

**IMPACT TOUGHNESS OF HIGH-CHROMIUM MARTENSITIC STEEL
WITH LOW NITROGEN AND HIGH BORON CONTENT**

*Anastasia Sergeevna Dolzhenko, Ivan Sergeevich Brazhnikov, Anna Sergeevna Lugovskaya,
Ksenia Sergeevna Tuchina, Valery Aleksandrovich Dudko, Nadezhda Ruzilevna Dudova,
Evgeny Sergeevich Tkachev, Alexandra Eduardovna Fedoseeva^a*

Belgorod National Research University, 85a Pobedy st., 308015 Belgorod, Russia

^a fedoseeva@bsuedu.ru

ABSTRACT

This paper examines the impact response of a novel high-chromium martensitic steel alloyed with 0.0007 wt.% nitrogen and 0.015 wt.% boron over a broad temperature interval. The heat-treated microstructure consists of tempered martensite laths (mean width 320 ± 30 nm) with a dislocation density of $1.5 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ and no δ -ferrite. Secondary phases include $M_{23}C_6$ carbides (~ 70 nm average), sporadic M_6C , and fine NbX precipitates. At ambient temperature, the impact toughness exceeds 200 J/cm^2 , well above the standards for boiler and turbine applications. The ductile-to-brittle transition temperature (defined as the midpoint between upper and lower shelf energies) is $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Above $-20 \text{ }^\circ\text{C}$, the crack initiation energy becomes virtually constant at $60 \pm 7 \text{ J}$, whereas the propagation energy rises steadily owing to growing ductile fracture contribution. Fractographic observations show that with increasing temperature the stable crack growth region widens and the unstable propagation zone shrinks, vanishing completely at $60 \text{ }^\circ\text{C}$. The combination of high room-temperature toughness ($\sim 200 \text{ J/cm}^2$) and a transition temperature of about $0 \text{ }^\circ\text{C}$ makes this 10Cr–3Co–0.2Re steel with low N and high B a promising candidate for ultra-supercritical steam power-plant components.

KEYWORDS

Creep-resistant steels; heat treatment; impact toughness; structure; secondary phase particles.

**СОПРОТИВЛЕНИЕ УДАРНЫМ НАГРУЗКАМ ВЫСОКОХРОМИСТОЙ
МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ АЗОТА
И ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ БОРА**

*Анастасия Сергеевна Долженко, Иван Сергеевич Бражников,
Анна Сергеевна Луговская, Ксения Сергеевна Тучина, Валерий Александрович Дудко,
Надежда Рuzилевна Дудова, Евгений Сергеевич Ткачѳв, Александра Эдуардовна Федосеева^a*

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

^a fedoseeva@bsuedu.ru

АННОТАЦИЯ

В работе изучено поведение новой высокохромистой мартенситной стали с пониженным содержанием азота (0,0007 мас.%) и повышенной долей бора (0,015 мас.%) при динамическом нагружении в широком интервале температур. Микроструктура представляет собой отпущенный троостомартенсит (средняя ширина реек 320 ± 30 нм), плотность дислокаций составляет $1,5 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$, δ -феррит не выявлен. Обнаружены карбиды $M_{23}C_6$ (средний размер ~ 70 нм), единичные включения M_6C и частицы NbX. При комнатной температуре ударная вязкость превышает 200 Дж/см^2 , что значительно выше нормативных требований для котельных и турбинных сталей. Порог хладноломкости (середины между верхним и нижним шельфами) составляет $0 \text{ }^\circ\text{C}$. При температуре выше $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ работа зарождения трещины стабилизируется на уровне $60 \pm 7 \text{ Дж}$, тогда как работа ее распространения возрастает за счет увеличения доли вязкой составляющей. Фрактографический анализ демонстрирует расширение области стабильного роста трещины и сужение зоны нестабильного разрушения при повышении температуры, вплоть до полного исчезновения последней при $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Разработанная сталь 10% Cr–3% Co–0,2% Re с низким содержанием азота и высоким содержанием бора отличается высокой ударной вязкостью при комнатной температуре ($\sim 200 \text{ Дж/см}^2$) и удовлетворительным порогом хладноломкости ($\sim 0 \text{ }^\circ\text{C}$), что открывает перспективы ее применения в элементах энергоустановок со сверхкритическими параметрами пара.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Жаропрочные стали; термическая обработка; ударная вязкость; микроструктура; вторичные фазы.

Введение

Высокохромистые мартенситные стали рассматриваются как перспективный материал для изготовления трубопроводов, котлов, лопаток и роторов в энергоблоках нового поколения угольных ТЭС, где переход на сверхкритические параметры пара позволяет существенно повысить КПД [1, 2]. Высокая стойкость к ползучести при $580\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$ обеспечивается формированием неравновесной реечной структуры троостомартенсита, упрочненной дисперсными частицами вторичных фаз [3–10]. Для повышения рабочей температуры до $650 \text{ }^\circ\text{C}$ оптимизируют легирование: снижают содержание азота до минимальных значений (менее 0,003 мас.%) и увеличивают долю бора до 0,01 мас.%, что способствует образованию карбида $M_{23}(C,B)_6$, устойчивого к коагуляции в течение десятков тысяч часов при нагрузке [11,

12]. Однако одной из проблем таких сталей с низким содержанием азота является пониженная стойкость к ударным нагрузкам по сравнению со сталями типа P92 [13]. Известно, что в сталях с низким содержанием азота ухудшение ударной вязкости часто связано с микропористостью вдоль зернограницных частиц, образующих полунепрерывные или сплошные цепочки [13, 14]. Эти поры действуют как хрупкие прослойки, снижая работу разрушения. С переходом от прерывистых цепочек к непрерывным плотность частиц растет, что ведет к падению вязкости [14]. Такие выделения становятся барьерами для распространения пластической деформации; в результате напряжения релаксируют путем зарождения микротрещин на границе частица–матрица, и устойчивый рост трещины ограничивается [14]. Помимо этого, присутствие крупных частиц, обогащенных W и

В, равномерно распределенных в матрице, также способствует охрупчиванию [15, 16]. В итоге оба типа выделений препятствуют пластическому течению при динамическом нагружении, что может привести к хрупкому разрушению даже при 20 °С. Исходя из этого, цель нашей работы – оценить поведение новой стали 10Cr–3Co–0,2Re с ультранизким N (0,0007%) и высоким В (0,015%) при ударных нагрузках в широком температурном диапазоне.

1. Материал и методики

Исследуемый материал – опытная сталь на основе 10% Cr, легированная (мас.%): С 0,13; Cr 9,4; Co 3,1; W 2,1; Mo 0,6; Cu 0,29; V 0,16; Nb 0,05; Re 0,17; N 0,0007; В 0,015; Ni 0,20; Si 0,1; Mn 0,03; остальное Fe. Перед финальной обработкой заготовки прошли гомогенизационный отжиг при 1150 °С (16 ч) и горячую ковку при этой же температуре с последующим охлаждением на воздухе. Заключительный режим термоупрочнения – закалка с 1050 °С (1 ч) и высокий отпуск при 770 °С (3 ч) с воздушным охлаждением.

Ударные испытания выполняли на стандартных образцах 10×10×55 мм с V-образным надрезом глубиной 2 мм с использованием маятникового копра Instron IMP460, оснащенного системой регистрации и обработки данных Fracta. Порог хладноломкости определяли как среднюю точку между верхним и нижним энергетическими шельфами по результатам испытаний в диапазоне температур от –80 до +80 °С.

Микроструктуру изучали методами оптической металлографии (Olympus), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Quanta 600) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, JEM Jeol-2100). Для оптических исследований шлифы травили водным раствором 1% HF + 2% HNO₃. Тонкие фольги для ПЭМ изготавливали методом

электрополировки в смеси 10% хлорной кислоты и уксусной кислоты при 25 °С и напряжении 20–23 В. Подробности методик приведены в работах [7, 8, 10, 13, 14].

2. Результаты и обсуждение

2.1 Исходная структура после термической обработки.

Микроструктурные исследования (рис. 1) показали, что в стали формируется достаточно однородный троостомартенсит.

Размер исходного аустенитного зерна составил около 60 мкм, δ-феррит отсутствовал. Средняя ширина мартенситных реек достигает 320±30 нм, плотность дислокаций внутри них – $1,5 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$. На Z-контрастных СЭМ-изображениях (рис. 1, а) не обнаружено крупных вольфрам-содержащих частиц. EBSD-анализ (рис. 1, б) показал, что доли больше- и малоугловых границ равны 52% и 48% соответственно; 50% всех зерен имеют размер менее 1 мкм, среднее расстояние между высокоугловыми границами – 2,60 мкм. Распределение субзерен/зерен по разориентировке носит бимодальный характер с пиками при 2–5° и 55–60°; около половины всех границ являются малоугловыми с разориентировкой от 2 до 15°. Часть дислокационных границ, образующих мартенситные рейки, имеет разориентировку менее 2° и не учитывается EBSD.

Химический состав твердого раствора феррита (усреднение по 10 измерениям на ПЭМ вдали от частиц) составил (мас.%): 84% Fe, 9% Cr, 3,6% Co, 2,45% W, 0,57% Mo, 0,2% Re, 0,2% V. Содержание кобальта, вольфрама, молибдена, рения и ванадия практически не меняется, что указывает на их нахождение в твердом растворе. В то же время доля хрома снизилась с исходных 9,85 до 9% из-за выделения хром-содержащих фаз, а ниобий полностью вышел из раствора, образовав собственные выделения.

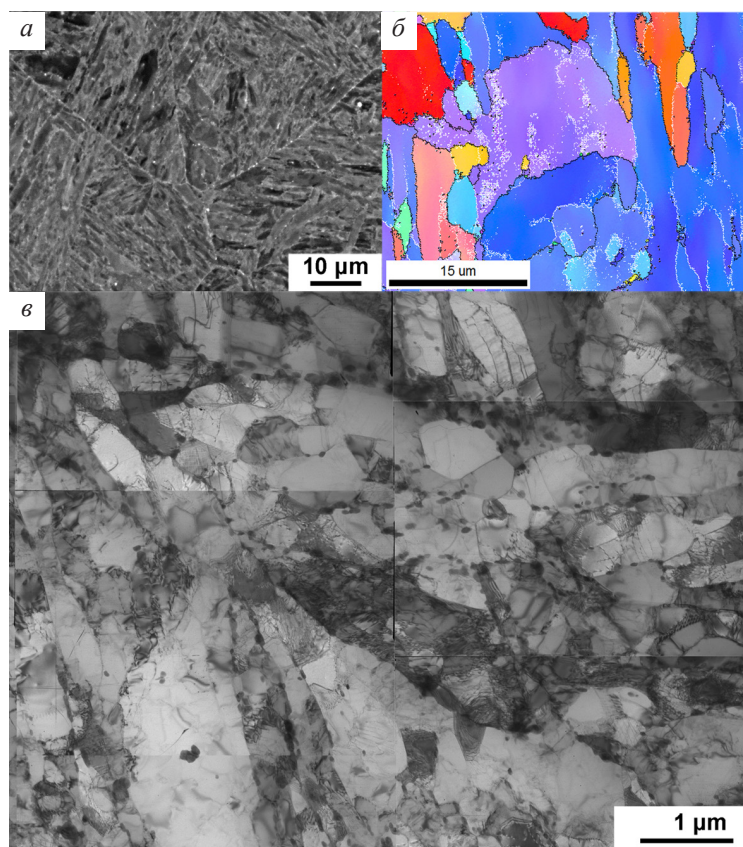


Рис. 1. Реечная структура троостомартенсита исследуемой стали, полученная методами Z-контраста СЭМ (а), EBSD анализа (б) и ПЭМ (в)

Fig. 1. Microstructure of tempered martensite in the studied steel: а – Z-contrast SEM image; б – EBSD map; в – bright-field TEM image

Анализ экстракционных реплик выявил частицы карбидов $M_{23}C_6$ (обогащены хромом), карбонитридов NbX (обогащены ниобием) и незначительное количество карбидов M_6C (обогащены вольфрамом). Карбиды $M_{23}C_6$ имеют средний диаметр порядка 70 нм и распределены преимущественно по границам: на большеугловых (бывших аустенитных) их линейная плотность равна $5,7 \text{ мкм}^{-1}$, а на малоугловых (внутри пакетов) – $4,1 \text{ мкм}^{-1}$. По малоугловым границам преобладают мелкие частицы (до 20 нм), которые практически отсутствуют на границах исходных аустенитных зерен; напротив, на большеугловых границах встречаются очень крупные частицы ($> 300 \text{ нм}$). Доля частиц размером 50–70 нм составляет около 30% от общего количества. Избыточное содержание вольфрама в карбидах $M_{23}C_6$ (до 30 мас.%) приводит к трансформации ча-

сти $M_{23}C_6$ в карбиды M_6C с более высоким содержанием W, поскольку высоковольфрамовый $M_{23}C_6$ нестабилен [17]. На малоугловых границах обнаружены округлые частицы M_6C со средним размером около 40 нм и составом (мас.%): 22% Cr, 6–10% Fe, 68–72% W, однако их доля крайне мала. Внутри реек равномерно распределены округлые частицы NbX размером $\sim 30 \text{ нм}$, объемная доля которых также невелика.

2.2 Определение температуры хрупко-вязкого перехода.

Температурная зависимость ударной вязкости приведена на рис. 2. Нижний энергетический шельф наблюдается при температурах $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ и ниже, где ударная вязкость составляет около 25 Дж/см^2 . Верхний шельф достигается при $60 \text{ }^\circ\text{C}$ и выше, где вязкость около 300 Дж/см^2 . Порог хладно-

ломкости (арифметическая середина между шельфами) для исследуемой стали составил 0 °С. При комнатной температуре ударная вязкость превышает 200 Дж/см², что значительно выше требований для котельных сталей и сталей для лопаток паровых турбин [18].

Нагрузочно-деформационные кривые для характерных температур (нижний шельф,

порог хладноломкости, верхний шельф) показаны на рис. 3. При –80 °С разрушение полностью хрупкое (острый пик). При 0 °С наблюдается смешанный характер: присутствуют зоны стабильного (вязкого) и нестабильного (хрупкого) распространения трещины. При 80 °С кривая соответствует 100% вязкому разрушению, зона нестабильного роста отсутствует.

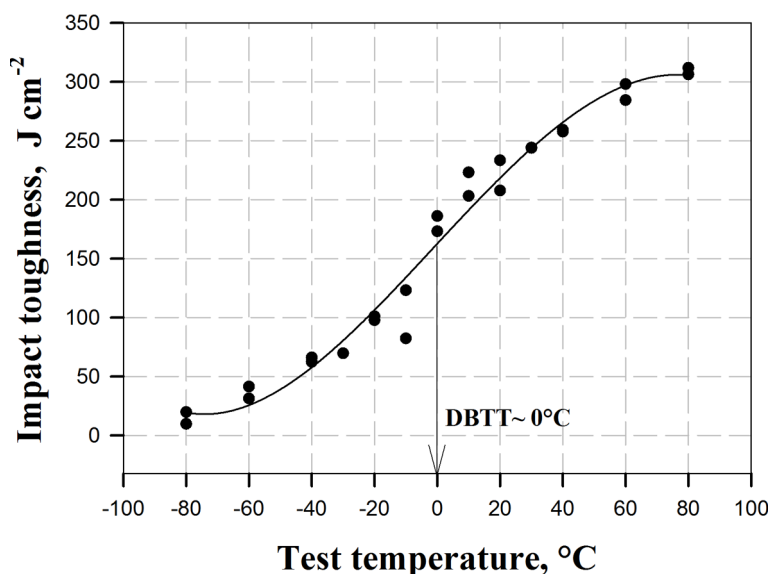


Рис. 2. Температурная зависимость величины ударной вязкости в широком температурном интервале

Fig. 2. Temperature dependence of impact toughness over a wide temperature range

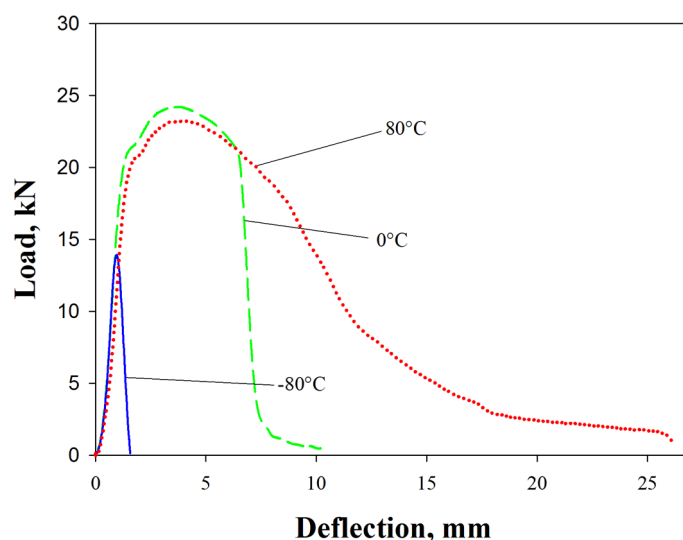


Рис. 3. Кривые «нагрузка – перемещение», зафиксированные при трех характерных температурах: –80 °С (нижний шельф), 0 °С (порог хладноломкости) и +80 °С (верхний шельф)

Fig. 3. Load-displacement curves recorded at three characteristic temperatures: –80 °С (lower shelf), 0 °С (ductile-brittle transition), and +80 °С (upper shelf)

По данным, полученным после испытания на ударную вязкость при температуре от -80 до 80 °С, были рассчитаны величины

энергии зарождения (ϵ_i) и энергии распространения (ϵ_p) трещины, значения которых просуммированы в табл. 1.

Таблица 1. Энергии зарождения и распространения трещины при различных температурах испытания

Table 1. Crack initiation and propagation energies for different test temperatures

Temperature, °C	-80	-60	-40	-20	0	20	40	60	80
ϵ_i , J	7,8	29,2	49,2	61,9	65,2	57,9	66,0	66,0	67,6
ϵ_p , J	4,9	7,8	9,1	25,1	85,9	142,4	155,4	171,1	191,1
Total energy, J	12,7	37,0	58,3	87,0	151,1	200,3	221,4	237,1	258,7

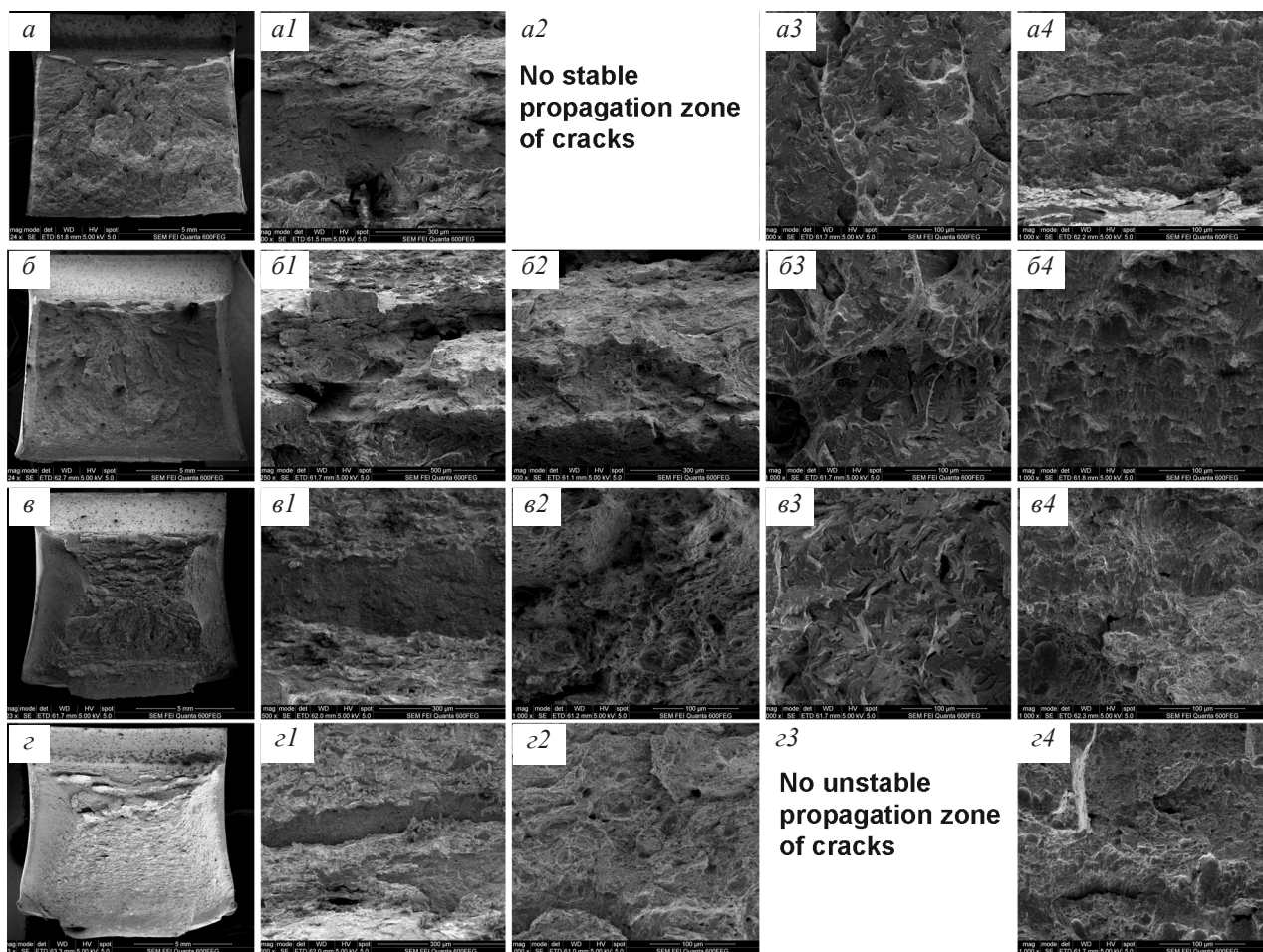


Рис. 4. Фрактографические изображения изломов стали после стандартной термической обработки при температурах испытания -40 °С (а), 10 °С (б), 20 °С (в) и 60 °С (г):

а, б, в, г – общий вид; а1, б1, в1, г1 – области зарождения трещины; а2, б2, в2, г2 – зона стабильного распространения трещины; а3, б3, в3, г3 – зона нестабильного распространения трещины; а4, б4, в4, г4 – зона долома

Fig. 4. Fractographic images of steel fractures after standard heat treatment at test temperatures of -40 °C (a), 10 °C (б), 20 °C (в), and 60 °C (г):

а, б, в, г – general view; а1, б1, в1, г1 – crack initiation areas; а2, б2, в2, г2 – stable crack propagation zone; а3, б3, в3, г3 – unstable crack propagation zone; а4, б4, в4, г4 – fracture zone

Из табл. 1 видно, что при температурах от -80 до -20 °С, величина энергии зарождения трещины намного превышает величину энергии распространения трещины, что вызвано хрупким характером распространения трещины. При температурах выше -20 °С энергия зарождения трещины не зависит от температуры испытания и составляет около 60 ± 7 Дж, что сопоставимо с другими 9–10% Cr сталями [14, 19], в то время как энергия распространения трещины увеличивается, что вызвано увеличением доли вязкой составляющей. При пороге хладноломкости величины энергий зарождения и распространения трещины становятся сопоставимыми (табл. 1). С дальнейшим увеличением температуры испытания энергия распространения трещины непрерывно увеличивается.

2.3 Фрактографический анализ.

Был проведен фрактографический анализ с использованием растрового электронного микроскопа Quanta 600 3D. На рис. 4 представлены фрактографические изображения изломов исследуемой стали после стандартной термической обработки при температурах испытания -40 , 10 , 20 и 60 °С. Следует отметить, что фрактографические исследования находятся в полном согласии с инструментальными испытаниями на ударную вязкость.

При -40 °С зона зарождения трещины составляет около 200 мкм, более 90% площади излома занимает зона нестабильного распространения (фасетки квазискола и небольшое число гребней отрыва по границам бывших аустенитных зерен), зона долома узкая (рис. 4, а). При температурах выше -40 °С появляется узкая зона стабильного распространения шириной 510–820 мкм (табл. 2). При 0 °С (порог хладноломкости) ширина зоны зарождения возрастает до ~ 300 мкм, зона стабильного роста расширяется до 2,14 мм, зона долома – до 2,25 мм, а область нестабильного разрушения сужается до 3,22 мм (рис. 4, б, табл. 2). В зоне стабильного распространения наблюдается полностью ямочный микрорельеф (рис. 4, б2), а в зоне нестабильного – увеличивается доля гребней отрыва (рис. 4, б3).

С повышением температуры выше 0 °С ширина зоны зарождения практически не меняется, что коррелирует с постоянством энергии зарождения трещины (табл. 1 и 2). При этом зоны стабильного роста и долома непрерывно расширяются, а зона нестабильного распространения сужается вплоть до полного исчезновения при 60 °С и выше, что соответствует верхнему энергетическому шельфу (табл. 2, рис. 2–4).

Таблица 2. Размеры зон зарождения трещины (IZ), стабильного распространения трещины (SPZ), нестабильного распространения трещины (UPZ) и долома (AZ), полученные из фрактографического анализа

Table 2. The sizes of crack initiation zones (IZ), stable crack propagation zones (SPZ), unstable crack propagation zones (UPZ) and fracture zone (AZ) obtained from fractographic analysis

Test temperature, °C	IZ, mm	SPZ, mm	UPZ, mm	AZ, mm
-60	0,19	–	7,50	0,14
-40	0,20	0,51	6,77	0,41
-20	0,20	0,82	6,12	0,76
-10	0,21	0,54	5,92	1,26
0	0,33	2,14	3,22	2,25
10	0,34	3,06	2,21	2,47
20	0,29	3,03	2,07	2,89
40	0,33	4,53	1,22	1,99
60	0,37	4,62	–	3,83
80	0,30	5,24	–	3,03

Выводы

1. Разработанная сталь с пониженным содержанием азота и повышенным содержанием бора, легированная 10% Cr, 3% Co и 0,2% Re, демонстрирует при комнатной температуре ударную вязкость около 200 Дж/см², что заметно превосходит требования, предъявляемые к материалам котлов и турбинных лопаток.

2. Порог хладноломкости данной стали равен ~0 °С, что сопоставимо с характеристиками традиционных материалов тепловой энергетики. Полученные характеристики открывают возможности для применения данной стали в узлах энергоустановок со сверхкритическими параметрами пара.

Благодарности / Acknowledgments

Работа выполнена в рамках государственного задания НИУ БелГУ, номер гранта FZWG-2026-0004. Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования «Технологии и Материалы» НИУ БелГУ.

The work was financially supported by the state task for Belgorod State National Research University (grant No. FZWG-2026-0004). The work was carried out using equipment of the Joint Research Center “Technology and Materials” of the Belgorod State National Research University.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaybyshev R.O., Skorobogatikh V.N., Shchenkova I.A. New martensitic steels for fossil power plant: creep resistance // *Physics of Metals and Metallography*. 109(2), 186–200 (2010). (In Russian) [Кайбышев Р.О., Скоробогатых В.Н., Щенкова И.А. Новые стали мартенситного класса для тепловой энергетики // *ФММ*. 109(2), 200–215 (2010)]. DOI: 10.1134/S0031918X10020110.

2. Abe F., Kern T.U., Viswanathan R. Creep-resistant steels. Woodhead: Publishing, Cambridge, 2008. 800 p.

3. Viswanathan R., Bakker W. Materials for ultrasupercritical coal power plants – Boiler

materials: Part I // *Journal of Materials Engineering and Performance*. 10, 81–95 (2001). DOI: 10.1361/105994901770345394.

4. Abe F. Precipitate design for creep strengthening of 9%Cr tempered martensitic steel for ultra-supercritical power plants // *Science and Technology of Advanced Materials*. 9, 013002 (2008). DOI: 10.1088/1468-6996/9/1/013002.

5. Kimura K. Creep strength of high chromium steel with ferrite matrix // *International Journal of Pressed Vessels and Piping*. 87, 282–288 (2010). DOI: 10.1016/j.ijpvp.2010.03.016.

6. Wang H., Yan W., Zwaag S., et al. On the 650 °C thermostability of 9–12Cr heat resistant steels containing different precipitates // *Acta Materialia*. 134, 143–154 (2017). DOI: 10.1016/j.actamat.2017.05.069.

7. Tkachev E., Belyakov A., Kaibyshev R. Creep strength breakdown and microstructure in a 9%Cr steel with high B and low N contents // *Materials Science and Engineering: A*. 772, 138821 (2020). DOI: 10.1016/j.msea.2019.138821.

8. Dudova N., Mishnev R., Kaibyshev R. Creep behavior of a 10%Cr heat-resistant martensitic steel with low nitrogen and high boron contents at 650 °C // *Materials Science and Engineering: A*. 766, 138353 (2019). DOI: 10.1016/j.msea.2019.138353.

9. Yan P., Liu Zh., Bao H., et al. Effect of microstructural evolution on high-temperature strength of 9Cr–3W–3Co martensitic heat resistant steel under different aging conditions // *Materials Science and Engineering: A*. 588, 22–28 (2013). DOI: 10.1016/j.msea.2013.09.033.

10. Nikitin I., Fedoseeva A., Kaibyshev R. Strengthening mechanisms of creep-resistant 12%Cr–3%Co steel with low N and high B contents // *Journal of Materials Science*. 55, 7530–7545 (2020). DOI: 10.1007/s10853-020-04508-7.

11. Abe F., Tabuchi M., Tsukamoto S. Alloy design of MARBN for boiler and turbine applications at 650 °C // *Materials at High Temperatures*. 38, 306–321 (2021). DOI: 10.1080/09603409.2021.1963393.

12. Xiao B., Yadav S., Zhao L., et al. Deep insights on the creep behavior and mechanism of a novel G115 steel: Micromechanical modeling and experimental validation // *International Journal of Plasticity*. 147, 103124 (2021). DOI: 10.1016/j.ijplas.2021.103124.

13. Mishnev R., Dudova N., Dudko V., Kaibyshev R. Impact toughness of a 10% Cr steel with high boron and low nitrogen contents // *Materials Science and Engineering: A*. 730, 42 (2018). DOI: 10.1016/j.msea.2018.05.103.

14. Borisova J., Dudko V., Mishnev R., Kaibyshev R. Effect of Laves phase on ductile-brittle transition of 12

pct Cr steel // Metallurgical and Materials Transactions A. 50A, 3528–3543 (2019). DOI: 10.1007/s11661-019-05269-y.

15. Briant C.L., Banerji S.K., Intergranular failure in steel: the role of grain-boundary composition // International Metals Reviews. 4, 164–195 (1978).

16. Byun T.S., Hoelzer D.T., Kim J.H., Maloy S.A. A comparative assessment of the fracture toughness behavior of ferritic-martensitic steels and nanostructured ferritic alloys // Journal of Nuclear Materials. 484, 157–167 (2017). DOI: 10.1016/j.jnucmat.2016.12.004.

17. Dlouhý J., Chvostová E., Donik Č. Laves phase evolution in 10Cr-3W-3Co steel during thermal exposure

and creep // Materials Letters. 348, 134656 (2023). DOI: 10.1016/j.matlet.2023.134656.

18. GOST 18968-73. Corrosion-resistant and heat-proof steel bars and strips for steam turbine blades. Specifications. Moscow, Izdatelstvo Standartov, 1974. 8 p. (In Russian) [ГОСТ 18968-73. Прутки и полосы из коррозионно-стойкой и жаропрочной стали для лопаток паровых турбин. Технические условия. Москва: Изд-во стандартов, 1974. 8 с.].

19. Hu J., Liu K., Ma L., et al. Significant improvement in strength and toughness of nanoscale precipitate-strengthened steel by direct quenching and tempering process // Steel Research International. 92, 2000331 (2021). DOI: 10.1002/srin.202000331.