



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗ
ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

Διπλωματική Εργασία

**Διερεύνηση του μπαινιτικού μετασχηματισμού σε
χάλυβες υψηλού πυριτίου**



Μάριος Μαρίου

Επιβλέπων: Αντώνης Καραντώνης, Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα 2015

*Στην αγαπημένη μου οικογένεια, τον πατέρα μου Νίκο, την μητέρα μου Αθηνά,
τον αδελφό μου Κωνσταντίνο, τον παππούδες μου Μάριο και Κώστα και τις
γιαγιάδες μου Ευγενία και Παναγούλα.*

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	6
Abstract.....	8
Ευχαριστίες.....	10
Κεφάλαιο 1(Θεωρητικό Μέρος).....	12
1.1 Γενική Εισαγωγή στους χάλυβες.....	12
1.2 Κρυσταλλικές δομές στο χάλυβα	13
1.3 Φάσεις του χάλυβα και Διάγραμμα φάσεων του χάλυβα.....	18
1.4 Διαγράμματα χρόνου-θερμοκρασίας-μετασχηματισμού φάσεων (TTT)...26	
1.5 Διαγράμματα συνεχούς ψύξης-μετασχηματισμού φάσεων (CCT).....	30
1.6 Θερμικές Κατεργασίες στους χάλυβες.....	34
1.6.1 Ανόπτηση.....	34
1.6.2 Βαφή.....	40
1.6.3 Επαναφορά.....	47
1.7 Σκλήρυνση.....	48
1.8 Κραματικά στοιχεία (επίδραση του κάθε στοιχείου του κράματος στις ιδιότητες του χάλυβα).....	56
1.9 Μετασχηματισμοί φάσεων στους χάλυβες.....	67
1.9.1 Διαχυτικοί Μετασχηματισμοί.....	68
1.9.2 Διατμητικοί μετασχηματισμοί.....	73
1.9.3 Μπαινιτικός μετασχηματισμός.....	76

1.10 Μοντελοποίηση του ισοθερμοκρασιακού σχηματισμού μπαινίτη στους χάλυβες.....	82
1.10.1 Το μοντέλο των Van Bohemen και Sietsma	82
Κεφάλαιο 2 (Πειραματικό Μέρος).....	87
2.1 Υλικό.....	87
2.2 Χαρακτηρισμός της μικροδομής.....	87
2.2.1 Διαστολομετρίες και θερμικές κατεργασίες.....	87
2.2.2 Ανάλυση Οπτικής Μικροσκοπίας (LOM analysis).....	92
2.2.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).....	92
2.3 Μοντέλο μετατροπής (conversional model) των δεδομένων της διαστολομετρίας σε κλάσμα μπαινιτικής φάσης.....	93
Κεφάλαιο 3 (Αποτελέσματα και Σχολιασμός).....	98
3.1 Αποτελέσματα και σχολιασμός των πειραμάτων διαστολομετρίας.....	98
3.2 Αποτελέσματα και σχολιασμός της ανάλυσης των δειγμάτων σε οπτικό μικροσκόπιο (LOM).....	103
3.2.1 Αποτελέσματα και σχολιασμός της τεχνικής ανάλυσης εικόνας (Image analysis).....	108
3.3 Αποτελέσματα και σχολιασμός της ανάλυσης των δειγμάτων σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	113
3.4 Αποτελέσματα και σχολιασμός των μοντέλων για τον μπαινιτικό μετασχηματισμό.....	117

3.4.1 Αποτελέσματα και σχολιασμός του μοντέλου μετατροπής
(conversional model).....117

3.4.2 Αποτελέσματα και σχολιασμός του μοντέλου των Van Bohemen και
Sietsma.....123

Κεφάλαιο 4.....132

4.1 Συμπεράσματα.....132

5. Βιβλιογραφία134

Περίληψη

Η ανάγκη της βιομηχανίας για δημιουργία προϊόντων χάλυβα με βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες, έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη νέων κραμάτων χάλυβα με σύνθετες μικροδομές. Μία από τις κύριες φάσεις αυτών των νέων χαλύβων είναι ο μπαινίτης. Αν και ο μπαινίτης παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στον καθορισμό των ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος, ο μηχανισμός του μετασχηματισμού του, εξακολουθεί να είναι ένα από τα πιο αμφιλεγόμενα θέματα στην επιστήμη των υλικών. Οι προτεινόμενοι μηχανισμοί είναι δύο, ο διαχυτικός και ο διατμητικός. Στην παρούσα εργασία ο μπαινιτικός μετασχηματισμός θεωρείται ότι ακολουθεί τον διατμητικό τρόπο ανάπτυξης.

Ο σκοπός της παρούσας μελέτης είναι να διερευνήσει και να κατανοήσει την κινητική του σχηματισμού του μπαινίτη κατά τον μετασχηματισμό του από την ωστενιτική φάση, κατά την διάρκεια ισοθερμοκρασιακών μετασχηματισμών σε θερμοκρασίες μόνο πάνω από την μαρτενσιτική περιοχή.

Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιήθηκαν δείγματα χάλυβα υψηλού πυριτίου και μαγγανίου, με χημική σύσταση $0.25\text{ C} - 3\text{ Mn} - 1.5\text{ Si}$.

Διεξήχθησαν πειράματα διστολομετρίας σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες της μπαινιτικής περιοχής. Τα δείγματα, μετά τις θερμικές κατεργασίες που έγιναν στο διστολόμετρο, αναλύθηκαν σε οπτικό μικροσκόπιο (LOM) και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) για τον χαρακτηρισμό της μικροδομής τους. Διαπιστώθηκε ότι, εκτός από μπαινίτη, στην μικροδομή υπάρχει μαρτενσίτης, υπολειπόμενος ωστενίτης και ορισμένα καρβίδια του σιδήρου.

Χρησιμοποιήθηκε ένα μοντέλο μετατροπής (conversional model), που αναπτύχθηκε από τους Lee και Lusk για την εξαγωγή του τελικού ποσοστού μπαινίτη στην μικροδομή του υλικού, μετά από τις θερμικές κατεργασίες που διεξήχθησαν στο διστολόμετρο. Το μοντέλο αυτό, βασίζεται στην αλλαγή της κρυσταλλικής δομής του χάλυβα καθώς αλλάζει φάσεις και πιο συγκεκριμένα στην αλλαγή της δομής από ωστενίτη σε μπαινίτη. Το συγκεκριμένο μοντέλο μετατροπής χρησιμοποιήθηκε με διάφορες τιμές σεμεντίτη στην μικροδομή του

χάλυβα και εξήχθη το συμπέρασμα ότι, παρά την υψηλή περιεκτικότητα του χάλυβα σε πυρίτιο, η καλύτερη προσέγγιση παρατηρείται υποθέτοντας τη μέγιστη θερμοδυναμικά επιτρεπόμενη παρουσία καρβιδίων του σιδήρου για τον συγκεκριμένο χάλυβα.

Πρόσφατες έρευνες έδειξαν ότι ο διατμητικός μηχανισμός σχηματισμού του μπαινίτη ταιριάζει καλύτερα για τον σχηματισμό κατώτερου μπαινίτη. Για το λόγο αυτό, αλλά και για την μελέτη της κινητικής του μετασχηματισμού χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο των Van Bohemen και Sietsma. Αποδείχθηκε ότι τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από το συγκεκριμένο μοντέλο είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα που λήφθηκαν από το διαστολόμετρο. Συνάγεται συνεπώς το συμπέρασμα ότι αυτό το μοντέλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί, εκτός από χαμηλού πυριτίου περιεκτικότητας χάλυβες, για τους οποίους αναπτύχθηκε αρχικά, και για χάλυβες υψηλού πυριτίου με την χρησιμοποίηση δύο μόνο παραμέτρων προσαρμογής, την παράμετρο αυτοκατάλυσης του μπαινιτικού μετασχηματισμού και την συγκέντρωση του άνθρακα του μπαινιτικού φερρίτη σε κάθε στιγμή.

Abstract

The demand of industrial applications for better mechanical properties of steels has resulted in the development of new steel grades with complex microstructures. One of the main phases of these new steels is bainite. Although bainite plays an increasing important role in determining the final properties of this type of material, the mechanism of bainite formation is still one of the most controversial topics in material science. In the present thesis bainite formation assumed to occur only by displacive growth.

The purpose of this study is to investigate and understand the kinetics of bainite formation during the decomposition of austenite, which occurs during the isothermal treatments above martensite start temperature.

For this reason, samples of high silicon and manganese steel, with chemical composition 0.25 C – 3 Mn – 1.5 Si, were used.

Dilatometer experiments were carried out in four different isothermal holding temperatures, all above martensite start temperature. The samples after the heat treatments were analyzed by light optical microscope (LOM) and scanning electron microscope (SEM) for microstructural characterization. It was found that apart from bainite, fresh martensite, retained austenite and some carbides are present in the microstructure.

A conversional model, developed by Lee and Lusk was used for deriving the bainite volume fraction after the isothermal treatments. It derives the dilatation data and to calculate the final bainite volume fraction. The model is based on the crystal structure change of each phase and in the enrichment of the solute atoms in solid solution. Conversional model was used with different cementite fractions and it was concluded that despite the high silicon content of the steel, the best fitting was obtained by assuming the maximum thermodynamically permissible carbide precipitation.

Most recent research results tend towards that the displacive approach of bainite formation fits better to lower bainite formation. For that reason a displacive nucleation based model of Van Bohemen and Sietsma was applied in order to understand the kinetics of the formation of bainite. It is shown that this model is in very good agreement with the experimental results obtained by dilatometry and it is concluded that this model can be used apart from low silicon containing steels, also for high silicon content with only two fitting parameters, the autocatalytic nucleation parameter and the carbon concentration of the bainitic ferrite.

Ευχαριστίες

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους ανθρώπους που βοήθησαν ώστε να ολοκληρωθεί η παρούσα διπλωματική εργασία.

Πρώτα από όλα, ευχαριστώ τον επιβλέποντα αυτής της εργασίας, Επίκουρο Καθηγητή στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, Αντώνη Καραντώνη που δέχθηκε να συνεργαστούμε και να εκπονήσω την εργασία αυτή με την δική του επίβλεψη. Ευχαριστώ θερμά επίσης τον καθηγητή Jilt Sietsma, ο οποίος ήταν ο υπεύθυνος καθηγητής μου στο TU Delft και ο οποίος μου έδωσε την ευκαιρία να εκπονήσω την διπλωματική μου σε ένα τόσο οργανωμένο και καλό πανεπιστήμιο και για 6 μήνες μου παρείχε όλα τα απαραίτητα στοιχεία που χρειάζεται ένας επιστήμονας ερευνητής ώστε να κάνει την δουλειά του απερίσπαστος. Τον ευχαριστώ επίσης για όλα τα meeting και τις συζητήσεις που είχαμε και βοήθησαν ουσιαστικά στην ολοκλήρωση της εργασίας.

Ευχαριστώ επίσης θερμά την καθημερινή μου επιβλέποντα στο TU Delft, dr. Pina Mecozzi για όλη τη βοήθεια και την υποστήριξη που μου προσέφερε από την πρώτη μέχρι την τελευταία μέρα της παραμονής μου στο πανεπιστήμιο. Κάθε φορά που ήθελα βοήθεια για κάποιο θέμα της εργασίας μου η Pina ήταν πάντα πρόθυμη να μου λύσει τις απορίες μου και να μου εξηγήσει την θεωρία των φαινομένων.

Ιδιαίτερα θέλω να σταθώ στην καθοριστική συμβολή του φίλου μου Κωνσταντίνου Γούλα όχι μόνο στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας αλλά και της συνεργασίας μου με το TU Delft. Ο κ. Γούλας ήταν ο άνθρωπος που μου έδωσε την ιδέα και με πρότεινε για να πάω να εκπονήσω την εργασία μου στο TU Delft και ο φίλος που με στήριζε όλο αυτό τον καιρό σε ότι και αν χρειαζόμουν κατά την παραμονή μου στην Ολλανδία. Κώστα σε ευχαριστώ για όλα !

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τον Λέκτορα στην Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Σπύρο Παπαευθυμίου για όλα τα καίρια σχόλια που έκανε κατά την διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας εργασίας. Ιδιαίτερα όμως θα ήθελα να τον ευχαριστήσω γιατί ήταν ο πρώτος άνθρωπος που το 2012 ως υπεύθυνος

μου στην εταιρία ELKEME A.E. μου έμαθε πάρα πολλά πράγματα για τον χάλυβα και τις μικροδομές του και ήταν ίσως ο πιο βασικός παράγοντας που αγάπησα αυτό το αντικείμενο και ασχολήθηκα με αυτό στην διπλωματική μου εργασία.

Ευχαριστώ επίσης τον Alfonso Navarro Lopez για την βοήθεια που μου προσέφερε ιδιαίτερα στο κομμάτι των μοντέλων και για όλες τις αναλύσεις που μου έκανε για το μοντέλο των Van Bohemen και Sietsma.

Κατά την εξάμηνη παραμονή μου στο TU Delft γνώρισα πολλά και ενδιαφέροντα άτομα και φίλους με τους οποίους περνούσα αρκετή ώρα καθημερινά στο πανεπιστήμιο. Θα ήθελα λοιπόν να ευχαριστήσω την Bijna, την Zaloo, τον Tungky, τον Elias, τον Ankit και τον Ashwath για όλες τις ωραίες στιγμές που περνάγαμε καθημερινά στο TU Delft.

Δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω τον φίλο μου Θοδωρή Κωστόπουλο ο οποίος με βοήθησε στην μετάφραση και συγγραφή της παρούσας εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω από τα βάθη της καρδιάς μου την οικογένειά μου. Δεν θα είχα καταφέρει τίποτα από όσα έχω πετύχει μέχρι σήμερα χωρίς την βοήθειά και την παιδεία που μου προσέφερε και μου προσφέρει όλα αυτά τα χρόνια. Ευχαριστώ λοιπόν τον πατέρα μου, Νίκο, την μητέρα μου, Αθηνά, τον αδερφό μου, Κωνσταντίνο τους παππούδες μου Μάριο και Κώστα και τις γιαγιάδες μου Ευγενία και Παναγούλα για όλη την αγάπη και την στήριξη που μου δείχνουν όλα αυτά τα χρόνια της ζωής μου και συνεχίζουν να μου δείχνουν από όπου και αν βρίσκονται.

Κεφάλαιο 1 (Θεωρητικό Μέρος)

1.1 Γενική Εισαγωγή στους χάλυβες

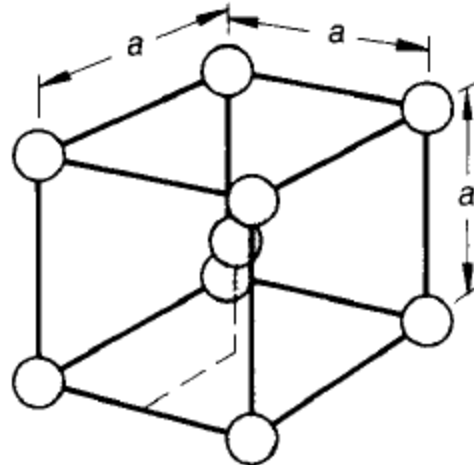
Ο χάλυβας είναι ένα κράμα σιδήρου και άνθρακα και είναι ένα από τα πιο σύνθετα και ευρέως χρησιμοποιούμενα υλικά, λόγω της αφθονίας του σιδήρου στον φλοιό της γης, της υψηλής θερμοκρασίας τήξης του σιδήρου (1534 °C), μια σειρά από μηχανικές ιδιότητες, όπως μέτριο (200-300 MPa) όριο διαρροής, με εξαιρετική ολκιμότητα σε πέραν των 1400 MPa τάση διαρροής, με δυσθραυστότητα έως 100 MPa/m², και συναφείς μικροδομές που παράγονται από μετασχηματισμούς φάσης στερεάς κατάστασης με μεταβολή του ρυθμού ψύξης από την ωστενιτική κατάσταση [1]. Ο άνθρακας, και κάποια εγκλείσματα μέσα στο σίδηρο λειτουργούν ως παράγοντες σκλήρυνσης οι οποίοι εμποδίζουν την μετατόπιση των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα του σιδήρου. Ο άνθρακας σε τυπικά κράματα χάλυβα μπορεί να είναι έως 2.1% κατά βάρος.

Σήμερα, πάνω από 1.3 δισεκατομμύρια τόνοι χάλυβα παράγονται ετησίως. Είναι ένα σημαντικό υλικό που χρησιμοποιείται σε κτίρια, υποδομές, εργαλεία, πλοία, αυτοκίνητα, μηχανές, συσκευές, και σε στρατιωτικές εφαρμογές. Ο χάλυβας γενικά προσδιορίζεται από διάφορες ποιότητες που ορίζονται από διάφορα πρότυπα. Παρά τις αξιόπαινες προσπάθειες από τους επιστήμονες και τους μηχανικούς να κατανοήσουν πλήρως τους μηχανισμούς αλλαγής φάσεων της μικροδομής στους χάλυβες, συνεχίζουν να παρουσιάζονται νέες προκλήσεις για τους ερευνητές, λόγω της πολυπλοκότητας των αντιδράσεων μετασχηματισμού φάσης και το ευρύ φάσμα των μικροδομών και ιδιοτήτων του χάλυβα.

1.2 Κρυσταλλικές δομές στο χάλυβα

Άλφα σιδήρος ή φερρίτης

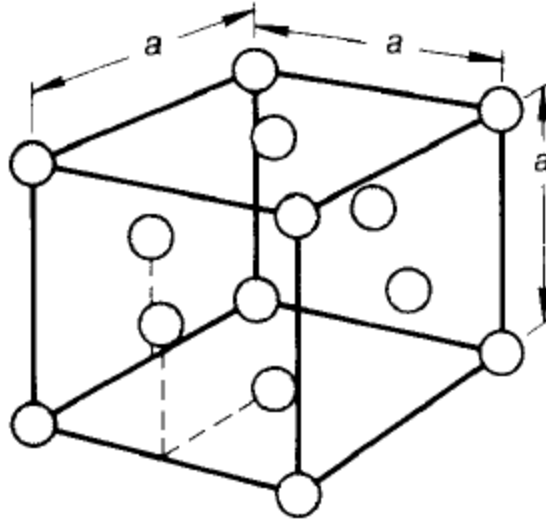
Ο καθαρός σίδηρος, οι χάλυβες και άλλα μέταλλα όπως V, Cr, Mo και W έχουν κυβικό χωροκεντρομένο σύστημα την (BCC) στη κρυσταλλική δομή τους σε θερμοκρασία δωματίου, το οποίο χαρακτηρίζεται από τη κυψελίδα που απεικονίζεται στο Σχήμα 1. Ο καθαρός σίδηρος με κρυσταλλική δομή BCC, ονομάζεται α-σίδηρος ή φερρίτης, διαθέτει ένα άτομο στο κέντρο του κύβου και ένα άτομο σε κάθε μια γωνία της κυψελίδας και αποτελείται από 2 άτομα ανά κυψελίδα. Ο αριθμός ατομικής πλήρωσης, ο οποίος αντιπροσωπεύει το κλάσμα όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας που καταλαμβάνεται από δύο άτομα, για αυτήν την δομή είναι 0.68. Η σταθερά πλέγματος του φερρίτη σε θερμοκρασία δωματίου είναι 0.286 nm [2]. Ο φερρίτης έχει πιο ανοιχτή (λιγότερο πυκνή) κρυσταλλική δομή από την άλλη δομική σύσταση του σιδήρου, που ονομάζεται γάμμα-σίδηρος ή ωστενίτης. Οι κρυσταλλικές δομές στις οποίες τα άτομα είναι όσο το δυνατόν πιο κοντά μεταξύ τους έχουν 12 κοντινά γειτονικά άτομα, και ως εκ τούτου, η μορφή BCC του σιδήρου είναι μια πιο ανοιχτή ή λιγότερο πυκνή δομή από τη δομή γάμμα σιδήρου που περιγράφεται στη συνέχεια. Η διαφορά στην ατομική πάκτωση μεταξύ άλφα και γάμμα σιδήρου είναι υπεύθυνη για τη διαστολή του όγκου η οποία λαμβάνει χώρα όταν η υψηλότερη πυκνότητα γάμμα σιδήρου μετατρέπεται σε άλφα σιδήρου κατά την ψύξη. Τόσο ο φερρίτης όσο και ο ωστενίτης είναι αρκετά μαλακοί και όλκιμοι. Μετρήσεις δείχνουν ότι οι μέσες ιδιότητές τους περιλαμβάνουν την αντοχή εφελκυσμού περίπου στα 40.000 psi και επιμήκυνση 40%. Ο φερρίτης είναι σιδηρομαγνητικός κάτω από 768 °C και παραμαγνητικός σε θερμοκρασίες από 768 έως 910 °C. Η θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει μέρος αυτός ο μαγνητικός μετασχηματισμός ονομάζεται θερμοκρασία Curie [3].



Σχήμα 1: Κυβικό χωροκεντρωμένο σύστημα κρυσταλλικής δομής (BCC).

Γάμμα-σιδήρος ή ωστενίτης

Ο ωστενίτης καθώς και άλλα μέταλλα όπως Al, Νί, Ου, Ag, Pt, και Au έχει κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα κρυσταλλικής δομής (FCC). Η μοναδιαία κυψελίδα της δομής αυτής φαίνεται στο Σχήμα 2 και έχει από ένα άτομο σε κάθε γωνία και ένα άτομο στο κέντρο του κάθε όψης. Κάθε άτομο σε κάθε γωνία μοιράζεται από οκτώ μοναδιαίες κυψελίδες που ενώνονται στη γωνία, ενώ κάθε άλλο άτομο μοιράζεται από δύο γειτονικές μοναδιαίες κυψελίδες. Για αυτό τον λόγο, υπάρχουν 4 άτομα ανά μοναδιαία κυψελίδα. Ο ατομικός παράγοντας πάκτωσης για τη δομή αυτή είναι 0.74. Η σταθερά πλέγματος του ωστενίτη είναι 0.356 nm [3], η οποία είναι μεγαλύτερη από εκείνη του φερρίτη. Ο γ-σίδηρος είναι η σταθερή μορφή του καθαρού σιδήρου σε θερμοκρασιακό εύρος που κυμαίνεται από 910 έως 1393 °C. Σε αντίθεση με το φερρίτη, ο ωστενίτης είναι παραμαγνητικός και είναι επίσης μαλακός και όλκιμος [3].



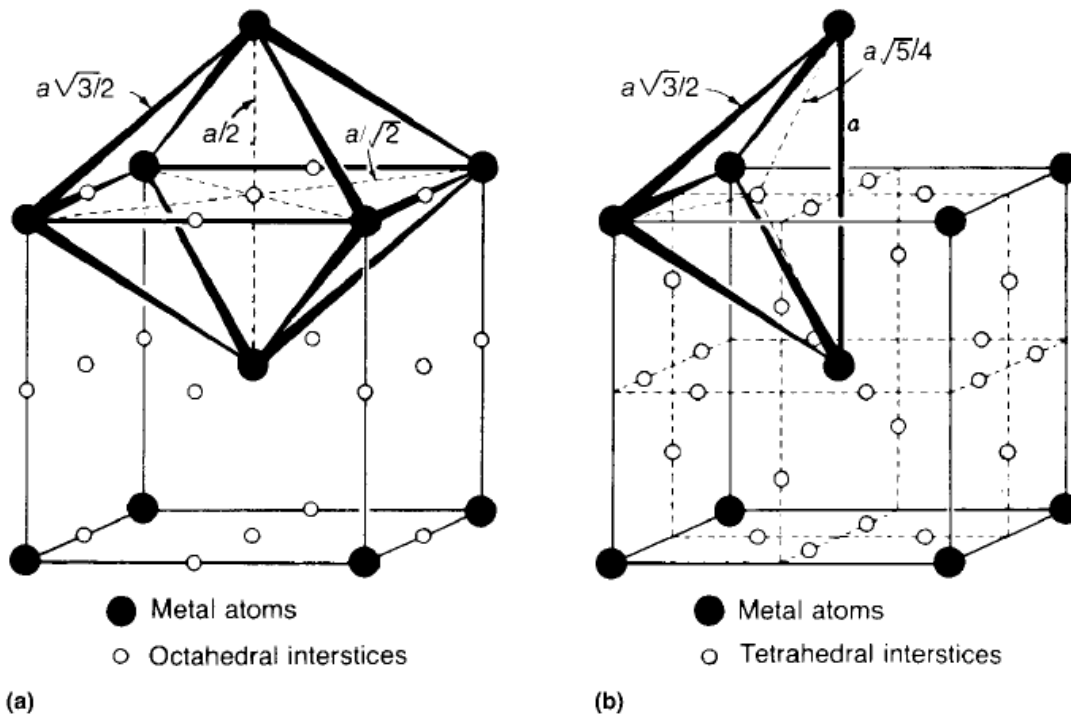
Σχήμα 2: Κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα κρυσταλλικής δομής (FCC).

Δέλτα-σίδηρος

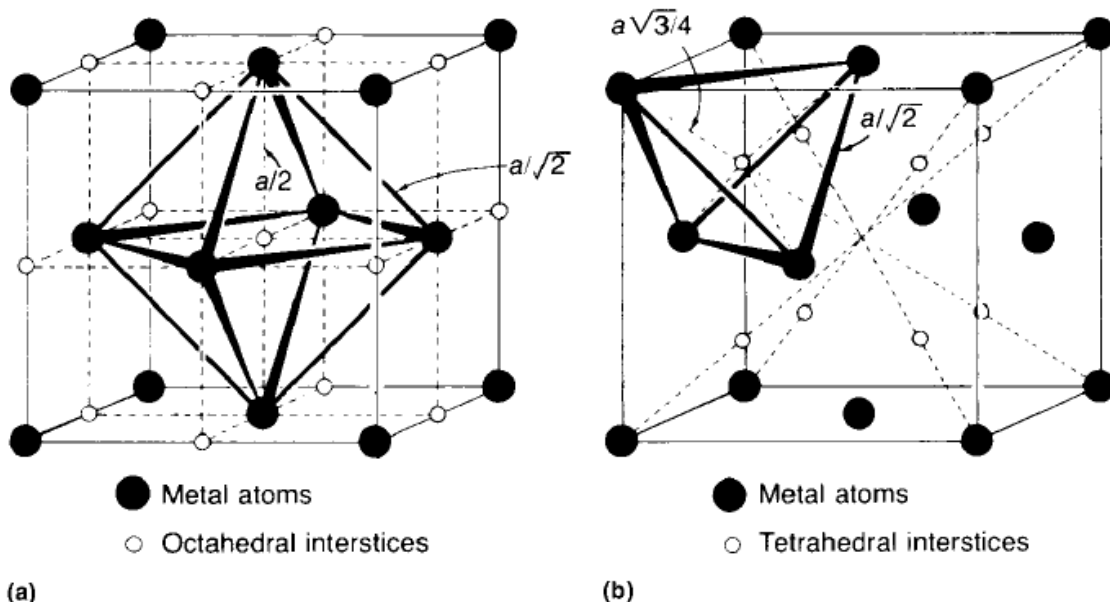
Η τρίτη φάση, που μπορεί να σχηματιστεί σε καθαρό σίδηρο είναι ο δέλτα φερρίτης, μία δομή BCC η οποία είναι κρυσταλλογραφικά ταυτόσημη με εκείνη της άλφα σιδήρου [4]. Ο δ-σίδηρος είναι σταθερός σε θερμοκρασίες μεταξύ 1393 και 1534 °C. Η σταθερά πλέγματός του είναι 0.289 nm και επίσης είναι μαλακό και όλκιμο. Η σκληρότητά και η επιμήκυνση του είναι παρόμοιες με εκείνες του φερρίτη και του ωστενίτη στις σταθερές μορφές τους [3]. Ο δ-φερρίτης σχηματίζεται μόνο σε θερμοκρασίες κοντά στο σημείο τήξης του σιδήρου. Επίσης είναι η πρώτη φάση που σχηματίζεται κατά την στερεοποίηση του σιδήρου και του χάλυβα [5]. Οι ομογενοποιημένοι χάλυβες στο ωστενιτικό εύρος γενικά μειώνουν σημαντικά το διαφορισμό που παράγεται κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης. Ο επικουρικός διαφορισμός μπορεί να παράγει μικροδομές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως ζώνες (banding). Επίσης, η μεταβολή του όγκου όταν ο δ-φερρίτης μετασχηματίζεται σε ωστενίτη μπορεί να οδηγήσει σε ρωγμές κατά τη διάρκεια της συνεχούς χύτευσης χάλυβα χαμηλού άνθρακα με το εύρος του άνθρακα να είναι από 0.08 έως 0.14% [6].

Κρυσταλλικές δομές σε κράματα Fe-C

Η κύρια διαφορά μεταξύ των δομών του φερρίτη και του ωστενίτη στο χάλυβα και των αντίστοιχων φάσεων καθαρού σιδήρου είναι η προσθήκη των ατόμων άνθρακα. Υπάρχουν δύο τύποι των διαμέσων κενών που μπορεί να γίνουν θέσεις για τα άτομα άνθρακα στις δομές BCC και FCC. Στο Σχήμα 3 και στο Σχήμα 4 απεικονίζονται τα κενά στην οκταεδρική και την τετραεδρική δομή BCC και FCC, αντίστοιχα.



Σχήμα 3: Ενδιάμεσα κενά σε : (α) οκταεδρική και (β) τετραεδρική δομή bcc.



Σχήμα 4: Ενδιάμεσα κενά σε : (α) οκταεδρική και (β) τετραεδρική δομή FCC.

Οι δύο τύποι των κενών αυτών, αντλούν τα ονόματά τους από τον αριθμό των πλευρών του πολυέδρου που σχηματίζεται από τα άτομα σιδήρου που περιβάλλουν μια δεδομένη θέση. Ένα άτομο άνθρακα έχει έξι γειτονικά άτομα σιδήρου σε μια οκταεδρική θέση και τέσσερα σε μια τετραεδρική θέση. Τα μεγέθη των διαφόρων κενών διαφέρουν σημαντικά. Στον ωστενίτη, υποθέτοντας ότι έχουμε σφαιρικά άτομα σιδήρου σε επαφή, μια οκταεδρική θέση θα μπορούσε να φιλοξενήσει ένα άτομο με ακτίνα 0.052 nm , αλλά μια τετραεδρική περιοχή θα μπορούσε να φιλοξενήσει ένα άτομο με ακτίνα 0.028 nm [7]. Τα άτομα άνθρακα έχουν ακτίνες 0.07 nm, και ως εκ τούτου πιο εύκολα στεγάζονται σε οκταεδρικά κενά ακόμα και αν απαιτείται κάποια επέκταση πλέγματος (lattice expansion). Στο φερρίτη οι ενδιάμεσες περιοχές είναι πολύ μικρότερες, και έτσι εξηγείται η πολύ περιορισμένη διαλυτότητα του άνθρακα. Μια τετραεδρική θέση στο φερρίτη θα μπορούσε να φιλοξενήσει ένα άτομο ακτίνας 0.035 nm και μια οκταεδρική θέση, ένα άτομο ακτίνας 0.019 nm. Οι οκταεδρικές θέσεις στο φερρίτη, ωστόσο, δεν είναι συμμετρικές (όπως επίσης φαίνεται στο Σχήμα 3), και ένα άτομο του άνθρακα θα εκτοπίσει μόνο τα δύο άτομα σε απόσταση $a/2$, και όχι αυτά σε μια απόσταση $a/\sqrt{2}$. Τα άτομα άνθρακα φαίνεται να προτιμούν τις θέσεις οκταεδρικές στο φερρίτη [7]. Επιπλέον, όσον αφορά το φερρίτη, λόγω του περιορισμένου

αριθμού των ατόμων άνθρακα που μπορεί να φιλοξενηθούν, το κρυσταλλικό πλέγμα παραμένει ουσιαστικά κυβικό. Εάν οι μεγάλοι αριθμοί των ατόμων άνθρακα που υπάρχουν στον ωστενίτη είναι παγιδευμένοι σε BCC οκταεδρικές θέσεις με ταχεία ψύξη, η κυβική δομή μπορεί να γίνει τετραγωνική. Η τελευταία δομή είναι η φάση του μαρτενσίτη, και ο σχηματισμός του είναι το αποτέλεσμα των θερμικών κατεργασιών σκλήρυνσης που περιγράφονται στα επόμενα κεφάλαια. Ο σεμεντίτης είναι η φάση που σχηματίζεται όταν η διαλυτότητα του άνθρακα στον φερρίτη και στον ωστενίτη υπερβαίνει ένα επιτρεπτό όριο και είναι σημαντικά εντελώς διαφορετική φάση από τα ενδιάμεσα στερεά διαλύματα. Επίσης ο σεμεντίτης είναι μία ένωση με μία συγκεκριμένη αναλογία ενός ατόμου άνθρακα προς τρία άτομα σιδήρου και συχνά αναφέρεται ως Fe_3C . Ακόμα περιέχει 6.67% C και θα μπορούσε να υπάρχει μόνος του μόνο σε ένα κράμα κατά την εν λόγω σύνθεση, σε αντίθεση με τον φερρίτη ή τον ωστενίτη, η οποίοι μπορεί να υπάρχουν ως ενιαίες φάσεις σε ένα εύρος περιεκτικότητας σε κράμα άνθρακα. Τέλος, ο σεμεντίτης έχει ορθορομβικό πλέγμα, με παραμέτρους πλέγματος $a = 0.452 \text{ nm}$, $b = 0.509 \text{ nm}$, και $c = 0.674 \text{ nm}$. Η μοναδιαία κυψελίδα του περιέχει 12 άτομα σιδήρου και 4 άτομα άνθρακα [4].

1.3 Φάσεις του χάλυβα και Διάγραμμα φάσεων του χάλυβα

Μία φάση είναι ένα τμήμα ενός συστήματος του οποίου οι ιδιότητες, η σύσταση και η κρυσταλλική δομή είναι ομοιόμορφες ή ομοιογενείς και διαχωρίζονται από το υπόλοιπο σύστημα με διακριτά όρια. Με τον όρο σύστημα εννοούμε ένα απομονωμένο και ομοιογενές τμήμα της ύλης, καθώς και τα συστατικά του που είναι τα στοιχεία που συνιστούν ή αποτελούν το σύστημα. Ένα σύστημα ενός συστατικού, είναι ένα ενιαίο στοιχείο (π.χ., καθαρός σίδηρος), ένα σύστημα δύο συστατικών είναι ένα μίγμα από δύο στοιχεία, που ονομάζονται δυαδικά κράματα και τέλος συστήματα τριών συστατικών είναι μίγματα από τρία στοιχεία, που ονομάζονται τριαδικά συστήματα [8]. Στην περίπτωση των κραμάτων τα στοιχεία είναι μεταλλικά.

Σε ένα διάγραμμα φάσης (που ονομάζεται επίσης διάγραμμα ισορροπίας), η θερμοκρασία αποτυπώνεται στον άξονα y και η σύσταση στον οριζόντιο άξονα x σε σταθερή πίεση. Το Σχήμα 5 δείχνει το διάγραμμα φάσης, όπου κάθε τμήμα δείχνει τόσο το μετασταθές $Fe-Fe_3C$ όσο και το σταθερό διάγραμμα Fe -γραφίτη. Το πρώτο αποτυπώνεται με πλήρεις γραμμές, και το δεύτερο με διακεκομμένες γραμμές [9-10]. Οι φάσεις που υπάρχουν στο $Fe-Fe_3C$ και $Fe-C$ διαγράμματα είναι τετηγμένο κράμα, ωστενίτης, α -φερρίτης, δ -φερρίτης, σεμεντίτης και γραφίτης. Αυτές οι φάσεις εναλλακτικά ονομάζονται συστατικά. Ωστόσο, δεν είναι όλα τα συστατικά ενιαίες φάσεις, αλλά μπορεί να είναι ένα μίγμα δύο φάσεων όπως π.χ. φερρίτη και σεμεντίτη ή περλίτη και μπαινίτη.

Το διάγραμμα $Fe-Fe_3C$ δεν είναι ένα πραγματικό διάγραμμα ισορροπίας αλλά ένα μετασταθές διάγραμμα ισορροπίας επειδή ο σεμεντίτης είναι μια μετασταθής φάση. Έπειτα από μεγάλο χρονικό διάστημα, ο σεμεντίτης θα αποσυντεθεί μέχρι να καταλήξει σε μια πιο σταθερή ή ισορροπημένη μορφή όπως είναι οι φάσεις του γραφίτη και του σιδήρου. Ωστόσο, σε περίπτωση που σχηματιστεί ο σεμεντίτης, μπορεί να υποστεί κατεργασία για όλους τους πρακτικούς σκοπούς ως μια φάση ισορροπίας [9]. Η μελέτη των διαγραμμάτων $Fe-Fe_3C$ και $Fe-C$ είναι πολύτιμη για την κατανόηση των θερμικών κατεργασιών, για τον ακριβή προσδιορισμό των φάσεων σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες, για τον έλεγχο των ιδιοτήτων των κραμάτων τους, καθώς και τις βασικές διαφορές μεταξύ των κραμάτων σιδήρου γενικότερα.

Οι καμπύλες υγροποίησης $ABCD$ ή $ABC'D'$ που φαίνονται στο Σχήμα 5 αναπαριστούν το όριο μεταξύ των περιοχών των δύο φάσεων και του υγρού. Η καμπύλη υγροποίησης AB είναι ουσιαστικά μια ευθεία γραμμή που ενώνει τη θερμοκρασία τήξης του σιδήρου και το τελικό σημείο της πρώτης ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης (σημείο B). Η οριζόντια γραμμή, HJB , στους $1493\text{ }^\circ\text{C}$ αντιπροσωπεύει την περιτηκτική θερμοκρασία. Η περιτηκτική αντίδραση, που συμβαίνει κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης του χάλυβα, μπορεί να εκφράζεται με την παρακάτω μορφή [3]:

Υγρό (0.51 wt% C, σημείο B) + στερεό (δ-φερρίτης, σημείο H)
← *Cooling/ heating* → ωστενιτική φάση (0.16 wt % C, σημείο J)

Το σημείο J ονομάζεται περιτηκτικό σημείο.

Η καμπύλη υγροποίησης BC της ωστενιτικής φάσης τελειώνει στο ευτηκτικό οριζόντιο σημείο και περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση [3]:

Υγρό (4.3 wt% C, σημείο Γ) ← *Cooling/ heating* → γ (2.06 wt% C, σημείο E) + Fe₃C (6.67wt% C, σημείο ΣΤ).

Έτσι, η οριζόντια γραμμή ECF στους 1147 °C αντιπροσωπεύει την ευτηκτική θερμοκρασία, και το σημείο C αντιπροσωπεύει το ευτηκτικό σημείο. Το ευτηκτικό μίγμα του γ και Fe₃C ονομάζεται λεδεμβουρίτης.

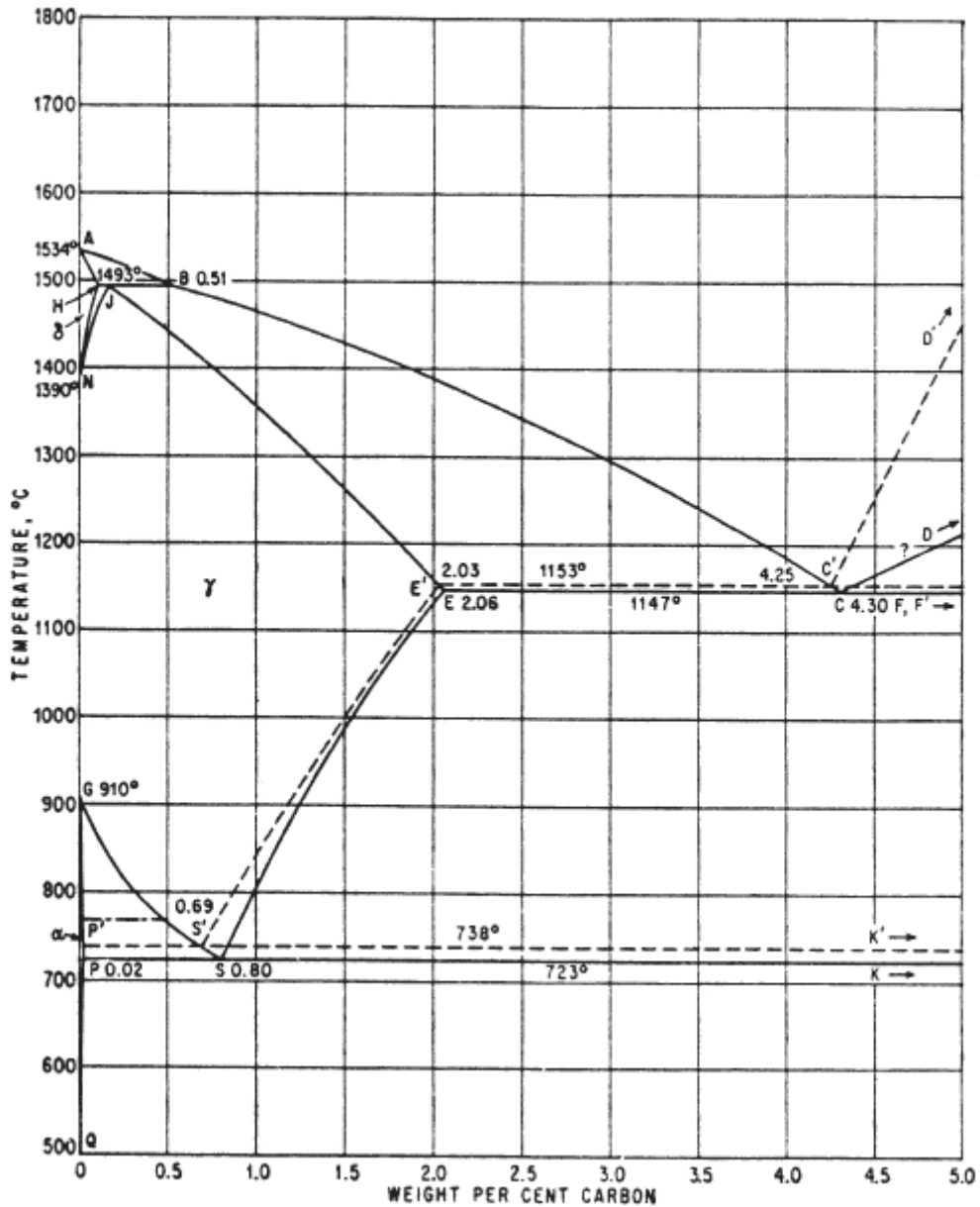
Η καμπύλη AJHCF αντιπροσωπεύει το όριο μεταξύ της περιοχής των δύο φάσεων και του στερεού. Η οριζόντια γραμμή PSK στους 723 °C αντιστοιχεί στην ευτηκτοειδή αντίδραση [3]:

γ-φάση (0.77wt% C, σημείο S) ← *Cooling/ heating* → α-φερρίτης (0.02wt% C, σημείο P) + Fe₃C (6.67wt% C, σημείο ΙΑ).

Αυτό το ευτηκτικό μίγμα είναι μία πολυστρωματική δομή που περιλαμβάνει εναλλαγή στρωμάτων του φερρίτη και του σεμεντίτη, και η οποία ονομάζεται περλίτης. Το ευτηκτικό σημείο έχει 0.8wt% περιεκτικότητα σε άνθρακα, και

φαίνεται στο Σχήμα 5 στο σημείο S. Είναι επομένως σαφές ότι το τμήμα του διαγράμματος που βρίσκεται μεταξύ των γραμμών που αντιπροσωπεύουν το τμήμα υγροποίησης και στερεοποίησης (ABCD και AJHCF, στο Σχήμα 5 αντίστοιχα) δείχνουν την στερεοποίηση του υγρού διαλύματος, ενώ η περιοχές μεταξύ του GSEC και του PSK καθώς και κάτω από το PSK αντιπροσωπεύουν την αποσύνθεση του ωστενίτη σε αργή ψύξη.

Μολονότι το διάγραμμα Fe-Fe₃C εκτείνεται από μία θερμοκρασία 1925 °C σε θερμοκρασία δωματίου, το αριστερό κάτω τμήμα του διαγράμματος (Σχήμα 5), η οποία βρίσκεται κάτω από 1035 °C, χρησιμοποιούνται συνήθως για τη θερμική επεξεργασία του χάλυβα, επειδή οι θερμικές κατεργασίες για τον χάλυβα περιλαμβάνουν σπάνια θερμοκρασίες πέρα από την τιμή αυτή. Το μεγάλο πεδίο φάσης του ωστενίτη δείχνει διαλυτότητα του άνθρακα σε αυτή τη δομή που κυμαίνεται από 0 έως 2.06wt% μέσω 0.8wt% άνθρακα στους 723 °C (Σχήμα 5).



Σχήμα 5: Το διάγραμμα φάσεων Fe-C [1].

Αυτή η μέγιστη διαλυτότητα του άνθρακα περιεκτικότητας 2.06 wt% αντιστοιχεί στο όριο μεταξύ χαλύβων και χυτοσιδήρων. Κράματα χάλυβα (Fe-C) με περιεκτικότητα σε άνθρακα έως 2.06 wt% χαρακτηρίζονται ως χάλυβες, καθώς και εκείνα που υπερβαίνουν το ποσοστό αυτό καλούνται χυτοσίδηροι. Στην πραγματικότητα, μόνο σε σπάνιες περιπτώσεις οι χρησιμοποιούμενοι χάλυβες έχουν περιεκτικότητα μεγαλύτερη από 1.1 wt% σε άνθρακα [8]. Η διαλυτότητα του άνθρακα στον α-σίδηρο (φερρίτη) είναι πολύ μικρή, με

μέγιστο περίπου στο 0.02% κ.β. άνθρακα στην ευτηκτική θερμοκρασία των 723 °C, και μειώνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας έως ότου γίνει περίπου 0.008 wt% στους 0 °C. Αυτή η μεγάλη διαφορά στη διαλυτότητα του άνθρακα στις δύο φάσεις του σιδήρου έχει μεγάλη σημασία για τις θερμικές κατεργασίες του χάλυβα. Οι χάλυβες επίσης ανάλογα με την συστασή τους υποδιαιρούνται σε υποευτηκτοειδής και υπερευτηκτοειδής. Αυτή η διάκριση προκύπτει ανάλογα με το αν σύνθεση τους βρίσκεται κάτω ή πάνω από την ευτηκτοειδή σύνθεση.

Ομοίως, το ίδιο ισχύει και για τους χυτοσιδήρους που υποδιαιρούνται και αυτοί σε υποευτηκτικούς και υπερευτηκτικούς, εάν η περιεκτικότητά τους σε άνθρακα είναι κάτω ή πάνω από την ευτηκτική σύνθεση, αντίστοιχα. Οι χάλυβες και οι λευκοί χυτοσίδηροι υπακούουν στο μετασταθές διάγραμμα φάσεων Fe-Fe₃C, ενώ οι υπόλοιποι χυτοσίδηροι (που αποτελούνται από γραφίτη που κατακρημνίζεται σε ένα στερεό πλέγμα μετάλλου, παρόμοια με του χάλυβα) υπακούουν τόσο στην ισορροπία Fe-γραφίτη και στο μετασταθές διαγράμματα φάσεων Fe-Fe₃C. Συνήθως η περιεκτικότητα σε άνθρακα κυμαίνεται από 2.2 έως 4.5 wt% για τους χυτοσιδήρους. Οι μικροδομές των χυτοσιδήρων, οι οποίες εξαρτώνται από την περιεκτικότητα σε άνθρακα και τον ρυθμό ψύξης, μπορεί να φανούν και από τα δύο διαγράμματα φάσης. Ωστόσο, διαπιστώθηκε αργότερα ότι η ανάλυση των μικροδομών των χυτοσιδήρων είναι πολύ πιο περίπλοκη από ό, τι εκείνη του χάλυβα αφού είναι πολύ πιο ευαίσθητοι στις συνθήκες επεξεργασίας που χρησιμοποιούνται σε κάθε περίπτωση.

Αξίζει να σημειωθεί εδώ ότι οι εμπορικοί χυτοσίδηροι δεν είναι απλά κράματα σιδήρου και άνθρακα, αλλά, αντίθετα, περιέχουν σημαντικές ποσότητες άλλων στοιχείων τα οποία έχουν σημαντικά και ισχυρά αποτελέσματα επί της δομής του χυτοσιδήρου. Το πιο σημαντικό πρόσθετο στοιχείο είναι το πυρίτιο και συνήθως κυμαίνεται από 1.0 έως 3.0%. Έτσι, μπορούμε να αντιμετωπίσουμε τους χυτοσιδήρους ως ένα τριαδικό κράμα Fe, C, και Si. Ωστόσο, χυτοσίδηροι συνήθως περιέχουν μικρές προσθήκες από S, Mn, P

και ιχνοστοιχεία όπως Al, Sn, Sb, και Bi, καθώς και αέρια στοιχεία όπως H, N, και O.

Οι χυτοσίδηροι μπορεί να διαφέρουν σε πολλά άλλα σημεία από τους χάλυβες. Για παράδειγμα, οι χυτοσίδηροι έχουν χαμηλή θερμοκρασία τήξης, χαμηλή ολκιμότητα, τα οποία μπορούν να περιορίσουν τις εφαρμογές τους. Οι τετηγμένοι χυτοσίδηροι είναι περισσότερο ρευστοί, λιγότερο δραστικοί με τον αέρα, και έχουν σχετικά χαμηλό κόστος σε σύγκριση με τους χάλυβες ή άλλα κοινά κράματα. Επιπλέον, μπορούμε να τους επεξεργαστούμε εύκολα. Έτσι, είναι ένα υλικό με μεγάλο μηχανολογικό ενδιαφέρον [2,11].

Μια άλλη διαφορά μεταξύ των χυτοσιδήρων και των χαλύβων είναι το γεγονός ότι οι ιδιότητες των χυτοσιδήρων καθορίζονται από τρεις παράγοντες, δηλαδή, τη χημική σύσταση, τον ρυθμό στερεοποίησης, και τον ρυθμό ψύξης, ενώ οι ιδιότητες του χάλυβα καθορίζονται κυρίως από τη χημική σύσταση και τις θερμικές κατεργασίες που εφαρμόζονται σε αυτόν. Η προσθήκη Si προωθεί την γραφίτιση στους χυτοσιδήρους. Με άλλα λόγια, το πυρίτιο είναι ο καταλυτικός παράγοντας που επιτρέπει την απελευθέρωση του άνθρακα για να εμφανίζεται στην μικροδομή. Η υψηλή θερμοκρασία και η παρουσία του πυριτίου σε ποσοστό μεγαλύτερο από 1% επιταχύνει την αντίδραση διασάσεως του Fe_3C , η οποία μπορεί να γραφεί ως εξής [5]:



Ως συνέπεια, οι χυτοσίδηροι μπορεί να περιέχουν άνθρακα σε ελεύθερη μορφή ως γραφίτη και σε συνδυασμένη μορφή ως σεμεντίτη. Είναι σαφές ότι ο χυτοσίδηρος μπορεί να στερεοποιηθεί σύμφωνα είτε με το ευσταθές σύστημα Fe-γραφίτη είτε με το μετασταθές Fe- Fe_3C . Ως αποτέλεσμα, το ευτηκτικό μπορεί να είναι γ-γραφίτης ή γ- Fe_3C (Λεδεβουρίτης). Αυτό είναι κάτι που διαφοροποιεί επίσης τους χυτοσιδήρους από τους χάλυβες επειδή οι τελευταίοι μπορούν να διαθέτουν μόνο τη συνδυασμένη μορφή του άνθρακα, δηλαδή σεμεντίτη. Ο σχηματισμός του χαμηλότερης πυκνότητας γραφίτη

κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης των προϊόντων χύτευσης σιδήρου προκαλεί την μειωμένη ή αμελητέα μεταβολή του όγκου του μετάλλου από υγρό σε στερεό. Αυτό επιτρέπει το σχηματισμό πολύ πολύπλοκων προϊόντων χύτευσης [11]. Το σχήμα και η κατανομή του ελεύθερου γραφίτη, παρά τις παραλλαγές στην σύνθεση, χρησιμοποιούνται συνήθως για την ταξινόμηση των χυτοσιδηρών.

Κρίσιμες θερμοκρασίες

Υπάρχουν τρεις θερμοκρασίες μετασχηματισμού, που συχνά αναφέρονται ως κρίσιμες θερμοκρασίες, οι οποίες παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον για τις θερμικές κατεργασίες του χάλυβα. Η θερμοκρασία A_1 είναι η ευτηκτική θερμοκρασία των $723\text{ }^\circ\text{C}$ στο διάγραμμα φάσης η οποία είναι το όριο μεταξύ φερρίτη-σεμεντίτη, ωστενίτη-φερρίτη ή ωστενίτη-σεμεντίτη. Η θερμοκρασία A_3 είναι η θερμοκρασία στην οποία ο α -σίδηρος μετατρέπεται σε γ -σίδηρο, που για καθαρό σίδηρο είναι $910\text{ }^\circ\text{C}$. Η γραμμή A_3 αντιπροσωπεύει το όριο μεταξύ του φερρίτη-ωστενίτη και των περιοχών του ωστενίτη. Ομοίως, η γραμμή A_{cm} είναι το όριο μεταξύ του σεμεντίτη-ωστενίτη και περιοχών του ωστενίτη. Η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ A_1 και A_3 ονομάζεται κρίσιμη θερμοκρασιακή κλίμακα. Μερικές φορές οι A_1 , A_3 , και A_{cm} γράφονται ως Ae_1 , Ae_3 , και Ae_{cm} , αντίστοιχα, υποδηλώνοντας τις συνθήκες ισορροπίας. Αυτές οι κρίσιμες θερμοκρασίες ανιχνεύονται από θερμική ανάλυση ή διαστολομετρία κατά τη διάρκεια θέρμανσης ή ψύξης, καθώς παρατηρείται κάποια θερμική υστέρηση (lag). Η θερμική υστέρηση που εμφανίζεται κατά τη θέρμανση υποδεικνύεται με το γράμμα C, που αντιπροσωπεύει την γαλλική λέξη *chauffage*, που σημαίνει θέρμανση. Ομοίως, η θερμική υστέρηση κατά την ψύξη υποδεικνύεται με το γράμμα r αντιπροσωπεύει την γαλλική λέξη *refroidissement*, δηλαδή ψύξη. Έτσι, υπάρχουν δύο σύνολα των κρίσιμων θερμοκρασιών: Ac_1 , Ac_3 και Ac_{cm} για τη θέρμανση και τα Ar_1 , Ar_3 , και Ar_{cm} για την ψύξη. Όσο μεγαλύτερος είναι ο ρυθμός θέρμανσης, τόσο υψηλότερο είναι το σημείο Ac . Αντίστοιχα, όσο μεγαλύτερος είναι ο ρυθμός ψύξης, τόσο

χαμηλότερο το σημείο A_g . Έτσι, όσο ταχύτεροι είναι οι ρυθμοί θέρμανσης και ψύξης, όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά μεταξύ των σημείων A_c και A_g .

Συνήθως, οι κρίσιμες θερμοκρασίες οι οποίες είναι απαραίτητες για τη θερμική κατεργασία των χαλύβων και των κραμάτων τους μπορούν να προσδιοριστούν πειραματικά. Υπάρχουν εμπειρικές σχέσεις που δείχνουν τις επιδράσεις των κραματικών στοιχείων στις κρίσιμες θερμοκρασίες, οι οποίες έχουν αναπτυχθεί μέσω πειραμάτων και πειραματικών δεδομένων [3].

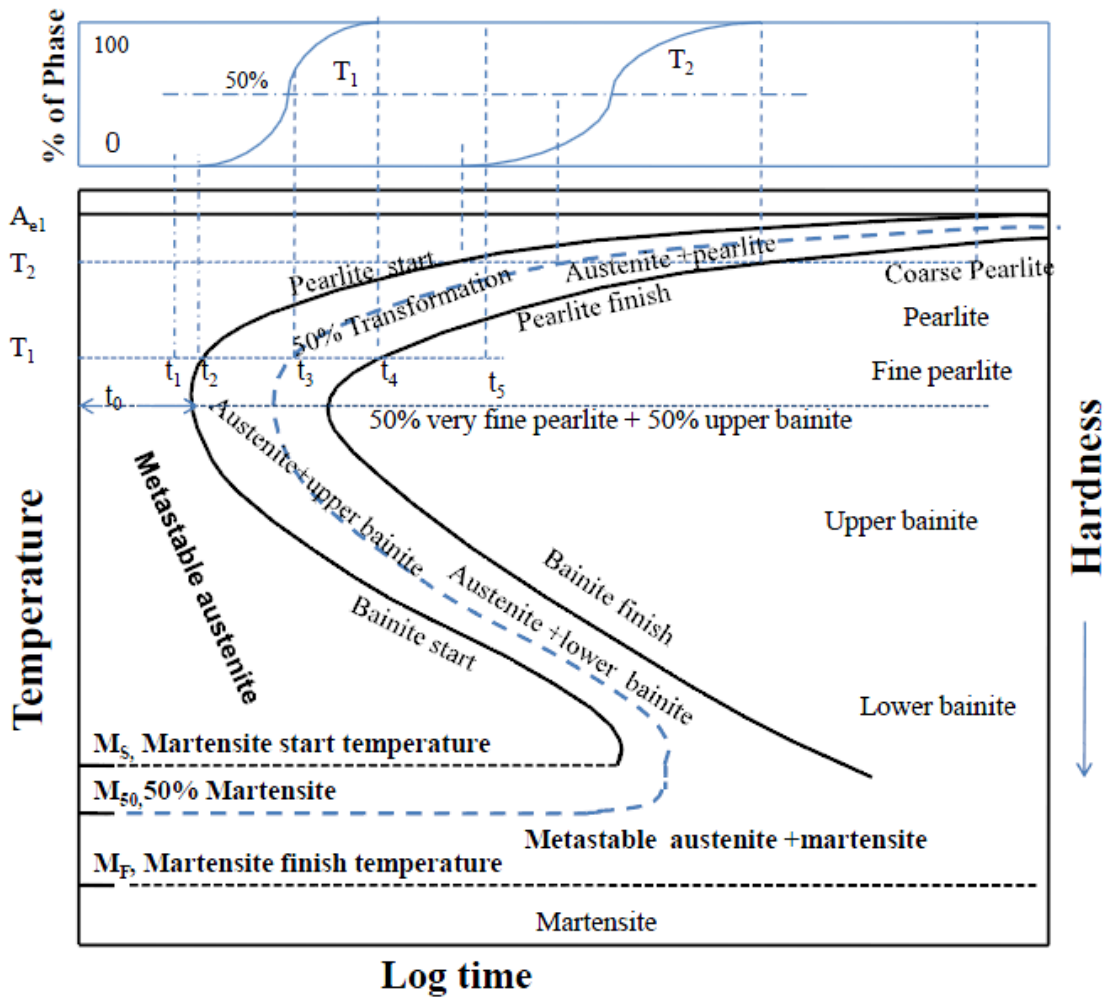
1.4 Διαγράμματα χρόνου-θερμοκρασίας-μετασχηματισμού φάσεων (TTT)

Το διάγραμμα ισοθερμικού μετασχηματισμού, εναλλακτικά γνωστό ως διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας-μετασχηματισμού (TTT), αντιπροσωπεύει τη σχέση χρόνου-θερμοκρασίας για την αποσύνθεση του ωστενίτη. Στα διαγράμματα αυτά, η θερμοκρασία είναι η τεταγμένη σε γραμμική κλίμακα, ο χρόνος είναι η τετμημένη, και αναπαριστάται σε λογαριθμική κλίμακα. Με τον τρόπο αυτό υποδηλώνονται οι χρόνοι που απαιτούνται για να ξεκινήσει και να ολοκληρωθεί ο μετασχηματισμός του ωστενίτη σε διάφορες μικροδομές υπό συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας [3]. Ο Davenport και ο Bain ήταν οι πρώτοι που ανέπτυξαν τέτοιου είδους διαγράμματα TTT του ευτηκτικού χάλυβα. Καθόρισαν τα τμήματα του περλίτη και του μπαινίτη, ενώ αργότερα ο Cohen τροποποίησε τα διαγράμματα αυτά και συμπεριέλαβε τις μαρτενσιτικές θερμοκρασίες έναρξης, M_s και λήξης του μετασχηματισμού M_f .

Τα διαγράμματα TTT συνήθως παράγονται με μια διαδικασία θερμικής κατεργασίας. Αρχικά γίνεται ωστενιτοποίηση των δειγμάτων χάλυβα στην κατάλληλη θερμοκρασία για κάθε διαφορετικό κράμα, έπειτα τα δείγματα μεταφέρονται γρήγορα σε ένα λουτρό άλατος (salt bath), κρατώντας τα εκεί για συγκεκριμένες χρονικές περιόδους και τέλος γίνεται μια τελική ψύξη με νερό. Άλλες τεχνικές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν εκτός από το λουτρό άλατος

είναι η διαστολομετρία, η μέθοδος ηλεκτρικής αντίστασης, η ανάλυση της μαγνητικής διαπερατότητας, in-situ τεχνικές όπως π.χ. X-ray, η ακουστική εκπομπή, τεχνικές θερμικής μέτρησης και τεχνικές μέτρησης της πυκνότητας. Η μικροδομή του κάθε δείγματος μετά την τελική ψύξη εξετάζεται για να προσδιοριστεί το χρονικό σημείο που αρχίζει ο μετασχηματισμός σε φερρίτη, περλίτη ή μπαινίτη και ο ρυθμός με τον οποίο ο μετασχηματισμός εξελίσσεται με την αύξηση του χρόνου παραμονής στην ισοθερμοκρασιακή περιοχή.

Η έναρξη του μετασχηματισμού στις καμπύλες TTT συνήθως ορίζεται ως ο χρόνος που απαιτείται για την παραγωγή 0.1% μετασχηματισμού σε μια καθορισμένη θερμοκρασία παραμονής του δείγματος [12]. Η πρόοδος της μετατροπής σε διαφορετικές θερμοκρασίες μελετάται από διάφορα μεταλλογραφικές και φυσικές τεχνικές, με κύρια την διαστολομετρία. Οι χρόνοι για την επίτευξη ενός ορισμένου βαθμού μετασχηματισμού (π.χ. 5%, 50%, 95%) απεικονίζονται, σχηματίζοντας καμπύλες που αντιπροσωπεύουν τις κινητικές μετασχηματισμού. Το σχήμα 6 δείχνει ένα παράδειγμα ενός διαγράμματος TTT απλού ευτηκτικού χάλυβα.



Σχήμα 6: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας-μετασχηματισμού (TTT) για ευτηκτοειδή χάλυβα [13].

Στο διάγραμμα του σχήματος 6 στην θερμοκρασία T_1 , χρόνος επώασης για τον περλίτη είναι ο t_2 και ο χρόνος που τελειώνει ο μετασχηματισμός του περλίτη είναι ο t_4 και ο t_0 είναι η ελάχιστη περίοδος επώασης στη μύτη του διαγράμματος TTT. Με M_S συμβολίζεται η θερμοκρασία έναρξης του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού, με M_{50} η θερμοκρασία στην οποία σχηματίζεται το 50% μαρτενσίτη και με M_F η θερμοκρασία που τελειώνει ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός.

Αναλύοντας το διάγραμμα συγκρίνοντας το με τη μικροδομή του χάλυβα, συνάγεται το συμπέρασμα ότι σε θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία A_{e1}

σχηματίζεται χοντρόκοκκος περλίτης. Με μεγαλύτερο ρυθμό απόψυξης ή σε μικρότερες θερμοκρασίες σχηματίζεται αρκετά πιο λεπτομερής περλίτης. Στη μύτη του διαγράμματος TTT σχηματίζεται πάρα πολύ λεπτομερής περλίτης.

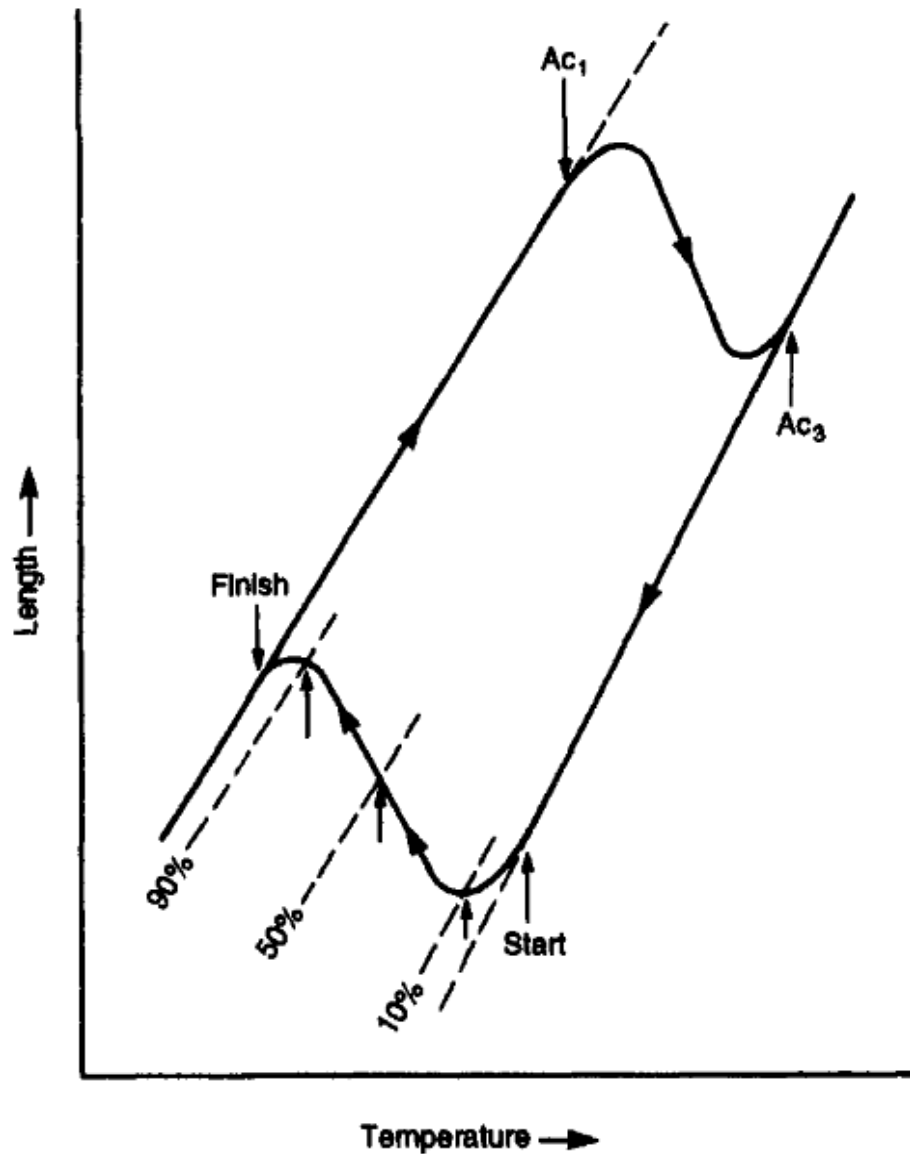
Κοντά στην ευτηκτοειδή θερμοκρασία (723 °C), η υπόψυξη (undercooling) είναι χαμηλή και έτσι η κινητήρια δύναμη (driving force) για το μετασχηματισμό είναι μικρή. Ωστόσο, όσο η υπόψυξη αυξάνει, ο μετασχηματισμός επιταχύνεται μέχρι να πιάσει το ανώτατο όριο που θερμοδυναμικά μπορεί, δηλαδή στο «μύτη» της καμπύλης. Κάτω από αυτή τη θερμοκρασία η κινητήρια δύναμη για τον μετασχηματισμό εξακολουθεί να αυξάνεται, αλλά η αντίδραση τώρα παρεμποδίζεται από την αργή διάχυση που υπάρχει. Αυτός είναι ο λόγος που η καμπύλη TTT παίρνει ένα σχήμα "C" με ταχύτερη συνολική μετατροπή σε κάποια ενδιάμεση θερμοκρασία.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, μέσω των ισοθερμοκρασιακών κατεργασιών μπορούμε να πάρουμε φερρίτη, σεμεντίτη, περλίτη και ανώτερο και κατώτερο μπαινίτη. Κάθε ένα από αυτά τα προϊόντα συνδέονται με ένα ξεχωριστό μετασχηματισμό από τον ωστενίτη, με ένα μέγιστο ρυθμό μετασχηματισμού σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, η οποία αντιστοιχεί στη μύτη του διαγράμματος TTT της C-σχήματος καμπύλης του. Η ανάλυση του μεγάλου αριθμού των δημοσιευμένων διαγραμμάτων TTT αποκαλύπτει την συχνή παρουσία αρκετών τέτοιων μυτών, υποδεικνύοντας ότι κάθε μετασχηματισμός έχει το δικό του μηχανισμό. Στην πραγματικότητα, οι περισσότερες καμπύλες TTT έχουν δύο κύριες μύτες, που αντιστοιχούν στον περλίτικό και μπαινίτικό μετασχηματισμό. Ωστόσο, σε πολλούς ανθρακούχους χάλυβες, οι μετασχηματισμοί συμβαίνουν σχεδόν αμέσως και το σημείο εκκίνησής τους δεν είναι σαφώς καθορισμένο. Αυτό συμβαίνει στις περισσότερες καμπύλες που έχουν παραχθεί αρκετά χρόνια πριν με όχι και τόσο καλές πειραματικές τεχνικές. Σε αυτές τις περιπτώσεις οι διάφορες καμπύλες επικαλύπτονται συνεχώς και είναι πολύ δύσκολο να αναγνωριστεί ποια είναι η σωστή σε κάθε περίπτωση (υποθέτοντας ότι υπάρχουν ουσιαστικά περισσότεροι του ενός μετασχηματισμοί) [3].

1.5 Διαγράμματα συνεχούς ψύξης-μετασχηματισμού φάσεων (CCT)

Οι περισσότερες θερμικές κατεργασίες χαλύβων πραγματοποιούνται με συνεχή ψύξη και όχι με ισοθερμική μετατροπή από τη θερμοκρασία ωστενιτοποίησης σε θερμοκρασία δωματίου. Είναι λοιπόν αναγκαίο να υπάρχει ένα διάγραμμα συνεχούς ψύξης, το οποίο θα αντιπροσωπεύει την πρόοδο του μετασχηματισμού του ωστενίτη σε άλλες φάσεις ως συνάρτηση του ρυθμού ψύξης. Αυτού του είδους τα διαγράμματα μας επιτρέπουν να προβλέψουμε την μικροδομή και τις τελικές μηχανικές ιδιότητες του εξεταζόμενου χάλυβα.

Η συνηθέστερη πειραματική μέθοδος για την παραγωγή διαγραμμάτων CCT είναι η διαστολομετρία. Τα διαγράμματα CCT παράγονται από μια σειρά από δεδομένα θερμοκρασίας και αλλαγής του μήκους των δειγμάτων. Το δείγμα θερμαίνεται αργά μέχρι την ωστενιτική περιοχή και η καμπύλη θέρμανσης παρέχει τη δυνατότητα για τον προσδιορισμό των θερμοκρασιών A_{c1} και A_{c3} . Το δείγμα στη συνέχεια ψύχεται με ένα προκαθορισμένο ρυθμό ψύξης και η αρχή και το τέλος του μετασχηματισμού μπορούν να προσδιορισθούν, από την αρχική απόκλιση από την καμπύλη ψύξης και την επακόλουθη συμμόρφωση με την καμπύλη θέρμανσης, αντιστοίχως. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται για μια σειρά από ρυθμούς ψύξης, που κυμαίνονται από την προσομοίωση της απόσβεσης του φυσικού αερίου σε μία ράβδο μικρής διαμέτρου μέχρι εκείνης στην ψύξη ενός κλιβάνου. Το Σχήμα 7 απεικονίζει την μεταβολή στο μήκος ενός δοκιμίου κατά την διάρκεια πειράματος διαστολομετρίας που δείχνει την μεταβολή από ωστενίτη σε μια άλλη φάση του χάλυβα και μπορεί να είναι πολύ χρήσιμο στην παρασκευή διαγραμμάτων CCT.



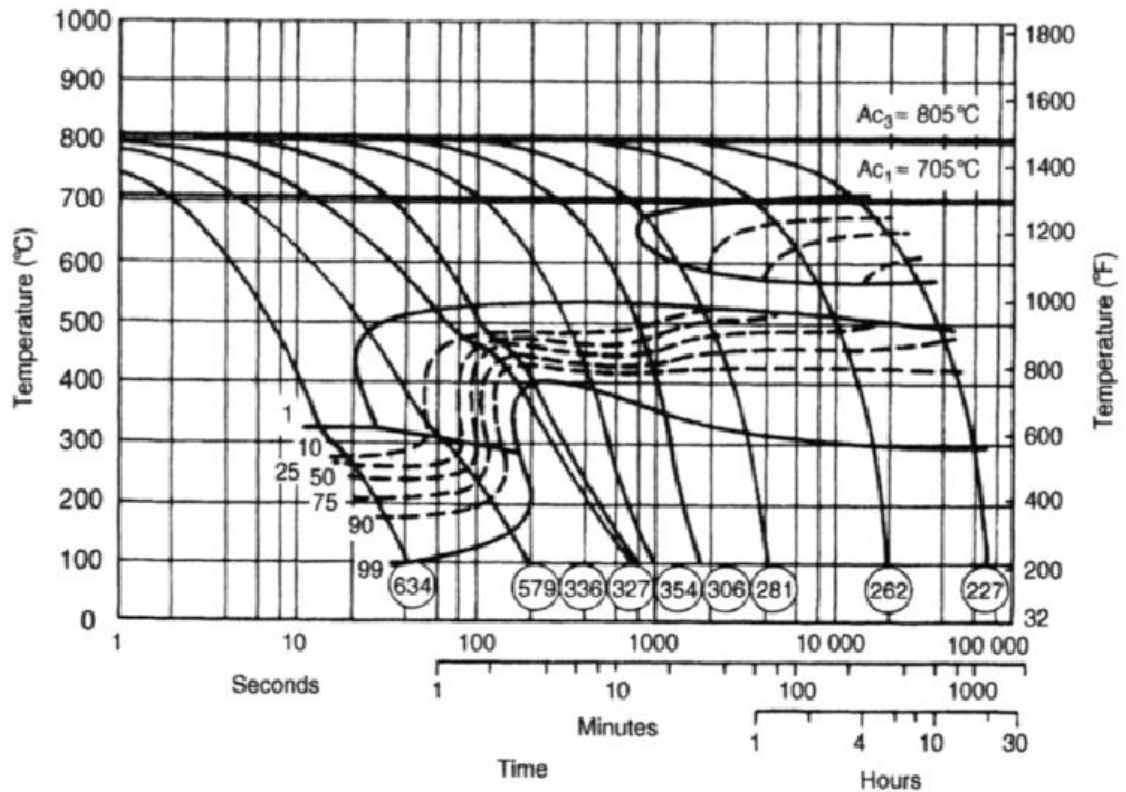
Σχήμα 7: Διάγραμμα αλλαγής του μήκους κατά την διάρκεια μιας θερμικής κατεργασίας που γίνεται σε διαστολόμετρο σε δείγμα χάλυβα [14].

Υπάρχουν δύο τύποι διαγραμμάτων συνεχούς ψύξης (CCT) που χρησιμοποιούνται για πρακτικούς λόγους:

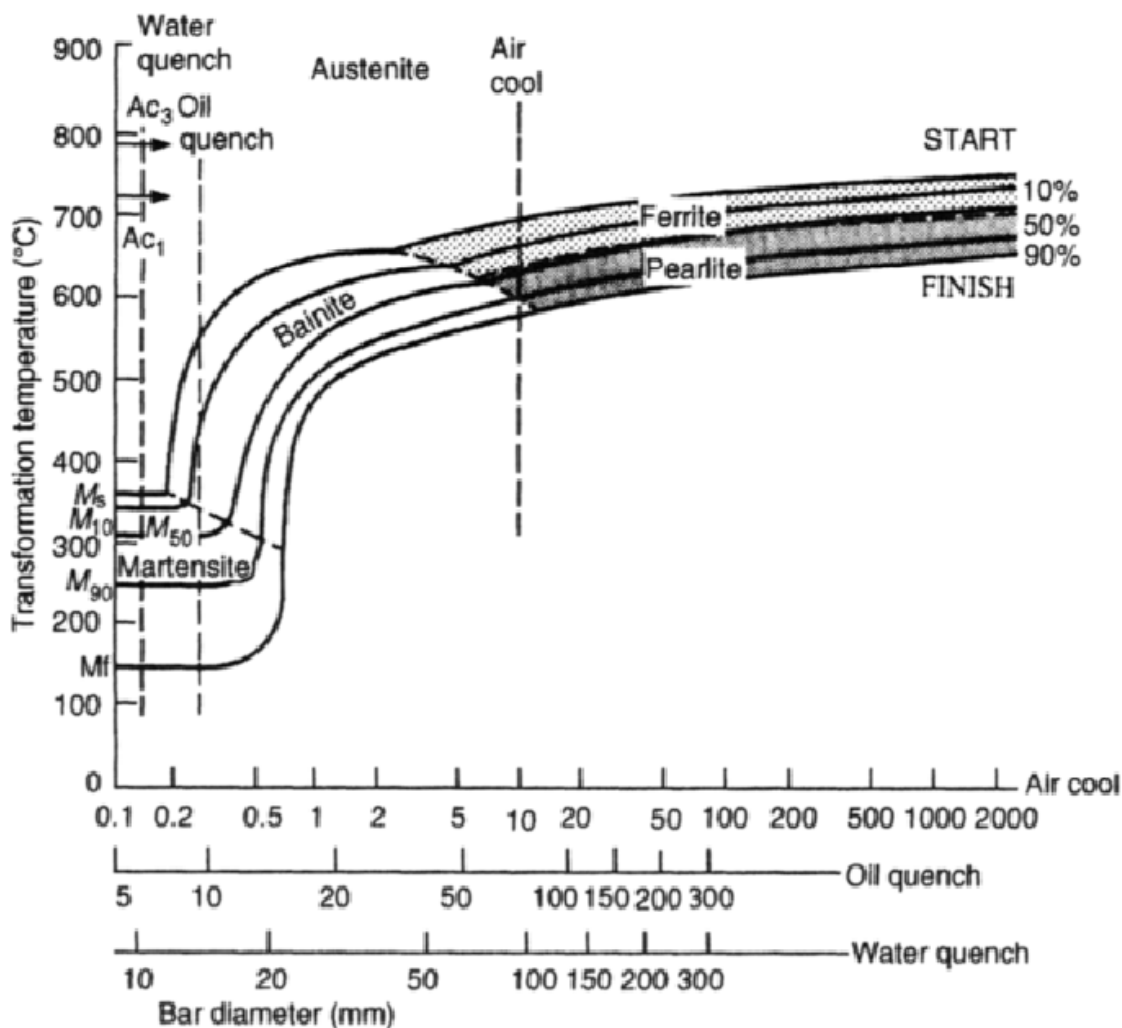
1. Διαγράμματα Θερμοκρασίας-χρόνου στα οποία ο χρόνος ψύξεως σχεδιάζεται στον άξονα x σε λογαριθμική κλίμακα (Σχήμα 8).

2. Διαγράμματα θερμοκρασίας-διαμέτρου ράβδου χάλυβα, τα οποία δείχνουν διαφορετικά μεγέθη ραβδών που ψύχονται σε αέρα, λάδι και νερό ψύξης (Σχήμα 9).

Παραδείγματα των δύο αυτών τύπων διαγραμμάτων φαίνονται στα σχήματα 8 και 9.



Σχήμα 8: Διάγραμμα μετασχηματισμού κατεργασίας συνεχούς ψύξης (CCT) για ένα χάλυβα με χημική σύσταση 0.39% C 1.45% Mn 0.49% Mo [14].



Σχήμα 9: Διάγραμμα μετασχηματισμού συνεχούς ψύξης για χάλυβα με χημική σύσταση 0.38% C, 0.6% Mn. Οι διακεκομμένες κάθετες γραμμές δείχνουν τους μετασχηματισμούς που γίνονται σε μπάρες 10 mm έπειτα από ψύξη σε αέρα, λάδι και νερό αντίστοιχα [14].

Ένα χαρακτηριστικό των διαγραμμάτων θερμοκρασίας-χρόνου είναι η εισαγωγή των καμπυλών ψύξης που χρησιμοποιούνται για να κατασκευαστούν τα διαγράμματα συνεχούς ψύξης και η σκληρότητα που αναπτύχθηκε μετά από κάθε κατεργασία και ρυθμό ψύξεως εμφανίζεται σε ένα κύκλο στο τέλος των καμπυλών ψύξης. Αυτό το είδος της παρουσίασης αναπτύχθηκε από τον Cias [15] που συνέταξε μια σειρά από διαγράμματα CCT για κράματα χαλύβων μεσαίου άνθρακα. Τα διαγράμματα θερμοκρασίας-διαμέτρου ραβδών χάλυβα αναπτύχθηκαν από τον Atkins [16]

και έχουν δημοσιευτεί σε μία εκτεταμένη δημοσίευση διαγραμμάτων CCT, που καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα κραμάτων χάλυβα [14].

1.6 Θερμικές Κατεργασίες στους χάλυβες

Ο γενικά αποδεκτός ορισμός για την έννοια της θερμικής κατεργασίας των μετάλλων και μεταλλικών κραμάτων είναι «η θέρμανση και η ψύξη ενός στερεού μετάλλου ή κράματος με έναν τρόπο έτσι ώστε να επιτυγχάνονται συγκεκριμένες ιδιότητες» [17]. Σχεδόν σε κάθε περίπτωση, για να αποκτήσουν οι χάλυβες την τελική μικροδομή τους πρέπει να υποβληθούν σε ορισμένες θερμικές κατεργασίες. Τέτοιες θερμικές κατεργασίες είναι οι διάφοροι τύποι ανόπτησης, βαφής και επαναφοράς.

Η σημασία των θερμικών κατεργασιών στους χάλυβες γίνεται εύκολα κατανοητή. Θα ήταν δύσκολο να φανταστεί κανείς πως θα ήταν η καθημερινότητά μας αν οι ιδιότητες των μετάλλων δεν μπορούσαν να τροποποιούνται τόσο εύκολα και με τόσους τρόπους. Αυτή η αλλαγή στη μικροδομή των μετάλλων, η οποία δίνει τις τελικές ιδιότητες του κάθε μετάλλου, επιτυγχάνεται με τις θερμικές κατεργασίες. Για παράδειγμα, η αυτοκινητοβιομηχανία και η βιομηχανία κατασκευής αεροπλάνων χρησιμοποιούν κατά κόρων θερμικές κατεργασίες για να έχουν τα τελικά προϊόντα τους τις επιθυμητές για κάθε εφαρμογή ιδιότητες.

1.6.1 Ανόπτηση

Ο όρος ανόπτηση αναφέρεται σε μια συγκεκριμένη θερμική κατεργασία ένα υλικό εκτίθεται σε μία ανυψωμένη θερμοκρασία για παρατεταμένο χρονικό διάστημα και στη συνέχεια ψύχεται βραδέως [18]. Η ανόπτηση στους χάλυβες συνήθως εκτελείται για την απαλλαγή από τις παραμένουσες τάσεις, την αύξηση της σκληρότητας ή για την παραγωγή μιας συγκεκριμένης

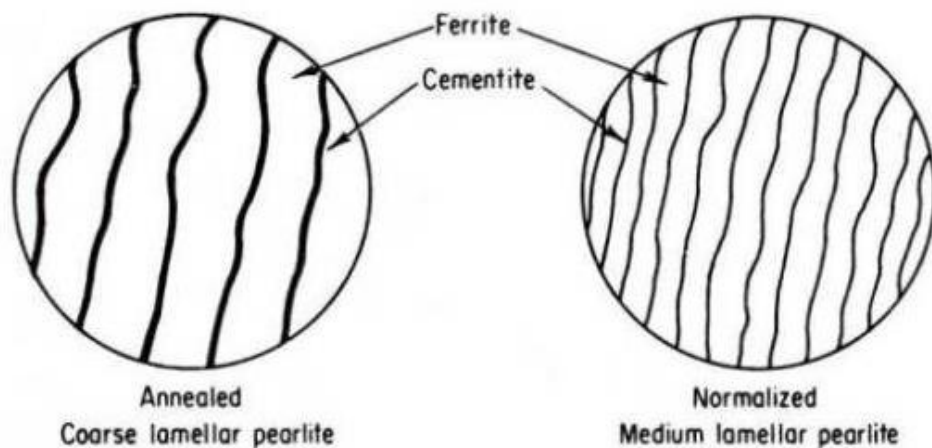
μικροδομής [18-19]. Η διαδικασία της ανόπτησης περιλαμβάνει την θέρμανση του χάλυβα σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, παραμονή στη θερμοκρασία αυτή για κάποιο χρονικό διάστημα και την τελική ψύξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ο χρόνος είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος σε αυτού του είδους τις κατεργασίες [18]. Ανάλογα με το στόχο, μπορούμε να διακρίνουμε τις ακόλουθες βασικές μορφές της ανόπτησης:

Πλήρης ανόπτηση: Στόχος της είναι να μαλακώσει τον χάλυβα πριν από οποιαδήποτε μηχανική κατεργασία.

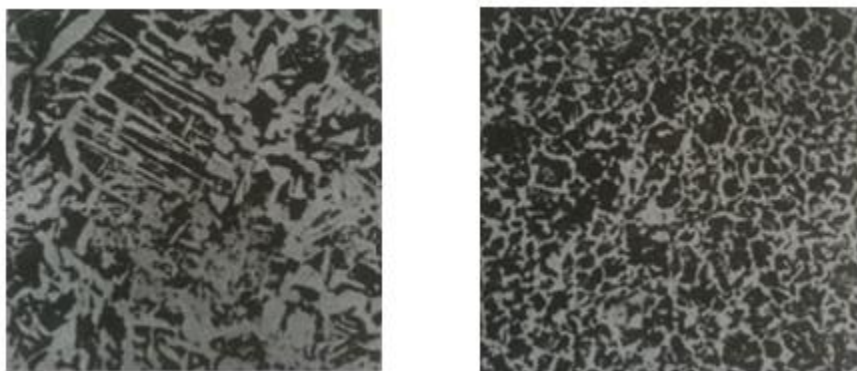
Συχνά χρησιμοποιείται σε χαμηλού ή μεσαίου άνθρακα χάλυβες [78,20]. Ο χάλυβας θερμαίνεται σε μία θερμοκρασία περίπου 15-40 °C πάνω από τη γραμμή A_3 για να σχηματίσουν ωστενίτη [20]. Όσο πιο κοντά είναι η θερμοκρασία ανόπτησης στην A_3 και όσο μικρότερος είναι ο χρόνος παραμονής σε αυτή τη θερμοκρασία, τόσο πιο λεπτομερείς είναι οι κόκκοι της μικροδομής [21]. Μετά από αυτό ψύχεται με αργό ρυθμό ψύξης, περίπου 20 °C/ώρα , συνήθως στο φούρνο [20]. Η τελική μικροδομή αποτελείται από χοντρόκοκκο περλίτη και μια προευκτοειδή φάση η οποία είναι σχετικά μαλακή και όλκιμη. Η πλήρης ανόπτηση είναι μια χρονοβόρα διαδικασία και χρησιμοποιείται στις εξής περιπτώσεις: για να έχει ο χάλυβας καλή κατεργασιμότητα, για την εξάλειψη των εσωτερικών μηχανικών τάσεων από τον χάλυβα μετά από κατεργασία εν θερμό ή συγκόλληση, προκειμένου να αυξηθεί το μέγεθος των ωστενιτικών κόκκων, ώστε να διευκολυνθεί η μαρτενσιτική βαφή [20].

Ανόπτηση εξομάλυνσης: Αυτό το είδος κατεργασίας χρησιμοποιείται προκειμένου να δημιουργηθεί ομοιόμορφη , κυτταροειδής και λεπτοκρυσταλλική φερριτοπερλιτική δομή. Το Σχήμα 10 δείχνει την διαφορά μεταξύ περλιτικής δομής που οφείλεται σε ανόπτηση και αυτής που οφείλεται σε εξομάλυνση. Για να επιτευχθεί αυτό ο χάλυβας θερμαίνεται κατά 55-85 °C υψηλότερα της ανώ κρίσιμης θερμοκρασίας, η οποία είναι A_3 για χάλυβες που έχουν λιγότερο από 0.76% C και A_{cm} για χάλυβες με περισσότερο από

0.76% C στη χημική τους σύσταση, για περίπου μία ώρα [18,20]. Μετά από αυτό ο χάλυβας ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η κύρια βιομηχανική εφαρμογή της απόπτωσης εξομάλυνσης είναι η εκλέπτυνση των κόκκων των προϊόντων χύτευσης χάλυβα. Το Σχήμα 11 δείχνει ένα παράδειγμα της μικροδομής πριν και μετά την απόπτωση εξομάλυνσης σε υποευκτοειδή χάλυβα.

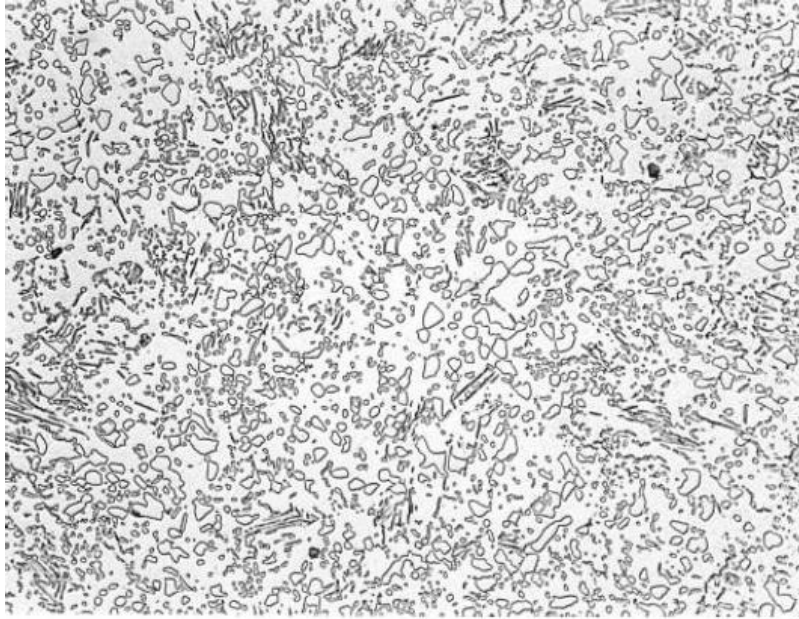


Σχήμα 10: Διαφορά στην περλιτική δομή σε χάλυβα που έχει υποστεί πλήρης απόπτωση και ενός που έχει υποστεί απόπτωση εξομάλυνσης [22].



Σχήμα 11: Υποευκτοειδής χάλυβας (0.32% C, 0.70% Mn). Πρόκειται για τη μικρογραφική δομή Widmanstätten: κόκκοι περλίτη και βελονοειδούς φερρίτη ($\times 85$). Ο ίδιος χάλυβας, μετά από απόπτωση εξομάλυνσης, κατά την οποία ο βελονοειδής φερρίτης έχει αποκτήσει κυτταροειδή μορφή ($\times 85$) [20].

Ανόπτηση σφαιροποίησης: Αυτή η συγκεκριμένη θερμική κατεργασία χρησιμοποιείται ευρέως σε χάλυβες οι οποίοι περιέχουν στην μικροδομή τους ακόμη και χοντρόκοκκο περλίτη και είναι πολύ δύσκολο να τους επεξεργαστούμε ή να τους επιβάλουμε πλαστική παραμόρφωση. Είναι μια διαδικασία ανόπτησης σε θερμοκρασίες υψηλότερες αλλά στη A_{c1} (περίπου 700 °C) με πολύ αργή ψύξη, η οποία μπορεί να κυμαίνεται μεταξύ 18 και 25 ωρών [18,20,21]. Η μικροδομή του χάλυβα πριν την ανόπτηση είναι είτε φερρίτης-περλίτης για υποευκτοειδείς χάλυβες, περλίτης για ευκτοειδείς χάλυβες και σεμεντίτης-περλίτης για υπερευκτοειδείς χάλυβες [21]. Ο στόχος της ανόπτησης σφαιροποίησης είναι να παράγει μια μαλακή δομή αλλάζοντας όλα τα συστατικά που επιφέρουν μεγάλη σκληρότητα, όπως περλίτης, μπαινίτης και μαρτενσίτης σε μια δομή από σφαιροποιημένα καρβίδια σε μια φερριτική μήτρα. Ο φυσικός μηχανισμός της μαλακής ανόπτησης βασίζεται στην πήξη του των σματιδίων σεμεντίτη εντός της φερριτικής μήτρας, για το οποίο η διάχυση του άνθρακα είναι καθοριστική. Ο σφαιρικός σεμεντίτης εντός φερριτικής μήτρας είναι η δομή η οποία έχει τη χαμηλότερη ενεργεια από όλες τις δομές στο σύστημα σιδήρου-άνθρακα. Η διάχυση του άνθρακα εξαρτάται από τη θερμοκρασία, το χρόνο, και το είδος και την ποσότητα των κραματικών στοιχείων στον χάλυβα. Η διαλυτότητα του άνθρακα στον φερρίτη, η οποία είναι πολύ χαμηλή σε θερμοκρασία δωματίου (0.02% C), αυξάνεται σημαντικά μέχρι την θερμοκρασία A_{c1} . Σε θερμοκρασίες κοντά στο A_{c1} , η διάχυση του άνθρακα, σιδήρου και των ατόμων των κραματικών στοιχείων είναι τόσο μεγάλη ώστε είναι δυνατόν να αλλάξει η δομή προς την κατεύθυνση της ελαχιστοποίησης της περιεχόμενης ενέργειας [21]. Η μικροδομή μετά από την ανόπτηση σφαιροποίησης είναι παρόμοια με εκείνη του επαναφερμένου μαρτενσίτη σε υψηλή θερμοκρασία [23]. Το Σχήμα 12 δίνει ένα παράδειγμα της μικροδομής ενός χάλυβα που έχει υποστεί ανόπτηση σφαιροποίησης.



Σχήμα 12: Μικροδομή ενός χάλυβα μεσαίου άνθρακα που έχει υποστεί ανόπτηση σφαιροποίησης (X500, 4% πικρικό οξύ και 2% NITAL) [24].

Ανόπτηση κατεργασίας: Είναι μια θερμική κατεργασία στην οποία υποβάλλεται το μέταλλο προκειμένου να αναιρεθούν οι επιπτώσεις της ψυχρής κατεργασίας, προκειμένου δηλαδή να αυξήσουμε την ολκιμότητα του μετάλλου, το οποίο έχει υποστεί σκλήρυνση με ενδοτράχυνση. Η ανόπτηση κατεργασίας εφαρμόζεται ώστε να είναι δυνατή η συνέχιση της πλαστικής παραμόρφωσης του υλικού, χωρίς να επέλθει θραύση του και χωρίς να καταναλωθούν υπερβολικά ποσά ενέργειας. Κατά τη διάρκεια αυτής της κατεργασίας, είναι δυνατόν να συμβούν αποκατάσταση και ανακρυστάλλωση. [18,20]. Επίσης, κατά τη διάρκεια της διαδικασίας θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στην αποφυγή της οξειδωσης της επιφάνειας. Η οξείδωση μπορεί να προληφθεί με ανόπτηση σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία (αλλά πάντα πάνω από τη θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης), ή σε μια μη οξειδωτική ατμόσφαιρα [18].

Ανόπτηση ανακρυστάλλωσης: Είναι μια διαδικασία ανόπτησης σε θερμοκρασίες πάνω από τη θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης του εν ψυχρώ κατεργαζόμενου υλικού , χωρίς μετασχηματισμό φάσης, που στοχεύει στην αναγέννηση των ιδιοτήτων και των μεταβολών στη δομή που υπάρχει μετά από μια κατεργασία εν ψυχρώ όπως είναι για παράδειγμα , η ψυχρή έλαση. Υλικά που πρόκειται να υποβληθούν σε κατεργασία εν ψυχρώ και έπειτα σε ανόπτηση ανακρυστάλλωσης πρέπει να διαθέτουν καλή εν ψυχρώ κατεργασιμότητα. Τα υλικά αυτά είναι μαλακοί μη κραματοποιημένοι χάλυβες, μικρο-κραματοποιημένοι χάλυβες υψηλής αντοχής, ανοξειδωτοι χάλυβες, και μαλακοί μαγνητικοί χάλυβες [21].

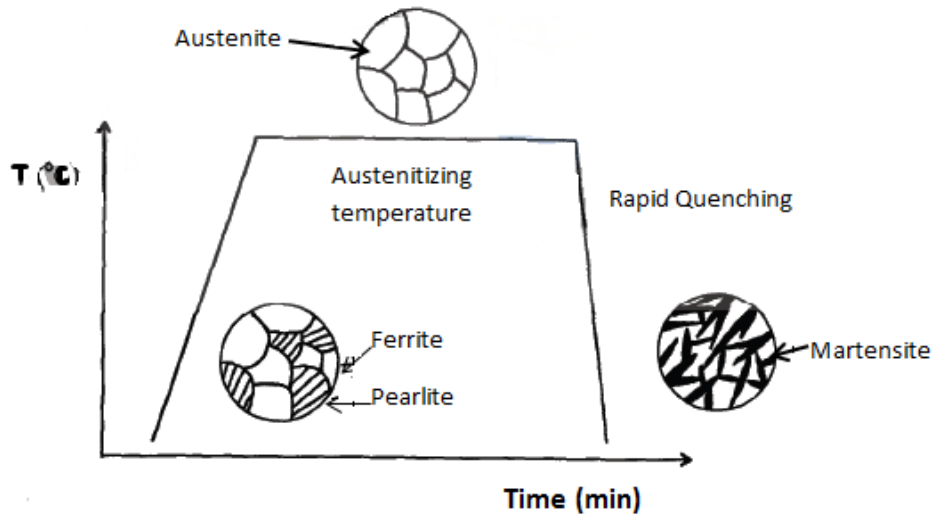
Αποτατική ανόπτηση: Αυτό το είδος της θερμικής κατεργασίας χρησιμοποιείται για την εξάλειψη των εσωτερικών παραμενουσών τάσεων που μπορεί να έχουν αναπτυχθεί στα μέταλλα. Αυτές οι τάσεις συνήθως προκαλούνται κατά τη διάρκεια των διαδικασιών πλαστική παραμόρφωση όπως είναι η μηχανουργική κατεργασία ή η λείανση και κατά τη διάρκεια της ανομοιόμορφης ψύξης ενός χάλυβα που κατασκευάστηκε ή επεξεργάστηκε σε μια αυξημένη θερμοκρασία, όπως στη συγκόλληση ή στη χύτευση [18]. Κατά τη διάρκεια της αποτατικής ανόπτησης το κράμα θερμαίνεται εντός της φερριτικής περιοχής, 580 με 650 °C και, στη συνέχεια υφίσταται αργή απόψυξη. Λόγω της συντελούμενης διάχυσης των ατόμων εξαιτίας της βραδείας μεταβολής των θερμοκρασιών, πραγματοποιείται μείωση ή τέλεια εξάλειψη των εσωτερικών μηχανικών τάσεων οι οποίες είχαν συσσωρευτεί κατά τη διάρκεια της βιομηχανικής κατεργασίας και παραγωγής των χαλύβων. Η ανόπτηση αποκατάστασης και η αποτατική ανόπτηση δε μεταβάλλουν τη μικρογραφική μορφή των χαλύβων [20].

1.6.2 Βαφή

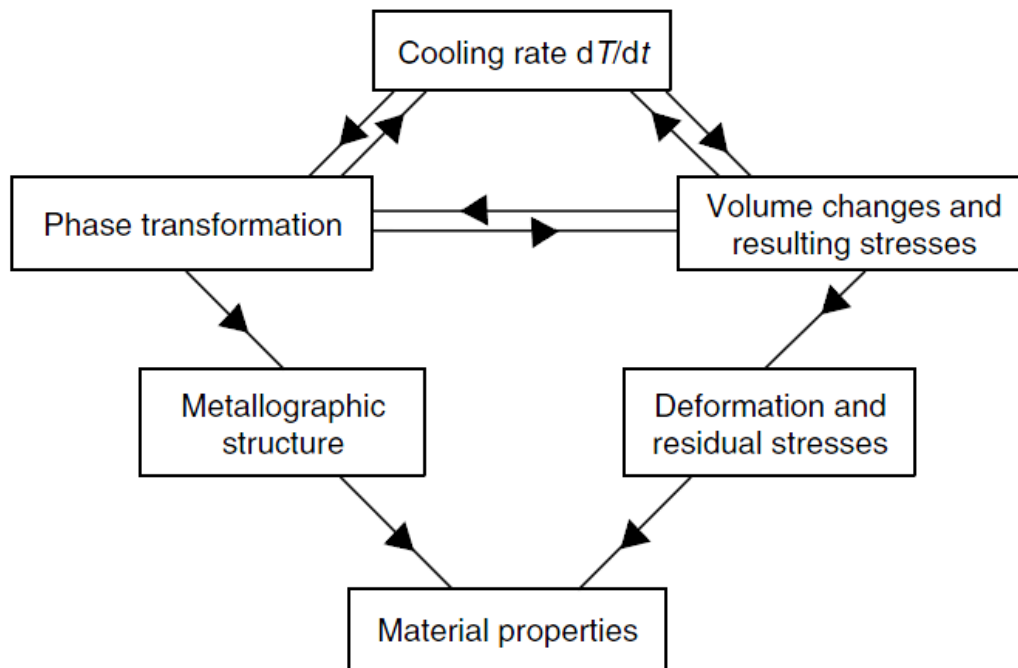
Στην επιστήμη των υλικών, η βαφή είναι η ταχεία ψύξη ενός δείγματος για την επίτευξη συγκεκριμένων ιδιοτήτων των υλικών. Στη μεταλλουργία, η βαφή χρησιμοποιείται πιο συχνά για την σκλήρυνση των χαλύβων, δημιουργώντας μπαινίτη ή μαρτενσίτη, στην οποία περίπτωση ο χάλυβας πρέπει να ψυχθεί ακαριαία μέσω του ευτηκτοειδούς σημείου στην θερμοκρασία στην οποία ο ωστενίτης γίνεται ασταθής. Σε κράματα χάλυβα με κραματικά στοιχεία όπως το νικέλιο και το μαγγάνιο, η ευτηκτοειδής θερμοκρασία γίνεται αρκετά μικρότερη, αλλά οι κινητικοί περιορισμοί του μετασχηματισμού φάσης παραμένουν οι ίδιοι. Αυτό επιτρέπει στη βαφή να ξεκινήσει σε μία χαμηλότερη θερμοκρασία, καθιστώντας τη διαδικασία πολύ ευκολότερη.

Ο μηχανισμός της βαφής αποτελείται από ένα πρώτο στάδιο ωστενιτοποίησης του χάλυβα με παραμονή σε θερμοκρασία ίδια με αυτή της πλήρους ανόπτησης ($A_3 + 50\text{ }^\circ\text{C}$ για υποευτηκτοειδείς χάλυβες και $A_1 + 50\text{ }^\circ\text{C}$ για υπερευτηκτοειδείς χάλυβες) και, στη συνέχεια, από ένα δεύτερο στάδιο της απότομης ψύξης με εμβάπτιση του χάλυβα σε ένα μέσο ψύξης, όπως νερό, λάδι και αέρα. Ο σκοπός της βαφής είναι η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του χάλυβα, όπως η σκληρότητα και η αντοχή σε εφελκυσμό. Για παράδειγμα, ένας χάλυβας με αρχική σκληρότητα 150-250 HV μπορεί να αποκτήσει σκληρότητα περίπου 750-850 HV μετά την βαφή [25]. Το Σχήμα 13 δείχνει μια σχηματική αναπαράσταση της θερμικής κατεργασίας της βαφής στους υποευτηκτοειδείς χάλυβες. Η θερμοκρασία ωστενιτοποίησης είναι μεταξύ 830-900 $^\circ\text{C}$ για υποευτηκτοειδείς χάλυβες. Αναφορικά με τους υπερευτηκτοειδείς χάλυβες, η θερμοκρασία ωστενιτοποίησης είναι 750-780 $^\circ\text{C}$. Σε υψηλά κραματοποιημένους χάλυβες η θέρμανση μπορεί να σταματήσει στους 1000-1100 $^\circ\text{C}$. Ο απαιτούμενος χρόνος που ο χάλυβας πρέπει να παραμείνει στην θερμοκρασία ωστενιτοποίησης κυμαίνεται από μερικά λεπτά έως αρκετές ώρες και εξαρτάται από τη χημική σύσταση και την γεωμετρία του χάλυβα. Ο ρυθμός ψύξης είναι ζωτικής σημασίας τόσο για την σκλήρυνση όσο και για τις ρωγμές που θα μπορούσαν να συμβούν λόγω της ανάπτυξης των εσωτερικών τάσεων. Η σκληρότητα του υλικού

αυξάνεται καθώς ο ρυθμός ψύξης αυξάνεται, αλλά αυτό έχει άμεση συνέπεια τη δραματική μείωση της δυσθραυστότητας του υλικού που σημαίνει υψηλό κίνδυνο ρωγμών [25]. Το Σχήμα 14 δίνει μία σχηματική αναπαράσταση της επίδρασης μεταξύ ρυθμού ψύξης, μετασχηματισμού φάσης και την επίδρασή τους στις τελικές ιδιότητες του υλικού.



Σχήμα 13: Τυπική διαδικασία βαφής και εξέλιξη της μικροδομής του χάλυβα κατά την βαφή αυτή.



Σχήμα 14: Συσχετισμοί μεταξύ του ρυθμού ψύξης, της αλλαγής φάσεων και των τάσεων και η επιρροή τους στις ιδιότητες του υλικού [21].

Οι τεχνικές βαφής με υγρά μέσα είναι η βαφή με βύθιση και η βαφή με ψεκασμό. Η βαφή με βύθιση είναι ο συνηθέστερος τρόπος βαφής των μετάλλων. Το μέταλλο μπορεί να αποψυχθεί απευθείας από τη θερμοκρασία ωστενιτοποίησης σε θερμοκρασία δωματίου (άμεση βαφή/απόψυξη) ή σε μία θερμοκρασία ανώτερη από τη θερμοκρασία που ξεκινάει ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός (M_s), όπου παραμένει για μια καθορισμένη χρονική περίοδο, έπειτα ακολουθεί ψύξη σε ένα δεύτερο μέσο με βραδύτερο ρυθμό ψύξης (χρονική βαφή ή διακοπτόμενη βαφή). Η ένταση και αποτελεσματικότητα της βαφής μπορεί να αλλάξει μεταβάλλοντας τον τύπο του μέσου βαφής, την σύστασή του και τη θερμοκρασία του. Μερικά από τα πιο κοινά μέσα βαφής είναι τα εξής : αέρας, άζωτο, αργό, ήλιο, τήγματα αλάτων, το λάδι και το νερό [26]. Τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται για να αυξηθεί η οξύτητα της βαφής. Η βαφή με ψεκασμό αναφέρεται στο είδος της βαφής που γίνεται μέσω ψεκασμού του υγρού επί των περιοχών αυτών του μετάλλου όπου επιθυμούνται υψηλότεροι ρυθμοί ψύξης. Η

μεταφορά θερμότητας καθορίζεται κυρίως από την πυκνότητα του μέσου ψύξης κατά την πρόσκρουση με το μέταλλο και από την τοπική κατανομή του σε αυτό [21].

❖ Τεχνικές Βαφής

Οι παραλλαγές στις διάφορες διαδικασίες βαφής που χρησιμοποιούνται έχουν ως αποτέλεσμα τον διαχωρισμό σε συγκεκριμένες τεχνικές βαφής. Αυτές οι τεχνικές είναι οι ακόλουθες:

- Άμεση βαφή (Direct quenching)
- Χρονική βαφή (Time quenching)
- Επιλεκτική βαφή (Selective quenching)
- Βαφή με ψεκασμό (Spray quenching)
- Διακοπτόμενη βαφή (Interrupted quenching)

Άμεση βαφή είναι το είδος εκείνο της βαφής που γίνεται άμεσα από τη θερμοκρασία ωστενιτοποίησης σε θερμοκρασία δωματίου και είναι η περισσότερο διαδεδομένη τεχνική βαφής. Ο όρος της άμεσης βαφής χρησιμοποιείται για να διαφοροποιήσει αυτό το είδος βαφής από περισσότερο έμμεσες τεχνικές που είναι πιθανό να περιλαμβάνουν ανθρακοποίηση, αργή ψύξη, αναθέρμανση, ακολουθούμενη από βαφή [27].

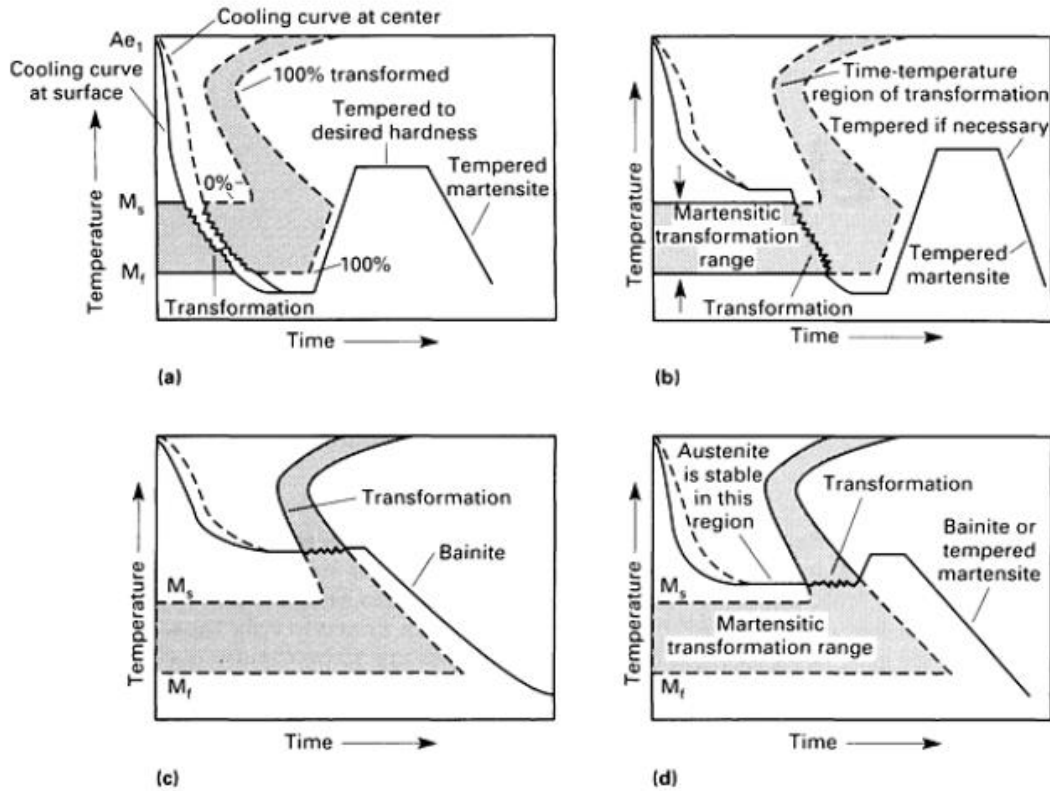
Χρονική βαφή είναι το είδος της βαφής όπου ο ρυθμός ψύξης του μετάλλου πρέπει να αλλάξει απότομα κατά τη διάρκεια του κύκλου ψύξης. Η συνήθης πρακτική είναι να μειωθεί η θερμοκρασία του μετάλλου μέσω βαφής αυτού σε ένα μέσο με υψηλή θερμική αγωγιμότητα (για παράδειγμα, νερό) μέχρις ότου έχει ψυχθεί κάτω από τη μύτη του διαγράμματος χρόνου-θερμοκρασίας-μετασχηματισμού (ΤΤΤ), και στη συνέχεια το μέταλλο μεταφέρεται σε ένα δεύτερο μέσο (για παράδειγμα, λάδι), έτσι ώστε να ψύχεται πιο αργά μέσα στην περιοχή σχηματισμού μαρτενσίτη. Σε μερικές εφαρμογές, το δεύτερο μέσο μπορεί να είναι

αέρας ή ένα αδρανές αέριο. Η συγκεκριμένη τεχνική βαφής χρησιμοποιείται συχνά για να ελαχιστοποιηθούν οι παραμορφώσεις και οι ρωγμές που μπορεί να δημιουργηθούν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας [27].

Επιλεκτική βαφή χρησιμοποιείται όταν είναι επιθυμητό να παραμείνουν ορισμένες περιοχές του χάλυβα ανεπηρέαστες από το μέσο βαφής. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί απομονώνοντας μια περιοχή του χάλυβα η οποία και ψύχεται με μικρότερο ρυθμό ψύξης, έτσι βαφής μόνο οι περιοχές εκείνες που ψύχονται με μεγαλύτερο ρυθμό ψύξης να επηρεάζονται από την βαφή [27].

Η βαφή με ψεκασμό γίνεται με ρεύματα υγρών υψηλής πίεσης τα οποία εφαρμόζονται στο μέταλλο στα σημεία που επιθυμούνται υψηλότεροι ρυθμοί ψύξης. Ο ρυθμός ψύξης είναι μεγαλύτερος, επειδή σχηματίζονται σταγονίδια από το υγρό ψύξης λόγω του ψεκασμού υψηλής έντασης και απάγουν την θερμότητα από την επιφάνεια του μετάλλου [27].

Η διακοπτόμενη βαφή είναι η διαδικασία στην οποία γίνεται ταχεία ψύξη του μετάλλου από τη θερμοκρασία ωστενιτοποίησης σε ένα σημείο πάνω από την M_s όπου και κρατείται για μια συγκεκριμένη χρονική περίοδο, ακολουθούμενη από ψύξη στον αέρα. Υπάρχουν τρεις τύποι διακοπτόμενης βαφής : η διαδικασία του austempering, η διαδικασία του martempering, και η ισοθερμοκρασιακή βαφή. Η θερμοκρασία στην οποία διακόπτεται η βαφή, ο χρόνος στον οποίο ο χάλυβας παραμένει σε μια θερμοκρασία και ο ρυθμός της ψύξης μπορούν να διαφέρουν ανάλογα με τον τύπο του χάλυβα και την γεωμετρία του [27]. Συγκρίσεις μεταξύ της άμεσης και της διακοπτόμενης βαφής φαίνονται στο Σχήμα 15.



Σχήμα 15: Σύγκριση των ρυθμών ψύξης και των θερμοκρασιών καθώς τα δείγματα περνούν μέσα από την περιοχή μαρτενσιτικού μετασχηματισμού για μια συμβατική διαδικασία βαφής και για διαδικασία διακοπτόμενης βαφής. (α) Συμβατική διαδικασία βαφής και επαναφοράς που χρησιμοποιούνται λάδι, νερό ή κάποιο πολυμερές ως μέσα βαφής. (β) Διαδικασία martempering, στην οποία χρησιμοποιείται ως μέσα βαφής αλατόνερο ή ζεστό λάδι. (γ) Διαδικασία austempering, στην οποία χρησιμοποιούνται τήγματα αλάτων ως μέσα βαφής. (δ) Διαδικασία ισοθερμοκρασιακής βαφής στην οποία χρησιμοποιούνται τήγματα αλάτων ή ζεστό λάδι ως μέσα βαφής [28].

Austempering έχουμε όταν ο χάλυβας ψύχεται απότομα από την θερμοκρασία ωστενιτοποίησης στους 230-400 °C (ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του μετασχηματισμού του συγκεκριμένου χάλυβα), κρατώντας μια σταθερή θερμοκρασία για να μπορεί να γίνει ο ισοθερμοκρασιακός μετασχηματισμός. Έπειτα γίνεται ψύξη στον αέρα. Austempering εφαρμόζεται συνήθως στους

περισσότερους χάλυβες μεσαίου άνθρακα. Για την διαδικασία του austempering χρησιμοποιούνται συνήθως λουτρά αλάτων. Σε ορισμένες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται διάφοροι τύποι λαδιών αλλά τα τετηγμένα άλατα έχουν καλύτερες ιδιότητες μεταφοράς θερμότητας και δεν υπάρχει κίνδυνος πυρκαγιάς [27].

Marquenching. Η διαδικασία του marquenching είναι παρόμοια με αυτή του austempering. Οι δύο διαδικασίες αυτές διαφέρουν στο ότι στο marquenching το υλικό παραμένει σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία μόνο για μια χρονική περίοδο που είναι ικανή να δώσει στο υλικό ίδια θερμοκρασία σε όλο του μήκος. Όταν η θερμοκρασία έχει επιφέρει ισορροπία στο υλικό αλλά πριν ξεκινήσει κάποιος μετασχηματισμός, το υλικό αφαιρείται από το λουτρό άλατος και ψύχεται σε αέρα μέχρι την θερμοκρασία δωματίου. Οι πολύ σκληροί χάλυβες είναι επιρρεπείς σε ρωγμές, κατά την διάρκεια που σχηματίζεται ο μαρτενσίτης αν ο ρυθμός ψύξης είναι πολύ γρήγορος. Η δομή του χάλυβα είναι σχεδόν η ίδια με εκείνη που σχηματίζεται κατά την διάρκεια της άμεσης [27].

Ισοθερμοκρασιακή βαφή είναι επίσης παρόμοια με το austempering αφού ο χάλυβας ψύχεται ταχέως μέσω της φερριτικής και της περλιτικής περιοχής σε μια θερμοκρασία λίγο πάνω από την Ms. Ωστόσο, η ισοθερμοκρασιακή βαφή διαφέρει από το austempering διότι χρησιμοποιούνται δύο λουτρά ψύξης. Μετά την πρώτη ψύξη, και προτού προλάβει να γίνει ο μετασχηματισμός, το υλικό μεταφέρεται σε ένα δεύτερο λουτρό σε μια μεγαλύτερη θερμοκρασία στο οποίο ισοθερμοκρασιακά γίνεται μετασχηματισμός και τέλος ψύχεται στον αέρα [27].

1.6.3 Επαναφορά

Η επαναφορά είναι μια διαδικασία στην οποία ένας χάλυβας που προηγουμένως είχε υποστεί σκλήρυνση θερμαίνεται σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία και ψύχεται μέχρι ένα εύρος θερμοκρασιών με σκοπό την αύξηση της ολκιμότητας και της αντοχής του, αλλά και την αύξηση των κόκκων της μήτρας του. Οι χάλυβες επαναφέρονται με αναθέρμανση έπειτα από σκλήρυνση. Η επαναφορά συνήθως ακολουθεί την βαφή από το ανώτατο όριο της θερμοκρασίας, ωστόσο η επαναφορά χρησιμοποιείται επίσης για την απομάκρυνση εσωτερικών τάσεων που δημιουργούνται κατά την κατεργασία [27]. Όταν ορισμένοι χάλυβες ψύχονται σε λάδι, σχηματίζεται μια δομή ακόμα και στην μπαινιτική περιοχή η οποία είναι περισσότερο διασκορπισμένη από ότι αυτή που σχηματίζεται έπειτα από ψύξη στον αέρα. Η πιο διασκορπισμένη κατανομή καρβιδίων και οι πιο καλές ιδιότητες λαμβάνονται από την επαναφορά του μαρτενσίτη. Η δομή που λαμβάνεται μετά την επαναφορά του μαρτενσίτη έχει το καλύτερο όριο διαρροής. Για παράδειγμα κάποιοι χάλυβες έχουν μαρτενσίτη στην επιφάνειά τους και περλίτη στο εσωτερικό τους, αλλά η σκληρότητα του εσωτερικού τους μερικές φορές μπορεί να είναι υψηλότερη από ότι αυτή της επιφάνειάς τους μετά την διαδικασία της επαναφοράς. Σε αυτή την περίπτωση κατά την διάρκεια της επαναφοράς η κατακρήμνιση των καρβιδίων στον μαρτενσίτη είναι ταχύτερη από την ανάπτυξη των πλακιδίων περλίτη. Η επαναφορά στους υποευκτοειδής χάλυβες η οποία δεν περιέχει φερρίτη, παρέχει στον χάλυβα μια ομοιόμορφη δομή. Η γεωμετρία του υλικού που θα εφαρμόσουμε την διαδικασία της επαναφοράς πρέπει να είναι καθορισμένη, γιατί η επιλογή την περιεκτικότητας του χάλυβα σε άνθρακα και σε άλλα κραματικά στοιχεία την επηρεάζει πολύ όπως και οι συνθήκες της ωστενιτοποίησης και της ψύξης [21].

1.7 Σκλήρυνση

Η σκλήρυνση είναι μια μεταλλουργική διαδικασία, η οποία χρησιμοποιείται για την αύξηση της σκληρότητας του μετάλλου. Η σκληρότητα του μετάλλου είναι ευθέως ανάλογη προς το όριο διαρροής στην θέση της επιβαλλόμενης δύναμης. Ένα σκληρότερο μέταλλο θα έχει υψηλότερη αντίσταση σε πλαστική παραμόρφωση από ένα λιγότερο σκληρό μέταλλο. Οι επιστήμονες και οι μηχανικοί συχνά καλούνται να σχεδιάσουν κράματα με υψηλή αντοχή, ολκιμότητα και σκληρότητα. Υπάρχουν διάφορες τεχνικές σκλήρυνσης που χρησιμοποιούνται στα κράματα χάλυβα προκειμένου να επιτευχθεί το απαιτούμενο επίπεδο σκληρότητας που είναι απαραίτητο για την επιθυμητή εφαρμογή. Οι πλέον συνηθέστερες τεχνικές σκλήρυνσης είναι οι ακόλουθοι :

- Σκλήρυνση με ελάττωση του μεγέθους των κόκκων
- Σκλήρυνση με δημιουργία στερεού διαλύματος
- Σκλήρυνση με ενδοτράχυνση
- Σκλήρυνση με κατακρήμνιση λόγω γήρανσης

Σκλήρυνση με ελάττωση του μεγέθους των κόκκων

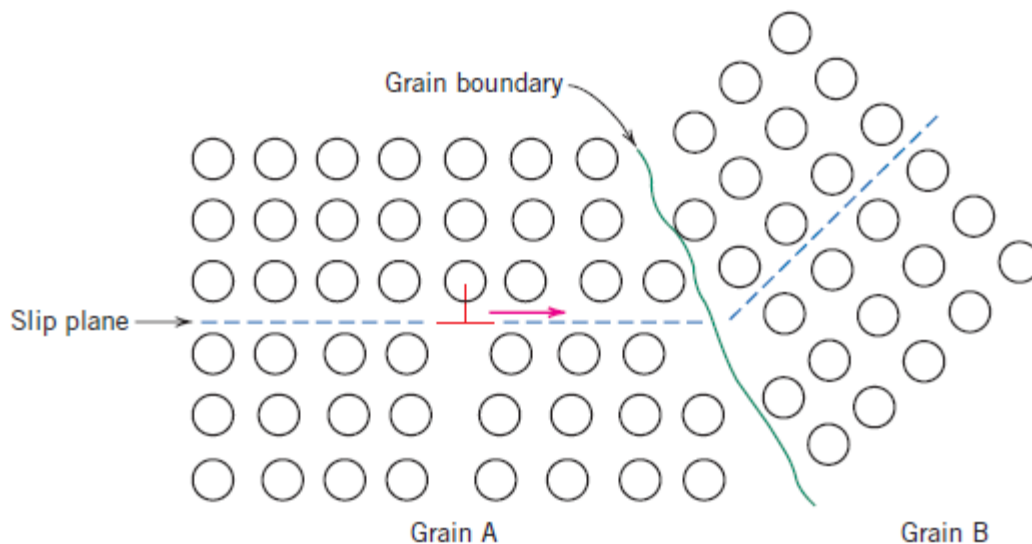
Οι μηχανικές ιδιότητες των μετάλλων επηρεάζονται πολύ από το μέγεθος των κόκκων. Οι κόκκοι έχουν κάποια κοινά όρια, αλλά σε γενικές γραμμές έχουν διαφορετικές κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις, όπως φαίνεται και από το Σχήμα 16. Κατά τη διάρκεια της πλαστικής παραμόρφωσης, η διεύθυνση της μετακίνησης του επιπέδου ολίσθησης ή της διαταραχής πραγματοποιείται διαμέσου των κόκκων των παρατατικών ορίων (για παράδειγμα τον κόκκο Α προς τον κόκκο Β στο Σχήμα 16). Το κοινό όριο των κόκκων δρα ως εμπόδιο στην μετακίνηση της διαταραχής για δύο λόγους [18] :

- Η δυσκολία στη μετακίνηση της διαταραχής είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο εντονότερη είναι η διαφορά του προσανατολισμού των δύο γειτονικών κόκκων.
- Όσο εντονότερη είναι η αταξία δομής εντός της περιοχής των παρατατικών ορίων, τόσο μεγαλύτερη είναι η ασυνέχεια των επιπέδων ολίσθησης και, κατ' επέκταση, η δυσκολία μετακίνησης της διαταραχής.

Όπως μπορεί να γίνει κατανοητό από τα παραπάνω, ένα λεπτόκοκκο υλικό είναι πιο σκληρό από ό, τι ένα χονδροκόκκο, διότι το πρώτο έχει μια μεγαλύτερη συνολική περιοχή ορίου των κόκκων για να εμποδίσει την μετακίνηση της διαταραχής (dislocation). Για τα μέταλλα της δομής BCC (συμπεριλαμβανομένων σιδήρου), καθώς και αυτά με δομή FCC και HPC όπως ο χάλυβας, η τιμή του ορίου διαρροής είναι αντιστρόφως ανάλογη του μεγέθους των κόκκων, σύμφωνα με την εξίσωση Hall-Petch [18].

$$\text{Εξίσωση Hall-Petch: } \sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}$$

Όπου σ_y είναι το συμβατικό όριο διαρροής, d είναι η μέση διάμετρος των κόκκων, σ_0 είναι μια σταθερά με διαστάσεις τάσης (MPa) και k_y είναι μία σταθερά η τιμή της οποίας εξαρτάται από το υλικό. Σε μέταλλα με δομή FCC ή HCP η τιμή της σταθεράς k_y είναι αρκετά μικρή [20].

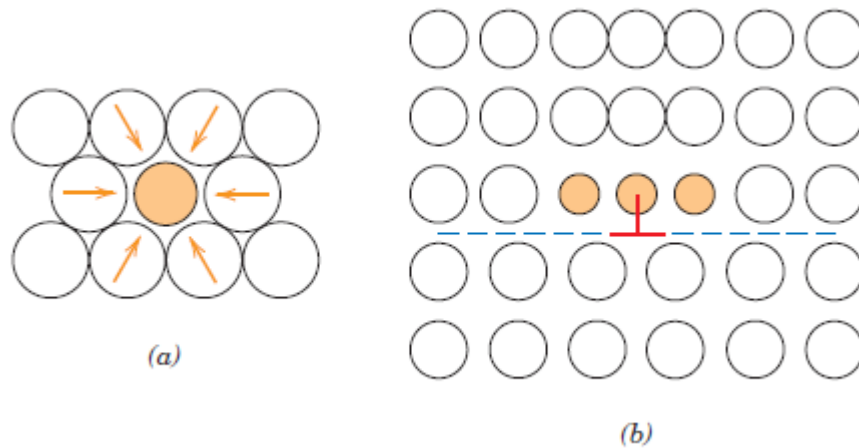


Σχήμα 16: σχηματική αναπαράσταση της μετακίνησης μιας διαταραχής διαμέσου περατωτικού ορίου δύο κόκκων, διαφορετικών προσανατολισμών. Τα επίπεδα ολίσθησης παρουσιάζουν ασυνέχεια και αλλάζουν διεύθυνση εκατέρωθεν του περατωτικού ορίου, το οποίο επενεργεί ως εμπόδιο στην μετακίνηση της διαταραχής [18].

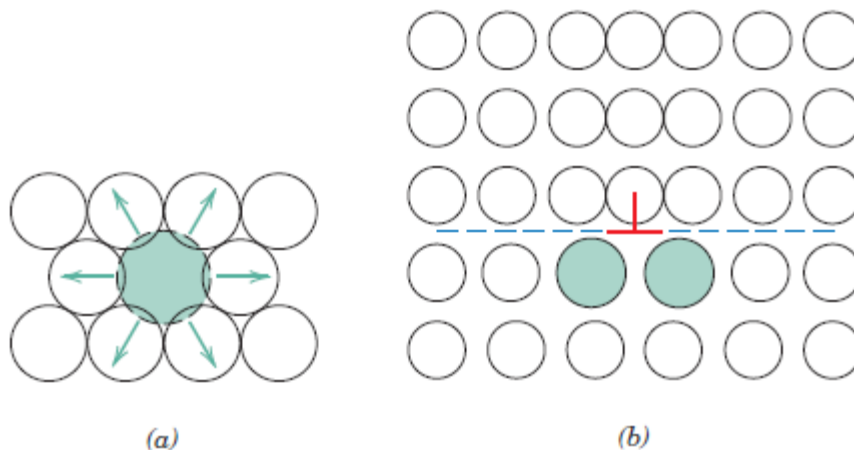
Σκλήρυνση με δημιουργία στερεού διαλύματος

Η σκλήρυνση με δημιουργία στερεού διαλύματος είναι δυνατό να έχει πολλές αιτίες, όλες όμως συνδέονται με την παρεμπόδιση της μετακίνησης των διαταραχών, δηλαδή με κάποια δύναμη τροχοπέδης που θα πρέπει να υπερνικηθεί από κάποια αύξηση της επιβαλλόμενης τάσης, υποβοηθούμενης, ενδεχόμενα, από τη θερμική ενέργεια. Αυτή η δύναμη τροχοπέδης προέρχεται από την αντίδραση μεταξύ των διαταραχών και των ξένων στοιχείων προσθήκης του διαλύματος σε θέσεις ένθετης τοποθέτησης ή των στοιχείων αντικατάστασης. Τα υπερκάθαρα μέταλλα είναι, σχεδόν πάντα, μαλακότερα και λιγότερο στιβαρά από τα αντίστοιχα κράματά τους. Τα άτομα κραμάτωσης ή ακαθαρσιών εισβάλλουν στο μητρικό κρυσταλλικό πλέγμα, δημιουργώντας στερεό διάλυμα προσθήκης ή αντικατάστασης και αποτέλεσμα αυτής της εισβολής είναι η πρόσκληση ενός πεδίου παραμορφώσεων του πλέγματος, το οποίο παρεμποδίζει τη μετακίνηση των διαταραχών. Ένα άτομο προσθήκης ή

ακαθαρσίας μικρότερου μεγέθους από το άτομο του μητρικού πλέγματος το οποίο αντικαθιστά, ασκεί εφελκιστικές τάσεις στα γειτονικά άτομα του πλέγματος, όπως απεικονίζεται και στο Σχήμα 17α. Αντίθετα ένα άτομο αντικατάστασης μεγαλύτερου μεγέθους από εκείνο του μητρικού πλέγματος, προκαλεί θλιπτικές τάσεις στα άτομα της άμεσης γειτονιάς του, όπως φαίνεται στο Σχήμα 18α. Τα σχήματα 17β και 18β απεικονίζουν τις πιθανές θέσεις εγκατάστασης ενός ατόμου μικρότερου και μεγαλύτερου μεγέθους από εκείνο του μητρικού πλέγματος αντίστοιχα [18,20].



Σχήμα 17: (α) Άτομο αντικατάστασης μικρότερου μεγέθους από εκείνο του μητρικού πλέγματος προκαλεί τη δημιουργία πεδίου εφελκυστικών τάσεων στην άμεση γειτονιά του. (β) Πιθανές θέσεις εγκατάσταση ενός ατόμου αντικατάστασης μικρότερου μεγέθους από εκείνο του μητρικού πλέγματος, σε σχέση με μια διαταραχή ακμής, έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί μερική εξουδετέρωση των παραμορφώσεων του κρυσταλλικού πλέγματος, ατόμου αντικατάστασης-διαταραχής [18].



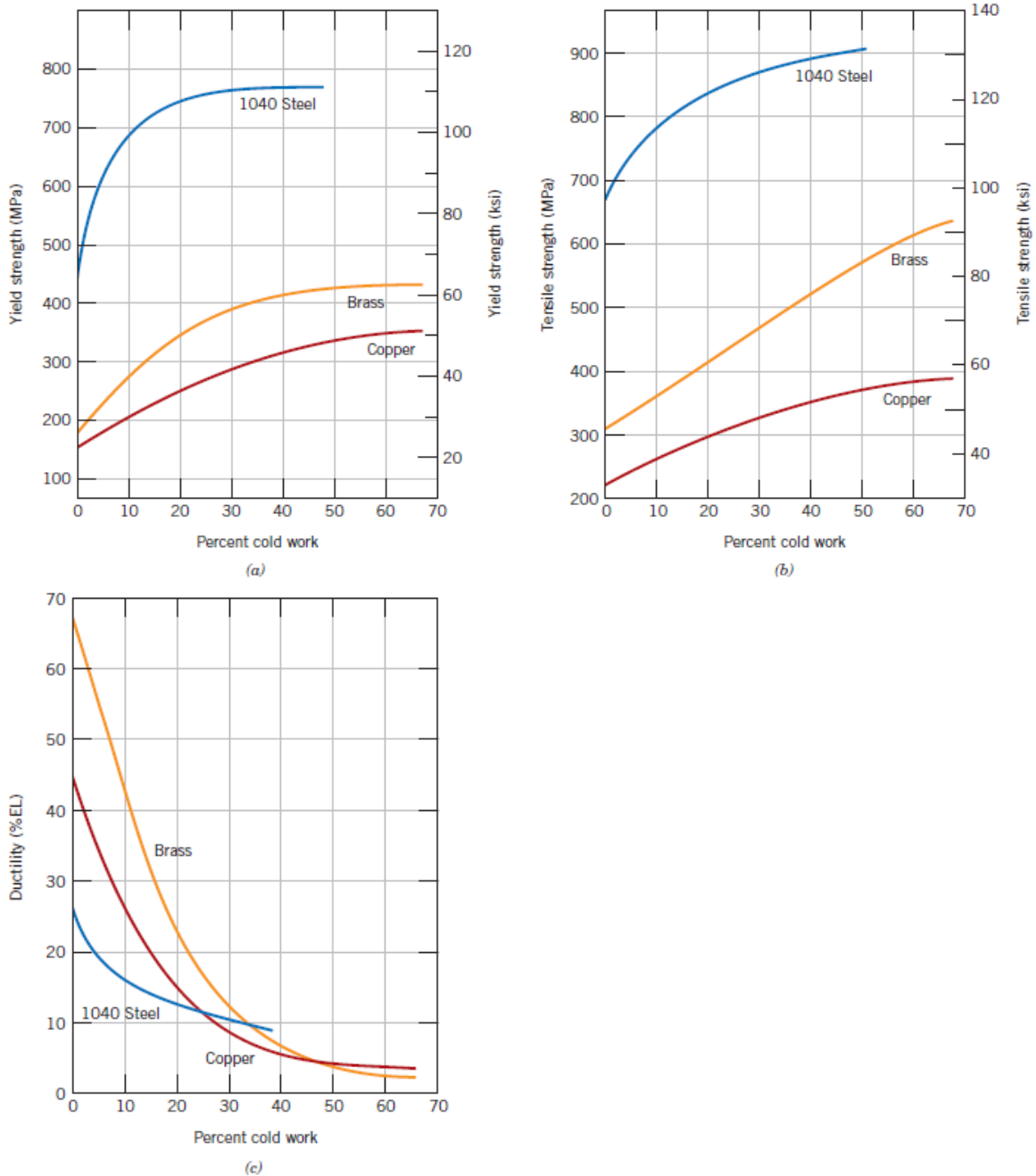
Σχήμα 18: (α) Άτομο αντικατάστασης μεγαλύτερου μεγέθους από εκείνο του μητρικού πλέγματος προκαλεί τη δημιουργία πεδίου θλιπτικών τάσεων στην άμεση γειτονιά του. (β) Πιθανές θέσεις εγκατάστασης ενός ατόμου αντικατάστασης μεγαλύτερου μεγέθους από εκείνο του μητρικού πλέγματος, σε σχέση με μια διαταραχή ακμής, έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί μερική εξουδετέρωση των παραμορφώσεων του κρυσταλλικού πλέγματος, ατόμου αντικατάστασης-διαταραχής [18].

Σκλήρυνση με ενδοτράχυνση

Η σκλήρυνση με ενδοτράχυνση είναι η διαδικασία σκλήρυνσης μέσω πλαστικής παραμόρφωσης. Η σκλήρυνση αυτή γίνεται εξαιτίας κινήσεων διαταραχής (dislocations) των ατόμων εντός της κρυσταλλικής δομής του υλικού [29]. Πολλά μη-εύθραυστα μέταλλα με υψηλό σημείο τήξεως καθώς επίσης και διάφορα πολυμερή μπορούν να σκληρυνθούν με αυτή τη μέθοδο [30]. Κράματα που δεν επιδέχονται θερμική κατεργασία, συμπεριλαμβανομένου του χάλυβα χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα, συχνά σκληρύνονται με αυτό τον τρόπο. Μερικά υλικά δεν μπορούν να σκληρυνθούν σε χαμηλές θερμοκρασίες, όπως το ίνδιο, ωστόσο άλλα μπορούν να σκληρυνθούν μόνο μέσω της σκλήρυνσης με ενδοτράχυνση, όπως ο καθαρός χαλκός και το αλουμίνιο [31]. Μερικές φορές είναι βολικό να εκφράζεται ο βαθμός της εν ψυχρώ πλαστικής παραμόρφωσης ως επί τοις εκατό της ψυχρής κατεργασίας. Το ποσοστό της ψυχρής κατεργασίας (% CW) ορίζεται ως εξής:

$$(CW\%) = ((A_0 - A_d) / A_0) \times 100$$

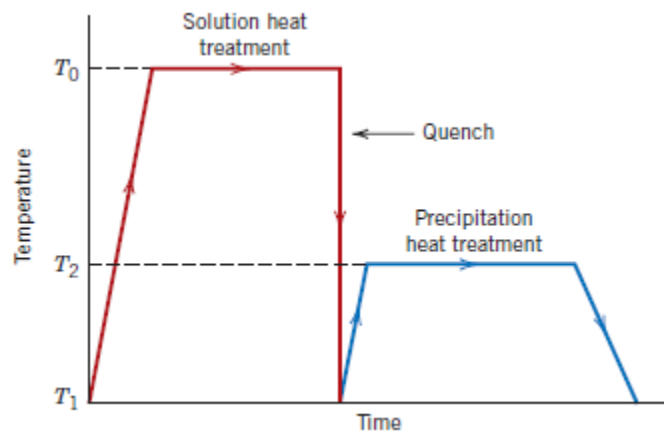
Όπου το A_0 είναι η αρχική διατομή του υλικού πριν την παραμόρφωση και A_d η διατομή του υλικού μετά την παραμόρφωση. Τα σχήματα 19α, 19β, 19γ δείχνουν αντίστοιχα τη μεταβολή του ορίου διαρροής (σ_y), της μέγιστης αντοχής σε εφελκυσμό (σ_{TS}) και της ολκιμότητας (ως % της επιμήκυνσης), συναρτήσεως του % ποσοστού της ανδοτράχυνσης για το χάλυβα 1040, έναν ορείχαλκο και τον καθαρό χαλκό [18].



Σχήμα 19: Μεταβολή (α) του ορίου διαρροής, (β) της μέγιστης αντοχής σε εφελκυσμό και (γ) της ολκιμότητας, συναρτήσει του % ποσοστού προηγηθείσας ψυχρής κατεργασίας, για τον χάλυβα 1040, έναν ορείχαλκο και τον καθαρό χαλκό [18].

Σκλήρυνση με κατακρήμνιση λόγω γήρανσης

Η τεχνική της σκλήρυνσης με κατακρήμνιση λόγω γήρανσης, είναι μια τεχνική θερμικής κατεργασίας που χρησιμοποιείται για την αύξηση του ορίου διαρροής των ελατών υλικών, συμπεριλαμβανομένων των περισσότερων κραμάτων από αργίλιο, μαγνήσιο, νικέλιο, τιτάνιο, και μερικούς ανοξείδωτους χάλυβες. Η διαδικασία αυτή βασίζεται στο σχηματισμό εξαιρετικά μικρών και ομοιόμορφα διασκορπισμένων σωματιδίων μιας άλλης φάσης, εντός του αρχικού μητρικού κρυσταλλικού πλέγματος μετά από κατάλληλες θερμικές κατεργασίες. Στο Σχήμα 20 φαίνονται αυτές οι θερμικές κατεργασίες που χρησιμοποιούνται για την διαδικασία της σκλήρυνσης με κατακρήμνιση λόγω γήρανσης [18].



Σχήμα 20: Σχηματική παρουσίαση των θερμικών κατεργασιών, κατά τη διαδικασία της σκλήρυνσης με κατακρήμνιση, σε διάγραμμα θερμοκρασίας-χρόνου.

1.8 Κραματικά στοιχεία (επίδραση του κάθε στοιχείου του κράματος στις ιδιότητες του χάλυβα)

Σύμφωνα με το διάγραμμα φάσεων σιδήρου-άνθρακα (που παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 1.3), όλα τα δυαδικά κράματα Fe-C που περιέχουν λιγότερο από περίπου 2.11% κ.β. άνθρακα ονομάζονται χάλυβες, και όλα εκείνα που έχουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε άνθρακα ονομάζονται χυτοσίδηροι. Όταν προστίθενται κραματικά στοιχεία για την επίτευξη των επιθυμητών ιδιοτήτων του μετάλλου, η περιεκτικότητα σε άνθρακα που χρησιμοποιείται για τη διάκριση σε χάλυβες και χυτοσίδηρους θα είναι διαφορετική. Οι χάλυβες περιέχουν κραματικά στοιχεία και ακαθαρσίες που πρέπει να συνδέονται με τον ωστενίτη, τον φερρίτη και τον σεμεντίτη. Ο συνδυασμός των κραματικών στοιχείων με τις απαραίτητες θερμικές κατεργασίες παράγει μια τεράστια ποικιλία από μικροδομές και ιδιότητες στους χάλυβες. Στο κεφάλαιο αυτό αναλύονται οι επιδράσεις των κραματικών στοιχείων στην μικροδομή και στις τελικές ιδιότητες των χαλύβων. Πρέπει βέβαια να έχουμε κατά νου ότι κάθε προσθήκη ή αφαίρεση κάποιου κραματικού στοιχείου καθώς και η αλληλεπίδραση μεταξύ τους μπορεί να επηρεάσει διαφορετικά τις τελικές ιδιότητες του εκάστοτε χάλυβα [32]. Ανάλογα με την επίδραση τους επί της μήτρας, τα κραματικά στοιχεία μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες:

1. Σε αυτά που ενισχύουν τον σχηματισμό του ωστενίτη, όπως Ni, Co, Mn, Cu, C, και N (τα στοιχεία αυτά ονομάζονται σταθεροποιητές του ωστενίτη).
2. Σε αυτά που ενισχύουν τον σχηματισμό του φερρίτη, όπως Si, Cr, W, Mo, P, Al, Sn, Sb, As, Zr, Nb, B, S, και CE (αυτά τα στοιχεία είναι ονομάζεται σταθεροποιητές του φερρίτη).

Επίσης τα στοιχεία κράματωσης μπορούν να διαιρεθούν σε δύο κατηγορίες ανάλογα με την αλληλεπίδραση με τον άνθρακα στον χάλυβα:

1. Στοιχεία σχηματισμού καρβιδίων, όπως τα Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ti, και Zr. Πηγαίνουν στο στερεό διάλυμα στο σεμεντίτη σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, σχηματίζουν πιο σταθερά καρβίδια, εκτός από το Mn που διαλύεται μόνο στο σεμεντίτη.

2. Στοιχεία που δεν σχηματίζουν καρβίδια, όπως τα Ni, Co, Cu, Si, P, και Al. Συνήθως βρίσκονται στη μήτρα των φάσεων του χάλυβα [60-62].

Αυτό το κεφάλαιο περιγράφει τις επιδράσεις των κραματικών στοιχείων στις ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά των χαλύβων.

Άνθρακας

Η ποσότητα του άνθρακα (C) που υπάρχει στο χάλυβα, προσδιορίζει και τον τύπο του χάλυβα που έχουμε, όπως και τις φάσεις που μπορούν να σχηματιστούν. Όσο η περιεκτικότητα σε άνθρακα αυξάνεται, τόσο χειρότερη είναι η ποιότητα της επιφάνειας των χαλύβων. Οι αποξειδωμένοι χάλυβες με ποσοστό 0.15-0.30% μπορεί να έχουν χειρότερη ποιότητα στην επιφάνειά τους και να χρειάζονται ειδική επεξεργασία για την επίτευξη της ποιότητας της επιφάνειας χαλύβων με υψηλότερη ή χαμηλότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα. Ο άνθρακας έχει μια τάση μακρο-διαχωρισμού κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης, και είναι συνήθως η πιο δυνατή από εκείνη των άλλων στοιχείων του κράματος. Ο άνθρακας έχει μια ισχυρή τάση να κατακρημνίζεται στις ελαττωματικές περιοχές της μικροδομής του χάλυβα (όπως π.χ. τα όρια των κόκκων). Τα στοιχεία σχηματισμού καρβιδίων μπορεί να αλληλεπιδράσουν με τον άνθρακα και να δημιουργηθούν καρβίδια. Ο άνθρακας είναι το κύριο στοιχείο σκλήρυνσης σε όλους τους χάλυβες, εκτός από τους ωστενιτικούς ανοξειδωτούς χάλυβες και ελάχιστους άλλους τύπους χαλύβων. Η επίδραση του C στην σκλήρυνση των χαλύβων γίνεται συνήθως μέσω του σχηματισμού διασπαρμένων καρβιδίων στη μικροδομή κατά τη στερεοποίηση. Όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του χάλυβα σε άνθρακα, τόσο αυξάνει η σκληρότητά του, αλλά μειώνεται η ολκιμότητα και συγκολλησιμότητα [32-33].

Μαγγάνιο

Το μαγγάνιο (Mn) είναι παρόν σε όλους σχεδόν τους χάλυβες σε περιεκτικότητες 0.30% ή περισσότερο [34]. Είναι ουσιαστικά ένα αναγωγικό μέσο και δεν ευνοεί την παραγωγή σουλφιδίων [35]. Έχει μικρότερη τάση για μακρο-διαχωρισμό από οποιοδήποτε άλλο από τα στοιχεία σαν αυτό. Χάλυβες με περιεκτικότητα πάνω από 0.60% σε Mn δεν μπορούν να αποξειδωθούν εύκολα. Το μαγγάνιο είναι ευεργετικό για την ποιότητα της επιφάνειας σε όλες τις περιεκτικότητες άνθρακα (με εξαίρεση τους χάλυβες εξαιρετικά χαμηλού άνθρακα). Το μαγγάνιο επηρεάζει ευνοϊκά την ικανότητα της σφυρηλάτησης και της συγκόλλησης. Το μαγγάνιο δεν σχηματίζει εύκολα καρβίδια, μόνο διαλύεται στο σεμεντίτη, και σχηματίζει κραματοποιημένο σεμεντίτη [32]. Το μαγγάνιο είναι ένα στοιχείο που ευνοεί τον σχηματισμό του ωστενίτη. Μεγάλες ποσότητες μαγγανίου (> 2% Mn) έχουν ως αποτέλεσμα μια αυξημένη τάση για ρωγμές και παραμόρφωση κατά τη διάρκεια της βαφής [32,33,36]. Η παρουσία του Mn στους χάλυβες ενισχύει τις ακαθαρσίες, όπως P, Sn, Sb, και την παρουσία τους στα όρια των κόκκων και να προκαλέσει ευθραυστότητα [32].

Πυρίτιο

Το πυρίτιο (Si) είναι ένας από τους κύριους αποξειδωτές που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή χάλυβα. Ως εκ τούτου, η περιεκτικότητα σε πυρίτιο καθορίζει επίσης τον τύπο του παραγόμενου χάλυβα. Οι καθησυχασμένοι ανθρακούχοι χάλυβες (killed carbon steels) μπορούν να περιέχουν Si το πολύ 0.60%. Οι ημι-καθησυχασμένοι χάλυβες (semi-killed steels) μπορούν να περιέχουν μέτριες ποσότητες πυριτίου. Για παράδειγμα, στους αποξειδωμένους χάλυβες, η περιεκτικότητα σε Si είναι γενικά μικρότερη από 0.10%. Το πυρίτιο διαλύεται πλήρως στο φερρίτη, όταν η περιεκτικότητα σε πυρίτιο είναι μικρότερη από 0.30%, αυξάνοντας τη σκληρότητα του χάλυβα, χωρίς να μειώνεται σημαντικά η ολκιμότητα. Σε περιεκτικότητες μεγαλύτερες του 0.40% Si, παρατηρείται μια σημαντική μείωση της ολκιμότητας [37]. Εάν συνδυαστεί με Mn ή Mo, το πυρίτιο

μπορεί να αυξήσει ακόμα περισσότερο τη σκληρότητα του χάλυβα [34]. Λόγω της προσθήκης του Si, η διάβρωση μπορεί να εξαλειφθεί σε Cr-Ni ωστενιτικούς χάλυβες. Σε χάλυβες που κατεργάζονται με θερμικές κατεργασίες, το πυρίτιο είναι ένα σημαντικό κραματικό στοιχείο, και αυξάνει την σκληρότητα, την αντοχή στη φθορά και το όριο διαρροής [32,38]. Το πυρίτιο δεν σχηματίζει καρβίδια. Μπορεί να διαλυθεί στο μαρτενσίτη και να επιβραδύνει το σχηματισμό του μαρτενσίτη έως 300 °C.

Φώσφορος

Ο φωσφόρος (P) κατακρημνίζεται κατά τη στερεοποίηση, αλλά σε μικρότερο βαθμό από ότι ο άνθρακας και το θείο. Επίσης διαλύεται στο φερρίτη και αυξάνει την αντοχή των χάλυβων. Καθώς η ποσότητα του P αυξάνεται, μειώνεται η ολκιμότητα και η σκληρότητα των χάλυβων, και αυξάνεται η ψυχρή ρηγμάτωση [32,33]. Ο φωσφόρος έχει μια πολύ ισχυρή τάση να κατακρημνίζεται στα όρια των κόκκων, και μπορεί να προκαλέσει ευθραυστότητα στους χάλυβες, ιδιαίτερα σε κράματα Mn-Cr, Mn-Si, Cr-Ni. Ο φωσφόρος επίσης αυξάνει την σκληρότητα και καθυστερεί τον σχηματισμό του μαρτενσίτη, όπως και το Si στους χάλυβες [60]. Υψηλή περιεκτικότητα σε φώσφορο συναντάται συχνά σε χάλυβες χαμηλού άνθρακα για να αυξήσει την κατεργασιμότητά τους. Σε χάλυβες χωρίς πολλά κραματικά στοιχεία που περιέχουν ~0.1% C, ο φωσφόρος αυξάνει την αντοχή στη διάβρωση. Σε ωστενιτικούς χάλυβες Cr-Ni, η προσθήκη του P μπορεί να προκαλέσει ανεπιθύμητη καθίζηση και αύξηση των σημείων απόδοσης [36]. Σε ισχυρούς οξειδωτικούς παράγοντες, ο φωσφόρος προκαλεί διάβρωση στα όρια των κόκκων σε ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες μετά την επεξεργασία σε στερεό διάλυμα ως αποτέλεσμα της κατακρήμνισης του P στα όρια των κόκκων [32].

Θείο

Αυξημένες ποσότητες θείου (S), μπορούν να προκαλέσουν θερμή ή ψυχρή ρηγματώση λόγω των χαμηλών σημείων τήξεως των σουλφιδίων που περιβάλλουν τους κόκκους [36,39]. Το θείο έχει δυσμενή επίδραση στην εγκάρσια ολκιμότητα, την συγκολλησιμότητα, και την ποιότητα της επιφάνειας (ιδιαίτερα σε χάλυβες χαμηλού άνθρακα και μαγγανίου), αλλά έχει μια μικρή επίπτωση στις διαμήκεις μηχανικές ιδιότητες. Επίσης έχει μια πολύ ισχυρή τάση να κατακρημνίζεται στα όρια των κόκκων και να προκαλεί μείωση της ολκιμότητας στους χάλυβες. Ωστόσο, το θείο σε περιεκτικότητες από 0.08 έως 0,33% προστίθεται σκόπιμα για να αυξήσει την κατεργασιμότητα των [32,40]. Το θείο επίσης, βελτιώνει την αντοχή σε κόπωση στους χάλυβες [41], επειδή (1) ο θερμικός συντελεστής των εγκλεισμάτων MnS είναι μεγαλύτερος από εκείνο της μήτρας, αλλά ο θερμικός συντελεστής των εγκλεισμάτων οξειδίων είναι μικρότερος από εκείνη της μήτρας, (2) τα εγκλείσματα MnS καλύπτουν τα οξειδία (όπως π.χ. η αλούμινα), μειώνοντας έτσι τις τάσεις εφελκυσμού στην περιβάλλουσα μήτρα [32,42,43].

Αλουμίνιο

Το αλουμίνιο (Al) χρησιμοποιείται ευρέως ως αναγωγικό μέσο και για την εκλέπτυνση των κόκκων [44]. Το αλουμίνιο σχηματίζει πολύ σκληρά νιτρίδια με το άζωτο, και είναι συνήθως ένα κραματικό στοιχείο στους αζωτούχους χάλυβες. Στους ανοξειδωτους χάλυβες που έχουν υποστεί σκλήρυνση με κατακρήμνιση, το αλουμίνιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως κραματικό στοιχείο, προκαλώντας την αντίδραση της σκλήρυνσης μέσω κατακρήμνισης. Το αλουμίνιο επίσης αυξάνει την αντίσταση στη διάβρωση σε χάλυβες χαμηλού άνθρακα. Τέλος, σε σχέση με τα υπόλοιπα κραματικά στοιχεία στους χάλυβες, το αλουμίνιο είναι ένα από τα πιο αποτελεσματικά στοιχεία για τον έλεγχο της ανάπτυξης των κόκκων κατά την

διαδικασία τα βαφής, έχει όμως το αρνητικό ότι έχει την τάση να προωθεί γραφίτοποίηση [45].

Άζωτο

Το άζωτο (N) είναι ένα από τα πιο σημαντικά στοιχεία για τον έλεγχο του ωστενίτη. Μπορεί να επεκτείνει και να σταθεροποιήσει την δομή του ωστενίτη, και εν μέρει να υποκαταστήσει το Ni στους ωστενιτικούς χάλυβες. Αν τα στοιχεία που σχηματίζουν νιτρίδια όπως είναι τα στοιχεία V, Nb, Ti προστεθούν σε χάλυβες υψηλής αντοχής, θα σχηματιστούν λεπτομερή νιτρίδια και νιτρίδια του άνθρακα κατά την διάρκεια της έλασης και της ελεγχόμενης ψύξης. Το άζωτο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένα στοιχείο κραματοποίησης σε μικροκράματικούς χάλυβες ή ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες, προκαλώντας ενίσχυση της αντοχής μέσω κατακρήμνισης [32].

Χρώμιο

Το χρώμιο (Cr) είναι ένας μέτριος σχηματιστής καρβιδίων. Όταν ο λόγος Cr/C είναι μικρός, σχηματίζεται μόνο κραματικός σεμεντίτης $(FeCr)_3C$. Όταν η αναλογία Cr/C αυξάνεται, τότε σχηματίζονται καρβίδια του χρωμίου όπως $(CrFe)_7C_3$ ή $(CrFe)_{23}C_6$ ή και τα δύο. Το χρώμιο αυξάνει την σκληρότητα, την αντοχή στη διάβρωση και στην οξείδωση του χάλυβα, βελτιώνει την αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και ενισχύει την αντοχή στην τριβή στους χάλυβες υψηλού άνθρακα. Τα καρβίδια του χρωμίου είναι σκληρά και ανθεκτικά. Τα καρβίδια του χρωμίου-σιδήρου κατακρημνίζονται αργά στον ωστενίτη. Ως εκ τούτου, ένα μεγαλύτερο χρονικό διάστημα στη θερμοκρασία αυτή είναι απαραίτητο για να επιτραπεί στο διάλυμα να αντιδράσει πριν από την βαφή [32,35,46]. Το χρώμιο είναι ίσως το πιο σημαντικό κραματικό στοιχείο στους χάλυβες. Η προσθήκη Cr σε χάλυβες αυξάνει τις ακαθαρσίες, όπως P, Sn, Sb και As, οι οποίες

κατακρημνίζονται στα όρια των κόκκων και έτσι αυξάνεται η ευθραυστότητα στους χάλυβες.

Νικέλιο

Το νικέλιο (Ni) είναι ένα στοιχείο που δεν σχηματίζει καρβίδια στους χάλυβες. Είναι επίσης ένα στοιχείο που ευνοεί το σχηματισμό του ωστενίτη [32,38,47]. Το νικέλιο σε συνδυασμό με τα στοιχεία Ni, Cr και Mo, αυξάνει την σκληρότητα, την ανθεκτικότητα, και την αντοχή σε κόπωση των χαλύβων [32,42,47,48]. Το νικέλιο όταν διαλύεται στον φερρίτη βελτιώνει επίσης την σκληρότητα [16]. Τέλος αυξάνει την αντίσταση στη διάβρωση του Cr-Ni ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα σε μη οξειδωτικό οξύ μέσο.

Μολυβδαίνιο

Το μολυβδαίνιο (Mo) είναι ένας ισχυρός σχηματιστής καρβιδίων. Διαλύεται ελαφρώς στο σεμεντίτη και σχηματίζονται καρβίδια του μολυβδαίνιου εάν η περιεκτικότητα του χάλυβα σε Mo είναι αρκετά υψηλή. Το μολυβδαίνιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης για δευτερεύουσα σκλήρυνση κατά τη διάρκεια της επαναφοράς μετά από βαφή των χαλύβων και βελτιώνει την αντοχή σε ερπυσμό των χαλύβων χωρίς πολλά κραματικά στοιχεία. Η προσθήκη του Mo παράγει λεπτόκοκκες μικροδομές χάλυβα, αυξάνει την σκληρότητα, και βελτιώνει την αντοχή σε κόπωση. Οι χάλυβες που περιέχουν 0.20-0.40% Mo ή V έχουν λίγο καλύτερη αντοχή στην ευθραυστότητα, αλλά δεν μπορούν εν τέλει να την αποφύγουν. Το μολυβδαίνιο αυξάνει την αντίσταση στη διάβρωση και χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό στους φερριτικούς ανοξειδωτούς χάλυβες υψηλού χρωμίου και στους ωστενιτικούς ανοξειδωτούς χάλυβες χρωμίου-νικελίου. Υψηλές περιεκτικότητες σε Mo μειώνουν την ευαισθησία των ανοξειδωτών χαλύβων στην διάβρωση με βελονισμούς (pitting corrosion) [32,38].

Βολφράμιο

Το βολφράμιο (W) είναι ισχυρός σχηματιστής καρβιδίων. Η συμπεριφορά του W είναι παρόμοια με αυτή του Mo στους χάλυβες. Όσο η περιεκτικότητα του W αυξάνει στα κράματα χάλυβα, σχηματίζονται πολύ σκληρά, ανθεκτικά στην τριβή καρβίδια, τα οποία βοηθάνε στην δευτερεύουσα σκλήρυνση κατά την επαναφορά μετά από βαφή όπως ακριβώς κάνει και το μολυβδαίνιο. Εμποδίζει την ανάπτυξη των κόκκων σε υψηλή θερμοκρασία. Το W και το Mo είναι τα κύρια κραματικά στοιχεία στους ειδικούς χάλυβες υψηλής ταχύτητας (high-speed steels) [32,34,45].

Βανάδιο

Το βανάδιο (V) είναι ισχυρός σχηματιστής καρβιδίων. Πολύ μικρές ποσότητες V διαλύονται σε σεμεντίτη. Διαλύεται κυρίως στον ωστενίτη, και αυξάνει έντονα την σκληρότητα, αλλά τα αδιάλυτα καρβίδια του βαναδίου τη μειώνουν [32]. Το βανάδιο είναι ένα στοιχείο που βοηθάει στην εκλέπτυνση των κόκκων, και προσδίδει αντοχή και σκληρότητα. Τα καρβίδια του βαναδίου και τα νιτρίδια του, προσδίδουν μια ισχυρή διασπορά σκλήρυνσης και επιδρούν ιδιαίτερα στους χάλυβες χωρίς πολλά κραματικά στοιχεία μετά την έλαση ή την ψύξη. Το βανάδιο έχει ισχυρή επίδραση στην διαδικασία της δευτερεύουσας σκλήρυνσης και αυξάνει την αντοχή σε κόπωση. Επίσης, αυξάνει την αντίσταση στη φθορά, και την αντοχή του χάλυβα στις υψηλές θερμοκρασίες. Το βανάδιο βοηθάει ακόμα και στην συγκόλληση των θερμικά κατεργασμένων χαλύβων. Τέλος, η παρουσία του V επιβραδύνει την ευθραυστότητα στους χάλυβες μολυβδαίνιου [45].

Νιόβιο

Το Νιόβιο (Nb) είναι πολύ ισχυρός σχηματιστής καρβιδίων και νιτρίδιων. Μικρές ποσότητες Nb μπορούν να σχηματίσουν νιτρίδια του άνθρακα και να εξευγενίσουν τους κόκκους, ως εκ τούτου, το νιόβιο βοηθάει στην αύξηση του

ορίου διαρροής των χαλύβων. Το νιόβιο επίσης χρησιμοποιείται ευρέως για να επιτευχθεί υψηλή αντοχή και καλή ανθεκτικότητα κατά την έλαση ή κατά τις διαδικασίες ψύξης του χάλυβα. Για παράδειγμα περιεκτικότητα 0.03% Nb στον ωστενίτη μπορεί να αυξήσει το όριο διαρροής του χάλυβα μεσαίου άνθρακα κατά 150 MPa. Τέλος, το νιόβιο χρησιμοποιείται ως σταθεροποιητής σε ωστενιτικούς χάλυβες Cr-Ni για την εξάλειψη της περικρυσταλλικής διάβρωσης [45].

Τιτάνιο

Το τιτάνιο (Ti), είναι ισχυρός σχηματιστής καρβιδίων και νιτριδίων. Οι επιδράσεις του Ti είναι παρόμοιες με εκείνες του Nb και V, αλλά τα καρβίδια και τα νιτρίδια του τιτανίου είναι πιο σταθερά από εκείνα του Nb και V. Χρησιμοποιείται ευρέως σε ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες, ως ένα στοιχείο που σχηματίζει καρβίδια για την εξάλειψη της περικρυσταλλικής διάβρωσης. Το τιτάνιο αυξάνει την αντοχή ερπυσμού μέσω του σχηματισμού των ειδικών νιτριδίων που τείνουν να εμφανίζονται ομαδοποιημένα στη μικροδομή [38]. Τα στοιχεία Ti, Nb, και V είναι σταθεροποιητές των κόκκων, επειδή τα νιτρίδια που σχηματίζουν και τα καρβίδια τους είναι αρκετά σταθερά και δύσκολο να διαλυθούν στον ωστενίτη. Εάν τα Ti, Nb, και V διαλυθούν στον ωστενίτη, η σκληρότητα του χάλυβα μπορεί να αυξηθεί έντονα, λόγω της παρουσίας του Mn και Cr (εάν υπάρχουν στη χημική σύσταση). Το μαγγάνιο και το χρώμιο μειώνουν την σταθερότητα των καρβιδίων του τιτανίου, νιοβίου και βαναδίου στους χάλυβες [32].

Κοβάλτιο

Το κοβάλτιο (Co) δεν σχηματίζει καρβίδια στους χάλυβες. Γενικά μειώνει την σκληρότητα, αλλά με την προσθήκη του Cr, την αυξάνει για κράματα χάλυβα Cr-Mo. Το κοβάλτιο επίσης αυξάνει τη θερμοκρασία έναρξης του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού (Ms) και μειώνει την περιεκτικότητα του υπολειπόμενου ωστενίτη στην τελική μικροδομή των χαλύβων. Προωθεί ακόμα, τη σκλήρυνση με κατακρήμνιση [60]. Αναστέλλει την ανάπτυξη των κόκκων σε υψηλή θερμοκρασία και βελτιώνει σημαντικά την διατήρηση της αντοχής σε υψηλές θερμοκρασίες, με

αποτέλεσμα την αύξηση της διάρκειας ζωής ιδιαίτερα των εργαλειοχαλύβων [34,36].

Χαλκός

Ο χαλκός (Cu) έχει την τάση να κατακρυσταλλώνεται. Σε περιεκτικότητες πάνω από 0.30% μπορεί να προκαλέσει σκλήρυνση μέσω κατακρήμνισης. Αυξάνει την σκληρότητα και αν είναι παρόν σε σημαντικές ποσότητες, είναι επιζήμιος για την θερμή επεξεργασία των χαλύβων. Είναι επίσης, επιζήμιος για την ποιότητα των επιφανειών του χάλυβα. Ωστόσο, ο χαλκός βελτιώνει την αντοχή στην ατμοσφαιρική διάβρωση (όταν είναι σε περίσσεια της τάξεως του 0.20%) και τις ιδιότητες εφελκυσμού στα κράματα χάλυβα [35,46]. Στους ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες, μια περιεκτικότητα σε χαλκό πάνω από 1% οδηγεί σε βελτιωμένη αντοχή διάβρωσης σε διαλύματα H_2SO_4 και HCl [32,38].

Βόριο

Το βόριο (B), ακόμα και σε πολύ μικρές ποσότητες (0.0005 – 0.0035%), έχει επίδραση στην σκληρότητα του χάλυβα, αφού έχει την τάση να κατακρυσταλλώνεται στα όρια των κόκκων. Βελτιώνει επίσης την ικανότητα σκλήρυνσης των χαλύβων και άλλων στοιχείων του κράματος. Χρησιμοποιείται ως ένα πολύ οικονομικό υποκατάστατο για ορισμένα από τα πιο ακριβά στοιχεία. Τα ευεργετικά αποτελέσματα του B είναι εμφανή μόνο σε χαμηλού ή μεσαίου άνθρακα χάλυβες, χωρίς ουσιαστική αύξηση της σκλήρυνσης σε χάλυβες με περιεκτικότητα σε άνθρακα πάνω από 0.6% [35]. Η ικανότητα συγκόλλησης των χαλύβων βορίου είναι ένας άλλος κύριος λόγος για τη χρήση του. Ωστόσο, μεγάλες ποσότητες του B μπορεί να έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση της ευθραυστότητας και τη μη κατεργασιμότητα των χαλύβων.

Ζιρκόνιο

Το ζιρκόνιο (Zr) προστίθεται κυρίως στους καθησυχασμένους χάλυβες για να πετύχουμε βελτιωμένα χαρακτηριστικά στα εγκλείσματα που υπάρχουν στη μικροδομή, ιδιαίτερα για τα σουλφίδια, όπου οι τροποποιήσεις του σχήματός τους βελτιώνει την ολκιμότητα αλλά και την αντοχή στην εγκάρσια θλίψη. Επίσης, αυξάνει τη διάρκεια ζωής των θερμικά αγωγιμων υλικών όπως ο χάλυβας. Τέλος, το ζιρκόνιο είναι ένας ισχυρός σχηματιστής καρβιδίων [32,36].

Μόλυβδος

Ο μόλυβδος (Pb) προστίθεται κάποιες φορές στους χάλυβες, σε περιεκτικότητες της τάξεως του 0.2-0.5% για τη βελτίωση της μηχανικής κατεργασιμότητάς τους [45].

Κασσίτερος

Ο κασσίτερος (Sn) σε σχετικά μικρές ποσότητες είναι επιβλαβής για τους χάλυβες. Έχει μια πολύ ισχυρή τάση να κατακρημνίζεται στα όρια των κόκκων και προκαλεί ευθραυστότητα στους χάλυβες. Έχει αρνητική επίδραση στην ποιότητα της επιφάνειας των μπιγιετών συνεχούς χύτευσης που περιέχουν μικρές ποσότητες Cu [49]. Μικρές ποσότητες του Sn και Cu επίσης μειώνουν την ολκιμότητα των χαλύβων στην ωστενίτικη και φερρίτικη περιοχή [50].

Αντιμόνιο

Το αντιμόνιο (Sb) έχει μια ισχυρή τάση να κατακρημνίζεται κατά τη διάρκεια της ψύξης, και έχει αρνητικές συνέπειες για την ποιότητα της επιφάνειας των μπιγιετών συνεχούς χύτευσης. Επίσης, έχει μια πολύ ισχυρή τάση να κατακρημνίζεται στα όρια των κόκκων και έτσι να προκαλεί ευθραυστότητα στους χάλυβες [45].

Ασβέστιο

Το ασβέστιο (Ca) είναι ένα ισχυρό αναγωγικό μέσο. Το ασβέστιο χρησιμοποιείται για την κατασκευή χάλυβα συνήθως σε συνδυασμό με το πυρίτιο. Ο συνδυασμός των Ca, Al και Si σχηματίζει οξειδία χαμηλής τήξης στην παραγωγή χάλυβα, και βελτιώνει την μηχανική κατεργασιμότητα των χαλύβων [45].

1.9 Μετασχηματισμοί φάσεων στους χάλυβες

Εξέλιξη της μικροδομής κατά την αποσύνθεση του ωστενίτη

Υπάρχουν πολλές αναφορές, ιδιαίτερα τα τελευταία 50 χρόνια, για τις αλλαγές φάσης στους χάλυβες και πιο συγκεκριμένα τον μετασχηματισμό του ωστενίτη σε άλλη φάση [51-53]. Οι μορφολογίες του φερρίτη, που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της αποσύνθεσης του ωστενίτη, αρχικά μελετήθηκαν από τον Dube [54,55]. Μια αλλαγή στη μορφολογία από τη μία στην άλλη παρατηρήθηκε καθώς μειωνόταν η θερμοκρασία του ωστενιτικού μετασχηματισμού. Οι πιο κοινές μορφολογίες του φερρίτη είναι ο αλλοτριόμορφος φερρίτης, ιδιόμορφος φερρίτης, φερρίτης Widmanstätten, και ενδοκρυσταλλικός φερρίτης [56,57]. Άλλες φάσεις που σχηματίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες μετασχηματισμού είναι ο περλίτης, ο μπαινίτης και ο μαρτενσίτης. Η εξέλιξη του μετασχηματισμού κάθε μίας από τις παραπάνω φάσεις θα συζητηθεί σε αυτό το κεφάλαιο.

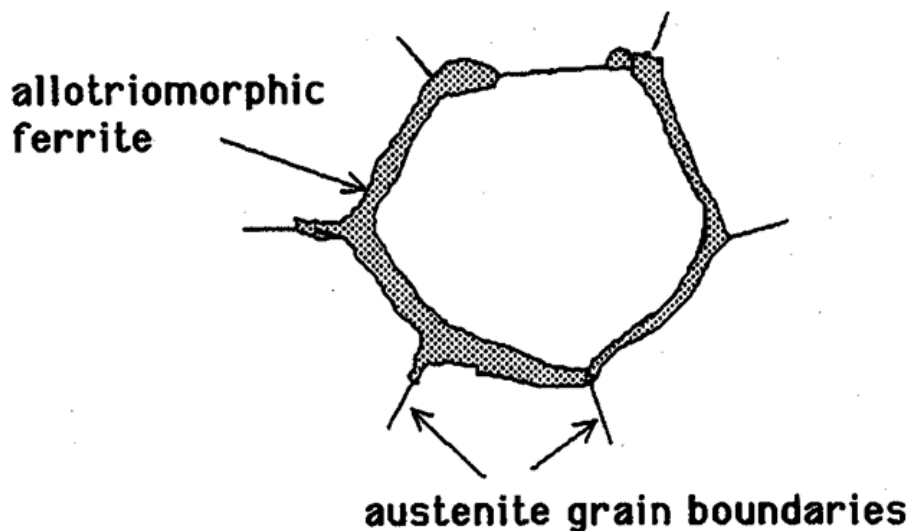
1.9.1 Διαχυτικοί Μετασχηματισμοί

Μετασχηματισμός του ωστενίτη σε φερρίτη

Αλλοτριόμορφος φερρίτης

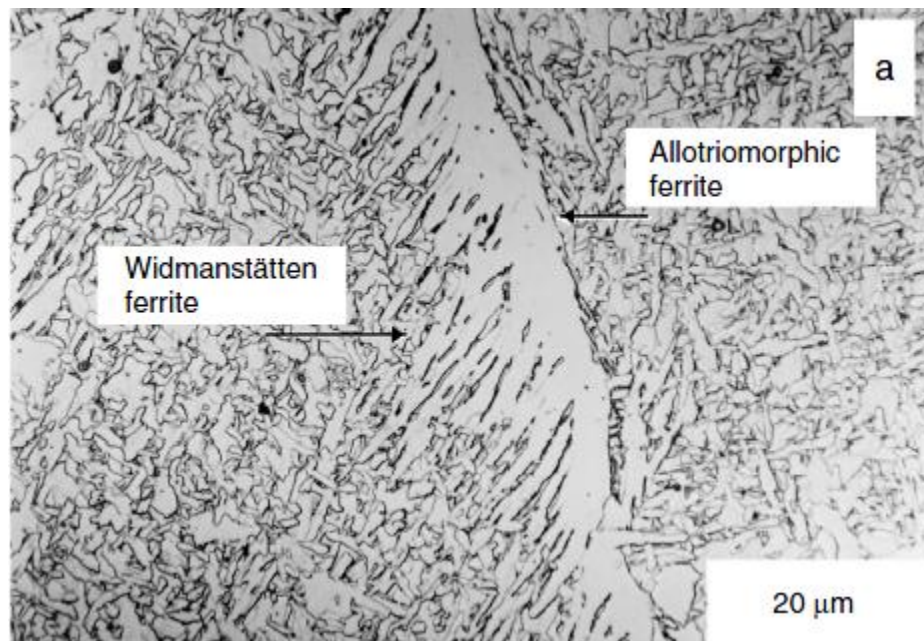
Ο μετασχηματισμός του ωστενίτη σε αλλοτριόμορφο φερρίτη λαμβάνει χώρα σε μία ευρεία περιοχή θερμοκρασιών κάτω από το όριο των φάσεων του ωστενίτη+φερρίτη στο διάγραμμα φάσεων.

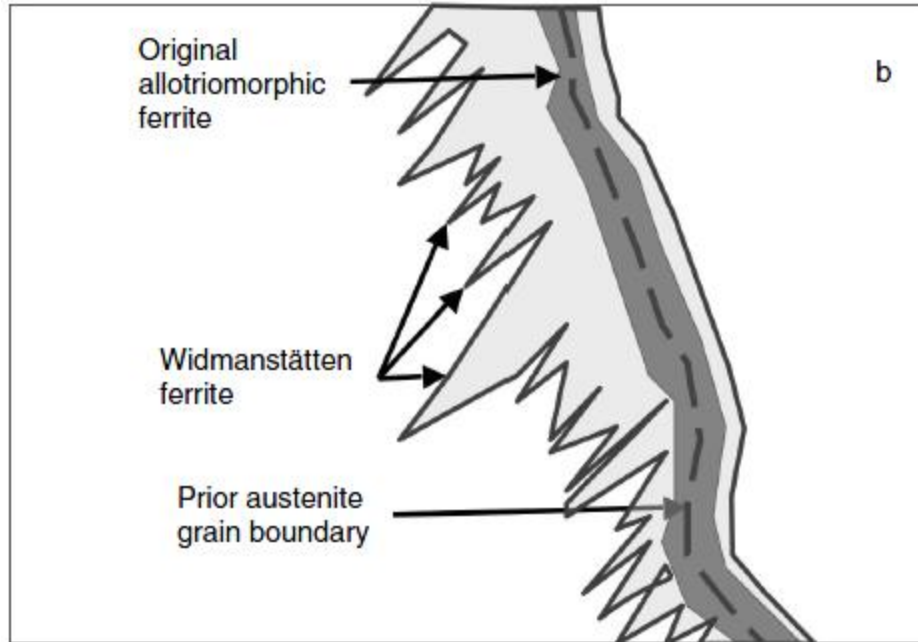
Ο αλλοτριόμορφος φερρίτης συνήθως πυρηντοποιείται κατά μήκος των ορίων των κόκκων ωστενίτη-ωστενίτη. Αρχικά αναπτύσσεται πλευρικά κατά μήκος των ορίων και στη συνέχεια προχωράει κάθετα στον κόκκο του ωστενίτη. Η πυρήνωση και η ανάπτυξη γίνεται μέσω ενός ανακατασκευαστικού (reconstructive) μηχανισμού, μέσω της αλλαγής της κρυσταλλικής δομής που μακροσκοπικά δεν φέεται κάποια αλλαγή και η μόνη αλλαγή που παρατηρείται είναι αυτή στον όγκο (volume change) [58].



Σχήμα 21: Ο τρόπος που αναπτύσσεται ο αλλοτριόμορφος φερρίτης στους κόκκους του ωστενίτη [59].

Με τον όρο φερρίτης Widmanstätten περιγράφεται η μορφολογία εκείνη που ο φερρίτης συναντάται με τη μορφή των πλευρικών πλακών (side plates) ή σαν ράβδος (lath) και αναπτύσσεται στους κόκκους του ωστενίτη με συγκεκριμένο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό. Ο ραβδωτός φερρίτης Widmanstätten (lath Widmanstätten ferrite), ο οποίος σχηματίζεται στα όρια των κόκκων του ωστενίτη, αναφέρεται ως πρωτογενής φερρίτης Widmanstätten. Ο φερρίτης που πυρηνοποιείται στον ήδη υπάρχοντα αλλοτριόμορφο φερρίτη αναφέρεται ως δευτερογενής φερρίτης Widmanstätten [57]. Η πυρηνοποίηση του δευτερογενή φερρίτη Widmanstätten εμφανίζεται κυρίως στο ημισυνεκτικό όριο ενδιάμεσης φάσης μεταξύ του φερρίτη και του ωστενίτη. Μία τυπική μικροδομή του δευτερογενούς φερρίτη Widmanstätten σε συγκολλημένο χάλυβα φαίνεται στο Σχήμα 22α.





Σχήμα 22: (α) Οπτική μικρογραφία που δείχνει την μικροδομή του δευτερογενούς φερρίτη Widmanstätten ενός συγκολλημένου χάλυβα Fe-C-Mn που λαμβάνεται μέσω συνεχούς ψύξης. (β) Σχηματική αναπαράσταση που δείχνει τον πιθανό μηχανισμό σχηματισμού του φερρίτη Widmanstätten μόνο από την μία πλευρά του αλλοτριόμορφου φερρίτη.

Έχουν προταθεί δύο μηχανισμοί ανάπτυξης του φερρίτη Widmanstätten. Στον πρώτο μηχανισμό, η αύξηση αποδίδεται στην πλευρική κίνηση της ημισυνεκτικών διεπαφών (semicoherent interfaces) με μικρά βήματα (ledges) στη διεπαφή [60,61]. Στο δεύτερο μηχανισμό, ο φερρίτης Widmanstätten μπορεί να αυξηθεί μέσω ενός διατμητικού (displacive) μηχανισμού μετασχηματισμού. Πολλά πειραματικά αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με το δεύτερο μηχανισμό. Λεπτός, σφηνοειδής φερρίτης Widmanstätten παράγεται λόγω ανάπτυξης των δύο ειδών φερρίτη με κρυσταλλογραφικές παραλλαγές. Οι πλάκες του φερρίτη Widmanstätten αναπτύσσονται στον μη μετασχηματισμένο ωστενίτη μέσω της επέκτασής τους σε όλο το μήκος του. Αφού ο φερρίτης Widmanstätten

αναπτύσσεται σε θερμοκρασίες πολύ κάτω από εκείνη του αλλοτριόμορφου φερρίτη, η ανάπτυξη λαμβάνει χώρα σύμφωνα με το διάγραμμα παραισσοροπίας (paraequilibrium). Ο ρυθμός της ανάπτυξης ελέγχεται μόνο μέσω της διάχυσης του άνθρακα στον ωστενίτη κατά μήκος της πλάκας του φερρίτη. Το ποσοστό του Widmanstätten φερρίτη που παίρνουμε στο τελικό προϊόν μπορεί να εκτιμηθεί μέσω μοντέλων ελεγχόμενης διάχυσης που έχουν αναπτυχθεί από τον Bhadeshia [62] και τον Trivedi [63,64] θεωρώντας μόνο την διάχυση του άνθρακα.

Μετασχηματισμός του ωστενίτη σε περλίτη

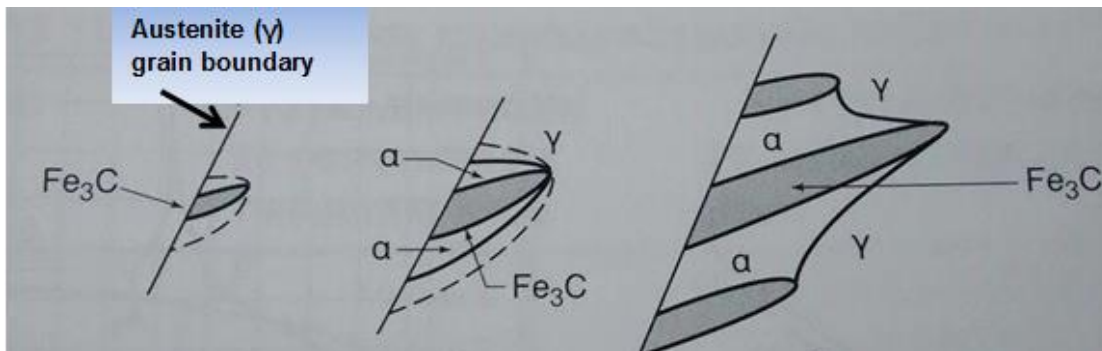
Ο περλιτικός μετασχηματισμός αναφέρεται στον μετασχηματισμό της γ φάσης του σιδήρου (ωστενίτης) σε περλίτη, ο οποίος αποτελεί μίγμα της α φάσης του σιδήρου (φερρίτης) και του καρβιδίου του σιδήρου (Fe_3C , σεμεντίτης). Ο περλίτης αποτελείται από μια ομοιόμορφη εναλλαγή πλακιδίων φερρίτη και σεμεντίτη. Επειδή ο λόγος των βαρών είναι 8:1, τα πλακίδια του φερρίτη είναι οκταπλάσιου πλάτους από εκείνο του σεμεντίτη, δεδομένου ότι έχουν περίπου ίδια ειδικά βάρη.

Η πυρηνοποίηση λαμβάνει χώρα σε τρία στάδια (Σχήμα 23) [20]:

1) Η πυρήνωση αρχίζει με την εμφάνιση στα περατωτικά όρια των κόκκων της φάσης $\gamma\text{-Fe}$, ενός πυρήνα σεμεντίτη του οποίου ο κύριος άξονας ανάπτυξης είναι περίπου κάθετος προς την διεπιφάνεια των κόκκων του $\gamma\text{-Fe}$ με ταυτόχρονο σχηματισμό ζώνης φτωχής σε άνθρακα εκατέρωθεν του πυρήνα του σεμεντίτη, μέσα στο στερεό διάλυμα $\gamma\text{-Fe}$. (Σχήμα 23a).

2) Εμφάνιση μέσα στις ζώνες τις φτωχές σε άνθρακα, πυρήνων της φάσης α που αναπτύσσονται παράλληλα με τον κρύσταλλο του σεμεντίτη με κάποια καθυστέρηση. Δεδομένου ότι το πλέγμα bcc της φάσης α του σιδήρου έχει μικρή δυνατότητα διάλυσης του άνθρακα, αυτοί οι α-πυρήνες απομακρύνουν τον άνθρακα προς τα έξω, γεγονός που προκαλεί την εμφάνιση εκατέρωθεν των πυρήνων του α, ζωνών εμπλουτισμένων σε άνθρακα, πάντοτε μέσα στην περιβάλλουσα δομή γ-Fe (Σχήμα 23b).

3) Εμφάνιση νέων πυρήνων Fe₃C μέσα στις πλούσιες σε άνθρακα ζώνες του προηγούμενου σταδίου (Σχήμα 23c).



Σχήμα 23: Σχηματική αναπαράσταση της πυρηνοποίησης του περλίτη και της ανάπτυξής του [20].

Τέλος, ο περλιτικός μετασχηματισμός περιγράφεται από την αντίδραση:

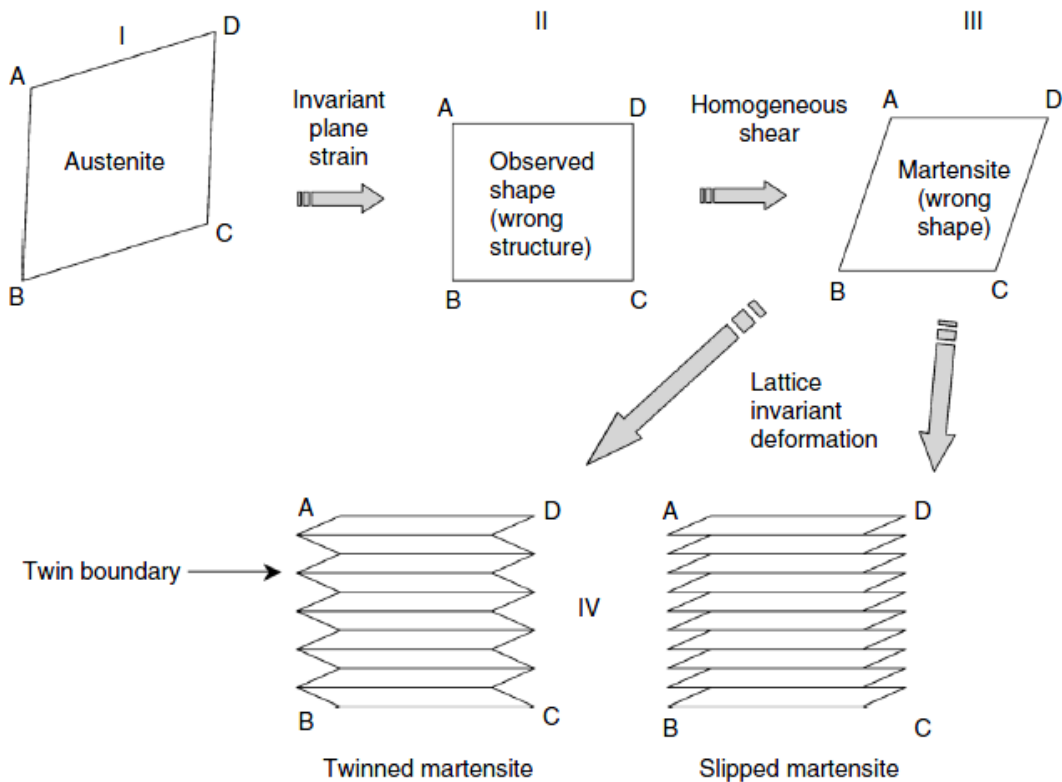


1.9.2 Διατμητικοί μετασχηματισμοί

Μαρτενσιτικός Μετασχηματισμός

Ο μαρτενσίτης σχηματίζεται από τον ωστενίτη μέσω ενός διατμητικού μετασχηματισμού. Ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός λαμβάνει χώρα αθερμοκρασιακά (athermally) κάτω από την θερμοκρασία της έναρξης του μαρτενσητικού μετασχηματισμού (M_s). Η έκταση του μετασχηματισμού είναι ανάλογη με τον ρυθμό απόψυξης κάτω από την M_s και δεν εξαρτάται από τον χρόνο που είναι ο χάλυβας στην περιοχή αυτή. Ο μετασχηματισμός από ωστενίτη σε μαρτενσίτη προχωράει καθώς η θερμοκρασία μειώνεται κάτω από την M_s μέχρις ότου φτάσει την θερμοκρασία που σταματάει ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός (M_f), στο οποίο σημείο έχει μετασχηματιστεί 100% μαρτενσίτης. Ωστόσο, εάν η θερμοκρασία M_f είναι μικρότερη από την θερμοκρασία δωματίου τότε μπορεί να υπάρχει κάποιος υπολειπόμενος ωστενίτης. Ο μαρτενσητικός μετασχηματισμός είναι επίσης ευαίσθητος σε εξωτερικές και εσωτερικές τάσεις. Οι πλάκες του μαρτενσίτη δείχνουν ισχυρή τάση να συγκροτούνται σε επίπεδες μορφές. Οι μορφές αυτές του μαρτενσίτη σε χάλυβες χαμηλού άνθρακα είναι παράλληλες στο επίπεδο $\{1\ 1\ 1\}_{\omega\sigma\tau\epsilon\nu\acute{\iota}\tau\eta}$ και σε χάλυβες υψηλού άνθρακα είναι παράλληλες στο επίπεδο $\{2\ 2\ 5\}_{\omega\sigma\tau\epsilon\nu\acute{\iota}\tau\eta}$. Επειδή ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός λαμβάνει χώρα μέσω ενός μηχανισμού διάτμησης και χωρίς διάχυση, η μορφολογία του μαρτενσίτη είναι ως επί το πλείστον ραβδοειδής ή πλακοειδής. Πειραματικά δεδομένα έχουν δείξει ότι ο σχηματισμός του μαρτενσίτη (BCT κρυσταλλική δομή) από τον ωστενίτη (FCC κρυσταλλική δομή) συνοδεύεται από αμετάβλητες πιέσεις του επιπέδου (invariant plane strain, IPS). Ωστόσο, η δομή BCT δεν μπορεί να ληφθεί κρυσταλλογραφικά με ένα μόνο IPS. Αυτή η ανωμαλία, απεικονίζεται σχηματικά στο Σχήμα 24, και μελετήθηκε από τον Bowles και τον Mackenzie [65], και τον Wechsler [66]. Αναλύοντας το Σχήμα 24, εάν κρυσταλλική δομή του ωστενίτη αντιπροσωπεύεται από το σχήμα που οριοθετείται από τα ABCD σε (I), για την εφαρμογή μιας διατμητικής παραμόρφωσης (IPS παραμόρφωση), το σχήμα του μαρτενσίτη που παίρνουμε

φαίνεται στο II. Ωστόσο, αυτό οδηγεί σε λάθος κρυσταλλική δομή. Παρ' όλα αυτά, μια άλλη ομοιογενής διάτμησης (III) μπορεί να εφαρμοστεί, η οποία οδηγεί στη σωστή κρυσταλλική δομή (BCT).



Σχήμα 24: Σχηματική απεικόνιση της θεωρίας του σχηματισμού του μαρτενσίτη (BCC ή BCT δομή) από τον ωστενίτη (δομή FCC), που δείχνει τα ενδιάμεσα στάδια πριν από την αλλαγή της δομής από FCC σε BCT.

Ωστόσο, επειδή το σχήμα που φαίνεται στο σημείο III δεν ταιριάζει με την παρατηρούμενη αλλαγή σχήματος κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού του μαρτενσίτη, το σχήμα που επιτυγχάνεται στο σημείο III πρέπει να επαναφερθεί στο σχήμα στο σημείο II μέσω ολίσθησης και παραμορφώσεων του πλέγματος. Ως εκ τούτου, στο επόμενο στάδιο, μία ανομοιογενής παραμόρφωση πλέγματος παράγει ένα από τα δύο είδη μαρτενσίτη, που ονομάζονται slipped και twinned μαρτενσίτες και το σχήμα τους φαίνεται στο Σχήμα 24. Επειδή αυτή είναι μια φαινομενολογική θεωρία, δεν προβλέπει τις αλληλουχίες αυτών των

παραμορφώσεων. Καθορίζει όμως μια μέθοδο με την οποία ο κρύσταλλος του ωστενίτη μπορεί να μετασχηματιστεί σε κρύσταλλο του μαρτενσίτη.

Η κινητική του σχηματισμού του μαρτενσίτη συχνά αναφέρεται με όρους πυρήνωσης και ανάπτυξης που σχετίζονται με την θερμοδυναμικά ελεύθερη ενέργεια του ωστενίτη και του μαρτενσίτη, την πυκνότητα των ελαττωμάτων του πλέγματος, και τις διαταραχές/μετατοπίσεις πλέγματος μεταξύ του ωστενίτη και του μαρτενσίτη. Η θερμοκρασία έναρξης του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού (M_s) είναι στενά συνδεδεμένη με θερμοδυναμική παράμετρο T_0 (δηλαδή, τη θερμοκρασία στην οποία η ελεύθερη ενέργεια Gibbs του ωστενίτη είναι ίση με εκείνη του μαρτενσίτη με την ίδια σύνθεση). Ωστόσο, χρειάζεται ένα ορισμένο ποσό υπόψυξης (undercooling) είναι απαραίτητο πριν τον μετασχηματισμό του ωστενίτη σε μαρτενσιτη. Αυτή η υπόψυξη ορίζεται από την κινητήρια δύναμη (driving force) του ωστενίτη σε μαρτενσίτη και από την ποσότητα της ενέργειας παραμορφώσεως (~ 1250 J/mol). Έχει αποδειχθεί ότι η ενέργεια παραμορφώσεως που απαιτείται για το σχηματισμό του μαρτενσίτη είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης του άνθρακα στο χάλυβα. Είναι επίσης δυνατή η χρήση θερμοδυναμικών μοντέλων για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας M_s χρησιμοποιώντας παρόμοιες αρχές με αυτές που αναφέρθηκαν παραπάνω για οποιονδήποτε χάλυβα [67]. Το επόμενο βήμα είναι να περιγραφεί ο ρυθμός σχηματισμού πυρήνων του μαρτενσίτη κατά τον μετασχηματισμό του ωστενίτη σε αυτόν. Η εφαρμογή της θεωρίας της ομογενούς πυρήνωσης, δείχνει σαφώς ότι η πυρηνοποίηση του μαρτενσίτη δεν μπορεί να περιγραφεί με βάση μόνο τις ατομικές δονήσεις λόγω της θερμικής ενέργειας. Έτσι, έχουν χρησιμοποιηθεί θεωρίες ετερογενούς πυρήνωσης με βάση την παρουσία προϋπαρχόντων “εμβρύων” μαρτενσίτη [68]. Αυτά τα “έμβρυα” είναι βρόχοι διαταραχών (dislocation loops) καθορισμένων κρυσταλλογραφικών διευθύνσεων και υποθέτεται ότι αναπτύσσονται μέσω της πυρήνωσης των νέων βρόχων. Πρόσφατα, ο Olson έδειξε ότι το πρώτο βήμα για τη δημιουργία αυτών των βρόχων διαταραχών είναι ο σχηματισμός βλαβών στα στοιβάγματα μέσα στα στενά πακτωμένα επίπεδα του ωστενίτη [68]. Μόλις σχηματιστούν οι πυρήνες του μαρτενσίτη, το επόμενο βήμα είναι η ανάπτυξη αυτών των κρυστάλλων.

Επειδή η ανάπτυξη του μαρτενσίτη διαμορφώνεται ως η διολίσθηση παράλληλων διαταραχών, ο ρυθμός ανάπτυξης είναι ταχύς. Έρευνες έχουν δείξει δύο τύπους ανάπτυξης του μαρτενσίτη: αθερμοκρασιακός (athermal), και ισοθερμοκρασιακός (isothermal) [68,69]. Στην αθερμοκρασιακή ανάπτυξη, ο σχηματισμός του μαρτενσίτη είναι συνάρτηση μόνο της υπόψυξης κάτω από τη θερμοκρασία Ms και όχι το χρόνο που δαπανάται σε κάθε θερμοκρασία. Αυτός ο μετασχηματισμός ξεκινά ακριβώς στην θερμοκρασία Ms. Εάν η ψύξη του ωστενίτη σε χαμηλή θερμοκρασία διακοπεί και συνεχιστεί σε μια θερμοκρασία μεταξύ της Ms και της Mf, τότε δεν θα υπάρχει περαιτέρω σχηματισμός μαρτενσίτη μέχρι να υπάρξει περαιτέρω υπόψυξη. Αυτή η σταθεροποίηση του ωστενίτη σχετίζεται με την κατακρήμνιση του άνθρακα στις θέσεις πυρήνωσης για το σχηματισμό μαρτενσίτη. Ο ισοθερμοκρασιακός μετασχηματισμός του μαρτενσίτη, συνεπάγεται μια αύξηση στο ποσοστό του σχηματιζόμενου μαρτενσίτη με την αύξηση του χρόνου παραμονής σε μια δεδομένη θερμοκρασία. Αυτός ο τρόπος μετασχηματισμού σχετίζεται επίσης με θέματα αυτοκατάλυσης. Τα διαγράμματα TTT για τον μετασχηματισμό του μαρτενσίτη δείχνουν μια τυπική συμπεριφορά τύπου C-καμπύλης, υποδεικνύοντας ότι τόσο θερμικοί και μη θερμικοί παράγοντες είναι παρόντες.

1.9.3 Μπαινιτικός μετασχηματισμός

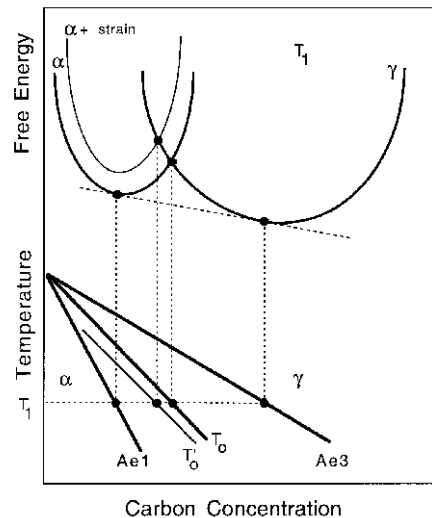
Ο όρος μπαινίτης επινοήθηκε το 1934 προς τιμήν του Bain [70] για να περιγράψει την βελλονοειδή μορφή του συνόλου του φερρίτη και των καρβιδίων που εμφανίζονται στους χάλυβες από την αποσύνθεση του ωστενίτη πάνω από την θερμοκρασία Ms αλλά κάτω από εκείνη του σχηματισμού του περλίτη μέσω είτε ισοθερμοκρασιακού μετασχηματισμού είτε συνεχούς ψύξης [71]. Σχεδόν σε όλα τα είδη χάλυβων, οι θερμοκρασίες του περλιτικού και του μπαινιτικού μετασχηματισμού επικαλύπτουν μία την άλλη, στα διαγράμματα TTT, σε μεγάλο βαθμό, γεγονός που περιπλέκει σημαντικά την ερμηνεία της μικροδομής και της

κινητικής. Αφού τα κραματικά στοιχεία συνήθως προκαλούν την επιβράδυνση της προευκτιοειδούς κατακρήμνισης του φερρίτη και την αντίδραση σχηματισμού του περλίτη καθώς και την καταστολή της αντίδρασης του μπαινίτη σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, οι καμπύλες TTT, για τους περισσότερους κραματικούς χάλυβες, επιδεικνύουν δύο διακριτές καμπύλες C-σχήματος, μία για την περλιτική αντίδραση και μία για την μπαινιτική. Γι' αυτό και ο μπαινιτικός μετασχηματισμός μπορεί να μελετηθεί με σαφήνεια σε κραματικούς χάλυβες κατάλληλης σύνθεσης (π.χ., που περιέχουν Mo, Cr, κλπ, ή ένα συνδυασμό των Mn και Si). Ωστόσο, ο μπαινίτης που παράγεται από ισοθερμοκρασιακή μετατροπή στους χάλυβες κράματος (που περιέχει Mn, Ni και Cr μεμονωμένα ή σε συνδυασμό) δεν οδεύει προς ολοκλήρωση και τερματίζει πριν από την ολοκλήρωση της αποσύνθεσης του ωστενίτη σε οποιαδήποτε θερμοκρασία εντός του εύρους μετασχηματισμού του μπαινίτη μεταξύ της θερμοκρασίας έναρξης του μπαινιτικού σχηματισμού (B_s) και λήξης αυτού (B_f). Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται φαινόμενο ατελούς αντίδρασης (incomplete reaction) και η έκταση της αντίδρασης, εξαρτάται από τη χημική σύνθεση του χάλυβα και τη θερμοκρασία μετασχηματισμού, και αυξάνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας [72]. Αν και δεν συμβαίνει σε όλους τους ανθρακούχους χάλυβες, το φαινόμενο ατελούς αντίδρασης θεωρείται μια εγγενής ιδιότητα της αντίδρασης του σχηματισμού μπαινίτη [73].

Αν και έχουν υπάρξει πολλές μελέτες, ο μηχανισμός της αντίδρασης σχηματισμού του μπαινίτη δεν έχει ακόμη διευκρινιστεί. Μία από τις πιο σημαντικές διαμάχες που υπάρχει σχετικά με τον μηχανισμό αυτό είναι ο μηχανισμός ανάπτυξης του φερριτικού τμήματος του μπαινίτη. Για το μηχανισμό αυτό έχουν προταθεί δύο εντελώς διαφορετικά μοντέλα. Το ένα υποστηρίζει ότι ο μπαινίτης σχηματίζεται λόγω διάχυσης και το άλλο ότι ο μηχανισμός ανάπτυξής του είναι διατμητικός και δεν στηρίζεται στην διάχυση. Τα πιο πρόσφατα αποτελέσματα της έρευνας που γίνονται σε αυτόν τον τομέα τείνουν προς την διατμητική προσέγγιση, η οποία ταιριάζει περισσότερο στην περίπτωση του κατώτερου μπαινίτη [74]. Στην παρούσα εργασία θα παρουσιαστεί μόνο αυτή η προσέγγιση ανάπτυξης του μπαινίτη και θα χρησιμοποιηθούν μοντέλα που

στηρίζονται σε αυτήν για τον υπολογισμό του κλάσματος του μπαϊνίτη στο τελικό προϊόν.

Για να συμβεί οποιαδήποτε μετατροπή, υπάρχει ανάγκη για μια κινητήρια δύναμη (driving force). Αυτή η κινητήρια δύναμη περιγράφεται από την διαφορά στην τιμή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs μεταξύ της αρχικής και της τελικής φάσης. Μετασχηματισμός χωρίς διάχυση είναι δυνατό να συμβεί όταν η ελεύθερη ενέργεια της φάσης του προϊόντος είναι χαμηλότερη από την ελεύθερη ενέργεια της αρχικής φάσης. Οι καμπύλες που περιγράφουν την ελεύθερη ενέργεια σε θερμοκρασία σε αντιπαράθεση με την συγκέντρωση του άνθρακα στο χάλυβα έχουν κάποια σημεία όπου η αρχική φάση και η τελική φάση έχουν ταυτόσημες ελεύθερες ενέργειες. Η καμπύλη που περιέχει αυτά τα σημεία περιγράφει το όριο του διαμητρικού μετασχηματισμού (που μπορεί να συμβεί δηλαδή) και ονομάζεται καμπύλη T_0 , Σχήμα 25.



Σχήμα 25: Διάγραμμα Θερμοκρασίας συγκέντρωσης του άνθρακα που δείχνει τις καμπύλες της ελεύθερης ενέργειας Gibbs και τις αντίστοιχες καμπύλες T_0 και T_0' . Το "α+strain" στο διάγραμμα αντιπροσωπεύει την ελεύθερη ενέργεια του φερρίτη, λαμβάνοντας υπόψη την ενέργεια που αποθηκεύεται λόγω πλαστικής παραμόρφωσης [75].

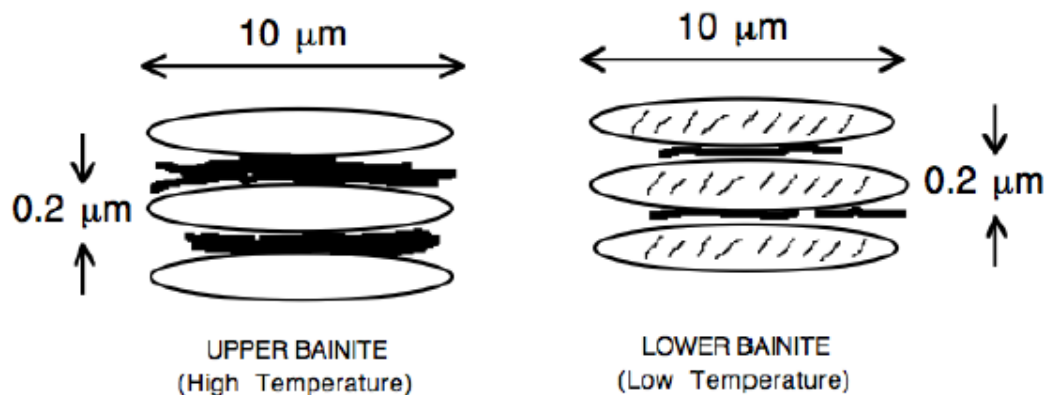
Σε μεταγενέστερες έρευνες και δημοσιεύσεις, στους υπολογισμούς της ελεύθερης ενέργειας περιλαμβάνεται επίσης και η αποθηκευμένη ενέργεια που οφείλεται σε μετασχηματισμό που προκαλείται από την πλαστική παραμόρφωση (plastic relaxation) του ωστενίτη να φιλοξενήσει την ανάπτυξη του μπαινιτικού φερρίτη. Τα νέα αυτά σημεία που δημιουργούνται, φαίνονται στην καμπύλη T_0' , η οποία θεωρείται το νέο όριο για το μετασχηματισμό (Σχήμα 25).

Ακολουθώντας την διαμητική προσέγγιση σχηματισμού του μπαινίτη, ο μετασχηματισμός λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο, ο μπαινιτικός φερρίτης αρχικά πυρηνοποιείται και στη συνέχεια αναπτύσσεται χωρίς διάχυση σε επιμέρους τμήματα, που ονομάζονται υπο-μονάδες (sub-units). Όλες αυτές οι υπο-μονάδες από κοινού αποτελούν τη φάση του μπαινίτη (Aaronson και Wells, 1956). Οι υπο-μονάδες αναπτύσσονται χωρίς διάχυση, και είναι σε αυτό το στάδιο υπερκορεσμένες από άνθρακα. Το μέγεθός τους είναι περιορισμένο επειδή η ανάπτυξή τους συνοδεύεται από πλαστική παραμόρφωση του ωστενίτη, και από ένα επίπεδο παραμόρφωσης και πάνω, ο ωστενίτης υπόκειται σε περεταίρω παραμόρφωση. Λόγω του γεγονότος ότι εξακολουθεί να είναι θερμοδυναμικά δυνατόν να συνεχιστεί ο μετασχηματισμός, μια νέα υπο-μονάδα αρχίζει να πυρηνοποιείται δίπλα στην προηγούμενη η οποία πάλι αναπτύσσεται χωρίς διάχυση, υπερκορεσμένη σε άνθρακα. Ο μηχανισμός πυρηνοποίησης, ο οποίος βασίζεται στη θεωρία του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού, είναι αυτοκαταλυτικός. Στην περίπτωση του μπαινίτη, η πυρηνοποίηση ως διαδικασία ξεκινά από τις προϋπάρχουσες διαρθρωτικές ατέλειες της δομής και στη συνέχεια τα τμήματα που σχηματίζονται προσφέρουν χώρο για νέους πυρήνες που επιτρέπουν στο μετασχηματισμό να συνεχιστεί.

Όπως περιγράφηκε παραπάνω, δεν υπάρχει χρόνος για τη διάχυση του άνθρακα κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης των πλακιδίων μπαινίτη. Αυτό θα πρέπει να επιλυθεί κατά το δεύτερο στάδιο του μετασχηματισμού, όπου ο άνθρακα θα διαμεριστεί στο υπόλοιπο μη μετασχηματισμένο ωστενίτη, ο οποίος υπάρχει γύρω από τις υπο-μονάδες και μεταξύ των πλακιδίων του μπαινίτη. Ο άνθρακας,

όμως, όταν διαχυθεί στον ωστενίτη, θα τον σταθεροποιήσει, και αφού φθάσει σε ένα όριο συγκέντρωσης (συγκέντρωση T_0'), ο ωστενίτης θα είναι αρκετά σταθερός και περαιτέρω μετασχηματισμός σε μπαινίτη να είναι θερμοδυναμικά ανέφικτος.

Ανώτερος και κατώτερος μπαινίτης



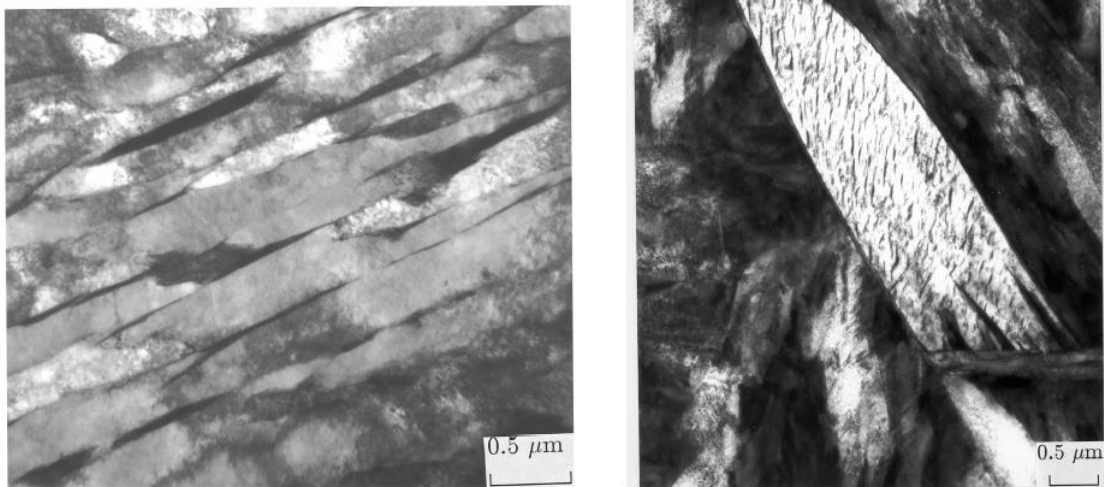
Σχήμα 26: Οι μικροδομές του ανώτερου και κατώτερου μπαινίτη (από τον Bhadeshia). Οι διαστάσεις είναι κατά προσέγγιση και εξαρτώνται από παράγοντες όπως η θερμοκρασία μετασχηματισμού και η χημική σύνθεση [75].

Ο μπαινίτης αναπτύσσεται σε δύο διαφορετικές μορφές: τον ανώτερο και τον κατώτερο μπαινίτη [76]. Ο ανώτερος μπαινίτης παρουσιάζει ένα χαρακτηριστικό σχήμα βελόνων ή πτερών (lath shape), που αποτελείται από υπομονάδες φερρίτη που έχουν συγκεκριμένο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό και είναι διατεταγμένες σε τμήματα που ονομάζονται «δεμάτια» (sheaves). Οι υπομονάδες διαχωρίζονται μεταξύ τους από κατακρημνίσματα καρβιδίων, και μπορεί να είναι έχουν την πλακοειδή ή βελονοειδή μορφολογία.

Οι υπομονάδες στον κατώτερο μπαινίτη τείνουν να εμφανίζουν μια πιο χονδρόκοκη μορφή σε σχέση με εκείνες του ανώτερου μπαινίτη, αλλά οι δύο

μορφολογίες είναι παρόμοιες όσον αφορά την μικροδομή και την κρυσταλλογραφία.

Το Σχήμα 26 απεικονίζει τις βασικές διαφορές μεταξύ των δύο μικροδομών και τα μικρογραφήματα του ανώτερου και κατώτερου μπαινίτη φαίνονται στην εικόνα του σχήματος 27. Ο ανώτερος μπαινίτης σχηματίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες (550-400 °C) σε σχέση με τον κατώτερο μπαινίτη (400-250 °C), αναφερόμενοι στον ίδιο χάλυβα. Το αν θα πάρουμε ανώτερο ή κατώτερο μπαινίτη και σε ποιες θερμοκρασίες, καθορίζεται επίσης σε κάποιο βαθμό από την περιεκτικότητα σε άνθρακα του χάλυβα [77]. Μίγματα ανώτερου και κατώτερου μπαινίτη μπορούν να ληφθούν με ισοθερμοκρασιακό μετασχηματισμό.



Σχήμα 27: Μικροδομές από TEM (α) υπομονάδες του ανώτερου μπαινίτη σε χάλυβα 0.095 C-1.63 Si-1.99 Mn-1.97 Cr και (β) υπομονάδων κατώτερου μπαινίτη σε ένα χάλυβα 0.46 C-2.10 Si-2.15 Mn [78].

1.10 Μοντελοποίηση του ισοθερμοκρασιακού σχηματισμού μπαινίτη στους χάλυβες

1.10.1 Το μοντέλο των Van Bohemen και Sietsma

Υπάρχουν διάφορα μοντέλα στη βιβλιογραφία που προσπαθούν να περιγράψουν την κινητική του μπαινιτικού μετασχηματισμού [79]. Ένα από τα μοντέλα που αναπτύχθηκαν πρόσφατα για τον σκοπό αυτό είναι το μοντέλο των Van Bohemen και Sietsma [80].

Οι παραδοχές του συγκεκριμένου μοντέλου είναι οι εξής:

1. Ο μπαινιτικός μετασχηματισμός ακολουθεί τον διατμητικό τρόπο ανάπτυξης και η συνολική κινητική του μετασχηματισμού καθορίζεται από το ρυθμό σχηματισμού πυρήνων.
2. Θεωρείται ότι υπάρχει σχηματισμός πυρήνων με αυτοκατάλυση στο σύστημα (autocatalytic nucleation).
3. Η πυκνότητα των πυρήνων που σχηματίζονται είναι ανάλογη της κινητήριας δύναμης (driving force) του συστήματος.

Σε αυτό το μοντέλο, ο σχηματισμός του μπαινίτη θεωρείται ότι ξεκινάει με την πυρηνοποίηση των υπο-μονάδων στα όρια των κόκκων του ωστενίτη. Στη συνέχεια, θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα πυρηνοποίηση λόγω αυτοκατάλυσης στα άκρα των υπο-μονάδων του μπαινιότη που έχουν μόλις σχηματισθεί λόγω των ελαστικών και πλαστικών παραμορφώσεων που δημιουργούνται στο περιβάλλον του ωστενίτη [80].

Σύμφωνα με τους Van Bohemen και Sietsma [80], το ποσοστό των πυρήνων μπαινίτη σε ένα δείγμα χάλυβα σε μία ορισμένη θερμοκρασία T δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{kT}{h} (1-f) N_i (1+\lambda f) \exp\left(-\frac{Q^*}{kT}\right) \quad (1)$$

Όπου το k και το h είναι οι σταθερές του Boltzmann και του Plank, αντίστοιχα. Το N_i είναι η αρχική πυκνότητα πυρήνων. Ο παράγοντας $(1+\lambda f)$ ενσωματώνει στο μοντέλο την αυτοκαταλυτική πυρήνωση και ο παράγοντας $(1-f)$ είναι το κλάσμα όγκου του μη μετασχηματισμένου ωστενίτη. Το Q^* είναι η ενέργεια ενεργοποίησης του συστήματος και υποτίθεται ότι έχει δύο συνεισφορές, η μία στο φράγμα ενεργοποίησης για την πυρήνωση ΔG^* και η άλλη σε μια ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης που ελέγχει μία διαχυτική διαδικασία για το σχηματισμό των πυρήνων, Q_D . Λαμβάνοντας υπόψη την αναφορά [80], ισχύει ότι $Q^* = Q_D + \Delta G^*$ και ότι το λ είναι μια παράμετρος ανεξάρτητη της θερμοκρασίας που αναφέρεται στην ανάπτυξη πυρήνων με αυτοκατάλυση.

Στο μοντέλο που αναπτύχθηκε στην αναφορά [80], η πυκνότητα των πιθανών θέσεων σχηματισμού πυρήνων N_i υποτίθεται ότι είναι ανάλογη προς τη κινητήρια δύναμη και για αυτό το λόγο το N_i αυξάνεται γραμμικά με την υπόψυξη (undercooling), $T_h - T$.

Το N_i υπολογίζεται με βάση τη θεωρία για του σχηματισμού αθερμοκρασιακού μαρτενσίτη μέσω της σχέσης:

$$N_i = \frac{\alpha^B}{V_b} (T_h - T) \quad (2)$$

Όπου το α^B είναι μια σταθερά αντιστρόφως ανάλογη με το μέγεθος του κόκκου του ωστενίτη και δίνεται από την εξίσωση $\alpha^B = \frac{Z\delta}{d^\gamma} \alpha_m$, της οποίας οι όροι θα συζητηθούν παρακάτω, V_b είναι ο μέσος όγκος των υπο-μονάδων μπαινίτη και T_h είναι η υψηλότερη δυνατή θερμοκρασία που μπορεί να πραγματοποιηθεί διατμητικός μετασχηματισμός.

Η αλλαγή στο κλάσμα όγκου (ποσοστό) του μπαινίτη που υπάρχει κάθε στιγμή, μπορεί να υπολογιστεί απευθείας από την παρακάτω εξίσωση [80]:

$$\frac{df}{dt} = \frac{dN}{dt} \cdot V_b \quad (3)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (1) και (3), η κινητική του σχηματισμού του μπαινίτη μπορεί να υπολογιστεί με αριθμητική ολοκλήρωση της διαφορικής εξίσωσης για την αλλαγή του κλάσματος μπαινίτη f , ως συνάρτηση του χρόνου, t :

$$\frac{df}{dt} = (1 - f) * (1 + \lambda f) \cdot \kappa \quad (4)$$

στην οποία το λf εξηγεί την αυτοκαταλυτική συμβολή στην συνολική κινητική του μετασχηματισμού.

Η παράμετρος ρυθμού (rate parameter) κ , δίνεται από την παρακάτω εξίσωση [81]:

$$\kappa = \nu \frac{Z\delta}{d^y} \alpha_m \exp\left(-\frac{K_1\Gamma}{R}\right) (T_h - T) \exp\left(-\frac{Q_b}{RT}\right) \quad (5)$$

Όπου, ν είναι ο παράγοντας συχνότητας (attempt frequency) που είναι μία σταθερά, το Z είναι ένας γεωμετρικός παράγοντας, δ είναι το πάχος των ορίων κόκκου του ωστενίτη, d^y είναι το μέγεθος του κόκκου του ωστενίτη και α_m είναι η παράμετρος ρυθμού των Koistinen-Marburger για τον σχηματισμό του μαρτενσίτη, το K_1 είναι μια σταθερά του υλικού, το Γ είναι η παράγωγος της μέγιστης κινητήριας δύναμης ΔG_m σε σχέση με την θερμοκρασία που γίνεται ο ισοθερμοκρασιακός μετασχηματισμός, T . Το R είναι η παγκόσμια σταθερά των ιδανικών αερίων, το T_h είναι η μέγιστη θερμοκρασία στην οποία μπορεί να υπάρξει διατμητικός μετασχηματισμός και το Q_b είναι η ενέργεια ενεργοποίησης που υπολογίζεται από έναν εμπειρικό τύπο.

Η εξίσωση (5) εξαρτάται τόσο από τη θερμοκρασία όσο και από τη χημική σύσταση του χάλυβα.

Ο παράγοντας συχνότητας θεωρείται σταθερός με τιμή $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$.

Το πάχος των ορίων του κόκκου του ωστενίτη δ και ο γεωμετρικός παράγοντας Z δίνονται στην αναφορά [81], και οι τιμές τους είναι $\delta = 1 \text{ nm}$ και $Z = 6$.

Η σχέση $K_1\Gamma$ είναι ανεξάρτητη του υλικού δίνεται στην αναφορά [81] και έχει τιμή $K_1\Gamma = (169,8 \text{ KJ mol}^{-1} - Q_b) / (705 \text{ K})$ και είναι μία συνάρτηση του Q_b .

Η παράμετρος α_m είναι μία συνάρτηση της χημικής σύστασης του χάλυβα και η εξίσωση της δίνεται παρακάτω [82] :

$$\alpha_m = 0,0224 - 0,0107 \cdot X_C - 0,0007 \cdot X_{Mn} - 0,00005 \cdot X_{Ni} - 0,00012 \cdot X_{Cr} - 0,0001 \cdot X_{Mo} \quad (\text{K}^{-1})$$

Οι εμπειρικές σχέσεις για τα Q_b και T_h είναι [83] :

$$Q_b = 89 \cdot X_C + 10 \cdot X_{Mn} + 12 \cdot X_{Si} + 2 \cdot X_{Cr} + 1 \cdot X_{Ni} + 29 \cdot X_{Mo} \quad (\text{KJ mol}^{-1})$$

$$T_h = 835 - 198 \cdot X_C - 91 \cdot X_{Mn} - 15 \cdot X_{Si} - 73 \cdot X_{Cr} - 36 \cdot X_{Ni} - 87 \cdot X_{Mo} \quad (^\circ\text{C})$$

με τη συγκέντρωση x να είναι επί τοις εκατό κατά βάρος και στις δύο περιπτώσεις.

Τέλος, η παράμετρος αυτοκατάλυσης του συστήματος, λ η οποία εμφανίζεται στην εξίσωση (1) μπορεί να προσδιοριστεί με βάση τις καμπύλες του κλάσματος του μπαινίτη συναρτήσει του χρόνου για την ισοθερμοκρασιακή μετατροπή. Έχει βρεθεί ότι το λ αυξάνεται με την αύξηση του μεγέθους του κόκκου του ωστενίτη, d^y [81].

Το μοντέλο των Van Bohemen και Sietsma χρησιμοποιείται στην παρούσα διπλωματική εργασία για τον υπολογισμό του τελικού κλάσματος όγκου (ποσοστού) μπαινίτη που υπάρχει στον χάλυβα έπειτα από τις θερμικές κατεργασίες και για να δούμε και να καταλάβουμε την κινητική του

μετασχηματισμού με τη σύγκριση των αποτελεσμάτων του μοντέλου με τα πειραματικά αποτελέσματα. Τα αποτελέσματα αναγράφονται και σχολιάζονται
Κεφάλαιο 3.

Κεφάλαιο 2 (Πειραματικό Μέρος)

2.1 Υλικό

Το υλικό που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία είναι χάλυβας υψηλού μαγγανίου (Mn) και πυριτίου (Si) που παράγεται σε μικρά χυτήρια και στη συνέχεια υπόκειται σε θερμή έλαση. Η παραγωγή του κράματος διεξήχθη στο ερευνητικό κέντρο της OCAS, στη Γάνδη του Βελγίου. Η χημική σύσταση του κράματος φαίνεται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1: Χημική σύσταση του κράματος χάλυβα της OCAS σε % κ.β.

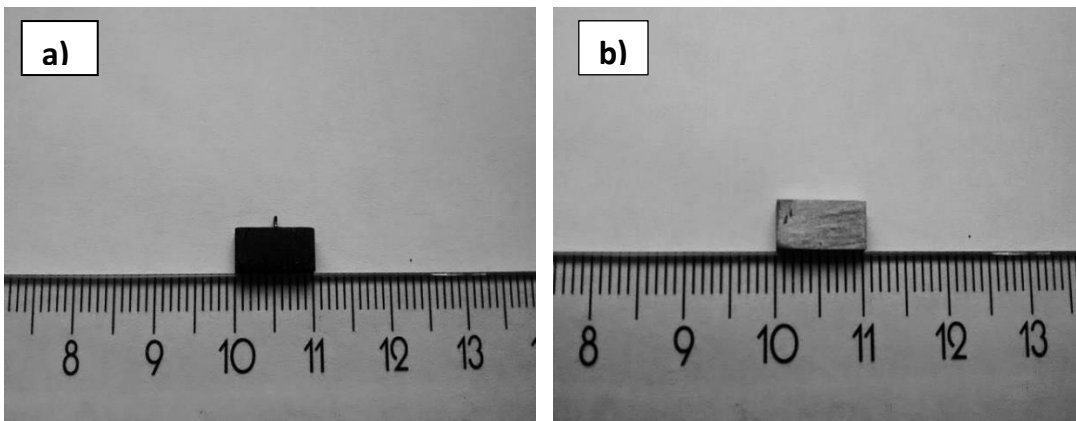
Fe	C	Mn	Si
bal.	0.25	3	1.5

2.2 Χαρακτηρισμός της μικροδομής

2.2.1 Διαστολομετρικές και θερμικές κατεργασίες

Το διαστολόμετρο χρησιμοποιείται για να μελετηθεί η μεταβολή του μήκους ενός δείγματος χάλυβα κατά τη διάρκεια μιας θερμικής κατεργασίας. Η παρακολούθηση της διαστολής ή συστολής, των δειγμάτων χάλυβα, είναι μία από τις πιο συχνά χρησιμοποιούμενες μεθόδους για τη μελέτη του μετασχηματισμού φάσης σε αυτούς [84]. Τα δείγματα της διαστολομετρίας

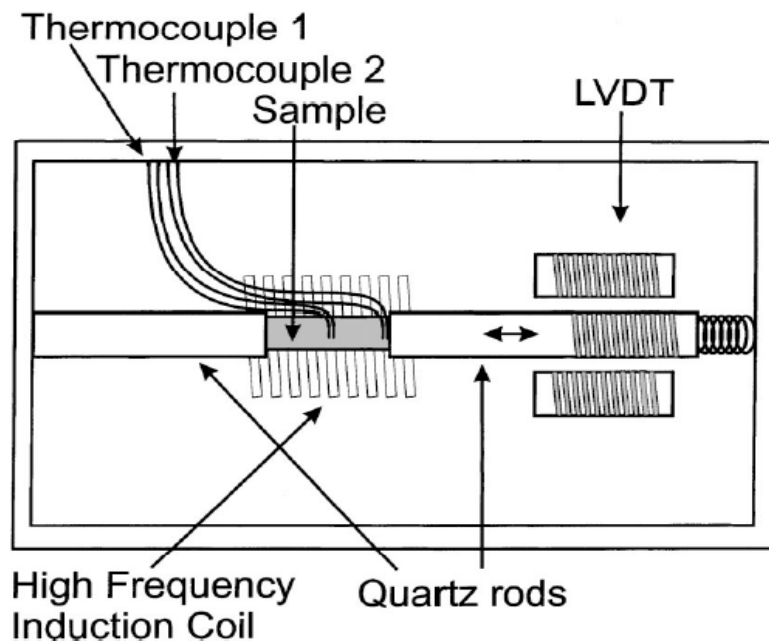
πρέπει να έχουν κυλινδρική ή πλακοειδή μορφή. Στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκαν δείγματα με πλακοειδή γεωμετρία (ορθογώνια παραλληλεπίπεδα) με διαστάσεις 3 mm πάχος, 4 mm πλάτος και 10 mm μήκος. Δείγματα διαστολομετρίας υποβλήθηκαν σε μηχανική κατεργασία χρησιμοποιώντας μέθοδο Wire Electro-Discharge Machining (EDM) για να εξασφαλιστεί ότι οι διαστάσεις έχουν υψηλή ακρίβεια και συγχρόνως η μικροδομή παραμένει αμετάβλητη. Μετά το EDM, η επιφάνεια του δείγματος είναι οξειδωμένη και τραχεία, όπως φαίνεται στην εικόνα του σχήματος 28α. Προκειμένου να χρησιμοποιηθούν τα δείγματα για πειράματα διαστολομετρίας, η επιφάνειά τους πρέπει να είναι καθαρή από οξείδια και ακαθαρσίες. Για το λόγο αυτό, έγινε λείανση και στίλβωση των δειγμάτων. Η διαδικασία αυτή έγινε σε μηχανήμα Struers RotoPol-31 πριν από τα πειράματα διαστολομετρίας. Η διαδικασία λείανσης περιελάμβανε λείανση με ειδικά χαρτιά λείανσης καρβιδίων του πυριτίου 400, 800, 1200 και 2400. Στο σχήμα 28α και 28β φαίνονται τα δείγματα πριν και μετά την λείανση και πριν από την διαστολομετρία.



Σχήμα 28: α) Δείγμα διαστολομετρίας αμέσως μετά την κατεργασία του με EDM, β) το ίδιο δείγμα διαστολομετρίας μετά από την λείανση.

Τα πειράματα διαστολομετρίας διεξήχθησαν σε διαστολόμετρο τύπου Bahr DIL 805 A/D quench dilatometer. Το δείγμα τοποθετείται στο διαστολόμετρο μεταξύ

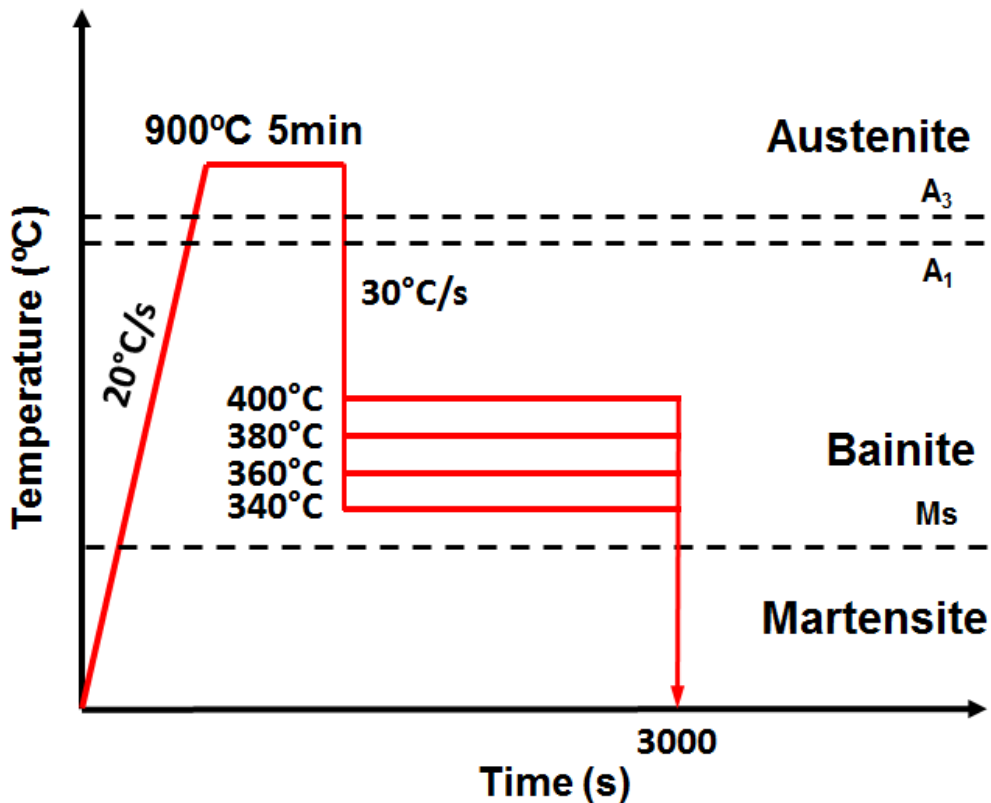
δύο ράβδων χαλαζία (quartz rods) με ένα θερμοστοιχείο συγκολλημένο στο μέσο του δείγματος, ώστε να επιτραπεί ο έλεγχος της θερμοκρασίας του. Πειράματα με δύο θερμοστοιχεία συγκολλημένα στο δείγμα διεξήχθησαν επίσης, ένα στο άκρο του και το δεύτερο στο μέσο, προκειμένου να ελέγχει κατά πόσο η θερμοκρασία είναι ίδια σε όλη την έκταση του δείγματος και ως εκ τούτου να βεβαιωθούμε ότι οι μετασχηματισμοί συμβαίνουν στο σύνολο του δείγματος και όχι μόνο στη μέση. Στο διαστολόμετρο χρησιμοποιείται επαγωγική θέρμανση και αέριο ήλιο για την ψύξη (βαφή) του δείγματος. Μία σχηματική αναπαράσταση του διαστολόμετρου φαίνεται στο Σχήμα 29.



Σχήμα 29: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης του διαστολόμετρου [95].

Προκειμένου να μελετηθεί η κινητική του μπαινιτικού μετασχηματισμού αλλά και για τον υπολογισμό του τελικού ποσοστού μπαινίτη στο δείγμα, διεξάγονται μια σειρά από θερμικές κατεργασίες στο διαστολόμετρο. Αρχικά, γίνεται μία ταχεία βαφή από την θερμοκρασία ωστενιτοποίησης (900 °C) κατευθείαν σε θερμοκρασία δωματίου, για να προσδιοριστεί η θερμοκρασία έναρξης του

μαρτενσιτικού μετασχηματισμού (Ms). Η Ms προσδιορίστηκε περίπου στους 320 °C. Με τη θερμοκρασία αυτή ως σημείο αναφοράς, σχεδιάστηκαν οι ισοθερμοκρασιακές θερμικές κατεργασίες που έγιναν στα δείγματα χάλυβα. Συγκεκριμένα, τα δείγματα θερμάνθηκαν υπό κενό, με ρυθμό θέρμανσης 20 °C /s έως τη θερμοκρασία ωστενιτοποίησης (900 °C) στην οποία παρέμειναν για 5 λεπτά. Μετά από αυτό, τα δείγματα ψύχθηκαν (διαδικασία βαφής) με ρυθμό ψύξης 30 °C/s, αρκετά υψηλό ώστε να αποφευχθεί οποιοσδήποτε μετασχηματισμός φάσης πριν την έναρξη του ισοθερμοκρασιακού μπαινιτικού μετασχηματισμού, έως την επιθυμητή θερμοκρασία όπου ο ισοθερμοκρασιακός μπαινιτικός μετασχηματισμός. Οι θερμοκρασίες που μελετήθηκαν είναι τέσσερις και ποικίλουν από 340 έως 400 °C με βήμα κάθε φορά 20 °C και παραμονή για 50 λεπτά. Τέλος, μετά την ισοθερμοκρασιακή παραμονή, τα δείγματα ψύχθηκαν ταχέως σε θερμοκρασία δωματίου. Σχηματική αναπαράσταση των θερμικών κατεργασιών που έγιναν και περιγράφηκαν παραπάνω δίνεται στο Σχήμα 30. Η αλλαγή στο μήκος των δειγμάτων καταγραφόταν κατά τη διάρκεια όλης της θερμικής κατεργασίας, από την ωστενιτοποίηση των δειγμάτων μέχρι την τελική βαφή τους.



Σχήμα 30: Σχηματική αναπαράσταση των θερμικών κατεργασιών που έγιναν στα δείγματα χάλυβα στο διαστολόμετρο.

Μετά τα πειράματα διαστολομετρίας, χρησιμοποιήθηκε οπτικό μικροσκόπιο (LOM) και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) για τον χαρακτηρισμό και τη μελέτη της μικροδομής των δειγμάτων χάλυβα, η οποία αναπτύχθηκε κατά την διάρκεια των θερμικών κατεργασιών που έγιναν στο διαστολόμετρο. Για το λόγο αυτό, τα δείγματα λειάνθηκαν και σιλιβώθηκαν σε δύο στάδια, πρώτα με τη χρήση πανιού Struers MD-Mol με την προσθήκη πάστας διαμαντιού 3 μm και στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας πανί Struers MD-Nap με διάλυμα OP-S.

2.2.2 Ανάλυση Οπτικής Μικροσκοπίας (LOM analysis)

Η μεταλλογραφική ανάλυση του κάθε δείγματος έγινε με μικροσκόπιο τύπου OLYMPUS BX60M. Το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των δειγμάτων στο μικροσκόπιο είναι το AnalySIS Image Processing Software. Για τον χαρακτηρισμό της μικροδομής του μπαινίτη, έγινε χημική προσβολή στα δείγματα με διάλυμα 2% NITAL (τα συστατικά αυτού του διαλύματος είναι 98% αιθανόλη και 2% νιτρικό οξύ) για 10 δευτερόλεπτα και μετά την χημική προσβολή, ο μπαινίτης μπορεί να ξεχωρίσει στο μικροσκόπιο από τον μαρτενσίτη και τον υπολειπόμενο ωστενίτη, που παραμένουν μη προσβαλλόμενα από το NITAL, και φαίνονται με λευκό χρώμα στο μικροσκόπιο.

2.2.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Η ανάλυση μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) έγιναν στο TU Delft με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο τύπου JSM-6500F για να χαρακτηριστεί η συνολική μορφολογία. Όλες οι μικρογραφίες ελήφθησαν με τη χρήση του ανιχνευτή δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI), με το μικροσκόπιο να λειτουργεί στα 10 KV και απόσταση εργασίας τα 10 mm. Διάλυμα NITAL 2% χρησιμοποιήθηκε για την χημική προσβολή των δειγμάτων για 6 δευτερόλεπτα. Μετά την χημική προσβολή, για τον καθαρισμό της επιφάνειας των δειγμάτων, αυτά τοποθετήθηκαν για 2 λεπτά σε λουτρό υπερήχων εμβαπτισμένα σε διάλυμα ακετόνης και άλλα 2 λεπτά εμβαπτισμένα σε διάλυμα ισοπροπανόλης. Τέλος, πριν από την εισαγωγή τους στο SEM, τα δείγματα στεγνώθηκαν χρησιμοποιώντας αέριο άζωτο.

2.3 Μοντέλο μετατροπής (conversional model) των δεδομένων της διαστολομετρίας σε κλάσμα μπαινιτικής φάσης

Ένας από τους κύριους σκοπούς της παρούσας διπλωματικής είναι ο υπολογισμός του τελικού κλάσματος του μπαινίτη στα δείγματα, από τα δεδομένα της διαστολομετρίας. Για το λόγο αυτό, αναπτύχθηκε ένα μοντέλο σε γλώσσα προγραμματισμού FORTRAN, το οποίο βασίζεται στην ανάλυση των S.-J. Lee, Y.-K. Lee και M.T. Lusk [85] και S.-J. Lee, T.-K. Lee and M. Jung [86], και στο οποίο εισάγονται τα δεδομένα του χρόνου, της θερμοκρασίας και της μεταβολής του μήκους του δείγματος, τα οποία λαμβάνονται από το διαστολόμετρο, και υπολογίζει το ποσοστό του μπαινίτη στην τελική μικροδομή του δείγματος. Το μοντέλο μπορεί να εφαρμοστεί σε ισοθερμοκρασιακές κατεργασίες. Η μετατροπή των δεδομένων του διαστολόμετρου σε ποσοστό μπαινιτικής φάσης βασίζεται στη μεταβολή της κρυσταλλικής δομής κατά τον μετασχηματισμό κάθε φάσης σε άλλη και στον εμπλουτισμό των ατόμων διαλυμένης ουσίας στο στερεό διάλυμα. Κάθε μεταβολή στο μήκος του δείγματος λαμβάνει χώρα λόγω της μεταβολής του όγκου των ατόμων (atomic volume change) μεταξύ της αρχικής και της τελικής φάσης του δείγματος χάλυβα με διαφορετικές κρυσταλλικές δομές, των παραμέτρων πλέγματος, της διαλυτότητας των ατόμων της διαλυμένης ουσίας και των συντελεστών θερμικής διαστολής. Σύμφωνα λοιπόν με τα παραπάνω, η διαστολή/συστολή μπορεί να υπολογιστεί και να μετατραπεί σε κλάσμα μπαινίτη σε δείγμα χάλυβα, χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους πλέγματος της αρχικής και τελικής φάσης του, οι οποίες είναι γνωστές ως συναρτήσεις της χημείας του, της κρυσταλλικής δομής του και της θερμοκρασίας μετασχηματισμού [85]. Οι παραδοχές του μοντέλου είναι ότι οι επιπτώσεις λόγω ελαττωμάτων του κρυστάλλου, όπως κενές θέσεις, ελαττώματα στα όρια των κόκκων, θεωρούνται αμελητέα κατά την ατομική αλλαγή όγκου κατά τους μετασχηματισμούς φάσης όπως και ότι όλοι οι μετασχηματισμοί γίνονται ισοτροπικά στο δείγμα.

Αναλυτικές σχέσεις υπολογισμού του μοντέλου

Το κλάσμα όγκου του μετασχηματισμένου συστατικού υπολογίζεται από την επιμήκυνση που μετρήθηκε με το διαστολόμετρο και τη διαφορά του ατομικού όγκου μεταξύ της αρχικής και της τελικής φάσης του δείγματος. Για σχετικά μικρές αλλαγές του όγκου, η μετρούμενη μεταβολή μήκους, σχετίζεται με την αλλαγή του όγκου μεταξύ της αρχικής και της τελικής φάσης με την ακόλουθη εξίσωση [85-87]:

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{1}{3} \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V_0} \quad (1)$$

Όπου l και V είναι το μήκος του δείγματος και ο ατομικός όγκος σε ορισμένη θερμοκρασία, αντίστοιχα. Τα l_0 και V_0 είναι το αρχικό μήκος και ο αρχικός ατομικός όγκος του δείγματος, αντίστοιχα.

Για την επικύρωση της εγκυρότητας του μοντέλου, πρέπει να γίνει σύγκριση μεταξύ των μετρούμενων και των θεωρητικών τιμών της αλλαγής του μήκους.

Η πειραματική επιμήκυνση των δειγμάτων βασίζεται στην αλλαγή του μήκος κατά τη διάρκεια της διαστολομετρίας των δειγμάτων και δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\Delta \varepsilon^{\text{exp}} = \varepsilon_{\gamma \rightarrow \text{B}}^{\text{exp}} - \varepsilon_{100\% \gamma}^{\text{exp}} = \frac{\Delta L_{\gamma \rightarrow \text{B}}}{L_0} - \frac{\Delta L_{100\% \gamma}}{L_0} \quad (2)$$

Όπου $\varepsilon_{\gamma \rightarrow \text{B}}^{\text{exp}}$ είναι η μετρούμενη αλλαγή της επιμήκυνσης κατά τη διάρκεια του σχηματισμού του μπαινίτη και ο όρος $\varepsilon_{100\% \gamma}^{\text{exp}}$ είναι η αρχική μετρηθείσα επιμήκυνση στην ίδια θερμοκρασία όταν το δείγμα έχει 100% γ φάση.

Η θεωρητική αλλαγή στην επιμήκυνση μπορεί να υπολογισθεί, λαμβάνοντας υπόψη την εξίσωση (1), από την ακόλουθη εξίσωση [86]:

$$\Delta \varepsilon^{th} = \varepsilon_{\gamma \rightarrow B}^{th} - \varepsilon_{100\% \gamma}^{th} = \frac{L_{\gamma \rightarrow B} - L_0}{L_0} - \frac{L_{100\% \gamma} - L_0}{L_0} = \frac{L_{\gamma \rightarrow B} - L_{100\% \gamma}}{L_0} = \frac{1}{3} \cdot \frac{V_{\gamma \rightarrow B} - V_{100\% \gamma}}{V_0} \quad (3)$$

όπου $\Delta \varepsilon^{th}$ είναι η θεωρητική αλλαγή στην επιμήκυνση, $\varepsilon_{\gamma \rightarrow B}^{th}$ είναι η θεωρητική αλλαγή της επιμήκυνσης σε ένα ορισμένο χρόνο που η φάση γ μετατρέπεται σε μπαινίτη, $\varepsilon_{100\% \gamma}^{th}$ είναι η αρχική θεωρητική αλλαγή της επιμήκυνσης, L_0 είναι το αρχικό μήκος του δείγματος, $V_{\gamma \rightarrow B}$ είναι ο ατομικός όγκος σε ορισμένη θερμοκρασία όπου ένα συγκεκριμένο ποσοστό της γ φάσης έχει μετατραπεί σε μπαινίτη, $V_{100\% \gamma}$ είναι ο ατομικός όγκος όταν το σύνολο του δείγματος αποτελείται από ωστενίτη και V_0 είναι ο αρχικός ατομικός όγκος.

Σύμφωνα με τους S.-J. Lee, T.-K Lee και M. Jung [86], και λαμβάνοντας επίσης υπόψη το κλάσμα του σεμεντίτη στον μπαινιτικό φερρίτη έχουμε :

$$V_{\gamma \rightarrow B} = f_B \cdot (100 - C_a) \cdot \frac{\alpha_a^3}{2} + (1 - f_B - f_B \cdot Z) \cdot (100 - C_\gamma) \cdot \frac{\alpha_{\gamma 1}^3}{4} + 4 \cdot (f_B \cdot Z) \cdot (100 - C_{cem}) \cdot V_{cem} \quad (4)$$

$$V_{100\% \gamma} = (100 - C_a) \cdot \frac{\alpha_{\gamma 2}^3}{4} \quad (5)$$

$$V_0 = (100 - C_a) \cdot \frac{\alpha_{\gamma 0}^3}{4} \quad (6)$$

όπου το f_B είναι το τοπικό κλάσμα του μπαινίτη, C_a είναι η συγκέντρωση του άνθρακα σε at%, α_a είναι η παράμετρος πλέγματος του φερρίτη, $Z = C_{cemB} / (1 - C_{cemB})$, C_{cemB} είναι το κλάσμα του σεμεντίτη στον μπαινίτη, C_γ είναι ο εμπλουτισμός άνθρακα στην γ φάση, $\alpha_{\gamma 1}$ είναι η παράμετρος πλέγματος του ωστενίτη που είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και του επί τοις εκατό ατόμων σε άνθρακα στον ωστενίτη, C_{cem} είναι η συγκέντρωση διοξειδίου του άνθρακα σε at%, V_{cem} είναι το κλάσμα όγκου του σεμεντίτη στον μπαινίτη, $\alpha_{\gamma 2}$ είναι η παράμετρος πλέγματος του ωστενίτη που είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και της αρχικής περιεκτικότητας ατόμων άνθρακα στον ωστενίτη και $\alpha_{\gamma 0}$ είναι η αρχική παράμετρο πλέγματος του ωστενίτη.

Παράμετροι πλέγματος της κάθε φάσης

Παράμετρος πλέγματος του φερρίτη

Η παράμετρος πλέγματος του φερρίτη είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας και δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση [85]:

$$\alpha_{\alpha} = 0,28863 \cdot [1 + \beta_{\alpha} (T - 800)] \text{ (nm)}$$

Όπου $\beta_{\alpha} = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ (K}^{-1}\text{)}$ είναι ο συντελεστής θερμικής διαστολής του φερρίτη και T είναι η θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin.

Παράμετροι πλέγματος σεμεντίτη

Οι παράμετροι πλέγματος του είναι εξαρτώμενοι από τη θερμοκρασία και δίνονται από τις ακόλουθες εξισώσεις [85]:

$$\alpha_{\theta} = 0,45234 \cdot [(5,311 \times 10^{-6} - 1,942 \times 10^{-9} \cdot T + 9,655 \times 10^{-12} \cdot T^2) \cdot (T - 293)] \text{ (nm)}$$

$$b_{\theta} = 0,50883 \cdot [1 + (5,311 \times 10^{-6} - 1,942 \times 10^{-9} \cdot T + 9,655 \times 10^{-12} \cdot T^2) \cdot (T - 293)] \text{ (nm)}$$

$$c_{\theta} = 0,67426 \cdot [1 + (5,311 \times 10^{-6} - 1,942 \times 10^{-9} \cdot T + 9,655 \times 10^{-12} \cdot T^2) \cdot (T - 293)] \text{ (nm)}$$

Παράμετροι πλέγματος του ωστενίτη

Οι παράμετροι πλέγματος του ωστενίτη επηρεάζονται σημαντικά από την περιεκτικότητα του χάλυβα σε άνθρακα. Ο συντελεστής θερμικής διαστολής του ωστενίτη φαίνεται να βασίζονται επίσης στην περιεκτικότητα σε άνθρακα. Έτσι, οι παράμετροι πλέγματος του ωστενίτη δίνονται από τις ακόλουθες εξισώσεις [85]:

$$\alpha_{\gamma} = (0,36306 + 7,83 \times 10^{-4} \times C_{\gamma}) \cdot [1 + \beta_{\gamma} \cdot (T - 1000)] \quad (\text{nm})$$

$$\beta_{\gamma} = (24,9 - 0,5 \times C_{\gamma}) \cdot 10^{-6} \quad (\text{K}^{-1})$$

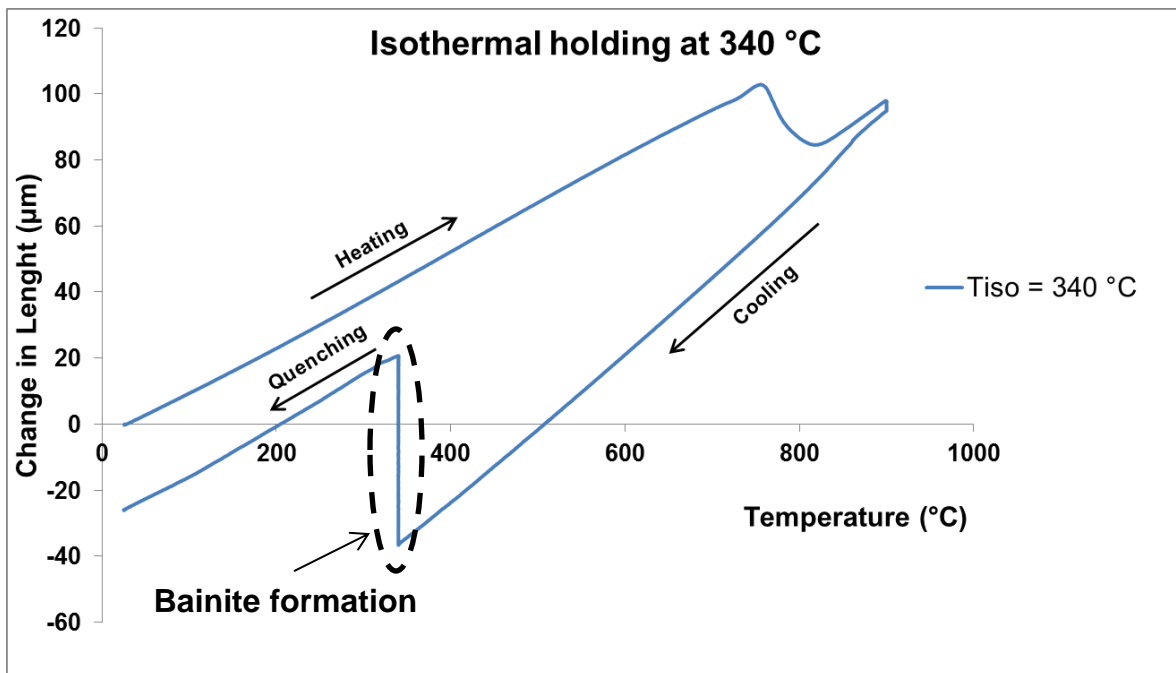
όπου C_{γ} είναι ο άνθρακας στον ωστενίτη σε επί τοις εκατό ατομική περιεκτικότητα κατά όγκο και T είναι η θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin.

Κεφάλαιο 3 (Αποτελέσματα και Σχολιασμός)

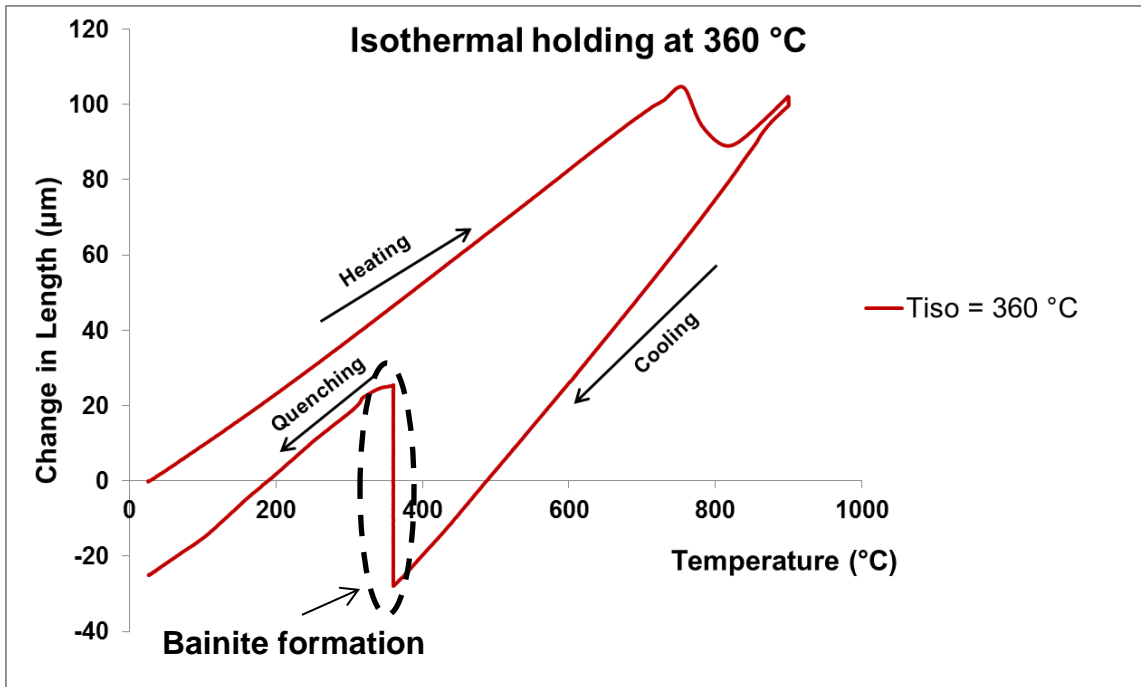
3.1 Αποτελέσματα και σχολιασμός των πειραμάτων διαστολομετρίας

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από τις τέσσερις ισοθερμοκρασιακές παραμονές σε θερμοκρασίες $T_{iso} = 340, 360, 380$ και 400 °C (βλέπε σχήμα 30) από τα πειράματα διαστολομετρίας.

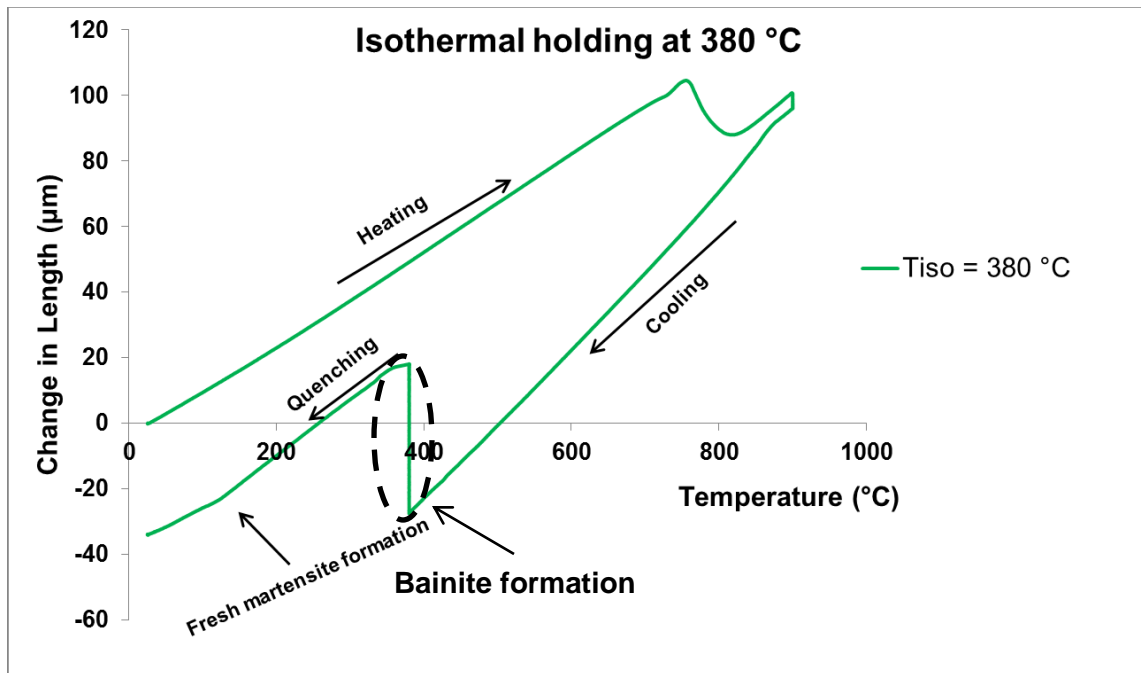
Το Σχήμα 31 (a-d) απεικονίζει την αλλαγή του μήκους κατά τη διάρκεια όλης της θερμικής κατεργασίας του κάθε δείγματος. Οι αντίστοιχοι μετασχηματισμοί φάσεων φαίνονται στα διαγράμματα κάθε φορά που έχουμε αλλαγή στο μήκος του δείγματος σε συνάρτηση με το χρόνο και τη θερμοκρασία.



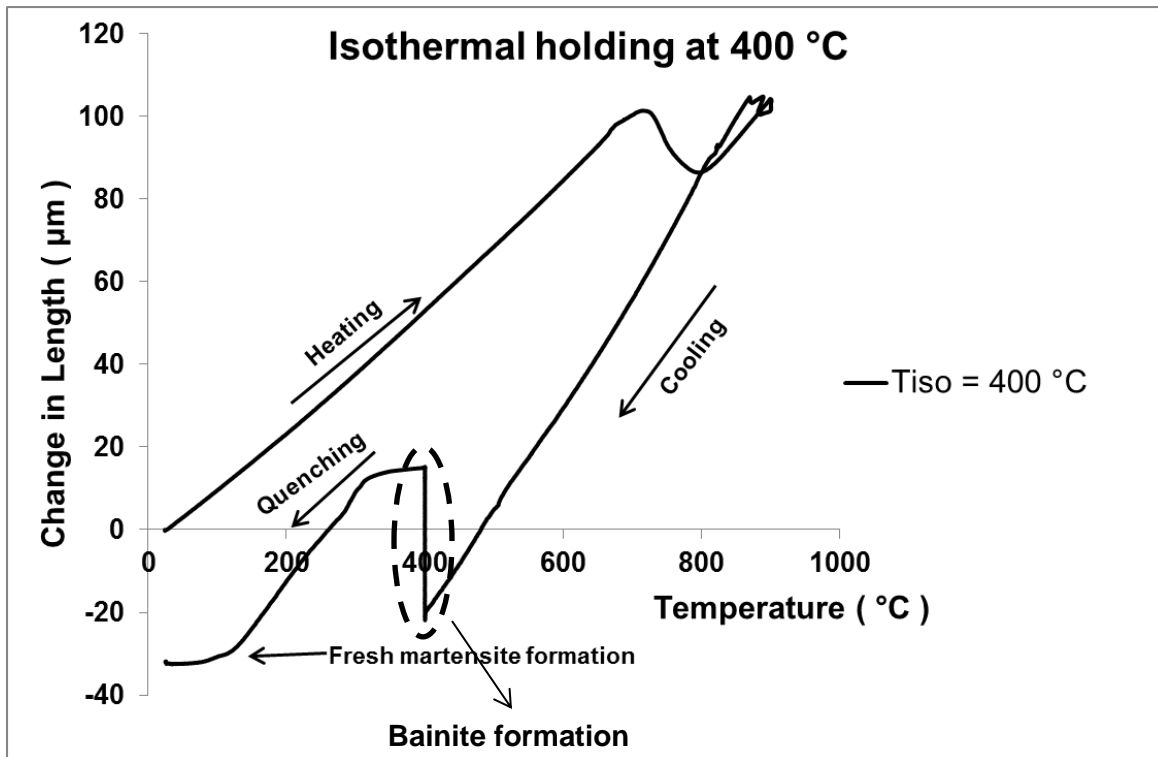
(a)



(b)



(c)



(d)

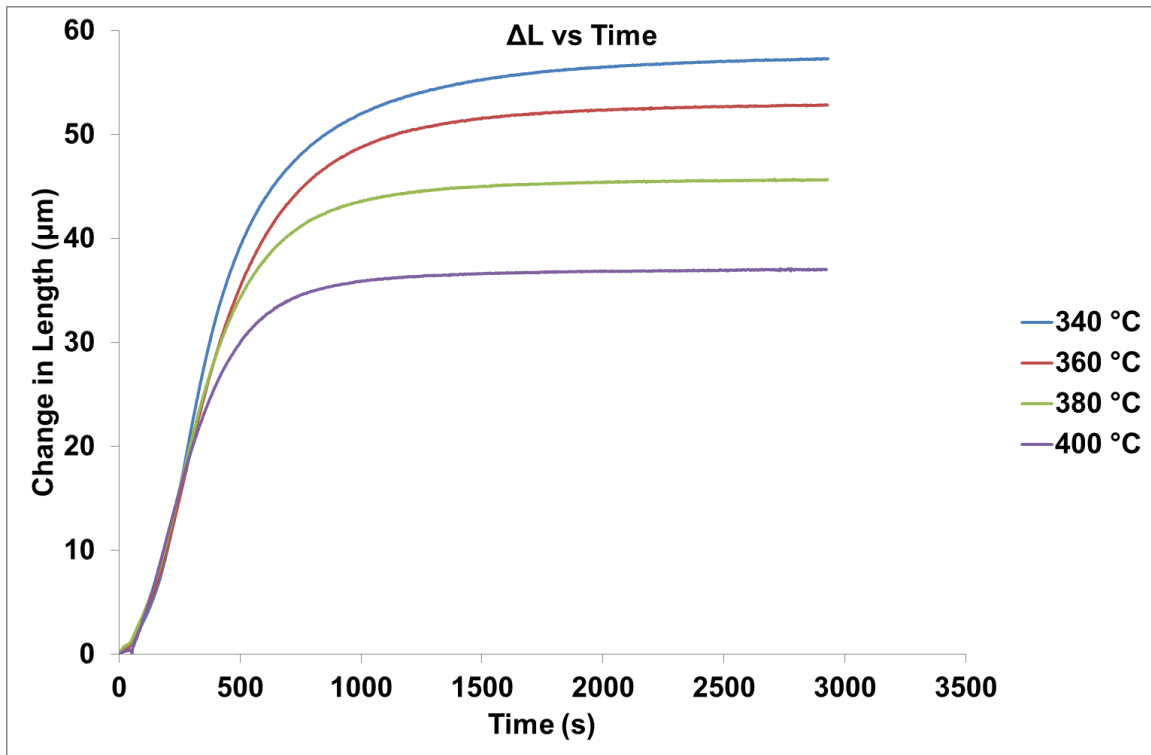
Σχήμα 31: Διαγράμματα διαστολομετρίας για το σύνολο των θερμικών κατεργασιών που έγιναν στο διαστολόμετρο και για θερμοκρασίες παραμονής στην μπαινιτική περιοχή: (α) 340 °C, (β) 360 °C, (γ) 380 °C και (δ) 400 °C.

Το πρώτο στάδιο που είναι η θέρμανση από θερμοκρασία δωματίου έως τους 900 °C, γίνεται για την πλήρη ωστενιτοποίηση του δείγματος. Μετά από αυτό, το δείγμα ψύχεται έως ότου φτάσει στην ισοθερμοκρασιακή θερμοκρασία παραμονής στην οποία παραμένει για 50 λεπτά, ώστε να σχηματιστεί όσο το δυνατόν περισσότερος μπαινίτης είναι θερμοδυναμικά επιτρεπτός. Τέλος, τα δείγματα ψύχονται ταχέως (βαφή) σε θερμοκρασία δωματίου.

Τα τέσσερα διαγράμματα υποδεικνύουν ότι η θερμοκρασία A_{C1} είναι περίπου 755 °C και η θερμοκρασία A_{C3} είναι γύρω στους 820 °C.

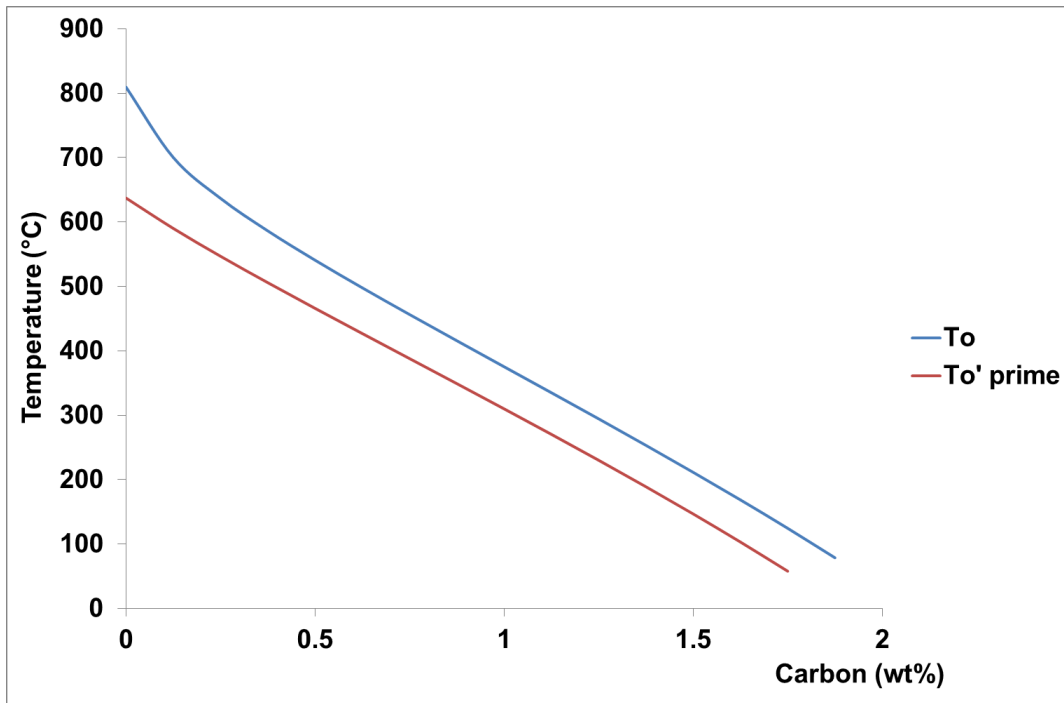
Ο άξονας y αντιστοιχεί στην μεταβολή του μήκους και έχει μερικές αρνητικές τιμές της μεταβολής αυτής (ΔL), οι οποίες είναι το αποτέλεσμα της θερμικής αγωγιμότητας, λόγω της πολύ ταχείας ψύξης του δείγματος.

Η ανάλυση και η σύγκριση αυτών των διαγραμμάτων δείχνει ότι στις δύο υψηλότερες θερμοκρασίες παραμονής (380 και 400 °C) σχηματίζεται περισσότερος μαρτενσίτης κατά την τελική ψύξη των δειγμάτων, σε σχέση με τις δύο μικρότερες θερμοκρασίες παραμονής των δειγμάτων για 50 λεπτά (340 και 360 °C). Το γεγονός αυτό εξηγείται θερμοδυναμικά χρησιμοποιώντας τη θεωρία του διαγράμματος T_0 (βλέπε Σχήμα 33), που περιγράφεται και στο Κεφάλαιο 1 της παρούσας εργασίας. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 32, ο ισοθερμοκρασιακός μετασχηματισμός του μπαινίτη, έχει φτάσει το μέγιστο επίπεδο που μπορεί να φτάσει, κάτι που μπορεί να φανεί από τα διαγράμματα του σχήματος αυτού, αφού μετά από κάποιο χρονικό διάστημα, δεν υπάρχει πλέον αλλαγή στο μήκος των δειγμάτων, άρα δεν υπάρχει και περεταίρω μετασχηματισμός μπαινιτικής φάσης. Δεν μετασχηματίζεται το σύνολο του ωστενίτη σε μπαινίτη. Αυτό συμβαίνει επειδή στους χάλυβες υψηλού πυριτίου η κατακρήμνιση των καρβιδίων αναστέλλεται κατά τη διάρκεια του μπαινιτικού μετασχηματισμού με επακόλουθο τον εμπλουτισμό σε άνθρακα του μη μετασχηματισμένου ωστενίτη. Ο εμπλουτισμός αυτός, σε άνθρακα του ωστενίτη μειώνει την κινητήρια δύναμη (driving force) για τον μετασχηματισμό. Ο μετασχηματισμός σταματάει όταν η περιεκτικότητα του ωστενίτη σε άνθρακα είναι αρκετά υψηλή ώστε να αποτρέπει τον διατμητικό μετασχηματισμό. Επίσης από το Σχήμα 32 μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η ταχύτητα του σχηματισμού του μπαινίτη αυξάνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας.



Σχήμα 32: Διάγραμμα που δείχνει την αλλαγή στο μήκος των δειγμάτων συναρτήσει του χρόνου κατά την ισοθερμοκρασιακή παραμονή τους σε θερμοκρασίες 340 °C, 360 °C, 380 °C και 400 °C.

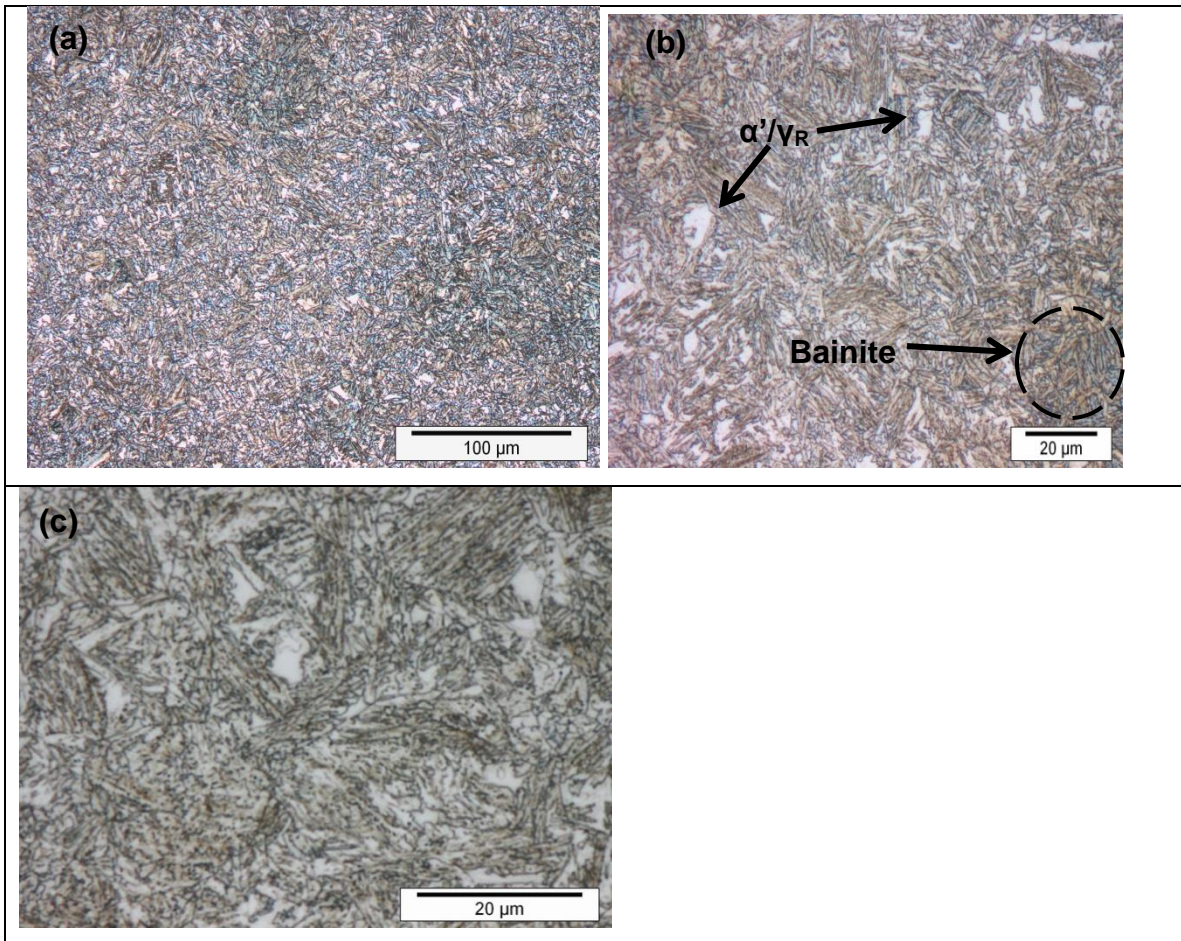
Ο ωστενίτης που δεν έχει μετασχηματιστεί ακόμα, μπορεί να μετατραπεί σε μαρτενσίτη κατά την τελική βαφή, ή μπορεί να παραμείνει και να παρουσιάζεται στην τελική μικροδομή του δείγματος ως υπολειπόμενος ωστενίτης. Σύμφωνα με το διάγραμμα T_0 (Σχήμα 33) για το χάλυβα που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία (0.25 C - 3 Mn - 1.5 Si), φαίνεται ότι στους 380 και 400 °C, το ποσοστό του άνθρακα στον ωστενίτη είναι μικρότερο από το αντίστοιχο ποσοστό στους 360 και 340 °C. Αυτό σημαίνει ότι ο ωστενίτης στις δύο υψηλότερες θερμοκρασίες είναι περισσότερο ασταθής από ότι στις δύο χαμηλότερες θερμοκρασίες και για το λόγο αυτό μπορεί να μετασχηματιστεί ευκολότερα σε μαρτενσίτη κατά την τελική βαφή σε θερμοκρασία δωματίου.



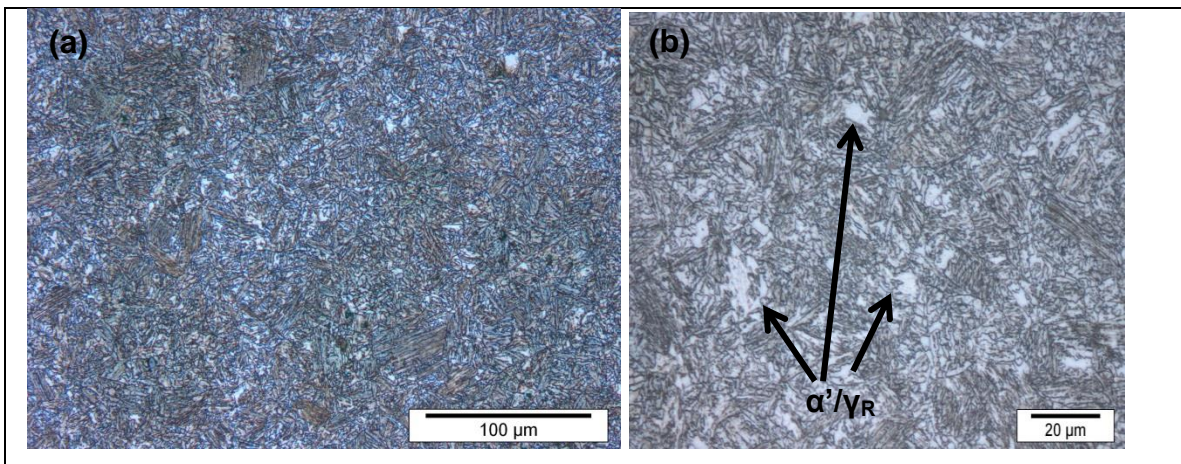
Σχήμα 33: Διάγραμμα T_0 και T_0' για τον χάλυβα με χημική σύσταση 0.25 C - 3 Mn - 1.5 Si .

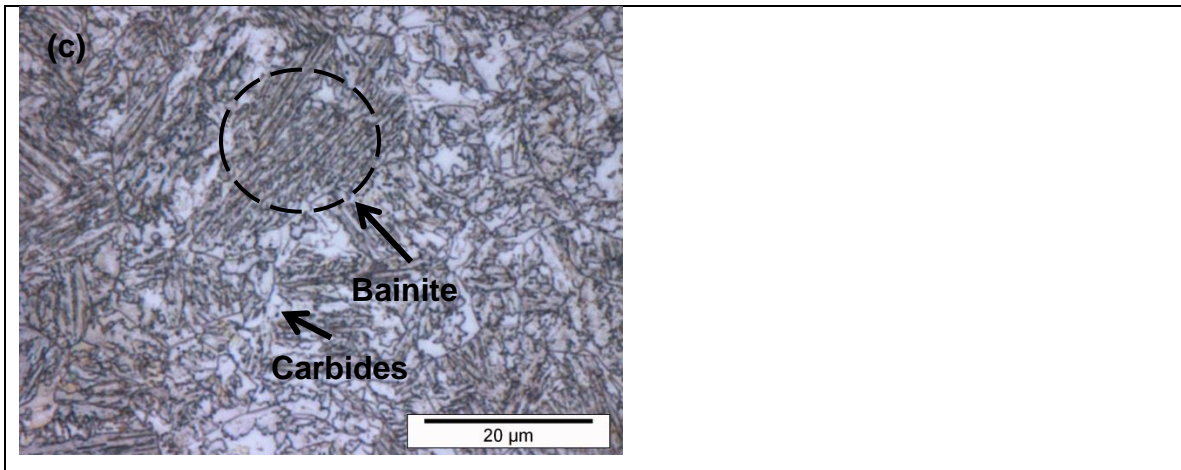
3.2 Αποτελέσματα και σχολιασμός της ανάλυσης των δειγμάτων σε οπτικό μικροσκόπιο (LOM)

Στις εικόνες των σχημάτων 34-37 φαίνονται τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από το οπτικό μικροσκόπιο σε διάφορες μεγεθύνσεις, μετά την διαδικασία της λείανσης των δειγμάτων που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 2.2.1, για τις τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες παραμονής των δειγμάτων στην μπαινιτική περιοχή.

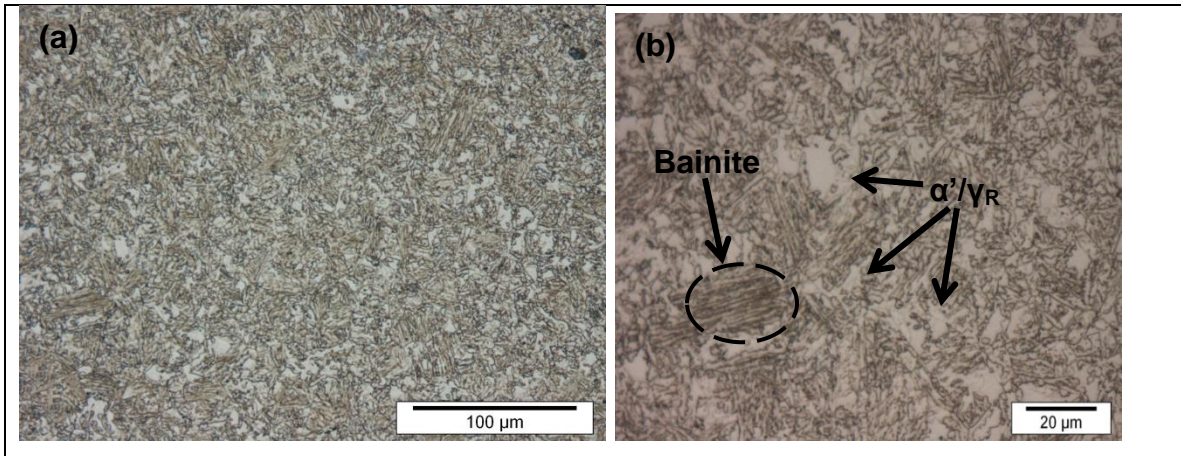


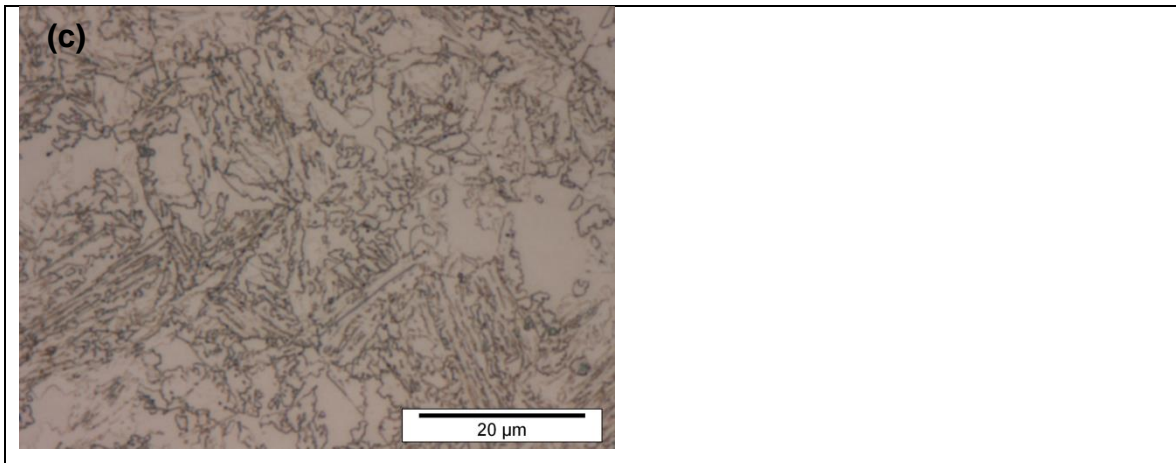
Σχήμα 34: Μικροδομές που λαμβάνονται από το οπτικό μικροσκόπιο για ισοθερμοκρασιακή παραμονή του δείγματος στην θερμοκρασία των 340 °C σε μεγεθύνσεις: (α) x20, (β) x50, (γ) x100.



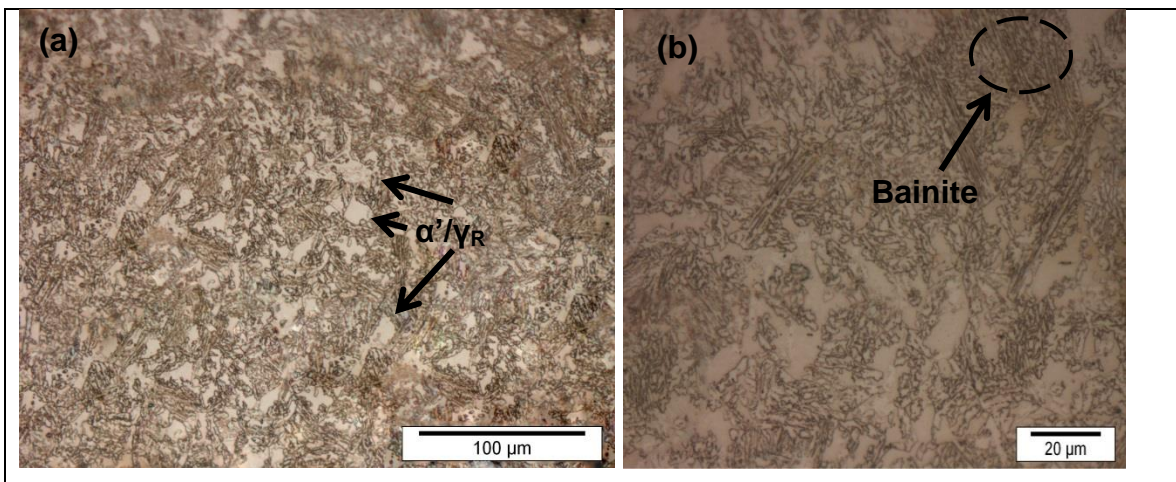


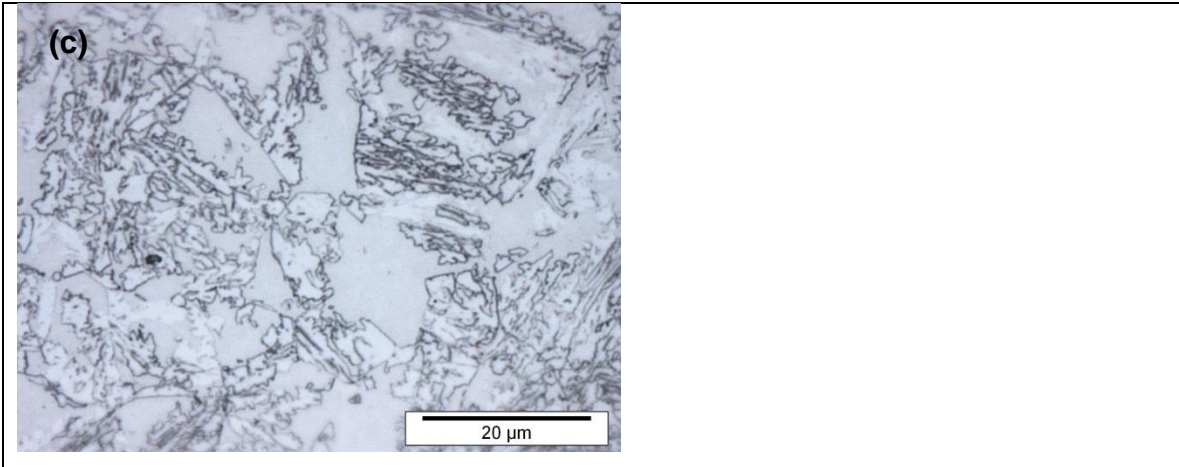
Σχήμα 35: Μικροδομές που λαμβάνονται από το οπτικό μικροσκόπιο για ισοθερμοκρασιακή παραμονή του δείγματος στην θερμοκρασία των 360 °C σε μεγεθύνσεις: (α) x20, (β) x50, (γ) x100.





Σχήμα 36: Μικροδομές που λαμβάνονται από το οπτικό μικροσκόπιο για ισοθερμοκρασιακή παραμονή του δείγματος στην θερμοκρασία των 380 °C σε μεγεθύνσεις: (α) x20, (β) x50, (γ) x100.





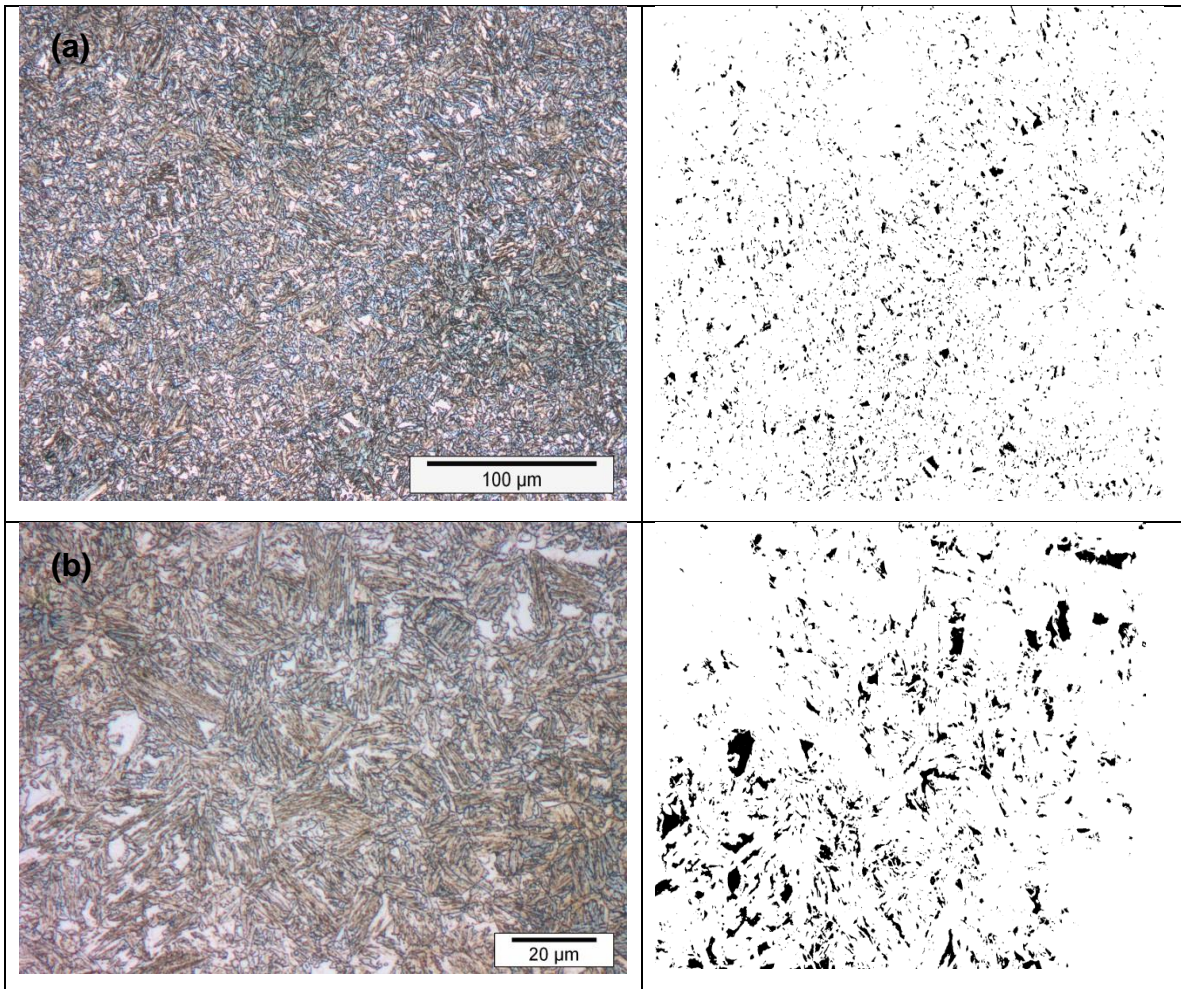
Σχήμα 37: Μικροδομές που λαμβάνονται από το οπτικό μικροσκόπιο για ισοθερμοκρασιακή παραμονή του δείγματος στην θερμοκρασία των 400 °C σε μεγεθύνσεις: (α) x20, (β) x50, (γ) x100.

Από τις μικροδομές που απεικονίζονται στις εικόνες των σχημάτων 34-37, μπορούμε να δούμε ότι η πλειοψηφία της μικροδομής των δειγμάτων αποτελείται από μπαινίτη και υπάρχουν κάποιες λευκές περιοχές, που σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, αλλά και τις θερμικές κατεργασίες που έγιναν στο υλικό, μπορεί να είναι είτε μαρτενσίτης είτε υπολειπόμενος ωστενίτης. Ο μπαινίτης σχηματίζεται μέχρι να φτάσει στο υψηλότερο θερμοδυναμικά επιτρεπτό όριο ανάπτυξης και αυτός είναι ο λόγος (έχοντας ακόμα κάποιο ποσοστό ωστενίτη στο δείγμα) που σχηματίζεται μαρτενσίτης στην τελική βαθμή ή ο ωστενίτης παραμένει στο δείγμα ως υπολειπόμενος ωστενίτης.

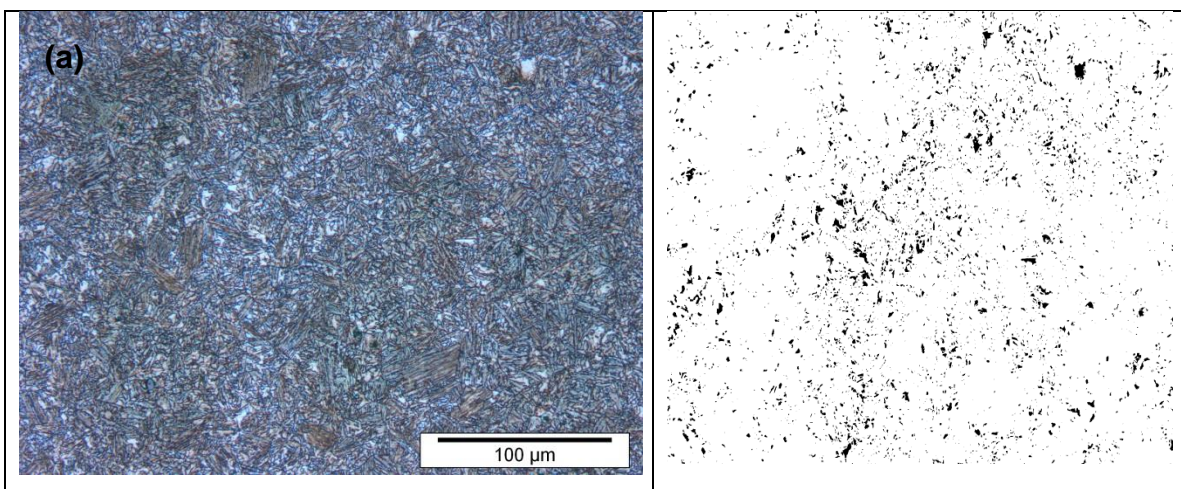
Σε μερικές εικόνες της μικροδομής, μπορούν να φανούν ορισμένα καρβίδια του σιδήρου, τα οποία όμως φαίνονται σαφώς καλύτερα στην ανάλυση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) που ακολουθεί. Μπορεί να φανεί επίσης ότι καθώς η θερμοκρασία αυξάνει οι "λευκές περιοχές" της μικροδομής αυξάνονται, γεγονός που σημαίνει ότι το ποσοστό του μπαινίτη μειώνεται. Αυτό μπορεί να φανεί και από την τεχνική ανάλυσης εικόνας (image analysis) που γίνεται παρακάτω για τις μικροδομές που λαμβάνονται από το μικροσκόπιο.

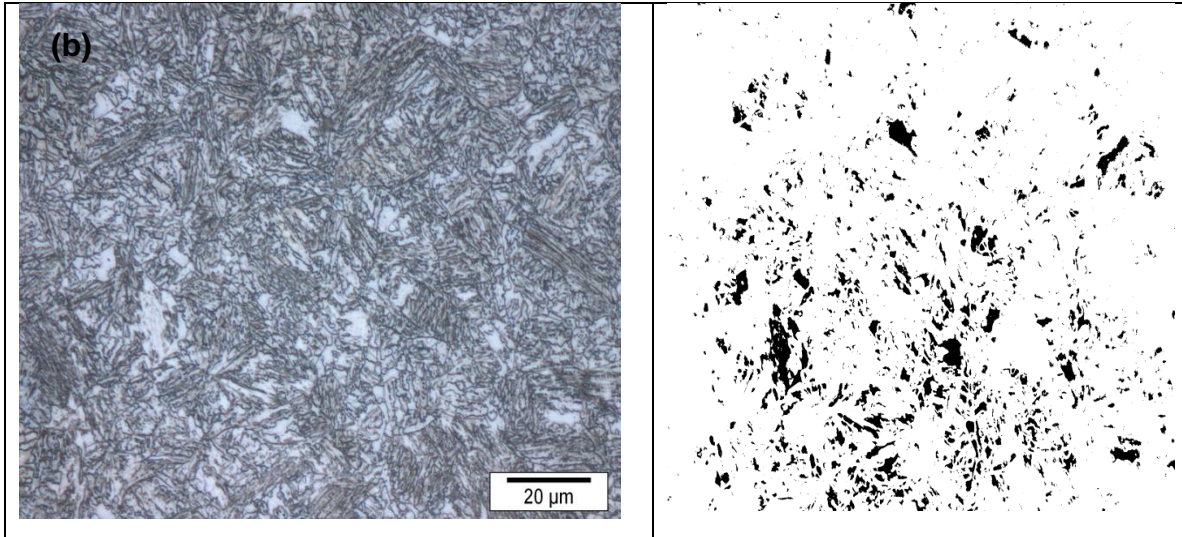
3.2.1 Αποτελέσματα και σχολιασμός της τεχνικής ανάλυσης εικόνας (Image analysis)

Η τεχνική ανάλυσης εικόνας εφαρμόστηκε στις εικόνες των μικροδομών οι οποίες ελήφθησαν από το οπτικό μικροσκόπιο (LOM) προκειμένου να υπολογιστεί το άθροισμα των κλασμάτων του μαρτενσίτη και του υπολειπόμενου ωστενίτη για κάθε θερμοκρασία παραμονής. Για την διαδικασία της ανάλυσης εικόνας χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό ImageJ [88]. Η διαδικασία ήταν η εξής: αρχικά να αφαιρεθεί η κλίμακα της εικόνας σε κάθε μία μικροδομή, έτσι ώστε να διατίθεται το σύνολο της εικόνας για ανάλυση και μετά η κάθε μία εικόνα μετατρέπεται σε ασπρόμαυρη (grayscale), ώστε να διευκρινιστούν οι φάσεις και να μετρηθούν τα ποσοστά τους στην μικροδομή. Στην ασπρόμαυρη εικόνα, με μαύρο χρώμα απεικονίζονται ο μαρτενσίτης και ο ωστενίτης, ενώ με άσπρο ο μπαινίτης. Παρά την προσπάθεια που έγινε για να καλυφθεί και να μετρηθεί ολόκληρο το ποσοστό του αθροίσματος των μαρτενσίτη και ωστενίτη, μπορεί να υπάρχει ένα σφάλμα που κυμαίνεται μεταξύ 1-2%. Η ανάλυση εικόνας που έγινε σε κάθε μια από τις μικροδομές και για τις τέσσερις θερμοκρασίες παραμονής στην μπαινιτική περιοχή (340,360,380 και 400 °C) παρουσιάζεται παρακάτω στις εικόνες των σχημάτων 38-41. Αξίζει να αναφερθεί ότι παρουσιάζονται κάποια αντιπροσωπευτικά δείγματα της ανάλυσης εικόνας που έγινε, αφού για τα αποτελέσματα που αναγράφονται παρακάτω χρησιμοποιήθηκαν περισσότερες μικροδομές σε κάθε μία θερμοκρασία. Ο μέσος όρος όλων αυτών των μετρήσεων που έγιναν ελήφθη υπόψη ως το τελικό αποτέλεσμα.

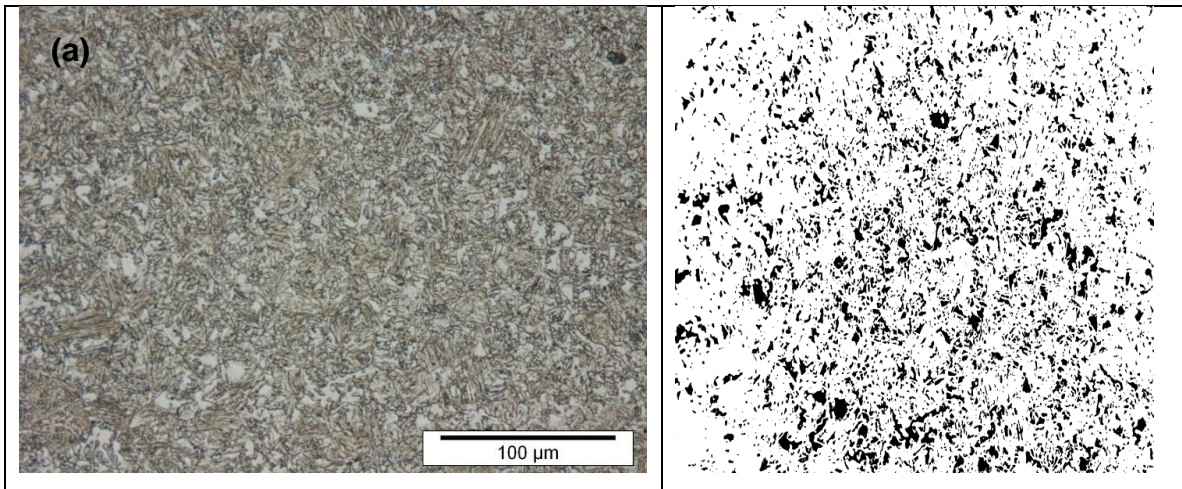


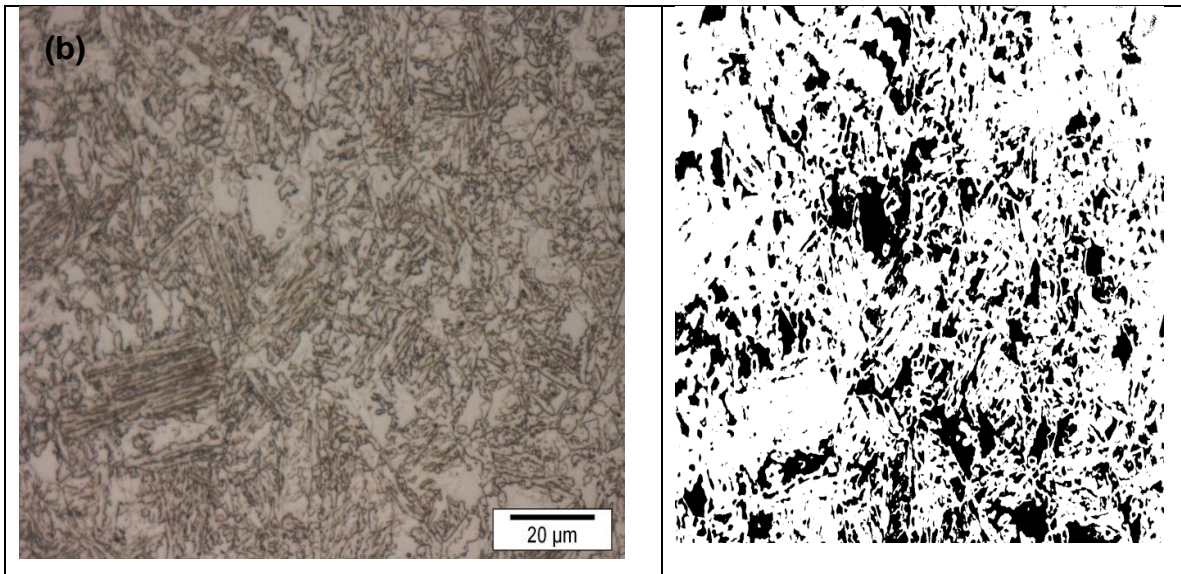
Σχήμα 38: Επεξεργασία μικροδομών μέσω της τεχνικής ανάλυσης εικόνας για ισοθερμοκρασιακή παραμονή του δείγματος σε θερμοκρασία 340 °C σε μεγεθύνσεις: (α) x20 και (β) x50.



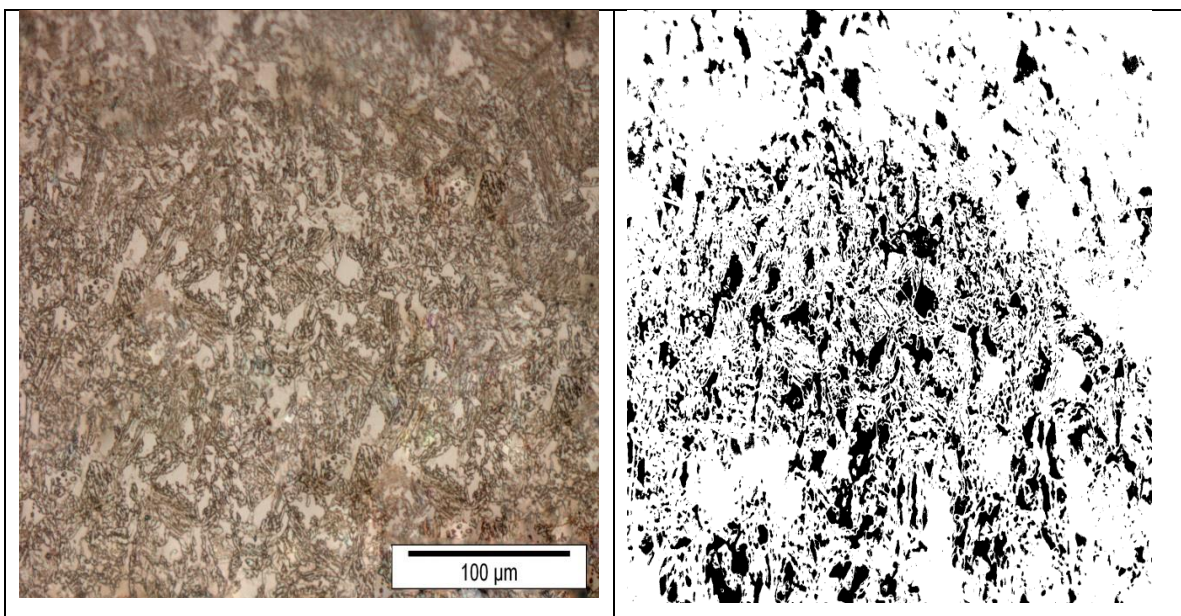


Σχήμα 39: Επεξεργασία μικροδομών μέσω της τεχνικής ανάλυσης εικόνας για ισοθερμοκρασιακή παραμονή του δείγματος σε θερμοκρασία 360 °C σε μεγεθύνσεις: (α) x20 και (β) x50.





Σχήμα 40: Επεξεργασία μικροδομών μέσω της τεχνικής ανάλυσης εικόνας για ισοθερμοκρασιακή παραμονή του δείγματος σε θερμοκρασία 380 °C σε μεγεθύνσεις: (α) x20 και (β) x50.



Σχήμα 41: Επεξεργασία μικροδομών μέσω της τεχνικής ανάλυσης εικόνας για ισοθερμοκρασιακή παραμονή του δείγματος σε θερμοκρασία 400 °C σε μεγέθυνση, x20 .

Τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από την ανάλυση εικόνας που έγινε και παρουσιάστηκε παραπάνω για τις τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες παραμονής του χάλυβα στην μπαινιτική περιοχή, συνοψίζονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2: Μέσο όρος του αθροίσματος των φάσεων του μαρτενσίτη και του υπολειπόμενου ωστενίτη που λαμβάνεται από την ανάλυση των μικροδομών στις διάφορες θερμοκρασίες παραμονής στην μπαινιτική περιοχή, με την τεχνική ανάλυση εικόνας.

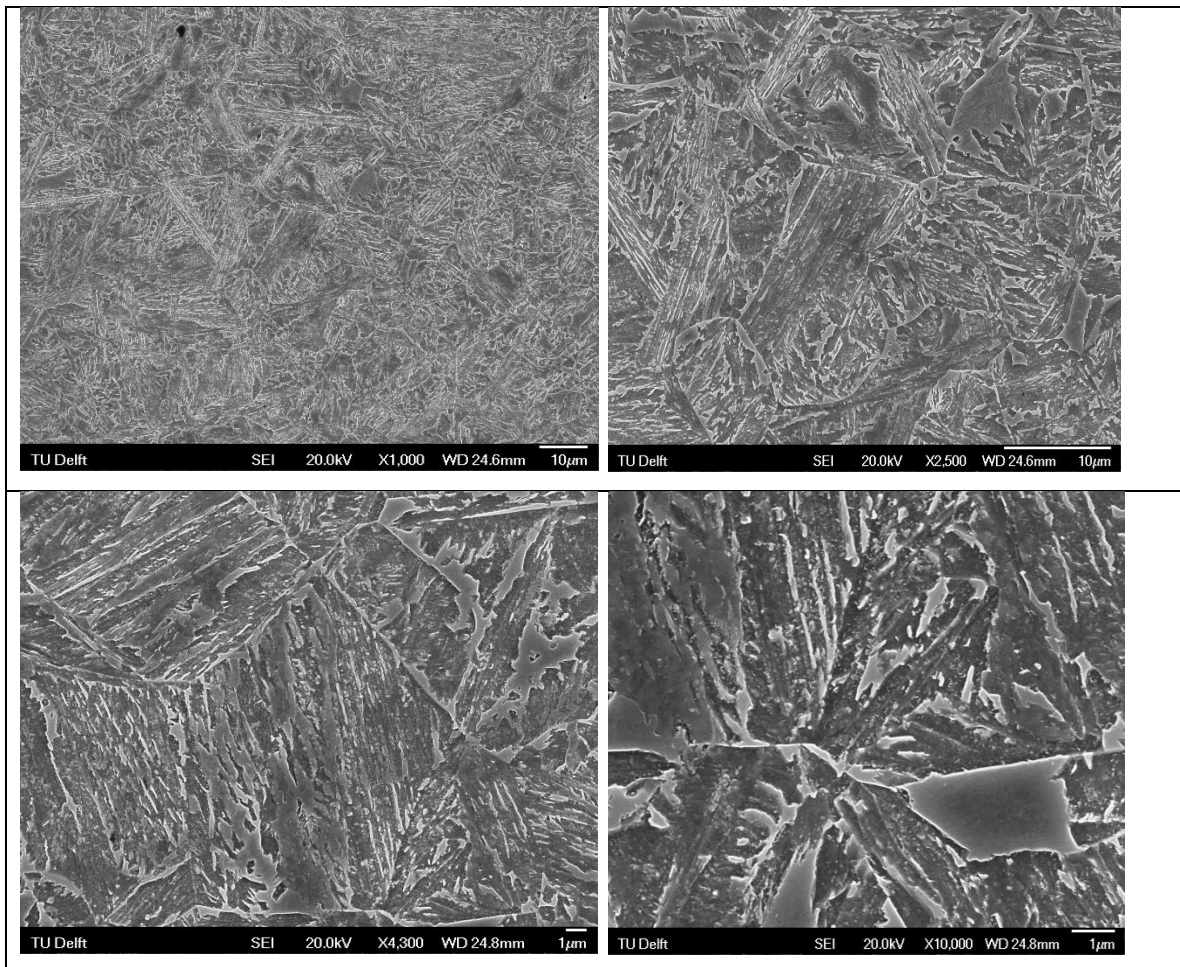
Θερμοκρασία (°C)	Άθροισμα των φάσεων α' και γ _R
340°C	6.2%
360°C	8.06%
380°C	22%
400°C	32.7%

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα, η τιμή του αθροίσματος των μαρτενσίτη και ωστενίτη αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, πράγμα που σημαίνει ότι το κλάσμα μπαινίτη πρέπει να μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, αντίστοιχα. Αυτό ισχύει και μπορεί να επαληθευθεί και από τα διαγράμματα που λαμβάνονται από το διαστολόμετρο (μεταβολής μήκους-θερμοκρασίας, βλέπε σχήματα 31-34), στα οποία η μεταβολή του μήκους των δειγμάτων χάλυβα κατά τη διάρκεια του σχηματισμού μπαινίτη μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

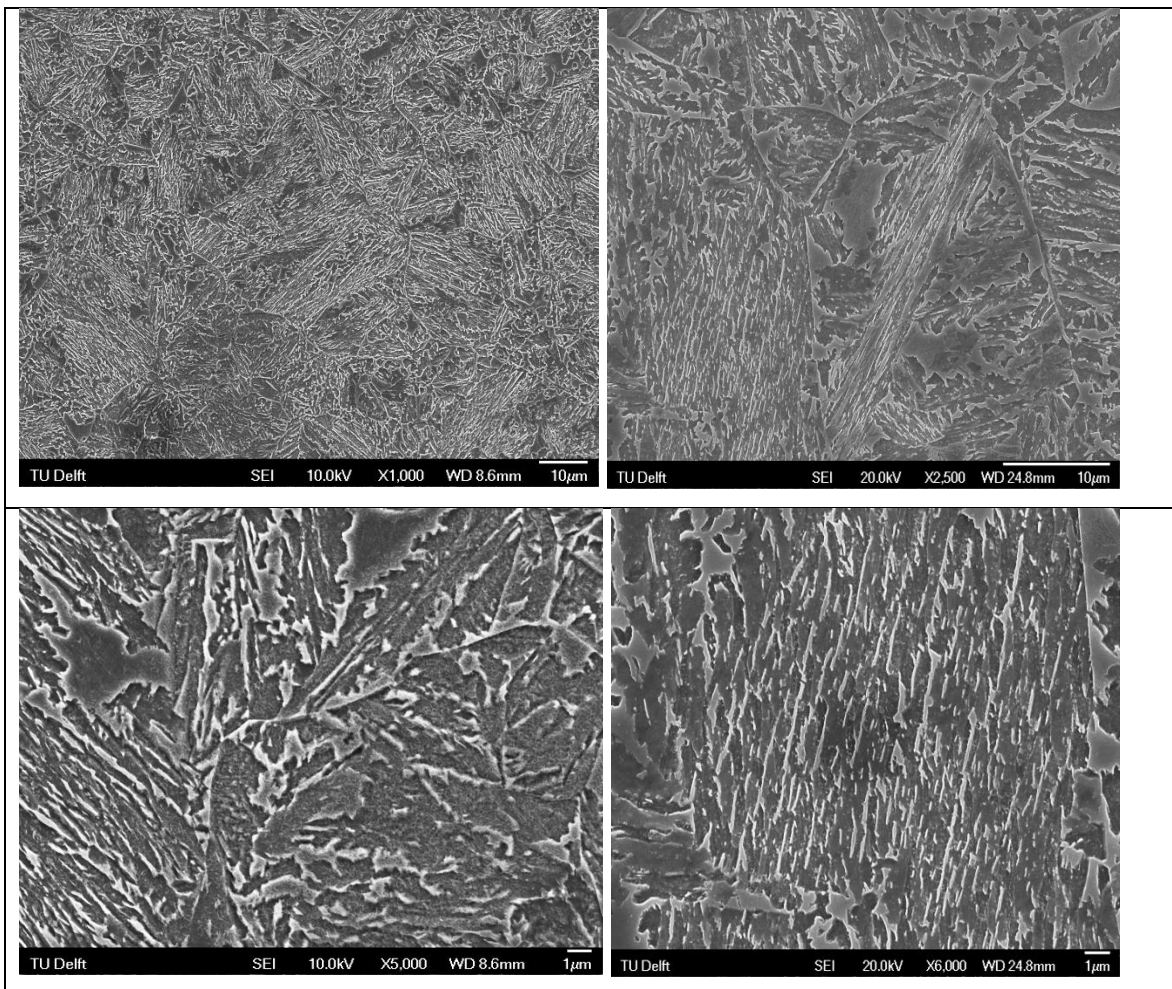
Τα αποτελέσματα από την ανάλυση εικόνας χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του κλάσματος του μπαινίτη που λαμβάνεται πειραματικά και για τη σύγκρισή του με τα αποτελέσματα που μας δίνουν τα μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν και τα αποτελέσματά τους αναγράφονται παρακάτω.

3.3 Αποτελέσματα και σχολιασμός της ανάλυσης των δειγμάτων σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

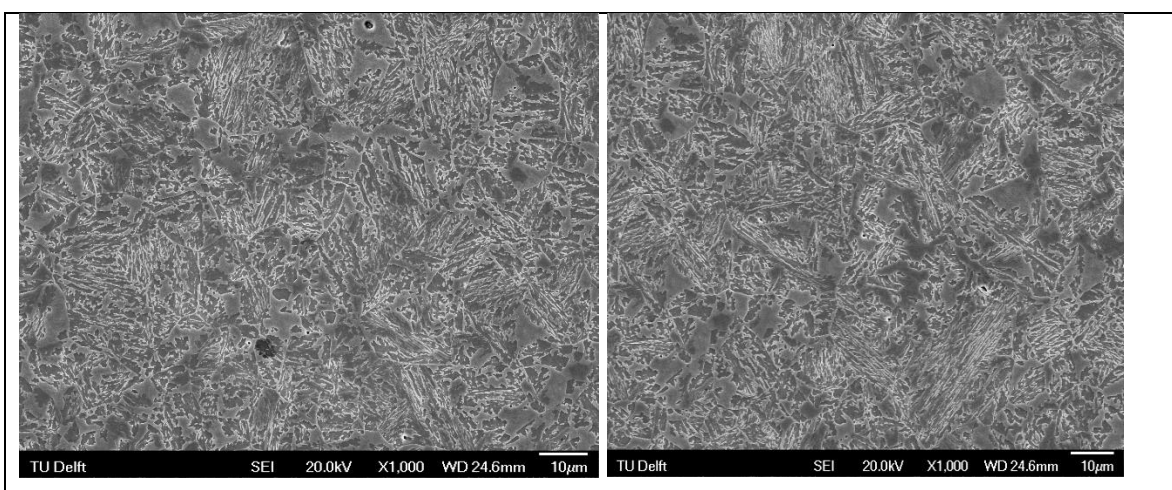
Μετά την ανάλυση των δειγμάτων στο οπτικό μικροσκόπιο, υπάρχουν κάποιες φάσεις και τα μέρη της μικροδομής, όπως καρβίδια, μαρτενσίτης, υπολειπόμενος ωστενίτης και το μέγεθος κόκκου του ωστενίτη (d^Y), που απαιτούν υψηλότερη ανάλυση για να χαρακτηριστούν. Για το λόγο αυτό, τα δείγματα και από τις τέσσερις θερμοκρασίες παραμονής στην μπαινιτική περιοχή, αναλύθηκαν σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης από το SEM απεικονίζονται στις εικόνες των σχημάτων 42-45.

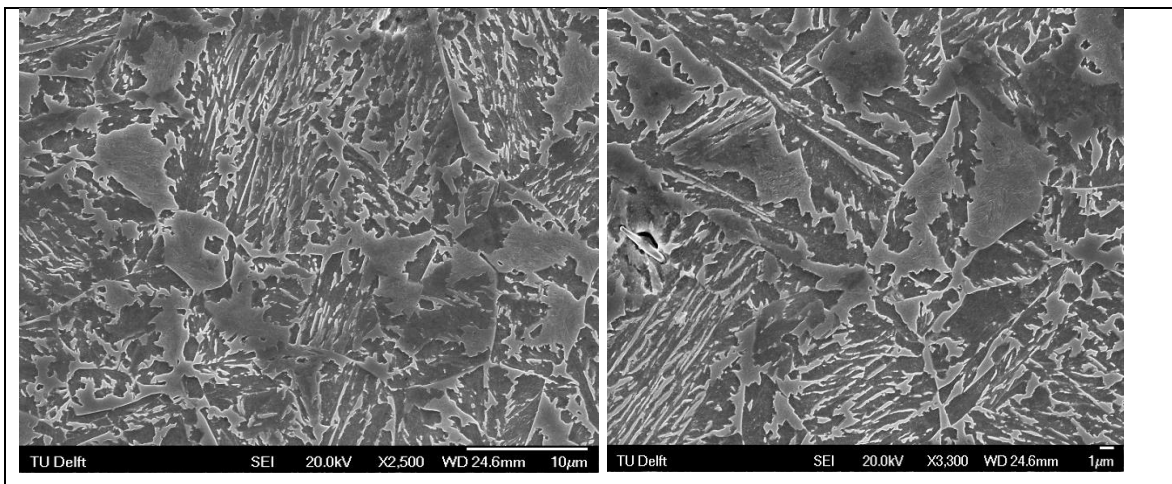


Σχήμα 42: Μικροδομές που ελήφθησαν από το SEM για ισοθερμοκρασιακή παραμονή σε θερμοκρασία 340 °C.

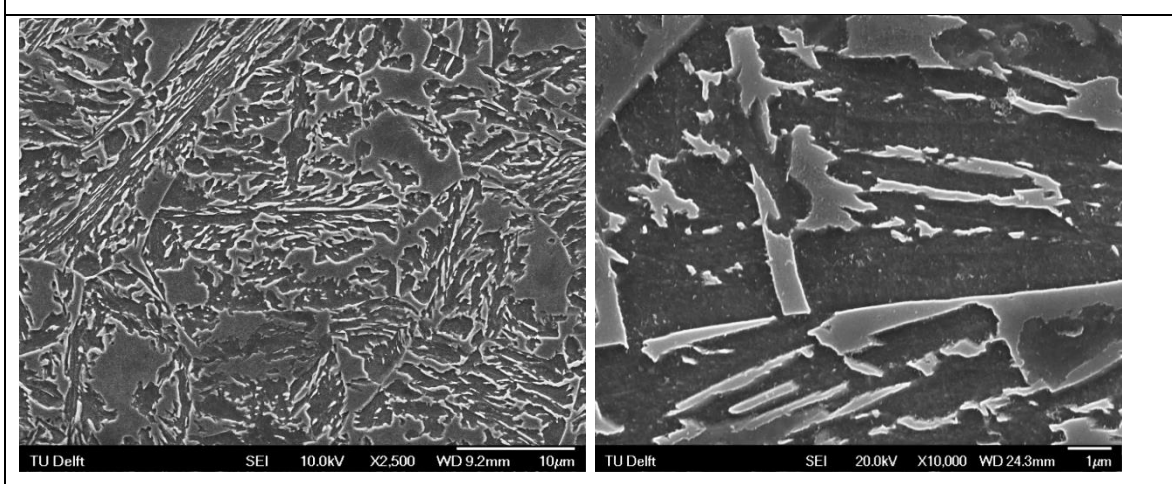
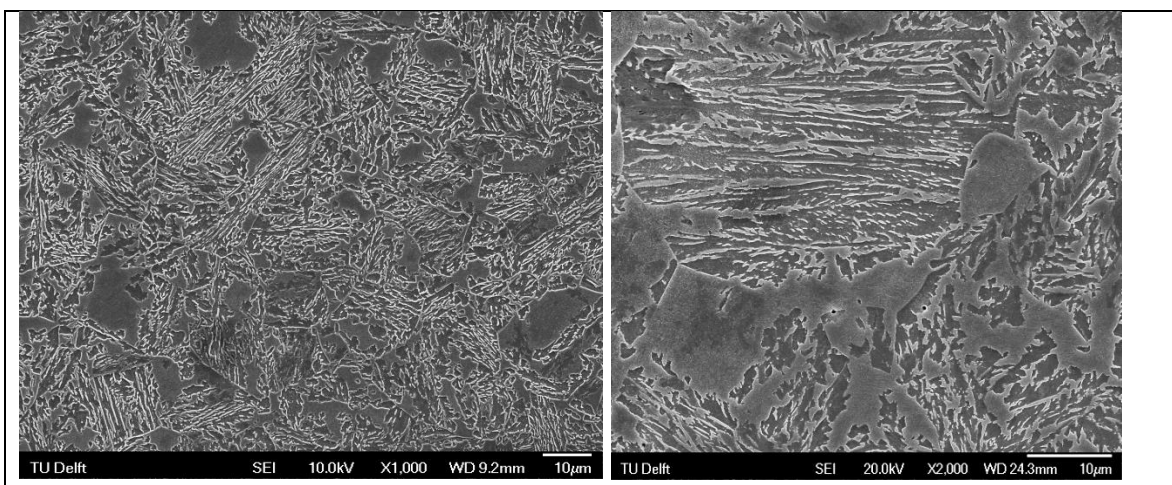


Σχήμα 43: Μικροδομές που ελήφθησαν από το SEM για ισοθερμοκρασιακή παραμονή σε θερμοκρασία 360 °C.





Σχήμα 44: Μικροδομές που ελήφθησαν από το SEM για ισοθερμοκρασιακή παραμονή σε θερμοκρασία 380 °C.



Σχήμα 45: Μικροδομές που ελήφθησαν από το SEM για ισοθερμοκρασιακή παραμονή σε θερμοκρασία 400 °C.

Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 3.2 οι τελικές μικροδομές των δειγμάτων, εκτός από μπαινίτη, αποτελούνται από μαρτενσίτη, υπολειπόμενο ωστενίτη και καρβίδια του σιδήρου. Μέσω της ανάλυσης των δειγμάτων στο SEM, ο μαρτενσίτης και ο ωστενίτης μπορούν να διακριθούν μεταξύ τους στις περισσότερες περιπτώσεις. Είναι δύσκολο να διακριθούν μεταξύ τους μόνο αν έχουν σφαιρική μορφολογία. Για να ξεχωρίσουμε αυτές τις φάσεις μεταξύ τους, θα μπορούσαν επίσης να βοηθήσουν πληροφορίες σχετικά με την κρυσταλλογραφία τους. Έτσι, μπορούν να χρησιμοποιηθούν τεχνικές ανάλυσης όπως EBSD ή TEM, αλλά η ανάλυση αυτή είναι εκτός πνεύματος της παρούσας εργασίας. Σφαιρική μορφολογία του α'/γ_R ταυτοποιείται στις εικόνες που λαμβάνονται από το SEM, για διαφορετικές θερμοκρασίες παραμονής των δειγμάτων. Φαίνεται επίσης ότι έχουν κατακρημνιστεί ορισμένα καρβίδια του σιδήρου κατά τη διάρκεια των θερμικών κατεργασιών στο διαστολόμετρο και στις τέσσερις θερμοκρασίες παραμονής στην μπαινιτική περιοχή.

Ένα άλλο συμπέρασμα είναι ότι σε όλες τις θερμοκρασίες υπάρχει υπολειπόμενος ωστενίτης σε μορφή στρώματος (film-like retained austenite), σε εναλλασσόμενα στρώματα με τον μπαινιτικό φερρίτη. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες η μικροδομή φαίνεται να είναι πιο εκλεπτυσμένη, γεγονός που μπορεί να οφείλεται σε αυξημένο ρυθμό σχηματισμού πυρήνων.

Η μορφολογία του μπαινίτη φαίνεται να είναι διαφορετική στις χαμηλότερες και στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Στις χαμηλότερες θερμοκρασίες, ο μπαινίτης έχει πλακοειδή μορφολογία (plate-like bainite), ενώ στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες έχει βελονοειδή μορφολογία (sheave-like bainite).

Το SEM χρησιμοποιήθηκε επίσης για την μέτρηση του μεγέθους του κόκκου του ωστενίτη, κάτι που είναι ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την μορφολογία του μπαινίτη, καθώς επίσης είναι και μια σημαντική παράμετρος εισόδου του μοντέλου των Van Bohemen και Sietsma. Η εικόνα του σχήματος 42γ απεικονίζει ένα κόκκο του ωστενίτη του οποίου η διάμετρος μετρήθηκε

περίπου στα 10 μm . Όλες οι μικροδομές αναλύθηκαν και το μέσο μέγεθος κόκκων του ωστενίτη βρέθηκε περίπου 10 μm . Το μέγεθος κόκκου του ωστενίτη θεωρείται σταθερό για όλα τα δείγματα, διότι η θερμικές κατεργασίες για την ωστενιτοποίηση είναι οι ίδιες σε όλες τις περιπτώσεις.

3.4 Αποτελέσματα και σχολιασμός των μοντέλων για τον μπαινιτικό μετασχηματισμό

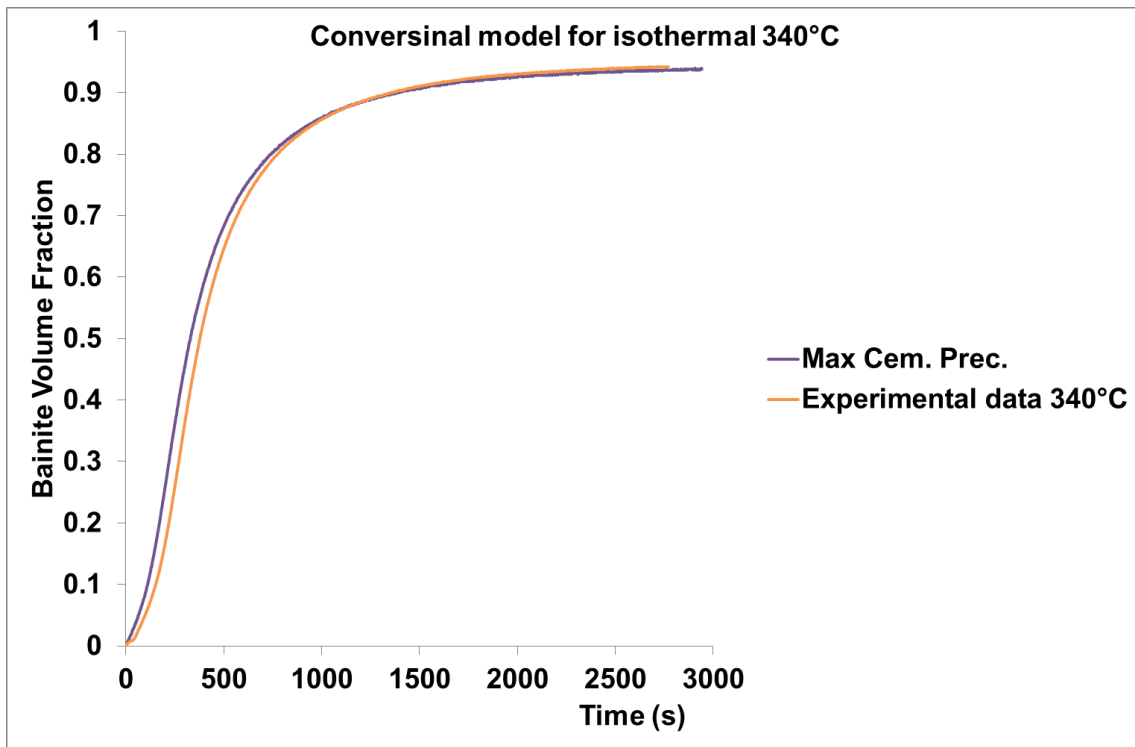
3.4.1 Αποτελέσματα και σχολιασμός του μοντέλου μετατροπής (conversional model)

Το μοντέλο μετατροπής που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 2.3 χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του ποσοστού του μπαινίτη στο δείγμα από τα δεδομένα που λαμβάνονται από το διαστολόμετρο. Όπως φαίνεται από τις μικροδομές που λήφθηκαν από το SEM, υπάρχει κατακρήμνιση καρβιδίων του σιδήρου παρά την υψηλή περιεκτικότητα του χάλυβα σε πυρίτιο. Για αυτό το λόγο, έγιναν δοκιμές με το συγκεκριμένο μοντέλο με διάφορες τιμές του σεμεντίτη στο δείγμα, για να δούμε ποια τιμή του σεμεντίτη δίνει την καλύτερη προσαρμογή με τα πειραματικά δεδομένα.

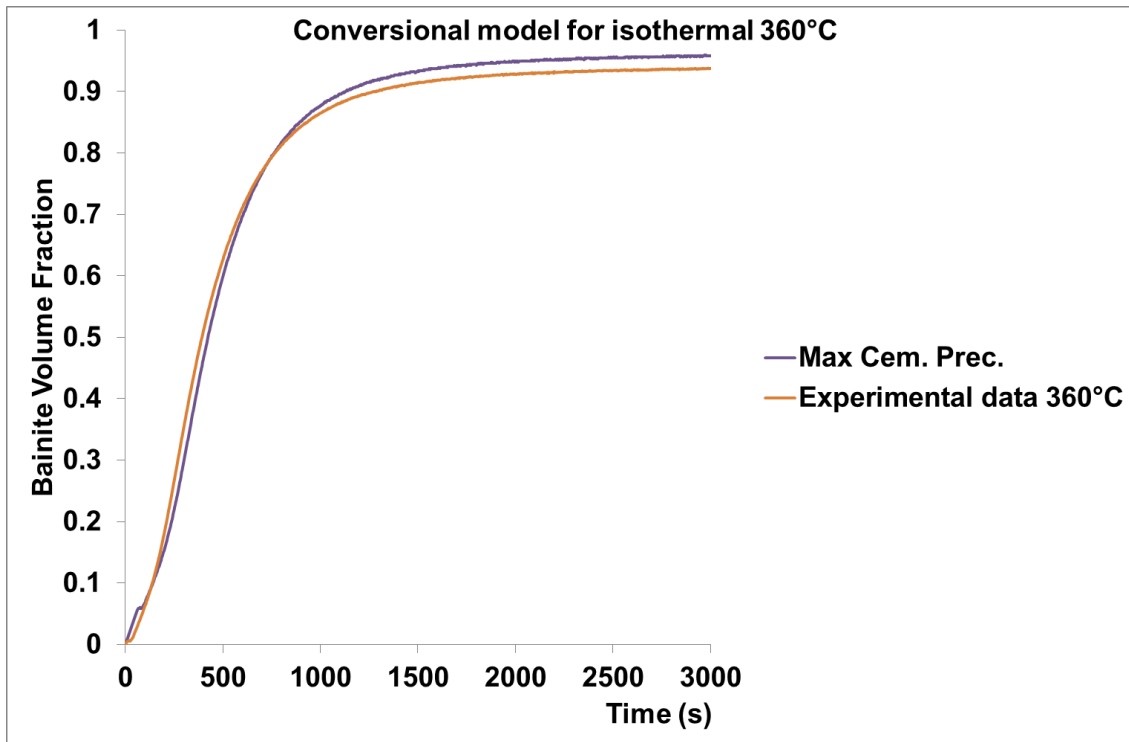
Για το υπολογισμό του μέγιστου θερμοδυναμικά δυνατού ποσοστού σεμεντίτη στο χάλυβα που αναλύεται στην παρούσα εργασία (0.25 C - 3 Mn -1.5 Si), χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό thermo-calc. Διαπιστώθηκε ότι το κλάσμα του σεμεντίτη που είναι δυνατό να υπάρχει στο δείγμα κυμαίνεται από 0 έως 4,539%.

Για να χρησιμοποιηθεί το μοντέλο, αναπτύχθηκε ένα πρόγραμμα σε γλώσσα προγραμματισμού FORTRAN το οποίο λαμβάνει τα δεδομένα από το διαστολόμετρο και τις παραμέτρους πλέγματος κάθε φάσης και τα μετατρέπει σε ποσοστό μπαινιτικής φάσης, σύμφωνα με τη διαδικασία και τις εξισώσεις που περιγράφονται στο Κεφάλαιο 2.3.

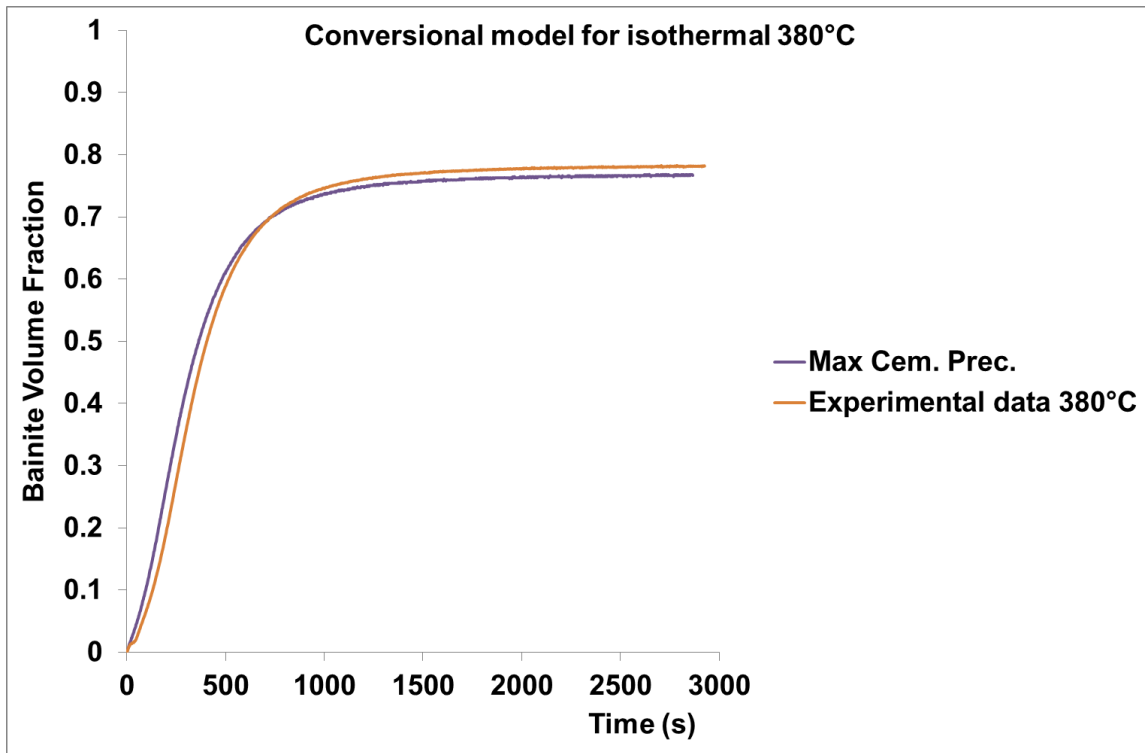
Διάφορες δοκιμές με διαφορετικά κλάσματα σεμεντίτη, χωρίς κατακρήμνιση καρβιδίων του σιδήρου μέχρι το μέγιστο ποσοστό σεμεντίτη που μπορούμε να έχουμε στο δείγμα, έγιναν σε κάθε μία θερμοκρασία (340, 360, 380, 400 °C). Τα αποτελέσματα του μοντέλου σε σύγκριση με τα πειραματικά αποτελέσματα απεικονίζεται στα σχήματα 46-49.



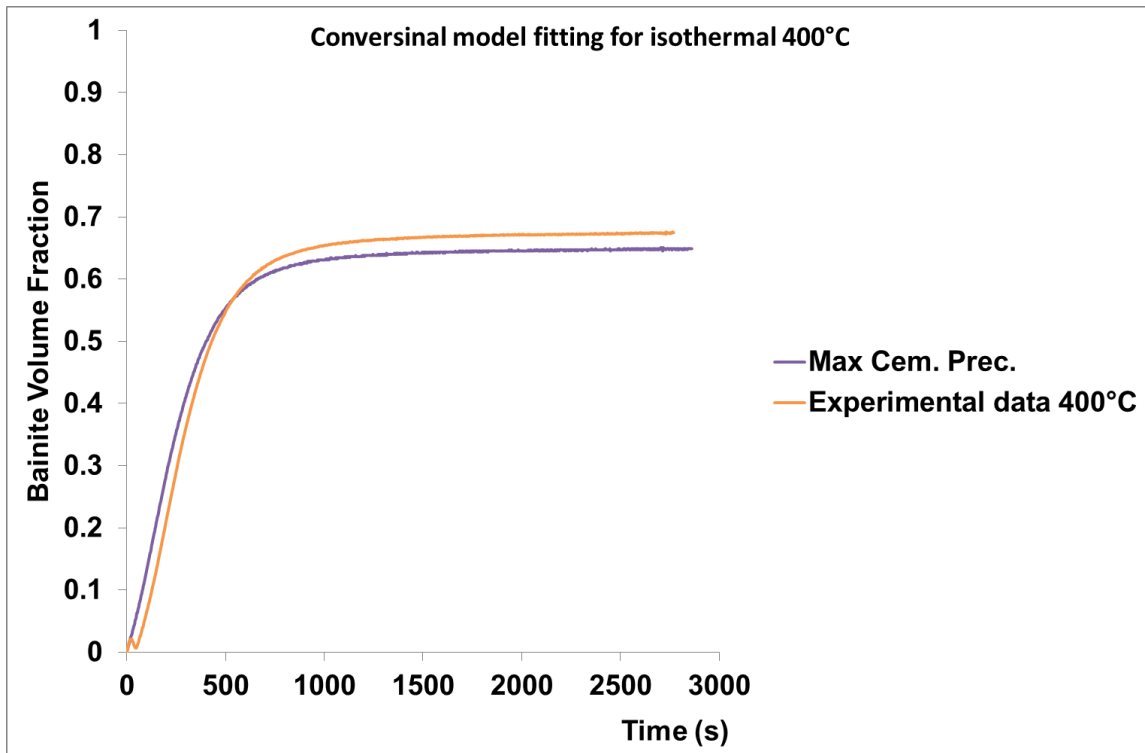
Σχήμα 46: Σύγκριση μεταξύ των πειραματικών αποτελεσμάτων και των αποτελεσμάτων του μοντέλου μετατροπής για το κλάσμα μπαινίτη που υπάρχει στην τελική μικροδομή συναρτήσει του χρόνου για την ισοθερμοκρασιακή παραμονή του δείγματος θερμοκρασία 340 °C.



Σχήμα 47: Σύγκριση μεταξύ των πειραματικών αποτελεσμάτων και των αποτελεσμάτων του μοντέλου μετατροπής για το κλάσμα μπαινίτη που υπάρχει στην τελική μικροδομή συναρτήσει του χρόνου για την ισοθερμοκρασιακή παραμονή του δείγματος θερμοκρασία 360 °C.



Σχήμα 48: Σύγκριση μεταξύ των πειραματικών αποτελεσμάτων και των αποτελεσμάτων του μοντέλου μετατροπής για το κλάσμα μπαινίτη που υπάρχει στην τελική μικροδομή συναρτήσει του χρόνου για την ισοθερμοκρασιακή παραμονή του δείγματος θερμοκρασία 380 °C.



Σχήμα 49: Σύγκριση μεταξύ των πειραματικών αποτελεσμάτων και των αποτελεσμάτων του μοντέλου μετατροπής για το κλάσμα μπαινίτη που υπάρχει στην τελική μικροδομή συναρτήσει του χρόνου για την ισοθερμοκρασιακή παραμονή του δείγματος θερμοκρασία 400 °C.

Διαπιστώθηκε ότι η καλύτερη προσαρμογή με τα πειραματικά δεδομένα έγινε με την παραδοχή της μέγιστης κατακρήμνισης καρβιδίων του σιδήρου που είναι θερμοδυναμικά επιτρεπτή στο δείγμα χάλυβα που αναλύεται στην παρούσα εργασία.

Ενεργειακά ευνοείται η παραμονή του άνθρακα (C) στα ελαττώματα και στα κενά της μικροδομής του χάλυβα και όχι η κατακρήμνισή του με την μορφή καρβιδίου του σιδήρου. Αυτό συμβαίνει όταν η πυκνότητα των διαταραχών στην μικροδομή είναι υψηλή και έτσι ο μπαινιτικός φερρίτης μπορεί να φιλοξενήσει τον άνθρακα. Αν τοπική συγκέντρωση του άνθρακα γίνει ακόμη μεγαλύτερη, ευνοείται ο άμεσος σχηματισμός του σεμεντίτη. Σε αυτή την περίπτωση, το πυρίτιο, το οποίο είναι στο στερεό διάλυμα, παίζει σημαντικό ρόλο, καθώς επιβραδύνει τον

σχηματισμό του σεμεντίτη λόγω της χαμηλής χημικής συγγένειας με τον άνθρακα. Όταν το ποσοστό του πυριτίου είναι πάνω από μια ορισμένη τιμή, δεν σχηματίζεται καθόλου σεμεντίτης και έτσι σχηματίζεται καθαρός μπαινίτης χωρίς καρβίδια. Η επίδραση του Si στην κινητική του μπαινιτικού σχηματισμού συνδέεται με τον σχηματισμό και την κατακρήμνιση των καρβιδίων του σιδήρου, αφού όταν ο άνθρακας κατακρημνίζεται σε μορφή καρβιδίων, σχηματίζεται περισσότερος μπαινιτικός φερρίτης. Αυτό συμβαίνει επειδή η ελεύθερη ενέργεια για τον μετασχηματισμό του ωστενίτη σε μπαινίτη αυξάνεται ως αποτέλεσμα της χαμηλότερης περιεκτικότητας του ωστενίτη σε άνθρακα.

Μελέτες σε παρόμοιους χάλυβες με τον χάλυβα που αναλύεται στην παρούσα εργασία δείχνουν ότι η κινητική της κατακρήμνισης των καρβιδίων κατά τον σχηματισμό του μπαινίτη σε χάλυβες υψηλού πυριτίου εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε κραματικά στοιχεία, τις θερμοκρασίες με τον σχηματισμό και την περιεκτικότητα σε άνθρακα του ωστενίτη που μετασχηματίζεται [81].

Τα αποτελέσματα που πάρθηκαν από αυτό το μοντέλο δείχνουν ότι παρά την υψηλή περιεκτικότητα του εξεταζόμενου χάλυβα σε πυρίτιο, τα καρβίδια παίζουν ένα πολύ σημαντικό ρόλο στον υπολογισμό του τελικού ποσοστού μπαινίτη στην μικροδομή. Φαίνεται ότι η 1.5% κατά βάρος περιεκτικότητα σε πυρίτιο, δεν είναι αρκετή για το συγκεκριμένο χάλυβα προκειμένου να εμποδίσει τον σχηματισμό καρβιδίων του σιδήρου κατά την διάρκεια των θερμικών κατεργασιών και της αλλαγής φάσεων της μικροδομής του. Αυτό επαληθεύεται από το SEM και το LOM, όπου φαίνεται αρκετά καρβίδια στις μικροδομές.

Τέλος, μια άλλη εξήγηση που μπορεί να δοθεί για αυτά τα αποτελέσματα είναι ότι πάρθηκαν με την χρησιμοποίηση συγκεκριμένων παραμέτρων πλέγματος για κάθε φάση. Πιο συγκεκριμένα για την φάση του μπαινίτη στο χάλυβα αυτόν χρησιμοποιήθηκαν οι παράμετροι πλέγματος του φερρίτη, γεγονός που μπορεί να επηρεάσει τα αποτελέσματα του μοντέλου αφού είναι πολύ ευαίσθητο στις τιμές των παραμέτρων πλέγματος που χρησιμοποιούνται.

3.4.2 Αποτελέσματα και σχολιασμός του μοντέλου των Van Bohemen και Sietsma

Το μοντέλο των Van Bohemen και Sietsma, το οποίο περιγράφεται στο Κεφάλαιο 1.10.1 χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να γίνει κατανοητή και να δοθεί μια πρόβλεψη για την κινητική του ισοθερμοκρασιακού μετασχηματισμού του μπαινίτη στα δείγματα χάλυβα που αναλύθηκαν, λαμβάνοντας υπόψη μόνο διατμητικό μηχανισμό μετασχηματισμού.

Όπως αναγράφεται στο Κεφάλαιο 1.10.1 η εξίσωση για τον υπολογισμό της κινητικής του σχηματισμού μπαινίτη είναι μία διαφορική εξίσωση και στηρίζεται στην αλλαγή του κλάσματος στον μπαινίτη με τον χρόνο. Η εξίσωση αυτή φαίνεται παρακάτω :

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

Όπου, το κ είναι η παράμετρος ρυθμού (rate parameter) που εξαρτάται από τους γεωμετρικούς παράγοντες και την κινητήρια δύναμη (driving force) του μετασχηματισμού. Όλοι οι γεωμετρικοί παράγοντες που χρησιμοποιούνται για τους υπολογισμούς περιγράφονται στο Κεφάλαιο 1.10.1. Το μέγεθος κόκκου του ωστενίτη (d^Y), εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το χρόνο ωστενιτοποίησης, τα οποία είναι τα ίδια για όλα τα πειράματα που έγιναν. Αυτό σημαίνει ότι το d^Y είναι σταθερό για όλες τις θερμοκρασίες παραμονής των δειγμάτων στην μπαινιτική περιοχή. Η τιμή του d^Y μετρήθηκε από τις μικροδομές που ελήφθησαν από το SEM και η τιμή του είναι 10 μm .

Η διαδικασία και οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του πειραματικού κλάσματος του μπαινίτη και της κινητικής του μετασχηματισμού του αναλύονται παρακάτω.

Από το διάγραμμα της αλλαγής του μήκους των δειγμάτων συναρτήσει του χρόνου (Σχήμα 32), φαίνεται η μέγιστη παραμόρφωση για κάθε θερμοκρασία. Το μέγιστο κλάσμα μπαινίτη υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$f_{MAX}^B = 1 - f^{\alpha'} - f^{\gamma_R}$$

Όπου το $f^{\alpha'}$ είναι το κλάσμα φάσης του μαρτενσίτη και το f^{γ_R} είναι το κλάσμα φάσης του υπολειπόμενου ωστενίτη, το άθροισμα των οποίων υπολογίστηκε με τη χρήση της τεχνικής ανάλυσης εικόνας (βλέπε Κεφάλαιο 3.2.1). Έτσι, το πειραματικό κλάσμα του μπαινίτη σε κάθε στιγμή είναι η παραμόρφωση την στιγμή εκείνη πολλαπλασιαζόμενη με το μέγιστο κλάσμα μπαινίτη που υπολογίζεται από την εξίσωση που αναγράφεται παραπάνω και διαιρεμένη με την μέγιστη παραμόρφωση. Ο μαθηματικός τύπος είναι ο εξής :

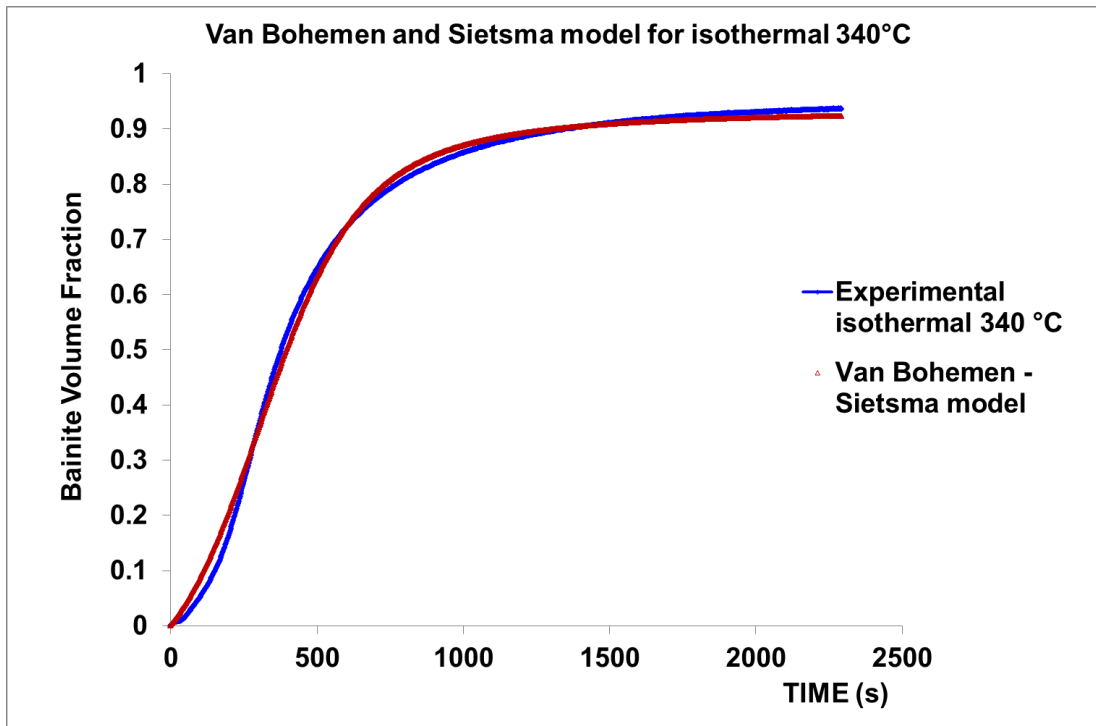
$$f_t^B = \frac{\text{deformation}_t \cdot f_{MAX}^B}{\text{deformation}_{MAX}}$$

Στον πίνακα 3 φαίνεται το μέγιστο πειραματικό κλάσμα μπαινίτη που λαμβάνεται μετά τις θερμικές κατεργασίες που έγιναν στο διαστολόμετρο, και για τις τέσσερις θερμοκρασίες παραμονής των δειγμάτων στην μπαινιτική περιοχή.

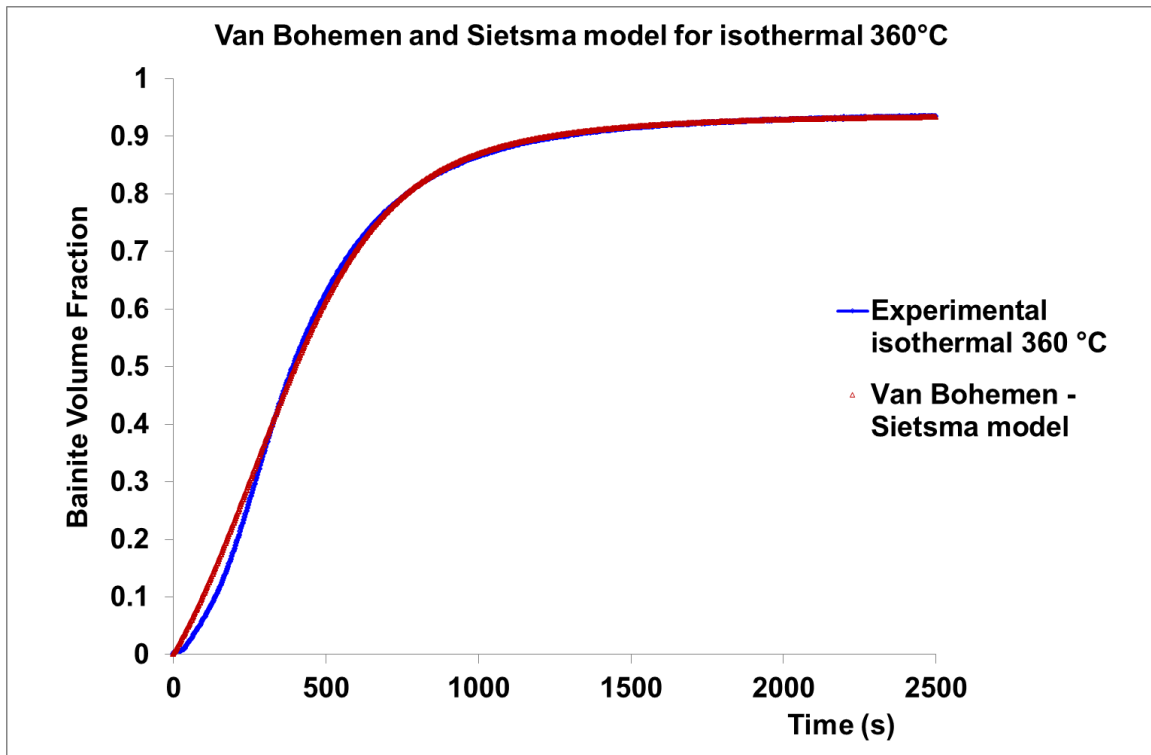
Πίνακας 3: Μέγιστα ποσοστά της μπαινιτικής φάσης σε κάθε μία από τις τέσσερις θερμοκρασίες παραμονής.

Θερμοκρασία (°C)	Μέγιστο ποσοστό μπαινίτη (f_{MAX}^B)
340°C	0.94
360°C	0.93
380°C	0.78
400°C	0.67

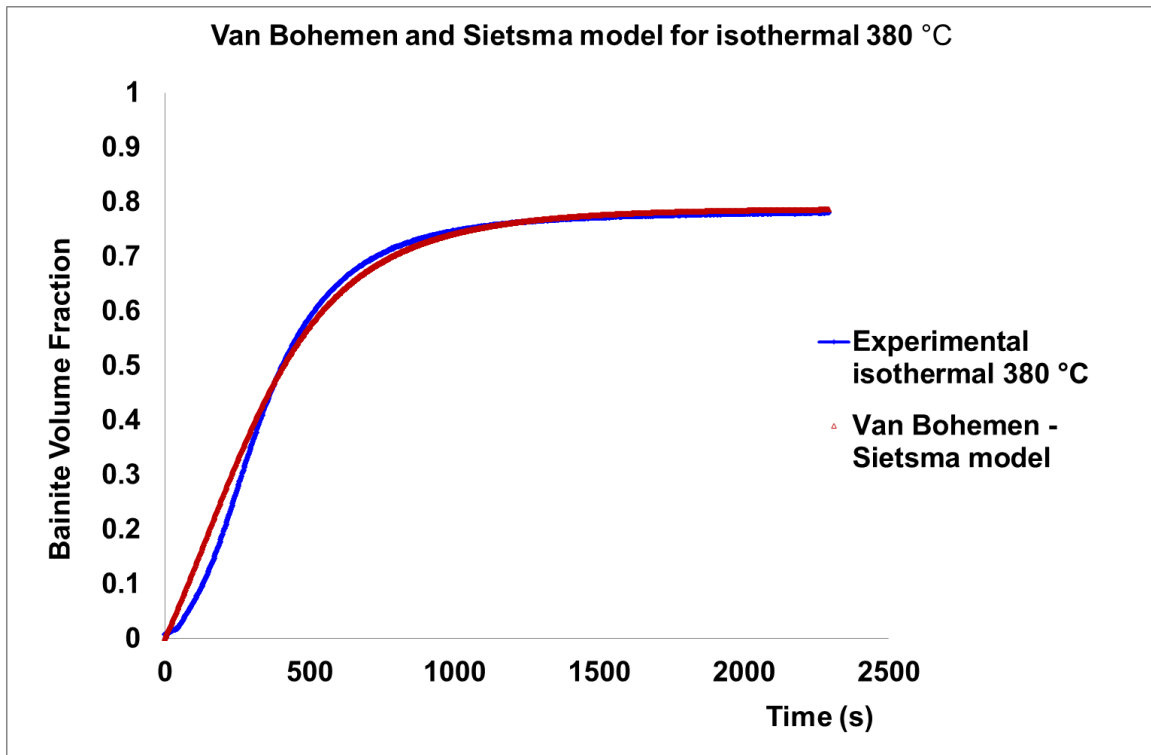
Τα αποτελέσματα του μοντέλου για την κινητική του ισοθερμοκρασιακού μπαινιτικού μετασχηματισμού συγκρίνονται με τα πειραματικά αποτελέσματα τα οποία λαμβάνονται από το διαστολόμετρο και αναλύονται με την διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω. Τα αποτελέσματα της σύγκρισης αυτής φαίνονται στις εικόνες των σχημάτων 50-53.



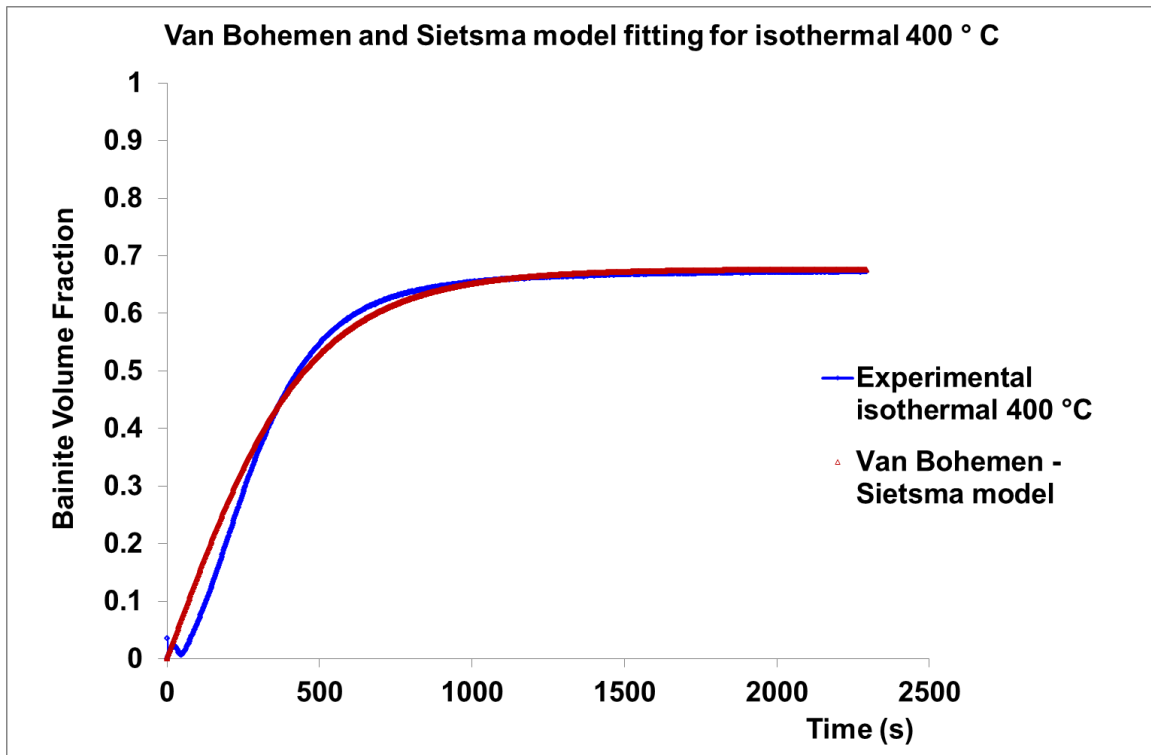
Σχήμα 50: Σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων της κινητικής του μπαινιτικού μετασχηματισμού με τα αποτελέσματα του μοντέλου των Van Bohemen και Sietsma για ισοθερμοκρασιακή παραμονή του δείγματος σε θερμοκρασία 340 °C.



Σχήμα 51: Σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων της κινητικής του μπαινιτικού μετασχηματισμού με τα αποτελέσματα του μοντέλου των Van Bohemen και Sietsma για ισοθερμοκρασιακή παραμονή του δείγματος σε θερμοκρασία 360 °C.



Σχήμα 52: Σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων της κινητικής του μπαινιτικού μετασχηματισμού με τα αποτελέσματα του μοντέλου των Van Bohemen και Sietsma για ισοθερμοκρασιακή παραμονή του δείγματος σε θερμοκρασία 380 °C.



Σχήμα 53: Σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων της κινητικής του μπαινιτικού μετασχηματισμού με τα αποτελέσματα του μοντέλου των Van Bohemen και Sietsma για ισοθερμοκρασιακή παραμονή του δείγματος σε θερμοκρασία 400 °C.

Μετά τους υπολογισμούς και τη σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι το μοντέλο των Van Bohemen και Sietsma μπορεί να δώσει μια πολύ καλή πρόβλεψη της κινητικής του ισοθερμοκρασιακού μπαινιτικού μετασχηματισμού για το χάλυβα που αναλύεται στην παρούσα εργασία, καθώς η προσαρμογή των αποτελεσμάτων του μοντέλου με τα πειραματικά αποτελέσματα είναι πολύ καλή.

Οι τιμές της παραμέτρου της παραμέτρου αυτοκατάλυσης, λ , δίνονται στον Πίνακα 4 για κάθε μια από τις τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες παραμονής.

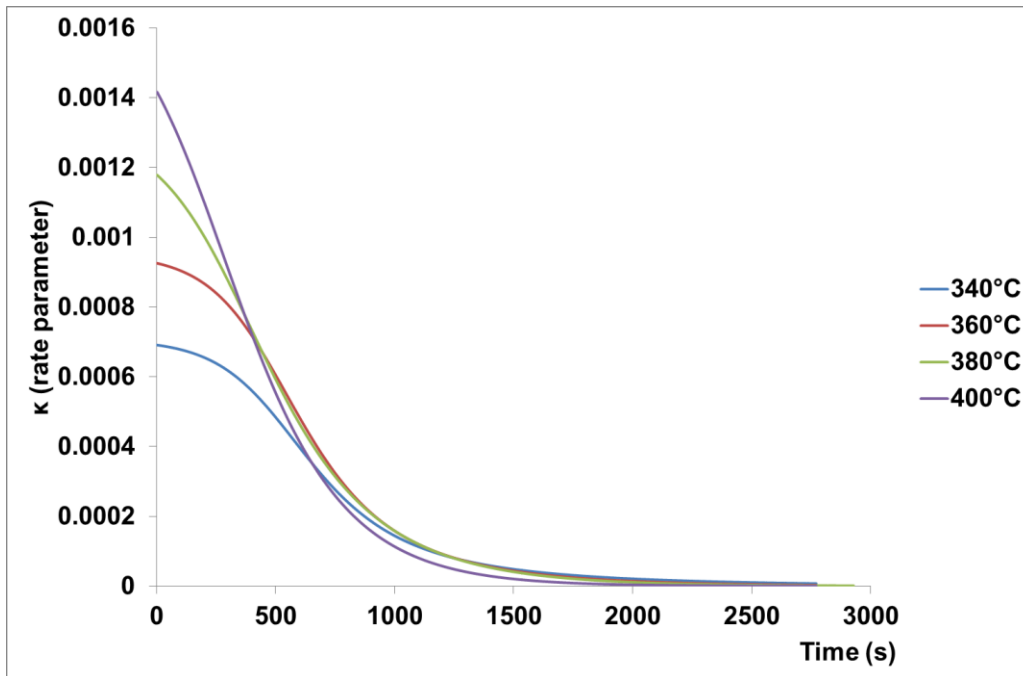
Πίνακας 4: Η τιμή της παραμέτρου της πυρηνοποίησης με αυτοκατάλυση (λ) για τις διάφορες θερμοκρασίες παραμονής των δειγμάτων στην μπαινιτική περιοχή.

Θερμοκρασία (°C)	λ
340°C	8
360°C	4.2
380°C	3
400°C	1.9

Το συμπέρασμα που βγαίνει για τον αυτοκαταλυτικό παράγοντα λ είναι ότι όσο η θερμοκρασία μεγαλώνει η τιμή του μικραίνει. Αυτό σημαίνει ότι η συνεισφορά της αυτοκατάλυσης στο σύστημα για τον μετασχηματισμό του μπαινίτη είναι μεγαλύτερη για τις χαμηλότερες θερμοκρασίες της ισοθερμοκρασιακής παραμονής των δειγμάτων που μελετούνται στην παρούσα εργασία.

Η υψηλότερη θερμοκρασία που μπορεί να υπάρξει διατμητικός μετασχηματισμός (T_h) υπολογίζεται από την εμπειρική σχέση που αναφέρεται στο Κεφάλαιο 1.10.1, και η τιμή της είναι 490 °C και για τις τέσσερις θερμοκρασίες παραμονής στην μπαινιτική περιοχή. Η τιμή του T_h μειώνεται με τον χρόνο, αφού η υπόψυξη (undercooling) έχει μικρότερη τιμή.

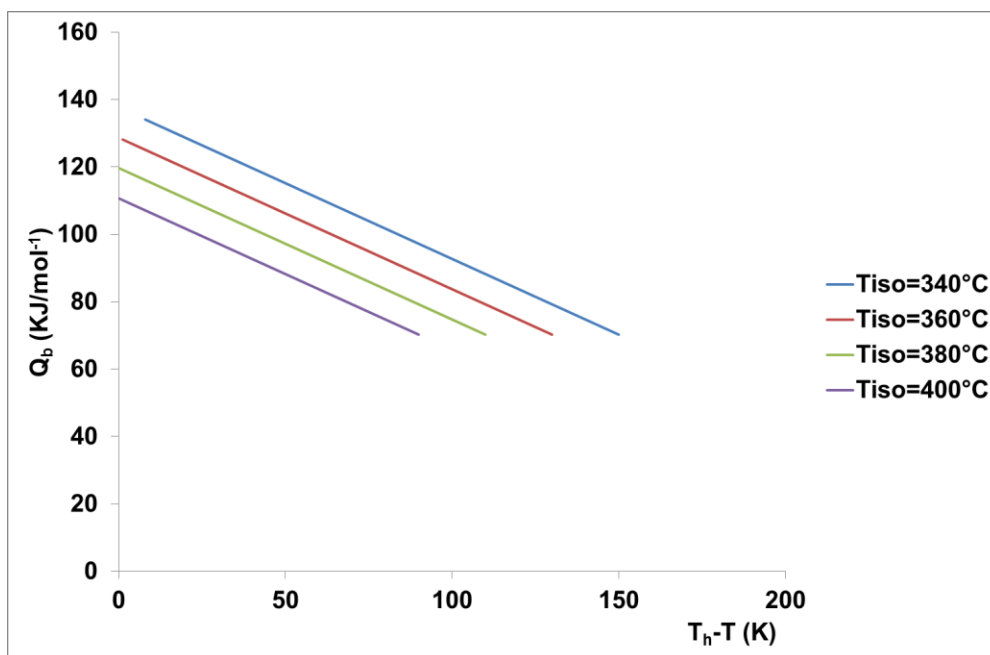
Η παράμετρος ρυθμού, k , χρησιμοποιείται για να φέρει σε συμφωνία τα πειραματικά με τα αποτελέσματα του μοντέλου. Η μεταβολή των τιμών του k συναρτήσει του χρόνου φαίνεται στο Σχήμα 54 για τις τέσσερις ισοθερμοκρασιακές παραμονές των δειγμάτων στην μπαινιτική περιοχή.



Σχήμα 54: Η μεταβολή των τιμών της παραμέτρου ρυθμού (κ) συναρτήσει του χρόνου.

Από το Σχήμα 54 φαίνεται ότι η παράμετρος κ μειώνεται με την πάροδο του χρόνου μέχρι να πάρει σχεδόν μηδενική τιμή. Όπως αναφέρεται στο Κεφάλαιο 1.10.1, το κ εξαρτάται από την ενέργεια ενεργοποίησης (Q_b), και τη μέγιστη θερμοκρασία που μπορεί να γίνει διατμητικός μετασχηματισμός (T_h). Αυτοί οι δύο παράγοντες, είναι ανάλογοι της περιεκτικότητας σε άνθρακα του ωστενίτη που αυξάνει με το πέρασμα του χρόνου. Η αύξηση της περιεκτικότητας αυτής έχει σαν αποτέλεσμα την τοπική μείωση της κινητήριας δύναμης του διατμητικού μετασχηματισμού.

Το Σχήμα 55 δείχνει την μεταβολή της ενέργειας ενεργοποίησης συναρτήσει της υπόψυξης (undercooling, $T_h - T$).



Σχήμα 55: Η ενέργεια ενεργοποίησης (Q_b) συναρτήσεως της υπόψυξης (undercooling) για κάθε μία από τις τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες παραμονής στην μπαινιτική περιοχή.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 55, το Q_b μειώνεται γραμμικά με την υπόψυξη (undercooling) και για τις τέσσερις θερμοκρασίες παραμονής στην μπαινιτική περιοχή. Οι μέγιστες και οι μικρότερες τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης για κάθε θερμοκρασία παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.

Πίνακας 5: Οι διάφορες τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης για τις τέσσερις θερμοκρασίες παραμονής στην μπαινιτική περιοχή.

Θερμοκρασία ($^\circ\text{C}$)	Ενέργεια ενεργοποίησης Q_b στην αρχή (KJ/mol-1)	Μέγιστη ενέργεια ενεργοποίησης (KJ/mol $^{-1}$)
340	70.25	134
360	70.25	128
380	70.25	120
400	70.25	111

Στην αρχή η ενέργεια ενεργοποίησης είναι η ίδια σε όλες τις περιπτώσεις, επειδή εξαρτάται μόνο από τη χημική σύσταση και την περιεκτικότητα σε άνθρακα του ωστενίτη, τα οποία στην αρχή είναι τα ίδια. Για θερμοκρασίες κοντά στο T_h , το Q_b έχει τη μέγιστη τιμή που μπορεί να έχει, η οποία φαίνεται στον Πίνακα 5.

Κεφάλαιο 4

4.1 Συμπεράσματα

Δείγματα χάλυβα με χημική σύσταση 0.25 C - 3 Mn - 1.5 Si, τα οποία παράγονται στο ερευνητικό κέντρο OCAS στο Βέλγιο, αναλύθηκαν στην παρούσα εργασία, με σκοπό να διερευνηθεί και να γίνει κατανοητή η κινητική του ισοθερμοκρασιακού μπαινιτικού μετασχηματισμού.

Το πρώτο συμπέρασμα προέρχεται από τις καμπύλες των πειραμάτων διαστολομετρίας. Φαίνεται ότι καθώς η θερμοκρασία παραμονής των δειγμάτων ισοθερμοκρασιακά στην μπαινιτική περιοχή αυξάνεται, το τελικό κλάσμα όγκου του μπαινίτη στις τελικές μικροδομές των δειγμάτων μειώνεται. Επιπλέον, στις υψηλότερες θερμοκρασίες σχηματίζεται περισσότερος μαρτενσίτης κατά την τελική βαφή, γεγονός που σχετίζεται με την σταθερότητα του ωστενίτη. Μπορεί να εξαχθεί επίσης το συμπέρασμα ότι ο ρυθμός σχηματισμού του μπαινίτη είναι ταχύτερος στις υψηλότερες θερμοκρασίες.

Από την ανάλυση των δειγμάτων στο οπτικό μικροσκόπιο (LOM) καθώς και στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα ότι ο μπαινίτης που σχηματίζεται παρουσιάζει δύο διαφορετικές μορφολογίες, στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες σχηματίζεται με την μορφή βελονοειδούς μπαινίτη και στις μικρότερες θερμοκρασίες με τη μορφή πλακοειδούς μπαινίτη. Επίσης, παρουσιάζονται κάποια καρβίδια του σιδήρου στην μικροδομή των δειγμάτων παρά την υψηλή περιεκτικότητα σε πυρίτιο του εξεταζόμενου χάλυβα. Από τις μικροδομές που πάρθηκαν από το οπτικό μικροσκόπιο,

χρησιμοποιώντας την τεχνική ανάλυσης εικόνας, υπολογίστηκε το άθροισμα του υπολειπόμενου ωστενίτη και του μαρτενσίτη που υπάρχουν στις τελικές μικροδομές για όλα τα δείγματα. Τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με αυτά που παίρνουμε από το διαστολόμετρο, καθώς δείχνουν ότι σχηματίζεται περισσότερος μπαινίτης στις μικρότερες θερμοκρασίες.

Χρησιμοποιώντας το μοντέλο μετατροπής (conversional model), συμπεραίνουμε ότι τα καρβίδια του σιδήρου εξακολουθούν να παίζουν σημαντικό ρόλο στο τελικό κλάσμα της φάσης του μπαινίτη που λαμβάνεται από τις θερμικές κατεργασίες, αφού όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα του συγκεκριμένου μοντέλου, τα πειραματικά δεδομένα κάνουν την καλύτερη προσαρμογή με αυτά που λαμβάνονται από το μοντέλο με την παραδοχή ότι έχουμε το μέγιστο θερμοδυναμικά ποσοστό σεμενίτη (καρβιδίων του σιδήρου) στο δείγμα.

Τέλος, από το μοντέλο των Van Bohemen και Sietsma μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα ότι η πυρηνωποίηση με αυτοκατάλυση επηρεάζει περισσότερο το σχηματισμό της φάσης του μπαινίτη στις μικρότερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με τις μεγαλύτερες. Ένα ακόμη συμπέρασμα είναι ότι αυτό το μοντέλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για χάλυβες με υψηλή περιεκτικότητα σε πυρίτιο, εκτός από χάλυβες χαμηλού πυριτίου που είχε σχεδιαστεί αρχικά, αφού τα αποτελέσματα του μοντέλου είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τα πειραματικά, μόνο με την χρήση δύο παραμέτρων προσέγγισης, την παράμετρο της αυτοκατάλυσης λ και την περιεκτικότητα σε άνθρακα του μπαινιτικού φερρίτη (που επηρεάζει την παράμετρο ρυθμού, κ).

5. Βιβλιογραφία

- [1] A.K. Sinha, *Ferrous Physical Metallurgy*, Butterworths, London, 1989.
- [2] C.S. Roberts, Effect of Carbon on the Volume Fractions and Lattice Parameters of Retained Austenite and Martensite, *Trans. TMSAIME*, Vol 197, 1953, p 203.
- [3] Anil Sinha, “Physical Metallurgy Handbook”, McGraw-Hill Handbooks, 2002.
- [4] George Kauss, “Steels Processing, Structure and Performance”, 2005.
- [5] M.C. Flemings, “Solidification Processing”, McGraw-Hill, New York, 1974.
- [6] I.V. Samarasekera, “Discovery—The Cornerstone of Research in Continuous Casting of Steel Billets”, *The Brimacombe Memorial Symposium*, G.A. Irons and A.W. Cramb, Ed., The Metallurgical Society of CIM (MetSoc), 2000, p 399–419.
- [7] C.S. Barrett and T.B. Massalski, *Structure of Metals*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 1966.
- [8] R. E. Reed-Hill and G. J. Abbaschian, *Physical Metallurgy Principles*, PWS-Kent, Boston, 1992.
- [9] M. Hansen (ed.), *Constitution of Binary Alloys*, 2d ed., McGraw-Hill, New York, 1958.
- [10] *Metals Handbook*, vol. 8, 8th ed., ASM, Metals Park, Ohio, 1972.
- [11] C. F. Walton, *Encyclopaedia of Materials Science and Engineering*, Pergamon, Oxford, 1986, pp. 529–537.
- [12] *Heat Treating Handbook*, volume 4, ASM, 1991

- [13] R. Manna, "Time Temperature Transformation (TTT) Diagrams", Tata Steel-TRAERF Faculty Fellowship Visiting Scholar, Department of Metallurgical Engineering Institute of Technology, Banaras Hindu University, India
- [14] D.T. Llewellyn and R.C. Hudd, "Steels: Metallurgy and Applications", Third Edition, 1995
- [15] Cias, "Phase Transformation Kinetics and Hardenability of Medium Carbon Alloy Steels", Climax Molybdenum Co., Greenwich, Connecticut.
- [16] Atkins, "Atlas of Continuous Cooling Transformation Diagrams", British Steel.
- [17] Howard E. Boyer, "Practical Heat Treating" (American Society for Metals, 1987) p.1
- [18] William D. Callister, David G. Rethwisch, "Materials Science and Engineering" 8th edition
- [19] Haidemenopoulos, Dept. of Mechanical & Industrial Engineering, University of Thessaly, Volos/Greece, online lectures (In Greek)
- [20] Giannis D. Xrisoulakis, Dimitris I. Pantelis, "Science and Technology of metal materials" 2th edition, Athens 2008 p.474 (In Greek)
- [21] George E. Totten, "Steel Heat Treatment Handbook" 2th edition.
- [22] <http://practicalmaintenance.net/?p=1329>
- [23] M.-X. Zhang, P.M. Kelly, Crystallography of spheroidite and tempered martensite, Acta Materialia, Volume 46, Issue 11, 1 July 1998, Pages 4081–4091.
- [24] <http://mechanicalengineeringart.blogspot.nl/2011/07/spheroidizing.html>
- [25] Online lectures of "Micromachining and Manufacturing Modeling Lab", Technical University of Crete, Greece (In Greek)

- [26] Todd, Robert H., Dell K. Allen, and Leo Alting. Manufacturing Processes Reference Guide. 1st. Ed. New York: Industrial Press Inc., bharani 1994
- [27] Heat Treating Handbook, volume 4, ASM , 1991
- [28] Tool and Manufacturing Engineers Handbook, Vol 3, 4th ed., Society of Manufacturing Engineers, 1985, p 10-25. Originally in Practical Metallurgy for Engineers, 5th ed., E.F. Houghton & Co., 1952
- [29] Degarmo, E. Paul; Black, J T.; Kohser, Ronald A. (2003), Materials and Processes in Manufacturing (9th ed.), Wiley
- [30] Van Melick, H. G. H.; Govaert, L. E.; Meijer, H. E. H. (2003), "On the origin of strain hardening in glassy polymers", Polymer 44 (8)
- [31] Smith, William F.; Hashemi, Javad (2006), Foundations of Materials Science and Engineering (4th ed.), McGraw-Hill
- [32] S. Zhang and C. Wu, Ferrous Materials, Metallurgical Industry Press, Beijing, 1992.
- [33] A.K. Sinha, Ferrous Physical Metallurgy, Butterworths, London, 1989.
- [34] H.E. Boyer, in Fundamentals of Ferrous Metallurgy, Course 11, Lesson 12, Materials Engineering Institute, ASM International, Materials Park, OH, 1981.
- [35] R.B. Ross, Metallic Materials Specification Handbook, 4th ed., Chapman & Hall, London, 1992.
- [36] C.W. Wegst, Stahlschlüssel (Key to Steel), Verlag Stahlschlüssel Wegst GmbH, 1992.
- [37] R.W.K. Honeycombe, Steels—Microstructure and Properties, Adward Arnold, London, 1982.
- [38] C.W. Wegst, Stahlschlüssel (Key to Steel), Verlag Stahlschlüssel Wegst GmbH, 1992.

- [39] W.J. McG. Tegart and A. Gittins, in *Sulfide Inclusions in Steel*, J.T. Deabradillo and E. Snape, Eds., American Society for Metals, Cleveland, OH, 1975, p. 198.
- [40] C.W. Kovach, in *Sulfide Inclusions in Steel*, J.T. Deabradillo and E. Snape, Eds., American Society for Metals, Cleveland, OH, 1975, p. 459.
- [41] C. F. Walton, *Encyclopaedia of Materials Science and Engineering*, Pergamon, Oxford, 1986, pp. 529–537.
- [42] W.C. Leslie, *The Physical Metallurgy of Steels*, McGraw-Hill, New York, 1981.
- [43] D. Brovoksbank and K.W. Andraws, *JISI* 206: 595 (1968).
- [44] G. Krauss, *Steels—Heat Treatment and Processing Principles*, ASM International, Materials Park, OH, 1990.
- [45] George E. Totten, “*Steel Heat Treatment Handbook*” 2th edition
- [46] Anon., *Classification and designation of carbon and low-alloy steels*, ASM Handbook, 10th ed., Vol. 1, ASM International, Materials Park, OH, 1990, pp. 140–194
- [47] E.C. Bain and H.W. Paxton, *Alloying Elements in Steel*, American Society for Metals, Cleveland, OH, 1966.
- [48] C.M. Lyne and A. Kazak, *Trans. ASM* 61: 10 (1968).
- [49] M.J.U.T. Van Wijngaarden and G.P. Visagie, in *Proceedings of the 79th Steelmaking Conference*, Vol. 79, Pittsburgh Meeting, March 24–27, pp. 627–631.
- [50] H. Matsuka, K. Osawa, M. Ono, and M. Ohmura, *ISIJ Int.* 37: 255–262 (1997).
- [51] C. Zener, *Trans. AIMME*, 167, 1946, 550–95.

- [52] A. Hultgren, *Trans. ASM*, 39, 1947, 915–1005.
- [53] H.I. Aaronson, *Decomposition of Austenite by Diffusional Processes*, Interscience, New York, 1962.
- [54] C.A. Dube', Ph.D. Thesis, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, PA, 1948.
- [55] C.A. Dube', H.I. Aaronson, and R.F. Mehl, *Rev. de Met.*, 55, 1958, 201.
- [56] W.T. Reynolds, Jr., M. Enomoto, and H.I. Aaronson, *The Proeutectoid Reaction*, in *The Proceedings of an International Conference on Phase Transformations in Ferrous Alloys*, A.R. Marder and J.I. Goldstein, Eds., 1988.
- [57] R.W.K. Honeycombe and H.K.D.H. Bhadeshia, *Steels, Microstructure, and Properties*, 2nd ed., Edward Arnold, London, 1995.
- [58] George E. Totten, "Steel Heat Treatment Handbook" 2th edition.
- [59] http://cml.postech.ac.kr/2008/Steel_Microstructure/SM2.html
- [60] H.I. Aaronson, *Metall. Trans. A*, 24A, 1993, 241–76.
- [61] G. Spanos, W.T. Reynolds, Jr., and R.A. Vandermeer, *Metall. Trans. A*, 22A, 1991, 1367–80.
- [62] H.K.D.H. Bhadeshia, L.-E. Svensson, and B. Gretoft, *Acta Metall.*, 33, 1985, 1271–83.
- [63] R. Trivedi, *Metall. Trans.*, 1, 1970, 921.
- [64] R. Trivedi, *Acta Metall.*, 18, 1970, 287.
- [65] J.S. Bowles and J.K. Mackenzie, *Acta Metall.*, 2, 1954, 129.
- [66] M.S. Wechsler, D.S. Lieberman, and T.A. Read, *Trans. AIMME*, 197, 1953, 1503.
- [67] H.K.D.H. Bhadeshia, *Met. Sci.*, 16, 1982, 159–65.

- [68] Martensite—A Tribute to Morris Cohen, G.B. Olson and W.S. Owen, Eds., ASM International, Materials Park, OH, 1992.
- [69] R.W.K. Honeycombe and H.K.D.H. Bhadeshia, Steels, Microstructure, and Properties, 2nd ed., Edward Arnold, London, 1995.
- [70] E. S. Davenport and E. C. Bain, transformation of austenite at constant subcritical temperatures, Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers 90 (1930) 117
- [71] V. G. Paranjpe and D. D. Kaushal, Trans. Indian Inst. Met., TP 55, vol. 5, 1951, p. 147.
- [72] J. W. Christian and D. V. Edmonds, in Proceedings of the International Conference on Phase Transformations in Ferrous Alloys, eds. A. R. Marder and J. I. Goldstein, TMS-AIME, Warrendale, Pa., 1984, pp. 293–325
- [73] W. T. Reynolds, Jr., S. K. Liu, F. J. Li, S. Hartfield, and H. I. Aaronson, Met. Trans., vol. 21A, 1990, pp. 1479–1491.
- [74] F.G. Caballero, M.K. Miller, C. Garcia-Mateo, J. Cornide, Journal of Alloys and Compounds, (2012).
- [75] H.K.D.H. Bhadeshia, IOM Communications Ltd, London, 2001, pp. 479.
- [76] R. F. Mehl. Mechanism and rate of decomposition from austenite. In Hardenability of Alloy Steels, pages 1–65. ASM, 1939.
- [77] R. W. K. Honeycombe and H. K. D. H. Bhadeshia. Steels: Microstructure and Properties. Edward Arnold, 2nd edition, 1995.
- [78] R. F. Hehemann. The bainite transformation. In H.I. Aaronson and V.F. Zackay, editors, Phase transformations, pages 397–432. ASM, 1970.
- [79] Santofimia MJ, Caballero FG, Capdevilla C. Garcia-Mateo C, Garcia de Andres C, Mater. Trans. 2006, 47:1492-500.

- [80] S.M.C. van Bohemen, J. Sietsma, International Journal of Materials Research, 99 (2008) 739-747
- [81] S.M.C Van Bohemen, D.N. Hanlon, A physically based approach to model the incomplete bainitic transformation in high-Si steels, Int. J. Mat. Res. (formerly Z. Metallkd.) 103 (2012) 8
- [82] S.M.C. Van Bohemen, J. Sietsma, Effect of composition on kinetics of athermal martensite formation in plain carbon steels, Materials Science and Technology, 2009 vol 25 No 8 1009-1012
- [83] S.M.C Van Bohemen, Modelling start curves of bainite formation, Metallurgical and Materials Transactions A, 2009.
- [84] Natalia Luzginova, "Microstructure and Transformation Kinetics in Bainitic Steels", TU Delft Phd Thesis, Delft 2008 p.16
- [85] S.J. Lee, M.T. Lusk, and Y.K. Lee, "Conversional model of transformation strain to phase fraction in low alloy steels", Acta Materialia, 2007, vol. 55, pp. 875-82
- [86] M. Jung, S.J. Lee, and Y.K. Lee, "Microstructural and dilatational changes during tempering and tempering kinetics in martensitic medium-carbon steel", Metallurgical and materials transactions A, 2009, vol. 40A, pp. 551-559
- [87] T.A. Kop, J. Sietsma, and S. van der Zwaag, "Dilatometric analysis of phases transformations in hypo-eutectoid steels", Journal of materials science, 2001, vol. 36, pp. 519-526
- [88] Rasband, W.S., ImageJ, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <http://imagej.nih.gov/ij/>, 1997-2014.