

# MARAGING & Precipitation Hardened

A special class of high-strength steels that differ from conventional steels in that they are hardened by a metallurgical reaction that does not involve carbon.

Instead, these steels are strengthened by the precipitation of intermetallic compounds at temperatures of about 480 °C.

The term **maraging** is derived from martensite age hardening and denotes the age hardening of a low-carbon, iron-nickel lath martensite matrix.

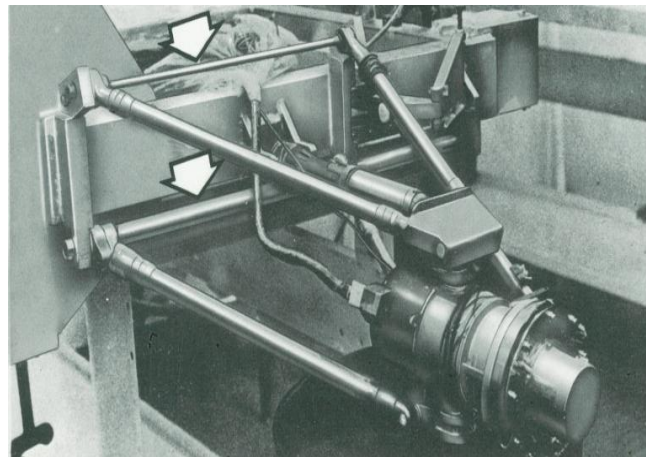
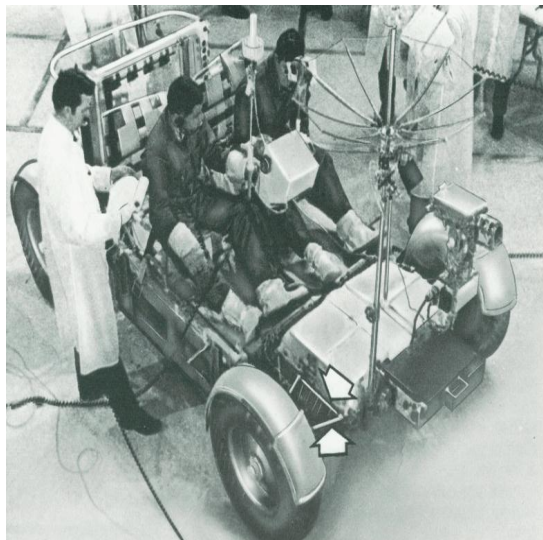
Commercial maraging steels are designed to provide specific levels of yield strength from 1030 to 2420 MPa but also  $\sigma_y/\sigma_R > 0.9-0.95$

Some experimental maraging steels have yield strengths as high as 3450 MPa. These steels typically have very high **Ni, Co, and Mo contents and very low C contents.**

Le continue richieste nel campo aerospaziale di acciai ad altissima resistenza hanno portato allo sviluppo degli acciai Maraging.

**Gli acciai MARAGING al 18% di Nichel sono entrati nella storia quando furono utilizzati per le barre di torsione del veicolo lunare Apollo 15 (1971), il primo veicolo motorizzato ad operare sulla Luna**

Per l'industria aeronautica le applicazioni comprendono: alberi di trasmissione di elicotteri, componenti essenziali del carrello di atterraggio (assi dei treni a quattro ruote, i perni su cui questi ruotano, i perni di attacco delle aste degli ammortizzatori idraulici, aste del freno) componenti alari ed altre parti.



Nickel, like (Mn), (Co) are known as  $\gamma$  **stabilizers**, they produce phase diagrams known as **open  $\gamma$ -field systems**. What all that means is that with increasing alloy element concentration the transition temperature austenite  $\Rightarrow$  ferrite comes down.

**That makes diffusive transitions more and more difficult and at some concentration they just can't happen.** That's when martensitic transformation takes over. Even that can be suppressed for proper high-alloying and then leaves you with **austenitic steel**.

**The  $\gamma \Rightarrow \alpha$  transformation for Fe - 18% Ni steels starts at 600 C, and that is just "too cold".** These steels simply will not decompose peacefully into equilibrium austenite and ferrite, even if held for very long periods at lower temperatures. **Instead, during cooling the Fe-Ni austenite transforms to hard but not extremely hard "martensite" with a bcc crystal structure.**

Maraging steels are **carbonless Fe-Ni alloys additionally alloyed with Co, Mo, Ti** and some other elements. A typical example is an iron alloy with **17-19% Ni, 7-9% Co, 4.5-5% Mo and 0.6-0.9% Ti.**

**They are hardened to martensite and then tempered at 480-500 C.** The tempering results in strong precipitation hardening owing to the **precipitation of intermetallics from the martensite**, which is supersaturated with the alloying elements. By analogy with the **precipitation hardening** in aluminum,, **this process has been termed ageing**, and since the initial structure is martensite, the steels have been called maraging.

The structure of maraging can contain partially coherent precipitates of **Ni<sub>3</sub>Mo and Ni<sub>3</sub>Ti**. Of special practical value is the fact these intermetallics are extremely disperse.

With a long holding time, semi coherent precipitates of intermediate intermetallics are replaced with coarser incoherent precipitates of stable phases such as **Fe<sub>2</sub>Ni** or **Fe<sub>2</sub>Mo**.

Gli acciai MARAGING e PH sono appartenenti a famiglie di materiali caratterizzate dal medesimo principio di indurimento ma con composizione chimica differente.

Nel caso degli **acciai MARAGING** il Cromo risulta infatti assente – cosa che non li può quindi rendere classificabili come inossidabili sebbene l'alto tenore di Ni gli conferisca adeguate proprietà in tal senso. Sono simili invece per la bassissima percentuale di Carbonio e per la presenza degli elementi fautori dell'indurimento per precipitazione quali Alluminio (Al) e Titanio (Ti). La composizione chimica degli acciai Maraging è inoltre caratterizzata da consistenti percentuali di Cobalto (Co).

La composizione chimica degli **acciai PH** (la cui denominazione significa: **Precipitation Hardening – Indurenti per Precipitazione**) è caratterizzata dalla presenza di **Cr** in almeno il 13% – che li classifica come inossidabili – e di elementi come (Cu), (Al), (Nb), (Ti) che, precipitando, portano a conferire a questi acciai notevoli durezze e di conseguenza elevata resistenza meccanica

Gli acciai PH sono nati successivamente ai Maraging per superare le limitazioni da brevetto che coprivano questi ultimi. Si aggiunse quindi, alla chimica, **molto Cr in alternativa al più costoso Ni** per avere alta resistenza alla corrosione e si sfruttò il medesimo meccanismo di invecchiamento.

**In entrambe le famiglie di materiali il rapporto  $R_s/R_m$  è molto alto, superando lo 0,90 – 0,95%**

tipo di acciaio	Ni %	Co %	Mo %	Ti %	Al %
18 Ni 200	17 ÷ 19	8 ÷ 9	3,0 ÷ 3,5	0,15 ÷ 0,25	0,05 ÷ 0,15
18 Ni 250	17 ÷ 19	7 ÷ 8,5	4,6 ÷ 5,1	0,3 ÷ 0,5	0,05 ÷ 0,15
18 Ni 300	18 ÷ 19	8,5 ÷ 9,5	4,7 ÷ 5,2	0,5 ÷ 0,8	0,05 ÷ 0,15
Altri elementi: C = 0,03 % max; Mn = 0,10 % max; Si = 0,010 % max; P = 0,01 % max; S = 0,01 % max; (B = 0,003 %, Zr = 0,02 %, Ca = 0,05 %; percentuali aggiunte)					

I trattamenti termici che accomunano e caratterizzano queste due famiglie sono sostanzialmente la **Solubilizzazione** e **l'Invecchiamento**.

- Solubilizzazione.** Questa fase consiste in un trattamento a temperature relativamente alte che permette agli elementi di lega di dissolversi in una soluzione soprassatura in maniera omogenea. Una volta in soluzione segue un raffreddamento drastico (spegnimento) fino a temperatura ambiente al fine di mantenere la struttura ottenuta in fase di solubilizzazione.

- Invecchiamento.** Trattamento che consiste nel portare il materiale, precedentemente solubilizzato, ad una opportuna temperatura d'invecchiamento per un tempo appropriato caratteristici di ogni acciaio (dai 480 °C ai 620 °C circa) tali da far precipitare, a bordo grano, gli elementi di lega che caratterizzano di questi acciai (Al – Ti – Cu – Nb) provocandone l'indurimento.

The absence of C and the use of intermetallic precipitation to achieve hardening produce several unique characteristics that set maraging steels apart from conventional steels.

- **Hardenability is of no concern.**

- The low-carbon martensite formed after annealing is relatively soft--about 30 to 35 HRC.

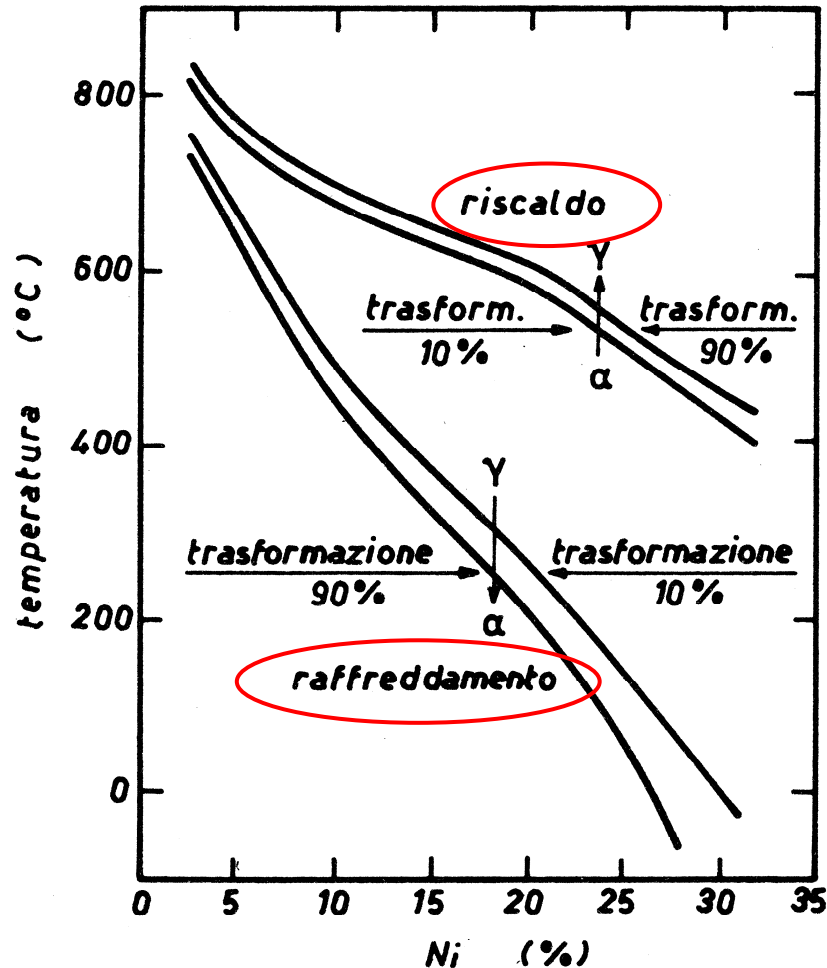
- During age hardening, there are only very slight dimensional changes. Therefore, fairly intricate shapes can be machined in the soft condition and then hardened with a minimum of distortion.

- Weldability is excellent.

- Fracture toughness is considerably better than that of conventional high-strength steels. This characteristic in particular has led to the use of maraging steels in many demanding applications.



The phase transformations in these steels can be explained with the help of the two phase diagrams, which depict the iron-rich end of the Fe-Ni binary system. Figure is the metastable diagram plotting the austenite-to-martensite transformation upon cooling and the martensite-to-austenite reversion upon heating.



No phase transformations occur until the  $M_s$  temperature, the temperature at which martensite starts to transform from austenite, is reached.

**Even very low cooling of heavy sections produces a fully martensitic structure, so there is no lack of hardenability in these alloys.**

Figura 6.6: Diagramma di fase Fe-Ni. Viene evidenziata l'isteresi della trasformazione

Nella pratica, il raffreddamento anche in aria dell'austenite porta alla formazione di martensite (anzichè ferrite): a causa del basso contenuto di carbonio e della scarsa deformazione del reticolo cubico corpo centrato, questa martensite ha durezza molto inferiore a quella dei normali acciai temprati ed è deformabile, così da consentire deformazione plastica a freddo e lavorazione alle macchine utensili. Inoltre possiede alta tenacità e, grazie all'isteresi della trasformazione, si mantiene stabile fino a temperatura di circa 500°C. La particolarità di questi acciai consiste nella possibilità di effettuare trattamento termico di invecchiamento, senza sostanziale infragilimento della lega. Per potere effettuare l'invecchiamento è necessaria la presenza di elementi come Co e Mo in quantità consistenti (12-18%), oltre che Ti e Al in quantità minori (solitamente < 1,5%), in grado di formare precipitati coerenti finemente dispersi. Ulteriori utili caratteristiche dei maraging sono quella di non presentare transizione fragile-duttile a bassa temperatura e di potere essere saldate, ripetendo il trattamento di invecchiamento dopo saldatura.

Alloying elements alter the  $M_s$  temperature significantly, but do not alter the characteristic that transformation is independent of cooling rate.

In addition to Ni, the other alloy elements present in maraging steels generally lower the martensite transformation range, with the exception of **cobalt, which raises it**.

**One of the roles of Co is to raise the  $M_s$  temperature so that greater amounts of other alloying elements (Ti, Mo, which lower the  $M_s$  temperature) can be added while still allowing complete transformation to martensite before the steel cools to room temperature.**

The age hardening of maraging steels is produced by heat treating for 3 to 9 h at temperatures of the order of 455 to 510 °C.

The major hardener is Mo, which upon aging initially forms  $\text{Ni}_3\text{Mo}$ .

Ti, which is generally present in maraging steels, promotes additional age hardening through the precipitation of  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ .

With long aging times or high temperatures, however, hardness will reach a maximum and then will start to drop.

Softening in these steels usually results not only from overaging in the usual sense of the term--that is, coarsening of the precipitate particles--but also from austenite reversion.

The two processes are interlinked; dissolution of metastable nickel-rich precipitate particles in favor of equilibrium iron-rich precipitates locally enriches the matrix in nickel, which favors austenite formation. Very substantial amounts of austenite (of the order of 50%) can eventually be formed by overaging.

Most **precipitation-hardening stainless steels** contain a **Ti and/or Al** addition that forms the fine precipitates responsible for the increase in strength. For example, 17-7PH has about a 1% aluminum addition, and alloy A-286 has a 2% titanium addition. The alloys 17-7PH and A-286 represent the two most popular groups of spring-grade precipitation-hardening stainless steel; semi-austenitic and austenitic, respectively.

Most of these alloys contain a significant amount of nickel (about 7.5% for the semi-austenitic grades) that prevents the transformation to martensite.

Denominazione convenzionale		Designazione ASTM A 564	ANALISI INDICATIVA %								
			C max	Mn max	P max	S max	Si max	Cr (*)	Ni (*)	Cu (*)	Altri (*)
Martensitici	17-4 PH	630	0,07	1,00	0,04	0,03	1,00	16,50	4,00	4,00	Nb+Ta=0,30
	Stainless W	635	0,08	1,00	0,04	0,03	1,00	16,75	6,75	—	Al=0,4max Ti=0,8
Semi-austenitici	17-7 PH	631	0,09	1,00	0,04	0,03	1,00	17,00	7,10	—	Al=1,10
	PH 15-7 Mo	632	0,09	1,00	0,04	0,03	1,00	15,00	7,10	—	Mo=2,50
	AM-350		0,08	0,80	0,01	0,01	0,25	16,50	4,30	—	Al=1,10 Mo=2,75
	AM-355	634	0,13	0,95	0,01	0,02	0,25	15,50	4,3	—	N=0,10 Mo=2,75 N=0,10
Austenitici	17-10 P	—	0,15	1,00	0,30(*)	0,04	1,00	17,00	10,75	—	—
	17-14 CuMo	—	0,12(*)	0,75(*)	0,020	0,010	0,50(*)	15,9	14,1	3,00	Mo=2,5 Nb=0,45 Ti=0,25
(*) Tenore medio											

**Tabella VIII.37** Denominazioni e composizioni di alcuni acciai inossidabili induribili per precipitazione.

# APPLICATIONS

Maraging steels have been extensively used in two general types of applications:

**Aircraft and aerospace applications**, in which the superior mechanical properties and weldability of maraging steels are the most important characteristics

**Tooling applications**, in which the excellent mechanical properties and superior fabricability (in particular, the lack of distortion during age hardening) are important.

In many applications, even though maraging steels are more expensive than conventional steels in terms of alloy cost, finished parts made of maraging steel are less expensive because of significantly lower fabrication costs.



# MAPATS

## Man Portable Anti-Tank System

a long-range, laser-beam riding Anti-Tank missile providing outstanding combat capabilities.

