

УДК 621.746.6

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ, МОРФОЛОГИИ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ИЗБЫТОЧНОЙ ФАЗЫ В ЛИТОЙ ВЫСОКОМАРГАНЦОВИСТОЙ СТАЛИ\*

**Вдовин К.Н.**, д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Литейное производство и материаловедение» (vdovin@magtu.ru)

**Горленко Д.А.**, к.т.н., ассистент кафедры «Литейное производство и материаловедение» (gorldima@yandex.ru)

**Феоктистов Н.А.**, к.т.н., старший преподаватель кафедры «Литейное производство и материаловедение» (fna87@mail.ru)

Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова  
(455000, Россия, Магнитогорск, пр.Ленина, 38)

**Аннотация.** Рассмотрены закономерности формирования избыточной фазы высокомарганцевистой стали в широком интервале скоростей охлаждения. Выявлено, что эта фаза, представленная фосфидной эвтектикой и вторичными карбидами, может выделяться как по границам зерен, так и внутри них. При низких скоростях охлаждения отливки формируется в основном фосфидная эвтектика и небольшое количество вторичных карбидов, кроме того, встречается избыточная фаза со смешанной морфологией. Она состоит из эвтектики и вторичного карбида с когерентной границей между ними. С увеличением скорости охлаждения избыточная фаза выделяется преимущественно в виде вторичных карбидов, при этом происходит уменьшение ее размеров. Также изучено влияние скорости охлаждения отливки на химический состав избыточной фазы. Определено, что с увеличением скорости охлаждения количество марганца в выделяющихся вторичных карбидах уменьшается. Соотношение железа к марганцу в выделяющейся фосфидной эвтектике не зависит от скорости охлаждения и практически не меняется.

**Ключевые слова:** высокомарганцевистая сталь, избыточная фаза, фосфидная эвтектика, вторичные карбиды.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-7-491-496

На основе изучения литературных источников, в которых подробно рассматриваются процессы выплавки и закалки высокомарганцевистой стали, выявлено, что этих сталей в ГОСТ 977-88 существует пять разновидностей и они отличаются содержанием различных легирующих элементов (ванадий, титан, хром, бор и др.). Также отмечено, что в структуре этих сталей возможно наличие большого количества различных структурных составляющих: эвтектика, вторичные карбиды, аустенит и мартенсит, неметаллические включения [1 – 8]. Объяснить этот факт можно, рассмотрев процесс кристаллизации и охлаждения отливок в различных формах, т.е. при разных скоростях [9, 10].

Кроме того, известно, что структурные составляющие этих сталей определяют последующие технологические (эксплуатационные) свойства отливок:

- эвтектика охрупчивает металл и увеличивает порог хладноломкости, что исключает эксплуатацию стали в условиях севера;
- мартенсит увеличивает износостойкость, но снижает пластичность;

- вторичные карбиды, являясь износостойкой фазой, увеличивают коэффициент износостойкости, но если они формируют сплошную сетку по границам зерен аустенита, отрицательно влияют на пластичность [11– 15].

Чтобы определить, какие структурные составляющие высокомарганцевистой стали могут образовываться в процессе формирования отливки, вероятнее всего необходимо изучить влияние скорости охлаждения на этот процесс. При этом можно будет минимизировать воздействие образующихся нежелательных избыточных фаз как в процессе кристаллизации, так и дальнейшего охлаждения.

В качестве материала для исследования были взяты литые образцы высокомарганцевистой стали с химическим составом, представленным ниже, % (по массе):

C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Al
1,200	0,900	12,300	0,024	0,033	0,800	0,120	0,060

Для получения широкого интервала скоростей охлаждения использованы различные формы (сухая и сырая песчано-глинистая форма, кокиль), масса отливок от 0,05 до 0,5 кг. Регистрация изменения температуры

\* Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №15-19-10020)

металла проведена с помощью заформованной вольфрам-ренийевой термопары, запись результатов проведена на приборе LA-50USB с частотой 50 Гц на каждый канал с возможностью одновременной записи по четырем каналам. Температурные интервалы выделения избыточных фаз определены по изменению угла наклона кривой охлаждения относительно осей.

Растровый электронно-микроскопический анализ осуществлен с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6490 LV при ускоряющем напряжении 30 кВ. Исследование проведено на поперечных микрошлифах, используемых для световой микроскопии, в режимах вторичных электронов при увеличениях от 30 до 50 000 крат. Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) осуществлен с использованием специальной приставки к сканирующему микроскопу – системы INCA Energy. Анализ проведен по точкам с целью получения количественных данных о концентрации элементов в различных участках микроструктуры (исследования выполнены в ЦКП НИИ Наносталей при ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»). Для компенсации влияния качества подготовки исследуемых поверхностей различных образцов при МРСА на абсолютные значения концентрации элементов, взято отношение железа к марганцу (Fe/Mn). При ухудшении или улучшении условий анализа (окисленность, перетравленность образцов) и изменении абсолютных значений, их отношение не меняется.

Рентгеноструктурный анализ проведен на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000, материал анода рентгеновской трубки – хром, напряжение – 40 кВ и сила тока – 30 мА.

При низкой скорости охлаждения (менее 15 °С/мин) избыточная фаза представлена фосфидной эвтектикой, имеющей высокодисперсное пластинчатое строение с толщиной карбидных пластин около 0,1 мкм, которые хаотично меняют свою пространственную ориентацию

(рис. 1, а). Она формируется при температуре 1145 °С, а концентрация фосфора в ней колеблется в пределах 4,7 – 6,3 % (по массе). Между карбидными пластинами располагаются прослойки аустенита или продуктов его распада толщиной от 0,03 до 0,07 мкм. При этом встречаются участки избыточной фазы, где внутри фосфидной эвтектики обнаруживается включение карбида, имеющего когерентную границу с пластинчатой частью (рис. 1, б). В химический состав эвтектики, помимо железа, входят марганец, хром и кремний. Отношение железа к марганцу Fe/Mn = 3,2. Такая морфология и химический состав справедливы для избыточной фазы, выделяющейся как по границам зерен, так и внутри их.

Большое количество избыточной фазы в структуре стали, формирующейся при низких скоростях охлаждения, снижает устойчивость аустенита к распаду и дальнейшее охлаждение ниже температуры начала мартенситного превращения приводит к его частичному превращению в мартенсит. Особенно это проявляется в небольших областях структуры, ограниченной карбидами. Наличие мартенсита в структуре подтверждается как металлографически (см. рис. 1, б), так и рентгеноструктурно – характерный пик α-железа на дифрактограмме (рис. 2).

Увеличение скорости охлаждения свыше 20 °С/мин приводит к формированию граничной и внутризеренной избыточной фазы смешанной морфологии. Частично она сформирована дисперсной пластинчатой фосфидной эвтектикой, частично – карбидом, с когерентной границей между ними (рис. 3).

Карбиды химическим составом качественно не отличаются от эвтектики, однако соотношение Fe/Mn в них снижается до значения 2,2, что говорит об увеличении концентрации марганца по сравнению с пластинчатой эвтектической областью, где это отношение остается равным 3,2. По-видимому, изменение соотношения карбидообразующих элементов происходит из-за отсутствия попадания в зону возбуждения рентгеновско-

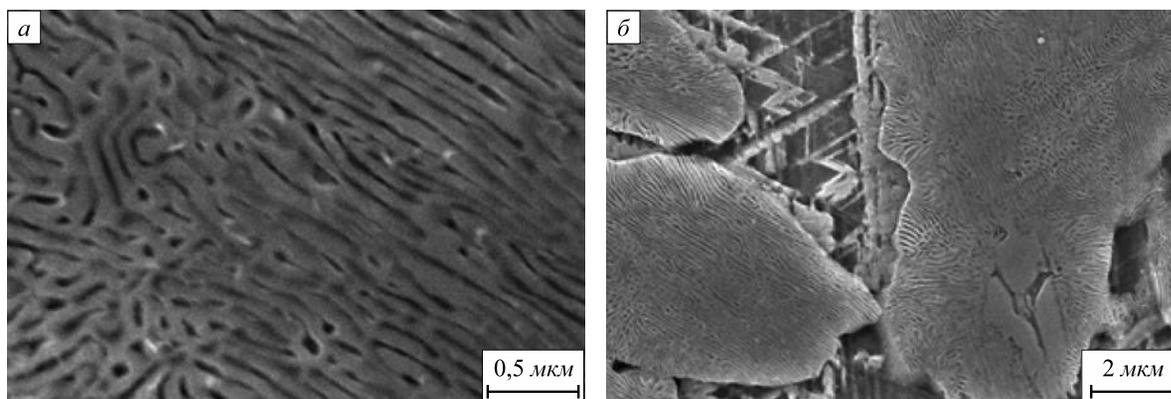


Рис. 1. Избыточные фазы в стали, выделившиеся при охлаждении со скоростью 14,4 °С/мин: а – фосфидная эвтектика, ×40 000; б – фосфидная эвтектика с включением карбида, ×9 000

Fig. 1. The excess phases in steel standing out during cooling at the speed of 14,4 °С/min: а – phosphide eutectic, ×40 000, б – phosphide eutectic including carbide, ×9 000

го спектра аустенита, что происходило при исследовании пластинчатой части.

Увеличение скорости охлаждения до 24 °С/мин приводит к уменьшению количества карбидной фазы, что способствует сохранению легированности аустенита и отсутствию протекания мартенситного превращения. Об этом свидетельствует отсутствие характерного пика  $\alpha$ -железа на дифрактограмме, что также

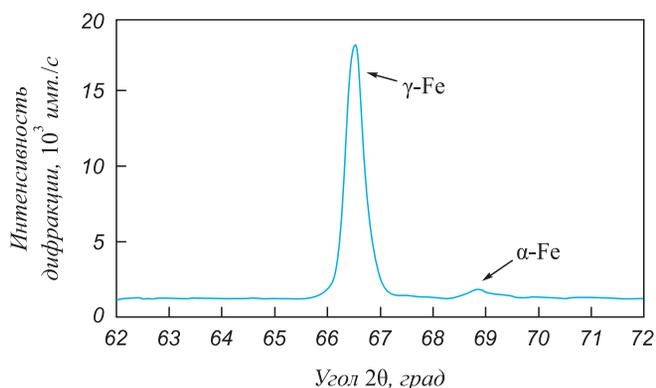


Рис. 2. Фрагмент дифрактограммы литой стали, охлажденной в интервале выделения избыточных фаз со скоростью 14,4 °С/мин

Fig. 2. Fragment of diffractogram of the cast steel cooled in the range of allocation of the excess phases with the speed of 14,4 °C/min

подтверждается металлографическими исследованиями (рис. 4).

Увеличение скорости охлаждения высокомарганцевистой стали в интервале выделения избыточных фаз до 60 °С/мин приводит к формированию фосфидной эвтектики с меньшей дисперсностью по сравнению с низкими скоростями охлаждения (рис. 5, а). Выделяющиеся из аустенита вторичные карбиды имеют неболь-

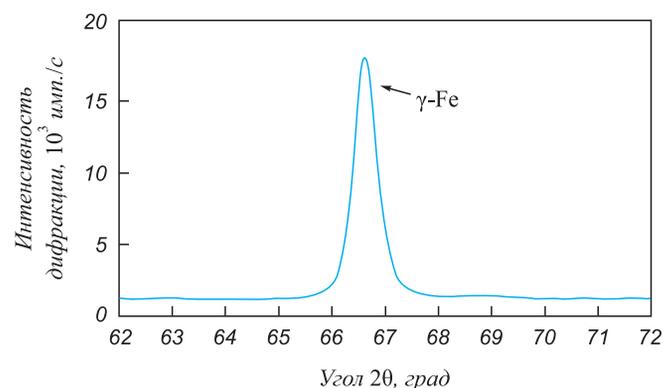


Рис. 4. Фрагмент дифрактограммы литой стали, охлажденной в интервале выделения избыточных фаз со скоростью 24 °С/мин

Fig. 4. Fragment of diffractogram of the cast steel cooled in the range of allocation of the excess phases with the speed of 24 °C/min

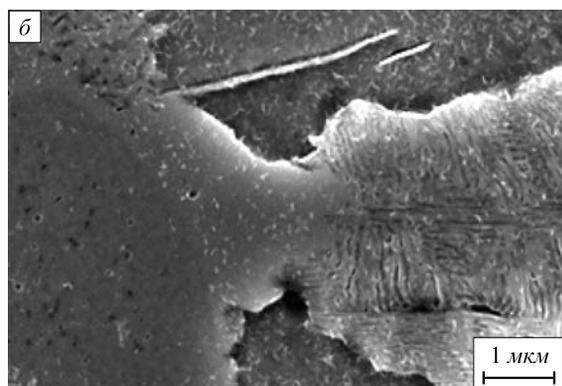
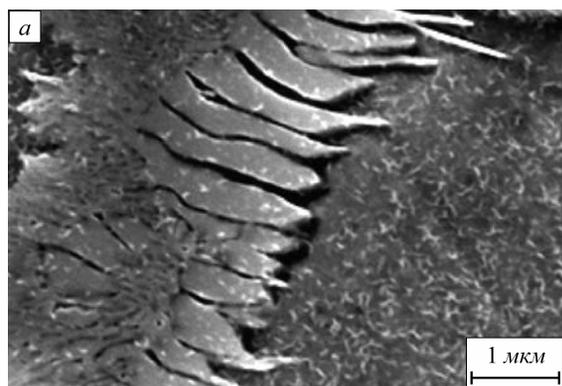


Рис. 3. Избыточные фазы в стали, выделившиеся при охлаждении со скоростью 21 °С/мин:

а – на границе зерен,  $\times 20\ 000$ ; б – внутри зерна,  $\times 15\ 000$

Fig. 3. The excess phases in steel standing out during cooling at the speed of 21 °C/min:

а – at the grains' boundary,  $\times 20\ 000$ ; б – inside a grain,  $\times 15\ 000$

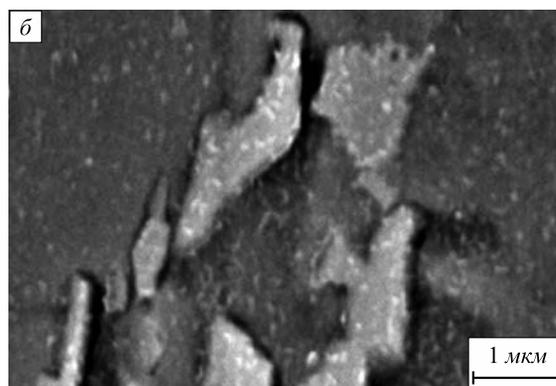
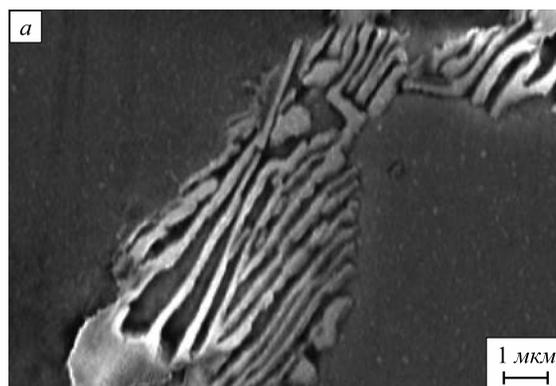


Рис. 5. Избыточные фазы в стали, выделившиеся при охлаждении со скоростью 60 °С/мин:

а – на границе зерен,  $\times 10\ 000$ ; б – внутри зерна,  $\times 20\ 000$

Fig. 5. The excess phases in steel standing out during cooling at the speed of 60 °C/min:

а – at the grains' boundary,  $\times 10\ 000$ ; б – inside the grain,  $\times 20\ 000$

шие размеры (1 – 5 мкм) и стремятся к округлым формам (рис. 5, б).

Увеличение скорости охлаждения до 100 °С/мин уменьшает толщину карбидов, формирующих сплошную сетку по границам зерен аустенита (рис. 6, а). При таких высоких скоростях охлаждения фосфидная эвтектика выделяется внутри зерен аустенита в виде небольших включений. Она имеет округлые формы, ее размер колеблется от 3 до 12 мкм, аустенит внутри нее представлен в виде круглых дисперсных включений, а содержание фосфора находится в пределах 4,7 – 6,3 % (по массе) (рис. 6, б). При таких скоростях охлаждения формирование избыточных фаз протекает в менее равновесных условиях: интенсивность диффузии, как и время нахождения отливки в температурном интервале выделения, уменьшаются. Это сказывается на отношении Fe/Mn, которое в карбидах увеличивается до 5,7 – 5,8, а в эвтектике снижается до 2,6, что свидетельствует о том, что марганец остается в аустените, увеличивая его устойчивость к распаду.

Увеличение скорости охлаждения более 300 °С/мин не приводит к уменьшению толщины карбидов по границам зерен, однако способствует частичному нарушению целостности этой сетки (рис. 7, а). Внутри зерна, помимо фосфидной эвтектики, происходит выделение дисперсных вторичных карбидов с размером от 1 до 3 мкм (рис. 7, б).

При столь высоких скоростях охлаждения в аустените сохраняется большое количество марганца, а в карбидах оно снижается до значения Fe/Mn = 6,3. Из этого следует, что карбиды, формируясь за счет элементов металлической основы, имеют с ней одинаковый химический состав.

**Выводы.** Избыточная фаза в высокомарганцевистой фазе в зависимости от скорости охлаждения в интервале ее выделения может быть представлена фосфидной эвтектикой и вторичными карбидами.

В зависимости от скорости охлаждения в интервале выделения избыточных фаз фосфидная эвтектика меняет свою степень дисперсности, форму и размеры.

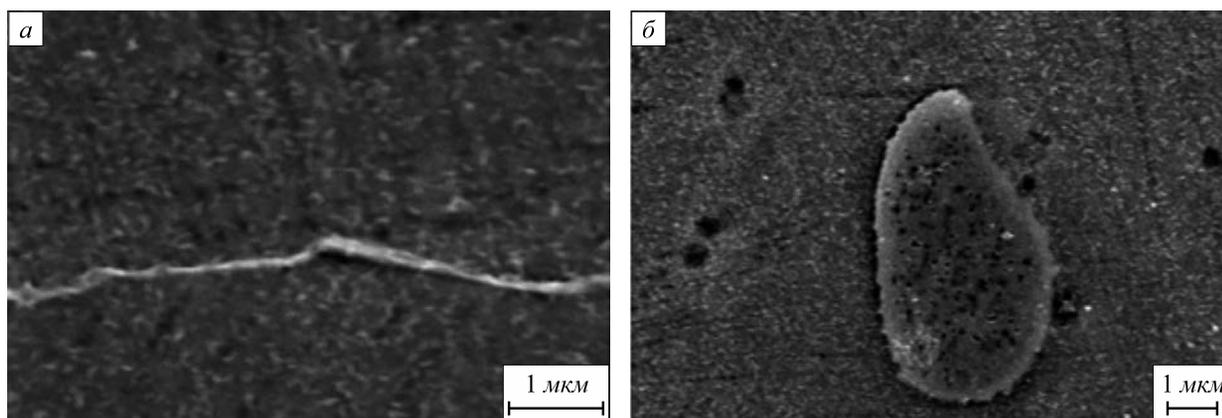


Рис. 6. Избыточные фазы в стали, выделившиеся при охлаждении со скоростью 108 °С/мин: а – карбид на границе зерен, ×20 000; б – фосфидная эвтектика внутри зерен, ×10 000

Fig. 6. The excess phases in steel standing out during cooling at the speed of 108 °С/min: а – carbide at the grains' boundary, ×20 000, б – the phosphide eutectic inside of a grains, ×10 000

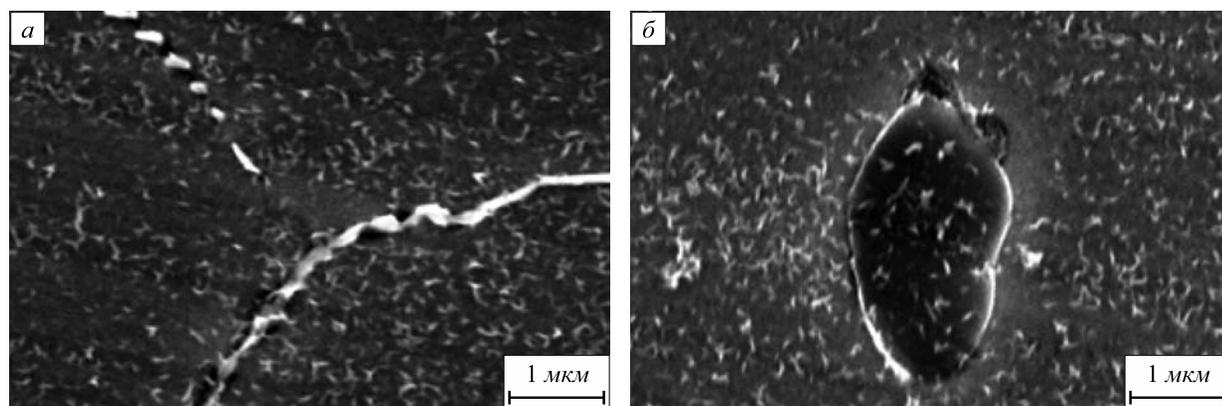


Рис. 7. Избыточные фазы в стали, выделившиеся при охлаждении со скоростью 327,6 °С/мин: а – карбид на границе зерен, ×20 000; б – карбид внутри зерна, ×20 000

Fig. 7. The excess phases in steel standing out during cooling at the speed of 327,6 °С/min: а – carbide at the grains' boundary, ×20 000, б – carbide inside of a grain, ×20 000

Содержание фосфора в ней постоянно и находится в пределах 4,7 – 6,3 %.

Вторичные карбиды, в зависимости от скорости охлаждения в температурном интервале их выделения, меняют свою морфологию и химический состав. С увеличением скорости охлаждения в исследуемом интервале происходит уменьшение размеров вторичных карбидов, выделяющихся как по границам, так и внутри зерен. Отношение железа к марганцу меняется от 2,2 до 6,7 при низких и высоких скоростях охлаждения соответственно.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Давыдов Н.Г., Благих Б.М., Бигеев А.М. К вопросу повышения качества отливок из высокомарганцевой стали 110Г13Л. – Томск: ТГУ, 1972. – 139 с.
2. Давыдов Н.Г. Высокомарганцевая сталь. – М.: Металлургия, 1979. – 176 с.
3. Вдовин К.Н., Феоктистов Н.А., Синицкий Е.В. и др. Выплавка высокомарганцевистой стали в дуговой сталеплавильной печи. Технология. Сообщение 1 // Изв. вуз. Черная металлургия. 2015. Т. 58. № 10. С. 735 – 739.
4. Власов В.И., Комолова Е.Ф. Литая высокомарганцевистая сталь Г13Л. – М.: Машгиз, 1963. – 195 с.
5. Тен Э.Б., Базлова Т.А., Лихолобов Е.Ю. Влияние внепечной обработки на структуру и механические свойства стали 110Г13Л // Металловедение и термическая обработка металлов. 2015. № 3. С. 26 – 28.
6. Сысоев А.М., Бахметьев В.В., Колокольцев В.М. Рафинирование и модифицирование стали 110Г13Л комплексом титан-бор-

- кальций // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2008. № 1. С. 43 – 45.
7. Ashok Kumar Srivastava, Karabi Das. Microstructural characterization of Hadfield austenitic manganese steel // Journal of Materials Science. 2008. Vol. 43. Issue 16. P. 5654 – 5658.
8. Ладженский Б.Н., Тунков В.П. Выплавка стали в машиностроении – М.: Машгиз, 1963. – 195 с.
9. Сильман Г.И. Сплавы системы Fe–C–Mn. Ч. 4. Особенности структурообразования в марганцевых и высокомарганцевых сталях // Металловедение и термическая обработка металлов. 2006. № 1. С. 3 – 7.
10. Вдовин К.Н., Горленко Д.А., Никитенко О.А., Феоктистов Н.А. Исследование влияния скорости охлаждения при кристаллизации на размер аустенитного зерна литой стали 110Г13Л // Международный научно-исследовательский журнал. 2015. № 10-2 (41). С. 28 – 31.
11. Богачев И.Н., Егорова В.Ф. Структура и свойства железомарганцевых сплавов. – М.: Металлургия, 1973. – 296 с.
12. Новомейский Ю.Д., Лившиц В.И. Свойства и применение высокомарганцевистой аустенитной стали – Томск: изд-во Томского университета, 1964. – 159 с.
13. Воронков Б.В., Колокольцев В.М., Петроченко Е.В. Комплексно-легированные белые износостойкие чугуны / Под ред. В.М. Колокольцева. – Челябинск: Печатный салон «Издательство РЕКПОЛ», 2005. – 178 с.
14. Абразивная износостойкость литых металлов и сплавов / В.М. Колокольцев, Н.М. Мулявко, К.Н. Вдовин, Е.В. Синицкий: Под ред. В.М. Колокольцева. – Магнитогорск: МГТУ, 2004. – 228 с.
15. Попов В.Л., Колубаев А.В. Анализ механизмов формирования поверхностных слоев при трении // Трение и износ. 1997. Т. 18. № 6. С. 818 – 826.

Поступила 26 февраля 2016 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2016. VOL. 59. NO. 7, pp. 491–496.

### RESEARCH OF THE REGULARITIES OF FORMATION, MORPHOLOGY AND CHEMICAL COMPOSITION OF THE EXCESS PHASE IN CAST HIGH-MANGANESE STEEL

K.N. Vdovin, D.A. Gorlenko, N.A. Feoktistov

#### REFERENCES

Magnitogorsk State Technical University named after G.I. Nosov, Magnitogorsk, Russia

**Abstract.** The article reviews the regularities of formation of the excess phase in the cast high-manganese steel in a wide range of cooling rates. It was found that this phase can stand out both along grain boundaries and within them and it can be represented by phosphide eutectic and by secondary carbides. At low cooling rates of the casting the phosphide eutectic and a small amount of secondary carbides are mainly formed, moreover, the excess phase with mixed morphology is also formed. It consists of eutectic carbides and secondary carbides with coherent boundaries between them. With increasing of cooling speed the excess phase is allocated predominantly in the form of secondary carbides, wherein there is a decrease in its size. Influence of cooling speed of a casting on the chemical composition of the excess phase also was studied. It was determined that due to increasing the cooling rate the amount of manganese in the formed secondary carbides decreases. The ratio of iron to manganese in the standing out phosphide eutectic does not depend from the cooling rate and is virtually unchanged.

**Keywords:** high-manganese steel, excess phase, phosphide eutectic, secondary carbides.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-7-491-496

1. Davydov N.G., Blagikh B.M., Bigeev A.M. *K voprosu povysheniya kachestva otlivok iz vysokomargantsevoi stali 110G13L* [On the issue of quality improvement of castings from 110G13L high-manganese steel]. Tomsk: TGU, 1972, 139 p. (In Russ.).
2. Davydov N.G. *Vysokomargantsevaya stal'* [High-manganese steel]. Moscow: Metallurgiya, 1979, 176 p. (In Russ.).
3. Vdovin K.N., Feoktistov N.A., Sinitskii E.V., Gorlenko D.A., Durov N.A. High-manganese steel smelting in electric arc furnace. Technology. Report 1. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2015, vol. 58, no. 10, pp. 735–739. (In Russ.).
4. Vlasov V.I., Komolova E.F. *Litaya vysokomargantsevoistaya stal' G13L* [Cast 110G13L high-manganese steel]. Moscow: Mashgiz, 1963, 195 p. (In Russ.).
5. Ten E.B., Bazlova T.A., Likholobov E.Yu. Effect of out-of-furnace treatment on the structure and mechanical properties of steel 110G13L. *Metal Science and Heat Treatment*. 2015, vol. 57, no. 3–4, pp. 146–150.
6. Sysoev A.M., Bakhmet'ev V.V., Kolokol'tsev V.M. Refining and modifying of 110G13L steel by titanium-boron-calcium complex. *Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. G.I. Nosova*. 2008, no. 1, pp. 43–45. (In Russ.).
7. Ashok Kumar Srivastava, Karabi Das. Microstructural characterization of Hadfield austenitic manganese steel. *Journal of Materials Science*. 2008, vol. 43, Issue 16, pp. 5654–5658.

8. Ladyzhenskii B.N., Tunkov V.P. *Vyplavka stali v mashinostroenii* [Steel production in mechanical engineering]. Moscow: Mashgiz, 1963, 195 p. (In Russ.).
  9. Sil'man, G.I. Alloys of the Fe-C-Mn system. Part 4. Special features of structure formation in manganese and high-manganese steels. *Metal Science and Heat Treatment*. 2006, vol. 48, no. 1–2, pp. 3–8.
  10. Vdovin K.N., Gorlenko D.A., Nikitenko O.A., Feoktistov N.A. Investigation of the effect of cooling rate during crystallization on austenite grain size of the cast steel 110G13L. *Mezhdunarodnyi nauchno-issledovatel'skii zhurnal*. 2015, no. 10-2 (41), pp. 28–31. (In Russ.).
  11. Bogachev I.N., Egoiaev V.F. *Struktura i svoistva zhelezomargantsevykh splavov* [Structure and properties of Fe-Mn alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1973, 296 p. (In Russ.).
  12. Novomeiskii Yu.D., Livshits V.I. *Svoistva i primeneniye vysokomargantsovistoi austenitnoi stali* [Properties and application of high-manganese austenitic steel]. Tomsk: izd-vo Tomskogo universiteta, 1964, 159 p. (In Russ.).
  13. Voronkov B.V., Kolokol'tsev V.M., Petrochenko E.V. *Kompleksnolegirovannye belye iznosostoikiye chuguny: Monografiya* [Complex alloyed white cast iron: Monograph]. Kolokol'tsev V.M. ed. Chelyabinsk: Pechatnyi salon "Izdatel'stvo REKPOL", 2005, 178 p. (In Russ.).
  14. Kolokol'tsev V.M., Mulyavko N.M., Vdovin K.N., Sinitskii E.V. *Abrazivnaya iznosostoikost' litykh metallov i splavov* [Abrasive wear resistance of cast metals and alloys]. Kolokol'tsev V.M. ed. Magnitogorsk: MG TU, 2004, 228 p. (In Russ.).
  15. Popov V.L., Kolubaev A.V. Analysis of the formation of surface layers in sliding mechanisms. *Trenie i iznos*. 1997, vol. 18, no. 6, pp. 818–826. (In Russ.).
- Acknowledgements.** The research was financially supported by the grant of the Russian Scientific Foundation (project no. 15-19-10020).
- Information about the authors:**
- K.N. Vdovin**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Chair "Materials Science and Foundry" (vdovin@magtu.ru)
- D.A. Gorlenko**, Cand. Sci. (Eng.), Assistant of the Chair "Materials Science and Foundry" (gorldima@yandex.ru)
- N.A. Feoktistov**, Cand. Sci. (Eng.), Senior Lecturer of the Chair "Materials Science and Foundry" (fna87@mail.ru)

Received February 26, 2016