

Vliv doby stárnutí na zpevnění tří typů vysoko manganových ocelí

Influence of Ageing Time on Strengthening of Three High Manganese Steel Types

prof. Ing. Eva Mazancová, CSc.

VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta materiálově-technologická, Regionální materiálově technologické výzkumné centrum, 17. listopadu 2172/15, 708 00 Ostrava-Poruba, Česká republika

Práce se zabývá třemi typy vysoko manganových ocelí s cca 27 hm. % manganu, 2,3 hm. % hliníku a odstupňovaným obsahem uhlíku od 0.2 do 0.5 hm. %, které byly laboratorně odlity, válcovány za tepla a následně stárnuty. Procesy stárnutí byly provedeny při teplotě 560 °C po dobu 6, 12, 30 a 60 minut. Tyto parametry vedly následně u všech tří sledovaných taveb k různému vývoji zpevnění, které bylo posuzováno na základě výsledků měření mikrotvrdomosti. U oceli s nejvyšším podílem uhlíku bylo zaznamenáno nejvyšší zvýšení mikrotvrdomosti po 6minutovém procesu stárnutí. Následující delší prodlevy vedly k jejímu poklesu cca o 1,7 % a na této úrovni došlo v podstatě ke stagnaci. Ocel s nejnižším obsahem uhlíku, který nebyl dobře vybalancovaný s obsahem manganu, vykazovala po 6 minutách stárnutí rovněž nárůst mikrotvrdomosti, a to prakticky na stejné úrovni jako ocel s 0,4 hm. %. Po delších prodlevách však byl u ní zaznamenán razantní pokles mikrotvrdomosti v důsledku nedostatku uhlíku v tuhém roztoku pro tvorbu nových částic, resp. udržení úrovně mikrotvrdomosti, zatímco u oceli s 0,4 hm. % uhlíku byla opět pozorována stagnace. V daném případě docházelo zřejmě k hrubnutí stávajícího nízkého počtu k-karbidů o nano velikosti. Výsledky mikrotvrdomosti po stárnutí jsou porovnávány i se zjištěnými mikrotvrdomostmi po odlití a válcování za tepla.

Klíčová slova: vysoko manganová ocel; stárnutí; k-karbid; mikrotvrdomost

In the frame of work, the influence of ageing time on hardness, or on micro-hardness of high manganese steels with approximately (in wt. %) 27Mn, 2.2Al and with graded carbon content from 0.2 up to 0.5 wt. % was studied. Results were confronted with micro-hardness also reached after casting and after the hot rolling process. As it was found, in all cases after hot rolling followed-up by 6 minutes of ageing stable micro-hardness increase of material was observed. The highest increase was registered in case of steel 2 (approximately by 60 % vs cast state) with the highest carbon content (0.5 wt. %), which also showed the ideal manganese balance with carbon content according to conclusions in the work of Schumann [1]. In case of steel 2, longer dwells (12, 30 and 60 minutes) resulted already in a mild decrease of micro-hardness after 12 minutes (approximately by 1.7 %) and this state was practically not changed. After 12 minutes of ageing dwell of steels 1 and 3 a decrease of approximately 33 and 5 % (in sequence) was recorded. Longer dwells resulted in case of steel 3 already in stagnation unlike in the case of the steel 1 (with the lowest carbon level and which was not quite balanced vs manganese). Its micro-hardness rapidly decreased and after dwell of 60 minutes this reached the level that was approximately by 12 % higher than was the state after casting. The increase of micro-hardness can be elucidated by nucleation of k-carbides and their further formation in the ageing process, whereas the decrease in micro-hardness can be connected with coarsening of the existing k-carbides at the expense of finer particles. Results of micro-hardness after ageing were compared also with determined micro-hardnesses after casting and hot rolling.

Key words: high manganese steel; ageing; k-carbide; micro-hardness

Mezi atraktivní materiály bezesporu patří vysoko manganové oceli druhé generace typu TRIPLEX, které mohou obsahovat až 30 % manganu a k němu patřičné množství uhlíku, jak to plyne z prací Schumanna [1] pro zajištění stability daného systému, a maximálně 12 % hliníku [2, 3]. Tyto oceli jsou schopny vykazovat velmi příznivé vlastnosti. Avšak problémy s prvotní výrobou, provázenou silnou vazbou hliníku, manganu, případně křemíku na kyslík, byly příčinou, proč byly tyto materiály odsunuty do pozadí. Pozornost byla soustředěna především na oceli s nižším obsahem manganu, u nichž lze snáze zvládnutou prvovýrobou, přestože nelze u nich dosahovat takových finálních vlastností jako u prvně zmiňovaných, a to

zejména pevnostních vlastností při současně vysokých úrovních houževnatosti [4, 5]. V poslední době ale zaznamenal daný typ ocelí renesanci. Vysoké obsahy manganu a zejména hliníku vedou u vysoko manganových ocelí k výraznému snížení hustoty, která je, např. v automobilovém průmyslu, velmi vítaná [4, 6]. Pro dosažení požadovaných pevnostních vlastností je však nutno daný typ oceli po doválcování tepelně zpracovávat, a to procesem stárnutí [3]. Stárnutí oceli vyvolává tvorbu k-karbidů o nano velikosti, které jsou zodpovědné za zvýšení pevnosti, nikoliv však příliš na úkor houževnatosti. Ta je spojována s plasticitou indukovanou smykem, tzv. SIP-efektem, resp. rovnoměrně uspořádanými smykovými

pásky na rovinách {111}, kde významnou roli hraje vysoká úroveň energie vrstevné chyby [4, 6]. Teplota dovalcování, teplota stárnutí a doba výdrže na dané teplotě jsou klíčovými parametry, protože vysoká teplota dovalcování s následným pomalejším ochlazováním a příliš dlouhé prodlevy stárnutí vedou sice k tvorbě k-karbidů, ale ne vždy o efektivní velikosti [9 – 11]. V dané souvislosti Fromeyer [4] realizoval proces stárnutí při teplotě 550 °C po dobu 46 minut a dosáhl 45% zpevnění za současného poklesu deformace o 38 %. Výsledky prací [6, 9 – 11] ukazují, že efektivní proces stárnutí je nutno spojit s užším intervalem teplot a krátkými prodlevami, protože delší časy výdrží na teplotě stárnutí vedou k rychlému hrubnutí k-karbidů o nano velikosti [9, 10].

Prací, které by komplexněji ukazovaly efektivní proces stárnutí vysoko manganových ocelí, je méně a lze se setkat častěji s příspěvkem, které spíše jen naznačují směry řešení vlivu technologických parametrů na zpevnění při stárnutí. Proto je daná práce zaměřena na tři typy vysoko manganových ocelí a změny jejich pevnostních vlastností, resp. mikrotvrdotí po realizaci procesu stárnutí na teplotě 560 °C po dobu 6, 12, 30 a 60 minut.

1. Experimenty

Pro studium zpevnění byly laboratorně vyrobeny za stejných podmínek tři typy ocelí se stejným obsahem dále uvedených prvků (hm. %): 27 Mn; 2,3 Al; 0,08 Cr; 0,009 P; 0,02 S; 0,02 Cu; 0,005 V. Obsahy uhlíku, křemíku a niklu se u jednotlivých ocelí částečně odlišovaly. Obsah železa byl vybalancován. Lišící se obsahy těchto tří prvků spolu s energií vrstevné chyby (dále SFE) reprezentující typ oceli jsou uvedeny v tab. 1. SFE byla vypočítána matematicky na základě chemického složení a dostupných termodynamických údajů [12].

Tab. 1 Prvky s různou úrovní v tavných 1 – 3 (hm. %) a SFE ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
Tab. 1 Elements with different level in heats 1 – 3 (wt. %) and SFE ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)

Ocel	C	Si	Ni	SFE
1	0,2	1,0	0,01	70
2	0,5	0,1	0,03	106
3	0,4	1,1	0,01	105

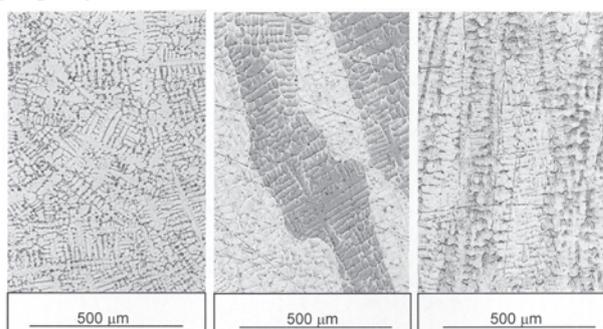
Všechny oceli byly vyrobeny ve vakuové indukční peci Leybold-Heraus a odlity do ingotů o průřezu 20 × 34 mm a délce 120 mm. Chemická analýza odlitých taveb byla provedena pomocí optického emisního spektrometru LECO GDS 750A s výbojkou.

Před válcováním na vratné laboratorní válcovací stolici TANDEM na pracovišti VŠB-TU Ostrava byl studovaný materiál ohříván na teplotu 1100 °C po dobu 15 minut, jak je uvedeno v práci [11]. První čtyři úběry odpovídaly 5 % a další úběry 13 a 20 % deformace. Konečná tloušťka vyválcovaných pásků byla 1,9 mm o šířce 43 mm a délce 54 mm. Po válcování za tepla následovaly procesy stárnutí při 560 °C, a to po dobu 6, 12, 30 a 60 minut. Poté bylo provedeno měření mikrotvrdoti HV0.2 (LECO 2000) po všech režimech stárnutí a také po odlití a po dovalcování. Výsledky měření mikrotvrdoti byly

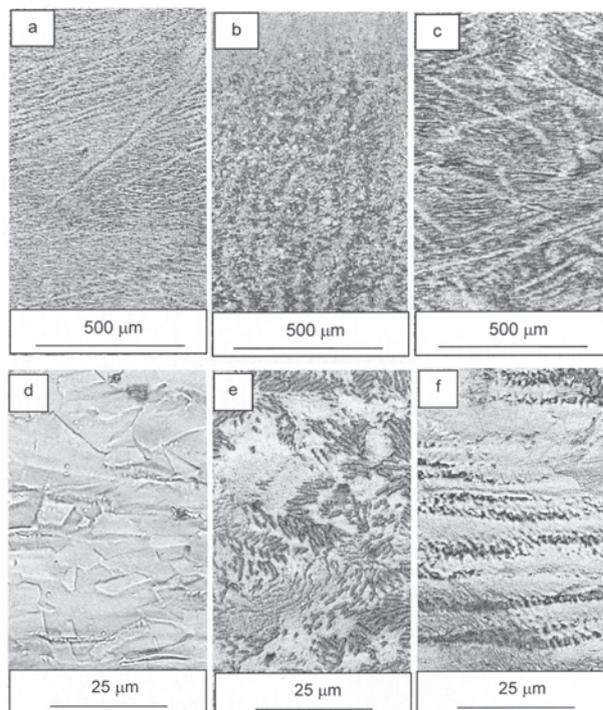
navzájem porovnávány a konfrontovány s mikrostrukturami studovanými na světelném mikroskopu Olympus IX70 a SEM JEOL JSM-6490 a s chemickým složením.

2. Výsledky měření a jejich analýza

Na obr. 1 a 2 jsou znázorněny mikrostruktury studovaných taveb ve stavu po odlití a po válcování. Mikrostruktura tavby 1 byla jak po odlití, tak po dovalcování nejjemnější, ale vykazovala nejvyšší stupeň poréznosti (obr. 1a a 2a), zatímco tavba 3 měla nejhrubší strukturu (obr. 1c a 2c). Ve všech třech případech byl v mikrostrukturách zjištěn velmi nízký podíl delta feritu (do 4 %), který je v podstatě v souladu s chemickým složením daného typu oceli, resp. s přítomností prvků, které podporují feritickou matici (obr. 2).



Obr. 1 Mikrostruktura oceli 1 (a), 2 (b) a 3 (c) po odlití
Fig. 1 Microstructure of steel 1 (a), 2 (b) and 3 (c) after casting



Obr. 2 Mikrostruktura studovaných ocelí po válcování za tepla (přehledový snímek nahoře a detail dole) – ocel 1 (a, d), 2 (b, e) a 3 (c, f)

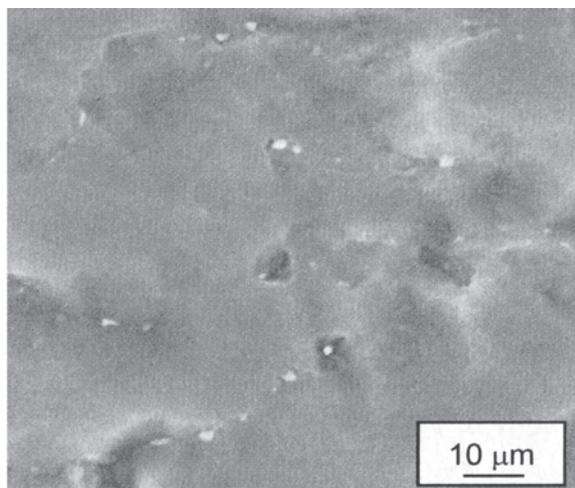
Fig. 2 Microstructure of studied steels after hot rolling (general view above and detail below) – steel 1 (a, d), 2 (b, e) and 3 (c, f) after hot rolling

Nežádoucím jevem je výskyt k-karbidů o mikronové velikosti vyloučených prioritně na fázovém rozhraní

austenit-delta ferit. Rozpustnost uhlíku ve feritu je malá, a tak během procesu pomalejšího ochlazování z vyšší dovalcovací teploty (cca 950 °C) nebyl schopen mangan udržet uhlík v tuhém roztoku. Ten byl vytlačován z transformovaného feritu na jeho hranice, kde precipitoval ve formě (FeMn)₃A1C, jak lze pozorovat především na obr. 2b nebo na obr. 2d až 2f [10, 11].

Ocel 1 obsahovala nejméně uhlíku a přitom podle Schumana [1] by měla tato ocel s 27 hm. % manganu obsahovat minimálně 0,3 hm. % uhlíku. Vybalancovaný obsah uhlíku s manganem je nutný pro maximální stabilitu struktury, tvorbu jemných k-karbidů typu (FeMn)₃A1C teprve v procesu stárnutí a jejich rovnoměrnou disperzi v austenitické matici [4]. Při daném chemickém složení převyšovala hodnota SFE ve všech případech 20 mJ·m⁻², což je minimální hladina pro zajištění nutné stability austenitické struktury. V žádném případě nesmí austenit transformovat ani na ε-martenzit, který je u vysoko manganových ocelí nežádoucí [1, 4]. Nejnižší, přesto však dostatečná hodnota SFE byla zaznamenána v případě oceli 1 (70 mJ·m⁻²), a to hlavně vlivem vyššího obsahu hliníku (2,3 hm. %), který extrémně zvyšuje SFE v superpozici s přísadou manganu, uhlíku i křemíku. Tím se vytvářejí podmínky pro strukturní stabilitu vysoko pevné manganové oceli s majoritní strukturou FCC a nízkým podílem struktury BCC [4, 5], jak se to projevilo také i v případě oceli 2 a 3, které vykazovaly ještě vyšší úroveň SFE než ocel 1 (tab. 1).

Zvolený obsah hliníku představuje nižší nebezpečí z hlediska tvorby Al₂O₃ anebo AlN, které mají negativní dopad na vlastnosti vysoko manganových ocelí [4], přestože studovaný typ ocelí může obsahovat až 12 hm. % hliníku [4, 6, 9, 10]. Čím je vyšší SFE, tím lze očekávat jemnější rozštěpení struktury FCC, resp. menší vzdálenosti mezi rozštěpenými parciálními dislokacemi, na nichž mohou být po procesu stárnutí detekovány jemné částice k-karbidů o nano velikosti, které mají rovnoběžné uspořádání, interagují s dislokacemi [4, 7] a jsou nositeli zpevnění matrice.

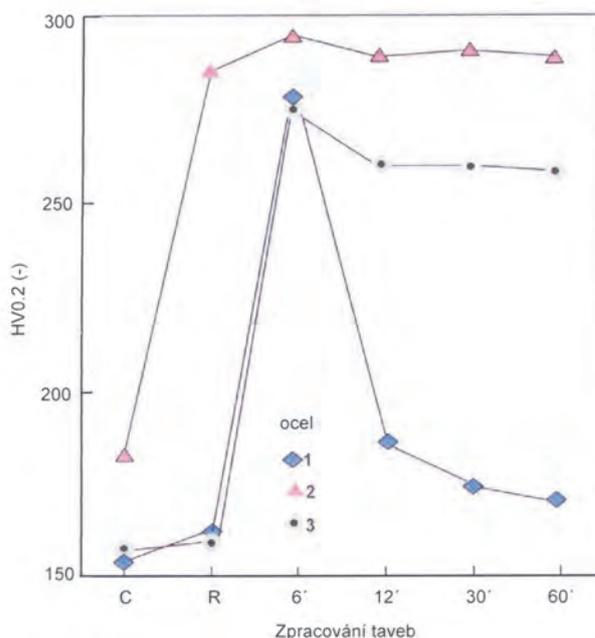


Obr. 3 Mikrostruktura oceli 2 s k-karbidy o mikronové velikosti na hranicích zrn

Fig. 3 Microstructure of steel 2 with micron k-carbides on the grain boundaries

Po válcování za tepla vznikl ve sledovaných materiálech jen nižší podíl hrubších k-karbidů typu (FeMn)₃A1C o mikronové velikosti. Byly pozorovány převážně na fázovém rozhraní austenit-delta ferit a jen částečně i austenit-austenit. Tyto mikronové k-karbidy jsou dobře patrné v mikrostruktuře oceli 2 na obr. 3.

Nukleací intergranulárních k-karbidů o mikronové velikosti dochází k ochlazení tuhého roztoku matrice nejen o uhlík, ale i o mangan, tj. prvků potřebných na tvorbu jemných k-karbidů o nano velikosti. Přitom ty by měly vznikat teprve během finálního tepelného zpracování, tj. stárnutí, a to přednostně uvnitř primárních austenitických zrn. Jemné precipitáty jsou následně zodpovědné za zvýšení pevnostních vlastností, resp. tvrdosti vysoko pevných manganových ocelí typu TRIPLEX [3, 4]. V případě primárního vzniku k-karbidů o mikronové velikosti v procesu ochlazování z dovalcovací teploty je finální zpevnění méně efektivní, resp. nárůst tvrdosti matrice po stárnutí je nižší [4, 10, 11, 13], přestože následně v procesu stárnutí jsou nukleovány jemné k-karbidy o nano velikosti. Zjištěné úrovně mikro tvrdostí u sledovaných ocelí jsou shrnuty v obr. 4.



Obr. 4 Závislost mikrotvrdosti na různých typech zpracování oceli 1, 2 a 3 (C reprezentuje odlévání, R válcovací proces za tepla a 6', 12', 30' a 60' minuty prodlev procesu stárnutí)

Fig. 4 Dependence of micro-hardness on different treatment types of steel 1, 2 and 3 (C represents casting, R hot rolling process and 6', 12', 30' a 60' minutes of dwells of aging process)

Jak z tohoto obrázku plyne, po válcování za tepla se mikrotvrdost všech ocelí zvýšila, a to u oceli 1 o 6,7, u oceli 2 o 56,7 a u oceli 3 o 2,2 % ve srovnání se stavem po odlití. Extrémní nárůst mikrotvrdosti u oceli 2 lze vysvětlit vyšším obsahem uhlíku (tab. 1), který vedl již po dovalcování i k výskytu vyššího podílu k-karbidů o mikronové velikosti, jak ukazuje obr. 3. Deformační podmínky, a tedy zjemnění struktury s vyšší hustotou dislokací, byly ve všech případech prakticky srovnatelné,

a nemohly se tak diametrálně projevit na zjištěných hodnotách mikrotvrlosti [7, 10, 13], i když výchozí lité stavy vykazovaly jisté odchylky v jemnozrnnosti (obr. 2a až 2f). V procesu stárnutí po dobu 6 minut došlo ve všech sledovaných případech k dalšímu nárůstu mikrotvrlosti. Maximální vzrůst zaznamenala ocel 1 (o 72,8 %) a ocel 3 (o 69,8 %, což lze jednoznačně spojovat se vznikem k-karbidů o nano velikosti, stejně jako nárůst mikrotvrlosti u oceli 2, který představoval její navýšení pouze o 3,5 %. Po delších procesech stárnutí (12, 30 a 60 minut) docházelo u všech tří typů sledovaných ocelí k mírnému nebo razantnímu poklesu mikrotvrlosti. V případě oceli 2 dosahoval pokles mikrotvrlosti pouze 1,7 % a navíc tento stav prakticky stagnoval až do 60minutové prodlevy. Oproti tomu u oceli 1 a 3 došlo po 12 minutách stárnutí k poklesu o 33,2 % (ocel 1) a o 4,7 % (ocel 3), jak je patrné z obr. 4.

Ocel 3 měla obsah uhlíku 0,4 %, zatímco u oceli 1 to bylo pouze 0,2 %, takže delší doby stárnutí (30 a 60 minut) vedly u oceli 3 ke stabilitě mikrotvrlosti na rozdíl od oceli 1, která vykazovala prudký pokles mikrotvrlosti, jak demonstruje obr. 4. Navýšení mikrotvrlosti lze spojit s nukleací k-karbidu o nano velikosti, zatímco její pokles s hrubnutím původních k-karbidů o nano velikosti. Stabilitu mikrotvrlosti lze spojit s možným vznikem nových k-karbidů o nano velikosti za současného nárůstu některých původních nano k-karbidů anebo jejich rozpouštěním. Ocel 2 obsahovala nejvíce uhlíku a její chemické složení bylo nejlépe vybalancované z hlediska obsahu C a Mn v souladu se závěry Schumanna [1], což mělo příznivý dopad na konečné výsledky sledovaných mikrotvrlostí.

Závěr

Článek objasňuje vliv doby stárnutí na tvrdost, resp. mikrotvrlost vysoko manganové oceli s cca 27 hm. % Mn, 2,3 hm. % Al a s odstupňovanými obsahy uhlíku od 0,2 až do 0,5 hm. %. Výsledky měření mikrotvrlosti po stárnutí byly porovnány s hodnotami mikrotvrlosti získanými také po odlití a po dovalcování za tepla.

Bylo zjištěno, že ve všech případech po válcování a následném stárnutí po dobu 6 minut docházelo stabilně k navyšování tvrdosti materiálů. Nejvyšší nárůst byl zaznamenán u oceli 2 (cca o 60 % v porovnání s litým stavem) s nejvyšším obsahem uhlíku (0,5 hm. %), která také vykazovala optimální vybalancování obsahu manganu vůči uhlíku dle závěru prací Schumanna [1].

Delší prodlevy v procesu stárnutí (12, 30 a 60 minut) vedly u oceli 2 již k mírnému poklesu mikrotvrlosti, a to cca o 1,7 % již po 12 minutách stárnutí a tento stav se prakticky dále neměnil. U oceli 1 došlo po 12minutové prodlevě stárnutí k poklesu mikrotvrlosti cca o 33 a u oceli 3 to bylo o 5 %. Delší prodlevy vedly u oceli 3 prakticky již ke stabilitě tvrdosti. Oproti tomu u oceli 1 (s nejnižším a ve vztahu k obsahu manganu ne zcela

vybalancovaným obsahem uhlíku), mikrotvrlost prudce klesala a po 60minutové prodlevě se dostala na úroveň jen o cca 12 % vyšší, než byl stav po odlití.

Nárůst mikrotvrlostí lze objasnit nukleací k-karbidů, a jejich dalším vznikem v procesu stárnutí, zatímco pokles mikrotvrlostí je spojován především s hrubnutím stávajících k-karbidů na úkor jemných.

Poděkování

Tato práce byla realizována v rámci projektu č. LO1203 "Regionální Materiálové Výzkumné a Technologické Centrum - Program udržitelnosti" financované Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

Literatura

- [1] SCHUMANN, V. H. Martensitische Umwandlung in austenitischen Mangan-Kohlenstoff-Stählen. *Neue Hütte*, 17 (1972) 10, 605–609.
- [2] ISHIDA, K., OHTANI, H., SATOH, N., KAINUMA, R., NISHIZAWA, T. Phase Equilibrium in Fe-Mn-Al-C alloys. *ISIJ International*, 30 (1990) 8, 680–686.
- [3] RIGAUT, V., DALOZ, D., DRILLET, J., PERLADE, A., MAUGIS, P., LESOULT, G. Phase Equilibrium Study in Quaternary Iron-Rich Fe-Al-Mn-C Alloys. *ISIJ International*, 47 (2007) 6, 898–906.
- [4] FROMMEYER, G., BRŮX, U. Microstructures and Mechanical Properties of High Strength Fe-Mn-Al-C High Weight TRIPLEX Steels. *Steel Research International*, 77 (2006) 9-10, 627–633.
- [5] DUMAY, A., CHATEAU, L. P., ALLAIN, S., MIGOT, S., BONAZIZ, O. Influence of Addition Elements on the Stacking Fault Energy and Mechanical Properties of an austenite Fe-Mn-C Steel. *Material Science and Engineering*, 483-484A (2008) 6, 174–187.
- [6] CHEN, CH., RANA, R., HALDAR, A., RAY, R. K. Current State of Fe-Mn-Al-C Low Density Steels. *Progress in Materials Science*, 89 (2017), 345–391.
- [7] GUTTIERAZ-URRUTIA, I., RAABE, D. High Strength and Ductile Low Density Austenite FeMnAlC Steels: Simplex and Alloys Strengthened by Nanoscale Ordered Carbides. *Material Science and Technology*, 30 (2014) 9, 1099–1104.
- [8] ZAMBRANO, O. A., VALDÉS, J., AGULIAZ, Y., CORONADO, J. J., RODRIGUEZ, S. A., LOGÉ, R. E. Hot Deformation of a Fe-Mn-Al-C Steel Susceptible of k-Carbide Precipitation. *Material Science and Engineering*, 689A (2017) 3, 269–285.
- [9] SATO, K., ICHINOSE, M., HIROTSU, Y., INONUE, Y. Effect of Deformation Induced Phase Transformation and Twinning on the Mechanical Properties of Austenite Fe-Mn-Al-alloys. *ISIJ International*, 29 (1989) 10, 868–877.
- [10] AKSELRAD, O., KALASHNIKOV, I. C., SILVA, E. M., CHADIEV, M. C., SIMAO, R. A. Diagram of Phase Transformations in Austenite Quenched Fe-28 % Mn-8.5 % Al-1 % C-1.25 % Si Alloy as a Result of Aging at Isothermal Heating. *MITOM*, 618 (2006) 12, 16-23. (in Russian)
- [11] MAZANCOVÁ, E., RUŽIAK, I., SCHINDLER, I. Influence of Rolling Conditions and Aging Process on Mechanical Properties of High Manganese Steels. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 12 (2012) 2, 142–147.
- [12] MAZANCOVÁ, E., MAZANEC, K. The Stacking Fault Energy Evaluation of the TWIP and TRIPLEX Alloys. *Metallic Materials*, 47 (2009) 12, 353–358.
- [13] STEENKEN, B., REZENDE, J. L., SENK, D. Hot Ductility Behavior of High Manganese Steels with Varying Aluminium Contents. *Material Science and Technology*, 33 (2017) 5, 567–73.