

KINETYKA WYDZIELANIA ORAZ WŁAŚCIWOŚCI STALI MARAGING PO KRÓTKOTRWAŁYM STARZENIU

W pracy przedstawiono wyniki badań skutków wczesnych etapów umacniania wydzieleniowego ultrawysokowytrzymałych stali maraging MS350 i MS550. Badano zmiany struktury i właściwości w początkowych stadiach starzenia. Wyniki badań będą wykorzystane do modyfikacji technologii wytwarzania wyrobów ze stali maraging.

Słowa kluczowe: stal maraging, starzenie krótkotrwałe, nagrzewanie indukcyjne, mikrostruktura, transmisyjny mikroskop elektronowy

PRECIPITATION KINETICS AND PROPERTIES OF MARAGING STEEL AFTER SHORT-TIME AGEING

In this paper, testing of the effects of early stages of precipitate strengthening of ultra-highstrength maraging steels MS350 and MS550 was presented. The changes in structure and properties in the initial stages of ageing were tested. Test results will be used for modification of the technology for manufacturing of maraging steel products.

Keywords: maraging steel, short-time ageing, induction heating, microstructure, transmission electron microscope

1. WSTĘP

Kinetyka procesu umocnienia wydzieleniowego stali maraging jest przedmiotem badań prowadzonych w wielu ośrodkach naukowych. Jeden z aspektów tego zagadnienia dotyczy zjawiska umacniania stali maraging w trakcie odkształcenia na zimno, podczas którego następuje wzrost twardości i spadek plastyczności, a w konsekwencji utrata zdolności do dalszego kształtowania. Opisany proces technologiczny oraz zmiany właściwości zachodzą w bardzo krótkim czasie (od kilku sekund) oraz w stosunkowo niskiej temperaturze ($250\div 300^{\circ}\text{C}$) w porównaniu do standardowo stosowanych parametrów starzenia stali maraging. Dostępne dane literaturowe dotyczą badań starzenia krótkotrwałego stanowiącego pośredni etap obróbki cieplnej [1–5]. Na podstawie wstępnych badań stwierdzono, że istnieje możliwość wykorzystania tego zjawiska jako finalnego etapu obróbki cieplnej stali maraging. Istnieją przesłanki do stwierdzenia, że stal maraging w tym stanie strukturalnym, o nieco niższej twardości w odniesieniu do twardości maksymalnej, może charakteryzować się bardzo dobrymi właściwościami plastycznymi. W związku z tym w pracy wykonano badania początkowego stadium starzenia w kontekście poznania kinetyki wydzielenia oraz zmian właściwości materiału wywołanych tym procesem.

2. MATERIAŁ, ZAKRES I METODYKA BADAŃ

Materiał badań stanowiły dwa gatunki stali maraging MS350 i MS550. Zawartość podstawowych pier-

wiastków w wytopach badawczych przedstawia tablica 1. Opracowano fragmenty krzywych starzenia dla krótkich czasów obróbki cieplnej oraz wykonano badania właściwości stali maraging po krótkotrwałym starzeniu. Zakres badań był następujący: symulacje fizyczne krótkotrwałego wygrzewania oporowego oraz odkształcenia metodą ściskania jednoosiowego, obróbka cieplna w warunkach przemysłowych z zastosowaniem nagrzewania indukcyjnego, badania właściwości mechanicznych i pomiary twardości oraz badania mikrostruktury z zastosowaniem wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego.

Tablica 1. Zawartość podstawowych pierwiastków w wytopach badawczych, % masowe

Table 1. Contents of basic elements in experimental heats, mass %

Gatunek stali	C	Ni	Co	Mo	W	V	Ti
MS350 (1)	0,007	18,0	12,8	4,6	–	–	1,6
MS350 (2)	0,008	18,1	12,8	4,2	–	–	1,8
MS550	0,012	11,9	18,3	6,5	2,2	2,15	0,69

3. WYNIKI I ICH DYSKUSJA

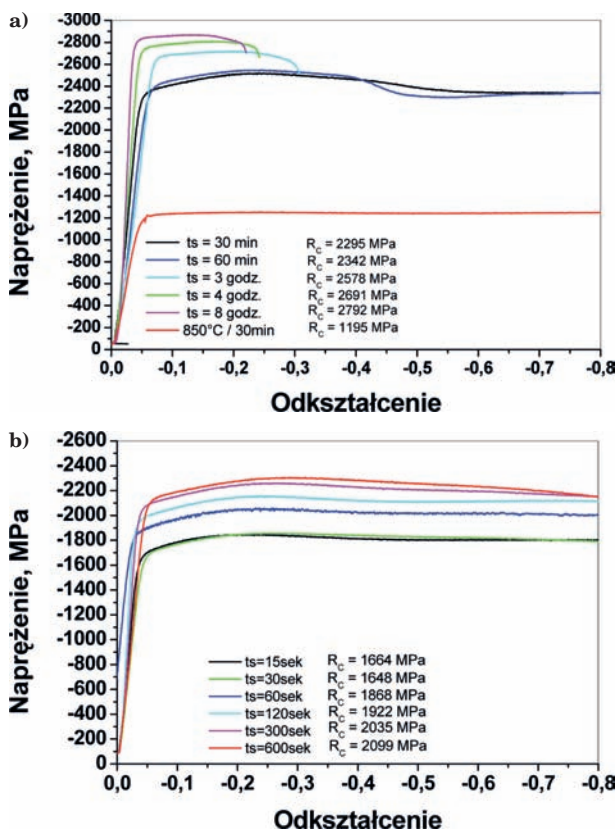
3.1. WYNIKI EKSPERYMENTÓW OBRÓBKIE CIEPLNEJ I ODKSZTAŁCANIA STALI MS350

Wyniki eksperymentów odkształcania próbek po krótkotrwałej obróbce cieplnej z zastosowaniem symulatora Gleeble 3800 przedstawiono w postaci krzywych ściskania (naprężenie-odkształcenie). Z krzywych wyznaczono wartość R_C , odpowiadającą naprężeniu dla

odkształcenia 0,2%. Plastyczność próbek oceniano na podstawie zdolności do osiągnięcia w teście ściskania zadanej wartości odkształcenia bez pęknięć na powierzchniach bocznych.

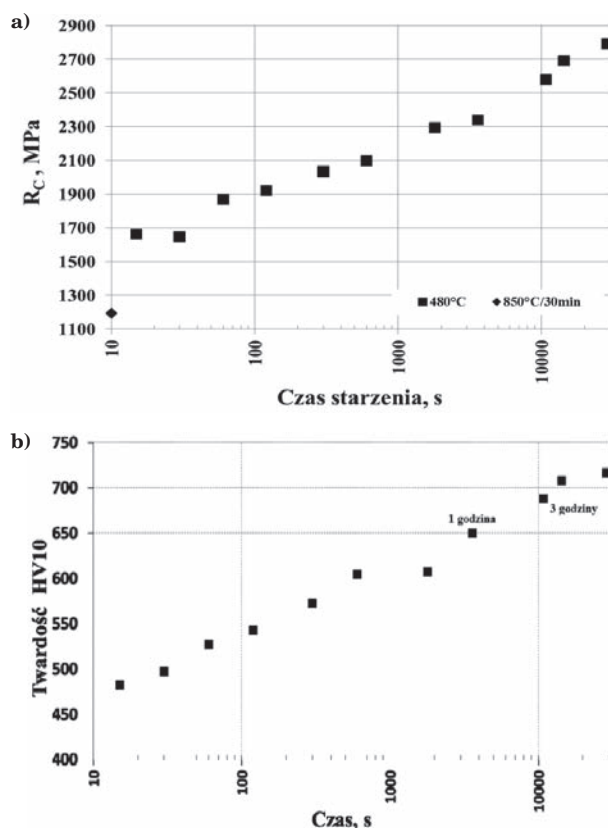
Na rys. 1 zamieszczono krzywe ściskania stali wygrzewanej w temperaturze 480°C w czasie od 15 sekund do 8 godzin. Po wygrzewaniu w 480°C przez 600 sekund uzyskano wartość R_C równą 2,1 GPa. Na rys. 2 zamieszczono zmiany R_C i twardości w czasie starzenia w temperaturze 480°C. Po 300 sekundach wygrzewania wartość R_C przekracza 2,0 GPa, a twardość wynosi powyżej 600 HV. Istotną cechą próbek starzonych w czasie do kilku minut jest ich wysoka plastyczność objawiająca się brakiem pęknięć podczas odkształcenia na zimno. Największy wzrost wytrzymałości wykazały próbki wygrzewane w temperaturze 550°C. Po 30 sekundach wartość R_C przekroczyła 2,0 GPa, a po 600 sekundach osiągnęła poziom ok. 2,5 GPa, porównywalny do materiału po zastosowaniu optymalnych parametrów starzenia. Próbki starzone przez 3–8 godzin w temperaturze 480°C wykazywały poziom R_C powyżej 2,5 GPa, ale podczas ściskania pękały gwałtownie już przy odkształceniu poniżej 0,3. Próbki starzone w czasie 30 i 60 minut charakteryzowały się wartością R_C ok. 2,3 GPa i podwyższoną w odniesieniu do starzonych przez kilka godzin plastycznością.

Analizując wyniki eksperymentów ściskania szczególną uwagę zwrócono na próbki, które po krótkotrwałym wygrzewaniu uzyskały poziom właściwości



Rys. 1. Krzywe ściskania stali maraging MS350 po przesycaeniu (850°C/30 minut) oraz po starzeniu w temperaturze 480°C z zastosowaniem czasów od 30 minut do 8 godzin (a) i od 15 do 600 sekund (b)

Fig. 1. Compression curves for maraging steel MS350 after hyperquenching (850°C/30minutes) and after ageing at 480°C for 30 minutes to 8 hours (a) and 15 to 600 seconds (b)



Rys. 2. Zmiany R_C oraz twardości próbek ze stali MS350 starzonych w temperaturze 480°C w zakresie czasów od 15 sekund do 8 godzin

Fig. 2. Changes in R_C and hardness of MS350 steel samples aged at 480°C for 15 seconds to 8 hours

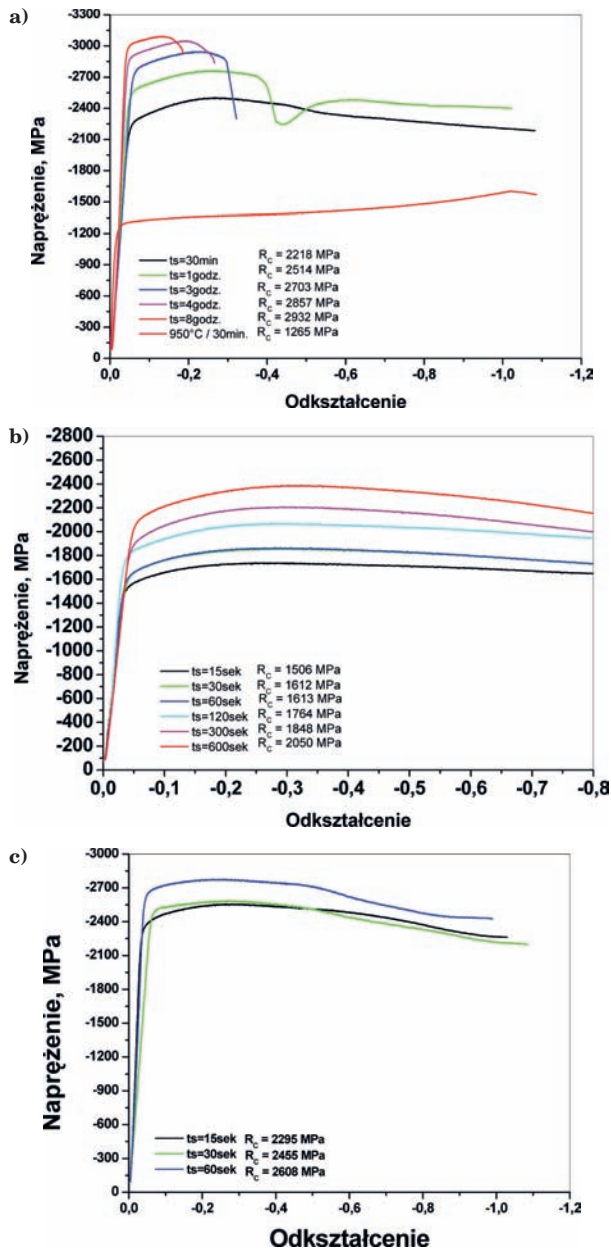
wytrzymałościowych zbliżony do materiału poddane go starzeniu z zastosowaniem optymalnych parametrów. Z krzywych ściskania i z obserwacji powierzchni bocznych próbek wynika, że odkształcają się one bez powstawania pęknięć. Poniżej podano przykłady parametrów obróbki cieplnej stali MS350 i uzyskanych w wyniku ich zastosowania wartości granicy plastyczności w testach ściskania.

- 1) 480°C/3 h, $R_C = 2578$ MPa – próbka o stosunkowo niskiej plastyczności, która pęka gwałtownie po osiągnięciu odkształcenia ok. 0,3.
- 2) 550°C/600 s, $R_C = 2473$ MPa – dobra odkształcalność (brak pęknięć i odkształcenie zrealizowane do osiągnięcia wartości założonej).
- 3) 550°C/300 s, $R_C = 2420$ MPa – dobra odkształcalność (brak pęknięć i odkształcenie zrealizowane do osiągnięcia wartości założonej).

3.2. WYNIKI EKSPERYMENTÓW OBRÓBKIE CIEPLNEJ I ODKSZTAŁCENIA STALI MS550

Na rys. 3 zamieszczono krzywe ściskania materiału starzonego w temperaturze 460°C w czasie od 15 do 8 godzin oraz starzonego krótkotrwanie w temperaturze 550°C. Wartość R_C wynoszącą 2,05 GPa uzyskano po wygrzewaniu w 460°C przez 600 sekund. Na rys. 4 zamieszczono zmiany R_C oraz twardości w czasie starzenia w temperaturze 460°C. Po 600 sekundach wygrzewania wartość R_C przekracza 2 GPa, a twardość osiąga poziom 600 HV.

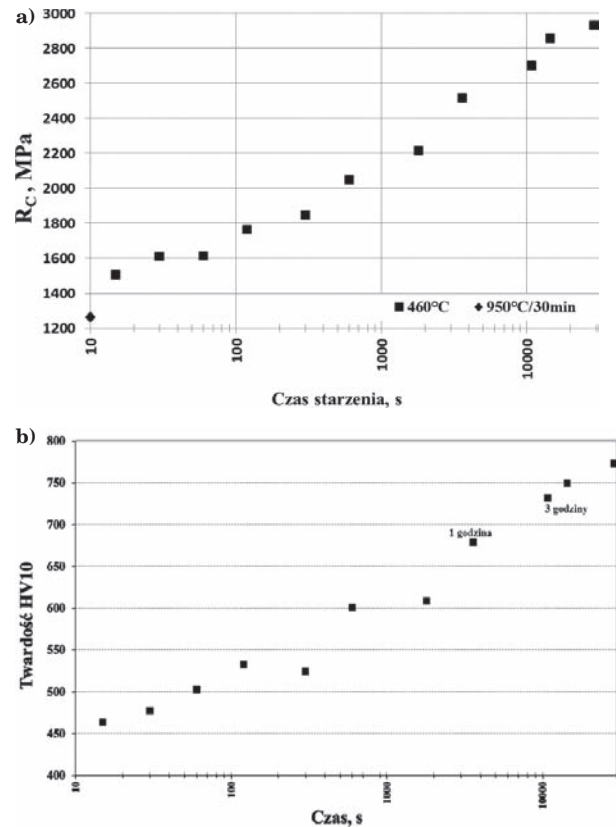
W temperaturze 550°C proces utwardzania zachodzi bardzo dynamicznie i już po kilkunastu sekundach gra-



Rys. 3. Krzywe ściskania stali maraging MS550 po przesycaaniu (950/30 minut) oraz po starzeniu w temperaturze 460°C z zastosowaniem czasów od 30 minut do 8 godzin i od 15 sekund do 600 sekund oraz po starzeniu w temperaturze 550°C w czasie od 15 do 60 sekund (c)

Fig. 3. Compression curves for maraging steel MS550 after hyperquenching (950°C/30 minutes) and after ageing at 460°C for 30 minutes to 8 hours and 15 to 600 seconds and after ageing at 550°C for 15 to 60 seconds (c)

nica plastyczności przekracza 2 GPa. Po 15 sekundach R_C osiągnęła wartość 2,3 GPa, po 30 sekundach 2,45 GPa, a po 60 sekundach poziom ok. 2,6 GPa, zbliżony do materiału po zastosowaniu optymalnych parametrów starzenia. Istotną cechą próbek starzonych w czasie od kilkunastu sekund do kilku minut jest wysoka plastyczność objawiająca się brakiem pęknięć podczas odkształcenia na zimno. Próbkę starzoną przez 3–8 godzin wykazywały wysoki poziom R_C w zakresie 2,7–2,9 GPa, ale podczas ściskania pękały gwałtownie, przy wartości odkształcenia malejącej ze wzrostem czasu wygrzewania od 0,3 do poniżej 0,2. Próbkę starzoną w czasie 30 i 60 minut charakteryzowały się wartością R_C



Rys. 4. Zmiany R_C oraz twardości próbek ze stali MS550 starzonych w temperaturze 460°C w zakresie czasów od 15 sekund do 8 godzin

Fig. 4. Changes in R_C and hardness of MS550 steel samples aged at 460°C for 15 seconds to 8 hours

odpowiednio ok. 2,2 i 2,5 GPa i podwyższoną w odniesieniu do starzonych przez kilka godzin plastycznością. Próbkę starzoną przez 30 minut odkształcała się plastycznie, bez pęknięć do zadanej wartości gniotu.

Analizując wyniki eksperymentów ściskania w temperaturze otoczenia stwierdzono, że na szczególną uwagę zasługują próbki, które po krótkotrwałym wygrzewaniu uzyskały poziom właściwości wytrzymałościowych zbliżony do materiału poddanego starzeniu z zastosowaniem optymalnych parametrów. Z krzywych ściskania i z obserwacji powierzchni bocznych próbek wynika, że odkształcają się one bez powstawania pęknięć. Poniżej podano przykłady parametrów obróbki cieplnej stali MS550 i uzyskanych w wyniku ich zastosowania wartości granicy plastyczności.

- 1) 460°C/3 godziny, $R_C = 2703$ MPa (odkształcenie – ok. 0,3 i gwałtowne pęknięcie próbki).
- 2) 550°C/60 s, $R_C = 2608$ MPa – odkształcenie bez pęknięć do wartości ok. 1,0 – do założonej końcowej.
- 3) 460°C/600 s, $R_C = 2050$ MPa – odkształcenie bez pęknięć do wartości ok. 1,0 – do założonej końcowej.

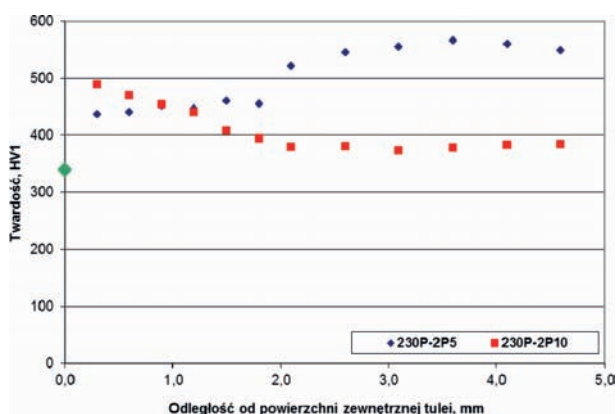
3.3. EKSPERYMENTY OBRÓBKI CIEPLNEJ WYKONANE W WARUNKACH PRZEMYSŁOWYCH

W warunkach przemysłowych wykonano eksperymenty nagrzewania indukcyjnego z zastosowaniem kształtów próbek dostosowanych do komercyjnego urządzenia. Eksperymenty wykonano na tulejach o grubościach ścianki 5 i 8 mm i średnicy 40 mm oraz

na odcinkach blach o grubościach 4 i 10 mm o wymiarach 100×200 mm.

Próbki nagrzewano indukcyjnie przy tej samej mocy generatora, różnej prędkości przesuwu i intensywności chłodzenia natryskowego. Dla tulei zastosowano prędkości przesuwu: 4 mm/s i 8 mm/s oraz różne intensywności chłodzenia natryskowego.

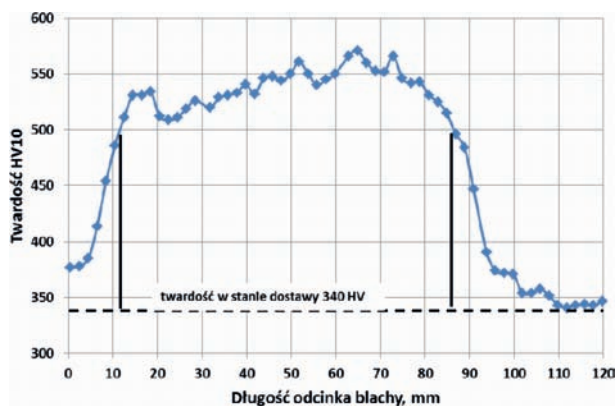
Twardość stali po przesycaaniu wynosiła 340 HV. W wyniku nagrzewania indukcyjnego w próbce uzyskano twardość powyżej 500 HV. Maksymalna twardość występowała w obszarze środka grubości ścianki tulei i wynosiła 550 HV. Dla wariantu z niższą intensywnością chłodzenia natryskowego i prędkością przesuwu 4 mm/s uzyskano maksymalną twardość 550÷570 HV (rys. 5).



Rys. 5. Twardość na grubości ścianki tulei po nagrzewaniu indukcyjnym strefowym. Gatunek stali MS350

Fig. 5. Hardness on sleeve wall cross-section after zone induction heating. Steel grade MS350

Dla odcinków blach stosowano następujące parametry nagrzewania indukcyjnego: moc generatora 23 kW, częstotliwość 34 kHz, prędkość przesuwu cewki wynosiła 10 mm/s dla blach o grubości 10 mm i ok. 13 mm/s dla blach o grubości 4 mm. Po zastosowaniu strefowego nagrzewania indukcyjnego materiału przesyconego o twardości ok. 340 HV, twardość wzrosła do poziomu 500÷570 HV (rys. 6).



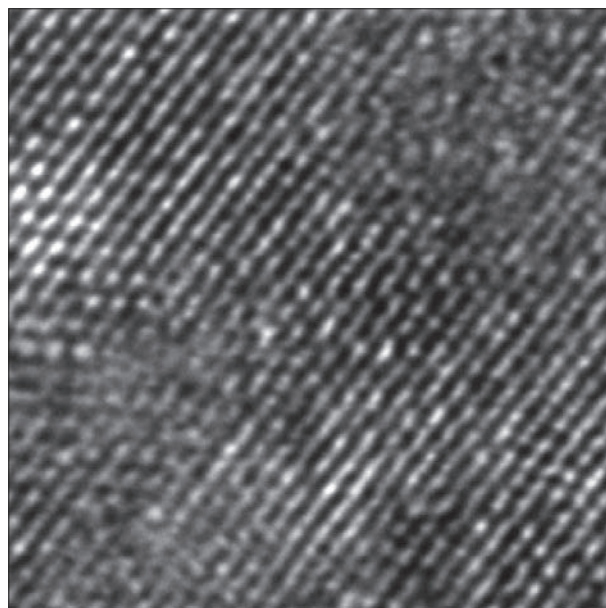
Rys. 6. Wyniki pomiarów twardości na długości odcinka blachy o grubości 10 mm po nagrzewaniu indukcyjnym. Gatunek stali MS350

Fig. 6. Results of hardness measurements over the length of plate section with thickness of 10 mm after induction heating. Steel grade MS350

3.4. WYNIKI BADAŃ MIKROSTRUKTURY ZA POMOCĄ TRANSMISYJNEGO MIKROSKOPU ELEKTRONOWEGO

Do badań z zastosowaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego wytypowano próbkę ze stali MS350 poddaną wygrzewaniu w temperaturze 480°C przez 600 sekund o wartości R_c wynoszącej 2,1 GPa. Celem badań było zidentyfikowanie zmian strukturalnych zachodzących po obróbce cieplnej z zastosowaniem odmiennych parametrów w stosunku do standardowo stosowanych dla tego gatunku stali.

Przy powiększeniach do 100000× obserwowano w mikrostrukturze stali wydłużone listwy martenzytu o dużej gęstości dyslokacji. Dla tego zakresu powiększeń w materiale nie stwierdzono występowania wydzielen. Badania mikrostruktury stali przy powiększeniach powyżej 500000× wykazały zaburzenia w ułożeniu płaszczyzn krystalograficznych osnowy. Obszary o zaburzonym ułożeniu płaszczyzn atomowych miały wielkość ok. 2 nm (rys. 7). W badaniach nie stwierdzono wyraźnych granic pomiędzy osnową, a tymi obszarami, wskazujących na występowanie faz o innym typie sieci krystalograficznej. Dalsze badania kontynuowano analizując dyfrakcje elektronowe oraz stosując technikę ciemnego pola. W wyniku badań dyfrakcyjnych stwierdzono występowanie dodatkowych refleksów w sąsiedztwie refleksów osnowy ferrytycznej. Obraz w ciemnym polu widzenia wykazał obecność nanoobszarów (stref przedwydzieleniowych, klastrów) o wielkości poniżej 1 nm równomiernie rozmieszczonych w osnowie. W szczególności nie stwierdzono uprzywilejowanych miejsc występowania tych stref, np. na granicach ziarn i/lub granicach listew martenzytu czy na dyslokacjach. Obecność tego typu nanostref przedwydzieleniowych w osnowie materiału może być przyczyną wysokich wartości granicy plastyczności (wzrostu twardości) przy zachowaniu dobrej plastyczności stali. Obecność stref (nanoobszarów) wywołuje naprężenia sieci kry-



Rys. 7. Obraz wysokorozdzielczy mikrostruktury stali maraging MS350 po starzeniu w temperaturze 480°C przez 600 sekund. Transmisyjny mikroskop elektronowy

Fig. 7. High-resolution microstructural image of maraging steel MS350 after ageing at 480°C for 600 seconds. Transmission electron microscope

stalicznej, co powoduje wzrost właściwości wytrzymałościowych, a jednocześnie nie blokując dyslokacji na całej ich długości umożliwia ruch segmentów dyslokacji, co zapewnia dobrą plastyczność. Wyniki badań fluktuacji zawartości pierwiastków stopowych z zastosowaniem techniki STEM metodą jakościowej analizy liniowej na długości 30 nm z rozdzielczością pomiaru do 0,5 nm, wykazały regularne zmiany zawartości Mo – odległości pomiędzy maksimami wynoszą ok. 2÷3 nm i są porównywalne do odległości pomiędzy nanoobszarami stwierdzonymi w badaniach techniką wysokorozdzielczej mikroskopii elektronowej.

4. PODSUMOWANIE

Celem pracy było zbadanie i opis procesu starzenia krótkotrwałego stali maraging. W wyniku badań mikrostruktury, pomiarów twardości oraz wyznaczonych właściwości mechanicznych stali po obróbce cieplnej uzyskano informacje dotyczące kinetyki starzenia w szerokim zakresie temperatury i czasu wygrzewania. Dane materiałowe, będą wykorzystane do modyfikacji technologii wytwarzania wyrobów ze stali maraging, dla których zjawisko utwardzania osnowy może być niekorzystne oraz do opracowania technologii dla której krótkotrwałe starzenie stanowi etap obróbki cieplnej.

W szczególności opracowano następujące charakterystyki materiałowe stali maraging.

- 1) Krzywe starzenia stali maraging w gatunkach MS350 i MS550 w zakresie czasów starzenia od 30 sekund do 8 godzin w temperaturach standardowo stosowanych dla tych gatunków wynoszących odpowiednio 480 i 460°C. Krzywe starzenia krótkotrwałego stali maraging MS350 i MS550 w zakresie czasów od 30 sekund do 600 sekund i temperatury od 350°C do 550°C.
- 2) Właściwości mechaniczne stali MS350 po krótkotrwałym starzeniu, które w zakresie wytrzymałości są porównywalne do stanu po starzeniu w standardowej temperaturze 480°C i czasie 3 godzin. Wartość granicy plastyczności powyżej 2,4 GPa uzyskano dla gatunku MS350 po wygrzewaniu w temperaturze 550°C przez 300 i 600 sekund przy zachowaniu dobrej plastyczności, wyższej niż materiału starzonego standardowo.
- 3) Właściwości mechaniczne stali MS550 po krótkotrwałym starzeniu, są porównywalne do właściwości po starzeniu w standardowej temperaturze 460°C przez 3 godziny. Wartość granicy plastyczności powyżej 2,6 GPa uzyskano dla gatunku MS550 po wy-

grzewaniu w temperaturze 550°C przez 60 sekund przy zachowaniu dobrej plastyczności. Dla temperatury wygrzewania 460°C i czasu 600 sekund uzyskano wartość granicy plastyczności powyżej 2,0 GPa.

Przeprowadzono eksperymenty nagrzewania indukcyjnego w warunkach przemysłowych w celu oceny możliwości zastosowania technologii wytwarzania wyrobów, dla której jednym z etapów byłoby starzenie krótkotrwałe. W testach krótkotrwałej obróbki metodą nagrzewania indukcyjnego potwierdzono efekt zachodzenia dynamicznych zmian twardości stali maraging. Uzyskane dane mogą zostać wykorzystane np. do modyfikacji technologii wytwarzania, w trakcie których istnieje prawdopodobieństwo wystąpienia efektu krótkotrwałego starzenia.

W próbkach ze stali MS350 o kształcie tulei w stanie przesyconym o twardości ok. 340 HV poddanych strefowemu nagrzewaniu indukcyjnemu twardość wzrosła do ok. 550÷570 HV.

Odcinki blach o grubości 4 mm i 10 mm ze stali MS350 po przesycaaniu, o twardości 340 HV poddane indukcyjnemu strefowemu nagrzewaniu uzyskały twardość ok. 500÷570 HV. Właściwości mechaniczne próbek wytrzymałościowych pobranych z blach po obróbce cieplnej są następujące: *Re* 1,8 GPa, *Rm* 2,0 GPa. Próbkki te wykazywały przewężenie i nie pękały przedwcześnie podczas próby rozciągania.

Na podstawie wyników badań mikrostruktury stali MS350 z zastosowaniem wysokorozdzielczego mikroskopu elektronowego, stwierdzono występowanie w materiale starzonym w temperaturze 480°C przez 600 sekund nanoobszarów o wielkości poniżej 1 nm równomiernie rozmieszczonych w objętości osnowy martenzytycznej. Na wysokorozdzielczych obrazach mikrostruktury stali stwierdzono obszary o zaburzonem ułożeniu płaszczyzn krystalograficznych osnowy o wielkości ok. 2 nm. Analiza wyników badań nanoobszarów wskazuje, że są to strefy przedwydzieleniowe (klastry) powstałe na skutek przebudowy sieci krystalicznej oraz lokalnego wzrostu koncentracji pierwiastków (m.in. Mo) tworzących wydzielenia umacniające. Powstanie tych obszarów, z uwagi na ich liczbę i równomierność rozmieszczenia, wprowadza naprężenia w sieci krystalicznej, które są przyczyną wzrostu właściwości mechanicznych przy zachowaniu dobrych właściwości plastycznych.

Instytut Metalurgii Żelaza zgłosił wniosek o udzielenie patentu na wynalazek pt.: „Sposób krótkotrwałej obróbki cieplnej stali umacnianej wydzieleniowo”, oznaczony w Urzędzie Patentowym RP numerem P.401621.

LITERATURA

1. Tewari R., Mazumder S., Batra I.S., Dey G.K. and Banerjee S. Precipitation in 18 wt. % Ni maraging steel of grade 350. *Acta Materialia*, 48, (2000), pp. 1187-1200
2. Guo Z., Sha W., Li D. Quantification of phase transformation kinetics of 18 wt. % Ni C250 maraging steel. *Materials Science and Engineering A*, 373, (2004), pp. 10-20
3. Pardal J.M., Tavares S.S.M., Terra V.F., Da Silva M.R., Dos Santos D.R. Modeling of precipitation hardening during the aging and overaging of 18Ni–Co–Mo–Ti maraging 300 steel. *Journal of Alloys and Compounds*, 393, (2005), pp. 109-113
4. Sha W. Quantification of age hardening in maraging steels and an Ni-base superalloy, *Scripta mater.*, 42, (2000), pp. 549-553
5. Xiang Li, Zhongda Yin. Mossbauer study of the aging behaviour of 18Ni(350) maraging steel. *Materials Letters*, 24, (1995), pp. 235-238