

Цель настоящей работы – установить принципиальную возможность образования кластеров атомов углерода в ферритной матрице, по знаку величины $\Delta G(V, n_v)$. Первоначальный расчет свободной энергии твёрдого раствора с кластерами углерода проведен при температурах 50 и 200 °С. Если $\Delta G(V, n_v)$ окажется положительной, то образование кластеров растворённого вещества в твёрдом растворе термодинамически невыгодно. Применительно к случаю термического старения малоуглеродистого сплава подобная ситуация означает затруднение образования выделений в матрице, при этом снижение степени пересыщения твёрдого раствора будет проходить в результате формирования сегрегаций на предпочтительных местах зарождения (гетерогенного зарождения). Комбинации температуры старения, количества кластеров и их размера, приводящие к получению значений $\Delta G(V, n_v) < 0$, можно рассматривать в качестве условий предпочтительного образования выделений в твёрдом растворе вдали от дефектов кристаллической решётки. Предел растворимости s углерода в железе при 50 °С составляет 0,0065 %, а при 200 °С – 0,008 %. Для расчета величину s пересчитывали в мольные доли. Для каждой температуры расчет проведен для сплавов трех составов:

- 1) сплав ненасыщенный, когда содержание углерода меньше s ($C=0,006$ % для $T=50$ °С; $C=0,0075$ % для $T=200$ °С);
- 2) сплав насыщенный, когда содержание углерода в сплаве равно s ($C=0,0065$ % для $T=50$ °С; $C=0,008$ % для $T=200$ °С);
- 3) сплав перенасыщенный, когда содержание углерода больше s ($C=0,007$ % для $T=50$ °С; $C=0,01$ % для $T=200$ °С).

Для расчета свободной энергии Гиббса значения V и n_3 задавали в следующих пределах: $17 \cdot 10^{-15} \leq n_3 \leq 17 \cdot 10^{-10}$ и $V=10^0 \dots 10^{12}$ атомов.

При температуре $T=50$ °С отрицательные значения ΔG не получены ни в каких из рассмотренных твёрдых растворах (ненасыщенный, насыщенный, пересыщенный) не зависимо от величин n_3 и V . Отсюда следует важный вывод: при низких температурах старения в малоуглеродистом железе образование выделений в матрице вдали от дефектов кристаллического строения термодинамически не выгодно. Полученный результат находит хорошее экспериментальное подтверждение.

При температуре $T=200$ °С только для перенасыщенного раствора наблюдаются отрицательные значения ΔG для кластеров с мольной долей $n_3 = 17 \cdot 10^{-15}$ и размером V не более 10^7 атомов ($\Delta G = -0,6$ Дж/моль); при $n_3 = 17 \cdot 10^{-10}$ и V не более 10^4 $\Delta G = -0,696$ Дж/моль. Таким образом, термодинамически стабильные кластеры имеют размер $10^4 - 10^7$ атомов и могут образовываться только в пересыщенных твёрдых растворах.