Wytwarzanie ultradrobnoziarnistej mikrostruktury martenzytyczno-austenitycznej w stalach w procesie niepełnego hartowania i partycjonowania węgla

prof. nzw. dr hab. inż. W. Świątnicki[1]
dr inż. E. Skołek[2]
mgr inż. K. Wasiak[3]
Politechnika Warszawska
Wydział Inżynierii Materiałowej

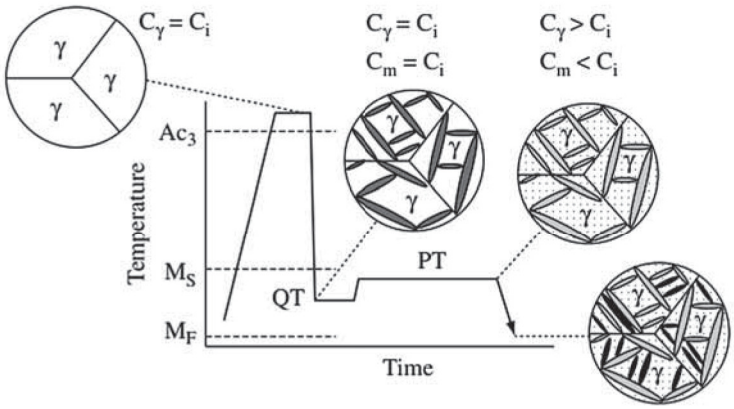
Streszczenie

Na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej opracowana została technologia wytwarzania ultradrobnoziarnistej mikrostruktury martenzytycznej o kontrolowanej zawartości stabilnego austenitu resztkowego w nisko- i średniostopowych stalach handlowych zawierających dodatki stopowe hamujące wydzielanie cementytu. Technologia niepełnego hartowania i partycjonowania węgla (z ang. Quenching&Partitioning – Q&P) opiera się na odpowiednio zaprojektowanej obróbce cieplnej, która pozwala wytworzyć mikrostrukturę martenzytyczno - austenityczną o nanokrystalicznej lub submikronowej wielkości ziarna w gotowych elementach konstrukcji stalowych. Technologia Q&P składa się z dwóch głównych etapów. Pierwszym jest niepełne hartowanie (Quenching), a drugim wyżarzanie, podczas którego następuje dyfuzja węgla z martenzytu do austenitu (Partitioning) prowadząca do jego stabilizacji termicznej. Obróbka Q&P pozwala sterować zawartością austenitu w szerokim zakresie. Wytworzona w procesie Q&P mikrostruktura zapewnia stali dużą wytrzymałość, a przy zawartości austenitu resztkowego powyżej 12% także dużą ciągliwość. Austenit resztkowy poprawia odporność stali na zużycie przez tarcie oraz zwiększa jej odporność na pękanie. W rezultacie wytworzone w procesie Q&P stale mogą mieć istotne znaczenie aplikacyjne. Odpowiednie zaprojektowanie procesu Q&P pozwala również kształtować stabilność mechaniczną austenitu i uzyskać stal o plastyczności indukowanej przemianą martenzytyczną w trakcie odkształcenia (tzw. stal z efektem TRIP). Celem zilustrowania procesu Q&P oraz jego skutków przedstawiono w pracy wyniki badań wytrzymałościowych i tribologicznych stali 35CrSiMn5-5-4 poddanej obróbce Q&P.

Wprowadzenie

Zwiększenie konkurencyjności polskiego przemysłu maszynowego, wydobywczego, przetwórczego i środków transportu na rynku międzynarodowym wymaga zwiększenia innowacyjności poprzez rozwój nowych konstrukcji i materiałów oraz postępu w zakresie technologii materiałowych. Te gałęzie przemysłu w ogromnym stopniu bazują na stopach żelaza, a głównie stalach. Zespół naukowców z Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej działając w ramach projektu strukturalnego POIG pn.: NanoStal opracował nowoczesne technologie obróbek cieplnych stali, zapewniające im bardzo wysokie właściwości mechaniczne i użytkowe. Stwierdzono, że szczególnie korzystną kombinację właściwości wytrzymałościowych i ciągliwości wykazują stale o ultradrobnoziarnistej lub nanokrystalicznej strukturze, o podwyższonej zawartości austenitu szczątkowego (γ_r > 10% obj.) i nie zawierające węglików. W zależności od zastosowanych parametrów obróbek cieplnych możliwe jest wytworzenie mikrostruktur składających się z bainitu bezwęglikowego z austenitem szczątkowym, martenzytu z austenitem szczątkowym lub mieszaniny bainitu bezwęglikowego z martenzytem i austenitem szczątkowym [1-4]. Nazwę obróbki cieplnej pozwalającą uzyskać mikrostrukturę martenzytyczno-austenityczną określa się jako niepełne hartowanie i partycjonowania węgla (z ang. *Quenching&Partitioning* – Q&P). Schemat obróbki Q&P przedstawiony został na rysunku 1.

1 wieslaw.swiatnicki@nanostal.eu
2 emilia.skolek@nanostal.eu
3 krzysztof.wasiak@nanostal.eu



Rys. 1. Schemat obróbki niepełnego hartowania i partycjonowania węgla – Q&P [5].

Proces niepełnego hartowania (Q) polega na chłodzeniu stali z szybkością większą niż krytyczna, z temperatury austenityzacji do temperatury QT znajdującej się między temperaturą początku (M_s) i końca (Mf) przemiany martenzytycznej. W rezultacie uzyskuje się pożądaną zawartość martenzytu. Drugi etap partycjonowania polegający na wyżarzaniu izotermicznym stali w temperaturze PT ma za zadanie ustabilizować pozostały austenit. Stabilizacja austenitu następuje wskutek wzbogacania go w węgiel, który dyfunduje z igieł lub listew martenzytu w temperaturze PT. Udział metastabilnego austenitu w strukturze stali jest bardzo korzystny ze względu na możliwość wystąpienia zjawiska odkształcenia indukowanego przemianą martenzytyczną (z ang. Transformation Induced Plasticity – TRIP). Obróbkę Q&P można stosować w stalach zawierających pierwiastki hamujące wydzielanie węglików, dzięki którym procesy wydzieleniowe nie zakłócają procesu partycjonowania węgla i w rezultacie można otrzymać podwyższoną zawartość austenitu szczątkowego warunkującego wystąpienie efektu TRIP.

Metodyka badań

Obróbkę cieplną niepełnego hartowania i partycjonowania węgla (Q&P) przeprowadzono dla stali 35CrSiMn5-5-4 o składzie chemicznym przedstawionym w tabeli 1.

	C	Cr	Mn	Si	Ni	Cu	Al	Mo	W	Fe
% wag	0.35	1.31	0.95	1.3	0.14	0.15	0.04	0.018	<0.03	reszta

Tabela 1. Skład chemiczny stali 35CrSiMn5-5-4

Parametry obróbki Q&P zostały dobrane w oparciu o obliczenia teoretyczne, symulacje komputerowe oraz badania dylatometryczne, tak, aby w strukturze stali po niepełnym hartowaniu pozostało co najmniej 15% austenitu resztkowego.
Temperaturę quenchingu QT=235˚C dobrano na podstawie badań dylatometrycznych i wzoru Magee-Koistinen-Marburger [5,6]:

$$F_{aust.} = e^{((-1.1 \times 10^{-2}) \times (M_2 - QT))} \quad (1)$$

gdzie: $F_{aust.}$ oznacza maksymalną ilość austenitu resztkowego jaka może pozostać w mikrostrukturze po hartowania do temperatury QT [˚C] niższej od temperatury M_s[˚C]. Czas wytrzymania w temperaturze quenchingu t_Q=10 s miał zapewnić wyrównanie temperatury w całym przekroju obrabianych próbek.

Próbki poddano 30 minutowej austenityzacji w temperaturze 900°C, a następnie szybko schłodzono w oleju hartowniczym do temperatury QT = 235°C i wytrzymano przez 10 s. W celu ustabilizowania termicznego pozostałego w strukturze austenitu próbki podzielona na dwie partie i poddano dwóm różnym etapom partycjonowania węgla. Dla pierwszej partii próbek przeprowadzono proces partycjonowania węgla w temperaturze 400°C przez czas 120 s w kąpieli cynowej. Drugą partię poddano partycjonowaniu w temperaturze 260°C przez czas 900 s w oleju hartowniczym. Tak obrobione próbki schłodzono w wodzie do temperatury pokojowej.
Temperaturę partycjonowania PT dobrano na podstawie badań dylatometrycznych. Czas partycjonowania t_p węgla z listew martenzytu do austenitu w temperaturze partycjonowania wyliczono z wzoru [5,6]:

$$t_p = \frac{\bar{x}_a^2}{6 \times D_a} + \frac{\bar{x}_\square^2}{6 \times D_\square} \quad (2)$$

gdzie: $\bar{x}_a, \bar{x}_m$ – średnia droga dyfuzji węgla odpowiednio w austenicie i martenzycie
$D_a, D_\square$ – współczynnik dyfuzji węgla odpowiednio w austenicie i martenzycie

Zgodnie z przeprowadzonymi wcześniej obliczeniami i badaniami dylatometrycznymi zastosowane czasy oraz temperatury obróbki powinny zapewnić obecność ok. 15-20% wzbogaconego w węgiel austenitu resztkowego.
Celem charakterystyki składu fazowego stali przeprowadzono obserwacje mikrostruktury przy wykorzystaniu skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Identyfikacji składników fazowych dokonano na podstawie obserwacji TEM w jasnym oraz ciemnym polu połączonych z analizą elektronogramów. Udział poszczególnych faz został określony na podstawie rentgenowskiej analizy fazowej (XRD) obrobionych cieplnie próbek.
Celem określenia właściwości mechanicznych obu partii próbek po obróbce Q&P przeprowadzono badania twardości HRC i statyczną próbę rozciągania.
W celach porównawczych wykonano również trzecią partię próbek z badanej stali, którą obrobiono w konwencjonalny sposób polegający na pełnym hartowaniu martenzytycznym z temperatury 900˚C w oleju hartowniczym do stali konstrukcyjnych WODOL o temperaturze pokojowej i odpuszczaniu w temperaturze 230˚C w czasie 1 h. Na tak obrobionych próbkach (oznaczonych symbolem H+O) wykonano badania zużycia ściernego i porównano je z wynikami zużycia próbek po obróbce Q&P.
Badania odporności na zużycie przez tarcie przeprowadzono metodą „Pin-on-Disc” w próbie tarcia suchego, według normy ASTM G99-90, stosując kulkę γ=10 mm z Al_2O_3, obciążenie 9,81 N, prędkości liniową 0,1 m/s. Droga tarcia wynosiła 1000 m. Miarą odporności na zużycie ścierne był ubytek objętości, wyznaczony z wzoru wg normy ASTM G99-95a:

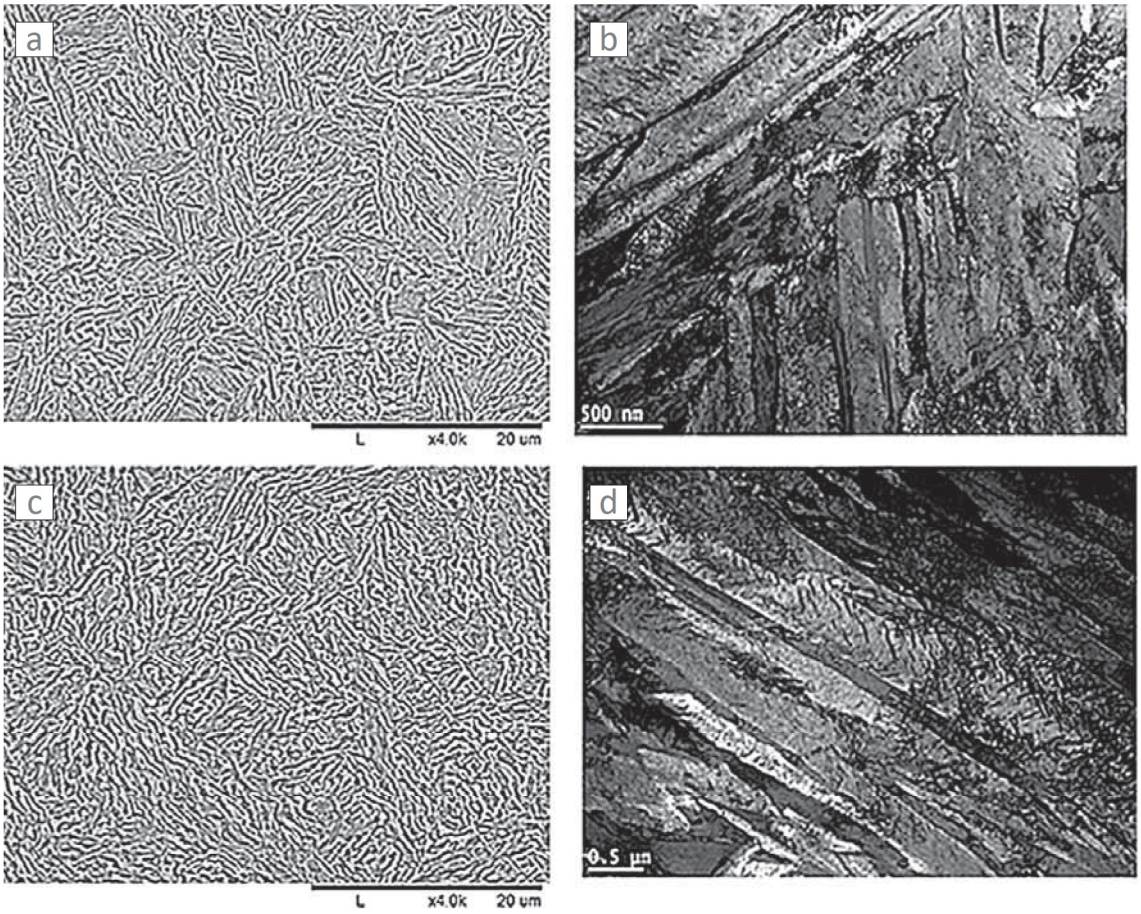
$$V = \frac{\pi \times r \times t^3}{6 \times R} \tag{3}$$

gdzie: V – ubytek objętości [mm³], r – promień tarcia [mm], t – szerokość wytarcia [mm], R – promień kulki [mm]

Szerokość wytarcia mierzono przy wykorzystaniu mikroskopu optycznego Nicon Eclipse MA200.

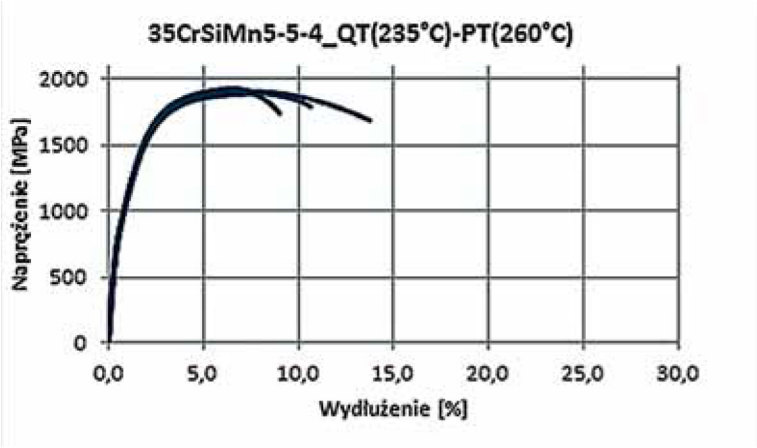
Wyniki badań

Oba procesy Q&P doprowadziły do wytworzenia mikrostruktury martenzytyczno-austenitycznej rys 2.

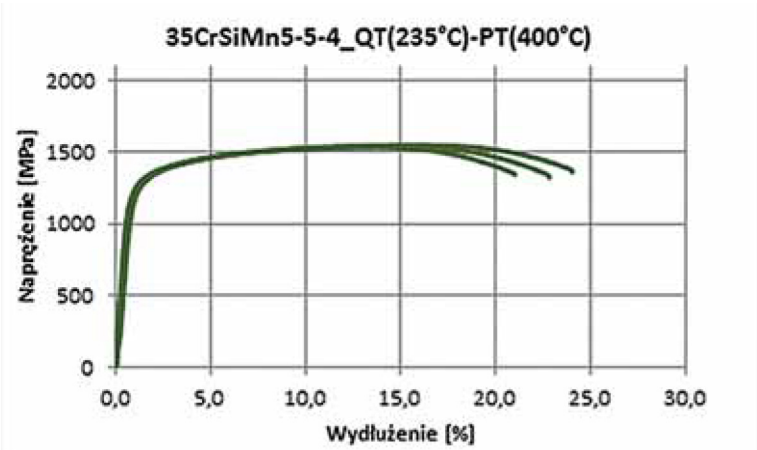


Rys. 2. Mikrostruktury uzyskane w stali 35CrSiMn5-5-4 po różnych wariantach obróbki Q&P:
a) QT = 235 ºC, PT = 260 ºC-900 s, SEM, b) QT = 235 ºC, PT = 260 ºC-900 s, TEM,
c) QT = 235 ºC, PT = 400 ºC -120 s, SEM, d) QT = 235 ºC, PT = 400 ºC -120 s, TEM

Pomimo znacznych różnic parametrów partycjonowania węgla, uzyskane mikrostruktury są do siebie bardzo podobne. W niektórych listwach martenzytu obserwowano wydzielenia cementytu, co może wynikać ze zbyt niskiej zawartości krzemu mającego za zadanie zahamować procesy wydzieleniowe podczas partycjonowania. W strukturze obserwowano też pojedyncze ziarna bainitu dolnego z charakterystycznymi drobnymi, podłużnymi wydzieleniami węglików wewnątrz ziaren, ułożonymi pod kątem 60° w stosunku do granic ziaren ferrytu. Pomiędzy submikronowymi listwami martenzytu występują warstwy austenitu resztkowego nanometrycznej grubości. Badania XRD wskazały, że zawartość austenitu resztkowego w próbkach po partycjonowaniu w temperaturze 260°C wynosi 13,8±0,3%. W próbkach po partycjonowaniu w temperaturze 400°C zawartość austenitu resztkowego wynosi 17,5±0,8%. Choć w wyniku zastosowania odmiennych parametrów partycjonowania nie zaobserwowano różnic w mikrostrukturze to mają one wpływ na właściwości mechaniczne badanej stali – (rys. 3 i 4).

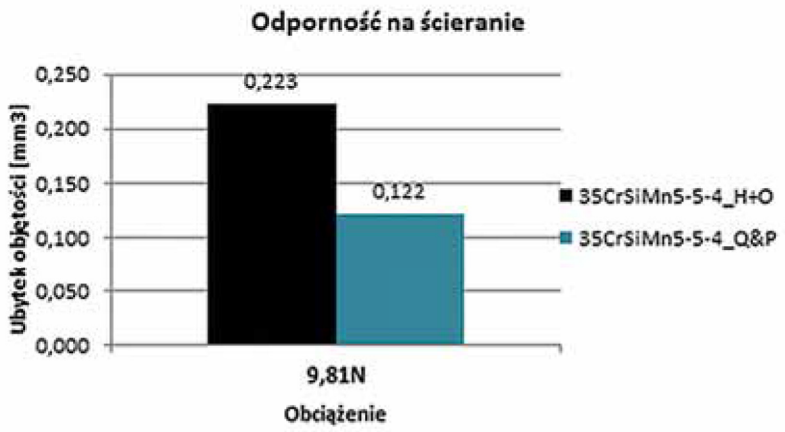


Rys. 3. Wyniki statycznej próby rozciągania dla 3 próbek stali 35CrSiMn5-5-4 poddanej procesowi Q&P z partycjonowaniem w temperaturze PT=260°C przez 900 s.



Rys. 4. Wyniki statycznej próby rozciągania dla 3 próbek stali 35CrSiMn5-5-4 poddanej procesowi Q&P z partycjonowaniem w temperaturze PT=400°C przez 120s.

Partycjonowanie węgla w niższej temperaturze pozwala uzyskać stosunkowo niską granice plastyczności ok. 900MPa i granicę wytrzymałości wyższą o ok. 1000MPa. Materiał taki jest bardzo pożądany w aplikacjach od których wymaga się wysokiego bezpieczeństwa, np. dla zderzaków samochodowych lub elementach wzmocnienia karoserii. Element wykonany ze stali wykazującej taką charakterystykę nim ulegnie pęknięciu odkształci się plastycznie i pochłonie dużą ilość energii, co powinno zapobiec gwałtownemu zniszczeniu. Partycjonowanie w temperaturze 400°C powoduje podwyższenie granicy plastyczności i zwiększenie wydłużenia do zerwania, przy jednoczesnym obniżeniu wytrzymałości na rozciąganie. Tak znaczne różnice we właściwościach tej samej stali poddanej procesom Q&P różniących się etapem partycjonowania sprawia, że technologia Q&P jest doskonałym narzędziem do sterowania właściwościami mechanicznymi stali i może znacznie poszerzyć ich możliwości aplikacyjne. Różnice we właściwościach stali wynikają z różnic w zawartości austenitu resztkowego i jego nasycenia węglem.
Wyniki badań tribologicznych przeprowadzonych dla próbek po procesie Q&P z partycjonowaniem w temperaturze PT=260°C oraz po konwencjonalnej obróbce cieplnej (H+O) przedstawione zostały na rys. 5.



Rys. 5. Wyniki badań odporności na ścieranie stali 35CrSiMn5-5-4 poddanej obróbce Q&P z partycjonowaniem w temperaturze 260°C oraz konwencjonalnej obróbce hartowania i odpuszczania (H+O)

Badania odporności na ścieranie wykazały około dwukrotnie lepszą odporność na ścieranie próbek po procesie Q&P w stosunku do próbek po konwencjonalnej obróbce hartowania i odpuszczania. Próbki po procesie Q&P posiadają znacznie lepszą odporność na ścieranie pomimo niższej twardości. Twardość powierzchniowa stali 35CrSiMn5-5-4 po procesie Q&P wynosi 450HV2, a po obróbce konwencjonalnej 550HV2. Tak znaczna poprawa odporności na ścieranie spowodowana jest najprawdopodobniej obecnością austenitu resztkowego wykazującego efekt TRIP oraz rozdrobnieniem mikrostruktury. Metastabilny austenit resztkowy, wzbogacony w węgiel pod wpływem naprężeń działających podczas tarcia ulega przemianie w martenzyt średniowęglowy, co podnosi twardość w miejscu styku i poprawia odporność na ścieranie [1, 4, 7].

Podsumowanie

Obróbka niepełnego hartowania i partycjonowania węgla (Q&P) zastosowana dla stali 35CrSiMn5-5-4 pozwoliła na wytworzenie mikrostruktury martenzytu odpuszczonego z podwyższoną zawartością stabilnego austenitu szczątkowego.
Wykazano, że zmiana temperatury partycjonowania doprowadziła do istotnej zmiany właściwości mechanicznych stali 35CrSiMn5-5-4. Stawarza to duże możliwości sterowania parametrami wytrzymałościowymi stali, a w konsekwencji poszerz możliwości aplikacyjne.
Stal o mikrostrukturze martenzytyczno-austenitycznej uzyskanej po procesie Q&P posiada znacznie większą odporność na zużycie przez tarcie w stosunku do stali po obróbce konwencjonalnej o mikrostruktury martenzytu odpuszczonego. Duża zawartość austenitu resztkowego ulega przemianie martenzytycznej w trakcie ścierania, pod wpływem działających naprężeń, co wywołuje podwyższenie twardości w miejscu styku i doprowadza do znacznej poprawy odporności na ścieranie [1, 4, 7].

Podziękowanie

Powyżej opisane technologie zostały opracowane w ramach Projektu Strukturalnego pt.: **„Wytwarzanie stali o strukturze nanokrystalicznej przy wykorzystaniu przemian fazowych" (NanoStal)**, realizowanego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, lata 2009-2014 i współfinansowanego z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego (http://www.nanostal.eu/).

Literatura:

[1] E. Skołek, K. Wasiak, J. Krasoń, W.A. Świątnicki: Wytwarzanie bainitu bezwęglikowego w warstwie wierzchniej stali chromowo- krzemowo-manganowej po nawęglaniu próżniowym. *Inżynieria Materiałowa*, nr 6 (2013), s. 868-871.
[2] W. Świątnicki, K. Pobiedzińska, E. Skołek, A. Gołaszewski, Sz. Marciniak, Ł. Nadolny, J. Szawłowski: Otrzymywanie struktury nanokrystalicznej w stalach przy wykorzystaniu przemiany bainitycznej. *Inżynieria Materiałowa*, nr 6 (2012), s. 524-529.
[3] J. Dworecka, E. Jezierska, K. Rożniatowski, W. Świątnicki: Characterization of Nanobainitic Structure Obtained in 100CrMnSi6-4 Steel after Industrial Heat Treatment. *Archives of Metallurgy and Materials*, vol. 59, No. 4 (2014), pp. 1637-1640.
[4] K. Wasiak, E. Skołek, W.A Świątnicki: Analysis of the microstructure and wear resistance 35CrSiMn5-5-4 steel after quenching and partitioning. *Proceedings of 23rd International Conference on Metallurgy and Materials METAL2014*, Ed.: TANGER Ltd., (2014), pp. 790-793.
[5] J. Speer, D. K. Matlock, B.C. De Cooman, J.G. Schroth: Carbon partitioning into austenite after martensite transformation. *Acta Materialia*, 51 (2003), pp. 2611–2622.
[6] A. J. Clarke, J. G Speer, M. K. Miller, R.E. Hackenberg, D. V. Edmonds, D. K. Matlock, F. C. Rizzo, K. D. Clarke, E. De Moor: Carbon partitioning to austenite from martensite or bainite during the quench and partition (Q&P) process: A critical assessment. Acta *Materialia*, 56(1) (2008), pp. 16-22.
[7] P. Zhang, F. C. Zhang, Z. G. Yan, T. S. Wang, L. H. Qian: Wear property of low-temperature bainite in the surface layer of a carburized low carbon steel. *Wear*, Vol. 271 (2011), pp. 697 – 704.