О.П. Верзілов¹, канд. техн. наук, ст. наук. співр., e-mail: verzilovalex@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0463-5006>

М.М. Ворон¹, канд. техн. наук, ст. наук. співр., e-mail: mihaail.voron@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0804-9496>

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

В.Ж. Шемет², канд. хім. наук, ст. викл., e-mail: volodymyrshemet@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-9616-491X>

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

²Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» (Київ, Україна)

Сучасний стан та перспективи розробки високопластичних надміцних сталей Fe-Mn-Al-C

У статті розглядаються фізико-хімічні властивості та перспективи застосування аустенітних сталей з високим вмістом марганцю. Детальний аналіз публікацій дає уявлення про сучасний стан розробок сплавів на основі Fe-Mn-Al-C, виявляє недостатньо вивчені питання та визначає перспективні напрями для подальших досліджень.

Показано вплив легуючих елементів на механізми зміцнення високомарганцевих аустенітних Fe-Mn-Al-C сталей, а також розглянуто принцип вибору оптимального співвідношення між основними компонентами сплаву Mn, C і Al для забезпечення низької щільності та високої міцності і пластичності. Розглянуто вплив рідкоземельних елементів, таких як Ce, La та Y на формування мікроструктури таких сталей. Дана загальна характеристика їх механічних властивостей, а також детальний огляд впливу Al, Mn, C на них.

Окрему увагу приділено механізму виділення к-карбідів у сплавах при їх термічній обробці. Запропоновано перспективні напрями досліджень Fe-Mn-Al-C сталей з точки зору механізмів зміцнення їх за рахунок утворення к-карбідів при охолодженні та термічній обробці.

Показано як швидкість охолодження впливає на фазовий склад, мікроструктуру і механічні властивості цих сталей. Зазначено, що водяне охолодження може запобігти надмірному утворенню к-карбідів при певних умовах (як, наприклад, геометричні розміри та вміст Al).

Визначено, що розробка складу, технологій виплавки, позапічної і подальшої термомеханічної обробки високоміцних Fe-Mn-Al-C сталей є своєчасним комплексним дослідженням, яке спрямоване на підвищення конкурентоспроможності української металургійної галузі за рахунок розширення асортименту сталевих виробів, покращення екологічної ситуації в світі шляхом зменшення кількості шкідливих викидів продуктів згоряння, економії корисних копалин за рахунок зменшення споживання пального.

Ключові слова: Fe-Mn-Al-C сплав, аустеніт, ферит, к-карбіди, неметалеві включення, високомарганцеві сталі.

Вступ. Протягом останніх десяти років науковці та інженери зосередили свою увагу на особливих властивостях новітніх сталей на основі заліза, марганцю і алюмінію, легованих вуглецем та кремнієм. Цей клас матеріалів базується на концепції високоентропійних сплавів на основі заліза, що мають багатофазну структуру. Стабільність мікроструктури високоентропійних сталей (ВЕС) може бути досягнута шляхом регулювання вільної енергії Гіббса, яка забезпечує стійкість твердого розчину при наступній термообробці.

Залізо-марганцеві сплави з високим вмістом алюмінію і вуглецю приблизно на 18 % легші, ніж традиційні конструкційні аустенітні сталі. Вони демонструють високу міцність (~ 1 ГПа), але в той же час їх пластичність досягає 60 % [1, 2]. Високоентропійні сталі на основі Fe-Mn-Al-C мають концентрацію валентних електронів (КВЕ) 7, якщо приймати до уваги

лише елементи заміщення [3]. Якщо у сплавах додатково розчиняється азот, КВЕ може сягати більше ніж 8. Отже, можна припустити, що для стабілізації структури гранецентрованої кубічної ґратки (ГЦК) в Fe-Mn-Al-C сплавах, необхідно їх легувати елементами, що виступають додатково донорами електронів. Поєднання таких механічних властивостей, як висока міцність на розрив одночасно з високою пластичністю і межами плинності, робить ці сплави привабливими для багатьох застосувань, наприклад, у медицині, машинобудівній, військовій, аерокосмічній та гірничій промисловостях.

Вчені Європи, Америки, Японії та Китаю докладають багато зусиль для вивчення різних аспектів сплавів на основі Fe-Mn-Al-C.

Наприклад, в Інституті Макса Планка (Дюссельдорф, ФРН) під керівництвом проф. Дірка Раабе ведуться дослідження високоентропійної сталі

Рис. 1. Фазові діаграми для сплавів Fe-Mn (а) та Fe-Mn-C (б), що розраховані за допомогою Thermo-Calc [7]

Основні ефекти впливу легуючих елементів на сталі системи Fe-Mn-Al-C

Алюміній	Стабілізує α -фазу [18–20], підвищує захисний шар глинозему (Al_2O_3), зменшує дифузію вуглецю, збільшує енергію дефекту пакування (SFE) сталі, пригнічує перетворення аустеніту γ на ε фазового перетворення [21, 22], різко зменшує щільність сталі [23].
Вуглець	Стабілізує γ -фазу [18–20], зменшує втомну міцність у режимах LCF (низька циклічна втома) та ELCF (екстремально низька циклічна втома) [24].
Марганець	Стабілізує γ -фазу [18, 22], може сприяти розвитку β -Mn-фази, яка є крихкою (перший звіт про ці фази був зроблений [25]). $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$ сприятлива для вмісту марганцю від 5–12 %, $\gamma \rightarrow \varepsilon$ для вмісту марганцю від 15–30 % [26, 27]. Покращує стійкість до окислення за рахунок утворення шпінелі (Mn, Fe) Al_2O_4 [28, 29].
Кремній	Покращує утворення захисного шару з Al_2O_3 , сприяє зміцненню твердого розчину аустеніту [30], сприяє виділенню карбідів $(\text{Fe, Mn})_3(\text{Si, Al})\text{C}$ у сталях на основі фериту, що зменшує пластичність [31], збільшує пластичність і зменшує температуру плавлення на 30 °C/%мас. кремнію [32], покращує кінетику утворення к-карбіду [32], запобігає фазовій реакції β -Mn [33], сприяє стійкості до окислення шляхом утворення захисної пасивної плівки SiO_2 .
Висока концентрація вуглецю і алюмінію	Стабілізує к-фазу [34–42].
Молибден	Збільшує енергію деформації між к-фазою та γ -фазою, а також пригнічує виділення к-карбідів під час старіння [43].

Fe-Mn-Al-Si-C [4, 5]. В роботах Д. Раабе і Г. Фромеєра [4–6] показано, що добавки Mn і Ni посилюють фазове поле ГЦК у куті фазової діаграми, багатої на залізо (рис. 1, а). Стабілізація γ -фазового поля ще більше посилюється при наявності розчиненого вуглецю (рис. 1, б). Таким чином, сплави, що містять високу концентрацію марганцю (20–30 %мас.) та вуглецю (0,5–1,5 %мас.), забезпечують дуже стабільні фазові поля твердого розчину у складі ГЦК. Присутність значної кількості Al до 15 мас. може додатково стабілізувати твердий розчин без утворення другого фазового поля [7].

Таким чином, відкриваються нові шляхи для розробки ВЕС на основі твердих розчинів з кубічною кристалічною структурою, у склад яких входять Fe,

Mn, Ni, C та N. Також певна кількість хрому може стабілізувати аустенітну фазу в сплаві. Наступним цікавим елементом для легування високоентропійних сталей є кремній, оскільки він суттєво впливає на механізм утворення карбідів. Дж. Хан і Хр. Хаазе у недавніх роботах повідомляли про явище надпластичності високоентропійних сталей Fe-Mn-Al-C (Si). При температурах до 6 °C їх пластичність досягала понад 400 % [8–9]. Механічні властивості Fe-Mn-Al-C легких сталей суттєво залежать не тільки від їх хімічного складу, але й від мікроструктури, що забезпечується оптимальними умовами термомеханічної обробки. Після термообробки Fe-Mn-Al-C сталі мають однофазну аустенітну матрицю або дуплексну матрицю, що складається з фериту та аустеніту за-

Рис. 2. Міцність на розрив і подовження різних сплавів та сталей Fe-Mn-Al-C, відтворені за [44] (а), та зменшення щільності у сталях Fe-Mn-Al-C як функція вмісту Al (б), відтворена за [45]

лежно від відносного вмісту С, Мп та Al. Крім цього, матриця аустеніту містить нанорозмірні карбіди, за рахунок яких ці сталі демонструють високу міцність. Таким чином, контроль виділень нано-карбідів при безперервному охолодженні сталі є дуже важливим параметром процесу розливання сталей.

1. Вплив основних елементів на фазовий склад і механічні властивості легких марганцевих сталей. Привабливість сталей на основі Fe-Mn-Al-C, головним чином, базується на низькій щільності (6,2–6,5 г/см³), яка на ~ 18–20 % менша ніж у комерційних сталей [10, 11, 12, 13], і в той самий час вони мають високу міцність (гранична міцність на розрив (UTS)) ~ 1 GPa [14, 15]. Нещодавно Sohn та ін. (2017) [16] розробили сталі, у яких міцність на розрив досягла 1,5 GPa, а пластичність – > 80 % [15, 17]. Основні ефекти впливу легуючих елементів на сталі системи Fe-Mn-Al-C наведено у таблиці. Порівняння таких важливих параметрів, як міцність на розрив і пластичність цих сталей з іншими системами сплавів, а також перспективи зменшення щільності, показано на рис. 2.

Слід відзначити, що Fe-Mn-Al-C сталі поєднують у собі наряду з низькою щільністю високу міцність на розрив, а також високу пластичність і динамічну в'язкість. У свою чергу, вивчення механізмів зміцнення цих сплавів відкриває великі можливості щодо прогнозування їх властивостей і областей застосування. Однак розуміння та контроль механізмів деформації у Fe-Mn-Al-C сталях протягом останніх десятиліть, головним чином, було ускладнено через неясний взаємозв'язок між елементами сплаву, їх концентрацією, мікроструктурою фаз, що утворюються, механічними властивостями та зовнішніми умовами.

Вплив вмісту алюмінію на механічні властивості сплавів системи Fe-Al-Mn-C детально досліджений у роботах [46–49]. Збільшення вмісту алюмінію у бінарних феритних сплавах Fe-Al призводить до збільшення їх міцності. У сплавах Fe-(20-22)Mn-Al-0,6C фазовий склад змінюється, при збільшенні вмісту алюмінію понад 10 %, з аустеніту на дуплексну мікроструктуру (γ/α). Але тенденція зміни механічних

властивостей при зміні вмісту алюмінію сприятлива до змін у фазовому складі.

Підвищення вмісту алюмінію від 3 до 13 %мас. збільшує міцність та зменшує пластичність як у феритних і аустенітних, так і у дуплексних сталях. Різке зменшення меж плинності зі вмістом алюмінію від 0 до 3 %мас. пояснюється пригніченням утворення двійників TWIP і збільшенням енергії дефекту пакування.

Міцність на розрив у сплаві Fe-(20-22)Mn-0,6C-Al зростає при збільшенні вмісту алюмінію понад 3 %. Це може бути пов'язано з тим, що механізм деформації змінюється з TWIP на дислокаційне ковзання. У роботах [47, 49] показано зміну механічних властивостей однофазного аустенітного сплаву Fe-30Mn-Al-0.9C та сплаву Fe-20Mn-Al-1C як функції вмісту алюмінію. Порівняно зі сплавами Fe-(20-22)Mn-Al-0,6C, обидва сплави показують однофазну аустенітну матрицю у всьому діапазоні концентрацій алюмінію, яка не залежить від вмісту марганцю. Цікаво, що існує спадковість між механічною поведінкою сплаву Fe-30Mn-0.9C-Al та сплаву Fe-20Mn-1.0C-Al щодо вмісту алюмінію, незважаючи на значну різницю по марганцю. Подібні механічні властивості, у порівнянні зі сплавами Fe-(20-22)Mn-0,6C-Al, вказують на те, що гранична міцність на розрив поступово зменшується.

Вплив вмісту марганцю на механічні властивості сплавів Fe-xMn-10Al-1C показано в роботах [47, 50] та Fe-xMn-3Al-3Si [51]. Сплави Fe-Mn-3Al-3Si та Fe-Mn-10Al-1C демонстрували різну поведінку при збільшенні концентрації марганцю від 18 до 29 %мас. Так, наприклад, сплави Fe-Mn-3Al-3Si показали збільшення пластичності, яка супроводжувалась зниженням міцності. Такі аустенітні сплави демонструють перехід механізму зміцнення від TRIP до TWIP при збільшенні вмісту марганцю, внаслідок збільшення енергії дефекту пакування. Зі збільшенням вмісту марганцю з 20 до 29 % аустенітні сплави Fe-Mn-10Al-1C практично не змінюють своїх механічних властивостей. Це говорить про те, що марганець має незначний вплив на рушійну силу утворення к-карбіду в аустенітних сплавах Fe-Mn-Al-C.

Вплив хрому на механічні властивості Fe-20Mn-11Al-1,8C та сплави Fe-20Mn-10Al-1,5C добре описаний в роботі [47]. Так показано, що додавання хрому у Fe-Al-Mn-C сплави призводить до збільшення їх пластичності та зменшення міцності. Це пов'язано насамперед з пригніченням виділень к-карбиду в присутності хрому. Цей висновок підтверджується мікроструктурним спостереженням Sutou та ін. [47], яке показало, що фаза аустеніту/(аустеніт + к-карбід) зміщена в бік високого вуглецю за рахунок додавання хрому.

Добре відомо, що вдосконалення мікроструктури при кристалізації Fe-Mn-Al-C сталей можливо за рахунок зменшення розміру первинного дендриту та зменшення мікросегрегації елементів розплаву. Додатки рідкоземельних елементів, таких як Ce, La та Y, покращують не тільки її високотемпературну корозійну стійкість, але й умови кристалізації розплаву. Хаконсен [52] додав церій в аустенітну сталь Fe-1.4C-19.5Mn-2.4Cr-0.7Si і виявив, що довжина стовпчастого дендриту та мікросегрегація елементів, розчинених у сталі, зменшується. Бартлетт і Авіла [53] вдосконалили литу структуру Fe-30Mn-7.5Al-1.1C-1.0Si-0.5Mo сталі, легуючі її також церієм. Було показано, що включення оксиду церію служать ефективними місцями зародження дендритів аустеніту в розплаві. Також Хео та Чо [54] показали, що добавки рідкоземельних елементів сприяють подрібненню структури Fe-Mn-C-Al сталі. Цзі і Чжан [55] розглянули вплив добавок La і Ce на розмір зерен сталей під час їх кристалізації.

Структура аустенітної Fe-22Mn-0.6C-1.6Al сталі, легованої церієм після кристалізації, була досліджена у роботі [56]. Показано, що в механізмі рафінування частинки Ce_2O_3 діють як гетерогенні ділянки зародкоутворення. Середній розмір виділень Ce_2O_3 збільшується зі збільшенням кількості церію у сплаві. Подрібнення рівноосевого зерна аустеніту в сплаві Fe-Mn-C-Al є суто результатом подрібнення дендриту під час тверднення.

Незважаючи на те, що у цих дослідженнях спостерігається подрібнення дендритів і зерен високомарганцевої сталі, механізм рафінування все ще потребує обговорення. Крім того, взаємозв'язок між первинними дендритами під час тверднення та зернами аустеніту у Fe-Mn-C-Al сталях до сьогодні не встановлено.

2. Термообробка Fe-Mn-C-Al сталей. Поширеною практикою старіння сталі нового покоління є ізотермічна витримка протягом 10–20 годин у діапазоні температур 500–650 °C [57–59]. При оптимальній температурі старіння 550 °C, тонкодисперсні когерентні к-карбиди виділяються діаметром близько 10 нм та є стійкими до збільшення розмірів у зазначеному діапазоні температур [60, 61]. Так в роботі [62] встановили, що для утворення к-карбиду потрібна дифузія, як вуглецю, так і алюмінію в аустеніті. На рис. 3 показано вплив хімічного складу сталі на утворення виділень к-карбиду. Так, твердість двох сплавів Fe-29Mn-4,9Al-0,98C та Fe-34Mn-7,1Al-0,5C практично не змінюється в процесі старіння при температурі 550 °C за

Рис. 3. Вплив хімічного складу на криві твердості (температура 500–550 °C) [65]

2000 хвилин, у той час як сталі Fe-34Mn-11Al-0,98C та Fe-31Mn-7,8Al-0,88C з більшим вмістом алюмінію або вуглецю демонстрували неабияке загартовування. Виділень у вигляді к-карбиду в наведених двох сплавах з малою концентрацією алюмінію і вуглецю не спостерігалось. Це означає, що в цих випадках хімічна рушійна сила була недостатньою для виділення карбідів при дефіциті алюмінію та вуглецю.

На думку авторів роботи [63], метастабільна аустенітна мікроструктура може бути отримана в сплавах Fe-(25-30)Mn-Al-C після термообробки вище 900 °C з подальшим гартуванням, якщо вміст алюмінію не менше 10 %, а концентрація вуглецю становить 0,8–1,4 %. Автори зазначеної роботи не знайшли к-карбідні виділення у метастабільному аустеніті методом оптичної мікроскопії. Проте Bentley у роботі [42] спостерігав розклад аустеніту, що демонструє впорядкування $L1_2$ -фази на дифракційній картині за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії у листовій Fe-32Mn-11Al-(0,8-1,0)C сталі, що була відпалена при 1000 °C і швидко охолоджена у маслі. Дифракційна картина в зразках ідентична таким, що спостерігаються у загартованих сталях після старіння. Бентлі [61] припустив, що початкова стадія розкладу аустеніту (твердого розчину вуглецю) у сплавах Fe-Mn-Al-C, що містять 0,8–1 % вуглецю, відбувається під час гартування, і що подальше випадання карбиду не буде результатом зародження та зростання при температурі старіння. Ідею випадання к-карбиду при охолодженні після термообробки також підтримують автори Lin та ін. [64] та Sutou та ін. [47].

Шутоу та ін. спостерігали к-карбід у сплаві Fe-20Mn-Al-C, що був термооброблений, коли концентрація вуглецю і алюмінію була більшою за 1,8 та 11 % відповідно. Тому можна зробити висновок, що к-карбід може осідати навіть під час швидкого охолодження за умови, що рушійної сили достатньо для його виділення. В роботах [66, 67] припустили, що спінодальна реакція викликає модуляцію алюмінію і вуглецю в аустеніті. Локалізований хімічний потенціал від модуляції може посилити утворення метастабільної $L1_2$ структури, яка потім трансформується в E21 к-карбід при впорядкуванні вуглецю. Однак про прямі докази для реакції утворення метастабільної фази зі структурою $L1_2$ в літературі не повідомляється.

3. Вплив швидкості охолодження на мікроструктуру і механічні властивості легких марганцевих сталей. З точки зору впливу швидкості охолодження на мікроструктуру Fe-Mn-Al-C сталей можна відмітити наступне. У нещодавній роботі Дж. Ю. Парка з Корейського інституту матеріалознавства [67] досліджували легкі сталі, що містять 9,0–12,8 %мас. Al, після термічної обробки. В роботі було показано, що швидкість охолодження впливає на фазовий склад, мікроструктуру і механічні властивості цих сталей. Рентгенофазовий аналіз і растрова електронна мікроскопія зразків сталі, що містять 10–12,8 %мас. алюмінію, ідентифікує після охолодження в їх складі крім аустеніту та фериту ще β -Mn і к-карбід. Зі зменшенням швидкості охолодження твердість сплавів зростає за рахунок виділення к-карбідів. Зменшення швидкості охолодження спричинило також утворення міжзернистих к-карбідів. Сталі, у яких були присутні міжкристалітні к-карбіди, мають тенденцію до крихкого міжкристалічного руйнування при кімнатній температурі і зменшення енергії поглинання при ударі. Сплав з 12,8 %мас., що був охолоджений з найменшою швидкістю, показав утворення крихкої β -Mn фази. Для оцінки швидкості охолодження великогабаритних плит з легких сталей проводили моделювання, використовуючи метод кінцевих елементів. Результати показали, що водне охолодження може запобігти надмірному утворенню к-карбідів/ β -Mn під час виготовлення великогабаритних плит зі сплавів, що містять менше ніж 10,5 %мас. алюмінію.

Висновок

Отже, головним завданням з точки зору подальших досліджень є пошук впливу легуючих елементів на механізми зміцнення, що спричинене трансформацією, або двійниками TWIP [56] під час термічної обробки Fe-Mn-Al-C сталей. Тому поєднання цих двох зміцнюючих механізмів з інтенсивним площинним дислокаційним ковзанням повинно забезпечувати високі механічні властивості цих сплавів після гартування.

На наступному етапі роботи передбачається вивчення впливу швидкості охолодження на мікроструктуру сталей і склад карбідних виділень методами растрового електронного мікроскопу (РЕМ) у поєднанні з електронною дифракцією зворотного струму

(EBSD). Більш глибокий аналіз механізму деформційного зміцнення за рахунок к-карбідів, який може дати відповідь на те, чому легкі сталі Fe-Al-Mn-C мають високі показники міцності та межі плинності. Отже, важливим завданням перед авторами є вибір хімічного складу багатокомпонентної сталі з високою та низькою концентрацією алюмінію та оптимальним вмістом марганцю і кремнію. Передбачається вивчення фазових перетворень у зразках холодно-/ та гаряче-деформованої Fe-Mn-Al-C(Si) сталі та кінетики її перекристалізації у широкому діапазоні температур відпалу (500–900 °C). Дослідження еволюції мікроструктури та текстури після термомеханічної обробки високоентропійних сталей дасть можливість виявити параметри, які, головним чином, відповідають за підвищення механічних властивостей матеріалу.

Сплави з двофазною мікроструктурою виявляють різні морфології тверднення через складне твердіння та твердотільні перетворення. Також різні мікроструктурні морфології мають великий вплив на тріщини тверднення, властивості на розрив та низькі температури руйнування. Таким чином, важливо зрозуміти процес кристалізації та можливості керування структуроутворенням під час кристалізації високоентропійної сталі Fe-Mn-Al-C.

Окремим завданням, яке було поставлено в рамках роботи наукової групи, є дослідження корозійної стійкості легованої сталі Fe-Mn-Al-C(La) у температурному інтервалі 500–900 °C. Додатково планується дослідження кінетики та механізму високотемпературного окислення в суміші газів з різним парціальним тиском кисню. Хоча ефект марганцю і алюмінію на високотемпературну поведінку жаростійких сталей представлений в літературі досить детально, вплив вмісту вуглецю у новітніх Fe-Mn-Al-C сталях потребує подальшого дослідження.

Фінансування роботи. Робота виконувалась у Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Дослідження проведено в рамках Проєкту 2020.02/0283 «Нові високопластичні надміцні сталі Fe-Mn-Al-C: вплив технологічних параметрів на формування їх структури та фізико-хімічні властивості» за рахунок грантової підтримки Національного фонду досліджень України.

REFERENCES

1. Antonaglia, J., Xie, X., Tang, Z. et al. (2014). Erratum to: Temperature Effects on Deformation and Serration Behavior of High-Entropy Alloys (HEAs). *JOM* 66, 2593 (2014), doi: <https://doi.org/10.1007/s11837-014-1190-x>
2. Zhang, Y., Zuo, T.T., Tang, Z., Gao, M.C., Dahmen, K.A., Liaw, P.K., Lu, Z.P. (2014). Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science*, vol. 61, pp. 1–93, doi: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>
3. Guo, S., Ng, Ch., Lu, J., Liu, C.T. (2011). Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys. *Journal of Applied Physics* 109, 103505, doi: <https://doi.org/10.1063/1.3587228>

4. Raabe, D., Springer, H., Gutierrez-Urrutia, I., Roters, F., Bausch, M., Seol, J.-B., Koyama, M., Choi, P.-P., Tsuzaki, K. (2014). Alloy design, combinatorial synthesis, and microstructure – property relations for low-density Fe-Mn-Al-C austenitic steels. *JOM* 66, pp. 1845–1856, doi: <https://doi.org/10.1007/s11837-014-1032-x>
5. Raabe, D., Tasan, C.C., Springer, H., Bausch, M. (2015). From High-Entropy Alloys to High-Entropy Steels. *Steel Research Int.*, vol. 86, iss. 10, pp. 1127–1138, doi: <https://doi.org/10.1002/srin.201500133>
6. Frommeyer, G., Brück, U. (2006). Microstructure and Mechanical Properties of High-strength Fe-Mn-Al-C Light-Weight TRIPLEX Steels. *Steel Res. Int.*, vol. 77, iss. 9–10, pp. 627–633, doi: <https://doi.org/10.1002/srin.200606440>
7. Grässel, O., Frommeyer, G., Derder, C., Hofmann, H. (1997). Phase Transformations and Mechanical Properties of Fe-Mn-Si-Al TRIP-Steels. *J. Phys. IV France*, vol. 7, pp. 383–388, doi: <https://doi.org/10.1051/jp4:1997560>
8. Han, J., Kang, S.-H., Lee, S.-J., Kawasaki, M., Lee, H.-J., Ponge, D., Raabe, D., Lee, Y.-K. (2017). Superplasticity in a lean Fe-Mn-Al steel. *Nature Communications*, 8 (1), p. 751, doi: <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00814-y>
9. Haase, Ch., Barrales-Mora, L.A. (2019). From High-Manganese Steels to Advanced High-Entropy Alloys. *Metals*, 9 (7), 726, doi: <https://doi.org/10.3390/met9070726>
10. Alekseenko, M.F., Krivonogov, G.S., Kozyreva, L.G., Kachanova, I.M., Arapova, L.V. (1972). Phase composition, structure, and properties of low-density steel 9G28Yu9MVB. *Metal Science and Heat Treatment*, 14 (3), pp. 187–189, doi: <https://doi.org/10.1007/BF00690758>
11. Frommeyer, G., Drewes, E.J., Engl, B. (2002). Physical and mechanical properties of iron-aluminium-(Mn, Si) lightweight steels. *Revue de Métallurgie*, 97 (10), pp. 1245–1253, doi: <https://doi.org/10.1051/metal:2000110>
12. Raabe, D., Springer, H., Gutierrez-Urrutia, I., Roters, F., Bausch, M., Seol, J.B., Koyama, M., Choi, P.P., Tsuzaki, K. (2014). Alloy Design, Combinatorial Synthesis, and Microstructure – Property Relations for Low-Density Fe-Mn-Al-C. Austenitic Steels. *JOM*, vol. 66, iss. 9, pp. 1845–1856, doi: <https://doi.org/10.1007/s11837-014-1032-x>
13. Sutou, Y., Kamiya, N., Umino, R., Ohnuma, I., Ishida, K. (2010). High-strength Fe-20Mn-Al-C-based Alloys with Low Density. *ISIJ International*, vol. 50, iss. 6, pp. 893–899, doi: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.50.893>
14. Gutierrez-Urrutia, I., Raabe, D. (2014). High strength and ductile low density austenitic FeMnAlC steels: Simplex and alloys strengthened by nanoscale ordered carbides. *Materials Science and Technology*, vol. 30, iss. 9, pp. 1099–1104, doi: <https://doi.org/10.1179/1743284714Y.0000000515>
15. Sohn, S.S., Song, H., Kwak, J.H., Lee, S. (2017). Dramatic improvement of strain hardening and ductility to 95 % in highly-deformable high-strength duplex lightweight steels. *Scientific Reports*, 7 (1), p. 1927, doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-02183-4>
16. Sohn, S.S., Song, H., Jo, M.C., Song, T., Kim, H.S., Lee, S. (2017). Novel 1.5 GPa strength with 50%-ductility by transformation-induced plasticity of non-recrystallized austenite in duplex steels. *Scientific Reports*, 7 (1), p. 1255, doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-01514-9>
17. Yoo, J.D., Hwang, S.W., Park, K.T. (2009). Origin of Extended Tensile Ductility of a Fe-28Mn-10Al-1C Steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 40 (7), pp. 1520–1523, doi: <https://doi.org/10.1007/s11661-009-9862-9>
18. Yang, W.S., Wu, T.B., Wan, C.M. (1990). Structure determination of the needle like precipitates in an alloy of Fe-29Mn-8Al-0.06C. *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 24, iss. 5, pp. 895–900, doi: [https://doi.org/10.1016/0956-716X\(90\)90132-Z](https://doi.org/10.1016/0956-716X(90)90132-Z)
19. Ishida, K., Ohtani, H., Satoh, N., Kainuma, R., Nishizawa, T. (1990). Phase Equilibria in Fe-Mn-Al-C Alloys. *ISIJ International*, vol. 30, iss. 8, pp. 680–686, doi: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.30.680>
20. Goretskii, G., Gorev, K. (1990). Phase Equilibria in the Fe-Mn-Al-C Alloys. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Met.*, (2), pp. 218–222.
21. Charles, J., Berghezan, A. (1981). Nickel-free austenitic steels for cryogenic applications: The Fe-23% Mn-5% Al-0.2% C alloys. *Cryogenics*, vol. 2, iss. 5, pp. 278–280, doi: [https://doi.org/10.1016/0011-2275\(81\)90003-5](https://doi.org/10.1016/0011-2275(81)90003-5)
22. Shih, C., Zhang, Y., Xu, Y., Li, Y. (1984). An Fe-Mn-Al Austenitic Steel for Cryogenic Uses, in *Advances in Cryogenic Engineering Materials*: Volume 30, A.F. Clark and R.P. Reed, Editors. 1984, Springer US: Boston, MA, pp. 161–168.
23. Frommeyer, G., Drewes, E.J., Engl, B. (2002). Physical and mechanical properties of iron-aluminium-(Mn, Si) lightweight steels. *Revue de Métallurgie*, vol. 97, no. 10, pp. 1245–1253, doi: <https://doi.org/10.1051/metal:2000110>
24. Shao, C.W., Zhang, P., Liu, R., Zhang, Z.J., Pang, J.C., Zhang, Z.F. (2016). Low-cycle and extremely-low-cycle fatigue behaviors of high-Mn austenitic TRIP/TWIP alloys: Property evaluation, damage mechanisms and life prediction. *Acta Materialia*, vol. 103, pp. 781–795, doi: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.11.015>
25. Kayak, G.L. (1969). Fe-Mn-Al precipitation-hardening austenitic alloys. *Metal Science and Heat Treatment*, vol. 11, iss. 2, pp. 95–97, doi: <https://doi.org/10.1007/BF00652271>
26. Wong, S.L., Madivala, M., Pahl, U., Roters, F., Raabe, D. (2016). A crystal plasticity model for twinning- and transformation-induced plasticity. *Acta Materialia*, vol. 118, pp. 140–151, doi: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.07.032>
27. Sato, A., Soma, K., Mori, T. (1982). Hardening due to preexisting ϵ -Martensite in an Fe-30Mn-1Si alloy single crystal. *Acta Metallurgica*, vol. 30, iss. 10, pp. 1901–1907, doi: [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(82\)90030-X](https://doi.org/10.1016/0001-6160(82)90030-X)
28. Wang, R., Straszheim, M.J., Rapp, R.A. (1984). A high-temperature oxidation-resistant Fe-Mn-Al-Si alloy. *Oxidation of Metals*, 21 (1–2), pp. 71–79, doi: <https://doi.org/10.1007/BF00659468>
29. Kao, C.H., Wan, C.M. (1988). Effect of manganese on the oxidation of Fe-Mn-Al-C alloys. *Journal of Materials Science*, 23 (2), pp. 744–752, doi: <https://doi.org/10.1007/BF01174715>
30. Chen, L., Zhao, Y., Qin, X. (2013). Some aspects of high manganese twinning-induced plasticity (TWIP) steel, a review. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 26 (1), pp. 1–15, doi: <https://doi.org/10.1007/s40195-012-0501-x>

31. Heo, Y.-U., Song, Y.-Y., Park, S.-J., Bhadeshia, H.K.D.H., Suh, D.-W. (2012). Influence of Silicon in Low Density Fe-C-Mn-Al Steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 43 (6), pp. 1731–1735, doi: <https://doi.org/10.1007/s11661-012-1149-x>
32. Bartlett, L.N., Van Aken, D.C., Medvedeva, J., Isheim, D., Medvedeva, N.I., Song, K. (2014). An Atom Probe Study of Kappa Carbide Precipitation and the Effect of Silicon Addition. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 45 (5), pp. 2421–2435, doi: <https://doi.org/10.1007/s11661-014-2187-3>
33. Acselrad, O., Simao, R.A., Pereira, L.C., Achete, C.A., Kalashnikov, I.S., Silva, E.M. (2002). Phase transformations in FeMnAlC austenitic steels with Si addition. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33 (11), pp. 3569–3573, doi: <https://doi.org/10.1007/s11661-002-0345-5>
34. Cheng, W.-C., Cheng, C.-Y., Hsu, C.-W., Laughlin, D.E. (2015). Phase transformation of the L1₂ phase to kappa-carbide after spinodal decomposition and ordering in an Fe-C-Mn-Al austenitic steel. *Materials Science and Engineering: A*, vol. 642, pp. 128–135, doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.06.096>
35. Ikarashi, Y., Sato, K., Yamazaki, T., Inoue, Y., Yamanaka, M. (1992). Age-hardening and formation of modulated structures in austenitic Fe-Mn-Al-C alloys. *Journal of Materials Science Letters*, 11 (11), pp. 733–735, doi: <https://doi.org/10.1007/BF00729475>
36. Sato, K., Tagawa, K., Inoue, Y. (1990). Modulated structure and magnetic properties of age-hardenable Fe-Mn-Al-C alloys. *Metallurgical Transactions A*, 21 (1), pp. 5–11, doi: <https://doi.org/10.1007/BF02656419>
37. Sato, K., Tagawa, K., Inoue, Y. (1989). Spinodal decomposition and mechanical properties of an austenitic Fe-30wt.%Mn-9wt.%Al-0.9wt.%C alloy. *Materials Science and Engineering: A*, vol. 111 (0), pp. 45–50, doi: [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(89\)90196-2](https://doi.org/10.1016/0921-5093(89)90196-2)
38. Han, K.H., Choo, W.K., Laughlin, D.E. (1988). A further contribution to the phase constitution in (Fe_{0.65}Mn_{0.35})_{0.83}Al_{0.17}-XC pseudobinary system. *Scripta Metallurgica*, vol. 22, iss. 12, pp. 1873–1878, doi: [https://doi.org/10.1016/S0036-9748\(88\)80229-1](https://doi.org/10.1016/S0036-9748(88)80229-1)
39. Li, M.C., Chang, H., Kao, P.W., Gan, D. (1999). The effect of Mn and Al contents on the solvus of κ phase in austenitic Fe-Mn-Al-C alloys. *Materials Chemistry and Physics*, vol. 59, iss. 1, pp. 96–99, doi: [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(99\)00026-7](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(99)00026-7)
40. Tsay, G., Tuan, Y., Lin, C., Chao, C., Liu, T. (2011). Effect of carbon on spinodal decomposition in Fe-26Mn-20Al-C alloys. *Materials Transactions*, vol. 52, iss. 3, pp. 521–525, doi: <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2010255>
41. Tjong, S.C. (1990). Electron microscope observations of phase decompositions in an austenitic Fe-8.7Al-29.7Mn-1.04C alloy. *Materials Characterization*, vol. 24, iss. 3, pp. 275–292, doi: [https://doi.org/10.1016/1044-5803\(90\)90055-O](https://doi.org/10.1016/1044-5803(90)90055-O)
42. Rigaud, V., Daloz, D., Drillet, J., Perlade, A., Maugis, P., Lesoult, G. (2007). Phases Equilibrium Study in Quaternary Iron-rich Fe-Mn-Al-C Alloys. *ISIJ International*, vol. 47, iss. 6, pp. 898–906, doi: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.47.898>
43. Moon, J., Park, S.-J., Jang, J.H., Lee, T.-H., Lee, C.-H., Hong, H.-U., Suh, D.-W., Kim, S.H., Han, H.N., Lee, B.H. (2017). Atomistic investigations of κ -carbide precipitation in austenitic Fe-Mn-Al-C lightweight steels and the effect of Mo addition. *Scripta Materialia*, vol. 127, pp. 97–101, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.08.036>
44. Cooman, B.C., Chen, L., Kim, H.S., Estrin, Y., Kim, S.K., Voswinckel, H. (2009). State-of-the-Science of High Manganese TWIP Steels for Automotive Applications, in *Microstructure and Texture in Steels*, A. Haldar, S. Suwas, and D. Bhattacharjee, Editors. 2009, Springer London, pp. 165–183.
45. Raabe, D., Springer, H., Gutierrez-Urrutia, I., Roters, F., Bausch, M., Seol, J.B., Koyama, M., Choi, P.P., Tsuzaki, K. (2014). Alloy Design, Combinatorial Synthesis, and Microstructure–Property Relations for Low-Density Fe-Mn-Al-C Austenitic Steels. *JOM*, vol. 66, iss. 9, pp. 1845–1856, doi: <https://doi.org/10.1007/s11837-014-1032-x>
46. Frommeyer, G., Drewes, E.J., Engl, B. (2000). Physical and mechanical properties of iron-aluminium-(Mn, Si) lightweight steels. *Rev. Met. Paris*, vol. 97, no. 10, pp. 1245–1253, doi: <https://doi.org/10.1051/metal:2000110>
47. Sutou, Y., Kamiya, N., Umino, R., Ohnuma, L., Ishida, K. (2010). High-strength Fe-20Mn-Al-C-based Alloys with Low Density. *ISIJ International*, vol. 50, iss. 6, pp. 893–899, doi: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.50.893>
48. Park, K.T., Jin, K.G., Han, S.H., Hwang, S.W., Choi, K.Y., Lee, C.S. (2010). Stacking fault energy and plastic deformation of fully austenitic high manganese steels: Effect of Al addition. *Materials science and engineering A*, vol. 527, iss. 16–17 (25 June 2010), pp. 3651–3661, doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.02.058>
49. Lai, H.J., Wan, C.M. (1989). The study of work hardening in Fe-Mn-Al-C alloys. *J. Mater. Sci.* 24, pp. 2449–2453, doi: <https://doi.org/10.1007/BF01174510>
50. Chang, S.C., Hsiau, Y.H., Jahn, M.T. (1989). Tensile and fatigue properties of Fe-Mn-Al-C alloys. *J. Mater. Sci.* 24, pp. 1117–1120, doi: <https://doi.org/10.1007/BF01148807>
51. Grassel, O., Kruger, L., Frommeyer, G., Meyer, L.W. (2000). High strength Fe–Mn–(Al, Si) TRIP/TWIP steels development–properties–application. *International Journal of Plasticity*, vol. 16, iss. 10–11, pp. 1391–1409, doi: [https://doi.org/10.1016/S0749-6419\(00\)00015-2](https://doi.org/10.1016/S0749-6419(00)00015-2)
52. Haakonsen, F. (2009). Optimizing of Strømhard Austenitic Manganese Steel. Ph.D. thesis, NTNU, Trondheim, Norway, May 2009.
53. Bartlett, L.N., Avila, B.R. (2016). Grain Refinement in Lightweight Advanced High-Strength Steel Castings. *International Journal of Metalcasting*, vol. 10 (4), pp. 401–420, doi: <https://doi.org/10.1007/s40962-016-0048-0>
54. Heo, Y.U., Lee, S.Y., Cho, J.W., Heo, N.H. (2016). Effects of Ce and P addition on ascast structure and formation mechanism of cerium compounds in Ce-added TWIP steels. *Mater. Charact.*, vol. 120, pp. 234–243, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.09.007>
55. Ji, Y., Zhang, M.X., Ren, H. (2018). Roles of Lanthanum and Cerium in Grain Refinement of Steels during Solidification. *Metals*, vol. 8 (11), p. 884, doi: <https://doi.org/10.3390/met8110884>

56. Li, G., Lan, P., Zang, J., Wu, G. (2020). Refinement of the Solidification Structure of Austenitic Fe-Mn-C-Al TWIP Steel. *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 51, pp. 452–466, doi: <https://doi.org/10.1007/s11663-020-01773-4>
57. Frommeyer, G., Brück, U., Neumann, P. (2003). Supra-Ductile and High-Strength Manganese-TRIP/TWIP Steels for High Energy Absorption Purposes. *ISIJ International*, vol. 43, iss. 3, pp. 438–446, doi: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.43.438>
58. Storchak, N.A., Drachinskaya, A.G. (1977). Nature of the work-hardening Fe-Mn-Al-C alloys during aging. *Phys. Met. and Metall.*, vol. 44 (2), pp. 123–130.
59. Kalashnikov, I., Shalkevich, A., Acsehrad, O., Pereira, L.C. (2000). Chemical composition optimization for austenitic steels of the Fe-Mn-Al-C system. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 9, pp. 597–602, doi: <https://doi.org/10.1361/105994900770345430>
60. Krivonogov, G.S., Alekseyenko, M.F., Solov'yeva, G.G. (1975). Phase Transformation Kinetics in steel 9G28Yu9MVB. *Fiz. Metal. Metalloved*, vol. 39, no. 4, pp. 775–781.
61. Bentley, A.P. (1986). Ordering in Fe-Mn-Al-C austenite. *Journal of Materials Science Letters* 5, pp. 907–908, doi: <https://doi.org/10.1007/BF01729270>
62. Sato, K., Tagawa, K., Inoue, Y. (1990). Modulated structure and magnetic properties of age-hardenable Fe-Mn-Al-C alloys. *Metallurgical Transactions A* 21, pp. 5–11, doi: <https://doi.org/10.1007/BF02656419>
63. Ishida, K., Ohtani, H., Satoh, N., Kainuma, R., Nishizawa, T. (1990). Phase Equilibria in Fe-Mn-Al-C Alloys. *ISIJ International*, vol. 30, iss. 8, pp. 680–686, doi: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.30.680>
64. Han, K.H., Choo, W.K. (1989). Phase decomposition of rapidly solidified Fe-Mn-Al-C austenitic alloys. *Metallurgical Transactions A* 20, pp. 205–214, doi: <https://doi.org/10.1007/BF02670246>
65. Sato, K., Tagawa, K., Inoue, Y. (1990). Modulated structure and magnetic properties of age-hardenable Fe-Mn-Al-C alloys. *Metallurgical Transactions A* 21, pp. 5–11, doi: <https://doi.org/10.1007/BF02656419>
66. Kimura, Y., Hayashi, K., Handa, K., Mishima, Y. (2002). Microstructural control for strengthening the γ -Fe/E21-(Fe, Mn)₃AlC_x alloys. *Materials Science and Engineering: A*, vols. 329–331, pp. 680–685, doi: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01607-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01607-0)
67. Park, J.Y., Park, S.-J., Lee, J.-H., Moon, J., Lee, T.-H., Jeong, K.J., Han, H.N., Shin, J.-H. (2017). Effect of Cooling Rate on the Microstructure and Mechanical Properties of Fe-Mn-Al-C Light-Weight Steels. *Korean J. Met. Mater.*, vol. 55, no. 12, pp. 825–835, doi: <https://doi.org/10.3365/KJMM.2017.55.12.825>

Надійшла 28.06.2021

Summary

O.P. Verzilov¹, PhD (Engin.), Senior Researcher,
e-mail: verzilovalex@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0463-5006>
M.M. Voron¹, PhD (Engin.), Senior Researcher,
e-mail: mihaail.voron@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0804-9496>
A.Yu. Semenko¹, PhD (Engin.), Researcher,
e-mail: semenko.au@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0448-1636>
V.Zh. Shemet², PhD in Chemical Engineering, Senior Lecturer,
e-mail: volodymyrshemet@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-9616-491X>

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)*

The current state and the prospects for the development of high-plasticity ultrastrong Fe-Mn-Al-C steels

The article considers the physicochemical properties and prospects of using austenitic steels with high manganese content. Detailed analysis of publications gives an idea of the current state of development of alloys based on Fe-Mn-Al-C, reveals insufficiently studied problems and identifies promising areas for further research.

The influence of alloying elements on the strengthening mechanisms of high-manganese austenitic Fe-Mn-Al-C steels is shown, and the principle of choosing the optimal ratio between the main components of Mn, C and Al alloy to ensure low density and high strength and ductility is considered. The influence of rare earth elements such as Ce, La and Y on the formation of the microstructure of such steels is considered. The general characteristic of their mechanical properties steels is given, and also the detailed review of influence of Al, Mn, Cr on their is given.

Particular attention is paid to the mechanism of κ -carbides release in alloys during their heat treatment. Promising directions

of research of Fe-Mn-Al-C steels from the point of view of mechanisms of their strengthening due to formation of κ -carbides at cooling and heat treatment are offered.

It is shown how the cooling rate affects the phase composition, microstructure and mechanical properties of these steels. It is noted that water cooling can prevent the excessive formation of κ -carbides under certain conditions (such as geometric dimensions and Al content).

It is determined that the development of composition, smelting technologies, out-of-furnace and subsequent thermomechanical processing of high-strength Fe-Mn-Al-C steels is a timely comprehensive study aimed at increasing the competitiveness of the Ukrainian metallurgical industry by developing the range of steel products, reducing the amount of harmful emissions of combustion products, saving minerals by reducing fuel consumption.

Keywords

Fe-Mn-Al-C alloy, austenite, ferrite, κ -carbides, non-metallic inclusions, high-manganese steels.