

# О влиянии легирования на энергию активации самодиффузии в $\gamma$ -железе

© А.А. Васильев, С.Ф. Соколов, Н.Г. Колбасников, Д.Ф. Соколов

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vasilyev\_aa@mail.ru

(Поступила в Редакцию 21 апреля 2011 г.)

Представлены результаты количественного анализа экспериментальных данных по коэффициенту самодиффузии, полученных методом меченных атомов для аустенита разного химического состава. Показано, что энергия активации самодиффузии в чистом  $\gamma$ -железе составляет  $\sim 312$  kJ/mol. Легирование аустенита такими элементами, как Mn, Mo, Nb, Ti и Si (в меньшей степени), приводит к повышению этой энергии, а легирование C, V и Cr (при его содержании  $\geq 3$  at.%) — к ее снижению. Получена эмпирическая формула для расчета энергии активации самодиффузии в твердых растворах аустенита сложного состава.

## 1. Введение

Энергия активации самодиффузии (ЭАСД)  $Q_{SD}$  в металлических кристаллах равна сумме энергий образования и миграции вакансии, что определяет зависимость этой важной микроскопической характеристики от энергии связи кристаллической структуры. Известно, что для ГЦК-металлов, в частности для  $\gamma$ -железа и сплавов на его основе, выполняются следующие эмпирические соотношения:  $Q_{SD} \cong 0.7Q_S$  [1] и  $Q_{SD} \cong 18RT_m$  [2], где  $Q_S$  — энергия сублимации,  $R$  — газовая постоянная,  $T_m$  — абсолютная температура плавления. Приведенные соотношения показывают, что величина ЭАСД может служить мерой прочности межатомной связи в аустените, а ее зависимость от химического состава позволяет судить об изменении стабильности этой фазы при легировании. Отметим также, что кинетика многих практически важных процессов перестройки кристаллической структуры аустенита (рост зерна, рекристаллизация, превращение аустенит  $\rightarrow$  феррит) в значительной степени контролируется скоростью диффузионного переноса атомов железа через межзеренную/межфазную границу. Энергия активации этого процесса близка к энергии активации зернограничной диффузии  $Q_{GBD}$ , которая в свою очередь коррелирует с энергией активации самодиффузии:  $Q_{GBD} \cong (0.5-0.6)Q_{SD}$  [2].

Отмеченные обстоятельства стимулировали экспериментальные исследования самодиффузии в сплавах на основе  $\gamma$ -железа разного химического состава с использованием метода меченых атомов [3–25]. Подробный обзор экспериментальных работ в данной области представлен в [26].

Проведенные исследования показали, что ЭАСД в аустените существенно зависит от его химического состава. В частности, установлено, что увеличение содержания углерода в слаболегированном аустените ( $\gamma$ -железо) приводит к снижению ЭАСД [12]. Аналогичный эффект имеет место для сплавов Fe + 20, 24 wt.% Ni [13] и Fe + 15 wt.% Mn [14].

При легировании аустенита элементами замещения наблюдается как повышение ЭАСД, так и ее снижение. Легирование марганцем [15,16], молибденом [24], титаном [24,25] и ниобием [24] приводит к росту ЭАСД. По данным авторов [19] повышение содержания хрома увеличивает ЭАСД. В то же время, согласно результатам работы [20], хром оказывает противоположное действие. Снижение ЭАСД аустенита наблюдается также с ростом содержания никеля [17,18,20] и при его легировании ванадием [22–24].

Интересно отметить, что количественный анализ данных систематического исследования кинетики статической рекристаллизации аустенита сталей разного состава показал, что изменение эффективной энергии активации процесса в зависимости от содержания легирующих элементов полностью аналогично их влиянию на ЭАСД [27]. Это обстоятельство свидетельствует в пользу существования отмеченной выше связи между ЭАСД и энергией активации перестройки решетки аустенита при его рекристаллизации.

Несмотря на важность количественных соотношений, позволяющих проводить расчеты ЭАСД, а также собственно коэффициента самодиффузии (КСД) в зависимости от химического состава аустенита, надежных результатов до сих пор не получено. Попытку решить данную задачу предприняли авторы [26]. Однако полученные ими эмпирические формулы не являются в достаточной степени обоснованными и, следовательно, надежными. Последнее связано с недостаточно корректным выбором вида аналитического выражения для расчета КСД в зависимости от химического состава. В частности, зависимости ЭАСД от содержания легирующих элементов предполагаются линейными, хотя, как показывает анализ экспериментальных данных, они таковыми не являются. При этом вместо атомных концентраций легирующих элементов в твердом растворе аустенита для характеристики его химического состава использованы их полные массовые доли. Следует также отметить физически необоснованный вид зависимости

**Таблица 1.** Химические составы сплавов, использованных при исследовании коэффициента самодиффузии [5,12,15,18,19,24] (жирным шрифтом выделены значения варьируемых концентраций легирующих элементов)

Сплав	Литературная ссылка	C	Mn	Si	Ni	Cr	Mo	V	Nb	Ti
		wt.%								
$\gamma$ -Fe	[5]	<b>0.04</b>	—	—	—	—	—	—	—	—
C <sub>1</sub>	[12]	<b>0.33</b>	0.13	0.31	—	—	—	—	—	—
C <sub>2</sub>		<b>0.45</b>	0.11	0.09	—	—	—	—	—	—
C <sub>3</sub>		<b>0.77</b>	0.45	0.16	—	—	—	—	—	—
C <sub>4</sub>		<b>1.06</b>	0.14	0.16	—	—	—	—	—	—
Mn <sub>1</sub>	[15]	0.02	<b>0.4</b>	—	0.33	—	—	—	—	—
Mn <sub>2</sub>		0.03	<b>1.15</b>	0.06	0.18	—	—	—	—	—
Mn <sub>3</sub>		0.035	<b>2.25</b>	0.07	0.09	—	—	—	—	—
Mn <sub>4</sub>		0.03	<b>2.78</b>	0.05	0.12	—	—	—	—	—
Cr <sub>1</sub>	[19]	0.17	0.24	0.18	—	<b>3.98</b>	—	—	—	—
Cr <sub>2</sub>		0.03	0.21	0.06	—	<b>7.9</b>	—	—	—	—
Ni <sub>1</sub>	[18]	0.04	0.39	0.04	<b>11.8</b>	—	—	—	—	—
Ni <sub>2</sub>		0.04	0.39	0.04	<b>24.3</b>	—	—	—	—	—
Ni <sub>3</sub>		—	—	—	<b>15.5</b>	—	—	—	—	—
Ni–Mo <sub>1</sub>		0.035	0.14	0.04	25.02	—	<b>0.4</b>	—	—	—
Ni–Mo <sub>2</sub>		0.035	0.14	0.04	25.02	—	<b>1.8</b>	—	—	—
Ni–Mo <sub>3</sub>		0.035	0.14	0.04	25.02	—	<b>4.25</b>	—	—	—
V <sub>1</sub>	[24]	0.025	0.083	0.09	0.092	—	—	<b>2.05</b>	—	—
V <sub>2</sub>		0.03	0.091	0.06	0.09	—	—	<b>4.92</b>	—	—
Nb <sub>1</sub>		0.046	0.15	0.035	24.1	—	—	—	<b>0.3</b>	—
Nb <sub>2</sub>		0.046	0.15	0.035	24.1	—	—	—	<b>1.3</b>	—
Nb <sub>3</sub>		0.046	0.15	0.035	24.1	—	—	—	<b>3.25</b>	—
Ti <sub>1</sub>		0.075	0.42	0.035	24.35	—	—	—	—	<b>0.2</b>
Ti <sub>2</sub>		0.075	0.42	0.035	24.35	—	—	—	—	<b>1.88</b>

предэкспоненциального множителя КСД от содержания легирующих элементов (С. 55 в [26]).

На основании изложенного можно заключить, что до настоящего времени надежные количественные соотношения, позволяющие рассчитывать ЭАСД в аустените в зависимости от его химического состава, не установлены.

Цель настоящей работы состоит в проведении количественного анализа совокупности достоверных экспериментальных данных по КСД железа, полученных методом меченных атомов для аустенита с разным содержанием легирующих элементов (С, Мn, Si, Ni, Cr, Mo, Nb, Ti, V), и нахождении эмпирической формулы для расчета ЭАСД в его твердых растворах сложного состава.

## 2. Основные уравнения, экспериментальные данные по коэффициенту самодиффузии и их обработка

При анализе экспериментальных данных по КСД для его количественного описания использовано следующее

выражение:

$$D_{SD}(T) = D_0^* \exp\left(-\frac{Q_{SD}}{RT}\right) = D_0 \exp\left(\frac{S_{SD}}{R}\right) \exp\left(-\frac{Q_{SD}}{RT}\right). \quad (1)$$

Здесь  $S_{SD} = \beta_{SD} Q_{SD}$  — энтропия активации самодиффузии;  $D_0^*$ ,  $D_0$ ,  $\beta_{SD}$  — эмпирические параметры. Функциональная зависимость ЭАСД от концентрации легирующих элементов в твердом растворе аустенита выбрана в виде

$$Q_{SD} \equiv Q_{SD}(y_C; \{y_X\}) = Q_{SD}^0 + \alpha_C y_C^{p_C} + \sum_X \alpha_X y_X^{p_X}, \quad (2)$$

где  $Q_{SD}^0$  — ЭАСД в чистом  $\gamma$ -железе;  $y_C$ ,  $y_X$  — концентрации углерода и элемента замещения  $X$  соответственно;  $\alpha_C$ ,  $\alpha_X$ ,  $p_C$ ,  $p_X$  — эмпирические параметры. Концентрации легирующих элементов в (2) представляют собой доли узлов подрешеток внедрения ( $y_C$ ) и замещения ( $y_X$ ), которые выражаются через их молярные доли ( $x_C$ ,  $x_X$ ) с помощью известных соотношений  $y_C = x_C/(1 - x_C)$ ,  $y_X = x_X/(1 - x_C)$ . Эмпирические параметры в (1) и (2) были определены на основании совокупности надежных экспериментальных данных по КСД с использованием методики, описанной далее.

Из всего набора опубликованных экспериментальных данных по КСД и ЭАСД [3–26] использовались данные только тех работ, в которых приведены полные химические составы исследованных сплавов и таблицы полученных значений КСД для набора температур. Химические составы сплавов, для которых имеются указанные данные [5,12,15,18,19,24], представлены в табл. 1. Соответствующие исследования выполнены для трех–пяти температур из следующих интервалов: 960–1250°C ( $\gamma$ -Fe), 1050–1300°C ( $C_1$ ), 1000–1100°C ( $C_2$ ), 1000–1200°C ( $C_3$ ,  $C_4$ ), 1000–1250°C ( $Cr_1$ ,  $Cr_2$ ), 985–1305°C ( $Ni_3$ ), 1000–1200°C (остальные сплавы). Расчеты, проведенные с помощью программного пакета Thermo-Calc с использованием базы данных TCFe6, показали, что в указанных интервалах температур все сплавы, за исключением сплавов с V, Nb, Ti, находятся в однофазном состоянии аустенитного твердого раствора. В сплавах, легированных V, Nb, Ti, в интервале температур 1000–1200°C значительная массовая доля этих элементов связана с углеродом в карбидах MC (табл. 2). Поэтому в отмеченных сплавах действительный состав твердого раствора при температурах экспериментального исследования КСД существенно отличается от номинального состава, представленного в табл. 1. Это обстоятельство принималось во внимание при расчете значений  $u_C$  и  $u_{V,Nb,Ti}$ , используемых в формуле (2).

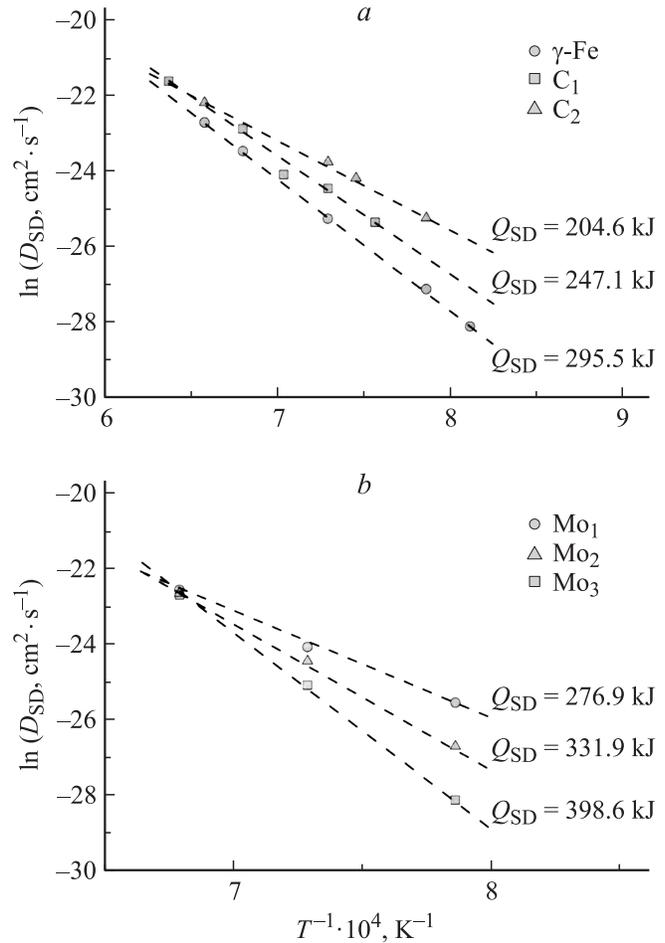
На первом этапе обработки экспериментальных данных по КСД был рассчитан набор энергий активации процесса  $\{Q_{SD}\}$ . При этом искомые значения энергий находили из условия минимизации квадратных форм вида

$$H = \sum_{i=2}^n \sum_{j=1}^{i-1} \left[ \frac{D_i}{D_j} - \frac{\exp\left(\frac{Q_{SD}}{RT_j}\right)}{\exp\left(\frac{Q_{SD}}{RT_i}\right)} \right]^2, \quad (3)$$

где  $D_{i,j}$  — экспериментальные значения КСД для сплава заданного состава, соответствующие температурам  $T_{i,j}$ ;  $n$  — число температур, при которых проводились исследования.

**Таблица 2.** Равновесные концентрации твердых растворов для сплавов с Nb, Ti, V при разных температурах, рассчитанные с помощью программного пакета Thermo-Calc

Сплав	1000°C		1100°C		1200°	
	Равновесные концентрации твердого раствора, wt.%					
	C	Nb	C	Nb	C	Nb
Nb <sub>1</sub>	0.012	0.018	0.017	0.05	0.024	0.11
Nb <sub>2</sub>	$1.4 \cdot 10^{-4}$	0.82	$6.2 \cdot 10^{-4}$	0.84	0.002	0.87
Nb <sub>3</sub>	$9.7 \cdot 10^{-5}$	1.06	$2.6 \cdot 10^{-4}$	1.66	$6.1 \cdot 10^{-4}$	2.45
	C	Ti	C	Ti	C	Ti
Ti <sub>1</sub>	0.029	0.004	0.032	0.013	0.038	0.035
Ti <sub>2</sub>	$3.3 \cdot 10^{-5}$	1.43	$1.4 \cdot 10^{-4}$	1.51	$5 \cdot 10^{-4}$	1.52
	C	V	C	V	C	V
V <sub>1</sub>	0.009	1.92	0.025	2.01	0.033	2.05
V <sub>2</sub>	0.004	4.74	0.011	4.8	0.029	4.90



**Рис. 1.** Иллюстрация процедуры определения наборов значений энергии активации  $\{Q_{SD}\}$  и множителя  $\{D_0^*\}$  коэффициента самодиффузии. *a* —  $\gamma$ -железо, сплавы  $C_1$ ,  $C_2$ ; *b* — сплавы  $Mo_1$ ,  $Mo_2$ ,  $Mo_3$ .

Далее с использованием найденного набора  $\{Q_{SD}\}$  была определена совокупность значений предэкспоненциального множителя КСД  $\{D_0^*\}$  (см. (1)), обеспечивающих минимальное среднее квадратичное отклонение расчетных значений КСД от экспериментальных данных. Для всех рассматриваемых сплавов экспериментальные данные по КСД хорошо описываются уравнением (1) с использованием найденных значений обсуждаемых параметров (рис. 1), что, в частности, свидетельствует об адекватности применяемого способа их обработки и высокой точности метода меченых атомов.

Отметим, что использованная процедура нахождения энергии активации предполагает ее постоянство в интервале температур эксперимента. Для всех сплавов, кроме сплавов, легированных V, Nb, Ti, это требование строго выполняется, поскольку в температурных интервалах исследования самодиффузии химический состав твердого раствора аустенита оставался неизменным. Для сплавов, легированных указанными элементами, равновесный состав твердого раствора варьируется при изменении температуры эксперимента (табл. 2). По-

**Таблица 3.** Значения энергии активации самодиффузии для исследованных сплавов

Сплав	$Q_{SD}$ , kJ/mol	Сплав	$Q_{SD}$ , kJ/mol
$\gamma$ -Fe	295.5	Ni <sub>2</sub>	260.307
C <sub>1</sub>	247.1	Ni <sub>3</sub>	234.7
C <sub>2</sub>	204.6	Ni–Mo <sub>1</sub>	284.58
C <sub>3</sub>	175.9	Ni–Mo <sub>2</sub>	324.338
C <sub>4</sub>	128.9*	Ni–Mo <sub>3</sub>	401.76*
Mn <sub>1</sub>	347.355	V <sub>1</sub>	231.0
Mn <sub>2</sub>	380.835	V <sub>2</sub>	204.4
Mn <sub>3</sub>	393.39	Nb <sub>1</sub>	311.2
Mn <sub>4</sub>	401.76*	Nb <sub>2</sub>	372.456
Cr <sub>1</sub>	275.1	Nb <sub>3</sub>	399.668*
Cr <sub>2</sub>	340.4	Ti <sub>1</sub>	282.906
Ni <sub>1</sub>	278.721	Ti <sub>2</sub>	385.2

\* Минимальное и максимальные значения энергии активации.

этому для отмеченной группы сплавов рассчитанные значения энергии активации  $\{Q_{SD}\}$  и множителя  $\{D_0^*\}$  были отнесены к твердому раствору с концентрациями углерода и элементов замещения (данные расчета с помощью Thermo-Calc), усредненными по трем температурам (1000, 1100, 1200°C). При этом полученные средние концентрации практически совпали с концентрациями, соответствующими средней температуре исследованного диапазона (1100°C) (табл. 2). Используемый подход является приближенным. Однако ограниченность имеющихся экспериментальных данных для сплавов с V, Nb, Ti не позволяет реализовать более точную процедуру их обработки.

Набор ЭАСД, полученный в результате проведенной обработки экспериментальных данных по КСД, приведен в табл. 3, из которой видно, что значения этой энергии действительно весьма сильно меняются в зависимости от химического состава твердого раствора аустенита. Минимальное значение энергии активации составляет 128.9 kJ/mol (сплав C<sub>4</sub> с наиболее высоким содержанием углерода), а ее максимальное значение достигает 401.76 kJ/mol (сплавы Mn<sub>4</sub> и Ni–Mo<sub>3</sub>), т.е. превышает минимальное более чем в 3 раза. Близкое к максимальному значению ЭАСД, составляющее 399.668 kJ/mol, было получено также для сплава Nb<sub>3</sub> с наиболее высоким содержанием ниобия (табл. 3). Эти результаты наглядно демонстрируют важность получения эмпирических соотношений, позволяющих рассчитывать ЭАСД и КСД в сложнолегированном аустените, описание которых приведено далее.

### 3. Результаты определения концентрационных зависимостей ЭАСД и их обсуждение

Полученные наборы значений ЭАСД  $\{Q_{SD}\}$  и предэкспоненциального множителя  $\{D_0^*\}$  позволяют, решив

соответствующую задачу многопараметрической оптимизации, определить эмпирические параметры уравнений (1) и (2). Сначала на основе набора  $\{Q_{SD}\}_1$  (сплавы первой группы) были найдены значения энергии  $Q_{SD}^0$  и совокупности параметров  $\alpha_C, \alpha_X, p_C, p_X$ , определяющих зависимость ЭАСД от концентраций C, Mn, Si, Ni, Mo, Cr. При этом оказалось, что вклад в ЭАСД, обусловленный влиянием углерода,  $\Delta Q_{SD}(y_C)$  удается описать гораздо точнее, если вместо степенной функции  $\alpha_C y_C^{p_C}$  использовать экспоненциальную зависимость вида  $\Delta Q_{SD}(y_C) = \Delta Q_C^{\max}(1 - \exp(-\alpha_C y_C))$ , где  $\Delta Q_C^{\max}, \alpha_C$  — эмпирические параметры.

Далее с помощью набора  $\{Q_{SD}\}_2$  (сплавы, легированные V, Nb, Ti) и определенных ранее зависимостей ЭАСД от концентраций C, Mn, Si, Ni были найдены значения параметров  $\alpha_X, p_X$  для V, Nb, Ti. В результате получена следующая итоговая формула:

$$Q_{SD} = 311\,691 - 278\,242(1 - \exp(-3.94y_C^*)) + 88\,752(y_{Mn}^*)^{0.31} + 22\,801y_{Si}^* + 84\,864(y_{Mo}^*)^{0.65} - 38\,575(y_{Ni}^*)^{0.3} - 7298y_V^* + 132\,594(y_{Nb}^*)^{0.263} + 82\,128(y_{Ti}^*)^{0.401} \text{ (J/mol)}, \quad (4)$$

где  $y_C^*, y_X^*$  — соответствующие концентрации в молярных процентах. Из рис. 2, а видно, что данная формула позволяет с высокой точностью воспроизвести опорные экспериментальные значения ЭАСД для всех рассматриваемых сплавов (погрешность расчета ЭАСД  $\langle\delta_Q\rangle$  близка к 0.8%).

На последнем этапе обсуждаемой процедуры с использованием набора  $\{D_0^*\}$  и значений ЭАСД, рассчитанных по формуле (4), были определены параметры  $D_0, \beta_{SD}$ , входящие в выражения (1). Оптимальные значения этих параметров оказались следующими:  $D_0 \cong 6.31 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\beta_{SD} \cong 8.41 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Рис. 3 отчетливо демонстрирует линейную зависимость  $\ln(D_0^*)$  от энергии активации  $Q_{SD}$ , определяемую формулой  $D_0^* = D_0 \exp(\beta_{SD} Q_{SD}/R)$ .

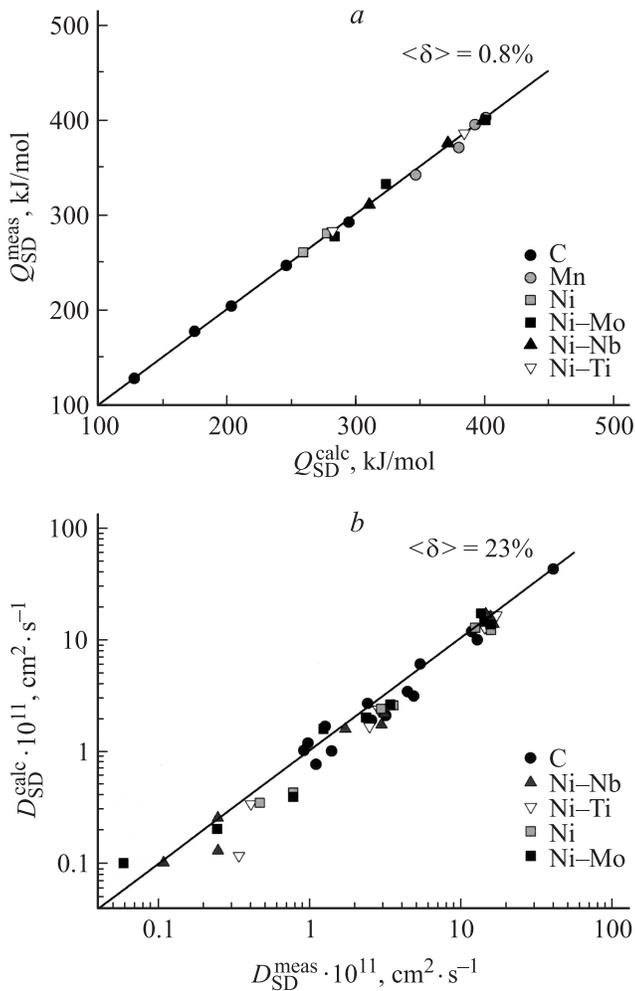
Данные, представленные на рис. 2, б, показывают, что предложенный подход к количественному описанию зависимости КСД от химического состава аустенита рассматриваемой совокупности сплавов является эффективным и позволяет достичь удовлетворительной точности (погрешность расчета КСД  $\langle\delta_D\rangle$  составляет около 23%).

Завершая изложение основных результатов, отметим еще раз, что формула (4) позволяет весьма точно рассчитывать ЭАСД в зависимости от химического состава аустенита. С точки зрения основной цели настоящей работы этот результат представляется наиболее важным.

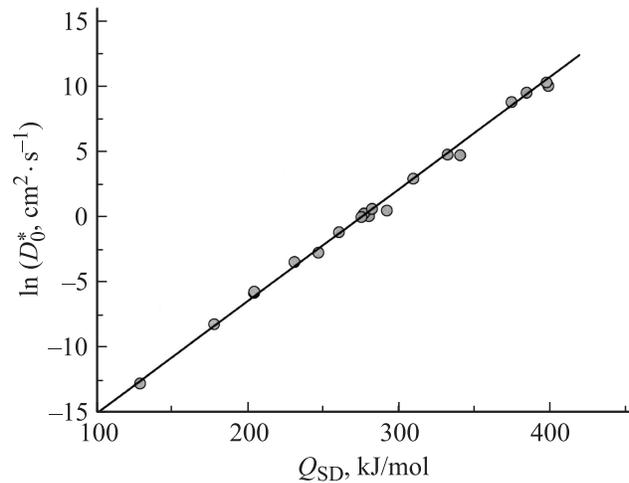
Перейдем к краткому обсуждению результатов. На рис. 4 приведены зависимости приращения ЭАСД от концентрации различных элементов в твердом растворе аустенита, которые подтверждают, что легирование аустенита такими элементами, как Mn, Mo, Nb, Ti, Si (в меньшей степени), приводит к повышению ЭАСД. Напротив, легирование C, V и, как оказалось, Cr (при его

содержании  $\geq 3$  at.%) понижает эту энергию. При этом практически все концентрационные зависимости АЭСД, за исключением зависимостей для Si и V, являются существенно нелинейными (рис. 4). Полученные данные по характеру влияния различных элементов на АЭСД свидетельствуют о том, что легирование Mn, Mo, Nb, Ti увеличивает энергию связи аустенита, а легирование V, напротив, ее понижает. Эти выводы качественно согласуются с данными экспериментального исследования динамических искажений кристаллической решетки аустенита, связанных с тепловыми колебаниями атомов [28,29]. Исследования показали, что легирование Mn, Mo, Nb приводит к уменьшению средней амплитуды тепловых колебаний при заданной температуре. Последнее можно рассматривать как результат повышения прочности межатомных связей. Легирование V приводит к противоположному эффекту.

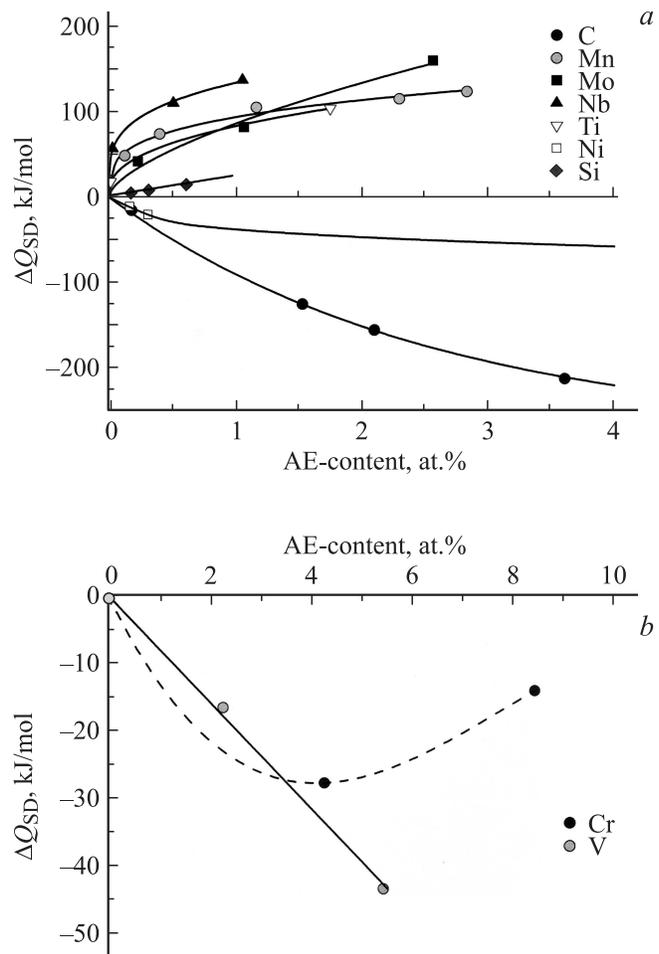
Из рис. 4, *a* видно, что при малых концентрациях наиболее интенсивное увеличение АЭСД вызывает ле-



**Рис. 2.** Сопоставление результатов расчета ( $Q_{SD}^{calc}$ ,  $D_{SD}^{calc}$ ) с данными эксперимента ( $Q_{SD}^{meas}$ ,  $D_{SD}^{meas}$ ). *a* — энергия активации ( $Q_{SD}$ ); *b* — коэффициент самодиффузии ( $\langle \delta \rangle$  — среднее значение абсолютной величины относительной погрешности).



**Рис. 3.** Иллюстрация процедуры определения параметров  $D_0$  и  $\beta_{SD}$  на основании построения зависимости  $\ln(D_0^*)$  от  $Q_{SD}$ .



**Рис. 4.** Зависимости приращения АЭСД ( $\Delta Q_{SD}$ ) от содержания легирующих элементов (AE-content) в твердом растворе аустенита. *a* — C, Mn, Si, Mo, Ni, Nb, Ti (на кривых для C и Ni имеются дополнительные точки, расположенные вне пределов поля рисунка); *b* — Cr, V.

гирование Mn и, особенно, Nb. Так, легирование аустенита типичным для современных микролегированных трубных сталей количеством Nb, которое составляет  $\sim 0.05$  wt.% ( $\sim 0.03$  at.%), приводит к увеличению ЭАСД более чем на 50 kJ/mol.

Mn и Mo в количествах  $\sim 1$  at.% оказывают близкий эффект. Прирост ЭАСД при легировании Mn выходит на насыщение для его концентрации более 1.5–2.0 at.%. Интересно, что именно этот уровень содержания Mn является предельным для многих сталей (например, для современных высокопрочных трубных сталей).

Повышение концентрации C в аустените приводит к значительному снижению ЭАСД (рис. 4, а). Этот эффект выходит на насыщение при содержании C  $\approx 7$  at.%, для которого снижение обсуждаемой энергии достигает 260 kJ/mol, что составляет более 80% от ее величины в чистом  $\gamma$ -железе.

Отметим, что вместо ожидаемого увеличения ЭАСД при легировании Cr [19] оказалось, что при концентрации  $\geq 3$  at.% этот элемент понижает данную энергию. К сожалению, имеющиеся экспериментальные данные не позволяют с определенностью установить знак эффекта Cr при сравнительно малых концентрациях  $\leq 1$  at.%, представляющих значительный практический интерес. Особенности изменения энергии растворения Cr в аустените с ростом его концентрации позволяет полагать, что ЭАСД при легировании этим элементом в количествах  $\sim 1$  at.% может повышаться. Выяснение этого важного момента требует дополнительных экспериментальных данных.

Согласно полученным результатам, величина ЭАСД в чистом  $\gamma$ -железе близка к 312 kJ/mol. Данная величина заметно выше значений ЭАСД, обычно встречающихся в литературе [4–10,30]: 284–295 kJ/mol. Такое расхождение можно связать с влиянием углерода, содержание которого в материале, классифицируемом как „ $\gamma$ -железо“, может быть не пренебрежимо малым. Например, „ $\gamma$ -железо“, исследованное в часто цитируемой работе [5], содержало 0.04 wt.% C (табл. 1). Соответственно ЭАСД в этом сплаве составляет  $\sim 291$  kJ/mol, что на  $\sim 21$  kJ/mol меньше величины, полученной для  $\gamma$ -железа в настоящей работе.

Отметим, что значение  $Q_{SD}^0 = 311.691$  kJ/mol  $\cong 3.2$  eV хорошо согласуется с данными, полученными для  $\gamma$ -железа высокой чистоты методом мессбауровской спектроскопии [31]. Согласно результатам этого исследования, ЭАСД в чистом  $\gamma$ -железе составляет  $3.1 \pm 0.2$  eV, что весьма близко к значению, найденному нами. Близкое значение ЭАСД ( $\sim 310$  kJ/mol) для  $\gamma$ -железа было получено также в одной из первых работ по исследованию самодиффузии в этом материале [3].

#### 4. Заключение

Учитывая отмеченную во Введении корреляцию между ЭАСД и энергиями активации диффузионной перестройки кристаллической структуры аустенита при его

рекристаллизации и  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения, можно утверждать, что энергии активации этих важных структурных превращений должны значительно зависеть от химического состава. Существенное влияние состава на эффективную энергию статической рекристаллизации было эмпирически установлено в работе [27]. В то же время сильное влияние легирования на энергию активации перестройки решетки при  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращениях до сих пор практически полностью игнорируется.

В связи с указанными выше обстоятельствами полученная в настоящей работе формула для расчета ЭАСД в сложнoleгированном аустените представляется важной и полезной при построении количественных моделей структурных превращений аустенита, адекватно учитывающих его химический состав. Этот вывод подтверждается результатами моделирования кинетики статической рекристаллизации для 26 сталей различного химического состава [32], полученными с использованием соотношения  $Q_{SRX} = 0.5Q_{SD}$ , где  $Q_{SRX}$  — энергия активации процесса, а  $Q_{SD}$  — энергия активации самодиффузии, вычисляемая по формуле (4).

#### Список литературы

- [1] Ю.В. Корнев. В сб.: Проблемы металловедения и физики металлов / Под ред. Б.Я. Любова. Металлургиздат, М. (1955). С. 449.
- [2] Б.С. Бокштейн. Диффузия в металлах. Металлургия, М. (1978). 248 с.
- [3] С.Е. Birchenall, R.E. Mehl. Trans. AIME **188**, 144 (1950).
- [4] F. Buffington, J. Bakalar. Trans. AIME **188**, 1460 (1950).
- [5] П.Л. Грузин. В сб.: Проблемы металловедения и физики металлов / Под ред. Б.Я. Любова. Металлургиздат, М. (1952). С. 201.
- [6] H.W. Mead, С.Е. Birchenall. J. Met. **8**, 1336 (1956).
- [7] В.А. Геодакян, А.А. Жуховицкий. ЖФХ **31**, 2295 (1957).
- [8] F. Buffington, K. Hirano, M. Cohen. Acta Met. **5**, 434 (1961).
- [9] D. Graham, D.H. Tomlin. Phil. Mag. **8**, 1581 (1963).
- [10] B. Sparke, D.W. James, G.M. Leak. J. Iron Steel Inst. **283**, 152 (1965).
- [11] D. Juve-Duc, D. Trehaux, P. Guiraldanq. Mater. Sci. Eng. **42**, 281 (1980).
- [12] П.Л. Грузин, Ю.В. Корнев, Г.В. Курдюмов. В сб.: Проблемы металловедения и физики металлов / Под ред. Б.Я. Любова. Металлургиздат, М. (1952). С. 225.
- [13] П.Л. Грузин, Е.В. Кузнецов. В сб.: Проблемы металловедения и физики металлов / Под ред. Б.Я. Любова. Металлургиздат, М. (1955). С. 498.
- [14] С.В. Земский, В.И. Григоркин. Изв. вузов. Чер. металлургия **2**, 110 (1977).
- [15] П.Л. Грузин, Б.М. Носков, В.И. Широков. В сб.: Проблемы металловедения и физики металлов / Под ред. Б.Я. Любова. Металлургиздат, М. (1955). С. 503.
- [16] K. Nobara, K. Hirano. J. Jpn. Inst. Met. **37**, 51 (1973).
- [17] J.I. Goldstein, R.E. Hanneman, R.E. Ogilvie. Trans. AIME **233**, 812 (1965).
- [18] B. Million, J. Ruzickova, J. Velisek, J. Vrestal. Mater. Sci. Eng. **50**, 43 (1981).

- [19] П.Л. Грузин. В сб.: Проблемы металловедения и физики металлов / Под ред. Б.Я. Любова. Металлургиздат, М. (1955). С. 524.
- [20] Л.В. Павлинов. ФММ **41**, 344 (1976).
- [21] В.Т. Борисов, В.М. Голиков, Г.В. Щербединский. В сб.: Проблемы металловедения и физики металлов / Под ред. Б.Я. Любова. Металлургиздат, М. (1958). С. 393.
- [22] М.С. Зелинский, Б.М. Носков, П.В. Павлов, Э.В. Шитова. ФММ **8**, 725 (1959).
- [23] В.В. Санадзе, Г.А. Цивцивадзе. Тр. Грузин. политехн. ин-та *1*, 141 (1956).
- [24] С.З. Бокштений, В.А. Казакова, С.Т. Кишкин, Л.М. Мирский. Изв. АН СССР *12*, 18 (1955).
- [25] В.В. Санадзе, Т.А. Цивцивадзе. ФММ **14**, 135 (1962).
- [26] Л.Г. Ворошнин, П.А. Витязь, А.Х. Насыбулин, Б.М. Хусид. Многокомпонентная диффузия в гетерогенных сплавах. Высшейш. шк., Минск (1984). 142 с.
- [27] S.F. Medina, A. Quispe. Iron Steel Inst. Jpn. Int. **41**, 774 (2001).
- [28] В.К. Крицкая, Г.В. Курдюмов, Г.И. Стеллецкая. ДАН СССР **98**, 63 (1954).
- [29] В.А. Ильина, В.К. Крицкая. ДАН СССР **100**, 69 (1955).
- [30] J.A. Slane, C. Wolverson, R. Gibala. Mater. Sci. Eng. A. **370**, 67 (2004).
- [31] A. Heiming, K.H. Steinmetz, G. Vogl, Y.Y. Yoshida. J. Phys. F: Met. Phys. **18**, 1491 (1988).
- [32] А.А. Васильев, Н.Г. Колбасников, С.Ф. Соколов, Д.Ф. Соколов. В сб.: XIX Петербургские чтения по проблемам прочности. СПбГУ, СПб. (2010). Ч. 2. С. 292.