

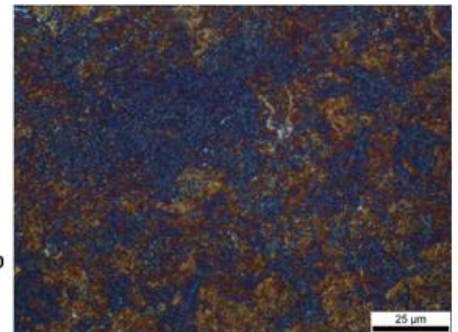
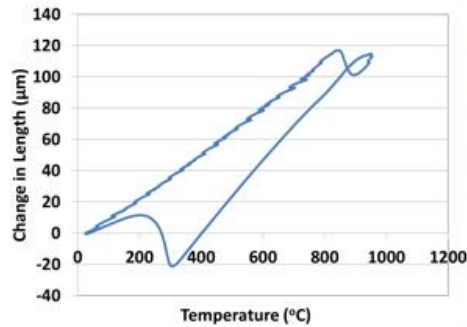
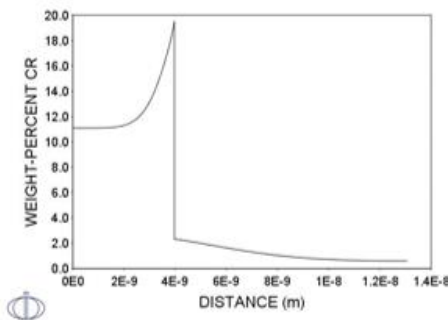


ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ

## Προσομοίωση της εξέλιξης της μικροδομής κατά τη διάρκεια τάχιστων θερμικών κύκλων

Διπλωματική Εργασία

**Μαριάνθη Μπουζούνη**



Επιβλέπων: Dr. – Ing. Σπύρος Παπαευθυμίου, Επίκουρος Καθηγητής





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ

## Προσομοίωση της εξέλιξης της μικροδομής κατά τη διάρκεια τάχιστων θερμικών κύκλων

Διπλωματική Εργασία

**Μαριάνθη Μπουζούνη**

Επιβλέπων: Dr. – Ing. Σπύρος Παπαευθυμίου, Επίκουρος Καθηγητής

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις 18/7/2016

Γ. Φούρλαρης, Καθηγητής .....(Υπογραφή)

Δ. Πάνιας, Καθηγητής .....(Υπογραφή)

Σπ. Παπαευθυμίου, Επικ. Καθηγητής .....(Υπογραφή)



## Περιεχόμενα

Ευχαριστίες .....	7
Εισαγωγή.....	9
Περίληψη .....	11
Abstract.....	11
Synopsis .....	13
Μέρος Πρώτο.....	18
Θεωρητικό υπόβαθρο .....	18
Κεφάλαιο I - Θεωρητικό υπόβαθρο .....	19
I.1. Κοινοί ή ανθρακούχοι χάλυβες .....	19
I.2. Το διάγραμμα θερμοδυναμικής ισορροπίας Σιδήρου – Άνθρακα .....	19
I.3. Εισαγωγικά στοιχεία για τις θερμικές κατεργασίες χαλύβων .....	25
I.4. Φάσεις και μικρογραφικά χαρακτηριστικά των χαλύβων .....	33
I.4.1. Μετασχηματισμός ωστενίτη – φερρίτη.....	33
I.4.2. Μορφολογίες φερρίτη.....	34
I.4.3. Μπαινίτης.....	37
I.4.4. Μαρτενσίτης.....	38
Κεφάλαιο II: Μοντελοποίηση .....	42
II.1. Μέθοδος CALPHAD.....	42
II.2. DICTRA .....	45
Κεφάλαιο III: Βιβλιογραφική ανασκόπηση.....	48
III. 1. Προηγμένοι Χάλυβες Υψηλής Αντοχής Advanced High Strength Steels .....	48
III.1.1. DP steels.....	49
III.1.2. TRIP steels .....	52
III.1.3. MART steels.....	54
III.2. Τάχιστοι θερμικοί κύκλοι (Ultra-Fast Processing).....	55
III.2.1. Θερμικός κύκλος .....	57
III.2.2 Επίδραση του ρυθμού αναθέρμανσης.....	57
III.2.3 Εξέλιξη της μικροδομής.....	58
Μέρος Δεύτερο .....	59
Πειραματικό - Μοντελοποίηση.....	59
Κεφάλαιο IV: Πειραματικό .....	60

---

<b>IV.1. Πειραματική διαδικασία</b> .....	60
<b>IV.1.1. Μελετώμενο υλικό</b> .....	60
<b>IV.1.2. Διαστολομετρία</b> .....	60
<b>IV.1.4. Οπτική μικροσκοπία</b> .....	63
<b>IV.1.5. Color-Etching</b> .....	63
<b>IV.1.6 Σκληρομέτρηση</b> .....	64
<b>IV.2. Αποτελέσματα Πειραματικής Διαδικασίας</b> .....	65
<b>IV.2.1. Αποτελέσματα διαστολομετρίας</b> .....	65
<b>IV.2.2. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού μικροδομής</b> .....	67
<b>Κεφάλαιο V: Μοντελοποίηση</b> .....	70
<b>V.1.1. Thermocalc-DICTRA</b> .....	70
<b>V.1.2. Μελέτη αναθέρμανσης</b> .....	71
V.1.3. Μελέτη παραμονής στον ωστενίτη (peak temperature) .....	73
<b>V.2. Αποτελέσματα μοντελοποίησης με Thermocalc-Dictra</b> .....	75
<b>V.2.1. Αποτελέσματα μελέτης αναθέρμανσης με τη χρήση Dictra</b> .....	75
<b>V.2.2. Σύσταση μικροδομής στον ωστενίτη (peak temperature)</b> .....	89
<b>Μέρος Τρίτο</b> .....	96
<b>Συζήτηση για τα αποτελέσματα – Συμπεράσματα και προτάσεις για περαιτέρω έρευνα</b> .....	96
<b>Κεφάλαιο VI.1: Συζήτηση για τα αποτελέσματα</b> .....	97
<b>Κεφάλαιο VI.2: Συμπεράσματα</b> .....	99
<b>Κεφάλαιο VI.3: Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα</b> .....	100
<b>VIII. Βιβλιογραφία</b> .....	101

## Ευχαριστίες

Ευχαριστώ θερμά τον καθηγητή μου κ. Dr. – Ing. Σπ. Παπαευθυμίου για την πολύτιμη καθοδήγησή του, την άψογη συνεργασία, την υποστήριξη της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας στην εταιρεία «ΕΛΚΕΜΕ Α.Ε.» και την καθοριστική συμβολή του για την παροχή λογισμικού από την εταιρεία Thermocalc, με την χρήση του οποίου διενήργησα την επιστημονική μου μελέτη.

Ευχαριστώ τον κ. Κ.Γούλα, υποψήφιο διδάκτορα του TU Delft για τις υποδείξεις του, κυρίως, στο κομμάτι της διαστολομετρίας.

Ευχαριστώ θερμά την εταιρεία Thermocalc για την παροχή λογισμικού δωρεάν για 3 μήνες. Χωρίς τη συμβολή τους δεν θα ήταν δυνατή η εκκίνηση και τελικά η διενέργεια και ολοκλήρωση της μοντελοποίησης στα πλαίσια της διπλωματικής μου εργασίας.

Ευχαριστώ θερμά τη διοίκηση της εταιρείας «ΕΛΚΕΜΕ Α.Ε.» και συγκεκριμένα τους κ.κ. Κ. Δανηλίδη, Αθ. Μηλιώκα, Γ. Πανταζόπουλο, που επέτρεψαν τη διενέργεια εργαστηριακών δοκιμών στο πλαίσιο της εργασίας μου χρησιμοποιώντας τις εγκαταστάσεις της εταιρείας.

Ευχαριστώ, επίσης, τους κ.κ. Αθ. Βαζδερβανίδη, Α. Ρίκο και Α. Αντωνόπουλο για την τεχνική εκπαίδευση και την βοήθειά τους αντίστοιχα. Ιδιαίτερα και κυρίως ευχαριστώ τον κ. Ε. Γαβαλά, υποψήφιο διδάκτορα Ε.Μ.Π., με τον οποίο έχω την χαρά να συνεργάζομαι καθημερινά για την επιστημονική συζήτηση και τις εύστοχες παρατηρήσεις του.

Ιδιαίτερα θέλω να ευχαριστήσω τους γονείς μου για την κατανόηση και την υποστήριξη τους στα έτη των σπουδών μου και ειδικά το τελευταίο διάστημα, που εκπόνησα την Διπλωματική Εργασία μου.





## Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια, η ανάγκη για χαμηλότερη κατανάλωση καυσίμων προκειμένου να μειωθούν οι εκπομπές ρύπων, έχει οδηγήσει την αυτοκινητοβιομηχανία σε χρήση προηγμένων χαλύβων υψηλής αντοχής (Advanced High Strength Steels – AHSS) [1], που διατηρούν σε χαμηλά επίπεδα το συνολικό βάρος του αυτοκινήτου και, επιπλέον, καλύπτουν τα πρότυπα για την ασφάλεια των επιβατών.

Οι χάλυβες AHSS έχουν ανώτερες μηχανικές ιδιότητες από τους συμβατικούς χάλυβες (μέγιστη εφελκυστική αντοχή 0,8-1,4 GPa, ολκιμότητα 8-20%), κάτι που οφείλεται στη χημική σύσταση και στο συνδυασμό μαλακών και σκληρών φάσεων, που προκύπτουν μετά από πολύπλοκους θερμικούς κύκλους συνεχούς ανόπτησης και ελεγχόμενης απόψυξης. Μηχανισμοί ισχυροποίησης όπως με στερεό διάλυμα, με καρβίδια, που προκαλούν την αγκίστρωση διαταραχών κατά τη μορφοποίηση, φαινόμενα όπως μετασχηματισμός φάσης ή η δημιουργία διδυμιών κατά την παραμόρφωση (φαινόμενο πλαστικότητας εκ μετασχηματισμού – TRIP: TRansformation Induced Plasticity και TWIP: TWinning Induced Plasticity αντίστοιχα) χρησιμοποιούνται για την ενίσχυση των μηχανικών τους ιδιοτήτων. Επιπλέον, το ποσοστό υπολειπόμενου ωστενίτη ή/ και μαρτενσίτη επηρεάζει τις μηχανικές ιδιότητες των χαλύβων AHSS [2] [3] [4] [5]. Πρόσφατες έρευνες, επικεντρώνονται στην αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων των AHSS με εξαιρετικά λεπτόκοκκη (νανοδομή) μικροδομή μπαινιτικού φερρίτη (nanostructured bainite) [6]. Ωστόσο η παραγωγή χαλύβων AHSS απαιτεί πολλά βήματα και ακριβές κραματικές προσθήκες (π.χ. υψηλές περιεκτικότητες Mn στους χάλυβες TWIP).

Πρόσφατα οι Lolla κ.α. [7] ανέπτυξαν την μέθοδο «Flash Process», όπως την ονόμασαν, με την οποία μετά από τάχιστη θερμική κατεργασία (<10sec), η οποία περιλαμβάνει τάχιστη θέρμανση και βαφή στο νερό, οι ειδικοί κραματωμένοι χάλυβες (πχ. AISI 4130, χάλυβας παραπλήσιος με τον 42CrMo4) αποκτούσαν μηχανικές ιδιότητες ανώτερες από τους χάλυβες AHSS (μέγιστη εφελκυστική αντοχή 1,5-2 GPa και 5 – 8% ολκιμότητα) σε ένα βήμα. Σύμφωνα με τους συγγραφείς, οι υψηλές μηχανικές ιδιότητες οφείλονταν στην παρουσία μικτής μπαινιτική και μαρτενσιτικής μικροδομής. Η διαλεύκανση των μηχανισμών, που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια του τάχιστου θερμικού κύκλου μπορεί να οδηγήσει στο σχεδιασμό νέου κράματος κατάλληλου για τον συγκεκριμένο ραγδαίο θερμικό κύκλο.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η ανάλυση της εξέλιξης της μικροδομής κατά τη διάρκεια μιας τάχιστης θερμικής κατεργασίας σε χάλυβα 42CrMo4. Ο τάχιστος θερμικός κύκλος έγινε με διαστολομετρία, ενώ με χρήση Thermocalc και Dictra έγινε προσομοίωση της διάχυσης των κραματικών στοιχείων στο στάδιο της τάχιστης θέρμανσης και της παραμονής στην θερμοκρασία ωστενιτοποίησης για να μελετηθούν οι μετασχηματισμοί φάσεις όταν η διάχυση είναι περιορισμένη.



## Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η εξέλιξη της μικροδομής κατά τη διάρκεια τάχιστων θερμικών κύκλων (<10sec) προκειμένου να γίνουν κατανοητά τα φαινόμενα, που λαμβάνουν χώρα και οδηγούν σε συνδυασμό υψηλής αντοχής και ολκιμότητας. Για το σκοπό αυτό, μελετήθηκαν τρία (3) δείγματα χάλυβα 42CrMo4 αρχικής μικροδομής εναλλασσομένων λωρίδων φερρίτη και περλίτη εκ των οποίων τα δύο είχαν υποστεί τάχιστους θερμικούς κύκλους μέσω της διαστολομετρίας. Το δείγμα, που είχε παραμείνει για μεγαλύτερη διάρκεια στην περιοχή του ωστενίτη είχε μικροδομή πλήρως μαρτενσιτική ενώ το δείγμα, το οποίο υπέστη ραγδαία αναθέρμανση και άμεση βαφή αποτελούνταν από πλακίδια μαρτενσίτη και μπαινίτη, ενώ υπήρχαν ενδείξεις για αδιάλυτα καρβίδια ή/και υπολειπόμενο ωστενίτη. Η εξέλιξη της μικροδομής μελετήθηκε μέσω μοντελοποίησης στο στάδιο της ραγδαίας αναθέρμανσης και της ωστενιτοποίησης του θερμικού κύκλου του τελευταίου δοκιμίου με Thermocalc και DICTRA. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης έδειξαν ότι ο περιορισμένος χρόνος εμποδίζει την διάχυση των κραματικών στοιχείων στη μικροδομή με αποτέλεσμα να συγκεντρώνονται στη διεπιφάνεια των καρβιδίων με τη μητρική φάση εμποδίζοντας με αυτόν τον τρόπο τη διαλυτοποίηση των καρβιδίων και οδηγώντας σε χημική ετερογένεια. Στο στάδιο της βαφής τα αδιάλυτα καρβίδια λειτουργούν ως θέσεις πυρηνοποίησης οδηγώντας σε μια εξαιρετικά λεπτόκοκκη μικροδομή ενώ η χημική ετερογένεια ελέγχει τους μετασχηματισμούς φάσεις (μπαινιτικό και μαρτενσιτικό).

## Abstract

In the present diploma thesis the microstructural evolution during rapid thermal cycles (<10 sec) has been studied in order to understand the mechanisms, which lead to a combination of increased strength and ductility. For this purpose three (3) samples of 42CrMo4 steel, with microstructure of altering bands of pearlite and ferrite, two of which had undergone rapid thermal cycles via dilatometry were studied. The sample with the longer austenitisation and higher temperature in the austenite field gained a fully martensitic microstructure after quenching, while the sample with rapid thermal cycle and peak austenitisation, gained a mixture of martensite and bainite after quenching; undissolved carbides were found and some minor indications of retained austenite were found in the microstructure. The microstructural evolution during the stage of rapid heating as well as at the stage of peak austenization of the rapid thermal cycle was simulated and studied with the use of Thermocalc and DICTRA. The results of the simulation indicate that the limited time inhibits diffusion and the alloying elements segregate at grain boundaries of carbides impeding their dissolution and leading to an overall chemical heterogeneity. During quenching, the undissolved carbides act as nucleation points leading to extremely refined microstructure, while the chemical heterogeneity controls the phase transformations (bainite and martensite).



## Synopsis

### Simulation of the Microstructural Evolution during an Ultra – Fast Heat Treatment (UFHT)

Nowadays the automotive industry is faced with the challenge of complying with the passenger's safety standards while maintaining fuel efficiency and minimizing emissions. The most promising route to achieve these objectives is to minimize the overall car weight. For this purpose, the family of Advanced High Strength Steels has been developed with increased mechanical properties than conventional steels. These steels show good formability while maintaining high strength values. The enhanced mechanical properties are attributed in multiphase microstructure consisting of ferrite, bainite, martensite and austenite. Nowadays, steel development does not rely on ferrite grain refinement alone.

Strengthening mechanisms such as solid solution, carbide precipitation causing dislocation generation and slip, transformation or twinning during deformation are well established and fully incorporated in industry. In addition, modifications in martensite morphology and microstructures containing bainite and martensite have been reported to increase both toughness and ductility. However, complex and energy consuming heat treatments must be implemented to obtain these microstructures or even expensive alloying additions (e.g. Mn). For this reason, the need for producing low – cost and advanced steel development is imminent.

Current attempts focus on obtaining a good combination of strength and ductility. This is achieved via ultra – fine grained nano – precipitated hardened phases mainly ferritic and bainitic, mixtures of retained austenite with martensite and distribution of dislocations. Another promising approach to achieve high strength with increased ductility has led to the development of flash processing i.e. rapid heating, short holding time at the austenisation temperature and quenching which results in mixed microstructure of martensite and bainite exhibiting superior mechanical properties than advanced high strength steels (e.g. 1,4 – 1,5GPa for yield strength (YS), 1,8 – 2,0GPa for tensile strength (TS) and 5 – 8% for total elongation). The understanding of the mechanisms that exist at ultra – fast thermal cycle will lead in the development of a new alloy free from expensive additions with mechanical properties adequate of AHSS produced in one step.

For this purpose, an ultra – fast thermal cycle was carried out in two samples of a 42CrMo4 steel via dilatometer. The samples were examined in Light Optical Microscopy. The dilatometry results indicate that due to high heating rate the  $A_1$  and  $A_3$  are substantially increased (**Figure 1, Figure 2**).

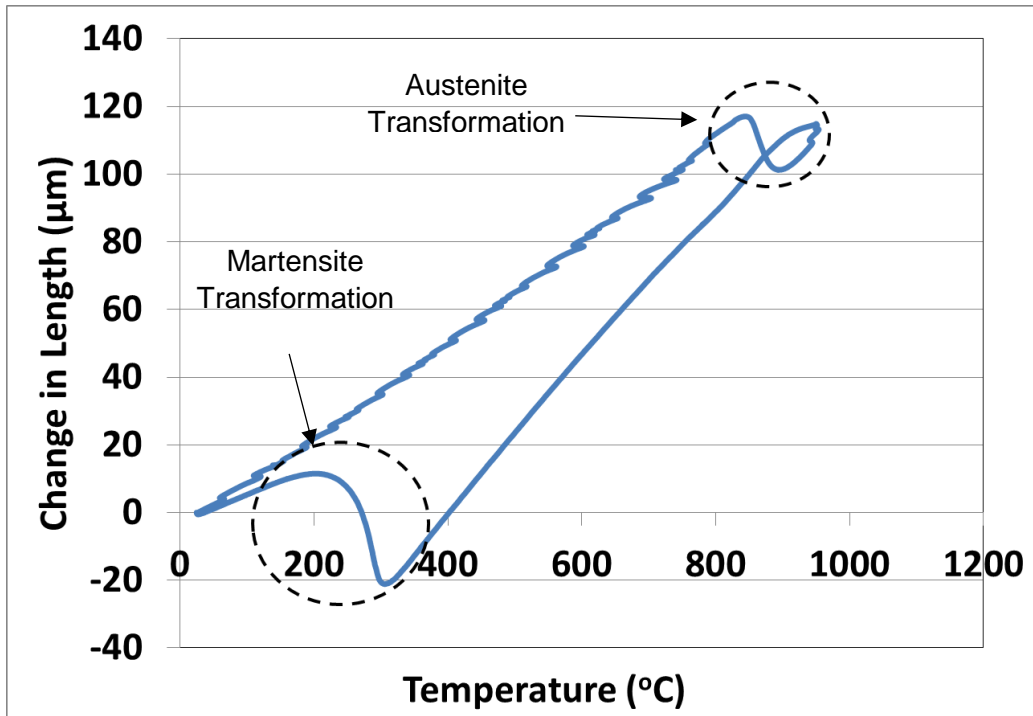


Figure 1: Dilatometry curve of the sample with the smaller isothermal holding at peak temperature. Phase transformations also are indicated in the diagram.

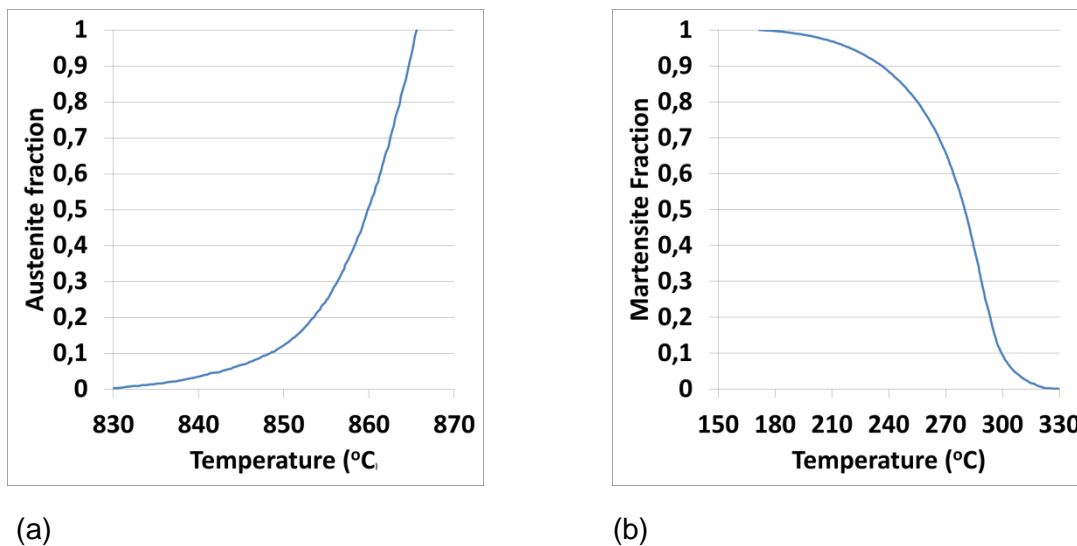
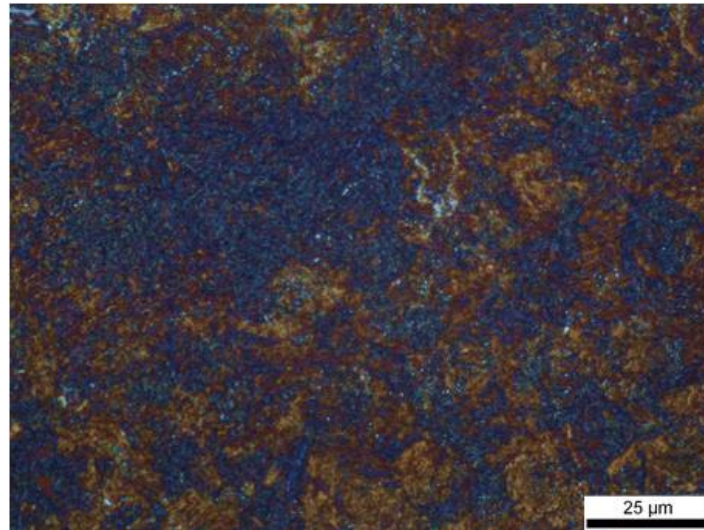


Figure 2: Percentage of austenite and martensite as a function of temperature during transformations.

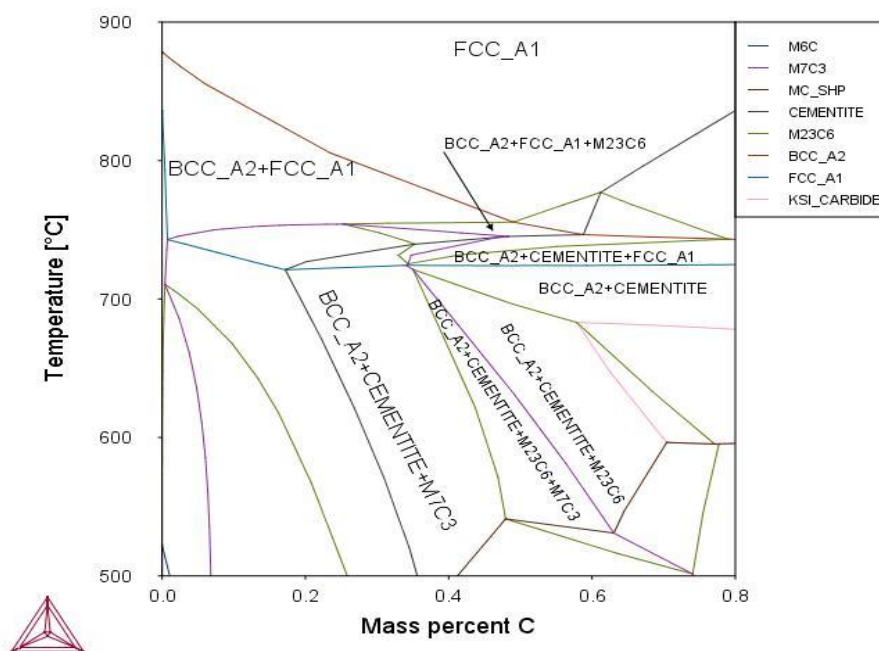
The results from metallography show that the sample with the smaller isothermal holding at peak temperature and the smaller peak temperature had a mixed microstructure consisting of martensite and bainite while there are indications for undissolved carbides and some traces of retained austenite (**Figure 3**). In order to rationalize the results of metallography

and understand the phase transformations when the time for diffusion is limited, the heating stage and the isothermal holding at peak temperature were simulated.



**Figure 3: Microstructure consisting of bainite (blue area) and martensite (brown area). The white areas are either carbides or retained austenite.**

The simulation was based on the phase diagram (**Figure 4**) of the material and dilatometry results such as heating rate and dwelling time. In the simulation, the diffusion of alloying elements was studied at the interfaces of carbides (e.g. cementite,  $M_7C_3$ ) with ferrite and austenite from 513°C up to 950°C (**Table 1**). For this purpose the initial size of carbides was set at 5nm with spherical geometry and we assume that local equilibrium holds at the interfaces of carbides with ferrite and austenite.

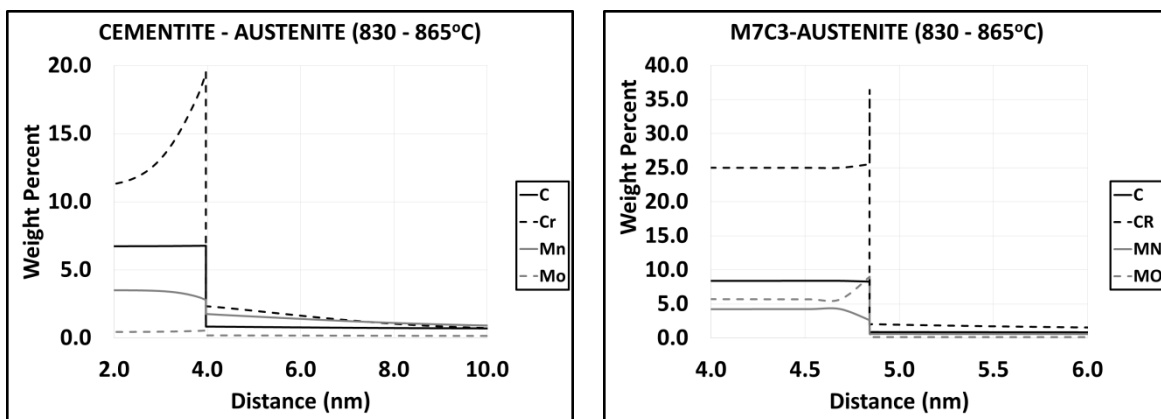


**Figure 4: Phase diagram calculated in ThermoCalc®**

**Table 1: Table of the temperature ranges and systems studied in conjunction with the dilatometry results**

	513 – 633°C	633 – 728°C	728 – 830°C	830 – 865°C	865 – 950°C	950°C ισοθερμοκρασιακά
Studied systems	Cementite / Ferrite M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> / Ferrite	Cementite / Ferrite M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> / Ferrite M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> / Ferrite	Cementite / Ferrite M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> / Ferrite M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> / Ferrite	Cementite/ Austenite/ Ferrite M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> / Austenite / Ferrite Austenite/ Ferrite	Cementite/ Austenite M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> / Austenite	Cementite / Austenite M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> / Austenite
Heating Rate (°C/sec)	274,1	727,04	191,3	238,94	187,6	0
Dwelling Time (sec)	0,44	0,131	0,43	0,376	0,266	1,8

The results of the simulation (**Figure 5, 6**) indicate that due to the limited time the diffusion is inhibited and alloying elements such as chromium segregate at the interfaces of carbides with the matrix. This increase impedes the dissolution of carbides and leads to formation of austenite at different sizes and chemical composition at peak temperature.

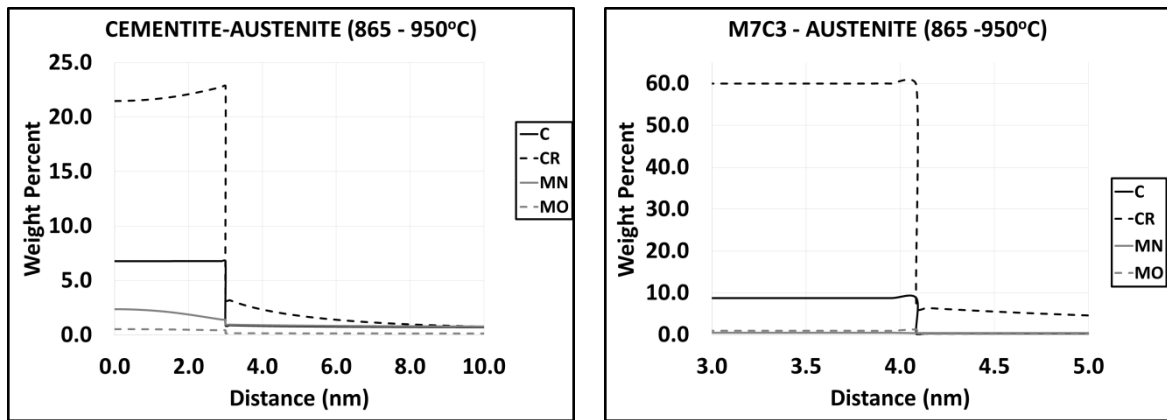


(a)

(b)

**Figure 5: (a) chemical composition at the interface of cementite with austenite, (b) chemical composition of M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> carbide with austenite at the intercritical region of 830°C and 865°C.**





(a)

(b)

**Figure 6: (a) chemical composition at the interface of cementite with austenite, (b) chemical composition of  $M_7C_3$  carbide with austenite at the intercritical region of 865°C and 950°C.**

At the stage of quenching, the undissolved carbides act as nucleation points leading in an extremely refined microstructure and influence phase transformations such as bainite and martensite. On the other hand the difference in chemical composition in austenite regarding carbon content controls the phase transformations leading to a mixed bainitic/martensitic microstructure and perhaps retained austenite.

In order to understand completely the evolution of phase transformations in case of ultra – fast heat treatment, we need to examine the microstructure in TEM and to simulate the dissolution of larger carbides (e.g. 200nm and 500nm). In addition we need to examine the conditions at which the carbides dissolve (e.g. dwelling time, temperature, chemical composition of the matrix) and to correlate the different chemical composition and sizes of austenite with transformation products such as bainite and martensite. Finally, we need to simulate the quenching stage so as to control phase transformations and to investigate the conditions under which we can obtain retained austenite in the microstructure so as to exploit the TRIP effect.



**Μέρος Πρώτο**  
**Θεωρητικό υπόβαθρο**



## Κεφάλαιο I - Θεωρητικό υπόβαθρο

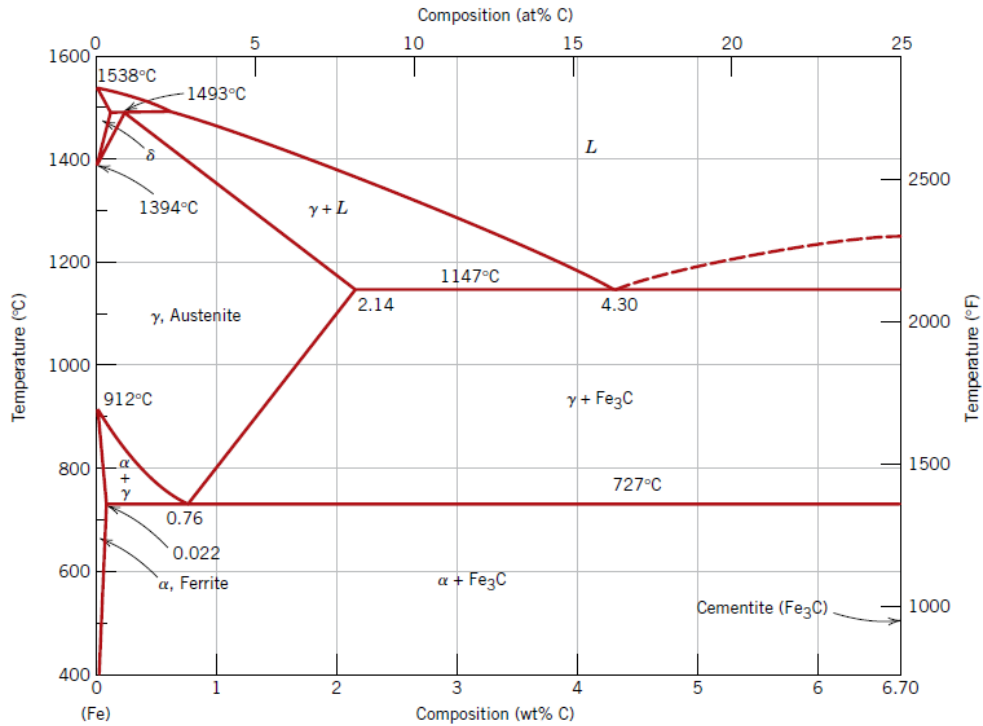
### I.1. Κοινοί ή ανθρακούχοι χάλυβες

Ο χάλυβας είναι ένα στερεό διάλυμα σιδήρου (Fe) και άνθρακα (C) και είναι ένα από τα πιο σύνθετα και ευρέως χρησιμοποιούμενα υλικά λόγω του μεγάλου εύρους μηχανικών ιδιοτήτων (όριο διαρροής από 200MPa μέχρι και πάνω από 1400MPa σε συνδυασμό με εξαιρετική ολκιμότητα) και λόγω της αφθονίας του σιδήρου στο φλοιό της Γης. Μολονότι ένας χάλυβας μπορεί να περιέχει μέχρι 2% wt C στην πράξη το ποσοστό του άνθρακα δεν υπερβαίνει το 1% wt [8]. Πέρα από τον άνθρακα, οι χάλυβες περιέχουν ενίοτε σε μικρές ποσότητες και ορισμένα άλλα στοιχεία κραμάτωσης (π.χ. πυρίτιο Si, μαγγάνιο Mn, χρώμιο Cr, νικέλιο Ni, τιτάνιο Ti, νιόβιο Nb) τα οποία τροποποιούν τις φυσικοχημικές ή και τις μηχανικές τους ιδιότητες ανάλογα με τις εφαρμογές στις οποίες προορίζονται [8].

### I.2. Το διάγραμμα θερμοδυναμικής ισορροπίας Σιδήρου – Άνθρακα

Ο σίδηρος κρυσταλλώνεται σε δυο κρυσταλλικές δομές (αλλοτροπικές μορφές σιδήρου): στο κυβικό χωροκεντρωμένο (BCC) και στο κυβικό εδροκεντρωμένο (FCC). Οι φάσεις που κρυσταλλώνονται στο χωροκεντρωμένο κυβικό είναι ο φερρίτης και ο δ-φερρίτης ενώ στο κυβικό χωροκεντρωμένο ο ωστενίτης. Παράλληλα σχηματίζεται και μια μετασταθής ένωση Fe – C που κρυσταλλώνεται στο ορθορομβικό υψηλής πυκνότητας (HCP) και ονομάζεται σεμεντίτης. Στο διάγραμμα φάσης Fe – Fe<sub>3</sub>C (**Εικόνα 1**) απεικονίζονται οι φάσεις που σχηματίζονται σε περίπτωση ισορροπίας δηλαδή πολύ αργής απόψυξης. Αυτό το διάγραμμα δείχνει τρεις θερμοκρασίες μετασχηματισμού οι οποίες παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον για τις θερμικές κατεργασίες του χάλυβα. Η θερμοκρασία A<sub>1</sub> είναι η ευτηκτοειδής θερμοκρασία των 727°C στο διάγραμμα φάσης η οποία είναι στο όριο μεταξύ φερρίτη- σεμεντίτη, ωστενίτη – φερρίτη και ωστενίτη – σεμεντίτη. Η θερμοκρασία A<sub>3</sub> αντιπροσωπεύει το όριο μεταξύ του φερρίτη-ωστενίτη και των περιοχών του ωστενίτη. Ομοίως, η θερμοκρασία A<sub>cm</sub> το όριο μεταξύ του σεμεντίτη-ωστενίτη και περιοχών του ωστενίτη [8] [9].

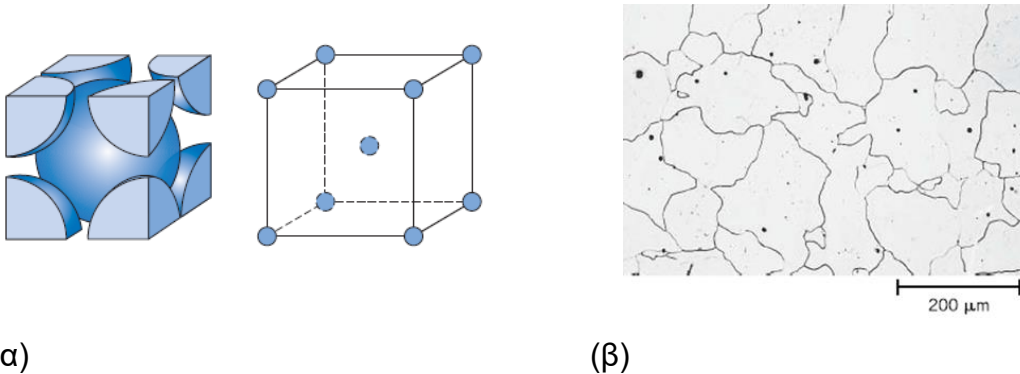
Προσομοίωση της εξέλιξης της μικροδομής κατά τη διάρκεια  
τάχιστων θερμικών κύκλων



Εικόνα 1: Διάγραμμα φάσης Fe – Fe<sub>3</sub>C [9]

Φερρίτης (α – Fe)

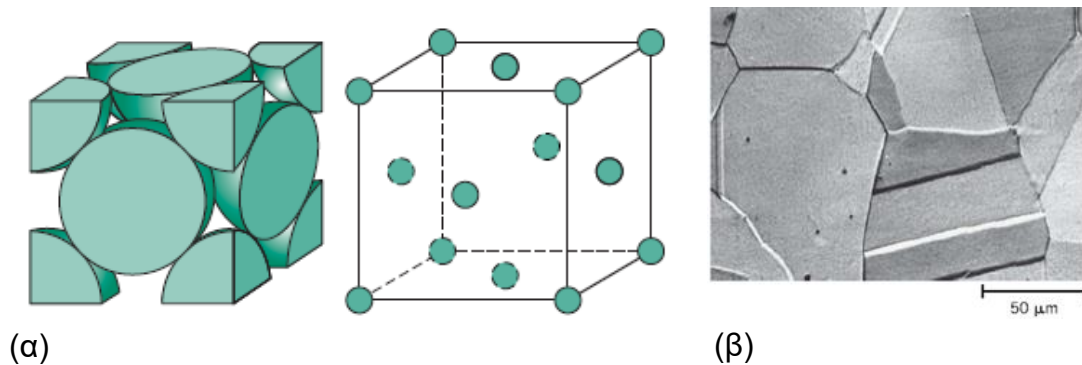
Ο καθαρός σίδηρος με κρυσταλλική δομή BCC σε θερμοκρασία δωματίου ονομάζεται φερρίτης ή άλφα σίδηρος (α – Fe) διαθέτει ένα άτομο στο κέντρο του κύβου και ένα άτομο σε κάθε γωνία της κυψελίδας και αποτελείται από δύο άτομα ανα κυψελίδα. Ο αριθμός ατομικής πλήρωσης ο οποίος αντιπροσωπεύει το κλάσμα του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας που καταλαμβάνεται από δύο άτομα για αυτήν την δομή είναι 0.68. Τα άτομα άνθρακα κατανέμονται στα οκταεδρικά κενά του πλέγματος BCC. Η μέγιστη διαλυτότητα σε άνθρακα είναι 0.022% wt και συναντάται στους 727°C. Ο φερρίτης είναι σιδηρομαγνητικός κάτω από 768°C και παραμαγνητικός σε θερμοκρασίες από 768°C έως 910°C [8] [9].



Εικόνα 2: (α) Αναπαράσταση του κρυσταλλικού πλέγματος του φερρίτη, (β) Φερρίτης στο οπτικό μικροσκόπιο (X90) [9].

### Ωστενίτης ( $\gamma - \text{Fe}$ )

Ο  $\gamma - \text{σίδηρος}$  ή ωστενίτης είναι η σταθερή μορφή του καθαρού σιδήρου σε θερμοκρασιακό εύρος που κυμαίνεται από  $912^\circ\text{C}$  σε  $1394^\circ\text{C}$  και κρυσταλλώνεται στο κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα FCC. Η μοναδιαία κυψελίδα αυτής της δομής έχει από ένα άτομο σε κάθε γωνία και ένα άτομο σε κάθε έδρα. Σε κάθε κυψελίδα υπάρχουν 4 άτομα και αριθμός ατομικής πλήρωσης είναι 0.74. Η μέγιστη διαλυτότητα είναι 2,14% wt και συμβαίνει στους  $1147^\circ\text{C}$ . Το άτομο του C τοποθετείται ως ένθετο άτομο στη θέση του οκταεδρικού κενού του FCC πλέγματος [8] [9].



**Εικόνα 3: (α) Αναπαράσταση του κρυσταλλικού πλέγματος του ωστενίτη, (β) Ωστενίτης στο οπτικό μικροσκόπιο (X325) [9]**

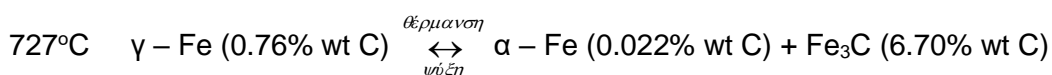
Τόσο ο φερρίτης όσο και ο ωστενίτης είναι μαλακές και όλκιμες φάσεις.

### Δέλτα – Φερρίτης

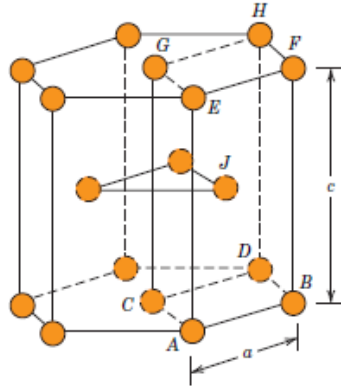
Η τρίτη φάση που μπορεί να σχηματιστεί σε καθαρό σίδηρο είναι ο δέλτα φερρίτης, μια δομή BCC η οποία είναι κρυσταλλογραφικά ταυτόσημη με εκείνη του φερρίτη. Ο  $\delta - \text{φερρίτης}$  είναι σταθερός σε θερμοκρασίες μεταξύ  $1394$  και  $1538^\circ\text{C}$ . Η μέγιστη διαλυτότητα σε άνθρακα είναι 0.1% wt στους  $1493^\circ\text{C}$  [8] [9].

### Σεμεντίτης ( $\text{Fe}_3\text{C}$ )

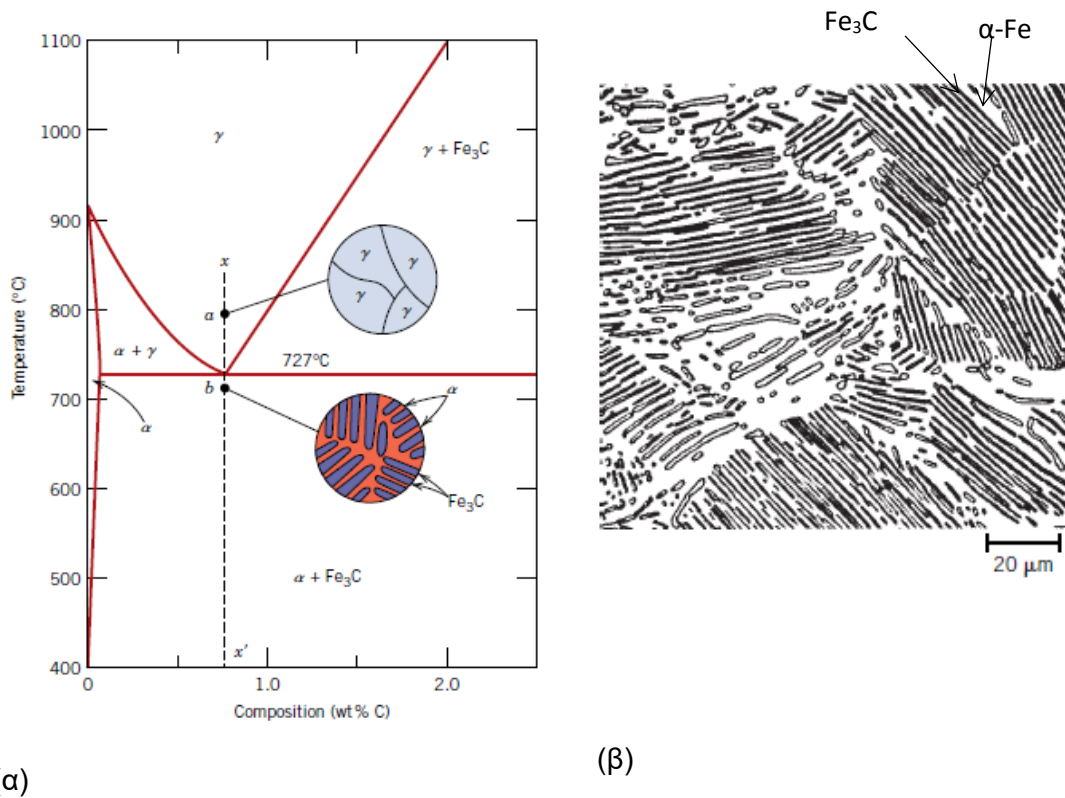
Ο σεμεντίτης δεν αποτελεί φάση του σιδήρου αλλά μεσομεταλλική ένωση του C με το Fe που είναι σκληρή και εύθραυστη με περιεκτικότητα σε άνθρακα 6.70% C που κρυσταλλώνεται στο ορθορομβικό σύστημα HCP (**Εικόνα 4**). Στους χάλυβες, ο σεμεντίτης συνήθως εμφανίζεται με τη μορφή πλακιδίων που εναλλάσσονται με φερρίτη σε αναλογία 8:1. Αυτό το μικρογραφικό συστατικό ονομάζεται περλίτης (**Εικόνα 5**) και σχηματίζεται με την παρακάτω ευτηκτοειδή αντίδραση:



Στους υπερευτηκτοειδής χάλυβες, ο σεμεντίτης σχηματίζεται στα όρια κόκκων του ωστενίτη (**Εικόνα 6**)



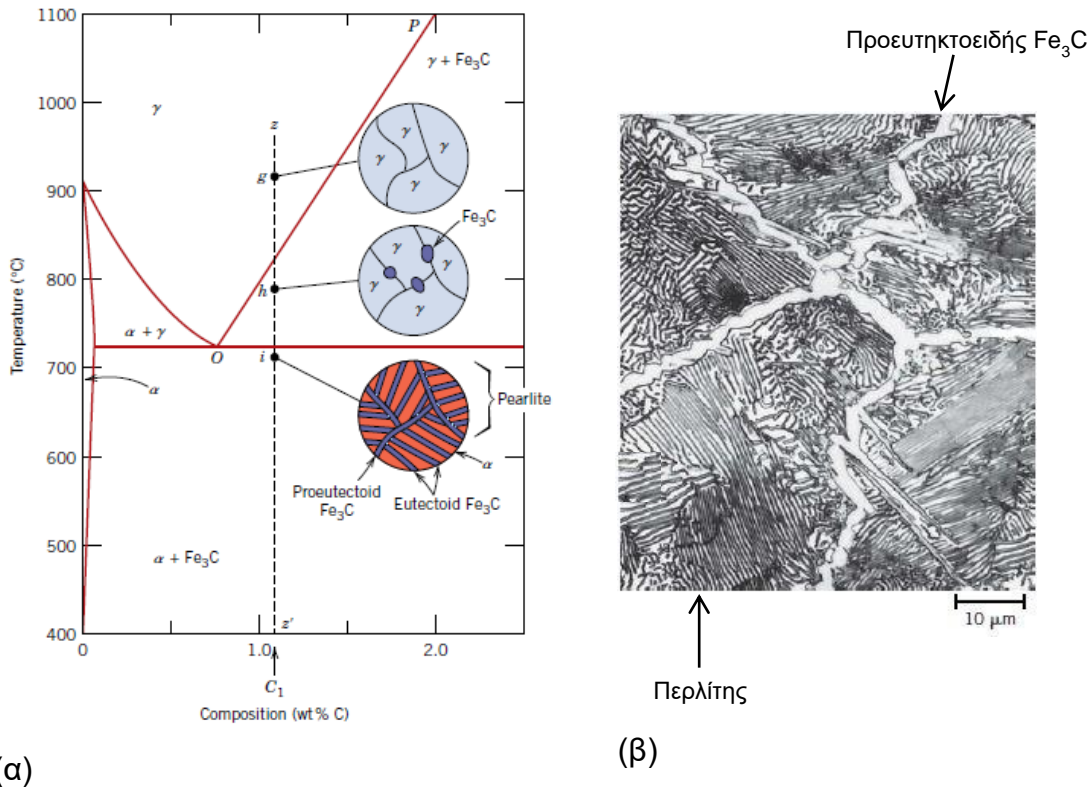
Εικόνα 4: Αναπαράσταση του κρυσταλλικού πλέγματος του  
σεμεντίτη [9]



Εικόνα 5: (α) Σχηματική αναπαράσταση του σχηματισμού του περλίτη, (β)  
μικρογραφία του περλίτη [9].



Προσομοίωση της εξέλιξης της μικροδομής κατά τη διάρκεια  
τάχιστων θερμικών κύκλων



**Εικόνα 6: (α) Σχηματική αναπαράσταση του σχηματισμού υπερευτηκτοειδή σεμεντίτη, (β) μικρογραφία με συνύπαρξη προευτηκτοειδή σεμεντίτη με περλίτη [9].**

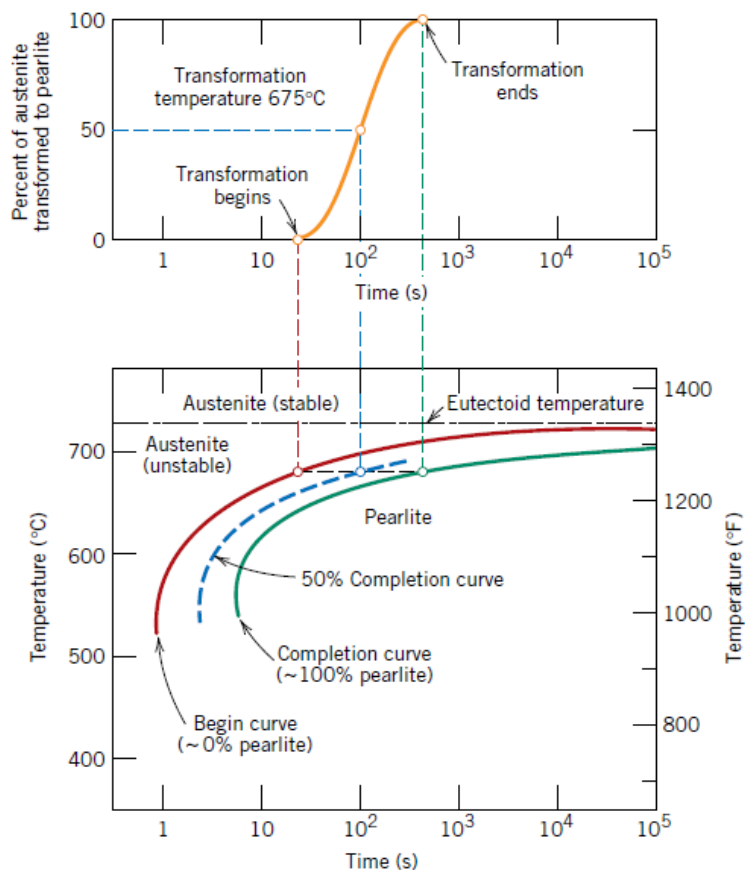
Ωστόσο στην πράξη η χημική σύσταση του χάλυβα αποτελείται και από άλλα κραματικά στοιχεία τα οποία επηρεάζουν τις κρίσιμες θερμοκρασίες και ευνοούν τον σχηματισμό φάσεων του διαγράμματος Fe – C. Επιπλέον στις θερμικές κατεργασίες γίνεται χρήση μεγαλύτερων ρυθμών απόψυξης που μετατοπίζουν τις κρίσιμες θερμοκρασίες και μπορεί να οδηγήσουν στο σχηματισμό φάσεων εκτός ισορροπίας.

Γι αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται τα διαγράμματα χρόνου – θερμοκρασίας – μετασχηματισμού (TTT) και τα διαγράμματα συνεχούς ψύξης – μετασχηματισμού φάσεων (CCT). Τα διαγράμματα TTT αντιπροσωπεύουν τη σχέση χρόνου – θερμοκρασίας για την αποσύνθεση του ωστενίτη. Στα διαγράμματα αυτά, η θερμοκρασία είναι τεταγμένη σε γραμμική κλίμακα, ο χρόνος είναι τετμημένη και αναπαριστάται σε λογαριθμική κλίμακα. Με αυτό τον τρόπο υποδηλώνονται οι χρόνοι που απαιτείται για να ξεκινήσει και να ολοκληρωθεί ο μετασχηματισμός του ωστενίτη σε διάφορες μικροδομές υπό συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας.

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

## Προσομοίωση της εξέλιξης της μικροδομής κατά τη διάρκεια τάχιστων θερμικών κύκλων

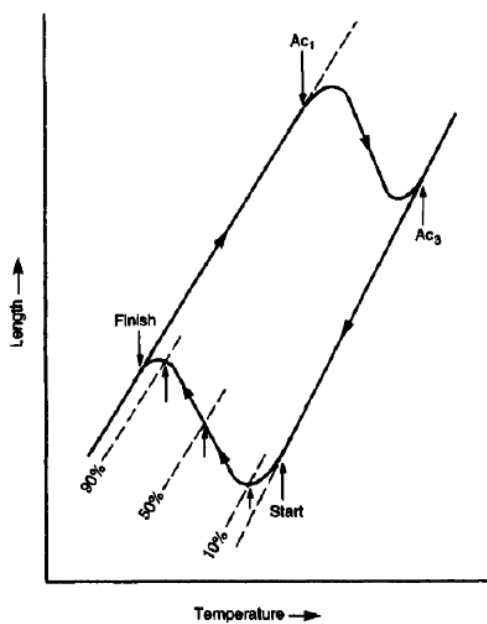
διαπερατότητας, in-situ τεχνικές όπως π.χ. X-ray, η ακουστική εκπομπή, τεχνικές θερμικής μέτρησης και τεχνικές μέτρησης της πυκνότητας. Η μικροδομή του κάθε δείγματος μετά την τελική ψύξη εξετάζεται για να προσδιοριστεί το χρονικό σημείο που αρχίζει ο μετασχηματισμός σε φερρίτη, περλίτη ή μπαινίτη και 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. 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 [9].



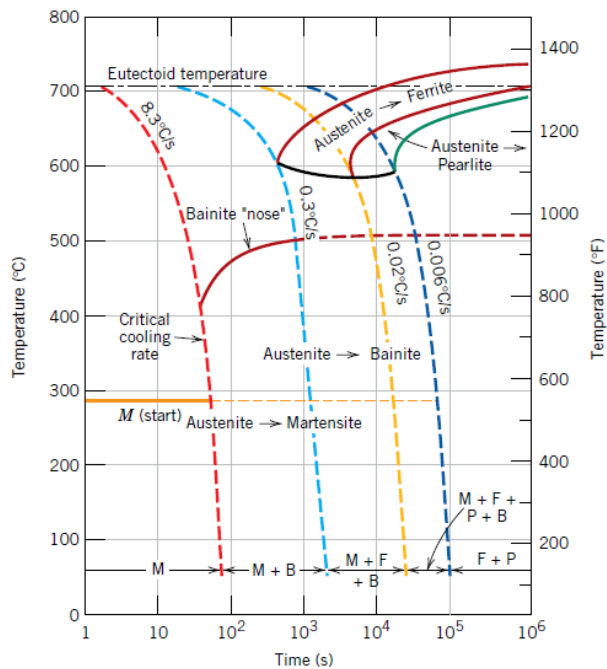
**Εικόνα 7: Σχηματική απεικόνιση του πως σχηματίζεται ένα διάγραμμα TTT [9].**

Ωστόσο οι περισσότερες θερμικές κατεργασίες χαλύβων πραγματοποιούνται με συνεχή ψύξη και όχι με ισοθερμική μετατροπή από τη θερμοκρασία ωστενιτοποίησης σε θερμοκρασία δωματίου. Γι αυτό το λόγο έχουν αναπτυχθεί τα διαγράμματα συνεχούς ψύξης (CCT) τα οποία αντιπροσωπεύουν τη 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. Τα

διαγράμματα CCT παράγονται μέσω της διαστολομετρίας. Σε αυτή τη πειραματική μέθοδο παρακολουθείται η μεταβολή του μήκους του δοκιμίου με τη μεταβολή της θερμοκρασίας. 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 [9] [10].



(α)



(β)

**Εικόνα 8:** (α) Διάγραμμα αλλαγής του μήκους κατά τη διάρκεια μιας θερμικής κατεργασίας που γίνεται σε διαστολόμετρο σε δείγμα χάλυβα [10], (β) διάγραμμα CCT χάλυβα 4340 που δείχνει τη σχέση μικροδομής με το ρυθμό απόψυξης [9].

### 1.3. Εισαγωγικά στοιχεία για τις θερμικές κατεργασίες χαλύβων

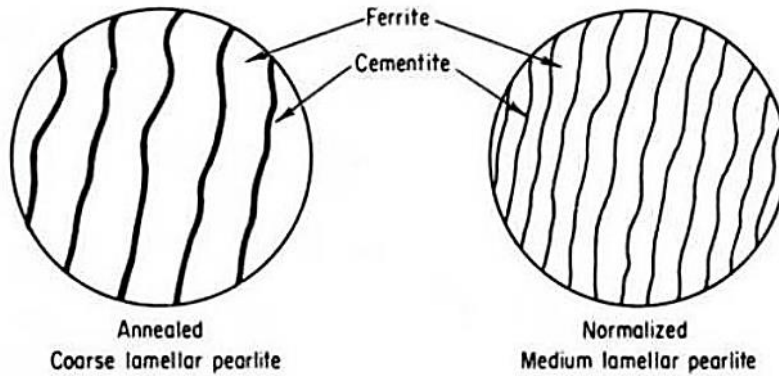
Ο γενικά αποδεκτός ορισμός για την έννοια της θερμικής κατεργασίας των μετάλλων και μεταλλικών κραμάτων είναι «η θέρμανση και η ψύξη ενός στερεού μετάλλου ή κράματος με έναν τρόπο έτσι ώστε να επιτυγχάνονται συγκεκριμένες ιδιότητες» [11]. Σχεδόν σε κάθε περίπτωση, για να αποκτήσουν οι χάλυβες την τελική μικροδομή τους πρέπει να υποβληθούν σε ορισμένες θερμικές κατεργασίες. Τέτοιες θερμικές κατεργασίες είναι οι διάφοροι τύποι ανόπτησης, βαφής και επαναφοράς. Οι θερμικές κατεργασίες στους χάλυβες είναι πολύ σημαντικό κομμάτι της παραγωγικής τους διαδικασίας. Με τις θερμικές κατεργασίες επιτυγχάνεται αλλαγή στη μικροδομή η οποία δίνει τις τελικές ιδιότητες σε κάθε

μέταλλο. 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.

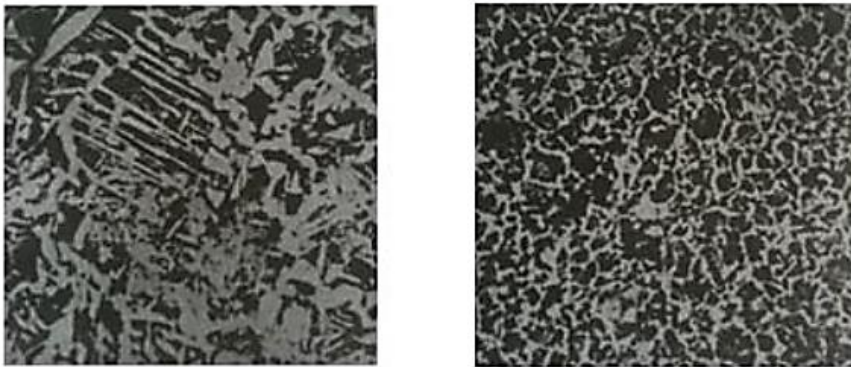
Ο όρος ανόπτηση αναφέρεται σε μια συγκεκριμένη θερμική κατεργασία ένα υλικό εκτίθεται σε μία ανυψωμένη θερμοκρασία για παρατεταμένο χρονικό διάστημα και στη συνέχεια ψύχεται βραδέως [9]. Η ανόπτηση στους χάλυβες συνήθως εκτελείται για την απαλλαγή από τις παραμένουσες τάσεις, την αύξηση της σκληρότητας ή για την παραγωγή μιας συγκεκριμένης μικροδομής [9] [12]. 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 [9]. 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 [8] [13]. Ο χάλυβας θερμαίνεται σε μία θερμοκρασία περίπου 15-40°C πάνω από τη γραμμή  $A_3$  για να σχηματίσουν ωστενίτη [8]. 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 [14]. Μετά από αυτό ψύχεται με αργό ρυθμό ψύξης, περίπου 20°C/h, συνήθως στο φούρνο [8]. Η τελική μικροδομή αποτελείται από χοντρόκοκκο περλίτη και μια προευθηκτοειδή 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 [8].

**Ανόπτηση εξομάλυνσης:** Αυτό το είδος κατεργασίας χρησιμοποιείται προκειμένου να δημιουργηθεί ομοιόμορφη, κυτταροειδής και λεπτοκρυσταλλική δομή φερρίτη - περλίτη. Η **Εικόνα 9** 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 [8] [9]. Μετά από αυτό ο χάλυβας ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η κύρια βιομηχανική εφαρμογή της ανόπτησης εξομάλυνσης είναι η εκλέπτυνση των κόκκων των προϊόντων χύτευσης χάλυβα. Η **Εικόνα 10** δείχνει ένα παράδειγμα της μικροδομής πριν και μετά την ανόπτηση εξομάλυνσης σε υποευθηκτοειδή χάλυβα.



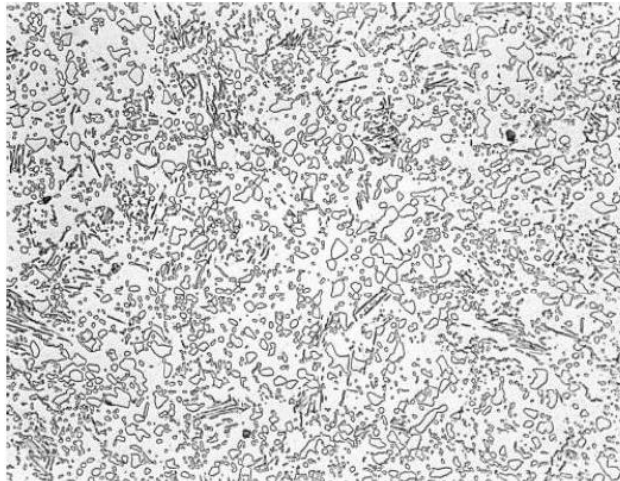
**Εικόνα 9: Διαφορά στην περλιτική δομή σε χάλυβα που έχει υποστεί πλήρης ανόπτηση και ενός που έχει υποστεί ανόπτηση εξομάλυνσης [79].**



**Εικόνα 10: Υποευθηκτοειδής χάλυβας (0.32% C, 0.70% Mn). Πρόκειται για τη μικρογραφική δομή Widmanstätten: κόκκοι περλίτη και βελονοειδούς φερρίτη (X85). Ο ίδιος χάλυβας, μετά από ανόπτηση εξομάλυνσης, κατά την οποία ο βελονοειδής φερρίτης έχει αποκτήσει κυτταροειδή μορφή (X85) [8].**

**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  $700^{\circ}\text{C}$ ) με πολύ αργή ψύξη, η οποία μπορεί να κυμαίνεται μεταξύ 18 και 25 ωρών [9] [14]. Η μικροδομή του χάλυβα πριν την ανόπτηση είναι είτε φερρίτης-περλίτης για [8] υποευθηκτοειδείς χάλυβες, περλίτης για ευθηκτοειδείς χάλυβες και σεμεντίτης-περλίτης για υπερευθηκτοειδείς χάλυβες [14]. 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 σωματιδίων 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 ενέργεια 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 [14]. Η μικροδομή μετά από την ανόπτηση σφαιροποίησης είναι παρόμοια με εκείνη του επαναφερμένου μαρτενσίτη σε υψηλή θερμοκρασία [15]. Η **Εικόνα 11** δίνει ένα παράδειγμα της μικροδομής ενός χάλυβα που έχει υποστεί ανόπτηση σφαιροποίησης.



**Εικόνα 11: Μικροδομή ενός χάλυβα μεσαίου άνθρακα που έχει υποστεί ανόπτηση σφαιροποίησης (X500, 4% πικρικό οξύ και 2% NITAL) [9].**

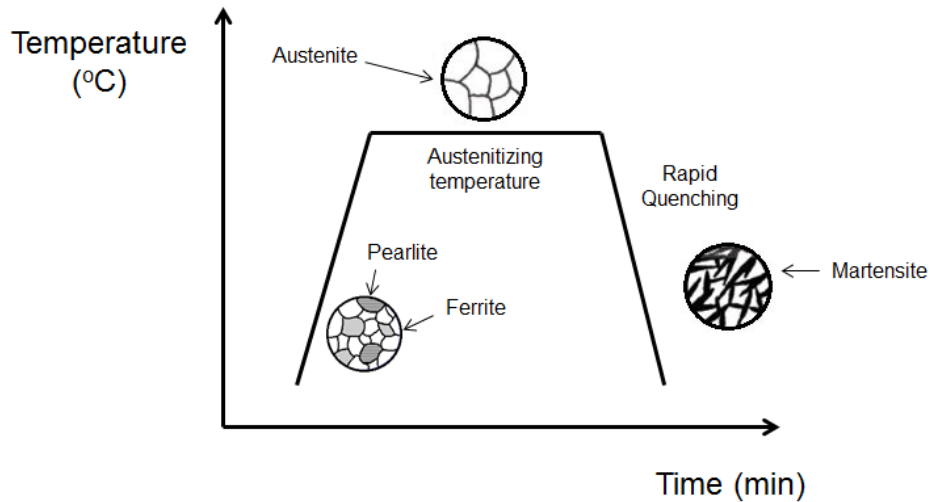
**Ανόπτηση κατεργασίας:** Είναι μια θερμική κατεργασία στην οποία υποβάλλεται το μέταλλο προκειμένου να αναιρεθούν οι επιπτώσεις της ψυχρής κατεργασίας, προκειμένου δηλαδή να αυξήσουμε την ολκιμότητα του μετάλλου, το οποίο έχει υποστεί σκλήρυνση με ενδοτράχυνση. Η ανόπτηση κατεργασίας εφαρμόζεται ώστε 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 [8] [9]. Επίσης, κατά τη διάρκεια της διαδικασίας θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στην αποφυγή της οξειδωσης της επιφάνειας. Η οξειδωση μπορεί να προληφθεί με ανόπτηση σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία (αλλά πάντα πάνω από τη θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης), ή σε μια μη οξειδωτική ατμόσφαιρα [9].

**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 [14].

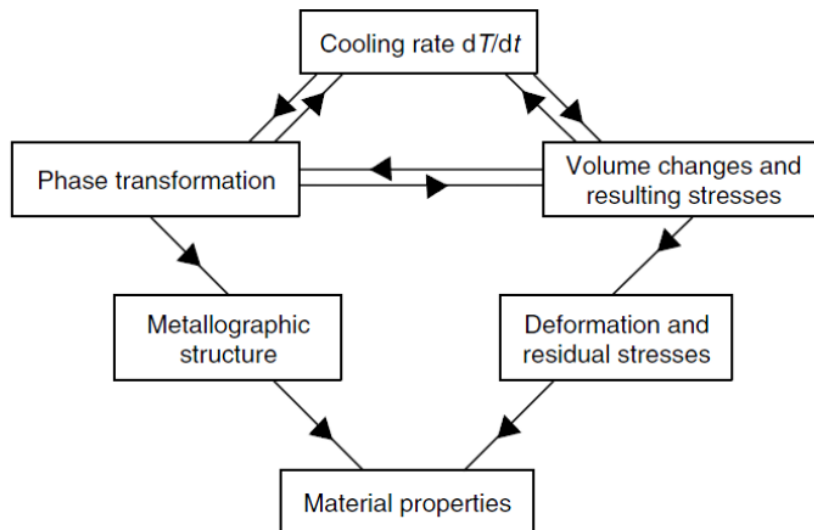
**Αποτακική ανόπτηση:** Αυτό το είδος της θερμικής κατεργασίας χρησιμοποιείται για την εξάλειψη των εσωτερικών παραμενουσών τάσεων, που μπορεί να έχουν αναπτυχθεί στα μέταλλα. Αυτές οι τάσεις συνήθως προκαλούνται κατά τη διάρκεια των διαδικασιών πλαστική παραμόρφωση όπως είναι η μηχανουργική κατεργασία 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 [9]. Κατά τη διάρκεια της αποτακικής 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 αποτακική ανόπτηση δε μεταβάλλουν τη μικρογραφική μορφή των χαλύβων [8].

**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 πλήρης ανόπτησης ( $A_3 + 50^\circ\text{C}$  για υποευτηκτοειδείς χάλυβες και  $A_1 + 50^\circ\text{C}$  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 [16]. Η **Εικόνα 12** δείχνει μια σχηματική αναπαράσταση της θερμική κατεργασίας της βαφής στους υποευτηκτοειδείς χάλυβες. Η θερμοκρασία ωστενιτοποίησης είναι μεταξύ 830-900°C για υποευτηκτοειδείς χάλυβες. Αναφορικά με τους υπερευτηκτοειδείς χάλυβες, η θερμοκρασία ωστενιτοποίησης είναι 750-780°C. Σε υψηλά κραματοποιημένους χάλυβες η θέρμανση μπορεί να σταματήσει στους 1000-1100°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 [16]. Η **Εικόνα 13** δίνει μία σχηματική αναπαράσταση της επίδρασης μεταξύ ρυθμού ψύξης, μετασχηματισμού φάσης και την επίδρασή τους στις τελικές ιδιότητες του υλικού.

Προσομοίωση της εξέλιξης της μικροδομής κατά τη διάρκεια  
τάχιστων θερμικών κύκλων



Εικόνα 12: Τυπική διαδικασία βαφής και εξέλιξη της μικροδομής του χάλυβα κατά την βαφή αυτή [14].



Εικόνα 13: Συσχετισμοί μεταξύ του ρυθμού ψύξης, της αλλαγής φάσεων και των τάσεων και η επιρροή τους στις ιδιότητες του υλικού [14].

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 [17]. 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 [14].

### **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)

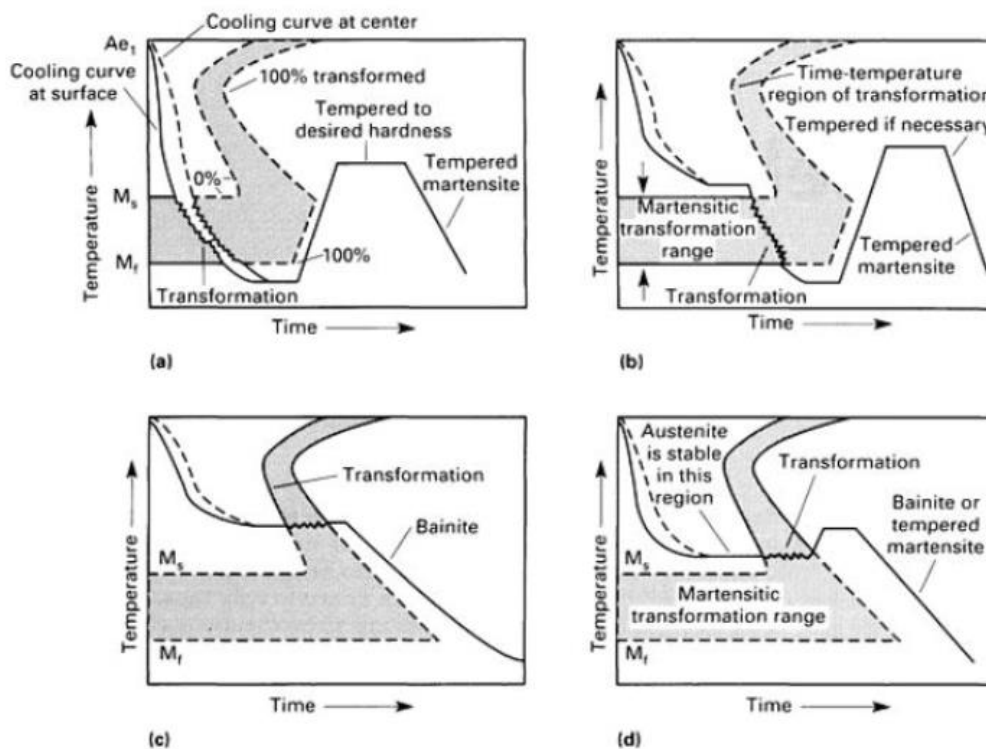
**Άμεση βαφή** είναι το είδος εκείνο της βαφής, που γίνεται άμεσα από τη θερμοκρασία ωστενιτοποίησης σε θερμοκρασία δωματίου και είναι η περισσότερο διαδεδομένη τεχνική βαφής. Ο όρος της άμεσης βαφής χρησιμοποιείται για να διαφοροποιήσει αυτό το είδος βαφής από περισσότερο έμμεσες τεχνικές, που είναι πιθανό να περιλαμβάνουν ανθρακοποίηση, αργή ψύξη, αναθέρμανση, ακολουθούμενη από βαφή [18].

**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 (TTT), 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 [18].

**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 [18].

**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 [18].

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 [18]. Συγκρίσεις μεταξύ της άμεσης και της διακοπτόμενης βαφής φαίνονται στην **Εικόνα 14**.



**Εικόνα 14:** 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 marquenching, 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 [83].

**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 [18].

**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 [18].

**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 [18].

## I.4. Φάσεις και μικρογραφικά χαρακτηριστικά των χαλύβων

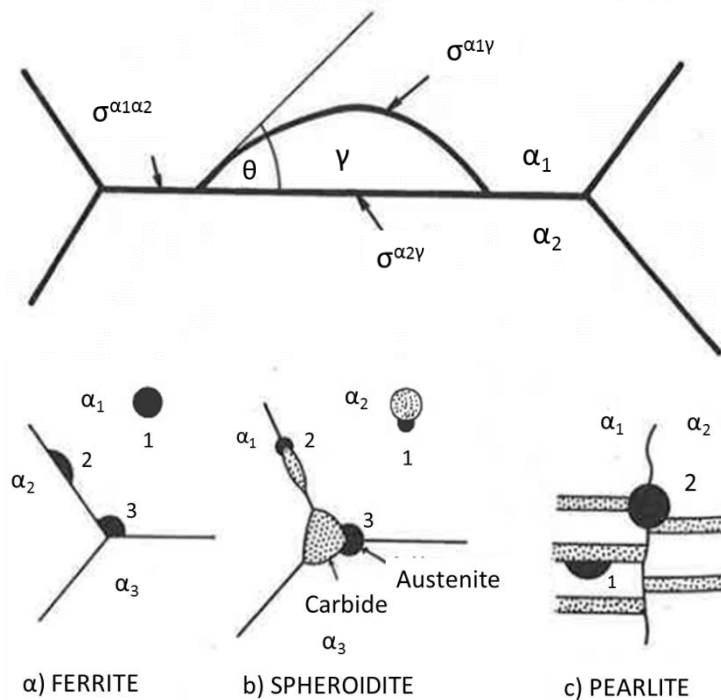
### I.4.1. Μετασχηματισμός ωστενίτη – φερρίτη

Ο μετασχηματισμός  $\gamma \rightarrow \alpha$  είναι από τους βασικότερους στους χάλυβες, επειδή με αυτόν μπορούν να ελεγχθούν και να επιτευχθούν οι μηχανικές ιδιότητες που είναι επιθυμητές. Ο μετασχηματισμός  $\gamma \rightarrow \alpha$  στην ισορροπία γίνεται με αναδόμηση της κρυσταλλογραφικής δομής και ανακατάταξη των κραματικών στοιχείων μέσω της διάχυσης. Με αυτό τον μηχανισμό ο ωστενίτης με κρυσταλλική δομή FCC μετατρέπεται φερρίτη με κρυσταλλική BCC. Ο μηχανισμός σχηματισμού του ωστενίτη μπορεί να είναι και αντίστροφος δηλαδή  $\alpha \rightarrow \gamma$ . Ο σχηματισμός του ωστενίτη ξεκινά από την θερμοκρασία  $A_1$  του διαγράμματος φάσης. Σε αυτή την θερμοκρασία η ατομική κινητικότητα αλλάζει με αποτέλεσμα να δημιουργούνται προφίλ συγκεντρώσεων, οι οποίες είναι ικανές να σχηματίσουν φύτρα ωστενίτη. Τα φύτρα του ωστενίτη αναπτύσσονται στα όρια κόκκων επειδή συνεισφέρουν ενέργεια, ώστε να υπερπηδηθεί το ενεργειακό φράγμα για τον σχηματισμό του. Στην **Εικόνα 15** φαίνονται τα πιθανά σημεία στη μικροδομή, που γίνεται η φύτρωση του ωστενίτη. Η πιθανότητα φύτρωσης στα όρια των κόκκων περιγράφεται με μοντέλο παρόμοιο με αυτό, που χρησιμοποιείται στη στερεοποίηση. Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs που απαιτείται για το κρίσιμο μέγεθος φύτρου ωστενίτη είναι:

$$\Delta G_C^B = \frac{4\pi (\sigma^{\alpha_1\gamma})^3 (v^\gamma)^2 (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)}{3 (g^a - g^\gamma)^2} \quad (1)$$

$$\text{όπου } \sigma^{\alpha_1\alpha_2} = \sigma^{\alpha_2\gamma} + \sigma^{\alpha_1\gamma} \cos\theta \quad (2)$$

όπου  $\sigma^{\alpha_1\gamma}$ ,  $\sigma^{\alpha_2\gamma}$ ,  $\sigma^{\alpha_1\alpha_2}$  είναι οι ενέργειες των ορίων κόκκων  $\alpha_1\gamma$ ,  $\alpha_2\gamma$  και  $\alpha_1\alpha_2$  αντίστοιχα, το  $v^\gamma$  είναι το κατ'όγκο ποσοστό σε ωστενίτη,  $g^a$  και  $g^\gamma$  η ελεύθερη ενέργεια Gibbs ανα άτομο στις φάσεις  $\alpha$  και  $\gamma$  και  $\theta$  η γωνία μεταξύ της φάσης  $\gamma$  και  $\alpha$  όπως απεικονίζεται στην **Εικόνα 15**. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία πάνω από την  $A_1$ , τόσο αρχίζει να αυξάνεται ο ρυθμός φύτρωσης του ωστενίτη. Από το διάγραμμα φάσης Fe – C φαίνεται ότι ο ωστενίτης φυτρώνει στη διεπιφάνεια σεμεντίτη/φερρίτη. Τα όρια κόκκων του σεμεντίτη διευκολύνουν περισσότερο το σχηματισμό του ωστενίτη από τα όρια κόκκων του φερρίτη. Επιπλέον ο σχηματισμός του ωστενίτη επηρεάζεται από τον ρυθμό διαλυτοποίησης των καρβιδίων [19] [20].



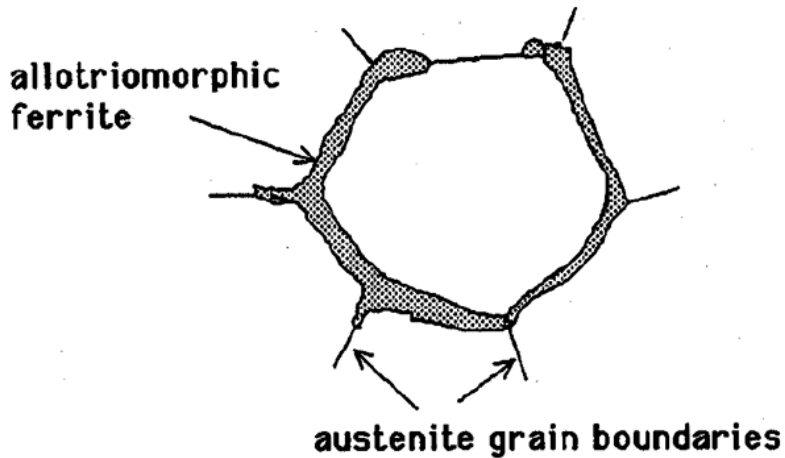
**Εικόνα 15:** Πιθανές θέσεις πυρηνοποίησης στα όρια των κόκκων του φερρίτη, στα τριμερή σημεία του φερρίτη με τα καρβίδια και στα πλακίδια του σεμεντίτη στον περλίτη [20].

#### 1.4.2. Μορφολογίες φερρίτη

##### Αλλοτριόμορφος φερρίτης

Ο μετασχηματισμός του ωστενίτη σε αλλοτριόμορφο φερρίτη πραγματοποιείται σε μια ευρεία περιοχή θερμοκρασιών κάτω από το όριο του μετασχηματισμού φάσης του ωστενίτη. Ο αλλοτριόμορφος φερρίτης συνήθως πυρηνοποιείται κατά μήκος των ορίων των κόκκων

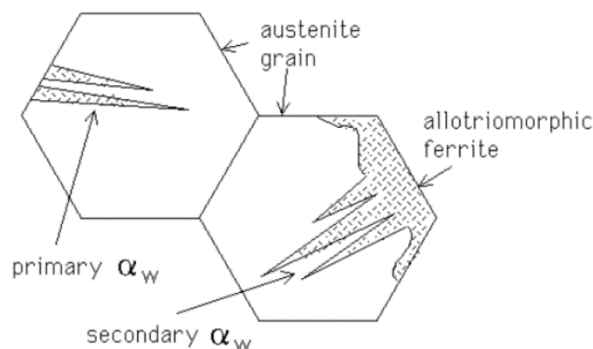
ωστενίτη-ωστενίτη. Αρχικά αναπτύσσεται πλευρικά κατά μήκος των ορίων και στη συνέχεια προχωράει κάθετα στον κόκκο του ωστενίτη [14].



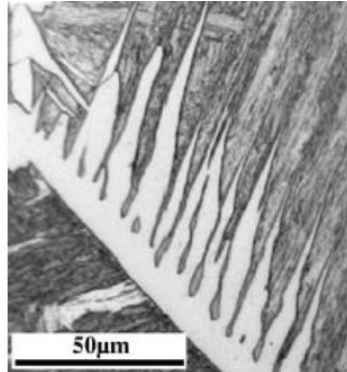
Εικόνα 16: Σχηματισμός του αλλοτριόμορφου φερρίτη στα όρια κόκκων του ωστενίτη [82].

#### Widmanstätten φερρίτης

Ο Widmanstätten φερρίτης σχηματίζεται στα όρια των κόκκων του ωστενίτη σε ελαφρώς μεγαλύτερους ρυθμούς απόψυξης από την ισορροπία σε θερμοκρασία λίγο χαμηλότερη της  $A_3$ . Ο Widmanstätten φερρίτης αναπτύσσεται σε πλάκιδια ή σε βελόνες στα όρια των κόκκων του ωστενίτη με επίπεδο συνήθειας (habit plane)  $\{558\}_\gamma$  ως προς τον ωστενίτη. Η μορφολογία του Widmanstätten φερρίτη διακρίνεται σε δυο τύπους: τον πρωτογενή που αναπτύσσεται απευθείας στα όρια κόκκων του ωστενίτη και τον δευτερογενή, που αναπτύσσεται σε προευτηκτοειδή 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 με την ανάπτυξη μιας βελόνας ή ενός πλακιδίου Widmanstätten φερρίτη εξαρτάται από την διάχυση του άνθρακα στον ωστενίτη (paraequilibrium) [21] [22]. Στο δεύτερο μηχανισμό, ο φερρίτης Widmanstätten μπορεί να αυξηθεί μέσω ενός διαμητικού (displacive) μηχανισμού μετασχηματισμού [23] [24]. Λόγω της μορφολογίας του ο Widmanstätten φερρίτης έχει μεγαλύτερη σκληρότητα από τον φερρίτη και συνιστάται να αποφεύγεται, διότι οδηγεί σε χαμηλές τιμές δυσθραυστότητας [25] [26].



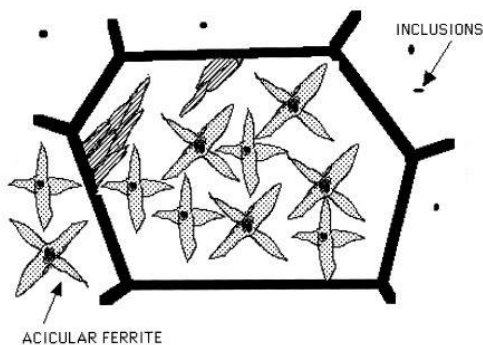
**Εικόνα 17:Σχηματική αναπαράσταση της μορφολογίας του Widmanstätten  
φερρίτη [23].**



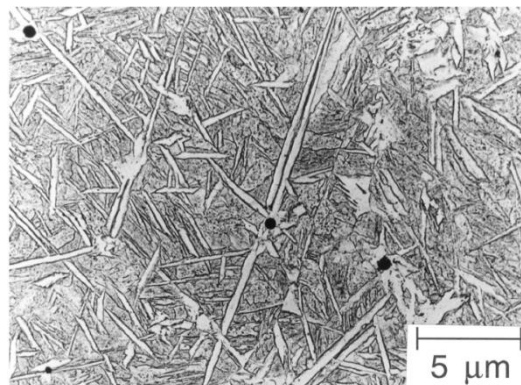
**Εικόνα 18:Πλακίδια Widmanstätten φερρίτη στο οπτικό μικροσκόπιο [27].**

### Βελονοειδής φερρίτης

Ο βελονοειδής φερρίτης συνήθως εμφανίζεται στους χάλυβες σε συγκολλήσεις. Απαραίτητη προϋπόθεση για τον σχηματισμό βελονοειδή φερρίτη είναι η ύπαρξη εγκλεισμάτων στο εσωτερικό του κόκκου του ωστενίτη. Ο βελονοειδής φερρίτης θεωρείται ευνοϊκή μικροδομή διότι οδηγεί σε αύξηση της αντοχής και της δυσθραυστότητας. Αυτό οφείλεται τόσο στη λεπτόκοκη μικροδομή όσο και στον διαφορετικό προσανατολισμό των κόκκων με αποτέλεσμα να αποτρέπεται η μετάδοση ρωγμών στη μικροδομή. Σε θερμοκρασία χαμηλότερα από την  $A_1$  σε υψηλούς ρυθμούς απόψυξης βελόνες υπέρκορου σε άνθρακα φερρίτη αρχίζουν να αναπτύσσονται από τα εγκλείσματα στο εσωτερικό του ωστενίτη. Με το πέρασμα του μετασχηματισμού άνθρακα αρχίζει να αποβάλλεται στον υπολειπόμενο ωστενίτη. Ο Bhadeshia [4] υποστηρίζει ότι η ανάπτυξη των πλακιδίων γίνεται μέσω ενός διαμητρικού μετασχηματισμού από την μετακίνηση των ατόμων του πλέγματος του ωστενίτη. Γι αυτό το λόγο ο βελονοειδής φερρίτης έχει συγκεκριμένο προσανατολισμό ως προς τον ωστενίτη. Ο σχηματισμός βελονοειδή φερρίτη ευνοείται σε μεγάλο μέγεθος κόκκου ωστενίτη, επειδή υπάρχουν περισσότερα εγκλείσματα, επομένως, και περισσότερες θέσεις πυρήνωσης [4].



(α)



(β)

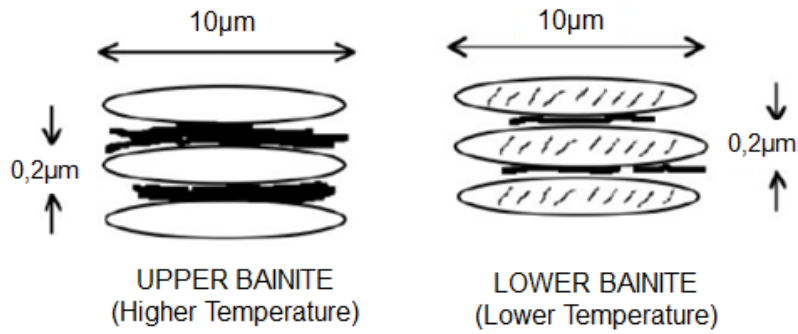
**Εικόνα 19: (α) Σχηματική αναπαράσταση της πυρηνοποίησης και της ανάπτυξης του βελονοειδή φερρίτη μικρογραφία βελονοειδή φερρίτη που έχει αναπτυχθεί σε εγκλείσματα σε συγκόλληση χάλυβα, (β) Μικροδομή βελονοειδούς φερρίτη [4].**

#### 1.4.3. Μπαινίτης

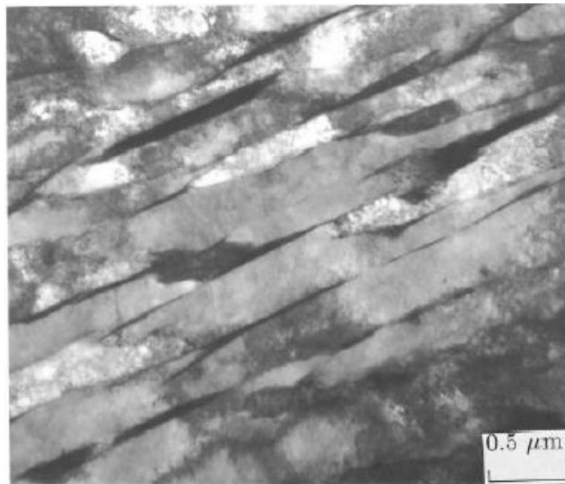
Ο όρος μπαινίτης χρησιμοποιείται για να περιγράψει την βελονοειδή μορφή του συνόλου του φερρίτη και των καρβιδίων. Για το μηχανισμό ανάπτυξης του μπαινίτη έχουν προταθεί δυο εντελώς διαφορετικά μοντέλα, που διαφοροποιούνται στο σχηματισμό του φερριτικού τμήματος του μπαινίτη. Το ένα υποστηρίζει ότι ο μπαινίτης σχηματίζεται λόγω διάχυσης και το άλλο ότι ο μηχανισμός ανάπτυξης είναι διατμητικός και δεν στηρίζεται στη διάχυση [6], [4]. Και για τα δυο μοντέλα ο μπαινίτης αναπτύσσεται σε δυο διαφορετικές μορφές τον ανώτερο και τον κατώτερο μπαινίτη. Ο ανώτερος μπαινίτης σχηματίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες και παρουσιάζει ένα χαρακτηριστικό σχήμα βελόνων ή πτερών (lath shape), που αποτελείται από υπομονάδες φερρίτη με συγκεκριμένο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό και οι οποίες είναι διατεταγμένες σε τμήματα, τα «δεμάτια» (sheaves). Οι υπομονάδες διαχωρίζονται μεταξύ τους από κατακρημνίσματα καρβιδίων και μπορεί να έχουν πλακοειδή ή βελονοειδή μορφολογία. Ο κατώτερος μπαινίτης σχηματίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και οι υπομονάδες του τείνουν να εμφανίζουν μια πιο χονδρόκοκκη μορφή σε σχέση με εκείνες του ανώτερου μπαινίτη, αλλά οι δύο μορφολογίες είναι παρόμοιες όσον αφορά στην μικροδομή και στην κρυσταλλογραφία [27].

Το μοντέλο της διάχυσης υποστηρίζει ότι ο μπαινίτης σχηματίζεται για ευτηκτοειδή σύσταση από την ανταγωνιστική ανάπτυξη του φερρίτη και του σεμεντίτη. Στην ίδια θεώρηση ο Hillert [28] υποστηρίζει ότι ο μπαινιτικός φερρίτης σχηματίζεται στα όρια κόκκων του ωστενίτη και η ανάπτυξή του καθορίζεται από τη διάχυση του άνθρακα ενώ ο Aaronson [29] υποδεικνύει ότι τα κραματικά στοιχεία επιβραδύνουν τον σχηματισμό του μπαινιτικού φερρίτη λόγω solute – drag effect στα όρια των κόκκων. Πρόσφατη έρευνα [30] υποστηρίζει ότι ο μικροδιαφορισμός στα όρια των κόκκων κραματικών στοιχείων όπως Cr, Mn καθυστερεί τον σχηματισμό του μπαινιτικού φερρίτη. Αντίθετα, η διατμητική προσέγγιση υποστηρίχθηκε από τους Zener [31] και τους Ko και Cottrell [32] και τελευταία από τον Bhadeshia [4]. Σύμφωνα με αυτή τη θεωρία, μια υπομονάδα μπαινιτικού φερρίτη, υπέρκορη σε άνθρακα, πυρηνώνεται στα όρια κόκκων του ωστενίτη. Η ανάπτυξή της γίνεται αμέσως μέσω ενός διατμητικού μηχανισμού και σταματά λόγω της πλαστικής παραμόρφωσης του ωστενίτη. Όταν σταματήσει η ανάπτυξη του μπαινιτικού φερρίτη ο άνθρακας αποβάλλεται στον υπολειπόμενο ωστενίτη σχηματίζοντας καρβίδια με σύσταση εκτός ισορροπίας (paraequilibrium composition) [33].

Προσομοίωση της εξέλιξης της μικροδομής κατά τη διάρκεια  
τάχιστων θερμικών κύκλων



Εικόνα 20: Οι μικροδομές του ανώτερου και του κατώτερου μπαϊνίτη. Οι διαστάσεις είναι κατά προσέγγιση και εξαρτώνται από παράγοντες όπως θερμοκρασία μετασχηματισμού και η χημική σύνθεση [4].



(α)



(β)

Εικόνα 21: (α) Subunits ανώτερου μπαϊνίτη στο TEM, (β) Subunits κατώτερου μπαϊνίτη στο TEM [4].

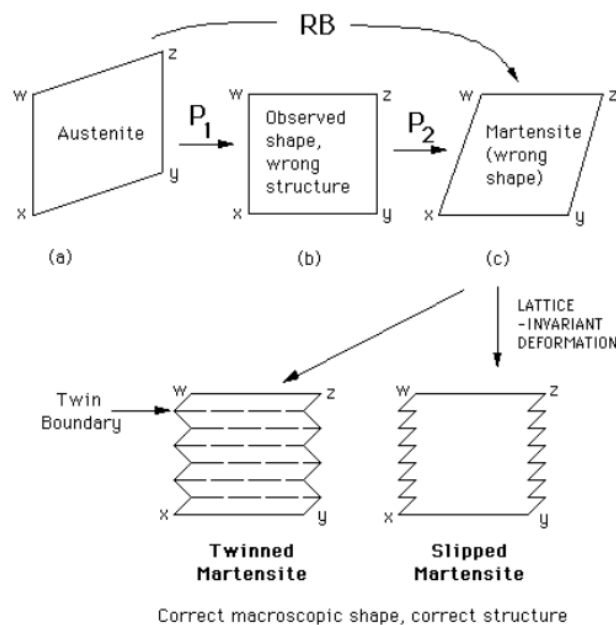
#### 1.4.4. Μαρτενσίτης

Ο μαρτενσίτης σχηματίζεται από τον ωστενίτη μέσω ενός διατμητικού μετασχηματισμού. Ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός πραγματοποιείται αθερμικά (athermally) κάτω από την θερμοκρασία έναρξης του μαρτενσιτικού 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 παραμένει 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, όπου σταματάει ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός ( $M_f$ ), σημείο στο οποίο έχει μετασχηματιστεί 100% μαρτενσίτης. Ωστόσο, εάν η θερμοκρασία  $M_f$  είναι μικρότερη από την θερμοκρασία δωματίου τότε μπορεί να υπάρχει κάποιος υπολειπόμενος ωστενίτης. Ο μαρτενσιτικός 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  $\{1\ 1\ 1\}$  ωστενίτη και σε χάλυβες υψηλού άνθρακα είναι παράλληλες στο επίπεδο  $\{2\ 2\ 5\}$  ωστενίτη.

Επειδή ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός πραγματοποιείται 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 στην **Εικόνα 22** και μελετήθηκε από τους Bowles και Mackenzie [33] και τον Wechsler [34]. Αναλύοντας την **Εικόνα 22**, εάν κρυσταλλική δομή του ωστενίτη αντιπροσωπεύεται από το σχήμα, που οριοθετείται από τα wxyz σε (a), για την εφαρμογή μιας διατμητικής παραμόρφωσης (P1), το σχήμα του μαρτενσίτη που παίρνουμε φαίνεται στο (b). Ωστόσο, αυτό οδηγεί σε λάθος κρυσταλλική δομή. Παρ'όλα αυτά, μια άλλη ομοιογενής διάτμησης (c) μπορεί να εφαρμοστεί, η οποία οδηγεί στη σωστή κρυσταλλική δομή (BCT).



**Εικόνα 22:** Σχηματική αναπαράσταση 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 [83].

Ωστόσο, επειδή το σχήμα που φαίνεται στο σημείο (c) δεν ταιριάζει με την παρατηρούμενη αλλαγή σχήματος κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού του μαρτενσίτη, το σχήμα που επιτυγχάνεται στο σημείο (c) πρέπει να επαναφερθεί στο σχήμα στο σημείο (b) μέσω ολίσθησης και παραμορφώσεις 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 στην **Εικόνα 22**. 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 μαρτενσίτη. 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 [35]. 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 [36]. 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 [36]. 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*) [36] [37]. Στην αθερμοκρασιακή ανάπτυξη ο σχηματισμός του μαρτενσίτη είναι συνάρτηση μόνο της υπόψυξης κάτω από τη θερμοκρασία  $M_s$  και όχι το χρόνο που δαπανάται σε κάθε θερμοκρασία. Αυτός ο μετασχηματισμός ξεκινά ακριβώς στην θερμοκρασία  $M_s$ . Εάν η ψύξη του ωστενίτη σε χαμηλή θερμοκρασία διακοπεί και συνεχιστεί σε μια θερμοκρασία μεταξύ της  $M_s$  και της  $M_f$ , 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.



**Εικόνα 23:** Μαρτενσιτική μικροδομή που έχει αναπτυχθεί σε βελόνες. Οι λευκές περιοχές στο εσωτερικό της είναι υπολειπόμενος ωστενίτης [4].



## Κεφάλαιο II: Μοντελοποίηση

### II.1. Μέθοδος CALPHAD

Η μέθοδος CALPHAD (CALculation of PHAse Diagram) καθιερώθηκε από τους Kaufman και Bernstein [38] στις αρχές του '70. Αυτή η μέθοδος είναι εμπειρική και βασίζεται στη μοντελοποίηση των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων πολυφασικών συστημάτων. Για τον σκοπό αυτό χρειάζονται βασικά θερμοδυναμικά δεδομένα από τα οποία προκύπτουν αξιόπιστες και συνεκτικές θερμοδυναμικοί παράμετροι που περιγράφουν απλά συστήματα. Αυτά τα δεδομένα επιτρέπουν την αναγωγή διαγραμμάτων φάσης και θερμοδυναμικών ιδιοτήτων πολύπλοκων συστημάτων τα οποία δεν έχουν μελετηθεί πειραματικά.

Η μοντελοποίηση ξεκινά από τη ελεύθερη ενέργεια του Gibbs για τα καθαρά στοιχεία. Η ελεύθερη ενέργεια του Gibbs υπολογίζεται ως πολυωνυμική συνάρτηση της θερμοκρασίας και εξαρτάται από την κρυσταλλογραφική δομή του κάθε στοιχείου. Στη συνέχεια για τον υπολογισμό διμερούς διαγράμματος απαιτούνται οι ελεύθερες ενέργειες Gibbs και για τα δυο καθαρά στοιχεία σε όλες τις κρυσταλλικές δομές, που μπορούν να υπάρξουν στο διμερές διάγραμμα. Αυτά τα δεδομένα λαμβάνονται από τις μονομερείς θερμοδυναμικές βάσεις (unary thermodynamic database). Κατά τη διάρκεια της αξιολόγησης πρέπει να μοντελοποιήσουμε τις ενέργειες του Gibbs των ενδιάμεσων φάσεων και να συμπεριλάβουμε τις αμοιβαίες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δυο στοιχείων για όλες τις φάσεις του συστήματος που καθορίζουν π.χ. τη διαλυτότητα των κραματικών στοιχείων σε όλες τις φάσεις. Έχοντας διαθέσιμα αξιόπιστα και επαρκή πειραματικά δεδομένα είναι δυνατόν να μοντελοποιήσουμε ένα τέτοιο σύστημα με μεγάλη ακρίβεια. Γι αυτό το σκοπό είναι σημαντικό να υπάρχουν πειραματικά δεδομένα τόσο για τις θερμικές ιδιότητες των επιμέρους φάσεων (π.χ. θερμοχωρητικότητα, ενθαλπία σχηματισμού, ενεργότητες) όσο και για τη θερμοδυναμική ισορροπία των φάσεων (π.χ. θερμοκρασίες των μετασχηματισμών, χημική σύσταση και ποσοστό των φάσεων).

Ως επόμενο βήμα χρησιμοποιώντας τις θερμοδυναμικές παραμέτρους, που υπολογίστηκαν από τα διμερή διαγράμματα μπορούν να υπολογιστούν τα τριμερή διαγράμματα. Τα θερμοδυναμικά δεδομένα, που συλλέγονται με αυτόν τον τρόπο μας επιτρέπουν να προβλέψουμε τις ιδιότητες πολύπλοκων συστημάτων που αντιστοιχούν σε πραγματικά υλικά με επιτυχία. Αυτή η αξιοποίηση των θεωρητικών μοντέλων οδηγεί σε μείωση των πειραμάτων, που θα απαιτούνταν για την επαλήθευση των υποθέσεων που γίνονται κατά τον σχεδιασμό νέων υλικών και επιπλέον δίνει τη δυνατότητα να διευρυνθεί σημαντικά ο αριθμός των χημικών συστάσεων, έτσι ώστε το υλικό να έχει επιθυμητές ιδιότητες [39]. Προκειμένου να υπολογιστεί η θερμοδυναμική ισορροπία του συστήματος πρέπει να προσδιοριστεί η κατάσταση με την ελάχιστη ελεύθερη ενέργεια Gibbs για ένα δεδομένο σύνολο ανεξάρτητων μεταβλητών (πίεση, θερμοκρασία, χημική σύσταση). Η ολική ενέργεια Gibbs εκφράζεται ως το άθροισμα των ενεργειών Gibbs για κάθε φάση ξεχωριστά. Η ενέργεια κάθε φάσης ( $G^{\phi}_m$ ) εκφράζεται σαν άθροισμα ενεργειών Gibbs από διαφορετικές συνεισφορές:

$$G_m^\phi = G_{ref}^\phi + G_{id}^\phi + G_E^\phi + G_{mag}^\phi + G_P^\phi + G_{surf}^\phi + \dots \quad (3)$$

Όπου  $G_{ref}^\phi$ : άθροισμα των ενεργειών Gibbs όλων των χημικών στοιχείων που συμμετέχουν στη κρυσταλλογραφική δομή της συγκεκριμένης φάσης ανάλογα με την κατάσταση που βρίσκονται. Για στερεά διαλύματα και υγρά το  $G_{ref}^\phi$  δίνεται από τον τύπο:

$$G_{ref}^\phi = \sum_{i=1}^n x_i \cdot {}^0G_i^\phi \quad (4)$$

όπου η ενέργεια Gibbs συναρτήσει της θερμοκρασίας δίνεται από τον τύπο

$${}^0G_i^\phi(T) = \alpha + bT + cT \ln(T) + \sum_i d_i T^n \quad (5)$$

Όπου α-d<sub>i</sub> είναι ρυθμιζόμενοι συντελεστές

Ο δεύτερος όρος  $G_{id}^\phi$  περιγράφει τη συνεισφορά στην ενέργεια Gibbs από την ιδανική τυχαία ανάμειξη των χημικών στοιχείων στο κρυσταλλικό πλέγμα και εκφράζεται με τη μορφή:

$$G_{id}^\phi = R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^n x_i \ln(x_i) \quad i=1, \dots, n \quad (6)$$

για n- χημικά στοιχεία

$G_E^\phi$  είναι η περισσευούμενη ενέργεια Gibbs που περιγράφει την πραγματική συμπεριφορά των φάσεων γενικά καλύπτοντας άλλες συνεισφορές της ενέργειας Gibbs που δεν περιγράφεται με άλλους όρους στην εξίσωση (3).

$$G_E^\phi = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n x_i x_j \sum_{z=0}^m {}^zL(x_i - x_j)^z + \sum_{\substack{i,j,k=1 \\ i \neq j \neq k}}^n x_i x_j x_k L_{ijk} \quad z = 0, \dots, m \quad (7)$$

που  ${}^zL$  είναι οι εξαρτώμενες από τη θερμοκρασία παράμετροι αλληλεπίδρασης

που περιγράφουν την επίδραση της κοινής αλληλεπίδρασης μεταξύ των στοιχείων i και j στην συνολική ενέργεια Gibbs της φάσης φ.

Στη περίπτωση που η εξεταζόμενη φάση είναι χημική ένωση του τύπου  $A_a B_b$ , η μοριακή του ενέργεια Gibbs  $G_m^\phi$  συνήθως εκφράζεται με την υποθετική ενέργεια Gibbs που απαιτείται για τον σχηματισμό της φάσης από τα καθαρά στοιχεία στην επιλεγμένη κατάσταση.

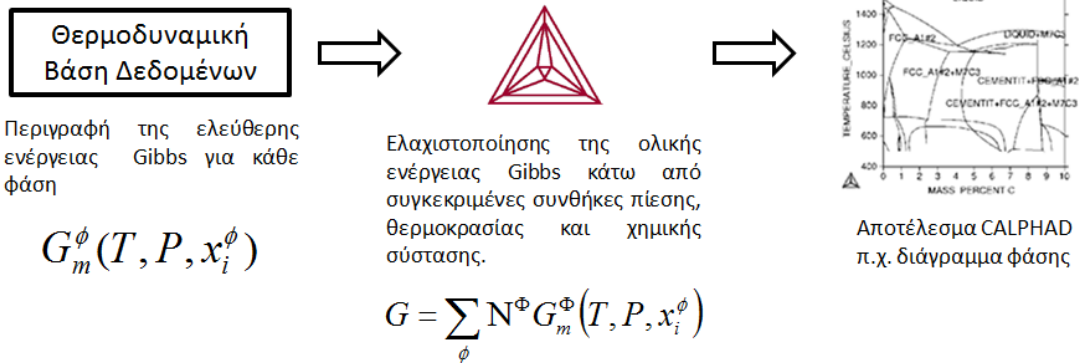
$$G_m^\phi = \frac{a}{a+b} G_A^\phi + \frac{b}{a+b} * G_B^\phi + G_{form}^\phi \quad (8)$$

Πολύπλοκες φάσεις όπως μη στοιχειομετρικές μεσομεταλλικές ενώσεις συνήθως μοντελοποιούνται χρησιμοποιώντας το compound energy formalism (CEF) όπου η κρυσταλλική δομή θεωρείται ότι περιλαμβάνει έναν αριθμό από υποπλέγματα I τα οποία αποτελούνται από 1 ή 2 επιθυμητά κραματικά στοιχεία. Σε μια τέτοια φάση το  $G_{ref}^{\phi}$  δίνεται από τον τύπο:

$$G_{ref}^{\phi} = \sum y_i^s \cdot y_j^t \cdots y_k^{u0} \cdot G_{(i;j;\dots;k)} \quad i, j, k = 1, \dots, n \quad (9)$$

$s, t, u = 1, \dots, m$

όπου η μεταβλητή  $y$  ονομάζεται 'site fraction' και καθορίζει τη χημική σύσταση του κάθε συστατικού στα υποπλέγματα  $s$  ( $s=1, \dots, m$ ). Ο όρος  $G_{(i;j;\dots;k)}$  αντιπροσωπεύει την ελεύθερη ενέργεια του μετασχηματισμού της φάσης ή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ενός καθαρού στοιχείου εάν το κάθε υποπλέγμα καταλαμβάνεται από το ίδιο συστατικό. Επιπλέον όροι, που χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν την ενέργεια Gibbs είναι οι όροι:  $G_{mag}^{\phi}$  και  $G_p^{\phi}$  που αντιστοιχούν στη συνεισφορά του μαγνητισμού και στη συνεισφορά της πίεσης αντίστοιχα. Εάν το υλικό έχει μαγνητική συμπεριφορά, τότε η περίσσεια ενέργεια Gibbs και η ενέργεια από την συνεισφορά του μαγνητισμού είναι πολύ σημαντικοί όροι για να περιγράψουν τις θερμοδυναμικές ιδιότητες της φάσης. Άλλοι όροι που μπορούν να περιγράψουν τις συνεισφορές π.χ. από την ενέργεια της διεπιφάνειας, την ενέργεια της πλαστικής παραμόρφωσης, κ.τ.λ... Στα νανοϋλικά η συνεισφορά της επιφανειακής ενέργειας  $G_{surf}$  είναι σημαντική στην συνολική ενέργεια Gibbs του συστήματος. Αυτές οι γενικές αρχές εφαρμόζονται στη μοντελοποίηση της ενέργειας Gibbs, αλλά για την επιτυχή αξιολόγηση της συνεισφοράς Gibbs πρέπει να ληφθεί υπόψη ο χαρακτήρας της φάσης. Περισσότερα μοντέλα πιο συγκεκριμένα έχουν αναπτυχθεί για διάφορες φάσεις με διαφορετική κρυσταλλογραφία ή και φυσικές ιδιότητες [39]. Έχουν αναπτυχθεί διάφορα υπολογιστικά πακέτα, που στηρίζονται στη μέθοδο CALPHAD. Στη παρούσα διπλωματική εργασία για τους θερμοδυναμικούς υπολογισμούς θα χρησιμοποιηθεί το πρόγραμμα Thermocalc®.



**Εικόνα 24:** Συνοπτικό διάγραμμα περιγραφής των σταδίων της CALPHAD μεθόδου. Αρχικά από θερμοδυναμικές βάσεις λαμβάνεται η περιγραφή της ελεύθερης ενέργειας για κάθε φάση. Στη συνέχεια μέσω ενός υπολογιστικού προγράμματος (π.χ. ThermoCalc®) ελαχιστοποιείται το άθροισμα των ελεύθερων ενεργειών Gibbs όλων των πιθανών φάσεων, που μπορούν να σχηματιστούν για δεδομένες συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και χημικής σύστασης. Το αποτέλεσμα είναι διαγράμματα φάσεων ή πίνακες με στοιχεία όπως ενθαλπία, θερμοχωρητικότητα κ.α.

## II.2. DICTRA

Το DICTRA είναι ένα πρόσθετο του προγράμματος ThermoCalc®, με το οποίο επιλύονται προβλήματα διάχυσης, όπως θερμικές κατεργασίες σε πολυφασικά συστήματα. Προκειμένου να γίνει μοντελοποίηση πρέπει να είναι διαθέσιμα δεδομένα θερμοδυναμικής και κινητικής. Το 1992 οι Andersson και Agren [40] εμπνευσμένοι από την μέθοδο CALPHAD πρότειναν παρόμοια μέθοδο για τον υπολογισμό των κινητικών δεδομένων. Σε αυτήν η ατομική κινητικότητα των μεμονομένων φάσεων σε πολυφασικά συστήματα παρουσιάζεται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, της πίεσης και της χημικής σύστασης και δίνεται από τον τύπο:

$$M_B = \frac{M_B^o}{RT} \exp\left(\frac{-Q_B}{RT}\right) \quad (10)$$

όπου  $Q_B$  είναι η ενθαλπία ενεργοποίησης

R: η παγκόσμια σταθερά αερίων

T: η απόλυτη θερμοκρασία

Τα  $M_B^o$  και  $Q_B$  γενικά εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, τη πίεση και την χημική σύσταση.

Ομοίως με την CALPHAD μέθοδο, οι Andersson και Agren παρουσιάζουν τη χημική σύσταση ως γραμμική συνάρτηση.



Η ακρίβεια των υπολογισμών του DICTRA εξαρτάται από την ακρίβεια των θερμοδυναμικών και των δεδομένων κινητικής αλλά και από τις υποθέσεις που έχουν γίνει π.χ. η επιλογή της γεωμετρίας. Ο καλύτερος τρόπος για να ελέγχεται η ακρίβεια των υπολογισμών είναι μέσω των πειραματικών δοκιμών.

Το πρόγραμμα DICTRA χρησιμοποιεί τα εξής μοντέλα για την επίλυση προβλημάτων διάχυσης:

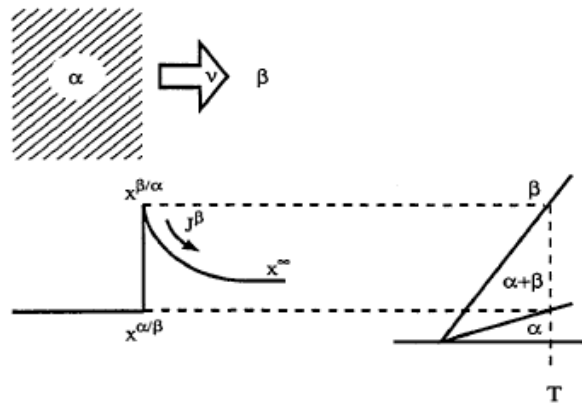
- Μονοφασικό μοντέλο (single – phase model)
- Μετακίνηση ορίων κόκκων (moving boundary problems)
- Διάχυση σε διεσπαρμένα συστήματα (Model for diffusion in dispersed systems)
- 'Cell model'
- Μοντέλο μεγέθυνσης (Coarsening model)
- Cooperative growth model

Στην παρούσα διπλωματική, το πρόβλημα ανήκει στην κατηγορία “moving boundary problem” γι αυτό το λόγο θα αναλυθεί μόνο αυτή η κατηγορία. Το μοντέλο “moving boundary problem” χρησιμοποιείται όταν θέλουν να μελετηθούν μετασχηματισμοί φάσεων όπως ο σχηματισμός και η ανάπτυξη φάσεων ή η διαλυτοποίηση σωματιδίων στη μήτρα. Σε αυτό το μοντέλο, δυο περιοχές που περιέχουν μία φάση η κάθε μια διαχωρίζονται με επίπεδο όριο κόκκων (planar grain boundary) στο οποίο η μετακίνηση του ορίου κόκκου καθορίζεται από το ρυθμό της διάχυσης από και προς τη διεπιφάνεια. Αν θεωρήσουμε μετασχηματισμό φάσης μεταξύ της φάσης α και της φάσης β (**Εικόνα 25**). Προκειμένου να διατηρηθούν τα moles ενός στοιχείου k, χρησιμοποιείται η παρακάτω εξίσωση ισορροπίας ροής:

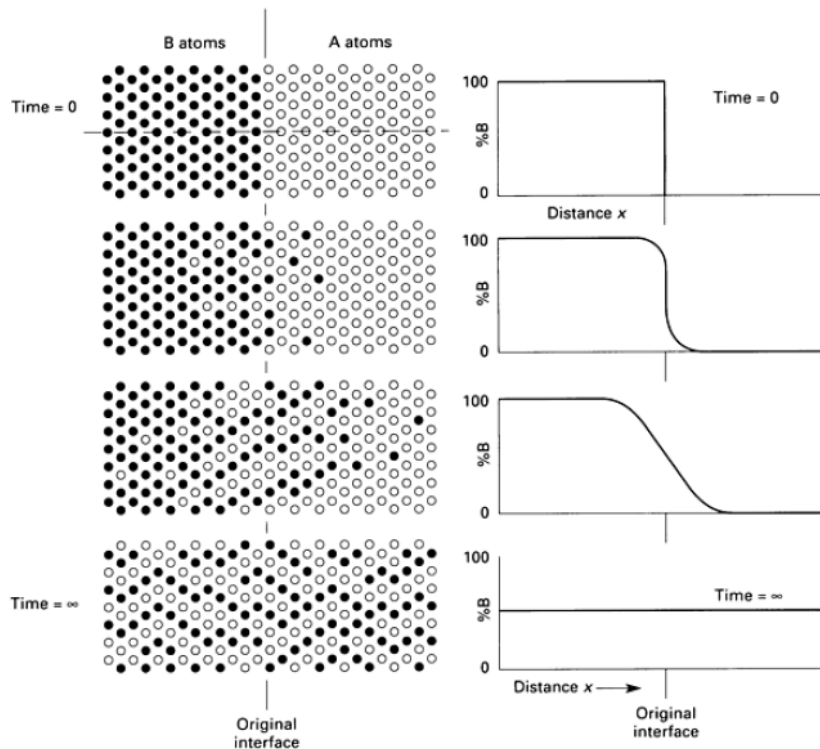
$$\frac{V^a}{V_m^a} [x_k^a - x_k^\beta] = J_k^a - J_k^\beta \quad k=1, 2, \dots, n-1 \quad (11)$$

όπου το  $V^a$  υποδηλώνει το ρυθμό της μετακίνησης της διεπιφάνειας, τα  $x_k^a$  και  $x_k^\beta$  είναι η περιεκτικότητα σε στοιχείο k στις φάσεις α και β κοντά στη διεπιφάνεια αντίστοιχα και τα  $J_k^a$  και  $J_k^\beta$  είναι ο ρυθμός διάχυσης του στοιχείου k στις φάσεις α και β. Ο όρος  $V_m^a$  είναι ο μοριακός όγκος της φάσης α. Ο χρόνος ολοκλήρωσης του μετασχηματισμού συμπεριλαμβάνεται στις συνθήκες των ορίων των κόκκων. Εάν οι αντιδράσεις στην διεπιφάνεια είναι πιο γρήγορες σε σχέση με την μετακίνηση της διεπιφάνειας τότε θεωρείται ότι θερμοδυναμική ισορροπία επικρατεί στη διεπιφάνεια. Αυτή η υπόθεση ονομάζεται τοπική ισορροπία (local equilibrium LE). Η υπόθεση της τοπικής ισορροπίας υποδηλώνει ότι δεν υπάρχει διαφορά στο χημικό δυναμικό σε όλη τη διεπιφάνεια και ότι η περιεκτικότητα μπορεί να υπολογιστεί από το διάγραμμα φάσης. Σε αυτή την περίπτωση ο ρυθμός του μετασχηματισμού εξαρτάται μόνο από το ρυθμό μεταφοράς των κραματικών στοιχείων από και προς τη διεπιφάνεια. Ωστόσο, σε αυτή η υπόθεση δεν λαμβάνονται υπόψη άλλα φαινόμενα, που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια μετασχηματισμών φάσης, όπως καμπύλες διεπιφάνειας, πεπερασμένη κινητικότητα, solute drag, ελαστικές παραμορφώσεις

κ.α. Όλα τα παραπάνω μπορούν να προκαλέσουν απόκλιση από την τοπική ισορροπία [41] [42].



Εικόνα 25: Η φάση α αναπτύσσεται μέσα στη φάση β. Το διάγραμμα κάτω αριστερά αντιστοιχεί στο προφίλ της συγκέντρωσης ενός στοιχείου k στη διεπιφάνεια των α και β ενώ το διάγραμμα κάτω δεξιά δείχνει τη περιοχή του διαγράμματος φάσης που αντιστοιχεί ο μετασχηματισμός για δεδομένη θερμοκρασία T [41].

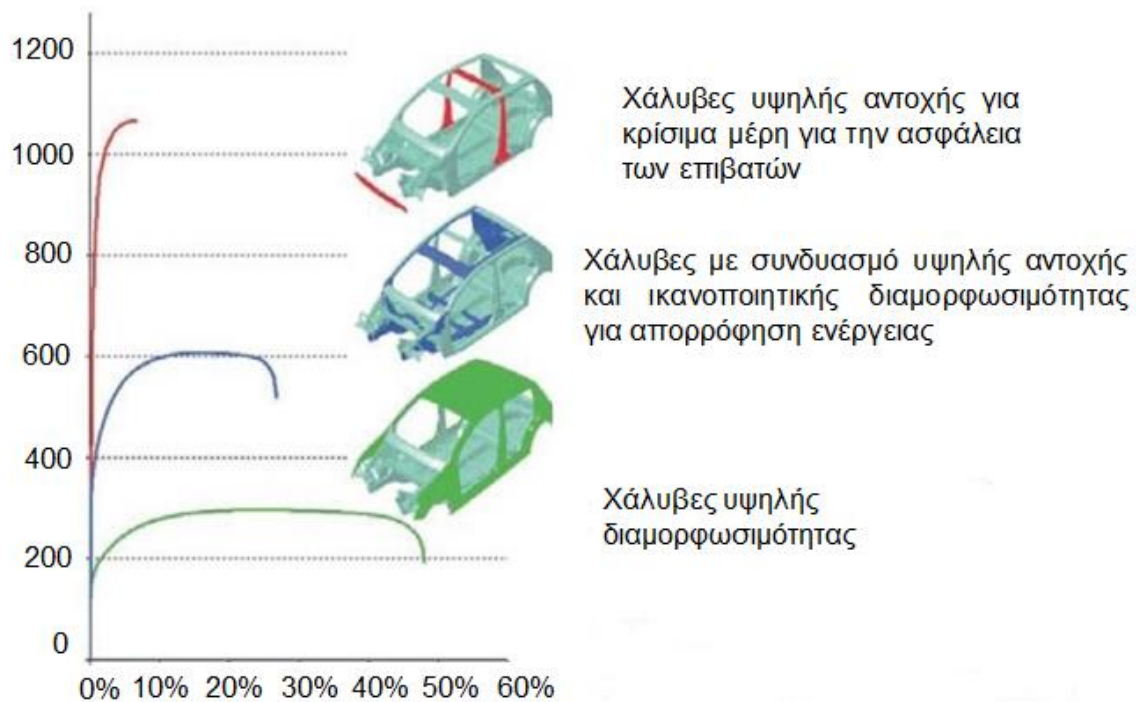


Εικόνα 26: Σχηματική αναπαράσταση της διάχυσης των κραματικών στοιχείων μεταξύ δύο φάσεων. Όσο αυξάνεται ο χρόνος της κατεργασίας τόσο πιο ομοιόμορφη είναι η διάχυση των κραματικών στοιχείων [18].

## Κεφάλαιο III: Βιβλιογραφική ανασκόπηση

### III. 1. Προηγμένοι Χάλυβες Υψηλής Αντοχής Advanced High Strength Steels

Τα τελευταία χρόνια στόχος της αυτοκινητοβιομηχανίας είναι η μείωση του βάρους των οχημάτων προκειμένου να μειωθεί η κατανάλωση καυσίμων χωρίς ωστόσο να διακινδυνεύεται η ασφάλεια των επιβατών. Για το σκοπό αυτό έχει αναπτυχθεί μια νέα κατηγορία χαλύβων, οι Προηγμένοι Χάλυβες Υψηλής Αντοχής – Advanced High Strength Steels (AHSS). Αυτή η οικογένεια χαλύβων παρουσιάζει πολύ καλή επιδεκτικότητα διαμόρφωσης διατηρώντας, ωστόσο, υψηλές μηχανικές ιδιότητες (όριο διαρροής >300MPa, μέγιστη αντοχή εφελκυσμού (UTS) > 700MPa). Σε σύγκριση με τους χάλυβες υψηλής αντοχής – High Strength Steels (HSS), στους οποίους η ενίσχυση των μηχανικών τους ιδιοτήτων γίνεται με σκλήρυνση με κατακρήμνιση, με στερεό διάλυμα και εκλέπτυνση κόκκων, η αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων των AHSS γίνεται μέσω των μετασχηματισμών φάσης και τον ακριβή έλεγχο της μικροδομής. Ανάλογα με τη μικροδομή, που παρουσιάζουν, και τις μηχανικές ιδιότητες, οι AHSS κατηγοριοποιούνται ως εξής : διφασικοί χάλυβες – Dual Phase (DP steels), Transformation Induced Plasticity (TRIP steels – χάλυβες πλαστικότητας εκ μετασχηματισμού), μαρτενσιτικοί χάλυβες (MART steels), Twinning Induced Plasticity (TWIP steels – χάλυβες με πλαστικότητα εκ διδυμιών), Complex phase (CP steels – χάλυβες με πολύπλοκες μικροδομές). Οι παραπάνω κατηγορίες χαλύβων έχουν πολυφασική μικροδομή, η οποία καθορίζει τις ιδιότητες τους, όπως την καλή κατεργασιμότητα και την αντοχή στις δυναμικές καταπονήσεις. Ωστόσο, η παραγωγή αυτών των χαλύβων απαιτεί περίπλοκες θερμικές κατεργασίες με ελεγχόμενη απόψυξη και απόψυξη, που απαιτούν χρόνο και ενέργεια [1] [7].



**Εικόνα 27: Σχηματική αναπαράσταση των μηχανικών ιδιοτήτων που πρέπει να διαθέτουν οι AHSS και οι θέσεις που χρησιμοποιούνται στο αυτοκίνητο [1].**

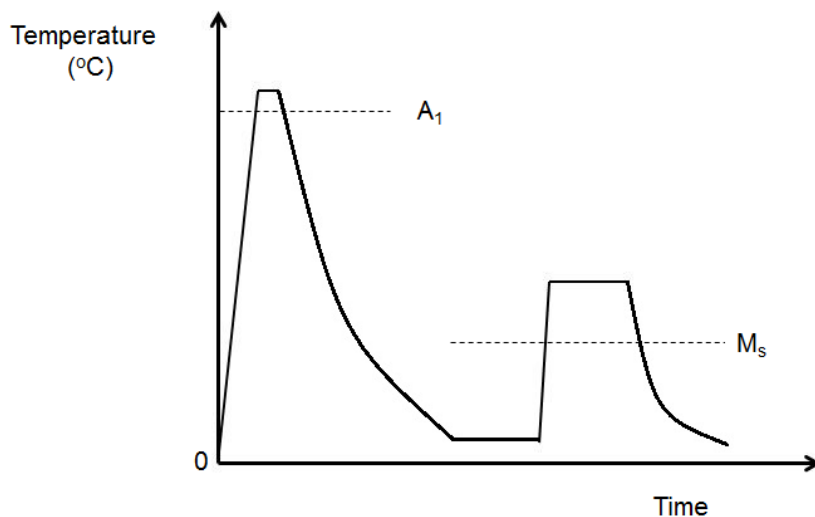
### III.1.1. DP steels

Οι διφασικοί χάλυβες αποτελούνται από νησίδες μαρτενσίτη (20 – 25%), που είναι διάσπαρτες μέσα σε φερριτική μήτρα (75 -85%). Ωστόσο, περιέχουν κατώτερο μπαινίτη, υπολειπόμενο ωστενίτη ακόμα και περλίτη. Οι χάλυβες DP αναπτύχθηκαν στα τέλη του '70 προκειμένου να μειωθεί το βάρος των χαλύβων της αυτοκινητοβιομηχανίας, να αυξηθεί η κατεργασιμότητα και να διατηρηθούν οι υψηλές μηχανικές ιδιότητες (όριο διαρροής > 380MPa, μέγιστη εφελκυστική αντοχή > 620MPa και ολκιμότητα 27%) [43] [44] [45]. Υπάρχουν τρεις «δρόμοι» για την παραγωγή των χαλύβων DP: συνεχής ανόπτηση (continuous annealing), θερμή ή ψυχρή έλαση (as – rolled process) και θερμική κατεργασία (batch annealing). Επειδή ο ρυθμός απόψυξης στο batch annealing είναι αργός (μερικές μέρες για να φθάσει σε θερμοκρασία δωματίου) συνήθως δεν χρησιμοποιείται, γι αυτό το σκοπό δεν θα αναφερθεί στην παρούσα διπλωματική.

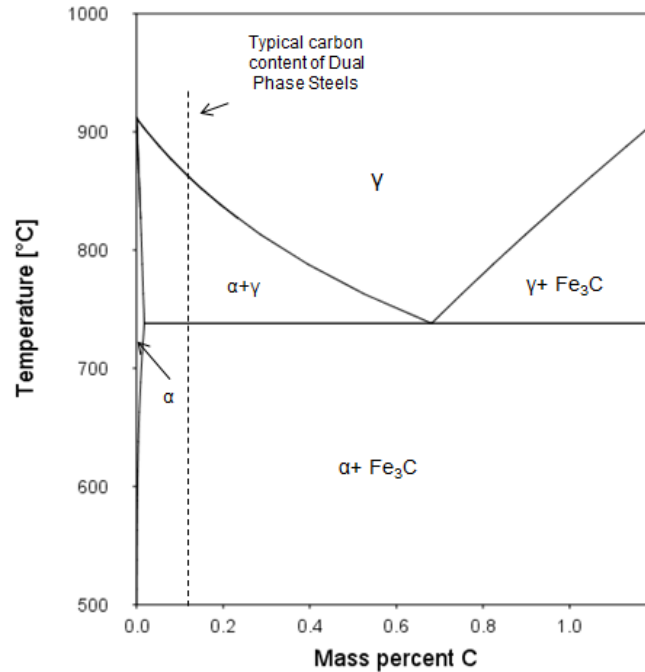
Η **συνεχής ανόπτηση (Continuous annealing)** χωρίζεται σε τρία βήματα: (α) ταχεία θέρμανση πάνω από την  $A_1$ , (β) παραμονή σε συγκεκριμένη θερμοκρασία για περιορισμένο χρονικό διάστημα, (γ) απόψυξη κάτω από την  $M_s$  (**Εικόνα 28**). Ο ρυθμός θέρμανσης είναι λιγότερο κρίσιμος από την θερμοκρασία, τον χρόνο παραμονής και τον ρυθμό απόψυξης. Η θερμοκρασία επιλέγεται μεταξύ της διφασικής περιοχής για να ελέγχονται τα ποσοστά του φερριτή και του ωστενίτη στη μικροδομή, καθώς και η χημική σύσταση των μικρογραφικών συστατικών, όπως καθορίζεται από το διάγραμμα φάσης (**Εικόνα 29**). Το χρονικό διάστημα παραμονής σε υψηλή θερμοκρασία κυμαίνεται από δευτερόλεπτα μέχρι μερικά λεπτά. Ο

ρυθμός απόψυξης κυμαίνεται μεταξύ της απόψυξης στον αέρα και της του ρυθμού απόψυξης σε βαφή σε νερό για να παραχθεί η μικροδομή των χαλύβων DP.

Κατά τη θέρμανση πάνω από τη  $A_1$ , νησίδες μετασταθή ωστενίτη πλούσιες σε άνθρακα αρχίζουν να αναπτύσσονται σε περιοχές των καρβιδίων. Για υψηλότερες θερμοκρασίες ανόπτησης, το ποσοστό του ωστενίτη αυξάνεται, ενώ μειώνεται η περιεκτικότητά του σε άνθρακα με αποτέλεσμα να μειώνεται η αντοχή (hardenability). Όταν η θερμοκρασία ανόπτησης είναι ακριβώς πάνω από την  $A_1$  τότε το ποσοστό του ωστενίτη είναι το ελάχιστο δυνατό στη μικροδομή και η περιεκτικότητα σε άνθρακα είναι υψηλότερη. Ο ωστενίτης με υψηλότερη περιεκτικότητα άνθρακα μετασχηματίζεται κατά την απόψυξη σε μαρτενσιτή με διδυμίες (twinned martensite) ενώ ο ωστενίτης με χαμηλότερη περιεκτικότητα άνθρακα μετασχηματίζεται σε πλακίδια μαρτενσίτη. Ο μαρτενσίτης με διδυμίες έχει μεγαλύτερη αντοχή από τα πλακίδια μαρτενσίτη. Η παρουσία πυριτίου Si στη μικροδομή προωθεί την διάχυση του άνθρακα από τον φερρίτη στον ωστενίτη. Παράλληλα, εμποδίζει την αποδόμηση του περλίτη. Το μαγγάνιο (Mn) σταθεροποιεί τον ωστενίτη, μειώνει την  $M_s$  και αυξάνει την εμβαπτότητα [43].



**Εικόνα 28:** Σχηματική αναπαράσταση των βημάτων που ακολουθούνται σε δυο συνεχείς ανοπτήσεις [43].



**Εικόνα 29: Σχηματική αναπαράσταση τμήματος του διμερούς διαγράμματος Fe -C που δείχνει την διφασική περιοχή α+γ που επιλέγεται η θερμοκρασία [43].**

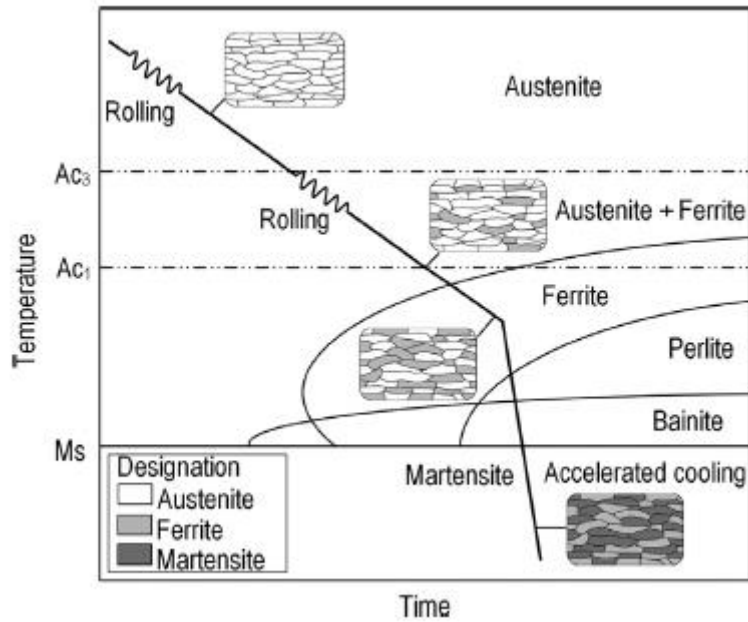
Στην «**as – rolled**» κατεργασία η περιεκτικότητα σε άνθρακα επιλέγεται έτσι ώστε στο τελευταίο πάσο το 80 – 90% του υλικού να έχει μετασχηματιστεί σε φερρίτη στη θερμή έλαση. Το υπόλοιπο 10 – 20 % μετασχηματίζεται με πολύ αργό ρυθμό απόψυξης στη διάταξη περιέλιξης (coiler). Αυτό είναι πιθανό να συμβεί σε χάλυβες που:

(α) έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν υψηλά ποσοστά φερρίτη σε μεγάλο εύρος ρυθμών απόψυξης,

(β) παρουσιάζουν στενό βρόγχο του περλιτικού μετασχηματισμού και υψηλή θερμοκρασία λήξης του περλιτικού μετασχηματισμού, προκειμένου να αποφευχθεί ο σχηματισμός περλίτη κατά την απόψυξη στην περιέλιξη,

(γ) διαχωρίζεται πλήρως η περιοχή του περλίτη από την περιοχή του μπαινίτη, έτσι ώστε να υπάρχει ένα θερμοκρασιακό εύρος, ό που δεν συμβαίνει κανένας μετασχηματισμός στην περιέλιξη.

Το διάγραμμα CCT της εικόνας είναι ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιου χάλυβα. Κατά την «**as – rolled**» κατεργασία, η θερμή έλαση γίνεται πάνω από την  $A_3$ , ενώ το τελευταίο πάσο στη διφασική περιοχή [43].



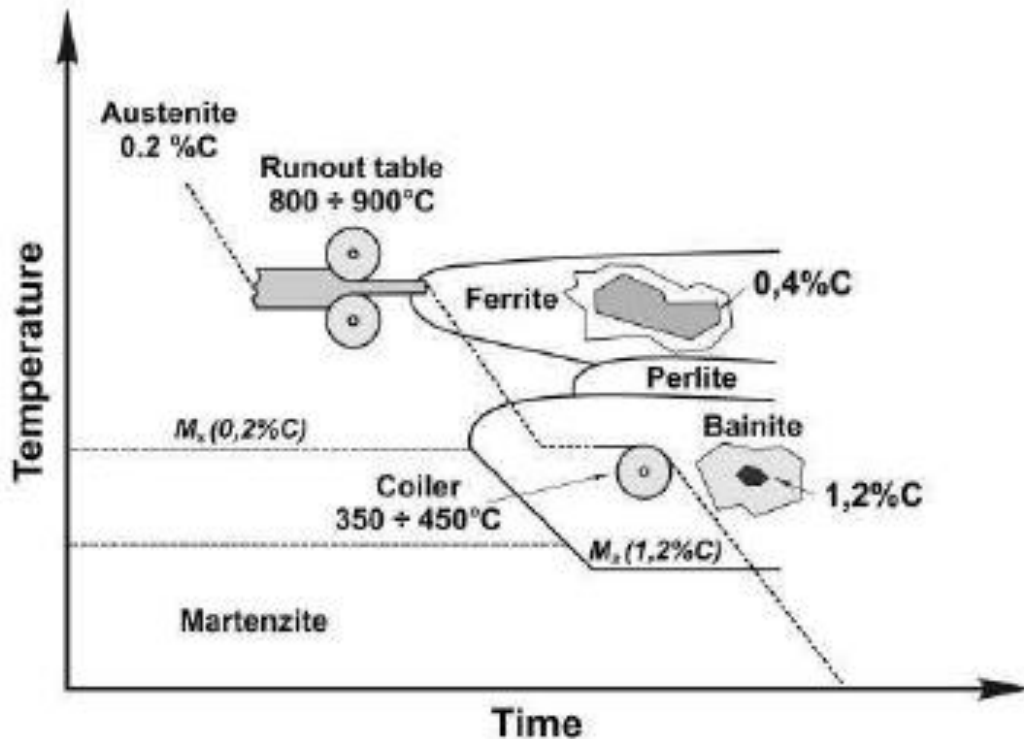
Εικόνα 30: Διάγραμμα έλασης με εμφάνιση των μετασχηματισμών φάσης, όπως προκύπτουν από το διάγραμμα συνεχούς απόψυξης-μετασχηματισμού (CCT) ενός χάλυβα DP [43].

### III.1.2. TRIP steels

Στα τέλη του '70 οι χάλυβες πλαστικότητας εκ μετασχηματισμού – «TRIP» (TRansformation Induced Plasticity) προστέθηκαν στην οικογένεια των προηγμένων χαλύβων υψηλής αντοχής «AHSS». Η μικροδομή των χαλύβων TRIP περιέχει μήτρα φερρίτη, μπαινιτικό φερρίτη (bainitic ferrite, δηλ. μπαινίτη χωρίς καρβίδια) με σημαντικό ποσοστό υπολειπόμενου ωστενίτη (retained austenite) εντός των νησίδων του μπαινίτη. Ο ωστενίτης έχει εμπλουτιστεί σε άνθρακα, επομένως είναι χημικά σταθερός ως τη θερμοκρασία περιβάλλοντος (δεν μετασχηματίζεται σε μαρτενσίτη). Ωστόσο, ο υπολειπόμενος ωστενίτης είναι μηχανικά ασταθής, δηλαδή με την άσκηση εξωτερικής δύναμης μετασχηματίζεται σε μαρτενσίτη αυξάνοντας την αντοχή του χάλυβα. Κάποιες φορές υφίσταται και ένα ποσοστό βελονοειδούς φερρίτη στη μικροδομή. Με την παρουσία υπολειπόμενου ωστενίτη επιτυγχάνεται υψηλή ολκιμότητα και υψηλή αντοχή λόγω του φαινομένου Transformation Induced Plasticity (TRIP), το οποίο συμβαίνει συνήθως κατά τη διάρκεια μηχανικής φόρτισης και μάλιστα δυναμικής, όπως στην περίπτωση σύγκρουσης ενός αυτοκινήτου. Επομένως, γίνεται αμέσως αντιληπτό ότι η ποσότητα και η σταθερότητα του υπολειπόμενου ωστενίτη καθορίζει τις μηχανικές ιδιότητες των χαλύβων TRIP. Οι παράγοντες, που επηρεάζουν την ποσότητα και την ποιότητα του υπολειπόμενου ωστενίτη είναι η χημική σύσταση του χάλυβα και η θερμική κατεργασία [7] [46] [47].

Η πολυφασική μικροδομή παράγεται σε πέντε (5) βήματα. Η αρχική μικροδομή αποτελείται από ενδοτραχυμένο φερρίτη (cold rolled φερρίτη) και σεμεντίτη. Η αρχική μικροδομή είναι πολύ σημαντική γιατί καθορίζει την κινητική των μετασχηματισμών στο πρώτο στάδιο. Κατά το πρώτο στάδιο το υλικό θερμαίνεται τάχιστα σε θερμοκρασία πάνω από την  $A_{c1}$  στην διφασική περιοχή, στην οποία ο φερρίτης ανακρυσταλλώνεται και ο σεμεντίτης διαλυτοποιείται. Η γεωμετρία του σεμεντίτη (π.χ. πλακίδιο ή σφαίρα) επηρεάζει το ρυθμό διαλυτοποίησης του. Σε θερμοκρασία  $T > A_1$  ο ωστενίτης αρχίζει να πυρηνώνεται και να αναπτύσσεται. Στο δεύτερο στάδιο, το υλικό παραμένει ισοθερμοκρασιακά για 2-4 min σε θερμοκρασία στη διφασική περιοχή (intercritical annealing). Σε αυτό το στάδιο στην μικροδομή συνυπάρχει ωστενίτης και φερρίτης. Στο αρχικό στάδιο της παραμονής στη διφασική περιοχή, δηλ. του λεγόμενου «intercritical annealing» (στην περιοχή  $\alpha+\gamma$ ) οι μετασχηματισμοί καθορίζονται από την διάχυση του άνθρακα, ενώ σε μετέπειτα στάδια στοιχεία αντικατάστασης (π.χ. Mn) ανακατανέμονται μεταξύ ωστενίτη και φερρίτη. Στο τρίτο στάδιο το υλικό ψύχεται τάχιστα ( $10 - 50^\circ\text{C/s}$ ) σε θερμοκρασία του μπαινιτικού μετασχηματισμού, στάδιο που χαρακτηρίζεται ως «austempering», προκειμένου να αποφευχθεί ο σχηματισμός φερρίτη. Στο τέταρτο στάδιο, στην παραμονή σε θερμοκρασία «austempering» αρχίζει να σχηματίζεται μπαινίτης, ενώ παράλληλα καθορίζεται το ποσοστό, το μέγεθος κόκκου και η χημική σύσταση του υπολειπόμενου ωστενίτη. Ο σχηματισμός μπαινίτη χωρίς καρβίδια ωθεί τον άνθρακα να διαχυθεί προς τον ωστενίτη εμπλουτίζοντάς τον. Η αύξηση του ποσοστού σε άνθρακα προκαλεί μείωση της  $M_s$  θερμοκρασίας κάτω από την θερμοκρασία δωματίου σταθεροποιώντας τον ωστενίτη. Το στάδιο του «austempering» διαρκεί περίπου 4 – 8 min. Το πέμπτο στάδιο είναι αργή απόψυξη ( $\sim 6^\circ\text{C/s}$ ) οδηγώντας σε μικροδομή φερριτική-μπαινιτική με υπολειπόμενο ωστενίτη ( $\gamma_r$ ), [7] [48]. Η τελική μικροδομή εξαρτάται από την ποσότητα και την ποιότητα του υπολειπόμενου ωστενίτη. Η παρουσία μικροκραματικών στοιχείων στη μικροδομή μπορεί να ενισχύσει τον έλεγχο των μετασχηματισμών και των κατακρημνίσεων κατά τη θερμική κατεργασία. Το μαγγάνιο (Mn) σταθεροποιεί τον ωστενίτη και μειώνει τη θερμοκρασία που κατακρημνίζεται ο σεμεντίτης. Το πυρίτιο (Si) αυξάνει την ενεργότητα του άνθρακα στον ωστενίτη και στον φερρίτη και μειώνει τη διαλυτότητα του άνθρακα στον φερρίτη. Επίσης, έχει περιορισμένη διαλυτότητα στον σεμεντίτη και συγκεντρώνεται στη διεπιφάνεια μεταξύ υπολειπόμενου ωστενίτη και σεμεντίτη εμποδίζοντας την ανάπτυξή του, ενώ παράλληλα σταθεροποιεί τον ωστενίτη. Το νιόβιο (Nb) χρησιμοποιείται για να επιτευχθεί εκλεπτυσμένος φερρίτης. Το νιόβιο σε στερεό διάλυμα επιβραδύνει τον μετασχηματισμό  $\alpha \rightarrow \gamma$  και επιβραδύνει την ανακρυστάλλωση του ωστενίτη, είτε είναι σε στερεό διάλυμα είτε σε κατακρήμνιση. Επίσης, στους χάλυβες TRIP έχει παρατηρηθεί ότι αυξάνει το ποσοστό του υπολειπόμενου ωστενίτη [7] [46] [47] [49]. Η αντοχή των χάλυβων TRIP είναι  $< 1000\text{MPa}$  και συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 600 – 800MPa και η ολκιμότητα 25 – 40% [7] [50] [51].

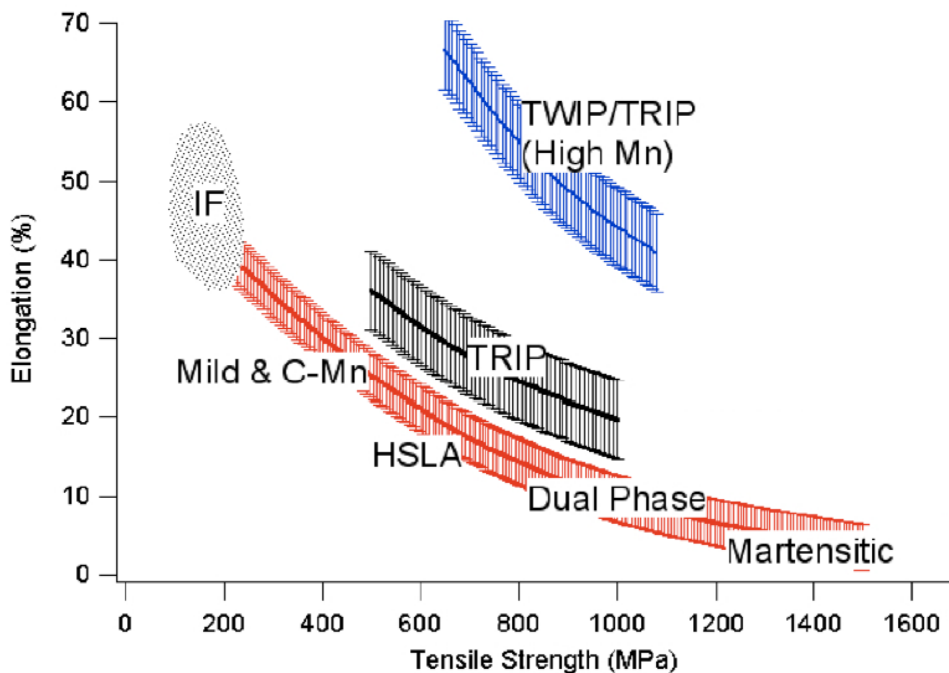




Εικόνα 31: Σχηματική αναπαράσταση της θερμικής κατεργασίας σε συνέχεια της θερμής έλασης για την παραγωγή χαλύβων TRIP [52].

### III.1.3. MART steels

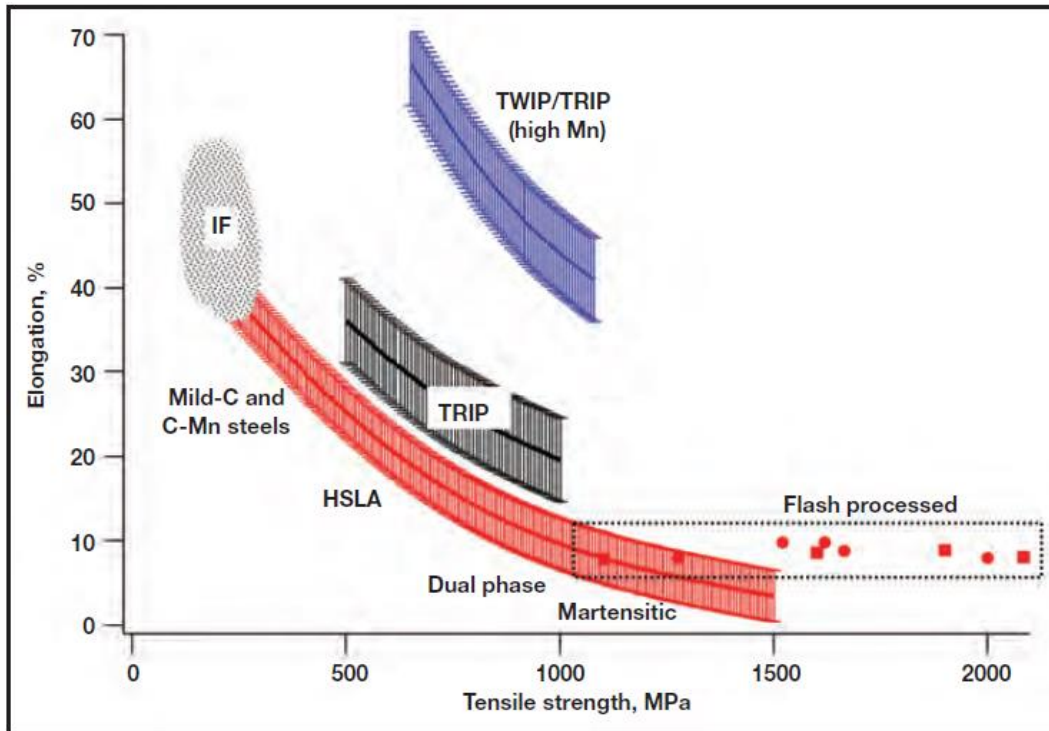
Οι μαρτενσιτικοί χάλυβες – Martensitic Steels (MART) έχουν τις υψηλότερες μηχανικές ιδιότητες από την οικογένεια των χαλύβων AHSS με μέγιστη εφελκυστική αντοχή μεταξύ 900 – 1500MPa και ολκιμότητα ~5%. Αυτή η κατηγορία χαλύβων θεωρείται ότι έχει την λιγότερη διαμορφωσιμότητα και χρησιμοποιείται στις κολώνες των αυτοκινήτων. Η μικροδομή των χαλύβων MART αποτελείται από πλακίδια μαρτενσίτη που προκύπτουν από την βαφή του ωστενίτη μετά από θερμή έλαση ή ανόπτηση. Στη συνέχεια συνήθως υποβάλλονται σε θερμική κατεργασία προκειμένου να βελτιωθεί η ολκιμότητα και η κατεργασιμότητα διατηρώντας την υψηλή μηχανική αντοχή. Στους χάλυβες MART χρησιμοποιούνται κραμικά στοιχεία που αυξάνουν την εμβαπτότητα όπως το μαγγάνιο (Mn), χρώμιο (Cr), πυρίτιο (Si), μολυβδένιο (Mo), βόριο (B), νικέλιο (Ni) και βανάδιο (V) [52].



Εικόνα 32: Επισκόπηση των δημοσιευμένων αντοχών σε εφελκυσμό και ολκιμότητας που μπορεί να επιτευχθεί για ένα ευρύ φάσμα προηγμένων χαλύβων υψηλής αντοχής [7].

### III.2. Τάχιστοι θερμικοί κύκλοι (Ultra-Fast Processing)

Όπως έγινε αντιληπτό από τις προηγούμενες κατηγορίες χαλύβων, προκειμένου αυτοί να αποκτήσουν υψηλή αντοχή σε συνδυασμό με καλή ολκιμότητα πρέπει να περάσουν από χρονοβόρες θερμικές κατεργασίες με υψηλή κατανάλωση ενέργειας και, κυρίως, η χημική τους σύσταση να αποτελείται από υψηλά ποσοστά άνθρακα, μαγγανίου, πυριτίου, αλουμινίου κ.α.. Το 2009 ο G. Cola, όπως παρουσιάστηκε από τον T.Lolla και άλλους [7] ανέπτυξε μια θερμική κατεργασία, την οποία χαρακτηρίζει ως «Flash Process» (FP) και στην οποία ειδικοί κραματωμένοι χάλυβες υποβάλλονται σε έναν τάχιστο θερμικό κύκλο (<10sec) μέσω θέρμανσης με φλόγα σε λεπτά ελάσματα και μετέπειτα βαφής σε νερό. Το αποτέλεσμα αυτής της θερμικής κατεργασίας ήταν ότι το υλικό παρουσίαζε εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες με μέγιστη εφελκυστική αντοχή 1900MPa και ολκιμότητα ~6-8%, που είναι υψηλότερες από τις τιμές των χαλύβων AHSS, όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 33**. Οι πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες αποδόθηκαν στην μικροδομή, που αποτελούνταν από μαρτενσίτη, μπαινίτη και καρβίδια.

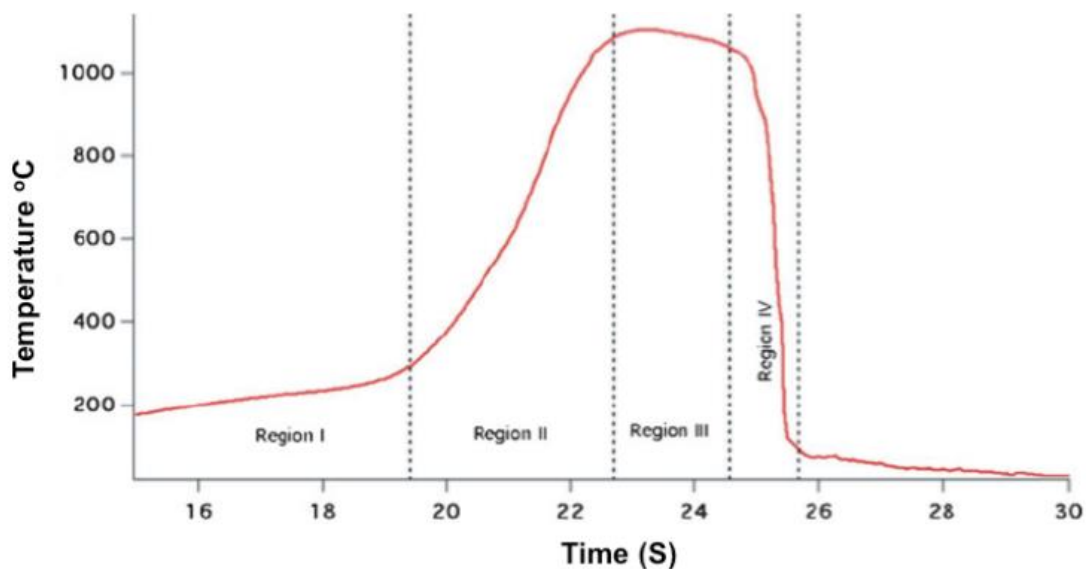


Εικόνα 33: Σύγκριση των χαλύβων που έχουν περάσει από Flash Process με άλλες κατηγορίες AHSS χαλύβων. Οι χάλυβες FP έχουν υψηλότερη μέγιστη εφελκυστική τάση σε σχέση με τις άλλες κατηγορίες και πολύ καλή ολκιμότητα [7].

Το 2015 ο Joachim και άλλοι [53] επηρεασμένοι από την δουλειά του Lolla εφάρμοσαν σύντομους χρόνους ωστενιτοποίησης (3 – 15 sec) σε χαμηλά κραματωμένους χάλυβες μέσω πρέσσας (press heating). Το αποτέλεσμα ήταν ότι όσο μικρότερος ήταν ο χρόνος παραμονής στην ωστενιτική περιοχή τόσο υψηλότερες ήταν οι μηχανικές του ιδιότητες φτάνοντας τα 1800MPa και ολκιμότητα ~10%. Ομοίως, σε πρόσφατες έρευνες [54] [55] μελετήθηκε η επίδραση του τάχιστου ρυθμού ανόπτησης στη μικροδομή και στις μηχανικές ιδιότητες χαλύβων Q&P (Quenched and Partitioning) και TRIP. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα δείγματα που εφαρμόστηκε ο μεγαλύτερος ρυθμός θέρμανσης είχαν υψηλότερο όριο διαρροής και μεγαλύτερη ολκιμότητα. Και στις δυο περιπτώσεις [53] [54] οι καλύτερες μηχανικές ιδιότητες αποδόθηκαν, κυρίως, στην εξαιρετικά εκλεπτυσμένη μικροδομή, η οποία οφείλεται σε αδιάλυτα καρβίδια, τα οποία λειτουργούν σαν θέσεις πυρηνοποίησης και οδηγούν σε λεπτόκοκκο ωστενίτη και λεπτομερή μικροδομή μετά τη βαφή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

### III.2.1. Θερμικός κύκλος

Ο θερμικός κύκλος στην περίπτωση του Lolla και του Joachim αποτελείται από τρία (3) στάδια: θέρμανση στους 100 -200°C για 2sec, τάχιστη θέρμανση μέχρι τη θερμοκρασία ωστενιτοποίησης με ρυθμό 200 – 400°C/sec, παραμονή σε θερμοκρασία μεγαλύτερη της  $A_3$  ωστενιτοποίησης που κυμαίνεται από 1000 – 1100°C με χρονική διάρκεια 2 - 5sec και τέλος βαφή σε νερό με ρυθμό απόψυξης 3000°C/sec. Ενδεικτικά παρατίθεται από κάτω ο θερμικός κύκλος των δειγμάτων που χρησιμοποίησε ο Lolla (**Εικόνα 34**).



**Εικόνα 34:** Σχηματική αναπαράσταση του θερμικού κύκλου του Flash Processing με τα επιμέρους στάδια [7].

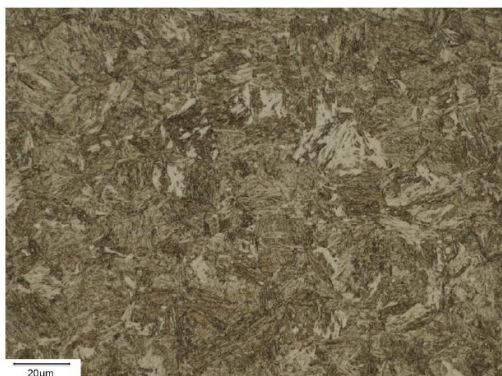
### III.2.2 Επίδραση του ρυθμού αναθέρμανσης

Από τον παραπάνω θερμικό κύκλο οι περιοχές, που είναι οι πιο κρίσιμες για τον θερμικό κύκλο, επειδή επηρεάζουν τους μετασχηματισμούς φάσης, και, συνεπώς, καθορίζουν την εξέλιξη της μικροδομής, είναι οι περιοχές 1, 2 και 3. Στην περιοχή 1 με την θέρμανση στους 200°C φέρεται να επιτυγχάνεται σφαιροποίηση των καρβιδίων, που υπήρχαν στη μικροδομή. Η σφαιροποίηση των καρβιδίων έχει αναφερθεί [56] [57] ότι επηρεάζει την κινητική των μετασχηματισμών του ωστενίτη μετέπειτα. Αυτό συμβαίνει επειδή μειώνονται τα όρια κόκκων φερριτή/σφαιροποιημένου σεμενίτη από όπου ξεκινά η πυρηνοποίηση και η ανάπτυξη του ωστενίτη. Στην περιοχή 2 ο τάχιστος ρυθμός θέρμανσης περιορίζει την διάχυση των κραματικών στοιχείων και καθυστερεί τον μετασχηματισμό  $\gamma \rightarrow \alpha$  επειδή μετατοπίζει τις θερμοκρασίες  $A_1$  και  $A_3$  προς τα πάνω. Κραματικά στοιχεία όπως το χρώμιο (Cr) και το

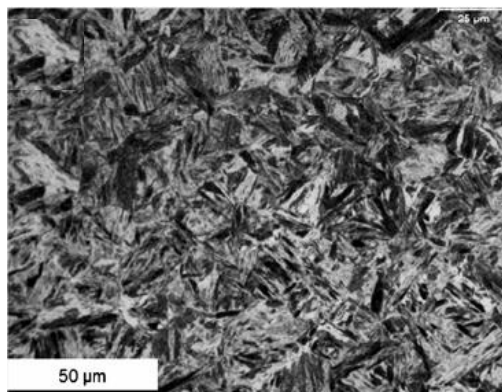
μαγγάνιο (Mn), επειδή η ατομική τους ακτίνα είναι περίπου ίση με την ατομική ακτίνα του σιδήρου, αργούν να διαχυθούν ομοιόμορφα στη μικροδομή με αποτέλεσμα να συσσωρεύονται στα όρια κόκκων [58] [59] [60]. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να υπάρχει μεγάλη χημική ανομοιογένεια στη μικροδομή. Στην περιοχή 3, επειδή το χρονικό διάστημα για ωστενιτοποίηση είναι πολύ περιορισμένο η διάχυση των κραματικών στοιχείων συνεχίζει να περιορίζεται και, συνεπώς, υφίσταται χημική ετερογένεια στη μικροδομή. Επιπλέον, ο ωστενίτης λόγω της σύντομης παραμονής σε υψηλή θερμοκρασία είναι λεπτόκοκκος ενισχύοντας, έτσι, την μηχανική αντοχή της τελικής μικροδομής, αφού και τα προϊόντα των μετασχηματισμών είναι εξαιρετικά λεπτομερή.

### III.2.3 Εξέλιξη της μικροδομής

Στη βιβλιογραφία [58] [61] έχει βρεθεί ότι η αύξηση της συγκέντρωσης κραματικών στοιχείων όπως το Cr στην διεπιφάνεια των καρβιδίων με τον φερρίτη εμποδίζει τη διαλυτοποίηση τους ακόμα και σε χαμηλότερους ρυθμούς θέρμανσης, επειδή παρεμποδίζει τη διάχυση του άνθρακα στη μικροδομή. Επομένως, στην θερμοκρασία ωστενιτοποίησης η μικροδομή αποτελείται από ωστενίτη και αδιάλυτα καρβίδια. Τα αδιάλυτα καρβίδια στην μικροδομή λειτουργούν ως θέσεις πυρηνοποίησης για τον σχηματισμό του μπαινίτη και του μαρτενσίτη πέρα από τα όρια κόκκων του ωστενίτη κάνοντας μια επιπλέον εκλέπτυνση στη μικροδομή [7] [53] [62] [63] [64] [65]. Όσο μεγαλύτερη είναι η πυκνότητα των αδιάλυτων καρβιδίων στη μικροδομή, τόσο πιο λεπτόκοκκη είναι η προκύπτουσα τελική μικροδομή. Επιπλέον, στη μέγιστη θερμοκρασία η μικροδομή παρουσιάζει χημική ετερογένεια με αποτέλεσμα να υπάρχουν περιοχές ωστενίτη με υψηλή και χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα. Οι περιοχές ωστενίτη με υψηλή περιεκτικότητα άνθρακα κατά την απόψυξη μετασχηματίζονται σε μαρτενσίτη, ενώ οι πιο φτωχές περιοχές σε μπαινίτη. Στην **Εικόνα 35** φαίνονται χαρακτηριστικές μικροδομές χαλύβων FP από την δουλειά των Lolla και του Joachim.



(α)



(β)

**Εικόνα 35:** Ενδεικτικές μικρογραφίες χαλύβων που έχουν περάσει από τάχιστη θερμική κατεργασία στην περίπτωση του Lolla (α) [7] και του Joachim (β) [53].



## **Μέρος Δεύτερο**

### **Πειραματικό - Μοντελοποίηση**





## Κεφάλαιο IV: Πειραματικό

### IV.1. Πειραματική διαδικασία

Για τις ανάγκες της διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκαν τρία (3) δείγματα από 42CrMo4. Τα δύο δείγματα μέσα από την διαδικασία της διαστολομετρίας υποβλήθηκαν σε τάχιστο θερμικό κύκλο με ρυθμό θέρμανσης και απόψυξης  $\sim$  (100 - 300°C/s, μέγιστη θερμοκρασία (peak temperature –  $T_p$ ) 1080°C και παραμονή σε αυτήν για  $\sim$  2 sec. Στην συνέχεια τα δείγματα αυτά προετοιμάστηκαν (λείανση – στίλβωση – προσβολή) για παρατήρηση στο οπτικό μικροσκόπιο. Στην συνέχεια έγινε έγχρωμη προσβολή για να γίνει καλύτερα ο χαρακτηρισμός των φάσεων, που απαρτίζουν το δείγμα που έχει περάσει τον τάχιστο θερμικό κύκλο. Τα στάδια της πειραματικής διαδικασίας αναλύονται παρακάτω.

#### IV.1.1. Μελετώμενο υλικό

Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι χάλυβας 42CrMo4 που έχει παραχθεί από την Stomana S.A., θυγατρική εταιρεία της ΣΙΔΕΝΟΡ Α.Ε., με χημική σύσταση που φαίνεται στον Πίνακας 1.

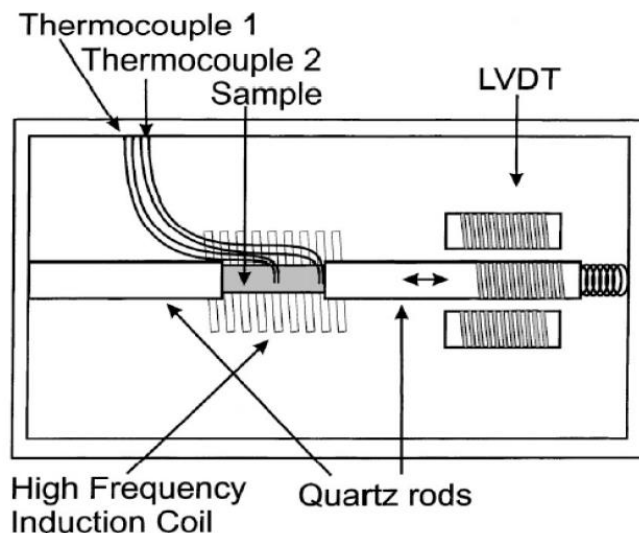
Πίνακας 1: Χημική σύσταση του 42CrMo4

	C	Mn	Si	Cr	Mo	P	S
wt%	0.38 – 0.43	0.75- 1.00	0.20 – 0.35	0.80 – 1.10	0.15 – 0.25	<0.035	<0.040

#### IV.1.2. Διαστολομετρία

Γενικά, η διαδικασία της διαστολομετρίας χρησιμοποιείται για να μελετηθεί η μεταβολή του μήκους ενός δείγματος μετάλλου ή κράματος κατά τη διάρκεια μια θερμικής κατεργασίας. Ωστόσο, οι διαστάσεις μεταβάλλονται όταν πραγματοποιούνται μετασχηματισμοί φάσης στο δοκίμιο. Γι αυτό τον λόγο, η διαστολομετρία έχει ευρεία εφαρμογή στον προσδιορισμό των θερμοκρασιών των μετασχηματισμών σε πραγματικό χρόνο σε χάλυβες κατά τη διάρκεια θέρμανσης, ψύξης και ισοθερμοκρασιακών μετασχηματισμών συναρτήσει της μεταβολής του μήκους του δοκιμίου. Πέρα από τον προσδιορισμό των θερμοκρασιών των μετασχηματισμών, με τον κανόνα του μοχλού μπορούν να προσδιορισθούν το ποσοστό των φάσεων που σχηματίζονται σε κάθε θερμοκρασία [66] [67].

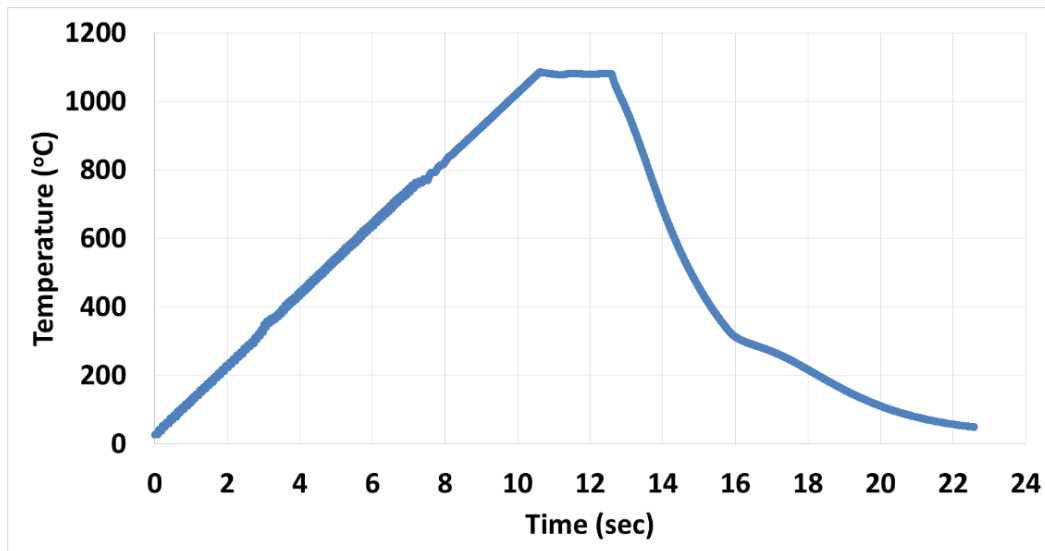
Τα δείγματα της διαστολομετρίας πρέπει να έχουν κυλινδρική ή πλακοειδή μορφή. Στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκαν δείγματα με κυλινδρική γεωμετρία με διατομή 3mm και 10 mm μήκος. Δείγματα διαστολομετρίας υποβλήθηκαν σε μηχανική κατεργασία χρησιμοποιώντας μέθοδο Wire Electro-Discharge Machining (EDM) 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. 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 μηχάνημα Struers RotoPol-31 πριν από τα πειράματα διαστολομετρίας. Η διαδικασία λείανσης περιελάμβανε λείανση με ειδικά χαρτιά λείανσης καρβιδίων του πυριπίου 400, 800, 1200 και 2400. Τα πειράματα διαστολομετρίας διεξήχθησαν σε διαστολόμετρο τύπου Bähr 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 στην **Εικόνα 36**.



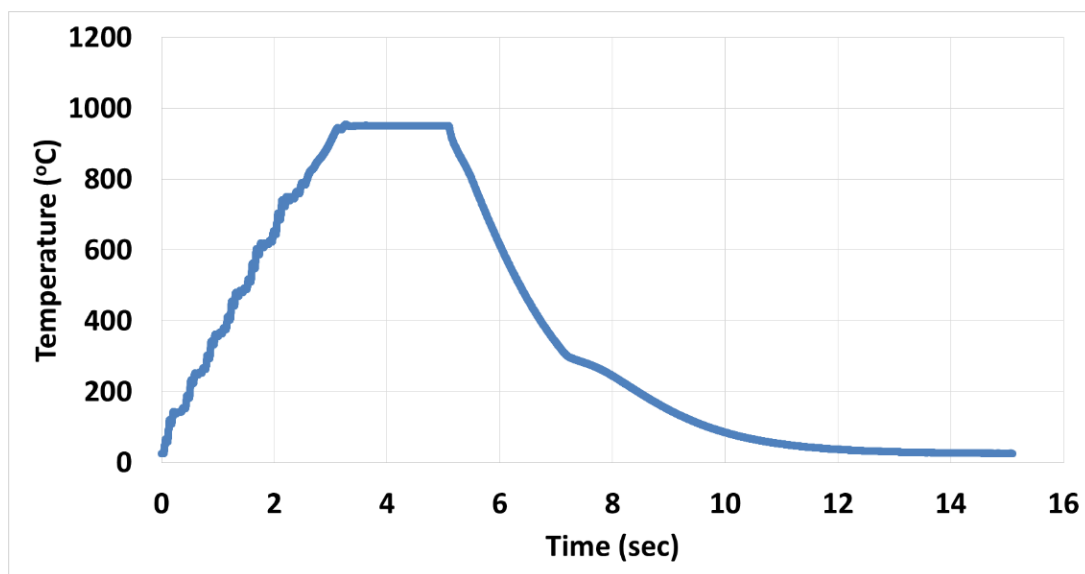
**Εικόνα 36:** Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης του διαστολόμετρου.

Προκειμένου να μελετηθεί η εξέλιξη της μικροδομής σε ραγδαίους θερμικούς κύκλους δύο δείγματα (Δείγμα Α, Δείγμα Β) υποβλήθηκαν σε τάχιστο θερμικό κύκλο όπως φαίνεται στην **Εικόνα 37**, **Εικόνα 38**. Η αλλαγή στο μήκος του δείγματος καταγραφόταν καθ' όλη τη διάρκεια της θερμικής κατεργασίας.

Προσομοίωση της εξέλιξης της μικροδομής κατά τη διάρκεια  
τάχιστων θερμικών κύκλων



Εικόνα 37: Τάχιστος θερμικός κύκλος του δοκιμίου A. Ο ρυθμός θέρμανσης είναι  $\sim 100^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ , ο χρόνος ωστενιτοποίησης είναι 2sec και ο ρυθμός απόψυξης  $\sim 100^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ .



Εικόνα 38: Τάχιστος θερμικός κύκλος του δοκιμίου B. Ο ρυθμός θέρμανσης είναι  $\sim 200^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ , ο χρόνος ωστενιτοποίησης είναι 1,8 sec και ο ρυθμός απόψυξης  $\sim 200^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ .

Μετά την διαστολομετρία χρησιμοποιήθηκε οπτικό μικροσκόπιο (LOM) για τον χαρακτηρισμό της μικροδομής, που προέκυψε από τον τάχιστο θερμικό κύκλο. Για τον σκοπό αυτό τα δείγματα εγκιβωτίστηκαν σε μηχανή θερμού εγκιβωτισμού Struers Cito-Press 15. Στην συνέχεια τα δείγματα λειάνθηκαν με ειδικά χαρτιά λείανσης καρβιδίων του πυριτίου 500, 1200 mesh και στιλβώθηκαν σε δύο στάδια: πρώτα σε πανί Struers MD – Mol με την προσθήκη πάστας διαμαντιού 3μm για 5min και στην συνέχεια σε πανί Struers MD – Nap με διάλυμα OP – S για 5min.

#### IV.1.4. Οπτική μικροσκοπία

Η μεταλλογραφική εξέταση του δείγματος έγινε σε ανάστροφο μικροσκόπιο Nikon Epihot 300. Το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των φωτογραφιών είναι το Image Analysis. Για να αποκαλυφθεί η μικροδομή, τα δοκίμια βυθίζονται σε διάλυμα 2% Nital (98% αιθανόλη και 2% νιτρικό οξύ). Το Nital προσβάλλει τον φερρίτη και τα όρια των κόκκων δίνοντας καλή αντίθεση μεταξύ των φάσεων, ενώ στο δοκίμιο που δείχνει την αρχική μικροδομή η χημική προσβολή διαρκεί 5sec. Στο δοκίμιο, που υποβλήθηκε σε τάχιστους θερμικούς κύκλους η προσβολή διαρκεί 10 sec.

#### IV.1.5. Color-Etching

Επειδή με την προσβολή με 2% Nital στο δείγμα που πέρασε από τάχιστο θερμικό κύκλο δεν μπορεί να γίνει εύκολα ο διαχωρισμός των μικρογραφικών συστατικών, έγινε επιπλέον έγχρωμη προσβολή. Η έγχρωμη προσβολή είναι μια χρήσιμη μέθοδος, που χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό των φάσεων που είναι δύσκολο να διαχωριστούν με συμβατικά αντιδραστήρια (π.χ. Nital ή picral) στο οπτικό μικροσκόπιο, όπως ο μαρτενσίτης από τον μπαινίτη. Οι φάσεις αυτές θα μπορούσαν να διαχωριστούν με ηλεκτρονική μικροσκοπία, αλλά έχει το μειονέκτημα ότι δεν είναι εύκολο να γίνει ανάλυση σε μικρή περιοχή και είναι ακριβότερη μέθοδος. Γι αυτό τον σκοπό έχουν αναπτυχθεί πολλά αντιδραστήρια, τα οποία χρωματίζουν αναλογα τα μικρογραφικά συστατικά. Με αυτό τον τρόπο γίνεται με μεγαλύτερη ακρίβεια η ποσοτικοποίηση των φάσεων στους πολυφασικούς χάλυβες. Για τις ανάγκες της παρούσας διπλωματικής, χρησιμοποιήθηκε το αντιδραστήριο 10%  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (10g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  διαλυμένο σε 100mL απεσταγμένου νερού). Όταν το  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  αντιδρά με το νερό, σχηματίζονται  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ , και  $\text{H}_2$ . Το  $\text{S}^{2-}$  από το  $\text{H}_2\text{S}$  αντιδρά με τα μεταλλικά ιόντα και οδηγεί στην κατακρήμνιση λεπτών φιλμ σουλφιδίων στην επιφάνεια των δοκιμίων. Τα φιλμ των σουλφιδίων αναπτύσσονται ανάλογα με τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό. Το συγκεκριμένο αντιδραστήριο είναι φιλικό στην χρήση και προτείνεται για τον διαχωρισμό μπαινίτη και μαρτενσίτη. Στην συγκεκριμένη προσβολή, ο μπαινίτης χρωματίζεται μπλε, ο μαρτενσίτης καφε, ενώ τα καρβίδια και ο υπολειπόμενος ωστενίτης φαίνονται λευκά. Πριν χρησιμοποιηθεί το 10%  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  πρέπει γίνεται καλή προσβολή με 2% Nital [68] [69]. Στο συγκεκριμένο δοκίμιο η προσβολή διαρκεί 20sec. Μετά την προσβολή, το δοκίμιο καθαρίζεται με νερό και στεγνώνεται με πεπιεσμένο αέρα.

#### IV.1.6 Σκληρομέτρηση

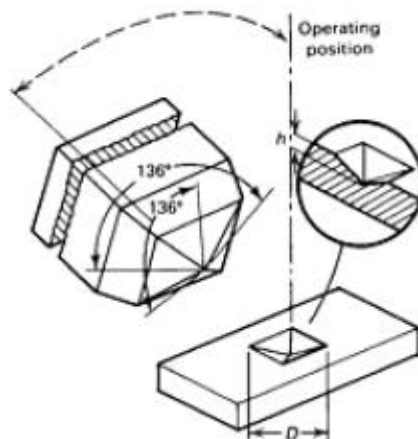
Στα δυο δοκίμια έγινε μικροσκληρομέτρησης για να δούμε, που κυμαίνεται το όριο διαρροής σε κάθε δοκίμιο. Η δοκιμή της μικροσκληρομέτρησης πραγματοποιήθηκε σε μηχανήμα Instron Wolpert 2100 με διεισδυτή Vickers. Στη δοκιμή μικροσκληρότητας κατά Vickers, ένας τετράγωνος διεισδυτής είναι μια αδαμάντινη πυραμίδα, τετραγωνικής βάσης της οποίας η γωνία της κορυφής είναι 136°. Ο διεισδυτής εφαρμόζεται ομαλά χωρίς κρούση στην επιφάνεια του δοκιμίου για 10 sec. Η δύναμη που ασκείται από τον διεισδυτή στο δοκίμιο πρέπει να είναι εντός των ορίων που καθορίζονται από το ASTM E 384 για μικροσκληρομέτρηση (1 έως 1000gf). Στη συγκεκριμένη περίπτωση το φορτίο τέθηκε στα 200g. Όταν αφαιρεθεί ο διεισδυτής, οι δύο διαγώνιες μετρώνται και ο μέσος τους όρος χρησιμοποιείται για να υπολογιστεί η μικροσκληρότητα (HV) σύμφωνα με την εξίσωση:

$$HV = \frac{1854,4 * P}{d^2} \quad (12)$$

όπου d είναι η μέση διαγώνιος σε μm και P το φορτίο σε gf

Το βάθος του διεισδυτή Vickers ισούται περίπου με το 1/7 της μέσης διαγωνίου ( $h \approx \frac{1}{7}d$ ).

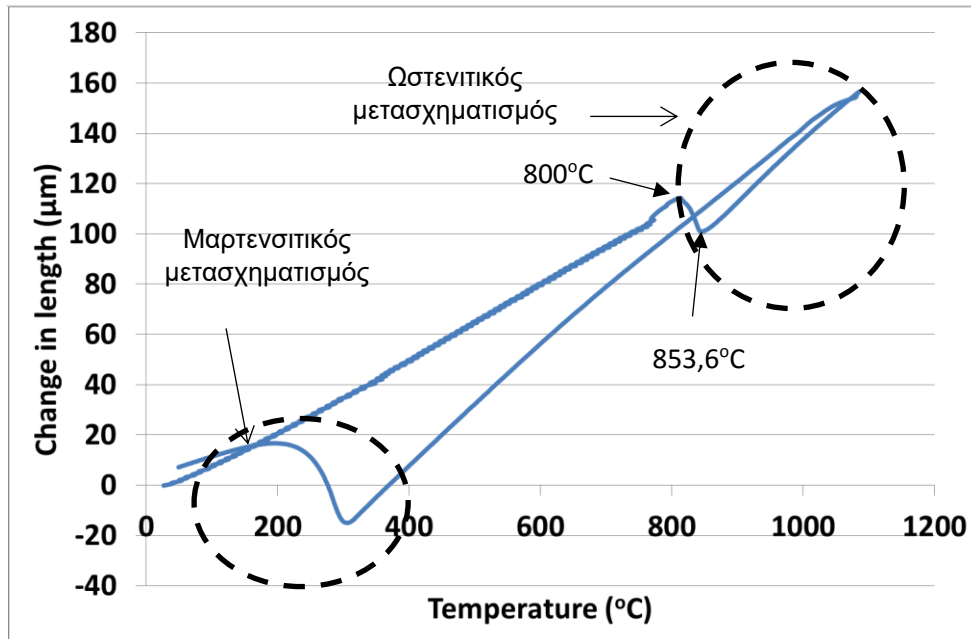
Σύμφωνα με το πρότυπο ASTM E 384, για να είναι αξιόπιστη η μέτρηση πρέπει η απόσταση μεταξύ των αποτυπωμάτων να είναι τουλάχιστον 2,5 φορές το μήκος της διαγωνίου [70].



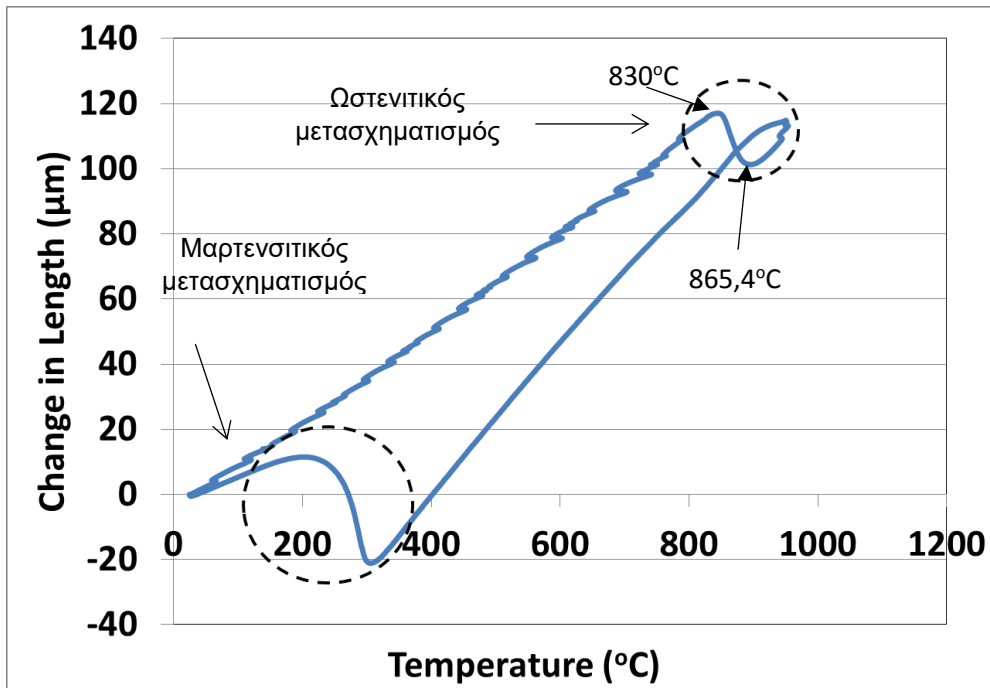
Εικόνα 39: Σχηματική αναπαράσταση του διεισδυτή Vickers και του αποτυπώματος που δημιουργεί στην επιφάνεια [70].

## IV.2. Αποτελέσματα Πειραματικής Διαδικασίας

### IV.2.1. Αποτελέσματα διαστολομετρίας

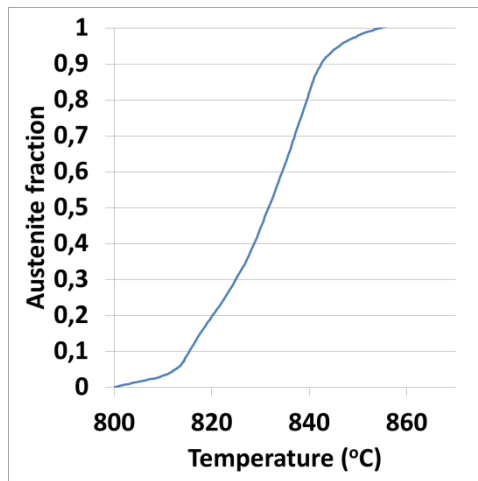


Εικόνα 40: Καμπύλη διαστολομετρίας του δείγματος Α. Στη καμπύλη φαίνονται οι περιοχές του ωστενιτικού μετασχηματισμού και του μαρτενσιτικού αντίστοιχα.

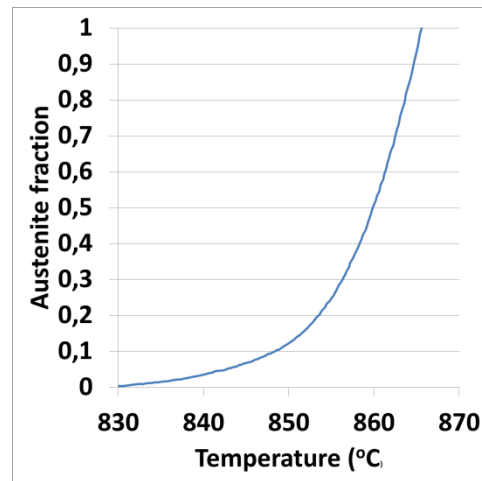


**Εικόνα 41: Καμπύλη διαστολομετρίας του δείγματος Β. Στη καμπύλη φαίνονται οι περιοχές του ωστενιτικού μετασχηματισμού και του μαρτενσιτικού αντίστοιχα.**

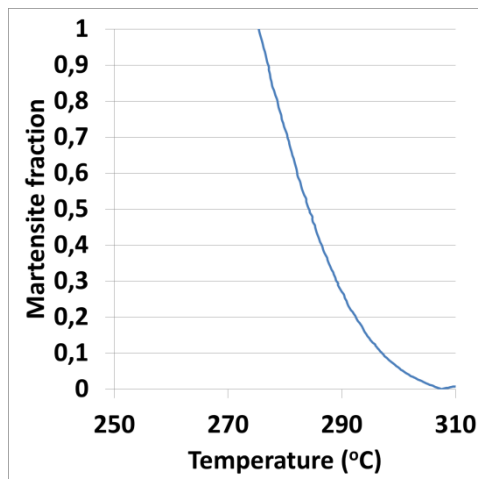
Από τα αποτελέσματα της διαστολομετρίας μπορούν να υπολογιστούν οι θερμοκρασίες έναρξης και λήξης των μετασχηματισμών. Για το δοκίμιο Α η νέα  $A_{C1}$  είναι στους  $800^{\circ}\text{C}$  και η  $A_{C3}$  είναι στους  $853,6^{\circ}\text{C}$  ενώ για το δοκίμιο Β οι  $A_{C1}$  και  $A_{C3}$  είναι  $830^{\circ}\text{C}$  και  $865,4^{\circ}\text{C}$  αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί ότι με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης αυξήθηκαν οι θερμοκρασίες  $A_{C1}$  και  $A_{C3}$ . Όμοια υπολογίζονται και οι θερμοκρασίες έναρξης και λήξης του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού. Για το δοκίμιο Α η  $M_S$  και η  $M_F$  υπολογίζονται στους  $310^{\circ}\text{C}$  και στους  $275,4^{\circ}\text{C}$  αντίστοιχα ενώ για το δοκίμιο Β η  $M_S$  είναι στους  $330^{\circ}\text{C}$  και η  $M_F$  στους  $172,8^{\circ}\text{C}$ . Στην **Εικόνα 42** μέσω του κανόνα του μοχλού έχει υπολογιστεί το κλάσμα του ωστενίτη και του μαρτενσίτη συναρτήσει της θερμοκρασίας.



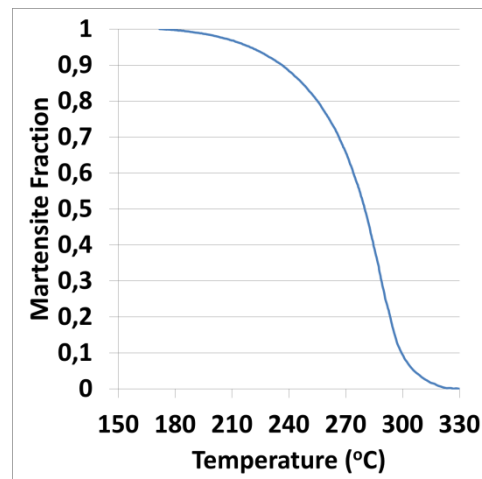
(α)



(β)



(γ)

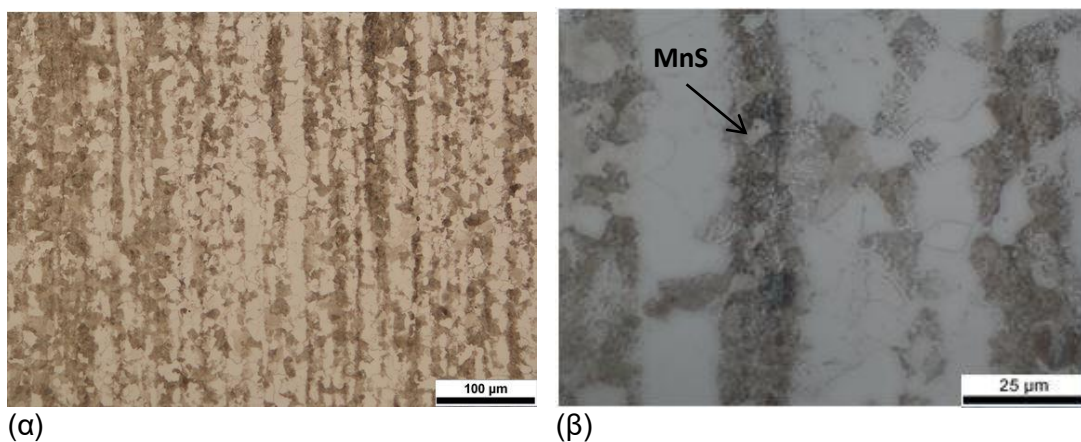


(δ)

**Εικόνα 42: Επεξεργασία δεδομένων της διαστολομετρίας. Ποσοστό κλάσματος ωστενίτη και μαρτενσίτη συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δοκίμιο Α (α,γ). Ποσοστό κλάσματος ωστενίτη και μαρτενσίτη συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δοκίμιο Β (β,δ).**

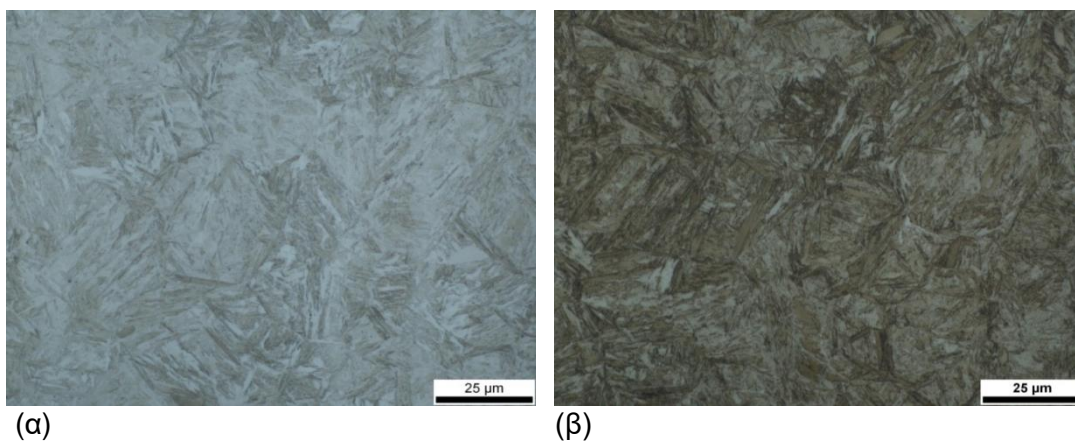
#### IV.2.2. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού μικροδομής

Στην **Εικόνα 43** φαίνεται η μικροδομή του 42CrMo4 πριν την τάχιστη θερμική κατεργασία. Η μικροδομή του αποτελείται από φερρίτη και περλίτη που εμφανίζονται ως εναλλαγή λωρίδων (banded microstructure). Στη μικροδομή εμφανίζονται επίσης σουλφίδια του μαγγανίου (MnS) κυρίως στις λωρίδες του μπαινίτη (**Εικόνα 43 α**).



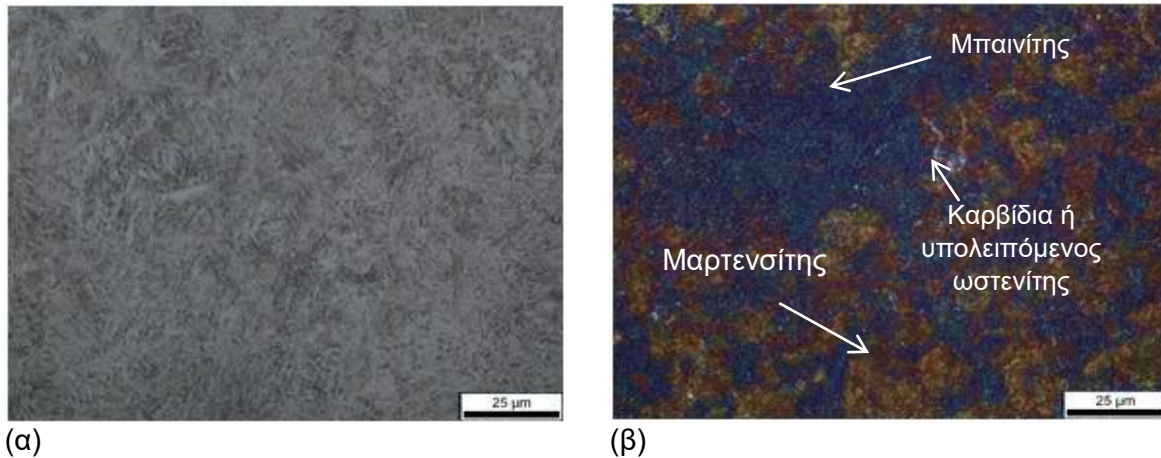
**Εικόνα 43: Αρχική μικροδομή του 42CrMo4 πριν το UFIP είναι φερριτοπερλιτική μικροδομή.**

Η μικροδομή μετά από την τάχιστη θερμική κατεργασία του δοκιμίου Α φαίνεται στην **Εικόνα 44 α**. Η μικροδομή είναι λεπτομερής και αποτελείται από πλακίδια κατώτερου μπαινίτη ή μαρτενσίτη. Για να διακρίνουμε τον κατώτερο μπαινίτη από το μαρτενσίτη έγινε έγχρωμη προσβολή με αντιδραστήριο 10% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι αποτελείται από μαρτενσίτη επειδή χρωματίστηκε καφέ το δοκίμιο (**Εικόνα 44**).





**Εικόνα 44:** Μικροδομή του 42CrMo4 μετά το UFIP είναι μαρτενσιτική. (α) Προσβολή με 2% Nital, (β) Έγχρωμη προσβολή με 10% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



**Εικόνα 45:** Μικροδομή του δοκιμίου B μετά από τάχιστη θερμική κατεργασία. (α) Η προσβολή έχει γίνει με Nital, (β) Η προσβολή έχει γίνει με 10% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> και δείχνει ότι αποτελείται από πλακίδια μαρτενσίτη (καφέ) και μπαινίτη (μπλε). Υπάρχουν ενδείξεις για καρβίδια ή υπολειπόμενο ωστενίτη (λευκές περιοχές).

Στην **Εικόνα 45** φαίνεται η μικροδομή του δοκιμίου B. Η μικροδομή μετά τη τάχιστη θερμική κατεργασία και την έγχρωμη προσβολή φαίνεται ότι αποτελείται από μαρτενσίτη (καφέ περιοχή) και μπαινίτη (μπλε περιοχή). Επιπλέον στη μικροδομή εμφανίζονται λευκές περιοχές διάσπαρτες στο υλικό που μπορεί να είναι είτε καρβίδια είτε υπολειπόμενος ωστενίτης.

Στον **Πίνακα 2** φαίνονται τα αποτελέσματα των μικροσκληρομετρήσεων σε κάθε δοκίμιο. Στο δοκίμιο με την αρχική μικροδομή έχει αισθητά μικρότερη μέση σκληρότητα από τα δοκίμια A και B λόγω της φερριτικής και περλιτικής μικροδομής. Οι αποκλίσεις στις μετρήσεις οφείλονται στις μετρήσεις στην περιοχή του φερρίτη και του περλίτη. Στο δοκίμιο A η μέση μικροσκληρότητα είναι υψηλή λόγω του μαρτενσίτη ενώ το δοκίμιο B παρουσιάζει μικρότερη σκληρότητα σε σχέση με το A.

**Πίνακας 2:** Αποτελέσματα μικροσκληρομετρήσεων στα δοκίμια

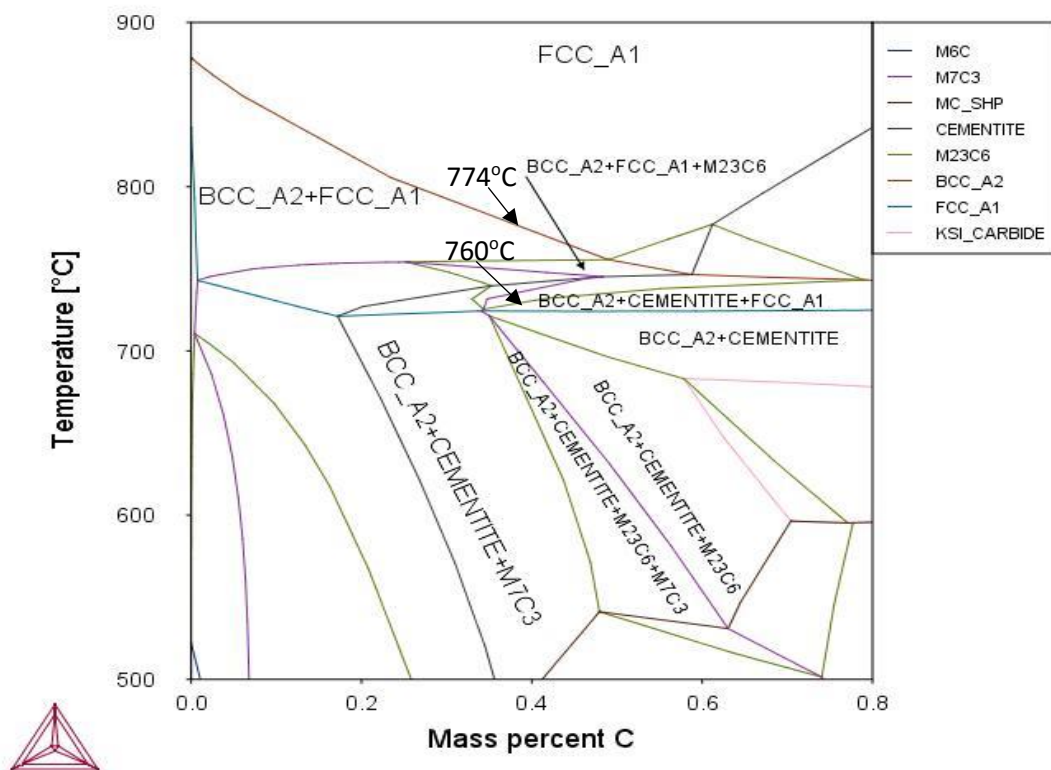
	Αρχική μικροδομή	Δείγμα A	Δείγμα B
1	196	749	763
2	247	686	690
3	268	814	725
4	195	680	820
5	204	799	697
6	180	739	664
7	252	756	710
8	208	746	772
9	211	733	707
10	238	704	772
Μέσος Όρος	219,9	740,6	732

Στο δοκίμιο B προκειμένου να εξηγηθεί η συνύπαρξη μαρτενσίτη και μπαϊνίτη, καθώς και αν είναι δυνατό να παραμείνει υπολειπόμενος ωστενίτης στη μικροδομή θα γίνει μοντελοποίηση του σταδίου της τάχιστης θέρμανσης και της ωστενιτοποίησης με τα υπολογιστικά πακέτα Thermocalc και DICTRA.

## Κεφάλαιο V: Μοντελοποίηση

### V.1.1. Thermocalc-DICTRA

Για να προσομοιωθούν τα φαινόμενα, που πραγματοποιούνται σε έναν ραγδαίο θερμικό κύκλο, θερμοδυναμικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας την βάση δεδομένων TCFE8 του υπολογιστικού πακέτου Thermocalc® σε συνδυασμό με την βάση δεδομένων MOBFE3 του προγράμματος DICTRA. Η μελέτη της εξέλιξης της μικροδομής έγινε με την χρήση του προγράμματος DICTRA. Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα Thermocalc® κατασκευάζεται το διάγραμμα φάσης (Εικόνα 46) για τον 42CrMo4, έτσι ώστε να δούμε τις πιθανές φάσεις, που μπορούν να σχηματιστούν σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας.



Εικόνα 46: Διάγραμμα φάσης για τον 42CrMo4, που κατασκευάστηκε με το Thermocalc®

Σύμφωνα με το διάγραμμα φάσεων τρεις (3) τύποι καρβιδίων μπορούν να υπάρχουν στο δείγμα σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας: σεμεντίτης,  $M_7C_3$  και  $M_{23}C_6$ . Επιπλέον το διάγραμμα φάσης δείχνει τις θερμοκρασίες  $A_1$  και  $A_3$  του 42CrMo4, που είναι 760°C και 774°C αντίστοιχα. Ωστόσο, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι οι θερμοκρασίες του ωστενιτικού μετασχηματισμού δεν είναι σταθερές κατά την διάρκεια τάχιστων θερμικών κύκλων, αλλά τείνουν να μετατοπίζονται. Γι τον λόγο αυτό στην προσομοίωση χρησιμοποιούνται οι νέες  $A_1$  και  $A_3$ , όπως υπολογίζονται πειραματικά και συγκεκριμένα, όπως προκύπτουν από την ανάλυση της καμπύλης της διαστολομετρίας. Αυτές είναι 830°C και 865°C αντίστοιχα. Στο

υπολογιστικό πρόγραμμα DICTRA η προσομοίωση της εξέλιξης της μικροδομής γίνεται από μια χαμηλή σχετικά θερμοκρασία, τέτοια ώστε το ThermoCalc και το DICTRA να δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα μέχρι την μέγιστη θερμοκρασία, που γίνεται ισοθερμοκρασιακά ωστενιτοποίηση. Λαμβάνοντας υπόψη τα προηγούμενα και το διάγραμμα φάσεων, η θερμοκρασία έναρξης της μοντελοποίησης ορίζεται στους 513°C και συνεχίζεται μέχρι τους 950°C, που είναι η μέγιστη θερμοκρασία αναθέρμανσης (T<sub>p</sub>). Σε όλο αυτό το διάστημα μελετάται η διάχυση των κραματικών στοιχείων στις διεπιφάνειες καρβιδίων/ φερρίτη και καρβιδίων/ωστενίτη.

Η χημική σύσταση των φάσεων στους 513°C υπολογίζεται στο ThermoCalc® στην ισορροπία λαμβάνοντας υπόψη τα κλάσματα των όγκων των φάσεων. Για τα καρβίδια ορίζεται ότι έχουν αρχικό μέγεθος 5nm, σφαιρική γεωμετρία και συμμετρικό πλέγμα. Στις διεπιφάνειες μεταξύ καρβιδίων και φερρίτη ή ωστενίτη θεωρείται ότι επικρατεί θερμοδυναμική ισορροπία. Δεδομένα, που λαμβάνονται από την διαστολομετρία, όπως ο χρόνος παραμονής σε κάθε θερμοκρασιακή περιοχή και ο ρυθμός θέρμανσης σε κάθε περιοχή χρησιμοποιούνται σαν δεδομένα εισόδου (input data) στην προσομοίωση. Το σύστημα που χρησιμοποιείται είναι το Fe – Cr – Mn – Mo. Το πυρίτιο παραλείπεται λόγω της ελάχιστης διαλυτότητάς του στα καρβίδια.

### V.1.2. Μελέτη αναθέρμανσης

Θερμοκρασιακή περιοχή 513°C – 633°C

Σύμφωνα με το διάγραμμα φάσης σε αυτό το θερμοκρασιακό διάστημα τα μικρογραφικά συστατικά του υλικού είναι σεμεντίτης, καρβίδιο τύπου M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> και φερρίτης. Οπότε τα συστήματα που θα εξεταστούν κάθε φορά είναι:

- Σεμεντίτης / Φερρίτης
- M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> / Φερρίτης

Η αρχική χημική σύσταση του κάθε μικρογραφικού συστατικού υπολογίζεται από το ThermoCalc στους 513°C και φαίνεται στον Πίνακας 3:

Πίνακας 3: Χημική σύσταση του φερρίτη, σεμεντίτη και M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> στην ισορροπία

	C (% wt)	Cr (% wt)	Mn (% wt)	Mo (% wt)
Φερρίτης	0,000733	0,0735	0,292	0,01785
Σεμεντίτης	6,741	9,175	9,694	0,168
M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	8,37	24,76	15,24	6,86

Από τα αποτελέσματα της διαστολομετρίας, ο ρυθμός θέρμανσης σε αυτήν την θερμοκρασιακή περιοχή είναι 274, 1°C/sec και ο χρόνος παραμονής σε αυτή την περιοχή είναι 0,44sec.

### Θερμοκρασιακή περιοχή 633°C – 728°C

Σύμφωνα με το διάγραμμα φάσης σε αυτή την θερμοκρασιακή περιοχή στην μικροδομή σχηματίζεται καρβίδιο τύπου  $M_{23}C_6$ . Σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος τα εξεταζόμενα συστήματα είναι:

- Σεμεντίτης / Φερρίτης
- $M_7C_3$  / Φερρίτης
- $M_{23}C_6$  / Φερρίτης

Η χημική σύσταση που εισάγεται στο σύστημα είναι αυτή, που προκύπτει από τους υπολογισμούς του Dictra από την προηγούμενη θερμοκρασιακή περιοχή για τον φερρίτη, τον σεμεντίτη και το  $M_7C_3$  ενώ για το  $M_{23}C_6$  η χημική σύσταση που προκύπτει από το Dictra για το συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Από τα αποτελέσματα της διαστολομετρίας, ο ρυθμός θέρμανσης είναι 727,04°C/sec και ο χρόνος παραμονής είναι 0,131sec.

### Θερμοκρασιακή περιοχή 728°C – 830°C (A<sub>1</sub>)

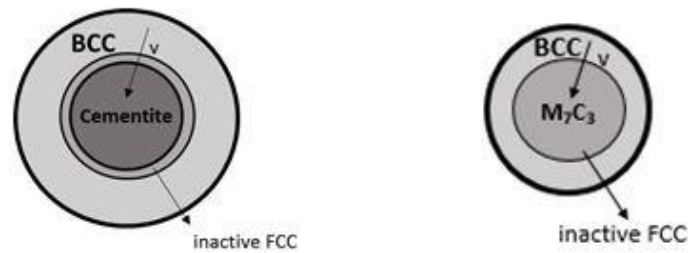
Σε αυτό το θερμοκρασιακό διάστημα σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας θα πρέπει το καρβίδιο  $M_{23}C_6$  να διαλυτοποιηθεί όλο. Ωστόσο, τα αποτελέσματα του Dictra για το προηγούμενο χρονικό διάστημα δείχνουν πως δεν διαλυτοποιείται. Γι αυτό το λόγο σε αυτό το θερμοκρασιακό κατώφλι εξετάζονται οι διεπιφάνειες:

- Σεμεντίτης / Φερρίτης
- $M_7C_3$  / Φερρίτης
- $M_{23}C_6$  / Φερρίτης

Η χημική σύσταση που χρησιμοποιείται είναι η χημική σύσταση που προέκυψε από το Dictra για το προηγούμενο θερμοκρασιακό κατώφλι. Ο ρυθμός θέρμανσης σε αυτή την περιοχή είναι 191,3°C/sec και ο χρόνος παραμονής 0,43sec.

### Θερμοκρασιακή περιοχή 830°C – 865°C (A<sub>1</sub> – A<sub>3</sub>)

Σε αυτό το διάστημα το καρβίδιο  $M_{23}C_6$  έχει διαλυτοποιηθεί, ενώ σύμφωνα με τα δεδομένα της διαστολομετρίας, αρχίζει να πυρηνοποιείται και να αναπτύσσεται ο ωστενίτης στην διεπιφάνεια μεταξύ των καρβιδίων και του φερρίτη (**Εικόνα 47**).



**Εικόνα 47: Σχηματική αναπαράσταση της διαλυτοποίησης: (α) του σεμεντίτη στον φερρίτη και παράλληλη ανάπτυξη του ωστενίτη, (β) του  $M_7C_3$  στον φερρίτη και παράλληλη ανάπτυξη του ωστενίτη.**

Τα συστήματα που μελετώνται σε αυτή την περιοχή είναι:

- Σεμεντίτης/ Ωστενίτης/ Φερρίτης
- $M_7C_3$  / Ωστενίτης / Φερρίτης
- Ωστενίτης/ Φερρίτης

Το τελευταίο σύστημα υποδηλώνει τον φερρίτη που ήταν δίπλα στο καρβίδιο  $M_{23}C_6$  που έχει διαλυτοποιηθεί. Από τα δεδομένα της διαστολομετρίας, ο ρυθμός θέρμανσης είναι  $238,94^\circ\text{C}/\text{sec}$  και ο χρόνος παραμονής  $0,376\text{sec}$ .

Θερμοκρασιακή περιοχή  $865^\circ\text{C} - 950^\circ\text{C}$  ( $A_3 - T_{\text{peak}}$ )

Από τους υπολογισμούς στο προηγούμενο διάστημα, όλος ο φερρίτης μετασχηματίζεται σε ωστενίτη, ενώ ο σεμεντίτης και το καρβίδιο  $M_7C_3$  παραμένουν αδιάλυτα. Επομένως, σε αυτή τη θερμοκρασιακή περιοχή οι διεπιφάνειες και οι φάσεις, που θα μελετηθούν είναι:

- Σεμεντίτης / Ωστενίτης
- $M_7C_3$ / Ωστενίτης
- Ωστενίτης

Ο ωστενίτης που μελετάται μόνος του προκύπτει από τον φερρίτη, που ήταν δίπλα στο καρβίδιο  $M_{23}C_6$ . Ο ρυθμός θέρμανσης, που προκύπτει από την διαστολομετρία είναι  $187,59^\circ\text{C}/\text{sec}$  και ο ρυθμός παραμονής είναι  $0,266\text{ sec}$ .

### V.1.3. Μελέτη παραμονής στον ωστενίτη (peak temperature)

Μετά την αναθέρμανση, το δοκίμιο παραμένει στην  $T_{\text{peak}}$  που είναι στους  $950^\circ\text{C}$  για χρόνο  $1,8\text{sec}$  προκειμένου να διαλυτοποιηθούν τα καρβίδια και το δοκίμιο να αποκτήσει ομοιόμορφη χημική σύσταση. Σε αυτή την περιοχή τα συστήματα που εξετάζονται είναι:

- Σεμεντίτης/ Ωστενίτης
- $M_7C_3$  / Ωστενίτης
- Ωστενίτης

Συνοψίζοντας, στον **Πίνακα 4** αναφέρονται οι θερμοκρασιακές περιοχές που εξετάζονται μαζί με τα συστήματα κάθε φορά και τα δεδομένα από την διαστολομετρία (ρυθμός θέρμανσης και χρόνος παραμονής).

**Πίνακας 4: Συνοπτικός πίνακας με τις θερμοκρασιακές περιοχές και τα συστήματα που μελετώνται σε συνδυασμό με τα δεδομένα από τη διαστολομετρία**

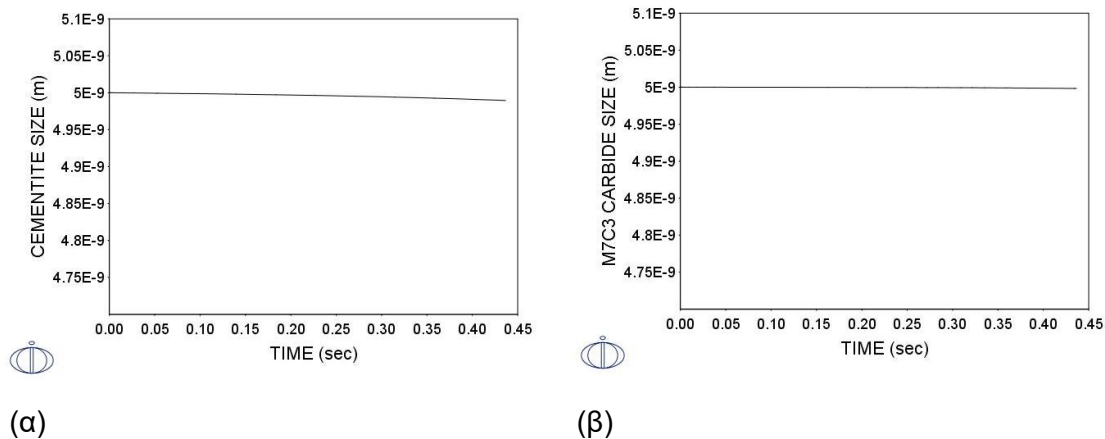
	513 – 633°C	633 – 728°C	728 – 830°C	830 – 865°C	865 – 950°C	950°C ισοθερμοκρασιακά
Μελετώμενα συστήματα	Σεμενίτης / Φερρίτης M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> / Φερρίτης	Σεμενίτης / Φερρίτης M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> / Φερρίτης M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> / Φερρίτης	Σεμενίτης / Φερρίτης M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> / Φερρίτης M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> / Φερρίτης	Σεμενίτης/ Ωστενίτης/ Φερρίτης M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> / Ωστενίτης / Φερρίτης Ωστενίτης/ Φερρίτης	Σεμενίτης/ Ωστενίτης M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> / Ωστενίτης Ωστενίτης	Σεμενίτης / Ωστενίτης M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> / Ωστενίτης Ωστενίτης
Ρυθμός θέρμανσης (°C/sec)	274,1	727,04	191,3	238,94	187,6	0
Χρόνος παραμονής (sec)	0,44	0,131	0,43	0,376	0,266	1,8

## V.2. Αποτελέσματα μοντελοποίησης με Thermocalc-Dictra

### V.2.1. Αποτελέσματα μελέτης αναθέρμανσης με τη χρήση Dictra

Διεπιφάνειες στη θερμοκρασιακή περιοχή 513°C – 633°C

Στην **Εικόνα 48** φαίνεται η μεταβολή του μεγέθους των καρβιδίων του σεμεντίτη και του  $M_7C_3$  στην θερμοκρασιακή περιοχή των 513°C έως 633°C. Ο ρυθμός θέρμανσης στο συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος είναι 274,1°C/sec και ο χρόνος παραμονής 0,44 sec. Η μοντελοποίηση δείχνει ότι το μέγεθος του σεμεντίτη και του καρβιδίου  $M_7C_3$  ουσιαστικά δεν μεταβάλλεται.



**Εικόνα 48: (α) Μεταβολή του μεγέθους του σεμεντίτη, (β) καρβιδίου  $M_7C_3$  συναρτήσει του χρόνου.**

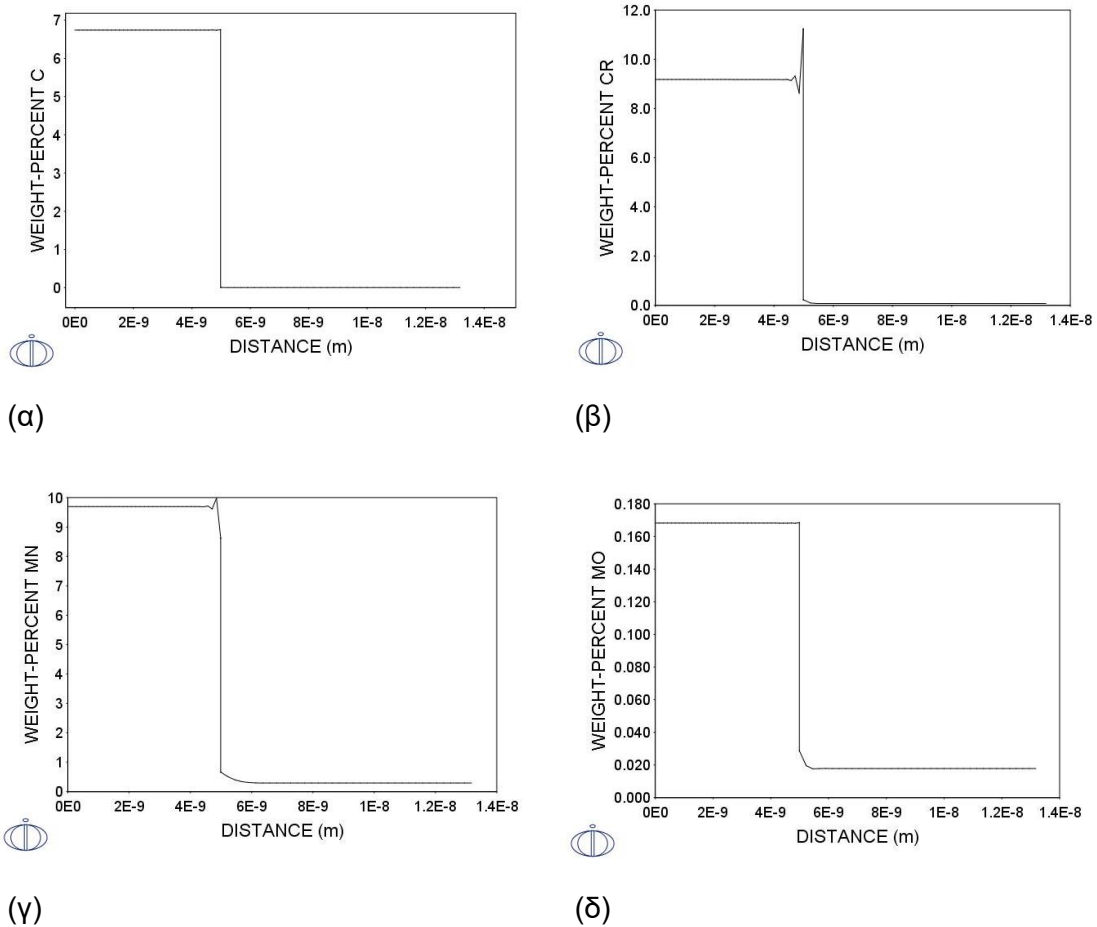
Στη συνέχεια φαίνεται η μεταβολή των κραματικών στοιχείων στη διεπιφάνεια των καρβιδίων με τον φερρίτη.

- Σεμεντίτης / Φερρίτης

Στην **Εικόνα 49** φαίνεται η μεταβολή των κραματικών στοιχείων στη διεπιφάνεια σεμεντίτη (αριστερό μέρος) και φερρίτη (δεξί μέρος). Κατά τη διάρκεια της τάχιστης θέρμανσης, σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος, ο άνθρακας (C) και το μολυβδένιο (Mo) φαίνονται να διατηρούνται σταθερά. Στην περίπτωση του χρωμίου (Cr) και του μαγγανίου (Mn), η περιεκτικότητά τους τείνει να αυξάνεται στον σεμεντίτη λίγο πριν τη διεπιφάνεια σεμεντίτη/φερρίτη.



Προσομοίωση της εξέλιξης της μικροδομής κατά τη διάρκεια  
τάχιστων θερμικών κύκλων

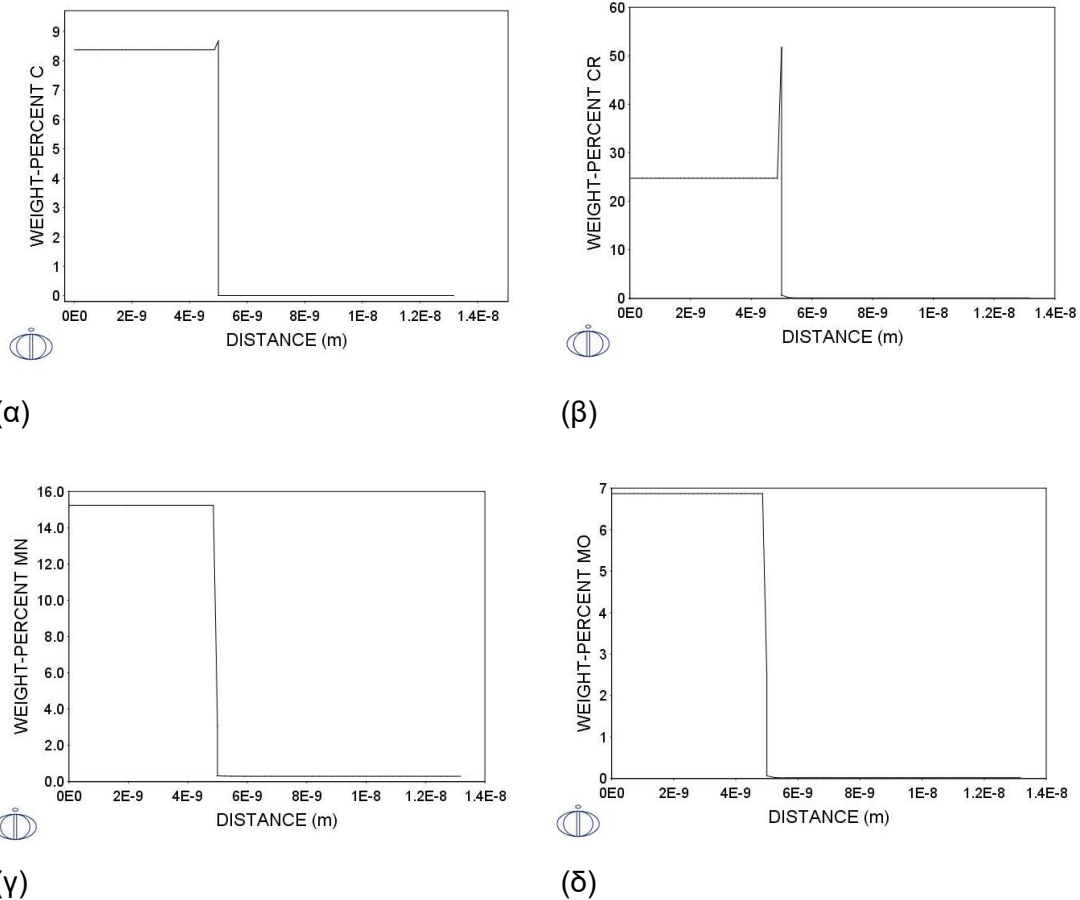


**Εικόνα 49:** Μεταβολή των κραματικών στοιχείων (α) του άνθρακα C, (β) του χρωμίου Cr, (γ) του μαγγανίου Mn, (δ) του μολυβδαινίου Mo του συστήματος στη διεπιφάνεια σεμενίτη (αριστερή πλευρά) και φερρίτη (δεξιά πλευρά) την χρονική στιγμή 0.4365sec.

➤  $M_7C_3$  / Φερρίτης

Στην **Εικόνα 50** φαίνεται η μεταβολή των κραματικών στοιχείων στη διεπιφάνεια καρβιδίου  $M_7C_3$  (αριστερό μέρος) και του φερρίτη (δεξί μέρος). Σε αυτή την περίπτωση, ο άνθρακας (C) αυξάνεται στο καρβίδιο  $M_7C_3$  λίγο πριν τη διεπιφάνεια με τον φερρίτη. Ομοίως η περιεκτικότητα σε χρώμιο (Cr) αυξάνεται λίγο πριν τη διεπιφάνεια απότομα (από 25% αυξάνεται στο 51% στη διεπιφάνεια). Αντίθετα το μαγγάνιο (Mn) και το μολυβδένιο (Mo) διατηρούνται σταθερά.

Προσομοίωση της εξέλιξης της μικροδομής κατά τη διάρκεια  
τάχιστων θερμικών κύκλων

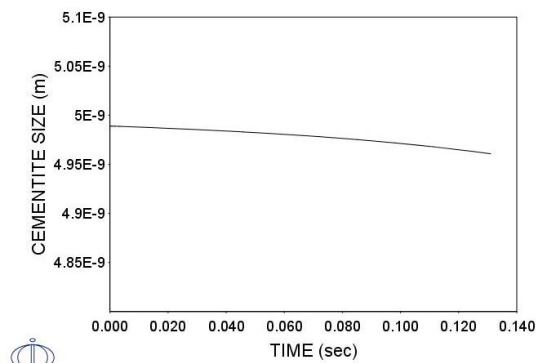


**Εικόνα 50:** Μεταβολή των κραματικών στοιχείων (α) του άνθρακα C, (β) του χρωμίου Cr, (γ) του μαγγανίου Mn, (δ) του μολυβδαινίου Mo του συστήματος στη διεπιφάνεια του καρβιδίου  $M_7C_3$  (αριστερή πλευρά) και φερρίτη (δεξιά πλευρά) τη χρονική στιγμή 0.4365sec.

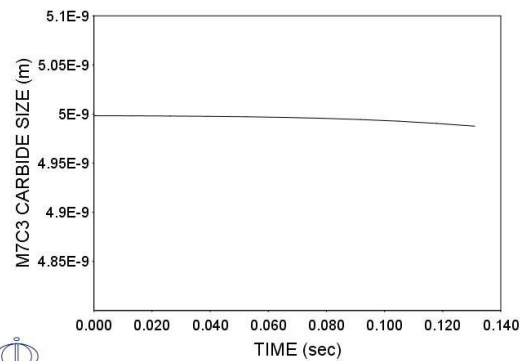
Διεπιφάνειες στη θερμοκρασιακή περιοχή  $633^{\circ}\text{C} - 728^{\circ}\text{C}$

Στην **Εικόνα 51** φαίνεται η μεταβολή του σεμεντίτη και του καρβιδίου  $M_7C_3$  στη θερμοκρασιακή περιοχή από  $633^{\circ}\text{C}$  έως  $728^{\circ}\text{C}$ . Ο ρυθμός θέρμανσης στο συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος είναι  $727,01^{\circ}\text{C}/\text{sec}$  και ο χρόνος παραμονής 0,131 sec. Τόσο ο σεμεντίτης όσο και το καρβίδιο  $M_7C_3$  δεν μεταβάλλονται σημαντικά σε μέγεθος (από 5nm στα 4,96nm και από τα 5nm στα 4,99nm αντίστοιχα). Ωστόσο, από το διάγραμμα ο σεμεντίτης φαίνεται να έχει μεγαλύτερη μεταβολή μεγέθους. Παράλληλα σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος φυτρώνει και αναπτύσσεται το καρβίδιο  $M_{23}C_6$ , το οποίο έχει το μικρότερο μέγεθος (0,15nm).

Προσομοίωση της εξέλιξης της μικροδομής κατά τη διάρκεια  
τάχιστων θερμικών κύκλων

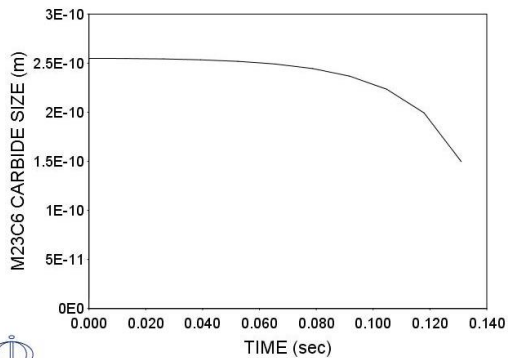


(α)



(β)

**Εικόνα 51: Μεταβολή του μεγέθους του σεμεντίτη (α), του καρβιδίου  $M_7C_3$  (β) και του καρβιδίου  $M_{23}C_6$  (γ) συναρτήσει του χρόνου.**



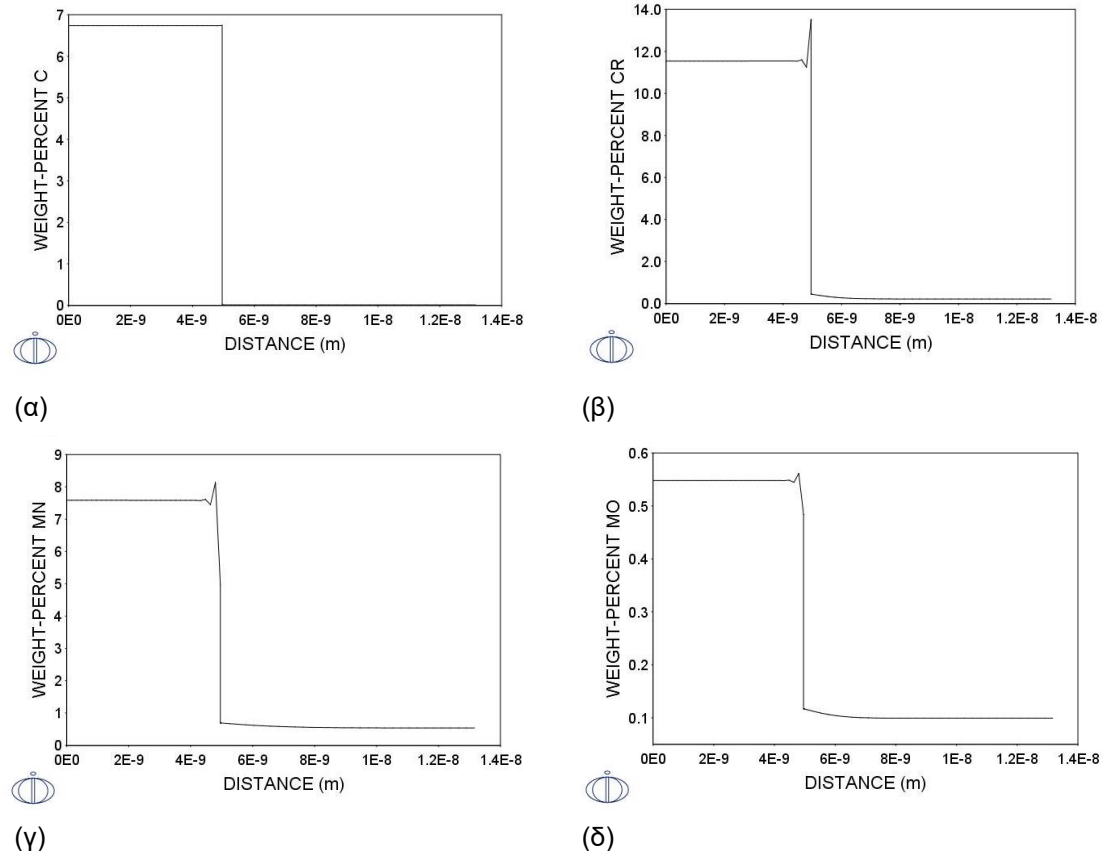
(γ)

Στη συνέχεια φαίνεται η μεταβολή των κραματικών στοιχείων στη διεπιφάνεια των καρβιδίων με τον φερρίτη.

➤ Σεμεντίτης / Φερρίτης

Στην **Εικόνα 52** φαίνεται η μεταβολή των κραματικών στοιχείων στη διεπιφάνεια του σεμεντίτη (αριστερό μέρος) και του φερρίτη (δεξί μέρος). Ομοίως με το προηγούμενο χρονικό διάστημα ο άνθρακας (C) παραμένει σταθερός στον σεμεντίτη ωστόσο η περιεκτικότητα σε χρώμιο (Cr) αυξάνεται από τα 11,9% wt στα 13,5% wt λίγο πριν τη διεπιφάνεια με τον φερρίτη. Ομοίως το μαγγάνιο (Mn) και το μολυβδαίνιο (Mo) αυξάνεται λίγο πριν τη διεπιφάνεια σεμεντίτη/φερρίτη (από τα 7,5 % wt στα 8,2% wt και από τα 0,55% wt στα 0,56% wt αντίστοιχα).

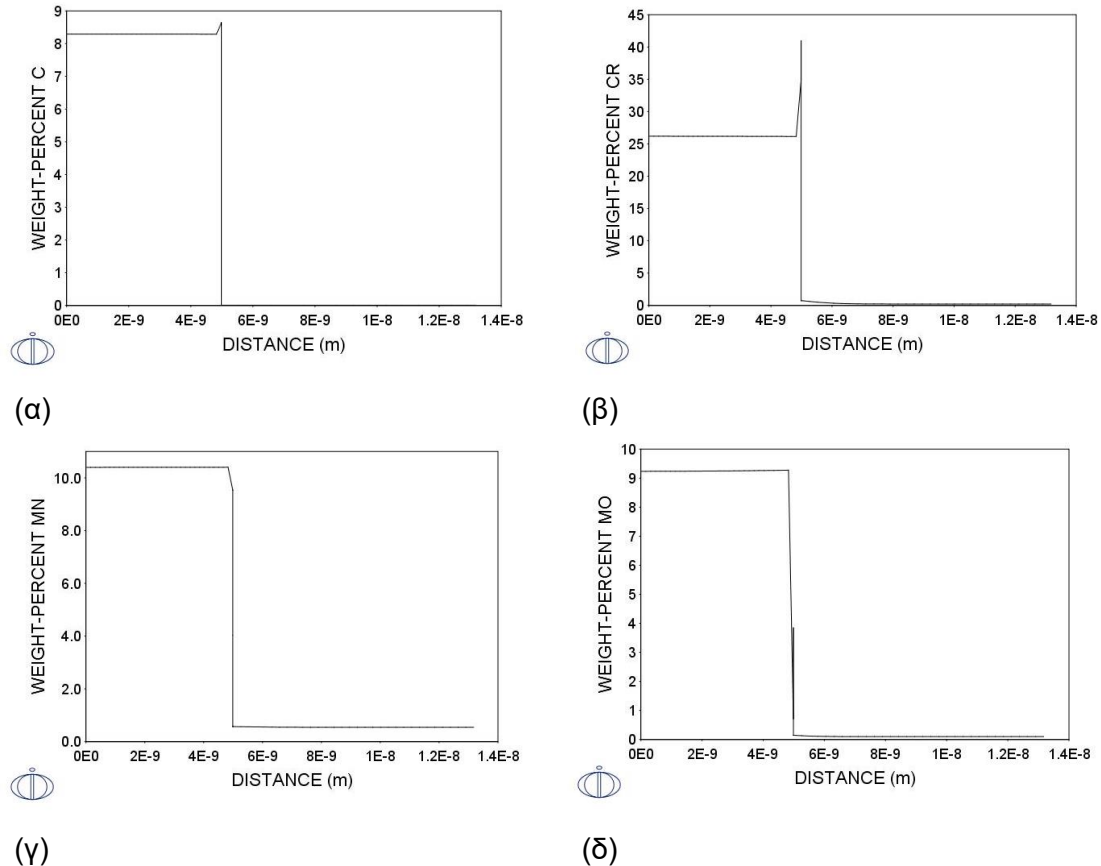
Προσομοίωση της εξέλιξης της μικροδομής κατά τη διάρκεια  
τάχιστων θερμικών κύκλων



**Εικόνα 52: Μεταβολή των κραματικών στοιχείων (α) του άνθρακα C, (β) του χρωμίου Cr, (γ) του μαγγανίου Mn, (δ) του μολυβδαινίου Mo του συστήματος στη διεπιφάνεια σεμεντίτη (αριστερή πλευρά) και φερρίτη (δεξιά πλευρά) τη χρονική στιγμή 0.131sec.**

➤  $M_7C_3$  / Φερρίτης

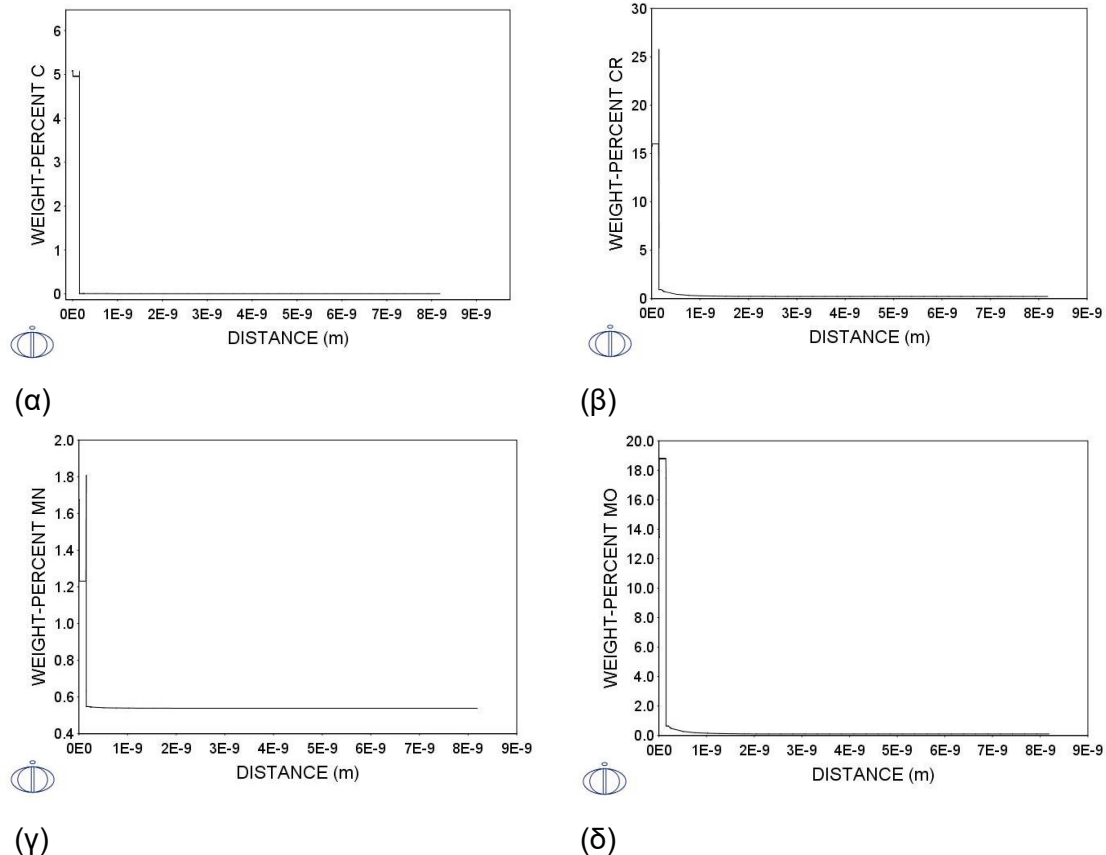
Στην **Εικόνα 53** φαίνεται η μεταβολή των κραματικών στοιχείων στη διεπιφάνεια του καρβιδίου  $M_7C_3$  (αριστερό μέρος) και του φερρίτη (δεξί μέρος). Η περιεκτικότητα σε άνθρακα (C) αυξάνεται λίγο πριν τη διεπιφάνεια με τον φερρίτη (από 8,3% wt στα 8,7%wt). Μεγαλύτερη αύξηση εμφανίζει το χρώμιο (Cr) που αυξάνεται από 26% στο 41%. Αντίθετα το μαγγάνιο (Mn) μειώνεται λίγο πριν τη διεπιφάνεια (από 10,5% wt μειώνεται στο 9,5% wt) ενώ το μολυβδένιο (Mo) παραμένει σταθερό.



**Εικόνα 53:** Μεταβολή των κραματικών στοιχείων (α) του άνθρακα C, (β) του χρωμίου Cr, (γ) του μαγγανίου Mn, (δ) του μολυβδαινίου Mo του συστήματος στη διεπιφάνεια του καρβιδίου  $M_7C_3$  (αριστερή πλευρά) και φερρίτη (δεξιά πλευρά) τη χρονική στιγμή 0.131sec.

➤  $M_{23}C_6$  / Φερρίτης

Στην **Εικόνα 54** φαίνεται η μεταβολή των κραματικών στοιχείων στη διεπιφάνεια του καρβιδίου  $M_{23}C_6$  (αριστερό μέρος) και του φερρίτη (δεξί μέρος). Τα κραματικά στοιχεία άνθρακας (C) και μαγγάνιο (Mn) αυξάνονται σε περιεκτικότητα στη διεπιφάνεια του καρβιδίου με τον φερρίτη (από 5% wt στα 5,1% wt και από 1,22% wt στα 1,8% wt αντίστοιχα). Μεγάλη αύξηση παρατηρείται στο χρώμιο (Cr) καθώς αυξάνεται από 16% wt στα 26% wt ενώ το μολυβδένιο (Mo) διατηρείται σταθερό.

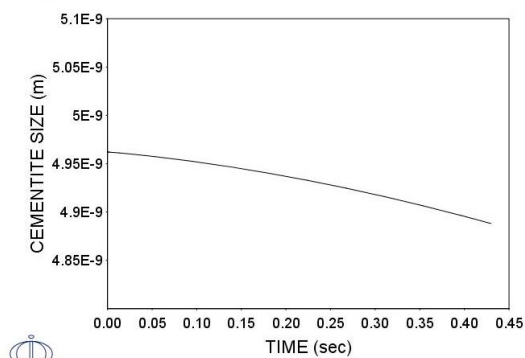


**Εικόνα 54: Μεταβολή των κραματικών στοιχείων (α) του άνθρακα C, (β) του χρωμίου Cr, (γ) του μαγγανίου Mn, (δ) του μολυβδαινίου Mo του συστήματος στη διεπιφάνεια του καρβιδίου  $M_{23}C_6$  (αριστερή πλευρά) και φερρίτη (δεξιά πλευρά) τη χρονική στιγμή 0.131sec.**

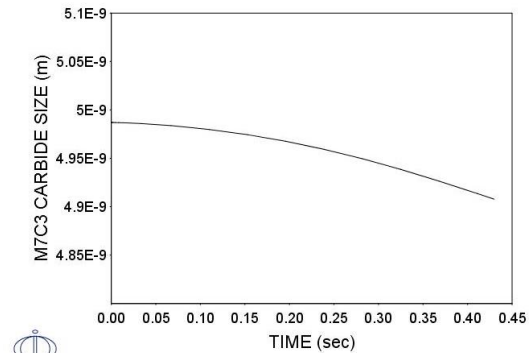
Διεπιφάνειες στη θερμοκρασιακή περιοχή 728°C – 830°C ( $A_1$ )

Στην **Εικόνα 55** φαίνεται η μεταβολή του μεγέθους του σεμεντίτη και των καρβιδίων  $M_7C_3$  και  $M_{23}C_6$  ως προς τον χρόνο στο συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Ο ρυθμός θέρμανσης στο συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος είναι 191,3°C/sec και ο χρόνος παραμονής 0,43 sec. Σε σχέση με τα προηγούμενα διαστήματα το μέγεθος του σεμεντίτη και του καρβιδίου  $M_7C_3$  μειώνεται περισσότερο (από 4,96 nm στα 4,9nm και από τα 4,99nm στα 4,92nm αντίστοιχα) . Το καρβίδιο  $M_{23}C_6$  διαλυτοποιείται εντελώς.

Προσομοίωση της εξέλιξης της μικροδομής κατά τη διάρκεια  
τάχιστων θερμικών κύκλων

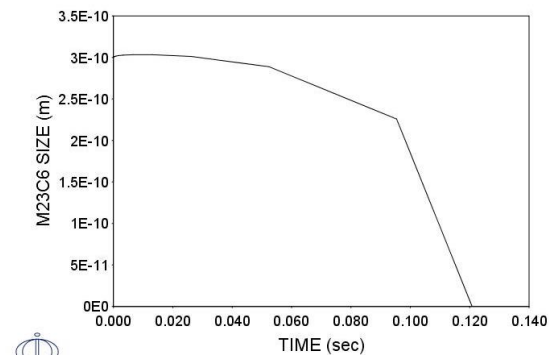


(α)



(β)

**Εικόνα 55: Μεταβολή του μεγέθους του σεμεντίτη (α), του καρβιδίου  $M_7C_3$  (β) και του καρβιδίου  $M_{23}C_6$  (γ) συναρτήσει του χρόνου.**

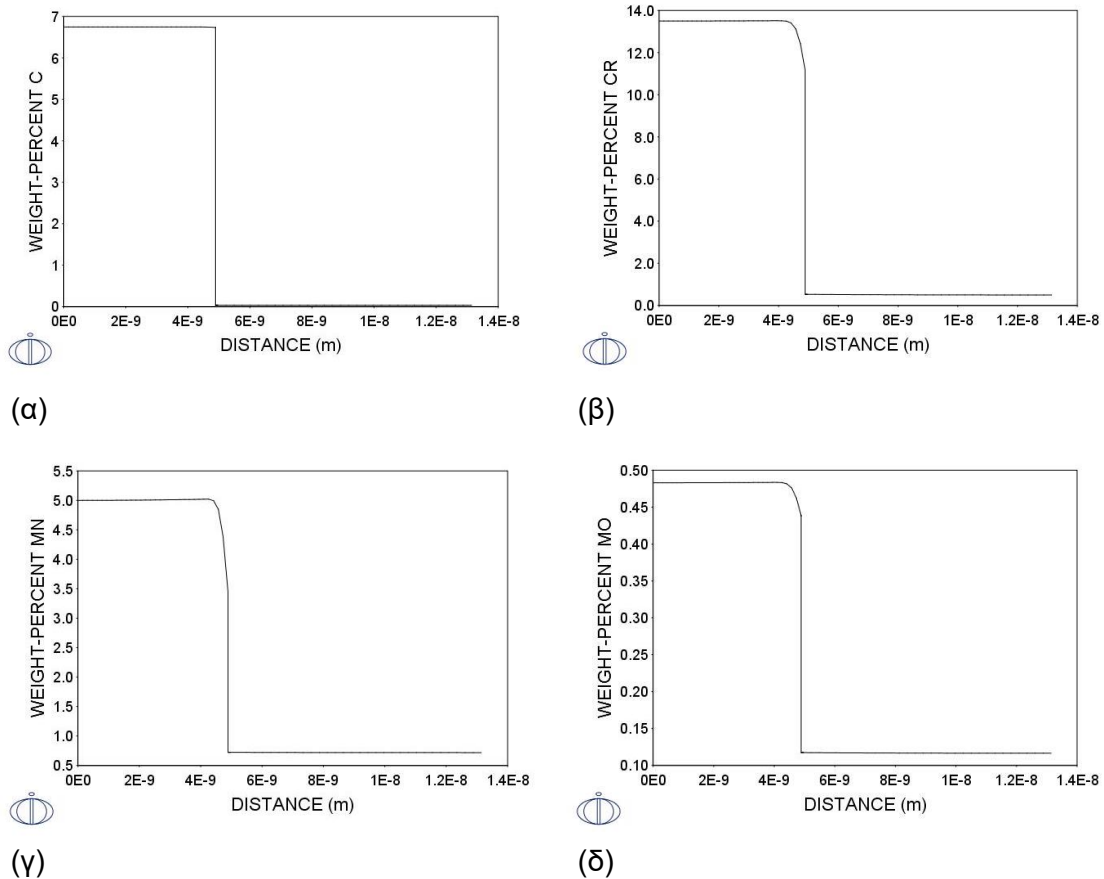


(γ)

Στη συνέχεια φαίνεται η μεταβολή των κραματικών στοιχείων στη διεπιφάνεια των καρβιδίων με τον φερρίτη.

➤ Σεμεντίτης/ Φερρίτης

Στην **Εικόνα 56** φαίνεται η μεταβολή των κραματικών στοιχείων στη διεπιφάνεια του σεμεντίτη (αριστερό μέρος) με τον φερρίτη (δεξί μέρος). Η περιεκτικότητα του άνθρακα (C) διατηρείται σταθερή στον σεμεντίτη αλλά η περιεκτικότητα του χρωμίου (Cr), του μαγγανίου (Mn) και του μολυβδενίου (Mo) μειώνεται λίγο πριν τη διεπιφάνεια (από τα 13,9% wt στα 11,5% wt, από τα 5% wt στα 4% wt, από τα 0,48% wt στα 0,45% wt αντίστοιχα) .

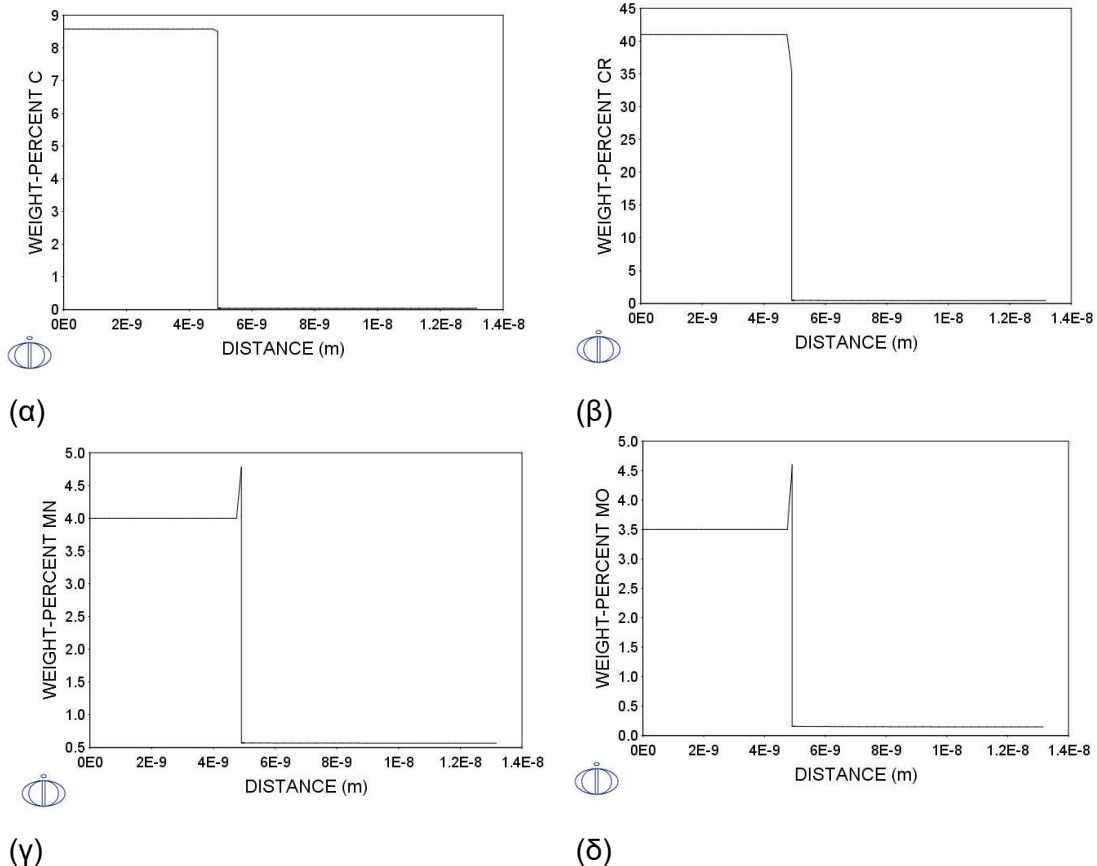


**Εικόνα 56: Μεταβολή των κραματικών στοιχείων (α) του άνθρακα C, (β) του χρωμίου Cr, (γ) του μαγγανίου Mn, (δ) του μολυβδαινίου Mo του συστήματος στη διεπιφάνεια του σεμεντίτη (αριστερή πλευρά) και φερρίτη (δεξιά πλευρά) τη χρονική στιγμή 0.4296sec.**

➤  $M_7C_3$ /Φερρίτης

Στην **Εικόνα 57** φαίνεται η μεταβολή της περιεκτικότητας των κραματικών στοιχείων στη διεπιφάνεια του καρβιδίου  $M_7C_3$  (αριστερό μέρος) με τον φερρίτη (δεξί μέρος). Η περιεκτικότητα του άνθρακα παραμένει σταθερή στο καρβίδιο ενώ η περιεκτικότητα του χρωμίου (Cr) μειώνεται λίγο πριν τη διεπιφάνεια (από τα 41%wt στα 36% wt). Η περιεκτικότητα του μαγγανίου (Mn) και του μολυβδαινίου (Mo) αυξάνεται λίγο πριν τη διεπιφάνεια (από 4% wt στα 4,7% wt και από 3,5% wt στα 4,7%wt αντίστοιχα).



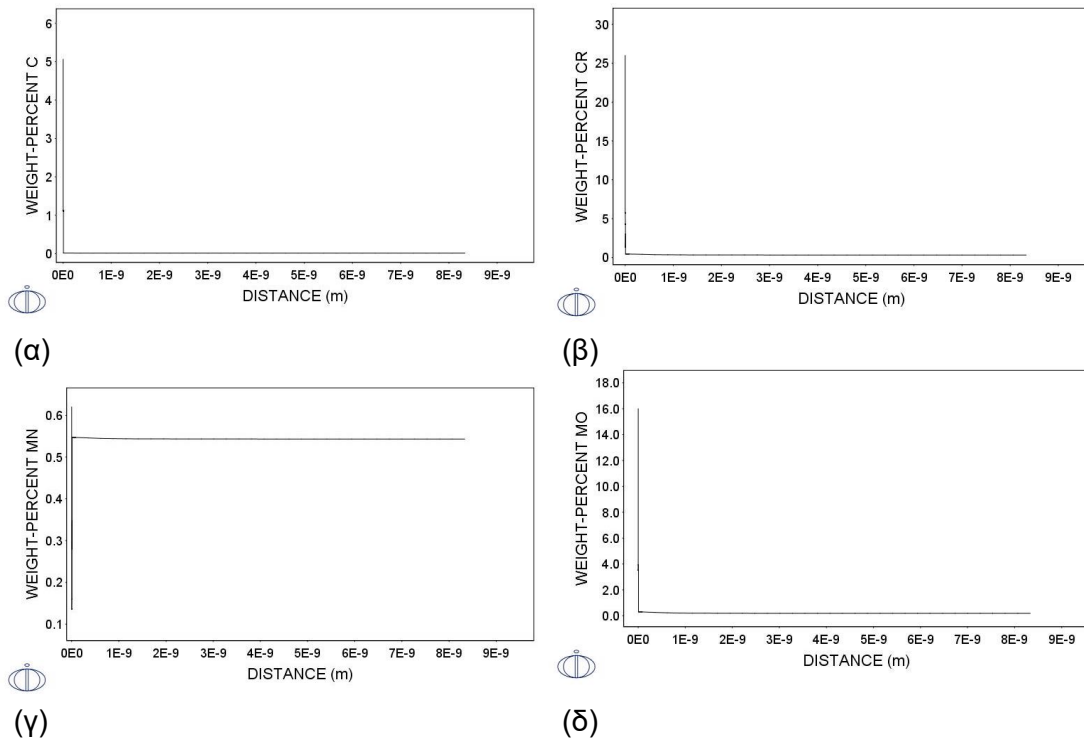


**Εικόνα 57:** Μεταβολή των κραματικών στοιχείων (α) του άνθρακα C, (β) του χρωμίου Cr, (γ) του μαγγανίου Mn, (δ) του μολυβδαινίου Mo του συστήματος στη διεπιφάνεια του καρβιδίου  $M_7C_3$  (αριστερή πλευρά) και φερρίτη (δεξιά πλευρά) τη χρονική στιγμή 0.4296sec.

➤  $M_{23}C_6$ /Φερρίτης

Στην **Εικόνα 58** φαίνεται η περιεκτικότητα των κραματικών στοιχείων τη χρονική στιγμή που διαλυτοποιείται το καρβίδιο  $M_{23}C_6$  που είναι 0,120sec. Σε όλες τις περιπτώσεις η επιφάνεια του φερρίτη που ήταν δίπλα στο καρβίδιο  $M_{23}C_6$  (σημείο 0nm) αποκτά την περιεκτικότητα του  $M_{23}C_6$  τοπικά.

Προσομοίωση της εξέλιξης της μικροδομής κατά τη διάρκεια  
τάχιστων θερμικών κύκλων

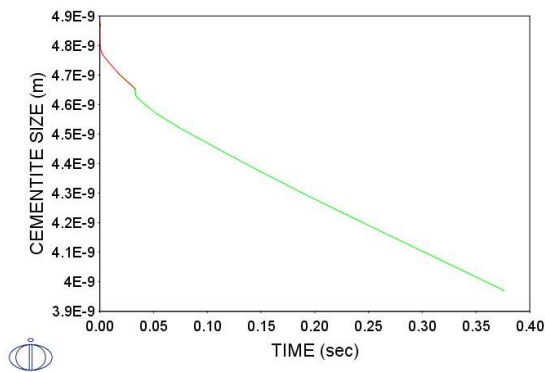


**Εικόνα 58: Μεταβολή των κραματικών στοιχείων (α) του άνθρακα C, (β) του χρωμίου Cr, (γ) του μαγγανίου Mn, (δ) του μολυβδαινίου Mo του συστήματος στη διεπιφάνεια του καρβιδίου  $M_{23}C_6$  (0nm) και φερρίτη τη χρονική στιγμή 0.120sec.**

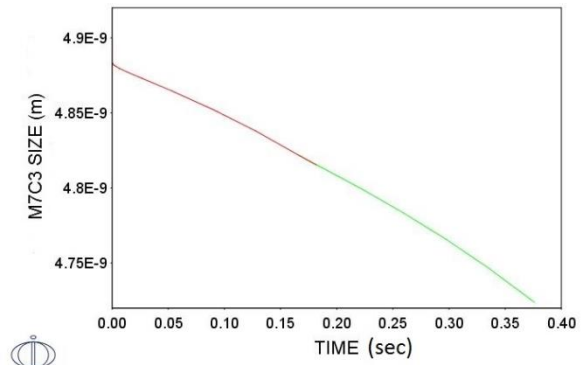
Διεπιφάνειες στη θερμοκρασιακή περιοχή 830°C – 865°C ( $A_1 - A_3$ )

Το θερμοκρασιακό εύρος 830°C έως 865°C αντιστοιχεί στη διφασική περιοχή  $A_1 - A_3$  όπου σχηματίζεται ο ωστενίτης. Ο ρυθμός θέρμανσης είναι 238,94°C/sec και ο χρόνος παραμονής 0,376sec. Στην **Εικόνα 59** φαίνεται η μεταβολή του μεγέθους του σεμεντίτη και του καρβιδίου  $M_7C_3$  συναρτήσει του χρόνου. Το μέγεθος των καρβιδίων μειώνεται χωρίς να διαλυτοποιούνται. Το μέγεθος του σεμεντίτη μειώνεται από τα 4,8nm στα 4nm ενώ το καρβίδιο  $M_7C_3$  από 4,9nm στα 4,7nm. Στο σημείο, που αλλάζει χρώμα αντιστοιχεί στη χρονική στιγμή όπου όλος ο φερρίτης μετασχηματίζεται σε ωστενίτη. Ο φερρίτης δίπλα στον σεμεντίτη μετασχηματίζεται σε ωστενίτη τη χρονική στιγμή 0,04sec, ενώ ο φερρίτης δίπλα στο καρβίδιο  $M_7C_3$  μετασχηματίζεται τη χρονική στιγμή 0,19sec. Ο ωστενίτης που σχηματίζεται δίπλα στον σεμεντίτη και στο καρβίδιο  $M_7C_3$  έχει μέγεθος 13nm ενώ ο ωστενίτης που προέκυψε από τον μετασχηματισμό του φερρίτη που ήταν δίπλα στο καρβίδιο  $M_{23}C_6$  έχει μέγεθος 8nm (**Εικόνα 60**). Επίσης ο συγκεκριμένος ωστενίτης μετασχηματίζεται τη χρονική στιγμή 0,31sec.

Προσομοίωση της εξέλιξης της μικροδομής κατά τη διάρκεια  
τάχιστων θερμικών κύκλων

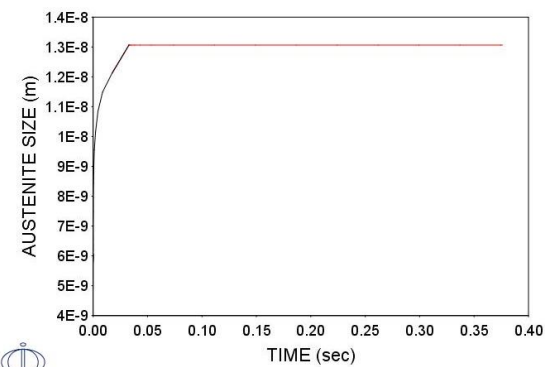


(α)

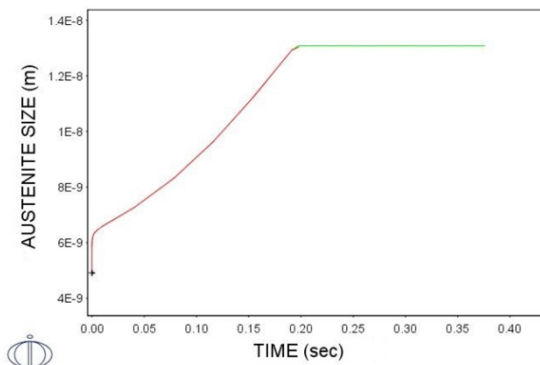


(β)

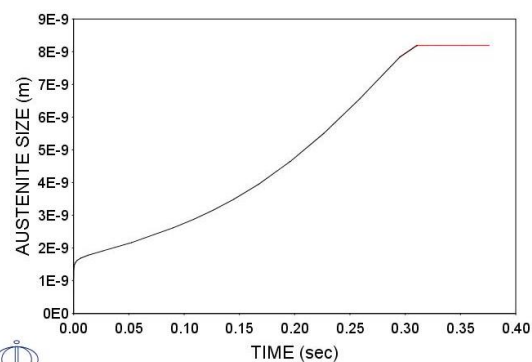
**Εικόνα 59:** Μεταβολή του μεγέθους του σεμεντίτη (α) και του καρβιδίου  $M_7C_3$  (β) συναρτήσει του χρόνου. Στο σημείο που αλλάζει χρώμα δείχνει τη χρονική στιγμή που μετασχηματίζεται όλος ο φερρίτης σε ωστενίτη.



(α)



(β)

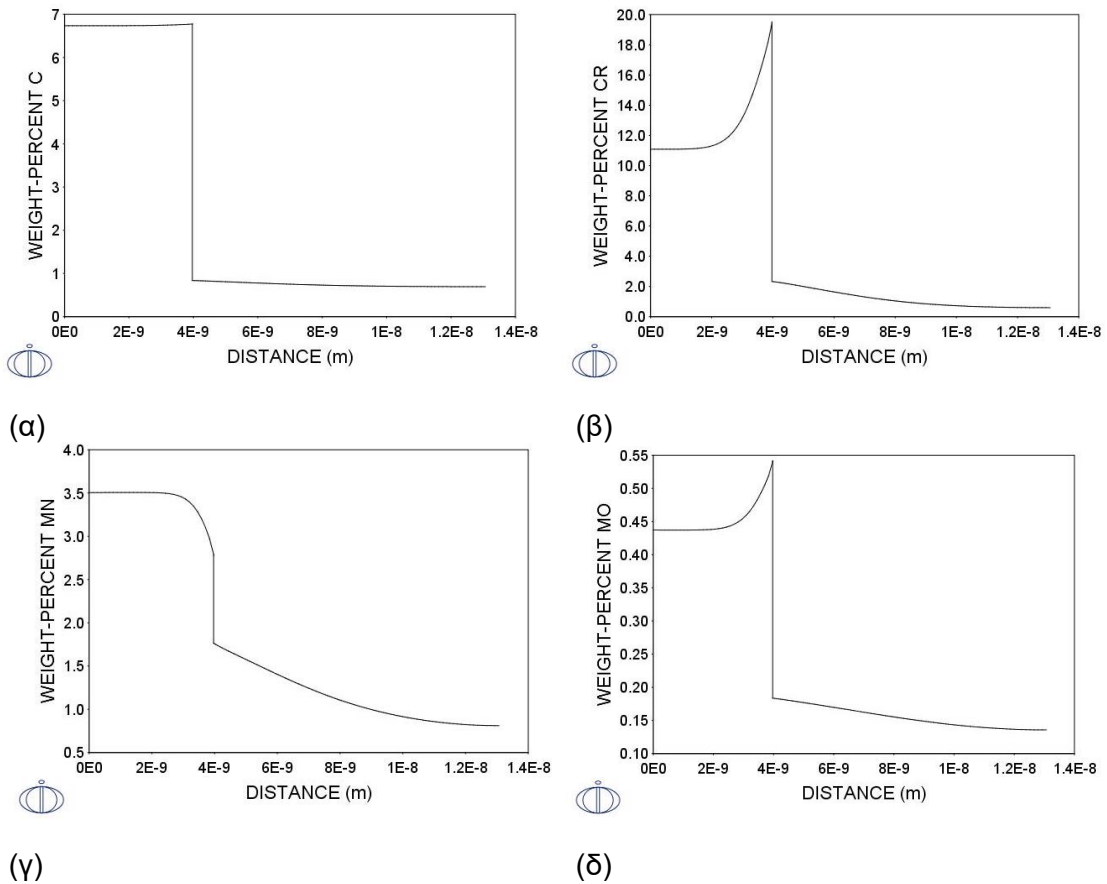


(γ)

**Εικόνα 60:** (α) Μεταβολή του μεγέθους του ωστενίτη που φυτρώνει και αναπτύσσεται δίπλα στον σεμεντίτη, (β) του ωστενίτη που φυτρώνει και αναπτύσσεται δίπλα στο καρβίδιο  $M_7C_3$  και (γ) του ωστενίτη που φυτρώνει και αναπτύσσεται δίπλα στον φερρίτη συναρτήσει του χρόνου. Σε όλες τις περιπτώσεις στο σημείο που αλλάζει χρώμα δείχνει τη χρονική στιγμή που μετασχηματίζεται όλος ο φερρίτης σε ωστενίτη.

Στη συνέχεια φαίνεται η μεταβολή των κραματικών στοιχείων στη διεπιφάνεια των καρβιδίων με τον ωστενίτη.

➤ Σεμεντίτης/ Ωστενίτης

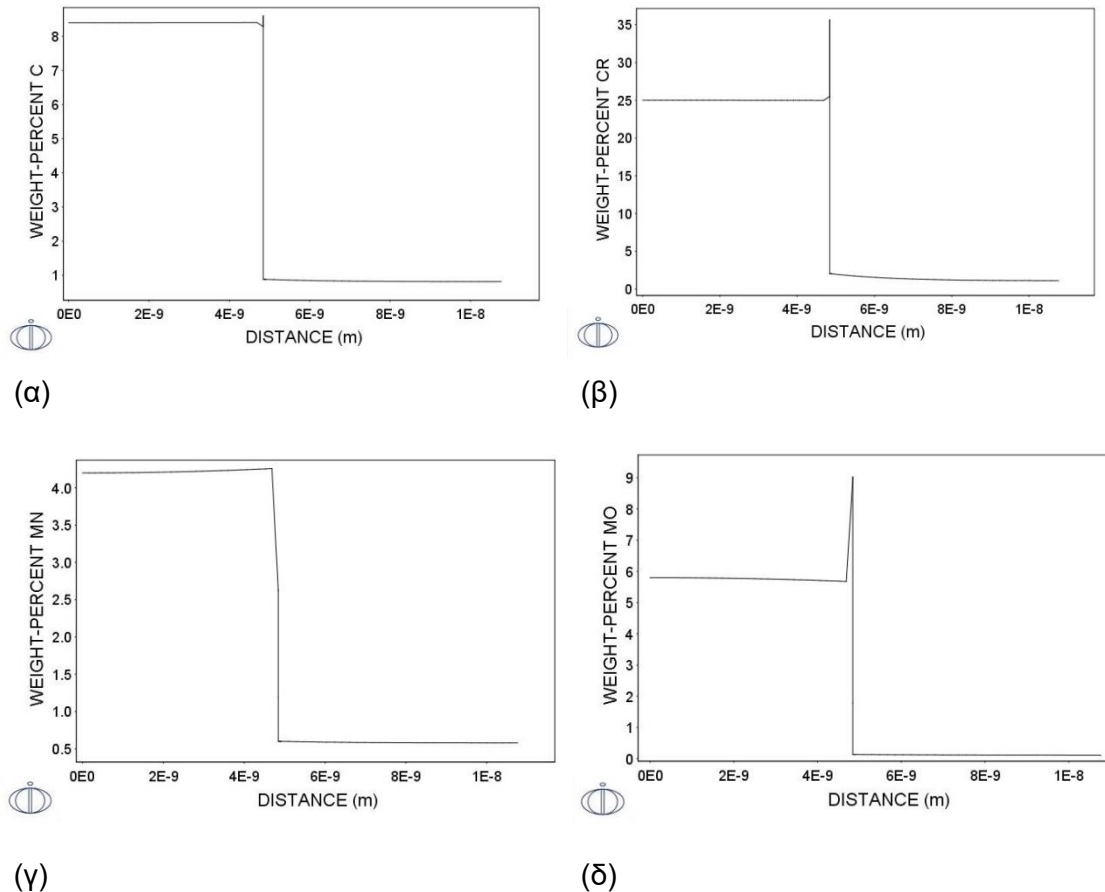


**Εικόνα 61: Μεταβολή των κραματικών στοιχείων (α) του άνθρακα C, (β) του χρωμίου Cr, (γ) του μαγγανίου Mn, (δ) του μολυβδαινίου Mo του συστήματος στη διεπιφάνεια του σεμεντίτη (αριστερή πλευρά) και ωστενίτη (δεξιά πλευρά) τη χρονική στιγμή 0.376sec.**

➤  $M_7C_3$ /Ωστενίτης

Στην **Εικόνα 62** φαίνεται η μεταβολή των κραματικών στοιχείων στη διεπιφάνεια του καρβιδίου  $M_7C_3$  με τον ωστενίτη. Η περιεκτικότητα του άνθρακα (C), του χρωμίου (Cr) και του μολυβδαινίου (Mo) αυξάνεται λίγο πριν τη διεπιφάνεια (από 8,1% wt στα 8,2% wt, από 25% wt στα 35% wt, από 6% wt στα 9% wt αντίστοιχα) ενώ του μαγγανίου (Mn) μειώνεται ελαφρώς (από 4,2% wt στα 3,0% wt). Η περιεκτικότητα σε άνθρακα του αναπτυσσόμενου ωστενίτη είναι περίπου 0,4% wt.

Προσομοίωση της εξέλιξης της μικροδομής κατά τη διάρκεια  
τάχιστων θερμικών κύκλων

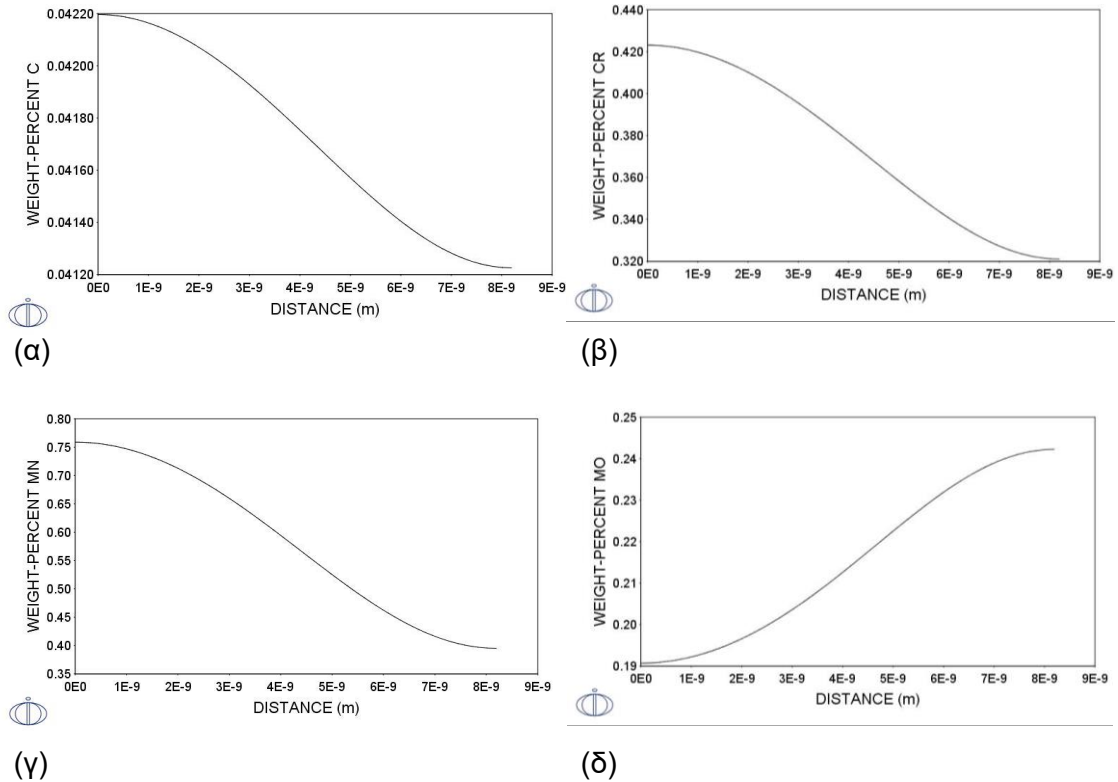


**Εικόνα 62: Μεταβολή των κραματικών στοιχείων (α) του άνθρακα C, (β) του χρωμίου Cr, (γ) του μαγγανίου Mn, (δ) του μολυβδαινίου Mo του συστήματος στη διεπιφάνεια του καρβιδίου  $M_7C_3$  (αριστερή πλευρά) και ωστενίτη (δεξιά πλευρά) τη χρονική στιγμή 0.376sec.**

➤ Ωστενίτης/Φερρίτης

Στην **Εικόνα 63** φαίνεται η περιεκτικότητα στη διεπιφάνεια του ωστενίτη με τον φερρίτη. Επειδή ο φερρίτης καταναλώνεται αντιστοιχεί στην περιοχή των 8nm. Ο ωστενίτης που προκύπτει από τον μετασχηματισμό του φερρίτη έχει περιεκτικότητα σε άνθρακα 0,04% wt.

Προσομοίωση της εξέλιξης της μικροδομής κατά τη διάρκεια  
τάχιστων θερμικών κύκλων

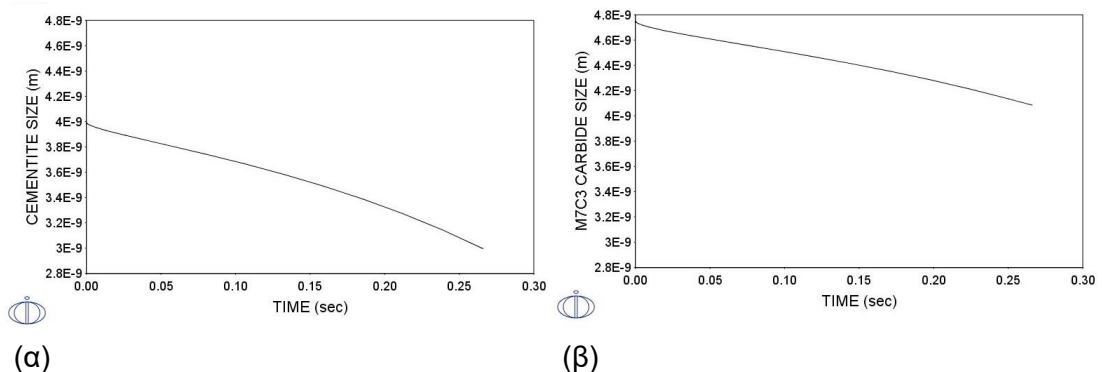


**Εικόνα 63: Μεταβολή των κραματικών στοιχείων (α) του άνθρακα C, (β) του χρωμίου Cr, (γ) του μαγγανίου Mn, (δ) του μολυβδαινίου Mo του συστήματος στη διεπιφάνεια του ωστενίτη (αριστερή πλευρά) και φερρίτη (δεξιά πλευρά) τη χρονική στιγμή 0.376sec.**

**V.2.2. Σύσταση μικροδομής στον ωστενίτη (peak temperature)**

Διεπιφάνειες στη θερμοκρασιακή περιοχή 865°C – 950°C ( $A_3 - T_{peak}$ )

Το θερμοκρασιακό εύρος 865°C έως 950°C αντιστοιχεί στην περιοχή της  $A_3$  έως την  $T_{peak}$ . Ο ρυθμός θέρμανσης είναι 187,6°C/sec και ο χρόνος παραμονής 0,266sec. Στην **Εικόνα 64** φαίνεται η μεταβολή των καρβιδίων συναρτήσει του χρόνου. Ο σεμεντίτης διαλυτοποιείται περισσότερο σε σχέση με το καρβίδιο  $M_7C_3$  (από 4nm στα 3nm και από 4,8nm στα 4,1nm αντίστοιχα). Ωστόσο και τα δυο παραμένουν αδιάλυτα στη μικροδομή στην μέγιστη θερμοκρασία.

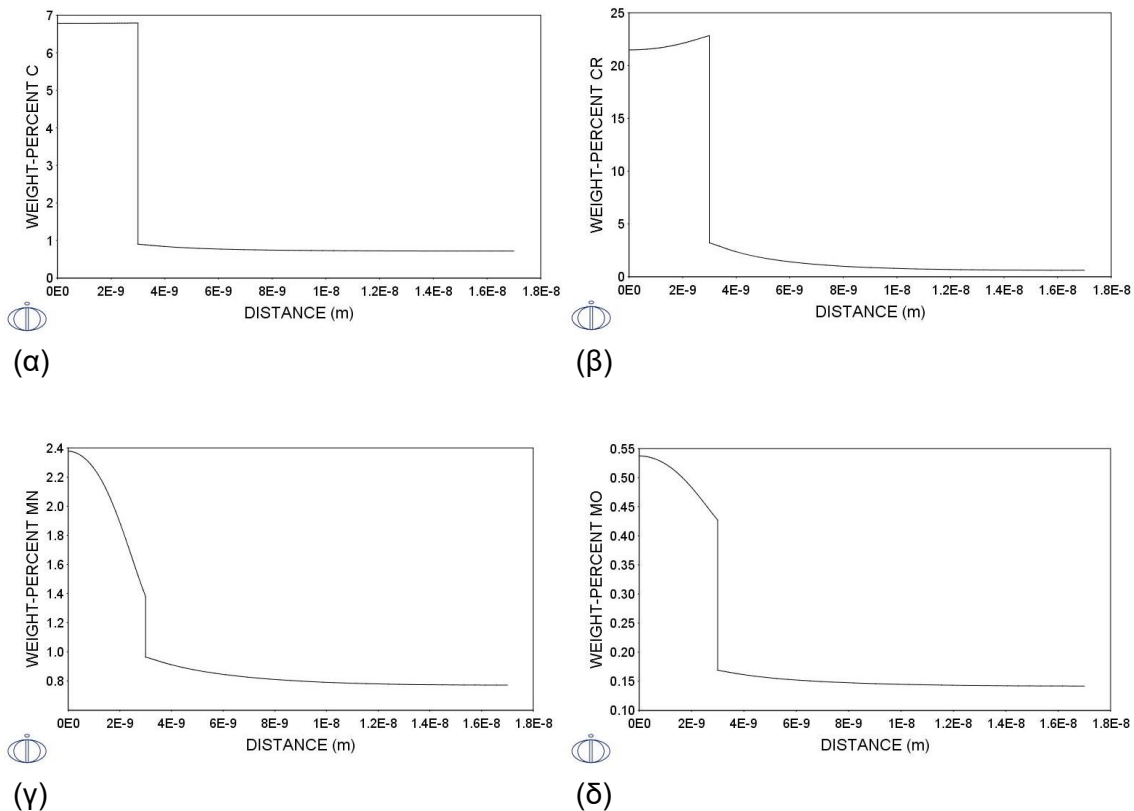


**Εικόνα 64: Μεταβολή του μεγέθους του σεμεντίτη (α) και του καρβιδίου  $M_7C_3$  (β) συναρτήσει του χρόνου.**

Στη συνέχεια φαίνεται η μεταβολή των κραματικών στοιχείων στη διεπιφάνεια των καρβιδίων με τον ωστενίτη.

➤ Σεμεντίτης/Ωστενίτης

Στην **Εικόνα 65** φαίνεται η μεταβολή των κραματικών στοιχείων στη διεπιφάνεια σεμεντίτη και ωστενίτη την χρονική στιγμή 0,266sec. Η περιεκτικότητα σε άνθρακα (C) παραμένει σταθερή στον σεμεντίτη ενώ ο ωστενίτης που έχει αναπτυχθεί δίπλα του συνεχίζει να έχει υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα (1% wt). Η περιεκτικότητα σε χρώμιο (Cr) στον σεμεντίτη αυξάνεται πριν την διεπιφάνεια με τον ωστενίτη (από 22% wt στα 24% wt) ενώ η περιεκτικότητα τόσο του μαγγανίου (Mn) όσο και του μολυβδαινίου (Mo) φαίνεται να έχει πτωτική τάση (από 2,4% wt στα 1,4% wt και από 0,54% wt στα 0,43% wt αντίστοιχα).



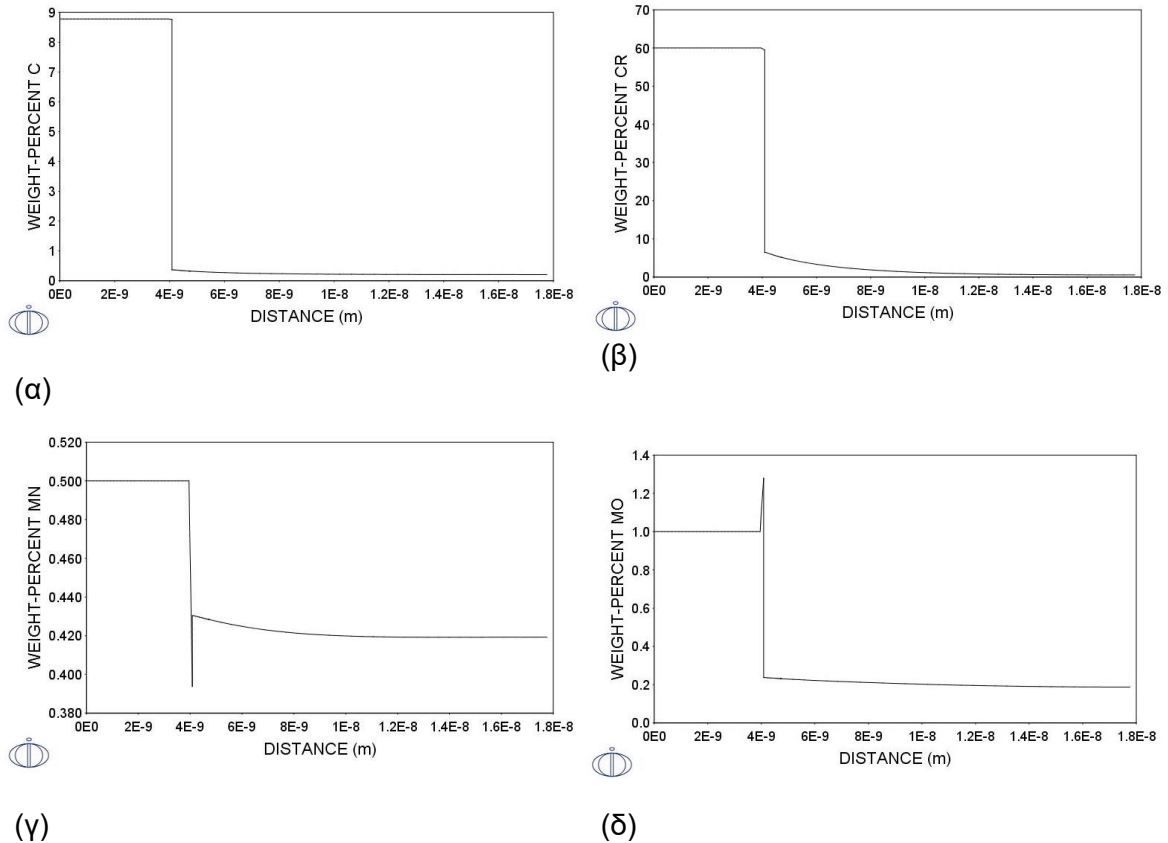
**Εικόνα 65: Μεταβολή των κραματικών στοιχείων (α) του άνθρακα C, (β) του χρωμίου Cr, (γ) του μαγγανίου Mn, (δ) του μολυβδαινίου Mo του συστήματος στη διεπιφάνεια του σεμεντίτη (αριστερή πλευρά) και ωστενίτη (δεξιά πλευρά) τη χρονική στιγμή 0.266sec.**

➤  $M_7C_3$ /Ωστενίτης

Στην **Εικόνα 66** φαίνεται η μεταβολή των κραματικών στοιχείων στη διεπιφάνεια του καρβιδίου  $M_7C_3$  με τον ωστενίτη. Η περιεκτικότητα σε άνθρακα (C), χρώμιο (Cr) και μαγγάνιο

Προσομοίωση της εξέλιξης της μικροδομής κατά τη διάρκεια  
τάχιστων θερμικών κύκλων

(Mn) παραμένει σταθερή στο καρβίδιο  $M_7C_3$ . Η περιεκτικότητα σε άνθρακα στον ωστενίτη διατηρείται στο 0,4% wt. Το μολυβδαίνιο (Mo) παρουσιάζει μικρή αύξηση της περιεκτικότητας στο καρβίδιο  $M_7C_3$  λίγο πριν την διεπιφάνεια με τον ωστενίτη (από 1,0% wt στα 1,3% wt).



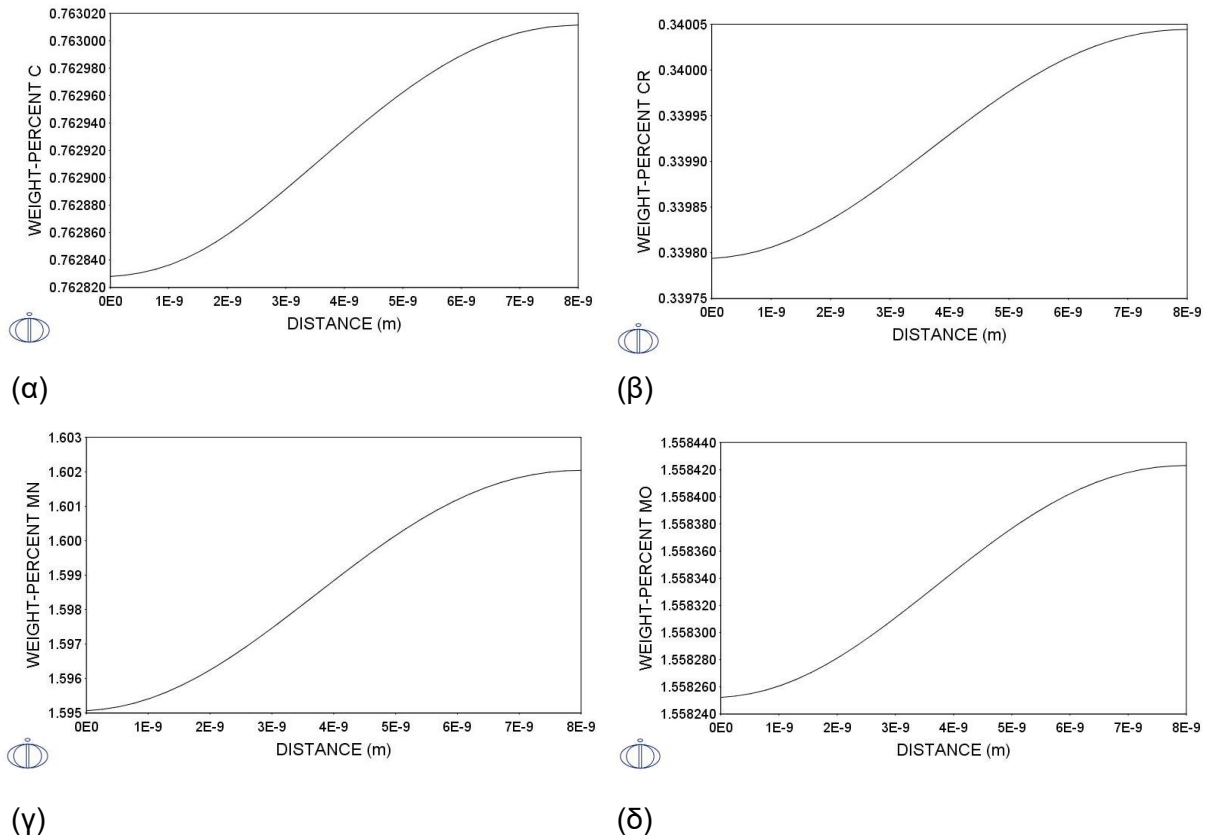
**Εικόνα 66: Μεταβολή των κραματικών στοιχείων (α) του άνθρακα C, (β) του χρωμίου Cr, (γ) του μαγγανίου Mn, (δ) του μολυβδαίνιου Mo του συστήματος στη διεπιφάνεια του καρβιδίου  $M_7C_3$  (αριστερή πλευρά) και ωστενίτη (δεξιά πλευρά) τη χρονική στιγμή 0.266sec.**

➤ Ωστενίτης

Στην **Εικόνα 67** φαίνεται η μεταβολή στην περιεκτικότητα των κραματικών στοιχείων στον ωστενίτη που δεν έχει αναπτυχθεί δίπλα σε καρβίδια. Η περιεκτικότητα σε άνθρακα αυξάνεται στο 0,7% wt και διατηρείται σταθερή κατά τη διάρκεια της παραμονής. Τα ποσοστά του χρωμίου (Cr), του μαγγανίου (Mn) και του μολυβδαίνιου (Mo) αυξάνονται ελαφρώς στον ωστενίτη.



Προσομοίωση της εξέλιξης της μικροδομής κατά τη διάρκεια  
τάχιστων θερμικών κύκλων

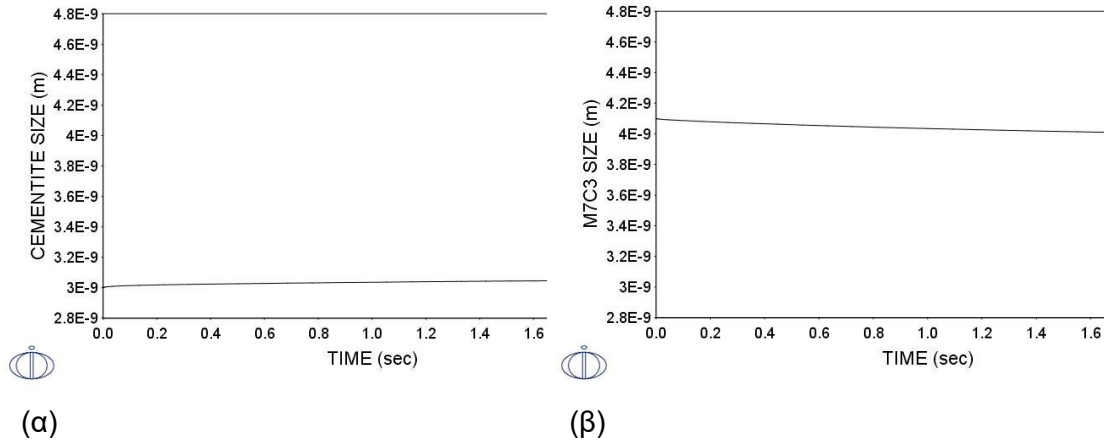


**Εικόνα 67: Μεταβολή των κραματικών στοιχείων (α) του άνθρακα C, (β) του χρωμίου Cr, (γ) του μαγγανίου Mn, (δ) του μολυβδαινίου Mo στον ωστενίτη τη χρονική στιγμή 0.266sec.**

Διεπιφάνειες στη θερμοκρασιακή περιοχή 950°C ( $T_{peak}$ ) ισοθερμοκρασιακά για 1.8sec

Στην **Εικόνα 68** φαίνεται η μεταβολή του μεγέθους των καρβιδίων κατά τη διάρκεια της ισοθερμοκρασιακής παραμονής στην  $T_{peak}$  για 1.8sec. Το μέγεθος του σεμενίτη παραμένει σταθερό στα 3nm. Ομοίως το μέγεθος του καρβιδίου  $M_7C_3$  παραμένει σταθερό στα 4,1nm.

Προσομοίωση της εξέλιξης της μικροδομής κατά τη διάρκεια  
τάχιστων θερμικών κύκλων

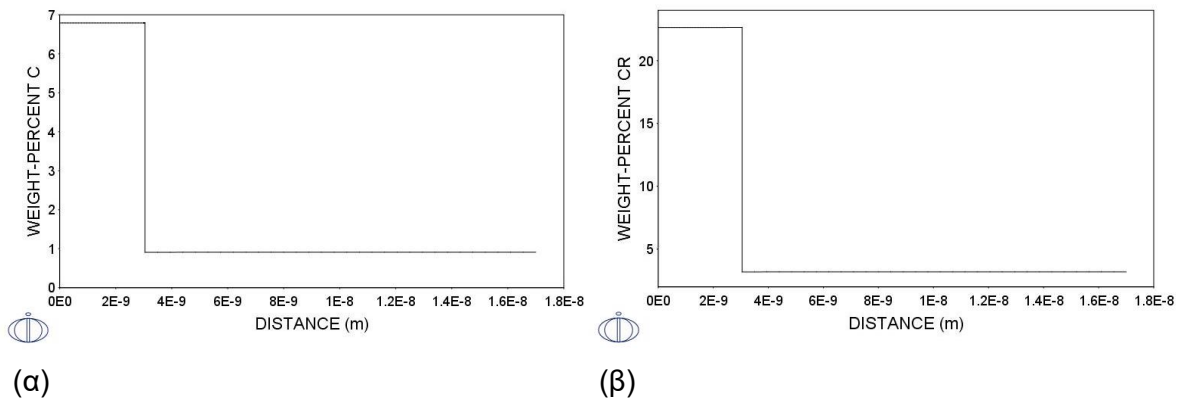


**Εικόνα 68:** Μεταβολή του μεγέθους του σεμεντίτη (α) και του καρβιδίου  $M_7C_3$  (β) συναρτήσει του χρόνου.

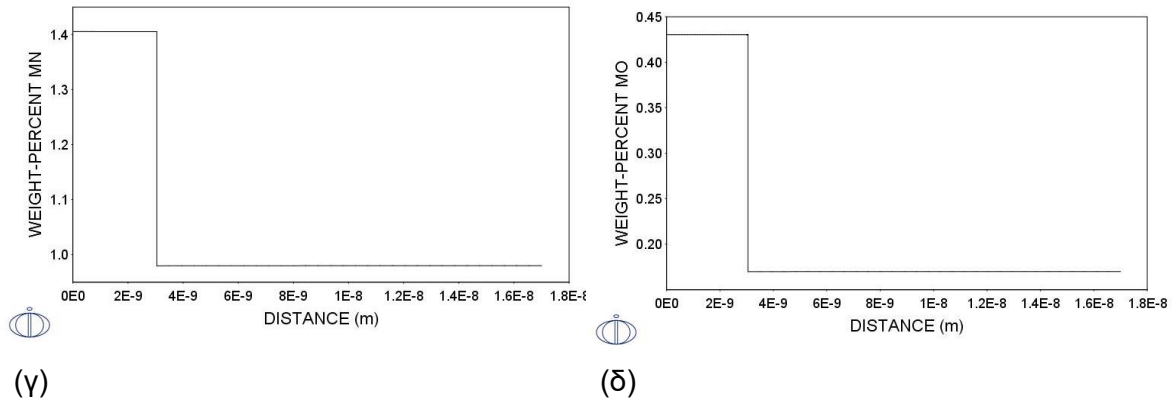
Στη συνέχεια φαίνεται η μεταβολή των κραματικών στοιχείων στη διεπιφάνεια των καρβιδίων με τον ωστενίτη.

➤ Σεμεντίτης/Ωστενίτης

Στην **Εικόνα 69** φαίνεται η μεταβολή των κραματικών στοιχείων στη διεπιφάνεια του σεμεντίτη με τον ωστενίτη. Η περιεκτικότητα όλων των κραματικών στοιχείων παραμένει σταθερή στον σεμεντίτη και στον ωστενίτη. Ο ωστενίτης συνεχίζει να έχει υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα (~1% wt).



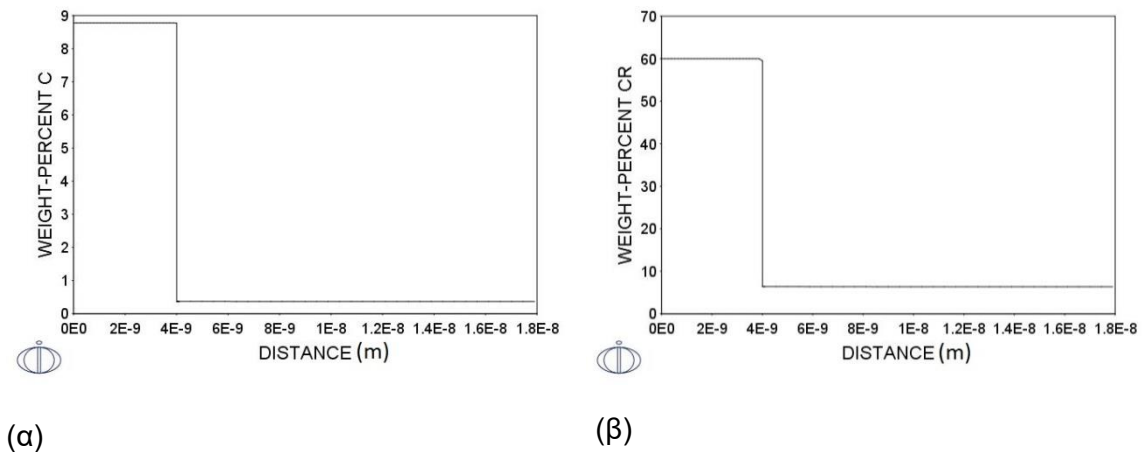
Προσομοίωση της εξέλιξης της μικροδομής κατά τη διάρκεια  
τάχιστων θερμικών κύκλων



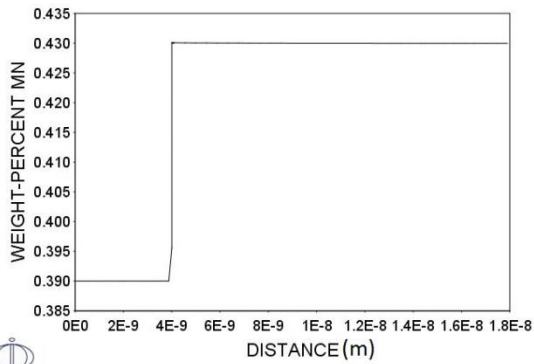
**Εικόνα 69:** Μεταβολή των κραματικών στοιχείων (α) του άνθρακα C, (β) του χρωμίου Cr, (γ) του μαγγανίου Mn, (δ) του μολυβδαινίου Mo του συστήματος στη διεπιφάνεια του σεμεντίτη (αριστερή πλευρά) και ωστενίτη (δεξιά πλευρά) τη χρονική στιγμή 1.84sec.

➤  $M_7C_3$ /Ωστενίτης

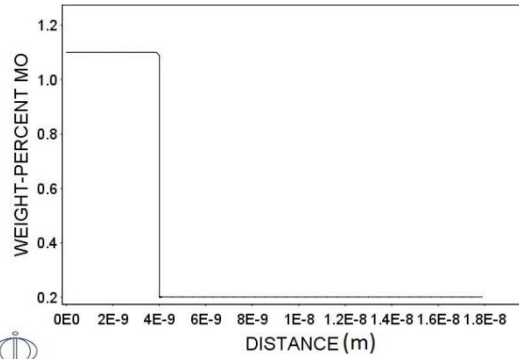
Στην **Εικόνα 70** φαίνεται η μεταβολή των κραματικών στοιχείων στη διεπιφάνεια του καρβιδίου  $M_7C_3$  και του ωστενίτη. Ομοίως με τη διεπιφάνεια του σεμεντίτη, η περιεκτικότητα των κραματικών στοιχείων διατηρείται σταθερή στο καρβίδιο  $M_7C_3$  και στον ωστενίτη. Η περιεκτικότητα του άνθρακα (C) στον ωστενίτη διατηρείται στο 0,4% wt.



Προσομοίωση της εξέλιξης της μικροδομής κατά τη διάρκεια  
τάχιστων θερμικών κύκλων



(γ)

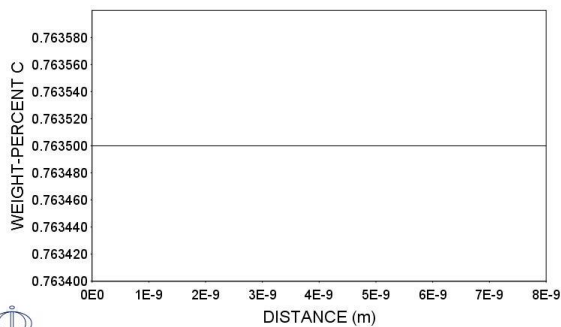


(δ)

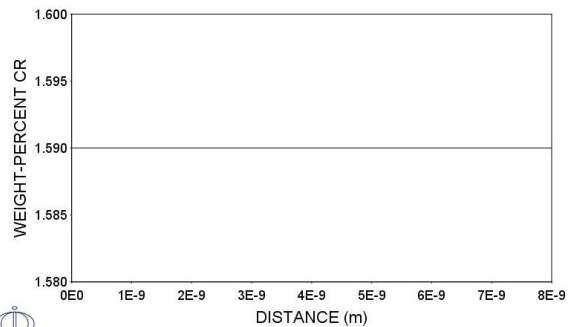
**Εικόνα 70:** Μεταβολή των κραματικών στοιχείων (α) του άνθρακα C, (β) του χρωμίου Cr, (γ) του μαγγανίου Mn, (δ) του μολυβδαινίου Mo του συστήματος στη διεπιφάνεια του καρβιδίου  $M_7C_3$  (αριστερή πλευρά) και ωστενίτη (δεξιά πλευρά) τη χρονική στιγμή 1.84sec.

➤ Ωστενίτης

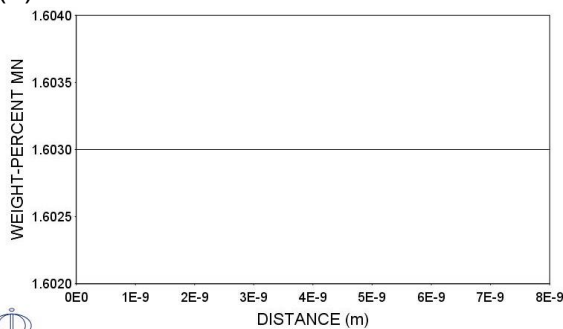
Στην **Εικόνα 71** φαίνεται η μεταβολή των κραματικών στοιχείων στον ωστενίτη, που δεν αναπτύσσεται δίπλα σε καρβίδια. Ομοίως η περιεκτικότητα σε κραματικά στοιχεία παραμένει σταθερή ενώ η περιεκτικότητα σε άνθρακα (C) διατηρείται υψηλή (~0,7% wt).



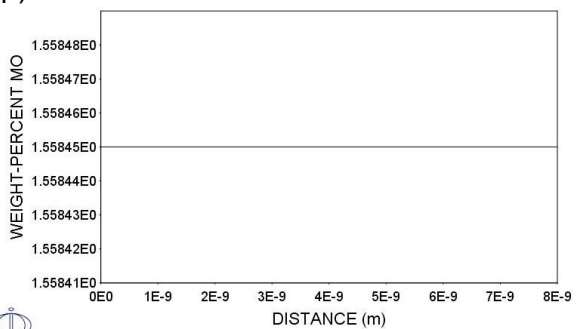
(α)



(β)



(γ)



(δ)

**Εικόνα 71:** Μεταβολή των κραματικών στοιχείων (α) του άνθρακα C, (β) του χρωμίου Cr, (γ) του μαγγανίου Mn, (δ) του μολυβδαινίου Mo στον ωστενίτη τη χρονική στιγμή 1.84sec.

## **Μέρος Τρίτο**

**Συζήτηση για τα αποτελέσματα – Συμπεράσματα  
και προτάσεις για περαιτέρω έρευνα**



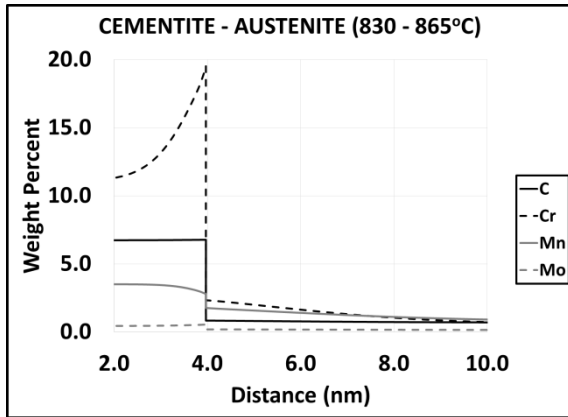
## Κεφάλαιο VI.1: Συζήτηση για τα αποτελέσματα

Στην αρχή του θερμικού κύκλου, το εξεταζόμενο δοκίμιο αποτελείται από φερρίτη και σφαιροποιημένα καρβίδια σεμεντίτη και καρβιδίου  $M_7C_3$ . Γενικά, κατά τη αναθέρμανση, ο αργός ρυθμός θέρμανσης βοηθά τη διάχυση των κραματικών στοιχείων. Στη περίπτωση της τάχιστης θέρμανσης ( $>200^\circ\text{C}/\text{sec}$ ) η διάχυση των κραματικών στοιχείων, κυρίως εκείνων που έχουν μεγάλη ατομική ακτίνα όπως το χρώμιο (Cr) και το μαγγάνιο (Mn) περιορίζεται, με αποτέλεσμα να συσσωρεύονται στα όρια των κόκκων οδηγώντας σε μικροδιαφορισμό [71] [72]. Στις **Εικόνα 72** και **Εικόνα 73** φαίνονται τα συνολικά διαγράμματα των κραματικών στοιχείων στη διεπιφάνεια των καρβιδίων με τον ωστενίτη, στα οποία φαίνεται η αύξηση του Cr. Ο μικροδιαφορισμός των κραματικών στοιχείων στα όρια των κόκκων τοπικά διαφοροποιεί τη χημική σύσταση οδηγώντας σε χημική ετερογένεια. Ο ωστενίτης, που σχηματίζεται δίπλα στον σεμεντίτη είναι πλούσιος σε άνθρακα (~1% wt), ενώ δίπλα στο καρβίδιο  $M_7C_3$  είναι φτωχός σε άνθρακα (0,4% wt). Επειδή ο σεμεντίτης διαλυτοποιείται περισσότερο από το καρβίδιο  $M_7C_3$  εμπλουτίζει περισσότερο τη γειτονική περιοχή του ωστενίτη με αποτέλεσμα να αυξάνεται η περιεκτικότητα σε άνθρακα.

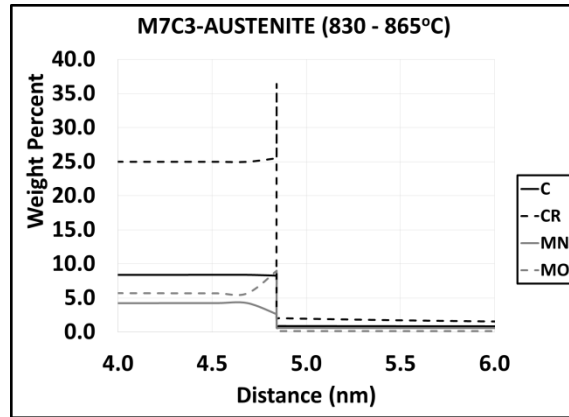
Κατά τη βαφή η χημική ετερογένεια όσον αφορά στην περιεκτικότητα σε άνθρακα (C) επηρεάζει τον μετασχηματισμό κατά τη βαφή. Π.χ. οι περιοχές ωστενίτη με υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα μπορεί να οδηγήσουν σε μαρτενσίτη, ενώ οι περιοχές με χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα σε μπαινίτη [73] [74]. Η περιεκτικότητα σε άνθρακα ~1% είναι ικανή συνθήκη για να έχουμε υπολειπόμενο ωστενίτη στη μικροδομή, αφού σε προηγούμενες μελέτες έχει αποδειχθεί ότι υπολειπόμενος ωστενίτης μπορεί να προκύψει και με 0,7% wt C [51].

Επιπλέον ο μικροδιαφορισμός κραματικών στοιχείων, όπως το χρώμιο (Cr) και το μαγγάνιο (Mn) ελέγχει τη διαλυτοποίηση των καρβιδίων [61] [75] [76] [77]. Στη περίπτωση της τάχιστης θέρμανσης ο ρόλος τους είναι κρίσιμος γιατί εμποδίζουν την ανακρυστάλλωση [54] ενώ στην περίπτωση της βαφής ενεργούν ως θέσεις πυρηνοποίησης διευκολύνοντας τους μετασχηματισμούς φάσης π.χ. τον μπαινιτικό ή μαρτενσιτικό μετασχηματισμό. Ο διαφορισμός εξαρτάται και από τον διαφορετικό προσανατολισμό μεταξύ των κόκκων. Όσο μεγαλύτερη είναι η γωνία του διαφορετικού προσανατολισμού (misorientation angle). Στην περίπτωση της τάχιστης αναθέρμανσης, δημιουργούνται διαταραχές λόγω των τάχιστων μετασχηματισμών και της διαλυτοποίησης των καρβιδίων.

Τέλος, ο περιορισμένος χρόνος στην θερμοκρασία της ωστενιτοποίησης περιορίζει την ανάπτυξη των κόκκων του ωστενίτη και βοηθά την διατήρηση της χημικής ετερογένειας μέσα στους κόκκους.

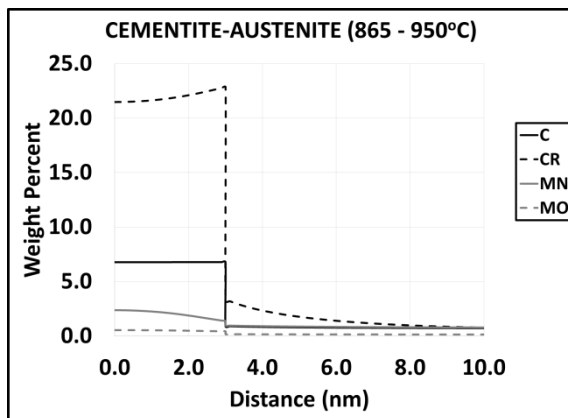


(α)

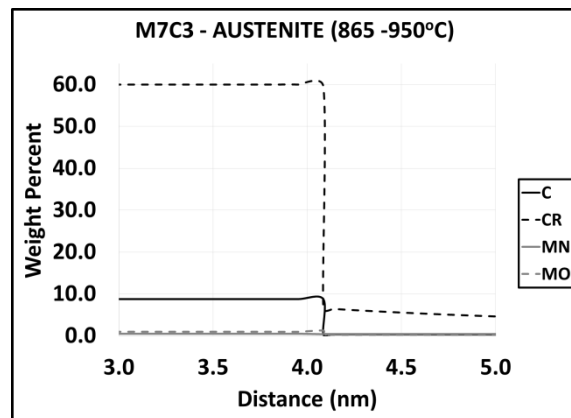


(β)

Εικόνα 72: (α) η χημική σύσταση στη διεπιφάνεια του σεμεντίτη με τον ωστενίτη, (β) η χημική σύσταση του καρβιδίου  $M_7C_3$  με τον ωστενίτη στη διφασική περιοχή από 830 – 865°C.



(α)



(β)

Εικόνα 73: (α) η χημική σύσταση στη διεπιφάνεια του σεμεντίτη με τον ωστενίτη, (β) η χημική σύσταση του καρβιδίου  $M_7C_3$  με τον ωστενίτη στη διφασική περιοχή από 865 – 950°C.



## Κεφάλαιο VI.2: Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης συνάδουν με τις παρατηρήσεις από την μεταλλογραφία και δείχνουν ότι λόγω του υψηλού ρυθμού θέρμανσης η διάχυση των κραματικών στοιχείων παρεμποδίζεται με αποτέλεσμα αυτά να συσσωρεύονται στα όρια κόκκων των καρβιδίων και να εμποδίζεται η διάλυση των καρβιδίων. Επιπλέον, ο περιορισμός στη διάχυση οδηγεί σε χημική ετερογένεια στη μικροδομή. Έτσι στην θερμοκρασία της ωστενιτοποίησης η μικροδομή αποτελείται από αδιάλυτα καρβίδια και περιοχές ωστενίτη πλούσιες και φτωχές σε άνθρακα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα κατά τη βαφή η μικροδομή να είναι λεπτόκοκκη, επειδή τα καρβίδια λειτουργούν σαν θέσεις πυρηνοποίησης. Ακόμη τα αδιάλυτα καρβίδια και η υψηλή συγκέντρωση στα όρια κόκκων τους κραματικών στοιχείων, όπως το χρώμιο (Cr) και το μαγγάνιο (Mn), επηρεάζουν τους μετασχηματισμούς φάσεις, όπως είναι ο μαρτενσιτικός και ο μπαινιτικός ή ακόμα και την ύπαρξη υπολειπόμενου ωστενίτη. Από τα παραπάνω φαίνεται ότι **κρίσιμο ρόλο** στον **τάχιστο θερμικό κύκλο** παίζουν το τμήμα της **τάχιστης θέρμανσης** και της **ωστενιτοποίησης**. Γι αυτό το λόγο, πρέπει να γίνεται προσεκτικός σχεδιάσμός και έλεγχος του ο ρυθμού θέρμανσης, του χρόνου παραμονής και της θερμοκρασίας της ωστενιτοποίησης κατά τον τάχιστο θερμικό κύκλο προκειμένου να πάρουμε τις υψηλές μηχανικές ιδιότητες.

### Κεφάλαιο VI.3: Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Προκειμένου να έχουμε μια ολοκληρωμένη εικόνα φαινόμενα, που συμβαίνουν στην μικροδομή, κρίνεται σκόπιμο να γίνει ενδελεχής διερεύνηση της μικροδομής (αρχικής και τελικής) με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (TEM).

Επιπλέον, για την απόκτηση σφαιρικότερης γνώσης γύρω από τους μετασχηματισμούς, την εξέλιξη της μικροδομής, την κατανομή των κραματικών στοιχείων και την προκύπτουσα μικροδομή στην  $T_p$  επιβάλλεται να πραγματοποιηθεί μοντελοποίηση και για μεγαλύτερο μέγεθος καρβιδίων (π.χ. 200nm και 500nm).

Είναι αναγκαία η διερεύνηση των συνθηκών πλήρους διαλυτοποίησης των καρβιδίων (π.χ. θερμοκρασία ωστενιτοποίησης χρόνος παραμονής στην θερμοκρασία ωστενιτοποίησης, χημική σύσταση του ωστενίτη), όπως επίσης και η ερμηνεία της επιρροής των κραματικών στοιχείων, όπως το χρώμιο και το μαγγάνιο στον μετασχηματισμό φάσης  $\alpha \rightarrow \gamma$  στις συνθήκες ραγδαίας αναθέρμανσης.

Ακόμα, πρέπει να γίνει μοντελοποίηση του τμήματος της βαφής, όσο είναι δυνατόν και να διερευνηθεί υπό ποιες συνθήκες μπορεί να υπάρξει υπολειπόμενος ωστενίτης και σε τι ποσοστό στη μικροδομή, ώστε να αξιοποιηθεί και το φαινόμενο πλαστικότητας εκ μετασχηματισμού (TRIP effect) για την περαιτέρω αύξηση της ολκιμότητας και την ενίσχυση των μηχανικών τους ιδιοτήτων, κυρίως του ορίου διαρροής.

Ο έλεγχος της χημικής σύστασης μέσω του σχεδιασμού νέων κραμάτων κατάλληλων για την τάχιστη θερμική κατεργασία θα οδηγήσει σε καλύτερη αξιοποίηση της τεχνολογίας αυτής και σε ακόμα πιο βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες.

## VIII. Βιβλιογραφία

- [1] C. M. Tamarelli, *The Evolving Use of AHSS for Automotive Application*, Michigan: University of Michigan, 2011.
- [2] V.F. Zackay, E.R. Parker, D. Fahr and R. Bush, The enhancement of ductility in high strength steels, vol. 60, Transactions of the ASM, 1967.
- [3] G. Frommeyer and O. Grässel, High-strength and ultra-ductile FeMn (Al,Si) TRIP/TWIP light-weight steels for structural components in automotive engineering, vol. 122, Stahl und Eisen, 2002.
- [4] H. Bhadeshia, *Bainite in Steels*, IOM Communications, 2001.
- [5] D. Koistinen and R. Marburger, vol. 7, Acta Metallurgica.
- [6] F. G. Caballero, M. K. Miller, C. Garcia-Mateo and J. Cornide, "New experimental evidence of the diffusionless transformation nature of bainite," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 577, no. Supplement 1, pp. S626-S630, 2013.
- [7] S. V. T. Lolla, "Understanding Microstructure Evolution in Rapid Thermal Processing of AISI 8620 Steel," 2009.
- [8] Γ. Δ. Χρυσουλάκης and Δ. Ι. Παντελής, *Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών*, Αθήνα: Παπασωτηρίου, 2008.
- [9] W. D. C. Jr., *Materials Science and Engineering An Introduction*, Wiley, 2014.
- [10] D.T. Llewellyn and R.C. Hudd, *Steels: Metallurgy and Applications*, Third Edition, 1995.
- [11] H. E. Boyer, "Practical Heat Treating," American Society for Metals, 1987.
- [12] Haidemenopoulos, "Dept. of Mechanical & Industrial Engineering," University of Thessaly, Volos/Greece.
- [13] R. F. Hehemann and H. A. Zackay, "The bainite transformation," 1970.
- [14] G. E. Totten, *Steel Heat Treatment Handbook*.
- [15] P. K. M.-X. Zhang, "Crystallography of spheroidite and tempered martensite," *Acta Materialia*, vol. 46, no. 11, pp. 4081- 4091, 1998.
- [16] T. U. o. Crete, "Micromachining and Manufacturing Modeling Lab," Greece.
- [17] Todd, R. H., D. K. Allen and L. Alting, "Manufacturing Processes Reference Guide," New York, New York: Industrial Press Inc, 1994.
- [18] ASM, *Heat Treating Handbook*, 1991.

- [19] G. A. Roberts and R. F. Mehl, "The mechanism and the rate of formation of austenite from ferrite-cementite aggregates," in *Transactions of ASM*, 1943, pp. 613 - 650.
- [20] G.R. Speich and A. Szirmai, "Formation of austenite from ferrite and ferrite - carbide aggregates of ferrite and cementite in an iron - carbon alloy of 0.5 percent carbon," *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, vol. 29, pp. 118 - 121, 1942.
- [21] H.I. Aaronson, "Atomic Mechanisms of Diffusional Nucleation and Growth and Comparisons with their Counterparts in Shear Transformations," *Metallurgical Transactions A*, vol. 24, no. 2, pp. 241-276, 1993.
- [22] G. Spanos, W. Jr and R.A. Vandermeer, "The role of ledges in the proeutectoid ferrite and proeutectoid cementite reactions in steels," *Metallurgical Transactions A*, vol. 22, no. 6, pp. 1367 - 1380, 1993.
- [23] H. Bhadeshia, "Widmanstätten Ferrite," 1981.
- [24] P. Shipway and H. Bhadeshia, "The mechanical stabilisation of Widmanstätten ferrite," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 223, no. 1-2, pp. 179 - 185, 1997.
- [25] S. Zhao, D. Wei, R. Li and L. Zhang, "Effect of Cooling Rate on Phase Transformation and Microstructure of Nb - Ti Microalloyed steels," *Materials Transactions*, vol. 55, no. 8, pp. 1274-1279, 2014.
- [26] B.-M. Huang, H.-W. Yen, D. Ho, H. Hob and J.-R. Yang, "The influence of Widmanstätten ferrite on yielding behavior of Nb-containing reinforcing steel bars," *Scripta Materialia*, vol. 67, no. 5, pp. 431 - 434, 2012.
- [27] R. F. Mehl, "Mechanism and rate of decomposition from austenite. In Hardenability of Alloy Steels," in *ASM*, 1939, pp. 1 - 65.
- [28] M. Hillert, "The Growth of Ferrite, Bainite and Martensite," in *Internal report*, Swedish Institute for Metals Research, Stockholm, 1960, pp. 1 - 46.
- [29] H.I. Aaronson, W.T. Reynolds, G.J. Shiflet and G. Spanos, "Bainite Viewed Three Different Ways," *Materials Transactions A*, vol. 21, no. 6, pp. 1343 - 1380, 1990.
- [30] C. Goulas, O.G. Mecozi and J. Sietsma, "Bainite Formation in Medium-Carbon Low-Silicon Spring Steels Accounting for Chemical Segregation," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 47, no. 6, p. 3077-3087, 2016.
- [31] C. Zener and J.H. Hollomon, "Effect of Strain Rate Upon Plastic Flow of Steel," *Journal of Applied Physics*, vol. 15, no. 22, pp. 22 - 32, 1944.
- [32] T. Ko and S.A. Cottrell, "The formation of bainite," *Journal of the Iron and Steel Institute*, vol. 172, pp. 307 - 313, 1952.
- [33] J.S. Bowles and J.K. Mackenzie, "The crystallography of Martensite Transformation I," *Acta Metallurgica*, vol. 2, no. 1, pp. 129-137, 1954.

- [34] M. Wechsler, D. Lieberman and T. Read, "On the theory of the formation of martensite," *Journal of Metals*, vol. 197, p. 1503–1515, 1953.
- [35] H.K.D.H.Bhadeshia and A. Waugh, "An atom-probe study of the incomplete reaction phenomenon," *Acta Metallurgica*, vol. 30, no. 4, pp. 775-784, 1982.
- [36] M. Cohen, G.B.Olson and W. Owen, *Martensite—A Tribute*, ASM International, 1992.
- [37] R. Honeycombe and H. Bhadeshia, *Steels, Microstructure, and Properties*, London: Edward Arnold, 1992.
- [38] L. Kaufman and H. Bernstein, *Computer Calculation of Phase Diagrams with Special Reference to Refractory Metals*, New York: Academic Press, 1970.
- [39] A. Kroupa, "Modelling of phase diagrams and thermodynamic properties using Calphad method-Development of thermodynamic databases," *Computational Materials Science*, vol. 66, pp. 3 - 13, 2013.
- [40] J.O.Andersson and J.Agren, "Models for numerical treatment of multicomponent diffusion in simple phases," *Journal of Applied Physics*, vol. 72, no. 4, 1992.
- [41] A. Borgenstam, A. Engstro, L. Honglud and J. Agren, "DICTRA, a Tool for Simulation of Diffusional Transformations in Alloys," *Journal of Phase Equilibria*, vol. 21, no. 3, pp. 269 - 280, 2000.
- [42] M. Goune, F. Danoix, J. Agren, Y. Brechet, C. Hutchinson, M. Militzer and G. Purdy, "Overview of the current issues in austenite to ferrite transformation and the role of migrating interfaces therein for low alloyed steels," *Materials Science and Engineering R: Reports*, vol. 92, p. 1–38, 2015.
- [43] M.S.Rashid, "Dual Phase Steels," *Annual Review of Materials Science*, vol. 11, pp. 245 - 266, 1981.
- [44] N.K.Balliger and T.Gladman, "Work Hardening of Dual Phase Steels," *Metal Science*, vol. 15, no. 3, pp. 95 - 108, 1981.
- [45] M.Sarwar and R.Priestner, "Influence of ferrite - martensite microstructural morphology on tensile properties of dual - phase steel," *Journal of Materials Science*, vol. 31, no. 8, pp. 2091-2095, 1996.
- [46] I.B.Timokhina, E.V.Pereloma and P.D.Hodgson, "Microstructure and mechanical properties of C - Si - Mn(-Nb) TRIP steels after simulated thermomechanical processing," *Materials Science and Technology*, vol. 17, no. 2, pp. 135 - 140, 2001.
- [47] H.K.D.H.Bhadeshia and D.V.Edmonds, "The Bainite Transformation in a Silicon Steel," *Metallurgical Transactions A*, vol. 10, no. 7, pp. 895-907, 1979.
- [48] E.Girault, P.Jacques, P.Ratchev, J. Humbeeck, B.Verlinden and E.Aernoudt, "Study of the temperature dependence of the bainitic transformation rate in a multiphase TRIP-assisted steel," *Materials Science and Engineering A*, vol. Volumes 273–275, p. 471–474, 1999.

- [49] E.Bonnevie, G.Ferriere, A.Ikhlef, D.Kaplan and J.M.Orain, "Morphological aspects of martensite–austenite constituents in intercritical and coarse grain heat affected zones of structural steels," *Materials Science and Engineering A*, vol. 385, no. 1 - 2, p. 352–358, 2004.
- [50] W.Bleck, A.Frehn and S.Papaefthymiou, "Microstructure and tensile properties in DP and TRIP steels," *Steel Research International*, vol. 75, no. 11, 2004.
- [51] S. Papaefthymiou, Failure mechanisms of multiphase steels, Aachen: Berichte aus dem Institut fur Eisenhuttenkunde, RWTH Aachen, 2005.
- [52] R.Kuziak, R.Kawalla and S.Waegler, "Advanced high strength steels for automotive industry," *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, vol. 8, no. 2, p. 103–117, 2008.
- [53] M. J. Holzweissig, J. Lackmann, S. Konrad, M. Schaper and T. Niendorf, "Influence of Short Austenitization Treatments on the Mechanical Properties of Low-Alloy Steels for Hot Forming Applications," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 46, no. 7, pp. 3199-3207, 2015.
- [54] D. DeKnijf, A. Puype, C. Föjer and R. Petrov, "The influence of ultra-fast annealing prior to quenching and partitioning on the microstructure and mechanical properties," *Materials Science & Engineering A*, vol. 627, no. 11, p. 182–190, 2015.
- [55] F. C. Cerda, C. Goulas, I. Sabirov, S.Papaefthymiou, A.Monsalve and R.H.Petrov, "Microstructure, texture and mechanical properties in a low carbon steel after ultrafast heating," *Materials Science and Engineering A*, vol. 672, p. 108–120, 2016.
- [56] G.Miyamoto, H.Usuki, Z.-D. Li and T. Furuvara, "Effects of Mn, Si and Cr addition on reverse transformation at 1073 K from spheroidized cementite structure in Fe-0.6% wt C alloy," *Acta Materialia*, vol. 58, p. 4492–4502, 2010.
- [57] L. Karmazin and J. Krejci, "The dependence of the austenitization kinetics on the type of initial spheroidized structure in low alloy," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 185, no. 1–2, pp. L5-L7, 1994.
- [58] W. Song, P.-P. Choi, G. Inden, U. Prah, D. Raabe and W. Bleck, "On the spheroidized carbide dissolution and elemental partitioning in a high carbon bearing steel 100Cr6," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 45, no. 2, p. 595–606, 2014.
- [59] L.Schemmann, S.Zaefferer, D.Raabe, F. Friedel and D. Mattissen, "Alloying effects on microstructure formation of dual phase steels," *Acta Materialia*, vol. 95, p. 386–398, 2015.
- [60] O.Dmitrieva, D. Ponge, G.Inden, J.Millán, P.Choi, J.Sietsma and D.Raabe, "Chemical gradients across phase boundaries between martensite and austenite in steel studied by atom probe tomography and simulation," *Acta Materialia*, vol. 59, no. 1, pp. 364 - 374 , 2011.

- [61] Z.-K. Liu and J. Agren, "Morphology of Cementite Decomposition in an Fe-Cr-C Alloy," *Metallurgical Transactions A*, vol. 22, no. 8, pp. 1753-1759, 1991.
- [62] R.R.Judd and H.W.Praxton, "Kinetics of Austenite Formation from a Spheroidized Ferrite - Carbide Aggregate," *Trans. TMS - AIME*, vol. 242, pp. 206 - 215, 1968.
- [63] G.R.Speich, V.A.Demarest and R.L.Miller, "Formation of Austenite During Intercritical Annealing of Dual - Phase Steels," *Metallurgical Transactions A*, vol. 12, no. 8, pp. 1419-1428, 1981.
- [64] S. Papaefthymiou, C. Goulas, F. C. Cerda, J. Sietsma and R. Petrov, *Microstructural evolution during ultrafast heat treatment of medium carbon steels*, Whistler: International Conference on Solid-Solid Phase Transformations in Inorganic Materials (PTM), 2015.
- [65] S. Papaefthymiou, "A new outlook for the design of heterogeneous-phase microstructures via ultra-fast thermal cycling," *Annals of Materials Research*, 2016.
- [66] Y.-J. YANG, J.-X. FU, R.-J. ZHAO and Y.-X. WU, "Dilatometric Analysis of Phase Fractions during Austenite Decomposition in Pipeline Steel," in *3rd International Conference on Material, Mechanical and Manufacturing Engineering (IC3ME 2015)*, 2015.
- [67] G.L.Fisher and R.H.Geils, "A Method for Obtaining Quantitative Dilatometric Data from Alloys Undergoing a Phase Transformation," *Metallography*, vol. 3, no. 2, pp. 229 - 233, 1970.
- [68] H.Zakerinia, K. A and A.Najafizadeh, "Color metallography; A suitable method for characterization of martensite and bainite in multiphase steels," *International Journal of ISSI*, 2009.
- [69] C.K.Shui, W.T.Reynolds, G.J.Shiflet and H.I.Aaronson, "A Comparison of Etchants for Quantitative Metallography of Bainite and Martensite Microstructures in Fe - C - Mo alloys," *Metallography*, vol. 21, no. 1, pp. 91 - 102, 1988.
- [70] ASM, Mechanical Testing and Evaluation, ASM International, 2000.
- [71] P. Rao, "Grain Boundary segregation in metals," *Springer Series in Materials Science*, vol. 73, no. 7, 1997.
- [72] O.Dmitrieva, D.Ponge, G.Inden, J.Milla, P.Choi, J.Sietsma and D.Raabe, "Chemical gradients across phase boundaries between martensite and austenite in steel studied by atom probe tomography and simulation," *Acta Materialia*, vol. 59, no. 1, p. 364–374, 2011.
- [73] D.Raabe, M. Herbig, S.Sandlöbes, Y.Li, D.Tytko, M. Kuzmina, D. Ponge and P.P.Choi, "Grain boundary segregation engineering in metallic alloys: A pathway to the design of interfaces," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 18, no. 4, p. 253–261, 2014.

- [74] G. V. Voort, "Martensite and the Control of retained austenite," 2014.
- [75] W. Song, P.-P. Choi, G. Inden, U. Prah, D. Raabe and W. Bleck, "On the Spheroidized Carbide Dissolution and Elemental Partitioning in High Carbon Bearing Steel 100Cr6," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 45, no. 2, p. 595–606, 2014.
- [76] G.Miyamoto, J.C.Oh, K.Hono, T.Furuhara and T.Maki, "Effect of partitioning of Mn and Si on the growth kinetics of cementite in tempered Fe - 0.6% mass C martensite," *Acta Materialia*, vol. 55, no. 15, p. 5027–5038, 2007.
- [77] J.Agren, H.Abe, T.Suzuki and Y.Sakuma, "The Dissolution of Cementite in a Low Carbon Steel During Isothermal Annealing at 700oC," *Metallurgical Transactions A*, vol. 17, no. 4, pp. 617-620, 1986.
- [78] [www.thermocalc.com](http://www.thermocalc.com). [Online].
- [79] <http://practicalmaintenance.net/?p=1329>. [Online].
- [80] H.K.D.H.Bhadeshia, "Allotriomorphic Ferrite".
- [81] H.K.D.H.Bhadeshia, "Martensite in Steels," 2002.
- [82] E. H. & Co., Practical Metallurgy for Engineers, 1952.