

# STRUKTURA WLEWKÓW CIĄGŁYCH ZE STALI NIESTOPOWYCH I NISKOSTOPOWYCH ORAZ JEJ EWOLUCJA W WYNIKU PRZERÓBKII PLASTYCZNEJ NA GORĄCO

W artykule przedstawiono systematykę morfologiczną struktur powstających we wlewkach ciągłych ze stali niestopowych i niskostopowych. Scharakteryzowano pierwotną strukturę krzepnięcia (strukturę dendrytyczną) oraz ziarową strukturę austenitu pierwotnego. W zależności od składu chemicznego stali, warunków krzepnięcia i stygnięcia wlewką ciągłą oraz od zastosowanych metod ujawniania elementów morfologicznych, jedna z tych struktur może być dominująca lub ich obrazy mogą się nakładać. Wykazano, że po początkowym okresie wzrostu fazy austenitycznej w korelacji ze strukturą dendrytyczną, w stadium rozrostu ziarna pierwotnego austenitu tracą związek z dendrytyczną strukturą krzepnięcia. Opisano cztery główne typy struktur wlewków ciągłych, powstające w wyniku przemian fazowych i strukturalnych poniżej zakresu perytektycznego, w zakresie podperytektycznym, w zakresie nadperytektycznym oraz powyżej zakresu perytektycznego. Przeanalizowano potencjalne oddziaływania dendrytycznej struktury krzepnięcia i struktury ziarnowej austenitu pierwotnego na jakość wlewką ciągłą i wyrobów stalowych, w szczególności przedstawiono wpływ segregacji międzidendrytycznej na powstawanie pasmowości mikrostrukturalnej w wyrobach stalowych.

*Słowa kluczowe:* krzepnięcie stali, struktura wlewką ciągłą, pasmowość mikrostrukturalna

## STRUCTURE OF CONTINUOUSLY CAST INGOTS OF UNALLOYED AND LOW ALLOY STEELS AND ITS EVOLUTION AS A RESULT OF HOT WORKING

The paper presents morphological systematics of structures developing in continuous ingots of unalloyed and low alloy steels. Primary solidification structure (dendritic structure) and primary austenite grain structure were characterized. Depending on chemical composition of steel, conditions of solidification and cooling of continuous ingot and used methods of revealing of morphological features, one of the structure can prevail or their images can overlap. It was shown that after preliminary stage of the growth of austenitic phase in correlation with the dendritic structure, during further coarsening the primary austenite grains lose correlation with the solidification dendritic structure. Four general types of continuous ingots structures were described which develop as the result of phase transformations occurring below the peritectic range, in the hypo-peritectic range, in the hyper-peritectic range and beyond peritectic range. Potential effects of dendritic solidification structure and primary austenite grain structure on quality of continuous ingot and steel products were analysed, in particular the effect of interdendritic segregation on occurrence of microstructural banding in steel products was presented.

*Keywords:* solidification of steel, structure of continuous ingot, microstructural banding

### 1. WSTĘP

Głównym celem niniejszego opracowania jest przedstawienie sekwencji i mechanizmów przemian fazowych zachodzących w krzepnących i stygnących wlewkach ciągłych ze stali niestopowych i niskostopowych (zawierających sumarycznie nie więcej niż ok. 2,5%<sup>(1)</sup> pierwiastków stopowych) oraz opis morfologii faz powstałych w wyniku tych przemian. Dokonano systematycznego podziału morfologicznego struktur wlewków ciągłych w zależności od zawartości węgla, wyróżniając

cztery typy morfologiczne struktury, które odpowiadają sekwencjom przemian fazowych i strukturalnych w kolejnych częściach pseudopodwójnego wykresu fazowego rozcieńczonego stopu Fe-(C+ΣX<sub>i</sub>), gdzie ΣX<sub>i</sub> oznacza pierwiastki stopowe i domieszki. Na podstawie analizy wyników badań struktury wlewków ciągłych z wymienionych grup gatunkowych stali oraz wykorzystując teoretyczne podstawy opisu mechanizmów krzepnięcia stopów metali [1–3] i aktualny stan wiedzy na temat przemian fazowych w stalach, zidentyfikowano krytyczne elementy strukturalne poszczególnych typów struktury wlewką ciągłą, wpływających na ja-

(1) W artykule zawartości pierwiastków w stopach podano w % masowych.

kość wlewków ciągłych i wytwarzanych z nich wyrobów stalowych.

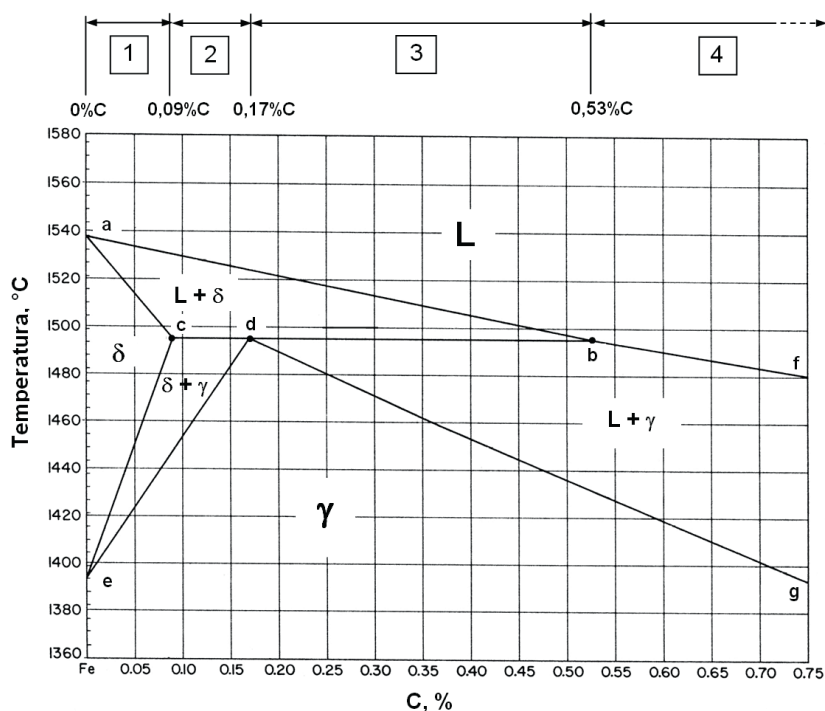
W celu ujawnienia struktury wlewka ciągłego stosuje się metodę wytrawiania chemicznego lub elektrochemicznego, a także metody wizualizacji rozkładu pierwiastków, np. z wykorzystaniem techniki mapowania w skaningowym analitycznym mikroskopie elektronowym. Wizualizacji metodą wytrawiania mogą podlegać obszary międzydendrytyczne, składniki fazowe i strukturalne oraz granice ziarn powstające podczas kolejnych przemian stygnącego wlewka. Określenie *struktura wlewka ciągłego* jest często stosowane bez uściślenia, czy dotyczy dendrytycznej struktury krzepnięcia, struktur pośrednich lub struktury finalnej. W zależności od składu chemicznego stali, warunków krzepnięcia i stygnięcia wlewka ciągłego oraz od zastosowanych metod ujawniania i obrazowania elementów strukturalnych, można otrzymać obraz jednego z następujących typów struktur lub obraz powstały z ich nałożenia: dendrytycznej struktury krzepnięcia, struktury ziarnowej austenitu pierwotnego (nie istniejącego w temperaturze otoczenia w przypadku analizowanych stali) lub struktury finalnej wlewka, powstałej w wyniku przemiany austenitu pierwotnego w fazy stabilne lub metastabilne w temperaturze otoczenia.

## 2. PRZEMIANY FAZOWE I STRUKTURALNE ZACHODZĄCE PODCZAS KRZEPNIĘCIA STOPÓW Fe-C ORAZ STALI NIESTOPOWYCH I NISKOSTOPOWYCH

### 2.1. WSPÓLISTNIENIE FAZ W WARUNKACH RÓWNOWAGOWYCH W UKŁADZIE Fe-C

Na rys. 1 zamieszczono fragment układu równowagowego Fe-C obejmujący obszar krzepnięcia dla zawartości węgla w zakresie 0÷0,75%. Pod diagramem podano współrzędne punktów charakterystycznych oraz przebieg linii likwidus, solidus i linii perytektyki. Układ równowagi przedstawia temperaturowo-stężeniowe pola trwałości i współlistnienia poszczególnych faz, ale jest także używany do opisu przemian zachodzących podczas krzepnięcia stopów Fe-C w warunkach zbliżonych do równowagowych. Ze względu na mechanizm i rodzaj przemian zachodzących podczas krzepnięcia, przedstawiony na rys. 1 fragment wykresu równowagi Fe-C można podzielić na cztery części odpowiadające następującym zawartościom węgla:

zakres 1 – od 0 do 0,09% C, zakres 2 – od 0,10 do 0,17% C, zakres 3 – od 0,18 do 0,53% C oraz zakres



Oznaczenie punktu lub linii	Współrzędne punktu		Opis linii
	% C	°C	
a	0	1538	-
b	0,53	1495	-
c	0,09	1495	-
d	0,17	1495	-
e	0	1394	-
a – b – f	-	-	likwidus
a – c – d – g	-	-	solidus
c – d – b	-	-	perytektyka

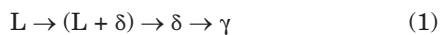
Rys. 1. Fragment diagramu fazowego Fe-C w warunkach równowagi termodynamicznej, obejmujący zakres przemiany perytektycznej (na podstawie [4, 5]): L – faza ciekła, δ – feryt wysokotemperaturowy, γ – austenit

Fig. 1. A part of Fe-C phase diagram at equilibrium thermodynamic conditions for the range of peritectic transformation (based on [4, 5]): L – liquid phase, δ – high-temperature ferrite, γ – austenite

4 – od 0,54 do 2,08% C. Współrzędne punktów i linii na wykresie na rys. 1 przyjęto na podstawie badań i analiz porównawczych Chipmana [4, 5]. Przyjmowane są także wartości nieco różniące się od ustaleń Chipmana, np. zawartość węgla dla punktu perytektycznego (punkt d na Rys. 1) przyjmowana jest jako 0,16% [6].

#### Stopy Fe-C o zawartości węgla 0÷0,09%

Krzepnięcie stopów Fe-C o zawartości węgla poniżej 0,09% następuje przez wykrystalizowanie dendrytów ferrytu  $\delta$  i ich rozrost aż do całkowitego zestalenia. Podczas dalszego chłodzenia następuje przemiana ferrytu  $\delta$  w austenit (w fazę  $\gamma$ ), aż do osiągnięcia jednofazowej struktury austenitycznej. Wymienione przemiany zachodzą według następującej sekwencji:



#### Stopy Fe-C o zawartości węgla 0,10÷0,16% (zakres podperytektyczny)

Krzepnięcie stopu Fe-C o zawartości węgla z zakresu podperytektycznego 0,10-0,16% rozpoczyna się od wykrystalizowania dendrytów ferrytu  $\delta$ . Rozrost dendrytów  $\delta$  następuje do momentu osiągnięcia temperatury przemiany perytektycznej (1495°C), w której zachodzi reakcja perytektyczna:



Po zajściu przemiany perytektycznej (do wyczerpania fazy ciekłej), pozostały ferryt  $\delta$  podczas chłodzenia podlega przemianie w austenit ( $\gamma$ ), aż do osiągnięcia jednofazowej struktury austenitycznej. Sekwencja przemian jest następująca:



Przemiany opisane reakcjami (1)–(3) pokazano schematycznie na rys. 2a.

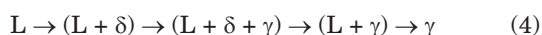
#### Stop Fe-C o zawartości węgla 0,17% (skład perytektyczny)

Krzepnięcie stopu Fe-C o zawartości węgla 0,17% rozpoczyna się od wykrystalizowania dendrytów ferrytu  $\delta$ , następnie zachodzi wzrost dendrytów  $\delta$  w otoczeniu fazy ciekłej aż do osiągnięcia temperatury przemiany perytektycznej (1495°C) w punkcie perytektycznym, gdzie zachodzi reakcja perytektyczna (2) aż do całkowitego wyczerpania fazy ciekłej i powstania jednofazowej struktury austenitycznej.

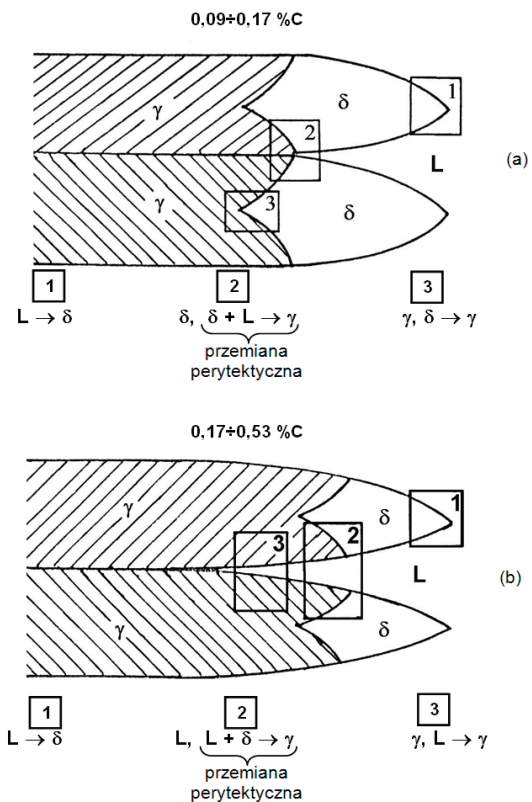
#### Stopy Fe-C o zawartości węgla 0,18÷0,53% (zakres nadperytektyczny)

Krzepnięcie stopu Fe-C o zawartości węgla z zakresu 0,18÷0,53% rozpoczyna się od wykrystalizowania dendrytów ferrytu  $\delta$ . Rozrost dendrytów  $\delta$  następuje do momentu osiągnięcia temperatury przemiany perytektycznej (1495°C), w której zachodzi reakcja perytektyczna. Po zajściu przemiany perytektycznej (do wyczerpania ferrytu  $\delta$ ), z pozostałej cieczy wydzielił się austenit ( $\gamma$ ), aż do całkowitego zestalenia i osiągnięcia jednofazowej struktury austenitycznej.

Sekwencja przemian jest następująca:



Przemiany zapisane wzorem (4) pokazano schematycznie na rys. 2b.



Rys. 2. Schemat obrazujący przemiany zachodzące podczas krzepnięcia stopów Fe-C: a) podperytektycznych (0,09÷0,16% C) i b) nadperytektycznych (0,18÷0,53% C)

Fig. 2. A sketch showing transformations occurring during solidification of Fe-C alloys: a) hypo-peritectic (0,09–0,16% C) and b) hyper-peritectic (0,18–0,53% C)

#### Stopy Fe-C o zawartości węgla 0,54÷2,08%

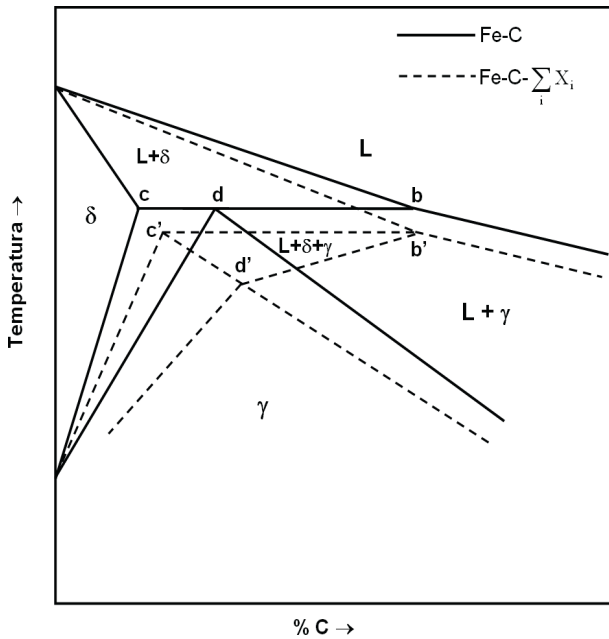
Krzepnięcie stopów Fe-C o zawartości węgla z zakresu 0,54÷2,08% zachodzi przez wykrystalizowanie z fazy ciekłej dendrytów austenitu i ich wzrostu aż do całkowitego zestalenia i osiągnięcia jednofazowej struktury austenitycznej:



### 2.2. WSPÓLSTNIENIE FAZ W WARUNKACH RÓWNOWAGOWYCH W ROZCIENIONYM STOPIE Fe-C- $\Sigma X_i$

W warunkach równowagi dwuskładnikowego układu Fe-C, przemiana perytektyczna opisana za pomocą reakcji (2) zachodzi w stałej temperaturze 1495°C (Rys. 1). Dodatek jednego lub kilku pierwiastków powoduje utworzenie układu Fe-C- $\Sigma X_i$  (gdzie  $X_i$  oznacza zawartość pierwiastka „i”) oraz wywołuje zmianę charakteru przemiany perytektycznej z izotermicznej na przemianę zachodzącą w zakresie temperatury i stężenia węgla zależnym od składu stopu (Rys. 3).

Jedną z podstawowych prac z zakresu wpływu pierwiastków stopowych i domieszkowych w stalach na położenie punktów charakterystycznych przemiany perytektycznej jest artykuł opublikowany przez Kagawę i Okamoto [7]. Na podstawie obliczeń termodynamicznych określili oni wpływ zawartości w stali poszczególnych pierwiastków na przemianę perytektyczną w pseudopodwójnym układzie równowagowym Fe-(C+ $X_i$ ). Obliczenia Kagawy i Okamoto obejmują następujące pierwiastki: Si, Cr, Mn, Ni, Mo, W, Cu, Co, Ti,



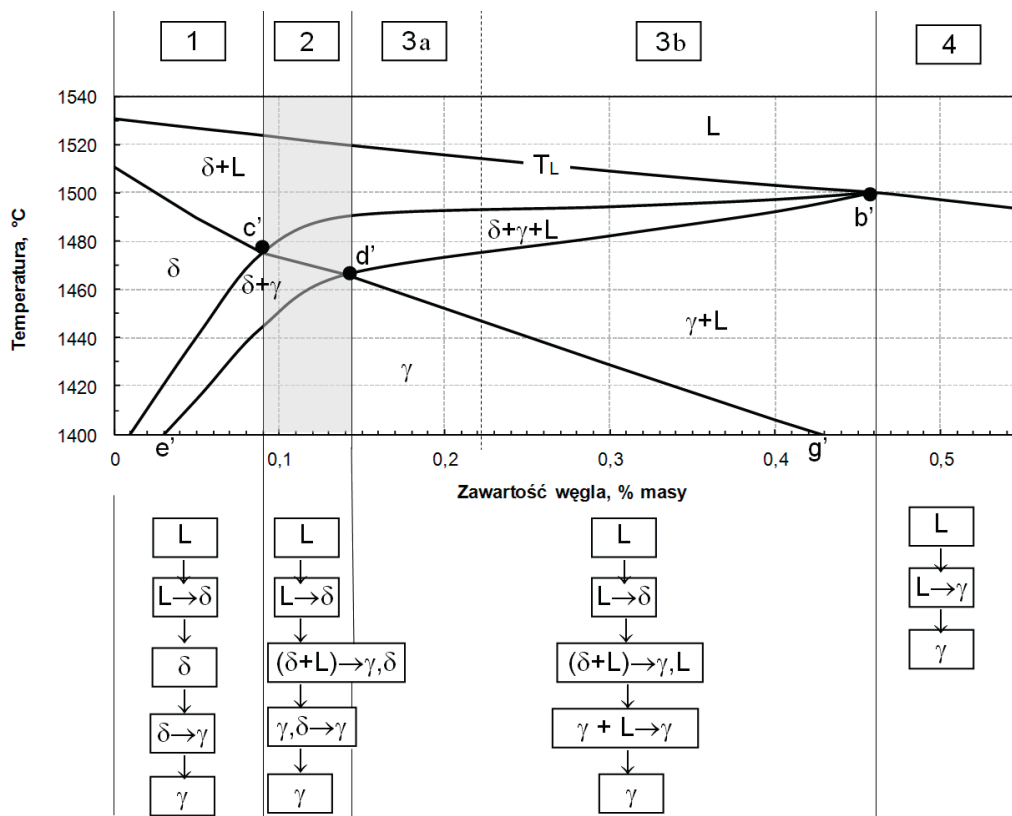
Rys. 3. Schemat fragmentu układu równowagowego Fe-C w zakresie przemiany perytektycznej (linie ciągłe) oraz układu zmodyfikowanego (linie przerywane) z uwzględnieniem oddziaływania pierwiastków innych niż węgiel (na podstawie [7, 10])

Fig. 3. A scheme of a part of equilibrium Fe-C diagram for the range of peritectic transformation (solid lines) and of the modified diagram (broken lines) with taking into account influence of other elements than carbon (based on [7, 10])

P i S. Matematyczne modelowanie oraz badania eksperymentalne dotyczące zmian zakresu perytektycznego spowodowanego obecnością w roztworze Fe-C różnych pierwiastków, ciągle są przedmiotem badań i analiz [6, 8, 9]. W pracy [6] w celu obliczenia wpływu pierwiastków stopowych i parametrów ciągłego odlewania na temperaturowo-stężeniowy zakres perytektyczny, zastosowano analizę regresyjną z wykorzystaniem danych eksperymentalnych. Obliczono wpływ dodatków pierwiastków stopowych na położenie punktów: c, d oraz b, zaznaczonych na wykresie (Rys. 3), z uwzględnieniem oddziaływań wzajemnych takich pierwiastków jak Mn, Si oraz Al. W pracy [9] badano eksperymentalnie wpływ Si (pierwiastek stabilizujący ferryt) oraz Mn (pierwiastek stabilizujący austenit) na zakres stężeniowy i temperaturowy przemiany perytektycznej. Ustalono, że w układzie Fe-C-(0-2%)Si, wpływ Si na położenie punktów c oraz d (Rys. 3) jest mały, natomiast wpływ manganu w ilości 2% przesuwają te punkty do wyższych zawartości węgla. Stwierdzono, że otrzymane dane eksperymentalne nie są zgodne z wynikami obliczeń wykonanych za pomocą komercyjnych programów do numerycznych symulacji termodynamicznych, w związku z czym bazy danych tych programów powinny zostać zweryfikowane i uzupełnione [9].

### 2.3. PRZEMIANY FAZOWE W WARUNKACH STYGNIECIA ROZCIĘCZONEGO STOPU Fe-C- $\Sigma X_i$

Na rys. 4 zamieszczono schemat nierównowagowego pseudopodwójnego układu fazowego stali niestopowej



Rys. 4. Schemat fragmentu nierównowagowego układu fazowego dla rozcieńzonego stopu Fe-C- $\Sigma X_i$  ( $\Sigma X_i$  = pierwiastki stopowe i domieszkowe) w warunkach chłodzenia z szybkością z zakresu typowego dla procesu ciągłego odlewania stali (na podstawie [11-14])

Fig. 4. A scheme of a part of non-equilibrium phase diagram of dilute Fe-C- $\Sigma X_i$  alloy ( $\Sigma X_i$  = alloying and residual elements) for conditions of cooling with the rate typical of continuous casting of steel (based on [11-14])

wej, tj. rozcieńczonego roztworu wieloskładnikowego Fe-(C+ΣXi), dla przedziału szybkości chłodzenia typowego dla ciągłego odlewania ( $0,2 \div 10^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ ), z zaznaczonymi zakresami zawartości węgla 1, 2, 3a, 3b oraz 4 wyróżnionymi ze względu na rodzaj i charakterystykę przemian fazowych zachodzących podczas krzepnięcia (podobnie jak na Rys. 1). Konsekwencją krzepnięcia rozcieńczonego stopu Fe-C-ΣXi w nierównowagowych warunkach, wynikających z wpływu chłodzenia krzepnącej stali na mechanizm segregacji pierwiastków, zarodkowania fazy stałej i wzrostu fazy stałej, jest „rozszczepienie” odcinka reprezentującego przemianę perytektyczną, powodujące powstanie pola współlistnienia faz (L+δ+γ) o charakterystycznym kształcie, zaznaczonym jako obszar c'-d'-b' na rys. 4 [11–14]. Pod wykresem na rys. 4 podano sekwencje przemian fazowych zachodzących podczas chłodzenia w poszczególnych zakresach zawartości węgla. W dalszych częściach niniejszego artykułu, dla podanych na diagramie zakresów zawartości węgla opisano charakterystyczne cechy struktur krzepnięcia wlewków ciągłych ze stali niestopowych i niskostopowych.

### 3. MECHANIZMY KRZEPNIĘCIA I SEGREGACJI PIERWIASTKÓW W WARUNKACH TYPOWYCH DLA CIĄGŁEGO ODLEWANIA STALI

Mechanizm wzrostu fazy stałej z fazy ciekłej w roztworach na osnowie metali zależy od stężenia domieszki w roztworze oraz od szybkości wzrostu fazy stałej i może mieć charakter dendrytyczny, komórkowy lub z płaską powierzchnią międzyfazową [1–3]. W zakresie szybkości chłodzenia, jakie występują podczas krzepnięcia stali w procesach ciągłego odlewania, wzrost fazy stałej z fazy ciekłej następuje mechanizmem dendrytycznym. Wzrost dendrytyczny zachodzi do szybkości chłodzenia rzędu  $10^3^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ , a powyżej tej wartości następuje stopniowo utrata regularności morfologicznej dendrytów. Morfologię dendrytów charakteryzują odległości pomiędzy ramionami (osiemi) pierwotnymi ( $\lambda_1$ ), ramionami wtórnymi ( $\lambda_2$ ) i ramionami trzeciorzędowymi ( $\lambda_3$ ). Dendrytyczna forma kryształów fazy stałej jest rezultatem szybszego wzrostu kryształów wzdłuż określonych kierunków krystalograficznych, którymi w przypadku rozcieńczonych roztworów żelaza są kierunki  $\langle 100 \rangle$  [1], z czego wynika prostopadłość wzajemna osi głównych, osi wtórnych i osi trzeciorzędowych. Wzrost dendrytów prowadzi do powstania ziarn pierwotnej fazy stałej, która podczas stygnięcia podlega zmianom formy i wielkości (np. rozrostowi) i przemianom fazowym. Morfologia struktury dendrytycznej, opisana m.in. odległościami pomiędzy ich osiami, zależy od termicznych i stężeniowych warunków wzrostu. Na podstawie wielu pomiarów wykonanych podczas wzrostu fazy stałej z fazy ciekłej mechanizmem dendrytycznym ustalono empiryczne równanie, wiążące odległość pomiędzy ramionami dendrytów  $\lambda$ , z liniową szybkością wzrostu R fazy stałej i lokalnym gradientem temperatury G:

$$\lambda = cR^m G^n \quad (6)$$

gdzie c, m, n są stałymi zależnymi od składu chemicznego stopu. Dla odległości pomiędzy pierwotnymi ra-

mionami dendrytów  $\lambda_1$ , wykładniki m oraz n w ogólnym przypadku przyjmują różne wartości, natomiast dla odległości pomiędzy wtórnymi ramionami dendrytów  $\lambda_2$ , wartości wykładników m i n są nieomal identyczne [15], co sprowadza równanie (6) do postaci:

$$\lambda_2 = c(\text{RG})^n \quad (7)$$

lub wprowadzając średnią szybkość chłodzenia w trakcie krzepnięcia q:

$$\lambda_2 = c(q)^n \quad (8)$$

Trzeciorzędowe ramiona dendrytów w przypadku krzepnięcia wlewków stalowych są słabo wykształcone lub nie są rozróżnialne i dlatego rzadko są przedmiotem badań metalograficznych. Zależność (8) jest stosowana do wyznaczania lokalnej szybkości chłodzenia q w trakcie krzepnięcia, na podstawie pomiaru odległości pomiędzy wtórnymi ramionami dendrytów  $\lambda_2$ . Metoda ta obarczona jest błędem wynikającym z faktu, że odległość  $\lambda_2$  mierzona na obrazie całkowicie zakrzepłego stopu, różni się nieco od odległości  $\lambda_2$  w trakcie krzepnięcia, na skutek zmian morfologicznych zachodzących podczas stygnięcia stopu po zakrzepnięciu. Błąd ten nie jest jednak wielki. Na podstawie analizy wyników pomiarów  $\lambda_2$  dla różnych szybkości chłodzenia i różnych zawartości węgla otrzymanych przez wielu autorów, Won i Thomas [13] na podstawie analizy korelacyjnej empirycznych zbiorów danych opracowali dla stali niestopowych następującą formułę:

$$\lambda_2 [\mu\text{m}] = (169,1 - 720,9[\%C])q^{-0,4935} \quad (9)$$

dla  $0 < [\%C] \leq 0,15$

oraz

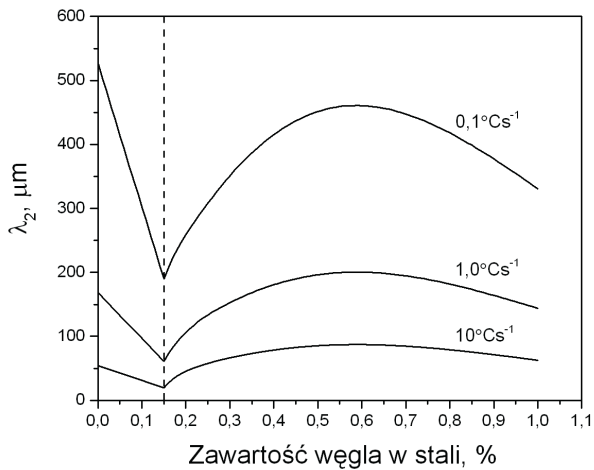
$$\lambda_2 [\mu\text{m}] = 143,9q^{-0,3616}[\%C]^{(0,5501-1,996[\%C])} \quad (10)$$

dla  $[\%C] > 0,15$

gdzie q podano w  $^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Wykorzystując równania (9) i (10) sporządzono przykładowe zależności średniej odległości pomiędzy ramionami wtórnymi dendrytów  $\lambda_2$  a zawartością węgla w stalach niestopowych lub niskostopowych, dla wybranych trzech szybkości chłodzenia w temperaturowym zakresie krzepnięcia (Rys. 5). W wyniku kolejnych prac dotyczących ustalenia zależności parametrów morfologicznych struktury dendrytycznej wlewków ciągłych opisanych średnimi odległościami ramion dendrytów od zawartości węgla w stali i szybkości chłodzenia, opracowano inne rodzaje zależności funkcyjnych niż podane wzorami (9) i (10) (np. [16, 17]), ale otrzymane zależności są zbliżone do wykresów zamieszczonych na rys. 5.

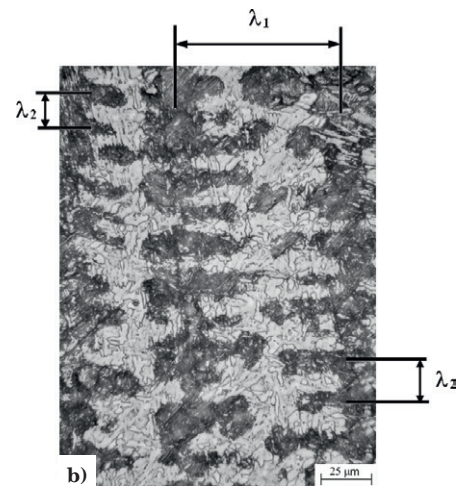
Pomiar odległości  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  i  $\lambda_3$  w warstwie przypowierzchniowej odlewanych w sposób ciągły wlewków stalowych wymaga zastosowania badań mikroskopowych, ponieważ w przypowierzchniowej warstwie wlewków ciągłych o grubości do ok. 10 mm, średnie odległości pomiędzy wtórnymi osiami dendrytów zawierają się w przedziale od kilku mikronów do ok. 100  $\mu\text{m}$ , w zależności od lokalnej szybkości stygnięcia podczas krzepnięcia i od składu chemicznego stali. Ilustracją rzeczywistego obrazu dendrytów jest fotografia na rys. 6, przedstawiająca obraz struktury dendrytycznej



Rys. 5. Wykres zależności (9) i (10) pomiędzy średnią odległością pomiędzy ramionami wtórnymi dendrytów  $\lambda_2$  a zawartością węgla w stalach niestopowych lub niskostopowych, dla wybranych trzech wartości szybkości chłodzenia w temperaturowym zakresie krzepnięcia

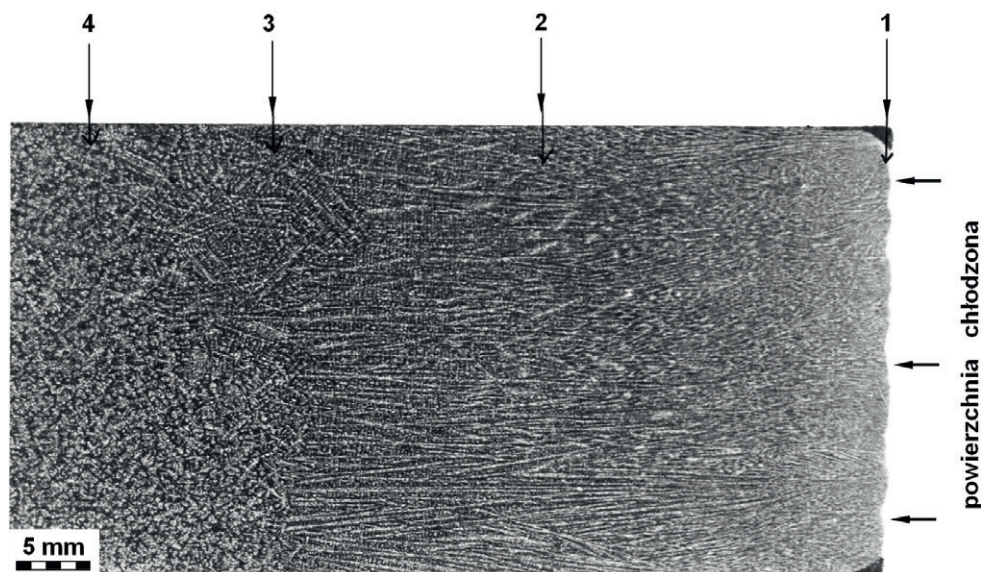
Fig. 5. A graph of relationships (9) and (10) between the average distance of secondary dendrite arms  $\lambda_2$  and carbon content in un-alloyed and low-alloy steels, for chosen three values of cooling rate over solidification temperature range

wlewką laboratoryjnego odlanego do wlewnicy z jedną ścianą chłodzoną wodą, w celu symulacji warunków krzepnięcia w krystalizatorze przemysłowym [18]. Na rys. 7 zamieszczono obraz struktury dendrytycznej na przekroju poprzecznym cienkiego miniwlewkę laboratoryjnego o grubości 4 mm, wykorzystany do wyznaczenia średniej odległości  $\lambda_2$  i następnie do obliczenia średniej szybkości chłodzenia w trakcie krzepnięcia, która w tym przypadku wynosiła  $250^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ . Obszary wytrawione na ciemno odzwierciedlają na fotografiach na rys. 6 i 7 ramiona dendrytów, a obszary jasne odpowiadają przestrzeniom międzidendrytycznym.



Rys. 7. a) Struktura dendrytyczna na przekroju poprzecznym miniwlewkę laboratoryjnego ze stali zawierającej 0,12% C i 0,60% Mn wytrawiona odczynnikami Oberhoffera, b) powiększony obraz obszaru zaznaczonego na (a)

Fig. 7. a) Dendritic structure in cross-section of a laboratory mini-ingot of steel containing 0.12% C and 0.60% Mn etched with Oberhoffer's reagent, b) magnified picture of the area marked in (a)



Rys. 6. Struktura dendrytyczna na przekroju wlewkę laboratoryjnego ze stali zawierającej 0,27% C i 1,36% Mn wytrawiona odczynnikami Oberhoffera: 1 - cienka warstwa drobnodendrytyczna (tzw. warstwa kryształów zamrożonych), 2 - strefa zorientowanych dendrytów kolumnowych, 3 - strefa pośrednia, 4 - strefa dendrytów równoosiowych

Fig. 6. Dendritic structure in cross section of a laboratory ingot of steel containing 0.27% C and 1.36% Mn etched with Oberhoffer's reagent: 1 - thin layer of fine dendrites, (so-called layer of frozen crystals), 2 - zone of oriented columnar dendrites, 3 - intermediate zone, 4 - equiaxed dendrites zone

W trakcie krzepnięcia następuje rozsegregowanie pierwiastków pomiędzy fazą stałą a fazą ciekłą, prowadzące do segregacji międzydendrytycznej będącej niejednorodnością rozmieszczenia pierwiastków w obrębie dendrytów i w przestrzeniach międzydendrytycznych. Najprostszą miarą segregacji międzydendrytycznej (mikrosegregacji) jest stosunek średniej zawartości określonego pierwiastka w obszarze międzydendrytycznym do średniej zawartości tego pierwiastka w rdzeniu dendrytów:

$$\sigma_i = \frac{^iX_m}{^iX_d} \quad (11)$$

gdzie:

- $\sigma_i$  – współczynnik mikrosegregacji
- $^iX_m$  – stężenie pierwiastka „i” w przestrzeni międzydendrytycznej bezpośrednio po zakrzepnięciu
- $^iX_d$  – stężenie pierwiastka „i” w obszarze rdzenia dendrytów bezpośrednio po zakrzepnięciu.

Mapa segregacji międzydendrytycznej będąca obrazem dendrytów pierwotnych, jest dziedziczona przez kolejne postacie strukturalne stali powstające podczas przetwarzania i może przetrwać w strukturze wyrobu końcowego, wpływając na jego właściwości użytkowe – w szczególności na powstanie pasmowości strukturalnej. Współczynniki segregacji międzydendrytycznej w półwyrobach i w wyrobach stalowych określane są na podstawie mikroanalizy składu chemicznego, wykonanej metodą punktową lub liniową, a obrazy mikrosegregacji sporządzane są metodą mapowania rozmieszczenia pierwiastków. Wielkości segregacji międzydendrytycznej poszczególnych pierwiastków zależą od charakterystycznych dla tych pierwiastków współczynników podziału w procesie krzepnięcia, od stopnia zajęcia tzw. dyfuzji zwrotnej i od wielkości przechłodzenia fazy ciekłej. Z kolei wielkość dyfuzji zwrotnej uzależniona jest decydująco od temperaturowego zakresu krzepnięcia i od rodzaju fazy stałej wykrywalnej z fazy ciekłej. Intensywna dyfuzja zwrotna zachodzi w przypadku wykrywania z fazy ciekłej ferrytu delta, co redukuje pierwotną segregację międzydendrytyczną, natomiast w przypadku powstania jako pierwszych dendrytów fazy austenitycznej (co następuje przy zawartościach węgla wyższych od zakresu przemiany perytektycznej), dyfuzja zwrotna zachodzi w małym zakresie, niewiele zmieniając pierwotny obraz segregacji międzydendrytycznej.

Poszczególne pierwiastki wykazują różną tendencję do segregacji międzydendrytycznej, zależną głównie od współczynników podziału faza ciekła – faza stała i od współczynników dyfuzji w fazie stałej. Równowagowy współczynnik podziału  $k_i^{a/b}$  pierwiastka „i” pomiędzy fazą „a” oraz „b” jest stosunkiem równowagowych stężeń pierwiastka „i” w fazie „a” –  $C_i^a$  oraz pierwiastka „i” w fazie „b” –  $C_i^b$ :

$$k_i^{a/b} = \frac{C_i^a}{C_i^b} \quad (12)$$

Znaczną tendencję do segregacji międzydendrytycznej wykazują bor, siarka, węgiel, fosfor, azot, niob i tytan. Bezpośrednio za frontem krystalizacji zachodzi proces tzw. dyfuzji zwrotnej odbywający się w kierunku wyrównywania powstałych gradientów stężeń oraz powodujący redystrybucję pierwiastków pomiędzy fazami  $\delta$  i  $\gamma$ . Współczynniki dyfuzji pierwiastków w ferrycie są znacznie większe niż współczynniki dyfuzji tych samych pierwiastków w austenicie, w związku z tym

dyfuzja zwrotna wyrównująca powstałe segregacje w obszarach dendrytów odgrywa dużą rolę w przypadku, gdy krzepnięcie następuje przez wykrywanie fazy  $\delta$  i znacznie mniejszą rolę, gdy krzepnięcie następuje przez wykrywanie fazy  $\gamma$  [19]. Pierwiastki o współczynniku podziału  $k_i^{\gamma/\delta} < 1$ , takie S, P, Si, wykazują tendencję do dyfundowania z austenitu do ferrytu delta, natomiast pierwiastki dla których  $k_i^{\gamma/\delta} > 1$ , takie jak C, Mn, Ni, wykazują tendencję do dyfundowania z ferrytu delta do austenitu. Dyfuzja zwrotna i redystrybucja pomiędzy fazami  $\delta$  i  $\gamma$  jest ograniczona lub nie zachodzi, gdy pierwiastki utworzą związki w cieczy międzydendrytycznej. W rzeczywistych układach wieloskładnikowych jakimi są stale, współczynniki podziału pierwiastków oraz ich współczynniki dyfuzji podlegają wpływom innych pierwiastków, co znacznie komplikuje opis mechanizmu mikrosegregacji.

Dla stali niskostopowych, przy niskiej zawartości węgla poniżej zakresu perytektycznego (tj. dla warunków równowagowych poniżej zawartości 0,09% C), segregacja międzydendrytyczna obserwowana po zakrzepnięciu i po przemianie w austenit pierwotny dla większości pierwiastków, w tym dla Mn, Cr i P, jest niewielka. Wzrost zawartości węgla powoduje wzrost współczynnika segregacji dendrytycznej wymienionych pierwiastków, ale wywołuje obniżenie współczynnika segregacji Ni, którego oddziaływanie z węglem jest odmiennie. Jak już podkreślono, wielkość współczynnika segregacji międzydendrytycznej poszczególnych pierwiastków zależy od wielu zmiennych i nie istnieją ściśle określone wartości charakterystyczne tego współczynnika. Na podstawie wyników pomiarów ustalono, że wartości współczynników segregacji międzydendrytycznej pierwiastków w stalach niskostopowych silnie zależą od przedziału zawartości węgla (czyli od rodzaju przemian w trakcie krzepnięcia) oraz od warunków krzepnięcia: dla Cr współczynnik segregacji zmienia się od 1,0–1,1 w żelazie, do 1,4÷2,5 w stalach [20–22], dla Ni od ok. 1,4 w żelazie do ok. 1,0 przy zawartości 0,5% C [21], a dla Mn od ok. 1,1 przy zawartości węgla 0,05% do ok. 2,6 przy zawartości węgla 0,6% [23–24]. Mo wykazuje dwa do trzech razy wyższe współczynniki segregacji międzydendrytycznej od Cr i Mn [20, 25]. Współczynnik segregacji węgla wynosi od ok. 1,5 przy niskich zawartościach C, do ok. 2 przy zawartości 0,4% C [20]. Pomiar segregacji międzydendrytycznej P wykazują duży rozrzut [21]. Górne wartości współczynnika segregacji międzydendrytycznej fosforu dochodzą do ok. 10 przy zawartościach węgla poniżej 0,05% i do 30–40 przy zawartościach węgla ok. 0,20% [21]. Innym pierwiastkiem wykazującym wysoką tendencję do segregacji międzydendrytycznej jest tytan. Współczynnik segregacji międzydendrytycznej dla tego pierwiastka wynosi od 10 dla niskich zawartości węgla, do ok. 30 dla zawartości węgla powyżej 0,5% [26]. Opracowano modele matematyczne bazujące na fizycznym mechanizmie segregacji międzydendrytycznej, pozwalające z akceptowalną dokładnością opisywać procesy mikrosegregacji zachodzące podczas krzepnięcia stali [27–29].

Jeśli istnieją pola sił mogące przemieszczać na znaczne odległości ciecz międzydendrytyczną i/lub swobodne kryształy powstające w fazie ciekłej, prowadzi to do powstania makrosegregacji. Do takich sił należy grawitacja oraz prądy fazy ciekłej wywołane gradientem temperatury i stężenia. Ze względu na fakt, że wypadkowe

pole sił mogące przemieszczać ciecz wzbogaconą w pierwiastki i krysztály swobodne może mieć bardzo różny charakter, istnieje wiele rodzajów makrosegregacji we wlewkach. W ostatnich latach następuje szybki rozwój modeli numerycznych symulujących powstawanie obszarów makrosegregacji podczas ciągłego odlewania stali, także dla przypadków celowego oddziaływania na to zjawisko, przez dogniatanie ścian wlewka (ang. *soft reduction*) [30–33].

W trakcie krzepnięcia i stygnięcia lub regulowanego chłodzenia po zakrzepnięciu wydzielają się cząstki związków chemicznych, w trzech kolejno następujących po sobie etapach:

- w stali ciekłej, przed rozpoczęciem krzepnięcia fazy głównej, jako wynik reakcji odtleniania i modyfikacji produktów odtleniania (wtrącenia pierwotne)
- w trakcie krzepnięcia we wzbogaconej w pierwiastki cieczy międzydendrytycznej (wtrącenia wtórne)
- w fazie stałej podczas stygnięcia po zakrzepnięciu.

Rodzaj i morfologia wtrąceń pierwotnych zależy od składu chemicznego stali, odtleniaczy i modyfikatorów. W typowym procesie odtleniania powstają cząstki  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  i  $CaO$  oraz cząstki złożonych związków, np.  $MnSiO_3$  i  $Mn(O,S)$ . Wtrąceniami pierwotnymi są cząstki o wielkości do kilku mikronów, ale może nastąpić ich szybki rozrost w wyniku koalescencji – jak w przypadku  $SiO_2$  – lub powstawania agregatów (klastrów) – jak w przypadku  $Al_2O_3$  [1]. Jako wtrącenia pierwotne mogą powstawać także siarczki manganu. Proces koalescencji i agregacji jest kontynuowany podczas krzepnięcia w przestrzeniach międzydendrytycznych. Morfologia i wielkość wtrąceń pierwotnych są bardzo różne. Pierwotne wtrącenia  $SiO_2$  mają najczęściej kształt sferyczny, a wtrącenia  $Al_2O_3$  i  $MnS$  formy wielościenne i dendrytyczne. Rodzaj i skład chemiczny wydzieleni wtórnych powstających we wzbogaconej w pierwiastki cieczy międzydendrytycznej, zależą od składu chemicznego tej cieczy i szybkości chłodzenia. Oprócz wtrąceń tlenkowych oraz siarczkowych o bardzo różnej morfologii, w cieczy międzydendrytycznej w stalach zawierających pierwiastki o bardzo dużym powinowactwie do azotu i o dużej wartości współczynnika podziału, mogą powstawać azotki lub węglikoazotki, np. niobu [34] i tytanu [35]. Po zakrzepnięciu, w powstałych i podlegających przemianom fazach stałych, w stalach niestopowych i niskostopowych wydzielają się siarczki, azotki, węglikoazotki i węgliki. Nie stwierdzono wydzielania się tlenków w fazie stałej. Wielkość powstających cząstek jest tym mniejsza, im większa jest szybkość chłodzenia i niższa temperatura wydzielania. Omówione rodzaje wtrąceń i wydzieleni w ilościach typowych dla stali konstrukcyjnych nie wywierają mierzalnego wpływu na wielkość ziarna pierwotnego austenitu. Wynika to z bardzo dużej siły pędnej rozrostu ziarna pierwotnego austenitu w wysokiej temperaturze, w porównaniu z siłą zakotwiczania pochodzącą od wtrąceń i wydzieleni. Wtrącenia i wydzielenia o regulowanej parametrami technologicznymi wielkości i ilości, mogą zostać wykorzystane do modyfikacji struktury stali w następujący sposób:

- do hamowania rozrostu ziarna austenitu wtórnego, tzn. po ponownym nagrzewaniu stali do zakresu austenitycznego: taką rolę spełniają cząstki azotków i węglikoazotków oraz siarczków [35–36]
- do ujednorodnienia i rozdrobnienia struktury ferrytyczno-perlitycznej: taką rolę mogą spełniać cząstki

tlenków, siarczków i wtrąceń złożonych, stanowiących miejsca zarodkowania ziarn ferrytu [37–40].

#### **4. CHARAKTERYSTYKA STRUKTUR POWSTAJĄCYCH W WYNIKU KRZEPNIĘCIA I CHŁODZENIA PO ZAKRZEPNIĘCIU WLEWKÓW CIĄGLYCH ZE STALI NIESTOPOWYCH I NISKOSTOPOWYCH**

##### **4.1. METODY UJAWNIANIA STRUKTUR POWSTAJĄCYCH W PROCESIE KRZEPNIĘCIA I W WYNIKU PRZEMIAN ZACHODZĄCYCH PO ZAKRZEPNIĘCIU**

Aby zobrazować strukturę krzepnięcia, należy ujawnić obraz dendrytów wykrystalizowanych z fazy ciekłej. Stosowane są w tym celu metody ujawniające rozsegregowanie pierwiastków pomiędzy w przestrzenie międzydendrytyczne i ramiona dendrytów: „mapowanie” rozkładu pierwiastków metodą skaningowej mikroskopii elektronowej [22, 41], odwzorowanie segregacji siarki za pomocą odbitek Baumanna oraz wytrawianie chemiczne odczynnikami ujawniającymi segregację określonych pierwiastków, np. odczynnikiem Oberhoffera obrazującym rozkład fosforu. Długotrwałe trawienie w agresywnych wodnych roztworach kwasów, tzw. głębokie trawienie, daje w wyniku obraz odwzorowujący elementy struktury najbardziej podatne do wytrawiania. Mogą to być obszary międzydendrytyczne, granice ziarn pierwotnego austenitu, elementy struktury końcowej (np. ferrytyczno-perlitycznej) lub nakładające się obrazy wymienionych struktur powstających kolejno podczas krzepnięcia i chłodzenia. Trawienie w agresywnych roztworach kwasów lub metodą elektrochemiczną jest stosowane powszechnie w celu oceny struktury wlewków ciągłych, ze względu na prostotę i wykrywanie nieciągłości materiałowych w postaci pęknięć, mikropęknięć, porów, zażużeń i wtrąceń niemetalicznych. Metoda odbitek Baumanna, ujawniająca rozmieszczenie siarczków, odwzorowuje pierwotną strukturę dendrytyczną wlewka. Jakość odbitki Baumanna zależy od zawartości w stali siarki. Przy zawartości siarki poniżej ok. 0,01% obraz staje się mało czytelny, a przy zawartości poniżej 0,005% metoda Baumanna nie jest skuteczna.

Na rodzaj i morfologię struktur powstających we wlewkach ciągłych w istotny sposób wpływają czynniki zewnętrzne wywołujące odchylenia od stanu równowagi przemian zachodzących podczas krzepnięcia i po zakrzepnięciu, do których należą:

- stopień przegrzania stali przed odlewaniem ponad temperaturę likwidus
- intensywność odprowadzania ciepła z powierzchni wlewka w krystalizatorze i po wyjściu z krystalizatora
- warunki odbioru ciepła w krystalizatorze, uzależnione od wielkości skurczu krzepnącej stali, co z kolei zależy od składu chemicznego – głównie od zawartości węgla w stali
- zastosowanie mieszania elektromagnetycznego w różnych strefach krzepnącego wlewka
- oddziaływanie grawitacji
- zastosowanie dogniatania ścian wlewka (*soft reduction*).



## 4.2. STRUKTURY POWSTAJĄCE WE WLEWKACH CIĄGLYCH ZE STALI NIESTOPOWYCH I NISKOSTOPOWYCH O RÓŻNYCH ZAWARTOŚCIACH WĘGLA

### 4.2.1. Typy struktur powstające we wlewkach ciągłych ze stali niestopowych i niskostopowych

Termin „struktura wlewka ciągłego” nie jest stosowany jednoznacznie. Nazwą tą określaną jest struktura dendrytyczna, ale także inne obrazy strukturalne wytrawione na przekroju wlewka. Zastosowane w niniejszym opracowaniu nazwy i ich znaczenie, podano poniżej. W opisie wykorzystano schemat pseudopodwójnego wykresu fazowego stali, zamieszczony na rys. 4.

**Pierwotna struktura krzepnięcia** (struktura dendrytyczna) jest to struktura fazy stałej bezpośrednio po zakrzepnięciu, utworzona przez dendryty wykrystalizowane z fazy ciekłej. Krzepnięcie stali niestopowych i niskostopowych może przebiegać przez wykrystalizowanie dendrytów ferrytu  $\delta$  aż do zestalenia (zakres 1 na Rys. 4) lub przez wykrystalizowanie dendrytów  $\gamma$  aż do zestalenia (zakres 4 na Rys. 4), albo może rozpoczynać się krystalizacją dendrytów  $\delta$  z następnym udziałem reakcji perytektycznej i przejściu po tej reakcji do jednofazowej struktury austenitu (zakresy 2, 3a i 3b na Rys. 4).

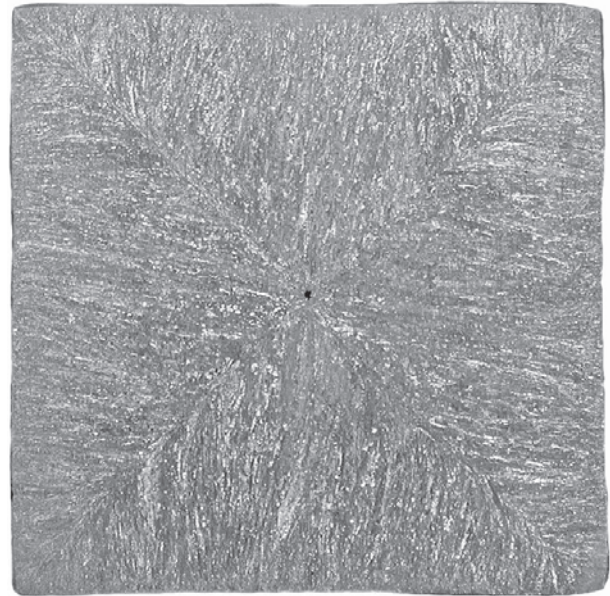
**Struktura ziarnowa austenitu pierwotnego**, jest to obraz granic ziarn austenitu istniejącego poniżej linii e'–d'–g' na wykresie na rys. 4, powstałego w wyniku kolejnych przemian fazowych w trakcie krzepnięcia i bezpośrednio po zakrzepnięciu. Ze względu na procesy segregacji i wydzielania na granicach ziarn pierwotnego austenitu oraz różnice w orientacji krystalograficznej poszczególnych ziarn, obraz granic ziarn byłego austenitu zostaje ujawniony przez wytrawienie także po przemianie austenitu na inne fazy, co następuje w trakcie stygnięcia wlewka.

**Struktura finalna**, jest to struktura powstała w wyniku przemiany austenitu pierwotnego w fazy stabilne lub metastabilne w temperaturze otoczenia, którymi mogą być – w zależności od składu chemicznego stali i szybkości chłodzenia – ferryt, perlit, bainit i martenzyt lub mieszanina tych faz w różnych proporcjach.

Struktury wlewków ciągłych opisane w kolejnych podrozdziałach powstały w wyniku odlewania z zastosowaniem standardowych maszyn COS, nie wyposażonych w urządzenia umożliwiające zastosowanie silnego oddziaływania czynników zewnętrznych w postaci intensywnego mieszania elektromagnetycznego w środkowej i końcowej fazie krzepnięcia, odlewania z bardzo niskim stopniem przegrzania stali ciekłej ponad temperaturę likwidus lub dogniatania ścian wlewka (*soft reduction*).

### 4.2.2. Struktury powstające we wlewkach ze stali o zawartości węgla mniejszej od zakresu perytektycznego

Krzepnięcie stali o zawartości węgla poniżej wartości odpowiadającej punktowi c' na rys. 4 (zakres 1), następuje przez wykrystalizowanie dendrytów ferrytu  $\delta$  i ich rozrost aż do całkowitego zestalenia. Podczas chłodzenia zachodzi przemiana ferrytu  $\delta$  w austenit ( $\gamma$ ), aż do osiągnięcia jednofazowej struktury austenitycznej. Ze względu na fakt, że współczynniki dyfuzji objętościowej pierwiastków w ferrycie są znacznie większe niż w austenicie, podczas wzrostu dendrytów ferrytu  $\delta$  istnieją sprzyjające warunki do dyfuzji zwrotnej w fazie stałej



Rys. 8. Obraz makrostruktury wlewka ciągłego ze stali zawierającej 0,08% C, 0,45% Mn, 0,011% P oraz 0,029% S, o wymiarach poprzecznych 100 mm × 100 mm, uzyskany na płaszczyźnie prostopadłej do osi wlewka w wyniku głębokiego trawienia

Fig. 8. Image of macrostructure of continuous ingot of steel containing 0.08% C, 0.45% Mn, 0.011% P and 0.029% S, of 100 mm × 100 mm cross-section dimensions, obtained on transverse plane as a result of deep etching

i zmniejszania segregacji międzydendrytycznej. Zasięg dyfuzji zwrotnej jest tym większy, im wyższa temperatura. Tak więc w stalach niestopowych lub niskostopowych o niskiej zawartości węgla poniżej ok. 0,1%, jeśli w roztworze nie ma pierwiastków silnie segregujących, to nie wystąpi łatwa do identyfikacji segregacja międzydendrytyczna. Wizualizacja przez wytrawienie pierwotnej struktury dendrytycznej jest w takim przypadku trudna lub niemożliwa. Jeśli nastąpiło wydzielanie siarczków w przestrzeniach międzydendrytycznych, pierwotna struktura krzepnięcia może zostać ujawniona metodą odbitek Baumanna. W stalach o zawartości węgla mniejszej od zakresu perytektycznego, zakończenie przemiany  $\delta \rightarrow \gamma$  i powstanie jednofazowej struktury austenitu następuje w obniżonej temperaturze w stosunku do punktu d' na rys. 4, w związku z czym nie ma warunków do znacznego rozrostu ziarna austenitu.

Na rys. 8 zamieszczono typowy obraz makrostruktury wlewka ciągłego odlanego ze stali o zawartości węgla poniżej zakresu perytektycznego, zawierającej 0,08% C, 0,45% Mn, 0,011% P oraz 0,029% S, uzyskana na przekroju poprzecznym w wyniku wytrawienia w wodnym roztworze kwasów. Obraz makrostruktury tworzą ziarna ferrytu i perlitu, odzwierciedlające częściowo układ ziarn nieistniejącego w temperaturze otoczenia austenitu pierwotnego. W tym przypadku, z otrzymanego obrazu nie można odtworzyć pierwotnej struktury krzepnięcia, ani obrazu granic ziarn byłego austenitu.

### 4.2.3. Struktury powstające we wlewkach ciągłych ze stali o zawartości węgla z zakresu podperytektycznego

Krzepnięcie stali o zawartości węgla z zakresu podperytektycznego (tj. w zakresie 2 na wykresie na

Rys. 4) rozpoczyna się od wykrystalizowania dendrytów ferrytu  $\delta$ . Rozrost dendrytów  $\delta$  następuje do momentu osiągnięcia temperatury początku przemiany perytektycznej (linia c'-b' na Rys. 4). Po zejściu przemiany perytektycznej (tj. do wyczerpania się fazy ciekłej), pozostały ferryt  $\delta$  przemienia się podczas chłodzenia w austenit ( $\gamma$ ), aż do osiągnięcia jednofazowej struktury austenitycznej. Przemiany zachodzące w zakresie zawartości węgla c'-d' charakteryzują się tym, że przemiana  $\delta \rightarrow \gamma$  zachodzi w najwyższym na wykresie



Rys. 9. Obraz makrostruktury wlewka ciągłego ze stali zawierającej 0,09% C, 0,57% Mn, 0,013% P oraz 0,002% S, o wymiarach poprzecznych 160 mm × 160 mm, uzyskany na płaszczyźnie prostopadłej do osi wlewka w wyniku głębokiego trawienia

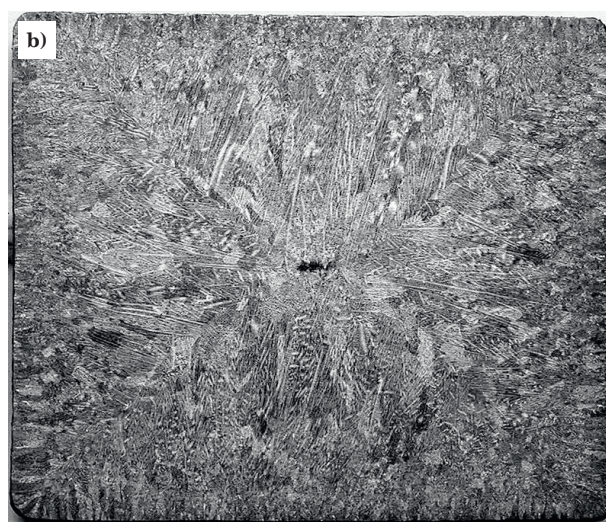
Fig. 9. Image of macrostructure of continuous ingot of steel containing 0.09% C, 0.57% Mn, 0.013% P and 0.002% S, of 160 mm × 160 mm cross-section dimensions, obtained on transverse plane as a result of deep etching

fazowym zakresie temperatury, w wyniku czego jednofazowa struktura austenitu pierwotnego powstaje w wysokiej temperaturze, co sprzyja rozrostowi ziarn austenitu. Dla stali o zawartości węgla odpowiadającej punktowi d' na rys. 4, jednofazowa struktura austenitu pierwotnego powstaje w wysokiej temperaturze bezpośrednio po zakończeniu przemiany perytektycznej.

Typową strukturą wlewka ciągłego ze stali o składzie z zakresu 2 na rys. 4, jest obraz odwzorowujący duże ziarna pierwotnego austenitu nie istniejącego w temperaturze otoczenia (przykład na Rys. 9). Obraz ten został utworzony w wyniku zorientowanego względem pierwotnego austenitu wzrostu finalnych składników strukturalnych (ferrytu, perlitu lub bainitu i martenzytu). Struktura zamieszczona na rys. 9 odzwierciedla ziarna pierwotnego austenitu, przy całkowitym braku obrazu struktury dendrytycznej. Z porównania struktur zamieszczonych na rys. 8 i na rys. 9 widać, że wejście w perytektyczny zakres przemiany (tj. na prawo od punktu c' na Rys. 4), powoduje zmianę struktury w sposób skokowy. Jeśli stal zawiera pierwiastki silnie segregujące (np. Mo), obraz struktury wlewka z zakresu 2 powstaje w wyniku nałożenia się obrazu ziarn pierwotnego austenitu i obrazu dendrytów (Rys. 10).

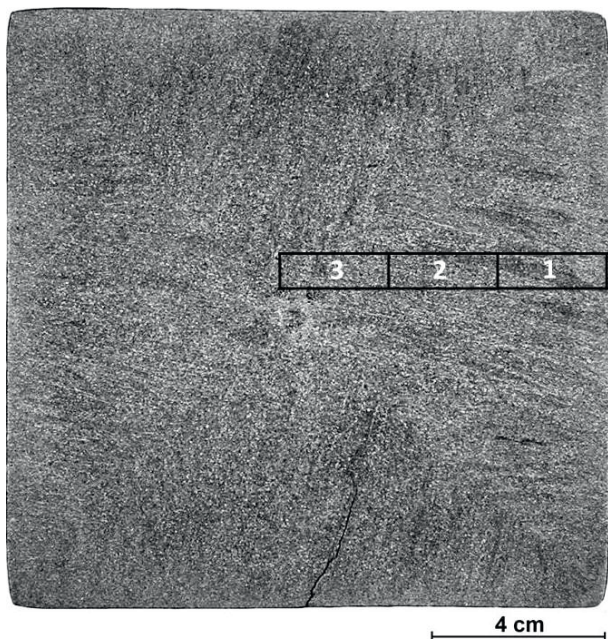
#### 4.2.4. Struktury powstające we wlewkach ciągłych ze stali o zawartości węgla z zakresu nadperytektycznego

Krzepnięcie stali z zakresu nadperytektycznego (tj. z zakresu d'-b' na wykresie na Rys. 4) początkowo przebiega tak jak w przypadku składów podperytektycznych: rozpoczyna się od wykrystalizowania dendrytów ferrytu  $\delta$ , a następnie zachodzi przemiana perytektyczna. Po wyczerpaniu się fazy  $\delta$  na linii d'-b', następuje wzrost dendrytów fazy  $\gamma$  z udziałem pozostałej fazy ciekłej, aż do powstania jednofazowej struktury austenitycznej. Im skład chemiczny bardziej oddala się od punktu perytektycznego d' w kierunku wyższych zawartości węgla, tym większy udział przemiany polegającej na wzroście dendrytów fazy  $\gamma$  w cieczy oraz niższa temperatura powstawania jednofazowej struktury au-



Rys. 10. Obrazy makrostruktury na przekroju poprzecznym wlewka ciągłego o wymiarach 165 mm × 140 mm ze stali zawierającej 0,17% C, 0,69% Mn i 0,28% Mo: a) trawienie ujawniające głównie strukturę ziarnową pierwotnego austenitu, b) trawienie ujawniające strukturę dendrytyczną nałożoną na strukturę ziarnową pierwotnego austenitu

Fig. 10. Images of macrostructure on cross-section of continuously cast 165 mm × 140 mm ingot of steel containing 0.17% C, 0.69% Mn and 0.28% Mo: a) etching revealing mainly the structure of primary austenite grains, b) etching revealing the dendritic structure superimposed on the grain structure of primary austenite

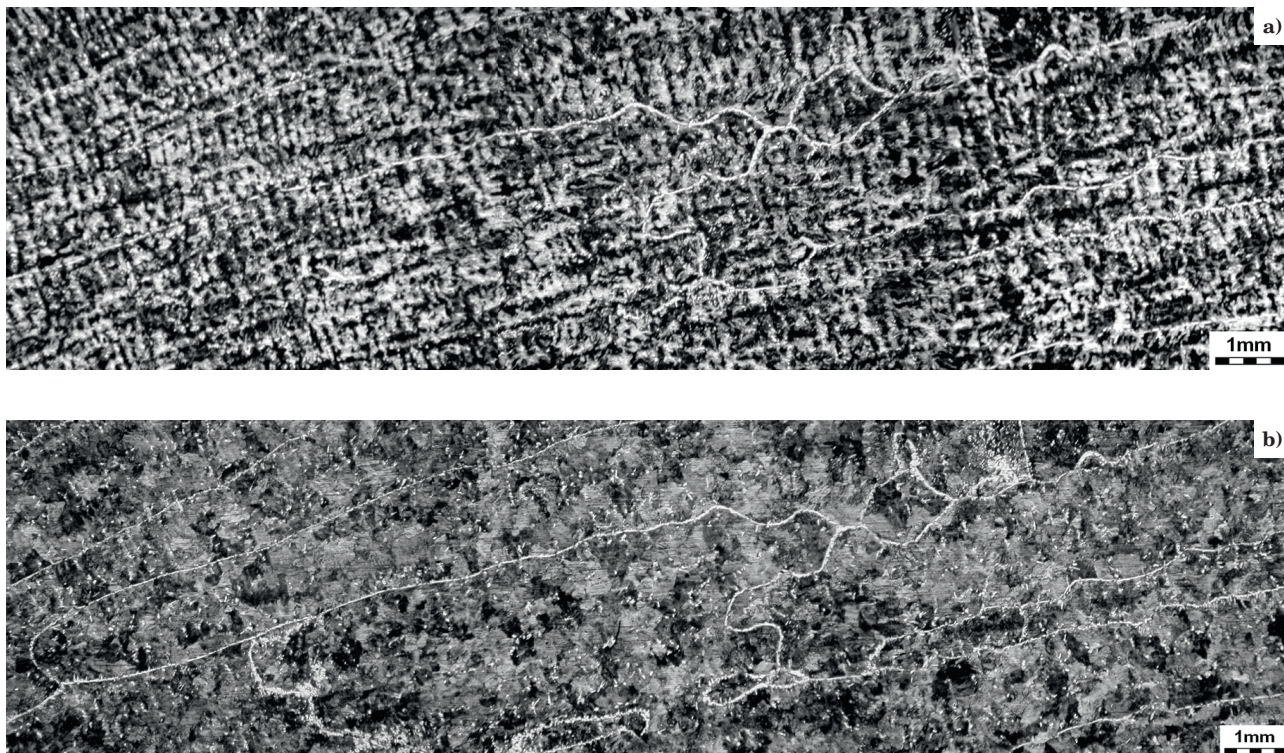


**Rys. 11.** Obraz makrostruktury wlewka ciągłego ze stali zawierającej 0,44% C, 0,74% Mn, 0,016% P, 0,009% S, o wymiarach poprzecznych 140 mm × 165 mm, uzyskany na płaszczyźnie prostopadłej do osi wlewka w wyniku głębokiego trawienia

**Fig. 11.** Image of macrostructure of continuous ingot of steel containing 0.44% C, 0.74% Mn, 0.016% P, 0.009% S, of 140 mm × 165 mm cross-section dimensions, obtained on transverse plane as a result of deep etching

stenitycznej, co obniża skłonność do rozrostu ziarn austenitu pierwotnego. Wzrost w cieczy dendrytów fazy  $\gamma$  sprzyja powstawaniu segregacji międzydendrytycznej. Podział na obszary 3a i 3b na rys. 4 jest umowny i nie jest ściśle określony zawartością węgla: w obszarze 3a jednofazowa struktura austenityczna powstaje w stosunkowo wysokiej temperaturze, a zakres temperatury przemiany  $L \rightarrow \gamma$  jest wąski, natomiast w obszarze 3b udział przemiany  $L \rightarrow \gamma$  staje się coraz większy, a jednofazowa struktura austenityczna powstaje w coraz niższej temperaturze.

Wlewki ciągłe ze stali o składach mieszczących się w obszarach 3a i 3b, mają strukturę powstałą z nałożenia obrazu dendrytów i granic ziarn austenitu pierwotnego. Wyraźniejsze obrazy tych struktur można otrzymać w wyniku zastosowania specjalnych metod trawienia i obserwacji otrzymanych struktur przy większych powiększeniach od typowych fotografii makroskopowych. W przypadku wystąpienia w stali pierwiastka o dużej tendencji do segregacji, struktura dendrytyczna może być wyraźna i dominująca, natomiast ziarna byłego austenitu są tym trudniej rozróżnialne, im skład chemiczny stali jest bardziej oddalony w prawo od punktu perytektycznego d'. Przy małych powiększeniach typowych dla badania makrostruktury, obrazy struktury wlewków ciągłych ze stali o składach bliskich punktowi b' na rys. 4 charakteryzuje mała rozdzielczość i brak jednoznacznych elementów morfologicznych (przykład na Rys. 11). Zastosowanie specjalnych metod trawienia i większych powiększeń,



**Rys. 12.** Powiększone obrazy struktury strefy pośredniej wlewka ciągłego, oznaczonej cyfrą 2 na rys. 11: a) obraz uzyskany w wyniku wytrawienia w odczynniku Oberhoffera ujawniającym głównie strukturę dendrytyczną, b) obraz tego samego obszaru uzyskany w wyniku wytrawienia w nitalu ujawniającym głównie granice ziarn austenitu pierwotnego, zaznaczone wydzielonym na granicach ferrytem

**Fig. 12.** Magnified images of structure of intermediate zone of continuous ingot, marked with number 2 in Fig. 11: a) image obtained as a result of etching with Oberhoffer's reagent revealing mainly dendritic structure, b) image of the same area obtained as a result of etching with nital reagent revealing mainly grain boundaries of primary austenite, marked with ferrite precipitated on grain boundaries

pozwała na ujawnienie struktury dendrytycznej oraz granic ziarn austenitu pierwotnego. Obrazy zamieszczone na rys. 12a i b, uzyskane na próbkach wyciętych z tarczy wlewka ciągłego, którego makrostrukturę zamieszczono na rys. 11, wyraźnie uwidaczniają strukturę dendrytyczną i granice ziarn pierwotnego austenitu oraz relacje pomiędzy tymi strukturami.

W przypadku niemożności identyfikacji granic ziarn austenitu pierwotnego na obrazie struktury wlewka po ochłodzeniu do temperatury otoczenia, granice ziarn austenitu mogą zostać ujawnione tylko w wyniku odpowiednio do określonego przypadku przeprowadzonego eksperymentu, np. polegającego na zahartowaniu odcinka wlewka z zakresu temperaturowego trwałości austenitu.

#### 4.2.5. Struktury powstające we wlewkach ciągłych ze stali o zawartości węgla większej od zakresu perytektycznego

Krzepnięcie wlewka ze stali o zawartości węgla większej od zakresu perytektycznego (tj. większej niż zawartość odpowiadająca punktowi b' na Rys. 4) następuje przez wykryształowanie z fazy ciekłej dendrytów austenitu i ich wzrostu aż do całkowitego zestalenia i osiągnięcia jednofazowej struktury austenitycznej. Ze względu na szeroki zakres temperatury krzepnięcia i ograniczony zasięg dyfuzji zwrotnej (z powodu stosunkowo małych wartości współczynników dyfuzji pierwiastków w fazie  $\gamma$ ) oraz ze względu na obniżoną temperaturę powstawania austenitu, struktury krzepnących stali z tego zakresu nie wykazują tendencji do rozrostu ziarna austenitu pierwotnego, natomiast mogą charakteryzować się znaczną segregacją międzydendrytyczną.

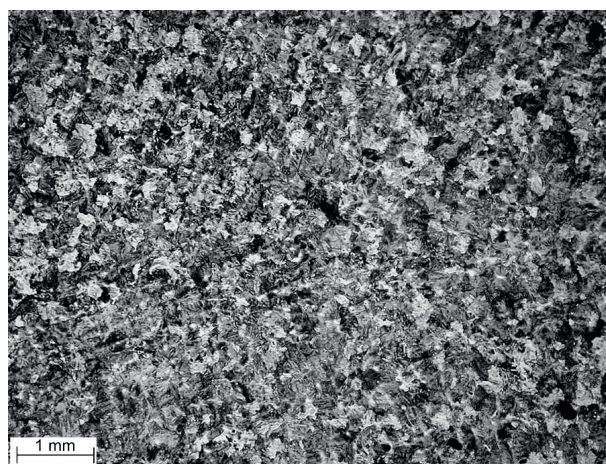
Przykład typowego obrazu makrostruktury wlewka ciągłego ze stali wysokowęglowej, uzyskany po wytra-



Rys. 13. Obraz makrostruktury wlewka ciągłego ze stali zawierającej 0,74% C, 1,06% Mn, 0,013% P, 0,023% S, o wymiarach poprzecznych 140 mm × 140, uzyskany na płaszczyźnie prostopadłej do osi wlewka w wyniku głębokiego trawienia

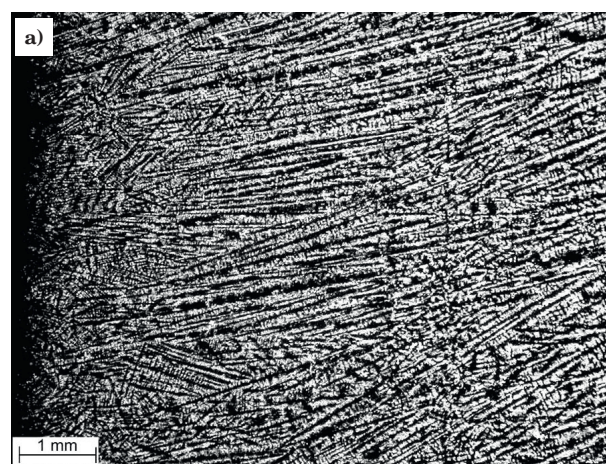
Fig. 13. Image of macrostructure of continuous ingot of steel containing 0.74% C, 1.06% Mn, 0.013% P, 0.023% S, of 140 mm × 140 mm cross-section dimensions, obtained on transverse plane as a result of deep etching

wieniu w roztworze wodnym kwasów, zamieszczono na rys. 13. Na rys. 14 zamieszczono przykładowy 10-krotnie powiększony obraz strefy pośredniej makrostruktury wlewka z rys. 13, na którym widoczna jest struktura finalna w postaci kolonii perlitu. Przy braku wydzielenia ferrytu, tak jak w analizowanym przykładzie, granice ziarn austenitu pierwotnego nie ujawniają się. Ślady dendrytów są słabo widoczne na obrazie makrostruktury uzyskanym po standardowym trawieniu, natomiast trawienie odczynnikami Oberhoffera ujawnia dendrytyczną strukturę krzepnięcia, którą ilustrują fotografie na rys. 15. Na rys. 15a-c zamieszczono obrazy dendrytów na powierzchni przekroju wlewka z rys. 13 w strefach: przylegającej do powierzchni (Rys. 15a), pośredniej (Rys. 15b) i środkowej (Rys. 15c).



Rys. 14. Powiększony obraz fragmentu makrostruktury strefy pośredniej przekroju wlewka zamieszczonego na rys. 13 – widoczne kolonie perlitu, który jest finalnym składnikiem strukturalnym wlewka

Fig. 14. Magnified image of macrostructure of intermediate zone of continuous ingot shown in Fig. 13 – colonies of pearlite, which is the final structural constituent of the ingot are seen



Rys. 15. Struktura dendrytyczna ujawniona w wyniku wytrawienia odczynnikami Oberhoffera na przekroju wlewka, którego obraz makrostruktury zamieszczonego na rys. 13: a) warstwa przypowierzchniowa, b) strefa pośrednia, c) strefa środkowa

Fig. 15. Dendritic structure revealed by Oberhoffer's reagent on cross section of the ingot macrostructure of which is shown in Fig. 13: a) sub-surface layer, b) intermediate zone, c) central zone



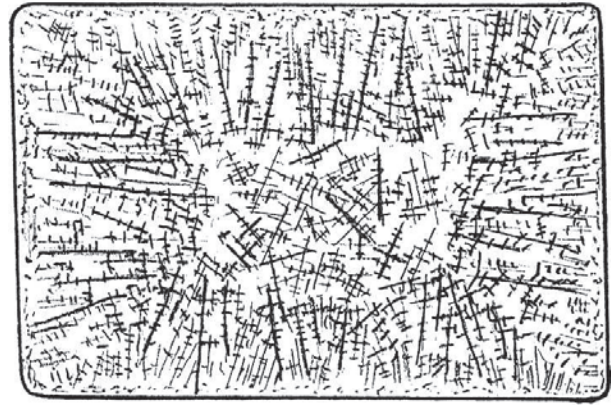
Rys. 15 cd. Struktura dendrytyczna ujawniona w wyniku wytrawienia odczynnikiem Oberhoffera na przekroju wlewka, którego obraz makrostruktury zamieszczono na rys. 13: a) warstwa przypowierzchniowa, b) strefa pośrednia, c) strefa środkowa

Fig. 15 con. Dendritic structure revealed by Oberhoffer's reagent on cross section of the ingot macrostructure of which is shown in Fig. 13: a) sub-surface layer, b) intermediate zone, c) central zone

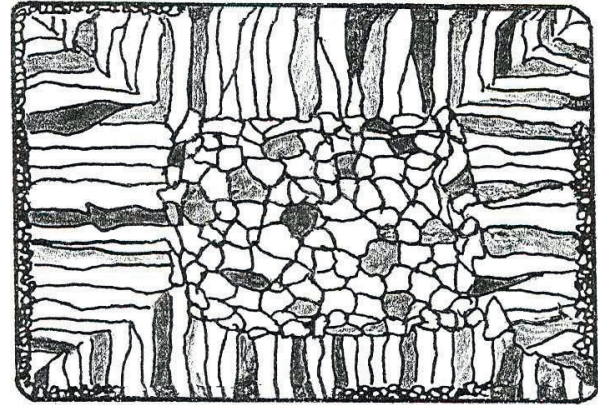
## 5. ILOŚCIOWY OPIS MAKROSTRUKTURY WLEWKA CIĄGŁEGO

W opisie makrostruktury wlewka ciągłego należy jednoznacznie określić jaki typ obrazu jest przedmiotem analizy – dendrytyczna struktura krzepnięcia (Rys. 16a), ziarnowa struktura austenitu pierwotnego (Rys. 16b), finalna struktura fazowa lub superpozycja tych obrazów (Rys. 16c). Często w wynikach badań jakości wlewka, a także w publikacjach, informacja taka nie jest podawana. W ogólności, strefy strukturalne na obrazie dendrytycznym nie pokrywają się ze strefami strukturalnymi na obrazie ziarnowym.

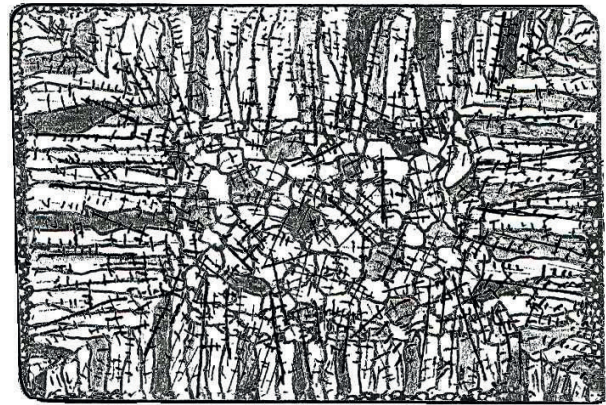
Typowa struktura krzepnięcia wlewka ciągłego składa się z przypowierzchniowej warstwy drobnych dendrytów (tzw. kryształów zamrożonych), z pośredniej warstwy zorientowanych dendrytów słupkowych i ze środkowego obszaru dendrytów równoosiowych, co obrazuje szkic na rys. 16a. W ogólności ujawniona struktura może odbiegać od idealnej symetrii i jednorodności, a przekrój wlewka może wykazywać dystorsję rombowa. Warstwa drobnych dendrytów we wlewkach ciągłych jest cienka (lub nie występuje) i jest trudna do zidentyfikowania na obrazach makrostruktury.



a)



b)



c)

Rys. 16. Szkice obrazów struktury wlewka ciągłego na powierzchni przekroju poprzecznego: a) obraz otrzymany po wytrawianiu ujawniającym strukturę dendrytyczną, b) obraz otrzymany po wytrawianiu ujawniającym ziarna austenitu pierwotnego, c) obraz otrzymany w wyniku wytrawiania, które jednocześnie ujawnia dendryty i ziarna pierwotnego austenitu (na szkicach pokazano występujące często w warunkach rzeczywistego procesu CC: brak symetrii w położeniu strefy środkowej, nieregularności strukturalne – zwłaszcza w warstwie przypowierzchniowej oraz odbiegający od idealnego obrysu przekroju wlewka)

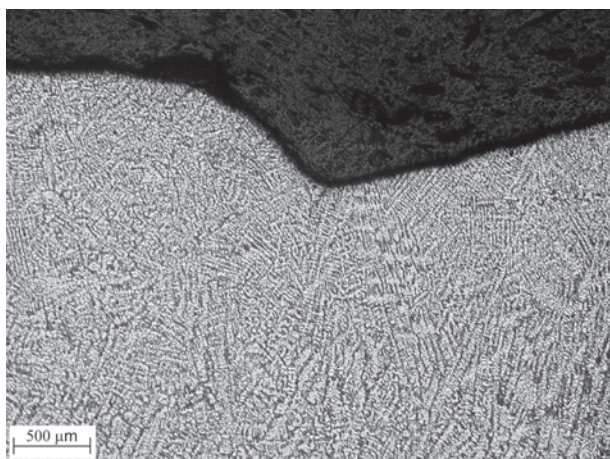
Fig. 16. Sketches of structures on transverse cross-section of continuous ingot: a) image obtained after etching revealing dendritic structure, b) image obtained after etching revealing grain boundaries of primary austenite, c) image obtained as a result of etching revealing dendrites and also grain boundaries of primary austenite (the sketches show frequently occurring in real conditions of CC process: lack of symmetry in position of the central zone, structural non-regularities – especially in sub-surface layer, and non-ideal circumference of the ingot section)

Na granicy strefy dendrytów słupkowych i dendrytów równoosiowych może występować strefa pośrednia. W analizie struktury krzepnięcia wlewka ciągłego bywa stosowany termin „naskórek wlewka” na określenie warstwy zewnętrznej zakrzepłej w krystalizatorze. W większości przypadków warstwa ta nie jest rozróżnialna na obrazie struktury krzepnięcia.

Makrostrukturalny obraz ziarn pierwotnego austenitu składa się typowo z przypowierzchniowej warstwy drobnoziarnistej (jednak w określonych przypadkach warstwa ta nie występuje lub jest nieciągła), ze strefy ukierunkowanych ziarn kolumnowych i ze środkowego obszaru ziarn równoosiowych (Rys. 16b).

Struktura krystalizacji wlewka ciągłego wywiera istotny wpływ na jakość wlewka wyrażoną wielkością makrosegregacji środkowej, wielkością i geometrią pustki i porowatości środkowej oraz liczbą i wielkością pęknięć wewnętrznych i przypowierzchniowych. Najczęściej stosowanym parametrem charakteryzującymi strukturę krzepnięcia wlewka ciągłego jest udział środkowej strefy dendrytów równoosiowych w objętości wlewka. Udział strefy dendrytów równoosiowych określany jest na podstawie stosunku pola powierzchni zajmowanej przez dendryty równoosiowe do całkowitego pola przekroju poprzecznego wlewka lub wyrażany jest stosunkiem wysokości strefy równoosiowej do grubości wlewka [42]. Podobnie określany jest udział strefy równoosiowych ziarn pierwotnego austenitu.

W wielu przypadkach obserwacje makrostruktury wlewka ciągłego nie są wystarczające do oceny przydatności wlewka do dalszego przerobu i wymagane są wtedy badania mikrostrukturalne. Elementami mikrostruktury wlewka ciągłego podlegającymi najczęściej obserwacjom przy dużych powiększeniach i pomiarom są parametry morfologiczne dendrytów (kształt, wymiary, odległości ramion), segregacja międzidendrytyczna, mikrostruktura w obszarze śladów oscylacyjnych (przykład na Rys. 17), parametry morfologiczne ziarn pierwotnego austenitu, mikrostruktura finalna oraz wtrącenia niemetaliczne i wydzielenia.



Rys. 17. Przykład mikrostruktury dendrytycznej w obszarze śladu oscylacyjnego na przekroju wzdłużnym wlewka ciągłego o przekroju poprzecznym 100 mm × 100 mm, ze stali zawierającej 0,20% C i 0,96% Mn; zgląd wytrawiony odczynnikiem Oberhoffera

Fig. 17. Example of dendritic microstructure in area of an oscillation mark on longitudinal cross section of continuously cast ingot of transverse cross section 100 mm × 100 mm, of steel containing 0.20% C and 0.96% Mn; section etched with Oberhoffer's reagent

## 6. ZWIĄZEK PIERWOTNEJ STRUKTURY KRZEPNIĘCIA (STRUKTURY DENDRYTYCZNEJ) Z ZIARNOWĄ STRUKTURĄ AUSTENITU PIERWOTNEGO

Po zakrzepnięciu stali, wykrystalizowane dendryty lub kilka sąsiednich dendrytów o tej samej orientacji krystalograficznej tworzą ziarna fazy pierwotnej [43–45]. W przypadku układu Fe-C i stali niskostopowych pierwotną fazą stałą w zakresie perytektycznej zawartości węgla są ziarna dendrytyczne ferrytu  $\delta$ , a przy zawartości węgla większej od perytektycznej, jako pierwotna faza stała wykrystalizowuje austenit, co szczegółowo opisano w rozdziale 2. Do momentu, gdy przemiany zachodzą w układzie wielofazowym, nie następuje nagły rozrost nowopowstałych ziarn ferrytu lub austenitu, ze względu na hamujące oddziaływanie drugiej fazy.

Z badań przedstawionych w pracach [46–48] wynika, że wielkość ziarna austenitu pierwotnego zależy decydująco od wysokości temperatury, w której powstaje jednofazowa struktura  $\gamma$ . Punktem o najwyższej temperaturze, w którym powstaje jednofazowa struktura  $\gamma$  w stalach niestopowych i niskostopowych jest punkt  $d'$  na wykresie na rys. 4 i temu punktowi odpowiada największe ziarno austenitu pierwotnego. Do momentu, gdy w strukturze pozostaje druga faza, którą jest ferryt  $\delta$  w stalach podperytektycznych i faza ciekła w stalach nadperytektycznych, wzrost ziarn austenitu jest hamowany [47, 48]. Zwiększenie szybkości chłodzenia podczas krzepnięcia i bezpośrednio po zakrzepnięciu, obniżające temperaturę początku powstawania jednofazowej struktury austenitycznej, hamuje rozrost ziarn austenitu pierwotnego [46, 49]. Z badań Yoshidy, Hiraty i Umezawy i wsp. [8, 43, 50] wynika, że obniżenie temperatury końca przemiany  $\delta \rightarrow \gamma$  (czyli obniżenie górnej granicy pola austenitu) wywołane zmianą składu chemicznego stali, także zmniejsza wielkość ziarna austenitu pierwotnego. Istotne obniżenie tej temperatury w pracach [8, 43, 50] uzyskano w wyniku zwiększenia zawartości fosforu w stali, co ma ograniczone zastosowanie praktyczne.

W początkowym okresie powstawania ziarn pierwotnego austenitu, istnieje związek pomiędzy wzrostem tych ziarn a morfologią dendrytów [43, 47, 48]. Po wejściu w jednofazowe pole austenitu, rosnące ziarna tracą związek ze strukturą krzepnięcia, ponieważ obszary segregacji międzidendrytycznej, nie zakotwiczą przemieszczających się granic ziarn pierwotnego austenitu. Ilustruje to porównanie obrazu struktury dendrytycznej i obrazu granic ziarn austenitu pierwotnego, zamieszczonych na rys. 12a i b. Bezpośredni związek pomiędzy geometrią struktury dendrytycznej a geometrią siatki granic ziarn pierwotnego austenitu nie występuje, ale widoczna jest równoległość kierunku osi głównych dendrytów oraz kierunku dłuższych boków słupkowych ziarn austenitu. Tak więc, od momentu powstania jednofazowej struktury austenitycznej, rosnące ziarna austenitu tracą związek z morfologią struktury dendrytycznej, a kinetyka wzrostu i kształt rosnących ziarn zależą głównie od lokalnej intensywności i kierunku odprowadzania ciepła [10, 18, 49]. Zostało to potwierdzone analizą struktur przemysłowych wlewków ciągłych wykonaną w niniejszej pracy.

## 7. WPŁYW STRUKTURY KRZEPNIĘCIA I STRUKTURY ZIARNOWEJ AUSTENITU PIERWOTNEGO NA POWSTAWANIE WAD WEWNĘTRZNYCH WLEWKA CIĄGŁEGO

Elementy struktury wlewka ciągłego klasyfikowane są jako wady w przypadku, gdy na kolejnych etapach przetwarzania przenoszą się na półwyroby i na wyroby finalne w sposób obniżający ich jakość poniżej wymaganego poziomu. Z definicji tej wynika, że zakwalifikowanie scharakteryzowanej ilościowo cechy makrostruktury lub mikrostruktury jako wady, zależy od poziomu wymagań wynikających z przeznaczenia wlewka. Główne elementy wewnętrznej budowy strukturalnej wlewka, które mogą zostać zakwalifikowane jako wady, są następujące:

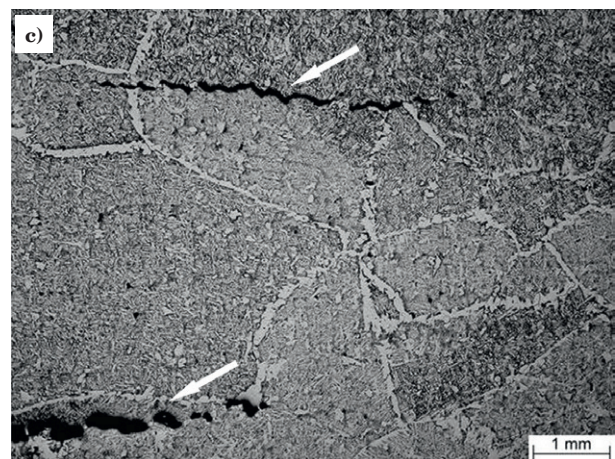
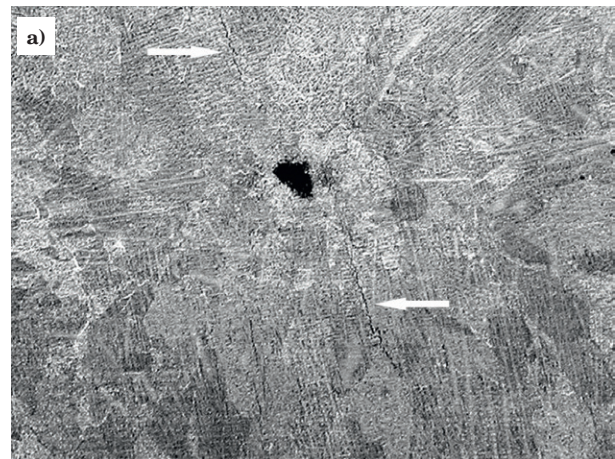
- segregacja międzidendrytyczna i pęknięcia międzidendrytyczne
- makrosegregacja środkowa i inne typy makrosegregacji (np. typu V) oraz nieciągłości środkowe
- duże ziarna austenitu pierwotnego, ich niekorzystny rozkład na przekroju wlewka oraz pęknięcia wzdłuż tych granic.

### Segregacja międzidendrytyczna i pęknięcia międzidendrytyczne

Segregacja międzidendrytyczna występująca z dużym nasileniem, może być przyczyną dwóch rodzajów wad półwyrobów i wyrobów:

- pęknięć międzidendrytycznych powstających we wlewkach lub podczas ich przerobu
- niejednorodności strukturalnych w postaci pasmowości składników strukturalnych lub pasm cząstek i wydzieleni.

Wielkość segregacji międzidendrytycznej zależy od zawartości w stali pierwiastków wykazujących tendencję do segregacji, od rodzaju przemian fazowych zachodzących podczas krzepnięcia (co wynika z konkretnego składu chemicznego stali) oraz od parametrów krzepnięcia. W przypadku niestopowych stali niskowęglowych zawierających poniżej ok. 0,1% C i małe ilości pierwiastków domieszkowych, segregacja międzidendrytyczna jest niewielka. Dla czystych metalurgicznie stali niestopowych o zawartościach węgla w zakresie perytektycznym, stopień segregacji międzidendrytycznej wzrasta, głównie ze względu na poszerzenie zakresu temperaturowego krzepnięcia. W stalach niestopowych wysokowęglowych struktura dendrytyczna jest wyraźna, ale ze względu na zmniejszające się ze wzrostem zawartości węgla odległości pomiędzy ramionami dendrytów, rzadziej jest przyczyną wad niż w przypadku stali perytektycznych. Segregacja międzidendrytyczna staje się czynnikiem mogącym obniżyć jakość półwyrobów i wyrobów w przypadku stali zawierających pierwiastki stopowe i/lub podwyższony poziom pierwiastków domieszkowych i mikrodotatków wykazujących bardzo dużą tendencję do segregacji. Przykład pęknięć pomiędzy dendrytami słupkowymi w środkowym obszarze wlewka o przekroju 165 mm × 140 mm ze stali zawierającej 0,17% C, 0,69% Mn oraz 0,28% Mo zamieszczono na rys. 18. W przypadku, gdy pęknięcia międzidendrytyczne powstają na froncie krzepnięcia, następuje zasysanie fazy ciekłej wzbogaconej w pierwiastki silnie segregujące do powstałych pęknięć.



Rys. 18. Obrazy struktury na przekroju poprzecznym wlewka ciągłego o wymiarach 165 mm × 140 mm ze stali zawierającej 0,17% C, 0,69% Mn i 0,28% Mo: a) obszar środkowy wlewka z zaznaczonymi pęknięciami międzidendrytycznymi, b) powiększony obraz struktury dendrytycznej z zaznaczonymi pęknięciami międzidendrytycznymi, uzyskany po wytrawieniu odczynnikiem Oberhoffer'a, c) obraz struktury tego samego obszaru co na fotografii (b) uzyskany po wytrawieniu nitalem

Fig. 18. Images of structure on transverse cross section of 165 mm × 140 mm continuous ingot of steel containing 0.17% C, 0.69% Mn and 0.28% Mo: a) central zone of the ingot with marked interdendritic cracks, b) magnified image of dendritic structure with marked interdendritic cracks, obtained after etching with Oberhoffer's reagent, c) image of the structure in the same area as in photograph (b) obtained after etching with nital

### Makrosegregacje oraz nieciągłości środkowe

Podczas krzepnięcia stali zachodzą procesy segregacji pierwiastków powodując powstawanie – oprócz niejednorodności składu chemicznego w mikroobszarach – także makrosegregacji. Najczęściej występującym rodzajem makrosegregacji we wlewkach ciągłych jest makrosegregacja środkowa, która na przekroju poprzecznym wlewków o przekroju kwadratowym lub prostokątnym jest obszarem równoosiowym lub eliptycznym, a na przekroju poprzecznym wlewków płaskich przybiera postać pasma środkowego. Wyraźnie wykształcona makrosegregacja środkowa jest charakterystyczna dla wlewków z małą strefą dendrytów równoosiowych, natomiast we wlewkach z dużą strefą środkową dendrytów równoosiowych – obok nieciągłej i o zmniejszonej intensywności segregacji środkowej – powstaje segregacja typu V, widoczna na przekroju wzdłużnym wlewka (Rys. 19). Stopień nasilenia makrosegregacji można ocenić w sposób jakościowy lub metodą ilościową. Metoda jakościowa polega na porównywaniu wytrawionych odpowiednio dobranymi odczynnikami powierzchni przekroju wlewka lub obrazów rozmieszczenia siarczków otrzymanych metodą Baumanna z obrazami wzorcowymi i na ustaleniu stopnia segregacji przez podanie numeru wzorca. Ilościowo stopień segregacji określonego pierwiastka wyraża współczynnik segregacji, będącym stosunkiem zawartości pierwiastka w zdefiniowanym obszarze do średniej zawartości tego pierwiastka na całym obszarze badanego przekroju lub do zawartości tego pierwiastka określonej w stali ciekłej w kadzi stalowniczej.

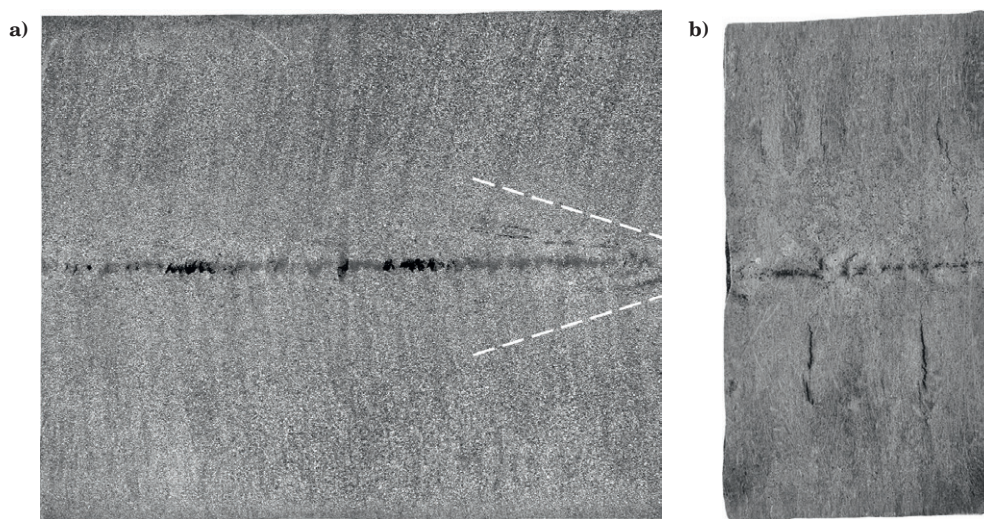
### Duże ziarna austenitu pierwotnego oraz pęknięcia na granicach ziarn

Duże ziarna austenitu pierwotnego są przyczyną obniżenia plastyczności, co przy pojawieniu się naprężeń rozciągających powoduje zarodkowanie pęknięć wzdłuż tych granic. Pęknięcia międzygraniczne mogą wystąpić we wnętrzu wlewka (Rys. 20a, b) lub – co jest przypad-

kiem najczęstszym – w warstwie przypowierzchniowej i w narożach (Rys. 20c). Pęknięcia powstają szczególnie łatwo w przypadku, gdy granice ziarn austenitu są osłabione wydzieleniami azotków i siarczków lub warstwą ferrytu wydzielającego się po przechłodzeniu warstwy przypowierzchniowej wlewka poniżej temperatury  $A_3$ .

Znaczny rozrost ziarna po wejściu chłodzonego wlewka w zakres jednofazowej struktury austenitycznej może wystąpić zwłaszcza dla zawartości węgla w zakresie podperytektycznym, ponieważ dodatkowym czynnikiem zwiększającym skłonność ziarn pierwotnego austenitu do rozrostu, jest skurcz związany z przemianą  $\delta \rightarrow \gamma$ , powodujący powstanie szczeliny pomiędzy ścianami krystalizatora a powierzchnią wlewka i utrudnienie w odprowadzaniu ciepła. Powstawanie dużych kolumnowych ziarn austenitu ilustruje szkic na rys. 21.

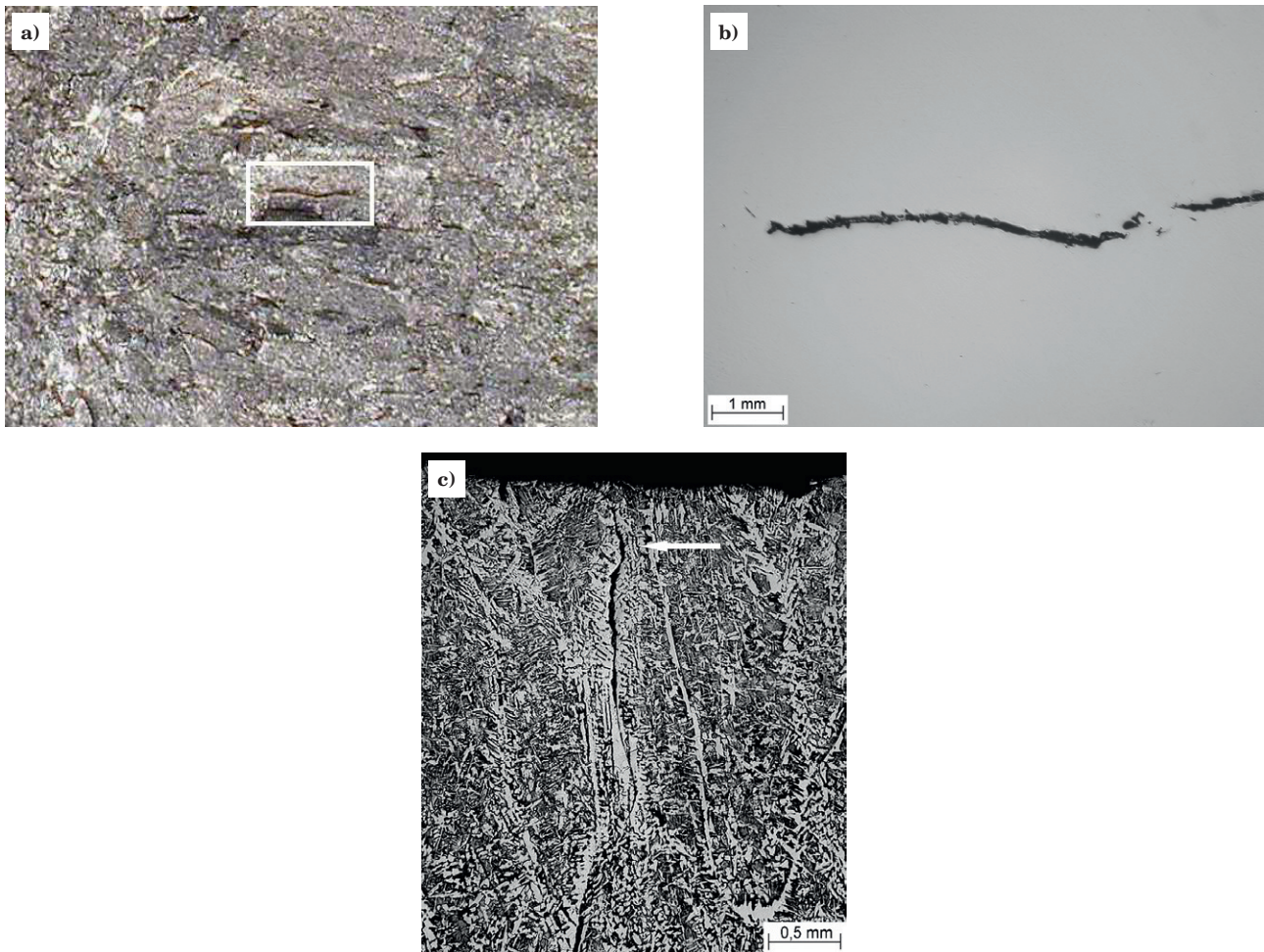
Obniżenie skłonności wlewków ciągłych ze stali perytektycznych do powstawania pęknięć przypowierzchniowych wzdłuż granic dużych kolumnowych ziarn austenitu pierwotnego można zrealizować przez zastosowanie modyfikacji struktury warstwy powierzchniowej wlewków ciągłych w obszarze maszyny COS (przed rolkami prostującymi) metodą chwilowego schłodzenia przypowierzchniowej warstwy wlewka poniżej temperatury  $Ar_1$  i doprowadzenie do ponownego jej nagrzania ciepłem wnętrza wlewka powyżej temperatury  $Ac_3$ . Taka operacja wywołuje przemiany rozdrabniające ziarno i zwiększające plastyczność – w wyniku chwilowego chłodzenia zachodzi w warstwie przypowierzchniowej przemiana austenitu w ferryt niskotemperaturowy  $\gamma \rightarrow \alpha$  i następnie, na skutek nagrzania ciepłem wnętrza wlewka zachodzi przemiana powrotna  $\alpha \rightarrow \gamma'$ , w wyniku której powstaje nowe, drobne ziarno austenitu. Szczegółowy opis tego mechanizmu zamieszczono w publikacjach [51, 52].



Rys. 19. Przykłady makrosegregacji środkowej i porowatości (pustki) środkowej ujawnione metodą głębokiego trawienia: a) na przekroju wzdłużnym wlewka ciągłego o przekroju poprzecznym 280 mm × 400 mm ze stali zawierającej 0,67% C i 0,86% Mn, b) na przekroju wzdłużnym wlewka ciągłego płaskiego o grubości 225 mm i szerokości 1500 mm ze stali zawierającej 0,18% C i 1,35% Mn

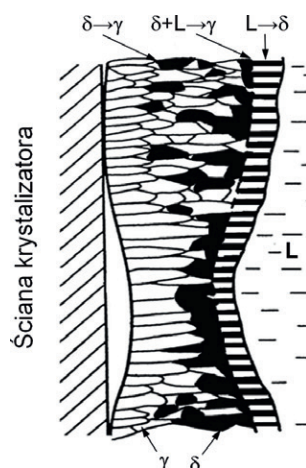
Fig. 19. Examples of central macrosegregation and central porosity (cavity) revealed by deep etching: a) on longitudinal section of ingot with 280 mm × 400 mm transverse section, of steel containing 0.67% C and 0.86% Mn, b) on longitudinal section of slab with 225 mm thickness and 1500 mm width of steel containing 0.18% C and 1.35% Mn





Rys. 20. a) Fragment obrazu makrostruktury wlewa ciągłego zamieszczonego na rys. 9, b) powiększony niewytrawiony obraz pęknięcia zaznaczonego na (a), c) struktura na przekroju poprzecznym w obszarze górnego naroża wlewa 160 mm × 160 mm ze stali zawierającej 0,19% C i 1,26% Mn. Strzałka wskazuje pęknięcie wzdłuż granicy kolumnowych ziarn austenitu pierwotnego

Fig. 20. a) A part of the macrostructure image of continuous ingot shown in Fig. 9, b) magnified un-etched image of the crack marked in (a), c) structure on transverse cross section in the area of upper corner of 160 mm × 160 mm ingot of steel containing 0.19% C and 1.26% Mn. Crack along boundary of columnar grains of primary austenite is pointed with arrow



Rys. 21. Schemat mechanizmu powstawania dużych kolumnowych ziarn austenitu pierwotnego w warstwie powierzchniowej wlewa ciągłego ze stali o składzie podperytektycznym: L – faza ciekła, δ – dendryty ferrytu/ziarna ferrytu, γ – ziarna austenitu

Fig. 21. Schematic drawing of mechanism of formation of large columnar grains of primary austenite in sub-surface layer of continuous ingot of hypo-peritectic steel: L – liquid phase, δ – ferrite dendrites/ferrite grains, γ – austenite grains

## 8. EWOLUCJA STRUKTURY WLEWKÓW CIĄGŁYCH ZE STALI NIESTOPOWYCH I NISKOSTOPOWYCH W TRAKCIE PRZERÓBKI PLASTYCZNEJ NA GORĄCO

Segregacja międzydendrytyczna powstająca na skutek różnicy stężeń pierwiastków w fazie stałej i fazie ciekłej na froncie krzepnięcia, z późniejszymi zmianami wynikającymi z dyfuzji w stanie stałym, jest dziedziczona przez kolejne stadia ewolucyjne struktury materiału, jako tzw. struktura dendrytyczna. Morfologia i wyrazistość struktury dendrytycznej po kolejnych etapach przetwarzania stali zależy od wielkości segregacji międzydendrytycznej bezpośrednio po zakrzepnięciu i od stopnia ujednorodnienia będącego wynikiem kolejnych zabiegów przeróbki plastycznej i obróbki cieplnej.

Miarą niejednorodności rozmieszczenia pierwiastka „i” jest wskaźnik resztkowej segregacji  $\sigma_{ri}$  wyrażony wzorem (na podstawie [53]):

$$\sigma_{ri} = ({}^iX_{\max, zu} - {}^iX_{\min, zu}) / ({}^iX_{\max, 0} - {}^iX_{\min, 0}) \quad (13)$$

gdzie:

$^iX_{\max, zu}$  – stężenie maksymalne pierwiastka „i” w przestrzeni międzidendrytycznej po zabiegu ujednorodniającym

$^iX_{\min, zu}$  – stężenie minimalne pierwiastka „i” w obszarze rdzenia dendrytów po zabiegu ujednorodniającym

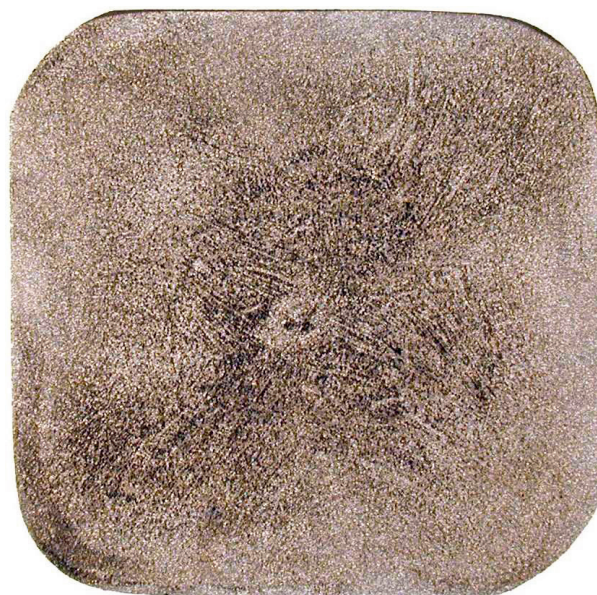
$^iX_{\max, 0}$  – stężenie maksymalne pierwiastka „i” w przestrzeni międzidendrytycznej bezpośrednio po zakrzepnięciu

$^iX_{\min, 0}$  – stężenie minimalne pierwiastka „i” w obszarze rdzenia dendrytów bezpośrednio po zakrzepnięciu.

Wskaźnik  $\sigma_{ri}$  równy jest 1 bezpośrednio po zakrzepnięciu i maleje na skutek postępu homogenizacji, przyjmując wartość 0 dla stopu homogenicznego. Postęp homogenizacji zależy, poza temperaturą i czasem wygrzewania oraz wielkością i kierunkiem odkształcenia plastycznego na gorąco, od odległości pomiędzy osiami dendrytów. W odniesieniu do pierwiastków substytucyjnych, takich jak Mn, Si, Cr, P i S, możliwość ujednorodnienia segregacji w wyniku dyfuzji wyrównawczej w stanie stałym w operacjach cieplnych typowych dla przetwarzania wlewków ciągłych praktycznie nie istnieje. Na przykład dla stali niskowęglowej, przy założeniu średniej odległości pomiędzy osiami dendrytów 400  $\mu\text{m}$ , wygrzewanie przez 1 godzinę w temperaturze 1300°C nie obniża w mierzalnym stopniu wartości  $\sigma_{ri}$  [53].

Większy wpływ od wygrzewania na zmianę morfologii struktury dendrytycznej może mieć odkształcenie plastyczne, ale to zależy nie tylko od wielkości odkształcenia, ale również od jego kierunku względem kierunku osi dendrytów. Jako technologiczną miarę wielkości odkształcenia najczęściej podaje się tzw. stopień przerobu plastycznego, określony stosunkiem powierzchni przekroju wyjściowego do powierzchni przekroju końcowego. Wiele prac poświęcono ustaleniu minimalnego wymaganego stopnia przerobu wlewka ciągłego, w celu zagwarantowania oczekiwanych właściwości wyrobu zależnych od jednorodności chemicznej i mikrostrukturalnej (np. [54, 55]). Minimalny wymagany stopień przerobu zależy w decydującej mierze od makrostruktury i mikrostruktury wlewka ciągłego oraz od oczekiwanego rodzaju i poziomu właściwości wyrobu gotowego i mieści się w przedziale od 2,5 do 10 [54]. Wymagany minimalny stopień przerobu nie jest równoznaczny ze stopniem przerobu powodującym ujednorodnienie struktury dendrytycznej, która może podlegać dziedzicznemu nawet po bardzo dużym stopniu odkształcenia. Na rys. 22 zamieszczono przykład wyraźnej struktury dendrytycznej po walcowaniu ze stopniem przerobu 5,4, a na rys. 23 po walcowaniu ze stopniem przerobu 12. W literaturze podane są przykłady dziedziczenia struktury dendrytycznej w stalach niskowęglowych nawet po odkształceniu ze stopniem przerobu bliskim 50 [55, 56].

Z analizy zmiany obrazu dendrytów reprezentującego niejednorodność rozmieszczenia pierwiastków w odkształconych próbkach wynika [57], że ewolucja dziedzicznego obrazu dendrytów decydująco zależy od kierunku odkształcenia w stosunku do osi dendrytów oraz od rozkładu wielkości odkształcenia na przekroju odkształcanego materiału. Np. na podstawie badania rozkładu pierwiastków metodą mapowania w mikroanalizatorze rentgenowskim stwierdzono, że w wyni-



**Rys. 22.** Makrostruktura uzyskana po głębokim trawieniu powierzchni przekroju poprzecznego pręta kwadratowego 43 mm × 43 mm odwalcowanego z wlewka ciągłego o przekroju 100 mm × 100 mm (stopień przerobu plastycznego 5,4) ze stali zawierającej 0,20% C, 1,0% Mn i mikrodoadek boru



**Rys. 23.** Makrostruktura uzyskana po głębokim trawieniu powierzchni przekroju poprzecznego pręta o średnicy 52 mm odwalcowanego z wlewka ciągłego o przekroju 160 mm × 160 mm (stopień przerobu plastycznego 12) ze stali zawierającej 0,18% C i 1,25% Mn

**Fig. 23.** Macrostructure obtained after deep etching of cross section of round 52 mm diameter bar rolled from 160 mm × 160 mm continuous ingot (hot working ratio 12) of steel containing 0.18% C and 1.25% Mn

ku walcowania na gorąco próbek wyciętych ze slabu ze stali DP, do odkształcenia ok. 70 % redukcji grubości (stopień przerobu ok. 3,3), widoczna była struktura dendrytyczna, a po przekroczeniu tej wartości dendryty przekształcały się w pasma segregacji [21]. Najkorzyst-

niejszym odkształceniem prowadzącym do rozpraszania śladów struktury dendrytycznej jest odkształcenie wielokierunkowe.

Segregacja międzidendrytyczna jest pierwotną przyczyną powstania pasmowości mikrostrukturalnej w wyrobach stalowych. W wyniku wolnego chłodzenia w obszarach zubożonych w pierwiastki obniżające temperaturę  $A_3$ , którymi są C, Mn, Ni oraz Cr [58], przemianę austenitu zapoczątkowuje wydzielanie ferrytu (powstają pasma ferrytu). W trakcie tej przemiany węgiel dyfunduje z powstającego ferrytu do pozostałych obszarów austenitu, z których powstają pasma perlitu. Eksperymentalnie stwierdzono, że im mniejsza szybkość chłodzenia i im mniejsze ziarno austenitu, tym pasmowość mikrostrukturalna jest wyraźniejsza [59]. W stalach podlegających hartowaniu wpływ segregacji międzidendrytycznej na powstawanie pasmowości mi-

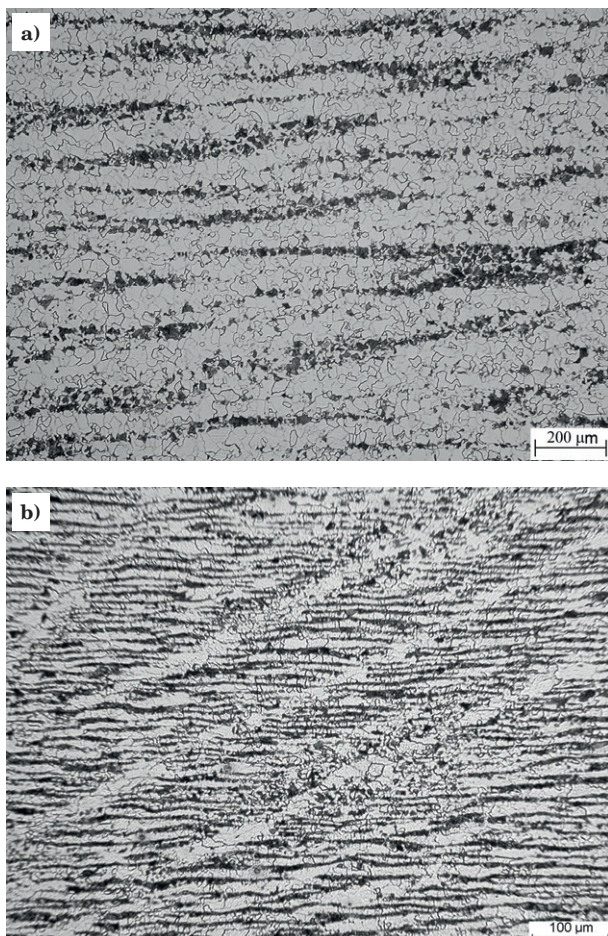
crostrukturalnej jest mniejszy niż w stalach ferrytyczno-perlitycznych.

Przykłady zamieszczone na rys. 24 ilustrują przypadki znacznej pasmowości mikrostrukturalnej spowodowanej segregacją międzidendrytyczną, nawet po dużym stopniu przerobu plastycznego na gorąco.

Poza segregacją międzidendrytyczną powstającą na skutek wzrostu fazy stałej, w trakcie ciągłego odlewania w wyniku odkształceń naskórka krzepnącego wlewka powstają pęknięcia międzidendrytyczne wypełniane się fazą ciekłą silnie wzbogaconą w pierwiastki stopowe i domieszkowe, co powoduje m. in. wydzielanie w tych obszarach dużej ilości siarczków [60–63]. W wyniku przeróbki plastycznej wzbogacone obszary międzidendrytyczne zostają przekształcone w pasma segregacji zawierające wydłużone siarczki, co jest przyczyną wyraźnej pasmowości strukturalnej, której mechanizm powstawania jest inny niż w przypadku obszarów segregacji nie zawierających siarczków [64]. Podsumowanie stanu wiedzy dotyczącej mechanizmów powstawania pasmowości mikrostrukturalnej głównie w stalach ferrytyczno-perlitycznych, której pierwotną przyczyną jest segregacja międzidendrytyczna i międzidendrytyczne przestrzenie segregacyjne zawierające siarczki, zamieszczono w publikacjach Offermana i wsp. [65], Bhadeshii [66] oraz Verhoevena [67, 68]. Autorzy wymienionych prac opisują istotne różnice w mechanizmie powstawania pasmowości mikrostrukturalnej wynikającej z mikrosegregacji spowodowanej wzrostem dendrytów oraz pasmowości spowodowanej łańcuchami wydłużonych w wyniku przeróbki plastycznej wtrąceń siarczkowych. Bhadeshia opisuje także różnice w mechanizmie powstawania pasmowości mikrostrukturalnej w stalach o finalnej strukturze ferrytyczno-perlitycznej i w stalach o finalnej strukturze martenzytycznej (lub o strukturze martenzytu odpuszczonego) [66].

Wykorzystując wpływ wielkości ziarna austenitu przed przemianą oraz – głównie – wpływ szybkości chłodzenia w trakcie przemiany na powstawanie pasmowości w stalach o strukturze ferrytyczno-perlitycznej [59, 69], można istotnie zmniejszyć pasmowość struktury przez odpowiedni dobór wartości wymienionych parametrów [57]. Taki zabieg nie likwiduje jednak przyczyny pierwotnej, którą jest niejednorodność rozmieszczenia pierwiastków substytucyjnych oraz łańcuchy wydłużonych plastycznych wtrąceń niemetalicznych, a z tego wynika, że pasmowość mikrostrukturalna może powrócić w kolejnych zabiegach obróbki cieplnej.

Wyższymi współczynnikami wzbogacenia w pierwiastki stopowe i domieszkowe niż segregacja międzidendrytyczna, charakteryzuje się makrosegregacja [41]. Makrosegregacja środkowa i nieosiowe segregacje o wielkości pośredniej, do których należy segregacja typu „V”, wykazują istotną różnicą w stosunku do segregacji międzidendrytycznej, którą jest wzbogacenie w węgiel strefy makrosegregacji [70–72]. Segregacja węgla nie występuje (lub występuje w bardzo niewielkim stopniu) w obszarach międzidendrytycznych, ze względu na wyrównywanie się stężenia węgla pomiędzy obszarami ramion dendrytów i przestrzeni międzidendrytycznych. Znaczna segregacja środkowa, zwłaszcza w stalach wysokowęglowych i/lub zawierających silnie segregujące dodatki stopowe, prowadzi do powstania makroniejednorodności strukturalnych, co



Rys. 24. Przykłady pasmowej struktury ferrytyczno-perlitycznej będącej wynikiem segregacji międzidendrytycznej: a) obraz na przekroju odkuwki o stopniu przerobu plastycznego 18, wykonanej z pręta odwalcowanego z wlewka ciągłego o przekroju 165 mm × 140 mm ze stali zawierającej 0,17% C, 0,69% Mn i 0,28% Mo, b) obraz na przekroju płaskownika o stopniu przerobu 14, wykonanego z wlewka ciągłego o przekroju 140 mm × 140 mm ze stali zawierającej 0,19% C i 1,40% Mn

Fig. 24. Examples of banded ferrite-pearlite structure resulting from interdendritic segregation: a) image on cross section of a drop forging with hot working ratio 18, forged from bar rolled from 165 mm × 140 mm continuous ingot of steel containing 0.17% C, 0.69% Mn and 0.28% Mo, b) image on cross section of a flat bar with hot working ratio 14, rolled from 140 mm × 140 mm continuous ingot of steel containing 0.19% C and 1.40% Mn

może dyskwalifikować wyrób finalny. Makrosegregacja środkowa i wynikająca z niej niejednorodność struktury, jest nieodwracalną cechą, nie dającą się usunąć lub znacznie zmniejszyć w sposób ekonomicznie opłacalny. Typowym przykładem negatywnego wpływu segregacji środkowej na właściwości półwyrobów i wyrobów stalowych jest segregacja środkowa węgla i manganu dziedziczona z wlewka ciągłego przez walcówkę ze stali wysokowęglowej [72]. Segregacja ta powoduje powstanie kruchych składników strukturalnych w obszarze środkowym walcówki (bainitu i/lub martenzytu wysokowęglowego), które obniżają podatność do ciągnięcia.

## 9. PODSUMOWANIE

W opracowaniach dotyczących procesu ciągłego odlewania stali, termin *struktura wlewka ciągłego* jest często stosowany bez uściślenia, czy dotyczy dendrytycznej struktury krzepnięcia, struktur pośrednich lub struktury finalnej. W zależności od składu chemicznego stali, warunków krzepnięcia i stygnięcia wlewka ciągłego oraz od zastosowanych metod ujawniania i obrazowania elementów struktury, można otrzymać jeden z trzech wymienionych obrazów lub ich superpozycję. W przypadku wlewków ciągłych ze stali niestopowych i niskostopowych **pierwotna struktura krzepnięcia (struktura dendrytyczna)** jest utworzona bezpośrednio po zestaleniu przez dendryty wykrywalne z fazy ciekłej. Strukturą pośrednią jest **ziarnowa struktura austenitu pierwotnego** powstałego w wyniku kolejnych przemian fazowych w trakcie krzepnięcia i bezpośrednio po zakrzepnięciu. W stalach niestopowych i niskostopowych austenit nie jest fazą trwałą w temperaturze otoczenia, ale ze względu na procesy segregacji i wydzielania na granicach ziarn pierwotnego austenitu oraz różnice w orientacji krystalograficznej poszczególnych ziarn, obraz ziarn byłego austenitu może zostać ujawniony także po przemianie austenitu w inne fazy. **Struktura finalna** wlewka powstaje w wyniku przemiany austenitu pierwotnego w fazy stabilne lub metastabilne w temperaturze otoczenia, którymi mogą być – w zależności od składu chemicznego stali i szybkości chłodzenia – ferryt, perlit, bainit i martenzyt lub mieszanina tych faz w różnych proporcjach.

W początkowym okresie powstawania ziarn pierwotnego austenitu, istnieje związek pomiędzy wzrostem tych ziarn a morfologią dendrytów. W trakcie wzrostu, ziarna pierwotnego austenitu tracą związek ze strukturą krzepnięcia, ponieważ obszary segregacji międzydendrytycznej nie zakotwiczą przemieszczających się granic ziarn pierwotnego austenitu, a kinetyka wzrostu i kształt rosnących ziarn zależną głównie od lokalnej intensywności i kierunku odprowadzania ciepła.

Wykonana analiza porównawcza charakterystycznych cech morfologicznych struktury wlewków ciągłych ze stali niestopowych i niskostopowych wykazała, że można wyróżnić cztery główne morfologiczne typy struktur wlewków ciągłych, uzależnione od rodzaju przemian fazowych i strukturalnych zachodzących w trakcie krzepnięcia i następującego po zakrzepnięciu stygnięcia. Wyróżnione cztery typy morfologiczne struktury wlewków odpowiadają sekwencjom przemian fazowych i strukturalnych w kolejnych częściach pseudopodwójnego wykresu fazowego Fe-(C+ΣX<sub>i</sub>), gdzie ΣX<sub>i</sub>

oznacza pierwiastki stopowe i domieszkowe: 1 – poniżej zakresu perytektycznego, 2 – w zakresie podperytektycznym, 3 – w zakresie nadperytektycznym, 4 – powyżej zakresu perytektycznego.

Na rodzaj i morfologię struktur powstających we wlewku ciągłym w istotny sposób mogą wpływać czynniki zewnętrzne, do których należą: stopień przegrzania stali przed odlewaniem, sposób i intensywność chłodzenia wlewka, zastosowanie mieszania elektromagnetycznego, oddziaływanie grawitacji oraz zastosowanie dogniatania ścian wlewka (*soft reduction*).

Główne cechy morfologiczne struktury dendrytycznej i struktury ziarnowej pierwotnego austenitu powstałe w wyniku przemian zachodzących w kolejnych czterech części diagramu przemian fazowych są następujące. W wyniku krzepnięcia stali o zawartości węgla **poniżej zakresu perytektycznego** (tj. w przypadku stali niestopowych lub niskostopowych o zawartości węgla poniżej ok. 0,09%), jeśli stal nie zawiera silnie segregujących pierwiastków, nie powstaje wyraźna segregacja międzydendrytyczna, a austenit pierwotny nie wykazuje tendencji do rozrostu ziarna. Wejście w perytektyczny zakres przemiany powoduje zmianę struktury w sposób skokowy. W **zakresie podperytektycznym** jednofazowa struktura austenitu pierwotnego powstaje w wysokiej temperaturze, co sprzyja rozrostowi ziarn austenitu. Dodatkowym czynnikiem zwiększającym skłonność ziarn pierwotnego austenitu do wzrostu w zakresie podperytektycznym, jest skurcz związany z przemianą δ→γ, powodujący zmniejszenie strumienia ciepła odprowadzanego w krystalizatorze. Jeśli stal zawiera pierwiastki silnie segregujące, obraz struktury wlewka z tego zakresu przemian powstaje w wyniku nałożenia się obrazu ziarn pierwotnego austenitu i obrazu dendrytów. W **zakresie nadperytektycznym**, im skład chemiczny bardziej oddala się od punktu perytektycznego, tym większy udział przemiany polegającej na wzroście dendrytów fazy γ w cieczy oraz niższa temperatura powstawania jednofazowej struktury austenitycznej, co obniża skłonność do rozrostu ziarn austenitu pierwotnego. Wzrost w cieczy dendrytów fazy γ sprzyja powstawaniu segregacji międzydendrytycznej. Wlewki ciągłe ze stali o składach mieszczących się w zakresie nadperytektycznym, charakteryzują się strukturą powstałą z nałożenia obrazu dendrytów i ziarn austenitu pierwotnego, o mniejszej skłonności do rozrostu niż w zakresie podperytektycznym. Krzepnięcie wlewka ze stali o składzie chemicznym **powyżej zakresu perytektycznego** (tj. w przypadku stali niestopowych lub niskostopowych o zawartości węgla powyżej ok. 0,5%), następuje przez wykrywalne z fazy ciekłej dendrytów austenitu i ich wzrostu aż do całkowitego zestalenia. Ze względu na szeroki zakres temperatury krzepnięcia, obniżanie się temperatury solidus i ograniczony zasięg dyfuzji zwrotnej, wlewków z tego zakresu charakteryzuje się stosunkowo drobnym ziarnem pierwotnego austenitu, ale może wystąpić znaczna segregacja międzydendrytyczna.

Duże ziarna austenitu pierwotnego są przyczyną obniżenia plastyczności, co przy pojawieniu się naprężeń rozciągających w trakcie stygnięcia i odginania wlewka, powoduje zarodkowanie pęknięć wzdłuż tych granic. Obniżenie skłonności wlewków ciągłych, zwłaszcza o składzie z zakresu podperytektycznego, do powstawania pęknięć przypowierzchniowych wzdłuż granic dużych kolumnowych ziarn austenitu pierwot-

nego, można zrealizować przez modyfikację struktury warstwy powierzchniowej w obszarze maszyny COS metodą chwilowego schłodzenia przypowierzchniowej warstwy poniżej temperatury  $Ar_1$  i doprowadzenie do ponownego jej nagrzania ciepłem wnętrza wlewka powyżej temperatury  $Ac_3$ .

Segregacja międzydendrytyczna powstająca w procesie krzepnięcia wlewka jest dziedziczona w trakcie kolejnych etapów przetwarzania stali i może występować w strukturze wyrobu końcowego, wpływając na jego właściwości użytkowe. W odniesieniu do pierwiastków substytucyjnych, takich jak Mn, Si, Cr, P i S, operacje cieplne typowe dla przetwarzania wlewków ciągłych nie powodują istotnego zmniejszenia segregacji w wyniku dyfuzji wyrównawczej w stanie stałym. Większy wpływ od wygrzewania na zmianę morfologii struktury dendrytycznej może mieć odkształcenie plastyczne na gorąco. Minimalny wymagany stopień przerobu plastycznego zależy w decydującej mierze od makrostruktury i mikrostruktury wlewka ciągłego oraz od oczekiwanego rodzaju i poziomu właściwości wyrobu gotowego i mieści się w przedziale od 2,5 do 10. Minimalny stopień przerobu, zapewniający akceptowalną jakość wyrobów stalowych, nie powoduje całkowitego ujednorodnienia segregacji międzydendrytycznej, która może podlegać dziedziczeniu nawet po bardzo dużym stop-

niu odkształcenia. Skutecznym sposobem eliminacji segregacji pierwiastków substytucyjnych w wyrobach stalowych, jest uzyskanie jednorodności chemicznej na etapie wytwarzania wlewków ciągłych, głównie przez odlewanie z niskim stopniem przegrzania stali ciekłej ponad temperaturę likwidus oraz zastosowanie adekwatnej do przekroju wlewka i gatunku stali technologii mieszania elektromagnetycznego.

Segregacja międzydendrytyczna jest pierwotną przyczyną powstania pasmowości mikrostrukturalnej w wyrobach stalowych. Szczególnie wyraźna pasmowość powstaje po przemianach powodujących wytworzenie mikrostruktury ferrytyczno-perlitycznej. Eksperymentalnie stwierdzono, że im mniejsza szybkość chłodzenia i im mniejsze ziarno austenitu, tym pasmowość mikrostruktury ferrytyczno-perlitycznej jest wyraźniejsza. Zwiększając szybkość chłodzenia z zakresu austenitu, można zmniejszyć intensywność pasmowości. Zabieg cieplny zmniejszający pasmowość nie likwiduje przyczyny pierwotnej, którą jest niejednorodność rozmieszczenia pierwiastków substytucyjnych oraz łańcuchy wydłużonych plastycznych wtrąceń niemetalicznych. Wynika z tego, że zmniejszona zabiegami cieplnymi pasmowość mikrostrukturalna może powrócić w kolejnych zabiegach obróbki cieplnej.

## LITERATURA

- [1] M.C. Flemings. *Solidification Processing*. New York: McGraw-Hill Inc., 1974.
- [2] A. Ohno. *The Solidification of Metals*. Tokyo: Chijin Shokan Co. Ltd., 1976.
- [3] I. Minkoff. *Solidification and Cast Structure*. New York: John Wiley and Sons Ltd., 1986.
- [4] J. Chipman. Thermodynamics and Phase Diagram. *Metall. Trans.*, 1972, 3 (1), s. 55–64.
- [5] J. Chipman. W: *Metals Handbook*. 8th ed., Ohio: ASM, Metals Park 1973, s. 277–278.
- [6] R. Shepherd, I. Knopp, H-G Brass. Improved Determination of the Effect of Alloying Elements on the Peritectic Range in Low-Alloyed Cast Steel. *Iron and Steel Technol. AIST*, 2012, October, s. 77–85.
- [7] A. Kagawa, T. Okamoto. Influence of alloying elements on temperature and composition for peritectic reaction in plain carbon steels. *Mater. Sci. Technol.*, 1986, 2, s. 997–1008.
- [8] N. Yoshida, O. Umezawa, K. Nagai. Influence of Phosphorus on Solidification Structure in Continuously Cast 0.1 mass % Carbon Steel. *ISIJ Int.*, 2003, 43 (3), s. 348–357.
- [9] P. Presoly, C. Berthard. Influence of Silicon and Manganese on the Peritectic Range for Steel Alloys. *Iron and Steel Technol. AIST*, 2017, April, s. 100–108.
- [10] *A Guide to the Solidification of Steels*. Stockholm: Jernkontoret, 1977.
- [11] Y.M. Won, T.J. Yeo, D.J. Seol, K. H. Oh. A New Criterion for Internal Crack Formation in Continuously Cast Steel. *Metall. Mater. Trans. B*, 2000, 31B, s. 779–794.
- [12] K. Kim, T.J. Yeo, K. H. Oh, D.N. Lee. Effect of Carbon and Sulfur in Continuously Cast Strand on Longitudinal Surface Cracks. *ISIJ Int.*, 1996, 36 (3), s. 284–289.
- [13] Y.M. Won, B.G. Thomas. Simple Model of Microsegregation during Solidification of Steels. *Metall. Mater. Trans. A*, 2001, 32A, s. 1755–1767.
- [14] S. Louhenkilpi, J. Miettinen, L. Holappa. Simulation of Microstructure of As-Cast Steels in Continuous Casting. *ISIJ Int.*, 2006, 46 (6), s. 914–920.
- [15] H. Jacobi, K. Schwerdtfeger. Dendrite Morphology of Steady State Unidirectionally Solidified Steel. *Metall. Trans. A*, 1976, 7A, s. 811–820.
- [16] W. Guo, M. Zhu. Characteristic Parameters for Dendritic Microstructure of Solidification During Slab Continuous Casting. *J. Iron and Steel Res. Int.*, 2009, 16 (1), s. 17–21.
- [17] V. Karlinski de Barcellos, V.L. da Silva Dschwenter, H. Kytonen, C.A. dos Santos, J.A. Spim, S. Louhenkilpi, J. Miettinen. Modelling of Heat Transfer, Dendrite Microstructure and Grain Size in Continuous Casting of Steels. *Steel Res. Int.*, 2010, 81 (6), s. 461–471.
- [18] B. Garbarz. The effect of some continuous casting parameters and microalloying elements on the effectiveness of controlling of austenite grain size. *J. Mater. Proc. Technol.*, 1995, 53, s. 147–158.
- [19] H. Fredriksson. Segregation Phenomena in Iron-base Alloys. *Scand. J. Metall.*, 1976, 5 (1), s. 27–32.
- [20] M. Kudoh, B. Wo. Effects of Solute Elements on Primary and Secondary Dendrite Arm Spacings in Fe-based Alloys. *Steel Res.*, 2003, 74 (3), s. 161–167.
- [21] Z. Morita, T. Tanaka. *Thermodynamics on the distribution of solute element between solid and liquid phases in alloys and application to an analysis of micro-segregation in steel*. W: Proc. of Fifth Int. Iron and Steel Congress, Iron and Steel Society AIME, 1986, 6, s. 781–789.
- [22] H. Presslinger, M. Mayr, E. Tragl, Ch. Bernhard. Assessment of the Primary Structure of Slabs and the Influence on Hot- and Cold-Rolled Strip Structure. *Steel Res. Int.*, 2006, 77 (2), s. 107–115.
- [23] D. Senk, B. Engl, O. Siemon, G. Stebner. Investigation of solidification and microsegregation of near-net-shape cast carbon steel. *Steel Res.*, 1999, 70 (8–9), s. 368–372.
- [24] Y. Ueshima, S. Mizoguchi, T. Matsumiya, H. Kajioka. Analysis of Solute Distribution in Dendrites of Carbon Steel with  $\delta/\gamma$  Transformation during Solidification. *Metall. Trans. B*, 1986, 17B, s. 845–859.
- [25] L. Ericson. Cracking in Low Alloy Aluminium Grain Refined Steels. *Scand. J. Metall.*, 1977, 6, s. 116–124.
- [26] J. Kunze, Ch. Mickel, M. Leonhardt, S. Oswald. Precipitation of titanium nitride in low-alloyed steel during solidification. *Steel Res.*, 1997, 68 (9), s. 403–408.
- [27] M.C.M. Cornelissen. Mathematical model for solidification of multicomponent alloys. *Ironmaking and Steelmaking*, 1986, 13 (4), s. 204–212.
- [28] P.J. Bunyan, S. Dellar, N. Blake. Computer simulation of microsegregation and precipitation in steel casting. *Materials Forum*, 1992, 16, s. 215–224.
- [29] V.R. Voller, S. Sundarraj. *Modelling of microsegregation*. Mater. Sci. Technol., 1993, 9, s. 474–481.

- [30] Q. Dong, J. Zhang, Y. Yin, B. Wang. Three-Dimensional Numerical Modeling of Macrosegregation in Continuously Cast Billets. *Metals*, 2017, 7 (6), 209; doi:10.3390/met7060209.
- [31] J. Domitner, M. Wu, A. Kharicha, A. Ludwig, B. Kaufmann, J. Reitner, T. Schaden. Modeling the Effects of Strand Surface Bulging and Mechanical Softening on the Macrosegregation Formation in Steel Continuous Casting. *Met. Mater. Trans. A*, 2014, 45A, s. 1415–1434.
- [32] T. Rec, A. Milenin. Numerical Modeling of Macrosegregation and Stress-Strain State Distribution in Slab During Continuous Casting with Soft Reduction. *Arch. Met. Mater.*, 2010, 55 (3), s. 915–919.
- [33] D. Iosif, N. Blake, T. Abbott. Modelling macrosegregation in continuous casting of steel. Method for calculating the volume change during solidification. *Trans. Eng. Sci.*, 1996, 12, s. 389–398.
- [34] S.V. Subramanian, H. Zou. *Quantitative Modelling of Solidification, Precipitation and Recrystallisation Behaviour of Microalloyed Plates*. W: Proc. Int. Conf. on Processing, Microstructure and Properties of Microalloyed and Other Modern High Strength Low Alloy Steels. Pittsburgh, Iron and Steel Society AIME, 1991, s. 23.
- [35] B. Garbarz, A. Żak, J. Wojtas, R. Molenda. Wpływ dyspersyjnych wtrąceń niemetalicznych na rozrost ziarn austenitu w stalach mikrostopowych. *Inżynieria Materiałowa*, 1999, 20 (1), s. 5–12.
- [36] N. Tsunekage, H. Tsubakino. Influence of sulphur additions on impact properties of bainitic or martensitic steels. *Mater. Sci. Technol.*, 2002, 18, s. 964–972.
- [37] Ch. Gatellier, H. Gaye. *Prospects of Ladle Metallurgy Processes (Overview)*. W: Proc. METEC Congress 94, Continuous Casting and Near-net-shape Casting. Düsseldorf: VDEH 1994, 1, s. 17–24.
- [38] I. Madariaga, J.L. Romero, I. Gutierrez. Upper Acicular Ferrite Formation in a Medium-Carbon Microalloyed Steel by Isothermal Transformation: Nucleation Enhancement by CuS. *Metall. Mater. Trans. A*, 1998, 29A, s. 1003–1015.
- [39] Zh. Ma, D. Peisker, D. Janke. Grain refining of structural steels by dispersion of fine oxide particles. *Steel Res.*, 1999, 70 (4–5), s. 178–182.
- [40] Y.J. Oh, S.Y. Lee, J.S. Byun, J. H. Shin, Y.W. Cho. Non-metallic Inclusions and Acicular Ferrite in Low Carbon Steel. *Mater. Trans. JIM*, 2000, 41 (12), s. 1663–1669.
- [41] H. Presslinger, M. Mayr, T. Kaltenbrunner, J. Lettner. Quantitative assessment of segregates in continuously cast slabs by electron probe microanalysis. *Steel Res.*, 2002, 73 (4), s. 149–156.
- [42] B. Garbarz, H. Firganek, A. Żak, W. Zalecki. Obecny stan prac nad ilościowym opisem wpływu parametrów technologicznych procesu COS na jakość wlewków ciągłych. *Hutnik – Wiadomości Hutnicze*, 1998, 65 (5), s. 164–171.
- [43] O. Umezawa, K. Hirata, K. Nagai. Influence of Phosphorus Micro-Segregation on Ferrite Structure in Cast Strips of 0.1 mass % C Steel. *Mater. Trans.*, 2003, 44 (7), s. 1266–1270.
- [44] Porter D.A., Easterling K. E. *Phase Transformations in Metals and Alloys*. Van Nostrand Reinhold Co. Ltd, 1981.
- [45] C. Marchionni, M. Bobadilla. *Formation Mechanisms of Microstructures in the Chill Zone of Continuously Cast Steels*. W: Proc. Int. Conf. – 3<sup>rd</sup> European Conference on Continuous Casting. Madrid:1998, s. 179–190.
- [46] Y. Maehara, K. Yasumoto, Y. Sugitani, K. Gunji. Effect of Carbon on Hot Ductility of As-cast Low Alloy Steels. *Trans. ISIJ*, 1985, 25, s. 1045–1051.
- [47] S. Kencana, M. Ohno, K. Matsuura, K. Isobe. Effects of Al and P Additions on As-cast Austenite Grain Structure in 0.2 mass% Carbon Steel. *ISIJ Int.*, 2010, 50 (12), s. 1965–1971.
- [48] M. Ohno, S. Tsuchiya, K. Matsuura. Microstructural Features and Formation Processes of As-cast Austenite Grain Structures in Hypoperitectic Carbon Steels. *ISIJ Int.*, 2015, 55 (11), s. 2374–2382.
- [49] R. Kaspar. Microstructural Aspects and Optimization of Thin Slab Direct Rolling of Steels. *Steel Res.*, 2003, 74 (5), s. 318–326.
- [50] K. Hirata, O. Umezawa, K. Nagai. Microstructure of Cast Strip in 0.1 mass % C Steels Containing Phosphorus. *Mater. Trans.*, 2002, 43 (3), s. 305–310.
- [51] B. Garbarz, A. Żak, J. Marcisz, K. Ochab, M. Rachwalski. *Struktura warstwy przypowierzchniowej wlewków ciągłych ze stali niskowęglowych i możliwości jej modyfikacji*. W: Materiały konferencyjne II Międzynarodowej Konferencji Ciągłe Odlewanie Stali. Krynica 16–18 czerwca 2004, s. 81–89.
- [52] B. Garbarz, A. Żak, J. Marcisz, K. Ochab, M. Rachwalski. Możliwości modyfikacji mikrostruktury przypowierzchniowej warstwy stalowych wlewków ciągłych. *Hutnik – Wiadomości Hutnicze*, 2004, 71 (5), s. 198–204.
- [53] T.Z. Kattamis, M.C. Flemings. Dendrite Morphology, Microsegregation and Homogenization of Low-Alloy Steel. *Trans. MS AIME*, 1965, 233, s. 992–999.
- [54] F. Fattorini, B. Grifoni. *Effect of the Rolling Reduction Ratio on the Quality and Properties of Rolled Engineering Steel Bars Deriving from Cast Billets and Blooms via C.C. Route*. Final Report No 7210-EB/402, European Commission, 1990.
- [55] C.V. White, G. Krauss, D.K. Matlock. Solidification Structure and the Effects of Hot Reduction in Continuously Cast Steels for Bars and Forgings. *Iron and Steelmaking*, 1998, September, s. 73–79.
- [56] G. Krauss. Solidification, Segregation, and Banding in Carbon and Alloy Steels. *Metall. Mater. Trans. B*, 2003, 34B, s. 781–792.
- [57] J. Marcisz, B. Garbarz, A. Żak. Przyczyny powstawania pasmowości mikrostruktury w wyrobach walcowanych na gorąco ze stali ferrytyczno-perlitycznych. *Hutnik – Wiadomości Hutnicze*, 2007, 74 (12), s. 655–663.
- [58] K.W. Andrews. Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures. *JISI*, 1965, 203, July, s. 721–727.
- [59] S.W. Thompson, P.R. Howell. Factors influencing ferrite/pearlite banding and origin of large pearlite nodules in a hypoeutectoid plate steel. *Mater. Sci. Technol.*, 1992, 6, s. 777–784.
- [60] J.K. Brimacombe, K. Sorimachi. Crack Formation in the Continuous Casting of Steel. *Metall. Trans. B*, 1977, 8B, s. 489–505.
- [61] H. Fujii, T. Ohashi, T. Hiromoto. On the Formation of Internal Cracks in Continuously Cast Slabs. *Trans. ISIJ*, 1978, 18, s. 510–518.
- [62] Ch. Bernhard, H. Hiebler, M.M. Wolf. Simulation of Shell Strength Properties by the SSCT Test. *ISIJ Int.*, 1996, 36, Supplement, s. S163–S166.
- [63] F. Fattorini, G. Ronchiato, M. Baffigi, G.R. Gianfrancesco, S. Rigoni. Mechanical properties of engineering steel produced via ingot and c.c. route for automotive components. *Ilva Guadagni Internat.*, special issue, 1990, (5), s. 85–90.
- [64] Y.R. Cho, S.K. Chang. *On Behaviour of Internal Cracks in Continuously Cast Medium Carbon Steels*. W: Proc. of 1<sup>st</sup> European Conference on Continuous Casting, AIM. Milano, 1991, 2, s. 2.469–2.478.
- [65] S.E. Offerman, N.H. Van Dijk, M.T. Rekveldt, J. Sietsma, S. Van Der Zwaag. Ferrite/pearlite band formation in hot rolled medium carbon steel. *Mater. Sci. Technol.*, 2002, 18 (3), s. 297–303.
- [66] H.K.D.H. Bhadeshia. Phase Transformations Contributing to the Properties of Modern Steels. *Bull. Polish Academy of Tech. Sci.*, 2010, 58 (2), s. 255–265.
- [67] J. Verhoeven. A Review of Microsegregation Induced Banding Phenomena in Steels. *J. Mater. Eng. Per.*, 2000, 9 (3), s. 286–296.
- [68] J. Verhoeven. *Banding: Microsegregation-Induced*, *Encyclopedia of Iron, Steel, and Their Alloys*. W: Encyclopedia of Iron, Steel, and Their Alloys. New York: Taylor and Francis 2016, s. 320–330.
- [69] R. Großerlinden, R. Kawalla, U. Lotter, H. Pircher. Formation of pearlitic banded structures in ferritic-pearlitic steels. *Steel Res.*, 1992, 63 (8), s. 331–336.
- [70] H. Mori, N. Tanaka, N. Sato, M. Hirai. Macrostructure of and Segregation in Continuously Cast Carbon Steel Billets. *Trans. ISIJ*, 1972, 12 (2), s. 102–111.
- [71] H.F. Jacobi. Investigation of Centreline Segregation and Centreline Porosity in CC-Slabs. *Steel Res.*, 2003, 74 (11/12), s. 667–678.
- [72] J. Limoges, L. Beitelman. *The Effect of Secondary Cooling Intensity and Mould Electromagnetic Stirring on Carbon Segregation and Solidification Structure of High Carbon Steel*. W: Proc. of 3<sup>rd</sup> European Conf. on Continuous Casting. Madrid 1998, 1, s. 55–64.