



---

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA**

**im. Stanisława Staszica w Krakowie**

**Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej**

**Katedra Metaloznawstwa i Metalurgii Proszków**

---

# **ROZPRAWA DOKTORSKA**

**mgr inż. Marta Pelczar**

**WPLYW MIKRODODATKÓW  
NA HARTOWNOŚĆ STALI Z BOREM**

**Promotor:**

**dr hab. inż. Henryk Adrian, prof. nadzw. AGH**

**KRAKÓW 2010**

## Spis treści:

<b>I WSTĘP TEORETYCZNY.....</b>	<b>6</b>
1. Charakterystyka boru jako pierwiastka stopowego w stalach konstrukcyjnych .....	7
1.1. Układ równowagi fazowej Fe-B .....	8
1.2. Układ równowagi fazowej Fe-C-B .....	11
1.3. Bor w roztworach stałych żelaza .....	13
1.4. Związki boru w stopach żelaza .....	15
2. Wpływ boru na przemiany fazowe.....	18
3. Wpływ boru na wielkość ziarna austenitu.....	19
4. Wpływ boru na hartowność stali .....	20
4.1. Wpływ zawartości boru na hartowność.....	20
4.2. Mechanizm oddziaływania boru na hartowność stali.....	22
4.3. Czynniki wpływające na efektywność boru jako intensyfikatora hartowności .....	26
4.3.1. Wpływ składu chemicznego stali.....	26
4.3.2. Wpływ parametrów obróbki cieplnej.....	30
4.3.3. Wpływ wielkości ziarna .....	31
5. Wpływ boru na własności mechaniczne stali.....	32
6. Rola mikrodotyków Ti, Nb, V, Al w stalach konstrukcyjnych .....	34
6.1. Ogólna charakterystyka stali mikrostopowych.....	34
6.2. Metalurgiczne problemy wprowadzania mikrodotyków Ti, Nb i V do stali .....	37
6.3. Wpływ wydzieleni węglikoazotków na wielkość ziarna austenitu.....	38
6.4. Wpływ mikrodotyków na procesy rekrytalizacji .....	41
7. Wpływ mikrodotyków na hartowność stali konstrukcyjnych .....	42
8. Wpływ mikrodotyków na hartowność stali z dodatkiem B .....	45
9. Rozwój i zastosowanie stali konstrukcyjnych z dodatkiem boru .....	47
<b>II BADANIA WŁASNE.....</b>	<b>50</b>
1. Cel i zakres badań-sformułowanie tezy.....	51
1.1. Cel badań.....	51
1.2. Teza pracy .....	52
2. Zakres badań .....	53
3. Materiał i metodyka badań.....	53
3.1. Materiał.....	53
3.2. Metodyka badań .....	55
3.2.1. Badania mikrostruktury i twardości stali w stanie wyjściowym (po przekuciu i po normalizowaniu).....	55
3.2.2. Analiza kinetyki rozrostu ziarna austenitu .....	55
3.2.3. Badanie hartowności .....	57
3.2.4. Analiza szeregu hartowniczego.....	64
3.2.5. Analiza odpuszczalności stali.....	64
3.2.6. Badanie kinetyki rozpadu przechłodzonego austenitu .....	64
3.2.7. Metodyka badania własności mechanicznych.....	65
3.2.8. Analiza fraktograficzna powierzchni przełomów .....	67
3.2.9. Analiza elektronmikroskopowa struktury i wydzieleni.....	67
3.2.10. Analiza termodynamiczna składu chemicznego austenitu i zawartości wydzieleni węglikoazotków i azotków .....	67
4. Wyniki badań .....	72
4.1. Badanie mikrostruktury i twardości w stanie wyjściowym.....	72
4.2. Badanie mikrostruktury i twardości po normalizowaniu .....	74
4.3. Obserwacja wydzieleni na mikroskopie świetlnym.....	76
4.4. Analiza termodynamiczna wpływu mikrodotyków na ilość boru rozpuszczonego w austenicie .....	77
4.4.1. Podsumowanie .....	81
4.5. Analiza kinetyki rozrostu ziarna austenitu .....	82

4.5.1.	Wpływ temperatury na wielkość ziarna .....	82
4.5.2.	Analiza wpływu nierozpuszczonych wydzieleni węglików na rozrost ziarna austenitu ...	91
4.5.3.	Analiza rozkładów długości cięciw ziarn austenitu .....	97
4.5.4.	Podsumowanie .....	104
4.6.	<i>Badanie wpływu B i mikrodotatków na hartowność</i> .....	105
4.7.	<i>Analiza parametrów hartowności</i> .....	112
4.7.1.	Podsumowanie .....	128
4.8.	<i>Badania dylatometryczne</i> .....	129
4.9.	<i>Badanie wpływu B i mikrodotatków na własności mechaniczne</i> .....	139
4.9.1.	Próba rozciągania .....	139
4.9.2.	Własności wytrzymałościowe i plastyczne .....	142
4.9.3.	Analiza fraktograficzna powierzchni przełomów .....	144
4.9.4.	Badanie udarności .....	152
4.9.5.	Wpływ temperatury na udarność.....	155
4.9.6.	Analiza fraktograficzna powierzchni przełomów .....	156
4.9.7.	Wpływ składu chemicznego stali na odpuszczalność .....	163
4.9.8.	Podsumowanie .....	165
4.10.	<i>Badanie mikrostruktury za pomocą mikroskopu elektronowego (wybrane wytopy)</i> .....	166
5.	Dyskusja wyników badań.....	174
5.1.	<i>Analiza termodynamiczna zawartości pierwiastków rozpuszczonych w austenicie</i> .....	174
5.2.	<i>Kinetyka rozrostu ziarna austenitu</i> .....	175
5.3.	<i>Wpływ boru i mikrodotatków na hartowność</i> .....	176
5.4.	<i>Wpływ B i mikrodotatków na własności mechaniczne</i> .....	180
6.	Wnioski .....	182
<b>LITERATURA .....</b>		<b>185</b>
<b>SPIS WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ .....</b>		<b>192</b>

# **I WSTĘP TEORETYCZNY**

# 1. Charakterystyka boru jako pierwiastka stopowego w stalach konstrukcyjnych

Bor jest pierwszym pierwiastkiem grupy 13 (borowców), zalicza się do półmetali lecz ze względu na właściwości chemiczne jest to niemetal. Pierwiastki tej grupy mają konfigurację elektronową  $ns^2np^1$ . Odpowiada to maksymalnemu III stopniu utlenienia. Bor w prawie wszystkich związkach występuje na tym stopniu utlenienia. Masa molowa boru wynosi 10,81 g/mol, a gęstość 2,47 g/cm<sup>3</sup>, liczba atomowa wynosi 5. Promień atomowy boru wynosi 1,76 Å. Temperatura topnienia boru wynosi 2030 °C, temperatura wrzenia jest równa 3700 °C [1,2].

W stopach żelaza bor znajduje szerokie zastosowanie jako pierwiastek stopowy w stalach konstrukcyjnych jak również w stalach specjalnych. W stalach specjalnych żaroodpornych podatnych na kruche pękanie o charakterze międzykrystalicznym bor jest stosowany dla wzmocnienia granic ziarn [3]. Małe dodatki boru (w ilości 0,002 ÷ 0,006 %) częściowo podwyższają odporność korozyjną w stopach zawierających 2,5 %Al+Cu poprzez eliminowanie wydzielen drugiej fazy po granicach ziarn. Bor jest również stosowany w stopach amorficznych i mikrokrytalicznych (Fe-B-Nd) z wysokimi własnościami magnetycznymi.

Bor jest pierwiastkiem stopowym stosowanym w stalach konstrukcyjnych dla poprawy ich hartowności od roku 1937 [4]. Szybki rozwój produkcji stali z borem miał miejsce w okresie II wojny światowej w USA. Był on związany z koniecznością oszczędzania pierwiastków stopowych przy zwiększonym zużyciu stali dla potrzeb wojennych. Podkreślić należy, że szybki rozwój produkcji stali z borem nastąpił w okresie, nim rozwinęły się metody badawcze umożliwiające dokładniejsze poznanie mechanizmu oddziaływania boru na przemiany fazowe i powstającą w wyniku obróbki cieplnej mikrostrukturę stali. Mechanizm i analiza ilościowego oddziaływania boru na hartowność były przedmiotem prac [5÷19]. Prace badawcze dotyczące aspektów teoretycznych zjawisk zachodzących w stali związanych z oddziaływaniem boru na przemiany przechłodzonego austenitu i własności mechaniczne wyrobów stalowych poddawanych obróbce cieplnej prowadzone były również w polskich ośrodkach [20÷24]. Również obecnie, po 70 latach od początku wprowadzenia boru do stali, względy ekonomiczne stymulują stosowanie boru jako dodatku stopowego w różnych gatunkach stali.

W stalach konstrukcyjnych główne zastosowanie boru jest związane z jego wpływem na przemiany fazowe przechłodzonego austenitu i ma na celu podniesienie ich hartowności oraz wzrost własności mechanicznych po ulepszeniu cieplnym. Niewielki dodatek boru (w ilości 0,001 ÷ 0,003 %) w obecności 0,5 %Mo zwiększa hartowność bainityczną niskostopowych stali niskowęglowych, umożliwiającą uzyskanie struktury bainitycznej przedmiotów o dość dużym

przekroju chłodzonych na powietrzu od temperatury austenitowania. Stale te noszą nazwę stali bainitycznych.

Wzrost hartowności stali uzyskuje się przy zawartościach boru, które dla innych pierwiastków stanowią zawartości śladowe. Dlatego jest to tani pierwiastek stopowy. Należy jednak zauważyć, że efektywność wpływu boru na hartowność stali w dużym stopniu zależy od jej składu chemicznego a w szczególności od zawartości węgla i azotu. Efektywność ta zależy bowiem od postaci występowania boru w austenicie, w którym bor może być związany w postaci różnych związków chemicznych jak borki, azotki, węglkoborki lub tlenki.

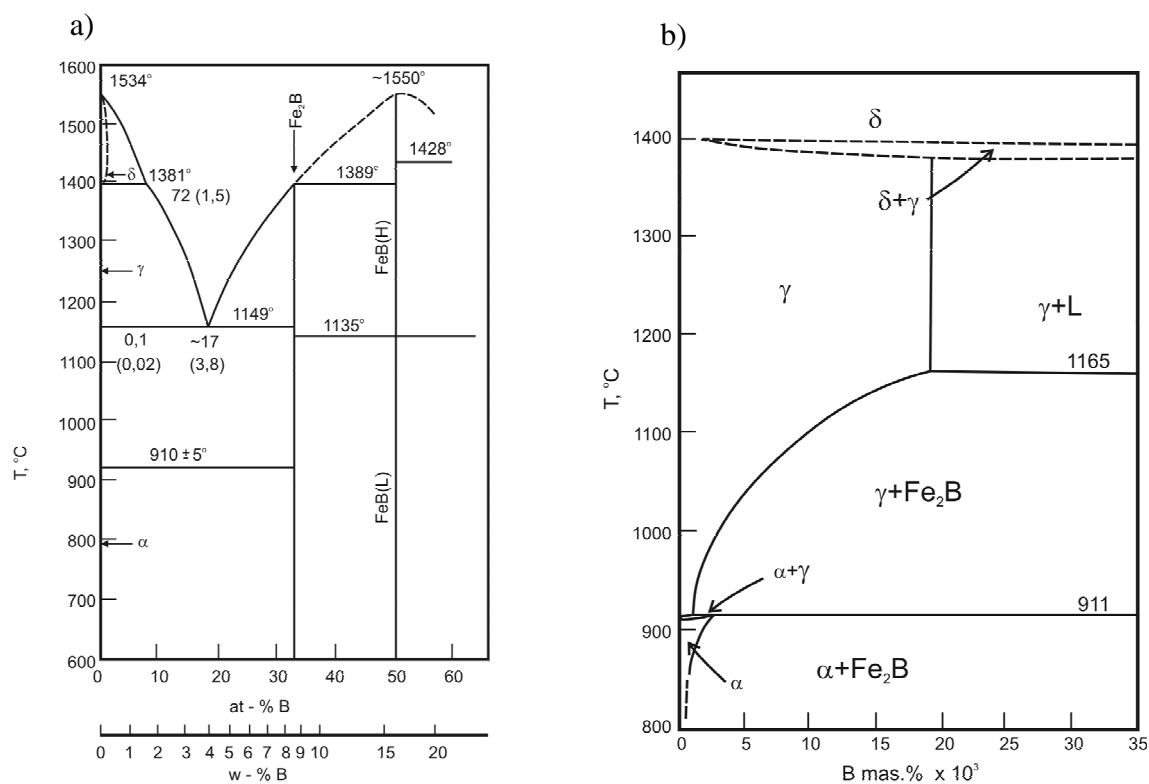
### **1.1. Układ równowagi fazowej Fe-B**

Opracowanie wykresu równowagi fazowej Fe-B było przedmiotem szeregu prac [25÷28]. Bor, podobnie jak węgiel jest pierwiastkiem rozszerzającym zakres istnienia austenitu i wykres równowagi fazowej Fe-B wykazuje podobieństwo do wykresu Fe-Fe<sub>3</sub>C. Ze względu na mniejszą rozpuszczalność boru w ferrycie i w austenicie (w porównaniu z węglem) występowały trudności w precyzyjnym opracowaniu wykresu Fe-B. Stąd też obserwuje się istotne zmiany w kolejno prezentowanych wykresach równowagi fazowej w miarę jak udoskonalano metody eksperymentalne określania zawartości boru w roztworze i w wydzieleniach, jak również w miarę wzrostu czystości składników stosowanych do przygotowania stopu. Zmiany te dotyczyły wartości temperatur przemian fazowych występujących w układzie Fe-B oraz składu chemicznego faz uczestniczących w przemianach.

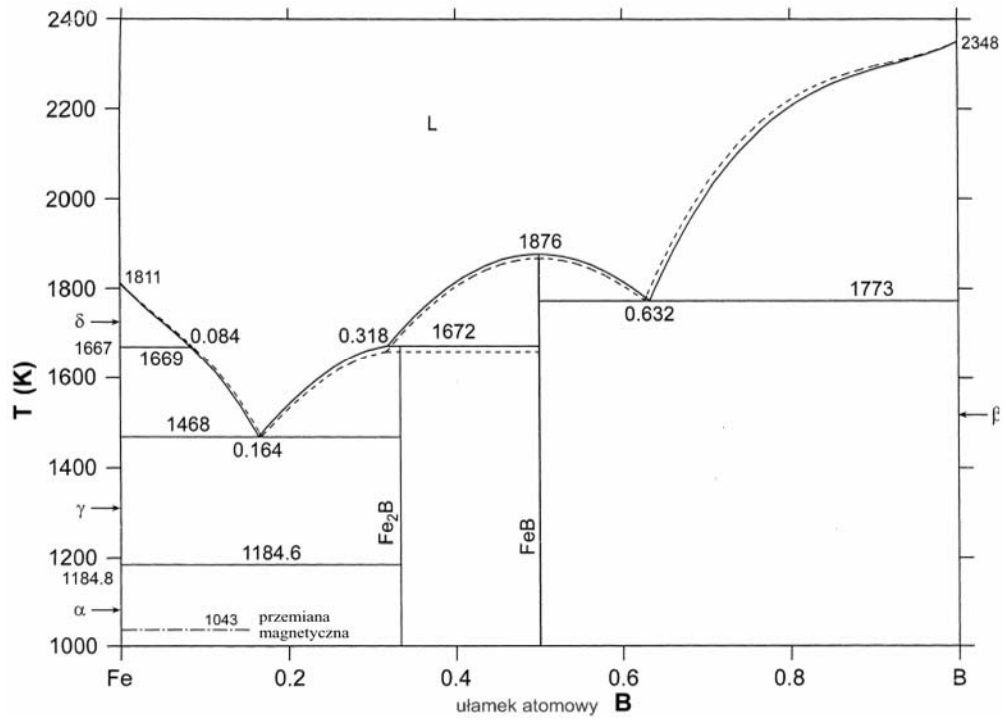
Jeden z najwcześniej opracowanych wykresów równowagi fazowej Fe-B przedstawiony jest na rys. 1a, a dla małych zawartości B (do 0,035 %mas.) – na rys. 1b. Opracowanie wykresu równowagi fazowej było wspomagane obliczeniami termodynamicznymi [29]. Najnowsza wersja wykresu Fe-B jest przedstawiona na rys. 2. W układzie Fe-B występują dwa związki chemiczne: Fe<sub>2</sub>B i FeB. Mający praktyczne znaczenie dla określenia ilości boru rozpuszczonego w austenicie i ferrycie fragment wykresu Fe-B dla zawartości boru do 0,1 % atomowych przedstawiony jest na rys. 3. Jak widać, w układzie równowagi fazowej, przy zawartości boru do 0,1 % atomowych i w zakresie temperatur do 1500 K, występują dwie przemiany fazowe: eutektyczna (przy temperaturze 1468 K) i eutektoidalna – przy temperaturze 1184,6 K. Fazy stałe w stopie Fe-B o zawartości B nie przekraczającej 33 % atomowych to roztwór boru w Fe<sub>γ</sub> i Fe<sub>α</sub> oraz związek Fe<sub>2</sub>B. Rozpuszczalność B zarówno w ferrycie jak i austenicie rośnie ze wzrostem temperatury. Obie fazy wykazują różną rozpuszczalność B. Dla celów praktycznych istotne są graniczne zawartości boru rozpuszczonego w ferrycie i austenicie w temperaturach przemian fazowych. Wartości stężenia boru w punktach przemian fazowych występujących przy zawartościach do 33 % at. B, podawane według różnych źródeł

zamieszczone są w tabeli 1. Maksymalna rozpuszczalność B w  $Fe_\alpha$  przy temperaturze eutektoidalnej, równej 1184,6 K wynosi  $4,25 \div 4,52 \times 10^{-3} \%$  atomowych, natomiast w  $Fe_\gamma$  nie przekracza  $5,8 \div 6 \times 10^{-3} \%$  atomowych. Różnica w maksymalnej rozpuszczalności B w  $Fe_\gamma$  i  $Fe_\alpha$  jest więc znacznie mniejsza w porównywaniu z węglem. Mała rozpuszczalność B w ferrycie i austenicie była przyczyną tego, że początkowo przypuszczano, że przy temperaturze 910 °C (1183 K) zachodzi przemiana perytektoidalna [7]. Dokładniejsze badania wpływu temperatury na rozpuszczalność B w  $Fe_\alpha$  i  $Fe_\gamma$  zweryfikowały ten pogląd i obecnie przyjmuje się, że przy temperaturze 1184,6 K zachodzi przemiana eutektoidalna w wyniku rozpadu austenitu na mieszaninę ferrytu i  $Fe_2B$  (rys. 3). O skali trudności w określeniu typu przemiany fazowej ze względu na małe zawartości B rozpuszczonego w austenicie i ferrycie świadczą zamieszczone na rys. 3 pochodzące z różnych prac punkty eksperymentalne charakteryzujące przy danej temperaturze granicę pola dwufazowego. Przy temperaturze przemiany eutektycznej, równej 1468 K ilość boru rozpuszczonego w austenicie wynosi ok.  $2 \times 10^{-2} \%$  at.

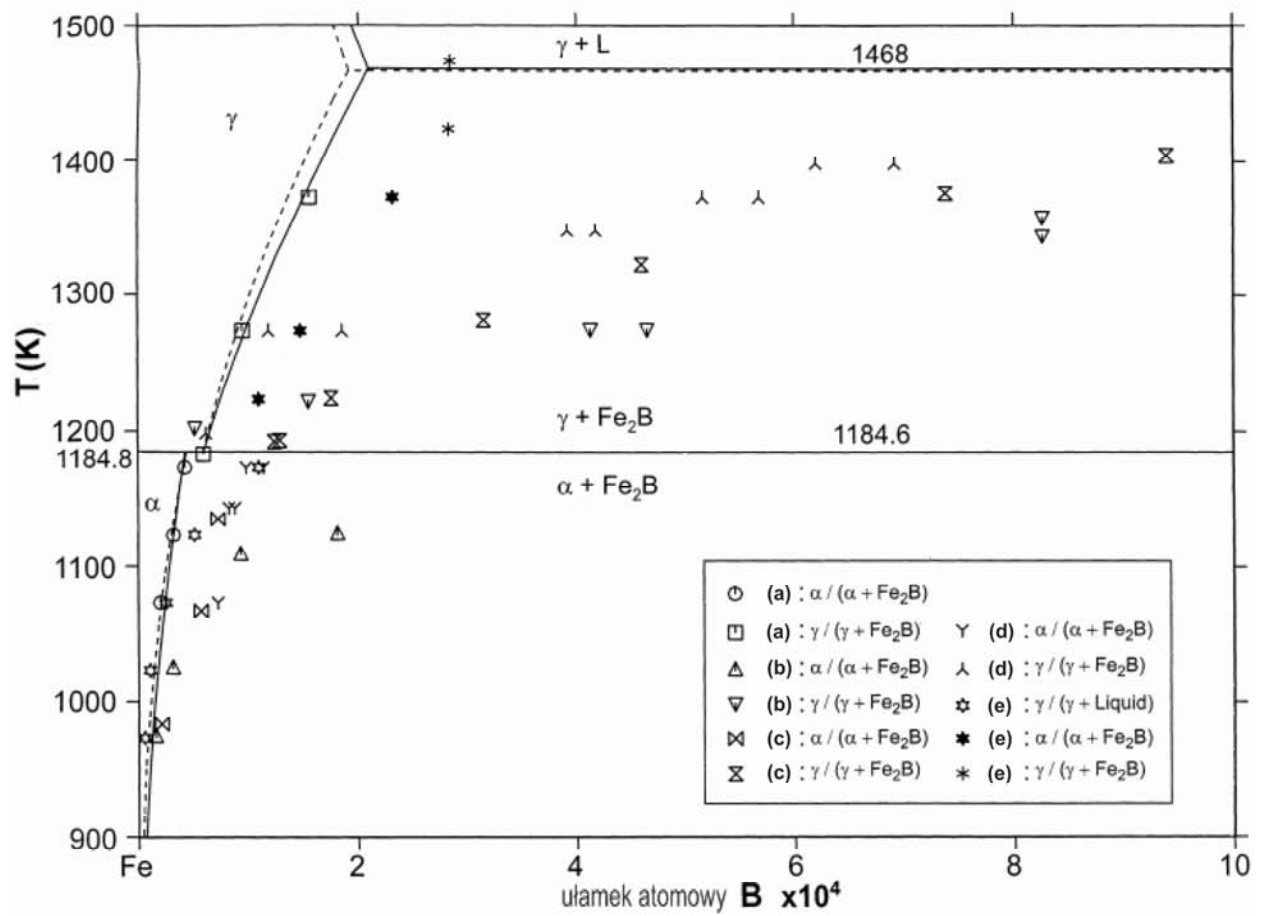
Dla celów praktycznych przewidywania składu strukturalnego stali zawierających bor istotne znaczenie ma układ równowagi Fe-C-B.



Rys. 1. Układ Fe-B: a) według [30], b) dla niskich zawartości B [7]



Rys. 2. Obliczony układ Fe-B [29]



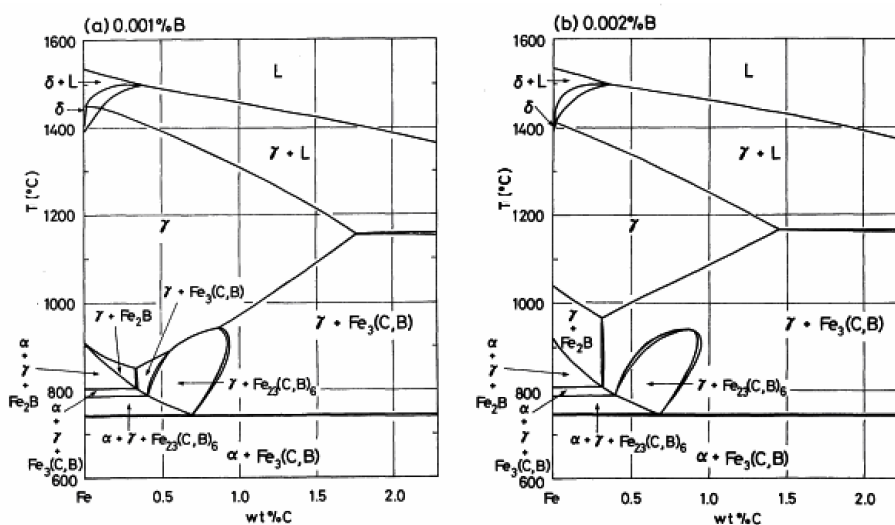
Rys. 3. Obliczony fragment układu Fe-B z danymi eksperymentalnymi prezentowanymi w pracach: (a) – [31]; (b) – [32]; (c) – [33]; (d) – [7]; (e) – [34]

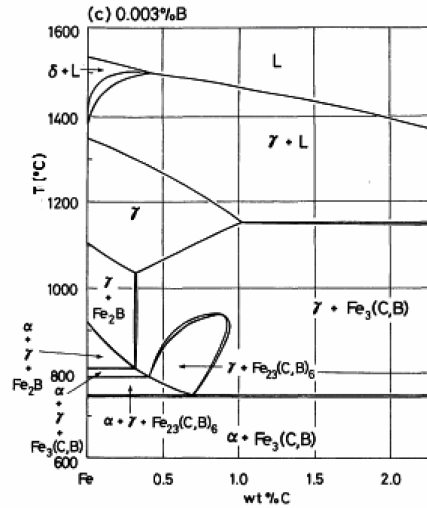
Tabela 1. Porównanie obliczonych i eksperymentalnych temperatur przemian fazowych i składów chemicznych faz uczestniczących w przemianach dla układu równowagi fazowej, Fe-B [29]

przemiana	typ	T [K]		$x_B$	
$L + FeB \Leftrightarrow Fe_2B$	Perytektyczna	1658÷1683	0,316÷0,326	0,5	0,333
$\delta Fe + L \Leftrightarrow \gamma Fe$	Perytektyczna	1654÷1669	$1,23 \times 10^{-5} \div 8,85 \times 10^{-5}$	0,081÷0,0867	$0,072 \div 1,06 \times 10^{-4}$
$L \Leftrightarrow \gamma Fe + Fe_2B$	Eutektyczna	1446÷1473	0,164÷0,17	$1,87 \times 10^{-4}$	0,333
$\gamma Fe \Leftrightarrow \alpha Fe + Fe_2B$	Eutektoidalna	1183÷1188	$5,78 \times 10^{-5} \div 6,00 \times 10^{-5}$	$4,25 \times 10^{-5} \div 4,52 \times 10^{-5}$	0,333

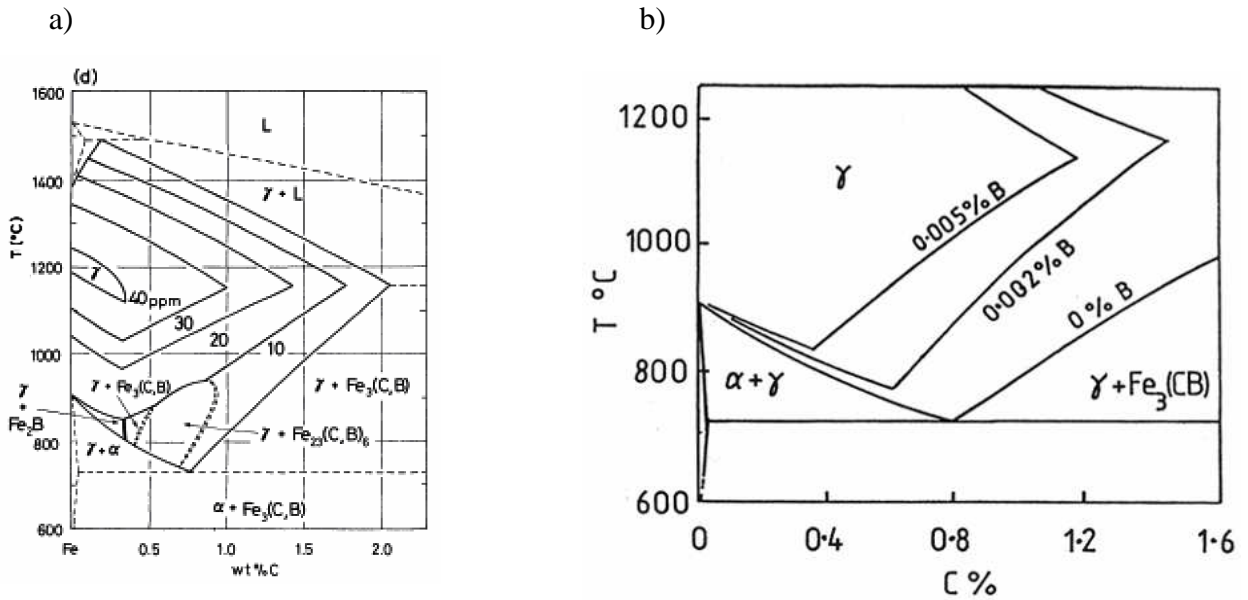
## 1.2. Układ równowagi fazowej Fe-C-B

Obliczone na podstawie analizy termodynamicznej przekroje wykresu Fe-C-B przy zawartościach B od 0,001 do 0,003 %B prezentowane są na rys. 4 [26]. Z danych przedstawionych na rys. 4 wynika, że przy temperaturach powyżej temperatury 800 °C i zawartości węgla do ~0,3 % w równowadze z austenitem i ferrytem występuje  $Fe_2B$ . Bor rozpuszcza się w cementycie i poniżej temperatury  $A_{cm}$  występuje borocementyt  $Fe_3(C,B)$ . Powyżej temperatury  $A_{C1}$  w strukturze stali występuje również węglkoborek żelaza  $Fe_{23}(C,B)_6$ . Wpływ zawartości boru na wykres równowagi fazowej Fe- $Fe_3C$  przedstawiony jest na rys. 5. Z rys. 5a wynika, że węglkoborek żelaza  $Fe_{23}(C,B)_6$  występuje w austenicie przy zawartości węgla powyżej 0,4 %. Potwierdzają to również dane prezentowane na rys. 6 [26]. Jak stwierdzają jednak Kaneko i wsp. [35] obszar występowania węglkoborku żelaza  $Fe_{23}(C,B)_6$  rozszerzają niewielkie dodatki takich pierwiastków jak Cr i Mo i może on również występować przy niższych zawartościach węgla.

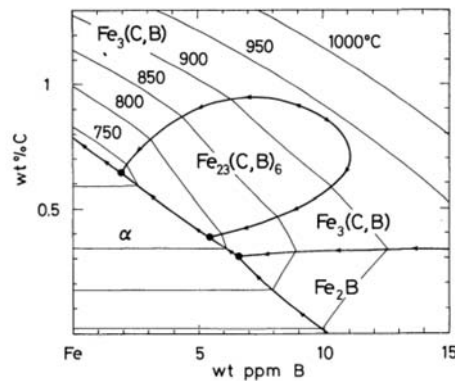




Rys. 4. Zakres występowania związków boru w układzie Fe-B-C przy dodatku boru na poziomie 0,001, 0,002 i 0,003 %B [26]



Rys. 5. Wpływ boru w układzie Fe-B-C na zakres pola austenitu, a) według [26], b) według [36]



Rys. 6. Zakres występowania związków boru w układzie Fe-B-C przy dodatku boru na poziomie 0,001, 0,002 i 0,003 %B [26]

### 1.3. Bor w roztworach stałych żelaza

Bor należy do pierwiastków, które w stopach żelaza tworzą roztwory stałe międzywęzłowe. Do tej grupy należą również H, C, O i N. W porównaniu z wymienionymi pierwiastkami bor ma największą średnicę atomową równą 1,76 Å i dlatego nie mieści się tak swobodnie w lukach oktaedrycznych sieci krystalicznej żelaza, jak węgiel ( $d = 1,54 \text{ \AA}$ ), czy azot ( $d = 1,43 \text{ \AA}$ ) [37]. To wpływa na jego niższą rozpuszczalność w porównaniu z C i N. Jest również przyczyną kontrowersji dotyczącej rodzaju roztworu jaki tworzy w żelazie. W oparciu o dane współczynników dyfuzji boru w  $\text{Fe}^\gamma$  można jednoznacznie stwierdzić, że bor w austenicie tworzy roztwór międzywęzłowy. Współczynnik dyfuzji boru w austenicie,  $D_B^\gamma$  opisuje równanie [32]:

$$D_B^\gamma = 2 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{87900}{RT}\right) \quad (1)$$

gdzie: wymiar współczynnika dyfuzji [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ], wymiar energii aktywacji dyfuzji [ $\text{J/mol}$ ].

Współczynnik dyfuzji boru w ferrycie jest opisany równaniem [38]:

$$D_B^\alpha = 10^6 \exp\left(-\frac{260000}{RT}\right) \quad (2)$$

Oba równania zostały otrzymane przy wykorzystaniu wyników badań prowadzonych na stali zawierającej 0,43 %C, 1,64 %Mn i 0,0038 %B.

Dla porównania poniżej przedstawiono równania współczynników dyfuzji węgla w austenicie i ferrycie [39]:

$$D_C^\gamma = 0,15 \exp\left(-\frac{142000}{RT}\right) \quad (3)$$

$$D_C^\alpha = 2,2 \exp\left(-\frac{122500}{RT}\right) \quad (4)$$

Jak wynika z porównania równań (1) i (3) energia aktywacji dyfuzji boru w austenicie  $Q_B^\gamma$  jest porównywalna z energią  $Q_C^\gamma$ . Natomiast  $Q_B^\alpha$  jest ponad dwa razy większa od energii  $Q_C^\alpha$  i jest zbliżona do energii aktywacji samodyfuzji żelaza ( $Q_{\text{Fe}}^\alpha = 280000 \text{ J/mol}$ ) [40], co świadczyłoby o różnowęzłowym charakterze roztworu boru w ferrycie. Z kolei wyniki badań uzyskane przy pomocy tarcia wewnętrznego prowadzonego na czystych stopach Fe-B i Fe-C-B świadczą o międzywęzłowym charakterze roztworu boru w ferrycie. Próbę wyjaśnienia rozbieżności w ocenie rodzaju roztworu w ferrycie podjęto w pracy [41], w której badano współczynniki dyfuzji w ferrycie i austenicie w 5 stopach: dwie stale 04MnNbB, 25MnTiB, stopy Fe-30 %Ni-B i Ni-B oraz Fe-3 %Si-B. Zawartość boru mieściła się w przedziale 0,0014 do 0,003 %. Stosowany zakres temperatur wyżarzania wynosił 900 do 1200 °C. Do badań

rozkładu rozmieszczenia boru wykorzystano metodę autoradiograficzną (PTA – Particle Tracking Autoradiography). Zmiany koncentracji boru w strefie w której wystąpił efekt odborowania mierzono przy pomocy mikrosondy Cambridge Q-900. Uzyskane wyniki badań reprezentują równania współczynników dyfuzji boru w poszczególnych stopach:

$$D_B^\gamma(04MnNbB) = 2,6 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{111000}{RT}\right) \quad (5)$$

$$D_B^\gamma(25MnTiB) = 2 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{113900}{RT}\right) \quad (6)$$

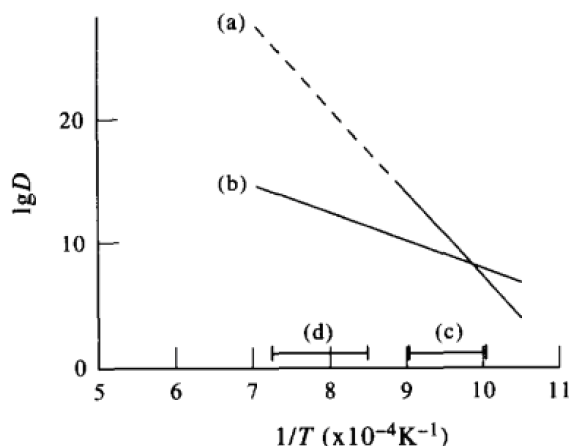
$$D_B^\gamma(Fe - 30\%Ni - B) = 1,9 \cdot 10^{-2} \exp\left(-\frac{115000}{RT}\right) \quad (7)$$

$$D_B^\gamma(Ni - B) = 6,6 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{96000}{RT}\right) \quad (8)$$

$$D_B^\alpha(Fe - 3\%Si - B) = 1,5 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{88700}{RT}\right) \quad (9)$$

Jak widać z zamieszczonych danych uzyskane energie aktywacji dyfuzji boru w austenicie są dość zbliżone i nie różnią się znacząco od wartości  $Q_B^\gamma$  określonej przez Busby'ego [32] -  $Q_B^\gamma = 87900$  J/mol. Potwierdza to międzywęzłowy charakter roztworu B w austenicie, a występujące różnice energii  $Q_B^\gamma$  w omawianej pracy i [32] mogą wynikać z różnic w składzie chemicznym użytych stopów jak również w dokładności stosowanych metod badawczych. Wyniki badań Wanga [41] wydają się dokładniejsze w porównaniu z wynikami Busby'ego [32]. Tak więc międzywęzłowy charakter roztworu boru w austenicie nie budzi wątpliwości. Atomy boru w austenicie zajmują luki oktaedryczne i bor dyfunduje mechanizmem międzywęzłowym. Występuje znaczna różnica wartości energii aktywacji dyfuzji  $Q_B^\alpha$  określonej w omawianej pracy i [38]. Wartość energii aktywacji  $Q_B^\alpha = 88700$  J/mol jest porównywalna z energią aktywacji dyfuzji węgla w ferrycie, co świadczy o międzywęzłowym charakterze dyfuzji boru w ferrycie. Porównanie współczynników dyfuzji boru w ferrycie w zakresie temperatur  $900 \div 1200$  °C uzyskanych w pracach [32,38,41] przedstawione jest na rys. 7. Wyniki Busby'ego były uzyskane dla zakresu temperatur  $700 \div 835$  °C. Ich aproksymacja do wyższych temperatur wyżarzania  $1200$  °C, a więc do zakresu temperatur stosowanego przez Wanga w stali zawierającej 3 %Si, w której w tym zakresie temperatur występuje ferryt pozwala stwierdzić, że wartości współczynnika  $D_B^\alpha$  w wyższych temperaturach są zbyt wysokie, a więc wyniki badań uzyskane przez Busby'ego są obarczone większym błędem. W końcowym podsumowaniu autorzy [41] stwierdzają, że mechanizm dyfuzji B w ferrycie ma zasadniczo charakter

międzywęzłowy co nie wyklucza jednak, że przy niższych temperaturach część atomów boru zajmuje pozycje różnowęzłowe.



Rys. 7. Porównanie eksperymentalnych wyników dyfuzji boru w  $Fe_{\alpha}$ , a) zmierzone przez Busby w 1953 [32], b) wyniki eksperymentalne [41], c) temperatura zasięgu eksperymentu Busby [32], d), temperatura zasięgu eksperymentu [41]

#### 1.4. Związki boru w stopach żelaza

W stalach bor tworzy związki z innymi pierwiastkami oraz rozpuszcza się w innych związkach. Podstawowe rodzaje związków to: borek żelaza  $Fe_2B$ , węglkoborek żelaza,  $Fe_{23}(C,B)_6$  oraz azotek boru, BN. Jak przedstawiono w p.1.2, bor rozpuszcza się w cementycie, tworząc borocementyt  $Fe_3(C,B)$ . W niedostatecznie odtlenionej stali może występować tlenek boru  $B_2O_3$ . Przy obecnej technologii wytwarzania stali tlenek boru raczej nie występuje. Występowanie związków boru obniża zawartość boru rozpuszczonego w austenicie, skutecznie hamującego przemianę austenit-feryt.

Występowanie w stalach borku żelaza obserwowano w stalach niskostopowych zawierających powyżej 40 ppm B po przemianie izotermicznej [42,43]. W układach podwójnych Mo-B, Nb-B, V-B jak również w stalach stopowych 12 % Cr-Mo-V z dodatkiem 40 ppm B identyfikowano obecność borku  $M_3B_2$  ( $Mo_3B_2$ ,  $Nb_3B_2$ ,  $V_3B_2$ ) – [44].

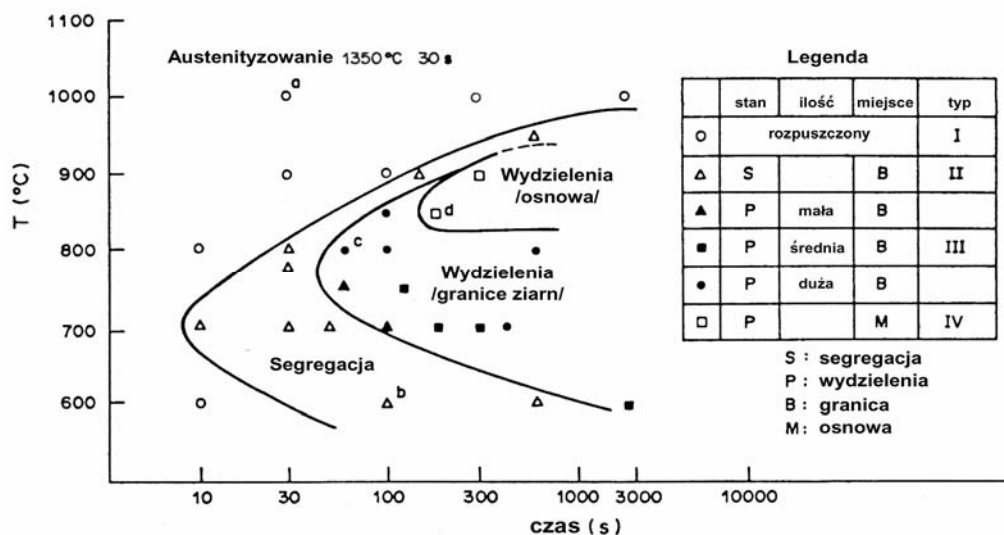
W stalach konstrukcyjnych przy stosowanym dla wzrostu hartowności dodatku boru podstawowymi wydzieleniami zawierającymi bor są: węglkoborek  $M_{23}(C,B)_6$ , borocementyt  $Fe_3(C,B)$  oraz azotek boru BN.

Węglkoborek żelaza,  $Fe_{23}(C,B)_6$  może występować w stali niskostopowej, jak wynika to z danych dotyczących układu równowagi Fe-C-B (p. 1.2). Jedną z hipotez wyjaśniających

mechanizm oddziaływania boru na hartowność stali jest oparta na drobnodispersyjnych wydzieleniach  $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$  powstających na granicach ziarn austenitu (p. 4.2).

Występowanie dużych wydzielen węglikoborku żelaza na granicach ziarn austenitu obserwowano po nagrzewaniu stali do wysokich temperatur austenitizowania. Wydzielają się one podczas chłodzenia i ze względu na duże wymiary ułatwiają one zarodkowanie ferrytu, obniżając hartowność stali. Wydzielenia te określono mianem „boron constituent”.

Stwierdzono, że w stalach zawierających takie dodatki stopowe jak Cr, Mo, W, Mn skład chemiczny węglikoborku może się zmieniać w szerokim zakresie zarówno w wyniku wymiany atomów C i B jak i częściowego zastępowania atomów żelaza przez atomy substytucyjnych pierwiastków stopowych [43,45]. Ogólny wzór tego węglikoborku opisuje wzór stechiometryczny  $(\text{Fe},\text{Cr},\text{Mn})_{21}(\text{Mo},\text{W})_2(\text{CB})_6$ . Węglikoborek  $\text{M}_{23}(\text{C},\text{B})_6$  krystalizuje w sieci regularnej ściennie centrowanej. W stali zawierającej 0,5 % Mo i 40 ppm B stwierdzono wzrost parametru sieci węglikoborku od 10,537 Å do 10,584 Å, na podstawie czego wysunięto wniosek, że około 25 % atomów C zostało zastąpionych przez B. Maksymalna rozpuszczalność boru w węglikoborku  $\text{M}_{23}(\text{C},\text{B})_6$  jest oceniana na 56 ÷ 62 % [46,47]. W stali węglowej związek ten powstaje podczas chłodzenia od temperatury austenitizowania w zakresie temperatur 950 ÷ 650 °C [48,49]. Opracowany przez Ueno i Inoue [48] wykres CTP powstawania segregacji i wydzielen w związków boru w osnowie i na granicach ziarn austenitu w stali niskowęglowej zawierającej 3 % Mn i 5 ppm B przedstawiony jest na rys. 8.

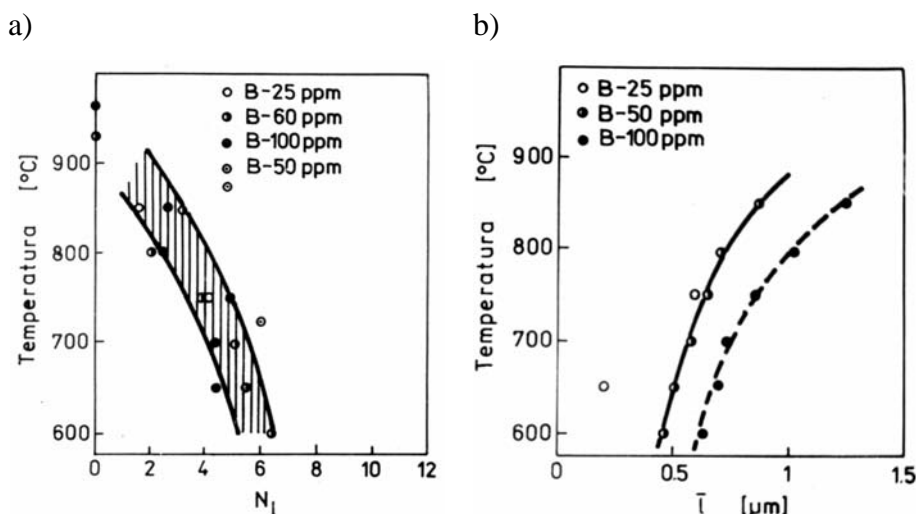


Rys. 8. Wykres CTP powstawania segregacji na granicach oraz wydzielen w osnowie i na granicach ziarn austenitu związków boru w stali zawierającej 0,1 %C, 3 %Mn, 5 ppm B [48]

Jak widać stopień segregacji na granicach jak również powstawania wydzielen nasilają się wraz z obniżaniem temperatury po wysokotemperaturowym austenitizowaniu. Ueno i Inoue

zakładali, że powstającymi wydzieleniami są azotki boru, BN. Skład chemiczny badanej stali świadczy jednak o tym, że wydzieleniami tymi były węglkoborki  $M_{23}(C,B)_6$ .

Liczba i dyspersja powstających na granicach ziarn austenitu wydzielań  $M_{23}(C,B)_6$  zależą od zawartości boru i temperatury austenitowania, co przedstawia rys. 9 [49]. Z wykresu wynika, że liczba wydzielań powstających na granicach ziarn austenitu rośnie z obniżaniem temperatury wydzielenia, natomiast rozmiar wydzielań rośnie ze wzrostem zarówno temperatury wydzielenia jak i zawartości boru.



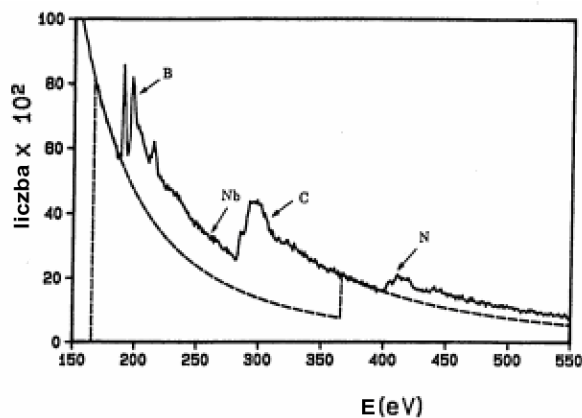
Rys. 9. Wpływ ilości boru i temperatury wydzielenia na a) ilość wydzielań na  $10 \mu\text{m}$ , b) średnią długość wydzielań [49]

Jak już wspomniano, w stali węglowej stwierdzono rozpuszczalność boru w cementycie. Powstający borocementyt ma graniczny skład chemiczny zbliżony do  $\text{Fe}_3\text{B}_{0,8}\text{C}_{0,2}$  [45,50].

W szeregu pracach [16,51÷55] stwierdzono występowanie w stali azotku boru, BN. Związek ten powstawał przy wyższych zawartościach azotu w stali i niedostatecznej zawartości pierwiastków o dużym powinowactwie chemicznym do azotu (Ti, Al). Powstawanie BN w stali obniża ilość boru rozpuszczonego w austenicie, co ujemnie odbija się na hartowności stali. Azotek boru BN powstający w stali ma sieć heksagonalną zwartą [56], podobną do grafitu. Przy dużych ciśnieniach i temperaturach powyżej  $1500^\circ\text{C}$  BN ulega przemianie i powstaje związek o sieci regularnej, jak podają Bundy i Wentorf [57]. Według Goldschmidta [45] przebudowa sieci BN z heksagonalnej na regularną może również zachodzić przy niższych temperaturach i ciśnieniach w obecności katalizatorów, którymi są metale zasadowe i ich azotki. Publikowane w literaturze wyniki analizy dyfrakcji wiązki elektronów na tych wydzieleniach świadczą jednak o tym, że występujący w stali azotek boru, BN, ma sieć heksagonalną.

W stalach niskostopowych zawierających bor oraz mikrodotatki pierwiastków Ti, Nb, V, które tworzą węgliki, azotki i produkty ich wzajemnej rozpuszczalności – węglikoazotki – interesujące jest, czy w tych związkach rozpuszcza się bor.

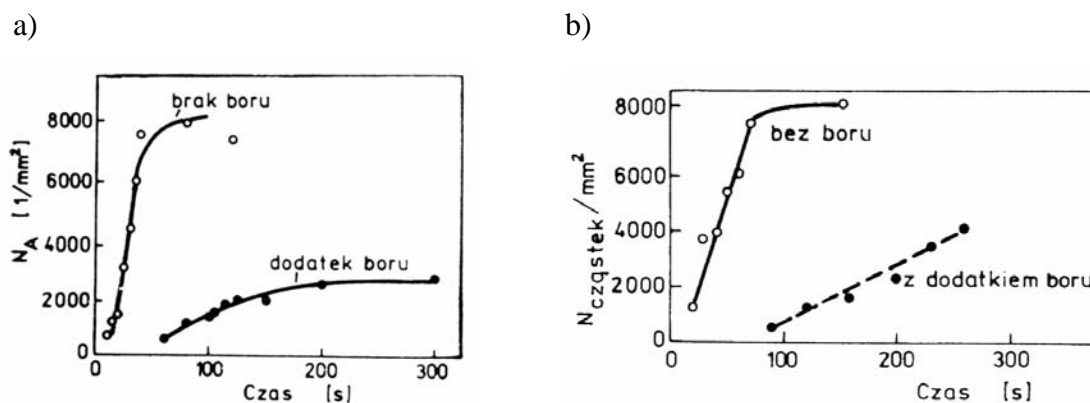
Według Goldschmidta [45] bor rozpuszcza się w niewielkim stopniu w azotku TiN, natomiast brak danych dotyczących rozpuszczalności boru w związkach Nb i V. Takie dane, świadczące o rozpuszczalności B w węglikoazotku Nb(C,N) uzyskali Djahazi i wsp. [58]. W niskowęglowej stali zawierającej 0,03 %C i 1,5 %Mn z dodatkami 0,003 %B, 0,02 %Ti i 0,055 %Nb, poddawanej relaksacji naprężeń po odkształceniu plastycznym stwierdzono obecność boru w powstających przy niższej temperaturze wydzieleniach węglikoazotku Nb(C,N). Wyniki analizy jakościowej składu chemicznego wydzieleni przedstawia rys. 10. Nie stwierdzono obecności boru w dużych wydzieleniach TiN, natomiast stwierdzono również obecność boru w wydzieleniach węglikoazotku (Ti,Nb)(C,N). Świadczy to o tym że w wydzieleniach węglikoazotków powstających przy niższych temperaturach B się rozpuszcza. To zjawisko może również występować w stalach mikrostopowych z dodatkiem V. Djahazi i wsp. [58] stwierdzili również, że bor przyspiesza zarodkowanie złożonego związku Nb(B,C,N) w porównaniu z węglikoazotkiem Nb(C,N), co sprzyja większej dyspersji cząstek. Natomiast B w małym stopniu wpływa na skłonność do koagulacji wydzieleni Nb(B,C,N), co jest związane z tym, że pierwiastkiem kontrolującym proces koagulacji jest tworzący w austenicie roztwór różnowęzłowy, Nb.



Rys. 10. Analiza wydzieleni Nb(C,N,B) w stali zawierającej 0,03 % C, 1,5 %Mn, 0,06 %Nb i 0,003 %B [58]

## 2. Wpływ boru na przemiany fazowe

Bor silnie zmniejsza szybkość zarodkowania i w mniejszym stopniu szybkość rozrostu ziarna ferrytu poligonalnego (przedeutektoidalnego) oraz wydłuża okres inkubacyjny przemiany austenit-ferryt. Wpływ dodatku boru na szybkość zarodkowania ferrytu prezentuje rys. 11 [9].



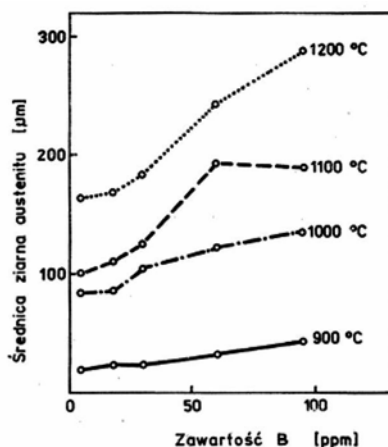
Rys. 11. Wpływ boru na szybkość zarodkowania ferryty w stali a) 0,22 %C, 0,85 %Mn, 0,5 %Ni, 0,4 %Cr, 0,14 %Mo, 0 i 0,001 %B, b) 0,38 %C, 0,85 %Mn, 0,5 %Ni, 0,4 %Cr, 0,15 %Mo 0 i 0,001 %B [9]

Wpływ boru jest silniejszy w obecności Mo i Nb. Hartowanie z wysokich temperatur konstrukcyjnych stali z borem powoduje pojawienie się wzdłuż granic ziarn tzw. lamówki ferrytu. Jest to spowodowane wzrostem liczby wydzieliń  $M_{23}(C,B)_6$  na granicach ziarn, przez co zmniejsza się koncentracja węgla w przygranicznej strefie [59]. Nie stwierdza się wpływu boru na przemianę perlityczną. Stwierdzono jednak że obniżanie temperatury austenitowania do 900 °C wyraźnie przyspiesza przemianę perlityczną [60]. Głównie w zakresie bainitu górnego bor opóźnia przemianę, jednak w mniejszym stopniu niż w przypadku zarodkowania ferrytu. Dodatek azotu (powyżej 40 ppm) przyspiesza przemianę bainityczną. W stalach podutektoidalnych bor podnosi temperaturę  $A_3$ , nie zmienia położenia  $A_1$  i  $M_s$  [60]. Nie stwierdzono wpływu boru na rozpad martenzytu podczas odpuszczania [61].

### 3. Wpływ boru na wielkość ziarna austenitu

Wielkość ziarna austenitu jest jednym z podstawowych czynników wpływających na hartowność stali, jak również na jej własności mechaniczne po obróbce cieplnej. W szeregu pracach stwierdzono, że bor sprzyja rozrostowi ziarna austenitu [53,62] i obniża temperaturę początku rozrostu ziarna.

Wpływ zawartości boru na wielkość ziarna austenitu stali bainitycznej (0,2 %C, 1,4 %Mn, 0,5 %Mo) przy różnych temperaturach przedstawia rys. 12. Przyjmuje się, że efekt boru jest związany ze zmniejszeniem się zawartości, AlN, w wyniku wzrostu zawartości BN, który mniej efektywnie hamuje rozrost ziarn. Jak wynika z przedstawionych danych azotek boru jest mniej efektywny (w porównaniu z AlN) w hamowaniu rozrostu ziarna austenitu. Ten niekorzystny dla własności mechanicznych stali wpływ boru jest eliminowany odpowiednim dodatkiem pierwiastków azotkotwórczych (Ti, Al), które zapobiegając powstawaniu BN dodatkowo zwiększają efektywność boru jako intensyfikatora hartowności.



Rys. 12. Wpływ dodatku boru na rozrost wielkości ziarna przy różnych temperaturach austenitowania [53]

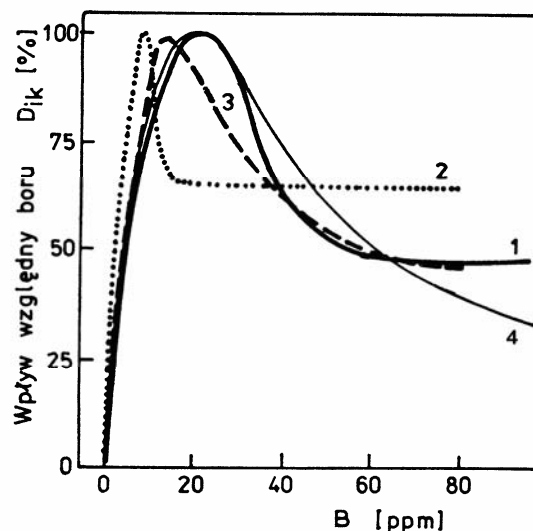
## 4. Wpływ boru na hartowność stali

### 4.1. Wpływ zawartości boru na hartowność

Niezwykle ważną cechą technologiczną stali ulepszanych cieplnie jest hartowność. Wpływa na nią przede wszystkim skład chemiczny, wielkość ziarna austenitu, jednorodność składu chemicznego austenitu, zawartość wtrąceń niemetalicznych. Wszystkie pierwiastki stopowe rozpuszczone w austenicie za wyjątkiem kobaltu zwiększają hartowność stali. Jest to spowodowane hamowaniem szybkości rozpadu austenitu podczas chłodzenia.

Bor wpływa na hartowność stali niskowęglowych i niskostopowych, a jego wpływ zależy od postaci w jakiej występuje. Duże powinowactwo boru do tlenu i azotu powoduje intensywne wydzielanie się w procesie krzepnięcia stali tlenków i azotków boru. Dlatego do stali wprowadza się tytan i aluminium by związać tlen i azot i ochronić bor przed związaniem z tlenem i azotem. W wielu pracach zwracano uwagę na niekorzystny wpływ azotku boru na ilość boru rozpuszczonego i osłabienie jego wpływu na hartowność. Rozpuszczony w austenicie bor segreguje do granic ziarn i obniża ich energię, co wpływa na opóźnienie przemiany austenit-ferryt, w mniejszym zaś stopniu – przemiany austenit-bainit [63].

Wpływ zawartości boru na hartowność stali był przedmiotem badań prowadzonych w szeregu pracach [11,12,14,64]. Zestawienie wyników badań przedstawione jest na rys. 13.



Rys. 13. Wpływ zawartości boru na hartowność stali konstrukcyjnych: 1 – Maitrepierre [64], 2 – Llewellyn [14], 3 – Kapadia [11], 4 – Melloy [12]

Krzywe prezentujące wpływ ilości boru na idealną średnicę krytyczną mają podobny kształt, różnice dotyczą tylko zawartości boru, przy której obserwuje się maksymalny przyrost hartowności. Na krzywych można wyróżnić trzy zakresy: w zakresie pierwszym idealna średnica krytyczna wzrasta wraz z zawartością boru do pewnej wartości maksymalnej. W zakresie drugim występuje spadek hartowności ze wzrostem zawartości boru do pewnego poziomu. Po przekroczeniu pewnej zawartości boru rozpoczyna się zakres trzeci, w którym hartowność utrzymuje się na stałym poziomie przy dalszym wzroście zawartości boru. Pomiędzy poszczególnymi krzywymi prezentowanymi na rys. 13 występuje tylko różnica zawartości boru, przy której obserwuje się maksymalny przyrost hartowności. Przedział zawartości boru przy których występuje maksymalny przyrost hartowności wynosi  $0,0005 \div 0,0025 \% B$ .

Efekt hartowności wywołany dodatkiem boru zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości węgla i zanika po przekroczeniu 0,9 % zawartości węgla, dlatego wprowadzanie boru w celu polepszenia hartowności jest użyteczne tylko dla stali niskowęglowych. Efektu hartowności wywołanego dodatkiem boru nie obserwuje się w stalach narzędziowych oraz w warstwach nawęglanych. Związek pomiędzy zawartością węgla, a wpływem boru na hartowność stali jest spowodowany tym, że obydwa sprzyjają tworzeniu się austenitu. Bor obniża temperaturę hartowania i podobnie jak węgiel, ułatwia wzrost ziaren austenitu podczas nagrzewania. Te dwa efekty mają pozytywny wpływ na hartowność stali. Dlatego, w wysoko-węglowych stalach efekt małych dodatków boru jest praktycznie bez znaczenia. Pozytywny efekt boru na hartowność jest najwyższy jedynie w przypadku, gdy temperatura hartowania jest wystarczająco wysoka ( $850 \div 900 ^\circ C$ ).

## **4.2. Mechanizm oddziaływania boru na hartowność stali**

Mechanizm oddziaływania boru na hartowność stali jest ściśle związany z postacią jego występowania w austenicie. Bor wykazuje silne powinowactwo chemiczne do tlenu i azotu i obecność tych pierwiastków w roztworze zmniejsza ilość boru rozpuszczonego, gdyż mogą powstawać związki  $B_2O_3$  lub BN. O ilości boru rozpuszczonego w austenicie przy temperaturze hartowania decyduje więc skład chemiczny stali. Stal do której wprowadza się dodatek B musi być dobrze odtleniona. Musi zawierać również pierwiastki o silnym powinowactwie chemicznym do azotu aby zapobiec powstawaniu azotku BN a przynajmniej zabezpieczyć odpowiednią ilość boru rozpuszczonego, który efektywnie wpływa na kinetykę rozpadu przechłodzonego austenitu.

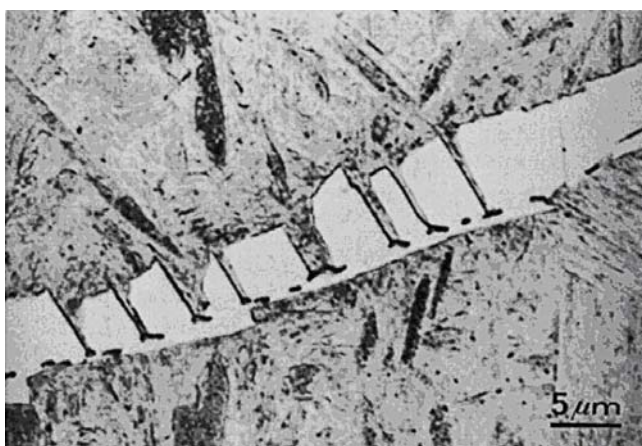
Mechanizm oddziaływania boru na hartowność stali był przedmiotem badań szeregu prac [6,13,15,17,23,65]. Aktualnie istnieją cztery hipotezy wyjaśniające mechanizm wpływu B na hartowność [66]. Wszystkie zakładają, że wpływ ten związany jest z hamowaniem zarodkowania ferrytu natomiast nie wynika z oddziaływania boru na własności termodynamiczne austenitu lub ferrytu ze względu na małą jego koncentrację w tych fazach. Ponieważ ferryt zarodkuje na granicach ziarn austenitu proponowane mechanizmy są skoncentrowane na zmianach, jakie mogą wystąpić na granicach w warunkach obróbki cieplnej.

Mechanizm pierwszy wyjaśnia efekt boru zmniejszeniem energii granic ziarn austenitu przez segregujące na tych defektach sieciowych atomy boru [6]. W ten sposób granice ziarn stają się mniej uprzywilejowane jako miejsca ułatwionego zarodkowania heterogenicznego ferrytu. Słabością tej hipotezy jest fakt, że zmniejszenie energii granic w wyniku segregacji B nie przekracza 1 % [13]. Morral i Cameron wykazali jednak, że przy odpowiednim kształcie zarodka ferrytu niewielkie zmiany energii granic ziarn mogą istotnie wpływać na obniżenie szybkości zarodkowania [67]. Końcowy efekt zależy od wpływu rozpuszczonego boru zarówno na energię granic ziarn austenitu, jak i na energię granicy międzyfazowej austenit-ferryt [13,23].

Kolejny mechanizm prezentowany w pracach [68,69] wyjaśnia wpływ boru na hartowność zmniejszeniem szybkości samodyfuzji żelaza po granicach ziarn austenitu przez segregujący bor. Jak wiadomo, szybkość zarodkowania jest wprost proporcjonalna do częstości przeskoków atomów żelaza przez granicę międzyfazową z osnowy do zarodka. To wyjaśniałoby spadek szybkości zarodkowania ferrytu w stalach niskowęglowych. W stalach przyjmuje się jednak, że czynnikiem kontrolującym przemianę jest szybkość dyfuzji węgla. Możliwe jest więc, że bor segregujący na granicach zmniejsza również szybkość dyfuzji węgla granicami ziarn. Mechanizm ten nie został jednak potwierdzony eksperymentalnie.

Trzeci mechanizm wpływu boru na hartowność zakłada, że w szerokokątowych granicach ziarn austenitu istnieją obszary o mniej lub bardziej gęstym ułożeniu atomów [70]. Te pierwsze są miejscami ułatwionego zarodkowania ferrytu. Segregujący w tych obszarach bor rozpuszczony lub w postaci drobnodispersyjnych wydzieleni węglkoborku  $Fe_{23}(C,B)_6$  zmniejsza ich efektywność jako miejsc uprzywilejowanego zarodkowania. Wywołuje to znaczne zmiany krzywej początku wydzielenia ferrytu na wykresie CTP. Zasadniczą zaletą tego mechanizmu jest fakt, że znaczące zmiany hartowności mogą być wywołane niewielką zawartością boru rozpuszczonego, gdyż segregujący na granicach bor neutralizuje tylko najbardziej uprzywilejowane miejsca zarodkowania ferrytu i nie jest konieczne pełne nasycenie granic ziarn przez segregujące atomy boru rozpuszczonego.

Czwarty mechanizm wpływu B na hartowność jest związany z rolą drobnodispersyjnych wydzieleni węglkoborków na granicach ziarn austenitu [71,72]. Według tego mechanizmu drobnodispersyjne wydzielenia węglkoborku  $Fe_{23}(C,B)_6$ , koherentne z granicami ziarn austenitu hamują zarodkowanie ziarn ferrytu. Przy wzroście ich wielkości rola wydzieleni się zmienia: granice międzyfazowe austenit-węglkoborek stają się miejscami ułatwionego zarodkowania ferrytu, co powoduje obniżenie hartowności stali. Tak więc, według tego mechanizmu, czynnikiem kontrolującym efektywność boru jest zarodkowanie i wzrost wielkości węglkoborków. Brak jest eksperymentalnych dowodów potwierdzających słuszność tego mechanizmu. W pracy [72] obserwowano hamujący wpływ wydzieleni węglkoborków na wydzielenie się ferrytu (rys. 14) ale obserwacje prowadzono przy pomocy mikroskopu optycznego, a więc wydzielenia węglkoborków miały duże wymiary sprzyjające raczej zarodkowaniu ziarn ferrytu na ich granicach.



Rys. 14. Przykład ilustrujący hamowanie wydzielenia ferrytu na granicach ziarn przez wydzielenia  $M_{23}(C,B)_6$  [72]

Ilościową próbę oceny wpływu boru na hartowność na podstawie analizy pozycji krzywej „C” wykresu CTP pod wpływem B podjęto w pracy [66]. Według klasycznej teorii przemian

fazowych szybkość zarodkowania przy danej temperaturze jest stała i okres inkubacyjny,  $t$ , dla wydzielenia określonej zawartości ferrytu jest wyrażony równaniem:

$$t = k(V_Z \cdot V_W^3)^{-\frac{1}{4}} \quad (10)$$

gdzie:  $k$  – stała,  $V_W$  – szybkość wzrostu ziarna ferrytu,  $V_Z$  – szybkość zarodkowania, wyrażona wzorem:

$$V_Z = \Gamma \cdot \sum k'_i n_V^i \exp\left[-\frac{\Delta G_i^*}{kT}\right] \quad (11)$$

gdzie:  $\Delta G_i^*$  - praca utworzenia zarodka krytycznego na specyficznego typu miejscu,  $i$ ,  $n_V^i$  - liczba miejsc danego typu do zarodkowania w jednostce objętości,  $k'$  - stała,  $\Gamma$  – częstość skoków atomów pierwiastka, którego mobilność limituje szybkość zarodkowania. Wstawiając równanie (11) do (10) otrzymujemy równanie opisujące zmianę położenia krzywej „C” początku wydzielenia ferrytu na wykresie CTP.

$$\Delta \log(t) \approx \frac{1}{4} \left[ \lg \frac{\Gamma^{BF}}{\Gamma^B} + \lg \frac{n_V^{BF}}{n_V^B} + 3 \lg \frac{V_W^{BF}}{V_W^B} - \frac{\Delta G^{*BF} - \Delta G^{*B}}{2,3RT} \right] \quad (12)$$

gdzie indeks  $BF$  – odnosi się do stopu nie zawierającego boru i  $B$  – dotyczy stopu z borem.

Równanie (12) zakłada jeden dominujący typ miejsc zarodkowania podczas przemiany. Według tego równania można oceniać ilościowo efektywność proponowanych mechanizmów oddziaływania boru.

W mechanizmie związanym z obniżaniem energii granic przez segregujący bor zmiany okresu inkubacyjnego są związane ze zmianami pracy zarodkowania,  $\Delta G^*$ , natomiast w mechanizmie związanym z dyfuzyjnością granic – ze zmianami czynnika częstości przeskoków,  $\Gamma$ . W mechanizmie związanym z eliminacją obszarów uprzywilejowanych granic ziarn austenitu przez segregujący bor, zmiany okresu inkubacyjnego,  $t$ , mogą być związane zarówno ze zmianami zarówno  $n_V$  jak i  $\Delta G^*$ .

W powyższych trzech mechanizmach efektywność wpływu boru, mierzona zmianami okresu  $t$ , nie zależy od szybkości wzrostu,  $V_w$ , co jest zgodne z obserwacjami eksperymentalnymi.

W mechanizmie opartym na roli węglkoborków w hamowaniu wydzielenia ferrytu  $V_w^{BF}$  jest szybkością wzrostu ferrytu i  $V_w^B$  - szybkością wzrostu węglkoborku.

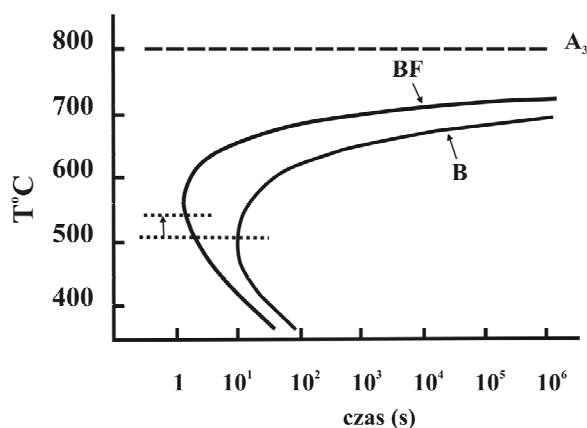
Graficzna ilustracja równania (12) dla różnych mechanizmów wpływu boru na wydzielenie ferrytu, przedstawiająca porównanie krzywych początku wydzielenia ferrytu w stali bez boru i z jego dodatkiem jest przedstawiona na rys. 15. Dodatek boru przesuwają w prawo (do dłuższych

czasów) krzywą początku wydzielenia ferrytu i wpływa na położenie temperatury najmniejszej trwałości przechłodzonego austenitu. W przypadku mechanizmu związanego z obniżeniem energii granic ziarn austenitu, temperatura najmniejszej trwałości przechłodzonego austenitu powinna się obniżyć, natomiast w przypadku mechanizmu związanego ze zmianami dyfuzyjności granic lub związanego z wydzieleniami węglikoborku żelaza temperatura najwyższej trwałości austenitu powinna ulec podwyższeniu. W przypadku mechanizmu związanego z eliminacją uprzywilejowanych obszarów granic, w zależności od tego czy część miejsc jest wyeliminowana, czy wszystkie, omawiana temperatura może ulec obniżeniu lub podwyższeniu. Wyniki eksperymentalne dotyczące zmian położenia punktu najwyższej trwałości przechłodzonego austenitu w stalach z borem nie są jednoznaczne. Niektóre dane świadczą o podniesieniu temperatury najmniejszej trwałości przechłodzonego austenitu [60] inne zaś o efekcie przeciwnym [73].

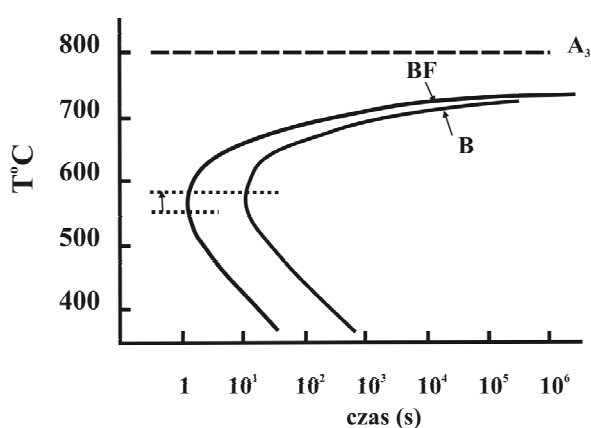
To świadczy o tym, że mechanizm wpływu boru jest złożony i decydującą rolę w hamowaniu wydzielenia ferrytu odgrywiają zjawiska towarzyszące segregacji rozpuszczonego boru na granicach ziarn.

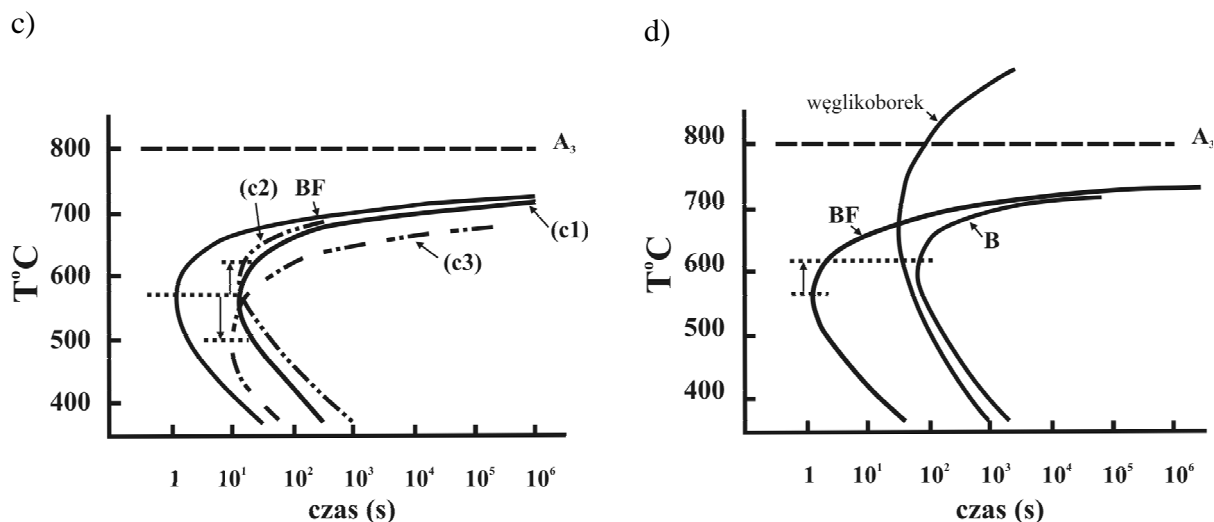
Jest prawdopodobnym, że rozpuszczony bor segreguje zarówno na granicach ziarn austenitu jak i na granicach międzyfazowych austenit-ferryt w różnym stopniu zmieniając wartości energii tych defektów powierzchniowych. Wpływa to na wielkość pracy zarodkowania, która zależy od stosunku tych energii [13].

a)



b)





Rys. 15. Krzywe „C” początku wydzielania ferrytu w stalach z borem (B) i bez boru (BF) obliczone na podstawie równania (12) dla różnych mechanizmów oddziaływania boru na hartowność

### 4.3. Czynniki wpływające na efektywność boru jako intensyfikatora hartowności

Zbyt mała zawartość boru nie daje pożądaných efektów, a zbyt duża obniża własności mechaniczne w wyniku intensywnego wydzielania się związków boru na granicach ziarn. Tylko bor rozpuszczony w austenicie w temperaturze austenitowania powoduje podwyższenie hartowności stali. Stale z dodatkiem boru cechują się jednak znacznym rozrzutem hartowności. Jest to spowodowane wpływem składu chemicznego i parametrów obróbki cieplnej na ilość boru rozpuszczonego. Na efektywność boru wpływa również wielkość ziarna austenitu. Im niższa zawartość boru tym przy większym ziarnie austenitu uzyskuje się maksymalny przyrost hartowności [74].

#### 4.3.1. Wpływ składu chemicznego stali

Zarówno pierwiastki rozpuszczone substytucyjnie jak i międzywęzłowo wpływają na efektywność boru. Zmieniają one położenie kształtu krzywych na wykresach CTP. Efektywność boru zależy od położenia krzywych wydzielania się ferrytu, perlitu i bainitu. Bor przede wszystkim hamuje wydzielanie się ferrytu, natomiast na przemianę bainityczną i perlityczną wpływa w niewielkim stopniu, dlatego też w pewnych gatunkach stali bor nie zmieni hartowności. Bor będzie zwiększał hartowność w przypadku stali, dla których na wykresach CTP krzywe przemian ferrytycznej i perlitycznej są przesunięte w kierunku dłuższych czasów oraz oddzielone są od krzywej występowania bainitu zakresem trwałości austenitu, odsłaniając zakres występowania bainitu. W tych stalach bor będzie wpływał na wzrost hartowności bainitycznej. W przypadku przesunięcia krzywych przemiany perlitycznej

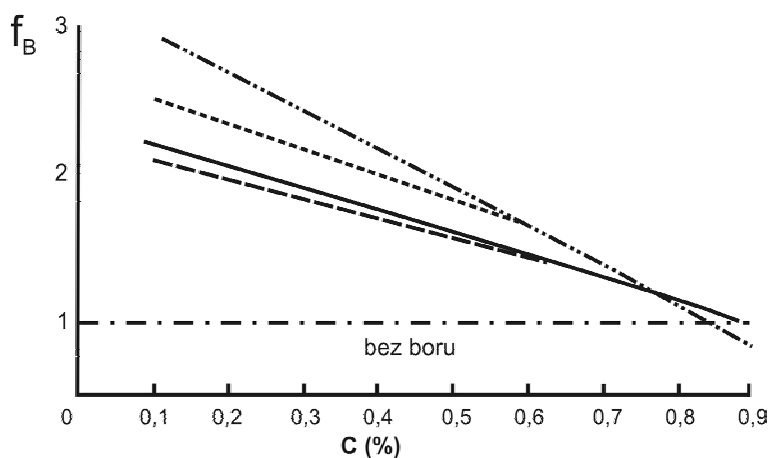
i ferrytycznej w kierunku krótszych czasów, tak by zakres występowania przemiany bainitycznej nie został odsłonięty oraz oddzielenia zakresu występowania ferrytu i perlitu od bainitu wzrasta hartowność martenzytyczna [37].

Węgiel silnie wpływa na hartowność stali z dodatkiem boru. Obniża efektywność boru. Do 0,53 %C [14] obserwuje się przyrost hartowności wywołany dodatkiem boru w stalach węglowych. Dodatek Mn w ilości 0,8 % powoduje, że efektywny wpływ boru na hartowność jest obserwowany do zawartości 0,85 %C (rys. 16). Inne pierwiastki stopowe podnoszące hartowność obniżają poziom węgla od którego nie obserwuje się już wzrostu hartowności. Bor wpływa na zwiększenie aktywności chemicznej węgla [22]. Dlatego też im więcej węgla tym mniej boru rozpuszcza się w austenicie, rośnie zaś ilość wydzieleni węglkoborku  $M_{23}(C,B)_6$  [74]. Wydzielenia te powodują wzrost powierzchni granic ziarn i obniżenie efektywności boru. W pracach [14,75] wyznaczono równania przedstawiające wpływ węgla na efektywność boru:

$$f_B = 1 + 1,15 [0,9 - \% C] \quad (13)$$

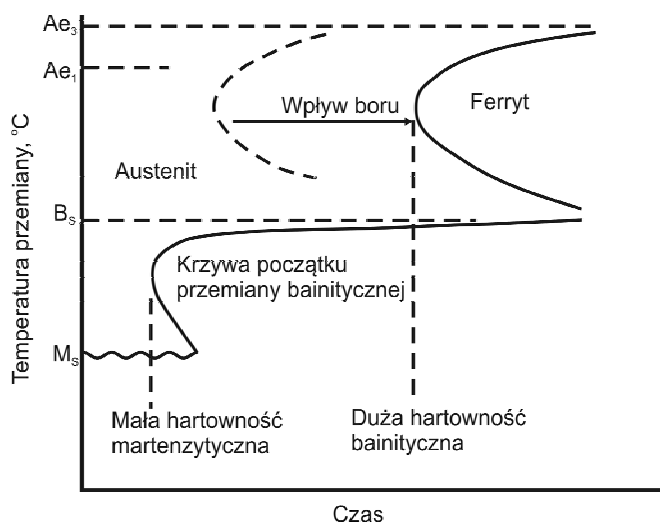
$$f_B = 3,2 - 2,6 [\% C] \quad (14)$$

gdzie,  $f_B$ , jest współczynnikiem efektywności boru mierzonym stosunkiem średnicy idealnej z próby Jominy (uwzględniającej wpływ boru) do średnicy idealnej obliczonej metodą analityczną Grossmanna (bez boru).



Rys. 16. Wpływ węgla na efektywność boru [76,77]

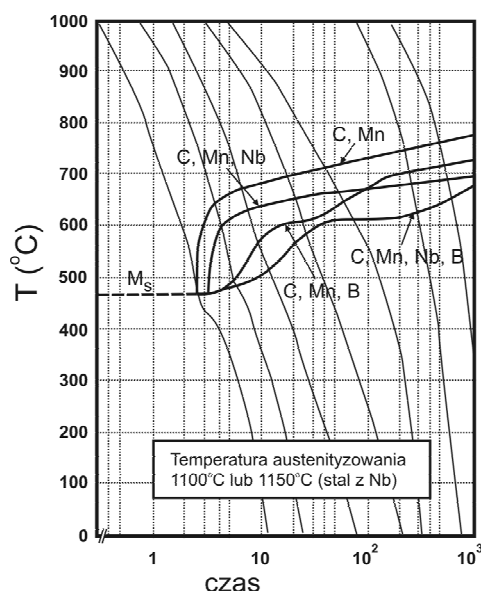
Spośród dodatków stopowych, które tworzą z żelazem roztwory różnowęzłowe na szczególną uwagę zasługuje molibden. Pierwiastek ten w ilości 0,5 % w stali niskowęglowej powoduje podniesienie zakresu temperatur wydzielenia się ferrytu poligonalnego. Wprowadzenie do takiej stali dodatku 0,002 %B powoduje zahamowanie przemiany austenit-ferryt i przesunięcie do dłuższych czasów krzywej początku wydzielenia ferrytu bez wyraźnego wpływu na przemianę bainityczną. Powoduje to odsłonięcie krzywej początku przemiany bainitycznej – rys. 17.



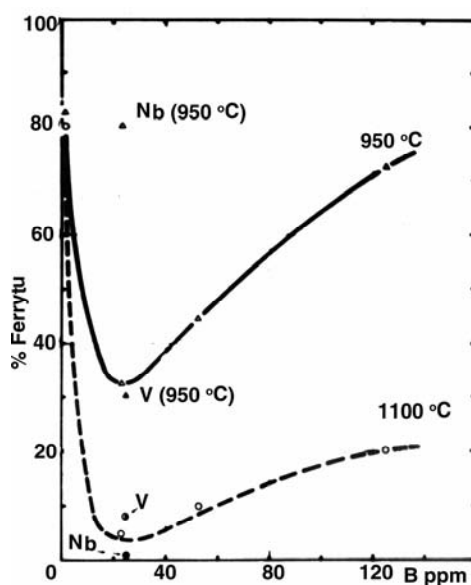
Rys. 17. Schemat wpływu dodatku B i 0,5 %Mo na wykres CTP stali niskowęglowej [78]

W stali, której kinetykę rozpadu austenitu opisuje rys. 17 przemiana bainityczna zachodzi w szerokim zakresie szybkości chłodzenia. Ponadto krzywa „C” przemiany bainitycznej ma płaski wierzchołek, co oznacza, że temperatura początku przemiany bainitycznej jest stała w szerokim zakresie szybkości chłodzenia. Zapewnia to uzyskiwanie stałych wysokich własności mechanicznych na przekrojach o znacznych wymiarach elementów (zakres średnic od 0,5 cm do >50 cm), chłodzonych na powietrzu od temperatury austenitowania, dzięki powstającej na całym przekroju strukturze bainitycznej. Stale te noszą nazwę stali bainitycznych. Warunkiem uzyskiwania w tych stalach wysokich własności mechanicznych jest zapewnienie odpowiedniej ilości boru rozpuszczonego w austenicie, skutecznie hamującego wydzielanie ferrytu przez odpowiedni dodatek pierwiastków o dużym powinowactwie chemicznym do azotu (Ti, Al). Osobnym problemem występującym w stalach bainitycznych jest taki dobór składu chemicznego, aby obniżyć temperaturę początku przemiany bainitycznej tak, aby ograniczyć wydzielanie bainitu górnego i zapewnić strukturę bainitu dolnego. Wzrost zawartości mikrodotaku boru z 0,0025 do 0,0077 % może niemal podwajać hartowność przy zawartości 0,58 %Mo i 0,005 %Ti. Taką samą lub wyższą hartowność może zapewnić ok. 0,0025 %B jeśli zawartość tytanu wzrasta do 0,0023 ÷ 0,050 % w obecności co najmniej 0,5 %Mo. Wzrost zawartości boru z 0,0025 to 0,0067 % przy niskiej zawartości molibdenu i braku tytanu nie powoduje wzrostu hartowności [79].

Pierwiastki takie jak Nb czy V zwiększają efektywność boru przy wyższych temperaturach austenitowania. W stalach niskowęglowych zaobserwowano silny przyrost hartowności w stali z jednoczesnym dodatkiem Nb i B przy stosowaniu wysokiej temperatury austenitowania [64]. Przykład wpływu Nb i B na wykres CTP stali niskowęglowej przedstawiony jest na rys. 18 i 19.



Rys. 18. Porównanie krzywych CTP stali niskowęglowej zawierającej 0,1 %C, 1% Mn oraz dodatki Nb i B [64]



Rys. 19. Porównanie wpływu Nb (0,05 %) i V (0,085 %) na zawartość ferrytu stali 0,1 %C, 1 %Mn y dodatkiem B przy dwu temperaturach austenizowania: 950 i 1100 °C [64]

Przyrost hartowności stali niskowęglowej z dodatkiem 0,04 %Nb+0,004 %B obserwowano tylko po zastosowaniu wysokiej temperatury austenizowania, równej 1100 ÷ 1150 °C. Przy temperaturze 950 °C efekt dodatku boru w stali zawierającej Nb nie występował (rys. 19). W omawianej stali wpływ jednoczesnego dodatku V i B był znacznie słabszy i praktycznie dodatek 0,085 % V nie wpływał na efektywność B przy obu temperaturach austenizowania.

Cr, Mo i Mn w odmienny niż bor sposób wpływają na podniesienie hartowności stali. Opóźniają one szybkość wzrostu zarodków ferrytu.

Przyrost hartowności uzyskuje się łącząc dodatek boru z innymi pierwiastkami, które zwiększają stabilność przechłodzonego austenitu, np. Mo i Nb. Korzystne ze względu na hartowność jest podnoszenie temperatury austenitowania, ale należy liczyć się z niekorzystnym rozrostem ziarna austenitu. Pogarszają się wtedy własności mechaniczne i twardość stali.

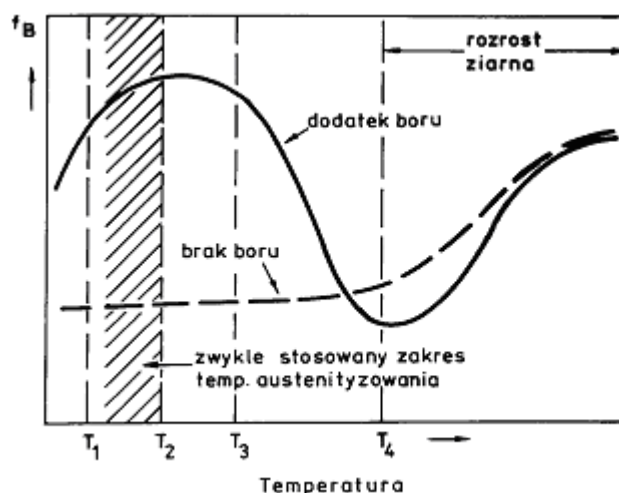
Aby zachować drobne ziarno austenitu i uchronić bor przed związaniem przez azot do stali wprowadza się dodatki Ti, Al, które tworzą drobnodispersyjne wydzielenia (TiN, Ti(C,N), AlN). Wydzielenia te nie ulegają rozpuszczeniu podczas nagrzewania stali utrudniając rozrost ziaren austenitu po przekroczeniu temperatury  $A_{C3}$ . Wpływ pierwiastków azototwórczych na ilość efektywnego boru opisany jest równaniem [11]:

$$[B] = \left\{ \%B - \left[ (\%N - 0,002) - \frac{\%Ti}{5} - \frac{\%Zr}{15} \right] \right\} \geq 0 \quad (15)$$

gdzie,  $[B]$  – ilość efektywnego boru przy temperaturze austenitowania,  $\%B$ ,  $\%N$ ,  $\%Ti$ ,  $\%Zr$  – zawartości pierwiastków dodanych do stali.

#### 4.3.2. Wpływ parametrów obróbki cieplnej

Przy danym składzie chemicznym stali czas i temperatura austenitowania decydują o ilości boru w roztworze. Stale bez boru zwiększają swoją hartowność wraz ze wzrostem temperatury hartowania w skutek wzrostu wielkości ziarna austenitu. Zmiany hartowności stali z borem pod wpływem temperatury zmieniają się w odmienny sposób niż w wypadku stali bez boru (rys. 20). Można wyróżnić tu trzy zakresy. W pierwszym zakresie wzrasta ilość boru rozpuszczonego na skutek rozpuszczania związków boru. W drugim stadium maleje segregacja B na granicach ziarn austenitu w skutek rozpraszania termicznej segregacji. W trzecim stadium ponownie rośnie hartowność na skutek rozrostu ziarna austenitu. Należy zauważyć, że schemat ten może zostać zaburzony. Na hartowność stali z borem wpływa również obecność azotu. Jeżeli do stali wprowadzono aluminium by związać azot powstaje AlN. Podniesienie temperatury austenitowania powoduje rozpuszczanie AlN i przechodzenie N do roztworu. Podczas chłodzenia wolny azot wiąże się z B tworząc BN. Obniża się wówczas efektywność boru. Na wielkość maksimum hartowności wpływa również ilość boru w stali. Dla określonej liczby i ilości pozostałych pierwiastków istnieje taka temperatura austenitowania, przy której dany dodatek boru najskuteczniej podnosi hartowność [74].



Rys. 20. Wpływ temperatury hartowania na efektywność oddziaływania B [74]

Czas austenitzowania również wpływa na hartowność stali z borem. Po przekroczeniu pewnej wartości czasu austenitzowania hartowność spada. Wielkość spadku hartowności zależy od temperatury i składu chemicznego. Przy zawartości pierwiastków o dużym powinowactwie chemicznym do azotu, (Ti), stal staje się bardziej odporna na długotrwałe austenitzowanie. Mniej efektywne są takie pierwiastki jak Al, V czy Nb. Długie wygrzewanie powoduje koagulację cząstek hamujących rozrost ziarna oraz rozpuszczanie się trudnorozpuszczalnych związków azotu. Wzrost wielkości ziarna zmniejsza ilość miejsc do których może segregować bor. Wzrasta wówczas ilość wydzielen na granicach ziarn austenitu i obniża się efektywność boru. Długi czas austenitzowania i brak atmosfery ochronnej może spowodować odborowanie stali w warstwach powierzchniowych. Bor sprzyja procesowi odwęglania stali [74].

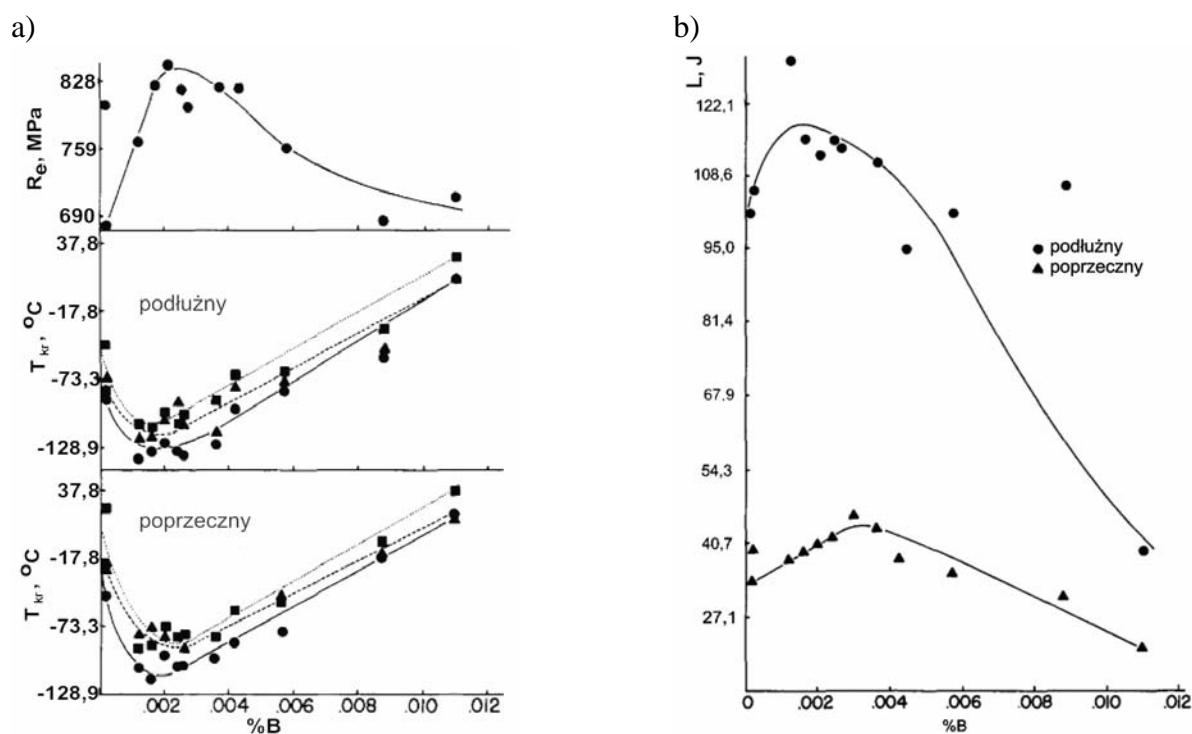
#### 4.3.3. Wpływ wielkości ziarna

Wielkość ziarna to jeden z podstawowych czynników wpływających na hartowność. Wielkość ziarna zmienia się znacząco wraz z wprowadzeniem dodatku boru. Wpływ boru na wielkość ziarna austenitu został opisany w p. 3. Badania wpływu wielkości ziarna austenitu na hartowność stali z borem były przedmiotem prac [53,80,81]. Podczas obróbki cieplnej stale z borem są bardziej skłonne do rozrostu ziarna niż stale bez boru. Obniża się temperatura początku rozrostu ziarna austenitu wraz ze wzrostem zawartości boru w stali. Im mniej znajduje się boru w stali, tym przy większym ziarnie austenitu uzyskuje się maksymalny przyrost hartowności. Świadczy to o przyroście hartowności wywołanym zwiększającym się ziarnem austenitu. Wzrost wielkości ziarna austenitu połączony z nadmiernym wzrostem ilości boru skutkuje obniżeniem hartowności. Wielkość ziarna przy konkretnej zawartości boru wpływa na koncentrację boru na granicach ziarna austenitu. Przy zbyt dużej koncentracji boru

na granicach ziaren zwiększa się ilość wydzielen  $M_{23}(C,B)_6$ . Podobnie działa podwyższenie temperatury austenitowania. Hartowność w takim przypadku ulega obniżeniu.

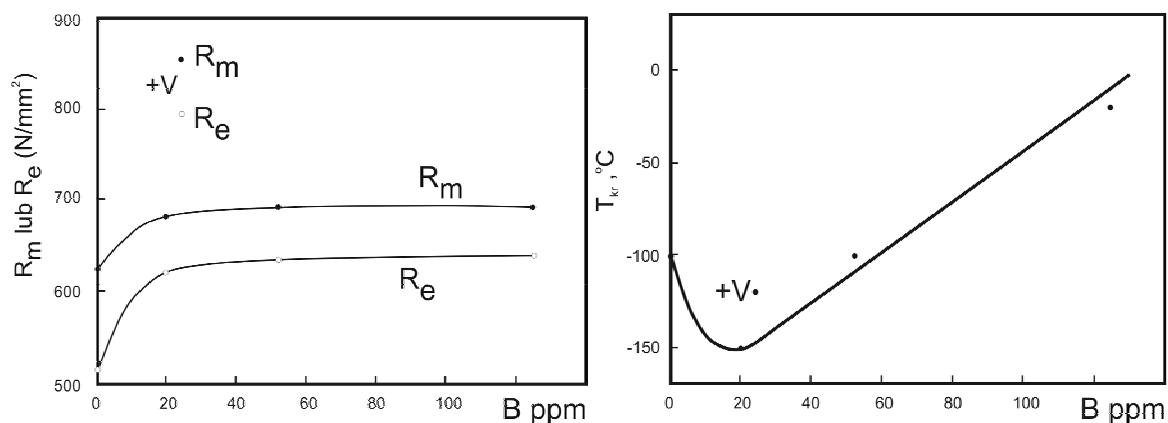
## 5. Wpływ boru na własności mechaniczne stali

Publikowane w literaturze dane dotyczące wpływu zawartości B na własności mechaniczne stali konstrukcyjnych poddanych ulepszeniu cieplnemu świadczą o podobieństwie zmian własności do zmian hartowności [12,14,60,71,82]. Do zawartości boru odpowiadającej maksymalnemu przyrostowi hartowności następuje wzrost własności wytrzymałościowych. Rośnie udarność w zakresie temperatur w których zachodzi pękanie plastyczne. Po przekroczeniu optymalnej zawartości boru występuje obniżenie własności wytrzymałościowych i odporności na pękanie. Przykład takich zmian zachodzących w stali niskostopowej zawierającej 0,2 %C, 0,7 %Mn, 0,5 %Mo jest przedstawiony na rys. 21.



Rys. 21. Wpływ zawartości B na własności mechaniczne [12]

Inny przykład dotyczący wpływu boru na własności wytrzymałościowe i temperaturę przejścia w stan kruchy,  $T_{kr}$ , przedstawiony jest na rys. 22.

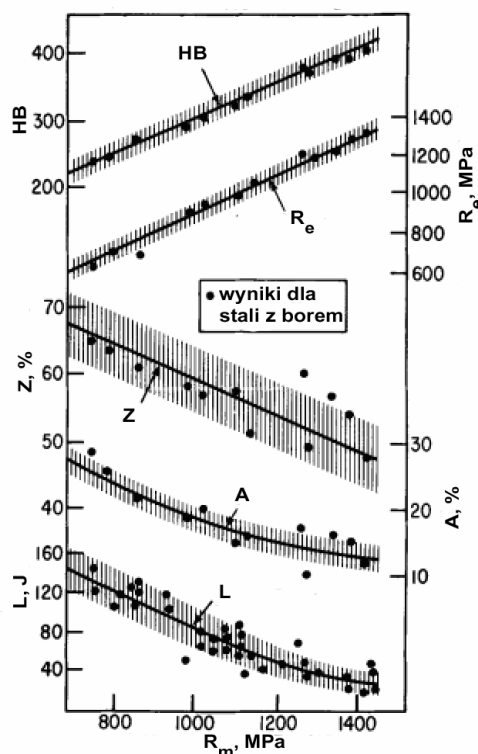


Rys. 22. Wpływ zawartości B na własności mechaniczne [71]

W stali będącej przedmiotem badań [71] własności wytrzymałościowe rosną wraz z zawartością boru do ok. 0,002 %, po czym utrzymują się na stałym poziomie. Natomiast krzywa zależności  $T_{kr} = f(B)$  posiada minimum w punkcie odpowiadającym optymalnej zawartości boru. Można więc stwierdzić, że wpływ boru na własności mechaniczne jest związany ze zmianami mikrostruktury stali, wywołanymi dodatkiem boru. Podkreślić jednak należy, że na własności mechaniczne poszczególnych składników strukturalnych bor wpływa ujemnie. Według [83] bor zmniejsza udarność martenzytu odpuszczonego i podwyższa jego temperaturę przejścia w stan kruchy.

Obniżeniu własności mechanicznych sprzyjają powstające na granicach ziaren wydzielenia węglkoborków  $M_{23}(C,B)_6$ . Końcowy efekt wpływu boru na własności mechaniczne zależy więc od tego, czy wzrost hartowności skutkujący wzrostem zawartości martenzytu przeważa nad obniżeniem własności mechanicznych składników strukturalnych stali. W stanie normalizowanym bor pogarsza własności mechaniczne.

Interesujące porównanie wpływu boru na własności mechaniczne stali średniowęglowych poddanych ulepszeniu cieplnemu przedstawia rys. 23 [84,85]. Na rysunku przedstawione są zależności własności mechanicznych (HB,  $R_e$ , A, Z, udarność) od  $R_m$  stali ulepszanych cieplnie, dla stali bez dodatku boru oraz stali z borem. Pomimo pewnego rozrzutu własności mechanicznych stali z borem nie różnią się one zasadniczo od własności mechanicznych stali bez boru. Świadczy to o tym, że zastąpienie borem innych pierwiastków stopowych nie wpływa znacząco na własności mechaniczne odpuszczonego martenzytu.



Rys. 23. Porównanie właściwości wytrzymałościowych stali z borem i bez boru [84,85]

## 6. Rola mikrodotyków Ti, Nb, V, Al w stalach konstrukcyjnych

### 6.1. Ogólna charakterystyka stali mikrostopowych

Większość mikrostopowych stali konstrukcyjnych stanowią stale węglowo–manganowe zawierające do 0,2 %C i do 2 %Mn oraz mikrodotyki: Ti, Nb, V lub Al, wprowadzane pojedynczo lub kompleksowo w ilościach nie przekraczających 0,15 %. Mogą też zawierać niewielkie ilości Mo, Cr, Ni, Cu. Na ich własności mechaniczne istotny wpływ mają N, O, S i P. Mała zawartość węgla zapewnia tym stalom dobrą spawalność [86]. Zasadniczą zaletą tych stali jest uzyskanie wysokich własności mechanicznych bezpośrednio po procesie przeróbki plastycznej bez konieczności stosowania dodatkowej obróbki cieplnej.

Mikrodotyki Ti, Nb, V wykazują duże powinowactwo chemiczne do węgla i azotu. Tworzą one węgliki i azotki o sieci regularnej ściennie centrowanej. Zarówno węgliki jak i azotki Ti, Nb, V, Zr są związkami bardzo stabilnymi. Mogą nawzajem się rozpuszczać co prowadzi do powstania węglikoazotków [87]. Tylko azotki Ti i Zr wykazują ograniczoną rozpuszczalność. Dodatek aluminium wprowadzany do stali celem odlenienia wykazuje duże powinowactwo do azotu tworząc AlN. Wydzielenia związków powstających w reakcjach mikrodotyków z pierwiastkami międzywęzłowymi (C i/lub N) odgrywają istotną rolę w hamowaniu rozrostu ziarna austenitu i w efekcie w kształtowaniu wielkości ziarna produktów rozpadu

przechłodzonego austenitu wpływając na końcowe własności mechaniczne stali. Inne efekty związane z wprowadzeniem mikrododatków Ti, Nb i V do stali to: efekt umocnienia wydzieleniowego produktów dyfuzyjnego rozpadu austenitu podczas chłodzenia, zmiany temperatury rekrytalizacji oraz zmiany energii swobodnej austenitu przez rozpuszczone pierwiastki.

W pracy [87] przedstawiono model termodynamiczny zastosowany w programie CARBNIT, który na podstawie składu chemicznego stali, temperatury austenitowania oblicza skład chemiczny austenitu, skład chemiczny i zawartość węglikoazotków. Spośród stosowanych mikrododatków na kinetykę rozpadu przechłodzonego austenitu najsilniej wpływa ilość rozpuszczonego wanadu, ze względu na stosowane zazwyczaj wyższe zawartości tego pierwiastka jak również ze względu na większą rozpuszczalność jego związków. Obliczenia termodynamiczne wykazują, że wpływ V jest większy przy danej temperaturze austenitowania, jeżeli obok wanadu zostanie wprowadzony tytan. Ilość wanadu w roztworze obniżają C i N. Temperatura rozpuszczania jak również skład chemiczny węglikoazotków przy danej temperaturze austenitowania zależą od składu chemicznego stali. W wysokich temperaturach, przy jednoczesnym dodatku Ti, Nb i V, węglikoazotek będzie zbliżony składem chemicznym do TiN.

Stosowane w tych stalach mikrododatki hamują rozrost ziarna austenitu w podwyższonych temperaturach, hamują również proces rekrytalizacji zachodzącej podczas przeróbki plastycznej, co sprzyja rozdrobnieniu wielkości ziarna produktów rozpadu przechłodzonego austenitu. Dodatkowym czynnikiem sprzyjającym rozdrobnieniu wielkości ziarna powstającego ferrytu jest odpowiedni rodzaj przeróbki plastycznej (regulowane walcowanie) uzupełnione regulowanym chłodzeniem. Kombinacja regulowanego walcowania i chłodzenia nosi nazwę obróbki cieplno-plastycznej. Drugim czynnikiem (oprócz rozdrobnienia wielkości ziarna ferrytu) zwiększającym właściwości wytrzymałościowe omawianych stali jest umocnienie wydzieleniowe ferrytu przez powstające w nim cząstki węglików i azotków stosowanych mikrododatków (głównie węglikoazotków wanadu i niobu), a przy mniejszych zawartościach azotu – również NbC i TiC. Efektem umocnienia wydzieleniowego i rozdrobnienia wielkości ziarna jest wzrost granicy plastyczności do 500 MPa, przy niskiej temperaturze przejścia w stan kruchy.

Chociaż większość mikrostopowych stali z mikrododatkami stanowią niskowęglowe stale z podwyższoną zawartością Mn to należy zaznaczyć, że mikrododatki pierwiastków Ti, Nb, V, Al są stosowane również w stalach o wyższych zawartościach węgla (do 0,8 % [88]) w tym do stali maszynowych do ulepszania cieplnego. Nazwa stale maszynowe obejmuje obszerny zakres stali zazwyczaj obrabianych cieplnie w celu uzyskania  $R_m$  powyżej 700 MPa. Stale

maszynowe powinny cechować się dobrą hartownością i skrawalnością, a w niektórych przypadkach również dobrą zdolnością do kształtowania drogą odkształcenia plastycznego na zimno [86]. Stale te znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle samochodowym, kosmicznym, wydobywczym, drogowym, chemicznym oraz w transporcie kolejowym i w urządzeniach przemysłowych. Ponad połowa produkowanych stali maszynowych jest stosowana w produkcji samochodów osobowych i ciężarowych, traktorach i sprzęcie samojezdnym. W stalach do ulepszenia cieplnego wymagana jest zwiększona hartowność, którą można uzyskać przez stosowanie dodatków stopowych. Dla obniżenia kosztów wyrobów stalowych w celu podniesienia hartowności stali stosuje się tańsze dodatki stopowe, takie jak Mn i Cr oraz dodatek boru. Należy zaznaczyć, że zróżnicowany skład chemiczny (wprowadzenie kilku dodatków, zamiast jednego) jest korzystniejszy, gdyż zbyt duży dodatek jednego pierwiastka może być przyczyną występowania dużych segregacji pierwiastka podczas krzepnięcia. Ponadto wpływ dodatku kilku pierwiastków jest efektywniejszy dla poprawy hartowności niż równoważna ilość jednego pierwiastka.

Po hartowaniu stale są odpuszczane w celu usunięcia naprężeń wewnętrznych jak również w celu uzyskania odpowiedniej ciągliwości i odporności na pękanie. Pierwiastki stopowe wpływają na procesy odpuszczania. Szczególnie korzystny wpływ na własności stali po odpuszczaniu wywierają Mo i V. Tworzą one stabilne węgliki, które skutecznie opóźniają procesy zachodzące w martenzycie przy wzroście temperatury. W stalach do ulepszenia cieplnego ważną rolę odgrywa wanad. Istotną rolę odgrywają również inne mikrodotatki – Ti i Nb. Pierwiastki te hamują rozrost ziarna austenitu, jak również – dodawane kompleksowo z wanadem – zwiększają zawartość rozpuszczonego w austenicie wanadu. Zwiększa to hartowność stali, jak również podnosi twardość i wytrzymałość produktów rozpadu przechłodzonego austenitu w wyniku umocnienia wydzieleniowego węglikoazotkami V(C,N). Ponadto, powstający z drobnoziarnistego austenitu martenzyt ma lepsze własności mechaniczne po odpuszczaniu, w porównaniu, z martenzytem powstającym z gruboziarnistego austenitu.

W stalach mikrostopowych, w których końcowe własności mechaniczne są osiągnane bez dodatkowej obróbki cieplnej, parametry obróbki termomechanicznej (rodzaj obróbki plastycznej, temperatura i prędkość odkształcenia) oraz mikrodotatki stopowe zmieniając mikrostrukturę wpływają na końcowe własności mechaniczne. Stosowane w tych stalach mikrodotatki Ti, Nb, V i Al, wywołują różne efekty, jak: kontrola wielkości ziarna austenitu w podwyższonych temperaturach, hamowanie procesu rekrytalizacji podczas przeróbki plastycznej. Prowadzi to do rozdrobnienia wielkości ziarna produktów rozpadu przechłodzonego austenitu. Dodatkowym efektem jest umocnienie wydzieleniowe ferrytu przez cząstki węglikoazotków. Ponadto rozpuszczone w austenicie mikrodotatki zmniejszają szybkość jego

rozpadu, co wpływa na wzrost hartowności. Dlatego też konwencjonalne stale węglowo-manganowe zastępuje się stalami z mikrododatkami stopowymi Nb, Ti, V czy Al [86,89]. W stalach do ulepszania cieplnego, w których własności mechaniczne zależą od hartowności można ją dodatkowo zwiększać przez wprowadzenie dodatku B.

## **6.2. Metalurgiczne problemy wprowadzania mikrododatków Ti, Nb i V do stali**

Wprowadzanie mikrododatków V, Nb, Ti do stali nie jest trudne ze stalowniczego punktu widzenia. Zaznaczyć jednak należy, że pierwiastki te różnią się powinowactwem chemicznym do C, N, O i S, co musi być brane pod uwagę w procesie metalurgicznym – warunkach wprowadzania mikrododatków, procesu odlewania i krzepnięcia. Wszystkie wymienione mikrododatki mają wysokie powinowactwo chemiczne do azotu i węgla, natomiast różnią się powinowactwem chemicznym do O i S [88]. Tytan wykazuje wysokie powinowactwo chemiczne do tlenu i siarki, w przeciwieństwie do wanadu i niobu. Dlatego też Ti wprowadzany jest do kąpieli metalowej odpowiednio odtlenionej jak również ciekła kąpiel powinna być chroniona przed tlenem podczas procesu odlewania. Możliwość wiązania tytanu przez siarkę istnieje przy zawartości Ti większej od 0,05 % [90].

Inny problem, który może wpływać na efektywność tytanu w stali jest związany z jego silnym powinowactwem chemicznym do azotu. Przy podwyższonej zawartości Ti w stali i wysokiej zawartości N może zachodzić wydzielenie TiN w ciekłej kąpieli. Powstające cząstki azotku TiN, ze względu na duży rozmiar nie są efektywne zarówno jako inhibitory rozrostu ziarn austenitu, jak również nie wywołują efektu umocnienia wydzieleniowego. Ponadto mogą wpływać ujemnie na własności plastyczne i odporność na pękanie. Duże wydzielania TiN powstają również przy niskiej zawartości Ti, jeśli szybkość krzepnięcia jest mała, na przykład przy odlewaniu stali do dużych wlewków. Dlatego też wydzielania azotków i węglikoazotków tytanu najskuteczniej hamują rozrost ziarn w wysokich temperaturach w stali odlewanej w procesie odlewania ciągłego, gdzie szybkość krzepnięcia jest duża.

Niob, w porównaniu z tytanem, wykazuje mniejsze powinowactwo chemiczne zarówno do tlenu jak i azotu i może być dodawany do stali nieuspokojonych. W niektórych warunkach dodatek Nb może powodować spadek plastyczności przy temperaturze ok. 750 °C i pęknięcia na powierzchni w czasie ciągłego odlewania [91]. Problem spadku plastyczności redukuje niewielki dodatek Ti [92].

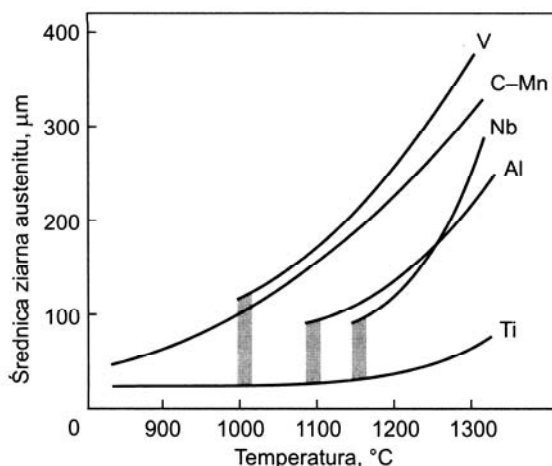
Wanad podobnie jak niob wykazuje mniejsze powinowactwo chemiczne do tlenu i może być dodawany do stali nieuspokojonej. Ze względu na większą rozpuszczalność związków wanadu (w porównaniu z niobem) podczas chłodzenia zachodzącego po krzepnięciu wydzielenia VC, VN lub V(C,N) powstają przy niższych temperaturach. W przeciwieństwie

do Nb odkształcenie plastyczne w mniejszym stopniu wpływa na wydzielanie związków wanadu i dlatego też wanad nie powoduje powstawania pęknięć powierzchni podczas odlewania ciągłego.

W stalach ulepszonych cieplnie ich własności zależą od hartowności. Stosuje się je w przypadku, gdy wymagana jest wysoka odporność na pękanie. Najniższą temperaturę przejścia w stan kruchy wykazują struktury powstałe po wysokim odpuszczaniu martenzytu. Hartowność podnoszą wszystkie pierwiastki rozpuszczone w austenicie za wyjątkiem kobaltu. Wpływ nierozpuszczonych wydzieleni na hartowność jest złożony i zależny między innymi od wielkości wydzieleni. Częstki duże zwiększają szybkość rozpadu przechłodzonego austenitu, obniżając tym samym hartowność stali. Jest to związane z ułatwionym zarodkowaniem na powierzchniach międzyfazowych produktów przemian dyfuzyjnych. W przypadku cząstek małych może nastąpić obniżenie prędkości rozpadu austenitu i podniesienie hartowności. Odgrywają tu rolę mikrodotatki pierwiastków wykazujących silne powinowactwo do węgla oraz azotu. W stalach zawierających V, Ti, Nb czy Al austenitizowanie przy temperaturze, przy której występowały wydzielania związków podnosiło hartowność. Jeżeli wzrosła temperatura i nastąpiła ich koagulacja i rozpuszczenie wydzieleni hartowność ulegała obniżeniu. Wzrost hartowności przy obecności nierozpuszczonych wydzieleni można wytłumaczyć hipotezą Garbarza i Pickeringa, według której granice ziaren blokowane przez nierozpuszczone cząstki ułatwiają segregację pierwiastków stopowych do granic ziarn. Powoduje to obniżenie energii powierzchniowej granic ziarn i podwyższenie hartowności [93].

### **6.3. Wpływ wydzieleni węglikoazotków na wielkość ziarna austenitu**

Skutecznie można zahamować rozrost ziarna podczas nagrzewania stali do wysokich temperatur dzięki obecności dyspersyjnych i stabilnych wydzieleni związków (węglików, azotków, węglikoazotków), które tworzą mikrodotatki takich pierwiastków, jak Ti, Nb, V, Al z pierwiastkami międzywęzłowymi, N i/lub C. Wpływ mikrodotatków na wielkość ziarna austenitu stali węglowo-manganowych prezentuje rys. 24.



Rys. 24. Wpływ mikrodotyków na wielkość ziarna austenitu stali węglowo-manganowych [86,94]

Jak widać na rys. 24, najskuteczniej hamują rozrost ziarna austenitu wydzielenia związków Ti (TiN), natomiast najmniej efektywne są wydzielenia związków V. Temperatura początku rozrostu ziarna austenitu w stali z mikrodotykami zależy od parametrów wydzieleni ( $r$ ,  $V_v$ ) hamujących rozrost ziarn oraz od ich skłonności do koagulacji w podwyższonych temperaturach. Wpływ parametrów wydzieleni na wielkość ziarna austenitu opisuje równanie Smitha-Zenera [95]:

$$R = \frac{4r}{3V_v} \quad (16)$$

gdzie:  $R$  - promień ziarna austenitu,  $r$  i  $V_v$  - średni promień oraz ułamek objętości wydzieleni.

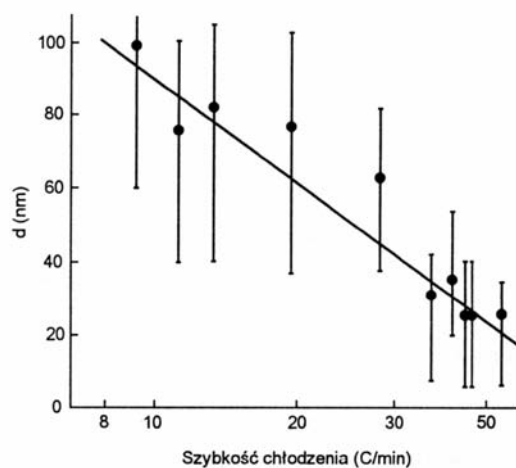
Efektywność hamowania rozrostu ziarn przez wydzielenia związków zależy również od szybkości koagulacji cząstek wydzieleni przy podwyższonych temperaturach. Średni promień cząstek,  $r$ , jest opisany równaniem Lifshitz- Wagnera [96,97]:

$$r^3 - r_0^3 = \frac{8\gamma DC_0 V_m^2}{9RT} \tau \quad (17)$$

gdzie:  $r_0$  - średni promień początkowy wydzieleni,  $D$ ,  $C_0$  - współczynnik dyfuzji i stężenie w austenicie pierwiastka kontrolującego proces koagulacji,  $V_m$  - objętość molowa wydzieleni,  $\gamma$  - energia granic międzyfazowych,  $R$  - stała gazowa,  $T$  i  $\tau$  - temperatura i czas.

Na szybkość koagulacji wydzieleni przy danej temperaturze  $T$  wpływają współczynnik dyfuzji  $D$  i koncentracja pierwiastka metalicznego,  $C_0$ , wchodzącego w skład wydzieleni. Dlatego też na efektywność związków jako inhibitorów rozrostu ziarna austenitu wpływa skład chemiczny w stali w szczególności stosunek zawartości pierwiastka metalicznego wchodzącego w skład wydzielenia do pierwiastka międzywęzłowego.

Jak wynika z równania (17), aktualny dla parametrów austenitowania  $T$ ,  $\tau$ , średni wymiar wydzielen,  $r$ , zależy również od wymiaru początkowego,  $r_0$ . Ten parametr zależy od procesu technologicznego wytwarzania stali, a w szczególności od warunków krzepnięcia stali w procesie odlewania. Dotyczy to przede wszystkim związków powstających w wysokich temperaturach, które nie ulegają całkowitemu rozpuszczaniu i ponownemu wydzieleniu w kolejnych stadiach procesu. Do takich związków należy azotek tytanu, TiN i podkreślić należy, że ze względu na wysokie powinowactwo Ti do N i C (wyższe w porównaniu z Nb i V) w hamowaniu rozrostu ziarna austenitu w wysokiej temperaturze najefektywniejsze są wydzielenia związków tytanu, zwłaszcza TiN, które mają najwyższą temperaturę rozpuszczania. Wymiary cząstek powstających podczas odlewania stali decydują o skuteczności wydzieleni związków tytanu jako inhibitorów rozrostu ziarna. Ich efektywność zależy przede wszystkim od rodzaju procesu odlewania i szybkości chłodzenia. Najefektywniej hamują rozrost ziarna cząstki związków tytanu powstałe podczas odlewania ciągłego. Osiągają wielkość 30 nm i przesuwają temperaturę początku rozrostu ziarna do temperatury 1250 °C [98]. Przy konwencjonalnym odlewaniu do wlewnic cząstki węglikoazotków tytanu Ti(C,N) są nieefektywne ze względu na duże rozmiary, gdyż powstają przy wysokich temperaturach przy małej szybkości chłodzenia. Wpływ szybkości chłodzenia podczas krzepnięcia na wielkość wydzieleni TiN prezentuje rys. 25.

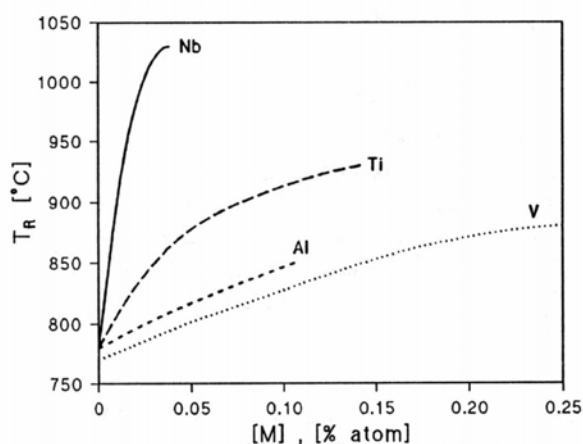


Rys. 25. Wpływ szybkości chłodzenia podczas krzepnięcia na wielkość cząstek TiN [99,100]

Zwiększając zawartość azotu można zwiększyć skuteczność tych wydzieleni jako inhibitorów rozrostu ziarna austenitu, ponieważ zostaje hamowana w wysokich temperaturach koagulacja cząstek [99].

#### 6.4. Wpływ mikrodotyków na procesy rekrytalizacji

Te pierwiastki, które skutecznie hamują podczas przeróbki plastycznej proces rekrytalizacji podnosząc  $T_R$  sprzyjają powstawaniu drobnej struktury ferrytyczno-perlitycznej. Najsilniej  $T_R$  podnosi niob, następnie tytan, aluminium, a najslabiej wpływa wanad (rys. 26). Jest to spowodowane cechami odkształconego austenitu, którego ziarno jest wydłużone, z dużą gęstością dyslokacji, z występującymi pasmami poślizgu aż do temperatury rozpadu austenitu. Zwiększa to szybkość zarodkowania produktów przemian dyfuzyjnych. Podniesienie  $T_R$  umożliwia przeróbkę plastyczną w szerokim zakresie temperatur leżących poniżej  $T_R$ . Walcowanie w niskich temperaturach może nie być możliwe do przeprowadzenia ze względu na to, że trzeba używać dużych sił podczas obróbki, zmniejsza się plastyczność metalu oraz zmniejsza się zakres pomiędzy temperaturą  $T_R$  i  $A_3$ . Efekt wzrostu  $T_R$  jest wykorzystywany podczas konwencjonalnego regulowanego walcowania. Z kolei tytan jest pierwiastkiem, który wykorzystuje się w walcowaniu ze sterowaną rekrytalizacją. Jego wydzielenia korzystnie wpływają, jeżeli mają odpowiednią dyspersję, powodując rozdrobnienie ziarna austenitu, co powoduje również powstawanie ferrytu o drobnym ziarnie. Obróbkę plastyczną prowadzi się poniżej  $T_R$ . Dodatek wanadu przy większej zawartości azotu w stali sprzyja powstawaniu efektu utwardzania wydzieleniowego ferrytu cząstkami V(C,N). Największy przyrost własności wytrzymałościowych uzyskuje się jeżeli cząstki wydzielenia powstają przy jak najniższej temperaturze i przy jak największej szybkości chłodzenia. Powstają wtedy cząstki o małych wymiarach. Dodatki Mn, Si i N wywołują efekt umocnienia roztworowego. Korzystnym dodatkiem jest tylko Mn, ponieważ pozostałe pierwiastki powodują spadek udarności. Zatem wytrzymałość stali o strukturze ferrytyczno-perlitycznej można zwiększyć kilkoma mechanizmami, z których najkorzystniejszym jest mechanizm rozdrobnienia ziarna ferrytu. Tylko wtedy wzrasta zarówno wytrzymałość jak i obniża się temperatura przejścia w stan kruchy [99].



Rys. 26. Wpływ mikrodotyków na  $T_R$  [99,101]

W pracach [102,103] badano wpływ obróbki cieplno-mechanicznej na strukturę i własności mechaniczne stali zawierających 0,17 %C, 0,24 %Cr, 0,48 %Mo mikrodotatki Nb, V, Ti i B. Zaprojektowano energooszczędną obróbkę polegającą na bezpośrednim hartowaniu wyrobów z właściwej temperatury końca walcowania, lub po uprzednim izotermicznym wytrzymaniu w tej temperaturze tak długo, aż utworzy się 50 % zrekrytalizowanego austenitu. Przechłodzenie odkształconego austenitu wyraźnie przyspieszało przemiany dyfuzyjne (perlityczną i ferrytyczną), przesunęło krzywą przemiany bainitycznej w kierunku krótszych czasów i obniżało temperaturę  $M_s$ . Miało to związek ze zwiększoną szybkością dyfuzji w odkształconym plastycznie austenicie oraz dużą ilością miejsc sprzyjających powstawaniu zarodków przemian dyfuzyjnych. Wzbogacenie w węgiel austenitu przed frontem przemiany bainitycznej powodowało nieznaczne obniżenie temperatury  $M_s$ . Pomiędzy poszczególnymi etapami walcowania potrzebny był odpowiedni czas wytrzymania, zależny od temperatury, by w austenicie odkształconym plastycznie mogły zajść procesy zdrowienia i rekrystalizacji. Przy częściowej rekrystalizacji austenitu powstawały pasma ścinania na skutek kumulacji odkształcenia. Pasma ścinania nie zanikały nawet wówczas, gdy w ostatnim etapie stal była dłużej wytrzymywana izotermicznie. W tworzących się pasmach następowała silna segregacja C, Cr, Mo, Nb, Ti i V. Utworzony w wyniku hartowania martenzyt był twardszy w tych obszarach. Po odpuszczaniu pasma segregacyjne przekształcały się w pasma segregacyjne węglików, co powodowało znaczne obniżenie odporności na pękanie (zwłaszcza w kierunku poprzecznym) i wystąpienie dużej anizotropii własności.

W pracy [104] badano wpływ boru i mikrodotatków na rekrystalizację. Bor podobnie jak niob opóźnia rekrystalizację austenitu podczas przeróbki plastycznej na gorąco. Jednocześnie dodatek boru, niobu, tytanu w niewielkim stopniu podnosi temperaturę rekrystalizacji. Jednak bardziej niż oddzielny dodatek tych pierwiastków.

### **6.5. Wpływ mikrodotatków na hartowność stali konstrukcyjnych**

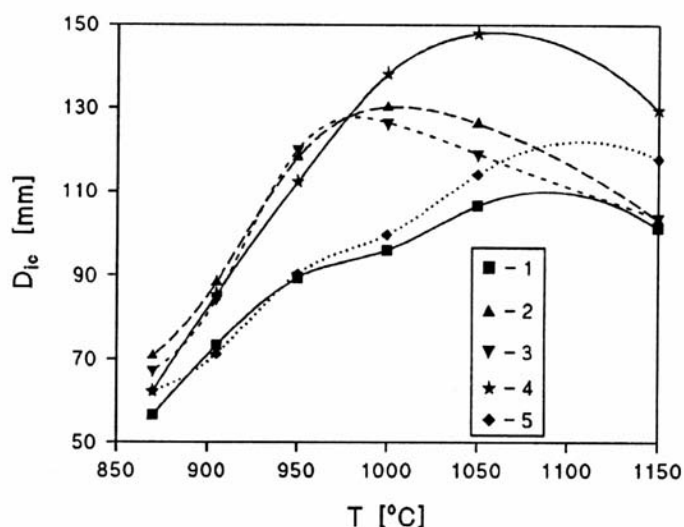
W stalach konstrukcyjnych do ulepszania cieplnego mikrodotatki Ti, Nb i V mogą znacznie wpływać na ich hartowność. Wpływ tych pierwiastków na hartowność średniowęglowych stali niskostopowych był przedmiotem szeregu prac [99,105÷109]. Przedmiotem badań Sandberga i wsp. [105] była stal średniowęglowa o składzie chemicznym: 0,4 %C, 1 ÷ 1,5 %Cr, do 0,2 %Mo oraz mikrodotatki V i V+Ti. Badania hartowności prowadzono przy zastosowaniu dwu temperatur austenitowania: 875 i 975 °C przy zawartości azotu równej 0,01 %. Uzyskane za pomocą próby hartowania od czoła wartości idealnych średnic krytycznych  $D_{IJ}$  mieściły się w przedziałach 92 ÷ 195 mm i 102 ÷ 167 mm dla temperatur hartowania 875 i 975 °C odpowiednio. Najwyższą hartowność osiągnięto w stali zawierającej 1,5 %Cr, 1,42 %Ni oraz

dotyczy dodatki V+Ti w ilości 0,1 %, i 0,038 %, natomiast najniższą – w stali nie zawierającej mikrodotyków. Współczynnik efektywności mikrodotyków V+Ti, oceniany stosunkiem wartości idealnych średnic krytycznych stali z mikrodotykami i bez mikrodotyków mieścił się w przedziale 1,7 do 2.

Przedmiotem badań Mangonona [106] była stal konstrukcyjna o składzie chemicznym: 0,3 %C, 1,9 %Ni i 0,5 %Cr zawierająca mikrodotyki V i Ti przy zawartości azotu w przedziale 0,005 ÷ 0,013 %. W zakresie temperatur hartowania 870 ÷ 950 °C uzyskano wartości idealnych średnic krytycznych mieszczących się w przedziale 55 ÷ 105 mm. Współczynnik efektywności mikrodotyków mieścił się w przedziale 1,2 ÷ 1,62. Najwyższą wartość  $D_{ij}$  uzyskano w stali zawierającej jednoczesny dodatek 0,16 % V i 0,046 %Ti.

Szeroki zakres badań wpływu mikrodotyków V i Ti na hartowność stali niskowęglowej zawierającej 0,2 ÷ 0,3 %C i 1,6 %Mn przeprowadził Garbarz [108]. Badania hartowności metodą hartowania od czoła prowadzono w zakresie temperatur 950 ÷ 1150 °C. Stwierdzono, że przy niższych temperaturach austenitowania dodatek 0,1 % V obniżał hartowność stali. Najwyższą wartość  $D_{ij}$  uzyskano w stali zawierającej jednoczesny dodatek 0,21 % V i 0,042 %Ti. Współczynnik efektywności mikrodotyków w tej stali wynosił 1,9.

Badania kompleksowego wpływu mikrodotyków V, Ti, Nb, Zr oraz N na hartowność stali zawierającej 0,4 %C i 1,6 %Mn były prowadzone przez Adriana [99,109]. Stwierdzono, że w badanej stali przy braku mikrodotyków azot podnosił hartowność stali. Jednak największe zmiany hartowności obserwowano przy obniżonej zawartości azotu (0,004 ÷ 0,005 %) i kompleksowych dodatkach V+Ti, V+Al i V+Zr. Najwyższa wartość współczynnika efektywności mikrodotyków, równa 1,9, była uzyskana w stali zawierającej 0,043 %Ti i 0,27 % V. Stwierdzono również, że przy niższych temperaturach austenitowania i podwyższonej zawartości azotu występował spadek hartowności stali. Zależność idealnej średnicy krytycznej od temperatury hartowania stali zawierającej 0,27 % V i różne kombinacje mikrodotyków Ti, Nb i Zr przedstawiona jest na rys. 27 [99,109].



Rys. 27. Zależność idealnej średnicy krytycznej od temperatury hartowania dla stali 0,4 %C, 1,6 %Mn z mikrodotatkami: 1 – 0,26 %V, 2 – 0,26 %V+0,09 %Al, 3 – 0,26 %V+0,076 %Zr, 4 – 0,27 %V+0,043 %Ti, 5 – 0,27 %V+0,065 %Nb+0,066 %Zr [99,109]

W pracy [107,110] prowadzono badania nad wpływem mikrodotatków V, Nb, Ti i Al oraz zawartości azotu na hartowność stali 40Cr8. Zakres zawartości azotu w badanej stali mieścił się w przedziale od 0,0038 do 0,0412 %. Zawartości V, Ti, Nb i Al mieściły się w przedziałach: 0 ÷ 0,17 %, 0 ÷ 0,045 %, 0 ÷ 0,041 % i 0,006 ÷ 0,06 % odpowiednio. Hartowność stali badano za pomocą próby hartowania od czoła w zakresie temperatur austenitowania 840 ÷ 970 °C. Stwierdzono silny wpływ zawartości azotu i mikrodotatków na wielkość ziarna austenitu i hartowność. Przy braku mikrodotatków wzrost zawartości azotu zwiększał skłonność do rozrostu ziarna austenitu [107,111] i powodował spadek hartowności stali ocenianej w stosunku do wytopu o niskiej zawartości azotu bez mikrodotatków. Wprowadzone mikrodotatki hamowały skutecznie wzrost wielkości ziarna austenitu i efektywnie wpływały na hartowność stali. Wartości idealnych średnic krytycznych  $D_{1c}$  mieściły się w przedziale od 87 do 196 mm. Współczynnik efektywnego wpływu mikrodotatków mieścił się w zakresie 0,73 do 1,29.

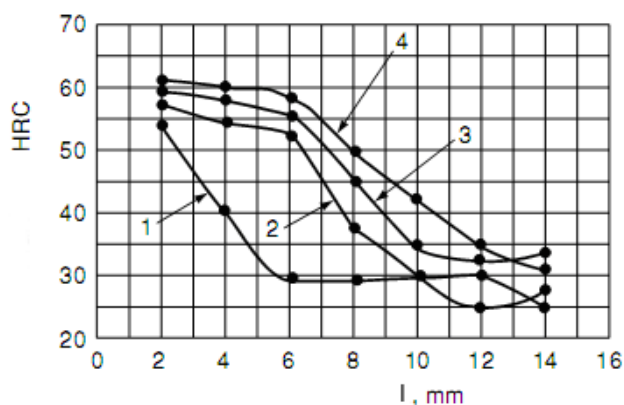
Wyniki badań przedstawione w omówionych powyżej pracach [99,105÷109] wykazały, że efektywność stosowanych mikrodotatków jako intensyfikatorów hartowności zależała od temperatury austenitowania. W większości wypadków obserwowano niską hartowność przy najniższej stosowanej temperaturze austenitowania. Hartowność względna (oceniana względem wytopu bazowego, nie zawierającego mikrodotatków, przy założonej stałej wielkości ziarna austenitu) wzrastała ze wzrostem temperatury do wartości maksymalnej, po czym malała przy dalszym wzroście temperatury. Przeprowadzona analiza termodynamiczna składu chemicznego austenitu i zawartości nierozpuszczonych wydzieleni związków tworzonych przez

mikrododatki (azotki, węglikoazotki) pozwoliła wyjaśnić obniżenie hartowności stali przy stosowaniu niskiej temperatury austenitowania małą zawartością mikrododatków rozpuszczonych w austenicie oraz podwyższoną zawartością nierozpuszczonych związków. Wyniki obliczeń termodynamicznych nie wyjaśniały spadku efektywności mikrododatków po przekroczeniu pewnej temperatury. Obserwowany spadek hartowności (względnej) powyżej optymalnej temperatury austenitowania wykazuje podobieństwo do efektu obserwowanego w stalach z dodatkiem boru, w których również istnieje pewna optymalna temperatura, przy której bor najefektywniej wpływa na hartowność stali a przekroczenie tej temperatury powoduje spadek efektywności boru. To podobieństwo stało się podstawą hipotezy Garbarza i Pickeringa [93] o roli segregacji rozpuszczonych w austenicie mikrododatków na granicach ziarn na hartowność stali. Segregujące mikrododatki, podobnie jak bor, obniżają energię granic ziarn, co zmniejsza ich efektywność jako miejsc ułatwionego zarodkowania produktów przemian dyfuzyjnych przechłodzonego austenitu. Warunkiem ułatwiającym segregację na granicach rozpuszczonych pierwiastków jest zablokowanie granic ziarn przez nierozpuszczone wydzielania azotków i węglikoazotków. Jak wiadomo, podwyższenie temperatury austenitowania prowadzi do koagulacji cząstek wydzieleni i ich stopniowego rozpuszczania co utrudnia segregację graniczną na migrujących granicach. Ponadto ze wzrostem temperatury austenitowania występujące na granicach segregacje mogą ulegać rozproszeniu termicznemu.

### **6.6. Wpływ mikrododatków na hartowność stali z dodatkiem B**

Stosunkowo mało jest publikowanych danych dotyczących wpływu takich mikrododatków jak V i Nb na przyrost hartowności związany z dodatkiem boru. Według Maitrepierre [71], wanad w małym stopniu wpływa na efektywność boru ale jego zaletą w stalach z dodatkiem boru jest efekt umocnienia wydzieleniowego przez węglikoazotek V(C,N). Obserwowano pozytywny wpływ dodatku Nb na efektywność boru przy podwyższonych temperaturach austenitowania (p. 4.3.1).

Na rys. 28 pokazane są krzywe hartowności stali niskowęglowej bez boru oraz z dodatkami boru, boru i wanadu, a także boru, wanadu i tytanu [112]. Jak widać we wszystkich stalach z dodatkiem boru hartowność jest większa niż w stali bez boru, ale brak danych o dokładnym składzie chemicznym tych stali utrudnia ilościową ocenę efektu oddziaływania boru i mikrododatków na hartowność tej stali.



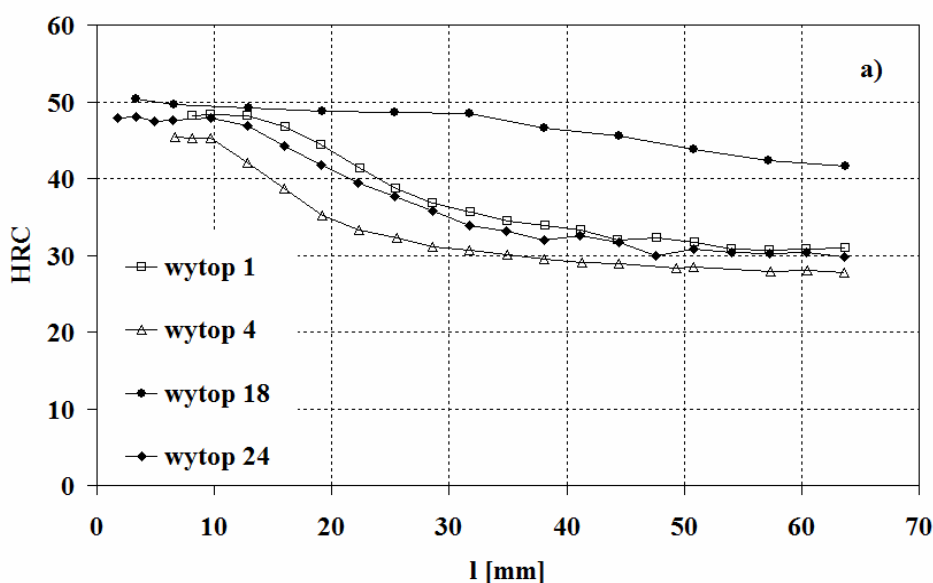
Rys. 28. Krzywe hartowności stali 0,44 ÷ 0,43 %C i mikrodotatkami; 1- bez boru, 2- z borem, 3- bor z wanadem, 4- bor z wanadem i tytanem [112]

W pracy [113] badano wpływ jednoczesnego dodatku B i mikrodotatków Ti i V na hartowność stali zawierającej 0,4 %C, 1 %Mn i 0,7 %Cr, stosując dwie grupy wytopów: 2 wytopy laboratoryjne i 2 wytopy przemysłowe. Skład chemiczny tych stali zamieszczony jest w tabeli 2.

Tabela 2. Składy chemiczne stali [113], wytopy: 1, 4 – laboratoryjne, 18, 24 - przemysłowe

	%C	%Mn	%Si	%Ni	%Cr	%Mo	%V	%Ti	%Al	N ppm	O ppm	B ppm
1	0,3	1,04	0,3	-	0,7	0,26	0,058	0,035	0,081	110	50	3
4	0,29	1,1	0,31	-	0,71	0,27	-	-	0,047	100	40	3
18	0,3	1,17	0,26	0,19	0,76	0,2	0,053	0,047	0,016	106	19	8
24	0,29	1,07	0,25	0,32	0,75	0,19	0,053	0,022	0,017	104	30	5

Krzywe hartowności badanych wytopów przedstawione są na rys. 29.



Rys. 29. Krzywe hartowności stali zawierającej 0,3 %C, 1 %Mn i 0,7 %Cr oraz mikrodotatki B, Ti i V [113]

Jak widać, badane stale wykazywały różną hartowność. Najwyższą hartowność uzyskał jeden z wytopów przemysłowych (nr 18) zawierający 8 ppm B przy jednoczesnym dodatku 0,047 %Ti i 0,053 %V. Przy tych zawartościach mikrododatków cały bor zawarty w stali był rozpuszczony w austenicie, gdyż Ti i V związały azot zawarty w stali. Na uwagę zasługuje fakt istnienia bardzo dużej różnicy hartowności pomiędzy wytopami 18 i 24. Podstawowa różnica składu chemicznego obu wytopów to zawartość B (8 i 3 ppm) oraz Ti (0,047 i 0,022 %).

## **7. Rozwój i zastosowanie stali konstrukcyjnych z dodatkiem boru**

Początki badań nad możliwością zastosowania boru w stali sięgają roku 1907 [114]. Zbyt jednak duży zastosowany w stali dodatek boru 0,2 ÷ 1,5 % powodował intensywne wydzielanie związku boru, co obniżało jej własności mechaniczne. Dopiero w roku 1921 zastosowanie przez Waltera małych dodatków boru (0,007 ÷ 0,001 %B; 0,02 %B) pozwoliło uzyskać stale „samohartujące” o dobrych własnościach mechanicznych [115]. Niestety odkrycie to nie zostało wykorzystane ze względu na brak powtarzalności wyników wynikających z trudności ochrony boru przed tlenem i azotem. W 1935 r. przypadkowo w jednej z amerykańskich hut zastosowano żelazostop zawierający Al, Ti, V i Si, wprowadzony do stali jako odtleniacz. Zawierał on pierwiastki chroniące bor przed tlenem i azotem oraz dodatkowo około 0,25 %B jako efekt procesu technologicznego jego wytwarzania. W 1937 r. powstały pierwsze przemysłowe wytopy. W okresie II Wojny Światowej nastąpił szybki rozwój produkcji tych stali ze względu na konieczność oszczędzania pierwiastków stopowych przy zwiększonym zużyciu stali dla potrzeb wojennych. Po II wojnie światowej praktycznie na całym świecie zaczęto stosować bor jako pierwiastek stopowy, przede wszystkim w stalach konstrukcyjnych przeznaczonych do ulepszania cieplnego.

Stale z borem są najbardziej popularne w Stanach Zjednoczonych oraz w Szwecji. W Szwecji pod koniec lat siedemdziesiątych opracowano stale o niskiej zawartości boru [116]. W krajach skandynawskich i w Niemczech stale z borem są powszechnie stosowane na elementy robocze maszyn rolniczych pracujące w glebie. W Wielkiej Brytanii produkuje się niskowęglowe manganowe stale zawierające oprócz boru również nikiel, chrom i molibden [117]. W Polsce ostatnio zaczęto stosować importowaną ze Szwecji stal z dodatkiem boru (w ilości 0,002 ÷ 0,004 %) w rolnictwie na lemiesz [118].

Produkowane obecnie stale mikrostopowe z B są materiałem nowoczesnym. Łatwo poddają się kształtowaniu, przez co nadają się do masowej produkcji wyrobów hutniczych. Cechują się wysokimi własnościami mechanicznymi. Można je produkować w energooszczędnych liniach produkcyjnych. W porównaniu z wyrobami wytworzonymi ze stali konstrukcyjnych stopowych, mają lepsze własności technologiczne, tj. podatność na kształtowanie

technologiczne, spawalność i odporność na pękanie, zwłaszcza w obniżonej temperaturze. Jest to spowodowane mniejszą zawartością węgla, składników stopowych oraz drobnoziarnistą strukturą [119].

Cechy tych stali powodują, że znajdują one zastosowanie w wielu gałęziach gospodarki do budowy konstrukcji lądowych, nadbrzeżnych i morskich, okrętów podwodnych, rurociągów ropy i gazu eksploatowanych w trudnych warunkach klimatycznych. Można z nich wytwarzać nowoczesne konstrukcje i urządzenia o dużej nośności i stosunkowo niedużej masie. Ma to znaczenie np. w przypadku środków transportu (zmniejszają się koszty energii). Zatem obniżają się koszty produkcji, zużycia stali i materiałów wsadowych [119]. Stale konstrukcyjne Cr-Mo z mikrodotatkami Nb, Ti i B mogą być stosowane na blachy stalowe grube o dużej wytrzymałości. Stosuje się je do budowy silnie obciążonych konstrukcji spawanych, np. samojezdnych żurawi, maszyn drogowych, pojazdów transportu ciężkiego, suwnic o dużej nośności, maszyn przemysłu wydobywczego [102]. Stale z borem stosuje się również w energetyce na ściany ekranowe zbudowane z cienkościennych rur. Cechują się wysokimi własnościami wytrzymałościowymi, dużą udarnością, odpornością na pełzanie, długotrwałą odpornością w warunkach pełzania [120].

Przykładem producentów stali z borem jest grupa przedsiębiorstw SSAB Swedish Steel czy Firma Ovako działająca na terenie Europy i USA. Ovako jest z jednym z wiodących europejskich producentów prętów do wielu zastosowań, dostarczanych w rozmaitej formie. Część z prętów produkowana jest ze stali borowych. Klienci firmy to w większości producenci w branży łożysk tocznych, pojazdów ciężkich, branży motoryzacyjnej i innych przemysłów inżynierskich. Produkowane pręty okrągłe, płaskowniki, kwadraty i profile specjalne, druty, druty ciągnione, rury, pierścienie i komponenty stalowe stosowane są tam, gdzie wymagana jest wysoka wytrzymałość zmęczeniowa, udarność oraz wytrzymałość na ścieranie. Równocześnie wyroby te cechują się dobrą plastycznością, obrabialnością oraz spawalnością [121]. Koncern SSAB jest producentem blach odpornych na ścieranie o różnym poziomie twardości (HARDOX, WELDOX, DOMEX, ARMOX). Z wysokoodpornej na zużycie i twardej stali borowej wykonuje się części do maszyn rolniczych (elementy krawędzi tnącej szufli ładowacza czołowego do ciągników rolniczych), elementy wywrotek tylnozsypowych (typu rynna), kontenery na bloki skalne i odpady metalowe, wirniki wentylatorów przemysłowych, elementy kruszarek (również do tworzyw sztucznych i recyklingu), wykrojniki, łopaty, noże, lemiesz do pługów, brzeszczoty pił oraz elementy w ciężkich maszynach transportowych, narzędziach niszczące i łodzie (elementy dźwigów do połowów ryb, płyty sieciowe w statkach rybackich, na kile w jachtach), jak również podpory podtrzymujące w kopalniach wytrzymałe duże obciążenia (sklepienia mogą być rozsuwane do 2 km), odporne na ścieranie części

transporterów, elementy żurawi przeładunkowych, pomp do betonu, płyty pancerne stanowiące wzmocnione drzwi samochodów terenowych [122].

Zastosowanie stali z borem jest bardzo szerokie. Przy odpowiednim doborze składu chemicznego stali borowych oraz odpowiedniej konstrukcji nadającej sztywność może być ona stosowana wszędzie tam, gdzie konieczne jest połączenie takich własności jak wytrzymałość, trwałość, sztywność, odporność na ścieranie i obciążenia oraz na zginanie. Przy tym stal ta cechuje się elastycznością, odpornością na wyboczenia oraz absorbuje uderzenia. Dzięki tym własnościom można zmniejszyć ciężar elementów wykonanych z tej stali.

## **II BADANIA WŁASNE**

# 1. Cel i zakres badań-sformułowanie tezy

## 1.1. Cel badań

Własności mechaniczne niskostopowych stali konstrukcyjnych do ulepszania cieplnego zależą od ich hartowności, kształtującej mikrostrukturę powstającą w wyniku rozpadu przechłodzonego austenitu. Najkorzystniejsze właściwości uzyskuje się podczas odpuszczania stali zahartowanej, posiadającej mikrostrukturę martenzytu o małych wymiarach listw lub płytek. Taka mikrostruktura powstaje z rozpadu drobnoziarnistego austenitu. Dla kontroli wielkości ziarna austenitu stosowane są mikrododatki takich pierwiastków jak Ti, Nb, V i Al, które wykazują wysokie powinowactwo chemiczne do węgla i azotu i tworzą węgliki i azotki oraz (za wyjątkiem Al) węglikoazotki, będące produktami wzajemnego rozpuszczania się węglików i azotków posiadających podobną sieć krystaliczną. Wydzielenia tych związków skutecznie hamują wzrost wielkości ziarna austenitu w podwyższonych temperaturach i zmniejszają wielkość ziarna produktów rozpadu austenitu powstających podczas chłodzenia od temperatury austenitowania. Rozdrobnienie wielkości ziarna zapewnia takim stalom wysokie własności mechaniczne bez konieczności stosowania dodatkowej obróbki cieplnej. W przypadku jednak, gdy wymagane własności mechaniczne mogą być osiągnięte tylko podczas ulepszania cieplnego ważna jest zarówno drobnoziarnistość austenitu jak i odpowiednia hartowność stali.

Hartowność stali kształtuje skład chemiczny stali i wielkość ziarna austenitu. Jak wiadomo zmniejszenie wielkości ziarna austenitu obniża hartowność stali. Dlatego też ujemny wpływ wielkości ziarna musi być niwelowany dodatkiem pierwiastków stopowych zwiększających hartowność. Spośród tych dodatków najbardziej ekonomicznym jest dodatek boru, który silnie zwiększa hartowność przy zawartościach nie przekraczających 0,003 %, a więc ilościach, które dla konwencjonalnych dodatków stanowią zawartości śladowe. Warunkiem wysokiej hartowności w stali z dodatkiem boru jest dobór składu chemicznego, który zabezpiecza bor przed związaniem z azotem, do którego bor wykazuje wysokie powinowactwo chemiczne i tworzy azotek BN. Wzrost hartowności stali zapewnia tylko bor rozpuszczony w austenicie i segregujący do jego granic. Aby zapobiec związaniu boru przez azot od dawna stosuje się odpowiednie dodatki takich pierwiastków jak Ti i Al, które wykazują wysokie powinowactwo do azotu i przez związanie azotu stwarzają warunki zapewniające uzyskanie przyrostu hartowności przez dodatek boru. Ujemnym efektem stosowania dodatku boru jest zwiększenie skłonności stali do rozrostu ziarna austenitu. Tą skłonnością zmniejszają dodatki Ti, Al, których wydzielenia hamują ruch granic ziarn austenitu w podwyższonych temperaturach. Zwiększenia efektywności boru jako intensyfikatora hartowności można

się spodziewać przez wprowadzenie innych mikrododatków o wysokim powinowactwie chemicznym do azotu, takich jak Nb i V, które powinny zwiększać ilość boru rozpuszczonego w austenicie podczas obróbki cieplnej. Ponadto zastosowanie Nb i V powinno sprzyjać wzrostowi własności mechanicznych stali wskutek umocnienia wydzieleniowego produktów dyfuzyjnego rozpadu austenitu przez wydzielenia węglikoazotków V(C, N) i Nb(C, N).

Celem badań była analiza możliwości podwyższenia hartowności i własności mechanicznych stali konstrukcyjnych do ulepszenia cieplnego przez dodatek boru oraz mikrododatków Ti, Nb, V, Al zapewniających drobnoziarnistość mikrostruktury stali obrobionej cieplnie jak również zabezpieczających bor przed związaniem przez azot i zapewniających odpowiednią ilość boru rozpuszczonego w austenicie, skutecznie hamującego szybkość jego rozpadu. Wyjaśnienia wymaga również wpływ wanadu na efektywność oddziaływania boru. Publikowane dane świadczą o słabym wpływie tego mikrododatku.

Do badań wybrano stal 34CrMo4 (30HM) jako typową stal do ulepszenia cieplnego. Dodatek boru jest zazwyczaj stosowany w konstrukcyjnych stalach węglowo-manganowych. Zastosowanie boru w stali zawierającej podwyższony dodatek Cr przy zapewnieniu warunków optymalnego oddziaływania boru na hartowność stwarza możliwość podwyższenia własności wytrzymałościowych i twardości na większych przekrojach wyrobów stalowych poddawanych obróbce cieplnej ze względu na dodatkowy efekt umocnienia wydzieleniowego produktów dyfuzyjnego rozpadu przechłodzonego austenitu przez wydzielenia węglików chromu [123÷128].

## **1.2. Teza pracy**

Wprowadzenie do stali mikrododatków Ti, Nb, V i Al zwiększa efektywność boru jako intensyfikatora hartowności stali konstrukcyjnych i zapewnia uzyskanie wysokich własności mechanicznych po obróbce cieplnej związanych z wysoką hartownością stali jak również z rozdrobnieniem wielkości ziarna produktów rozpadu austenitu. Na wzrost własności mechanicznych stali powinien również wpływać efekt umocnienia wydzieleniowego produktów dyfuzyjnego rozpadu austenitu przez wydzielenia węglikoazotków, szczególnie przy zwiększonym dodatku wanadu.

Dobór parametrów obróbki cieplnej zapewniających odpowiednią hartowność jest możliwy przy zastosowaniu modelu termodynamicznego, pozwalającego obliczyć skład chemiczny austenitu przy danej temperaturze, jak również zawartość wydzieleni hamujących rozrost ziarna austenitu i wywołujących efekt umocnienia wydzieleniowego produktów dyfuzyjnego rozpadu austenitu.

## 2. Zakres badań

Zakres badań obejmował:

- a) Badanie mikrostruktury i twardości w stanie wyjściowym
- b) Analizę termodynamiczną składu chemicznego austenitu i zawartości wydzielen
- c) Analizę kinetyki rozrostu ziarna austenitu
- d) Analizę hartowności stali
- e) Badanie kinetyki przemian fazowych metodą dylatometryczną
- f) Badanie własności mechanicznych po obróbce cieplnej:
  - próba rozciągania
  - pomiary udarności i określenie temperatury przejścia w stan kruchy
  - wpływ składu chemicznego stali na odpuszczalność
- g) Analizę fraktograficzną powierzchni przełomów
- h) Badania mikrostruktury stali przy wykorzystaniu mikroskopii świetlnej i elektronowej

## 3. Materiał i metodyka badań

### 3.1. Materiał

Zasadniczy materiał do badań stanowiło 10 wytopów laboratoryjnych ze stali 34CrMo4 wykonanych w Instytucie Odlewnictwa w Krakowie. Wytopy przygotowano w elektrycznym piecu indukcyjnym. Temperatura odlewania wynosiła  $1600 \div 1620$  °C. Masa pojedynczego wytopu wynosiła 20 kg. Wlewki miały kształt stożków ściętych o średnicach podstaw 80 i 90 mm oraz o wysokości 400 mm. Wlewki nagrzewano do temperatury 1200 °C i przekuto na pręty o przekroju kwadratowym 35 mm i długości ok. 1850 mm. Przeróbkę plastyczną wykonano według normy dla stali 40H, młotem 1 tonowym (masa części spadającej młota 1000 kg). Temperatura kucia wynosiła  $1100 \div 850$  °C, a próbki do kucia nagrzewane były w piecu gazowym komorowym, opalonym gazem koksowniczym, bez atmosfery ochronnej i bez obróbki cieplnej.

Przeprowadzono wstępną analizę składu chemicznego wytopów w Instytucie Odlewnictwa w Krakowie. Analizę potwierdzono metodą spektroskopii emisyjnej (spektrometr firmy SPECTRO Analytical Instruments typ: Spectrolab M5) w Zakładzie Chemii Ogólnej i Analitycznej na Wydziale Odlewnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej. Ponieważ analiza chemiczna nie obejmowała boru i azotu, dodatkową analizę wykonano w Instytucie Metalurgii Żelaza w Gliwicach metodą spektrometryczną próbek litych (w tym bor) oraz oznaczono azot (wióra). Skład chemiczny badanych wytopów przedstawia tabela 3 według analizy IMŻ. Dla zweryfikowania dokładności analizy składu chemicznego, przeprowadzono dodatkową

analizę przy wykorzystaniu spektrometru iskrowego Q4 Tasman firmy BRUKER. Wyniki analizy były zbliżone do wyników uzyskanych w Instytucie Metalurgii Żelaza. Wytopy zawierały zróżnicowaną zawartość boru oraz mikrodotyków V, Al, Ti, Nb. Wytop bez dodatku boru stanowił wytop bazowy względem, którego badano wpływ boru i mikrodotyków na hartowność i własności mechaniczne stali. Zawartość azotu mieściła się w przedziale od 0,0102 do 0,0153 %, natomiast zawartość boru – od 0 do 0,008 %. Zastosowano 3 poziomy zawartości wanadu: 0,08/0,09, 0,18/0,19 i 0,27 % oraz 2 poziomy Ti: 0,037/0,039 % i 0,065 %. W trzech wytopach wprowadzono mikrodotyk Nb w ilości od 0,02 do 0,034 %.

W większości wytopów zawartość Al mieściła się w przedziale od 0,011 do 0,042 %. W jednym z wytopów zastosowano zwiększoną zawartość Al, równą 0,063 %.

W oznaczeniach poszczególnych wytopów zastosowano symbole głównych mikrodotyków przy których ewentualnie znajduje się liczba odpowiadająca poziomowi zawartości danego pierwiastka. Jeśli chodzi o zawartości boru tylko w wytopie zawierającym 0,008 %B przy symbolu B zamieszczono liczbę 2 wskazującą najwyższą zawartość B. Zastosowane wytopy pozwoliły zbadać wpływ pojedynczego lub kompleksowego wprowadzenia mikrodotyków na efektywność boru jako intensyfikatora hartowności. Zastosowanie zróżnicowanych zawartości mikrodotyków umożliwiło pełniejszą ocenę ilościową wpływu mikrodotyków na hartowność i własności mechaniczne badanej stali. Dotyczy to przede wszystkim mikrodotyku wanadu, który ze względu na największą (w porównaniu z Ti i Nb) rozpuszczalność w austenicie najsilniej spośród mikrodotyków wpływa na hartowność stali.

Tabela 3. Skład chemiczny wytopów, % mas.

oznaczenie	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	V	Al	Ti	Nb	N	B
<b>Baza</b>	0,35	0,72	0,39	0,014	0,026	1,13	0,088	0,14	0,26	0,016	0,014	0,002	<0,005	0,0118	0
<b>B-Al</b>	0,32	0,64	0,27	0,018	0,02	1,19	0,29	0,10	0,26	0,012	0,042	0,005	0,007	0,0153	0,004
<b>B-V1</b>	0,34	0,50	0,12	0,010	0,011	0,96	0,12	0,12	0,23	0,082	0,012	0,001	<0,005	0,0103	0,004
<b>B-V2</b>	0,33	0,78	0,35	0,016	0,02	0,88	0,059	0,11	0,22	0,18	0,026	0,004	<0,005	0,0148	0,002
<b>B-V1-Ti1</b>	0,35	0,52	0,12	0,013	0,018	0,98	0,11	0,12	0,25	0,093	0,011	0,037	<0,005	0,0102	0,004
<b>B-V2-Ti1</b>	0,32	0,67	0,26	0,014	0,012	1,33	0,054	0,11	0,23	0,18	0,037	0,039	0,006	0,0116	0,003
<b>B-V2-Nb</b>	0,35	0,71	0,19	0,012	0,019	1,04	0,055	0,12	0,23	0,18	0,035	0,002	0,030	0,0136	0,005
<b>B-V2-Ti2-Nb</b>	0,33	0,71	0,23	0,013	0,024	1,05	0,054	0,12	0,24	0,19	0,023	0,065	0,034	0,0146	0,004
<b>B-V3-Ti1-Nb-Al</b>	0,28	0,53	0,30	0,011	0,014	1,30	0,066	0,11	0,18	0,27	0,063	0,038	0,020	0,0142	0,001
<b>B2-V2-Ti1</b>	0,32	0,67	0,28	0,014	0,013	1,34	0,056	0,12	0,24	0,18	0,024	0,038	0,006	0,0119	0,008

Wykonane wytopy umożliwiały badanie wpływu pojedynczego mikrodotyku (Al, V), kompleksowo wprowadzonych dwu (V+Ti, V+Nb), trzech (V+Ti+Nb) i czterech (V+Ti+Nb+Al) mikrodotyków na efektywność boru jako intensyfikatora hartowności.

Z materiału po przeróbce plastycznej pobrano próbki do badania mikrostruktury i twardości w stanie wyjściowym. Następnie część materiału została poddana wyżarzaniu normalizującemu. Wyżarzanie przeprowadzono w elektrycznym piecu komorowym przy temperaturze 870 °C przez okres 1 h z następnym chłodzeniem na powietrzu.

### **3.2. Metodyka badań**

#### **3.2.1. Badania mikrostruktury i twardości stali w stanie wyjściowym (po przekuciu i po normalizowaniu)**

Z badanych wytopów w stanie wyjściowym i po normalizowaniu wykonano próbki o wymiarach 10 mm × 10 mm × 20 mm. Przygotowano z nich zgłady metalograficzne, a następnie wytrawiono 3 % nitalem (3 ml kwasu azotowego HNO<sub>3</sub> i 97 ml alkoholu etylowego) i obserwowano na mikroskopie optycznym Leica przy powiększeniach do 1000×. Następnie na każdej próbce zostało wykonanych po 15 pomiarów twardości metodą Rockwella i dla każdej próbki obliczono wartość średnią twardości i odchylenie standardowe.

#### **3.2.2. Analiza kinetyki rozrostu ziarna austenitu**

Wpływ temperatury na wielkość ziarna austenitu był oceniany na serii próbek. Do badań zastosowano próbki w kształcie walca o wysokości  $h = 1,5$  cm i średnicy  $d = 2$  cm. Próbki poddano obróbce cieplnej polegającej na austenitowaniu w zakresie temperatur od 850 do 1200 °C z następnym oziębianiem w wodzie. Austenitowanie prowadzono w elektrycznym piecu rurowym w atmosferze argonu, zabezpieczającej powierzchnię przed zmianami składu chemicznego. Czas austenitowania wynosił 30 min od momentu osiągnięcia przez próbkę założonej temperatury według wskazań termopary umieszczonej w piecu w sąsiedztwie próbki. Po obróbce cieplnej przygotowano zgłady metalograficzne do analizy wielkości ziarna byłego austenitu. W tym celu na jednej z płaskich powierzchni próbek drogą obróbki skrawaniem usunięto warstwę o grubości 1,5 mm. Przygotowane powierzchnie szlifowano na papierach ściernych o gradacji od 150 do 1200, a następnie polerowano na polerze mechanicznej z zastosowaniem zawiesiny wodnej Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tak przygotowaną powierzchnię trawiono celem ujawnienia granic ziarn byłego austenitu odczynnikami składającym się z nasyconego wodnego roztworu kwasu pikrynowego (4 g kwasu na 100 ml wody) z dodatkiem środka zmniejszającego napięcie powierzchniowe i niewielką ilość HCl. Temperatura trawienia dla większości próbek wynosiła 20 °C, część próbek trawiono w podwyższonej temperaturze ok. 50 ÷ 70 °C. Wytrawione zgłady metalograficzne obserwowano i zarejestrowano losowo obrazy ich struktury na mikroskopie optycznym Leica. Dokonano oceny ilościowej wielkości ziarna austenitu za pomocą programu komputerowego Sigma Scan Pro [129] w ten sposób, że na obrazie mikrostruktury z ujawnionym ziarnem byłego

austenitu rysowano kilka siecznych tak, by nie przecinały tych samych ziaren. Program mierzył długości cięciw ziarn austenitu na podstawie wskazanych miejsc przecięcia siecznej z granicami ziarn. Długości cięciw analizowano przy wykorzystaniu programów Statistica i MS Excel. Liczba zmierzonych cięciw na próbce mieściła się w zakresie od 1000 do 1053.

Dla wszystkich próbek obliczono średnią długość cięciw  $\bar{l}$ , numer wielkości ziarna austenitu GS, odchylenie standardowe  $s(l)$ , współczynnik zmienności  $v$ , który stanowił miarę niejednorodności wielkości ziarn austenitu. Numer wielkości ziarna GS wyznaczono ze wzoru:

$$GS = 16,54 - 2,88 \cdot \ln(\bar{l}) \quad (18)$$

Współczynnik zmienności wyliczano ze wzoru:

$$v = \frac{s(l)}{\bar{l}} \quad (19)$$

Wykorzystując program Statistica sporządzono dla każdej próbki rozkład długości cięciw ziarn austenitu. Przyjęto stałą liczbę klas równą  $k = 15$ . Za wyjątkiem kilku przypadków, w których występowały trudności z określeniem typu rozkładu długości cięciw. Szerokość przedziału klasowego obliczono ze wzoru:  $\frac{l_{\max}}{k}$ , gdzie  $l_{\max}$  – długość największej cięciwy ziarna. Za pomocą programu komputerowego Statistica analizowano zgodność rozkładów empirycznych długości cięciw ziarn austenitu z rozkładami teoretycznymi – logarytmo-normalnym i gamma.

Rozkład logarytmo-normalny opisany jest równaniem:

$$f(l) = \frac{1}{l\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln(l)-m)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (20)$$

gdzie

$m$  - średnia wartość  $\ln(l)$

$\sigma$  - odchylenie standardowe wartości  $\ln(l)$

Rozkład gamma opisuje równanie:

$$f(l) = \frac{a^p}{\Gamma(p)} l^{p-1} e^{-al} \quad (21)$$

gdzie:

$a, p$  - parametry rozkładu  $\Gamma(p) = \int_0^{\infty} l^{p-1} e^{-l} dl$

Do oceny zgodności eksperymentalnych rozkładów długości cięciw z rozkładem logarytmo-normalnym i gamma wykorzystano test  $\chi^2$  Pearsona przedstawiony równaniem (22).

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^k \frac{(n_i - n_{i_t})^2}{n_{i_t}} \quad (22)$$

gdzie:

$n_i$  - empiryczna liczebność w klasie  $i$

$n_{i_t}$  - obliczona teoretyczna liczebność klasy

$k$  - liczba klas w szeregu rozdzielczym

$$n_{i_t} = N_{i_t} \cdot N \quad (23)$$

gdzie:

$N_{i_t}$  - częstość teoretyczna

$N$  - całkowita liczba zmierzonych cięciw

Zakładając poziom istotności  $\alpha$  odczytuje się z tablic  $\chi^2$  teoretyczną wartość  $\chi^2_{\alpha}$  (wartość krytyczna), gdzie  $\alpha$  jest prawdopodobieństwem popełnienia błędu odrzucenia prawdziwej hipotezy. Jeżeli zostanie spełniona nierówność (24) hipoteza o zgodności rozkładów zostaje odrzucona.

$$\chi^2_{obl.} \geq \chi^2_{\alpha} \quad (24)$$

### 3.2.3. Badanie hartowności

Parametry hartowności badanych stali oceniano przy wykorzystaniu 3 metod: próby hartowania od czoła, metody analitycznej Grossmanna oraz na podstawie porównania eksperymentalnych i obliczanych krzywych hartowności. Ta ostatnia metoda w dalszej części pracy będzie nazywana alternatywną metodą oceny hartowności. Poniżej przedstawiono szczegółowo stosowane w poszczególnych metodach warunki oceny hartowności.

#### 3.2.3.1 Próba Jominy'ego

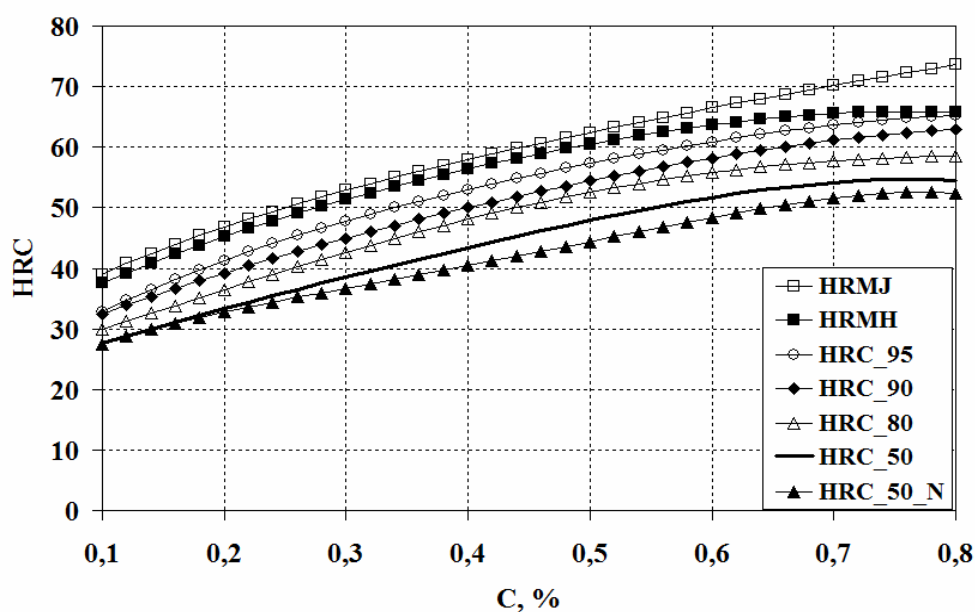
Do badań przygotowano standardowe próbki Jominy'ego zgodnie z normą [130].

Próbę hartowania od czoła przeprowadzono stosując 3 temperatury hartowania: 870, 970 i 1070 °C. Zastosowanie zakresu temperatur austenitzowania miało na celu zbadanie wpływu temperatury na efektywność boru i mikrodotyków, jako intensyfikatorów hartowności.

Austenitzowanie próbek przeprowadzono w elektrycznym piecu rurowym z atmosferą ochronną (argon) mającą na celu zapobieżenie zmianom składu chemicznego warstwy powierzchniowej próbek. Czas austenitzowania wynosił 30 min od momentu osiągnięcia przez próbkę założonej temperatury według wskazań termopary umieszczonej w piecu przy powierzchni próbki. Dla każdego wariantu obróbki cieplnej stosowano jedną próbkę

z danego materiału. Austenityzowane próbki chłodzono od czoła w aparacie Jominy strumieniem wody.

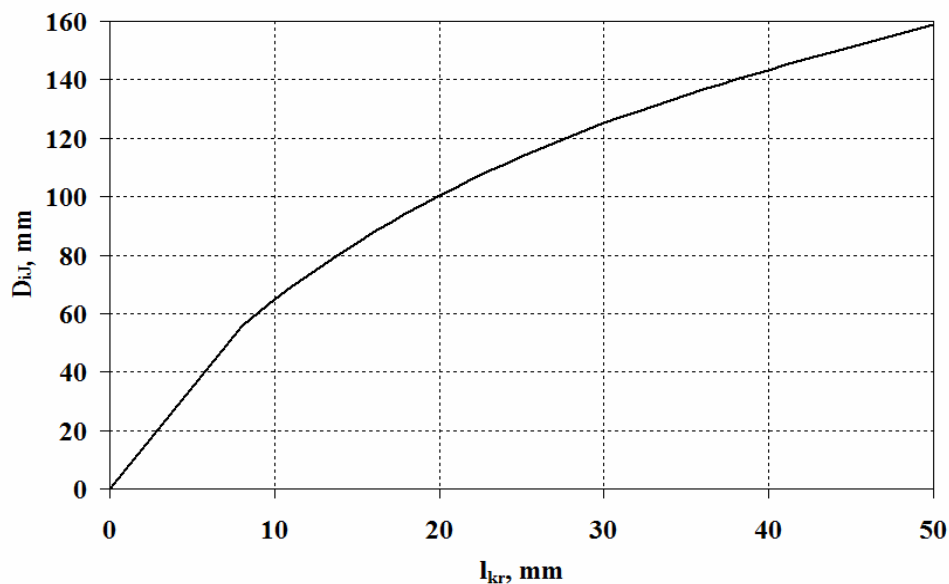
Po przeprowadzonej próbie na każdej próbce, drogą obróbki skrawaniem usuwano dwie równoległe do siebie i do osi próbki warstwy na głębokość 0,5 mm. Następnie na przygotowanych powierzchniach dokonano pomiarów twardości metodą Rockwella i obliczono wartości średnie twardości w tych samych odległościach od czoła próbki. Narysowano wykresy zależności twardości w funkcji odległości od czoła. Uzyskane w ten sposób krzywe hartowności,  $HRC=f(l)$  wykorzystano do określenia wartości idealnej średnicy krytycznej,  $D_{ij}$ . W tym celu na każdej próbce poszukiwano odległości od czoła strefy półmartenzytycznej,  $l_{kr}$ . Twardość strefy półmartenzytycznej określano na podstawie jej empirycznej zależności od zawartości węgla, prezentowanej w pracy Hodge'a i Orehoskiego [131]. Prezentowane w tej pracy dane przedstawiają wpływ zawartości węgla na twardość struktur o różnej zawartości martenzytu – rys. 30.



Rys. 30. Wpływ zawartości węgla na twardość struktur o różnej zawartości martenzytu według Hodge i Orehoski [131] (50 ÷ 100%) oraz krzywa HRMJ według danych [132]

Do określenia twardości strefy półmartenzytycznej wykorzystano krzywą HRC\_50, rys. 30, która charakteryzuje wpływ zawartości węgla na twardość strefy półmartenzytycznej stali niskostopowych.

Na podstawie znalezionej wartości  $l_{kr}$  określono idealną średnicę krytyczną  $D_{ij}$  wykorzystując prezentowaną przez Grossmanna zależność funkcyjną  $D_{ij}=f(l_{kr})$ . Zależność ta jest przedstawiona graficznie na rys. 31.



Rys. 31. Zależność idealnej średnicy krytycznej,  $D_{iJ}$  od odległości strefy półmartenzytycznej [133]

Aby wyodrębnić wpływ boru i mikrodotyków na hartowność badanej stali usuwając wpływ rozrzutu zawartości pierwiastków konwencjonalnych (C, Mn, Si, Cr, Mo, Cu) znajdujących się w stali na hartowność jak również wpływ ewentualnego zróżnicowania wielkości ziarna austenitu konieczne było przeprowadzenie korekty uzyskanej wartości  $D_{iJ}$ . Korekta polegała na przeliczaniu wartości  $D_{iJ}$  do standardowego składu chemicznego, który reprezentował wytop bazowy, i do stałej wielkości ziarna austenitu równej nr 8 według skali ASTM. Sposób przeprowadzenia korekty  $D_{iJ}$  opisano w pracach Garbarza i Adriana [108,109]. Poniżej przedstawiono szczegóły tej metodyki.

Ponieważ była konieczna znajomość wielkości ziarna austenitu badanych próbek z każdej próbki odcięto odcinki o długości  $l = 20$  mm mierzone od czoła próbki. Następnie z jednej z płaskich powierzchni usunięto warstwę o grubości 2 mm i przygotowano zgląd metalograficzny. Przygotowanie zglądu i ocena wielkości ziarna byłego austenitu było analogiczne jak w przypadku próbek stosowanych do oceny kinetyki rozrostu ziarna austenitu (p. 3.2.2).

Przeprowadzono również korektę wartości  $D_{iJ}$  dla wyeliminowania wpływu różnicy temperatury austenitowania na szybkość chłodzenia próbki, a w konsekwencji na wartość  $D_{iJ}$ . W tym celu wykorzystano dane Jacksona i Christensona pozwalające skorygować wartość  $l_{kr}$  uzyskaną dla danej temperatury austenitowania do wartości odpowiadającej założonej temperaturze [134].

Zależność współczynnika korekcyjnego  $f_{kor}$  od temperatury  $T$  przedstawia równanie:

$$f_{kor} = 6,4217 + 3,78 \cdot 10^{-3}T - 0,2964T^2 \quad (25)$$

Skorygowana odległość strefy półmartenzytycznej,  $l_c$  jest obliczana według wzoru:

$$l_c = l_{kr} \cdot \frac{f_{kor}(T_Z)}{f_{kor}(T)} \quad (26)$$

gdzie –  $T_Z$  – temperatura założona,  $T$  – aktualna temperatura austenitzowania. Obie temperatury są wyrażone w °C. Jako temperaturę założoną przyjęto najniższą stosowaną temperaturę austenitzowania przy próbie hartowności: ( $T = 870$  °C). Na podstawie skorygowanej odległości strefy półmartenzytycznej  $l_c$  obliczono wartość  $D_{i,c}$  wykorzystując zależność przedstawioną na rys. 31.

Do skorygowania wpływu różnic zawartości konwencjonalnych pierwiastków występujących w stali oraz różnic wielkości ziarna austenitu wykorzystano dane do obliczenia  $D_i$  metodą analityczną Grossmanna, prezentowaną w dalszej części.

Sposób przeprowadzenia korekty idealnej średnicy krytycznej  $D_{i,c}$ , otrzymanej na podstawie  $l_c$  ilustruje równanie:

$$D_{i,kor} = D_{i,c} \cdot \frac{D_o \cdot f_{Mnb} \cdot f_{Sib} \cdot f_{Mob} \cdot f_{Crb} \cdot f_{Nib}}{D_o \cdot f_{Mn} \cdot f_{Si} \cdot f_{Mo} \cdot f_{Cr} \cdot f_{Ni}} \quad (27)$$

gdzie  $D_o$  – oznacza średnicę podstawową zależną od zawartości C i wielkości ziarna austenitu, współczynnik  $f_x$  – współczynnik hartowności pierwiastka X. W liczniku znajdują się współczynniki odnoszące się do wytopu bazowego, w mianowniku zaś – do aktualnego.

### 3.2.3.2 Metoda analityczna Grossmanna

Metoda Grossmanna pozwala obliczać wartość idealnej średnicy krytycznej,  $D_i$ , na podstawie znajomości składu chemicznego stali i wielkości ziarna austenitu.

Wartość  $D_i$  jest opisana wzorem:

$$D_i = D_o \cdot f_1 \cdot f_2 \cdot \dots \cdot f_n \quad (28)$$

gdzie:  $D_o$  – średnica podstawowa, zależna od zawartości węgla i wielkości ziarna austenitu,  $f_i$  – współczynniki hartowności poszczególnych pierwiastków stopowych. Publikowane w literaturze dane dotyczące  $D_o$  i  $f_i$  wykazują znaczny rozrzut [135÷140]. Zgodność uzyskanego wyniku  $D_i$  z wartością określoną eksperymentalnie na podstawie próby Jominy'ego zależy od przyjętych do obliczeń danych. Dlatego też dobór do obliczeń  $D_i$  danych dokonano w oparciu o porównanie uzyskiwanych wartości  $D_i$  i  $D_{iJ}$  wytopu bazowego. Stwierdzono,

że najlepszą zgodność pomiędzy  $D_i$  i  $D_{ij}$  uzyskuje się przy zastosowaniu danych Kramera i wsp. [137]. Zgodność ta była lepsza w porównaniu z zalecanymi przez normę amerykańską A255 [141] danymi do obliczeń idealnych średnic krytycznych stali z dodatkiem boru. Wynikać to może z faktu różnicy w składzie chemicznym badanych stali i stali do których zazwyczaj dodaje się bor dla podniesienia hartowności.

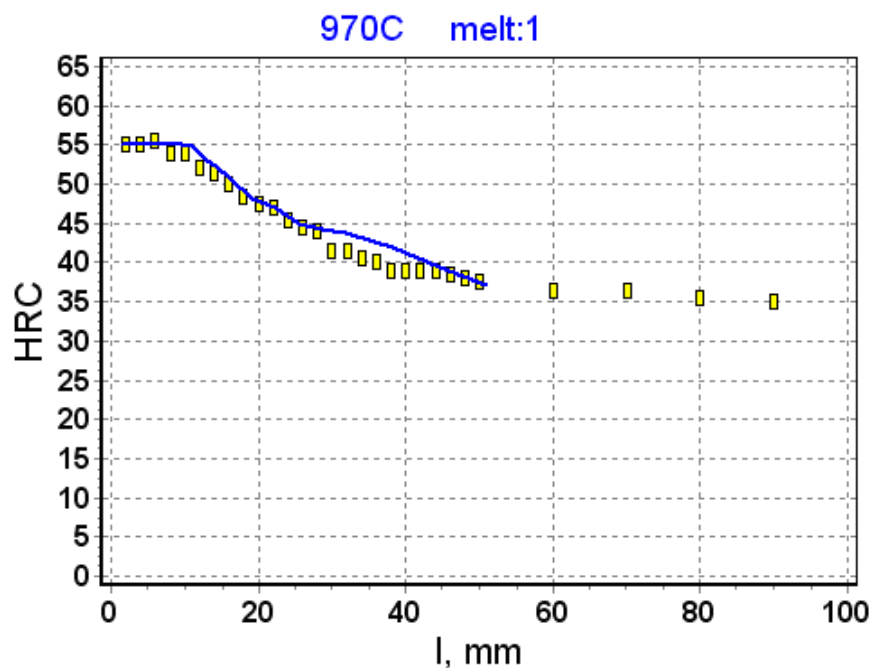
### 3.2.3.3 Metoda alternatywna obliczania $D_{ij}$

W oparciu o półempiryczny model Boyda i Fielda [142] obliczania krzywej hartowności, można obliczyć wartość  $D_{ij}$ . Metoda obliczania krzywej hartowności wykorzystuje określoną empirycznie tabelę współczynników określających szybkość spadku twardości stali w zależności od odległości od czoła próbki Jominy i od hartowności. Wartość współczynnika  $k_l$  jest opisana wzorem:

$$k_l = \frac{HRC_M}{HRC_l} \quad (29)$$

gdzie:  $HRC_M$  – twardość martenzytu (zależna od zawartości C),  $HRC_l$  – twardość próbki w odległości  $l$ . Wartości  $k_l$  podawane są w postaci tabeli, w której wierszach znajdują się współczynniki  $k_l$  dla danej idealnej średnicy  $D_i$  i dla odległości  $l$  od 1,6 mm do 51 mm.

Wartości współczynników hartowności są publikowane w pracach [141÷144]. Wykazują one pewne różnice. Dlatego też można je wykorzystywać do obliczania krzywej hartowności pod warunkiem sprawdzenia jej zgodności z dostępną krzywą eksperymentalną. Na podstawie porównania eksperymentalnej krzywej hartowności wytopu bazowego z krzywymi obliczonymi według danych z różnych źródeł stwierdzono, że najlepszą zgodność pomiędzy tymi krzywymi uzyskuje się w przypadku zastosowania danych [145]. Porównanie takich dwu krzywych prezentowane jest na rys. 32.



Rys. 32. Eksperymentalna i obliczona krzywa hartowności stali 34CrMo4

Dysponując odpowiednio dobranym do obliczeń zestawem danych można zagadnienie odwrócić, sprowadzając je do poszukiwania wartości  $D_{ij}$ , dla której występuje najlepsze dopasowanie eksperymentalnej i obliczonej krzywej hartowności. Jako miarę dobroci dopasowania krzywych przyjęto parametr  $s$  obliczany według wzoru:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (HRC_{io} - HRC_{ie})^2}{n}} \quad (30)$$

gdzie  $HRC_{io}$  - twardość obliczana w danej odległości,  $HRC_{ie}$  - twardość eksperymentalna w tej odległości.

Po określeniu  $D_{ij}$  obliczono odpowiadającą jej  $l_{kr}$  wykorzystując zależność  $D_{ij} = f(l_{kr})$ , przedstawioną na rys. 31. Dalszy ciąg korekty aktualnej idealnej średnicy krytycznej do podstawowego składu chemicznego, stałej wielkości ziarna austenitu oraz stałej temperatury austenitowania był realizowany podobnie jak opisano w p. 3.2.3.1.

Do obliczeń krzywej hartowności na podstawie obliczonej metodą analityczną Grossmanna wartości idealnej średnicy krytycznej  $D_i$  konieczna jest znajomość twardości  $HRC_M$ , która może być określona na podstawie danych Hodge'a i Orechoskiego [131] lub Justa [132]. Największą dokładność obliczeń uzyskuje się przy przyjęciu jako  $HRC_M$  twardości w odległości 2 mm na empirycznej krzywej hartowności.

### 3.2.3.4 Ocena wpływu boru i mikrodotyków na hartowność stali

Do oceny sumarycznego wpływu boru i mikrodotyków na hartowność badanych stali zastosowano dwa współczynniki:  $f_1$  i  $f_2$ , opisane wzorami:

$$f_1 = \frac{D_{ij}}{D_i} \quad (31)$$

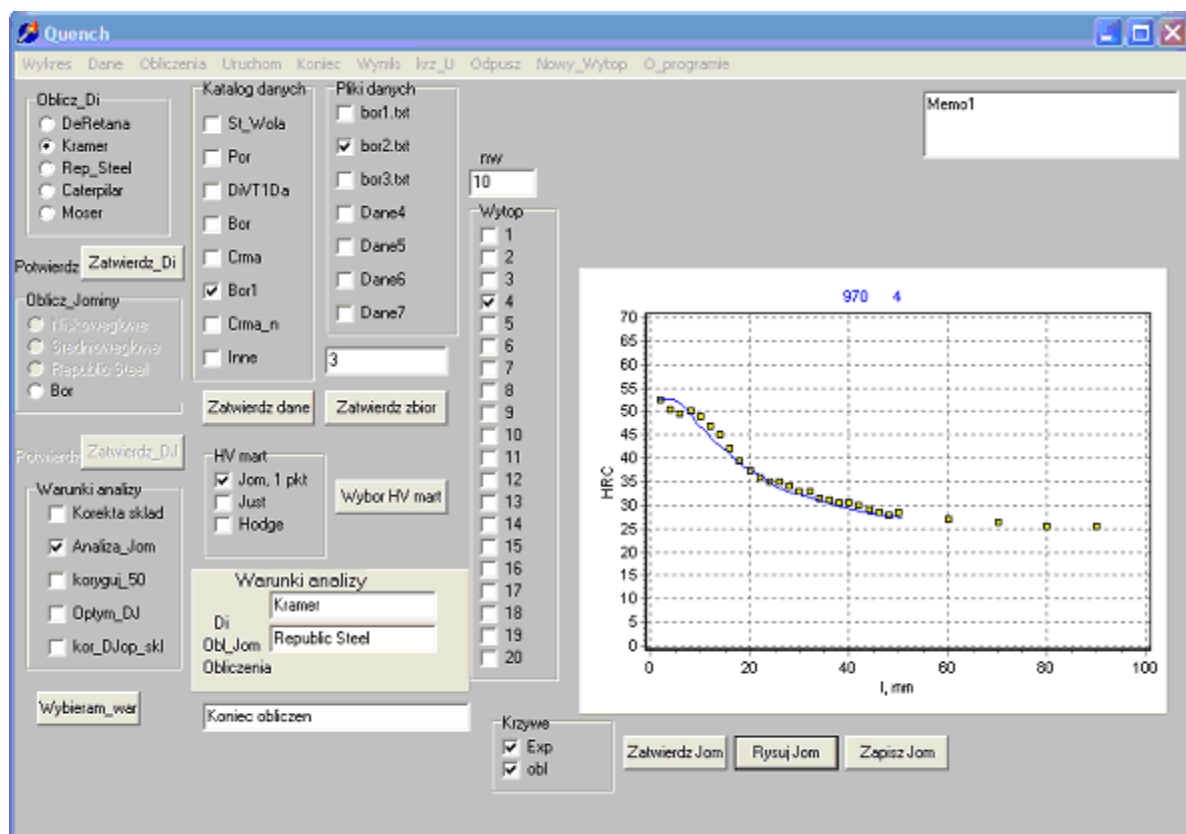
$$f_2 = \frac{D_{iJkor}}{D_{iJkor\_b}} \quad (32)$$

gdzie  $D_{iJkor}$  - oznacza skorygowaną średnicę idealną danego wytopu,  $D_{iJkor\_b}$  - skorygowaną idealną średnicę wytopu bazowego. W tym ostatnim przypadku korekta wartości  $D_{ij}$  ma na celu jej sprowadzenie do stałej wielkości ziarna i stałej temperatury austenitzowania, natomiast w przypadku  $D_{iJkor}$  - sprowadzenie dodatkowo do składu chemicznego wytopu bazowego.

Współczynnik  $f_1$  może być miarą wpływu boru i mikrodotyków na hartowność stali, gdyż przy obliczaniu  $D_i$  nie uwzględnia się ich wpływu.

Dokładniejszą miarą wpływu boru i mikrodotyków jest współczynnik  $f_2$ .

Obliczanie parametrów hartowności realizowano wykorzystując program komputerowy Quench [146]. Na rys. 33 przedstawiono okno wprowadzania danych programu.



Rys. 33. Ekran wprowadzania danych oraz analizy parametrów hartowności programu Quench

### 3.2.4. Analiza szeregu hartowniczego

Wpływ temperatury na twardość po hartowaniu badano na próbkach, na których oceniano kinetykę rozrostu ziarna austenitu (p. 3.2.2). Z próbek przygotowano zglądy metalograficzne, wytrawiono 3 % nitalem. Obserwowano oraz zarejestrowano wytrawione struktury na mikroskopie optycznym Leica. Następnie przygotowano powierzchnię pod pomiary twardości. Na każdej z próbek wykonano po 16 pomiarów twardości metodą Rockwella i obliczono średnią wartość twardości.

### 3.2.5. Analiza odpuszczalności stali

Dla każdego wytopu przygotowano serię próbek o kształcie walca o średnicy  $d = 20$  mm i wysokości  $h = 15$  mm. Temperatura hartowania wynosiła  $900$  °C. Austenitizowanie próbek przeprowadzono w elektrycznym piecu rurowym z atmosferą argonu. Czas austenitizowania wynosił 30 min. Po austenitizowaniu następowało chłodzenie w wodzie. Zahartowane próbki odpuszczano przez okres 1 h w zakresie temperatur od  $200 \div 700$  °C. Następnie na każdej próbce, drogą obróbki skrawaniem, usuwano warstwę o grubości 1,5 mm a uzyskaną powierzchnię szlifowano na papierze ściernym o numerze 600. Na każdej próbce dokonano 16 pomiarów twardości na twardościomierzu Rockwella oraz obliczono wartość średnią i odchylenie standardowe. Po pomiarach twardości przygotowano zglądy metalograficzne, które trawiono nitalem. Ujawnioną strukturę obserwowano na mikroskopie świetlnym Leica.

### 3.2.6. Badanie kinetyki rozpadu przechłodzonego austenitu

Do badań kinetyki rozpadu przechłodzonego austenitu metodą dylatometryczną wybrano 4 wytopy: Baza (nie zawierający boru i mikroelementów), B-V1 (0,004 %B + 0,082 %V), B-V2-Ti1 (0,003 %B + 0,18 %V + 0,039 %Ti) oraz B2-V2-Ti1 (0,008 %B + 0,18 %V + 0,038 %Ti).

Przed przystąpieniem do badań określono temperatury krytyczne  $A_{C1p}$  i  $A_{C3}$ . Badania wykonano na próbkach dylatometrycznych w stanie wyjściowym, a uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 4.

Tabela 4. Temperatury  $A_{C1p}$  i  $A_{C3}$  dla badanych wytopów

oznaczenie	$A_{C1p}$	$A_{C3}$
Baza	745	795
B-V1	740	800
B-V2-Ti1	755	810
B2-V2-Ti1	755	805

Na podstawie uzyskanych wyników ustalono temperaturę normalizowania równą 850 °C i przeprowadzono wstępną obróbkę cieplną przed właściwym badaniem kinetyki rozpadu przechłodzonego austenitu. Polegała ona na wyżarzaniu zupełnym. Jej celem było przywrócenie struktury jak najbardziej zbliżonej do stanu równowagowego. Próbki o wymiarach 35 mm × 35 mm × 50 mm poddano austenityzowaniu przy temperaturze 850 °C w atmosferze argonu przez okres 0,5 h, a następnie chłodzono z piecem. Odcięto próbki o wymiarach 10 mm × 10 mm × 10 mm, usunięto z nich warstwę powierzchniową i na każdej wykonano po 15 pomiarów twardości metodą Rockwella oraz obliczono wartości średnie twardości. Następnie przygotowano zgłady metalograficzne i wytrawiono 3 % Nitałem. Ujawnioną strukturę obserwowano na mikroskopie optycznym Leica.

Z materiału poddanego wyżarzaniu zupełnemu wykonano serię próbek w kształcie walca o średnicy  $d = 4$  mm i wysokości  $h = 25$  mm. Część próbek miała dodatkowo nawiercony otwór o średnicy 1 mm na całej długości.

Analizę kinetyki rozpadu przechłodzonego austenitu przeprowadzono przy użyciu dylatometru optycznego LS-4. Umieszczone w dylatometrze próbki nagrzewano do temperatury 850 °C z szybkością 3 °C/min i wygrzewano przez okres 20 min. Końcowy etap stanowiło chłodzenie próbek z szybkościami od 0,06 do 25,4 °C/s. Uzyskane krzywe dylatometryczne posłużyły do sporządzenia wykresów CTP<sub>C</sub>. Po zakończeniu chłodzenia próbki były przecinane w połowie długości, a następnie zatopione w duracrylu. Przygotowane zgłady metalograficzne trawiono nitałem i uzyskaną mikrostrukturę obserwowano przy pomocy mikroskopu świetlnego Leica. Na każdej próbce dokonano pomiaru twardości metodą Vickersa przy obciążeniu wgłębnika równym 10 kG (98 N).

### **3.2.7. Metodyka badania własności mechanicznych**

Przeprowadzono badania własności mechanicznych (próba rozciągania i badania udarności) po obróbce cieplnej. Próbę rozciągania i udarności przeprowadzono na wybranych wytopach.

#### **3.2.7.1 Próba rozciągania**

Aby sprawdzić jak zachowuje się materiał z różną kombinacją mikrododatków i boru pod wpływem obciążeń wykonano próbę rozciągania według normy [147]. Badania przeprowadzono dla 6 wytopów (Baza, B-V1, B-V1-Ti1, B-V2-Ti1, B-V2-Ti2-Nb i B2-V2-Ti1). Próbki o długości 11 cm i przekroju kwadratowym o boku 1,5 cm poddano obróbce cieplnej:

- I wariant      normalizowanie (870 °C / 0,5 h / powietrze);
- II wariant     normalizowanie (870 °C / 0,5 h / powietrze),  
                  hartowanie (870 °C / 0,5 h / woda),  
                  odpuszczanie (600 °C / 1 h / olej).

Na drodze obróbki skrawaniem wykonano pięciokrotne próbki o średnicy 5 mm, długości pomiarowej 25 mm i długości roboczej 30 mm. Próba rozciągania została przeprowadzona na maszynie wytrzymałościowej firmy MTS 810 wyposażonej w mikrokomputer umożliwiający rejestrację siły i zmiany długości (przebiegu rozciągania). Na podstawie krzywych rozciągania obliczono następujące własności wytrzymałościowe  $R_m$  (wytrzymałość na rozciąganie) i  $R_e$  (granice plastyczności). Zmiany wymiarów próbek po rozciąganiu wykorzystano do obliczenia własności plastycznych  $Z$  (wydłużenie),  $A_5$  (przewężenie). Na przygotowanych zgładach metalograficznych przeprowadzono analizę mikrostruktury materiałów przy zastosowaniu mikroskopu optycznego Leica.

Obserwację powierzchni przełomów próbek po rozciąganiu przeprowadzono przy wykorzystaniu mikroskopu skaningowego Hitachi. Przy pomocy sprzężonego z mikroskopem mikroanalizatora Gatan analizowano skład chemiczny występujących na powierzchni przełomów wydzielen.

### **3.2.7.2 Próba udarności i badanie temperatury przejścia w stan kruchy**

Badanie udarności przeprowadzono na 4 wytopach: bazowym, B-V1-Ti1, B-V2-Ti1, B2-V2-Ti1. Próbki o wymiarach 60 mm × 15 mm × 15 mm poddano obróbce cieplnej. Obróbkę prowadzono w elektrycznym piecu komorowym w atmosferze ochronnej argonu. Polegała ona na:

- I wariant      normalizowaniu (870 °C / 1 h / powietrze);
- II wariant     hartowaniu (870 °C / 0,5 h / woda),  
                  odpuszczaniu (600 °C / 1 h / olej);
- III wariant    hartowaniu (870 °C / 0,5 h / woda),  
                  odpuszczaniu (600 °C / 1 h / olej),  
                  odpuszczaniu (650 °C / 2 h / olej).

Na drodze obróbki skrawaniem wykonano zgodnie z normą [148] próbki Charpy z karbem V o wymiarach 10 mm × 10 mm × 55 mm. Głębokość karbu 2 mm. Udarność próbek normalizowanych była badana tylko przy temperaturze 20 °C. Natomiast próbki ulepszone cieplnie poddano próbie udarności w zakresie od -70 do 0 °C, co umożliwiło określenie temperatury przejścia w stan kruchy. Próbie udarności w obniżonych temperaturach przeprowadzono zgodnie z normą [149]. Próbki były ochładzane w mieszaninie ciekłego azotu i alkoholu etylowego przez co najmniej 15 min. Temperatura była kontrolowana za pomocą termometru z dokładnością do ±0,5 °C. Próbki układano, tak by były podparte swobodnie końcami na podporach młota Charpy'ego i łamano młotem o energii 15 kGm (147,15 J). Czas od wyciągnięcia próbki z ośrodka ochładzającego, ustawieniu jej na podporach i złamaniu

nie przekraczał 5 sek. Wyznaczano temperaturę przejścia w stan kruchy na podstawie obserwacji przełomu i ustaleniu temperatury, przy której powierzchnia przełomu składała się z 50 % przełomu plastycznego i 50 % przełomu kruchego. Drugim sposobem było określenie na wykresie zależności  $KCV = f(T)$  udarność, poniżej której przełom zachodził w sposób kruchy i odpowiadającej mu temperatury.

### **3.2.8. Analiza fraktograficzna powierzchni przełomów**

Obserwację powierzchni przełomu prowadzono na wybranych próbkach udarnościoowych. Odcięto fragmenty próbek zawierające przełom, które obserwowano na mikroskopie STEREOSCAN 120 przy powiększeniach do 10000 $\times$ . Pozwoliło to na stwierdzenie cech charakterystycznych i rodzaju przełomu.

### **3.2.9. Analiza elektronmikroskopowa struktury i wydzielen**

Szczegółową analizę badania mikrostruktury i wydzielen przeprowadzono na cienkich foliach z próbek dylatometrycznych wytopów B-V1 i B-V2-Ti1, próbkach B-V1, B-V2-Ti2-Nb i B2-V2-Ti1 z szeregu hartowniczego hartowanych z temperatury 900 °C oraz replice z próbki B2-V2-Ti1 na mikroskopie transmisyjnym firmy Jeol typ JEM 200CX.

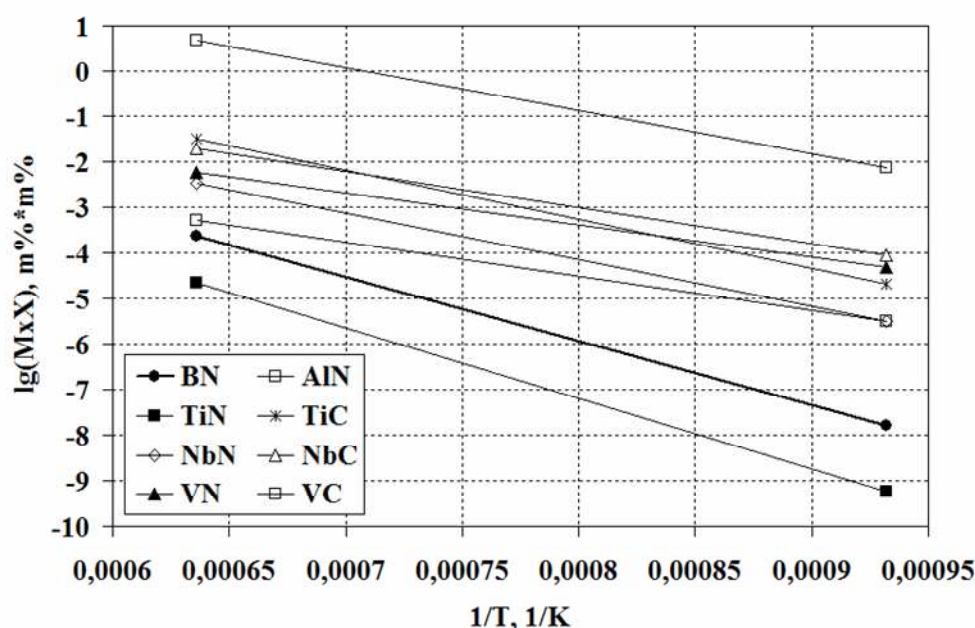
Cienkie folie przygotowano wycinając plastry o grubości ok. 2 mm, które ścieniano na papierach ściernych o gradacji od 240 ÷ 2400 do grubości ok. 0,1 mm. Za pomocą matrycy wycięto krążki o średnicy 3 mm. Następnie za pomocą dimplera firmy Gatan model 656 wykonano sferyczne zagłębienie w środku krążka i polerowano elektrolitycznie. Polerowanie przeprowadzono przy pomocy polerki firmy Struers typ Tenupol 3 w roztworze 10 części kwasu octowego lodowatego i 1 część 60 % kwasu nadchlorowego, przy temperaturze 10 °C i przy napięciu 58 V. Po zakończeniu polerowania próbka została wypłukana w wodzie destylowanej i odsączona za pomocą bibuły.

Do wykonania dwustronnej repliki ekstrakcyjnej przygotowano próbkę tak jak przygotowuje się cienką folię, wytrawiono nitałem, a następnie obustronnie naparowano obydwie powierzchnie próbki węglem o grubości ok. 300 Å. Rozpuszczono osnowę w 10 % roztworze bromu w etanolu przez 2 h i płukano replikę w alkoholu etylowym, a następnie w 10 % HCl w alkoholu etylowym przez 30 min. Końcowe płukanie przeprowadzono w mieszaninie 60 % alkoholu etylowego i 40 % wody destylowanej.

### **3.2.10. Analiza termodynamiczna składu chemicznego austenitu i zawartości wydzielen węglikoazotków i azotków**

Wchodzące w skład stali mikrodotatki V, Ti, Nb wykazują wysokie powinowactwo chemiczne do azotu i węgla. Powstające wydzielenia węglików i azotków mają sieć regularną ściennie centrowaną, co umożliwia ich wzajemną rozpuszczalność w rezultacie której tworzą

się węglikoazotki. Wysokie powinowactwo chemiczne do azotu wykazuje również bor, który z azotem tworzy związek BN o sieci heksagonalnej. Bor może również występować w wydzieleniach węglikoazotków  $Fe_{23}(C,B)_6$  o sieci regularnej ściennie centrowanej. Ilość boru rozpuszczonego w austenicie przy danej temperaturze będzie zależała od zawartości azotu oraz od zawartości pierwiastków o dużym powinowactwie chemicznym do azotu, które zapobiegają powstawaniu BN. Na rys. 34 przedstawiono wykresy iloczynów rozpuszczalności węglików i azotków tworzonych przez mikrodotatki Ti, Nb i V oraz azotków boru, BN i aluminium, AlN w zakresie temperatur od 800 do 1300 °C. W tabeli 5 podano wartości stałych A i B iloczynów rozpuszczalności analizowanych związków.



Rys. 34. Wartości iloczynów rozpuszczalności węglików i azotków w zakresie temperatur od 800 ÷ 1300 °C

Jak widać spośród rozpatrywanych mikrodotadków tylko Ti ma wyższe powinowactwo chemiczne do azotu w porównaniu z borem.

Tabela 5. Stałe iloczynów rozpuszczalności  $lg([M] \times [X]) = B - A/T$  węglików i azotków

<b>MX</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>Lit</b>
<b>BN</b>	13970	5,24	[150]
<b>AlN</b>	7500	1,48	[151]
<b>VN</b>	7070	2,27	[152]
<b>VC</b>	9500	6,72	[153]
<b>NbN</b>	10230	4,04	[154]
<b>NbC</b>	7900	3,3	[155]
<b>TiN</b>	15490	5,19	[156]
<b>TiC</b>	10745	5,33	[157]

Przeprowadzono analizę termodynamiczną składu chemicznego austenitu oraz składu chemicznego i zawartości wydzielen, które tworzą występujące w stali mikrodotadki oraz bor dla różnych wariantów zawartości mikrodotadków. Do obliczeń zastosowano model termodynamiczny opracowany przez Adriana [99,158,159] zakładający, że powstające wydzielenia węglikoazotków pierwiastków V, Nb, Ti oraz azotek boru powstają niezależnie jako oddzielne cząstki. Istnieją dane dotyczące ograniczonej rozpuszczalności boru w azotku TiN [45], brak jest jednak danych o rozpuszczalności boru w węglkach i azotkach wanadu i niobu. Dlatego też do obliczeń termodynamicznych przyjęto, że azotek BN i węglikoazotek, M(C,N) wydzielają się niezależnie. Bor w stali może rozpuszczać się w węgluku  $M_{23}C_6$ , szczególnie w obecności chromu, który tworzy tego typu związek. W stalach nie zawierających chromu obserwowano wydzielenia węglukoborku  $Fe_{23}(C,B)_6$  [49,64,71,72,160]. Brak jest jednak danych dotyczących iloczynu rozpuszczalności tego związku, dlatego też w obliczeniach pominięto rozpuszczalność B w węgluku  $M_{23}C_6$ .

Warunki równowagi termodynamicznej w układzie Fe-M'-M''-M'''-B-C-N są opisane układem równań nieliniowych [99]:

$$y \ln \frac{xy K_{M'C}}{[M'_a][C_a]} + (1-y) \ln \frac{x(1-y) K_{M'N}}{[M'_a][N_a]} + y(1-y) \frac{L_{CN}}{RT} = 0 \quad (33)$$

$$y \ln \frac{vy K_{M''C}}{[M''_a][C_a]} + (1-y) \ln \frac{v(1-y) K_{M''N}}{[M''_a][N_a]} + y(1-y) \frac{L_{CN}}{RT} = 0 \quad (34)$$

$$y \ln \frac{(1-x-v)y K_{M'''C}}{[M'''_a][C_a]} + (1-y) \ln \frac{(1-x-v)(1-y) K_{M'''N}}{[M'''_a][N_a]} + y(1-y) \frac{L_{CN}}{RT} = 0 \quad (35)$$

$$v y \ln \frac{x [M'''_a] K_{M'''C}}{v [M'_a] K_{M'C}} + (1-x-v)(1-y) \ln \frac{(1-x-v) [M'_a] K_{M'N}}{x [M'''_a] K_{M'''N}} + (1-y) \ln \frac{x(1-y) K_{M'N}}{[M'_a][N_a]} + y^2 (1-y) \frac{L_{CN}}{RT} = 0 \quad (36)$$

$$[B_a] \cdot [N_a] = K_{BN} \quad (37)$$

Przedstawiony układ równań nieliniowych zawiera 9 niewiadomych opisujących skład chemiczny austenitu ( $[M''_a]$ ,  $[M'_a]$ ,  $[M'''_a]$ ,  $[C_a]$ ,  $[N_a]$ ,  $[B_a]$ ) oraz węglikoazotku ( $x, v, y$ ). Dla jego rozwiązania konieczne jest wykorzystanie dalszych równań, opisujących prawo zachowania masy podczas reakcji powstawania węglikoazotku:

$$M'_a = \frac{x}{2} f + (1-f) [M'_a] \quad (38)$$

$$M''_a = \frac{v}{2} f + (1-f) [M''_a] \quad (39)$$

$$M_a''' = \frac{z}{2}f + (1-f)[M_a'''] \quad (40)$$

$$C_a = \frac{y}{2}f + (1-f)[C_a] \quad (41)$$

$$N_a = \frac{1-y}{2}f + (1-f-f_{BN})[N_a] \quad (42)$$

$$B_a = \frac{f_{BN}}{2} + (1-f-f_{BN})[B_a] \quad (43)$$

gdzie  $f$ ,  $f_{BN}$  - ułamek molowy węglikoazotku i azotku BN a symbole pierwiastków bez nawiasów oznaczają zawartości pierwiastków w stali, w ułamkach atomowych. Tak więc równowaga termodynamiczna rozpatrywanego układu opisana jest układem 11 równań z jedenastoma niewiadomymi. Dane wejściowe do rozwiązania powyższego układu stanowią: skład chemiczny stali (zawartości pierwiastków  $M'_a$ ,  $M''_a$ ,  $M'''_a$ ,  $C_a$ ,  $N_a$ ,  $B_a$ ), temperatura austenitizowania,  $T$ , iloczyny rozpuszczalności  $K_{MX}$  związków podwójnych, MX, parametr oddziaływania pierwiastka M na roztwór C-N,  $L_{CN} = -4260$  J/mol [161], stała gazowa  $R$ . Skład chemiczny wyrażony jest w ułamkach atomowych jak również iloczyny rozpuszczalności przeliczone są na ułamki atomowe odpowiednich pierwiastków. Przy większych zawartościach rozpatrywanych pierwiastków, dla uwzględnienia wpływu składu chemicznego stali na ich aktywność chemiczną konieczna jest również znajomość parametrów oddziaływania  $\varepsilon_{ij}$  gdzie  $j$  oznacza pierwiastek oddziałujący na aktywność chemiczną pierwiastka  $i$ . Układ równań 33 ÷ 43, opisujący równowagę termodynamiczną w układzie Fe-M'-M''-M'''-B-C-N, można przekształcić w formy pozwalające opisać równowagę w układach zawierających 1 lub 2 mikrodotadki, wykazujące powinowactwo chemiczne zarówno do węgla jak i do azotu, w których tworzy się węglikoazotek  $MC_yN_{1-y}$  i  $M'_x M''_{1-x}C_yN_{1-y}$  przy uwzględnieniu zawartości B [162].

Dane do obliczeń termodynamicznych przedstawione są w tabelach 6 oraz 7 i 8. W obliczeniach uwzględniono wpływ składu chemicznego stali na aktywność chemiczną pierwiastków wchodzących w skład węglikoazotku. Stosowano współczynniki aktywności zamieszczone w tabeli 8.

Tabela 6. Masy atomowe pierwiastków

Fe	C	N	Al	V	Ti	Nb	B
55,85	12,01	14,008	26,98	50,94	47,9	92,90	10,811

Tabela 7. Gęstości węglików i azotków

Fe	AlN	VC	VN	TiC	TiN	NbC	NbN	BN
7,85	3,26	5,649	6,1	4,94	5,43	7,788	7,3	2,2

Tabela 8. Parametry oddziaływania  $\varepsilon_i^j$  na aktywność chemiczną niektórych pierwiastków rozpuszczonych w austenicie przy temperaturze  $T$ 

Parametr	Lit	Parametr	Lit
$\varepsilon_C^C = 8892/T$	[163]	$\varepsilon_N^N = 6294/T$	[164]
$\varepsilon_C^N = 5790/T$	[165]		
$\varepsilon_C^{Ti} = -79150/T$	[166]	$\varepsilon_N^{Ti} = -1,13 \times 10^6/T + 483,86$	[167]
$\varepsilon_C^{Nb} = -66257/T$	[168]		
$\varepsilon_C^V = -17781/T$	[169]		
$\varepsilon_C^{Mn} = -5070/T$	[170]	$\varepsilon_N^{Mn} = -8336/T - 27,8 + 3,652 \ln T$	[165]
$\varepsilon_C^{Si} = 7370/T + 4,84$	[170]	$\varepsilon_N^{Si} = 57700/T - 35$	[171]
$\varepsilon_C^{Cr} = -21880/T + 7,02$	[170]	$\varepsilon_N^{Cr} = -65150/T + 24,1$	[165]
$\varepsilon_C^{Mo} = -17870/T + 3,86$	[171]	$\varepsilon_N^{Mo} = 2888/T - 33,1$	[171]
$\varepsilon_C^{Ni} = 4600/T + 0,69$	[171]	$\varepsilon_N^{Ni} = 5776/T$	[171]
$\varepsilon_{Ti}^{Ti} = 13588/T$	[166]	$\varepsilon_{Nb}^{Nb} = \sim -2$	[171]

Prowadzono analizę składu chemicznego austenitu jak również składu i zawartości wydzielań BN, M(C,N) w stosowanych temperaturach austenitowania. W obliczeniach uwzględniono zawartości boru i mikrodotyków: Ti, V, Nb natomiast pomijano zawartość Al (wyjątek wytop B-Al). Przy stosowanych zawartościach mikrodotyków, zwłaszcza w obecności Ti, aluminium nie powinno tworzyć AlN w austenicie ze względu na mniejsze powinowactwo chemiczne do azotu. Dopiero podczas chłodzenia, przy niższych temperaturach może powstawać AlN, gdy część azotu pozostanie niezwiązana przez mikrodotyki.

Aluminium spełnia ważną rolę ochrony mikrodotyków przed tlenem ze względu na wysokie powinowactwo chemiczne do tego pierwiastka. Dzięki temu można pominąć możliwość powstawania tlenków mikrodotyków a do obliczeń wziąć całkowite zawartości mikrodotyków.

## 4. Wyniki badań

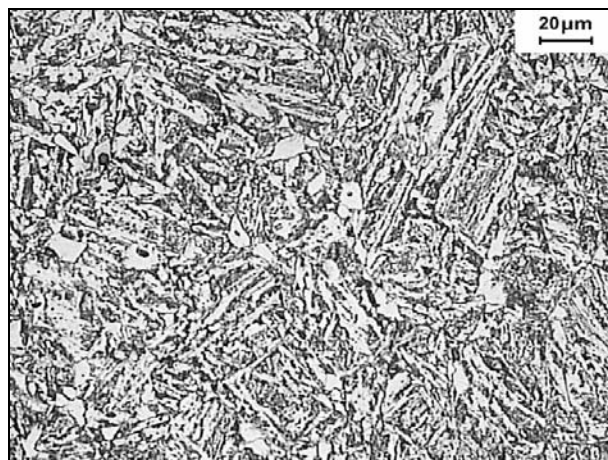
### 4.1. Badanie mikrostruktury i twardości w stanie wyjściowym

Przykłady mikrostruktur próbek w stanie wyjściowym (po odlaniu i przekuciu) przedstawione są na rys. 35. Charakter mikrostruktur związany jest ze składem chemicznym wytopów, ich hartownością oraz szybkością chłodzenia po przekuciu. Obserwowane mikrostruktury w większości przypadków miały charakter iglasty. Przeważała iglasta struktura bainitu (najprawdopodobniej górnego), z jasnymi polami ferrytu. Struktura próbki bazowej oraz B-V1 jest bardziej gruboziarnista w porównaniu z resztą wytopów. W próbce B-V2-Ti1 widoczne są obszary mieszane (bainityczne z ferrytyczno-perlitycznymi), co może być związane z wystąpieniem segregacji składu chemicznego w tym wytopie. Próbka B-V3-Ti1-Nb-Al choć cechuje się wysoką hartownością ma strukturę ferrytyczno-perlityczną. Ponadto w próbkach zawierających tytan widoczne są kanciaste pomarańczowe wydzielenia o geometrycznym, regularnym kształcie. Są to najprawdopodobniej azotki tytanu. Wyniki pomiarów twardości zebrano w tabeli 9. Wahwały się one w granicach od 24 do 33,5 HRC i były dość niskie.

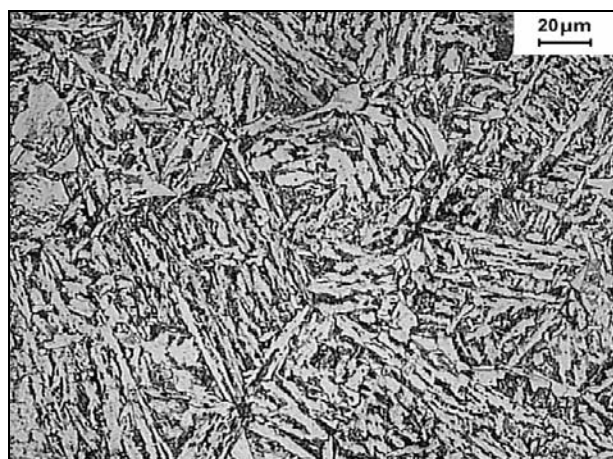
a)



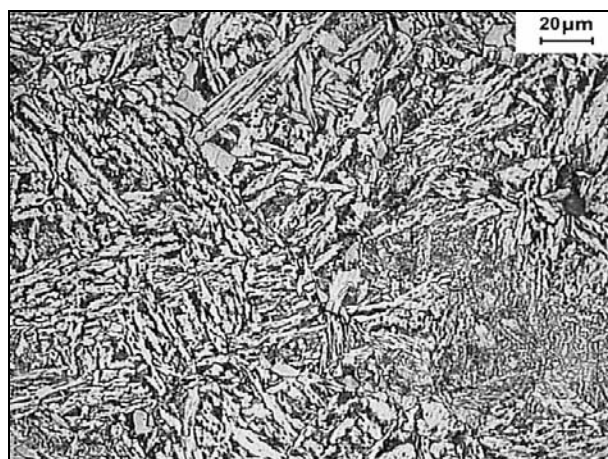
b)

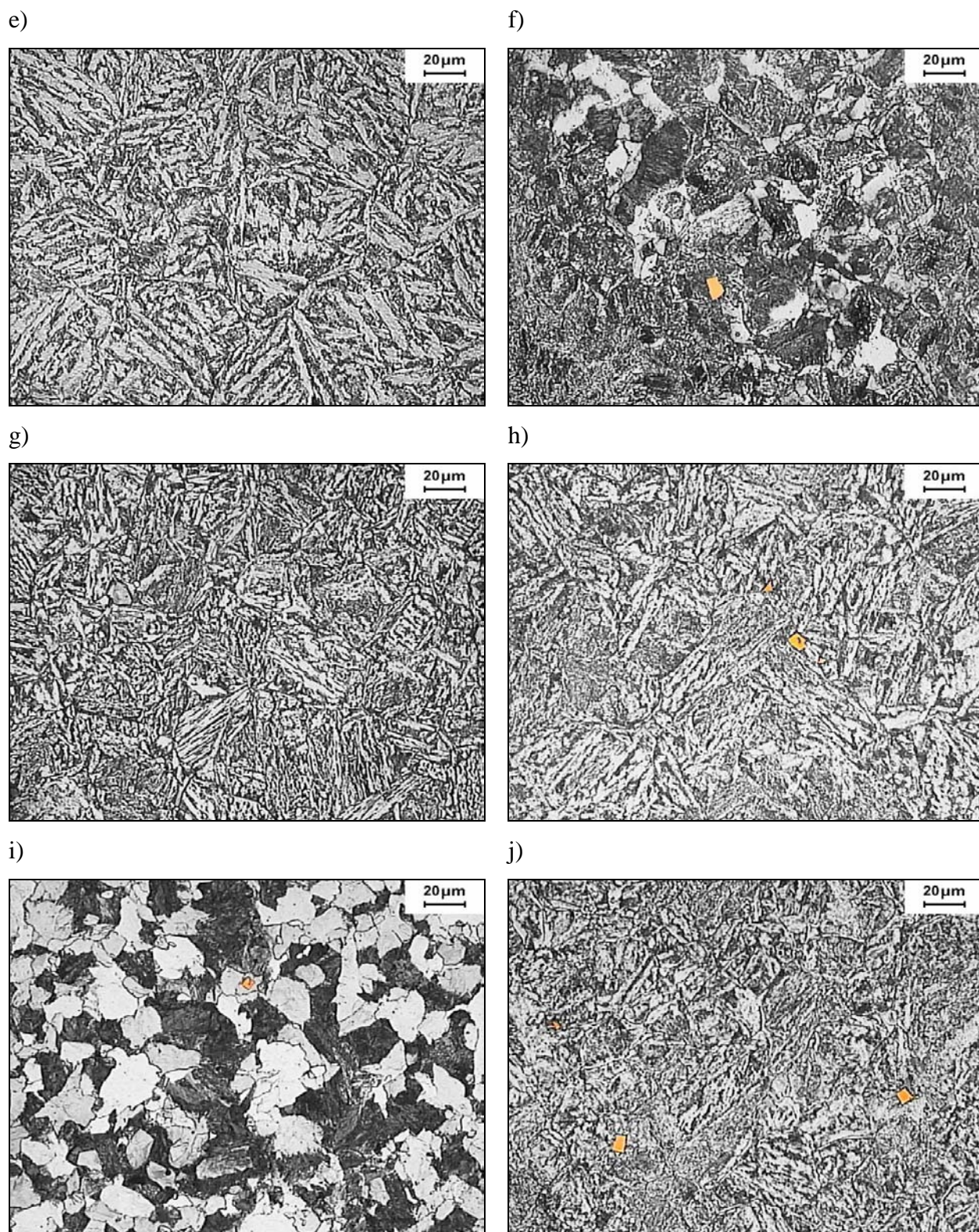


c)



d)





Rys. 35. Przykłady mikrostruktur próbek w stanie wyjściowym, wytopy: a) Baza, b) B-Al, c) B-V1, d) B-V2, e) B-V1-Ti1, f) B-V2-Ti1, g) B-V2-Nb, h) B-V2-Ti2-Nb, i) B-V3-Ti1-Nb-Al, j) B2-V2-Ti1

Tabela 9. Wyniki twardości wytopów w stanie wyjściowym

oznaczenie	Baza	B-Al	B-V1	B-V2	B-V1-Ti1	B-V2-Ti1	B-V2-Nb	B-V2-Ti2-Nb	B-V3-Ti1-Nb-Al	B2-V2-Ti1
[HRC]	31,5	27,7	24,2	28,2	24	33,5	29,1	29,9	28,6	32,3

## 4.2. Badanie mikrostruktury i twardości po normalizowaniu

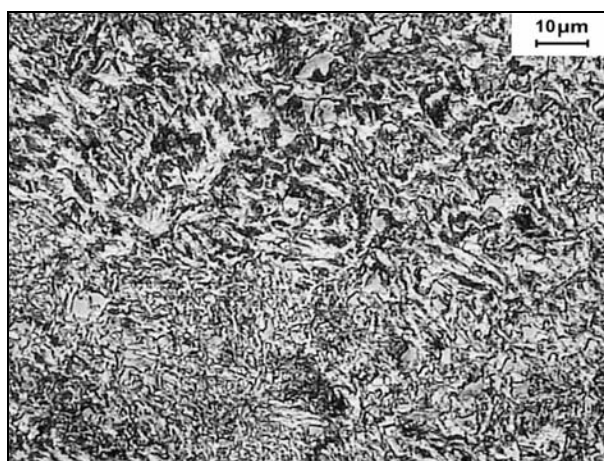
Próbki ze wszystkich wytopów poddano normalizowaniu celem sprawdzenia twardości i struktury w kontrolowanych warunkach obróbki cieplnej. Mikrostruktury po normalizowaniu różniły się od mikrostruktur w stanie wyjściowym (rys. 36). Był to bainit lub mieszanina bainitu i drobnego perlitu. Podobnie jak w przypadku wytopów w stanie wyjściowym w próbkach zawierających Ti zaobserwowano regularne, pomarańczowe wydzielenia. Twardości wahały się w zakresie od 25,6 do 36,2 HRC i były nieznacznie wyższe niż w stanie wyjściowym. Jest to związane z tym, że wytopy po kuciu były masywne i stąd mniejsza szybkość chłodzenia oraz niższa twardość. Próbki po normalizowaniu miały niewielkie rozmiary. Stąd chłodzenie na powietrzu przebiegało z większą szybkością niż w przypadku próbek masywnych.

Na rys. 37 zebrano wyniki pomiarów twardości próbek w stanie wyjściowym i po normalizowaniu.

a)



b)

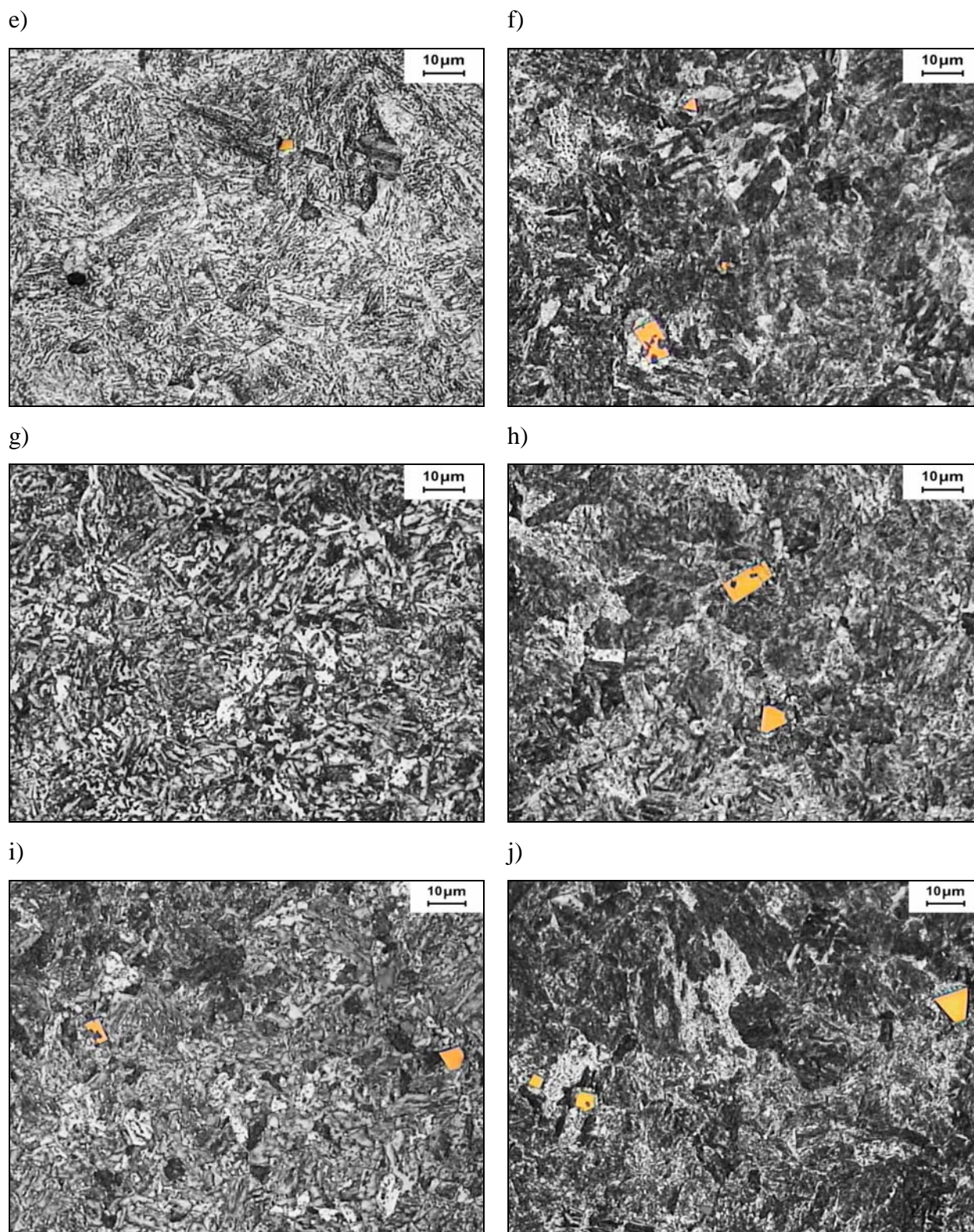


c)



d)

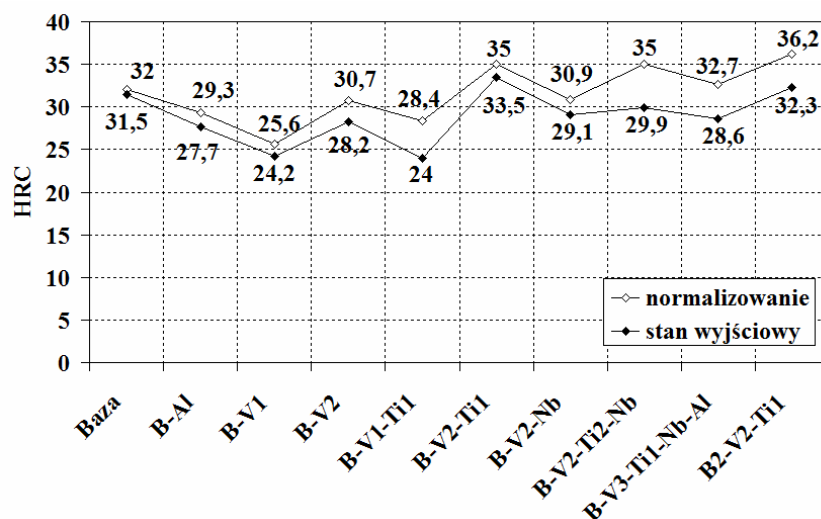




Rys. 36. Przykłady mikrostruktur próbek normalizowanych, wytopy: a) Baza, b) B-Al, c) B-V1, d) B-V2, e) B-V1-Ti1, f) B-V2-Ti1, g) B-V2-Nb, h) B-V2-Ti2-Nb, i) B-V3-Ti1-Nb-Al, j) B2-V2-Ti1

Tabela 10. Wyniki twardości wytopów po normalizowaniu

Wytop	Baza	B-Al	B-V1	B-V2	B-V1-Ti1	B-V2-Ti1	B-V2-Nb	B-V2-Ti2-Nb	B-V3-Ti1-Nb-Al	B2-V2-Ti1
HRC	32	29,3	25,6	30,7	28,4	35	30,9	35	32,7	36,2



Rys. 37. Wykres twardości wytopów w stanie wyjściowym i po normalizowaniu

#### 4.3. Obserwacja wydzielen na mikroskopie świetlnym

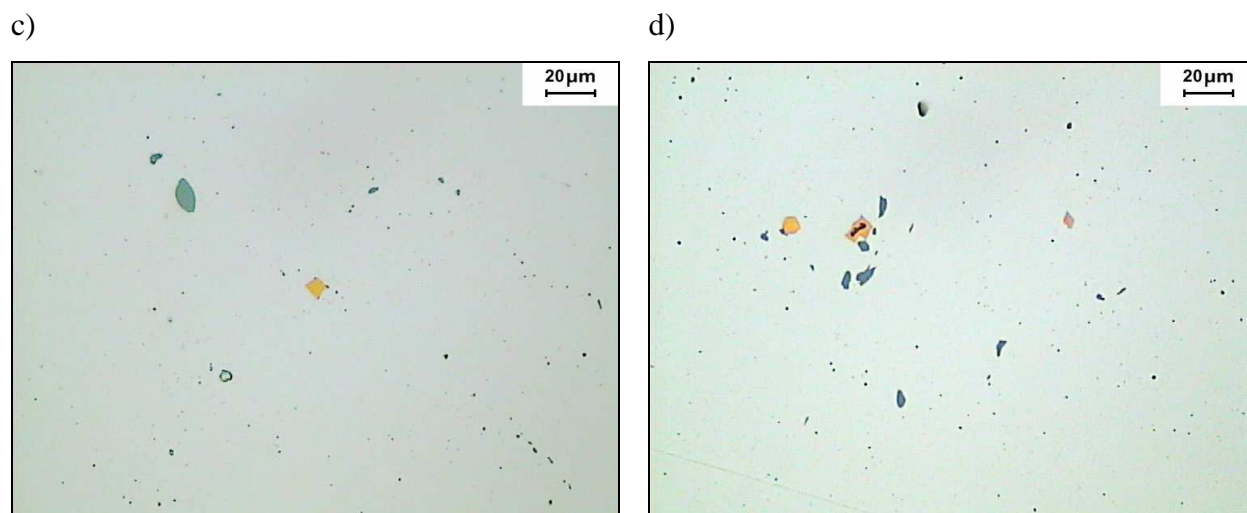
Na mikroskopie świetlnym obserwowano liczne skupiska dużych wydzielen. Najprawdopodobniej były to wydzielenia azotków tytanu, siarczków oraz wydzielenia tlenkowe. Azotki tytanu obserwowano w wytopach, które zawierały kombinację wanadu z tytanem (B-V1-Ti1, B-V2-Ti1, B-V2-Ti2-Nb, B-V3-Ti1-Nb-Al, B2-V2-Ti1) rys. 38 c,d. W pozostałych wytopach (Baza, B-Al, B-V1, B-V2, B-V2-Nb) takich wydzielen nie obserwowano rys. 38 a,b. Wielkość wydzielen świadczy o tym, że zostały utworzone w wysokich temperaturach. Wysoka temperatura wpływa na wartości współczynników dyfuzji pierwiastków tworzących wydzielenia. Związane w dużych wydzieleniach mikrodotatki nie mogą wpływać na hamowanie rozrostu ziarna austenitu. Kontrolować wielkość ziarna austenitu mogą tylko drobne wydzielenia, które powstają w niższych temperaturach. Im niższa jest temperatura powstawania wydzielenia, tym niższe są współczynniki dyfuzji pierwiastków tworzących te wydzielenia i tym mniejsze są rozmiary wydzielen oraz większa liczność względna wydzielen.

a)



b)





Rys. 38. Przykłady dużych skupisk wydzielen w wytopach: a) bazowym, b) B-VI, c) B-VI-TiI, d) B-V2-Ti2-Nb

#### **4.4. Analiza termodynamiczna wpływu mikrododatków na ilość boru rozpuszczonego w austenicie**

Bor wykazuje wysokie powinowactwo chemiczne do azotu i węgla. Dla zwiększenia ilości boru rozpuszczonego w austenicie przy danej temperaturze dodawane są pierwiastki o wysokim powinowactwie chemicznym do azotu – tytan i aluminium. Wysokie powinowactwo chemiczne do azotu wykazują również niob i wanad i ich dodatek powinien chronić bor przed związaniem w azotek boru, BN.

Przeprowadzono obliczenia termodynamiczne zawartości boru rozpuszczonego w austenicie dla stali zawierającej bor i mikrododatki Ti, Nb, V dla dwu zawartości azotu: 0,01 % i 0,015 %. Do obliczeń przyjęto stałą zawartość B i N w stali i analizowano wpływ różnych zawartości mikrododatku M (lub kombinacji mikrododatków  $M' + M''$ ) na zawartość boru rozpuszczonego, [B] i wanadu, [V], w funkcji temperatury oraz na zawartość wydzielen azotku boru BN i węglikoazotku  $M(C,N)$ .

Wyniki obliczeń przedstawione są na rys. 39 ÷ 42.

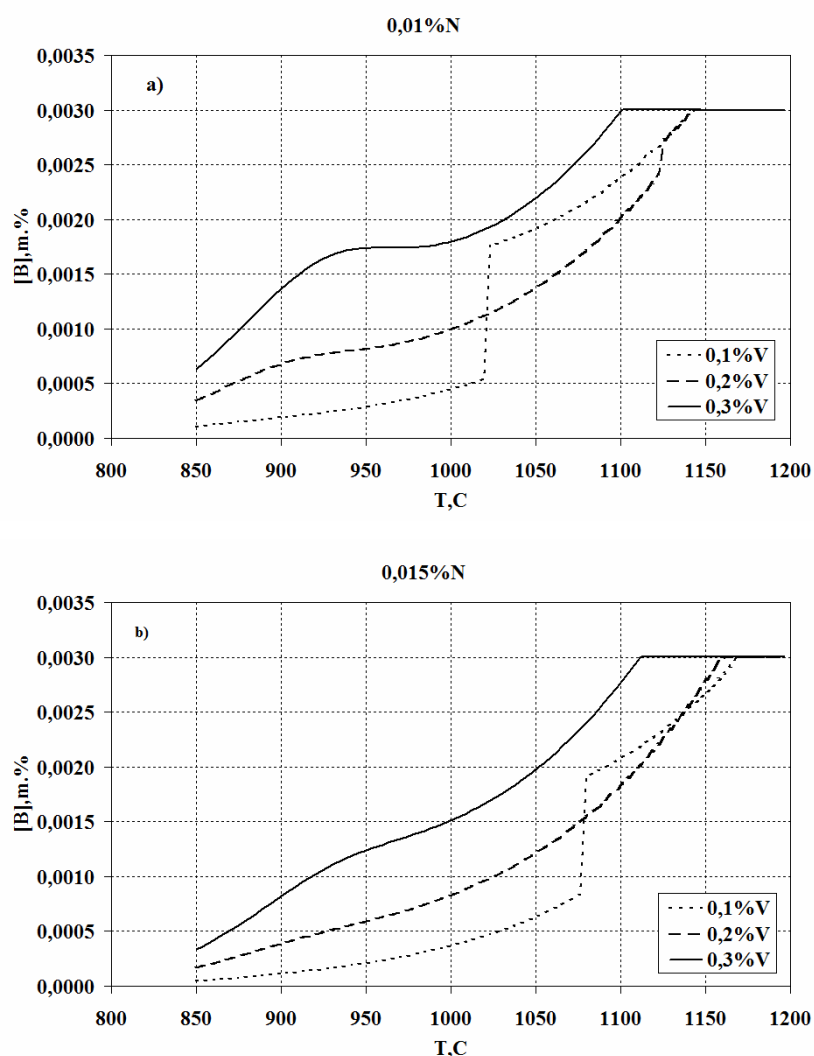
Wpływ zawartości V na ilość boru rozpuszczonego w stali zawierającej 0,3 %C, 0,003 %B przy dwu poziomach azotu przedstawia rys. 39. Jak widać ze wzrostem zawartości V przy danej temperaturze austenitizowania rośnie ilość boru rozpuszczonego i obniża się temperatura, przy której cała zawartość boru przechodzi do roztworu. Wzrost zawartości azotu obniża ilość boru rozpuszczonego w austenicie przy danej temperaturze.

Na rys. 40 zamieszczono wyniki wpływu kompleksowego wprowadzenia mikrododatków V+Ti i V+Nb na ilość boru rozpuszczonego przy stałej zawartości V równej 0,2 %.

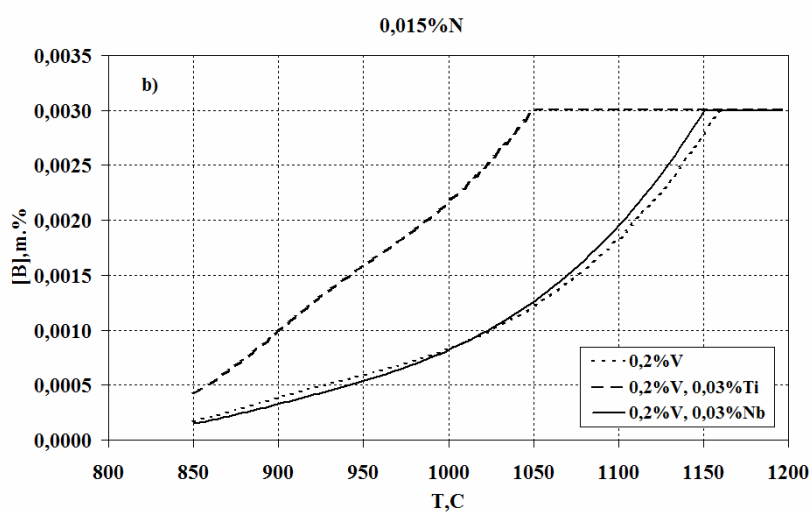
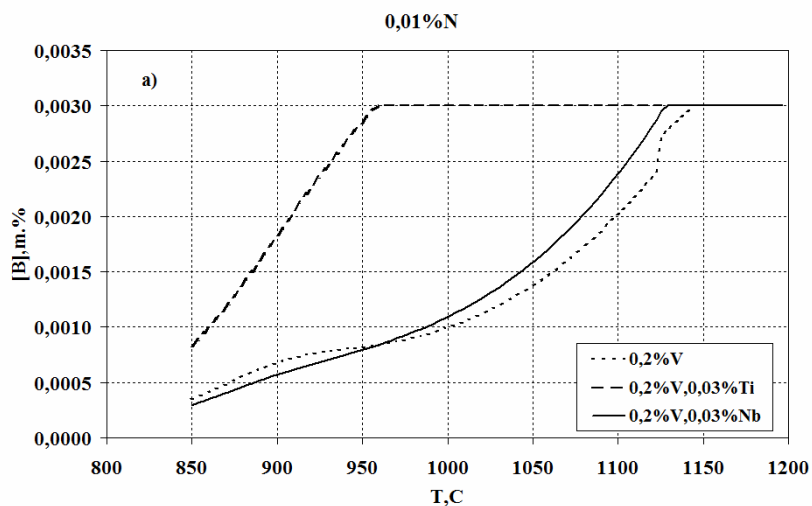
Z przedstawionych danych wynika, że dodatek Ti efektywnie zwiększa ilość boru rozpuszczonego, natomiast dodatek Nb w małym stopniu wpływa na ilość boru rozpuszczonego.

Rys. 41 przedstawia zależność wanadu rozpuszczonego w austenicie od temperatury, przy różnych kombinacjach składu chemicznego stali. Ze wzrostem zawartości wanadu w stali rośnie zawartość wanadu rozpuszczonego w austenicie. Przy danej temperaturze austenitowania na ilość wanadu rozpuszczonego wpływa również dodatek innych pierwiastków wykazujących powinowactwo chemiczne do azotu i węgla.

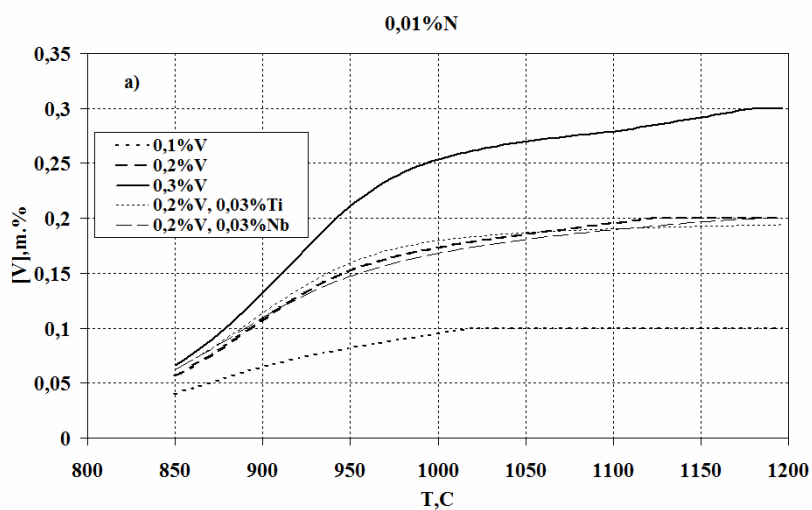
Na rys. 42 zamieszczono wyniki obliczeń zawartości wydzieleni azotku BN i węglikoazotku M(C,N) w funkcji temperatury dla stali zawierającej 0,1 % V i 0,003 % B przy dwu poziomach azotu. Na zawartość wydzieleni i temperatury ich rozpuszczania silnie wpływa zawartość azotu.

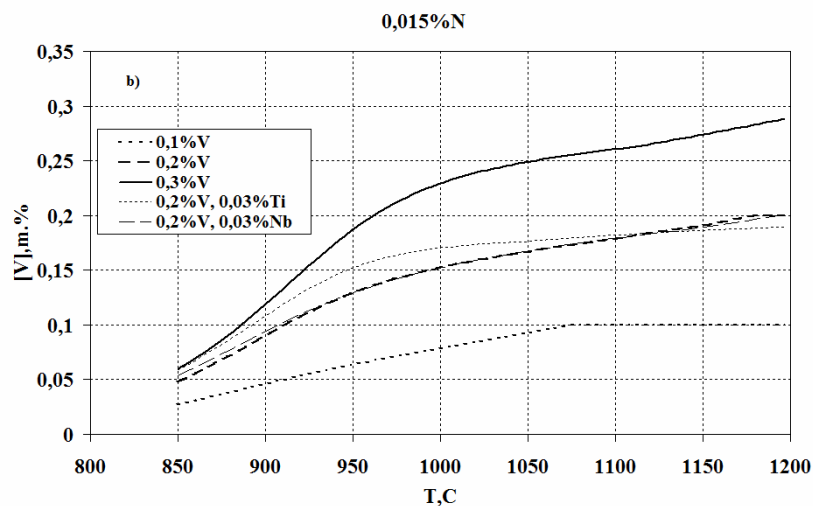


Rys. 39. Zależność zawartości boru rozpuszczonego w austenicie od temperatury, a) 0,01 %N, b) 0,015 %N

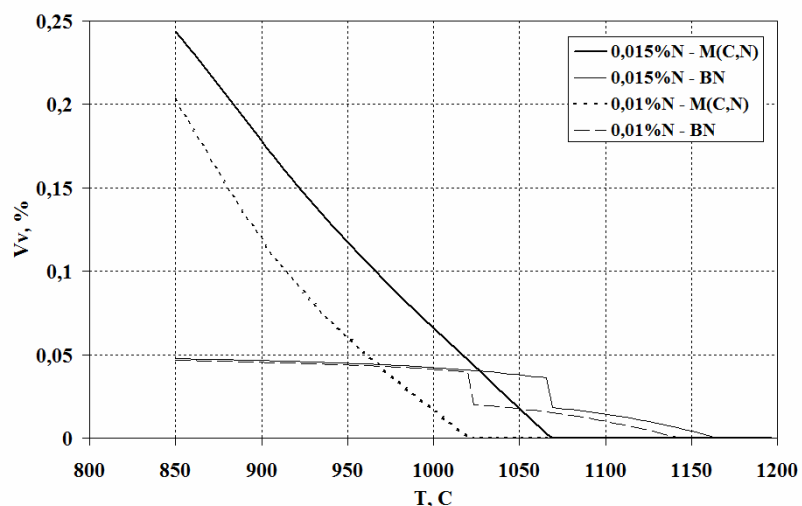


Rys. 40. Wpływ kompleksowego wprowadzenia mikrodotatków V+Ti i V+Nb na ilość boru rozpuszczonego w stali zawierającej 0,2 %V a) 0,01 %N, b) 0,015 %N





Rys. 41. Wpływ temperatury i składu chemicznego na ilość wanadu rozpuszczonego w austenicie, a) 0,01 %N, b) 0,015 %N



Rys. 42. Wpływ temperatury i zawartości azotu na udział objętościowy wydzielen BN i M(C,N) w stali zawierającej 0,1 %V i 0,003 %B

Wyniki obliczeń termodynamicznych wskazują, że dodatek mniejszej zawartości V nie zabezpiecza skutecznie B przed związaniem z azotem szczególnie przy większej zawartości N. Jak wynika z prezentowanych na rys. 40 danych, spośród rozpatrywanych kombinacji wprowadzenia kompleksowego dwu mikrodotyków (V+Ti i V+Nb) do stali zawierającej 0,003 %B najkorzystniejszy wpływ na zawartość boru rozpuszczonego w austenicie wywiera jednoczesny dodatek V+Ti, gdyż przy tej kombinacji silnie wzrasta ilość boru rozpuszczonego. Natomiast kombinacja jednoczesnego wprowadzenia V+Nb może być nieskuteczna dla ochrony boru przed azotem, zwłaszcza przy niskich temperaturach austenitowania.

#### **4.4.1. PODSUMOWANIE:**

1. Wanad przy zawartości 0,1 % nie zapobiega wiązaniu boru przez azot przy zazwyczaj stosowanych temperaturach hartowania
2. Dla zabezpieczenia boru przed związaniem przez azot konieczny jest dodatek około 0,2 % V
3. Kompleksowy dodatek V+Ti skutecznie chroni B przed związaniem przez N, w mniejszym zaś stopniu – dodatek V+Nb
4. Zawartości związków BN i V(C, N) oraz ich temperatury rozpuszczania zależą od zawartości azotu w stali i mają istotny wpływ na wielkość ziarna austenitu
5. Obliczone zawartości boru rozpuszczonego w austenicie badanej stali są prawdopodobnie zawyżone ze względu na możliwość powstawania wydzielań  $M_{23}(C,B)_6$ . Dotyczy to niższych temperatur austenitowania

## 4.5. Analiza kinetyki rozrostu ziarna austenitu

### 4.5.1. Wpływ temperatury na wielkość ziarna

Na rys. 43 ÷ 47 przedstawiono przykłady mikrostruktur badanych wytopów laboratoryjnych z ujawnionymi granicami ziarn byłego austenitu przy trzech temperaturach: 850, 1050 i 1200 °C. Wyniki pomiarów wielkości ziarna austenitu dla wszystkich temperatur austenitowania zamieszczono w tabeli 11. Dane zawarte w tabeli 11 obejmują wartości średnie,  $l$ , odchylenia standardowe,  $s(l)$ , współczynniki zmienności długości cięciw,  $\nu$ , ziarn oraz obliczony numer wielkości ziarna austenitu, GS. Wpływ temperatury na średnią długość cięciw ziarn przedstawia rys. 48. Na rys. 48a) zamieszczono charakterystyki  $l = f(T)$  wszystkich wytopów laboratoryjnych, natomiast na rys. 48b i 48c - zestawienie charakterystyk wytopów o niższej (rys. 48b) i wyższej (rys. 48c) zawartości V. Jak widać, badane wytopy różnią się wielkością ziarna przy poszczególnych temperaturach oraz temperaturą początku rozrostu ziarna. Przy temperaturze 850 °C wartość średnia długości cięciw ziarn austenitu mieściła się w przedziale od 7,12 do 13,82  $\mu\text{m}$ . Najmniejszą wielkość ziarna przy tej temperaturze wykazywał wytop B-V3-Ti1-Nb-Al o największej sumarycznej zawartości mikrodotyków, największą zaś – wytop B-V1-Ti1, zawierający 0,093 % V i 0,004 % B. Przy temperaturze 1200 °C średnia długość cięciw ziarn austenitu mieściła się w przedziale od 53,46 (wytop B2-V2-Ti1) do 83,93  $\mu\text{m}$  (wytop B-Al). W tabeli 12 zamieszczono wartości temperatur początku rozrostu ziarna austenitu, TPRZ, poszczególnych wytopów. Odpowiadały one temperaturom, powyżej których następował znaczący wzrost wartości współczynnika zmienności  $\nu$ . Tak określone wartości TPRZ mieściły się w przedziale 900 ÷ 1050 °C. Na uwagę zasługuje fakt, że wytop B-Al miał najwyższą wartość temperatury początku rozrostu ziarn austenitu, TPRZ, równą 1050 °C. Wysoką temperaturą TPRZ charakteryzował się m.in. wytop B-V3-Ti1-Nb-Al (1000 °C). Zasadnicza różnica pomiędzy tymi wytopami przejawiała się tym, że po przekroczeniu 1050 °C następował szybki rozrost ziarna austenitu wraz ze wzrostem temperatury w wytopie B-Al (od 11,67  $\mu\text{m}$  przy 1050 °C do 73,69  $\mu\text{m}$  przy 1100 °C), natomiast wielkość ziarna wytopu B-V3-Ti1-Nb-Al po przekroczeniu 1000 ÷ 1050 °C wzrastała znacznie wolniej.

Analizując zestawienie zależności  $l = f(T)$  dla wytopów z niższą zawartością V (rys. 48b) można zauważyć podobieństwo charakterystyk  $l = f(T)$  wytopów B-V1 i B-V1-Ti1. W wytopach tych powyżej 950 °C i poniżej 1200 °C ziarno austenitu jest większe w porównaniu z ziarnem wytopu bazowego. Dodatek 0,037 % Ti do stali zawierającej 0,004 % B i 0,08/0,09 % V nie wpływa znacząco na wielkość ziarna austenitu. Natomiast analiza zestawienia charakterystyk  $l = f(T)$  dla stali zawierających wyższy dodatek V (rys. 48c) pozwala stwierdzić podobieństwo

charakterystyk  $l = f(T)$  wytopów B2-V2-Ti1 i B-V2-Ti2-Nb. W wytopach tych obserwuje się znaczny wzrost wielkości ziarna austenitu po przekroczeniu 950 °C i spowolnienie wzrostu w temperaturach powyżej 1000 °C. Znaczący wzrost TPRZ w stosunku do wytopu bazowego obserwuje się również w wytopach B-V2-Nb i B-V3-Ti1-Nb-Al. Zmiany wielkości ziarna badanych wytopów pod wpływem temperatury są niewątpliwie związane ze zmianami zawartości związków których wydzielenia hamują rozrost ziarn. Związek pomiędzy wielkością ziarna austenitu a obliczonymi zawartościami wydzieleni azotków i węglikoazotków jest analizowany w dalszej części pracy.

Tabela 11. Wyniki analizy długości cięciw wytopów (szereg hartowniczy)

T[°C]	Baza					B-Al				
	l[μm]	GS	s(l)	$\nu$	n	l[μm]	GS	s(l)	$\nu$	n
850	11,98	9,39	6,064	0,506	1003	11,82	9,43	6,917	0,585	1018
900	16,49	8,47	7,628	0,463	1018	14,22	8,90	6,646	0,467	1021
950	23,10	7,50	17,815	0,771	1029	10,53	9,76	5,176	0,491	1011
1000	35,14	6,29	21,807	0,621	1004	10,66	9,72	5,002	0,469	1009
1050	53,50	5,08	32,172	0,601	1014	11,67	9,46	5,042	0,432	1006
1100	65,96	4,48	34,413	0,522	1001	73,69	4,16	56,493	0,767	1000
1200	77,28	4,02	41,500	0,537	1000	83,93	3,78	51,663	0,616	1000

T[°C]	B-V1					B-V2				
	l[μm]	GS	s(l)	$\nu$	n	l[μm]	GS	s(l)	$\nu$	n
850	13,51	9,04	7,065	0,523	1012	7,26	10,83	3,686	0,508	1011
900	17,23	8,34	8,192	0,475	1007	8,54	10,36	3,957	0,463	1016
950	27,46	7,00	15,996	0,583	1011	10,74	9,70	5,247	0,489	1006
1000	54,09	5,05	29,866	0,552	1005	25,87	7,17	16,055	0,621	1001
1050	66,62	4,45	35,854	0,538	1011	32,87	6,48	19,339	0,588	1006
1100	80,02	3,92	40,206	0,502	1015	47,82	5,40	24,683	0,516	1014
1200	79,56	3,94	42,130	0,530	1008	72,09	4,22	37,684	0,523	1004

T[°C]	B-V1-Ti1					B-V2-Ti1				
	l[μm]	GS	s(l)	$\nu$	n	l[μm]	GS	s(l)	$\nu$	n
850	13,82	8,98	7,361	0,532	1007	9,24	10,13	5,266	0,570	1007
900	15,92	8,57	7,370	0,463	1000	13,79	8,98	6,499	0,471	1008
950	21,43	7,71	18,783	0,877	1053	16,99	8,38	8,240	0,485	1004
1000	63,44	4,59	48,370	0,762	1012	33,48	6,43	31,696	0,947	1003
1050	62,06	4,65	41,652	0,671	1006	56,21	4,94	47,441	0,844	1004
1100	77,87	4,00	59,979	0,770	1016	62,05	4,65	47,759	0,770	1008
1200	78,28	3,98	52,086	0,665	1002	65,14	4,51	42,891	0,658	1018

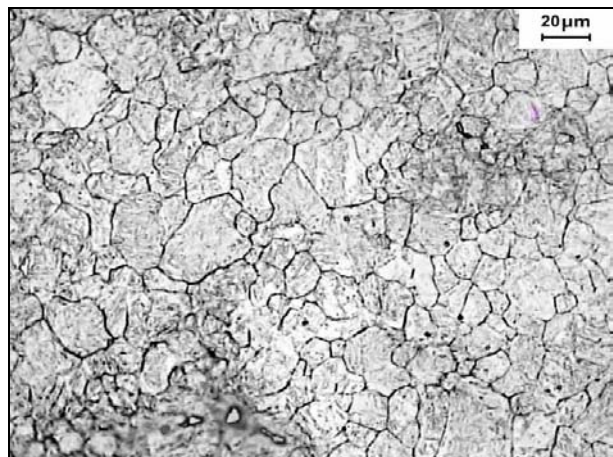
T[°C]	B-V2-Nb					B-V2-Ti2-Nb				
	l[μm]	GS	s(l)	v	n	l[μm]	GS	s(l)	v	n
850	9,79	9,97	5,961	0,609	1006	9,31	10,11	4,962	0,533	1017
900	10,95	9,65	5,787	0,528	1004	9,13	10,17	4,856	0,532	1001
950	11,97	9,39	6,134	0,513	1002	12,45	9,28	5,789	0,465	1012
1000	13,19	9,11	6,342	0,481	1007	45,72	5,53	45,897	1,004	1004
1050	24,55	7,32	36,942	1,505	1005	47,11	5,44	38,821	0,824	1018
1100	58,83	4,80	42,618	0,724	1007	52,59	5,13	38,437	0,731	1004
1200	78,93	3,96	44,091	0,559	1007	65,56	4,49	36,949	0,564	1010

T[°C]	B-V3-Ti1-Nb-Al					B2-V2-Ti1				
	l[μm]	GS	s(l)	v	n	l[μm]	GS	s(l)	v	n
850	7,12	10,89	3,822	0,537	1014	10,75	9,70	6,403	0,596	1007
900	7,31	10,81	3,687	0,504	1009	13,65	9,01	7,055	0,517	1009
950	10,57	9,75	5,133	0,486	1006	14,56	8,83	7,577	0,521	1003
1000	11,58	9,49	5,780	0,499	1013	47,02	5,45	32,613	0,694	1013
1050	14,04	8,93	21,712	1,547	1010	49,73	5,29	30,468	0,613	1009
1100	22,33	7,60	30,704	1,375	1015	54,71	5,01	29,986	0,548	1007
1200	58,42	4,83	56,474	0,967	1021	53,46	5,08	25,692	0,481	1019

Tabela 12. Wartości temperatur początku rozrostu ziarna austenitu, TPRZ

Wytop	TPRZ, °C	Wytop	TPRZ, °C
Baza	900	B-V2-Nb	1000
B-Al	1050	B-V2-Ti2-Nb	950
B-V1	900	B-V3-Ti1-Nb-Al	1000
B-V1-Ti1	900	B2-V2-Ti1	950
B-V2	950		
B-V2-Ti1	950		

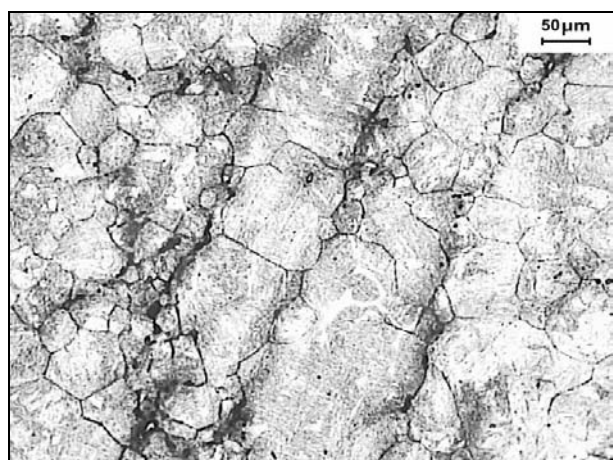
a)  $T_A = 850\text{ }^\circ\text{C}$



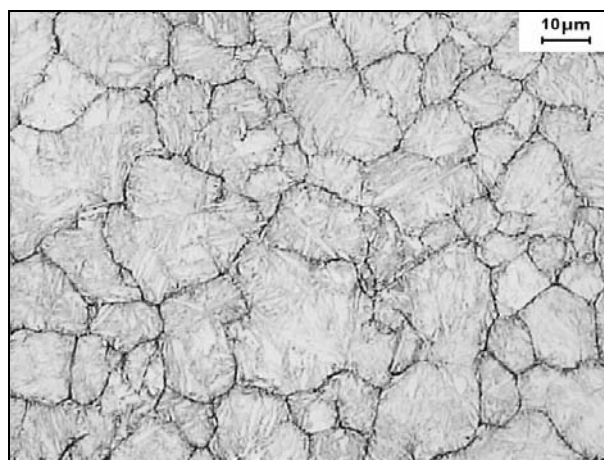
d)  $T_A = 850\text{ }^\circ\text{C}$



b)  $T_A = 1050\text{ }^\circ\text{C}$



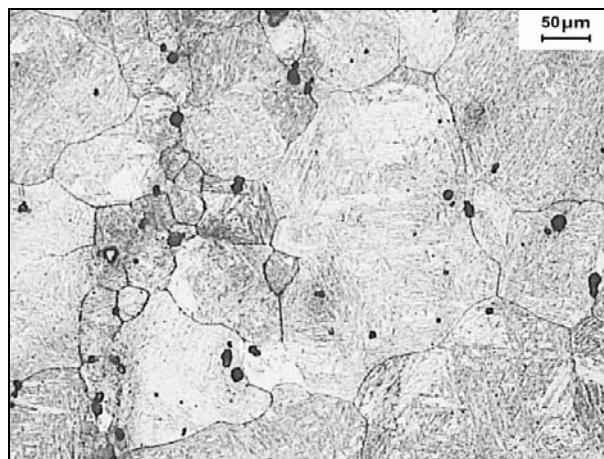
e)  $T_A = 1050\text{ }^\circ\text{C}$



c)  $T_A = 1200\text{ }^\circ\text{C}$



f)  $T_A = 1200\text{ }^\circ\text{C}$

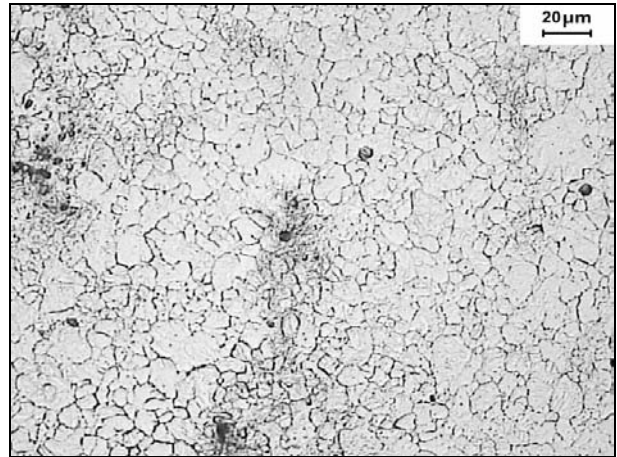


Rys. 43. Przykłady mikrostruktur próbek z ujawnionymi granicami ziarn austenitu (szereg hartowniczy) wytopów: a-c) bazowego, d-f) B-Al

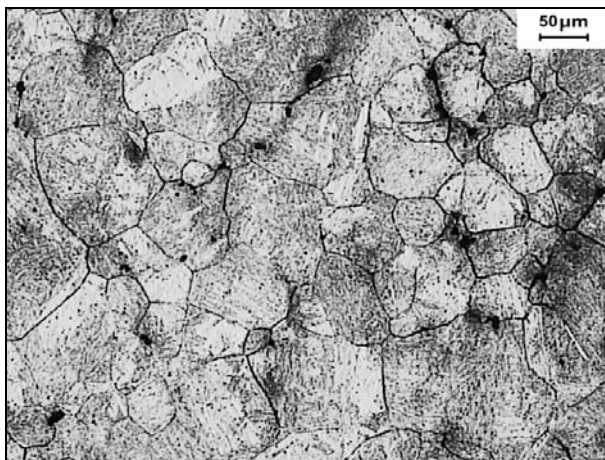
a)  $T_A=850^{\circ}\text{C}$



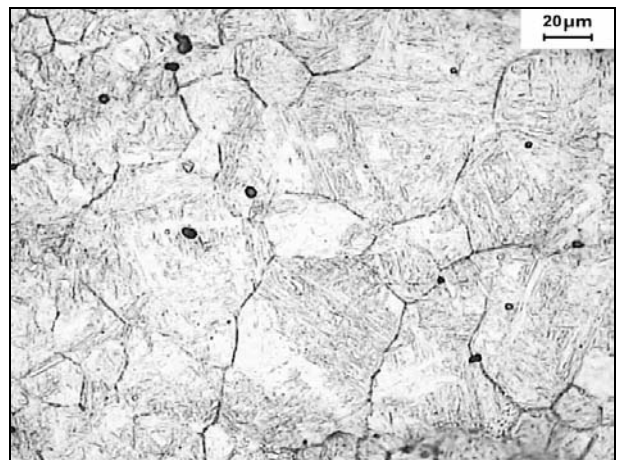
d)  $T_A=850^{\circ}\text{C}$



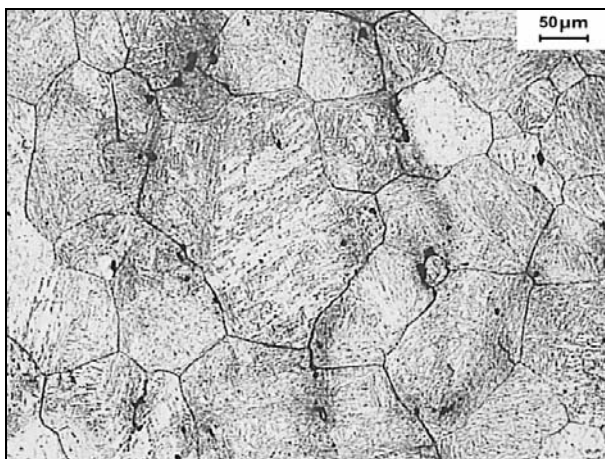
b)  $T_A=1050^{\circ}\text{C}$



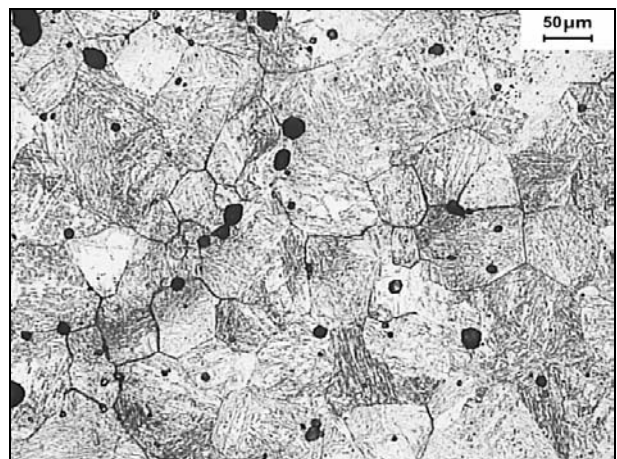
e)  $T_A=1050^{\circ}\text{C}$



c)  $T_A=1200^{\circ}\text{C}$

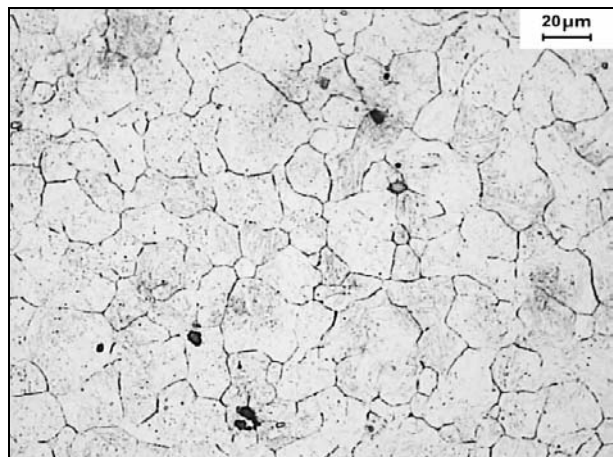


f)  $T_A=1200^{\circ}\text{C}$

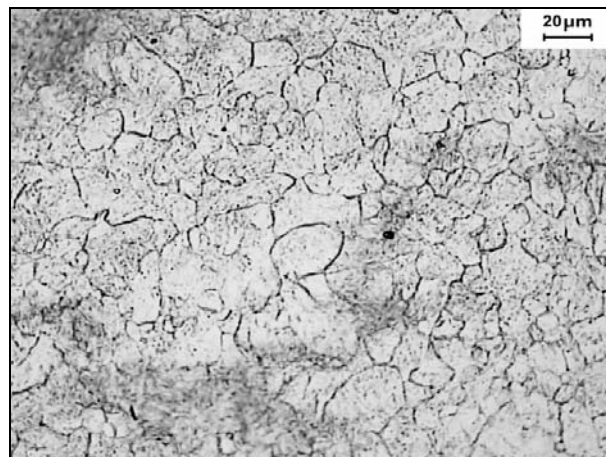


Rys. 44. Przykłady mikrostruktur próbek z ujawnionymi granicami ziarn austenitu (szereg hartowniczy) wytopów: a-c) B-V1, d-f) B-V2

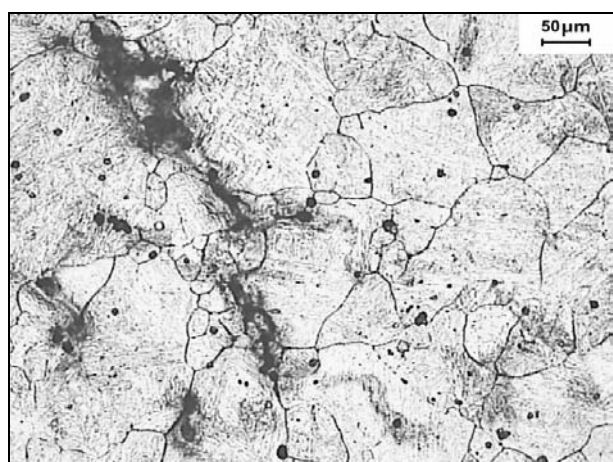
a)  $T_A=850^{\circ}\text{C}$



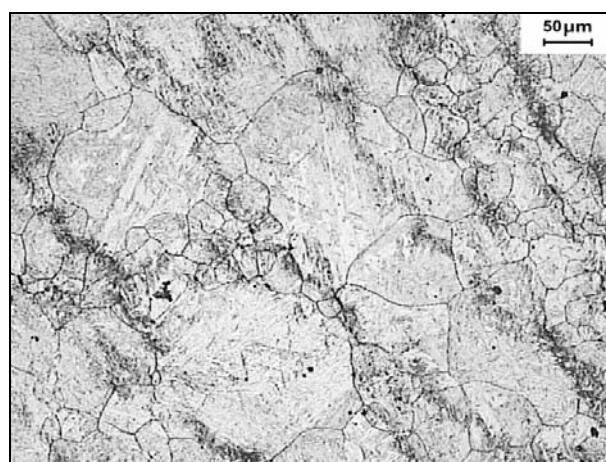
d)  $T_A=850^{\circ}\text{C}$



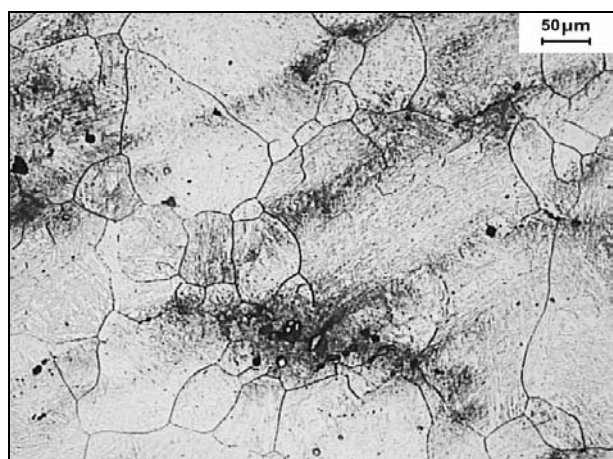
b)  $T_A=1050^{\circ}\text{C}$



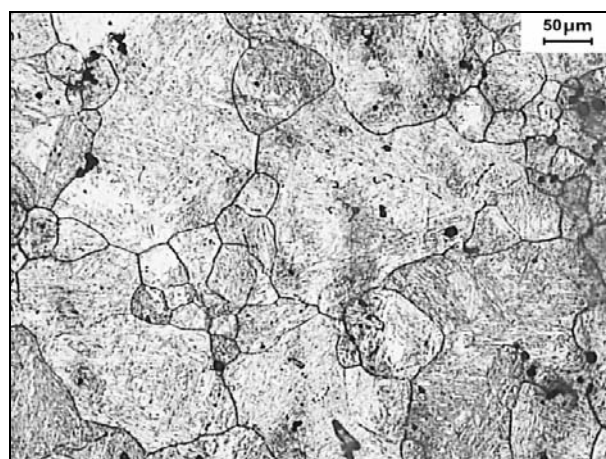
e)  $T_A=1050^{\circ}\text{C}$



c)  $T_A=1200^{\circ}\text{C}$

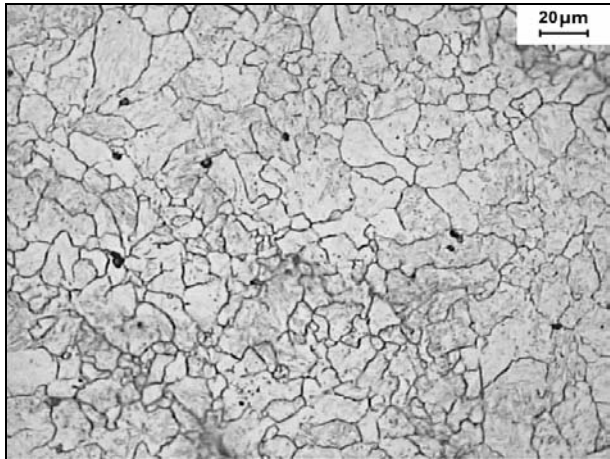


f)  $T_A=1200^{\circ}\text{C}$



Rys. 45. Przykłady mikrostruktur próbek z ujawnionymi granicami ziarn austenitu (szereg hartowniczy) wytopów: a-c) B-V1-Ti1, d-f) B-V2-Ti1

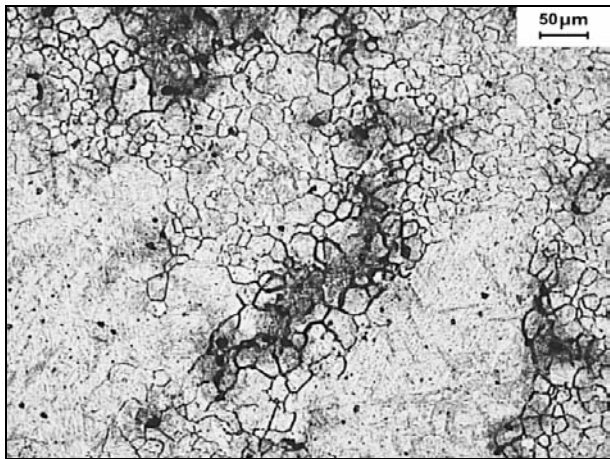
a)  $T_A=850^{\circ}\text{C}$



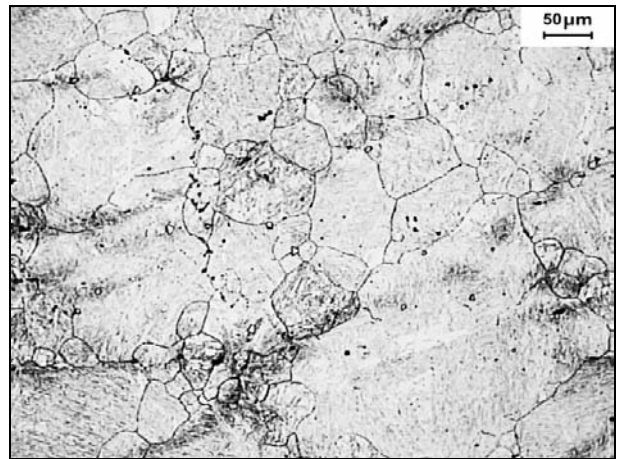
d)  $T_A=850^{\circ}\text{C}$



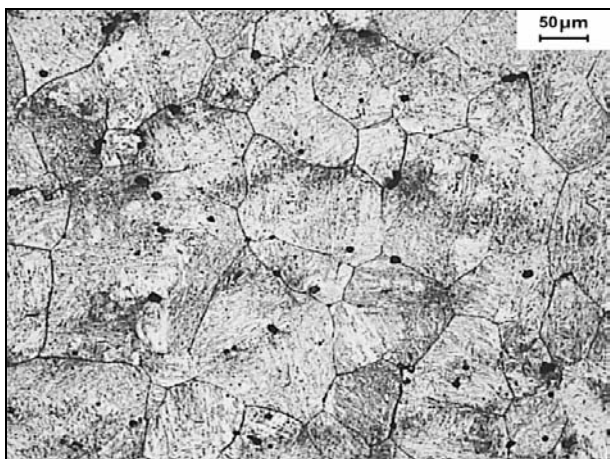
b)  $T_A=1050^{\circ}\text{C}$



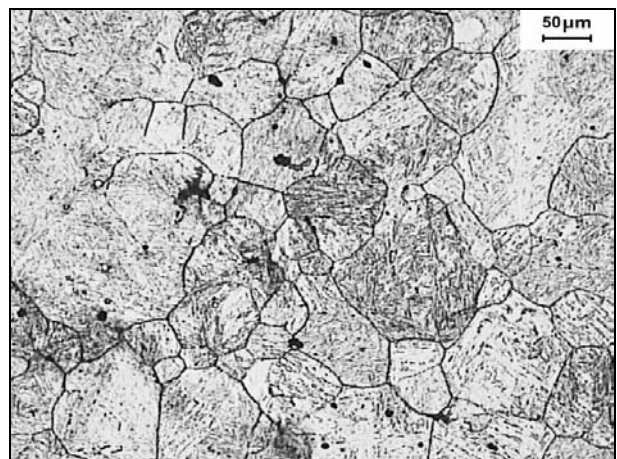
e)  $T_A=1050^{\circ}\text{C}$



c)  $T_A=1200^{\circ}\text{C}$

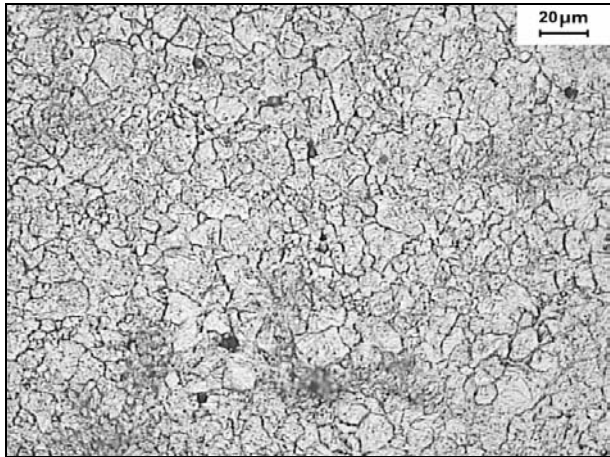


f)  $T_A=1200^{\circ}\text{C}$

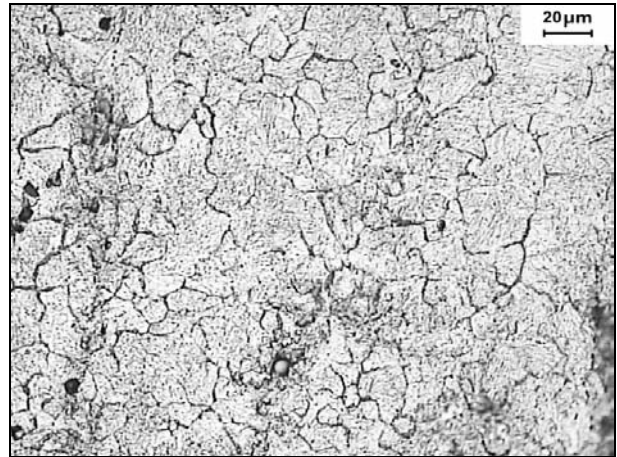


Rys. 46. Przykłady mikrostruktur próbek z ujawnionymi granicami ziarn austenitu (szereg hartowniczy) wytopów: a-c) B-V2-Nb, d-f) B-V2-Ti2-Nb

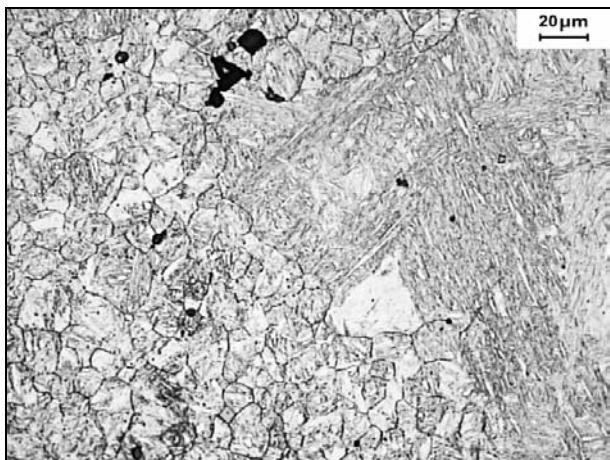
a)  $T_A=850^{\circ}\text{C}$



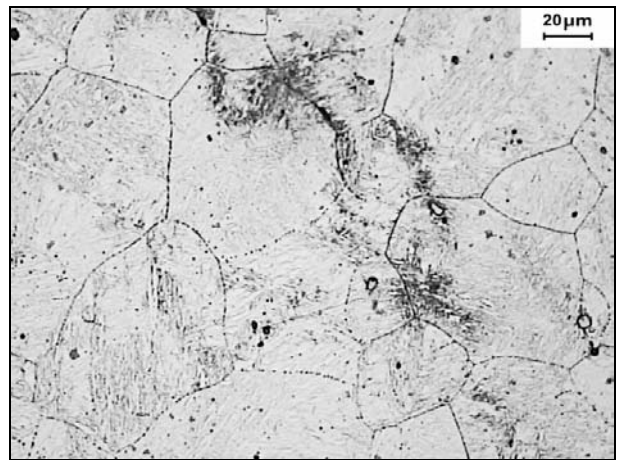
d)  $T_A=850^{\circ}\text{C}$



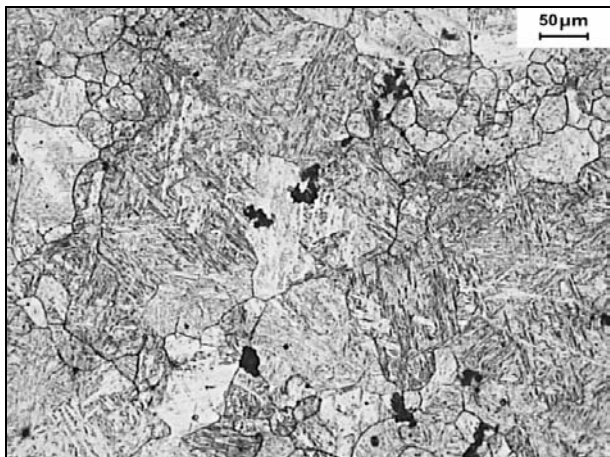
b)  $T_A=1050^{\circ}\text{C}$



e)  $T_A=1050^{\circ}\text{C}$



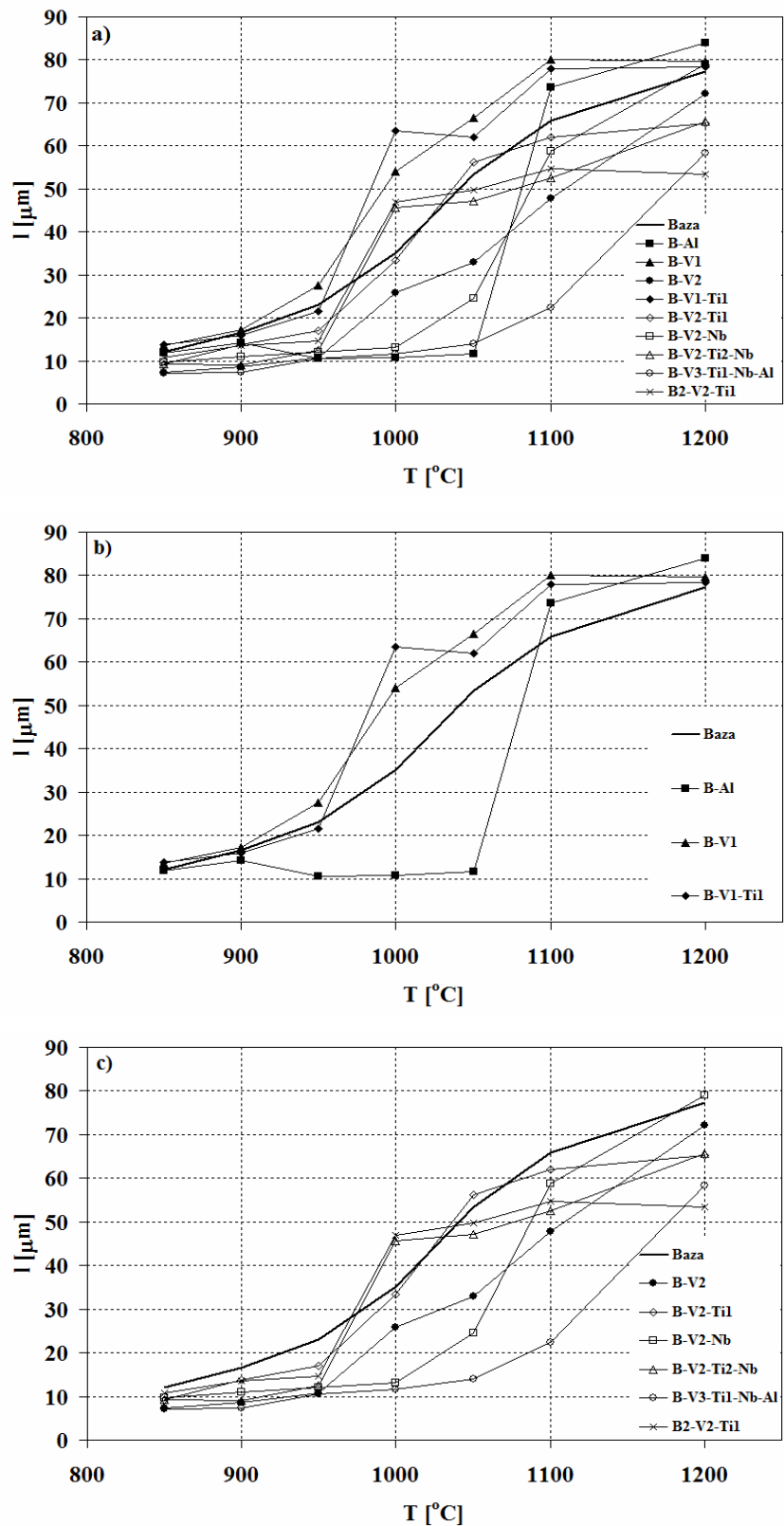
c)  $T_A=1200^{\circ}\text{C}$



f)  $T_A=1200^{\circ}\text{C}$



Rys. 47. Przykłady mikrostruktur próbek z ujawnionymi granicami ziarn austenitu (szereg hartowniczy) wytopów: a-c) B-V3-Ti1-Nb-Al, d-f) B2-V2-Ti1



Rys. 48. Wpływ temperatury na wielkość ziarna wytopów (szereg hartowniczy)

#### 4.5.2. Analiza wpływu nierozpuszczonych wydzielań węglików na rozrost ziarna austenitu

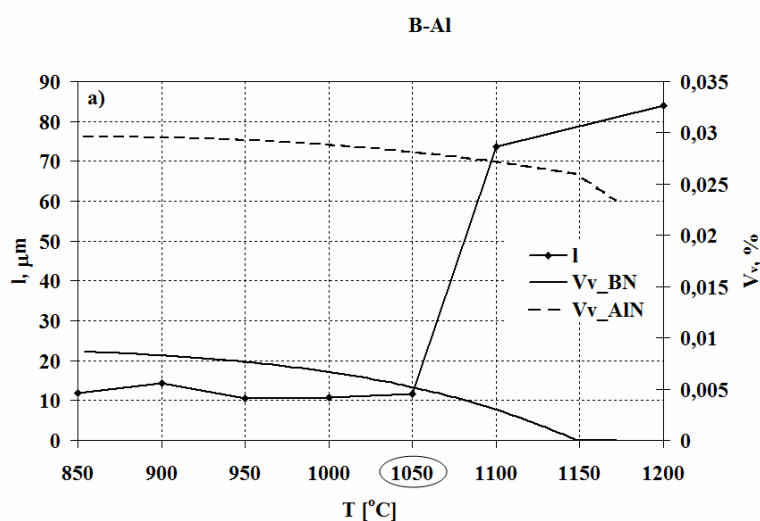
Do analizy wpływu nierozpuszczonych wydzielań azotków BN, AlN i węglikoazotku M(C,N) na rozrost ziarna austenitu zastosowano model termodynamiczny Adriana [99,158,159]. Na rys. 49 przedstawiono zależności średniej długości cięciw ziarn austenitu oraz ułamków objętościowych wydzielań azotku i węglikoazotków od temperatury. Przedstawienie na jednym rysunku obu rodzajów zależności –  $l=f(T)$  i  $V_v(MX)=f(T)$  pozwala stwierdzić, jaki wpływ na wielkość ziarna austenitu wywierają zjawiska związane z rozpuszczaniem się wydzielań blokujących rozrost ziarn i czy występuje bezpośredni związek pomiędzy zmianami zawartości wydzielań a zmianami wielkości ziarna austenitu.

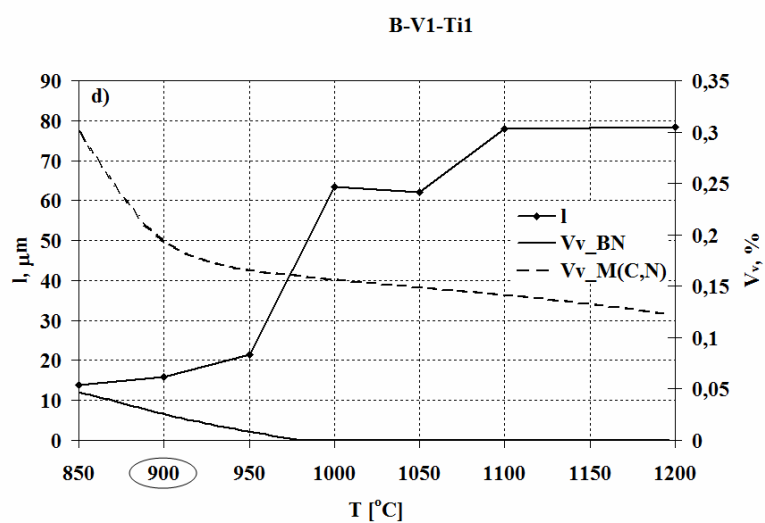
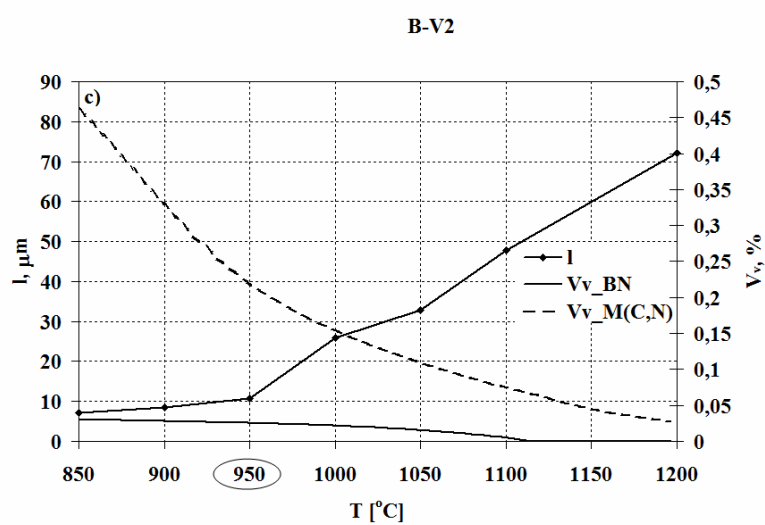
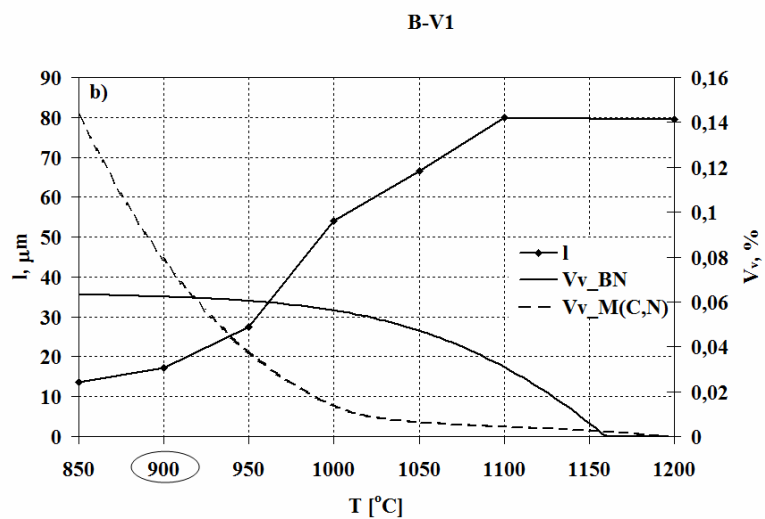
Wyniki obliczeń wskazują, że w większości wytopów w stosowanym zakresie temperatur austenitowania występują dwa rodzaje wydzielań: azotek boru, BN oraz węglikoazotek M(C,N). BN nie występuje tylko w wytopie B-V3-Ti1-Nb-Al, natomiast węglikoazotek nie występuje w wytopie B-Al. W tym ostatnim oprócz azotku boru, BN obecny jest również azotek aluminium, AlN. Azotek boru BN ma niższą temperaturę rozpuszczania w porównaniu z węglikoazotkiem M(C,N) jak również azotkiem AlN. W części wytopów (B-V1-Ti1, B-V2-Ti2-Nb, B2-V2-Ti1) temperatura rozpuszczania BN jest zbliżona do temperatury początku rozrostu ziarna austenitu, co wskazywałoby na to, że wydzielenia azotków boru BN (pomimo ich znacznie niższej zawartości w porównaniu z węglikoazotkiem) również hamują rozrost ziarna austenitu przy niższych temperaturach austenitowania. Porównanie zależności  $l=f(T)$  i  $V_v(M(C,N))=f(T)$  wskazuje jednak, że zasadniczą rolę w hamowaniu rozrostu ziarna austenitu odgrywają węglikoazotki M(C,N), których zawartość przy temperaturze 850 °C mieści się w przedziale od 0,14 do 0,8 %.

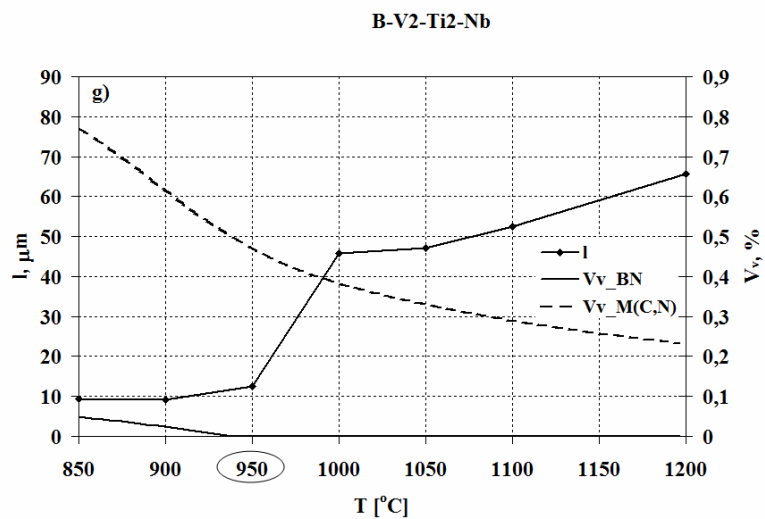
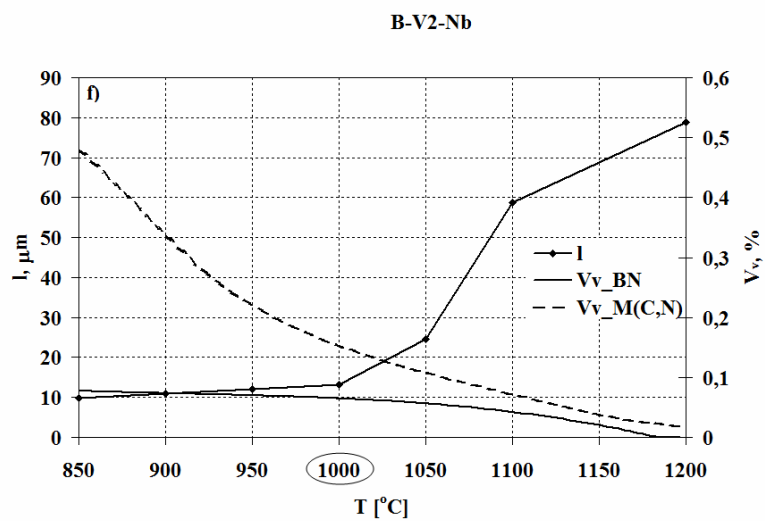
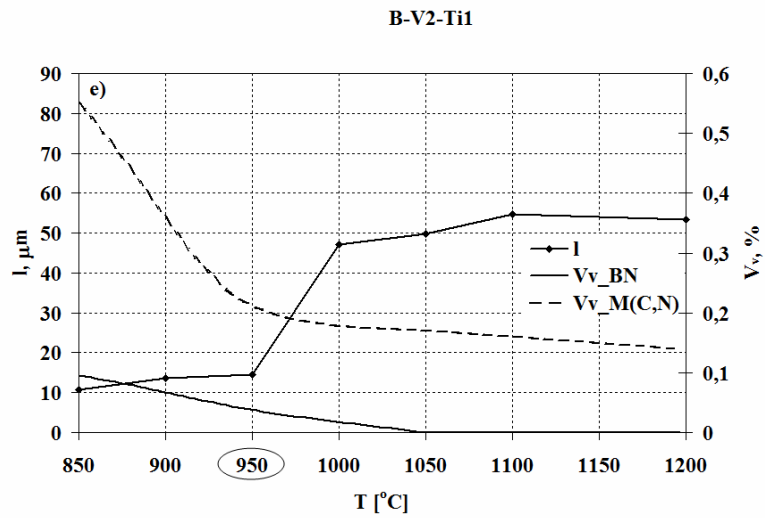
Krzywa zależności  $V_v(M(C,N))=f(T)$  charakteryzuje się dość szybkim spadkiem zawartości  $V_v$  ze wzrostem temperatury (w niższym zakresie temperatur, poniżej temperatury początku rozrostu ziarna, TPRZ). Powyżej temperatury TPRZ zawartość  $V_v(M(C,N))$  maleje znacznie wolniej. W wytopach zawierających jednoczesny dodatek V+Ti (B-V1-Ti1, B-V2-Ti1, B-V2-Ti2-Nb, B2-V2-Ti1) można zaobserwować dwa zakresy temperaturowe, w których ziarno austenitu zmienia się w niewielkim stopniu: 850 ÷ 950 i 1100 ÷ 1200 °C. W zakresie temperatur: 950 ÷ 1100 °C obserwuje się stopniowy wzrost wielkości ziarna austenitu. Występowanie dwu zakresów temperaturowych stabilnej wielkości ziarna austenitu można wyjaśnić zmianami pod wpływem zarówno zawartości wydzielań węglikoazotku M(C,N), jak i jego składu chemicznego. Ze wzrostem temperatury skład chemiczny węglikoazotku  $Ti_xV_{1-y}C_yN_{1-y}$  zmienia się od wydzielań bogatych w V i C do wydzielań bogatych w Ti i N, zbliżonych do azotku TiN.

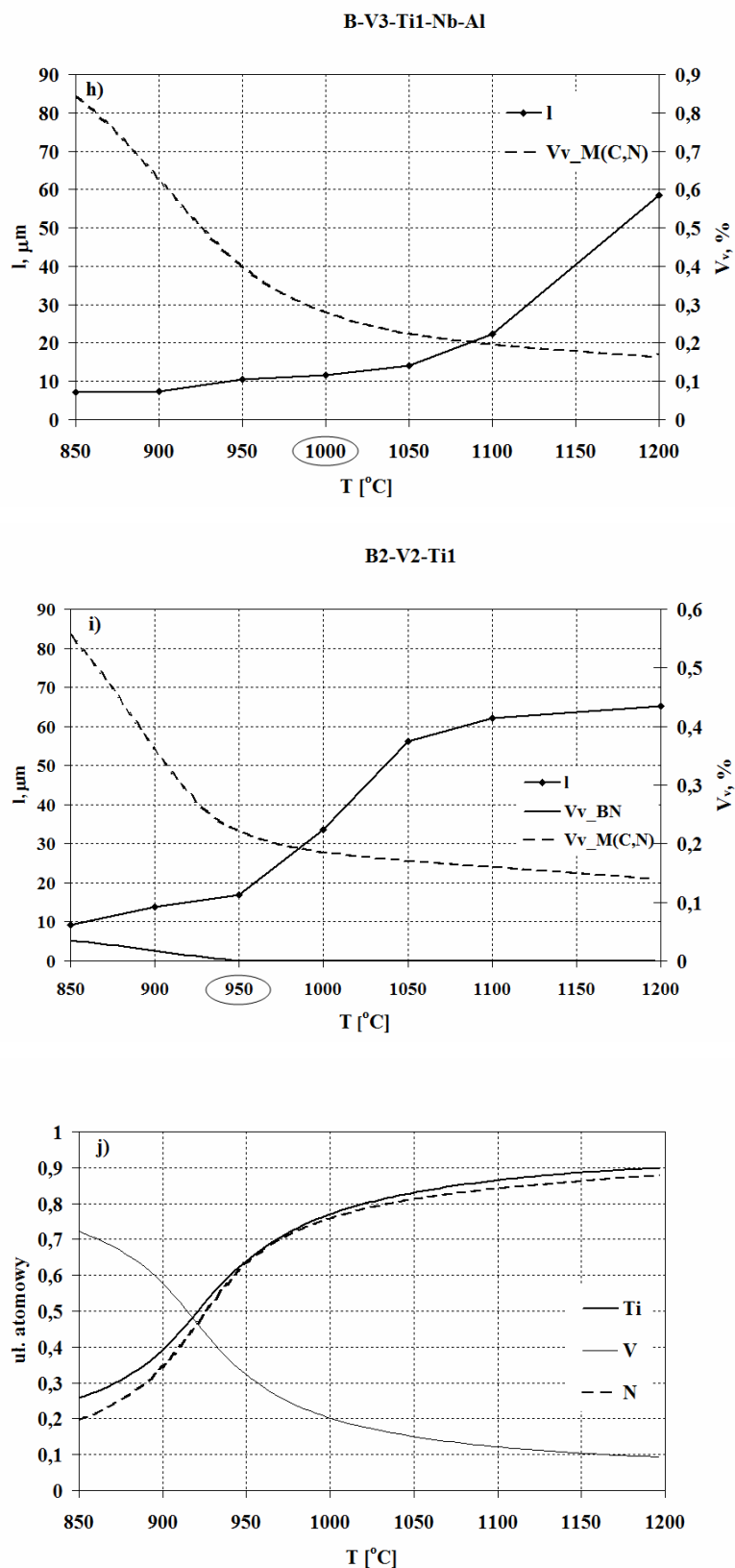
Ilustruje to rys. 49j na którym przedstawiono zmianę składu ułamka atomowego V, Ti i N w węglikoazotku  $Ti_xV_{1-x}C_yN_{1-y}$  ze wzrostem temperatury, obliczoną dla wytopu B-V2-Ti1. Na podstawie zależności  $V_v(M,(C,N))=f(T)$  i  $l=f(T)$  można wnioskować, że w dolnym zakresie temperatur stabilnego ziarna austenitu, wielkość ziarna austenitu kontrolują wydzielania węglikoazotku  $M(C,N)$  bogatego w wanad wspomagane wydzieleniami azotku boru, BN. Wzrost temperatury austenitowania powoduje rozpuszczanie się BN oraz częściowe rozpuszczanie i koagulację  $M(C,N)$ , co powoduje rozrost ziarna austenitu. Ten rozrost jest zahamowany powyżej 1000 °C przez wydzielania  $M(C,N)$  bogate w Ti, które mają już większy rozmiar, ale wolniej się rozpuszczają i koagulują. Przy braku Ti (wytopy B-V1, B-V2, B-V2-Nb) rozrost ziarna powyżej TPRZ następuje stopniowo ze wzrostem T. W przypadku wytopu B-Al temperatura TPRZ jest niższa zarówno od temperatury rozpuszczania BN jak i Al. Wydaje się więc, że w tym wytopie rozrost ziarna powyżej 1050 °C następuje w wyniku rozpuszczania się BN i koagulacji cząstek AlN.

Zadowalająca zgodność pomiędzy obliczonymi temperaturami rozpuszczania BN i TPRZ świadczą o poprawności zastosowanego modelu termodynamicznego do obliczania zawartości wydzieleni azotku BN i węglikoazotku  $M(C,N)$ . Dodatkowego dowodu świadczącego o obecności dwu rodzajów wydzieleni hamujących rozrost ziarna austenitu dostarczają obserwacje mikrostruktury próbek austenitowanych w temperaturze bezpośrednio wyższej od TPRZ. Na obrazach mikrostruktur (rys. 50) obserwuje się anormalny rozrost ziarn, świadczący o rozpuszczaniu się jednego typu wydzieleni kontrolujących wzrost wielkości ziarn (BN) przy pozostawianiu drugiego rodzaju (węglikoazotku), którego efektywność blokowania granic ziarn maleje ze względu na stopniowe rozpuszczanie się, zmianę składu chemicznego i postępującą koagulację.



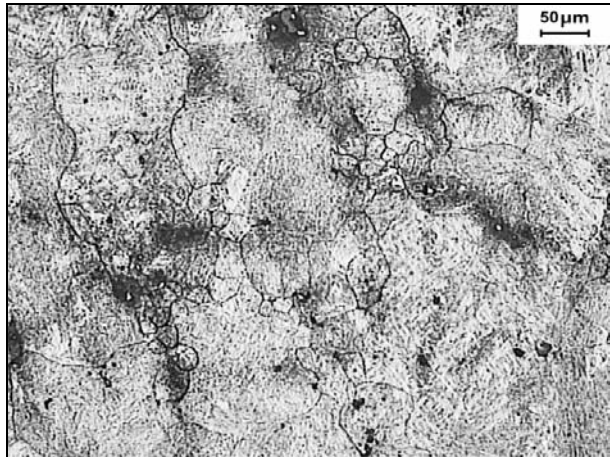




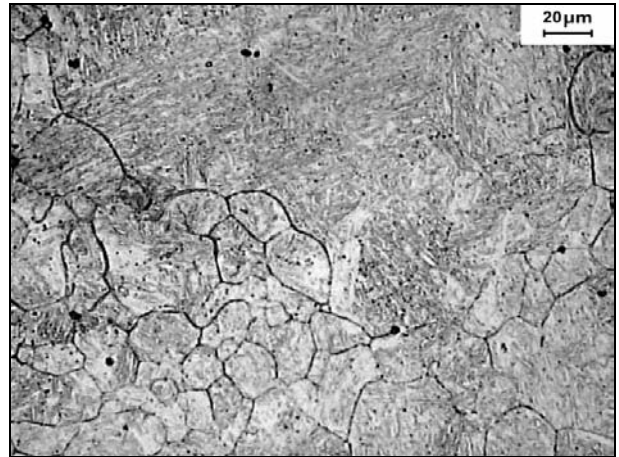


Rys. 49. Wpływ temperatury austenitzowania na: wielkość ziarna austenitu oraz zawartość nierozpuszczonych związków, azotków BN ( $V_v\text{-BN}$ ) i węglikoazotków M(C,N) ( $V_v\text{-M(C,N)}$ ) - (a-i), skład chemiczny węglikoazotku (Ti,V)(C,N) -j); na rysunkach (a-i) została zaznaczona temperatura początku rozrostu ziarna austenitu, TPRZ

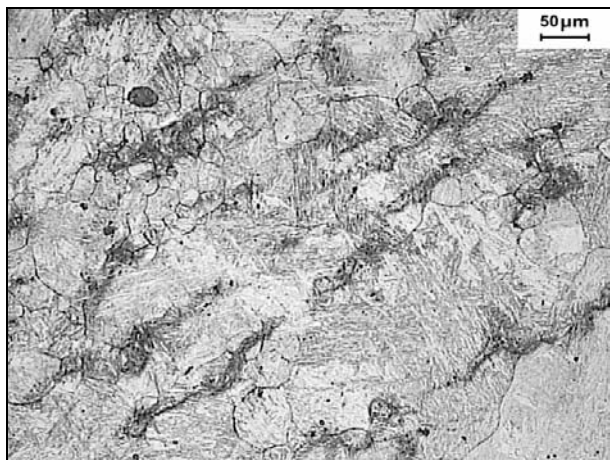
a)  $T_A=1100^{\circ}\text{C}$



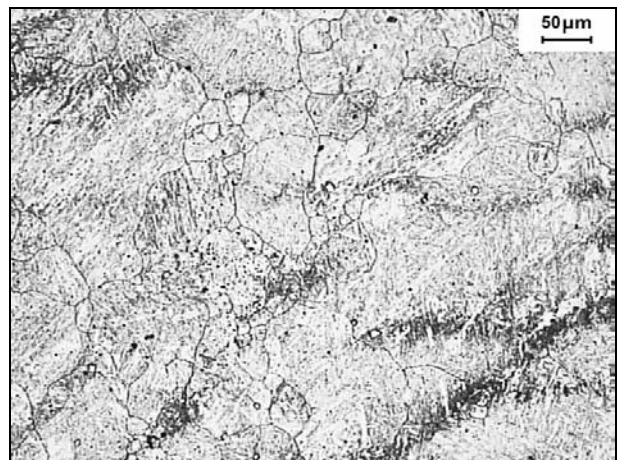
b)  $T_A=950^{\circ}\text{C}$



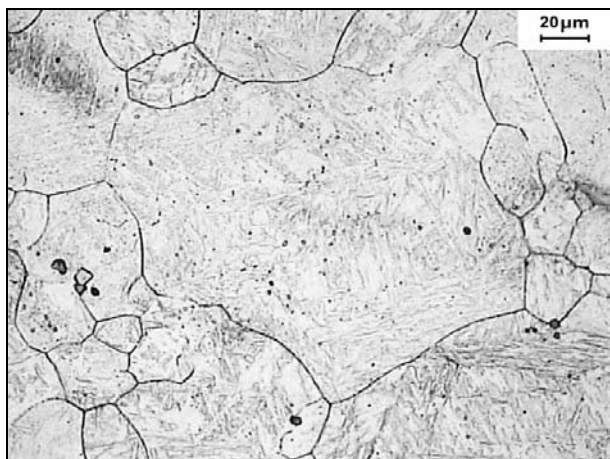
c)  $T_A=1000^{\circ}\text{C}$



d)  $T_A=1000^{\circ}\text{C}$



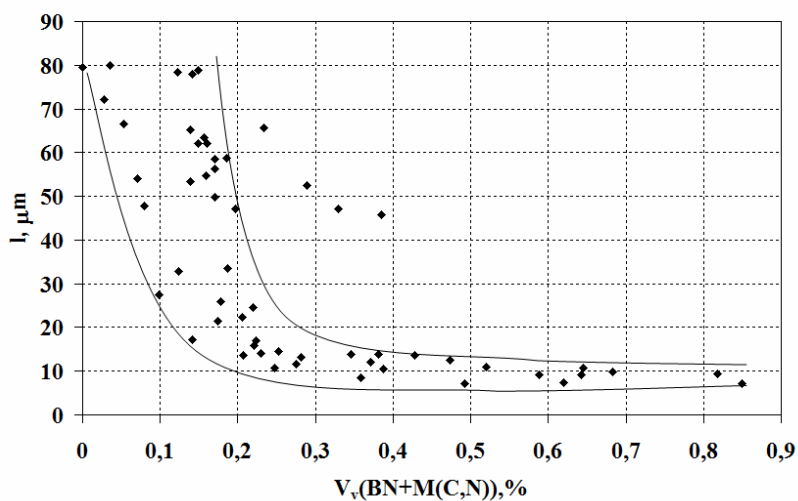
e)  $T_A=1000^{\circ}\text{C}$



Rys. 50. Przykłady mikrostruktur z anormalnym rozrostem ziarn austenitu wytopów: a) B-Al, b) B-V1-Ti1, c) B-V2-Ti1, d) B-V2-Ti2-Nb, e) B2-V2-Ti1

Wpływ obliczonych zawartości nierozpuszczonych wydzieliń  $V_v(\text{BN})$ ,  $V_v(\text{M}(\text{C},\text{N}))$  i  $V_v(\text{BN}+\text{M}(\text{C},\text{N}))$  na wielkość ziarna austenitu przedstawia rys. 51. Wyniki pomiarów  $l = f(V_v)$  i mieszczą się w paśmie, charakteryzującym się pewnym rozrzutem. Szerokość pasma maleje ze wzrostem wartości  $V_v$ . Poza pasmem znajdują się punkty odpowiadające wytopowi

B-V2-Ti2-Nb. W tym wytopie o największej zawartości Ti, występują duże wydzielenia Ti(C,N), które nie są efektywne w hamowaniu rozrostu ziarna austenitu.



Rys. 51. Wpływ obliczonych zawartości nierozpuszczonych wydzieleni  $V_v(BN+M(C,N))$  na wielkość ziarna austenitu

#### 4.5.3. Analiza rozkładów długości cięć ziarn austenitu

Rozkłady długości cięć ziarn austenitu charakteryzowały się asymetrycznym kształtem ze zwiększoną liczebnością cięć w przedziałach o mniejszej długości. Wyniki analizy porównawczej z rozkładami teoretycznymi: logarytmo-normalnym i gamma zamieszczone są w tabeli 13. Dla większości przypadków obliczone według wzoru  $\chi^2 = \sum_{i=1}^k \frac{(n_i - n_i^t)^2}{n_i}$   $\chi^2$  są niższe od wartości  $\chi_{0,05}^2$  dla jednego z rozpatrywanych rozkładów teoretycznych dla  $s$  stopni swobody, co było podstawą przyjęcia hipotezy o zgodności rozkładu z danym rozkładem teoretycznym. Zastosowana liczba klas długości cięć w rozkładach empirycznych w przeważającej ilości histogramów wynosiła 15. W części przypadków, liczba klas była różna od 15, gdy przy 15 klasach nie można było wyznaczyć jednoznacznie rozkładu teoretycznego, zgodnego z rozkładem empirycznym. Stwierdzono, że na 70 analizowanych rozkładów długości cięć 51 rozkładów było zgodnych z rozkładem logarytmo-normalnym i 15 – z rozkładem gamma. Dla 4 przypadków żaden z rozpatrywanych rozkładów teoretycznych nie był zgodny z rozkładem empirycznym. Dotyczyło to rozkładów wielkości ziarna austenitu dla temperatur, przy których wystąpił rozrost ziarn i w mikrostrukturze oprócz dużych ziarn, występowały również ziarna drobne. Na uwagę zasługuje fakt, że w wytopie B-Al większość rozkładów empirycznych (4 spośród 7) była zgodna z rozkładem gamma.

Tabela 13. Test  $\chi^2$  dopasowania eksperymentalnych rozkładów długości cięciw ziarn austenitu

wytop	s	T[°C]	$\chi^2$ dla lognormal	$\chi^2$ dla gamma	$\chi_{0,05}^2$	lepiej dopasowany
Baza	12	850	19,33876	<b>12,45872</b>	21,02607	gamma
	12	900	38,32794	<b>14,38768</b>	21,02607	gamma
	10	950	<b>17,17618</b>	144,23143	18,30704	lognormal
	12	1000	<b>10,77854</b>	74,76016	21,02607	lognormal
	12	1050	<b>4,54182</b>	32,71564	21,02607	lognormal
	12	1100	<b>13,89398</b>	44,12211	21,02607	lognormal
	10	1200	29,49943	<b>17,60034</b>	18,30704	gamma
B-Al	22	850	<b>33,52174</b>	44,53218	33,92444	lognormal
	14	900	27,36961	<b>21,3357</b>	23,68479	gamma
	12	950	23,46248	<b>15,34805</b>	21,02607	gamma
	12	1000	30,063	<b>17,791</b>	21,02607	gamma
	12	1050	19,94244	<b>9,49945</b>	21,02607	gamma
	18	1100	<b>23,40282</b>	58,5767	28,8693	lognormal
	16	1200	<b>25,43839</b>	33,60536	26,29623	lognormal
B-V1	12	850	<b>18,80286</b>	31,35443	21,02607	lognormal
	12	900	<b>15,24168</b>	21,69757	21,02607	lognormal
	12	950	<b>17,2655</b>	144,68222	21,02607	lognormal
	12	1000	<b>20,76995</b>	36,08694	21,02607	lognormal
	12	1050	24,80828	<b>19,90307</b>	21,02607	gamma
	12	1100	<b>18,97787</b>	23,53123	21,02607	lognormal
	12	1200	<b>15,9813</b>	16,75673	21,02607	lognormal
B-V2	12	850	<b>16,08795</b>	262,95591	21,02607	lognormal
	12	900	<b>20,89257</b>	45,47003	21,02607	lognormal
	12	950	<b>8,64261</b>	40,57663	21,02607	lognormal
	12	1000	<b>12,30582</b>	98,96908	21,02607	lognormal
	12	1050	<b>8,5627</b>	55,61145	21,02607	lognormal
	12	1100	<b>18,2815</b>	85,4592	21,02607	lognormal
	12	1200	25,60553	<b>16,02475</b>	21,02607	gamma
B-V1-Ti1	12	850	20,31327	<b>11,78236</b>	21,02607	gamma
	12	900	29,80784	<b>16,08359</b>	21,02607	gamma
	12	950	<b>18,61719</b>	57,86236	21,02607	lognormal
	12	1000	<b>10,51964</b>	28,04775	21,02607	lognormal
	12	1050	41,31232	123,67978	21,02607	żaden
	12	1100	<b>20,02854</b>	414,65459	21,02607	lognormal
	12	1200	<b>16,87338</b>	46,19136	21,02607	lognormal
B-V2-Ti1	12	850	<b>13,95509</b>	57,01291	21,02607	lognormal
	12	900	<b>16,33268</b>	19,85388	21,02607	lognormal
	12	950	<b>13,59545</b>	26,33922	21,02607	lognormal
	12	1000	<b>16,7606</b>	121,66764	21,02607	lognormal
	12	1050	45,49834	211,07907	21,02607	żaden
	12	1100	<b>17,24437</b>	261,7728	21,02607	lognormal
	12	1200	<b>16,39191</b>	76,26246	21,02607	lognormal
B-V2-Nb	12	850	<b>14,82887</b>	56,53092	21,02607	lognormal
	10	900	<b>14,47006</b>	55,67806	18,30704	lognormal
	12	950	<b>14,76</b>	45,94498	21,02607	lognormal
	12	1000	<b>19,8262</b>	25,74662	21,02607	lognormal
	35	1050	<b>43,11503</b>	106,11049	43,77297	lognormal
	12	1100	<b>19,44385</b>	64,26017	21,02607	lognormal
	12	1200	36,46738	<b>13,07447</b>	21,02607	gamma

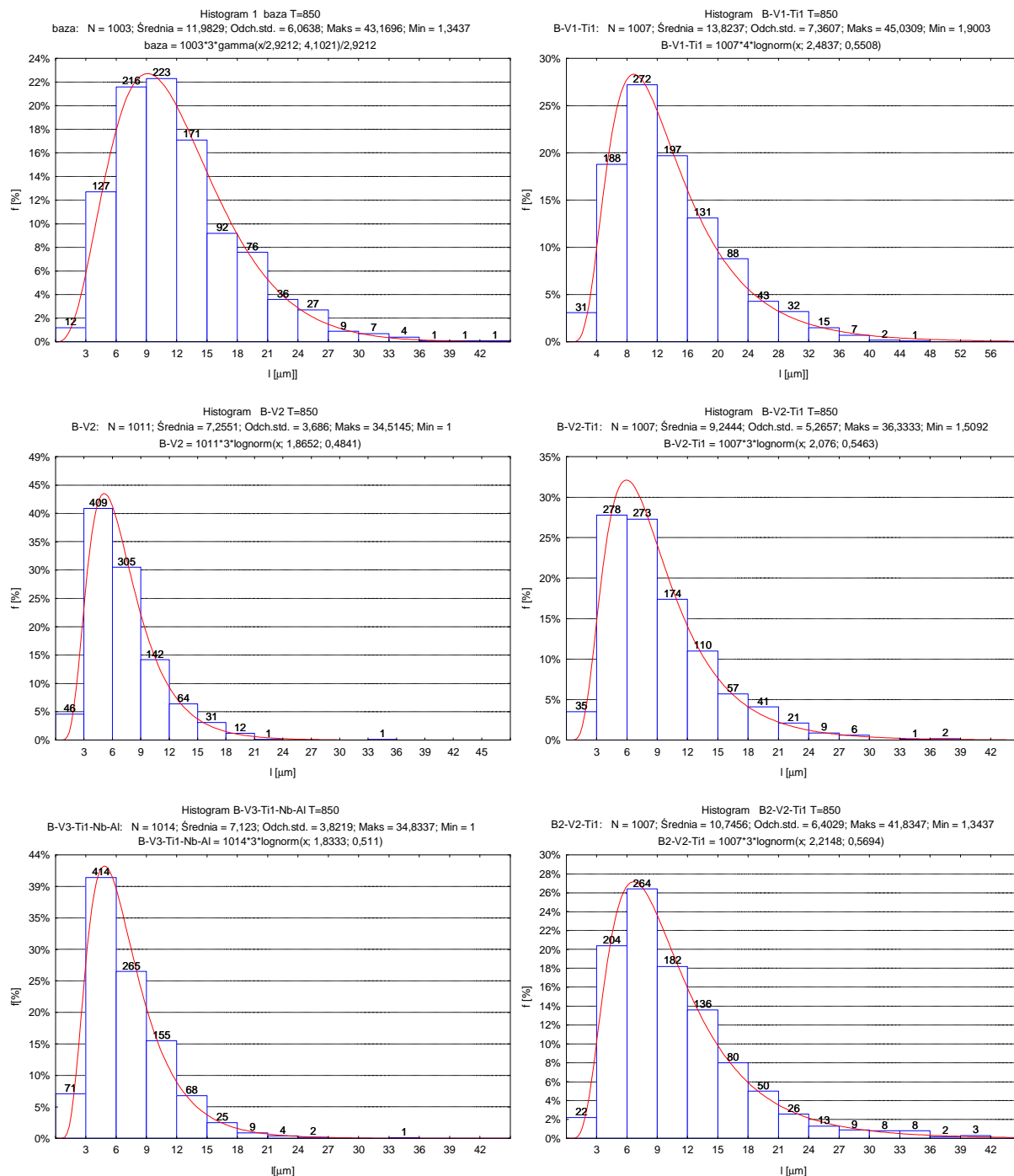
<b>B-V2-Ti2-Nb</b>	22	850	<b>33,1872</b>	76,67805	33,92444	lognormal
	12	900	<b>14,83422</b>	53,26663	21,02607	lognormal
	12	950	<b>11,27282</b>	22,61395	21,02607	lognormal
	12	1000	<b>14,11482</b>	311,43517	21,02607	lognormal
	10	1050	26,88191	191,95506	18,30704	żaden
	12	1100	<b>16,69122</b>	71,92069	21,02607	lognormal
	12	1200	<b>18,6522</b>	33,80568	21,02607	lognormal
<b>B-V3-Ti1-Nb-Al</b>	12	850	<b>12,43024</b>	147,77125	21,02607	lognormal
	14	900	31,22013	<b>22,8254</b>	23,68479	gamma
	12	950	<b>14,24165</b>	16,34898	21,02607	lognormal
	12	1000	<b>8,84267</b>	88,23794	21,02607	lognormal
	12	1050	<b>17,41208</b>	50,52803	21,02607	lognormal
	24	1100	<b>27,83819</b>	66,0801	36,41503	lognormal
	12	1200	40,5747	872,34932	21,02607	żaden
<b>B2-V2-Ti1</b>	12	850	<b>12,94138</b>	60,80143	21,02607	lognormal
	12	900	<b>14,41879</b>	49,10045	21,02607	lognormal
	12	950	<b>17,35162</b>	101,37004	21,02607	lognormal
	12	1000	<b>11,29714</b>	38,22896	21,02607	lognormal
	12	1050	18,09407	<b>18,01434</b>	21,02607	gamma
	12	1100	<b>15,77455</b>	34,00414	21,02607	lognormal
	12	1200	20,65633	<b>7,75175</b>	21,02607	gamma

Przykłady rozkładów długości cięciw ziarn austenitu dla dwu temperatur austenitowania (850 i 1200 °C) wybranych wytopów przedstawione są na rys. 52 i 53. Na rys. 54 przedstawiono rozkłady długości cięciw, dla przypadków braku ich zgodności z rozpatrywanymi rozkładami teoretycznymi.

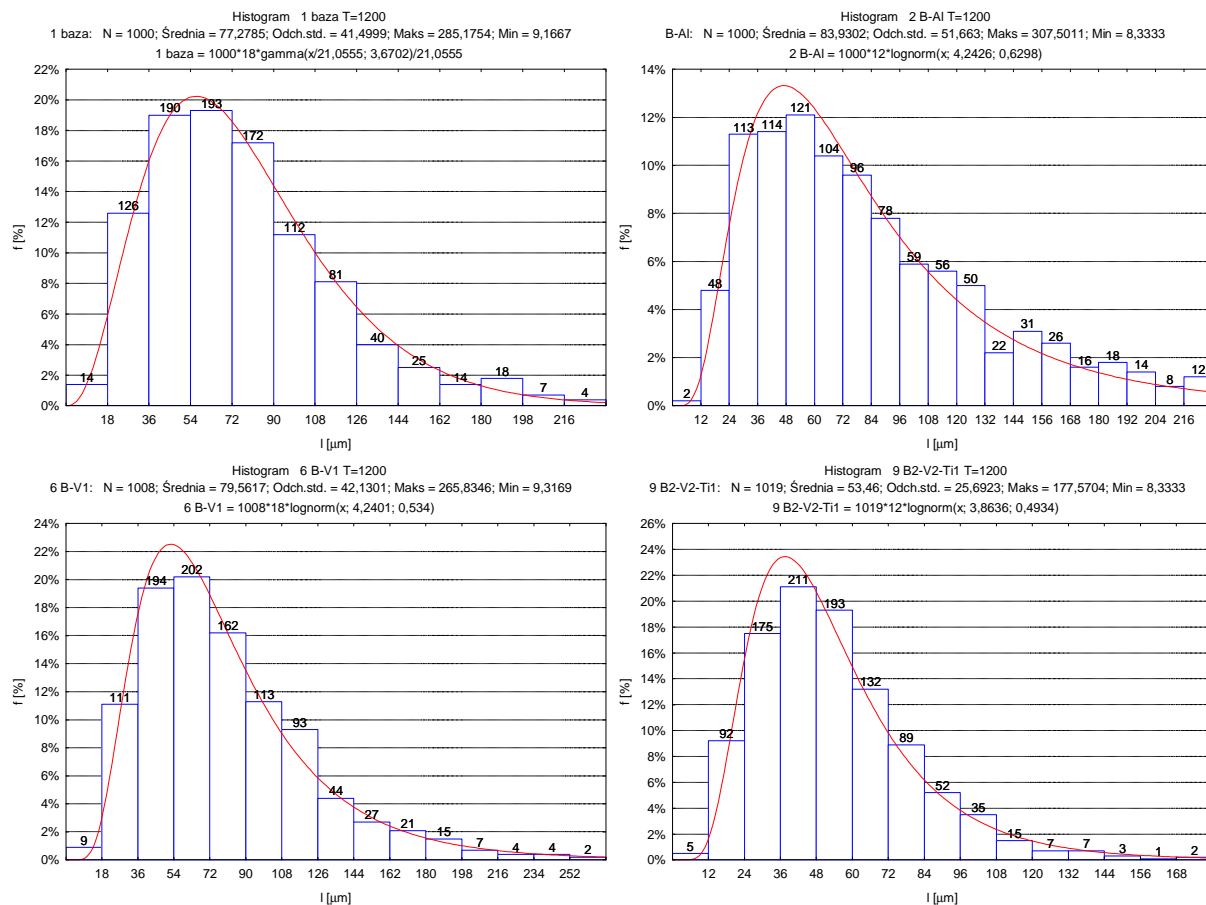
Na rys. 55 ÷ 57 przedstawiono dystrybuanty rozkładów udziałów liniowych długości cięciw ziarn austenitu dla trzech temperatur: 850, 1000 i 1200 °C. Na podstawie porównania dystrybuant można wnioskować o wpływie boru i mikrodotyków na wielkość ziarna austenitu.

Przy temperaturze 850 °C wzrost zawartości wanadu silnie zmniejsza wielkość ziarna austenitu. W wytopach o niższej zawartości V rozkłady długości cięciw są zbliżone (rys. 55a) a 70 % ziarn ma długość cięciwy większą od 10 µm. Większe zróżnicowanie wielkości ziarna austenitu obserwuje się w wytopach o wyższej zawartości V (rys. 55b). Zauważyć można, że przy tej temperaturze niemal identyczny rozkład długości cięciw mają wytopy B-V2 i B-V3-Ti1-Nb-Al. W przypadku tych dwu wytopów ok. 25 % ziarn ma długość cięciwy powyżej 10 µm. Pozostałe wytopy mają większe ziarno austenitu i udział ziarn o długości cięciw powyżej 10 µm mieści się w przedziale od 50 do 60 %. Przy temperaturze 1000 °C występuje znaczne zróżnicowanie rozkładów długości cięciw ziarn austenitu zarówno w wytopach o mniejszej zawartości V (rys. 56a) jak i większej (rys. 56b). Na uwagę zasługuje bardzo drobne ziarno austenitu w wytopie B-Al oraz w wytopach B-V2-Nb i B-V3-Ti1-Nb-Al. W tym ostatnim przypadku rozkłady długości cięciw są prawie identyczne.

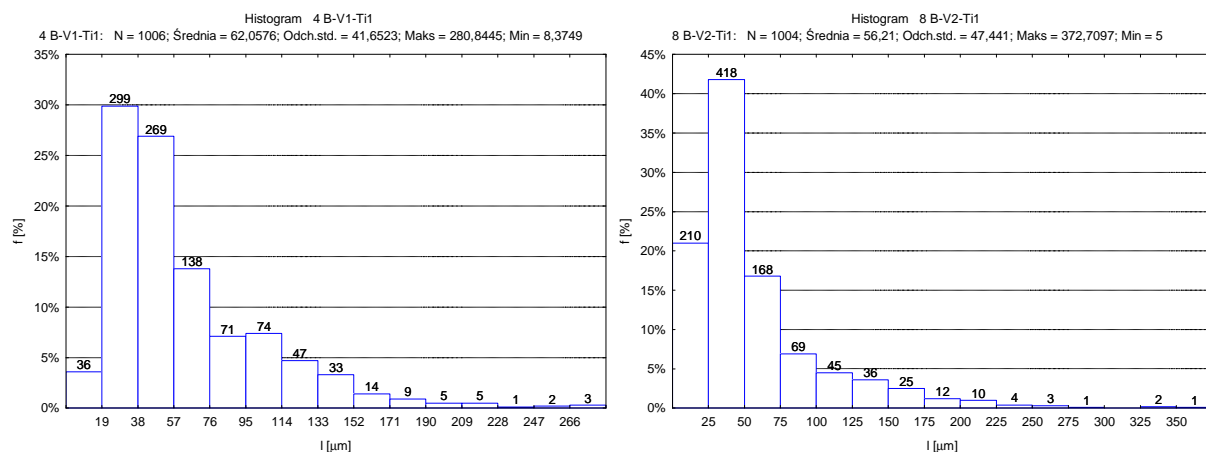
Przy temperaturze 1200 °C najdrobniejsze ziarno austenitu wykazuje wytop B2-V2-Ti1 o najwyższej zawartości B, w którym udział ziarn o długości cięciwy powyżej 100 µm nie przekracza 10 %. W pozostałych wytopach udział ten mieści się w przedziałach 35 ÷ 50 % (wytopy z niższą zawartością V rys. 57a) lub 30 ÷ 40 % (wytopy z wyższą zawartością wanadu – rys. 57b). Na podkreślenie zasługuje fakt, że najwyższy udział dużych ziarn występuje w wytopie B-V3-Ti1-Nb-Al. Rozkład długości cięciw tego wytopu wskazuje na anormalny rozkład ziarn przy tej temperaturze.

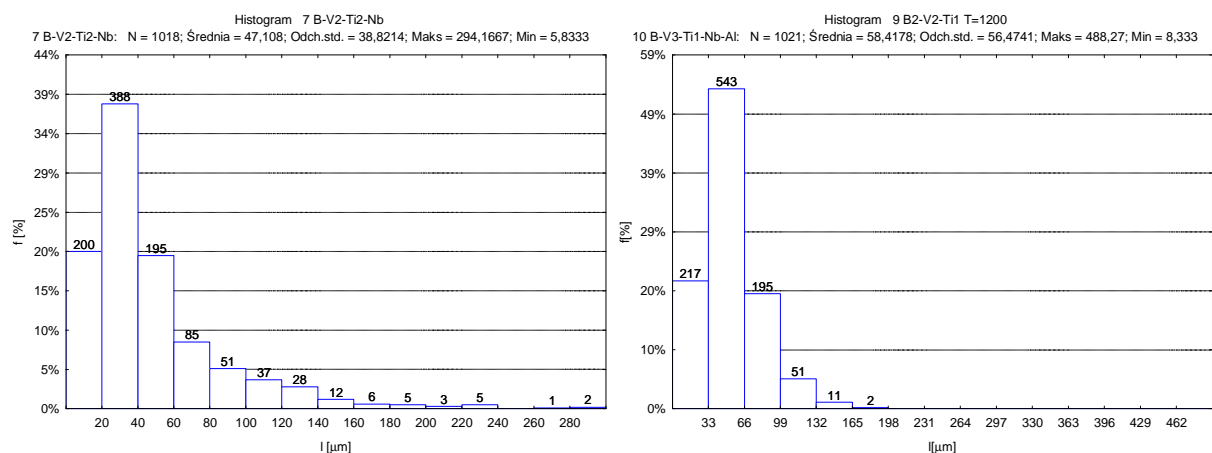


Rys. 52. Przykłady rozkładów długości cięciw ziarna austenitu dla wytopów z niższą zawartością V

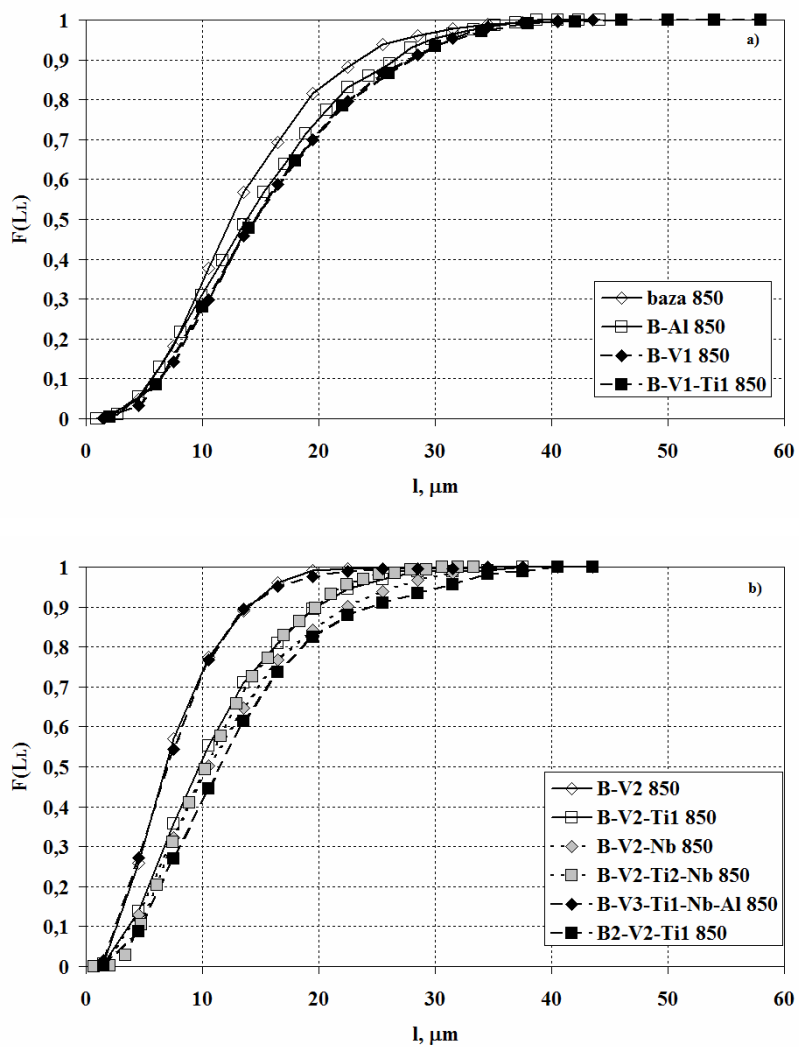


Rys. 53. Przykłady rozkładów długości cięć ziarna austenitu dla wytopów z wyższą zawartością V

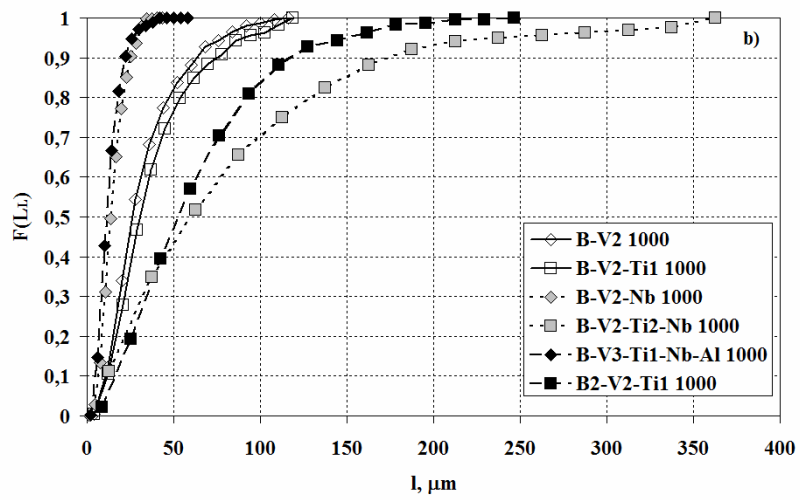
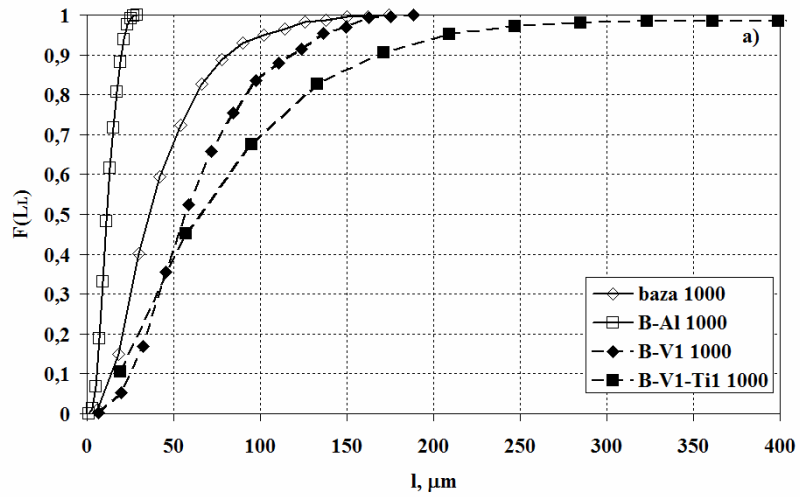




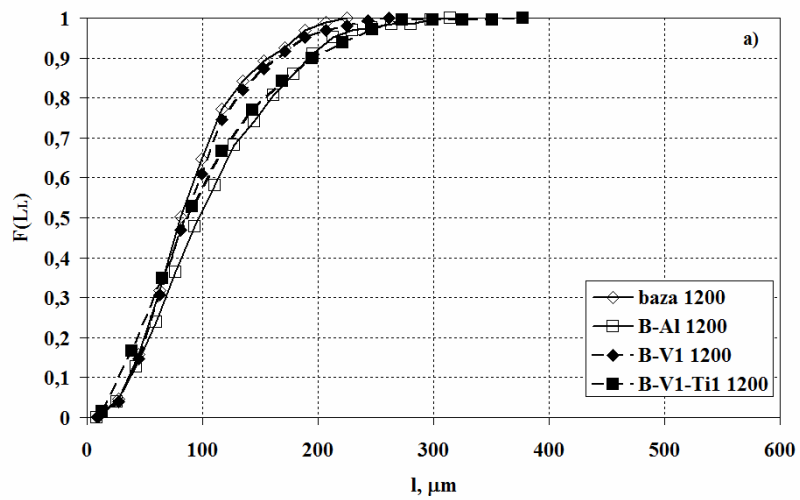
Rys. 54. Przykłady rozkładów długości cięciw ziarna austenitu dla wytopów z brakiem zgodności z rozpatrywanym rozkładem teoretycznym

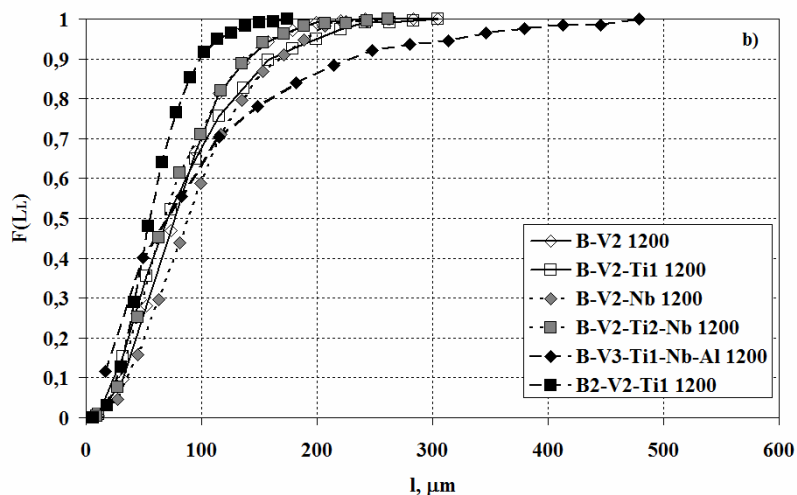


Rys. 55. Dystrybuanty empiryczne udziałów liniowych cięciw ziarna austenitu dla  $T=850\text{ }^{\circ}\text{C}$



Rys. 56. Dystrybuanty empiryczne udziałów liniowych cięciw ziarn austenitu dla  $T=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$





Rys. 57. Dystrybuanty empiryczne udziałów liniowych cięciw ziarn austenitu dla  $T=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$

#### 4.5.4. PODSUMOWANIE:

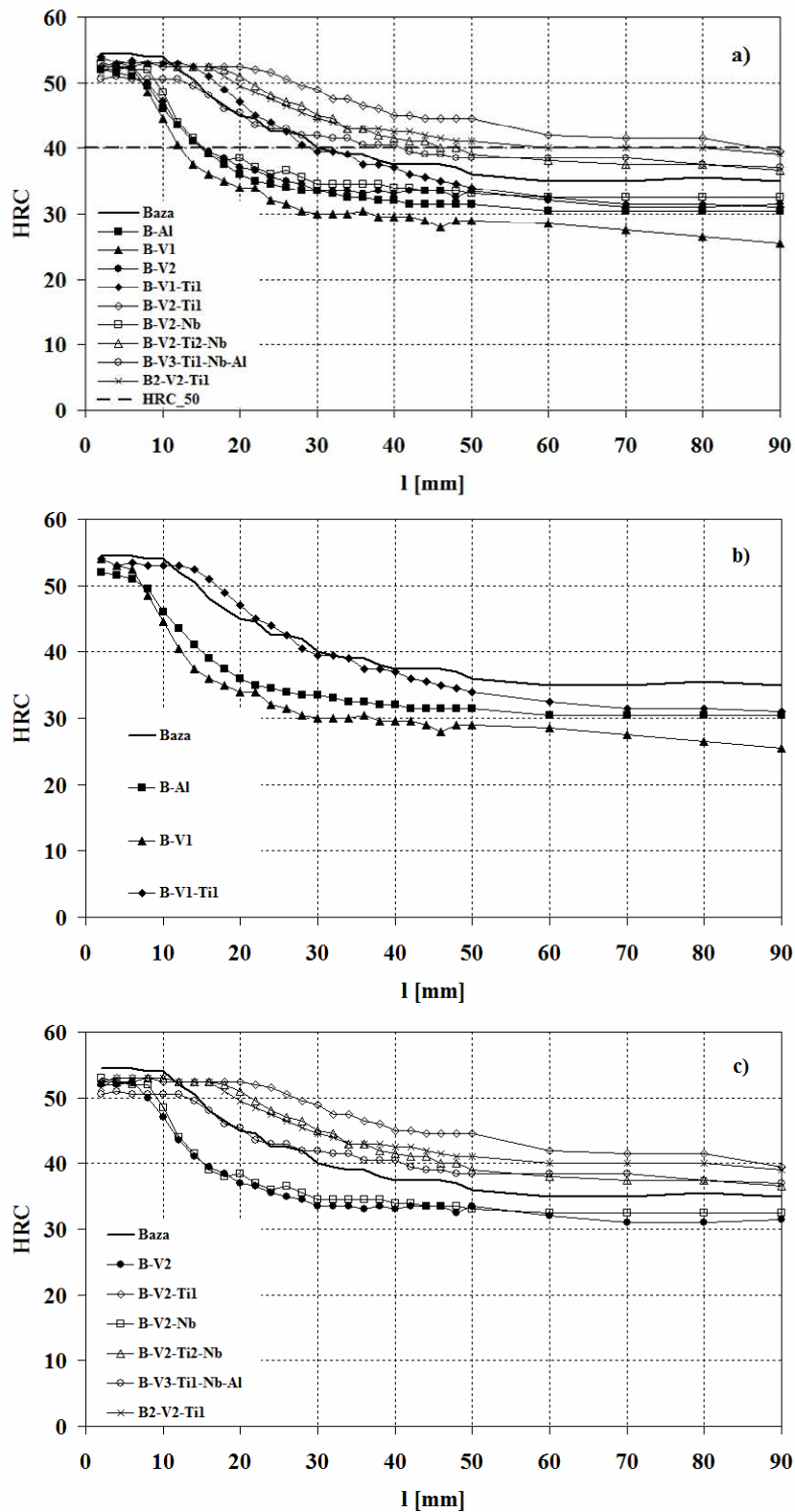
1. Wielkość ziarna austenitu przy niższych temperaturach kontrolują wydzielenia węglikoazotku bogatego w V, wspomagane wydzieleniami BN
2. Temperatura początku rozrostu ziarna austenitu w części badanych wytopów była zbliżona do temperatury rozpuszczania BN
3. Przy najniższych zawartościach V (do 0,1 %) bor zmniejsza efektywność wydzieleni związków V jako inhibitorów rozrostu ziarna austenitu
4. Przy braku mikrodotyków (V, Ti, Nb) w obecności dodatku Al wydzielenia AlN skutecznie hamują rozrost ziarn do temperatury  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ , powyżej której zaczynają koagulować
5. Całkowitemu rozpuszczeniu BN w części wytopów towarzyszył anormalny rozrost ziarn austenitu
6. Ze wzrostem zawartości nierozpuszczonych wydzieleni BN i  $\text{M}(\text{C},\text{N})$  maleje wielkość ziarna austenitu
7. Rozkład długości cięciw ziarn austenitu w wytopach zawierających bor i mikrodotyki był zbliżony do rozkładu logarytm-normalnego
8. Dodatek 0,18 % V i 0,04 % Ti skutecznie hamuje wzrost wielkości ziarna austenitu do temperatury  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$

#### 4.6. *Badanie wpływu B i mikrodotyków na hartowność*

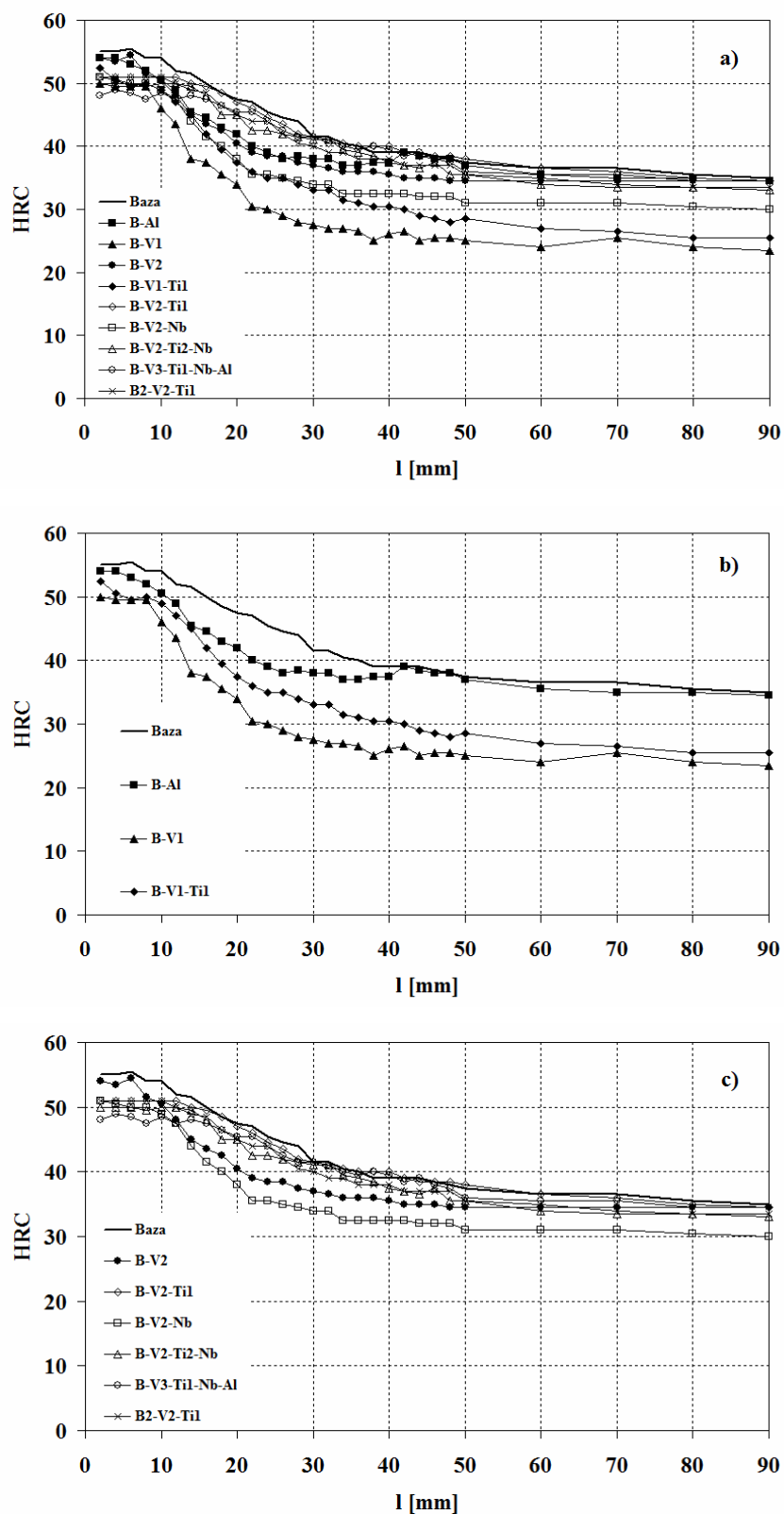
Rysunki 58a, 59a i 60a przedstawiają pasma hartowności dla poszczególnych wytopów przy temperaturach hartowania 870, 970 i 1070 °C. Pasma hartowności charakteryzują się znaczną szerokością, świadczącą o znacznym zróżnicowaniu hartowności badanych wytopów. Szerokość pasma jest największa przy temperaturze 870 °C. Występuje również pewien rozrzut twardości w pierwszym punkcie krzywych, związany z różnicami zawartości węgla w badanych wytopach, która mieści się w przedziale 0,28 ÷ 0,35 %C. Jak wiadomo, zawartość węgla jest głównym czynnikiem wpływającym na twardość martenzytu. Rozrzut twardości w pierwszym punkcie krzywej wynosi odpowiednio dla: 870 °C (50,5 ÷ 54,5 HRC), 970 °C (48 ÷ 55 HRC), 1070 °C (48 ÷ 54 HRC). Rozrzut twardości był również obserwowany w odległości powyżej 50 mm od czoła próbki, w strefie struktur powstałych z udziałem dyfuzyjnych przemian przechłodzonego austenitu, gdzie twardość próbek pozostawała w przybliżeniu stała.

Pasma hartowności na rysunkach 58 ÷ 60 b i c zostały podzielone na dwie grupy, o niższej (<0,1 %) i o wyższej (≥0,1 %) zawartości wanadu. Takie zestawienie wyników ułatwia jakościową ocenę wpływu boru, wanadu oraz pozostałych mikrodotyków na hartowność stali. Na wykresach prezentujących krzywe hartowności obu grup wytopów dla poszczególnych temperatur zamieszczono krzywą hartowności wytopu bazowego. Przy najniższej temperaturze hartowania (870 °C) krzywe hartowności wytopów zawierających Ti i wyższy poziom wanadu (B-V2-Ti1, B2-V2-Ti1, B-V2-Ti2-Nb) leżą na prawo od krzywej hartowności wytopu bazowego, co oznacza, że wytopy te mają wyższą hartowność. Krzywe wytopów B-V1-Ti1, B-V3-Ti1-Nb-Al leżą w pobliżu krzywej wytopu bazowego. Znacząca różnica pomiędzy krzywymi hartowności obu wytopów występuje w odległości powyżej 50 mm – wytop o większej zawartości V (B-V3-Ti1-Nb-Al) ma wyższą twardość w porównaniu z wytopem bazowym, natomiast wytop o mniejszej zawartości V (B-V1-Ti1) – ma niższą twardość. Krzywe hartowności wytopów B-V1, B-Al, B-V2 i B-V2-Nb leżą po lewej stronie krzywej hartowności wytopu bazowego, co świadczy o ich niższej hartowności. Na uwagę zasługuje również fakt że wytopy te mają niższą twardość w porównaniu z wytopem bazowym w odległościach powyżej 50 mm a więc w odległościach w których występuje struktura ferrytyczno-perlityczna. Wskazuje to na brak efektu umocnienia wydzieleniowego ferrytu cząstkami węglikoazotku wanadu w tych wytopach. Natomiast efekt ten występuje w wytopach B-V2-Ti1, B-V3-Ti1-Nb-Al, B2-V2-Ti1 i B-V2-Ti2-Nb. Na podkreślenie zasługuje fakt, że przy temperaturze 870 °C próbka o hartowności jednego z wytopów B-V2-Ti1 miała na prawie całej długości twardość wyższą od twardości strefy półmartenzytycznej ( $HRC_{50} = 40$ ) określonej według zależności Hodge'a i Orehoskiego (rys. 30) Przy wyższych temperaturach

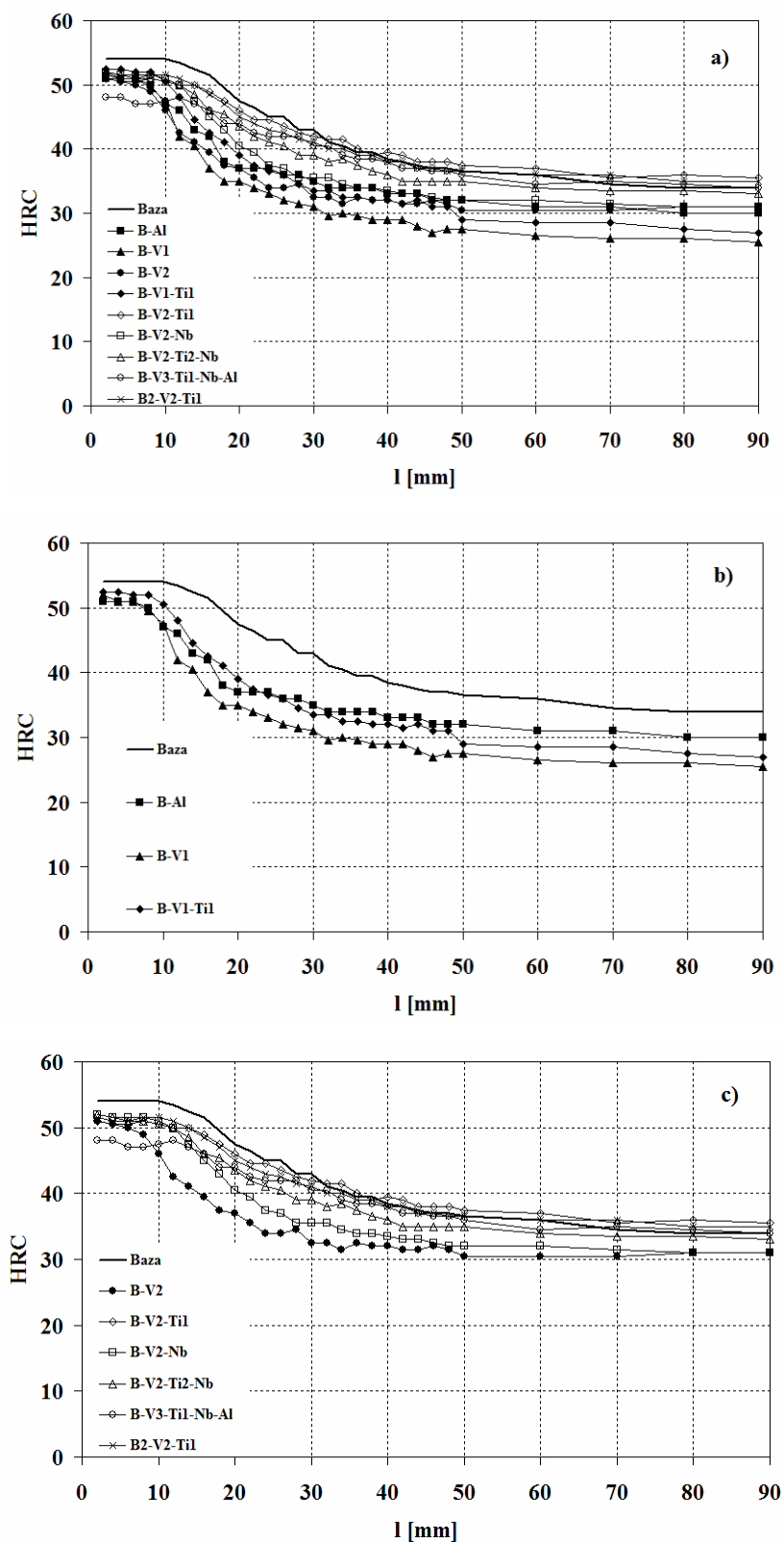
austenityzowania (970 °C i 1070 °C) krzywe wszystkich wytopów zawierających bor i mikrodotatki leżą po lewej stronie krzywej hartowności wytopu bazowego co oznacza, że podwyższenie temperatury hartowania obniżyło ich hartowność (rys. 58 ÷ 60b,c) w porównaniu z wytopem bazowym.



Rys. 58. Krzywe hartowności wytopów przy temperaturze 870 °C



Rys. 59. Krzywe hartowności wytopów przy temperaturze 970 °C



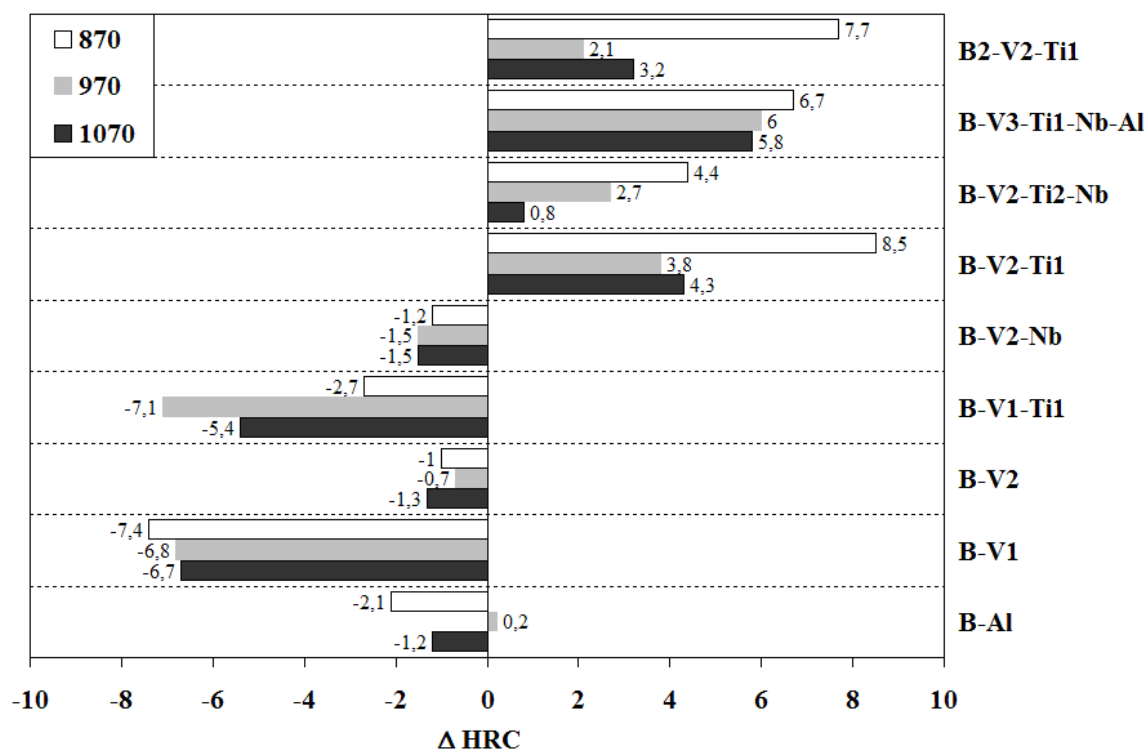
Rys. 60. Krzywe hartowności wytopów przy temperaturze  $1070\text{ }^{\circ}\text{C}$

Jak widać na prezentowanych dla różnych temperatur hartowania pasmach hartowności, w części wytopów, w odległościach powyżej 50 mm od czoła próbki, twardość próbek zawierających bor i mikrodotatki jest niższa lub zbliżona do twardości wytopu bazowego.

Ponieważ badane wytopy różniły się zawartością węgla, który wpływa zarówno na twardość martenzytu jak i struktur ferrytyczno perlitycznych analizę porównawczą zmian twardości struktur występujących w odległości powyżej 50 mm związanych z obecnością mikrodotyków obliczano w ten sposób, że do wartości średniej twardości, obliczonej na podstawie danych w punktach odległych od czoła próbki w zakresie 50 ÷ 90 mm dodawano poprawkę równą różnicy twardości próbki danego wytopu i wytopu bazowego w odległości 2 mm od czoła próbki. Tak określone wartości  $\Delta HRC$ , prezentujące wpływ wydzielen węglikoazotków na twardość dyfuzyjnych składników strukturalnych zamieszczone są w tabeli 14 i na rys. 61.

Tabela 14. Wartości różnic twardości struktur w odległościach powyżej 50 mm od czoła próbki Jominy w stosunku do wytopu bazowego

Th	Oznaczenie	HRC <sub>&gt;50</sub> popr	HRC <sub>&gt;50</sub>	$\Delta HRC$
870	Baza	35,3	35,3	0
	B-Al	30,7	33,2	-2,1
	B-V1	27,4	27,9	-7,4
	B-V2	31,8	34,3	-1
	B-V1-Ti1	32,1	32,6	-2,7
	B-V2-Ti1	41,8	43,8	8,5
	B-V2-Nb	32,6	34,1	-1,2
	B-V2-Ti2-Nb	37,7	39,7	4,4
	B-V3-Ti1-Nb-Al	38	42	6,7
	B2-V2-Ti1	40	43	7,7
970	Baza	36,2	36,2	0
	B-Al	35,4	36,4	0,2
	B-V1	24,4	29,4	-6,8
	B-V2	34,5	35,5	-0,7
	B-V1-Ti1	26,6	29,1	-7,1
	B-V2-Ti1	36	40	3,8
	B-V2-Nb	30,7	34,7	-1,5
	B-V2-Ti2-Nb	33,9	38,9	2,7
	B-V3-Ti1-Nb-Al	35,2	42,2	6
	B2-V2-Ti1	34,3	38,3	2,1
1070	Baza	35	35	0
	B-Al	30,8	33,8	-1,2
	B-V1	26,3	28,3	-6,7
	B-V2	30,7	33,7	-1,3
	B-V1-Ti1	28,1	29,6	-5,4
	B-V2-Ti1	36,3	39,3	4,3
	B-V2-Nb	31,5	33,5	-1,5
	B-V2-Ti2-Nb	33,8	35,8	0,8
	B-V3-Ti1-Nb-Al	34,8	40,8	5,8
	B2-V2-Ti1	35,7	38,2	3,2

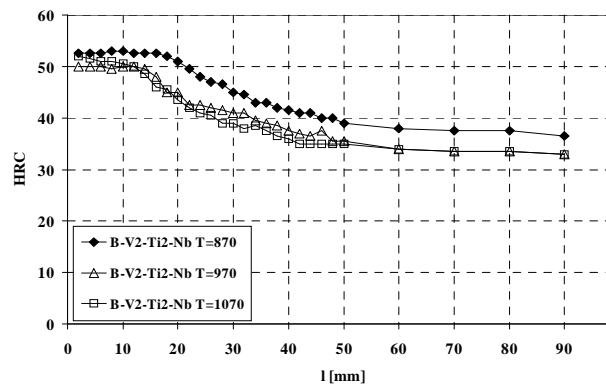
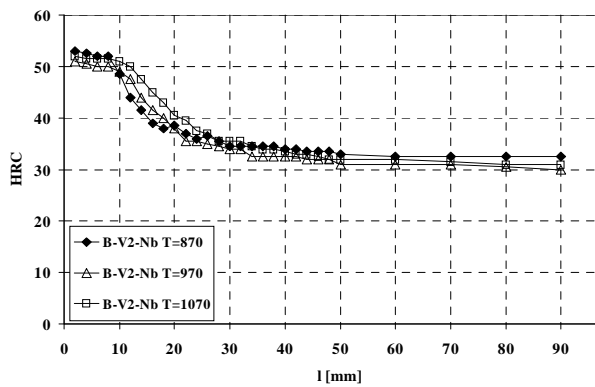
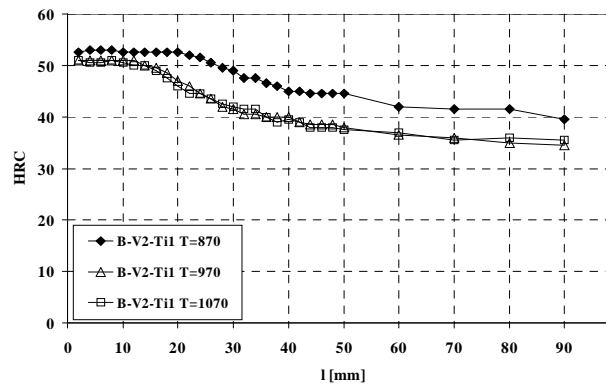
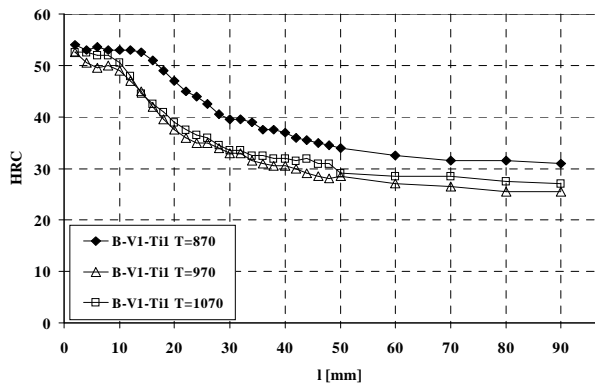
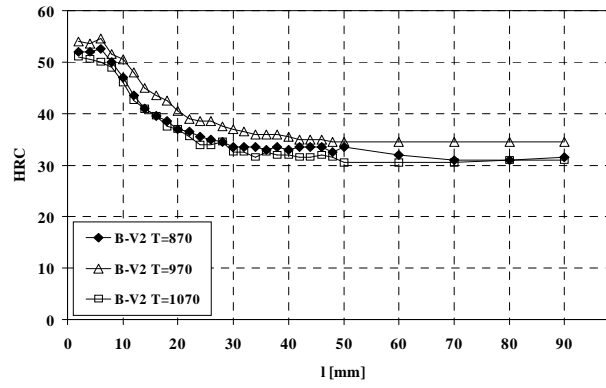
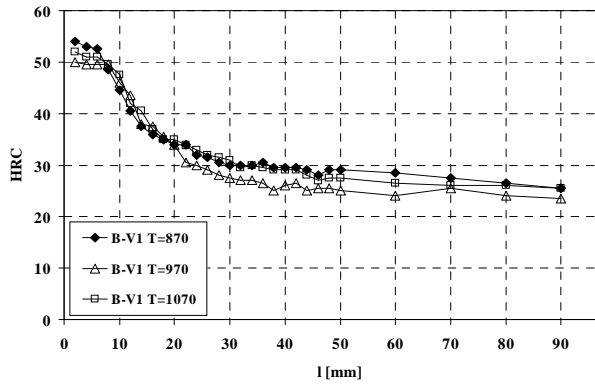
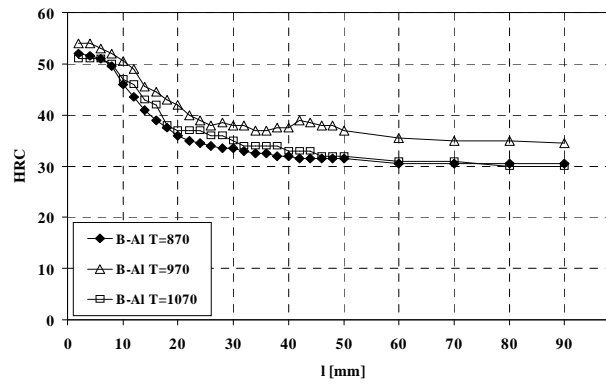
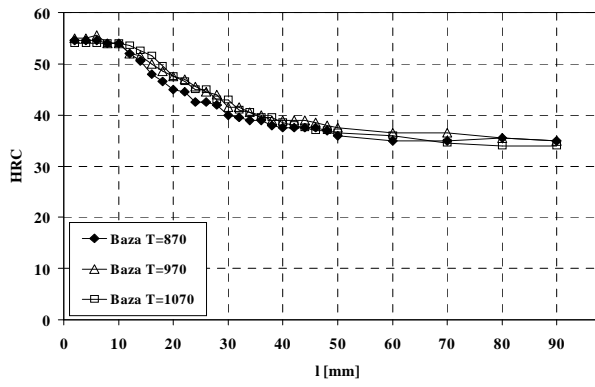


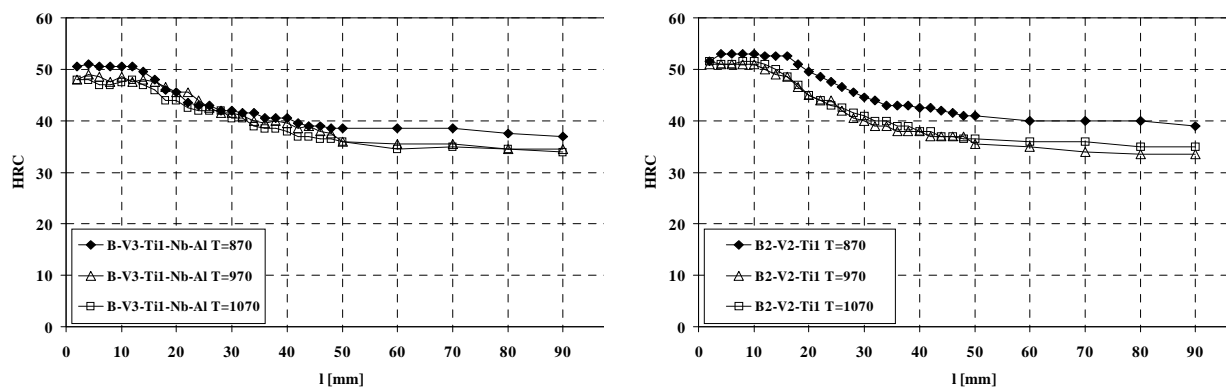
Rys. 61. Wartości różnic twardości próbek Jominy w odległościach powyżej 50 mm od czoła próbki, mierzone w stosunku do wytopu bazowego

Jak widać na rys. 61, tylko w wytopach o podwyższonej zawartości wanadu i mikrodotadku Ti występuje efekt umocnienia wydzieleniowego struktur ferrytyczno-perlitycznych przez cząstki węglikoazotków.

Na rysunku 62 przedstawiono zestawienie krzywych hartowności poszczególnych wytopów przy różnych temperaturach hartowania. Ilustrują one jakościowo wpływ temperatury hartowania na hartowność badanych wytopów. Zauważyć można, że w wytopach Baza, B-V1 i B-V3-Ti1-Nb-Al temperatura hartowania w stosunkowo małym stopniu wpływa na położenie krzywych hartowności w odległościach poniżej 40 mm od czoła próbki. Natomiast w pozostałych wytopach obserwuje się znaczny wpływ temperatury hartowania na hartowność, ocenianą na podstawie zmian położenia krzywych hartowności.

W dwu wytopach (B-Al i B-V2) wzrost temperatury hartowania od 870 do 970 °C powoduje podwyższenie hartowności stali z następnym obniżeniem przy temperaturze 1070 °C. W wytopach B-V1-Ti1, B-V2-Ti1, B-V2-Ti2-Nb i B2-V2-Ti1 wzrost temperatury hartowania powoduje stopniowy spadek hartowności stali. Odmienny efekt obserwuje się w wytopie B-V2-Nb, w którym wzrost temperatury przesuwa krzywe hartowności w prawo.

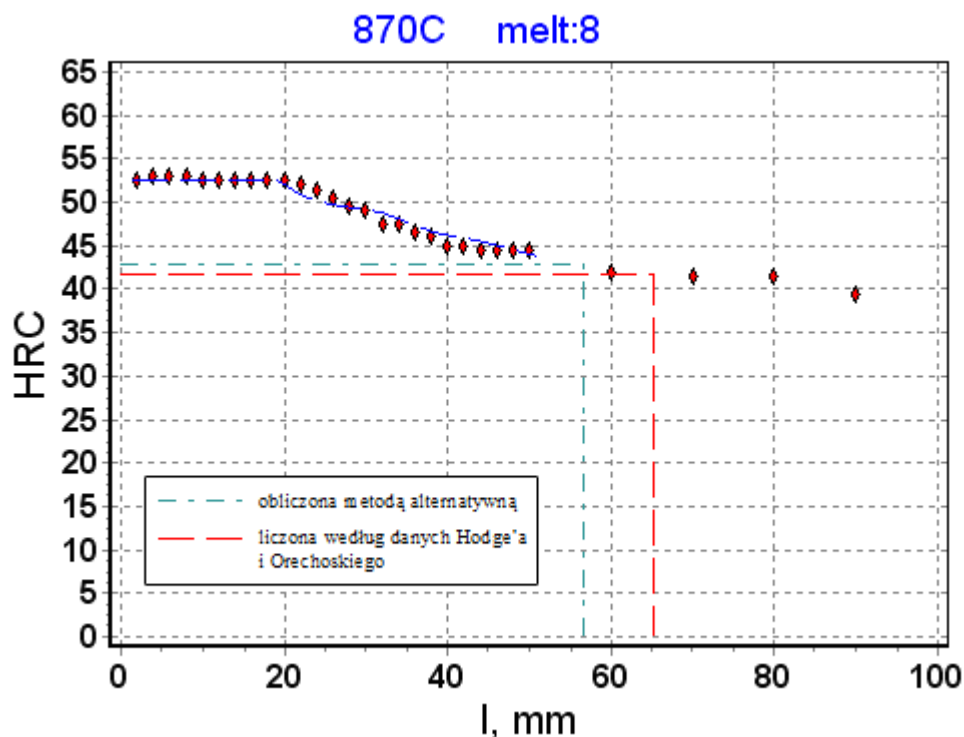




Rys. 62. Wpływ temperatury na krzywe hartowności badanych wytopów

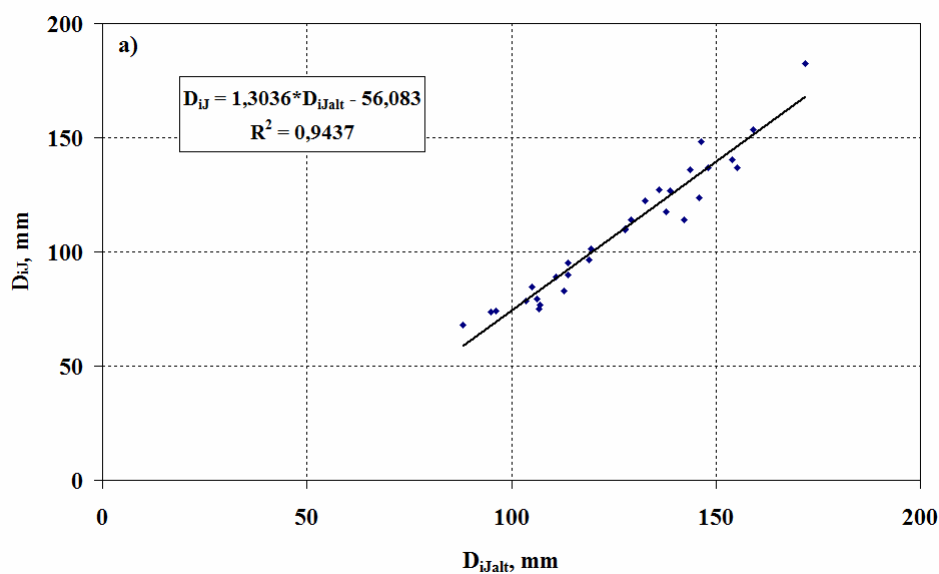
#### 4.7. Analiza parametrów hartowności

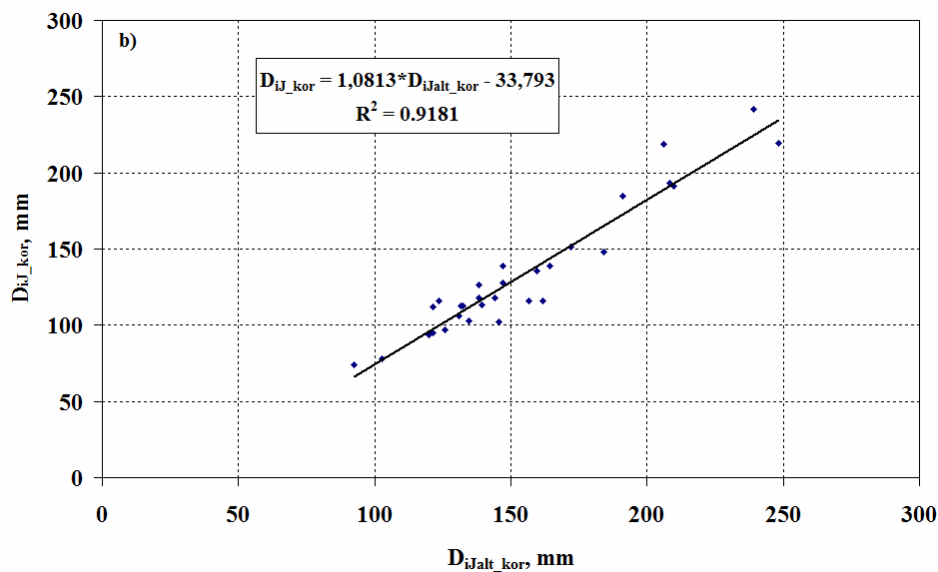
Analizę parametrów hartowności na podstawie eksperymentalnych krzywych hartowności przeprowadzono dwoma metodami: metodą tradycyjną (p. 3.2.3.1) oraz alternatywną (p. 3.2.3.3). W przypadku standardowej (tradycyjnej) metody Jominy'ego na dokładność określenia wartości idealnej średnicy krytycznej wpływa wartość twardości strefy półmartenzytycznej  $HRC_{50}$ . W stali zawierającej chrom oraz mikrodotatki V, Nb i Ti trudno jest dokładnie wyznaczyć twardość  $HRC_{50}$  według danych Hodge'a i Orehoskiego [131], gdyż dane te uwzględniają tylko wpływ zawartości węgla na twardość strefy półmartenzytycznej, natomiast nie uwzględniają wpływu wydzieleni węglików i azotków na twardość ferrytu, występującego w strefie półmartenzytycznej. Wydaje się, że przy dobrym dopasowaniu obliczonej i eksperymentalnej krzywej hartowności wartość idealnej średnicy krytycznej odpowiadająca obliczanej krzywej hartowności jest mniej narażona na fluktuacje związane ze zmiennym efektem umocnienia wydzieleniowego strefy półmartenzytycznej. Na rys. 63 przedstawiono przykładowo dla jednego z badanych wytopów eksperymentalną i obliczoną krzywą hartowności z zaznaczonymi odległościami strefy półmartenzytycznej, określonymi różnymi metodami.



Rys. 63. Porównanie obliczonej i eksperymentalnej krzywej hartowności wytopu B-V2-Ti1 z zaznaczoną odległością strefy półmartenzytycznej

Dlatego też do oceny wpływu zawartości boru i mikrodotyków na hartowność badanych wytopów wykorzystano wartości  $D_{IJ}$  uzyskane przy wykorzystaniu metody alternatywnej. Rys. 64 przedstawia porównanie wyników idealnych średnic krytycznych, uzyskanych za pomocą dwu wyżej wspomnianych metod wraz z wynikami analizy regresji.

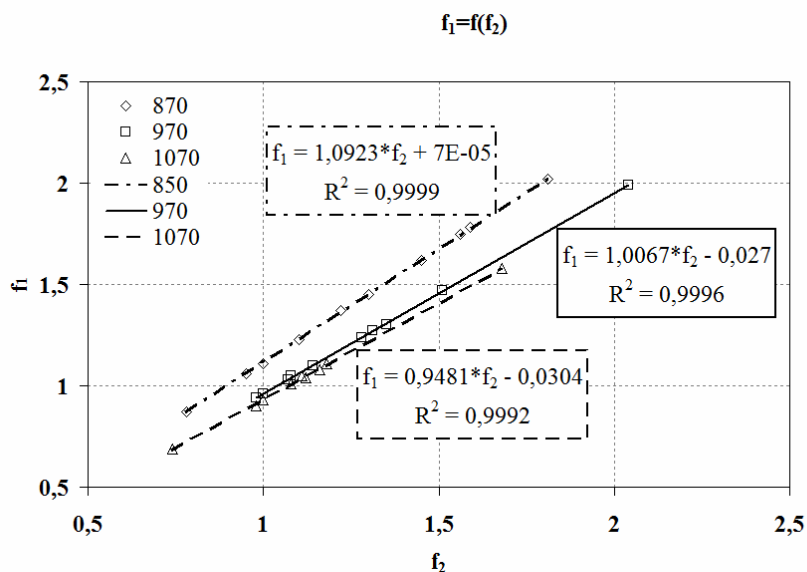




Rys. 64. Analiza porównawcza wartości idealnych średnic krytycznych określonych metodą standardową i alternatywną a) wartości  $D_{ij}$  bez korekty standaryzującej, b) wartości  $D_{ij}$  po korekcie do warunków standardowych.  $D_{ijalt\_kor}$  – oznacza idealną średnicę krytyczną uzyskaną metodą alternatywną

Jak widać na prezentowanym rysunku, występuje bardzo dobra zgodność pomiędzy wartościami idealnych średnic krytycznych określonych dwoma metodami. Zauważyć również można z równania regresji, że wartości idealnych średnic krytycznych określone metodą tradycyjną są trochę większe od wartości określonych metodą alternatywną.

Efektywność boru i mikrodotyków jako intensyfikatorów hartowności oceniano na podstawie obliczonych współczynników hartowności  $f_1$  i  $f_2$ . Zależności korelacyjne pomiędzy współczynnikami  $f_1$  i  $f_2$  dla stosowanych temperatur hartowania przedstawiono na rys. 65. Jak widać istnieje bardzo dobra zgodność pomiędzy obu współczynnikami, o czym świadczy wysoka wartość współczynnika korelacji,  $r^2$ , mieszcząca się w przedziale  $0,9992 \div 0,9999$ . Świadczy to o poprawności obliczeń parametrów hartowności i właściwym doborze danych do obliczeń wartości  $D_i$  jak również do korekty wartości  $D_{ij}$  do składu chemicznego wytopu bazowego, jednakowej wielkości ziarna austenitu i temperatury hartowania. Porównując wartości współczynników kierunkowych zależności  $f_1 = f(f_2)$  zauważyć można, że przy temperaturze  $870\text{ }^\circ\text{C}$ , wartości  $f_1$  są ok. 9 % wyższe w porównaniu z  $f_2$  natomiast przy temperaturze  $1070\text{ }^\circ\text{C}$  ok. 5 % niższe. Najlepsza zgodność pomiędzy wartościami  $f_1$  i  $f_2$  występuje przy temperaturze  $970\text{ }^\circ\text{C}$ .



Rys. 65. Wyniki analizy regresji  $f_1$  i  $f_2$

Wyniki obliczeń parametrów hartowności badanych wytopów wraz z parametrami charakteryzującymi wielkość ziarna austenitu zamieszczone są w tabeli 15.

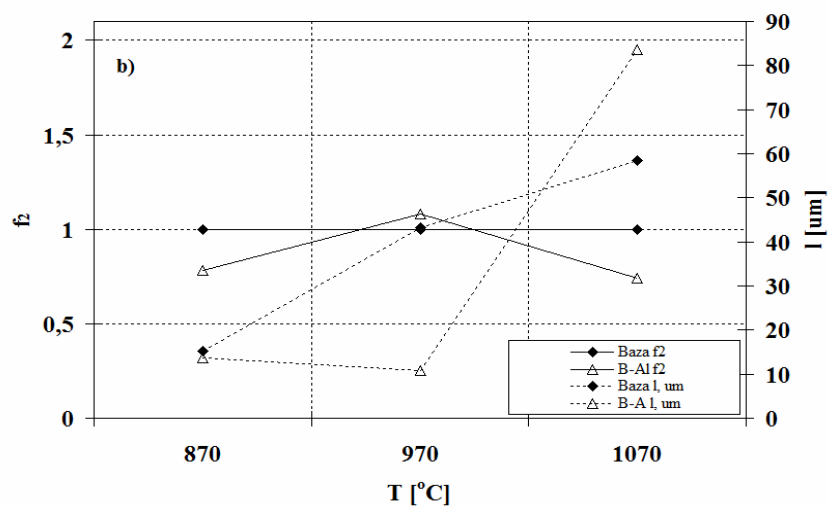
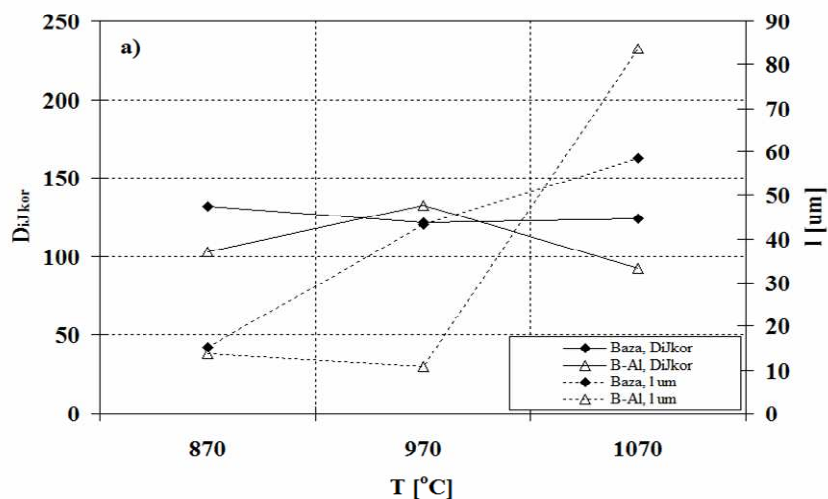
Przy temperaturze 870 °C wartości  $D_{ij}$  określone na podstawie krzywych hartowności wynosiły 88 ÷ 172 mm, przy 970 °C 95 ÷ 155 mm, przy temperaturze 1070 °C 96 ÷ 148 mm odpowiednio. Po przeprowadzeniu korekty wartości  $D_{ij}$  do stałej temperatury hartowania (870 °C), składu chemicznego i wielkości ziarna, wartości skorygowanych idealnych średnic krytycznych mieszczą się w zakresie 191 ÷ 239 mm dla temperatury 870 °C, 120 ÷ 248 mm dla 970 °C oraz 92 ÷ 208 mm dla 1070 °C. Wartości współczynnika hartowności  $f_2$ , charakteryzującego wpływ boru i mikrodotyków na hartowność stali mieszczą się w przedziałach od 0,78 ÷ 1,81, 0,98 ÷ 2,04 i 0,74 ÷ 1,68 dla temperatur hartowania 870, 970 i 1070 °C odpowiednio.

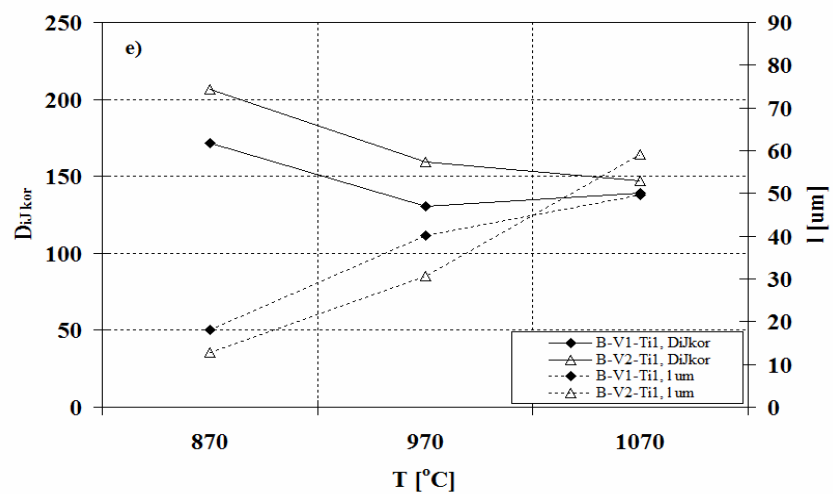
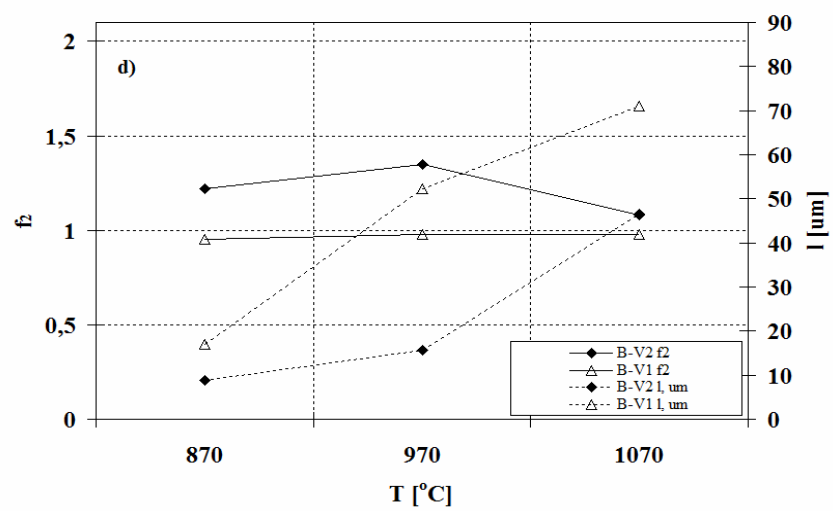
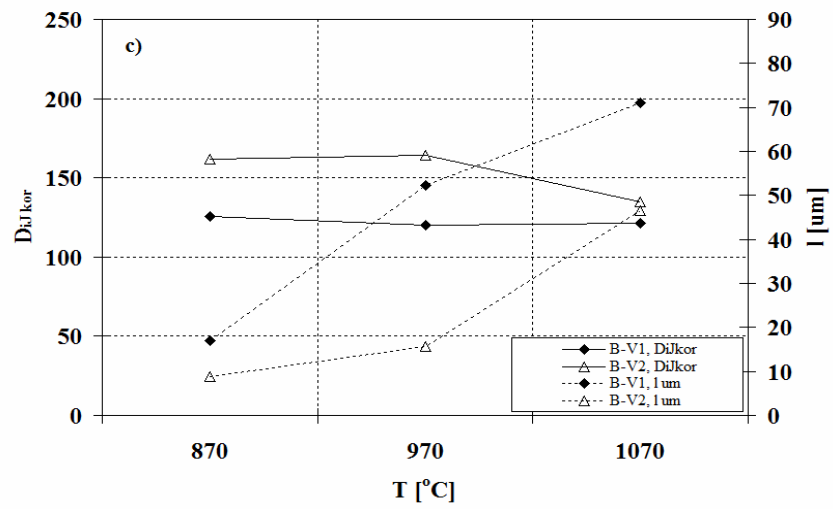
Tabela 15. Parametry hartowności i wielkości ziarna austenitu

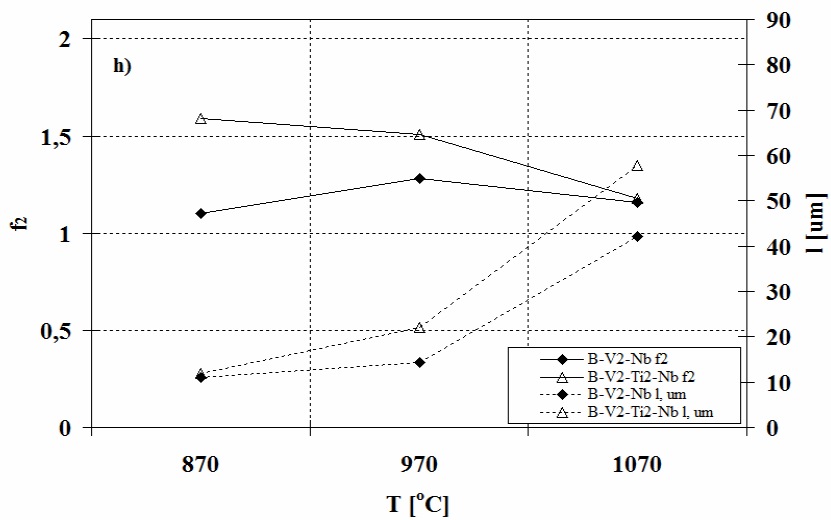
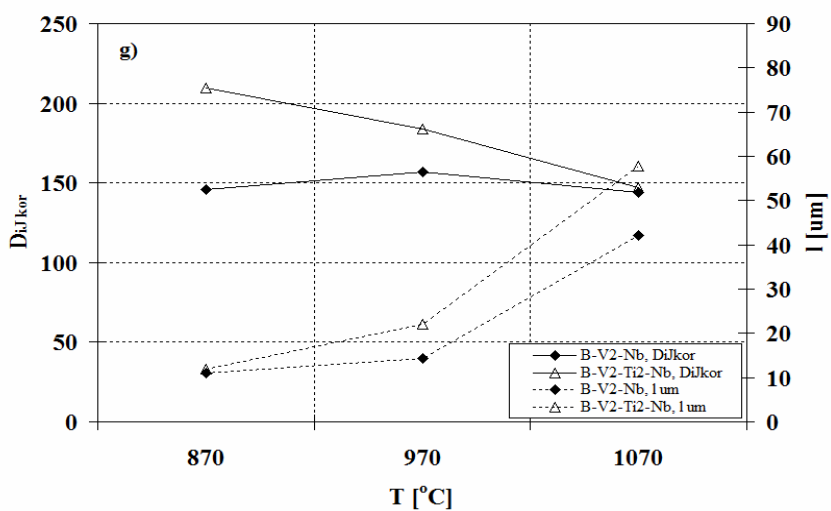
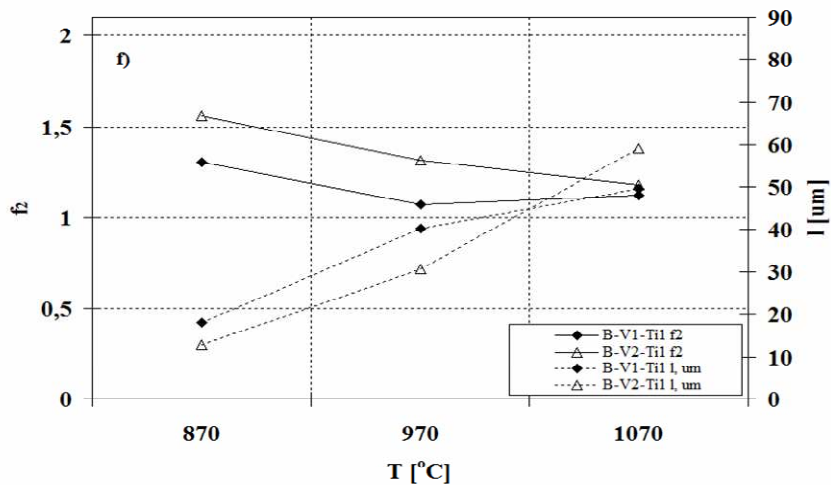
$T_h$	Oznaczenie	HRC <sub>50</sub>	$l_{kr}$ , mm	$l_c$ , mm	$D_{ij}$ , mm	$D_{ijc}$ , mm	$D_{ijkor}$ , mm	$D_i$ , mm	$f_1$	$f_2$	HRC <sub>50-obl</sub>	$l_{kr-obl}$ , mm	s, HRC	GS	$l$ , $\mu$ m
870	Baza	42,28	26,85	31,1	127,79	127,9	131,65	114,3	1,11	1	39,72	31,1	2,7	8,68	15,32
	B-Al	40,73	14,26	21	103,49	103,54	102,85	118,43	0,87	0,78	35,49	21	2,98	9	13,69
	B-V1	41,77	11,36	16,09	88,09	88,22	125,87	82,45	1,06	0,95	35,95	16,09	3,07	8,4	16,88
	B-V2	41,25	13,79	22,3	107,09	107,13	161,68	77,95	1,37	1,22	36,34	22,3	3,23	10,28	8,77
	B-V1-Ti1	42,28	26,21	31,8	129,29	129,36	171,85	88,56	1,45	1,3	39,5	31,8	2,91	8,19	18,11
	B-V2-Ti1	40,73	83,81	56,7	171,79	171,91	206,25	98,06	1,75	1,56	42,82	56,7	2,6	9,17	12,88
	B-V2-Nb	42,28	13,37	22,2	106,79	106,86	145,66	86,31	1,23	1,1	36,89	22,2	3,31	9,63	10,97
	B-V2-Ti2-Nb	41,25	40,96	45,3	154,09	154,12	209,62	86,5	1,78	1,59	40,34	45,3	2,69	9,41	11,88
	B-V3-Ti1-Nb-Al	38,59	47,6	40,8	146,29	146,47	239,02	72,09	2,02	1,81	40,09	40,8	2,54	10,1	9,33
B2-V2-Ti1	40,73	52,63	48,5	159,09	159,18	191,1	97,99	1,62	1,45	41	48,5	2,71	9,71	10,71	
970	Baza	42,28	29,37	37,95	132,79	141,35	121,42	136,96	0,96	1	40,74	33,5	2,77	5,68	43,34
	B-Al	40,73	21,26	30,93	119,39	127,56	132,32	113,41	1,05	1,08	38,32	27,3	3,33	9,65	10,91
	B-V1	41,77	12,62	20,62	94,89	102,46	119,86	100,57	0,94	0,98	35,34	18,2	2,91	5,14	52,21
	B-V2	41,25	19,24	28,21	113,79	121,65	164,48	87,01	1,3	1,35	38,5	24,9	3,04	8,6	15,75
	B-V1-Ti1	42,28	15,8	24,47	105,09	112,79	130,77	101,47	1,03	1,07	36,29	21,6	2,8	5,9	40,09
	B-V2-Ti1	40,73	31,52	45,89	145,79	155,09	159,47	114,41	1,27	1,31	39,74	40,5	2,6	6,69	30,57
	B-V2-Nb	42,28	15,37	27,87	112,89	120,88	156,59	90,82	1,24	1,28	35,34	24,6	2,74	8,85	14,41
	B-V2-Ti2-Nb	41,25	28,96	43,62	142,19	151,35	184,11	96,71	1,47	1,51	38,24	38,5	2,46	7,64	21,97
	B-V3-Ti1-Nb-Al	38,59	41,8	52,23	155,29	164,62	248,19	78,03	1,99	2,04	37,97	46,1	2,4	8,95	13,91
B2-V2-Ti1	40,73	27,68	40,9	137,79	146,66	138,42	124,65	1,1	1,14	38	36,1	2,56	5,79	41,71	
1070	Baza	42,28	30,71	44,27	135,99	152,43	123,75	144,91	0,93	1	39,89	35,2	2,75	4,82	58,35
	B-Al	40,73	16,63	31,44	113,89	128,62	92,33	163,88	0,69	0,74	36,49	25	2,79	3,79	83,51
	B-V1	41,77	12,3	23,39	96,29	110,03	121,31	106,71	0,9	0,98	35	18,6	2,71	4,26	70,95
	B-V2	41,25	13,65	27,67	106,19	120,42	134,77	105,12	1,01	1,08	35,49	22	2,84	5,48	46,47
	B-V1-Ti1	42,28	16,28	29,8	110,79	125,16	139,3	105,7	1,04	1,12	36,64	23,7	2,69	5,29	49,66
	B-V2-Ti1	40,73	35,01	49,55	143,79	160,76	147,11	128,57	1,11	1,18	39,35	39,4	2,55	4,79	59,07
	B-V2-Nb	42,28	18,57	34,08	118,99	133,96	143,99	109,45	1,08	1,16	36,17	27,1	2,7	5,76	42,16
	B-V2-Ti2-Nb	41,25	23,48	39,11	127,79	143,46	147,13	114,71	1,11	1,18	38,44	31,1	2,62	4,85	57,81
	B-V3-Ti1-Nb-Al	38,59	35,6	52,44	147,99	165	208,28	93,2	1,58	1,68	37,14	41,7	2,37	5,99	38,95
B2-V2-Ti1	40,73	30,52	46,03	138,79	155,31	138,25	132,17	1,05	1,11	39	36,6	2,55	4,9	56,87	

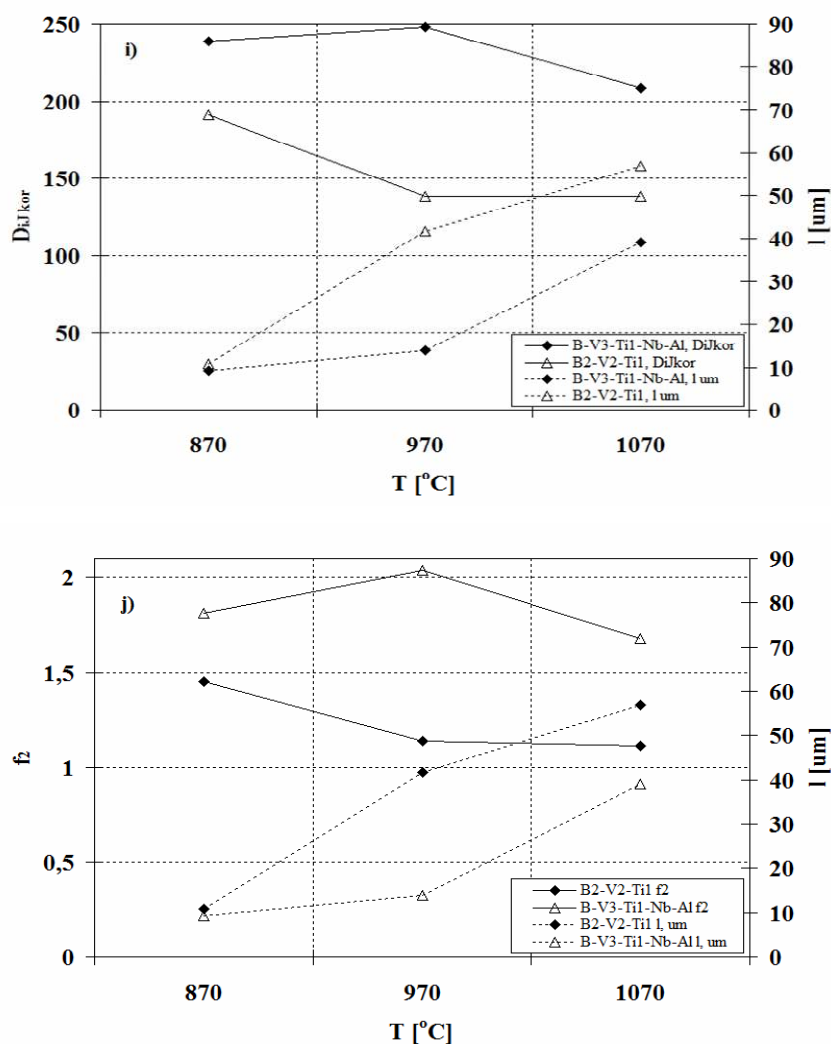
Wielkość ziarna austenitu przy kolejnych temperaturach (870, 970 i 1070 °C) mieściła się w zakresie  $8,77 \div 18,11 \mu\text{m}$ ,  $10,91 \div 52,21 \mu\text{m}$  oraz  $38,95 \div 83,51 \mu\text{m}$ . Wraz ze wzrostem temperatury austenitowania następował rozrost ziarna. Jedynie wytopy B-Al, B-V2, B-V2-Nb i B-V3-Ti1-Nb-Al miały dość drobne ziarno przy temperaturze 970 °C.

Wpływ temperatury na skorygowaną średnicę krytyczną  $D_{i\text{kor}}$  poszczególnych wytopów przedstawiono na rys. 66a÷j. Na rysunkach tych zamieszczono również zmiany średniej długości cięciw ziarn austenitu pod wpływem temperatury.









Rys. 66. Wpływ temperatury austenitowania na hartowność ( $D_{i\text{kor}}$ ,  $f_2$ ) i wielkość ziarna, wytopy: a,b) Baza i B-Al, c,d) B-V1 i B-V2, e,f) B-V1-Ti1 i B-V2-Ti1, g,h) B-V2-Nb i B-V2-Ti2-Nb, i,j) B2-V2-Ti1 i B-V3-Ti1-Nb-Al

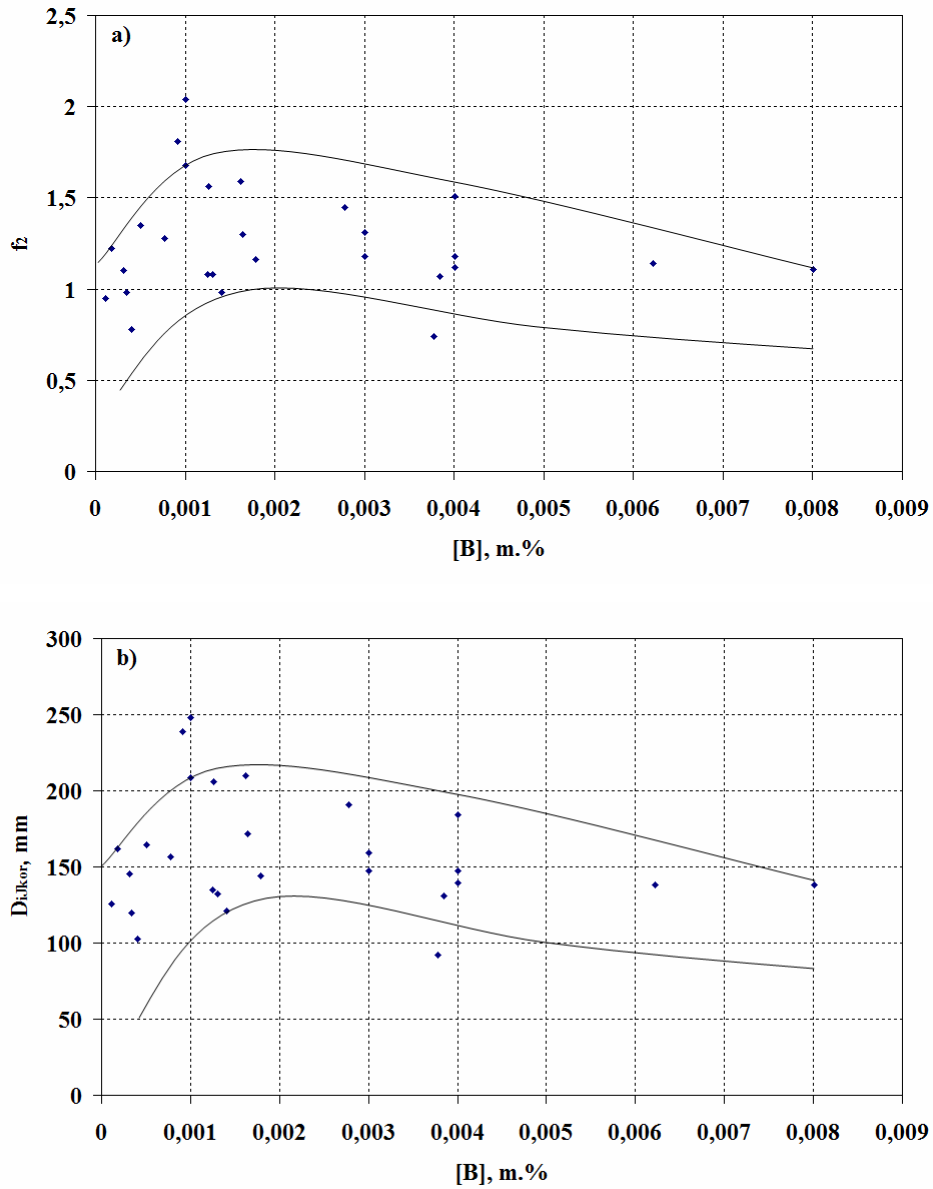
Z powyższych rysunków wynika, że zmiana wielkości ziarna austenitu ma wpływ na wartość idealnej średnicy krytycznej  $D_{i\text{kor}}$  i współczynnik  $f_2$ .

W tabeli 16 zamieszczono wyniki obliczeń zawartości boru [B] i wanadu [V] rozpuszczonych w austenicie oraz zawartości nierozpuszczonych wydzielen BN i M(C,N) przy zastosowaniu modelu termodynamicznego Adriana [99,158,159].

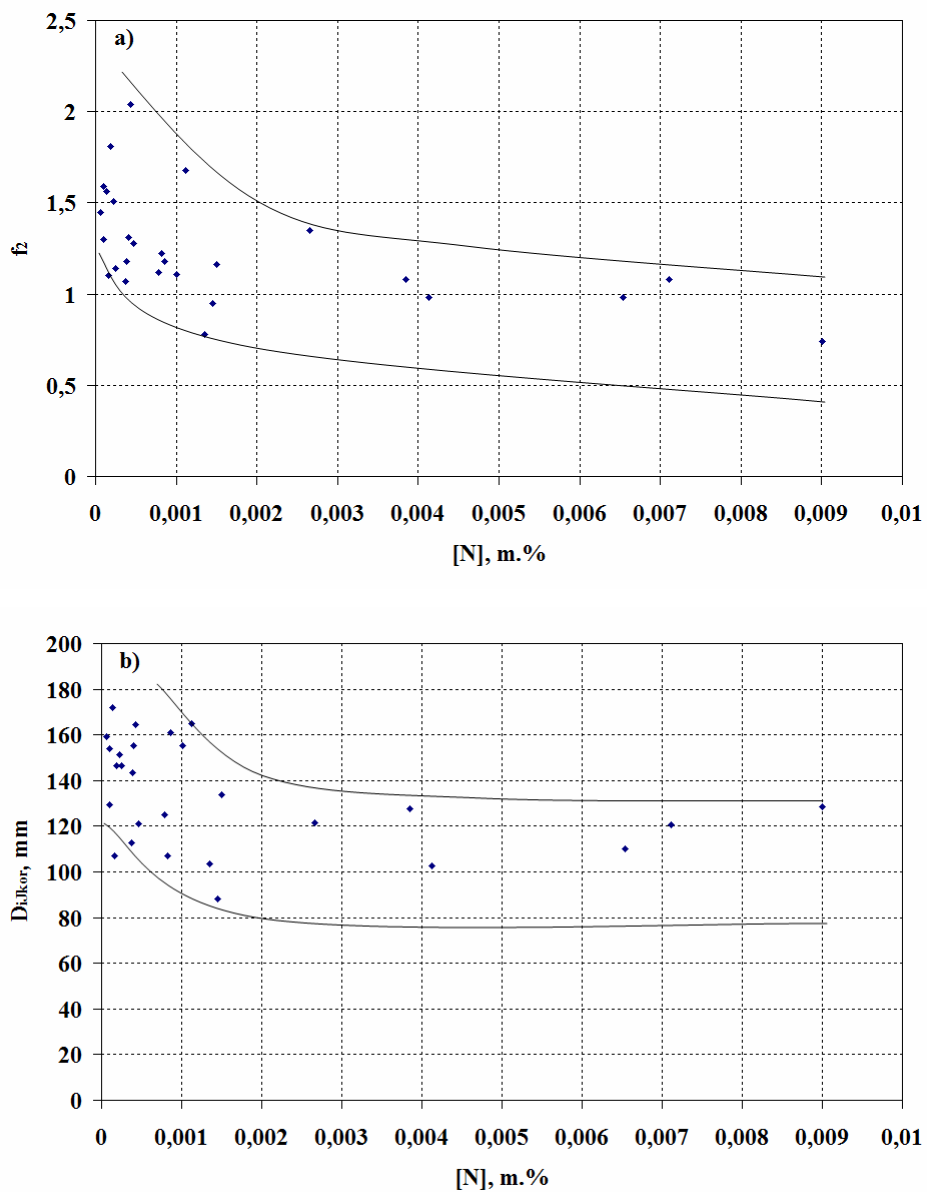
Tabela 16. Wyniki analizy termodynamicznej zawartości rozpuszczonych w austenicie pierwiastków ([B], [V], [N]) oraz nierozpuszczonych wydzielań BN i M(C,N).

Th	Oznaczenie	[B], m.%	[V], m.%	V <sub>v</sub> (BN), %	V <sub>v</sub> (M(C,N)), %	[N], m.%
870	B-Al	0,00040		0,029	0,065	0,00135
	B-V1	0,00011	0,052	0,063	0,113	0,00145
	B-V2	0,00018	0,067	0,029	0,407	0,00082
	B-V1-Ti1	0,00164	0,065	0,038	0,248	0,00010
	B-V2-Ti1	0,00126	0,087	0,028	0,479	0,00014
	B-V2-Nb	0,00031	0,072	0,076	0,422	0,00016
	B-V2-Ti2-Nb	0,00162	0,072	0,710	0,707	0,00010
	B-V3-Ti1-Nb-Al	0,00092	0,100	0,001	0,761	0,00018
	B2-V2-Ti1	0,00278	0,088	0,084	0,474	0,00006
970	B-Al	0,00131		0,022	0,056	0,00385
	B-V1	0,00034	0,077	0,059	0,026	0,00413
	B-V2	0,00051	0,131	0,024	0,190	0,00266
	B-V1-Ti1	0,00384	0,088	0,003	0,161	0,00037
	B-V2-Ti1	0,00300	0,166	0,000	0,202	0,00040
	B-V2-Nb	0,00077	0,141	0,068	0,189	0,00047
	B-V2-Ti2-Nb	0,00401	0,154	0,429	0,416	0,00022
	B-V3-Ti1-Nb-Al	0,00100	0,223	0,000	0,340	0,00043
	B2-V2-Ti1	0,00622	0,168	0,029	0,192	0,00025
1070	B-Al	0,00378		0,002	0,042	0,00900
	B-V1	0,00141	0,081	0,042	0,005	0,00654
	B-V2	0,00125	0,158	0,012	0,095	0,00711
	B-V1-Ti1	0,00400	0,090	0,000	0,146	0,00078
	B-V2-Ti1	0,00300	0,174	0,000	0,166	0,00086
	B-V2-Nb	0,00179	0,166	0,052	0,093	0,00150
	B-V2-Ti2-Nb	0,00401	0,180	0,314	0,328	0,00038
	B-V3-Ti1-Nb-Al	0,00100	0,254	0,000	0,212	0,00112
	B2-V2-Ti1	0,00801	0,173	0,000	0,166	0,00101

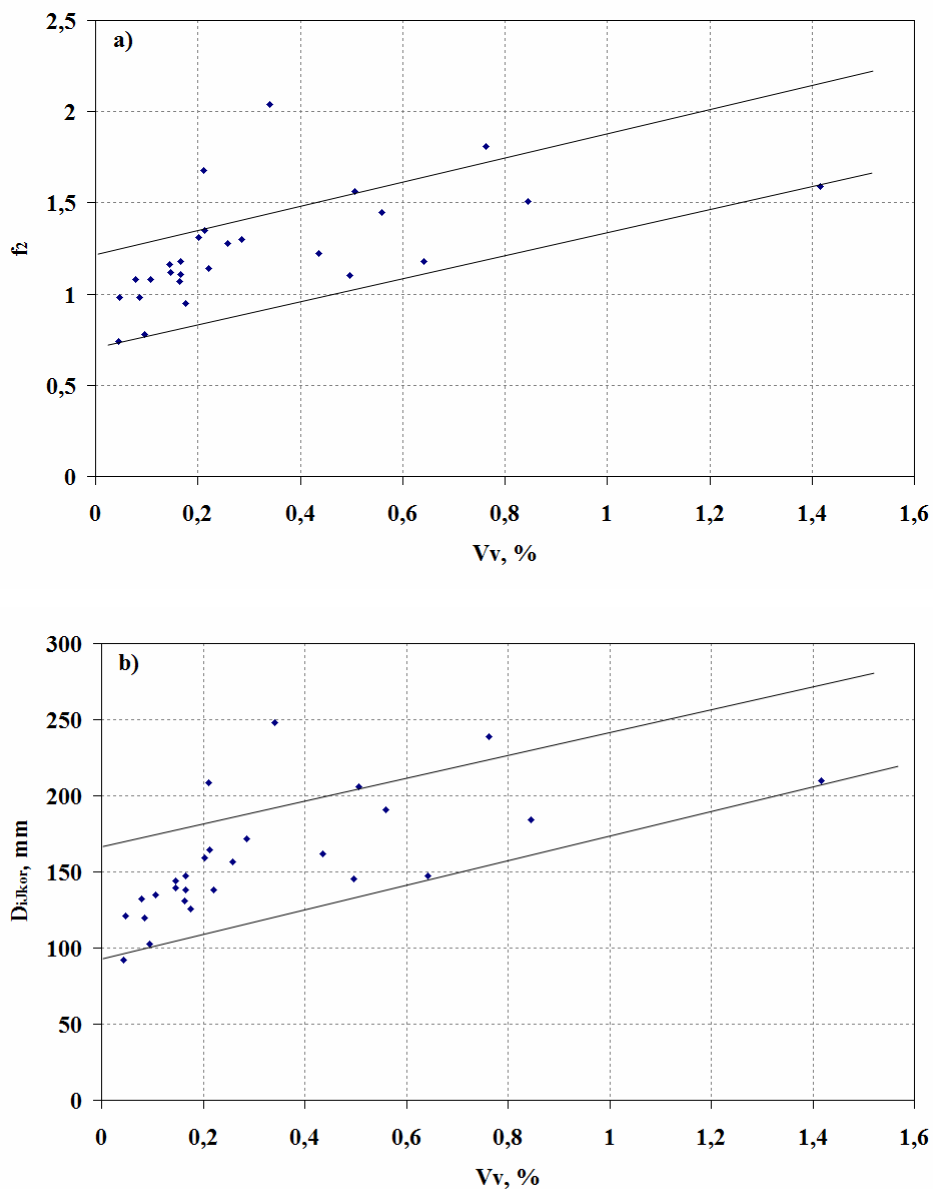
Wpływ obliczonych zawartości boru, [B], wanadu, [V], i azotu, [N], rozpuszczonych w austenicie oraz sumy ułamków objętościowych nierozpuszczonych wydzielań azotku BN i węglikoazotku M(C,N) na parametry hartowności przedstawiony jest na rys. 67 ÷ 69. Na rys. 70 i 71 przedstawiono wpływ obliczonej zawartości rozpuszczonego w austenicie wanadu na hartowność.



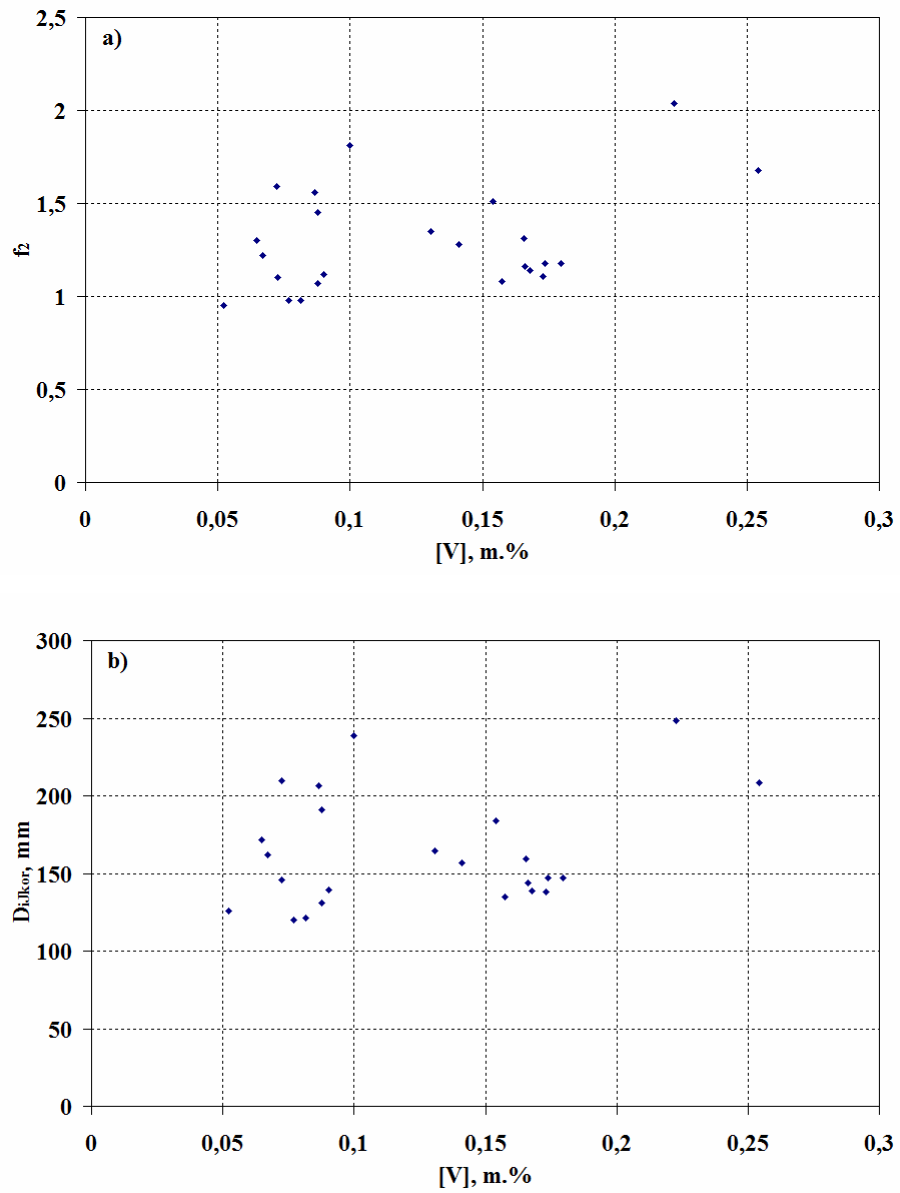
Rys. 67. Wpływ obliczonej zawartości boru rozpuszczonego w austenicie na hartowność stali, a) zależność  $f_2 = f([B])$ , b) zależność  $D_{iJkor} = f([B])$



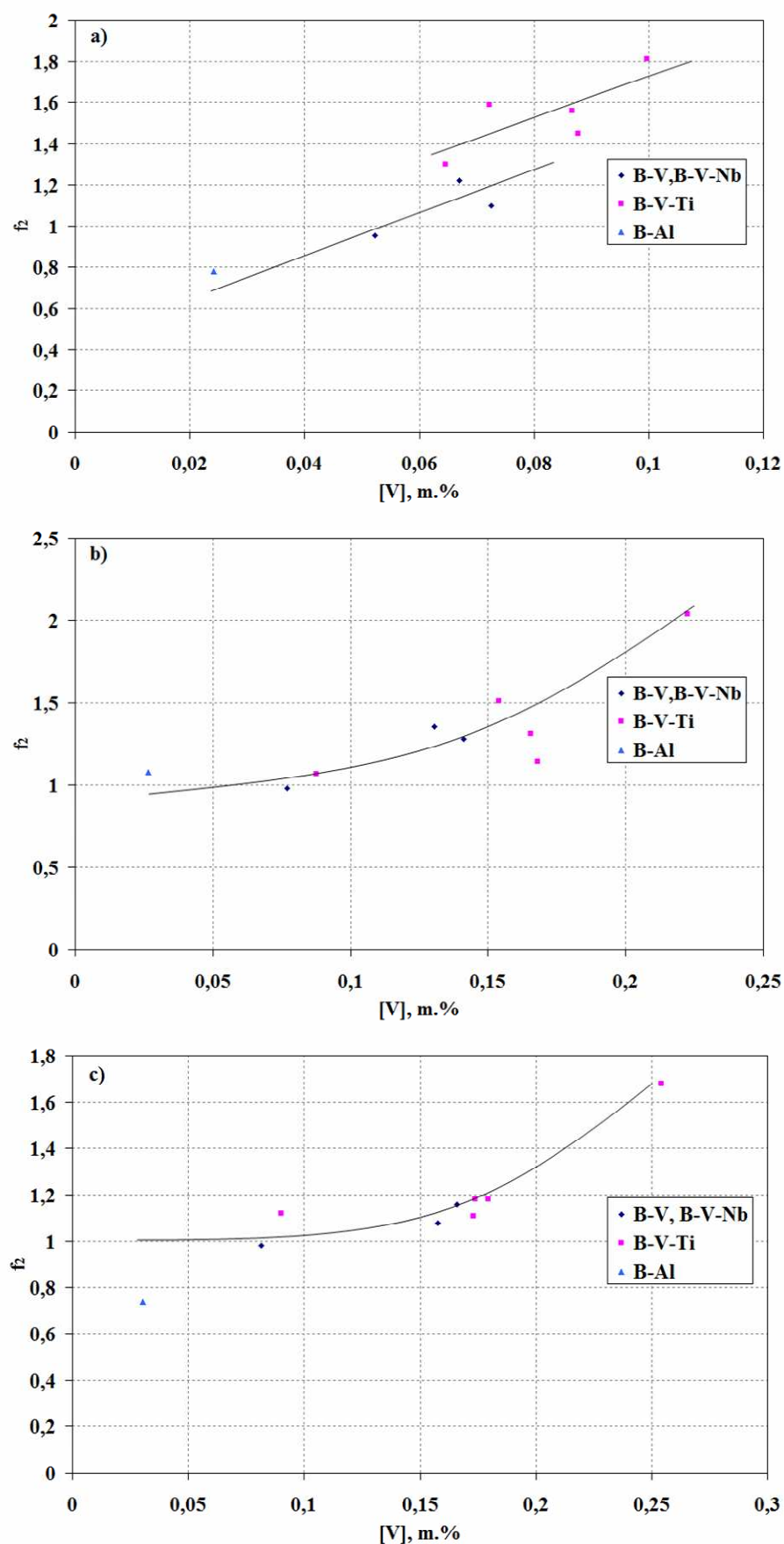
Rys. 68. Wpływ obliczonej zawartości rozpuszczonego azotu na hartowność stali, a) zależność  $f_2 = f([N])$ , b) zależność  $D_{i,akor} = f([N])$



Rys. 69. Wpływ całkowitej zawartości nierozpuszczonych wydzieli ( $BN$ ,  $M(C,N)$ ),  $AlN$ ) na hartowność stali, a) zależność  $f_2 = f(V_v)$ , b) zależność  $D_{i, kor} = f(V_v)$



Rys. 70. Wpływ obliczonej zawartości wanadu rozpuszczonego w austenicie na hartowność stali, a) zależność  $f_2 = f([V])$ , b) zależność  $D_{i,kor} = f([V])$



Rys. 71. Wpływ obliczonej zawartości wanadu rozpuszczonego w austenicie,  $[V]$  na współczynnik hartowności,  $f_2$ , przy temperaturach hartowania: a) 870 °C, b) 970 °C, c) 1070 °C

Prezentowane na rys 67 ÷ 69 zależności charakteryzują się pewnym rozrzutem wartości parametru hartowności przy tych samych wartościach zmiennej niezależnej wynikających ze złożonego wpływu poszczególnych czynników na hartowność stali.

Na rys. 67, przedstawiającym wpływ boru rozpuszczonego [B] na parametry hartowności można zauważyć wzrost hartowności stali ze wzrostem zawartości [B] do około 0,002 % a następnie powolny spadek hartowności ze zwiększaniem się ilości [B]. Powyżej pasma znajdują się parametry hartowności wytopu B-V3-Ti1-Nb-Al, w którym podwyższona zawartość wanadu odgrywa decydujący wpływ na hartowność stali. Poniżej pasma leży jeden z wyników parametrów hartowności wytopu B-Al. Wpływ zawartości rozpuszczonego azotu [N] na hartowność stali prezentowany jest na rys. 68. Podobnie jak w przypadku [B], wyniki parametrów hartowności leżą w dość szerokim paśmie na podstawie którego zauważyć można, że ze wzrostem [N] hartowność stali maleje.

Wpływ sumarycznej zawartości wydzielen BN i M(C,N) na hartowność badanej stali przedstawiony jest na rysunku 69. Jak widać, ze wzrostem zawartości wydzielen hartowność stali wzrasta. Jest to tendencja odwrotna do znanego wpływu zawartości wtrąceń niemetalicznych na hartowność stali. Jak wiadomo, wzrost zawartości wtrąceń niemetalicznych powoduje spadek hartowności stali.

Wpływ obliczonej zawartości rozpuszczonego w austenicie wanadu, [V] na hartowność stali przedstawia rys. 70. Zestawienie wyników uzyskanych dla wszystkich temperatur hartowania nie ujawnia żadnej tendencji wpływu [V]. Dopiero podział wyników na poszczególne temperatury hartowania (rys. 71) pozwala zaobserwować ilościowy wpływ [V] na hartowność stali, mierzonej współczynnikiem  $f_2$ .

Przy temperaturze hartowania 870 °C zauważyć można, że wpływ rozpuszczonego wanadu na hartowność stali zależy od zawartości Ti. Dodatek Ti wyraźnie zwiększa wpływ wanadu na współczynnik  $f_2$ . Przy wyższych temperaturach hartowania wyraźny wpływ wanadu jako pierwiastka podnoszącego hartowność stali zanika (rys. 71b,c). Zauważyć natomiast można wzrost wartości współczynnika  $f_2$  ze wzrostem [V]. Dodatni wpływ Ti na wartość  $f_2$  jako funkcji zawartości [V] przy temperaturze 870°C może wynikać z faktu, że dodatek Ti wiąże azot i skutecznie chroni B przed związaniem. Współczynnik hartowności  $f_2$  ujmuje wpływ wszystkich rozpuszczonych mikrododatków i boru na hartowność. Przy temperaturze 870 °C wyższa efektywność wanadu w stali z dodatkiem Ti ma prawdopodobnie związek z większą zawartością rozpuszczonego w austenicie boru, który segregując na granicach ziarn austenitu podnosi hartowność. Przy wyższych temperaturach austenitowania efekt boru zanika ze względu na rozpraszanie termiczne segregacji boru.

#### **4.7.1. PODSUMOWANIE:**

1. Najwyższą hartowność uzyskał wytop zawierający 0,003 %B, 0,18 %V i 0,04 %Ti (B-V2-Ti1)
2. Przy temperaturze 870 °C najniższą hartowność, ocenianą położeniem krzywej hartowności w stosunku do wytopu bazowego wykazywały wytopy nie zawierające Ti
3. Hartowność badanych stali ulegała zmianie ze wzrostem temperatury hartowania. Wzrost temperatury hartowania (970 i 1070 °C) powodował przesunięcie w lewo krzywych hartowności wszystkich wytopów w stosunku do wytopu bazowego
4. Spadkowi efektywności boru i mikrodotyków jako intensyfikatorów hartowności, mierzonej współczynnikiem  $f_2$  zazwyczaj towarzyszył wzrost wielkości ziarna austenitu
5. Na hartowność przy 870 °C wpływały rozpuszczone w austenicie bor i wanad
6. Wzrost temperatury austenitowania powyżej 870 °C powodował spadek efektywności boru, prawdopodobnie związany z rozproszeniem termicznym boru segregującego na granicach ziarn austenitu
7. W wyższych temperaturach efektywnie zwiększał hartowność wanad rozpuszczony w austenicie
8. Wzrost zawartości azotu rozpuszczonego w austenicie obniżał hartowność stali
9. Wzrost zawartości nierozpuszczonych wydzielań (BN+M(C,N)) powodował wzrost hartowności stali związany prawdopodobnie z hamowaniem ruchu granic ziarn przez cząstki wydzielań, co sprzyjało segregacji boru do granic ziarn
10. Warunkiem uzyskania wysokiej hartowności badanej stali jest dodatek 0,003 %B, 0,2 %V i 0,04 %Ti

#### 4.8. Badania dylatometryczne

Ocenę wpływu B i mikrodotyków na kinetykę przemian fazowych przechłodzonego austenitu przeprowadzono na podstawie wykresów CTP<sub>C</sub> dla czterech wytopów: Baza, B-V1, B-V2-Ti1 i B2-V2-Ti1. Próbki użyte do badań po wyżarzaniu zupełnym miały następujące twardości: 92,7, 86,9, 89,3 oraz 90,5 HRB dla wytopów Baza, B-V1, B-V2-Ti1 i B2-V2-Ti1. Struktury próbek były zbliżone do stanu równowagi termodynamicznej i składały się z mieszaniny ferrytu i perlitu. Określone przy nagrzewaniu temperatury krytyczne poszczególnych materiałów zamieszczone są w tabeli 17.

Tabela 17. Temperatury krytyczne przy nagrzewaniu

oznaczenie	A <sub>C1p</sub>	A <sub>C1k</sub>	A <sub>C3</sub>
<b>Baza</b>	750	775	800
<b>B-V1</b>	750	775	815
<b>B-V2-Ti1</b>	760	790	825
<b>B2-V2-Ti1</b>	775	795	825

Opracowane wykresy CTP<sub>C</sub> poszczególnych wytopów przedstawione są na rys. 72, 74, 76 i 78. Mikrostruktury próbek odpowiadające stosowanym szybkościom chłodzenia w dylatometrze przedstawione są na rys. 73, 75, 77 i 79. Na podstawie wykresów określono wartości temperatury i czasów najmniejszej trwałości przechłodzonego austenitu w zakresie występowania przemian: austenit-ferryt, austenit-perlit i austenit-bainit i oznaczono je symbolami:  $t_F$ ,  $t_P$ ,  $t_B$  i  $\tau_F$ ,  $\tau_P$ ,  $\tau_B$ . Zestawienie tych parametrów oraz wartości temperatur  $B_S$  i  $M_S$  zamieszczone jest w tabeli 18.

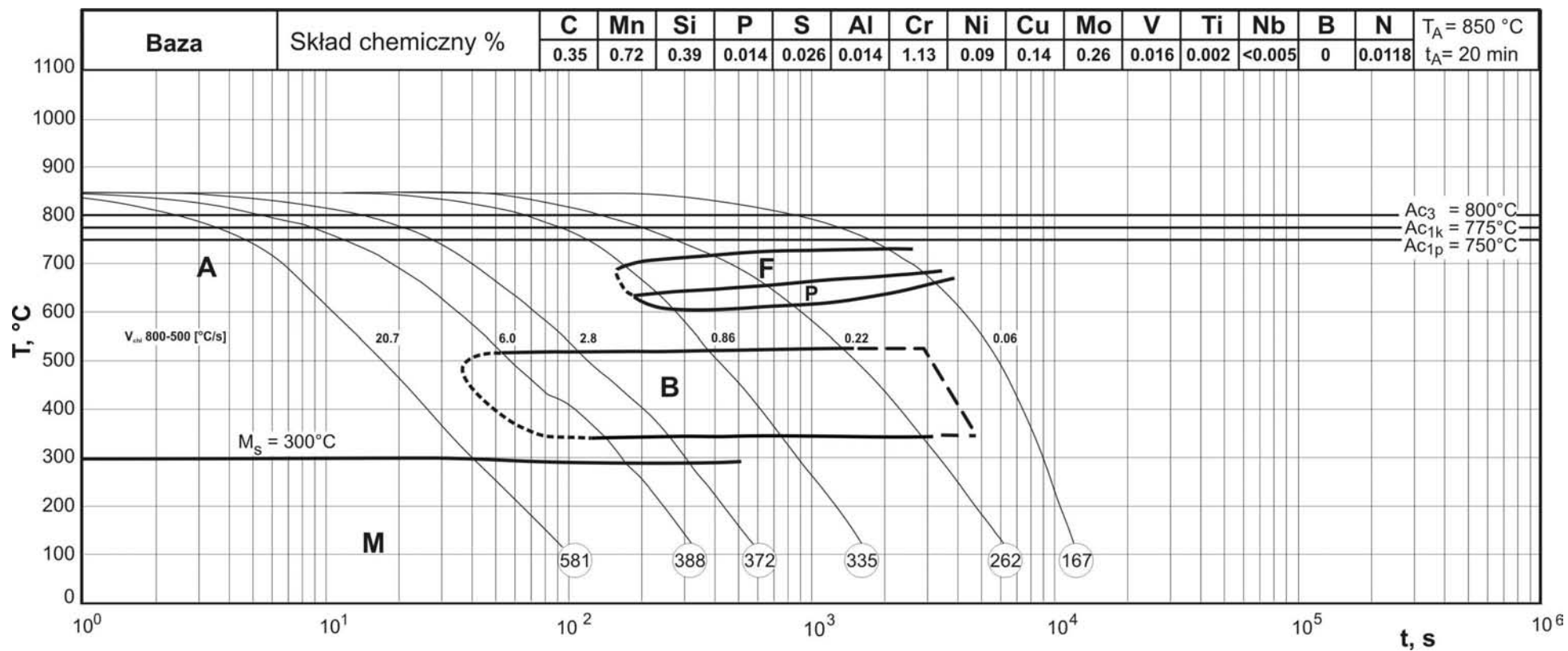
Tabela 18. Parametry charakterystyczne przemian fazowych

parametr	wytop			
	Baza	B-V1	B-V2-Ti1	B2-V2-Ti1
$t_F$ [°C]	690	650	680	680
$\tau_F$ [s]	160	130	540	500
$t_P$ [°C]	640	620	610	620
$\tau_P$ [s]	180	150	800	640
$t_B$ [°C]	480	480	350	360
$\tau_B$ [s]	36	20	58	62
$B_S$	525	567	546	557
$M_S$	300	285	290	310

Jak widać z wykresów  $CTP_C$  przemiany dyfuzyjne są oddzielone od przemiany bainitycznej zakresem trwałości austenitu, co jest charakterystyczną cechą wykresów CTP stali zawierających pierwiastki węglilotwórcze. Ponadto przemiany dyfuzyjne są znacznie przesunięte w prawo, co odsłania zakres przemiany bainitycznej, podobnie jak w stalach bainitycznych. Zauważyć można również znaczne przesunięcie w lewo linii początku przemiany bainitycznej w wytopie B-V1, co utrudniało dokładniejsze wyznaczenie linii początku przemiany bainitycznej tego wytopu w temperaturze poniżej 480 °C. Jak wynika z danych zamieszczonych w tabeli 18 w wytopach B-V1 i B-V2-Ti1 bor i mikrodotatki spowodowały obniżenie temperatury  $M_S$  natomiast w wytopie z najwyższą zawartością B (B2-V2-Ti1) wystąpił efekt odwrotny. Stosowane mikrodotatki i bor spowodowały podniesienie temperatury początku przemiany bainitycznej  $B_S$ , w stosunku do wytopu bazowego.

Oceniając hartowność stali na podstawie czasu  $\tau_F$  można również stwierdzić, że najmniejszą hartowność wykazuje wytop B-V1 i jest ona niższa od hartowności wytopu bazowego.

Najwyższą hartowność wykazywał wytop B-V2-Ti1, a wartość czasu  $\tau_F$  jest ponad 3 razy większa w porównaniu z bazowym.



Rys. 72. Wykres  $CTP_C$  wykonany metodą dylatometryczną dla wytoku bazowego

(Martenzyt)

581,33 HV10 V=20,7 [°C/s]



(Bainit + Ferryt+ Perlit)

335,00 HV10 V=0,86 [°C/s]



(Bainit + Martenzyt)

388,33 HV10 V=6 [°C/s]



(Ferryt + Perlit + Bainit)

262,00 HV10 V=0,22 [°C/s]



(Bainit+ Martenzyt )

372,00 HV10 V=2,8 [°C/s]

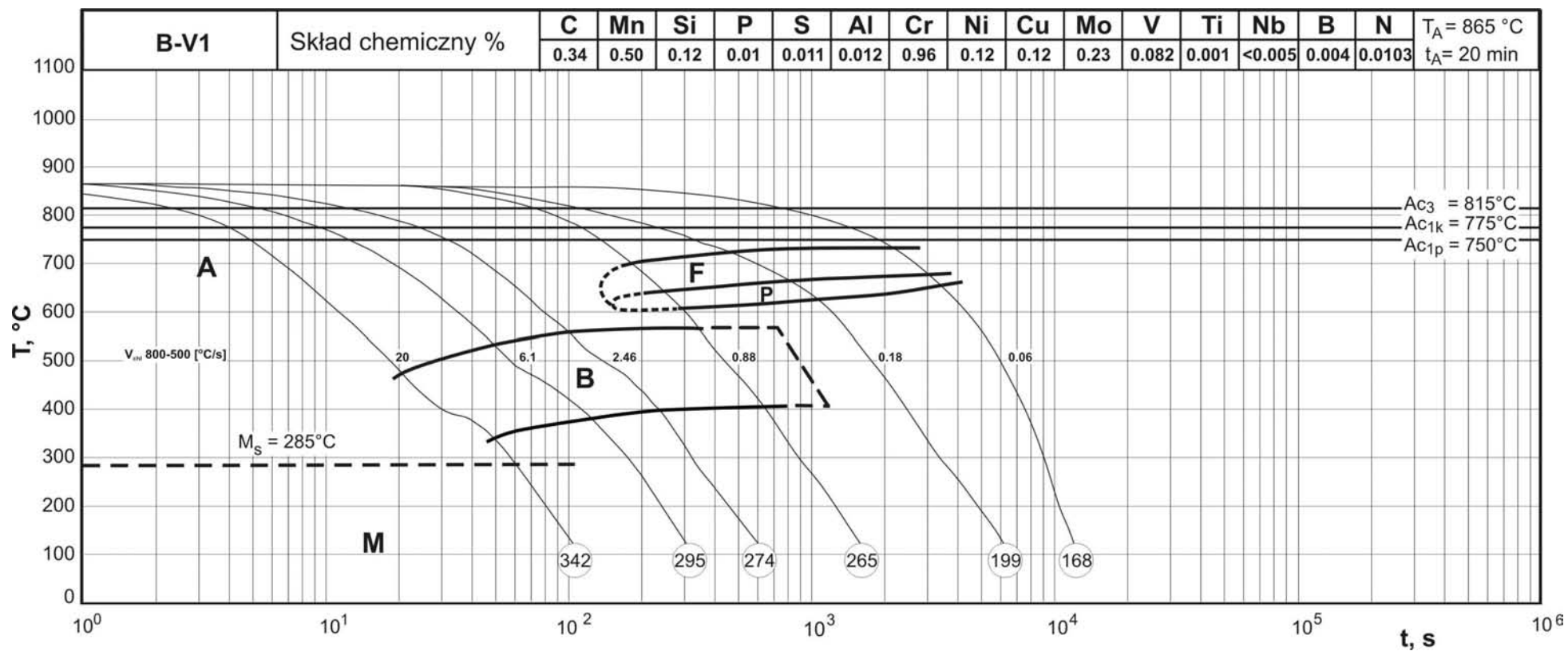


(Ferryt + Perlit)

187,67 HV10 V=0,06 [°C/s]



Rys. 73. Mikrostruktury próbek dylatometrycznych dla wytopu bazowego po chłodzeniu z różnymi szybkościami



Rys. 74. Wykres  $CTP_C$  wykonany metodą dylatometryczną dla wytupu B-V1

(Bainit + Martenzyt )

342,00 HV10 V=20,0 [°C/s]



(Ferryt + Perlit + Bainit)

265,33 HV10 V=0,88 [°C/s]



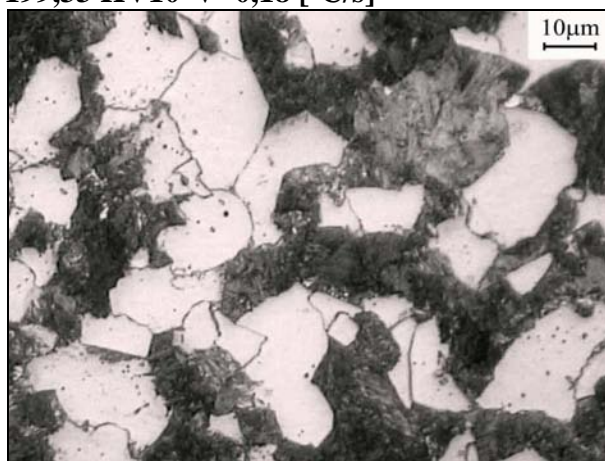
(Bainit)

295,00 HV10 V=6,1 [°C/s]



(Ferryt + Perlit)

199,33 HV10 V=0,18 [°C/s]



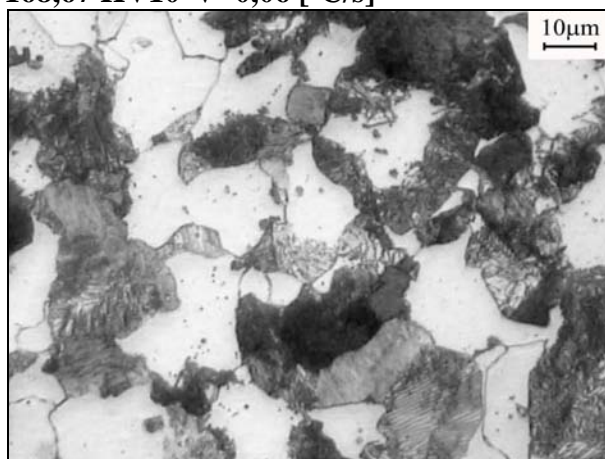
(Bainit)

274,33 HV10 V=2,46 [°C/s]

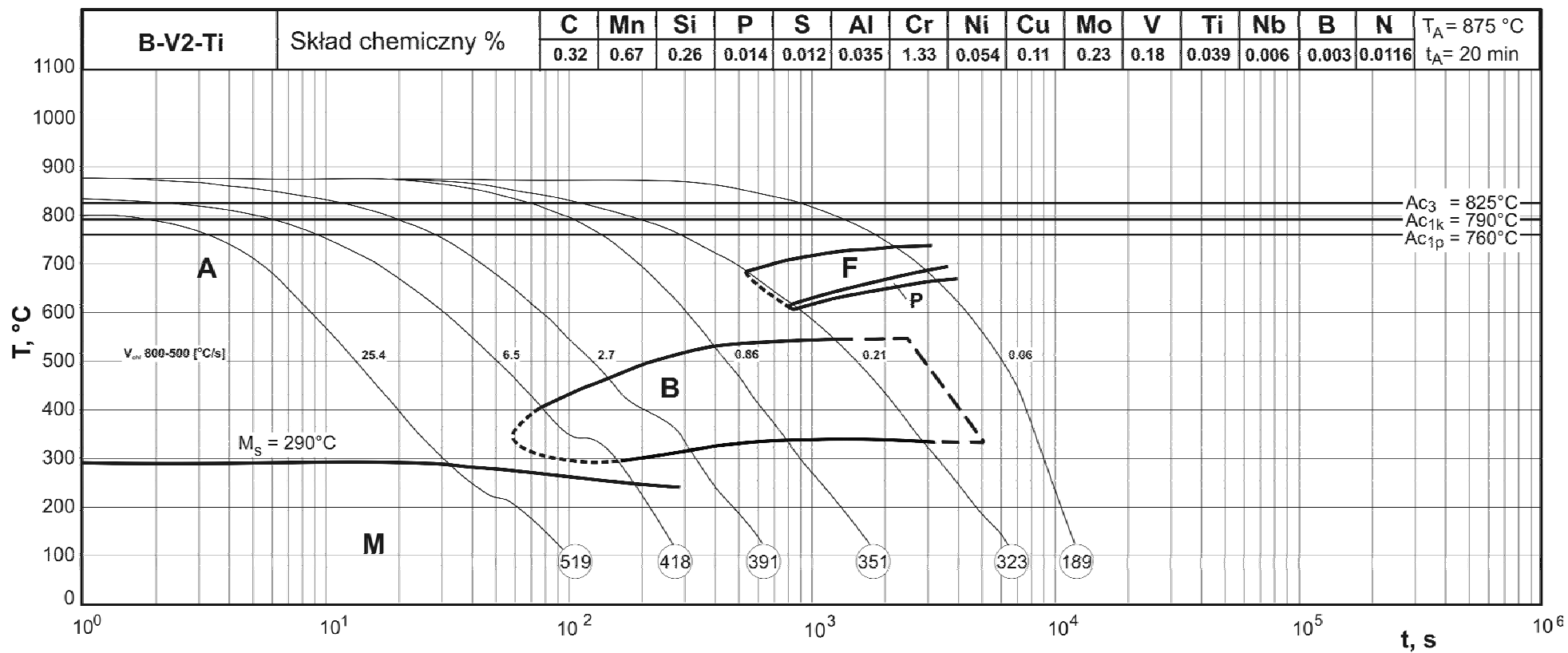


(Ferryt + Perlit)

168,67 HV10 V=0,06 [°C/s]



Rys. 75. Mikrostruktury próbek dylatometrycznych dla wytopu B-VI po chłodzeniu z różnymi szybkościami



Rys. 76. Wykres  $CTP_C$  wykonany metodą dylatometryczną dla wtopu B-V2-Ti1

(Martenzyt)

519,33 HV10 V=25,4 [°C/s]



(Bainit + Martenzyt)

351,00 HV10 V=0,86 [°C/s]



(Martenzyt + Bainit)

418,33 HV10 V=6,5 [°C/s]



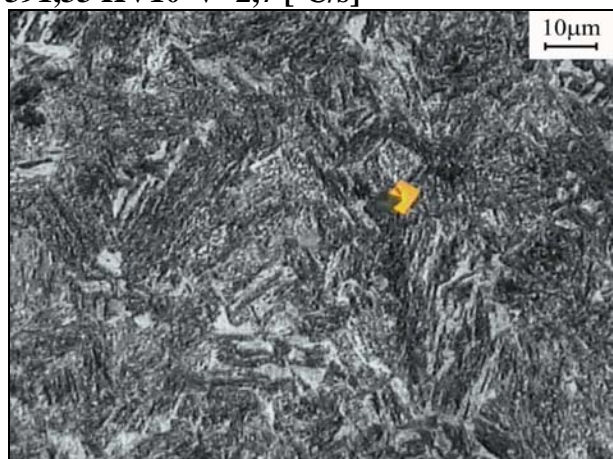
(Bainit + Ferryt + Perlit)

323,00 HV10 V=0,21 [°C/s]



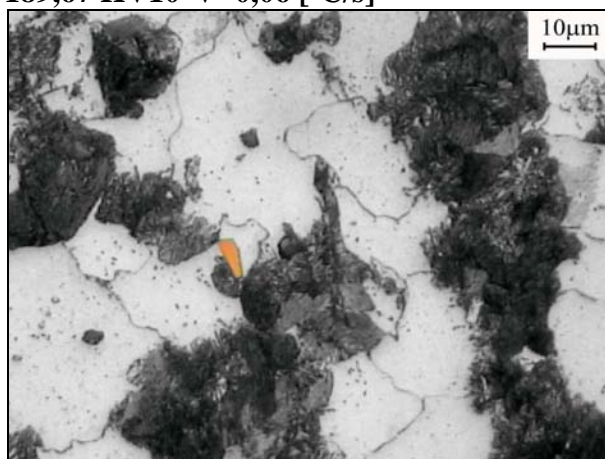
(Martenzyt + Bainit)

391,33 HV10 V=2,7 [°C/s]

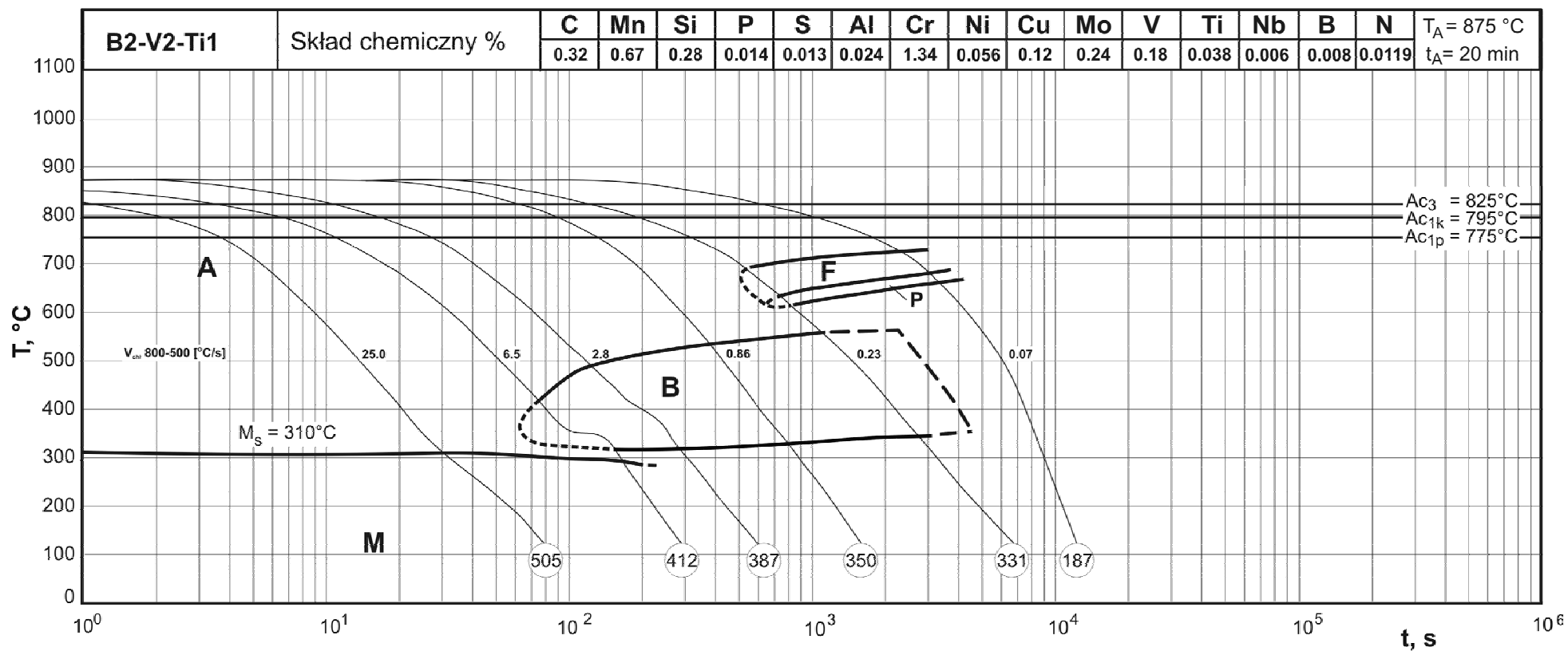


(Ferryt + Perlit)

189,67 HV10 V=0,06 [°C/s]



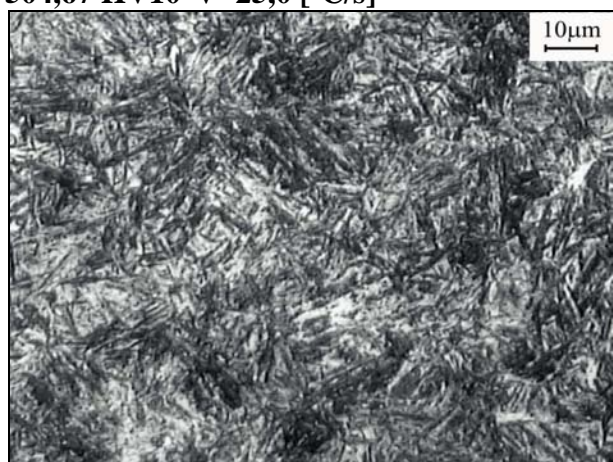
Rys. 77. Mikrostruktury próbek dylatometrycznych dla wytopu B-V2-Ti1 po chłodzeniu z różnymi szybkościami



Rys. 78. Wykres CTP<sub>C</sub> wykonany metodą dylatometryczną dla wtopu B2-V2-Ti1

(Martenzyt)

504,67 HV10 V=25,0 [°C/s]



(Bainit + Perlit)

350,00 HV10 V=0,86 [°C/s]



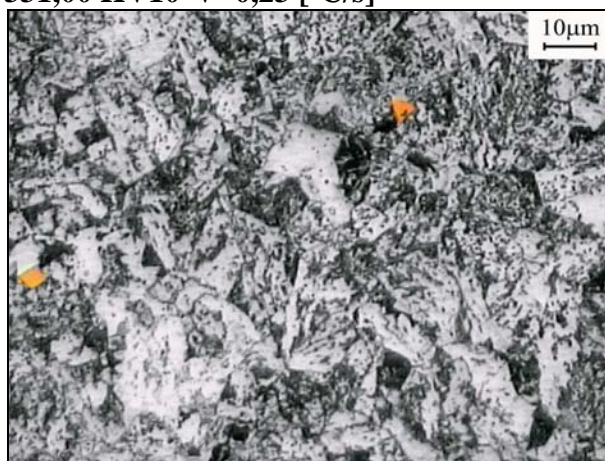
(Martenzyt + Bainit)

411,67 HV10 V=6,5 [°C/s]



(Bainit + Perlit + Ferryt)

331,00 HV10 V=0,23 [°C/s]



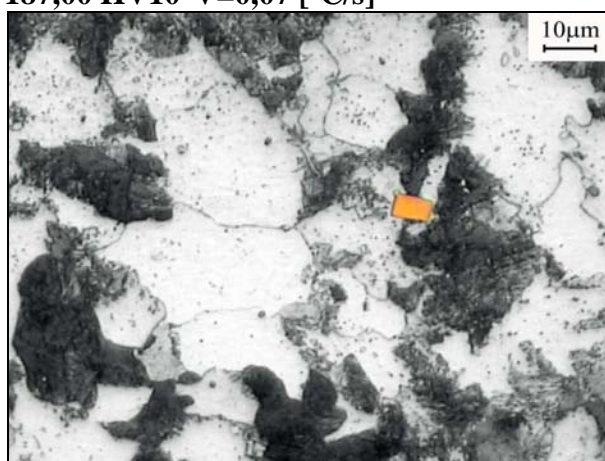
(Martenzyt + Bainit)

387,00 HV10 V=2,8 [°C/s]



(Ferryt + Perlit)

187,00 HV10 V=0,07 [°C/s]



Rys. 79. Mikrostruktury próbek dylatometrycznych dla wytopu B2-V2-Ti1 po chłodzeniu z różnymi szybkościami

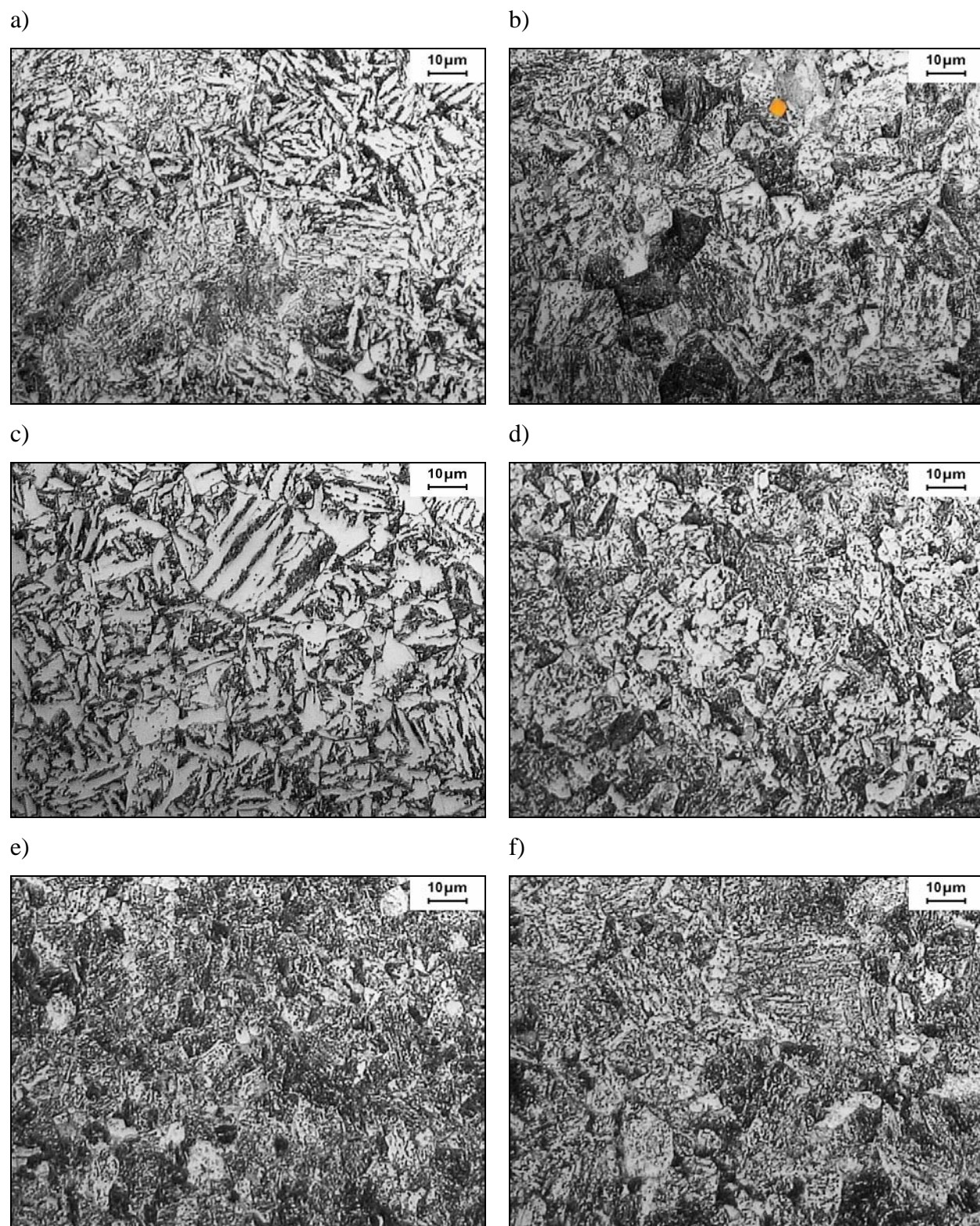
## **4.9. Badanie wpływu B i mikrodotyków na własności mechaniczne**

### **4.9.1. Próba rozciągania**

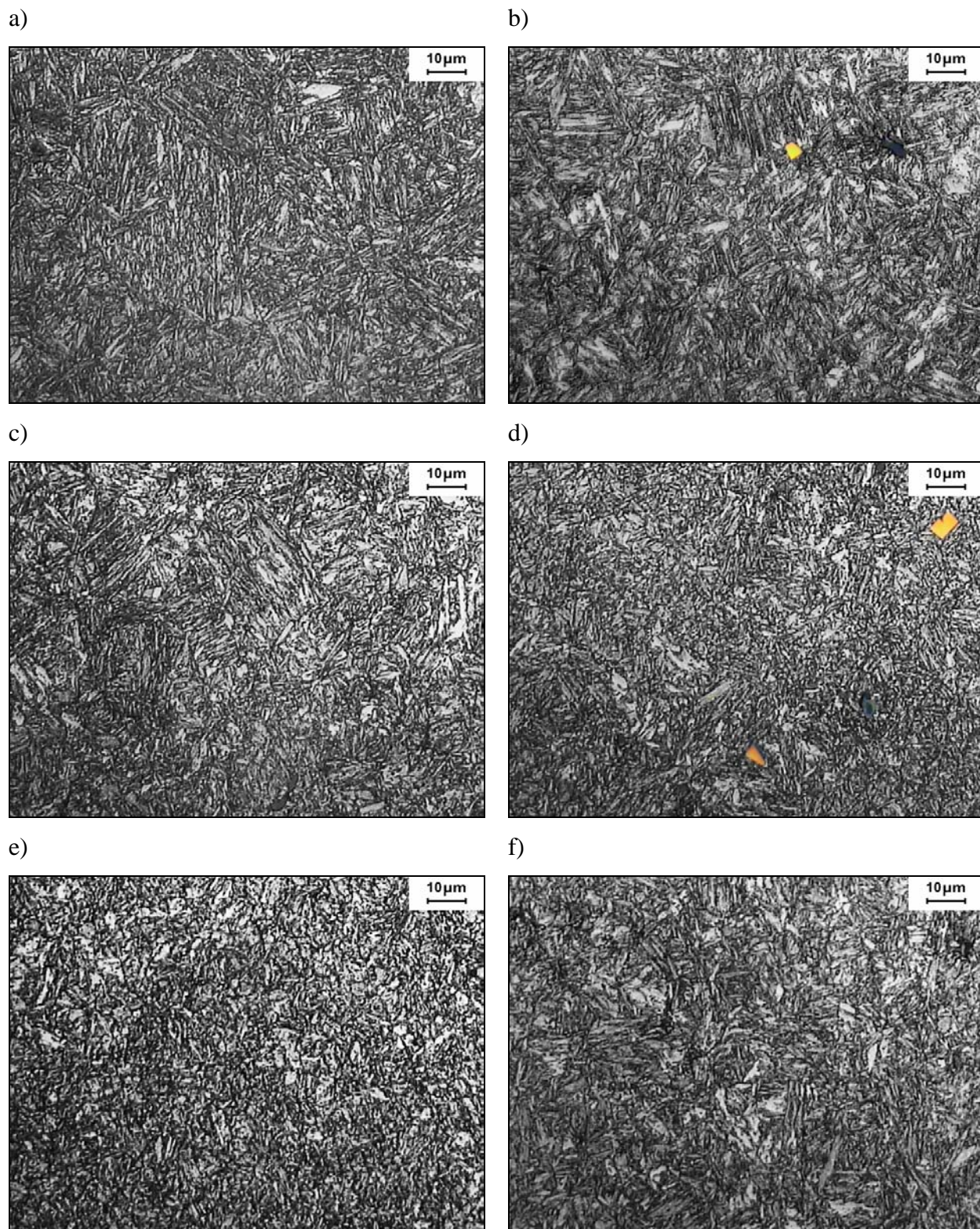
#### **4.9.1.1 Mikrostruktura i twardość**

Przykłady mikrostruktur próbek wykorzystanych do wyznaczenia własności mechanicznych przy pomocy próby rozciągania po dwu wariantach obróbki cieplnej przedstawione są na rys. 80 i 81. Po normalizowaniu mikrostrukturę próbek stanowi mieszanina bainitu, perlitu i ferrytu. Można zauważyć, że struktura wytopu B-V1 jest bardziej gruboziarnista w porównaniu ze strukturą pozostałych wytopów. Po ulepszeniu cieplnym mikrostrukturę próbek stanowił martenzyt odpuszczony (rys. 81). Na obrazie mikrostruktury wytopów zawierających Ti widoczne są sporadycznie występujące cząstki o regularnym geometrycznym kształcie zbliżonym do kwadratu mające kolor pomarańczowy.

Twardości próbek w stanie normalizowanym mieściły się w przedziale od 25 HRC do 39,75 HRC. Najniższą twardość w stanie normalizowanym wykazywał wytop B-V1-Ti1, najwyższą zaś – wytop B-V2-Ti1. Ulepszenie cieplne spowodowało wzrost twardości próbek z wyjątkiem wytopu B-V2-Ti1, którego twardość nie uległa zmianie w stosunku do stanu normalizowanego. Po ulepszeniu cieplnym twardości badanych materiałów mieściły się w przedziale 36,38 do 39,75 HRC. Podobnie jak w stanie normalizowanym najwyższą twardość wykazywał wytop B-V2-Ti1. Najniższą twardość posiadał wytop bazowy. Wyniki pomiarów twardości zamieszczone są w tabeli 19.



Rys. 80. Przykłady mikrostruktur próbek po normalizowaniu, wycięty: a) Baza, b) B-V1-Ti1, c) B-V1, d) B-V2-Ti2-Nb, e) B-V2-Ti1, f) B2-V2-Ti1



Rys. 81. Przykłady mikrostruktur próbek po ulepszeniu cieplnym, wycięty: a) Baza, b) B-V1-Ti1, c) B-V1, d) B-V2-Ti2-Nb, e) B-V2-Ti1, f) B2-V2-Ti1

#### **4.9.2. Własności wytrzymałościowe i plastyczne**

Krzywe rozciągania badanych wytopów przedstawione są na rys. 82 i 83. Kształt krzywych rozciągania próbek po normalizowaniu jest typowy dla materiałów umocnionych (rys. 82) bez wyraźnej granicy plastyczności. Po normalizowaniu występuje znaczna różnica własności wytrzymałościowych badanych wytopów. Różnica maksymalnych naprężeń, odpowiadających wytrzymałości na rozciąganie,  $R_m$  przekracza 300 MPa. Ulepszanie cieplne badanych materiałów spowodowało zmianę kształtu krzywych rozciągania (rys. 83) oraz zmniejszyło różnice wartości maksymalnych naprężeń poszczególnych wytopów. Na krzywych rozciągania pojawiły się płaskie odcinki, w zakresie których odkształcenie następuje przy stałej wartości naprężenia. Można je interpretować jako wyraźną granicę plastyczności, chociaż kształt krzywych rozciągania różni się od typowych krzywych z wyraźną granicą plastyczności, na których znaczne wydłużenie występuje przy oscylacji wartości naprężeń między maksimum i minimum. Rozstęp wartości naprężeń maksymalnych na krzywych rozciągania próbek ulepszonych cieplnie nie przekracza 100 MPa.

Wartości parametrów wytrzymałościowych i plastycznych określone na podstawie próby rozciągania badanych wytopów po obróbce cieplnej zamieszczone są w tabeli 19. Dla próbek ulepszanych cieplnie podano dwie wartości granicy plastyczności,  $R_e$ . Jedna z nich odpowiadała wartości trwałego odkształcenia równego 0,2 % druga zaś wartości naprężenia na płaskim odcinku krzywej rozciągania. Jak wynika z danych zamieszczonych w tab. 19 rodzaj obróbki cieplnej wpływał zarówno na własności wytrzymałościowe (przede wszystkim na granicę plastyczności  $R_e$ ) jak również na własności plastyczne –  $A_5$ ,  $Z$ . Ulepszanie cieplne wywołało małe zmiany własności plastycznych wytopu bazowego, dla którego wartość  $Z$  jest zbliżona dla stanu po normalizowaniu i ulepszaniu cieplnym.

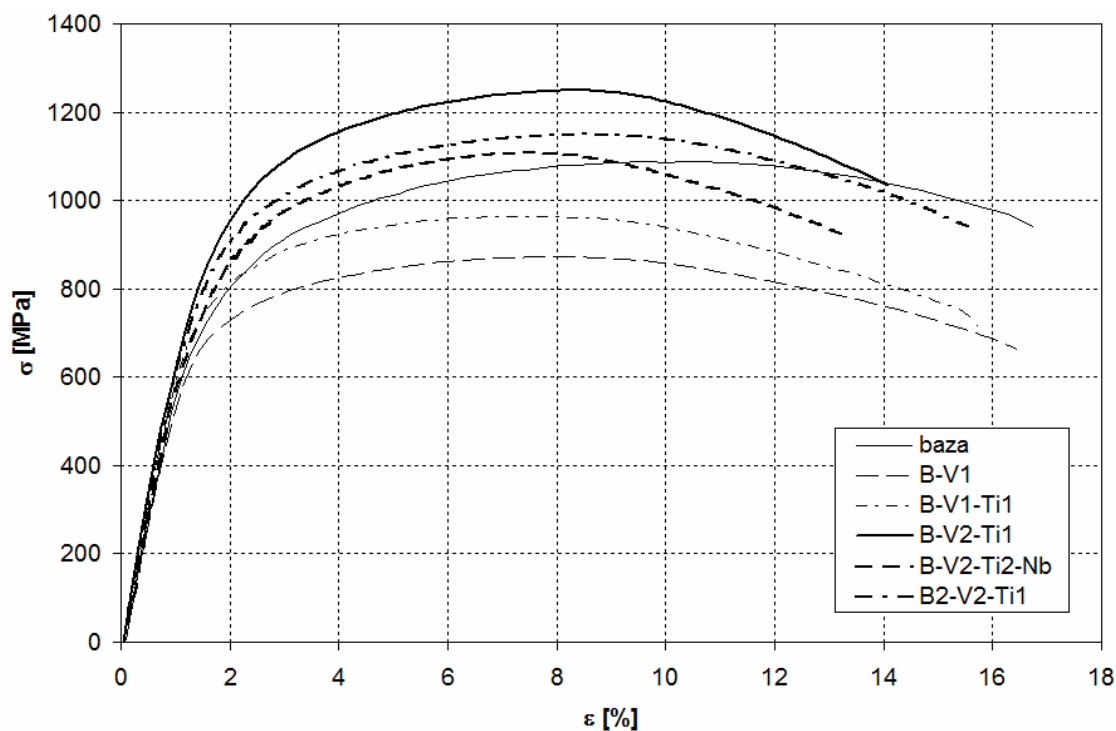
Wzrost wartości  $A_5$  i  $Z$  w stosunku do stanu normalizowanego wystąpił w wytopach B-V1, B-V2-Ti1, B2-V2-Ti1. Natomiast w pozostałych wytopach ulepszanie cieplne spowodowało wzrost przewężenia,  $Z$ , przy pewnym obniżeniu wartości  $A_5$ .

Tabela 19. Wyniki badania własności mechanicznych

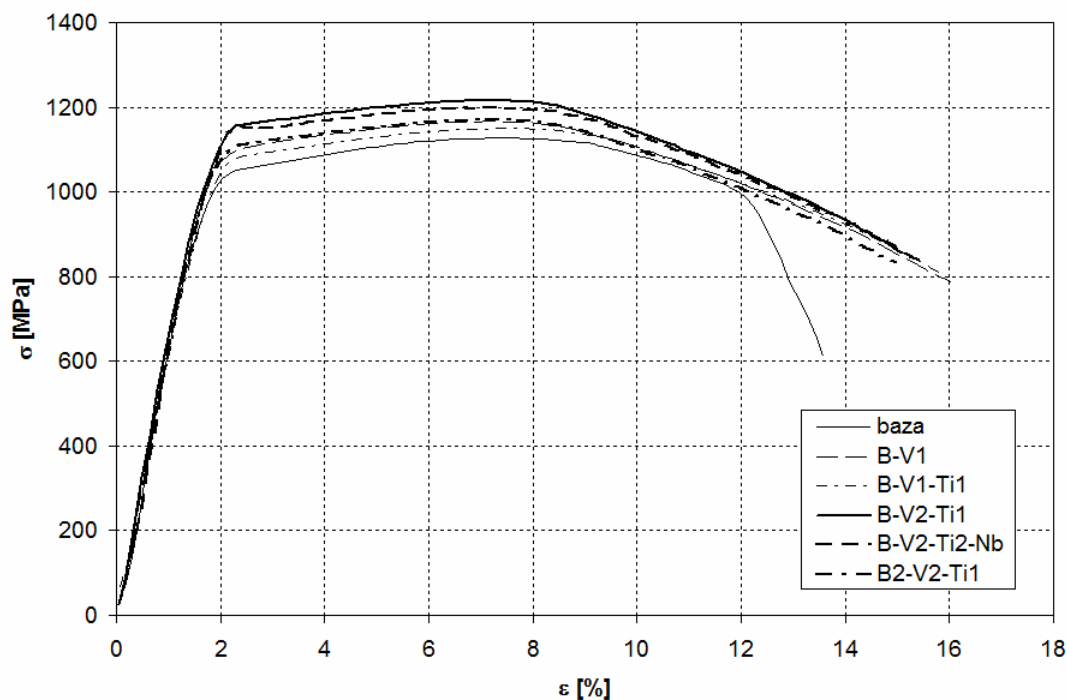
wytop	Obróbka cieplna	$R_{e(0,2)}$ [MPa]	$R_m$ [MPa]	$A_5$ [%]	Z [%]	HRC
Baza	Normalizowanie	669	1105,17	12,8	39,16	33,25
B-V1		640	886,17	12,8	51	25,25
B-V1-Ti1		712	977,85	12,4	48,16	25
B-V2-Ti1		749	1263,05	10,8	42,24	39,75
B-V2-Ti2-Nb		703	1125,54	13,6	39,16	33,5
B2-V2-Ti1		755	1161,19	11,2	42,24	36,13
Baza	Ulepszenie Ciepłne	960, 1056*	1140,82	9,6	39,16	36,38
B-V1		978, 1098*	1181,57	15,2	59,04	37,75
B-V1-Ti1		1014, 1085*	1161,19	11,6	53,76	37,88
B-V2-Ti1		1058, 1160*	1230,97	11,6	56,44	39,75
B-V2-Ti2-Nb		1040, 1152*	1212,12	11,2	53,76	37
B2-V2-Ti1		1052, 1115*	1183,09	12,4	56,44	39

\* - wartość odczytana z wykresu jako wyraźna granica plastyczności

W stanie po normalizowaniu wartości  $R_{0,2}$  mieściły się w przedziale od 640 do 755 MPa,  $R_m$  od 886,17 do 1263,05 MPa,  $A_5$  od 10,8 do 13,6 %, Z od 39,16 do 51 %. Po ulepszeniu cieplnym wartości parametrów mieściły się w przedziałach  $R_{0,2}$  od 960 do 1058 MPa,  $R_m$  od 1140,8 do 1230,97 MPa,  $A_5$  od 9,6 do 15,2 %, Z od 39,16 do 59,04 %. Po normalizowaniu najwyższą wytrzymałość wykazuje wytop B-V2-Ti1, a najniższą B-V1. Po ulepszeniu cieplnym najwyższą wartość  $R_m$  wykazuje również wytop B-V2-Ti1, najniższą zaś - wytop bazowy.



Rys. 82. Zależność naprężenia od odkształcenia wytopów Baza, B-V1-Ti1, B-V1, B-V2-Ti2-Nb, B-V2-Ti1 i B2-V2-Ti1 po normalizowaniu



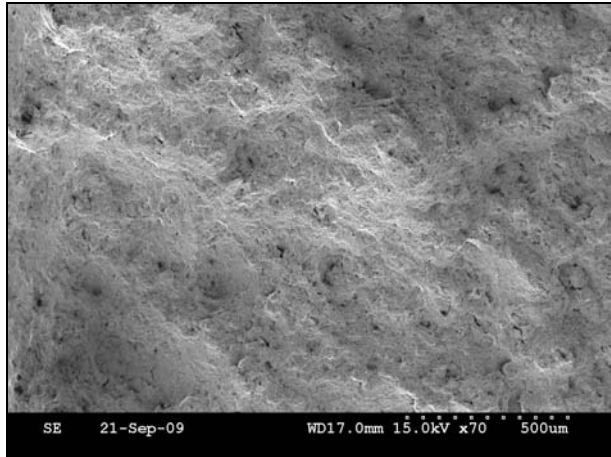
Rys. 83. Zależność naprężenia od odkształcenia wytopów Baza, B-V1-Ti1, B-V1, B-V2-Ti2-Nb, B-V2-Ti1 i B2-V2-Ti1 po ulepszaniu cieplnym

#### 4.9.3. Analiza fraktograficzna powierzchni przelomów

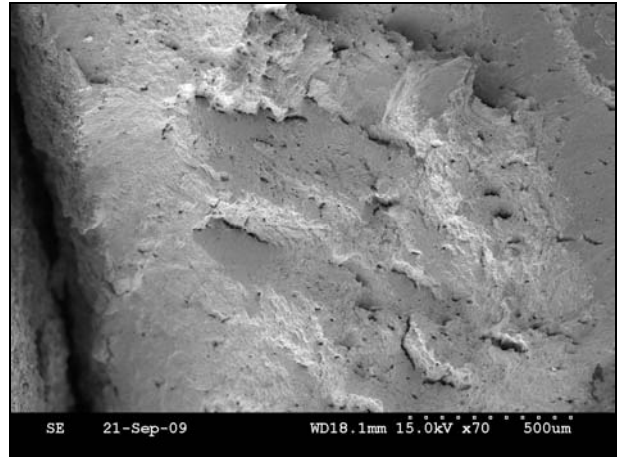
Na rys. 84÷89 zamieszczono przykłady typowych powierzchni przelomów badanych próbek poddanych próbie rozciągania, obserwowanych przy różnych powiększeniach. Na podstawie obserwacji można stwierdzić, że powierzchnie przelomów mają charakter plastyczny z typowymi dla tych przelomów „dołeczkami” powstającymi podczas próby rozciągania wokół wtrąceń niemetalicznych siarczków, tlenków, azotków oraz węglikoazotków. Przy mniejszym powiększeniu (500×) na powierzchniach przelomów można zauważyć występowanie „dołeczków” o większych wymiarach, w których znajdują się duże cząstki. Kształt cząstek, obserwowanych przy większym powiększeniu, jest zróżnicowany. Część występujących wydzieleni ma regularny kształt geometryczny zbliżony do sześciangu (rys. 85e, 88e). Analiza widma promieniowania rentgenowskiego wzbudzonego w obszarze wydzielenia wykazała, że w wydzieleniach tych występuje Ti. Są to prawdopodobnie wydzielenia węglikoazotku Ti(C,N). Większość występujących na powierzchniach przelomów wydzieleni miała kształt nieregularny (rys. 85e, 87c, 88e,f, 89c). Jak wykazała analiza rentgenowska tych wydzieleni, zawierają one takie pierwiastki jak Mn lub Al. Są to prawdopodobnie wydzielenia siarczku MnS oraz azotku AlN. Na powierzchniach przelomów występuje bardzo duża ilość „dołeczków” o małych wymiarach, które powstały podczas próby rozciągania wokół drobnodispersyjnych cząstek węglików i węglikoazotków. Mały wymiar takich cząstek uniemożliwiał analizę ich składu chemicznego przy pomocy stosowanego mikroanalizatora. Jak wspomniano,

powierzchnie przelomów miały charakter plastyczny o dużym rozwinięciu powierzchni. Sporadycznie spotykano na niektórych próbkach fragmenty powierzchni o charakterze kruchym. Przykład takiego obrazu w materiale B2-V2-Ti1 przedstawiony jest na rys. 89d.

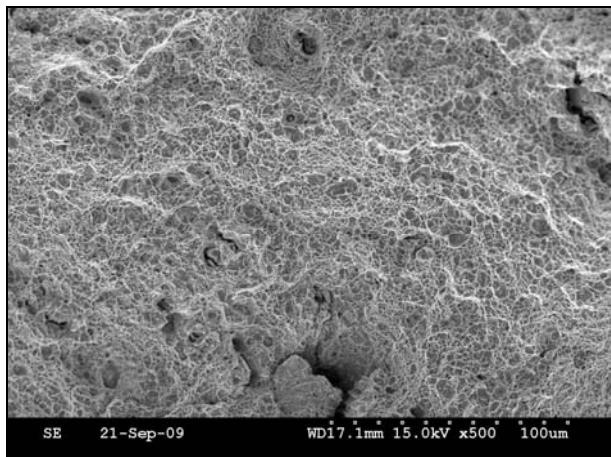
a)



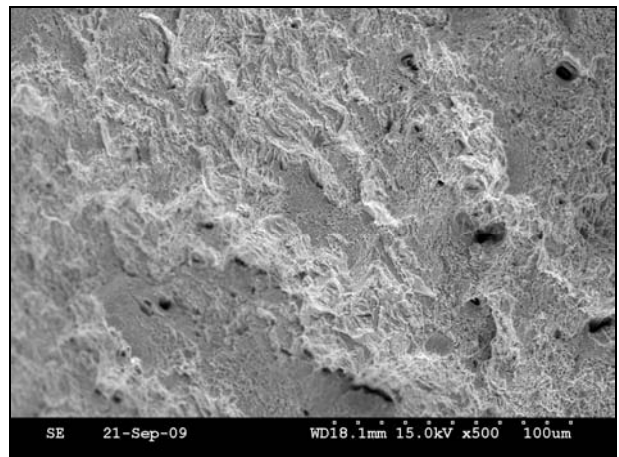
b)



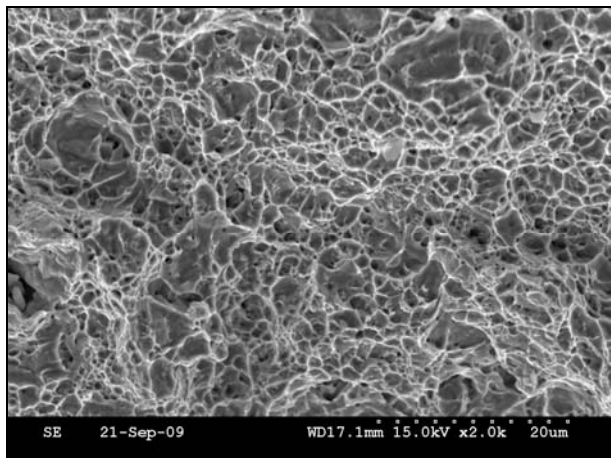
c)



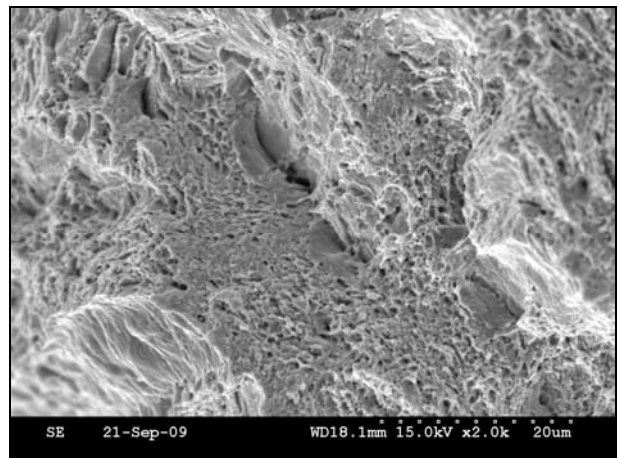
d)



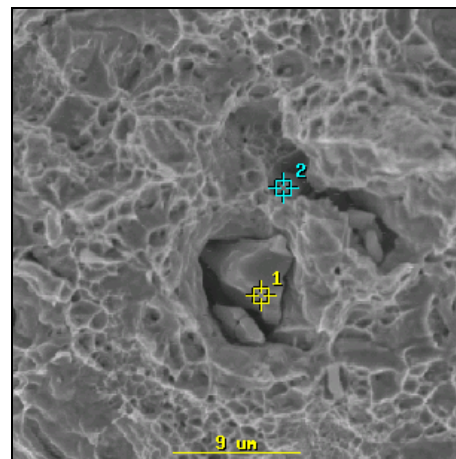
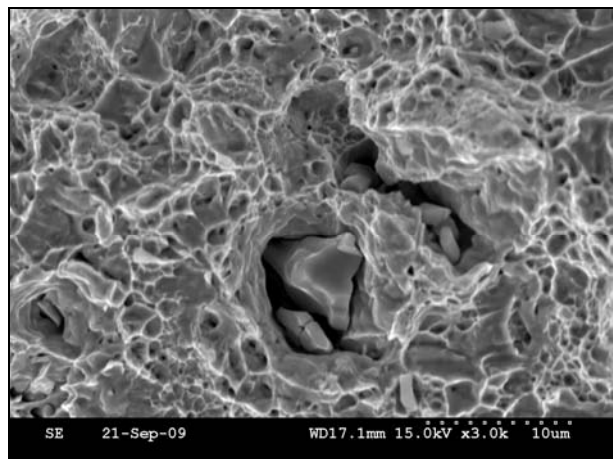
e)



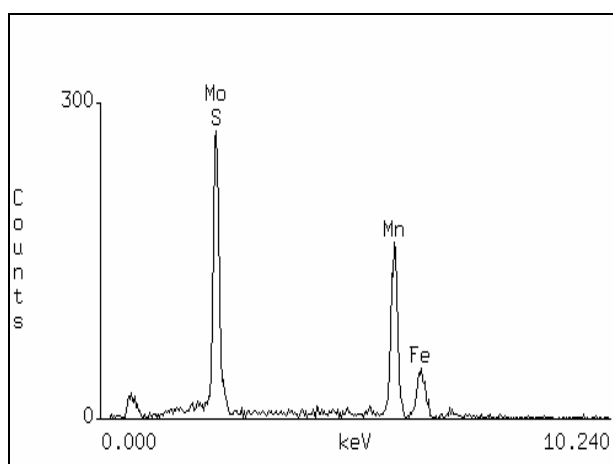
f)



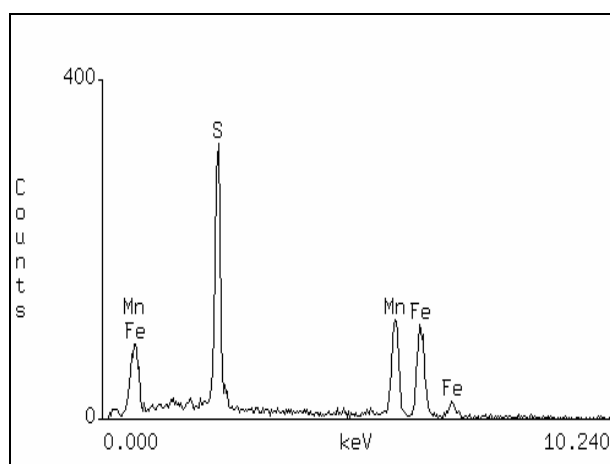
g)



P1

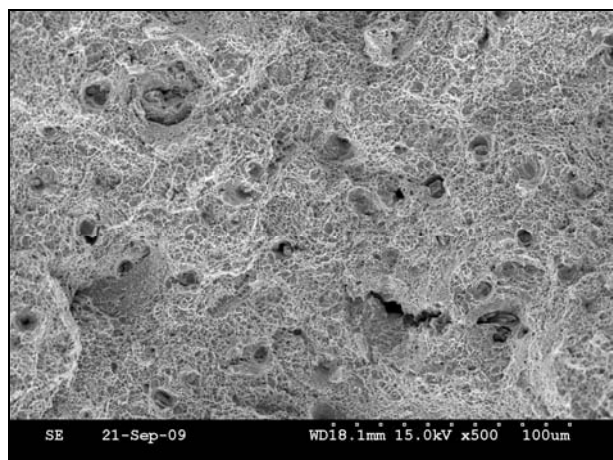


P2

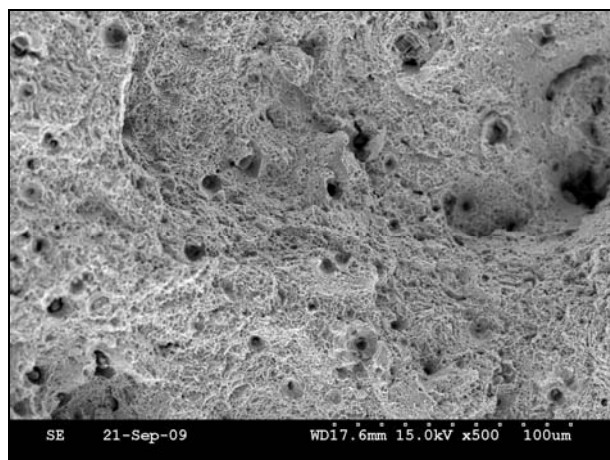


Rys. 84. Przykłady powierzchni przetomów próbek wytopu bazowego po normalizowaniu (a, c, e, g) oraz po ulepszeniu cieplnym (b, d, f) z wynikami analizy rentgenowskiej składu chemicznego wydzieli MnS występujących na obrazie g). P1 i P2 oznaczają miejsce wzbudzenia promieniowania rentgenowskiego na wydzieleniu

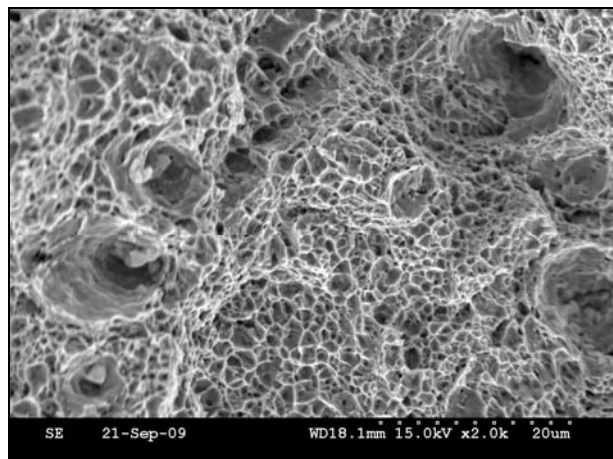
a)



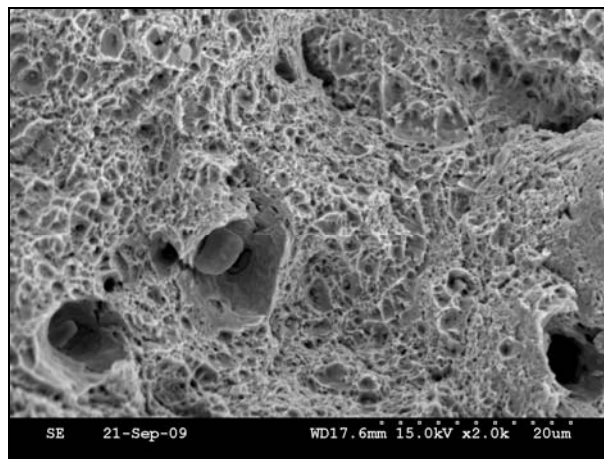
b)



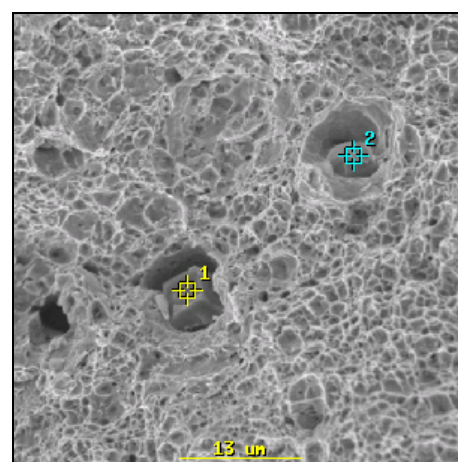
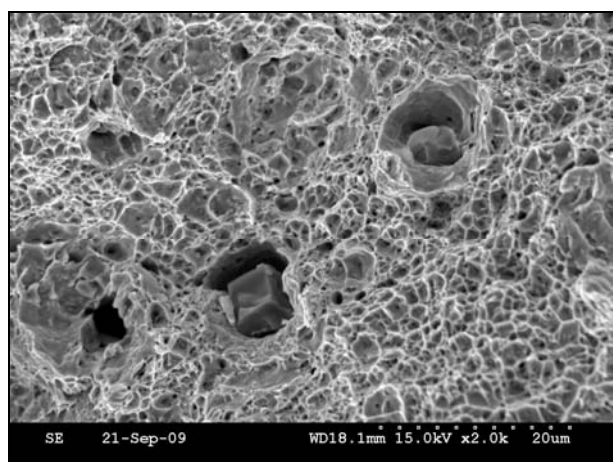
c)



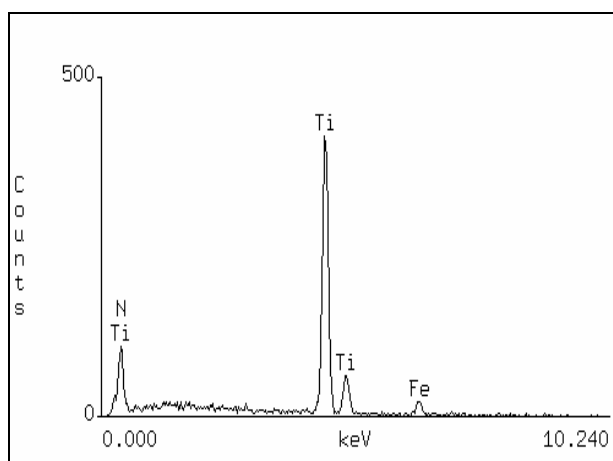
d)



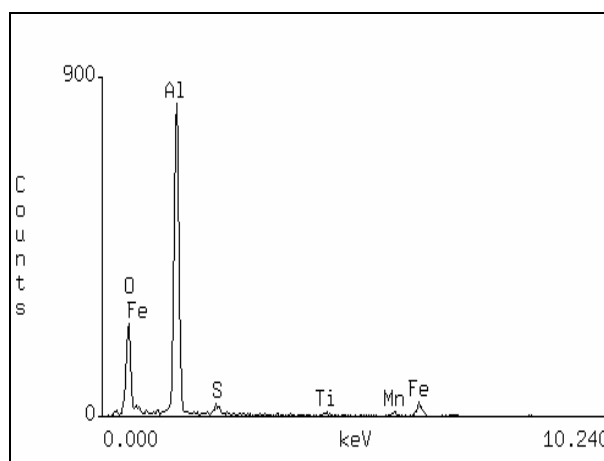
e)



P1

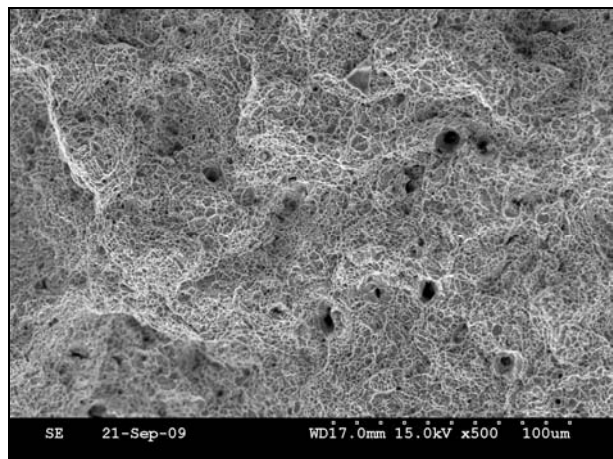


P2

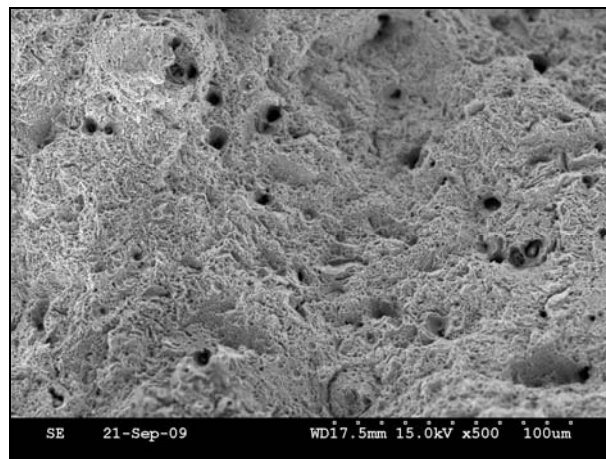


Rys. 85. Przykłady powierzchni przetomów próbek wytopu B-VI-Ti1 po normalizowaniu (a, c, e) oraz po ulepszeniu cieplnym (b, d) z wynikami analizy rentgenowskiej składu chemicznego wydzieliń węglikoazotku  $Ti(C,N)$  i azotku  $AlN$ , widocznych na obrazie e)

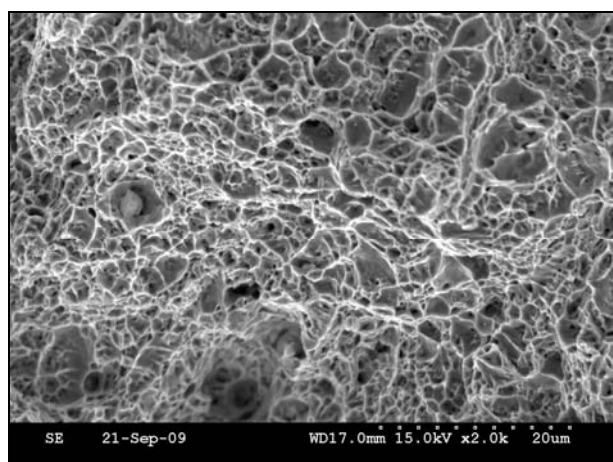
a)



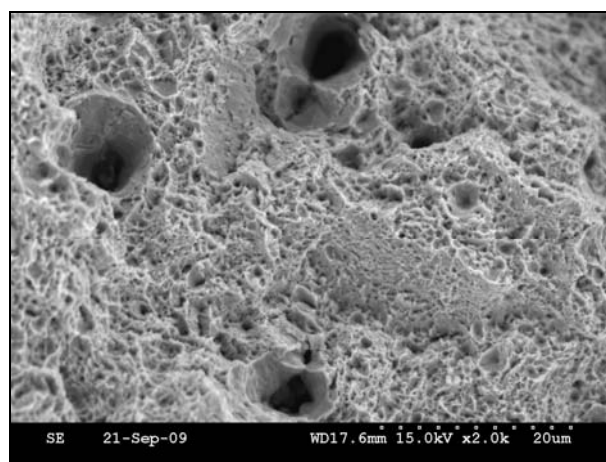
b)



c)

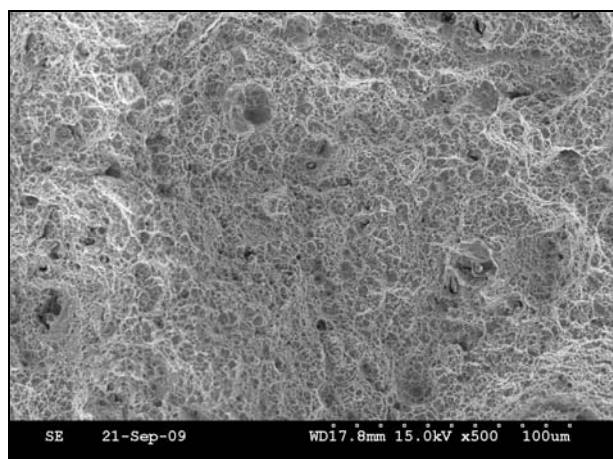


d)

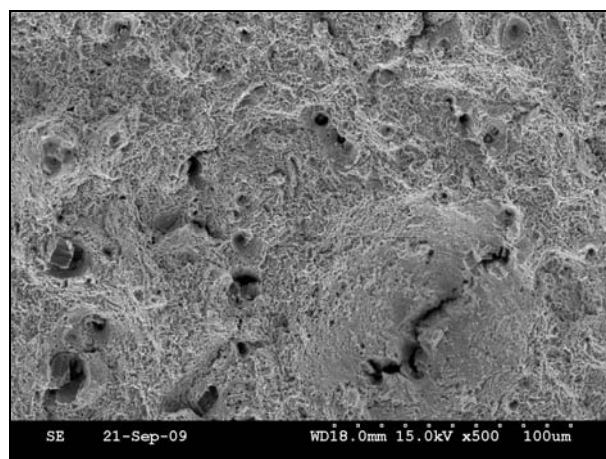


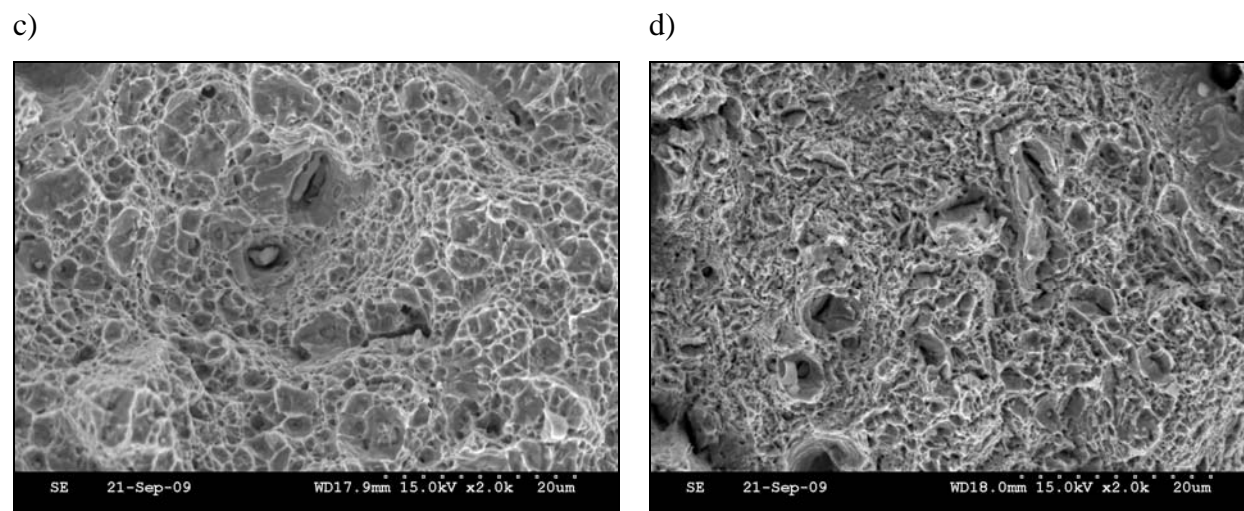
Rys. 86. Przykłady powierzchni przekrojów próbek wytopu B-VI po normalizowaniu (a, c) oraz po ulepszeniu cieplnym (b, d)

a)

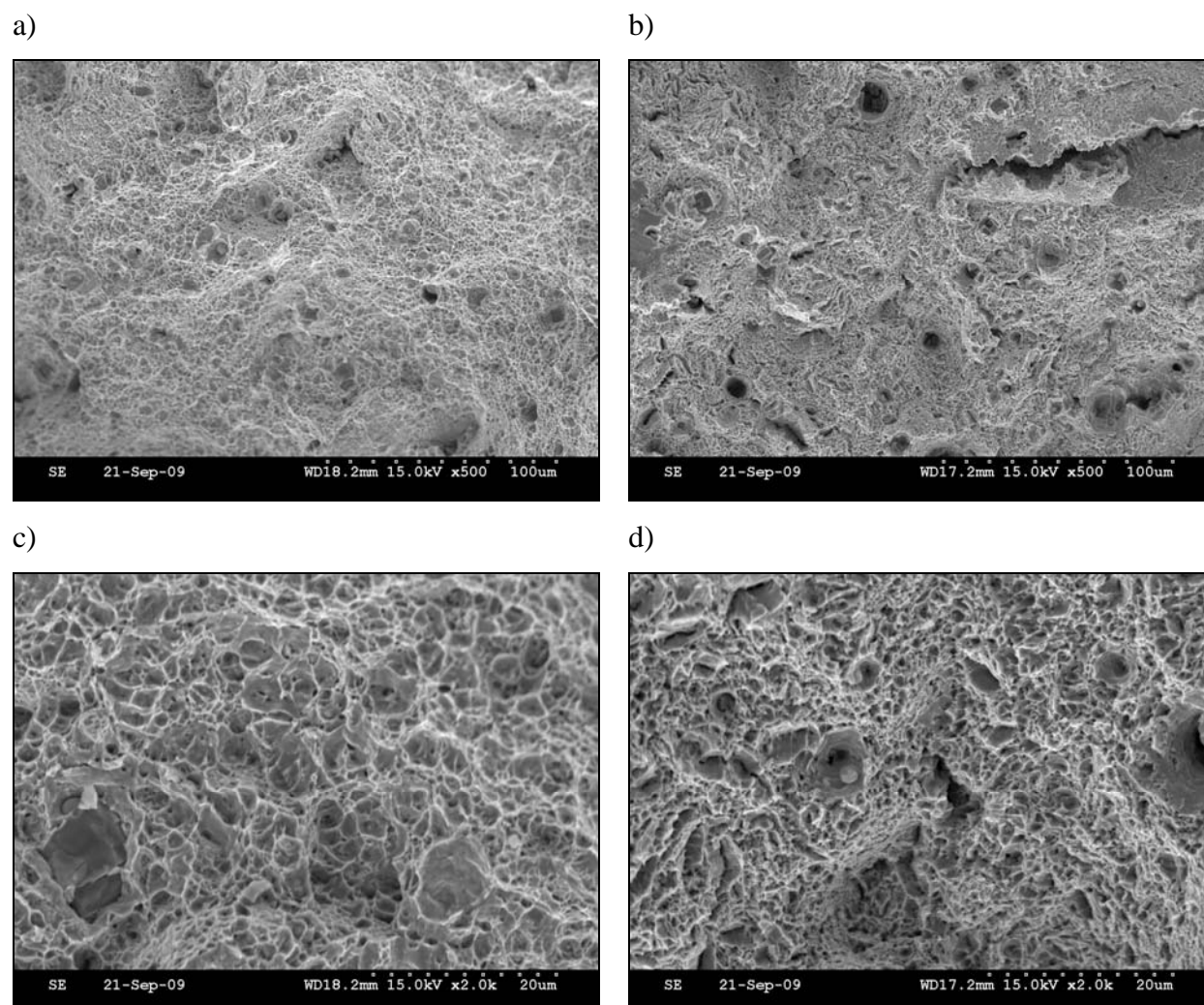


b)

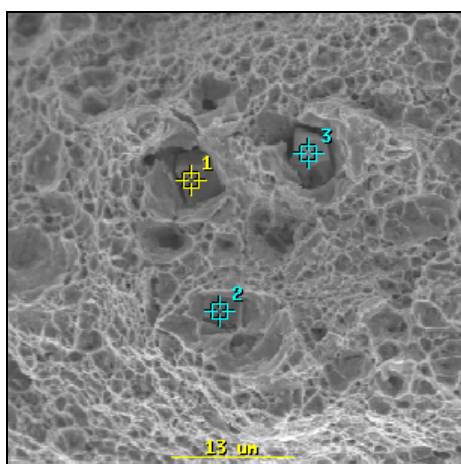
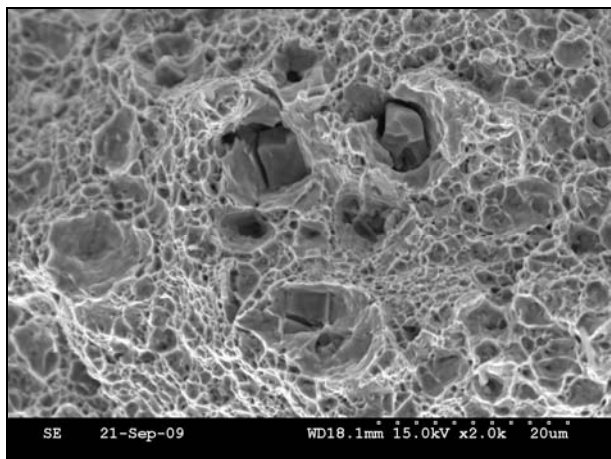




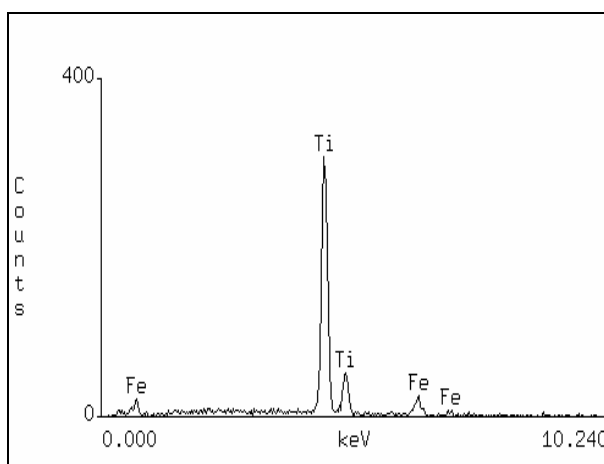
Rys. 87. Przykłady powierzchni przelomów próbek wytopu B-V2-Ti1 po normalizowaniu (a, c) oraz po ulepszeniu cieplnym (b, d)



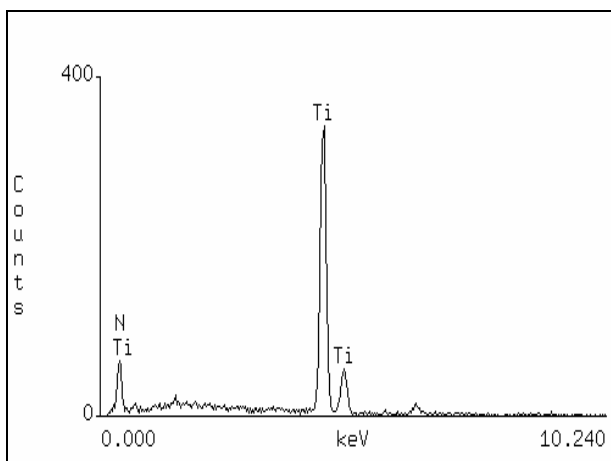
e)



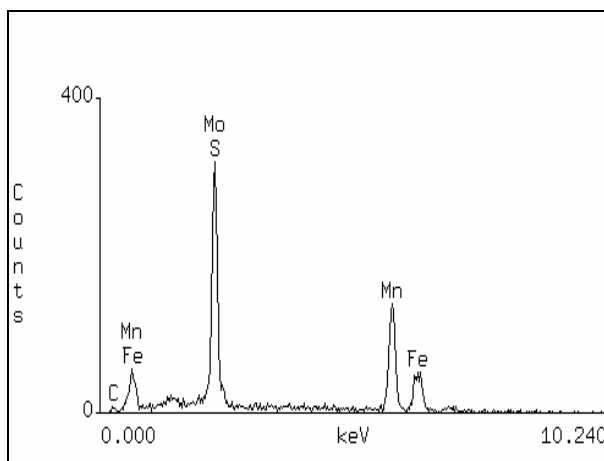
P1



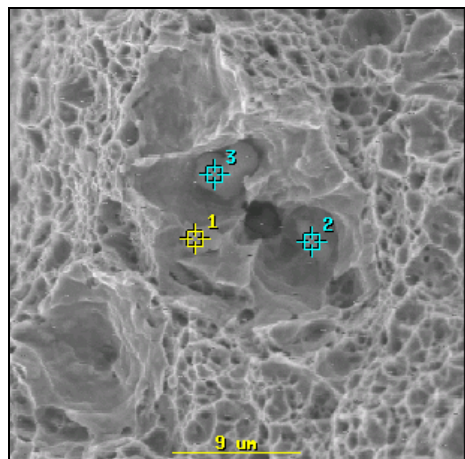
P2



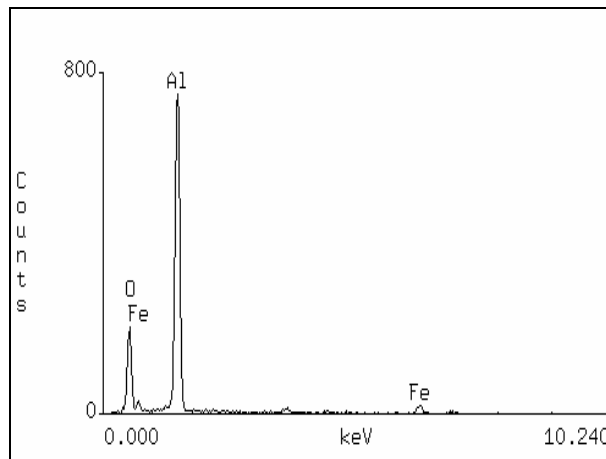
P3



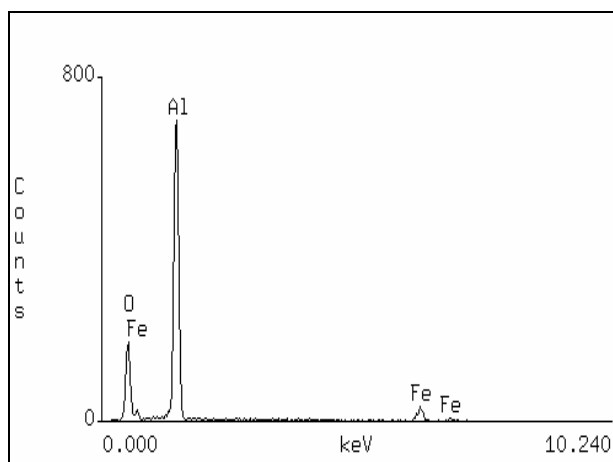
f)



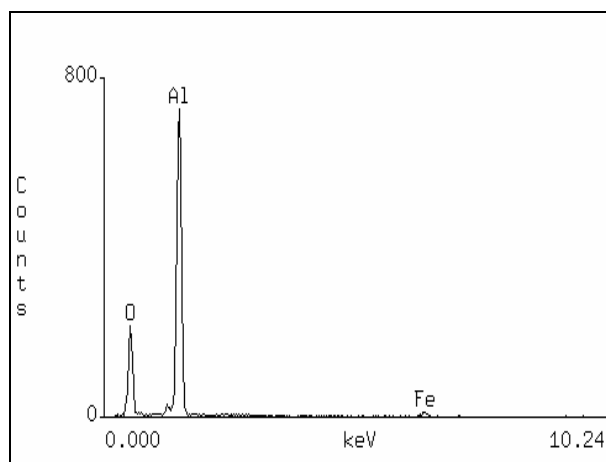
P1



P2

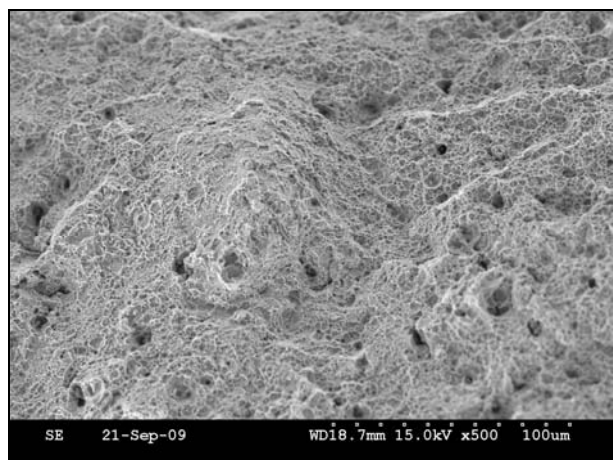


P3

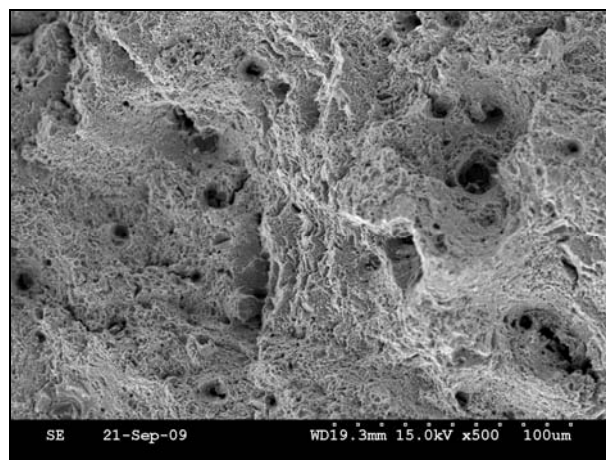


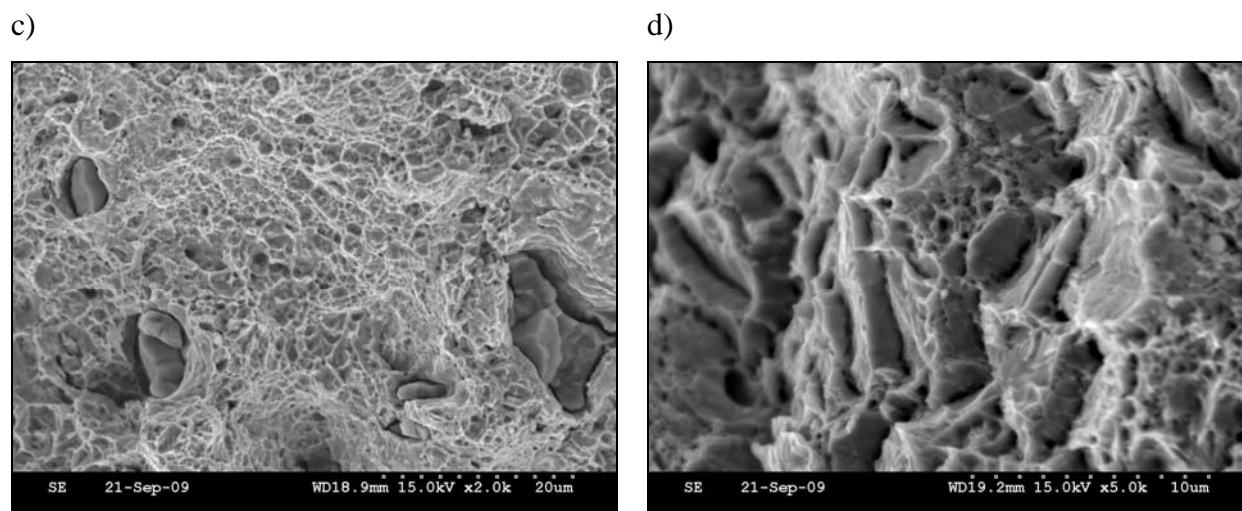
Rys. 88. Przykłady powierzchni przetomów próbek wytopu B-V2-Ti2-Nb po normalizowaniu (a, c) oraz po ulepszeniu cieplnym (b, d) z wynikami analizy rentgenowskiej składu chemicznego wydzieleń węglikoazotku Ti(C,N) i siarczku MnS widocznych na obrazie e) oraz azotków AlN, widocznych na obrazie f)

a)



b)



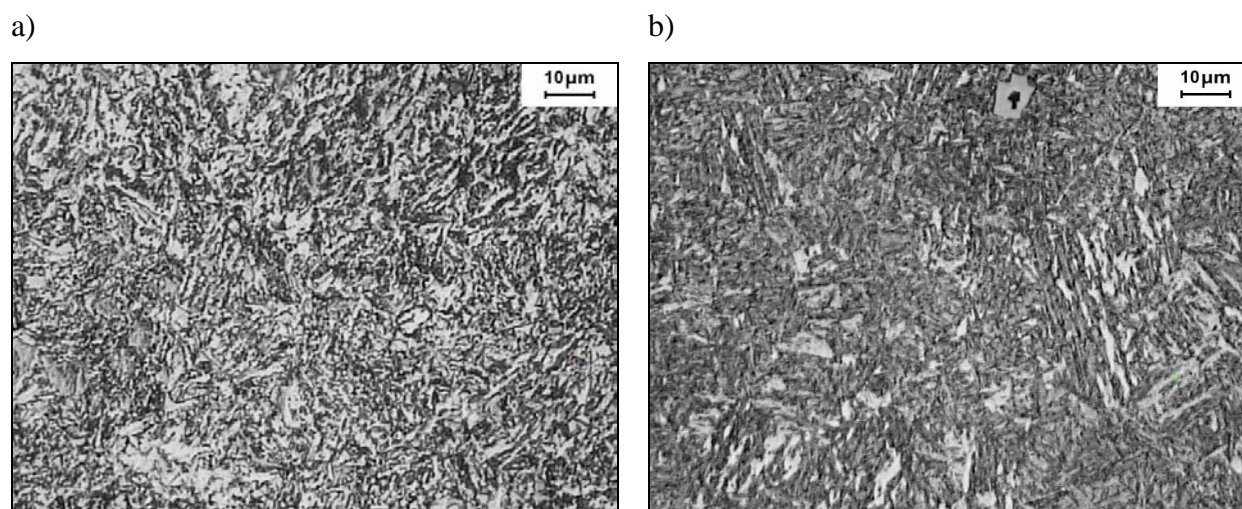


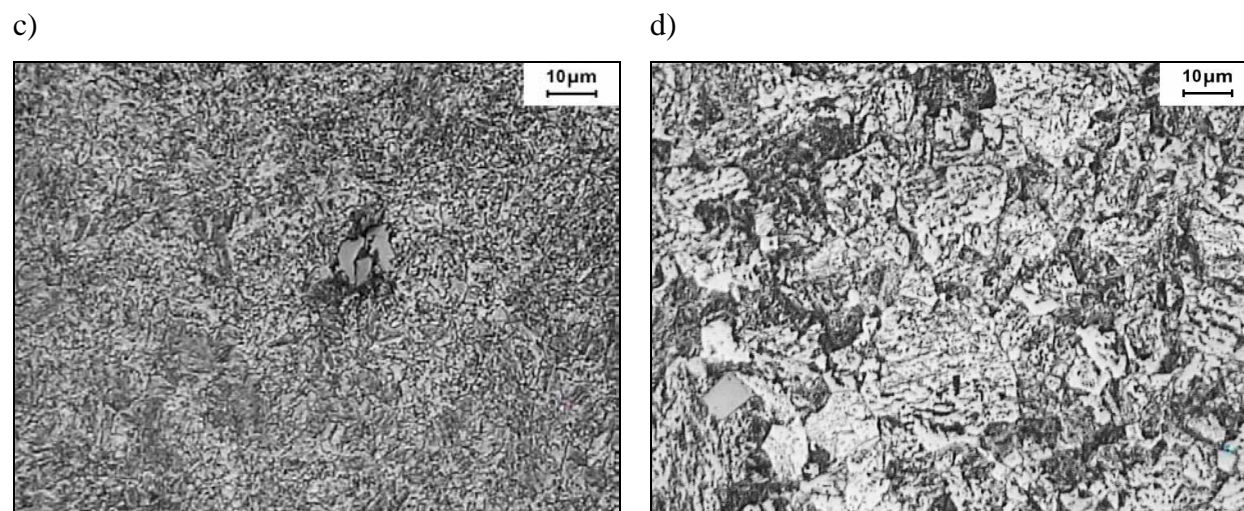
Rys. 89. Przykłady powierzchni przetłomów próbek wytopu B2-V2-Ti1 po normalizowaniu (a, c) oraz po ulepszeniu cieplnym (b, d)

#### 4.9.4. Badanie udarności

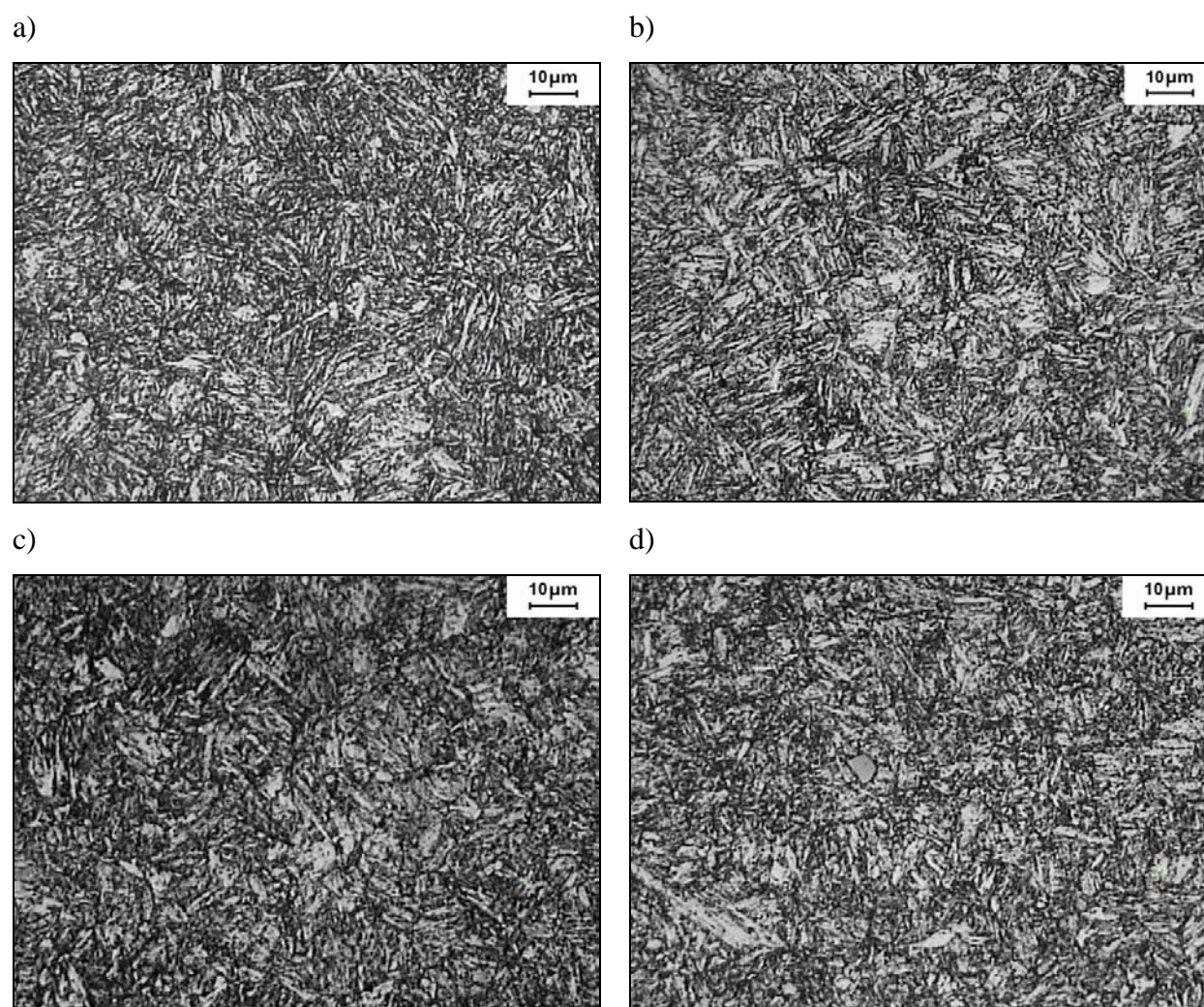
##### 4.9.4.1 Mikrostruktura i twardość

Na rys. 90, 91 i 92 przedstawiono przykłady mikrostruktur po normalizowaniu, ulepszeniu cieplnym i podwójnym odpuszczaniu próbek do badania udarności. Próbki wytopów Baza, B-V1-Ti1 i B-V2-Ti1 po normalizowaniu miały strukturę iglastą składającą się z bainitu i martenzytu. Próbka B-V2-Ti2-Nb po normalizowaniu ma strukturę składającą się z bainitu i drobnego perlitu. Po ulepszeniu cieplnym i podwójnym odpuszczaniu próbki miały strukturę martenzytu odpuszczonego. Na obrazach mikrostruktury wytopów zawierających Ti sporadycznie występują wydzielenia o regularnym, geometrycznym kształcie, prawdopodobnie  $Ti(C,N)$ .

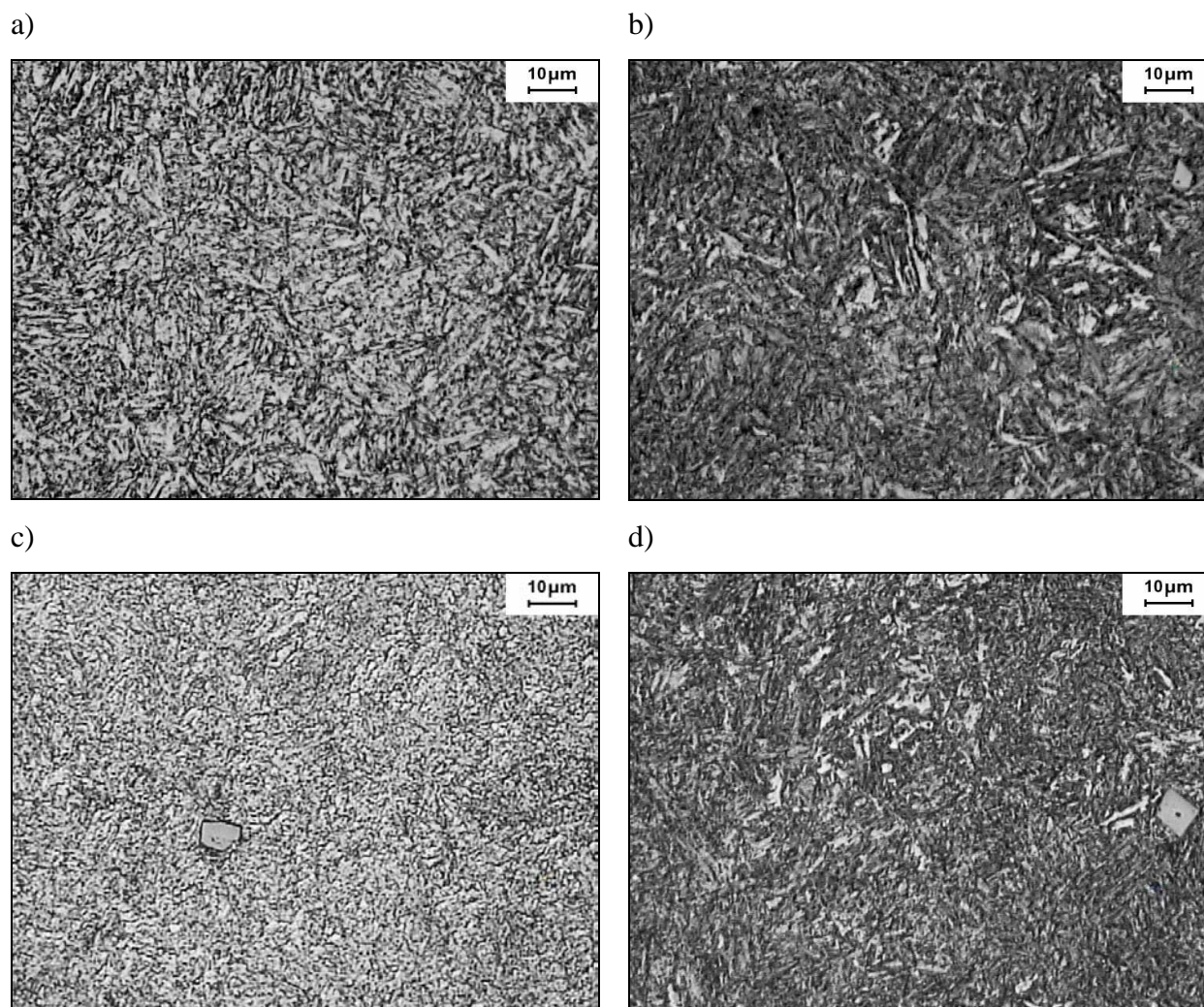




Rys. 90. Przykłady mikrostruktur próbek po normalizowaniu, wycięty: a) Baza, b) B-V1-Ti1, c) B-V2-Ti1, d) B-V2-Ti2-Nb



Rys. 91. Przykłady mikrostruktur próbek po ulepszeniu cieplnym, wycięty: a) Baza, b) B-V1-Ti1, c) B-V2-Ti1, d) B-V2-Ti2-Nb



Rys. 92. Przykłady mikrostruktur po podwójnym odpuszczaniu, wotypy: a) Baza, b) B-V1-Ti1, c) B-V2-Ti1, d) B-V2-Ti2-Nb

Wyniki pomiarów twardości próbek po obróbce cieplnej zamieszczone są w tabeli 20. W stanie normalizowanym twardość próbek mieściła się w przedziale od 36 do 39,25 HRC. Po hartowaniu i odpuszczaniu przy temperaturze 600 °C twardość próbek mieściła się w przedziale od 36,81 do 38,97 HRC. Powtórne odpuszczanie próbek przy temperaturze 650 °C spowodowało spadek twardości materiałów, która mieściła się w przedziale od 30,45 do 31,28 HRC.

Tabela 20. Wyniki badań twardości po różnych wariantach obróbki cieplnej, HRC

oznaczenie	wariant I	wariant II	wariant III
Baza	36,00	36,94	30,46
B-V1-Ti1	36,25	36,81	30,62
B-V2-Ti1	37,75	38,97	30,90
B-V2-Ti2-Nb	39,25	38,44	31,28

#### 4.9.5. Wpływ temperatury na udarność

Wyniki badań udarności po różnych wariantach obróbki cieplnej dla wszystkich temperatur pomiarów udarności zostały zebrane w tabeli 21. Graficzne przedstawienie zależności udarności od temperatury pomiaru próbek hartowanych i odpuszczanych zamieszczone jest na rys. 93.

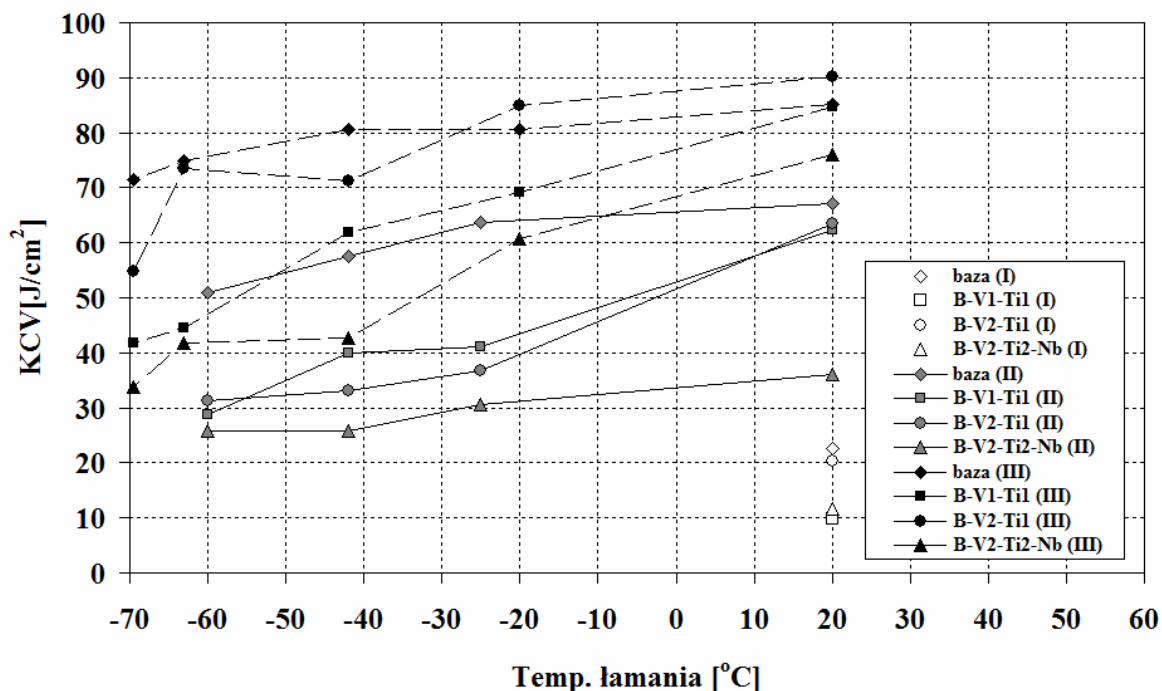
Na rysunku zaznaczono również wartości udarności poszczególnych materiałów w stanie normalizowanym, zmierzone przy temperaturze 20 °C. Stanowią one punkty odniesienia względem których można oceniać wpływ ulepszania cieplnego na udarność badanych stali. W stanie normalizowanym udarność mieściła się w przedziale od 9,81 do 22,69 J/cm<sup>2</sup>. Najwyższą udarność wykazywał wytop Baza, najniższą zaś – B-V1-Ti1. Na uwagę zasługuje udarność wytopu B-V2-Ti1, która jest tylko o ok. 2,5 J/cm<sup>2</sup> niższa od udarności wytopu bazowego. Udarność w stanie normalizowanym wszystkich badanych wytopów była jednak niższa od udarności próbek ulepszanych cieplnie ocenianych przy najniższych stosowanych temperaturach łamania.

Jak widać na rys. 93, po ulepszaniu cieplnym (wariant II) najwyższą udarność w całym zakresie temperatur łamania wykazywał wytop Baza, najniższą zaś – B-V2-Ti2-Nb. Udarności tych wytopów mieściły się w przedziałach od 50,89 do 67,14 i od 25,75 do 36,17 J/cm<sup>2</sup> odpowiednio. Ze wzrostem temperatury łamania rośnie udarność badanych wytopów. Powtórne odpuszczanie przy temperaturze 650 °C materiałów ulepszanych cieplnie (wariant II) spowodowało wzrost udarności w całym stosowanym zakresie temperatur łamania. Największy przyrost udarności wystąpił w materiale B-V2-Ti1, którego udarność zbliżyła się do udarności wytopu bazowego.

Udarności tych materiałów w zakresie temperatur od -70 ÷ 20°C mieściły się w przedziałach 71,43 ÷ 85,22 J/cm<sup>2</sup> (Baza) i 54,87 ÷ 90,13 J/cm<sup>2</sup> (B-V2-Ti1). Najniższą udarność po tym wariantcie obróbki cieplnej wykazywał wytop B-V2-Ti2-Nb (podobnie jak przy wariantcie II obróbki cieplnej). Udarność tego wytopu mieściła się w przedziale od 33,72 do 76,03 J/cm<sup>2</sup>.

Tabela 21. Wyniki badań udarności, KCV, po obróbce cieplnej, KCV, przy różnych temperaturach, J/cm<sup>2</sup>

Ozn.	wariant I	wariant II				wariant III				
	20°C	-60°C	-42°C	-25°C	20°C	-69,5°C	-63°C	-40°C	-20°C	20°C
<b>Baza</b>	22,69	50,89	57,63	63,76	67,14	71,43	74,80	80,63	80,63	85,22
<b>B-V1-Ti1</b>	9,81	28,82	39,85	41,08	62,23	41,69	44,45	61,93	69,28	84,61
<b>B-V2-Ti1</b>	20,23	31,27	33,11	36,79	63,46	54,87	73,58	71	84,92	90,13
<b>B-V2-Ti2-Nb</b>	11,65	25,75	25,75	30,66	36,17	33,72	41,69	42,61	60,70	76,03



Rys. 93. Zależność udarności od temperatury pomiaru po różnych wariantach obróbki cieplnej

#### 4.9.6. Analiza fraktograficzna powierzchni przelomów

Powierzchnie przelomów próbek udarnościowych poddano obserwacji na elektronowym mikroskopie skaningowym Stereoscan S120. Przykłady obrazów powierzchni przelomów badanych próbek po różnych wariantach obróbki cieplnej przedstawione są na rys. 94 ÷ 101.

Na rys. 94 i 95 przedstawiono przykłady typowych powierzchni przelomów próbek normalizowanych. Powierzchnie przelomów mają charakter kruchy, chociaż występują na nich fragmenty obszarów plastycznych (rys. 94b). Przy większym powiększeniu widać na obrazach powierzchni płaskich charakterystyczne dla przelomu kruchego linie „dorzeczy”.

Przykłady powierzchni przelomów próbek ulepszanych cieplnie (wariant II) uzyskane przy temperaturach łamania (-60 i +20 °C) przedstawione są na rys. 96 ÷ 99.

Przy temperaturze łamania 20 °C powierzchnie przelomów próbek mają charakter plastyczny. Na powierzchniach przelomów próbek stali zawierającej Ti spotykane są cząstki wydzielen o regularnym geometrycznym kształcie (rys. 98b,c,f), prawdopodobnie wydzielenia Ti(C,N). Powierzchnie przelomów próbek poddanych łamaniu przy temperaturze -60 °C mają charakter quasikruchy, cechujący się większym udziałem odkształcenia plastycznego w porównaniu ze stanem normalizowanym (rys. 96d, 97d). Na niektórych fragmentach powierzchni przelomów spotykano duże wydzielenia o regularnym, geometrycznym kształcie, które uległy pęknięciu podczas próby łamania (rys. 98f).

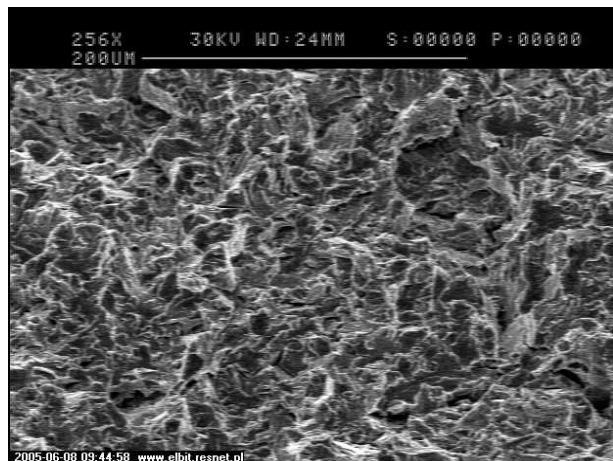
Przykłady powierzchni przełomów próbek podwójnie odpuszczanych (wariant III) przedstawiono na rys. 100 ÷ 101.

Przy temperaturze łamania równej  $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$  powierzchnie przełomów miały charakter plastyczny (rys. 100). Natomiast próbki poddane łamaniu przy temperaturze  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  miały powierzchnie przełomów o charakterze quasikruchym (rys. 101).

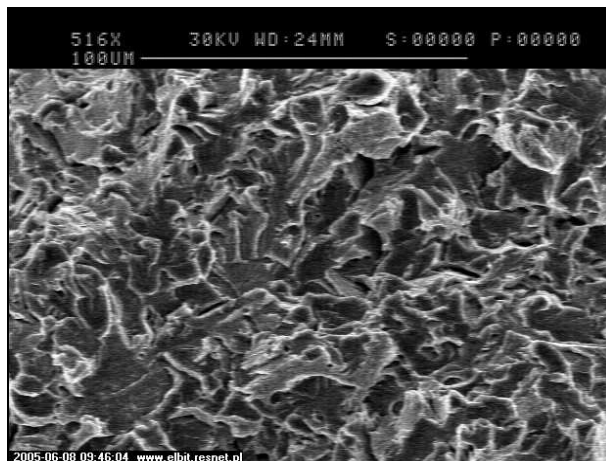
Podjęto próbę oceny temperatury przejścia w stan kruchy badanych wytopów po wariacie III obróbki cieplnej na podstawie obserwacji powierzchni przełomów okiem nieuzbrojonym i oceny udziału przełomu kruchego. Wyniki oceny zamieszczone są w tabeli 22.

Na ich podstawie przybliżono wartości temperatur przejścia w stan kruchy,  $T_{kr}$  wynoszą: Baza –  $T_{kr} < -70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , B-V1-Ti1 –  $T_{kr} \cong -40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , B-V2-Ti1 –  $T_{kr} \cong -60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , B-V2-Ti2-Nb –  $T_{kr} \cong -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

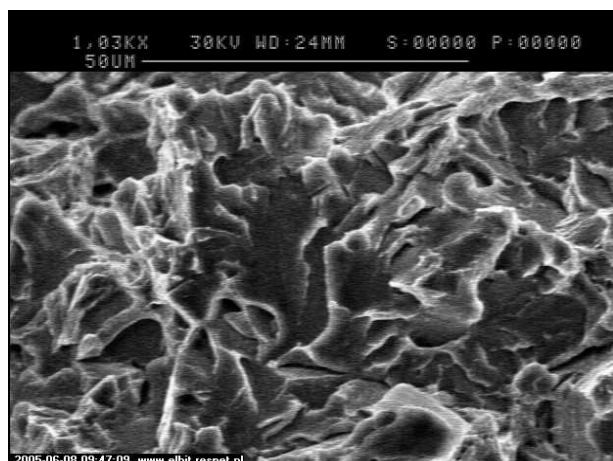
a)



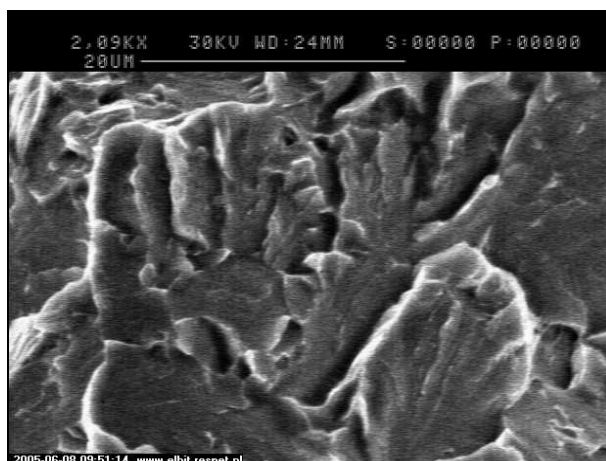
b)



c)

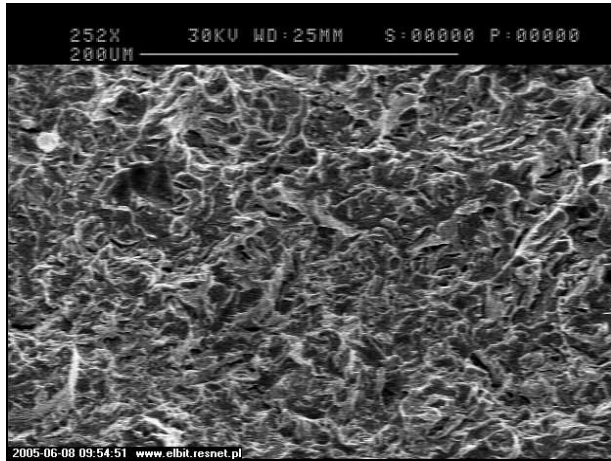


d)

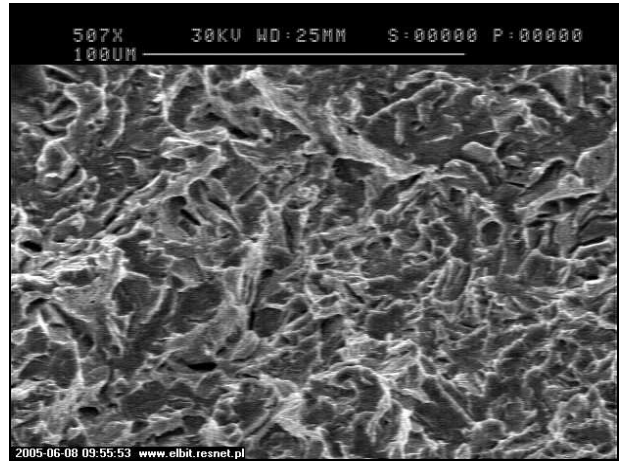


Rys. 94. Przykłady powierzchni przełomów próbek po normalizowaniu (wariant I), wytop bazowy

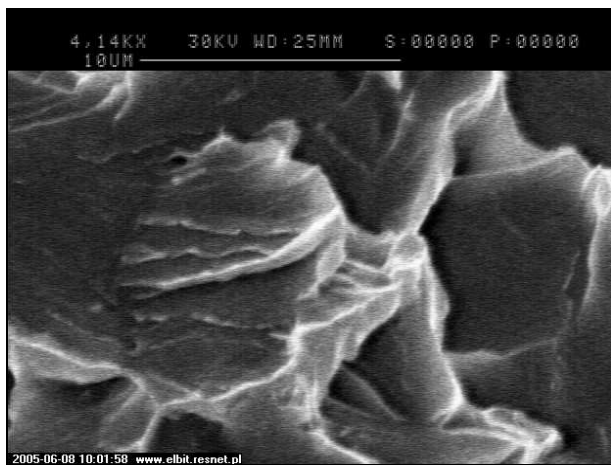
a)



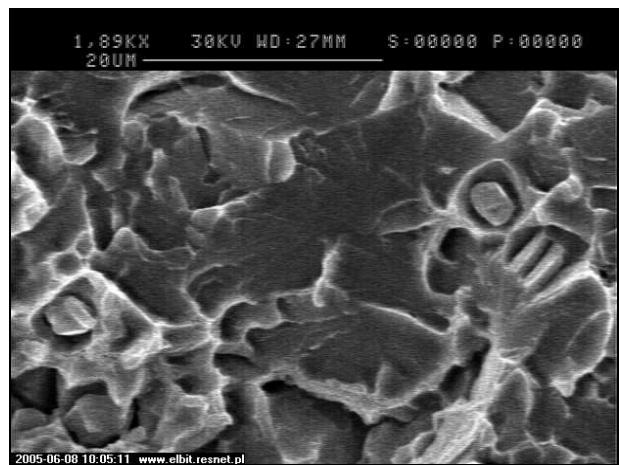
b)



c)

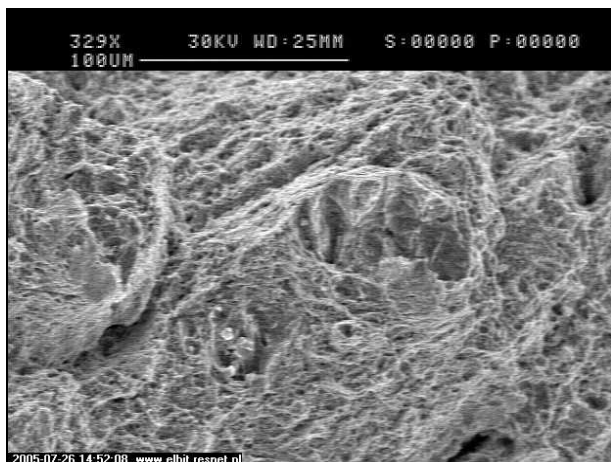


d)

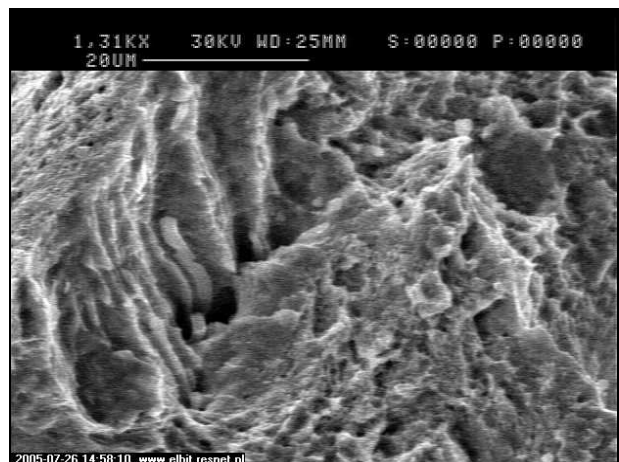


Rys. 95. Przykłady powierzchni przetomów próbek po normalizowaniu (wariant I), wytop B-V2-Ti1

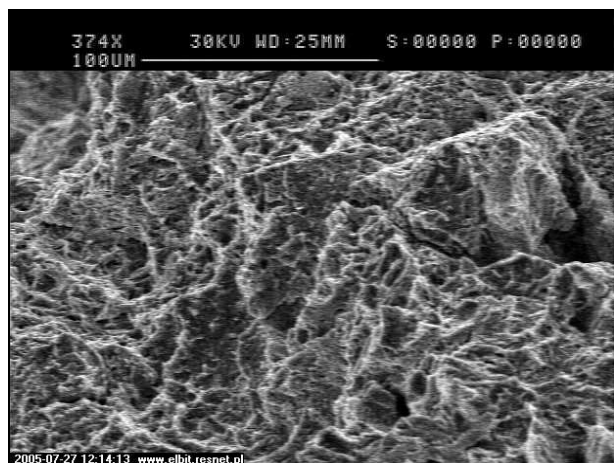
a)



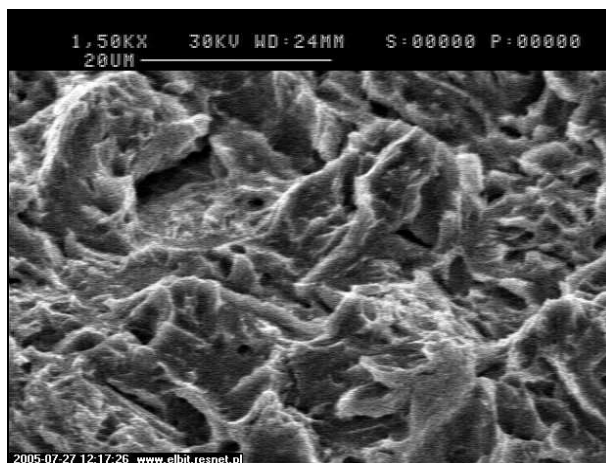
b)



c)

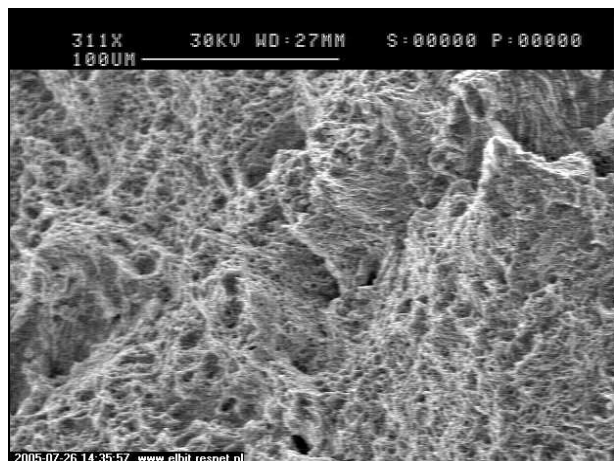


d)

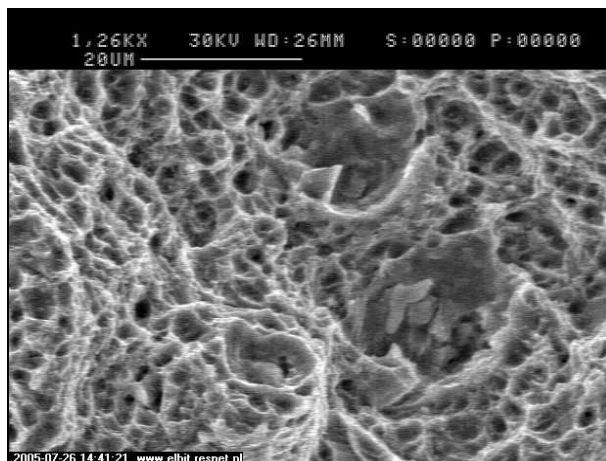


Rys. 96. Przykłady powierzchni przetłomów próbek po ulepszeniu cieplnym (wariant II), wytop bazowy, a), b) –  $T=20^{\circ}\text{C}$ , c), d) –  $T=-60^{\circ}\text{C}$

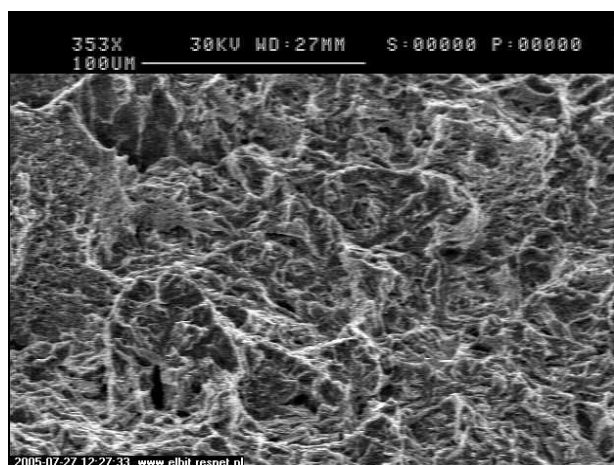
a)



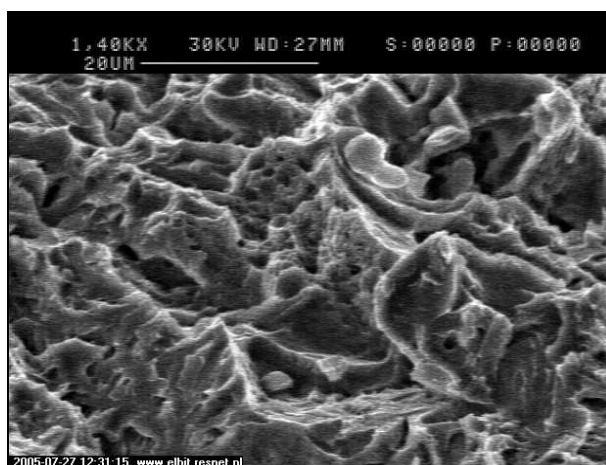
b)



c)

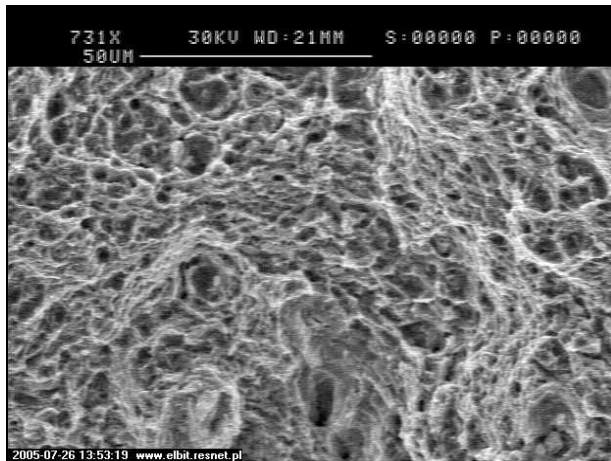


d)

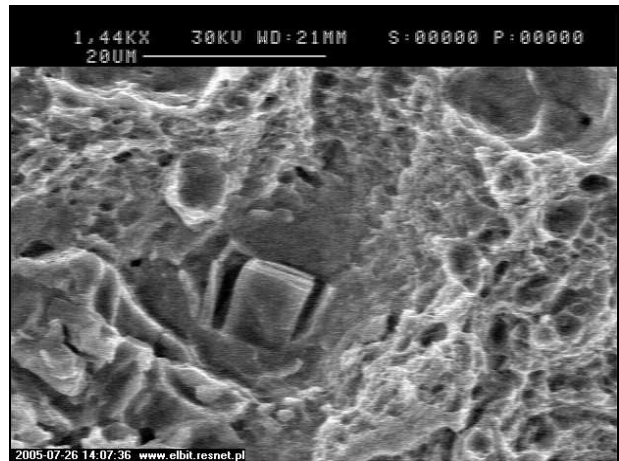


Rys. 97. Przykłady powierzchni przetłomów próbek po ulepszeniu cieplnym (wariant II), wytop B-VI-Ti1, a), b) –  $T=20^{\circ}\text{C}$ , c), d) –  $T=-60^{\circ}\text{C}$

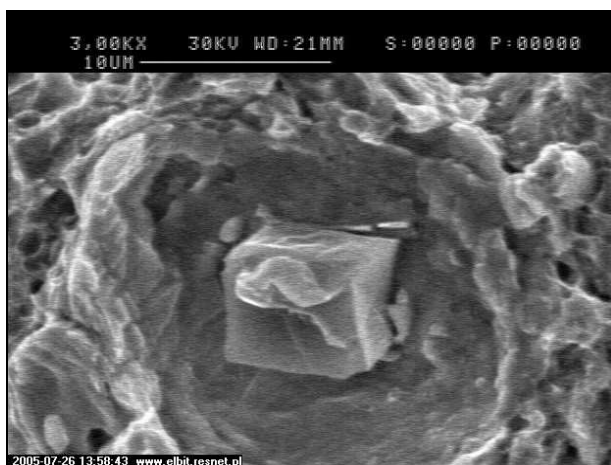
a)



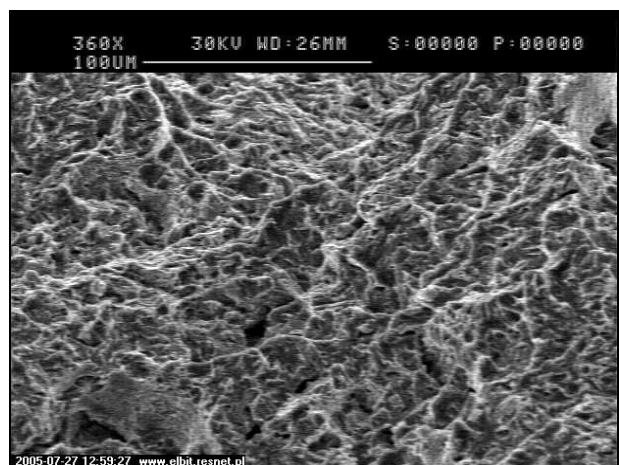
b)



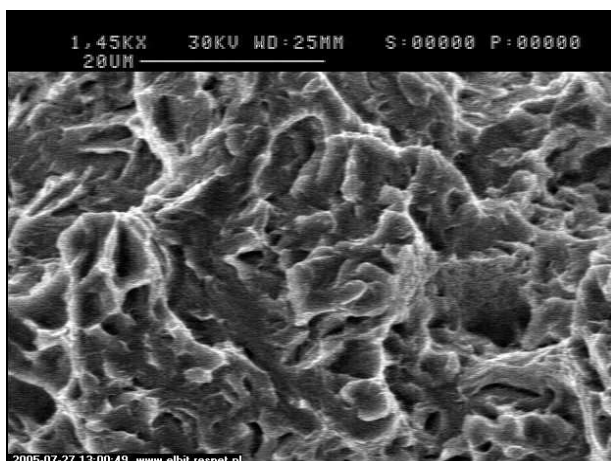
c)



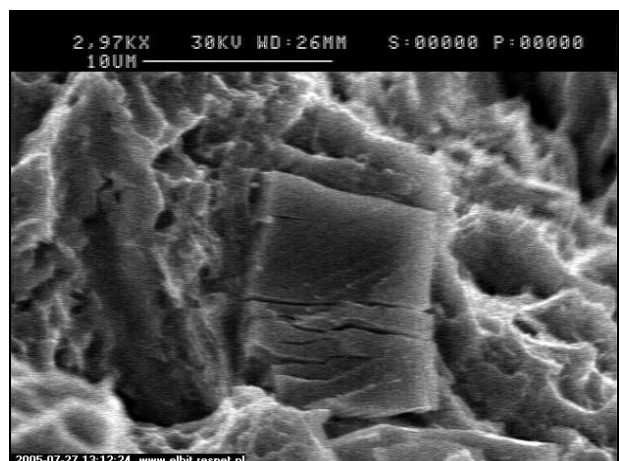
d)



e)

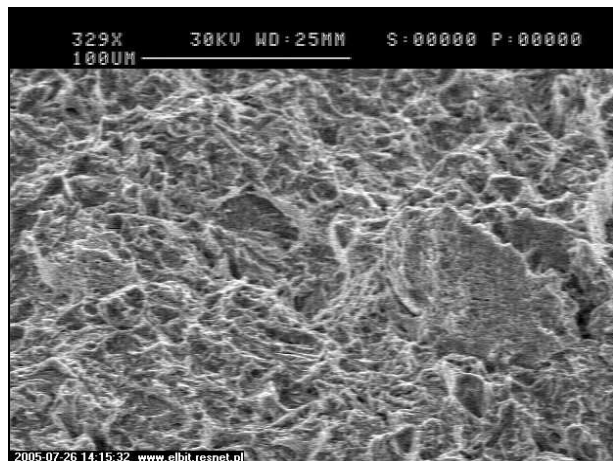


f)

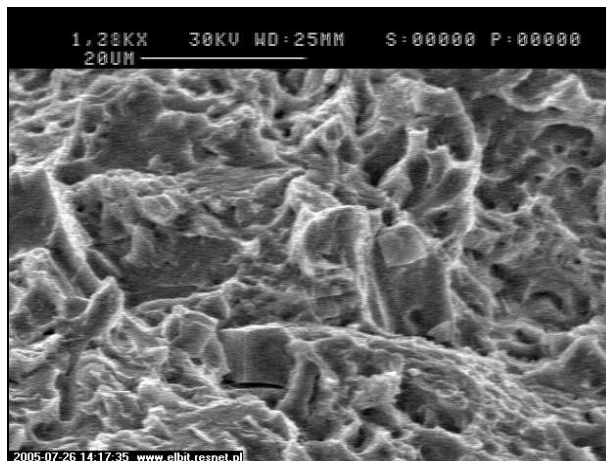


Rys. 98. Przykłady powierzchni przetomów próbek po ulepszeniu cieplnym (wariant II), wytop B-V2-Ti1, a), b), c) –  $T=20^{\circ}\text{C}$ , d), e), f) –  $T=-60^{\circ}\text{C}$

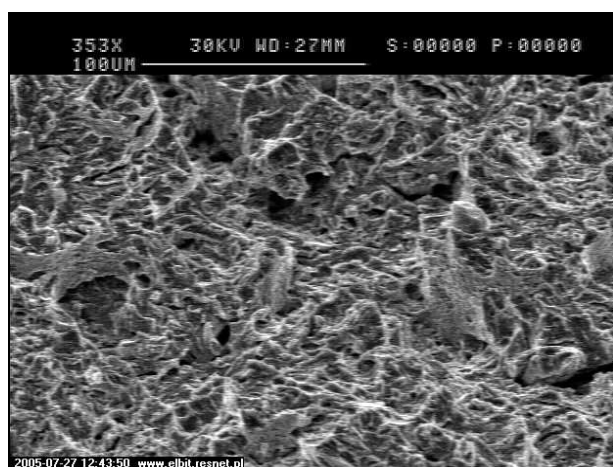
a)



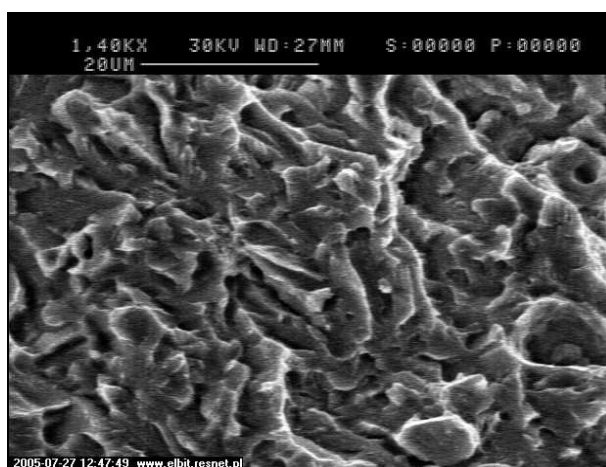
b)



c)

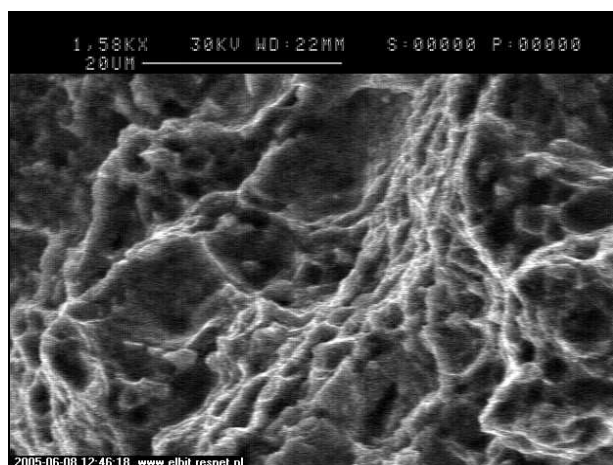


d)

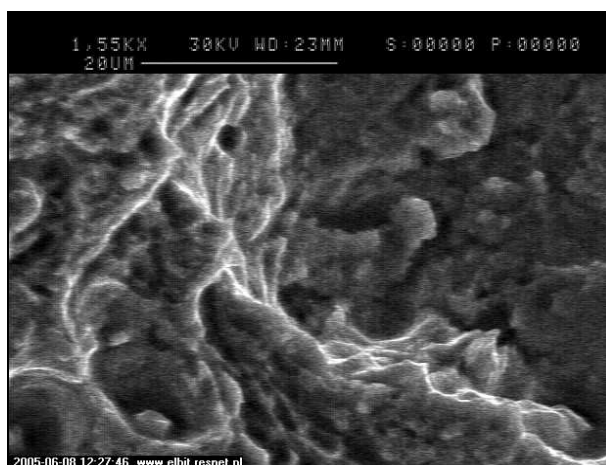


Rys. 99. Przykłady powierzchni przetomów próbek po ulepszeniu cieplnym (wariant II), wytop B-V2-Ti2-Nb, a), b) –  $T=20^{\circ}\text{C}$ , c), d) –  $T=-60^{\circ}\text{C}$

a)

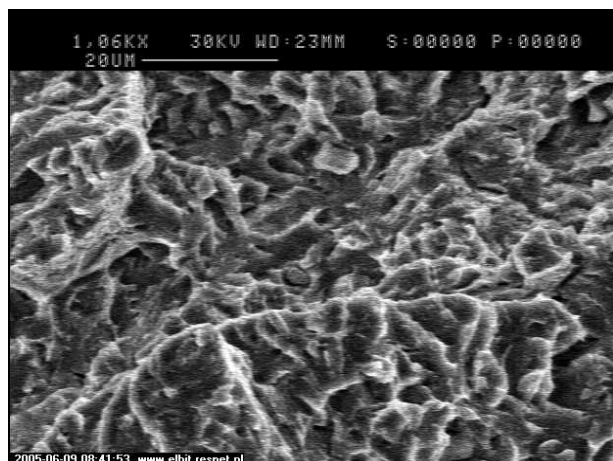


b)

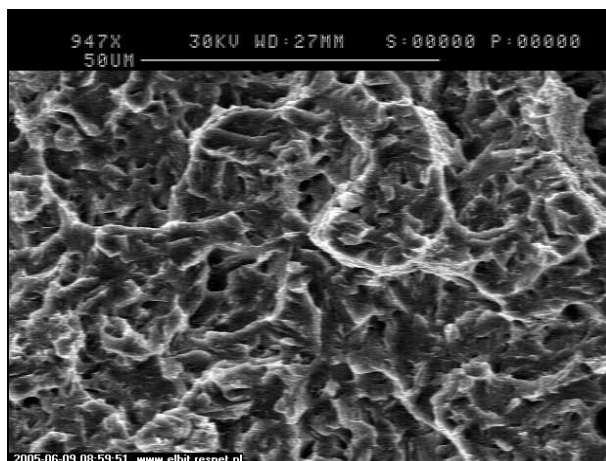


Rys. 100. Przykłady powierzchni przetomów próbek po podwójnym odpuszczaniu (wariant III), a) wytop bazowy,  $T=20^{\circ}\text{C}$ , b) wytop B-V2-Ti1,  $T=20^{\circ}\text{C}$

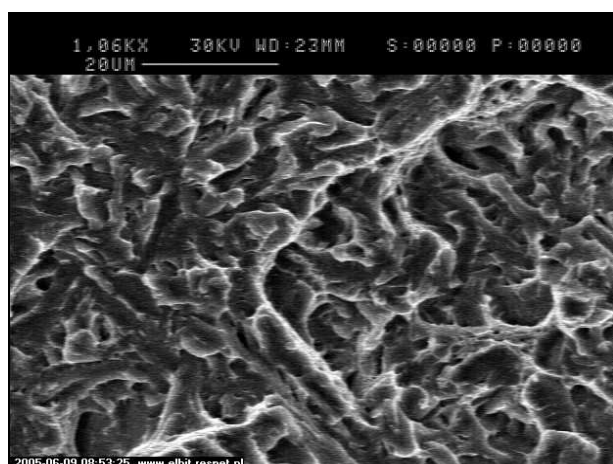
a)



b)



c)



Rys. 101. Przykłady powierzchni przełamów próbek po podwójnym odpuszczaniu (wariant III), a) wytop B-V1-Ti1,  $T=-70^{\circ}\text{C}$ , b) wytop B-V2-Ti1,  $T=-70^{\circ}\text{C}$ , c) wytop B-V2-Ti2-Nb,  $T=-70^{\circ}\text{C}$

Tabela 22. Charakter powierzchni przełamów próbek po obróbce cieplnej (wariant III) obserwowanych okiem nieuzbrojonym

Oznaczenie wytopów	charakter przełomu				
	$-69,5^{\circ}\text{C}$	$-63^{\circ}\text{C}$	$-40^{\circ}\text{C}$	$-20^{\circ}\text{C}$	$20^{\circ}\text{C}$
Baza	Plastyczny	Plastyczny	Plastyczny	Plastyczny	Plastyczny
B-V1-Ti1	60 ÷ 70 % przełomu kruchego	50 ÷ 60 % przełomu kruchego	40 ÷ 50 % przełomu kruchego	Plastyczny	Plastyczny
B-V2-Ti1	60 ÷ 70 % przełomu kruchego	20 ÷ 30 % przełomu kruchego	30 ÷ 40 % przełomu kruchego	30 ÷ 40 % przełomu kruchego	Plastyczny
B-V2-Ti2-Nb	80 ÷ 90 % przełomu kruchego	80 % przełomu kruchego	60 ÷ 70 % przełomu kruchego	40 ÷ 50 % Przełomu kruchego	Plastyczny

#### 4.9.7. Wpływ składu chemicznego stali na odpuszczalność

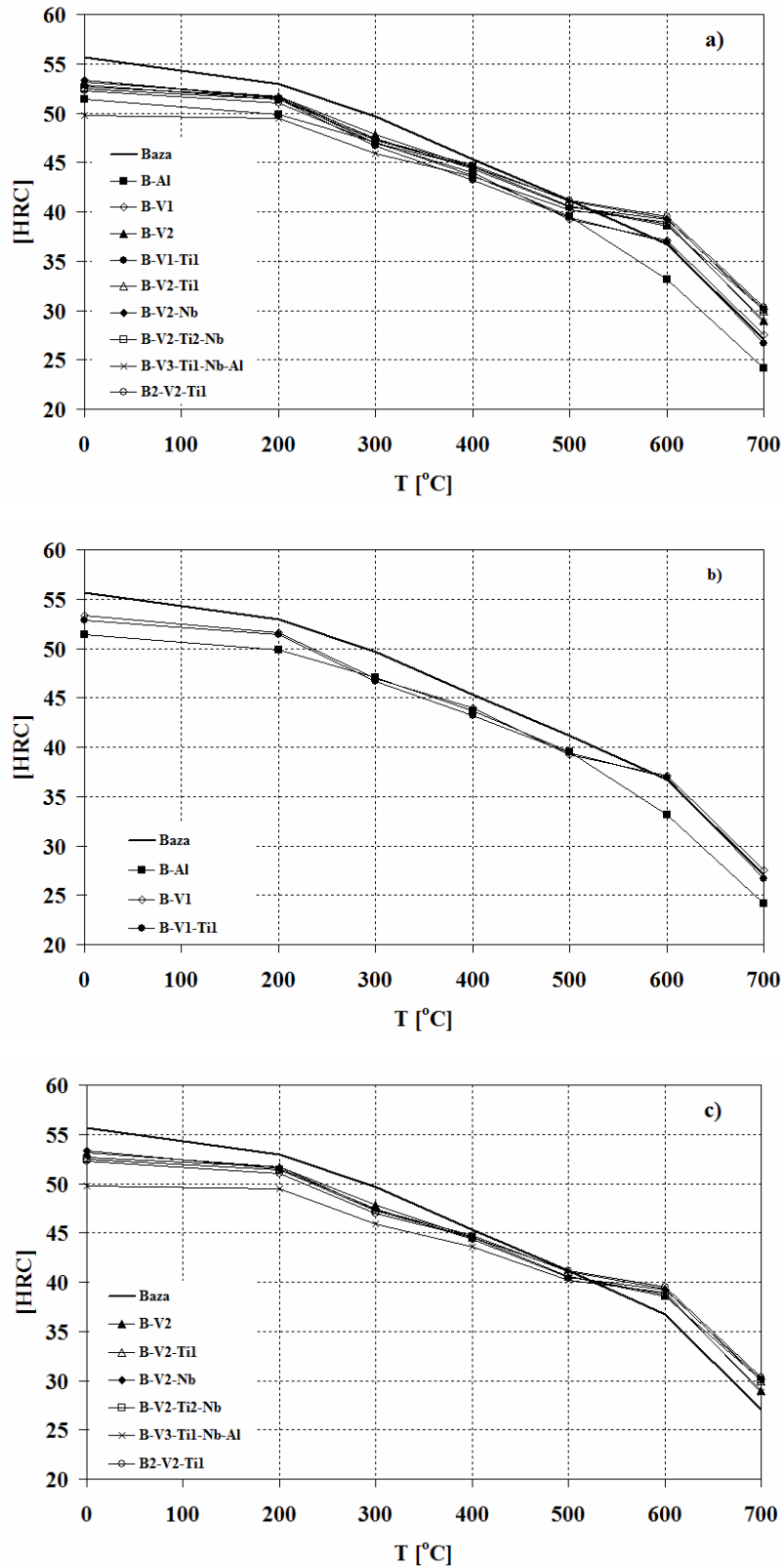
Wyniki badania odpuszczalności stali zostały zamieszczone w tabeli 23. W ostatniej kolumnie obliczono różnicę w twardości poszczególnych wytopów w temperaturach przy odpuszczaniu 500 i 600 °C ( $\Delta$ HRC). Na rys. 102 przedstawiono wpływ temperatury odpuszczania (w czasie 1h) na twardość z podziałem na wytopy zawierające niską i wysoką zawartość wanadu.

Za wyjątkiem wytopów bazowego oraz B-Al w zakresie 500 ÷ 600 °C nastąpiło zahamowanie spadku twardości wraz z temperaturą odpuszczania. Wartość  $\Delta$ HRC może być traktowana jako miara efektu twardości wtórnej, wywołanej zarodkującymi niezależnie wydzieleniami węglikoazotku V(C,N). Im niższa wartość  $\Delta$ HRC, tym silniejszy efekt twardości wtórnej (mniejszy spadek twardości przy rosnącej temperaturze odpuszczania). Na rys. 102 widoczne jest zahamowanie spadku twardości w zakresie temperatur 500 i 600 °C tylko w wytopach zawierających wanad. Brak jest tego efektu w wytopie bazowym i B-Al, co świadczy o tym, że zahamowanie spadku twardości jest wywołane przez wydzielenia M(C,N). Najmniejszą wartość  $\Delta$ HRC wykazują wytopy B-V2-Nb i B-V3-Ti1-Nb-Al.

Uzyskane wyniki świadczą o tym, że bor oraz bor z dodatkiem tylko Al nieznacznie wpływa na twardość stali po odpuszczaniu. Natomiast wprowadzenie mikrododatków do stali z borem spowodowało zahamowanie spadku twardości w zakresie wysokiego odpuszczania stali zarówno dla niższej (rys. 102b) jak i wyższej zawartości wanadu (rys. 102c).

Tabela 23. Wyniki twardości po hartowaniu i odpuszczaniu stali oraz spadek twardości w zakresie 500 ÷ 600 °C –  $\Delta$ HRC

Oznaczenie	Temperatura odpuszczania							$\Delta$ HRC
	0 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	
	[HRC]							
<b>Baza</b>	56	52,94	49,69	45,31	41,19	36,69	27,06	4,5
<b>B-Al</b>	51	49,88	47,06	43,63	39,5	33,19	24,19	6,31
<b>B-V1</b>	53	51,56	46,94	43,94	39,19	37,13	27,56	<b>2,1</b>
<b>B-V2</b>	53	51,69	47,81	44,5	40,56	38,75	28,94	<b>1,8</b>
<b>B-V1-Ti1</b>	53	51,44	46,63	43,19	39,38	36,88	26,63	<b>2,5</b>
<b>B-V2-Ti1</b>	53	51,69	47,31	44,75	41,06	39,31	29,94	<b>1,75</b>
<b>B-V2-Nb</b>	53	51,5	47,44	44,38	40,44	39,25	30,19	<b>1,2</b>
<b>B-V2-Ti2-Nb</b>	52	51,38	47,25	44,56	40,56	38,56	30,06	<b>2</b>
<b>B-V3-Ti1-Nb-Al</b>	50	49,5	45,94	43,56	40,19	38,94	28,75	<b>1,25</b>
<b>B2-V2-Ti1</b>	52	51	47	44,56	41,19	39,56	30,38	<b>1,6</b>



Rys. 102. Wykres zależności twardości od temperatury odpuszczania a) zbiorczy, b) wytopy z niższą zawartością wanadu, c) wytopy z wyższą zawartością wanadu

#### **4.9.8. PODSUMOWANIE:**

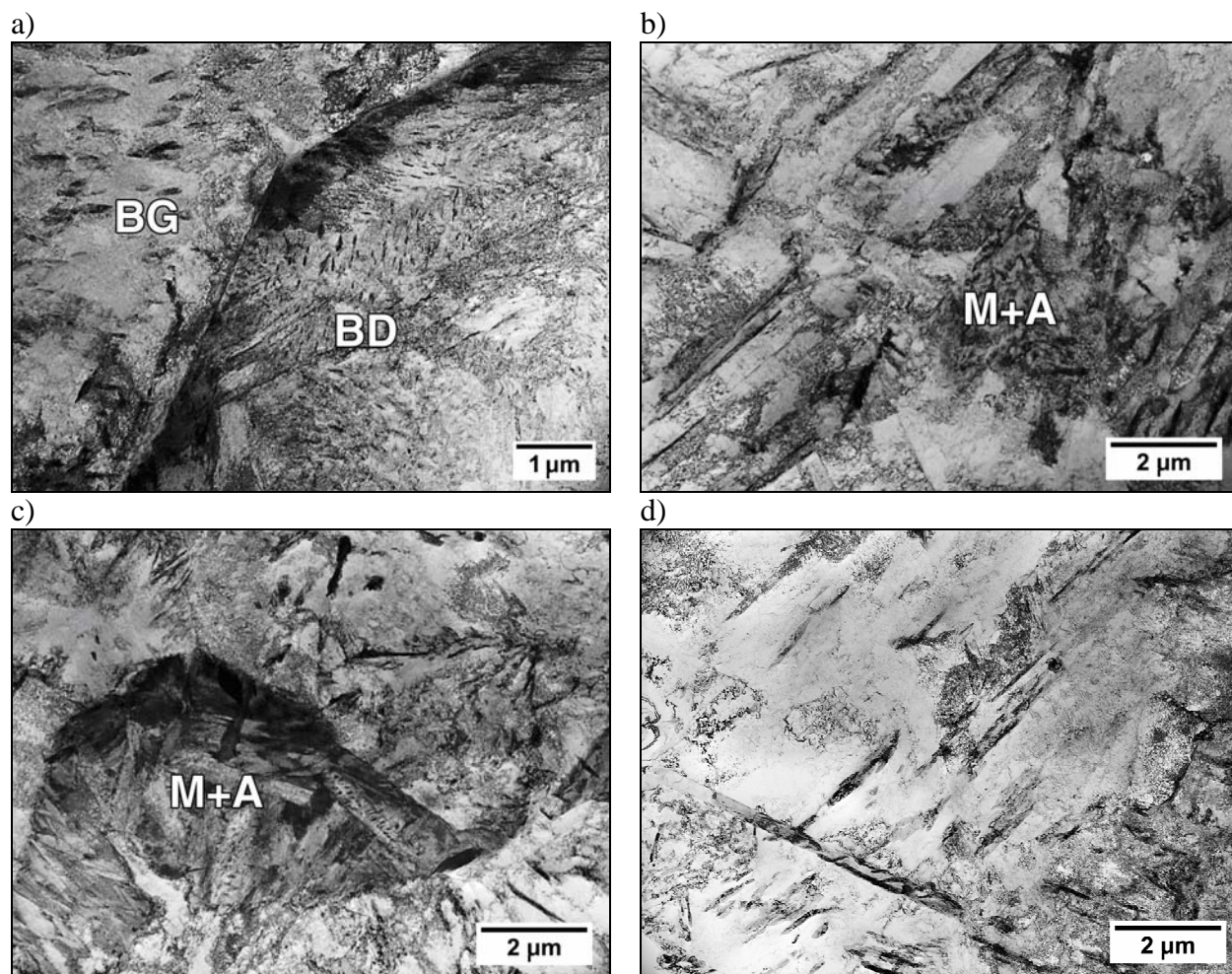
1. W stanie normalizowanym najwyższe własności wytrzymałościowe wykazywał wytop B-V2-Ti1, najniższe zaś wytop B-V1. Wartości  $R_e$  i  $R_m$  mieściły się w przedziałach  $640 \div 755$  i  $886 \div 1263$  MPa przy wartościach  $A_5$  i  $Z$  w przedziałach  $10,8 \div 13,6$  i  $39,2 \div 51$  % odpowiednio
2. Ulepszanie cieplne podwyższało własności wytrzymałościowe ( $R_e$ ,  $R_m$ ) wytopów zawierających B i mikrodotatki. Uzyskane wartości  $R_e$  i  $R_m$  mieściły się w przedziałach  $960 \div 1058$  i  $1141 \div 1231$  MPa przy wartościach  $A_5$  i  $Z$  w przedziałach  $9,6 \div 15,2$  i  $39 \div 59$  % odpowiednio
3. W stanie normalizowanym najniższą udarność wykazywał wytop B-V1-Ti1, najwyższą zaś – wytop bazowy, nie zawierający boru i mikrodotatków
4. W stanie ulepszonym cieplnie najniższą udarność wykazywał wytop B-V2-Ti2-Nb. Wysoką udarność po normalizowaniu i po hartowaniu oraz pojedynczym i podwójnym odpuszczaniu wykazywał wytop B-V2-Ti1
5. Badania wykazały, że hartowność i własności mechaniczne niskostopowej stali średniowęglowej można znacznie podwyższyć przez dodatek 0,003 %B, 0,18 %V i 0,04 %Ti. Większa zawartość Ti 0,065 % wpływa niekorzystnie na udarność stali po ulepszaniu cieplnym

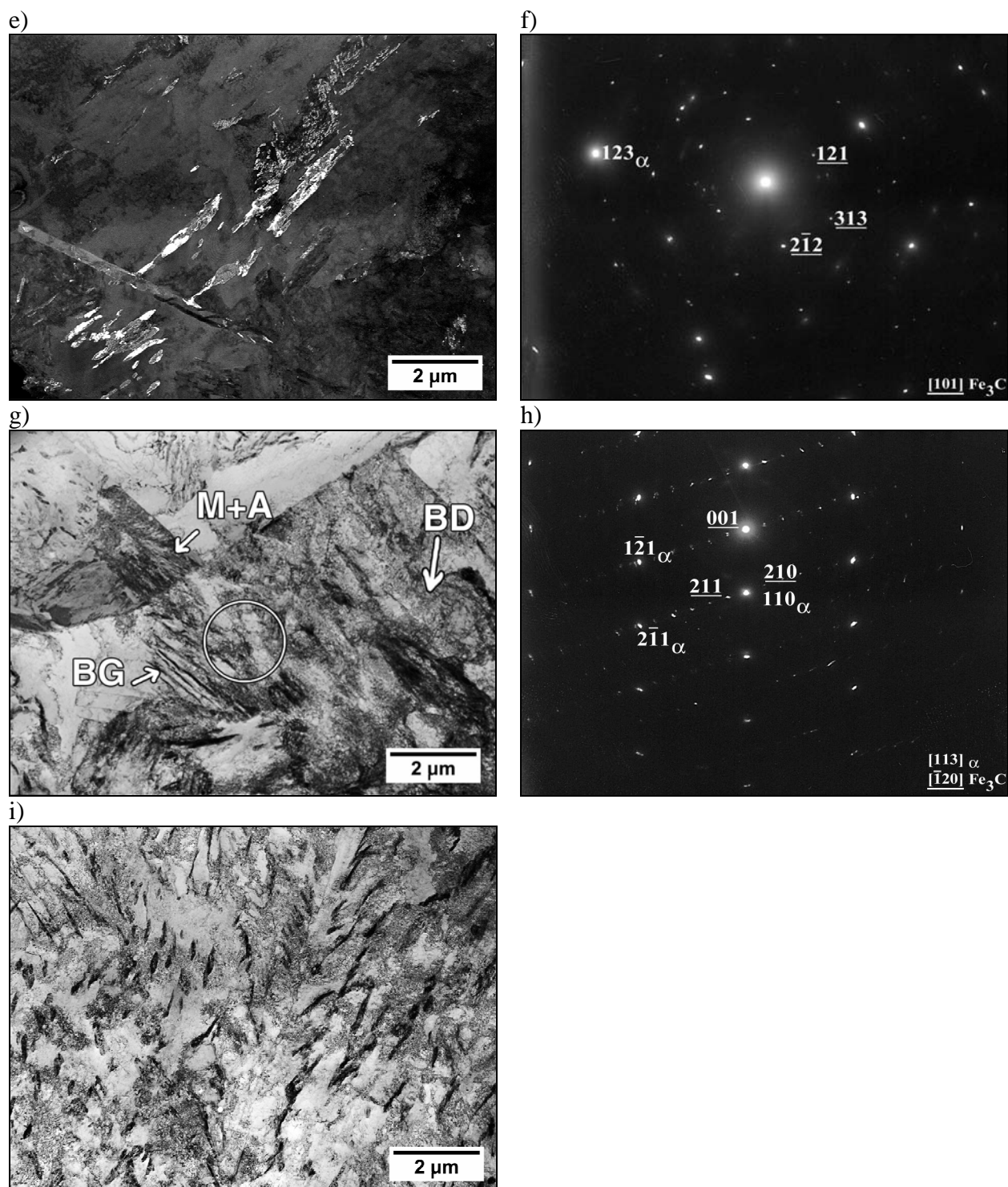
#### 4.10. Badanie mikrostruktury za pomocą mikroskopu elektronowego (wybrane wytopy)

Badania przeprowadzone za pomocą TEM na cienkich foliach pozwoliły przeanalizować mikrostrukturę badanej stali.

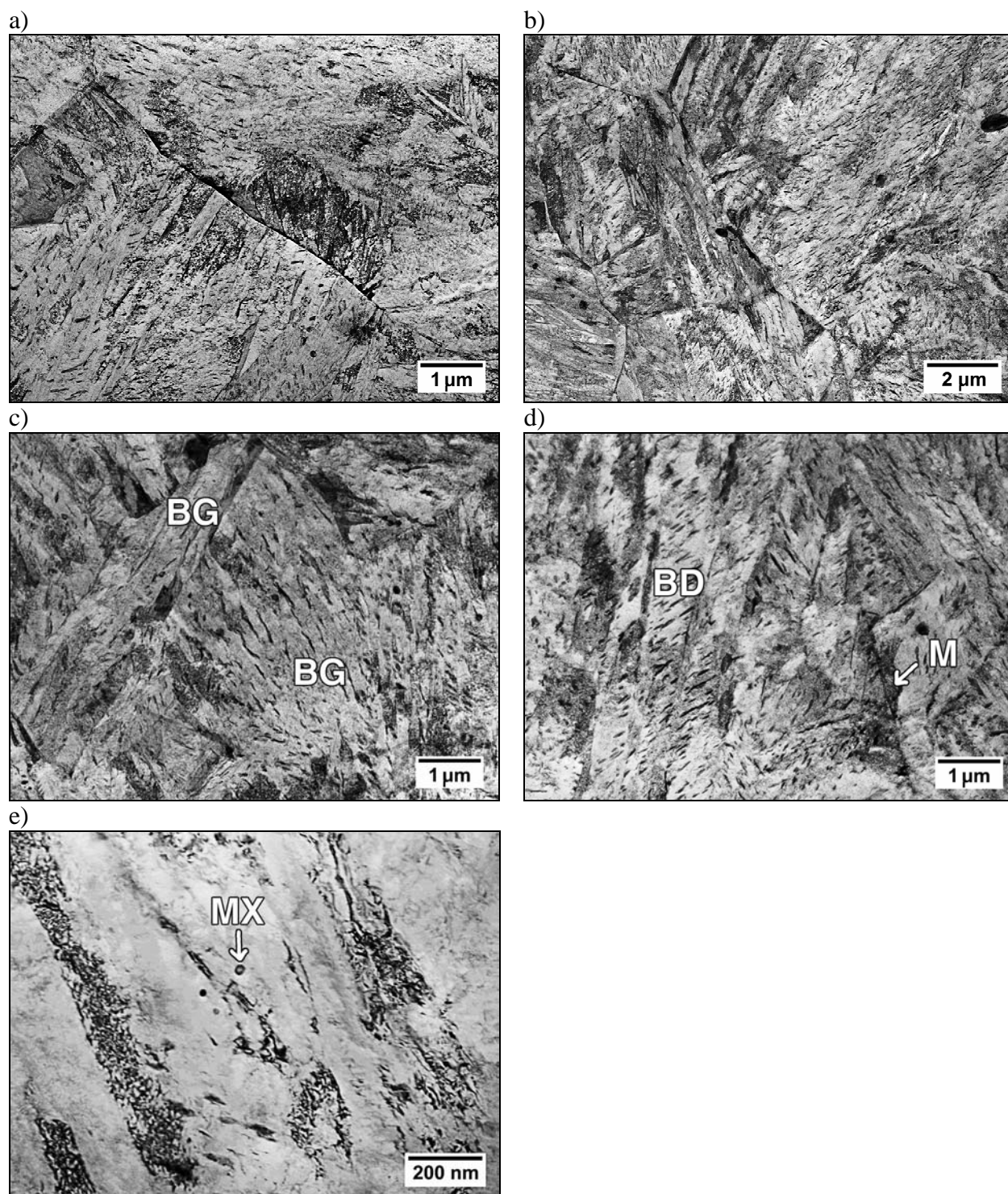
Mikrostruktura próbki dylatometrycznej wytopy B-V1, przy szybkości chłodzenia 6,1, °C/s obserwowana na cienkiej folii składa się z mieszaniny bainitu górnego z niewielką ilością bainitu dolnego (rys. 103a). W mikrostrukturze występują również niewielkie obszary (wyspy M+A) martenzytu listwowego z austenitem szczątkowym (rys. 103b,c). Przykłady morfologii cementytu w bainicie górnym pokazano na rysunkach 103d,e,f,i.

Przy szybkości chłodzenia 6,5, °C/s w próbce dylatometrycznej wytopy B-V2-Ti1 obserwuje się mieszaninę bainitu dolnego (rys. 104b) z niewielką ilością bainitu górnego i martenzytu (rys. 104d). Przy dużych powiększeniach wewnątrz listew oprócz wydzielań  $Fe_3C$  widoczne są sferoidalne cząstki (prawdopodobnie nierozpuszczonych podczas austenitizowania węglikoazotki Nb i V) – (rys. 104e).





Rys. 103. Mikrostruktura wytopu B-VI (próbka dylatometryczna); a) mieszanina bainitu górnego z bainitem dolnym; b,c) wyspy M-A; d) płytki cementytu w osnowie ferrytycznej d) jasne pole e) ciemne pole z refleksu  $(121)_{Fe_3C}$ ; f) dyfraktogram elektronowy; g) mikrostruktura bainityczna z wyspą M-A; h) dyfraktogram elektronowy z obszaru zaznaczonego na rys. g; i) bainit górny, TEM

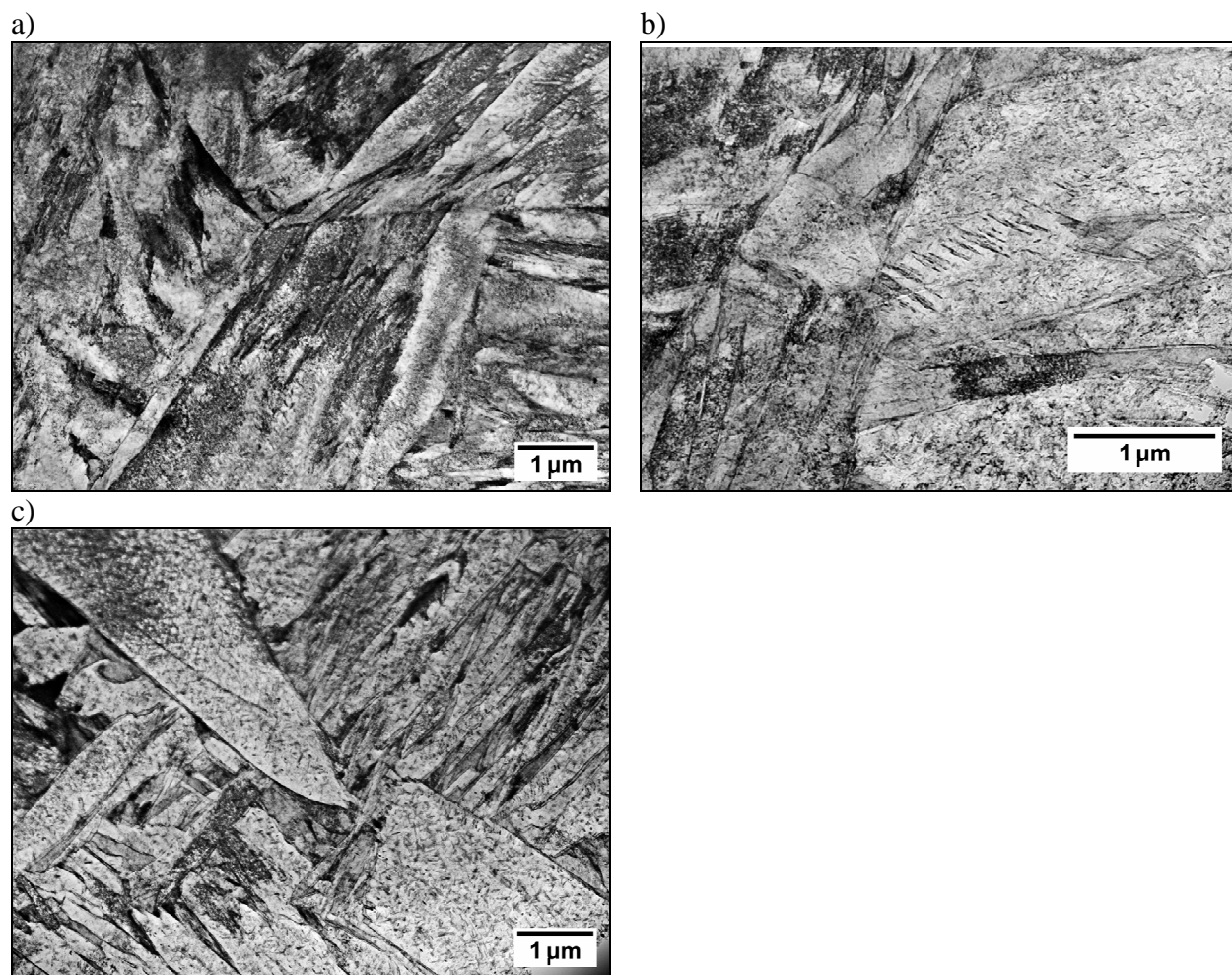


Rys. 104. Mikrostruktura wytopu B-V2-Ti1 (próbka dylatometryczna) a, b, c, d) bainit dolny z niewielką ilością bainitu górnego i martenzytu, e) sferoidalne wydzielenia (MX)

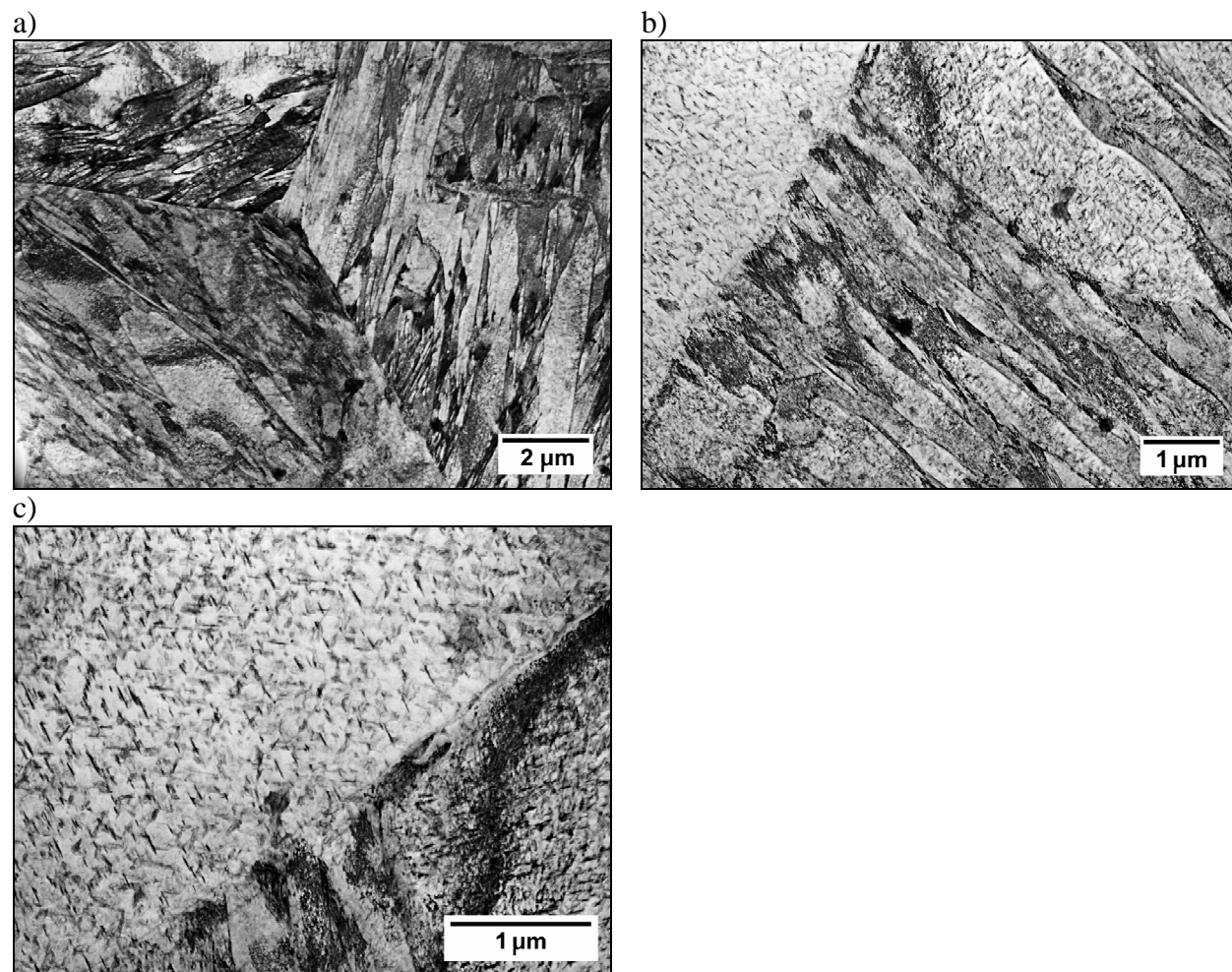
Analiza elektromikroskopowa wybranych wytopów po hartowaniu z temperatury 1100 °C wykazała martenzytyczny charakter struktury. W wytopie B-V1 obserwowano mikrostrukturę złożoną z martenzytu listwowego z austenitem szczątkowym, martenzytu listwowego częściowo zbliźnionego (rys. 105a,b) oraz martenzytu samoodpuszczonego / bainitu dolnego (rys. 105c).

Mikrostruktura próbki B-V2-Ti2-Nb jest podobna do struktury próbki B-V1. Przy małych powiększeniach zachowana jest morfologia martenzytu listwowego z austenitem szczątkowym po granicach listew (rys. 106a). Przy większych powiększeniach widoczne są jednak wewnątrz listew, liczne wydzielania płytkowych węglików w układzie Widmanstättena, co świadczy o znacznie zaawansowanym procesie dyfuzji w przemianie fazowej (rys. 106b,c). Widoczne są również sferoidalne wydzielania, które można na podstawie danych literaturowych zidentyfikować jako wydzielania typu BN [55].

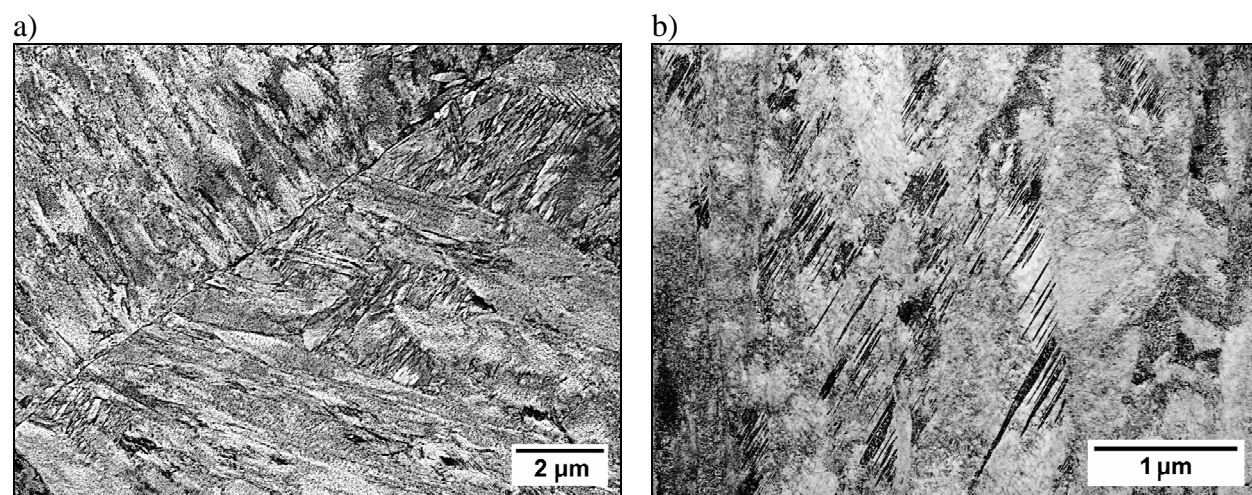
W próbce B2-V2-Ti1 obserwowano mikrostrukturę martenzytu (rys. 107a). W listwach martenzytu niejednokrotnie widoczne były mikrobliźniaki (rys. 107b). Przy większych powiększeniach wewnątrz dużych (szerokich) listew martenzytu obserwowano wydzielania węglików w układzie Widmanstättena lub równoległe nachylone pod dużym kątem do osi listwy (rys. 107c,d). Świadczy to o udziale martenzytu samoodpuszczonego lub/i bainitu dolnego w mikrostrukturze. Na granicach ziarn byłego austenitu obserwowano wydzielania (rys. 107e), które można na podstawie dyfrakcji elektronowej zidentyfikować jako wydzielania  $Fe_3C$  (rys. 107f,g,h).

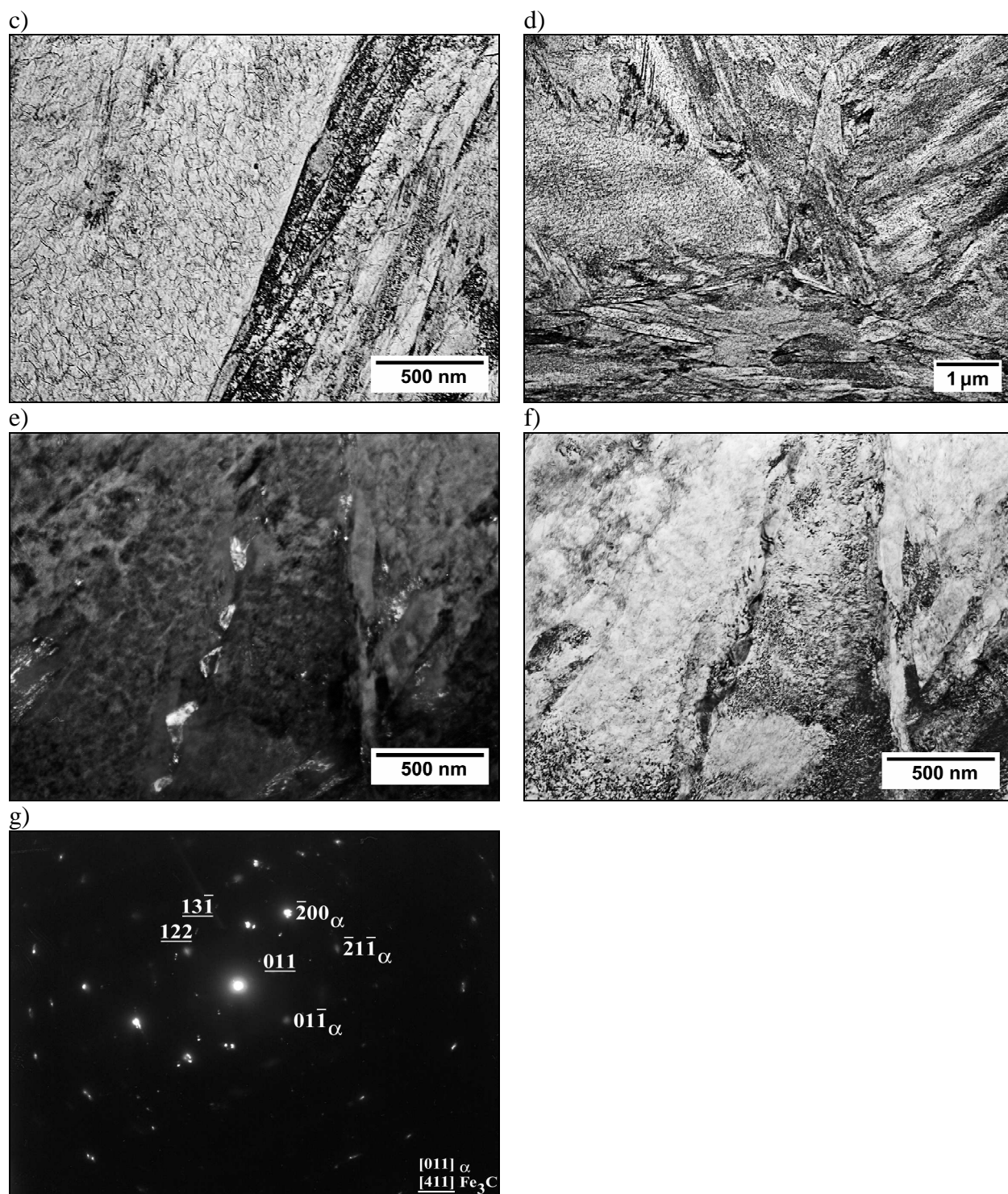


Rys. 105. Mikrostruktura próbki B-V1 (szereg hartowniczy)



Rys. 106. Mikrostruktura próbki B-V2-Ti2-Nb (szereg hartowniczy)

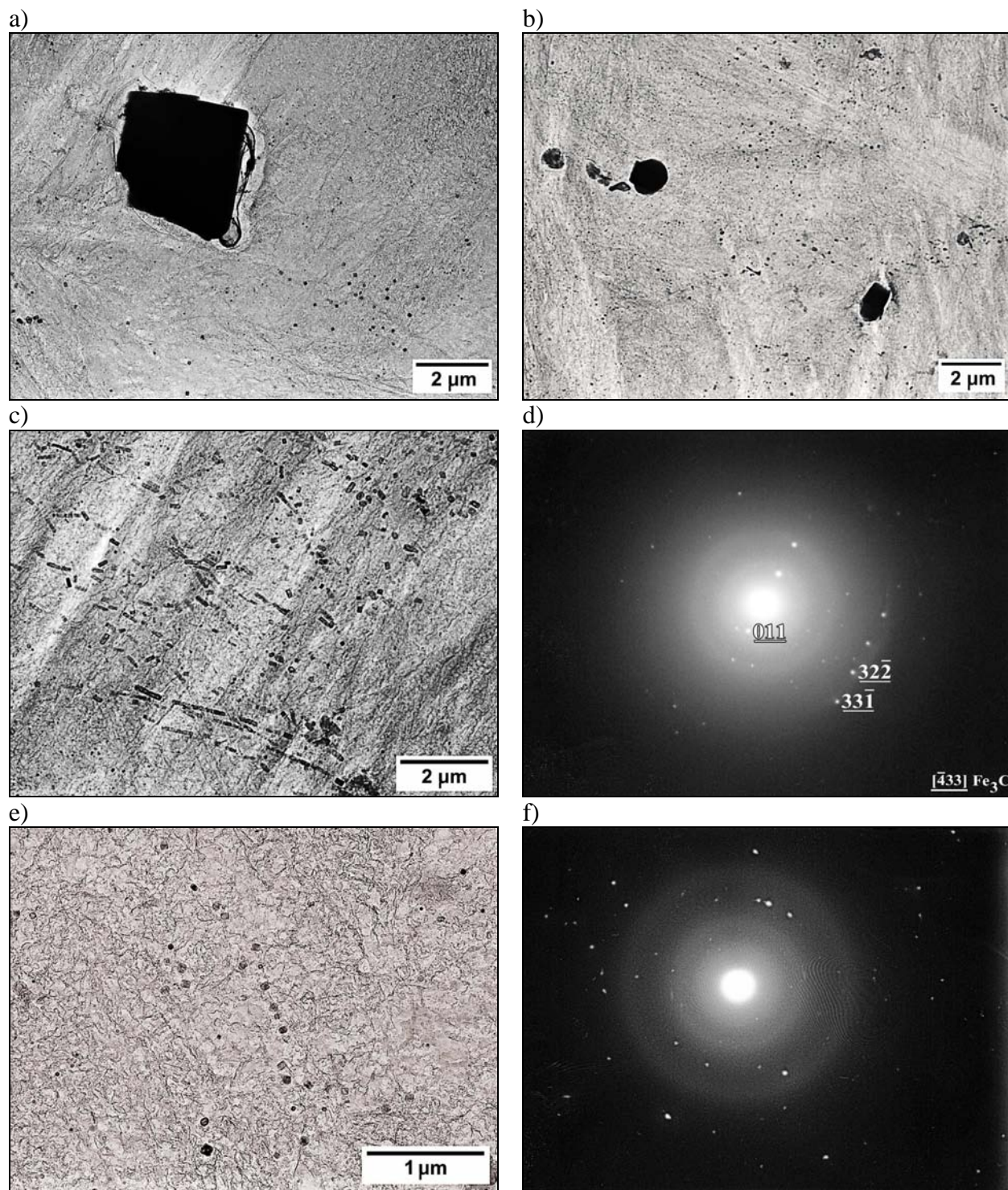




Rys. 107. Mikrostruktura próbki B2-V2-Ti1 (szereg hartowniczy) a) mikrostruktura martenzytu, b) mikrobliźniaki w martenzycie, c) wydzielenia węglików wewnątrz dużych listew martenzytu, d) granice ziarn byłego austenitu; wydzielenia na granicy ziarn byłego austenitu, f) jasne pole e) ciemne pole z refleksu (011)  $Fe_3C$ , g) dyfraktogram elektronowy

Na replikach ekstrakcyjnych wykonanych z materiału próbki B2-V2-Ti1 przeprowadzono badania morfologii wydzieleni.

Obserwowano duże, pierwotne wydzielenia TiN (rys. 108a) oraz sferoidalne prawdopodobnie typu BN (rys. 103b). Oprócz dużych wydzielań widoczne były małe sferoidalne cząstki (rys. 108e).



Rys. 108. Mikrostruktura próbki B2-V2-Ti1 (szereg hartowniczy) replika

Wyekstrahowane duże cząstki o kształcie geometrycznym oraz globularne były zbyt grube aby uzyskać na nich dyfrakcję elektronów. Z danych literaturowych [55] można przypuszczać, że są to azotki tytanu (geometryczne) oraz boru (sferoidalne). Oprócz tego obserwowano

wydzielenia, które zidentyfikowano za pomocą dyfrakcji elektronowej jako  $\text{Fe}_3\text{C}$  (rys. 108c,d) oraz drobnodispersyjne cząstki sferoidalne.

Dyfraktogram punktowy na rys. 108f wykonany z obszaru pokazanego na rys. 108e nie pozwala na jednoznaczne określenie typu sieci krystalicznej analizowanych wydzielań. Pozwala jednak na stwierdzenie z dużym prawdopodobieństwem na podstawie pomiaru odległości poszczególnych węzłów sieci odwrotnej na określenie odległości międzypłaszczyznowych  $d_{hkl}$  i porównanie ich z danymi teoretycznymi. Zestawienie  $d_{hkl}$  odczytanych dla poszczególnych refleksów z danymi dla NbC, VC i BN zamieszczono w tabeli nr 24. Ze względu na dobrą zgodność danych tablicowych ( $d_{hkl}$ ) i pomierzonych z dyfraktogramu, można sądzić, że BN jest obecny w badanej stali.

Zidentyfikowany azotek boru ma sieć heksagonalną (P63mc) o parametrach sieci  $a = 2,550 \text{ \AA}$  i  $c = 4,215 \text{ \AA}$ .

Tabela 24. Zestawienie  $d_{hkl}$  odczytanych oraz danych dla BN, NbC i VC

$d_{hkl}$	$d_{hkl}$ BN	$d_{hkl}$ NbC	$d_{hkl}$ VC
2,212	2,208	2,235	
1,952	1,956		
1,524	1,524	1,580	
1,266	1,275		1,254
0,984	0,978		
0,960			
0,952			0,954
0,928		0,912	0,930
0,866	0,868	0,860	
0,793		0,790	
0,698		0,707	0,693

## 5. Dyskusja wyników badań

### 5.1. Analiza termodynamiczna zawartości pierwiastków rozpuszczonych w austenicie

Wyniki analizy termodynamicznej wpływu zawartości wanadu na ilość boru rozpuszczonego w austenicie pozwoliły stwierdzić, że przy zawartości w stali 0,01 % azotu, dodatek 0,1 % V nie zabezpiecza skutecznie boru przed związaniem z azotem przy stosowanych zazwyczaj temperaturach austenitowania. Przy temperaturze austenitowania równej 850 °C w stali zawierającej 0,3 %C, 0,003 %B, 0,1 %V i 0,01 %N ilość boru rozpuszczonego w austenicie jest równa około 1 ppm, a przy zawartości 0,015 %N, [B] = 0,5 ppm. Zawartość nierozpuszczonych wydzieleni azotku boru, BN i węglikoazotku, M(C,N) jest równa 0,05 i 0,2 ÷ 0,24 %. W takich warunkach można spodziewać się spadku hartowności stali związanego z niską zawartością pierwiastków rozpuszczonych w austenicie (zawartość [V] mieści się w przedziale 0,03 ÷ 0,04 %) i podwyższoną zawartością wydzieleni, na których mogą zarodkować produkty dyfuzyjnego rozpadu austenitu podczas chłodzenia. Wzrost zawartości V do 0,2 % zwiększa przy temperaturze 850 °C ilość boru rozpuszczonego do 2 ÷ 3 ppm (dla 0,01 i 0,015 %N) a przy 870 °C – [B] = 2,5 ÷ 5 ppm, a więc do ilości, przy której może wystąpić przyrost hartowności.

Na zawartość boru rozpuszczonego w austenicie w stali zawierającej bor i wanad wpływają również inne pierwiastki o dużym powinowactwie do azotu – Ti i Nb. Szczególnie korzystnie wpływa dodatek Ti, który wykazuje wysokie powinowactwo chemiczne do azotu i zwiększa efektywnie zarówno ilość boru jak i wanadu rozpuszczonego w austenicie. Natomiast dodatek niobu jest mniej efektywny, gdyż pierwiastek ten wykazuje mniejsze powinowactwo chemiczne do azotu. Jak widać na rys. 40 dodatek 0,03 %Nb do stali zawierającej 0,003 % B i 0,2 %V prawie nie wpływa na zawartość boru rozpuszczonego podczas gdy dodatek 0,03 %Ti znacznie podnosi zawartość [B]. Ponadto wzrost zawartości węglikoazotku związany z dodatkiem Nb może również obniżać hartowność stali. Wydzielenia związków węglikoazotku M(C,N) i - w mniejszym stopniu – azotku boru, BN, kontrolują rozrost ziarna austenitu i w ten sposób również wpływają na własności mechaniczne stali po obróbce cieplnej. Ich efektywność będzie zależała od skłonności do koagulacji. W przypadku węglikoazotku M(C,N) skłonność do koagulacji wydzieleni zależy od zawartości w austenicie pierwiastków substytucyjnych, wchodzących w skład węglikoazotku. Dodatek boru wiążącego część azotu w postaci wydzieleni BN może wpływać na wzrost wielkości wydzieleni M(C,N) przez zwiększenie zawartości rozpuszczonych w austenicie mikrodotyków.

Przeprowadzona analiza termodynamiczna w układzie Fe-Ti-Nb-V-B-C-N pozwalająca obliczać skład chemiczny austenitu i zawartości wydzielen BN i M(C,N) jest analizą przybliżoną, gdyż nie uwzględnia możliwość wydzielenia się węglkoborku  $M_{23}(C,B)_6$  wiążącego część boru występującego w stali. Pominięcie wydzielenia węglkoborku było związane z brakiem danych termodynamicznych dotyczących tego związku. Uzyskane wyniki z wykorzystaniem przybliżonej analizy termodynamicznej są pomocne przy interpretacji uzyskanych wyników badań hartowności i kinetyki rozrostu ziarna austenitu. Pozwalają wyjaśnić publikowane w literaturze informacje o małym wpływie wanadu na efektywność boru jako intensyfikatora hartowności. Dla zabezpieczenia boru przed azotem (przy występujących zazwyczaj zawartościach N) konieczny jest większy dodatek wanadu.

## 5.2. *Kinetyka rozrostu ziarna austenitu*

Uzyskane wyniki badań pozwalają stwierdzić, że stosowane w badanej stali mikrodotadki Ti, V, Nb i Al skutecznie hamują rozrost ziarna austenitu nawet przy podwyższonej zawartości boru do 0,008%. Wielkość ziarna austenitu w zakresie stosowanych temperatur austenitowania 850 ÷ 1200°C, określona numerem wielkości ziarna GS według skali ASTM mieściła się w przedziale od nr 11 do nr 3,8. Należy zaznaczyć, że przy temperaturze 1200 °C tylko w stali B-Al, nie zawierającej mikrodotadków V, Ti, Nb, wielkość ziarna była znacząco większa w porównaniu z wytopem bazowym, nie zawierającym boru. Przy tej temperaturze najmniejsze ziarno austenitu posiadał wytop z największą zawartością boru (B2-V2-Ti1) oraz dodatkiem 0,18 % V i 0,038 % Ti. Można więc stwierdzić, że w stali 34CrMo4 z mikrodotadkami V, Ti, Nb dodatek boru nie zwiększa skłonności do rozrostu ziarna. W hamowaniu rozrostu ziarna austenitu odgrywają rolę zarówno wydzielenia węglikoazotku M(C,N), lub azotku, AlN, jak również wydzielenia azotku boru, BN. Na uwagę zasługuje fakt, że w części wytopów zawierających bor temperatura początku rozrostu ziarna austenitu była zbliżona do obliczonej temperatury rozpuszczania azotku BN. Stąd można wnioskować, że wydzielenia BN również hamują rozrost ziarna austenitu. Zaznaczyć jednak należy, że obserwowany efekt może częściowo być również związany z oddziaływaniem nierozpuszczonych wydzielen węglkoborku  $(Fe,Cr)_{23}(C,B)_6$ , nie uwzględnianych w obliczeniach termodynamicznych. Wydzielenia te mają prawdopodobnie niższą temperaturę rozpuszczania w porównaniu z azotkiem BN, ale przy niższych temperaturach austenitowania mogą efektywnie wpływać na wielkość ziarna austenitu. W części wytopów przy temperaturach powyżej temperatury rozpuszczania azotku BN obserwowano anormalny rozrost ziarna austenitu. Jest to pośredni dowód potwierdzający poprawność obliczeń termodynamicznych. Przy rozpuszczaniu się jednego rodzaju wydzielen blokujących granice ziarn, ziarno austenitu zaczyna się rozrastać

do poziomu określonego parametrami ( $V_{v,r}$ ) wydzieleni węglikoazotku trudniej rozpuszczalnego, lecz ulegającego koagulacji w podwyższonych temperaturach. Analiza zależności średniej długości cięciw ziarn austenitu oraz zawartości wydzieleni węglikoazotków  $M(C,N)$  od temperatury pozwala stwierdzić, że w hamowaniu rozrostu ziarna austenitu zasadniczą rolę odgrywają wydzielenia węglikoazotków. Przy niższych temperaturach austenitowania węglikoazotki  $M(C,N)$  są bogate w wanad. Rozpuszczanie się i koagulacja tych wydzieleni powoduje rozrost ziarna austenitu. W wytopach zawierających kompleksowy dodatek  $V + Ti$  rozrost ziarna jest zahamowany przy wyższych temperaturach przez wydzielenia węglikoazotku  $M(C,N)$  bogatego w  $Ti$  i  $N$ . Podwyższony do 0,008 % dodatek  $B$  nie wpływa znacząco na skłonność do rozrostu ziarna austenitu w stali zawierającej 0,18 %  $V$  i 0,038 %  $Ti$ . Rozkłady długości cięciw ziarna austenitu badanych wytopów były zbliżone do rozkładu logarytmno-normalnego. Tylko w wytopie  $B-Al$ , nie zawierającym mikrododatków przy większości stosowanych temperatur austenitowania empiryczny rozkład długości cięciw był zbliżony do rozkładu gamma.

### **5.3. Wpływ boru i mikrododatków na hartowność**

Badane wytopy zawierały dodatek boru w ilości od 0,001 do 0,008 % i mikrododatki  $V, Nb, Ti$  i  $Al$  wprowadzane pojedynczo lub kompleksowo. Na hartowność stali wpływały w znaczącym stopniu rozpuszczone w austenicie  $B$  i  $V$ . Zawartość wanadu mieściła się w przedziale od 0,082 do 0,27 % podczas gdy zawartość pozostałych mikrododatków była znacznie mniejsza i ich bezpośredni wpływ – ilości rozpuszczonego w austenicie pierwiastka – ze względu na małe wartości był pomijany.

Wpływ  $Ti, Nb$  i  $Al$  na hartowność w stali jest związany przede wszystkim z zapobieganiem związaniu  $B$  przez azot i tym samym zwiększaniem ilości boru rozpuszczonego, efektywnie hamującego szybkość rozpadu przechłodzonego austenitu jak również z ich wpływem na zawartość rozpuszczonego w austenicie wanadu.

Badane wytopy charakteryzowały się znacznymi różnicami hartowności w stosowanym zakresie temperatur austenitowania.

W niektórych wytopach uzyskano bardzo wysoką hartowność a wartości idealnych średnic krytycznych określonych na podstawie próby Jominy osiągały poziom 170 mm. Po skorygowaniu różnic w zawartości pierwiastków konwencjonalnych i wielkości ziarna austenitu wartości  $D_{iJkor}$  przekraczały 200 mm a współczynnik efektywności boru i mikrododatków na hartowność  $f_2$  przekraczał wartość 2.

W niektórych wytopach obserwowano spadek hartowności w stosunku do wytopu bazowego. Efektywność wpływu boru i mikrododatków na hartowność mierzona

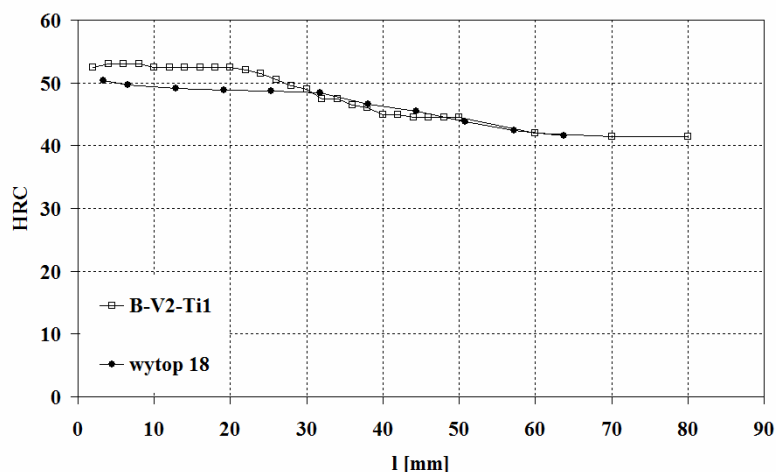
współczynnikiem  $f_2$  zmieniała się z temperaturą austenitzowania: w niektórych wytopach wartość  $f_2$  zmniejszała się ze wzrostem temperatury, w innych zaś osiągała wartość maksymalną przy temperaturze 970 °C i zmniejszała się przy wzroście temperatury austenitzowania. Spadek wartości  $f_2$  następował przy znaczącym wzroście wielkości ziarna austenitu. Obniżenie efektywności boru i mikrodotyków na hartowność występowało tylko w dwu wytopach: B-Al i B-V1. Należy jednak zaznaczyć, że w wytopie B-Al współczynnik  $f_2$  przy temperaturze 970 °C przekraczał wartość 1, natomiast w wytopie B-V1, zawierającym 0,004 %B i 0,082 %V współczynnik  $f_2$  był niższy od 1 w całym stosowanym zakresie temperatur austenitzowania, czyli w tym wytopie występował spadek hartowności stali w odniesieniu do wytopu bazowego. Można więc stwierdzić, że dodatek 0,082 %V przy zawartości 0,0103 %N nie zabezpieczał boru przed azotem a spadek hartowności był związany z wydzieleniami azotku boru, BN, i węglikoazotku V(C,N).

Istnieje również teoretyczna możliwość rozpuszczania pewnej ilości boru w węglikoazotkach bogatych w wanad, podobnie jak w przypadku węglikoazotków Nb(B,C,N) czy (Ti,Nb)(B,C,N) [58], co może wpłynąć na niższą zawartość rozpuszczonego boru, niż ta obliczona przy założeniu braku rozpuszczania B w węglikoazotkach.

Wzrost zawartości V do 0,18 % (wytop B-V2) spowodował wzrost wartości współczynnika  $f_2$  w całym zakresie temperatur austenitzowania. Było to niewątpliwie związane zarówno ze wzrostem ilości boru rozpuszczanego w austenicie jak i rozpuszczonego wanadu. A zatem można stwierdzić, że dodatek 0,18 %V skutecznie zabezpieczał bor przed azotem zapewniając ilość boru w roztworze wystarczającą do skutecznego hamowania szybkości rozpadu przechłodzonego austenitu. Współczynnik  $f_2$  tego wytopu mieścił się w zakresie od 1,35 do 1,08. Zbliżony zakres wartości  $f_2$  występował także w wytopie B-V2-Nb. Jak widać dodatek 0,03 %Nb do stali zawierającej 0,005 %B i 0,18 %V nie spowodował znacznych zmian hartowności.

Znaczny przyrost hartowności stali zawierającej B i V powodował dodatek Ti, szczególnie przy wyższym poziomie wanadu. Przy zawartości 0,18 %V i dodatku Ti wartość współczynnika  $f_2$  przekraczała 1,5, za wyjątkiem wytopu z najwyższą zawartością B (B2-V2-Ti1), w którym maksymalna wartość współczynnika  $f_2$  wynosiła 1,45. A zatem wyniki badań świadczą o tym że hartowność stali 34CrMo4 można znacząco zwiększyć wprowadzając bor na poziomie 0,003 % z jednoczesnym dodatkiem wanadu i tytanu. Na podkreślenie zasługuje fakt, że najwyższą hartowność ocenianą tylko na podstawie krzywej hartowności uzyskano w wytopie B-V2-Ti1 przy temperaturze hartowania równej 870 °C, zawierającym 0,039 %Ti, 0,18 %V i 0,003 %B. Krzywa hartowności tego wytopu była zbliżona do krzywej hartowności wytopu przemysłowego stali zawierającej 0,3 %C, 1,17 %Mn, 0,76 %Cr, 0,047 %Ti, 0,053 %V

i 0,0008 %B [113] wykazującego wysoką hartowność. Porównanie krzywych hartowności wytopu B-V2-Ti1 i [113] przedstawia rys. 109. Porównywane stale wykazują bardzo wysoką hartowność, na krzywej hartowności, do odległości od czoła wyższej od 60 mm, twardość jest wyższa od twardości strefy półmartenzytycznej.



Rys. 109. Porównanie krzywych hartowności wytopu B2-V2-Ti1 i wytopu 18 [113]

Większa zawartość Ti (0,065 %) przy niższej temperaturze austenitizowania nie wpływa znacząco na hartowność stali zawierającej B+V.

Zależność parametrów hartowności od obliczonej ilości boru [B] rozpuszczonego w austenicie, przedstawiona na rys. 67 wykazuje znaczny rozrzut wartości współczynników hartowności przy tych samych zawartościach [B]. Świadczy to o złożonym wpływie różnych czynników (zawartości rozpuszczonych mikrododatków, nierozpuszczonych wydzieleni związków, wielkości ziarna austenitu) na hartowność stali. Wyniki badań układają się w paśmie, którego przybliżona wartość maksymalna leży w przedziale od 0,001 do 0,003 % [B]. Poza pasmem – powyżej – znajdują się parametry hartowności wytopu B-V3-Ti1-Nb-Al, co świadczy o tym, że głównym czynnikiem wpływającym na hartowność tego wytopu jest ilość wanadu rozpuszczonego. Ciekawych informacji dotyczących wpływu rozpuszczonych w austenicie pierwiastków na hartowność stali dostarcza rys. 71, przedstawiający zależność pomiędzy  $f_2$  i zawartością rozpuszczonego wanadu. Przy temperaturze 870 °C wartości współczynnika  $f_2$  leżą na dwu poziomach zależnych od zawartości Ti w stali – wyżej położoną linią zaznaczono poziom hartowności stali z dodatkiem Ti, natomiast wokół niżej położonej prostej oscylują parametry hartowności stali nie zawierających Ti.

Przy wyższych temperaturach austenitizowania parametry hartowności w funkcji ilości wanadu rozpuszczonego, [V], oscylują wokół jednej krzywej, wskazującej wzrost hartowności ze wzrostem zawartości wanadu rozpuszczonego.

Prezentowane na rys. 71 dane świadczą o tym, że przy niższej temperaturze austenitowania na hartowność w sposób znaczący wpływa bor rozpuszczony w austenicie i segregujący do jego granic. W stali z dodatkiem Ti ilość boru rozpuszczonego jest większa w porównaniu ze stalami nie zawierającymi Ti. Przy wzroście temperatury austenitowania zmniejsza się koncentracja segregującego na granicach ziarn austenitu boru rozpuszczonego wskutek rozproszenia termicznego zgodnie z równaniem McLeana [172]:

$$c_g = \frac{c \cdot \exp\left[\frac{Q}{RT}\right]}{1 - c + c \cdot \exp\left(\frac{Q}{RT}\right)} \quad (44)$$

gdzie:  $c_g$ ,  $c$  – koncentracja domieszki (boru) na granicach ziarn – i w austenicie,  $Q$  – energia wiązania domieszki z granicą,  $R$ ,  $T$ , – stała gazowa i temperatura bezwzględna.

Wzrost hartowności stali ze wzrostem zawartości wanadu rozpuszczonego przy wyższych temperaturach jest zatem związany z wpływem  $[V]$  na energię swobodną osnowy ziarn austenitu.

Przedstawiona na rys. 68 zależność parametrów hartowności od ilości rozpuszczonego azotu jest charakteryzowana pasmem o pewnej szerokości. Wykazuje ona tendencję spadku hartowności stali przy wzroście ilości azotu rozpuszczonego w austenicie.

Na rys. 69 przedstawiono zależność parametrów hartowności od zawartości nierozpuszczonych wydzieleni azotku BN i węglikoazotku  $M(C,N)$ . Jak widać, ze wzrostem zawartości wydzieleni hartowność stali rośnie co wydaje się zaskakujące, gdyż generalnie panuje pogląd, że nierozpuszczone wydzielenia zmniejszają hartowność, ich granice mogą ułatwiać zarodkowanie produktów dyfuzyjnego rozpadu przechłodzonego austenitu. Obserwowaną na rysunku 69 tendencję wzrostu parametrów hartowności ze wzrostem zawartości wydzieleni można wyjaśnić w oparciu o hipotezę Garbarza i Pickeringa [93] o wpływie blokowania granic ziarn austenitu przez nierozpuszczone wydzielenia na procesy segregacji rozpuszczonych pierwiastków do granic ziarn. Przy stabilnych, nieruchomych granicach ziarn istnieją korzystniejsze warunki do segregacji na granicach atomów pierwiastków rozpuszczonych w austenicie. Jak wiadomo, bor jest pierwiastkiem zajmującym w sieci austenitu pozycje międzywęzłowe (luki oktaedryczne). Stosunkowo duży promień atomu boru jest przyczyną segregowania boru na granicach ziarn austenitu, gdyż granice ziarn są miejscami o mniejszej gęstości upakowania atomów a zatem segregacja atomów boru do granic ziarn zmniejsza stan naprężeń wewnętrznych towarzyszących atomom boru rozmieszczonym w lukach sieci austenitu. Segregujący na granicach ziarn bor obniża energię granic co utrudnia zarodkowanie heterogeniczne ferrytu podczas chłodzenia od temperatury austenitowania. Zatem dane przedstawione na rys. 69 można traktować jako dowód pośredni potwierdzający słusność hipotezy Garbarza i Pickeringa. Uzyskane wyniki badań hartowności stali 34CrMo4 zawierającej bor i mikrodotatki świadczą o tym, że pierwiastki te mogą znacznie podnieść jej hartowność.

Warunkiem uzyskania wysokiej hartowności stali jest zawartość 0,003 %B, podwyższona zawartość wanadu (około 0,2 %) i dodatek Ti (około 0,04 %). Na podkreślenie zasługuje fakt, że wyniki badań wpływu boru i mikrodotatków V, Ti na hartowność stali, ocenianą za pomocą próby hartowania od czoła wykazują bardzo dobra zgodność z wynikami uzyskanymi za pomocą badań dylatometrycznych przemian przechłodzonego austenitu. Wyniki tych badań wykazały również, że stosowane mikrodotatki podnoszą temperaturę początku przemiany bainitycznej  $B_s$ . Najmniejszy przyrost  $B_s$ , w stosunku do wytopu bazowego obserwowano w wytopie B-V2-Ti1.

Na uwagę zasługuje wpływ boru i mikrodotatków na efekt umocnienia wydzieleniowego produktów rozpadu przechłodzonego austenitu przez cząstki węglikoazotków. Wyniki badań twardości próbek hartowności w odległościach przekraczających 50 mm od czoła próbki wykazały, że w stali z dodatkiem boru zawierającej mikrodotatek V lub V+Nb przy braku mikrodotatku Ti nie występuje efekt umocnienia dyspersyjnego struktur ferrytyczno-perlitycznych. Może to być związane z wpływem boru na aktywność chemiczną pierwiastków wchodzących w skład węglikoazotku i wzrost wymiarów powstających wydzielen. Natomiast w stali zawierającej Ti i podwyższoną zawartość V efekt umocnienia wydzieleniowego produktów przemian dyfuzyjnych austenitu występuje. Wzrost twardości stali w zakresie mniejszych szybkości chłodzenia może być związany również z jej większą hartownością i większym udziałem bainitu w powstającej w tych warunkach strukturze stali.

Przy niskiej zawartości wanadu i braku dodatku Ti może wystąpić obniżenie hartowności stali zawierającej bor. Przy dodatku wanadu i tytanu stal 34CrMo4 jest mniej wrażliwa na zbyt wysoki dodatek boru. Jak wiadomo, przekroczenie zawartości boru powyżej 0,003 % powoduje spadek hartowności związany z ujemnym wpływem nadmiernej ilości powstających związków boru. W badanej stali obserwowano wysoką hartowność stali zawierającej 0,008 %B (wytop B2-V2-Ti1).

#### **5.4. Wpływ B i mikrodotatków na własności mechaniczne**

Wyniki badań próby rozciągania wybranych wytopów laboratoryjnych stali 34CrMo4 zawierających bor i mikrodotatki V, Ti, Nb wykazywały, że wprowadzone pierwiastki znacznie wpływają na własności mechaniczne stali zarówno w stanie normalizowanym jak i po ulepszeniu cieplnym. W stanie normalizowanym własności wytrzymałościowe ( $R_e$ ,  $R_m$ ) stali B-V1 były niższe w porównaniu z wytopem bazowym. Wytop ten wykazywał mniejszą hartowność i dlatego po normalizowaniu w strukturze stali występował większy udział ferrytu co wpływało na twardość i własności wytrzymałościowe. Najwyższe własności wytrzymałościowe w stanie normalizowanym wykazywał wytop B-V2-Ti1. Wartość  $R_e$  tego wytopu równa 749 MPa była

nieco niższa w porównaniu z wytopem B2-V2-Ti1 (755 MPa) ale wytrzymałość na rozciąganie wytopu B-V2-Ti1,  $R_m$  równa 1263 MPa była wyższa o 100 MPa.

Ulepszanie cieplne spowodowało wzrost własności wytrzymałościowych wszystkich wytopów. Podkreślić również należy, że wytopy zawierające bor i mikrodotatki miały wyższe wartości  $R_e$  i  $R_m$  w porównaniu z wytopem bazowym. Najwyższe własności wytrzymałościowe wykazywał wytop B-V2-Ti1. Z kolei wyższe własności plastyczne wykazywał wytop B-V1. Na podkreślenie zasługuje fakt, że wytop o największej zawartości boru (B2-V2-Ti1) miał granicę plastyczności  $R_e$  zbliżoną do  $R_e$  wytopu B-V2-Ti1.

W stanie normalizowanym stale zawierające bor i mikrodotatki miały udarność niższą w porównaniu z wytopem bazowym. Najmniejszą różnicę udarności w odniesieniu do wytopu bazowego wykazywał wytop B-V2-Ti1.

Po ulepszaniu cieplnym według wariantu II (hartowanie + jednokrotne odpuszczanie) udarność badanych stali wzrosła. Zauważyć jednak można, że w zakresie temperatur łamania od -60 do 20 °C udarność wytopów z mikrodotatkami była niższa w porównaniu z wytopem bazowym. Najniższą udarność wykazywał wytop B-V2-Ti2-Nb o największej zawartości Ti.

Ponowne odpuszczanie przy temperaturze 650 °C spowodowało wzrost udarności stali w badanym zakresie temperatur -70 ÷ 20 °C. Na uwagę zasługuje fakt, że udarność wytopu bazowego była najwyższa w stosowanym zakresie temperatur. Najniższą udarność w badanym zakresie temperatur łamania wykazywał wytop B-V2-Ti2-Nb.

Niższą udarność stali z podwyższoną zawartością Ti (wytop B-V2-Ti2-Nb) można wyjaśnić ujemnym wpływem dużych wydzieleni węglikoazotków Ti(C,N) na proces pęknięcia. Wyższa zawartość Ti przy dość wysokiej zawartości azotu podwyższa temperaturę początku wydzielenia węglikoazotku Ti(C,N) co wpływa na wzrost ich wymiarów. Takie duże wydzielenia mogą ułatwiać pęknięcie materiału w warunkach złożonego stanu naprężeń, jeśli ich wymiar przekracza wielkość krytyczną szczelin, konieczną do rozprzestrzenienia pęknięcia kruchego. Na powierzchniach przełomów próbek udarnościowych obserwowano popękane wydzielenia węglikoazotku Ti(C,N). Wprowadzone mikrodotatki (V, Ti, Nb) hamują spadek twardości podczas odpuszczania w zakresie temperatur 500 ÷ 600 °C.

Wyniki badań własności mechanicznych pozwalają stwierdzić, że odpowiedni dodatek B, V i Ti zapewniający wysoką hartowność stali korzystnie wpływa na jej własności mechaniczne.

## 6. Podsumowanie

Bor jest dodatkiem stopowym silnie zwiększającym hartowność stali niskowęglowych. Stosowany jest również w stalach do ulepszenia cieplnego o większej zawartości węgla, w przedziale  $0,3 \div 0,4$  %C. Stale te zazwyczaj zawierają  $1 \div 1,5$  %Mn i  $0,2 \div 0,6$  %Cr [173]. Brak jest informacji o stosowaniu dodatku boru w celu podwyższenia hartowności stali z większą zawartością Cr, równą 1 %. Jest to prawdopodobnie związane z faktem, że wzrost zawartości chromu zwiększa zawartość węglika  $(Fe,Cr)_{23}C_6$ , w którym może się rozpuszczać bor, co może niwelować jego wpływ na hartowność, gdyż wzrost hartowności wywołuje tylko bor rozpuszczony w austenicie i segregujący do jego granic. Przeprowadzone w niniejszej pracy badania wpływu dodatku boru i mikroelementów V, Ti, Nb do stali 34CrMo4, zawierającej  $1 \div 1,3$  %Cr pozwoliły stwierdzić, że bor może efektywnie zwiększać hartowność tej stali w obecności odpowiedniej zawartości V i Ti. Zawartości te wynoszą 0,2 %V i 0,04 %Ti. Przy niższej temperaturze hartowania, równej 870 °C wzrost hartowności stali wywołują zarówno rozpuszczony bor jak i wanad. Idealna średnica krytyczna oceniana za pomocą próby Jominy'ego przekracza wówczas wartość 170 mm, a krzywa hartowności na całej długości próbki leży powyżej twardości strefy półmartenzytycznej. Jest to bardzo wysoka hartowność, osiągnięta stosunkowo niskim kosztem związanym z dodatkami stopowymi. Ponadto stal cechuje się drobnym ziarnem austenitu i wysokimi własnościami mechanicznymi w stanie ulepszonym cieplnie. Wytrzymałość na rozciąganie przekracza wówczas 1200 MPa. Zastosowanie modelu termodynamicznego do analizy składu chemicznego austenitu pozwoliło wykazać, że wzrost hartowności wywołany dodatkiem boru występuje tylko przy wyższej temperaturze hartowania a dodatkowym warunkiem występowania tego efektu w badanej stali jest obecność Ti w składzie chemicznym stali.

Analiza termodynamiczna składu chemicznego austenitu pozwoliła również wyjaśnić, dlaczego wanad w małym stopniu wpływa na efektywność boru jako intensyfikatora hartowności. Taki efekt występuje tylko przy stosunkowo małym dodatku V, do 0,1 %, jeśli zawartość azotu w stali przekracza 0,01 %. Aby wanad (wprowadzany pojedynczo) zwiększał efektywność boru musi być stosowany w większej ilości, ok. 0,2 %, gdyż wanad wykazuje o wiele niższe – w porównaniu z borem – powinowactwo do azotu i dopiero odpowiednia jego zawartość może związać azot, zapewniając odpowiednią ilość boru w roztworze.

## 7. Wnioski

Z przeprowadzonych badań wynikają przedstawione poniżej wnioski:

### *Wpływ boru i mikrodotyków na wielkość ziarna austenitu*

1. Ze wzrostem zawartości wydzielań BN i M(C,N) maleje wielkość ziarna austenitu
2. W hamowaniu rozrostu ziarna austenitu decydującą rolę odgrywają wydzielenia węglikoazotku, M(C,N)
3. Dodatek 0,18 % V i 0,04 % Ti skutecznie hamuje wzrost wielkości ziarna austenitu do temperatury 950 °C
4. Wzrost zawartości boru do 0,008 % nie wpływa znacząco na skłonność do rozrostu ziarna austenitu stali zawierającej 0,18 % V i 0,04 % Ti

### *Wpływ składu chemicznego na ilość boru rozpuszczonego*

1. Wanad przy zawartości 0,1 % nie zapobiega wiązaniu boru przez azot przy zazwyczaj stosowanych temperaturach hartowania
2. Dla zabezpieczenia boru przed związaniem przez azot konieczny jest dodatek około 0,2 % V
3. Kompleksowy dodatek V+Ti skutecznie chroni B przed związaniem przez N, w mniejszym zaś stopniu – dodatek V+Nb

### ***Wpływ boru i mikrodotatków na hartowność stali***

1. Najwyższą hartowność uzyskał wytop zawierający 0,003 %B, 0,18 %V i 0,03 %Ti (B-V2-Ti1)
2. Wzrost temperatury austenitzowania powyżej 870 °C powodował spadek efektywności boru, prawdopodobnie związany z rozproszeniem termicznym boru segregującego na granicach ziarn austenitu
3. Wzrost zawartości nierozpuszczonych wydzielań (BN+M(C,N)) powodował wzrost hartowności stali związany prawdopodobnie z hamowaniem ruchu granic ziarn przez cząstki wydzielań, co sprzyjało segregacji boru do granic ziarn
4. Warunkiem uzyskania wysokiej hartowności badanej stali jest dodatek 0,003 %B, 0,2 %V i 0,04 %Ti

### ***Własności mechaniczne stali***

1. Badania wykazały, że hartowność i własności mechaniczne niskostopowej stali średniowęglowej można znacznie podwyższyć przez dodatek 0,003 %B, 0,18 %V i 0,04 %Ti. Większa zawartość Ti wpływa niekorzystnie na udurość stali po ulepszaniu cieplnym
2. Po ulepszaniu cieplnym w badanej stali 30CrMo4 uzyskano wysokie własności mechaniczne – wartości  $R_e$  i  $R_m$  mieściły się w przedziałach 960 ÷ 1058 i 1141 ÷ 1231 MPa. Zastosowanie dodatku 0,003 %B, 0,18 %V i 0,04 %Ti spowodowało wzrost  $R_e$  i  $R_m$  o ok. 100 MPa
3. Po ulepszaniu cieplnym stali 34CrMo4 zawierającej B i mikrodotatki V + Ti granica plastyczności,  $R_e$ , była wyższa o ok. 100 MPa, a praca łamania przy temperaturze 20 °C o ok. 15 J w porównaniu ze średnimi własnościami mechanicznymi tej stali [174].

# LITERATURA

- [1] Pajdowski L., *Chemia ogólna*, PWN, Warszawa, 1993
- [2] Jones L., Atkins P., *Chemia Ogólna. Cząsteczki, materia, reakcje*, PWN, Warszawa, 2006
- [3] En Z., Jumaev N., Usmanova M. M., Kim H. J., Ho J. W., Jang J., Brenozer J. S., *Application of SSNTDs for Study of Boron Distribution in Alloys*, Radiation Measurements, 1997, vol. 28, str. 363-368
- [4] Grange R. A., *Boron, Calcium, Columbium, and Zirconium in Iron and Steel*, John Wiley and Sons, New York, 1957
- [5] Spretnak I. W., Speiser R., *Trans. AIME*, 1953, vol. 197, str. 445
- [6] Fisher J. C., *Trans. AIME*, 1954, vol. 198, str. 1146
- [7] Nicholson M. E., *Trans. AIME*, 1954, vol. 200, str. 185-190
- [8] Spretnak I. W., Speiser R., *A Hypothesis for the Boron Hardenability Mechanism*, Transactions of the ASM, 1954, vol. 46, str. 1089-1135
- [9] Elsea A. R. i in. Simcoe C. R., *Trans. AIME*, 1955, vol. 203, str. 193
- [10] Simcoe C. R., Elsea A. R., i in., *Trans. AIME*, 1956, vol. 206, str. 984
- [11] Kapadia J. M., Brown R. M., *Trans. AIME*, 1968, vol. 242, str. 1689
- [12] Melloy G. F., Slimmon P. R., i in., *Metall. Trans.*, 1973, vol. 4, str. 2279
- [13] Sharma R. C., Purdy G. R., *Metall. Trans.*, 1974, vol. 5, str. 939
- [14] Llewellyn W. T., Cook W. T., *Metals Technology*, 1974, vol. 1, str. 517
- [15] Pollanschuts W., *Redex-Rundsch.*, 1976, vol. 4, str. 843
- [16] Izeki Y., Saiki K., i in., *Sumitomo Search*, 1976, vol. 15, str. 27
- [17] Morral I. E., Cameron T. B., *Metall. Trans.*, 1977, vol. 8A, str. 1817
- [18] Habu R., Miyata M., i in., *Trans. ISI*, 1978, vol. 18, str. 492
- [19] Nakasato F., Takahashi M., *Met. Technol.*, 1979, vol. 6, str. 102
- [20] Bojarski Z., Bołd T., *Struktura i własności bainitu bezwęglkowego*, *Archiwum Hutnictwa*, 1973, vol. 18(4), str. 365
- [21] Czyska-Filemonowicz A., *Praca doktorska, IM AGH, Kraków*, 1976
- [22] Satora K., *Praca doktorska, IM AGH, Kraków*, 1981
- [23] Adrian H., *Praca doktorska, AGH, Kraków*, 1982
- [24] Lis A. K., Lis J., Jeziorski L., *Advanced Ultra-Low Carbon Bainitic Steels with High Toughness*, *Journal of Materials Processing Technology*, 1997, vol. 64, str. 255-266
- [25] Hasebe M., Nishizawa J., *Jpn. Inst. Met.*, 1974, vol. 38, str. 46
- [26] Ohtani H., Hasebe M., Ishida K., Nishizawa T., *Calculation of Fe-C-B Ternary Phase Diagram*, *Transactions ISIJ*, 1988, vol. 28, str. 1043-1050
- [27] Okamoto H., *B-Fe (Boron-Iron)*, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 2004, vol. 25(3), str. 297-298
- [28] Franke P., Neuschuet D., *Thermodynamic Properties of B - Fe*, *Landolt-Boernstein, Physical Chemistry*, 2004, vol. IV/19B2, str. 1-3
- [29] Rompaey T. V., Kumar K.C. H., Wollants P., *Thermodynamic Optimization of the B-Fe System*, *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, vol. 334, str. 173-181
- [30] Kunst H., Schaaber O., *Herterei Techn. Mitt.*, 1967, vol. 22, str. 1
- [31] Cameron T. B., Morral J. E., *The Solubility of Boron in Iron*, *Metallurgical Transactions A*, 1986, vol. 17A, str. 1481-1483
- [32] Busby P. E., Warga H. E., i in., *Trans. AIME*, 1953, vol. 197, str. 1463-1468
- [33] McBride C.C., Spretnak J.W., Speiser R., *Trans. Am. Soc. Met.*, 1954, vol. 46, str. 499-524
- [34] Brown A., Garnish J. D., Honeycombe R. W. K., *The Distribution of Boron in Pure Iron*, *Metal Science*, 1974, vol. 8(1), str. 317-324
- [35] Kaneko H., Nishizawa T., Chiba A., *J. Jpn. Inst. Metals*, 1966, vol. 30, str. 263
- [36] Shen X. P., Priestner R., *Effect of Boron on the Microstructure and Tensile Properties of Dual-Phase Steel*, *Metallurgical Transactions A*, 1990, vol. 21A, str. 2547-2553

- [37] Satora K. Adrian H., *Wpływ boru na przemiany fazowe w stalach konstrukcyjnych*, Metalurgia, 1986, vol. 33, str. 7-43
- [38] Busby P. E., Wells C., *Trans. AIME*, 1954, vol. 198, str. 972
- [39] Karma A., *Phys. Rev. Lett.*, 2001, vol. 87, str. 115701-1-4
- [40] Smithells C. J., *Metals Reference Book*, Butterworth, London & Boston, 1976
- [41] Wang W., Zhang S., He X., *Diffusion of Boron in Alloys*, *Acta metall. mater*, 1995, vol. 43 (3), str. 1693-1699
- [42] Ostberg G., *Nature*, 1963, vol. 200, str. 1311
- [43] Pickering F. B. Keown S. R., *Met. Sc. J.*, 1977, vol. 11, str. 225
- [44] Garnish I. D., Hughes I. D. H., *Met. Sc. J.*, 1972, vol. 6, str. 7
- [45] Goldschmidt H. J., *Interstitial Alloys*, Butterworths, London, 1967, vol. I
- [46] Lucco Borlera M., Pradelli G., *Metall. Italiane*, 1967, vol. 59, str. 907
- [47] Carrol K. G., Darken L. S., i in., *Nature*, 1954, vol. 174, str. 978
- [48] Ueno M., Inoue T., *Trans. ISI of Japan*, 1973, vol. 13, str. 210
- [49] Henry G., Maitrepierre Ph., *Circ. Inf. Techn.*, 1976, vol. 33, str. 961
- [50] Firganek H., *Praca doktorska, IMŻ, Gliwice*, 1978
- [51] Speight G. E., *JISI*, 1950, vol. 166, str. 196
- [52] Otsubo T., Kawamura K., i in., *Trans. ISIJ*, 1976, vol. 16, str. 545
- [53] Yamanaka K., Ohmori Y., *Trans. ISIJ*, 1977, vol. 17, str. 92
- [54] Yamanaka K., Ohmori Y., *Trans. ISIJ*, 1978, vol. 18, str. 404
- [55] Watanabe S., Ohtani H., *Precipitation Behavior of Boron in High Strength Steel*, *Transactions ISIJ*, 1983, vol. 23, str. 39
- [56] Pease R. S., *Acta Cryst.*, 1952, vol. 5, str. 356
- [57] Bundy P. P., Wentorf R. H., *Journ. Chem. Phys.*, 1963, vol. 38, str. 1144
- [58] Djahazi M., He X. L., Jonas J. J., Sun W. P., *Influence of Boron on Nature and Distribution of Strain Induced Precipitates in (Ti,Nb) High Strength 10\N Alloy Steels*, *Materials Science and Technology*, 1992, vol. 8, str. 628
- [59] Rofes-Vernis J., Maitrepierre Ph., *Circ. Inf. Techn.*, 1977, vol. 34, str. 1479
- [60] Irvine K. J., Pickering F. B., Heselwood W. C., *The Physical Metallurgy of Low-Carbon, Low-Alloy Steels Containing Boron*, *Journal of the Iron and Steel Institute*, 1957, vol. 186, str. 54-67
- [61] Grinberg E. M., Laricheva G. G., Miroshnik E. S., *Influence of Boron on the Transformations of Steel in Tempering*, *Metal Science and Heat Treatment*, 1991, vol. 33(9), str. 650-654
- [62] Weng Y. ed., *Ultra-Fine Grained Steels*. Springer, Metallurgical Industry Press, Beijing, 2009
- [63] Lis A. K., Kolan C., Wieczorek P., *Wpływ segregacji boru na kinetykę przemian fazowych stali niskowęglowej*, *Hutnik - Wiadomości hutnicze*, 2009, str. 509
- [64] Maitrepierre P., Rofes-Vernis J., *Microstructure and Hardenability of Low-Alloy, Hardenability Concepts with Application to Steels ed. Doane D. V.*, *AIME*, 1977, vol. 34, str. 421-447
- [65] Imai Y., Imai H., *Sci. Rep. Tohoku Univ.*, 1955, vol. 7, str. 249
- [66] Cameron T. B., Morral J. E., *Boron Hardenability Mechanism*, *Boron in Steel*, *Proceedings of the International Symposium on Boron Steels Sponsored by the TMS-AIME Heat Treatment and Ferrous Metallurgy Committees at the Fall Meeting of the Metallurgical Society of AIME*, Milwaukee, Wisconsin, 18.09.1979
- [67] Morral I. E., Cameron T. B., *Metall. Trans.*, 1974, vol. 5, str. 939
- [68] Levitin V. V., *Phys. Metals and Metallography*, 1960, vol. 10, str. 80
- [69] Borisow W. T., i wsp., *Phys. Metals and Metallography*, 1964, vol. 17, str. 80
- [70] Balluffi R. W., *Interfacial Segregation*, *ASM*, 1979, str. 193
- [71] Maitrepierre Ph., Thivellier D., Rofes-Vernis J., Rousseau D., Tricot R., *Hardenability Concepts with Applications to Steel*, *AIME*, 1978, str. 421

- [72] Maitrepierre Ph., Thivellier D., Tricot D., *Influence of Boron on the Decomposition of Austenite in Low Carbon Alloyed Steels*, Metallurgical Transactions A 1975, vol. 6A, str. 287-300
- [73] Boyer H. E., *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, ASM, 1977, str. 254
- [74] Grange R. A., Mithel J. B., Trans. ASM, 1961, vol. 53, str. 157
- [75] Rahrer G. D., Armstrong C. D., Trans. ASM, 1948, vol. 40, str. 1099
- [76] Tungtrongpaioj J., Uthaisangsuk V., Bleck W., *Determination of Yield Behaviour of Boron Alloy Steel at High Temperature*, Journal of Metals, Materials and Minerals, 2009, vol. 19(1), str. 29-38
- [77] Kapadia B., *Prediction of the Boron Hardenability Effect in Steel-A Comprehensive Review. Hardenability Concepts with Applications to Steel*, Con.Proc. Chicago, 1977, vol. 24 – 26 Oct., str. 448 – 482
- [78] Pickering F. B., *Physical Metallurgy and the design of steels*, Applied Science Publishers LTD, London, 1978
- [79] Titova T. I., Shulgan N. A., Malykhina I. Yu., *Effect of Boron Microalloying on the Structure and Hardenability of Building Steel*, Metal Science and Heat Treatment, 2007, vol. 49(1–2), str. 39-44
- [80] Grange R. A., Garvey T. M., Trans. AIME, 1946, vol. 37, str. 136
- [81] Powers A. E., Carlson R. G., Trans. ASM, 1954, vol. 46, str. 483
- [82] Możarow M. W., Piatakowa Ł. Ł., i in., Fiz. Miet. Mietałłow., 1975, str. 215
- [83] Kawamura K., Otsubo T., i in., Trans. ISIJ, 1976, vol. 16, str. 545
- [84] Knowlton H. B., J. Iron Steel Inst., , 1954, vol. 176, str. 187-216
- [85] Kapadia B. M., *Effect of Boron Additions on the Toughness of Heat-Treated Low-Alloy Steels*, J. Heat Treating, 1987, vol. 5(1), str. 41-53
- [86] Blicharski M., *Inżynieria materiałowa stal*, Wyd. Nauk.-Techn., Warszawa, 2004
- [87] Adrian H., *Analiza termodynamiczna wydzielania węglikoazotków w stalach niskostopowych*, Hutnik - Wiadomości hutnicze, 1997, vol. 4, str. 178-183
- [88] Paules J. R., *Microalloyed Long Products - High Temperature Processing and Properties*, Proc. of the International Symposium "Microalloyed vanadium steels", ed. Korochynski M., Gorczyca S. Blicharski M., Ass of Polish Met. Eng. and Stractor, 1990, str. 131-148
- [89] Majta J., Łuksza J., Bator A., *Walcówka ze stali z mikrododatkami stopowymi do dalszego przerobu na zimno*, Hutnik-Wiadomości hutnicze, 2003, str. 95-103
- [90] Herman J. C., Messien P., Greday T., *HSLA Ti-Containing Steels*, Proceedings Thermomechanical Processing of Microalloyed Austenite, TMS/AIME, 1982, str. 655-671
- [91] Turkdogan E. T., *Causes and Effects of Nitride and Carbonitride Precipitation During Continuous Casting*, Proceedings 70th Steelmaking Conference, ISS/AIME, 1987
- [92] Fu J., Garcia C. I., Bruke M. G., DeArdo A. J., *Study of the Hot Ductility of Concast Low Carbon Microalloyed Steels*, Univ. of Pittsburgh Progress Report, 1987
- [93] Garbarz B., Pickering F. B., *Effect of Austenite Grain Boundary Mobility on Hardenability of Steel Containing Vanadium*, Mater. Sci. Tech., 1988, vol. 4, 967-975
- [94] Cludy L. J., Raley J. C., *Austenite grain coarsening in microalloyed steels*, Metal. Trans. A, 1983, vol. 14A, str. 1989
- [95] Smith C. S., *Grains, Phases and Interfaces: an Interpretation of Microstructure*, Trans AIME, 1948, vol. 175, str. 15-31
- [96] Lifshitz I. M., Slyozov V. V., *The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solid Solutions*, J. Phys. Chem. Solids, 1961, vol. 19, str. 35-50
- [97] Wagner C., *Theorie der Alterung von Niederschlagen Durch Umlosen (Osstwald-Reifung)*, Z. Elektrochem, 1961, vol. 65, str. 581-591

- [98] Zając S., Siwecki T., Hutchinson B., Attlegard M., *Recrystallization Controlled Rolling and Accelerated Cooling for High Strength and Toughness in V-Ti-N Steels*, Proc. of the International Symposium "Microalloyed vanadium steels", ed. Korochynski M., Gorczyca S. Blicharski M., Ass of Polish Met. Eng. and Stractor, Kraków, 1990, str. 149-170
- [99] Adrian H., *Model termodynamiczny wydzielenia węglikoazotków w stalach niskostopowych o podwyższonej wytrzymałości z zastosowaniem do badań hartowości*, Rozprawy i monografie, Wydawnictwa AGH, 1995, vol. 18
- [100] Sage A. M., Cohrane R. C., *The development of a weldable*, Normalized V-Ti Structure Steel, London: Vanadium International Technical Committee, VANITEC, 1988
- [101] Cuddy L. J., *The effect of microalloy concentration on the recrystallization on austenite during hot deformation*, Proc. Thermomechanical Processing of Microalloyed Austenite (Pittsburgh) TMS-AIME, Warrendale, PA, 1984
- [102] Opiela N. Adamczyk J., *Obróbka cieplno-mechaniczna blach grubych ze stali konstrukcyjnej Cr-Mo z mikrododatkami Nb, Ti i B*, Inżynieria Materiałowa, 2002, vol. 6, str. 717-723
- [103] Opiela M., *Wytwarzanie blach grubych ze stali Cr-Mo z mikrododatkami Nb, Ti, V i B metodą obróbki cieplno-mechanicznej*, Hutnik-Wiadomości hutnicze, 2005, vol. 7-8, str. 388-394
- [104] Tamehiro H., Murata M., Habu R., Nag U. M., *Optimum Microalloying of Niobium and Boron in HSLA Steel for Thermomechanical Processing*, Transactions ISIJ, 1987, vol. 27, str. 120-129
- [105] Sandberg O., Westerhult P., Roberts W., *Vanadium-Modified Alloy Steels for Quench-and Temper Applications Requiring High Hardenability*, J. Heat Treating, 1985, vol. 4, str. 184-193
- [106] Mangonon P. L., *The heat treatment of vanadium modified alloy steels*, Journal of Metals, June 1981, str. 18-24
- [107] Staško R., *Praca doktorska*, AGH, Kraków, 2007
- [108] Garbarz B., Pickering F. B., *Effect of Vanadium and Austenitising Temperature on Hardenability of (0,2-0,3)C-1,6Mn Steels with and without Additions of Titanium, Aluminium and Molybdenum*, Mat. Sci. and Tech., 1988, vol. 4, str. 117-126
- [109] Adrian H., *A mechanism for effect of vanadium on hardenability of medium carbon manganese steel*, Materials Science and Technology, 1999, vol. 15, str. 366-378
- [110] Adrian H., Staško R., *Wpływ azotu i mikrododatków {Ti}, {V}, {Nb} i {Al} na hartowość stali średniowęglowej zawierającej 2% {Cr} i 1% {Mn}*, Hutnik-Wiadomości hutnicze, 2004, vol. 3, str. 113-120
- [111] Staško R., Adrian H., Adrian A., *Effect of Nitrogen and Vanadium on Austenite Grain Growth Kinetics of a Low Alloy Steel*, Materials Characterization, 2006, vol. 56, str. 340-347
- [112] Totten G. E., *Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies Handbook*, Portland State University, Portland, Oregon, U.S.A., 2007
- [113] Bredis J. B., Cuddy L.J., *Enhanced Hardenability in Microalloyed Steels*, Trans. Tech. Publications, 1993, vol. 84-85, str. 175-192
- [114] Guillet L., Journal ISI, 1907, vol. 74, str. 207
- [115] Walter R., *British Patent 160792*, 1921
- [116] *Der Phantastische Bohrstaal.*, Wyd. Norrbottens Jarnverk, Lulea, Szwecja, 1975
- [117] Raymond A., *Engineering Metallurgy - Applied Physical Metallurgy (6th edition)* Higgins, Elsevier, 1993, str. 309-332
- [118] Gościański M. Łabęcki M., Kapcińska D., Pirowski Z., *Research of the Tribology, Strength and Structure of Mmaterials used for the Agricultural Machines Elements Working in soil*, Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering, 2007, vol. 52(2), str. 43-51

- [119] Opiela N., Adamczyk J., *Inżynieria wybranych wyrobów hutniczych ze stali konstrukcyjnych mikrostopowych*, Hutnik-Wiadomości hutnicze, 2005, vol. 3, str. 162-170
- [120] Stachura S. Golański G., *Charakterystyka nowych niskostopowych stali dla energetyki*, Hutnik-Wiadomości hutnicze, 2009, vol. 9, str. 679-683
- [121] [www.ovako.com](http://www.ovako.com)
- [122] [www.ssab.com](http://www.ssab.com)
- [123] Pelczar M., Adrian H., *Komputerowa analiza hartowności stali 30G2B*, XXVIII Szkoła Inżynierii Materiałowej, Kraków-Szczawnica, 3-6.10.2000, str. 35-40
- [124] Pelczar M., Adrian H., *Wpływ boru na hartowność stali 30HM*, XXIX Szkoła Inżynierii Materiałowej, Kraków-Wiśła, 2-5.10.2001, str. 86-92
- [125] Pelczar M., Adrian H., Bembien T., Szczęch S., *Badanie hartowności stali niskostopowych z dodatkiem boru zawierających 0,16 i 0,34 %C*, XXX Szkoła Inżynierii Materiałowej, Kraków-Ustroń, 1-4.10.2002, str. 147-152
- [126] Pelczar M., Adrian H., *Wpływ V i Ti na hartowność i odpuszczalność stali 30HM z dodatkiem boru*, XXXII Szkoła Inżynierii Materiałowej, Kraków-Krynica, 7-10.10.2004, str. 179-184
- [127] Adrian H., Pelczar M., *Wpływ boru i mikrodotyków V, Nb i Ti na hartowność stali 30HM*, Hutnik-Wiadomości hutnicze, 2005, vol. 72, str. 12-19
- [128] Pelczar M., Adrian H., Roś W., *Wpływ boru i mikrodotyków V, Ti i Nb na udarność stali 34CrMo4 po obróbce cieplnej*, XXXIII Szkoła Inżynierii Materiałowej, Kraków-Ustroń, 4-7.10.2005, str. 99-104
- [129] Jandel Corp., *Sigma Scan & Image Measurement Software Sigma Scan Pro Automated Image Analysis Software User's Manual*, 1993
- [130] *NORMA PN-EN ISO 642:2002, Stal. Badanie hartowności metodą oziębiania od czola (próba Jominy'ego)*
- [131] Hodge J. H., Orehoski M. A., *Relationship Between Hardenability and Percentage of Martensite in Some Low Alloy Steels*, Trans. AIME, 1946, vol. 167, str. 627
- [132] Just E., Metal Progress, 1969, str. 87
- [133] Grossmann H. A., *Elements of Hardenability*, ASM, Metals Park, Ohio, 1952
- [134] Jackson C. E., Christenson A. L., Trans. AIME, 1944, vol. 158, str. 125-137
- [135] Grossmann M. A., *Hardenability Calculated from Chemical Composition*, Trans AIME, 1942, vol. 150, str. 227
- [136] Crafts W., Lamont I. L., Trans. AIME, vol. 158, str. 157
- [137] Kramer I. R., Siegel S., Brooks G., Trans. AIME, 1946, vol. 167, str. 670
- [138] De Retana A. F., Doane D. V., Metal Progress, 1971, vol. 171, str. 65
- [139] Moser A., Legat A., Härterei-Techn., 1969, vol. 24, str. 100
- [140] Kramer I. R., Hafner R. H., Toleman S. L., *Effect of Sixteen Alloying Elements on Hardenability of Steel*, Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng., 1944, vol. 158, str. 138
- [141] *Standard Test Methods for Determining Hardenability of Steel A255-07<sup>el</sup>*, 2009
- [142] Field J. Boyd L. C., *Calculation of Standard End-Quench Hardenability Curve from Chemical Compositions and Grain Size*, AISI Contribution to the Metallurgy of Steel, 1945, vol. 12
- [143] Sponzilli J.T., Keith C. J., Walter G. H., ASTM Metal Progress, 1975, vol. 108, str. 86
- [144] Eldis G. T., *Calculation of the Jominy Curves for Carburising Steels*, Climax Molybdenum of Michigan, 1974, vol. Report L-193-94
- [145] *Republic Alloy Steels, Republic Steel Corporation*, 1968, str. 78-79
- [146] Adrian H., Adrian A., Staško R., *Weryfikacja i optymalny dobór danych do obliczania hartowności stali konstrukcyjnych*, Hutnik, 2006, vol. 4, str. 177
- [147] *NORMA PN-EN 10002-1:2004 Metale. Próba rozciągania. Część 1: Metoda badania w temperaturze otoczenia*
- [148] *NORMA PN-EN 10045-1, Próba udarności sposobem Charpy'ego*

- [149] *NORMA PN-79/H-04371, Metale. Próba udarności w obniżonych temperaturach*
- [150] Fountain R.W., Chipman J., *Solubility and Precipitation of Boron Nitride in Iron-Boron Alloys*, Trans. Met. Soc. AIME, (Experimental, Mechan. Prop., Phase Relations, Thermodyn., 18)]. , 1962, vol. 224, str. 599–606
- [151] Gladman T., Pickering F. B., *Grain Coarsening of Austenite* ISIJ, 1967, vol. 205, str. 653-664
- [152] Fountain R.W., Chipman J., *Solubility and Precipitation of Boron Vanadium Nitride and Alpha and Gamma Iron*, Trans. Met. Soc. AIME, 1958, vol. 212, str. 737-748
- [153] Koyama S. Narita K., Kobe Steel Eng. Rep., Narita K. *Psychical Chemistry of the Groups IVa (Ti, Zr), Va (V,Nb, Ta)*, Trans ISIJ, 1975, 15, 145-152
- [154] Smith R. P., *The Solubility of Niobium (Columbium) Carbide in Gamma Iron*, Trans. AIME, 1966, vol. 236, str. 220
- [155] Brown J. R., GKN Group Research Lab. Rep, 1965, vol. 796, [153]
- [156] Kunze J., *Solubility Product of Titanium Nitride in  $\gamma$ -iron*, Metal Science, 1982, vol. 16, str. 217-218
- [157] Narita K., Chem. Soc. Japan, 1959, vol. 80, str. 266
- [158] Adrian H., *Thermodynamic Model for Precipitation of Carbonitrides in High Strength Low Alloy Steels Containing up to Three Microalloying Elements with or without Additions of Aluminium*, Materials Science and Technology, 1992, vol. 8, str. 406-420
- [159] Adrian H., *Thermodynamic Calculations of Carbonitride Precipitation as Guide for Alloy Design of Microalloyed Steels*, Proceedings of the International Conference "Microalloying'95", ed. Korchynsky M., DeArdo A. J., Repas P., Tither G., Pittsburgh, 1995, str. 285-307
- [160] Desalos Y., Maitrepierre Ph., i in., Mem. Scien. Rev. Metall, 1976, vol. 73, str. 735
- [161] Griveson P., *Investigation of the Ti-C-N system*, Proc. Brit. Ceram. Soc., 1967, vol. 8, str. 137-153
- [162] Adrian H., *Raport do Strategic Minerals Corporation (USA)*, 1990
- [163] Elliot J. F. Ban-ya S., Chipman J., *Thermodynamics of Austenitic Fe-C Alloys*, Metal. Trans., 1970, vol. 1, str. 1313-1320
- [164] Jarl M. Hillert M., *A Thermodynamic Analysis of the Iron Nitrogen System*, Metall. Trans., 1975, vol. 6A, str. 553-559
- [165] Jarl M., *Thermodynamic Analysys of the Interaction Between Nitrogen and Other Alloying Elements in Ferrite and Austenite*, Scand. J. of Metall., 1978, vol. 7, str. 93-101
- [166] Kirkaldy J. S. Balasubramanian K., *Austenite - Nonstoichiometric Precipitate Equilibria in Microalloyed Steels*, CALPHAD, 1986, vol. 10, str. 187-201
- [167] Kunisada K. Morita Z., *Solubility of Nitrogen of Equilibrium of Titanium Nitride Forming Reaction in Liquid Fe-Ti Alloys*, Tetsu to Hagane, 1955, vol. 10, str. 1663-1671
- [168] Greenbank J. C., *Carbon Solute Interactions in Fe-Cr-C, Fe-Mo-C, and Fe-W-C Alloys*, J. of Iron and Steel Inst., 1971, vol. 208, str. 986-990
- [169] Uhrenius B., *Optimisation of Parameters Describing the Carbon-Metal Interaction in Ternary Austenite*, Scand. J. of Metall., 1973, vol. 2, str. 177-182
- [170] Wada H. Wada T., Elliot J. F., Chipman J., *Activity of Carbon and Solubility of Carbides in FCC Fe-Mo-C, Fe-Cr-C, and Fe-V-C Alloys*, Metall. Trans., 1972, vol. 3, str. 2865-2872
- [171] Lakshmanan V. K. Sharma R. C., Kirkaldy J. S., *Solubility of Niobum Carbide and Niobum Carbonitride in alloyed Austenite and Ferrite*, Met. Trans. A, 1984, vol. 15A, str. 545-553
- [172] McLean D. C., *Grain boundaries in metals*, Oxford, 1957
- [173] Thelning K. E., *Steel and its heat treatment*, Butterworths, London, 1984
- [174] Dobrzański L. A. (red. naukowa), *Zasady doboru materiałów inżynierskich z kartami charakterystyk*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2001

**WYKAZ WAŻNIEJSZYCH  
OZNACZEŃ**

<b><math>D_i</math>, mm</b>	- idealna średnica krytyczna obliczona metodą analityczną Grossmanna (na podstawie znajomości składu chemicznego stali i wielkości ziarna austenitu)
<b>HRC<sub>50</sub></b>	- twardość strefy półmartenzytycznej
<b><math>l_{kr}</math>, mm</b>	- odległość strefy półmartenzytycznej od czoła próbki
<b><math>D_{iJ}</math>, mm</b>	- idealna średnica krytyczna określona na podstawie $l_{kr}$
<b><math>l_c</math>, mm</b>	- odległość strefy półmartenzytycznej skorygowana do stałej temperatury
<b><math>D_{iJc}</math>, mm</b>	- idealna średnica krytyczna określona na podstawie $l_c$
<b><math>D_{iJkor}</math>, mm</b>	- idealna średnica krytyczna skorygowana do stałej wielkości ziarna, temperatury austenitowania i składu chemicznego wytopu bazowego
<b><math>D_{iJkor\_b}</math></b>	- idealna średnica wytopu bazowego skorygowana do o stałej wielkości ziarna i stałej temperatury austenitowania)
<b><math>l_{kr\_obl}</math>, mm</b>	- obliczona odległość strefy półmartenzytycznej
<b>HRC<sub>50\_obl</sub></b>	- obliczona twardość strefy półmartenzytycznej
<b><math>D_{iJalt\_kor}</math>, mm</b>	- idealna średnica krytyczna obliczona metodą alternatywną, skorygowana do stałej wielkości ziarna, temperatury i składu chemicznego austenitu
<b><math>f_1</math></b>	- współczynnik hartowności, miara wpływu boru i mikrodotyków na hartowność stali obliczana stosunkiem $D_{iJ}/D_i$
<b><math>f_2</math></b>	- współczynnik hartowności, dokładniejsza niż $f_1$ miara wpływu boru i mikrodotyków obliczana stosunkiem $D_{iJkor}/D_{iJkor\_b}$
<b><math>\bar{l}</math>, <math>\mu m</math></b>	- średnia długość cięciw ziarna austenitu
<b>GS</b>	- numer wielkości ziarna austenitu
<b><math>\nu</math></b>	- współczynnik zmienności, stanowiący miarę niejednorodności wielkości ziarna austenitu
<b>TPRZ, °C</b>	- temperatura początku rozrostu ziarna austenitu
<b>[X]</b>	- zawartość pierwiastka X, rozpuszczonego w austenicie
<b>r</b>	- promień wydzielań
<b><math>V_v</math>, %</b>	- ułamek objętościowy wydzielań
<b><math>f_x</math></b>	-- współczynnik hartowności pierwiastka X
<b><math>f_{kor}</math></b>	-- współczynnik korekcyjny do skorygowania wpływu temperatury austenitowania na odległość strefy półmartenzytycznej

**Ocena parametrów hartowności metodami:**

- analityczną** obliczanie  $D_i$  metodą analityczną Grossmanna na podstawie znajomości składu chemicznego stali i wielkości ziarna austenitu
- standardową** wyznaczanie  $D_{iJ}$  z próby hartowania od czoła i zależności  $D_{iJ}=f(l_{kr})$
- alternatywną** wyznaczanie  $D_{iJ}$  poprzez znalezienie takiej obliczonej krzywej hartowności, która byłaby bardzo dobrze dopasowana do krzywej eksperymentalnej, wyznaczenie dla niej  $l_{kr}$ , a następnie znalezienie  $D_{iJ}$  z zależności  $D_{iJ}=f(l_{kr})$