

Состав цементита в зависимости от температуры. In-situ нейтронография и результаты ab-initio расчетов

В. И. Воронин⁺¹⁾, И. Ф. Бергер^{+*}, Ю. Н. Горностырев^{+∇}, В. Н. Урцев[□], А. Р. Кузнецов^{+∇}, А. В. Шмаков[□]

⁺ Институт физики металлов Уральского отд. РАН, Екатеринбург, Россия

^{*} Институт химии твердого тела Уральского отд. РАН, Екатеринбург, Россия

[∇] ЗАО “Институт квантового материаловедения”, Екатеринбург, Россия

[□] Исследовательско-технологический центр “Аусферр”, Магнитогорск, Россия

Поступила в редакцию 28 декабря 2009 г.

Структурное состояние углеродистой эвтектидной стали исследовано методом нейтронной дифракции *in-situ* в интервале температур от комнатной до 800 °С. Показано, что с ростом температуры происходит снижение содержания углерода в цементите при малом изменении его весовой доли и параметров орторомбической решетки. Результаты первопринципных расчетов нестехиометрических карбидов Fe_3C_x ($0 < x < 1$) показывают, что структура цементита сохраняет устойчивость при образовании вакансий в углеродной подрешетке, энергия которых относительно мала. Таким образом, цементит следует рассматривать как фазу внедрения Fe_3C_x с широкой областью гомогенности.

Цементит – карбид железа Fe_3C – является одной из основных структурных составляющих углеродистых низколегированных сталей, определяющих их прочностные и пластические свойства. Согласно существующим представлениям, цементит имеет орторомбическую решетку, в которой углерод занимает призматические позиции [1], а его состав остается близким к стехиометрическому во всем температурном интервале существования [2]. Однако результаты работ [3–5] указывают, что цементит может находиться и в нестехиометрическом состоянии.

Накопившиеся в последнее время факты [6–9] свидетельствуют, что концентрация углерода в решетке цементита существенно зависит от способа его получения и изменяется при отжиге закаленного состояния. В работах [10–12] установлено, что в процессе интенсивной пластической деформации концентрация углерода в цементите может значительно понизиться (до 16 ат. % [11]), при сохранении его орторомбической структуры. При этом покидающие цементит атомы углерода сегрегируют на дефектах структуры феррита [12].

Теоретическое исследование цементита с использованием первопринципных методов было предпринято в работах [13–18]. Установлено, что заполнение углеродом призматических позиций в каркасе из атомов Fe является энергетически более выгодным [18]. В работе [17] показано, что электронная структура мало меняется при отклонении от стехио-

метрии. Этот результат подтверждает гипотезу [3], согласно которой цементит не является химическим соединением, а должен скорее рассматриваться как твердый раствор углерода в решетке железа. Основываясь на таких представлениях, в [19] предложена теория термодинамических свойств цементита.

Традиционные представления об узкой области гомогенности цементита основаны на результатах измерения температурной зависимости параметров решетки [3] и косвенных данных, полученных на закаленных образцах. В то же время, результаты работ [6–9] показывают, что такие данные не могут адекватно описывать состояние цементита при высоких температурах.

В настоящей работе структура цементита в стали исследована нейтронографически *in-situ* в широком интервале температур. Преимуществом метода нейтронной дифракции, по сравнению с рентгеновской, является высокая чувствительность по отношению к легким элементам в сплаве (амплитуда рассеяния тепловых нейтронов углерода лишь на 30% меньше, чем у железа). Исследования проводились с использованием нейтронного дифрактометра высокого разрешения Д7а на исследовательском реакторе ИВВ-2М (г. Заречный). Нейтронограммы были сняты при нагреве от комнатной температуры до 800 °С и последующем охлаждении; при каждой температуре образец выдерживался около 1 ч для достижения равновесного состояния.

Структурное $\alpha \rightarrow \gamma$ (ОЦК \rightarrow ГЦК) превращение сопровождалось температурным гистерезисом;

¹⁾ e-mail: voronin@imp.uran.ru

рефлексы α -фазы исчезали при 690°C и восстанавливались после охлаждения при 630°C . В переходном интервале температур $630\text{--}690^\circ\text{C}$ наблюдаются рефлексы обеих α и γ -фаз железа, то есть в этом интервале температур реализуется двухфазная область.

На рис.1а представлена экспериментальная нейтронограмма исследуемой стали состава, близ-

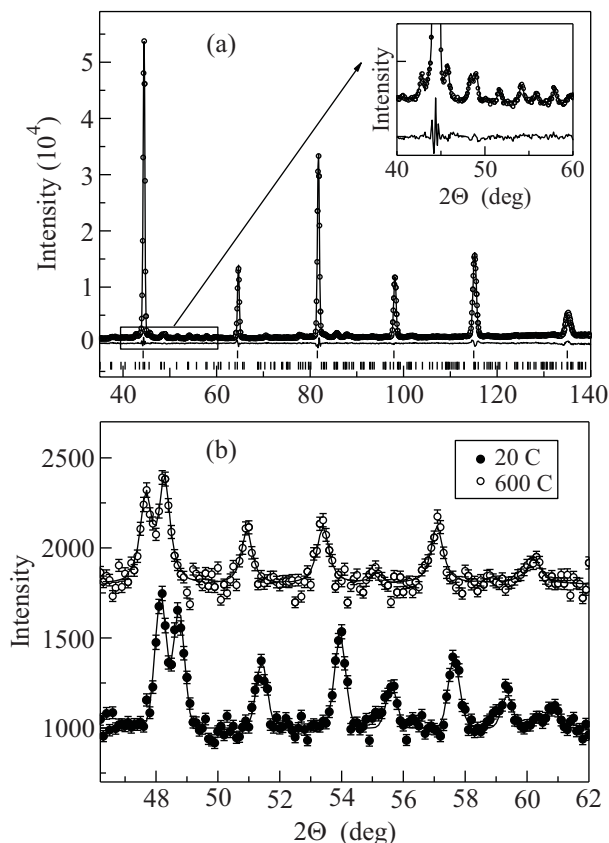


Рис.1. Нейтронограмма стали при комнатной температуре (а) и фрагменты нейтронограмм, показывающие пики цементита при двух температурах 20°C и 600°C (b)

кого к эвтектичному ($0,84$ вес.% C, $0,59$ вес.% Mn), при комнатной температуре. Видно, что наряду с интенсивными рефлексами кубической фазы ферромагнитного α -Fe, на дифракционной картине между ними присутствуют менее интенсивные пики цементита Fe_3C . На основании анализа относительной интенсивности пиков двух фаз мы нашли, что содержание цементита составляет 14 ± 2 вес.%.

Расчет структурного фактора для различных кристаллических плоскостей цементита показал, что в зависимости от индексов Миллера изменяется вклад атомов углерода в интенсивность отражения, и этот вклад может быть как положительным, так и отрицательным. Следовательно, при изменении

содержания углерода в цементите часть пиков будет увеличивать свою интенсивность, другая часть – уменьшать, что мы и наблюдаем на рис.1b, на котором представлены фрагменты экспериментальных нейтронограмм при температурах 200 и 600°C . Кроме того, с ростом температуры положение пиков смещается в сторону больших углов, что указывает на увеличение параметров решетки.

При температурах выше фазового $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения, $T > 690^\circ\text{C}$, наблюдались лишь рефлексы γ -Fe, а пики цементита отсутствовали. В то же время после охлаждения при температурах обратного $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения, $T < 630^\circ\text{C}$, возникали пики цементита и его содержание в образце было близким к 14 вес.%. Найденные значения параметров решетки в области комнатных температур хорошо согласуются с известными экспериментальными данными [16]. С ростом температуры параметры решетки увеличиваются линейно, следуя тепловому расширению (см. таблицу). Таким образом, структура цементита и его массовая доля сохраняются во всем интервале температур существования α -Fe.

Параметры решетки цементита в зависимости от температуры

$T, ^\circ\text{C}$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
20	4.523	5.080	6.751
600	4.567	5.138	6.829

В то же время, контролируя расположение и концентрацию углерода в ячейке цементита, мы получили неожиданный результат. Оказалось, что концентрация углерода в цементите непрерывно уменьшается при повышении температуры (рис.2). То есть цементит не является стехиометрическим соединением, а имеет переменный состав Fe_3C_x . При этом величина x понижается линейно, достигая значения $x \sim 0,75$ при приближении к температуре $\alpha \rightarrow \gamma$ перехода, а затем резко падает в двухфазной области.

При анализе структуры ГЦК Fe-C мы на первом шаге не учитывали наличия углерода в решетке и получили фактор сходимости (R_b) порядка $6,7\%$, что в 3 раза превышает величину R_b для ОЦК структуры. Чтобы локализовать положение углерода в ГЦК структуре, мы дополнили анализ построением разностной фурье-карты атомной плотности в ячейке, которая показала дополнительную плотность в узлах $(1/2, 0, 0)$ ГЦК решетки. Предположив, что именно в этих узлах располагаются атомы углерода, мы получили сходимость $2,3\%$, при этом состав образца оказался $\text{FeC}_{0,043 \pm 0,003}$, что хорошо согласуется с

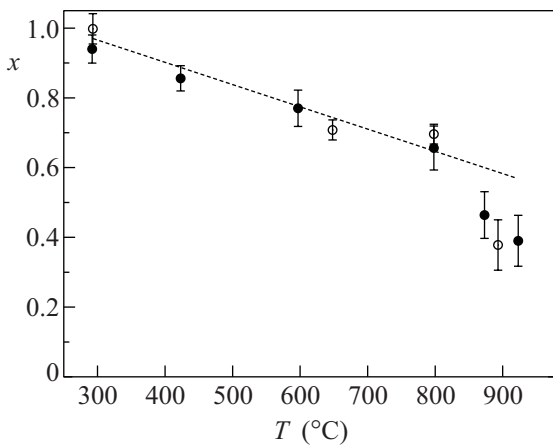


Рис.2. Зависимость концентрации углерода в цементите от температуры при нагреве (темные точки) и охлаждении (светлые точки). Пунктирной линией показана линейная аппроксимация $X(T)$ вне двухфазной области

концентрацией углерода, определенной из содержания цементита в α -области $\text{FeC}_{0.04 \pm 0.004}$.

При понижении температуры концентрация углерода в цементите восстанавливается до той же величины, которая была при нагреве (см. рис.2), то есть процесс полностью обратим, и мы имеем дело с равновесным состоянием цементита. При этом структура цементита является устойчивой по отношению к изменению концентрации углерода. Этот вывод согласуется с косвенными данными [6–9] и развиваемыми в [3, 17] представлениями о цементите как растворе внедрения в решетке железа.

С целью выяснить причины необычно высокой устойчивости решетки цементита мы провели первопринципный расчет его энергии и структуры методом PAW-VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package [20–22]) для стехиометрического состава и при введении вакансий в углеродную подрешетку. Вклад обменно-корреляционной энергии с обобщенными градиентными поправками (GGA) учитывался в форме, предложенной в [23], с параметризацией [24]. В расчете использовалась 32-атомная ячейка цементита, содержащая 24 атома железа и переменное (8, 6, 5, 4 или 3) число атомов углерода; при этом осуществлялась полная структурная релаксация.

В интересующей области температур цементит находится в парамагнитном состоянии. В расчетах мы аппроксимировали его магнитную структуру заданием антиферромагнитного порядка с чередующимся направлением магнитных моментов вдоль оси c (такое приближение позволяет удовлетворительно описать парамагнитное состояние γ -Fe [25]).

На рис.3 показана зависимость параметров решетки цементита от состава. Видно, что введение

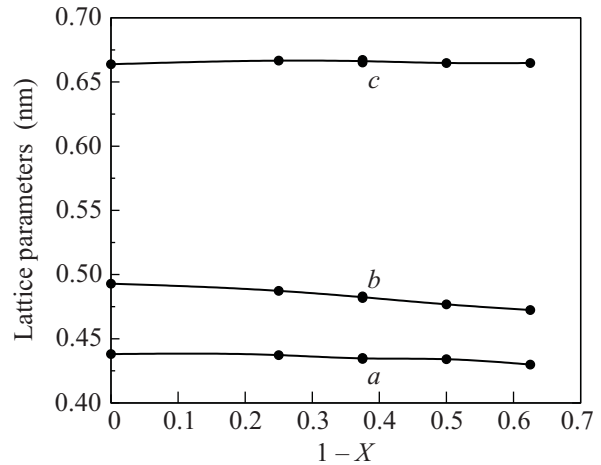


Рис.3. Зависимость рассчитанных параметров решетки цементита от состава

вакансий приводит к небольшому тетрагональному искажению решетки цементита (параметры a и b уменьшаются, параметр c не меняется) при сохранении ее орторомбической структуры и положений основных кристаллографических плоскостей. Хотя в окрестности углеродных вакансий решетка Fe_3C_x испытывает существенные деформации, она продолжает оставаться устойчивой даже при $x \sim 0.5$.

Моделируя описанным выше способом парамагнитное состояние цементита, мы получили энергию образования цементита $\Delta E_{cmt}(x) = E(N\text{Fe}_3\text{C}_x) - 3NE(\text{Fe}) - NXE(\text{C})$, где $E(\text{Fe})$ – энергия, приходящаяся на атом α -Fe, $E(\text{C})$ – энергия углерода в структуре графита. Как видно из рис.4, величина $\Delta E_{cmt}(x)$ растет при отклонении от

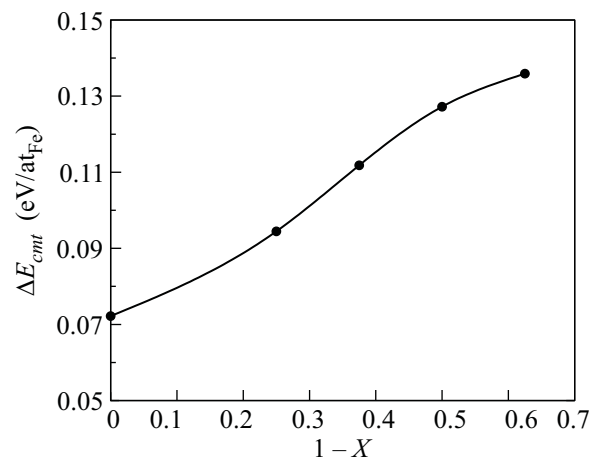


Рис.4. Зависимость энергии образования цементита от состава

стехиометрии, однако изменение ее невелико и даже при $x = 0.5$ составляет около 50 мэВ/ат. Fe (то есть ~ 550 К/ат), что сопоставимо с энергией тепловых флуктуаций. Используя рассчитанную зависимость $\Delta E_{cmt}(x)$, мы нашли энергию образования вакансии в углеродной подрешетке (при переходе углерода в графит) $E_{Vc}^{form} = 0.2$ эВ, что в три раза меньше, чем полученная ранее в [26] для ферромагнитного состояния цементита. Столь малая величина E_{Vc}^{form} приводит к аномально высокой концентрации равновесных вакансий; при температурах вблизи $\alpha - \gamma$ перехода $\exp(-E_{Vc}^{form}/kT) \approx 0.1$, что сопоставимо с концентрацией, наблюдаемой на эксперименте.

Обработка результатов нейтронографии дает отклонение состава цементита от стехиометрического (~ 25 ат.% при 800°C , рис.2), которое значительно превышает значение, полученное при исследовании закаленных образцов [3] (~ 2 ат.%), но сравнимо с обеднением цементита углеродом в результате интенсивной пластической деформации [11]. Для данной весовой доли цементита наблюдаемое отклонение его состава от стехиометрического будет приводить к пересыщению углеродом матрицы α -Fe, которое достигает ~ 1 ат.% при температурах, близких к началу $\alpha - \gamma$ превращения. Поскольку такое пересыщение значительно превосходит предел растворимости углерода в α -Fe (~ 0.1 ат.% при эвтектидной температуре), следует ожидать, что избыточный углерод сегрегирует на структурных дефектах матрицы, таких как дислокации, границы зерен, межфазные границы. Поэтому следует ожидать, что обеднение цементита углеродом зависит от структурного состояния образца и морфологии цементитной фазы. Наблюдаемое падение величины x при температурах, соответствующих двухфазной области (рис.2), обусловлено, по-видимому, появлением выделений γ -фазы Fe, в которых углерод имеет высокую растворимость.

Таким образом, в результате *in situ* нейтронографического исследования структуры углеродистой стали обнаружено значительное отклонение состава цементита от стехиометрического при сохранении его массовой доли и кристаллической решетки. Полученные результаты показывают, что цементит следует рассматривать как фазу внедрения состава Fe_3C_x с широкой областью гомогенности.

1. E. J. Fasiska and G. A. Jeffrey, *Acta Cryst.* **19**, 463 (1965).

2. T. B. Massalski, *Binary alloy phase diagrams*, 2nd ed. Metals Park, OH, ASM, 1990.
3. N. J. Petch, *J. Iron Steel Inst.* **149**, 143 (1944).
4. F. X. Kayser and Y. Sumitomo, *J. Phase Equilibria* **458**, 458 (1997).
5. L. Battezzati, M. Baricco, and S. Curiotto, *Acta Materialia* **53**, 1849 (2005).
6. E. P. Yelsukov, A. I. Ulyanov, A. V. Zagainov, and N. B. Arsenyeva, *JMMM* **253-259**, 513 (2003).
7. A. N. Maratkanova, Y. V. Ruts, D. V. Surnin et al., *Phys. Met. Metallogr.* **89**, 604 (2000).
8. E. P. Yelsukov, V. M. Fomin, D. A. Vytovtov et al., *Phys. Met. Metallogr.* **100**, 251 (2005).
9. V. M. Schastlivtsev, I. L. Yakovleva, D. A. Mirzaev, and K. Yu. Okishev, *Phys. Met. Metallogr.* **96**, 313 (2003).
10. И. Н. Шабанова, В. А. Трапезников, *Письма в ЖЭТФ* **18**, 339 (1973).
11. M. H. Hong, W. T. Reynolds, T. Tarui, and K. Hono, *Met. Trans. A*, **30**, 717 (1999).
12. X. Sauvage and Y. Ivanisenko, *J. of Materials Science* **42**, 1615 (2006).
13. A. G. Vakhnej, V. N. Antonov, A. N. Yaresko et al., *Metallofizika* **18**, 21 (1996).
14. M. Mizuno, I. Tanaka, and H. Adachi, *Phil. Mag. B* **75**, 237 (1997).
15. M. Methfessel and M. Scheffler, *Physica B* **172**, 175 (1991).
16. L. Vocadlo, J. Brodholt, D. P. Dobson et al., *Earth and Planetary Science Letters* **203**, 567 (2002).
17. N. I. Medvedeva, L. E. Karkina and A. L. Ivanovskii, *Phys. Met. Metallogr.* **96**, 452 (2003).
18. A. K. Arzhnikov and L. V. Dobysheva, *cod-mat/0606024*
19. В. Г. Вакс, К. Ю. Хромов, *ЖЭТФ* **133**, 313 (2008).
20. G. Kresse and J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
21. G. Kresse and J. Hafner, *J. Phys. Condensed Matter* **6**, 8245 (1994).
22. G. Kresse and J. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
23. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko et al., *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992); **48**, 4978 (1993).
24. S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
25. S. V. Okatov, A. R. Kuznetsov, Yu. N. Gornostyrev et al., *Phys. Rev. B* **79**, 0941111 (2009).
26. Chao Jiang, B. P. Uberuaga, and S. G. Srinivasan, *Acta Materialia* **56**, 3236 (2008).