

УДК 669.14.018

ВЫСОКОАЗОТИСТЫЕ СТАЛИ

Раишев Ц.В.¹, д.т.н., профессор, вице-президент
Елисейев А.В.², генеральный директор
Жекова Л.Ц.³, к.т.н., доцент (kdlacky@yahoo.com)
Богев П.В.⁴, вице-президент

¹ООО «Исибичи»

(1574, Болгария, София)

²ООО «Пульсар»

(105568, Россия, Москва, ш. Энтузиастов, 55)

³Институт металловедения, сооружений и технологий Болгарской Академии Наук
(Болгария, София)

⁴ООО «Павел Венков»

(2300, Болгария, Перник)

Аннотация. В данной статье представлен краткий обзор по свойствам и технологии производства высокоазотистых сталей (ВАС), отличающихся рядом преимуществ перед традиционными сталями. Основные из них: до четырех раз выше предел текучести при уникальном сохранении остальных характеристик; уменьшение расхода или 100 %-ное исключение применения некоторых дорогих легирующих элементов, таких как Ni, Mo, Co, W и др.; эффективное легирование нетрадиционными элементами (Ca, Zn, Pb и др). Рассмотрены основы технологии ВАС, зависимости свойств от содержания азота в сталях, обсуждены технологии получения феррито-перлитной, мартенситной и аустенитной стали, их свойства и возможности применения. Показано, что для феррито-перлитной стали легирование азотом в связи с его большей растворимостью по сравнению с углеродом требует более точного соблюдения химического состава для исключения получения нерастворимых при термической обработке нитридов. Особенности мартенситных сталей связаны с возможностью образования нитридов и карбонитридов при отпуске. Влияние азота в этих сталях может быть связано с уменьшением размера нитридных частиц по сравнению с карбидными. Повышенная температура устойчивости нитридов и карбонитридов обеспечивает повышение механических и физических свойств. В аустенитных сталях азот, благодаря сильной γ -образующей эквивалентности никелю, заменяет его в соотношении 1 кг азота \approx 6 – 39 кг Ni. В аустенитно-мартенситных сталях основную роль играет термический мартенсит, стабильный аустенит получается в процессе его старения при рабочих температурах. Приведены примеры эффективного использования ВАС в ответственных деталях.

Ключевые слова: высокоазотистые стали, металлургия под давлением, азотистый аустенит, азотистый мартенсит, метод большой сталеплавильной ванны, метод компрессионного электрошлакового переплава, метод плазменно-дугового переплава под давлением.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-7-503-510

ВВЕДЕНИЕ

Под высокоазотистыми сталями (ВАС) подразумеваются «стали, полученные под газовым давлением, в которых концентрация азота выше его стандартной (нормальной) растворимости» в жидком расплаве [1]. Это определение важно, так как оно дает объективную основу названия – указывает на способы производства и легирования, метод сварки и т. п. Стали с одним и тем же процентом азота называются как высокоазотистыми, так и азотистыми. Так, например, быстрорежущая сталь P6A2M5 (S6-5-2-5) считается высокоазотистой с содержанием 0,2 % N при нормальной растворимости 0,08 % N, а нержавеющая сталь X18AG12, содержащая 0,3 % N, называется азотистой при нормальной растворимости 0,38 % N.

Бурное развитие научно-технического прогресса непрерывно требует новых и высоких физико-механических и эксплуатационных свойств материалов при одновременном уменьшении энергетических, мате-

риальных и других расходов на производство единицы продукции. Авторы считают [1 – 6], что традиционное металлургическое оборудование и технологии практически исчерпали свои возможности в решении этой большой современной проблемы.

Данный важнейший вывод основывается на факте, рассмотренном в работах [1, 6], свидетельствующих о том, что из трех основных термодинамических параметров (химический состав – C , температура – T и давление – P) тысячелетиями в металлургии применялись только первые два. Возможностями третьего параметра, давления P , только теперь начинают пользоваться. Фактор давления сам по себе значительный и влияет весьма ощутимо как на оптимизацию температуры процесса, так и на химический состав продукции [1, 2, 6].

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ВАС

На рис. 1 показана фундаментальная зависимость для производства ВАС: концентрация азота в жидкой

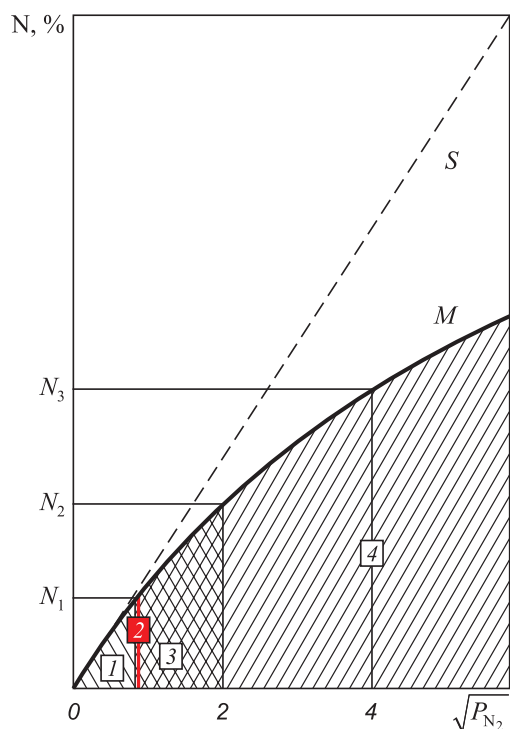


Рис. 1. Схема зависимости концентрации азота N в жидкой стали от давления газообразного азота $\sqrt{P_{N_2}}$: S – концентрация азота по закону Сивертса; M – по данным Рашева; 1 – область вакуумной металлургии; 2 (линия между областями 1 и 3) – область традиционной металлургии; 3 – область технологии ПДПД; 1 – 4 – область металлургии под давлением методом БСВ

Fig. 1. Scheme of dependence of nitrogen concentration N in liquid steel on the pressure of gaseous nitrogen $\sqrt{P_{N_2}}$:

S – nitrogen concentration according to Siverts law; M – nitrogen concentration according to Rashev data; 1 – field of vacuum metallurgy; 2 (line between areas 1 and 3) – area of traditional metallurgy; 3 – area of plasma-arc remelting under pressure; 1 – 4 – field of metallurgy under pressure by the method of large steel-smelting bath

стали в зависимости от квадратного корня парциального давления азота $\sqrt{P_{N_2}}$ [1, 2]. Видно, что традиционная металлургия имеет ограниченные и минимальные возможности легирования азотом (область 2). Это означает, что низкая концентрация азота в жидкой стали дает соответственно малозаметный эффект в качестве стали. Область 3 – это область технологии плазменно-дугового переплава под давлением (ПДПД), разработанная украинскими специалистами [7]. Применяемая на сегодняшний день немецко-австрийская технология компрессионного электрошлакового переплава (КЭШП) [8 – 11] имеет немного лучшие результаты, чем ПДПД, но и она существенно уступает технологии большой сталеплавильной ванны (БСВ) [1 – 6]. Области 1 – 4, т. е. все области сталеплавильного производства, охватываются методом БСВ. Еще в 1999 г. авторы опубликовали работу [12] о полученном содержании азота 2,1 % в стали типа X18AG12 (18 % Cr, 12 % Mn, 0,4 % Si, 0,04 % C). На данный момент эта цифра достигла 2,5 % N в стали. И это не предел метода БСВ потому, что метод работает при минимальном перегреве

от температуры ликвидуса (порядка 50 – 100 °С), что снимает многие проблемы с растворимостью азота. Задача сохранения азота появляется при переплавных процессах, поскольку они осуществляются при более высоком перегреве порядка 250 – 300 °С.

На рис. 1 видна также и принципиальная зависимость $N = f(\sqrt{P_{N_2}})$, обозначенная прямой линией S (по закону Сивертса) [13]. Авторы доказали [1, 5, 14], что в технических сплавах закон Сивертса не соблюдается и что разница может достигать 110 % (кривая M). Поскольку этот факт является фундаментальным, авторы уделили ему специальное внимание и провели следующий эксперимент. Была сконструирована [15, 16] установка левитирующей капли под давлением (вес капли 1 – 2 г), давление азота 5(10) МПа. Эксперименты проводились в азотной среде чистотой 99,99 % с непрерывной очисткой во время эксперимента. Капля падала в медную водоохлаждаемую изложницу типа цилиндра или конусоидной пластинки (для химического анализа). Она попадала в изложницу за долю секунды и таким образом фиксировалась концентрация азота. Револьверная обойма содержала 10 изложниц. Температуру измеряли специальным термометром, исключаяющим влияние непрозрачности газовой атмосферы в печи. Результаты опубликованы в работах [14, 15, 17]. На их основании доказано отклонение в законе Сивертса, а также положительное значение введенного параметра взаимодействия азота по азоту e_N^N [14]. Знание величины отклонения в законе Сивертса необходимо для технологии БСВ, а также для ряда других технологий с применением азота под давлением.

Концентрация азота лежит в основе полезных свойств сталей и сплавов U (рис. 2). Эта зависимость индивидуальна для каждой стали [1 – 4]. Лучшие результаты получены у нержавеющей аустенитных сталей (кривая 1). Как известно, на данном этапе развития ВАС группа аустенитных сталей превалирует над другими. Кривая 3 относится к феррито-перлитным инструментальным сталям типа быстрорежущей стали P6MoM5 (W6M65, S6-5-2).

Типы ВАС

Истекшие несколько десятилетий после появления ВАС являются мгновением в истории развития металлургии. Существует большое количество публикаций по теме ВАС, даже без учета закрытых разработок в области обороны, энергетики и т. п. За это время состоялись 13 международных конференций [18 – 30]. Первую организовал профессор, д.т.н. Fost J. [18], вторую – коллектив авторов [19]. Объем трудов всех конференций составил более 6 тыс. страниц, в том числе сотни публикаций по маркам ВАС, которые нельзя отразить в одной статье. В представленной работе рассматриваются только основные проблемы на основе

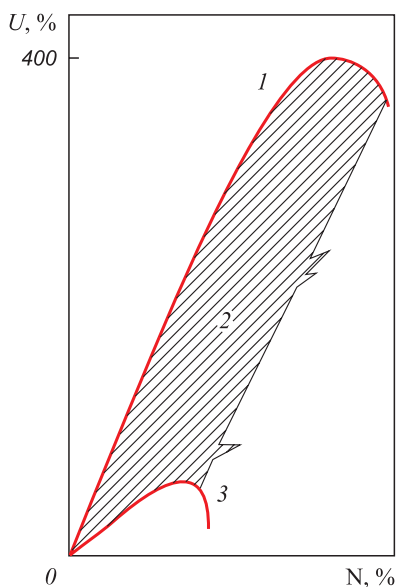


Рис. 2. Принципиальная зависимость полезных свойств U от концентрации азота N в ВАС для сталей:
1 – аустенитные; 2 – другие; 3 – феррито-перлитные

Fig. 2. Principal dependence of the useful properties U on nitrogen concentration N in HNS for different types of steels:
1 – austenitic; 2 – others; 3 – ferritic-pearlitic

структуры отдельных типов ВАС, учитывая их физико-механические свойства и экономику производства.

ФЕРРИТО-ПЕРЛИТНЫЕ СТАЛИ

Для данных типов сталей важны достигнутые свойства [1, 31]:

- максимальное упрочнение ферритной матрицы растворением максимального числа атомов внедрения и замещения при сохранении низкой склонности к хрупкому разрушению и хорошей свариваемости (для определенных назначений);

- мелкозернистая структура, полученная легированием твердого раствора элементами, уменьшающими склонность роста аустенитного зерна при высоких температурах путем создания труднорастворимых дисперсных фаз типа MeC , MeN , $Me(CN)$;

- уменьшение диффузионной подвижности азота и углерода для обеспечения минимальной склонности к разупрочнению в процессе эксплуатации.

Авторы на основе многолетних исследований [1 – 5], а также результатов работы [31] считают, что метод внутреннего трения является интегральной характеристикой всех факторов, и что присутствие нитридообразующих элементов сильнее уменьшает подвижность азота и слабее – подвижность углерода, т. е. взаимодействие связи $Me-N$ сильнее связи $Me-C$. Эта фундаментальная зависимость была физически и количественно доказана в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна), а так же в работе [32] и является основной структурной стабильности ВАС.

Отметим следующее:

- наличие труднорастворимых нитридов типа VN в небольших количествах (0,2 – 0,3 %) уменьшает механическим путем склонность азотного зерна к росту;
- феррит может растворять больше азота, чем углерод;
- легирование азотом требует более точного баланса химического состава по сравнению с углеродом для исключения получения нерастворимых при термической обработке нитридов и обеднения твердого раствора азотом. Это не является проблемой при современной технике и знаниях о зависимости растворимости азота, но применение этих знаний дает возможность значительной экономии дорогих легирующих элементов.

МАРТЕНСИТНЫЕ СТАЛИ

Основные специфические особенности мартенситных сталей сводятся к следующему [1, 31]:

- растворение максимального количества атомов внедрения при температуре закалки;

- образование в результате закалки мартенсита с высокой плотностью дислокаций и максимальным количеством азота и углерода с сохранением этого количества при максимально высоких температурах отпуска;

- наличие порядка 0,2 – 0,3 % дисперсных нерастворенных выделений фаз для блокировки роста аустенитного зерна для подэвтектоидных и эвтектоидных сталей;

- образование нитридов, карбидов и карбонитридов во время отпуска с максимальной дисперсностью и теплостойкостью, а также минимальной склонностью к коагуляции.

Некоторые авторы считают [33], что основное влияние азота в этих сталях сводится к уменьшению размера выделений нитридных частиц по сравнению с карбидными. Атомы азота в нитридах занимают только октоэдридные поры. В нитридах нет неблагоприятных тригональных призм, какие отмечаются у карбидов цементитного типа.

Азотистый мартенсит (мартенсит, в котором углерод заменен азотом) является очень перспективным для придания высокой прочности [1, 34] по ряду причин. Основная – это малый размер нитридов и карбонитридов.

Исследования показали, что повышенная температурная устойчивость нитридов и карбонитридов, как и повышенное содержание азота, вероятно являются основными причинами повышения механических и физических свойств многих ВАС (типа X15CrMoVN121, X12CrMoV33N1 и пр.) [35 – 37]. Исследования подтвердили возможность уменьшения концентрации ванадия и ниобия в сталях при сохранении прочностных свойств, что приводит к положительному экономическому эффекту.

АУСТЕНИТНЫЕ СТАЛИ

Аустенитные стали создавались главным образом для того, чтобы с помощью азота отказаться от легирования никелем и углеродом (как аустенитообразующими элементами).

Классические аустенитные стали, предназначенные для агрессивных сред, основываются на твердых растворах замещения и имеют низкие прочностные характеристики. Широко распространенные стали типа X18H8T (18/8) имеют $R_s \approx 200 - 240$ МПа. У ВАС типа X18AG12 $R_s = 750 - 1100$ МПа (после гомогенизации 570 – 600 МПа).

Одна из основных особенностей поведения азота в γ -сталях – это его сильная γ -образующая эквивалентность никелю [1, 4, 10, 33, 34, 38 – 41]: 1 кг азота $\approx 6 - 39$ кг Ni.

На основе исследований ВАС выведены и другие значимые зависимости: 1 кг азота ≈ 20 кг Mn; 1 кг азота ≈ 20 кг W. Азотистый аустенит является принципиально новым типом аустенита, который характеризуется более высокой термической стабильностью по сравнению с углеродным. Это реальный факт и значимый эффект, который объясняется существенными различиями электронной структуры азотистого и углеродистого аустенита, выявленный методом внутреннего трения [31].

Авторами проведены исследования [1 – 5] широкого спектра γ -ВАС (0,2 – 1,7 % N, 2 – 24 % Cr, 2 – 21 % Mn, 2 – 28 % Ni) и их углеродистых аналогов. Основной вывод состоит в том, что концентрационная зависимость высоты высоко- и низкотемпературного максимумов линейно и сильнее выражены для ВАС по сравнению с углеродистыми сталями, что связано с деформацией решетки [31, 39]. Механизм повышения азотом прочности аустенита является все еще дискуссионным, но нет сомнения, что азот обусловил решение проблем создания высокопрочных высококоррозионностойких γ -сталей. Данный факт обоснован в трудах ведущих металлургов [42 – 46], также публикациями авторов [1 – 6].

АУСТЕНИТНО-МАРТЕНСИТНЫЕ СТАЛИ

Формирование данных сталей обеспечивается химическим составом, при котором в процессе закалки образуется не менее 90 % аустенита, который при сравнительно низких показателях деформации превращается в мартенсит более чем на 50 %.

Основную роль играет термический мартенсит, поэтому требования к сталям можно сформулировать следующим образом:

- получение γ -структуры после закалки, которую после старения при повышенных температурах легко дестабилизировать выводом атома внедрения из твердого раствора с образованием химического соединения;

- получение стабильного аустенита в процессе эксплуатации, т. е. достаточно медленного старения при рабочих температурах.

Для этого класса ВАС применяют хорошо изученную и описанную в литературе высокую аустенитообразующую способность азота, как заместителя Ni, Ni и Mn, со значительным выигрышем в экономике, вплоть до 1/3 себестоимости.

Для практики важна более высокая стабильность аустенита при термических операциях и обеспечение достаточного деформационного мартенсита в эксплуатационных условиях при больших нагрузках.

Таким образом, ВАС позволяют получать существенно более высокие, порою уникальные, характеристики в сравнении с традиционными сталями и с большой техно-экономической выгодой. Необходимо учитывать, что эти результаты получены на начальном этапе развития высокоазотистых сталей и металлургии под давлением.

Перспектива метода БСВ уникальна из-за возможности работы под газовым давлением при минимальных температурах металла в отличие от всех переплавных процессов под давлением. Авторы намерены дополнить список классов сталей и ВАС обзором исследований по легированию легкоиспаряющимися и токсичными элементами под газовым давлением по методу БСВ и другим методам.

Подходы к созданию ВАС

До сих пор ВАС создавались в основном добавкой азота к существующим сталям [1, 2, 5, 34]. Этот подход легче и удобнее при сравнении с традиционными сталями и доказывает возможности азота. Так, например, авторы создали аналоги ВАС почти всех инструментальных сталей [3]. Успешные испытания прошли на заводах Минстанкопрома бывшего СССР (Московском, Минском, Сестрорецком, Запорожском инструментальных заводах). Стали были успешно внедрены в производство на заводах «Большевик» (г. Габрово) и Объединения «Инструментальная промышленность» (Болгария).

Приведем три примера.

Быстрорежущая ВАС: к широко применяемой стали P6M5 добавили 0,2 % N и получили марку ВАС типа P6A2M5 (W6N2M5, S6-5-2). На червячных фрезях M-2.25 улучшили стойкость на 180 %.

Горячештампованная ВАС типа 3X13H7C2: к ней добавили 0,15 – 0,20 % N и получили марку ВАС 3X13H7AC2. На прессовых инструментах удалось увеличить срок службы стали на 250 %.

Аустенитно-мартенситная сталь для лопаток паровых турбин. Увеличение долговечности на 300 % [47, 48].

Авторы считают, что наилучший эффект достигается при создании композиций стали с применением азота, учитывая его особенности. Таким образом со-

Основные механические характеристики сталей при $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$

Basic mechanical characteristics of steels at $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$

Сталь	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ_5 , %	Ψ , %	KCV ⁺²⁰ , Дж/см ²	μ , Гс/э	Фаза γ , %	Сечение, мм
X18H8T (18/8), 1.4305	500 – 700	215	50	60	–	–	100	≤60
X18AG12, 2016 г. Горячекатанная	1100 – 1244	750 – 1100	35 – 53	55 – 68	55 – 162	1,000	100	≤60
X18AG12, 1989 г. Гомогенизированная	900 – 920	570 – 600	50	61 – 63	2,1 – 2,4	≤1,01	100	≤60
X18AG12Ш, 1989 г.	880 – 900	550 – 570	50 – 53	67 – 80	–	–	100	≤60
X18AG12, 1989 г. Сварной шов	840	663	26	47	0,93	–	100	≤60
X18AG12, 1994 г. Холодная деформация 40 %	1715 – 1836	1647 – 1789	6 – 9	10,6 – 22,9	–	–	100	≤60
X18AG12, 1994 г. Холодная деформация 70 %	1843	1787	4	8,8 – 10	–	–	100	≤60
X18AG12 [1], диам. 0,1 мм. Холодная деформация 70 %	3000	2850	–	–	–	–	100	≤2

здана [49 – 52] в 1973 г. ВАС X18AG12 (0,4 – 1,3 % N, 18 % Cr, 12 % Mn, 0,4 % Si, ≤0,04 % C, 0 % Ni) в замен никелевой стали типа X18H10T (18/10). Полученные результаты показаны в таблице и на рис. 3. В сравнении с широко применяемой традиционной никелевой аустенитной сталью X18H9T предел текучести увеличился в 2,5 – 4,0 раза при высокой пластичности ($Z = 50 – 60\%$), ударной вязкости, коррозионной стойкости, холодостойкости, полной немагнитности, на порядки более высокой кавитационной и абразивной устойчивости.

Уникальным является то, что во всем диапазоне легирования азотом отмечается зависимость, при которой 0,1 % N повышает примерно на 100 МПа предел текучести при сохранении уровня пластичности стали.

Важной особенностью является и структурная стабильность: при 70 % холодной пластической дефор-

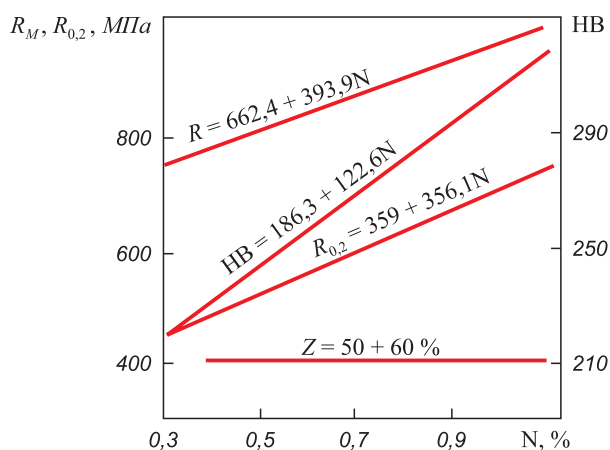


Рис. 3. Зависимость механических характеристик ВАС марки X18AG12 от содержания азота [1]

Fig. 3. Dependence of mechanical characteristics of HNS of Kh18AG12 grade on nitrogen content [1]

мации аустенитная структура сохраняется на 100 % (рис. 4).

Структура ВАС примерно в 2,3 – 4,6 раза устойчивее, чем структура никелевой стали X18H9T. При никелевых сталях γ -структура распадается при 15 – 30 % степени холодной пластической деформации.

В процессе своих исследований профессор Сумин [32] физическими методами доказал более высокую прочность связи хрома с азотом, чем хрома с углеродом.

Высокоазотистая сталь X18AG12 стала базовой для многих и различных по назначению марок ВАС [1 – 6]: релаксационнотойкая (пружинная сталь типа X18AG12C2), теплостойкая (типа X18AG12Ф), холоднодеформируемая (типа X18AG12Ca), автоматная (типа

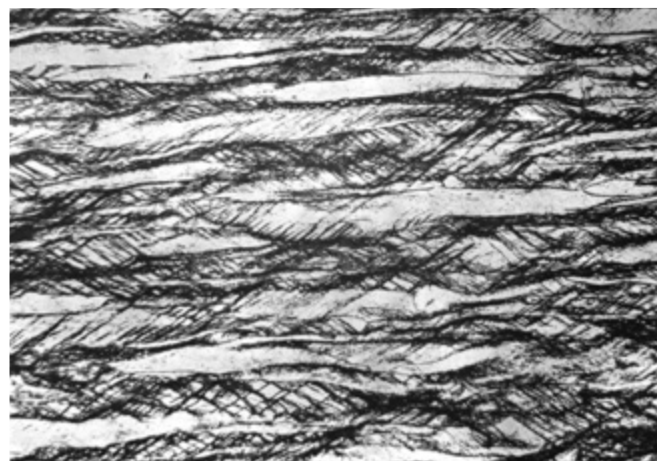


Рис. 4. Микроструктура ВАС марки X18AG12M (0,9 % N) после холодной прокатки со степенью обжатия 70 % ($\times 100$), метод БСВ [1 – 6]

Fig. 4. Microstructure of HNS of Kh18AG12M (0.9 % N) grade after cold rolling with a reduction rate of 70 % ($\times 100$), method of large steel-smelting bath [1 – 6]

X18AG12Pb), кавитационнотстойкая (типа X18AG12L), кислотостойкая (типа X18AG12M2) и др. Имеются соответствующие патенты на производство данных марок стали [49].

Авторами доказано беспроблемное применение всех способов горячей и холодной прокатки,ковки, прессования, штамповки, а также фасонного литья при производстве изделий из перечисленных выше марок ВАС. Получен горячекатаный лист толщиной 2 – 120 мм, холоднокатаный лист толщиной 0,085 – 2,000 мм, проволока диам. 0,1 – 10 мм, трубы горяче- и холоднотянутые 1 – 40 мм, слитки листовые, сортовые и кузнечные 1, 2, 2,5, 10 т, электроды для ЭШПД и КЭШП [1], фасонное литье весом от 1 г до 120 кг.

Фасонное литье ВАС может осуществляться только при условии производства по методу БСВ, защищено патентами [53, 54].

Классическим примером создания новой марки является история известной немецкой стали P2000, применяемой в том числе для изготовления каповых колец генераторов. Первое немагнитное кольцо было выпущено в 1928 г. ($R_s = 700$ МПа). В 1939 г. применили холодную деформацию и получили $R_s = 900$ МПа.

В середине 80-х годов прошлого века сталь P900 была принята почти всеми производителями генераторов. В настоящее время характеристики улучшились до $R_s = 1450$ МПа при увеличении концентрации азота и улучшении показателей применением холодной деформации с помощью мощного пресса (6000 т).

Потребовались десятилетия систематического научного и инженерного труда. Работа велась по федеральным программам ВАС, в которых принимали участие крупные компании (Крупп, АББ и Даймлер – Бенц), известные технические университеты (города Аахен, Бохум и Цюрих). Научное руководство осуществлялось последние десятилетия профессорами Stein G. и Speidel M.

Учитывая, в том числе, и немецкий опыт по созданию и совершенствованию технологии производства ВАС, авторы считают, что несмотря на достигнутые серьезные результаты, производителям ВАС предстоит длительное эволюционное развитие по пути конкуренции с традиционными сталями, которые все человечество создавало веками, даже тысячелетиями.

Авторами подробно доказано [1, 2, 6], что металлургия стали под давлением является самой безопасной металлургией стали, а также, что производство экологично и отвечает требованиям устойчивого развития. Это относится как к применению азота в сталях, так и к применению в качестве легирующих легко испаряющихся и токсичных элементов.

Выводы

Высокоазотистые стали являются прорывным, высокотехнологичным и перспективным направлением металлургии в мире.

Пришло время разработки и внедрения процессов производства высокоазотистых сталей с высокими техническими параметрами, но и с более низкой ценой, конкурентной по отношению к традиционным сталям.

Применение азота при производстве ВАС по методу БСВ отвечает требованиям технической безопасности, экологии и устойчивого развития.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рашев Ц. Высокоазотистые стали. Металлургия под давлением. – София: Изд-во Болгарской АН, 1995. – 268 с.
2. Рашев Ц. Добиване на легирани стомани. – София: Изд-во Болгарской АН, 1978. – 246 с.
3. Рашев Ц.В., Рашева И., Димитров Л. П. и др. Инструментальные стали. – София: Техника, 1990. – 224 с.
4. Рашев Ц. Производство легирующей стали. – М.: Металлургия, 1981. – 258 с.
5. Mudali K., Baldev R. HNS and stainless steels: Int. Monograph. Narosa, New Delhi, India, 2004. P. 266 – 269.
6. Рашев Ц.В., Жекова Л.Ц., Богев П.В. О развитии металлургии под давлением // Изв. вуз. Черная металлургия. 2017. № 1. С. 60 – 66.
7. Лакомский В.И. Плазменно-дуговой переплав. – Киев: Техника, 1974. – 336 с.
8. Holzgruber W. Process technology for HNS. Austrian Patent No. 333 327, S12. 1974.
9. Stein G., Menzel H., Dörr H. Industrial manufacture of massively nitrogen-alloyed steels // High Nitrogen Steels: Proceedings of HNS 88. The institute of metals. 1989. P. 32 – 38.
10. Gavriljuk V.G., Berns H. High nitrogen steels: Monograph. – Berlin: Springer, 1999. – 378 p.
11. INCTECO Company. Available at URL: <http://inteco.at/>
12. Andreev C., Rashev Ts. Chromium-manganese stainless steels with nitrogen content up to 2.10 wt % // Materials Science Forum. 1999. Vols. 318 – 320. P. 255 – 258.
13. Sieverts A.Z. Die absorption von stickstoff durch eisen // Zeitschr. Phys. Chem. 1931. Bd. A155. S. 299 – 313.
14. Rašev Z., Ivanov R. Die Stickstofflöslichkeit in Eisen-Chrom-Mangan-Schmelzen bei 1600°C und Gasdrücken bis zu 25 bar // Archiv für das Eisenhüttenwesen. 1979. Vol. 50. No. 9. P. 369 – 371.
15. Рашев Ц.В., Иванов Р.И., Саръиванов Л. Установка для определения растворимости азота в жидких металлах под давлением методом взвешенной капли // Заводская лаборатория. 1978. № 7. С. 28 – 29.
16. Рашев Ц.В., Иванов Р.И., Саръиванов Л. И. др. Исследование растворимости азота в нержавеющей безникелевых сталях в условиях метода БСВ // Материалознание и технология. 1978. № 6. С. 3 – 8.
17. Rashev Z., Rasheva I., Saraiwanov L. Phisikalisch-chemische Untersuchungsmethode zur Erforschung des Systems “Metall-Schlacke-Gas” unter erhöhtem Gasdruck // Archiv für das Eisenhüttenwesen. 1982. Vol. 5. No. 1. P. 1 – 4.
18. HNS’88, Proceeding of the 1st Int. Conference, Lille, France. Focht J., Henry H. eds. Institute of Metal, 1988.
19. HNS’89, Proceeding of the 2nd Int. Conference, Sofia, Bulgaria. Rashev Ts., Andreev Ch. eds. 1990. Vols. I, II.
20. HNS’90, Proceeding of the 3rd Int. Conference, Germany. Stahl und Eisen. 1990.
21. HNS’93, Proceeding of the 4th Int. Conference, Kiev, Ukraine. Gavriljuk V.G. ed. 1993.
22. Special Issue on High Nitrogen Steels, HNS’95 // ISIJ International Iron and Steel Institute of Japan. 1996. Vol. 36. No. 7.
23. HNS’98, Proceeding of the 5th Int. Conference, Held in Espoo, Finland, may 27 – 28, 1998, Stocholm, Sweeden, may 27 – 28, 1998. Hanninen H. ed. Trans Tech. Publication LTD., 1998.
24. HNS’2002, Proceeding of the 6th Int. Conference, Madras, India. Trans. Indian Institute Met., Part A, B. 2002. Vol. 55. No. 4.

25. HNS'2003, Proceeding of the Conference, Zurich, Switzerland. Speidel M.O. ed. Institute of Metallurgy, ETH, 2003.
26. HNS'2004, Proceeding of the 7th Int. Conference, Ostend, Belgium. Akdut N., Foct J. eds. GRIPS media, 2004.
27. HNS'2006, Proceeding of the Conference, Beijing, China. Dong H., Speidel M.O. eds. Beijing, Metallurgical Industries Press, 2006.
28. HNS'2009, Proceeding of the 8th Int. Conference, Moscow, Russia. Swiazyn A.G. ed. Moscow, 2009.
29. HNS'2012, Proceeding of the Conference, Madras, India. Mudali K., Baldev R. eds., 2012.
30. HNS'2014, Proceeding of the Int. Conference, Germany. 2014.
31. Parshorov I., Stojchev T. In: HNS'89, Varna, Bulgaria. 1989. Vol. I. P. 109 – 114.
32. Sumin V.V., Chimid G., Rashev Ts., Saryivanov L. The neutron spectroscopy of the strong CrN-N interactions in Nitrogen Stainless Steels // Materials Science Forum. 1999. Vol. 318 – 320. P. 31 – 40. Trans. Tech. Publication, Switzerland.
33. Каменова Ц., Банов Р. Структура азотистого аустенита // Болгарский журнал физика. 1982. Т. 9. № 1. С. 17.
34. Gavriljuk V.G. In: HNS'89, Varna, Bulgaria. 1989. Vol. 1. P. 36 – 40.
35. Nickel-free corrosion steel. Certificate of authorship no. 78777 Bulgaria; publ. 06.03.1987.
36. А. с. 29204 Болгария. Рашев Ц., Андреев Ч., Манчев М. Нерждаема стомана; опубл. 05.03.1979.
37. А. с. 82366 Болгария. Быстрорежущая сталь / Ц. Рашев, И. Рашева, Л. Благоев и др.; опубл. 25.12.1987.
38. Рашев Ц., Каменова Ц. и др. Анализ неметаллических включений в Cr-Mn сталях с повышенным содержанием азота // Техническа мисъл. 1978. Т. 15. С. 103 – 110.
39. Банов Р., Пършоров П., Каменова Ц. Модель релаксации в аустенитных сталях, легированных азотом // Известия АН СССР. Сер. Металлы. 1978. № 3. С. 178 – 182.
40. А. с. 18721 Болгария. Коррозионноустойчивая сталь / И. Димов, Ц. Рашев, Р. Иванов, Ч. Андреев; опубл. 11.04.1973.
41. Pat. 411930 Bulgaria. Dimov I., Rashev Tz. Corrosion resistant steel; publ. 11.04.1973.
42. Speidel M.O. Properties of high nitrogen steels // HNS' 90, Germany. Stahl und Eisen. 1990. P. 128 – 131.
43. Uggowitz P.J., Speidel M.O. Ultrahigh-strength austenitic steels // HNS' 90, Germany. Stahl und Eisen. 1990. P. 156 – 160.
44. Menzel J., Dahlmann P., Stein G. Manufacturing of N-alloyed Steels in a 20t PESR Furnace // HNS 88, Lille, France. 1988.
45. Немировский Ю.Р., Хадыев М.С., Филиппов М.А. и др. Структура стали X21Al3 и процессы фазовых превращений при неполной закалке высокоазотистых Fe-Cr сталей // Физика Металлов и Металловедение. 2002. Т. 93. № 5. С. 484 – 488.
46. Han Dong, Yuping Lang. The recent progress of product technologies of HNS in China // HNS 2006, Beijing, China. Metallurgical Industries Press, 2006. P. 21 – 23.
47. Пат. 1627584 СССР. Сталь / З.Н. Петропавловская, А.В. Рабинович, Я.М. Васильев и др.; опубл. 15.02.1991.
48. Борисов В.П., Петропавловская З.Н., Харина И.Л. и др. Влияние азота на структуру и свойства стали для лопаток // "HNS 89", 1 – 3 окт., 1989, Варна, България. Vol. 1. P. 154 – 156.
49. А. с. 1872 Болгария. Рашев Ц. Высокоазотистая сталь; опубл. 11.04.1973.
50. Pat. 4116683 USA. Dimov I., Rashev Tz. Nickel-free austenitic corrosion-resistant steel; publ. 26.09.1978.
51. Dimov I., Rashev Ts., Ivanov R., Andreev Ch. Nickel-free chromium-manganese stainless steels // Proc. of Symp. on Cast Counter Pressure, Varna, 1973. P. 90 – 102.
52. Приданцев М.В., Талов Н.П., Левин Ф.Л. Высокопрочные аустенитные стали. – М.: Металлургия, 1969. – 248 с.
53. Пат. 2573283 РФ. Рашев Ц.В., Елисеев А.В. Способ производства металлургических заготовок, фасонного литья и устройство для его осуществления; опубл. 01.20.2016.
54. Пат. 2605720 РФ. Елисеев А.В., Рашев Ц.В. Способ производства металлургических заготовок с пористой структурой и устройство для его осуществления; опубл. 27.07.2017.

Поступила в редакцию 18 ноября 2018 г.

После доработки 3 апреля 2019 г.

Принята к публикации 29 мая 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. Vol. 62. No. 7, pp. 503–510.

HIGH NITROGEN STEELS

Ts.V. Rashev¹, A.V. Eliseev², L.Ts. Zhekova³, P.V. Boguev⁴

¹ LLC Isibichi, Bulgaria, Sofia

² LLC "Pul'sar", Moscow, Russia

³ Institute of Metal Science, Equipment and Technologies, Bulgarian Academy of Science, Sofia, Bulgaria

⁴ LLC "Pavel Venkov", Pernik, Bulgaria

Abstract. The article provides a brief overview of the properties and production technology of high-nitrogen steels (HNS), which have several advantages over traditional ones. The main advantages are: up to four times higher yield strength with unique preservation of the remaining characteristics; reduction in consumption or a 100 % elimination of the use of some expensive alloying elements, such as Ni, Mo, Co, W, and others; effective alloying with unconventional elements (Ca, Zn, Pb, etc.). The basics of HNS technology, dependence of the properties on nitrogen content in steels, producing technologies for ferritic-pearlitic, martensitic and austenitic steel, their properties and applicability are discussed. Alloying with nitrogen for ferritic-pearlitic steel requires more precise adherence to the chemical composition in order to prevent the formation of insoluble nitrides during heat treatment (due to its greater solubility compared to carbon). Features of martensitic steels are associated with the possibility of formation of nitrides and carbonitrides during tempering. The possible effect of nitrogen in these steels may be as a decrease in the size of nitride particles as compared

with carbide ones. Increased stability temperature of nitrides and carbonitrides provides increased mechanical and physical properties. In austenitic steels, nitrogen, due to the strong γ -forming equivalence to nickel, replaces it in a ratio of 1 kg of nitrogen \approx 6 – 39 kg Ni. In austenitic-martensitic steels, the main role is played by thermal martensite. Stable austenite is obtained in the process of its aging at operating temperatures. Examples of effective use of HNS in important details are described.

Keywords: high-nitrogen steels, metallurgy under pressure, nitrogenous austenite, nitrogenous martensite, method of large steel-smelting bath, compression electroslagremelting method, method of plasma-arc remelting under pressure.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-7-503-510

REFERENCES

1. Rashev Ts. *High Nitrogen Steels. Metallurgy under Pressure: Monograph*. Sofia: Bulg. Acad. Sci., 1995.
2. Rashev Ts.V. *Dobivane na legirani stomani: monografiya* (Production of Alloyed Steel: Monograph). Sofia: Bulg. Acad. Sci., 1978. (In Bulg.).
3. Rashev Ts.V., Rasheva I., Dimitrov L. P. etc. *Instrumental'nye stali* [Tool steels]. Sofiya: Tekhnika, 1990, 224 p. (In Bulg.).
4. Rashev Ts.V. *Proizvodstvo legirovannoi stali* [Production of alloyed steel]. Moscow: Metallurgiya, 1981, 246 p. (In Russ.).

5. Mudali K., Baldev R. HNS and stainless steels. In: *Int. Monograph*. Narosa, New Delhi, India, 2004, pp. 266–269.
6. Rashev Ts.V., Zhekova L.Ts., Bogeve P.V. Development of metal-lurgy under pressure. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, vol. 60, no. 1, pp. 60–66. (In Russ.).
7. Lakomskii V.I. *Plazmenno-dugovoi pereplav* [Plasma-arc remel-ting]. Kiev: Tekhnika, 1974, 336 p. (In Russ.).
8. Holzgruber W. *Process technology for HNS*. Austrian Patent no. 333 327, S12. 1974.
9. Stein G., Menzel H., Dörr H. Industrial manufacture of massively nitrogen-alloyed steels. In: *High Nitrogen Steels: Proceedings of HNS 88. The institute of metals*. 1989, pp. 32–38.
10. Gavriljuk V.G., Berns H. *High nitrogen steels: Monograph*. Berlin: Springer, 1999, 378 p.
11. *INCTECO Company*. Available at URL: <http://inteco.at>
12. Andreev C., Rashev Ts. Chromium-manganese stainless steels with nitrogen content up to 2.10 wt %. *Materials Science Forum*. 1999, vols. 318–320, pp. 255–258.
13. Sieverts A.Z. Die Absorption von Stickstoff durch Eisen. *Zeitschr. Phys. Chem.* 1931, Bd. A155, S. 299–313. (In Germ.).
14. Rašev Z., Ivanov R. Die Stickstofflöslichkeit in Eisen-Chrom-Mangan-Schmelzen bei 1600 °C und Gasdrücken bis zu 25 bar. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*. 1979, vol. 50, no. 9, pp. 369–371. (In Germ.).
15. Rashev Ts.V., Ivanov R.I., Sar'ivanov L. Installation for deter-mining the nitrogen solubility in liquid metals under pressure by the method of suspended droplet. *Zavodskaya laboratoriya*. 1978, no. 7, pp. 28–29. (In Russ.).
16. Rashev Ts.V., Ivanov R.I., Sar'ivanov L., Andreev Ch., Andreev N. Investigation of nitrogen solubility in stainless non-nickel steels by the of large steel-smelting bath. *Materialoznanie i tekhnologiya*. 1978, no. 6, pp. 3–8. (In Russ.).
17. Rashev Z., Rasheva I., Saraiwanov L. Phisikalisch-chemische Untersuchungsmethode zur Erforschung des Systems "Metall-Schlacke-Gas" unter erhöhtem Gasdruck. *Archiv für das Eisenhüt-tenwesen*. 1982, vol. 5, no. 1, pp. 1–4. (In Germ.).
18. *HNS'88, Proceeding of the 1st Int. Conference, Lille, France*. Foct J., Henry H. eds. Institute of Metal, 1988.
19. *HNS'89, Proceeding of the 2nd Int. Conference, Sofia, Bulgaria*. Ra-shev Ts., Andreev Ch. eds., 1990, vols. I, II.
20. *HNS'90, Proceeding of the 3rd Int. Conference, Germany*. Stahl und Eissen. 1990.
21. *HNS'93, Proceeding of the 4th Int. Conference, Kiev, Ukraine*. Gavriljuk V.G. ed., 1993.
22. *Special Issue on High Nitrogen Steels, HNS'95. ISIJ International Iron and Steel Institute of Japan*. 1996, vol. 36, no. 7.
23. *HNS'98, Proceeding of the 5th Int. Conference, Espoo, Finland, may 27-28, 1998, Stocholm, Sweeden, may 27-28, 1998*. Hanni-nen H. ed. Trans Tech. Publication LTD., 1998.
24. *HNS'2002, Proceeding of the 6th Int. Conference, Madras, India*. Trans. Indian Institute Met., Part A, B, vol. 55, no. 4, 2002.
25. *HNS'2003, Proceeding of the Conference, Zurich, Switzerland*. Speidel M.O. ed. Institute of Metallurgy, ETH, 2003.
26. *HNS'2004, Proceeding of the 7th Int. Conference, Ostend, Belgium*. Akdut N., Foct J. eds. GRIPS media, 2004.
27. *HNS'2006, Proceeding of the Conference, Beijing, China*. Dong H., Speidel M.O. eds. Beijing, Metallurgical Industries Press, 2006.
28. *HNS'2009, Proceeding of the 8th Int. Conference, Moscow, Russia*. Swiazyn A.G. ed. Moscow, 2009.
29. *HNS'2012, Proceeding of the Conference, Madras, India*. Muda-li K., Baldev R. eds., 2012.
30. *HNS'2014, Proceeding of the Int. Conference, Germany*. 2014.
31. Parshorov I., Stojchev T. In: *HNS'89, Varna, Bulgaria*. 1989, vol. I, pp. 109–114.
32. Sumin V.V., Chimid G., Rashev Ts., Saryivanov L. The neutron-spectroscopy of the strong Cr-N interactions in Nitrogen Stainless Steels. *Materials Science Forum*. 1999, vol. 318–320, pp. 31–40. Trans. Tech. Publication, Switzerland.
33. Kamenova Ts., Banov R. Structure of nitrous austenite. *Bolg. zhur-nal fizika*. 1982, vol. 9, no. 1, p. 17. (In Bulg.).
34. Gavriljuk V.G. In: *HNS'89, Varna, Bulgaria*. 1989, vol. I, pp. 36–40.
35. *Nickel-free corrosion steel*. Certificate of authorship no. 78777 Bul-garia; publ. 06.03.1987. (In Bulg.).
36. Rashev Ts., Andreev Ch., Manchev M. *Ner"zhdaema stomana* [Stainless steel]. Certificate of authorship no. 29204 Bolgariya; publ. 05.03.1979. (In Bulg.).
37. Rashev Ts., Rasheva I., Blagoev L. etc. *Bystrorezhushchaya stal'* [Rapid steel]. Certificate of authorship no. 82366 Bolgariya; publ. 25.12.1987. (In Bulg.).
38. Rashev Ts., Kamenova Ts. etc. Analysis of nonmetallic inclusions in Cr-Mn steels with high nitrogen content. *Tekhnicheskna mis'1*. 1978, vol. 15, pp. 103–110. (In Bulg.).
39. Banov R., P'rshorov P., Kamenova Ts. Model of relaxation in aus-tenitic steels alloyed by nitrogen. *Izvestiya AN SSSR. Ser. Metall.* 1978, no. 3, pp. 178–182. (In Russ.).
40. Dimov I., Rashev Ts., Ivanov R., Andreev Ch. *Korozionnous-toichivaya stal'* [Corrosion resistant steel]. Certificate of authorship no. 18721 Bolgariya; publ. 11.04.1973. (In Bulg.).
41. Dimov I., Rashev Tz. *Corrosion resistant steel*. Patent no. 411930 Bulgaria; publ. 11.04.1973. (In Bulg.).
42. Speidel M.O. Properties of high nitrogen steels. In: *HNS'90, Ger-many*. Stahl und Eisen, 1990, pp. 128–131.
43. Uggowitz P.J., Speidel M.O. Ultrahigh-strength austenitic steels. In: *HNS'90 Germany*. Stahl und Eisen, 1990, pp. 156–160.
44. Menzel J., Dahlmann P., Stein G. Manufacturing of N-alloyed Steels in a 20t PESR Furnace. In: *HNS 88, Lille, France*. 1988.
45. Nemirovskii Yu.R., Khadyev M.S., Filippov M.A., Belozeroval T.A., Blinov V.M., Kostina M.V., Dymov A.V. Structure of the Kh21A13 steel and phase transformations upon incomplete quenching of high-nitrogen Fe-Cr steels. *Physics of Metals and Metallography*. 2002, vol. 93, no. 5, pp. 484–488.
46. Han Dong, Yuping Lang. The recent progress of product technolo-gies of HNS in China: *HNS 2006, Beijing, China*. Metall Burgycal Industries Press, 2006, pp. 21–23.
47. Petropavlovskaya Z.N., Rabinovich A.V., Vasil'ev Ya.M. etc. *Stal'*. Patent USSR no. 1627584 SSSR; publ. 15.02.1991. (In Russ.).
48. Borisov V.P., Petropavlovskaya Z.N., Kharina I.L. etc. Influence of nitrogen on structure and properties of steel for blades. In: *HNS 89, Varna, Bulgaria*. 1989, vol. 1, pp. 154–156. (In Russ.).
49. Rashev Ts. *Vysokoazotistaya stal'* [High-nitrogen steel]. Certificate of authorship Bolgariya no. 1872; publ. 11.04.1973. (In Bulg.).
50. Dimov I., Rashev Tz. *Nikel-free austenitic corrosion-resistant steel*. Patent no. 4116683 USA; publ. 26.09.1978. (In Bulg.).
51. Dimov I., Rashev Ts., Ivanov R., Andreev Ch. Nickel-free chro-mium-manganese stainless steels. *Proc. of Symp. on Cast Counter Pressure, Varna*, 1973, pp. 90–102. (In Bulg.).
52. Pridantsev M.V., Talov N.P., Levin F.L. *Vysokoprochnye austenitnye stali* [High-strength austenitic steels]. Moscow: Metallurgiya, 1969, 248 p. (In Russ.).
53. Rashev Ts.V., Eliseev A.V. *Sposob proizvodstva metallurgicheskikh zagotovok, fusonnogo lit'ya i ustroystvo dlya ego osushchestvleniya* [Method for the production of metallurgical billets, shaped cast-ing and unit for its implementation]. Patent no. 2573283 RF; publ. 01.20.2016. (In Russ.).
54. Eliseev A.V., Rashev Ts.V. *Sposob proizvodstva metallurgicheskikh zagotovok s poristoi strukturoi i ustroystvo dlya ego osushchestvle-niya* [Method for the production of metallurgical billets with a po-rous structure and unit for its implementation]. Patent no. 2605720 RF; publ. 27. 07.2017. (In Russ.).

Information about the authors:

Ts.V. Rashev, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Vice-President

A.V. Eliseev, General Director

L.Ts. Zhekova, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor

(kdlack@yahoo.com)

P.V. Bogeve, Vice-President

Received November 18, 2018

Revised November 26, 2018

Accepted May 29, 2019