

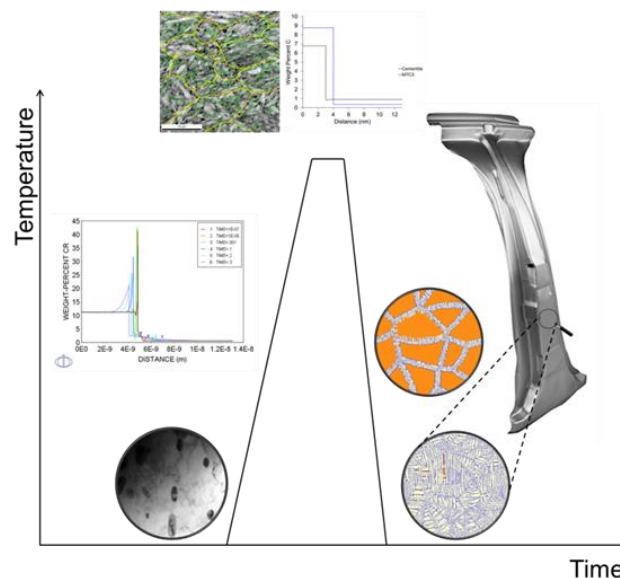


ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ

## Προσομοίωση των μετασχηματισμών φάσης και της εξέλιξης της μικροδομής σε υποευτηκτοειδείς χάλυβες κατά τη διάρκεια ραγδαίων θερμικών κατεργασιών

Διδακτορική Διατριβή

Μαριάνθη Μπουζούνη



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

ΑΘΗΝΑ 2020



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

## Προσομοίωση των μετασχηματισμών φάσης και της εξέλιξης της μικροδομής σε υποευτηκτοειδείς χάλυβες κατά τη διάρκεια ραγδαίων θερμικών κατεργασιών

Διδακτορική Διατριβή

**Μαριάνθη Μπουζούνη**

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

Εγκρίθηκε από την επταμελή επιτροπή στις 21/12/2020

Η. Χαλικιά, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.	Μέλος 3μελούς συμβουλευτικής επιτροπής
Α. Ξενίδης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.	Μέλος 3μελούς συμβουλευτικής επιτροπής
Σπ. Παπαευθυμίου, Αναπ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.	Μέλος 3μελούς συμβουλευτικής επιτροπής
Α. Λεκάτου, Καθηγήτρια Π.Ι.	Μέλος 7μελούς εξεταστικής επιτροπής
Ν. Μιχαηλίδης, Καθηγητής Α.Π.Θ.	Μέλος 7μελούς εξεταστικής επιτροπής
Γ. Χαϊδεμενόπουλος, Καθηγητής Π.Θ.	Μέλος 7μελούς εξεταστικής επιτροπής
Π. Τσακίριδης, Επίκ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.	Μέλος 7μελούς εξεταστικής επιτροπής

ΑΘΗΝΑ 2020



<b>Περιεχόμενα</b>	
<b>Ευχαριστίες</b> .....	6
<b>Περίληψη</b> .....	7
<b>Abstract</b> .....	9
<b>Synopsis</b> .....	11
<b>Εισαγωγή</b> .....	30
<b>Σκοπός της Εργασίας</b> .....	36
<b>Κεφάλαιο I - Θεωρητικό υπόβαθρο</b> .....	39
<b>I.1. Μετασχηματισμός ωστενίτη – φερρίτη: Θεωρητική Προσέγγιση</b> .....	39
I.1.1. Μοντέλα Μετακινούμενων Διεπιφανειών.....	46
I.1.2. Μοντέλο Sharp Interface.....	47
I.1.2. Συνθήκη Τοπικής Ισορροπίας.....	49
I.1.4. Συνθήκη Τοπικής Ισορροπίας και Αμελητέου Διαφορισμού .....	53
I.1.5. Συνθήκη Τοπικής Ισορροπίας και Διαφορισμού .....	55
I.1.3. Συνθήκη Παρα – Ισορροπίας .....	56
I.1.5. Μοντέλο Solute Drag.....	60
<b>I.2. Μαρτενσιτικός Μετασχηματισμός</b> .....	64
I.2.1 Μη Διαχυσιακή Φύση .....	64
I.2.1 Κρυσταλλογραφικός Προσανατολισμός Μαρτενσίτη/Ωστενίτη .....	67
I.2.2 Μορφολογία του Μαρτενσιτικού Μετασχηματισμού .....	71
I.2.3 Θερμοδυναμική του Μαρτενσιτικού Μετασχηματισμού στους Χάλυβες.....	78
I.2.4 Πυρήνωση και Ανάπτυξη Μαρτενσιτικού Μετασχηματισμού .....	80
<b>Κεφάλαιο II: Πειραματικό Μέρος</b> .....	82
<b>II.1. Πειραματικές Τεχνικές</b> .....	82
II.1.1. Μελετώμενο υλικό.....	82
II.1.2. Διαστολομετρία – Θερμικές κατεργασίες.....	82
II.1.3. Μικροσκοπία.....	84
II.1.4. Μικροσκληρομέτρηση .....	85
<b>II.2. Προσομοίωση</b> .....	86
<b>II.2.1 Μέθοδος CALPHAD</b> .....	86
<b>II.2.2. Μοντέλο phase – field</b> .....	91
<b>II.2.3. Προσομοίωση Θέρμανσης: Οριακές Συνθήκες</b> .....	94
<b>II.2.4 Προσομοίωση Μαρτενσιτικού Μετασχηματισμού</b> .....	98
<b>II.2.5 Προσομοίωση Βαφής: Οριακές Συνθήκες</b> .....	105
<b>Κεφάλαιο III: Αποτελέσματα Προσομοίωσης</b> .....	109

<b>III.1. Μελέτη Αναθέρμανσης</b> .....	109
III.1.1. Επίδραση του Ρυθμού Θέρμανσης στους Μετασχηματισμούς Φάσης..	109
III.1.2. Επίδραση των Κραματικών Στοιχείων στους Μετασχηματισμούς Φάσης .....	128
III.1.3. Επίδραση του Μεγέθους Καρβιδίων στους Μετασχηματισμούς Φάσης	138
III.1.4. Επίδραση Χημικής Ετερογένειας στην Σταθεροποίηση του Ωστενίτη ....	148
<b>III.2. Μελέτη Βαφής</b> .....	156
<b>III.3. Συζήτηση για τα αποτελέσματα προσομοίωσης</b> .....	159
<b>Κεφάλαιο IV: Συμπεράσματα</b> .....	167
<b>Κεφάλαιο V: Περαιτέρω Έρευνα</b> .....	171
<b>Κεφάλαιο V: Παράρτημα</b> .....	174

## Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω μέσα από την καρδιά μου τον επιβλέποντα καθηγητή μου Dr. – Ing. Σπύρο Παπαευθυμίου για την πολύτιμη καθοδήγησή του και την άψογη συνεργασία, καθώς και για την ανάθεση ενός τόσο ενδιαφέροντος θέματος για Διδακτορική Διατριβή. Ο ίδιος με έχει εμπνεύσει ήδη από τα φοιτητικά μου χρόνια να προχωρήσω σε διδακτορικό και έχει συμβάλει καθοριστικά στην επιστημονική και κοινωνική μου ωρίμανση. Τον ευχαριστώ, επίσης, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε στο να είμαι μέλος της ομάδας του.

Ευχαριστώ την τριμελή μου επιτροπή για την καθοδήγηση και τις χρήσιμες συμβουλές τους αυτά τα χρόνια, αλλά και τα μέλη της εξεταστικής μου επιτροπής για τις υποδείξεις τους και τον χρόνο που μου αφιέρωσαν για τον έλεγχο του κειμένου της Διατριβής.

Ευχαριστώ θερμά τη διοίκηση της εταιρείας «ΕΛΚΕΜΕ Α.Ε.», και συγκεκριμένα τους κ.κ. Κ. Δανηλίδη, Αθ. Μηλιώκα, Γ. Πανταζόπουλο, που με στήριξαν με κάθε τρόπο και σε κάθε στάδιο εκπόνησης της εργασίας μου.

Ευχαριστώ ιδιαίτερω τους συναδέλφους από «ΕΛΚΕΜΕ Α.Ε.» και ΕΜΠ για τις ουσιαστικές συζητήσεις και για την βοήθειά τους κατά τη διάρκεια εκπόνησης της Διατριβής και συγκεκριμένα τον Δρ. Ε. Γαβαλά, τον υποψήφιο διδάκτορα Α. Μπάνη, τον υποψήφιο διδάκτορα Β. Καραμήτρο και τον Δρ. Α. Βαζδερβανίδη.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου, Κύρα και Γιώργο, που βρίσκονται παρόντες σε κάθε μου προσπάθεια και με υποστηρίζουν με κάθε δυνατό τρόπο καθώς και τον άντρα μου Κώστα για την αμέριστη συμπαράσταση και υποστήριξή του.

## Περίληψη

Η παρούσα διδακτορική διατριβή διερευνά την επίδραση ραγδαίων θερμικών κατεργασιών σε υποευτηκτοειδείς χάλυβες. Εστιάζει στην επίδραση του (ραγδαίου) ρυθμού αναθέρμανσης και της σύντομης παραμονής στην θερμοκρασία ωστενιτοποίησης στον μετασχηματισμό φερρίτη σε ωστενίτη και στην διαλυτοποίηση των καρβιδίων προκειμένου να εξηγηθεί ο μηχανισμός, που οδηγεί στην ύπαρξη μεικτών μικροδομών με συνύπαρξη μαρτενσίτη, μπαινίτη και υπολειπόμενου ωστενίτη (υπό προϋποθέσεις).

Γι αυτό τον σκοπό εξετάσθηκαν συμβατικοί ρυθμοί θέρμανσης ( $10^{\circ}\text{C/s}$ ) σε αντιδιαστολή με τάχιστους ρυθμούς θέρμανσης ( $100\text{--}300^{\circ}\text{C/s}$ ), ενώ οι θερμοκρασίες ωστενιτοποίησης, που χρησιμοποιήθηκαν κυμαίνονταν μεταξύ  $900\text{--}1080^{\circ}\text{C}$ . Η παραμονή στην επιλεγμένη θερμοκρασία ωστενιτοποίησης κυμαίνεται μεταξύ 2–300s. Οι τάχιστοι (ραγδαίοι) θερμικοί κύκλοι εφαρμόστηκαν σε εργαστηριακή κλίμακα με χρήση διαστολομετρίας. Για την διερεύνηση χρησιμοποιήθηκαν δύο ευρέως χρησιμοποιούμενοι στην αυτοκινητοβιομηχανία υποευτηκτοειδείς χάλυβες χαμηλής κραμάτωσης, οι CrMo και C45. Οι δύο αυτοί χάλυβες περιέχουν περίπου 0.4% κ.β. C (άνθρακα), ενώ ο ένας εξ αυτών, ο CrMo, διαθέτει στοχευμένη κραμάτωση χρωμίου και μολυβδαινίου, η οποία ευνοεί την αύξηση της αντοχής μέσω της κατακρήμνισης σύνθετων καρβιδίων χρωμίου (Cr) (με παρουσία μολυβδαινίου - Mo). Ο C45 είναι κλασικός ανθρακομαγνησιούχος χάλυβας και έχει επιλεγεί για λόγους σύγκρισης. Η επίδραση του ρυθμού θέρμανσης και της παραμονής στην θερμοκρασία ωστενιτοποίησης στους μετασχηματισμούς φάσης μελετήθηκε ενδελεχώς θεωρητικά με χρήση προσομοίωσης και επιβεβαιώθηκε μέσω των εργαστηριακών αναλύσεων. Με τη βοήθεια θερμοδυναμικής προσομοίωσης μελετήθηκε η κινητική των μετασχηματισμών φάσης κατά τη διάρκεια της αναθέρμανσης και σύντομης ωστενιτοποίησης, ενώ έγινε περαιτέρω και αρχική προσομοίωση του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού με την εφαρμογή μοντέλου «phase – field». Η αξιολογήση των αποτελεσμάτων και επικύρωση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης πραγματοποιήθηκε μέσω του χαρακτηρισμού της μικροδομής με τεχνικές οπτικής (OM) και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM, EBSD, TEM), ενώ μετρήθηκε προκαταρκτικά και η αντοχή με τη χρήση μικροσκληρομετρήσεων.

Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι η αύξηση του ρυθμού θέρμανσης καθυστερεί τη διαλυτοποίηση των καρβιδίων και τον σχηματισμό ωστενίτη, καθώς ο χρόνος που απαιτείται για τη διάχυση του C είναι μεγαλύτερος σε σχέση με τον

διαθέσιμο χρόνο κατά τη διάρκεια αναθέρμανσης με ρυθμό  $>100^{\circ}\text{C}/\text{s}$ . Παράλληλα, το Cr μειώνει την ταχύτητα μετακίνησης της διεπιφάνειας σεμενίτη/ ωστενίτη ( $\theta/\gamma$ ) λόγω του φαινομένου «solute drag». Η αύξηση του Cr, όπως παρατηρήθηκε στο σύστημα  $\text{M}_7\text{C}_3/\alpha$ , επιβραδύνει ακόμα περισσότερο τη διαλυτοποίηση των καρβιδίων και τον σχηματισμό ωστενίτη. Αντίστοιχη συμπεριφορά με το Cr παρουσιάζουν και τα στοιχεία αντικατάστασης νιόβιο (Nb) και Mo. Η μέλετη διαλυτοποίησης χονδρομερών καρβιδίων έδειξε ότι καθυστερεί περισσότερο η διαλυτοποίησή τους, όπως και ο σχηματισμός ωστενίτη, καθώς αυξάνεται η απαιτούμενη για τη διάχυση του C απόσταση, άρα, και ο απαιτούμενος για τη διάχυση χρόνος. Η ύπαρξη αδιάλυτων καρβιδίων εμποδίζει τη μεγέθυνση κόκκων του ωστενίτη και προκαλεί χημική ετερογένεια, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε υπολειπόμενο ωστενίτη στο τέλος της βαφής, όπως προβλέπεται και από την εξίσωση Koistinen – Marburger. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της ανάλυσης των μικροδομής όπως προκύπτει και από τις αναλύσεις σε οπτική (OM) και ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM, EBSD και TEM-EDS).



## Abstract

The present Ph.D. thesis investigates the effect of heating rate and short soaking time in hypoeutectoid steel grades. The present thesis focuses on the effect of heating rate on austenitization of the ferrite to austenite transformation and carbide dissolution in order to shed light in the mechanism that lead to mixed microstructures characterized with co – existence of martensite, bainite and retained austenite under certain conditions.

For this purpose a conventional heating rate (10°C/s) was examined for comparison purpose to high heating rates (100 – 300°C/s). For both the reheating followed a peak stay at an austenitization temperature,  $T_{peak}$ , ranging between 900 – 1080°C. The soaking time at the selected peak austenitization temperature varies from 2 – 300s. Lab scale rapid thermal cycles were applied via dilatometry. For the lab scale experiments two steel grades were selected, which are widely used in the automotive industry. The hypoeutectoid steel grades are a low alloyed CrMo and a C45 steel. These steels contain ~ 0.4% wt. carbon content while the CrMo steel contains targeted Cr and Mo additions leading to increase in strength via precipitation of complex chromium molybdenum carbides. The C45 steel represents a typical carbon – manganese steel, which has been selected for comparison. The effect of heating rate and short soaking were studied extensively theoretically via kinetic simulation of the ferrite-to-austenite transformation and the carbide dissolution and were experimentally validated. Using thermodynamic simulation techniques the kinetics of phase transformations during heating and short austenitization were studied, while a further investigation regarding the initial simulation of the subsequent during quenching martensitic transformation has been conducted with the aid of phase field modelling. The evaluation and validation of the simulation results were conducted with metallographic analysis of the microstructure using optical microscopy (OM) and electronic microscopy (SEM, EBSD and TEM – EDS) techniques, while preliminary estimation of the strength has been conducted using microhardness measurements.

The results of the study revealed that heating rate increase retards carbide dissolution and austenite formation since the required time for C diffusion is greater compared to the available time during heating with rates >100°C/s. In addition, Cr decreases the interfacial movement velocity of cementite/austenite ( $\theta/\gamma$ ) due to «solute – drag» effect. The increase of Cr addition, as observed in  $M_7C_3$  carbides,

retards even more carbide dissolution and austenite formation. Similar effect with Cr is observed in substitutional alloying elements niobium (Nb) and molybdenum (Mo). The study on coarse carbide dissolution proves that their dissolution and the austenite formation are both impeded as the required distance for C diffusion increases and a greater duration is required for C diffusion. The undissolved carbides impede austenite grain growth and induce chemical heterogeneity in austenite, which may lead to fraction of retained austenite after quenching as estimated using the Koistinen – Marburger equation. Simulation results agree with experimental examination of the microstructure in optical (OM) and scanning electron microscopy (SEM, EBSD, TEM – EDS).

## Synopsis

Within the last three decades advanced high strength steels (AHSS) have been fully implemented by the automotive industry as they fulfill the requirements for improved fuel efficiency while not compromising passenger safety. The advanced high strength steels include dual phase (DP), transformation induced plasticity (TRIP), complex phase (CP), partially martensitic steels (PM), twinning induced plasticity steels (TWIP) and quenched and partitioning steels (Q&P). These steels show good formability while maintaining high strength values [1], [2]. The enhanced mechanical properties are attributed in multiphase microstructure consisting of ferrite, bainite, martensite and austenite. However, complex and energy consuming heat treatments must be implemented to obtain this microstructures or even expensive alloying additions (e.g. Mn).

A promising approach [3] 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 fine 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 7 – 8% for total elongation). Microstructure evolution under ultra-fast (UF) cycles -if understood and exploited- can result to a new alloy design approach. Kaluba et al. [4] were among the first to study the effect of rapid heating on austenite formation. They observed that during rapid heating lath-shaped austenite was triggered by cementite partial dissolution and C supersaturation at ferrite grain boundaries. Liu and Argen et al. [5], [6] observed the precipitation of austenite as Widmanstätten plates in Fe–Cr–C steels due to Cr enrichment of the cementite outer layer. More recently, austenite growth was studied by Cerda et al. [7] under ultrafast heating rates, indicating that austenite transformation is initiated at  $\alpha/\alpha$  and  $\theta/\alpha$  interfaces whereas they determined the temperature at which the growth of austenite transformation changes from diffusion controlled to massive. In addition, De Knijf et al. [8], and Cerda et al., [9] studied the effect of ultrafast heating on recrystallization, showing that nucleation of recrystallized ferrite grains is enhanced by increasing the heating rate and results in refined microstructures. Other studies of Cerda, Papaefthymiou and Petrov et al. [10], [11] focus on the effect of heating rates and the phase volume fraction and properties of the micro constituents of the initial microstructure. Even though the effect of rapid heating on phase transformations has been studied, the conditions that favor the simultaneous formation of bainite and

martensite during quenching from parent austenite with variable carbon content is not well understood. The aim of the present thesis is to investigate the effect of heating rate and short soaking time in austenitization on the ferrite to austenite transformation and carbide dissolution in order to shed light in the mechanism that lead to co – existence of martensite, bainite and retained austenite.

For this purpose, conventional heating rate (10°C/s) and high heating rates ranging from 100 – 300°C/s were examined reaching up to 900 – 1080°C austenitization temperature with soaking time from 2 to 300s. The ultra – fast thermal cycles were applied on CrMo and C45 steels. The initial microstructures of the CrMo steel were ferrite – pearlite and spheroidized cementite in a ferritic matrix. The stages of heating and soaking at austenitization temperature were simulated with ThermoCalc® and DICTRA packages in order to examine the diffusion of alloying elements during heating, carbide dissolution and austenite transformation. Moreover, the martensitic transformation is simulated using the phase – field method and the software MICRESS® in order to determine the size of martensitic laths and predict the fraction and position of retained austenite, if available, after quenching in the microstructure. Simulation results were confronted with experimental results from optical (OM) and electron microscopy (SEM, EBSD and TEM) findings in order to evaluate their validity.

By increasing the heating rate, the carbide dissolution is impeded. Therefore, undissolved carbides remain at the  $T_{peak}$  as shown in Figure 1. The presence of substitutional alloying elements, particularly chromium, impedes carbide dissolution as the transformation is initially controlled from carbon diffusion (NPLE regime, high interfacial velocity) and immediately alters to chromium diffusion (PLE regime, low interfacial velocity). The decrease of interfacial velocity is correlated with the chromium content increase near the  $\theta/\gamma$  interface and the decrease of the dissipation energy in the  $\theta/\gamma$  interface creates, therefore, a solute drag effect that prevails during the carbide dissolution process. The increase of chromium in cementite and austenite near the  $\theta/\gamma$  interface is considered to increase the  $A_1$  and  $A_3$  transformation temperatures as it is a ferrite stabilizer element. Moreover, the increase of heating rate decreases the time available for carbon diffusion in austenite. The available time to complete carbon diffusion is not adequate which further justifies the delay of carbide dissolution and austenite formation (Figure 2). Metallographic analysis of CrMo samples subjected to different heating rates is provided in Figure 3. Sample FP\_10 (Figure 3a) subjected to heating rate 10°C/s up

to 900°C presents martensitic laths with length up to ~20µm and max width ~1µm. Similar microstructure appeared in sample FP\_100 which was subjected to heating rate 100°C/s up to 1080°C (Figure 3b). The microstructure is characterized as martensitic with lath length ~20µm. FP\_100 sample does not present undissolved carbides as at  $T_{peak}$  temperature carbides are expected dissolve. Figure 3c shows the microstructure obtained employing heating rate 200°C/s up to 950°C in sample FP\_200\_L. The microstructural constituents are significantly finer compared to the previous samples consisting of martensitic and/or bainitic laths with max length <5µm. In addition, undissolved carbides are present in the microstructure with size <1µm. Figure 3d (FSC\_300\_L) shows the microstructure after heating with 300°C/s up to 910°C. SEM analysis showed that fine martensitic and/or bainitic laths exist in the microstructure along with undissolved carbides with size less than 1µm. In FP\_200\_L and FSC\_300\_L samples the presence of bainite is not easily discernible due to the fine laths. However, the decrease in microhardness values (Table 1) of these samples is an indication of the presence of bainite.

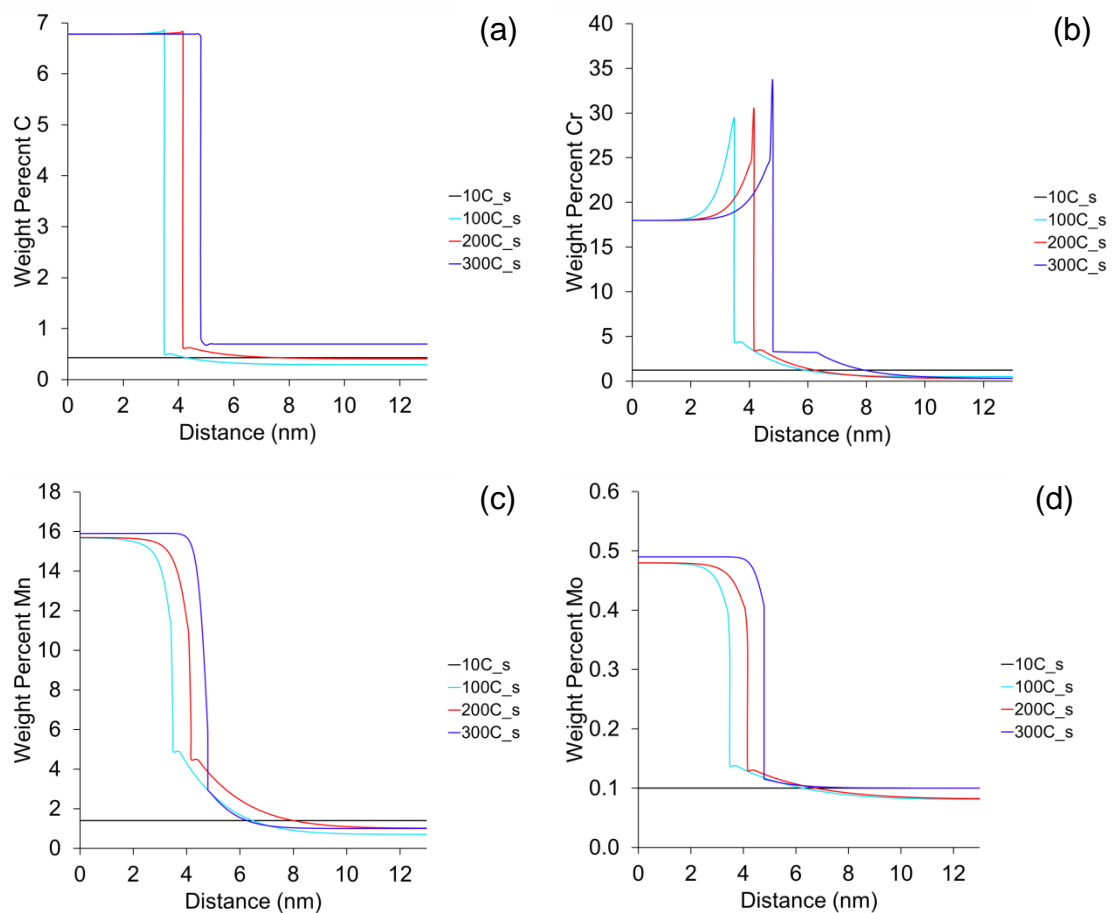


Figure 1: Chemical composition at the interface of cementite and austenite of alloying elements (a) carbon, (b) chromium, (c) manganese, (d) molybdenum at 900°C.

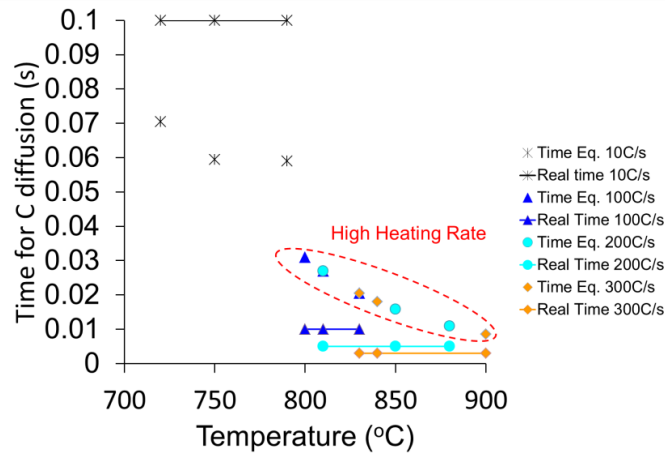


Figure 2: Diagram showing the required time for carbon diffusion at various temperatures during austenitization for heating rates 10, 100, 200, 300°C/s. The required time for carbon diffusion has been confronted with the available time for diffusion due to the presence of heating rate.

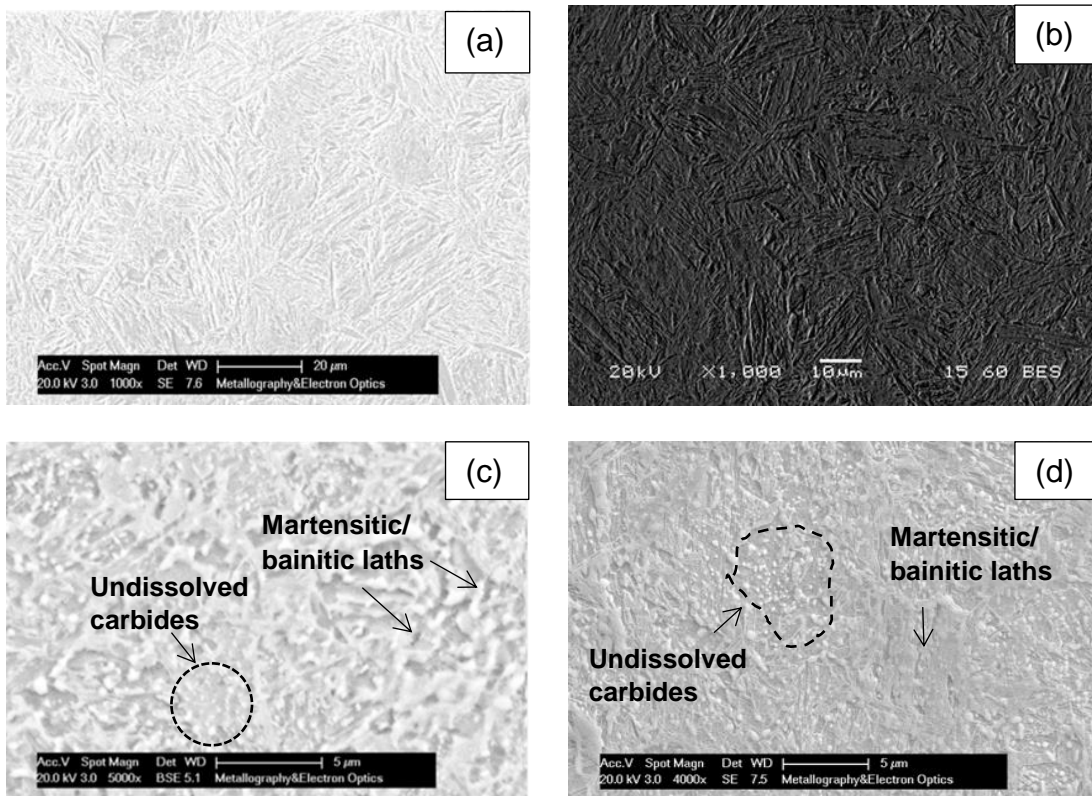


Figure 3: Microstructure of the samples subjected to heating rate (a) 10°C/s (FP\_10), (b) 100°C/s (FP\_100), (c) 200°C/s (FP\_200\_L), (d) 300°C/s (FSC\_300\_L) as depicted in SEM.

Table 1: Microhardness measurements of the samples of Figure 3 subjected to heating rates 10 – 300°C/s

Samples	HV
FP_10	782
FP_100	720
FP_200_L	593
FSC_300_L	704

In order to realize the effect of alloying elements on the rapid thermal cycles, theoretical thermal cycles with heating rate ranging from 10 – 300°C/s were examined in the Fe – C system. The C45 steel due to its low content in alloying elements represents was selected for the simulations with regard to the Fe – C binary system. Moreover, C45 steel was chosen due to the similar carbon content and applications with CrMo steel used in this study. The results showed that cementite dissolves despite the increase of heating rate (Figure 4). This is attributed to the absence of other alloying elements that do not affect the diffusion of carbon. Carbon diffusion in the binary Fe – C system completes very fast. Even rapid reheating rates with only minimum time for diffusion are suitable for complete C diffusion (Figure 5). Sample C45\_100 presents martensitic microstructure (Figure 6) which is justified from the high microhardness value (790 HV).

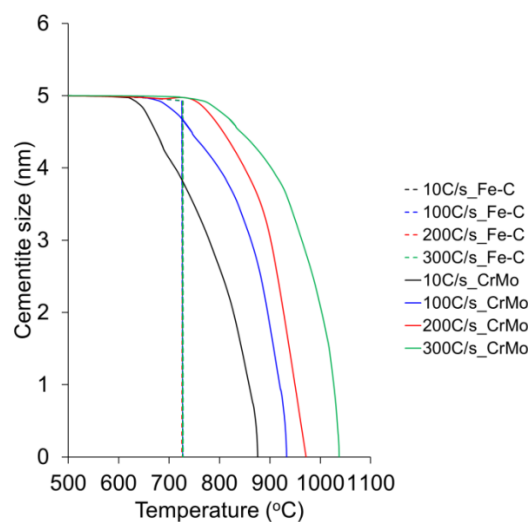


Figure 4: Variation of cementite size in conjunction with temperature and heating

rate for CrMo and Fe – C system.

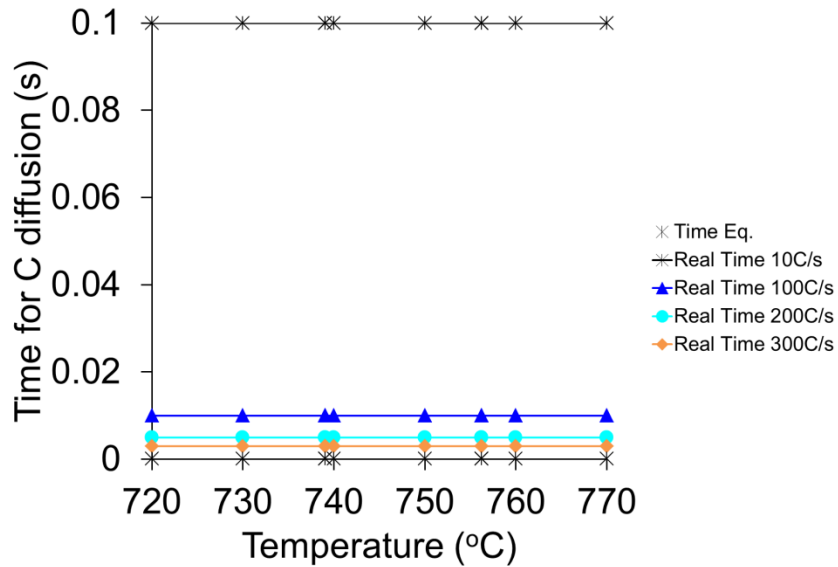


Figure 5: Diagram showing the required time for carbon diffusion at various temperatures during austenitization for heating rates 10, 100, 200, 300°C/s for Fe – C system. The required time for carbon diffusion has been confronted with the available time for diffusion due to the presence of heating rate.

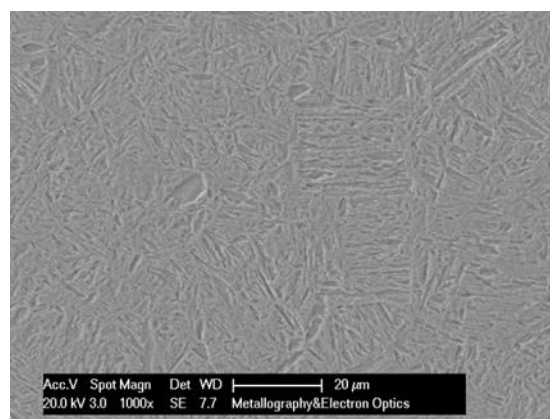


Figure 6: Microstructure of the sample C45\_100 subjected to heating rate 100°C/s as depicted in SEM.



CrMo steel also contains  $M_7C_3$  carbides enriched in chromium. The dissolution of  $M_7C_3$  carbides and austenite formation has been studied. Figure 7 shows the variation of alloying elements at the interface  $M_7C_3/\gamma$  at  $T_{peak}$ . The size of  $M_7C_3$  carbide decreases from 5nm to 4.1nm whereas cementite decreases from 5nm to 3nm. As the temperature increases during the rapid heating, the substitutional elements (Cr, Mn, Mo) tend to accumulate on the vicinity of the carbide interface with austenite. In cementite, the chromium enrichment in the vicinity of  $\theta/\gamma$  interface reaches up to 25% wt. while chromium content close to the  $M_7C_3/\gamma$  interface reaches up to 60% wt. The austenite that forms next to  $M_7C_3$  carbide has lower carbon content (~0.2 wt.% C) than the austenite that forms next to Cr enriched cementite particles, which is enriched in carbon (~1 wt.% C) at the peak temperature. Austenite fraction forming next to  $M_7C_3$  has reasonable agreement between simulated and experimental results (Figure 8) indicating that  $M_7C_3$  should be considered when simulation austenite transformation in CrMo steel.

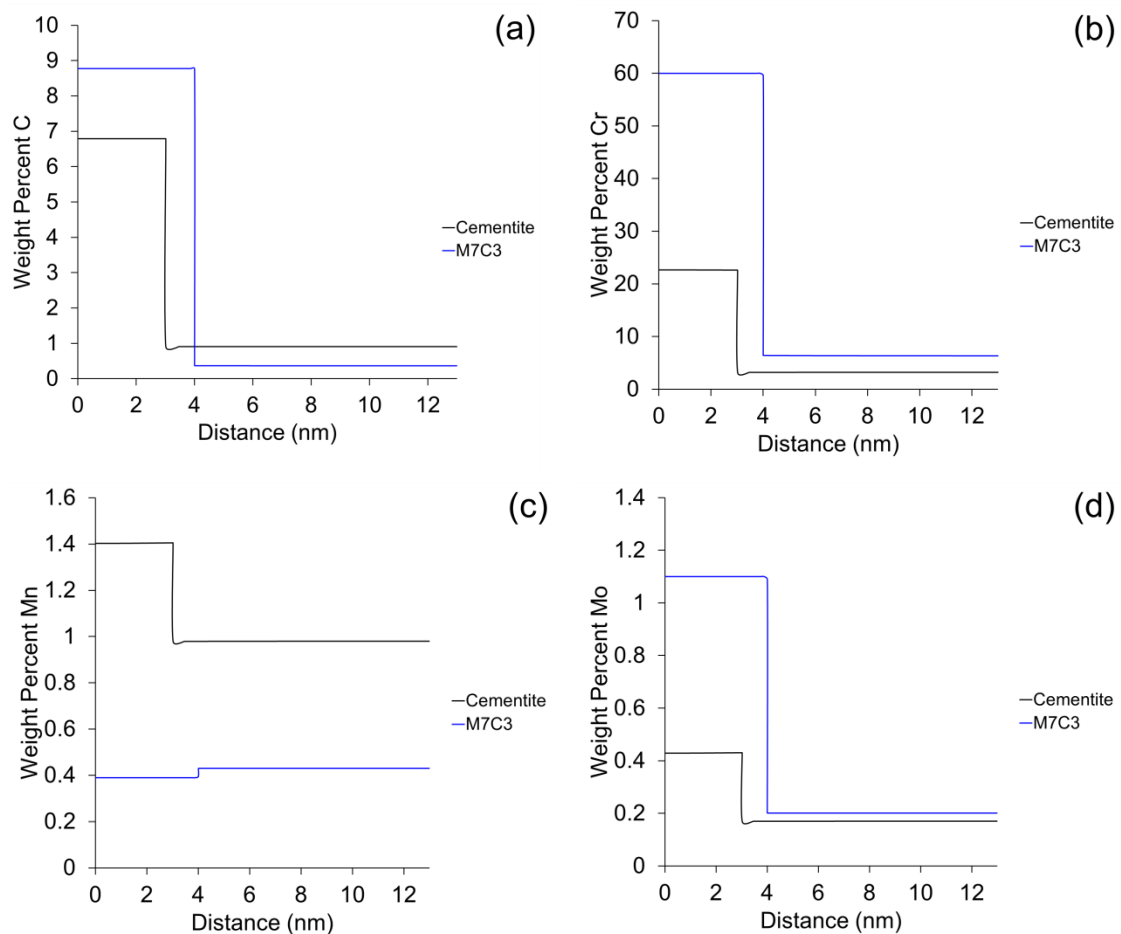


Figure 7: Chemical composition at the interface of cementite and austenite of alloying elements (a) carbon, (b) chromium, (c) manganese, (d) molybdenum at  $T_{peak}$  for

cementite and  $M_7C_3$  carbide.

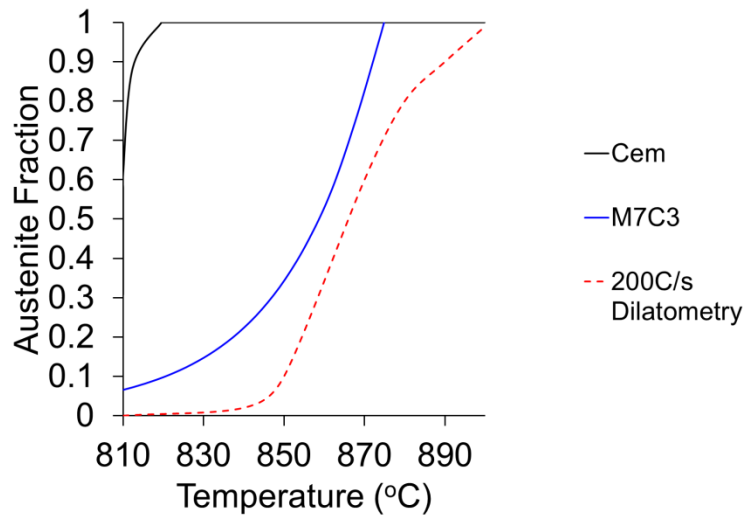


Figure 8: Austenite fraction formed next to cementite and  $M_7C_3$  carbide for heating rate  $200^\circ\text{C/s}$ .

Moreover, other systems were examined in order to examine the effect of substitutional elements in presence of high heating rate. The examined systems were the following: Fe – C – Cr, Fe – C – Mn, Fe – C – Mo, Fe – C – Si, Fe – C – Nb. In each system, carbon content is set as 0.4% wt. and substitutional alloying elements as 1% wt. Each system has been subjected to heating up to  $900^\circ\text{C}$  with heating rate  $200^\circ\text{C/s}$ . The results showed that chromium, among the other alloying elements presents the greatest spike near the  $\theta/\gamma$  interface reaching up to 60% wt. (Figure 9a) Manganese is also partitioning near the interface  $\theta/\gamma$  reaching up to 24% wt and therefore is expected to retard carbide dissolution, but not in the same degree as chromium (Figure 9b). Niobium, as a strong carbide forming element, tends to partition near the  $\theta/\gamma$  interface and its content reaches up to 80% wt (Figure 9c,d). Due to the fact that the mean solubility of niobium in cementite and austenite is similar, para – equilibrium conditions are considered to prevail in the microstructure impeding the carbide dissolution. Silicon does not dissolve in cementite. Thus, it does not impede carbide dissolution (Figure 9e). Molybdenum partitions near the  $\theta/\gamma$  interface and therefore is expected to retard carbide dissolution (Figure 9f).

The effect of each alloying element can be explained with the diffusion coefficients in each system (Figure 10). Chromium presents high diffusion coefficient simultaneously in both cementite and austenite. For this reason, it tends to diffuse in both regions; hence, the delay in carbide dissolution. The manganese diffusion coefficient is smaller than this of the chromium diffusion coefficient, which justifies the

Προσομοίωση των μετασχηματισμών φάσης και της εξέλιξης της μικροδομής σε υποευθηκτοειδείς χάλυβες κατά τη διάρκεια ραγδαίων θερμικών κατεργασιών

smaller tendency for partitioning in  $\theta/\gamma$  interface. The tendency of niobium for partitioning is attributed to its high diffusion coefficient in cementite. Niobium is trapped in the interface  $\theta/\gamma$  due to its small diffusion coefficient in austenite, which does not facilitate its diffusion in austenite. Therefore, carbide dissolution is impeded. Moreover, due to the entrapment of niobium in the interface, austenite formation is controlled from carbon diffusion. For this reason, the critical temperatures for austenite transformation will be low compared to Fe – C – Cr system (Table 2). Silicon presents extremely low diffusion coefficient in cementite. Thus, it diffuses in austenite and for this reason it does not impede carbide dissolution. However, as a ferrite stabilizer it is expected to delay austenite transformation (Table 2).

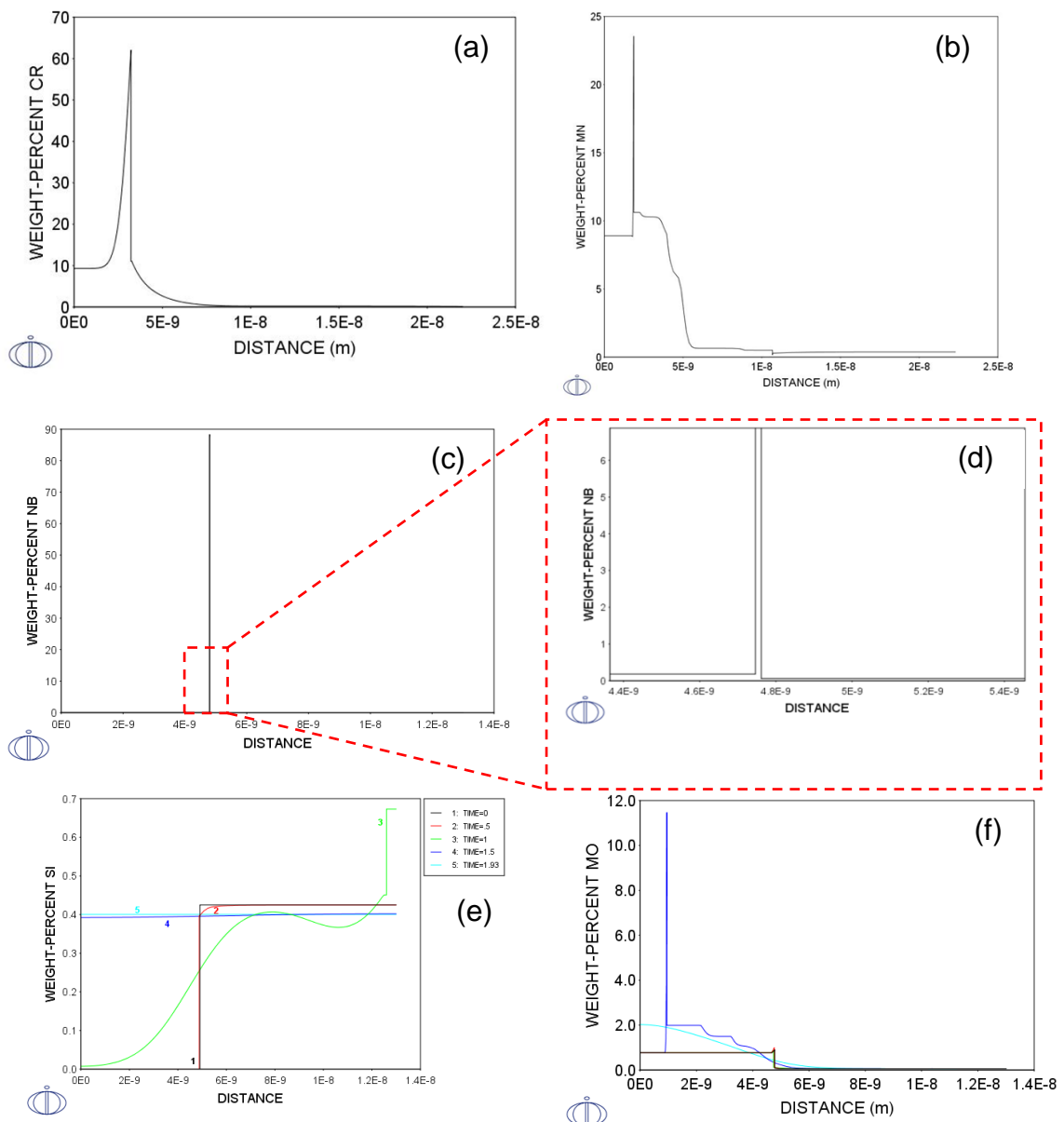


Figure 9: Chemical composition at the interface  $\theta/\gamma$  for the systems (a) Fe – C – Cr,

Προσομοίωση των μετασχηματισμών φάσης και της εξέλιξης της μικροδομής σε υποευτηκτοειδείς χάλυβες κατά τη διάρκεια ραγδαίων θερμικών κατεργασιών

(b) Fe – C – Mn, (c) Fe – C – Nb, (d) magnified image of  $\theta/\gamma$  interface for Fe – C – Nb, (e) Fe – C – Si, (f) Fe – C – Mo with heating rate 200°C/s up to  $T_{peak}$ .

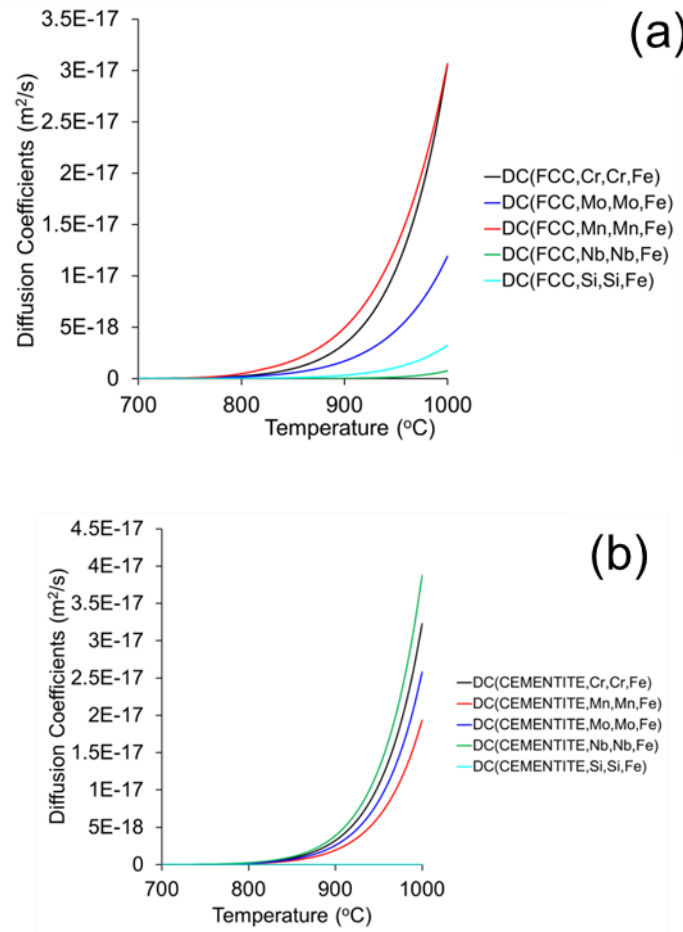


Figure 10: Diffusion coefficients of substitutional alloying elements in (a) austenite and (b) cementite.

Table 2: Critical temperatures of austenite transformation calculated from DICTRA for heating rate 200°C/s

	Fe – C – Cr	Fe – C – Mn	Fe – C – Mo	Fe – C – Nb	Fe – C – Si
A <sub>1</sub>	830°C	678°C	752°C	656°C	734°C
A <sub>3</sub>	880°C	800°C	820°C	770°C	815°C

The effect of the initial microstructure on the transformations during rapid heating was investigated. Two different initial microstructures have been considered: ferrite –

pearlite and spheroidized carbides in a ferrite matrix. It is known that upon heating, in pearlite colonies, cementite plates tend to fragment and cementite begins to spheroidize. On the contrary during spheroidization, due to prolonged soaking time, carbides tend to coarsen. For this purpose, three carbide regions have been examined: 5nm (fine carbides), 200nm and 500nm (coarse carbide). Fine carbides represent the ferrite – pearlite initial microstructure whereas coarse carbides represent spheroidized carbides in ferrite matrix. The results showed that coarse carbides remain undissolved at high temperatures (Figure 11) and prolonged soaking time (Figure 12).

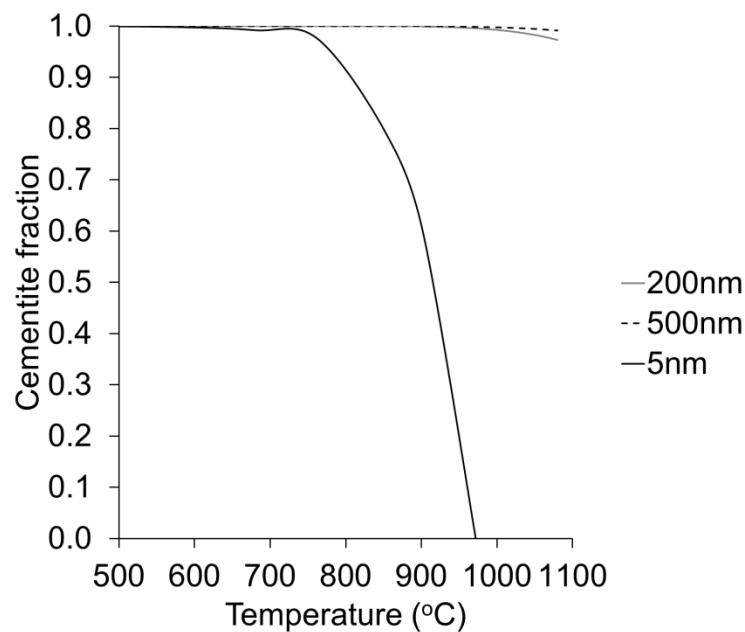


Figure 11: Change of cementite size in conjunction with temperature for heating rate 200°C/s.

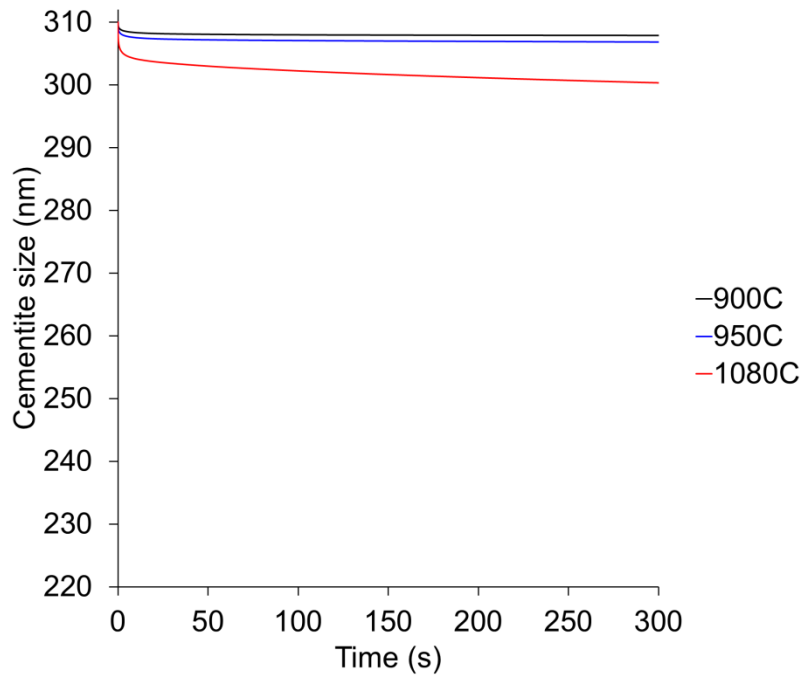


Figure 12: Change of coarse cementite size during soaking time at  $T_{peak} = 900, 950$  και  $1080^{\circ}\text{C}$ .

By increasing carbide size, the size of matrix increases accordingly. The distance on which alloying elements must diffuse to assist austenitic transformation are therefore increased and transformation kinetics will be delayed inevitably. This is also described in Eq. 1 in which the velocity interface is correlated with diffusion coefficient, chemical gradient and the diffusion distance.

$$v_{\theta/\gamma} = \frac{D_k(c_k^{\gamma/\theta} - c_k^{\gamma/\alpha})}{z(c_k^{\gamma} - c_k^{\theta})} \quad (1)$$

Indeed, as the carbide coarsen, the interface velocity decreases as shown in Table 3 and time required for diffusion increases (

Table 4). The enrichment of chromium in  $M_7C_3$  carbides delays diffusion even more.

Table 3: Velocity of interface  $\theta/\gamma$  and  $M_7C_3$  for fine (5nm) and coarse (200 and 500nm) at the beginning of austenitization

	$V_{\theta/\gamma}$ (m/s)	$V_{M_7C_3/\gamma}$ (m/s)
5nm	2,61e-5	3e-6
200nm	2,5e-6	1,64e-9
500nm	2e-7	4e-10

Table 4: Time required for carbon diffusion during austenitic transformation at 900°C for fine and coarse carbides of cementite and  $M_7C_3$

	$\theta/\gamma$	$M_7C_3/\gamma$
5nm	0.009s	0.017s
200nm	0.29s	0.28
500nm	2.0	1.98

Figure 13 demonstrates the result of initial ferrite – pearlite microstructure and spheroidized microstructure in the final microstructure. Both samples were subjected to high heating rate up to 900°C and soaking time 300s. The initial ferrite – pearlite microstructure does not present undissolved carbides, whereas the initial microstructure consisting of spheroidized carbides and ferrite presents areas in which spherical undissolved carbides exist. Simulation results regarding austenite formation were confronted with data from dilatometry (Figure 14). The results showed that austenite fraction derived from coarse carbides has reasonable agreement with experimental results in samples with spheroidized carbides indicating that the carbide size is an important parameter that should be taken into consideration when simulating diffusion during heating. The presence of undissolved carbides is of great importance in  $T_{peak}$  as it pins austenite grains and prevent grain growth as indicated in Figure 15. The presence of solute – drag effect mainly due to chromium partitioning also retards grain growth. Fine austenite grain size is maintained which promotes the formation of fine microstructural constituents during quenching.

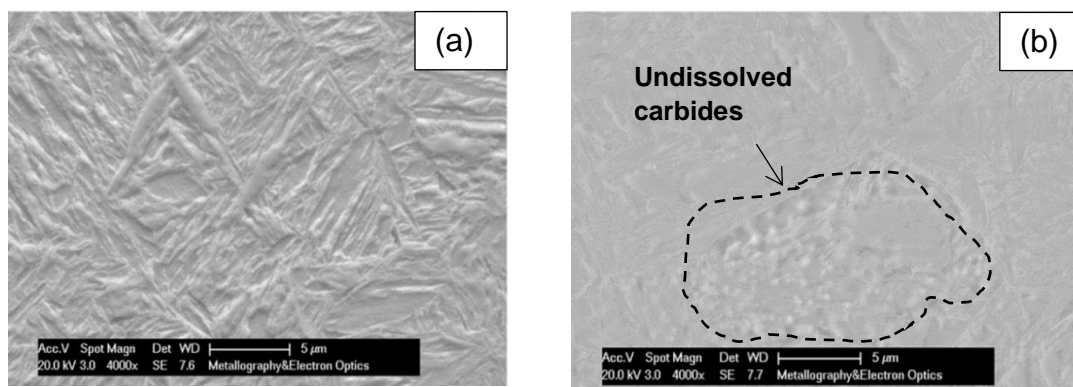


Figure 13: (a) Microstructure of FP\_200\_ISO sample obtained from SEM after rapid thermal cycle with heating rate (200°C/s), (b) Microstructure of FSC\_300\_ISO sample obtained from SEM after rapid thermal cycle with heating rate (300°C/s).

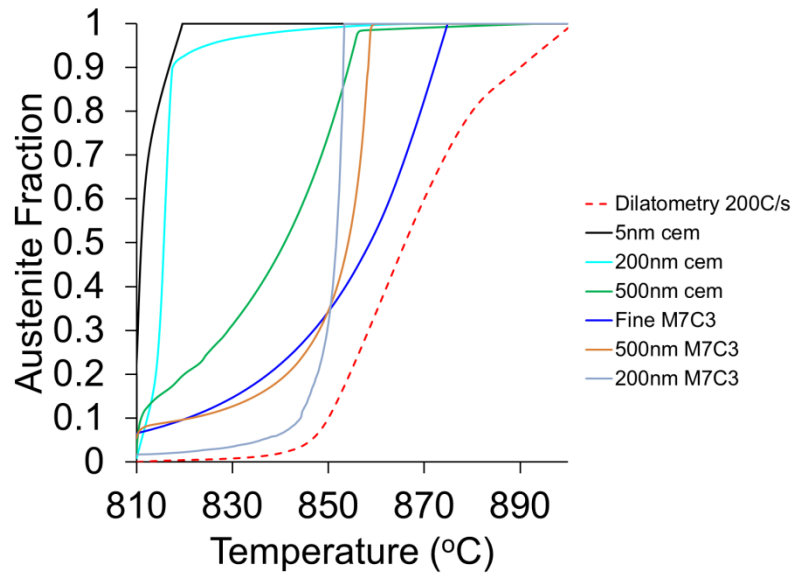


Figure 14: Comparison of austenite fraction formed next to fine and coarse carbides (cementite and  $M_7C_3$ ) with dilatometry data.

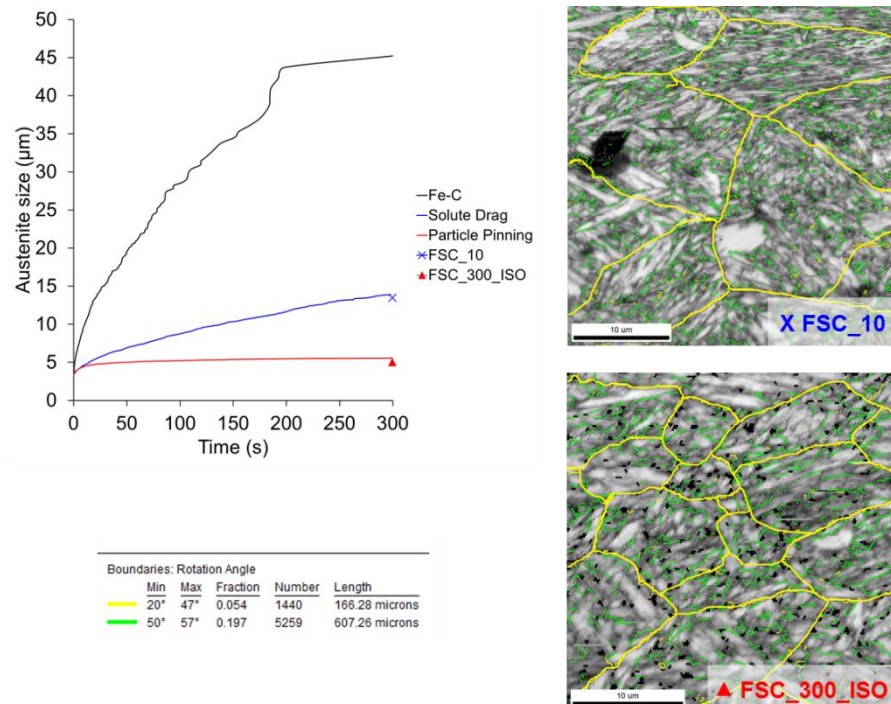


Figure 15: Effect of particle pinning and solute drag effect on austenite grain size at  $T_{peak} = 900^{\circ}C$  calculated with phase – field modelling. Simulation of austenite grain



size in Fe – C system has been conducted to understand the effect of substitutional alloying elements. Results are confronted with experimental results from EBSD for FSC\_10 and FSC\_300\_ISO samples in which misorientation angles 20 – 47° correspond to grain boundaries of initial austenite.

The resulting microstructure at  $T_{peak}$  consists of austenite and undissolved carbides. Due to lack of time for diffusion and the presence of undissolved carbides, the chemical composition of austenite is not homogenized. Table 5 shows the austenite chemical composition in each examined system.

Table 5: Chemical composition of austenite at  $T_{peak}$  calculated from DICTRA

	C (wt%)	Mn (wt%)	Cr (wt%)	Mo (wt%)
$\theta/\gamma$ (5nm)	0.7	0.8	0.6	0.14
$M_7C_3/\gamma$ (5nm)	0.2	0.54	0.32	0.18
$\theta/\gamma$ (200nm)	0.2	0.28	0.1	0.07
$M_7C_3/\gamma$ (200nm)	0.2	0.27	0.1	0.03
$\theta/\gamma$ (500nm)	0.13	0.3	0.14	0.07
$M_7C_3/\gamma$ (500nm)	0.16	0.5	5.0	0.34

Chemical heterogeneity in austenite at  $T_{peak}$  affects significantly the transformations occurring during quenching and results in simultaneous formation of martensite and bainite in the sample. The increase of alloying elements, particularly carbon, favors the martensitic transformation. Therefore, austenitic areas rich in carbon will transform in martensite, whereas carbon depleted austenitic areas will transform to bainite. Moreover, carbon rich areas may not transform completely to martensite and small fraction of retained austenite may exist in the microstructure after quenching.

The fraction of retained austenite can be calculated from Koistinen – Marburger equation (2).

$$f_{QT}^{\gamma} = \text{Exp}[-\alpha(M_S - T_Q)] \quad (2)$$

in which  $M_S$  is the martensite start temperature,  $\alpha$  a kinetic parameter and  $T_Q$  the quenching temperature. The  $M_S$  temperature can be calculated from Eq. (3) and kinetic parameter  $\alpha$  from Eq. (4). Table 6 summarizes the results regarding fraction of retained austenite and  $M_S$  temperature. The results show that increasing the carbon

content delays the completion of martensitic transformation leading to 3.7% retained austenite.

$$M_S = 764.2 - 302.6w_C - 30.6w_{Mn} - 14.5w_{Si} - 8.9w_{Cr} \quad (3)$$

$$\alpha(10^{-3}K^{-1}) = 27.2 - (0.14w_{Mn} + 0.21w_{Si} + 0.11w_{Cr}) - 19.8[1 - \exp(-1.56w_C)] \quad (4)$$

Table 6: Calculated fraction of retained austenite,  $M_S$  and  $\alpha$

	$f_{QT}^{\gamma}$	$M_S$ (K)	$\alpha(10^{-3}K^{-1})$
$\theta/\gamma$ (5nm)	0.037	530	14.2
$M_7C_3/\gamma$ (5nm)	0.0	684	21.8
$\theta/\gamma$ (200nm)	0.0	694	21.8
$M_7C_3/\gamma$ (200nm)	0.0	695	21.8
$\theta/\gamma$ (500nm)	0.0	714	23.5
$M_7C_3/\gamma$ (500nm)	0.0	655.5	22.2

EBSA analysis of the microstructural constituents has been conducted based on grain average image quality (Figure 16a). Highly distorted areas of the samples correspond to high dislocation density, which indicates the presence of martensite (green areas). Red areas present no distortions; therefore, they are free from dislocations and correspond to ferrite grains. Orange coloured areas correspond to an intermediate state between martensite and ferrite. Local composition generally affects distortion in such small scale, whereas bainitic ferrite generally presents less dislocations than martensite. Thus, the orange coloured areas are considered to be either bainitic ferrite or low carbon martensite. Analysis of the existing phases (Figure 16b) shows that a small fraction of retained austenite (3.7%) exists in the microstructure (green areas) mainly in the interlath regions, which is similar to the fraction calculated from K – S equation and validates the results from DICTRA.

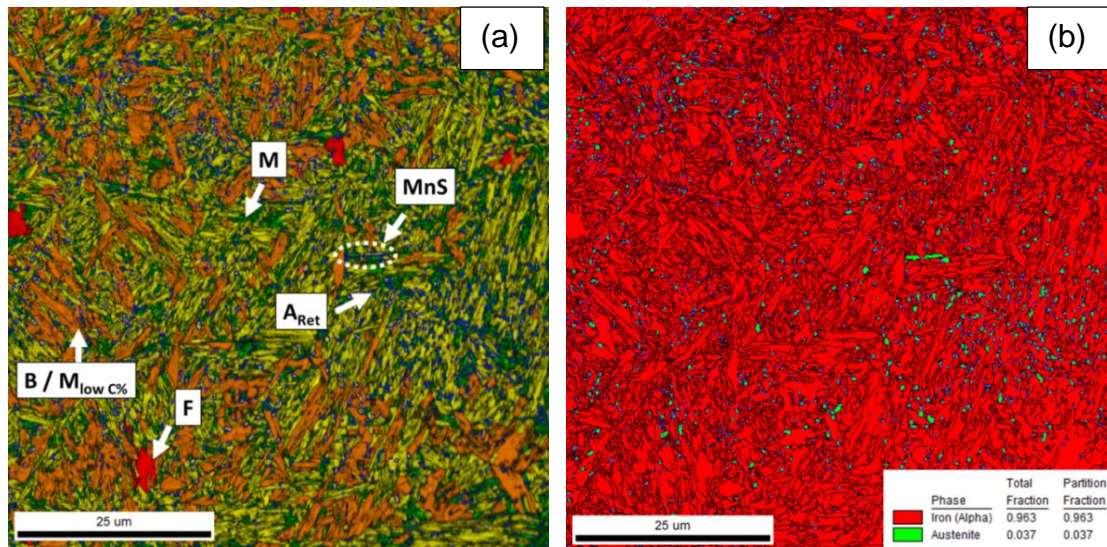


Figure 16: (a) GAIQ map for FSC\_300\_L sample in which red coloured areas indicate ferrite grains, orange coloured areas indicate laths of bainitic ferrite and low carbon martensite and green areas show laths of martensite, (b) Phase map for FSC\_300\_L sample taking into consideration the K – S relationship, red areas indicate BCC crystal structure (martensite, bainitic ferrite and ferrite) whereas green areas indicate FCC crystal structure corresponding to retained austenite.

The martensitic transformation during quenching has been simulated with phase – field modelling in order to predict the lath size and fraction of retained austenite. The results showed that fine martensite laths range between 0.11 – 0.8 $\mu$ m, which is similar to the results from EBSD analysis (Figure 17). The fraction of austenite that is expected to remain after quenching (7%) is higher than identified through the EBSD measurements. Experimental curve of martensite transformation in conjunction with simulation results show that the results at the beginning of martensite transformation does not present significant deviation. As martensitic transformation proceeds, the simulated fraction becomes stagnant and simulation results present greater deviation compared to experimental results. This is attributed to the fact that phase – field model does not take into account plastic deformation that accompanies martensitic transformation. Plastic deformation introduces dislocations in the microstructure, which act as nucleation sites for martensitic laths.

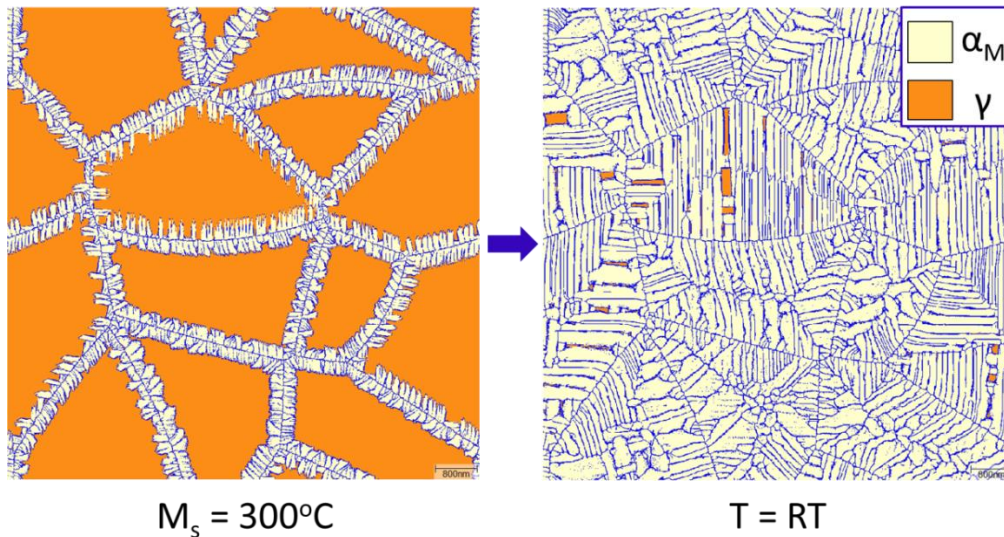


Figure 17: Simulation of microstructural evolution from  $M_s = 300^\circ\text{C}$  up to room temperature (RT). Martensitic laths and films of retained austenite appear in the microstructure.

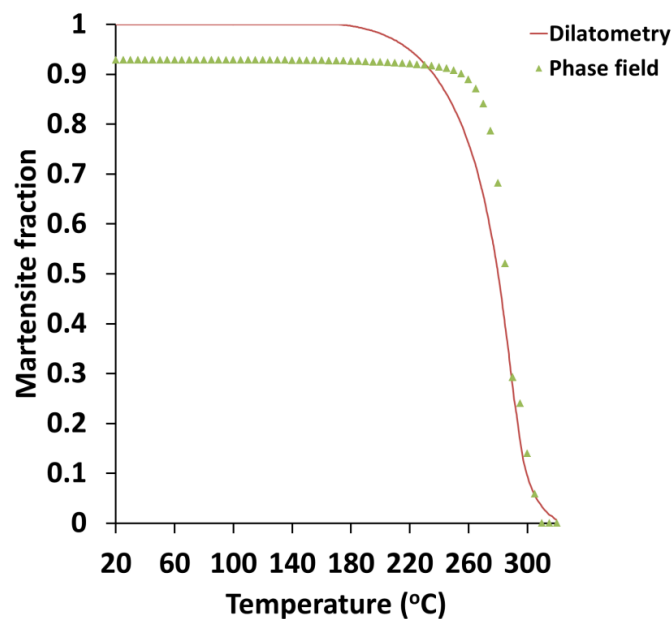


Figure 18: Martensitic fraction calculated with phase – field method in conjunction to martensitic fraction calculated from dilatometry curves.

To conclude, the analysis in the frames of the present dissertation proved that:

1. By increasing heating rate the diffusion of alloying elements occurs, but it does not complete, and the system does not reach equilibrium state. By

analyzing the distribution of alloying elements on the  $\theta/\gamma$  interface, chromium retards carbide dissolution for the following reasons:

- As a carbide forming element, chromium constraints carbon diffusion.
- Due to chromium partitioning on  $\theta/\gamma$  interface, the movement of  $\theta/\gamma$  interface is controlled by chromium diffusion, which is slower compared to carbon diffusion.
- The reduction of interface velocity is correlated with solute drag effect.
- The local increase of chromium near the interface  $\theta/\gamma$  delays austenite transformation since chromium is a ferrite stabilizer.

The presence of undissolved carbides was confirmed from SEM and TEM analysis.

2. The increase of chromium content as observed in  $M_7C_3$  carbides impedes further carbide dissolution and austenite transformation. When simulating phase transformation upon heating in CrMo steels,  $M_7C_3$  should be taken into consideration.
3. Niobium impedes carbide dissolution, whereas molybdenum and silicon delays austenite transformation as derived from the examination of the alloying element effect in heating.
4. The size of carbides is the most important parameter that should be taken into consideration as it alters the size of the matrix. Coarse carbides (as found in spheroidized microstructures) is more stable in various temperatures and soaking time.
5. The presence of undissolved will prevent austenite grain growth as indicated from simulation results and experimental data.
6. Due to the lack of time for diffusion and the presence of undissolved carbides chemical heterogeneity exists in austenite at  $T_{peak}$  as shown from DICTRA results. The chemical heterogeneity justifies the simultaneous formation of martensite and bainite as well as the fraction of retained austenite. Chemical heterogeneity calculated with DICTRA and K – M equation can estimate accurately the fraction of retained austenite. Phase – field modelling predicted the size of martensitic laths and position of retained austenite. The findings have been confirmed from EBSD analysis.

## Εισαγωγή

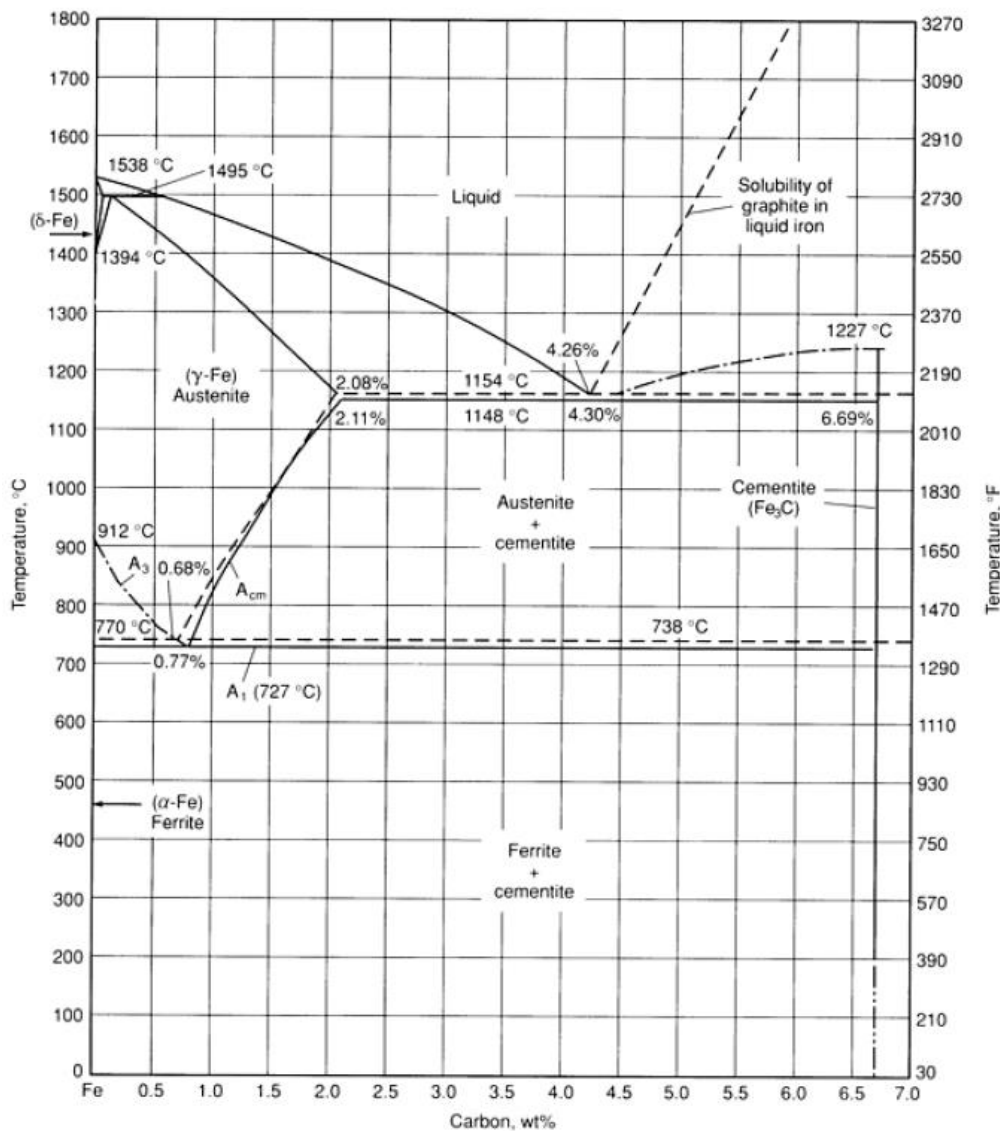
Ο χάλυβας είναι κράμα που περιέχει τουλάχιστον 50% wt. σίδηρο (Fe) μαζί με άλλα κραματικά στοιχεία, από τα οποία ο άνθρακας (C) προστίθεται σε ποσοστά μεταξύ 0.008% wt. και 2.1% wt [12], [13]. Ο σίδηρος κρυσταλλώνεται σε δύο συστήματα ανάλογα με την θερμοκρασία. Η πρώτη αλλοτροπική φάση είναι το κυβικό χωροκεντρωμένο σύστημα (body centered cubic - BCC), που ονομάζεται φερρίτης ( $\alpha$  - Fe), είναι θερμοδυναμικά σταθερός σε θερμοκρασία χαμηλότερη από 912°C και σε θερμοκρασία υψηλότερη από 1394°C μέχρι το σημείο τήξης ( $\delta$  - Fe). Η δεύτερη αλλοτροπική φάση, το κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα (face centered cubic - FCC) ονομάζεται ωστενίτης ( $\gamma$  - Fe) και είναι σταθερή μεταξύ 912 - 1394°C. Ανάλογα με το ποσοστό σε άνθρακα αλλάζουν η μικροδομή και οι μηχανικές ιδιότητες του χάλυβα.

Στην Εικόνα 1 απεικονίζεται το ευσταθές διάγραμμα ισορροπίας Fe - C. Οι γραμμές  $A_1$ ,  $A_3$  και  $A_{cm}$  δείχνουν τις κρίσιμες θερμοκρασίες, που διαχωρίζουν τις διαφορετικές φάσεις ως προς το ποσοστό του άνθρακα και την θερμοκρασία. Ο άνθρακας σταθεροποιεί τον ωστενίτη και επεκτείνει το θερμοκρασιακό εύρος σταθεροποίησης του ωστενίτη. Η διαλυτότητα του είναι υψηλότερη στον ωστενίτη (μέχρι 2.1% wt. σε ισορροπία με παρουσία σεμεντίτη στους 1148°C) σε σχέση με τον φερρίτη (μέχρι 0.025% wt. σε ισορροπία με παρουσία σεμεντίτη στους 727°C). Η διαλυτότητα του άνθρακα στον φερρίτη και τον ωστενίτη εξαρτάται από την θερμοκρασία. Όταν τα άτομα άνθρακα δεν μπορούν να διαχυθούν στις θέσεις παρεμβολής μεταξύ των ατόμων σιδήρου, τότε σχηματίζεται μια νέα φάση, η οποία μπορεί να διαλυτοποιήσει περισσότερα άτομα άνθρακα στην κρυσταλλική της δομή. Αυτή η φάση είναι το καρβίδιο του σιδήρου ( $Fe_3C$ ) ή σεμεντίτης ( $\theta$ ) και κρυσταλλώνεται στο ορθορομβικό σύστημα (HCP) [12].

Το διάγραμμα της Εικόνα 1 ισχύει σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας (αργή απόψυξη). Επομένως, ο ωστενίτης κατά την αργή ψύξη θα μετασχηματισθεί σε φερρίτη και σεμεντίτη. Ωστόσο, σε γρήγορη ψύξη ο ωστενίτης θα μετασχηματισθεί σε άλλες φάσεις όπως Widmanstätten φερρίτης, μπαινίτης και μαρτενσίτης. Αυτές οι φάσεις έχουν κρυσταλλική δομή παραμορφωμένου BCC συστήματος. Επειδή δεν αποτελούν φάσεις ισορροπίας, δεν περιγράφονται από το ευσταθές διάγραμμα Fe - C στην θερμοδυναμική ισορροπία. Επομένως, ο μετασχηματισμός του φερρίτη σε ωστενίτη και αντίστροφα είναι ύψιστης σημασίας, γιατί σχετίζεται άμεσα με μετασχηματισμούς, που πραγματοποιούνται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, όπως ο μαρτενσιτικός και ο μπαινιτικός μετασχηματισμός, οι οποίοι ισχυροποιούν τους χάλυβες. Ένα μεγάλο εύρος από μηχανικές ιδιότητες μπορεί να επιτευχθεί

Προσομοίωση των μετασχηματισμών φάσης και της εξέλιξης της μικροδομής σε υποευτηκτοειδείς χάλυβες κατά τη διάρκεια ραγδαίων θερμικών κατεργασιών

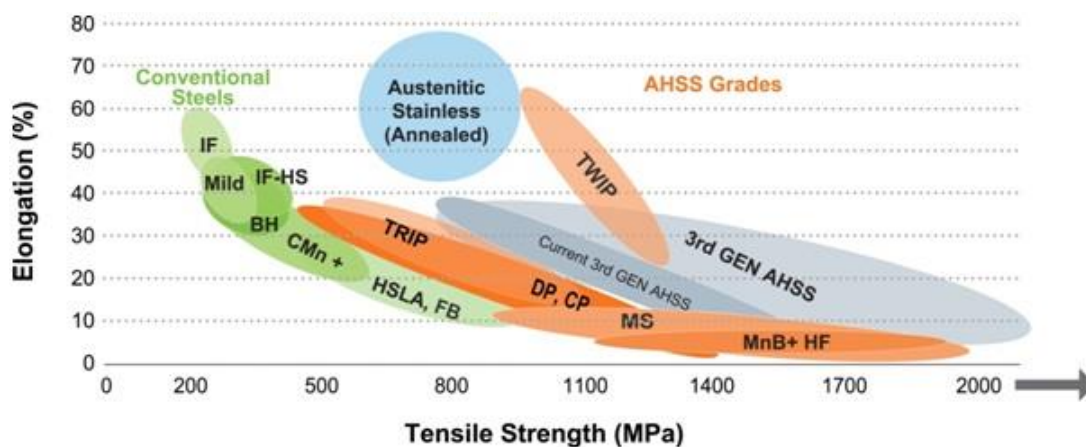
ελέγχοντας μικρογραφικά συστατικά, αλλά και το μέγεθος, το ποσοστό και την μορφολογία των φάσεων [12], [1].



Εικόνα 1: Διάγραμμα ισορροπίας Fe – C μέχρι 6,67% wt. C. Η μαύρη γραμμή δείχνει το μετασταθές διάγραμμα Fe – Fe<sub>3</sub>C και η διακεκομμένη γραμμή το ευσταθές διάγραμμα Fe – C.

Η ανάπτυξη Προηγμένων Χαλύβων Υψηλής Αντοχής (AHSS) για χρήση στην αυτοκινητοβιομηχανία στηρίζεται στην κατανόηση του μετασχηματισμού ωστενίτη σε φερρίτη και στον έλεγχο του ποσοστού των φάσεων στην μικροδομή προκειμένου να επιτευχθούν υψηλές μηχανικές ιδιότητες, που θα συμβαδίζουν με τα πρότυπα ασφάλειας των επιβατών και εξοικονόμησης καυσίμων [1], [2].

Οι χάλυβες AHSS έχουν ανώτερες μηχανικές ιδιότητες από τους συμβατικούς χάλυβες (μέγιστη εφελκυστική αντοχή 0.8 – 1.4 GPa, ολκιμότητα 8 – 20%), όπως φαίνεται στην Εικόνα 2, 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 διδυμίων κατά την παραμόρφωση (φαινόμενο πλαστικότητας εκ μετασχηματισμού – TRIP: TRansformation Induced Plasticity και TWIP: TWinning Induced Placticity αντίστοιχα) χρησιμοποιούνται για την ενίσχυση των μηχανικών τους ιδιοτήτων. Επιπλέον, το ποσοστό υπολειπόμενου ωστενίτη ή/ και μαρτενσίτη επηρεάζει τις μηχανικές ιδιότητες των χαλύβων AHSS [14] [15] [16] [17]. Πρόσφατες έρευνες, επικεντρώνονται στην αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων των AHSS με εξαιρετικά λεπτόκοκκη (νανοδομή) μικροδομή μπαινιτικού φερρίτη (nanostructured bainite) [18]. Ωστόσο, η παραγωγή χαλύβων AHSS απαιτεί πολύπλοκες θερμικές κατεργασίες και ακριβές κραματικές προσθήκες (π.χ. υψηλές περιεκτικότητες Mn στους χάλυβες TWIP).

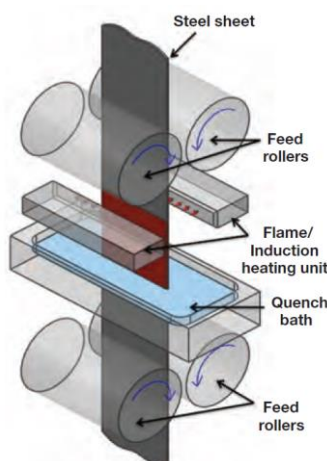


Εικόνα 2: Διάγραμμα μέγιστης εφελκυστικής αντοχής ως προς την ολκιμότητα για όλους τους τύπους χάλυβα [19].

Τα τελευταία χρόνια η θερμική κατεργασία Flash<sup>®</sup> Bainite process [3], [20], [22] έχει αναπτυχθεί, στην οποία χάλυβες με χαμηλή κραμάτωση (low carbon steels) υποβάλλονται σε τάχιστα θέρμανση (με φλόγιστρα ή επαγωγικό πηνίο), σύντομη παραμονή στην ωστενιτική περιοχή και βαφή σε νερό, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 3. Η μικροδομή, που προκύπτει είναι εξαιρετικά λεπτομερής και αποτελείται από συνδυασμό φάσεων μαρτενσίτη και μπαινίτη με αποτέλεσμα το υλικό να αποκτά υψηλές μηχανικές ιδιότητες (όριο διαρροής (YS) στα 1.2 – 1.5GPa, μέγιστη



εφελκυστική τάση (UTS) στα 1.4 – 1.8GPa και ολκιμότητα (T.E.) 8 – 10%) αντίστοιχες με τους Προηγμένους Χάλυβες Υψηλής Αντοχής 3ης γενιάς. Η εφαρμογή ραγδαίας θέρμανσης (<math><100^{\circ}\text{C}/\text{s}</math>) σε χάλυβες δεν είναι καινούργια τεχνική, καθώς χρησιμοποιείται στην επιφανειακή σκλήρυνση μέσω επαγωγικών ρευμάτων [23] [24], [25], [26], ενώ ο τάχιστος θερμικός κύκλος βρίσκει εφαρμογή στη θερμική κατεργασία σφυρηλάτησης (hot stamping) εξαρτημάτων στο αυτοκίνητο [27], [28], [29], [30] [31], [32]. Ωστόσο, με την θερμική κατεργασία Flash<sup>®</sup> Bainite process επιτυγχάνεται αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων σε όλο το πάχος του εξαρτήματος και όχι μόνο στην επιφάνειά του. Άλλο ένα πλεονέκτημα της τάχιστης θερμικής κατεργασίας είναι ότι η θερμική κατεργασία χρειάζεται ένα βήμα για να επιτευχθούν οι υψηλές μηχανικές ιδιότητες με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται εξοικονόμηση ενέργειας [33], [34], [35].



Εικόνα 3: Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου Flash<sup>®</sup> Processing [3].

Η αύξηση στις μηχανικές ιδιότητες οφείλεται στην επίδραση της τάχιστης θέρμανσης και της σύντομης παραμονής στην περιοχή του ωστενίτη στους μετασχηματισμούς φάσης και στην ανακρυστάλλωση. Όταν ο χάλυβας έχει υποστεί ψυχρή έλαση, η τάχιστη θέρμανση μετατοπίζει την θερμοκρασία της ανακρυστάλλωσης του φερρίτη σε υψηλότερη θερμοκρασία και διευρύνει το θερμοκρασιακό εύρος της ανακρυστάλλωσης [36], δηλαδή μειώνεται το ποσοστό του ανακρυσταλλωμένου φερρίτη στην ίδια θερμοκρασία [37]. Η αγκίστρωση των διαταραχών από άτομα άνθρακα παίζει σημαντικό ρόλο στην καθυστέρηση της ανακρυστάλλωσης και στην μείωση του κλάσματος του ανακρυσταλλωμένου φερρίτη [38], [39], [40], ενώ οι κρυσταλλογραφικοί ιστοί ανακρυστάλλωσης στον φερρίτη δεν επηρεάζονται με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης [41], [42]. Η ανακρυστάλλωση ολοκληρώνεται πριν από την έναρξη του ωστενιτικού μετασχηματισμού σε χάλυβες με χαμηλό ποσοστό

άνθρακα [43], ενώ μελέτες έχουν δείξει ότι σε τάχιστη θέρμανση ( $>1200^{\circ}\text{C/s}$ ) η ανακρυστάλλωση δεν ολοκληρώνεται. Επιπλέον, τα σωματίδια του σεμεντίτη στον φερρίτη εμποδίζουν την μετακίνηση της διεπιφάνειας α/α με αποτέλεσμα να καθυστερούν την ολοκλήρωση της ανακρυστάλλωσης [11], [9]. Οι κόκκοι μη ανακρυσταλλωμένου φερρίτη, επειδή έχουν υψηλή αποθηκευμένη ενέργεια δημιουργούν πολυάριθμες θέσεις πυρήνωσης για να σχηματιστεί ο ωστενίτης, επιταχύνοντας το μετασχηματισμό του και την διατήρηση του μικρού μεγέθους του [44], [45], [46].

Ο μετασχηματισμός του ωστενίτη έχει αποδειχθεί ότι επηρεάζεται από τον τάχιστο ρυθμό θέρμανσης. Οι Grange [45] και Mahajan κ.α. [46] εξέτασαν την σύντομη παραμονή στη θερμοκρασία της ωστενιτοποίησης δείχνοντας ότι σχηματίζεται λεπτόκοκκος ωστενίτης και, κατ' επέκταση, στην βαφή, τα πλακίδια μαρτενσίτη που προκύπτουν να είναι λεπτομερή, με αποτέλεσμα να αυξάνονται η μέγιστη εφελκυστική αντοχή και η δυσθραυστότητα. Όταν η αρχική μικροδομή αποτελείται από σφαιροποιημένο σεμεντίτη σε φερρίτη, τότε η εκλέπτυνση της μικροδομής επιτυγχάνεται σε ένα κύκλο [45]. Η πυρήνωση και ανάπτυξη του ωστενίτη ελέγχεται από την διάχυση των κραματικών στοιχείων παρεμβολής (diffusion controlled) ή την μετακίνηση της διεπιφάνειας (interface controlled). Με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης περιορίζεται ο χρόνος για διάχυση, αλλά αυξάνεται η διαχυτότητα των κραματικών στοιχείων με την αύξηση της θερμοκρασίας. Επομένως, η πυρήνωση και ανάπτυξη του ωστενίτη καθυστερεί, ενώ η θερμοκρασία συνεχώς αυξάνεται με αποτέλεσμα να δημιουργεί υπερθέρμανση (superheat) πάνω από τις θερμοκρασίες έναρξης ( $A_1$ ) και λήξης ( $A_3$ ) στην ισορροπία με αποτέλεσμα να αυξάνονται με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης [47], [8]. Οι Kaluba κ.α. [4], [48] παρατήρησαν ότι σε υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης στα αρχικά στάδια της ωστενιτοποίησης αναπτύσσεται πλακοειδής ωστενίτης (bainitic austenite/ Widmanstätten austenite) με συγκεκριμένη σχέση προσανατολισμού Kurdjumov – Sachs ως προς τον αρχικό κόκκο του φερρίτη. Οι Liu και Agren [6] εντόπισαν, επίσης, τον σχηματισμό πλακοειδούς ωστενίτη σε χάλυβα Fe – C – Cr. Ωστόσο, οι Aaronson και Nie [49] και Hillert [50] έδωσαν διαφορετική εξήγηση υποστηρίζοντας ότι τα πλακίδια του ωστενίτη προέρχονται από το στάδιο του μπαινιτικού μετασχηματισμού. Επιπλέον, ο ωστενιτικός μετασχηματισμός επηρεάζεται από την αρχική μικροδομή. Σε συμβατικό ρυθμό θέρμανσης ο σχηματισμός του ωστενίτη ευνοείται στην διεπιφάνεια σεμεντίτη/φερρίτη από ό,τι στις διεπιφάνειες φερρίτη/φερρίτη [51]. Με την επιβολή τάχιστου ρυθμού θέρμανσης ο μηχανισμός μετασχηματισμού του ωστενίτη μεταβαίνει από διαχυσιακό σε μαζικό με αποτέλεσμα να είναι δυνατός ο σχηματισμός ωστενίτη

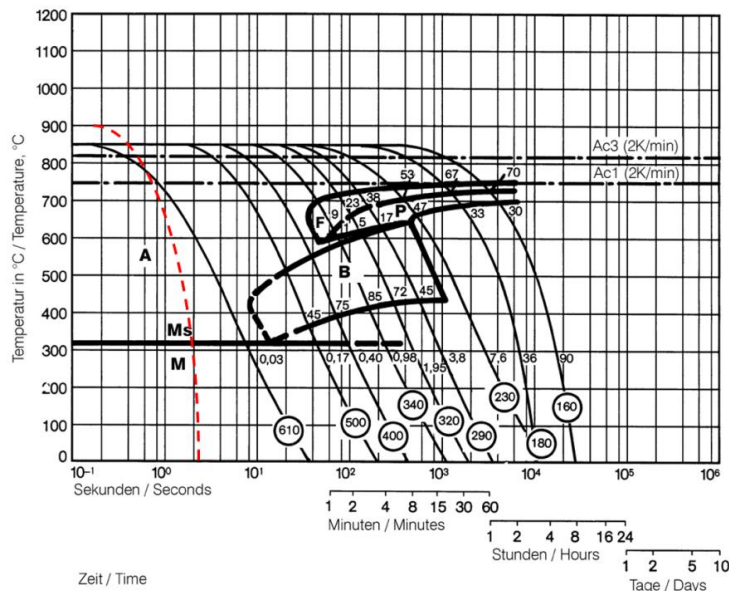
στις διεπιφάνειες  $\alpha/\alpha$  [52]. Οι Castro – Cerda κ.α. [10], [7] επιβεβαίωσαν ότι είναι θερμοδυναμικά δυνατή η εκκίνηση του σχηματισμού ωστενίτη από τις διεπιφάνειες  $\alpha/\alpha$ , ενώ προσδιόρισαν την θερμοκρασία μετάβασης  $A_m$  από διαχυσιακό μετασχηματισμό σε μαζικό.

Προηγούμενες μελέτες [22], [55], [56], [57], [58] στηρίζουν ότι ο συνδυασμός υψηλής αντοχής και ολκιμότητας, που επιτυγχάνεται μέσω του τάχιστου θερμικού κύκλου είναι αποτέλεσμα της εκλέπτυνσης της μικροδομής, η οποία επιτυγχάνεται στο υλικό και της ύπαρξης μαρτενσίτη – μπαινίτη. Δεδομένου ότι τα υλικά που εξετάστηκαν στις μελέτες [55], [56], [57], [58] προέρχονται από ψυχρή έλαση και έχουν υψηλή αποθηκευμένη ενέργεια, οι μελέτες για την ραγδαία θέρμανση καταλήγουν ότι η καθυστέρηση της ανακρυστάλλωσης σε συνδυασμό με την ύπαρξη πολλών σημείων πυρήνωσης ωστενίτη, οδηγούν στην εκλέπτυνση της μικροδομής.

Ωστόσο, αυτή η θεωρία δεν αρκεί για να δικαιολογήσει την εκλέπτυνση της μικροδομής σε χάλυβες θερμής έλασης στους οποίους η μικροδομή έχει ήδη ανακρυσταλλωθεί. Επιπλέον δεν επαρκεί για να εξηγήσει την ταυτόχρονη συνύπαρξη μαρτενσίτη και μπαινίτη ή και υπολειπόμενου ωστενίτη. Ως γνωστόν, ο μπαινίτης σχηματίζεται σε πιο αργό ρυθμό ψύξης σε σχέση με τον μαρτενσίτη όπως στηρίζεται από τον Bhadeshia [53]. Ωστόσο, στην Εικόνα 4 η ύπαρξη μπαινίτη κατά την βαφή στον τάχιστο θερμικό κύκλο δεν δικαιολογείται. Με παρουσία  $\gamma$  – φερρογόνων στοιχείων, όπως μαγγάνιο ή νικέλιο [55], ο ωστενίτης παραμένει σταθερός σε χάλυβες με ποσοστό άνθρακα μεγαλύτερο από 0.5% wt.. Οι Lola κ.α. [22] αναφέρουν ότι η συνύπαρξη μαρτενσίτη – μπαινίτη οφείλεται σε χημική ετερογένεια στον ωστενίτη κατά τον ραγδαίο θερμικό κύκλο χωρίς ωστόσο να δείχνουν πως δημιουργείται. Οι Κατσαμάς και Χαϊδεμενόπουλος [54] χρησιμοποίησαν μοντέλο κινητικής για να προσομοιώσουν την χημική ετερογένεια κατά την ισοθερμοκρασιακή παραμονή στη διφασική περιοχή σε χάλυβες DP, TRIP και Complex – Phase (CP). Ωστόσο η συγκεκριμένη μελέτη δεν εξέταζε την ύπαρξη διαφορετικής χημικής σύστασης στον ωστενίτη, αφορούσε μεγαλύτερους χρόνους ισοθερμοκρασιακής παραμονής και επικεντρώνονταν στην επίδραση της χημικής ετερογένειας στον μπαινιτικό μετασχηματισμό.

Επιπλέον δεν έχει μελετηθεί αν τα στοιχεία αντικατάστασης επιδρούν στον ωστενιτικό μετασχηματισμό κατά την διάρκεια της ραγδαίας θέρμανσης. Σε προηγούμενες μελέτες [61], [62], [53] τα στοιχεία αντικατάστασης έχει αποδειχθεί ότι επηρεάζουν τον ωστενιτικό μετασχηματισμό κατά την θέρμανση. Οι μελέτες όμως αφορούσαν ισοθερμοκρασιακή παραμονή σε συνθήκες ισορροπίας. Η κινητική του ωστενιτικού

μετασχηματισμού σε συνθήκες αργής θέρμανσης και παρατεταμένης ισοθερμοκρασιακής παραμονής δεν είναι αντιπροσωπεύει την εξέλιξη του κάτω από συνθήκες ραγδαίας θέρμανσης και σύντομης ισοθερμοκρασιακής παραμονής. Κατά την ραγδαία θέρμανση επικρατούν δύο αντίθετα φαινόμενα τα οποία δεν είναι γνωστό πως επιδρούν στον ωστενιτικό μετασχηματισμό. Λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας αναμένεται να αυξάνεται ο συντελεστής διάχυσης των κραματικών στοιχείων επομένως να ευνοείται η διάχυσή τους ωστόσο ο χρόνος για διάχυση μειώνεται σημαντικά περιορίζοντας τη διάχυσή τους στο υλικό. Οι συνθήκες που διαμορφώνονται στον ωστενίτη από το στάδιο της τάχιστης θέρμανσης και στο στάδιο της σύντομης παραμονής στην θερμοκρασία ομογενοποίησης επηρεάζουν τους μετασχηματισμούς στο στάδιο της βαφής.



Εικόνα 4: Διάγραμμα συνεχούς ψύξης για χάλυβα 42CrMo4 που δείχνει τις διαφορετικές φάσεις που σχηματίζονται στο υλικό ανάλογα με τον ρυθμό ψύξης. Η κόκκινη διακεκομμένη γραμμή δείχνει τον ρυθμό ψύξης σε βαφή σε νερό που συμβαίνει στον τάχιστο θερμικό κύκλο [56].

### Σκοπός της Εργασίας

Ο σκοπός της εργασίας είναι να εξηγηθεί ο μηχανισμός που οδηγεί στην ύπαρξη μαρτενσίτη, μπαϊνίτη και υπολειπόμενου ωστενίτη σε συνθήκες ραγδαίας θέρμανσης. Ο ρυθμός θέρμανσης και η σύντομη παραμονή στην θερμοκρασία ωστενιτοποίησης επηρεάζουν τον μετασχηματισμό φερρίτη σε ωστενίτη και την διαλυτοποίηση των καρβιδίων. Οποιαδήποτε αλλαγή σε αυτούς τους μετασχηματισμούς θα οδηγήσει σε αποκλίσεις από την θερμοδυναμική ισορροπία στον ωστενίτη στην μέγιστη θερμοκρασία και θα επηρεάσει καθοριστικά τους μετασχηματισμούς κατά την βαφή.

Γι αυτό το σκοπό εξετάστηκαν συμβατικοί ρυθμοί θέρμανσης και συγκρίθηκαν με τάχιστους ρυθμούς θέρμανσης. Τάχιστοι θεωρούνται οι ρυθμοί άνω των 50°C/s. Οι ρυθμοί θέρμανσης, που εξεταστήκαν κυμαίνονται από 10 – 300°C/s και οι θερμοκρασίες ωστενιτοποίησης, που χρησιμοποιήθηκαν κυμαίνονταν από 900° – 1080°C. Ο χρόνος παραμονής στην ωστενιτοποίηση που επιλέχθηκε, κυμαίνεται από 2s – 300s. Οι τάχιστοι θερμικοί κύκλοι εφαρμόστηκαν με χρήση διαστολομετρίας. Οι χάλυβες, που χρησιμοποιήθηκαν είναι χρωμιο-μολυβδαινιούχοι (CrMo) με περιεκτικότητα σε άνθρακα 0.4% wt. και ανήκουν στην οικογένεια των μεσαία κραματωμένων χαλύβων.

Για να διερευνηθεί η επίδραση της χημικής σύστασης στην διαλυτοποίηση των καρβιδίων και του ωστενιτικού μετασχηματισμού εξετάστηκαν επιπλέον τριμερή συστήματα Fe – C – (Cr/Mn/Mo/Nb/Si) με άνθρακα 0.4% wt. για να μελετηθεί ξεχωριστά η επίδραση κάθε κραματικού στοιχείου και ο χάλυβας C45, ο οποίος έχει χαμηλή κραματική προσθήκη Mn και απουσία Cr, Mo.

Επιπρόσθετα, εξετάστηκε η επίδραση της αρχικής μικροδομής στον ωστενιτικό μετασχηματισμό. Στα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν η αρχική μικροδομή αποτελούνταν από φερρίτη και περλίτη ή σφαιροποιημένο σεμεντίτη σε φερριτική μήτρα.

Τα στάδια της θέρμανσης και της παραμονής στην θερμοκρασία ωστενιτοποίησης προσομοιώθηκαν με τη χρήση υπολογιστικών πακέτων Thermocalc<sup>®</sup> και DICTRA<sup>®</sup> προκειμένου να διαπιστωθεί αν είναι εφικτή η διαλυτοποίηση των καρβιδίων, να μελετηθεί η διάχυση των κραματικών στοιχείων και η επίδρασή τους στον ωστενιτικό μετασχηματισμό. Σημαντική είναι η αποτύπωση της κατανομής των κραματικών στοιχείων στον ωστενίτη πριν την έναρξη της βαφής, καθώς και η επίδραση της τοπικής χημικής σύστασης στον ωστενίτη στους μετασχηματισμούς στο στάδιο της βαφής. Με το υπολογιστικό πακέτο MICRESS<sup>®</sup> γίνεται προσομοίωση του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού, για να προβλεφθούν οι διαστάσεις των πλακιδίων μαρτενσίτη και να εξεταστεί αν είναι πιθανή η σταθεροποίηση του υπολειπόμενου ωστενίτη και η θέση του στη μικροδομή.

Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης συγκρίνονται με τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού της μικροδομής, που γίνεται μέσω οπτικής μικροσκοπίας (OM), ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (TEM). Ποσοτικά αποτελέσματα για το μέγεθος των πλακιδίων και αρχικού ωστενίτη, όπως και το ποσοστό υπολειπόμενου ωστενίτη

Προσομοίωση των μετασχηματισμών φάσης και της εξέλιξης της μικροδομής σε υποευτηκτοειδείς χάλυβες κατά τη διάρκεια ραγδαίων θερμικών κατεργασιών

---

προσδιορίζονται μέσω της ηλεκτρονικής διερχόμενης δέσμης οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (EBSD). Τέλος, μικροσκληρομετρήσεις Vickers πραγματοποιούνται στα δοκίμια για να προσδιορισθούν τα μικρογραφικά συστατικά των δοκιμίων.

## Κεφάλαιο Ι - Θεωρητικό υπόβαθρο

### Ι.1. Μετασχηματισμός ωστενίτη – φερρίτη: Θεωρητική Προσέγγιση

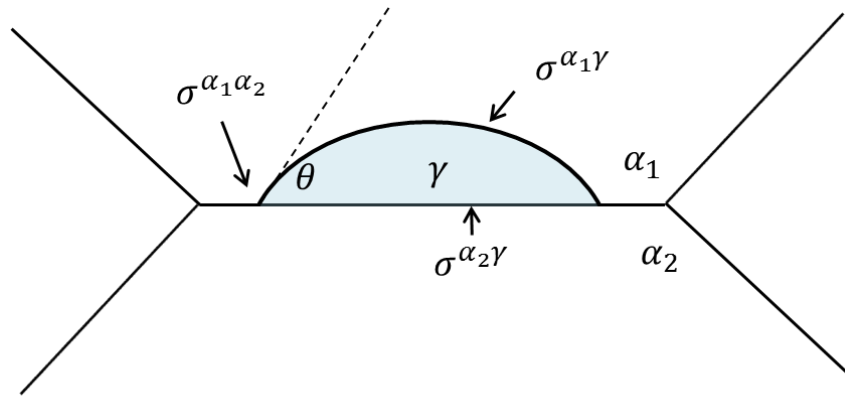
Ο μετασχηματισμός  $\gamma \rightarrow \alpha$  περιλαμβάνει ανακατανομή των ατόμων σιδήρου και των υπόλοιπων κραματικών στοιχείων από το κρυσταλλικό σύστημα FCC στο σύστημα BCC και αντίστροφα μέσω διάχυσης.

Ο ωστενίτης σχηματίζεται κατά την θέρμανση μέσω ενός μηχανισμού πυρήνωσης και ανάπτυξης όταν το σύστημα φτάσει στην θερμοκρασία  $A_1$ . Η φύτρωση ωστενίτη σε καθαρό σίδηρο ξεκινά κατά προτίμηση στα όρια κόκκων λόγω της υψηλής ενέργειας, που συνεισφέρουν στην ολική ενέργεια, η οποία απαιτείται για να υπερπηδηθεί το ενεργειακό φράγμα της φύτρωσης [51], [58], [59]. Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs, που απαιτείται για τον σχηματισμό φύτρου σε όριο κόκκου δίνεται από τις σχέσεις (1) και (2) [58]:

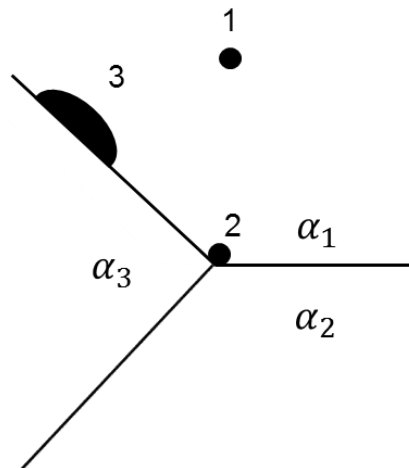
$$\Delta G_c^B = \frac{4\pi (\sigma^{\alpha_1\gamma})^3 (v^\gamma)^2 (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)}{3 (g^\alpha - g^\gamma)^2} \quad (1)$$

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

όπου  $\sigma^{\alpha_1\gamma}$ ,  $\sigma^{\alpha_2\gamma}$  και  $\sigma^{\alpha_1\alpha_2}$  είναι οι διεπιφανειακές ενέργειες των ορίων  $\alpha_1\gamma$ ,  $\alpha_2\gamma$  και  $\alpha_1\alpha_2$  αντίστοιχα,  $v^\gamma$  είναι ο μοριακός όγκος του ωστενίτη,  $g^\alpha$  και  $g^\gamma$  είναι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs ανά άτομο των φάσεων  $\alpha$  και  $\gamma$  αντίστοιχα.  $\theta$  είναι η γωνία με την οποία σχηματίζεται ο ωστενίτης στον φερρίτη, ώστε να ισορροπήσουν οι επιφανειακές τάσεις στο τριμερές σημείο  $\alpha_1\alpha_2\gamma$ , όπως φαίνεται στην Εικόνα 5. Άλλα πιθανά σημεία, εκτός από τα όρια κόκκων, είναι το εσωτερικό των κόκκων και τα τριμερή σημεία, όπως φαίνεται στην Εικόνα 6. Ο ρυθμός φύτρωσης του ωστενίτη αυξάνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Στη θερμοκρασία  $A_1$  αλλάζει η κινητικότητα των ατόμων με αποτέλεσμα να δημιουργείται στις διεπιφάνειες προφίλ συγκεντρώσεων, που συνεισφέρουν στην ενέργεια, η οποία απαιτείται, ώστε να υπερπηδηθεί το ενεργειακό φράγμα για τον σχηματισμό του ωστενίτη [51], [58]. Με αυτό τον τρόπο σχηματίζονται φύτρα ωστενίτη στις διεπιφάνειες.



Εικόνα 5: Σχηματική αναπαράσταση σχηματισμού ωστενίτη ( $\gamma$ ) στα όρια κόκκων φερρίτη ( $\alpha_1$  και  $\alpha_2$ ) [58].



Εικόνα 6: Σημεία φύτρωσης ωστενίτη στο εσωτερικό των κόκκων φερρίτη (1), στα τριμερή σημεία (2) και στα όρια κόκκων (3) [58].

Παρουσία άνθρακα, η σταθερότητα του μετασχηματισμού καθορίζεται από την ελεύθερη ενέργεια Gibbs που υπολογίζεται από την εξίσωση (3):

$$G = H - TS \quad (3)$$

όπου  $H$  είναι η ενθαλπία,  $T$  η θερμοκρασία και  $S$  η εντροπία του συστήματος. Η ενθαλπία δείχνει την θερμότητα του συστήματος και δίνεται από την σχέση (4):

$$H = E + PV \quad (4)$$



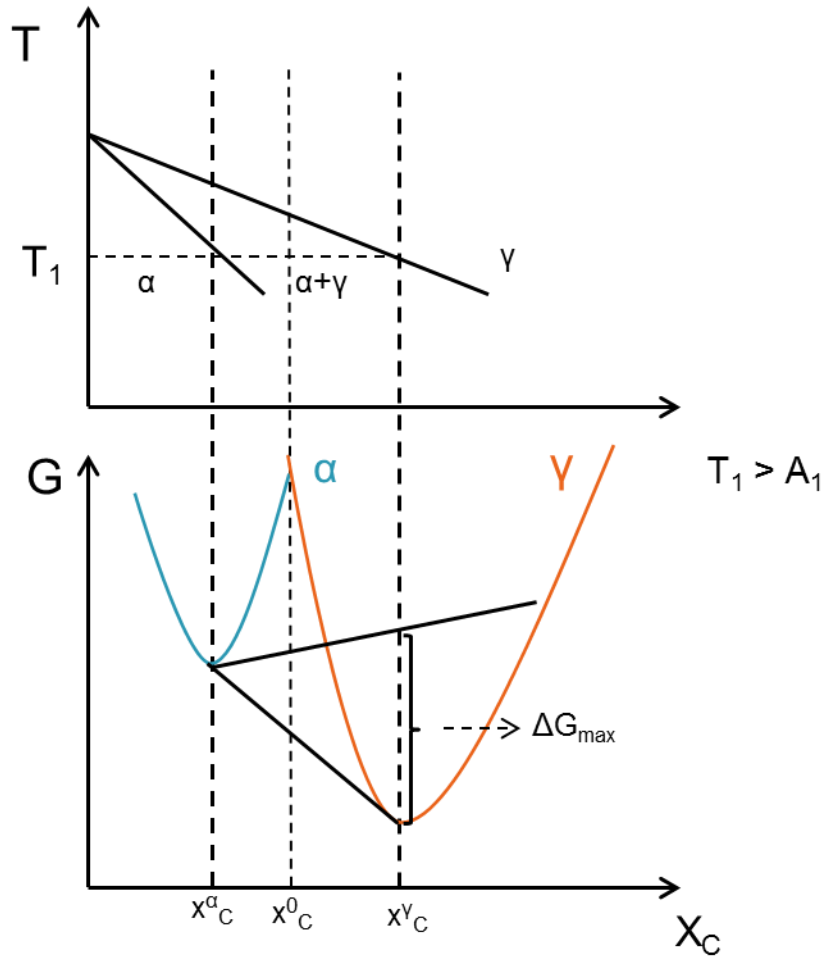
όπου  $E$  είναι η εσωτερική ενέργεια του συστήματος,  $P$  είναι η πίεση και  $V$  ο όγκος του συστήματος. Η εσωτερική ενέργεια εκφράζεται από την ολική κινητική ενέργεια και το χημικό δυναμικό των ατόμων μέσα στο σύστημα. Η κινητική ενέργεια προκύπτει από την ταλάντωση των ατόμων στο πλέγμα του σιδήρου. Το σύστημα φθάνει σε θερμοδυναμική ισορροπία όταν αποκτήσει την χαμηλότερη δυνατή ελεύθερη ενέργεια Gibbs (5):

$$dG = 0 \quad (5)$$

Ο ωστενιτικός μετασχηματισμός έχει σαν στόχο την ελαχιστοποίηση της διαφοράς της ελεύθερης ενέργειας Gibbs. Επομένως, η κινητήριος δύναμη είναι η διαφορά της ελεύθερης ενέργειας Gibbs. Για να ξεκινήσει ο μετασχηματισμός πρέπει να ικανοποιείται η σχέση (6) [60]:

$$dG = G^\gamma - G^\alpha < 0 \quad (6)$$

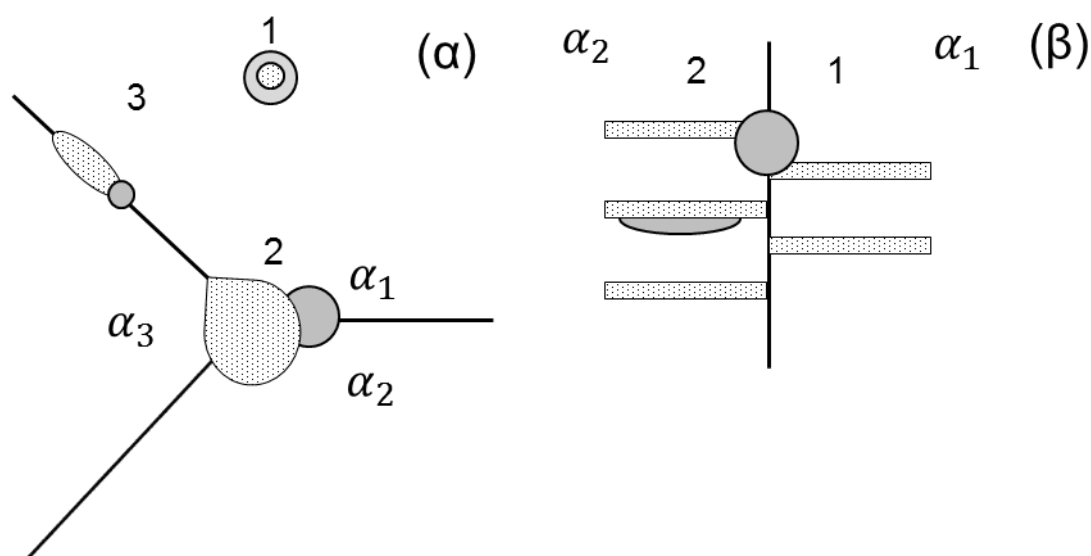
Σχηματική αναπαράσταση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ( $G$ ) συναρτήσεως της συγκέντρωσης σε άνθρακα δίνεται στην Εικόνα 7. Σε θερμοκρασία  $T_1 > A_1$  δύο φάσεις είναι θερμοδυναμικά σταθερές: φερρίτης ( $\alpha$ ) με συγκέντρωση άνθρακα  $x_C^\alpha$  και ωστενίτης ( $\gamma$ ) με συγκέντρωση άνθρακα  $x_C^\gamma$ . Για να σχηματιστεί η φάση του ωστενίτη επιτυγχάνεται μέγιστη ελαχιστοποίηση της διαφοράς της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ( $\Delta G_{max}$ ). Ο ωστενίτης που θα σχηματιστεί θα πρέπει να εμπλουτιστεί σε άνθρακα, γι αυτό το λόγο φύτρωση και ανάπτυξη του ωστενίτη ευνοείται σε περιοχές πλούσιες σε άνθρακα [61].



Εικόνα 7: Σχηματική αναπαράσταση του μετασταθούς διαγράμματος φάσης Fe – Fe<sub>3</sub>C στη διφασική περιοχή α+γ και απεικόνιση του διαγράμματος της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ως προς τη συγκέντρωση άνθρακα δείχνοντας τη μέση χημική σύσταση σε άνθρακα και της συστάσεις άνθρακα στις φάσεις α και γ σε  $T_1 > A_1$ .

Σημεία πλούσια σε άνθρακα αποτελούν ο σεμεντίτης και οι αποικίες περλίτη, τα σημεία που ξεκινά η ανάπτυξη του ωστενίτη είναι οι διεπιφάνειες σεμεντίτη (θ)/φερρίτη (α), όπως φαίνεται στην Εικόνα 8. Η ανάπτυξη των φύτρων ωστενίτη είναι μια διεργασία, στην οποία κατά την μετακίνηση της διεπιφάνειας θ/α γίνεται αντίδραση μεταξύ σεμεντίτη και φερρίτη για να σχηματιστεί ωστενίτης. Η χημική σύσταση του φύτρου του ωστενίτη, που θα σχηματιστεί στην διεπιφάνεια θ/α είναι κοντά στην ευτηκτική (~0.8% wt.). Ο σχηματισμός ωστενίτη είναι λιγότερο πιθανός στις διεπιφάνειες α/α και στα όρια περλίτη, επειδή είναι δύσκολο να δημιουργηθεί μεγάλο προφίλ άνθρακα, έτσι ώστε να σχηματιστεί φύτρο ωστενίτη πάνω από την  $A_1$ . Στην περίπτωση που η αρχική μικροδομή αποτελείται από σφαιροποιημένο

σεμεντίτη σε φερρίτη, ο ωστενίτης φυτρώνει γύρω από το καρβίδιο και αναπτύσσεται μέσα στον φερρίτη. Παρουσία λεπτομερών καρβιδίων η φύτρωση δεν λαμβάνει χώρα σε κάθε σωματίδιο, αλλά ένας κόκκος ωστενίτη που σχηματίζεται περικλείει πολλά σφαιροποιημένα καρβίδια. Ο ρυθμός της αλληλεπίδρασης σεμεντίτη – φερρίτη εξαρτάται από την διαλυτοποίηση σεμεντίτη, τον μετασχηματισμό του φερρίτη και από την διάχυση των ατόμων άνθρακα στον ωστενίτη [51], [62].



Εικόνα 8: Σημεία φύτρωσης ωστενίτη (α) σε μικροδομή φερρίτη με σφαιροποιημένα καρβίδια σεμεντίτη (β) στο εσωτερικό αποικίες περλίτη [58].

Ο ρυθμός της ανάπτυξης των κόκκων ωστενίτη αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Επιπλέον, ο ρυθμός φύτρωσης και ανάπτυξης του ωστενίτη επηρεάζεται από μικρογραφικά συστατικά, όπως η απόσταση των πλακιδίων σεμεντίτη στις αποικίες περλίτη, ο αριθμός και το μέγεθος σωματιδίων σφαιροποιημένου σεμεντίτη. Στην Εικόνα 9 δίνονται οι διαφορετικοί μηχανισμοί της διαλυτοποίησης του σεμεντίτη και της φύτρωσης ωστενίτη ανάλογα με τη μέση χημική σύσταση σε άνθρακα στον χάλυβα και την απόσταση των σωματιδίων σεμεντίτη [63].

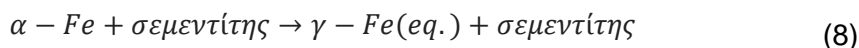
Σε χάλυβα με χαμηλό ποσοστό άνθρακα, το φυτό ωστενίτη σχηματίζεται γύρω από τον σφαιροποιημένο σεμεντίτη. Αν η διάχυση άνθρακα στον ωστενίτη είναι η μόνη σημαντική αντίδραση, τότε το φυτό ωστενίτη αναπτύσσεται μέχρι να καταναλωθεί όλος ο άνθρακας από τον σεμεντίτη. Αν το ποσοστό σε άνθρακα στον χάλυβα είναι αρκετά χαμηλό, η απόσταση των καρβιδίων θα είναι μεγάλη, επομένως, η πιθανότητα να συναντηθούν κόκκοι ωστενίτη είναι μηδαμινή. Σε αυτή την περίπτωση,

ο ωστενιτικός μετασχηματισμός θα εξαρτάται από τον σχηματισμό φύτρων ωστενίτη. Σε κάθε σωματίδιο σεμεντίτη θα σχηματίζεται ένα φύτρο ωστενίτη που θα το περικλείει (Εικόνα 9α). Αν ο ρυθμός φύτρωσης είναι πιο αργός από τον ρυθμό διάχυσης άνθρακα, τότε ο ωστενιτικός μετασχηματισμός ελέγχεται από τον ρυθμό φύτρωσης.

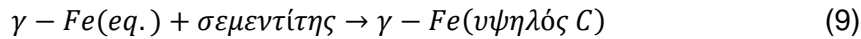
Όταν ο χάλυβας έχει σχετικά υψηλό ποσοστό άνθρακα, τα σωματίδια σφαιροποιημένου σεμεντίτη είναι πολύ κοντά μεταξύ τους. Επομένως, τα φύτρα ωστενίτη, που θα σχηματιστούν γύρω από τα σωματίδια σεμεντίτη, θα συνεχίζουν να αναπτύσσονται μέχρι να προσκρούσουν σε γειτονικά φύτρα πριν διαλυτοποιηθούν τα σωματίδια σεμεντίτη (Εικόνα 9β). Αυτή η αντίδραση είναι σημαντική, όταν το ποσοστό σε άνθρακα αυξάνεται πάνω από την  $A_3$  όπως προβλέπεται από το διάγραμμα φάσης του υλικού. Επιπλέον, ο ρυθμός ανάπτυξης επηρεάζεται από το προφίλ συγκέντρωσης άνθρακα στην μικροδομή. Το προφίλ συγκέντρωσης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ με τη μείωση της απόστασης των πλακιδίων ή των σφαιροποιημένων σωματιδίων σεμεντίτη αυξάνεται το προφίλ της συγκέντρωσης άνθρακα. Κατά την ανάπτυξη του ωστενίτη, είναι πιθανό μεγαλύτερα φύτρα ωστενίτη να καταναλώσουν μικρότερα φύτρα ωστενίτη. Ο μόνος παράγοντας, που επηρεάζει το μέγεθος των κόκκων του ωστενίτη είναι η παρεμπόδιση της ανάπτυξής του από γειτονικούς κόκκους ωστενίτη. Το αρχικό μέγεθος ωστενίτη ( $N_i$ ) υπολογίζεται από την εξίσωση των Johnson και Mehl [64], που συσχετίζουν τον ρυθμό της πυρήνωσης  $N_v$  και τον ρυθμό ανάπτυξης  $G$  σύμφωνα με την σχέση (7).

$$N_t = 1.01 \left( \frac{N_v}{G} \right)^{1/2} \quad (7)$$

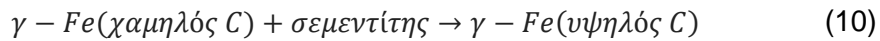
Όταν το ποσοστό σε άνθρακα είναι αρκετά υψηλότερο από την κρίσιμη τιμή που προβλέπεται από το διάγραμμα φάσης στην  $A_3$ , τότε η ωστενιτική περιοχή συνεχίζει να αναπτύσσεται με τον σφαιροποιημένο σεμεντίτη να είναι μερικώς διαλυτοποιημένος (Εικόνα 9γ). Η αντίδραση διέπεται από την πρόοδο της διεπιφάνειας  $\gamma/\alpha$  και εκφράζεται από την παρακάτω σχέση (8):



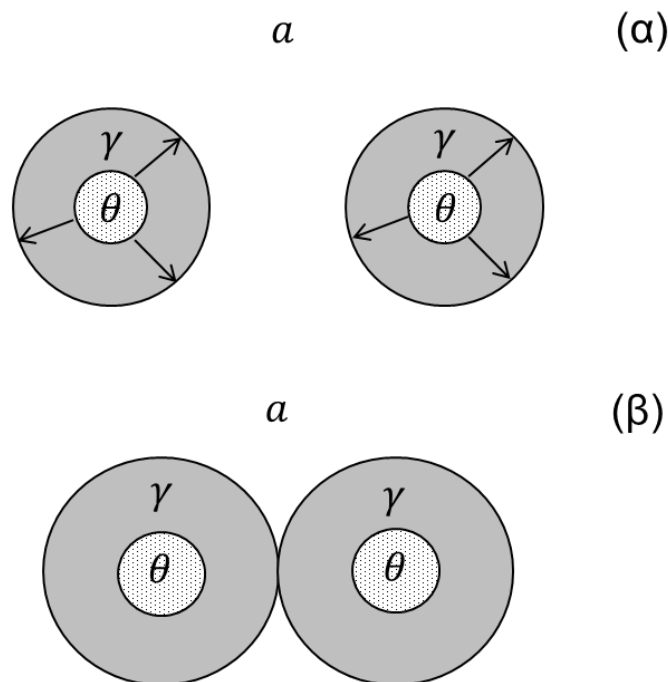
όπου ο ωστενίτης ( $\gamma$ ) έχει το ποσοστό άνθρακα που απαιτείται για να είναι σε ισορροπία με τον φερρίτη ( $\alpha$ ). Ταυτόχρονα στη διεπιφάνεια  $\theta/\gamma$  η διαλυτοποίηση του σεμεντίτη λαμβάνει χώρα που εκφράζεται από την σχέση (9):

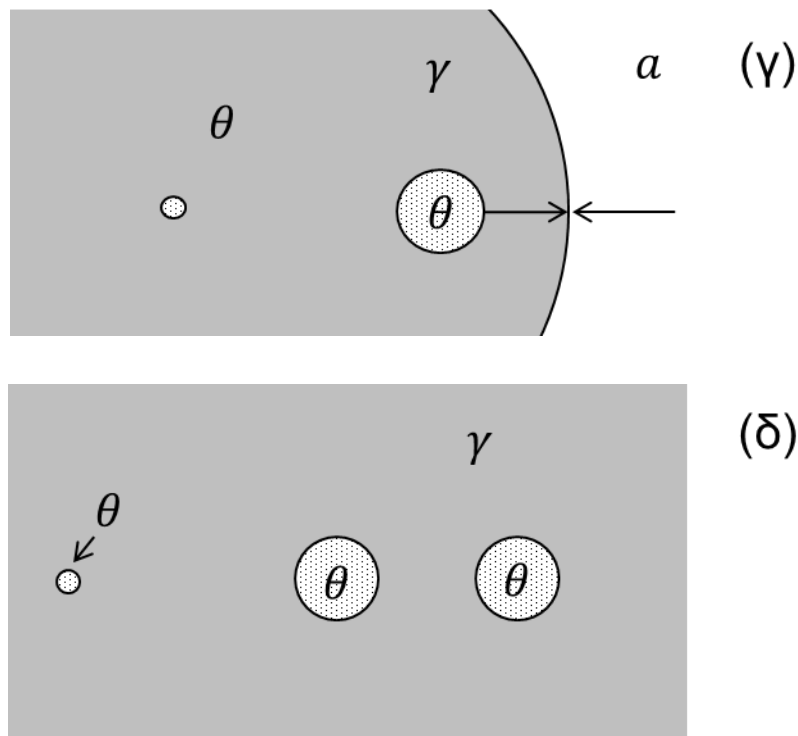


Σε υψηλή θερμοκρασία, ο φερρίτης θα μετασχηματιστεί σε ωστενίτη χωρίς να έχει διαλυτοποιηθεί ο σεμεντίτης (Εικόνα 9δ). Στο σύστημα Fe – C η αντίδραση (4) πραγματοποιείται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 910°C. Η διαλυτοποίηση του σεμεντίτη λαμβάνει χώρα στην μήτρα του ωστενίτη και περιγράφεται από την σχέση (10):



Οι Hultgren κ.α. [65] παρατήρησαν ότι ο σφαιροποιημένος σεμεντίτης διαλυτοποιήθηκε μερικώς σε ευτηκτοιδή χάλυβα που είχε υποστεί παραμονή στην ωστενιτοποίηση ισοθερμοκρασιακά. Ο χαμηλός ρυθμός διαλυτοποίησης του σεμεντίτη αποδόθηκε στην παρουσία άλλων κραματικών στοιχείων, που είναι διαλυτοποιημένα κυρίως στον σεμεντίτη και πρέπει να διαχυθούν προς τον ωστενίτη. Οι Judd και Paxton [62] επισήμαναν ότι παρουσία άλλων στοιχείων αντικατάστασης, όπως μαγγάνιο, ο ρυθμός ανάπτυξης του ωστενίτη μειώνεται κοντά στην A<sub>1</sub>, αλλά με την αύξηση της θερμοκρασίας η επιβράδυνση του ρυθμού ανάπτυξης είναι λιγότερο αισθητή.





Εικόνα 9: Διαφορετικοί μηχανισμοί φύτρωσης και ανάπτυξης ωστενίτη  $\gamma$  σε σφαιροποιημένο σεμεντίτη  $\theta$  σε φερρίτη  $\alpha$ : (α) σε χάλυβα με χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα, (β) σε χάλυβα με υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα, (γ) ταυτόχρονη διαλυτοποίηση σεμεντίτη και ανάπτυξη του ωστενίτη με μετακίνηση της διεπιφάνειας  $\gamma/\alpha$ , (δ) ολοκλήρωση του ωστενιτικού μετασχηματισμού και μερική διαλυτοποίηση σεμεντίτη. [63]

### 1.1.1. Μοντέλα Μετακινούμενων Διεπιφανειών

Η βαθιά κατανόηση του αλλοτριόμορφου μετασχηματισμού ωστενίτη ( $\gamma$ ) – φερρίτη ( $\alpha$ ) είναι απαραίτητη για να επιτευχθούν οι κατάλληλες μηχανικές ιδιότητες ανάλογα με την χρήση του υλικού. Όσες προσπάθειες έχουν γίνει για να γίνει προσομοίωση του μετασχηματισμού εξαρτώνται από τις υποθέσεις που γίνονται για τις ιδιότητες της διεπιφάνειας  $\gamma/\alpha$ . Για την προσομοίωση του μετασχηματισμού  $\gamma \rightarrow \alpha$  πρέπει να προσδιοριστεί μαθηματικά η διεπιφάνεια  $\gamma/\alpha$ . Υπάρχουν τουλάχιστον τρία μοντέλα, τα οποία περιγράφουν τις διεπιφάνειες  $\gamma/\alpha$ : (α) διεπιφάνειες  $\gamma/\alpha$  χωρίς πάχος (sharp interface), (β) διεπιφάνειες  $\gamma/\alpha$  με πεπερασμένο πάχος (interface controlled), (γ) διεπιφάνειες  $\gamma/\alpha$  με απεριόριστο πάχος (mixed mode model) [66].

Το μοντέλο Sharp Interface (SI) είναι το πιο απλοποιημένο και θα χρησιμοποιηθεί στην προσομοίωση των διεπιφανειών  $\gamma/\alpha$  κατά την τάχιστη αναθέρμανση. Στο μοντέλο SI, η διεπιφάνεια  $\gamma/\alpha$  θεωρείται μια μαθηματική ασυνέχεια μεταξύ των

φάσεων  $\gamma$  και  $\alpha$ . Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs για τον μετασχηματισμό προκύπτει από διάχυση κραματικών στοιχείων εντός της διεπιφάνειας  $\gamma/\alpha$  [67]. Στο μοντέλο Interface Controlled (IC) λαμβάνει υπόψη αλλαγές στην δομή, που συχνά αναφέρονται ως «τριβή» της διεπιφάνειας και δρουν κόντρα στη μετακίνηση της διεπιφάνειας. Σε αυτή την περίπτωση η ελεύθερη ενέργεια Gibbs καταναλώνεται από την τριβή στη διεπιφάνεια. Το μοντέλο Mixed – Mode (MM) ή Modified Sharp Interface είναι μεταξύ των δύο ακραίων μοντέλων SI και IC. Το μοντέλο MM υπολογίζει την κινητική του συστήματος στους μετασχηματισμούς φάσης μέσω διάχυσης όσο το δυνατόν πιο κοντά στην πραγματικότητα. Στην πιο απλή μορφή τους τα μοντέλα SI και MM αποτυγχάνουν να προβλέψουν αποκλίσεις από την ισορροπία σε τριμερή συστήματα Fe – C – X. Γι αυτό το σκοπό έχουν αναπτυχθεί τα μοντέλα modified sharp interface, dissipation – free transition, solute drag και phase field.

### 1.1.2. Μοντέλο Sharp Interface

Ο ωστενιτικός μετασχηματισμός, σύμφωνα με το μοντέλο SI, περιλαμβάνει την μετακίνηση της διεπιφάνειας  $\alpha/\gamma$ . Στο μοντέλο SI η διεπιφάνεια μεταξύ των φάσεων θεωρείται μια μαθηματική ασυνέχεια μεταξύ των φάσεων  $\alpha$  και  $\gamma$ , στην οποία ιδιότητες όπως η κρυσταλλική δομή και η χημική σύσταση αλλάζουν απότομα από την μια πλευρά της διεπιφάνειας  $\gamma/\alpha$  στην άλλη, όπως φαίνεται στην Εικόνα 10 [67], [68]. Η συγκέντρωση στοιχείου  $k$  στις φάσεις  $\alpha$  και  $\gamma$  κοντά στην διεπιφάνεια είναι διαφορετική και ορίζεται ως  $x_k^\alpha$  και  $x_k^\gamma$ . Κατά τον μετασχηματισμό  $\gamma \rightarrow \alpha$  σε δεδομένη θερμοκρασία  $T$ , λόγω της διαφορετικής συγκέντρωσης στις δυο φάσεις, τα άτομα διαχέονται μεταξύ των φάσεων μέσω της διεπιφάνειας  $\gamma/\alpha$ . Η παρακάτω ανάλυση στηρίζεται στην ανάλυση των Hillert κ.α. [69]. Η ροή (flux)  $J_k$  δηλαδή η ποσότητα των ατόμων  $k$  που διέρχονται ανά μονάδα χρόνου και επιφάνειας, από την διεπιφάνεια  $\gamma/\alpha$  στη φάση  $\gamma$  προσδιορίζεται από την εξίσωση (11):

$$J_k = J_k^\gamma - v \frac{x_k^\gamma}{V_m} \quad (11)$$

όπου  $J_k^\gamma$  η ροή του στοιχείου  $k$  στην φάση  $\gamma$  κοντά στην διεπιφάνεια,  $V_m$  ο μοριακός όγκος της φάσης  $\gamma$  και  $v$  η ταχύτητα μετακίνησης της διεπιφάνειας  $\gamma/\alpha$ .

Αν δεν υπάρχει διάχυση στη διεπιφάνεια η ίδια έκφραση χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη ροή του στοιχείου  $k$  στη φάση  $\alpha$ .

$$J_k = J_k^a - v \frac{x_k^a}{V_m} \quad (12)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (11) και (12) υπολογίζεται η διαφορά στη συγκέντρωση και στη ροή στη διεπιφάνεια.

$$\frac{V}{V_m} (x_k^{i,a} - x_k^{i,\gamma}) = J_k^a - J_k^\gamma \quad (13)$$

Σε ένα σύστημα που αποτελείται από  $N$  κραματικά στοιχεία χρειάζονται  $N - 1$  εκφράσεις της εξίσωσης (13) που είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους. Επιπλέον, αλλαγές στην ποσότητα των κραματικών στοιχείων επηρεάζουν την ελεύθερη ενέργεια Gibbs (χημικό δυναμικό), που απαιτείται για τον μετασχηματισμό  $\alpha \rightarrow \gamma$  σύμφωνα με την εξίσωση (14) :

$$dG' = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^N \mu_i dN_i \quad (14)$$

όπου  $dG'$  είναι η αλλαγή στην ολική ελεύθερη ενέργεια του συστήματος,  $S$  η εντροπία του συστήματος,  $T$  η θερμοκρασία,  $P$  η πίεση,  $V$  ο όγκος του συστήματος,  $\mu_i$  το χημικό δυναμικό,  $dN_i$  η αλλαγή στην ποσότητα των κραματικών στοιχείων  $i = 1, \dots, N$ .

Μια διαφορετική έκφραση για το χημικό δυναμικό είναι η σχέση :

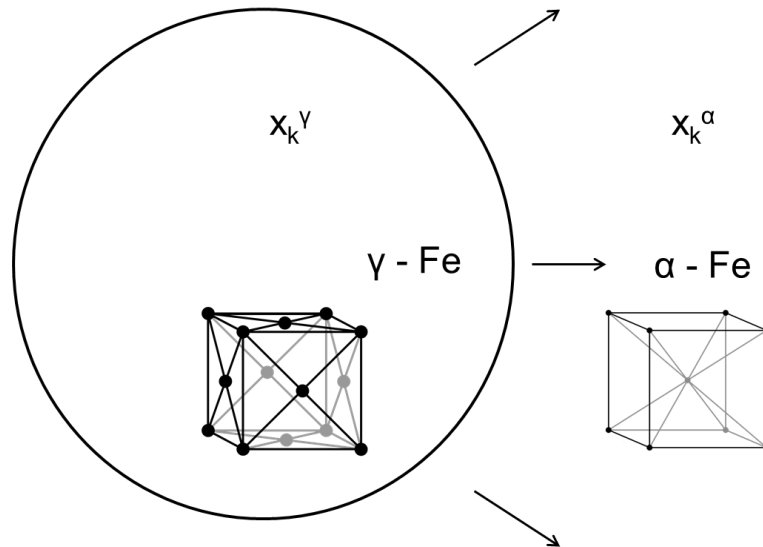
$$\mu_i = \left( \frac{\partial G'}{\partial N_i} \right)_{T,P,N \neq i} \quad (15)$$

Κατά την διάρκεια της μετακίνησης της διεπιφάνειας  $\gamma/\alpha$  πρέπει να επικρατεί θερμοδυναμική ισορροπία κατά την μετακίνηση ατόμων από την μία φάση στην άλλη. Επομένως, πρέπει να ισχύει η παρακάτω σχέση (16):

$$\mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots = 0 \quad (16)$$

Οι τοπικές συγκεντρώσεις στη διεπιφάνεια  $\alpha/\gamma$ ,  $x_k^{i,\alpha}$  και  $x_k^{i,\gamma}$  προσδιορίζουν μια ισοθερμοκρασιακή γραμμή στο διάγραμμα φάσεων (tie – line), που δίνει τις απαραίτητες τοπικές συνθήκες για να γίνει διάχυση στη σχηματιζόμενη φάση και στην μητρική [70], [71], [72].





Εικόνα 10: Μοντέλο SI του μετασχηματισμού  $\alpha \rightarrow \gamma$ .

### 1.1.2. Συνθήκη Τοπικής Ισορροπίας

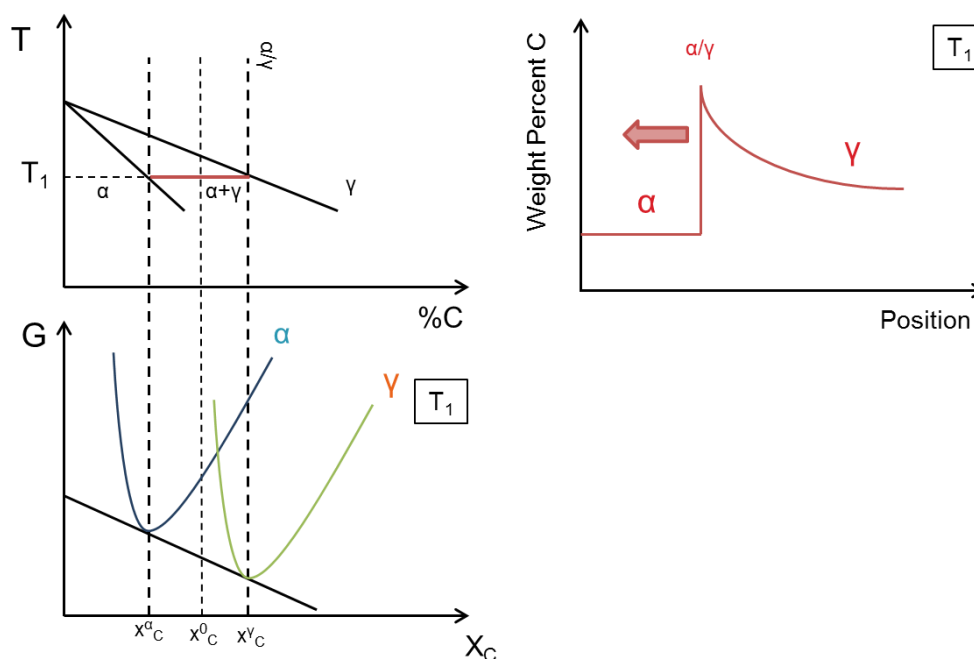
#### Διμερή συστήματα Fe – C

Στα διμερή συστήματα Fe – C, η θερμοδυναμική ισορροπία σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και πίεση πρέπει να προσδιοριστεί ελαχιστοποιώντας την ελεύθερη ενέργεια Gibbs [73]. Αυτή η συνθήκη ισχύει όταν τα χημικά δυναμικά σε κάθε στοιχείο είναι ίσα σε κάθε φάση σύμφωνα με την σχέση (17)

$$\begin{cases} \mu_C^{\alpha} = \mu_C^{\gamma} \\ \mu_{Fe}^{\alpha} = \mu_{Fe}^{\gamma} \end{cases} \quad (17)$$

Η τοπική θερμοδυναμική ισορροπία προϋποθέτει να τηρούνται αυτές οι συνθήκες κάθε στιγμή στη μετακινούμενη διεπιφάνεια  $\gamma/\alpha$ . Αυτές οι οριακές συνθήκες μπορούν να προσδιορισθούν από το διάγραμμα φάσης Fe – C [74], [75], [76], [77], [78].

Οι οριακές συνθήκες για δεδομένη θερμοκρασία δίνονται με την κατασκευή ισοθερμοκρασιακής γραμμής στο διμερές διάγραμμα Fe – C όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 11. Το προφίλ της συγκέντρωσης σε άνθρακα δείχνει την τοπική χημική σύσταση στην μετακινούμενη διεπιφάνεια  $\gamma/\alpha$ . Η συγκέντρωση άνθρακα στην διεπιφάνεια  $\gamma/\alpha$  διαμορφώνεται προκειμένου τα χημικά δυναμικά άνθρακα και σιδήρου να είναι ίσα στις φάσεις  $\alpha$  και  $\gamma$  [78], [79].



Εικόνα 11: Σχηματική αναπαράσταση του διμερούς διάγραμματος Fe – C, του διαγράμματος ελεύθερης ενέργειας Gibbs και το προφίλ της συγκέντρωσης άνθρακα στις φάσεις α και γ στην θερμοκρασία T<sub>1</sub>.

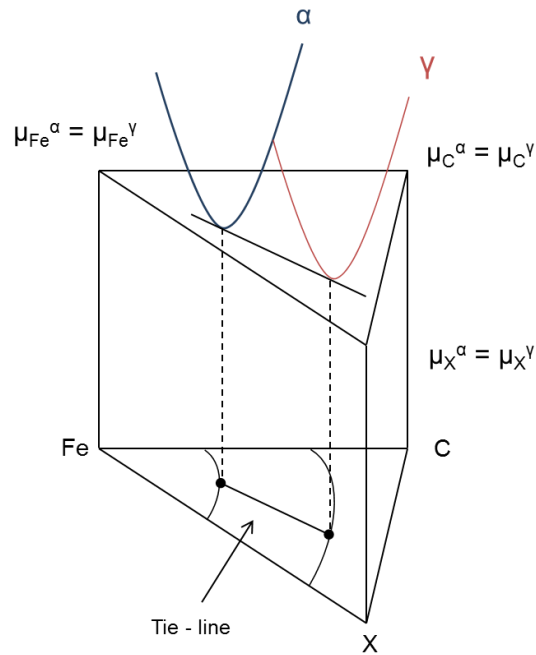
### Τριμερή συστήματα Fe – C – X

Οι περισσότεροι τύποι χάλυβων περιέχουν κραματικά στοιχεία αντικατάστασης, όπως χρώμιο (Cr) και μαγγάνιο (Mn). Σε αυτή την περίπτωση το σύστημα γίνεται πιο περίπλοκο σε σχέση με το διμερές σύστημα Fe – C για δύο λόγους. Πρώτον, οι θερμοδυναμικές ιδιότητες του συστήματος τροποποιούνται με την παρουσία κραματικών στοιχείων. Δεύτερον, η διάχυση τόσο με παρεμβολή, όσο και με αντικατάσταση που συμβαίνει κατά τον μετασχηματισμό και η διαχυσιμότητα διαφέρουν αρκετά. Για το λόγο αυτό στα τριμερή συστήματα πέρα από το μοντέλο Τοπικής Ισορροπίας (Local Equilibrium) χρησιμοποιείται και το μοντέλο Παρα – Ισορροπίας (Paraequilibrium).

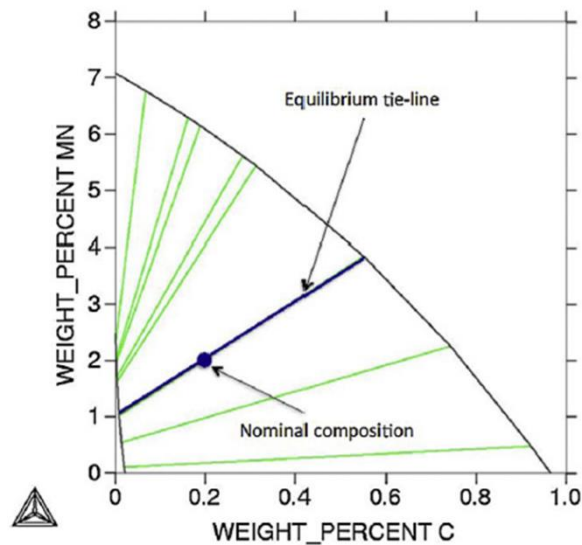
Στα τριμερή συστήματα, η θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ των φάσεων α και γ σε δεδομένη θερμοκρασία και πίεση προσδιορίζεται από την ισότητα των χημικών δυναμικών όλων των στοιχείων και στις δυο φάσεις (18):

$$\begin{cases} \mu_C^{\alpha} = \mu_C^{\gamma} \\ \mu_X^{\alpha} = \mu_X^{\gamma} \\ \mu_{Fe}^{\alpha} = \mu_{Fe}^{\gamma} \end{cases} \quad (18)$$

Η συνθήκη Τοπικής Ισορροπίας χρησιμοποιείται για την περιγραφή της ανάπτυξης του ωστενίτη σε τριμερή συστήματα [72], [80], [81], [82], [83], [84], [79]. Σε αυτή την περίπτωση η ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs αντιστοιχεί σε ένα επίπεδο εφαπτόμενο στην ενέργεια Gibbs και για τις δύο φάσεις α και γ (Εικόνα 12). Για λόγους απλούστευσης, τα τριμερή συστήματα απεικονίζονται σε ορθογωνικό σύστημα 2D σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η σχέση (5) καθορίζει ζευγάρια χημικών συστάσεων που ορίζουν ισοθερμοκρασιακές γραμμές και διφασικές περιοχές. Η υπόθεση της Τοπικής Ισορροπίας στη διεπιφάνεια α/γ πρέπει να εκπληρώνεται για κάθε στοιχείο σε κάθε χρονική στιγμή. Η ισοθερμοκρασιακή γραμμή δεν είναι απαραίτητο να χαρακτηρίζει τη συνολική σύσταση. Οι Kirkaldy και Coates [81], [83] [84], πρότειναν την κατασκευή γραμμών “Interface Composition Contours (IC)” που προσδιορίζουν τις χημικές συστάσεις στις διεπιφάνειες (Εικόνα 13). Γεωμετρικά, η ισοθερμοκρασιακή γραμμή, που τέμνει τα άκρα της γραμμής IC, ορίζει τις συγκεντρώσεις στη διεπιφάνεια. Ο σχεδιασμός της γραμμής IC εξαρτάται από τον λόγο  $D_C^{\gamma}/D_X^{\gamma}$  όπου  $D_C^{\gamma}$  και  $D_X^{\gamma}$  οι συντελεστές διάχυσης για τον άνθρακα και το στοιχείο αντικατάστασης στον ωστενίτη αντίστοιχα. Όταν ο λόγος  $D_C^{\gamma}/D_X^{\gamma}$  έχει υψηλές τιμές, η ισοθερμοκρασιακή γραμμή είναι ανεξάρτητη του χρόνου και μπορεί να προσδιοριστεί από το διάγραμμα φάσης.



Εικόνα 12: Σχηματική αναπαράσταση των συνθηκών ισορροπίας. Ο κάθετος άξονας δείχνει την ενέργεια Gibbs.



Εικόνα 13: Ισοθερμοκρασιακή τομή στους 700°C για το σύστημα Fe – C – Mn. Οι πράσινες γραμμές είναι οι ισοθερμοκρασιακές (tie lines) γύρω από την γενική χημική σύσταση (nominal composition) [1].

#### Ι.1.4. Συνθήκη Τοπικής Ισορροπίας και Αμελητέου Διαφορισμού

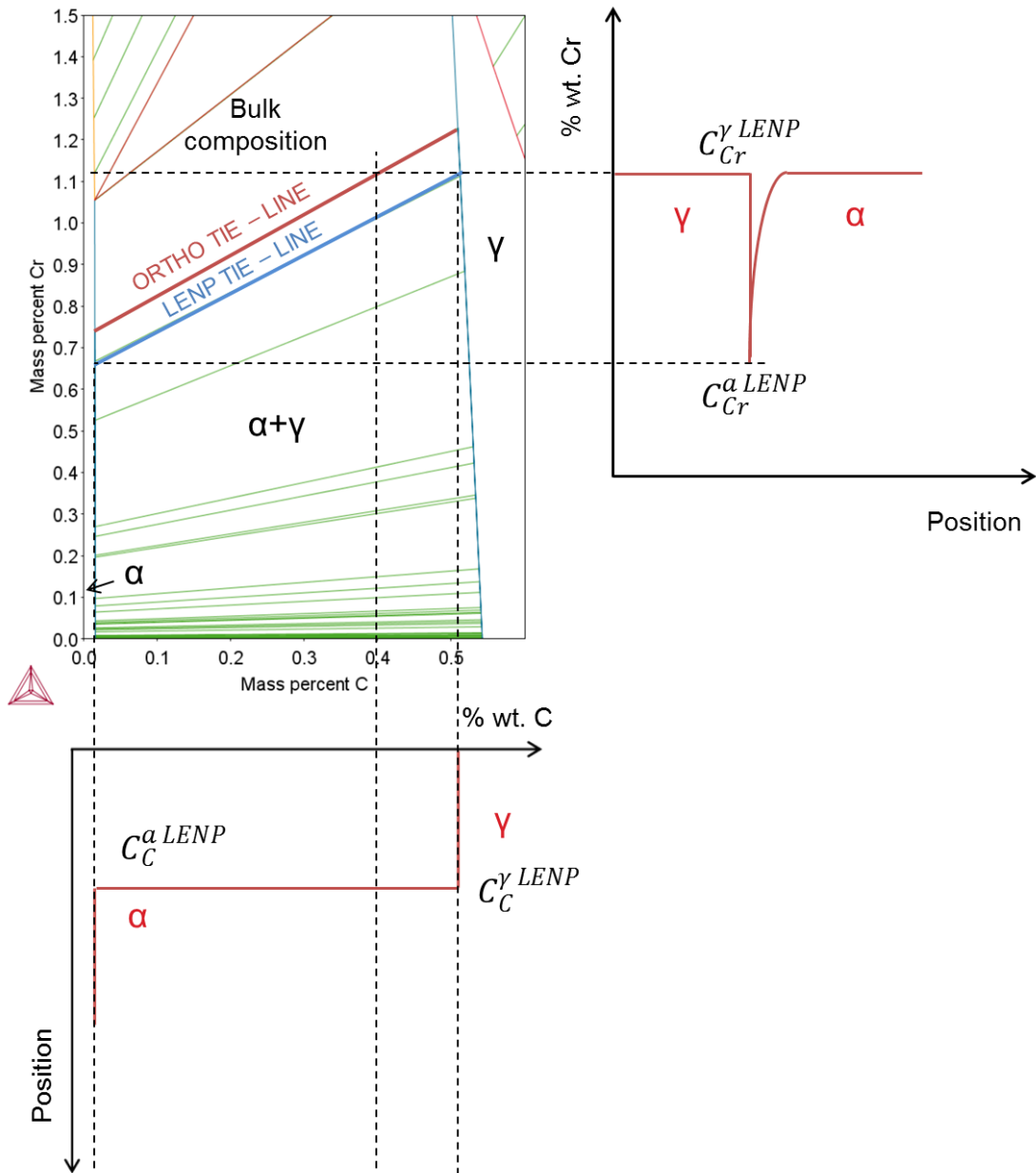
Εκτός από την Εξίσωση (18), η συγκέντρωση του άνθρακα και του στοιχείου αντικατάστασης πρέπει να διατηρηθεί και στις δύο φάσεις ταυτόχρονα. Επομένως, ισχύει η σχέση (12). Στην Εικόνα 14 φαίνεται η ισοθερμοκρασιακή τομή στο σύστημα Fe – C – M σε θερμοκρασία εντός της διφασικής περιοχής. Η χημική σύσταση σε άνθρακα των πρώτων φύτρων ωστενίτη είναι κοντά στο ευτηκτοειδές σημείο (~0.6% wt.). Επειδή η επιδεκτικότητα διάχυσης του στοιχείου αντικατάστασης είναι πολύ χαμηλότερη σε σχέση με την διαχυσιμότητα του άνθρακα, τα φύτρα ωστενίτη λαμβάνουν την σύσταση του φερρίτη για το στοιχείο αντικατάστασης. Κάτω από αυτές τις συνθήκες η ενεργότητα του άνθρακα στον ωστενίτη ( $a_C^{\gamma}$ ) είναι μεγαλύτερη στον ωστενίτη από ότι στην διεπιφάνεια α/γ. Η ροή του άνθρακα στον ωστενίτη συναρτήσεως της ενεργότητας του άνθρακα δίνεται από την σχέση (19):

$$J_C^{\gamma} = -\frac{D_C^{\gamma} x_C^{\gamma}}{RT} \nabla \mu_C^{\gamma} = -D_C^{\gamma} x_C^{\gamma} \nabla \ln a_C^{\gamma} \quad (19)$$

όπου  $D_C^{\gamma}$  είναι η διαχυσιμότητα του άνθρακα στον ωστενίτη,  $x_C^{\gamma}$  είναι η συγκέντρωση άνθρακα στον ωστενίτη,  $\mu_C^{\gamma}$  το χημικό δυναμικό του άνθρακα στον ωστενίτη,  $R$  η σταθερά αερίων,  $T$  η θερμοκρασία.

Προκειμένου να ικανοποιηθεί η συνθήκη τοπικής ισορροπίας (Εξίσωση (18)) παρατηρείται απότομη πτώση της χημικής σύστασης του στοιχείου αντικατάστασης M, που ορίζεται από την χημική σύσταση του M στην α φάση, κοντά στην διεπιφάνεια α/γ. Υποθέτοντας ότι η ενεργότητα του άνθρακα στην φάση α δεν επηρεάζεται από την απότομη πτώση της συγκέντρωσης του M, η συγκέντρωση του άνθρακα στην διεπιφάνεια γ/α καθορίζεται από τις συγκεντρώσεις του άνθρακα στην τομή μεταξύ της συγκέντρωσης άνθρακα στην φάση γ και της φάσης α. Κάτω από αυτές τις συνθήκες η κινητική του μετασχηματισμού φερρίτη σε ωστενίτη ελέγχεται από την διάχυση του άνθρακα στον ωστενίτη [85], [86]. Η συνθήκη αυτή ονομάζεται Συνθήκη Τοπικής Ισορροπίας και Αμελητέου Διαφορισμού (Local Equilibrium Negligible Partitioning – LENP/NPLE).

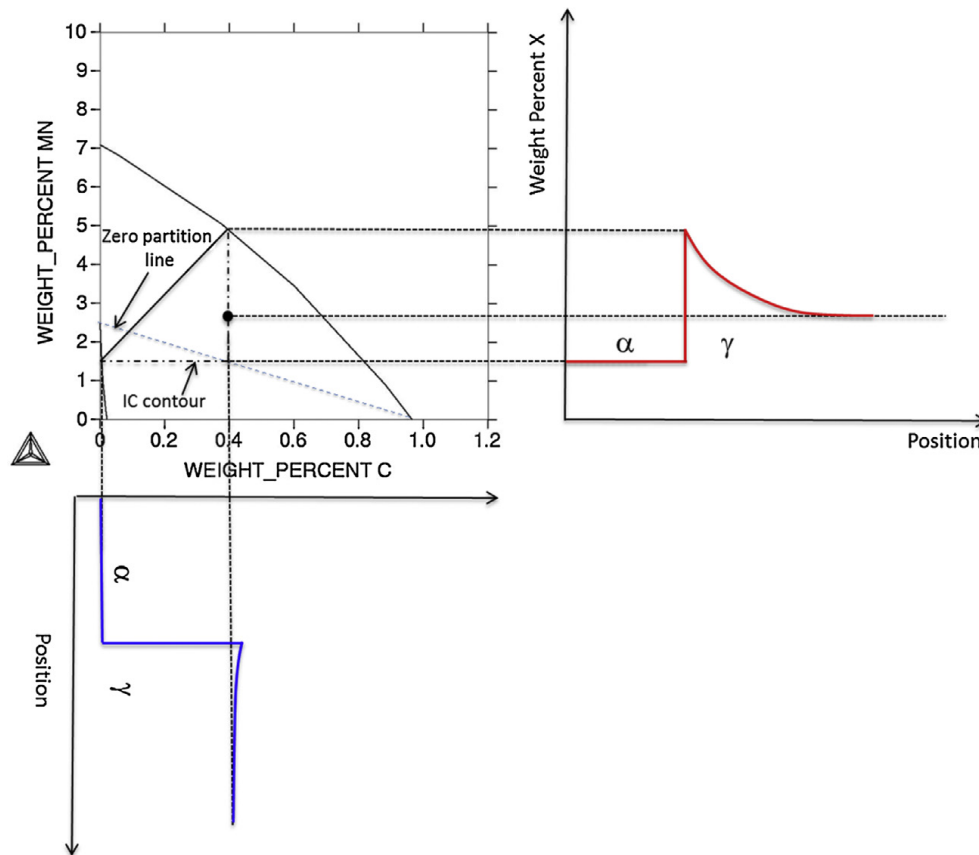
Προσομοίωση των μετασχηματισμών φάσης και της εξέλιξης της μικροδομής σε υποευτηκτοειδείς χάλυβες κατά τη διάρκεια ραγδαίων θερμικών κατεργασιών



Εικόνα 14: Ισοθερμοκρασιακή τομή του τριμερούς συστήματος Fe – C – Cr στους 760°C στο οποίο έχουν σχεδιαστεί τα προφίλ συγκέντρωσης για C και Cr για την κατάσταση LEMP [85].

### Ι.1.5. Συνθήκη Τοπικής Ισορροπίας και Διαφορισμού

Όσο ο μετασχηματισμός φερρίτη σε ωστενίτη εξελίσσεται, το ποσοστό του άνθρακα στον ωστενίτη μειώνεται προκειμένου να φτάσει τη μέση χημική σύσταση σε άνθρακα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 15. Αυτό θα έχει σαν αποτέλεσμα να μειωθεί η ενεργότητα του άνθρακα. Σύμφωνα με την εξίσωση (19) η ταχύτητα της διεπιφάνειας μειώνεται σημαντικά και η μετακίνηση της διεπιφάνειας πραγματοποιείται πολύ αργά. Σε αυτό το σημείο ξεκινά η ανακατανομή των στοιχείων αντικατάστασης μέσω της διεπιφάνειας γ/α. Ωστόσο, η διαχυσιμότητα των στοιχείων αντικατάστασης είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μικρότερη από την διαχυσιμότητα του άνθρακα. Επομένως, ο μετασχηματισμός φερρίτη σε ωστενίτη ελέγχεται από την διάχυση του στοιχείου αντικατάστασης [86], [87]. Σε αυτή την περίπτωση, το προφίλ άνθρακα στον ωστενίτη είναι αμελητέο σε σχέση με τον προφίλ του στοιχείου αντικατάστασης που είναι μεγαλύτερο. Η συνθήκη αυτή ονομάζεται Συνθήκη Τοπικής Ισορροπίας και Διαφορισμού (Local Equilibrium Partitioning – LEP/PLE). Ανάλογα με τη σύσταση του χάλυβα ο μετασχηματισμός σε ωστενίτη μπορεί να ξεκινά με NPLE και να συνεχίζεται με PLE. Το σημείο μετάβασης από NPLE/PLE ορίζεται ως το σημείο που η ενεργότητα του άνθρακα είναι μηδέν. Παρουσία σεμενίτη, το σημείο μετάβασης NPLE/PLE ορίζεται ως το σημείο που η ενεργότητα άνθρακα στην διεπιφάνεια θ/γ είναι ίση με την ενεργότητα στην διεπιφάνεια γ/α. Στην πράξη, το σημείο NPLE/PLE είναι το σημείο που σταματά ο μετασχηματισμός [88].



Εικόνα 15: Ισοθερμοκρασιακή τομή του συστήματος Fe – C – Mn στους 700°C. Η γραμμή IC και η γραμμή μηδενικού διαφορισμού έχουν σχεδιαστεί στο διάγραμμα. Οι χημικές συστάσεις C και X δίνονται στο διάγραμμα και είναι πάνω από την γραμμή μηδενικού διαφορισμού. Σε αυτή την περίπτωση, ο μετασχηματισμός συνοδεύεται από ανακατανομή του Mn (συνθήκες LEP) [1].

### 1.1.3. Συνθήκη Παρα – Ισορροπίας

Στα τριμερή συστήματα τα στοιχεία παρεμβολής διαχέονται πιο γρήγορα από ότι τα στοιχεία αντικατάστασης. Επομένως, ο φερρίτης που θα σχηματιστεί θα έχει διαφορετική σύσταση στα στοιχεία παρεμβολής αλλά ίδια σύσταση στα στοιχεία αντικατάστασης [89]. Σε ορισμένες περιπτώσεις ο μετασχηματισμός φερρίτη σε ωστενίτη γίνεται χωρίς διαφορισμό των κραματικών στοιχείων. Ο ωστενίτης, που θα σχηματιστεί θα έχει διαφορετική περιεκτικότητα σε κραματικά στοιχεία, αλλά δεν θα έχει διαφορετική περιεκτικότητα σε σχέση με άλλα. Αυτή η περίπτωση παρατηρήθηκε πρώτη φορά από τον Bowman [89], που έδειξε φερρίτη να έχει την συγκέντρωση του ωστενίτη σε μολυβδένιο (Mo). Ο Hultgren [90] εισήγαγε τον όρο «Παρα – Ισορροπία» για να περιγράψει την διαφορετική ισορροπία, στην οποία ο άνθρακας και τα άλλα



κραματικά στοιχεία δεν επηρεάζονται από την μετακίνηση της διεπιφάνειας. Η συνθήκη «Παρα – Ισορροπίας» χαρακτηρίζεται από την ίδια ενεργότητα σε άνθρακα και την ίδια αναλογία χημικής σύστασης ( $Fe/X$ ) στον ωστενίτη και στον φερρίτη. Ποσοτικά απαιτείται το χημικό δυναμικό του άνθρακα να είναι το ίδιο και στις δύο πλευρές της διεπιφάνειας, ενώ τα χημικά δυναμικά του σιδήρου και του στοιχείου αντικατάστασης έχουν διαφορετικές τιμές. Αντίθετα, το κλάσμα σε mole των στοιχείων αντικατάστασης ( $u_i = N/(N_{Fe} + N_X)$ ) πρέπει να είναι ίσο στον ωστενίτη και στον φερρίτη. Οι εξισώσεις, που χρησιμοποιούνται για να ορίσουν την συνθήκη της Παρα – Ισορροπίας είναι:

$$\begin{cases} \mu_C^a = \mu_C^y \\ \mu_X^y - \mu_X^a = -\frac{X_{Fe}}{X_X} (\mu_{Fe}^y - \mu_{Fe}^a) \end{cases} \quad (20)$$

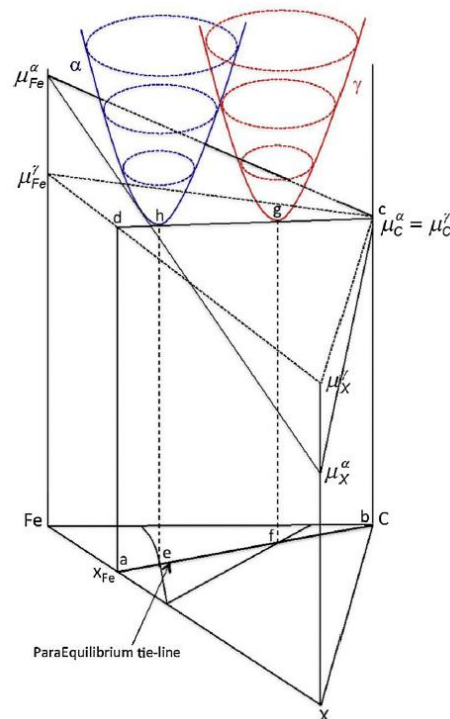
Σε ένα διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας Gibbs η ισοθερμοκρασιακή γραμμή της «Παρα – Ισορροπίας» κατευθύνεται από την γωνία του καθαρού άνθρακα, όπως φαίνεται από την γραμμή ab, όπως φαίνεται στην Εικόνα 16. Η γραμμή ab προκύπτει από την συνθήκη ότι  $u_{Fe} = u_X$  στην διεπιφάνεια α/γ. Η συνθήκη  $\mu_C^a = \mu_C^y$  στην διεπιφάνεια α/γ αναπαριστάται με την γραμμή dc στο ψευδο – διμερές διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας Gibbs στις φάσεις α και γ. Τα σημεία τομής h και g δίνονται από την τομή της γραμμής dc με την ελάχιστη ελεύθερη ενέργεια Gibbs. Το χημικό δυναμικό των Fe και X στον ωστενίτη κάτω από συνθήκες Παρα – Ισορροπίας δίνεται από επίπεδο που είναι εφαπτόμενο στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs και διαπερνά την γραμμή dc. Οι συστάσεις στην διεπιφάνεια σε συνθήκη Παρα – Ισορροπίας κατά την διάρκεια της ανάπτυξης ωστενίτη δίνονται από τα σημεία e και f που αντιστοιχούν σε προβολή των σημείων h και g στην βάση του τριγώνου Fe – C – X. Ο γεωμετρικός τόπος των σημείων e και f ορίζει τα όρια της Παρα – Ισορροπίας.

Στην Εικόνα 17 συγκρίνονται τα διάγράμματα Ισορροπίας και Παρα – Ισορροπίας. Το διάγραμμα Παρα – Ισορροπίας τέμνει τα όρια της Ισορροπίας στην πλευρά Fe – C. Στην πλευρά Fe – X η σύγκλιση της Παρα – Ισορροπίας ως προς την συγκέντρωση στην θερμοκρασία  $T_0$  ορίζεται ως τα σημεία που η ελεύθερη ενέργεια Gibbs είναι ίση στις φάσεις α και γ στο διμερές Fe – X. Τα δύο όρια Παρα – Ισορροπίας των φάσεων α και γ είναι εντός της ισορροπίας όπως έχει διατυπωθεί από τον Hillert [73].

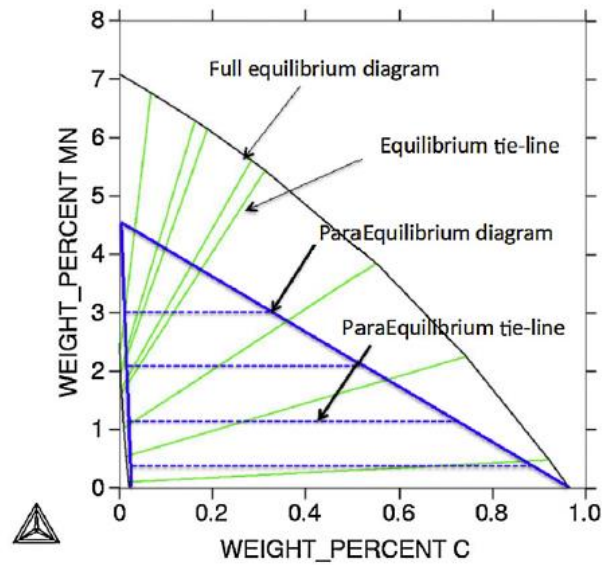
Η ανάπτυξη με μηχανισμό Παρα – Ισορροπίας θεωρείται ως παγίδευση των διαλυτών κραματικών στοιχείων στο πλέγμα του σιδήρου με τα υπόλοιπα στοιχεία αντικατάστασης. Η κεντρική ιδέα πίσω από την παγίδευση των κραματικών στοιχείων

είναι ότι η ταχύτητα μετακίνησης της διεπιφάνειας είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα της διάχυσης με αποτέλεσμα τα κραματικά στοιχεία να παραμένουν πίσω από την μετακινούμενη διεπιφάνεια και να παγιδεύονται. Η έκταση της παγίδευσης των κραματικών στοιχείων ορίζεται από το μέγεθος της ταχύτητας μετακίνησης της διεπιφάνειας ως προς την ταχύτητα διάχυσης των κραματικών στοιχείων. Για να ισχύουν συνθήκες Παρα – Ισορροπίας πρέπει η ταχύτητα μετακίνησης της διεπιφάνειας να είναι αρκετά μεγαλύτερη από την ταχύτητα διάχυσης των κραματικών στοιχείων [91], [92]. Τα προφίλ άνθρακα και στοιχείων αντικατάστασης στην διεπιφάνεια γ/α σε συνθήκη Παρα – Ισορροπίας δίνονται στην Εικόνα 18.

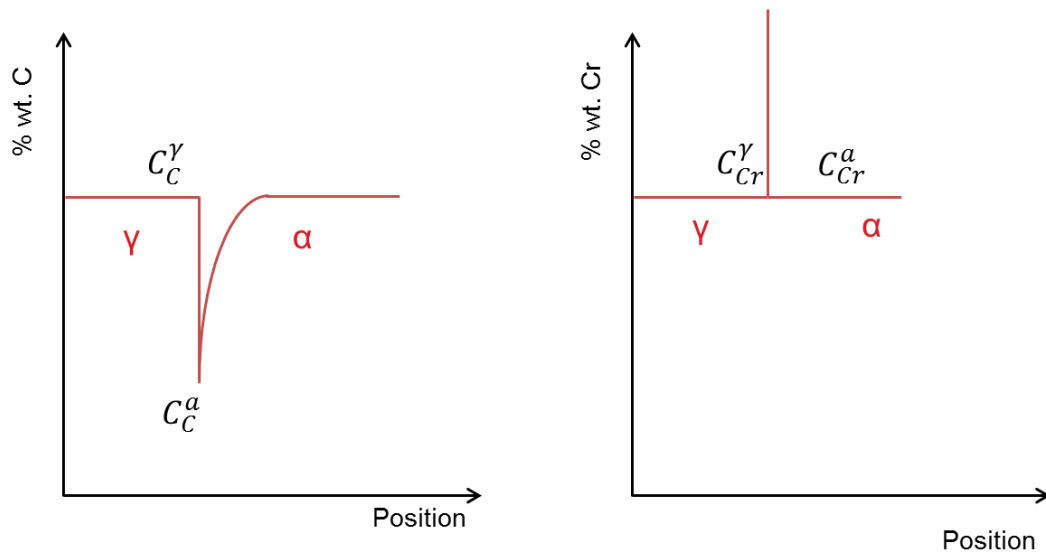
Κατά τη διάρκεια ισοθερμοκρασιακού μετασχηματισμού φερρίτη σε ωστενίτη στη διεπιφάνεια είναι δυνατή η μετάβαση από συνθήκες Παρα – Ισορροπίας σε συνθήκες Τοπικής Ισορροπίας Μερικού Διαφορισμού και τελικά σε συνθήκες Τοπικής Ισορροπίας καθώς η ταχύτητα της διεπιφάνειας μειώνεται [93]. Τα Μεταβατικά Μοντέλα (Transition Models) χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν αυτή την μετάβαση και είναι: Το μοντέλο «Solute Drag» και το μοντέλο της Ελεύθερης Μετάβασης (Dissipation – free Transition Model). Στην παρούσα εργασία θα γίνει αναφορά στο μοντέλο «Solute Drag».



Εικόνα 16: Σχηματική αναπαράσταση των συνθηκών Παρα – Ισορροπίας. Ο κάθετος άξονας αναπαριστά την ελεύθερη ενέργεια Gibbs [1].



Εικόνα 17: Ισοθερμοκρασιακή τομή του συστήματος Fe – C – Mn στους 700°C όπου συγκρίνονται ισοθερμοκρασιακές γραμμές Ισορροπίας και Παρα – Ισορροπίας [1].



Εικόνα 18: Σχηματική αναπαράσταση των προφίλ συγκεντρώσεων για άνθρακα και στοιχείο αντικατάστασης (π.χ. Cr) κατά τον μετασχηματισμό φερριτή σε ωσθενίτη σε συνθήκες Παρα – Ισορροπίας [92].

### I.1.5. Μοντέλο Solute Drag

Το φαινόμενο του «Solute Drag» αρχικά αναπτύχθηκε από τους Cahn [94], Lucke και Stuwe [95] και εξαρτάται από το διαφορισμό στις μετακινούμενες διεπιφάνειες. Πρακτικά αναφέρεται στη δέσμευση των ατόμων στη μετακινούμενη διεπιφάνεια. Ο Hillert [66] διατύπωσε μια διαφορετική προσέγγιση υποστηρίζοντας ότι η ενέργεια, που πρέπει να δοθεί στη μετακινούμενη διεπιφάνεια για να ξεπεραστεί το φαινόμενο «solute drag», πρέπει να προκύψει από την διάχυση των διαλελυμένων στοιχείων ως αποτέλεσμα της μετακινούμενης διεπιφάνειας. Αυτή η προσέγγιση έχει επεκταθεί στις μετακινούμενες διεπιφάνειες σε μετασχηματισμούς φάσης, που δεν έχουν διαφορισμό (partitionless). Το μοντέλο του Hillert [66] θεωρεί ότι οι ιδιότητες της διεπιφάνειας είναι σταθερές κατά το πάχος της διεπιφάνειας. Αυτή η θεώρηση αργότερα αναθεωρήθηκε από την δουλειά των Sundman και Hillert [96] που διατύπωσαν ότι υπάρχει συνεχής αλλαγή των ιδιοτήτων στην διεπιφάνεια.

Οι δυο προσεγγίσεις δίνουν το ίδιο αποτέλεσμα αν το φαινόμενο «solute drag» συγκριθεί με την κινούσα δύναμη (driving force) στη διεπιφάνεια συμπεριλαμβανομένης και της κορυφής κοντά στη μετακινούμενη διεπιφάνεια. Ένα χαρακτηριστικό της επίδρασης των κραματικών στην διεπιφάνεια είναι ότι μπορεί να γίνει ταυτόχρονα διαφορισμός του άνθρακα και κάποιου κραματικού στοιχείου στα όρια κόκκου, αν αυτό το στοιχείο έχει μεγάλη χημική συγγένεια με τον άνθρακα. Τότε η μετακίνηση των ορίων κόκκου εμποδίζεται σημαντικά. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται «solute drag like effect» (SDLE) [97], [98], [99] όπως φαίνεται στην Εικόνα 19.

Οι Purdy και Brechet [100] επέκτειναν το μοντέλο του Cahn [94] στο σύστημα Fe – C – X. Ωστόσο ο Hillert [101] διατύπωσε ότι το μοντέλο των Purdy και Brechet μπορεί να προβλέψει δύναμη όταν η ταχύτητα μετακίνησης του ορίου είναι μηδέν και όταν η ολοκλήρωση δεν επεκτείνεται πέρα από την κορύφωση της διάχυσης στην μήτρα. Το μέγεθος του σφάλματος εξαρτάται από την διαφορά της ελεύθερης ενέργειας από τα διαλελυμένα άτομα μεταξύ φερρίτη και ωστενίτη και της ελεύθερης ενέργειας του ορίου γ/α. Οι Odqvist κ.ά. [102] ανέπτυξαν το πρώτο συνεχές μοντέλο για να περιγράψουν τη μετάβαση από τις συνθήκες Παρά – Ισορροπίας (PE) στις συνθήκες Τοπικής Ισορροπίας με Αμελητέο Διαφορισμό (LENP). Σε αυτό το μοντέλο, μια μεγάλη περιοχή διεπιφάνειας λαμβάνεται μεταξύ φερρίτη και ωστενίτη, εντός της οποίας οι θερμοδυναμικές ιδιότητες ποικίλλουν συνεχώς από εκείνες του φερρίτη σε αυτές του ωστενίτη. Κατά συνέπεια, δημιουργείται προφίλ χημικού δυναμικού και

αναμένεται ροή ατόμων εντός της διεπιφάνειας. Ο πυρήνας του μοντέλου βασίζεται στην τοπική ενέργεια ισορροπίας σε όλη τη διεπιφάνεια μεταξύ της συνολικής κινούμενης δύναμης  $D_m$  και τη συνολική συνεισφορά της ενέργειας Gibbs λόγω της τριβής  $\Delta G_k^m$  και της διάχυσης λόγω μετακίνησης της διεπιφάνειας (trans – interface diffusion)  $\Delta G_k^{diff}$ .

Η ολική χημική κινούμενη ενέργεια δίνεται από τον τύπο (21)

$$D_m = u_{Fe}^0 [\mu_{Fe}^y(u_k^0, a_C^a) - \mu_{Fe}^a(u_k^0, a_C^a)] + u_k^0 [\mu_k^y(u_k^0, a_C^a) - \mu_k^a(u_k^0, a_C^a)] \quad (21)$$

όπου  $u_k^0$  είναι οι αρχικές συστάσεις των στοιχείων αντικατάστασης και  $a_C^a$  είναι η ενεργότητα του άνθρακα που θεωρείται σταθερή. Η ακόλουθη έκφραση (22) χρησιμοποιείται κάτω από σταθερές συνθήκες όπου το  $\Delta G_k^{diff}$

$$\Delta G_k^{diff} = - \int (u_k - u_k^0) \left( \frac{d(\mu_k - \mu_{Fe})}{dz} \right) dz \quad (22)$$

Οι εξισώσεις (21) και (22) υπολογίστηκαν στην περιοχή της διεπιφάνειας και της κορυφής μπροστά από την διεπιφάνεια.

Υπό σταθερές συνθήκες ισχύει η σχέση (23)

$$\frac{v}{V_m} (u_k - u_k^0) = J_k \quad (23)$$

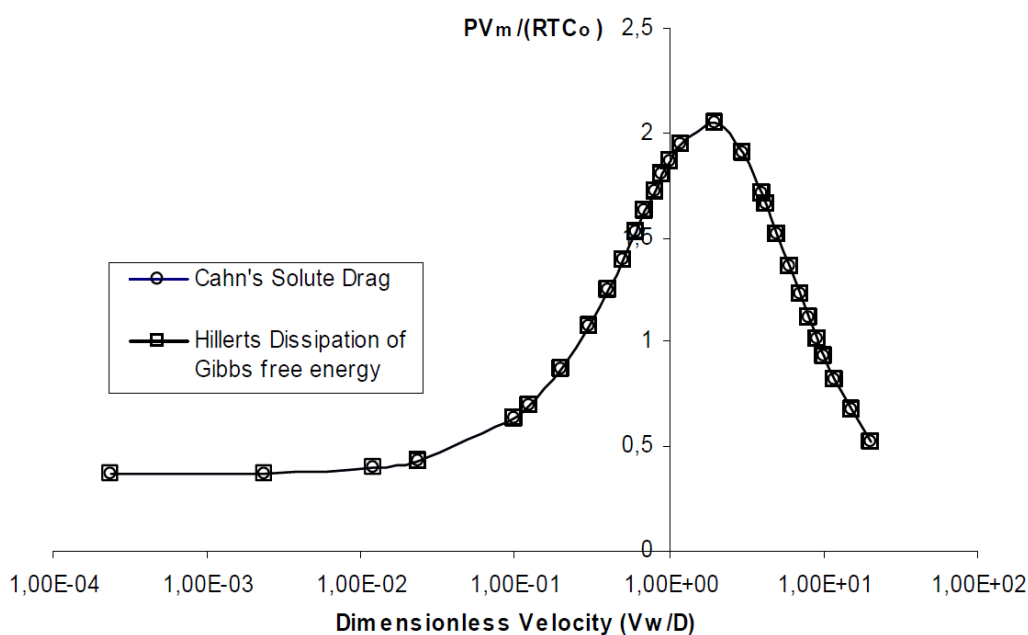
Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (22) και (23) η ελεύθερη ενέργεια Gibbs διατυπώνεται από τη σχέση (24).

$$\Delta G_k^{diff} = - \frac{V_m}{v} \int J_k \left[ \frac{d(\mu_k - \mu_{Fe})}{dz} \right] dz \quad (24)$$

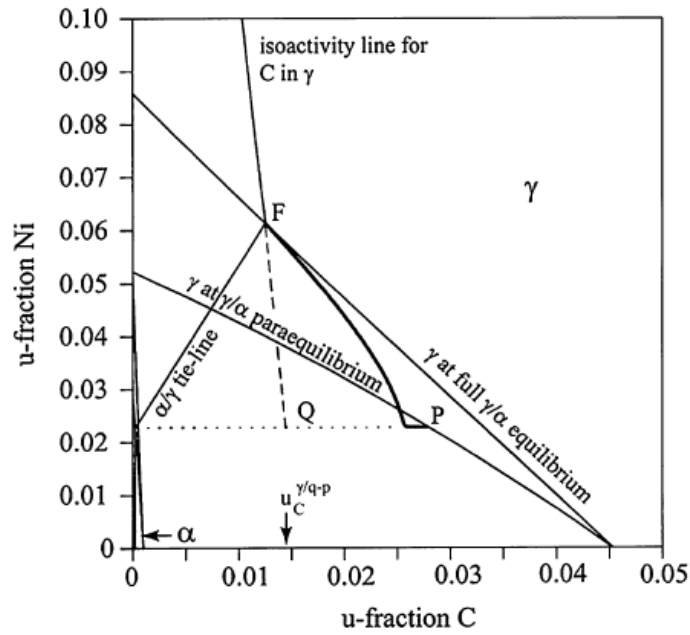
όπου  $J_k$  είναι η ροή στην διεπιφάνεια που σχετίζεται με διαχυσιμότητα εντός της διεπιφάνειας.

Οι Odqvist κ.α. [102] πρόβλεψαν ότι η ανάπτυξη μέσω μηχανισμού solute drag πρέπει να μεταβεί σε ανάπτυξη με διαφορισμό κοντά στο όριο της Παρα – Ισορροπίας, όπως φαίνεται στην Εικόνα 20. Οι Zurub κ.α. [103] εμπνευσμένοι από την δουλειά των Odqvist κ.α. [102] παρουσίασαν ένα μοντέλο που λαμβάνει υπόψη τα «άλματα» των στοιχείων αντικατάστασης για την μεταφορά τους μέσω της διεπιφάνειας, την ελεύθερη ενέργεια Gibbs που σχετίζεται με τα προφίλ των κραματικών στοιχείων στην διεπιφάνεια και την ενέργεια που δεσμεύει τα κραματικά

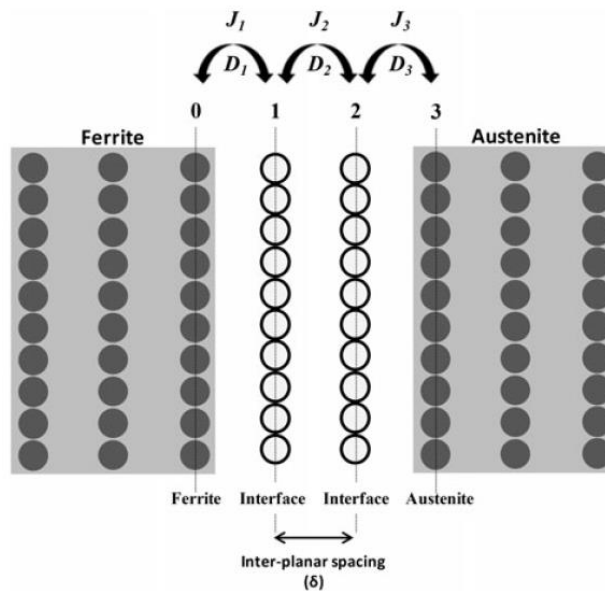
στοιχεία στην διεπιφάνεια και είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας. Οι συχνότητες των αλμάτων διάχυσης εντός της διεπιφάνειας προέρχονται από δεδομένα του όγκου διάχυσης της μητρικής φάσης, όπως φαίνεται στην Εικόνα 21. Τα στοιχεία παρεμβολής, όπως ο άνθρακας, που διαχέονται γρήγορα, θεωρούνται ότι είναι σε συνθήκες τοπικής ισορροπίας. Το μοντέλο έχει χρησιμοποιηθεί στον μετασχηματισμό φερρίτη και στην κινητική απανθράκωσης των συστημάτων Fe – C – Ni, Fe – C – Mn, Fe – C – Mo. Το μοντέλο υπολογίζει επιτυχημένα την συγκέντρωση των κραματικών στοιχείων και το μέγεθος του φερρίτη που σχηματίστηκε. Το μοντέλο των Zurob κ.α. [103], ομοίως με το μοντέλο των Odqvist κ.α. [102], συσχετίζει τον όρο της ελεύθερης ενέργειας Gibbs με την μεταφορά μάζας, έτσι ώστε να συσσωρευτούν κραματικά στοιχεία στη διεπιφάνεια. Η συνεισφορά της ελεύθερης ενέργειας προκύπτει από την απόκλιση από την τοπική ισορροπία στην διεπιφάνεια. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα όταν η ταχύτητα της διεπιφάνειας γίνεται μηδέν να ισχύουν συνθήκες LENP.



Εικόνα 19: Μοντέλο solute drag του Cahn [94] και των Hillert [66], [96] για την συνεισφορά της ελεύθερης ενέργειας Gibbs συναρτήσει της ταχύτητας μετακίνησης της διεπιφάνειας [104].



Εικόνα 20: Εφαρμογή του μοντέλου των Odqvist κ.α. [102] στο σύστημα Fe – C – Ni στους 700°C. Η γραμμή PF δείχνει ότι μπορεί να γίνει μετάβαση στις συνθήκες από LENP σε PE.



Εικόνα 21: Μοντέλο διεπιφάνειας που περιγράφει τον μηχανισμό solute drag με την διαχυσιμότητα των διαφορετικών στοιχείων ( $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$ ) και την ροή ( $J_1$ ,  $J_2$ ,  $J_3$ ) τους με άλματα στα επίπεδα ατόμων (0, 1, 2, 3) εντός της διεπιφάνειας [103].

## 1.2. Μαρτενσιτικός Μετασχηματισμός

Ως μαρτενσίτης (α') αναφέρεται το μικρογραφικό συστατικό με υψηλή αντοχή και χαμηλή ολκιμότητα που προκύπτει από την βαφή σε νερό, δηλαδή την ταχεία απόψυξη. Οι μαρτενσιτικοί μετασχηματισμοί αφορούν σε μετασχηματισμούς σε στερεά κατάσταση και διακρίνονται από τους διαχυσιακούς μετασχηματισμούς τόσο στο επίπεδο κινητικής όσο και στο επίπεδο δομής. Σε επίπεδο κινητικής, είναι ανεξάρτητοι της διάχυσης και οι κρύσταλλοι της νέας φάσης αναπτύσσονται κατά ένα σχεδόν ακαριαίο τρόπο στο εσωτερικό ορισμένων σημείων του συνολικού όγκου και σύμφωνα με ορισμένες διευθύνσεις της αρχικής φάσης. Σε επίπεδο δομής, διακρίνονται από την ύπαρξη μιας σχέσης προσανατολισμού μεταξύ της αρχικής και τελικής φάσης [13].

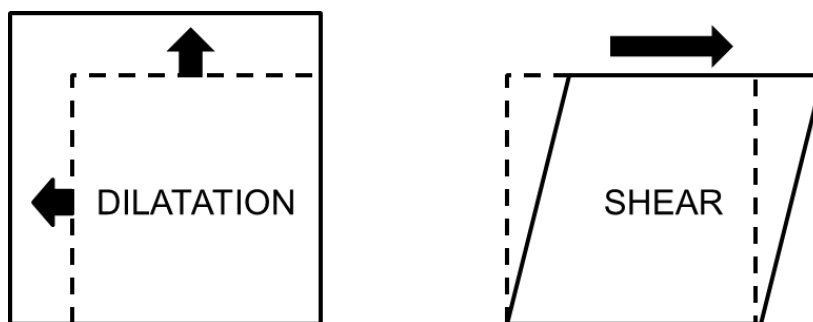
### 1.2.1 Μη Διαχυσιακή Φύση

Ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός χαρακτηρίζεται ως μη διαχυσιακός, από παραμόρφωση του πλέγματος και ως διατμητικός που πραγματοποιείται μέσω πυρηνοποίησης και ανάπτυξης [105].

Η μη – διαχυσιακή φύση του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού υποδηλώνει ότι τα άτομα μπορούν να μετατοπιστούν, κατά την διάρκεια του μετασχηματισμού, σε απόσταση μικρότερη από την απόσταση μεταξύ των ατόμων, αλλά οποιαδήποτε ανακατανομή μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα ή διαμέσου της διεπιφάνειας α'/γ, απαγορεύεται [106]. Επιπλέον, υποδηλώνει ότι φαινόμενα διάχυσης δεν ελέγχουν το ρυθμό του μετασχηματισμού.

Η παραμόρφωση του πλέγματος περιγράφει τον τύπο των μετατοπίσεων των ατόμων που διέπουν τον μαρτενσιτικό μετασχηματισμό. Η μετατόπιση των ατόμων μπορεί να γίνει εντός της μοναδιαίας κυψελίδας ή μπορεί να την παραμορφώσει και να δημιουργήσει μια νέα κρυσταλλική δομή. Η παραμόρφωση του πλέγματος χαρακτηρίζεται από διαστολή, που συνοδεύεται από αλλαγή στον όγκο και διάτμηση, που περιγράφει την αλλαγή στη δομή (Εικόνα 22). Η παραμόρφωση λόγω διάτμησης χαρακτηρίζει το μεγαλύτερο μέρος της παραμόρφωσης του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού [107].





Εικόνα 22: Περιγραφή της παραμόρφωσης του πλέγματος με διαστολή και στην συνέχεια με διάτμηση [108].

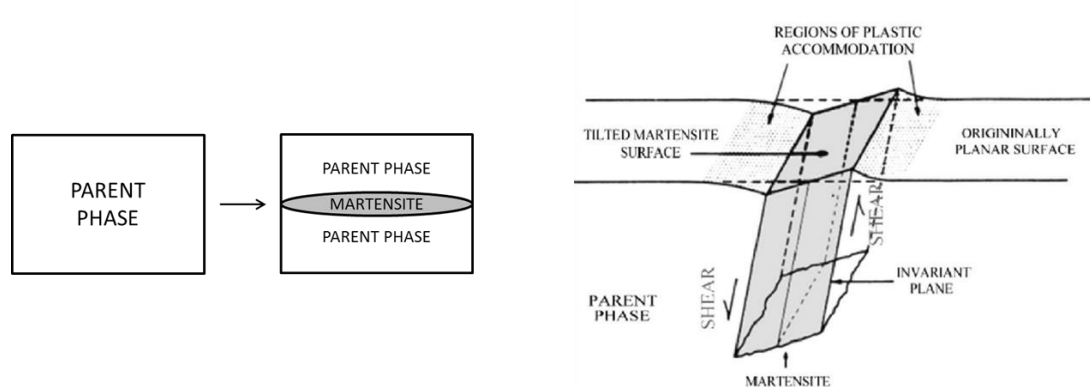
Ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός έχει τρία κύρια χαρακτηριστικά που καθορίζουν την μη – διαχυσιακή φύση. Πρώτον, ο μαρτενσίτης σχηματίζεται σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, όπου η κινητική των ατόμων είναι τόσο χαμηλή, που η διάχυση των ατόμων στην κλίμακα του χρόνου είναι πρακτικά αδύνατη [109]. Δεύτερον, η ταχύτητα μετακίνησης της διεπιφάνειας ωστενίτη/μαρτενσίτη πλησιάζει την ταχύτητα του ήχου στο υλικό, που είναι τάξεις μεγέθους πιο γρήγορη από την ταχύτητα μετακίνησης της διεπιφάνειας λόγω διάχυσης [110]. Τρίτον, η χημική σύσταση της νέας φάσης είναι ίδια με την χημική σύσταση της μητρικής φάσης.

Ορισμένοι ερευνητές [107] χαρακτηρίζουν τον μαρτενσιτικό μετασχηματισμό και ως *στρατιωτικό*, καθώς υπάρχει άμεση συνάφεια μεταξύ των θέσεων των ατόμων του μαρτενσίτη και του ωστενίτη, δηλαδή κάθε άτομο μπορεί να συσχετιστεί με την αρχική του θέση. Συνεπώς, ο μετασχηματισμός πραγματοποιείται με συντονισμένη κίνηση των ατόμων.

Ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός σχετίζεται με μακροσκοπική αλλαγή στο σχήμα λόγω της παραμόρφωσης του μετασχηματισμού (Εικόνα 23). Η παραμόρφωση είναι ανεξάρτητη επιπέδου (plane invariant) δηλαδή η διεπιφάνεια μεταξύ της παραγόμενης φάσης και της μητρικής φάσης είναι μακροσκοπικά μη – παραμορφωμένη και μη – περιστρεφόμενη. Αυτό το επίπεδο χαρακτηρίζεται ως πάγιο επίπεδο (habit plane) και χαρακτηρίζει την μαρτενσιτική δομή. Κάτω από αβίαστες συνθήκες, η μετατόπιση λόγω διάτμησης του υλικού γίνεται παράλληλα στο πάγιο επίπεδο, ενώ η διαστολή λαμβάνει χώρα σε κατεύθυνση κάθετη σε αυτό το επίπεδο. Η παραμόρφωση του μετασχηματισμού αντισταθμίζεται από την παρουσία του μητρικού υλικού. Επειδή η παραμόρφωση του μετασχηματισμού είναι πολύ υψηλή για ελαστικές τάσεις, μηχανισμοί παραμόρφωσης του μαρτενσίτη αρχίζουν να

ενεργοποιούνται για να μειώσουν την ελαστική ενέργεια παραμόρφωσης του συστήματος [111].

Ο μαρτενσίτης σχηματίζεται είτε σε πλακίδια είτε σε βελόνες. Στις δύο περιπτώσεις, ο μετασχηματισμός διατηρεί το πάγιο επίπεδο, αλλά χάνει τον παραλληλισμό μεταξύ του πάγιου επιπέδου και της διεύθυνσης διάτμησης [112]. Το πάγιο επίπεδο ορίζεται ως η μέση του επιπέδου της μαρτενσιτικής φάσης ή ως την διεπιφάνεια μεταξύ της παραγόμενης φάσης και της μητρικής [113]. Στην επίπεδη επιφάνεια, η μακροσκοπική παραμόρφωση εμφανίζεται με την μορφή της «ανακούφισης» της διεπιφάνειας. Η παραμόρφωση του μετασχηματισμού συνοδεύεται με διάτμηση παράλληλη στο μη – παραμορφωμένο και μη περιστρεφόμενο επίπεδο και καταλήγει σε κλίση της επιφάνειας. Η διαστολή που συνοδεύει τον μετασχηματισμό οδηγείται στην μήτρα που δεν έχει μετασχηματιστεί [113].



Εικόνα 23: Σχηματική αναπαράσταση της αλλαγής της δομής κατά τον μαρτενσιτικό μετασχηματισμό [108].

Η συνθήκη, που υποστηρίζει ότι ο μαρτενσίτης σχηματίζεται αθερμικά, υποδεικνύει ότι η διεπιφάνεια μεταξύ του μαρτενσίτη και ωστενίτη πρέπει να κινείται συντηρητικά κατά την διάρκεια του μετασχηματισμού. Δηλαδή, η διεπιφάνεια πρέπει να είναι ολισθηρή και συνεκτική ή ημι – συνεκτική. Σύμφωνα με την πηγή [108], προκειμένου η διεπιφάνεια να κινείται συντηρητικά, πρέπει να υπάρχει τουλάχιστον μια αμεταβλητή γραμμή (invariant line) στη διεπιφάνεια που παραμένει μη παραμορφωμένη και μη περιστρεφόμενη κατά την διαδικασία του μετασχηματισμού. Οι επίπεδες συνεκτικές διεπιφάνειες απαιτούν τουλάχιστον δύο μη παράλληλες αμετάβλητες γραμμές, που μετακινούνται συντηρητικά.

### 1.2.1 Κρυσταλλογραφικός Προσανατολισμός Μαρτενσίτη/Ωστενίτη

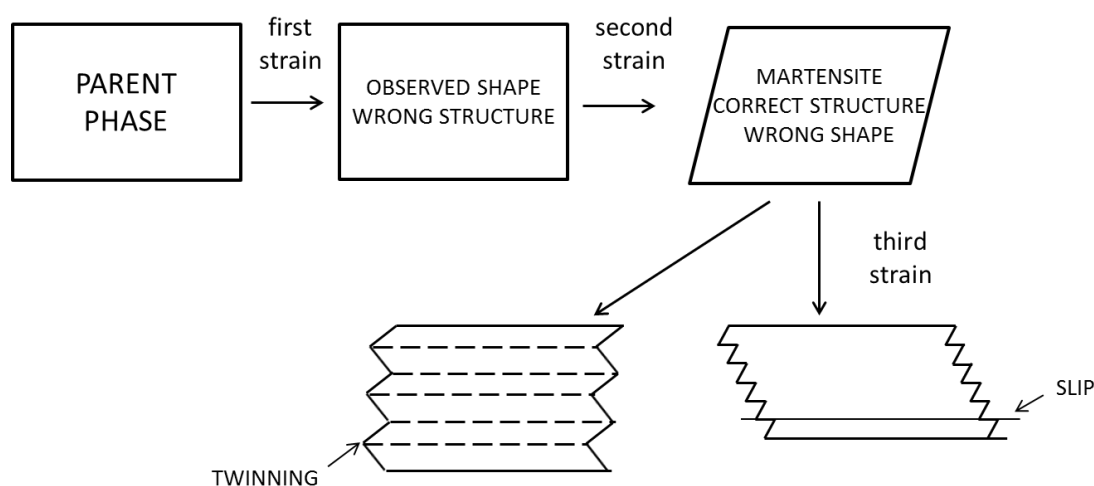
Η κρυσταλλική δομή του μαρτενσίτη έχει συγκεκριμένο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό με τη μητρική φάση. Ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός περιορίζει την ανάπτυξη της παραγόμενης φάσης σε μια περιοχή, όπου το κρυσταλλικό πλέγμα της μητρικής φάσης παραμένει προσανατολισμένο σε συγκεκριμένη διεύθυνση. Συνεπώς, η ανάπτυξη του πλακιδίου μαρτενσίτη περιορίζεται σε έναν κόκκο της μητρικής φάσης. Ομοίως, περιοχές παραμορφωμένες πλαστικά σχετίζονται με μεγάλες αλλαγές στον προσανατολισμό του κρυσταλλικού πλέγματος του ωστενίτη και περιορίζουν τις διαστάσεις του πλακιδίου μαρτενσίτη [114]. Ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός εκφράζεται ως παράλληλα κρυσταλλικά επίπεδα και παράλληλες κρυσταλλικές διευθύνσεις εντός αυτών των επιπέδων. Ο Πίνακας 1 παρουσιάζει τις συνήθεις σχέσεις προσανατολισμού μεταξύ (ωστενίτη) FCC και μαρτενσίτη (BCT). Οι σχέσεις προσανατολισμού (Πίνακας 1) αντιστοιχούν σε παράλληλα πακέτα επιπέδων και διευθύνσεις εντός των επιπέδων της μητρικής φάσης και της παραγόμενης φάσης. Πιο συγκεκριμένα, ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός N – W εκφράζεται και ως  $(111)_\gamma // (011)_\alpha'$  και  $[\bar{1}01]_\gamma$  με κλίση  $5.3^\circ$  από την  $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$  ως προς το επίπεδο  $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$ . Ένας τρίτος προσανατολισμός, Greninger – Troiano (G – T) [115] έχει προταθεί και αναπαριστά μια ενδιάμεση κατάσταση μεταξύ των προσανατολισμών K – S και N – W με το επίπεδο  $(111)_\gamma$  με κλίση  $0.2^\circ$  από το επίπεδο  $(011)_\alpha'$  και το επίπεδο  $[\bar{1}01]_\gamma$  με κλίση  $2.5^\circ$  από το επίπεδο  $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$  προς το επίπεδο  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{\alpha'}$ .

Πίνακας 1: Οι κύριες σχέσεις προσανατολισμού μεταξύ ωστενίτη (FCC) και μαρτενσίτη (BCT)

Kurdjumov – Sachs (K – S) [116]	$(111)_\gamma // (011)_\alpha'$ , $[\bar{1}01]_\gamma // [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$
Nishiyama – Wasserman (N – W) [117], [118]	$(111)_\gamma // (011)_\alpha'$ , $[\bar{1}\bar{1}2]_\gamma // [0\bar{1}1]_{\alpha'}$

Προκειμένου να εξηγηθεί η κρυσταλλική δομή του μαρτενσίτη έχει αναπτυχθεί η Φαινομενολογική Θεωρία της Κρυσταλλογραφίας του Μαρτενσίτη (Phenomenological Theory of the Martensite Crystallography, PTMC), που περιλαμβάνει τρεις μαθηματικές περιγραφές [119]. Με την πρώτη περιγραφή περιγράφεται η μετατόπιση των ατόμων, που συνθέτει την σωστή μορφή της μαρτενσιτικής μονάδας, αλλά όχι την αλλαγή της κρυσταλλογραφικής δομής του ωστενίτη σε μαρτενσίτη. Η δεύτερη μαθηματική περιγραφή περιλαμβάνει τον μετασχηματισμό του κρυσταλλικού πλέγματος, αλλά αλλάζει την μορφή του μαρτενσίτη. Η τρίτη μαθηματική περιγραφή

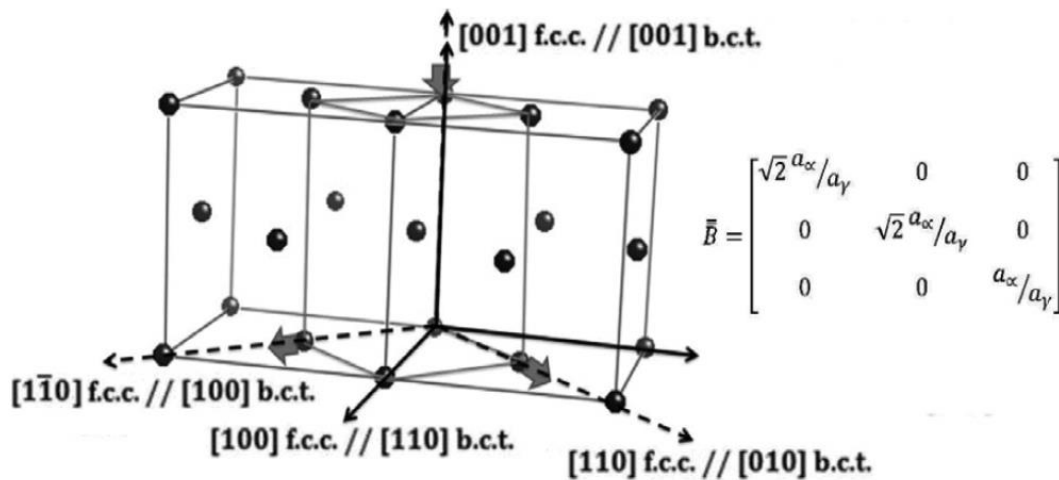
περιέχει την κρυσταλλική δομή του μαρτενσίτη, αλλά εισαγάγει την παραμόρφωση της κρυσταλλικής δομής προκειμένου να ανακτηθεί η μορφή της μαρτενσιτικής μονάδας. Η τρίτη μαθηματική περιγραφή προέρχεται από τις τοπικές μετατοπίσεις που εξισορροπούν την διάτμηση, που προέρχεται από τον μετασχηματισμό αλλά αφήνουν τον κρυσταλλικό πλέγμα συνεχές και χωρίς παραμόρφωση. Αυτό είναι πιθανό είτε με την σχετική μετακίνηση των σειρών των ατόμων μέσω ολίσθησης ή σχηματισμό διδυμίων. Στην Εικόνα 24 γίνεται γραφική αναπαράσταση του μοντέλου PTMC.



Εικόνα 24: Σχηματική αναπαράσταση των τριών μαθηματικών περιγραφών του μοντέλου PTMC [120].

Το μοντέλο PTMC χρησιμοποιείται για την κατανόηση της κρυσταλλογραφίας του μετασχηματισμού FCC σε (BCC/BCT). Αυτή η δουλειά ονομάζεται παραμόρφωση Bain και καθορίζει την παραμόρφωση του πλέγματος [121]. Πριν ξεκινήσει ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός τα άτομα άνθρακα είναι διαλελυμένα στο πλέγμα FCC του ωστενίτη. Τα άτομα του άνθρακα είναι περίπου 40% μικρότερα σε διάμετρο από τα άτομα του σιδήρου και έτσι είναι δυνατό να συμπιεστούν στο μεσοδιάστημα μεταξύ των ατόμων του σιδήρου και να σχηματίσουν στερεό διάλυμα παρεμβολής. Η διαδικασία της βαφής είναι τόσο ακαριαία, ώστε τα άτομα του άνθρακα «παγώνουν» και παραμένουν ακίνητα στη θέση τους. Ο μαρτενσίτης γίνεται υπερκορεσμένος σε άνθρακα, τα άτομα του οποίου δημιουργούν χώρο μεταξύ τους παραμορφώνοντας το πλέγμα κατά μήκος μιας διάστασης των διευθύνσεων του κύβου, της διάστασης  $c$ , δημιουργώντας μια χωροκεντρομένη τετραγωνική κυψελίδα. Ο μηχανισμός του Bain απεικονίζεται σχηματικά στην Εικόνα 25. Ωστόσο, ο μηχανισμός του Bain

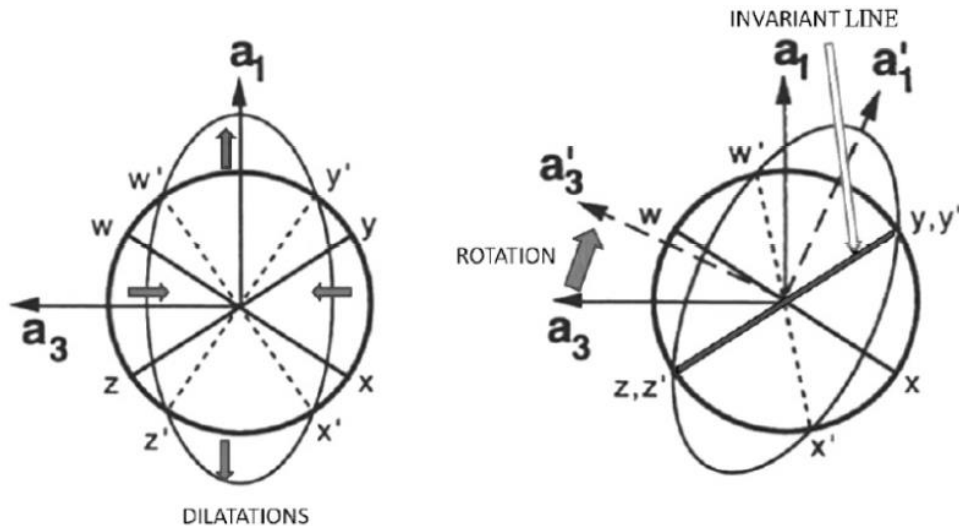
αποτυγχάνει να προβλέψει τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό μεταξύ ωστενίτη και μαρτενσίτη.



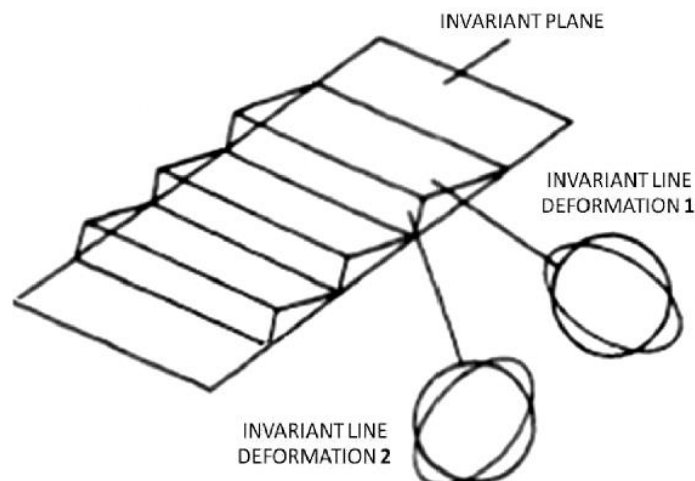
Εικόνα 25: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού Bain στον μετασχηματισμό FCC σε (BCC/BCT). Σύμφωνα με τον μηχανισμό του Bain η κρυσταλλική δομή FCC μπορεί να περιγραφεί ως BCT από μια διαφορετική οπτική γωνία. Η κρυσταλλική δομή FCC/BCT μετασχηματίζεται σε BCC μέσω σύνθλιψης κατά μήκος της κρυσταλλογραφικής σχέσης  $[001]_{\text{FCC}} // [001]_{\text{BCT}}$  και δύο διαστολών κατά μήκος στις κρυσταλλογραφικές σχέσεις  $[1\bar{1}0]_{\text{FCC}} // [100]_{\text{BCT}}$  και  $[100]_{\text{FCC}} // [010]_{\text{BCT}}$  αντίστοιχα. Το πλέγμα  $\bar{B}$  περιγράφει την μετατόπιση των ατόμων με τα  $a_\gamma$  και  $a_\alpha$  να είναι οι ακμές των κυβικών κρυσταλλικών συστημάτων του FCC και BCC αντίστοιχα [122].

Ο Frank [123] πρότεινε ότι ο σχηματισμός του μαρτενσίτη έχει σαν αποτέλεσμα την παραμόρφωση του πλέγματος, όπως περιγράφεται από τον μηχανισμό του Bain [121] και συνοδεύεται από περιστροφή του κρυσταλλικού πλέγματος. Στην παρούσα περιγραφή, η περιστροφή του κρυσταλλικού πλέγματος είναι απαραίτητη για την μαθηματική περιγραφή του παγίου επιπέδου (habit plane) μεταξύ μαρτενσίτη και ωστενίτη, το οποίο περιγράφεται από μία σφαίρα, η οποία υπόκεινται σε δυο μαθηματικές λειτουργίες: διαστολή της σφαίρας μέχρι να γίνει έλλειψη και περιστροφή της έλλειψης (Εικόνα 26). Η σφαίρα αναπαριστά το κρυσταλλικό πλέγμα FCC, ενώ η έλλειψη αναπαριστά την κρυσταλλική δομή BCT. Αυτές οι δύο μαθηματικές περιγραφές είναι αρκετές για να προβλέψουν την ακριβή σχέση προσανατολισμού μεταξύ ωστενίτη και μαρτενσίτη, αλλά δεν περιγράφει ακριβώς την κρυσταλλική δομή του μαρτενσίτη. Στην πραγματικότητα ο μετασχηματισμός περιλαμβάνει ένα αμετάβλητο επίπεδο, το οποίο δεν παρατηρείται από την Εικόνα

26. Αν στο μοντέλο PTMC αναγνωρισθεί ο μηχανισμός Bain, η μακροσκοπική αλλαγή της δομής του υλικού και εισαχθούν μια σειρά από τοπικές μετατοπίσεις ατόμων ως αναγκαία προϋπόθεση για να πραγματοποιηθεί ο μετασχηματισμός τότε μπορεί να περιγραφεί μαθηματικά το πάγιο επίπεδο όπως αποτυπώνεται στην Εικόνα 27 [124].



Εικόνα 26: Γραφική αναπαράσταση του παγίου επιπέδου μέσα από το μαθηματικό μοντέλο [123]. Η διαστολή μετατρέπει την σφαίρα σε έλλειψη ωστόσο δεν αφήνει κάποια αμεταβλητή γραμμή (invariant line). Με την περιστροφή, η έλλειψη επιστρέφει στην αρχική της θέση και η συνθήκη της αμετάβλητης γραμμής ικανοποιείται. Η συνθήκη του παγίου επιπέδου δεν μπορεί να ικανοποιηθεί [122].



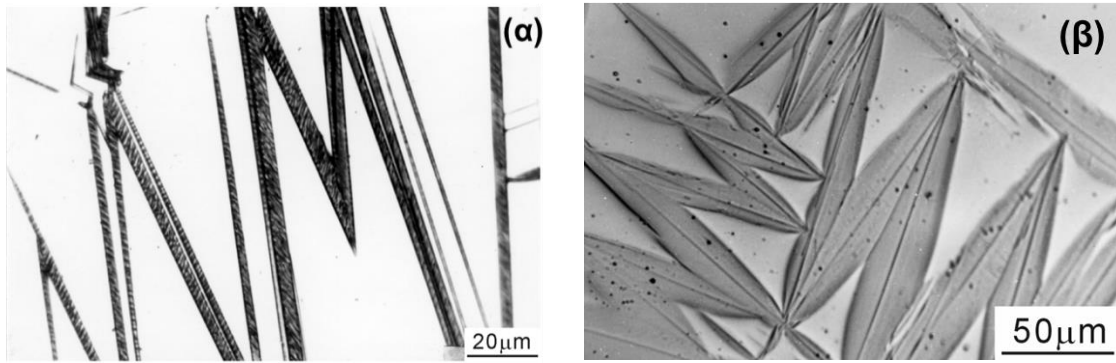
Εικόνα 27: Σειρά από τοπικές παραμορφώσεις αμετάβλητων γραμμών που καταλήγουν μακροσκοπικά σε πάγιο επίπεδο [122].

## 1.2.2 Μορφολογία του Μαρτενσιτικού Μετασχηματισμού

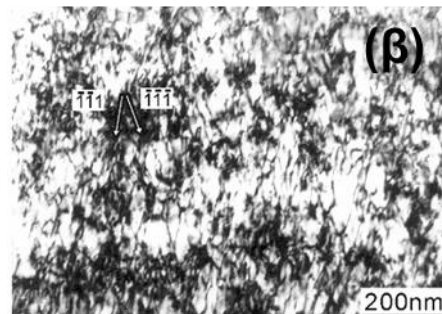
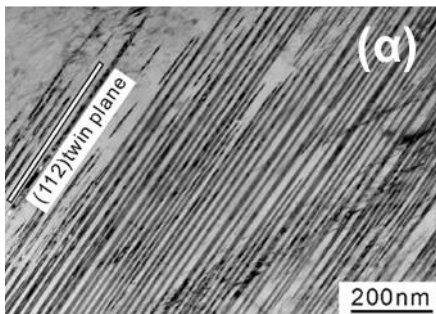
Με με τον όρο μορφολογία του μαρτενσίτη περιγράφεται το σχήμα των μαρτενσιτικών δομών (units). Τα χαρακτηριστικά του μαρτενσίτη περιγράφονται με όρους του επιπέδου συνήθειας, μορφολογίας και της εσωτερικής δομής. Η μορφολογία του μαρτενσίτη μπορεί να είναι βελονοειδής (plate martensite), πλακοειδής (lath martensite), ή φακοειδής (lenticular martensite). Η βελονοειδής μορφολογία δείχνει ότι η δομή της μαρτενσιτικής μονάδας επεκτείνεται κατά μήκος του παγίου επιπέδου μέχρι να συναντήσει κάποια ασυνέχεια στο κρυσταλλικό πλέγμα, π.χ. όριο κόκκου ωστενίτη, διδυμίες ή άλλη μονάδα μαρτενσίτη, ενώ το πάχος της μονάδας είναι πολύ λεπτό στη διεύθυνση κάθετα στο πάγιο επίπεδο (Εικόνα 28α). Η πλακοειδής μορφολογία αναφέρεται στην δομή που επικρατεί μία διεύθυνση και η δομή του μαρτενσίτη έχει την μορφή ράβδων, ζώνης, λωρίδας (Εικόνα 28β). Με τον όρο εσωτερική δομή του μαρτενσίτη περιγράφεται η μη ομογενής παραμόρφωση που πραγματοποιείται μέσα στην δομή του μαρτενίτη και αναφέρεται σε ομάδα παράλληλων διδυμιών ή σε σειρά από διαταραχές.

Οι διαφορετικές μορφολογίες του μαρτενσίτη σχετίζονται με συγκεκριμένο πάγιο επίπεδο [125]. Το πάγιο επίπεδο των μορφολογιών μαρτενσίτη κατηγοριοποιείται σύμφωνα με τα κρυσταλλικά επίπεδα στο κρυσταλλικό σύστημα FCC. Τα πάγια επίπεδα εξελίσσονται με την ακόλουθη σειρά  $\{5\ 5\ 7\}_\gamma \rightarrow \{2\ 2\ 5\}_\gamma \rightarrow \{2\ 5\ 9\}_\gamma \rightarrow \{3\ 10\ 15\}_\gamma$  προκειμένου να μειωθεί η θερμοκρασία μετασχηματισμού και να αυξηθεί το όριο διαρροής του ωστενίτη ή να αυξηθούν τα σφάλματα στοιβάγματος (stacking faults) [125] (Εικόνα 30). Ο Πίνακας 2 συνοψίζει τα πάγια επίπεδα, που συναντώνται στον μαρτενσίτη ανάλογα με την μορφολογία. Στις Εικόνα 30, Εικόνα 31 δίνεται η επίδραση του άνθρακα στην μορφολογία του μαρτενσίτη και στην θερμοκρασία έναρξης του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού ( $M_s$ ).

Προσομοίωση των μετασχηματισμών φάσης και της εξέλιξης της μικροδομής σε υποευτηκτοειδείς χάλυβες κατά τη διάρκεια ραγδαίων θερμικών κατεργασιών

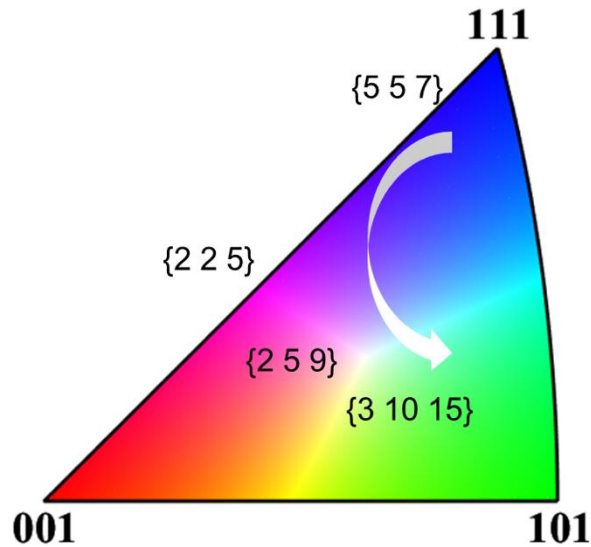


Εικόνα 28: Ενδεικτικές μορφολογίες μαρτενσίτη από εξέταση σε οπτικό μικροσκόπιο (α) βελονοειδής μαρτενσίτης (plate) κράματος Fe – 31Ni – 0.23C, (β) φακοειδής (lenticular) μαρτενσίτης κράματος Fe – 29Ni – 0.26C, (γ) πλακοειδής μαρτενσίτης κράματος Fe – 0.2C [126].



Εικόνα 29: Μικρογραφίες από TEM που δείχνουν την υποδομή του μαρτενσίτη: (α) διδυμίες στην διεύθυνση {112}, (β) περιοχές μαρτενσίτη πλούσιες σε διαταραχές [126].

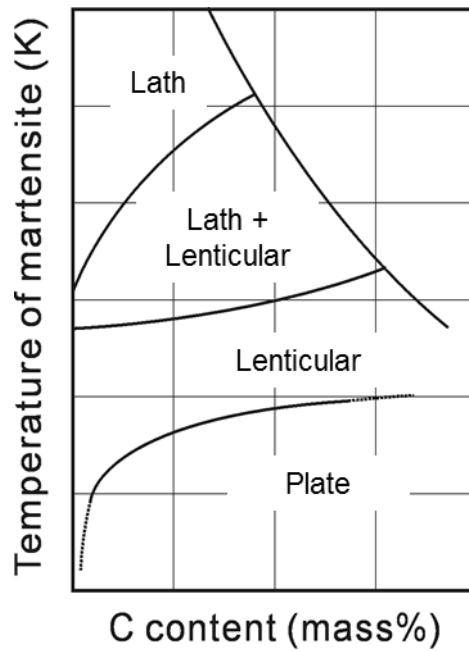




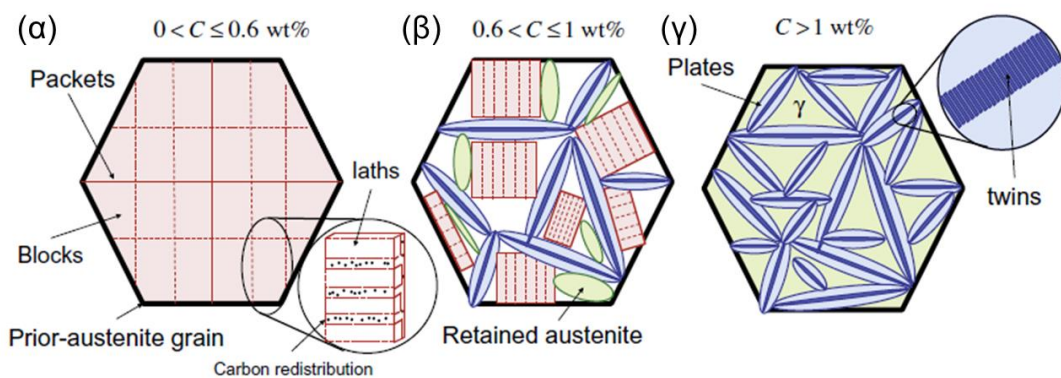
Εικόνα 30: Αναπαράσταση των πάγιων επιπέδων που συναντώνται στον μαρτενσίτη πάνω σε στερεογραφική προβολή στο κυβικό σύστημα. Το βέλος δείχνει την σειρά εξέλιξης.

Πίνακας 2: Μορφολογίες και κρυσταλλογραφία του μαρτενσίτη.

	Πλακοειδής (Lath)	Φακοειδής (Lenticular)	Βελονοειδής (Plate)
Υποδομή	Διδυμίες	Διδυμίες/ Διαταραχές	Διαταραχές
Πάγιο επίπεδο	$\{111\}_A$ $\{557\}_A$	$\{259\}_A$ $\{3\ 10\ 15\}_A$	$\{3\ 10\ 15\}_A$
Προσανατολισμός	K - S	N - W G - T	G - T



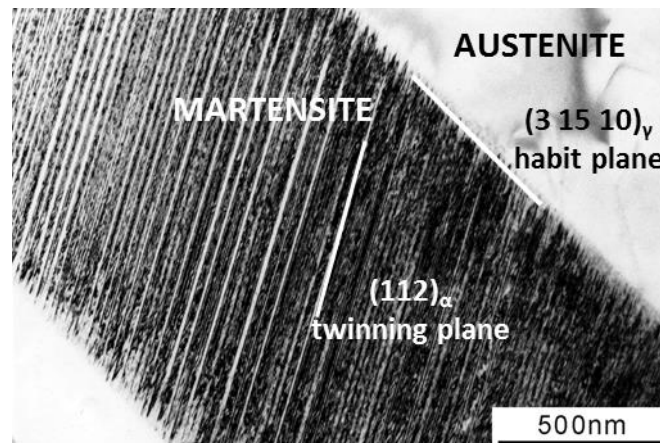
Εικόνα 31: Επίδραση της χημικής σύστασης άνθρακα στην θερμοκρασία του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού  $M_s$  και στην μορφολογία του μαρτενσίτη.



Εικόνα 32: Σχηματική αναπαράσταση των μορφολογιών του μαρτενσίτη που αναπτύσσονται ανάλογα με την χημική σύσταση σε άνθρακα [127].

Βελονοειδή μαρτενσίτης  $(3\ 10\ 15)_\gamma$  και  $(2\ 2\ 5)_\gamma$

Οι μονάδες μαρτενσίτη που έχουν πάγιο επίπεδο  $\{3\ 10\ 15\}_\gamma$  έχουν βελονοειδή μορφολογία. Οι βελόνες μαρτενσίτη παρουσιάζουν εσωτερική δομή που αποτελείται από διδυμίες που αναπτύσσονται στην διεύθυνση  $\{1\ 1\ 2\}_\alpha$  που επεκτείνεται στο πάχος της βελόνας, όπως φαίνεται στην Εικόνα 33. Οι βελόνες μαρτενσίτη με πάγιο επίπεδο  $\{3\ 10\ 15\}_\gamma$  συναντώνται στα κράματα Fe – Ni – C [125]. Ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός των βελονών μαρτενσίτη είναι κοντά στον προσανατολισμό G – T [125]. Επειδή το επίπεδο της διδυμίας είναι συγκεκριμένο, η διάσταση των διδυμιών σχετίζεται με τη μηχανική αντοχή της μήτρας του ωστενίτη: όσο πιο ισχυρός είναι ο ωστενίτης, τόσο πιο λεπτές είναι οι διδυμίες, επειδή λιγότερη παραμόρφωση λόγω μετασχηματισμού μπορεί να φιλοξενηθεί από τον ωστενίτη [128].



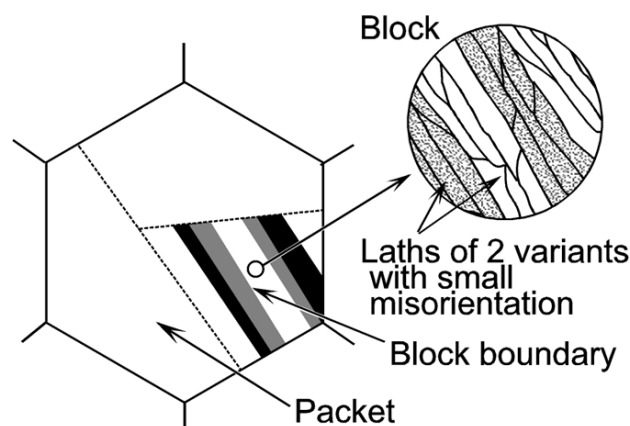
Εικόνα 33: Παρατήρηση βελονοειδούς μαρτενσίτη στο TEM που αναπτύσσεται στο σύστημα  $(3\ 15\ 10)_\alpha$ . Μέσα στη βελόνα μαρτενσίτη παρατηρούνται διδυμίες [126].

Βελονοειδή μορφολογία παρουσιάζουν οι μονάδες μαρτενσίτη, που αναπτύσσονται στο σύστημα  $\{225\}_\gamma$ . Οι μονάδες μαρτενσίτη που αναπτύσσονται στο σύστημα  $\{225\}_\gamma$  αναπτύσσονται στα κράματα Fe – C, Fe – C – Cr και Fe – C – Cr – Mn με περιεκτικότητα άνθρακα που κυμαίνεται από 0.5 – 1.4% wt. και στα κράματα Fe – Ni – Mn [126]. Ο μετασχηματισμός ξεκινά πάνω από την θερμοκρασία δωματίου, ενώ με αυξημένη περιεκτικότητα των κραματικών στοιχείων η θερμοκρασία του μετασχηματισμού μπορεί να ξεκινήσει σε θερμοκρασία υπο του μηδενός. Οι μηχανισμοί των διδυμιών και ολίσθησης παρατηρούνται στις μονάδες μαρτενσίτη  $\{225\}_\gamma$  [124], [129], [130]. Οι διδυμίες κατά μήκος της διεύθυνσης  $\{112\}_\alpha$  είναι ορατές στην μία πλευρά της βελόνας ενώ διαταραχές είναι ορατές στο υπόλοιπο του μαρτενσίτη. Λεπτές βελόνες με πάχος  $<0.3\mu\text{m}$  μπορεί να σχηματιστούν διδυμίες

[131]. Οι βελόνες μαρτενσίτη μπορούν να προκύψουν από την συνένωση μικρότερων βελονών που έχουν διδυμίες μέσω αυτοκαταλυτικής φύτρωσης και κατέχουν πάγιο επίπεδο  $\{121\}_\gamma$  [131], [132].

#### Πλακοειδής μαρτενσίτης (557) $\gamma$

Ο μαρτενσίτης που αναπτύσσεται με πάγιο επίπεδο (557) $\gamma$  σχετίζεται με πλακοειδή (lath) μορφολογία. Ο πλακοειδής μαρτενσίτης εμφανίζεται σε χάλυβες με περιεκτικότητα σε άνθρακα μέχρι 0.6% wt. και σε κράματα Fe – Ni – Mn [124]. Η κρυσταλλογραφία του πλακοειδούς μαρτενσίτη δεν περιγράφεται από το μοντέλο PTMC, ενώ παρατηρείται μεγάλη διασπορά του παγίου επιπέδου. Η μικροδομή του πλακοειδούς μαρτενσίτη υποδιαιρείται σε 4 κλίμακες, όπως φαίνεται στην Εικόνα 34. Ο πρότερος ωστενίτης χωρίζεται σε πακέτα, τα οποία αποτελούνται από πλακίδια μαρτενσίτη με κοινό κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό [133], [134]. Τα μπλοκ μπορεί να χωρίζονται με γωνίες υψηλής αναντιστοιχίας ή με διδυμίες [135]. Τα μπλοκ υποδιαιρούνται σε επιμέρους μπλοκ, που έχουν παρόμοια σχέση προσανατολισμού K – S. Τα πλακίδια αποτελούν την μικρότερη υποδιαίρεση στον μαρτενσίτη. Η χαρακτηριστική μορφολογία του πλακοειδούς μαρτενσίτη δίνεται στην Εικόνα 35. Όσον αφορά στην υποδομή, στα πλακίδια μαρτενσίτη δεν σχηματίζονται διδυμίες, αλλά παρατηρείται μεγάλη πυκνότητα διαταραχών, η οποία συγκεντρώνεται στα όρια των πλακιδίων. Οι διαταραχές στον πλακοειδή μαρτενσίτη είναι τύπου κοχλίας.

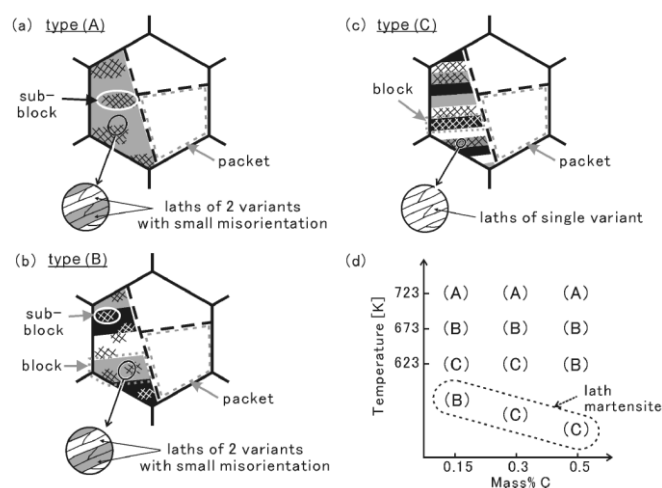


Εικόνα 34: Σχηματική αναπαράσταση του πλακοειδούς μαρτενσίτη. Ο πρότερος ωστενίτης υποδιαιρείται σε πακέτα, τα πακέτα υποδιαιρούνται σε μπλοκ τα οποία υποδιαιρούνται σε υπο – μπλοκ και πλακίδια μαρτενσίτη με παρόμοια σχέση προσανατολισμού K – S.



Εικόνα 35: Χαρακτηριστική μορφολογία πλακοειδούς μαρτενσίτη σε χάλυβα Fe – 0,2C [126].

Οι Furuhara κ.α. [136] προχώρησαν στην κατηγοριοποίηση της μικροδομής σε 4 κατηγορίες: (Α) πακέτα τα οποία υποδιαιρούνται σε υπο – μπλοκ με τα πλακίδια να αναπτύσσονται σε δύο διαφορετικές σχέσεις προσανατολισμού. (Β) τα πακέτα μαρτενσίτη υποδιαιρούνται σε μπλοκ τα οποία αποτελούνται από υπο – μπλοκ τα οποία αναπτύσσονται σε δύο κατευθύνσεις. (Γ) τα πακέτα μαρτενσίτη υποδιαιρούνται σε μπλοκ στα οποία τα υπο – μπλοκ αναπτύσσονται σε μια κατεύθυνση Κ – Σ. Οι παραπάνω μικροδομές είναι κοινές μεταξύ πλακοειδούς μαρτενσίτη και μπαινιτικού φερρίτη (Εικόνα 36).



Εικόνα 36: Κατηγοριοποίηση των μικροδομών που συναντώνται σε μπαινιτικό φερρίτη και μαρτενσίτη βάση της κρυσταλλογραφίας τους [136].

Επιπλέον, οι Furuhara κ.α. [136] αναφέρουν ότι η μικροδομή του πλακοειδούς μαρτενσίτη επηρεάζεται από την σύσταση σε άνθρακα. Σε υψηλή συγκέντρωση άνθρακα, το πλακίδιο μαρτενσίτη και το μπλοκ που αναπτύσσονται είναι πιο λεπτομερή. Η επίδραση του ρυθμού ψύξης στον μαρτενσιτικό μετασχηματισμό έχει μελετηθεί από τους Morito κ.α. [137]. Με την αύξηση του ρυθμού ψύξης, οι διαστάσεις των πλακιδίων δεν επηρεάζονται. Ωστόσο, οι διαστάσεις των μπλοκ και των πακέτων μειώνονται. Οι Yang κ.α. [138] παρατήρησαν ότι η αύξηση του ρυθμού ψύξης μπορεί να καταστείλει την ανάπτυξη της μορφολογίας του πλακοειδούς μαρτενσίτη και να ευνοήσει την ανάπτυξη του βελονοειδούς μαρτενσίτη σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από την  $M_s$  του πλακοειδούς μαρτενσίτη. Σύμφωνα με αυτή την παρατήρηση, η ανάπτυξη των πλακιδίων εξαρτάται από το χρόνο.

### 1.2.3 Θερμοδυναμική του Μαρτενσιτικού Μετασχηματισμού στους Χάλυβες

Γενικά, ο μαρτενσίτης δεν σχηματίζεται σε συνθήκες ισορροπίας και δεν είναι ενεργειακά προτιμητέος. Ο μόνος λόγος που δικαιολογεί την ύπαρξη μαρτενσίτη είναι η διατήρηση της συνθήκης που προβλέπει τον διαφορισμό του άνθρακα, ο οποίος υπό συνθήκη υψηλού ρυθμού ψύξης δεν μπορεί να διατηρηθεί. Η ανάπτυξη του μαρτενσίτη σχετίζεται με την εισαγωγή υψηλών παραμορφώσεων και πολλαπλές διεπιφάνειες που σχετίζονται με την διεπιφανειακή ενέργεια [139], [140]. Ο ορισμός της θερμοδυναμικής του μαρτενσίτη σχετίζεται με τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας, στην οποία θα εκκινήσει ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός,  $M_s$ , που είναι ανεξάρτητη του ρυθμού ψύξης [141].

Για να προσδιοριστεί η θερμοκρασία του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού θεωρείται ότι ο μαρτενσίτης έχει την κρυσταλλική δομή του φερρίτη (BCC), αλλά είναι υπέρκορος σε άνθρακα, δηλαδή η περιεκτικότητα σε άνθρακα είναι πάνω από αυτή που προβλέπεται στην ισορροπία. Η θερμοκρασία, στην οποία ο ωστενίτης και ο υπέρκορος φερρίτης έχουν ίδια χημική σύσταση και ίδια συνεισφορά στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs λόγω χημικής σύστασης ορίζεται ως  $T_0$  αν αγνοηθεί η συνεισφορά της ενέργειας παραμόρφωσης και της διεπιφανειακής ενέργειας [142], [143]. Στην  $T_0$ ,  $\Delta G_{\text{Chem}} = 0$ , όπου  $\Delta G_{\text{Chem}}$  είναι η διαφορά της χημικής συνεισφοράς στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs μεταξύ του υπέρκορου φερρίτη και του ωστενίτη. Στην  $T_0$  μπορεί να σχηματιστεί σε θερμοδυναμική ισορροπία φύτρο μαρτενσίτη. Ωστόσο, για να σχηματιστεί στην πραγματικότητα φύτρο μαρτενσίτη πρέπει να ληφθούν υπόψη η ενέργεια παραμόρφωσης και η διεπιφανειακή ενέργεια. Η ενέργεια παραμόρφωσης, λόγω του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού προστίθεται στην καμπύλη ελεύθερης

ενέργειας Gibbs για να προσδιοριστεί η νέα ισορροπία. Η ελεύθερη ενέργεια παραμόρφωσης κατανέμεται μεταξύ του ωστενίτη και του μαρτενσίτη και προσδιορίζει το σημείο με την χαμηλότερη ενέργεια του συστήματος. Το σημείο με την χαμηλότερη ενέργεια του συστήματος λόγω ενέργειας παραμόρφωσης δεν είναι το ίδιο με το σημείο της θερμοδυναμικής ισορροπίας, καθώς δεν λαμβάνει υπόψη την ανακατανομή του άνθρακα μεταξύ των φάσεων. Η θερμοκρασία που ο παραμορφωμένος ωστενίτης είναι σε ισορροπία με τον μαρτενσίτη είναι η  $M_S$ . Στην  $M_S$  αν αγνοηθεί η διεπιφανειακή ενέργεια ισχύει,  $\Delta G_{\text{Chem}} = -\Delta G_E$ . Η θερμοκρασία  $T_0$  είναι θεωρητικά ίδια με την  $M_S$  αν δεν υπάρχουν συνθήκες παραμόρφωσης. Στην πραγματικότητα η  $M_S$  είναι πάντοτε χαμηλότερη από την  $T_0$ .

Αν υποθέσουμε ότι υπάρχει συγκέντρωση ελαστικών τάσεων υπολογίζονται από τον παρακάτω τύπο:

$$\Delta G_E = \frac{t}{l} \mu (s^2 + \delta^2) \quad (25)$$

όπου  $\frac{t}{l}$  είναι ο λόγος πάχους ως προς μήκος για την μονάδα μαρτενσίτη (αν θεωρηθεί ότι εξελίσσεται ως έλλειψη),  $\mu$  είναι το μέτρο διάτμησης της φάσης που συγκεντρώνει την ελαστική παραμόρφωση,  $s$  και  $\delta$  είναι η διατμητική και η διασταλτική συνιστώσα αντίστοιχα [144], [145]. Η διαμόρφωση της ενέργειας του μαρτενσίτη εξαρτάται από τις διαστάσεις της μαρτενσιτικής μονάδας, ενώ η ενέργεια  $\Delta G_E$  αυξάνεται σταδιακά με την ανάπτυξη του πλακιδίου/βελόνας μαρτενσίτη. Επομένως, η θερμοκρασία  $T_{M-Eq}$  είναι η θερμοκρασία, στην οποία μια μαρτενσιτική μονάδα με συγκεκριμένες διαστάσεις μπορεί να σχηματιστεί [146].

Η εντατική κατάσταση που επιδρά στο σύστημα αλλάζει την κατάσταση μετα – ισορροπίας για τους ακόλουθους λόγους: ισότροπη αλλαγή του όγκου κατά την διάρκεια του μετασχηματισμού, ανισότροπη αλλαγή όγκου που οδηγεί σε ανισότροπο μετασχηματισμό σε κατευθύνσεις που ταιριάζουν με το τασικό πεδίο [147]. Η συνιστώσα της ενέργειας που δημιουργείται από την εντατική κατάσταση προστίθεται στην συνάρτηση του Gibbs ως μηχανικό έργο  $W_\sigma$  [148]. Επομένως, η συνάρτηση Gibbs γίνεται ως ακολούθως:

$$\Delta G^* = \Delta G_{\text{Chem}} + W_\sigma \quad (26)$$

$$W_{\sigma} = -\tau * \gamma_0 - \varepsilon_0 * \sigma \quad (27)$$

όπου  $\tau * \gamma_0$  είναι η διατμητική τάση,  $\tau$  η διατμητική τάση παραμόρφωσης κατά μήκος του επιπέδου συνήθειας,  $\gamma_0$ ,  $\varepsilon_0$  η παραμόρφωση του μετασχηματισμού και  $\sigma$  η κάθετη τάση.

#### 1.2.4 Πυρήνωση και Ανάπτυξη Μαρτενσιτικού Μετασχηματισμού

Ο σχηματισμός μαρτενσίτη εξαρτάται από τον χρόνο πυρήνωσης, καθώς η ανάπτυξή του γίνεται τάχιστα μετά την πυρήνωση. Προηγούμενες μελέτες [149] έδειξαν ότι ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός διαρκεί κλάσμα δευτερολέπτου. Σύμφωνα με τους Kakeshita κ.α. [150] φύτρα μαρτενσίτη πυρηνώνονται είτε στιγμιαία όταν το σύστημα φθάνει σε μια κρίσιμη τιμή ωθούσας δύναμης κατά την διάρκεια της ψύξης ή μετά το χρόνο επώασης (incubation time), που ορίζεται από ενεργειακό φράγμα όταν η κρίσιμη τιμή ωθούσας δύναμης για τον μετασχηματισμό δεν αρκεί. Σύμφωνα με τους Liu κ.α [5], Kim κ.α. [151], [152] η πυρήνωση του μαρτενσίτη είναι αθερμική, ενώ η ανάπτυξή του ενεργοποιείται θερμικά. Ο όρος αθερμική πυρήνωση χρησιμοποιείται για να δείξει την ανεξαρτησία της θερμοκρασίας  $M_s$  από τον ρυθμό ψύξης.

Κατά την πυρήνωση, τα φύτρα του μαρτενσίτη είναι αρχικά συνεκτικά με την μήτρα του ωστενίτη [153]. Η συνεκτικότητα χάνεται όταν οι διαστάσεις δεν ευνοούν ενεργειακά την διατήρηση της συνεκτικότητας. Τότε η συνεκτικότητα χάνεται με την ενεργοποίηση εσωτερικών παραμορφωτικών μηχανισμών στον μαρτενσίτη. Σε αυτό το στάδιο επιτυγχάνεται στιγμιαία ανάπτυξη των φύτρων του μαρτενσίτη. Οι Olson κ.α [154] και Kajiwara κ.α. [155] υποστηρίζουν ότι οι εσωτερικοί παραμορφωτικοί μηχανισμοί μπορεί να είναι ολίσθηση ή διδυμίες και να καθορίσουν την υποδομή του μαρτενσίτη. Η συνεκτικότητα στη διεπιφάνεια μαρτενσίτη – ωστενίτη επηρεάζει την τετραγωνικότητα του μαρτενσίτη [155], [156]. Η απώλεια της συνεκτικότητας προϋποθέτει θερμική ενεργοποίηση [156].

Η ομογενής ή ετερογενής πυρήνωση σχετίζεται με τον βαθμό της αλληλεπίδρασης φύτρων μαρτενσίτη με προϋπάρχοντες ατέλειες στην μικροδομή. Αν δεν υπάρχουν ατέλειες στην αρχική μικροδομή, τότε η πυρήνωση είναι ομογενής. Ο Kostorz [139] έδειξαν ότι το φράγμα ενέργειας για την ομογενή πυρήνωση είναι εξαιρετικά υψηλό. Συνεπώς, η πυρήνωση του μαρτενσίτη πραγματοποιείται ετερογενώς από προϋπάρχοντες θέσεις πυρήνωσης. Οι Cehg κ.α. [157] έδειξαν ότι ενδομεταλλικές φάσεις με ίδια χημική σύσταση δεν αποτελούν θέσεις πυρήνωσης μαρτενσίτη στην ίδια θερμοκρασία αλλά ορισμένες ενδομεταλλικές φάσεις είναι πιο πιθανό να



σχηματίσουν μαρτενσίτη σε σχέση με άλλες. Τα μεγάλα σωματίδια στην μικροδομή έχουν μεγαλύτερη πιθανότητα να σχηματίσουν μαρτενσίτη για μικρότερη υπόψυξη επομένως σε μεγαλύτερη θερμοκρασία. Αντίστοιχα, τα μεγάλα σωματίδια έχουν μεγαλύτερη τάση να αποτελέσουν θέσεις πυρήνωσης για μαρτενσίτη.

Η επίδραση της εντατικής κατάστασης στην πυρήνωση του μαρτενσίτη δεν είναι ακόμα ξεκάθαρη, καθώς τοπικό τασικό πεδίο μπορεί να προκύψει από κενά στην μικροδομή, διαλελυμένα άτομα, διαταραχές, σφάλματα στοιβάσματος (stacking fault), διδυμίες, όρια κόκκων, σωματίδια κτλ. [158]. Σύμφωνα με τους [159] οι διαταραχές είναι οι πιο σημαντικές ατέλειες, οι οποίες συμβάλλουν στην πυρήνωση του μαρτενσίτη. Οι διαταραχές διαθέτουν πεδίο τάσης/παραμόρφωσης γύρω από τον πυρήνα τους, επομένως, μπορούν να ευνοήσουν τον μαρτενσιτικό μετασχηματισμό [160]. Ο ρόλος των ορίων κόκκων στην πυρήνωση μαρτενσίτη, κυρίως του πλακοειδούς μαρτενσίτη, έχει αποδειχθεί σε πολλές εργασίες [161], [162], ενώ η παρουσία πολλών ορίων κόκκων ευνοεί τον σχηματισμό του πλακοειδούς μαρτενσίτη.

## Κεφάλαιο II: Πειραματικό Μέρος

### II.1. Πειραματικές Τεχνικές

#### II.1.1. Μελετώμενο υλικό

Το υλικό, που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι ένας μεσαίας κραμάτωσης χρωμιο-μολυβδαινιούχος (CrMo) χάλυβας με περιεκτικότητα σε άνθρακα 0.43 %wt., καθώς και ένας κοινός ανθρακούχος χάλυβας με ίδια περιεκτικότητα σε άνθρακα, ο C45. Ο Πίνακας 3 δίνει τη χημική σύσταση των μελετώμενων χαλύβων.

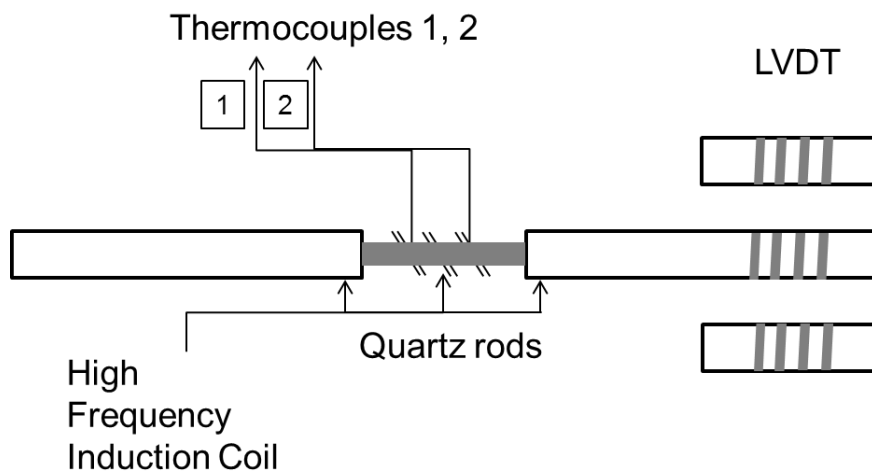
Πίνακας 3: Χημική σύσταση των μελετώμενων χαλύβων, CrMo και C45

	C	Mn	Si	Cr	Mo	P	S
CrMo	wt% 0.43	1 – 1.43	0.3 – 0.4	1.1 – 1.23	0.10 -0.25	<0.035	<0.040
C45	wt% 0.42-0.5	0.5 – 0.8	≤0.4	≤0.4	≤0.1	≤0.03	≤0.035

#### II.1.2. Διαστολομετρία – Θερμικές κατεργασίες

Η διαστολομετρία χρησιμοποιείται για να μελετηθεί η μεταβολή του μήκους ενός δείγματος μετάλλου ή κράματος κατά τη διάρκεια μια θερμικής κατεργασίας. Οι διαστάσεις μεταβάλλονται όταν πραγματοποιούνται μετασχηματισμοί φάσης στο δοκίμιο. Για τον λόγο αυτό, η διαστολομετρία έχει ευρεία εφαρμογή στον προσδιορισμό των θερμοκρασιών των μετασχηματισμών σε πραγματικό χρόνο σε χάλυβες κατά τη διάρκεια θερμανσης, 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 [163], [164]. Τα δείγματα της διαστολομετρίας μπορούν να έχουν κυλινδρική ή πλακοειδή γεωμετρία. Στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκαν δείγματα με κυλινδρική γεωμετρία με διάμετρο 3mm και μήκος 10mm. 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 περιλάμβανε λείανση με ειδικά χαρτιά λείανσης καρβιδίων του πυριτίου 400, 800, 1200 και 2400 mesh. 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 του, προκειμένου να ελεγχθεί κατά πόσο η θερμοκρασία είναι ομοιόμορφα κατανομημένη σε όλη την έκταση του δείγματος και ως εκ τούτου να επιβεβαιωθεί ότι οι μετασχηματισμοί συμβαίνουν με τον ίδιο τρόπο στο σύνολο του δείγματος και όχι μόνο στη μέση αυτού. Στο διαστολόμετρο χρησιμοποιείται επαγωγική θέρμανση και αέριο ήλιο για την ψύξη (βαφή) του δείγματος. Η σχηματική αναπαράσταση του διαστολόμετρου φαίνεται στην Εικόνα 37. Τα πειράματα διεξήχθησαν στο Πολυτεχνείο του Delft στην Ολλανδία (TU Delft).



Εικόνα 37: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης του διαστολόμετρου.

Οι θερμικές κατεργασίες έγιναν για ρυθμούς θέρμανσης 10°, 100°, 200° και 300°C/s. Οι χρόνοι παραμονής που χρησιμοποιήθηκαν είναι 2, 3, 5 και 300s, ενώ οι θερμοκρασίες ωστενιτοποίησης ( $T_{peak}$ ) 900°, 950° και 1080°C. Οι αρχικές μικροδομές των δειγμάτων, που χρησιμοποιήθηκαν για τις θερμικές κατεργασίες είναι: φερριτής (F) – περλίτης (P) και σφαιροποιημένος σεμεντίτης (SC) σε μήτρα φερριτή (F). Ο Πίνακας 4 συνοψίζει τις θερμικές κατεργασίες που μελετήθηκαν.

Πίνακας 4: Περιγραφή των δειγμάτων με την αρχική τους μικροδομή και την θερμική κατεργασία που υπέστησαν.

Δείγματα	Υλικό	Αρχική Μικροδομή	Ρυθμός Θέρμανσης (°C/s)	T <sub>peak</sub> (°C)	Χρόνος Παραμονής (s)	Ψύξη (Μέσο)
FP-10	CrMo	FP	10	900	300	Νερό
FSC_10		FSC	10	900	300	
FP_200_ISO		FP	200	900	300	
FSC_300		FSC	300	900	300	
FP_100		FP	100	1080	3	
FP_200_H		FP	200	1080	2	
FP_200_L		FP	200	950	2	
FSC_300_L		FSC	300	910	2	
FSC_300_H		FSC	300	1080	2	
C45_100		C45	FP	100	1080	

### II.1.3. Μικροσκοπία

#### II.1.3.1 Οπτική Μικροσκοπία

Μετά την επιβολή της ραγδαίας θερμικής κατεργασίας μέσω διαστολομετρίας, χρησιμοποιήθηκε οπτικό μικροσκόπιο (OM) 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. Στη 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. Η μεταλλογραφική εξέταση του δείγματος έγινε σε ανάστροφο μικροσκόπιο Nikon Epihot 300. Το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των φωτογραφιών είναι το Image Pro Plus(Media Cybernetics). 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 5s. Στο δοκίμιο, που υποβλήθηκε σε

τάχιστους θερμικούς κύκλους η προσβολή διαρκεί 10s. Στα δοκίμια που δεν είναι ευδιάκριτα τα μικρογραφικά συστατικά χρησιμοποιήθηκε έγχρωμη προσβολή με το αντιδραστήριο 10%  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  για 20s με την οποία χρωματίζονται διαφορετικά τα μικρογραφικά συστατικά [165].

#### II.1.3.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy – SEM) πραγματοποιήθηκε με FEI XL40 SFEG – SEM λειτουργώντας στα 20kV. Η τεχνική περίθλασης οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (Electron Backscatter Diffraction) πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας ηλεκτρονικό μικροσκόπιο FEI XL40 SFEG – SEM λειτουργώντας στα 20kV με ρεύμα δέσμης που αντιστοιχεί σε μέγεθος κηλίδας FEI 3 για διάφραγμα 100μm και απόσταση εργασίας 10mm. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν με γωνία  $70^\circ$  ως προς τον ανιχνευτή EBSD. Τα αποτυπώματα του EBSD τραβήχτηκαν με κάμερα EDAX Hikari XP ενώ η ανάλυση λογισμικό EDAX – TSL – OIM Data Collection έκδοση 6 με εξαγωνικό πλέγμα και βήμα 90nm. Για τα δεδομένα των προσανατολισμών χρησιμοποιήθηκαν προσανατολισμοί ορίων κόκκων μεγαλύτεροι από  $5^\circ$ , 4 pixels κατ'ελάχιστον ανα κόκκο και δείκτης εμπιστευτικότητας μεγαλύτερος από 0,1. Τέλος, πραγματοποιήθηκε Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης (Transmission Electron Microscopy – TEM) με μικροσκόπιο υψηλής ανάλυσης JEOL JEM-2100 που λειτουργεί στα 200kV εξοπλισμένο με ένα σύστημα φασματοσκοπίας ακτίνων X με διασπορά ενέργειας.

#### II.1.4. Μικροσκληρομέτρηση

Στα δυο δοκίμια έγινε μικροσκληρομέτρηση για να εξετασθεί, που κυμαίνεται το όριο διαρροής σε κάθε δοκίμιο. Η δοκιμή της μικροσκληρομέτρησης πραγματοποιήθηκε σε μηχάνημα Instron Wolpert 2100 με διεισδυτή Vickers. Στη δοκιμή μικροσκληρότητας κατά Vickers, ο τετράγωνος διεισδυτής είναι από αδαμάντινη πυραμίδα, τετραγωνικής βάσης της οποίας η γωνία της κορυφής είναι  $136^\circ$ . 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 [166] 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 (28):

$$HV = \frac{1854,4 * P}{d^2} \quad (28)$$

όπου  $d$  είναι η μέση διαγώνιος σε  $\mu\text{m}$  και  $P$  το φορτίο σε  $\text{gf}$

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 [166], για να είναι αξιόπιστη η μέτρηση πρέπει η απόσταση μεταξύ των αποτυπωμάτων να είναι τουλάχιστον 2,5 φορές το μήκος της διαγωνίου.

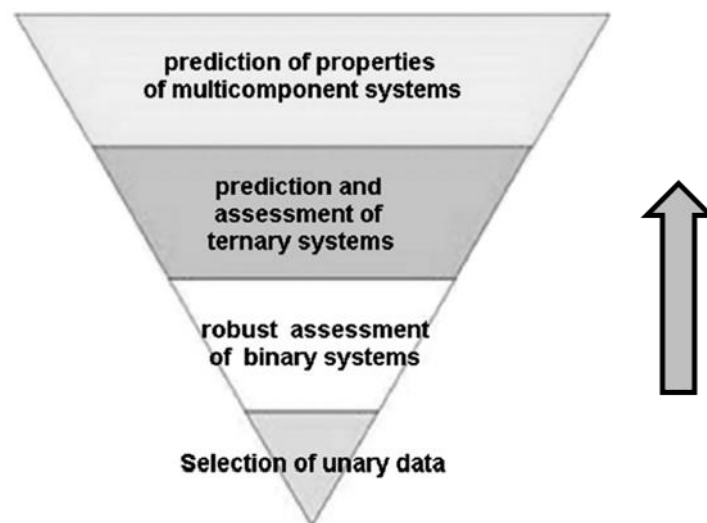
## II.2. Προσομοίωση

### II.2.1 Μέθοδος CALPHAD

Η μέθοδος CALPHAD (CALculation of PHAse Diagram) καθιερώθηκε από τους Kaufman και Bernstein [167] στις αρχές του '70 και χρησιμοποιείται για την συλλογή και εκτίμηση όλων των θεωρητικών και πειραματικών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων ενός συστήματος. Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες κάθε φάσης του συστήματος εκφράζονται μαθηματικά με την ελεύθερη ενέργεια Gibbs. Για να υπολογιστεί η θερμοδυναμική ισορροπία ενός συστήματος, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs όλων των φάσεων πρέπει να ελαχιστοποιηθεί. Η φιλοσοφία πίσω από την μέθοδο CALPHAD είναι να υπολογίζονται οι φάσεις που είναι σταθερές και οι θερμοδυναμικές ιδιότητές τους σε πολύπλοκα συστήματα που 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 γίνει προσομοίωση των ενεργειών Gibbs των ενδιάμεσων φάσεων και να συμπεριληφθούν οι 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 γίνει προσομοίωση

ενός διμερούς συστήματος 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, επιτρέπουν την πρόβλεψη ιδιοτήτων 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 [168]. Η Εικόνα 38 δείχνει την σειρά της προσομοίωσης σε κάθε σύστημα που χρησιμοποιεί η μέθοδος CALPHAD.



Εικόνα 38: Σχηματική αναπαράσταση των σταδίων προσομοίωσης για των υπολογισμό θερμοδυναμικών ιδιοτήτων πολύπλοκων συστημάτων μέσω της μεθόδου CALPHAD [168].

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 όπως δίνεται στην εξίσωση (29).

$$G = \sum_{i=1}^P n_i G_m^\phi = \text{minimum} \quad (29)$$

όπου  $n_i$  είναι ο αριθμός των moles της φάσης  $i$

$G_m^\phi$  είναι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs της φάσης  $i$

Η ενέργεια κάθε φάσης ( $G_i$ ) εκφράζεται ως άθροισμα ενεργειών Gibbs από επιμέρους συνεισφορές σύμφωνα με τον τύπο (30):

$$G_m^\phi = G_{ref}^\phi + G_{id}^\phi + G_E^\phi + G_{mag}^\phi + G_P^\phi + G_{surf}^\phi \quad (30)$$

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 (31):

$$G_{ref}^\phi = \sum_{i=1}^n x_i \cdot {}^0G_i^\phi \quad (31)$$

όπου  $x_i$  η συγκέντρωση του χημικού στοιχείου  $i$  και η ενέργεια Gibbs συναρτήσεως της θερμοκρασίας δίνεται από τον τύπο (32)

$${}^0G_i^\phi(T) = \alpha + bT + cT \ln(T) + \sum_i d_i T^n \quad (32)$$

Όπου  $\alpha$ - $d_i$  είναι ρυθμιζόμενοι συντελεστές

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

$$G_{id}^\phi = R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^n x_i \ln(x_i) \quad i=1, \dots, n \quad (33)$$

για  $n$ - χημικά στοιχεία

$G_E^\phi$  είναι η περίσσεια ενέργεια Gibbs που περιγράφει την πραγματική συμπεριφορά των φάσεων καλύπτοντας άλλες συνεισφορές της ενέργειας Gibbs που δεν περιγράφεται με άλλους όρους στην εξίσωση (34).



$$G_E^\phi = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n x_i x_j \sum_{z=0}^m {}^z L(x_i - x_j)^z + \sum_{\substack{i,j,k=1 \\ i \neq j \neq k}}^n x_i x_j x_k L_{ijk} \quad z = 0, \dots, m \quad (34)$$

που  ${}^z L$  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  $\phi$ .

Πολύπλοκες φάσεις όπως μη στοιχειομετρικές μεσομεταλλικές ενώσεις συνήθως προσομοιώνονται θεωρώντας ότι η κρυσταλλική δομή θεωρείται ότι περιλαμβάνει έναν αριθμό από υποπλέγματα  $l$ , τα οποία αποτελούνται από 1 ή 2 επιθυμητά κραματικά στοιχεία (Compound Energy Formalism – CEF). Σε μια τέτοια φάση το  $G_{ref}^\phi$  δίνεται από τον τύπο (35):

$$G_{ref}^\phi = \sum y_i^s \cdot y_j^t \cdots y_k^u \cdot G_{(i;j;\dots;k)} \quad i, j, k = 1, \dots, n \quad (35)$$

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

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 υπερέχουσα 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. Έχουν αναπτυχθεί διάφορα υπολογιστικά πακέτα, που στηρίζονται στη μέθοδο CALPHAD. Στη παρούσα εργασία για τους θερμοδυναμικούς υπολογισμούς θα χρησιμοποιηθεί το πρόγραμμα ThermoCalc®.

Εμπνευσμένοι από την μέθοδο CALPHAD, οι Andersson και Ågren [169] ανέπτυξαν μια παρόμοια μέθοδο για να υπολογίσουν την κινητική αντιδράσεων. Σε αυτή την μέθοδο ο συντελεστής κινητικής των ατόμων κάθε στοιχείου σε μια φάση εκφράζεται συναρτήσει της θερμοκρασίας, πίεσης και χημικής σύστασης σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο (36):

$$M_B = \frac{M_B^0}{RT} \exp\left(\frac{-Q_B}{RT}\right) \quad (36)$$

όπου  $R$  είναι η σταθερά αερίων,  $T$  η θερμοκρασία,  $M_B^0$  είναι σταθερά και  $Q_B$  η ενέργεια ενεργοποίησης.

Οι παράμετροι  $M_B^0$  και  $Q_B$  εξαρτώνται από την χημική σύσταση, θερμοκρασία και πίεση. Οι Andersson και Ågren [169] εισήγαγαν μια πολυωνυμική εξίσωση (Redlich – Kister) για τον προσδιορισμό των παραμέτρων  $M_B^0$  και  $Q_B$  συναρτήσει της χημικής σύστασης σε κάθε σημείο του χώρου της προσομοίωσης σύμφωνα με την εξίσωση (37)

$$\Phi_B = \sum_i x_i \Phi_B^i + \sum_i \sum_{j>1} x_i x_j \left[ \sum_{r=0}^m r_0 \Phi_B^{i,j} (x_i - x_j)^r \right] \quad (37)$$

όπου  $\Phi_B$  αναπαριστά τις παραμέτρους  $\ln M_B^0$  ή  $Q_B$ . Ο όρος  $\Phi_B^i$  είναι η τιμή του  $\Phi_B$  για το στοιχείο  $i$  και αναπαριστά την τιμή συναρτήσει της χημικής σύστασης σε κάθε σημείο του χώρου προσομοίωσης. Ο όρος  $r_0 \Phi_B^{i,j}$  αναπαριστά τις αλληλεπιδράσεις διμερών συστημάτων μεταξύ στοιχείων  $i - j$  ενώ οι όροι  $x_i$  και  $x_j$  αναπαριστούν τις συγκεντρώσεις των κραματικών στοιχείων  $i$  και  $j$  σε moles αντίστοιχα. Οι παράμετροι  $\Phi_B^i$  και  $r_0 \Phi_B^{i,j}$  προσδιορίζονται από μια διαδικασία βελτιστοποίησης όπου πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται υπόψη και βασίζεται σε μελέτη των Jönsson [170], [171], [172] και Engstrom [173].

Η εν λόγω προσέγγιση χρησιμοποιεί βάσεις δεδομένων συντελεστών κινητικής αντί για συντελεστές διάχυσης, διότι σε ένα σύστημα με  $n$  στοιχεία οι συντελεστές κινητικής είναι  $n$ , ενώ οι συντελεστές διάχυσης είναι  $(n - 1)^2$ . Επομένως, ένα σύστημα με περισσότερα από δύο κραματικά στοιχεία θα έχει αποθηκευμένους λιγότερους συντελεστές κινητικής από ό,τι συντελεστές διάχυσης. Οι συντελεστές διάχυσης μπορούν να υπολογιστούν από τους συντελεστές κινητικής σύμφωνα με την σχέση (38)

$$L'_{ij} = \sum_{i=1}^n (\delta_{ij} - c_j V_i) c_i y_{va} M_i \quad (38)$$

όπου  $\delta_{ij}$  είναι η παράμετρος Kronecker που δείχνει πως εξελίσσεται η διάχυση των κραματικών στοιχείων π.χ. όταν  $i = j$  τότε  $\delta_{ij} = 1$ . Οι όροι  $c_i$  και  $c_j$  είναι οι συγκεντρώσεις των κραματικών στοιχείων κατ'όγκο,  $V_i$  είναι ο μερικός μοριακός όγκος του στοιχείου  $i$  και  $y_{va}$  το ποσοστό των κενών θέσεων στο κρυσταλλικό πλέγμα όπου το στοιχείο  $i$  διαλυτοποιείται. Ο όρος  $M_i$  είναι ο συντελεστής κινητικής του στοιχείου  $i$ . Ο όρος  $L'_{ij}$  υπολογίζεται από την εξίσωση (39)

$$J_j = - \sum_{i=1}^n L'_{ij} \frac{\partial \mu_i}{\partial z} \quad (39)$$

Ο όρος  $\mu_i$  εκφράζει το χημικό δυναμικό των διαφόρων στοιχείων και υπολογίζεται συναρτήσει των κραματικών στοιχείων π.χ.  $\mu_i = f(c_1, c_2, c_3 \dots c_n)$  και  $J_j$  η ροή των

κραματικών στοιχείων δηλαδή η ποσότητα των κραματικών στοιχείων που διαχέονται ανα μονάδα χρόνου και επιφάνειας σε επίπεδο κάθετο στη διεπιφάνεια δύο φάσεων.

Η διάχυση των κραματικών στοιχείων σε συστήματα σε περισσότερα από δύο στοιχεία διέπεται από τον 2ο νόμο του Fick (40)

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D_j \frac{\partial c_j}{\partial z} \right) \quad (40)$$

Για την επίλυση προβλημάτων διάχυσης, οι ροές των κραματικών στοιχείων εκφράζονται συναρτήσει της βάθμωσης των συγκεντρώσεων παρά του χημικού δυναμικού όπως δίνεται παρακάτω (41):

$$J_j = - \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij}^n \frac{\partial c_j}{\partial z} \quad (41)$$

Στην παρούσα διατριβή το πρόγραμμα DICTRA<sup>®</sup> [174] χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση της διάχυσης κραματικών στοιχείων κατά τη διάρκεια μετασχηματισμών φάσης.

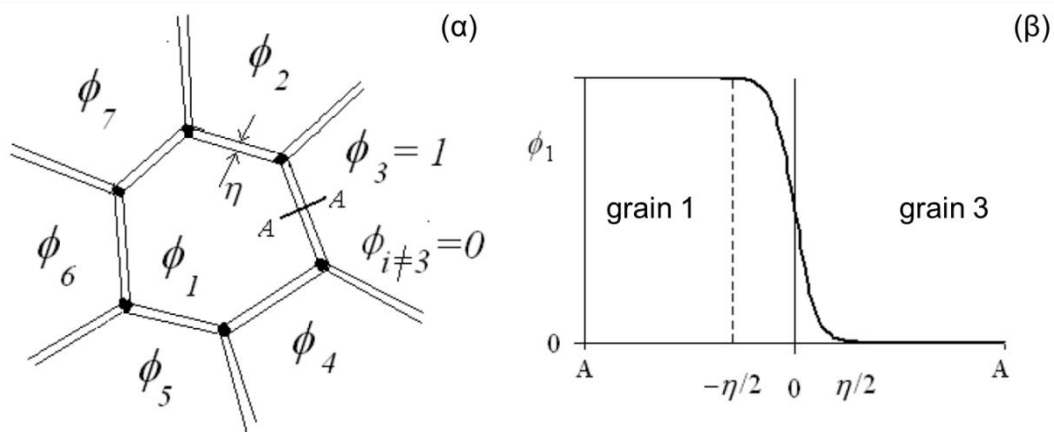
## II.2.2. Μοντέλο phase – field

Τα τελευταία χρόνια το μοντέλο «phase – field» χρησιμοποιείται τα τελευταία χρόνια για την προσομοίωση της εξέλιξης της μικροδομής σε μικρό κλίμακα. Αρχικά το μοντέλο «phase – field» είχε αναπτυχθεί για προσομοίωση προβλημάτων στερεοποίησης αλλά πλέον οι εφαρμογές του έχουν επεκταθεί σε μετασχηματισμούς στερεάς κατάστασης. Η κλασική προσέγγιση (sharp interface model) που χρησιμοποιούνταν για την προσομοίωση της εξέλιξης της μικροδομής θεωρούσε τη διεπιφάνεια που χώριζε τις διαφορετικές φάσεις ως μια περιοχή με μηδενικό πάχος. Όμως το μοντέλο sharp interface είναι δύσκολο να εφαρμοστεί διότι απαιτεί την επίλυση εξισώσεων διάχυσης που υπακούουν στις οριακές συνθήκες της μετακινούμενης διεπιφάνειας. Αυτή η προσέγγιση στην οποία η διεπιφάνεια ορίζεται ως μέρος της επίλυσης ονομάζεται πρόβλημα ελεύθερου ορίου (free boundary solution). Αυτή η προσέγγιση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την προσομοίωση μετασχηματισμών φάσης σε σύστημα με απλή γεωμετρία αλλά η εφαρμογή του δεν είναι πρακτική σε πιο περίπλοκες γεωμετρίες όπως 2D και 3D. Το μοντέλο «phase – field» βασίζεται στην εξίσωση Ginzburg – Landau που έχει χρονική εξάρτηση. Αυτή η προσέγγιση περιλαμβάνει ένα ή περισσότερες παραμέτρους που εισάγονται στο σύστημα για να περιγράψουν σε κάθε χρονική στιγμή,  $t$  και σε κάθε σημείο  $r$  τις διαφορετικές φάσεις που υπάρχουν στο σύστημα. Εντός της διεπιφάνειας δύο ή περισσότερες φάσεις συνυπάρχουν τοπικά. Επειδή μία συνεχής εξίσωση ορίζεται για τις φάσεις που συνυπάρχουν στην διεπιφάνεια, όλες οι φάσεις θεωρούνται ότι έχουν ίδια χημική σύσταση. Ωστόσο το πρόβλημα με αυτή την προσέγγιση είναι ότι η

επίλυση του μοντέλου “phase field” εξαρτάται από το πάχος της διεπιφάνειας που είναι μεγαλύτερη από την πραγματική διάσταση των διεπιφανειών στη μικροδομή. Οι Steinbach κ.α. [175] πρότειναν μία διαφορετική περιγραφή της ελεύθερης ενέργειας στην περιοχή της διεπιφάνειας στην οποία θεωρείται ότι οι φάσεις που συνυπάρχουν έχουν διαφορετική χημική σύσταση αλλά η αναλογία τους είναι σταθερή. Η περιγραφή των Steinbach κ.α. [178] επεκτάθηκε από τους Kim κ.α. [176] σε πολυφασικά συστήματα με περισσότερα από δύο χημικά στοιχεία.

Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο Steinbach κ.α. [175] το οποίο είναι παρόμοιο με τα υπόλοιπα μοντέλα τύπου Allen – Cahn ή χρονικά εξαρτώμενου Ginzburg – Landau στα οποία η μικροδομή περιγράφεται μη-διατηρήσιμες παραμέτρους τάξεως. Πιο συγκεκριμένα σε ένα πολυκρυσταλλικό υλικό με αριθμό κόκκων  $N$ , που κάθε κόκκος περιγράφεται από μια συνάρτηση ως προς το χρόνο και την απόσταση  $\phi_i(r, t)$ , στην οποία ισχύουν τα παρακάτω:

- Αν  $\phi_i(r, t) = 1$ , ο κόκκος  $i$  είναι παρών σε απόσταση  $r$  και χρόνο  $t$ .
- Αν  $\phi_i(r, t) = 0$ , ο κόκκος  $i$  δεν είναι παρών σε απόσταση  $r$  και χρόνο  $t$ .
- Αν  $0 < \phi_i(r, t) < 1$  γίνεται μετακίνηση της διεπιφάνειας δυο κόκκων εντός μιας ορισμένης περιοχής μετάβασης ή πάχος διεπιφάνειας  $\eta_{ij}$ , όπως φαίνεται στην Εικόνα 39 [177], [178], [179].



Εικόνα 39: (α) Σχηματική αναπαράσταση των παραμέτρων  $\phi_i(r, t)$  στη μικροδομή, (β) Σχηματική αναπαράσταση των αλλαγών στην παράμετρο  $\phi_i(r, t)$  στη διεπιφάνεια μεταξύ των κόκκων 1 και 3 [179].

Στο μοντέλο “phase – field” οι παράμετροι εξελίσσονται με τέτοιο τρόπο ώστε να ελαχιστοποιηθεί η ολική ελεύθερη ενέργεια. Στην περίπτωση των πολυφασικών συστημάτων η λύση των παραμέτρων  $\phi_i$  δίνεται από την φαινομενολογική εξίσωση που περιγράφεται από το μοντέλο των Steinbach κ.α. [175]

$$\frac{d\varphi_i}{dt} = \sum_{i \neq j} M_{ij} \left[ \sigma_{ij} \left\{ \varphi_j \nabla^2 \varphi_i - \varphi_i \nabla^2 \varphi_j + \frac{\pi^2}{2\eta_{ij}^2} (\varphi_i - \varphi_j) \right\} + \frac{\pi}{\eta_{ij}} \sqrt{\varphi_i \varphi_j} \Delta G_{ij} \right] \quad (42)$$

όπου  $i, j: 1, 2, \dots, N$ ,  $M_{ij}$  είναι ο συντελεστής κινητικής της διεπιφάνειας  $ij$ ,  $\sigma_{ij}$  αντιστοιχεί στην διεπιφανειακή ενέργεια,  $\eta_{ij}$  είναι το πάχος της διεπιφάνειας και  $\Delta G_{ij}$  είναι η χημική κινούσα δύναμη που αντιστοιχεί στη διαφορά ελεύθερης ενέργειας Gibbs μεταξύ των δύο φάσεων.

Η χημική κινούσα δύναμη εισάγεται στην εξίσωση phase – field εφαρμόζοντας δεδομένα από τοπικό γραμμικόποιημένο διάγραμμα φάσεων σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση (43)

$$\Delta G_{ij} = \Delta S_{ij}(T - T_{eq}) \quad (43)$$

όπου  $\Delta S_{ij}$  είναι η εντροπία μεταξύ των φάσεων  $i$  και  $j$  και  $T_{eq}$  η θερμοκρασία μετασχηματισμού στην ισορροπία.

Προκειμένου να ληφθεί υπόψη στο σύστημα ο υπολογισμός της τοπικής χημικής σύστασης, εισάγεται στο σύστημα η εξίσωση της χημικής σύστασης σε moles

$$c^k(\vec{x}, t) = \sum_{i=1}^g \varphi_i c_i^k(\vec{x}, t) \quad (44)$$

όπου  $g$  είναι ο μέγιστος αριθμός κόκκων στη διεπιφάνεια του συστήματος,  $c_i^k$  η τοπική χημική σύσταση σε κάθε κόκκο  $i$ . Η ωθούσα δύναμη της παραπάνω εξίσωσης βασίζεται στην τοπική χημική σύσταση  $c^k(\vec{x}, t)$  που βασίζεται στην εξίσωση [180]

$$\frac{\partial c^k}{\partial t} = \nabla \sum_{i=1}^v \sum_{l=1}^{\xi} \varphi_i D_i^{kl} \nabla c_i^l \quad (45)$$

$$D_i^{kl} = \sum_{m=1}^{\xi} M_i^{ch,km} \frac{\partial f_i(\vec{c}_i)}{\partial c_i^m c_i^l} \quad (46)$$

όπου ο συντελεστής κινητικής των στοιχείων  $M_i^{ch,km}$  και η ελεύθερη ενέργεια  $f_i(\vec{c}_i)$  του κόκκου και της χημικής σύστασης  $c_i^l$  σε συνδυασμό με τον συντελεστή κινητικής  $D_i^{kl}$ .

### II.2.3. Προσομοίωση Θέρμανσης: Οριακές Συνθήκες

Για να εξεταστεί η διάχυση των κραματικών στοιχείων κατά την διαλυτοποίηση των καρβιδίων και τον μετασχηματισμό φερρίτη σε ωστενίτη κατά την θέρμανση και την ισοθερμοκρασιακή παραμονή στη θερμοκρασία ωστενιτοποίησης πραγματοποιήθηκε κινητική προσομοίωση. Το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε είναι το DICTRA [174] που επιτρέπει την προσομοίωση μετασχηματισμών που διέπονται από την διάχυση σε ακόμα και σε συστήματα με πολλά κραματικά στοιχεία. Οι βάσεις δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν είναι η θερμοδυναμική βάση TCFE8 και η κινητική βάση MOBFE3 που είναι κατάλληλες για κράματα χάλυβα. Για τον CrMo, το σύστημα Fe – C – Cr – Mn – Mo θεωρήθηκε ότι το αντιπροσωπεύει επαρκώς. Το Si δεν συμπεριλαμβάνεται στο σύστημα διότι έχει ελάχιστη διαλυτότητα στον σεμεντίτη.

Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα Thermocalc<sup>®</sup> κατασκευάστηκε το διάγραμμα φάσης για τον χάλυβα CrMo (Εικόνα 40), που δείχνει τις πιθανές φάσεις, που μπορούν να σχηματιστούν σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας ανάλογα με την θερμοκρασία. Σύμφωνα με το ψευδοδιμερές διάγραμμα φάσεων, στον CrMo χάλυβα στην μικροδομή υπάρχουν οι φάσεις: φερρίτης ( $\alpha$  – Fe), σεμεντίτης (CEMENTITE) και καρβίδιο τύπου  $M_7C_3$ . Στο ψευδοδιμερές διάγραμμα δεν λαμβάνονται υπόψη οι φάσεις σε θερμοκρασίες κάτω των 500°C διότι παρατηρείται μετασχηματισμός του σεμεντίτη σε καρβίδιο  $M_7C_3$  και κατακρήμνιση άλλων καρβιδίων τα οποία δεν παρατηρήθηκαν στα δοκίμια.

Για την μελέτη της διαλυτοποίησης των καρβιδίων και τον σχηματισμό του ωστενίτη ορίστηκε το σύστημα σεμεντίτης/φερρίτης και  $M_7C_3$ /φερρίτης. Η θερμοκρασία έναρξης της μοντελοποίησης ορίζεται στους 500°C και συνεχίζεται μέχρι την θερμοκρασία ωστενιτοποίησης. Ο σχηματισμός του ωστενίτη ορίζεται στην διεπιφάνεια μεταξύ καρβιδίων και φερρίτη σε θερμοκρασία  $T = A_1$ . Τα διάγραμμα φάσης δείχνει τις θερμοκρασίες  $A_1$  και  $A_3$  του CrMo χάλυβα. Ωστόσο, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι οι θερμοκρασίες του ωστενιτικού μετασχηματισμού δεν είναι σταθερές κατά την διάρκεια τάχιστων θερμικών κύκλων, αλλά τείνουν να μετατοπίζονται. Για 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 (Εικόνα 41). Ο ρυθμός θέρμανσης, η θερμοκρασία ωστενιτοποίησης και η παραμονή σε αυτήν ορίζονται σύμφωνα με τους θερμικούς κύκλους που πραγματοποιήθηκαν στην διαστολομετρία (Πίνακας 4).

Πιο συγκεκριμένα οι οριακές συνθήκες της προσομοίωσης ορίζονται ως εξής:

$$\text{Για } t = 0 \text{ sec, } T_{in} = 500^\circ\text{C} \quad (47)$$

Όταν η μικροδομή υποβάλλεται σε ρυθμό θέρμανσης  $\dot{T}$  μέχρι την θερμοκρασία της ωστενιτοποίησης  $T_{peak}$  περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση (48):

$$\dot{T} = \dot{T}_{const} = 10, 100, 200, 300^\circ\text{C/s, } T_{peak}(x) = T_{max} = 900, 950, 1080^\circ\text{C} \quad (48)$$

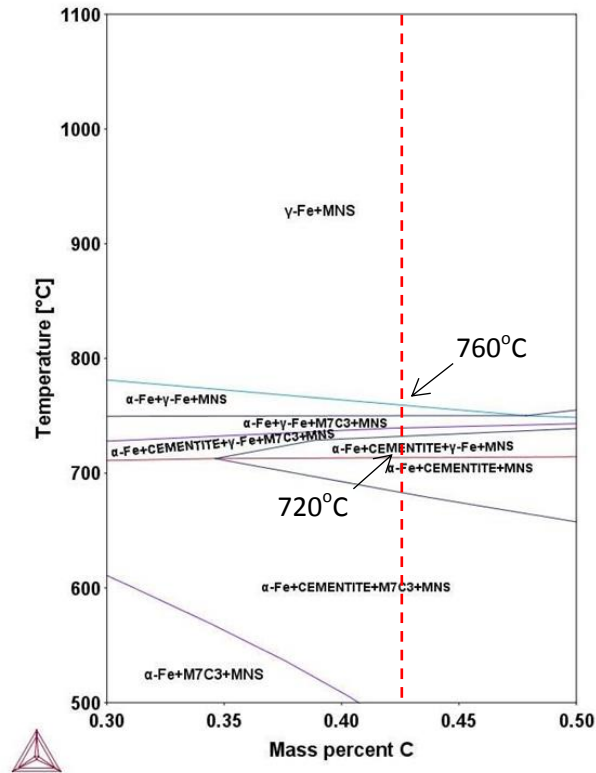
Κατά την ωστενιτοποίηση, η θερμοκρασία  $T_{\text{peak}}$  είναι ίδια σε όλο το σύστημα για χρόνο παραμονής  $t$ , όπως φαίνεται στην παρακάτω σχέση (49):

$$\text{For } t=t_{\text{const}}=2, 300\text{s}, T_{\text{peak}}(x) = T_{\text{max}} = 900, 950, 1080^{\circ}\text{C} \quad (49)$$

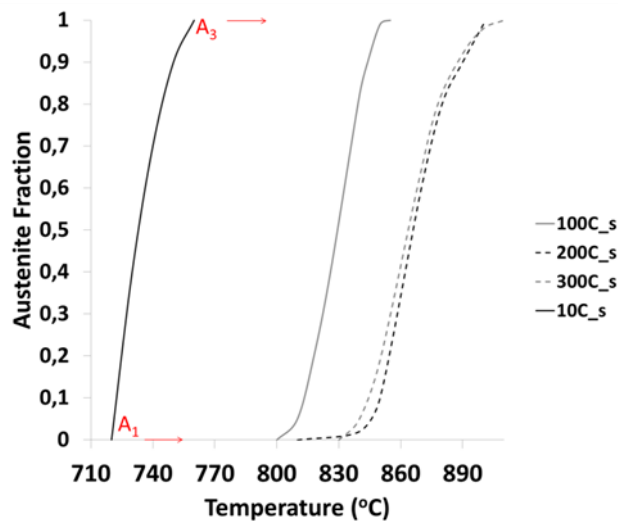
Η χημική σύσταση των φάσεων σε κάθε σύστημα στους  $500^{\circ}\text{C}$  υπολογίζεται στο ThermoCalc® στην ισορροπία λαμβάνοντας υπόψιν τα κλάσματα των όγκων των φάσεων. Κατά τη διάρκεια της θέρμανσης σε μια φερριτοπερλιτική μικροδομή, τα πλακίδια σεμεντίτη στον περλίτη «σπάνε» και αποκτούν πιο σφαιρική γεωμετρία [181], [182], [183]. Επομένως η γεωμετρία του σεμεντίτη και κατ' επέκταση του καρβιδίου  $M_7C_3$  ορίζεται ως σφαιρική με τα σφαιρικά καρβίδια να περιβάλλονται από φερριτική μήτρα. Το αρχικό μέγεθος ορίζεται ως 5nm. Ορισμένα δείγματα CrMo χάλυβα έχουν ανοπτημένη μικροδομή (ύπαρξη διάσπαρτων σφαιροποιημένων καρβιδίων σε μήτρα φερρίτη). Γενικά οι ανοπτημένες μικροδομές παρουσιάζουν ευμεγέθη καρβίδια λόγω του παρατεταμένου χρόνου ανόπτησης σε θερμοκρασία χαμηλότερη της  $A_1$ . Για την προσομοίωση των ανοπτημένων μικροδομών χρησιμοποιούνται σφαιρικά καρβίδια σεμεντίτη και  $M_7C_3$  μεγέθους 200 και 500nm. Τα μεγέθη ορίζονται από παρατήρηση στο TEM. Στις διεπιφάνειες μεταξύ καρβιδίων και φερρίτη ή ωστενίτη θεωρείται ότι επικρατεί θερμοδυναμική ισορροπία.

Επιπλέον, διενεργήθηκαν πειράματα προσομοίωσης διαλυτοποίησης καρβιδίων και σχηματισμού ωστενίτη σε συστήματα τα οποία είναι εκτός των πειραμάτων της διαστολομετρίας για να μελετηθεί η επίδραση άλλων στοιχείων αντικατάστασης. Σκοπός αυτών των πειραμάτων είναι να διερευνηθεί αν μπορεί να επεκταθεί του ραγδαίου θερμικού κύκλου σε άλλους χάλυβες. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε το σύστημα Fe – C και τα τριμερή συστήματα Fe – C – X όπου X: Cr, Mn, Mo, Si και Nb. Σε κάθε σύστημα, η χημική σύσταση του C ορίζεται ως 0.4%wt. και του εκάστοτε στοιχείου αντικατάστασης 1.0% wt. Η μικροδομή υποβάλλεται σε τάχιστο ρυθμό θέρμανσης  $\dot{T} = \dot{T}_{\text{const}} = 200^{\circ}\text{C/s}$  μέχρι την θερμοκρασία της ωστενιτοποίησης  $T_{\text{peak}} = T_{\text{max}} = 900^{\circ}\text{C}$ . Η χημική σύσταση της κάθε φάσης καθορίζεται από την ισορροπία μέσω Thermo – Calc® και της βάσης δεδομένων TCFE8 λαμβάνοντας υπόψη το κλάσμα όγκου των φάσεων. Το σύστημα που χρησιμοποιείται είναι σεμεντίτη/φερρίτης ενώ ο σχηματισμός ωστενίτη ορίζεται ότι θα σχηματιστεί στην διεπιφάνεια μεταξύ σεμεντίτη/φερρίτη. Το καρβίδιο  $M_7C_3$  δεν λαμβάνεται υπόψη διότι δεν σχηματίζεται σε όλα τα παραπάνω συστήματα και για λόγους σύγκρισης.

Προσομοίωση των μετασχηματισμών φάσης και της εξέλιξης της μικροδομής σε υποευθηκτοειδείς χάλυβες κατά τη διάρκεια ραγδαίων θερμικών κατεργασιών

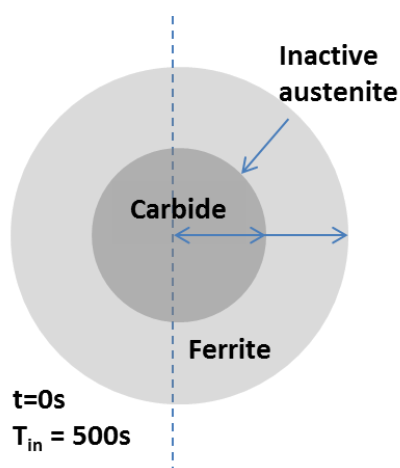


Εικόνα 40: Διάγραμμα φάσης για τους CrMo χάλυβες, που κατασκευάστηκε με το ThermoCalc®



Εικόνα 41: Διάγραμμα του ποσοστού κλάσματος του ωστενίτη στη διφασική περιοχή. Η αύξηση των θερμοκρασιών  $A_1$  και  $A_3$  με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης.





Εικόνα 42: Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος που χρησιμοποιήθηκε για τους υπολογισμούς στο DICTRA<sup>®</sup>, όπου φαίνονται οι χημικές συστάσεις στις φάσεις του σεμενίτη και του φερρίτη στους 500°C, όπως υπολογίστηκαν από το ThermoCalc<sup>®</sup>.

Για την μελέτη της εξέλιξης του μεγέθους των κόκκων του ωστενίτη χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο phase – field όπου θεωρήθηκαν δύο περιπτώσεις: (α) λόγω της ύπαρξης στοιχείων αντικατάστασης θεωρείται ότι υπάρχει φαινόμενο solute drag και (β) λόγω της παρουσίας αδιάλυτων καρβιδίων θεωρείται ότι αγκιστρώνουν τα όρια κόκκων του ωστενίτη (particle – pinning). Στην περίπτωση του φαινομένου solute – drag οι τιμές που χρησιμοποιήθηκαν δίνονται στον Πίνακα 5 η τιμή της ταχύτητας μετακίνησης υπολογίζεται από το DICTRA. Στην περίπτωση του φαινομένου αγκίστρωσης ορίων κόκκων του ωστενίτη οι τιμές που χρησιμοποιήθηκαν δίνονται στον ίδιο Πίνακα.

Πίνακας 5: Παράμετροι φαινομένου solute – drag και αγκίστρωσης ορίων κόκκων για την εξέλιξη του μεγέθους του κόκκου ωστενίτη.

	Solute Drag	Particle - Pinning
$M_j^0 (m^4 J^{-1} s^{-1})$	$5 \times 10^{-12}$	$5 \times 10^{-12}$
$v (m/s)$	$1 \times 10^{-9}$	-
<b>Ενέργεια Διεπιφάνειας (<math>Jm^{-2}</math>)</b>	0.5	0.5
<b>Δύναμη αγκίστρωσης (<math>J/m^3</math>)</b>	-	15000

## II.2.4 Προσομοίωση Μαρτενσιτικού Μετασχηματισμού

Για τον μαρτενσιτικό μετασχηματισμό, η ολική ελεύθερη ενέργεια περιγράφεται από το μοντέλο phase - field των Steinbach και Apel [184] που αποτελεί εξέλιξη της εξίσωσης (42) και περιγράφει την εξέλιξη των ελαστικών παραμορφώσεων και έχει χρησιμοποιηθεί για τον μαρτενσιτικό μετασχηματισμό [185], [186]. Το παρών μοντέλο χωρίζεται σε τρία (3) μέρη: την ελεύθερη ενέργεια της διεπιφάνειας,  $f^{int}$ , την ελεύθερη ενέργεια λόγω χημικής κινητικής,  $f^{ch}$ , και την ελεύθερη ενέργεια λόγω ελαστικών παραμορφώσεων  $f^{el}$ :

$$F = \int_{\Omega} (f^{int} + f^{ch} + f^{el}) \quad (50)$$

Η ελεύθερη ενέργεια της διεπιφάνειας,  $f^{int}$  μεταξύ όλων των συνδυασμών των φάσεων  $N$  περιγράφεται από την σχέση (51):

$$f^{int} = \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta \neq \alpha, \beta=1}^N \frac{4\gamma_{\alpha\beta}}{\eta} \left\{ -\frac{\eta^2}{\pi^2} \nabla \varphi_{\alpha} \cdot \nabla \varphi_{\beta} + \varphi_{\alpha} \varphi_{\beta} \right\} \quad (51)$$

όπου  $\gamma_{\alpha\beta}$  είναι η διεπιφανειακή ενέργεια μεταξύ των φάσεων  $\alpha$  και  $\beta$ ,  $\eta$  είναι το πάχος της διεπιφάνειας και  $N$  είναι ο τοπικός αριθμός των παρόντων φάσεων. Προκειμένου να παρουσιαστεί ποσοτικά η κινητική πραγματικών συστημάτων, το μοντέλο phase – field πολλών φάσεων είναι κανονικοποιημένο ώστε να είναι ανεξάρτητο από το πάχος της διεπιφάνειας  $\eta$ .

Ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός προσομοιώθηκε μιμούμενος τον μετασχηματισμό ωστενίτη ( $\gamma$ ) σε φερρίτη ( $\alpha$ ) που συμβαίνει κάτω από συνθήκες παρα – ισορροπίας χωρίς τον διαφορισμό στοιχείων αντικατάστασης. Η ελεύθερη ενέργεια λόγω χημικής κινητικής  $f^{ch}(x_a^C, x_{\gamma}^C, T) = \Delta G_{\alpha\gamma}(x_a^C, x_{\gamma}^C, T)$  έχει γραμμική σχέση με την τοπική υπόψυξη  $\Delta T = T^{eq} - T$  όπως περιγράφεται από την σχέση (52):

$$\Delta G_{\alpha\gamma}(x_a^C, x_{\gamma}^C, T) = \Delta S \Delta T = \frac{1}{2} \Delta S [m_a^R (x_a^C - x_a^{Ceq}) + m_{\gamma}^R (x_{\gamma}^C - x_{\gamma}^{Ceq})] \quad (52)$$

όπου  $\Delta T$  είναι η τοπική υπόψυξη στην διεπιφάνεια  $\alpha/\gamma$ ,  $m_a^R$  και  $m_{\gamma}^R$  είναι αντίστοιχα οι κλίσεις των γραμμών των περιοχών  $\alpha$  και  $\gamma$  ως προς την θερμοκρασία αναφοράς  $T^R$ ,  $x_{\gamma}^C$  και  $x_a^C$  είναι οι τοπικές συστάσεις εντός της διεπιφάνειας της διάχυσης στην θερμοκρασία της προσομοίωσης ενώ  $x_a^{Ceq}$  και  $x_{\gamma}^{Ceq}$  είναι η χημική σύσταση στην

ισορροπία στην ίδια θερμοκρασία. Ο όρος  $\Delta S$  στην εξίσωση (52) δίνεται από την σχέση (53):

$$\Delta S = \frac{\Delta G(M_S)}{T_\gamma^{eq} - M_S} \quad (53)$$

όπου ο όρος  $T_\gamma^{eq}$  δείχνει την θερμοκρασία μετάβασης από τον ωστενίτη στον φερρίτη στην ισορροπία από το ψευδο – διμερές διάγραμμα Fe – C,  $\Delta G(M_S)$  είναι η ενέργεια του μη διαχυσιακού μετασχηματισμού από ωστενίτη σε φερρίτη που υπολογίστηκε από το Thermo – Calc<sup>®</sup> ως την διαφορά της ενέργειας Gibbs του φερρίτη και του ωστενίτη στην θερμοκρασία έναρξης του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού,  $M_S$ , ενώ  $T_\gamma^{eq} - M_S$  είναι η τοπική υπόψυξη ως προς την  $T_\gamma^{eq}$  που υπολογίζεται από το διάγραμμα φάσης.

Ο μαρτενσίτης, που σχηματίζεται στην βαφή περιγράφεται ως βελονοειδής φερρίτης. Οι νέοι κόκκοι φερρίτη πυρηνώνονται από τα τριμερή σημεία και τα όρια κόκκων ωστενίτη. Ο προσανατολισμός του κάθε πυρήνα καθορίζεται από συγκεκριμένο προσανατολισμό λαμβάνοντας υπόψη τον προσανατολισμό K – S των πλακιδίων μαρτενσίτη ως προς τον ωστενίτη:  $\{111\}_\gamma // \{110\}_{\alpha M}$ .

Η βελονοειδής μορφολογία φερρίτη, που αναπτύσσεται κατά τη βαφή, λαμβάνεται ορίζοντας την κινητική της διεπιφάνειας και την ενέργεια κάθετα στην διεπιφάνεια  $\vec{n}$  στο τοπικό σύστημα συντεταγμένων του αναπτυσσόμενου πλακιδίου μαρτενσίτη σύμφωνα με τις σχέσεις (54) και (55):

$$M_{\alpha\gamma}^\varphi(\vec{n}) = M_{\alpha\gamma}^{\varphi 0} \alpha^M(\vec{n}) \quad (54)$$

$$\sigma_{\alpha\gamma}(\vec{n}) = \sigma_{\alpha\gamma}^0 \alpha^\sigma(\vec{n}) \quad (55)$$

όπου  $M_{\alpha\gamma}^{\varphi 0}$  και  $\sigma_{\alpha\gamma}^0$  είναι αντίστοιχα οι σταθερές για την κινητική και την ενέργεια της διεπιφάνειας και  $\alpha^{M,\sigma}(\vec{n})$  είναι οι συναρτήσεις τετραγωνικής ανισοτροπίας που δίνονται από την σχέση (56):

$$\alpha^{M,\sigma}(\vec{n}) = [1 \pm 4\delta_1^{M,\sigma}(n_x^4 + n_y^4 + n_z^4 - 0.75)](1 - n_z^2 - \delta_2^{M,\sigma}n_z^2) \quad (56)$$

Η ελαστική ενέργεια του συστήματος καθορίζεται βάση των ελαστικών συντελεστών και των παραμορφώσεων του μετασχηματισμού που σχετίζεται με τις διαφορετικές φάσεις σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση (57):

$$f^{el} = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{\alpha=1}^N \varphi_{\alpha} (\varepsilon_{\alpha}^{ij} - \varepsilon_{\alpha}^{*ij}) C_{\alpha}^{ijkl} (\varepsilon_{\alpha}^{kl} - \varepsilon_{\alpha}^{*kl}) \right\} \quad (57)$$

όπου  $\varepsilon_{\alpha}^{ij}$  είναι οι ολικές παραμορφώσεις και  $\varepsilon_{\alpha}^{*ij}$  είναι η παραμόρφωση χωρίς άσκηση δύναμης (eigenstrains) της φάσης  $\alpha$ ,  $C_{\alpha}^{ijkl}$  είναι οι ελαστικοί συντελεστές της φάσης  $\alpha$  που εφαρμόζονται σε 3 διευθύνσεις  $i$  και επίπεδα  $j$ .

Η ακαμψία της μήτρας  $C$  και  $\varepsilon^*$  περιγράφονται από το νόμο του Hooke [187]:

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl}^* \quad (58)$$

Η μήτρα  $C$  στην πιο γενικευμένη μορφή έχει  $3 \times 3 \times 3 \times 3 = 81$  συνιστώσες. Ωστόσο, λόγω της συμμετρίας των τάσεων  $\sigma_{ij}$  και των παραμορφώσεων  $\varepsilon_{ij}$ , η κάθε μια έχει 6 ανεξάρτητες συνιστώσες, δηλαδή 36 ελαστικές σταθερές. Οι ελαστικές σταθερές που δηλώνονται ως  $C_{mn}$  όπου οι δείκτες  $m$  και  $n$  ορίζονται ως 1=xx, 2=yy, 3=zz για τις συνθλιπτικές συνιστώσες και ως 4 = yz, 5 = zx, 6 = xy για τις διατμητικές συνιστώσες. Για παράδειγμα,  $C_{11} = C_{xxxx}$ ,  $C_{12} = C_{xyyy}$ ,  $C_{44} = C_{yzyz}$ . Επομένως, η γενικευμένη μορφή του νόμου του Hooke γίνεται:

	Σύνθλιψη	Σύνθλιψη/Διάτμηση		
$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ \hline C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix}$	$\begin{matrix} \text{Θλίψη} \\ \text{Διάτμηση} \end{matrix}$	(59)		

Τάσεις    Σύνθλιψη /Διάτμηση    Διάτμηση    Παραμόρφωση

Όλες οι 36 σταθερές είναι ανεξάρτητες. Ωστόσο, σε πολλούς κρυστάλλους είναι όμοιοι λόγω συμμετρίας. Ειδικά στο κυβικό σύστημα  $C_{11} = C_{22} = C_{33}$ ,  $C_{12} = C_{21} = C_{23} = C_{32} = C_{13} = C_{31}$ ,  $C_{44} = C_{55} = C_{66}$ , επειδή οι άξονες  $x$ ,  $y$  και  $z$  είναι ίδιοι λόγω συμμετρίας. Επιπλέον, οι διαγώνιες συνιστώσες είναι 0 δηλαδή  $C_{45} = C_{54} = C_{56} = C_{65} = C_{46} = C_{64} = 0$  και οι μικτές συνθλιπτικές/διατμητικές συνιστώσες δεν συμβαίνουν

δηλαδή  $C_{14} = C_{41} = \dots = 0$ . Επομένως, η ελαστική μήτρα για το κυβικό σύστημα παίρνει την μορφή:

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & & & \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & & & \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & & & \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & 0 & C_{44} & 0 \\ & & & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (60)$$

Οι παράμετροι του υλικού σε  $c_{ij}$  μεταφράζονται με  $E$ : μέτρο ελαστικότητας,  $G$ : μέτρο διάτμησης και  $\nu$ : λόγος Poisson.

$$C_{11} = (E(1 - \nu))/((1 - 2\nu)(1 + \nu)) \quad (61)$$

$$C_{12} = E\nu/((1 - 2\nu)(1 + \nu)) \quad (62)$$

$$C_{44} = G \quad (63)$$

Οι ολικές παραμορφώσεις  $\varepsilon_{\alpha}^{ij}$  ορίζονται ως το άθροισμα των ομογενών και των ετερογενών παραμορφώσεων:

$$\varepsilon_{\alpha}^{ij} = \bar{\varepsilon}_{\alpha}^{ij} + \delta\varepsilon_{\alpha}^{ij} \quad (64)$$

στα οποία  $\bar{\varepsilon}_{\alpha}^{ij}$  είναι το άθροισμα των ομογενών παραμορφώσεων και  $\delta\varepsilon_{\alpha}^{ij}$  το άθροισμα των ετερογενών παραμορφώσεων.

Οι ομογενείς παραμορφώσεις  $\bar{\varepsilon}_{\alpha}^{ij}$  αντιστοιχούν στην ομοιόμορφη μακροσκοπική παραμόρφωση, που περιγράφει την μακροσκοπική παραμόρφωση της μορφής του συστήματος.

Οι ετερογενείς παραμορφώσεις  $\delta\varepsilon_{\alpha}^{ij}$  αποτελούν την απόκλιση από την ομογενή παραμόρφωση και δεν επηρεάζουν την μακροσκοπική παραμόρφωση, όπως ορίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$\int_V \delta\varepsilon_{\alpha}^{ij} dV = 0 \quad (65)$$

Στην παρούσα μελέτη, η ελαστική παραμόρφωση που προέρχεται από τον μαρτενσιτικό μετασχηματισμό, οι ολικές παραμορφώσεις χωρίς άσκηση δύναμης  $\varepsilon_{\alpha}^{*ij}$  περιγράφονται από το άθροισμα των παραμορφώσεων που προέρχονται από τον μετασχηματισμό και τις πλαστικές παραμορφώσεις  $\varepsilon_p^{ij}$ , όπως δίνεται από την σχέση (66):

$$\varepsilon_{\alpha}^{*ij} = \varepsilon_t^{ij} \quad (66)$$

όπου οι παραμορφώσεις του μετασχηματισμού περιγράφονται παρακάτω:

$$\varepsilon_t^{ij} = \sum_{m=1}^3 \varepsilon_{ij}^{00}(m) \varphi_m \quad (67)$$

Ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός επειδή είναι διατμησιακός συνοδεύεται από αλλαγή στην κρυσταλλική δομή από κυβικό εδροκεντρωμένο (FCC) του ωστενίτη σε κυβικό χωροκεντρωμένο τετραγωνικό (BCT) του μαρτενσίτη. Η μετάβαση στην κρυσταλλική δομή εισάγει παραμορφώσεις στην κρυσταλλική δομή λόγω της διαφοράς στις παραμέτρους του πλέγματος. Η παραμόρφωση προέρχεται από τον μαρτενσιτικό μετασχηματισμό χωρίς την άσκηση εξωτερικής τάσης. Αν οι άξονες του κυβικού συστήματος, [100], [010] και [001] χρησιμοποιηθούν ως άξονες καρτεσιανού συστήματος, τότε οι παραμορφώσεις  $\varepsilon_{ij}^{00} m$  εισάγονται ως παραμορφώσεις Bain που εξαρτώνται από τις φάσεις και περιγράφονται από τις παρακάτω σχέσεις:

$$\varepsilon_{ij}^{00} = \begin{pmatrix} \varepsilon_3 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_1 \end{pmatrix} \quad (68)$$

$$\varepsilon_{ij}^{00} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_3 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_1 \end{pmatrix} \quad (69)$$

$$\varepsilon_{ij}^{00} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 \end{pmatrix} \quad (70)$$

στις οποίες οι συνιστώσες  $\varepsilon_1$  και  $\varepsilon_3$  είναι οι διαμητικές και ορθές συνιστώσες αντίστοιχα. Η διαμητική συνιστώσα  $\varepsilon_1$  είναι παράλληλη στο πάγιο επίπεδο  $\{111\}_\gamma$  και δείχνει την διάτμηση που συνοδεύει τον μαρτενσιτικό μετασχηματισμό ενώ η ορθή συνιστώσα  $\varepsilon_3$  είναι κάθετη στο πάγιο επίπεδο και δείχνει την διόγκωση του μετασχηματισμού. Οι συνιστώσες  $\varepsilon_1$  και  $\varepsilon_3$  υπολογίζονται από τις παρακάτω εξισώσεις:  $\varepsilon_1 = ((a_t - a_c)/a_c)$  και  $\varepsilon_3 = ((c_t - a_c)/a_c)$ . Τα στοιχεία  $a_t$ ,  $a_c$  και  $c_t$  είναι οι παράμετροι του κρυσταλλικού πλέγματος κατά μήκος των αξόνων  $a$  και  $c$  του τετραγωνικού και του κυβικού συστήματος. Οι παραμορφώσεις που προέρχονται από τον μαρτενσιτικό μετασχηματισμό είναι όμοιες με την παραμόρφωση λόγω θερμικής διαστολής [188].

Οι Rammo και Abdulah [189] ανέπτυξαν μια σχέση μεταξύ των παραμέτρων πλέγματος μεταξύ του τετραγωνικού ( $a_{aM}$ ,  $c_{aM}$ ) και του κυβικού συστήματος ( $a_\gamma$ ) και της συγκέντρωσης άνθρακα

$$a_\gamma = 2\sqrt{2}r_{Fe} + \left[ \frac{2(r_{Fe} + r_C) - 2\sqrt{2}r_{Fe}}{4 \times 10} \right] X_C \quad (71)$$

$$a_{aM} = \frac{4r_{Fe}}{\sqrt{3}} - \left[ \frac{\frac{4r_{Fe}}{\sqrt{3}} - \sqrt{2}(r_{Fe} + r_C)}{4 \times 10} \right] X_C \quad (72)$$

$$c_{aM} = \frac{4r_{Fe}}{\sqrt{3}} - \left[ \frac{2(r_{Fe} + r_C) - \frac{4r_{Fe}}{\sqrt{3}}}{4 \times 10} \right] X_C \quad (73)$$

οι όροι  $r_{Fe}$ ,  $r_C$  αντιστοιχούν στην ακτίνα του σιδήρου και του άνθρακα ενώ ο όρος  $X_C$  στη χημική σύσταση σε C σε % at.

Η παραμόρφωση από τη θερμική διαστολή μπορεί να εκφραστεί μέσω του συντελεστή θερμικής διαστολής, που προέρχεται από τις μετρήσεις της διαστολομετρίας από την ακόλουθη σχέση [190]:

$$\bar{\epsilon}_\alpha^{ij} = a(T - T_{in}) \quad (74)$$

όπου  $a$  είναι ο συντελεστής θερμικής διαστολής.

Η πυρηνοποίηση του μαρτενσίτη εξαρτάται από την ελεύθερη ενέργεια λόγω κινητικής και τις υπάρχουσες διαταραχές στη δομή του ωστενίτη [186], [191]. Λόγω των μεγάλων παραμορφώσεων η πυρηνοποίηση εξαρτάται από τις διευθύνσεις που εξομαλύνουν τις τοπικές εσωτερικές τάσεις στο μέγιστο. Στο μοντέλο «phase – field» αυτή η συνθήκη περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση:

$$f_{nuc}^{ch}(T) > f_{nuc}^{el}(R) + f_{nuc}^{critical} \quad (75)$$

όπου  $f_{nuc}^{ch}(T)$  είναι η ελεύθερη ενέργεια λόγω χημικής κινητικής που υπολογίζεται από την Εξ. (52),  $f_{nuc}^{el}(R)$  είναι η ελαστική ενέργεια που δρα ανταγωνιστικά με την πυρηνοποίηση. Ο τελευταίος όρος της Εξ.(76) δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$f_{nuc}^{critical} = \frac{4\gamma}{d} \quad (76)$$

όπου  $\gamma$  είναι η διεπιφανειακή ενέργεια μεταξύ ωστενίτη και μαρτενσίτη και  $d$  είναι η κρίσιμη διάμετρος του πυρήνα.

Ο μαρτενσίτης θεωρείται ότι πυρηνοποιείται στα όρια κόκκων της φάσης του ωστενίτη και σε προϋπάρχουσες διαταραχές στον ωστενίτη. Το μέγεθος των πυρήνων εξαρτάται από το μέγεθος των ατελειών, που είναι βάσει βιβλιογραφίας 40nm [192].



## II.2.5 Προσομοίωση Βαφής: Οριακές Συνθήκες

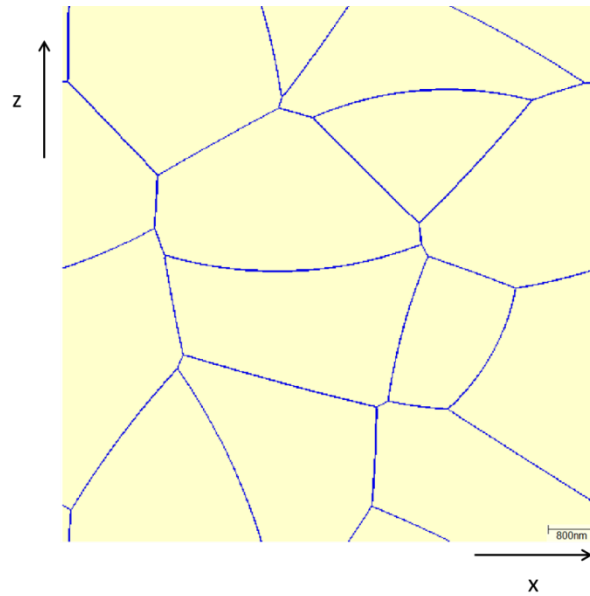
Η προσομοίωση της βαφής με την μέθοδο «phase – field» γίνεται με τη χρήση του υπολογιστικού πακέτου Micress® [193]. Η βαφή ξεκινά από τους 900°C και με ρυθμό ψύξης 100°C/s φθάνει σε θερμοκρασία δωματίου. Για την παρούσα Διατριβή, ορίστηκε ένας 2D γεωμετρικός τόπος που αποτελείται από 1000X1000 κελιά με μέγεθος πλέγματος  $\delta x=0.009\mu\text{m}$ . Για να οριστεί ο κατάλληλος αριθμός των κελιών πραγματοποιήθηκε ανάλυση ευαισθησίας ως προς το μέγεθος και την καταλληλότητα του πλέγματος υπολογισμού («mesh sensitivity analysis»). Το μέγεθος του ωστενίτη κυμαίνεται από 3 – 10 $\mu\text{m}$ , και ορίστηκε από τους χάρτες «inverse pole figure» - IPF του EBSD μέσω του προγράμματος ARPGE από προηγούμενη σχετική εργασία [194]. Η αρχική μικροδομή έχει κατασκευαστεί μέσω συστήματος (κυψελίδας) Voronoi [195] όπως φαίνεται στην Εικόνα 43. Σε κάθε κόκκο ανατίθεται ένας μοναδικός κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός  $\theta$ , που αντιστοιχεί στη γωνία μεταξύ του τοπικού συστήματος συντεταγμένων του κόκκου και του συνολικού συστήματος συντεταγμένων του τόπου της προσομοίωσης. Περιοδικές οριακές συνθήκες ορίζονται στην προσομοίωση. Στην Εικόνα 44 δίνεται το ευθύγραμμο ψευδο – διμερές διάγραμμα Fe – C σε συνθήκες παρα – ισορροπίας (para – equilibrium) από όπου υπολογίζονται οι παράμετροι  $m_a^R$ ,  $m_\gamma^R$ ,  $TR$ ,  $x_\gamma^C$ ,  $x_a^C$ ,  $x_a^{Ceq}$  και  $x_\gamma^{Ceq}$  για την εξίσωση (52). Στην Εικόνα 45 δίνεται η διαφορά της ελεύθερης ενέργειας Gibbs του φερρίτη και του ωστενίτη στην  $M_s$  για την Εξ. (53). Οι παράμετροι του ευθύγραμμου διαγράμματος φάσης και οι τιμές  $\Delta S$  έχουν υπολογιστεί από το λογισμικό ThermoCalc® με την θερμοδυναμική βάση δεδομένων TCFE9 [174] (ο Πίνακας 6 τις καταγράφει). Ο Πίνακας 7 παρουσιάζει τις παραμέτρους κινητικής, όπως αυτές λήφθηκαν από τη βιβλιογραφία [196]. Οι παράμετροι της ανισοτροπίας της Εξ. (56) δίνονται παρακάτω (Πίνακας 8).

Όσον αφορά στις ελαστικές τάσεις, η συνθήκη ελαστικής παραμόρφωσης λύνεται ως προς 2 μεταβλητές για 2D προσομοίωση:

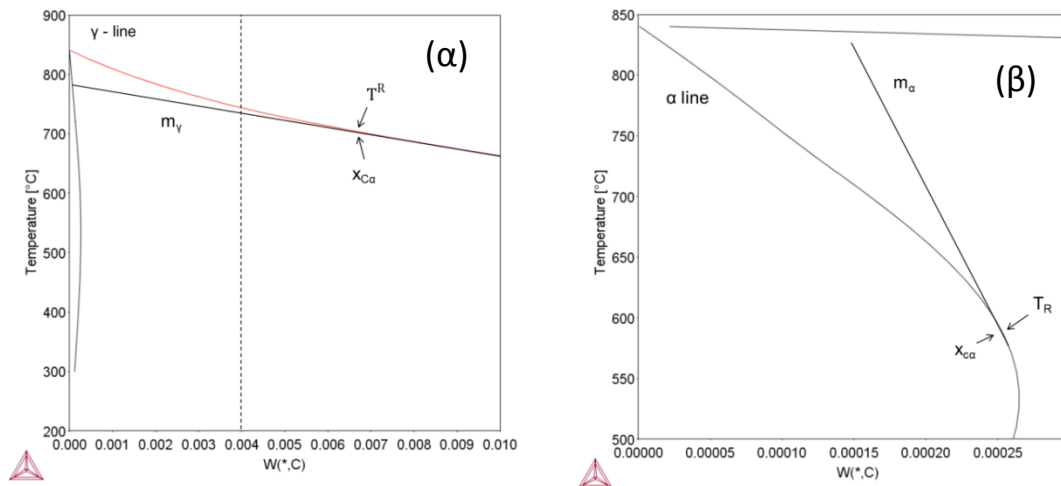
$$\varepsilon_{ij}^t = \begin{bmatrix} \varepsilon_3 & 0 \\ 0 & \varepsilon_1 \end{bmatrix} \varphi_1 + \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & \varepsilon_3 \end{bmatrix} \varphi_2 \quad (77)$$

Προσομοίωση των μετασχηματισμών φάσης και της εξέλιξης της μικροδομής σε υποευτηκτοειδείς χάλυβες κατά τη διάρκεια ραγδαίων θερμικών κατεργασιών

Ο Πίνακας 9 προσδιορίζει τις παραμέτρους του υλικού για τον ωστενίτη και τον μαρτενσίτη, ενώ τα  $\varepsilon_1$  και  $\varepsilon_3$  ορίζονται ως 0.14 και -0.08 αντίστοιχα [197].

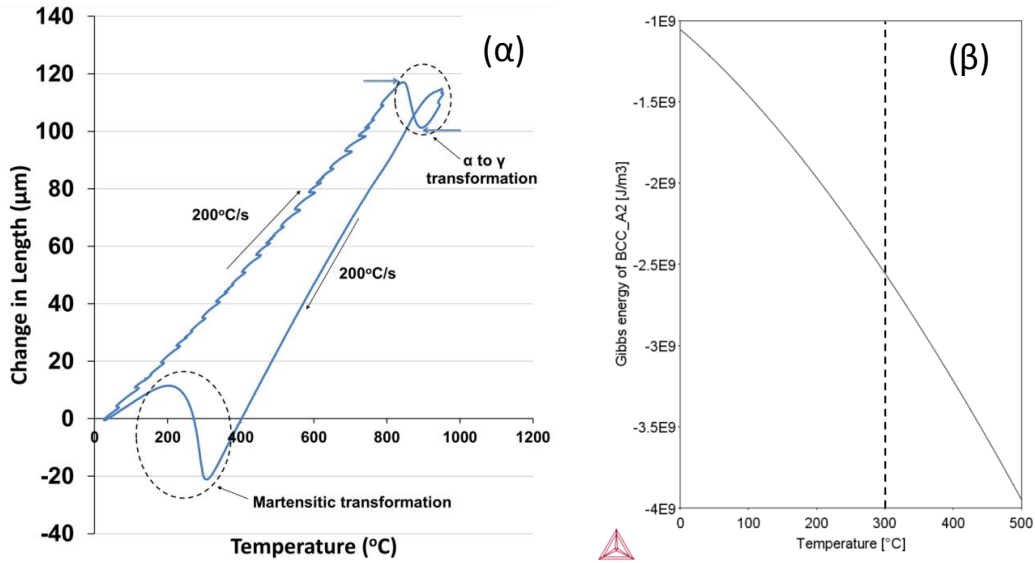


Εικόνα 43: Πλέγμα Voronoi που απεικονίζει την αρχική μικροδομή.



Εικόνα 44: Ψευδο – διμερές διάγραμμα Fe – C σε συνθήκες παρα – ισορροπίας για CrMo χάλυβα (α) μεγέθυνση ωστενιτικής περιοχής, (β) μεγέθυνση φερριτικής περιοχής.

Προσομοίωση των μετασχηματισμών φάσης και της εξέλιξης της μικροδομής σε υποευθηκτοειδείς χάλυβες κατά τη διάρκεια ραγδαίων θερμικών κατεργασιών



Εικόνα 45: (α) Καμπύλη διαστολομετρίας για τον τάχιστο θερμικό, (β) Ελεύθερη ενέργεια Gibbs για τον σχηματισμό του μαρτενσίτη στην  $M_s = 300^\circ\text{C}$ .

Πίνακας 6: Παράμετροι των Εξ. (52), (53) που έχουν υπολογιστεί από το ψευδο – διμερές διάγραμμα Fe – C σε συνθήκες παρα – ισορροπίας (para – equilibrium)

$T_R$ ( $^\circ\text{C}$ )	$x_{c\alpha}$ (%)	$x_{c\gamma}$ (%)	$x_{\alpha}^{ceq}$ (%)	$x_{\gamma}^{ceq}$ (%)	$m_{\gamma}$ ( $^\circ\text{C}/\text{wt}$ )	$m_{\alpha}$ ( $^\circ\text{C}/\text{wt}$ )	$\Delta S$ ( $\text{J}/\text{cm}^3\text{C}$ )	$\Delta G_{\alpha\gamma}$ ( $\text{J}/\text{cm}^3$ )
736	0.022	0.6	0.01	0.4	-100	-16000	-5.93	628.58

Πίνακας 7: Παράμετροι κινητικής από την πηγή [196]

Παράμετροι Κινητικής			
<b>Διεπιφάνεια</b>	$\alpha/\alpha$	$\gamma/\gamma$	$\alpha/\gamma$
$M_j^0$ ( $\text{m}^4 \text{J}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	$6.9 \times 10^{-8}$	$6.9 \times 10^{-8}$	$3.5 \times 10^{-6}$
$Q_M$ ( $\text{kJmol}^{-1}$ )	140	140	140
<b>Ενέργεια Διεπιφάνειας</b> ( $\text{Jm}^{-2}$ )	0.1	0.1	0.5

Πίνακας 8: Παράμετροι ανισοτροπίας για την επίλυση της Εξ. (56) από την αναφορά [198]

Παράμετροι Ανισοτροπίας	
$\delta_1^M$	0.5
$\delta_2^M$	0.05
$\delta_1^\sigma$	0.001
$\delta_2^\sigma$	0.05

Πίνακας 9: Μέτρο ελαστικότητας E, μέτρο διάτμησης G, λόγος Poisson  $\nu$  που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των Εξ. (61), (62), (63) από τις πηγές [199], [200].

	<b>E</b> <b>(GPa)</b>	<b>G</b> <b>(GPa)</b>	<b><math>\nu</math></b>
<b>Ωστενίτης</b>	176	60	0.28
<b>Μαρτενσίτης</b>	169	110	0.3

## Κεφάλαιο III: Αποτελέσματα Προσομοίωσης

### III.1. Μελέτη Αναθέρμανσης

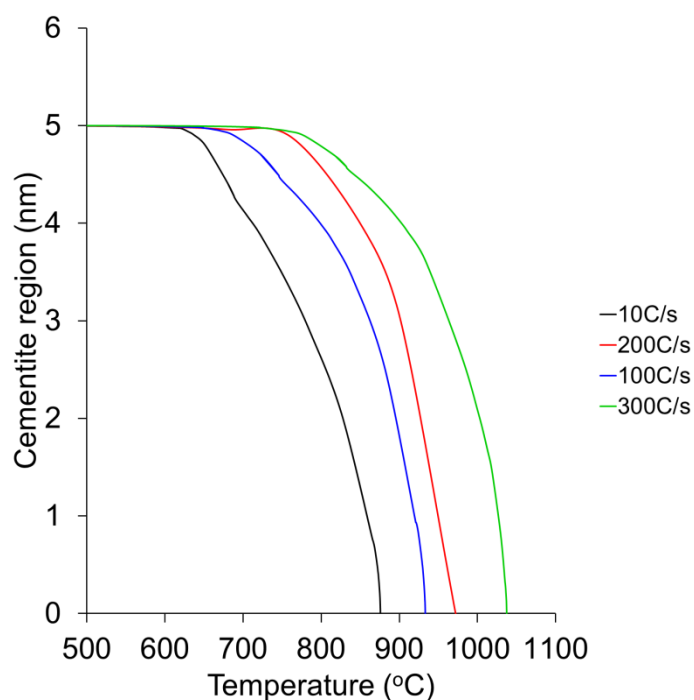
#### III.1.1. Επίδραση του Ρυθμού Θέρμανσης στους Μετασχηματισμούς Φάσης

Η επίδραση της αύξησης του ρυθμού θέρμανσης στη διαλυτοποίηση του σεμεντίτη δίνεται από την Εικόνα 46. Όσο αυξάνεται ο ρυθμός θέρμανσης ο σεμεντίτης διαλυτοποιείται μερικώς, με αποτέλεσμα να παραμένει κλάσμα του σε υψηλή θερμοκρασία, το οποίο δεν προβλέπεται από την θερμοδυναμική ισορροπία (Εικόνα 47).

Η ανάλυση της χημικής σύστασης στη διεπιφάνεια σεμεντίτη/ωστενίτη στους 900°C με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης δίνεται στην Εικόνα 48. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η αύξηση του ρυθμού θέρμανσης συνοδεύεται με συγκέντρωση των στοιχείων αντικατάστασης ειδικά του Cr κοντά στην διεπιφάνεια σεμεντίτη/ωστενίτη. Η Εικόνα 49 δείχνει τα προφίλ των συγκεντρώσεων που επικρατούν στη διεπιφάνεια σεμεντίτη/ωστενίτη.  $C_{\theta/\gamma}$  είναι η χημική σύσταση του σεμεντίτη και  $C_{\gamma/\theta}$  είναι η χημική σύσταση του ωστενίτη που προβλέπεται να έχει λόγω θερμοδυναμικής ισορροπίας. Αντίστοιχα οι συγκεντρώσεις  $C_{\theta}$  και  $C_{\gamma}$  δείχνουν την συγκέντρωση στον σεμεντίτη και στον ωστενίτη αντίστοιχα στη δεδομένη θερμοκρασία. Στην περιοχή του σεμεντίτη, όταν  $C_{\theta} < C_{\theta/\gamma}$ , η συγκέντρωση στο εκάστοτε κραματικό στοιχείο τείνει να αυξηθεί επομένως γίνεται διάχυση από τον ωστενίτη προς τον σεμεντίτη για να αυξηθεί η συγκέντρωσή του. Όταν  $C_{\theta} > C_{\theta/\gamma}$ , η συγκέντρωση στο εκάστοτε κραματικό στοιχείο τείνει να μειωθεί επομένως γίνεται διάχυση από τον σεμεντίτη προς τον ωστενίτη. Αντίστοιχα στην περιοχή του ωστενίτη όταν  $C_{\gamma} < C_{\gamma/\theta}$  τότε η διάχυση του κραματικού στοιχείου γίνεται από τον σεμεντίτη στον ωστενίτη για να εμπλουτιστεί και να αυξηθεί η σύστασή του. Η συγκέντρωση του Cr εμφανίζει αύξηση κοντά στην διεπιφάνεια τόσο στην περιοχή του σεμεντίτη όσο και στην περιοχή του ωστενίτη, η διάχυση γίνεται από τον σεμεντίτη στον ωστενίτη αλλά και από τον ωστενίτη στον σεμεντίτη για να διατηρηθεί η τοπική ισορροπία. Στα υπόλοιπα στοιχεία (Mn και Mo) η διάχυση γίνεται από τον σεμεντίτη προς τον ωστενίτη. Επομένως το Cr καθυστερεί την διαλυτοποίηση του σεμεντίτη.

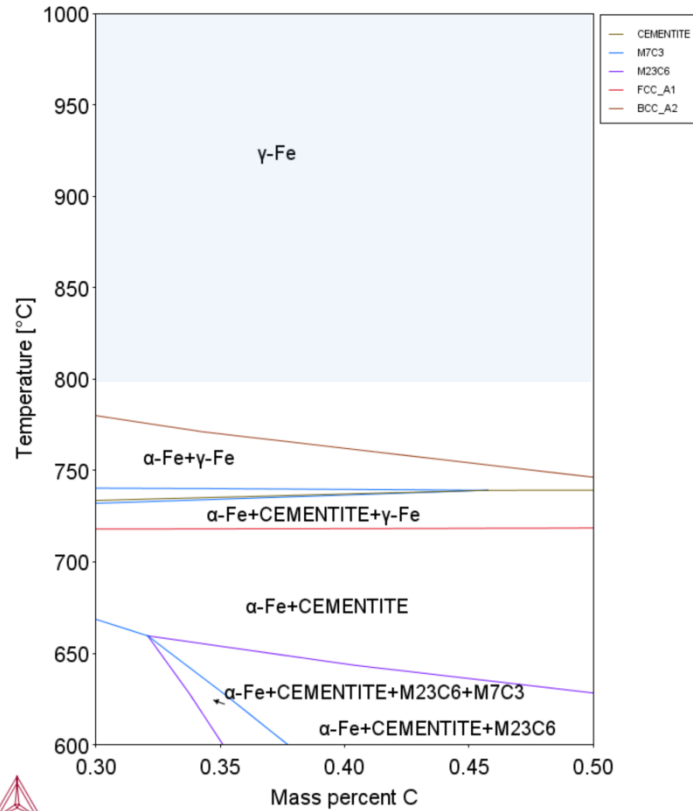
Η Εικόνα 50 δείχνει τον συντελεστή διάχυσης των κραματικών στοιχείων αντικατάστασης στον σεμεντίτη και στον ωστενίτη στο εύρος που αρχίζει η

ωστενιτοποίηση μέχρι την μέγιστη θερμοκρασία της ισοθερμοκρασιακής παραμονής. Ο συντελεστής διάχυσης  $D$  ( $m^2/s$ ) εκφράζει την ικανότητα διάχυσης των ατόμων. Με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η τιμή του συντελεστή διάχυσης των ατόμων επομένως η παρεχόμενη στα διαχεόμενα άτομα θερμική ενέργεια τους επιτρέπει να υπερπηδήσουν το φράγμα της ενέργειας ενεργοποίησης και να διαχυθούν ευκολότερα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης, αυξάνεται ο συντελεστής διάχυσης των κραματικών στοιχείων σε σύντομο χρονικό διάστημα. Από τα στοιχεία αντικατάστασης, το Cr έχει υψηλότερο συντελεστή διάχυσης στον σεμεντίτη. Γι αυτό με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης τείνει να αυξάνεται η συγκέντρωση του κοντά στην διεπιφάνεια θ/γ. Επιπλέον το Cr επειδή είναι καρβιδιογόνο διαφορίζεται στη διεπιφάνεια σεμεντίτη/ωστενίτη και εμποδίζει την διάχυση του C προς τον ωστενίτη με αποτέλεσμα να τον δεσμεύει στη διεπιφάνεια [201]. Η περιεκτικότητα σε Mn τείνει να μειώνεται στη διεπιφάνεια επειδή το Mn ενώνεται με τον Fe [202]. Το Mo αυξάνεται κοντά στην διεπιφάνεια σεμεντίτη/ωστενίτη επειδή έχει τάση να σχηματίζει καρβίδια όταν ο C κοντά στη διεπιφάνεια σεμεντίτη/ωστενίτη είναι κοντά στο 1% wt [203].

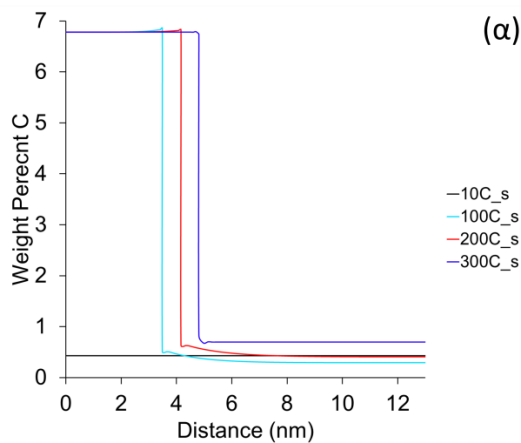


Εικόνα 46: Μεταβολή του μεγέθους του σεμεντίτη ως προς την θερμοκρασία και τον ρυθμό θέρμανσης.

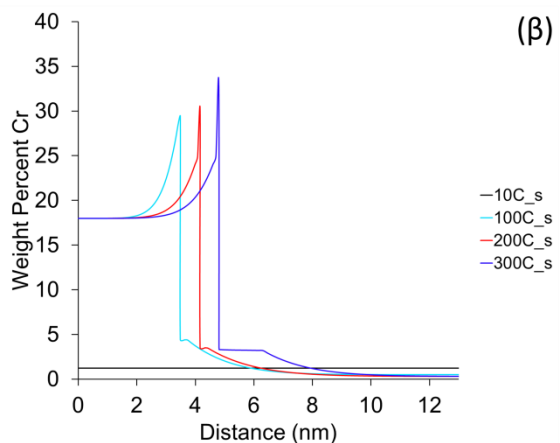
Προσομοίωση των μετασχηματισμών φάσης και της εξέλιξης της μικροδομής σε υποευθηκτοειδείς χάλυβες κατά τη διάρκεια ραγδαίων θερμικών κατεργασιών



Εικόνα 47: Ψευδο – διμερές διάγραμμα Fe – C για τον CrMo χάλυβα στο θερμοκρασιακό εύρος 600 – 1000°C. Από 800 – 1000°C από την θερμοδυναμική ισορροπία δεν προβλέπεται η ύπαρξη σεμεντίτη στη μικροδομή.

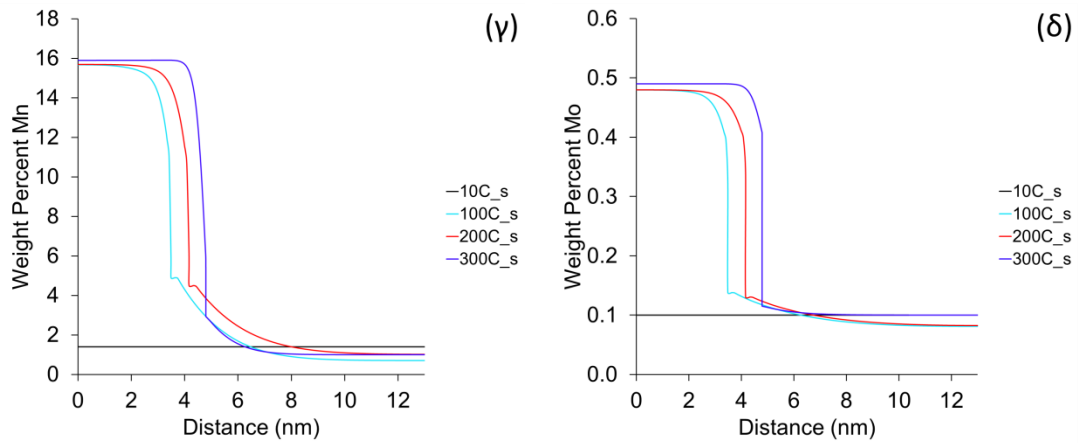


(α)

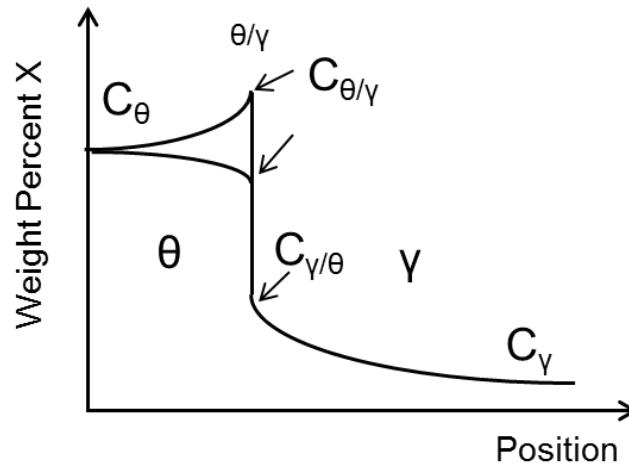


(β)

Προσομοίωση των μετασχηματισμών φάσης και της εξέλιξης της μικροδομής σε υποευθηκτοειδείς χάλυβες κατά τη διάρκεια ραγδαίων θερμικών κατεργασιών



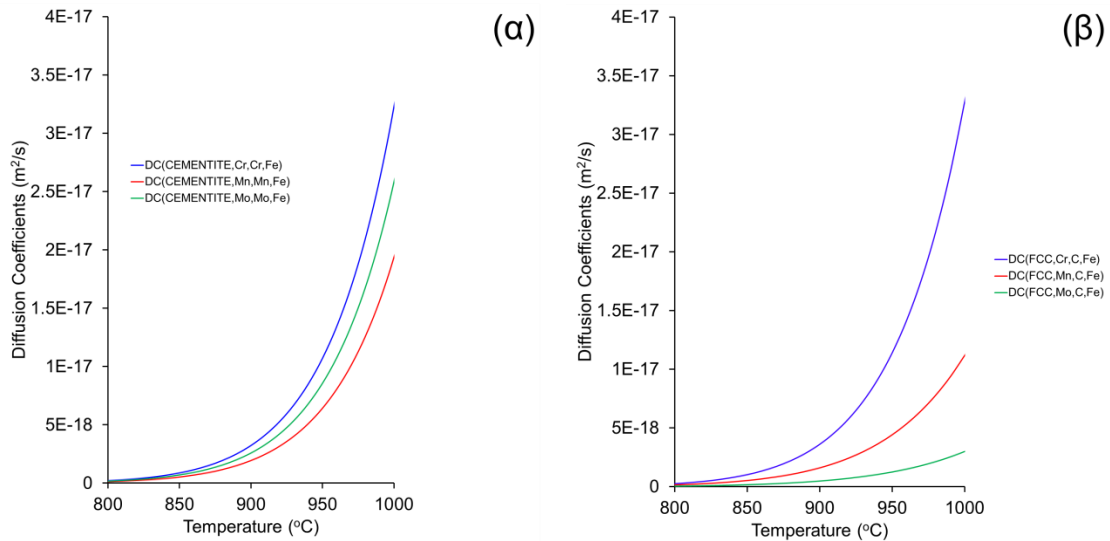
Εικόνα 48: Διαγράμματα συγκέντρωσης κραματικών στοιχείων (α) C, (β) Cr, (γ) Mn, (δ) Mo στη διεπιφάνεια των φάσεων σεμενίτης/ωστενίτης για κάθε ρυθμό θέρμανσης στους 900°C .



Εικόνα 49: Σχηματική αναπαράσταση των προφίλ συγκεντρώσεων που επικρατούν στην διεπιφάνεια σεμενίτη ( $\theta$ )/ ωστενίτη ( $\gamma$ ).

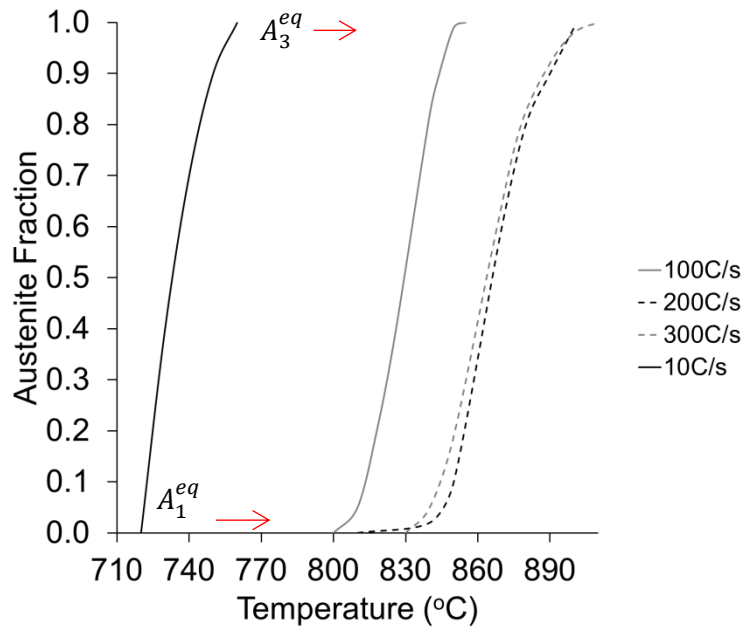


Προσομοίωση των μετασχηματισμών φάσης και της εξέλιξης της μικροδομής σε υποευτηκτοειδείς χάλυβες κατά τη διάρκεια ραγδαίων θερμικών κατεργασιών

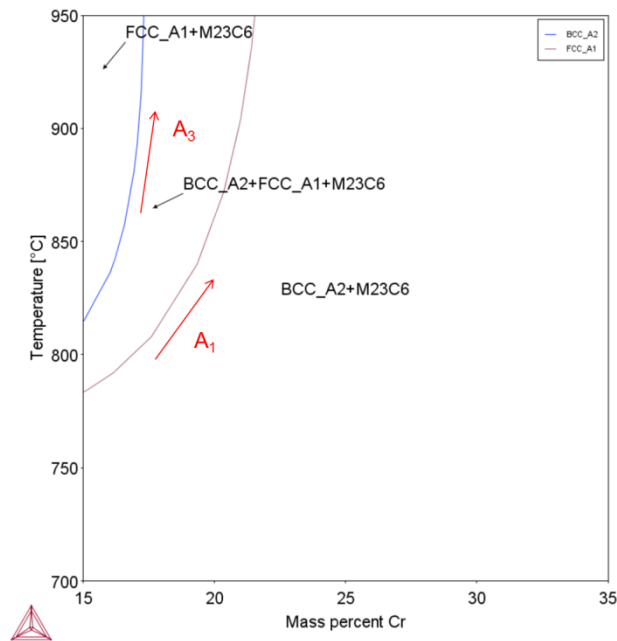


Εικόνα 50: Συντελεστές διάχυσης των στοιχείων αντικατάστασης Cr, Mn και Mo (α) στον σεμεντίτη (Cem) και (β) στον ωστενίτη (γ).

Τα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών διαστολομετρίας για τον ωστενιτικό μετασχηματισμό δίνονται στην Εικόνα 51. Για ρυθμό θέρμανσης 10°C/s οι θερμοκρασίες έναρξης ( $A_1^{eq}$ ) και λήξης ( $A_3^{eq}$ ) του ωστενιτικού μετασχηματισμού είναι αντίστοιχες με αυτές της θερμοδυναμικής ισορροπίας (Εικόνα 40). Με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης οι θερμοκρασίες έναρξης και λήξης του ωστενιτικού μετασχηματισμού μετατοπίζονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η αύξηση των θερμοκρασιών  $A_1$  και  $A_3$  οφείλεται στην αύξηση του Cr κοντά στη διεπιφάνεια θ/γ στην μικροδομή. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 52 η τοπική αύξηση του Cr, ως α – φερρογόνο στοιχείο, τείνει να αυξήσει τις θερμοκρασίες έναρξης και λήξης του ωστενιτικού μετασχηματισμού.



Εικόνα 51: Διάγραμμα του κλάσματος ωστενίτη που προέκυψε από την ανάλυση των καμπυλών διαστολομετρίας.



Εικόνα 52: Διάγραμμα των θερμοκρασιών  $A_1$  και  $A_3$  ως προς την τοπική συγκέντρωση σε Cr στην διεπιφάνεια  $\theta/\gamma$  σε συνθήκες ισορροπίας. Η τοπική συγκέντρωση σε Cr έχει υπολογιστεί από το DICTRA.

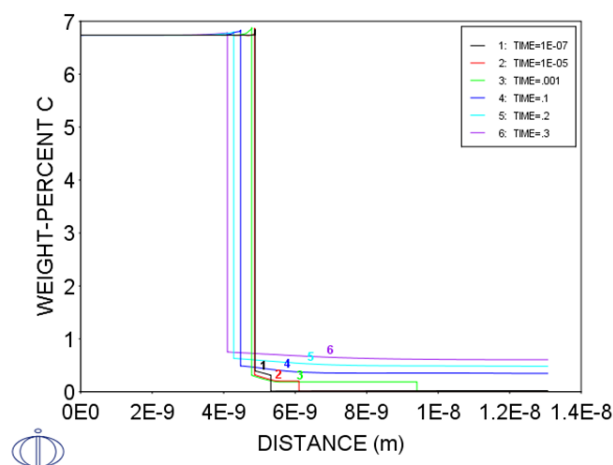
Με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης καθυστερεί η διαλυτοποίηση του σεμεντίτη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να πρέπει να ικανοποιηθούν ταυτόχρονα συνθήκες τοπικής ισορροπίας σε δύο διεπιφάνειες εκατέρωθεν του ωστενίτη:  $\theta/\gamma$  και  $\gamma/\alpha$ . Αντίθετα αν στο σύστημα δεν επιβάλλονταν ρυθμός θέρμανσης, οι συνθήκες τοπικής ισορροπίας θα πρέπει να ικανοποιούνται μόνο στη διεπιφάνεια  $\gamma/\alpha$  κατά τη διάρκεια του ωστενιτικού μετασχηματισμού.

Στην Εικόνα 53 δίνεται η κατανομή της συγκέντρωσης του C μεταξύ των φάσεων σεμεντίτη ( $\theta$ ) /ωστενίτη ( $\gamma$ ) / φερρίτη ( $\alpha$ ) κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού  $\alpha \rightarrow \gamma$  με ρυθμό θέρμανσης  $200^\circ\text{C/s}$ . Η φύτρα του ωστενίτη που θα σχηματιστεί στη διεπιφάνεια σεμεντίτη/φερρίτη θα έχει περιεκτικότητα σε C  $=0.4\%$  wt. Σύμφωνα με την ισοθερμοκρασιακή τομή στους  $810^\circ\text{C}$  (Εικόνα 54α,β), με έμφαση στη διεπιφάνεια  $\gamma/\alpha$ , η φύτρα του ωστενίτη είναι εμπλουτισμένη σε C και η περιεκτικότητά της σε C θεωρείται εκτός ισορροπίας. Επιπλέον, το Cr λόγω μεγαλύτερου ατομικού βάρους έχει αργή διάχυση συγκριτικά με τον C, επομένως η νέα φύτρα του ωστενίτη θα έχει το ποσοστό του Cr φερρίτη (Εικόνα 54γ). Από την Εικόνα 54α το ποσοστό σε C του ωστενίτη, που πρέπει να έχει για να διατηρηθούν οι συνθήκες τοπικής ισορροπίας, ορίζεται από την τομή της συγκέντρωσης του Cr, που είναι σταθερή σε φερρίτη και ωστενίτη, στο όριο  $\gamma/(\alpha+\gamma)$  και έχει περιεκτικότητα  $0.27\%$  wt. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, η ενεργότητα του C στον ωστενίτη αναμένεται να είναι πολύ υψηλή (Εικόνα 55). Όσον αφορά στην περιεκτικότητα σε Cr, για να ικανοποιηθούν οι συνθήκες τοπικής ισορροπίας, μια αρνητική κορυφή, η οποία προσδιορίζεται από την τομή που τέμνει το όριο  $\alpha/(\alpha+\gamma)$  εμφανίζεται μπροστά από την διεπιφάνεια  $\gamma/\alpha$  στην περιοχή του φερρίτη (Εικόνα 54γ).

Κάτω από αυτές τις συνθήκες, η κινητική του μετασχηματισμού φερρίτη προς ωστενίτη, στη διεπιφάνεια  $\gamma/\alpha$  ελέγχεται από την διάχυση του C, οπότε ισχύει η συνθήκη Τοπικής Ισορροπίας με Αμελητέο Διαφορισμό (Negligible Partitioning Local Equilibrium – NPLe). Όσο ο μετασχηματισμός εξελίσσεται, το ποσοστό του C σταδιακά μειώνεται. Στην επόμενη χρονική στιγμή το ποσοστό σε C γίνεται 0.2 στη διεπιφάνεια  $\gamma/\alpha$  (Εικόνα 54δ) ενώ το ποσοστό σε Cr στην διεπιφάνεια είναι όμοιο με την προηγούμενη χρονική στιγμή (Εικόνα 54ε). Αυτή η αλλαγή στις συνθήκες ισορροπίας συνοδεύεται με μείωση στην ενεργότητα του άνθρακα (Εικόνα 55α). Ταυτόχρονα παρατηρείται ότι η ενεργότητα του άνθρακα στη διεπιφάνεια  $\gamma/\alpha$  είναι ίση με την ενεργότητα του άνθρακα στη διεπιφάνεια  $\theta/\gamma$  το οποίο δείχνει ότι το σύστημα βρίσκεται σε συνθήκες μετάβασης τοπικής ισορροπίας από αμελητέο διαφορισμό σε πλήρη διαφορισμό (NPLe/PLE) [88]. Σε αυτές τις συνθήκες, η ταχύτητα της

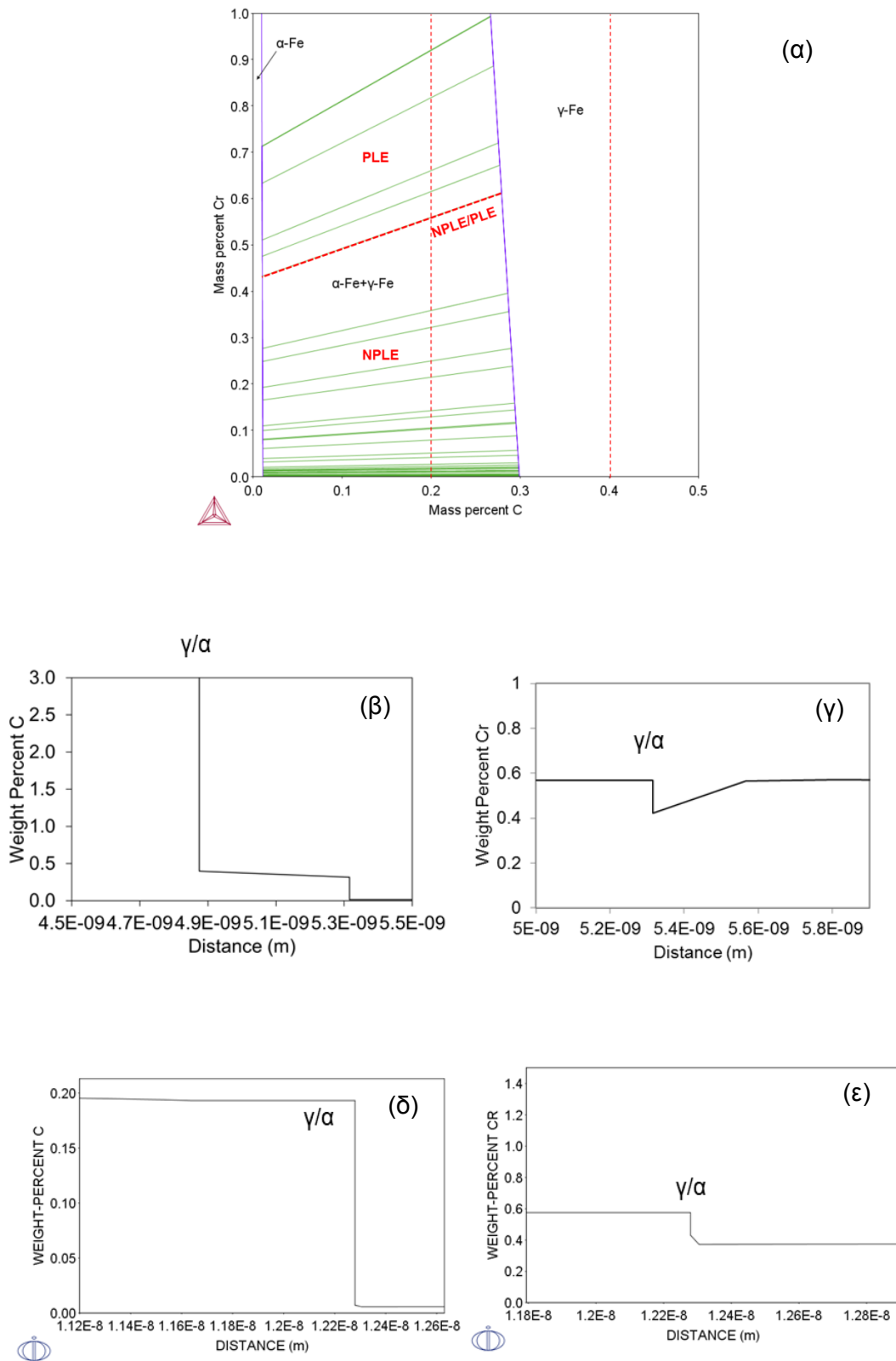
διεπιφάνειας μειώνεται καθυστερώντας την μετακίνηση της διεπιφάνειας  $\gamma/\alpha$ , επιτρέποντας την ανακατανομή του Cr στη διεπιφάνεια. Παράλληλα παρατηρείται ότι για να ικανοποιηθούν οι συνθήκες τοπικής ισορροπίας για τον άνθρακα (Εικόνα 54δ) στη διεπιφάνεια  $\gamma/\alpha$  το ποσοστό σε Cr πρέπει να είναι υψηλότερο (Εικόνα 56). Επιπρόσθετα παρατηρείται περαιτέρω μείωση της ενεργότητας του άνθρακα η οποία μηδενίζει (Εικόνα 55α). Επομένως, ο μετασχηματισμός φερρίτη σε ωστενίτη ελέγχεται πλέον από την διάχυση του Cr και των υπολοίπων στοιχείων αντικατάστασης (Τοπική Ισορροπία με Διαφορισμό - PLE).

Στην Εικόνα 57α απεικονίζεται η ισοθερμοκρασιακή τομή στους 810°C στο σύστημα Fe – C – Cr όπου δίνεται έμφαση στη διεπιφάνεια  $\theta/\gamma$ . Η Εικόνα 57β δείχνει την κατανομή του C στην φάση  $\gamma$  κοντά στη διεπιφάνεια  $\theta/\gamma$ . Το ποσοστό του C τείνει να αυξηθεί από 0.2% wt σε 0.35% wt προκειμένου να ικανοποιηθεί η συνθήκη τοπικής ισορροπίας. Αντίστοιχα, το ποσοστό του Cr παρουσιάζει μεγάλη αύξηση από 0.6% wt σε 4.0% wt στη φάση  $\gamma$  κοντά στη διεπιφάνεια  $\theta/\gamma$  (Εικόνα 57γ). Αν το σύστημα  $\theta/\gamma$  βρίσκονταν σε συνθήκες ισορροπίας τότε η περιεκτικότητα σε C στην διεπιφάνεια  $\theta/\gamma$  θα αυξανόταν μέχρι ~1% wt. Η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε C αντιστοιχεί σε χαμηλότερο ποσοστό σε Cr. Επομένως, αναμένεται η μετακίνηση της διεπιφάνειας  $\theta/\gamma$  να ελέγχεται από την διάχυση του C και να επικρατεί η συνθήκη NPLe και η ενεργότητα του C να είναι υψηλή (Εικόνα 55β). Ωστόσο, ο διαθέσιμος χρόνος για να ολοκληρωθεί η ωστενιτοποίηση φαίνεται ότι δεν είναι αρκετός με αποτέλεσμα στο τέλος του μετασχηματισμού η περιεκτικότητα σε C κοντά στη διεπιφάνεια  $\theta/\gamma$  να είναι ~0.8% wt (Εικόνα 57α).



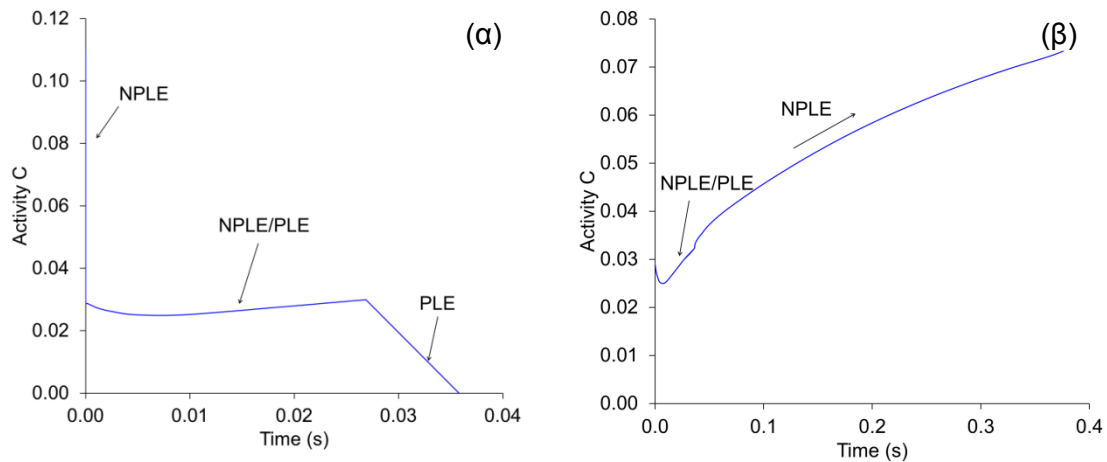
Εικόνα 53: Κατανομή συγκέντρωσης C στις φάσεις σεμεντίτη, ωστενίτη και φερρίτη κατά την διάρκεια του μετασχηματισμού  $\alpha \rightarrow \gamma$ .

Προσομοίωση των μετασχηματισμών φάσης και της εξέλιξης της μικροδομής σε υποευθηκτοειδείς χάλυβες κατά τη διάρκεια ραγδαίων θερμικών κατεργασιών

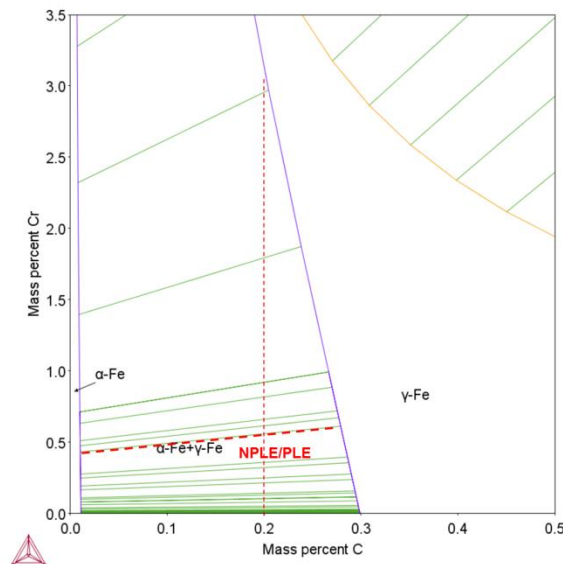


Εικόνα 54: (α) ισοθερμοκρασιακή τομή στην  $A_1 = 810^\circ\text{C}$  στο σύστημα Fe – C – Cr, με έμφαση στην διεπιφάνεια  $\alpha/(\gamma+\alpha)$ , την στην οποία έχει σχεδιαστεί η μετάβαση της

τοπικής ισορροπίας από μερικό διαφορισμό σε πλήρη διαφορισμό (NP/PLE), (β) κατανομή του C στη διεπιφάνεια γ/α στην έναρξη του ωστενιτικού μετασχηματισμού ( $t=1e-7$ sec), (γ) κατανομή του Cr στη διεπιφάνεια γ/α στην έναρξη του ωστενιτικού μετασχηματισμού ( $t=1e-7$ sec), (δ) κατανομή του C στη διεπιφάνεια γ/α στην έναρξη του ωστενιτικού μετασχηματισμού ( $t=1e-5$ sec), (ε) κατανομή του Cr στη διεπιφάνεια γ/α στην έναρξη του ωστενιτικού μετασχηματισμού ( $t=1e-5$ sec).

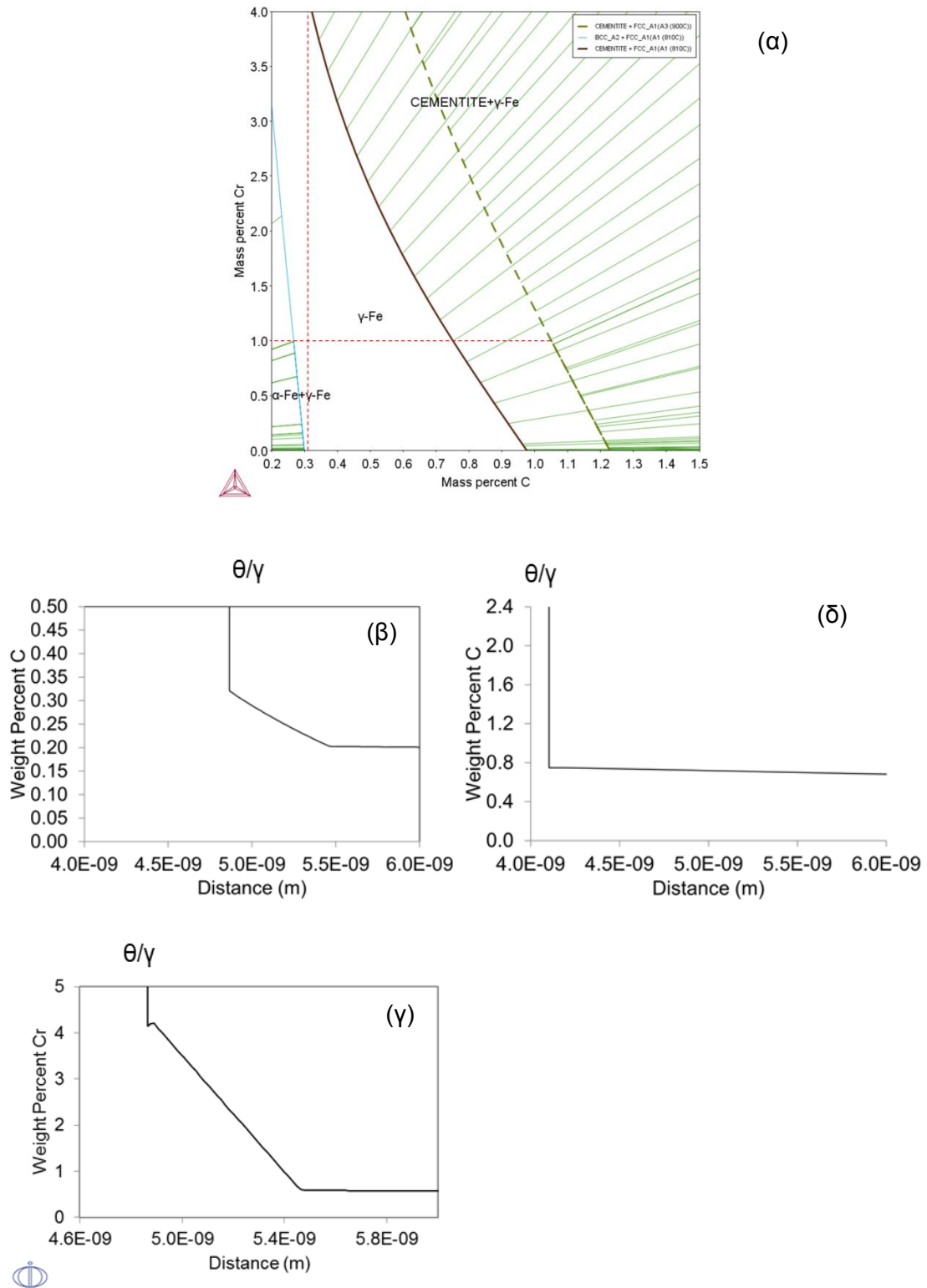


Εικόνα 55: (α) Ενεργότητα του C στην διεπιφάνεια γ/α κατά την εξέλιξη του ωστενιτικού μετασχηματισμού, (β) Ενεργότητα του C στην διεπιφάνεια θ/γ κατά την εξέλιξη του ωστενιτικού μετασχηματισμού.



Εικόνα 56: Ισοθερμοκρασιακή τομή στην  $A_1 = 810^\circ\text{C}$  στο σύστημα Fe – C – Cr, με έμφαση στην διεπιφάνεια α/(γ+α) στην οποία φαίνεται η περιεκτικότητα σε άνθρακα της Εικόνα 54δ στο ποσοστό Cr που αντιστοιχεί σε συνθήκες ισορροπίας.

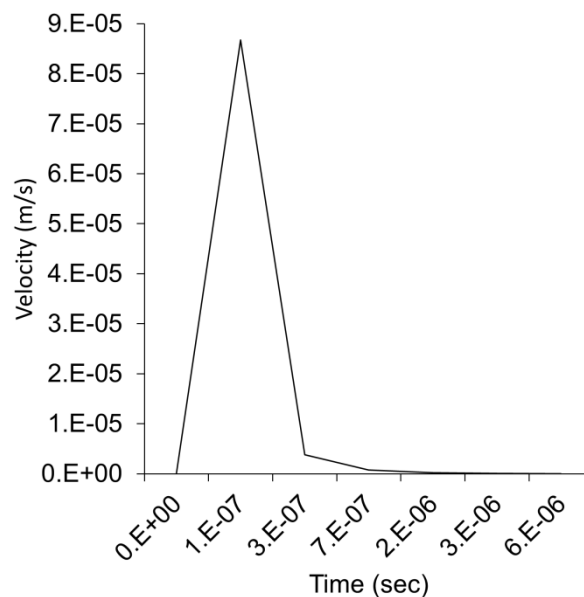
Προσομοίωση των μετασχηματισμών φάσης και της εξέλιξης της μικροδομής σε υποευθηκτοειδείς χάλυβες κατά τη διάρκεια ραγδαίων θερμικών κατεργασιών



Εικόνα 57: (α) ισοθερμοκρασιακή τομή στην  $A_1 = 810^\circ\text{C}$  και στην  $A_3 = 900^\circ\text{C}$  στο σύστημα Fe – C – Cr, με έμφαση στην περιοχή  $\gamma/\gamma+\theta$ , (β) κατανομή του C στη διεπιφάνεια  $\theta/\gamma$  στην έναρξη του ωστενιτικού μετασχηματισμού ( $t=1e-5\text{sec}$ ), (γ)

κατανομή του Cr στη διεπιφάνεια θ/γ στην έναρξη του ωστενιτικού μετασχηματισμού ( $t=1e-5$ sec), (δ) κατανομή του C στη διεπιφάνεια θ/γ στο τέλος του ωστενιτικού μετασχηματισμού.

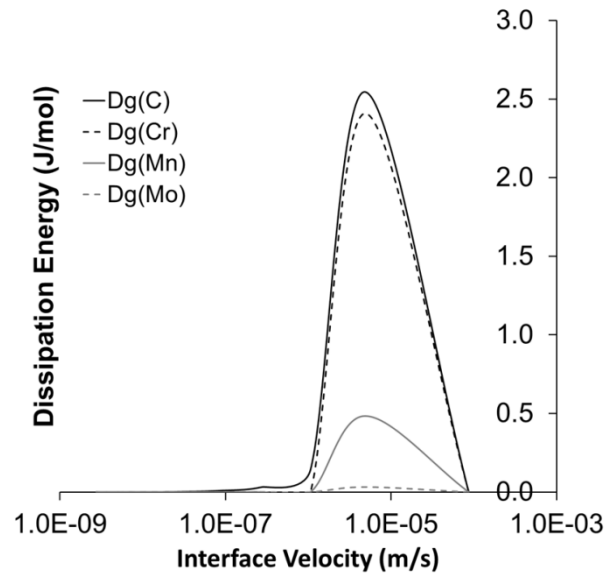
Σε περίπτωση απουσίας σεμεντίτη, ο εμπλουτισμός σε C του ωστενίτη δεν θα ήταν εφικτός. Η Εικόνα 58 δείχνει την μείωση της ταχύτητας μετακίνησης της διεπιφάνειας θ/γ κατά την διάρκεια του ωστενιτικού μετασχηματισμού με ρυθμό θέρμανσης  $200^{\circ}\text{C/s}$ . Από την ανάλυση της εξέλιξης τη διαφοράς ενέργειας Gibbs ως προς την ταχύτητα μετακίνησης της διεπιφάνειας θ/γ (Εικόνα 59) προέκυψε ότι κατά την έναρξη του ωστενιτικού μετασχηματισμού η ταχύτητα μετακίνησης είναι υψηλή, αλλά μειώνεται όσο αυξάνεται το  $\Delta G$  μέχρι τη κρίσιμη ταχύτητα ( $v^*$ ) κατά την οποία το  $\Delta G$  μειώνεται σταδιακά να μηδενιστεί, κάτι που είναι χαρακτηριστική περίπτωση του φαινομένου «Solute Drag». Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι αν  $v > v^*$  τότε η διάχυση των κραματικών στοιχείων είναι ανεξάρτητη από την μετακίνηση της διεπιφάνειας ενώ η διεπιφάνεια θεωρείται υψηλής κινητικότητας. Αντίθετα, όταν  $v < v^*$  τότε τα κραματικά στοιχεία συσσωρεύονται στη διεπιφάνεια, με αποτέλεσμα να εμποδίζεται η μετακίνηση της και να έχει χαμηλή ενεργότητα. Η Εικόνα 60 δείχνει το προφίλ του Cr στην περιοχή του ωστενίτη. Κατά την έναρξη της ωστενιτοποίησης, η ταχύτητα μετακίνησης της διεπιφάνειας μεταξύ σεμεντίτη και ωστενίτη είναι γρήγορη ( $v=8.7 \times 10^{-5} \text{m/s}$ ) και το προφίλ Cr δεν παρουσιάζει αύξηση κοντά στη διεπιφάνεια θ/γ. Όταν η ταχύτητα μετακίνησης της διεπιφάνειας μειώνεται ( $v=4.9 \times 10^{-6} \text{m/s}$ ), το Cr παρουσιάζει σημαντική αύξηση κοντά στη διεπιφάνεια θ/γ.



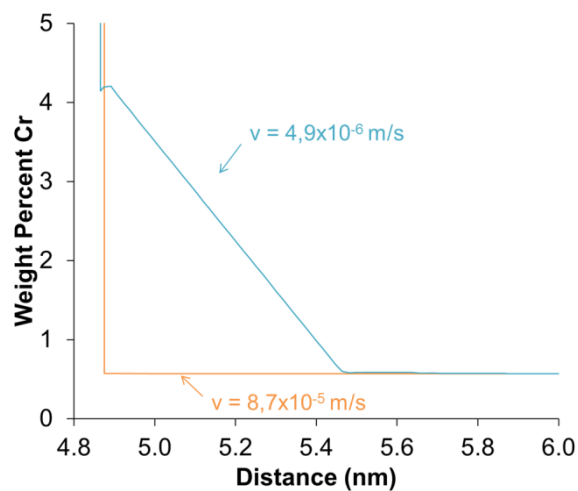
Εικόνα 58: Διάγραμμα της ταχύτητας μετακίνησης της διεπιφάνειας θ/γ ως προς τον



χρόνο κατά την ωστενιτοποίηση με ρυθμό θέρμανσης 200°C/s.



Εικόνα 59: Διάγραμμα της διαφοράς ενέργειας Gibbs ως προς την ταχύτητα μετακίνησης της διεπιφάνειας θ/γ κατά την ωστενιτοποίηση με ρυθμό θέρμανσης 200°C/s



Εικόνα 60: Διάγραμμα που δείχνει την επίδραση της συγκέντρωσης του Cr στον ωστενίτη στην ταχύτητα μετακίνησης της διεπιφάνειας θ/γ κατά την ωστενιτοποίηση με ρυθμό θέρμανσης 200°C/s.

Η ολοκλήρωση του ωστενιτικού μετασχηματισμού εξαρτάται από την διάχυση του C στο διμερές σύστημα Fe – C. Σε συστήματα που περιέχονται και άλλα κραματικά στοιχεία, η ολοκλήρωση του ωστενιτικού μετασχηματισμού εξαρτάται από την διάχυση και των υπόλοιπων κραματικών στοιχείων. Ο χρόνος που απαιτείται για να ολοκληρωθεί ο ωστενιτικός μετασχηματισμός σε συνθήκες ισορροπίας υπολογίζεται από τον 2ο νόμο του Fick (78):

$$\frac{C_x - C_o}{C_s - C_o} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (78)$$

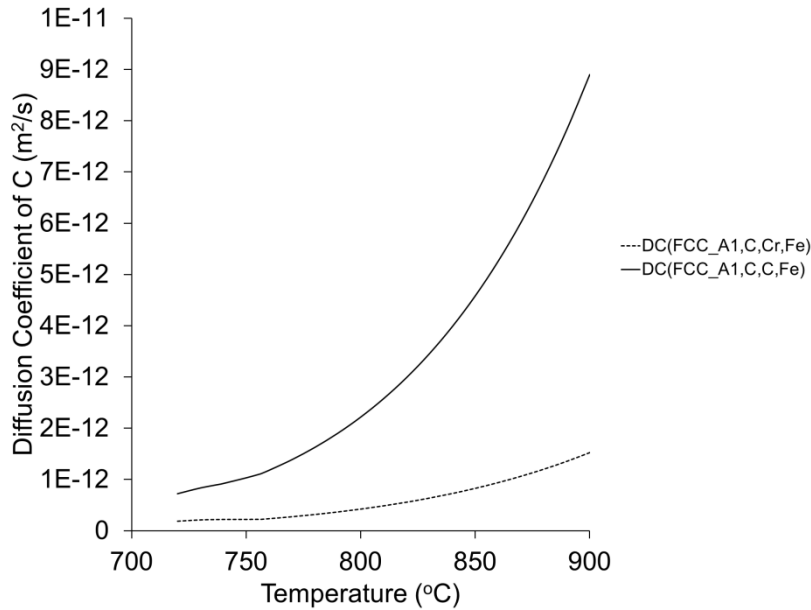
όπου  $C_x$ : συγκέντρωση σε κλάσμα mole σε απόσταση  $x$  (m) ύστερα από χρόνο  $t$  (s),  $C_o$  : η αρχική συγκέντρωση σε κλάσμα mole,  $C_s$  : η συγκέντρωση στην επιφάνεια σε κλάσμα mole,  $D$  : ο συντελεστής διάχυσης του C σε  $m^2/s$ .

Για να αποδειχθεί πως ο ρυθμός θέρμανσης καθυστερεί τον ωστενιτικό μετασχηματισμό, θα υπολογιστεί ο χρόνος που απαιτείται για να διαχυθεί ο C κατά τον ωστενιτικό μετασχηματισμό σε συνθήκες ισορροπίας. Ο υπολογισμός του χρόνου διάχυσης του C επιλέχθηκε επειδή ο C είναι το στοιχείο που διαχέεται γρηγορότερα σε σχέση με τα υπόλοιπα και οι χρόνοι της ωστενιτοποίησης στους συγκεκριμένους κύκλους είναι πολύ σύντομοι λόγω της επιβολής ρυθμού θέρμανσης. Επιπλέον πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι η συγκεκριμένη εξίσωση (78) ισχύει για παραμονή ισοθερμοκρασιακά, επομένως για συγκριτικούς λόγους λήφθηκε υπόψη η ισοθερμοκρασιακή παραμονή σε  $1^\circ\text{C}$ . Οι συντελεστές διάχυσης των κραματικών στοιχείων δεν είναι σταθεροί στους διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης διότι αλλάζουν οι θερμοκρασίες που πραγματοποιείται ο ωστενιτικός μετασχηματισμός. Οι συντελεστές των κραματικών στοιχείων επηρεάζονται από την διάχυση των υπόλοιπων στοιχείων. Στην Εικόνα 61 φαίνεται η διαφορά στον συντελεστή διάχυσης του C λόγω της διάχυσης του Cr. Επειδή το Cr παρουσιάζει μεγάλη βάρθρωση κοντά στον ωστενίτη, για τον υπολογισμό του χρόνου διάχυσης του C λήφθηκε υπ' όψιν ο συντελεστής διάχυσης του Cr που περιέχει μέσα και την επίδραση της διάχυσης του Cr.

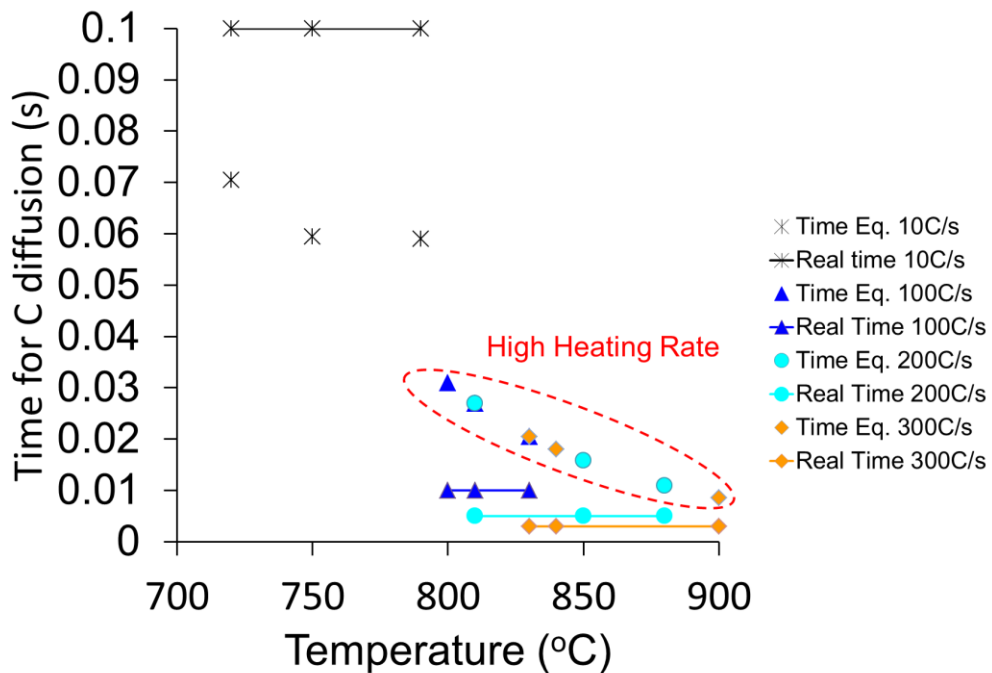
Στην Εικόνα 62 δίνονται οι χρόνοι διάχυσης του C κατά την ωστενιτοποίηση σε ισορροπία για τους διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης καθώς και η πραγματική ισοθερμοκρασιακή παραμονή σε κάθε θερμοκρασία. Οι πραγματικοί χρόνοι ισοθερμοκρασιακής παραμονής έχουν υπολογιστεί από τον ρυθμό θέρμανσης σε κάθε θερμικό κύκλο. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι με την επιβολή ρυθμού θέρμανσης  $10^\circ\text{C/s}$  ο χρόνος που απαιτείται για την διάχυση του C είναι μικρότερος

από τον χρόνο της ισοθερμοκρασιακής παραμονής σε κάθε θερμοκρασία στον μετασχηματισμό  $\alpha \rightarrow \gamma$  επομένως ο χρόνος της ωστενιτοποίησης επαρκεί για να ολοκληρωθεί η διάχυση του C. Σε υψηλότερους ρυθμούς θέρμανσης (100, 200 και 300°C/s) δεν παρατηρείται κάτι αντίστοιχο. Ο χρόνος που απαιτείται για να διαχυθεί ο C στον ωστενιτικό μετασχηματισμό είναι μεγαλύτερος από τον διαθέσιμο χρόνο ισοθερμοκρασιακής παραμονής σε κάθε θερμοκρασία επομένως η διάχυση του C παρεμποδίζεται και επιβραδύνεται η ολοκλήρωση του ωστενιτικού μετασχηματισμού ακόμα και σε υψηλότερες θερμοκρασίες που ο χρόνος διάχυσης του C μειώνεται λόγω της αύξησης του συντελεστή διάχυσης.

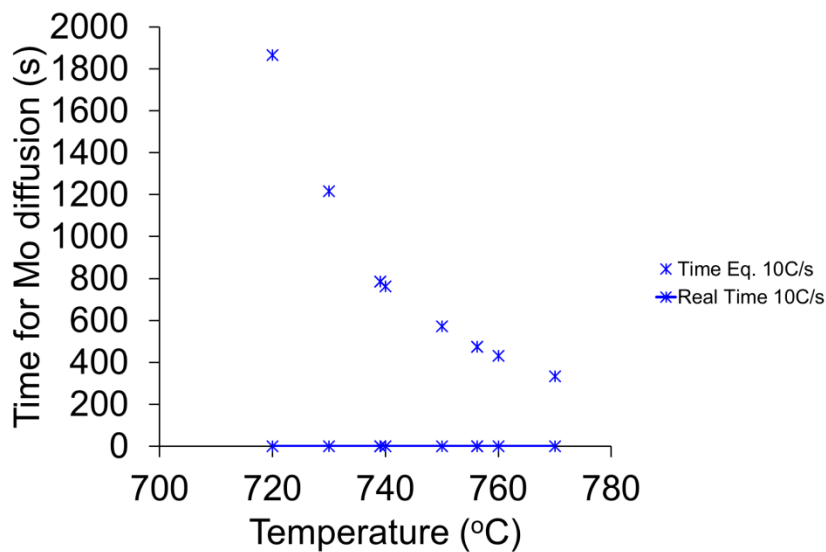
Αξίζει να σημειωθεί ότι τα στοιχεία αντικατάστασης (Cr, Mn, Mo) λόγω του μεγαλύτερου ατομικού βάρους συγκριτικά με τον C αναμένεται να χρειάζονται περισσότερο χρόνο για διάχυση. Στην Εικόνα 63 δίνεται ο χρόνος που απαιτείται για την διάχυση του Mo κατά τον ωστενιτικό μετασχηματισμό με ρυθμό θέρμανσης 10°C/s. Το Mo επιλέχθηκε επειδή είναι το στοιχείο αντικατάστασης με το μεγαλύτερο ατομικό βάρος σε σχέση με τα υπόλοιπα ενώ ο ρυθμός θέρμανσης 10°C/s επιλέχθηκε επειδή παρουσιάζει το μεγαλύτερο διάστημα ισοθερμοκρασιακής παραμονής. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι ο χρόνος που απαιτείται για την διάχυση του Mo είναι σημαντικά υψηλότερος σε σχέση με τον διαθέσιμο χρόνο για διάχυση. Αυτό δείχνει ότι ακόμα και σε χαμηλότερο ρυθμό θέρμανσης λόγω της ύπαρξης στο υλικό στοιχείων αντικατάστασης αναμένεται καθυστέρηση του ωστενιτικού μετασχηματισμού.



Εικόνα 61: Συντελεστής διάχυσης του C στον ωσενίτη. Λαμβάνοντας υπόψιν την διάχυση του Cr, ο συντελεστής διάχυσης του C μειώνεται.



Εικόνα 62: Διάγραμμα χρόνων διάχυσης C (Time Eq.) που έχουν υπολογιστεί από την Εξ.(78) σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες για ρυθμό θέρμανσης 10, 100, 200, 300°C/s. Οι χρόνοι έχουν αντιπαρατεθεί με την πραγματική ισοθερμοκρασιακή παραμονή σε κάθε θερμοκρασία ωσενιτοποίησης (Real Time).

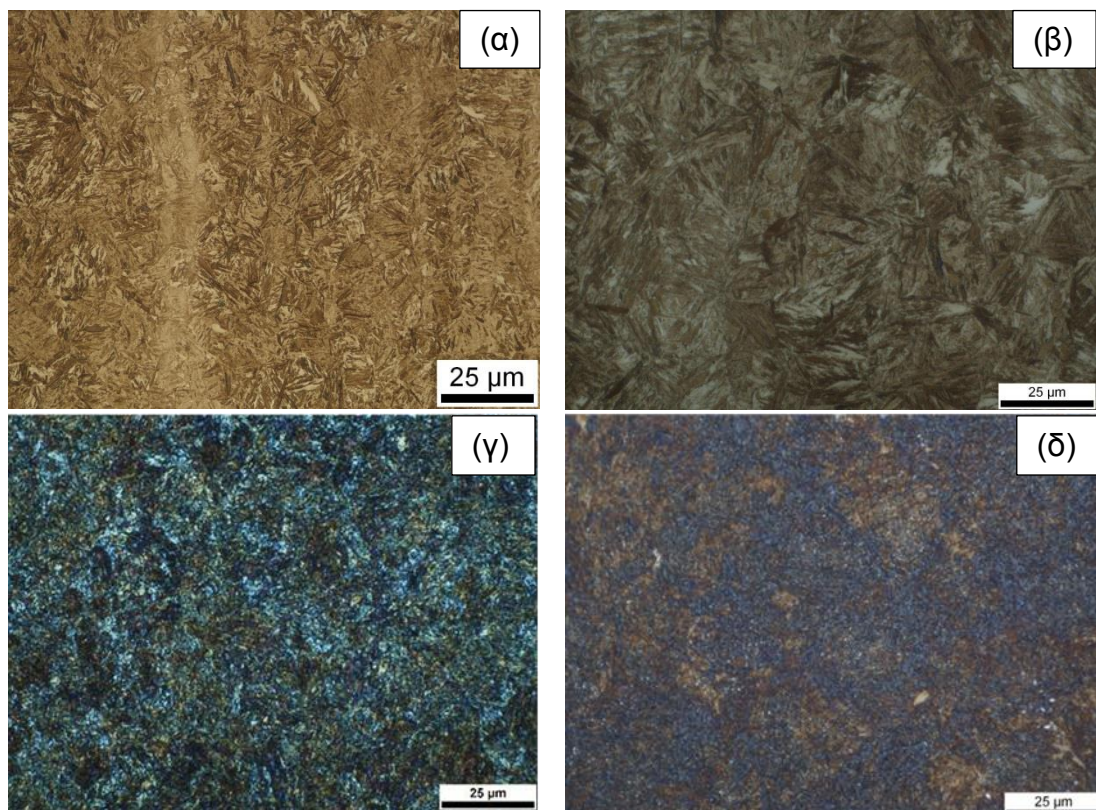


Εικόνα 63: Διάγραμμα χρόνων διάχυσης Mo (Time Eq.) που έχουν υπολογιστεί από την Εξ. (78) σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες για ρυθμό θέρμανσης 10°C/s. Οι χρόνοι έχουν αντιπαρατεθεί με την πραγματική ισοθερμοκρασιακή παραμονή σε κάθε θερμοκρασία ωστενιτοποίησης (Real Time) για ρυθμό θέρμανσης 10°C/s.

Στην Εικόνα 65 δίνονται οι μικροδομές των δομικών που χρησιμοποιήθηκαν από παρατήρηση σε οπτικό μικροσκόπιο. Κατά τη θέρμανση με 10°C/s μέχρι τους 900°C το δείγμα (FP\_10) με αρχική μικροδομή φερρίτη – περλίτη, φαίνεται να αποτελείται από πλακίδια μαρτενσίτη με μήκος ~20μm και μέγιστο πάχος 1μm (Εικόνα 65α). Αντίστοιχη μικροδομή λαμβάνεται με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης (Εικόνα 65β) στους 100°C/s μέχρι τους 1080°C στο CrMo χάλυβα. Τα αποτελέσματα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας έδειξαν ότι η μικροδομή αποτελείται από μαρτενσιτικά πλακίδια μεγέθους ~20μm. Η θερμική κατεργασία του δείγματος FP\_100 φθάνει μέχρι τους 1080°C όπου τα καρβίδια αναμένεται να έχουν διαλυτοποιηθεί (Εικόνα 46). Οι μικροδομές των δειγμάτων που θερμάνθηκαν με ρυθμό θέρμανσης 200°C/s και 300°C/s δίνονται στις Εικόνες 64γ και δ. Για να γίνουν πιο ευδιάκριτα τα μικρογραφικά συστατικά του FP\_200\_L χρησιμοποιήθηκε η έγχρωμη προσβολή με Nital και 10% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> που σύμφωνα με την βιβλιογραφία [202], οι μπλε περιοχές μπορούν να αντιστοιχούν σε μπαινίτη, οι καφέ περιοχές σε μαρτενσίτη ενώ οι λευκές σε καρβίδια ή υπολειπόμενο ωστενίτη. Τα αποτελέσματα της έγχρωμης προσβολής (Εικόνα 90α) δίνουν ενδείξεις ότι στο δοκίμιο μπορεί να συνυπάρχει μικτή μικροδομή μαρτενσίτη – μπαινίτη καθώς εμφανίζονται μπλε και καφέ περιοχές που είναι ένδειξη για μπαινίτη και μαρτενσίτη αντίστοιχα. Η Εικόνα 65α και β δείχνουν τις μικροδομές

των δοκιμίων FP\_10 και FP\_100 από την ηλεκτρονική μικροσκοπία. Τα αποτελέσματα δείχνουν να συμφωνούν με τις παρατηρήσεις της οπτικής μικροσκοπίας. Η Εικόνα 65γ δείχνει τη μικροδομή που προκύπτει ύστερα από τάχιστο ρυθμό θέρμανσης 200°C/s και θερμοκρασία ωστενιτοποίησης στους 950°C. Στο δοκίμιο FP\_200\_L η ανάλυση της μικροδομής στο SEM έδειξε ότι αποτελείται από λεπτά πλακίδια μαρτενσίτη ή μπαινίτη με μήκος <math><5\mu\text{m}</math> ενώ υπάρχουν διάσπαρτα σφαιροποιημένα καρβίδια με μέγεθος μικρότερο του 1 $\mu\text{m}$ . Από την Εικόνα 45 προβλέπεται για ρυθμό θέρμανσης 200°C/s τα καρβίδια να διαλυτοποιούνται στους 990°C. Η Εικόνα 65δ δείχνει την μικροδομή μετά από ρυθμό θέρμανσης 300°C/s μέχρι τους 910°C (Εικόνα 65δ) για το δοκίμιο FSC\_300\_L. Η ανάλυση στο SEM έδειξε ότι στο δοκίμιο υπάρχουν σφαιρικά καρβίδια τα οποία, λόγω του μεγέθους τους, προϋπήρχαν στη μικροδομή. Ωστόσο τα πλακίδια επειδή είναι εξαιρετικά λεπτόκοκα δεν μπορούν να χαρακτηριστούν ως μπαινίτης ή μαρτενσίτης.

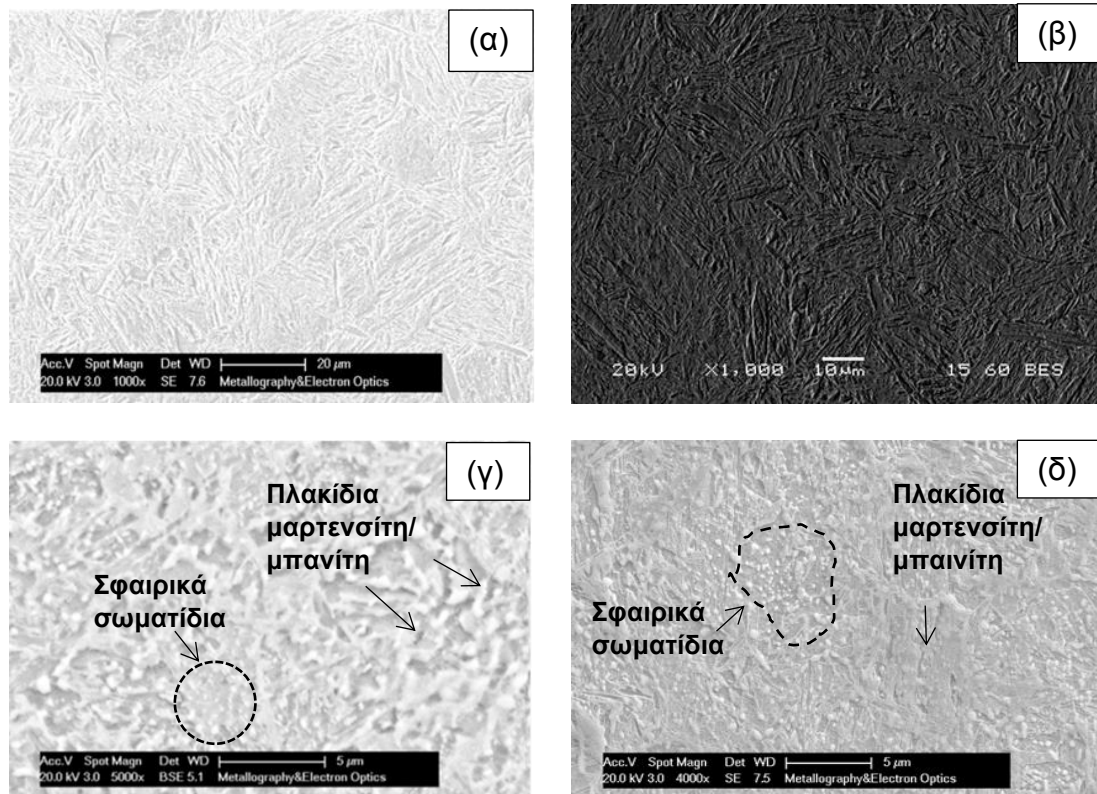
Η ύπαρξη μπαινίτη στα παραπάνω δείγματα μπορεί να δικαιολογηθεί από την παρατήρηση στο SEM και στις μικροσκληρομετρήσεις στα δοκίμια FP\_200\_L και FSC\_300\_L που είναι πιο χαμηλές σε σχέση με τα δοκίμια FP\_10 και FP\_100 (Πίνακας 10).



Εικόνα 64: Μικροδομή των δοκιμίων ύστερα από ρυθμό θέρμανσης (α) 10°C/s

Προσομοίωση των μετασχηματισμών φάσης και της εξέλιξης της μικροδομής σε υποευτηκτοειδείς χάλυβες κατά τη διάρκεια ραγδαίων θερμικών κατεργασιών

(FP\_10), (β) 100°C/s (FP\_100), (γ) 200°C/s (FP\_200\_L), (δ) 300°C/s (FSC\_300\_L) που λαμβάνονται από οπτική μικροσκοπία.



Εικόνα 65: Μικροδομή των δοκιμίων ύστερα από ρυθμό θέρμανσης (α) 10°C/s (FP\_10), (β) 100°C/s (FP\_100), (γ) 200°C/s (FP\_200\_L), (δ) 300°C/s (FSC\_300\_L) που λαμβάνονται από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης.

Πίνακας 10: Μετρήσεις μικροσκληρομετρήσεων των δειγμάτων της Εικόνα 65 που έχουν υποστεί ρυθμό θέρμανσης 10 – 300°C/s.

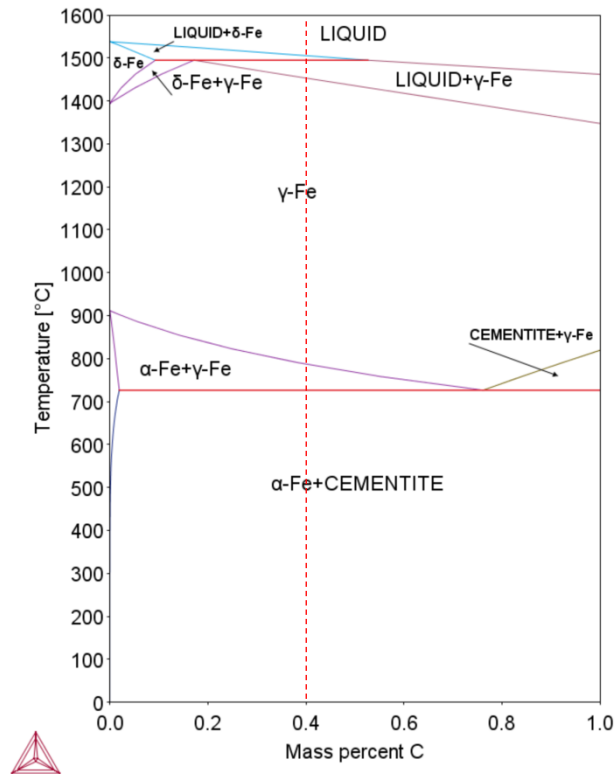
Δείγματα	HV
FP_10	782
FP_100	720
FP_200_L	593
FSC_300_L	704

### III.1.2. Επίδραση των Κραματικών Στοιχείων στους Μετασχηματισμούς Φάσης

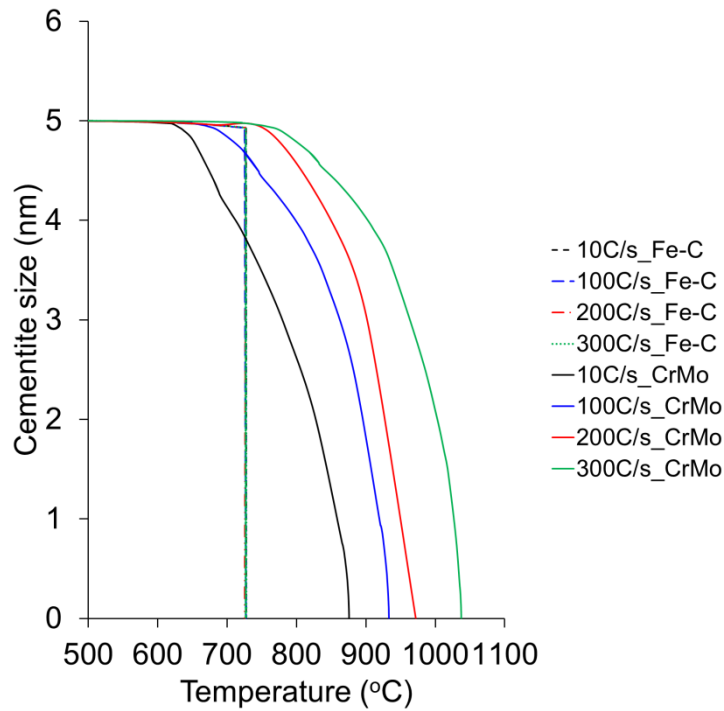
Για να διαπιστωθεί η επίδραση των στοιχείων αντικατάστασης στην καθυστέρηση των μετασχηματισμών φάσεων, πραγματοποιήθηκαν θεωρητικοί θερμικοί κύκλοι με ρυθμό θέρμανσης (10, 100, 200, 300°C/s) στο σύστημα Fe – C. Από το μετασταθές διάγραμμα Fe – C φαίνεται ότι η αρχική μικροδομή αποτελείται από φερρίτη και σεμεντίτη (Εικόνα 66). Ο σεμεντίτης είναι σταθερός μέχρι τους 720°C όπως αναμένεται από την θερμοδυναμική ισορροπία. Σε αυτή την θερμοκρασία σχηματίζεται ο ωστενίτης και ο σεμεντίτης διαλυτοποιείται ακαριαία. Τα αποτελέσματα (Εικόνα 67) δείχνουν ότι με την απουσία στοιχείων αντικατάστασης η διαλυτοποίηση του σεμεντίτη εξαρτάται από την διάχυση του C άρα αναμένεται να είναι πιο γρήγορη.

Όσον αφορά τον ωστενιτικό μετασχηματισμό, οι θερμοκρασίες έναρξης και λήξης δεν αποκλίνουν από την θερμοδυναμική ισορροπία για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης όπως φαίνεται στην Εικόνα 68. Ο χρόνος που απαιτείται για την διάχυση του C υπολογίζεται από την Εξ. (78) είναι ίδιος σε όλες τις θερμικές κατεργασίες καθώς οι αρχικές συνθήκες είναι ίδιες και αναμένεται να είναι μικρότερος από τον χρόνο που απαιτείται για την διάχυση του C στον CrMo επειδή ο συντελεστής διάχυσης του C δεν επηρεάζεται από την διάχυση του Cr και είναι μεγαλύτερος όπως φαίνεται στην Εικόνα 61. Στην Εικόνα 69 δίνονται τα αποτελέσματα από τον υπολογισμό της διάχυσης του C σε σύγκριση με τον διαθέσιμο χρόνο για διάχυση σε κάθε θερμοκρασία και σε κάθε ρυθμό θέρμανσης. Ο χρόνος που χρειάζεται για την διάχυση του C είναι πολύ μικρότερος σε σχέση με τον διαθέσιμο χρόνο σε κάθε ρυθμό θέρμανσης, συνεπώς η διάχυση του C ολοκληρώνεται ανεμπόδιστα για αυτό ο ωστενιτικός μετασχηματισμός δεν παρεκκλίνει από τις θερμοκρασίες που προβλέπονται από την θερμοδυναμική ισορροπία.

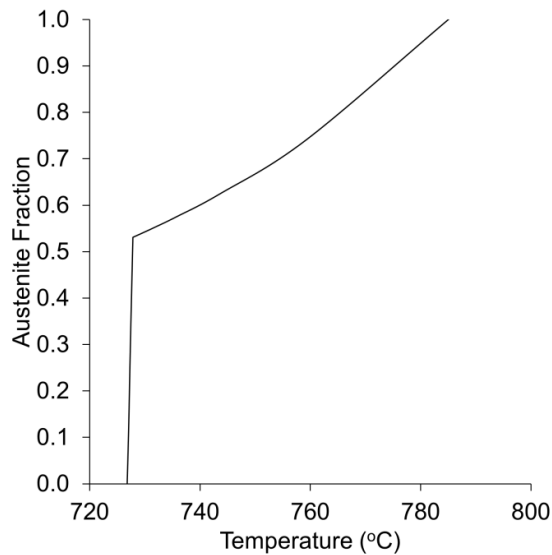




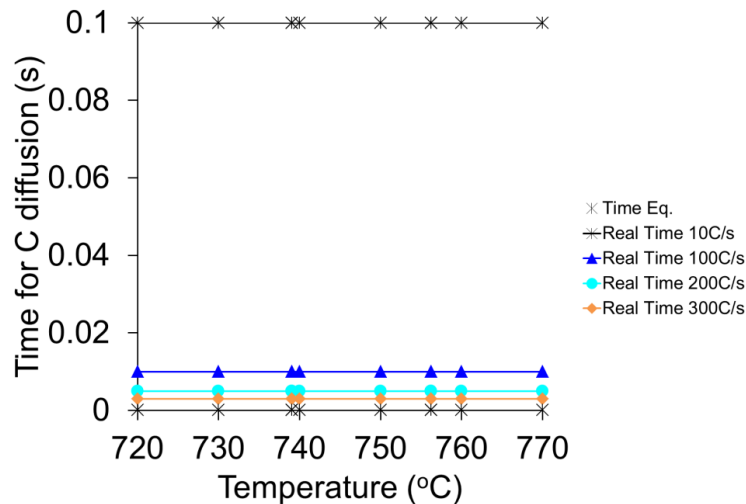
Εικόνα 66: Μετασταθές διάγραμμα ισορροπίας Fe – Fe<sub>3</sub>C για την περιγραφή του διμερούς συστήματος Fe – C.



Εικόνα 67: Μεταβολή του μεγέθους του σεμεντίτη ως προς την θερμοκρασία και τον ρυθμό θέρμανσης για το CrMo και τον C45 χάλυβα.

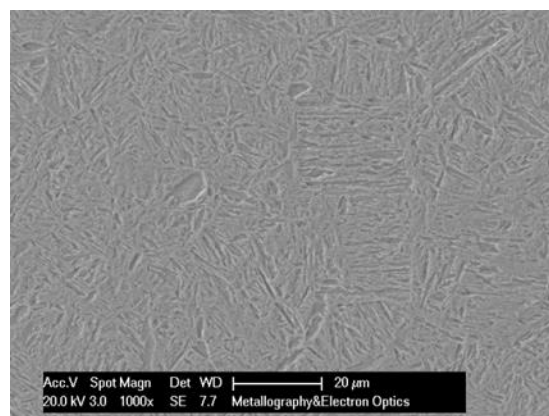


Εικόνα 68: Διάγραμμα του κλάσματος ωστενίτη ως προς την θερμοκρασία για το σύστημα Fe – C και για τους διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης όπως υπολογίστηκε από το DICTRA.



Εικόνα 69: Διάγραμμα χρόνων διάχυσης C (Time Eq.) που έχουν υπολογιστεί από την Εξ. (77) σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες. Οι χρόνοι έχουν αντιπαρατεθεί με την πραγματική ισοθερμοκρασιακή παραμονή σε κάθε θερμοκρασία ωστενιτοποίησης (Real Time) για ρυθμό θέρμανσης 10, 100, 200, 300°C/s.

Στον χάλυβα C45 (Εικόνα 70) που δεν έχει προσθήκη Cr ενώ έχει χαμηλότερο ποσοστό σε Mn σε σχέση με τον CrMo χάλυβα, τα αποτελέσματα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας έδειξαν ότι η μικροδομή αποτελείται από μαρτενιτικά πλακίδια μεγέθους ~20μm. Στο δείγμα C45\_100 λόγω της απουσίας κραματικών στοιχείων αντικατάστασης τα καρβίδια αναμένεται να έχουν διαλυτοποιηθεί ήδη από τους 720°C (Εικόνα 67). Η ύπαρξη μαρτενσίτη στον C45 μπορεί να δικαιολογηθεί από την τιμή της μικροσκληρομετρής που είναι υψηλή 790HV.



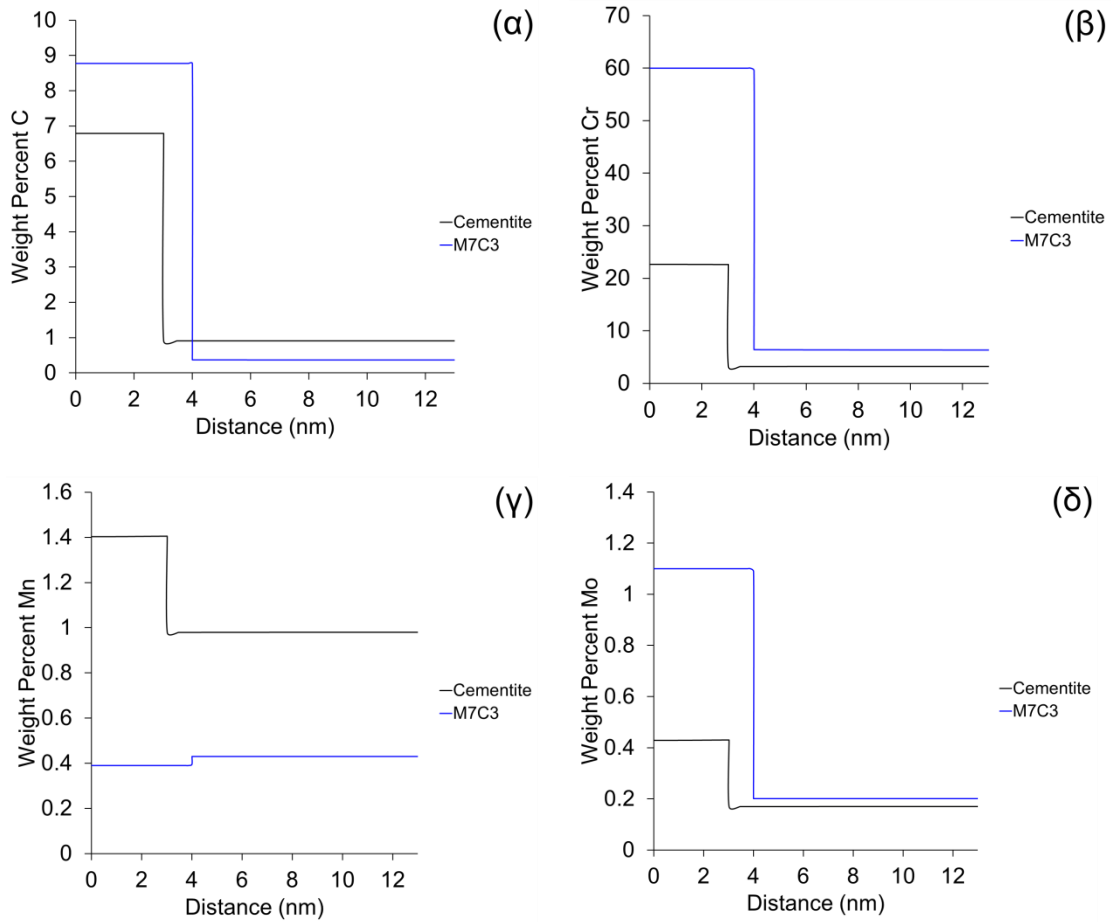
Εικόνα 70: Μικροδομή του δοκιμίου C45\_100 ύστερα από τον τάχιστο θερμικό

κύκλο (100°C/s) που λαμβάνονται από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης.

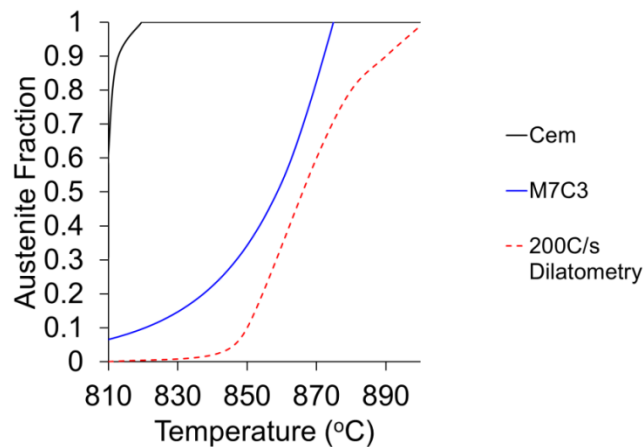
Στην μικροδομή του CrMo χάλυβα εκτός από τον σεμεντίτη υπάρχουν και καρβίδια τύπου M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> που είναι εμπλουτισμένα σε Cr. Πειράματα προσομοίωσης πραγματοποιήθηκαν για να γίνει κατανοητή η επίδραση της ραγδαίας θέρμανσης στη διαλυτοποίηση του M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> και στον σχηματισμό ωστενίτη (Εικόνα 71). Τα αποτελέσματα του DICTRA δείχνουν ότι τα καρβίδια τύπου M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> είναι πιο σταθερά καθώς το μέγεθος τους μειώνεται στα 4,1nm ενώ ο σεμεντίτης μειώνεται στα 3nm. Με την αύξηση της θερμοκρασίας κατά την διάρκεια της ραγδαίας θέρμανσης, τα στοιχεία αντικατάστασης (Cr, Mn, Mo) συγκεντρώνονται κοντά στη διεπιφάνεια μεταξύ καρβιδίων/ωστενίτη με το Cr να παρουσιάζει την μεγαλύτερη αύξηση υποδεικνύοντας ότι δεν υπάρχει επαρκής χρόνος για την ανακατανομή του Cr. Στην περίπτωση του σεμεντίτη ο εμπλουτισμός σε Cr κοντά στην διεπιφάνεια σεμεντίτη/ωστενίτη είναι μέχρι 25% wt στην θερμοκρασία ωστενιτοποίησης ενώ η περιεκτικότητα σε Cr κοντά στη διεπιφάνεια M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>/ωστενίτη φθάνει 60% wt. (Εικόνα 71β). Η περιορισμένη μετακίνηση της διεπιφάνειας M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>/ωστενίτη δείχνει ότι χαμηλότερη περιεκτικότητα σε C διαχέεται στον ωστενίτη φθάνοντας σε 0.2% wt. C. Αντίθετα η πιο εκτεταμένη μετακίνηση της διεπιφάνειας σεμεντίτη/ωστενίτη, οδηγεί σε μεγαλύτερη διάχυση C στον ωστενίτη με αποτέλεσμα ο ωστενίτης που σχηματίζεται δίπλα στον σεμεντίτη να εμπλουτίζεται τοπικά σε C φθάνοντας ~1% wt. στην θερμοκρασία της ωστενιτοποίησης (Εικόνα 71α). Η παρεμπόδιση της διάχυσης του C λόγω υψηλής συγκέντρωσης Cr που παρατηρείται έντονα κοντά στη διεπιφάνεια M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> καθυστερεί την ολοκλήρωση του σχηματισμού του ωστενίτη όπως φαίνεται στην Εικόνα 72. Πράγματι, χρόνος που απαιτείται για την διάχυση του C κατά τον μετασχηματισμό α → γ είναι μεγαλύτερος στο σύστημα M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>/γ/α σε σχέση με τον απαιτούμενο χρόνο του συστήματος θ/γ/α που δείχνει την επίδραση που έχει η αύξηση του Cr στην διάχυση του C (Εικόνα 73).

Ωστόσο το κλάσμα του ωστενίτη που σχηματίζεται δίπλα στο καρβίδιο τείνει να είναι πιο κοντά στο πειραματικό κλάσμα. Αυτό δείχνει ότι το μοντέλο για να προβλέπει όσο το δυνατόν πιο κοντά στην πραγματικότητα πρέπει να λαμβάνει υπόψη και την διεπιφάνεια M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>/φερρίτης.

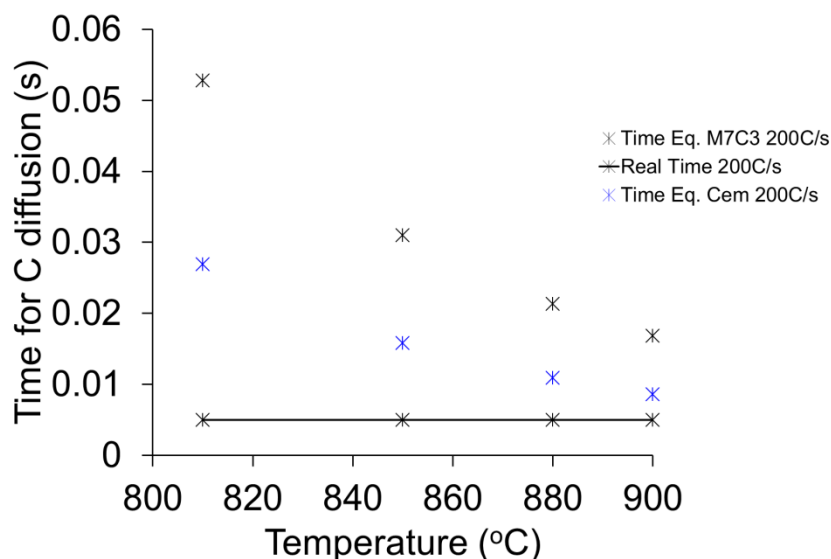
Προσομοίωση των μετασχηματισμών φάσης και της εξέλιξης της μικροδομής σε υποευθηκτοειδείς χάλυβες κατά τη διάρκεια ραγδαίων θερμικών κατεργασιών



Εικόνα 71: Διαγράμματα συγκέντρωσης κραματικών στοιχείων (α) C, (β) Cr, (γ) Mn, (δ) Mo στη διεπιφάνεια των φάσεων σεμεντίτης/ωστενίτης στην θερμοκρασία ωστενιτοποίησης για σεμεντίτη και καρβίδιο M7C3.



Εικόνα 72: Σχηματισμός ωστενίτη δίπλα σε σεμεντίτη και M7C3 για ρυθμό θέρμανσης 200°C/s.



Εικόνα 73: Διάγραμμα χρόνων διάχυσης C (Time Eq.) που έχουν υπολογιστεί από την Εξ. (77) σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες. Οι χρόνοι έχουν αντιπαρατεθεί με την πραγματική ισοθερμοκρασιακή παραμονή σε κάθε θερμοκρασία ωστενιτοποίησης (Real Time) για ρυθμό θέρμανσης 200°C/s για το σύστημα του σεμεντίτη (Cem) και του καρβιδίου (M7C3).

Για να γίνει περεταίρω κατανοητή η επίδραση των στοιχείων αντικατάστασης στην διαλυτοποίηση των καρβιδίων και του μετασχηματισμού φερρίτη σε ωστενίτη μελετήθηκαν θεωρητικά τα παρακάτω τριμερή συστήματα: Fe – C – Cr, Fe – C – Mn, Fe – C – Mo, Fe – C – Si, Fe – C – Nb.

Από τα στοιχεία αντικατάστασης, μεγαλύτερη επίδραση στην κίνηση της διεπιφάνειας σεμεντίτη/ωστενίτη παρουσιάζει το Cr, το οποίο στη μέγιστη θερμοκρασία η κορυφή εμφανίζει ποσοστό 60% κ.β. (Εικόνα 74α). Στη συνέχεια, το Mn παρουσιάζει και αυτό διαφορισμό σε χαμηλότερο βαθμό καθυστερώντας ωστόσο τη διαλυτοποίηση του σεμεντίτη (Εικόνα 74β). Η επιβράδυνση της διαλυτοποίησης των καρβιδίων λόγω της ύπαρξης Cr και Mn έχει παρατηρηθεί και στο παρελθόν σε συμβατικούς θερμικούς κύκλους [204]. Το Nb αντίστοιχα εμφανίζει υψηλή συγκέντρωση στη διεπιφάνεια (~80%) λόγω ότι είναι καρβιδιογόνο στοιχείο και έχει την τάση να δεσμεύει τον C (Εικόνα 74γ). Στη διεπιφάνεια σεμεντίτη/ωστενίτη η συγκέντρωση του Nb στο σεμεντίτη είναι ίδια με την συγκέντρωση του Nb στον ωστενίτη που δείχνει ότι ισχύουν συνθήκες παρα – ισορροπίας (Εικόνα 74δ). Το Si δεν φαίνεται να έχει σημαντική επίδραση στη διαλυτοποίηση του σεμεντίτη, καθώς διαλυτοποιείται μόνο

στον ωστενίτη (Εικόνα 74ε). Ομοίως, το Mo δεν εμφανίζει έντονο διαφορισμό στη διεπιφάνεια σεμεντίτη/ωστενίτη, επομένως, δεν επηρεάζει σημαντικά τη διαλυτοποίηση (Εικόνα 74στ). Στον Πίνακα 11 έχουν συγκεντρωθεί οι θερμοκρασίες  $A_1$  και  $A_3$  που έχουν υπολογιστεί από το DICTRA για κάθε σύστημα. Από τα κραματικά στοιχεία η προσθήκη Cr καθυστερεί περισσότερο τον σχηματισμό και την ανάπτυξη του ωστενίτη, διότι ως  $\alpha$  – φερρογόνο στοιχείο αυξάνονται οι θερμοκρασίες έναρξης και λήξης του ωστενιτικού μετασχηματισμού  $A_1$  και  $A_3$  στη διφασική περιοχή. Αντίστοιχη τάση παρουσιάζουν τα στοιχεία Mo και Si. Το Mn ως  $\gamma$  – φερρογόνο στοιχείο ευνοεί τον σχηματισμό του ωστενίτη γι αυτό παρουσιάζει χαμηλή  $A_1$ . Ωστόσο η  $A_3$  είναι υψηλή που υποδεικνύει ότι καθυστερεί η ολοκλήρωση του ωστενιτικού μετασχηματισμού. Τέλος το Nb, παρόλο που είναι  $\alpha$  – φερρογόνο στοιχείο παρουσιάζει χαμηλές  $A_1$  και  $A_3$  θερμοκρασίες.

Από τους συντελεστές ενδογενούς ή αλληλοδιάχυσης (interdiffusion coefficient) διάχυσης των στοιχείων αντικατάστασης στον σεμεντίτη και στον ωστενίτη μπορεί να εξηγηθούν τα προφίλ των στοιχείων αντικατάστασης στη διεπιφάνεια  $\theta/\gamma$  (Εικόνα 75). Οι συντελεστές αλληλοδιάχυσης δηλαδή λαμβάνουν υπόψη τη βάρθρωση συγκέντρωσης. Ως βάρθρωση συγκέντρωσης επιλέγεται η βάρθρωση του εκάστοτε στοιχείου αντικατάστασης. Το Cr παρουσιάζει υψηλό συντελεστή διάχυσης στον σεμεντίτη και στον ωστενίτη σε σχέση με τα υπόλοιπα στοιχεία αντικατάστασης γι αυτό έχει την τάση να διαχέεται τόσο στον σεμεντίτη όσο και στον ωστενίτη με αποτέλεσμα να εμποδίζεται η διαλυτοποίηση του σεμεντίτη. Το Mn παρουσιάζει χαμηλότερο συντελεστή διάχυσης σε σχέση με το Cr αλλά αντίστοιχες τιμές τόσο στον ωστενίτη όσο και στον σεμεντίτη. Με την απουσία Cr, το Mn αναμένεται από την τοπική θερμοδυναμική ισορροπία να αυξηθεί στον σεμεντίτη και στον ωστενίτη επομένως διαχέεται και στις δύο περιοχές με αποτέλεσμα να καθυστερεί την διαλυτοποίηση του σεμεντίτη. Ωστόσο επειδή το ποσοστό που πρέπει να φτάσει κοντά στη διεπιφάνεια  $\theta/\gamma$  είναι μικρότερο (~24% wt) σε σχέση με το αντίστοιχο ποσοστό του Cr (~60% wt.) δεν καθυστερεί στον ίδιο βαθμό την διαλυτοποίηση του σεμεντίτη. Το Mo επειδή παρουσιάζει μεγαλύτερο συντελεστή διάχυσης στον ωστενίτη έχει την τάση να διαχέεται προς τον ωστενίτη γι αυτό παρουσιάζει υψηλότερο ποσοστό Mo στην περιοχή του ωστενίτη σε σχέση με τα υπόλοιπα στοιχεία. Παρόλα αυτά επειδή ο χρόνος που απαιτείται για το βήμα της διάχυσής του είναι πολύ μεγαλύτερος από τον διαθέσιμο χρόνο (βλ.Εικόνα 63) καθυστερεί την διαλυτοποίηση του σεμεντίτη και τον σχηματισμό ωστενίτη. Το Nb ως καρβιδιογόνο στοιχείο, εμφανίζει υψηλό συντελεστή διάχυσης στον σεμεντίτη γι αυτό έχει την τάση να αυξάνεται στον σεμεντίτη και να παρουσιάζει στην διεπιφάνεια  $\theta/\gamma$  πολύ υψηλό

ποσοστό (80% wt). Ο συντελεστής διάχυσης του Nb είναι εξαιρετικά χαμηλός στον ωστενίτη γι αυτό δεν ευνοείται η διάχυσή του προς τον ωστενίτη και συγκεντρώνεται στη διεπιφάνεια θ/γ. Λόγω της παγίδευσης του Nb στην διεπιφάνεια θ/γ, η ανάπτυξη του ωστενίτη εξαρτάται μόνο από την διάχυση του C γι αυτό οι θερμοκρασίες έναρξης και λήξης του ωστενιτικού μετασχηματισμού που παρουσιάζει είναι πιο χαμηλές σε σχέση με τα υπόλοιπα συστήματα. Τέλος, το Si παρουσιάζει εξαιρετικά χαμηλό συντελεστή διάχυσης στον σεμεντίτη γι αυτό διαχέεται όλο στον ωστενίτη. Ωστόσο συγκριτικά με τα υπόλοιπα στοιχεία αντικατάστασης έχει σημαντικά χαμηλότερο συντελεστή διάχυσης και ως α – φερρογόνο στοιχείο αναμένεται να καθυστερήσει τον ωστενιτικό μετασχηματισμό.

Η επίδραση του συντελεστή διάχυσης στη διαλυτοποίηση του σεμεντίτη και στο σχηματισμό του ωστενίτη μπορεί να αποτυπωθεί μαθηματικά από την ταχύτητα μετακίνησης της διεπιφάνειας. Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις της ταχύτητας (79) και της ροής των κραματικών στοιχείων (80) προκύπτει η εξίσωση (81) που περιγράφει την ταχύτητα της μετακίνησης της διεπιφάνειας σεμεντίτη/ωστενίτη ( $v_{\theta/\gamma}$ ) ως προς τον συντελεστή διάχυσης ( $D_k$ ), τη διαφορά συγκέντρωσης ( $c_k^\theta - c_k^\gamma$ ) και την απόσταση της διάχυσης ( $z$ ), και η οποία δείχνει ότι η ταχύτητα μετακίνησης της διεπιφάνειας είναι ανάλογη του συντελεστή διάχυσης. Όσο μεγαλύτερος είναι ο συντελεστής διάχυσης τόσο μεγαλύτερη είναι η ταχύτητα μετακίνησης της διεπιφάνειας επομένως ο μετασχηματισμός ολοκληρώνεται πιο γρήγορα.

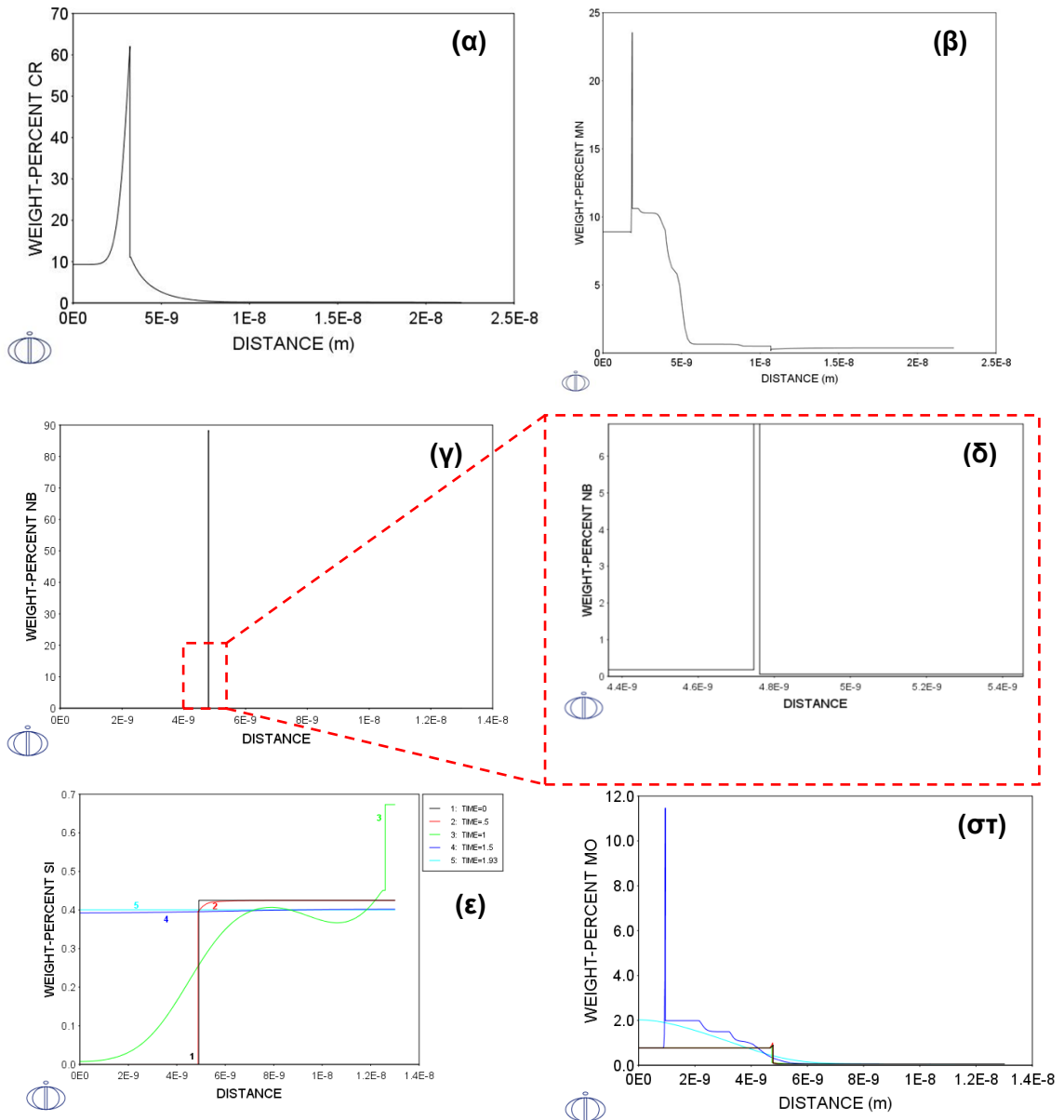
$$v(c_k^\theta - c_k^\gamma) = J_k^\theta - J_k^\gamma \quad (79)$$

$$J_k = -D_k \frac{\partial c_k}{\partial z} \quad (80)$$

$$v_{\theta/\gamma} = \frac{D_k(c_k^{\gamma/\theta} - c_k^{\gamma/\alpha})}{z(c_k^\gamma - c_k^\theta)} \quad (81)$$

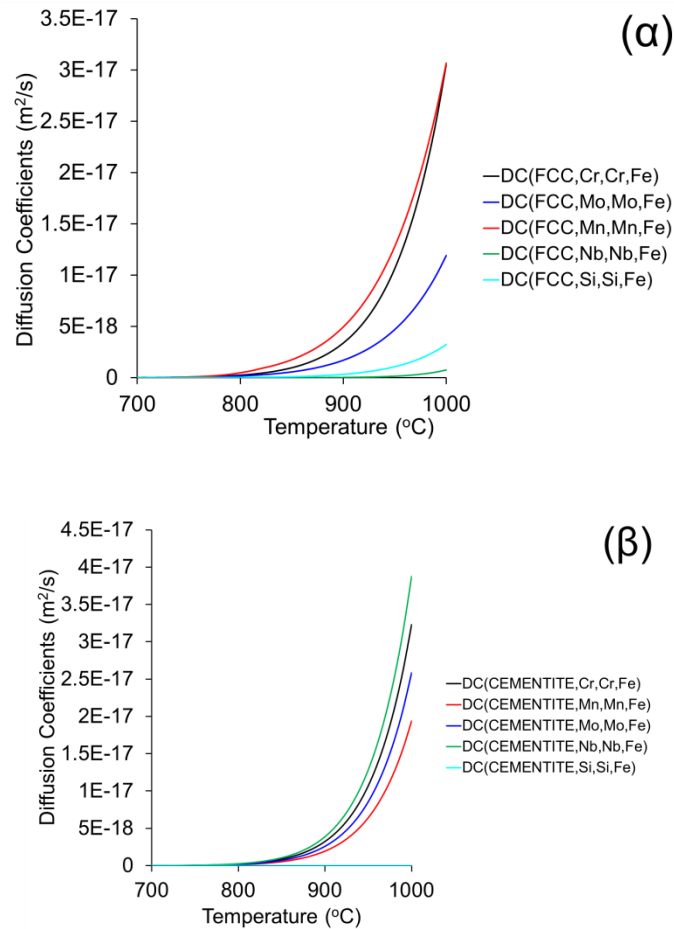


Προσομοίωση των μετασχηματισμών φάσης και της εξέλιξης της μικροδομής σε υποευθηκτοειδείς χάλυβες κατά τη διάρκεια ραγδαίων θερμικών κατεργασιών



Εικόνα 74: Διαγράμματα συγκέντρωσης κραματικών στοιχείων για τα συστήματα (α) Fe – Cr, (β) Fe – C – Mn, (γ), Fe – C – Nb, (δ) μεγέθυνση της διεπιφάνειας θ/γ στο σύστημα Fe – C – Nb, (ε) Fe – C – Si, (στ) Fe – C – Mo στη διεπιφάνεια των φάσεων θ/γ για ρυθμό θέρμανσης 200°C/s στην  $T_{peak}$ .

Προσομοίωση των μετασχηματισμών φάσης και της εξέλιξης της μικροδομής σε υποευτηκτοειδείς χάλυβες κατά τη διάρκεια ραγδαίων θερμικών κατεργασιών



Εικόνα 75: Συντελεστές διάχυσης των στοιχείων αντικατάστασης (α) στον ωστενίτη (γ) και (β) στον σεμεντίτη (θ).

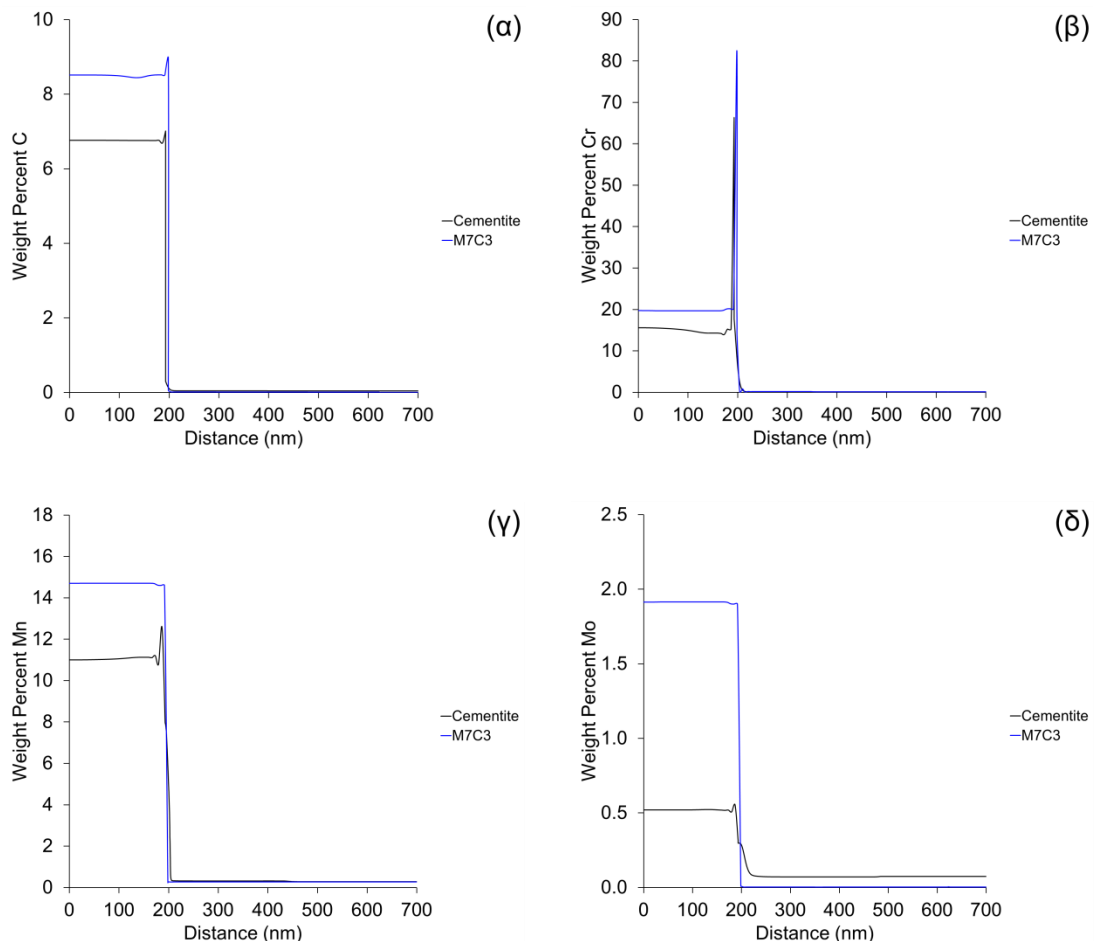
Πίνακας 11: Συγκεντρωτικός πίνακας των A<sub>1</sub> και A<sub>3</sub> από το DICTRA έπειτα από την επιβολή τάχιστου ρυθμού θέρμανσης 200°C/s

	Fe – C – Cr	Fe – C – Mn	Fe – C – Mo	Fe – C – Nb	Fe – C – Si
A1	830°C	678°C	752°C	656°C	734°C
A3	880°C	800°C	820°C	770°C	815°C

### III.1.3. Επίδραση του Μεγέθους Καρβιδίων στους Μετασχηματισμούς Φάσης

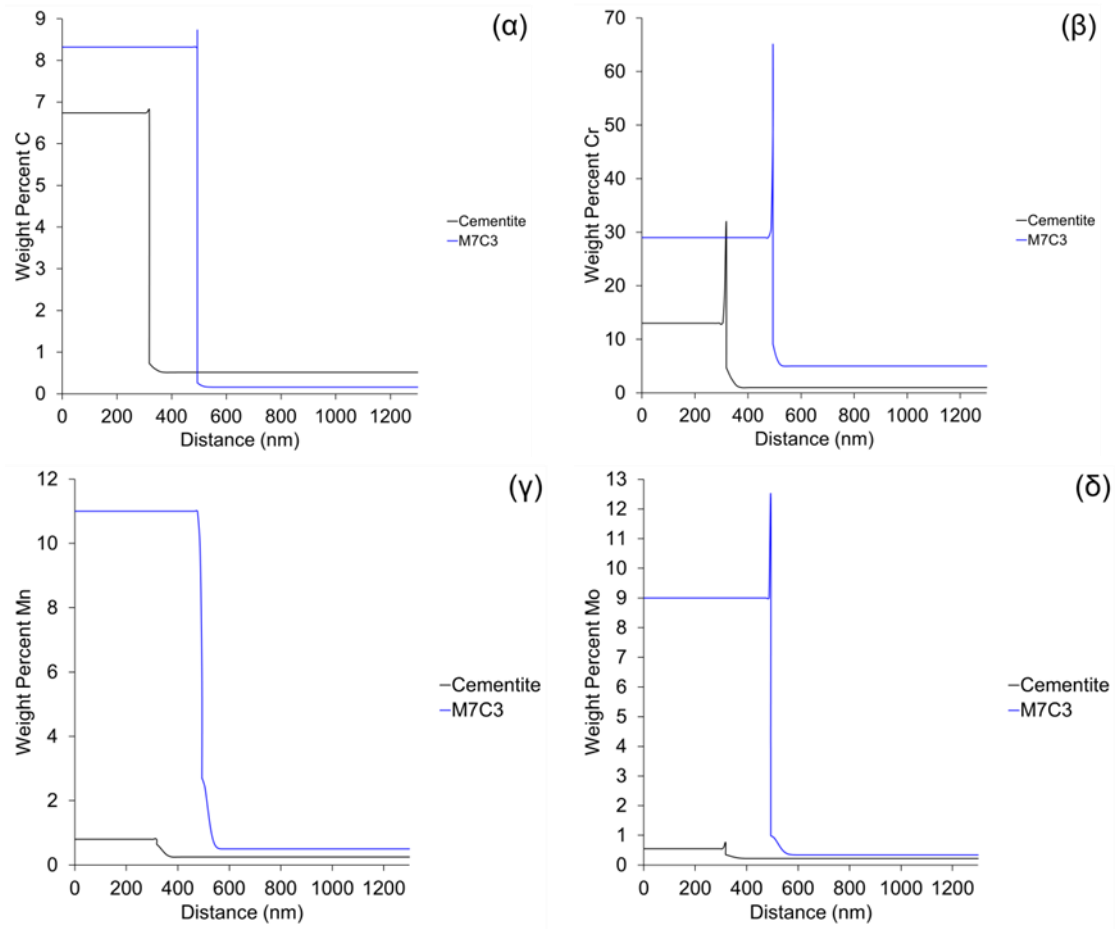
Για να εξεταστεί η επίδραση της αρχικής μικροδομής στους μετασχηματισμούς φάσης κατά την διάρκεια της τάχιστης θέρμανσης, μελετήθηκε η διαλυτοποίηση καρβιδίων με μεγαλύτερα μεγέθη (200 και 500nm).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα καρβίδια σεμεντίτη μεγέθους 200nm (Εικόνα 76) και 500nm (Εικόνα 77) παραμένουν ουσιαστικά αμετάβλητα. Από τα χονδρομερή καρβίδια (200nm), ο σεμεντίτης μειώνεται στα 195nm ενώ το μέγεθος των καρβιδίων M7C3 μειώνεται στα 199nm (Εικόνα 76). Υψηλό ποσοστό διαφορισμού Cr (~70 - 80% wt.) παρατηρείται στις διεπιφάνειες των συστημάτων σεμεντίτη/ωστενίτη και M7C3/ωστενίτη όπου οφείλεται η περιορισμένη μετακίνηση της διεπιφάνειας στα συστήματα σεμεντίτη/ωστενίτη και M7C3/ωστενίτη καθώς και η περιορισμένη διάχυση του άνθρακα στον ωστενίτη που φθάνει 0.2% wt.. Αντίστοιχα αποτελέσματα παρατηρούνται και για μέγεθος 500nm (Εικόνα 77).



Εικόνα 76: Διαγράμματα συγκέντρωσης κραματικών στοιχείων (α) C, (β) Cr, (γ) Mn, (δ) Mo στη διεπιφάνεια των φάσεων σεμεντίτης/ωστενίτης στην θερμοκρασία ωστενιτοποίησης για σεμεντίτη και καρβίδιο M7C3 για μέγεθος 200nm.

Προσομοίωση των μετασχηματισμών φάσης και της εξέλιξης της μικροδομής σε υποευθηκτοειδείς χάλυβες κατά τη διάρκεια ραγδαίων θερμικών κατεργασιών



Εικόνα 77: Διαγράμματα συγκέντρωσης κραματικών στοιχείων (α) C, (β) Cr, (γ) Mn, (δ) Mo στη διεπιφάνεια των φάσεων σεμεντίτης/ωστενίτης στην θερμοκρασία ωστενιτοποίησης για σεμεντίτη και καρβίδιο M7C3 για μέγεθος 500nm.

Η επιβράδυνση της μετακίνησης της διεπιφάνειας μπορεί να εξηγηθεί μέσω της εξίσωσης (82) που περιγράφει την ταχύτητα μετακίνησης της διεπιφάνειας σεμεντίτη/ωστενίτη.

$$v_{\theta/\gamma} = \frac{D_k(c_k^{\gamma/\theta} - c_k^{\gamma/\alpha})}{z(c_k^{\gamma} - c_k^{\theta})} \quad (82)$$

Σύμφωνα με αυτήν, η ταχύτητα μετακίνησης της διεπιφάνειας είναι αντιστρόφως ανάλογη με την απόσταση, που απαιτείται για να διαχυθούν τα κραματικά στοιχεία από τον σεμεντίτη προς τον ωστενίτη. Η επίδραση στην ταχύτητα μετακίνησης της διεπιφάνειας δίνεται στον Πίνακα 12. Με την αύξηση της περιοχής του καρβιδίου μειώνεται η ταχύτητα μετακίνησης της διεπιφάνειας καρβιδίου και ωστενίτη στα χονδρομερή καρβίδια σε σχέση με τα λεπτομέρη για αυτό αργεί η διαλυτοποίησή τους. Επιπλέον τα χονδρομερή καρβίδια παραμένουν αδιάλυτα κατά την διάρκεια της ισοθερμοκρασιακής παραμονής στην Tpeak (Εικόνα 78). Η επιλογή της Tpeak έγινε

με βάση τα πειράματα της διαστολομετρίας. Τα λεπτομερή καρβίδια αναμένεται να διαλυτοποιηθούν στους 900°C μέσα σε μερικά δευτερόλεπτα ενώ η χημική σύσταση σε C ομογενοποιείται κατευθείαν (Εικόνα 79). Στην Εικόνα 80 συνοψίζονται τα αποτελέσματα για καρβίδια σεμεντίτη μεγέθους 5nm, 200nm και 500nm που δείχνει ότι παραμένουν ουσιαστικά αμετάβλητα ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες ωστενιτοποίησης (1100°C).

Η διαφοροποίηση στο μέγεθος των καρβιδίων μπορεί να οδηγήσει σε διαφορετικά αποτελέσματα στην τελική μικροδομή σε ίδιο θερμικό κύκλο, όπως φαίνεται στην Εικόνα 81. Το δείγμα FP\_200\_ISO που έχει αρχική φερριτική – περλιτική μικροδομή, αναμένεται να έχει λεπτομερή καρβίδια με την τάχιστη θέρμανση τα οποία βάσει της Εικόνα 79α αναμένεται να έχουν διαλυτοποιηθεί γι αυτό δεν φαίνονται στη μικροδομή στην Εικόνα 81α. Αντίθετα η αρχική μικροδομή του δομικού FSC\_300\_ISO αποτελείται από σφαιροποιημένα καρβίδια και φερρίτη. Τα σφαιροποιημένα καρβίδια θεωρούνται ότι είναι χονδρομερή και σύμφωνα με την Εικόνα 78 να παραμένουν αδιάλυτα γι αυτό το λόγο στο δείγμα FSC\_300\_ISO είναι ορατά μετά το τέλος του θερμικού κύκλου. Η ανάλυση στο TEM αρχικής σφαιροποιημένης μικροδομής πριν την επιβολή τάχιστου θερμικού κύκλου σε σχέση με την μικροδομή που προκύπτει μετά στο τέλος του τάχιστου θερμικού κύκλου (Εικόνα 82) δείχνει ότι το μέγεθος των χονδρομερών καρβιδίων πρακτικά δεν μεταβάλλεται επιβεβαιώνοντας το αποτέλεσμα της Εικόνα 80.

Πίνακας 12: Ταχύτητα μετακίνησης της διεπιφάνειας θ/γ και M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> για λεπτομερή (5nm) και χονδρομερή (200nm και 500nm) καρβίδια στην έναρξη της ωστενιτοποίησης.

	$V_{\theta/\gamma}$ (m/s)	$V_{M7C3/\gamma}$ (m/s)
5nm	2,61e-5	3e-6
200nm	2,5e-6	1,64e-9
500nm	2e-7	4e-10

Λόγω της επιβολής της τάχιστης θέρμανσης ο συντελεστής διάχυσης του C δεν είναι σταθερός αλλάζει με την αύξηση της θερμοκρασίας όπως φαίνεται στην Εικόνα 83.

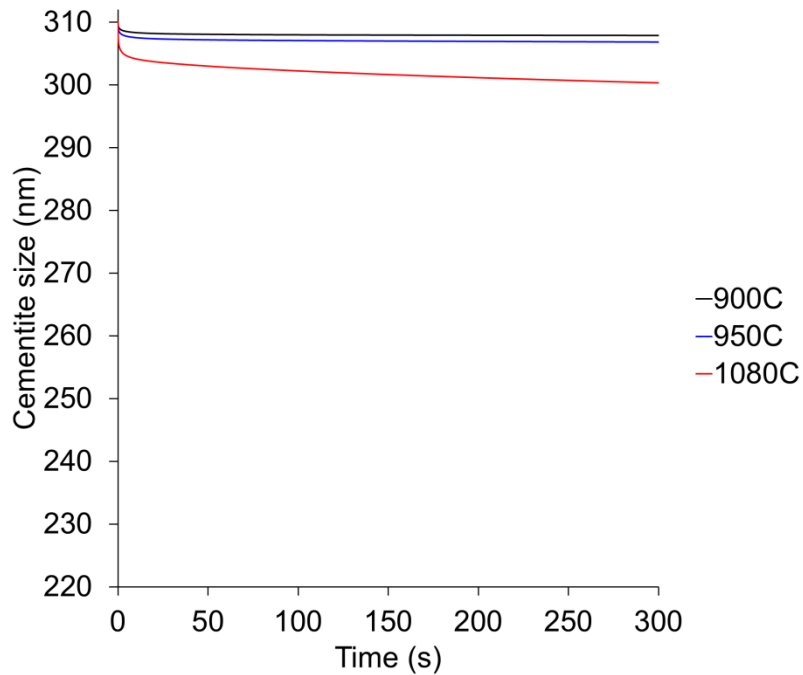
Ο Πίνακας 13 δείχνει τον χρόνο που απαιτείται για την διάχυση του C κατά τον ωστενιτικό μετασχηματισμό στην περίπτωση των λεπτομερών και χονδρομερών καρβιδίων σεμεντίτη και M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι ο χρόνος αυξάνεται

όσο αυξάνεται το μέγεθος του καρβιδίου ενώ είναι μεγαλύτερη από την μετακίνηση της διεπιφάνειας των καρβιδίων δείχνοντας ότι δεν υπάρχει αρκετός χρόνος για διάχυση.

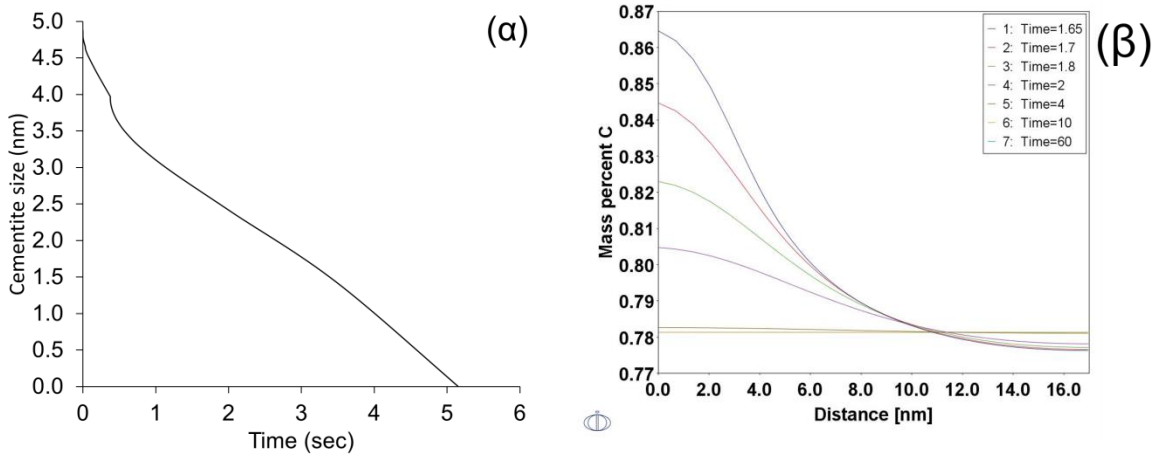
Πίνακας 13: Χρόνος που απαιτείται για την διάχυση του C στον ωστενιτικό μετασχηματισμό στους 900°C σε λεπτομερή και χονδρομερή καρβίδια σεμενίτη και  $M_7C_3$

	$\theta/\gamma$	$M_7C_3/\gamma$
5nm	0.009s	0.017s
200nm	0.29s	0.28s
500nm	2.0s	1.98s

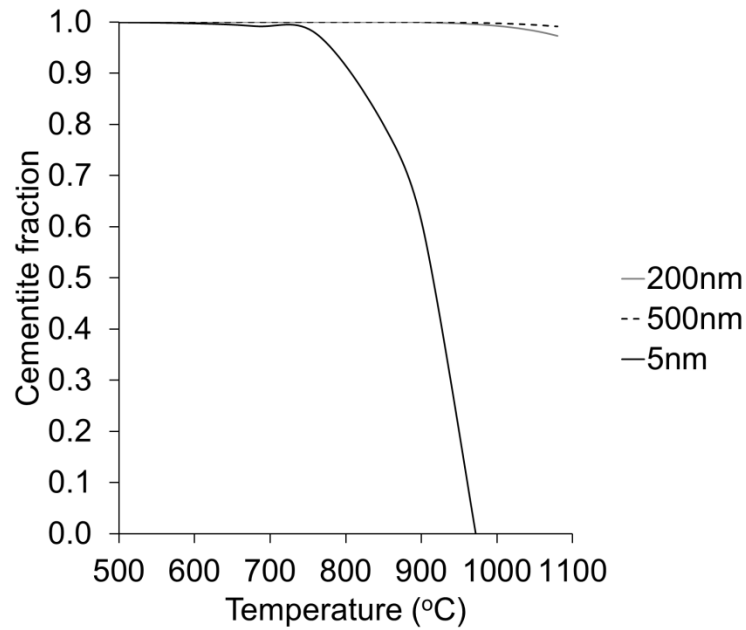
Αυξάνοντας το μέγεθος των καρβιδίων αυξάνεται το μέγεθος του πεδίου της προσομοίωσης καθώς το ποσοστό κατόγκο του εκάστοτε καρβιδίου είναι συγκεκριμένο επομένως το μέγεθος του φερρίτη πρέπει να προσαρμοστεί προκειμένου να διατηρηθεί το ποσοστό με αποτέλεσμα να αυξάνεται. Επειδή αυξάνεται η περιοχή που πρέπει να μετασχηματιστεί σε ωστενίτη, η αύξηση του μεγέθους του καρβιδίου έχει ως αποτέλεσμα να καθυστερεί ο ωστενιτικός μετασχηματισμός όπως φαίνεται στην Εικόνα 84. Τα αποτελέσματα που έχουν προκύψει από τα μεγαλύτερα καρβίδια πλησιάζουν πιο κοντά στα πειραματικά. Παράλληλα, για τα μεγαλύτερα καρβίδια για να αυξήσουν το κλάσμα του ωστενίτη πρέπει να γίνει διάχυση των κραματικών στοιχείων σε μεγαλύτερη απόσταση σε σχέση με τα μικρότερα καρβίδια ενώ παράλληλα με την επιβολή ρυθμού θέρμανσης ( $>100^\circ\text{C/s}$ ) η διάχυση των κραματικών στοιχείων εμποδίζεται. Γι αυτό το λόγο στην αρχή του ωστενιτικού μετασχηματισμού παρατηρείται καθυστέρηση σε σχέση με τα μικρότερα καρβίδια ενώ σε υψηλότερη θερμοκρασία η κινητική του ωστενιτικού μετασχηματισμού που σχηματίζεται δίπλα σε χονδρομερή καρβίδια φαίνεται να φθάνει την κινητική του ωστενιτικού μετασχηματισμού που σχηματίζεται δίπλα σε λεπτομερή καρβίδια. Αυτό συμβαίνει γιατί όσο αυξάνεται το κλάσμα του ωστενίτη αυξάνεται και ο συντελεστής διάχυσης των κραματικών στοιχείων που είναι αντιστρόφος ανάλογος με τον χρόνο διάχυσης. Η Εικόνα 84 αποδεικνύει ότι για την προσομοίωση του ωστενιτικού μετασχηματισμού που αναπτύσσεται σε συνθήκες ραγδαίας θέρμανσης, το μέγεθος των καρβιδίων είναι πολύ σημαντικός παράγοντας γιατί ορίζει την απόσταση που πρέπει να διαχυθούν τα κραματικά στοιχεία κατά την διάρκεια του ωστενιτικού μετασχηματισμού.



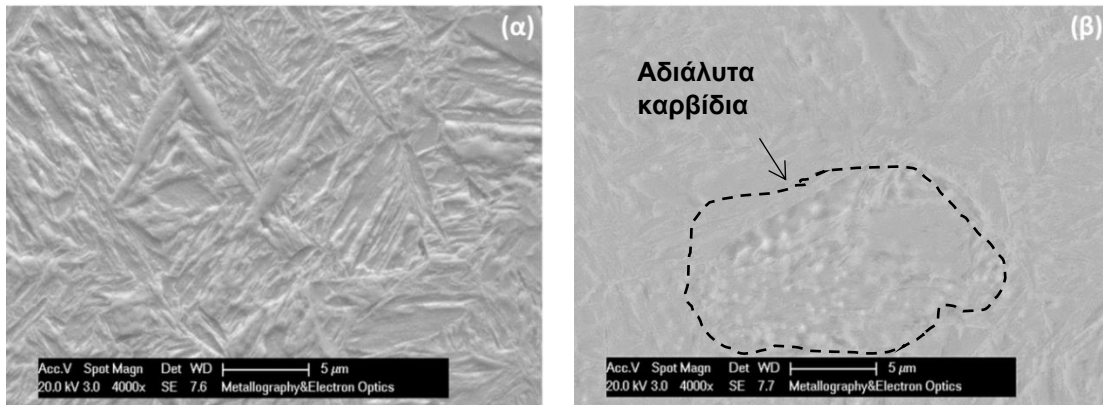
Εικόνα 78: Εξέλιξη του μεγέθους χονδρομερούς σεμεντίτη κατά την διάρκεια ισοθερμοκρασιακής παραμονής για Tpeak = 900, 950 και 1080°C.



Εικόνα 79: (α) Διάγραμμα της μεταβολής του μεγέθους σεμεντίτη κατά την ισοθερμοκρασιακή παραμονή στους 900°C για 300s, (β) Διάγραμμα της μεταβολής της κατανομής του C κατά την ισοθερμοκρασιακή παραμονή στους 900°C για 300s.

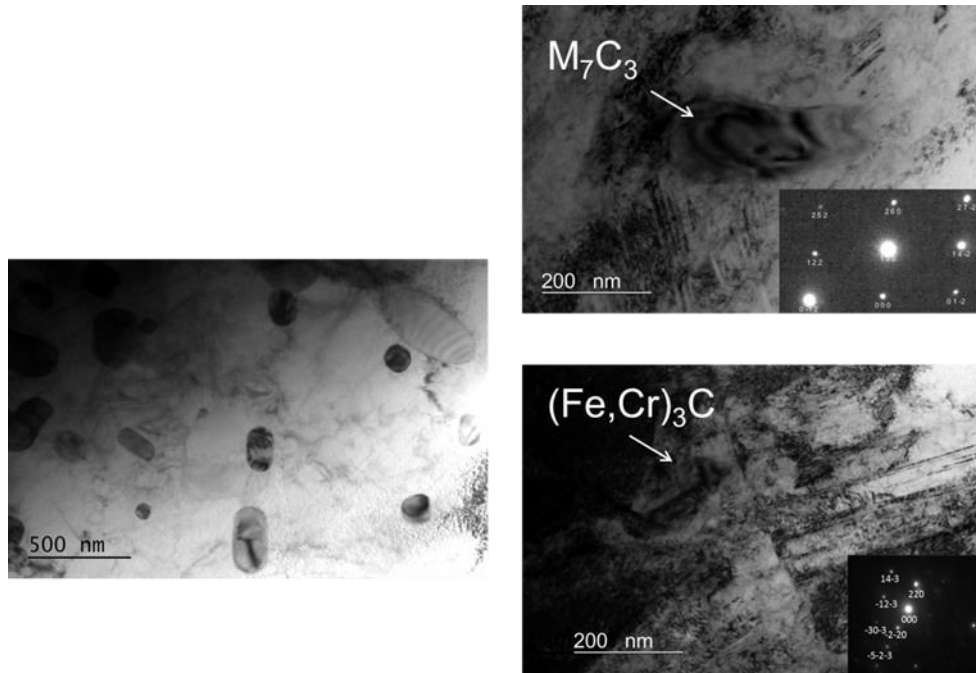


Εικόνα 80: Μεταβολή του μεγέθους του σεμεντίτη ως προς την θερμοκρασία και το μέγεθος του σεμεντίτη για σταθερό ρυθμό θέρμανσης 200°C/s για τον CrMo χάλυβα.

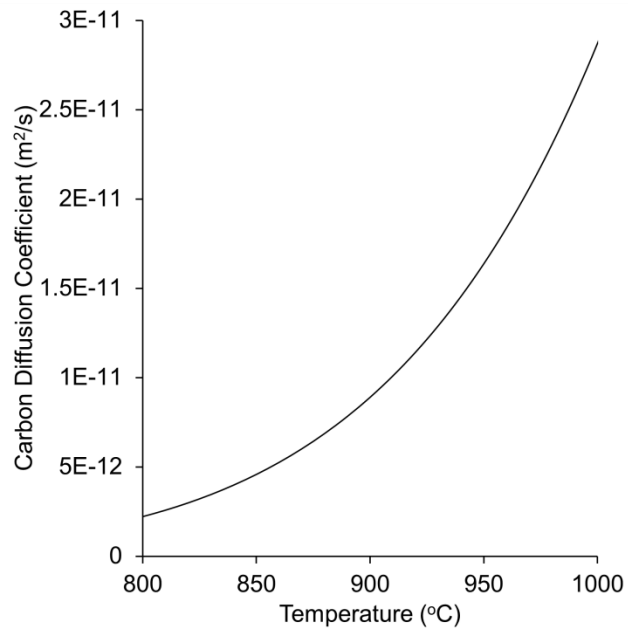


Εικόνα 81: (α) Μικροδομή του δοκιμίου FP\_200 ύστερα από τον τάχιστο θερμικό κύκλο (200°C/s) που λαμβάνονται από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης, (β) Μικροδομή του δοκιμίου FSC\_300\_ISO ύστερα από τον τάχιστο θερμικό κύκλο (300°C/s) που λαμβάνονται από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης.

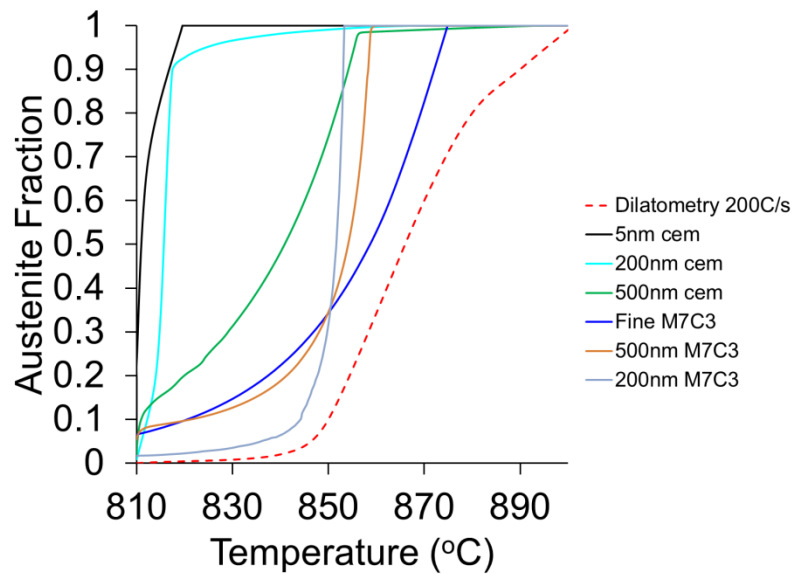




Εικόνα 82: Η αρχική μικροδομή πριν την θερμική κατεργασία παρουσιάζει σφαιροποιημένα καρβίδια. Μετά τη θερμική κατεργασία το μέγεθος των καρβιδίων δεν μεταβάλλεται.



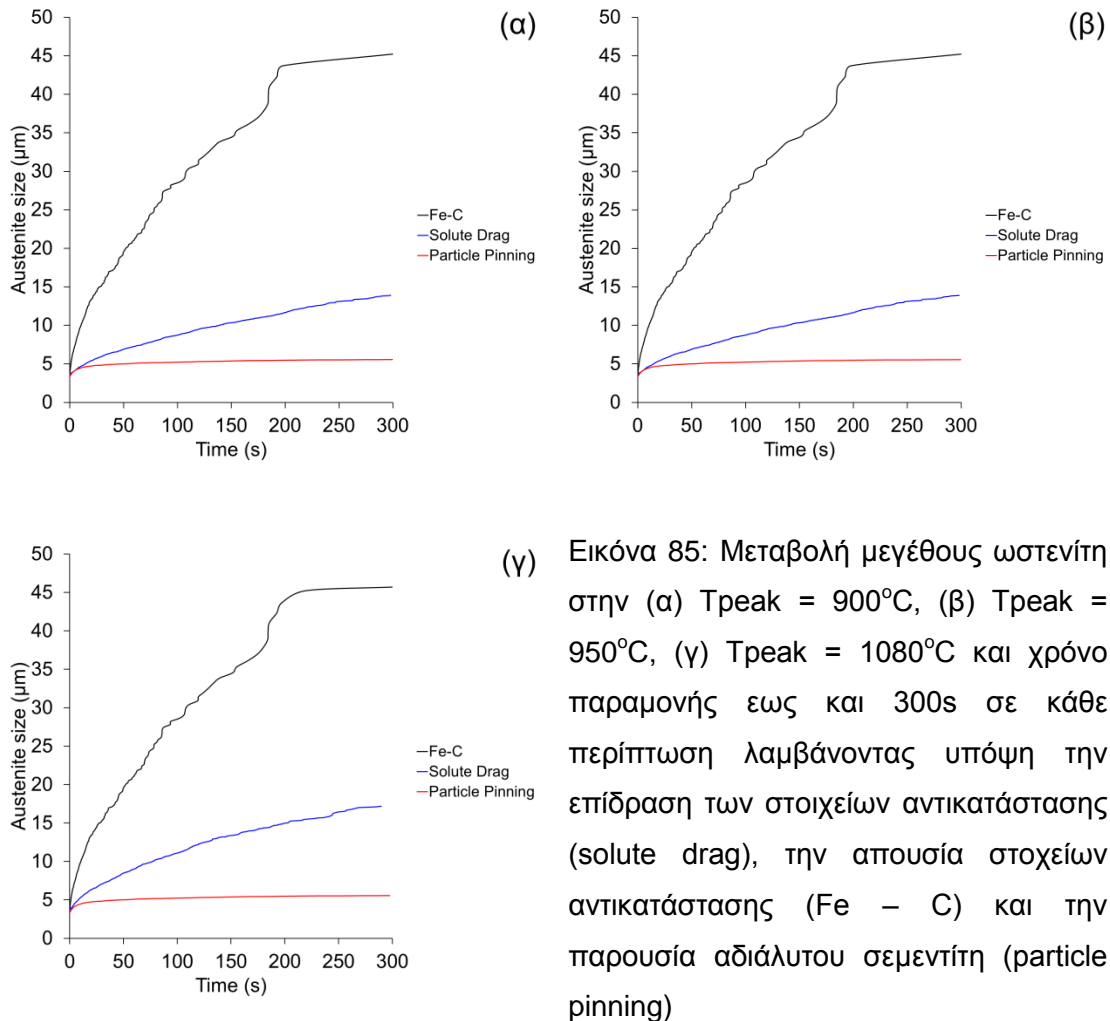
Εικόνα 83: Μεταβολή του συντελεστή διάχυσης του άνθρακα ως προς την θερμοκρασία.



Εικόνα 84: Σύγκριση ποσοστού ωστενίτη που προκύπτει από τα συστήματα σεμενίτη και M7C3 για μεγέθη περιοχής καρβιδίων 5, 200, 500nm σε σχέση με το πειραματικό ποσοστό.

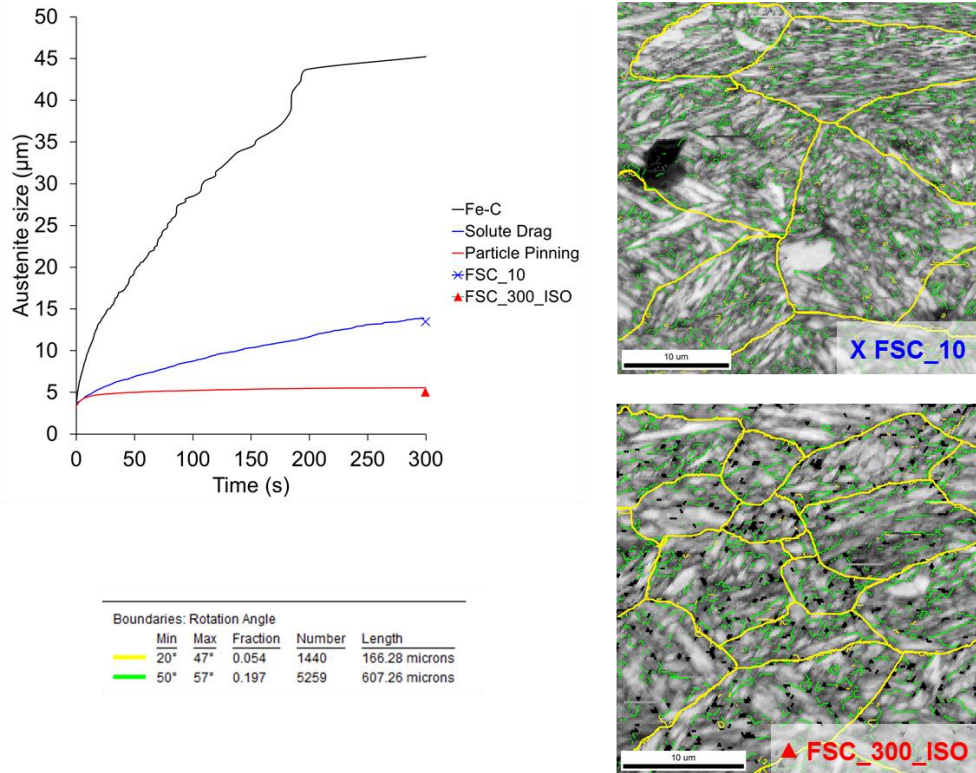
Η μετακίνηση του ωστενιτικού μετασχηματισμού σε υψηλότερες θερμοκρασίες σε συνδυασμό τα αδιάλυτα καρβίδια ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες και σε παρατεταμένη παραμονή επηρεάζει το μέγεθος του ωστενίτη. Χρησιμοποιώντας το μοντέλο phase – field, υπολογίστηκε το μέγεθος του ωστενίτη εξετάζοντας την περίπτωση αγκίστρωση των κόκκων λόγω σωματιδίων (particle pinning) και της ύπαρξης του φαινομένου solute drag. Τα αδιάλυτα καρβίδια μπορούν να εμποδίσουν την μετακίνηση των ορίων του ωστενίτη περιορίζοντας το μέγεθός του όπως φαίνεται στην Εικόνα 85. Παράλληλα το φαινόμενο solute drag εμποδίζει την μεγέθυνση των κόκκων του ωστενίτη αλλά η αγκίστρωση των κόκκων λόγω σωματιδίων (particle pinning) έχει μεγαλύτερη επίδραση στο μέγεθος των κόκκων. Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι η θερμοκρασία στην παραμονή φαίνεται ότι δεν επηρεάζει το μέγεθος κόκκου του ωστενίτη καθώς οι συντελεστές διάχυσης των κραματικών στοιχείων δεν παρουσιάζουν σημαντική μεταβολή με την αύξηση της θερμοκρασίας (Εικόνα 50β). Ο χρόνος παραμονής επιδρά στη μεγέθυνση του ωστενίτη. Πολύ σύντομοι χρόνοι παραμονής (~3s) μπορούν να περιορίσουν σημαντικά το μέγεθος του ωστενίτη.

Προσομοίωση των μετασχηματισμών φάσης και της εξέλιξης της μικροδομής σε υποευθηκτοειδείς χάλυβες κατά τη διάρκεια ραγδαίων θερμικών κατεργασιών



(γ) Εικόνα 85: Μεταβολή μεγέθους ωστενίτη στην (α) T<sub>peak</sub> = 900°C, (β) T<sub>peak</sub> = 950°C, (γ) T<sub>peak</sub> = 1080°C και χρόνο παραμονής έως και 300s σε κάθε περίπτωση λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση των στοιχείων αντικατάστασης (solute drag), την απουσία στοιχείων αντικατάστασης (Fe – C) και την παρουσία αδιάλυτου σεμεντίτη (particle pinning)

Για να διαπιστωθεί η επίδραση των καρβιδίων στο αρχικό μέγεθος ωστενίτη έγινε ανάλυση των γωνιών προσανατολισμού των δοκιμίων FSC\_10 και FSC\_300\_ISO. Η κατηγοριοποίηση έγινε υποθέτοντας ότι υπάρχει σχέση προσανατολισμού K – S μεταξύ μαρτενσίτη και ωστενίτη, ο προσανατολισμός των ορίων κόκκων μαρτενσίτη κυμαίνεται από 10 – 20°, 47 – 57° στη περίπτωση των πακέτων και 50 – 60° στη περίπτωση ομάδας πακέτων. Οι γωνίες ~20 – 47° αντιστοιχούν στο αρχικό μέγεθος ωστενίτη [205]. Τα αποτελέσματα από την ανάλυση των γωνιών έδειξαν ότι ο αρχικός ωστενιτης στη θερμοκρασία της ωστενιτοποίησης όταν έχει υποβληθεί σε αργή θέρμανση 10°C/s το μέγεθός του κυμαίνεται ~13μm (Εικόνα 86). Με τον ρυθμό θέρμανσης 10°C/s τα καρβίδια αναμένεται να έχουν διαλυτοποιηθεί αλλά λόγω της ύπαρξης στοιχείων αντικατάστασης υπάρχει το solute drag φαινόμενο. Στο δοκίμιο FSC\_300\_ISO υπάρχουν καρβίδια τα οποία περιορίζουν την μεγέθυνση των κόκκων ωστενίτη γι αυτό το μέγεθος κόκκου είναι μικρότερο. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης συμβαδίζουν με τα αποτελέσματα του EBSD.



Εικόνα 86: Μεταβολή μεγέθους ωστενίτη στην  $T_{peak} = 900^{\circ}\text{C}$  που έχει υπολογιστεί με την μέθοδο phase – field. Τα αποτελέσματα αντιπαραβάλλονται με τα αποτελέσματα του EBSD για τα δείγματα FSC\_10 και FSC\_300\_ISO όπου οι γωνίες αναντιστοιχίας 20 – 47° αντιστοιχούν στα όρια κόκκων του αρχικού ωστενίτη.

### III.1.4. Επίδραση Χημικής Ετερογένειας στην Σταθεροποίηση του Ωστενίτη

Από την μελέτη των συστημάτων προκύπτει ότι με την εφαρμογή ρυθμού θέρμανσης ( $> 100^{\circ}\text{C/s}$ ) και παρουσία αδιάλυτων καρβιδίων, κυρίως σεμεντίτη, η χημική σύσταση του ωστενίτη στην  $T_{peak}$  είναι ανομοιογενής. Ο Πίνακας 14 συνοψίζει τα αποτελέσματα της χημικής σύστασης του ωστενίτη στην  $T_{peak}$  για τον διαφορετικό τύπο καρβιδίων καθώς και τα διαφορετικά μεγέθη καρβιδίων για ρυθμό θέρμανσης  $200^{\circ}\text{C/s}$  μέχρι τους  $950^{\circ}\text{C}$ .

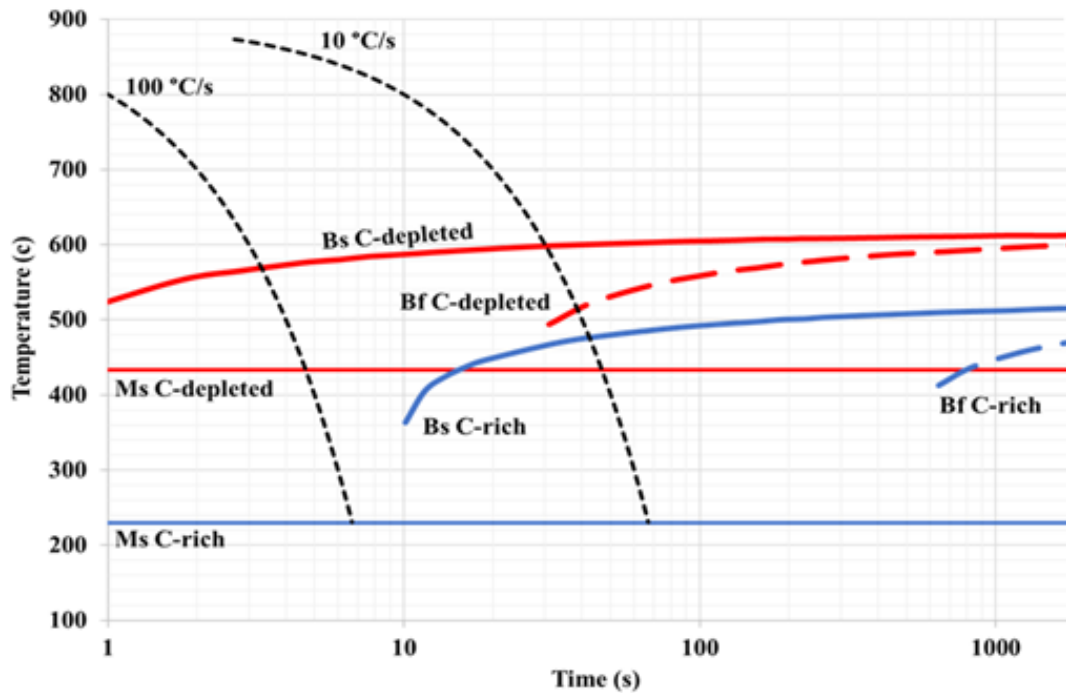
Πίνακας 14: Χημική σύσταση των ωστενιτικών περιοχών στη  $T_{peak}$

	C (wt%)	Mn (wt%)	Cr (wt%)	Mo (wt%)
$\theta/\gamma$ (5nm)	0.7	0.8	0.6	0.14
$M_7C_3/\gamma$ (5nm)	0.2	0.54	0.32	0.18
$\theta/\gamma$ (200nm)	0.2	0.28	0.1	0.07

Προσομοίωση των μετασχηματισμών φάσης και της εξέλιξης της μικροδομής σε υποευτηκτοειδείς χάλυβες κατά τη διάρκεια ραγδαίων θερμικών κατεργασιών

$M_7C_3/\gamma$ (200nm)	0.2	0.27	0.1	0.03
$\theta/\gamma$ (500nm)	0.13	0.3	0.14	0.07
$M_7C_3/\gamma$ (500nm)	0.16	0.5	5.0	0.34

Η χημική ετερογένεια στον ωστενίτη στην  $T_{peak}$  επηρεάζει σημαντικά τους μετασχηματισμούς που θα ακολουθήσουν κατά την βαφή. Η παρουσία χημικής ετερογένειας όσον αφορά τον άνθρακα και τα υπόλοιπα κραματικά στοιχεία μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό μπαινίτη και μαρτενσίτη ταυτόχρονα στο υλικό. Αυτό αποδεικνύεται από τον υπολογισμό του διαγράμματος CCT σύμφωνα με την τοπική χημική σύσταση που έχει υπολογιστεί από το DICTRA (Εικόνα 87). Γενικά η αύξηση των κραματικών στοιχείων μετακινεί τις καμπύλες σχηματισμού. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να ευνοείται ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός με την ύπαρξη ρυθμού ψύξης. Επομένως με την ύπαρξη πλούσιων περιοχών ωστενίτη είναι δυνατόν να ευνοείται ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός ενώ στις περιοχές με μικρότερο ποσοστό σε άνθρακα να ευνοείται ο μπαινιτικός μετασχηματισμός. Παράλληλα κατά την δημιουργία πλακιδίων μαρτενσίτη, αποβάλλεται άνθρακας στον ωστενίτη. με αποτέλεσμα να μειώνεται η θερμοκρασία ολοκλήρωσης του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού κάτω από την θερμοκρασία δωματίου και να μένει ποσοστό υπολειπόμενου ωστενίτη. Η ύπαρξη ωστενίτη με υψηλό ποσοστό C μπορεί να οδηγήσει σε υπολειπόμενο ωστενίτη στο τέλος της βαφής.



Εικόνα 87: Διάγραμμα CCT που δείχνει τις θερμοκρασίες έναρξης και λήξης του μπαινιτικού και του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού σύμφωνα με τις χημικές συστάσεις που υπολογίστηκαν από το DICTRA.

Το ποσοστό υπολειπόμενου ωστενίτη στο τέλος της βαφής μπορεί να υπολογιστεί από την σχέση (83) [206]. Η σχέση Koistinen – Marburger εκφράζει την σχέση μεταξύ του ποσοστού υπολειπόμενου ωστενίτη με την θερμοκρασία σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$f_{QT}^{\gamma} = \text{Exp}[-a(M_S - T_Q)] \quad (83)$$

στην οποία  $M_S$  είναι η θερμοκρασία έναρξης του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού,  $\alpha$  παραμετρος κινητικής που προσαρμόζει τη ΚΜ σε διαφορετικούς χάλυβες,  $T_Q$  η θερμοκρασία της βαφής. Η  $M_S$  μπορεί να υπολογιστεί ποσοτικά από την ακόλουθη εμπειρική σχέση (84) [207]:

$$M_S = 764.2 - 302.6w_C - 30.6w_{Mn} - 14.5w_{Si} - 8.9w_{Cr} \quad (84)$$

όπου  $w_i$  είναι το ποσοστό του στοιχείου  $i$  σε % wt . Η παράμετρος  $\alpha$  είναι εκθετική συνάρτηση του ποσοστού άνθρακα [208] που δίνεται από την παρακάτω σχέση (85):

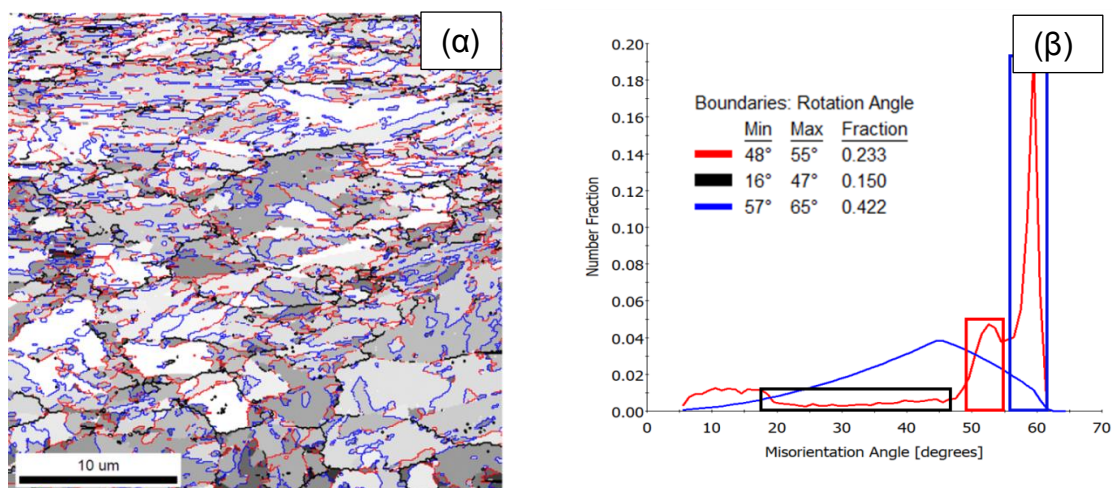
$$\alpha(10^{-3}K^{-1}) = 27.2 - (0.14w_{Mn} + 0.21w_{Si} + 0.11w_{Cr}) - 19.8[1 - \exp(-1.56w_C)] \quad (85)$$

Ο Πίνακας 15 συνοψίζει τα αποτελέσματα που δείχνουν ότι η τοπική αύξηση σε C οδηγεί σε σημαντική μείωση της  $M_s$  που οδηγεί σε καθυστέρηση της ολοκλήρωσης του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα να είναι πιθανή η ύπαρξη υπολειπόμενου ωστενίτη κατά την βαφή σε ποσοστό 3.7%.

Πίνακας 15: Υπολογισμός  $M_s$ ,  $\alpha$ , και κλάσμα υπολειπόμενου ωστενίτη

	$f_{QT}^Y$	$M_s$ (K)	$\alpha(10^{-3}K^{-1})$
$\theta/\gamma$ (5nm)	0.037	530	14.2
$M_7C_3/\gamma$ (5nm)	0.0	684	21.8
$\theta/\gamma$ (200nm)	0.0	694	21.8
$M_7C_3/\gamma$ (200nm)	0.0	695	21.8
$\theta/\gamma$ (500nm)	0.0	714	23.5
$M_7C_3/\gamma$ (500nm)	0.0	655.5	22.2

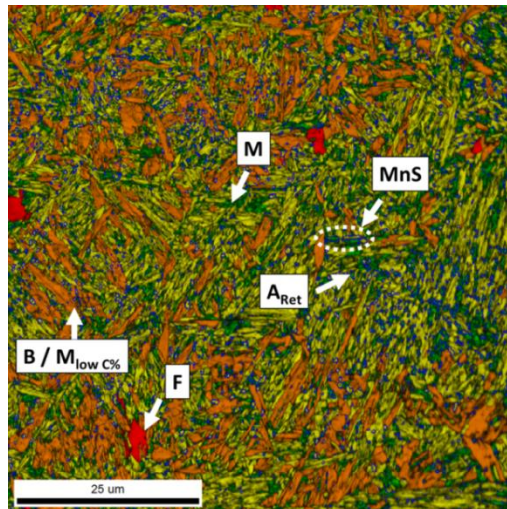
Από την ανάλυση των γωνιών αναντιστοιχίας στο δοκίμιο FSC\_300\_L ο προσανατολισμός των ορίων κόκκων μαρτενσίτη κυμαίνεται από  $10 - 20^\circ$ ,  $47 - 57^\circ$  στη περίπτωση των πακέτων και  $50 - 60^\circ$  στη περίπτωση ομάδας πακέτων. Οι γωνίες  $50 - 57^\circ$  αποτελούν ένδειξη ύπαρξης μπαϊνίτη. Η ανάλυση των γωνιών στο δοκίμιο (Εικόνα 88) έδειξε ότι υπάρχουν ενδείξεις για ύπαρξη μπαϊνίτη στο τέλος της βαφής που μπορεί να δικαιολογηθεί από την ύπαρξη χημικής ετερογένειας στην μικροδομή.



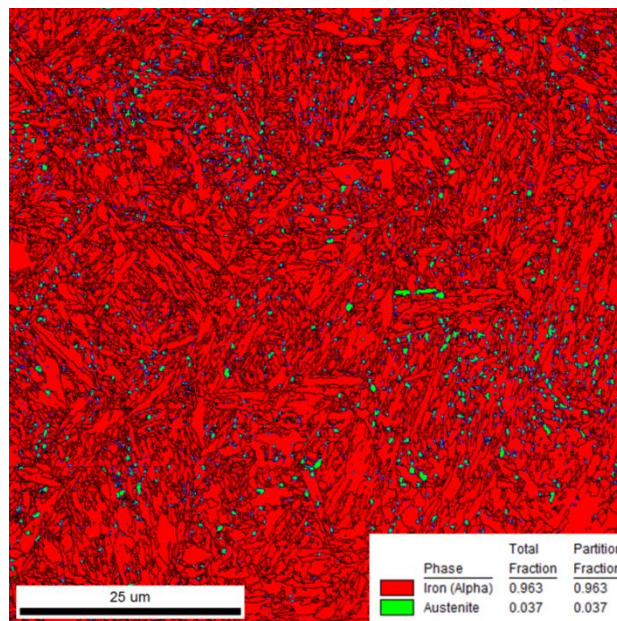
Εικόνα 88: Ανάλυση στο EBSD των γωνιών προσανατολισμού για το δείγμα FSC\_300\_L (α) Χάρτης μεγέθους κόκκων με κατηγοριοποίηση των γωνιών, (β) Διάγραμμα με το ποσοστό των ορίων κόκκων που διαγράφονται στον χάρτη (α) σύμφωνα με την πηγή [209].

Η μελέτη της μικροδομής με χάρτες Grain Average Image Quality (GAIQ) από το EBSD δείχνει ισχυρές ενδείξεις για την ύπαρξη μικτής μικροδομής. Η τεχνική στηρίζεται στην παραμόρφωση του πλέγματος του κάθε μικρογραφικού συστατικού και του μοτίβου περίθλασης που παράγει. Ανάλογα με την ποιότητα του μοτίβου περίθλασης, η ποιότητα της εικόνας θα διαφοροποιείται για κάθε μικρογραφικό συστατικό. Η τεχνική έχει χρησιμοποιηθεί για τον διαχωρισμό μαρτενσίτη και μπανίτη [210], [211], [212], [213] ωστόσο στη συγκεκριμένη περίπτωση ο διαχωρισμός είναι δύσκολος καθώς ο μαρτενσίτης και ο μπανίτης έχουν παραπλήσια πυκνότητα διαταραχών και παραμόρφωση πλέγματος. Στην Εικόνα 89 οι πράσινες περιοχές δείχνουν χαμηλής ανάλυσης κόκκους που αντιστοιχούν σε υψηλή πυκνότητα διαταραχών που αντιστοιχούν σε περιοχές με πλακίδια μαρτενσίτη. Οι κόκκινες περιοχές δείχνουν κόκκους υψηλής ανάλυσης συνεπώς και την χαμηλότερη πυκνότητα διαταραχών επομένως αντιστοιχούν σε κόκκους φερρίτη. Οι πορτοκαλί περιοχές έχουν υψηλότερη ανάλυση συνεπώς συνοδεύονται από χαμηλότερη πυκνότητα διαταραχών σε σχέση με τις πράσινες περιοχές επομένως αντιστοιχούν σε πλακίδια μπανίτη ή μαρτενσίτη χαμηλής περιεκτικότητας σε C. Η Εικόνα 95 δείχνει τις φάσεις που υπάρχουν στο υλικό μετά τον τάχιστο θερμικό κύκλο. Χρησιμοποιώντας την σχέση Kurdjumov – Sachs (K – S) για τις φάσεις ωστενίτη (γ) και φερρίτη (α):  $\langle 112 \rangle 90^\circ$  αποδεικνύεται η ύπαρξη υπολειπόμενου ωστενίτη σε ποσοστό 3,7%. Το ποσοστό υπολειπόμενου ωστενίτη είναι αντίστοιχο με το αποτέλεσμα την προσομοίωσης (Πίνακας 15).





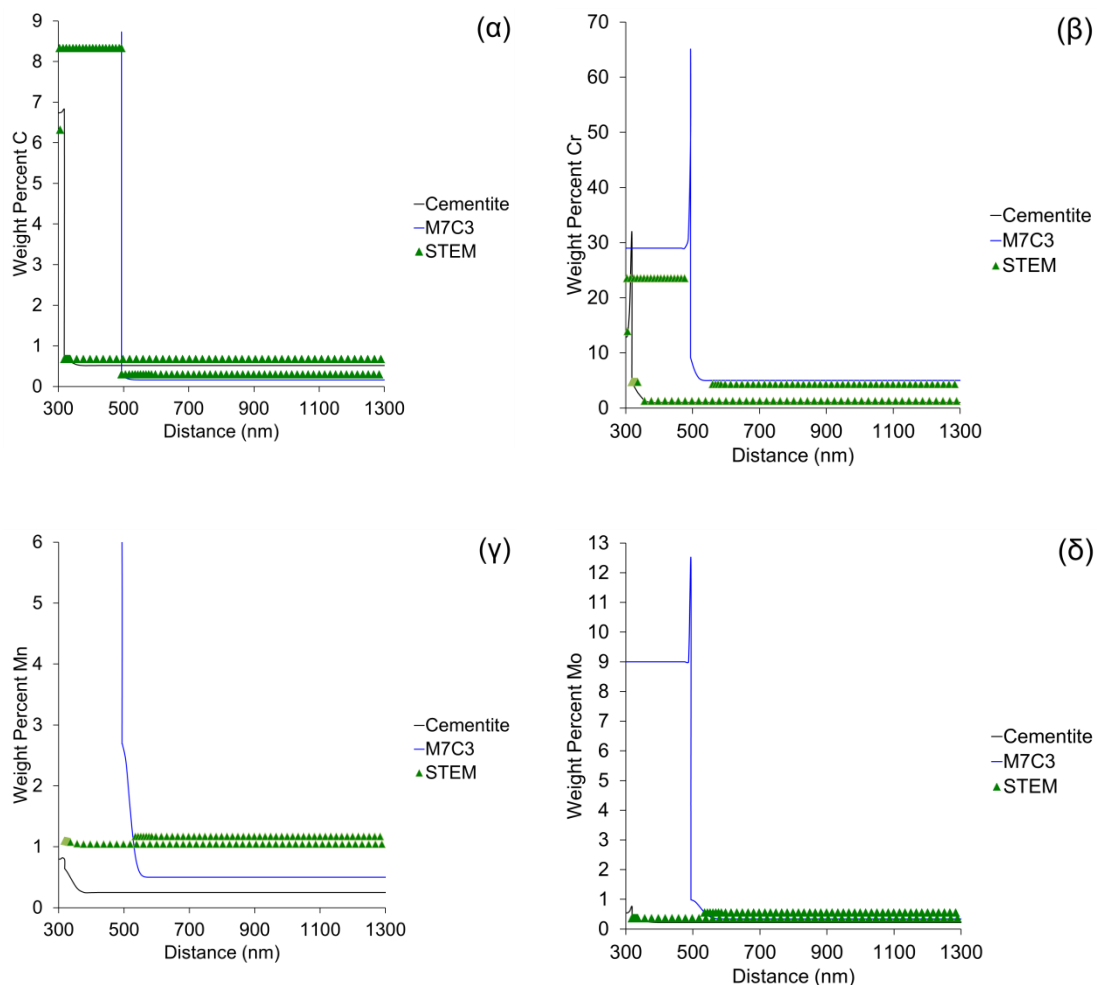
Εικόνα 89: Χάρτης GAIQ για το δείγμα FSC\_300\_L στον οποίο με κόκκινο χρώμα υποδηλώνονται οι περιοχές του φερρίτη (F), με πράσινο οι περιοχές του μαρτενσίτη (M), με πορτοκαλί οι περιοχές μπαινίτη (B) ή μαρτενσίτη με χαμηλό %C ( $M_{low C\%}$ ) και μπλε υπολειπόμενος ωστενίτης ( $A_{Ret}$ ).



Εικόνα 90: Χάρτης φάσεων για το δείγμα FSC\_300\_L που δείχνει της ύπαρξη υπολειπόμενου ωστενίτη σε ποσοστό 3,7%.

Η χημική ανάλυση του STEM συγκρίνεται με την κατανομή των κραματικών στοιχείων που έχει υπολογιστεί από το DICTRA (Εικόνα 96). Η σύγκριση μεταξύ των θεωρητικών και των πειραματικών τιμών επικεντρώνεται στη μητρική φάση για να εξεταστεί αν υπάρχει χημική ετερογένεια στη μικροδομή. Παρόλο που η μητρική

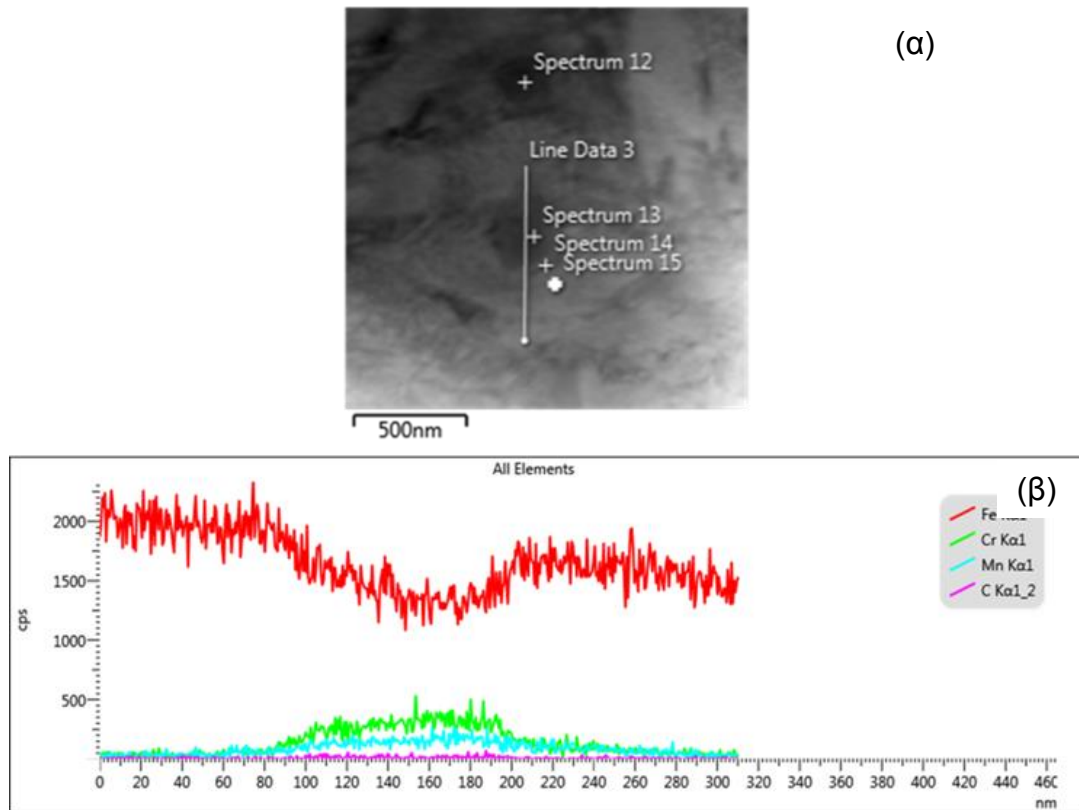
φάση που δείχνουν τα αποτελέσματα του DICTRA αφορά τον ωστενίτη ενώ τα αποτελέσματα του STEM αντιστοιχούν σε πλακίδια μπαινίτικου φερρίτη/μαρτενσίτη (ενδεικτική μέτρηση δίνεται στην Εικόνα 92) μπορεί να γίνει σύγκριση μεταξύ τους. Ο μπαινιτικός φερρίτης και ο μαρτενσίτης αποτελούν υπερκορα στερεά διαλύματα BCC που η χημική τους σύσταση είναι όμοια με τον ωστενίτη, στην περίπτωση του μαρτενσίτη, ή παραπλήσια στην περίπτωση του μπαινιτικού φερρίτη. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι στη μικροδομή υπάρχει χημική ετερογένεια η οποία είναι αντίστοιχη με την χημική ετερογένεια που προκύπτει από το DICTRA. Στο Mn οι πειραματικές τιμές δείχνουν να παρουσιάζουν την μεγαλύτερη απόκλιση σε σχέση με τις θεωρητικές τιμές. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι το Mn έχει διαχυθεί στον ωστενίτη και τον έχει εμπλουτίσει. Γι' αυτό το ποσοστό του Mn στη μητρική φάση από το STEM είναι παραπλήσιο με το ποσοστό του Mn στον ωστενίτη που πρέπει να έχει για να διατηρηθεί η τοπική ισορροπία. Επιπλέον οι αποκλίσεις στην μητρική φάση οφείλονται στο ότι στη μέτρηση λαμβάνει υπόψη ποσοστό και από τα καρβίδια.



Εικόνα 91: Κατανομή των κραματικών στοιχείων μεταξύ των καρβιδίων σε μπεντίτη,

Προσομοίωση των μετασχηματισμών φάσης και της εξέλιξης της μικροδομής σε υποευθηκτοιδείς χάλυβες κατά τη διάρκεια ραγδαίων θερμικών κατεργασιών

M7C3 και ωστενίτη όπως έχουν υπολογιστεί από το DICTRA και όπως έχουν προκύψει από την ανάλυση STEM.



Εικόνα 92: Ανάλυση STEM όπου (α) η σκουρόχρωμη περιοχή αντιστοιχεί στο καρβίδιο, (β) διάγραμμα της κατανομής των κραματικών στοιχείων της (α).

### III.2. Μελέτη Βαφής

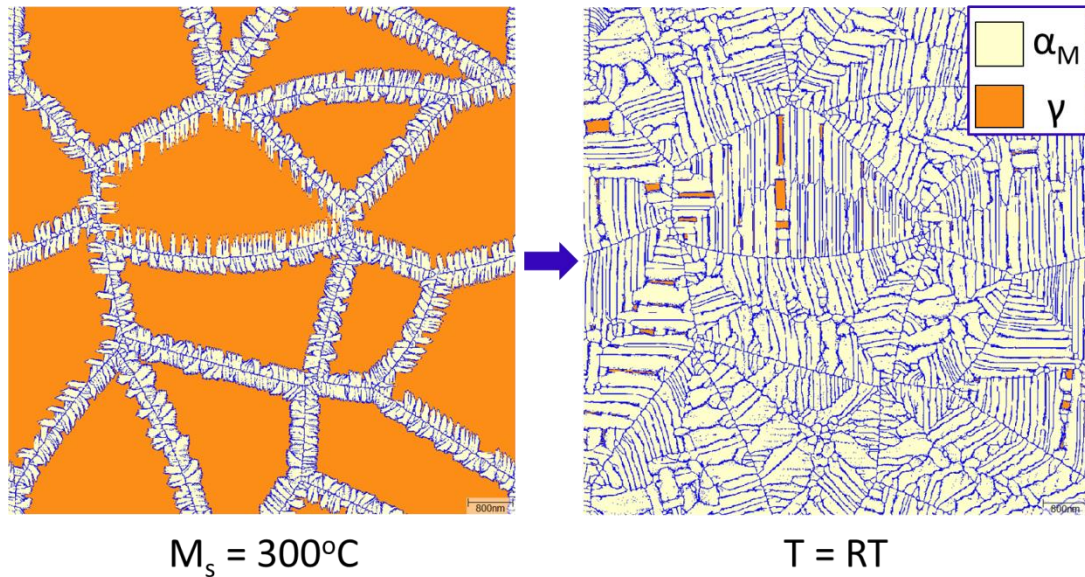
Η Εικόνα 93 δείχνει σχηματικά την εξέλιξη του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού από την  $M_s$  έως την θερμοκρασία δωματίου (RT) που αναμένεται να ολοκληρωθεί. Η λευκή φάση υποδηλώνει τα πλακίδια μαρτενσίτη ( $\alpha_M$ ) ενώ η πορτοκαλί φάση τον ωστενίτη ( $\gamma$ ). Το μέγεθος των πλακιδίων μαρτενσίτη υπολογίζεται να κυμαίνεται από 0.11 – 0.8 $\mu$ m στο τέλος της βαφής.

Η ανάπτυξη των τάσεων von Mises (Εικόνα 94) δηλώνει την συσσώρευση ελαστικής ενέργειας κατά την διάρκεια του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού. Κατά την έναρξη του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού, τα πλακίδια μαρτενσίτη ασκούν ελαστικές τάσεις στον πρότερο ωστενίτη που τα περικλείει παραμορφώνοντάς τον ελαστικά. Τα πλακίδια μαρτενσίτη παρουσιάζουν μεγαλύτερες ελαστικές τάσεις (έως 150 MPa) συγκριτικά με τις ελαστικές τάσεις που αναπτύσσονται στον πρότερο ωστενίτη επειδή αποτελούν την τάση με την μεγαλύτερη αντοχή. Κατά την διάρκεια του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού γειτονικά πλακίδια μαρτενσίτη τείνουν να συγκρούονται μεταξύ τους και σε αυτά τα σημεία παρατηρείται αύξηση των ελαστικών τάσεων. Όταν οι τιμές της χημικής ωθούσας δύναμης γίνονται συγκρίσιμες με την τιμή της ωθούσας δύναμης από τις ελαστικές τάσεις von Mises τότε ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός επιβραδύνεται μέχρι την ολοκλήρωσή του.

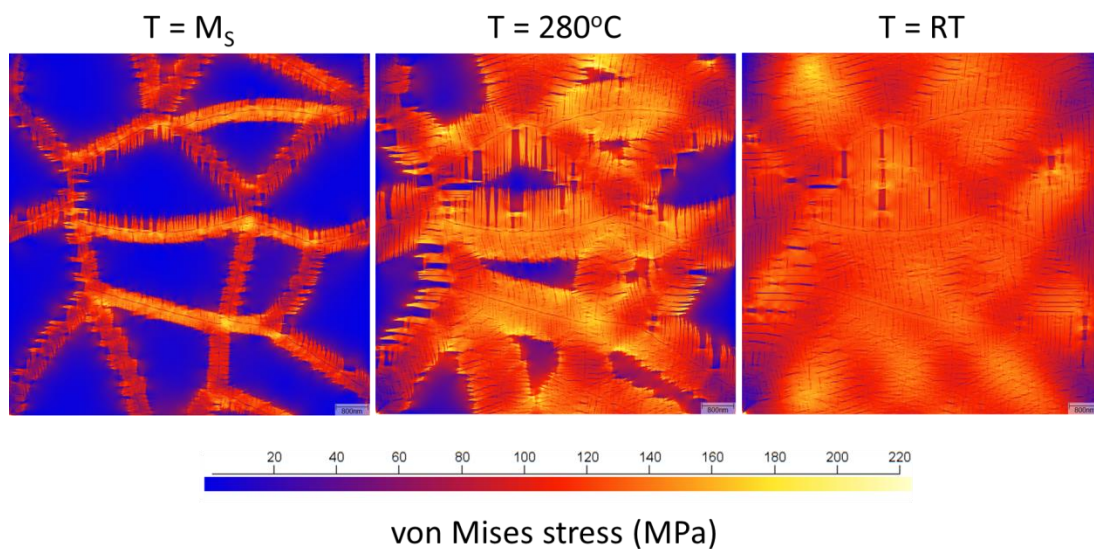
Το ποσοστό του υπολειπόμενου ωστενίτη στη θερμοκρασία δωματίου υπολογίζεται στο 7% ενώ η ανάλυση της καμπύλης διαστολομετρίας δείχνει ότι στο τέλος του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού δεν αναμένεται ποσοστό υπολειπόμενου ωστενίτη όπως φαίνεται στην Εικόνα 95. Η διαφορά στο ποσοστό υπολειπόμενου ωστενίτη οφείλεται στο ότι το μοντέλο phase field δεν λαμβάνει υπόψη την πλαστική παραμόρφωση που συνοδεύει τον μαρτενσιτικό μετασχηματισμό. Με την πλαστική παραμόρφωση εισάγονται στον πρότερο ωστενίτη διαταραχές που διευκολύνουν την διάχυση του άνθρακα από τον μαρτενσίτη στον ωστενίτη. Στο μοντέλο phase field ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός ολοκληρώνεται πιο γρήγορα διότι λόγω της απουσίας των διαταραχών αυξάνεται το ποσοστό σε άνθρακα στην διεπιφάνεια ωστενίτη/μαρτενσίτη φθάνοντας στα όρια της τιμής παρα – ισορροπίας όπως φαίνεται στην Εικόνα 96 με αποτέλεσμα να μην μπορεί να μετασχηματιστεί σε μαρτενσίτη. Ο υπολειπόμενος ωστενίτης που προέκυψε, με την επιβολή παραμόρφωσης ενδέχεται να μετασχηματιστεί σε μαρτενσίτη λόγω του φαινομένου TRIP. Η μορφολογία του υπολειπόμενου ωστενίτη έχει παρατηρηθεί ότι παίζει

Προσομοίωση των μετασχηματισμών φάσης και της εξέλιξης της μικροδομής σε υποευθηκτοειδείς χάλυβες κατά τη διάρκεια ραγδαίων θερμικών κατεργασιών

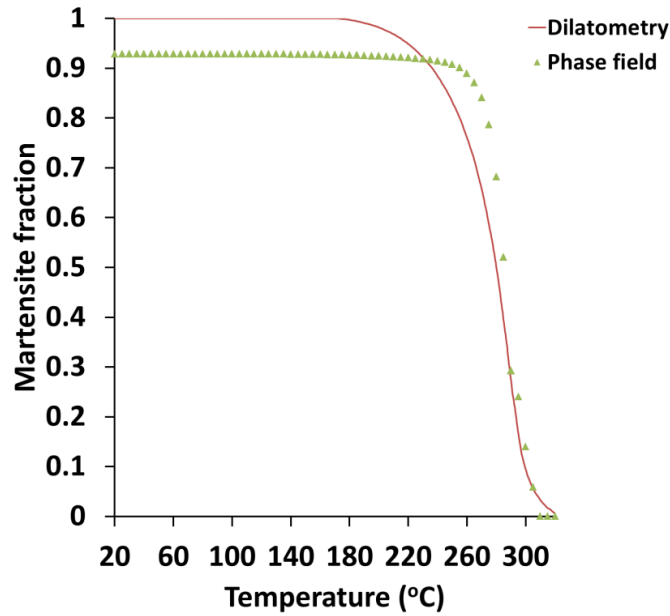
ιδιαίτερο ρόλο στη σταθεροποίησή του. Τα επιμήκη πλακίδια είναι πιο ασταθή σε σχέση με τα σφαιρικά.



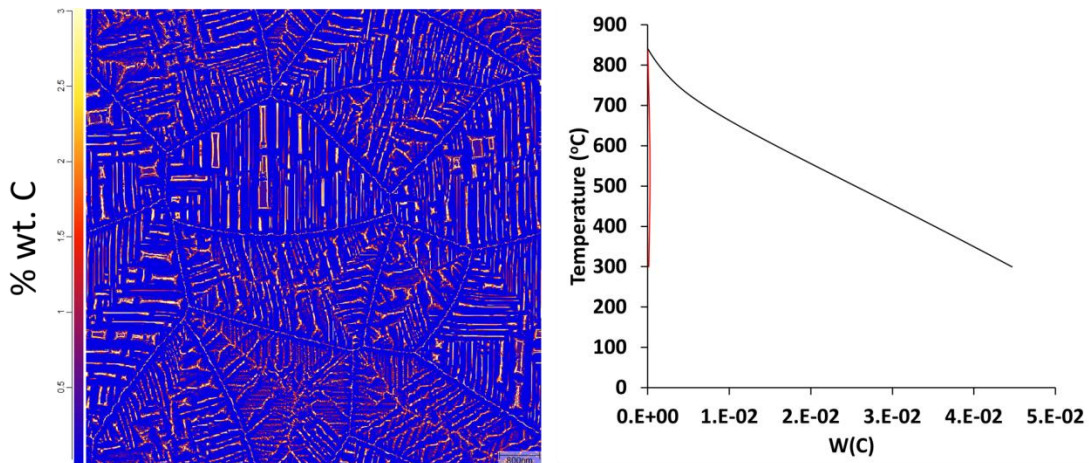
Εικόνα 93: Προσομοίωση της εξέλιξης της μικροδομής από την  $M_s = 300^\circ\text{C}$  έως τη θερμοκρασία δωματίου. Πλακίδια μαρτενσίτη και κόκκοι υπολειπόμενου ωστενίτη φαίνονται στην μικροδομή.



Εικόνα 94: Προσομοίωση της εξέλιξη των τάσεων von Mises που δείχνουν την συσσώρευση ελαστικής ενέργειας στην έναρξη ( $T = M_s$ ), 50 – 50% ποσοστό μαρτενσίτη – ωστενίτη, και στο τέλος του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού στη θερμοκρασία περιβάλλοντος (RT).



Εικόνα 95: Ποσοστό κατ'όγκου μαρτενσιτικού μετασχηματισμού που έχει υπολογιστεί με την μέθοδο phase field συγκριτικά με το ποσοστό μαρτενσίτη μετά από την ανάλυση των αποτελεσμάτων διαστολομετρίας.



Εικόνα 96: Κατανομή του ποσοστού του C στην μικροδομή μετά το τέλος της βαφής. Στην διεπιφάνεια  $\alpha_M/\gamma$  παρατηρείται αύξηση του ποσοστού μέχρι το 3% wt πλησιάζοντας το όριο διαλυτότητας του ωστενίτη σε συνθήκη παρα – ισορροπίας όπως δίνεται από το ψευδο – διμερές διάγραμμα παρα – ισορροπίας Fe – C.

### III.3. Συζήτηση για τα αποτελέσματα προσομοίωσης

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή χρησιμοποιώντας μεθόδους θερμοδυναμικής προσομοίωσης μελετήθηκε η διάχυση των κραματικών στοιχείων κατά τη διάρκεια τάχιστων (ραγδαίων) θερμικών κύκλων, η εξέλιξη των μετασχηματισμών κατά την αναθέρμανση και εξαιρετικά σύντομη ωστενιτοποίηση με στόχο να κατανοηθεί και να εξηγηθεί η συνύπαρξη μπαινίτη – μαρτενσίτη και υπολειπόμενου ωστενίτη στην τελική μικροδομή μετά τη βαφή στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η γνώση του μηχανισμού θα βοηθήσει καταλυτικά στην επιλογή των παραμέτρων τάχιστων θερμικών κύκλων και στην εφαρμογή τους σε διαφορετικά υλικά και προϊόντα. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι τέτοιοι ραγδαίοι κύκλοι εξασκούνται ήδη κατά τη διαμόρφωση βοριούχων χαλύβων υψηλής αντοχής σκληρυνόμενων στον αέρα μετά την εν θερμώ διαμόρφωσή τους ή κατά την επιφανειακή σκλήρυνση χαλύβων ή κατά τις ολοένα συντομότερες και ταχύτερα εφαρμοζόμενες θερμικές κατεργασίες χαλύβων υψηλής αντοχής χαμηλής κραμάτωσης για χρήσεις στην αυτοκινητοβιομηχανία. Είναι σαφές ότι η επίσης ολοένα αυξανόμενη εφαρμογή επαγωγικής αναθέρμανσης οδηγεί σε μικρότερους χρόνους αναθέρμανσης και παραμονής σε θερμοκρασίες ωστενιτοποίησης και, ως εκ τούτου, απαιτεί αναπροσαρμογή των θερμικών κύκλων και βαθύτερη κατανόηση/γνώση ως προς τους μηχανισμούς, οι οποίοι διέπουν τους μετασχηματισμούς και την εξέλιξη της μικροδομής. Επομένως, είναι σαφής η υπεραξία από την ανάπτυξη της συγκεκριμένης μεθοδολογίας προσομοίωσης, αποτίμησης και εξέλιξης της μικροδομής στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής.

Η προσομοίωση της διάχυσης των κραματικών στοιχείων έγινε με το υπολογιστικό πρόγραμμα DICTRA και δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στο στάδιο της αναθέρμανσης και της ισοθερμοκρασιακής παραμονής. Επιπλέον, μελετήθηκε προσεκτικά η επίδραση της αρχικής μικροδομής. Η προσομοίωση με το DICTRA αποτέλεσε πρόκληση, καθώς το πρόγραμμα έχει σχεδιαστεί και χρησιμοποιείται για προβλήματα διάχυσης σε συνθήκες ισορροπίας (με άπειρο διαθέσιμο χρόνο διάχυσης). Αντίθετα, στον τάχιστο θερμικό κύκλο, ο χρόνος για διάχυση είναι εξόχως περιορισμένος και δεν επαρκεί για την ολοκλήρωση της διάχυσης, όπως χαρακτηριστικά αποδείχθηκε από τον υπολογισμό του απαιτούμενου για τη διάχυση του C χρόνου σε σχέση με τον διαθέσιμο χρόνο ανα θερμοκρασία ενδιαφέροντος. Από την ανάλυση των διεπιφανειών σεμεντίτη/ωστενίτη ( $\theta/\gamma$ ) και ωστενίτη/φερρίτη ( $\gamma/\alpha$ ) προέκυψε ότι το Cr έχει την τάση να διαχέεται στα καρβίδια και στον ωστενίτη. Επιπλέον, η μετακίνηση της διεπιφάνειας  $\theta/\gamma$  ελέγχεται από τη διάχυση του Cr. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να

μειώνεται η ταχύτητα μετακίνησης της διεπιφάνειας θ/γ όσο αυξάνεται η διάχυση του Cr στον ωστενίτη (φαινόμενο «solute drag») με αποτέλεσμα να εμποδίζεται η διαλυτοποίηση του σεμεντίτη. Ταυτόχρονα, η παρουσία Cr περιορίζει τη διάχυση του C, ενώ η αύξηση του ρυθμού θέρμανσης περιορίζει τον διαθέσιμο χρόνο για διάχυση ανα βαθμό °C. Από τον υπολογισμό του χρόνου, που απαιτείται για τη διάχυση του C, φαίνεται ότι είναι μεγαλύτερος σε σχέση με τον διαθέσιμο χρόνο κατά τη διάρκεια αναθέρμανσης με ρυθμό  $> 100^{\circ}\text{C/s}$ , κάτι που προφανώς αποδεικνύει ότι η διάχυση του C παρεμποδίζεται σημαντικά (Εικόνα 62). Επομένως, η διαλυτοποίηση του σεμεντίτη καθυστερεί, όπως αντίστοιχα καθυστερεί και η ολοκλήρωση του ωστενιτικού μετασχηματισμού.

Η μη διαλυτοποίηση σεμεντίτη στην  $A_1$  έχει ως αποτέλεσμα να αλλάζουν οι συνθήκες τοπικής ισορροπίας στη διεπιφάνεια θ/γ. Σύμφωνα με το τριμερές διάγραμμα Fe – C – Cr η περιεκτικότητα σε C στη διεπιφάνεια θ/γ μπορεί να φθάσει μέχρι  $\sim 1\%$  wt επομένως δημιουργούνται συνθήκες που επιτρέπουν τον εμπλουτισμό σε C του ωστενίτη.

Η ύπαρξη καρβιδίων  $M_7C_3$  παρά το μικρό τους ποσοστό (1%) δεν πρέπει να αγνοείται στους CrMo χάλυβες. Το κλάσμα του ωστενίτη που προκύπτει από την προσομοίωση του ωστενιτικού μετασχηματισμού στο σύστημα  $M_7C_3/\alpha$  είναι πιο κοντά στο πειραματικό αποτέλεσμα, που προέκυψε από τη διαστολομετρία (Εικόνα 72). Παράλληλα, το αυξημένο ποσοστό Cr, το οποίο παρατηρείται στα καρβίδια  $M_7C_3$ , φαίνεται ότι καθυστερεί περισσότερο τη διαλυτοποίηση των καρβιδίων. Αύτη η παρατήρηση δείχνει ότι κράματα, που περιέχουν περισσότερο Cr (π.χ. 16(20)MnCr5, 20MnCr5S5+HH, 27MnCrB5, 34CrNiMo6), με την επίβολή ρυθμού θέρμανσης πιθανόν και μικρότερου από  $100^{\circ}\text{C/s}$  δύναται να διατηρούν τα καρβίδια αδιάλυτα ή να διαλυτοποιούνται μετά από σημαντικά περισσότερο χρόνο. Αυτό έχει σημασία, καθώς ο λεπτομερής σεμεντίτης διαλυτοποιείται μετά από 5s, όπως φαίνεται στην Εικόνα 79. Ο έλεγχος ενός τόσο σύντομου χρόνου παραμονής βιομηχανικά είναι πολύ δύσκολος. Τουτέστιν, ένα υλικό που θα διατηρεί τα καρβίδια αδιάλυτα θα βρίσκεται σε πλεονεκτικότερη θέση.

Επιπλέον, μελετήθηκαν συστήματα Fe – C – X με διάφορα κραματικά στοιχεία προκειμένου να εξηγηθεί η επίδραση του γρήγορου ρυθμού θέρμανσης και σε άλλα συστήματα, τα οποία συναντώνται σε χάλυβες του εμπορίου. Η μελέτη βασίστηκε στην εξάρτηση της ταχύτητας μετακίνησης της διεπιφάνειας με τον συντελεστή διάχυσης και στη φύση των κραματικών στοιχείων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι σε όλα τα συστήματα η παρουσία άλλων στοιχείων αντικατάσταση καθυστερούν την



διαλυτοποίηση του σεμεντίτη με εξαίρεση το Si, που έχει πολύ χαμηλό συντελεστή διάχυσης στον σεμεντίτη και δεν παρουσιάζει φαινόμενο διαφορισμού εκατέρωθεν της διεπιφάνειας θ/γ και, επομένως, δεν θα καθυστερήσει τη διαλυτοποίηση του σεμεντίτη (Εικόνα 74). Το Si, βέβαια, σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες (0,5% - 1,8% wt. Si) ως γνωστό καθυστερεί την κατακρήμνιση σεμεντίτη κατά τη διάρκεια ισοθερμοκρασιακού μπαινιτικού μετασχηματισμού και διευκολύνει την παραμονή του ωστενίτη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος υπό την προϋπόθεση του εμπλουτισμού του τελευταίου σε άνθρακα σε περιεκτικότητα άνω του 1% wt. Γι αυτό, άλλωστε, και χρησιμοποιείται στοχευμένα στην κραμάτωση χάλυβων υψηλής αντοχής χαμηλής κραμάτωσης  $3^{ns}$  και  $4^{ns}$  γενιάς. Από την ανάλυση των μικροδομών στο OM προέκυψε ότι με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης τα μικρογραφικά συστατικά γίνονταν πιο λεπτομερή, ενώ στη μικροδομή παρέμεναν αδιάλυτα καρβίδια (από την αρχική μικροδομή). Αξίζει να σημειωθεί ότι έντονο διαφορισμό παρουσιάζει το Nb και καθυστερεί σημαντικά τη διαλυτοποίηση του σεμεντίτη υποδεικνύοντας ότι ο τάχιστος θερμικός κύκλος μπορεί να εφαρμοστεί σε χάλυβες με σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε Nb, όπως για παράδειγμα χάλυβες για αγωγούς πετρελαίου και φυσικού αερίου (π.χ. χάλυβες X60, X70, X80, X100, X120) προκειμένου τα καρβίδια να παραμείνουν αδιάλυτα.

Η μελέτη της επίδρασης της αρχικής μικροδομής έδωσε σημαντικά αποτελέσματα όσον αφορά στο ρόλο των αδιάλυτων καρβιδίων στην μικροδομή. Οι αρχικές μικροδομές, που μελετήθηκαν ήταν φερρίτης – περλίτης και σφαιροποιημένα καρβίδια σε μήτρα φερρίτη. Έχει διαπιστωθεί ότι όταν η αρχική μικροδομή αποτελείται από περλίτη και φερρίτη, τα πλακίδια του σεμεντίτη κατά την τάχιστη θέρμανση κατακερματίζονται και τείνουν να αποκτήσουν σφαιρική γεωμετρία [204]. Αντίθετα, όταν η μικροδομή έχει σφαιροποιηθεί, τα καρβίδια τείνουν να είναι μεγαλύτερα σε μέγεθος εξαιτίας της παρατεταμένης παραμονής σε υψηλή θερμοκρασία ( $500^{\circ}\text{C} < T < A1$ ) κατά την ανόπτηση σφαιροποίησης [182]. Στόχος τη συγκεκριμένης μελέτης είναι να ερευνηθεί αν το μέγεθος των καρβιδίων επιδρά στη διάχυση των κραματικών στοιχείων κατά τη διάρκεια της τάχιστης θέρμανσης. Η διαφορά μεταξύ των αρχικών μικροδομών στο DICTRA αποτέλεσε επίσης μια επιπλέον πρόκληση, καθώς το DICTRA δε λαμβάνει υπόψη τη μορφολογία των φάσεων, αλλά μόνο τις διεπιφάνειές τους. Με το υπολογιστικό πακέτο MICRESS<sup>®</sup> χρησιμοποιώντας την μέθοδο phase – field είναι δυνατή η προσομοίωση της σφαιροποίησης του σεμεντίτη. Ωστόσο, η προσομοίωση θα απέκλινε από τον στόχο της συγκεκριμένης μελέτης.

Επομένως, για την προσομοίωση της διάχυσης των κραματικών στοιχείων στις αρχικές μικροδομές θεωρήθηκε ότι στην αρχική μικροδομή φερρίτη – περλίτη, το μέγεθος του σεμεντίτη που έχει σφαιροποιηθεί είναι λεπτομερές ( $r = 5\text{nm}$ ), ενώ στην περίπτωση αρχικής σφαιροποιημένης μικροδομής το μέγεθος του σεμεντίτη είναι χονδρομερές ( $r = 200$  και  $500\text{nm}$ ). Η επιλογή του μεγέθους των καρβιδίων ( $\theta$  και καρβίδια του χρωμίου) λήφθηκε με γνώμονα τα ευρήματα από την ανάλυση μικροδομών με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (TEM). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι με την αύξηση του μεγέθους του καρβιδίου καθυστερεί η διαλυτοποίηση των καρβιδίων ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες ή σε παρατεταμένους χρόνους ισοθερμοκρασιακής παραμονής (Εικόνα 78).

Η καθυστέρηση της διαλυτοποίησης των καρβιδίων αποδίδεται στην αύξηση της απόστασης διάχυσης τόσο του καρβιδίου όσο και της μητρικής φάσης. Η απόσταση, που απαιτείται για τη διάχυση είναι ανάλογη με τον απαιτούμενο χρόνο για διάχυση. Επομένως, αυξάνεται ο απαιτούμενος χρόνος για την ολοκλήρωση της διάχυσης του C. Λόγω της επιβολής του τάχιστου ρυθμού θέρμανσης ο διαθέσιμος χρόνος είναι ανεπαρκής για την ολοκλήρωση της διάχυσης του C. Το μέγεθος των καρβιδίων είναι εξίσου σημαντική παράμετρος, διότι τα αποτελέσματα του κλάσματος ωστενίτη, που σχηματίζεται στα χονδρομερή καρβίδια, πλησιάζει το κλάσμα του ωστενίτη, όπως προκύπτει και από τη διαστολομετρία (Εικόνα 85).

Για να αναδειχθεί η επίδραση των αδιάλυτων καρβιδίων στο μέγεθος του ωστενίτη, έγινε προσομοίωση της εξέλιξης του μεγέθους του ωστενίτη με τη μέθοδο phase – field λαμβάνοντας υπόψη την αγκίστρωση των κόκκων του ωστενίτη από τα αδιάλυτα καρβίδια (particle – pinning). Για σύγκριση, γίνεται προσομοίωση της εξέλιξης του μεγέθους ωστενίτη λαμβάνοντας υπόψη επιπλέον δύο παραδοχές: (α) το φαινόμενο solute – drag λόγω του Cr και (β) την απουσία κραματικών στοιχείων (Fe – C). Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η παρουσία καρβιδίων περιορίζει σημαντικά το μέγεθος του ωστενίτη (Εικόνα 85). Η λεπτόκοκκη μικροδομή του ωστενίτη θα οδηγήσει σε λεπτόμερη μικρογραφικά συστατικά στο τέλος της βαφής. Μία λεπτόκοκκη μικροδομή είναι απολύτως επιθυμητή, αφού ενισχύει την αντοχή του υλικού, ενώ παράλληλα αυξάνει την ολκιμότητά του. Τα λεπτομερή πλακίδια μαρτενσίτη και μπανίτη θα συμβάλουν στην αύξηση της μηχανικής αντοχής. Τα αποτελέσματα της μελέτης της αρχικής μικροδομής δείχνουν ότι η σφαιροποίηση των καρβιδίων πριν την εφαρμογή του τάχιστου θερμικού κύκλου θα συμβάλει στον περιορισμό του μεγέθους ωστενίτη και θα οδηγήσουν σε λεπτομερή μικροδομή στο τέλος της βαφής, όπως είναι επιθυμητό. Παράλληλα το μέγεθος του ωστενίτη διατηρείται μικρό σε μέγεθος σε

υψηλή θερμοκρασία ή σε παρατεταμένο χρόνο παραμονής γεγονός που δεν απαιτεί αυστηρό έλεγχο των παραμέτρων της θερμικής κατεργασίας. Για να παραμείνουν τα καρβίδια αδιάλυτα πρέπει η θερμοκρασία να κυμαίνεται μεταξύ της  $A_3$  όπως αυτή προσδιορίζεται από τη διαστολομετρία και της θερμοκρασίας που διαλυτοποιούνται τα καρβίδια. Λόγω της συγκέντρωσης Cr κοντά στη διεπιφάνεια θ/γ, στο κρυσταλλικό πλέγμα κοντά στη διεπιφάνεια παραμορφώνεται με αποτέλεσμα να εισάγονται διαταραχές. Αυτά τα σημεία μπορούν να λειτουργήσουν ως σημεία πυρήνωσης του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού και να οδηγήσουν στην επιμέρους εκλέπτυνση της τελικής μικροδομής.

Από τη μελέτη των διαφορετικών συστημάτων (διαφορετικό μέγεθος και τύπος καρβιδίων), που μπορεί να υπάρχουν στο υλικό, προκύπτει ότι ο ωστενίτης στην  $T_{peak}$  ανάλογα με την θέση, που θα σχηματιστεί (θ/α και  $M_7C_3/\gamma$ ) και το μέγεθος των καρβιδίων έχει διαφορετική χημική σύσταση. Ανάλογα με τη διαφορά στη χημική σύσταση, κυρίως σε C, επηρεάζονται οι μετασχηματισμοί στο στάδιο της βαφής. Ο άνθρακας είναι το στοιχείο εκείνο που επηρεάζει καθοριστικά την εμβαπτότητα. Ο ωστενίτης, που είναι πλούσιος σε C, κατά την βαφή αναμένεται να μετασχηματιστεί σε μαρτενσίτη, ενώ ο φτωχότερος σε C ωστενίτης μπορεί να μετασχηματιστεί σε μπαινίτη. Η ανάλυση των δοκιμίων με υψηλό ρυθμό θέρμανσης σε OM, SEM και EBSD έδειξε ότι στη μικροδομή έχουν σχηματιστεί κατά τη βαφή λεπτομερή πλακίδια σε σχέση με τα δείγματα, που έχουν υποστεί μικρότερο ρυθμό θέρμανσης. Οι μικροσκοπηρομετρήσεις έδειξαν ότι τα δοκίμια που έχουν υποστεί υψηλό ρυθμό θέρμανσης παρουσιάζουν χαμηλότερες τιμές σε σχέση με τα δοκίμια, που έχουν υποστεί πιο αργό ρυθμό θέρμανσης. Αυτό δείχνει ότι στα δοκίμια υπάρχουν φάσεις, που είναι περισσότερο όλκιμες, όπως ο μπαινιτικός φερρίτης και ο υπολειπόμενος ωστενίτης. Η ανάλυση των γωνιών αναντιστοιχίας και GAIQ δείχνουν ένδειξεις για ύπαρξη μπαινιτικού φερρίτη. Το ποσοστό 0.7% wt σε C στον ωστενίτη οδηγεί σε σημαντική μείωση της θερμοκρασίας έναρξης του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού σε θερμοκρασία κάτω από το μηδέν με αποτέλεσμα να μην σχηματίζεται μαρτενσίτης στη βαφή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και να υπολείπεται ο ωστενίτης σε ποσοστό 3.7% στην τελική μικροδομή (Πίνακας 14) το οποίο συμφωνεί με τα ευρήματα από την ανάλυση των φάσεων στο EBSD (Εικόνα 90).

Η επικύρωση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης σχετικά με τη χημική ετερογένεια στον ωστενίτη αποτελεί πρόκληση. Στο δείγμα μετά την βαφή και σε θερμοκρασία δωματίου, ο ωστενίτης δεν είναι σταθερός και μετασχηματίζεται, οπότε, η χημική ανάλυση θα διενεργηθεί σε μικρογραφικά συστατικά που έχει

μετασχηματιστεί ο ωστενίτης δηλαδή σε μαρτενσίτη ή και μπαινίτη. Η τεχνική EDX του SEM μπορεί να μετρήσει συγκέντρωση κραματικών στοιχείων με ελάχιστη απόσταση μερικά μικρόμετρα. Στις μικροδομές που τα μικρογραφικά συστατικά τους είναι σε κλίμακα  $<1\mu\text{m}$ , όπως αυτά που μελετώνται, δεν μπορεί να προσδιορίσει την ύπαρξη χημικής ετερογένειας σε κλίμακα μερικών δεκάδων και εκατοντάδων νανομέτρων.

Η χημική ετερογένεια είδαμε βεβαίως ότι μπορεί και επηρεάζει την κινητική των μετασχηματισμών κατά τη βαφή είτε εξαιτίας της ύπαρξης επιπλέον θέσεων πυρήνωσης για τον μαρτενσιτικό μετασχηματισμό σε όρια κόκκων ή εξαιτίας του εμπλουτισμού σε C του ωστενίτη εξαιτίας της παρεμπόδισης της διάχυσής του λόγω συγκέντρωσης ατόμων αντικατάστασης στις διεπιφάνειες καθιστώντας τα όρια κόκκων λιγότερο ευκίνητα. Επιπλέον, ο C που επηρεάζει κυρίως τους μετασχηματισμούς στο στάδιο της βαφής, δεν μπορεί να μετρηθεί με ανάλυση EDX, καθώς η ακριβής χημική σύσταση σε C μπορεί να προσδιοριστεί όταν αυτή ξεπερνάει το 1% wt. Στα μελετώμενα δείγματα η μέση χημική σύσταση σε C βρίσκεται στο 0.4% wt κατά μέσο όρο. Ακόμα και η περίπτωση τοπικής συγκέντρωσης σε C ανώτερης του 1% wt. δεν θα μπορούσε να ποσοτικοποιηθεί, λόγω της εξαιρετικά μικρής έκτασης. Γι αυτό το λόγο η μέθοδος EDX κρίθηκε ακατάλληλη για την ποσοτικοποίηση των κραματικών στοιχείων. Η ανάλυση STEM λόγω του μικρού μεγέθους ανάλυσης (0.05 – 0.2nm) θεωρήθηκε κατάλληλη μέθοδος για την τοπική ποσοτική ανάλυση των κραματικών στοιχείων.

Για την ποσοτικοποίηση των κραματικών στοιχείων στη φάση του μαρτενσίτη θεωρήθηκε η εξής παραδοχή: ο μαρτενσίτης λόγω της μη – διαχυσιακής του φύσης θεωρείται ότι η χημική του σύσταση είναι ίδια με την σύσταση του ωστενίτη. Όσον αφορά στον μπαινίτη, σύμφωνα με την θερμοδυναμική αρχικά σχηματίζεται μπαινιτικός φερρίτης ( $\alpha_B$ ) υπέρκορος σε άνθρακα ο οποίος στη συνέχεια αποβάλλει τον άνθρακα στον ωστενίτη εμπλουτίζοντας την διεπιφάνεια. Απώτερος στόχος είναι να σχηματιστούν καρβίδια σεμεντίτη στη διεπιφάνεια  $\alpha_B/\gamma$ . Ωστόσο ο εμπλουτισμός σε άνθρακα στον ωστενίτη καθυστερεί την ολοκλήρωση του μπαινιτικού μετασχηματισμού. Παράλληλα η ύπαρξη στοιχείων αντικατάστασης (π.χ. Cr, Mn, Mo) μπορεί να επιβραδύνει την μετακίνηση της διεπιφάνειας  $\alpha_B/\gamma$  λόγω του φαινομένου solute drag και να αποτρέψει την ολοκλήρωση του μπαινιτικού μετασχηματισμού. Προηγούμενες μελέτες [214] έχουν δείξει με πειραματικά δεδομένα ότι ο μπαινιτικός φερρίτης για να είναι υπέρκορος σε άνθρακα, παραμορφώνεται η στοιχειώδης κυψελίδα και αλλάζει η συμμετρία της από κυβική σε ελαφρώς τετραγωνική ή

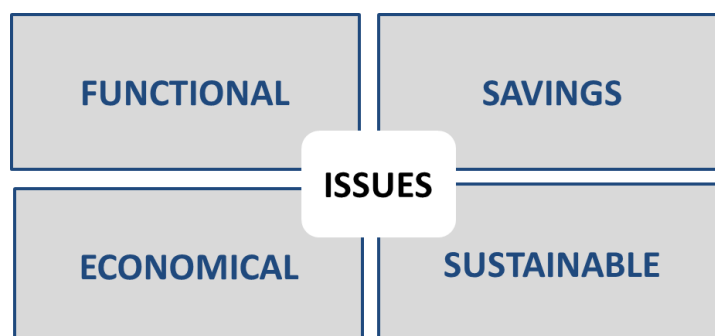
ορθορομβική. Για τους παραπάνω λόγους και επειδή δεν παρατηρήθηκαν καρβίδια μεταξύ των πλακιδίων, ο μπαινιτικός φερρίτης θεωρείται υπέρκορος σε άνθρακα με παραπλήσια χημική σύσταση με του φτωχού σε άνθρακα ωστενίτη. Τα αποτελέσματα του STEM όσον αναφορά στην χημική σύσταση που ποσοτικοποιήθηκε δίπλα σε καρβίδια έρχονται σε καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα της προσομοίωσης. (Εικόνα 91).

Η προσομοίωση του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο phase – field. Αυτή η μέθοδος έχει αναπτυχθεί και χρησιμοποιείται ως σήμερα κατ' εξοχήν για την προσομοίωση της εξέλιξης της μικροδομής σε συνθήκες ισορροπίας αποδίδοντας και γραφικά την εξέλιξη της μορφολογίας των μικρογραφικών συστατικών. Επιπλέον, με τη μέθοδο phase – field είναι δυνατή και η προσομοίωση του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού εφόσον βέβαια επιλεγεί σωστά η κατάλληλη μορφολογία των πλακιδίων και ενσωματωθεί στο μοντέλο η ελαστική παραμόρφωση, που συνοδεύει τον μετασχηματισμό. Το μέγεθος των πλακιδίων (Εικόνα 93), που προέκυψε είναι αντίστοιχο με τα μεγέθη, που προκύπτουν από την ανάλυση στο TEM, κάτι που αποδεικνύει ότι η μέθοδος phase – field μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της μορφολογίας. Ωστόσο, στην υπολογισθείσα με τη μεθοδολογία αυτή τελική μικροδομή, το ποσοστό του υπολειπόμενου ωστενίτη εμφανίζεται υψηλότερο από το πραγματικό, όπως αυτό μετρήθηκε στο EBSD και αντιστοιχήθηκε με TEM. Αυτό οφείλεται στην απουσία πλαστικής παραμόρφωσης. Με την πλαστική παραμόρφωση εισάγονται στο σύστημα διαταραχές, οι οποίες μπορούν να λειτουργήσουν ως θέσεις πυρηνοποίησης για τον μαρτενσίτη και ως εκ τούτου να συμβάλλουν στην αύξηση του κλάσματος όγκου του.

Τα παραπάνω ευρήματα δείχνουν ότι είναι δυνατό να προκύψει πολυφασική μικροδομή με έναν απλό και σύντομο θερμικό κύκλο αξιοποιώντας α) την εκλέπτυνση των κόκκων ωστενίτη και β) την χημική ετερογένεια στη μικροδομή. Εξαιρετικής σημασίας σε αυτόν τον κύκλο αποτελούν τα στάδια αναθέρμανσης και ωστενιτοποίησης (ισοθερμοκρασιακής παραμονής στη θερμοκρασία στόχου «peak austenitization»).

Ο τάχιστος θερμικός κύκλος μπορεί να αξιοποιηθεί στον σχεδιασμό κραμάτων για την αυτοκινητοβιομηχανία, καθώς πληρεί όλες τις προϋποθέσεις, που περιγράφονται στην ιδέα του σχεδιασμού ελαφριών κατασκευών («lightweight design») (Εικόνα 97). Το βάρος του αυτοκινήτου εξαρτάται, κυρίως, από το βάρος του σκελετού του. Η εφαρμογή τάχιστου θερμικού κύκλου σε χαλύβδινα εξαρτήματα του σκελετού (εφαρμογές «body in white») των οχημάτων (κυρίως A και B pillars) θα αυξήσει τις

μηχανικές τους ιδιότητες. Με αυτό τον τρόπο θα μπορεί να μειωθεί το πάχος του τοιχώματος χωρίς να υπονομεύεται η ακεραιότητα και η λειτουργία της ατράκτου του αυτοκινήτου, καθώς και η ασφάλεια των επιβατών («functional»). Με τον τάχιστο θερμικό κύκλο και την επιλογή των κατάλληλων παραμέτρων (θερμοκρασία και χρόνο παραμονής) μπορεί να αποφευχθεί η προσθήκη ακριβών κραματικών προσθηκών όπως Ni (savings), καθώς θα αξιοποιείται ο τοπικός εμπλουτισμός κραματικών στοιχείων από το ίδιο υλικό. Παράλληλα, η περιεκτικότητα σε C μπορεί να διατηρηθεί σε σχετικά χαμηλά επίπεδα προσδίδοντας τους σχετικά καλή επιδεκτικότητα συγκόλλησης, ειδικά στην κολώνα B («B – pillars») που συγκολλάται με την οροφή. Η μείωση του πάχους του τοιχώματος θα μειώσει τη μάζα του οχήματος, το οποίο θα οδηγήσει σε χαμηλή κατανάλωση καυσίμων, επομένως, θα είναι πιο οικονομικό για τους επιβάτες, ενώ παράλληλα θα αυξήσει την προστιθέμενη αξία του οχήματος («economical»). Τέλος, η χαμηλή κατανάλωση καυσίμων περιορίζει τις εκπομπές CO<sub>2</sub>, που είναι το κύριο αέριο, το οποίο προκαλεί το φαινόμενο του θερμοκηπίου καθιστώντας τα αυτοκίνητα εντός της εκάστοτε νομοθεσίας.



Εικόνα 97: Σχηματική αναπαράσταση της ιδέας του σχεδιασμού ελαφριών κατασκευών.

Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η τάχιστη θέρμανση μπορεί να αξιοποιηθεί και σε άλλα κράματα όπως είναι οι χάλυβες DP, TRIP, Q&P προκειμένου να γίνει εκλέπτυνση του ωστενίτη και η μικροδομή στο τελικό στάδιο να είναι λεπτομερής για να ενισχυθούν οι μηχανικές ιδιότητες. Ο τάχιστος θερμικός κύκλος μπορεί να εφαρμοστεί σε υλικά που έχουν υποστεί hot stamping για να αυξήσει τις μηχανικές ιδιότητες, χωρίς να μειώσει την ολκιμότητα, μέσω εκλέπτυνσης της μικροδομής. Επιπλέον η τάχιστη θέρμανση μπορεί να εφαρμοστεί σε χάλυβα με χαμηλή περιεκτικότητα σε C όπως τα σύρματα προκειμένου να γίνει εκλέπτυνση του φερρίτη και να ενισχυθούν οι μηχανικές ιδιότητες.

## Κεφάλαιο IV: Συμπεράσματα

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή μελετήθηκε η επίδραση του ρυθμού θέρμανσης στους μετασχηματισμούς κατά την θέρμανση και την απόψυξη κατά τη διάρκεια ραγδαίων θερμικών κύκλων. Ενδελεχώς εξετάστηκε κατά την αναθέρμανση η μετάβαση από την μικροδομή θερμής έλασης (φερριτοπερλιτική μικροδομή) ή τη μικροδομή φερρίτη - σφαιροποιημένου σεμεντίτη στον ωστενίτη. Η διαλυτοποίηση του σεμεντίτη και ο σχηματισμός ωστενίτη μελετήθηκαν εκτενώς σε υψηλή θέρμανση. Οι αποκλίσεις από την θερμοδυναμική ισορροπία σε αυτούς τους μετασχηματισμούς θα οδηγήσουν σε διακυμάνσεις στην χημική σύσταση του ωστενίτη στην μέγιστη θερμοκρασία και θα επηρεάσουν καθοριστικά τους μετασχηματισμούς κατά την βαφή.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης καθυστερεί η διαλυτοποίηση των καρβιδίων εντός της μικροδομής πριν και μετά τον σχηματισμό ωστενίτη. Τα αποτελέσματα του DICTRA έδειξαν ότι πάρα το σύντομο χρονικό διάστημα πραγματοποιείται διάχυση των κραματικών στοιχείων, αλλά το σύστημα δεν φθάνει σε ισορροπία σε κάθε θερμοκρασία. Από την ανάλυση των διεπιφανειών καρβιδίων/φερρίτη προκύπτει ότι το Cr καθυστερεί την διαλυτοποίηση των καρβιδίων για τους εξής λόγους:

- Λόγω του έντονου διαφορισμού του Cr η μετακίνηση της διεπιφάνειας θ/γ ελέγχεται από την διάχυση του Cr που ως στοιχείο αντικατάστασης είναι πιο αργή σε σχέση με τον C.
- Η μείωση της ταχύτητας μετακίνησης της διεπιφάνειας θ/γ σχετίζεται με την παρουσία φαινομένου «solute drag».

Η ύπαρξη αδιάλυτων καρβιδίων επιβεβαιώθηκε πειραματικά με την εξέταση των δοκιμών διαστολομετρίας με TEM. Η καθυστέρηση του ωστενιτικού μετασχηματισμού πιστοποιήθηκε από την ανάλυση των καμπυλών της διαστολομετρίας.

Από τη θεωρητική μελέτη της διαλυτοποίησης του καρβιδίου  $M_7C_3$  και του ωστενίτη, που αναπτύσσεται δίπλα σε αυτό, προέκυψαν ότι η αύξηση του Cr εμποδίζει ακόμα περισσότερο τη διαλυτοποίηση του καρβιδίου και τον σχηματισμό ωστενίτη, επειδή αυξάνεται το χρονικό διάστημα, που απαιτείται για την διάχυση του C κατά τον ωστενιτικό μετασχηματισμό σε σχέση με το αντίστοιχο σύστημα θ/γ. Το κλάσμα του

ωστενίτη, που σχηματίζεται δίπλα στο καρβίδιο  $M_7C_3$ , τείνει να είναι πιο κοντά στο πειραματικό κλάσμα. Αυτό δείχνει ότι το μοντέλο για να προβλέπει όσο το δυνατόν πιο κοντά στην πραγματικότητα πρέπει να λαμβάνει υπόψη και την διεπιφάνεια  $M_7C_3/\alpha$ .

Η επίδραση των κραματικών στοιχείων Cr, Mn, Mo, Si, Nb στην διαλυτοποίηση του σεμενίτη και του ωστενιτικού μετασχηματισμού μελετήθηκε μεμονωμένα. Πιο συγκεκριμένα, όλα τα στοιχεία αναμένεται να καθυστερήσουν την διαλυτοποίηση του σεμενίτη και τον σχηματισμό ωστενίτη. Τα καρβιδιογόνα στοιχεία Nb, Mo αναμένεται να καθυστερήσουν την διαλυτοποίηση του σεμενίτη και τον ωστενιτικό μετασχηματισμό. Η μελέτη της επίδρασης των κραματικών στοιχείων δείχνει σε ποια κράματα χάλυβα μπορεί να χρησιμοποιηθούν τέτοιοι ραγδαίοι θερμικοί κύκλοι και να επιφέρουν αντίστοιχα αποτελέσματα στην εκλέπτυνση της μικροδομής οδηγώντας σε ανώτερες μηχανικές ιδιότητες.

Το μέγεθος των καρβιδίων είναι σημαντική παράμετρος, η οποία πρέπει να λαμβάνεται υπόψη, καθώς η διαλυτοποίησή τους και η κινητική του ωστενιτικού μετασχηματισμού κατά τη διάρκεια της ραγδαίας αναθέρμανσης επηρεάζουν τους μετέπειτα μετασχηματισμούς, άρα, και την τελική μικροδομή και μηχανικές ιδιότητες του κράματος. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα χονδρομερή καρβίδια παραμένουν αδιάλυτα με αύξηση θερμοκρασίας και χρόνου παραμονής. Επιπλέον, τα χονδρομερή καρβίδια (ενδεικτικό μέγεθος 200 – 500nm) πρέπει να ληφθούν πιο σοβαρά υπόψη σε σχέση με τα μικρά (5nm) στην προσομοίωση του ωστενιτικού μετασχηματισμού. Το κλάσμα του ωστενίτη, που υπολογίστηκε σε χονδρομερή καρβίδια έχει μικρότερη απόκλιση από το κλάσμα του ωστενίτη, που προέκυψε σχηματιζόμενο δίπλα σε λεπτομερή καρβίδια. Η ύπαρξη αδιάλυτων καρβιδίων εμποδίζει την μεγέθυνση των κόκκων του ωστενίτη. Τα αποτελέσματα συμφωνούν με τις μετρήσεις του μεγέθους του αρχικού ωστενίτη από το EBSD.

Η ύπαρξη αδιάλυτων καρβιδίων σε συνδυασμό με τον περιορισμένο χρόνο για διάχυση δημιουργούν συνθήκες που αποκλίνουν από την ισορροπία και ευνοούν τον τοπικό εμπλουτισμό σε C στον ωστενίτη. Η χημική ετερογένεια στον ωστενίτη ευνοεί τον σχηματισμό μπαινίτη – μαρτενσίτη ταυτόχρονα. Από τον ωστενίτη με υψηλό C αναμένεται να υπάρχει υπολειπόμενος ωστενίτης στο τέλος της βαφής σύμφωνα με την εξίσωση Koistinen – Marburger. Στα δοκίμια που μελετήθηκαν δίνονται ενδείξεις για συνύπαρξη μπαινίτη – μαρτενσίτη ενώ βρέθηκε ποσοστό υπολειπόμενου ωστενίτη που συμφωνεί με το αποτέλεσμα της προσομοίωσης. Με την προσομοίωση του μεγέθους αρχικού ωστενίτη σε συνδυασμό με την προσομοίωση του



μαρτενσιτικού μετασχηματισμού είναι δυνατόν να υπολογιστεί το μέγεθος των πλακιδίων που θα σχηματιστούν κατά την βαφή. Τα αποτελέσματα συμφωνούν με τις μετρήσεις του EBSD. Τέλος, η ανάλυση STEM σε δοκίμιο με υψηλό ρυθμό θέρμανσης έδειξε ότι στη μικροδομή υπάρχουν διαφορετικές συστάσεις τοπικά, κάτι που αποδεικνύει την ύπαρξη της χημικής ετερογένειας στην  $T_{peak}$ . Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του STEM.

Τέλος, η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εμβαθύνει στους μετασχηματισμούς που συμβαίνουν κατά την ταχεία θέρμανση και στην επίδραση των κραματικών στοιχείων. Με την αξιοποίηση συνδυασμού μοντέλων προσομοίωσης είναι δυνατή η εξαγωγή αποτελεσμάτων που δείχνουν την εξέλιξη της διάχυσης και των μετασχηματισμών στο στάδιο της ραγδαίας θέρμανσης τα οποία συνδέονται με τα αποτελέσματα της βαφής και δεν μπορούν να παρατηρηθούν με την μικροσκοπία.

Η καινοτομία της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής έγκειται στην απόδειξη ότι η ραγδαία θέρμανση οδηγεί σε συνθήκες στην ωστενιτοποίηση που αποκλίνουν από την ισορροπία και δεν προβλέπονται από το διάγραμμα φάσης του CrMo χάλυβα. Ο περιορισμένος χρόνος για διάχυση λόγω του υψηλού ρυθμού θέρμανσης σε συνδυασμό με την ύπαρξη χρωμίου επηρεάζει την κινητική των μετασχηματισμών καθυστερώντας την διαλυτοποίηση των καρβιδίων και την ολοκλήρωση του ωστενιτικού μετασχηματισμού. Η ύπαρξη καρβιδίων στην ωστενιτοποίηση είναι ικανή να δημιουργήσει συνθήκες τοπικής ισορροπίας που ευνοούν τον εμπλουτισμό σε άνθρακα στον ωστενίτη με αποτέλεσμα να δημιουργείται χημική ετερογένεια στην μικροδομή. Η χημική ετερογένεια ποσοτικοποιήθηκε και υπολογίστηκαν καμπύλες CCT βάσει της τοπικής χημείας που δικαιολογούν τον ταυτόχρονο σχηματισμό μαρτενσίτη και μπαινίτη κατά την βαφή. Ταυτόχρονα τα αδιάλυτα καρβίδια περιορίζουν την ανάπτυξη των κόκκων του ωστενίτη και εξηγούν τον σχηματισμό λεπτομερών μικρογραφικών συστατικών. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή γίνεται πρώτη φορά άμεση σύνδεση των μετασχηματισμών που λαμβάνουν χώρα στο στάδιο της ραγδαίας θέρμανσης και των μετασχηματισμών στην βαφή. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης έχουν αντιπαρατεθεί με πειραματικά δεδομένα αποδεικνύοντας την αξιοπιστία της επιστημονικής προσέγγισης και μεθοδολογίας. Τα ευρήματα της παρούσας Διατριβής οδηγούν στην αύξηση της στάθμης της γνώσης, καθώς συνεισφέρουν περαιτέρω στην κατανόηση των μετασχηματισμών και της εξέλιξης της μικροδομής κατά τη διάρκεια ραγδαίων θερμικών κατεργασιών και, επομένως, στην επιλογή κατάλληλων παραμέτρων και στοχευμένης χημικής σύστασης (επιλογή κραματικών προσθηκών). Παράλληλα, η μεθοδολογία που

αναπτύχθηκε και τα ευρήματα δίνουν την δυνατότητα πιο αποτελεσματικής εφαρμογής της ραγδαίας θέρμανση σε θερμικό κύκλο, ενώ αναδεικνύουν ότι ο ρυθμός θέρμανσης στις θερμικές κατεργασίες είναι μια παράμετρος που αν ελεγχθεί, μπορεί να συνεισφέρει στην ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων των χάλυβων.

## Κεφάλαιο V: Περαιτέρω Έρευνα

Η παρούσα διατριβή αφορά στη μελέτη των μετασχηματισμών φάσης υπό καθεστώς ραγδαίων θερμικών κύκλων. Τα ευρήματα προσφέρουν κατανόηση της θερμοδυναμικής και κινητικής των μετασχηματισμών, της επίδρασης των κραματικών στοιχείων, καθώς και της επίδραση του ωστενιτικού μετασχηματισμού στους μετασχηματισμούς, που λαμβάνουν χώρα κατά τη βαφή. Παράλληλα επεξηγούν και συμπληρώνουν παρατηρήσεις και αποτελέσματα προηγούμενων ερευνών. Παρ' όλα αυτά υπάρχουν και άλλα ζητήματα, τα οποία πρέπει να διερευνηθούν μελλοντικά.

Τα αποτελέσματα της μικροσκοπίας (OM, SEM, EBSD και TEM) σε συνδυασμό με τις μικροσκληρομετρήσεις έδειξαν ότι σε κάποια δοκίμια υπάρχουν ενδείξεις για ύπαρξη μπαινιτικού φερρίτη, ωστόσο, δεν αποδείχθηκε η ύπαρξή του στην παρούσα εργασία. Ο διαχωρισμός μπαινιτικού φερρίτη από μαρτενσίτη είναι δύσκολος, επειδή διαθέτουν παρόμοιο κρυσταλλικό σύστημα. Ο χαρακτηρισμός μπαινιτικού φερρίτη μπορεί να γίνει με παρατήρηση της μορφολογίας των πλακιδίων και αναζήτηση σχέσης κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού πλακιδίων ως προς τον ωστενίτη, που να αντιστοιχεί σε μπαινιτικό μετασχηματισμό.

Το μοντέλο phase – field μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του μεγέθους του αρχικού ωστενίτη και του μεγέθους των πλακιδίων που θα σχηματιστούν κατά την βαφή. Ωστόσο, το αποτέλεσμα του ποσοστού του υπολειπόμενου ωστενίτη έχει απόκλιση από το πειραματικό. Αυτό οφείλεται στο ότι δεν λαμβάνεται υπόψη η πλαστική παραμόρφωση, που συνοδεύει τον μαρτενσιτικό μετασχηματισμό. Με την πλαστική παραμόρφωση εισάγονται διαταραχές στον ωστενίτη, οι οποίες διευκολύνουν την διάχυση του άνθρακα. Επομένως, δεν θα φθάνει η χημική σύσταση στα όρια της Παρα – Ισορροπίας στη διεπιφάνεια  $\alpha_M/\gamma$ . Επιπλέον, πρέπει να εισαχθεί στο σύστημα η χημική ετερογένεια του ωστενίτη και ο μπαινιτικός μετασχηματισμός. Με αυτό τον τρόπο θα μπορεί να γίνει έλεγχος του κλάσματος του μπαινίτη μετά την εφαρμογή διαφορετικών θερμικών κύκλων. Τέλος η εξέταση της μηχανικής σταθερότητας του υπολειπόμενου ωστενίτη με την επιβολή παραμόρφωσης χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.

Στην παρούσα Διατριβή στον CrMo χάλυβα παρατηρήθηκε ένα μικρό ποσοστό υπολειπόμενου ωστενίτη μετά την βαφή. Ο τάχιστος θερμικός κύκλος μπορεί να εφαρμοστεί σε χάλυβες με μεγαλύτερο ποσοστό C και υψηλότερο ποσοστό  $\gamma$  –

φερρογόνων στοιχείων (π.χ. Mn, Ni) και υψηλότερη περιεκτικότητα σε Si προκειμένου να αυξηθεί το ποσοστό του υπολειπόμενου ωστενίτη στη μικροδομή.

Τέλος, στην παρούσα Διατριβή αναδείχθηκε η επίδραση του ρυθμού θέρμανσης στο μέγεθος του αρχικού ωστενίτη. Η επιβολή υψηλού ρυθμού θέρμανσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε άλλες θερμικές κατεργασίες όπως Q&P προκειμένου να προκαλέσει εκλέπτυνση του κόκκου του ωστενίτη.

## Short CV

### I.1. Personal Information

Family name, First name Bouzouni, Marianthi  
Date and place of birth 15.11.1993 – Athens, Hellas  
Nationality Hellenic  
E – mail: [mbouzouni@elkeme.vionet.gr](mailto:mbouzouni@elkeme.vionet.gr)  
Telephone: +30 2262604334



### I.2 Studies

3/2017 – present Ph.D. Student, School of Mining and Metallurgical Engineering, Division of Metallurgy and Materials Science, NTUA, “Study of Phase Transformations during Ultra – Fast Heating in steel”. By the end of 2020, the Ph.D. thesis will be submitted and presented.  
9/2011 – 7/2016 School of Mining and Metallurgical Engineering, NTUA Diploma of Mining & Metallurgy of the National Technical University of Athens (grade 8.10)

### I.3 Professional Activity

5/2015 – today ELKEME S.A. Physical Metallurgy and Forming/ Process Metallurgy

### I.4 Papers

M. Bouzouni, E. Gavalas, S. Papaefthymiou: Modeling the microstructure evolution during Quenching & Partitioning of a conventional CrMo alloy steel; Submitted, Under review.

A. Banis, M. Bouzouni, R. H. Petrov, S. Papaefthymiou: Simulation and characterization of the microstructure of ultra – fast heated dual – phase steel; Materials Science and Technology (2020) 36(12): 1 – 10.

A. Vazdirvanidis, M. Bouzouni, G. Pantazopoulos: Failure and fracture analysis of a high-alloy Ni-Al bronze chain connector of a tube drawing machine; Engineering Failure Analysis (2020) 110, 104432.

S. Papaefthymiou, A. Banis, M. Bouzouni, R. H. Petrov: Effect of Ultra-Fast Heat Treatment on the Subsequent Formation of Mixed Martensitic/Bainitic Microstructure with Carbides in a CrMo Medium Carbon Steel; Metals (2019) 9 (312), 1 – 14.

S. Papaefthymiou, V. Karamitros, M. Bouzouni: Ultrafast Heating and Initial Microstructure Effect on Phase Transformation Evolution of a CrMo Steel; Metals (2019) 9 (72), 1 – 14.

S. Papaefthymiou, M. Bouzouni and R. H. Petrov: Study of Carbide Dissolution and Austenite Formation during Ultra-Fast Heating in Medium Carbon Chromium Molybdenum Steel; Metals (2018) 8 (646), 1 – 17.

M. Bouzouni, E. Gavalas, F. Chatzigeorgiou, S. Papaefthymiou: Hydrogen Induced Crack Development in Submerged Arc Welded Steel Pipes; MATEC Web of Conferences 188, 04010 (2018), 1 – 8.

P. Sismanis, M. Bouzouni and S. Papaefthymiou: Modeling of Crucial Process Parameters for the Continuous Improvement of Special Steels at the Stomana Plant; Journal of Materials Engineering and Performance (2018) 27 (10), 5130–5135.

S. Papaefthymiou, M. Bouzouni and E. Gavalas: Theoretical Study of Particle Dissolution during Homogenization in Cu–Fe–P Alloy; Metals (2018) 8 (455), 1 – 12.

M. Bouzouni and S. Papaefthymiou: Preliminary Study of Carbide Dissolution during an Ultra-Fast Heat Treatment in Chromium Molybdenum Steel; Int J Metall Met Phys 2017.

M. Bouzouni and S. Papaefthymiou: Modeling of the Steel Microstructure Gained after the Application of an Ultra-Fast Heat Treatment; J Nanosci Adv Tech (2017) 2(1), 15-19.

## Κεφάλαιο V: Παράρτημα

Το πρόγραμμα ThermoCalc® είναι ένα υπολογιστικό πακέτο που χρησιμοποιεί βάσεις δεδομένων για να εκτελέσει θερμοδυναμικούς υπολογισμούς. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να υπολογίσει πολύπλοκα μονοφασικά και πολυφασικά συστήματα σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας και ύστερα να απεικονίσει τα αποτελέσματα με απλά διαγράμματα και διαγράμματα φάσεων με την μέθοδο CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams or Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry). Η μέθοδος CALPHAD χρησιμοποιεί την τεχνική της ελαχιστοποίησης της Ελεύθερης Ενέργειας Gibbs προκειμένου να υπολογίσει θερμοδυναμικές ιδιότητες πολύπλοκων συστημάτων σε συνθήκες ισορροπίας. Το πρόγραμμα Thermo – Calc® διαθέτει επίσης το πρόσθετο πρόγραμμα DICTRA® για την προσομοίωση μετασχηματισμών φάσης μέσω διάχυσης. Με το πρόγραμμα DICTRA® είναι δυνατή η προσομοίωση διεργασιών όπως η ομογενοποίηση, ενανθράκωση, μικροδιαφορισμός, μετασχηματισμοί φάσης σε πολύπλοκα κράματα.

Οι θερμοδυναμικές βάσεις δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν για τον χάλυβα είναι οι TCFE8 και MOBFE3.

Το πρόγραμμα Thermo-Calc® διαθέτει δύο περιβάλλοντα εργασίας: Graphical Mode με περιβάλλον graphical user interface (GUI) and Console Mode, πού έχει προγραμματιστικό περιβάλλον.

- Στο περιβάλλον Graphical οι υπολογισμοί στήνονται, εκτελούνται και απεικονίζονται ως ένα Project.
- Στο περιβάλλον Console τα τμήματα του υπολογισμού απαρτίζονται από ενότητες, οι οποίες διαχειρίζονται με εντολές. Μερικές ενότητες ορίζονται μέσα από μια σειρά ερωτήσεων – απαντήσεων από τις οποίες ορίζεται το σύστημα, θέτονται οι συνθήκες του υπολογισμού και η απεικόνιση των αποτελεσμάτων.

Πίνακας 16: Διαφορές μεταξύ περιβάλλοντος Graphical και Console στο Thermo – Calc®

Ενότητες και Δραστηριότητες	Graphical Mode	Console Mode
Single Point Equilibrium	+	+
Binary System Calculation	+	+
Ternary System Calculation	+	+
Property Model Calculator	+	-
Diffusion Calculation	+	+
Precipitation Calculation	+	-
Data Optimization for Diffusion Calculation	-	+
Edit Experimental Data	-	+
Edit Thermodynamic Models and Quantities	-	+
Data Optimization	-	+
Pourbaix Diagrams	-	+
Chemical Reaction Properties	-	+
Scheil Simulation	+	+
System Utilities	-	+
Tabulate Properties of chemical reactions	-	+

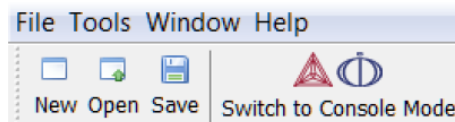
Πίνακας 17: Διαφορές μεταξύ περιβάλλοντος Graphical και Console στο DICTRA

Modules and Activities	Graphical Mode	Console Mode
Ομογενοποίηση	+	+
Εισαγωγή Προφίλ Διαφορισμού Scheil	-	+
Προσομοιώσεις σε Ισοθερμοκρασιακές και Μη – Ισοθερμοκρασιακές συνθήκες	+	+
Ανάπτυξη Ενδιάμεσων Φάσεων σε Ενώσεις	+	+
Ανάπτυξη ή Διαλυτοποίηση των κατακρημνισμάτων	+	+
Μικροδιαφορισμός κατά τη διάρκεια στερεοποίησης	+	+
Μετασχηματισμός ωστενίτης σε φερρίτης	+	+
Διάχυση σε ενώσεις	+	+
Μεγέθυνση	-	+
Ενανθράκωση και εναζώτωση	+	+
Παρα - ισορροπία	-	+
Μοντέλο ορίων κόκκων	-	+
Μοντέλο περλίτη	-	+
Σύστημα παρεμβολής	-	+
Υπολογισμός κελιού	-	+
Βελτιστοποίηση Δεδομένων	-	+
Εισαγωγή συναρτήσεων	-	+



## Εναλλαγή μεταξύ των περιβάλλοντων του Thermo – Calc

Την πρώτη φορά που θα ανοίξει το Thermo – Calc, εμφανίζεται το Graphical Mode. Σε οποιαδήποτε μελλοντική έναρξη, εμφανίζεται το τελευταίο περιβάλλον που χρησιμοποιήθηκε. Στην κορυφή της γραμμής εργασιών υπάρχει ένα κουμπί που μπορεί να γίνει εναλλαγή μεταξύ των δύο περιβάλλοντων (Εικόνα 98). Στο περιβάλλον Console, εκτός από το κουμπί εναλλαγής των περιβάλλοντων Console και Graphical, η γραμμή εργασιών δεν χρησιμοποιείται.



Εικόνα 98: Γραμμή εργασιών του περιβάλλοντος Graphical με το κουμπί εναλλαγής μεταξύ των περιβάλλοντων Graphical και Console.

## Περιβάλλον Graphical Mode και τυπική ροή εργασιών

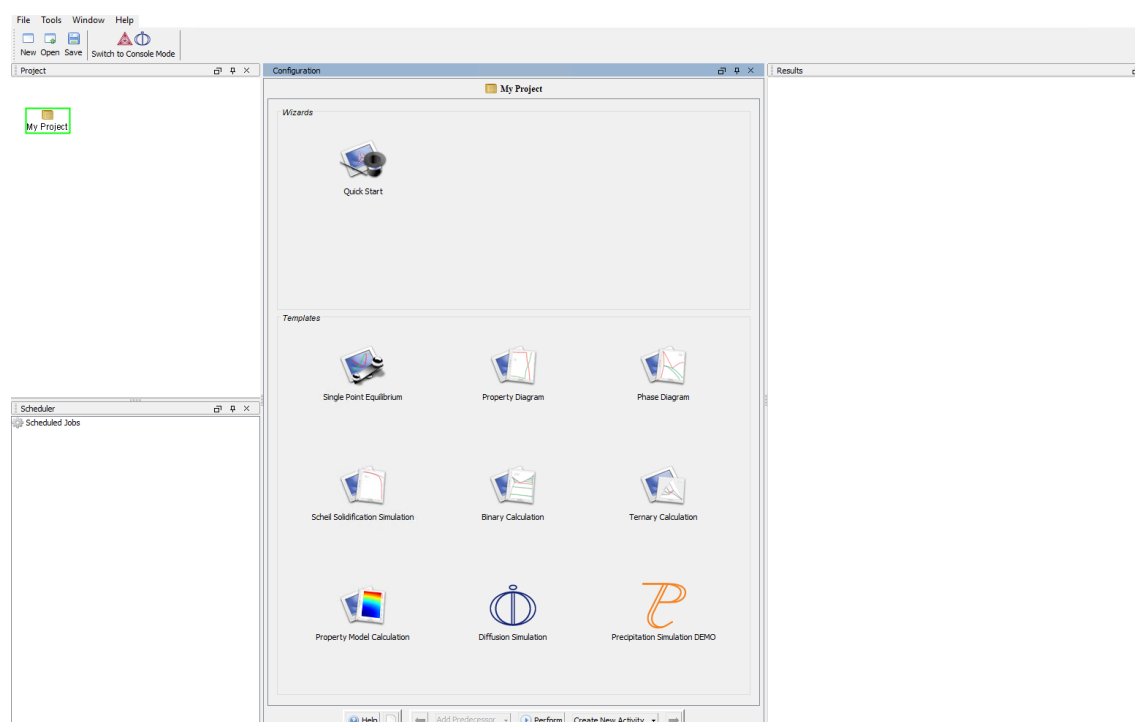
Τα «παράθυρα» του Graphical Mode είναι:

- **Project:** Δημιουργία, χειρισμός και πλοήγηση μεταξύ των εργασιών που απαρτίζουν ένα πείραμα (project).
- **Configuration:** Δείχνει τις ρυθμίσεις που μπορούν να διαμορφωθούν για μια συγκεκριμένη ενέργεια.
- **Results:** Δείχνει τα αποτελέσματα του υπολογισμού που απεικονίζονται είτε σε διάγραμμα είτε σε πίνακα.
- **Scheduler:** Δείχνει πληροφορίες σχετικά με ενέργειες όπως υπολογισμοί που είτε εκτελούνται είτε είναι προγραμματισμένο να εκτελεστούν. Οι ενέργειες μπορούν να ακυρωθούν και αν μια ενέργεια εμφανίσει σφάλμα και δεν ολοκληρωθεί μπορούν να δωθούν πληροφορίες σχετικά με το σφάλμα.
- **Event Log:** Δείχνει κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης την πρόοδό της και τα σφάλματα που μπορεί να προκύψουν.

## Διάταξη Προσομοίωσης στο Graphical Mode

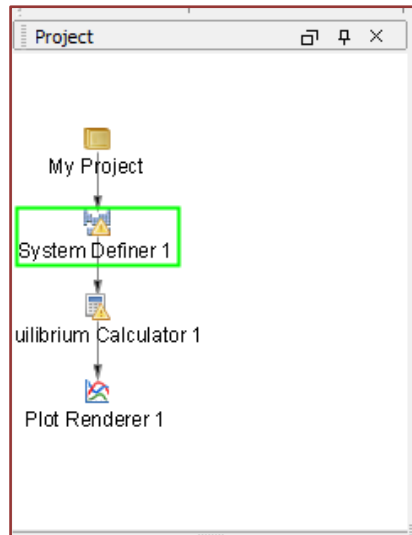
Τα παρακάτω βήματα περιγράφουν την διαδικασία που ακολουθείτε για το στήσιμο μιας προσομοίωσης στο Thermo – Calc στο περιβάλλον Graphical Mode.

- Βήμα 1: Άνοιγμα Thermo-Calc.
- Βήμα 2: Επιβεβαίωση ότι είμαστε στο περιβάλλον Graphical Mode. Αν όχι με το κουμπί εναλλαγής από το περιβάλλον Graphical στο Console.
- Βήμα 3: Στο παράθυρο «Configuration» γίνεται επιλογή του υπολογισμού που πρέπει να εκτελεστεί από τα υπάρχοντα πρότυπα π.χ. Single Point Equilibrium, Property Diagram, Phase Diagram (Εικόνα 99).



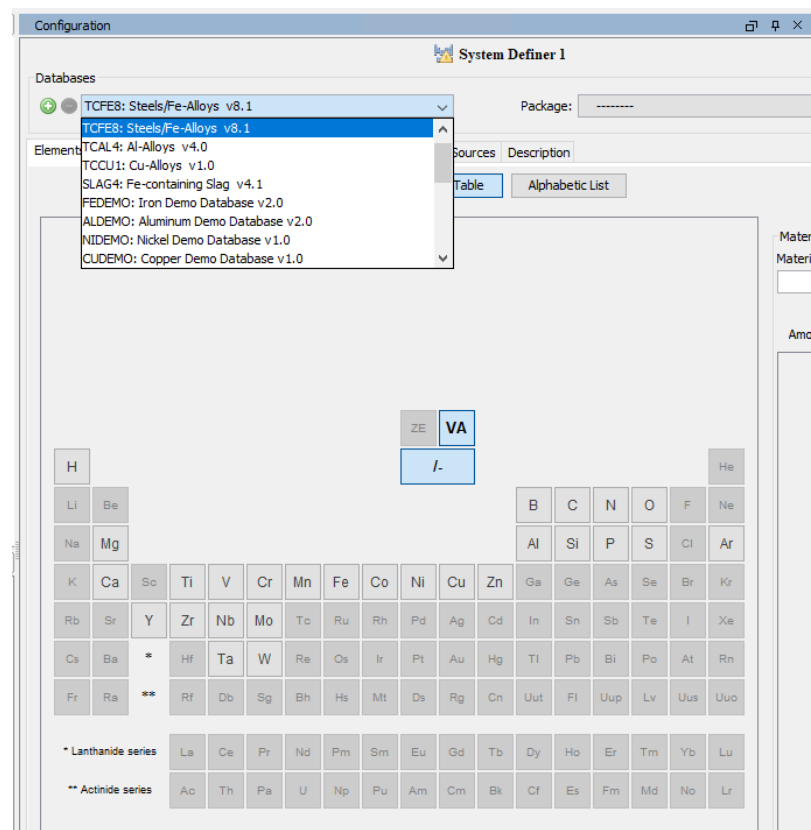
Εικόνα 99: Αρχικό παράθυρο του Thermo-Calc στο οποίο μπορεί να γίνει επιλογή των προτύπων (templates) που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τους υπολογισμούς.

- Βήμα 4: Στο παράθυρο «Project» επιλέγεται η ενέργεια «System Definer» (Εικόνα 100).



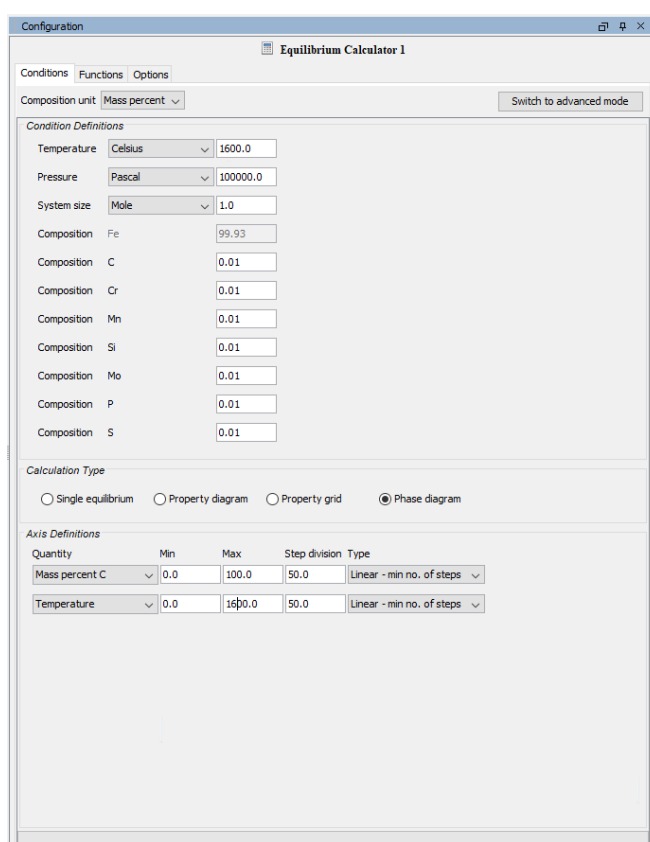
Εικόνα 100: Project window; Η ενέργεια «System Definer» έχει επιλεγεί.

- Βήμα 5: Στο παράθυρο «Configuration» επιλέγεται η κατάλληλη βάση δεδομένων για την προσομοίωση (Εικόνα 101).



Εικόνα 101: Παράθυρο «Configuration» επιλογή βάσης δεδομένων και προσδιορισμός and define Elements, Phases, Phase Constitution and Components in the respective tabs.

- Βήμα 6: Στην καρτέλα «Elements» επιλέγονται τα στοιχεία που πρέπει να συμπεριληφθούν στην προσομοίωση, στις καρτέλες «Phases» και «Phase Constitution» δεν επιλέγονται οι φάσεις που θέλουμε να αποκλίσουμε από την προσομοίωση.
- Βήμα 7: Στο παράθυρο «Project» επιλέγεται η ενέργεια «Equilibrium Calculator». Στο παράθυρο «Configuration», οι συνθήκες της προσομοίωσης ορίζονται στην καρτέλα «Conditions», οι εξισώσεις που πρέπει να υπολογιστούν κατά τη διάρκεια της ισορροπίας ορίζονται στην καρτέλα «Functions» και οι παράμετροι της προσομοίωσης ορίζονται στην καρτέλα «Options» (Εικόνα 102).

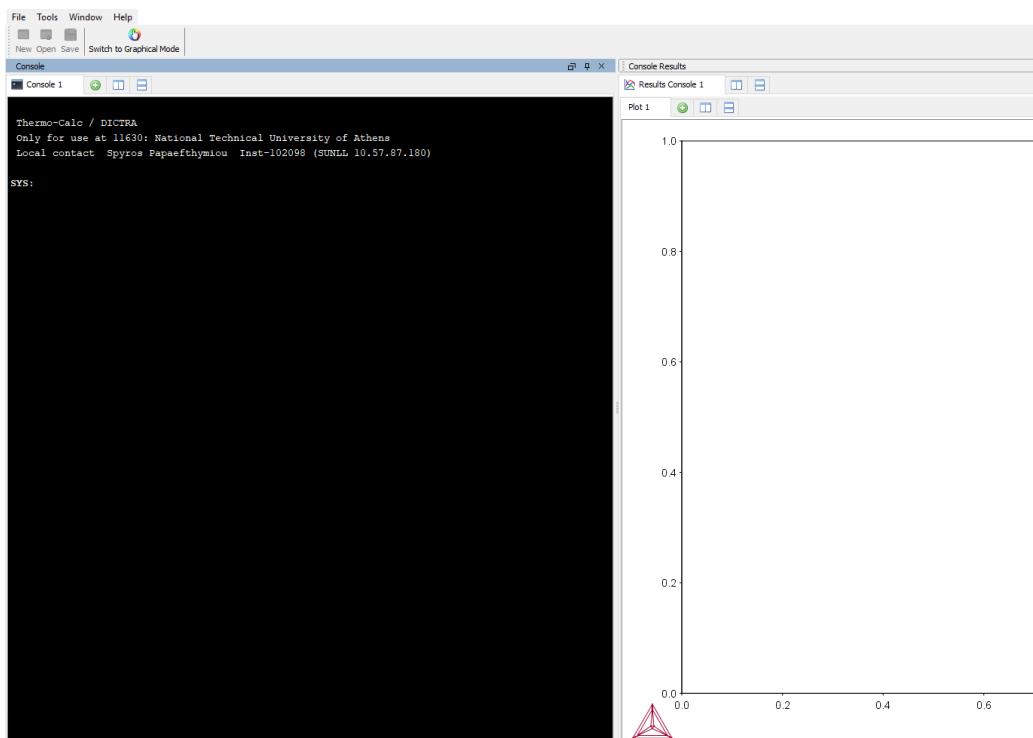


Εικόνα 102: Διάταξη παραθύρου «Equilibrium Calculator».

- Βήμα 8: Στο παράθυρο «Project» επιλέγεται είτε η ενέργεια «Plot Renderer» είτε «Table Renderer». Σε αυτό το παράθυρο ορίζεται η απεικόνιση των αποτελεσμάτων και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο παράθυρο «Results» σε μορφή πίνακα ή διαγράμματος.
- Βήμα 9: Πάτημα δεξί κλικ στο παράθυρο «Results» και επιλογή «Save» για αποθήκευση των αποτελεσμάτων.
- Βήμα 10: Αποθήκευση του «Project» πατώντας το κουμπί «Save».

## Διάταξη Προσομοίωσης στο Console Mode

Στο περιβάλλον «Console Mode» χρησιμοποιούνται εντολές προκειμένου να προσδιορίσουν το σύστημα. Ο Πίνακας 18 δείχνει τις εντολές και σε ποιες ενέργειες αντιστοιχούν στο περιβάλλον «Graphical Mode». Για να γίνεται εναλλαγή μεταξύ των ενοτήτων χρησιμοποιείται η εντολή «GOTO\_MODULE».



Εικόνα 103: Αρχικό παράθυρο του περιβάλλοντος Console Mode στο Thermo-Calc.

Πίνακας 18: Summary of the commands used in Console Mode that correspond to activities in Graphical Mode

Graphical Mode	Console Mode
System Definer - Databases	“SWITCH_DATABASE”, “APPEND_DATABASE”, “DATABASE_INFORMATION”, “LIST_DATABASE”, “GET_DATA”
System Definer - Elements	“DEFINE_SYSTEM”, “DEFINE_MATERIAL”, “DEFINE_ELEMENTS”
System Definer - Species	“DEFINE_SPECIES”
System Definer - Phases	“REJECT_PHASES”,

Equilibrium Calculator	"RESTORE_PHASES" "SET_CONDITION", "SET_NUMARICAL_LIMITS", "SET_REFERENCE_STATE", "LIST_SYMBOL", "LIST_STATUS", "LIST_EQUILIBRIUM", "LIST_CONDITIONS",
Equilibrium Calculator – Single Equilibrium	"COMPUTE_EQUILIBRIUM", POLY_3
Equilibrium Calculator – Property Diagram and Phase Diagram	"STEP_AND_MAP"
Binary Diagram	BIN
Ternary Diagram	TERN
Diffusion Simulation	DICTRA
Plot Renderer	"POST_PROCESSOR", "SET_DIAGRAM_AXIS", "SET_PLOT_CONDITION", "SET_REFERENCE_STATE", "SET_SCALING_STATUS", "SET_LABEL_CURVE_OPTION", "ENTER_SYMBOL", "PLOT_DIAGRAM"

### Διάταξη προσομοίωσης στο DICTRA στο Console Mode

Η ακολουθία των ενοτήτων που ακολουθούνται για να στηθεί η προσομοίωση στο DICTRA είναι η ακόλουθη:

- Ορισμός συστήματος και θερμοδυναμικής και κινητικής βάσης δεδομένων.
- Ορισμός συνθηκών (π.χ. θερμοκρασία, T, και πίεση, P).
- Ορισμός περιοχής(ων).
- Ορισμός πλέγματος στην(ις) περιοχή(ές).
- Ορισμός φάσης(εων) στη(ις) περιοχή(ές).
- Ορισμός χημικής(ων) σύστασης(εων) της(ων) φάσης(εων).
- Ορισμός γεωμετρίας συστήματος. Ως προεπιλογή, η γεωμετρία είναι επίπεδη (0). Άλλες διαθέσιμες επιλογές είναι κυλινδρική (1) και σφαιρική (2).

Προσομοίωση των μετασχηματισμών φάσης και της εξέλιξης της μικροδομής σε υποευθηκτοειδείς χάλυβες κατά τη διάρκεια ραγδαίων θερμικών κατεργασιών

---

- Ορισμός ορίων συνθηκών. Ως προεπιλογή τα όρια θεωρούνται κλειστά.
- Ορισμός χρόνου προσομοίωσης.
- Εκτέλεση της προσομοίωσης

Ένα τυπικό παράδειγμα διαλυτοποίησης σωματιδίου δίνεται παρακάτω:

SYS:GOTO\_MODULE

MODULE NAME:DATA

THERMODYNAMIC DATABASE module

Current database: Steels/Fe-Alloys v8.0

VA DEFINED

L12\_FCC            B2\_BCC            B2\_VACANCY

HIGH\_SIGMA        DICTRA\_FCC\_A1 REJECTED

TDB\_TCFE8:DEFINE\_SYSTEM

ELEMENTS:FE, C, CR, MO, MN

FE            C            CR

MO            MN DEFINED

TDB\_TCFE8:REJ PH\* ALL

GAS:G            LIQUID:L            BCC\_A2

FCC\_A1            HCP\_A3            DIAMOND\_FCC\_A4

GRAPHITE        CEMENTITE        M23C6

M7C3            M6C            M5C2

M3C2            MC\_ETA            MC\_SHP

KSI\_CARBIDE        A1\_KAPPA            KAPPA

Z\_PHASE            FE4N\_LP1            FECN\_CHI

SIGMA            MU\_PHASE            P\_PHASE  
R\_PHASE            CHI\_A12            LAVES\_PHASE\_C14  
G\_PHASE            CR3SI            CRZN17  
CUZN\_EPSILON            AL5FE4 REJECTED

TDB\_TCFE8:RES PH BCC CEMENTITE

BCC\_A2            CEMENTITE RESTORED

TDB\_TCFE8:GET\_DATA

REINITIATING GES5 .....

ELEMENTS .....

SPECIES .....

PHASES .....

PARAMETERS ...

FUNCTIONS ....

List of references for assessed data

-OK-

TDB\_TCFE8:APPEND\_DATABASE

Use one of these databases

TCFE8 = Steels/Fe-Alloys v8.0

TCAL4 = Al-Alloys v4.0

PURE5 = SGTE Unary (Pure Elements) TDB v5.1

ALDEMO = Aluminum Demo Database

FEDEMO = Iron Demo Database

SLDEMO = Solder Demo Database



OXDEMO = Oxide Demo Database

SUBDEMO = Substance Demo Database

PAQ2 = Public Aqueous Soln (SIT) TDB v2.4

PG35 = G35 Binary Semi-Conductors TDB v1.2

MOBFE3 = Steels/Fe-Alloys Mobility v3.0

MOBAL3 = Al-Alloys Mobility v3.0

MFEDEMO = Fe-Alloys Mobility demo database

USER = User defined Database

DATABASE NAME /TCFE8/:MOBFE3

Current database: Steels/Fe-Alloys Mobility v3.0

VA DEFINED

APP:DEFINE\_SYSTEM

ELEMENTS:FE, C, CR, MO, MN

FE            C            CR

MO            MN DEFINED

APP:REJ PH\* ALL

BCC\_A2            CEMENTITE            FCC\_A1

FE4N\_LP1            HCP\_A3            LIQUID:L

REJECTED

APP:RES PH BCC CEMENTITE

BCC\_A2            CEMENTITE RESTORED

APP:GET\_DATA

ELEMENTS .....

SPECIES .....

PHASES .....

PARAMETERS ...

FUNCTIONS ....

List of references for assessed data

-OK-

APP:BACK

SYS:GOTO\_MODULE

MODULE NAME: DICTRA\_MONITOR

NO TIME STEP DEFINED

DIC>SET\_CONDITION

GLOBAL OR BOUNDARY CONDITION /GLOBAL/:GLOBAL

VARIABLE :T

LOW TIME LIMIT /0/:0

T(TIME,X)=905.826+727.04\*TIME;

HIGH TIME LIMIT /\*/\*:

ANY MORE RANGES /N/:N

DIC>ENTER\_REGION

REGION NAME :CARBIDE

DIC>ENTER\_REGION

REGION NAME :FERRITE

ATTACH TO REGION NAMED /CARBIDE/:

ATTACHED TO THE RIGHT OF CARBIDE /YES/:

DIC>ENTER\_GRID\_COORDINATES

REGION NAME : /CARBIDE/:CARBIDE

WIDTH OF REGION /1/:4.989E-9

TYPE /LINEAR/:LINEAR

NUMBER OF POINTS /50/:32

DIC>ENTER\_GRID\_COORDINATES

REGION NAME : /FERRITE/:FERRITE

WIDTH OF REGION /1/:8.17525E-9

TYPE /LINEAR/:LINEAR

NUMBER OF POINTS /50/:32

DIC>ENTER\_PHASE\_IN\_REGION

ACTIVE OR INACTIVE PHASE /ACTIVE/:ACTIVE

REGION NAME : /CARBIDE/:CARBIDE

PHASE TYPE /MATRIX/:MATRIX

PHASE NAME: /NONE/:CEMENTITE

DIC>ENTER\_PHASE\_IN\_REGION

ACTIVE OR INACTIVE PHASE /ACTIVE/:ACTIVE

REGION NAME : /FERRITE/:FERRITE

PHASE TYPE /MATRIX/:MATRIX

PHASE NAME: /NONE/:BCC

DIC>ENTER\_COMPOSITION

REGION NAME : /CARBIDE/:CARBIDE

PHASE NAME: /CEMENTITE/:CEMENTITE

COMPOSITION TYPE /MOLE\_FRACTION/:WEIGHT\_FRACTION

PROFILE FOR /CR/:CR

TYPE /LINEAR/:LINEAR

VALUE OF FIRST POINT :1.154E-1

VALUE OF LAST POINT : /0.1154/:

PROFILE FOR /MN/:MN

TYPE /LINEAR/:LINEAR

VALUE OF FIRST POINT :7.586E-2

VALUE OF LAST POINT : /7.586E-2/:

PROFILE FOR /MO/:MO

TYPE /LINEAR/:LINEAR

VALUE OF FIRST POINT :5.480E-3

VALUE OF LAST POINT : /5.48E-3/:

DIC>ENTER\_COMPOSITION

REGION NAME : /FERRITE/:FERRITE

PHASE NAME: /BCC\_A2/:BCC\_A2

DEPENDENT COMPONENT ? /MO/:FE

COMPOSITION TYPE /MOLE\_FRACTION/:WEIGHT\_FRACTION

PROFILE FOR /C/:C

TYPE /LINEAR/:LINEAR

VALUE OF FIRST POINT :3.823E-5

VALUE OF LAST POINT : /3.823E-5/:

PROFILE FOR /CR/:CR

TYPE /LINEAR/:LINEAR

VALUE OF FIRST POINT :2.168E-3

VALUE OF LAST POINT : /2.168E-3/:

PROFILE FOR /MN/:MN

TYPE /LINEAR/:LINEAR

VALUE OF FIRST POINT :5.383E-3

VALUE OF LAST POINT : /5.383E-3/:

PROFILE FOR /MO/:MO

TYPE /LINEAR/:LINEAR

VALUE OF FIRST POINT :9.927E-4

VALUE OF LAST POINT : /9.927E-4/:

DIC>ENTER\_GEO

GEOMETRICAL EXPONENT /0/:2

DIC>SET\_SIMULATION\_TIME

END TIME FOR INTEGRATION /.1/:0.131

AUTOMATIC TIMESTEP CONTROL /YES/:

MAX TIMESTEP DURING INTEGRATION /.0131/:

INITIAL TIMESTEP : /1E-07/:

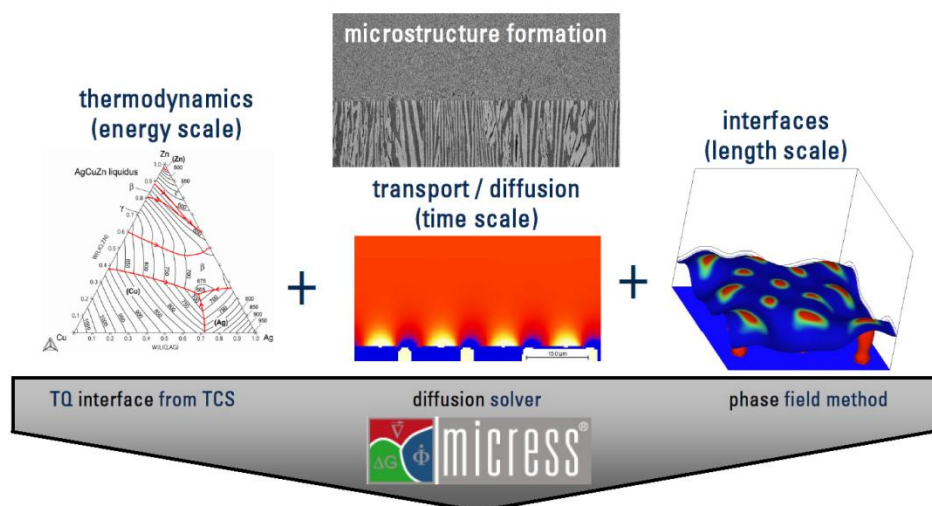
SMALLEST ACCEPTABLE TIMESTEP : /1E-07/:

DIC>SAVE\_WORKSPACES

DIC>SET\_INTERACTIVE

DIC>SIMULATE\_REACTION

Το πρόγραμμα MICRESS<sup>®</sup> είναι ένα υπολογιστικό πακέτο που χρησιμοποιείται για υπολογισμό της μικροδομής που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια μετασχηματισμών φάσεων ως προς τον χρόνο και την απόσταση κυρίως σε μεταλλουργικά συστήματα. Το πρόγραμμα MICRESS<sup>®</sup> στηρίζεται στο μοντέλο «phase – field» για πολύπλοκα συστήματα και επιτρέπει τον έλεγχο συστημάτων πολυπαραμετρικών συστημάτων όσον αφορά σε φάσεις, κόκκους και κραματικά στοιχεία σε προβλήματα στερεοποίησης, μεγέθυνσης κόκκων, ανακρυστάλλωσης και μετασχηματισμούς φάσης σε στερεά κατάσταση. Η εξέλιξη της μικροδομής ελέγχεται από τη θερμοδυναμική ωθούσα δύναμη, διάχυση και διεπιφανειακή ενέργεια. Τα απαιτούμενα θερμοδυναμικά δεδομένα λαμβάνονται είτε από γραμμική προσέγγιση διαγραμμάτων φάσεων είτε από θερμοδυναμικά δεδομένα που προέρχονται από θερμοδυναμικές βάσεις του Thermo – Calc<sup>®</sup>. Προσομοιώσεις 2D και 3D μπορούν να πραγματοποιηθούν και το μέγεθος του τόπου της προσομοίωσης, αριθμός κόκκων, φάσεων και κραματικών στοιχείων περιορίζονται μόνο από το μέγεθος της μνήμης και της CPU. Η διαμοίραση της προσομοίωσης σε παράλληλους πυρήνες είναι δυνατή για προβλήματα διάχυσης, μηχανικά και ροής. Η Εικόνα 104 συνοψίζει τους μηχανισμούς που λαμβάνει υπόψη το πρόγραμμα MICRESS<sup>®</sup> για την επίλυση προβλημάτων.



Εικόνα 104: Σχηματική αναπαράσταση των μηχανισμών που λαμβάνει υπόψη το MICRESS<sup>®</sup> για την επίλυση προβλημάτων [198].

Για να τρέξει το πρόγραμμα MICRESS<sup>®</sup> χρειάζεται ένα αρχείο (driving file) με τα δεδομένα εισόδου σε μορφή .txt ή .dri. Οι τιμές για τις παραμέτρους της θερμοδυναμικής και της κινητικής είτε αναγράφονται στο αρχείο είτε εισάγονται ως

Προσομοίωση των μετασχηματισμών φάσης και της εξέλιξης της μικροδομής σε υποευθηκτοειδείς χάλυβες κατά τη διάρκεια ραγδαίων θερμικών κατεργασιών

αρχείο .GES5 το οποίο δημιουργείται από το Thermo – Calc<sup>®</sup> στο Console mode όπως δίνεται παρακάτω (Εικόνα 105).

```
@@ lets see what we are doing:
set-echo
@@select thermodynamic database
go dat
@@for example TCFE6 iron and steel database
sw TCFE6
@@define elements in alloy systems
d-sys fe c mn
@@list the system
l-sy CONSTITUENT
l-sy phases
@@define phases of interest
@@first reject all phases
rej phases *
@@then restore phases of interest for diffusion
@@(and modelled in database!)e.g. fcc and bcc:
rest phases fcc bcc
@@get defined/appended system into Ges Workspace
get
@@ goto Gibbs Workspace
go gibbs
@@ save Gibbs Workspace to file (here: FeCMn.ges)
save FeCMn
```

Εικόνα 105: Λεπτομερής καταγραφή της διάταξης των εντολών που χρησιμοποιούνται για να δημιουργηθεί ένα αρχείο .GES5. Ότι αναγράφεται με @@ είναι σχόλιο, το πρόγραμμα δεν το αναγνωρίζει ως εντολή.

Ένα τυπικό παράδειγμα αρχείου .dri δίνεται παρακάτω:

```
#
# Language settings
# =====
# Please select a language: 'English', 'Deutsch' or 'Francais'
#
English
#
# Flags and settings
# =====
#
# Geometry
# -----
# Grid size?
# (for 2D calculations: AnzY=1, for 1D calculations: AnzX=1, AnzY=1)
# AnzX:
5000
# AnzY:
1
# AnzZ:
2500
# Cell dimension (grid spacing in micrometers):
1.00000
#
```

- Ρυθμίσεις Γλώσσας
- Προσδιορισμός τύπου προσομοίωσης

Το Micress<sup>®</sup> χρησιμοποιεί τη μέθοδο Euler (explicit) για τη μέθοδο phase – field και την εξίσωση της διάχυσης.

Μπορεί να γίνει επιλογή μεταξύ 2D και 3D χώρου προσομοίωσης.

## Προσομοίωση των μετασχηματισμών φάσης και της εξέλιξης της μικροδομής σε υποευθηκτοειδείς χάλυβες κατά τη διάρκεια ραγδαίων θερμικών κατεργασιών

```
# Flags
#-----
# Type of coupling?
# Options: phase concentration temperature temp_cyl_coord
# [stress] [stress_coupled] [flow]
phase
# Type of potential?
# Options: double_obstacle double_well
double_obstacle
# Enable averaging of the driving force along the normal to the interface?
# Options: averaging no_averaging
no_averaging
#
# Phase field data structure
#-----
# Coefficient for initial dimension of field iFace
# [minimum usage] [target usage]
0.25
# Coefficient for initial dimension of field nTupel
# [minimum usage] [target usage]
0.05
```

```
#
# Restart options
#=====
# Restart using old results?
# Options: new restart
new
#
# Name of output files
#=====
# Name of result files?
Results\Grain_Growth_0250
# Overwrite files with the same name?
# Options: overwrite write_protected append
overwrite
#
#
# The data compression is done with 'zlib' (cf. http://www.zlib.net/).
# The routine for appending is loosely derived from the 'gzappend.c' example.
#
```

```
#
# Selection of the outputs
#=====
# Restart data output? ('rest')
# Options: out_restart no_out_restart [wallclock time, h.]
out_restart
# Grain number output? ('korn')
# Options: out_grains no_out_grains
no_out_grains
# Phase number output? ('phas')
# Options: out_phases no_out_phases [no_interfaces]
out_phases
# Fraction output? ('frac')
# Options: out_fraction no_out_fraction [phase number]
no_out_fraction
# Average fraction table? ('TabF')
# Options: tab_fractions no_tab_fractions [front_temperature]
no_tab_fractions
# Interface output? ('intf')
# Options: out_interface no_out_interface [sharp]
out_interface
```

### ➤ Τύπος της σύζευξης

*Phase coupling*: για καθαρά μέταλλα.

*Concentration coupling*: για περισσότερες φάσεις και στοιχεία.

*Temperature coupling*: για μοντέλο *phase - field* με θερμοκρασιακό προφίλ

### ➤ Τύπος του δυναμικού

Τύπος δυναμικού για την περιγραφή της ελεύθερης ενέργειας στη διαχεόμενη διεπιφάνεια.

- *double\_obstacle*: υπολογίζει πιο γρήγορα.
- *double\_well*: μοντέλο Ginzburg - Landau.

### ➤ Δεδομένα για την δομή του *phase - field* μοντέλου

*iFace* και *nTupel* αποθηκεύουν δεδομένα που συνδέονται με σημεία της διεπιφάνειας.

### ➤ Επιλογή για επανεκκίνηση

Έναρξης νέας προσομοίωσης → *new*

Συνέχεια προηγούμενης προσομοίωσης → *restart*

### ➤ Επιλογή των δεδομένων εξόδου



```
#
# Time input data
# =====
# Finish input of output times (in seconds) with 'end_of_simulation'
# 'regularly-spaced' outputs can be set with 'linear_step'
# or 'logarithmic_step' and then specifying the increment
# and end value
0.1
1
2
5
10
20
linear_step 020.00 1500.0
end_of_simulation
# Time-step?
# Options: (real) automatic [0<factor_1<=1] [0<=factor_2] [max.] [min.]
# (Fix time steps: just input the value)
automatic
# Coefficient for phase-field criterion 1.00
# Number of iterations for initialisation?
10
#
```

➤ Δεδομένα εισόδου για τον χρόνο

```
#
# Phase data
# =====
# Number of distinct solid phases?
1
#
# Data for phase 1:
# -----
# Simulation of recrystallisation in phase 1 ?
# Options: recrystall no_recrySTALL
no_recrySTALL
# Is phase 1 anisotrop?
# Options: isotropic anisotropic faceted
isotropic
# Should grains of phase 1 be reduced to categories?
# Options: categorize no_categorize
no_categorize
#
```

➤ Δεδομένα για τις φάσεις

Προσδιορισμός του αριθμού των φάσεων.

Για κάθε φάση ορίζεται αν πρέπει να ληφθεί υπόψη η ανακρυστάλλωση.

Ανισοτροπία στον προσανατολισμό

- Κυβική κρυσταλλική συμμετρία
- Εξαγωνική κρυσταλλική συμμετρία

Faceted orientation: προσδιορισμός του προσανατολισμού κάθε πλευράς του κρυσταλλικού συστήματος.

Grain categorization: ορισμός κόκκων με ίδιες ιδιότητες για κάθε φάση, με αυτό τον τρόπο επιταχύνεται ο υπολογισμός

## Προσομοίωση των μετασχηματισμών φάσης και της εξέλιξης της μικροδομής σε υποευθηκτοειδείς χάλυβες κατά τη διάρκεια ραγδαίων θερμικών κατεργασιών

```
# Grain input
# =====
# Type of grain positioning?
# Options: deterministic random from_file
deterministic
# NB: the origin of coordinate system is the bottom left-hand corner,
# all points within the simulation domain having positive coordinates.
# Number of grains at the beginning?
1
# Input data for grain number 1:
# Geometry?
# Options: round rectangular elliptic
round
# Center x,z coordinates [micrometers], grain number 1?
0.500000
0.500000
# Grain radius? [micrometers]
0.00000
# Shall grain 1 be stabilized or shall
# an analytical curvature description be applied?
# Options: stabilisation analytical_curvature
stabilisation
# Voronoi criterion?
# Options: voronoi no_voronoi
no_voronoi
#
# Phase number? (integer)
1
# Rotation angle? [Degree]
+0.0000
#
```

```
# Data for further nucleation
# =====
# Enable further nucleation?
# Options: nucleation no_nucleation
nucleation
# Additional output for nucleation?
# Options: out_nucleation no_out_nucleation
out_nucleation
#
# Data for further nucleation
# -----
# Number of types of seeds?
4
```

```
# Input for seed type 1:
# -----
# Type of 'position' of the seeds?
# Options: interface triple bulk region [restrictive]
interface
# Phase of new grains?
3
# Reference phase?
0
# Substrate phase?
( for taking into account curvature undercooling, set to 0 to disable)
1
```

### ➤ Δεδομένα για τους κόκκους

Προσδιορισμός των συντεταγμένων των κόκκων

Η μικροδομή ορίζεται ως πλέγμα Voronoi ή εισάγεται στο σύστημα ως αρχείο ASCII από οπτική μικροσκοπία.

### ➤ Δεδομένα για πυρηνοποίηση

Ενεργοποίηση/Απενεργοποίηση πυρηνοποίησης

Ενεργοποίηση εξαγωγής δεδομένων σε κάθε χρονική στιγμή που γίνεται πυρηνοποίηση.

Ορισμός του αριθμού των φύτρων.

Ορισμός θέσεων πυρηνοποίησης.

Ορισμός φάσης του πυρήνα και της μητρικής φάσης.

```
# Which nucleation model shall be used?
# Options: seed_undercooling seed_density
seed_undercooling
# min. undercooling [K] (>0)?
10
# Grain radius [micrometers]?
0.5
# Choice of growth mode:
# Options: stabilisation analytical_curvature
analytical_curvature
# Determination of nuclei orientations?
# Options: random fix fix_direction parent_relation
random
# Shield effect:
# Shield time [s] ?
0.5
# Shield distance [micrometers] ?
1.00
# Nucleation range
# min. nucleation temperature for seed type 1
0.
# max. nucleation temperature for seed type 1
2000.
# Shall random noise be applied?
# Options: nucleation_noise no_nucleation_noise
nucleation_noise
# Factor for random noise?
# (applied as DeltaT -> (1+Factor*(RAND-1/2))*DeltaT)
0.1
```

Επιλογή μοντέλου πυρηνοποίησης

Ορισμός υπόψυξης

Ορισμός κρίσιμης ακτίνας φύτρου

Ορισμός προσανατολισμού του φύτρου

Ορισμός «ασπίδας»: χρόνος και απόστασης που δεν εμφανίζονται φύτρα γύρω από τον κόκκο.

Ορισμός εύρους θερμοκρασιών που σχηματίζονται τα φύτρα.

Ορισμός παραμέτρου «noise» για την υπόψυξη.

```
#
# Phase interaction data
# =====
#
# Data for phase interaction 0 / 1:
# -----
# Simulation of interaction between phase 0 and 1 ?
# Options: phase_interaction no_phase_interaction
no_phase_interaction
#
# Data for phase interaction 1 / 1:
# -----
# Simulation of interaction between phase 1 and 1 ?
# Options: phase_interaction no_phase_interaction
phase_interaction
# Type of surface energy definition between phases 1 and 1?
# Options: constant temp_dependent
constant
# Surface energy between phases 1 and 1? [J/cm**2]
1.00000E-03
# Type of mobility definition between phases 1 and 1?
# Options: constant temp_dependent sd_kth
constant
# Kinetic coefficient mu between phases 1 and 1? [cm**4/(Js)]
1.00000E-04
# Which interaction model for interface between
# phase 1 and phase 1?
# Options: standard particle_pinning solute_drag
standard
#
```

➤ Δεδομένα αλληλεπίδρασης μεταξύ των φάσεων

Προσδιορισμός της αλληλεπίδρασης μεταξύ των φάσεων

Ορισμός ιδιοτήτων των διεπιφανειών:

- Κινητική κόκκου/φάσεων
- Διεπιφανειακή ενέργεια
- Μοντέλα solute drag, pinning για την κινητική

## Προσομοίωση των μετασχηματισμών φάσης και της εξέλιξης της μικροδομής σε υποευθηκτοειδείς χάλυβες κατά τη διάρκεια ραγδαίων θερμικών κατεργασιών

```
# Concentration data
# =====
# Number of dissolved constituents? (int)
1
# Type of concentration?
# Options: atom_percent (at%) weight_percent (wt%)
atom_percent
#
# Options: diff no_diff infinite multi database_global database_local
# [+b] for grain-boundary diffusion
# ('multi' can be followed by a string of 'n', 'd', 'g', or 'l',
# to describe each contribution: respectively no diffusion,
# user-defined diffusion coefficient, and 'global' or 'local'
# value from database, the default is global values from database)
# How shall diffusion of component 1 in phase 0 be solved?
diff
# Diff.-coefficient:
# Prefactor? (real) [cm**2/s]
2.00000E-04
# Activation energy? (real) [J/mol]
0.0000
# How shall diffusion of component 1 in phase 1 be solved?
diff
# Diff.-coefficient:
# Prefactor? (real) [cm**2/s]
1.00000E-08
# Activation energy? (real) [J/mol]
0.0000
#
```

### ➤ Δεδομένα χημικής σύστασης

Ορίζεται η χημική σύσταση σε κάθε φάση

Ο χρήστης μπορεί να ορίσει χειροκίνητα τις παραμέτρους της διάχυσης στη μήτρα που χρησιμοποιούνται στη προσομοίωση.

Η επιλογή άπειρης διάχυσης είναι δυνατή

Οι συντελεστές διάχυσης μπορούν να προσδιοριστούν από το Thermo – Calc®

```
# Phase diagram - input data
# =====
# Equilibrium temperature (real) [K] between 0 and 1
1002.5000
# Entropy of fusion between phase 0 and 1 ? (real) [J/(cm**3 K)]
1.000000000
# List of phases and components which are stoichiometric:
# phase and component(s) numbers
# List of concentration limits: <Limits>, phase number and component number
# End with 'no_more_stoichio' or 'no_stoichio'
no_stoichio
# Is a thermodynamic database to be used?
# Options: database no_database
no_database
#
# Input of the phase diagram of phase 1 and phase 2:
# -----
# Temperature of reference point? [K]
1149.9000
# Entropy of fusion between phase 1 and 2 ? [J/(cm**3 K)]
0.14900
# Input of the concentrations at reference point
# Concentration of component 1 in phase 1 ? [wt%]
0.32000E-02
# dissolved concentration in phase 2 ? [wt%]
0.15811E-03
# Concentration of component 2 in phase 1 ? [wt%]
0.17399
```

### ➤ Δεδομένα διαγράμματος φάσεων

Ορισμός θερμοκρασίας ισορροπίας

Ορισμός εντροπίας

Είναι δυνατή η σύζευξη με θερμοδυναμική βάση (.GES5) ή εισαγωγή δεδομένων από γραμμικά διαγράμματα φάσεων

Προσδιορισμός χειροκίνητα των διαστημάτων που γίνεται ανανέωση των θερμοδυναμικών δεδομένων.

```
# Phase diagram - input data
# =====
# Is a thermodynamic database to be used?
# Options: database no_database
database
# Name of Thermo-Calc *.GES5 file without extension?
/usr/people/berndb/thermocalc/data/MgAlZn
```

Ενεργοποίηση/Απενεργοποίηση σύζευξης με Thermo – Calc®

Όνομα αρχείου .GES5

```
# The database contains the following components:
# AL
# MG
# ZN
# Specify relation between component indices Micress ->
TC!
...
# The database contains 4 phases:
# ALMG_GAMMA
# HCP
# LIQUID
# PHI
# Specify relation between phase indices Micress -> TC!
```

Στοιχεία της βάσης δεδομένων

Φάσεις της βάσης δεδομένων

```
# The main component has in MICRESS the index 0
# Thermo-Calc index of (MICRESS) component 0?
2
# Thermo-Calc index of (MICRESS) component 1?
1
# Thermo-Calc index of (MICRESS) component 2?
3
...
# The matrix phase has in MICRESS the index 0
# Thermo-Calc index of the (MICRESS) phase 0?
3
# Thermo-Calc index of the (MICRESS) phase 1?
2
# Thermo-Calc index of the (MICRESS) phase 2?
1
# Thermo-Calc index of the (MICRESS) phase 3?
4
```

Ορισμός στοιχείων από την βάση δεδομένων στο MICRESS®

Ορισμός φάσεων από την βάση δεδομένων στο MICRESS®

```
# Initial concentrations
# =====
# How shall initial concentrations be set?
# Options: input equilibrium from_file [phase number]
equilibrium
# Initial concentration of component 1 (C) in phase 0 (LIQUID) ? [at%]
1.0000
# Initial concentration of component 2 (MN) in phase 0 (LIQUID) ? [at%]
1.0000
# 1D far-field diffusion approximation was set.
# From which distance from the front should the diffusion be
# solved as 1D? [micrometers]
200.00000
# This distance is equivalent to 200 cells.
# How shall concentration of 1D extension for component 1 be set?
# Options: constant from_file
constant
# How shall concentration of 1D extension for component 2 be set?
# Options: constant from_file
constant
```

➤ Αρχική σύσταση

- Η αρχική σύσταση μπορεί να οριστεί ξεχωριστά για κάθε φάση.
- Μπορεί να οριστεί ξεχωριστά για μία φάση και η χημική σύσταση στη θερμοδυναμική ισορροπία να οριστεί για τις υπόλοιπες φάσεις.
- Μπορεί να εισαχθεί από αρχείο.

```
#
# Parameters for latent heat and 1D temperature field
# =====
# Simulate release of latent heat?
# Options: lat_heat lat_heat_3d [matrix phase] no_lat_heat
no_lat_heat
#
```

➤ Παράμετροι λανθάνουσας θερμότητας

Η ποσότητα της ενέργειας που απελευθερώνεται ή απορροφάται κατά τη διάρκεια ενός μετασχηματισμού εκφράζεται ως λανθάνουσα θερμότητα.

```
#
# Boundary conditions
# =====
# Type of temperature trend?
# Options: linear sinus
linear
# Number of connecting points? (integer)
0
# Initial temperature at the bottom? (real) [K]
1000.000
# Temperature gradient in z-direction? [K/cm]
0.0000000E+00
# Cooling rate? [K/s]
0.0000000E+00
# Moving-frame system in z-direction?
# Options: moving_frame no_moving_frame
no_moving_frame
#
# Boundary conditions for phase field in each direction
# Options: i (insulation) s (symmetric) p (periodic/wrap-around)
# g (gradient) f (fixed)
# Sequence: E W (N S, if 3D) B T borders
pppp
# Unit-cell model symmetric with respect to the x/y diagonal plane?
# Options: unit_cell_symm no_unit_cell_symm
no_unit_cell_symm
```

```
#
# Other numerical parameters
# =====
# Phase minimum?
1.00E-05
# Interface thickness (in cells)?
5.00
#
```

➤ Οριακές συνθήκες

Οι συνθήκες του MICRESS®:

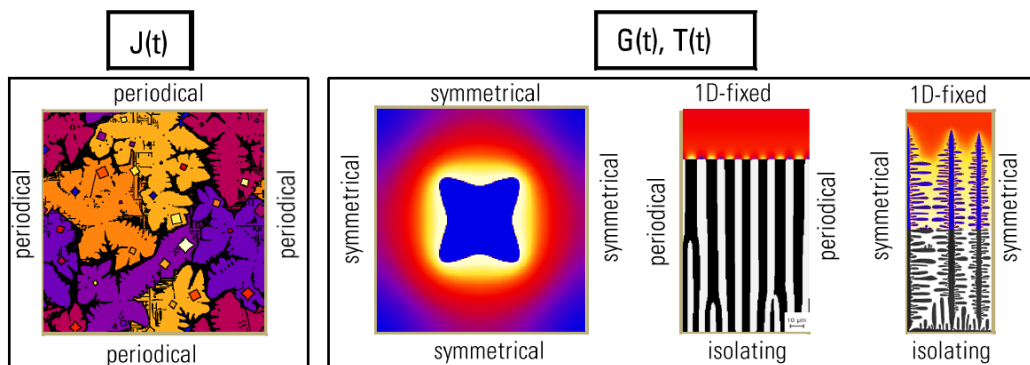
- Gradient
- Insulation
- Symmetric
- Periodic
- Fixed

Στην Εικόνα 106 απεικονίζονται οι διαφορές των οριακών συνθηκών.

Οι οριακές συνθήκες συνδέονται με την θερμική κατεργασία, συγκέντρωση των φάσεων.

➤ Λοιπές παράμετροι

*Phase minimum*: το όριο απόκλισης της παραμέτρου *phase – field* κάτω από την οποία ένα κελί δεν θεωρείται ότι είναι στη διεπιφάνεια αλλά μέσα σε μία φάση (στερεή ή υγρή)



Εικόνα 106: Γραφική αναπαράσταση των οριακών συνθηκών [198].

## VI. Βιβλιογραφία

- [1] M. Goune, F. Danoix, J. Agren, Y. Brechet, C. Hutchinson, M. Militzer, G. Purdy, S. v. d. Zwaag και H. Zurob, «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*, τόμ. 92, pp. 1-38, 2015.
- [2] C. M. Tamarelli, The Evolving Use of Advanced high Strength Steels for Automotive Applications, [www.autosteel.org](http://www.autosteel.org), 2011.
- [3] T. Lolla, B. Alexandrov, S. Babu και G. Cola, «Towards understanding the microstructure development during flash heating and cooling of steels,» Berlin, Germany, 2009.
- [4] W. Kaluba, R. Taillard και J. Foct, «The bainitic mechanism of austenite formation during rapid heating,» *Acta Materialia*, τόμ. 46, αρ. 16, pp. 5917-5927, 1998.
- [5] Y. Liu, L. Zhang, F. Sommer και E. J. Mittemeijer, «Kinetics of Martensite formation in Substitutional Fe-Al Alloys: Dilatometric Analysis,» *Metallurgical and Materials Transactions A*, τόμ. 44, pp. 1430-1440, 2013.
- [6] Z.-K. Liu και J. Agren, «Morphology of Cementite Decomposition in an Fe-Cr-C Alloy,» τόμ. 22, 1991.
- [7] F. C. Castro, I. Sabirov, C. Goulas, J. Sietsma, A. Monsalve και R. H. Petrov, «Austenite formation in 0.2% C and 0.45% C steels under conventional and ultrafast heating,» *Materials and Design*, τόμ. 116, p. 448–460, 2017.
- [8] D. D. Knijf, A. Puype, C. Föjer και R. Petrov, «The influence of ultra-fast annealing prior to quenching and partitioning on the microstructure and mechanical properties,» 2015.

- [9] F. C. Cerda, L. Kestens, A. Monsalve και R. H. Petrov, «The Effect of Ultrafast Heating in Cold-Rolled Low Carbon Steel: Recrystallization and Texture Evolution,» *Metals*, τόμ. 6, αρ. 288, pp. 1-14, 2016.
- [10] F. M. C. Cerda, B. Schulz, S. Papaefthymiou, A. Artigas, A. Monsalve και R. H. Petrov, «The Effect of Ultrafast Heating on Cold-Rolled Low Carbon Steel: Formation and Decomposition of Austenite,» *Metals*, τόμ. 6, αρ. 321, pp. 1-14, 2016.
- [11] F. C. Cerda, C. Goulas, I. Sabirov, S. Papaefthymiou, A. Monsalve και R. H. Petrov, «Microstructure, texture and mechanical properties in a low carbon steel after ultrafast heating,» *Materials Science & Engineering A*, αρ. 672, pp. 108-120, 2016.
- [12] A. Handbook, Carbon and Alloy Steels, ASM International, 1996.
- [13] Γ. Δ. Χρυσουλάκης και Δ. Ι. Παντελής, Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών, Παπασωτηρίου, 2008.
- [14] V.F.Zackay, E.R.Parker, D.Fahr και R.Bush, The enhancement of ductility in high strength steels, τόμ. 60, Transactions of the ASM, 1967.
- [15] G. Frommeyer και O. Grässel, High-strength and ultra-ductile FeMn (Al,Si) TRIP/TWIP light-weight steels for structural components in automotive engineering, τόμ. 122, Stahl und Eisen, 2002.
- [16] H. Bhadeshia, Bainite in Steels, IOM Communications, 2001.
- [17] D. Koistinen και R. Marburger, τόμ. 7, Acta Metallurgica.
- [18] F. G. Caballero, M. K. Miller, C. Garcia-Mateo και J. Cornide, «New experimental evidence of the diffusionless transformation nature of bainite,» *Journal of Alloys and Compounds*, τόμ. 577, αρ. Supplement 1, pp. S626-S630, 2013.



- [19] F. M. C. Cerda, *Third Generation Advanced High Strength Steels via Ultrafast Heating*, Ghent, Belgium: Ghent University, 2017.
- [20] J. Gary M. Cola, «Properties of bainite nucleated by water quenching in 80 ms,» σε *1st International Symposium on Steel Science*, Tokyo, Japan, 2007.
- [21] T. Lolla, G. Cola, B. Narayanan, B. Alexandrov και S. Babu, «Development of rapid heating and cooling (flash processing) process to produce advanced high strength steel microstructures,» *Materials Science and Technology*, τόμ. 27, αρ. 5, pp. 863-875, 2011.
- [22] A. Vieweg, G. Ressel, P. Prevedel, P. Raninger, M. Panzenblock, S. Marsoner και R. Ebner, «Induction hardening: Differences to a conventional heat treatment process and optimization of its parameters,» *International Conference on Materials, Processing and Product Engineering*, τόμ. 119, pp. 1-8, 2015.
- [23] A. Al-Obaidi, V. Kräusel και D. Landgrebe, «Induction Heating Validation of Dieless Single-Point Incremental Forming of AHSS,» *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, τόμ. 5, αρ. 1, pp. 1-10, 2017.
- [24] V. Jászfi, P. Prevedel, A. Eggbauer, Y. Godai, P. Raninger, D. Mevec, M. Panzenböck και R. Ebner, «Influence of the Parameters of Induction Heat Treatment on the Mechanical Properties of 50CrMo4,» *Journal of Heat Treatment and Materials*, τόμ. 74, αρ. 6, pp. 366-379, 2019.
- [25] A. Vieweg, G. Ressel, P. Prevedel, P. Raninger, M. Panzenbock, S. Marsoner και R. Ebner, «Induction hardening: Differences to a conventional heat treatment process and optimization of its parameters,» *Materials Science and Engineering*, τόμ. 119, pp. 1-8, 2016.
- [26] M. J. Holzweissig, J. Lackmann, S. Konrad, M. Schaper και T. Niendorf, «Influence of Short Austenitization Treatments on the Mechanical

- Properties of Low - Alloy Steels for Hot Forming Applications,» *Metallurgical and Materials Transactions A*, τόμ. 46A, pp. 3199-3207, 2015.
- [27] H. Järvinen, M. Isakov, T. Nyysönen, M. Järvenpää και P. Peura, «The effect of initial microstructure on the final properties of press hardened 22MnB5 steels,» *Materials Science & Engineering A*, τόμ. 676, p. 109–120, 2016.
- [28] X. Li, Y. Chang, C. Wang, P. Hu και H. Dong, «Comparison of the hot-stamped boron-alloyed steel and the warm-stamped medium-Mn steel on microstructure and mechanical properties,» *Materials Science & Engineering A*, τόμ. 679, p. 240–248, 2017.
- [29] K. Mori, P. Bariani, B.-A. Behrens, A. Brosius, S. Bruschi, T. Maeno, M. Merklein και J. Yanagimoto, «Hot stamping of ultra-high strength steel parts,» *CIRP Annals*, τόμ. 66, αρ. 2, pp. 755-777, 2017.
- [30] O. Grydin, A. Andreiev, M. J. Holzweißig, C. J. Rüsing, K. Duschik, Y. Frolov και M. Schaper, «Short Austenitization Treatment with Subsequent Press Hardening: Correlation Between Process Parameters, Microstructure and Mechanical Properties,» *Materials Science & Engineering A*, τόμ. 749, pp. 176-195, 2019.
- [31] K.-i. Sugimoto, T. Hojo και A. K. Srivastava, «Low and Medium Carbon Advanced High-Strength Forging Steels for Automotive Applications,» *Metals*, τόμ. 9, αρ. 1263, pp. 1-14, 2019.
- [32] P. Li, J. Li, Q. Meng, W. Hu και D. Xu, «Effect of heating rate on ferrite recrystallization and austenite formation of cold-roll dual phase steel,» *Journal of Alloys and Compounds*, τόμ. 578, pp. 320-327, 2013.
- [33] C. Lesch, P. Alvarez, W. Bleck και J. G. Sevillano, «Rapid Transformation Annealing: a Novel Method for Grain Refinement of Cold-Rolled Low-Carbon Steels,» *Metallurgical and Materials*

- Transactions A*, τόμ. 38, p. 1882–1890, 2007.
- [34] V. Massardier, A. Ngansop, D. Farbreque, S. Cazottes και J. Merlin, «Ultra-Rapid Intercritical Annealing to Improve Deep Drawability of Low-Carbon, Al-Killed Steels,» *Metallurgical and Materials Transactions A*, τόμ. 43, p. 2225–2236, 2012.
- [35] S. V. T. Lolla, «Understanding Microstructure Evolution in Rapid Thermal Processing of AISI 8620 Steel,» 2009.
- [36] D. Muljono, M. Ferry και D. P. Dune, «Influence of heating rate on anisothermal recrystallization in low and ultra-low carbon steels,» *Materials Science and Engineering A*, τόμ. 303, αρ. 1, pp. 90-99, 2001.
- [37] M. Ferry, D. Muljono και D. P. Dunne, «Recrystallization Kinetics of Low and Ultra Low Carbon Steels during High-rate Annealing,» *ISIJ International*, τόμ. 41, αρ. 9, pp. 1053-1060, 2001.
- [38] R. Petrov, L. Kestens και Y. Houbaert, «Recrystallization of a Cold Rolled Trip-assisted Steel during Reheating for Intercritical Annealing,» *ISIJ International*, τόμ. 41, αρ. 8, p. 883–890, 2001.
- [39] J. Stockemer, P. V. Brande και P. V. Brande, «Recrystallization of a cold-rolled low-carbon steel by cold-plasma-discharge rapid annealing,» *Metallurgical and Materials Transactions A*, τόμ. 34, pp. 1341-1348, 2003.
- [40] T. Senuma, K. Kawasaki και Y. Takemoto, «Recrystallization Behavior and Texture Formation of Rapidly Annealed Cold-Rolled Extralow Carbon Steel Sheets,» *Materials Transactions*, τόμ. 47, αρ. 7, pp. 1769-1775, 2006.
- [41] R. K. Ray, J. J. Jonas και R. E. Hook, «Cold rolling and annealing textures in low carbon and extra low carbon steels,» *International Materials Review*, τόμ. 39, pp. 129-172, 1994.

- [42] R. K. Ray και J. J. Jonas, «Transformation textures in steels,» *International Materials Review*, τόμ. 35, pp. 1-36, 1990.
- [43] N. Yoshinaga, L. Kestens και B. De Cooman, « $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$  Transformation Texture Formation at Cold-Rolled Ultra Low Carbon Steel Surfaces,» *Materials Science Forum*, Τόμ. 51 από 2495-497, pp. 1267-1272, 2005.
- [44] J. J. Mueller, D. K. Matlock, J. G. Speer και E. D. Moor, «Accelerated Ferrite-to-Austenite Transformation During Intercritical Annealing of Medium-Manganese Steels Due to Cold-Rolling,» *Metals*, τόμ. 9, αρ. 926, pp. 1-14, 2019.
- [45] M. Yonemura, H. Nishibata, T. Nishiura, N. Ooura, Y. Yoshimoto, K. Fujiwara, K. Kawano, T. Terai, Y. Inubushi, I. Inoue, K. Tono και M. Yabashi, «Fine microstructure formation in steel under ultrafast heating,» *Scientific Reports*, τόμ. 9, αρ. 11241, pp. 1-10, 2019.
- [46] P.-y. Wen, J.-s. Han, H.-w. Luo και X.-p. Mao, «Effect of flash processing on recrystallization behavior and mechanical performance of cold rolled IF steel,» *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, τόμ. 27, αρ. 9, pp. 1234-1243, 2020.
- [47] R. Grange, «The Rapid Heat Treatment of Steel,» *Metallurgical Transactions*, τόμ. 2, pp. 65-78, 1971.
- [48] S. W. Mahajan, G. Venkatamaran και A. K. Mallik, «Grain Refinement by Cyclic Rapid Heating,» *Metallography*, τόμ. 6, pp. 337-345, 1973.
- [49] Y. Y. Meshkov και E. V. Pereloma, «The effect of heating rate on reverse transformations in steels and Fe - Ni based alloys,» σε *Phase Transformations in Steels: Fundamentals and Diffusion-Controlled Transformations*, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, 2012, pp. 581-618.

- [50] W. Kaluba, R. Taillard και J. Foct, «A Reply to “Discussion to “The Bainitic Mechanism of Austenite Formation during Rapid Heating” ”,» *Scripta Materialia*, τόμ. 42, p. 511–516, 2000.
- [51] H. Aaronson και J. Nie, «Discussion to "The bainitic mechanism of austenite formation during rapid heating",» *Scripta Materialia* , τόμ. 42, αρ. 5, pp. 505-509, 2000.
- [52] M. Hillert, «Comments on “the bainite mechanism of austenite formation during rapid heating”,» *Scripta Materialia* , τόμ. 43, αρ. 11, pp. 1045-1046, 2000.
- [53] G. A. Roberts και R. F. Mehl, «The Mechanism and the Rate of Formation of Austenite from Ferrite - Cementite Aggregates,» *Transactions of the A.S.M.*, pp. 613-650, 1943.
- [54] J. Rödel και H.-J. Spies, «Modelling of austenite formation during rapid heating,» *Surface Engineering*, τόμ. 12, αρ. 4, pp. 313-318, 1996.
- [55] R. Cryderman, D. Garrett, Z. Schlittenhart και E. J. Seo, «Effects of Rapid Induction Heating on Transformations in 0.6% C Steels,» *Journal of Materials Engineering and Performance*, τόμ. 29, p. 3502–3515, 2020.
- [56] F. C. Cerda, B. Schulz, D. Celentano, A. Monsalve, I. Sabirov και R. Petrov, «Exploring the microstructure and tensile properties of cold-rolled low and medium carbon steels after ultrafast heating and quenching,» *Materials Science & Engineering A*, τόμ. 745, pp. 509-516, 2019.
- [57] F. Forouzan, L. Borasi και E. Vuorinen, «Process control maps to design an ultra-high strength-ductile steel,» *Materials Science and Technology*, τόμ. 35, αρ. 10, pp. 1173-1184, 2019.
- [58] F. Verduyck, F. M. C. Cerda, P. Verleysen και R. H. Petrov, «Behavior

of ultrafast annealed advanced high strength steels under static and dynamic conditions,» *Materials Science and Engineering: A*, τόμ. 139168, pp. 1-19, 2020.

- [59] H. Bhadeshia, *Bainite in Steels*, OM Communications Ltd., 2001.
- [60] S. Jayanti, «[www.engineeringenotes.com](http://www.engineeringenotes.com),» [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://www.engineeringenotes.com/metallurgy/steel/retained-austenite-meaning-and-transformation-steel-metallurgy/26218>.
- [61] A. I. Katsamas και G. N. Haidemenopoulos, «A Semi–Empirical Model for the evolution of Retained Austenite via Bainitic Transformation in Multiphase TRIP Steels,» *Steel Research International*, τόμ. 79, αρ. 11, pp. 875-884, 2008.
- [62] M.Hillert, K.Nilsson και L.-E.Torndahl, «Effect of Alloying Elements on the Formation of Austenite and Dissolution of Cementite,» *Journal of the Iron and Steel Institute*, τόμ. 209, pp. 49-66, 1971.
- [63] R.R.Judd και H.W.Paxton, «Kinetics of Austenite Formation from a Spheroidized Ferrite-Carbide Aggregate,» τόμ. 242, 1968.
- [64] BÖHLER, *BÖHLER V320: HEAT TREATABLE STEEL*.
- [65] G. Speich, A. Szirmae και M. Richards, «Formation of Austenite from Ferrite and Ferrite - Carbide Aggregates,» *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, τόμ. 245, pp. 1063-1074, 1969.
- [66] Γ. Φούρλαρης, *Μετασχηματισμοί Φάσεων*, Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2015.
- [67] D. Porter και K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Springer-Science+Business Media, 1992.
- [68] V. I. Savran, *Austenite Formation in C-Mn steel*, Delft: Delft University of

Technology, 2009.

- [69] W. A. Johnson και R. F. Mehl, «Reaction kinetics in processes of nucleation and growth,» *Transactions of American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* , τόμ. 135, p. 416–458, 1939.
- [70] A. Hultgren, «Isothermal Transformation of Austenite,» *Transactions of ASM*, τόμ. 39, pp. 915-1005, 1947.
- [71] M. Hillert, «The Mechanism of Phase Transformation in Crystalline Solids,» σε *Institute of Metals*, London, 1969.
- [72] J. Stefan, «Ueber die Theorie der Eisbildung, insbesondere über die Eisbildung im Polarmeere,» *Annalen der Physik*, τόμ. 278, αρ. 2, pp. 269-281, 1891.
- [73] J. W. Gibbs, The collected works of J. Willard Gibbs, Volume I. Thermodynamics, Logmans Green & Co , 1928.
- [74] M.Hillert, J.Odqvist και J.Ågren, «Interface conditions during diffusion-controlled phase transformations,» *Scripta Materialia*, τόμ. 50, αρ. 4, pp. 547-550, 2004.
- [75] C. Zener, «Theory of Growth of Spherical Precipitates from Solid Solution,» *Journal of Applied Physics* , τόμ. 20, pp. 950-953, 1949.
- [76] G. Horvay και J. Cahn, «Dendritic and spheroidal growth,» *Acta Metallurgica*, τόμ. 9, αρ. 7, pp. 695-705, 1961.
- [77] J. S. Kirkaldy, «Diffusion in Multicomponent Metallic Systems: I. Phenomenological Theory for Substitutional Solid Solution Alloys,» *Canadian Journal of Physics*, τόμ. 36, αρ. 7, pp. 899-906, 1958.
- [78] M. Hillert, «Phase Equilibria, Phase Diagrams, and Phase Transformations: Their Thermodynamic Basis,» *Cambridge University*

Press, 1998.

- [79] C. Sabine, H. Lars, K. Ursula, I. Gerhard και A. John, «On the growth of ferrite allotriomorphs in Fe - C alloys,» *Materials Research and Advanced Techniques*, τόμ. 83, αρ. 10, pp. 729-738, 1992.
- [80] C. Atkinson, H. B. Aaron, K. R. Kinsman και H. I. Aaronson, «On the growth kinetics of grain boundary ferrite allotriomorphs,» *Metallurgical Transactions*, τόμ. 4, αρ. 3, p. 783–792 , 1973.
- [81] K. R. Kinsman και H. I. Aaronson, «Influence of Al, Co, and Si upon the kinetics of the proeutectoid ferrite reaction,» *Metallurgical Transactions*, τόμ. 4, αρ. 4, p. 959–967, 1973.
- [82] J. R. Bradley, J. M. Rigsbee και H. I. Aaronson, «Growth kinetics of grain boundary ferrite allotriomorphs in Fe–C alloys,» *Metallurgical Transactions A*, τόμ. 8, αρ. 2, p. 323–333 , 1977.
- [83] A. Béché, H. S. Zurob και C. R. Hutchinson, «Quantifying the Solute Drag Effect of Cr on Ferrite Growth Using Controlled Decarburization Experiments,» *Metallurgical and Materials Transactions A*, τόμ. 38, αρ. 12, p. 2950–2955 , 2007.
- [84] G. Purdy, D. Weichert και J. Kirkaldy, «Growth of Proeutectoid Ferrite in Ternary Iron Carbon Manganese Austenites,» *Trans. TMS - AIME*, τόμ. 230, pp. 1025 - 1034, 1964.
- [85] J. S. Kirkaldy, «Diffusion in Multicomponent Metallic Systems: IV. A General Theorem for Construction of Multicomponent Solutions from Solutions of the Binary Diffusion Equation,» *Canadian Journal of Physics*, τόμ. 37, αρ. 1, pp. 30-34, 1959.
- [86] D. E. Coates, «Diffusion-controlled precipitate growth in ternary systems I,» *Metallurgical Transactions*, τόμ. 3, αρ. 5, p. 1203–1212, 1972.



- [87] D. E. Coates, «Diffusion controlled precipitate growth in ternary systems: II,» *Metallurgical Transactions*, τόμ. 4, αρ. 4, p. 1077–1086, 1973.
- [88] D. E. Coates, «Precipitate growth kinetics for Fe-C-X alloys,» *Metallurgical Transactions*, τόμ. 4, αρ. 1, p. 395–396, 1973.
- [89] D. E. Coates, «Diffusional growth limitation and hardenability,» *Metallurgical Transactions*, τόμ. 4, αρ. 10, p. 2313–2325, 1973.
- [90] M. Ollat, M. Militzer, V. Massardier, D. Fabregue, E. Buscarlet, F. Keovilay και M. Perez, «Mixed-mode model for ferrite-to-austenite phase transformation in dual-phase steel,» *Computational Materials Science*, τόμ. 149, p. 282–290, 2018.
- [91] Z. Dai, R. Ding, Z. Yang, C. Zhang και H. Chen, «Thermo-kinetic design of retained austenite in advanced high strength steels,» *Acta Materialia*, τόμ. 152, pp. 288-299, 2018.
- [92] Y. Xia, M. Enomoto, Z. Yang, Z. Li και C. Zhang, «Effects of alloying elements on the kinetics of austenitization from pearlite in Fe–C–M alloys,» *Philosophical Magazine*, τόμ. 93, αρ. 9, p. 1095–1109, 2013.
- [93] H. Farahani, W. Xu και S. v. d. Zwaag, «Prediction and Validation of the Austenite Phase Fraction upon Intercritical Annealing of Medium Mn steels,» *Metallurgical and Materials Transactions A*, τόμ. 46, pp. 4978-4985, 2015.
- [94] F. Bowman, «Partition of Molybdenum in Hypoeutectoid Iron-Carbon-Molybdenum Alloys,» *ASM Transactions*, τόμ. 36, pp. 61-81, 1945.
- [95] A. Hultgren, «Isothermal Transformation of Austenite,» *Trans. ASM*, τόμ. 39, pp. 915-1005, 1947.
- [96] M.J.Aziz, «Model for solute redistribution during rapid solidification,» *Journal of Applied Physics*, τόμ. 53, αρ. 2, pp. 1158-1168, 1982.

- [97] G. Ghosh και G. B. Olson, «Simulation of Paraequilibrium Growth in Multicomponent Systems,» *Metallurgical and Materials Transactions A*, τόμ. 32, pp. 455-467, 2001.
- [98] M. Hillert, «Nature of local equilibrium at the interface in the growth of ferrite from alloyed austenite,» *Scripta Materialia*, τόμ. 46, αρ. 6, pp. 447-453, 2002.
- [99] J. W. Cahn, «The impurity-drag effect in grain boundary motion,» *Acta Metallurgica*, τόμ. 10, αρ. 9, pp. 789-798, 1962.
- [100] K. Lucke και H. Stuwve, «On the theory of grain boundary motion,» *Recovery and recrystallization of metals*, τόμ. 92, pp. 171-210, 1963.
- [101] M. Hillert και B. Sundman, «A Treatment of the Solute Drag on Moving Grain Boundaries and Phase Interfaces in Binary Alloys,» *Acta Metallurgica*, τόμ. 24, pp. 731-743, 1976.
- [102] K. Kinsman και H. Aaronson, «Transformation and Hardenability in Steels,» *An Arbor MI*, pp. 39-53, 1967.
- [103] W. T. Reynolds, F. Z. Li, K. Shui και H. I. Aaronson, «The Incomplete transformation phenomenon in Fe-C-Mo alloys,» *Metallurgical Transactions A*, τόμ. 21, αρ. 6, p. 1433–1463, 1990.
- [104] H. I. Aaronson, W. T. R. Jr. και G. Purdy, «Coupled-solute drag effects on ferrite formation in Fe-C-X systems,» *Metallurgical and Materials Transactions A*, τόμ. 35, αρ. 4, p. 1187–1210, 2004.
- [105] G. R. Purdy και Y. J. M. Brechet, «A Solute Drag Treatment of the Effects of Alloying Elements on the Rate of the Proeutectoid Ferrite Transformation in Steels,» *Acta Metallurgica*, τόμ. 43, αρ. 10, pp. 3763-3774, 1995.
- [106] M. Hillert, J. Odqvist και J. Agren, «Comparison between Solute Drag and Dissipation of Gibbs Energy by Diffusion,» *Scripta Materialia*, τόμ.

45, pp. 221-227, 2001.

- [107] J. Odqvist, M. Hillert και J. Agren, «Effect of alloying elements on the  $\gamma$  to  $\alpha$  transformation in steel I,» *Acta Materialia*, τόμ. 50, p. 3211–3225, 2002.
- [108] H. S. Zurob, D. Panahi, C. R. Hutchinson, Y. Brechet και G. R. Purdy, «Self-Consistent Model for Planar Ferrite Growth in Fe-C-X Alloys,» *Metallurgical and Materials Transactions A*, τόμ. 44, pp. 3456-3471, 2013.
- [109] C. R. Hutchinson και Y. Brechet, *A review of the 'Force' and 'Dissipation' approaches to the effect of solute on grain and interphase boundary motion.*
- [110] A. Sinha, *Physical Metallurgy Handbook*, McGraw-Hill, 2003.
- [111] A. Handbook, Volume 4 - Heat Treating, ASM International, 1991.
- [112] G. B. Olson, *Introduction: Martensite in perspective*, ASM International, 1992.
- [113] H. K. D. H. Bhadeshia, *Worked Examples in the Geometry of Crystals*, Institute of Materials, 2001.
- [114] A. S. Kulin και M. Cohen, «In martensitic transformation at temperatures approaching absolute zero,» *American Institute of Mining and Metallurgical Engineers - Journal of Metals*, τόμ. 188, αρ. 9, pp. 1139-1143, 1950.
- [115] R. F. Bunshah και R. F. Mehl, «Rate of propagation of martensite,» *Journals of Metals*, τόμ. 9, αρ. 5, pp. 681-682, 1954.
- [116] G. Ghosh και G. Olson, «Kinetics of f.c.c.  $\rightarrow$  b.c.c. heterogeneous martensitic nucleation - II. Thermal Activation,» *Acta Materialia*, τόμ. 42,

αρ. 10, pp. 3371-3379, 1994.

[117] G. Krauss και A. R. Marder, «The morphology of martensite in iron alloys,» *Metallurgical Transactions*, τόμ. 2, αρ. 9, pp. 2343-2357, 1971.

[118] J. A. Klostermann, «The concept of the habit plane and phenomenological theories of the martensite transformation,» *Journal of Less - Common Metals*, τόμ. 28, αρ. 1, pp. 75-94, 1972.

[119] Z. Nishiyama, *Martensitic Transformation*, New York: Academic Press, 1978.

[120] A. B. Greninger και A. R. Troiano, *Trans. Metall. Soc. AIME*, τόμ. 185, αρ. 590, 1949.

[121] G. Kurdjumov και G. Sachs, *Zeitschrift für Physik*, τόμ. 64, 1930.

[122] Z. Nishiyama, *Sci. Rep. Res. Insts Tohoku Univ.*, τόμ. 23, αρ. 639, 1934.

[123] G. Wassermann, *Arch. Eisenhutt Wes.*, τόμ. 16, αρ. 647, 1933.

[124] J. S. Bowles και J. K. Mackenzie, «Crystallography of martensite transformations,» *Acta Metallurgica*, τόμ. 2, αρ. 1, pp. 138-147, 1954.

[125] H. K. D. H. Bhadeshia, S. Kundu και H. Abreu, *Mathematics of Crystallographic Texture in Martensitic and Related Transformations*, Springer, 2009.

[126] E. C. Bain, «The nature of martensite,» *American Institute of Mining and Metallurgical Engineers - Transactions*, τόμ. 1299, 1924.

[127] M. Villa, *Isothermal Martensite Formation*, DTU Mechanical Engineering, 2014.

[128] F. C. Frank, «Martensite,» *Acta Metallurgica*, τόμ. 1, αρ. 1, pp. 15-21, 1953.

- [129] D. P. Dunne και C. M. Wayman, «The crystallography of ferrous martensites,» *Metallurgical Transactions*, τόμ. 2, αρ. 9, pp. 2327-2341, 1971.
- [130] P. G. McDougall και C. M. Wayman, *Martensite*, ASM International, 1992.
- [131] A. Shibata, S. Morito, T. Furuhashi και T. Maki, *Morphology and Crystallography of Martensite in Ferrous Alloys*, Kyoto University, Japan.
- [132] E. Galindo-Nava και P. Rivera-Díaz-del-Castillo, «Understanding the factors controlling the hardness in martensitic steels,» *Scripta Materialia*, τόμ. 110, pp. 96-100, 2016.
- [133] T. Maki και C. M. Wayman, «Substructure of ausformed martensite in Fe-Ni and Fe-Ni-C alloys,» *Metallurgical Transactions A*, τόμ. 49, αρ. 6, pp. 1242-1248, 1976.
- [134] K. Shimizu, M. Oka και C. M. Wayman, «The association of martensite platelets with austenite stacking faults in an Fe-8Cr-1C alloy,» *Acta Metallurgica*, τόμ. 18, αρ. 9, pp. 1005-1011, 1970.
- [135] G. Thomas, «Electron Microscopy Investigations of Ferrous Martensite,» *Metallurgical Transactions A*, τόμ. 2, pp. 1555-1562, 1971.
- [136] D.-Z. Yang, B. P. J. Sandvik και C. M. Wayman, «On the Substructure of Athermal and Isothermal Martensites Formed in a Fe-21Ni-4Mn alloy,» *Metallurgical Transactions A*, τόμ. 15, pp. 1555-1562, 1984.
- [137] S. Kajiwara, «Morphology and Crystallography of the Isothermal Martensite Transformation in Fe-Ni-Mn alloys,» *Philosophical Magazine A*, τόμ. 43, pp. 1483-1503, 1981.
- [138] S. Morito, X. Huang, T. Furuhashi, T. Maki και N. Hansen, «The morphology and crystallography of lath martensite in alloy steels,» *Acta*

*Materialia*, τόμ. 54, pp. 5323-5331, 2006.

- [139] S. Morito, R. Igarashi, K. Kamiya, T. Ohba και T. Maki, «Effect of cooling rate on the morphology and crystallography of lath martensite in Fe - Ni alloys,» *Materials Science Forum*, Τόμ. %1 από %2638-642, pp. 1459-1463, 2010.
- [140] J. M. Marder και A. R. Marder, «Morphology of iron - nickel massive martensite,» *ASM Transaction*, τόμ. 62, αρ. 1, pp. 1-10, 1969.
- [141] T. Furuhashi, N. Takayama και G. Miyamoto, «Key Factors of Grain Refinement of Martensite and Bainite,» *Materials Science Forum*, Τόμ. %1 από %2638-642, pp. 3044-3049, 2010.
- [142] S. Morito, R. Igarashi, K. Kamiya, T. Ohba και T. Maki, «Effect of Cooling Rate on Morphology and Crystallography of Lath Martensite in Fe-Ni Alloys,» *Materials Science Forum*, Τόμ. %1 από %2638-642, pp. 1459-1463, 2010.
- [143] D. Yang και C. M. Wayman, «Athermal martensitic transformation with an isothermal component in an Fe-21Ni-4Mn alloy,» *Metallography*, τόμ. 17, αρ. 2, pp. 131-137, 1984.
- [144] G. Kostorz, *Phase Transformations in Materials*, VCH, 2001.
- [145] E. Pereloma και D. V. Edmonds, *Phase transformations in steels: Fundamentals and diffusion-controlled transformations*, Woodhead Publishing Ltd, 2012.
- [146] J. C. Zhao και M. R. Notis, «Continuous cooling transformation kinetics versus isothermal transformation kinetics of steels: a phenomenological rationalization of experimental observations,» *Materials Science & Engineering R: Reports*, τόμ. R15, pp. 135-207, 1995.
- [147] L. Kaufman και M. Hillert, *Thermodynamics of Martensitic*

Transformations, ASM International, 1992.

- [148] J. W. Christian, «Thermodynamics and Kinetics of Martensite,» σε *International Conference on the Martensitic Transformation*, Massachusetts, USA, 1979.
- [149] E. Pereloma και D. V. Edmonds, *Phase transformations in steels: Diffusionless transformations, high strength steels, modelling and advanced analytic techniques*, Woodhead Publishing Ltd., 2012.
- [150] J. D. Eshelby, «The Determination of Elastic field of an Ellipsoidal Inclusion and Related Problems,» σε *Proceedings of the Royal Society of London*, 1957.
- [151] G. B. Olson και M. Cohen, «Thermoelastic behavior in martensitic transformations,» *Scripta Metallurgica*, τόμ. 9, pp. 1247-1254, 1975.
- [152] Z. Nishiyama, *Martensitic Transformation*, New York: Academic Press, 1978.
- [153] J. R. Patel και M. Cohen, «Criterion for the action of applied stress in the martensitic transformation,» *Acta Metallurgica*, τόμ. 1, αρ. 5, pp. 531-538, 1953.
- [154] Z. Z. Yu και P. C. Clapp, «Growth Dynamics Study of the Martensitic Transformation in Fe-30%Ni Alloys: Part I: Quantitative measurements of growth velocity,» *Metallurgical Transactions A*, τόμ. 20, pp. 1601-1615, 1989.
- [155] T. Kakeshita, K. Kuroiwa, K. Shimizu, T. Ikeda, A. Yamagishi και M. Date, «A New Model Explainable for Both the Athermal and Isothermal Natures of Martensitic Transformation in Fe-Ni-Mn Alloys,» *Mat. Trans. JIM*, τόμ. 34, αρ. 5, pp. 423-428, 1993.
- [156] D. Kim, J. G. Speer και B. C. D. Cooman, «Isothermal transformation of a CMnSi steel below the Ms Temperature,» *Metallurgical and Materials*

*Transactions A*, τόμ. 42, pp. 1575-1585, 2011.

[157] D. Kim, S. J. Lee και B. C. D. Cooman, «Microstructure of Low C Steel Isothermally transformed in the Ms to Mf Temperature Range,» *Metallurgical and Materials Transactions A*, τόμ. 43, pp. 4967-4983, 2012.

[158] D. A. Porter, K. E. Easterling και M. Y. Sherif, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, CRC Press, 2008.

[159] G. B. Olson και W. S. Owen, *Martensite*, ASM International, 1992.

[160] S. Kajiwara και T. Kikuchi, «On the abnormally large tetragonality of martensite in Fe-Ni-C alloys,» *Acta Metallurgica et Materialia*, τόμ. 39, αρ. 6, pp. 1123-1131, 1991.

[161] K. Ullakko και G. V. Gavriliuk, «Effects of coherent interfaces in the freshly formed Fe-Ni-C martensites,» *Acta Metallurgica et Materialia*, τόμ. 40, αρ. 10, pp. 2471-2482, 1992.

[162] R. E. Cech και D. Turnbull, «Heterogeneous nucleation of martensite transformation,» *Journal of Metals*, τόμ. 8, αρ. 2, pp. 124-132, 1956.

[163] W. Cao, A. Krumhansl και R. J. Gooding, «Defect-induced heterogeneous transformations and thermal growth in athermal martensite,» *Physical Review B*, τόμ. 41, pp. 319-325, 1990.

[164] N. N. Thadhani και M. A. Meyers, «Kinetics of isothermal martensitic transformation,» *Progress in Materials Science*, τόμ. 30, αρ. 1, pp. 1-37, 1986.

[165] G. B. Olson, «Advances in Theory: Martensite by Design,» *Materials Science & Engineering A*, Τόμ. 41 από 2438-440, pp. 48-54, 2006.

[166] J. R. C. Guimaraes και P. R. Rios, «Unified Model for Plate and Lath Martensite with Athermal Kinetics,» *Metallurgical and Materials*



*Transactions A*, τόμ. 41, pp. 1928-1935, 2010.

- [167] Z. Jiewu, X. Yan και Y. Liu, «Lath martensite in 1.4%C ultra-high carbon steel and its grain size effect,» *Material Science and Engineering A*, τόμ. 385, pp. 440-444, 2004.
- [168] Y.-J. YANG, J.-X. FU, R.-J. ZHAO και Y.-X. WU, «Dilatometric Analysis of Phase Fractions during Austenite Decomposition in Pipeline Steel,» *3rd International Conference on Material, Mechanical and Manufacturing Engineering (IC3ME 2015)*., 2015.
- [169] G.L.Fisher και R.H.Geils, «A Method for Obtaining Quantitative Dilatometric Data from Alloys Undergoing a Phase Transformation,» *Metallography*, τόμ. 3, αρ. 2, pp. 229 - 233, 1970.
- [170] C.K.Shui, W.T.Reynolds, G.J.Shiflet και H.I.Aaronson, «A Comparison of Etchants for Quantitative Metallography of Bainite and Martensite Microstructures in Fe - C - Mo alloys,» *Metallography*, τόμ. 21, αρ. 1, pp. 91-102, 1988.
- [171] ASM, Mechanical Testing and Evaluation, ASM International, 2000.
- [172] L. Kaufman και H. Bernstein, Computer Calculation of Phase Diagrams with Special Reference to Refractory Metals, New York: Academic Press, 1970.
- [173] A. Kroupa, «Modelling of phase diagrams and thermodynamic properties using Calphad method-Development of thermodynamic databases,» *Computational Materials Science*, τόμ. 66, pp. 3 - 13, 2013.
- [174] J.-O. Andersson και J. Ågren, «Models for numerical treatment of multicomponent diffusion in simple phases,» *J. Appl. Phys.*, τόμ. 72, αρ. 4, p. 1350–1355, 1992.
- [175] B. Jonsson, «Ferromagnetic ordering and diffusion of carbon and nitrogen in bcc Cr-Fe-Ni alloys,» *Z. Metallkd*, τόμ. 85, pp. 498-501,

1994.

- [176] B. Jonsson, «Assessment of the mobility of carbon in fcc C-Cr-Fe-Ni alloys,» *Z. Metallkd*, τόμ. 85, pp. 502-509, 1994.
- [177] B. Jonsson, «Assessment of the mobilities of Cr, Fe and Ni in bcc Cr-Fe-Ni alloys,» *ISIJ International*, τόμ. 35, pp. 1415-1421, 1995.
- [178] A. E. a. J. Agren, «Face-centered Cubic Ni-Cr-Al Alloys,» *Z. Metallkd*, τόμ. 87, pp. 92-97, 1996.
- [179] J. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. Shi και B.Sundman, «Thermo-Calc and DICTRA, Computational tools for materials science,» *Calphad*, τόμ. 26, αρ. 2, pp. 273-312, 2002.
- [180] I. Steinbach, F. Pezzolla, B. Nestler, M. Seeßelberg, R. Prieler, G. Schmitz και J. Rezende, «A phase field concept for multiphase systems,» *Physica D: Nonlinear Phenomena*, τόμ. 94, αρ. 3, pp. 135-147, 1996.
- [181] S. G. Suzuki, W. T. Kim και T. Suzuki, «Interfacial Compositions of Solid and Liquid in a Phase - Field Model Interface Thickness for Isothermal Solidification in Binary Alloys,» *Physical Review E*, τόμ. 58, pp. 3316-3323, 1998.
- [182] H. Emmerich, «Advances of and by phase-field modelling in condensed-matter physics,» *Advances in Physics*, τόμ. 57, αρ. 1, p. 1–87, 2008.
- [183] M. Goune, F. Danoix, J. Agren, Y. Brechet, C. Hutchinson, M. Militzer, G. Purdy, S. v. d. Zwaag και H. Zurob, «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*, τόμ. 92, p. 1–38, 2015.
- [184] M. G. Meozzi, Phase Field Modelling of the Austenite to Ferrite

Transformation in Steels, Delft, 2006.

- [185] J. Eiken, A Phase-field Model for Technical Alloy Solidification, Aachen: Gießerei-Institut: Forschung, Entwicklung, Ergebnisse, 2010.
- [186] D. D. Knijf, Influence of Quenching and Partitioning Parameters on the Microstructure and Mechanical Properties of Advanced High Strength Steels, Ghent, Belgium, 2015.
- [187] D. F. Lupton και D. H. Warrington, «The Influence of Deformation on the Spheroidization and Coarsening of Pearlite,» *Metal Science Journal*, τόμ. 6, αρ. 1, pp. 200-204, 1972.
- [188] G.-H. Zhang, J.-Y. Chae, K.-H. Kim και D. W. Suh, «Effects of Mn, Si and Cr addition on the dissolution and coarsening of pearlitic cementite during intercritical austenitization in Fe-1mass%C alloy,» *Materials Characterization*, τόμ. 81, pp. 56-67, 2013.
- [189] I. Steinbach και M. Apel, «Multi phase field model for solid state transformation with elastic strain,» *Physica D*, τόμ. 217, p. 153–160, 2006.
- [190] A. Yamanaka, T. Takaki και Y. Tomita, «Elastoplastic phase-field simulation of self- and plastic accommodations in Cubic → tetragonal martensitic transformation,» *Materials Science and Engineering A*, τόμ. 491, p. 378–384, 2008.
- [191] O. Shchyglo, G. Du, J. K. Engels και I. Steinbach, «Phase-field simulation of martensite microstructure in low-carbon steel,» *Acta Materialia*, τόμ. 175, pp. 415-425, 2019.
- [192] E.Y.Tsymbal, «Section 4: Elastic Properties,» σε *Physics*, pp. 1-7.
- [193] S. Cui, J. Wan, J. Zhang, N. Chen και Y. Rong, «Phase-Field Study of Microstructure and Plasticity in Polycrystalline MnNi Shape Memory Alloys,» *Metallurgical and Materials Transactions A*, τόμ. 49, p. 5936–

5941, 2018.

- [194] N. N. Rammo και O. G. Abdulah, «A model for the prediction of lattice parameters of iron–carbon austenite and martensite,» *Journal of Alloys and Compounds*, τόμ. 420, pp. 117-120, 2006.
- [195] S. Schmidt, W. Dornisch και R. Muller, «A phase field model for martensitic transformation coupled with the heat equation,» *Surveys for Applied Mathematics and Mechanics*, τόμ. 40, αρ. 2, pp. 138-153, 2017.
- [196] A. Planes και L. Manosa, «Vibrational properties of shape-memory alloys,» *Solid State Physics*, τόμ. 55, p. 159–267, 2001.
- [197] K. Easterling και A. Thölen, «The nucleation of martensite in steel,» *Acta Metallurgica*, τόμ. 24, αρ. 4, pp. 333-341, 1976.
- [198] «<https://micress.rwth-aachen.de/>,» [Ηλεκτρονικό].
- [199] S.Papaefthymiou, A. Banis, M. Bouzouni και R. Petrov, «Effect of Ultra-Fast Heat Treatment on the Subsequent Formation of Mixed Martensitic/Bainitic microstructure with Carbides in a CrMo Medium Carbon Steel,» *Metals*, τόμ. 9, αρ. 312, pp. 1-14, 2019.
- [200] Z. Jiang, J. Zhao και H. Xie, «Chapter 6 - Simulation Models in Microforming,» σε *Microforming Technology: Theory, Simulation, Practice*, Academic Press, 2017, pp. 111-130.
- [201] Y. Takahama, M. Santofimia, M. Mecozzi, L. Zhao και J. Sietsma, «Phase field simulation of the carbon redistribution during the quenching and partitioning process in a low carbon steel,» *Acta Materialia*, τόμ. 60, p. 2916–2926, 2012.
- [202] P. K. Amos, E. Schoof, N. Streichan, D. Schneider και B. Nestler, «Phase-field analysis of quenching and partitioning in a polycrystalline Fe-C system under constrained-carbon equilibrium condition,»

*Computational Materials Science* , τόμ. 159, pp. 281-296, 2019.

- [203] M. G. Meozzi, J. Eiken, M. Santofimia και J. Sietsma, «Phase field modelling of microstructural evolution during the quenching and partitioning treatment in low - alloy steels,» *Computational Materials Science*, τόμ. 112, p. 245–256, 2016.
- [204] M. Sauzay, «Cubic elasticity and stress distribution at the free surface of polycrystals,» *Acta Materialia*, τόμ. 55, p. 1193–1202, 2007.
- [205] N. Gunkelmann, H. Ledbetter και H. M. Urbassek, «Experimental and atomistic study of the elastic properties of  $\alpha'$  Fe–C martensite,» *Acta Materialia*, τόμ. 60, αρ. 12, pp. 4901-4907, 2012.
- [206] S. Papaefthymiou, M. Bouzouni και R. H. Petrov, «Study of Carbide Dissolution and Austenite Formation during Ultra – Fast Heating in Medium Carbon Chromium Molybdenum Steel,» *Metals*, 2018.
- [207] M. Calcagnotto, D. Ponge και D. Raabe, «Effect of grain refinement to 1  $\mu\text{m}$  on strength and toughness of dual-phase steels,» τόμ. 527, αρ. 29–30, 2010.
- [208] C. Qiu, H. S. Zurob και C. R. Hutchinson, «The coupled solute drag effect during ferrite growth in Fe-C-Mn-Si,» *Acta Materialia*, αρ. 100, pp. 333-343, 2015.
- [209] G.-H. Zhang, J.-Y. Chae, K.-H. Kim και D. W. Suh, «Effects of Mn, Si and Cr addition on the dissolution and coarsening of pearlitic cementite during intercritical austenitization in Fe 1%mass C alloy,» *Materials Characterization* , τόμ. 81, pp. 56-67, 2013.
- [210] T. Karthikeyan, M. Dash, S. Saroja και M. Vijayalakshmi, «Estimation of Martensite Feature Size in a Low - Carbon alloy Steel by Microtexture Analysis of Boundaries,» *Micron*, τόμ. 68, pp. 77-90, 2015.

- [211] D. P. Koistinen και R. E. Marburger, «A general equation prescribing the extent of the austenite - martensite transformation in pure iron - carbon alloys and plain carbon steels,» *Acta Metallurgica*, τόμ. 7, pp. 59-60, 1959.
- [212] C. Capdevila, F. G. Caballero και C. G. d. Andrés, «Determination of Ms Temperature in Steels: A Bayesian Neural Network Model,» *ISIJ International*, τόμ. 42, αρ. 8, pp. 894-902, 2002.
- [213] S. C. v. Bohemen, «Bainite and martensite start temperature calculated with exponential carbon dependence,» *Materials Science and Technology*, τόμ. 28, αρ. 4, pp. 487-495 , 2012.
- [214] S. Papaefthymiou, M. Bouzouni και R. H. Petrov, «Study of Carbide Dissolution and Austenite Formation during Ultra - Fast Heating in Medium Carbon Chromium Molybdenum Steel,» *Metals*, τόμ. 8, αρ. 646, pp. 1-17, 2018.
- [215] R. Petrov, L. Kestens, A. Wasilkowska και Y. Houbaert, «Microstructure and texture of a lightly deformed TRIP-assisted steel characterized by means of the EBSD technique,» *Mater. Sci. Eng. A*, τόμ. 447, p. 285–297, 2007.
- [216] P. Pinard, A. Schwedt, A. Ramazani, U. PrahI και S. Richter, «Characterization of dual-phase steel microstructure by combined submicrometer EBSD and EPMA carbon measurements,» *Microsc. Microanal.*, τόμ. 19, p. 996–1006, 2013.
- [217] P. Szabo και I. Szalai, «Effect of Monotonic and Cyclic Deformation on the IQ-Maps of Austenitic Stainless Steel,» *Mater. Sci. Forum*, τόμ. 473–474, p. 267–272, 2005.
- [218] J. Wu, P. Wray, C. Garcia, M. Hua και A. Deardo, «Image quality analysis: A new method of characterizing microstructures,» *ISIJ Int.* ,

τόμ. 45, p. 254–262, 2005.

- [219] C. N. Hulme-Smith, I. Lonardelli, A. C. Dippel και H. K. D. H. Bhadeshia,  
«Experimental evidence for non-cubic bainitic ferrite,» *Scripta Materialia*,  
τόμ. 69, p. 409–412, 2013.