiście nie ulega zmianie w czasie przemiany. Podobny wynik otrzymano w trakcie przemiany w temperaturze 480°C. Wydłużenie czasu przemiany izotermicznej w temperaturze 480°C z 300 do 3600 s nie zmienia ułamka listew ferrytu bainitycznego w klasie grubości 0,2-0,3 μm, który wynosi 56%. Wynik ten potwierdza wcześniejszą hipotezę [87,93], że listwy ferrytu rosną do ograniczonej wielkości i nie pogrubiają się podczas późniejszego wygrzewania. Ilustracją tego faktu jest obraz mikrostruktury stali 35HGS pokazany na rysunku 26. Przedstawia on pojedynczy pakiet bainitu dolnego obserwowany na cienkiej folii w początkowym etapie przemiany w temperaturze 350°C. Widać, że pakiet bainitu złożony jest z pojedynczych listew, które są wyraźnie od siebie odseparowane. Długość i szerokość listew w wierzchołku pakietu (w prawym dolnym rogu) jest w przybliżeniu taka sama jak w pewnej odległości od wierzchołka, czyli od momentu powstania wielkość utworzonych listew podczas dalszego wygrzewania pozostaje praktycznie nie zmieniona.

Uzyskane wyniki badań wskazują, że zasadniczo nie następuje pogrubianie ferrytu pierwotnie utworzonego po 300 s izotermicznego wytrzymania w 480 i 350°C, nawet

jeżeli stężenie węgla w nieprzemienionym austenicie jest niższe, aniżeli dla stanu parówównowagi (rys. 50, tab. 12 i 13). Sugeruje to, że granice międzyfazowe utraciły swoją mobilność jako granice poślizgowe w 480 i 350°C po czasie 300 s wygrzewania. Z powodu wysokiej temperatury przemiany struktura granic międzyfazowych może ulec zmianie w sposób dyfuzyjny po zahamowaniu ich poślizgowego ruchu podczas relaksacji energii odkształcenia wprowadzonej ścinaniem, tak jak sugeruje to Bhadeshia [28]. Stąd, uzyskany rezultat wskazuje, że ferryt bainityczny tworzy się za pomocą mechanizmu ścinania z poślizgowym ruchem koherentnej granicy międzyfazowej, a wzrost ferrytu ograniczony jest prawdopodobnie wskutek utraty koherencji przez granicę międzyfazową [28].

Reasumując stwierdzono, że utworzone listwy ferrytu nie pogrubiają się w czasie przemiany izotermicznej, chociaż pozostają w kontakcie z warstwami nieprzemienionego austenitu posiadającego stężenie węgla niższe od wartości odpowiadającej parówównowadze. Uzyskane wyniki sugerują, że listwy ferrytu bainitycznego powstają za pomocą mechanizmu ścinania.

9.4. Obserwacje granic międzyfazowych eutektoid/bainit

Struktura granic międzyfazowych

Wydzielanie węglików stopowych lub faz międzymetalicznych na granicy międzyfazowej γ/α jest szczególnie interesujące, gdyż taki proces może być związany z płaską, półkoherentną granicą międzyfazową (rys. 27). Do oceny mechanizmu przemiany bainitycznej oraz sposobu przemieszczania się granicy międzyfazowej wykonano doświadczalne stopy, 17G2V, 15HM2 i 15HM2VT, w których strukturze występuje nieperlityczny eutektoid szeregowy i włóknisty. Uzyskane na cienkich foliach wyniki badań mikrostrukturalnych porównano z rezultatami badań granic między perlitem a bainitem w stalach, w których obserwuje się typowe morfologie bainitu górnego i dolnego oraz perlitu, 40H, 35HGS oraz 55S2. Wykorzystano cechy charakterystyczne wydzielen szeregowych, a w istocie szczególnie charakter granic międzyfazowych γ/α towarzyszących wydzieleniu szeregowemu [17]:

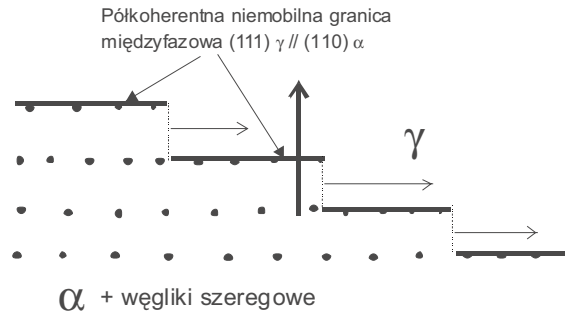
- rzędy wydzielen są równoległe do granicy austenit/ferryt,
- bezpośrednia obserwacja granicy pokazała, że wydzielanie węglików jest związane z mechanizmem wzrostu ferrytu (z bocznym przemieszczaniem stopni),
- z obniżaniem temperatury przemiany izotermicznej maleje wysokość stopni.

Na rysunku 27 przedstawiono model wydzielenia szeregowego według Honeycombe'a.

Według tego mechanizmu wzrost listew ferrytu bainitycznego zachodzi poprzez propagację stopni na płaszczyźnie habitus. Model ten wymaga istnienia przynajmniej dwóch różnie zorientowanych granic międzyfazowych wokół listwy ferrytu bainitycznego (rys. 27). Sądzi się, że występowanie dużych stopni (lub „superstopni”) jest bardziej nieprawdopodobne z powodu ich wysokiej energii odkształcenia [49,51,52].

W stalach Fe-C-X, gdzie X jest pierwiastkiem silnie węglilotwórczym, podczas przemiany izotermicznej w temperaturze powyżej zakresu odpowiadającego tzw. „zatoce” na wykresie CTP₁, tworzy się nieperlityczna forma eutektoidu zawierającego węgliki szeregowe i włókniste [17,71,100,101]. Według definicji mikrostrukturalnej zaproponowanej przez Aaronsona i współpracowników eutektoid nieperlityczny (E') jest

bainitem [12], gdyż według niektórych opinii każdy niepłytkowy produkt eutektoidalnego rozpadu jest mikrostrukturalnie zdefiniowanym bainitem [8,10,12,66,125].



Rys. 27. Schemat wydzielenia szeregowego na granicy międzyfazowej α/γ przemieszczającej się mechanizmem bocznego wzrostu stopni [71]

Opinia ta nie jest powszechnie akceptowana, gdyż trudno jest dostrzec podobieństwa między przemianą bainityczną a przemianą austenitu w ferryt w stopach zawierających silnie węglkotwórcze pierwiastki, takie jak molibden i wanad [71].

Wydzielanie węglków stopowych obserwujemy w zakresie eutektoidalnym. Po obniżeniu temperatury przemiany do zakresu bainitycznego nie występuje dyfuzja dalekiego zasięgu składników substytucyjnych, a możliwa jest jedynie dyfuzja węgla [71,118], czyli sieć substytucyjna jest „zamrożona”. Jednakże według Aaronsona i wsp. [10,12] zostaje zachowany mechanizm wzrostu ferrytu za pomocą bocznego przemieszczania się stopni. Stopni takich nie można zaobserwować po zakończeniu przemiany austenitu, gdyż po przemianie świadectwem ich obecności mogą być jedynie rzędy wydzielonych węglków, które powstały na stacjonarnych odcinkach granicy międzyfazowej.

Natomiast wydzielania włókniste zarodkują na niekoherentnej wysokoenergetycznej granicy międzyfazowej i rosną na ogół bez udziału mechanizmu stopniowego wraz z jej ruchem (rys. 28a) [17]. Wzrost ferrytu allotriomorficznego nie jest zatrzymywany przez granice ziaren austenitu (rys. 28b). Ferryt allotriomorficzny zarodkujący w narożach ziaren rośnie w sąsiednie ziarna, a zarodkujący na powierzchniach granic rośnie na ogół w jedno ziarno (rys. 28b). Podobnie granica międzyfazowa między perlitom a austenitem jest najczęściej bardzo zakrzywiona – nie jest granicą płaską [12]. Dobrze znane jest zjawisko, że kolonie perlitu mogą przecinać ziarna austenitu bez pozostawiania w mikrostrukturze śladów poprzednich granic ziaren austenitu.

Natomiast martenzyt, ferryt bainityczny i ferryt Widmanstättena nie przecinają granic ziaren austenitu (rys. 29) [12,31,65].

Reasumując, w przypadku przemiany austenitu do perlitu i eutektoidu włóknistego można wymienić następujące charakterystyczne cechy [17,31,33,62,65,112]:

- sąsiadujące ziarna austenitu zazwyczaj nie są zorientowane krystalograficznie względem siebie i jeżeli występuje zależność krystalograficzna powstającego ferrytu z jednym ziarnem austenitu to jednocześnie brak jest takiej zależności z drugim ziarnem austenitu. Często obserwuje się, że wzrost perlitu następuje w głąb ziarna austenitu, z którym nie jest zorientowany krystalograficznie,
- sądzi się, że perlit może rosnąć bez ścisłej orientacji między jego składnikiem ferrytnym a macierzystym austenitem,
- dobrze znane jest zjawisko, że kolonie perlitu mogą przecinać ziarna austenitu bez pozostawiania w mikrostrukturze śladów poprzednich granic ziaren austenitu. Jest to kolejnym potwierdzeniem idei, że nie jest wymagana żadna szczególna orientacja

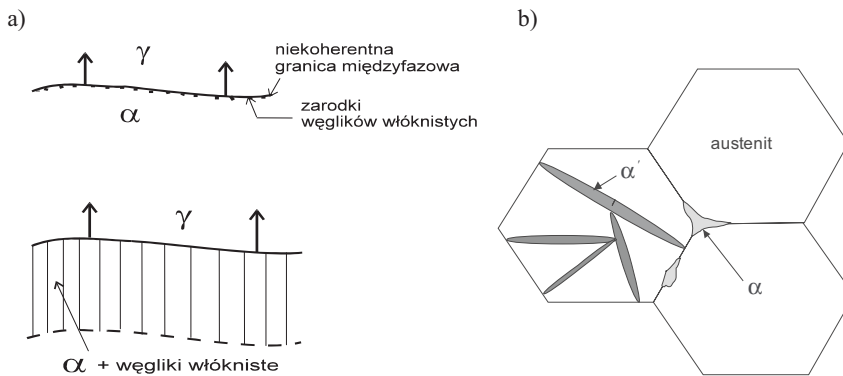
krystalograficzna pomiędzy składnikami perlitu z jednej strony, a macierzystym austenitem z drugiej strony,

- granica międzyfazowa między perlitem a austenitem jest najczęściej bardzo zakrzywiona, nie jest natomiast granicą płaską.

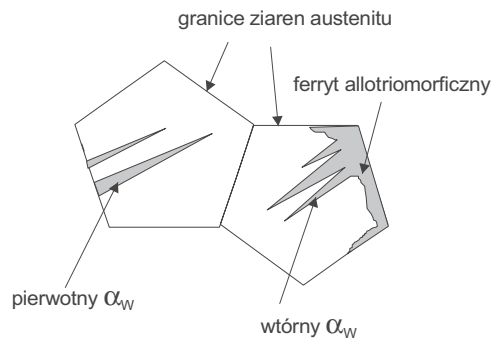
Natomiast wzrost ferrytu bainitycznego i ferrytu Widmanstättena opisują następujące cechy krystalograficzne [12,31,38,65,129,144]:

- ferryt Widmanstättena lub bainit rosną w kierunku ziarna, z którym są zorientowane krystalograficznie,
- jeżeli wystąpi zależność krystalograficzna to, rezultatem przemiany austenitu będzie bainit, a powstawanie perlitu będzie niemożliwe,
- ferryt Widmanstättena i ferryt bainityczny nie przecinają granic ziaren austenitu.

Przypuszcza się, że kształt ferrytu bainitycznego jest określony w rezultacie dążenia do minimalizacji energii odkształcenia [17].



Rys. 28. a) Schemat wydzielenia i wzrostu węglików włóknistych [17], b) Martenzyt α' zatrzymywany jest przez granice ziaren austenitu, podczas gdy ferryt allotriomorficzny α nie jest [112]



Rys. 29. Pierwotny i wtórny ferryt Widmanstättena

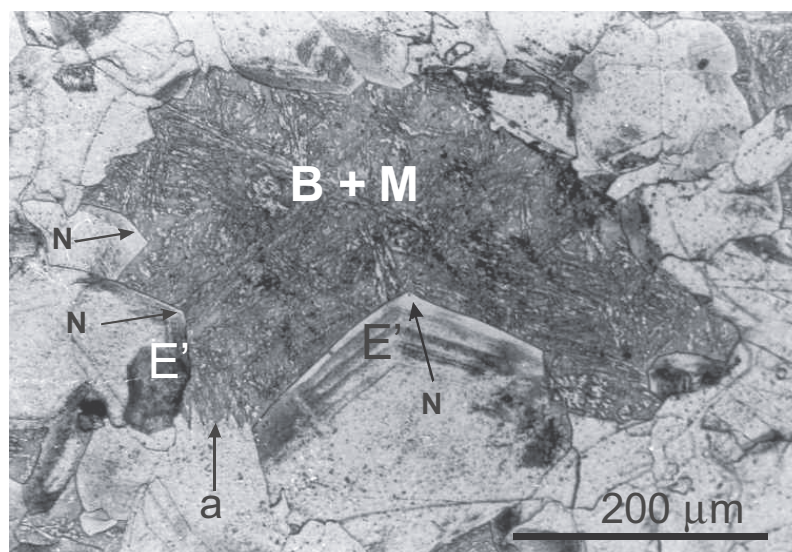
Nie istnieją bezpośrednie rozstrzygające obserwacje struktury granicy ferryt bainityczny/austenit, lecz pewne wnioski można uzyskać przy użyciu innych badań doświadczalnych oraz rozważań teoretycznych.

Konieczne jest zatem wytłumaczenie zmiany głównych morfologii ferrytu w zakresie wzrostu kontrolowanego dyfuzją węgla.

Granica międzyfazowa bainit – nieperlityczny eutektoid

Na rysunku 30 przedstawiono mikrostrukturę stopu 15HM2 po stopniowej przemianie izotermicznej w zakresie eutektoidalnym i bainitycznym.

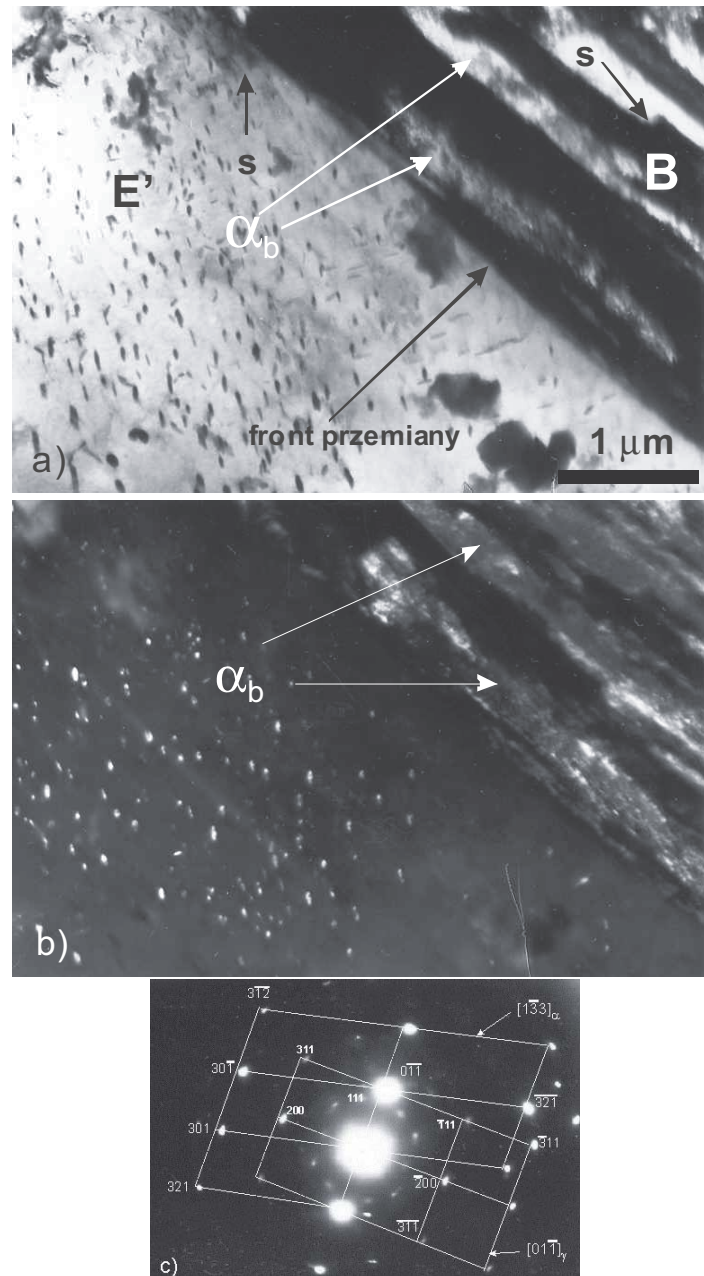
Widoczna jest struktura eutektoidu nieperlitycznego, oznaczona E', którą od bainitu i martenzytu (B+M) oddzielają na ogół płaskie granice międzyfazowe. Poszczególne kolonie eutektoidu, oznaczone jako N rosną prawdopodobnie za pomocą mechanizmu stopniowego. Oprócz płaskich granic międzyfazowych eutektoid nieperlityczny/bainit, można było zaobserwować również występowanie granic nieregularnych (obszar oznaczony jako „a” na rys. 30).



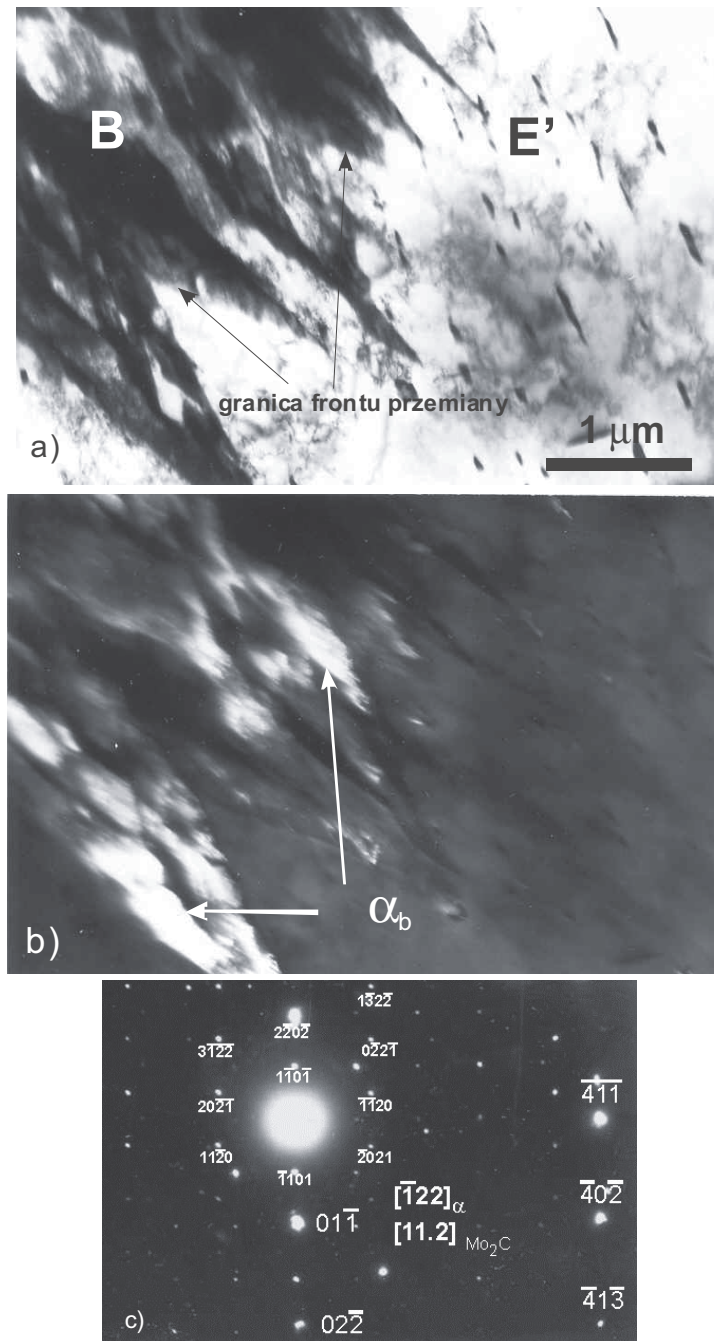
Rys. 30. Mikrostruktura stopu 15HM2 po austenizowaniu w 1200°C/20 minut i stopniowej przemianie izotermicznej w 750°C/40 minut → 450°C/30 minut. Dochładzanie w wodzie. Trawiono nitaliem

Na rysunku 31 przedstawiono mikrostrukturę płaskiej granicy międzyfazowej oznaczonej N na rysunku 30, gdzie B oznacza bainit, E' – eutektoid nieperlityczny, α_b – ferryt bainityczny, natomiast s oznaczają stopnie wzrostu na granicy międzyfazowej. Obraz w ciemnym polu od refleksu z ferrytu bainitycznego (rys. 31b) świadczy o tym, że nie występuje taka sama orientacja krystalograficzna między ferrytem eutektoidalnym a bainitycznym. Dowodzi to, że ferryt bainityczny nie powstał w wyniku kontynuacji wzrostu ferrytu eutektoidalnego za pomocą tego samego mechanizmu.

Struktura nieregularnej granicy międzyfazowej E'/B z obszaru oznaczonego na rysunku 30 jako „a” widoczna jest w jasnym polu na rysunku 32a, natomiast w ciemnym polu od refleksu z ferrytu bainitycznego na rysunku 32b. Również i w tym przypadku nie występuje taka sama orientacja krystalograficzna między ferrytem eutektoidalnym i bainitycznym, co dowodzi braku kontynuacji wzrostu ferrytu eutektoidalnego w bainicie. Sugeruje to różne mechanizmy wzrostu tych dwóch różnych morfologii ferrytu.

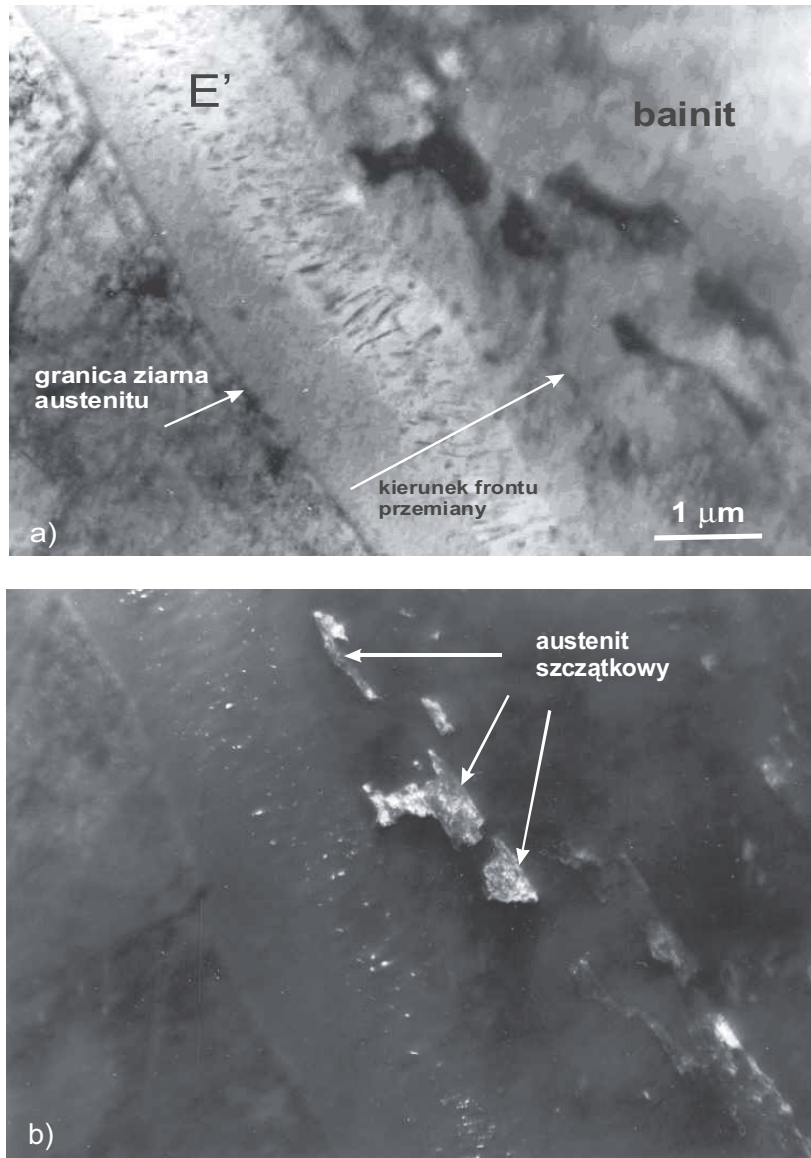


Rys. 31. Mikrostruktura stopu 15HM2 po austenitzowaniu w 1200°C/20 minut i stopniowej przemianie izotermicznej w 750°C/40 minut → 450°C/30 minut: a) mikrostruktura płaskiej granicy międzofazowej E'/bainit oznaczonej N na rysunku 30, s – stopnie na granicy, b) obraz w ciemnym polu od refleksu (200) ferrytu bainitycznego, c) dyfrakcja z rozwiązaniem z obszaru na rysunku 31a. Widoczna zależność krystalograficzna Kurdjumowa-Sachsa między ferrytem bainitycznym a austenitem szczątkowym: $(0\bar{1}\bar{1})_{\alpha} \square (111)_{\gamma}$.
Cienka folia

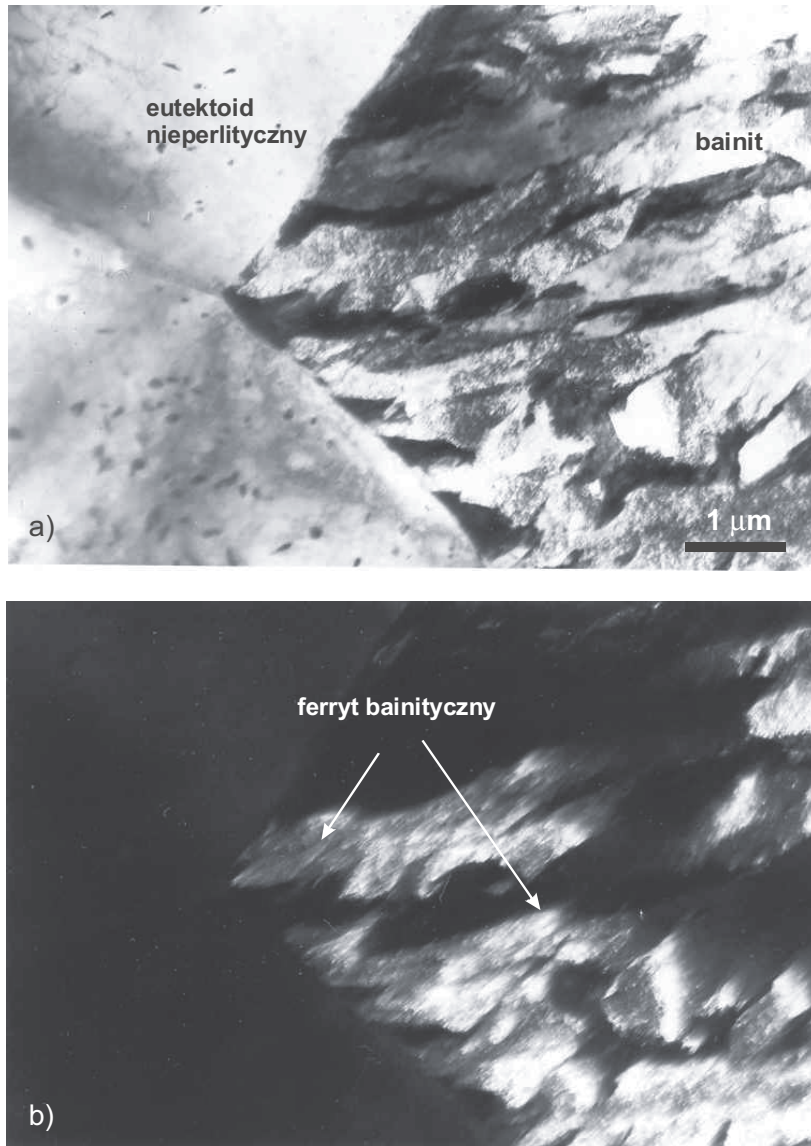


Rys. 32. Mikrostruktura stopu 15HM2 po austenitowaniu w 1200°C/20 minut i stopniowej przemianie izotermicznej w 750°C/40 minut → 450°C/30 minut: a) mikrostruktura nieregularnej granicy międzyfazowej E'/bainit z obszaru oznaczonego na rysunku 30 jako „a”, b) obraz w ciemnym polu od refleksu z ferrytu bainitycznego, c) dyfrakcja z obszaru rysunku 32a wraz z rozwiązaniem. Cienka folia

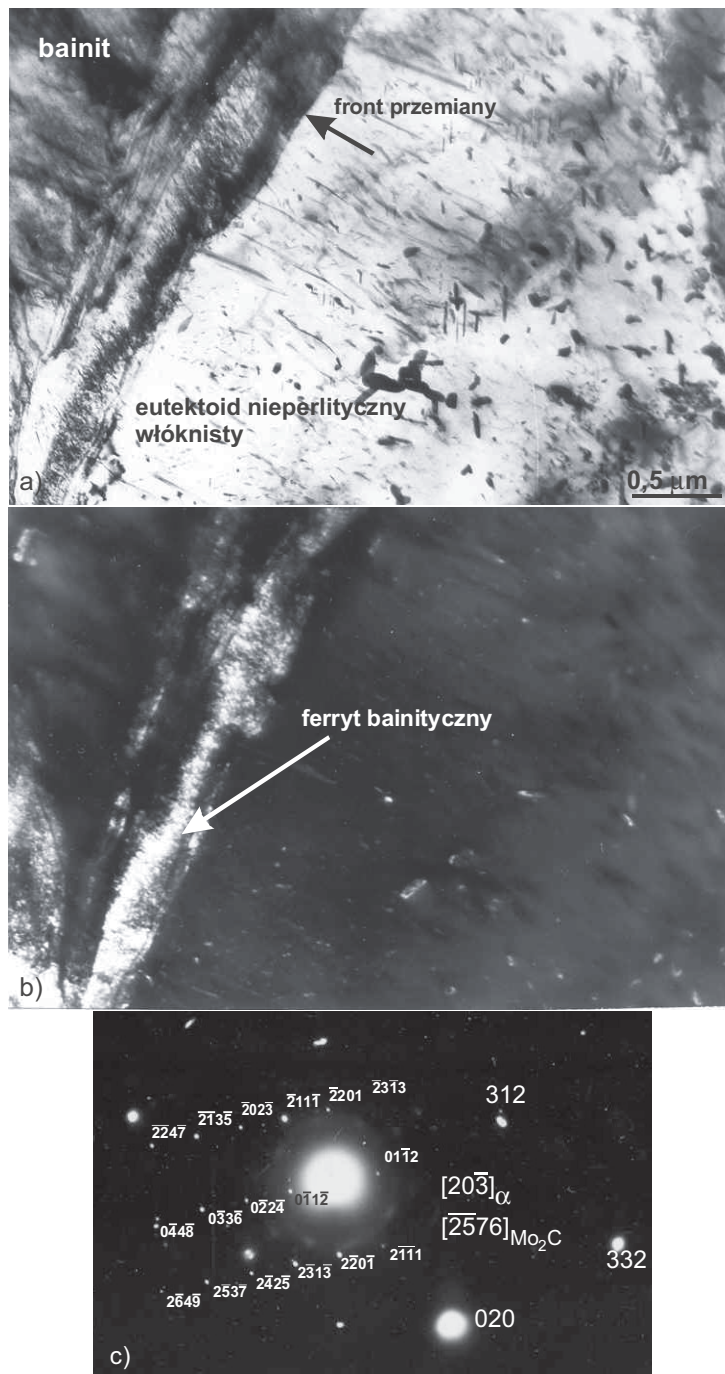
Na rysunku 33 przedstawiono granice międzyfazowe bainit/nieperlityczny eutektoid (E') w stopie 17G2V, a na rysunkach 34 i 35 w stopie 15HM2VT.



Rys. 33. a) Mikrostruktura granicy międzyfazowej E'/bainit w stopie 17G2V po austenitzowaniu w 1200°C/20 minut i stopniowej przemianie izotermicznej w 720°C/6 minut → 380°C/1 h. Dochładzanie w wodzie, b) Obraz w ciemnym polu w refleksie od austenitu szczątkowego. Cienka folia



Rys. 34. a) Mikrostruktura granicy międzyfazowej E'/bainit w stopie 15HM2VT po austenitowaniu w 1200°C/20 minut i stopniowej przemianie izotermicznej w 730°C/40 minut → 430°C/1 h. Dochładzanie w wodzie, b) Obraz w ciemnym polu w refleksie od ferrytu bainitycznego. Cienka folia



Rys. 35. a) Mikrostruktura granicy międzyfazowej E'/bainit w stopie 15HM2VT po austenitowaniu w 1200°C/20 minut i stopniowej przemianie izotermicznej w 730°C/90 minut → 510°C/1 h. Dochładzanie w wodzie, b) Obraz w ciemnym polu w refleksie od ferrytu bainitycznego, c) Dyfrakcja z obszaru na rysunku 35a wraz z rozwiązaniem. Cienka folia

Opierając się na wynikach badań granic międzyfazowych E'/bainit na cienkich foliach trudno jest zaakceptować hipotezę, że bainit jest niepłatkowym eutektoidem. W przypadku płaskiej granicy międzyfazowej przemieszczającej się mechanizmem bocznego wzrostu stopni (mechanizmem stopniowym), w miarę obniżania temperatury przemiany maleje wysokość stopni wzrostu. Jeżeli ferryt bainityczny rośnie tym samym mechanizmem stopniowym, to powinna zostać zachowana taka sama orientacja krystalograficzna między ferrytem eutektoidalnym i bainitycznym. Brak ciągłości wzrostu ferrytu i zachowania tej samej orientacji w eutektoidzie i bainicie może świadczyć, że przemiany: eutektoidalna i bainityczna zachodzą według różnych mechanizmów.

Wykonane obserwacje granicy międzyfazowej nieperlityczny eutektoid/bainit prowadzą do następujących spostrzeżeń:

- między nieperlitycznym eutektoidem a bainitem występuje na ogół płaska granica międzyfazowa przemieszczająca się według mechanizmu stopniowego, oraz
- bez względu na charakter granicy międzyfazowej E'/bainit nie zostaje zachowana taka sama orientacja krystalograficzna między ferrytem eutektoidalnym a bainitycznym.

Granica międzyfazowa między perlitem a bainitem

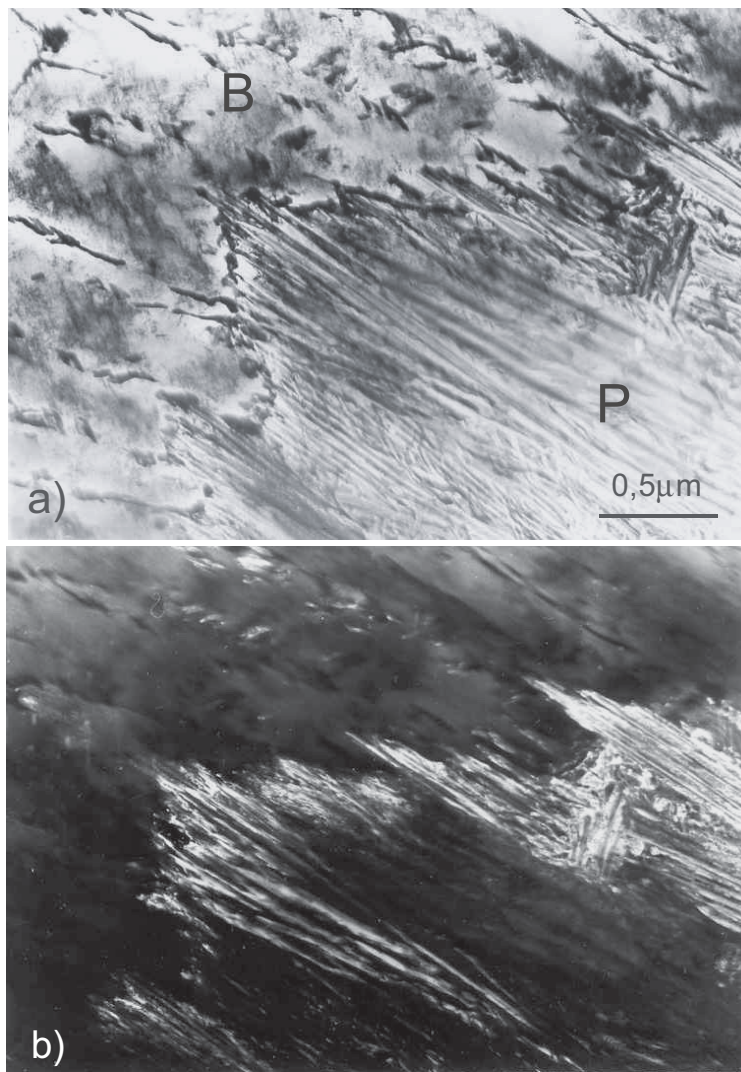
Do badania granicy międzyfazowej między perlitem a bainitem wybrano stale 40H, 35HGS i 55S2. Na rysunku 36 przedstawiono mikrostrukturę granicy międzyfazowej stali w 40H, perlit/bainit górny po dwustopniowej obróbce cieplnej: przemiana perlityczna 580°C/60 s → izotermiczna przemiana bainityczna 460°C/5 h → woda. Widoczna jest bardzo nierówna granica międzyfazowa. Perlit ma typową płytkową budowę, złożoną z płytek cementytu i ferrytu. Ferryt w obrębie kolonii perlitu posiada tę samą orientację krystalograficzną, o czym świadczy obraz w ciemnym polu uzyskany z refleksu od ferrytu eutektoidalnego pokazany na rysunku 36b. Jest to zgodne z poglądem, że ferryt w perlicie stanowi pojedynczy kryształ [62], natomiast ferryt bainityczny tworzy wiązki o różnej orientacji. Niemniej, w trakcie przejścia od perlitu do bainitu nie zostaje zachowana orientacja krystalograficzna ferrytu eutektoidalnego (rys. 36b). Należy zwrócić uwagę na różnice w szerokości płytek ferrytu eutektoidalnego powstałego w temperaturze 580°C i listew ferrytu bainitycznego utworzonego w 460°C (rys. 36a). Nie wykonywano dokładnych pomiarów z użyciem stereologii, jednakże widoczna jest wyraźnie większa, o około rząd wielkości, szerokość listew ferrytu bainitycznego.

Na rysunku 37 widoczna jest mikrostruktura granicy perlit/bainit dolny po obróbce cieplnej: przemiana perlityczna 580°C/60 s → izotermiczna przemiana bainityczna 350°C/1 h → woda. Granica międzyfazowa jest nieco bardziej wyrównana, jednak nie jest to płaska granica charakterystyczna dla eutektoidu szeregowego. Na rysunku 37a widoczny jest obszar przejściowy między perlitem a bainitem dolnym, brak jest wyraźnej „ostrej” granicy rozdzielającej te dwie struktury.

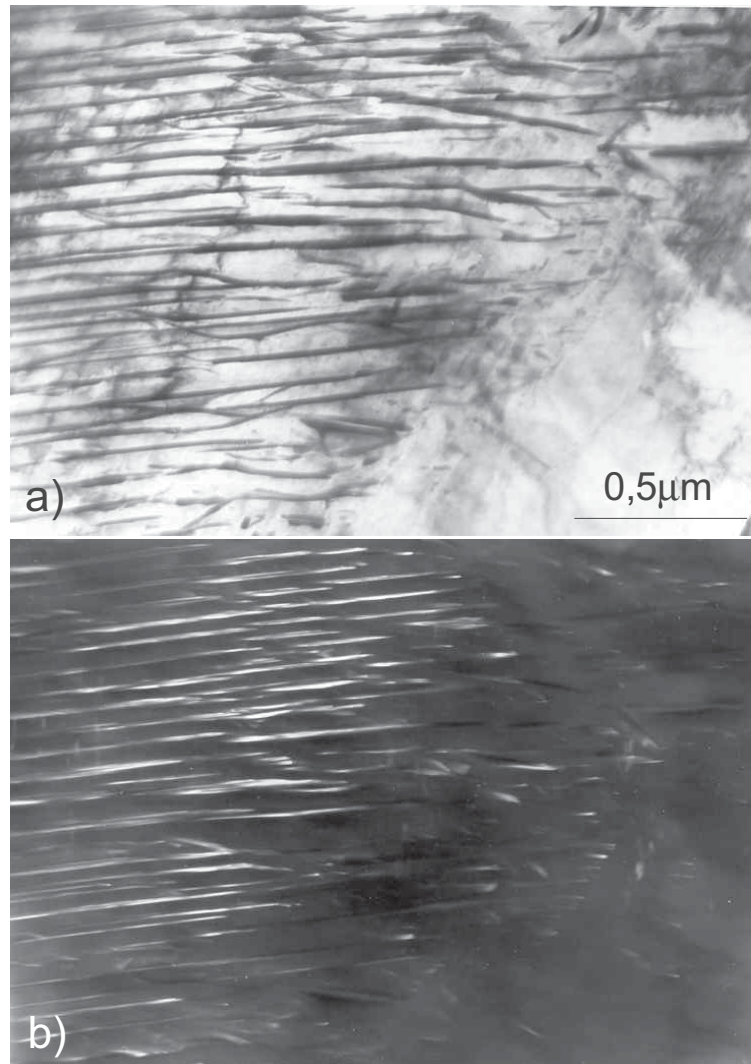
Na rysunku 38 pokazana jest mikrostruktura stali 35HGS po dwustopniowej obróbce izotermicznej: przemiana bainityczna 350°C/300 s → przemiana perlityczna 550°C/900 s. Na rysunku 38 widoczny jest duży postęp przemiany bainitycznej w temperaturze 350°C w czasie 300 s. Pozostały jedynie nieliczne obszary austenitu nieprzemienionego o morfologii blokowej i warstwowej, który oddzielony jest od ferrytu prostymi, płaskimi granicami międzyfazowymi.

W następstwie wygrzewania w wyższej temperaturze – 550°C – w czasie trzykrotnie dłuższym, widoczny jest znikomy postęp przemiany, chociaż warunki dla przemiany dyfuzyjnej są lepsze. Zaobserwować można powstanie i wzrost licznych kolonii perlitu od prostych granic międzyfazowych austenit/ferryt bainityczny do wnętrza au-

stenitu szczytkowego. Ponadto, co wyraźnie jest widoczne na rysunku 38, nie jest kontynuowana przemiana bainityczna z płaskimi granicami międzyfazowymi rozdzielającymi austenit i ferryt, lecz obserwuje się zmianę mechanizmu przemiany. Od prostych granic austenit/ferryt bainityczny, w głąb austenitu, rosną liczne kolonie perlitu o bardzo nieregularnej budowie. Obraz mikrostruktury widoczny na rysunku 38 świadczy o różnych mechanizmach powstawania tych dwóch składników mikrostruktury stali 35HGS.



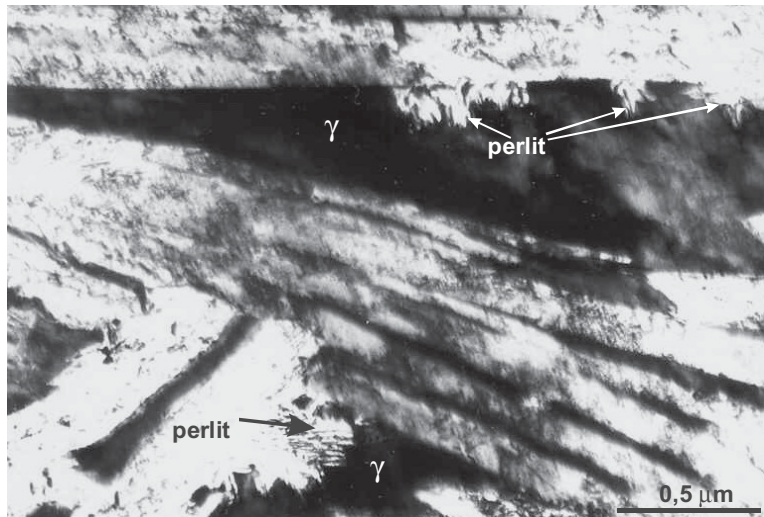
Rys. 36. Mikrostruktura granicy międzyfazowej w stali 40H perlit/bainit po dwustopniowej obróbce cieplnej: przemiana perlityczna 580°C/60 s → izotermiczna przemiana bainityczna 460°C/5 h → woda, a) obraz w jasnym polu, P – perlit, B – bainit, b) obraz w ciemnym polu w refleksie od ferrytu eutektoidalnego. Widoczna wyraźna różnica szerokości listew ferrytu bainitycznego i płytek ferrytu eutektoidalnego o około rząd wielkości. Cienka folia



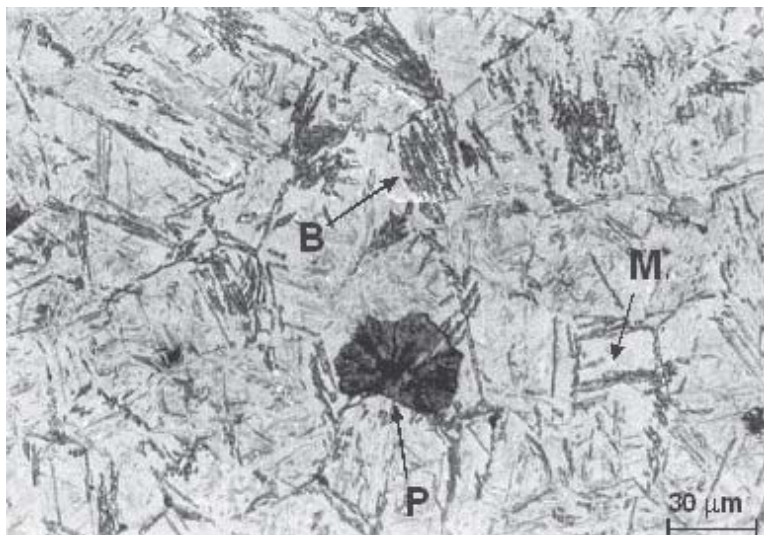
Rys. 37. Mikrostruktura granicy międzyfazowej w stali 40H perlit/bainit po dwustopniowej obróbce cieplnej: przemiana perlityczna $580^{\circ}\text{C}/60\text{ s}$ \rightarrow izotermiczna przemiana bainityczna $350^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$ \rightarrow woda, a) obraz w jasnym polu, b) obraz w ciemnym polu w refleksie od cementytu. Cienka folia

Na rysunku 39 pokazano mikrostrukturę stali 35HGS obrobionej w odwrotny sposób niż na rysunku 38, czyli: przemiana perlityczna $550^{\circ}\text{C}/300\text{ s}$ \rightarrow przemiana bainityczna $480^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$. Widoczna jest kolonia perlitu utworzonego w miejscu styku ziaren austenitu w temperaturze 550°C (obszar oznaczony jako P). Nieznaczne obniżenie temperatury do 480°C zatrzymuje powstawanie perlitu, natomiast rozpoczyna się przemiana bainityczna. Charakterystyczne jest, że powstawanie bainitu nie jest kontynuowane na granicach powstałego wcześniej perlitu (rys. 39). Listwy bainitu zarodkują całkowicie niezależnie, najczęściej na granicach ziaren austenitu. Świadczy to o tym, że są to całkowicie różne przemiany, zachodzące odmiennymi mechanizmami. Ponadto mikro-

struktury obserwowane na rysunkach 38 i 39 dowodzą, że nie ma uzasadnienia negowanie istnienia temperatury początku przemiany bainitycznej B_s , gdyż po gwałtownym podwyższeniu temperatury (rys. 38) lub obniżeniu poniżej B_s (rys. 39) widoczny jest brak kontynuacji pierwotnej przemiany austenitu.

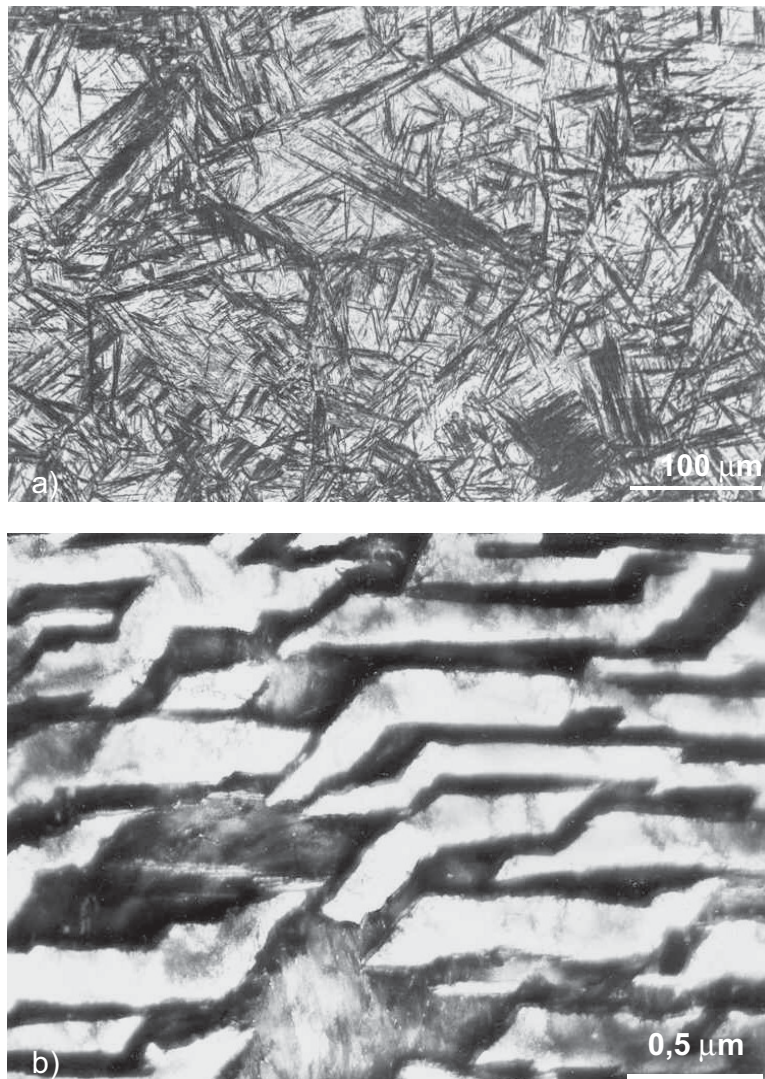


Rys. 38. Mikrostruktura stali 35HGS po dwustopniowej obróbce izotermicznej: przemiana bainityczna 350°C/300 s → przemiana perlityczna 550°C/900 s. Cienka folia



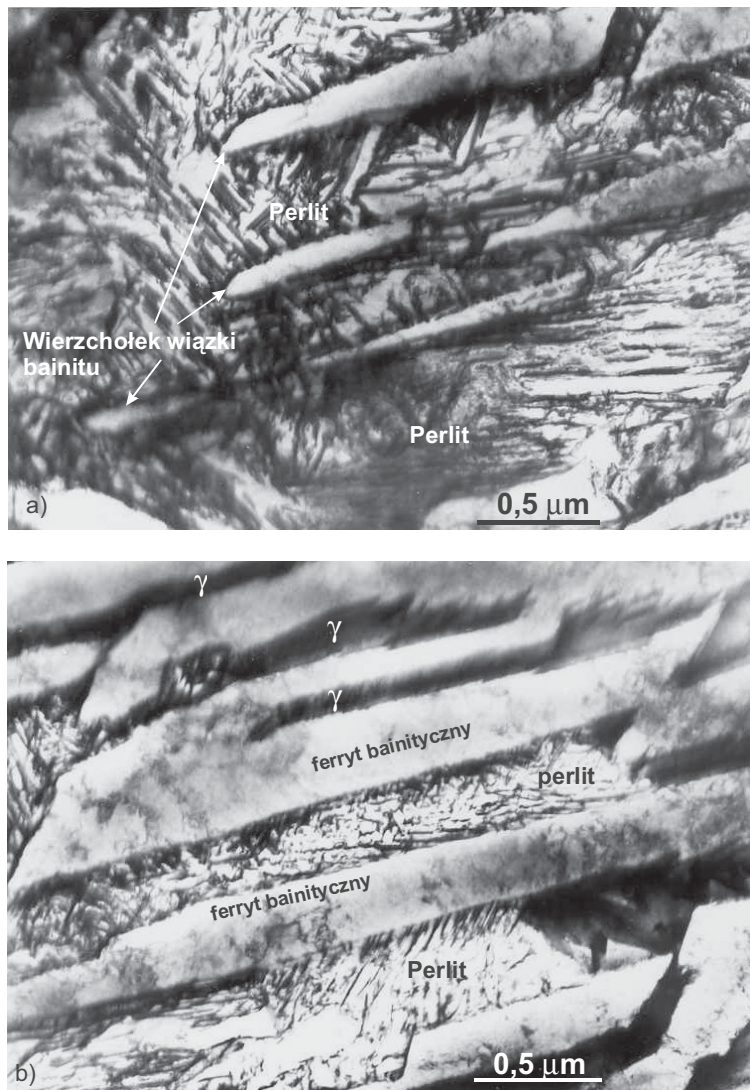
Rys. 39. Mikrostruktura stali 35HGS po dwustopniowej obróbce izotermicznej: przemiana perlityczna 550°C/300 s → przemiana bainityczna 480°C/ 2 h. Widoczny początek przemiany perlitycznej w temperaturze 550°C oraz mały stopień zaawansowania przemiany bainitycznej w czasie wygrzewania w 480°C/ 2 h. (B – bainit, P – perlit, M – martenzyt). Trawiono nitałem

Na rysunku 40a widoczna jest mikrostruktura bainitu dolnego w stali 55S2 po niepełnej przemianie bainitycznej w temperaturze 300°C w czasie 60 s i dochładzaniu w wodzie ($B_S = 463^\circ\text{C}$, $M_S = 289^\circ\text{C}$). Złożona jest ona z ciemnych pakietów bainitu na tle szarego martenzytu. Przy większym powiększeniu na cienkiej folii w mikrostrukturze widoczne są listwy ferrytu bainitycznego wolne od wydzielen węglików, rozdzielone ciemnymi warstwami austenitu szczątkowego (rys. 40b). Obecność austenitu po dochładzaniu do temperatury pokojowej dowodzi znacznego wzbogacenia austenitu węglem, gdyż tylko silne nasycenie węglem stabilizuje austenit i zapobiega jego przemianie podczas chłodzenia.



Rys. 40. a) Mikrostruktura stali 55S2 po przemianie bainitycznej w temperaturze 300°C/60 s → chłodzenie w wodzie. Trawiono nitaliem, b) Mikrostruktura pakietu bainitu dolnego z rysunku 35a. Cienka folia

Na rysunku 41 przedstawiono mikrostrukturę stali 55S2 po dwustopniowej obróbce izotermicznej: przemiana bainityczna 300°C/60 s → wygrzewanie izotermiczne 500°C/10 s. Na rysunku 41a widoczny jest wierzchołek pakietu bainitu, natomiast na rysunku 41b część środkowa tego samego pakietu. Wyraźnie widać, że po wzroście temperatury przemiany z 300 do 500°C uprzednio utworzone listwy ferrytu bainitycznego nie zwiększają swojej grubości, natomiast austenit nieprzemieniony uległ przemianę na płytkowy perlit.



Rys. 41. Mikrostruktura stali 55S2 po dwustopniowej obróbce izotermicznej: przemiana bainityczna 300°C/60 s → wygrzewanie w temperaturze 500°C/10 s i dochładzanie w wodzie, a) mikrostruktura w okolicy wierzchołka pakietu, b) mikrostruktura w środkowej części tego samego pakietu bainitu. Cienka folia

Reasumując, bezpośrednie obserwacje granicy międzyfazowej perlit/bainit pozwalają na ustalenie następujących faktów:

- między płytkowym perlitem a bainitem stwierdzono występowanie bardzo nieregularnej granicy międzyfazowej,
- ferryt eutektoidalny posiada jednakową orientację krystalograficzną w obrębie kolonii. Orientacja ta nie zostaje zachowana po przejściu przez granicę międzyfazową do ferrytu bainitycznego.
- austenit szczątkowy ulega przemianie na płytkowy perlit, nie jest natomiast kontynuowany wzrost bainitu,
- obserwowane mikrostruktury granic międzyfazowych dowodzą, że nie ma uzasadnienia negowanie istnienia temperatury początku przemiany bainitycznej B_s .

10. MODELOWANIE KINETYKI PRZEMIANY BAINITYCZNEJ W STALACH

Umiejętność matematycznego modelowania kinetyki przemiany bainitycznej jest bardzo istotna, gdyż daje możliwość przewidywania mikrostruktury, a tym samym właściwości mechanicznych stali o strukturze bainitycznej.

Jednakże teoria kinetyki przemiany bainitycznej jest skomplikowana przez fakt, że istnieje do rozważenia kilka skal mikrostruktury bainitu (listwa, wiązka) oraz występuje zjawisko niepełnej przemiany. Dodatkową komplikacją jest możliwość wydzielania węglików ze wzbogaconego w węgiel austenitu szczątkowego lub – w przypadku bainitu dolnego – z przesyconego ferrytu.

Zależność pomiędzy ułamkiem przemienionego na bainit austenitu a czasem i składem chemicznym była dotychczas szacowana w sposób niezgodny z mechanizmem przemiany bainitycznej [81,125]. Stąd, zasadnicza cecha przemiany, jak zjawisko niepełnej przemiany nie mogła być przewidziana. Podobne trudności powstają w zrozumieniu wpływu substytucyjnych składników stopowych na ogólną kinetykę przemiany.

Istnieją liczne opublikowane modele kinetyki przemiany bainitycznej, lecz tylko jeden oparty jest na fizycznym mechanizmie przemiany [23,123]. Opierając się na wynikach przeprowadzonych badań i dostępnych danych doświadczalnych [28,38,92,99,104,123] przyjmuje się, że wzrost bainitu jest bezdyfuzyjny, z rozdziałem węgla do austenitu nieprzemienionego, który zachodzi wkrótce po zahamowaniu wzrostu listew bainitu. Ma to istotne konsekwencje, gdyż przemiana zatrzymuje się, gdy bezdyfuzyjny wzrost staje się termodynamicznie niemożliwy do podtrzymania. Z drugiej strony, zarodkowanie bainitu zachodzi z pararównowagowym rozdziałem węgla. Moment zarodkowania identyfikowany jest z szybką dysocjacją szeregów istniejących dyslokacji (embrionów). W tym przypadku praca zarodkowania jest proporcjonalna do chemicznej siły napędowej, która towarzyszy embrionom w pokonywaniu bariery aktywacji ruchu dyslokacji.

W prezentowanej pracy wykorzystywane jest równanie ogólnej kinetyki przemiany bainitycznej, które dodatkowo zostało testowane przy uwzględnieniu zmiany wielkości listew ferrytu bainitycznego z temperaturą przemiany. Następnie uwzględniono również wydzielanie cementytu w trakcie przemiany bainitycznej. Zmianę szerokości listew ferrytu bainitycznego szacowano z wykorzystaniem sieci neuronowej. Precyzyjne modelowanie kinetyki przemiany bainitycznej jest istotne z uwagi na możliwość modelowania mikrostruktury i właściwości stali o strukturze bainitycznej.

10.1. Teoria kinetyki przemiany bainitycznej

Model kinetyki przemiany bainitycznej określa szybkość zarodkowania w oparciu o liniową zależność pracy zarodkowania od chemicznej siły napędowej ΔG_m [23,123].

Model uwzględnia również:

- wpływ rozdziału węgla na zmianę energii swobodnej,
- zjawisko autokatalizy,
- wpływ wielkości ziarna austenitu,
- zjawisko niepełnej przemiany.

Wpływ rozdziału węgla na zmianę energii swobodnej został uwzględniony poprzez założenie, że siła napędowa zmienia się liniowo wraz z postępem przemiany, pomiędzy wartością początkową ΔG_m^0 oraz wartością końcową G_N , gdy przemiana się kończy. Wyrażenie ΔG_m^0 oznacza początkową wartość możliwej maksymalnej zmiany pracy zarodkowania. Natomiast uniwersalna funkcja zarodkowania G_N reprezentuje minimum siły napędowej koniecznej do inicjacji zarodkowania ferrytu mechanizmem ścinania. W trakcie przemiany konieczne staje się uwzględnienie obniżania siły napędowej wskutek wzbogacenia węglem nieprzemienionego austenitu. Rozpoczęcie przemiany bainitycznej może wystąpić w chwili, gdy termodynamiczne kryteria dla zarodkowania i wzrostu bainitu są spełnione. Na początku przemiany kryterium dla zarodkowania przyjmuje postać [28]:

$$\Delta G_m < G_N \quad (23)$$

Z kolei kryterium wzrostu wymaga, aby siła napędowa przemiany bez zmiany składu chemicznego przewyższała wartość energii zmagazynowanej bainitu [28]:

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} < -400 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (24)$$

Równanie (24) definiuje krzywą T_0' , lecz oba kryteria zarodkowania i wzrostu muszą być spełnione podczas przemiany. Linia T_0 reprezentuje stężenie węgla, powyżej której niemożliwa jest bezdyfuzyjna przemiana austenitu na ferryt, natomiast linia T_0' uwzględnia wartość $400 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ energii zmagazynowanej bainitu. Wzrastające stężenie węgla w austenicie w trakcie przemiany obniża zarówno ΔG_m , jak $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$ i powoduje zatrzymanie przemiany, gdy jedno z kryteriów nie jest spełniane.

W modelu kinetyki przemiany bainitycznej uwzględniany jest również efekt autokatalizy, tj. wzrostu gęstości miejsc zarodkowania przy wzroście ułamka objętościowego ferrytu. Czynniki autokatalizy β , podobnie jak w teorii przemiany martenzytycznej, opisuje, w jakim stopniu powstanie jednej listwy bainitu stymuluje powstanie innych listew. Zostało ustalone, że czynniki autokatalizy β jest funkcją średniego stężenia węgla w stali \bar{x} , ponieważ wzrost zawartości węgla w austenicie powoduje obniżenie siły napędowej przemiany bezdyfuzyjnej i stąd hamuje autokatalizę [46,149].

Gęstość miejsc zarodkowania na granicach ziaren powinna być proporcjonalna do powierzchni granic ziaren odniesionej do ich objętości. Dlatego człon K_I (w równaniu (26)) jest odwrotnie proporcjonalny do średniej średnicy zmierzonego ziarna austenitu d .

Zjawisko niepełnej przemiany uwzględniane jest za pomocą maksymalnego objętościowego ułamka utworzonego bainitu V_α^* , który obliczany jest z wykorzystaniem reguły dźwigni zastosowanej do krzywej T_0' (lub T_0) wykresu fazowego w warunkach pararównowagi [31]:

$$V_\alpha = \frac{x_{T_0'} - \bar{x}}{x_{T_0'} - x_\alpha} \quad (25)$$

* Wyznaczona wartość V_α za pomocą zależności (25) jest w rzeczywistości ułamkiem molowym bainitu, jednak z uwagi na małą różnicę z objętościowym ułamkiem bainitu będzie nazywana objętościowym ułamkiem utworzonego bainitu.

Średnie stężenie węgla w stopie (\bar{x}) wyrażone jest ułamkiem molowym, $x_{T_0'}$ odpowiada stężeniu węgla na linii T_0' (podobnie x_{T_0} odpowiada stężeniu węgla na linii T_0), natomiast x_α oznacza oszacowane stężenie węgla w ferrycie. Zawartość węgla w ferrycie bainitycznym przyjęto jako równą $x_\alpha = 0,00139$ mol. (0,03% masy) [38]. Obliczenia x_{T_0} , $x_{T_0'}$, x_α i ΔG_m^0 wykonano jak w pracach [31,36,99,104] i podano w rozdziale 3.

Wpływ wszystkich wymienionych wyżej czynników jest uwzględniany przy modelowaniu kinetyki przemiany bainitycznej, wobec czego prędkość, wraz z którą uzyskuje się zmianę względnego ułamka bainitu, określona jest za pomocą [123]:

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{uK_1}{V_\alpha}(1-\xi)(1+\beta V_\alpha\xi)\exp\left\{-\frac{K_2}{RT} + \frac{\Delta G_m^0}{r}\right\} + \Gamma_2\xi \quad (26)$$

gdzie:
$$\Gamma_2 = \frac{K_2(\Delta G_m^0 - G_N)}{rRT} \quad (27)$$

oraz:

- ξ – względny ułamek objętościowy bainitu $\xi = v/V_\alpha$,
- V_α – maksymalny ułamek objętościowy bainitu (na linii T_0' lub T_0),
- v – rzeczywisty ułamek objętościowy bainitu,
- u – objętość listwy ferrytu bainitycznego,
- β – czynnik autokatalizy, $\beta = \lambda_1(1 - \lambda_2\bar{x})$,
- λ_1, λ_2 – stałe doświadczalne,
- K_1, K_2 – stałe doświadczalne,
- d – średnia wartość siecznej (średnia średnica ziarna austenitu),
- r – stała,
- R – uniwersalna stała gazowa,
- T – temperatura,
- K_1 – funkcja wielkości ziarna austenitu $K_1 = (dK_1')^{-1}$

Model dodatkowo uzupełniono o uwzględnienie wpływu temperatury na zmianę szerokości listew bainitu, którą szacowano z wykorzystaniem sieci neuronowej. Uwzględniono również dodatkowo wpływ wydzielania cementytu na stopień i szybkość przemiany bainitycznej.

10.2. Korekta modelu kinetyki przemiany

W wielu przypadkach kinetyka przemiany bainitycznej określona z wykorzystaniem przedstawionego modelu była niezgodna, w przypadku szybkości przemiany i stopnia zaawansowania, z doświadczalnymi krzywymi kinetyki przemiany. Stąd wprowadzono korektę do równania kinetyki przemiany w celu uwzględnienia zmiany wielkości listew bainitu z temperaturą, jak również uwzględniono wydzielanie cementytu,

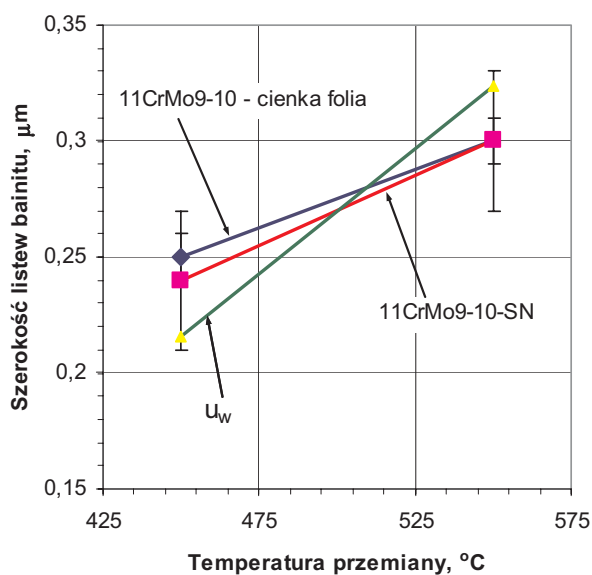
które ma decydujący wpływ na stężenie węgla w austenicie w chwili zahamowania przemiany bainitycznej.

Ponieważ wielkość listew ferrytu bainitycznego zależy od temperatury przemiany, zatem model skorygowano wprowadzając zmianę objętości listew ferrytu bainitycznego z temperaturą przemiany (u w równaniach (26) i (29)). Zmienną szerokość listew bainitu oszacowano za pomocą metody sieci neuronowej (rys. 42, 43 i 44) [96,97] lub z wykorzystaniem zależności Changa [42]. Zgodnie z [42] liniowa zależność między szerokością listwy (u_w) a temperaturą przemiany bainitycznej jest określona równaniem:

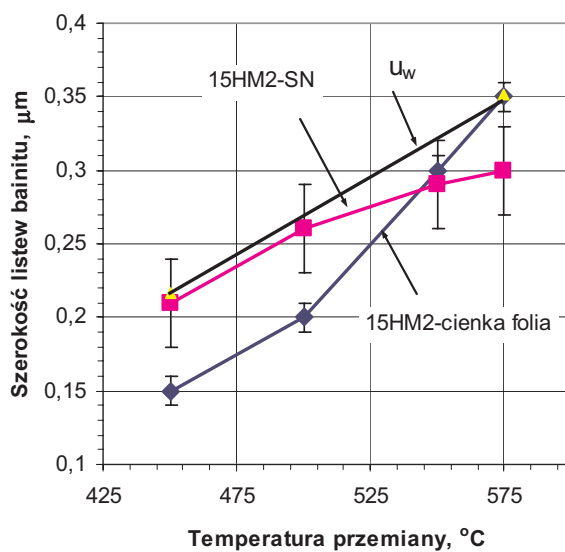
$$u_w = 0,001077T - 0,2681 \quad (28)$$

gdzie: T jest temperaturą przemiany bainitycznej w $^{\circ}\text{C}$, a u_w jest szerokością listwy w μm .

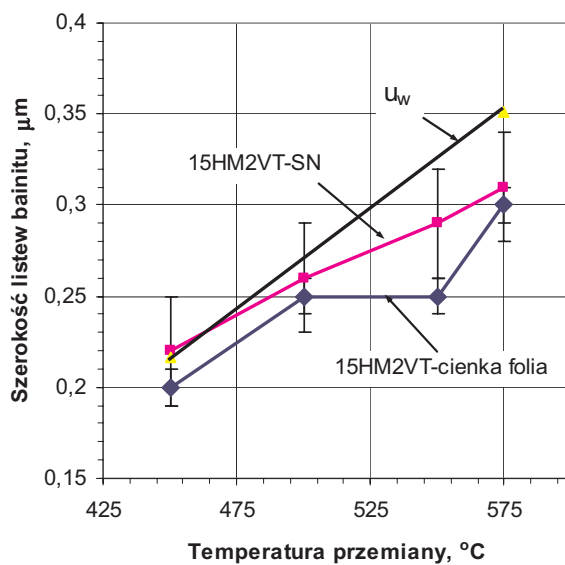
Na rysunkach 42, 43 i 44 porównano szerokość listew bainitu w stalach 11CrMo9-10, 15HM2 oraz 15HM2VT zmierzona na cienkiej folii z szerokością wyznaczoną z wykorzystaniem sieci neuronowej [96,97] i z szerokością obliczoną z zależności Changa [42]. Uzyskane tymi sposobami wyniki określania szerokości listew są zbliżone.



Rys. 42. Szerokość listew ferrytu bainitycznego w stali 11CrMo9-10 po przemianie izotermicznej, zmierzona doświadczalnie (11CrMo9-10 – cienka folia), wyznaczona z wykorzystaniem sieci neuronowej (11CrMo9-10-SN) oraz obliczona za pomocą zależności Changa (u_w) [96,97]



Rys. 43. Szerokość listew ferrytu bainitycznego w stali 15HM2 po przemianie izotermicznej, zmierzona doświadczalnie (15HM2 – cienka folia), wyznaczona z wykorzystaniem sieci neuronowej (15HM2–SN) oraz obliczona za pomocą zależności Changa (u_w)



Rys. 44. Szerokość listew ferrytu bainitycznego w stali 15HM2VT po przemianie izotermicznej, zmierzona doświadczalnie (15HM2VT – cienka folia), wyznaczona z wykorzystaniem sieci neuronowej (15HM2VT–SN) oraz obliczona za pomocą zależności Changa (u_w)

Do równania kinetyki przemiany bainitycznej wprowadzono zmianę wielkości listew ferrytu bainitycznego z temperaturą przemiany wyznaczoną przy użyciu sieci neuronowej.

Model Reesa i Bhadeshii [123] zawierał błąd w końcowym całkowaniu, który został poprawiony przez Chester [46]. Równanie (26) po scałkowaniu daje wyrażenie:

$$t = \frac{\exp(C)}{A(B+1)} \left[\exp(E) (\ln|1+B\xi| + f(-E+D\xi)) - f(-E) \right] \left[-\exp(-D) (\ln(1-\xi) + f(D(1-\xi))) - f(D) \right] \quad (29)$$

gdzie: $A = \frac{uK_1}{V_\alpha}$, $B = \beta V_\alpha$, $C = \frac{K_2}{RT_{TM}} + \frac{\Delta G_m^0}{r}$, $D = \Gamma_2$, $E = \frac{D}{B}$, t – czas (s)

$$f(x) = \frac{x}{1 \times 1!} + \frac{x^2}{2 \times 2!} + \frac{x^3}{3 \times 3!} + \dots$$

Równania (29) użyto do przewidywania czasu (t) koniecznego do uzyskania określonego ułamka objętościowego bainitu utworzonego w danej temperaturze. Czas może być przewidywany dla różnego stopnia przemiany, aż do wartości maksymalnej (gdy stężenie węgla w austenicie osiąga wartość x_{T_0} lub $x_{T_0'}$).

10.3. Wyniki modelowania kinetyki przemiany

W celu testowania modelu analizowano zmiany kinetyki przemiany bainitycznej dla hipotetycznych wzorcowych stopów zamieszczonych w tabeli 11. Wybrano temperatury przemiany izotermicznej pomiędzy obliczonymi temperaturami początku przemiany bainitycznej i martenzytycznej, B_S i M_S .

Stopy w tabeli 11 wybrano w celu oceny przewidywań modelu kinetyki przemiany bainitycznej i ustalenia wpływu wybranych czynników na kinetykę przemiany, takich jak:

- wpływ wielkości ziarna austenitu na szybkość przemiany bainitycznej,
- wpływ dodatku manganu na szybkość przemiany i końcowy objętościowy ułamek bainitu,
- wpływ średniego stężenia węgla w stali na szybkość przemiany i stopień jej zaawansowania,
- wpływ końcowego stężenia węgla w austenicie na szybkość przemiany i końcowy ułamek objętościowy bainitu.

Tabela 11. Temperatury B_S i M_S oraz oszacowane parametry wpływające na kinetykę przemiany bainitycznej

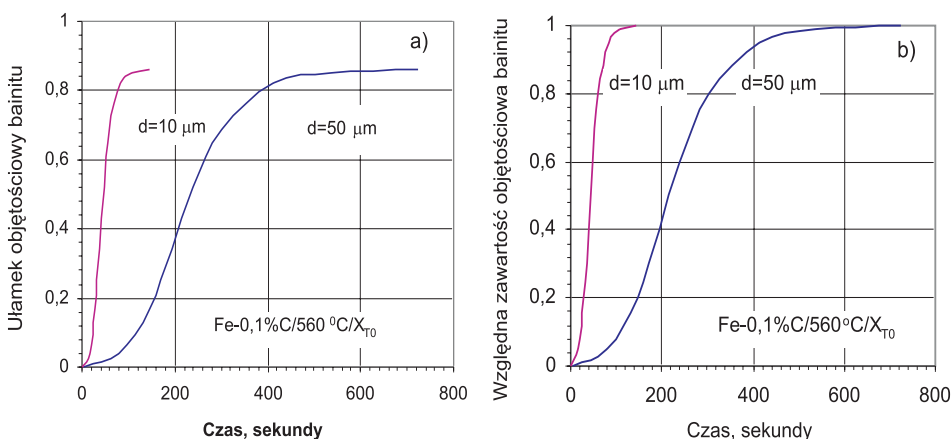
Stal	B_S °C	M_S °C	x_{T_0} mole	$x_{T_0'}$ mole	ΔG_m^0 J·mol ⁻¹	V_α dla x_{T_0}	V_α dla $x_{T_0'}$
Fe-0,1%C*	636	520	0,0289	0,0183	-1007	0,8833	0,8102
Fe-0,2%C	609	484	0,0373	0,0255	-1300	0,7825	0,6761
Fe-0,5%C	510	349	0,0373	0,0255	-1196	0,4038	0,1120
Fe-0,1%C-1%Mn	598	479	0,0296	0,0194	-1098	0,8862	0,8218
Fe-0,1%C-1%Mn*	598	479	0,0233	0,0117	-767	0,8549	0,6886
Fe-0,1%C-3%Mn	518	399	0,0193	0,0086	-691	0,8208	0,5548

* przemiana izotermiczna w temperaturze 560°C, w pozostałych przypadkach przemiana izotermiczna w 500°C

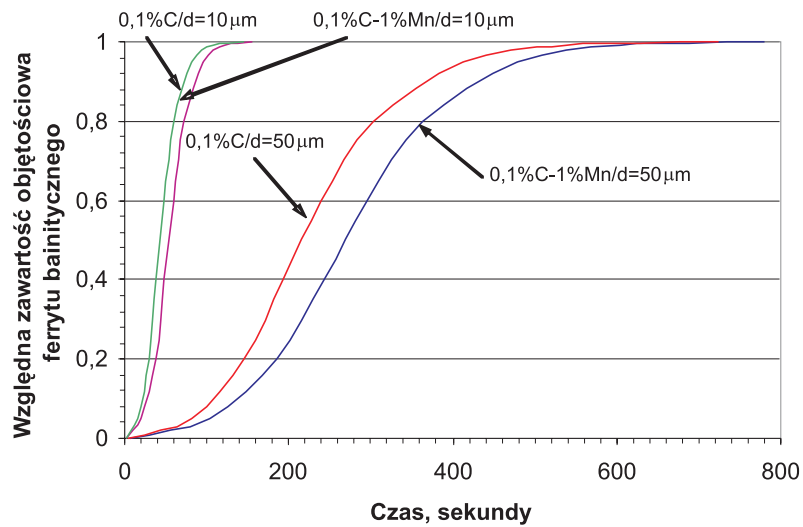
Uzyskane krzywe kinetyki przemiany bainitycznej z uwzględnieniem powyższych czynników i dodatkowo zmiany objętości listew ferrytu bainitycznego przedstawiono na rysunkach 45-49.

Rysunek 45 ilustruje przewidywania modelu uwzględniającego zmianę wielkości ziarna austenitu.

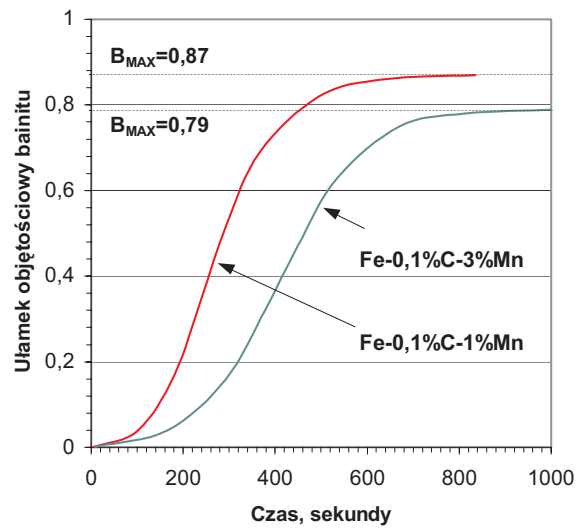
Rysunek 46 przedstawia wpływ wielkości ziarna austenitu i dodatku 1% Mn na szybkość przemiany, a obserwowany kierunek tych zmian jest zgodny z oczekiwaniami. Wzrost dodatku manganu od 1 do 3% znacznie zmniejsza prędkość przemiany bainitycznej i obniża stopień jej zaawansowania, co widoczne jest na rysunku 47. Prędkość i stopień przemiany bainitycznej obniża również wzrost stężenia węgla w stali, wpływ ten jest jednak znacznie silniejszy od wpływu, jaki wywiera mangan, co widać na rysunku 48. Jeżeli w momencie zatrzymania przemiany bainitycznej nieprzemieniony austenit zawiera wyższe stężenie węgla (x_{T_0} zamiast $x_{T_0'}$), wówczas uzyskuje się większy stopień przemiany z zachowaniem jednakowej prędkości (rys. 49). Ten przypadek umożliwia analizowanie sytuacji, gdy zachodzi wydzielanie cementytu w trakcie przemiany zarówno z austenitu, jak i z ferrytu bainitycznego, co ma miejsce w bainicie dolnym. Wydzielanie cementytu powoduje bowiem wiązanie węgla prowadzące do obniżenia jego stężenia w nieprzemienionym austenicie, umożliwiając tym samym dalszy postęp przemiany bainitycznej.



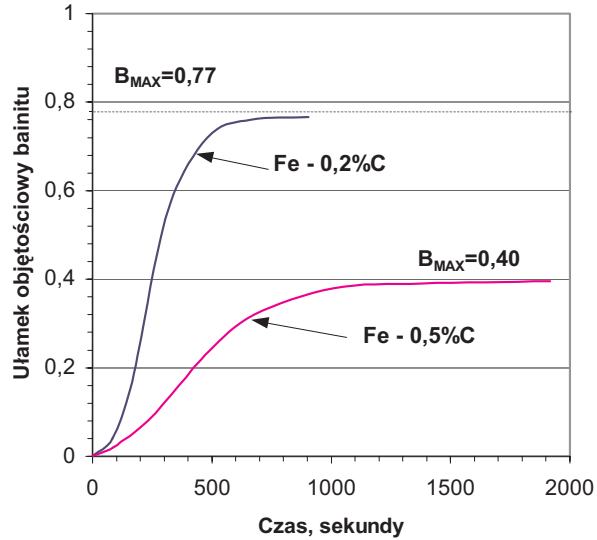
Rys. 45. Porównanie obliczonych krzywych kinetyki przemiany izotermicznej stali Fe-0,1%C w temperaturze $560\ ^\circ\text{C}$ dla średniej wielkości ziarna austenitu równej 10 i $50\ \mu\text{m}$ oraz końcowego stężenia węgla w austenicie równego x_{T_0} , a) obliczony ułamek objętościowy utworzonego bainitu (v), b) obliczona względna zawartość objętościowa bainitu ($\xi = v / V_\alpha$)



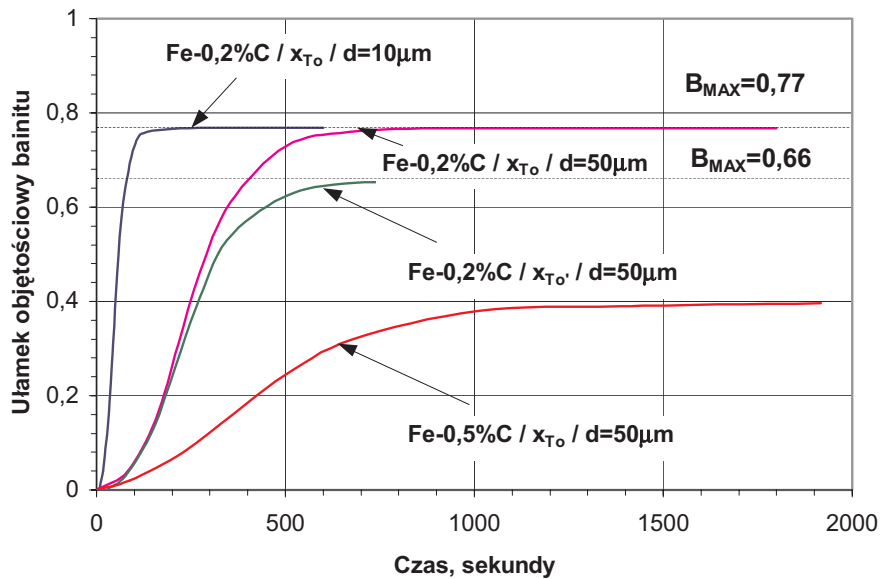
Rys. 46. Porównanie obliczonych krzywych kinetyki przemiany izotermicznej w 560°C stali Fe-0,1%C i Fe-0,1%C-1%Mn z różną wielkością ziarna austenitu 10 i $50\ \mu\text{m}$. Do obliczeń przyjęto stężenie węgla w austenicie na koniec przemiany równe x_{T_0}



Rys. 47. Obliczone krzywe kinetyki przemiany stali z 1% Mn i 3% Mn w temperaturze 500°C dla $d = 50\ \mu\text{m}$ i końcowego stężenia węgla w austenicie równego x_{T_0} . Wyższe stężenie manganu obniża prędkość przemiany i zmniejsza ułamek objętościowy bainitu



Rys. 48. Wpływ stężenia węgla w stali na obliczone krzywe kinetyki przemiany bainitycznej w temperaturze 500°C. Wyższe stężenie węgla obniża prędkość przemiany i zmniejsza końcowy ułamek objętościowy bainitu, co obserwuje się doświadczalnie. Wielkość ziarna austenitu $d = 50 \mu\text{m}$ i końcowe stężenie węgla w austenicie równe x_{T_0}



Rys. 49. Przewidziane prędkości przemiany bainitycznej w 500°C oraz końcowe ułamki objętościowe bainitu w stalach o różnej wielkości ziarna (10 i 50 μm), różnej zawartości węgla w stali (0,2%C, 0,5%C) i różnym końcowym stężeniu węgla w nieprzemienionym austenicie (x_{T_0} , $x_{T_0'}$) w chwili zahamowania przemiany

Testowany model kinetyki przemiany bainitycznej oparty na mechanizmie przemiany i uwzględniający zmianę wielkości listew ferrytu bainitycznego z temperaturą przemiany umożliwia prawidłowe przewidywanie prędkości oraz stopnia przemiany. Pozwala na modelowanie kinetyki przemiany z uwzględnieniem składu chemicznego stali, wielkości ziarna austenitu oraz wydzielania cementytu, które wpływa na końcowe stężenie węgla w austenicie. Ograniczenie stężenia węgla w austenicie w momencie zahamowania przemiany prowadzi do zmniejszenia stopnia przemiany, lecz nie wpływa na jej szybkość. Zjawisko to umożliwia uwzględnienie wpływu wydzielania cementytu na kinetykę przemiany bainitycznej. Natomiast wzrost średniego stężenia węgla w stali zmniejsza w zdecydowany sposób stopień i szybkość przemiany bainitycznej. Zmniejszenie wielkości ziarna austenitu (z 50 do 10 μm) związane ze wzrostem gęstości miejsc zarodkowania na granicach ziaren prowadzi do zwiększenia prędkości przemiany (około pięciokrotnie) przy zachowaniu jednakowego stopnia przemiany. Dodatek manganu w ilości 1 i 3% zmniejsza stopień i szybkość przemiany bainitycznej w porównaniu ze stalą nie zawierającą manganu.

10.4. Wpływ wydzielania cementytu na kinetykę powstawania bainitu dolnego

Celem tych badań jest weryfikacja przewidywań matematycznego modelu kinetyki przemiany bainitycznej z wyznaczoną doświadczalnie kinetyką przemiany w stali 35HGS. W wybranej stali zachodzi intensywne wydzielanie cementytu w bainicie dolnym [104]. Ponadto w badanej stali obserwuje się zjawisko niepełnej przemiany oraz występuje wyraźna zatoka na wykresie CTP_i w temperaturze ok. 500°C [88,104].

Badany materiał został dobrany tak, aby wydzielanie węglików nie towarzyszyło powstawaniu ferrytu bainitycznego w zakresie temperatury bainitu górnego, a dyfuzyjny wzrost perlitu był efektywnie oddzielony od tworzenia się bainitu [93,98]. Oznacza to, że te dwie przemiany nie mogą nakładać się na siebie i powinny być rozdzielone w czasie izotermicznego wygrzewania. Ponadto materiał ten posiada austenit o wystarczającej trwałości, by wyeliminować jakkolwiek jego przemianę w czasie podchładzania do temperatury przemiany izotermicznej. Badania polegające na porównaniu krzywych kinetycznych analitycznych z doświadczalnymi wykonano dla dwóch najniższych temperatur zakresu bainitycznego (tuż nad M_S), w których w bainicie dolnym zachodzi intensywne wydzielanie cementytu [104].

Zastosowanie matematycznego modelu kinetyki przemiany bainitycznej możliwe jest w przypadku, gdy przemiana bainityczna zachodzi mechanizmem ścinania [46,74,98,123]. W celu ustalenia mechanizmu przemiany należy wyznaczyć stężenie węgla w nieprzemienionym austenicie w chwili zatrzymania przemiany bainitycznej. Jeżeli wyznaczone stężenie węgla będzie odpowiadało ekstrapolowanej do temperatury przemiany linii A_3' , będzie to oznaczało, że przemiana zachodzi mechanizmem dyfuzyjnym i nie jest możliwe wykorzystanie modelu opartego na mechanizmie bezdyfuzyjnym przemiany [28,38]. Jeżeli natomiast wyznaczone stężenie węgla w austenicie będzie odpowiadało stężeniu określonym przez ekstrapolowane linie T_0 i T_0' (odpowiednio x_{T_0} i $x_{T_0'}$), oznacza to, że przemiana zachodzi mechanizmem ścinania i możliwe jest wykorzystanie analizowanego modelu kinetyki przemiany.

Do badań wybrano stal 35HGS o składzie chemicznym zamieszczonym w tabeli 1. W celu testowania modelu porównano zmiany wydłużenia próbek dylatometrycznych w trakcie izotermicznej przemiany bainitycznej pomiędzy temperaturami B_S i M_S (od-

powiednio 486 i 336°C) z obliczonymi krzywymi kinetyki izotermicznej przemiany bainitycznej [88,104]. Badania kinetyki przemiany wykonano na dylatometrze Adamek Lhomargy LK-02; zmiana temperatury austenitowania (900 i 1000°C w czasie 15 minut) prowadziła do różnej wielkości ziarna austenitu, odpowiednio około 55 i 110 μm . Pomiar dylatacyjny analizowano za pomocą metod i teorii przedstawionych w pracach [28,38,52,92].

Obliczone parametry fragmentu wykresu fazowego badanej stali podano w tabeli 12. Wyniki badań dylatometrycznych z określonym doświadczalnie stężeniem węgla w austenicie w chwili zatrzymania przemiany zamieszczono w tabeli 13.

Wyznaczone stężenie węgla w austenicie odniesiono następnie do ekstrapolowanych linii T_0 , T_0' i A_3' , co przedstawiono na rysunku 50 (A_3' – stężenie węgla w austenicie w warunkach pararównowagi, x_{T_0} – stężenie węgla odpowiadające linii T-zero, $x_{T_0'}$ – jak poprzednio, lecz uwzględniające wartość 400 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ energii zmagazynowanej w ferrycie, CCE – stan ograniczonej równowagi dla węgla).

Tabela 12. Obliczone parametry wykresu fazowego stali 35HGS w wybranych temperaturach przemiany izotermicznej

Temperatura przemiany, °C	A_3' mole	x_{T_0} mole	$x_{T_0'}$ mole	CCE mole
475	0,0990	0,0282	0,0184	0,0292
442	0,1104	0,0324	0,0221	0,0338
414	0,1198	0,0359	0,0246	0,0376
380	0,1308	0,0400	0,0283	0,0421
352	0,1397	0,0436	0,0317	0,0460

Tabela 13. Parametry służące określeniu stopnia przemiany bainitycznej V_α oraz stężenie węgla w nieprzemienionym austenicie x_γ po zatrzymaniu izotermicznej przemiany bainitycznej w stali 35HGS

Temperatura przemiany °C	a_γ nm	a_α nm	$\Delta L/L$ $\times 10^{-3}$ *	$V_{\alpha T_0}$	$V_{\alpha T_0'}$	V_α	x_γ mole
352	0,3619	0,2882	3,40	0,63	0,51	0,79	0,068
380	0,3622	0,2884	3,08	0,59	0,62	0,66	0,054

* – zmierzona dylatometrycznie względna zmiana wydłużenia,

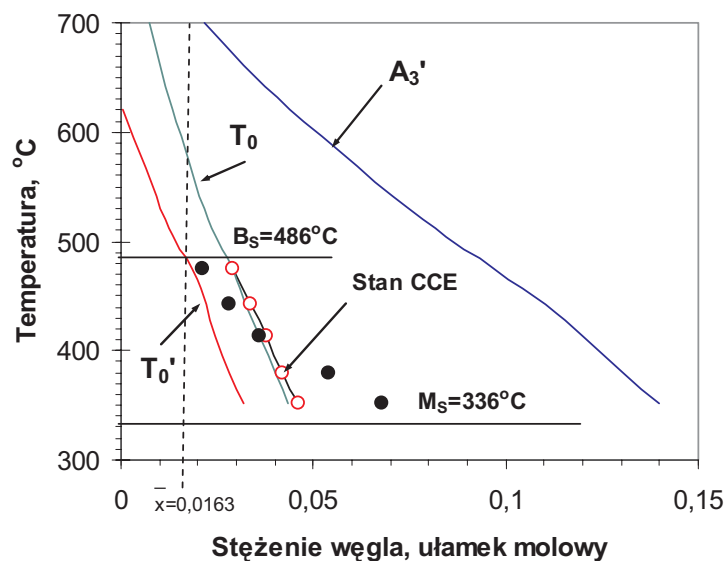
V_α – stopień izotermicznej przemiany bainitycznej,

$V_{\alpha T_0'}$ – analitycznie obliczony ułamek objętościowy przemiany dla stężenia węgla równego $x_{T_0'}$,

$V_{\alpha T_0}$ – analitycznie obliczony ułamek objętościowy przemiany dla stężenia węgla równego x_{T_0}

Z rysunku 50 wynika, że wyznaczone stężenie węgla w austenicie w zakresie bainitu górnego zbliżone jest do stężenia wyznaczonego liniami T_0 i T_0' (x_{T_0} i $x_{T_0'}$), tzn., że przyczyna zatrzymania przemiany bainitycznej jest natury termodynamicznej, a więc przemiana zachodzi prawdopodobnie mechanizmem ścinania. Wyznaczone stężenie węgla w austenicie szczytkowym po przemianie izotermicznej w 352 i 380°C wyraźnie jednak przekracza wartość na krzywej T_0' , lecz nadal jest znacznie bliżej krzywej T_0' aniżeli granicy A_3' . Sugeruje to, iż w ferrycie bainitu dolnego prawdopo-

dobne jest wydzielanie węglików, co potwierdzają badania cienkich folii [88,104]. Wyznaczenie stężenia węgla w nieprzemienionym austenicie oparte było na założeniu, iż cały nadmiar węgla usuwany jest do austenitu. Wydzielanie węglików powodujące wiązanie węgla prowadzi natomiast do obniżenia jego stężenia w austenicie poniżej zawartości odpowiadającej krzywej T_0' , umożliwiając tym samym dalszy postęp przemiany bainitycznej.



Rys. 50. Obliczony wykres fazowy stali 35HGS z zaznaczonym zmierzonym stężeniem węgla w nieprzemienionym austenicie x_{γ} , w punkcie, w którym izotermiczna przemiana bainityczna uległa zahamowaniu (zmierzone stężenie węgla zaznaczono na wykresie ciemnymi punktami)

Ponieważ w zakresie bainitu dolnego stali 35HGS zachodzi prawdopodobnie wydzielanie cementytu, które prowadzi do wzrostu stopnia przemiany, wyznaczono maksymalny ułamek objętościowy ferrytu bainitycznego, który jest funkcją temperatury i ilości wydzielonego cementytu w bainicie [110,111,147]:

$$V_{\alpha} = \frac{x_{T_0'} - \bar{x}}{x_{T_0'} - x_{\alpha} - x_c} \quad (30)$$

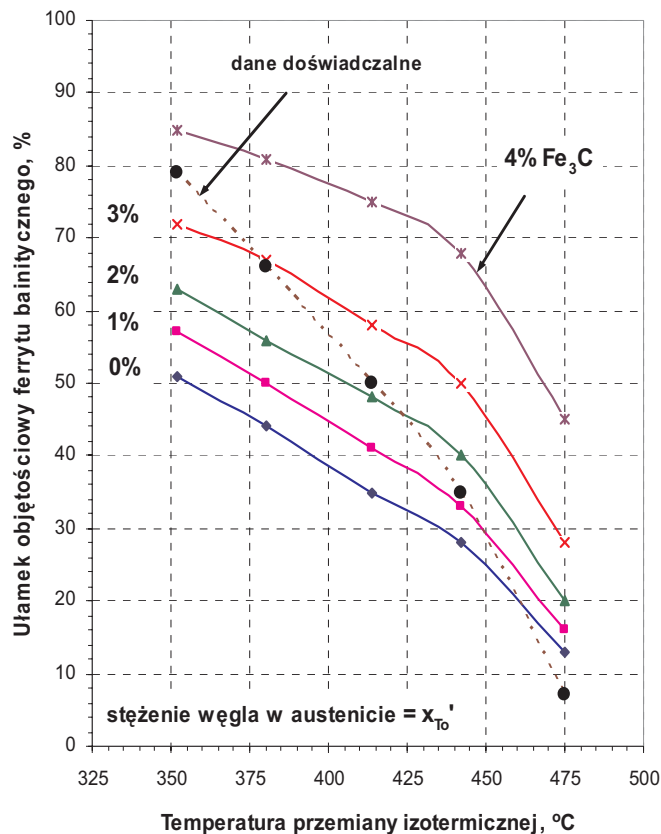
gdzie: V_{α} jest ułamkiem objętościowym ferrytu bainitycznego, \bar{x} – średnim stężeniem węgla w stali, x_{α} – pararównowagowym stężeniem węgla w ferrycie bainitycznym (0,03% masy), $x_{T_0'}$ – stężeniem węgla w austenicie odpowiadającym linii T_0' (x_{T_0} odpowiada linii T_0), x_c – ilością węgla związanego w węglkach (w cementycie).

Obliczenie stopnia przemiany bainitycznej w stali 35HGS w zależności od ilości wydzielonego cementytu przedstawiono na rysunku 51. Do obliczeń stopnia przemiany przyjęto stężenie węgla w austenicie w chwili zatrzymania przemiany równe $x_{T_0'}$.

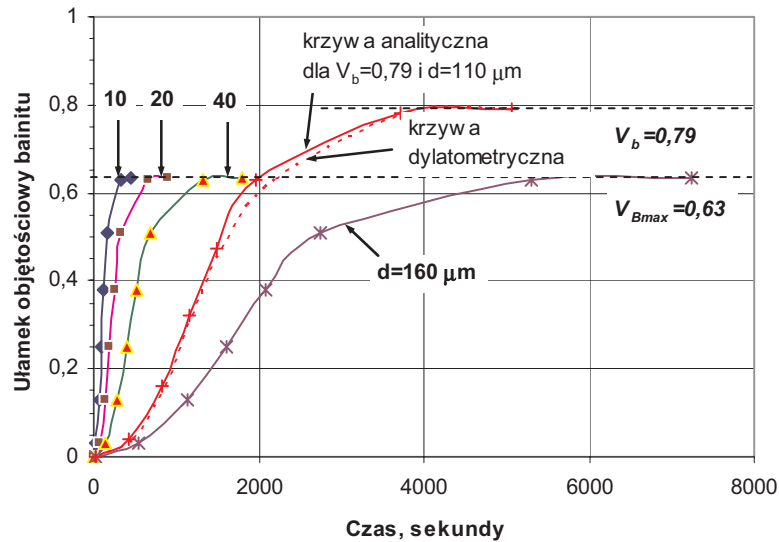
Widoczne jest (rys. 51), że wzrost ilości wydzielonego cementytu w trakcie przemiany bainitycznej prowadzi do wyraźnego zwiększenia stopnia przemiany.

Na rysunku 52 przedstawiono porównanie przewidywań modelu uwzględniającego zmianę wielkości ziarna austenitu z krzywą kinetyczną uzyskaną doświadczalnie w temperaturze 352°C. Do obliczeń przyjęto różną wielkość ziarna austenitu: 10, 20, 40 i 160 μm oraz stężenie węgla w austenicie na zakończenie przemiany równe x_{T_0} .

Zmianę szerokości listew bainitu z temperaturą uwzględniono zgodnie z oszacowaniem przez sieć neuronową. Obliczony maksymalny stopień przemiany bainitycznej wynosił $V_{B_{max}} = 0,63$. Jest to niezgodne z wynikami badań, które określiły stopień przemiany w temperaturze 352°C równy $V_{B_{max}} = 0,79$. Tak duży stopień przemiany bainitycznej możliwy jest jedynie w przypadku jednoczesnego intensywnego wydzielania cementytu w ilości około 3% Fe_3C (rys. 51). Uwzględniając wydzielanie cementytu oraz doświadczalnie wyznaczony stopień przemiany $V_{B_{max}} = 0,79$ i wielkość ziarna austenitu $d = 110 \mu\text{m}$ wyliczono analitycznie z wykorzystaniem modelu kinetyki przemiany krzywą kinetyczną w temperaturze 352°C. Jak widać na rysunku 52, krzywe kinetyki przemiany: dylatometryczna i analityczna są zbliżone w przypadku prędkości przemiany.

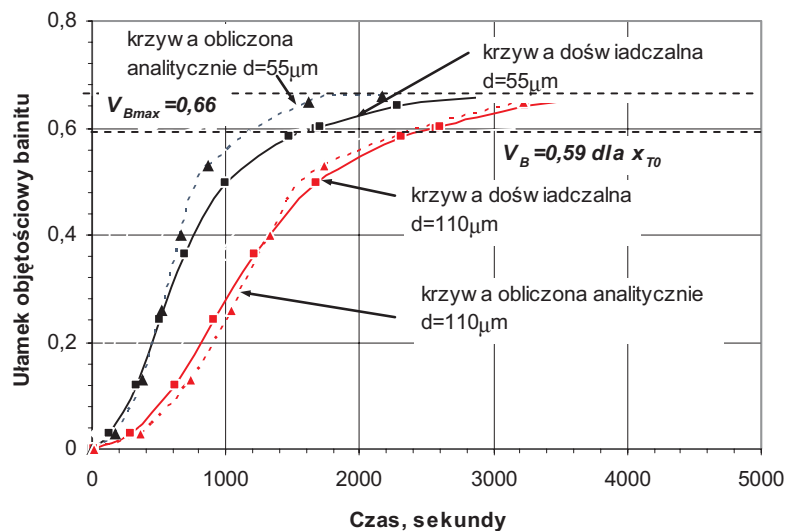


Rys. 51. Zmierzony i obliczony ułamek objętościowy utworzonego ferrytu bainitycznego w stali 35HGS w zależności od ilości wydzielonego cementytu dla różnej temperatury przemiany bainitycznej. Stężenie węgla w austenicie nieprzemienionym w momencie zatrzymania przemiany równe x_{T_0} .



Rys. 52. Porównanie obliczonych krzywych kinetyki izotermicznej przemiany bainitycznej w 352°C stali 35HGS z różną wielkością ziarna austenitu 10, 20, 40 i 160 μm z krzywą dylatometryczną. Do obliczeń przyjęto stężenie węgla w austenicie na koniec przemiany równe x_{T_0}

Porównanie krzywych kinetycznych przemiany izotermicznej w temperaturze 380°C przedstawiono na rysunku 53.



Rys. 53. Porównanie obliczonych krzywych kinetyki izotermicznej przemiany bainitycznej w 380°C stali 35HGS z różną wielkością ziarna austenitu 55 i 110 μm z krzywą dylatometryczną. Do obliczeń przyjęto stężenie węgla w austenicie na koniec przemiany równe x_{T_0}

Krzywe kinetyki przemiany uzyskane dylatometrycznie pokrywają się praktycznie z krzywymi obliczonymi analitycznie przy przyjęciu takiego samego stopnia przemiany

$V_{Bmax} = 0,66$ i dla różnej wielkości ziarna $d = 110 \mu\text{m}$ oraz $d = 55 \mu\text{m}$ i stężenia węgla w austenicie równego x_{T_0} . Przy założeniu, że nie zachodzi wydzielanie cementytu i przyjęciu, że stężenie węgla w austenicie w momencie zatrzymania przemiany jest równe x_{T_0} , uzyskujemy maksymalny stopień przemiany równy $V_{Bmax} = 0,59$ (rys. 53).

Po to, aby przy stężeniu węgla w austenicie równym x_{T_0} uzyskać stopień przemiany $V_{Bmax} = 0,66$, powstawaniu ferrytu bainitycznego powinno towarzyszyć wydzielanie cementytu w ilości około 3% Fe_3C (rys. 51). Jest to sytuacja podobna do przemiany bainitycznej w stali 35HGS w temperaturze 352°C .

Uzyskane wyniki pozwalają na modelowanie kinetyki przemiany z uwzględnieniem składu chemicznego stali, wielkości ziarna austenitu oraz wielkości listew bainitu i ilości wydzielonego cementytu.

Testowany model kinetyki przemiany bainitycznej oparty na mechanizmie przemiany i uwzględniający wydzielanie cementytu oraz zmianę wielkości listew ferrytu bainitycznego z temperaturą przemiany umożliwia prawidłowe przewidywanie stopnia i prędkości przemiany w stali 35HGS, w której zachodzi intensywne wydzielanie cementytu w bainicie dolnym.

10.5. Wpływ wydzielania cementytu na kinetykę powstawania bainitu górnego

Do badania wybrano stal 40H, w której wydzielanie cementytu zachodzi szczególnie intensywnie w zakresie bainitu górnego, co prowadzi do obniżenia stężenia węgla w austenicie i umożliwia większy stopień przemiany bainitycznej [99].

Aby zastosować opracowany model kinetyki przemiany, określono stężenie węgla w austenicie w chwili zatrzymania przemiany. Obliczone parametry wykresu fazowego podano w tabeli 14, wyniki badań dylatometrycznych w zakresie bainitu górnego w tabeli 15, natomiast obliczony wykres fazowy stali 40H z zaznaczonym zmierzonym stężeniem węgla w nieprzemienionym austenicie przedstawiono na rysunku 54.

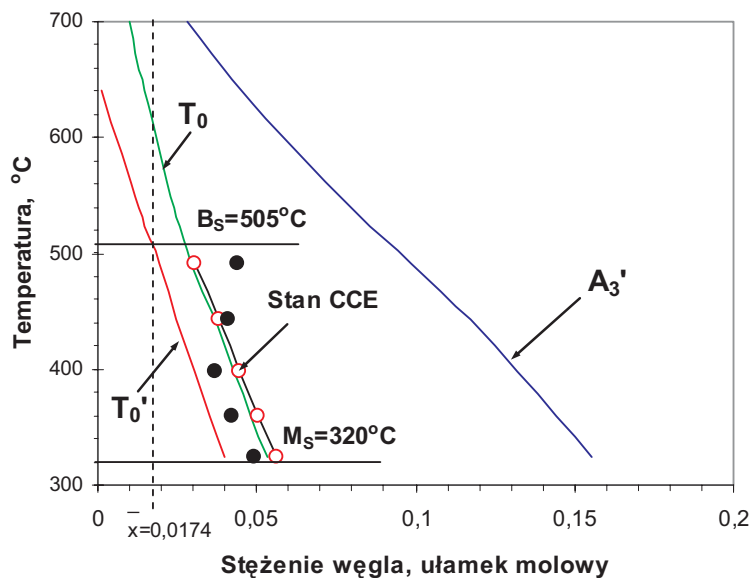
Tabela 14. Obliczone parametry wykresu fazowego stali 40H w wybranych temperaturach przemiany izotermicznej

Temperatura $^\circ\text{C}$	A_3' mole	x_{T_0} mole	$x_{T_0'}$ mole	CCE mole
491	0,1004	0,0302	0,0201	0,0304
443	0,1170	0,0365	0,0247	0,0384
398	0,1312	0,0421	0,0299	0,0447
359	0,1442	0,0479	0,0352	0,0507
324	0,1561	0,0540	0,0406	0,0562

Tabela 15. Parametry służące określeniu stopnia przemiany bainitycznej V_α oraz stężenie węgla w nieprzemienionym austenicie x_γ po zatrzymaniu izotermicznej przemiany bainitycznej w stali 40H

Temperatura przemiany, $^\circ\text{C}$	a_γ nm	a_α nm	$\Delta L/L$ $\times 10^{-3}$ *	$V_{\alpha T_0}$	$V_{\alpha T_0'}$	V_α	x_γ mole
491	0,36324	0,28882	1,154	0,43	0,15	0,64	0,04421

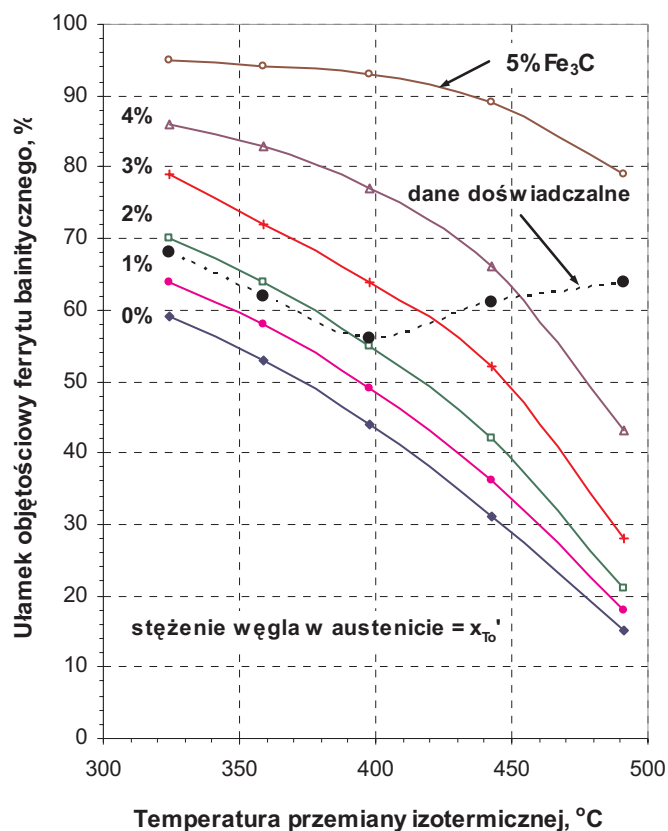
* zmierzona dylatometrycznie względna zmiana wydłużenia, użyte oznaczenia mają takie samo znaczenie jak w tabeli 13



Rys. 54. Obliczony wykres fazowy stali 40H z zaznaczonym zmierzonym stężeniem węgla w nieprzemienionym austenicie x_γ , w punkcie, w którym izotermiczna przemiana bainityczna uległa zahamowaniu (zmierzone stężenie węgla zaznaczono na wykresie ciemnymi punktami)

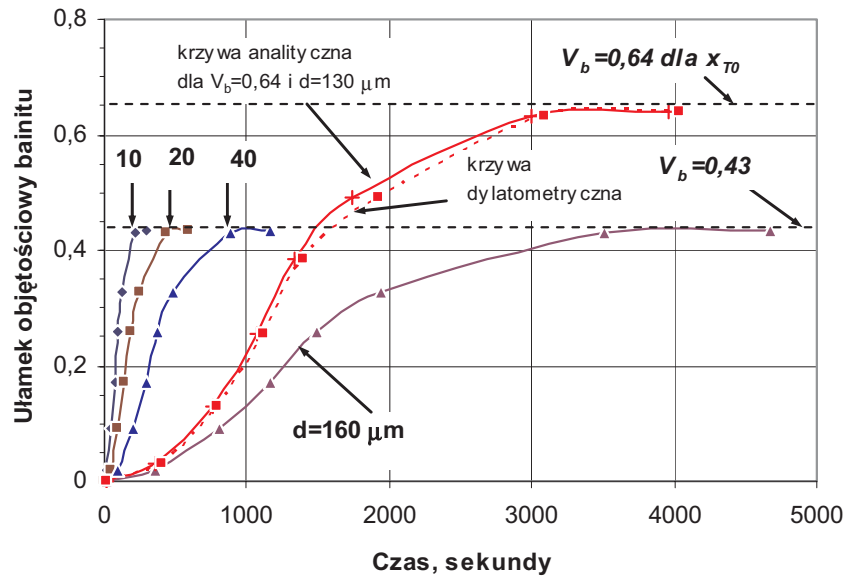
Wyznaczone stężenie węgla w austenicie szczątkowym po przemianie izotermicznej w 491°C przekracza wartość odpowiadającą krzywej T_0' , lecz nadal jest znacznie bliższe linii T_0 niż granicy A_3' . Może to wskazywać na możliwość wydzielania węglików w bainicie górnym tej stali. Wyznaczenie zawartości węgla w nieprzemienionym austenicie oparte było na założeniu, iż cały nadmiar węgla usuwany był do austenitu. Wydzielanie węglików natomiast powodujące wiązanie węgla prowadzi do obniżenia jego stężenia w austenicie poniżej zawartości odpowiadającej krzywej T_0' , umożliwiając tym samym dalszy postęp przemiany bainitycznej.

Obliczenie stopnia przemiany bainitycznej w stali 40H w zależności od ilości wydzielonego cementytu przedstawiono na rysunku 55. Do obliczeń stopnia przemiany na rysunku 55 przyjęto stężenie węgla w austenicie w chwili zatrzymania przemiany równe $x_{T_0'}$. Jak widać na rysunku 55, wydzielanie cementytu prowadzi do wyraźnego wzrostu ułamka objętościowego ferrytu bainitycznego, większy stopień przemiany uzyskiwany jest przy większej ilości wydzielonego cementytu. Wydzielanie węglików lokalnie redukuje zawartość węgla w macierzystym austenicie, co zwiększa siłę napędową do dalszego wzrostu ferrytu.



Rys. 55. Zmierzony i obliczony ułamek objętościowy utworzonego ferrytu bainitycznego w stali 40H w zależności od ilości wydzielonego cementytu dla różnej temperatury przemiany bainitycznej. Stężenie węgla w austenicie nieprzemienionym w momencie zatrzymania przemiany równe x_{T_0}' .

Na rysunku 56 przedstawiono porównanie przewidywań modelu uwzględniającego zmianę wielkości ziarna austenitu z krzywą kinetyczną uzyskaną doświadczalnie. Do obliczeń przyjęto różną wielkość ziarna austenitu: 10, 20, 40 i 160 μm oraz stężenie węgla w austenicie na zakończenie przemiany równe x_{T_0}' . Obliczony stopień przemiany bainitycznej wynosił $V_b = 0,43$. Jest to niezgodne z wynikami badań, które określiły stopień przemiany w temperaturze 491°C równy $V_b = 0,64$. Tak duży stopień przemiany bainitycznej możliwy jest jedynie w przypadku jednoczesnego intensywne wydzielania cementytu w ilości około 4,5% Fe₃C (rys. 55). Uwzględniając wydzielanie cementytu oraz doświadczalnie wyznaczony stopień przemiany $V_b = 0,64$ i wielkość ziarna austenitu $d = 130 \mu\text{m}$ wyliczono analitycznie wykorzystując model kinetyki przemiany krzywą kinetyczną w temperaturze 491°C. Na rysunku 56, krzywe kinetyki przemiany: dylatometryczna i analityczna są zbieżne co do szybkości przemiany, czyli uzyskano dużą zgodność krzywej doświadczalnej z teoretyczną.



Rys. 56. Porównanie obliczonych krzywych kinetyki izotermicznej przemiany bainitycznej w 491°C stali 40H z różną wielkością ziarna austenitu 10, 20, 40 i 160 μm z krzywą dylatometryczną. Do obliczeń przyjęto stężenie węgla w austenicie na koniec przemiany równe x_{T_0}

Uzyskane krzywe kinetyki przemiany bainitycznej w zakresie bainitu górnego, uwzględniające zmianę wielkości listew bainitu oraz wydzielanie cementytu z temperaturą przemiany, charakteryzują się dużą zgodnością z doświadczalnymi krzywymi kinetycznymi. W szczególności uzyskane wyniki wskazują na wydzielanie cementytu w trakcie przemiany bainitycznej w zakresie bainitu górnego, co zwiększa bardzo wyraźnie stopień przemiany.

Ponadto możliwe jest modelowanie kinetyki przemiany bainitycznej przy uwzględnieniu zmiany wielkości listew bainitu oraz ilości wydzielonego cementytu z temperaturą przemiany. W bainicie górnym stali 40H zachodzi wydzielanie cementytu i fakt ten należy uwzględnić przy analitycznym modelowaniu kinetyki przemiany.

11. MOŻLIWOŚCI MODELOWANIA MIKROSTRUKTURY BAINITYCZNEJ ZGODNIE Z MECHANIZMEM PRZEMIANY

11.1. Próba wykorzystania mechanizmu przemiany bainitycznej do analitycznego oszacowania warunków przemiany austenitu w bainit górny lub bainit dolny

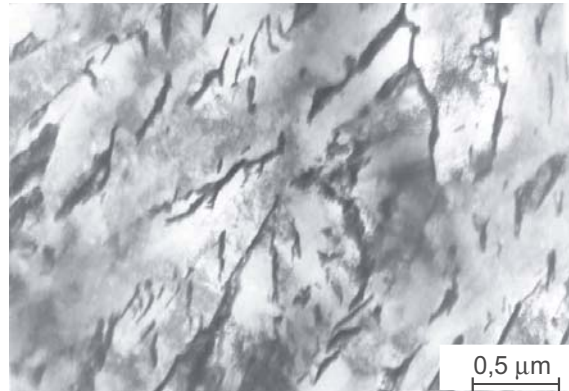
Znając mechanizm przemiany bainitycznej można analitycznie oszacować warunki przemiany austenitu w bainit górny lub bainit dolny, co pozwala na przewidywanie rodzaju powstającej mikrostruktury bainitycznej. Charakter mikrostruktury bainitycznej ma natomiast bezpośredni wpływ na własności mechaniczne.

Możliwy do przyjęcia model przemiany austenitu na bainit górny lub dolny mógłby być skonstruowany przy założeniu, że w istocie nie istnieje fundamentalna różnica w mechanizmie przemiany tych dwóch form bainitu, jeśli ferryt bainityczny podczas tworzenia się jest przesycony węglem. Nadmiar węgla może ostatecznie być usuwany do austenitu szczątkowego lub wydzielać się z ferrytu w formie węglików. Jeśli ten ostatni proces dominuje, wówczas powstaje bainit dolny. Bainit dolny uzyskuje się więc, gdy okres czasu wymagany do rozdzielenia węgla z przesyconego ferrytu do austenitu szczątkowego (t_d) staje się długi w porównaniu z czasem wymagany do wydzielenia cementytu wewnątrz ferrytu bainitycznego (t_θ). Bainit górny powstaje tylko wtedy, gdy węgiel usuwany jest stosunkowo szybko do austenitu szczątkowego, zanim węgliki zdążą wydzielić się w ferrycie bainitycznym. Jest to zasadniczo taki sam model, jak prezentowany przez Matasa i Hehemanna [112], lecz bez zastrzeżeń, że temperatura przejścia jest ograniczona do wąskiego zakresu temperatury w pobliżu 350°C, zgodny jest także z modelem przedstawionym przez Takahashiego i Bhadeshję [146].

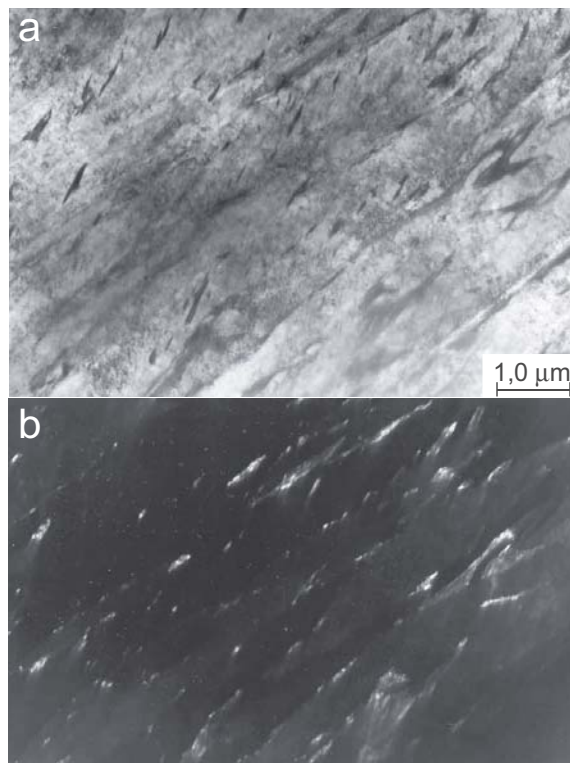
Warunkiem przyjęcia przedstawionego modelu jest konieczność odziedziczenia przez ferryt bainityczny całej zawartości węgla z austenitu, co jest konsekwencją bezdyfuzyjnej przemiany austenitu. Istotne jest określenie stężenia węgla w austenicie w chwili zahamowania przemiany. Jeżeli to stężenie osiąga wartość określoną liniami T_0 lub T_0' (x_{T_0} lub $x_{T_0'}$), może to świadczyć o bezdyfuzyjnym charakterze przemiany i wówczas istnieje możliwość wykorzystania mechanizmu przemiany do analitycznego oszacowania temperatury przejściowej przemiany austenitu na bainit górny lub dolny.

Obliczony za pomocą metod termodynamicznych [3,4,19,22,35,38,84-89,102-104] oraz procedur opisanych w rozdziale 3 wykres fazowy stali 40H z zaznaczonym zmierzonym stężeniem węgla w nieprzemienionym austenicie zamieszczono na rysunku 54 w podrozdziale 10.5. Wyniki przedstawione na rysunku 54 wskazują, że tworzenie się ferrytu bainitycznego zatrzymuje się znacznie wcześniej, zanim austenit osiąga stężenie węgla odpowiadające warunkom pararównowagi. Wyznaczone stężenia węgla w austenicie szczątkowym po przemianie izotermicznej w 491 i 443°C wyraźnie przekraczają wartości odpowiadające krzywej T_0' , lecz nadal są znacznie bliżej linii T_0 aniżeli granicy A_3' . Po przemianie w zakresie bainitu dolnego w temperaturach 398, 359 i 324°C wyznaczone stężenia węgla w austenicie również przekraczają wartości określone linią T_0' . Sugeruje to, iż w trakcie przemiany bainitycznej prawdopodobne jest wydzielanie węglików, co potwierdzają badania cienkich folii (rys. 57-59).

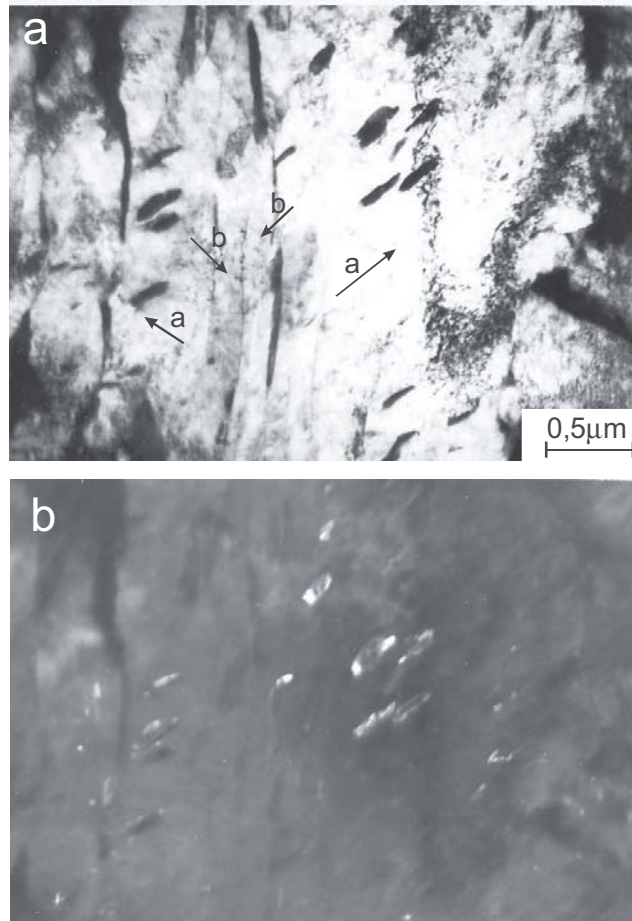
Na rysunku 57 widoczna jest mikrostruktura bainitu górnego, natomiast na rysunku 58 mikrostruktura bainitu dolnego w chwili rozpoczęcia przemiany. Widoczny jest austenit szczątkowy w postaci warstw rozdzielających listwy ferrytu bainitycznego. W początkowym okresie przemiany występują nieliczne wydzielenia węglików w obrębie listew bainitycznych, co jest charakterystyczną cechą bainitu dolnego.



Rys. 57. Mikrostruktura stali 40H po przemianie w zakresie bainitu górnego po obróbce izotermicznej: 480°C/1800 s → hartowanie w wodzie. Obraz w jasnym polu. Cienka folia



Rys. 58. Mikrostruktura stali 40H w początkowym etapie przemiany po obróbce izotermicznej: 350°C/180 s → hartowanie w wodzie, a) obraz w jasnym polu, b) obraz w ciemnym polu w refleksie od austenitu szczątkowego. Cienka folia



Rys. 59. Mikrostruktura stali 40H w końcowym etapie przemiany po obróbce izotermicznej: 350°C/3600 s → hartowanie w wodzie, a) obraz w jasnym polu, b) obraz w ciemnym polu w refleksie od cementytu. Cienka folia

Na rysunku 59 widoczna jest typowa mikrostruktura bainitu dolnego w końcowym okresie przemiany. Wydzielenia cementytu występują w obrębie listew ferrytu o większej szerokości, około 0,4-0,5 μm (miejsca zaznaczone na rysunku 59a jako „a”), natomiast brak jest wydzieleni cementytu w obrębie wąskich listew ferrytu (te miejsca zaznaczono jako „b”). Taka mikrostruktura dowodzi pośrednio, że w przypadku wąskich listew ferrytu, dla których czas odwęglania jest krótki, następuje dyfuzja węgla z przesyconych listew ferrytu bainitycznego do austenitu, a nie wydzielenie węglików. W przypadku grubych listew ferrytu bainitycznego, dla których czas odwęglania jest dłuższy, obserwuje się wydzielenie węglików wewnątrz listew ferrytu.

Wyznaczenie stężenia węgla w nieprzemienionym austenicie oparte było na założeniu, iż cały nadmiar węgla usuwany był do austenitu. Wydzielenie węglików natomiast powodujące wiązanie węgla prowadzi do obniżenia jego stężenia w austenicie poniżej zawartości odpowiadającej krzywej T_0' , umożliwiając tym samym dalszy postęp przemiany bainitycznej.

Metoda obliczania czasów t_d i t_θ

Metoda wykorzystana do oszacowania temperatury przejścia między bainitem górnym a dolnym obejmuje porównanie czasu koniecznego do odwęglenia przesyconej listwy ferrytu bainitycznego (t_d) z okresem czasu niezbędnym do wydzielenia z przesyconego ferrytu określonego ułamka objętościowego cementytu (t_θ).

Jeżeli czas niezbędny do odwęglenia listwy ferrytu jest krótszy, $t_d \ll t_\theta$, wówczas powstaje bainit górny, natomiast w przeciwnym przypadku, gdy $t_d \gg t_\theta$, powstaje bainit dolny.

Oczywiście t_θ jest funkcją ułamka objętościowego cementytu (ξ) i zależy od stopnia przemiany ξ ustalonego doświadczalnie, względnie przyjętego do obliczeń w sposób arbitralny, natomiast czas t_d w określonej temperaturze przemiany zależy od szerokości listew ferrytu bainitycznego (w).

Czas wymagany do odwęglenia przesyconego ferrytu

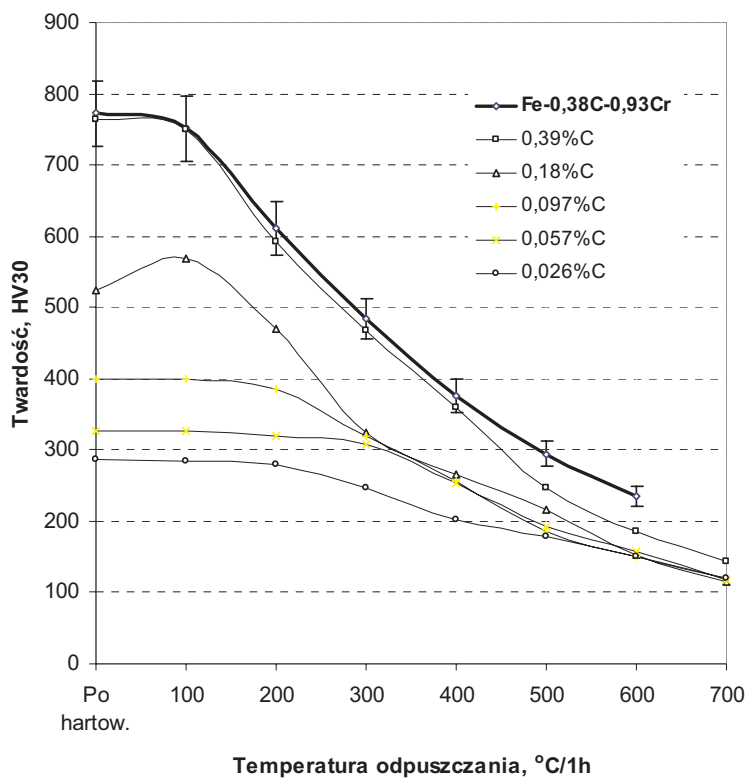
Przy założeniu, że współczynnik dyfuzji węgla w ferrycie jest bardzo wysoki, gdy porównamy go ze współczynnikiem w austenicie i że ustanowiona została lokalna pararównowaga w czasie rozdziału węgla między austenitem i ferrytem, czas potrzebny do odwęglenia przesyconej listwy ferrytu bainitycznego o szerokości w jest dany za pomocą wzoru [27]:

$$t_d = \frac{w^2 \pi (\bar{x} - x^{\alpha\gamma})^2}{16D(x^{\gamma\alpha} - \bar{x})} \quad (31)$$

gdzie: \bar{x} – jest średnim stężeniem węgla w stali (ułamek molowy), $x^{\alpha\gamma}$ i $x^{\gamma\alpha}$ są stężeniami węgla odpowiednio w ferrycie i austenicie, gdy te dwie fazy są w pararównowadze. Współczynnik dyfuzji węgla w austenicie jest bardzo wrażliwy na stężenie węgla [134,135]. Stąd, przy występowaniu dużych gradientów stężenia, konieczne jest uwzględnienie średniej ważonej wartości współczynnika dyfuzji węgla w austenicie [90,91,148] obliczanej z wykorzystaniem równania (16).

Czas potrzebny do wydzielenia cementytu

Brak jest dostatecznie szczegółowych informacji o kinetyce wydzielenia cementytu z przesyconego ferrytu, niezbędnych do wykonania obliczeń ułamka objętościowego cementytu jako funkcji czasu, temperatury i składu chemicznego stali. Jedną z prób wykonali Takahashi i Bhadeshia [146]. Wyprowadzili oni zależność na ogólną kinetykę wydzielenia cementytu używając opublikowanych danych [143] dotyczących obserwowanych zmian twardości w czasie początkowych etapów izotermicznego odpuszczania martenzytu (rys. 60). Na rysunku 60 zamieszczono dodatkowo wyniki pomiarów twardości stali 40H po hartowaniu i odpuszczaniu w czasie 1 h w zakresie temperatur 100-600°C. Speich [143] doniósł, że zmiana twardości martenzytu w stali węglowej po 1 h odpuszczania powyżej 320°C obejmuje znaczący wkład od zdrowienia, rekrystalizacji oraz rozrostu cząstek cementytu (rys. 60) [143].



Rys. 60. Twardość martenzytu w stopach Fe-C po odpuszczeniu w czasie 1 h wraz z naniesionymi pomiarami twardości stali 40H [143]

Dane charakteryzujące zmiany twardości podczas odpuszczania poniżej 320°C wykorzystano do otrzymania funkcji wyrażającej zmianę ułamka objętościowego cementytu jako funkcji czasu i temperatury. Do tego celu użyto równania Avramiego:

$$\xi\{t\}=1-\exp\{-kt^n\} \quad (32)$$

gdzie: $\xi\{t\}$ jest ułamkiem objętościowym cementytu odniesionym do równowagowego ułamka objętościowego w temperaturze przemiany, k i n są współczynnikami określonymi z danych doświadczalnych.

Dane zamieszczone w pracy Speicha [143], które pokazują zmianę twardości podczas odpuszczania martenzytu użyte zostały przez Takahashiego i Bhadeshię [146] do określenia wartości tych współczynników. Uzyskano następującą zależność:

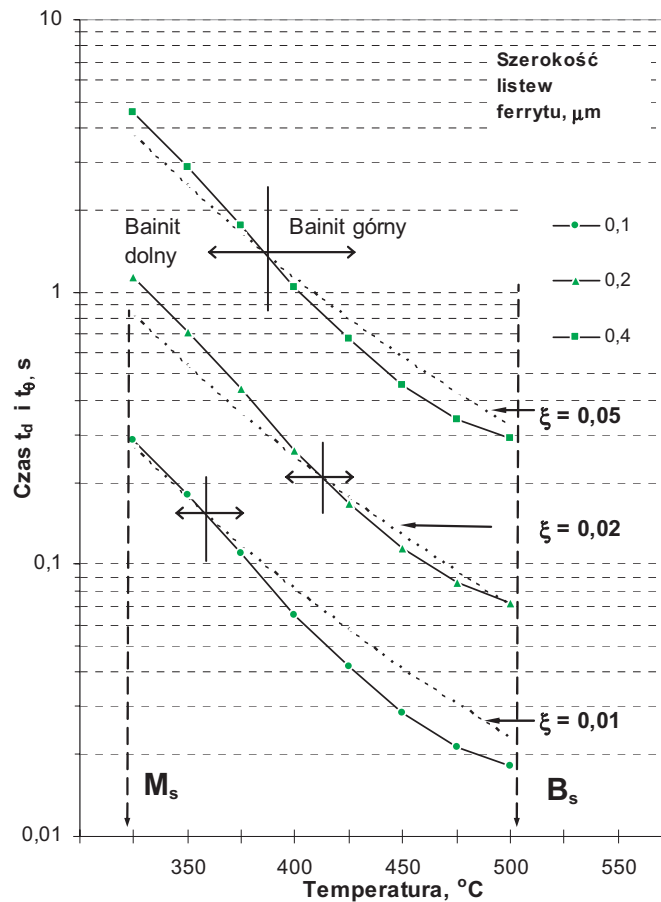
$$\xi\{t\}=1-\exp\left\{-4,07 \times 10^4 \bar{x}^{0,635} \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) t^{0,62}\right\} \quad (33)$$

gdzie: $k_0=4,07 \times 10^4 \bar{x}^{0,635}$ (h^{-n}), oraz $Q=33598 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, $n=0,62$.

Równanie (33) może być użyte do oszacowania czasu niezbędnego do uzyskania założonego stopnia przemiany jako funkcji temperatury i stężenia węgla w stali.

Ponieważ krzywa zmian twardości badanej stali 40H prawie pokrywa się z krzywą twardości stopu Fe-0,39%C w zakresie temperatur odpuszczania do 300°C (rys. 60), stąd równanie (33) wykorzystano do oszacowania czasu koniecznego do otrzymania założonego ułamka objętościowego cementytu w stali 40H.

Obliczone wartości t_d (dla $w = 0,1; 0,2$ i $0,4 \mu\text{m}$) i t_θ (dla $\xi = 0,01; 0,02$ i $0,05$) zostały wykreślone wraz z B_S i M_S na rysunku 61.



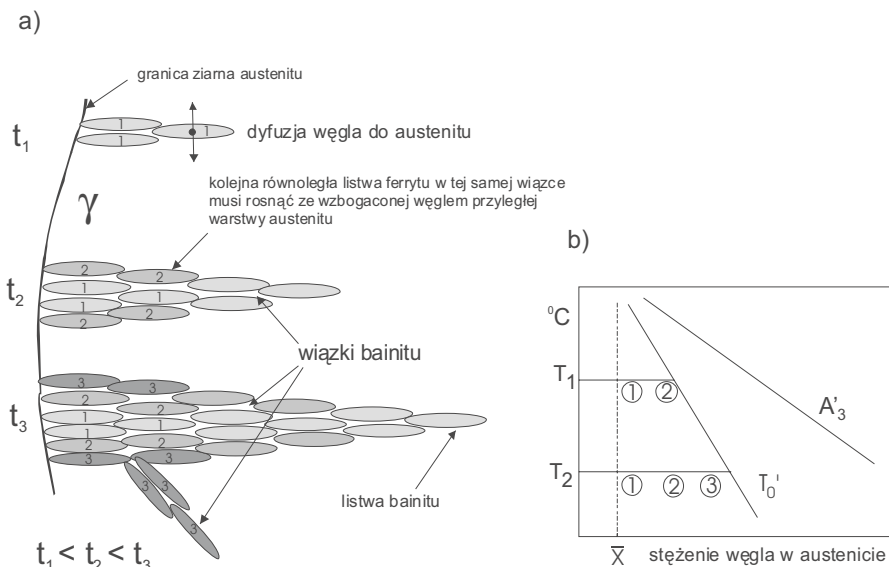
Rys. 61. Porównanie czasu niezbędnego do odwęglenia listew ferrytu bainitycznego (t_d) o różnej szerokości z czasem koniecznym do wydzielenia założonego ułamka cementytu (t_θ) w stali 40H

Zgodnie z oczekiwaniami w zakresie temperatur przemiany bainitycznej czasu t_d oraz t_θ zwiększały się, gdy temperatura przemiany obniżała się. Dla temperatur poniżej obliczonej B_S , gdy możliwy jest wzrost bainitu, każde przecięcie krzywych t_d i t_θ związane jest z wyznaczeniem temperatur przejściowych (temperatura przejściowa L_S , definiowana jest jako najwyższa temperatura, w której $t_\theta < t_d$). Przy porównaniu krzywych t_θ z t_d dla stali 40H stwierdzono, że temperatura przejściowa L_S wynosząca około 350°C

może być określona dość dokładnie, jeżeli możliwy do wykrycia ułamek objętościowy cementytu jest ustalony jako $\xi = 0,01$ przy szerokości listew ferrytu bainitycznego $w = 0,1 \mu\text{m}$.

Stąd można przyjąć, że temperatura L_S jest zdefiniowana przez punkt, w którym $t_\theta \{\xi = 0,01\} < t_d \{w = 0,1 \mu\text{m}\}$.

Stosownie do bieżących obliczeń, bainit dolny w stali 40H spodziewany jest tylko w temperaturze poniżej 400-350°C w zależności od szerokości listew ferrytu i ułamka objętościowego cementytu. Jednakże obliczenia wykonano dla listew ferrytu, w których stężenie węgla było początkowo identyczne ze stężeniem węgla w całej stali, gdyż model zakłada, że wzrost bainitu jest bezdyfuzyjny z redystrybucją węgla pojawiającą się po zakończeniu wzrostu listwy ferrytu. Konsekwencją redystrybucji, szczególnie istotną gdy $t_d < t_\theta$, jest występowanie wzrostu stężenia węgla w nieprzemienionym austenicie w trakcie postępu przemiany bainitycznej. Stąd jakkolwiek bainit, który utworzy się ze wzbogaconego węglem austenitu, będzie posiadał wyższe stężenie węgla od średniej zawartości węgla w stali [95,99,100] (rys. 62).



Rys. 62. (a) Schemat etapów rozwoju wiązki bainitu (t_1 , t_2 i t_3 – czas przemiany). 1 – listwa utworzona na początku przemiany z austenitu, którego stężenie węgla jest identyczne ze średnim stężeniem węgla w stali \bar{x} (obszar bainitu górnego), 2 i 3 – listwy ferrytu utworzonego ze wzbogaconego węglem austenitu wskutek redystrybucji węgla podczas zwiększenia stopnia przemiany (obszar bainitu dolnego).

(b) Ilustracja wzbogacania węglem nieprzemienionego austenitu w czasie przemiany bainitycznej. Podczas izotermicznej przemiany z powstałej bezdyfuzyjnie listwy ferrytu bainitycznego usuwany jest nadmiar węgla do przyległego austenitu, dlatego kolejna listwa musi powstawać z austenitu wzbogaconego w węgiel. Przemiana rozpoczyna się z austenitu o średnim stężeniu węgla \bar{x} , a w kolejnych stadiach z austenitu o stężeniu węgla odpowiadającym punktom 1, 2 oraz 3

Prowadzi to do możliwości rozpoczęcia przemiany bainitycznej wzrostem bainitu górnego, lecz w wyniku wzbogacenia austenitu węglem zachodzi jego przemiana na bainit dolny w późniejszym etapie przemiany [16,33,99]. Pojawia się zatem realna moż-

liwość osiągnięcia mieszaniny bainitu górnego i dolnego w trakcie postępu przemiany izotermicznej w ustalonej temperaturze, szczególnie jeśli wydzielanie węglików z austenitu jest stosunkowo powolne i dlatego nie wpływa na zmniejszenie wzbogacenia austenitu w węgiel. Podobne zjawisko obserwuje się w żeliwie ADI [110,111].

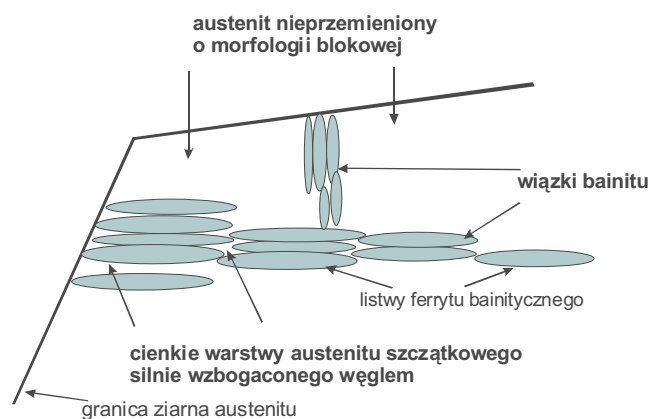
Zatem znając mechanizm przemiany bainitycznej istnieje możliwość analitycznego oszacowania warunków przemiany austenitu w bainit górny lub bainit dolny, co pozwala na przewidywanie rodzaju powstającej mikrostruktury bainitycznej, a w konsekwencji umożliwia regulację własności mechanicznych.

Jednakże należy pamiętać, że rzeczywiste warunki przemiany bainitycznej są bardziej złożone. Przykładowo, czas odwęglania może się wydłużać w rezultacie nakładania się strumieni dyfuzji (soft impingement) od sąsiednich listew ferrytu bainitycznego w wiązce bainitu. Ponadto rozdział węgla może zostać zahamowany wskutek wydzielania się węglików wewnątrz ferrytu, co może zmniejszyć strumień dyfuzji węgla w kierunku granicy austenit/ferryt. Wskazuje to na konieczność prowadzenia dalszych prac nad doskonaleniem zaproponowanego modelu.

11.2. Wpływ położenia linii T_0' na stopień przemiany bainitycznej i morfologię bainitu

Modelowanie mikrostruktury bainitycznej ze względu na określony mechanizm ścinania przemiany opiera się na regulacji położenia linii T_0' i wpływu położenia linii T_0' na stopień przemiany bainitycznej i morfologię bainitu. Maksymalne dopuszczalne stężenie węgla w nieprzemienionym austenicie ograniczone jest linią T_0' .

Wszystkie czynniki, które zwiększają to graniczne stężenie węgla, będą zwiększały stopień przemiany bainitycznej, a co istotne, będą zmniejszały udział objętościowy w strukturze austenitu szczątkowego o morfologii blokowej (rys. 63). Morfologia blokowa austenitu szczątkowego ma bowiem szczególnie niekorzystny wpływ na własności mechaniczne stali.



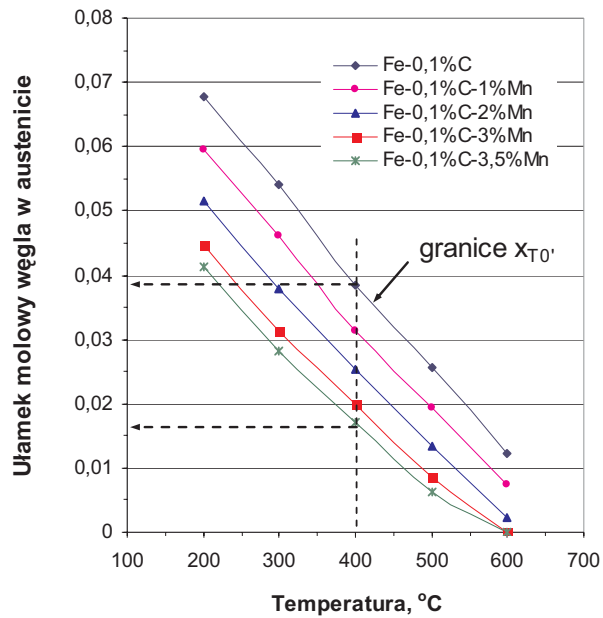
Rys. 63. Umiejscowienie austenitu o morfologii blokowej i morfologii cienkich warstw rozdzielających listwy ferrytu bainitycznego

Istniejące drogi minimalizowania ułamka objętościowego austenitu blokowego obejmują wzrost całkowitej zawartości ferrytu bainitycznego, czyli zmierzają one do ograniczenia tzw. zjawiska niepełnej przemiany:

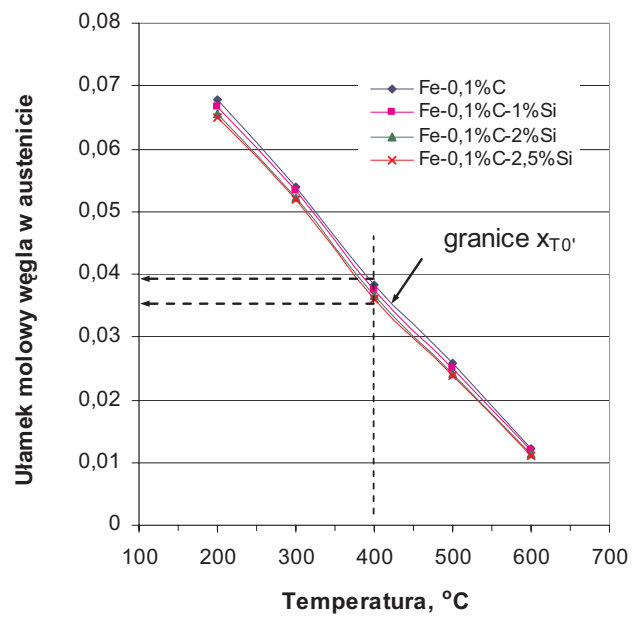
1. Krzywa T_0' na wykresie fazowym, która determinuje skład austenitu w punkcie, w którym przemiana zatrzymuje się może zostać przesunięta w kierunku wyższego stężenia węgla poprzez zmianę zawartości składników substytucyjnych w stali. Im większą zawartość węgla może tolerować austenit w momencie zatrzymania przemiany (linia T_0'), tym większy będzie stopień przemiany i mniejszy udział austenitu blokowego w strukturze. Korzystne jest więc wydłużanie czasu przemiany, jednakże po długim okresie, obok austenitu warstwowego i ferrytu bainitycznego (tj. struktury zapewniającej optymalny kompromis udarności i wytrzymałości) pojawiają się wydzielenia cementytu z austenitu, co obniża udarność. Należy zatem określić taki moment, w którym uzyskuje się dostateczny stopień przemiany, ale nie rozpoczęło się jeszcze wydzielanie węglików. Możliwości regulacji położenia linii T_0' istniejące w doborze składu chemicznego stali ilustrują rysunki 64-70. Ułamki molowe węgla ($x_{T_0'}$) na granicach T_0' zostały obliczone za pomocą metod termodynamicznych [3,19,22,35,38,84-89,102-104] oraz procedur przedstawionych w rozdziale 3. Ogólnie wszystkie składniki stopowe w różnym stopniu zmniejszają maksymalne dopuszczalne stężenie węgla w austenicie szczytkowym w momencie zahamowania przemiany bainitycznej, czyli ograniczają stopień przemiany bainitycznej.

Natomiast korzystny wpływ mają dodatki krzemu, aluminium i kobaltu, które praktycznie nie ograniczają stężenia węgla w austenicie szczytkowym i nie zmniejszają stopnia przemiany. Najbardziej niekorzystny wpływ mają dodatki manganu, wanadu i chromu. Z uwagi na hartowność nie można wykluczyć tych pierwiastków ze stali, jednakże należy starannie dobierać ich zawartość w stalach bainitycznych, aby uzyskiwać maksymalny stopień przemiany.

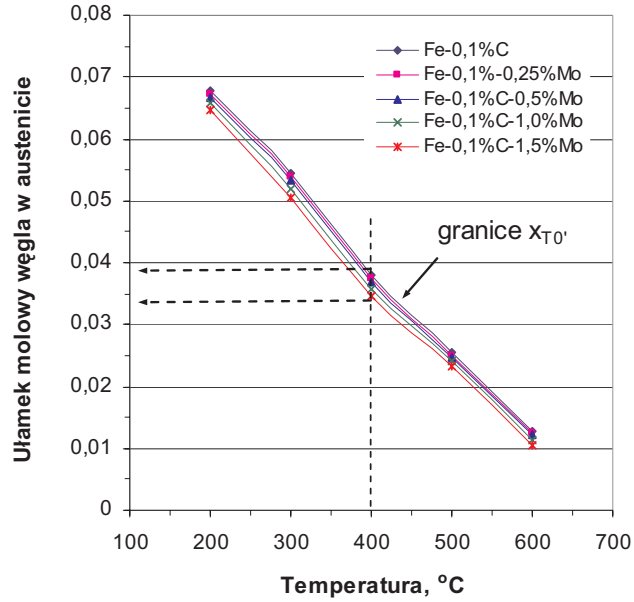
2. Zwiększenie stopnia przemiany można uzyskać poprzez obniżenie zawartości węgla w stali tak, że austenit osiąga swoje graniczne stężenie węgla w późniejszym etapie przemiany. Obniżenie zawartości węgla ogranicza zakres zjawiska niepełnej przemiany, od którego zależy ilość austenitu szczytkowego o morfologii blokowej. Zatem jakiegokolwiek czynniki eliminujące to zjawisko, w tym obniżenie zawartości węgla w stali, będą jednocześnie zmniejszały zawartość austenitu szczytkowego o morfologii blokowej. Po to, aby stop o strukturze bainitycznej był wysoko wytrzymały i jednocześnie odporny na kruche pękanie, jego mikrostrukturę musi cechować brak wydzielania węglików, szczególnie w zakresie bainitu górnego. Jednakże, gdy nie ma węglików, które wiążą węgiel usuwany z przesyconego ferrytu, stężenie węgla w austenicie wzrasta szybciej i zmniejsza się szybkość zarodkowania ferrytu. Może to doprowadzić do zahamowania przemiany.
3. Większy stopień przemiany bainitycznej można również uzyskać przez obniżenie temperatury przemiany, gdyż zwiększa się wtedy graniczne stężenie węgla w austenicie $x_{T_0'}$.



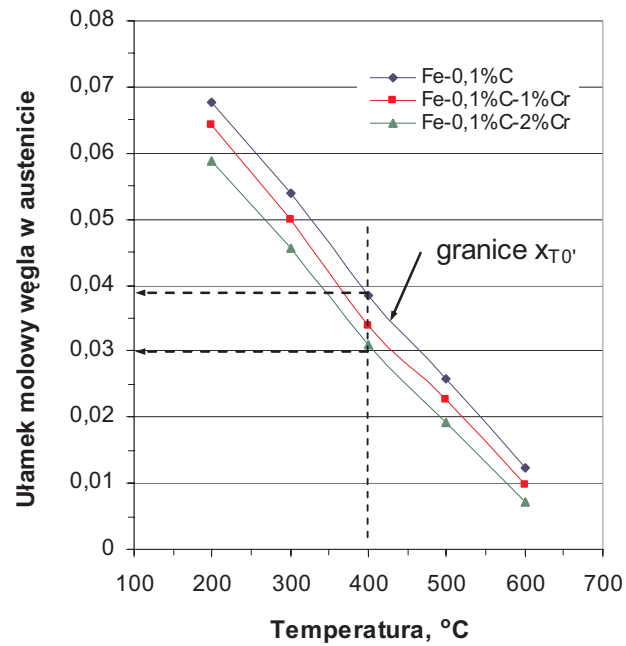
Rys. 64. Wpływ temperatury i dodatku stopowego manganu na graniczne stężenie węgla w nieprzemienionym austenicie ($x_{T_0'}$) w momencie zahamowania przemiany bainitycznej



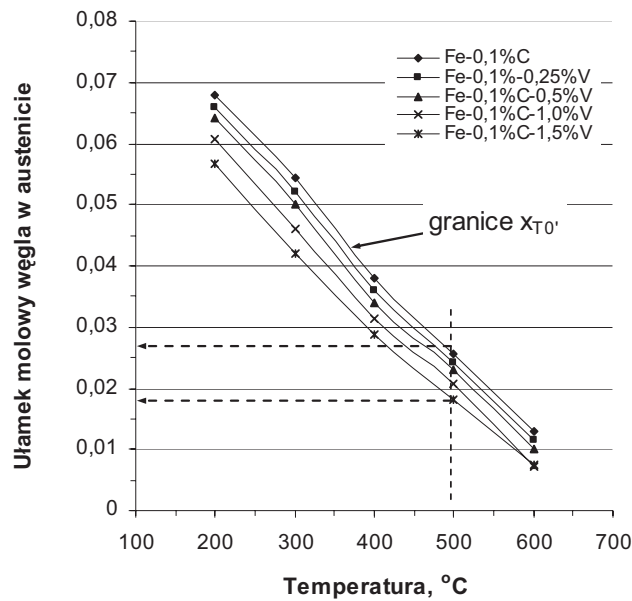
Rys. 65. Wpływ temperatury i dodatku stopowego krzemu na graniczne stężenie węgla w nieprzemienionym austenicie ($x_{T_0'}$) w momencie zahamowania przemiany bainitycznej



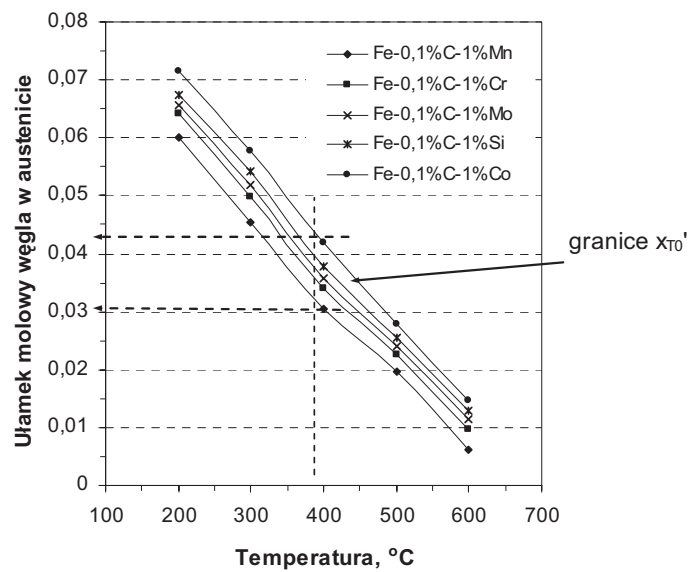
Rys. 66. Wpływ temperatury i dodatku stopowego molibdenu na graniczne stężenie węgla w nieprzemienionym austenicie ($x_{T_0'}$) w momencie zahamowania przemiany bainitycznej



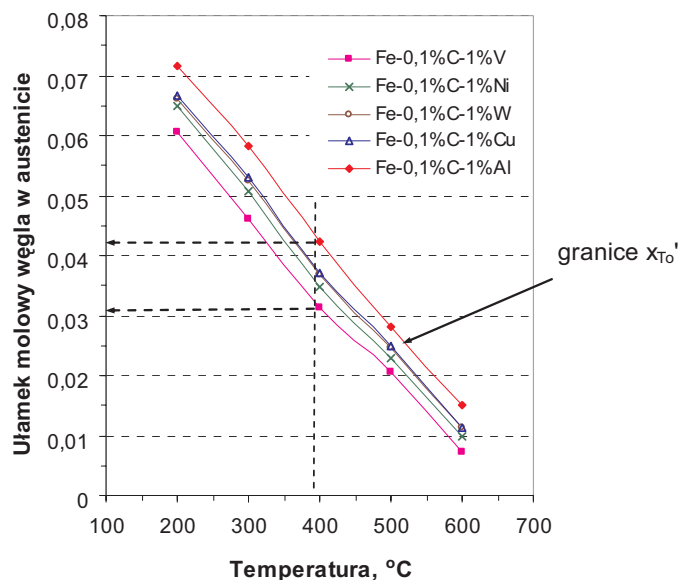
Rys. 67. Wpływ temperatury i dodatku stopowego chromu na graniczne stężenie węgla w nieprzemienionym austenicie ($x_{T_0'}$) w momencie zahamowania przemiany bainitycznej



Rys. 68. Wpływ temperatury i dodatku stopowego wanadu na graniczne stężenie węgla w nieprzemienionym austenicie ($x_{T_0'}$) w momencie zahamowania przemiany bainitycznej



Rys. 69. Wpływ temperatury i wybranych dodatków stopowych na graniczne stężenie węgla w nieprzemienionym austenicie ($x_{T_0'}$) w momencie zahamowania przemiany bainitycznej



Rys. 70. Wpływ temperatury i wybranych dodatków stopowych na graniczne stężenie węgla w nieprzemienionym austenicie (x_{T_0}') w momencie zahamowania przemiany bainitycznej

Reasumując, projektowanie mikrostruktury stali można oprzeć na możliwości przesunięcia krzywej T_0' ku wyższej zawartości węgla w austenicie w temperaturze przemiany, poprzez precyzyjny dobór składników stopowych, które zapewniają:

- większe wzbogacenie austenitu węglem w czasie przemiany, co zwiększy jego stabilność w temperaturze otoczenia,
- większy stopień przemiany,
- zwiększenie prędkości przemiany, co pośrednio ogranicza możliwość wydzielenia węglików w trakcie przemiany.

Wyższa zawartość węgla w austenicie zwiększa jego stabilność i zapobiega przemianie na martenzyt. W tym kontekście zwiększanie stopnia przemiany bainitycznej przez obniżanie temperatury przemiany nie zawsze jest korzystne dla własności mechanicznych, gdyż jeżeli węgiel zostanie zatrzymany w przesyconym ferrycie i nie wzbogaci austenitu, to może nastąpić przemiana austenitu na kruchy martenzyt.

Wykorzystując rysunki 64-70 można wykonać próbę optymalizacji składu chemicznego.

Mangan jest składnikiem silnie stabilizującym austenit, lecz znacznie przesuwa krzywą T_0' w stronę niższego stężenia węgla (rys. 64). Wzrost zawartości manganu do 3% Mn powoduje dwukrotne obniżenie granicznego stężenia węgla w austenicie z 0,04 do 0,02 mola, dlatego jego zawartość w stalach bainitycznych powinna być ograniczona do około 2% Mn w celu zwiększenia hartowności bainitycznej.

Krzem hamuje wydzielenie cementytu, szczególnie z austenitu podczas wzrostu bainitu. W takich warunkach węgiel może wzbogacać austenit stabilizując go w temperaturze otoczenia. Powstająca wtedy mikrostruktura złożona jest z ułożonych w wiązki pojedynczych listew ferrytu o długości około 10×10^{-6} m i około $0,2 \times 10^{-6}$ m grubości, które są niewidoczne z zastosowaniem mikroskopu świetlnego, ale można je zobaczyć

przy dużym powiększeniu (rys. 26, 38-40). W stalach bainitycznych zawartość krzemu w ilości około 1,5% Si zapobiega wydzielaniu cementytu. Krzem wywiera również bardzo mały wpływ na położenie krzywej T_0' (rys. 65).

Molibden jest składnikiem stabilizującym ferryt, lecz jednocześnie hamującym kinetykę przemiany ferrytycznej i perlitycznej, stąd jest składnikiem użytecznym, gdy chce się otrzymać strukturę bainityczną. Mo obniża również temperaturę B_S . Molibden dodawany jest do stali w celu zapobieżenia kruchości odpuszczania w obecności na granicach ziaren takich domieszek, jak fosfor. Molibden również wywiera niewielki wpływ na położenie linii T_0' (rys. 66).

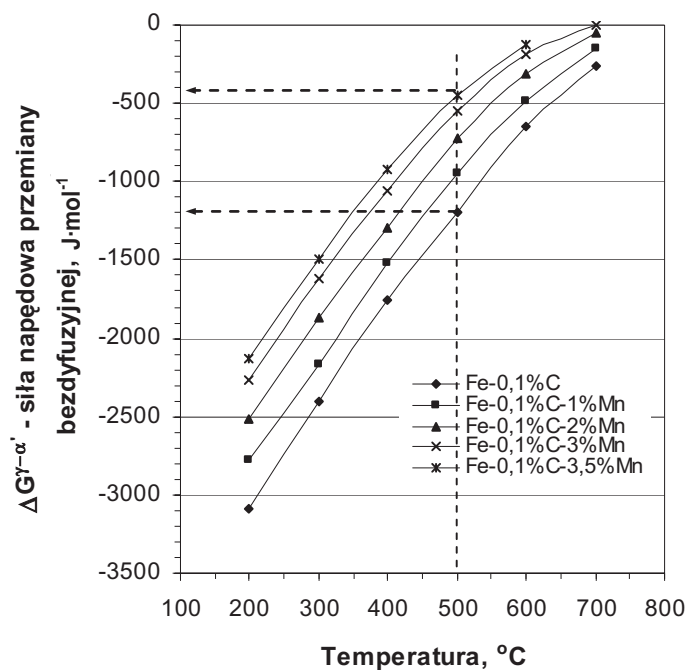
Chrom silnie zwiększa hartowność stali i obniża temperaturę B_S oraz przesuwając krzywą T_0' do niższego stężenia węgla (rys. 67). Zawartość chromu powinna być ograniczona, żeby uniknąć przesunięcia krzywej T_0' ku niższemu stężeniu węgla w austenicie (rys. 67). Dodatek wanadu wywiera podobny do chromu wpływ na przesunięcie krzywej T_0' (rys. 68). Zbiorczy wpływ dodatku 1% wybranych pierwiastków stopowych na położenie linii T_0' pokazano na rysunkach 69 i 70. Takie pierwiastki jak Al, Si i Co najsilniej zwiększają graniczną zawartość węgla w austenicie po zahamowaniu przemiany bainitycznej poprzez przesunięcie krzywych T_0' do wyższego stężenia węgla.

Szczególnie interesująca jest mikrostruktura bainitu, będąca mieszaniną ferrytu i austenitu, pozbawiona wydzieleni węglików. Stale o takiej mikrostrukturze są tanie, gdyż jedynym wymaganie jest minimalna zawartość krzemu, hamująca wydzielanie węglików. Natomiast ciągłe warstwy austenitu, rozdzielające listwy ferrytu, hamują propagację pęknięć. Wysoka wytrzymałość bainitu wynika z silnego rozdrobnienia listew ferrytu i, w przeciwieństwie do martenzytu, wytrzymałość bainitu nie zależy od stopnia przesylenia, co czyni te struktury bardziej odporne na procesy odpuszczania.

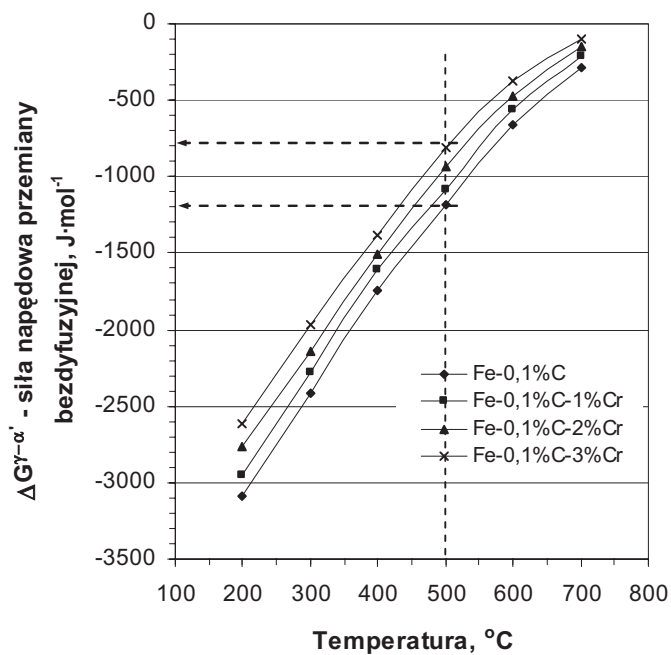
Dobierając skład chemiczny stali bainitycznych należy również uwzględnić wpływ składników stopowych na dostępną siłę napędową przemiany bainitycznej, która decyduje nie tylko o możliwości wystąpienia przemiany bezdyfuzyjnej. Ma ona również wpływ na morfologię produktu przemiany. Na rysunkach 71-74 przedstawiono wpływ wybranych typowych składników stopowych na wielkość dostępnej siły napędowej przemiany bezdyfuzyjnej. Wielkość dostępnej siły napędowej obliczono za pomocą metod termodynamicznych [3,19,22,35,38,84-89,102-104] oraz procedur przedstawionych w rozdziale 3.

Mangan jako pierwiastek austenitotwórczy bardzo silnie ogranicza siłę napędową przemiany bezdyfuzyjnej $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'}$, a przy zawartości 3,5%Mn nie jest możliwa przemiana bainityczna w temperaturze 500°C w stopie Fe-0,1%C-3,5%Mn (rys. 71). Mniej silny wpływ na $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'}$ wywiera chrom (rys. 72), natomiast wpływ krzemu jest pomijalnie mały (rys. 73).

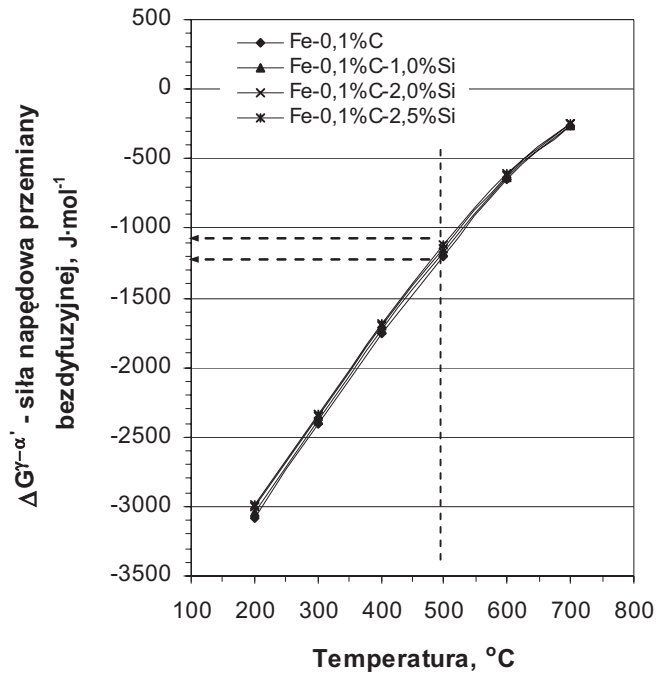
Na rysunku 74 przedstawiono zbiorczy wpływ 1% wybranych składników stopowych na wartość siły napędowej przemiany bezdyfuzyjnej przy zawartości 0,1%C. Z rysunku 74 wynika, że najsilniej wartość $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'}$ obniża mangan, a najmniejszy wpływ ma krzem.



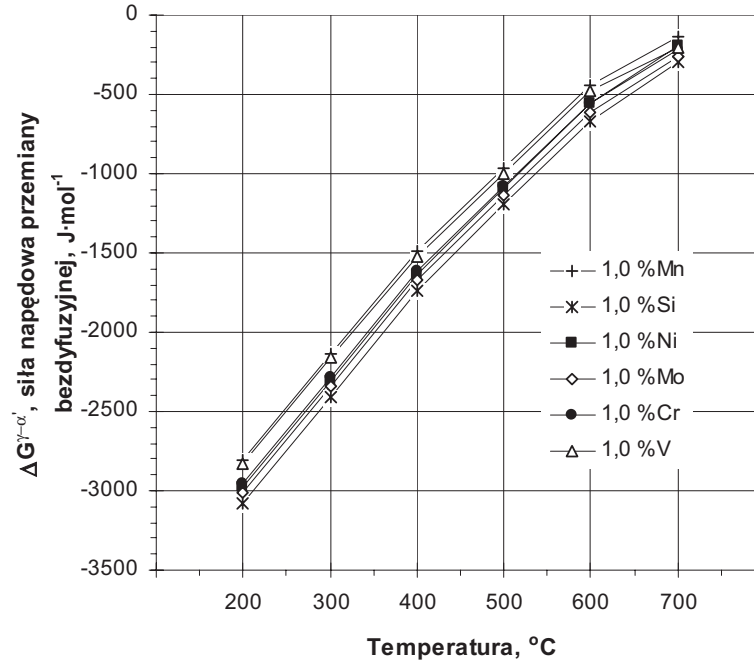
Rys. 71. Wpływ manganu na wartość siły napędowej przemiany bezdyfuzyjnej



Rys. 72. Wpływ chromu na wartość siły napędowej przemiany bezdyfuzyjnej



Rys. 73. Wpływ krzemu na wartość siły napędowej przemiany bezdyfuzyjnej



Rys. 74. Zmiana siły napędowej przemiany bezdyfuzyjnej w stopach Fe-0,1%C-1,0%X (gdzie X oznacza: Mn, Si, Ni, Mo, Cr i V)

12. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przegląd opublikowanych prac dotyczących mechanizmu przemiany bainitycznej wskazał na dużą rozbieżność w interpretowaniu podstawowych cech przemiany bainitycznej związanych z definicją mikrostrukturalną bainitu i zjawiskiem niepełnej przemiany. W związku z tym, w rozprawie przedstawiono wyniki badań podstawowych cech mechanizmu przemiany bainitycznej, takich jak: stężenie węgla w austenicie w temperaturze przemiany w chwili zahamowania tej przemiany, zmiana szerokości listew ferrytu bainitycznego w trakcie przemiany i w czasie wygrzewania oraz charakter granic międzyfazowych eutektoid nieperlityczny/bainit i perlit/bainit po niepełnej i przerywanej obróbce izotermicznej.

Badania przeprowadzono z wykorzystaniem stali o zróżnicowanej zawartości węgla i pierwiastków stopowych zarówno znormalizowanych, jak również celowo zaprojektowanych wytopach doświadczalnych zawierających dodatki silnie węglilotwórczych pierwiastków stopowych, w których wyeliminowano powstawanie węglików żelaza, o strukturze nieperlitycznego eutektoidu, szeregowego i włóknistego.

Celem wykonanych badań było wykorzystanie podstawowych cech przemiany bainitycznej, które składają się na mechanizm przemiany, do analitycznego przewidywania kinetyki przemiany i mikrostruktury w oparciu o znany skład chemiczny stali i warunki obróbki cieplnej. Opierając się na badaniach, których wyniki przedstawiono w niniejszej rozprawie można stwierdzić, że możliwe jest wykorzystanie znajomości mechanizmu przemiany bainitycznej do modelowania kinetyki i mikrostruktury stali niskostopowych.

Uzyskane wyniki badań wskazały na mechanizm ścinania przemiany bainitycznej, a znając mechanizm przemiany możliwe jest analityczne projektowanie kinetyki przemiany i przewidywanie określonych mikrostruktur stali dla różnych zastosowań.

Opierając się na wynikach badań można sformułować następujące wnioski:

1. Wykorzystując ustalone cechy przemiany bainitycznej, które wskazują na mechanizm ścinania przemiany, możliwe jest modelowanie kinetyki przemiany i mikrostruktury bainitycznej stali niskostopowych.
2. Na podstawie zbadanego mechanizmu ścinania przemiany istnieją możliwości modelowania mikrostruktury bainitycznej polegające na regulacji położenia linii T_0' i wpływu położenia tej linii na stopień przemiany bainitycznej i morfologię bainitu. Ponieważ maksymalne dopuszczalne stężenie węgla w nieprzemienionym austenicie ograniczone jest linią T_0' , zatem wszystkie czynniki, które zwiększają graniczne stężenie węgla będą zwiększały stopień przemiany bainitycznej.
3. Ze względu na mechanizm ścinania przemiany bainitycznej istnieje możliwość analitycznego oszacowania warunków przemiany austenitu w bainit górny lub bainit dolny, co pozwala na przewidywanie rodzaju powstającej mikrostruktury bainitycznej, a w konsekwencji umożliwia regulację własności mechanicznych.

4. Model kinetyki przemiany bainitycznej oparty na mechanizmie przemiany i uwzględniający zmianę wielkości listew ferrytu bainitycznego z temperaturą przemiany oraz wydzielanie cementytu umożliwia prawidłowe przewidywanie szybkości oraz stopnia przemiany bainitycznej w stalach, w których zachodzi intensywne wydzielanie cementytu zarówno w bainicie dolnym, jak i górnym. Pozwala na modelowanie kinetyki przemiany z uwzględnieniem składu chemicznego stali, wielkości ziarna austenitu oraz wydzielania cementytu, co wpływa na końcowe stężenie węgla w austenicie.
5. Wydaje się możliwe wytwarzanie bezwęglkowych bainitycznych nanostrukturalnych stali wykorzystując konwencjonalną obróbkę cieplną w połączeniu z projektowaniem składu chemicznego bez dodawania drogich składników stopowych. Mikrostruktura bainityczna może powstawać przy wykorzystaniu umiarkowanych czasów przemiany.
6. Podczas procesu izotermicznego wygrzewania nie obserwuje się pogrubiania uprzednio utworzonych listew bainitu, zaobserwowano jedynie proces ich koalescencji prowadzący do powstania szerokich listew ferrytu bainitycznego. Ferryt bainityczny rośnie w formie skupisk cienkich listew znanych jako wiązki bainitu. Wiązka jako całość zarodkuje na granicach ziaren austenitu i rośnie w głąb ziaren za pomocą powtarzanego zarodkowania nowych listew, przeważnie w pobliżu wierzchołka listew już istniejących. Obserwacje wzrostu listew bainitu dolnego wskazują na tworzenie i koalescencję krótkich listew, co zgodne jest z hipotezą wzrostu poprzez kolejne zarodkowanie i wzrost mechanizmem ścinania. W rezultacie przemiany w niskiej temperaturze powstaje mikrostruktura w nanoskali w objętości próbki. Mikrostrukturę tę uzyskuje się bez nadmiernego wprowadzania drogich dodatków stopowych.
7. Przeprowadzone z zastosowaniem transmisyjnych mikroskopów elektronowych obserwacje na cienkich foliach granic międzyfazowych rozdzielających perlit i nieperlityczny eutektoid od bainitu wskazują na wyraźną zmianę morfologii, dyspersji faz i orientacji krystalograficznej ferrytu zachodzącą na granicy. Widoczny jest brak kontynuacji i ciągłości we wzroście ferrytu w trakcie gwałtownego ochłodzenia z zakresu eutektoidalnego do bainitycznego. Wskazuje to na różne mechanizmy tych przemian.
8. Mikrostrukturalne obserwacje i badania dylatometryczne wskazują na przemianę eutektoidalną i bainityczną, jako przemiany zachodzące według całkowicie różnych mechanizmów. Przemiana bainityczna zachodzi w dwóch oddzielnych etapach; pierwszy etap to wzrost ferrytu mechanizmem ścinania, po którym ewentualnie następuje wydzielanie węglików. Reakcja wydzielania węglików w bainicie górnym i dolnym jest zjawiskiem wtórnym, które zachodzi po utworzeniu ferrytu bainitycznego. W niektórych stalach, na przykład 17G2V, 15HM2, 15HM2VT oraz 35HGS reakcja wydzielania węglików jest tak wolna, że dla celów praktycznych bainit stanowi mieszaninę tylko ferrytu bainitycznego i wzbogaconego węglem austenitu szczątkowego. Jest on określany mianem bainitu bezwęglkowego.
9. Austenit blokowy ma bezpośredni związek ze zjawiskiem niepełnej przemiany. Czynniki eliminujące zjawisko niepełnej przemiany będą jednocześnie zmniejszały

zawartość austenitu szczątkowego. Krótki czas przemiany izotermicznej oznacza zachowanie dużej ilości austenitu blokowego, czyli korzystne jest wydłużenie czasu przemiany. Jednak po długim czasie przemiany obok austenitu warstwowego i ferrytu bainitycznego (struktura dająca korzystny kompromis udarności i wytrzymałości) pojawiają się wydzielenia cementytu z austenitu, co obniża udarność. Należy znaleźć kompromis, czyli taki czas, aby nastąpił dostateczny postęp przemiany, ale nie rozpoczęło się wydzielenie węglików. Sprowadza się to do określenia tzw. „okna obróbczego”.

Ponadto uzyskano wyniki potwierdzające niektóre wcześniejsze doniesienia, że stężenie węgla w nieprzemienionym austenicie po zahamowaniu przemiany bainitycznej jest zbliżone do zawartości $x_{T_0'}$ odpowiadającej linii T_0' , nie osiąga jednak wartości określonej dla stanu ograniczonej równowagi dla węgla (constrained carbon equilibrium – CCE). Przemiana zatrzymuje się przedwcześnie, zanim stężenie węgla w austenicie szczątkowym osiąga wartość dla stanu pararównowagi, czyli granicę A_3' . Wyniki te nie potwierdzają modelu przemiany opartego na dyfuzyjnym mechanizmie bocznego wzrostu stopni.

LITERATURA

- [1] Aaronson H.I., 1962. The proeutectoid ferrite and the proeutectoid cementite reactions. [In:] Decomposition of Austenite by Diffusional Processes, H.I. Aaronson, V.F. Zackay (eds). Interscience Publishers, New York, 387-546.
- [2] Aaronson H.I., 1993. Atomic mechanisms of diffusional nucleation and growth and comparisons with their counterparts in shear transformations. Metall. Trans. 24A, 241-276.
- [3] Aaronson H.I., Domian H.A., Pound G.M., 1966. Thermodynamics of the Austenite→Proeutectoid Ferrite Transformation I, Fe-C Alloys. Trans. Metall. Soc. AIME 236, 753-767.
- [4] Aaronson H.I., Domian H.A., Pound G.M., 1966. Thermodynamics of the Austenite→Proeutectoid Ferrite Transformation II, Fe-C-X Alloys. Trans. Metall. Soc. AIME 236, 768-781.
- [5] Aaronson H.I., Furuhashi T., Hall M.G., Hirth J.P., Nie J.F., Purdy G.R., Reynolds Jr. W.T., 2006. On the mechanism of formation of diffusional plate-shaped transformation products. Acta Materialia 54, 1227-1232.
- [6] Aaronson H.I., Hall M.G., 1994. A History of the Controversy over the Roles of Shear and Diffusion in Plate Formation above M_d and a Comparison of the Atomic Mechanisms of These Processes. Metall. Mater. Trans. 25A, 1797-1819.
- [7] Aaronson H.I., Muddle B.C., Nie J.F., Hirth J.P., 2002. Comparison of interfacial structure-related mechanisms in diffusional and martensitic transformations. Metall. Mater. Trans. 33A, 2541-2547.
- [8] Aaronson H.I., Reynolds Jr. W.T., 1988. The bainite reaction. Proc. of the Conference "Phase Transformations '87". Institute of Metals, London, 301-308.
- [9] Aaronson H.I., Reynolds Jr. W.T., Hu H., Liu S.K., 1989. Comments on Reply to Discussion of "The Bainite Transformation in a Silicon Steel". Metall. Trans. 20A, 324-330.
- [10] Aaronson H.I., Reynolds W.T., Shiflet G.J., Spanos G., 1990. Bainite Viewed Three Different Ways. Metall. Trans. 21A, 1343-1380.
- [11] Aaronson H.I., Rigsbee J.M., Trivedi R.K., 1986. Comments on an overview of the bainite reaction. Scripta Metall. 20, 1299-1304.
- [12] Aaronson H.I., Spanos G., Reynolds W.T., 2002. A progress report on the definitions of bainite. Scripta Materialia 47, 139-144.
- [13] Ågren J., 1982. Computer simulations of the austenite/ferrite diffusional transformations in low alloyed steels. Acta Metall. 30, 841-851.
- [14] Ågren J., 1986. A revised expression for the diffusivity of carbon in binary Fe-C austenite. Scripta Metall. 20, 1507-1510.
- [15] Ågren J., 1989. A simplified treatment of the transition from diffusion controlled to diffusion-less growth. Acta Metall. 37, 181-189.
- [16] Babu S.S., Bhadeshia H.K.D.H., 1990. The Transition from Bainite to Acicular Ferrite in Reheated Fe-Cr-C Weld Deposits. Materials Science and Technology 6, 1005-1020.
- [17] Barbacki A., 1976. Próba uogólnienia mechanizmu wydzielania węglików stopowych podczas przemiany austenitu w ferryt na przykładzie węglików wanadu i molibdenu. Rozprawy nr 73, Politechnika Poznańska, Poznań.
- [18] Bhadeshia H.K.D.H., 1980. The lower bainite transformation and the significance of carbide precipitation. Acta Metall. 28, 103-114.

- [19] Bhadeshia H.K.D.H., 1981. A rationalization of shear transformations in steels. *Acta Metall.* 29, 1117-1130.
- [20] Bhadeshia H.K.D.H., 1981. Driving force for martensitic transformation in steels. *Metal Science* 15, 175-177.
- [21] Bhadeshia H.K.D.H., 1981. Thermodynamic extrapolation and martensite-start temperature of substitutionally alloyed steels. *Metal Science* 15, 178-180.
- [22] Bhadeshia H.K.D.H., 1981. Diffusion of carbon in austenite. *Metal Science* 15, 477-479.
- [23] Bhadeshia H.K.D.H., 1982. Thermodynamic analysis of isothermal transformation diagrams. *Metal Science* 16, 159-165.
- [24] Bhadeshia H.K.D.H., 1982. Application of first-order quasichemical theory to transformations in steels. *Metal Science* 16, 167-169.
- [25] Bhadeshia H.K.D.H., 1985. Diffusion-controlled growth of ferrite plates in plain-carbon steels. *Materials Science and Technology* 1, 497-504.
- [26] Bhadeshia H.K.D.H., 1987. Diffusional and Displacive Transformations. *Scripta Metall.* 21, 1017-1022.
- [27] Bhadeshia H.K.D.H., 1988. Proc. Int. Conf. Phase Transformations'87 „Bainite in steels” (ed. G.W. Lorimer). Inst. of Metals, London, 309-314.
- [28] Bhadeshia H.K.D.H., 1992. *Bainite in Steels*. The Institute of Materials, London.
- [29] Bhadeshia H.K.D.H., 1999. The bainite transformation: unresolved issues. *Mater. Sci. Eng.* A273-275, 58-66.
- [30] Bhadeshia H.K.D.H., 1999. Some phase transformations in steels. *Materials Science and Technology* 15, 22-29.
- [31] Bhadeshia H.K.D.H., 2001. *Bainite in steels*. 2nd ed., The Institute of Materials, London.
- [32] Bhadeshia H.K.D.H., 2002. The Design of Strong Tough and Affordable Engineering Alloys. Institution of Mechanical Engineers. The 37th John Player Memorial Lecture, London, 1-5.
- [33] Bhadeshia H.K.D.H., 2003. Silicon-Rich Bainitic Steel Welds. Proc. of International Conference: Joining & Welding Solutions to Industrial Problems, JWRI, Osaka University, 43-52.
- [34] Bhadeshia H.K.D.H., 2005. High Performance Bainitic Steels. *Materials Science Forum* 500-501, 63-74.
- [35] Bhadeshia H.K.D.H., Christian J.W., 1990. Bainite in steels. *Metall. Trans.* 21A, 767-797.
- [36] Bhadeshia H.K.D.H., David S.A., Vitek J.M., Reed R.W., 1991. Stress induced transformation to bainite in Fe-Cr-Mo-C pressure vessel steel. *Materials Science and Technology* 7, 686-698.
- [37] Bhadeshia H.K.D.H., Edmonds D.V., 1979. The Bainite Transformation in a Silicon Steel. *Metall. Trans.* 10A, 895-907.
- [38] Bhadeshia H.K.D.H., Edmonds D.V., 1980. The mechanism of bainite formation in steels. *Acta Metall.* 28, 1265-1273.
- [39] Bhadeshia H.K.D.H., Waugh AR., 1982. Bainite: An atom probe study of the incomplete reaction phenomenon. *Acta Metall.* 30, 775-84.
- [40] Caballero F.G., Bhadeshia H.K.D.H., Mawella K.J.A., Jones D.G., Brown P., 2001. Design of novel high strength bainitic steels, Parts I and II. *Materials Science and Technology* 17, 512-522.

- [41] Caballero F.G., Miller M.K., Babu S.S., Garcia-Mateo C., 2007. Atomic scale observations of bainite transformation in high carbon high silicon steel. *Acta Materialia* 55, 381-390.
- [42] Chang L.C., 1995. 'Bainite transformation and novel bainitic rail steels'. PhD thesis, Cambridge.
- [43] Chang L.C., 2004. Microstructures and reaction kinetics of bainite transformation in Si-rich steels. *Mater. Sci. Eng. A368*, 175-182.
- [44] Chang L.C., Bhadeshia H.K.D.H., 1995. Austenite films in bainitic microstructures. *Materials Science and Technology* 11, 874-881.
- [45] Chen J.K., Vandermeer R.A., Reynolds Jr. W.T., 1994. Effect of Alloying Elements upon Austenite Decomposition in Low-C Steels. *Metall. Mater. Trans.* 25A, 1367-1379.
- [46] Chester N.A., Bhadeshia H.K.D.H., 1997. Mathematical Modelling of Bainite Transformation Kinetics. *Journal de Physique Colloque C5*, 7, 41-46.
- [47] Cohen M., Olson G.B., Clapp P.C., 1979. Proc. of Int. Conf. on Martensitic Transformations, ICOMAT 79, Boston, Massachusetts, p.1.
- [48] Christian J.W., 1962. The origin of surface relief effects in phase transformations. [In:] *Decomposition of austenite by diffusional processes*, H.I. Aaronson, V.F. Zackay (eds). Interscience Publishers, New York. 371-386.
- [49] Christian J.W., 1975. *Theory of Transformations in Metals and Alloys*. 2nd edition, Pt. 1, Pergamon Press, Oxford.
- [50] Christian J. W., 1990. Analyses of Lattice and Shape Deformations and of Atomic Shuffles in Martensitic Transformation. *Mater. Sci. Eng. A127*, 215-227.
- [51] Christian J.W., 1994. Crystallographic theories, interface structures, and transformation mechanisms. *Metall. Mater. Trans.* 25A, 1821-1839.
- [52] Christian J. W., Edmonds D.V., 1983. *Phase Transformations in Ferrous Alloys*. (ed. A.R. Marder, J.I. Goldstein), p. 293, TMS-AIME, Warrendale, Pennsylvania.
- [53] De Cooman B.C. (ed.), 2002. *International Conference on TRIP-Aided High Strength Ferrous Alloys-Proceedings*. Antwerp: Technologisch Instituut VZW.
- [54] Dunn W.W., McLellan R.B., 1970. The Application of a Quasichemical Solid Solution Model to Carbon Austenite. *Metall. Trans.* 1, 1263-1265.
- [55] Dyson D.J., Holmes B., 1970. Effect of alloying additions on the lattice parameter of austenite. *J. Iron Steel Inst.* 208, 469-474.
- [56] Edmonds D.V., He K., Rizzo F.C., De Cooman B.C., Matlock D.K., Speer J.G., 2006. Quenching and partitioning martensite – A novel steel heat treatment. *Materials Science and Engineering A438-440*, 25-34.
- [57] Ehrenfest P., 1933. *Proc. Acad. Sci., Amsterdam*, 36, 153.
- [58] Enomoto M., 2002. Partition of carbon and alloying elements during the growth of ferrous bainite. *Scripta Materialia* 47, 145-149.
- [59] Fisher J.C., 1949. The Free Energy Change Accompanying the Martensite Transformation in Steels. *Metals Transactions* 185, 688-690.
- [60] Goldenstein H., Aaronson H.I., 1990. Overall Reaction Kinetics and Morphology of Austenite Decomposition between the Upper Nose and the M_s of a Hypoeutectoid Fe-C-Cr Alloy. *Metall. Trans.* 21A, 1465-1478.
- [61] Hehemann R.F., Kinsman K.R., Aaronson H.I., 1972. A debate on the bainite reaction. *Metall. Trans.* 3, 1077-1094.
- [62] Hillert M., 1962. [In:] *Decomposition of austenite by diffusional processes*, V.F. Zackay, H.I. Aaronson (eds). Wiley Interscience, New York.

- [63] Hillert M., 1975. Lectures on the Theory of Phase Transformations (ed. H.I. Aaronson), Amer. Inst. Mining, Metallurgical and Petroleum Engrs, NY, 1-44.
- [64] Hillert M., 1994. Diffusion in Growth of Bainite. Metall. Mater. Trans. 25A, 1957-1966.
- [65] Hillert M., 1994. Importance of crystallography in growth of pearlite. Scripta Metallurgica et Materialia 31, 1173-1174.
- [66] Hillert M., 2002. Paradigm shift for bainite. Scripta Materialia 47, 175-180.
- [67] Hillert M., Ågren J., 2004. On the definitions of paraequilibrium and orthoequilibrium. Scripta Materialia 50, 697-699.
- [68] Hillert M., Höglund L., 2003. The bay phenomenon in steels with reasonably strong carbide formers. [In:] Austenite Formation and Decomposition. E.B. Damm, M. Merwin (eds.). Warrendale, PA: TMS/ISS, 3-14.
- [69] Hillert M., Höglund L., Ågren J., 1993. Escape of carbon from ferrite plates in austenite. Acta Metall. Mater. 41, 1951-1957.
- [70] Honeycombe R.W.K., 1980. Ferrite, Metal Science 6, 201-214.
- [71] Honeycombe R.W.K., Bhadeshia H.K.D.H., 1995. Steels, microstructure and properties. London.
- [72] Hultgren A., 1947. Isothermal transformation of austenite. ASM Transactions 39, 915-1005.
- [73] Hultgren A., 1951. Isoterm omvandling av austenit. Jernkontorets Annaler 135, 403-494.
- [74] Josefsson B., Andren H.O., 1989. Recent Trends in Welding Science and Technology (eds. S.A. David, J. Vitek). ASM Inst., OH, 243.
- [75] Kaufman L., Clougherty E.V., Weiss R.J., 1963. The lattice stability of metals. III. Iron. Acta Metallurgica 11, 323-335.
- [76] Kinsman K.R., Aaronson H.I., 1967. Transformation and Hardenability in Steels. Climax Molybdenum Co., Ann Arbor, 39.
- [77] Kirkaldy J.S., Thomson B.A., Baganis E.A., 1978. Hardenability Concepts with Applications to Steel. TMS-AIME, Warrendale, PA, 82-125.
- [78] Ko T., Cottrell S.A., 1952. The Formation of Bainite. J. Iron Steel Inst. vol. 172, 307-313.
- [79] Lacher R., 1937. Proc. Camb. Philos. Soc. 33, 518.
- [80] Liu S.K., Reynolds W.T., Hu H., Shiflet G.J., Aaronson H.I., 1985. Discussion of "The Bainite Transformation in a Silicon Steel". Metall. Trans. 16A, 457-466.
- [81] Liu S.K., Yang D.G., Zhu D.G., Zhang J., 1994. The influence of the Alloying Elements upon the Transformation Kinetics and Morphologies of Ferrite Plates in Alloy Steels. Metall. and Mater. Trans. 25A, 1991-2000.
- [82] Lobo J.A., Geiger G.H., 1976. Thermodynamics and solubility of carbon in ferrite and ferritic Fe-Mo alloys. Metall. Trans. 7A, 1347-1357.
- [83] Lobo J.A., Geiger G.H., 1976. Thermodynamics of carbon in austenite and Fe-Mo austenite. Metall. Trans. 7A, 1359-1364.
- [84] Ławrynowicz Z., 1995. Analiza zmian stężenia węgla w austenicie w trakcie przemiany bainitycznej w stali 0,2C-1V-2 Mn. Konferencja N-T „Współczesne problemy w metaloznawstwie i technologiach bezwiotrowych”, Zesz. Nauk. ATR w Bydgoszczy, Mechanika 38, 27-38.
- [85] Ławrynowicz Z., 1995. An Investigation of the Mechanism of Bainite Transformation in Fe-Cr-Mo-V-Ti-C steel. Proc. 5th World Seminar on Heat Treatment and Surface Engineering, ISSST, Isfahan, Iran, 26-28 September 1995.

- [86] Ławrynowicz Z., 1995. Investigation of the incomplete reaction phenomenon during bainite transformation in Fe-C-Cr-Mo steel. Conference Proc. in Papers Volume of the XIV-th International Scientific Conference Advanced Materials & Technologies, Gliwice-Zakopane, 257-266.
- [87] Ławrynowicz Z., 1995. Morfologia bainitu w doświadczalnej stali 0,15C-1Cr-2Mo. Inżynieria Materiałowa 1(84), 3-9.
- [88] Ławrynowicz Z., 1996. Kinetyka izotermicznej przemiany bainitycznej i mikrostruktura bainitu w stali 35HGS. Inżynieria Powierzchni – Surface Engineering 2, 40-50.
- [89] Ławrynowicz Z., 1996. Badania struktury bainitycznej w eksperymentalnej stali 15HM2. Zesz. Nauk. ATR w Bydgoszczy, Mechanika 40, 89-103.
- [90] Ławrynowicz Z., 1998. Ocena wybranych metod szacowania współczynnika dyfuzji węgla w austenicie. Zesz. Nauk. ATR w Bydgoszczy, Mechanika 43, 283-287.
- [91] Ławrynowicz Z., 1998. Przemiana bainityczna: ocena doboru współczynnika dyfuzji węgla w austenicie w oparciu o zmierzoną grubość warstw austenitu szczytkowego. Zesz. Nauk. ATR w Bydgoszczy, Mechanika 43, 289-297.
- [92] Ławrynowicz Z., 1999. Mechanism of bainite transformation in Fe-Cr-Mo-V-Ti-C steel. International Journal of Engineering 12, 81-86.
- [93] Ławrynowicz Z., 2001. Mechanizm rozwoju struktury bainitu dolnego w stali Cr-Mn-Si. Zesz. Nauk. ATR w Bydgoszczy, Mechanika 50, 55-63.
- [94] Ławrynowicz Z., 2002. Redystrybucja węgla podczas przemiany bainitycznej w stalach niskowęglowych. Inżynieria Materiałowa 2, 73-75.
- [95] Ławrynowicz Z., 2002. Carbon Partitioning During Bainite Transformation in Low Alloy Steels. Materials Science and Technology 18, 1322-1324.
- [96] Ławrynowicz Z., 2003. Sieci neuronowe w inżynierii materiałowej – określanie grubości płytek ferrytu bainitycznego. Inżynieria Powierzchni – Surface Engineering 4, 28-35.
- [97] Ławrynowicz Z., 2004. Grubość listew bainitu: ocena metod szacowania grubości w stalach niskostopowych. Technologie i Materiały 2, Politechnika Gdańska, 90-101.
- [98] Ławrynowicz Z., 2004. Przemiana bainityczna: matematyczne modelowanie kinetyki przemiany. Zesz. Nauk. Politechniki Poznańskiej, Budowa Maszyn i Zarządzanie Produkcją 1, 35-46.
- [99] Ławrynowicz Z., 2004. Transition from Upper to Lower Bainite in Fe-C-Cr Steel. Materials Science and Technology 20, 1447-1454.
- [100] Ławrynowicz Z., 2006. A discussion on the mechanism of bainite transformation in steels. Technologie i Materiały 4, Politechnika Gdańska, 149-155.
- [101] Ławrynowicz Z., Barbacki A., 1988. Struktura i własności mechaniczne bainitu w stali 0,2C-1V-2Mn. Archiwum Nauki o Materiałach 9(4), 301-316.
- [102] Ławrynowicz Z., Barbacki A., 1995. The Mechanism of Bainite Transformation in Fe-Cr-Mn-Si-C steel. Proc. of the Science Conference Advanced Manufacturing Technology, AMTECH'95, Rouse, 1-9.
- [103] Ławrynowicz Z., Barbacki A., 1995. Mechanizm przemiany bainitycznej i morfologia bainitu w doświadczalnych stalach Fe-Cr-Mo-C oraz Fe-Cr-Mo-V-Ti-C. Archiwum Nauki o Materiałach 16(4), 275-293.
- [104] Ławrynowicz Z., Barbacki A., 1996. Analiza mechanizmu izotermicznej przemiany bainitycznej w stali Cr-Mn-Si. Archiwum Nauki o Materiałach 17(2), 127-147.

- [105] Ławrynowicz Z., Barbacki A., 2002. Features of Bainite Transformation in Steels. *Advances in Materials Science* 2(1), 5-32.
- [106] Ławrynowicz Z., Dymski S., 2006. Mechanism of bainite transformation in ductile iron ADI. *Archives of Foundry Engineering* 6, 171-176.
- [107] Ławrynowicz Z., Dymski S., 2006. Application of the mechanism of bainite transformation to modelling of processing window in ductile iron ADI. *Archives of Foundry Engineering* 6, 177-182.
- [108] Ławrynowicz Z., Dymski S., 2007. Analysis of carbon diffusion during bainite transformation in ADI. *Archives of Foundry Engineering* 7, 87-92.
- [109] Ławrynowicz Z., Dymski S., 2007. Carbon concentration of austenite in austempered ductile iron (ADI). *Archives of Foundry Engineering* 7, 93-99.
- [110] Ławrynowicz Z., Dymski S., 2008. Analysis of carbon partitioning during ausferritic reaction in ADI. *Archives of Foundry Engineering* 8, 69-74.
- [111] Ławrynowicz Z., Dymski S., 2008. Carbon diffusion during bainite reaction in austempered ductile iron. *Advances in Materials Science* 8, 75-87.
- [112] Matas S.J., Hehemann R.F., 1961. The structure of bainite in hypoeutectoid steels. *Trans. AIME* 221, 179-185.
- [113] McLellan R.B., Dunn W.W., 1969. *J. Phys. Chem. Solids* 30, 2631-2637.
- [114] Muddle B.C., Nie J.F., 2002. Formation of bainite as a diffusional-displacive phase transformation. *Scripta Materialia* 47, 187-192.
- [115] Mujahid S.A., Bhadeshia H.K.D.H., 1992. Partitioning of carbon from supersaturated ferrite plates. *Acta Metall. Mater.* 40, 389-396.
- [116] Mujahid S.A., Bhadeshia H.K.D.H., 1993. Coupled diffusional/displacive transformations: effect of carbon concentration. *Acta Metall. Mater.* 41, 967-73.
- [117] Mujahid S.A., Bhadeshia H.K.D.H., 2001. Coupled diffusional/displacive transformations: addition of substitutional alloying elements. *J. of Physics D: Applied Physics* 34, 2573-2580.
- [118] Olson G.B., 1987. Interphase kinematics and the roles of structure and composition in solid-state transformations. *Scr. Metall.* 21, 1023-1028.
- [119] Olson G.B., Bhadeshia H.K.D.H., Cohen M., 1989. Coupled diffusional/displacive transformations. *Acta Metall.* 37, 381-389.
- [120] Olson G.B., Bhadeshia H.K.D.H., Cohen M., 1990. Coupled diffusional/displacive transformations. Part II. Solute trapping. *Metall. Trans.* 21A, 805-809.
- [121] Quidort D., Bréchet Y., 2002. The role of carbon on the kinetics of bainite transformation in steels. *Scripta Materialia* 47, 151-156.
- [122] Peet M., Babu S.S., Miller M.K., Bhadeshia H.K.D.H., 2004. Three-dimensional atom probe analysis of carbon distribution in low-temperature bainite. *Scripta Materialia* 50, 1277-1281.
- [123] Rees G. I., Bhadeshia H.K.D.H., 1992. Bainite transformation kinetics. Part 1. Modified model. *Materials Science and Technology* 8, 985-992.
- [124] Reynolds Jr. W.T., Li F.Z., Shui C.K., Aaronson H.I., 1990. The Incomplete Transformation Phenomenon in Fe-C-Mo Alloys. *Metall. Trans.* 21A, 1433-1463.
- [125] Reynolds Jr. W.T., Liu S.K., Li F.Z., Hartfield S., Aaronson H.I., 1990. An investigation of the Generality of Incomplete Transformation to Bainite in Fe-C-X Alloys. *Metall. Trans.* 21A, 1479-1491.

- [126] Sajjadi S.A., Zebarjad S.M., 2007. Isothermal transformation of austenite to bainite in high carbon steels. *J. of Mater. Proces. Techn.* 189, 107-113.
- [127] Sałtykow S.A., 1970. *Stereometriczeskaja metallografija*. Metallurgizdat, Moskwa.
- [128] Sandvik B.P.J., 1982. The Bainite Reaction in Fe-Si-C Alloys: The Primary Stage. *Metall. Trans.* 13A, 777-787.
- [129] Sandvik B.P.J., 1982. The Bainite Reaction in Fe-Si-C Alloys: The Secondary Stage. *Metall. Trans.* 13A, 789-800.
- [130] Sarikaya M., Thomas G., Steeds J.W., Barnard S.J., Smith G.D.W., 1982. Solute element partitioning and austenite stabilization in steels. [In:] *Proc. of an International Conference on Solid to Solid Phase Transformations*, H.I. Aaronson (ed.). Warrendale, PA, TMS, 1421-1425.
- [131] Scott C.P., Drillet J., 2007. A study of the carbon distribution in retained austenite. *Scripta Materialia* 56, 489-492.
- [132] Shiflet G.J., Bradley J.R., Aaronson H.I., 1978. A Re-examination of the Thermodynamics of the Proeutectoid Ferrite Transformation in Fe-C Alloys. *Metall. Trans.* 9A, 999-1008.
- [133] Shiflet G.J., Aaronson H.I., 1990. Growth and Overall Transformation Kinetics above the Bay Temperature in Fe-C-Mo Alloys. *Metall. Trans.* 21A, 1413-1432.
- [134] Siller R.H., McLellan R.B., 1969. The Variation with Composition of the Diffusivity of Carbon in Austenite. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 245, 697-700.
- [135] Siller R.H., McLellan R.B., 1970. The Application of First Order Mixing Statistics to the Variation of the Diffusivity of Carbon in Austenite. *Metall. Trans.* 1, 985-988.
- [136] Smith R.P., 1953. *Acta Metall.* 1, s. 578.
- [137] Spanos G., 1994. The Fine Structure and Formation Mechanism of Lower Bainite. *Metall. Mater. Trans.* 25A, 1967-1980.
- [138] Speer J.G. (ed.), 2004. *International Conference on Advanced High-Strength Sheet Steels for Automotive Applications Proceedings*. Warrendale, PA: AIST.
- [139] Speer J.G., Edmonds D.V., Rizzo F.C., Matlock D.K., 2004. Partitioning of carbon from supersaturated plates of ferrite, with application to steel processing and fundamentals of the bainite transformation. *Current Opinion in Solid State & Materials Science* 8, 219-237.
- [140] Speer J.G., Matlock D.K., De Cooman B.C., Schroth J.G., 2003. Carbon partitioning into austenite after martensite transformation. *Acta Mater.* 51, 2611-2622.
- [141] Speer J.G., Matlock D.K., De Cooman B.C., Schroth J.G., 2005. Comments on 'On the definitions of paraequilibrium and orthoequilibrium' and 'Author's reply'. *Scr. Mater.* 52, 83-88.
- [142] Speer J.G., Streicher A.M., Matlock D.K., Rizzo F., Krauss G., 2003. Quenching and partitioning: a fundamentally new process to create high strength TRIP sheet microstructures. [In:] *Austenite formation and decomposition*, E.B. Damm, M. Merwin (eds). Warrendale, PA: TMS/ISS, 505-522.
- [143] Speich G.R., 1969. Tempering of Low-Carbon Martensite. *Trans. AIME* 245, 2553-2564.
- [144] Srinivasan G.R., Wayman C.M., 1968. The Crystallography of the Bainite Transformation. *Acta Metall.* 16, 621-636.

- [145] Stark I., Smith G.D.W., Bhadeshia H.K.D.H., 1990. The Distribution of Substitutional Alloying Elements during the Bainite Transformation. *Metall. Trans.* 21A, 837-844.
- [146] Takahashi M., Bhadeshia H.K.D.H., 1990. Model for transition from upper to lower bainite. *Materials Science and Technology* 16, 592-603.
- [147] Takahashi M., Bhadeshia H.K.D.H., 1991. A Model for the Microstructure of Some Advanced Bainitic Steels. *Materials Transactions, JIM* 32(8), 689-696.
- [148] Trivedi R., Pound G.M., 1967. The Effect of Concentration-Dependent Diffusion Coefficient on the Migration of Interphase Boundaries. *J. Applied Physics* 38, 3569-3576.
- [149] Tszeng T.C., 2000. Autocatalysis in bainite transformations. *Materials Science and Engineering A* 293, 185-190.
- [150] Uhrenius B., 1973. Optimization of Parameters Describing the Carbon-Metal Interactions in Ternary Austenite. *Scandinavian Journal of Metallurgy* 2, 177-182.
- [151] Van Dooren D., De Cooman B.C., Thibaux P., 2004. Theoretical modeling of the bainitic transformation in TRIP steels. [In:] *Proc. of the International Conference on Advanced High-Strength Sheet Steels for Automotive Applications*, J.G. Speer (ed.). Warrendale, PA, AIST, 247-257.
- [152] Yang Z.G., Fang H.S., 2005. An overview on bainite formation in steels. *Current Opinion in Solids State & Mater. Sci.* 9, 277-286.
- [153] Wells C., Batz W., Mehl R.F., 1950. *Trans. Metall. Soc. AIME.* 188, 553.
- [154] Zener C., 1946. Kinetics of the decomposition of austenite. *Trans. AIME* 167, 550-583.

PRÓBA WYKORZYSTANIA MECHANIZMY PRZEMIANY BAINITYCZNEJ DO MODELOWANIA KINETYKI I MIKROSTRUKTURY STALI NISKOSTOPOWYCH

Streszczenie

Mechanizm przemiany bainitycznej nie został dotąd poznany, mimo wielu prac zarówno doświadczalnych, jak i teoretycznych. Do opisu przemiany bainitycznej proponowane są dwa modele: dyfuzyjny i model mechanizmem ścinania. Celem pracy było zbadanie i zweryfikowanie fundamentalnych cech przemiany bainitycznej w stalach niskowęglowych, a następnie wykorzystanie ich do modelowania kinetyki przemiany i powstającej mikrostruktury.

W części doświadczalnej wykorzystano sześć gatunków stali, z których trzy były stalami znormalizowanymi z różną zawartością węgla i składników stopowych. Kolejne trzy stale doświadczalne, tj. 17G2V, 15HM2 i 15HM2VT z węglnikami włóknistymi i szeregowymi wykorzystano do oceny definicji mikrostrukturalnej bainitu. Próbkę po dwustopniowej obróbce cieplnej badano za pomocą dylatometru i transmisyjnych mikroskopów elektronowych oraz optycznej metalografii. Wykresy fazowe badanych stopów oraz granice międzyfazowe obliczano za pomocą quasi-chemicznych modeli termodynamicznych.

Badano następujące czynniki dotyczące mechanizmu przemiany bainitycznej:

- stężenie węgla w austenicie nieprzemienionym w chwili zahamowania przemiany bainitycznej,
- proces pogrubiania listew ferrytu bainitycznego podczas przemiany izotermicznej,
- obserwacje granic międzyfazowych nieperlityczny eutektoid/bainit i perlit/bainit techniką cienkich folii za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego.

Wyznaczone stężenie węgla w austenicie szczytkowym odniesiono do granic fazowych badanych stali. Stwierdzono, że przemiana zatrzymuje się, gdy średnie stężenie węgla w austenicie szczytkowym jest bardziej zbliżone do krzywej T_0' , niż do granicy A_3' . Stopień wzbogacenia węglem austenitu nieprzemienionego jest również mniejszy od składu odpowiadającego stanowi CCE. Takie wyniki sugerują, że bainit rośnie za pomocą mechanizmu ścinania, lecz wkrótce po zahamowaniu przemiany węgiel jest usuwany do austenitu szczytkowego lub wydziela się w postaci węglików. Wydzielanie węglików jest zjawiskiem wtórnym w odniesieniu do fazy wiodącej, którą jest ferryt bainityczny. Wydzielanie cementytu umożliwia większy stopień przemiany bainitycznej. Stwierdzono, że listwy ferrytu utworzone w początkowym etapie przemiany nie pogrubiają się podczas dalszego wygrzewania, co zaprzecza dyfuzyjnemu mechanizmowi przemiany.

Opierając się na zbadanym mechanizmie przemiany zmodyfikowano teorię kinetyki przemiany bainitycznej, określającej stopień przemiany w funkcji czasu, temperatury, składu chemicznego i wielkości ziarna. Zmodyfikowany model uwzględnia cechy mechanizmu przemiany bainitycznej, jak wydzielenie cementytu oraz zmianę objętości listew ferrytu z temperaturą przemiany. Przewidywania tego modelu co do szybkości i stopnia przemiany są zgodne z wynikami doświadczalnymi.

Analizowano również związek między obecnością określonych składników stopowych a morfologią bainitu. Wskazano na możliwość regulowania stopnia przemiany bainitycznej i morfologii austenitu szczytkowego poprzez zmianę położenia linii T_0' w kierunku większego stężenia węgla w austenicie.

**THE ATTEMPT OF THE USING OF THE BAINITE TRANSFORMATION
MECHANISM TO MODELLING OF KINETICS AND MICROSTRUCTURE
OF THE LOW ALLOY STEELS**

Summary

The mechanism of bainite transformation in steels has not been established despite much work both experimentally and theoretically. Both diffusional and displacive models have been proposed in the past to describe the mechanism of bainite transformation. The aim of this work was to determine and verify fundamental features of bainite transformation in low alloy steels and to use them to modelling the kinetics of reaction and resulting microstructure.

For experimental part of the work six steels were used. Three of them are normalised steels with different carbon concentration and substitutional alloying elements. Next three experimental steels, eg. 17G2V, 15HM2 and 15HM2VT with fibrous and interphase precipitation are used to evaluation of the microstructure definition of bainite. The samples after two-stage heat treatment were examined by means of high speed dilatometer and transmission electron microscopy assisted by optical metallography. The phase diagrams and interface boundaries were calculated using quasi-chemical thermodynamic model.

The following factors of the mechanism of bainite reaction have been put under investigation:

- carbon concentration of the residual austenite at the point where the formation of bainite ceases,
- thickening process of bainitic ferrite laths during prolonged isothermal annealing,
- transmission electron microscopy observation of thin foils of the interface boundaries: non-pearlitic eutectoid/bainite and pearlite/bainite.

The determined carbon concentration of the residual austenite was compared with the phase boundaries for investigated steels. It was found that the reaction stopped when the average carbon concentration of the residual austenite is closer to the T_0' curve than the A_3' boundary. The determined level of carbon enrichment of untransformed austenite was also lower than corresponding to CCE compositions. The results suggest that bainite grows by displacive transformation but carbon atoms partition into the residual austenite (or precipitate as carbides), shortly after growth is arrested. The precipitation of carbides is therefore a secondary event. A consequence of the precipitation of cementite is that the growth of bainitic ferrite can continue to a larger extent. It was found that the primary ferrite laths did not thicken during the subsequent isothermal holding. The results of thickening process of bainitic ferrite are contrary to the diffusional mechanism with a local equilibrium condition.

On the basis of the mechanism of bainite reaction the theory of the kinetics of the bainite transformation was improved for the evolution of bainite as a function of time, temperature, chemical composition and austenite grain size. The model takes into account the details of the mechanism of reaction including cementite precipitation and that the volume of ferrite laths changes with temperature. Predictions made using the model are shown to compare well against experimental isothermal transformation data.

Some applications of phase transformation theory were discussed with emphasis on the quantitative aspects of alloying element effects towards the prediction of bainitic microstructures. The thermodynamic limit (T_0') was used to minimise the blocks of retained austenite by altering the substitutional solute content to shift the T_0' to a higher austenite carbon content.