

Wojciech BURIAN, Jarosław MARCISZ

Instytut Metalurgii Żelaza

## KINETYKA PROCESÓW WYDZIELENIOWYCH W STALACH MARAGING PODCZAS KRÓTKOTRWAŁEGO STARZENIA

*W artykule przedstawiono wyniki symulacji numerycznej procesu wydzieleniowego oraz badań mechanicznych i mikrostrukturalnych stali MS350 po starzeniu. Celem badań była analiza możliwości uzyskania wymaganych wysokich właściwości mechanicznych w wyniku zastosowania krótkich czasów starzenia w dobranej do tego procesu temperaturze. Przeprowadzone symulacje numeryczne kinetyki wydzielenia cząstek umacniających w stali MS350 dały zgodność z obserwacjami doświadczalnymi, co potwierdza możliwość wykorzystania metod numerycznych do projektowania procesu obróbki cieplnej stali maraging.*

*Słowa kluczowe:* stal maraging MS350, kinetyka procesu wydzieleniowego, obliczenia termodynamiczne

## KINETICS OF PRECIPITATION PROCESSES IN MARAGING STEELS DURING SHORT-TERM AGEING

*This article presents the results of numerical simulation of precipitation process as well as mechanical and microstructural investigations of MS350 steel after aging. The purpose of the investigations was the analysis of possibility to obtain high mechanical properties due to use of short-time aging at a temperature selected for this process. The numerical simulations of precipitation kinetics of reinforcing particles in MS350 steel have provided the compliance with experimental observations, which confirms the possibility to use numerical methods for designing the maraging steel heat treatment process.*

*Keywords:* MS350 maraging steel, precipitation process kinetics, thermodynamic calculations

### 1. WSTĘP

Stale maraging należą do grupy stali wysokowytrzymałych bezwęglowych. Są to stale wysokostopowe Fe-Ni-Co-Mo-Ti, umacniane wydzieleniami faz międzymetalicznych. Stale te od wielu lat ze względu na swoje wysokie właściwości wytrzymałościowe są stosowane między innymi w przemyśle zbrojeniowym i energetycznym. Najbardziej powszechne w zastosowaniu są stale o zawartości 18% masowych Ni oraz o wysokiej zawartości Co (od 8 do 13% masowych). Stale maraging charakteryzują się bardzo dobrą kombinacją wytrzymałości i ciągliwości, co jest efektem formowania się wydzieleni  $Ni_3(Ti, Mo)$  oraz  $Fe_2(Mo, Ti)$ , które umacniają materiał. Wydzielenia  $Ni_3(Ti, Mo)$ , powstałe w trakcie wygrzewania izotermicznego (starzenia), mogą występować jako igły, płytki lub pręty, ponadto stwierdzono również występowanie wydzieleni o geometrii sferycznej. Stale maraging są zazwyczaj starzone w temperaturze od 460°C do 560°C [1–3] w czasie do 4 godzin. Ostatnie badania pokazały, że najlepszą kombinację wytrzymałość – ciągliwość zaobserwowano po starzeniu w temperaturze 550°C w czasie kilkunastu sekund [4]. Badania za pomocą elektronowej mikroskopii transmisyjnej (TEM) pokazały, że podczas procesu starzenia występują wydzielenia jednego rodzaju, charakterystyczne dla poszczególnych gatunków stali maraging. Ważnym stadium starzenia stali maraging

jest tzw. etap przedwydzieleniowy, w którym zachodzi proces klasteryzacji pierwiastków tworzących wydzielenia umacniające. Proces ten zaczyna się w momencie osiągnięcia temperatury starzenia materiału i trwa od kilku do kilkunastu sekund [5], a następnie tworzą się wydzielenia umacniające. Powstawanie wydzieleni faz międzymetalicznych o rozmiarach nanometrycznych umożliwia uzyskanie wytrzymałości tych stali na poziomie nieosiągalnym w konwencjonalnych materiałach stalowych. Jednak, aby odpowiednio zaprojektować skład chemiczny stali oraz proces starzenia konieczne jest uzyskanie informacji dotyczących rodzaju, rozmiarów i czasu wzrostu wydzieleni faz międzymetalicznych.

W artykule przedstawiono wyniki przeprowadzonych obliczeń termodynamicznych kinetyki procesów wydzieleniowych, które dostarczyły danych o rozmiarach i czasie powstania nanowydzieleni. Wyniki obliczeń porównano z wynikami badań strukturalnych wydzieleni w stali maraging MS350 wykonanych za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego [6].

### 2. MATERIAŁ BADAŃ

Do badań wykonano próbki z wytopu stali maraging MS350 (skład chemiczny zamieszczono w tablicy 1) o masie ok. 50 kg przekutego na płaskowniki. Kolej-

Tablica 1. Skład chemiczny materiału badań (stal maraging MS350), % masowe

Table 1. Chemical composition of material for investigations (MS350 maraging steel), wt%

C	Mn	Si	P	S	Ni	Co	Mo	Ti	N, ppm	O, ppm
0,007	0,05	0,02	0,010	<0,010	18,0	12,8	4,6	1,6	27	13

ny etap miał na celu wyznaczenie parametrów obróbki cieplnej stali maraging, która umożliwi otrzymanie wydzielen o różnym rozkładzie wielkości i ułamku objętości, determinujących bezpośrednio właściwości stali. Obróbka cieplna została przeprowadzona za pomocą symulatora Gleeble 3800. Po przeprowadzeniu cykli obróbek cieplnych wykonano pomiary twardości, a z krzywych ściskania wyznaczono granicę plastyczności ( $R_C$ ). Analiza ilościowa wyników badań mikrostruktury miała na celu opracowanie rozkładu wielkości wydzielen. Wyniki tych badań zostały wykorzystane do przygotowania danych wejściowych do numerycznej symulacji zarodkowania i wzrostu cząstek wydzielen podczas obróbki cieplnej. Obliczenia zostały wykonane za pomocą programu TC-Prisma, który na okres próbny został udostępniony przez firmę Thermo-Calc.

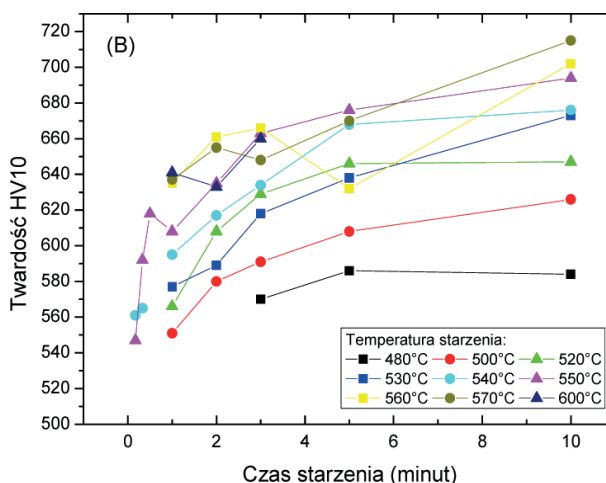
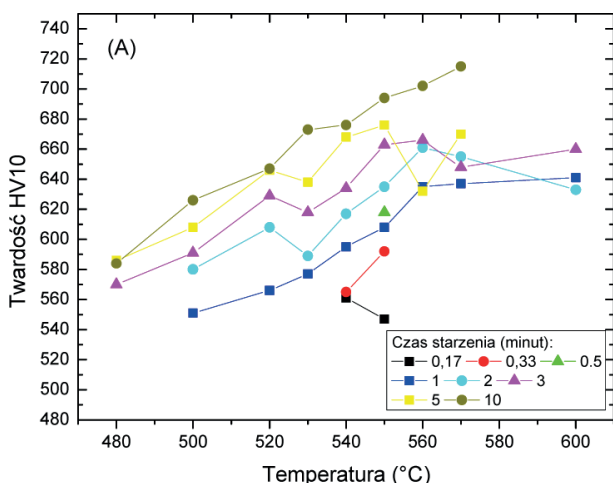
### 3. KRÓTKOTRWAŁA OBRÓBKA CIEPLNA STALI MARAGING MS350 Z ZASTOSOWANIEM SYMULATORA GLEELE 3800

Obróbkę cieplną stali maraging MS350 przeprowadzono w celu uzyskania informacji o możliwości uzyskania wymaganych wysokich właściwości mechanicznych w wyniku zastosowania bardzo krótkich czasów starzenia w szerokim zakresie temperatury. Wyniki tych badań odniesiono do wyników symulacji numerycznej wczesnych etapów starzenia i wyników analizy ilościowej mikrostruktury. Starzenie przeprowadzono w następujących temperaturach: 480°C, 500°C, 520°C, 530°C, 540°C, 550°C, 560°C, 570°C i 600°C, w czasie od 10 sekund do 10 minut. Szybkości nagrzewania i odkształcenia wynosiły odpowiednio 10°C/s i 0,01 s<sup>-1</sup>. Wartość odkształcenia wynosiła 1,2. Do badań zastosowano próbki cylindryczne o średnicy 6 mm i wysokości 7 mm. W wyniku przeprowadzonych badań określono przedział temperatury i czasu krótkotrwałego starzenia zapewniające uzyskanie wysokich właściwości

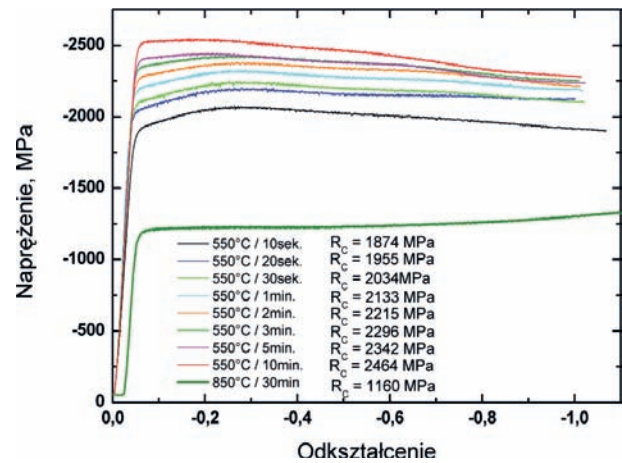
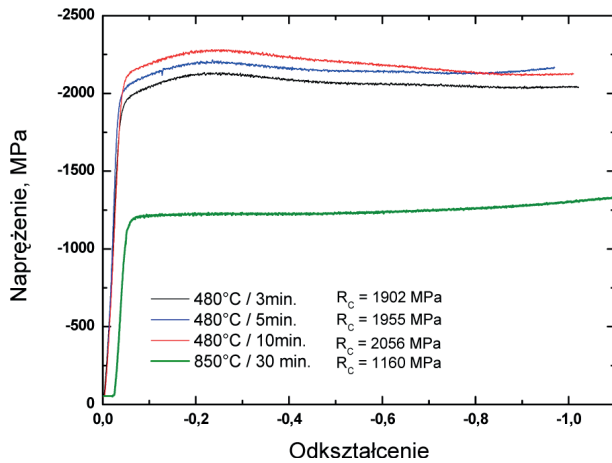
wytrzymałościowych i plastycznych materiału. Wyznaczono temperaturowo-czasowy zakres starzenia i wpływ wahań temperatury i czasu na zmiany właściwości. Uzyskano wyniki badań właściwości w postaci twardości i granicy plastyczności w próbie ściskania  $R_C$  w temperaturze otoczenia.

Dla wszystkich próbek po obróbce cieplnej w Gleeble wykonano pomiary twardości. Wyniki pomiarów zamieszczone na rys. 1 wskazują, że dla temperatury starzenia od 480 do 600°C i czasu od 10 sekund do 10 minut uzyskano twardość w zakresie 550÷700 HV. W wyniku starzenia w temperaturze 540°C i 550°C przez 10÷20 sekund uzyskano wysoką twardość 550÷600 HV. Zastosowanie czasu starzenia powyżej 2 minut dla temperatur od 520 do 600°C umożliwia uzyskanie twardości powyżej 600 HV. Czas starzenia 1 minuta w temperaturze 550÷600°C jest wystarczający do uzyskania twardości wyższej niż 600 HV. Maksymalny poziom twardości ok. 700 HV wymaga zastosowania czasu 10 minut i temperatury wyższej niż 550°C. Otrzymane wyniki pomiarów twardości odpowiadają wynikom otrzymanym dla stali MS350 starzonej w czasie do 4 godzin [7], co potwierdza, że zastosowanie krótkotrwałego starzenia wystarczy do uzyskania odpowiedniej kombinacji wytrzymałości i ciągliwości i nie ma konieczności dalszego prowadzenia procesu starzenia.

W wyniku eksperymentów ściskania jednoosiowego w temperaturze otoczenia uzyskano krzywe, na podstawie których wyznaczono wartość  $R_C$ . Na rys. 2 zamieszczono przykładowe krzywe ściskania uzyskane w wyniku przeprowadzanych eksperymentów przy użyciu Gleeble dla próbek starzonych w temperaturze 480°C i 550°C. Zestawienie wyników  $R_C$  dla analizowanego zakresu temperatury i czasu starzenia krótkotrwałego przedstawiono na rys. 3. Stal maraging MS350 charakteryzuje wysoki potencjał do umacniania w wyniku starzenia krótkotrwałego. W analizowanym zakresie temperatury starzenia, w szczególności wyższej od temperatur stosowanych standardowo (tj. 490÷500°C), już po 30 sekundach odnotowano wysoki

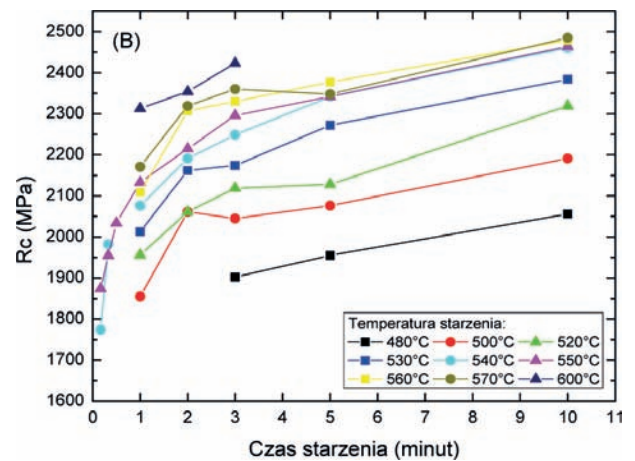
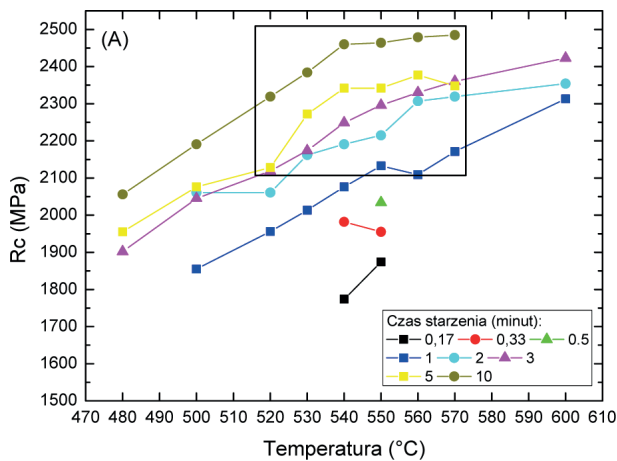


Rys. 1. Zestawienie wyników pomiarów twardości próbek ze stali MS350 po starzeniu krótkotrwałym w Gleeble  
Fig. 1. Summary of hardness measurement results for MS350 steel samples after short-term aging using Gleeble



Rys. 2. Krzywe ściskania stali maraging MS350 po starzeniu krótkotrwałym w temperaturze 480°C i 550°C. Na diagramie zamieszczono krzywą ściskania stali MS350 po przesycaeniu (kolor zielony)

Fig. 2. Compression curves for MS350 maraging steel after short-term aging at 480°C and 550°C. The diagram shows the compression curve for MS350 steel after solutioning (green colour)



Rys. 3. Zmiany wartości  $R_c$  w zależności od temperatury i czasu starzenia

Fig. 3. Changes in  $R_c$  values depending on temperature and time of aging

przyrost granicy plastyczności. Dla próbek starzonych w temperaturze 540°C i 550°C przez 20÷30 sekund uzyskano wartość  $R_c$  ok. 2000 MPa. Po 10 sekundach wygrzewania w temperaturze 550°C uzyskano wartość  $R_c$  wynoszącą 1900 MPa. Na rys. 3a zaznaczono obszar parametrów starzenia krótkotrwałego (temperatura 520÷600°C i czas 2÷10 minut), po zastosowaniu których uzyskano wysoki poziom granicy plastyczności pomiędzy 2100 a 2500 MPa.

#### 4. ANALIZA STRUKTURY STALI MARAGING MS350 PO STARZENIU KRÓTKOTRWAŁYM

Ilościowa analiza mikrostruktury [6] wykonano w celu wyznaczenia średniego rozmiaru wydzielen. Ze względu na fakt, że symulacja numeryczna przyjmuje w obliczeniach sferyczny kształt wydzielen różniący się od ich rzeczywistej geometrii, za średni rozmiar wydzielen przyjęto ich średnicę. Wyniki analizy skorelowano z wynikami symulacji numerycznych wczesnych stadiów wydzielenia w badanych stalach. Na rysunkach 4 i 5 zamieszczono przykładowe mikrofotografie

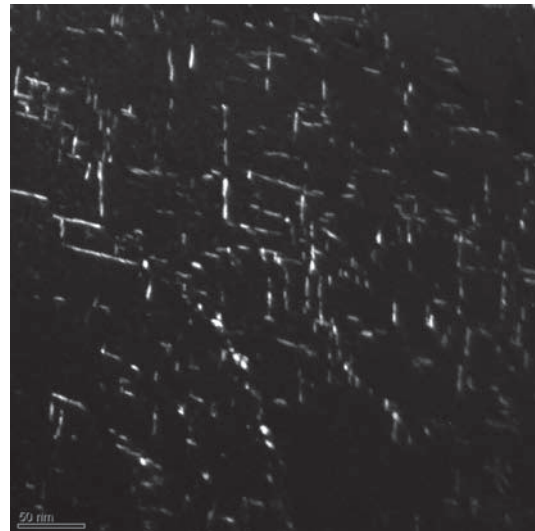
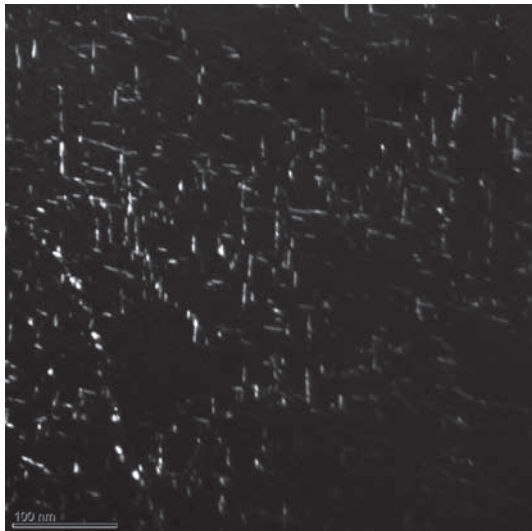
przedstawiające nanowydzielenia w stali maraging MS350 po starzeniu krótkotrwałym.

Na podstawie obrazów wydzielen uzyskanych w mikroskopie transmisyjnym przeprowadzono ilościową analizę otrzymanej mikrostruktury w celu wyznaczenia rozkładu średnicy wydzielen. Do tego celu wykorzystano oprogramowanie do graficznej obróbki obrazu umożliwiające pomiar średnicy poszczególnych wydzielen. Na rys. 6 i 7 przedstawiono rozkłady wielkości wydzielen powstałych podczas krótkotrwałej obróbki cieplnej.

#### 5. OBLICZENIA KINETYKI PROCESU WYDZIELENIOWEGO W STALI MS350

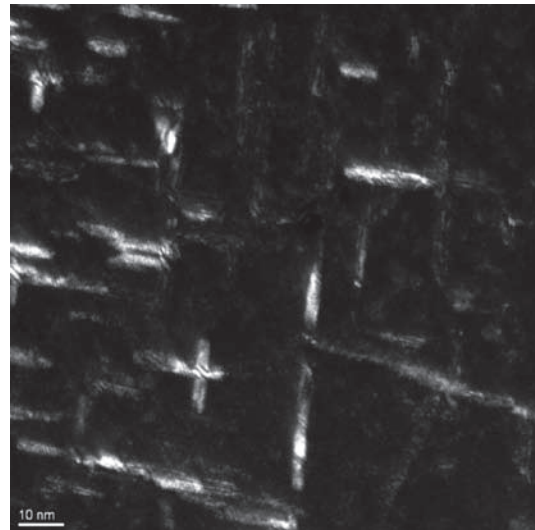
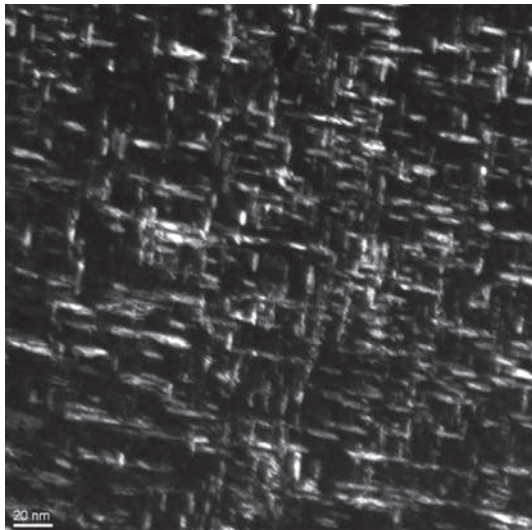
Obliczenia kinetyki procesu wydzieleniowego w stali MS350 przeprowadzono za pomocą programu TC-Prisma, który firma Thermo-Calc udostępniła na okres testowy. Oprogramowanie to jest przeznaczone do obliczeń procesów zarodkowania i wzrostu wydzielen podczas izotermicznej obróbki cieplnej w układach wieloskładnikowych i wielofazowych. Obliczenia wykonano dla stali o składzie chemicznym podanym w tabelicy 1. Zgodnie z wynikami uzyskanymi w mikroskopie trans-





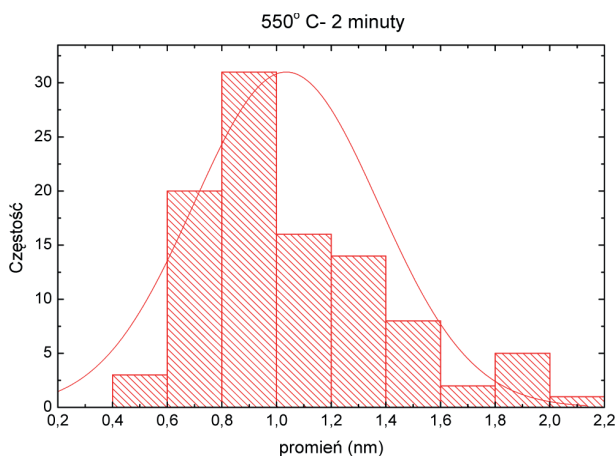
Rys. 4. Przykładowe mikrografie wydzielań w stali maraging MS350 po starzeniu w temperaturze 550°C przez 2 minuty [6]

Fig. 4. Examples of microphotographs of precipitations in MS350 maraging steel after aging at 550°C for 2 minutes [6]

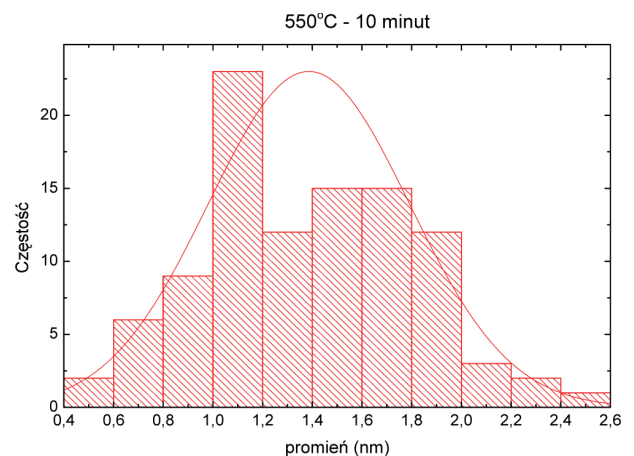


Rys. 5. Przykładowe mikrografie wydzielań w stali maraging MS350 po starzeniu w temperaturze 550°C przez 10 minut [6]

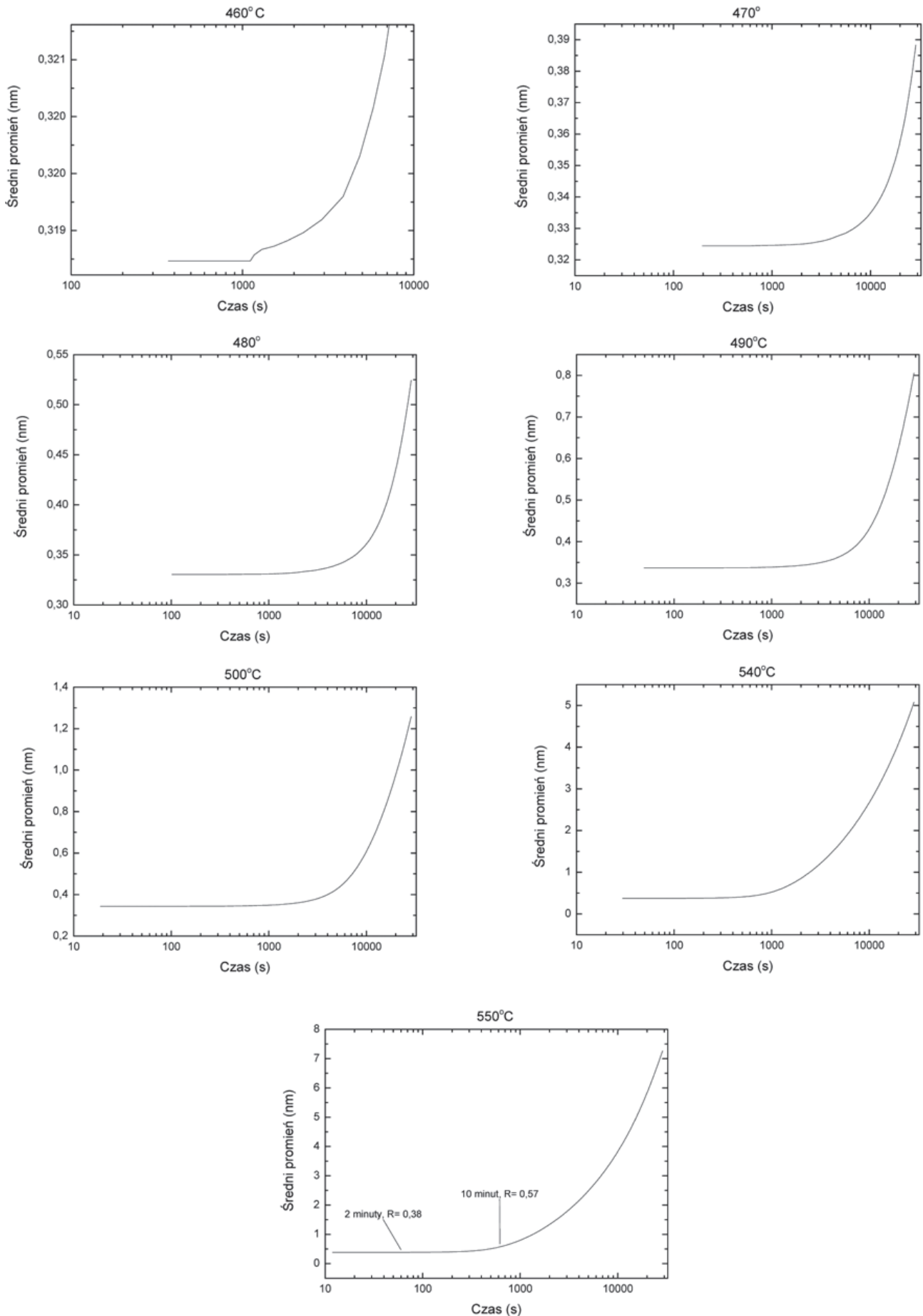
Fig. 5. Examples of microphotographs of precipitations in MS350 maraging steel after aging at 550°C for 10 minutes [6]



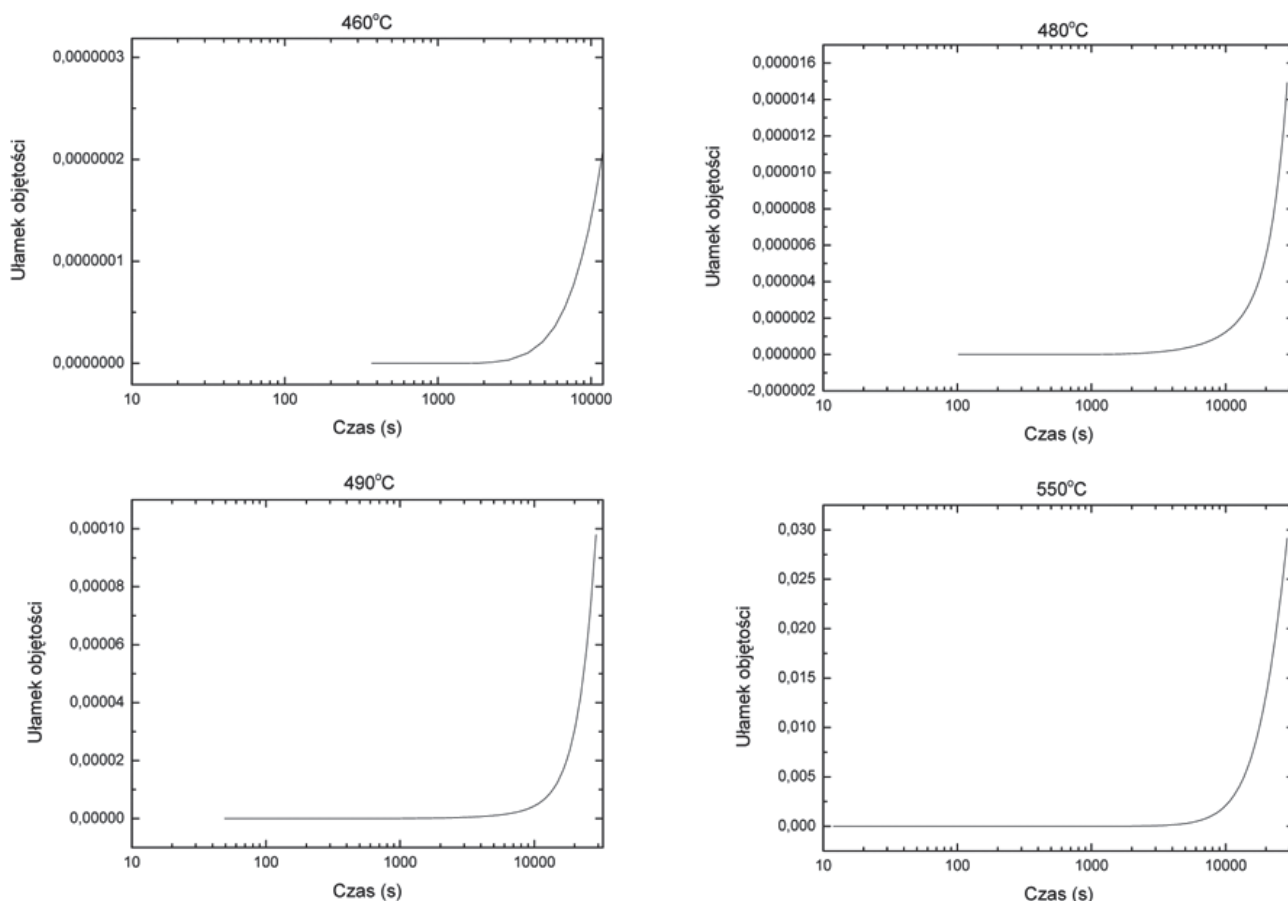
Rys. 6. Rozkład wielkości wydzielań w stali maraging MS350 po starzeniu w temperaturze 550°C przez 2 minuty  
Fig. 6. Distribution of precipitation size in MS350 maraging steel after aging at 550°C for 2 minutes



Rys. 7. Rozkład wielkości wydzielań w stali maraging MS350 po starzeniu w temperaturze 550°C przez 10 minut  
Fig. 7. Distribution of precipitation size in MS350 maraging steel after aging at 550°C for 10 minutes



Rys. 8. Średni promień wydzieliń  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  w zależności od czasu podczas symulacji starzenia w temperaturze  $460\div 550^\circ\text{C}$   
 Fig. 8. Average  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  precipitation radius depending on time during aging simulations at  $460\div 550^\circ\text{C}$



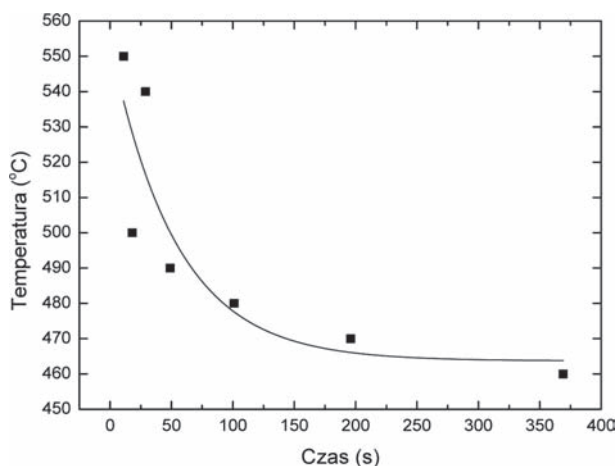
Rys. 9. Ułamek objętości wydzieleni Ni<sub>3</sub>Mo w zależności od czasu podczas symulacji starzenia w temperaturze 460÷550°C

Fig. 9. Fraction of Ni<sub>3</sub>Mo precipitation volume depending on time during aging simulations at 460÷550°C

misyjnym, wydzielenia powstające w trakcie obróbki cieplnej zidentyfikowano jako fazę Ni<sub>3</sub>Mo. Obliczenia przeprowadzono dla temperatur z zakresu 460÷550°C. Na rys. 8 i 9 przedstawiono wyniki obliczeń ewolucji ułamka objętości i wielkości wydzieleni.

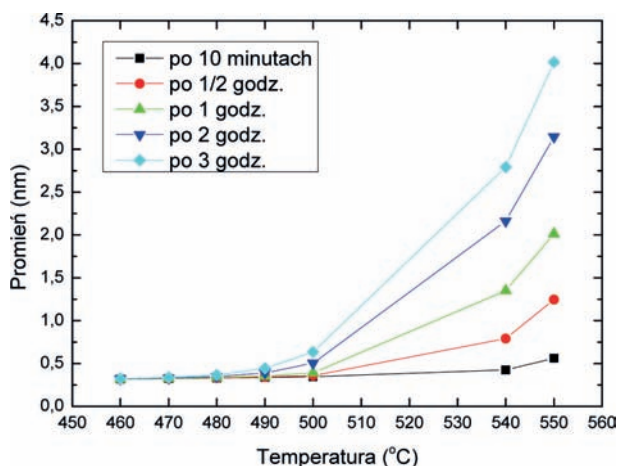
Na rys. 8 przedstawiającym ewolucję rozmiarów wydzieleni w zależności od czasu zaznaczono punkty odpowiadające próbkom starzonym w temperaturze 550°C w czasie 2 i 10 minut. Otrzymane wartości teoretyczne rozmiarów wydzieleni różnią się od uzyskanych na drodze analizy obrazu uzyskanego w mikroskopie TEM.

Wyznaczone wartości zawierają się w otrzymanym na podstawie analizy obrazu TEM rozkładzie wielkości wydzieleni, jednak nie należą do grupy o najwyższej częstotliwości występowania. Wynik ten uznać należy za poprawny ponieważ programy do symulacji tego typu procesów posługują się przybliżeniami odnośnie do geometrii cząstek, jednak kierunek i kinetyka przebiegu symulowanego procesu zgadza się z obserwacjami doświadczalnymi. Na rys. 10 przedstawiono zależność czasu do rozpoczęcia procesu wydzieleniowego w funkcji temperatury, z której wynika, że rozpoczęcie pro-



Rys. 10. Czas do rozpoczęcia procesu wydzieleniowego w stali MS350 w zależności od temperatury starzenia

Fig. 10. Time to start precipitation process in MS350 steel depending on aging temperature



Rys. 11. Rozmiary wydzieleni na poszczególnych etapach procesu starzenia

Fig. 11. Precipitation sizes at individual stages of aging process

cesu wydzieleniowego silnie zależy od temperatury obróbki cieplnej. Na rys. 11 przedstawiono zależność wielkości wydzieleni od temperatury i czasu starzenia. Z obliczeń tych wynika, że w przypadku zastosowania krótkotrwałego starzenia można uzyskać wydzielenia o bardzo małym przekroju poprzecznym, co jest istotne z punktu widzenia kształtowania właściwości mechanicznych stali MS350.

## 6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W artykule przedstawiono wyniki symulacji numerycznej procesu wydzieleniowego oraz badań mechanicznych i mikrostrukturalnych stali MS350 po starzeniu. Celem badań była analiza możliwości uzyskania wymaganych wysokich właściwości mechanicznych w wyniku zastosowania krótkich czasów starzenia w dobranej do tego procesy temperaturze. Wykonana analiza wyników badań nanowydzieleni przeprowadza-

zonych w stali maraging za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) oraz obliczenia termodynamiczne kinetyki procesów wydzieleniowych dostarczyły danych o rozmiarach i czasie powstania wydzieleni.

Otrzymane wyniki pokazały, że starzenie krótkotrwałe umożliwia uzyskanie ultrawysokiego poziomu właściwości mechanicznych, w wyniku umocnienia nanocząstkami. Umocnienie nanocząstkami we wczesnym etapie procesu sprzyja ich równomiernemu rozkładowi w objętości i powinno pozytywnie oddziaływać na ciągliwość stali. Odporność na pękanie i plastyczność stali maraging umocnionej nanocząstkami w wyniku starzenia krótkotrwałego będzie przedmiotem dalszych badań.

Przeprowadzone symulacje numeryczne kinetyki procesu wydzieleniowego w stali MS350 są zgodne z obserwacjami doświadczalnymi, co potwierdza możliwość wykorzystania metod numerycznych do projektowania procesu obróbki cieplnej stali maraging.

## LITERATURA

1. Magnée A., Drapier J.M., Dumont J., Coutsouradis D., Habraken L., Cobalt-containing high-strength steels, Centre d'Information du Cobalt, Brussels, 1974.
2. Lecomte J.B., Servant C., Cizeron G., *J. Mater. Sci.*, 1985, t. 20, s. 3339.
3. Tewari R., Mazumder S., Batra I.S., Dey G.K., Banerjee S., *Acta Mater.*, 2000, t. 48, S. 1187.
4. Pereloma E.V., Shekhter A., Miller M.K. and Ringer S.P.: *Acta Mater.*, 2004, t. 52, s. 5589.
5. Pereloma E.V., Stohr R.A., Miller M.K. and Ringer S.P.: *Metallurgical and Materials Transaction A*, 2009, t. 40A, s. 3069.
6. Marcisz J., Garbarz B., Adamczyk M., Walnik B., Swadźba R., Sprawozdanie z pracy badawczej IMŻ nr PS 0001 zad. 4.4.2 pt.: „Wykonanie badań mikrostruktury blach wytypowanych do zastosowań na pancerze”, wrzesień 2012.
7. Pardala J.M., Tavares S.S.M., Terra V.F., Da Silva M.R., Dos Santos D.R., *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, t. 393, s. 109.