

## АТОМЫ УГЛЕРОДА В МЕЖДОУЗЛИЯХ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ ЦЕМЕНТИТА: АВ ИНИТЮ МОДЕЛИРОВАНИЕ

*А.В. Верховых, К.Ю. Окишев, Д.А. Мирзаев, А.А. Мирзоев*

*Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия*

В предшествующих работах было показано, что железная подрешётка структуры цементита  $Fe_3C$  содержит четыре типа междоузлий, в которых потенциально могут располагаться атомы углерода: «нормальные» и «искажённые» призматические поры (НПП, ИПП) и «нормальные» и «искажённые» октаэдрические поры (НОП, ИПП). Расстояния от центров пор до центров окружающих их  $z$  атомов железа составляют 1,99–2,04 Å (НПП,  $z=6$ ); 1,80–1,87 Å (НОП,  $z=6$ ); 1,62 Å (ИПП,  $z=4$ ) и 1,25 Å (ИОП,  $z=2$ ). Обычно считается, что все атомы углерода находятся в НПП. В данной работе остальные варианты размещения атомов углерода исследованы при помощи расчётов «из первых принципов» методом FP-LAPW в программном пакете WIEN2k и суперячейки, состоящей из 16 атомов (4 формульных единицы  $Fe_3C$ ).

Структура, в которой все атомы углерода находятся в НПП, обладает наименьшей энергией и объёмом. При размещении всех атомов углерода в НОП энергия повышается на 0,267 эВ/атом С, а объём увеличивается на 9,20 %. Если из НПП в НОП переходит лишь один из четырёх атомов углерода, прирост энергии и объёма составляет соответственно 0,233 эВ/атом С и 3,59 %. Структура, в которой один атом углерода находится в ИПП, а остальные три в НПП, обладает энергией на 0,452 эВ/атом С и объёмом на 3,75 % больше, чем при размещении всех их в НПП. Структуры, в которых все атомы углерода находятся в ИПП, а также в которых один или все четыре атома углерода находятся в ИОП, механически нестабильны и самопроизвольно переходят в обычную структуру цементита с углеродом в НПП. Термодинамические оценки, основанные на полученных данных, свидетельствуют, что даже при температурах ниже 1000 К до 20 % атомов углерода могут переходить из НПП в иные типы пор.

Расчёты энергии образования углеродной вакансии в цементите (в суперячейке из 128 атомов, содержащей 96 атомов железа и 32 атома углерода) дали результат 0,50 эВ, а железной – 1,34 (для атомов  $Fe_C$ ) и 1,60 эВ (для атомов  $Fe_S$ ). Во всех этих случаях образование вакансии не вызывало существенного изменения объёма системы.

*Ключевые слова:* цементит, углерод, поры, энергия образования вакансии, первопринципные расчёты.

### Введение

Цементит (карбид железа  $Fe_3C$ ) – одна из важнейших фаз в сталях и белых чугунах. В углеродистых сталях цементит присутствует в большинстве их структурных состояний (отожжённом, нормализованном, высокоотпущенном и т. д.).

Хорошо известно, что цементит имеет орторомбическую решётку, принадлежащую к пространственной группе  $Pnma$ . Элементарная ячейка с параметрами  $a=4,524$ ;  $b=5,088$ ;  $c=6,741$  Å [1, 2] содержит 12 атомов железа и 4 атома углерода. Атомы железа занимают две кристаллографически неэквивалентные позиции, обозначаемые согласно [3]  $G$  (general):

$$\pm [[x, y, z]]; \pm [[\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, z]]; \\ \pm [[x, y, \frac{1}{2}-z]]; \pm [[\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z]] \quad (1a)$$

и  $S$  (special):

$$\pm [[u, v, \frac{1}{4}]]; \pm [[\frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}+v, \frac{1}{4}]]; \quad (1b)$$

значения параметров по данным [1] равны:

$$x=0,333; y=0,175; z=0,065; \\ u=-0,167; v=0,040.$$

Положение атомов углерода известно не столь надёжно. В 1940 г. Липсон и Петч [4] путём тщательного Фурье-анализа интенсивности 39 рентгеновских дифракционных линий цементита получили распределение электронной плотности в плоскостях (001) решётки, соответствующих  $z=0$  и  $z=\frac{1}{4}$ . Они нашли два пика, отвечающих координатам

$$[[0, 0, 0]]; [[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0]]; \\ [[0, 0, \frac{1}{2}]]; [[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]] \quad (2a)$$

и

$$\pm [[r, s, \frac{1}{4}]]; \pm [[\frac{1}{2}-r, \frac{1}{2}+s, \frac{1}{4}]]; \quad (2b)$$

значения параметров  $r$  и  $s$  по данным [4] были равны  $r=0,47$ ;  $s=-0,14$  (согласно [1],  $r=0,43$ ;  $s=-0,13$ ). Соотношение интенсивностей составляло 0,14:0,86, поэтому Липсон и Петч

заклучили, что углерод занимает позиции типа (2б), находящиеся в центре треугольных призм, образованных атомами железа.

В последующих экспериментальных работах неоднократно обсуждались эти две альтернативы для размещения атомов углерода: в призматическом (2б) [5–7] и октаэдрическом (2а) [8, 9] окружении атомами железа. Как дополнительный аргумент в пользу положения атомов углерода в октаэдрических позициях выдвигалось сходство возникающей при этом координации с положением атомов углерода в октаэдрических порах решётки  $\gamma$ -железа, где его растворимость достигает 9,2 ат. % [10]. С другой стороны, призматический вариант расположения атомов углерода, в отличие от октаэдрического, должен создавать сильную анизотропию свойств вдоль оси  $z$ , а многие физические и механические свойства цемента действительно обнаруживают такую анизотропию [7, 11–14]. В конечном счёте мнение о расположении атомов углерода в призматических позициях (2б) стало в литературе преобладающим, хотя иногда продолжали высказываться мнения о том, что могут реализовываться оба варианта в зависимости от условий получения цемента при термической обработке [15].

Однако в работах [16, 17] было обращено внимание на то, что железная подрешётка цемента содержит не два, а четыре типа междоузлий, в которых потенциально могут размещаться атомы углерода. Помимо «нормальных» призматических (2б) и «нормальных» октаэдрических (2а), это «искажённые» призматические [положение их центров описывается формулами (2б) при параметрах  $r = -0,449$ ;  $s = 0,238$ ] и «искажённые» октаэдрические с центрами

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

Расстояния от центров этих пор железной подрешётки до центров ближайших соседей – атомов железа – равны соответственно 1,99–2,04; 1,80–1,87; 1,62 и 1,25 Å (при параметрах структуры по [1]), а числа этих ближайших соседей 6; 6; 4 и 2.

Было также сделано предположение, что атомы углерода могут размещаться в разных типах пор, несмотря на то, что их радиус меньше суммы атомных радиусов железа и углерода  $1,24 + 0,77 = 2,01$  Å, поскольку это увеличивает конфигурационную энтропию системы [16–19]. Это могло бы служить од-

ним из возможных объяснений наблюдавшихся в ряде экспериментальных работ ([20–23]; обзор см. в [24; 25]) существенных изменений в ближайшем окружении атомов железа и углерода в цементите углеродистых сталей в зависимости от термической обработки при отсутствии наблюдаемых в дифракционных экспериментах изменений железной подрешётки [26]. Значительные изменения ближайшего окружения атомов, магнитных характеристик и т. п. наблюдались в цементите при механическом сплавлении или холодной деформации и последующем отжиге и в серии работ [27–30], авторы которых прямо связывают эти изменения с различиями в положениях атомов углерода.

Наконец, ряд авторов, начиная с А.А. Байкова, высказывали предположения о том, что в зависимости от способа получения и обработки цементит может изменять свой химический состав [31–35], т. е. возможно не только изменение структуры углеродной подрешётки цемента, но и образование в ней вакансий.

В последние годы вопрос о положении атомов углерода в цементите был исследован некоторыми авторами при помощи компьютерных расчётов «из первых принципов» [36–39] или методами молекулярной динамики [40]. Было показано, что энергия образования углеродной вакансии в структуре цемента составляет 17,85 [36] или 0,68 эВ [38] в ферромагнитном состоянии и 0,28 [39] или ~0,3 эВ [40] в парамагнитном состоянии. Энергия структуры цемента с расположением всех атомов углерода в «нормальных» октаэдрических порах на 0,68 [36]; 0,272 [37] или ~0,3 эВ/атом С [40] выше, чем при их размещении в «нормальных» призматических позициях. (Значения из работы [36] больше остальных, по-видимому, потому, что в ней не выполнялась структурная релаксация.)

Однако данные для случаев размещения атомов углерода в «искажённых» призматических и октаэдрических порах, а также для случая перехода лишь части атомов углерода из «нормальных» призматических пор в поры иных типов в литературе, по-видимому, отсутствуют.

## 1. Методика первопринципного моделирования

Все расчёты проводились в программном пакете WIEN2k [41] полнопотенциальным методом линеаризованных присоединённых

плоских волн (FP-LAPW) с учетом обобщённого градиентного приближения (GGA-96), что обеспечивает высокую точность результатов моделирования в рамках теории функционала плотности. Для расчётов использовался мощный вычислительный комплекс «Горнадо» Суперкомпьютерного центра Южно-Уральского государственного университета [42].

Методика моделирования структуры цемента, в которой атомы углерода занимают «нормальные» призматические поры, подробно описана в [43]. Расчёты проводились при следующих значениях параметров моделирования: параметр сходимости  $K_{\max} = 5 \text{ а.е.}^{-1}$ ; радиусы МТ-сфер  $R_{\text{mt}}(\text{Fe}) = 2,00 \text{ а.е.}$ ,  $R_{\text{mt}}(\text{C}) = 1,45 \text{ а.е.}$ ; энергия обрезания  $E_{\text{cut}} = -7,0 \text{ Рб}$  (340 эВ). Критериями сходимости для всех расчётов были воспроизведение полной энергии и заряда с точностью не менее  $10^{-4} \text{ Рб}$  и  $10^{-3} e^-$  соответственно и сила на каждом из атомов, не превышающая значения  $1 \text{ мРб/а.е}$  ( $0,025 \text{ эВ/Å}$ ). Всё это обеспечивает погрешность результатов расчётов не более  $0,01 \text{ эВ}$ .

Оптимизация структуры была выполнена в четыре этапа: нахождение оптимального объёма при фиксированных отношениях параметров решётки  $a/b$ ,  $a/c$ ,  $b/c$ ; варьирование параметра  $a$  от  $-2$  до  $2\%$  при фиксированных параметрах  $b$  и  $c$ ; фиксирование параметров  $a$  и  $c$  и изменение параметра  $b$  от  $-2$  до  $+2\%$ ; наконец, варьирование параметра  $c$  в диапазоне от  $-2$  до  $+2\%$  при фиксированных значениях параметров  $a$  и  $b$ . На всех этапах оптимизации аппроксимация полученных данных проводилась с помощью уравнения состояния Мурнагана [44]. После выполнения структурной релаксации параметры решётки составляли  $a = 4,510$ ;  $b = 5,063$ ;  $c = 6,747 \text{ Å}$ , что отличается от экспериментальных значений, измеренных [7] при  $4,2 \text{ К}$ , менее чем на  $0,02 \text{ Å}$ . Координаты атомов железа соответствовали формулам (1а, б) при  $x = 0,329$ ;  $y = 0,175$ ;  $z = 0,068$ ;  $u = -0,164$ ;  $v = 0,036$ , атомов углерода – формулам (2б) при  $r = 0,440$ ;  $s = -0,124$ .

Использованная в дальнейшем исследовании различных вариантов размещения атомов углерода суперячейка соответствовала одной 16-атомной элементарной ячейке цемента с указанными исходными параметрами структуры. Были рассмотрены следующие структуры:

1) 16-атомная система, в которой 1 атом углерода находится в «нормальной» октаэ-

дрической поре (НОП), а остальные 3 – в «нормальных» призматических порах (НПП);

2) все 4 атома углерода находятся в НОП;

3) 1 атом углерода находится в «искажённой» призматической поре (ИПП), а остальные 3 – в НПП;

4) все 4 атома углерода находятся в ИПП;

5) 1 атом углерода находится в «искажённой» октаэдрической поре (ИОП), а остальные 3 – в НПП;

6) все 4 атома углерода находятся в ИОП.

При расчёте энергии формирования углеродной вакансии использовалась суперячейка, состоящая из 128 атомов ( $2 \times 2 \times 2$  элементарных ячейки с указанными выше параметрами), из которой затем удалялся один атом углерода приблизительно в центре суперячейки.

Системы № 4–6 (с расположением всех 4 атомов углерода в ИПП или ИОП, а также с расположением 1 атома углерода в ИОП) ввиду малого расстояния между атомами (см. выше) имели очень высокую энергию и являлись нестабильными: атомы углерода в ходе релаксации структуры самопроизвольно переходили в НПП. Поэтому в дальнейшем эти три варианта размещения атомов углерода рассматриваться не будут.

Энергия образования  $E_f$  цемента оценивалась с помощью формулы

$$E_f = E(\text{Fe}_k\text{C}_n) - kE(\text{Fe}) - nE(\text{C}), \quad (4)$$

где  $E(\text{Fe}_k\text{C}_n)$  – полная энергия кристалла цемента, содержащего  $k$  атомов Fe и  $n$  атомов C;  $E(\text{Fe})$  – энергия 1 атома Fe в ОЦК структуре;  $E(\text{C})$  – энергия 1 атома углерода в структуре графита.

## 2. Результаты расчётов и их обсуждение

### 2.1. Различные позиции атомов углерода

Как и для случая расположения атомов углерода в «нормальных» призматических порах [43], для всех вариантов была выполнена оптимизация структуры с нахождением равновесных внутренних координат и параметров решётки. Найденные параметры решётки  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , а также энергетические и магнитные характеристики полученных структур представлены в таблице.

Как указано выше, в случае расположения 4 атомов углерода в ИПП все они в ходе структурной оптимизации самопроизвольно переходят в НПП. Но в случае размещения лишь 1 атома в ИПП он остаётся в ней с уве-

Характеристики структур цемента

Характеристика	4 НПП	1 НОП + 3 НПП	4 НОП	1 ИПП + 3 НПП
Доля атомов углерода:				
$x_C^{\text{НПП}}$	1	0,75	0	0,75
$x_C^{\text{НОП}}$	0	0,25	0	0
$x_C^{\text{ИПП}}$	0	0	0	0,25
Параметры решётки, Å:				
$a$	4,510	4,527	4,650	4,471
$b$	5,063	5,087	5,125	5,228
$c$	6,747	6,929	7,057	6,837
Объём элементарной ячейки, Å <sup>3</sup>	154,04	159,57 (+3,59 %)	168,21 (+9,20 %)	159,81 (+3,75 %)
Энергия образования цемента $E_f$ , эВ/ф.е.	0,227	0,460	0,494	0,679
Изменение энергии цемента при переходе атомов углерода из НПП в поры других типов $\Delta E$ , эВ/атом С	–	0,233	0,267	0,452
Объём многогранника Вороного, приходящегося на один атом углерода $V_C$ , Å <sup>3</sup>	7,45	6,98	7,05	7,76
Магнитные моменты на атомах железа и углерода, $\mu_B$ :				
$M(\text{Fe}_G)$	1,91	1,96	1,95	2,01
$M(\text{Fe}_S)$	2,00	2,06	2,14	1,70
$M(\text{C})$	–0,11	–0,11	–0,13	–0,12

личением объёма структуры на 3,75 % по сравнению с НПП. Таким образом, можно говорить, что структура  $\text{Fe}_3\text{C}$  с размещением атомов углерода в ИПП стабильна при доле занятых ИПП  $x_C^{\text{ИПП}} = 0,25$  и нестабильна при  $x_C^{\text{ИПП}} = 1,00$ .

Что касается случая расположения атомов углерода в НОП, то эти структуры стабильны как при  $x_C^{\text{НОП}} = 0,25$ , так и при  $x_C^{\text{НОП}} = 1,00$ , но имеют объём, больший соответственно на 3,59 и 9,19 % по сравнению с НПП.

Полученное значение энергии образования  $\text{Fe}_3\text{C}$  (0,227 эВ/ф.е., т. е. 0,06 эВ/атом) хорошо согласуется с экспериментальными данными (0,05–0,08 эВ/атом) [46, 47] и результатами предшествующих теоретических оценок (0,22–0,26 эВ/ф.е.) [48, 49]. Энергия образования  $\text{Fe}_3\text{C}$  положительна, что согласуется с метастабильным характером цемента, в частности с его достаточно лёгким распадом, сопровождающимся выделением свободного углерода в виде графита. Самой

высокой энергией образования цементит обладает при расположении атома углерода в ИПП ( $x_C^{\text{ИПП}} = 0,25$ ).

Энергия структуры цемента с расположением одного атома углерода в НОП ( $x_C^{\text{НОП}} = 0,25$ ) на 0,233, а четырёх ( $x_C^{\text{НОП}} = 1,00$ ) – на 0,267 эВ/атом С выше, чем при размещении С в НПП, что хорошо согласуется с данными [37] (0,272 эВ/атом С при  $x_C^{\text{НОП}} = 1,00$ ). При переходе одного атома углерода из НПП в ИПП ( $x_C^{\text{ИПП}} = 0,25$ ) энергия структуры повышается на 0,452 эВ/атом С, с чем согласуется предшествующая грубая оценка 0,42 эВ/атом С [18].

Полученные результаты для магнитных моментов на атомах железа в структуре  $\text{Fe}_3\text{C}$  с «нормальными» призматическими позициями углерода (1,91 и 2,00  $\mu_B$  на атомах типа  $G$  и  $S$  соответственно) хорошо согласуются как с данными предыдущих расчётов [48, 49], так и с экспериментальным средним значением 1,78  $\mu_B$  [50]. На атомах углерода наблюдается

небольшой индуцированный магнитный момент  $-0,11 \mu_B$ . Изменение положения атомов углерода может приводить как к увеличению магнитных моментов на атомах железа (в случае НОП), так и к их уменьшению (в случае ИПП). При этом в первом случае объём многогранника Вороного на один атом углерода  $V_C$  уменьшается, а во втором случае, наоборот, увеличивается по сравнению с НПП. Таким образом,  $M(\text{Fe})$  и  $V_C$  связаны обратной зависимостью.

## 2.2. Энергия образования вакансии

Для оценки энергии образования вакансий использовалась структура цементита, содержащая 96 атомов железа и 32 атома углерода в «нормальных» призматических порах, т. е. 8 элементарных ячеек. Для моделирования вакансии удалялся один из атомов вблизи центра суперячейки. Было получено, что энергия формирования углеродной вакансии равна 0,50 эВ, что находится в приемлемом согласии с другими данными [38] (0,68 эВ). Необходимо отметить, что, как и в случае образования вакансии в ферромагнитном ОЦК-железе [45], происходит заметное локальное уменьшение объёма многогранника Вороного для первого окружения углеродной вакансии: с 7,45 до 7,10 Å<sup>3</sup>, но при этом объём всей системы не изменяется. Энергия формирования вакансии при удалении одного атома железа выше в 2,5–3 раза (1,34 эВ для Fe<sub>G</sub> и 1,60 эВ для Fe<sub>S</sub>), что указывает на то, что углерод может сравнительно легко покинуть решётку цементита, как это и предполагалось в ряде работ [51–53].

## 2.3. Термодинамические оценки

Полученные результаты можно использовать для уточнения оценок равновесной доли атомов углерода в порах разного типа в структуре Fe<sub>3</sub>C, сделанных в [18]. Если считать, что число атомов углерода в структуре остаётся неизменным, то сумма

$$x_C^{\text{НПП}} + x_C^{\text{НОП}} + x_C^{\text{ИПП}} = 1 \quad (5)$$

(поскольку из приведённых выше данных следует, что  $x_C^{\text{ИОП}} = 0$ ). Как показано в [18], минимум свободной энергии системы отвечает соотношениям

$$\begin{cases} y_C^{\text{НОП}} = y_C^{\text{НПП}} / B_{\text{НОП}}; \\ y_C^{\text{ИПП}} = y_C^{\text{НПП}} / B_{\text{ИПП}}, \end{cases} \quad (6)$$

в которых

$$y_C^{(i)} = (1 - x_C^{(i)}) / x_C^{(i)}, \quad B_i = \exp(-\Delta E_i / kT).$$

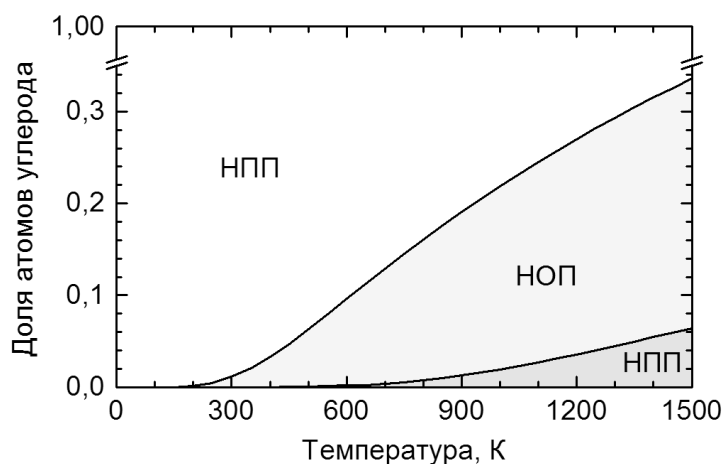
Подставив эти соотношения в (5), мы получим кубическое уравнение относительно  $y_C^{\text{НПП}}$ , решение которого позволит найти равновесные значения  $x_C^{(i)}$ . Если же пренебречь двойными произведениями коэффициентов  $B_i$ , то это уравнение сведётся к простому виду  $(y_C^{\text{НПП}})^2 = B_{\text{НОП}} + B_{\text{ИПП}}$ , откуда

$$x_C^{\text{НПП}} = \frac{1}{1 + \sqrt{B_{\text{НОП}} + B_{\text{ИПП}}}}; \quad (7a)$$

$$x_C^{\text{НОП}} = \frac{B_{\text{НОП}}}{B_{\text{НОП}} + \sqrt{B_{\text{НОП}} + B_{\text{ИПП}}}}; \quad (7b)$$

$$x_C^{\text{ИПП}} = \frac{B_{\text{ИПП}}}{B_{\text{ИПП}} + \sqrt{B_{\text{НОП}} + B_{\text{ИПП}}}}. \quad (7c)$$

На рисунке представлены результаты рас-



Зависимость доли атомов углерода в НПП, НОП и ИПП от температуры, рассчитанная по выражениям (7) при  $\Delta E_{\text{НОП}} = 0,233$  и  $\Delta E_{\text{ИПП}} = 0,452$  эВ

чѐта равновесных долей занятых пор каждого типа согласно выражениям (7) при значениях  $\Delta E_i$  из таблицы. Из данных рисунка видно, что даже при температурах ниже точки  $A_{c1}$  (1000 К) в углеродистых сталях доля атомов углерода, переходящих из НПП в поры иных типов, может достигать 20 %. Это является дополнительным аргументом в пользу сделанного в [16] предположения о том, что такой процесс возможен. Он может служить объяснением наблюдавшихся изменений ближнего порядка атомов в цементе при термической обработке сталей [20–30].

### Выводы

1. По результатам первопринципных расчѐтов переход всех атомов углерода в структуре цемента  $Fe_3C$  из «нормальных» призматических пор в «нормальные» октаэдрические приводит к повышению энергии на 0,267 эВ/атом С. Структуры с размещением всех атомов углерода в «искажѐнных» призматических и октаэдрических порах механически нестабильны и самопроизвольно переходят в структуру, где все атомы углерода размещаются в «нормальных» призматических порах.

2. При переходе одного из четырёх атомов углерода в элементарной ячейке из «нормальной» призматической в «нормальную» октаэдрическую пору приводит к повышению энергии кристалла на 0,233 эВ/атом С, а в «искажѐнную» призматическую – на 0,452 эВ/атом С. Структура с одним из четырёх атомов углерода в «искажѐнной» октаэдрической поре также механически нестабильна.

3. Термодинамические оценки на основе полученных данных показывают, что даже при температурах ниже 1000 К до 20 % атомов углерода могут переходить из «нормальных» призматических пор в поры иных типов.

4. Энергия образования вакансии в углеродной подрешѐтке цемента составляет 0,50 эВ, в железной подрешѐтке – 1,34 эВ для атома в позиции *G* и 1,60 эВ для атома в позиции *S*. В обоих случаях образование вакансии не приводит к существенному изменению объѐма кристаллической структуры.

Статья опубликована за счет субсидии на финансовое обеспечение выполнения государственного задания (фундаментальное научное исследование) по заданию № 3.9660.2017/БЧ (номер для публикаций: 3.9660.2017/8.9).

### Литература

1. Andrews, K.W. *The structure of cementite and its relation to ferrite* / K.W. Andrews // *Acta Metallurgica*. – 1963. – Vol. 11, no. 8. – P. 939–946. DOI: 10.1016/0001-6160(63)90063-4
2. Эндрюс, К. *Электроннограммы и их интерпретация* / К. Эндрюс, Д. Дэйсон, С. Куонун. – М.: Мир, 1971. – 256 с.
3. Fasiska, E.J. *On the cementite structure* / E.J. Fasiska, G.A. Jeffrey // *Acta Crystallographica*. – 1965. – Vol. 19, pt. 3. – P. 463–471. DOI: 10.1107/S0365110X65003602
4. Lipson, H. *The crystal structure of cementite,  $Fe_3C$*  / H. Lipson, N.J. Petch // *Journal of the Iron and Steel Institute*. – 1940. – Vol. 142, no. 2. – P. 95–106.
5. Лященко, Б.Г. *Определение положения углерода в цементе нейтронографическим методом* / Б.Г. Лященко, Л.М. Сорокин // *Кристаллография*. – 1963. – Т. 8, вып. 3. – С. 382–387.
6. Meinhardt, D. *Strukturuntersuchungen an Karbiden des Eisens, Wolframs und Chroms mit thermischen Neutronen* / D. Meinhardt, O. Krisement // *Archiv für das Eisenhüttenwesen*. – 1962. – Jg. 33, H. 7. – S. 493–499.
7. *Thermal expansion and crystal structure of cementite,  $Fe_3C$ , between 4 and 600 K determined by time-of-flight neutron powder diffraction* / I.G. Wood, L. Vočadlo, K.S. Knight et al. // *Journal of Applied Crystallography*. – 2004. – Vol. 37, no. 1. – P. 82–90. DOI: 10.1107/S0021889803024695
8. Гардин, А.И. *Изучение кристаллического строения цемента с помощью электронографического анализа* / А.И. Гардин // *Доклады АН СССР*. – 1962. – Т. 146, № 5. – С. 1068–1070.
9. Гардин, А.И. *Электронографическое исследование структуры цемента* / А.И. Гардин // *Кристаллография*. – 1962. – Т. 7, вып. 6. – С. 854–861.
10. Жуков, А.А. *О строении цемента* / А.А. Жуков, В.А. Шалашов, В.К. Томас // *Литейное производство*. – 1965. – № 7. – С. 46.
11. Kagawa, A. *Young's modulus and thermal expansion of pure iron-cementite alloy castings* / A. Kagawa, T. Okamoto, H. Matsumoto // *Acta Metallurgica*. – 1987. – Vol. 35, no. 4. – P. 797–803. DOI: 10.1016/0001-6160(87)90157-X
12. Stuart, H. *Thermal expansion of cementite and other phases* / H. Stuart, N. Ridley // *Journal of the Iron and Steel Institute*. – 1966. – Vol. 204, pt. 7. – P. 711–717.

13. Беликов, А.М. Анизотропия тепловых колебаний атомов в кристаллах цементита / А.М. Беликов, А.А. Савинская // *Физика металлов и металловедение*. – 1962. – Т. 14, вып. 2. – С. 299–301.
14. Inoue, A., *Deformation and fracture behaviours of cementite* / A. Inoue, T. Ogura, T. Matsumoto // *Transactions of the Japan Institute of Metals*. – 1976. – Vol. 17, no. 10. – P. 663–672. DOI: 10.2320/matertrans1960.17.663
15. Рохманов, Н.Я. Тепловое расширение цементита заэвтектоидного железоуглеродистого сплава / Н.Я. Рохманов, А.Ф. Сиренко, С.А. Бахарев // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 1997. – № 1. – С. 6–9.
16. О возможных положениях атомов углерода в решётке цементита / В.М. Счастливцев, И.Л. Яковлева, Д.А. Мирзаев, К.Ю. Окишев // *Физика металлов и металловедение*. – 2003. – Т. 96, № 3. – С. 75–82.
17. Поры в кристаллической решётке цементита и положение атомов углерода / Д.А. Мирзаев, К.Ю. Окишев, В.М. Счастливцев, И.Л. Яковлева // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия»*. – 2003. – № 6 (22), вып. 3. – С. 79–85.
18. Окишев, К.Ю. Анализ возможности перераспределения атомов углерода в решётке цементита / К.Ю. Окишев // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия»*. – 2011. – № 36 (253), вып. 17. – С. 56–60.
19. Мирзаев, Д.А. Точечные и плоскостные дефекты в цементите / Д.А. Мирзаев, К.Ю. Окишев // *Цементит в углеродистых сталях: коллектив. моногр.* / под ред. В.М. Счастливцева. – Екатеринбург: Изд-во УМЦ УПИ, 2017. – С. 326–347.
20. Изучение особенностей кристаллической структуры цементита в перлите углеродистой стали методом ЯГР спектроскопии / В.М. Счастливцев, Т.И. Табатчикова, И.Л. Яковлева и др. // *Физика металлов и металловедение*. – 1996. – Т. 82, № 6. – С. 102–115.
21. Эволюция структуры цементита в углеродистой стали. II. Данные ЯГР спектроскопии / В.М. Счастливцев, Т.И. Табатчикова, И.Л. Яковлева и др. // *Физика металлов и металловедение*. – 1997. – Т. 84, № 5. – С. 150–156.
22. Влияние термической обработки на локальную атомную структуру цементита  $Fe_3C$  в стали / А.Н. Маратканова, Ю.В. Рац, Д.В. Сурнин и др. // *Физика металлов и металловедение*. – 2000. – Т. 89, № 6. – С. 76–81.
23. Маратканова, А.Н. Исследование локальной атомной структуры цементита / А.Н. Маратканова, И.Л. Яковлева, Ю.В. Рац // *Физика металлов и металловедение*. – 2004. – Т. 98, № 3. – С. 72–79.
24. Счастливцев, В.М. О кристаллической структуре цементита / В.М. Счастливцев // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2005. – Т. 69, № 9. – С. 1292–1296.
25. Исследование локальной атомной структуры цементита / Т.И. Табатчиков, Н.М. Клейнерман, В.М. Счастливцев и др. // *Цементит в углеродистых сталях: коллектив. моногр.* / под ред. В.М. Счастливцева. – Екатеринбург: Изд-во УМЦ УПИ, 2017. – С. 193–217.
26. Эволюция структуры цементита в углеродистой стали. I. Дифракционные данные / В.М. Счастливцев, Т.И. Табатчикова, И.Л. Яковлева и др. // *Физика металлов и металловедение*. – 1997. – Т. 84, № 4. – С. 61–70.
27. Структурно-фазовые превращения при изотермических отжигах механически сплавленного нанокompозита железо-аморфная фаза Fe–C: Формирование цементита / Е.П. Елсуков, В.М. Фомин, Д.А. Вытовтов и др. // *Физика металлов и металловедение*. – 2005. – Т. 100, № 3. – С. 56–74.
28. К вопросу о структуре цементита / Е.П. Елсуков, Г.А. Дорофеев, А.Л. Ульянов, Д.А. Вытовтов // *Физика металлов и металловедение*. – 2006. – Т. 102, № 1. – С. 84–90.
29. О роли цементита в формировании магнитных гистерезисных свойств пластически деформированных высокоуглеродистых сталей. I. Магнитные свойства и структурное состояние цементита / А.И. Ульянов, Е.П. Елсуков, А.А. Чулкина и др. // *Дефектоскопия*. – 2006. – № 7. – С. 40–52.
30. О роли цементита в формировании магнитных гистерезисных свойств пластически деформированных высокоуглеродистых сталей. II. Магнитные свойства патентованной проволоки из стали 70 / А.А. Чулкина, А.И. Ульянов, Н.Б. Арсентьева и др. // *Дефектоскопия*. – 2006. – № 7. – С. 53–64.
31. Байков, А.А. К вопросу о диаграмме превращений сплавов железа с углеродом / А.А. Байков // *Журнал Русского металлургического общества*. – 1910. – № 6, ч. I. – С. 344–355. (Байков А.А. Собрание трудов. Т. 2. – М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1948. – С. 70–81.)

32. Petch, N.J. *The interpretation of the crystal structure of cementite* / N.J. Petch // *Journal of the Iron and Steel Institute*. – 1944. – Vol. 149. – P. 143–150.
33. Изменение состава, структуры и твёрдости цемента при закалке / А.А. Жуков, В.А. Шалашов, В.К. Томас, Б.Я. Ульянова // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 1970. – № 1. – С. 18–21.
34. Okamoto, T. *Precipitation of ferrite from cementite* / T. Okamoto, H. Matsumoto // *Metal Science*. – 1975. – Vol. 9, no. 1. – P. 8–12.
35. Battezzati, L. *Non-stoichiometric cementite by rapid solidification of cast iron* / L. Battezzati, M. Baricco, S. Curiotto // *Acta Materialia*. – 2005. – Vol. 53, no. 6. – P. 1849–1856. DOI: 10.1016/j.actamat.2004.12.035
36. Медведева, Н.И. Влияние эффектов атомного разупорядочения и нестехиометрии по углеродной подрешётке на зонную структуру цемента  $Fe_3C$  / Н.И. Медведева, Л.Е. Карькина, А.Л. Ивановский // *Физика металлов и металловедение*. 2003. – Т. 96, № 5. – С. 16–20.
37. Arzhnikov, A.K. *Structural peculiarities of cementite and their influence of magnetic characteristics* / A.K. Arzhnikov, L.V. Dobysheva, C. Demangeat // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2007. – Vol. 19, no. 19. – P. 196214. DOI: 10.1088/0953-8984/19/19/196214
38. Jiang, C. *Point defect thermodynamics and diffusion in  $Fe_3C$ : A first-principles study* / C. Jiang, B.P. Uberuaga, S.G. Srinivasan // *Acta Materialia*. – 2008. – Vol. 56, no. 13. – P. 3236–3244. DOI: 10.1016/j.actamat.2008.03.012
39. Состав цемента в зависимости от температуры. *In-situ* нейтронография и результаты *ab-initio* расчётов / В.И. Воронин, И.Ф. Бергер, Ю.Н. Горностырёв и др. // *Письма в ЖЭТФ*. – 2010. – Т. 91, вып. 3–4. – С. 154–157.
40. *Molecular dynamics simulation and theoretical analysis of carbon diffusion in cementite* / E.V. Levchenko, A.V. Evteev, I.V. Belova, G.E. Murch // *Acta Materialia*. – 2009. – Vol. 57, no. 3. – P. 846–853. DOI: 10.1016/j.actamat.2008.10.025
41. Schwarz, K. *Solid state calculations using WIEN2k* / K. Schwarz, P. Blaha // *Computational Materials Science*. – 2003. – Vol. 28, no. 2. – P. 259–273. DOI: 10.1016/S0927-0256(03)00112-5
42. Kostenetskiy, P.S. *SUSU supercomputer resources* / P.S. Kostenetskiy, A.Y. Safonov // *Proceedings of the 10th Annual International Scientific Conference on Parallel Computing Technologies (PCT 2016)*. Arkhangel'sk, Russia, March 29–31, 2016. *CEUR Workshop Proceedings*. – 2016. – Vol. 1576. – P. 561–573.
43. Верховых А.В., Мирзоев А.А., Мирзаев Д.А. *Ab initio* моделирование влияния кремния на образование карбида  $Fe_3C$  в ОЦК-железе. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика»*. – 2018. – Т. 10, № 4. – С. 78–87. DOI: 10.14529/mmph180409
44. Murnaghan, F.D. *The compressibility of media under extreme pressures* / F.D. Murnaghan // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 1944. – Vol. 30, no. 9. – P. 244–247. DOI: 10.1073/pnas.30.9.244
45. *Hydrogen-vacancy interaction in bcc iron: ab initio calculations and thermodynamics* / D.A. Mirzaev, A.A. Mirzoev, K.Yu. Okishev, A.V. Verkhovyykh // *Molecular Physics*. – 2014. – Vol. 112, no. 13. – P. 1745–1754. DOI: 10.1080/00268976.2013.861087
46. Meschel, S.V. *Standard enthalpies of formation of some 3d transition metal carbides by high temperature reaction calorimetry* / S.V. Meschel, O.J. Kleppa // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1997. – Vol. 257, no. 1–2. – P. 227–233. DOI: 10.1016/S0925-8388(97)00023-6
47. Guillermet, A.F. *Cohesive properties and vibrational entropy of 3d-transition metal carbides* / A.F. Guillermet, G. Grimvall // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1992. – Vol. 53, no. 1. – P. 105–125. DOI: 10.1016/0022-3697(92)90019-A
48. *Electronic structure and magnetic properties of  $Fe_3C$  with 2p and 3p impurities* / O.Yu. Gutina, N.I. Medvedeva, I.R. Shein et al. // *Physica status solidi (b)*. – 2009. – Vol. 246, no. 9. – P. 2167–2171. DOI: 10.1002/pssb.200945064
49. Ande, C.K. *First-principles prediction of partitioning of alloying elements between cementite and ferrite* / C.K. Ande, M.H.F. Sluiter // *Acta Materialia*. – 2010. – Vol. 58, no. 19. – P. 6276–6281. DOI: 10.1016/j.actamat.2010.07.049
50. Shull, C.G. *Neutron diffraction studies of the magnetic structure of alloys of transition elements* / C.G. Shull, M.K. Wilkinson // *Physical Review*. – 1955. – Vol. 97, no. 2. – P. 304–310. DOI: 10.1103/PhysRev.97.304
51. Счастливец, В.М. Структурные превращения в перлите при нагреве. II. Источник фазового наклёна и рекристаллизация феррита / В.М. Счастливец, И.Л. Яковлева,



Д.А. Мирзаев // Физика металлов и металловедение. – 1994. – Т. 78, вып. 3. – С. 94–103.

52. Hong, M.H. *Atom probe and transmission electron microscopy investigations on heavily drawn pearlitic steel wire* / M.H. Hong, W.T. Reynolds Jr., T. Tarui, K. Hono // *Metal-*

*lurgical and Materials Transactions A.* – 1999. – Vol. 30, no. 3. – P. 717–727. DOI: 10.1007/s11661-999-0063-3

53. Перлит в углеродистых сталях / В.М. Счастливец, Д.А. Мирзаев, И.Л. Яковлева и др. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 312 с.

**Верховых Анастасия Владимировна**, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры компьютерного моделирования и нанотехнологий, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; avverkhovykh@susu.ru.

**Окишев Константин Юрьевич**, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; okishevki@susu.ru.

**Мирзаев Джалал Аминулович**, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры компьютерного моделирования и нанотехнологий, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; mirzaevda@susu.ru.

**Мирзоев Александр Аминулаевич**, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры компьютерного моделирования и нанотехнологий, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; mirzoevaa@susu.ru.

*Поступила в редакцию 19 октября 2018 г.*

---

DOI: 10.14529/met180404

## CARBON ATOMS IN INTERSTITIAL SITES OF THE CEMENTITE CRYSTAL LATTICE: *AB INITIO* MODELLING

**A.V. Verkhovykh**, avverkhovykh@susu.ru,

**K.Yu. Okishev**, okishevki@susu.ru,

**D.A. Mirzaev**, mirzaevda@susu.ru,

**A.A. Mirzoev**, mirzoevaa@susu.ru

*South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation*

It was shown in previous works that iron sublattice in the structure of cementite  $\text{Fe}_3\text{C}$  has four different types of interstitial sites that may potentially be occupied by carbon atoms, viz. ‘normal’ and ‘distorted’ prismatic (NP, DP) and ‘normal’ and ‘distorted’ octahedral (NO, DO) sites. Distances between their centres and the centres of  $z$  nearest-neighbour iron atoms are 1.99–2.04 Å (NP sites,  $z=6$ ); 1.80–1.87 Å (NO sites,  $z=6$ ); 1.62 Å (DP sites,  $z=4$ ) and 1.25 Å (DO sites,  $z=2$ ). It is usually believed that all carbon atoms are located in NP positions. In this work other possible variants are considered by *ab initio* calculations using FP-LAPW full-potential method as realized in WIEN2k program package and a cementite supercell containing 16 atoms (4 formula units).

It is found that the structure containing all carbon atoms in NP positions has the lowest energy and volume. The structure with all carbon atoms in NO positions has the energy 0.267 eV/f.u. higher and the volume 9.20 % greater. If only one of the four carbon atoms in the supercell is shifted from NP to NO site the energy and volume increase by 0.233 eV/f.u. and 3.59 % correspondingly. The structure with one carbon atoms located in DP site and the other three in DO sites has the energy 0.452 eV and the volume 3.75 % higher than those of cementite with all carbon atoms in NP sites. The structures with all carbon atoms in DP sites and one or all carbon atoms in DO sites are mechanically unstable and transform spontaneously to conventional NP structure. Thermodynamic estimation based on these data shows that even at temperatures below 1000 K the fraction of carbon atoms that may move from NP sites to other ones may be as great as 20 %.

Evaluation of the vacancy formation energy in cementite (supercell of 128 atoms containing 96 atoms of Fe and 32 atoms of C) resulted in the values of 0.50 eV for carbon vacancy and 1.34 (Fe<sub>c</sub>) or 1.60 eV (Fe<sub>v</sub>) for iron vacancy. In all these cases vacancy formation did not result in volume change of the system.

*Keywords:* cementite, carbon positions, interstitial sites, vacancy formation energy, first-principles calculation.

### References

1. Andrews K.W. The Structure of Cementite and Its Relation to Ferrite. *Acta Metallurgica*, 1963, vol. 11, no. 8, pp. 939–946. DOI: 10.1016/0001-6160(63)90063-4
2. Andrews K.W., Dyson D.J., Keown S.R. *Interpretation of Electron Diffraction Patterns*. N.Y., Plenum Press, 1967. DOI: 10.1007/978-1-4899-6475-5
3. Fasiska E.J., Jeffrey G.A. On the Cementite Structure. *Acta Crystallographica*, 1965, vol. 19, pt. 3, pp. 463–471. DOI: 10.1107/S0365110X65003602
4. Lipson H., Petch N.J. The Crystal Structure of Cementite, Fe<sub>3</sub>C. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 1940, vol. 142, no. 2, pp. 95–106.
5. Lyashchenko B.G., Sorokin L.M. [Determination of the Carbon Position on Cementite by Electron Diffraction Method]. *Kristallografiya*, 1963, vol. 8, no. 3, pp. 382–387. (in Russ.)
6. Meinhardt D., Krisement O. Strukturuntersuchungen an Karbiden des Eisens, Wolframs und Chroms mit thermischen Neutronen. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 1962, Jg. 33, H. 7, S. 493–499.
7. Wood I.G., Vočadlo L., Knight K.S., Dobson D.P., Marshall W.G., Price G.D., Brodholt J. Thermal Expansion and Crystal Structure of Cementite, Fe<sub>3</sub>C, between 4 and 600 K Determined by Time-of-Flight Neutron Powder Diffraction. *Journal of Applied Crystallography*, 2004, vol. 37, no. 1, pp. 82–90. DOI: 10.1107/S0021889803024695
8. Gardin A.I. [Study of the Crystal Structure of Cementite by Electron Diffraction Analysis]. *Doklady AN SSSR*, 1962, vol. 146, no. 5, pp. 1068–1070. (in Russ.)
9. Gardin A.I. [Electron Diffraction Investigation of the Structure of Cementite]. *Kristallografiya*, 1962, vol. 67, no. 6, pp. 854–861. (in Russ.)
10. Zhukov A.A., Shalashov V.A., Tomas V.K. [On the Structure of Cementite]. *Liteynoe proizvodstvo*, 1965, no. 7, p. 46. (in Russ.)
11. Kagawa A., Okamoto T., Matsumoto H. Young's Modulus and Thermal Expansion of Pure Iron-Cementite Alloy Castings. *Acta Metallurgica*, 1987, vol. 35, no. 4, pp. 797–803. DOI: 10.1016/0001-6160(87)90157-X
12. Stuart H., Ridley N. Thermal Expansion of Cementite and Other Phases. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 1966, vol. 204, pt. 7, pp. 711–717.
13. Belikov A.M., Savinskaya A.A. [Anisotropy of Thermal Vibration of Atoms in Cementite Crystals]. *Fizika metallov i metalovedenie*, 1962, vol. 14, no. 2, pp. 299–301. (in Russ.)
14. Inoue A., Ogura T., Masumoto T. Deformation and Fracture Behaviours of Cementite. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 1976, vol. 17, no. 10, pp. 663–672. DOI: 10.2320/matertrans1960.17.663
15. Rokhmanov N.Ya., Sirenko A.F., Bakharev S.A. Thermal Expansion of Cementite in Hyper-eutectoid Iron-Carbon Alloy. *Metal Science and Heat Treatment*, 1997, vol. 39, no. 1, pp. 7–10. DOI: 10.1007/BF02467199]
16. Schastlivtsev, V.M., Yakovleva, I.L., Mirzaev, D.A., Okishev, K.Yu. On the Possible Positions of Carbon Atoms in the Cementite Lattice. *Physics of Metals and Metallography*, 2003, vol. 96, no. 3, pp. 313–320.)
17. Mirzaev D.A., Okishev K.Yu., Schastlivtsev V.M., Yakovleva I.L. [Pores in the Crystal Structure of Cementite and Positions of Carbon Atoms]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Mathematics, Physics, Chemistry*, 2003, no. 6 (22), issue 3, pp. 79–85. (in Russ.)
18. Okishev K.Yu. [Analysis of Possibility of Carbon Redistribution in Cementite Lattice]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2011, no. 36 (253), issue 17, pp. 56–60. (in Russ.)
19. Mirzaev D.A., Okishev K.Yu. [Point and Planar Defects in Cementite]. *Tsementit v uglerodistykh stalyakh* [Cementite in Carbon Steels]. Schastlivtsev V.M (Ed.). Ekaterinburg, UMTs UPI Publ., 2017, pp. 326–347. (in Russ.)
20. Schastlivtsev V.M., Tabatchikova T.I., Yakovleva I.L., Kleinerman N.M., Serikov V.V.,

Mirzaev D.A. Crystal structure of cementite in the pearlite of a carbon steel: A Mössbauer study. *Physics of Metals and Metallography*, 1996, vol. 82, no. 6, pp. 622–629.

21. Schastlivtsev V.M., Tabatchikova T.I., Yakovleva I.L., Kleinerman N.M., Serikov V.V., Mirzaev D.A. Evolution of the Cementite Structure in Carbon Steel: II. Mössbauer Studies. *Physics of Metals and Metallography*, 1997, vol. 84, no. 5, pp. 562–566.

22. Maratkanova A.N., Rats Yu.V., Surnin D.V., Deev A.N., Schastlivtsev V.M., Yakovleva I.L., Tabatchikova T.I., Gusev S.A., Salashchenko N.N. Effect of Heat Treatment on the Local Atomic Structure of Cementite Fe<sub>3</sub>C in Steel. *Physics of Metals and Metallography*, 2000, vol. 89, no. 6, pp. 604–609.

23. Maratkanova A.N., Rats Yu.V., Yakovleva I.L. Studying Local Structure of Cementite. *Physics of Metals and Metallography*, 2004, vol. 98, no. 3, pp. 300–306.

24. Schastlivtsev V.M. Crystal Structure of Cementite. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2005, vol. 69, no. 9, pp. 1447–1452.

25. Tabatchikova T.I., Kleinerman N.M., Schastlivtsev V.M., Maratkanova A.N., Serikov V.V. [Investigation of the Local Atomic Structure of Cementite]. *Tsementit v uglerodistykh stalyakh* [Cementite in Carbon Steels]. Schastlivtsev V.M (Ed.). Ekaterinburg, UMTs UPI Publ., 2017, pp. 193–217. (in Russ.)

26. Schastlivtsev V.M., Tabatchikova T.I., Yakovleva I.L., Mirzaev D.A., Kleinerman N.M., Serikov V.V. Evolution of the Cementite Structure in Carbon Steels: I. Diffraction Study. *Physics of Metals and Metallography*, 1997, vol. 84, no. 4, pp. 365–371.

27. Elsukov E.P., Fomin V.M., Vytovtov D.A., Dorofeev G.A., Zagainov A.V., Arsent'eva N.B., Lomaeva S.F. Structural and Phase Transformations during Isothermal Annealing of Mechanically Alloyed Iron-Amorphous Fe-C Phase Nanocomposite: Formation of Cementite. *Physics of Metals and Metallography*, 2005, vol. 100, no. 3, pp. 251–269.

28. Elsukov E.P., Dorofeev G.A., Ul'yanov A.L., Vytovtov D.A. On the Problem of the Cementite Structure. *Physics of Metals and Metallography*, 2006, vol. 102, no. 1, pp. 76–82. DOI: 10.1134/S0031918X06070106

29. Ul'yanov A.I., Elsukov E.P., Chulkina A.A., Zagainov A.V., Arsent'eva N.B., Konygin G.N., Novikov V.F., Isakov V.V. The Role of Cementite in the Formation of Magnetic Hysteresis Properties of Plastically Deformed High-Carbon Steels: I. Magnetic Properties and Structural State of Cementite. *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 2006, vol. 42, no. 7, pp. 452–459. DOI: 10.1134/S1061830906070047

30. Chulkina A.A., Ul'yanov A.I., Arsent'eva N.B., Zagainov A.V., Gorkunov E.S., Zadvorkin S.M., Somova V.M. The Role of Cementite in the Formation of Magnetic Hysteresis Properties of Plastically Deformed High-Carbon Steels: II. Magnetic Properties of Patented Wire Made of Steel 70. *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 2006, vol. 42, no. 7, pp. 460–467. DOI: 10.1134/S1061830906070059

31. Baikov A.A. [To the Question of the Diagram of Transformations of Alloys of Iron with Carbon]. *Zhurnal Russkogo metallurgicheskogo obshchestva*, 1910, no. 6, pt. I, pp. 344–355. (Baikov A.A. *Sobranie trudov* [Collection of Works]. Vol. 2. Moscow, Leningrad, AN SSSR Publ., 1948, pp. 70–81.) (in Russ.)

32. Petch N.J. The Interpretation of the Crystal Structure of Cementite. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 1944, vol. 149, pp. 143–150.

33. Zhukov A.A., Shalashov V.A., Tomas V.K., Ul'yanova B.Ya. Variation of the Composition, Structure, and Hardness of Cementite with Quenching. *Metal Science and Heat Treatment*, 1970, vol. 12, no. 1, pp. 16–18. DOI: 10.1007/BF00651707

34. Okamoto T., Matsumoto H. Precipitation of Ferrite from Cementite. *Metal Science*, 1975, vol. 9, no. 1, pp. 8–12.

35. Battezzati L., Baricco M., Curiotto S. Non-Stoichiometric Cementite by Rapid Solidification of Cast Iron. *Acta Materialia*, 2005, vol. 53, no. 6, pp. 1849–1856. DOI: 10.1016/j.actamat.2004.12.035

36. Medvedeva N.I., Kar'kina L.E., Ivanovskii A.L. Effects of Atomic Disordering and Nonstoichiometry in the Carbon Sublattice on the Energy-Band Structure of Cementite. *Physics of Metals and Metallography*, 2003, vol. 96, no. 5, pp. 452–456.

37. Arzhnikov A.K., Dobysheva L.V., Demangeat C. Structural Peculiarities of Cementite and Their Influence of Magnetic Characteristics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2007, vol. 19, no. 19, 196214. DOI: 10.1088/0953-8984/19/19/196214

38. Jiang C., Uberuaga B.P., Srinivasan S.G. Point Defect Thermodynamics and Diffusion in Fe<sub>3</sub>C: A First-Principles Study. *Acta Materialia*, 2008, vol. 56, no. 13, pp. 3236–3244. DOI: 10.1016/j.actamat.2008.03.012

39. Voronin V.I., Berger I.F., Gornostyrev Y.N., Kuznetsov A.R., Urtsev V.N., Shmakov A.V. Composition of Cementite in the Dependence on the Temperature. In Situ Neutron Diffraction Study and Ab Initio Calculations. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters (JETP Letters)*, 2010, vol. 91, no. 3, pp. 143–146. DOI: 10.1134/S0021364010030094
40. Levchenko E.V., Evteev A.V., Belova I.V., Murch G.E. Molecular Dynamics Simulation and Theoretical Analysis of Carbon Diffusion in Cementite. *Acta Materialia*, 2009, vol. 57, no. 3, pp. 846–583. DOI: 10.1016/j.actamat.2008.10.025
41. Schwarz K., Blaha P. Solid State Calculations Using WIEN2k. *Computational Materials Science*, 2003, vol. 28, no. 2, pp. 259–273. DOI: 10.1016/S0927-0256(03)00112-5
42. Kostenetskiy P.S., Safonov A.Y. SUSU Supercomputer Resources. *Proceedings of the 10th Annual International Scientific Conference on Parallel Computing Technologies (PCT 2016)*, Arkhangelsk, Russia, March 29–31, 2016. CEUR Workshop Proceedings, 2016, vol. 1576, pp. 561–573.
43. Verkhoviykh A.V., Mirzoev A.A., Mirzaev D.A. [Ab Initio Simulation of Silicon Influence on Fe<sub>3</sub>C Carbide Formation in Bcc-Iron]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Mathematics. Mechanics. Physics*, 2018, vol. 10, no. 4, pp. 78–87. (in Russ.) DOI: 10.14529/mmph180409
44. Murnaghan F.D. The Compressibility of Media Under Extreme Pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1944, vol. 30, no. 9, pp. 244–247. DOI: 10.1073/pnas.30.9.244
45. Mirzaev D.A., Mirzoev A.A., Okishev K.Yu., Verkhoviykh A.V. Hydrogen-Vacancy Interaction in BCC Iron: Ab Initio Calculations and Thermodynamics. *Molecular Physics*, 2014, vol. 112, no. 13, pp. 1745–1754. DOI: 10.1080/00268976.2013.861087
46. Meschel S.V., Kleppa O.J. Standard Enthalpies of Formation of Some 3d Transition Metal Carbides by High Temperature Reaction Calorimetry. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, vol. 257, no. 1–2, pp. 227–233. DOI: 10.1016/S0925-8388(97)00023-6
47. Guillermet A.F., Grimvall G. Cohesive Properties and Vibrational Entropy of 3d-Transition Metal Carbides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1992, vol. 53, no. 1, pp. 105–125. DOI: 10.1016/0022-3697(92)90019-A
48. Gutina O.Yu., Medvedeva N.I., Shein I.R., Ivanovskii A.L., Medvedeva J.E. Electronic Structure and Magnetic Properties of Fe<sub>3</sub>C with 2p and 3p Impurities. *Physica status solidi (b)*, 2009, vol. 246, no. 9, pp. 2167–2171. DOI: 10.1002/pssb.200945064
49. Ande C.K., Sluiter M.H.F. First-Principles Prediction of Partitioning of Alloying Elements Between Cementite and Ferrite. *Acta Materialia*, 2010, vol. 58, no. 19, pp. 6276–6281. DOI: 10.1016/j.actamat.2010.07.049
50. Shull C.G., Wilkinson M.K. Neutron Diffraction Studies of the Magnetic Structure of Alloys of Transition elements. *Physical Review*, 1955, vol. 97, no. 2, pp. 304–310. DOI: 10.1103/PhysRev.97.304
51. Schastlivtsev V.M., Yakovleva I.L., Mirzaev D.A. Structural Transformations in Pearlite on Heating. Communication 2. Source of Transformation Hardening and Ferrite Recrystallization. *Fizika metallov i metallovedenie*, 1994, vol. 78, no. 3, pp. 94–103. (in Russ.)
52. Hong M.H., Reynolds Jr. W.T., Tarui T., Hono K. Atom Probe and Transmission Electron Microscopy Investigations on Heavily Drawn Pearlitic Steel Wire. // *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1999, vol. 30, no. 3, pp. 717–727. DOI: 10.1007/s11661-999-0063-3
53. Schastlivtsev V.M., Mirzaev D.A., Yakovleva I.L., Okishev K.Yu., Tabatchikova I.L., Khlebnikova Yu.V. *Perlit v uglirodistykh stalyakh* [Pearlite in Carbon Steels]. Ekaterinburg, UrO RAN RAS Publ., 2006. 312 p.

Received 19 October 2018

#### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Атомы углерода в междоузлиях кристаллической решётки цемента: *ab initio* моделирование / А.В. Верховых, К.Ю. Окишев, Д.А. Мирзаев, А.А. Мирзоев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2018. – Т. 18, № 4. – С. 34–45. DOI: 10.14529/met180404

#### FOR CITATION

Verkhoviykh A.V., Okishev K.Yu., Mirzaev D.A., Mirzoev A.A. Carbon Atoms in Interstitial Sites of the Cementite Crystal Lattice: Ab Initio Modelling. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2018, vol. 18, no. 4, pp. 34–45. (in Russ.) DOI: 10.14529/met180404