

ПОРЫ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКЕ ЦЕМЕНТИТА И ПОЛОЖЕНИЕ АТОМОВ УГЛЕРОДА

Д.А. Мирзаев, К.Ю. Окишев, В.М. Счастливец, И.Л. Яковлева

Рассмотрены типы пор в кристаллической решётке цементита Fe_3C и позиции, которые могут занимать в ней атомы углерода при неизменной железной подрешётке. С этой точки зрения проанализированы имеющиеся экспериментальные данные об изменении ближайшего окружения атомов в цементите перлита при отжиге.

Цементит Fe_3C является одной из фазовых составляющих в железоуглеродистых сплавах. Благодаря своей высокой твёрдости он служит основной упрочняющей фазой в сталях и белых чугунах. Существует ряд форм выделения цементита в микроструктуре. В частности, он входит в состав перлита – пластинчатого эвтектоида (феррит + цементит), образующегося при охлаждении практически во всех сплавах.

В литературе считаются хорошо установленными следующие данные о кристаллической структуре цементита Fe_3C . Он имеет орторомбическую решётку с параметрами $a = 4,524$; $b = 5,088$; $c = 6,741 \text{ \AA}$ [1] и принадлежит к пространственной группе $Pnma$. В элементарную ячейку входят 12 атомов железа и 4 атома углерода. Атомы железа занимают две кристаллографически неэквивалентные позиции:

G (general):

$$\begin{aligned} & \pm [[x, y, z]]; \\ & \pm [[1/2-x, 1/2+y, z]]; \\ & \pm [[x, y, 1/2-z]]; \\ & \pm [[1/2-x, 1/2+y, 1/2-z]] \end{aligned} \quad (1)$$

и S (special):

$$\begin{aligned} & \pm [[u, v, 1/4]]; \\ & \pm [[1/2-u, 1/2+v, 1/4]], \end{aligned} \quad (2)$$

где параметры $x = 0,333$; $y = 0,175$; $z = 0,065$; $u = -0,167$; $v = 0,040$ [2].

Ещё в 1940 г. Липсоном и Петчем [3] было отмечено из кристаллогеометрических соображений, что атомы углерода в цементите могут размещаться либо в октаэдрических, либо в призматических порах подрешётки железа с координатами соответственно

$$\begin{aligned} & [[0, 0, 0]]; \\ & [[1/2, 1/2, 0]]; \\ & [[0, 0, 1/2]]; \\ & [[1/2, 1/2, 1/2]] \end{aligned} \quad (3)$$

и

$$\begin{aligned} & \pm [[r, s, 1/4]]; \\ & \pm [[1/2-r, 1/2+s, 1/4]], \end{aligned} \quad (4)$$

где $r = 0,43$; $s = -0,13$ [2].

Рентгеноструктурный метод не позволяет определять положение лёгких атомов в веществах, состоящих по преимуществу из тяжёлых атомов, поэтому экспериментальному разрешению вопрос о расположении углерода в то время не поддавался. Однако и с развитием новых методов (электронографии, дифракции нейтронов) ситуация не прояснилась, поскольку результаты различных исследователей противоречили друг другу (см., например, [4] и [5]).

В последние годы появились интересные данные о возможности изменения ближнего порядка и окружения атомов в цементите. Так, в работах [6, 7] методами ЯГР спектроскопии и рентгеноструктурного анализа были получены результаты, которые можно трактовать как доказательство изменения ближайшего окружения атомов железа в кристаллической структуре цементита в углеродистых сталях при длительном отжиге ниже температуры фазового равновесия аустенит / (феррит + цементит). Было высказано предположение, что эти изменения обусловлены перерас-

пределением атомов углерода в решётке цементита при неизменном положении в ней атомов железа, образующих своеобразный жёсткий каркас. Позднее в работе [8] методом протяжённых тонких спектров энергетических потерь электронов (EELFS) было показано, что число атомов железа в ближайшем окружении атомов углерода в решётке цементита также изменяется. Этот результат хорошо согласуется с данными ЯГР исследований структуры цементита [7]. В связи с этим возникла необходимость вновь рассмотреть вопрос о положении атомов углерода в решётке цементита и выяснить, возможно ли в принципе перераспределение атомов углерода в цементите при неизменной (или почти неизменной) подрешётке железных атомов.

Сразу подчеркнём, что в данном исследовании положение атомов железа считается неизменным, хотя существующее уширение дифракционных максимумов цементита [9] свидетельствует о возможности небольшого искажения железной подрешётки.

Если принять «призматический» вариант расположения атомов углерода, то структура цементита представляется в виде совокупности трёхгранных призм, образующих слои, параллельные плоскости (001). На рис. 1 показана проекция одного такого слоя на плоскости (100) и (001). Видно, что слой состоит из чередующихся в шахматном порядке призм двух типов. Призмы первого типа (например, призма, образованная атомами 4–5–6–7–8–9 на рис. 1) являются практически прямыми, и в центре каждой такой призмы на расстоянии $1,99...2,04 \text{ \AA}$ от образующих её атомов железа¹ находится атом углерода с координатами (4). Эти расстояния очень близки к сумме атомных радиусов углерода и железа: $0,77 + 1,24 = 2,01 \text{ \AA}$ [10], поэтому расположение углерода в «нормальных» призматических порах кажется наиболее вероятным. У призм второго типа (например, 1–2–3–4–5–6 на рис. 1) боковые рёбра наклонены к основанию под углом 57° , поэтому радиус² этих призматических пор меньше (всего $1,62 \text{ \AA}$), и атома углерода, как полагают, внутри них нет. За центры этих пор мы принимаем точки, равноудалённые от образующих пору атомов железа (в приведённом выше примере – от атомов 3, 4, 5 и 6); это точки с координатами (3) при $r = -0,449, s = 0,238$. Призматические поры первого типа мы будем называть «нормальными», а второго типа – «искажёнными».

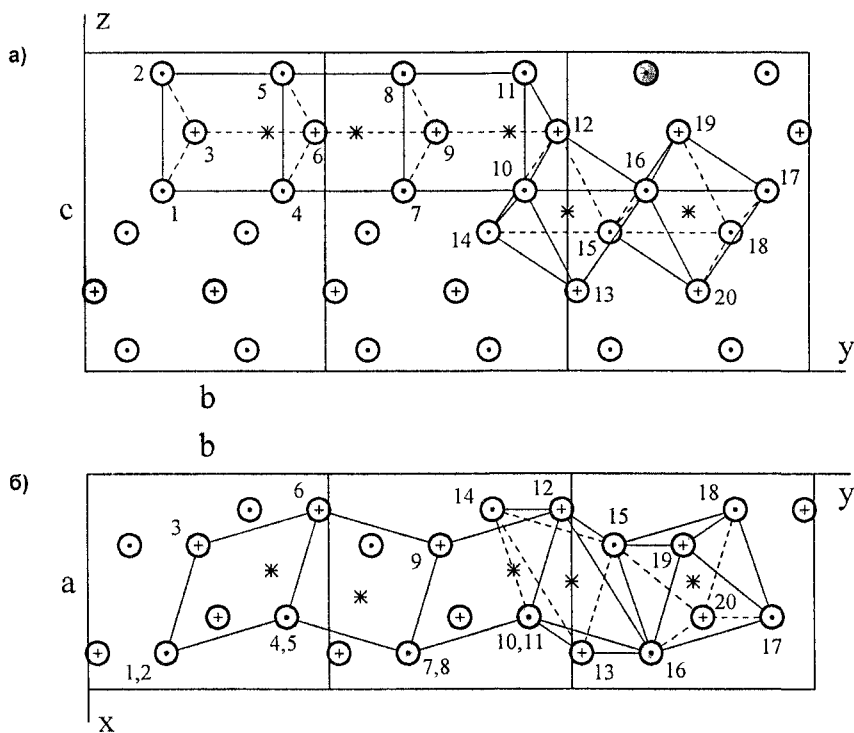


Рис. 1. Проекция железной подрешётки цементита на плоскости: а – (100), б – (001). Точками и крестиками в середине обозначены атомы соответственно в G- и S-позициях. Зачернённые атомы принадлежат верхнему слою призм. Звёздочками показаны центры пор

¹ Здесь и далее расстояния указываются между центрами атомов.

² Под радиусом поры подразумевается радиус вписанной в эту пору сферы, касающейся окружающих атомов железа

Слои призмы отделены друг от друга промежутками. В этих промежутках находятся поры другого типа – октаэдрические. Эти поры также бывают двух видов. «Нормальные» поры (например, 15–16–17–18–19–20 на рис. 1) представляют собой близкие к правильным октаэдр, расстояние между центрами поры (точка с координатами (3)) и образующих её атомов железа составляет 1,80...1,87 Å. Именно в этих порах могут размещаться атомы углерода при «октаэдрическом» варианте их расположения. Октаэдрические поры второго типа (например, 10–14–15–16–12–13 на рис. 1) представляют собой искажённые октаэдры, и их радиус составляет всего лишь 1,25 Å; за центры «искажённых» октаэдрических пор мы принимаем точки с координатами

$$\begin{aligned} & [[1/2, 0, 0]]; \\ & [[0, 1/2, 0]]; \\ & [[1/2, 0, 1/2]]; \\ & [[0, 1/2, 1/2]]. \end{aligned} \quad (5)$$

Отметим, что малый радиус «искажённой» октаэдрической поры определяют лишь два атома железа из шести (атомы 10 и 15 для призмы 10–14–15–16–12–13 на рис. 1; см. также табл. 3), а остальные четыре находятся на расстояниях 2,27...2,28 Å от центра поры. Поэтому расположение в ней атома углерода не только вполне возможно – разумеется, за счёт локальных искажений железной подрешётки, – но может оказаться даже более выгодным, чем в «нормальной» октаэдрической поре, где все шесть атомов железа находятся на расстоянии 1,80...1,87 Å, также заметно меньшем, чем 1,99...2,04 Å для «нормальных» призматических пор³. Подобным же образом атомы углерода размещаются в «тесных» октаэдрических, а не в «просторных» тетраэдрических порах ОЦК решётки α-железа, потому что радиус первых ограничивается только двумя атомами из шести.

Каждая «нормальная» призматическая или октаэдрическая пора граничит с несколькими другими порами (табл. 1 и 2), поэтому в принципе можно допустить возможность перехода атомов из «нормальных» призматических пор в поры других типов. В табл. 3 и 4 показано изменение ближайшего окружения атомов железа и углерода при таких переходах.

Таблица 1

Поры, с которыми граничит «нормальная» призматическая пора

Тип поры	Количество		Общий элемент	Расстояние между центрами пор, Å
«Нормальная» призматическая	4	2	Ребро	3,021
		2	Вершина	3,854
«Искажённая» призматическая	4	3	Грань	1,951; 2,277, 3,262
		1	Ребро	2,442
«Нормальная» октаэдрическая	8	4	Ребро	2,547; 2,657
		4	Вершина	3,151; 3,635
«Искажённая» октаэдрическая	8	2	Грань	1,838
		6	Вершина	3,189; 3,611; 4,110

Таблица 2

Поры, с которыми граничит «нормальная» октаэдрическая пора

Тип поры	Количество		Общий элемент	Расстояние между центрами пор, Å
«Нормальная» октаэдрическая	4	2	Грань	2,262
		2	Ребро	2,544
«Искажённая» октаэдрическая	2	2	Вершина	3,371
«Нормальная» призматическая	6	2	Грань	1,838
		2	Ребро	5,168
		2	Вершина	4,580
«Искажённая» призматическая	10	2	Ребро	2,088
		8	Вершина	2,957; 3,291; 4,769; 5,188

³ Как отмечалось, сумма атомных радиусов углерода и железа равна $0,77 + 1,24 = 2,01$ Å. Однако В.К. Григорович и Е.Н. Шефтель [10] указывают, что радиус углерода 0,77 Å относится к ковалентной связи, а в случае образования иона C^{4+} радиус должен составлять около 0,55 Å. Тогда расстояние углерод–железо будет составлять $1,24 + 0,55 = 1,79$ Å.

Атомы железа в окружении атомов углерода, находящихся в порах различного типа (при $R \leq 3,5 \text{ \AA}$)

Тип поры	Количество атомов, их тип (G или S) и расстояния до них, \AA	Тип поры	Количество атомов, их тип (G или S) и расстояния до них в \AA
«Нормальная» призматическая	2(G) 1,989	«Нормальная» октаэдрическая	2(G) 1,804
	1(S) 1,992		2(S) 1,858
	1(S) 2,018		2(G) 1,870
	2(G) 2,039		2(G)* 3,177
	2(G)* 2,390		2(S)* 3,254
	1(S)* 2,836		2(G)* 3,415
«Искажённая» призматическая	2(G) 1,622	«Искажённая» октаэдрическая	2(G) 1,247
	1(S) 1,624		2(S) 2,270
	1(S) 1,626		2(G) 2,279
	2(G)* 2,516		2(S)* 2,981
	2(G)* 3,033		2(G)* 3,156
	2(G)* 3,085		2(S)* 3,311
	1(S)* 3,401		2(S)* 3,462
		2(G)* 3,469	

* Эти атомы не входят в состав поры

Таблица 4

Атомы углерода (при различных вариантах их расположения), находящиеся в ближайшем окружении атомов железа (при $R \leq 3,5 \text{ \AA}$)

Тип пор, в которых находятся атомы углерода	Тип атомов железа	Количество атомов углерода и расстояния до них, \AA	
«Нормальные» призматические	G	3	1,989; 2,039; 2,390
	S	3	1,992; 2,018; 2,836
«Искажённые» призматические	G	4	1,622; 2,516; 3,033; 3,085
	S	3	1,624; 1,626; 3,401
«Нормальные» октаэдрические	G	5	1,804; 1,870; 3,177; 3,415; 3,450
	S	4	1,858 (2); 3,254 (2)
«Искажённые» октаэдрические	G	4	1,247; 2,279; 3,156; 3,469
	S	8	2,270 (2); 2,981 (2); 3,311 (2); 3,462 (2)

Обычная дифракционная техника не позволяла оценить характер соседства атомов в решётке цементита. Однако различные современные экспериментальные методы делают такие оценки возможными. Например, в работе [8] подобные измерения были проведены методом EELFS для цементита углеродистой стали, содержащей 1,53 %C, в двух состояниях: непосредственно после низкотемпературного (500 °C) перлитного превращения («свежий» цементит; режим 1) и после дополнительного 20-часового отжига при 700 °C (режим 2). Необходимо отметить, что в работе [8] получены данные о ближайшем окружении атомов углерода, тогда как данные ЯГР спектроскопии [7] описывают ближайшее окружение атомов железа.

На рис. 2 воспроизведены экспериментальные графики функции радиального распределения (ФРРА) атомов железа, полученные при применении Фурье-преобразования к осциллирующим частям экспериментальных EELFS-спектров [8]. Видно, что структура ФРРА цементита после отжига существенно изменяется по сравнению со «свежим» цементитом.

В обоих случаях первый максимум ФРРА расположен при $R = 2,00 \dots 2,05 \text{ \AA}$, что соответствует расположению атомов углерода в «нормальных» призматических порах. Для варианта их расположения в «нормальных» октаэдрических порах теоретическая величина R должна быть существенно меньше (1,80...1,87 \AA). Положение второго максимума при $R = 2,65 \dots 2,70 \text{ \AA}$ тоже лучше всего объясняется расположением атомов углерода в «нормальных» призматических порах (2 атома на расстоянии 2,39 \AA и 1 атом на расстоянии 2,84 \AA). Положение обоих максимумов было

практически одинаковым как для режима 1, так и для режима 2. Однако высота и форма максимумов после отжига значительно изменялись, что говорит об изменении распределения атомов железа в ближайшем окружении атомов углерода.

Чтобы получить более достоверную информацию о характере этого изменения, в работах [11, 12] был применён более корректный, чем Фурье-преобразование, метод обработки экспериментальных EELFS-спектров – метод регулярных алгоритмов Тихонова. На рис. 3, взятом из работы [12], приведены парные корреляционные функции (ПКФ) C–Fe, полученные методом регулярных алгоритмов, для цемента стали, обработанной по режимам 1 и 2. В табл. 5 положения максимумов ПКФ сопоставляются с расчётными для случая размещения атомов углерода в порах различного типа.

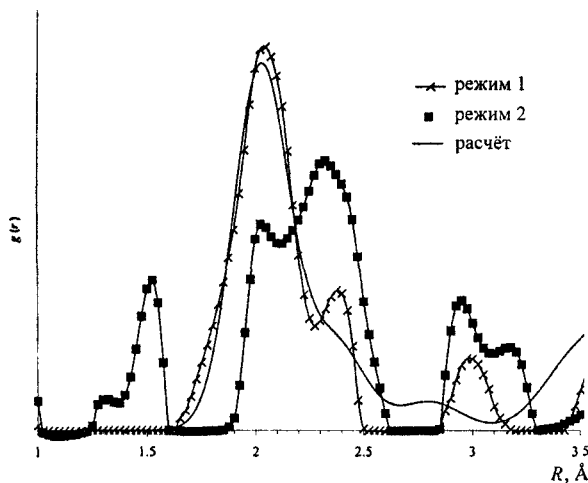
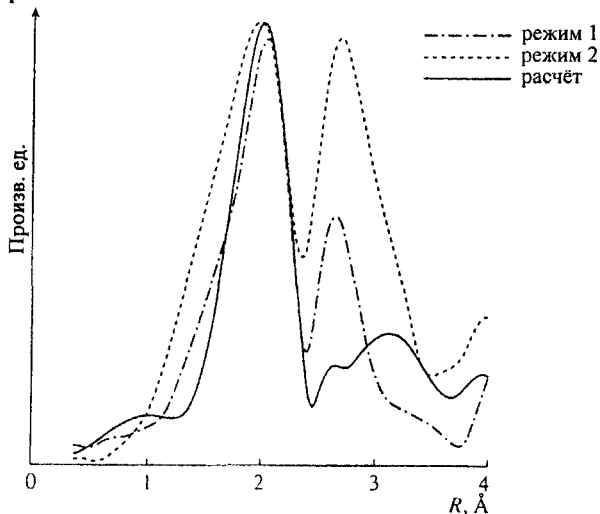


Рис. 2. Фурье-образы выделенных из экспериментальных спектров за K-краем углерода осциллирующих частей в сравнении с Фурье-образом расчётной осциллирующей части, полученной для K-края углерода в решётке Fe₃C согласно симметрии пространственной группы Pnma (рисунок взят из работы [8])

Рис. 3. Парная корреляционная функция C–Fe, полученная решением обратной задачи методом регуляризации по Тихонову для экспериментальных осциллирующих частей EELFS спектров за K-краем углерода для цемента в сравнении с кристаллографической ПКФ (рисунок взят из работы [12])

Таблица 5

Экспериментальные положения максимумов ПКФ [12]
по шкале расстояний углерод–железо в сравнении с расчётом

Экспериментальные значения R, Å	Расчётные значения R (в Å) при размещении атомов углерода			
	в «нормальных» порах		в «искажённых» порах	
	призматических	октаэдрических	призматических	октаэдрических
Режим 1				
2,05	1,99...2,04	1,80...1,87	–	–
2,38	2,39	–	2,52	2,27...2,28
3,00	2,84	3,18	3,03...3,09	2,98
Режим 2				
1,29	–	–	–	1,25
1,50	–	–	1,62...1,63	–
2,03	1,99...2,04	1,80...1,87	–	–
2,32	2,39	–	2,52	2,27...2,28
2,95	2,84	–	3,03	2,98
3,17	–	3,18	3,09	3,16

Для «свежего» цемента первые два максимума ПКФ располагаются при R = 2,03 и 2,38 Å. Это почти точно совпадает с расчётным положением атомов железа на расстояниях 1,99...2,04 и 2,39 Å от центра «нормальной» призматической поры. Следующий максимум при R = 3,00 Å

также может быть описан при расположении атомов углерода в «нормальных» призматических порах, но также (и притом более точно) и в «искажённых» призматических либо октаэдрических.

Однако для дополнительно отожжённого цементита ПКФ значительно изменяется. Появляются дополнительные максимумы при $R = 1,29; 1,50$ и $3,17 \text{ \AA}$, а ранее существовавшие максимумы смещаются в положения $R = 2,00; 2,32$ и $2,95 \text{ \AA}$, причём второй из них становится более интенсивным, чем первый. Это говорит о том, что после отжига уже не все атомы углерода располагаются в «нормальных» призматических порах. Часть из них перемещается, по-видимому, в «искажённые» призматические поры (что объясняет положение максимума при $R = 1,50 \text{ \AA}$), а возможно, и в «искажённые» октаэдрические. В этом случае должны также возникать более слабые максимумы соответственно при $R = 2,52$ и $2,28 \text{ \AA}$ (см. табл. 3 и 5), но их интенсивность должна быть невелика, а положение близко к положению самого высокого максимума при $R = 2,32 \text{ \AA}$, поэтому они, скорее всего, сливаются с этим максимумом. Вероятно, именно то, что указанный максимум является фактически суперпозицией трёх максимумов, и обеспечивает его более высокую интенсивность по сравнению с максимумом при $R = 2,00 \text{ \AA}$. Об этом свидетельствует также и заметно уширенный и неправильный профиль максимума при $R = 2,32 \text{ \AA}$.

Относительно самых «ближних» ($R = 1,29$ и $1,50 \text{ \AA}$) и самых «дальних» ($R = 2,95$ и $3,17 \text{ \AA}$) максимумов можно заметить, что их положение определяется менее точно из-за неизбежно накапливающихся при преобразованиях ошибок. Кроме того, «дальние» максимумы малоинформативны, поскольку количество атомов железа быстро увеличивается с ростом R , так что объяснить картину ПКФ при $R > 3 \text{ \AA}$ можно фактически при любых предположениях относительно позиций атомов углерода.

Гипотеза о расположении атомов углерода в «искажённых» порах встречает естественное возражение, что радиус этих пор заметно меньше суммы радиусов атомов углерода и железа. Разумеется, размещение атомов углерода в таких порах возможно лишь за счёт упругих смещений атомов железа. Однако эти смещения могут оказаться не слишком велики, поскольку радиус атома углерода зависит от степени его ионизации и может оказаться меньше $0,77 \text{ \AA}$; тогда расстояние углерод–железо может оказаться близким к $1,62 \text{ \AA}$. Что же касается «искажённых» октаэдрических пор, радиус которых всего $1,25 \text{ \AA}$, то он определяется лишь двумя атомами железа из шести, составляющих пору. Поэтому атом углерода, попав в «искажённую» октаэдрическую пору, «раздвинет» лишь эти два атома, а остальные атомы железа (расстояние до которых превышает $2,2 \text{ \AA}$) при этом практически не должны испытать смещения.

В целом как из работ [6–8, 12], так и из приведённых данных складывается впечатление, что атомы углерода в решётке цементита могут занимать различные позиции, и при термической обработке вероятность заполнения этих позиций может меняться. Так, в случае длительного отжига при $700 \text{ }^\circ\text{C}$, после которого структура цементита должна становиться более равновесной, атомы углерода занимают в ней большее число мест. Процесс перехода углерода из пор одного типа (например, «нормальных» призматических) в поры других типов должен приводить к росту энтропии и поэтому, возможно, к уменьшению свободной энергии цементита.

Безусловно, экспериментальные результаты и их трактовка ещё нуждаются в дополнительной проверке и уточнении. Можно надеяться, что получение более точных и полных данных о ближнем порядке в цементите методами ЯГР, EELFS и др. позволит решить вопрос о действительном расположении атомов углерода в решётке цементита.

Авторы благодарят Ю.В. Раца и А.Н. Маратканову за предоставленные экспериментальные результаты (рис. 2 и 3).

Работа поддержана грантами РФФИ 00-15-97419, р2001урчел-02-09, НШ-778.2003.3 и грантом 01-02-02 фонда ОАО «ММК», ИТЦ «Аусферр» и ФНиО «Интелс».

Литература

1. Эндрюс К., Дайсон Д., Киоун С. Электронограммы и их интерпретация. – М.: Мир, 1971. – 256 с.
2. Andrews K.W. Tabulation of Interplanar Spacing of Cementite Fe_3C // Acta Cryst. – 1963. – V. 16. – № 1. – P. 68.
3. Lipson H., Petch N. The Crystal Structure of Cementite, Fe_3C // J. Iron Steel Inst. – 1940. – V. 142. – № 2. – P. 95–106.

4. Лященко Б.Г., Сорокин Л.М. Определение положения углерода в цементите нейтронографическим методом // Кристаллография. – 1963. – Т. 8. – Вып. 3. – С. 382–387.
5. Гардин А.И. Изучение кристаллического строения цементита с помощью электроннографического анализа // Доклады АН СССР. – 1962. – Т. 146. – Вып. 5. – С. 1068.
6. Счастливец В.М., Табатчикова Т.И., Яковлева И.Л. и др. Эволюция структуры цементита в углеродистой стали. 1. Дифракционные данные // Физика металлов и металловедение. – 1997. – Т. 84. – Вып. 3. – С. 61–70.
7. Счастливец В.М., Табатчикова Т.И., Яковлева И.Л. и др. Эволюция структуры цементита в углеродистой стали. 2. Данные ЯГР спектроскопии // Физика металлов и металловедение. – 1997. – Т. 84. – Вып. 5. – С. 150–156.
8. Маратканова А.Н., Рац Ю.В., Сурнин Д.В. и др. Влияние термической обработки на локальную атомную структуру цементита Fe_3C в стали // Физика металлов и металловедение. – 2000. – Т. 89. – Вып. 6. – С. 76–81.
9. Окишев К.Ю., Мирзаев Д.А., Счастливец В.М., Яковлева И.Л. Изучение структурных особенностей цементита в перлите по уширению дифракционных максимумов // Физика металлов и металловедение. – 1998. – Т. 85. – Вып. 2. – С. 145–152.
10. Григорович В.К., Шефтель Е.Н. Дисперсионное упрочнение тугоплавких металлов. – М.: Наука, 1980. – 304 с.
11. Маратканова А.Н., Хуанг Я.Ю., Рац Ю.В., Сурнин Д.В. Применение EELFS-спектроскопии к исследованию локальной атомной структуры материалов, содержащих углерод // Физика металлов и металловедение. – 2002. – Т. 94. – Вып. 6. – С. 79–87.
12. Maratkanova A.N., Ruts Yu.V., Valeev R.G. New Approach to Studying Local Atomic Structure of Binary Systems with Light Elements // Abstracts of the 19th Int. Conf. on X-ray and Inner-shell Processes X2002, Rome, Italy, 24-28 June 2002. – P. 78.

Поступила в редакцию 15 апреля 2003 года