Министерство образования и науки Российской Федерации ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» Институт НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ

Кафедра «Металловедение»

ОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ Зав.кафедрой\_ М.А. Гервасьев «14» mang 20 17г.

# Структура и свойства безникелевых высокоазотистых аустенитных сталей после лазерной сварки

# МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ пояснительная записка

2017 22.04.01 D 09 173

Руководитель <u>9,7. Н., 90цен</u> 7 (степень, звание) Консультант	(поликь)	<u>Березовская В.В.</u> (Ф.И.О.)
Консультант	(nodimeb)	(Ψ.H.O.)
(степень, звание)	(подвись)	(Ф.И.О.)
Нормоконтролер К. т. Н.	Aunt	Левина А.В.
(степень, звание)	(подписк)	(Ф.И.О.)
Студент гр. НМТМ- 252004	-	<u>Хилфи Д.Х</u>
	(подпись)	(Ф.И.О.)
	Екатеринбург	
	2017 г.	

# Содержание

Содержание	2
ΡΕΦΕΡΑΤ	7
Благодарность	8
ВВЕДЕНИЕ	9
1ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1Стали с высоким содержанием азота	12
1.1.1Производство высокоазотистойаустенитной стали	19
1.1.2Свариваемость ВАС	21
1.1.3Пористость	22
1.1.4 Потери азота	28
1.1.5Микротвердость	31
1.2Применение высокоазотистыхаустенитных сталей	33
1.3Разработка никелевой медицинской нержавеющей стали	34
2МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ	36
2.1Материал исследования и подготовка образцов	36
2.2Металлография	39
2.3Определение твердости	40
2.4Механические испытания	41
2.5Электронно-микроскопические исследования	41
3 РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА	42
3.1Механические свойства	42
3.2Механические свойства исследованных сталей	43
3.3Микроструктура исследованных сталей после лазерной сварки	50
3.4Микротвердость	56
3.5ПЭМ-структура сталей после лазерной сварки	59

Министерство образования и науки Российской Федерации ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» Kumminger utbox manefmalet n mexicioni Институт <u>Метальноедение</u> Кафедра <u>Метальноедение</u> Специальность/направление <u>22.04.01 – Материальнос</u> материальс Институт h mekersie inn ВЕРЖДАЮ: Герпасьев М.А. Зав. кафедрой 201 r. ЗАДАНИЕ на выполнение выпускной квалификационной работы группы НМТМ-252004 Хилдан Дик- Камалед (фамилия, имя, отчество) студента 1. Тема ВКР Стурунтура и Сонство бедотовенного внегодования 201 r. No. Утверждена распоряжением по факультету от «\_\_\_\_\_»\_\_\_ 2. Руководитель <u>Березебстья В.В., присредени, децени, д. Т.н.</u> (Ф.И.О., должность, ученое звание, ученая степень) 3. Исходные данные к работе \_ 3.1. Comman emercertennon in gapyteneeren meangelareach Ангенсадетита корреднение инина налам. но ладертей верхе Анненедретених J. J. CMAMELL within reppequenterinent indice S.S. Majorman concret bearing Ausserminer 11 JAJIYEC MINDA heparalerreget etance 4. Содержание расчетно-пояснительной записки (перечень подлежащих разработке вопросов) 4.1. Togretobar expansed a spelegerme sajeporen chapter 2-x Атехеазопалох аулоститих селий разные сосове Стандарсией нертеквенной изат - сревнения 4.2. Метилине празналание преледовения и стрезенение твердеет. 43. Мизанические инпольти полодита о сосрата страния. 4.4. Алектронно- минроспотрение тена сусвания станий. 5. Перечень демонстрационных материалов 5.1. Поясттененая датска к натехрокой днесеревизан 5.3 Anegensayus us 14 camiget. 5.3 Saggamormon maseman & megensayou

# 6. Консультанты по ВКР, с указанием относящихся к ним разделов ВКР

Разлел	Koucountaur	Подпись, дата				
	Koncyanatari	Задание выдал	Задание принял			
		_				

#### 7. КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН

Νe π/π,	Наименование этапов ВКР	Срок выполнения этапов ВКР	Отметка о
1.	In mepany pursoil esgop we tere go	110, 13,02,17-20,02.17	50
2.	Regnerative expansion " morkeger	une 01.03.17-19.05.17	0 h
3.	Mer, neneriasun		1
4,	Michdow pagans Madrie.	20.03.17-09.04.17	6-1
5.	expedencessie stablesses	10.04.17-15.04.12	Ph.
0.	Regarde Ka expagate gus 11-201-110	017.04.17-30.04.17	15 /
1	Queparacime interprogram	01.05.17 - 11.05.17.4	1-
Руког	водитель	<i>Турусвская</i> (Ф.И.О.)	7.8.
Задан	не принял к исполнению	A MARKANA A	
	(nogm	(сь)	
8. BK	СР закончена «» 2017г.		
Оцен	нительная записка и все материалы просмотрен ка и подпись консультантов: 122.	ы.	
Счита	во возможным допустить. Хилар	n 2 V.	
к защ комис	ите его выпускной квалификационной работы и ссии.	(Ф.И.О.) в Государственной аттестаци	онной
	Руководитель <u>Березгве</u> (Ф.И.О.)	<u>65</u>	2017r.
9. Доп	Iустить	K	защите
выпус наседа {	кной квалификационной работы в Государство шия кафедры № от «» ЕШ . Б. Бару	гиной экзаменационной ком 2017 г.)	иссии (протоко
	зав. кафедрой	Гервасьев М	.А,

Министерство образования и науки Российской Федерации ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

#### РЕЦЕНЗИЯ

на выпускну	но квалификационную работу
Стулента Динани Эна	Calluled TPVIIIIN HMTM-25200
(фамилия, имя, о	тчество студента)
Tema (BKP) CupArchuspa U	bouchila Degancedebux buconomorrows
aurnieumunit Charles	nocile unrephois characu
wychickummun comuniti	man mopping confor
1. Актуальность Белликелевые	alonicode Manue Cumul Harcorem bee
Equipe Unporce ministreterin	I CHION MICHE RAK ROUCHMENCHINOHHULE
1111 Wichurs, 16, MOZMOINIS	ton noofour currenter I chosenel
Capture Coefineturi US mure	marten Degarolie Relacence apprenent
2. Оригинальность и глубина прораб	отки разделов ВКР Получени нарые резилитат
no cuppicnuppe a chouraban	Camput coequitetuir us augeretuinitere
Cr-Mn u Cr-Mn-Mo Cradeli C	bucoxuu copernanuelli agora, neuy tenner
uarenneis chapiceis. Poce po	Medel puccepniauu cochiano the Mo-
пахеманы.	
3. Общая грамотность и качество оф	ормления записки ПОАСНИМИИНАНИЯ ЗАНИСКИ
naropullelen alaunpullo.	bre passed of Coonserve montor 2 ar busines
harring	
4 BOUDOCLIN 29MENDING J TOTOIN	1 000 10 111 bolowing Moutho and manalementer
A THINGLOLING HAY MALALA I HIGANIN	propring value round a cia a company
applique anno manuella de llance	Couper a cult repetilien actuation of the
NA LOCA AVILLA A ALALING ACCOUNT	1 un chumand gerung winnen husda us a lung
Multiplather Calphar aught	CHILL' SCOULD UN CAPAGE/MACKOT UNDEPULLINUM
MM WCQUEJOGAHUU YNHICOU ONP2	They The Compression were ?
5. Общая оценка работы Лренсина	abuenthas encrephia uniotitions proving
sarunnubaen natomensen	16410in Orequiri a el alenon Turiam D.2.
nachanulkalun nhucholu	1118 (110/0011), Massir biller
Survey marcal - Typicocci.	we comparing the meriple
6. Сведения о рецензенте	10 W10. 11 alin
U.N.O. Calepau Pleaded OTH	NUMULOOUT AND ILO ADLAND
Дата рождения <u>24.02.1978 г</u>	Паспорт серии 6503 N= 996359
Выдан "26" 03. 2003 г	KEM CACUUCKUM PYBE 2. EKOMOJUHOJPUL
Адрес (индекс) 620049, 2. Еюги	nephilogpr, gu. RoulCouloubercar, g. 34
	Контактный тел. (обязательно) (343/345-35-99
Место работы ФГБУН ИНСКИИ,	nym uteruutiolegenus YOD PAH
Должность Заведующий иа	opamopulei
Уч. звание	Уч. степень К. М. Н
№ пенсионного страхового свиде	гельства <u>027-209-335-38</u>
№ ИНН 667470266013	
Подпись	Дата 15.06.2017 2.
n	

#### Министерство образования и науки Российской Федерации ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

#### **ОТЗЫВ**

Руководителя о ВКР Студент(ка) Хилдэр Анк Халанд группы НМТМ-252004 Тема ВКР Стурктург и Санобре буртельскох боловоздательк Зуслентных стален после ледертей Сверки Студент(жа) <u>Хилерт Д.Х.</u> следующим образом: при работе с ВКР проявил(а) себя 2. Работоспособность, прилежание, ритмичность towary proversionales in gneynammpolanmers, 3. Уровень инженерной подготовки студента nerajor bonerum ypolene monencomon negroto 211. 4. Возможность использования результатов в народном хозяйстве, реальность дипломного проекта Jegguisano opplegenona nernegelasmi Charton valinm ging safeport chapped tour approximite of anen a megosof-herom ninepie gos of arman in monoregelamus. Общее заключение Стана, но манистриная дострания Халдон Д.Х. в констают Эксперимен засосраненовалистой патериан, вогоялиста не се-ратен имутин уневне и заслувоствоет этотой ожении, в сотдет хилоро Д.Х. - присвоеть сту учита матегр на имправаетия 22.04.01 - Материановер и техналогот патегранаетия 22.04.01 - Материановер и техналогот Mamepmante. Ф.И.О. руководителя ВКР <u>Березовското</u> Вере Владттуревна Ученое звание <u>зелит</u> Ученая степень <u>д. Т. И.</u> Подпись Дата 14.06 2117

#### ΡΕΦΕΡΑΤ

Магистерская диссертация содержит 68 страницы, 12 таблиц, 39 рисунков и список литературы из 43 наименований. Актуальность темы диссертации обусловлена тем, высокоазотистые стали обладают что отличной комбинацией прочности и ударной вязкости, лучшей стойкостью к коррозии и высокой износостойкостью, к тому же они не содержат дорогостоящего никеля. Однако свариваемость высокоазотистых сталей все еще остаетсямалоизученной, в то время как многие потребители нержавеющих сталей заинтересованы в использовании этих сталей для сварных деталей и конструкций. Цель работы: исследование влияния лазерной сварки на свойства высокоазотистых аустенитных безникелевых структуру И сталейвсравнении с Cr-Ni-сталью. Материал исследования: Cr-Mn-N- и Cr-Mn-Mo-N- и Cr-Ni-аустенитные стали в виде цельных и сварных пластин толщиной 1 мм. Методикаисследования: лазерная сварка (комплексе (Tinius Olsen TRUMPF); механические H50KS); испытания металлография(АльтамиМет1); ПЭМ-исследования. Основные результаты:

1. Сварные соединенияCr-Mn- и Cr-Mn-Мо-сталей имеют более

высокую прочность по сравнению с аналогичным соединением из Cr-Niстали.

2. Аустенит исследованных ВАС сохраняет высокую стабильно стьнапр отяжении цикла сварки.

3. Твердость Cr-Mn-Mo-стали выше, чем у Cr-Mn-стали; в первом случае нет заметной разницы в твердости между основным металлом и металлом шва,а во второмонизаметно отличаются.

 Во всех зонах сварного соединения высокоазотистых сталей выявлена высокая плотность дислокаций. Кроме того в Cr-Mn-Mo-стали наблюдали большое количество деформационных двойников

## Благодарность

Благодарю Бога за всемилости, которыеондалмне.

Моя благодарность моемувеликолепномуруководителю

проф. Березовской В.В., которая инициировала этот проективеламеня все

время, пока япроводил эти исследования.

Я благодарен всем на этой замечательной кафедре.

Мои благодарности всем прекрасным людям вУрФУ.

Яхотелбывыразить благодарность Министерствувысшегообразованияи научных исследований Ирака (MOHESR),

котороеспонсироваломенядляучебывмагистратуре.

Я благодарен своей семьеи всем родственникам, которые всегда готовы поддержать меня.

Ипоследнее, нонеменееважное, спасибо всем моим друзьям вмоемудивительном университете, кто очень добр и терпимко мне.

#### ВВЕДЕНИЕ

коррозионностойкие Аустенитные стали представляют большую группу нержавеющих сталей. Они имеют хорошую коррозионную стойкость во многих средах, прочность, эквивалентную прочности низкоуглеродистых сталей с минимальным пределом текучести около 210 МПа при комнатной температуре, не испытывают фазовых превращений. Эти стали имеют хорошие ударные свойства при низких температурах, что дает возможность В использовать их в криогенной технике. то же время, рабочиетемпературыдля них могут достигать 760°С или выше, но прочность и жаростойкость большинства из этих сталей ограничена этой температурой. Аустенитные нержавеющие стали могут быть также значительно упрочнены холодной пластической деформацией. Они используются в тех случаях, когда требуется высокое сопротивление атмосферной коррозии или коррозии при повышенных температурах. Ониобычно считаются свариваемыми присоблюдениисоответствующих мер.

В состав сталей обычно входит в больших количествах (более 8%) такой элемент, как никель. Однако в работе [1] сообщалось, что изменения в цене на никель стимулировали поиск альтернативыэтому элементу в аустенитныхкоррозионностойких Производители нержавеющей сталях. стали являются значительными потребителями ферросплавов, включая феррохром, ферромарганец, ферротитан, ферроникель и никель. Кроме того, производство нержавеющей стали использует две трети первичного никеля, и является основным фактором, влияющим на волатильность это цен и,следовательно, и цен аустенитных нержавеющих сталей. Наиболее успешной разработкой в результате этого поиска сталасериясталей с азотом 200. Нержавеющие стали Cr-Mn-Ni-N могут иметь такую же коррозионную стойкостьво многих средах, как серия 304, содержащих 4% Ni.

Экономически выгоднойальтернативойявляется полная замена никеля

марганцем[2], легирование менее дорогим азотом аустенитныхнержавеющихсталейтакжеявляется приемлемым вариантом [3-41. Роль азота имеет решающее значение, как так она помогает стабилизировать аустенитную фазу И дополнительно приводит К повышенной прочности и упрочнению [5], не влияя на пластичность материала [6]. Преимущества, обусловленные азотом, связанысего более сильным упрочнением твердого растворапо сравнению с углеродом иусилениемзернограничногоупрочнения [7,8]. Высокоазотистые стали обладают отличной комбинацией прочности и ударной вязкости, лучшей стойкостью к коррозии и высокой износостойкостью и, как ожидается, будут востребованы для медицины в качестве материалабезникелевой аллергии.

Микроструктура и свойства Cr-Mn-Ni и Cr-Mn-сталей с азотом достаточно исследованы [9–10], однако свариваемость все еще остаетсямалоизученной, в то время как многие потребители нержавеющих сталей заинтересованы в использовании высокоазотистых сталей для сварных деталей и конструкций.

Метод лазерной сварки обладает рядом преимуществ по сравнению с другими процессами, такими как высокая скорость сварки и малое тепловложение, что уменьшаетизменение состава и снижает свойства сварного соединения.Эффективно снижает искажения (концентрации в шва) компонентов металлургические дефекты.Лазерная металле И свариваемость тесно связана с определенными характеристиками процесса. Например, форма шва в виде замочной скважины и, следовательно, стабильность процесса могут зависеть от типа лазера и его параметров [11]. Это напрямую влияет на качество сварного шва, так как в зависимости от режимов получения шватипа«замочной скважины» могут возникать брызги, несплошности, коробление и пористость.

В настоящей работе проведены экспериментальные исследования лазерной сварки аустенитныхаустенитныхСr-Mn и Cr-Mn-Mo сталей с высоким содержанием азота для анализа их свариваемости и влияния молибдена на процесс сварки по сравнению со сталью Cr-Ni. Исследованы полученные сварные соединения на предмет наличия внешних и внутренних дефектов сварного шва, структуры, а также механических и коррозионно-механических свойств.

Цель данной работы— исследование влияния лазерной сварки на структуру и свойства высокоазотистыхаустенитных Cr-Mn-сталейв сравнении с Cr-Ni-сталями, в которых характер измененияструктуры сварного соединения и его влияние на механические свойства при растяжении и твердость известны. Будет также выполнено микроструктурное исследование на оптическом и просвечивающем электронном микроскопе.

Задачи исследования:

1. Подготовка образцов из аустенитных коррозионностойких Cr-Ni- и Cr-Mnсталей разного состава для исследования.

2. Металлографические исследования и определение микротвердости сварных соединений высокоазотистыхаустенитныхCr-Mn-сталей.

3. Механические испытания сварных и цельных образцов исследуемых сталей на воздухе и в коррозионной среде.

 Электронно-микроскопические исследованияструктурысварныхсоединений исследуемых сталей и анализ их свариваемости.

## 1ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

#### 1.1Стали с высоким содержанием азота

Азот добавляют к аустенитным нержавеющим сталям для увеличения прочности, повышения питтингостойкости или и того, и другого. Такие стали включают стандартные сплавы серии 300, такие как типы 304L и 316L, которые содержат добавки азота в диапазоне 0,10–16%<sup>1</sup> и обозначаются 304LN и 316LN – это первая группа нержавеющих сталей. Вторая группа включает стали серий 200, которые часто обозначаются торговыми названиями, такими как Nitronic <sup>тм</sup> и Gall-Tough <sup>тм</sup>. Они содержат много марганца, до 15%, поскольку марганец увеличивает растворимость азота в аустенитной матрице, аэто предотвращает выделение нитридов хрома, способных ухудшить механические и коррозионные свойства стали. Аустенитныесталиэтой группы могут содержать до 0,40% азота. Третья сплавов, супераустениты, разработана образом, чтобы группа таким обеспечить сверхвысокую стойкость к коррозионному растрескиванию под (KPH) И питтинговой коррозии напряжением ПО сравнению co стандартнымиаустенитнымисталями. Наиболее распространенныестали этой группы включают AL-6XN и 254SMo. Эти стали/сплавы содержат обычно 20% хрома, 18-25% никеля, 6-7% молибдена и 0,15-0,25% азота. Составы наиболее распространенных нержавеющих сталей, легированных азотом, представлены в табл. 1.1.1.

Эти стали представляют некоторые особые проблемы в отношении сварки. Из-за высокого содержания азота и марганца более ранние структурные диаграммы, такие как диаграммы Шеффлера и Делонга, дают

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Содержание элементов выражено в масс.%.

серьезные ошибки в прогнозировании микроструктуры и/или восприимчивости к трещинообразованию. Как правило, эти диаграммы предсказывают полностью аустенитный металл сварного шва, когда на самом деле металл сварного шва содержит достаточное количество феррита при Таблица 1.1.1

	Nominal Composition (%)												
Alloy	С	Mn	Si	Cr Ni		Mo		N	Other	PRE			
				Standard,	High N								
304LN	0.02	1.0	0.4	19.0	10.0			0.13		21			
316LN	0.02	1.0	0.4	17.0	12.0	22		0.13	-	21			
317LN	0.02	1.0	0.4	19.0	13.0	3.3		0.15		20			
317LMN	0.02	1.0	0.4	18.5	15.5	4.5		0.15	-	32			
				High Mr.	Hich N								
NI. 1 20			1201201		ingn iv				22				
Nitrome 30	0.02	8.0	0.5	16.0	2.25	-		0.23		20			
Nitronic 32	0.08	18.0	0.5	18.0		1.0		0.50	Cu: 1.0	25			
Nitronic 33	0.04	13.0	0.4	18.0	3.0			0.30	04. 1.0	22			
Nitronic 40	0.04	9.0	0.5	20.0	6.5	_		0.28	0.22	24			
Nitronic 50	0.04	5.0	0.4	22.0	12.5	2.25		0.30	Nh: 0.20	24			
Nitronic 60	0.05	8.0	4.0	17.0	8.5			0.13	140. 0.20	34			
Gall-Tough	0.15	5.0	3.5	16.5	5.0	3.5		0.15	-	30			
				Super-Aus	tenitic								
254SMo	0.01	0.5	0.4	20.0	18.0	6.25	30	0.20	Cu: 0.75				
AL-6XN	0.02	1.0	0.5	21.0	24.5	6.5	3	0.22		44			

Легированные азотом аустенитные нержавеющие стали

двухфазной Ф-А-кристаллизации, и отсутствиекристаллизационных трещин. Было установлено, что специальная диаграмма, разработанная Эспи как модификация схемы Шеффлера, достоверна и дает прогноз о содержании феррита [12]. Эта диаграмма показана на рис. 1.1.1.Недавно Котеки, используя данные Эспи, показал, что диаграмма WRC-1992 обеспечивает хорошие предсказания количества феррита для высокоазотистых сталей, за исключением высококремнистых сплавов Nitronic 60 и Gall-Tough [13]. Для последних двух сплавов диаграмма Эспи по-прежнему остается лучшим инструментом прогнозирования структуры шва.

В целом, обычные правила и меры предосторожности применяются к сплавам с высоким содержанием азота при сварке, как и для стандартных сплавов серии 300. Контроль кристаллизации и количества феррита необходимы предотвращения для растрескивания при сварке. ИсследованияРобино с соавторами [14] на двух высокоазотистых сталях Gall-Tough и Nitronic 60показалинеобходимость поддержания двухфазной FAчтобы кристаллизации, свести к МИНИМУМУ восприимчивость К кристаллизационным трещинам. Из-за высокого содержания кремния эти стали особенно подвержены растрескиванию, если режим затвердевания является первичноаустенитным (АF или А). Некоторые проблемы могут возникнуть с этими сталями также из-за образования пористости при электронно-лучевой и лазерной сварке. Высокие скорости затвердевания в этих процессах приводят к пересыщениюазотомрасплавленной ванны, которая при затвердевании приводит к зарождению пор азота [15].



Рисунок 1.1.1. Диаграмма Шеффлера для высокоазотистых, высокомарганцевых сталей, модифицированная Эспи (AWS)

Соответствующие присадочные металлы доступны только для низко и высокомарганцевыхвысокоазотистыхсталей. В табл. 1.1.2 перечислены составы проволоки, приведенные в технических характеристиках AWS. В некоторых случаях обычно используют полоски основного металла,

подходящие в качестве присадочного металла для сварки GTA (thegastungstenarcwelding) – дуговая сварка неплавящимся вольфрамовым электродом. Однако основной металл может не иметь достаточного количества ферритообразующих элементов для обеспечения первичного затвердевания феррита, в то время как промышленные наполнители проволоки или электроды обычно предназначены для затвердевания первичного феррита.

Таблица 1.1.2

	Matching		Nominal Composition (%)								
AWS Type	Alloy	С	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	N	Other	PRE	
			1	Cov	ered Electroa	le					
E240-XX	Nitronic 33	0.04	12.0	0.4	18.0	5.0		0.20		21	
E219-XX	Nitronic 40	0.04	9.0	0.5	20.0	6.0	-	0.20		23	
E209-XX	Nitronic 50	0.04	5.5	0.4	22.0	11.5	2.25	0.20	V: 0.20	33	
					Bare Wire						
ER240	Nitronic 33	0.03	12.0	0.4	18.0	5.0	_	0.20		21	
ER219	Nitronic 40	0.03	9.0	0.4	20.0	6.0	_	0.20		23	
ER209	Nitronic 50	0.03	5.5	0.4	22.0	10.5	2.25	0.20	V: 0.20	33	
ER218	Nitronic 60	0.06	8.0	4.0	17.0	8.5	-	0.13		19	

AWS-классификация высокомарганцевых, высокоазотистыхаустенитных нержавеющих присадочных материалов

Супераустенитные нержавеющие стали демонстрируют превосходное сопротивление коррозионному растрескиванию под напряжением и стойкость к коррозии по сравнению со стандартными 18-8 аустенитными марками и часто используют в сложных областях применения, где первостепенное значение имеет коррозионная стойкость. Это достигается за счет повышенного содержания никеля, молибдена и азота. Большинство супераустенитных марок находятся в следующих пределах состава: 20–25% Cr, 15–25% Ni, 4–8% Mo, 0,01–0,03% C и 0,2–0,6% N. Эквивалент питтингостойкости PREN, общепринятый показатель питтинговойкоррозии, который обычно превышает в них 45, рассчитывается как:

PREN = Cr + 3(Mo + 0.5W) + 16N.(1.1)

Как видно из табл.1.1.1, эти стали обычно имеют довольно высокое содержание никеля, что в сочетании с высоким содержанием азота приводит к аустенитной кристаллизации и микроструктуре металла шва, состоящей из аустенита и эвтектической фазы богатоймолибденом. Таким образом, кристаллизационное растрескивание является потенциальной проблемой, несмотря на то, что содержание примесей в этих сталях обычно чрезвычайно мало.

Используя ThermoCalc [16], Перриконе и Дюпон [17] разработали диаграмму кристаллизации сплавов Fe-Ni-Cr-Mo, которая показывает характер кристаллизациисупераустенитных нержавеющих сталей (рис.1.1.2). Согласно этой диаграмме, молибден сильно сегрегирует В процессе затвердевания аустенита, В ТО время как тенденция к сегрегации хроманезначительная. Когда состав расплава достигает линии пересыщенияпоаустениту ( $\gamma$ ) и сигма-фазе ( $\sigma$ ), происходит эвтектическая реакция, и сигма выделяется вдоль границ ячеек и дендритов. Следует учитывать, что это не та же сигма-фаза, которая образуется в твердом состоянии и приводит к охрупчиванию.

Сниженная устойчивость к коррозии наблюдалась в супераустенитных сплавах после сварки из-за сегрегациймолибдена в процессе кристаллизации сварного шва. Поскольку коэффициент распределения (k) для молибдена меньше 1, онскапливается награницахсубзерен и зерен закристаллизовавшегося металла и оставляет центр субзерен (дендритов или ячеек) обедненнымимолибденом. Вследствие этого может легко произойти питтинговая коррозия, поскольку питтинги зарождаются в обедненных молибденом дендритах или ячейках. Такое поведение показано на рис. 1.1.3, где наблюдается сильная точечная коррозия в металле сварного шва. Зарождение питтингов происходит в центре дендрита, где содержание

молибдена ниже 4%, а затем рост питтинга прогрессирует, что приводит к значительномураспространениюкоррозии.

Одним из способов предотвращения такой коррозии является использование присадки на основе Ni с высоким содержанием молибдена. В присадочном металле требуется, по меньшей мере, 9% молибдена, чтобы обеспечить его содержание 6%, каквосновномметалле,для высокой питтингостойкости. В таблице 1.1.3 перечислены классификации AWS для таких присадок.



Рис.1.1.2Проекция жидкости для Fe-Cr-Ni-системы, показывающая путь кристаллизации для сплава AL6XN



Рис.1.1.3Питтинг в металле шва супераустенитной нержавеющей стали с локальным обеднением молибденом в процессе кристаллизации

Этот подход был несколько проблематичным, поскольку на границе сплавления может образоваться несмешиваемая зона - прослойка. Этапрослойка, как показано на рис. 1.1.4, представляет собой узкую область, где супер-аустенитныйсплавплавитсяи кристаллизуется без смешивания с присадкой на основе никеля. В результате микроструктура, которая образуется, представляет собой, по существу, газотермическуюсварку, которая подвержена той же восприимчивости к обеднению молибденом, что было отмечена ранее. Как следствие этойНМЗ, питтинговая коррозия может произойти в зоне сплавления.Вцелом, супер-аустенитные сплавы обладают хорошей свариваемостью и хорошо работают в умеренно агрессивных средах

Таблица 1.1.3.

AWS-классификация сплавов на основе никеля для присадочных материалов, использующих супераустенитные нержавеющие присадочные материалы с

	Nominal Composition (%)										
Alloy	с	Mn	Si	Cr	Mo	Fe	N	Other	PRE		
				Covered Elec	ctrode						
ENiCrMo-3	0.05	0.5	0.4	21.5	9.0	3.5	_	Nb: 3.6	51		
ENiCrMo-4	0.01	0.5	0.1	15.5	16.0	5.5		W: 3.75	74		
ENiCrMo-10	0.01	0.5	0.1	21.25	13.5	4.0		W: 3.0	71		
				Bare Wi	re						
ERNiCrMo-3	0.04	0.5	0.3	21.5	9.0	1.0		Nb: 3.6	51		
ERNiCrMo-4	0.01	0.5	0.05	15.5	16.0	5.5		W: 3.75	74		
ERNiCrMo-10	0.01	0.3	0.05	21.0	13.5	4.0		W: 3.0	70		

6% Mo

#### 1.1.1Производство высокоазотистойаустенитной стали

По сравнению с углеродом растворимость азота в расплавениже, а в аустенитевыше, чтообусловливаетразличия в производстве высокоазотистых сталей (ВАС) и соответствующихмарок углеродистых сталей. Высокая растворимость N в аустените обеспечивает основу ВАС. Летучесть N требует специальных мер для достижения достаточной растворимости в расплаве. Наиболее распространенным способом является легирование, особенно хромом, ведущим элементом в классе нержавеющих сталей.



Рис.1.1.4AWS-несмешиваемая прослойка, образующаяся на границе сплавления между аустенитным сталью и никелевым сплавом присадочного материала

Содержание N составляет приблизительно ≤ 0,2% вмартенситныхсталяхи ≤ 1% ВаустенитныхСг-Мп-сталях. Дальнейшееувеличениесодержанияазота требует выплавки под давлением или способом порошковой металлургии, когда азот добавляют в исходные материалы. Это оправдывает последующие затраты за счет низкой обрабатываемости и свариваемостиВАС[17].

Сопротивлениекоррозии. Были разработаны стали с содержанием до 0,5% Nпромышленной выплавки при нормальном давлении и выплавленные под давлением азота с содержанием до 0,9% N. Азот подавляет локальную коррозию за счет<7% молибдена. Высокое содержаниехрома и молибдена возможно только в присутствии азота, обеспечивающего необходимую стабильность аустенита к образованию феррита и его распаду с образованием интерметаллических фаз. Эти супераустенитные ВАС отвечают новым требованиям химического и технологическогомашиностроения.

Избегать потерь азота при сварке можно, контролируя защитный газ, параметры сварки и композиции присадки. Увеличение содержания азота в металле шва снижает содержание б-феррита. Уменьшение б-феррита в аустенитныхсварных швах приведет к увеличению восприимчивости к образованию кристаллизационных трещин. Однако роль азота во влиянии на восприимчивость к растрескиванию полностью аустенитного сварного шва неясна.

Добавление азота увеличивает стойкость к питтинговой коррозии в устойчивость металлах сварного шва, уменьшает К коррозионному растрескиванию под напряжением из-за уменьшения содержания б-феррита. Азот также улучшает механические свойства В металлах сварного шва.Однако присутствие нитридов может оказаться вредным длямеханическихсвойствсварных швов из нержавеющей стали [18].

Предварительное формование литьем под давлением исключает также дополнительные затраты. Электрошлаковыйпереплавприменяется, например, для мартенситных ВАСв подшипниках из нержавеющей стали, инструментах и клапанах для получения высокой прокаливаемости, а также для аустенитныхВАС в высокопрочных и биологически инертныхприменениях.

Порошковая металлургия может, например,обеспечитьполучениеизносостойких марок нержавеющихсталейс~3% N. Как всегда, только убедительные свойства оправдывают более высокие затраты. Поэтому основную часть ABAC получают плавлением при нормальном давлении с использованием N<sub>2</sub>-дутья или азотированного феррохрома для введения в сталь азота [18].

#### 1.1.2Свариваемость ВАС

Нержавеющие стали с высоким содержанием азота используются в электронике, прецизионной и криогенной промышленности и других областях техники, так как они считаются высокопрочными, высокопластичными и вязкими материалами.

Более широкий диапазон использования ВАСпредусматриваетзависимостьмеханических свойств и коррозионной стойкости от характеристик соединения этих материалов. При сварке ВАС по всем вышеуказанным причинам необходимо избегать потерь азота, дефектов сварки и выделения нитридов, растрескивания, пористости и т. д., что может привести к потере коррозионной стойкости, а также механических свойств (рис. 1.3.1). Например, нержавеющая сталь 21Cr-6Ni-9Mn-(0,2–0,4% N) может использоваться в энергетических отраслях промышленности, но имеет проблемы свариваемости пористости и образования горячих трещин [19]. Высокие затраты на оборудование и обслуживание электронно-лучевой сварки (EBW), как правило, используются для типов 21-6-9. Поэтому есть необходимость заменить EBW лазерной сваркой.

#### 1.1.3Пористость

Сечение по средней линии использовалось для изучения формирования пористости в сварных швах при высокой скорости движения источника энергии (Heat 2). Учитывая ускорение системы движения, начальную и конечную части сварного шва игнорировали, а часть среднего устойчивого анализировали на пустоты. Это позволило состояния сварного шва анализировать сварной шов длиной 75 мм для каждого условия обработки. дефектов Наблюдалось несколько различных типов пустот: газовая пористость, поры холодного закрытия и пористость активной зоны [20].



Рис.1.3.1Схематическая иллюстрация сварного шва высокоазотистой стали[18]

Типичные микрофотографии этих дефектов показаны на рис. 1.3.2, 1.3.3 и1.3.4 соответственно. Микроструктура сварного шва на всех трех микрофотографиях показывает кристаллизацию ячеек первичного аустенита. *Газовая пористость* характеризовалась небольшими размерами и сферическойформой, что указывает на пузырь газа, захваченный в затвердевающей жидкости. Наблюдаемая газовая пористостьбылатипично малого размера (< 50 мкм) и располагалась случайным образом в поперечном сечении сварного шва. Появление газовой пористости неудивительно при высоком содержании азота в стали типа 21-6-9, учитывая, что потери азота происходят при сварке высокоазотистыхсталейсвысокой плотностью энергии [21, 22]. Однако газовые пустоты этого небольшого размера зарегистрированы только в частично расплавленной зоне [23].

При сварке с высокой плотностью энергии расплавленные материалы стекают вниз, заполняя «замочную скважину» по мере продвижения пучка, но при этом расплав не сплавляется с существующим материалом [24, 25]. *Поры по типу холодного замыкания* всегда находятсяу корня шва,как ожидается для этого типа дефекта. Следует также отметить нерегулярность корня, показанную на рис.1.3.3. Дефекты при холодном закрытии обычно наблюдаются ввыступах корневой нерегулярности.



Рис.1.3.2.Круглая газовая порапри сварке с мощностью источника 700 Вт и скорости сварки 44,5 мм/с



Рис.1.3.3Пора холодного замыкания при сварке с мощностью источника 900 Вт искорости сварки 19,1 мм/с

Пористость активной зоны связывается с сильным движением «замочной скважине» (нестабильностью этой жидкости В В зоне), захватывающей пустоты вдоль ее границы [20, 26]. Поры активной зоны, наблюдаемые в этих работах, обычно имели эллиптическую фору, причем основная ось была ориентирована параллельно фронту кристаллизации, как показано на рис.1.3.4 и 1.3.5. По мере увеличения энергииместоположение пор активной скорости источника зоны В поперечном сечении сварного шва приближается к поверхности сварного [19]. Ha рис.1.3.6 схематически показано шва изменение места расположения пор активной зоныпри увеличении скорости перемещения. Более высокие скорости перемещения показывают пустоты в более высоких местах в сечении сварного шва (рис.1.3.7). Изменение в расположении пористости активной зоны указывает на увеличение высоты замочной возникает нестабильность при увеличении скважины, где скорости движения.



Рис.1.3.4Пористость активной зоны при сварке с мощностью источника 700 W и скорости сварки 44,5 мм/с



Рис.1.3.5Void observed during light optical microscope examination



Рис.1.3.6Схематическое изображение областей зон пористости, сдвигающихся с увеличением скорости движения

Суммарную площадь пустот к поперечному сечению определяли количественно, чтобы оценить долю площади пор для каждого сварного шва. Это соотношение сторон было выбрано в качестве независимой переменной, поскольку оно использовалось для характеристики пористости в стали 21-6-9 при электронно-лучевой сварке, а также его можно считать показателем стабильности замочной скважины, с увеличением соотношения снижается стабильность замочной скважины. Количество порувеличивается для некоторых сварных швов с соотношением сторон четыре и более. Однако некоторые из сварных швов с высоким соотношением размеров показывают пониженные количества пористости. В целом, поверхностная доля пористости очень низкая по сравнению с соединением электронно-лучевой сваркой стали типа 21-6-9, высокая пористость в электронно-лучевых сварных швах составляет примерно 1% [27]. Это небольшое количество пористости не может быть проблемой качества сварного шва.



Рис.1.3.7Типичная пора в конце сварки, где кристаллизуется замочная скважина

Учитывая, что размер пустоты, видимой в осевой линии, сильно зависит от глубины поперечного сечения относительно фактической центральной линии сварного шва и местоположения пор относительно центральной линии сварного шва, количество пустот в сечении также принималось в расчет. Кроме того, дефекты холодного закрытия очень мало влияют на площадь пор, но считаются более вредными для механических свойств из-за трещиноподобной природы разрыва [25]. Учитывая количество присутствующих пустот, можно получить еще один показатель качества сварки.

На рисунке 1.3.6 приведено центральное сечение сварного соединения с типичной порой в конце зоны сварки, где кристаллизуется «замочная скважина». На рисунке 1.3.7 показана пора, наблюдаемая в оптический микроскоп.

#### 1.1.4 Потери азота

Были проанализированы три условия сварки с использованием метода WDS при скоростях движения 19,1, 44,5 и 69,9 мм/с лазера (Heat 1) мощностью 900 Вт, для измерения потери азота в сварных швах. Каждый образец анализировался в четырех местах: основной металл, поверхность сварного шва, проникновение 50% и корень сварного шва, как показано на рис. 1.3.8 [19].

Показатели WDS были скорректированы до массового процента, используя содержание азота в основном металле, полученное методом сплавления в инертном газе. Полученные значения – это среднее число из 8–10 точек развертки в каждой зоне. Рисунок 3.8 показывает содержание азота в различных областях для трех сварных швов. Несмотря на существенный разброс данных, обнаруживается потеря азота в металле сварного шва.



Рис.1.3.8Содержание азота в основном металле (а) и триточки металла шва, проанализированных с использованием микрозондового анализа (b)

Область поверхности сварного шва имеет тенденцию к увеличению потерь по сравнению со средним и корневым участками. Поскольку верхняя часть «замочной скважины» является последней при затвердевании, вероятно, увеличение времени в расплавленном состоянии увеличивает потерю азота. Повышенная потеря азота при низких скоростях движения также подтверждает эту гипотезу, при более низких скоростях перемещения более длительное время затвердевания.

Рассчитывали потерю азота металла сварного шва относительно содержания азота в основном металле. На рис. 1.3.9 показаны потери в содержании азота в зависимости от скорости перемещения для трех мест в металле сварного шва. Низкие скорости перемещения показывают повышенную потерю азота, особенно на поверхности шва. Увеличение потерь азота при низких скоростях движения может быть связано с более длительным временем выделения азота при более длительном времени затвердевания или с большей площадью поверхности расплава по сравнению с высокоскоростными сварными швами. Литература показывает увеличение потерь марганца при низких скоростях перемещения при лазерной сварке аналогичных сплавов из-за большей площади поверхности сварки при более



#### Рис.1.3.9Потеря азота в сварном шве в зависимости от скорости движения в

трех местах вдоль поперечного сечения сварного шва

низких скоростях перемещения [28]. Лазерная сварка сплава, подобного стали типа 21-6-9, но с более высоким содержанием азота (18Cr-12Mn-0.6N) показала аналогичное увеличение потери азота при более низких скоростях движения, а также большую потерю азота приблизительно 25 % [22].

Учитывая средние проценты потерь азота, показанные в табл. 1.5, определенные методом электронного микрозондового анализа (ЕМРА) массивных сварных образцови с использованием анализа слияния инертных газов, показали сходные тенденции в массивных образцах. Оба метода показывают увеличение потерь при самой низкой скорости движения. Более низкие процентные потери лучше анализируются при использовании инертного газа по сравнению с ЕМРА. Это различие может быть вызвано тем, что насыщение сварного шва происходит уже при сварке массивных Различию методами способствовать образцов. между могут также неопределенности в измерениях ЕМРА.

Учитывая данные сварки в инертном газе, аналогичные потери азота наблюдаются как для лазерной сварки, так и для электронно-лучевой сварки.

Таблица1.3.1

Travel Speed (mm/s)	EMPA N Loss (wt-%)	Inert Gas Fusion N Loss (wt-%)
19.1	26	13
44.5	12	7
69.9	14	10

Потери азота в сварном шве

#### 1.1.5Микротвердость

Микротвердость по Виккерсу как в основном металле, так и в металле сварного шва использовалась для изучения изменений механических свойств сварных швов Heat 1. В табл.1.4.1 показана микротвердость для металла шва, основного металла и полученная разница. Значение σ показывает стандартное отклонение для показаний в каждой области. Наблюдения могут проводиться по изменениям между основным металлом и твердостью металла сварного шва, но следует иметь в виду, что небольшие изменения, наблюдаемые между условиями, иногда меньше стандартного отклонения измерений.

Стандартные отклонения твердости металла шва, как правило, возрастали по мере уменьшения скорости движения при заданной мощности лазера. Изменение разброса между данными твердости металла сварного шва может быть признаком увеличения пространственного разброса содержания азота в металле сварного шва при уменьшении скорости перемещения, вызывающего большее локальное изменение твердости.

Таблица1.4.1.

Weld Parameters		Base Metal (	(BM)	Weld Metal (	(WM)	Difference BM-WM (HV200)	
Travel Power (W) (mm/s)		Average (HV <sub>200</sub> )	σ	Average (HV <sub>200</sub> )	σ		
500	6.4	266	5.5	263	10.1	3	
500	12.7	263	5.2	263	7.4	0	
500	19.1	262	5.5	266	8.4	-4	
500	23.3	272	5.6	276	7.2	-4	
700	6.4	254	9.2	241	6.5	13	
700	12.7	268	9.7	267	7.1	1	
700	19.1	261	3.2	264	8.4	-3	
700	23.3	256	8.9	266	7.1	-10	
900	6.4	242	6.3	230	12.5	12	
900	12.7	261	8.5	249	6.8	12	
900	19.1	268	4.3	255	6.0	13	
900	23.3	269	4.3	261	9.2	8	
1100	6.4	257	10.1	254	14.9	3	
1100	12.7	259	10.2	247	5.9	12	
1100	19.1	263	8.0	248	4.0	15	
1100	23.3	272	6.4	252	3.3	20	

Микротвердость основного металла и металла шва

В литературе показано небольшое повышение твердости для лазерной сварки стали типа 21-6-9 с параметрами обработки 400 Вт и 16,9 мм/с [29]. Увеличение твердости, о котором сообщалось в этой работе, приблизительно на 20 HV, было намного больше, чем при аналогичных параметрах обработки, наблюдаемых в [30], но согласие между этими двумя данными указывает на то, что увеличение твердости, наблюдаемое в некоторых сварных швах меньшей мощности, оправданно. По мере увеличения мощности лазера, наблюдается увеличение перепада твердости между основным металлом и металлом шва. Это наблюдение может быть признаком увеличения потери азота при увеличении мощности лазера. К сожалению, изменение потерь азота при мощности лазера не анализировалось. В целом, нет никаких значительных механических изменений свойств в наплавленном металле. Аналогично, во время электронно-лучевой сварки стали типа 21-6-9 нет разницы в микротвердости между основным металлом и металлом шва [30]. Учитывая трудность с выводами о механических свойствах металла шва по данным твердости, ведутся работы по микро-испытанию на растяжение металла шва и основного металла [31].

Высокий уровень азота в стали типа 21-6-9 должен обеспечивать упрочнение твердого раствораатомами внедрения. Учитывая, что в металле сварного шва наблюдается небольшое изменение твердости и происходят потери азота, вероятно, существуют и другие механизмы, участвующие в изменении механических свойств металла сварного шва. Особенности тонкой структуры кристаллизации, наблюдаемой в стали 21-6-9 после лазерной сварки [32], могут способствовать упрочнению металла шва, что объясняет некоторое уменьшение прочности, ожидаемое при потере азота.

#### 1.2Применение высокоазотистыхаустенитных сталей

Высокоазотистыеаустенитныекоррозионностойкие стали могут иметь различные применения.

В качестве биоматериалов

Рен и др. [33] разработали высокоатомные никель-аустенитные нержавеющие Cr-Mn-Mo-N-стали, которые имеют лучшие механические свойства, коррозионную стойкость и совместимость с кровью. Другая высокоаутеноваяаустенитная нержавеющая сталь, разработанная Рен с соавторами [34], представляет собой BIOSS4 – биоматериал без никеля какэлемента, вызывающего аллергию.

В другой работе Рен и др. [35] сообщали, что большинство выпускаемых промышленностью коронарных стентов изготовлено из нержавеющих сталей типа 316L и сплава на основе кобальта (L605) благодаря хорошемусочетанию механических и коррозионных свойств. Однако наличие высокого содержания никеля и кобальта, которое, как известно, вызывает токсические и аллергические реакции, вызывает беспокойство. Такие проблемы побудили исследователей к разработке безникелевойаустенитной нержавеющей стали с высоким содержанием азота, которые безопасны для медицинского применения. Азот в стали не только заменяет никель, но также улучшает свойства стали. Они обнаружили, что этот вид металла имеет более высокую прочность и превосходную гемосовместимость [36].

#### В качестве конструкционного материала

Безникелеваяаустенитная нержавеющая сталь с высоким содержанием азота (Cr-Mn-N) имеет широкий спектр применения в промышленности, в частности, в энергетике, на транспорте и др. Этот тип стали с содержанием

>0,4 N становится для этогоназначения важным конструкционным материалом с сочетанием прочности, вязкости и износостойкости [37].

АустенитныеВАС для обслуживания при повышенных температурах содержат примерно до 0,25% азота в твердом растворе. Кроме того, до 0,7% азотавыделяется в виде нитридов в выплавленных под давлением азота сталях. Сопротивление кратковременнойползучестирастетза счет растворенногоазота [38].

#### 1.3Разработка никелевой медицинской нержавеющей стали

Нержавеющие стали, используемые В настоящее время для медицинских и хирургических целей, все еще содержат от 13 % до 15 % Ni, таких как нержавеющая сталь 316L. Из-за потенциальных опасностей, которые никель может причинить людям, и возможности замены никеля содержания повышением азота В стали, былиразработаныазотсодержащиенизколегированные никелем И даже безникелевыеаустенитные нержавеющие стали ДЛЯ медицинского применения. Это постепенное улучшение хирургических нержавеющих сталей можно увидеть из стандартов ASTM, перечисленных в табл. 1.6.1.

Таблица1.6.1.

Химический состав выбранных для применения в качестве хирургических имплантов в США нержавеющих сталей, показывающий тенденцию снижения содержания никеля в сталях [39]

Steels	С	Cr	Ni	Mn	Mo	Cu	Si	N	Others	
F138, 139	≤0.03	17-19	13.0-15.0	≤2.0	2.25-3.0	≤0.5	≤0.75	≤0.1	-	
F745	≪0.06	16.5-19.0	11.0-14.5	≪2.0	2.0-3.0	≤0.5	≤1.0	≤0.2	-	
F1314	≪0.03	20.5-23.5	11.5-13.5	4.0-6.0	2.0-3.0	≤0.5	≪0.75	0.2-0.4	V, Nb: 0.1-0.3	
F1586	≤0.08	19.5-22.0	9.0-11.0	2.0-4.25	2.0-3.0	≪0.25	≪0.75	0.25-0.5	Nb: 0.25-0.8	
F2229	≤0.08	19.0-23.0	≤0.05	21.0-24.0	0.5-1.5	≪0.25	≪0.75	0.85-1.1	-	
F2581	0.15-0.25	16.5-18.0	≤0.05	9.5-12.5	2.7-3.7	≤0.25	0.2-0.6	0.45-0.55	-	

С разработкой новой хирургической нержавеющей стали И модификацией медицинского стандарта ASTM содержание никеля все более снижалось В новых нержавеющих сталях, но все болееповышалосьсодержание азота до тех пор, пока не была разработана высокоазотистаябезникелевая нержавеющая сталь с 23%Mn-21%Cr-1%Mo-1%N 2229)или Biodur® 108 (ASTMF фирмы сплав CarpenterTechnologyCorporation и Fe-11Mn-17Cr-3Mo-0.5N (ASTMF2581) стандартАSTМ качествеспециальной ивнесена В В хирургической нержавеющей стали. Теперь высоказотистыйбезникелевыйсплавBiodur® 108 используется при производстве медицинских изделий или инструментов[4].

В настоящее время высокоазотистые стали обычно производят с помощью методов плавления под давлением, например, электрошлакового переплавапод давлением, литья под давлением, плазменной дуговой плавки, порошковой металлургии и т. д. [41–42]. При разработке и получении высокоазотистыхбезникелевыхнержавеющих сталей добавляется марганец в дополнение к азоту в нержавеющих сталях, а также в качестве легирующего элемента, замещающего никель. Затем изучаются свойства и связанные с ними механизмы упрочнения безникелевых нержавеющих сталей Сг-Мп-N и Cr-Mn-Mo-N-нержавеющих сталей, которые применяются в различных областях промышленности.

В 1995 году на Четвертой международной конференции по высоким азотсодержащим сталям (HNS95), Угговицер,Шпайдель и др. ученые из Швейцарии представила новую аустенитную нержавеющую сталь [41], которая содержала 15-18% Cr, 3-6% Mo, 10-12% Mn и около 0,9% N. Кроме того, никелевая сталь обладала отличной коррозионной стойкостью и выдающимися механическими свойствами.

Они предположили, что аллергия на никель может быть предотвращена с помощью этой новой высокоазотистой нержавеющей стали, не содержащей

никеля. На той же конференции Мензельс соавторами [42] из Германии прямо предложил использовать высокоазотистыебезникелевыеаустенитные стали для медицинских применений и предложил разработать 15%Cr-(10– 15%)Mn-4%Mo-0,9%N-сталь путем уменьшения содержания марганца и хрома и увеличения содержания молибденав нержавеющей стали. С тех пор большое количество исследований было сфокусировано на свойствах медицинских никелевых нержавеющих Cr-Mn-Mo-N-сталей, особенно коррозии и износа в жидкостях организма, биосовместимостиinvitro и invivo и т. д.

В 1999 Угговицер году И Томаннпродолжили исследования коррозионной стойкости биосовместимой аустенитнойбезникелевойнержавеющей стали с высоким содержанием азота P558 (17%Cr-10%Mn-3%Mo-0,49%N-0,2%C) сравнению 316L ПО с (ASTMF138, ISO5832-1) [43].

#### 2МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

#### 2.1 Материал исследования и подготовка образцов

Для исследований были выбраны аустенитныестали:Cr-Mn-N-сталь (P900N) и Cr-Mn-Mo-N-сталь (P900N+Mo), нарезанные в пластины толщиной 1,0 мм. Для сравнения использовали стандартнуюаустенитную сталь типа 304 (0X18H10T) в виде листатолщиной 1,0 мм. Химический состав сталей приведен в табл.2.1.1.

Таблица 2.1.1

ема вания ли	ровка вцов	Contentofelements, wt. %											
Сист легиро ста.	Марки обра	С	Si	Mn	Р	S	N	Cr	Ni	Al	Мо	v	Nb/Ti
Cr-Mn-Mo-N	1	0.06	0.65	19.13	0.018	0.001	0.81	17.51	0.13	0.008	2.20	0.08	0.006 Nb
Cr-Mn-N	2	0.06	0.35	18.61	0.018	0.001	0.84	18.07	0.37	0.015	0.04	0.06	0.004 Nb
Cr-Ni	3	0.06	0.53	1.38	0.027	0.021	-	17.66	10.64	0.111	0.11	0.06	0.028 Ti

#### Химический состав исследованных сталей

Сварку пластин проводили с помощью CO<sub>2</sub>-лазера фирмы TRUMPF (модель LaserCell 1005) мощностью 5 кВт. Для процесса сварки CO<sub>2</sub>-лазером использовали защитный газ – азот, необходимый для подавления образующейся плазмы. Защитный газ подавался коаксиально лучу. Кроме того, эксперименты проводили с использованием накладки для дополнительной подачи азота с целью уменьшения потерь азота из сварочной ванны. Образцы сваривались с одной стороны. Характеристики лазера и экспериментальные параметры сварки показаны в таблице2.1.2 общий вид установки – на рис. 2.1.1.

Длина волны, мкм	10,6
Транспортировка излучения	Зеркала
Параметр качества пучка ВРР, мм∙мрад	0.339 mmmrad
Фокусное расстояние, мм	200
Диаметр фокального пятна, мкм	300
Мощность лазера, Р <sub>L</sub> , кВт	5
Скорость сварки, <i>v</i> <sub>w</sub> , м/мин	3
Положение фокуса, F, мм	0

### Характеристики СО2-лазера и параметров сварки образцов встык



Рис. 2.1.1 Многофункциональный лазерный технологический комплекс для объемной лазерной обработки TrumpfLasercell 1005, мощность – 5 кВт (CO<sub>2</sub>)

В результате лазерной сварки пластин получили стыковые сварные соединения. Из пластин с использованием механической резки (ножовкой с последующей полировкой на шкурке)вырезали образцы. Размерыготовых образцов составляли100,0×10,0×1,0 мм.

#### 2.2Металлография

При изготовлении поперечных шлифов, необходимых для анализа образующейся микроструктуры сварного шва, использовали шкурки разной степени зернистости и химическое или электролитическое травление.

Металлографические исследования проводили на оптическом исследовательском микроскопе Альтами Мет1Мпри поддержке программы AltamiStudio. (рисунок 2.2.1).



Рис. 2.2.1. Исследовательскийй металлографический микроскоп Альтами Мет1М

Микроскоп Альтами Мет1М–металлографический микроскоп инвертированного действия, то есть наблюдение ведётся снизу. Металлографический цифровой комплекс предназначен для исследования микроструктуры металлов и сплавов в отраженном свете в светлом поле при

прямом освещении. Оснащён цифровой камерой и программным обеспечением AltamiStudio. AltamiStudio — программа (в русской и английской версии) для управления устройствами захвата изображения, а также для анализа и обработки полученных кадров.

#### 2.3Определение твердости

Для измерения твёрдости методом Виккерса был использован твердомер AkashiAVK, модели 1975. Значения микротвердости определяли при нагрузке 5 кг.

Метод измерения твёрдости металла по Виккерсу регламентируется ГОСТ 2999-75 и ISO 6507,этот метод относится к статическим. В образец под определённой нагрузкой вдавливается индентор, представляющий собой правильную четырёхугольную алмазную пирамиду (рисунок 2.3.1), у которой угол между противоположными гранями составляет 136°. При вдавливании призмы в образец нагрузка выдерживается какое-то время (обычно 10–15 секунд). Измеряется длина диагонали отпечатка, диагонали d<sub>1</sub>и d<sub>2</sub> должны быть равны. Обычно делают три «укола» и высчитывают среднее значение. Затем с помощью переводной таблицы по значению длины диагонали (шкала η=0,001 mm) определяется твёрдость.



Рис. 2.3.1. Схема индентирования при испытании твердости методом Виккерса

Испытания механических свойств образцов на разрыв до и после сварки, а также в коррозионной среде проводили с помощью испытательной машины TiniusOlsenH50KS максимального усилия50 кН (рисунок 2.4.1). Обработка результатов проводилась с помощью встроенного программного обеспечения HORIZON.



Рис. 2.4.1. Испытательная машина TiniusOlsen H50KS

#### 2.5Электронно-микроскопические исследования

Тонкую структуру аустенита и наличие других фаз в сварных соединениях определяли методом просвечивающей электронной микроскопии. При этом исследовали три зоны сварных соединений: основной металл, зону термического влияния и сварной шов. Фольги подготавливали механическим способом на шлифовальной бумаге зернистости 1000 и 2000 с последующим утонением на алмазной пасте и электролитической полировкой.

Для исследования тонкой структуры сталей использовали просвечивающий электронный микроскоп ЭМВ-100Л, позволяющий использовать режим электронографа для получения общей дифракции электронов с поверхности фольги при максимально раскрытой диафрагме, что позволяет качественно оценить фазовый состав стали.

#### З РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

#### 3.1 Механические свойства

Испытания механических свойств на растяжение трех марок сталей Cr-Ni, Cr-Mn-Nu Cr-Mn-Mo-Nпроводили при комнатной температуре и скорости деформирования 0,15 мм/мин.Фотографии образцов до и после испытаний показаны на рис. 3.1.1.



Рисунок 3.1 Фотографии образов до (а) и после (б) механических испытаний

## 3.2Механические свойства исследованных сталей

Для определения механических свойств исследованных сталей использовали цельные образцы размером 100×10×1 мм и образцы после лазерной сварки (рис. 3.1.1, а). Для оценки повторяемости эксперимента на каждое состояние сталей проводилось не менее 2–3 испытаний.

Кривые растяжения цельных образцов исследованных сталей приведены на рис.3.1.2–3.1.4. Испытания проводили на воздухе.



Рисунок 3.1.2. Кривая растяжения цельного образца Cr-Ni-стали



Рисунок 3.1.3. Кривая растяжения цельного образца Cr-Mn-N-стали



Рисунок 3.1.4. Кривая растяжения цельного образца Cr-Mn-Mo-N-стали

Обобщенные результаты механических свойств представлены в табл. 3.1.1, из которых следует, что наиболее высокими прочностными свойствами обладает Cr-Mn-Mo-N-сталь. По сравнению с Cr-Ni-сталью высокоазотистыеаустенитные стали показали более высокие прочностные и пластические свойства.

Таблица 3.1.1

Механические свойства цельных образцов исследованных сталей

Сталь	σ <sub>0,2</sub> , MPa	σ <sub>B</sub> , MPa	δ, %	ψ, %
Cr-Mn-Mo-N	920	1070	30	33
Cr-Mn-N	660	980	39	45
Cr-Ni-Mn	370	600	25	21

Кривые растяжения сварных образцов исследованных сталей показаны на рисунках 3.1.5–3.1.7. Испытания проводили на воздухе.



Рисунок 3.1.5. Кривая растяжения сварного образца Cr-Ni-стали на



Рисунок 3.1.6. Кривая растяжения сварного образца Cr-Mn-N-стали на воздухе



Рисунок 3.1.7. Кривая растяжения сварного образца Cr-Mn-Mo-N-стали на воздухе

Суммируя полученные для сварных образцов результаты в таблице 3.1.2, можно сказать, что все образцы разрушились по сварному шву, из чего следует, что сварное соединение не являлось равнопрочным основному металлу. Но и в этом случае наиболее прочной оказалась Cr-Mn-Mo-N-сталь.

Таблица 3.1.2

Механические свойства сварных образцов исследованных сталей

Сталь	σ <sub>0.2</sub> , MPa	$\sigma_{\rm B}$ , MPa	δ, %	ψ, %
Cr-Mn-Mo-N	640	720	12	18
Cr-Mn-N	460	820	15	28
Cr-Ni-MN	532	238	15	27

Были также проведены исследования механических свойств в коррозионной среде – 3,5%-раствор хлорида натрия (рисунки 3.1.8–3.1.10).



Рисунок 3.1.8. Кривая растяжения сварного образца Cr-Ni-стали в 3,5%-NaCl



Рисунок 3.1.9. Кривая растяжения сварного образца Cr-Mn-N-стали в 3,5%-NaCl



Рисунок 3.1.10. Кривая растяжения сварного образца Cr-Mn-Mo-N-стали в 3,5%-NaCl

Суммируя данные по испытаниям сварных образцов в коррозионной среде (таблица 3.1.3), можно сказать, что Cr-Ni-сталь значительно сильнее разупрочняются в коррозионной среде, и почти в 2 раза уступает по прочности высокоазотистым сталям, оставаясь достаточно пластичной. Высокоазотистые стали показали довольно низкую пластичность, что связано, очевидно, с высоким уровнем остаточных напряжений в сталях, провоцирующих зарождение трещин в коррозионной среде.

Таблица 3.1.3

Механические свойства сварных образцов исследованных сталей в 3,5%-

NaCl

Сталь	σ <sub>0.2</sub> , MPa	σ <sub>B</sub> , MPa	δ, %	ψ, %
Cr-Mn-Mo-N	540	700	5	28
Cr-Mn-N	570	670	8	13
Cr-Ni	280	540	36	19

3.3Микроструктура исследованных сталей после лазерной сварки

Микроструктуру исследованных Сг-Мп-Nи Сг-Мп-Мо-N-сталей изучали на вырезанных по схеме, показанной на рисунке 3.2.1 (сечение А и Б) образцах после приготовления шлифа с использованием шлифовальной бумаги №№ 800, 1000 и 2000, полировки на сукне с использованием алмазной пасты № 7/10 и химического и электролитического травления в царской водке и 10%-растворе щавелевой кислоты.

Рис. 3.2.1 Схема подготовки образцов для металлографических исследований стыковых сварных соединений (1-1 ось шва)



Исследование микроструктуры образцов Cr-Mn-N-стали, вырезанных по указанной схеме (рисунок 3.2.1, А) показало, что металл шва, согласно схеме на рисунке 3.1 главы 1, имеет вид «замочной скважины» и отделен от зоны

термического влияния узкой прослойкой аустенита, в которой кристаллографические плоскости отдельных зерен служили «подложкой» при дендритной кристаллизации металла шва (рисунок 3.2.2, в).

Рис. 3.2.2 Микроструктура сварного соединения пластин Cr-Mn-N-стали в плоскости, перпендикулярной оси шва (сечение А на рис. 3.2.1): а –зона сварного шва; б – основной металл; в – линия сплавления и зона термического влияния; г – трещина







На границе этой зоны и зоны термического влияния (ЗТВ) встречаются микротрещины, растущие по границам зерен в основной металл (рисунок 3.2.2, г). Структура основного металла представляет собой аустенит с размером зерна около 20 мкм. Структура Cr-Mn-N-стали в горизонтальном сечении, показанном на рисунке 3.2.1 (Б) приведена на рисунке 3.2.3. В рассмотренном сечении ширина сварного шва составляет около 300 мкм (рисунок 3.2.3, а), отчетливо видна узкая светлая прослойка между металлом шва и 3TB, возможно, «несмешиваемая» зона (рисунок 3.2.3,б). Следует отметить, что размер зерна аустенита основного металла и 3TB одинаков, как в Cr-Mn-N, так и в Cr-Mn-Mo-N-стали (рисунки 3.2.2, б, в; 3.2.3, б, в).

Рис. 3.2.3 Микроструктура сварного соединения пластин Cr-Mn-N-стали в горизонтальной плоскости (сечение Б на рис. 3.2.1): а – зона сварного шва; б – линия сплавления и зона термического влияния; в – основной металл



Микроструктура образца Сг-Мп-Мо-N-стали, вырезанного перпендикулярно оси шва по схеме на рисунке 3.2.1 (Б), показана на рисунке 3.2.4. Сварной шовимеет форму «замочной скважины» (рисунок 3.2.4, а), несмешиваемая зона также наблюдается в виде узкойсветлой полоски не проплавленного металла (рисунок 3.2.4, в).Размер зерна аустенита ЗТВиосновного металла составляет ~ 30 мкм.

Рис. 3.2.4 Микроструктура сварного соединения пластин Cr-Mn-Mo-N-стали в плоскости, перпендикулярной оси шва (сечение А на рис. 3.2.1): а –зона сварного шва; б – основной металл; в – линия сплавления и зона термического влияния



В выбранном горизонтальном сечении образца Cr-Mn-Mo-N-стали ширина сварного шва составила около 300 мкм (рисунок 3.2.5, а). Металл сварного шва, имеющий дендритную структуру, был плотным, без видимых пор (рисунок 3.2.5, б); на линии сплавления зона несмешиваемости не наблюдалась (рисунок 3.2.5, в), трещины также не выявлены. В той и другой стали хорошо видно сопряжение дендритов металла шва с определенными кристаллографическими плоскостями зерен исходного металла.

Рис. 3.2.5 Микроструктура сварного соединения пластин Cr-Mn-Mo-N-стали в горизонтальной плоскости (сечение Б на рис. 3.2.1): а – зона сварного шва;

б – металл шва;в – линия сплавления; г – основной металл



Микроструктура сварного соединения пластин Cr-Ni-стали приведена на рисунке 3.2.6. Форма шва отличалась от наблюдавшихся у высокоазотистых сталей. Кроме того, не выявлена зона несмешиваемости вдоль линии сплавления, в металле шва не обнаружены поры (рисунок 3.2.6, а, б). Следует также отметить, что в ЗТВ основного металла не обнаружены трещины и другие дефекты (рисунок 3.2.6, в), зерно аустенита мелкое с размером не более 10 мкм (рисунок 3.2.6, б). Рис. 3.2.6 Микроструктура сварного соединения пластин Cr-Ni-стали в плоскости, перпендикулярной оси шва (сечение А на рис. 3.2.1): а –зона сварного шва; б – основной металл; в – линия сплавления и зона



термического влияния

Таким образом, исследование стыковых соединений, полученных лазерной сваркой пластин из двух исследованных высокоазотистых коррозионностойких Cr-Mn-Nu Cr-Mn-Mo-N-сталей, в сравнении с Cr-Niсталью показало, что бездефектным оказалось соединение из Cr-Mn-Mo-Nстали.

Помимо микроструктуры, представляло интерес изучить распределение твердости в зоне сварного соединения исследованных высокоазотистых сталей, поскольку, согласно литературным данным [19], помимо пористости, при лазерной сварке подобных сталей следует избегать потери азота.

#### 3.4Микротвердость

Измерение твердости проводили в горизонтальной плоскости сварных соединений из Cr-Mn-N и Cr-Mn-Mo-N-сталей на образцах, вырезанных по схеме Б на рисунке 3.2.1. Твердость измеряли вдоль линии, перпендикулярной оси шва, как показано на рисунке 3.3.1. Результаты замеров приведены в таблице 3.3.1, зависимость «Микротвердость – расстояние от оси шва» – на рисунке 3.3.2.





Дюрометрические исследования показали, что твердость основного металла стали с молибденом была выше на 70 единиц, что связано с твердорастворным упрочнением атомами молибдена. Металл шва этой стали был на 60 единиц по Виккерсу тверже, чем стали без молибдена. При этом в Cr-Mn-Mo-N-стали в результате лазерной сварки получено соединение, имеющее одинаковую с 3TB и основным металлом твердость, в то время как в Cr-Mn-N-стали металл сварного шва был на 20 единиц HV5 тверже основы.

Cr-Mn-N		Cr-Mn-Mo-N			
№ замера	Расстояние от оси шва, <i>l</i> , мм	HV5	№ замера	Расстояние от оси шва, <i>l</i> , мм	HV5
6	1,5	310	4	1,1	353
7	3,5	286	5	3,4	365
11	1,75	299	9	1,1	371
12	3,4	293	10	3,4	371
1	-3,3	289	1	-3,3	367
2	-0,9	310	2	-1,1	367
8	-3,5	293	6	-3,3	362
9	-1,2	299	7	-1,1	362
3	-0,4	310	3	0	353
4	0	310	8	0	371
5	0,4	310			
10	0	310			

Таблица3.3.1Результаты замеров твердости исследованных сталей в зоне сварного шва

Рис. 3.3.2Микротвердость исследованных сталей в зоне сварки



Учитывая, что в металле сварного шва Cr-Mn-Mo-N-стали не наблюдается значительного изменения твердости, можно предположить, что не происходит, так как снижениесодержания азота в потеря азота сталидолжноприводитькразупрочнениюаустенита. С другой стороны, возможно, существуют и другие механизмы, влияющие на твердость металла сварного шва. Особенности тонкой структуры аустенита при кристаллизации в условиях лазерной сварки могут способствовать упрочнению металла шва и компенсировать уменьшение прочности, ожидаемое при потере азота[32]. Кроме того, лазерная закалка может дестабилизировать аустенит и вызвать выделение нитридов или интерметаллидов, а также фазовые превращения, которые также могут повлиять на твердость металла шва.

С учетом вышесказанного, в работе были проведены электронномикроскопические исследования фазового состава сталей и тонкой структуры аустенита в металле шва и ЗТВ.

3.5ПЭМ-структура сталей после лазерной сварки

Электронно-микроскопические исследования проводили на Cr-Mn-N- и Cr-Mn-Mo-N-сталях. Использование электронографа позволило получить общую дифракцию электронов с фольги исследуемой стали, по которой можно судить о составе основных фаз. На рисунке 3.4.1, а, б приведены кольцевые электронограммы, состоящие только из линий ГЦК-фазы – аустенита.

Рис. 3.4.1 Общая дифракция электронов, полученная в режиме электронографа с фольги Cr-Mn-N и Cr-Mn-Mo-N-стали



Исследование структуры аустенита в основном металле выявило в обеих сталях высокую плотность дислокаций, наличие двойников отжига и отсутствие каких-либо выделений фаз по границам зерен и двойников (рисунки 3.4.2).В аустените Cr-Mn-Mo-N-стали, помимо высокой плотности дислокаций наблюдались также деформационные двойники.

В структуре металла шва также наблюдалась высокая плотность дислокаций в дендритах, приводящая в некоторых участках структуры Cr-Mn-N-сталик образованию микротрещин по границам ячеек дендритов (рисунок 3.4.3, а). В структуре металла шва Cr-Mn-Mo-N-стали растрескивание проявлялось в меньшей степени (рисунок 3.4.3, б).



Рис. 3.4.2Структура основного металлаCr-Mn-N (а) и Cr-Mn-Mo-N-стали (б)

Рис. 3.4.3Тонкая структура металла шва в Cr-Mn-N(а) и Cr-Mn-Mo-N-стали

(б)



В зоне термического влияния обеих сталей проявилась тенденция к локализации дислокационной структуры, связанной с формированием ячеистой структуры (рисунок 3.4.4).

Рис. 3.4.4Тонкая структура ЗТВ в Cr-Mn-N(а) и Cr-Mn-Mo-N-стали (б)



Таким образом, электронно-микроскопические исследования выявили высокую плотность дислокаций в структуре сварных соединений обеих сталей. Высокая скорость кристаллизации при лазерной сварке создает условия, при которых рекристаллизационые процессы не успевают пройти в полной мере, что провоцирует образование микротрещин в металле шва и зоне термического влияния. В большей степени это проявляется в Cr-Mn-Nстали.

#### Выводы

 Показано, что полученные лазерной сваркой стыковые соединения из листов высокоазотистыхCr-Mn- и Cr-Mn-Mo-сталей толщиной 1 мм имеют более высокую прочность по сравнению с аналогичным соединением изCr-Niстали.

2. Подтверждена высокая стабильность аустенита исследованных ВАС, сохранившаясявовсехзонах сварного соединенияна протяжении цикла сварки. На линии сплавления высокоазотистых сталей в основном металле наблюдалась узкая прослойка, вблизи которой в Cr-Mn-стали отмечались отдельныемикротрещины.

3. Установлено, что твердость основного металла Cr-Mn-Mo-стали выше, чем у Cr-Mn-стали на 70 единицHV5.В то же время установлено, что в сварном соединении стали с молибденом нет заметной разницы в твердости между основным металлом и металлом шва. В сварном же соединении Cr-Mn-стали перепад твердости между металлом шва и основным металлом составляет до 30 HV5.

4. Электронно-микроскопическими исследованиями выявлена высокая плотность дислокаций во всех зонахсварногосоединениявысокоазотистых сталей. Причем,дляCr-Mn-Mo-стали, помимо скольжения дислокаций, был характерен механизм двойникования аустенита. В зоне термического влияния вблизи линии сплавления в результате процессов возврата наблюдалось формирование ячеистой дислокационной структуры. Вероятно, высокий уровень остаточных напряжений провоцирует образование микротрещин в металле шва и зоны термического влияния.

# БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. YangK, RenYB, WanP. Highnitrogennickel-freeaustenitic stainless steel: A promising coronary stent material. Sci China Tech Sci, 2012, 55: pp.329–340, doi: 10.1007/s11431-011-4679-3

2. Hunt B. (2010) Nickel in perspective. Wood Mackenzie.

3. Charles J. (2007) The new 200-series: An alternative answer to Ni surcharge? Risks and opportunities? La Revue de Metallurgie, June, pp. 308–317.

4. Singhal, L.K. (2006) Stainless steels recent developments and outlook: Demand, capacity and product development. In: Joint India/OECD/IISI Workshop, Vol. 15, 21.

5. Zuev, L.B., Dubovik, N.A., Pak, V.E. (1997) Nature of hardening of highnitrogen steels based on iron-chromium manganese austenite. Stal, 27(10), pp. 71– 75.

6. Myslowicki, S. (2007) Das Auscheidungs- und Korrosionsverhalteneinesstickstofflegierten, austenitischenChrom-Nickel-StahlsmitabgesenktenNickelgehalt. Aachen: Shaker.

7.Speidel M.O. "Properties and applications of high-nitrogen steels." In: Foct J, Hendry A, editors. Proc. Int. Conf. High-Nitrogen Steels, HNS 88, held in Lille, France, May 1988, London, England: The Institute of Metals; 1989. p. 92.

8. Byrnes M.L., Grujicic M., Owen WS. Nitrogen strengthening of stable austenitic stainless steel.ActaMetall 1987;35(7):1853.

9. Honeycombe, J., Gooch, T.G. (1972) Effect of manganese on cracking and corrosion behavior of fully austenitic stainless steel weld metals. Metal Construction and British Welding J., 4(12), 456–460.

10. Berezovskaya V.V., Savrai R.A., Merkushkin E.A., Makarov A.V. Structure and mechanical and corrosion properties of new high-nitrogen Cr-Mn-

steels containing molybdenum. Russian Metallurgy (Metally), Vol. 2012, No. 5, pp. 380–388.

11. Katayama, S. (2009) Fundamentals of fiber laser welding. In: Proc. of Int. Colloquium on High Power Laser Welding (Berlin).

12. Espy, R. H. 1982. Weldability of nitrogen-strengthened stainless steels, Welding Journal,61(5): pp. 149–156.

13. Kotecki, D. J. 2002. Stainless Q & A, Welding Journal, 81(11): pp. 86–87.

14. Robino, C. V., Michael, J. R., and Maguire, M. C. 1998. The solidification and weld metallurgy of galling resistant stainless steels, Welding Journal, 77(ll): pp. 446–457.

15. Brooks, J. A. 1975. Weldability of high N, high Mn austenitic stainless steels, Welding Journal, 54(6): pp.189–195.

16. Sundman, B., Jansson, B., and Andersson, J.-O. 1985. Calphad, 6: pp. 153–190.

17. Perricone, M. J., and DuPont, J. N. 2003. Laser welding of superaustenitic stainless steel, in Proceedings of the 6th International Conference on Trends in Welding Research, ASM International, Materials Park, OH, pp. 64–69.

18.https://www.jstage.jst.go.jp/article/isijinternational1989/42/12/42\_12\_13 34/\_

article

19. Tate S., Liu S., Hochanadel P. Laser Weldability of High Nitrogen Austenitic Stainless Steel // <u>http://www.maneyonline.com/</u>

20. Arata, Y., Terai, K., and Matsuda, S., Study on characteristics of weld defects and their prevention in electron beam welding (Report I), Trans Japan Weld Inst, vol. 2, 1, 103–112, (1973).

21. Brooks, J. A., Weldability of High N, High Mn Austenitic Stainless Steel, Weld. J., vol. 54, 6, 189s–195s, (1975).

22. Iamboliev, T., Zumbilev, A., Kalev, L., Christov, S., Ianev, V., and Stang, R. G., Laser Beam Welding of High-Nitrogen-Containing Austenitic Stainless Steel, Weld. J., vol. 78, 7, 245s–252s, (1999).

23. Kamiya, O., Chen, Z., and Kikuchi, Y., Microporosity formation in partially melted zone during welding of high nitrogen austenitic stainless steels, J. Mater. Sci., vol. 7, 2475–2481, (2002).

24. Schauer, D. and Geidt, W., Prediction of electron beam welding spiking tendency, Weld. J., vol. 57, 7, 189s–195s, (1978).

25. Arata, Y., Terai, K., and Matsuda, S., Study on characteristics of weld defects and their prevention in electron beam welding (Report III), Trans Japan Weld Inst, vol. 3, 3, 81–88, (1974).

26.Arata, Y., Terai, K., and Matsuda, S., Study on characteristics of weld defects and their prevention in electron beam welding (Report II), Trans Japan Weld Inst, vol. 3, 1, 69–78, (1974).

27. Kautz, D., Olson, D., Burgardt, P., and Edwards, G., A Characterization of Pulsed Electron Beam Welding Parameters, Weld. J., vol. 70, 4, 100s–105s, (1991).

28. Khan, P. A. A., DebRoy, T., and David, S. A., Laser Beam Welding of High-Manganese Stainless Steels – Examination of Alloying Element Loss and Microstructural Changes, Weld. J., vol. 67, 1, 1s–7s, (1988).

29. Elmer, J. and Pong, R., Development of Fiber Laser Weld Parameters for Stainless Steel and Refractory Metals. Lawrence Livemore National Laboratory, (2009).

30.Elmer, J., Characterization of Defocused Electron Beams and Welds in Stainless Steel and Refractory Metals using the Enhanced Modified Faraday Cup Diagnostic. Lawrence Livermore National Laboratory, (2009). 31.Pfeif, E., Mataya, M., Olson, D., Cady, C., and Liu, S., Effect of Mn and N Vaporization during Laser Beam Welding of Alloy 21Cr 6Ni 9Mn Weldment Mechanical Properties, in AWS Professional Program, (2013).

32. Tate, S. B. and Liu, S., Solidification behaviour of laser welded type 21Cr–6Ni–9Mn stainless steel, Sci. Technol. Weld. Join., vol. 19, 4, 310–317, (May 2014).

33. V.G. Gavriljuk and H Berns, High nitrogen steels: structure, property, manufacture and applications, Springer 1999.

34.RenY., WanP., LiuF., Jhang B. and YangK. In vitro study on a new high 7nitrogen Ni9 free austenitic stainless steels for coronary stents, Journal Material science Technology Vol 27 (4) 2011 pp. 325 – 331.

35. RenY., YangK.,ZhangB., WangY. andLiyangY. Nickel free stainless steel for medical applications, Journal of Mat. Sc.And Technology, Vol 20, No. 5, 2004.

36.Speidel M.O. "Properties and applications of high-nitrogen steels." In: Foct J, Hendry A, editors. Proc. Int. Conf. High-Nitrogen Steels, HNS 88, held in Lille, France, May 1988, London, England: The Institute of Metals; 1989. p. 92.

37. Yang K, Ren Y B, Wan P. High nitrogen nickel-free austenitic stainless steel: A promising coronary stent material. Sci China Tech Sci, 2012, 55: pp.329–340, doi: 10.1007/s11431-011-4679-3.

38. Reed RP. Nitrogen in austenitic stainless steels. J Met 1989;41(3): p.16.

39. Gavriljuk V.G. and BernsH. High nitrogen steels: structure, property, manufacture and applications, Springer 1999.

40. Walter M. Stainless steel for medical.Adv Mater Process, 2006, 4: 84– 86.

41. Raposo H. Stainless steels for small-diameter applications. Adv Mater Process, 2009, (9): pp. 23–24.

42. Uggowitzer P, Magdowski R, Speidel M. Nickel free high nitrogen austenitic steels. ISIJ Int, 1996, 36: pp. 901–908.

43. Menzel J, Kirschner W, Stein G. High nitrogen containing ni-free austenitic steel for medical applications. ISIJ Int, 1996, 36: pp. 893–900.