

УДК 669.14:620.17:669.28

А.Ю. Семенко¹, канд. техн. наук, старш. досл., старш. наук. співроб.;
e-mail: semenko.au@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-0448-1636>

Ж.В. Пархомчук¹, канд. техн. наук, старш. досл., старш. наук. співроб.;
e-mail: zhanna_parkhomchuk@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0002-3026-8951>

В.І. Вейс¹, д-р філос., наук. співр.; e-mail: valentyneveis@gmail.com;
<https://orcid.org/0000-0001-8889-2303>

Р.Ф. Ліхаський¹, д-р філос., мол. наук. співроб.;
e-mail: richardlihatskyi@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-8277-5122>

І.Ф. Ліхаський¹, аспірант; e-mail: likhatskyi8@gmail.com;
<https://orcid.org/0000-0002-2069-5255>

А.М. Тимошенко¹, канд. техн. наук, старш. досл., ст. наук. співроб.;
e-mail: Marschal@i.ua; <https://orcid.org/0000-0003-4038-1744>

М.М. Ворон^{1,2}, канд. техн. наук, старш. досл., заст. зав. відділу;
e-mail: mi hail.voron@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-0804-9496>

¹Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України (Київ, Україна)

² Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», Київ, Україна

МОДИФІКУВАННЯ Fe–30Mn–10Al–1C СТАЛІ МОЛІБДЕНОМ І БОРОМ. ВПЛИВ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН

Високомарганцеві сталі з високим вмістом алюмінію (TWIP-сталі) належать до важливих матеріалів сучасності завдяки чудовому поєднанню низької густини та високого рівня механічних властивостей, які можна змінювати в широкому діапазоні шляхом деформаційної і термічної обробки. У виробництві таких сталей надзвичайно велике значення має вихідна структура виливків та злитків. Подрібнення литої структури TWIP-сталей забезпечує суттєве скорочення часу й енергозатрат і підвищення якості при одержанні готової деформованої продукції. Модифікування тугоплавкими металами, зокрема молібденом, є одним із найефективніших відомих шляхів вирішення цієї задачі. У роботі представлено результати дослідження структурно-фазових особливостей зразків Fe–30Mn–10Al–1C сталі після додавання 0,25 та 0,75 % мас. молібдену та 0,4 % мас. молібдену разом з 0,003 % мас. бору. Структура немодифікованого сплаву представлена крупнозернистою дендритною будовою з широкими несучільними межами зерен. Додавання 0,25 % мас. молібдену подрібнює структуру та покращує якість меж зерен. При збільшенні вмісту молібдену до 0,75 % мас. з'являються ознаки утворення феритних дендритів, а структура стає дрібнішою в 2–3 рази порівняно з вихідним сплавом. У структурі зразка присутні неоднорідні тріщиноподібні межі макрозерен. Додавання молібдену близько 0,4 % мас. та бор сприяють формуванню однорідної та рівномірної, як для литого стану, недендритної мікроструктури. Підвищення вмісту молібдену збільшує кількість феритних зерен і малопомітно знижує леґованість аустеніту. При цьому відбувається формування зв'язаних молібденом включень MnP. Вони утворюються нерівномірно по межах зерен у вигляді крупних включень. Одночасне введення молібдену та бору сприяло збільшенню частки фериту та його розмірів, а також утворення більш компактних фосфідних включень не по межах зерен і з вищою ефективністю їх зв'язування, на що вказує вдвічі нижчий вміст молібдену в їх складі.

Ключові слова: TWIP-сталі, Fe-30Mn-10Al-1C, литий стан, модифікування, мікроструктура.

Використання сталей, які поєднують високу міцність і низьку густину, дозволяє досягти одночасно декількох важливих переваг при їх застосуванні і особливо — в машинобудуванні. Такі матеріали дозволяють суттєво знизити масу машин і механізмів, знизити споживання ними палива або електроенергії, підвищити надійність і довговічність, зменшити габарити тощо [1–4]. Основними представниками таких сталей є сплави системи Fe–Mn–Al–C із високим вмістом марганцю та алюмінію, зазвичай вище 15 та 7 % мас. відповідно. Цей клас новітніх матеріалів базується на концепції високоентропійних сплавів на основі заліза, які мають дуже велику варіативність структурно-фазового стану, залежно від хімічного складу.

Густина Fe–Mn–Al–C сталей на 5–20 % менше звичайних конструкційних. Вони також демонструють високу міцність і пластичність. Середні значення межі плинності для них становлять 400–1000 МПа, а межі міцності на розрив 600–2000 МПа при тому, що мінімальна пластичність зазвичай становить 10 %, а максимальна може бути в районі 100 % [5, 6]. Це пояснюється механізмами зміцнення, які реалізуються при фазових перетвореннях, двійникуванні або утворенні мікросмуг під час деформації.

В основному механічні властивості високомарганцевих сталей із високим вмістом алюмінію залежать від хімічного складу та співвідношення легуючих елементів, що визначає варіації можливого фазового складу сплаву. Вони можуть бути феритними, аустенітними і дуплексними, залежно від кількості марганцю (зазвичай 15–30 % мас.) та алюмінію (зазвичай 7–12 % мас.) [5–7]. Марганець і вуглець є аустенітними стабілізаторами, тоді як алюміній і більшість корисних мікродобавок, таких як ванадій, молібден, титан і кремній, є феритними стабілізаторами. Вміст алюмінію вище 7 % мас. визначає можливість формування κ-карбідів та значною мірою визначає фазовий склад і механізми зміцнення у високомарганцевих сталях [5, 8, 9]. Вміст вуглецю для них зазвичай складає 0,6–1,2 % мас., що підвищує пластичність і забезпечує можливість двійникування при навантаженнях [10]. Власне, вміст марганцю збільшується прямо пропорційно вмісту алюмінію. Таким чином, найбільш перспективні високоміцні високомарганцеві сплави з низькою густиною та високою пластичністю мають склади в таких межах (% мас.): Fe–(25–30)Mn–(7–10)Al–(0,6–1)C із можливим додаванням мікролегуючих і модифікуючих добавок [11, 12].

Ливарно-металургійний етап виробництва таких сталей супроводжується багатьма труднощами, серед яких: велика кількість усадкових дефектів, ліквації шкідливих домішок та крупнозерниста дендритна лита мікроструктура. Для часткового або повного нівелювання вказаних недоліків до складу високомарганцевих сталей низької густини додають модифікуючі та мікролегуючі добавки, такі як Mo, Ti, V, Nb, B і деякі інші, що здатні позитивно впливати на кристалізацію структуро- та фазоутворення виливків і злитків [13].

У згаданих дослідженнях як основний сплав було обрано однофазну композицію Fe–29Mn–10Al–1C, яку модифікували молібденом, а також молібденом і бором. Молібден у кількості до 1,5 % мас. подрібнює литу структуру, підвищує міцність і пластичність TWIP-сталей. Його концентрація вище 1 % мас. зазвичай характерна для сплавів із низьким вмістом алюмінію та невисоким вмістом вуглецю до 0,8 % мас., що пов'язано зі здатністю молібдену стабілізувати ферит і утворювати карбіди [14]. Бор було використано для прискорення кристалізації і додаткового зерноподрібнення литої структури.

Експериментальні сплави виплавляли в індукційній печі, використовуючи як шихту сталевий лом, чисті марганець та алюміній, феромарганець із високим вмістом фосфору та сірки, молібден у вигляді стружки і феробор. Температура розплаву сплавів перед заливою в CO₂-рідкоскельну пісчану форму становила 1410–1450 °C. Було одержано прямокутні виливки масою 1,2 кг розмірами 70×100×15 мм. Загальна маса виливків із ливниковою системою становила в середньому 2,2 кг. З основної частини виливків вирізали зразки та готували стружку для дослідження хімічного складу рентгено-флуорисцентним способом для визначення вмісту елементів від Mg до U та методом кулонометричного титрування за величиною pH для визначення вмісту вуглецю. Хімічний склад одержаних сплавів наведено в табл. 1. Високий вміст

Таблица 1

Хімічний склад експериментальних зразків

Зразок	Хімічний склад, % мас., Fe-основа							
	Mn	Al	C	Si	Mo	B	S	P
1 (initial)	30,1	9,8	0,96	0,3	–	–	0,03	0,09
2 (low Mo)	29,7	10,1	0,95	0,48	0,25	–	0,051	0,1
3 (high Mo)	29,3	10	0,97	0,51	0,75	–	0,058	0,12
4 (Mo+B)	29,4	9,5	0,92	0,45	0,38	0,003	0,06	0,11

фосфору в одержаних зразках був потрібний для оцінки впливу модифікування на його можливе зв'язування. Вихідний зразок містив стандартну кількість сірки, а збільшення її концентрації після додавання молібдену пояснюється накладанням піків цих двох елементів при визначенні хімічного складу.

Зі зразків виготовляли мікрошліфи для оптичної та електронної мікроскопії з можливістю визначення локального хімічного складу структурних складових. Мікроструктури зразків приведені на рис. 1.

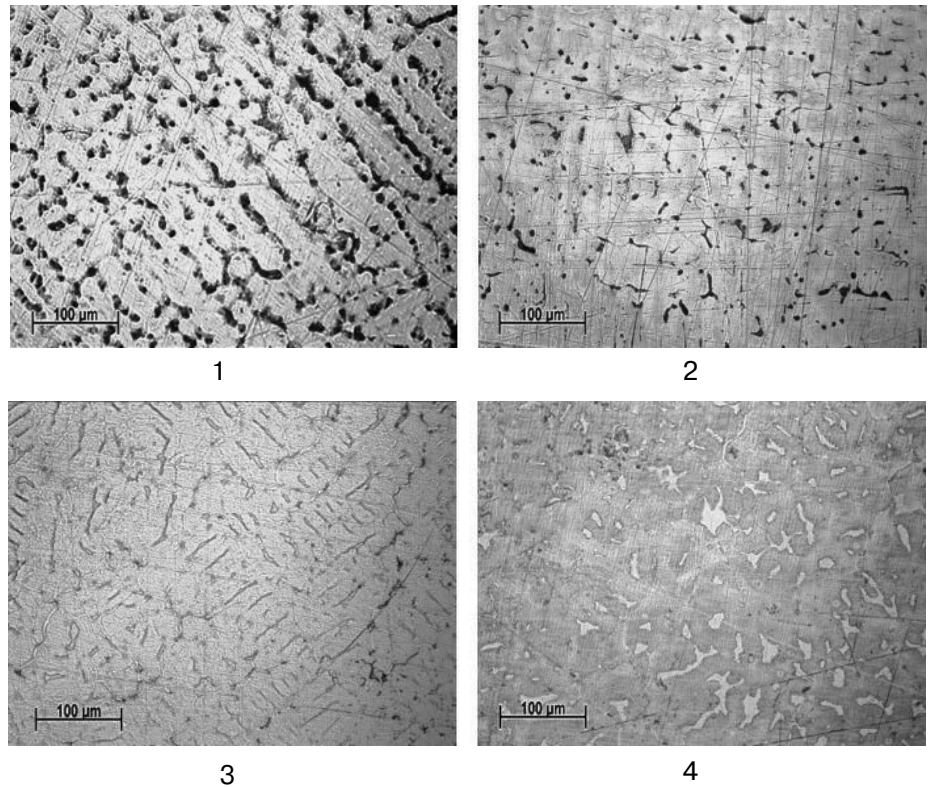


Рис. 1. Мікроструктура сплавів, відповідно до табл. 1

З одержаних даних видно, що структура вихідного сплаву представлена крупнозернистою дендритною будовою із широкими несучільними межами зерен, у яких, найбільш імовірно, міститься невелика кількість евтектики, що має в складі сульфідів й фосфідів. Додавання 0,25 % мас. молібдену подрібнює структуру. Вона досі має ознаки дендритної, проте значною мірою глобуляризується. Межі зерен

модифікованого зразка стають більш тонкими. При збільшенні вмісту молібдену до 0,75 % мас. з'являються ознаки утворення феритних дендритів, а структура стає дрібнішою в 2–3 рази, порівняно з вихідним сплавом. У структурі зразка присутні неоднорідні тріщиноподібні межі макрозерен. Додавання молібдену близько 0,4 % мас. та бор сприяють формуванню однорідної та рівномірної, як для литого стану, недендритної мікроструктури.

Дослідження складу структурних складових (рис. 2) показує, що молібден може не лише впливати на структурно-фазовий стан сталей із високим вмістом марганцю та алюмінію, але й знижувати шкідливий вплив домішок, особливо при одночасному додаванні бору. Відповідні дані наведено в табл. 2.

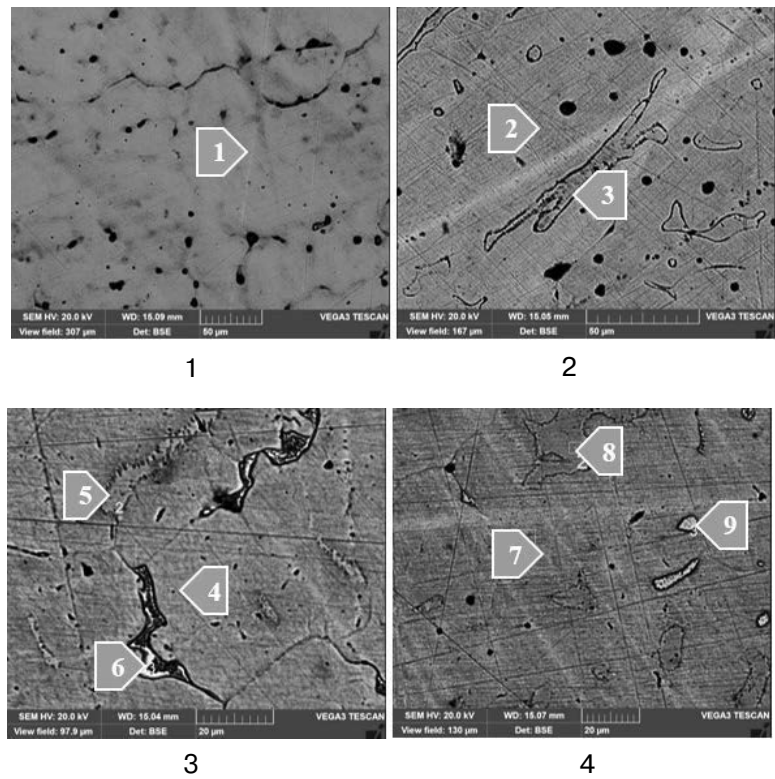


Рис. 2. Електронна мікроскопія та хімічний аналіз структурних складових табл. 2

Таблиця 2
Хімічний склад структурних складових, відповідно до рис. 2.

Хімічний склад, % мас., Fe-основа	Елемент	Точка								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Mn	31,7	34,5	25,73	30,65	20,3	42,5	27,8	20,4	41,8
	Al	8,4	8,7	10,4	7,9	11,1	2	7,1	9,7	2,5
	Si	0,17	0,3	0,21	0,19	0,33	2	0,26	0,28	1,4
	Mo	–	0,24	0,23	0,5	0,7	4,9	0,23	0,24	2,22
	P	–	–	–	–	–	6,7	–	–	6

Вихідний сплав є однофазним аустенітним. Склад евтектики визначити не вдалося, оскільки її складові викришувались або витравлювались в ході приготування

зразків. Додавання невеликої кількості молібдену призвело до утворення невеликої кількості дуже дрібних феритних зерен та до збільшення ступеня легуваності аустеніту. Підвищення вмісту молібдену збільшує кількість дрібних феритних зерен і малопомітно знижує легуваність аустеніту. При цьому стає помітним формування зв'язаних молібденом евтектичних складових, які містять значну кількість фосфору, скоріше за все, у складі фосфіду марганцю MnP. Такі включення на межах зерен є шкідливими, проте додавання молібдену забезпечує їх утворення не по всіх межах, що має позитивний ефект. Одночасне введення молібдену та бору сприяло збільшенню частки фериту та його розмірів. Також варто відзначити формування більш компактних фосфідних включень не по межах зерен і з вищою ефективністю їх зв'язування, на що вказує вдвічі нижчий вміст молібдену у складі фосфіду. Легуваність як фериту, так і аустеніту для останнього зразка є трохи меншими ніж у сплаві з низьким вмістом молібдену. Зниження вмісту алюмінію в цих фазах знижує їх твердість та підвищує пластичність сплаву.

Твердість одержаних зразків була схожою і становила 38-41 HRC. Це свідчить про універсальність застосування молібдену, у тому числі разом із бором, для модифікування високомарганцевих TWIP-сталей таким чином, щоб це мало впливало на їх технологічні властивості і одночасно покращувало структурно-фазові та механічні характеристики.

З одержаних даних видно, що додавання молібдену до розглянутого сплаву та схожих на нього у кількості до 0,75 % мас. має позитивний ефект з погляду подрібнення структури, покращення стану меж зерен та зв'язування фосфідів у компактні зони задля покращення якості меж зерен. Ефект від додавання молібдену може підсилити бор, даючи змогу зменшити вміст молібдену у сплаві вдвічі.

References

- 1 Raabe, D., Tasan, C. C., & Olivetti, E. A. (2019). Strategies for improving the sustainability of structural metals. *Nature*, 575, 64–74. doi:10.1038/s41586-019-1702-5
- 2 Tucker, R. (2013). Trends in Automotive Lightweighting. *Metal Finishing*, 111(2), 23–25. doi:10.1016/S0026-0576(13)70158-2
- 3 Yoshimasa, F., & Yasunobu, N. (2019). High strength steel sheets for weight reduction of automobiles. JFE technical report, 24, 1–5. Retrieved from <https://www.jfe-steel.co.jp/en/research/report/024/pdf/024-02.pdf>
- 4 Dhingra, R., & Das, S. (2014). Life cycle energy and environmental evaluation of downsized vs. lightweight material automotive engines. *Journal of Cleaner Production*, 85, 347–358. doi:10.1016/j.jclepro.2014.08.107
- 5 Chen, S. P., Rana, R., Haldar, A., & Ray, R. K. (2017). Current state of Fe-Mn-Al-C low density steels. *Prog. Mater. Sci.*, 89, 345–391. doi:10.1016/j.pmatsci.2017.05.002
- 6 Ding, H., Liu, D., Cai, M., & Zhang, Y. (2022). Austenite-Based Fe-Mn-Al-C Lightweight Steels: Research and Prospective. *Metals*, 12(10), 1572. doi:10.3390/met12101572
- 7 Banis, A., Gomez, A., Bliznuk, V., Dutta, A., Sabirov, I., & Petrov, R. H. (2023). Microstructure evolution and mechanical behavior of Fe-Mn-Al-C low-density steel upon aging. *Materials Science and Engineering: A*, 875, 145109. doi:10.1016/j.msea.2023.145109
- 8 Wu, Q., Ding, H., An, X. H., Han, D., & Liao, X. Z. (2015). Influence of Al content on the strain-hardening behavior of aged low density Fe-Mn-Al-C steels with high Al content. *Materials Science and Engineering: A*, 639, 187–191. doi:10.1016/j.msea.2015.05.002
- 9 Chao, C., & Liu, C. (2002). Effects of Mn Contents on the Microstructure and Mechanical Properties of the Fe-10Al-xMn-1.0C Alloy. *Materials Transactions*, 43(10), 2635–2642. doi:10.2320/matertrans.43.2635
- 10 Ren, X., Li, Y., Qi, Y., & Wang, C. (2022). Effect of Micro-Alloyed/Alloyed Elements on Microstructure and Properties of Fe-Mn-Al-C Lightweight Steel. *Metals*, 12(4), 695. doi:10.3390/met12040695
- 11 Rana, R. (Ed.). (2020). X – Ringer Nature Switzerland AG 2020 High-Performance Ferrous Alloys (6 th. ed). Low-density steels. doi:10.1007/978-3-030-53825-5_6

- 12 Mijangos, D., Mejia, I., & Cabrera, J. M. (2022). Influence of Microalloying Additions (Nb, Ti, Ti/B, V and Mo) on the Microstructure of TWIP Steels. *Metallogr. Microstruct. Anal.*, 11, 524–536. doi:10.1007/s13632-022-00871-w
- 13 Mohrbacher, H. (2010). Principal Effects of Mo in HSLA steels and Cross Effects with MicroAlloying elements. International seminar on applications of Mo in steels. Beijing, China, 74–96.

Received 14.11.2024

A.Yu. Semenko¹, PhD (Engin.), Senior Research Scientists, Senior Researcher;
e-mail: semenko.au@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-0448-1636>

Zh.V. Parkhomchuk¹, PhD (Engin.), Senior Research Scientist, Senior Researcher;
e-mail: zhanna_parkhomchuk@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0002-3026-8951>

V.I. Veis¹, PhD (Engin.), Researcher; e-mail: valentyneis@gmail.com;
<https://orcid.org/0000-0001-8889-2303>

R.F. Likhatskyi¹, PhD (Engin.), Junior Researcher;
e-mail: richardlihatskyi@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-8277-5122>

I.F. Likhatskyi¹, PhD Student; e-mail: likhatskyi8@gmail.com;
<https://orcid.org/0000-0002-2069-5255>

A.M. Tymoshenko¹, PhD (Engin.), Senior Research Scientists, Senior Researcher;
e-mail: Marschal@i.ua; <https://orcid.org/0000-0003-4038-1744>

M.M. Voron^{1,2}, PhD (Engin.), Senior Research Scientists, Deputy of Head of the Department; e-mail: mihaile.voron@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-0804-9496>

¹ Physico-technological Institute of Metals and Alloys of the NAS of Ukraine (Kyiv, Ukraine)

² National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, Ukraine

MODIFYING Fe-30Mn-10Al-1C STEEL WITH MO AND B. IMPACT ON THE STRUCTURAL-PHASE STATE

High manganese steels with high aluminum content (TWIP steels) are important materials due to their excellent combination of low density and high level of mechanical properties, which can be varied over a wide range by deformation and heat treatment. In the production of such steels, the initial structure of castings and ingots is extremely important. Refining the as-cast structure of TWIP steels ensures a significant reduction in time and energy consumption and increases quality of finished deformed products. Modification by refractory metals addition, in particular molybdenum, is one of the most effective known ways of solving this problem. The paper presents the study of the Fe-30Mn-10Al-1C steel samples structural and phase characteristics after adding 0.25 and 0.75 wt. % molybdenum and 0.4 wt. % molybdenum with 0.003 wt. % boron. The structure of the unmodified alloy is represented by a coarse-grained dendritic structure with wide discontinuous grain boundaries. Addition of 0.25 wt. % molybdenum refines structure and improves the quality of grain boundaries. When the molybdenum content increases to 0.75 wt. % signs of the ferritic dendrites formation appear, and the structure becomes 2–3 times finer, compared to the original alloy, but it has heterogeneous crack-like macro-grain boundaries. The addition of molybdenum around 0.4 wt. % with boron contribute to the formation of a homogeneous and uniform non-dendritic microstructure, as for the as-cast state. Increasing the molybdenum content increases the number of ferrite grains and slightly reduces the austenite stability. At the same time, Mo-bonded MnP inclusions appeared. They are formed unevenly along grain boundaries in the form of relatively large inclusions. The simultaneous addition of molybdenum and boron contributed to an increase in the proportion of ferrite and its size, as well as the formation of more compact phosphide inclusions outside the grain boundaries and with a higher efficiency of their binding, which is indicated by a twice lower content of molybdenum in their composition.

Keywords: TWIP-steels, Fe-30Mn-10Al-1C, as-cast state, modification, microstructure.