

Bogdan GARBARZ

Instytut Metalurgii Żelaza

PERSPEKTYWY ROZWOJU TECHNOLOGII WYTWARZANIA I ZASTOSOWAŃ WYROBÓW Z ULTRAWYTRZYMAŁYCH STALI NANOBAINITYCZNYCH

Opisano i zilustrowano wynikami badań, morfologiczne cechy struktury i charakterystyki mechaniczne grupy gatunkowej stali nanobainitycznych, do której należą nanostrukturalne stale dwufazowe bainityczno-austenityczne i trójfazowe bainityczno-austenityczno-martenzytyczne. Przedstawiono wyniki badań wpływu procesów zachodzących w badanych stalach w trakcie wytwarzania, takich jak segregacja międzyczendrytyczna pierwiastków stopowych powstająca w wyniku krzepnięcia, odwęglenie w wyniku wysokotemperaturowych obróbek cieplnych, skłonność do pęknięcia w trakcie chłodzenia z zakresu trwałości austenitu - na strukturę i właściwości półwyrobów i wyrobów. Zaproponowano metody zmniejszenia niepożądanych skutków wymienionych procesów. Na podstawie dostępnych źródeł informacji przedstawiono aktualny stan komercjalizacji gatunków stali nanobainitycznych w świecie oraz działania Instytutu Metalurgii Żelaza mające na celu wdrożenie wyników zrealizowanych projektów dotyczących tej nowej klasy stali konstrukcyjnych, na tle konkurencji z obecnie stosowanymi gatunkami ultrawytrzymałymi, głównie ze stalami stopowymi ulepszanymi cieplnie.

Słowa kluczowe: stale nanostrukturalne ultrawytrzymałe, nanobainit, technologie wytwarzania, zastosowania stali nanobainitycznych

PROSPECTS FOR PROGRESS IN THE MANUFACTURING TECHNOLOGIES AND APPLICATIONS OF ULTRA-STRENGTH NANOBAINITIC STEEL PRODUCTS

Morphological features of microstructure and mechanical characteristics of nanobainitic steel grades, comprising dual phase bainite-austenite and triple phase bainite-austenite-martensite nanostructured steels, were described and exemplified by research outputs. Results of investigation of the influence of processes occurring in the investigated steels during manufacturing - such as interdendritic segregation of alloying elements arising as the effect of solidification, decarburisation caused by high temperature heat treatments, propensity to cracking due to cooling from the austenite temperature range - on microstructure and properties of the semi-products and products were presented. Methods for reducing the adverse influence of the mentioned processes were proposed. Based on available information the current status of commercialisation of nanobainitic steels in the world and activities of Instytut Metalurgii Żelaza aimed at application of the results of the accomplished projects concerning this new structural steels were presented, taking into account the competition with the ultra-strength steel grades currently used, mainly with the quenched and tempered grades.

Key words: ultra-strength nanostructured steels, nanobainite, manufacturing technologies, applications of nanobainitic steels

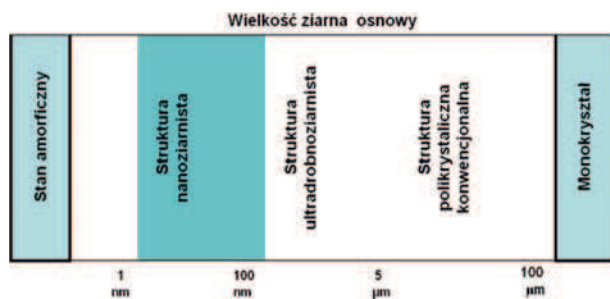
1. WPROWADZENIE

1.1. KLASYFIKACJA METALI I STOPÓW ZE WZGLĘDU NA WIELKOŚĆ ZIARNA OSNOWY

Podstawowymi parametrami charakteryzującymi materiały konstrukcyjne są wytrzymałość, granica plastyczności i odporność na pęknięcie w warunkach oddziaływania różnych rodzajów obciążeń i czynników niszczących. Z tego powodu jednym z głównych kierunków rozwoju technologii wytwarzania stali konstrukcyjnych jest dążenie do uzyskania najwyższych możliwych właściwości wytrzymałościowych, przy jednoczesnym zapewnieniu wymaganej odporności na pęknięcie

i innych właściwości technologicznych i użytkowych, takich jak podatność do kształtowania i spawalność. Właściwości mechaniczne jednofazowych stopów metali zależą od oddziaływań na poziomie struktury atomowej i od oddziaływań pomiędzy zaburzeniami idealnej budowy krystalicznej w postaci: atomów pierwiastków stopowych i domieszkowych, dyslokacji, granic ziarn i innych obszarów o nieuporządkowanym ułożeniu atomów. Rozdrobnienie ziarna osnowy, jako jedyna metoda umacniania metali i stopów powodująca jednocześnie zwiększenie plastyczności i wytrzymałości (do określonej minimalnej wielkości ziarna), jest obiektem szczególnie intensywnych badań. Można zdefiniować pięć klas struktury osnowy metali i stopów jednofazo-

wych, od których decydująco zależy wytrzymałość i ciągliwość oraz niektóre inne właściwości technologiczne i użytkowe: idealny kryształ, struktury polikrystaliczne: konwencjonalna, ultradrobnoziarnista i nanokrystaliczna (nanoziarnista) oraz stan amorficzny (Rys. 1). W stopach dwufazowych i wielofazowych każda z faz może charakteryzować się jednym z wymienionych stopni rozdrobnienia, a dodatkowym elementem struktury są granice międzyfazowe. Umownie przyjmowana górna graniczna wielkość ziarna dla struktury ultradrobnoziarnistej zawiera się w przedziale $5\div 1\ \mu\text{m}$. Dalsze rozdrobnienie ziarna osnowy prowadzi do struktury nazwanej sub-mikronową i następnie do struktury nanokrystalicznej (nanoziarnistej). Należy podkreślić, że nie istnieją fizyczne granice wyznaczające przedział wielkości ziarna osnowy dla nanostruktury. Charakterystyczną cechą materiałów nanokrystalicznych jest duży udział stref należących do granic ziarn w objętości materiału oraz mała droga swobodnego poślizgu dyslokacji, co znacząco wpływa na właściwości mechaniczne. Często określenie „struktura nanokrystaliczna” używane jest dla przypadków, gdy wielkość ziarna jest mniejsza od 100 nm, ale przyjmowane są również inne granice, np. Gleiter jako górną wielkość kryształitów w nanostrukturach podaje 10 nm [1]. Bhadeshia zaproponował, aby nadużywany termin „nanostruktura” stosować do przypadków, gdy średnia wielkość ziarna osnowy oddzielonych granicami wysokokątowymi, mierzona średnią wartością cięciwy na płaskim przekroju, jest rzędu $20\div 50\ \text{nm}$ [2, 3]. Definicja Bhadeshii dotyczy zarówno struktur równoosiowych, jak i płytkowych i listwowych. W niniejszym opracowaniu przyjęto definicję nanostruktury zaproponowaną przez Bhadeshia z tym, że za górną granicę średniej wartości cięciwy dla struktury nanoziarnistej przyjęto 100 nm.



Rys. 1. Typy struktury metali i stopów ze względu na wielkość ziarna osnowy

Fig. 1. Kinds of the structure of metals and alloys with regard to grain size of the matrix

1.2. METODY WYTWARZANIA NANOSTRUKTUR W STOPACH METALI

Do wytwarzania nanostruktur w metalach i stopach stosowane są metody metalurgii proszków, odkształcenia plastycznego, przechłodzenia ze stanu ciekłego z kontrolowaną krystalizacją lub osadzanie elektrochemiczne z kontrolowaną krystalizacją [4]. Największa liczba badań w obszarze rozwoju podstaw fizycznych i praktycznych zastosowań metod otrzymywania nanostruktur w stalach dotyczyła wykorzystania odkształcenia plastycznego o dużej intensywności. Zastosowanie dużego odkształcenia plastycznego umożliwia wytworzenie nanostruktury w małych objętościach

metalu i jak dotąd ten kierunek badań nie doprowadził do opracowania przemysłowej technologii wytwarzania wyrobów o strukturze nanometrycznej (w całej lub przeważającej objętości) o dużych rozmiarach, typowych dla wyrobów stalowych. Wyjątkiem jest technologia ciągnięcia drutu o bardzo małej średnicy, z następującą po ciągnięciu obróbką cieplną [5]. Z zastosowaniem klasycznej technologii walcowania z obróbką cieplnoplastyczną, dla blach ze stali mikrostopowych osiągalna minimalna wielkość ziarna ferrytu wynosi $2\div 3\ \mu\text{m}$ [6]. Dalsze rozdrobnienie ziarna może nastąpić przez odkształcenie dużymi gniotami w zakresie ferrytycznym lub nawet z zastosowaniem międzyoperacyjnego walcowania na zimno [7, 8]. Osiągnięcie wielkości ziarna poniżej $1\ \mu\text{m}$, dotychczas jest możliwe tylko z zastosowaniem stosunkowo skomplikowanych operacji odkształcenia i obróbki cieplnej, nie nadających się do przeniesienia do warunków przemysłowej masowej produkcji wyrobów stalowych.

Nowe podejście do wytwarzania nanostruktur w stalach zaproponował H.K.D.H. Bhadeshia ze współpracownikami, wykorzystując możliwości, jakie daje sterowanie przebiegiem przemian fazowych. W oparciu o istniejącą wiedzę z zakresu przemian fazowych w stalach i włączając do badań i analiz metody numeryczne symulacji przebiegu przemian, Bhadeshia i wsp. [9–12] wykazali możliwość otrzymania bezwęglkowego dolnego bainitu o cechach morfologicznych charakterystycznych dla nanostruktury. Chociaż takie typy morfologiczne bainitu były już otrzymywane wcześniej (np. [13]), to jednak wyniki badań Bhadeshii i wsp. otworzyły drogę do opracowania technologii przemysłowych wytwarzania nanostrukturalnych wyrobów stalowych. Poza wykorzystaniem przemiany bainitycznej do wytworzenia nanostruktury, prowadzone są także prace dotyczące otrzymywania nanoperlitu [14, 15] i nanomartenzytu [16, 17].

1.3. ZAKRES OPRACOWANIA

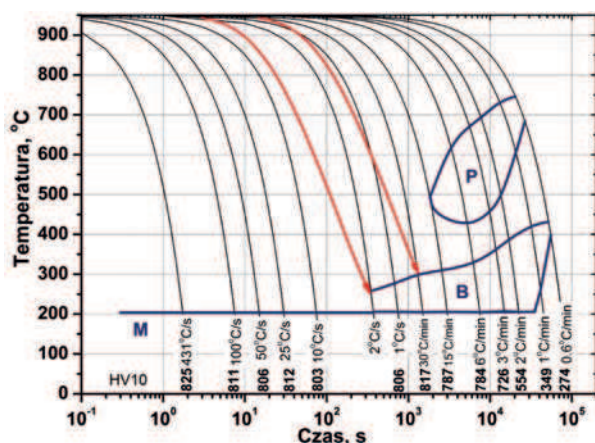
W artykule opisano charakterystyki strukturalne i mechaniczne grupy gatunkowej stali ultrawytrzymałych nanobainitycznych (o wytrzymałości powyżej umownie przyjętej granicy 1,5 GPa), do której należą nanostrukturalne stale dwufazowe bainityczno-austenityczne i trójfazowe bainityczno-austenityczno-martenzytyczne oraz poddano ocenie perspektywy rozwoju przemysłowego wytwarzania i zastosowań wyrobów z tych gatunków stali. Przedstawiono wyniki badań negatywnego wpływu niektórych procesów zachodzących w stali w trakcie wytwarzania – m.in. segregacji międzydendrytycznej pierwiastków stopowych w trakcie krzepnięcia, odwęglania w wyniku wysokotemperaturowych obróbek cieplnych, skłonności do pękania w trakcie chłodzenia z zakresu trwałości austenitu – na strukturę i właściwości półwyrobów i wyrobów. Zaproponowano metody zmniejszenia niepożądanych skutków wymienionych procesów. Na podstawie dostępnych źródeł przedstawiono aktualny stan komercjalizacji gatunków stali nanobainitycznych w świecie oraz działania IMŻ mające na celu wdrożenie wyników zrealizowanych projektów dotyczących tej nowej klasy ultrawytrzymałych stali konstrukcyjnych, na tle konkurencji z gatunkami obecnie stosowanymi.

2. TECHNOLOGIA WYTWARZANIA PÓLWYROBÓW I WYROBÓW Z ULTRAWYTRZYMAŁEJ STALI NANOBAINITYCZNEJ

2.1. ZASADY PROJEKTOWANIA SKŁADU CHEMICZNEGO I OBRÓBKIE CIEPLNEJ

Projektowanie składu chemicznego nowego gatunku stali o założonych wymaganych właściwościach można wykonywać z zastosowaniem głównie metod analizy teoretycznej i symulacji numerycznych (tak jak w przypadku projektowania i optymalizacji gatunków stali nanobainitycznych przez zespół H.K.D.H. Bhadeshii, np. [11,18,19]) lub z zastosowaniem głównie metod eksperymentalnych. W pracach wykonywanych w Instytucie Metalurgii Żelaza z zakresu projektowania ultrawytrzymałych nanostrukturalnych stali bainitycznych i wielofazowych, stosowane są głównie metody eksperymentalne, a symulacje numeryczne wykorzystywane są pomocniczo. Skład chemiczny stali o strukturze nanobainitycznej z istotnym udziałem nieprzemienionego austenitu, tj. stali o strukturze bainityczno-austenitycznej, wykazującej właściwości stali ultrawytrzymałej, musi zapewnić uzyskanie co najmniej kilku właściwości materiałowych, wymienionych poniżej. W pierwszych pracach realizowanych w IMŻ dotyczących projektowania składu chemicznego i obróbki cieplnej stali nanobainitycznych o założonej minimalnej wytrzymałości 1,8 GPa dla wyrobów o grubości do ok. 20 mm (np. [20, 21]), przyjęto następujące warunki do spełnienia:

W1 – Hartowność powinna być na tyle duża, aby w wyrobie o założonej grubości, w trakcie chłodzenia z temperatury austenitizowania (T_A), do temperatury przemiany izotermicznej (T_i), zapobiec zajściu przemian typu dyfuzyjnego, jak to ilustrują krzywe chłodzenia na wykresie CTPc na rys. 2.



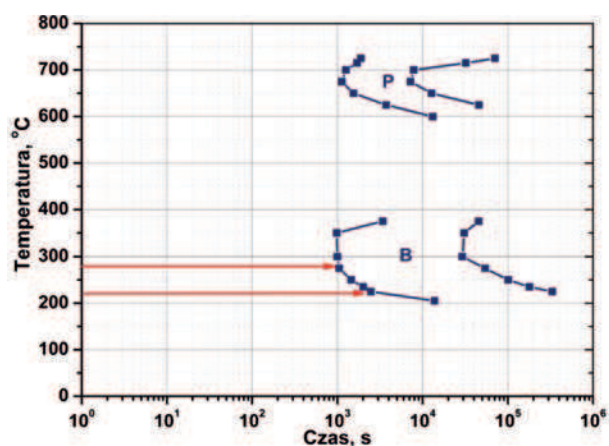
Rys. 2. Wykres CTPc opracowany dla stali NANOS-BA®-P (Tab. 1) na podstawie pomiarów dylatometrycznych i badań metalograficznych

Fig. 2. Experimental CCT diagram for NANOS-BA®-P steel (Tab. 1) developed on the base of dilatometric and metallographic data

W2 – Wytworzenie listew dolnego bainitu o nanometrycznych rozmiarach jest możliwe tylko w przypadku niskiej temperatury przemiany przechłodzonego austenitu w bainit, w zakresie 210÷275°C (lub nawet poniżej tego zakresu), z czego

wynika konieczność zapewnienia odpowiednio niskiej temperatury początku przemiany martenzytycznej (M_S) – Rys. 3. Z drugiej strony, czas obróbki izotermicznej austenitu w bainit – który z powodu niskiej temperatury przemiany jest długi, powinien być akceptowalny technologicznie. Czas bainityzacji zależy od składu chemicznego roztworu stałego przed przemianą, wielkości ziarna austenitu i temperatury przemiany. Do wstępnej analizy, temperaturę M_S obliczano z zastosowaniem następującego wzoru empirycznego [22]:

$$M_S (^{\circ}\text{C}) = 539 - 423(\%C) - 30,4(\%Mn) - 17,7(\%Ni) - 12,1(\%Cr) - 7,5(\%Mo + \%Si) + 10(\%Co) \quad (1)$$



Rys. 3. Wykres CTPi opracowany dla stali NANOS-BA®-P (Tab. 1) na podstawie pomiarów dylatometrycznych i badań metalograficznych

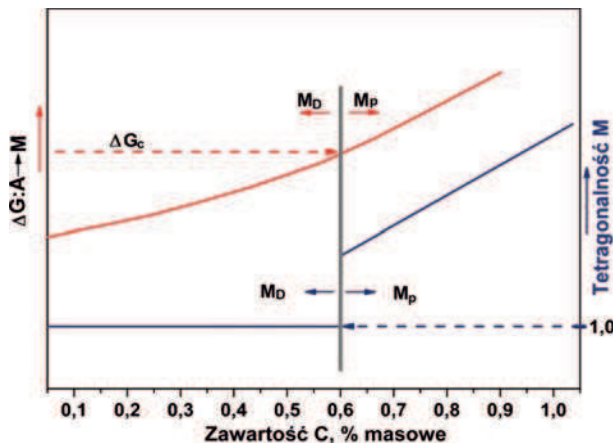
Fig. 3. Experimental TTT diagram for NANOS-BA®-P steel (Tab. 1) developed on the base of dilatometric and metallographic data

W3 – W celu podwyższenia właściwości plastycznych i odporności na pękanie przy ultrawysokiej wytrzymałości, nie należy dopuścić do wydzielania cząstek cementytu (lub węglików stopowych) w trakcie przemiany bainitycznej lub bezpośrednio po tej przemianie. Z istniejącej wiedzy i wyników wieloletnich badań doświadczalnych wynika, że zahamowanie wydzielania cementytu można osiągnąć przez zastosowanie dodatku krzemu w ilości 1,5÷2,0% (w całym artykule zawartości pierwiastków w stalach podano w % masowych).

W4 – Wielkość ziarna austenitu po procesie austenitizowania powinna być możliwie najmniejsza, ponieważ wywiera to istotny wpływ na udarność finalnych wyrobów.

W5 – Przy zawartości węgla powyżej 0,60÷0,65%, w stalach węglowych, nisko- i średniostopowych w wyniku przemiany martenzytycznej powstaje martenzyt płytkowy zbliźniaczony, wykazujący zwiększoną tendencję do pękania, co stanowi znaczne utrudnienie procesu technologicznego (Rys. 4). Poniżej zawartości 0,60÷0,65% C powstaje inna odmiana morfologiczna martenzytu: listwowy martenzyt dyslokacyjny, o mniejszej skłonności do pękania [23, 24]. Ponieważ wpływ zawartości węgla na zwiększenie hartowności stali ulega znacznemu osłabieniu przy zawartości około 0,6% [25–27], jako górną granicę zawarto-

ści węgla w projektowanej stali nanobainitycznej przyjęto zawartość 0,6%. To założenie ma także inne konsekwencje, związane z wpływem węgla na mechanizm przemiany bainitycznej, a w szczególności na stabilność i inne właściwości nieprzemienionego austenitu.



Rys. 4. Wpływ zawartości węgla na typ morfologiczny martenzytu w stalach nisko- i średniostopowych (na podstawie informacji podanych w [23, 27]); M_D – martenzyt listkowy dyslokacyjny, M_P – martenzyt płytkowy zblźniaczony, $\Delta G: A \rightarrow M$ – różnica energii swobodnych austenitu i martenzytu w temperaturze M_S

Fig. 4. The effect of carbon content on the morphological type of martensite in low- and medium alloy steels (based on the data shown in [23, 27]); M_D – dislocated lath martensite, M_P – plate twinned martensite, $\Delta G: A \rightarrow M$ – difference in the free energy of austenite and martensite at M_S temperature

W celu uzyskania założonych właściwości stali nanostrukturalnej bainityczno-austenitycznej w pracach wykonanych w IMŻ badano eksperymentalne stale w szerokim zakresie zmienności składu chemicznego (0,49÷1,00 %C, 1,82÷2,39 %Mn, 1,57÷2,00 %Si, 0÷1,70 %Co, 0,01÷1,37 %Cr, 0,27÷0,80 %Mo, 0,086÷0,120 %V, 0÷0,023 %Ti oraz 0,014÷0,8 %Al) i parametrów obróbki cieplnej. Uwzględniając kompromisy pomiędzy zmniejszaniem trudności technologicznych występujących w procesie wytwarzania a wymaganiami do użytkowania jak najwyższymi właściwościami użytkowymi, zaprojektowano następujący skład chemiczny stali nanostrukturalnej bainityczno-austenitycznej o znaku NANOS-BA[®], przeznaczonej na wyroby o grubości przekroju poprzecznego do ok. 20 mm: 0,55÷0,60 %C, 2,00÷2,15 %Mn, 1,75÷1,95 %Si, 1,25÷1,40 %Cr, 0,70÷0,85 %Mo, 0,09÷0,12 %V, 0,006÷0,009 %Ti i 0,015÷0,025 %Al [28]. Szczegółowy opis metody opracowywania finalnego składu chemicznego stali NANOS-BA[®] podano w [29]. W projekcie [30] wykonano wytop przemysłowy stali NANOS-BA[®] o składzie podanym w tabeli 1, przeznaczony do opracowania założeń do przemysłowej technologii wytwarzania półwyrobów i blach.

Tabela 1. Skład chemiczny przemysłowego wytopu stali NANOS-BA[®] nr 860492 wykonanego w projekcie [30]; analiza badanych próbek, % masowe

Table 1. Chemical composition of industrial heat of steel NANOS-BA[®] no 860492 produced in project [30]; analysis of the investigated specimens, weight %

Oznaczenie stali	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	V	Cu	Ti	Almet	N ppm	O ppm
NANOS-BA [®] -P	0,55	1,95	1,82	0,011	0,004	1,29	0,72	0,095	0,12	0,009	0,023	30	18

2.2. OPERACJE PROCESU TECHNOLOGICZNEGO

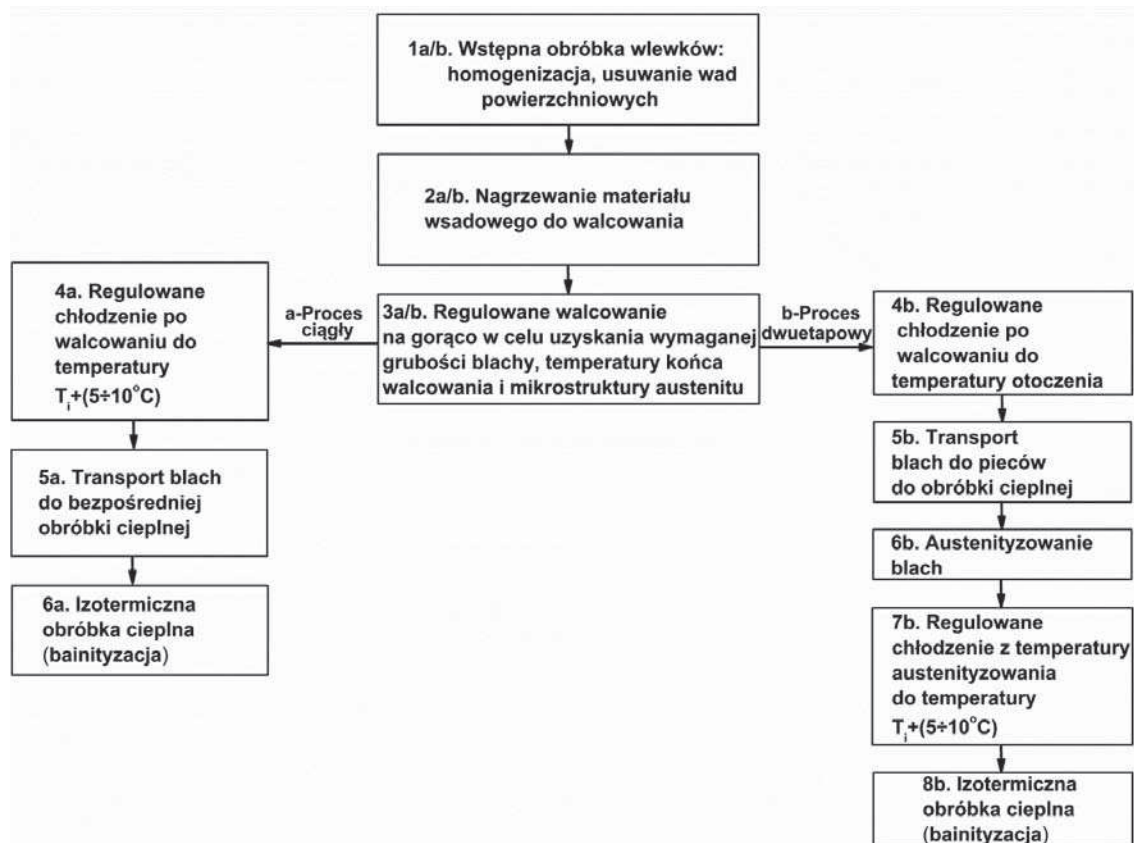
2.2.1. Rodzaje operacji technologicznych

Na podstawie wyników badań eksperymentalnych w skali laboratoryjnej i w skali półprzemysłowej z wykorzystaniem linii do półprzemysłowej symulacji procesów wytwarzania stopów metali i wyrobów metalowych (LPS) [31] wykonanych w ramach wydzielonych zadań badawczych w projektach [32, 33], opracowano podstawy przemysłowej technologii wytwarzania blach ze stali nanostrukturalnej bainityczno-austenitycznej NANOS-BA[®]. Schemat technologii zamieszczono na rys. 5. Finalna obróbka cieplna blach może zostać wykonana bezpośrednio po walcowaniu na gorąco (wariant „a” na rys. 5) lub jako oddzielna operacja po powtórny nagrzaniu blach (wariant „b” na rys. 5). Proces ciągły „a” jest energooszczędny w porównaniu procesem dwuetapowym „b” oraz wykazuje zalety technologiczne: umożliwia kształtowanie stanu strukturalnego austenitu bezpośrednio przed przemianą w bainit dolny i eliminuje chłodzenie blach po walcowaniu na gorąco do temperatury otoczenia, w trakcie którego występuje zagrożenie pęknięcia i powstawania naprężeń cieplnych. Proces ciągły wymaga stosowania linii walcowniczej wyposażonej w piec do niskotemperaturowej obróbki cieplnej i dostosowany do konfiguracji urządzeń do transportu blach. W przypadku braku takiego wyposażenia, konieczne jest stosowanie technologii dwuetapowej zgodnej ze ścieżką „b” na rys. 5.

W kolejnych podrozdziałach przedstawiono wpływy niektórych procesów zachodzących w stali w trakcie kolejnych operacji wytwarzania, na strukturę i właściwości półwyrobów i wyrobów ze stali nanostrukturalnej bainityczno-austenitycznej.

2.2.2. Odlewanie i krzepnięcie

W procesie krzepnięcia nanostrukturalnej stali bainityczno-austenitycznej następuje istotna ze względu na właściwości stali segregacja międzydendrytyczna Mo, Mn i Si. Wielkość i morfologię segregacji międzydendrytycznej oraz wpływ wysokotemperaturowej obróbki i przeróbki plastycznej na gorąco na rozproszenie segregacji, badano w eksperymentalnych wlewkach laboratoryjnych o różnej grubości i we wlewkach przemysłowym. Przykładowe mikrostruktury laboratoryjnych wlewków z ujawnionymi metodą trawienia obrazami segregacji zamieszczono na rys. 6 i 7. Segregacja podstawowych pierwiastków stopowych powoduje, że w materiale powstają obszary o istotnie różnych właściwościach fizycznych i chemicznych. Na podstawie pomiarów zawartości pierwiastków w mikroobszarach metodą EDS w skaningowym mikroskopie elektronowym stwierdzono, że zidentyfikowane różnice w zawartości pierwiastków powodują powstanie różnic w lokalnych wartościach temperatury M_S do 60%. W celu zmniejszenia fluktuacji właściwości w objętości materiału konieczne jest wykonanie wysokotemperatu-



Rys. 5. Technologia wytwarzania blach z nanostrukturalnej stali bainityczno-austenitycznej jako proces ciągły (ścieżka „a”) oraz jako proces dwuetapowy (ścieżka „b”)

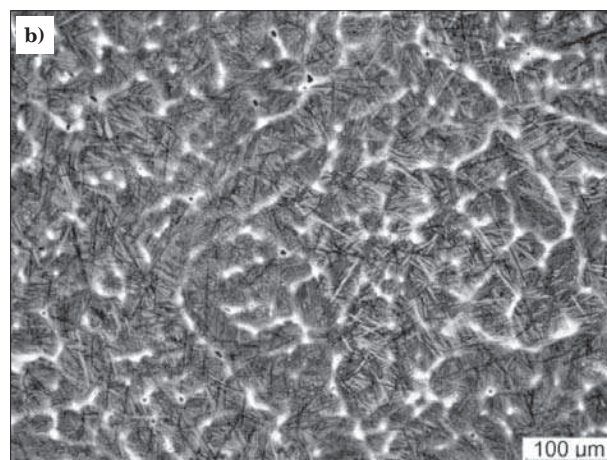
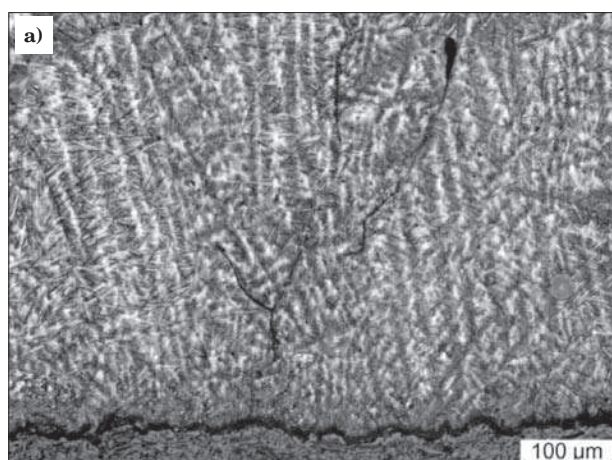
Fig. 5. Technology for producing plates from a nanostructured bainite-austenite steel as a continuous in-line process (route “a”) and as a two-stage process (route “b”)

wej obróbki ujednorodniającej. Na podstawie badania efektów ujednorodniania wykonanego z zastosowaniem różnych parametrów przyjęto, że homogenizacja powinna być wykonywana co najmniej w temperaturze 1200°C w ciągu 24 godzin. W niektórych przypadkach intensywnej obróbki cieplnoplastycznej, homogenizacja może nie być konieczna.

W przypadku zbyt dużej szybkości chłodzenia wlewków po zakrzepnięciu, a także w trakcie obróbek wy-

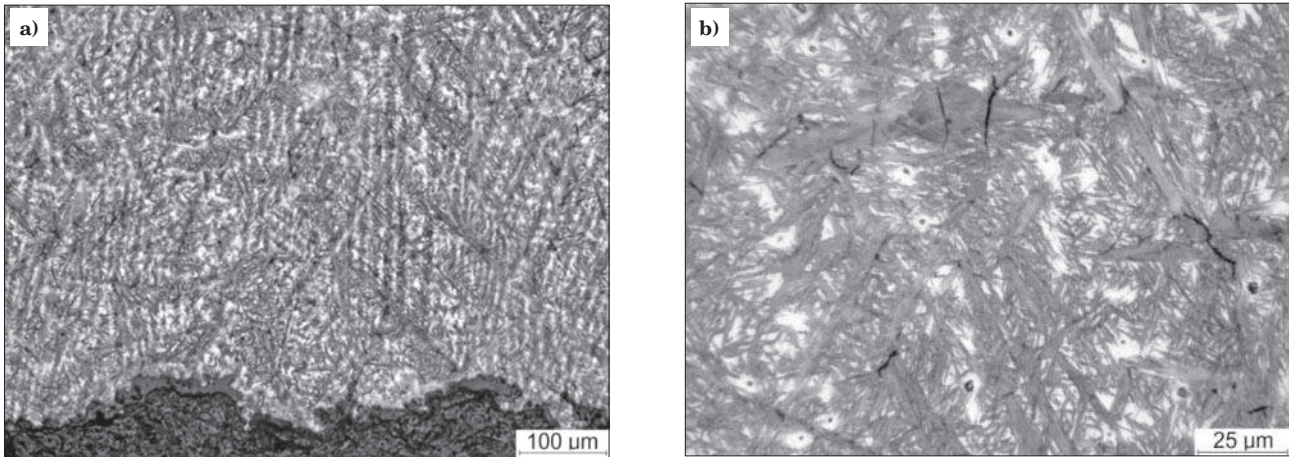
sokotemperaturowych, mogą powstawać mikro- i makropęknięcia. Zagrożenie to występuje zwłaszcza w przypadku stali zawierającej powyżej 0,6% węgla – co analizowano w podrozdziale 2.1, gdy powstają płytki kruchego martenzytu zbliźnionego (przykład na rys. 7b).

W wyniku homogenizacji i innych wysokotemperaturowych obróbek cieplnych następuje przypowierzchniowe odwęglenie, którego głębokość i stopień powinny



Rys. 6. Mikrostruktura laboratoryjnego wlewka płaskiego o wymiarach 12,5×120×230 mm, z eksperymentalnej stali o składzie chemicznym: 0,78%C, 2,20%Mn, 1,61%Si, 1,54%Co, 0,094%V; a) obszar przypowierzchniowy wlewka, b) środek wlewka, mikroskop świetlny

Fig. 6. Microstructure of a flat 12,5×120×230 mm laboratory ingot of experimental steel containing: 0.78%C, 2.20%Mn, 1.61%Si, 1.54%Co, 0.094%V; a) skin of the ingot, b) centre of the ingot, optical microscope



Rys. 7. Mikrostruktura laboratoryjnego wlewka o wymiarach 6,5×120×230 mm, z eksperymentalnej stali o składzie chemicznym: 0,88%C, 2,10%Mn, 1,81%Si, 1,56%Co, 0,10%V; a) obszar przypowierzchniowy wlewka, b) środek wlewka, mikroskop świetlny

Fig. 7. Microstructure of a flat 6,5×120×230 mm laboratory ingot of experimental steel containing: 0.88%C, 2.10%Mn, 1.81%Si, 1.56%Co, 0.1%V; a) skin of the ingot, b) centre of the ingot, optical microscope

być kontrolowane, aby w finalnym wyrobie nie pozostała zbyt głęboka warstwa o niepożądanych właściwościach. W przypadku braku możliwości kontrolowania procesu odwęglania metodą regulowania atmosfery w trakcie obróbek, odwęgloną warstwę należy usunąć metodami obróbki wiórowej.

2.2.3. Walcowanie na gorąco

Podstawy przemysłowej technologii walcowania na gorąco blach z nanostrukturalnej stali bainityczno-austenitycznej opracowano na podstawie testów i badań z zastosowaniem urządzeń LPS. Opis metody symulacji półprzemysłowej z zastosowaniem LPS zawierają publikacje [34,35]. Danymi wejściowymi do planowania prób półprzemysłowych w LPS były wyniki badań laboratoryjnych. Stwierdzono, że eksperymentalne stale o składzie chemicznym w zakresie gatunku NANOS-BA[®] charakteryzują się bardzo dobrą odkształcalnością w zakresie temperatury typowym dla walcowania na gorąco stali konstrukcyjnych. Ze względu na wzrost oporu plastycznego z obniżaniem temperatury walcowania i zachodzące w materiale przemiany fazowe i procesy wydzieleniowe, za najniższą zalecaną temperaturę walcowania przyjęto 850°C.

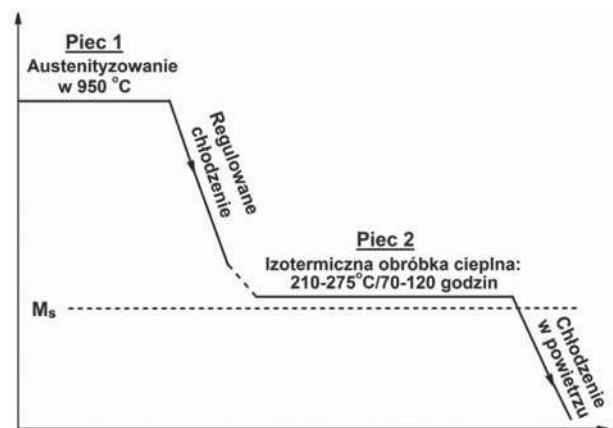
W przypadku stali zawierających krzem jako pierwiastek stopowy, występuje problem specyficznego rodzaju zgorzeliny powstającej w procesie nagrzewania wsadu. Na powierzchni stali powstaje złożony tlenek eutektyczny FeO-Fe₂SiO₄ o temperaturze topnienia 1173°C [36], który intensyfikuje utlenianie i może tworzyć ściśle przylegającą warstwę, trudną do usunięcia w procesie zbijania zgorzeliny, co powoduje powstawanie wad na powierzchni walcowanego pasma. Ograniczenie maksymalnej temperatury nagrzewania wsadu do 1170°C eliminuje lub zmniejsza opisane zagrożenie.

2.2.4. Obróbka cieplna

Finalna obróbka cieplna wyrobów z nanostrukturalnej stali bainityczno-austenitycznej może być wykonywana bezpośrednio po walcowaniu na gorąco lub jako oddzielna operacja technologiczna, zgodnie ze schematem zamieszczonym na rys. 5. W przypadku prób oraz produkcji małoseryjnej z zastosowaniem zróżnicowanych wartości temperatury i czasu obróbki, stosowana

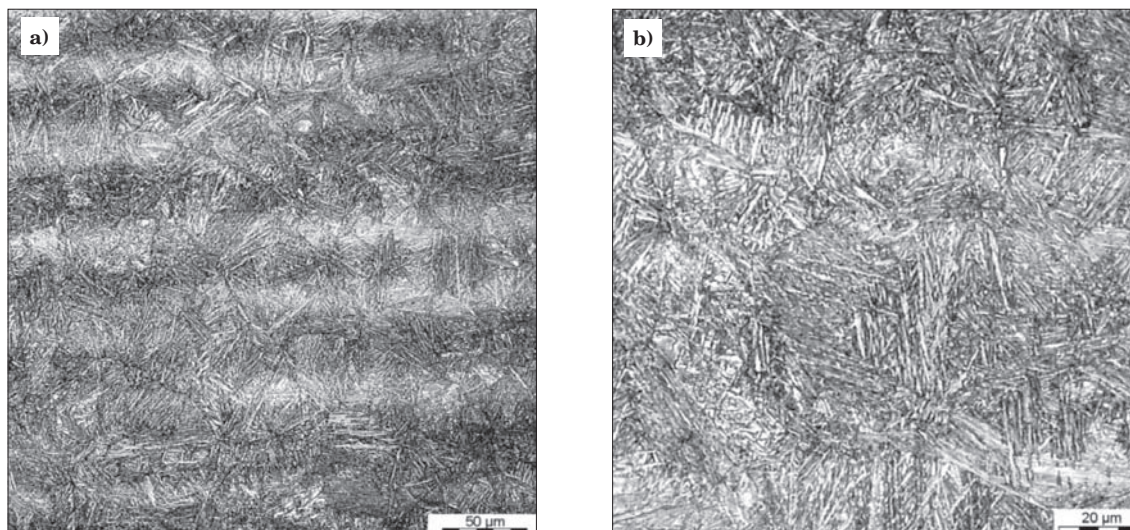
jest obróbka cieplna z ponownym austenitowaniem (operacje 6b-8b na rys. 5). Temperatura austenitowania powinna być tak dobrana, aby rozpuścić mogące występować węgliki chromu i molibdenu, uzyskać jednorodny roztwór stały o strukturze całkowicie austenitycznej i jednocześnie nie doprowadzić do rozrostu ziarna. Na podstawie badań metalograficznych próbek austenitowanych z zastosowaniem systematycznie zmienianych temperatury i czasu nagrzewania ustalono, że dla stali NANOS-BA[®] temperatura austenitowania powinna wynosić 950°C, a czas wygrzewania w tej temperaturze od 20 do 60 minut, w zależności od struktury materiału przed austenitowaniem.

Na rys. 8 zamieszczono schemat obróbki cieplnej wyrobów ze stali NANOS-BA[®]. Szybkość chłodzenia jest dobierana w zależności od grubości wyrobu i składu chemicznego konkretnego wytopu w taki sposób, aby zachować jednofazową strukturę austenityczną do temperatury przemiany izotermicznej, jak to zilustrowano na rys. 2. Dobierając wartości temperatury i czasu wygrzewania izotermicznego można w określonym zakresie sterować właściwościami mechanicznymi uzyskanymi w wyniku obróbki.



Rys. 8. Schemat finalnej obróbki cieplnej wyrobów z nanostrukturalnej stali bainityczno-austenitycznej NANOS-BA[®]

Fig. 8. Scheme of final heat treatment of products made of the nanostructured NANOS-BA[®] steel



Rys. 9. Pasma segregacji pierwiastków widoczne na mikro fotografiach próbek blach o grubości 9 mm ze stali NANOS-BA[®] - P po obróbce: homogenizacja w temperaturze 1200°C w ciągu 24 godzin, walcowanie na gorąco z następnym chłodzeniem w powietrzu, re-austenitowanie w temperaturze 950°C w czasie 20 minut i następane wygrzewanie izotermiczne w temperaturze 225°C w ciągu 70 godzin; mikroskop świetlny, a) pow. 220×, b) pow. 500×

Fig. 9. Bands of elemental segregations seen in micrographs of specimens of 9 mm thick plates of NANOS-BA[®] - P steel subjected to the following treatment: homogenisation at 1200°C during 24 hours, hot rolling followed by air cooling, re-austenitising at 950°C during 20 minutes and then holding at 225°C during 70 hours; optical microscope, a) magnif. 220×, b) magnif. 500×

Pomimo zastosowania obróbki ujednorodniającej, na obrazach świetlnych mikrostruktury wyrobów finalnych obserwowane są jasno i ciemno trawiące się pasma, które wskazują obszary reszkowej segregacji pierwiastków stopowych (Rys. 9). Szczegółowe badania mikrostruktury i mikrotwardości w pasmach reszkowej segregacji wykazały, że występuje w nich ten sam typ morfologiczny bainitu (bez udziału ferrytu i martenzytu), a różnice pomiędzy twardością pasm a twardością średnią stali, nie są większe niż ok. 5% wartości średniej.

3. SPECYFICZNE WŁAŚCIWOŚCI STALI NANOSTRUKTURALNEJ BAINITYCZNO-AUSTENITYCZNEJ

3.1. MIKROSTRUKTURA

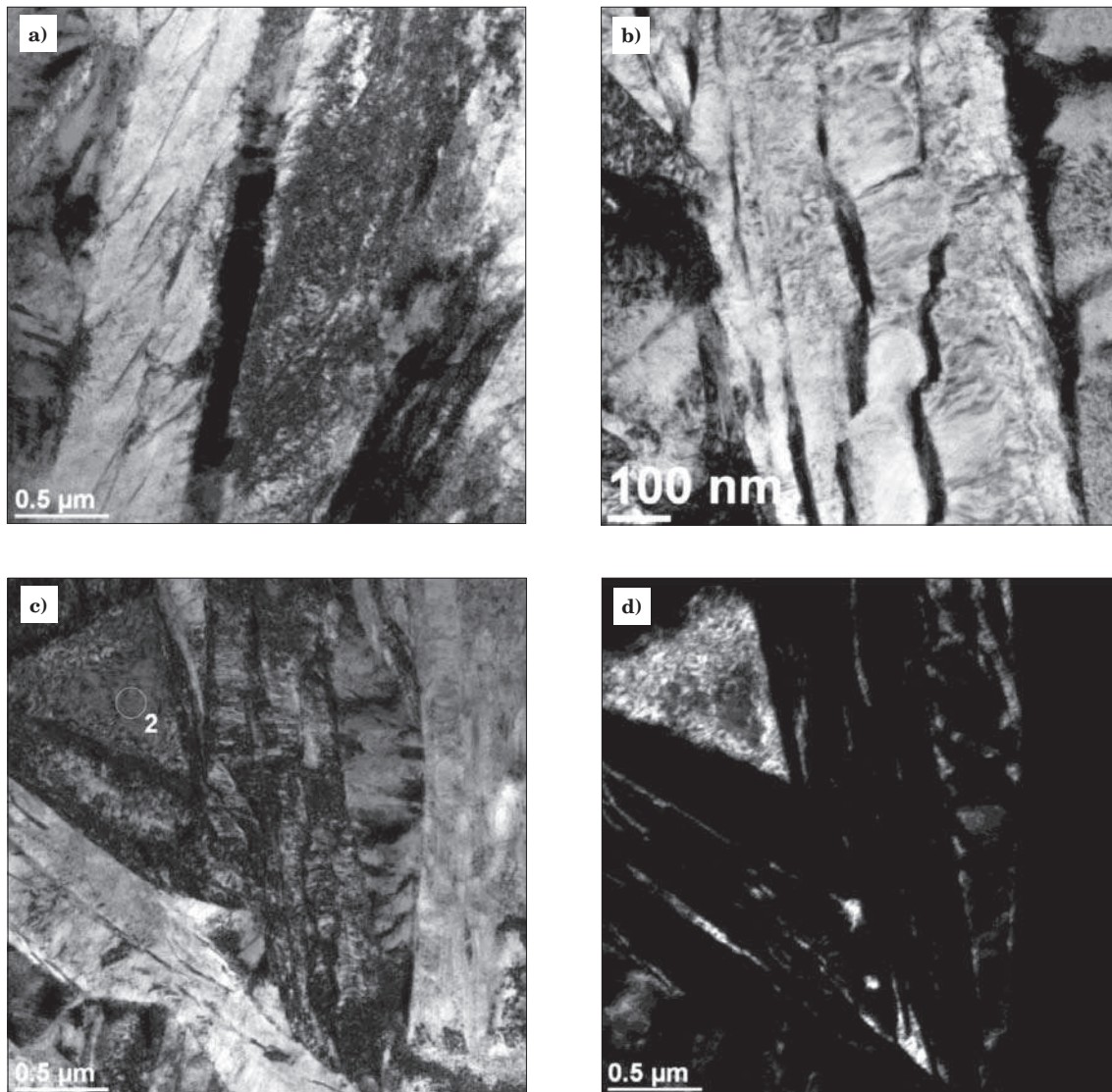
W skład nanostruktury stali bainityczno-austenitycznej wchodzi pakiety listew oraz obszary o mniej regularnym kształcie bezwęglowego bainitu o dużej gęstości dyslokacji oraz austenit reszkowy w postaci nanolistew oraz ziarn o wymiarach submikronowych. Typową nanostrukturę stali bainityczno-austenitycznej obserwowaną na cienkich foliach za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego, zawierającą wymienione składniki morfologiczne, zamieszczono na rys. 10. Rozmiary podstawowych elementów morfologicznych bainitu i nieprzemienionego austenitu oraz ułamek objętości nieprzemienionego austenitu, zależą głównie od składu chemicznego konkretnego wytopu oraz od temperatury i czasu wygrzewania izotermicznego. Dla stali NANOS-BA[®] i dla zakresu zmienności parametrów obróbki izotermicznej podanego na schemacie na rys. 8, średnia szerokość listew nanobainitu zmienia się w zakresie 60÷100 nm, a zawartość nieprzemienionego (reszkowego) austenitu zmienia się w zakresie 15-35% objętościowych.

W wyniku odkształcenia część austenitu reszkowego ulega przemianom w fazy martenzytyczne, powodując efekt TRIP. Na podstawie pomiarów porównawczych zawartości austenitu reszkowego wykonanych za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego na próbkach przed i po wymrażaniu w ciekłym azocie (-196°C) nie stwierdzono zmian zawartości, co świadczy o stabilności termicznej zawartego w nanostrukturalnej stali bainityczno-austenitycznej austenitu reszkowego.

3.2. WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE

3.2.1. WŁAŚCIWOŚCI WYZNACZANE W PRÓBIE ROZCIĄGANIA I TWARDOŚĆ

Wyniki testów jednoosiowego semi-statycznego rozciągania próbek z blach ze stali NANOS-BA[®] obrabianych cieplnie według parametrów mieszczących się w zakresach podanych na rys. 8, zamieszczono w tabeli 2 w postaci zakresów otrzymanych wartości $R_{0,2}$, R_m , A_5 oraz wydłużenia równomiernego A_u . W tabeli 2 podano także przedział zawartości austenitu reszkowego (γ_R) w próbkach przed rozciąganiem. Cechą charakterystyczną nanostrukturalnej stali bainityczno-austenitycznej jest duża plastyczność przy wysokiej wytrzymałości, wyrażająca się dużymi wartościami A_5 i A_u oraz niską wartością stosunku $R_{0,2}/R_m$. Właściwości takie są efektem strukturalnych mechanizmów odkształcenia plastycznego funkcjonujących w tej stali, w których istotną rolę odgrywa austenit reszkowy. Jednym z mechanizmów zwiększających plastyczność jest efekt TRIP, którego istota polega na częściowej lub całkowitej przemianie austenitu reszkowego w fazy martenzytyczne (martenzyt tetragonalny α' i/lub martenzyt heksagonalny ϵ). Na rys. 11 zaznaczono zakresy wartości wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia całkowitego w próbie rozciągania, charakterystyczne dla różnych klas ultrawytrzymałych stali konstrukcyjnych: stali ulepszanych cieplnie i martenzytycznych, stali nanostrukturalnych bainityczno-austenitycznych



Rys. 10. Mikrostruktura stali NANOS-BA® - P obrabionej cieplnie z zastosowaniem parametrów: austenitowanie w temperaturze 950°C w czasie 20 minut i następnie wygrzewanie izotermiczne w temperaturze 225°C w ciągu 70 godzin; cienka folia, transmisyjny mikroskop elektronowy, a, b i c) przykłady typowej struktury nanolistwowej o dużej gęstości dyslokacji, d) obraz obszarów austenitu resztkowego w strukturze widocznej na obrazie (c) uzyskany z wykorzystaniem refleksu austenitu; ozn. „2” na rys. 10c – obszar nieprzemienionego austenitu

Fig. 10. Microstructure of NANOS-BA® - P steel heat treated using following parameters: austenitising at 950°C during 20 minutes and then holding at 225°C during 70 hours; thin foil, transmission electron microscope, a, b and c) examples of typical nano-lath structure with a high density of dislocations, d) - dark - field micrograph of retained austenite distribution in area seen in micrograph (c); mark “2” in fig. 10c shows an area of untransformed austenite

oraz stali maraging charakteryzujących się najwyższą wytrzymałością. Schemat na rys. 11 ilustruje wyjątkowe połączenie wysokiej wytrzymałości i jednocześnie dobrej plastyczności stali nanostrukturalnej bainityczno-austenitycznej.

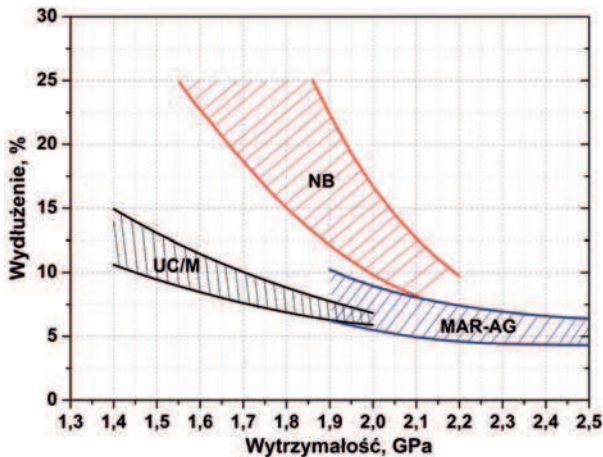
Wykresy rozciągania zamieszczone na rys. 12 reprezentują typowe krzywe umocnienia dla stali ultrawy-

trzymałych o różnych strukturach: krzywa 1 jest charakterystyczna dla stali o strukturze martenzytycznej lub martenzytu odpuszczonego, krzywa 2 – dla stali nanostrukturalnej bainityczno-austenitycznej, a krzywa 3 – dla stali nanostrukturalnej jednofazowej bainitycznej lub dwufazowej bainityczno-martenzytycznej. Krzywa 2 dla stali nanostrukturalnej bainityczno-

Tabela 2. Wyniki testów jednoosiowego semi-statycznego rozciągania (zakresy otrzymanych wartości $R_{0,2}$, R_m , A_5 oraz A_u) próbek z blach ze stali NANOS-BA® obrabionych cieplnie według parametrów mieszczących się w zakresach podanych na rys. 8; w tab. 2 podano także przedział zawartości austenitu resztkowego (γ_R) w próbkach przed rozciąganiem

Table 2. Results of uniaxial semi-static tensile tests (extent of obtained values of ultimate tensile strength, yield stress, total percentage elongation and uniform percentage elongation) of specimens cut out from the plates heat treated using parameters falling in the ranges shown in fig. 8; a range of the retained austenite contents (γ_R) measured in the specimens before tensile testing is also presented

R_m , GPa	$R_{0,2}$, GPa	$\frac{R_{0,2}}{R_m}$	A_5 , %	A_u , %	Zawartość γ_R , % obj.
1,85÷2,20	1,30÷1,45	0,65÷0,69	12,5÷19,5	9,5÷13,0	20,0÷32,0



Rys. 11. Zakresy wartości wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia w próbie rozciągania charakterystyczne dla różnych klas konstrukcyjnych stali ultrawytrzymałych: UC/M – stale ulepszone cieplnie i martenzytyczne, NB – stale nanobainityczne, MAR-AG – stale maraging (na podstawie wyników badań własnych i danych literaturowych)

Fig. 11. Extents of ultimate tensile strength and total percentage elongation values in the tensile test for different classes of ultra-strength structural steels: UC/M – martensitic and tempered martensite steels, NB – nanobainitic steels, MAR-AG – maraging steels (based on the results of the author's investigation and of the published data)

austenitycznej wyróżnia się dużymi wartościami wydłużenia równomiernego i całkowitego, ale jednocześnie najniższą wartością granicy plastyczności (Rys. 12b). Należy zwrócić uwagę na odmienny przebieg krzywej rozciągania stali nanostrukturalnej bez udziału fazy austenitycznej (krzywa 3): występowanie wyraźnej granicy plastyczności i brak efektu umacniania się po przekroczeniu granicy plastyczności.

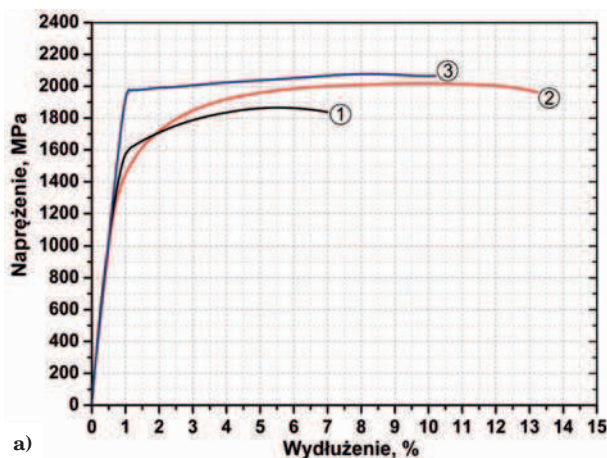
Charakterystyki odkształcalności stali ultrawytrzymałych o różnym rodzaju struktury, wpływają na możliwości zastosowania poszczególnych gatunków w określonych warunkach eksploatacji. Części maszyn i urządzeń mogą być narażone na wielokrotne oddziaływania wywołujące silne obciążenia w zakresie sprężystym, ale

także w zakresie odkształceń plastycznych. Zbadano reakcję stali NANOS-BA[®] na takie obciążenia [37]. Na podstawie porównania wyników standardowego rozciągania z wynikami rozciągania próbek poddanych przed rozciąganiem wielokrotnemu naprężaniu w zakresie sprężystym do wartości $0,75 \div 0,80 R_H$ stwierdzono, że wartości $R_{0,2}$, R_m i A_5 dla obydwu przypadków są zbliżone. Wynika z tego, że wielokrotne odkształcenie sprężyste do wartości bliskiej wartości R_H , nie powoduje zmian właściwości wytrzymałościowych i plastycznych stali NANOS-BA[®]. Z wykonanych badań wynika [37], że wstępne odkształcenie plastyczne zmienia w sposób istotny charakter umocnienia (kształt krzywej) w trakcie kolejnego odkształcania stali NANOS-BA[®]. W miarę wzrostu wartości pierwszego odkształcenia, na krzywej umocnienia w trakcie drugiego odkształcenia pojawia się wyraźna granica plastyczności i jednocześnie maleje zdolność do umacniania się, podobnie jak w przypadku jednofazowej stali nanostrukturalnej.

Dla wielu klas stali opracowano empiryczne zależności, w większości przypadków liniowe [38], pomiędzy wytrzymałością i granicą plastyczności a twardością, charakteryzujące się wysokim współczynnikiem korelacji. Wartości współczynników w tych równaniach istotnie zależą od mechanizmu i wielkości umacniania się stali w wyniku odkształcenia plastycznego. W przypadku stali nanostrukturalnej bainityczno-austenitycznej NANOS-BA[®], opracowano przybliżoną zależność pomiędzy wytrzymałością a twardością dla zbioru wartości twardości w przedziale 550÷650 HV10 [39]:

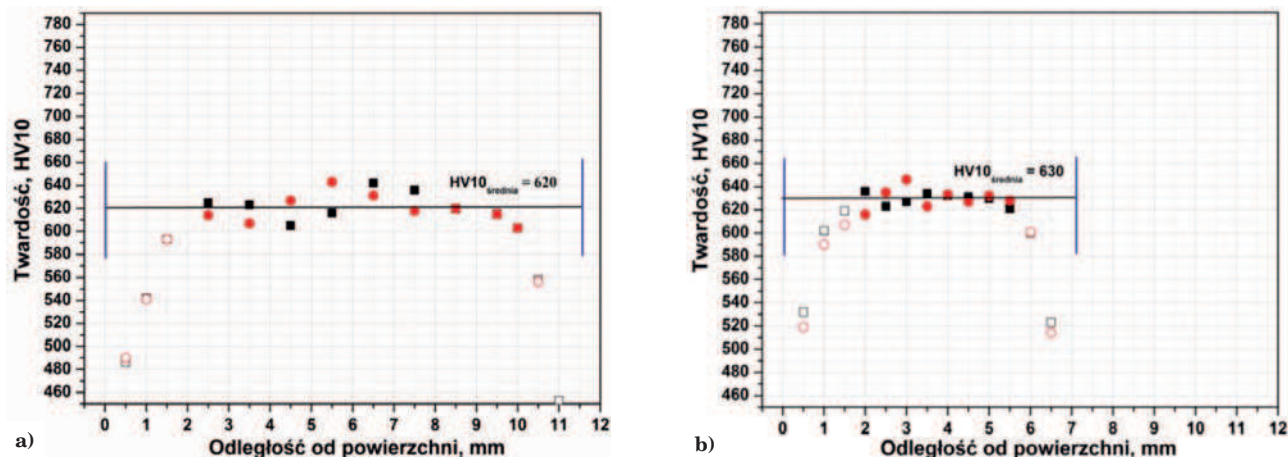
$$R_m \text{ [MPa]} = -1455 + 5,6(\text{HV}10) \quad (2)$$

W celu zbadania jednorodności właściwości blach ze stali NANOS-BA[®] po finalnej obróbce cieplnej, wykonywane są pomiary twardości na przekroju blach w ustalonych odległościach od powierzchni wzdłuż linii prostopadłych do powierzchni blach – przykłady na rys. 13. Z profili rozkładu twardości wynika, że warstwy przypowierzchniowe z obu stron blach charakteryzują się niższą twardością niż wewnętrzna część przekroju. Poza warstwą zewnętrzną, rozrzut twardości jest niewielki. Grubość warstwy o niższej twardości wynosi



Rys. 12. (a) – Schematyczne krzywe rozciągania w układzie „naprężenie (liczone jako stosunek siły do przekroju początkowego) – wydłużenie procentowe próbek” dla ultrawytrzymałych stali o różnych strukturach: 1 – stal o strukturze martenzytycznej lub martenzytu odpuszczonego, 2 – nanostrukturalna stal bainityczna – austenityczna, 3 – nanostrukturalna stal jednofazowa; (b) – powiększony fragment rysunku (a)

Fig. 12. (a) – Schematic tensile curves drawn in the coordinates “stress (calculated as the ratio of the load to the initial cross-section area) – percentage elongation of the specimen” for ultra-strength steels with different microstructures: 1 – martensitic or tempered martensite steel, 2 – nanostructured bainite – austenite steel, 3 – nanostructured single phase steel; (b) – an enlarged part of the diagram in (a)



Rys. 13. Rozkład twardości na przekroju poprzecznym blach o grubości 11,5 mm (a) i 7,0 mm (b) ze stali NANOS-BA[®] o składzie chemicznym: 0,60%C, 2,06%Mn, 1,84%Si, 1,30%Cr, 0,78%Mo, 0,10%V, odwalcowanych i bezpośrednio obrobnionych cieplnie w LPS-B (po walcowaniu na gorąco regulowane chłodzenie i bezpośrednia bainityzacja w 220°C w ciągu 70 godzin); pomiary wykonano w różnych przekrojach blach, co wyróżniono różnym kształtem i kolorem punktów na diagramach

Fig. 13. Hardness distribution in the transverse section of 11.5 mm (a) and 7.0 mm (b) thick plates of NANOS-BA[®] steel containing: 0.60%C, 2.06%Mn, 1.84%Si, 1.30%Cr, 0.78%Mo, 0.10%V, rolled and directly heat treated in LPS-B (after hot rolling, controlled cooling and direct bainitisation at 220°C during 70 hours; measurements were done on various plates sections what is marked with various shape and colour of the points in the diagrams

średnio 1,0 mm, a przyczyną jej powstawania jest odwęglenie, które zachodzi głównie w trakcie wysokotemperaturowej obróbki ujednorodniającej. W blachach wykonanych ze wsadu nie poddanego ujednorodnieniu, grubość warstwy o niższej twardości nie przekracza dziesiątych części milimetra.

2.2.2. Udarność

Po standardowej obróbce cieplnej z zastosowaniem parametrów mieszczących się w przedziałach podanych na rys. 8, wyroby ze stali NANOS-BA[®] (o małym stopniu przerobu plastycznego, wynoszącym $3,5 \div 4,0$) charakteryzują się udarnością KV średnio $8 \div 12$ J w temperaturze minus 40°C i $15 \div 20$ J w temperaturze otoczenia. Do wielu zastosowań wymagany jest wyższy poziom udarności. W wielu ośrodkach badawczych, w tym w IMŻ, prowadzone są prace mające na celu podwyższenie udarności wyrobów ze stali nanobainitycznych, przy zachowaniu wysokiego poziomu wytrzymałości, powyżej 1,8 GPa. Z teorii mechanizmu pęknięcia stali o strukturze listwowej bainitycznej lub martenzytycznej i z badań własnych wynika [40, 41], że podwyższenie udarności wyrobów ze stali NANOS-BA[®] można uzyskać zmniejszając wymiary pakietów listw bainitu. Aby to osiągnąć, należy metodami obróbki cieplnej spowodować rozdrobnienie lub podział na mniejsze obszary wyjściowego ziarna austenitu. Efekt taki można uzyskać stosując nową obróbkę, nazwaną GSIT (Grain Sectioning and Isothermal Transformation = podział ziarn i przemiana izotermiczna) [42], powodującą rozdrobnienie pakietów nanolistw bainitu i w konsekwencji zwiększenie udarności. Obróbka GSIT obejmuje:

- chłodzenie wyrobu z zakresu trwałości austenitu do temperatury T_S pomiędzy M_S a M_F ,
- wyrównanie temperatury na przekroju do wartości T_S , w wyniku czego powstaje odpowiadająca temperaturze T_S ilość martenzytu w postaci płytek lub listw dzielących ziarna austenitu na subziarna,
- nagrzanie wyrobu do temperatury przemiany izotermicznej austenitu w bainit – T_i – powyżej temperatu-

ry M_S i przeprowadzenie przemiany określonej części austenitu w bainit niskotemperaturowy.

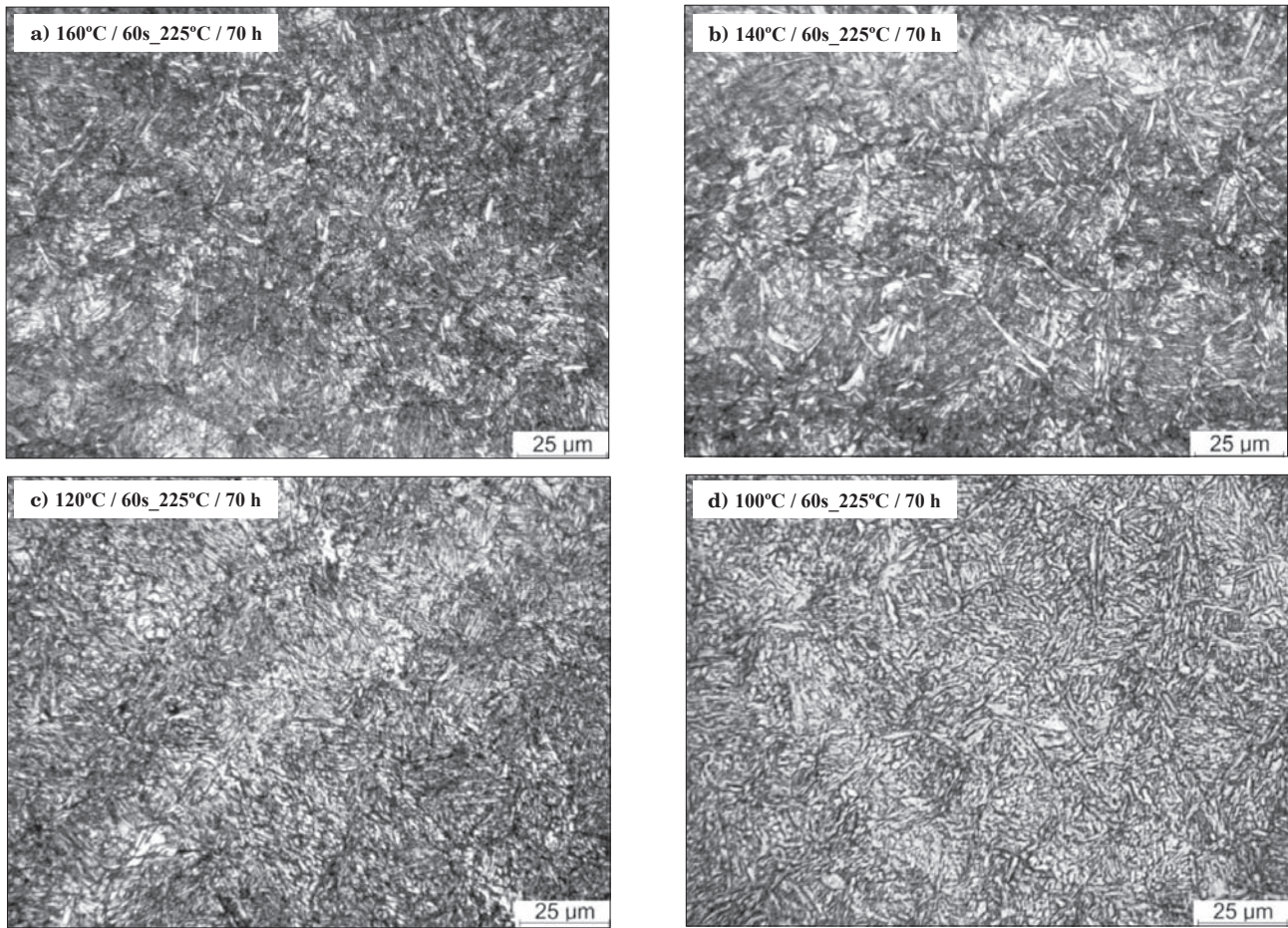
Na podstawie badań dylatometrycznych ustalono ilości martenzytu powstałe w wyniku ochłodzenia stali NANOS-BA[®] do temperatur poniżej M_S : 180°C, 160°C, 140°C, 120°C oraz 100°C. Wyniki oceny ilości powstałego martenzytu podano w tabeli 3. Uwzględniając wykonane pomiary ilości martenzytu powstałego w temperaturach pośrednich pomiędzy M_S a M_F oraz morfologię i rozmieszczenie powstałych listw lub płytek martenzytu (przykładowe fotografie na rys. 14) i twardości próbek poddanych poszczególnym cyklom obróbki w dylatometrze, wytypowano wartość temperatury T_S w obróbce cieplnej GSIT, równą 160°C. Schemat standardowej obróbki cieplnej i obróbki GSIT zamieszczono na rys. 15. W wyniku obróbki GSIT powstaje trójfazowa nanostruktura bainityczno-austenityczno-martenzytyczna (struktura BAM), o korzystnej ze względu na udarność morfologii. Na fotografiach struktur na rys. 14 widoczne są płytki martenzytu powstałe w wyniku ochłodzenia poniżej M_S , które podzieliły ziarna austenitu na mniejsze obszary przed przemianą bainityczną.

Tabela 3. Ilości martenzytu wytworzonego w wyniku ochłodzenia stali NANOS-BA[®] poniżej M_S , do temperatur podanych w tabeli

Table 3. Amounts of martensite generated in steel NANOS-BA[®] as the effect of cooling below M_S to the temperatures shown in the table

Temperatura, do której ochłodzono próbkę, °C	Ilość powstałego martenzytu określona na podstawie dylatogramów, % objętości
180	10
160	22
140	42
120	50
100	58

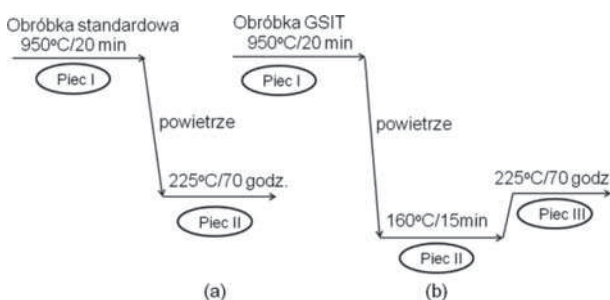
W celu zweryfikowania skuteczności obróbki GSIT, wykonano badania na próbkach ze stali NANOS-BA[®]-P (Tab. 1) obrobnionych cieplnie w sposób standardowy



Rys. 14. Mikrofotografie próbek ze stali NANOS-BA[®]-P poddanych ochłodzeniu w dylatometrze do temperatury poniżej M_s : (a) 160°C, (b) 140°C, (c) 120°C, (d) 100°C, krótkotrwałemu wytrzymaniu w tej temperaturze (60 sekund), nagrzaniu powyżej M_s i bezpośredniej obróbce izotermicznej w temperaturze 225°C w ciągu 70 godzin; na mikrofotografiach widoczne są płytki (lub listwy) martenzytu powstałe w wyniku ochłodzenia poniżej M_s , które podzieliły ziarna austenitu na mniejsze obszary; mikroskop świetlny

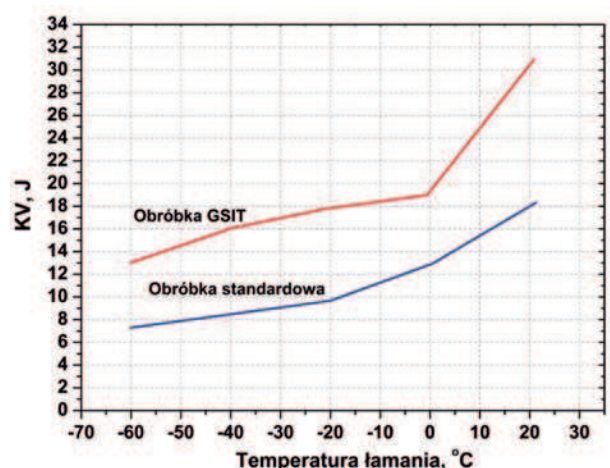
Fig. 14. Micrographs of specimens of NANOS-BA[®]-P steel subjected to cooling in a dilatometer to a temperature below M_s : (a) 160°C, (b) 140°C, (c) 120°C, (d) 100°C, short time holding (60 seconds), heating above M_s and direct isothermal treatment at 225°C during 70 hours; in the micrographs, plates (or laths) of martensite formed as the result of cooling below M_s are seen, which divided the austenite grains into smaller blocks; optical microscope

i z zastosowaniem parametrów GSIT (Rys. 15). W wyniku obróbki standardowej i obróbki GSIT wytworzono struktury o bardzo zbliżonej twardości, wytrzymałości i granicy plastyczności. Wyniki badań udarności w postaci zmierzonej energii łamania podano na zbiorczym diagramie na rys. 16. Zastosowanie obróbki GSIT w sposób istotny zwiększyło udarność stali NANOS-BA[®]-P w całym zakresie temperatury badania.



Rys. 15. Schematy obróbek cieplnych próbek ze stali NANOS-BA[®]: a) standardowa obróbka cieplna, b) obróbka cieplna GSIT

Fig. 15. Schemes of heat treatments of NANOS-BA[®] steel specimens: a) standard heat treatment, b) GSIT heat treatment



Rys. 16. Wykres zależności energii łamania od temperatury testu dla próbek Charpy-V ze stali NANOS-BA[®]-P (skład chemiczny w tabeli 1), poddanych standardowej obróbce cieplnej 950°C/225°C/70h i obróbce GSIT: 950°C/160°C/225°C/70 h [42]

Fig.16. Relationship between the fracture energy and testing temperature for Charpy-V specimens made of steel NANOS-BA[®]-P (chemical composition in table 1), subjected to the standard heat treatment 950°C/225°C/70h and GSIT treatment 950°C/160°C/225°C/70 h [42]

3.3. WŁAŚCIWOŚCI TECHNOLOGICZNE I EKSPLOATACYJNE

Czynnikami decydująco wpływającymi na możliwość komercjalizacji nanokrystalicznych stali bainityczno-austenitycznych są ich właściwości technologiczne dostosowane do istniejących lub planowanych do uruchomienia procesów wytwórczych oraz akceptowalne rynkowo koszty produkcji. Technologia wytwarzania wyrobów z tych stali obejmuje długotrwałą niskotemperaturową obróbkę, od 70 godzin, nawet do 400 godzin (w zależności od zastosowanego składu chemicznego konkretnego gatunku i wymaganych właściwości finalnych). Wysoka zawartość węgla, od ok. 0,5 do ok. 1,0% jest przyczyną technologicznych problemów, związanych ze skłonnością do powstawania pęknięć w wyniku przekroczenia określonej prędkości chłodzenia, opisanych krótko w podrozdziale 2.2. Obecnie prowadzone są w wielu laboratoriach prace, mające na celu uproszczenie technologii i zmniejszenie kosztów wytwarzania wyrobów ze stali nanostrukturalnych bainityczno-austenitycznych, w szczególności umożliwienie stosowania szybkich technologii ciągłych.

Obróbka mechaniczna wyrobów gotowych ze stali nanostrukturalnych bainityczno-austenitycznych, w tym cięcie i szlifowanie, powinna zostać tak wykonana, aby nie nastąpiło przegrzanie powyżej temperatury wcześniejszej obróbki izotermicznej. Prostowanie lub formowanie wyrobów po wykonaniu finalnej obróbki cieplnej jest możliwe do przeprowadzenia, ale towarzyszące tej operacji odkształcenie plastyczne powoduje zmiany strukturalne (głównie przemianę części austenitu resztkowego w martenzyt) powodujące zmiany właściwości mechanicznych. Skutki wpływu odkształcenia plastycznego na właściwości mechaniczne wyrobów ze stali nanostrukturalnych bainityczno-austenitycznych nie są jeszcze wystarczająco dobrze poznane. Operacje formowania, jeśli to możliwe, należy wykonać przed obróbką finalną w stanie zmiękczonym, po spowolnionym chłodzeniu z zakresu trwałości austenitu lub po wygrzewaniu zmiękczającym w temperaturze poniżej A_1 .

Wyroby ze stali nanostrukturalnych bainityczno-austenitycznych, charakteryzujących się równoważnikiem węgla C_E obliczonym za pomocą wzoru (3), od ok. 1,2 do wartości nawet powyżej 1,5, nie są spawalne standardowymi metodami spawania. Trwają badania dotyczące opracowania technik spawania dostosowanych do wyrobów z tych stali [43].

$$C_E = (\%C) + (\%Mn)/6 + (\%Cr + \%Mo + \%V)/5 + (\%Ni + \%Cu)/15 \quad (3)$$

Jednym z podstawowych parametrów charakteryzujących właściwości mechaniczne materiału konstrukcyjnego do ekstremalnych zastosowań, jest wysoka wytrzymałość i jednocześnie duża wartość jednorodnego odkształcenia plastycznego. Jednoparametryczną miarą spełnienia warunku jednocześnie wysokiej wytrzymałości i dobrej ciągliwości (plastyczności) jest pole pod krzywą odkształcenia w układzie $\sigma - \epsilon$ w zakresie równomiernego odkształcenia plastycznego. Wartość tego parametru dla stali nanostrukturalnych bainityczno-austenitycznych jest ponaddwukrotnie większa w porównaniu ze stalami martenzytycznymi i stalami maraging. Specyficzne właściwości mechaniczne nanostrukturalnych stali bainityczno-austenitycznych, polegające na dużej podatności do umacniania się w trak-

cie odkształcenia plastycznego powodują, że granica plastyczności tych stali może być wyraźnie niższa od granicy plastyczności stali o strukturze martenzytycznej lub martenzytu odpuszczonego, przy jednocześnie wyższej wytrzymałości (Rys. 12b). Wynika z tego, że do zastosowań, dla których głównym parametrem decydującym o przydatności jest wartość granicy plastyczności i umiarkowane wymagania dotyczące plastyczności, jako materiał konstrukcyjny większe szanse zastosowania mają sprawdzone w ciągu wielu lat produkcji i eksploatacji stale ulepszone cieplnie.

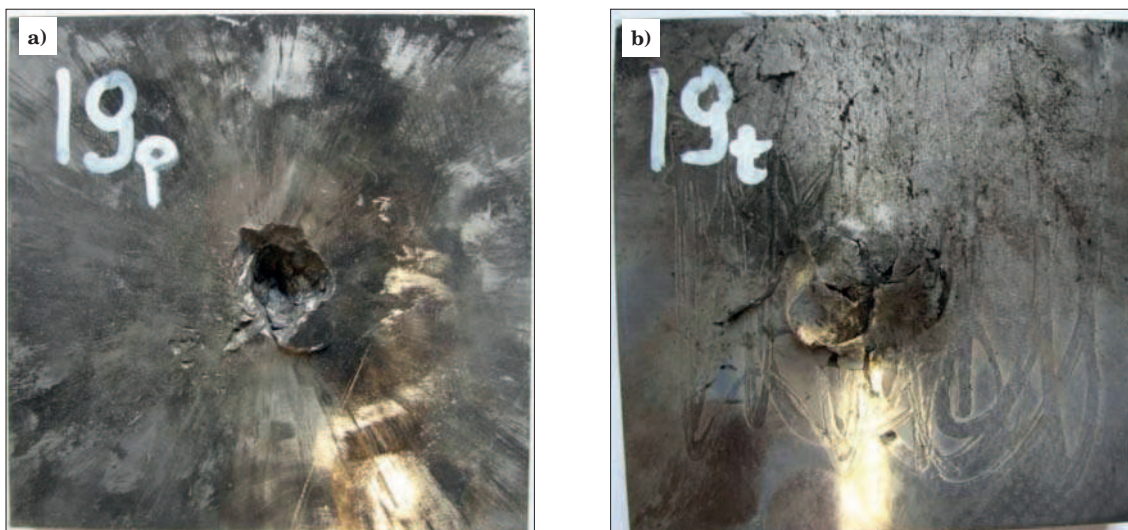
Publikowane wyniki badań wskazują, że poza wyjątkowo korzystnym połączeniem ultrawysokiej wytrzymałości i twardości oraz dobrej plastyczności, nanostrukturalne stale bainityczno-austenityczne charakteryzują się wyższą wytrzymałością zmęczeniową i lepszą odpornością na ścieranie, w porównaniu z dotychczas stosowanymi klasami stali [44, 45].

4. PERSPEKTYWY ROZWOJU ZASTOSOWAŃ WYROBÓW Z ULTRAWYTRZYMAŁYCH STALI NANOBAINITYCZNYCH

Na podstawie porównania właściwości użytkowych oraz szacunkowych kosztów wytwarzania wyrobów z różnych klas stali ultrawytrzymałych konstrukcyjnych można stwierdzić, że gatunkami konkurencyjnymi w stosunku do stali nanostrukturalnych bainityczno-austenitycznych są stale ulepszone cieplnie i stale martenzytyczne (w przypadku których zachodzi samoodpuszczanie, bez zastosowania oddzielnej operacji odpuszczania). Wynika to z następujących faktów:

- możliwa do osiągnięcia maksymalna wytrzymałość jest porównywalna dla obydwu klas stali,
- sumaryczna zawartość pierwiastków stopowych jest na porównywalnym poziomie, od ok. 5% do ok. 7% dla najwyższych wytrzymałości (dla porównania, dla klasycznych stali maraging zawartość sumaryczna pierwiastków stopowych mieści się w zakresie 30÷40%),
- koszty wytwarzania inne niż materiałowe, także są porównywalne.

Przewaga konkurencyjna wyrobów ze stali nanostrukturalnych bainityczno-austenitycznych lub ze stali ulepszanych cieplnie może wynikać z korzystniejszego zestawu właściwości użytkowych jednej z tych klas stali w przypadku konkretnego zastosowania. Właściwością wyróżniającą korzystnie stale nanostrukturalne bainityczno-austenityczne w stosunku do stali ulepszanych cieplnie, opisaną w niniejszym opracowaniu, jest duża wartość odkształcenia jednorodnego przy podobnych wartościach wytrzymałości. Właściwość ta, świadcząca o dużej zdolności do pochłaniania energii w zakresie odkształceń plastycznych, wyznaczyła kierunki pierwszych prób zastosowań praktycznych wyrobów ze stali nanostrukturalnych bainityczno-austenitycznych, którymi były blachy stanowiące części konstrukcyjne panczerzy [46]. Kierunek ten został także podjęty w Instytucie Metalurgii Żelaza w projekcie [33], w ramach którego opracowano podstawy wytwarzania blach ze stali nanokrystalicznej NANOS-BA® i uzyskano wyniki badań wykazujące bardzo dobre właściwości ochronne przed oddziaływaniem pocisków. Na rys. 17



Rys. 17. Efekty oddziaływania próbki o wymiarach 100×100×10 mm ze stali bainityczno- austenitycznej NANOS-BA[®] z pociskiem przeciwpancerno-zapalającym B-32 kalibru 12,7 mm; a) przód płytki, b) tył płytki (próbkę umocowano na podkładowej płycie ze stali ARMOX500) [33]

Fig. 17. Results of firing at NANOS-BA[®] steel specimen of 100×100×10 mm dimension with the 12.7 mm B-32 AP projectile; a) front of the specimen, b) rear of the specimen (the specimen was mounted on ARMOX500 plate) [33]

zamieszczono przykładowe fotografie ilustrujące efekty ostrzału eksperymentalnej płytki ze stali NANOS-BA[®], wskazujące na dużą zdolność tego materiału do przejmowania energii kinetycznej pocisku. Prace zmierzające do zastosowania stali NANOS-BA[®] do wytwarzania w skali przemysłowej elementów opancerzenia są kontynuowane z udziałem IMŻ [30,47].

Wyniki badań laboratoryjnych i prób przemysłowych dotyczące właściwości użytkowych nanostrukturalnych stali bainityczno-austenitycznych wskazują, że poza zastosowaniem na elementy osłon pancernych, wyroby z tej klasy stali mogą znaleźć zastosowanie do wytwarzania części konstrukcyjnych maszyn i urządzeń o wymaganej dużej odporności na zużycie udarowe i/lub zużycie cierne oraz na zmienne naprężenia. Testowane były elementy o dużych rozmiarach, takie jak części tnące nożyc do rozdrabniania złomu metalowego oraz małowymiarowe elementy wchodzące w skład pomp wtrysku paliwa [48]. Obecnie realizowane są projekty badawcze i aplikacyjne mające na celu wdrożenie przemysłowej produkcji wyrobów ze stali nanostrukturalnych bainityczno-austenitycznych (np. [49,50]).

W stosunku do pierwotnie opracowanych składów chemicznych stali nanostrukturalnych bainityczno-austenitycznych opartych na składzie chemicznym 0,8%C, 1,6%Si, 2,0%Mn, 1,0%Cr, 1,5%Co, 0,2%Mo oraz opcjonalnie 1,0%Al [51,52], następuje ciągły rozwój tych gatunków, mający na celu optymalizację technologii i obniżenie kosztów wytwarzania oraz dostosowanie właściwości technologicznych i użytkowych stali, takich jak hartowność, twardość czy udarność, do poszczególnych zastosowań. W ten kierunek rozwoju wpisują się badania realizowane w Instytucie Metalurgii Żelaza dotyczące technologii wytwarzania odmian gatunkowych stali NANOS-BA[®] i komercjalizacji wyrobów z tej stali. Równoległy kierunek badań ma na celu wytworzenie nanobainitu w wyrobach z gatunków stali produkowanych i stosowanych od wielu lat [44,53,54], których składy chemiczne spełniają podstawowe warunki wymagane do wytworzenia dolnego bainitu bezwęglkowego, tj. warunki W1, W2 i W3 zdefiniowane w podrozdziale 2.1.

5. PODSUMOWANIE

Na podstawie dostępnych źródeł i wyników badań własnych opisano właściwości nowej grupy gatunkowej ultrawyttrzymałych stali nanostrukturalnych o strukturze dwufazowej bainityczno-austenitycznej i trójfazowej bainityczno-austenityczno-martenzytycznej. Przedstawiono aktualny stan komercjalizacji gatunków stali nanostrukturalnych bainityczno-austenitycznych, w tym działania IMŻ mające na celu wdrożenie wyników zrealizowanych projektów dotyczących tej nowej klasy ultrawyttrzymałych stali konstrukcyjnych.

W pracach wykonanych w IMŻ zaprojektowano skład chemiczny stali nanostrukturalnej bainityczno-austenitycznej o znaku NANOS-BA[®], przeznaczonej na wyroby o grubości przekroju poprzecznego do ok. 20 mm: 0,55÷0,60% C, 2,00÷2,15% Mn, 1,75÷1,95% Si, 1,25÷1,40% Cr, 0,70÷0,85% Mo, 0,09÷0,12% V, 0,006÷0,009% Ti i 0,015÷0,025% Al oraz opracowano podstawy przemysłowej technologii wytwarzania blach z tej stali. Właściwości mechaniczne blach ze stali NANOS-BA[®], wyznaczone w próbach jednoosiowego semi-statycznego rozciągania, są następujące:

$R_m = 1,85 \div 2,20$ GPa, $R_{0,2} = 1,30 \div 1,45$ GPa, $A_5 = 12,5 \div 19,5\%$ oraz $A_u = 9,5 \div 13,0\%$. Cechą charakterystyczną nanostrukturalnej stali bainityczno-austenitycznej jest duża plastyczność przy wysokiej wytrzymałości. Właściwości takie są efektem strukturalnych mechanizmów odkształcenia plastycznego funkcjonujących w tej stali, w których istotną rolę odgrywa austenit reszkowy, którego zawartość po finalnej obróbce wynosi 20÷32% obj. Jednym z mechanizmów zwiększających plastyczność jest efekt TRIP, którego istota polega na częściowej lub całkowitej przemianie austenitu reszkowego w fazy martenzytyczne (martenzyt tetragonalny α' i/lub martenzyt heksagonalny ϵ). Publikowane wyniki badań wskazują, że poza wyjątkowo korzystnym połączeniem ultrawysokiej wytrzymałości i twardości oraz dobrej plastyczności, nanostrukturalne stale bainityczno-austenityczne charakteryzują się wyższą wytrzymałością zmęczeniową i lepszą odporno-

ścią na ścieranie, w porównaniu z dotychczas stosowanymi klasami stali.

Technologia wytwarzania wyrobów ze stali nanostrukturalnej bainityczno-austenitycznej obejmuje długotrwałą niskotemperaturową obróbkę, a wysoka zawartość węgla, od ok. 0,5 do ok. 1,0% jest przyczyną technologicznych problemów, związanych ze skłonnością do powstawania pęknięć w wyniku przekroczenia określonej prędkości chłodzenia. Obecnie prowadzone są w wielu laboratoriach – w tym w IMŻ – prace, mające na celu uproszczenie technologii i zmniejszenie kosztów wytwarzania wyrobów ze stali nanostrukturalnych bainityczno-austenitycznych.

Na podstawie porównania właściwości użytkowych oraz szacunkowych kosztów wytwarzania wyrobów z różnych klas stali ultrawytrzymałych konstrukcyjnych można stwierdzić, że gatunkami konkurencyjnymi w stosunku do stali nanostrukturalnych bainityczno-austenitycznych są stale ulepszone cieplnie. Przewaga konkurencyjna wyrobów ze stali nanostrukturalnych bainityczno-austenitycznych lub ze stali ulepszanych

cieplnie może wynikać z korzystniejszego zestawu właściwości użytkowych jednej z tych klas stali w przypadku konkretnego zastosowania.

Właściwością wyróżniającą korzystnie stale nanostrukturalne bainityczno-austenityczne w stosunku do stali ulepszanych cieplnie, jest duża wartość odkształcenia jednorodnego przy podobnych wartościach wytrzymałości. Właściwość ta, świadcząca o dużej zdolności do pochłaniania energii w zakresie odkształceń plastycznych, wyznaczyła kierunki pierwszych zastosowań wyrobów ze stali nanostrukturalnych bainityczno-austenitycznych, którymi były części konstrukcyjne pancerzy. Poza zastosowaniem na elementy osłon pancernych, wyroby z tej klasy stali znajdują zastosowanie do wytwarzania części konstrukcyjnych maszyn i urządzeń o wymaganej dużej odporności na zużycie udarowe i/lub zużycie cienne oraz na zmiennie naprężenia. Testowano elementy o dużych rozmiarach, takie jak części tnące nożyc do rozdrabniania złomu metalowego oraz małowymiarowe elementy, takie jak części pomp wtrysku paliwa.

LITERATURA

- Gleiter H.: "Nanostructured materials: basic concepts and microstructure", *Acta Materialia*, 2000, 48, no 1, 1-29
- Bhadeshia H. K. D. H.: "Nanostructured bainite", *Proc. R. Soc. A*, 2010, 466, (2113), 3-18
- Bhadeshia H. K. D. H.: "The first bulk nanostructured metal", *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2013, 14, 014202
- Burian W., Garbarz B.: "Metody otrzymywania nanostruktur w metalach i stopach oraz mechanizmy odkształcenia plastycznego stopów nanostrukturalnych", *Prace IMŻ*, 2009, 61, 1-8
- Li Y.J., Choi P., Goto S., Borchers C., Raabe D., Kirchheim R.: "Evolution of strength and microstructure during annealing of heavily cold-drawn 6.3 GPa hypereutectoid pearlitic steel wire", *Acta Materialia*, 2012, 60, 4005-4016
- Howe A. A.: "Industry perspective on ultrafine grained steels", *Mater. Sci. Technol.*, 2009, 25, no 7, 815-819
- Qiu H., Ohmori A., Hagiwara Y.: "Mechanical Properties of Welded Joints of 780 MPa Grade Ultra-fine Grained Steels", *ISIJ International*, 2003, 43, 2003, no 12, 2046-2053
- Priestner R., Ibraheem A. K.: "Processing of steel for ultrafine ferrite grain structures", *Mater. Sci. Technol.*, 2000, 16, 1267-1272
- Caballero F. G., Bhadeshia H. K. D. H., Mawella K. J. A., Jones D. G., Brown P.: "Very strong low temperature bainite", *Mater. Sci. Technol.*, 2002, 18, 279-284
- Garcia-Mateo C., Caballero F. G., Bhadeshia H. K. D. H.: "Development of Hard Bainite", *ISIJ Int.*, 2003, 43, 1238-1243
- Garcia-Mateo C., Caballero F. G., Bhadeshia H. K. D. H.: "Acceleration of Low-temperature Bainite", *ISIJ Int.*, 2003, 43, 1821-1825
- Caballero F.G., Bhadeshia H.K.D.H.: "Very strong bainite", *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2004, 8, 251-257
- Wenyan L., Jingxin Q., Hesheng S.: "Fatigue crack growth behaviour of a Si-Mn steel with carbide-free lathy bainite", *Journal of Mater. Sci.*, 1997, 32, 427-430
- Wu K. M., Bhadeshia H. K. D. H.: "Extremely Fine Pearlite by Continuous Cooling Transformation", *Scripta Materialia*, 2012, 67, 53-56
- Bakshi S.D., Leiro A., Prakash B., Bhadeshia H.K.D.H.: "Dry rolling/sliding wear of nanostructured pearlite", *Mater. Sci. Technol.*, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1179/1743284714Y.0000000751>
- Wang X.D., Zhong N., Rong Y.H., Hsu T.Y.: "Novel ultrahigh-strength nanolath martensitic steel by quenching-partitioning-tempering process", *J. Mater. Res.*, 2009, 24, 260-267
- Hu F., Wu K.M., Misra R.D.K.: "Nanostructured martensite-austenite dual phase steels", *Mater. Sci. Technol.*, 2012, 28, 1314-1319
- Caballero F.G., Santofimia M.S., Capdevila C., Garcia-Mateo C., Garcia de Andres C.: "Design of Advanced Bainitic Steels by Optimisation of TTT Diagrams and T0 Curves", *ISIJ Int.*, 2006, 46, no 10, 1479-1488
- Khare S., Lee K., Bhadeshia H.K.D.H.: "Carbide-Free Bainite: Compromise between Rate of Transformation and Properties", *Metallurgical and Mater. Trans.*, 2010, 41A, 922-928
- Garbarz B., Burian W.: "Opracowanie podstaw półprzemysłowej technologii wytwarzania blach z supertwardej stali bainitycznej nowej generacji, Sprawozdanie IMŻ nr S0-0666, sierpień 2008
- Garbarz B., Burian W., Niznik B., Walnik B., Wojtas J.: "Opracowanie wstępnych parametrów obróbki cieplnej wysokowęglowej stali bainitycznej, przeprowadzenie obróbki utwardzającej, badania metalograficzne oraz pomiary składników mikrostruktury z zastosowaniem mikroskopii elektronowej", *Sprawozdanie IMŻ nr PS-0001-06-02-01*, grudzień 2010
- Kung C.Y., Rayment J.J.: "An Examination of the Validity of Existing Empirical Formulae for the Calculation of MS Temperature", *Metall. Trans.*, 1982, 13A, 328-331
- Gorzycza S., Garbarz B.: "Struktura martensytu w stopach żelaza", *Hutnik*, 1977, 44, nr 6, 276-283
- Garbarz B., Bóld T.: "Transmission electron microscopy investigation of microstructural features of martensite and bainite", *Metallurgy and Foundry Engineering*, 2000, 26, no 3, 229-235
- Jatczak C.F.: "Determining Hardenability from Composition", *Metal Progress*, 1971 Sept., 60-66
- Jatczak C.F.: "Hardenability in High Carbon Steels", *Metall. Trans.*, 1973, A4, 2267-2277
- Sherby O. D., Wadsworth J., Lesuer D. R., Syn C. K.: "Revisiting the Structure of Martensite in Iron-Carbon Steels", *Mater. Trans. JIM*, 2008, 49, no 9, 2016-2027
- Patent nr P.394037: "Stal bainityczna-austenityczna i sposób wytwarzania z tej stali blach" udzielony Instytutowi Metalurgii Żelaza przez Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej, obowiązujący od dnia 25.02.2011 r.
- Garbarz B., Burian W.: "Microstructure and Properties of Nanoduplex Bainite-Austenite Steel for Ultra-High-Strength Plates", *Steel Research Int.*, 2014, 85, 1620-1628
- Projekt INNOTECH-K1/IN1/27/150443/NCBR/12 (PI0003) „Opracowanie nowoczesnej konstrukcji modułu pancerza odpornego na udarowe oddziaływanie strumienia kumulacyjnego i pocisków”, Instytut Metalurgii Żelaza, MIKANIT; kierownik projektu J. Marcisz, okres realizacji 1.07.2012-30.06.2015
- www.imz.pl: Walcarka do walcowania na gorąco wraz z urządzeniami do obróbki cieplnoplastycznej (moduł B-LPS)

32. Projekt badawczy rozwojowy N R07 0008 04/2008/NCBR (PR 0015) „Opracowanie podstaw przemysłowych technologii kształtowania struktury i właściwości wyrobów z metali i stopów z wykorzystaniem symulacji fizycznej i numerycznej”, zrealizowany w okresie 01.06.2008 - 31.05.2011 przez Instytut Metalurgii Żelaza im. Stanisława Staszica w Gliwicach (koordynator i główny wykonawca), Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej Akademii Górniczo-Hutniczej, Wydział Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej Politechniki Częstochowskiej, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki Śląskiej i Wydział Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej; kierownik projektu B. Garbarz
33. Projekt badawczy rozwojowy UDA-POIG.01.03.01-00-042/08-05/OPI „Technologie wytwarzania supertwardych materiałów nanostrukturalnych ze stopów żelaza oraz ich zastosowanie w pancerzach pasywnych i pasywno-reaktywnych” zrealizowany w okresie 1.02.2009 – 31.08.2013 przez Instytut Metalurgii Żelaza (lider konsorcjum) oraz Wojskowy Instytut Techniczny Uzbrojenia (członek konsorcjum); kierownik projektu B. Garbarz
34. Woźniak D., Garbarz B.: „Linia do półprzemysłowej symulacji procesów wytwarzania stopów metali i wyrobów metalowych”, *Prace IMŻ*, 2010, 62, nr 1, 61-67
35. Garbarz B., Burian W., Woźniak D.: „Semi-industrial simulation of in-line thermomechanical processing and heat treatment of nano-duplex bainite-austenite steel”, *Steel Research Int., Special Edition – Proc. of the 14th Int. Conf. on Metal Forming*, 2012, 1251-1254
36. Fukugawa T., Okada H., Maehara Y.: „Mechanism of Red Scale Formation in Si – added Hot – rolled Steel Sheets”, *ISIJ Int.*, 1994, 34, no 11, 906-911
37. Garbarz B., Niżnik-Harańczyk B.: „Eksperymentalna weryfikacja możliwości zastosowania nowej klasy stali nanostrukturalnej na elementy konstrukcyjne maszyn i urządzeń”, *Sprawozdanie IMŻ nr S0 0880*, listopad 2014
38. Pavlina E.J., Van Tyne C.J.: „Correlation of Yield Strength and Tensile Strength with Hardness for Steels”, *Jour. Mater. Eng. Perf.*, 2008, 17(6), 888-893
39. Marcisz J., Garbarz B.: Nieopublikowane wyniki badań stali NANOS-BA®, Instytut Metalurgii Żelaza, 2014
40. Garbarz B., Niżnik B., Zalecki W.: „Opracowanie podstaw technologii obróbki cieplnej ultrawytrzymałej stali konstrukcyjnej w celu wytworzenia trójfazowej struktury nanokompozytywowej o zwiększonej odporności na pękanie w stosunku do poziomu osiąganego obecnie”, *Sprawozdanie IMŻ nr S0 0835*, 2013
41. Garbarz B., Niżnik-Harańczyk B.: „Modification of microstructure to increase impact toughness of nanostructured bainite-austenite steel”, *Materials Science and Technology*, DOI: <http://dx.doi.org/10.1179/1743284714Y.0000000675>
42. Garbarz B., Niżnik-Harańczyk B.: „Eksperymentalna weryfikacja możliwości zastosowania nanostrukturalnej stali bainityczna-austenitycznej do wytwarzania odkuwek matrycowych”, *Prace IMŻ*, 2015, 67, nr 1, 1-9
43. Song K.J., Fang K., Yang J.G., Ma R., Liu X.S., Wang J.J., Fang H.Y.: „Acceleration of regeneration treatment for nanostructured bainitic steel welding by static recrystallisation”, *Materials Science and Technology*, DOI: <http://dx.doi.org/10.1179/1743284714Y.0000000700>
44. Leiro A., Roshan A., Sundin K-G., Vuorinen E., Prakash B.: „Fatigue of 0.55C-1.72Si Steel with Tempered Martensitic and Carbide-Free Bainitic Microstructures”, *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*, 2014, 27 (1), 55-62
45. Leiro A., Vuorinen E., Sundin K. G., Prakash K. G., Sourmail T., Smanio V., Caballero F. G., Garcia-Mateo C., Elvira R.: „Wear of nano-structured carbide-free bainitic steels under dry rolling-sliding conditions”, *Wear*, 2013, 298-299, 42-47
46. Rose A.J., Mohammed F., Smith A.W.F., Davies P.A., Clarke R. D.: „Superbainite: laboratory concept to commercial product”, *Materials Science and Technology*, 2014, 30, no 9, 1094-1098
47. Burian W., Marcisz J., Garbarz B., Starczewski L.: „Nanostructured bainite-austenite steel for armours construction”, *Archives of Metallurgy and Materials*, 2014, 59, no 3, 1211-1216
48. Garcia-Mateo C., Surmail T., Caballero F. G., Smanio V., Kuntz M., Ziegler C., Leiro A., Vuorinen E., Elvira R., Teeri T.: „Nanostructured steel industrialization: Plausible reality”, *Materials Science and Technology*, 2014, 30, no 9, 1071-1058
49. RFCS Project „BAINWEAR”: Novel nanostructured bainitic steel for enhanced durability of wear resistant components, 1.07.2014-31.12.2017
50. Warsaw University of Technology, Faculty of Materials Science and Engineering: Project POIG 01.01.02-14-100 /09NANOSTAL „Production of nanocrystalline steels using phase transformations”
51. Garcia-Mateo C., Caballero F.G.: „Ultra-high-strength Bainitic Steels”, *ISIJ Int.*, 2005, 43, 1736-1740
52. Garcia-Mateo C., Caballero F. G.: „The Role of Retained Austenite on Tensile Properties of Steels with Bainitic Microstructures”, *Mater. Trans. JIM*, 2005, 46, 1839-1846
53. Dworecka J., Jezierska E., Roźniatowski K., Świątnicki W.: „Characterization of Nanobainitic Structure Obtained in 100CrMnSi6-4 Steel after Industrial Heat Treatment”, *Archives of Metallurgy and Materials*, 2014, 59, no 4, 1638-1640
54. Wasiluk K., Skołek E., Świątnicki W.: „Microstructure and Properties of Surface Layer of Carburized 38CrAlMo6-10 Steel Subjected to Nanostructurization by a Heat Treatment Process”, *Archives of Metallurgy and Materials*, 2014, 59, no 4, 1685-1690