

Статья посвящается памяти профессора Ц.В. Рашева (Болгария), одного из основателей направления «Металлургия под давлением» и одного из создателей теоретических основ, исследований и разработок сталей, легированных азотом и способов их производства

АЗОСОДЕРЖАЩИЕ СТАЛИ И СПОСОБЫ ИХ ПРОИЗВОДСТВА

Костина М.В.¹, д.т.н., доцент, ведущий научный сотрудник,

зав. лабораторией физикохимии и механики металлических материалов (mvk@imet.ac.ru)

Ригина Л.Г.², к.т.н., ведущий научный сотрудник (LGRigina@cniitmash.com)

¹ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

(119334, Россия, Москва, Ленинский пр., 49)

² Центральный научно-исследовательский институт технологии машиностроения, ОАО НПО «ЦНИИТМАШ»

(115088, Россия, Москва, Шарикоподшипниковская ул., 4)

Аннотация. Рассмотрены системы легирования Fe–Cr–N, Fe–Cr–Mn–N, Fe–Cr–Ni–Mn–N, Fe–Cr–Ni–N и уделено внимание композициям разработанных, либо уже применяющихся сталей. Рассмотрены механические, эксплуатационные и иные свойства ряда современных легированных азотом сталей с равновесной и сверхравновесной концентрацией азота. Приведены оптимальные интервалы легирования их азотом и оценен вклад азота в формирование структурно-фазового состояния и комплекса их свойств. Например, в системе Fe–Cr–N практический интерес представляют аустенитные стали Fe–(21–22)Cr–(1,1–1,3)N, закаленные на твердый раствор, технологически пластичные, с пределом текучести 800 МПа и высокой коррозионной стойкостью. Востребованы коррозионностойкие высокопрочные аустенитные стали системы Fe–Cr–Mn–N типа Fe–(18–21)Mn–(14–22)Cr–(0,4–>0,6)N, в которых марганец и азот полностью или частично заменяют никель как элементы-аустенитообразователи. Приведены примеры сталей системы Fe–Cr–Mn–Ni–N с высоким уровнем служебных свойств. Поскольку при легировании сталей азотом необходима оценка максимально возможного уровня его содержания (растворимости) в металле, а также создание условий для введения азота в жидкий металл и его сохранения в твердом металле, в работе уделено внимание расчетам растворимости азота, учитывающим влияние на нее химического состава стали, температуры и давления, при которых происходит легирование, а также понятию композиционно устойчивого содержания азота и коэффициенту композиционной устойчивости. Рассмотрены основные способы производства азотированных сталей. Сопоставлено качество металла открытой выплавки и после рафинирующего электрошлакового переплава. Последний позволяет сохранить азот в процессе переплава азотированных сталей, обеспечить равномерное его распределение по высоте и сечению слитка, получить слитки с хорошей поверхностью и плотной структурой с радиально-осевой направленностью и без дефектов усадочного характера. Отмечены преимущества способа электрошлакового переплава под давлением – возможность получить высококачественный металл с содержанием азота выше равновесного (при стандартных условиях) и обеспечить практически идеальную экологию производства.

Ключевые слова: азот, легирование, механические свойства, коррозионная стойкость, растворимость, температура, давление, выплавка, кристаллизация.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-8-606-622

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее целесообразно легирование азотом сталей, относящихся к коррозионностойким (с содержанием хрома не менее 12 %). Оно обеспечивает их высокую статическую и циклическую прочность при сохранении хорошей пластичности и ударной вязкости, а также твердость, износостойкость, повышенную способность к упрочнению при пластических деформациях. Легирование азотом способствует стабилизации аустенита, повышает стойкость против локальной и общей коррозии в некоторых химических средах по сравнению с традиционными Cr–Ni сталями. Сочетание высокого уровня механических свойств, коррозионной и износостойкости, в том числе (при необходимости) с немагнитностью, обеспечивает в итоге

для потребителей изделий из азотосодержащих сталей длительный ресурс службы изделий с требуемым набором служебных свойств.

Стали, легированные азотом, делят на две группы:

– с содержанием азота ниже равновесного в стандартных условиях, так называемые «равновесные» (их выплавляют при атмосферном давлении);

– с содержанием выше равновесного – «сверхравновесные» (их получают в закрытых агрегатах при повышенном давлении азота над металлическим расплавом). Применительно к последним используют термин «высокоазотистые стали» (BAC/HNS) именно такой смысл вкладывал в это определение проф. Ц.В. Рашев [1].

Сфера применения азотосодержащих сталей, в том числе BAC, весьма широка [2 – 4]. Они используются как:

- коррозионностойкие, в том числе высокопрочные для оборудования нефте- и газодобычи на морском шельфе, кислотостойкие, кавитационностойкие;
- высокопрочные жаростойкие для паровых и газовых турбин, в том числе для сварных роторов;
- коррозионностойкие немагнитные для телеметрических устройств и геологических труб глубокого бурения, канатов;
- износостойкие немагнитные, в том числе высокопрочные, например сталь для колец роторов генераторов, для железнодорожных колес;
- релаксационностойкие (пружинные);
- для крепежа атомных реакторов;
- как материалы в стоматологии и медицине, в авиации (подшипники, оси винтов, стойки шасси и др.);
- как коррозионно- и износостойкие материалы для обработки сырьевых материалов (от горного дела до пищевой промышленности), утилизации отходов (recycling).

Цель работы – обзор азотосодержащих сталей, в том числе ВАС различных структурных классов, наиболее используемых систем легирования; рассмотрение вопроса оценки растворимости азота в зависимости от химического состава стали, температуры и давления, при которых протекает процесс легирования; обзор наиболее широко применяемых способов их промышленного производства.

ОБЗОР АЗОТОСОДЕРЖАЩИХ СТАЛЕЙ РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ КЛАССОВ

При выборе композиций легированных азотом сталей учитывается, что:

- Cr, Mn и Mo способствуют повышению растворимости азота в твердых растворах на основе железа (в указанной последовательности хром оказывает наибольший эффект);
- Ni, C, Si снижают растворимость азота;
- Cr, Mo и N способствуют повышению коррозионной стойкости сталей ($PREN = \% Cr + 3,3 \% Mo + 16$ (до 30) $\% N$);
- Cr, Mo являются стабилизаторами феррита ($Cr_{\text{экв}} = Cr + 1,5 Mo + 0,48 Si + 2,3 V + 1,75 Nb$);
- Ni, Mn и N являются стабилизаторами аустенита ($Ni_{\text{экв}} = Ni + 18 N + 30 C + 0,33 Cu + 0,1 Mn - 0,01 Mn^2$);
- стабильный марганцевый аустенит значительно сильнее подвержен деформационному упрочнению, чем никелевый (в 1,7 раза при $\epsilon = 50 \%$);
- возможна стратегия максимальной замены в стали углерода азотом, либо стратегия использования обоих этих элементов примерно в равном количестве.

Комментируя последнее положение, следует отметить, что хотя и азот и углерод образуют в железе твердые растворы внедрения, существуют заметные различия во влиянии азота и углерода на физико-химические свойства этих сплавов:

- атомный и ионный радиусы у азота меньше, чем у углерода;
- d -электронный заряд на железе углерод увеличивает, а азот уменьшает, ослабляя тем самым ковалентную составляющую межатомной связи;
- при температурах выше $\sim 400^\circ\text{C}$ коэффициент диффузии азота меньше, чем углерода [5];
- углерод инициирует кластерообразование в кристаллической решетке γ - и α -железа, тогда как азот проявляет тенденцию к упорядочению [6].

Замена углерода азотом позволяет избегать в сталях при термической и термомеханической обработке образования крупных карбидов типа $Me_{23}C_6$ по границам зерен и связанной с этим межкристаллитной коррозии. В 2000-е годы на основе исследований электронной структуры, атомного распределения и термодинамической стабильности была предложена новая физическая концепция легирования мартенситных и аустенитных сталей углеродом и азотом [7]. Усиленный совместным легированием C + N металлический характер межатомных связей предложено использовать для разработки высокопрочных коррозионностойких сталей с более высокой работой разрушения.

Говоря о направлениях выбора композиций для легирования азотом, следует отметить следующее.

- Улучшение за счет легирования азотом прочностных, коррозионных свойств и стабильности аустенита традиционных Cr–Ni сталей. Однако, в сталях типа 18 – 10 или в сталях типа 316 (17Cr – 13Ni – 3Mo) предельная растворимость азота в твердом состоянии не выше 0,20 % (по массе), поэтому прирост прочности невелик, также как эффект повышения коррозионной стойкости. При тепловых выдержках твердый раствор таких сталей с повышенной концентрацией азота склонен к распаду с выделением цепочек нитридов по границам зерен, что снижает стойкость к межкристаллитной коррозии.
- Широко распространенная идея полной или частичной замены дорогостоящего никеля (0 – 4Ni) в традиционных Cr–Ni аустенитных сталях марганцем и азотом. Переход к системе легирования Fe–Cr–Mn–N.
- Сложнолегированные азотосодержащие Cr–Mn–Ni–N аустенитные стали.
- Азотистые мартенситные и мартенситно-аустенитные стали (при введении азота в хромистые ферритные стали возможно обеспечить повышение ее прочности за счет перехода в структурный класс мартенситных сталей).
- Использование высокохромистых сталей ($[Cr] = 20 - 25 \%$), легирование которых азотом в равновесной концентрации позволяет получить duplexную структуру ($\sim 50 \%$ аустенита + $\sim 50 \%$ феррита) с высокой прочностью и коррозионной стойкостью. Легирование высокохромистой стали азотом в количестве выше равновесной концентрации позволяет получить и аустенитную структуру.

Ниже рассмотрен ряд примеров азотосодержащих сталей различных структурных классов.

СТАЛИ СИСТЕМЫ Fe – Cr – N

Аустенитные Fe–Cr–N стали (сплавы). В 2000-е годы с использованием данных работы [8] и собственных данных [9] была построена неравновесная фазовая диаграмма Fe–Cr–N (рис. 1). Для построения этой диаграммы были использованы сплавы на основе железа с 6 – 21 % Cr и 0,05 – 1,4 % N, полученные в Институте металлургии Болгарской академии наук (ИМ БАН) под руководством Ц.В. Рашева при насыщении азотом взвешенной капли железо-хромистого расплава в атмосфере азота при давлении в камере $\approx 1,6$ МПа.

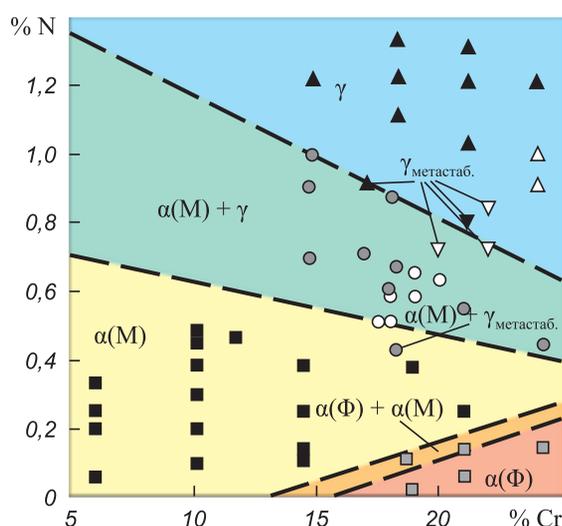


Рис. 1. Структурно-фазовая диаграмма Fe–Cr–N сплавов после закалки от 1200 °С с охлаждением в воде. Незакрашенные точки – данные работы [8]

Fig. 1. Structural phase diagram of Fe–Cr–N alloys after quenching from 1200 °C with cooling in water. Unfilled points – data [8]

Структуру металла исследовали после отжига на твердый раствор. В сплавах на основе Fe–(17–21) % Cr повышение содержания азота с 0,14 % до ~ 1 % приводит к переходу от ферритной (рис. 2, а) до мартенситно-аустенитной (рис. 2, б), аустенитно-мартенситной (рис. 2, в) и полностью аустенитной структуры (рис. 2, г). Проведенные исследования [9] доказали, что в низкоуглеродистых сплавах с 21 – 24 % Cr можно получить, не прибегая к легированию никелем и марганцем, стабильную аустенитную структуру за счет сверхравновесной высокой концентрации азота (рис. 1).

В табл. 1 приведено расчетное содержание азота в сплавах Fe – (17 – 22) % Cr с содержанием углерода C = 0,03 % (по массе) при температуре 1873 К и давлении 0, 1 и 1,6 МПа азота над расплавом. Расчеты проводили по методике, изложенной в работе [10].

Практическим итогом исследований [5] ВАС с 14 – 24 % Cr и различными сверхравновесными концентрациями азота явилась разработка аустенитной ВАС Fe – (21 – 24) Cr – (1,1 – 1,3) N [11, 12]. Было по-

Таблица 1

Концентрация азота, % (по массе), в зависимости от давления азота и концентрации хрома при выплавке и кристаллизации сплавов Fe – (17 – 22) % Cr – N с 0,03 % (по массе) C

Table 1. Nitrogen concentration (wt.%) depending on nitrogen pressure and chromium concentration during smelting and crystallization of Fe – (17 – 22%) Cr – N alloys with 0.03 wt. % C

Давление, P МПа (атм)	[N] при [Cr] = 17 – 21 % (по массе)				
	17	18	20	21	22
0,1 (1)	0,23	0,25	0,29	0,31	0,34
1,6 (16)	0,7	0,75	0,87	0,92	1,01

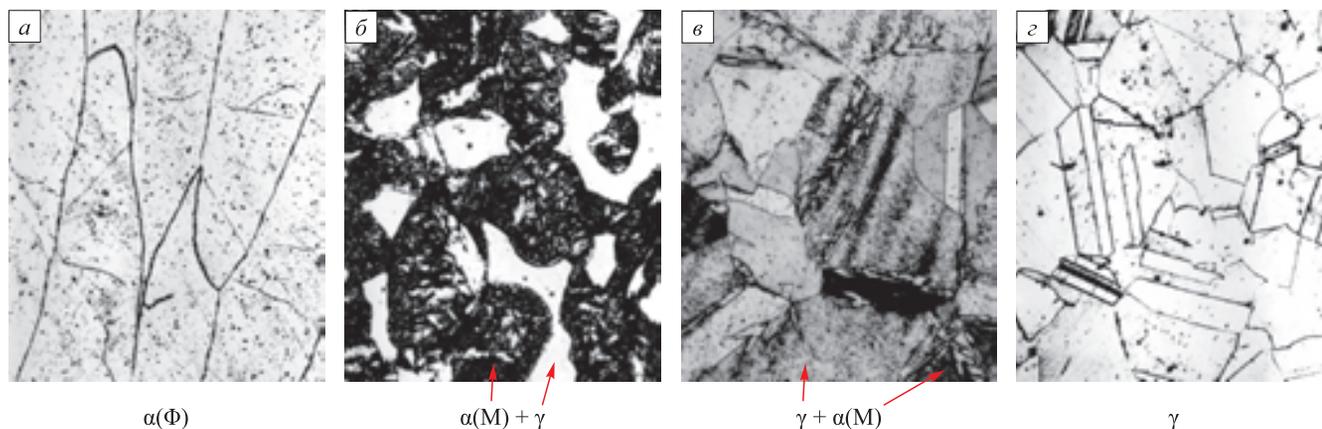


Рис. 2. Микроструктура сплавов Fe – (17 – 21) % Cr после закалки от 1200 °С, содержащих: а – 0,14 % N, $\times 250$; б – 0,545 % N; в – 0,80 % N; г – 1,019 % N, $\times 400$

Fig. 2. Microstructure of Fe – (17 – 21) % Cr alloys after quenching from 1200 °C, containing: а – 0.14 % N, $\times 250$; б – 0.545 % N; в – 0.80 % N; г – 1.019 % N, $\times 400$

казано [13, 14], что стали с 21 – 24 % Cr и 1,2 – 1,3 % N, имея полностью аустенитную структуру, обладают пределом прочности (YS) = 1140 – 1260 МПа при относительном удлинении El = 18 – 49 %. Их предел текучести (YTS) в три раза выше, чем у аустенитных Cr–Ni сталей типа 12X18H10T (рис. 3, а). Для этих сталей зависимость прочности от концентрации азота и размера зерна описывается эмпирической формулой

$$\sigma_{0,2} = 145\sqrt{1 + 18\%N} + \frac{24\%N}{\sqrt{d}} \quad (1)$$

Эти стали обладают высокой коррозионной стойкостью. Они пассивируются в 20 %-ном растворе NaCl, причем их коррозионная стойкость к общей коррозии почти на порядок выше, чем у традиционной коррозионно-стойкой стали 08X18H10T (рис. 3, б). Повышение концентрации азота в этих сталях вызывает значительное увеличение их износостойкости. Износостойкость, существенно более высокая, чем у мартенситной стали 95X18 (440С) и стали Гадфильда (110Г13Л) (рис. 3, в) обусловлена высокой прочностью, фрикционным упрочнением контактирующего с абразивом слоя Cr–N аустенита (толщиной 4 – 5 мкм), частичным (до 30 %) превращением аустенита в мартенсит деформации.

Сплав Fe – 22 Cr – 1,2 N [11] был успешно опробован в качестве материала для имплантатов и мединструмента. После испытаний имплантатов в течение 90 – 100 суток оценивали показатели биоинертности (толщину капсулы вокруг импланта, мкм и индекс биоактивности по девяти признакам). Реакции тканей животных на импланты были несколько ниже, чем после вживления имплантатов из стали 12X18H10T; отсутствовали дистрофические, воспалительные или другие изменения, а также общетоксическое воздействие на организм. В Японии исследования сталей системы легирования Fe–Cr–N привели к разработке аналогичных сталей, но с добав-

кой 1 – 2 % Mo. Эти стали также изучались в качестве материала для медицинской техники [15]. Безникелевым ВАС указанного типа (Fe–Cr–N, Fe–Cr–Mo–N), а также дополнительно легированным, взамен никеля, марганцем, посвящена обзорная публикация [16], где отмечается, что такие ВАС, обладающие меньшей токсичностью для человеческого тела, являются новым поколением нержавеющей сталей для применения в качестве имплантов в хирургии.

Мартенситные Fe–Cr–N стали. Мартенситные ВАС системы Fe–Cr–N, производимые металлургическими предприятиями в Германии, нашли широкое применение. К их числу относятся:

– сталь 0X15AM2Ф с 0,6 % N, не содержащая остаточного аустенита, выплавляемая под давлением азота. Она уже более 20 лет используется как материал для выхлопной системы автомобиля [17].

– сталь Cronidur 30 (варианты – X30CrMo 15-1 plus 0,4 % N, CHRONIFER M-4108 (X30CrMoN15-1)). Этот материал отличается высокой коррозионной стойкостью, твердостью 60 HRC. Он используется для высокоточных подшипников, заслонок, топливных насосов, экструдеров; в авиации – для болтов, шпилек, подшипников.

– сталь X15CrMoV12-1 с 0,2 % N (HNS-15), упрочняемая нитридами V(C, N). Она обладает хорошим сопротивлением ползучести и высокой жаропрочностью вплоть до 650 °C [18, 19].

Низколегированная мартенситная ВАС системы Fe–Cr–N. Для получения в низколегированной стали 10X3 сверхравновесной концентрации азота 0,18 % использовали технологию электрошлакового переплава и кристаллизации под давлением азота (ЭШПД) [1]. Азотоносителем был азотированный феррохром. Закалкой от 900 °C в этой стали формировали мартенсит. После дисперсионного твердения при 200 – 400 °C данная сталь обеспечивала $YS \geq 1600$ МПа, $YTS \geq 1400$ МПа,

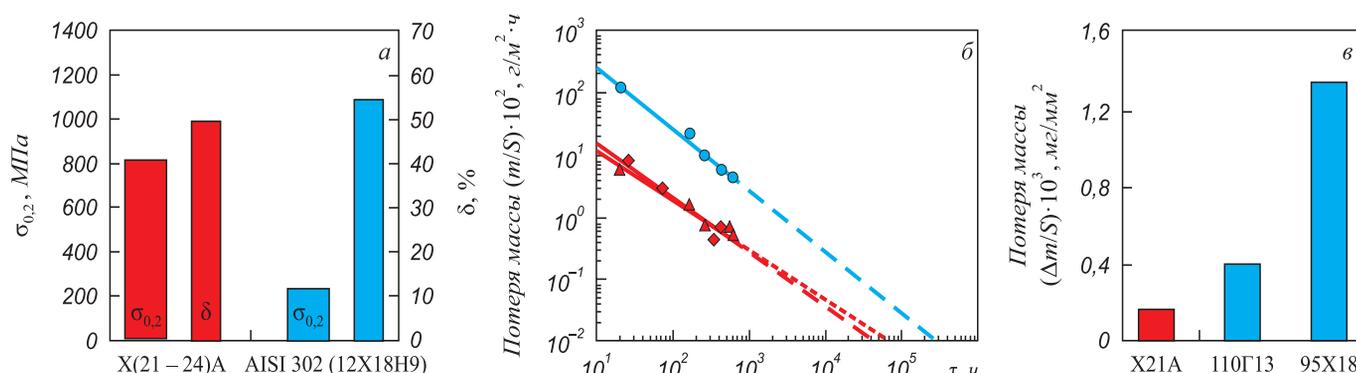


Рис. 3. Свойства сталей с 21 – 24 % Cr и 1,1 – 1,3 % N: прочность и пластичность (а), коррозионная стойкость в 20 %-ном растворе NaCl (б) и потери массы при испытании сухим трением по абразиву (в) [13, 14]:

▲ – X21A; ◆ – X24A; ● – 08X18H10T

Fig. 3. Properties of steels with 21 – 24 % Cr and 1.1 – 1.3 % N: strength and plasticity (a), corrosion resistance in a 20 % NaCl solution (б) and weight loss during dry friction testing on abrasive (в) [13, 14]:

▲ – Kh21A; ◆ – Kh24A; ● – 08Kh18N10T

$El_5 \geq 12\%$, $RA_5 \geq 40\%$ [20]. Подобная же сталь 10X3A, но с более низкой концентрацией азота (0,1 % N), имеет после отжига при 800 °С и последующейковки при 860 °С структуру из феррита и феррито-нитридных областей с перлитоподобной структурой. После отжига при 850 – 1000 °С в течение 30 и 60 мин сталь имеет феррито-мартенситную структуру, и даже после горячей пластической деформации при 850 – 950 °С со степенью обжатия 70 – 80 % ее расчетная прочность не превышает 850 – 920 МПа [21].

СТАЛИ СИСТЕМЫ ЛЕГИРОВАНИЯ Fe – Cr – Mn – N

Как правило, речь идет о сталях, содержащих (18 – 20) % Cr и (12 – 20) % Mn, с добавками молибдена или без. В 80-е годы XX в. Ц.В. Рашевым в ИМ БАН была разработана и совместно с ФГУП ЦНИИ КИ «Прометей» (Россия, Санкт-Петербург) опробована сталь X18AG12 с 18 % Cr и 12 % Mn. Тогда же в РФ была разработана сталь 12X18AG18 (НПО «ЦНИИТМАШ», г. Москва) [10, 22]. В Германии подобная сталь обозначается как X8CrMnN 18-18 (P900), ее используют для изготовления бандажных колец валов генераторов. Вариант этой стали, легированный молибденом, сталь X13CrMnMoN (18-14-3 или P2000). Она обеспечивает в горячедеформированном состоянии предел прочности до 2000 МПа при хорошей пластичности и коррозионной стойкости.

Ученые КНР к 2009 г. проводили исследования и разработки, связанные со следующими композициями малоникелевых или безникелевых Cr–Mn–N сталей:

- 0Cr – 21Ni – 6Mn – 9N;
- 0,1C – 22Cr – 16Mn – 1,5Ni – 0,6N;
- 0,1C – 16Cr – 8Mn – 1,5Ni – 0,22N;
- Fe – 18Cr – 15Mn – 2Mo – 0,62N;
- Fe – 17Cr – 14Mn – 2Mo – 1Cu – 0,43N;
- Fe – 18Cr – 16Mn – 2Mo – (0,52 – 0,81)N;
- Fe – 24Mn – 18Cr – 3Ni – 0,62N;
- Fe – 24Mn – 13Cr – 1Ni – 0,44N [23].

Сравнивая стали разных групп легирования, следует отметить, что если традиционные Cr–Ni аустенитные стали с ГЦК решеткой не склонны к хладноломкости, то аустенитные Cr–Mn–N стали, вследствие уменьшения марганцем и хромом металлической компоненты межатомной связи [2], имеют такую особенность, как вязко-хрупкий переход при пониженных температурах. Однако предложенная для Cr–Mn–N сталей формула расчета температуры вязко-хрупкого перехода $T_{ВХП} = T_{ДВТ} (K) = 300 \% N$ (по массе) – 30 [24] не применима к Cr–N сталям [11 – 13], их $T_{ВХП}$ значительно ниже.

СТАЛИ СИСТЕМЫ ЛЕГИРОВАНИЯ Fe – Cr – Mn – Ni – N

В табл. 2 и 3 приведены, соответственно, химический состав и свойства высокомарганцевых азотосодержащих сталей как безникелевых, так содержащих

добавки никеля¹. Также в табл. 2 указаны рассчитанные с использованием приведенной ниже (в разделе «Расчет растворимости азота») формулы (17) [10] значения растворимости азота для среднетемпературных химических составов. Они оказались ближе к нижним границам указанных в марочных составах концентраций азота.

Величина относительной магнитной проницаемости сталей 1 – 15 составляет от $\mu = 1,001$ до $<1,01$. Химический состав всех этих сталей выбран таким образом, чтобы обеспечивать аустенитную структуру, поскольку для многих из них немагнитность является важной служебной характеристикой. Например, стали под номерами 5 – 13 в табл. 3 и 4 используются для производства немагнитных утяжеленных буровых труб. В табл. 2 приведено также значение соотношения $Ni_{экр}/Cr_{экр}$. При значениях этого соотношения более 0,8 сталь находится в аустенитной области на модифицированной диаграмме Шеффлера-Делонга. Судя по этим расчетам, в сталях 6 и 8 – 10 при их выплавке по среднетемпературному составу может быть небольшое количество феррита. В стали 1 содержание азота должно быть не ниже 0,73, чтобы выполнялось условие отсутствия феррита.

Оценка эквивалента питтингостойкости сталей в табл. 2 по формуле

$$ЭСП = PREN = \% Cr + 3,3 (\% Mo) + 16 (\% N) \quad (2)$$

показывает, что он составляет от ~28 до 43, и лишь у сталей 5 и 8 с концентрацией хрома и азота около 14 и 0,35 % соответственно имеются более низкие значения PREN (около 20). На сайтах производителей стойкость сталей, например, к МКК, имеющих такое различие в величине PREN, характеризуется, соответственно, как «великолепная» и просто «высокая». В том числе сталь 5 с PREN = 19 – 23 признана по стойкости именно к питтинговой коррозии подходящей для стандартных применений буровых штанг (drillcollars) [25].

Как видно из табл. 3, после обработки на твердый раствор характерный уровень предела текучести составляет 550 – 750 МПа. После горячей пластической деформации уровень этой характеристики повышается до 770 – 1100 МПа при снижении относительного удлинения почти вдвое. В том числе заготовки буровых штанг (drills) после горячей пластической деформации (в том числе ковкой для сталей 5 – 7) подвергались дополнительной холодной деформационной обработке (work-hardened, cold-workingprocess [25, 26]).

В ИМЕТ РАН разработана Cr–Mn–Ni сталь с 0,5 % N, дополнительно легированная ~1,5 % Mo, также обладающая сочетанием высоких значений прочности, коррозионной и износостойкости (рис. 4, № 14

¹ Данные взяты из открытых интернет-источников, либо предоставлены разработчиками сталей (позиции 1, 2, 14 и 15 в таблицах). Источники данных для серий сталей: Magnadur (от 509 до 601) – [25], от P530 до P670 – [26].

Таблица 2

Содержание основных элементов в высокомарганцевых азотосодержащих аустенитных Cr-Mn-N и Cr-Mn-Ni-N сталях полупромышленных и промышленных марок*, их расчетные по среднemarочному составу значения [N], PREN и Ni_{экв}/Cr_{экв}

Table 2. Content of the main elements in high-manganese nitrogen-containing austenitic Cr-Mn-N and Cr-Mn-Ni-N steels of semi-industrial and industrial grades*, their calculated values for the average composition [N], PREN and Ni_{equiv}/Cr_{equiv}

Номер п/п	Марка стали	C	N	Cr	Mn	Ni	Mo	Другие легирующие элементы	[N], %, расчет по формуле (17)	PREN	Ni _{экв} /Cr _{экв}
1	X18AG12	0,03	0,65 – 1,05	18,5	12,3	–	–	–	0,401	31,3	0,882
2	12X18AG18	0,05 – 0,12	0,50 – 0,75	17,5 – 19,5	18,0 – 20,0	0,10 – 0,50	–	V = 0,01 – 0,05	0,500	28,4	0,83
3	X8CrMnN19-19 (P900)	≤ 0,12	≥ 0,50	17,5 – 20,0	17,50 – 20,0	–	–	–	0,514	27,7	0,80
4	X13CrMnMoN18-14-3 (P2000)	≤ 0,15	0,75 – 1,00	16,0 – 20,0	12,0 – 16,0	–	2,50 – 4,20	Nb ≤ 0,25	0,446	43,2	0,83
5	Magnadur 501	0,05	0,32 – 0,40	13,0 – 15,0	18,5 – 22,0	0,25 – 0,50	0,35 – 0,50	–	0,386	21,1	0,67
6	Magnadur 509	0,05	0,50 – 0,60	17,0 – 19,0	18,0 – 20,0	2,50 – 3,50	0,90 – 1,20	–	0,471	30,3	0,81
7	Magnadur601	0,05	0,40 – 0,50	15,5 – 17,5	18,0 – 20,0	4,20 – 5,00	2,00 – 2,80	–	0,440	31,6	0,78
8	P530	≤ 0,05	0,25 – 0,40	13,0 – 14,0	18,5 – 20,0	≤ 2,00	0,40 – 0,60	–	0,355	20,3	0,68
9	P540	≤ 0,05	≥ 0,50	17,0 – 19,5	19,0 – 21,0	0,80 – 2,00	0,30 – 0,80	–	0,504	28,3	0,71
10	P550	≤ 0,06	≥ 0,60	18,3 – 20,0	20,5 – 21,6	≥ 1,40	≥ 0,50	–	0,548	30,6	0,80
11	P580	≤ 0,06	≥ 0,75	20,5 – 22,5	22,0 – 24,5	≤ 2,50	≤ 1,50	–	0,686	38,3	0,81
12	P650	≤ 0,06	0,55 – 0,65	18,0 – 19,0	19,5 – 20,5	3,00 – 4,50	1,70 – 2,00	–	0,509	34,2	0,83
13	P670	≤ 0,06	≥ 0,60	19,5 – 22,0	19,5 – 22,0	8,50 – 10,00	≥ 2,20	–	0,561	38,3	0,97
14	05X22AG15H8M2Ф	≤ 0,07	≥ 0,50	21,0 – 22,0	14,5 – 15,5	7,50 – 8,50	1,20 – 2,00	V = 0,1 – 0,2	0,492	35,1	0,81
15	04X20H6Г11M2АФБ	≤ 0,05	0,40 – 0,50	20,0	11,0 – 12,0	6,00 – 7,00	2,00	V, Nb	0,374	28,0	0,67

* Содержание кремния, как правило, ≤ 0,3; в сталях 2, 3, 5 верхняя граница концентрации кремния 0,6 – 0,8. Содержание серы и фосфора от ≤ 0,005 S и ≤ 0,003 P до ≤ 0,02 S и ≤ 0,050 P.

Таблица 3

Механические свойства высокомарганцевых азотсодержащих аустенитных Cr-Mn-N и Cr-Mn-Ni-N сталей

Table 3. Mechanical properties of high-manganese nitrogen-containing austenitic Cr-Mn-N and Cr-Mn-Ni-N steels

Номер п/п	Марка стали	Обработка	Tensile strength Предел прочности, Rm, МПа	Yield strength Предел текучести, Rp0.2, МПа	Elongation after fracture El, %	Reduction of area RA, %	Impact energy, Kp, J	Relative permeability: Магнитная проницаемость, μ
1	X18AG12	Горячая прокатка	1276	992	27,5	24,3	129	1,001
2	X18AG18	Обработка на твердый раствор	>1100	>750	>35	>55	-	1,000
3	P900*	Горячая прокатка	1156	1059	22	67	309	-
4	P2000**	Обработка на твердый раствор	750 – 950 (>900) 980 – 1120 (>900)	480 (>550)	40 (48)	(73)	(>350)	max 1,01
5	Magnadur 501**	Горячая прокатка	900 – 930	610 – 720 (>600)	55 – 65 (56)	65 – 75 (77)	(>350)	-
6	Magnadur 509	Горячая прокатка	900 – 965 (min)	770 – 825	25	50	160	<1,01
7	Magnadur 601	Горячая прокатка	900 – 965 (min)	830 – 900 (min)	20	50	135	<1,01
8	P530	Горячая прокатка	1035 (min)	900 – 965 (min)	20	50	135	<1,01
9	P540	Special cold-working process over the full length of the collar	830 – 900	690 – 830	25 (min)	50 (min)	122 (min)	≤1,001
10 – 12	P550, P580, P650	Финишная специальная холодная обработка по всей длине бурильной штанги	≥900	760 – 830	20 (min)	50 (min)	122 (min)	≤1,005
13	P670		≥1035	900 – 965	20 (min)	50 (min)	82 (min)	P580 ≤1,001; P550, P650 ≤1,005
14	05X22AG-15N8M2Ф-Ш	Горячая ковка	≥1172	1103 – 1034	20 (min)	50 (min)	108 (min)	≤1,005
15	04X20H6Г-11M2АФБ	Обработка на твердый раствор	1150 – 1250	800 – 1193	30 (min)	50 (min)	120 (min)	<1,01
		Обработка на твердый раствор	850 – 950	500 – 550	60 (min)	70 (min)	400 (min)	
		Обработка на твердый раствор	1198	1091	20 (min)	54 (min)	702 (min)	<1,01
		Обработка на твердый раствор	1007	594	42 (min)	66 (min)	200 (min)	

* После обработки на твердый раствор (в скобках – данные с сайта [https://www.gmh-gruppe.de/fileadmin/user_upload/GMH_Group/06_Unternehmenssteckbriefe/Energetechnik_Essen/Broschuer/Energetechnik-Essen-GmbH_Austenite-02-12.pdf].

** Для сталей № 5 – 13 разница в значениях прочностных свойств определяется диаметром кованой заготовки.

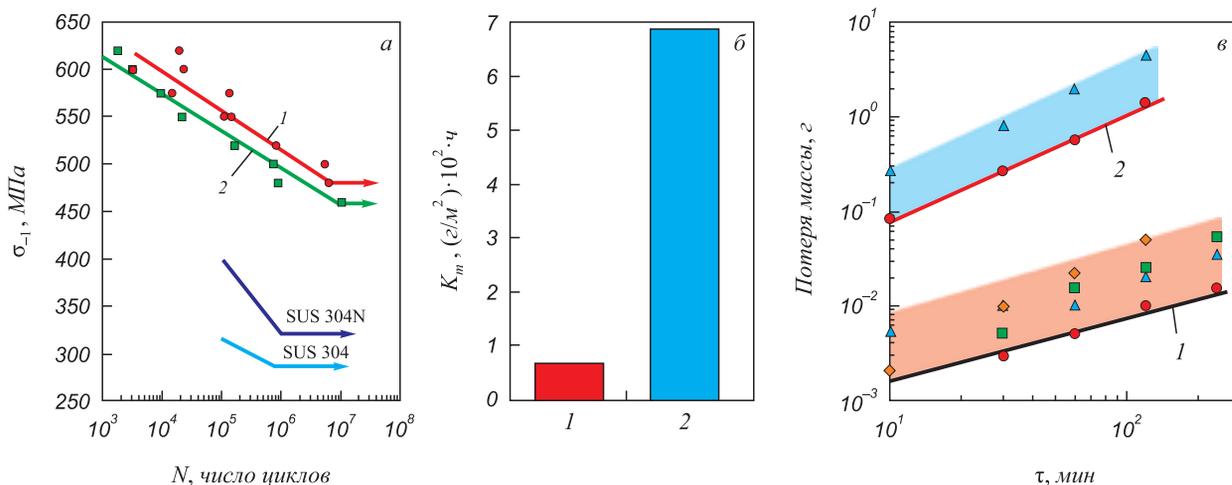


Рис. 4. Свойства стали 05X22AG15N8M2Ф (1) в сравнении с традиционной сталью типа 18Cr – 10Ni (2): а – циклическая прочность (при испытаниях на воздухе (■) и под капельницей с 3,5 % NaCl (●)); б – коррозионная стойкость при выдержке 25 суток в 20 %-ном растворе NaCl; в – износостойкость при сухом трении скольжения по стали ШХ-15 (с нагрузкой 0,5 (●), 1,0 (▲), 2 (■) и 4 (◆) кг); а, б – сталь после обработки на твердый раствор (закалки от 1100 °С); в – после горячей пластической деформации ковкой иковки с обработкой на твердый раствор

Fig. 4. Properties of 05Kh22AG15N8M2F steel (1), in comparison with traditional steel of 18Cr – 10Ni type (2): а – cyclic strength (when tested in air (■) and under a dropper 3.5 % NaCl (●)); б – corrosion resistance when holding for 25 days in a 20 % NaCl solution; в – wear resistance with dry sliding friction on ShKh-15 steel (with load 0.5 (●), 1.0 (▲), 2 (■) and 4 (◆) kg). In fig. а, б – steel after solid solution treatment (quenching from 1100 °C); в – after hot plastic deformation by forging and forging with treatment on solid solution

в табл. 2, 3 [27 – 29]). Совместно разработанная ИМЕТ РАН и ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» сталь 04X20N6Г11М2АФБ с содержанием азота 0,4 – 0,7 % и меньшим содержанием марганца также обеспечивает высокий уровень механических свойств и коррозионной стойкости [30 – 32].

Данные табл. 3 показывают, что и безникелевые, и малоникелевые азотосодержащие стали имеют высокую прочность и коррозионную стойкость, немагнитную структуру. Однако на основе анализа данных по хладостойкости [33] был сделан вывод, что у экономно легированной никелем (~3 %) коррозионностойкой Cr – Mn – Ni – Mo – N стали одновременное обеспечение высокой хладостойкости и высокой прочности (последнее – за счет легирования 0,5 – 0,6 % N) невозможно, желательна более высокая концентрация никеля.

Завершая данный раздел, можно отметить, что к настоящему времени для Fe – Cr – Ni – Mn – Mo – N сталей имеются убедительные многочисленные экспериментальные данные ([34 – 39] и многие другие) о положительном влиянии прироста концентрации азота в сталях на их прочностные свойства, коррозионную и износостойкость (рис. 5).

РАСЧЕТ РАСТВОРИМОСТИ АЗОТА

При поставленной цели – обеспечить высокий уровень свойств за счет легирования стали азотом в высокой концентрации, очень важным является определение максимально возможного уровня его содержания (растворимости) в металле, создание условий для его

введения (растворения) в жидкий металл и сохранения азота в твердом металле. При этом желательно, чтобы азот в металле находился в виде раствора внедрения для наибольшего воздействия на свойства стали.

Основными термодинамическими факторами, влияющими на растворимость азота в стали, являются ее химический состав, парциальное давление азота над расплавом и температура, при которой протекает процесс. Растворимость азота в железе подчиняется закону Сивертса (закону квадратного корня):

$$\frac{1}{2} N_2 = [N]; K_N = \frac{[N]f_N}{\sqrt{P_{N_2}}}, \quad (3)$$

где [N] – растворимость азота в железе при данном парциальном давлении P_{N_2} ; K_N – константа реакции, численное значение которой зависит от температуры и способов выражения концентрации.

Зависимость растворимости азота от температуры и давления азота над расплавом можно выразить на основании общего закона химической термодинамики (уравнение Вант-Гоффа) [34]:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{\Delta H^\circ}{2,3RT^2}; \quad (4)$$

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H}{4575} + \text{const}; \quad (5)$$

$$f_N = \frac{[N]_0}{[N]_{\text{ст}}} \text{ при } T = \text{const}, \quad (6)$$

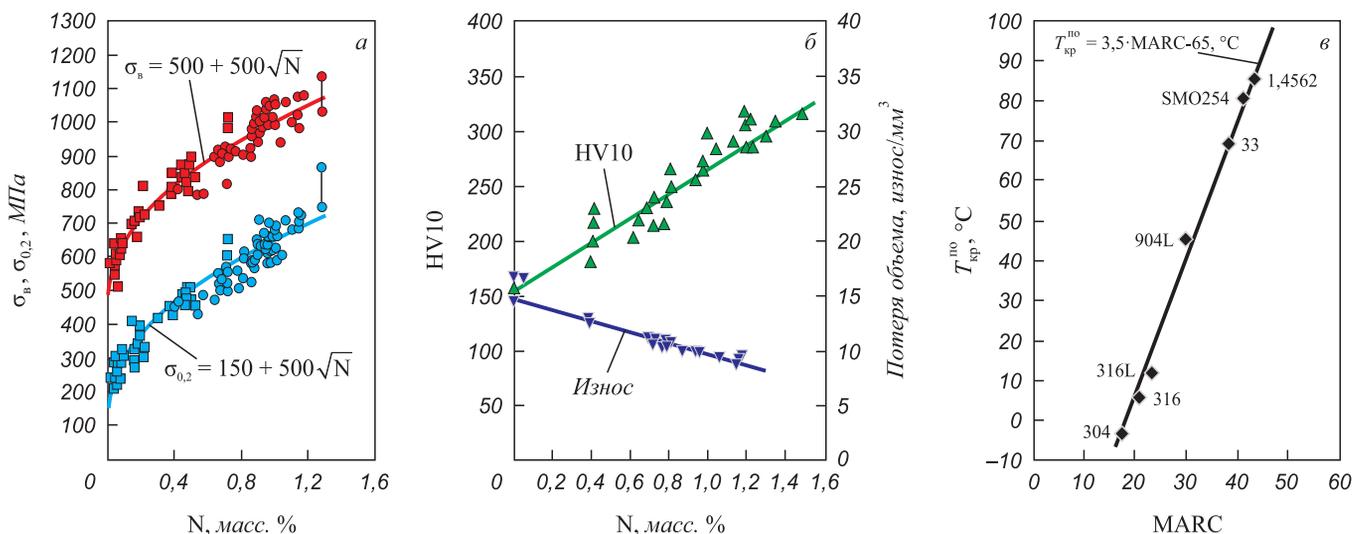


Рис. 5. Влияние азота на прочность (а), твердость и износостойкость (б), коррозионную стойкость (в) коммерческих марок аустенитных сталей по данным работ [35, 36]:

■ □ – коммерческие стали; ● ○ – экспериментальные стали; MARC = Cr + 3,3Mo + 20C + 20N – 0,5Mn – 0,25Ni

Fig. 5. Influence of nitrogen on strength (a), hardness and wear resistance (б), corrosion resistance (в) of commercial grades of austenitic steels according to [35, 36]:

■ □ – commercial steels; ● ○ – experimental steels; MARC = Cr + 3.3Mo + 20C + 20N – 0.5Mn – 0.25Ni

где [N]₀ – равновесная концентрация азота в железе (она равна 0,44 % при давлении P = 1 атм и T = 1823 K); [N]_{ст} – равновесная концентрация азота в сплаве при том же давлении и температуре (за стандартное состояние принимается бесконечно разбавленный раствор).

$$\lg[N] = \lg K_N - \lg f_N + \frac{1}{2} \sqrt{P_{N_2}}; \quad (7)$$

$$\lg f_N = \lg f_N^0 + \sum e_N^R[R] + \sum r_N^R[R]^2 + \sum r_N^{R_i R_j}[R_i][R_j] + \dots, \quad (8)$$

где f_N⁰ – коэффициент активности азота в бинарной системе Me–N, например, Fe–N; e_N^R – параметр взаимодействия первого порядка, учитывающий влияние элемента R на растворимость азота:

$$e_N^R = \frac{d \lg f_N}{d[R]}; \quad (9)$$

r_N^R – параметр взаимодействия второго порядка, учитывающий влияние элемента R на растворимость азота:

$$r_N^R = \frac{1}{2} \frac{d^2 \lg f_N}{d[R]^2}; \quad (10)$$

r_N^{R_iR_j} – параметр, учитывающий взаимное влияние легирующих элементов:

$$r_N^{R_i R_j} = \frac{d^2 \lg f_N}{d[R_i]d[R_j]}, \quad (11)$$

где [R_i] – концентрация i-легирующего элемента, выраженная в процентах.

Для увеличения растворимости азота в стали с образованием раствора внедрения необходимо ввести легирующий элемент R с отрицательным параметром взаимодействия e_N^R и малой константой реакции нитридообразования – K_N^R. Отрицательный параметр взаимодействия является выражением высокого сродства к азоту и, как правило, это связано с сильной тенденцией к нитридообразованию. Существенное повышение растворимости азота обеспечивают только марганец и хром, действие молибдена более слабое. Применение элемента с более низким коэффициентом активности, например, титана, практически бесполезно, так как нитридообразование начинается уже при таких содержаниях титана, при которых влияние его на увеличение растворимости азота незначительно. Если нужно упрочнить металл с помощью выделения нитридной фазы, выбирают такие элементы, которые образуют нитриды не в жидкой, а в твердой фазе, чтобы избежать преждевременного удаления их из расплава.

Состав определенной марки стали можно варьировать в достаточно узких (марочных) пределах, что не окажет значительного влияния на увеличение растворимости азота. Поэтому существенно увеличить растворимость азота в металле заданного состава можно с помощью изменения температуры протекания процесса и его парциального давления над расплавом. При повышении давления в сплавах Fe–Cr, Fe–Mn, Fe–Cr–Mn наблюдается отклонение растворимости азота от закона Сивертса, причем, чем выше концент-

рация легирующего компонента, тем при более низких давлениях эти отклонения имеют место [40, 41]. Количественная оценка влияния этих факторов позволяет более точно рассчитать возможное содержание азота в стали. Она основана на использовании в расчетах коэффициента активности азота в многокомпонентном расплаве:

$$\lg f_N = e_N^{Cr} [Cr_3] + r_N^{Cr} [Cr_3]^2, \quad (12)$$

где эквивалентная концентрация хрома

$$[Cr_3] = [Cr] + C_{R_1} [R_1] + \dots + C_{R_n} [R_n]. \quad (13)$$

Здесь C_{R_1}, \dots, C_{R_n} – коэффициенты эквивалентности легирующих элементов (ЛЭ) по хрому:

$$C_{R_1} = \frac{e_N^{R_1}}{e_N^{Cr}}, \dots, C_{R_n} = \frac{e_N^{R_n}}{e_N^{Cr}} \quad [42]. \quad (14)$$

Для расчета коэффициента активности азота f_N в металле при температуре разливки или кристаллизации можно экстраполировать значение растворимости, определенное для $T = 1873$ К, на иную температуру. Для описания температурной зависимости f_N было предложено [41]:

$$\lg f_{N(T)} = \left(\frac{2600}{T} - 0,39 \right) \lg f_{N(1873)} - \left(\frac{700}{T} - 0,37 \right). \quad (15)$$

Определив коэффициенты эквивалентности для ЛЭ и примесных элементов с использованием значений параметров взаимодействия, рассчитанных Г. Фейхтингером и А. Сатир-Колорц [43], и используя уравнения (3), (4), и (5), получили уравнение температурной зависимости коэффициента активности азота в многокомпонентном расплаве:

$$\begin{aligned} \lg f_{N(T)} = & \left(\frac{2600}{T} - 0,39 \right) \left\{ -0,048 ([Cr] + 0,5[Mn] - \right. \\ & - 2,45[C] - 0,9[Si] - 0,23[Ni] + 0,27[Mo] + \\ & + 2,04[V] - 0,12[Cu] - 0,15[S] - [P]) + \frac{1}{2} \cdot 3,5 \cdot 10 - \\ & - 4 ([Cr] + 0,5[Mn] - 2,45[C] - 0,9[Si] - 0,23[Ni] + \\ & + 0,27[Mo] + 2,04[V] - 0,12[Cu] - 0,15[S] - [P])^2 \left. \right\} - \\ & - \left(\frac{700}{T} - 0,37 \right). \quad (16) \end{aligned}$$

Расчет предельной растворимости азота [N] в многокомпонентном расплаве по уравнению (17), предложенный в работе [10], позволяет учесть влияние температуры, давления и отклонение от закона Сивертса и дает наилучшее соответствие расчетных и экспериментальных результатов:

$$\begin{aligned} \lg N_{(r)} = & -\frac{560}{T} - 1,06 - \left(\frac{2600}{T} - 0,39 \right) \left\{ -0,048 ([Cr] + \right. \\ & + 0,5[Mn] - 2,45[C] - 0,9[Si] - 0,23[Ni] + 0,27[Mo] + \\ & + 2,04[V] - 0,12[Cu] - 0,15[S] - [P]) + \\ & + 3,5 \cdot 10^{-4} ([Cr] + 0,5[Mn] - 2,45[C] - 0,9[Si] - \\ & - 0,23[Ni] + 0,27[Mo] + 2,04[V] - 0,12[Cu] - \\ & - 0,15[S] - [P])^2 + 0,13[N] \left. \right\} + \left(\frac{700}{T} - 0,37 \right) + \frac{1}{2} \lg P_{N_2}. \quad (17) \end{aligned}$$

В практике выплавки сталей, легированных азотом, оперируют понятиями композиционно-устойчивого содержания азота (максимально-возможное его содержание в твердом, без пузырей и газовой пористости металле) и коэффициента композиционной устойчивости. Последний характеризует соотношение между пределом растворимости азота в металле в стандартных условиях и композиционно-устойчивым содержанием азота. Коэффициент композиционной устойчивости азота зависит от парциального давления азота над расплавом, химического состава металла и его фазового состава в интервале температур солидус – ликвидус ($T_S - T_L$). Композиционно-устойчивое содержание азота определяют как

$$[N]_K = [N]K_y, \quad (18)$$

где $K_y = 0,78$ – эмпирически определенный коэффициент композиционной устойчивости для аустенитных хромоникельмарганцевых сталей [44]. Для дуплексных сталей он может составлять 0,45 – 0,50, а для железа – 0,28.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЗОСОДЕРЖАЩИХ СТАЛЕЙ

Создание и производство высокоазотистых сталей в последние десятилетия утвердилось как одно из приоритетных направлений развития специальной электрометаллургии в мире.

Азотирование стали можно осуществлять двумя путями: в твердой и жидкой фазе. Твердофазные процессы из-за низкого коэффициента диффузии азота применяют, в основном, для азотирования поверхностей уже готовых изделий или азотирования порошков сталей и сплавов, из которых потом формируют готовые изделия. Изготовление крупных изделий требует больших масс металла, в этом случае реальным является только второй путь, и именно ему уделено внимание ниже.

Способы производства азотированных сталей разнообразны, от введения азота с помощью азотосодержащих лигатур до продувки жидкого металла газообразным азотом через фурмы и пористые пробки [45]. Самый распространенный на сегодняшний день способ – выплавка в открытых печах [46]. Азотирование осуществляют в завершающий период плавки, вводя

в жидкий расплав азотсодержащие ферросплавы (феррохрома, ферромарганца или др.) [47]. Азот усваивается в среднем на 70 % в зависимости от состава лигатуры, ее физико-химических свойств, растворимости азота в стали и степени насыщения ее азотом. Степень усвоения азота может зависеть и от технологических приемов при легировании, например, массы порций лигатуры или ее фракционного состава, от температуры проведения процесса легирования. Слишком большая разовая порция может вызвать местное пересыщение металла азотом и привести к бурному его выделению – кипу, в итоге содержание азота в готовом металле может получиться меньше заданного.

Главными задачами, которые приходится решать в процессе легирования металла азотом, являются выбор наиболее эффективных способов введения, удержания, равномерного распределения азота в металле и получение плотной бездефектной структуры.

Один из наиболее распространенных дефектов азотированных сталей и сплавов, возникающих в процессе кристаллизации металла – газовая пористость. Она встречается и при производстве слитков (рис. 6), и при сварке [48]. Ее причинами могут быть изменения:

- растворимости азота в металле в результате фазовых превращений;
- термодинамических условий процесса кристаллизации;
- технологических особенностей процесса (высокое содержание водорода, неметаллических включений, не оптимальная или неправильно выбранная технология раскисления, повышенная влажность, в том числе форм и прибыльных надставок при разливке, изменение температуры разливки и др.).

Недостатком сталей, выплавленных в открытых печах, является загрязненность металла неметаллическими включениями, неравномерное распределение азота и связанная с этим анизотропия механических свойств. Поэтому для повышения качества сталей ответственного назначения необходим вторичный рафинирующий переплав [10, 40, 49]. Поскольку для сталей, легированных азотом, ни вакуумно-индукционная (ВИП), ни

вакуумно-дуговая плавка (ВДП) не могут использоваться, при выплавке азотсодержащих сталей для изделий ответственного назначения необходим рафинирующий электрошлаковый переплав (ЭШП).

ЭЛЕКТРОШЛАКОВЫЙ ПЕРЕПЛАВ СТАЛЕЙ, ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ

Поскольку растворимость азота в сталях с высоким содержанием хрома, марганца и никеля существенно зависит от температуры, сохранение азота в стали при ЭШП будет определяться температурой протекания процесса. В свою очередь она определяется выбором режима ЭШП. Кроме того, режим ЭШП влияет также на возможность получения слитка с хорошей поверхностью, плотной структурой, низким содержанием вредных примесей и неметаллических включений при высоких энергетических показателях.

Протекание тепловых процессов между перегретым шлаком и жидким металлом характеризует отношение скорости наплавления слитка к мощности, выделяемой в шлаковой ванне ($G/P_{ш}$) – тепловой КПД. Он зависит от состава шлака, его физических и физико-химических свойств [50, 51]. Шлак выбирают так, чтобы тепловой КПД процесса был не очень велик (0,5 – 0,6), а температура протекания процесса переплава превышала бы температуру ликвидус на 100 – 150 °С. Применение шлаков с более низким тепловым КПД может привести к резкому ухудшению качества поверхности слитка.

Особенность раскисления азотированных сталей заключается в активном участии элементов-раскислителей в формировании не только оксидной, но и нитридной фазы. Поэтому неременным условием при выборе раскислителя является отсутствие образования нитридов в жидкой фазе. Кроме того, режим раскисления металла должен обеспечить уровень содержания кислорода в пределах 0,0030 – 0,0005 %.

Таким образом, электрошлаковый процесс позволяет сохранить азот в процессе переплава азотированных сталей, обеспечить равномерное его распределение по высоте и сечению слитка, получить слитки с хорошей

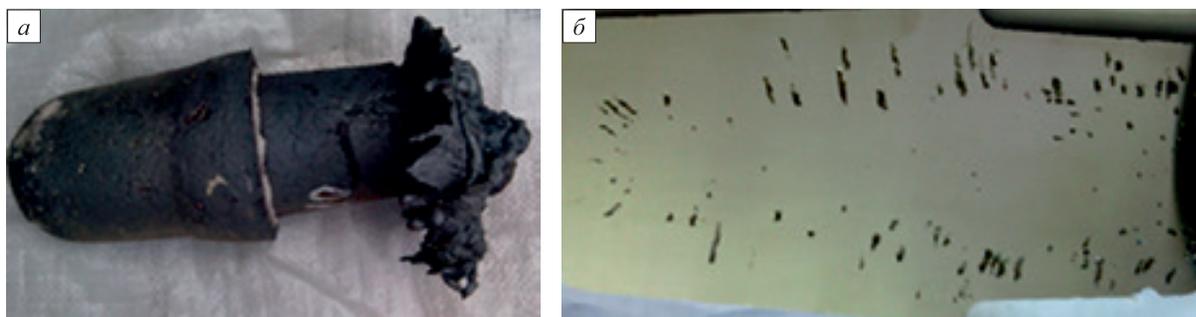


Рис. 6. Газовая пористость в слитках азотсодержащих сталей

Fig. 6. Gas porosity in ingots of nitrogen-containing steels

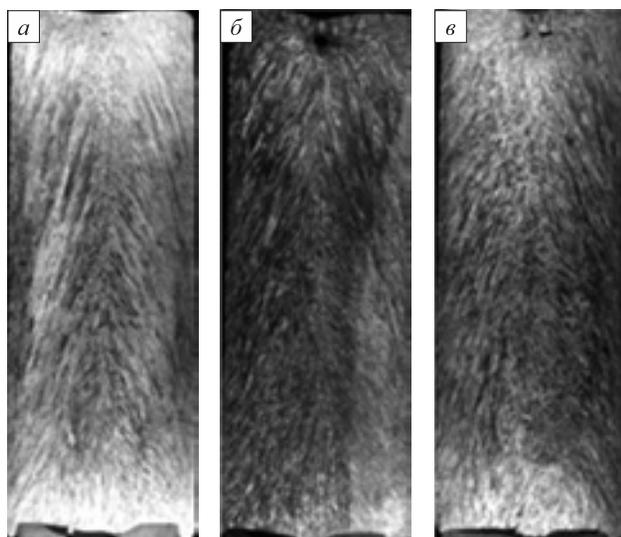
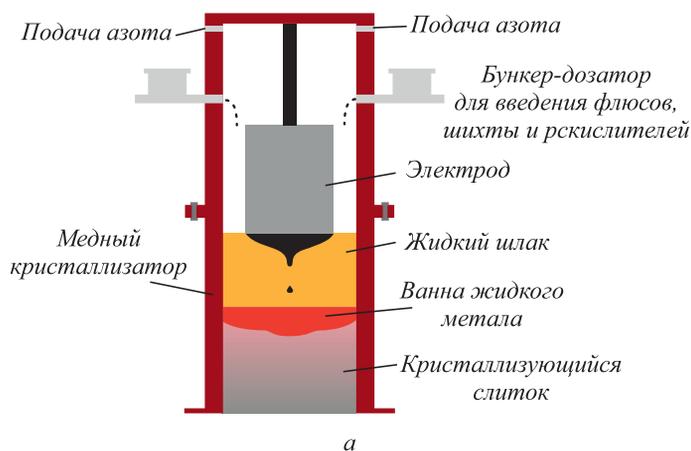


Рис. 7. Макроструктура слитков стали 12X18AG18 с различной концентрацией азота после ЭШП:
a – 0,51 % N; *б* – 0,61 % N; *в* – 0,74 % N

Fig. 7. Macrostructure of 12Kh18AG18 steel ingots with different nitrogen concentration after ESR:
a – 0.51 % N; *б* – 0.61 % N; *в* – 0.74 % N

поверхностью и плотной структурой (рис. 7) с радиально-осевой направленностью без дефектов усадочного характера.

Электрошлаковый переплав, проведенный на опытной базе АО НПО «ЦНИИТМАШ» на установке ЭШП-2ВГ (рис. 8), позволил снизить в металле содержание серы в 2 – 3 раза, кислорода в 3 – 7 раз, неметаллических включений в 2,5 – 3 раза. Чистота по неметаллическим включениям металла ЭШП способствует повышению пластичности азотсодержащей стали, повышению ее ударной вязкости (не менее чем в 1,5 раза), улучшению ее технологичности при горячей пластической деформации [22].



a

Рис. 9. Электрошлаковый переплав под давлением:

a – принципиальная схема [53], *б* – внешний вид установки ЭШПД (АО НПО «ЦНИИТМАШ»)

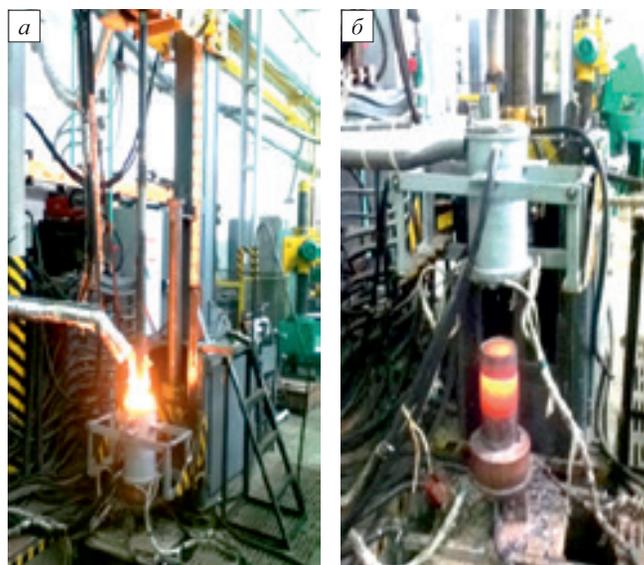
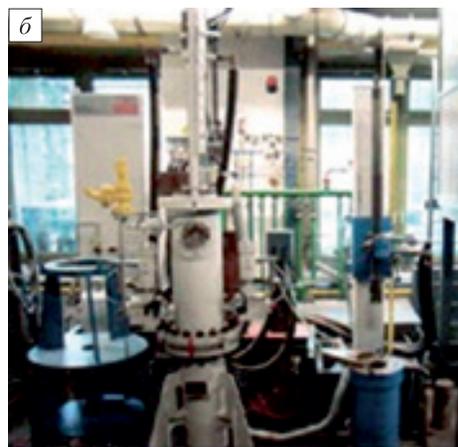


Рис. 8. Установка ЭШП-2ВГ в процессе: наплавления слитка (*a*); разведения слитка (*б*)

Fig. 8. Installation ESR-2VG in the process of: melting the ingot (*a*); stripping the ingot (*б*)

ЭЛЕКТРОШЛАКОВЫЙ ПЕРЕПЛАВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Повышение парциального давления азота в газовой фазе приводит к резкому увеличению растворимости азота в металле. Поэтому создание методов и устройств для введения азота в металл под давлением открыло новую страницу в использовании азотированных сталей и сплавов. Особенное внимание привлекли методы литья с противодавлением [1, 52] и электрошлакового переплава под давлением (ЭШПД) (рис. 9, *a*). Во многих странах были созданы установки ЭШПД, позволяющие выплавлять промышленные слитки [1, 53], а в Германии работает установка, позволяющая получить слиток ЭШПД массой до 20 т.



б

Fig. 9. PESR:

a – schematic diagram [53], *б* – external view of the PESR installation (JSC “RPA “CNIITMASH”, Moscow)

В России на экспериментальной базе АО НПО «ЦНИИТМАШ» создана лабораторная установка ЭШПД «Автоклав» (рис. 9, б), позволяющая выплавлять слитки металла массой до 20 кг при рабочем давлении в камере до 20 атм [10]. В их числе были получены слитки из сталей, легированных азотом: 38ХНЗМФА с содержанием азота до 0,2 % при равновесном содержании в стандартных условиях менее 0,05 %; X18A06 с содержанием азота 0,6 %; X18AГ12С2 с содержанием азота до 0,7 %, 12X18AГ18 с содержанием выше 1,0 % и другие.

Исследование металла этих слитков показало высокое качество поверхности, плотную, однородную структуру без дефектов усадочного характера, равномерное распределение легирующих элементов, в том числе и азота, по высоте и сечению. На рис. 10 представлен внешний вид слитка ЭШПД из стали X18AГ18 и его макроструктура.

В 2015 г. во ФГУП ФИАМ была введена в эксплуатацию печь ДЭШП-0,1 для выплавки сталей под давлением азота до 30 атм. Эта печь была использована для разработки технологических основ получения стали со сверхравновесной концентрацией азота на материале стали 10X3A [21].

Неоспоримым преимуществом ЭШПД перед другими способами получения азотированных сталей и сплавов является то, что способ позволяет:

- получить содержание азота в металле выше равновесного (при стандартных условиях) и обеспечить его сохранение в процессе кристаллизации;
- получить более плотную структуру слитка;
- получить менее развитую дендритную структуру слитка (особенно при высоких концентрациях азота);
- уменьшить угар легирующих элементов (практически до нуля);
- уменьшить содержание неметаллических включений (особенно оксидных);
- обеспечить практически идеальную экологию производства.

В данном обзоре нельзя не упомянуть также разработанный под руководством Ц.В. Рашева метод боль-

шой сталеплавильной ванны (БСВ). По сравнению с методом ЭШПД метод БСВ обеспечивает в разы более высокую скорость легирования азотом и производительность, в три раза меньший расход электроэнергии, возможность получать концентрации азота до 2,1 %, существенно более широкий сортамент [54]. Ц.В. Рашев отмечал также [55], что метод БСВ дает возможность работы под газовым давлением при минимальных температурах металла, в отличие от всех переплавных процессов под давлением.

Выводы

Легирование сталей азотом позволяет получать материалы с уникальными сочетаниями свойств, в том числе немагнитностью, высокой статической и циклической прочностью, коррозионной- и износостойкостью, хорошей пластичностью и ударной вязкостью. Они находят широкое применение для изготовления изделий ответственного назначения в медицине, машиностроении, на транспорте, добывающих и перерабатывающих отраслях. В настоящее время в РФ доступны технологии получения сталей с высоким содержанием азота с применением как открытой выплавки, так и с применением рафинирующих переплавных процессов – ПДП, ЭШП, в том числе под давлением азота – ЭШПД. Способом ЭШПД можно получить не содержащую (кроме хрома и азота) других легирующих элементов высокопрочную аустенитную сталь с пределом текучести в четыре раза выше, чем у традиционных нержавеющей Cr–Ni, Cr–Ni–Mn сталей. Целями совершенствования процессов производства ВАС являются обеспечение высоких эксплуатационных свойств современных материалов при более низкой цене, конкурентоспособной по сравнению с применяемыми сталями.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рашев Ц. Высокоазотистые стали. Металлургия под давлением. – София: Изд-во Болгарской АН «Проф. Марин Дринов», 1995. – 268 с.
2. Gavriljuk V.G., Berns H. High Nitrogen Steels: Structure, Properties, Manufacture, Applications. – Berlin; Heidelberg; New York: Springer – Verlag, 1999. – 379 p.
3. Stein G., Hucklenbroich I. Manufacturing and applications of high nitrogen steels // Journal Materials and Manufacturing Processes. 2004. Vol. 19. No. 1. P. 7 – 17.
4. High Nitrogen Steels and Stainless Steels. Manufacturing, Properties and Applications. Raj B. ed. Woodhead Publishing, 2004. – 224 p.
5. Гудремон Э. Специальные стали. – М.: Металлургия, 1966. – 1275 с.
6. Mittemeher E.J., Liu Cheng, van der Schaaf P.J. etc. Analysis of nonisothermal transformation kinetics; tempering of iron–carbon and iron–nitrogen martensites // Metallurgical Transactions A. 1988. Vol. 19. No. 4. P. 925 – 932.
7. Shanina B.D., Gavriljuk V.G., Berns H. High strength stainless austenitic CrMnN steels – Part III: Electronic properties // Steel Research Int. 2007. Vol. 78. No. 9. P. 724 – 728.

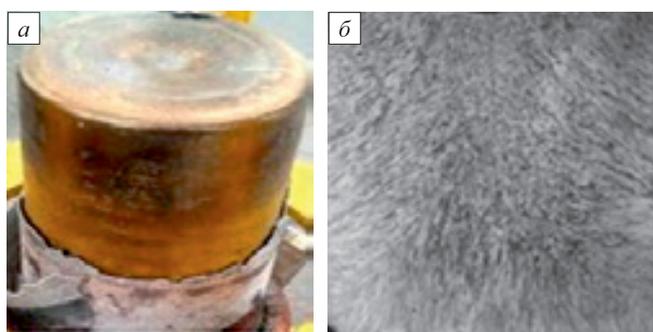


Рис. 10. Слиток ЭШПД из стали X18AГ18 (а) и его макроструктура (б)

Fig. 10. PESR ingot of Kh18AG18 steel (a) and its macrostructure (b)

8. Nakamura N., Tsuchiyama T., Takaki S. Effect of structural factors on the mechanical properties of high nitrogen austenitic steels // HNS'98. Book of abstracts. P. 209 – 214.
9. Костина М.В., Банных О.А., Блинов В.М. Новый немагнитный Fe–Cr–N высокопрочный коррозионно- и износостойкий сплав. Часть I. Влияние хрома и азота на структуру и фазовый состав Fe–Cr–N сплавов // *Электрометаллургия*. 2005. № 12. С. 26 – 32.
10. Ригина Л.Г. Исследование и разработка технологии ЭШП и ЭШПД хромомарганцевых сталей, легированных азотом. Дис... канд. тех. наук. – М.: ЦНИИТМАШ, 2005. – 146 с.
11. Пат. 2158319 РФ. Высокопрочная коррозионно- и износостойкая немагнитная сталь / О.А. Банных, В.М. Блинов, М.В. Костина и др.; опубл. 27.10.2000.
12. EP 1191116 B1, European patent specification “Austenitic steel”, date of filling 27.03.2001.
13. Костина М.В., Банных О.А., Блинов В.М. Новый немагнитный Fe–Cr–N высокопрочный коррозионно- и износостойкий сплав. Часть II. Свойства и применение нового немагнитного Fe–Cr–N высокопрочного коррозионно- и износостойкого сплава // *Электрометаллургия*. 2006. № 2. С. 36 – 41.
14. Kostina M.V., Bannykh O.A., Blinov V.M. New nonmagnetic chromium-nitrogen iron-based steel // *Proceedings of 7th Int. Conference “High Nitrogen Steels”, Belgium, Ostende, 19 – 22 September, 2004*. P. 395 – 403.
15. Norio Maruyama, Sachiko Hiromoto, Eiji Akiyama and Morihiko Nakamura. Fretting fatigue behaviour of Ni-free high-nitrogen stainless steel in a simulated body fluid // *Science and Technology of Advanced Materials*. 2013. Vol. 14. No. 2. Article 025002.
16. Ke Yang, Yibin Ren. Nickel-free austenitic stainless steels for medical applications // *Science and Technology of Advanced Materials*. 2010. Vol. 11. No. 1. P. 13.
17. Berns H., Escher C., Streich W.-D. Martensitic high nitrogen steel for applications at elevated temperature // *Materials Science Forum*. 1999. Vol. 318 – 320. P. 443 – 448.
18. Ritzenhoff R., Hahn A. Corrosion resistance of high nitrogen steels // *Energetechnik-Essen GmbH, Germany*. URL: http://cdn.intechopen.com/pdfs/34481/InTechCorrosion_resistance_of_high_nitrogen_steels.pdf.
19. Schneiders T., Ritzenhoff R., Jung H. etc. Industrial use of austenitic and duplex HNS- manufacture, application and properties // *Proceedings of 12th Int. Conference on High Nitrogen Steels*. Hamburg, 2014. P. 120 – 127.
20. Банных О.А., Блинов В.М., Костина М.В. Структура и свойства низколегированных высокоазотистых мартенситных сталей // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2003. № 2. С. 3 – 7.
21. Костина М.В., Ригина Л.Г., Блинов В.М., Мурадян С.О. Получение мартенситной стали 10X3A со сверхравновесной концентрацией азота методом ЭШПД // *Сб. тр. XV Междунар. конгресса сталеплавателей и производителей металла*. Москва-Тула, 2018. С. 166 – 172.
22. Ригина Л.Г., Васильев Я.М., Дуб В.С. и др. Легирование сталей азотом // *Электрометаллургия*. 2005. № 2. С. 14 – 19.
23. Han Dong, Yüping Lang, Fan Rong, Jie Su. The recent progress of product technologies of high nitrogen stainless steels in China // *HNS'2009, Moscow Steel and Alloys Institute*. P. 21 – 24.
24. Uggowitzer P., Magdowski R., Speidel M.O. Nickel free high nitrogen austenitic steels // *ISIJ International*. 1996. Vol. 36. No. 7. P. 901 – 908.
25. https://www.dew-stahl.com/fileadmin/files/dew-stahl.com/documents/Publikationen/Broschueren/2016-0060_DEW_Magnadur_GB.pdf.
26. http://www.techman-sbo.com/Data/Page_Downloads/Datasheet/Paket1.pdf
27. Банных О.А., Блинов В.М., Костина М.В. и др. Влияние режимов горячей прокатки и термической обработки на структуру, механические и технологические свойства аустенитной азото-содержащей стали 05X22AG15N8M2Ф-III // *Металлы*. 2006. № 4. С. 33 – 41.
28. Горынин И.В., Мальшевский В.А., Калинин Г.Ю. и др. Коррозионно-стойкие высокопрочные азотистые стали // *Вопросы материаловедения*. 2009. Т. 59. № 3. С. 7 – 16.
29. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.K., Egorkin V.S. etc. Corrosion stability of austenitic steels 05Kh22AG15N8M2F and 12Kh18N10T in chloride-containing media // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2017. Vol. 53. No. 5. P. 910 – 915.
30. Фомина О.В., Калинин Г.Ю., Мушников С.Ю. и др. Исследования структуры и свойств высокопрочной коррозионно-стойкой азотистой стали // *Вопросы материаловедения*. 2006. Т. 45. № 1. С. 45 – 54.
31. Мальшевский В.А., Калинин Г.Ю., Фомина О.В. и др. Особенности формирования структуры азотсодержащей стали при термомодеформационном воздействии и ее взаимосвязь с механическими свойствами // *Электрометаллургия*. 2014. № 9. С. 23 – 31.
32. Пат. 2205889 РФ. Высокопрочная немагнитная коррозионно-стойкая свариваемая сталь / О.А. Банных, В.М. Блинов, М.В. Костина и др.; опубл. 10.06.2003.
33. Костина М.В., Поломошнов П.Ю., Блинов В.М. и др. Хладостойкость новой литейной Cr – Mn – Ni – Mo – N стали с 0,5 % N. Часть 1 // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2019. Т. 62. № 11. С. 894 – 906.
34. Приданцев М.В., Талов Н.П., Левин Ф.М. Высокопрочные аустенитные стали. – М.: Металлургия, 1969. – 247 с.
35. Speidel M.O. Nitrogen containing austenitic stainless steels // *Mat.-wiss. u. Werkstofftech*. 2006. Vol. 37. No. 10. P. 876 – 880.
36. Speidel M.O., Theng-Cui M. High-nitrogen austenitic stainless steels // *HNS'2003: Conference proceedings. – Vdf Hochschulverlag AG ETH Zürich, Switzerland, 2003*. P. 63 – 73.
37. Berns H., Gavriljuk V.G., Riedner S., Tyshchenko A. High strength stainless austeniticCrMnCNsteels – Part I: Alloy design and properties // *Steel Research Int*. 2007. Vol. 78. No. 9. P. 714 – 719.
38. Kitamura Y., Tsuchiya T., Kikuchi M. etc. Effect of nitrogen content of mechanical properties and fatigue behaviour of 18 % Mn, 18 % Cr steel // *HNS'90. Book of abstracts*. P. 138.
39. Grabke H.J. The role of nitrogen in the corrosion of iron and steels // *ISIJ International*. 1996. Vol. 36. No. 7. P. 777 – 786.
40. Помарин Ю.М. Исследование высокотемпературных процессов взаимодействия азота с расплавами и разработка способа легирования азотом сталей при дугошлаковом переплаве. Автореферат дис. ... д-ра тех. наук. – Киев: ИЭС АН Украины, 1999. – 34 с.
41. Стомахин А.Я., Юрин В.В., Котельников Г.И., Григорян В.А. Термодинамика растворов азота в жидкой стали и оптимизация нитридообразующих микродобавок // *Тр. I Всесоюзной конф. «Высокоазотистые стали»*. Киев, 18 – 20 апреля 1990. С. 35 – 39.
42. Соколов В.М., Ковальчук Л.А. О температурной зависимости растворимости азота в многокомпонентных сплавах на железной основе // *Металлы*. 1986. № 6. С. 15.
43. Satir-Kolorz A., Feichtinger H. On the solubility iron of nitrogen in liquid and steel alloys elevated pressure // *Zeitschrift für Metallkunde*. 1991. Vol. 82. No. 9. P. 689 – 692.
44. Малкин И.П. Исследование особенностей производства легированных азотом специальных сталей. Дисс... канд. тех. наук. – М.: ЦНИИТМАШ, 1966. – 110 с.
45. Свяжин А.Г., Капуткина Л.М. Азотистые и высокоазотистые стали. Промышленные технологии и свойства // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2019. Т. 62. № 3. С. 173 – 187.
46. Balachandran G. Developments in the manufacture of high nitrogen stainless steels // *High Nitrogen Steels and Stainless Steels-Manufacturing, Properties and Applications*, Alpha Science Int., Pangbourne, UK, 2004. P. 40 – 93.
47. Бережко Б.И., Игнатенко А.Г. Качество аустенитной стали в зависимости от способа выплавки и легирования ее азотом // *Тр. I Всесоюзной конф. «Высокоазотистые стали»*. Киев, 18 – 20 апреля 1990. С. 15 – 16.
48. Zhao L., Tian Z. L., Peng Y. Control of nitrogen content and porosity in gas tungsten arc welding of high nitrogen steel // *Science and Technology of Welding and Joining*. 2009. Vol. 14. No. 1. P. 87 – 92.

49. Ritzenhoff R., Medovar L., Stovpshenko G. Improvements of arc slag remelting technology for HNS manufacturing // Proceedings of 12th Int. Conference of High Nitrogen Steels. – Hamburg, 2014. P. 114 – 117.
50. Никулин А.А., Сафронова Л.А., Волохонский Л.А. и др. Методика определения программы изменения энергетического режима установок ЭШП // Тр. III Всесоюзной конф. по ЭШП. Часть 2. – Киев: Научная мысль, 1968.
51. Никулин А.А., Сафронова Л.А., Волохонский Л.А. и др. Разработка и освоение методики расчета режима ЭШП крупных слитков // Тр. ЦНИИТМАШ. 1980. № 152. С. 5 – 9.
52. Рашев Ц., Венков М., Попов И. и др. Машины для промышленного производства высокоазотистых сталей // Междунар. науч.-технич. конф. «Высокоазотистые стали-89». 1 – 3 октября 1989. Варна. Болгария. С. 25 – 28.
53. Carosi A. etc. Mastering P-ESR technology for high nitrogen steel grades for high value applications. URL: <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/e86e2cee-4fc4-4547-8926-0800c9b1ed8c>.
54. Рашев Ц.В., Жекова Л.Ц., Богев П.В. О развитии металлургии под давлением // Изв. вуз. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 1. С. 60 – 66.
55. Рашев Ц.В., Елисеев А.В., Жекова Л.Ц., Богев П.В. Высокоазотистые стали // Изв. вуз. Черная металлургия. 2019. Т. 62. № 7. С. 503 – 510.

Поступила в редакцию 24 июля 2020 г.

После доработки 6 августа 2020 г.

Принята к публикации 7 августа 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. VOL. 63. No. 8, pp. 606–622.

The article is dedicated to the memory of Professor Tsolo Rashev (Bulgaria), one of the founders of the “Metallurgy under pressure” direction, one of the creators of theoretical foundations, research and development of steels alloyed with nitrogen and methods of their production.

NITROGEN-CONTAINING STEELS AND METHODS OF THEIR PRODUCTION

M.V. Kostina¹, L.G. Rigina²

¹Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Moscow, Russia

²JSC Russian State Research Center “CNITMASH”, Moscow, Russia

Abstract. The systems of alloying Fe–Cr–N, Fe–Cr–Mn–N, Fe–Cr–Ni–Mn–N, Fe–Cr–Ni–N are considered and attention is paid to the compositions of developed or already used steels. Mechanical, operational and other properties of a number of modern nitrogen-alloyed steels with an equilibrium and super-equilibrium concentration of nitrogen are considered. The optimal intervals of their doping with nitrogen are given and the contribution of nitrogen to formation of the structural-phase state and the complex of their properties is estimated. For example, in the Fe–Cr–N system of practical interest are the austenitic steels Fe–(21–22)Cr–(1.1–1.3)N, solid solution hardened, technologically plastic, with a yield strength of 800 MPa and high corrosion resistance. Corrosion-resistant high-strength austenitic steels are in demand of the Fe–Cr–Mn–N system, such as Fe–(18–21)Mn–(14–22)Cr–(0.4–>0.6)N, in which nickel as austenite-forming element is completely or partially replaced by manganese and nitrogen. Examples of steels of the Fe–Cr–Mn–Ni–N system with high service properties are given. Since alloying steels with nitrogen requires an assessment of the maximum possible level of its content (solubility) in the metal and the creation of conditions for the introduction of nitrogen into the liquid metal and its preservation in the solid metal, attention is paid to: calculations of nitrogen solubility, taking into account the effect on it of the chemical composition of steel, temperature and pressure at which alloying occurs; the concept of compositionally stable nitrogen content and the coefficient of compositional stability. The main methods of production of nitrided steels are considered. The quality of metal in open smelting and after refining electro-slag remelting (ESR) is compared. The latter makes it possible to preserve nitrogen during the remelting of nitrided steels, to ensure its uniform distribution along the height and cross-section of the ingot, to obtain ingots with a good surface and a dense structure with a radial-axial orientation and without shrinkage defects. The advantages of the method of electroslag remelting under pressure (PESR) are noted – the ability to obtain high-quality metal with a nitrogen content above its equilibrium concentration (under standard conditions) and to provide an almost ideal ecology of production.

Keywords: nitrogen, alloying, mechanical properties, corrosion resistance, solubility, temperature, pressure, melting, crystallization.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-8-606-622

REFERENCES

1. Rashev Ts. *High Nitrogen Steels. Metallurgy under Pressure: Monograph*. Sofia: Bulg. Acad. Sci., 1995.
2. Gavriljuk V.G., Berns H. *High Nitrogen Steels: Structure, Properties, Manufacture, Applications*. Berlin; Heidelberg; New York: Springer – Verlag, 1999, 379 p.
3. Stein G., Hucklenbroich I. Manufacturing and applications of high nitrogen steels. *Journal Materials and Manufacturing Processes*. 2004, vol. 19, no. 1, pp. 7–17.
4. *High Nitrogen Steels and Stainless Steels. Manufacturing, Properties and Applications*. Raj B. ed. Woodhead Publishing, 2004, 224 p.
5. Houdremont E. *Especial steel*. Berlin: Springer-Verlag, 1956. (Russ. ed.: Houdremont E. *Spetsial'nye stali*. Moscow: Metallurgiya, 1966).
6. Mittermeier E.J., Liu Cheng, van der Schaaf P.J. etc. Analysis of nonisothermal transformation kinetics; tempering of iron–carbon and iron–nitrogen martensites. *Metallurgical Transactions A*. 1988, vol. 19, no. 4, pp. 925–932.
7. Shanina B.D., Gavriljuk V.G., Berns H. High strength stainless austenitic CrMnN steels – Part III: Electronic properties. *Steel Research Int*. 2007, vol. 78, no. 9, pp. 724–728.
8. Nakamura N., Tsuchiyama T., Takaki S. Effect of structural factors on the mechanical properties of high nitrogen austenitic steels. *HNS'98. Book of abstracts*. pp. 209–214.
9. Kostina M.V., Bannykh O.A., Blinov V.M. New non-magnetic Fe–Cr–N high-strength corrosion and wear-resistant alloy. Part I. Influence of chromium and nitrogen on the structure and phase composition of Fe–Cr–N alloys. *Elektrometallurgiya*. 2005, no. 12, pp. 26–32. (In Russ.).
10. Rigina L.G. *Issledovanie i razrabotka tekhnologii EShP i EShPD khromomargantsevykh stalei, legirovannykh azotom: dis... kand. tekhn. nauk* [Research and development of ESR and ESRP technology for chromium-manganese steels alloyed with nitrogen: Cand. Tech. Sci. Diss.]. Moscow: TsNIITMASH, 2005, 146 p. (In Russ.).
11. Bannykh O.A., Blinov V.M., Kostina M.V., Malyshevskii V.A., Rashev Ts.V., Rigina L.G., Dymov A.V., Ustinovshchikov Yu.I.

- Vysokoprochnaya korrozionno- i iznosostoikaya nemagnitnaya stal'* [High strength corrosion and wear-resistant non-magnetic steel]. Patent RF no. 104721. Publ. 27.10.2000. (In Russ.).
12. EP 1191116 B1, European patent specification "Austenitic steel", date of filing 27.03.2001.
 13. Kostina M.V., Bannykh O.A., Blinov V.M. New non-magnetic Fe–Cr–N high-strength corrosion and wear-resistant alloy. Part II. Properties and applications of a new non-magnetic Fe–Cr–N high-strength corrosion and wear-resistant alloy. *Elektrometallurgiya*. 2006, no. 2, pp. 36–41. (In Russ.).
 14. Kostina M.V., Bannykh O.A., Blinov V.M. New nonmagnetic chromium-nitrogen iron-based steel. *Proceedings of 7th Int. Conference "High Nitrogen Steels", Belgium, Ostende, 19–22 Sept. 2004*, pp. 395–403.
 15. Norio Maruyama, Sachiko Hiromoto, Eiji Akiyama and Morihiko Nakamura. Fretting fatigue behaviour of Ni-free high-nitrogen stainless steel in a simulated body fluid. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2013, vol. 14, no. 2, article 025002.
 16. Ke Yang, Yibin Ren. Nickel-free austenitic stainless steels for medical applications. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2010, vol. 11, no. 1, p. 13.
 17. Berns H., Escher C., Streich W.-D. Martensitic high nitrogen steel for applications at elevated temperature. *Materials Science Forum*. 1999, vol. 318-320, pp. 443–448
 18. Ritzenhoff R., Hahn A. *Corrosion Resistance of High Nitrogen Steels*. Energietechnik-Essen GmbH, Germany. Available at URL: http://cdn.intechopen.com/pdfs/34481/InTechCorrosion_resistance_of_high_nitrogen_steels.pdf.
 19. Schneiders T., Ritzenhoff R., Jung H., Herrera C., Bauch A. Industrial use of austenitic and duplex HNS – manufacture, application and properties. *Proceedings of 12th Int. Conference on High Nitrogen Steels. Hamburg, 2014*, pp. 120–127.
 20. Bannykh O.A., Blinov V.M., Kostina M.V. Structure and properties of low-alloy high-nitrogen martensitic steels. *Metal Science and Heat Treatment*. 2003, vol. 45, no. 1-2, pp. 43–48.
 21. Kostina M.V., Rigina L.G., Blinov V.M., Muradyan S.O. Obtaining 10Kh3A martensitic steel with a super-equilibrium nitrogen concentration by the ESRF method. In: *Sbornik trudov: XV Mezhdunarodnyi kongress staleplavil'shchikov i proizvoditelei metalla* [Proceedings of XV Int. Congress of Steelmakers and Metal Producers]. Moscow-Tula, 2018, pp. 166–172. (In Russ.).
 22. Rigina L.G., Vasil'ev Ya.M., Dub V.S. etc. Alloying steels with nitrogen. *Elektrometallurgiya*. 2005, no. 2, pp. 14–19. (In Russ.).
 23. Han Dong, Yuping Lang, Fan Rong, Jie Su. The recent progress of product technologies of high nitrogen stainless steels in China. *HNS'2009*. Moscow Steel and Alloys Institute, pp. 21–24.
 24. Uggowitz P., Magdowski R, Speidel M.O. Nickel free high nitrogen austenitic steels. *ISIJ International*. 1996, vol. 36, no. 7, pp. 901–908
 25. *Nonmagnetic stainless steels Magnadur*. Available at URL: https://www.dew-stahl.com/fileadmin/files/dew-stahl.com/documents/Publikationen/Broschueren/2016-0060_DEW_Magnadur_GB.pdf.
 26. http://www.techman-sbo.com/Data/Page_Downloads/DatasheetPaket1.pdf
 27. Bannykh O.A., Blinov V.M., Kostina M.V., Blinov E.V., Kalinin G.Yu. Effect of hot-rolling and heat-treatment conditions on the structure and mechanical and technological properties of nitrogen-bearing austenitic steel 05Kh22AG15N8M2F-Sh. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2006, vol. 2006, no. 4, pp. 306–313.
 28. Gorynin I.V., Malyshevskii V.A., Kalinin G.Yu., Mushnikova S.Yu., Bannykh O.A., Blinov V.M., Kostina M.V. Corrosion-resistant high-strength nitrogenous steels. *Voprosy materialovedeniya*. 2009, vol. 59, no. 3, pp. 7–16. (In Russ.).
 29. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.K., Egorkin V.S., Vulyi I.E., Imshinetskii I.M., Kostina M.V., Muradyan S.O., Sergienko V.I. Corrosion stability of austenitic steels 05Kh22AG15N8M2F and 12Kh18N10T in chloride-containing media. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2017, vol. 53, no. 5, pp. 910–915.
 30. Fomina O.V., Kalinin G.Yu., Mushnikova S.Yu., Khar'kov A.A., Nesterova E.V. Structure and properties of high-strength corrosion-resistant nitrogen steel. *Voprosy materialovedeniya*. 2006, vol. 45, no. 1, pp. 45–54. (In Russ.).
 31. Malyshevskii V.A., Kalinin G.Yu., Fomina O.V., Vikhareva T.V., Kruglova A.A. Features of formation of structure of nitrogen-containing steel under thermal deformation and its relation to mechanical properties. *Elektrometallurgiya*. 2014, no. 9, pp. 23–31. (In Russ.).
 32. Bannykh O.A., Blinov V.M., Kostina M.V. etc. *Vysokoprochnaya nemagnitnaya korrozionno-stoikaya svarivaemaya stal'* [High strength non-magnetic corrosion-resistant weldable steel]. Patent RF no. 2205889. Publ. 10.06.2003. (In Russ.).
 33. Kostina M.V., Polomoshnov P.Yu., Blinov V.M., Muradyan S.O., Kostina V.S. Cold resistance of new casting Cr–Mn–Ni–Mo–N steel with 0.5 % of N. Part. 1. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019, vol. 62, no. 11, pp. 894–906. (In Russ.).
 34. Pridantsev M.V., Talov N.P., Levin F.M. *Vysokoprochnye austenitnye stali* [High-strength austenitic steels]. Moscow: Metallurgiya, 1969, 247 p. (In Russ.).
 35. Speidel M.O. Nitrogen containing austenitic stainless steels. *Mat-wiss. u. Werkstofftech*. 2006, vol. 37, no. 10, pp. 876–880.
 36. Speidel M.O., Theng-Cui M. High-nitrogen austenitic stainless steels. *HNS'2003: Conference proceedings*. Vdf Hochschulverlag AG ETH Zürich, Switzerland, 2003, pp. 63–73.
 37. Berns H., Gavriljuk V.G., Ri edner S., Tyshchenko A. High strength stainless austenitic CrMnCN steels – Part I: Alloy design and properties. *Steel Research Int*. 2007, vol. 78, no. 9, pp. 714–719.
 38. Kitamura Y., Tsuchiama T., Kikuchi M. etc. Effect of nitrogen content of mechanical properties and fatigue behaviour of 18% Mn, 18% Cr steel. *HNS'90. Book of abstracts*, p. 138.
 39. Grabke H. J. The role of nitrogen in the corrosion of iron and steels. *ISIJ International*. 1996, vol. 36, no. 7, pp. 777–786.
 40. Pomarin Yu.M. *Issledovanie vysokotemperaturnykh protsessov vzaimodeistviya azota s rasplavami i razrabotka sposoba legirovaniya azotom stalei pri dugoshlakovom pereplave: avtoref. dis. ... d-ra tekhn. nauk* [Investigation of high-temperature processes of interaction of nitrogen with melts and development of a method for alloying steels with nitrogen during arc-and-slag remelting: Extended Abstract of Dr. Sci. Diss.]. Kiev: IES AN Ukrainy, 1999, 34 p. (In Russ.).
 41. Stomakhin A.Ya., Yurin V.V., Kotelnikov G.I., Grigoryan V.A. Thermodynamics of nitrogen solutions in liquid steel and optimization of nitride-forming microadditives. In: *Trudy I Vsesoyuznoi konferentsii "Vysokoazotistye stali. Kiev, 18-20 aprelya 1990* [Proceedings of the 1st All-Union Conference "High Nitrogen Steels". Kiev, 18-20 April, 1990]. 1990, pp. 35–39. (In Russ.).
 42. Sokolov V.M., Koval'chuk L.A. Nitrogen solubility in multi-component iron-based melts as a function of temperature. *Russian Metallurgy. Metally*. 1986, no. 6, p. 12–17.
 43. Satir-Kolorz A., Feichtinger H. On the Solubility Iron of Nitrogen in Liquid and Steel Alloys elevated pressure. *Zeitschrift für Metallkunde*. 1991, vol. 82, no. 9, pp. 689–692.
 44. Malkin I.P. *Issledovanie osobennosti proizvodstva legirovannykh azotom spetsial'nykh stalei: diss... kand. tekhn. nauk* [Study of the peculiarities of the production of nitrogen-alloyed special steels: Cand. Tech. Sci. Diss.]. Moscow: TsNIITMASH, 1966, 110 p. (In Russ.).
 45. Svyazhin A.G., Kaputkina L.M. Nitrogen steels and high nitrogen steels. Industrial technologies and properties. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019, vol. 62, no. 3, pp. 173–187. (In Russ.).
 46. Balachandran G. Developments in the manufacture of high nitrogen stainless steels. In: *High Nitrogen Steels and Stainless Steels-Manufacturing, Properties and Applications*. Alpha Science International, Pangbourne, UK, 2004, pp. 40–93.
 47. Berezhko B.I., Ignatenko A.G. Quality of austenitic steel depending on the method of smelting and alloying it with nitrogen. In: *Trudy I Vsesoyuznoi konferentsii "Vysokoazotistye stali", Kiev 18-20 apre-*

- lya 1990 [Proceedings of 1st All-Union Conference “High Nitrogen Steels”, Kiev, 18-20 April, 1990]. 1990, pp. 15–16. (In Russ.).
48. Zhao L., Tian Z.L., Peng Y. Control of nitrogen content and porosity in gas tungsten arc welding of high nitrogen steel. *Science and Technology of Welding and Joining*. 2009, vol. 14, no. 1, pp. 87–92.
 49. Ritzenhoff R., Medovar L., Stovpshenko G. Improvements of arc slag remelting technology for HNS manufacturing. *Proceedings of 12th Int. Conference of High Nitrogen Steels*. Hamburg, 2014, pp. 114–117.
 50. Nikulin A.A., Safronova L.A., Volokhonskii L.A. etc. Methodology for determining the program for changing the energy regime of ESR installations. In: *Trudy tret'ei Vsesoyuznoi konferentsii po EShP. Chast' 2* [Proceedings of the 3rd All-Union Conference on ESR. Part 2]. Kiev: Nauchnaya mysl', 1968. (In Russ.).
 51. Nikulin A.A., Safronova L.A., Volokhonskii L.A., Artem'ev V.D., Vasil'ev Ya.M., Dub V.S. Development and mastering of the methodology for calculating the ESR mode of large ingots. In: *Trudy TsNIITMASH* [Proceedings of TsNIITMASH]. 1980, no. 152, pp. 5–9. (In Russ.).
 52. Rashev Ts., Venkov M., Popov I. etc. Machines for industrial production of high nitrogen steels. In: *Mezhdunarodnaya nauchno-tekhnicheskaya konferentsiya “Vysokoazotistye stali-89”. 1-3 oktyabrya 1989, Varna, Bolgariya* [Int. Sci.-Tech. Conference “High Nitrogen Steels-89”. October 1-3, 1989, Varna, Bulgaria], pp. 25 – 28. (In Russ.).
 53. Carosi A. etc. *Mastering P-ESR technology for high nitrogen steel grades for high value applications*. Available at URL: <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/e86e2cee-4fc4-4547-8926-0800c9b1ed8c>.
 54. Rashev Ts.V., Zhekova L.Ts., Bogevev P.V. Development of metallurgy under pressure. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, vol. 60, no. 1, pp. 60–66. (In Russ.).
 55. Rashev Ts.V., Eliseev A.V., Zhekova L.Ts., Bogevev P.V. High nitrogen steels. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019, vol. 62, no. 7, pp. 503–510. (In Russ.). (In Russ.).

Information about the authors:

M.V. Kostina, Dr. Sci. (Eng.), Assist. Professor, Senior Researcher, Head of the Laboratory “Physicochemistry and Mechanics of Metallic Materials” (mvk@imet.ac.ru)

L.G. Rigina, Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher (LGRigina@cniitmash.com)

Received July 24, 2020

Revised August 6, 2020

Accepted August 7, 2020