

УДК 669.786 : 620.193 : 669.14.018.8

АЗОТИСТЫЕ И ВЫСОКОАЗОТИСТЫЕ СТАЛИ. ПРОМЫШЛЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И СВОЙСТВА

*Связжин А.Г., д.т.н., профессор, главный научный сотрудник кафедры металлургии стали,
новых производственных технологий и защиты металлов (svyazhin@isis.ru)
Капуткина Л.М., д.ф.-м.н, профессор, главный научный сотрудник кафедры
обработки металлов давлением*

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

Аннотация. Давление азота при выплавке может быть основой для наиболее общей классификации сталей, легированных азотом. Азотистые стали получают при нормальном давлении, высокоазотистые – при давлении выше атмосферного в специальных агрегатах. Азот, как и углерод, также упрочняет аустенит, но повышает его термическую стабильность, имеет меньшие размеры ионов и большую растворимость в α - и γ -фазах. Результатом является меньший размер нитридов, меньшая поверхностная энергия, больший упрочняющий эффект и возможность одновременного повышения прочности и коррозионной стойкости аустенита. В работе рассмотрены механизм влияния азота на свойства стали, термодинамика и кинетика легирования стали азотом, критические концентрации азота, влияние азота на свойства стали. В настоящее время нет единой сбалансированной базы данных и термодинамической модели. Поэтому произвольный выбор значений константы равновесия и параметров взаимодействия по табличным данным уменьшает точность расчетов растворимости азота в стали. В сложившейся ситуации лучше использовать экспериментальные данные для конкретного сплава из оригинальных работ. При выборе данных нужно ориентироваться на следующие контрольные величины: $K_N = 0,044$, $A \geq 600$. Растворимость азота в жидком металле, α - и γ -фазах существенно различна. Критическая концентрация азота N_k , превышение которой при затвердевании стали приводит к образованию пузырей и пор, зависит от состава стали. В настоящее время приемлемые результаты при определении критической концентрации азота могут быть получены из следующего условия: в течение всего времени затвердевания содержание азота в остаточной жидкости должно быть меньше его равновесного с общим давлением в системе содержания в жидком металле при той же температуре. Приведены примеры азотистых и высокоазотистых сталей, в том числе сталей со специальными свойствами, таких как коррозионностойкие в биоактивных средах, бактерицидные стали, стали, легированные по схеме C + N.

Ключевые слова: азотистые и высокоазотистые стали, классификация, теория и технология легирования азотом, свойства сталей с азотом.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-3-173-187

ВВЕДЕНИЕ

Сегодня азот уже не является экзотическим элементом, он получает все более широкое применение как один из важнейших перспективных легирующих элементов, открывающих новые возможности в создании материалов на основе сплавов железа. Небольшие изменения содержания азота и основных легирующих элементов могут приводить к значительному изменению свойств стали, что в настоящее время используется при создании сталей с особыми функциональными свойствами для различных видов техники [1].

К настоящему времени достигнут значительный прогресс в познании процессов легирования стали азотом при нормальном и высоком давлении, в изучении природы процессов формирования структуры и свойств сталей с азотом, предложены новые области их применения. Расширилось промышленное производство изделий из легированных азотом сталей в различных отраслях промышленности [2 – 7]. В настоящее время легированные азотом стали различных структурных классов (аустенитные, мартенситные и многофаз-

ные) применяются в атомной и тепловой энергетике, химической, медицинской промышленности, авиации, автостроении, судостроении, общем машиностроении, горном деле и оборонной технике [8 – 9]. Однако нужно отметить, что представляемые азотом возможности улучшения свойств сталей далеко не исчерпаны.

Азот, как аустенитообразующий элемент, является заменителем никеля. Уменьшение содержания никеля в стали даже на 1 % дает существенное уменьшение себестоимости стали. Так классическая нержавеющая сталь Cr18Ni(8–10) в большинстве случаев может быть заменена на легированную азотом малоникелевую или безникелевую сталь с такими же или более высокими свойствами. Кроме того, никель является аллергеном, что также стимулирует расширение применения безникелевых сталей [10 – 12].

Для легированных азотом содержащих сталей возможно расширение областей эффективного применения в результате усиления специальных свойств. Азот может придавать стали особые свойства. Поэтому перспективным направлением разработки и применения легированных азотом сталей может быть также созда-

ние новых сталей со специальными функциональными свойствами: стойких в биоактивных средах, бактерицидных, высокопрочных конструкционных и др. [1]. Таким образом, основной мировой тенденцией является расширение производства и потребления экономических малоникелевых или безникелевых легированных азотом сталей различных структурных классов.

КЛАССИФИКАЦИЯ

Термин «высокоазотистые стали», обычно используемый для сталей, легированных азотом, недостаточно информативен в условиях их широкого применения. Он показывает только, что содержание азота в стали больше, чем его содержание, когда азот является примесью. Например, высокоазотистыми называют стали с содержанием азота 0,1 и 1,0 %. Таким образом, назрела необходимость в более определенной терминологии.

Содержание азота в стали зависит от ее состава, температуры и давления азота при легировании и образования δ -фазы при кристаллизации. При любом способе ввода азота в сталь, содержание его в металле будет определяться давлением газовой фазы. Поэтому давление азота при выплавке может быть основой для наиболее общей классификации сталей, легированных азотом. Различаются три группы легированных азотом сталей в зависимости от давления азота при их выплавке: микролегированные азотом, азотистые и высокоазотистые [13]. Эта классификация дает информацию о технологии производства стали и возможном для заданного состава уровне содержания азота.

При нормальном давлении выплавляются азотистые и микролегированные азотом стали. Различие между ними определяется химическим составом. Микролегированные – это в основном углеродистые и низколегированные стали с ферритной матрицей. Растворимость азота в феррите намного меньше, чем в аустените и жидком металле. Общее содержание азота в этих сталях ограничивается также выделением растворенного в металле азота в газовую фазу при кристаллизации через δ -феррит и образованием пузырей в слитке. Растворимость азота в нелегированном феррите невелика, воздействие азота на свойства этих сталей осуществляется через нитриды и карбонитриды.

Азотистые стали, содержащие Cr и Mn, повышающие растворимость азота в жидком и в твердом металле, кристаллизуются как по аустенитному, так и по смешанному $\gamma + \delta$ механизму. Растворимость азота в легированном аустените выше, чем в жидком металле. В этом случае можно сохранить в слитке без образования пузырей весь растворенный при температуре выплавки азот. Содержание азота в азотистых сталях может достигать ≥ 1 %. При таком содержании азот существенно изменяет свойства стали. Влияние азота на свойства азотистых сталей осуществляется через твердый раствор и избыточные фазы.

Высокоазотистые стали (ВАС), по международной терминологии HNS, имеют содержание азота выше равновесного с $P_{N_2} = 0,1$ МПа. Для производства таких сталей нужны специальные гипербарические реакторы, сверхравновесное содержание азота возможно получить также процессом плазменнотугового переплава при атмосферном давлении. Содержание азота в высокоазотистых аустенитных сталях может быть более 1 %. При высоком давлении достигается наибольшее содержание азота и наиболее полное использование уникальных свойств азота как легирующего элемента. Так, выплавка под высоким давлением азота позволила получить аустенитную немагнитную хромистую сталь Cr24N1 без аустенитообразующих элементов Ni, Mn, Co [14]. Азотистые и высокоазотистые стали могут иметь сравнимые содержания азота, но для азотистых сталей это возможно при значительно большем содержании хрома и марганца. Например, стали фирмы Бёлер (Boehler) P558 и P563 имеют одинаковое содержание азота 0,5 % [15]. Высокоазотистая сталь P558 содержит 10 % Mn и 17 % Cr, производится с использованием электрошлакового переплава под давлением (ЭШПД). Азотистая сталь P563 содержит 23 % Mn и 18 % Cr, производится при нормальном давлении с использованием конвертора аргонокислородного рафинирования (AOD) [15]. По свойствам это разные стали. Отнесение стали к азотистой или высокоазотистой дает основную информацию: способ, ожидаемую стоимость производства и достигаемый уровень свойств.

МЕХАНИЗМ ВЛИЯНИЯ АЗОТА НА СВОЙСТВА СТАЛИ

Азот и углерод являются типичными элементами внедрения в сплавах на основе железа. Однако влияние азота как легирующего элемента отличается от влияния углерода. Углерод упрочняет аустенит, но уменьшает его коррозионную стойкость вследствие выделения карбидов хрома. Азот также упрочняет аустенит, но повышает его термическую стабильность, имеет меньшие размеры ионов и большую растворимость в γ - и α -фазах. Кристаллические решетки аустенита и нитридов подобны. Атомы азота в нитридах занимают октаэдрические пустоты и их ближайшее окружение аналогично окружению атомов азота в аустените. Результатом является меньший размер нитридов, меньшая поверхностная энергия, их больший упрочняющий эффект и возможность одновременного повышения прочности и коррозионной стойкости аустенита [16 – 18]. Отличается и электронное строение. Атомы углерода и азота являются донорами электронов. В азотистом аустените перенос электронов от атома азота к железу больше, чем обмен электронами между атомами углерода и железа в углеродистом, что свидетельствует об усилении межатомной связи. Пространственное распределение заряда в решетке

азотистого аустенита более симметрично. Легирование азотом приводит к локализации электронов, т. е. к усилению ковалентной связи в аустените. Азот, в отличие от углерода, уменьшает энергию дефекта упаковки, т. е. расщепляет дислокации. Расщепление дислокаций приводит к сильному взаимодействию их с атомами азота и уменьшению подвижности дислокаций, следствием чего являются высокие показатели коэффициента деформационного упрочнения, сопротивления износу и релаксационной стойкости азотистого аустенита. Отмеченные эффекты обуславливают высокую термическую стабильность азотистого аустенита и тем самым дают возможность получения гомогенного твердого раствора с высоким содержанием азота и достаточно высокой прочностью без выделения избыточных фаз [16 – 18].

Растворимость азота в α -твердом растворе больше, чем углерода, но значительно меньше, чем в γ . Азот и углерод, как элементы внедрения, повышают прочность, но уменьшают пластичность феррита. При малой растворимости азота влияние его на свойства ферритных сталей осуществляется в основном за счет избыточных фаз нитридов и карбонитридов.

РАСТВОРИМОСТЬ АЗОТА В СПЛАВАХ

НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

В нормальном состоянии азот является газом. Как элемент внедрения, он имеет ограниченную растворимость как в жидких, так и в твердых сплавах железа. Знание растворимости азота в металле при различных значениях температуры и давления азота необходимо как технологу, так и разработчику новых сталей, и желательно с наиболее высокой точностью.

К настоящему времени проведено большое количество исследований растворимости азота в сплавах железа. Однако в данном случае количество не перешло в качество. Нет единой сбалансированной базы данных и термодинамической модели. Предлагаемые модели соответствуют только тем экспериментальным данным, на основании которых они получены. В коммерческих базах используется статистическое усреднение различных экспериментальных данных для разных сплавов, полученных различными методами, что в принципе неправильно, так как наблюдаемая разница в первичных данных связана в основном с методическими погрешностями измерений. В работах [19, 20] установлено значимое различие величины A в уравнении (3), полученной разными методами: с вероятностью 0,95 по методу Сивертса $A = 395 \pm 120$, по методу проб $A = 760 \pm 120$. Это исключает совместную статистическую обработку данных разных методов. Поэтому получаемые результаты не согласуются ни с экспериментом, ни с расчетом по отдельным моделям [15].

Термодинамика растворов азота в жидких сплавах железа:

$$1/2N_2 = [N]; \quad (1)$$

$$K_N = \frac{[N]f_N}{\sqrt{P_{N_2}}}; \quad (2)$$

$$\lg K_N = \frac{A}{T} + B = -\frac{\Delta H^\circ}{2,3RT} + \frac{\Delta S^\circ}{2,3R}; \quad (3)$$

$$f_N = \frac{[N]_{Fe}^\circ}{[N]_{Fe-X}} \text{ при } T = \text{const}; \quad (4)$$

$$\lg [N] = \lg K_N - \lg f_N + \frac{1}{2} \lg P_{N_2}; \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \lg f_N = & \sum_{i=2}^n e_N^i [i] + \sum_{i=2}^n r_N^i [i]^2 + \sum_{i=2}^n \sum_{j \neq i}^n r_N^{ij} [i][j] + \\ & + \sum_{i=2}^n t_N^i [i]^3 + \sum_{i=2}^n \sum_{j \neq i}^n t_N^{ij} [i]^2 [j] + \sum_{i=2}^n \sum_{j \neq i}^n t_N^{ijj} [i][j]^2 + \\ & + \sum_{i=2}^n \sum_{j \neq i}^n \sum_{k \neq i, j}^n t_N^{ijk} [i][j][k], \end{aligned} \quad (6)$$

где K_N, f_N – константа равновесия и коэффициент активности азота; P_{N_2} – давление азота, атм; e_N, r_N, t_N – параметры взаимодействия первого, второго и третьего порядка, включая параметры самовзаимодействия азота e_N^N, r_N^N, t_N^N ; $\Delta H^\circ, \Delta S^\circ$ – изменение энтальпии и энтропии при растворении азота соответственно; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К.

Уравнения (1) – (6) представляют термодинамическую модель растворов азота в сплавах железа, в том числе для случая больших содержаний азота, что учитывается в уравнении (6) параметрами взаимодействия третьего порядка t_N . В чистом железе $f_N = 1$, поэтому по уравнению (2) константа равновесия численно равна растворимости азота в чистом железе при $P_{N_2} = 1$ атм.

В настоящее время для описания концентрационной зависимости коэффициента активности азота в сплавах общепринятым является метод параметров взаимодействия, уравнение (6). При больших содержаниях азота его раствор в сплавах железе не подчиняется закону Сивертса. Отклонения от закона Сивертса впервые были установлены в работе [21] в сплавах Fe–Cr–N при $P_{N_2} > 1,0$ МПа. Поэтому, как для азотистых сталей при большом содержании хрома и ванадия, так и для высокоазотистых, чтобы получить наибольшую, возможную в настоящее время точность, в уравнении (6) должны использоваться параметры первого, второго и третьего порядка. К настоящему времени экспериментально определены: параметр самовзаимодействия e_N^N [22], параметры взаимодействия азота третьего порядка по хром и ванадию [23, 24] и смешанные параметры третьего порядка по хром, ванадию и молибдену [25]. По данным [25]:

$$t_{N, Cr, Cr}^N = -\frac{0,07}{T} + 1,03 \cdot 10^{-5}; \quad (7)$$

$$t_{N, V, V}^N = \frac{0,29}{T} - 0,0002; \quad (8)$$

$$t_{N, Cr, Mo}^N = -\frac{0,60}{T} + 2,1 \cdot 10^{-4}; \quad (9)$$

$$t_{N, Cr, V}^N = -\frac{4,30}{T} + 8,9 \cdot 10^{-4}. \quad (10)$$

Например, с учетом всех известных параметров взаимодействия, уравнение растворимости азота для сплавов Fe–C–Cr–Mn имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \lg [N] = \lg K_N + \frac{1}{2} \lg P_{N_2} - (e_N^N [N] + e_N^C [C] + \\ + e_N^{Cr} [Cr] + e_N^{Mn} [Mn] + r_N^C [C]^2 + r_N^{Cr} [Cr]^2 + \\ + r_N^{Mn} [Mn]^2 + r_N^{C, Mn} [C] [Mn] + r_N^{N, Mn} [N] [Mn] + \\ + r_N^{N, Cr} [N] [Cr] + t_{N, Cr, Cr}^N [N] [Cr]^2). \end{aligned} \quad (11)$$

Уравнение (11) решается методом последовательных приближений. После подстановки численных значений константы равновесия и известных параметров взаимодействия из работ [13] или [22] получается довольно громоздкое выражение. Однако, хотя отдельные значения параметров типа e_N^N , $r_N^{N, Cr}$, $t_{N, Cr, Cr}^N$ невелики, они должны учитываться, так как в сумме дают заметную поправку к величине растворимости азота при больших содержаниях Cr, Mn и $P_{N_2} > 1$ атм.

Коэффициенты активности и параметры взаимодействия вычисляются на основании величины растворимости азота в чистом железе, т. е. параметры взаимодействия коррелированы с величиной константы равновесия в конкретной работе и действительны только для этой конкретной группы экспериментальных данных. Поэтому произвольный выбор значений константы равновесия и параметров взаимодействия по табличным данным уменьшает точность расчетов. В сложившейся ситуации лучше использовать экспериментальные данные для конкретного сплава из оригинальных работ. При выборе данных нужно ориентироваться на следующие контрольные величины: $K_N = 0,044$ при 1600°C , $A \geq 600$. Например, для сплавов Fe–C–Mn–Cr–Si–Ni в достаточно широком интервале температур и концентраций элементов можно рекомендовать данные работы [22]. Приемлемые результаты по растворимости азота в жидких сплавах железа можно получить по уравнению, полученному в работе [26] путем обработки большого массива данных на основе одного значения константы равновесия ($A = 850$) методом эквивалентных концентраций. Для определения растворимости азота в твердых фазах широко используется программа Thermo Calc с базой данных TCFe разных версий.

КРИТИЧЕСКАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ АЗОТА

Растворимость азота в жидком металле, α - и γ -фазах существенно различна. Поэтому одной из технологических проблем является выделение азота в газовую фазу при затвердевании стали и образование азотных пузырей и пористости в слитке. Для максимального использования свойств азота как легирующего элемента необходимо увеличивать его содержание в стали. С другой стороны, чтобы получить плотный слиток, необходимо ограничивать содержание азота в стали перед затвердеванием. Поэтому при кристаллизации стали через δ -феррит возможности азота, как легирующего элемента, используются не полностью. Критическая концентрация азота N_k , превышение которой приводит к образованию пузырей и пор, зависит от состава стали. При затвердевании состав жидкой фазы и выделяющихся твердых фаз непрерывно меняется при изменении температуры и количества жидкой фазы. При этом меняется и локальная растворимость азота в остаточной жидкой фазе. Характер этого изменения зависит от типа кристаллизации (аустенитная, ферритная или смешанная) и соотношения количеств фаз.

В настоящее время приемлемые результаты могут быть получены термодинамическим методом. Такой сравнительно простой способ позволяет получить достаточно точную предварительную оценку величины N_k , которую затем можно уточнить экспериментально. Основанием для определения N_k должно быть выполнение в течение всего времени затвердевания следующего условия [27]:

$$[N]_{L, T} < [N]_{L, eq, P_{tot}}, \quad (12)$$

где: $[N]_{L, T}$ – содержание азота в остаточной жидкости при температуре T ; $[N]_{L, eq, P_{tot}}$ – равновесное с общим давлением в системе содержание азота в жидком металле при той же температуре T .

На рис. 1 в качестве примера представлена равновесная и неравновесная (по модели Шейла) кристаллизация азотистой стали Fe–0,12C–18Cr–18Mn–N [27]. Расчет произведен с использованием программы Thermo Calc с термодинамической базой TCFe6.

Условие (12) в данном случае выполняется при начальном содержании азота $< 0,6\%$. При этом фактическое содержание азота в жидкой фазе превышает его равновесную растворимость (обозначена жирной штрихпунктирной линией) при общем давлении 1 атм, азот выделяется в виде газа. Количество азота, выделяющегося в газовую фазу, показано на рис. 1. В конце затвердевания в связи с появлением γ -фазы с высокой растворимостью азота, содержание азота в жидкой фазе меньше его растворимости. Таким образом, из рис. 1 следует, что в данном случае $N_k < 0,6\%$. Более точно в работе [27] получено $N_k = 0,5\%$. По данным [28] со-

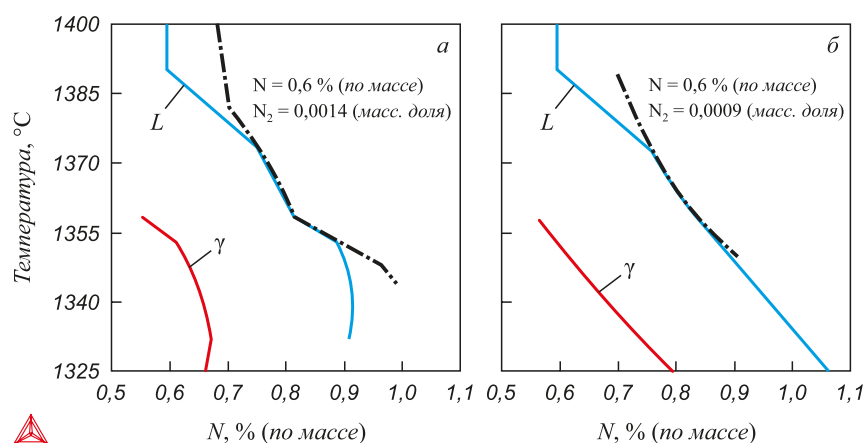


Рис. 1. Содержание азота в фазах L и γ при кристаллизации стали Cr18Mn18 с исходным содержанием азота 0,6 % при равновесной (а) и неравновесной (б) кристаллизации

Fig. 1. Nitrogen content in phases L and γ at crystallization of Cr18Mn18 steel with the initial nitrogen content of 0.6 % at equilibrium crystallization (a) and at nonequilibrium (b)

держание азота в промышленных слитках этой стали составляет 0,5 %, а по данным [29] 0,6 %.

ЛЕГИРОВАНИЕ СТАЛИ АЗОТОМ

Технология объемного насыщения стали азотом в твердом состоянии не получила развития. Легирование азотом в настоящее время производится в жидком состоянии при выплавке стали.

При производстве высокоазотистых сталей в промышленном масштабе используются три технологии: плазменнотермический переплав, электрошлаковый переплав под давлением и плавка под давлением в индукционной печи. Учитывая высокую эффективность азота, как легирующего элемента, в настоящее время получают применение только технологии, стабильно обеспечивающие его заданное содержание в узких пределах.

Плазменнотермический переплав (ПТП) проводится при давлении, близком к нормальному [30], азот в плазме находится в ионизированном и возбужденном состоянии. Поэтому при ПТП есть возможность при нормальном давлении в системе получать содержание азота в слитке, соответствующее равновесию с давлением азота 0,3 – 0,5 МПа [30]. Технология ПТП не получила широкого применения, так как насыщение металла азотом трудно регулируется, поэтому не обеспечивается его стабильное содержание в слитке в узких пределах.

Электрошлаковый переплав под давлением, используемый для производства ВАС, отличается от классического электрошлакового переплава (ЭШП) тем, что слиток и расходный электрод имеют разный состав, в процессе переплава в систему вводятся дополнительные материалы – азотоносители. В качестве азотоносителей могут использоваться азотированные ферросплавы Mn, Cr, V. В настоящее время стандартной технологией азотирования металла при ЭШПД

является автоматическая (соответствующая скорости переплава) подача на шлак нитрида кремния Si_3N_4 [31]. Производство высокоазотистых сталей методом ЭШПД сосредоточено на таких фирмах, как Boehler, Sandvik, Energietechnik Essen для специальных изделий энергетики, транспорта и химии, где затраты на производство этих сталей перекрываются уникальными свойствами, достигаемыми легированием азотом при высоком давлении. Например, фирма Boehler производит как высокоазотистые, так и азотистые стали (табл. 1) [15, 32]. Различие между ними заключается в содержании Cr и Mn при сравнимых содержаниях азота. Азотистые стали, представленные в табл. 1, специально разработаны для выплавки при атмосферном давлении, что значительно снижает затраты на их производство. Метод ЭШПД этой фирмой используется главным образом для сталей с высокими требованиями по чистоте [15].

Можно ожидать, что следующим этапом развития ЭШПД будет дугошлаковый переплав под давлением (ДШПД) [33], который может уменьшить удельный рас-

Таблица 1

Некоторые аустенитные стали фирмы Boehler [15]

Table 1. Some austenitic steels of Boehler firm [15]

Сталь	Содержание, % (по массе)						Способ выплавки
	C	Mn	Cr	Mo	Ni	N	
P557	–	19	18	–	–	0,6	ЭШПД
P558	0,20	10	17	3,1	–	0,5	ЭШПД
P559	–	18	18	1,9	–	0,8	ЭШПД
P555	–	20	18	0,3	1	0,6	AOD
P560	–	24	21	0,3	2	0,9	AOD
P562	0,15	18	22	–	–	0,7	AOD
P563	0,10	23	18	2,5	4	0,5	AOD

ход электроэнергии на процесс и увеличить кристаллическую и химическую однородность слитка. Опробование этого процесса на действующей установке ЭШПД фирмы Energietechnik Essen пока не привело к желаемым результатам [34]. Расход энергии уменьшен на 30 %, получена более гладкая поверхность слитка, однако показатели по поглощению азота из газовой фазы и чистоте металла по неметаллическим включениям недостаточны. Авторы считают, что недостатки могут быть устранены при доработке системы автоматического управления процессом. Метод ЭШПД довольно широко используется в лабораторном масштабе [35, 36].

Следующей технологией является выплавка ВАС в индукционной печи под давлением, метод большой сталеплавильной ванны (БСВ) [8]. Максимальная масса плавки 10 т, давление до 1,6 МПа. Разработан ряд установок для выплавки и разлива ВАС с массой металла от 2 до 10 т и при давлении до 1,6 МПа [8]. В качестве азотоносителей могут использоваться азотированные ферросплавы и газообразный азот. Практически легирование азотом производится в основном азотированными ферросплавами, что сокращает длительность пребывания металла при высоком давлении. Установка на 10 т имеет две камеры: плавильную и разливочную, что позволяет сократить общий цикл производства. После расплавления и доведения металла по химическому составу в плавильной камере давление поднимается до заданного и производится легирование металла азотом, после чего готовая сталь по желобу сливается в промежуточный ковш, находящийся в разливочной камере. Разливочная камера герметизируется, в ней устанавливается требуемое для разлива данной стали давление (равное или большее, чем давление при легировании) и производится разливка в один или несколько слитков. В это время в плавильной камере готовится следующая плавка. Различное давление в плавильной и разливочной камерах важно для сталей, кристаллизующихся с образованием δ -феррита. Для того, чтобы сохранить содержание азота, полученное в жидкой стали, давление в разливочной камере для этих сталей должно быть более высоким, чем в жидкой стали при температуре ликвидуса. Тем самым может быть получено более высокое содержание азота в стали, чем при ЭШПД при одинаковом давлении при легировании. Данная технология не имеет ограничений по длительности плавки, составам выплавляемых сталей и азотоносителей. Индукционное перемешивание расплава гарантирует однородность химического состава и температуры жидкого металла. Метод ЭШПД многостадийный: выплавка в дуговой сталеплавильной электропечи (ДСП), отливка слитка и изготовление электрода для переплава, переплав электрода. Плавка в индукционной печи – это одностадийный метод, который включает только выплавку на обычной шихте. Кроме того, удельный расход электроэнергии при ЭШПД значительно больше, чем при индукционной плавке под давлением [37]. Метод БСВ

также используется в лабораторных исследованиях, фирма Daido Steel имеет полупромышленную установку на 0,5 т при давлении 2 МПа [38]. Промышленную установку на 1,8 т при давлении 0,5 МПа построила фирма Materials and Metallurgical Research, Чехия [39].

Азотистые стали выплавляются при атмосферном давлении по технологиям выплавки нержавеющей сталей. При этом в качестве азотоносителей, наряду с азотированными сплавами, широко применяется газообразный азот. При использовании азотированных сплавов степень усвоения азота составляет 60 – 80 %. Одновременно с азотом в металл вносятся другие элементы, поэтому для каждого типа сталей нужен подбор соответствующих азотированных сплавов. Газовое азотирование значительно экономичней, при этом нет ограничений по составу металла. Поэтому основное количество азотистых сталей производится с использованием процессов аргоноокислородного рафинирования или вакуумкислородного рафинирования (VOD). Возможно легирование стали газообразным азотом в ковше. Типичная схема выплавки азотистой стали: ДСП – AOD или VOD – ковш – печь (КП) – разливка в слитки или непрерывная разливка на установке непрерывной разливки стали (УНРС). Однако в зависимости от местных условий могут быть следующие варианты.

- Для Cr–Mn сталей, в частности CrMn1818 с содержанием N = 0,6 %: ДСП – VOD – КП – продувка в ковше через погружаемую фурму – разливка в слитки. При этом Mn вводится на КП [40].

- Производство листа из различных классов азотистых сталей: ДСП – AOD – VOD – КП – УНРС (слябовая или блюмовая) [41].

- На фирме Schmiedewerke Groeditz (Германия) легирование азотом производится продувкой стали в 35-т ковше через погружаемую фурму при требуемом содержании азота N > 0,08 % и продувкой через пористую пробку в днище при N < 0,08 % [42]. При продувке через фурму и расходе газа до 3000 л/мин больше скорость поглощения азота, меньше время продувки и охлаждение металла (до 70 °C), но больше содержание неметаллических включений в готовой стали вследствие разрушения футеровки фурмы и захвата шлака. Продувка через днище ковша производится с расходом газа до 600 л/мин. Время продувки и потери температуры больше (до 120 °C), но продувка спокойная и нет захвата шлака [42].

При атмосферном давлении скорость растворения азота в стали уменьшается вследствие снижения температуры металла по сравнению с агрегатом и увеличения влияния поверхностно-активных элементов кислорода и серы. Поэтому перед вводом азота металл должен быть глубоко раскислен и десульфурован. Для насыщения стали азотом за технологически приемлемое время необходимы достаточно высокие расходы газа. Вследствие этого при продувке стали азотом в ковше нужен свободный борт, также как и в процессе VOD. При

газовом легировании стали для контроля абсорбции азота и получения требуемого его содержания в узких пределах необходима математическая модель процесса.

В работе [43] была получена универсальная кинетическая модель для случая продувки различных сталей (включая высоколегированные) азотом в ковшах вместимостью от 1 до 300 т.

$$\lg \frac{C_e - C_o}{C_e - C} = 15,3 \cdot 10^{-4} \times \frac{\beta_0}{\xi r_e^{3/2}} \frac{([O] + 0,5[S])_o}{([O] + 0,5[S])} \frac{TQ}{\left(\frac{P}{H} + \frac{1}{290}\right)} \quad (13)$$

или в другой форме

$$\lg Y = \frac{\beta_0}{\xi r_{\text{ЭКВ}}^{3/2}} X, \quad (14)$$

где T – температура, К; Q – количество пропущенного через расплав газа при нормальных условиях, м³/т; C_e, C_o, C – равновесная, начальная и конечная концентрации азота в металле, % по массе; $\frac{\beta_0}{\xi r_e^{3/2}}$ – приведенный коэффициент массопереноса при $([O] + 0,5[S]) = 0,02$ %, см^{-1/2}·с⁻¹; H – высота металла, см; P – давление азота над металлом, атм; ξ – коэффициент скорости всплывания пузырей; r_e – эквивалентный радиус пузыря, см.

Множитель $15,3 \cdot 10^{-4}$ получен в результате подстановки численных значений постоянных физических величин. Величина $\frac{\beta_0}{\xi r_e^{3/2}}$ при продувке металла через погружаемую фурму или пористое днище равна $1,6 \cdot 10^{-3}$ см^{-1/2}·с⁻¹ при изменении массы металла от 1 до 300 т. При продувке через пористую пробку в днище ковша [43]

$$\frac{\beta_0}{\xi r_e^{3/2}} = 3,6 \cdot 10^{-4} G^{-0,33} \text{ см}^{-1/2} \cdot \text{с}^{-1},$$

где G – масса металла, т.

В работе [44] показано, что уравнение (13) применимо также для легирования стали газообразным азотом в ковше VOD. Масса металла 30 т, интенсивность продувки составляла 28 – 65 нм³/ч. Были исследованы стали системы Fe–Cr–Ni–Mo, содержащие, %: 17 – 24 Cr; 5 – 25 Ni; 0 – 6 Mo с коэффициентом активности азота $f_N = 0,13 – 0,30$. Установлено влияние коэффициента активности азота в стали на приведенный коэффициент массопереноса (рис. 2). Поэтому в уравнение (14) введен коэффициент активности азота в стали при температуре легирования азотом:

$$\lg Y = \frac{\beta_0}{\xi r_{\text{eq}}^{3/2}} \frac{f_N}{0,2} X. \quad (15)$$

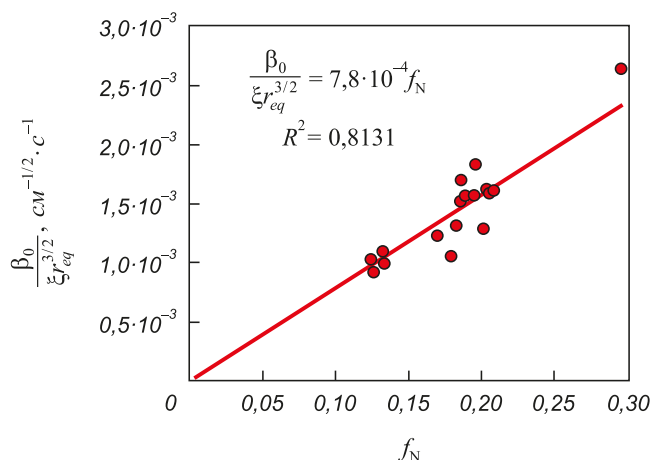


Рис. 2. Зависимость приведенного коэффициента массопереноса $\frac{\beta_0}{\xi r_{\text{eq}}^{3/2}}$ от коэффициента активности азота [44]

Fig. 2. Dependence of the specific mass transfer coefficient $\frac{\beta_0}{\xi r_{\text{eq}}^{3/2}}$ on coefficient of nitrogen activity [44]

Полученные в работе [44] значения $\frac{\beta_0}{\xi r_e^{3/2}}$ хорошо согласуются с данными работы [43] (рис. 3).

Приведенные значения $\frac{\beta_0}{\xi r_e^{3/2}}$ и уравнение (13) позволяют прогнозировать насыщение металла азотом при различных условиях продувки в ковше.

ВЛИЯНИЕ АЗОТА НА СВОЙСТВА СТАЛИ

Присутствие примесей усложняет получение заданной структуры и свойств и уменьшает эффект введения азота в сталь. Поэтому, как правило, стали, легированные азотом, и прежде всего высокоазотистые и азотистые, выплавляются по технологиям чистой стали. Легирование азотом сопровождается сложным изменением фазового и структурного состояния стали при термической обработке. Высокая эффективность упрочнения азотом достигается реализацией всех механизмов упрочнения: деформационного, твердорастворного, дисперсионного и зернограницного. Твердорастворное упрочнение азотом выше, чем углеродом. Структурное или зернограницное упрочнение в азотсодержащих сталях также может быть более эффективным, так как нитриды могут сохранять мелкое зерно до более высоких температур, чем карбиды.

Азот снижает температуру начала мартенситного превращения M_s , т. е. повышает стабильность аустенита при охлаждении, но вследствие уменьшения энергии дефекта упаковки увеличивает склонность к образованию мартенсита деформации и может изменять тип превращения от $\gamma \rightarrow \alpha$ на $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha$ и, соответственно, способствовать более плавному проявлению трип-эффекта. Поэтому при структурном упрочнении азото-

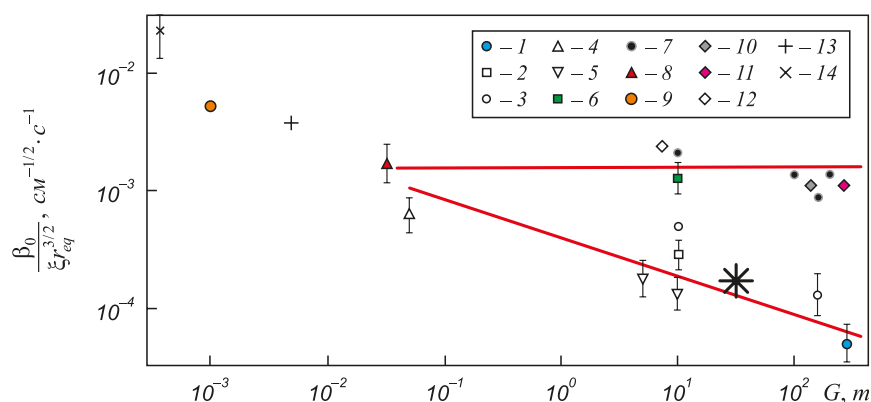


Рис. 3. Зависимость приведенного коэффициента массопереноса от массы металла в ковше [43]. 1 – 12 – данные различных плавов. Звездочкой отмечены результаты работы [44]

Fig. 3. Dependence of the specific mass transfer coefficient on the mass of metal in a ladle [43]. 1 – 12 – data of various melts. The asterisk notes results of the work [44]

содержащих сталей требуется более четкое соблюдение технологических режимов обработки таких сталей.

В целом, легирование азотом применимо для сталей различного состава и назначения (конструкционных, инструментальных, коррозионностойких, сталей с особыми свойствами). Это могут быть низколегированные низкоуглеродистые стали с небольшими добавками азота для получения мелкого зерна, а также легированные и высоколегированные коррозионностойкие и теплостойкие стали, в которых содержание азота может достигать $\geq 1\%$ для повышения прочности и формирования специальных функциональных свойств. Коррозионная стойкость азотсодержащих сталей весьма чувствительна к их структурному состоянию, поэтому при упрочнении этих сталей требуется четкое соблюдение режимов их получения и обработки.

Достижимый уровень прочности после высокотемпературной термомеханической обработки аустенитных, мартенситных и двухфазных стареющих азотистых и высокоазотистых сталей значительно выше, чем аналогичных безазотистых при той же вязкости и пластичности. Коррозионная стойкость этих сталей в слабо агрессивных средах соответствует коррозионной стойкости стали Cr18Ni10, поэтому они могут применяться как высокопрочные нержавеющие стали. Изменяя режим высокотемпературной термомеханической обработки (ВТМО), можно найти необходимое для разного применения сочетание σ и ψ [13].

В табл. 2, 3 показан пример изменения свойств некоторых азотистых сталей при увеличении содержания азота [45].

Таблица 2

Механические свойства и оценка температуры начала мартенситного превращения

Table 2. Mechanical properties and assessment of temperature of martensitic transformation beginning

Номер	Сталь	$T_{исп}, ^\circ\text{C}$	HV, МПа	$\sigma_B, \text{МПа}$	$\sigma_{0.2}, \text{МПа}$	$\delta, \%$	$\psi, \%$	KCU (KCV), МДж/м ²	$M_s, ^\circ\text{C}$
1	Cr18Ni10Ti	+20	210	514	231	47	51	(2,2)	23
2	Cr18Ni10N (N = 0,135 %)	+20	258	527	316	29	63	(2,2)	-14
3	Cr18Ni10N (N = 0,186 %)	+20	241	714	354	25	67	(1,7)	-7
4	Cr18Ni10N (N = 0,220 %)	+20	240	748	399	63	84	3,9	-15
		-163	—	1065	645	39	78	2,5	
5	Cr18Ni5Mn9Mo2N (N = 0,240 %)	+20	255	835	543	50	72	2,6	-126
		-163	—	1158	842	26	70	1,4	
6	Cr19Ni6Mn10Mo2N (N = 0,310 %)	+20	298	926	691	33	62	—	-254
		-175	—	1775	1405	33	84	1,5*	

* При -196 °C

Оценка стабильности аустенита при механических испытаниях

Table 3. Assessment of austenite stability at mechanical tests

Номер	Сталь	$T_{исп}, ^\circ C$	Испытания на растяжение			Испытания на ударный изгиб		
			$\delta_p^*, \%$	магнитность в области равномерной деформации	магнитность в шейке	магнитность вдали от области разрушения	магнитность в области излома	количество аустенита**, %
4	Cr18Ni10N (N = 0,220 %)	+20	44	Слабо магнитный	Слабо магнитный	Немагнитный	Немагнитный	100
		-163	31	Сильно магнитный	Сильно магнитный	Слабо магнитный	Средне магнитный	96
5	Cr18Ni5Mn9Mo2N (N = 0,240 %)	+20	40	Немагнитный	Немагнитный	Немагнитный	Немагнитный	100
		-163	17	Немагнитный	Слабо магнитный	Немагнитный	Слабо магнитный	100

* Область равномерной деформации.

** Количество аустенита в недеформированных образцах, определенное рентгенографически.

Так, при комнатной температуре показатели прочности классической нержавеющей стали растут по мере увеличения содержания азота и составляют: $\sigma_{0,2}$ от 231 до 399 МПа, σ_b от 514 до 748 МПа при пластичности на уровне $\delta = 47 - 63 \%$. Заметно уменьшается температура начала мартенситного превращения M_s : с +23 до $-15^\circ C$ при увеличении содержания азота до 0,22 %.

Наиболее высокую прочность из представленных в табл. 2 имеют малоникелевые стали № 5 и 6. Сталь № 5 (Cr18Ni5Mn9Mo2N) при комнатной температуре имеет $\sigma_{0,2} = 543$ МПа и $\sigma_b = 835$ МПа при хорошей пластичности $\delta = 50 \%$. При увеличении содержания азота в этой стали до 0,31 % (сталь № 6) существенно увеличивается прочность $\sigma_{0,2} = 691$ МПа, $\sigma_b = 926$ МПа, пластичность сохраняется на приемлемом уровне $\delta = 33 \%$. По сравнению с нержавеющей сталью Cr18Ni10N значительно уменьшается температура начала мартенситного превращения, до $-254^\circ C$ для стали № 6 (Cr19Ni6Mn10Mo2N).

Стали № 5 и 6 являются наиболее термически и деформационно стабильными по отношению к мартенситному превращению по сравнению с классической Cr18Ni10, легированной азотом.

Сталь Cr18Ni5Mn9Mo2N в области равномерной деформации, составляющей $\sim 20 \%$, оставалась немагнитной аустенитной и лишь после деформации до разрушения ($\delta = 26 \%$) только в области шейки обнаружено небольшое количество ферромагнитной фазы, найденное магнитным методом (табл. 3). Интенсивное образование мартенсита деформации в азотистых сталях типа Cr18Ni10N ведет к их сильному деформационному упрочнению и обуславливает большее отношение $\sigma_b / \sigma_{0,2}$.

С повышением содержания азота увеличиваются прочность и термическая стабильность аустенита. Дополнительное упрочнение за счет предварительного

холодного или теплого наклепа, обычно применяемое для аустенитных сталей, повышает склонность к образованию мартенсита под нагрузкой, особенно вблизи и ниже M_s , т. е. ограничивает рабочую температуру таких сталей.

Немагнитные азотистые стали на базе Cr18Ni10N с содержанием азота до 0,22 % могут применяться в качестве криогенных высокопрочных для недеформируемых изделий, в противном случае при температурах ниже $-70^\circ C$ в них всегда будет образовываться мартенсит деформации. Одновременно высокая прочность, пластичность и вязкость (особенно в случае повышенной чистоты по вредным примесям) для таких сталей могут быть достигнуты только за счет трип-эффекта или мелкого зерна.

Легирование классической нержавеющей стали типа Cr18Ni10N азотом до 0,22 % при отсутствии дополнительного выделения нитридов перспективно для повышения коррозионной стойкости в слабоагрессивных хлоридсодержащих средах (морская вода) (табл. 4). При этом сопротивление коррозии этих сталей в сильно агрессивных средах (H_2SO_4 и особенно $H_2SO_4 + H_2S$) меняется мало. Дополнительно к азоту повышение коррозионной стойкости азотистых сталей типа Cr18Ni10N достигается за счет повышения чистоты сталей по примесям (см. табл. 4).

Коррозионная стойкость легированной азотом хромоникельмарганцевой стали Cr18Ni5Mn9Mo2N в кислой среде ($0,5M H_2SO_4$) и морской воде (3 % NaCl) по разным показателям (межкристаллитная, общая, питтинговая и щелевая коррозия) не ниже или выше, чем у азотистых сталей типа Cr18Ni10N и традиционной безазотистой нержавеющей стали. При этом сталь Cr18Ni5Mn9Mo2N содержит почти вдвое меньшее содержание никеля.

Стойкость сталей к различным видам коррозии [46]

Table 4. Resistance of steels to different types of corrosion [46]

Номер	Сталь	Общая коррозия			Межкристаллитная коррозия	Питтинговая коррозия
		кислая среда (0,5M H ₂ SO ₄)	0,5M H ₂ SO ₄ с продувкой H ₂ S	морская вода (3 % NaCl)	0,5M H ₂ SO ₄ + + 0,01M KSCN	100 г/л FeCl ₃ ·6H ₂ O
		Ранжирование по:				
		совокупности параметров	совокупности параметров	E _{по} – E _{ск} , мВ	Q _k /Q _a	V _m , г/(м ² ·ч)
3	Cr18Ni10N (N = 0,186 %)	2	Нестойкая	3	2	3
4	Cr18Ni10N (чистая, N = 0,220 %)	3	Нестойкая	2	1	2
5	Cr18Ni5Mn9Mo2N	1	Нестойкая	1	3	1

Твердорастворное упрочнение аустенита, как и феррита, за счет азота хотя и относительно велико (в 2 – 4 раза), но из-за относительно малой достижимой общей концентрации азота и углерода в твердом растворе наиболее высокое упрочнение в этих сталях достигается за счет нитридов и карбонитридов, выделяющихся при старении. Содержание азота в высокопрочных сталях порядка 1 %. Однако без холодной пластической деформации (ХПД) не удастся получить предел прочности более 1200 МПа и предел текучести более 900 – 1000 МПа. При ХПД в хромомарганцевых сталях идет $\gamma \rightarrow \epsilon$ превращение, при котором стали упрочняются, но остаются парамагнитными. Образующиеся в этом случае дуплекс структуры могут отличаться высокой прочностью и удовлетворительным запасом пластичности и вязкости. Например, классическая аустенитная хромомарганцевая сталь Cr18Mn18Mo0,6 с 0,85 % N после закалки и ХПД с относительно небольшой степенью деформации позволяет получать $\sigma_{0,2} \geq 1000$ МПа. После ХПД сталь остается немагнитной с высокой коррозионной устойчивостью под напряжением и применяется для бандажных колец турбогенераторов. Сталь Cr18Mn18N производится как в азотистом варианте [47] с содержанием азота 0,50 %, так и высокоазотистом [48] с содержанием азота 0,85 %. Увеличение в этой стали содержания азота с 0,50 до 0,85 % путем перехода на выплавку под высоким давлением и введение 0,6 % Мо позволило, благодаря росту прочностных свойств и стабильности аустенита, увеличить рабочую температуру ротора до 150 °C и, тем самым, поднять мощность генератора [48].

Высокоазотистая хромомарганцевая сталь Cr18Mn12 с 0,7 – 1,0 % N [49] – типично аустенитная сталь, которая после ХПД на 50 % приобретает следующие свойства: $\sigma_{0,2} = 1200$ МПа, $\sigma_b = 1400$ МПа. Увеличение содержания азота в этой стали с 0,60 до 1,18 % повышает температуру выделения нитридов хрома с 600

до 1100 °C и уменьшает интервал оптимальных температур аустенитизации. С повышением содержания азота в стали Cr18Mn12 также увеличивается устойчивость к питтинговой коррозии и кавитации [49]. Стали Cr18Mn18N и Cr18Mn12 широко применяются как высокопрочный коррозионноустойчивый немагнитный материал.

СТАЛИ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Азот может придавать стали особые свойства. Поэтому перспективно создание новых сталей со специальными функциональными свойствами: стойких в биоактивных средах, бактерицидных, высокопрочных конструкционных и др. [1].

Биохимическая коррозия стимулирует локальный процесс разрушения оборудования и увеличивает скорость коррозии в 1,5 – 2 раза. Кроме того, возможно прямое участие некоторых бактерий в таком специфическом механизме стресс-коррозии, как водородное охрупчивание. Авторами изучена склонность к микробиологической коррозии легированных азотом хромоникелевых сталей в средах, обогащенных сероводородом и благоприятных для размножения сульфатвосстанавливающих бактерий. Для экспериментов использовали накопительные культуры углеводородокисляющих и сульфатвосстанавливающих бактерий, выделенных из пластовых вод Кудино-Красноярского месторождения.

Результаты исследования представлены в табл. 5, 6 [50].

Легированные азотом хромоникелевые стали обладают значительно меньшей склонностью к адгезии, т. е. большей стойкостью против адгезии коррозионно-активных микроорганизмов, а также устойчивостью к микробному обрастанию и формированию коррозионно-активных биопленок по сравнению

Способность сталей к адгезии микроорганизмов

Table 5. Ability of the steels to microorganisms adhesion

Сталь	Количество адгезированных микроорганизмов, клеток/см ²	Способность к адгезии
36CrMnMo (N ≤ 0,01 %)	$(8,4 \pm 0,4) \cdot 10^6$	Высокая
07Cr14Ni5Cu2MoNb (N ≤ 0,01 %)	$(4,3 \pm 0,4) \cdot 10^2$	Низкая
02Cr13N (N = 0,12 %)	$(9,6 \pm 0,8) \cdot 10^2$	Низкая
05Cr15Ni5Cu2MoNbN (N = 0,12 %)	$(0,5 \pm 0,2) \cdot 10^2$	Низкая
05Cr14Ni7Cu2MoNbN (N = 0,12 %)	$(0,2 \pm 0,1) \cdot 10^2$	Низкая
05Cr14Ni9Cu2MoNbN (N = 0,12 %)	$(0,2 \pm 0,1) \cdot 10^2$	Низкая

с обычной конструкционной сталью 36CrMnMo. Введение в состав стали азота даже в количестве 0,12 % имеет больший эффект, чем добавка никеля. Количество адгезированных микроорганизмов на поверхности образца стали 07Cr14Ni5Cu2MoNb без азота в ~8 раз больше, чем на поверхности образца из той же стали 07Cr14Ni5Cu2MoNb с 0,12 % азота. Увеличение содержания никеля в составе стали на 2 и 4 % приводит к снижению количества адгезированных микроорганизмов на поверхности стальных образцов всего лишь в 2 раза (табл. 5).

Медь является вторым после серебра активным по отношению к бактериям элементом. Исследована дезинфицирующая активность хромоникелевой стали, дополнительно легированной Cu и N [1].

Результаты испытаний показывают (табл. 7), что стали с высоким содержанием меди и азота при непосредственном контакте с раствором, содержащим бактерии, проявляют бактерицидность по отношению к стафилококку и кишечной палочке, эффект зависит от концентрации микробов. При контаминации образцов металлов культурой стафилококк снижение микробной обсемененности образцов сталей, легированных медью (5 %) через 24 ч составляет 100 %, а образца, содержащего 1,5 % меди – 10,7 % (см. табл. 7).

Следовательно, образцы хромоникелевых сталей, содержащие 5 % меди, обладают дезинфицирующей способностью в отличие от аналогичных сталей, содержащих до 1,5 % меди. Высокая концентрация меди в стали (более 5 %) позволяет существенно повысить способность исследуемого материала уничтожать бактерии класса стафилококк и кишечной палочки. Бактерицидные свойства сталей, легированных азотом, выше

Скорость коррозии в биоактивной среде

Table 6. Corrosion velocity in bioactive environment

Сталь	Уменьшение массы, г	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч)
36CrMnMo	0,1727	0,3198
02Cr13N	0,0004	0,0007

Бактерицидная активность образцов стали, контаминированных стафилококком (S.Aureus) при концентрации микробных клеток 10²/млTable 7. Bactericidal activity of steel samples after contamination by staphylococcus (S.Aureus) at microbial cages concentration of 10²/ml

Сталь	Экспозиция, ч	Количество колониеобразующих единиц на 1 см ² , S. Aureus
Cr18Ni10Cu5N (N = 0,22 %) (Л)	1	$5,2 \cdot 10^3$
	4	$3,9 \cdot 10^3$
	24	0
Cr18Ni10Cu5N (N = 0,22 %) (ТО)	1	$4,9 \cdot 10^3$
	4	$3,7 \cdot 10^3$
	24	0
Cr18Ni10Cu5 (N = 0,02 %) (Л)	1	$4,9 \cdot 10^3$
	4	$3,8 \cdot 10^3$
	24	0
Cr18Ni10Cu5 (N = 0,02 %) (ТО)	1	$4,9 \cdot 10^3$
	4	$4,0 \cdot 10^3$
	24	0
Cr18Ni10 + 1,5 % Cu (N = 0,01 %) (ТО)	1	$5,3 \cdot 10^3$
	4	$4,0 \cdot 10^3$
	24	25
Cr18Ni10 (N = 0,02 %)	1	$5,4 \cdot 10^3$
	4	$4,1 \cdot 10^3$
	24	28
Контрольная пластина	24	28

Примечание. Л – литое состояние; ТО – после термообработки

при длительных испытаниях, чем сталей, не содержащих азота примерно на 10 %. Кроме того, азот повышает технологические свойства стали, легированной медью. При нагреве перед прокаткой в аустенитной области эти стали хорошо деформируются в горячем и холодном состоянии. После деформации при комнатной температуре на 83 % сохраняется немагнитное состояние. При этом твердость приближается к твердости мартенситной структуры.

Стимулом для производства азотистых (при атмосферном давлении) и микролегированных азотом сталей

является система легирования C + N. Комбинированное легирование C + N позволяет повысить прочность, вязкость и пластичность и в то же время сохранить достаточно высокую коррозионную стойкость стали. Например, в стали типа Cr18Mn18 с содержанием C + N от 0,85 до 1,0 % можно получить устойчивую гомогенную аустенитную структуру с пределом текучести около 600 МПа, что в 3 раза больше, чем у стандартной CrNi нержавеющей стали, и удлинением около 70 % [51].

Высокопрочная конструкционная микролегированная азотом сталь 40CrNiMoV с C + N = 0,42 %, C/N > 5 и N = 0,024 % после ВТМО с деформацией радиально-сдвиговой прокаткой и низкотемпературного отпуска имеет $\sigma_{0,2} = 1900$ МПа, $\delta = 15$ %, $\Psi = 52$ %, HRC = 58 и приобретает высокую стойкость к ударно-волновому нагружению [1].

Выводы

Сегодня азот является широко применяемым легирующим элементом наряду с Cr, Ni, Mn, Mo и др. Он позволяет получать в стали уникальное сочетание прочности, пластичности и коррозионной стойкости. В промышленности применяется большое количество сталей, легированных азотом, различных структурных классов, аустенитных, ферритных, мартенситных и двухфазных. В будущем весьма вероятно расширение использования высокоазотистых сталей в качестве заменителей сплавов легких и цветных металлов. Перспективно также легирование сталей азотом с целью придания им специальных функциональных свойств, таких как стойкость против коррозии в биоактивных средах, бактерицидность или дезинфицирующая способность, высокая стойкость при специальных видах воздействия и др.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Svyazhin A.G., Kaputkina L.M. High nitrogen steels: today and tomorrow // Proceedings of the 11th Intern. Conf. on High Nitrogen Steels and Interstitial Alloys (HNS 2012). Chennai, India. VRK Printing House, 2013. P. 11 – 22.
2. Stein G., Hucklenbrouch I. Manufacturing and applications of high nitrogen steels // Materials and manufacturing processes. 2004. Vol. 19. No. 1. P. 7 – 17.
3. Foct J., Domain C., Becquart C.S. High nitrogen steels and interstitial alloying // Materials Science Forum. 2003. Vols. 426 – 432. P. 161–170.
4. Lin Q., Li Ch. Rapidly growing stainless steel industry in China // Proceedings of Int. Conference on High Nitrogen Steels (HNS 2006). China, 2006. P. 1 – 13.
5. Speidel M.O., Speidel H.J. Nitrogen containing austenitic stainless steels // Proceedings of Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2006). China, 2006. P. 21 – 29.
6. Ritzenhoff R., Ghardi M.M., Noneder H., Diel V. A new application of high nitrogen steels: nuts, bolts and fasteners // Proceedings of the 11th Intern. Conf. on High Nitrogen Steels and Interstitial Alloys (HNS 2012). Chennai, India. VRK Printing House, 2013. P. 63 – 70.
7. Chai G., Kangas P. New hyperduplex stainless steels and their applications // Proceedings of the 11th Intern. Conf. on High Nitrogen Steels and Interstitial Alloys (HNS 2012). Chennai, India. VRK Printing House, 2013. P. 71 – 82.
8. Рашев Ц. Высокоазотистые стали. Металлургия под давлением. – София: Изд. Болгарской АН, 1995. – 270 с.
9. Balachandran G. Development of high nitrogen steels materials // Proceedings of the 11th Int. Conf. on High Nitrogen Steels and Interstitial Alloys (HNS 2012). Chennai, India. VRK Printing House, 2013. P. 41 – 62.
10. Jiang Zh., Li H., Shen M. Manufacture of nickel free high nitrogen austenitic stainless steels // Proceedings of Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2006). China. 2006. P. 372 – 380.
11. Balachandran G., Bhatia M.L., Ballal N.B. etc. Some theoretical aspects on designing nickel free high nitrogen austenitic stainless steels // ISIJ International. 2001. Vol. 41. No. 9. P. 1018 – 1027.
12. Ren Y., Yang K., Zhang B., Shan Y. Study of fatigue and abrasion of biomedical nickel free austenitic stainless steel // Proceedings of Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2006). China. 2006. P. 185 – 190.
13. Свяжин А.Г., Капуткина Л.М. Стали, легированные азотом // Изв. вуз. Черная металлургия. 2005. № 10. С. 36 – 46.
14. Банных О.А., Блинов В.М., Березовская В.В. и др. Влияние мартенситного превращения в сплавах Fe-Cr-N на коррозионное растрескивание под напряжением // Металлы. 2005. № 4. С. 26 – 31.
15. Saller G., Bernauer J., Leitner H. etc. On the development of optimised Cr-Mn-N-alloyed austenitic steels // Proceedings of the 7th Int. Conf. High Nitrogen Steels (HNS 2004). Ostend. 2004. P. 283 – 292.
16. Gavriljuk V.G. Atomic interaction and mechanisms of strengthening in nitrogen steels // Proceedings of Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2006). China. 2006. P. 3 – 12.
17. Gavriljuk V.G. Carbon, nitrogen and hydrogen in steels: plasticity and brittleness // Proceedings of the 11th Int. Conf. on High Nitrogen Steels and Interstitial Alloys (HNS 2012). Chennai, India. VRK Printing House. 2013. P. 23 – 30.
18. Gavriljuk V.G., Berns H. High Nitrogen Steels. – Berlin: Springer Verlag, 1999. – 378 p.
19. Свяжин А.Г., Чурсин Г.М., Вишкарёв А.Ф., Явойский В.И. Растворимость азота в жидком железе // Известия АН СССР. Металлы. 1974. № 5. С. 24 – 35.
20. Svyazhin A.G. Thermodynamics and kinetics of nitrogen absorption by molten metal out of gas phase // Transactions of the Indian Institute of Metals. 2002. Vol. 55. No 4. P. 297 – 310.
21. Рашев Ц., Иванов Р., Саръиванов Л. и др. Исследование растворимости азота в течи железо-хромовых сплавов под налягане // Металургия (София). 1976. № 6. С. 8 – 10.
22. Свяжин А.Г. Термодинамика растворов азота в жидких сплавах железа // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2008. № 4. С. 46 – 51.
23. Помарин Ю.М., Григоренко Г.М., Шереверев А.В. Абсорбция азота высокохромистыми расплавами и жидким хромом при повышенном давлении // Известия АН СССР. Металлы. 1990. № 5. С. 40 – 45.
24. Siwka J. Nitrogen solubility in liquid binary alloys with chromium, molybdenum, nickel, vanadium, silicon and carbon // Proceedings of the Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2003). ETH Zurich, Hochschulverlag. 2003. P. 91 – 100.
25. Siwka J., Hutny A. Solubility of nitrogen in liquid iron alloys especially with chromium and vanadium // Proceedings of the 12th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2014). Hamburg. Energietechnik Essen, 2014. P. 6 – 10.
26. Соколов В.М., Ковальчук Л.А. Растворимость азота в многокомпонентных жидких сплавах железа // Известия АН СССР. Металлы. 1990. № 6. С. 28 – 32.
27. Свяжин А.Г., Баженов В.Е., Капуткина Л.М. и др. Критическая концентрация азота в высокоазотистых сталях, обеспечивающая получение плотного слитка // Металлург. 2014. № 11. С. 41 – 46.

28. Stein G., Diehl V. High nitrogen alloyed steels on the move-field of application // Proceedings of 7th Int. Conf. on High Nitrogen Steels 2004 (HNS 2004). Ostend. GRIPS media. P. 421 – 426.
29. Kolpishon E.Y., Utochkin Y.I., Ivanova M.V. HNS product quality and technology of their manufacturing // Proceedings of 7th Int. Conf. on High Nitrogen Steels 2004 (HNS 2004). Ostend, GRIPS media. P. 591 – 596.
30. Афанасьев Н.Д., Жданович К.К. Плазменно-дуговой переплав высокоазотистых сталей // Высокоазотистые стали. Тр. I Все-союзной конф. – Киев, Изд. Института металлофизики АН УССР, 1990. С. 258 – 260.
31. Ritzenhoff R., Diehl V. Manufacturing of HNS alloys at Energietechnik Essen GmbH-a process overview // Proceedings of 10th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2009). Moscow, Russia. 2009. P. 243 – 248.
32. Flach R., Saller G., Egsaer S. etc. A new cold worked superaustenitic stainless steel for application // Proceedings of the 11th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2006). Beijing, China. Metallurgical Industry Press, 2006. P. 284 – 289.
33. А.с. 520584 СССР. Способ переплава расходного электрода / Б.Е. Патон, Б.И. Медовар, В.И. Лакомский и др. Бюл. изобр. 1982. № 20.
34. Ritzenhoff R., Medovar L., Stovpchenko G. Improvement of arc slag remelting technology for HNS manufacturing // Proceedings of the 12th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2014). Hamburg, Energietechnik Essen. 2014. P. 114 – 117.
35. Katada Y., Sagara M., Kobayashi Y. etc. Fabrication of high strength high nitrogen stainless steel with excellent corrosion resistance and its mechanical properties // Materials and Manufacturing Processes. 2004. No. 1. P. 19 – 30.
36. Li H., Jiang Z.-H., Cao Y. etc. Fabrication of high nitrogen austenitic stainless steels with excellent mechanical and pitting corrosion properties // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. 2009. Vol. 16. No. 4. P. 387 – 392.
37. Рашев Ц.В., Жекова Л.П., Боев П.В. О развитии металлургии под давлением // Изв. вуз. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 1. С. 60 – 66.
38. Shibata T., Sigiya T. Nitrogen behavior of pressurized induction furnace // Proceedings of the 9th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2006). Beijing, China. Metallurgical Industry Press, 2006. P. 366 – 371.
39. Kurka V., Pindor J. Metallurgical and casting results obtained on the “vacuum and over-pressurized induction melting furnace” and future possibilities of unit // Proceedings of the 11th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2012). Chennai, India. VRK Printing House, 2013. P. 137 – 144.
40. Schneiders T., Ritzenhoff R., Jung H.-P., etc. // Proceedings of the 12th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2014). Hamburg. Energietechnik Essen, 2014. P. 120 – 127.
41. Singhal L.K., Narasimha Rao V. Current status of high performance stainless steel manufacturing & products in India // Proceedings of the 11th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2012). Chennai, India. VRK Printing House, 2013. P. 31 – 40.
42. Lachmann S. Nitrogen alloying practical experience at Schmiedewerke Groeditz GmbH // Proceedings of the 12th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2014). Hamburg. Energietechnik Essen, 2014. P. 12 – 17.
43. Свяжин А.Г., Халек Шахин М.А., Шевченко А.Д. Массообмен при продувке стали в ковше азотом // Изв. вуз. Черная металлургия. 1984. № 9. С. 37 – 42.
44. Ivlev S.A., Scheller P.R., Svyazhin A.G. Alloying of steels with nitrogen from a gas phase during VOD // Proceedings of 10th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2009). Moscow, Russia. 2009. P. 41 – 46.
45. Svyazhin A.G., Kaputkina L.M., Smarygina I.V. The low-nickel cryogenic steel alloyed by nitrogen // Materials Science Forum. Trans Tech Publications, Switzerland. 2017. Vol. 879. P. 1899 – 1904.
46. Капуткина Л.М., Смарикина И.В., Капуткин Д.Е. и др. Влияние добавки азота на физико-химические свойства и сопротивление коррозии коррозионно-стойких сталей // Металловедение и термическая обработка металлов. 2015. № 7. С. 29 – 35.
47. Sulyagin R., Karjalainen P., Kolpishon E. Studies on recrystallization and microstructure evolution of nitrogen-alloyed stainless steels // Proceedings of the 7th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2004). Ostend. GRIPS media, P. 171 – 175.
48. Diehl V., Stein G. High nitrogen alloyed steels on the move-fields of application // Proceedings of the 7th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2000). Ostend. 2004. P. 421 – 426.
49. Rashev Tc., Andreev Ch., Manchev M., Nenova L. Creation and development of new high nitrogen steels in the Institute of Metal Science at Bulgarian Academy of Sciences // Proceedings of the Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2003). ETH Zurich, Hochschulverlag. 2003. P. 241 – 248.
50. Нижегородов С.Ю., Волосков С.А., Трусов В.А. и др. Коррозия сталей под воздействием микроорганизмов // Металловедение и термическая обработка металлов. 2008. № 4. С. 44 – 48.
51. Berns H., Riedner S., Gavriljuk V. High interstitial stainless austenitic steels, Part I: constitution, heat treatment, properties, application // Proceedings of the 11th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2009). Moscow, Russia. P. 129 – 139.

Поступила в редакцию 11 апреля 2018 г.

После доработки 18 сентября 2018 г.

Принята к публикации 29 января 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. Vol. 62. No. 3, pp. 173–187.

NITROGEN STEELS AND HIGH NITROGEN STEELS. INDUSTRIAL TECHNOLOGIES AND PROPERTIES

A.G. Svyazhin, L.M. Kaputkina

**National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS),
Moscow, Russia**

Abstract. Nitrogen pressure can be a basis for the most general classification of steel, alloyed by nitrogen. Nitrogen steels are made under normal pressure, high nitrogen steels are made under pressure that is higher than atmospheric in special units. Nitrogen, as well as carbon, also strengthens austenite, but increases thermal stability of austenite, has the smaller sizes of ions and high solubility in γ - and α -phases. The result is smaller size of nitrides, smaller superficial energy, their higher strengthening effect and possibility of simultaneous increase

in durability and corrosion resistance of austenite. The article considers the mechanisms of nitrogen influence on properties of steel, thermodynamics and kinetics of steels alloying with nitrogen, critical concentration of nitrogen and influence of nitrogen on properties of steel. There is no uniform balanced database and thermodynamic model now. Therefore any choice of values of equilibrium constant and parameters of interaction according to tabular data reduces the accuracy of calculations of nitrogen solubility in steel. In the circumstances it is better to use experimental data for concrete alloy from original works. At the choice of data it is necessary to be guided by the following control values: $K_N = 0,044$, $A \geq 600$. The nitrogen solubility in liquid metal, in α - and γ -phases is significantly various. Critical nitrogen concentration N_k , which excess leads to formation

of bubbles and interstices at steel solidification, depends on composition of steel. Now the acceptable results when determining critical nitrogen concentration, can be received from the following condition: during the whole time of solidification the nitrogen content in residual liquid has to be less its equilibrium with the general pressure in the system of content in liquid metal at the same temperature T . Examples of nitrogen and high nitrogen steels, including steels with special properties, such as corrosion-resistant in bioactive environments, bactericidal steel, alloyed according on the scheme $C + N$ steels, are given.

Keywords: nitrogen steels, high nitrogen steels, classification, alloying with nitrogen, properties of nitrogen steels.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-3-173-187

REFERENCES

1. Svyazhin A.G., Kaputkina L.M. High nitrogen steels: today and tomorrow. In: *Proceedings of the 11th Intern. Conf. on High Nitrogen Steels and Interstitial Alloys (HNS 2012)*, Chennai, India. VRK Printing House, 2013, pp. 11–22.
2. Stein G., Hucklenbrouch I. Manufacturing and applications of high nitrogen steels. *Materials and manufacturing processes*. 2004, vol. 19, no. 1, pp. 7–17.
3. Foct J., Domain C., Becquart C.S. High nitrogen steels and interstitial alloying. *Materials Science Forum*. 2003, vols. 426–432, pp. 161–170.
4. Lin Q., Li Ch. Rapidly growing stainless steel industry in China. In: *Proceedings of Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2006)*. China. 2006, pp. 1–13.
5. Speidel M.O., Speidel H.J. Nitrogen containing austenitic stainless steels. In: *Proceedings of Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2006)*. China. 2006, pp. 21–29.
6. Ritzenhoff R., Ghardi M.M., Noneder H., Diel V. A new application of high nitrogen steels: nuts, bolts, and fasteners. In: *Proceedings of the 11th Intern. Conf. on High Nitrogen Steels and Interstitial Alloys (HNS 2012)*, Chennai, India. VRK Printing House, 2013, pp. 63–70.
7. Chai G., Kangas P. New hyperduplex stainless steels and their applications. In: *Proceedings of the 11th Intern. Conf. on High Nitrogen Steels and Interstitial Alloys (HNS 2012)*, Chennai, India. VRK Printing House, 2013, pp. 71–82.
8. Rashev Ts. *Vysokoazotistye stali. Metallurgia pod davleniem* [High nitrogen steels. Metallurgy under pressure]. Sofia: 1995, 270 p. (In Russ.).
9. Balachandran G. Development of high nitrogen steels materials. In: *Proceedings of the 11th Int. Conf. on High Nitrogen Steels and Interstitial Alloys (HNS 2012)*, Chennai, India. VRK Printing House, 2013, pp. 41–62.
10. Jiang Zh., Li H., Shen M. Manufacture of nickel free high nitrogen austenitic stainless steels. In: *Proceedings of Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2006)*. China. 2006, pp. 372–380.
11. Balachandran G., Bhatia M.L., Ballal N.B. etc. Some theoretical aspects on designing nickel free high nitrogen austenitic stainless steels. *ISIJ International*. 2001, vol. 41, no. 9, pp. 1018–1027.
12. Ren Y., Yang K., Zhang B., Shan Y. Study of fatigue and abrasion of biomedical nickel free austenitic stainless steel. In: *Proceedings of Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2006)*. China. 2006, pp. 185–190.
13. Svyazhin A.G., Kaputkina L.M. Steels alloyed by nitrogen. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2005, no. 10, pp. 36–46. (In Russ.).
14. Bannykh O.A., Blinov V.M., Beresovskaya V.V., Kostina M.V., Gervas'ev M.A., Golyakov I.V., Trushin I.S. Effect of the $\gamma \rightarrow \alpha$ martensite transformation in Fe-Cr-N alloys on their stress-corrosion cracking. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2005, no. 4, pp. 310–314.
15. Saller G., Bernauer J., Leitner H. etc. On the development of optimised Cr-Mn-N-alloyed austenitic steels. In: *Proceedings of the 7th Int. Conf. High Nitrogen Steels (HNS 2004)*. Ostend. 2004, pp. 283–292.
16. Gavriljuk V.G. Atomic interaction and mechanisms of strengthening in nitrogen steels. In: *Proceedings of Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2006)*. China. 2006, pp. 3–12.
17. Gavriljuk V.G. Carbon, nitrogen and hydrogen in steels: plasticity and brittleness. In: *Proceedings of the 11th Int. Conf. on High Nitrogen Steels and Interstitial Alloys (HNS 2012)*, Chennai, India. VRK Printing House, 2013, pp. 23–30.
18. Gavriljuk V.G., Berns H. *High Nitrogen Steels*. Berlin: Springer Verlag, 1999, 378 p.
19. Svyazhin A.G., Chursin G.M., Vishkarev A.F., Yavoiskii V.I. Solubility of nitrogen in liquid iron. *Izvestiya AN SSSR. Metally*. 1974, no. 5, pp. 24–35. (In Russ.).
20. Svyazhin A.G. Thermodynamics and kinetics of nitrogen absorption by molten metal out of gas phase. *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2002, vol. 55, no. 4, pp. 297–310.
21. Rashev Ts., Ivanov R., Sar'ivanov L. etc. Investigation of solubility of nitrogen in liquid iron-chrome alloys under pressure. *Metallurgia (Sofia)*. 1976, no. 6, pp. 8–10. (In Bulg.).
22. Svyazhin A.G. Thermodynamics of nitrogen solutions in liquid iron alloys. *Problemy chernoi metallurgii i materialovedenia*. 2008, no. 4, pp. 46–51. (In Russ.).
23. Pomarin Yu. M., Grigorenko G.M., Sherevera A.V. Nitrogen absorption by high-chromium alloys and liquid chrome at elevated pressure. *Izvestiya AN SSSR. Metally*. 1990, no. 5, pp. 40–45. (In Russ.).
24. Siwka J. Nitrogen solubility in liquid binary alloys with chromium, molybdenum, nickel, vanadium, silicon and carbon. In: *Proceedings of the Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2003)*, ETH Zurich. Hochschulverlag, 2003, pp. 91–100.
25. Siwka J., Hutny A. Solubility of nitrogen in liquid iron alloys especially with chromium and vanadium. In: *Proceedings of the 12th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2014)*. Hamburg. Energietechnik Essen. 2014, pp. 6–10.
26. Sokolov V.M., Koval'chuk L.A. Solubility of nitrogen in multicomponent liquid alloys of iron. *Izvestia AN SSSR. Metally*. 1990, no. 6, pp. 28–32. (In Russ.).
27. Svyazhin A.G., Bazhenov V.E., Kaputkina L.M., Siwka J., Kindop V.E. Critical nitrogen concentration in high-nitrogen steels for the production of a dense ingot. *Metallurgist*. 2015, vol. 58, no. 11–12, pp. 959–966.
28. Stein G., Diehl V. High nitrogen alloyed steels on the move-field of application. In: *Proceedings of 7th Int. Conf. on High Nitrogen Steels 2004 (HNS 2004)*. Ostend. GRIPS media, pp. 421–426.
29. Kolpishon E.Y., Utochkin Y.I., Ivanova M.V. HNS product quality and technology of their manufacturing. In: *Proceedings of 7th Int. Conf. on High Nitrogen Steels 2004 (HNS 2004)*. Ostend. GRIPS media, pp. 591–596.
30. Afanas'ev N.D., Zhdanovich K.K. Plasma – arc remelting of high-nitrogen steels. In: *Vysokoazotistye stali. Trudy I Vsesoyuznoj konferentsii. 18-20.04. 1990, Kiev* [High nitrogen steels. Proceedings of the 1st All-Union Conf., 18–20.04.1990, Kiev]. Kiev: Izd. Inst. Metallofiziki, 1990, pp. 258–260 (In Russ.).
31. Ritzenhoff R., Diehl V. Manufacturing of HNS alloys at Energietechnik Essen GmbH – a process overview. In: *Proceedings of the 10th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2009)*. Moscow, Russia. 2009, pp. 243–248.
32. Flach R., Saller G., Egsaer S. etc. A new cold worked superaustenitic stainless steel for application. In: *Proceedings of the 11th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2006)*. Beijing, China. Metallurgical Industry Press, 2006, pp. 284–289.
33. Paton B.E., Medovar B.I., Lakomsky V.I. etc. *Sposob pereplava raskhoduemogo elektroda* [Method of spent electrode remelting]. Certificate of authorship USSR no. 520584. *Byulleten' izobretenii*. 1982, no. 20 (In Russ.).
34. Ritzenhoff R., Medovar L., Stovpchenko G. Improvement of arc slag remelting technology for HNS manufacturing. In: *Proceedings of the 12th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2014)*. Hamburg. Energietechnik Essen, 2014, pp. 114–117.

35. Katada Y., Sagara M., Kobayashi Y. etc. Fabrication of high strength high nitrogen stainless steel with excellent corrosion resistance and its mechanical properties. *Materials and Manufacturing Processes*. 2004, no. 1, pp. 19–30.
36. Li H., Jiang Z.-H., Cao Y. etc. Fabrication of high nitrogen austenitic stainless steels with excellent mechanical and pitting corrosion properties. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2009, vol. 16, no. 4, pp. 387–392.
37. Rashev Ts., Zhekova L.P., Borgev P.V. Development of metallurgy under pressure. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, no. 1, pp. 60–66. (In Russ.).
38. Shibata T., Sigiyama T. Nitrogen behavior of pressurized induction furnace. In: *Proceedings of the 9th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2006)*. Beijing, China. Metallurgical Industry Press, 2006, pp. 366–371.
39. Kurka V., Pindor J. Metallurgical and casting results obtained on the “vacuum and over-pressurized induction melting furnace” and future possibilities of unit. In: *Proceedings of the 11th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2012)*. Chennai, India. VRK Printing House, 2013, pp. 137–144.
40. Schneiders T., Ritzenhoff R., Jung H.-P. etc. In: *Proceed. 12th Inter. Conf. High Nitrogen Steels (HNS 2014)*. Hamburg. Energietechnik Essen, 2014, pp. 120–127.
41. Singhal L.K., Narasimha Rao V. Current status of high performance stainless steel manufacturing & products in India. In: *Proceedings of the 11th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2012)*. Chennai, India. VRK Printing House, 2013, pp. 31–40.
42. Lachmann S. Nitrogen alloying practical experience at Schmiedewerke Groeditz GmbH. *Proceedings of the 12th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2014)*. Hamburg. Energietechnik Essen, 2014, pp. 12–17.
43. Svyazhin A.G., Khalek Shakhin M.A., Shevchenko A.D. Mass exchange at steel blowing with nitrogen in a ladle. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1984, no. 9, pp. 37–42 (In Russ.).
44. Ivlev S.A., Scheller P.R., Svyazhin A.G. Alloying of steels with nitrogen from a gas phase during VOD. In: *Proceedings of the 10th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2009)*. Moscow, Russia. 2009, pp. 41–46.
45. Svyazhin A.G., Kaputkina L.M., Smarygina I.V. The low-nickel cryogenic steel alloyed by nitrogen. *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications, Switzerland, 2017, vol. 879, pp. 1899–1904.
46. Kaputkina L. M., Smarygina I. V., Kaputkin D. E., Svyazhin A.G., Bobkov T.V. Effect of nitrogen addition on physicochemical properties and corrosion resistance of corrosion-resistant steels. *Metal Science and Heat Treatment*. 2015, vol. 57, no. 7-8, pp. 395–401.
47. Sulyagin R., Karjalainen P., Kolpishon E. Studies on recrystallization and microstructure evolution of nitrogen-alloyed stainless steels. In: *Proceedings of the 7th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2004)*. Ostend. GRIPS media, pp. 171–175.
48. Diehl V., Stein G. High nitrogen alloyed steels on the move-fields of application. In: *Proceedings of the 7th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 200)*. Ostend. 2004, pp. 421–426.
49. Rashev Ts., Andreev Ch., Manchev M., Nenova L. Creation and development of new high nitrogen steels in the Institute of Metal Science at Bulgarian Academy of Sciences. *Proceedings of the Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2003)*, ETH Zurich. Hochschulverlag, 2003, pp. 241–248.
50. Nizhegorodov S.Yu., Voloskov S.A., Trusov V.A., Kaputkina L.M., Syur T.A. Corrosion of steels due to the action of microorganisms. *Metal Science and Heat Treatment*. 2008, no. 4, pp. 44–48.
51. Berns H., Riedner S., Gavriljuk V. High interstitial stainless austenitic steels, Part I: constitution, heat treatment, properties, application. In: *Proceedings of the 11th Int. Conf. on High Nitrogen Steels. HNS 2009, Moscow, Russia*. 2009, pp. 129–139.

Information about the authors:

A.G. Svyazhin, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Chief Researcher of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection (svyazhin@isis.ru)

L.M. Kaputkina, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Chief Researcher of the Chair “Metal Forming”

Received April 11, 2018
Revised September 18, 2018
Accepted January 29, 2019