

## ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 539.3, 539.4

### ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ 10% Cr–3% Co СТАЛИ, МИКРОЛЕГИРОВАННОЙ РЕНИЕМ И МЕДЬЮ, В ПРОЦЕССЕ ПОЛЗУЧЕСТИ ПРИ 923 К

© 2023 г. А. Э. Федосеева\*

Белгородский государственный национальный исследовательский университет,  
ул. Победы, 85, Белгород, 308015 Россия

\*e-mail: fedoseeva@bsu.edu.ru

Поступила в редакцию 31.08.2022 г.

После доработки 24.05.2023 г.

Принята к публикации 12.06.2023 г.

Структурная эволюция реечного мартенсита отпуска 10% Cr–3% Co стали, микролегируемой рением и медью, с низким содержанием азота и высоким содержанием бора, в процессе ползучести при 923 К была исследована с целью установления причины снижения сопротивления ползучести этой стали при низких приложенных напряжениях. Реечная структура 10% Cr–3% Co стали со средним поперечным размером мартенситных реек 370 нм и высокой плотностью дислокаций  $2 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$  наблюдалась после нормализации при 1323 К с последующим отпуском при 1043 К, 3 ч. Структура была стабилизирована карбидами  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , карбидами  $\text{M}_6\text{C}$  и карбонитридами NbX. В процессе длительной ползучести реечная структура сильно эволюционировала: ширина мартенситных реек существенно увеличилась, плотность дислокаций уменьшилась, фаза Лавеса и частицы, обогащенные медью, сильно укрупнились. Такая структурная эволюция коррелировала с точками перегиба на кривых зависимостей “приложенное напряжение–время до разрушения” и “минимальная скорость ползучести–приложенное напряжение”. Значительное укрупнение фазы Лавеса и частиц, обогащенных медью, выразившееся в появлении крупных частиц с размерами более 250 нм по высокоугловым границам и полном растворении мелких частиц с размерами менее 50 нм по малоугловым границам мартенситных реек, рассматривается как основная причина деградации сопротивления ползучести исследуемой стали.

*Ключевые слова:* жаропрочная сталь мартенситного класса, термическая обработка, ползучесть, микроструктура, частицы вторичных фаз, разупрочнение

DOI: 10.31857/S0015323022601179, EDN: VONSIK

#### ВВЕДЕНИЕ

Стратегическим направлением развития теплоэнергетической отрасли, использующей твердое топливо, является создание паротурбинных энергоблоков нового поколения, работающих в условиях суперсверхкритических параметров (ССКП) пара ( $T = 600\text{--}620^\circ\text{C}$ ,  $P = 250\text{--}300 \text{ атм}$ ), имеющих совершенную проточную часть и улучшенную тепловую схему [1, 2]. В настоящее время угольные тепловые электростанции России, работающие при параметрах пара  $545\text{--}560^\circ\text{C}$  и  $140\text{--}240 \text{ атм}$ , выработали свой ресурс и подлежат замене. Они имеют низкий коэффициент полезного действия (34–37%) и большие вредные выбросы в атмосферу. За счет повышения параметров пара до ССКП планируется повысить КПД до 41–44% и сократить вредные тепловые выбросы [1]. В РФ на данный момент отсутствуют материалы, отвечающие требованиям для энергетического оборудования нового поколения.

Высокохромистые стали мартенситного класса могут быть рассмотрены в качестве материала для изготовления элементов котлов и паропроводов, а также лопаток и роторов паровых турбин для тепловых электростанций, работающих на ССКП пара [1, 2]. Данные стали представляют собой сложнолегируемый материал, в котором каждый элемент легирования обоснован и выполняет строго отведенную ему функцию [3–8]. Структура таких сталей после термической обработки представляет собой иерархическую систему, где исходные аустенитные зерна (ИАЗ) делятся на пакеты (группа реек с одинаковой габитусной плоскостью), которые делятся на блоки, состоящие из мартенситных реек одинаковой ориентации, при этом структура содержит высокую плотность дислокаций внутри реек [9–11]. Большинство разориентаций на границах пакетов и блоков, которые удовлетворяют ориентационным соотношениям Курдюмова–Закса, пре-

**Таблица 1.** Химические составы изучаемых сталей (в мас. %)

Плавка	C	Cr	Co	Mo	W	V	Nb	B	N	Cu	Re
10%Cr–3Co–2W–0.8Cu	0.09	9.7	3.2	0.5	2.0	0.2	0.05	0.015	0.002	0.8	0.2
10%Cr–3Co–3W–0.2Cu	0.11	9.9	3.1	0.1	2.9	0.2	0.07	0.008	0.002	0.2	0.2

вышают 15°, что обычно является критерием различия между малоугловыми и высокоугловыми границами. Даже минимальная разориентация, 10.53°, относительно велика, тогда как разориентации между отдельными рейками представляют собой малоугловые границы в пределах нескольких градусов, обычно не превышающие 5° [9, 10]. Такая сложная иерархическая структура стабилизирована различными типами частиц вторичных фаз [4].

Содержание 9–10% Cr обеспечивает высокую прокаливаемость стали, а также хром участвует в образовании зернограницных карбидов  $M_{23}C_6$ , которые препятствуют миграции малоугловых границ в процессе ползучести [3, 4]. Добавление бора в количестве 0.008–0.012 мас. % приводит к частичному замещению атомов углерода в карбиде  $M_{23}C_6$  на атомы бора с образованием фазы  $M_{23}(C,B)_6$ , что обеспечивает снижение среднего размера этой фазы и увеличение ее численной плотности по малоугловым границам мартенситных реек [4, 7]. Углерод в количестве от 0.02 до 0.1 мас. % и азот в количестве от 0.003 до 0.05% совместно с 0.20% ванадия и 0.05% ниобия обеспечивают образование карбонитридов типа MX, где M означает V, Nb или их комбинацию, а X – C, N или их комбинацию [3, 4, 8, 12]. Частицы MX служат в качестве препятствий для движения свободных дислокаций и их перестройки в низкоэнергетические конфигурации [3, 4, 8, 12]. В сталях с высоким содержанием азота эти частицы выступают в виде главных источников пороговых напряжений, однако из-за своей термодинамической нестабильности нитриды MN имеют склонность к трансформации в крупные частицы Z-фазы (Cr(V,Nb)N), что резко снижает сопротивление ползучести высокохромистых сталей, несмотря на сохранение карбидов MC [5, 12]. В сталях с низким содержанием азота объемная доля нитридов MN мала, что устраняет риск образования крупных частиц Z-фазы, но с другой стороны, лишает сталь основного источника дисперсионного упрочнения [7].

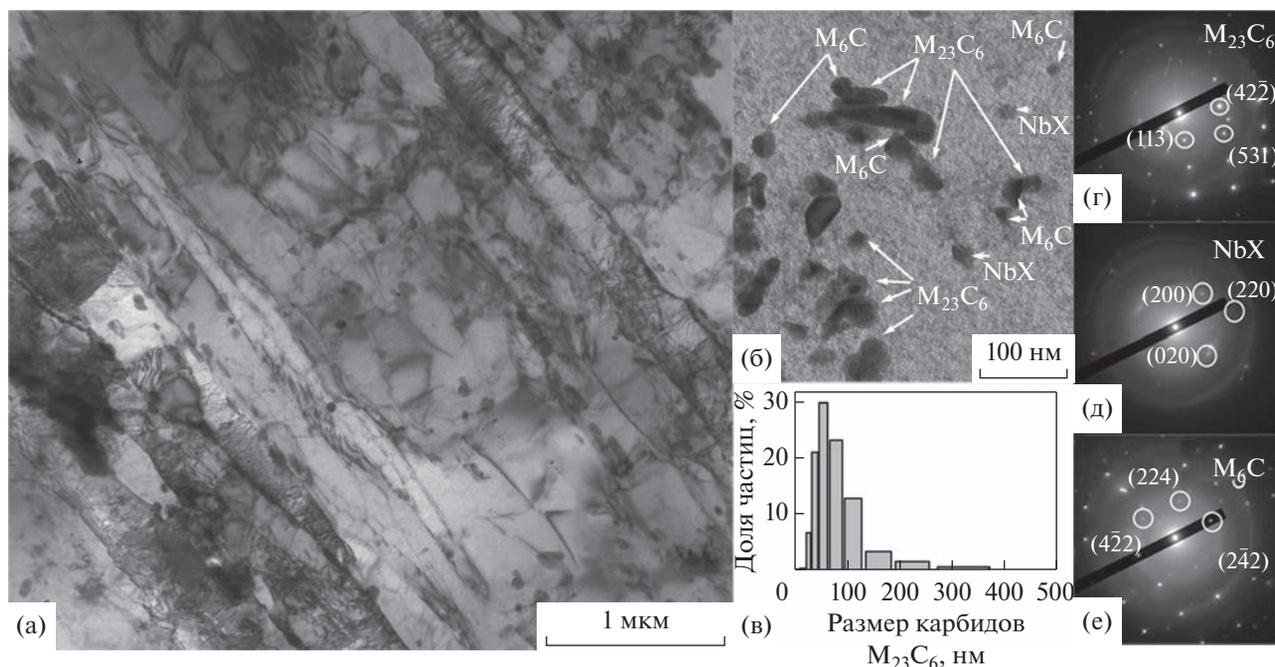
Особое значение имеют элементы, обеспечивающие эффективное твердорастворное упрочнение и замедляющие диффузионные процессы при ползучести. К таким элементам относятся кобальт, вольфрам, молибден и рений [5, 13]. При этом вольфрам и молибден склонны к образованию частиц фазы Лавеса ( $Fe_2(W,Mo)$ ), которые, с одной стороны, препятствуют миграции границ в процессе первичной стадии ползучести, а с другой

стороны, имеют склонность к сильному укрупнению, что снижает сопротивление ползучести вследствие возникновения источников трещин [4]. Интересную позицию занимает рений, поскольку этот элемент заметно повышает сопротивление ползучести стали за счет снижения диффузии железа и вольфрама, но при этом не оказывает влияния на растворимость вольфрама в ферритной матрице, как предполагалось при его изначальном введении [13].

Ранее были проведены достаточно подробные исследования рений-содержащей 10% Cr–3% Co–3% W стали [7, 13], демонстрирующей уникально высокие времена до разрушения – более 10000 часов при испытании на ползучесть в условиях 923 К и 140 МПа [7, 13]. Однако для этой стали был обнаружен перелом на кривой длительной прочности [7], заметно снижалось сопротивление ползучести при приложенных напряжениях ниже 140 МПа, что привело к разработке нового модифицированного состава рений-содержащей 10% Cr–3% Co стали путем изменения соотношения вольфрама и молибдена, а также введения 0.8% меди. Медь была введена с целью формирования нанокластеров, являющихся местами зарождения частиц фазы Лавеса [3]. Целью исследования было выявление влияния модификации химического состава Re-содержащей 10% Cr стали на сопротивление ползучести при температуре 923 К.

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Рений-содержащие стали, обозначенные здесь как 10% Cr–3Co–2W–0.8Cu (новый модифицированный состав) и 10% Cr–3Co–3W–0.2Cu (сталь для сравнения), химический состав которых представлен в табл. 1, были выплавлены в вакуумно-индукционной печи в количестве 40 кг. Слитки были гомогенизированы при температуре 1473 К и прокованы при температурах 1373–1423 К. Термическая обработка исследуемых сталей была одинаковой и представляла собой нормализацию от температуры 1323 К, выдержку 1 ч, охлаждение на воздухе, с последующим отпуском при температуре 1043 К в течение 3 ч с охлаждением на воздухе. Испытания на ползучесть были проведены на плоских образцах с поперечным сечением 7 × 3 мм и длиной рабочей части 25 мм при температуре 923 К под действием приложенных напряжений от 20 до 100 МПа с шагом 20 МПа. Структурные исследования были проведены в области равно-



**Рис. 1.** ПЭМ-изображения микроструктуры исследуемой стали 10% Cr–3Co–2W–0.8Cu после термической обработки (а) вместе с изображениями частиц вторичных фаз (б) с характерными дифракциями для карбидов  $M_{23}C_6$  (г),  $M_6C$  (д) и карбонитридов NbX (е), а также распределением карбидов  $M_{23}C_6$  по размерам (в).

мерного удлинения разрушенных образцов с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM–2100 (ПЭМ) с приставкой для энергодисперсионного анализа INCA и сканирующего электронного микроскопа FEI Quanta 600 FEG (СЭМ). Детали подготовки образцов для ПЭМ и СЭМ, а также анализа структурных элементов можно найти в [5, 7, 8, 12, 13].

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Структура стали после термической обработки.

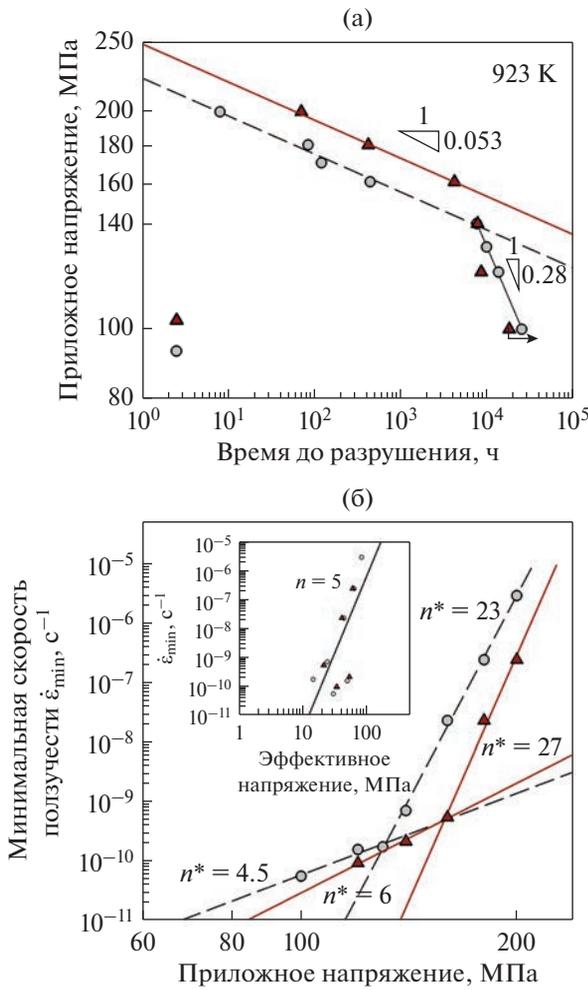
На рис. 1 приведена исходная структура исследуемой стали 10%Cr–3Co–2W–0.8Cu после термической обработки. Структурные параметры стали в сравнении со сталью 10% Cr–3Co–3W–0.2Cu сведены в табл. 2. Методом ПЭМ было выявлено, что в исследуемой стали 10% Cr–3Co–2W–0.8Cu формируется речечная структура мартенсита от-

пуска со средним поперечным размером мартенситных реек  $370 \pm 30$  нм (рис. 1а). Высокая плотность дислокаций около  $2.1 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ , определенная по количеству точек выхода на верхнюю и нижнюю поверхности фольги методом ПЭМ, была обнаружена внутри речечного пространства.

Границы речечной структуры были декорированы частицами карбидов  $M_{23}C_6$  со средним размером  $70 \pm 7$  нм (рис. 1б, 1г, табл. 2). Эти частицы обогащены Cr, Fe и W, и их средний химический состав составляет (в мас. %) (40–43)% Cr–(17–18)% Fe–(0.2–0.5)% Mo–(40–41)% W. Плотность выделения частиц  $M_{23}C_6$  по высокоугловым границам ИАЗ и малоугловым границам мартенситных реек, оцененная по изображениям ПЭМ, составляет  $5.1$  и  $2.6 \text{ мкм}^{-1}$  соответственно. Отметим, что по малоугловым границам мартенситных реек выделяется большая доля мелких частиц с размером до 20 нм, которые практически отсут-

**Таблица 2.** Параметры структуры изучаемых сталей после термической обработки

Плавка	Размер ИАЗ, мкм	Размер реек, нм	Плотность дислокаций, $\text{м}^{-2}$	Частицы вторичных фаз			
				$M_{23}C_6$		NbX	
				размер, нм	доля, %	размер, нм	доля, %
10%Cr–3Co–2W–0.8Cu	$62 \pm 5$	$370 \pm 30$	$2.1 \times 10^{14}$	$72 \pm 10$	1.56	$40 \pm 5$	0.056
10%Cr–3Co–3W–0.2Cu	$55 \pm 5$	$290 \pm 30$	$2.0 \times 10^{14}$	$67 \pm 10$	1.98	$40 \pm 5$	0.078



**Рис. 2.** Зависимости приложенных напряжений от времени до разрушения (а) и минимальной скорости ползучести от приложенных напряжений (б), полученные в результате испытаний на ползучесть при 923 К исследуемой стали 10% Cr–3Co–2W–0.8Cu (▲). Для сравнения приведены данные для стали 10%Cr–3Co–3W–0.2Cu (●).

ствуют на высокоугловых границах. Напротив, на высокоугловых границах присутствуют очень крупные частицы с размером более 300 нм, в то время как на малоугловых границах такие частицы отсутствуют. В целом, можно отметить, что доля частиц с размером от 50 до 70 нм составляет около 30% (рис. 1в). При этом доля крупных частиц с размерами более 150 нм не превышает 5% (рис. 1в). Внутри мартенситных реек наблюдаются равномерно распределенные частицы NbX округлой формы и химическим составом (в мас. %) 1% V–15% Cr–5% Fe–79% Nb. Средний размер частиц NbX составляет  $29 \pm 4$  нм (рис. 1б, 1д). На малоугловых границах мартенситных реек также были обнаружены неравновесные частицы карбидов  $M_6C$  круглой формы со средним размером

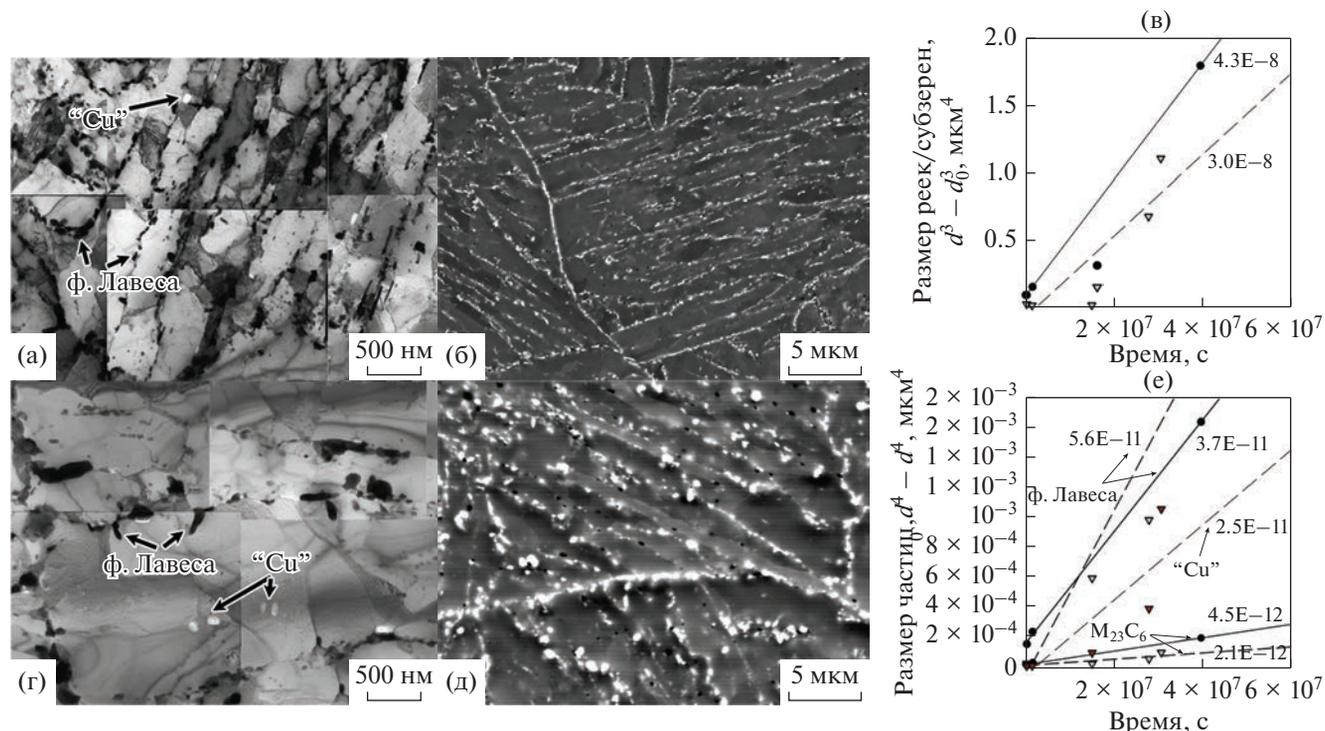
$40 \pm 4$  нм (рис. 1б, 1е). Средний химический состав таких частиц составляет (в мас. %) 22% Cr–(6–10)% Fe–(68–72)% W. Объемные доли двух последних фаз, оцененные с помощью программного обеспечения Thermo-Calc, крайне малы в исследуемой стали 10% Cr–3Co–2W–0.8Cu, поэтому далее они не рассматриваются. Отметим, что фазовые составы исследуемых сталей совпадают [13]. Параметры структуры обеих сталей также близки (табл. 2). К существенным отличиям относятся более низкие объемные доли карбидов  $M_{23}C_6$  и карбонитридов NbX, а также более крупный размер ИАЗ и мартенситных реек в 10% Cr–3Co–2W–0.8Cu стали.

**Поведение при ползучести при 923 К.** На рис. 2 представлены зависимости приложенных напряжений от времени до разрушения и минимальной скорости ползучести от приложенных напряжений, полученные в результате испытаний на ползучесть при 923 К для исследуемой стали 10% Cr–3Co–2W–0.8Cu в сравнении со сталью 10% Cr–3Co–3W–0.2Cu. При высоких приложенных напряжениях сталь 10% Cr–3Co–2W–0.8Cu имеет существенный прирост времени до разрушения, который составил 8, 4 и 10 раз по сравнению со сталью 10% Cr–3Co–3W–0.2Cu при приложенных напряжениях 200, 180 и 160 МПа соответственно. При этом наклон кривых длительной прочности для обеих сталей в области высоких напряжений одинаковый и составляет 0.053 МПа/ч (рис. 2а). Таким образом, снижение содержания вольфрама до 2% с одновременным увеличением содержания меди до 0.8% благоприятно влияет на кратковременную ползучесть. Отметим, что обе стали имеют переломы на кривой длительной прочности после 4000 ч испытаний. Это приводит к увеличению наклона кривой длительной прочности до 0.28 МПа/ч (рис. 2а), хотя испытание при 100 МПа для стали 10% Cr–3Co–2W–0.8Cu еще не завершено, ожидается, что время до разрушения этой стали будет сопоставимо с тем, что было получено для ранее изученной стали 10% Cr–3Co–3W–0.2Cu (рис. 2а). В области низких приложенных напряжений поведение обеих сталей схоже, что свидетельствует о схожей микроструктурной эволюции в этих сталях.

Зависимость между минимальной скоростью ползучести и приложенными напряжениями является линейной. Экспериментальные данные подчиняются степенному закону ползучести во всем интервале приложенных напряжений в форме [2, 3]:

$$\dot{\epsilon}_{\min} = A\sigma^{n^*} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (1)$$

где  $\dot{\epsilon}_{\min}$  – минимальная скорость ползучести,  $\sigma$  – приложенное напряжение,  $Q$  – энергия активации для пластической деформации,  $R$  – газовая



**Рис. 3.** ПЭМ-(а, г) и СЭМ-(б, д) изображения структуры стали 10% Cr-3Co-2W-0.8Cu после испытаний на ползучесть при 923 К и приложенных напряжениях 180 МПа (а, б) и 120 МПа (г, д) совместно с временными зависимостями изменения размеров мартенситных реек (в) и частиц вторичных фаз (е). Цифры на поле (в и е) означают постоянные скорости укрупнения ( $k$ ). ▼, ● – сталь 10%Cr-3Co-2W-0.8Cu, ● – сталь 10%Cr-3Co-3W-0.2Cu.

постоянная,  $T$  – температура,  $A$  – константа,  $n^*$  – “кажущийся” показатель степени.

Видно, что кривые на рис. 2б для сталей 10% Cr-3Co-2W-0.8Cu и 10% Cr-3Co-3W-0.2Cu имеют переломы при приложенных напряжениях 160 и 140 МПа соответственно. Для сталей 10% Cr-3Co-2W-0.8Cu и 10% Cr-3Co-3W-0.2Cu кривые на рис. 2б обеспечивают наилучшее линейное соответствие, когда “кажущийся” показатель степени в уравнении пластической деформации  $n^* = 27$  и  $23$  при приложенных напряжениях в интервале 200–160 и 200–140 МПа соответственно и  $n^* = 6$  при приложенных напряжениях в интервале 160–120 МПа и  $n^* = 4.5$  при приложенных напряжениях в интервале 140–100 МПа соответственно (рис. 2б).

Оценка пороговых напряжений методом простой экстраполяции кривой до оси абсцисс, соответствующей минимальной скорости ползучести  $10^{-11}$  с<sup>-1</sup> по оси ординат [14], показывает, что величина пороговых напряжений сталей 10% Cr-3Co-2W-0.8Cu и 10% Cr-3Co-3W-0.2Cu составляет 138 и 115 МПа для области высоких напряжений и 85 и 69 МПа соответственно для области низких приложенных напряжений. Была построена зависимость минимальной скорости ползучести от эффективного напряжения, опре-

деленного как разница между приложенным и пороговым напряжением, с целью установить истинные показатели степени в уравнении пластической деформации для обеих сталей (рис. 2б). Показатель истинного напряжения  $n$  для обеих исследуемых сталей составил 5.3 для всего диапазона приложенных напряжений, что близко к  $n = 5$  и указывает на ползучесть, контролируемую высокотемпературным переползанием дислокаций посредством решеточной диффузии [15] без какого-либо изменения в механизме деформации.

**Структура стали после ползучести.** Анализ структуры стали 10% Cr-3Co-2W-0.8Cu после ползучести, проведенный с использованием ПЭМ-фольг и углеродных реплик, а также Z-контраста (СЭМ), выявил, что существенное увеличение размеров мартенситных реек и снижение плотности дислокаций для исследуемой стали в области равномерной деформации наблюдается при приложенных напряжениях ниже 160 МПа (рис. 3), что коррелирует с появлением перелома на кривой длительной прочности (рис. 2а). Так, ширина мартенситных реек возрастает с 300 нм в области высоких приложенных напряжений (рис. 3а) до около 1 мкм в области низких приложенных напряжений (рис. 3г). Плотность дислокаций снижается с  $2 \times 10^{14}$  м<sup>-2</sup> в области высоких приложен-

ных напряжений до  $0.6 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$  в области низких приложенных напряжений.

В обеих сталях в процессе ползучести происходит выделение частиц фазы Лавеса со средним химическим составом (в мас. %) (10–20)% Cr–(20–30)% Fe–(50–70)% W по высокоугловым границам ИАЗ, блоков и пакетов, а также на малоугловых границах мартенситных реек. На рис. 3б, 3д видно, что частицы фазы Лавеса, которые выглядят как белые частицы на СЭМ-изображениях, становятся значительно крупнее со снижением приложенного напряжения, в то время как их плотность выделения по границам снижается. Частицы  $M_{23}C_6$  не претерпевают существенных изменений при длительной ползучести. Отличительной особенностью стали 10% Cr–3Co–2W–0.8Cu является выделение “Cu”-обогащенных частиц, которые выглядят как белые частицы на ПЭМ-изображениях (рис. 3а, 3г). Равновесные объемные доли фазы Лавеса и “Cu”-обогащенных частиц составляют 1.8 и 1.5% соответственно и достигаются после первых 500 ч испытания на ползучесть при 923 К [7].

Был проведен анализ укрупнения мартенситных реек совместно с карбидами  $M_{23}C_6$ , фазой Лавеса и “Cu”-обогащенными частицами, которое протекает по механизму Оствальда и описывается уравнением Лифшица–Слезова–Вагнера [16, 17]:

$$d^m - d_0^m = k(t - t_0), \quad (2)$$

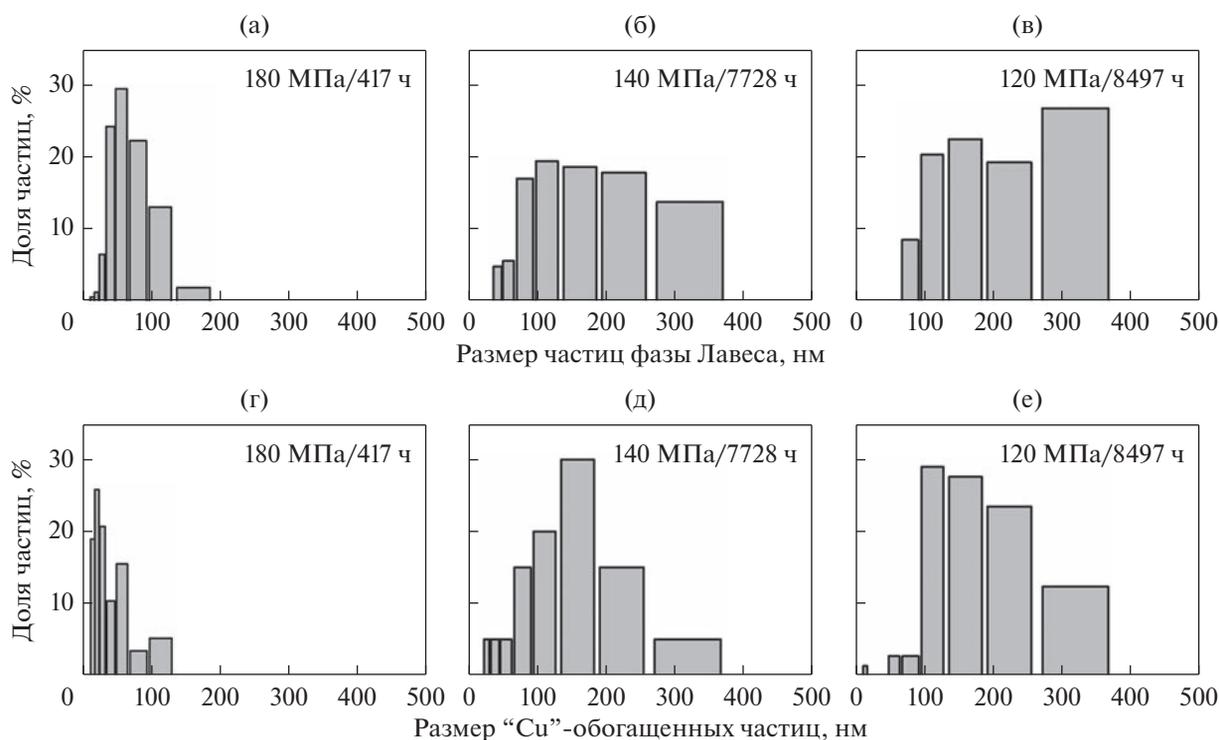
где  $d_0$  и  $d$  – средние размеры реек/частиц за время  $t_0$  и  $t$  соответственно,  $k$  – постоянная скорости укрупнения, коэффициент  $m$  зависит от механизма укрупнения (=3 для объемной диффузии и =4 для зернограничной диффузии).

На рис. 3в, 3е представлены графики изменения размеров мартенситных реек, а также частиц вторичных фаз. Для сравнения были приведены данные для стали 10% Cr–3Co–3W–0.2Cu. Скорость укрупнения мартенситных реек в процессе ползучести в стали 10% Cr–3Co–2W–0.8Cu в 1.5 раза ниже, чем в стали 10% Cr–3Co–3W–0.2Cu. Рост мартенситных реек за счет миграции тройного стыка сдерживается зернограничными частицами, которые являются источниками тормозящих сил Зинера. Чем мельче частицы и чем меньше расстояние между ними, тем эффективнее действует тормозящая сила Зинера [18]. Более низкая скорость укрупнения мартенситных реек в стали 10% Cr–3Co–2W–0.8Cu вызвана меньшей скоростью укрупнения карбидов  $M_{23}C_6$ , которая составила  $2.1 \times 10^{-12} \text{ мкм}^4 \text{ с}^{-1}$  (рис. 3е). В целом следует отметить высокую размерную стабильность карбидов  $M_{23}C_6$  в сталях с высоким содержанием бора [7], средний размер которых даже после 10000 ч ползучести при 923 К не превышает 100 нм.

Скорости укрупнения “Cu”-обогащенных частиц, к которым присутствуют только в стали с высоким содержанием меди, и частиц фазы Лавеса на порядок больше, чем карбидов  $M_{23}C_6$  для обеих сталей (рис. 3е). При этом скорость укрупнения частиц фазы Лавеса в стали 10% Cr–3Co–2W–0.8Cu в 1.5 раз выше, чем в стали 10% Cr–3Co–3W–0.2Cu. Отметим, что более высокая скорость роста частиц фазы Лавеса вместе с ростом “Cu”-обогащенных частиц не провоцирует более высокий темп укрупнения мартенситных реек, в то время как сохранение мелкого среднего размера карбидов  $M_{23}C_6$  не предотвращает образование субзерен и крупных реек. Укрупнение мартенситных реек оказывается более чувствительно к количеству мелких частиц, расположенных по малоугловым границам, и их растворению, чем к усредненному размеру всех частиц независимо от их расположения. Чтобы оценить изменения соотношений между мелкими частицами, расположенными по малоугловым границам, и крупными частицами, расположенными по высокоугловым границам, были построены распределения частиц фазы Лавеса и “Cu”-обогащенных частиц по размерам при различных условиях ползучести, представленные на рис. 4.

При высоких приложенных напряжениях (до точки перелома на рис. 2а, больше 160 МПа) распределения частиц фазы Лавеса и “Cu”-обогащенных частиц по размерам достаточно узкие (рис. 4а, 4г). Больше 30% частиц фазы Лавеса и 75% “Cu”-обогащенных частиц с размерами до 50 нм расположены, преимущественно, по малоугловым границам мартенситных реек. Доля частиц с размерами более 150 нм не превышает 2% (рис. 4а, 4г).

С уменьшением приложенного напряжения меньше 160 МПа распределения по размерам частиц фазы Лавеса и “Cu”-обогащенных частиц становятся существенно шире, характерно появление крупных частиц с размерами более 150 нм (рис. 4б, 4в, 4д, 4е). Снижение приложенных напряжений до 120 МПа ведет к полному исчезновению частиц фазы Лавеса с размерами менее 75 нм, которые были расположены, преимущественно, по малоугловым границам мартенситных реек, в то время как доля крупных частиц с размерами более 250 нм увеличивается от 5 до 25% (рис. 4а–4в). Отметим, что такие крупные частицы располагаются по высокоугловым границам (рис. 3д). Аналогичная ситуация наблюдается и для “Cu”-обогащенных частиц. Основной пик распределения по размерам этих частиц также смещается в сторону больших размеров, доля крупных частиц с размерами более 200 нм составляет более 35%, в то время как мелкие частицы практически полностью отсутствуют (рис. 4д, 4е). Таким образом, появление перелома на кривой длительной прочности и



**Рис. 4.** Распределения частиц фазы Лавеса (а–в) и “Cu”-обогащенных частиц (г–е) по размерам в стали 10% Cr–3Co–2W–0.8Cu после различных условий ползучести при температуре 923 К и приложенных напряжениях 180 (а, г), 140 (б, д) и 120 МПа (в, е).

зависимости минимальной скорости ползучести от приложенного напряжения сопровождается значительным укрупнением частиц фазы Лавеса совместно с “Cu”-обогащенными частицами. Укрупнение частиц происходит за счет растворения мелких частиц с размерами менее 50 нм, расположенных по малоугловым границам, что ведет к существенному росту мартенситных реек даже при сохранении карбидов  $M_{23}C_6$  относительно малого размера. Только изменение легирования стали не способно устранить деградацию сопротивления ползучести 10% Cr сталей с низким содержанием азота, поэтому дальнейшее направление работы будет направлено на изменение термической обработки этих сталей [19].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована структурная эволюция реечного мартенсита отпуска 10% Cr–3% Co стали, микролегированной рением и медью, с низким содержанием азота и высоким содержанием бора, в процессе ползучести при 923 К. Было обнаружено, что при высоких приложенных напряжениях до 160 МПа сталь 10% Cr–3Co–2W–0.8Cu демонстрирует существенный прирост времени до разрушения, однако при снижении приложенных напряжений наблюдается перелом на кривой длительной прочности, как и для 10% Cr–3Co–

3W–0.2Cu стали, свидетельствующий о снижении сопротивления ползучести. Такая деградация свойств при ползучести для обеих сталей коррелирует с существенным увеличением размеров мартенситных реек и снижением плотности дислокаций. Рост реек до размеров около 1 мкм в стали 10% Cr–3Co–2W–0.8Cu вызван практически полным растворением мелких частиц фазы Лавеса с размерами менее 50 нм, расположенных по малоугловым границам, совместно со значительным укрупнением “Cu”-обогащенных частиц. Такие изменения в структуре вызывают снижение пороговых напряжений в 1.7 раз для обеих сталей при переходе от высоких приложенных напряжений к низким напряжениям. При этом механизм деформации при длительной ползучести – высокотемпературное переползание дислокаций посредством решеточной диффузии – не меняется.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 19-73-10089-П. Автор выражает благодарность за предоставленное оборудование Центру коллективного пользования “Технологии и Материалы НИУ “БелГУ”, деятельность которого финансово поддерживается Министерством науки и высшего образования РФ в рамках соглашения № 075-15-2021-690.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abe F., Kern T.U., Viswanathan R.* Creep-resistant steels. Woodhead: Publishing, Cambridge, 2008. 800 p.
2. *Кайбышев Р.О., Скоробогатых В.Н., Щенкова И.А.* Новые стали мартенситного класса для тепловой энергетики // ФММ. 2010. Т. 109. С. 200–215.
3. *Klueh R.L.* Elevated temperature ferritic and martensitic steels and their application to future nuclear reactors // Int. Mater. Rev. 2005. V. 50. P. 287–310.
4. *Abe F.* Precipitate design for creep strengthening of 9% Cr tempered martensitic steel for ultra-supercritical power plants // Sci. Technol. Adv. Mater. 2008. V. 9. P. 013002.
5. *Федосеева А.Э., Козлов П.А., Дудко В.А., Скоробогатых В.Н., Щенкова И.А., Кайбышев Р.О.* Микроструктурные изменения в стали 10X9B2MФБР при ползучести в течение 40000 ч при 600°C // ФММ. 2015. Т. 116. С. 1102–1111.
6. *Сагарадзе В.В., Кочеткова Т.Н., Катаева Н.В., Козлов К.А., Завалишин В.А., Вильданова Н.Ф., Агеев В.С., Леонтьева-Смирнова М.В., Никитина А.А.* Структура и ползучесть российских реакторных сталей с ОЦК-решеткой // ФММ. 2017. Т. 118. С. 522–534.
7. *Fedoseeva A., Nikitin I., Tkachev E., Mishnev R., Dudova N., Kaibyshev R.* Effect of alloying on the nucleation and growth of Laves phase in the 9–10%Cr–3%Co martensitic steels during creep // Metals. 2021. V. 11. P. 60.
8. *Федосеева А.Э., Дегтярева С.И.* Влияние длительного отжига на стабильность структуры низкоуглеродистой 9%Cr–3%Co стали, упрочненной наночастицами // ФММ. 2022. Т. 123. С. 1109–1116.
9. *Morito S., Tanaka H., Konishi R., Furuhashi T., Maki T.* The morphology and crystallography of lath martensite in Fe–C alloys // Acta Mater. 2003. V. 51. P. 1789–1799.
10. *Morito S., Adachi Y., Ohba T.* Morphology and crystallography of sub-blocks in ultra-low carbon lath martensite steel // Mater. Trans. 2009. V. 50. P. 1919–1923.
11. *Гундырев В.М., Зельдович В.И., Счастливцев В.М.* Кристаллографический анализ и механизм мартенситного превращения в сплавах железа // ФММ. 2020. Т. 121. С. 1142–1161.
12. *Дудко В.А., Федосеева А.Э., Беляков А.Н., Кайбышев Р.О.* Влияние содержания углерода на фазовый состав и механические свойства стали (02/10)X9B2MФБР // ФММ. 2015. Т. 116. С. 1222–1232.
13. *Fedoseeva A., Nikitin I., Dudova N., Kaibyshev R.* On effect of rhenium on mechanical properties of a high-Cr creep resistant steel // Mater. Lett. 2019. V. 269. P. 81–84.
14. *Li Y., Langdon T.G.* A simple procedure for estimating threshold stresses in the creep of metal matrix composites // Scr. Mater. 1997. V. 36. P. 1457–1460.
15. *Mohamed F.A., Park K.-T., Lavernia E.J.* Creep behavior of discontinuous SiC–Al composites // Mater. Sci. Eng. A. 1992. V. 150. P. 21–35.
16. *Lifshitz M., Slyozov V.* The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions // J. Phys. Chem. Solids. 1961. V. 19. P. 35–50.
17. *Wagner R., Kampmann R.* Homogeneous Second Phase Precipitation. John Wiley & Sons Inc., New York. 1991. P. 213–303.
18. *Humphreys F.J., Hatherly M.* Recrystallization and related annealing phenomena, second edition. Pergamon Press, Oxford, England. 2004. P. 285–320.
19. *Федосеева А.Э., Никитин И.С., Кайбышев Р.О.* Влияние температуры закалки на сопротивление ползучести 9% Cr–1% W–1% Mo–VNb мартенситной стали // ФММ. 2022. Т. 123. С. 101–108.