

鋼鐵中碳、氮的擴散、脫溶和沉澱*

葛庭燧 容保粹 王業寧**

(中國科學院金屬研究所)

提 要

一般認為鋼的變脆例如藍脆和回火脆都與鋼中的擴散和沉澱有關係。本文嘗試用內耗測量的方法研究碳與氮在 α -鐵及碳素鋼中的擴散、脫溶和沉澱，從而進一步地了解鋼的變脆的機構。實驗的結果指出，碳在 α -鐵中的擴散不受自身濃度、合金元素和沉澱歷史的影響。氮的情形與碳顯著不同，合金元素使氮的擴散變慢，在沉澱初期使氮的擴散加速。

較有系統地研究了碳、氮在加工後的 α -鐵中脫溶時所引起的內耗峯（當振動頻率約為每秒 1 週時出現在 250°C 左右），發現了高溫淬火在含碳或氮較多的試樣中所產生的內應力也可以引起這個內耗峯。實驗指出：①這個脫溶內耗峯的出現條件與鋼的藍脆的出現條件相同，都是一種應變時效或淬火時效的現象；②與這個內耗峯有關的碳、氮是處於原子的狀態。這些聯繫使我們認為鋼的藍脆是一種應變脫溶或淬火脫溶的過程，是由於原子狀態的碳或氮聚集於鋼中的內應力區域或晶體缺陷（例如原子脫節）中所引起來的。關於這方面的深入研究正在繼續進行中。

根據本實驗及以前關於鋼鐵中碳氮的擴散、脫溶和沉澱所得的結果，對於鋼的回火脆的機構也提出了一種初步的看法。回火脆是一種回火沉澱的過程，引起回火脆的沉澱似乎是氮化物而不是碳化物。

一. 引 論

碳在鐵和鋼中的擴散及沉澱現象與鋼鐵的熱處理及機械性能有密切的聯繫。熱處理基本上就是一種控制原子擴散速率的操作。鋼的變脆現象是鋼鐵在加工和使用中的一個大問題。一般認為變脆現象，如同火脆，藍脆，低溫變脆等，是由於某種物質沉澱的結果，但究竟是些什麼物質在沉澱，沉澱在何處，以何種狀態沉澱，受些什麼因素的影響，則很少了解。

*1954 年 9 月 6 日收到。報告中所述的一部分實驗裝置和初期工作是在清華大學物理系開始的。

**南京大學物理系講師，在中國科學院金屬研究所研究實習。

以往關於擴散的研究多限於高溫的宏觀擴散，但這種方法因為溫度要很高，時間要很長，並且分析的手續很繁複，所以受到一定的限制。例如淬火時效和過飽和沉澱等現象是在低溫才進行的，當然無法用高溫宏觀方法來研究。近年來內耗的測量已經成為研究擴散和沉澱的有力工具，這種測量可以在低溫進行，因而使研究這個問題的範圍有很大的擴展。內耗法可在低溫進行的主要根據，是因為它所測量的是原子在原子間距大小的範圍內的運動。由於金屬結構中的超顯微缺陷或不均稱區域常常給原子的這種運動創造條件，所以在某種情形下可以由內耗方法測知擴散的方式，即擴散與金屬結構的關係。沉澱過程同時也包括擴散的過程，因而由內耗的測量也可以測知沉澱的地點和沉澱物的狀態。

本文所報告的是應用內耗方法來研究鋼的變脆現象的一些初步嘗試，所希望解決的具體問題是鋼的藍脆和回火脆的機構。這些變脆現象一方面是一種沉澱的過程，另一方面又都受鋼中含碳量、合金元素、熱處理手續及試樣的加工歷史的影響，因而正是應用內耗測量方法所能够希望得到解決的問題。初步的結果已經指出內耗的測量與藍脆及回火脆現象之間的一些關係，但是進一步解決這個問題還有待繼續的探索。

我們所測量的主要對象是碳在鐵中的擴散和沉澱，但是因為氮在鐵中的情形有許多和碳類似的地方，所以也測量了氮的擴散和沉澱，以便於彼此比較和參證。

二. 鐵中碳、氮所引起的內耗

金屬在彈性範圍內，如果應變較應力為落後，則振動能在振動中便會逐漸耗失。由金屬內部的變化所引起的振動能的消耗叫做內耗，正如電介質在電場作用下，電移(D)落後於電場強度(E)所生的介質消耗，或鐵磁體在磁場作用下，磁感強度(B)落後於磁場強度(H)所生的磁滯消耗一樣。內耗的產生既然是金屬內部的某種變化機構所引起，所以由金屬所表現出來的內耗的形式和條件，可以推知在金屬內部中所發生的作用的機構。

以往曾經有人研究過鐵中含少量碳或氮所引起的內耗^[1-3]，這可以分兩部分來說。

(一) 碳或氮在體心立方鐵(α -Fe)中擴散所引起的內耗峯

在 α -鐵中，填隙式溶質原子或離子(碳或氮)沿三個晶軸方向所引起的彈

性畸變是不對稱的，在無外力作用時，溶質原子沿三個晶軸的分佈是均勻的；但當有外力作用時，溶質原子必須沿三晶軸重新分佈才能達到新的平衡狀態。由於重新分佈要靠熱能騷動來完成，需要一定的時間，所以應變較應力為落後，在振動時產生內耗。當振動頻率與溶質原子在重新分佈中的跳動頻率相差不大時，內耗最大。原子的跳動頻率因溫度的升高而增大，所以當振動頻率一定時，改變溫度作內耗測量，可得一個內耗峯。由內耗峯的位置可以推知原子擴散的速率。過去的結果指出，當振動頻率約為每秒 1 週時，碳內耗峯約在 36°C ，氮內耗峯約在 20°C 。碳和氮既然只有在固溶體中的填隙位置之間往復跳動時才會引起內耗，所以一旦脫溶之後就不能引起這種內耗，因而既可以根據這種內耗來研究碳、氮原子在 α -鐵中擴散（跳動）的情形，也可以根據這種內耗的消逝情況來研究碳、氮原子的脫溶和沉澱^[4]。

要能够根據擴散和沉澱的研究來了解實際的鋼（碳素鋼和合金鋼）中的變脆現象，必須系統地研究各種實際因素對於擴散和沉澱的影響。其中最主要的因素有碳、氮本身的濃度，合金元素以及熱處理的手續。

鐵中含碳或氮很少時可以看成理想的固溶體，即溶質原子間的交互作用可以忽略不計，在鉭（Ta，體心立方系）的情形，過去的實驗發現當含氮量或含氧量增加時，內耗峯的位置向高溫移動，但是含碳量的多少却並沒有顯著的影響^[5,6]。這表示溶質原子間的交互作用並不一定是可以忽略不計的，但同時也指出了這個問題的複雜性。關於合金元素對於碳、氮擴散的影響問題，過去工作的結果指出，當合金元素成分不高時（約為 0.5% 原子百分比），合金元素對碳的擴散並沒有顯著的影響^[7]，但同樣成分的合金元素對氮的影響却很大^[8-11]，內耗峯向高溫方向變寬，甚至有時分開為兩個內耗峯，這表示在這種情形下，內耗並不相當於一個單一的弛豫時間。因為所觀察到的效應很顯著，所以關於這方面的進一步研究無疑將對於氮在 α -Fe 晶體點陣中所處的位置及晶體點陣由於合金元素所起的畸變的情形得到一些很有用的線索。

碳、氮在 α -Fe 中的沉澱以往都是利用所謂沉澱曲綫來研究的^[4]，即把試樣在一定的溫度下保溫，在若干時間內根據固溶體擴散峯的降低而求出脫溶物質的多少。但已脫溶物質對於固溶體中碳、氮擴散的影響則還沒有系統的研究，而關於這方面的知識對於了解沉澱的方式却有很密切的關係。

（二）脫溶內耗峯

在含少量碳或氮的鐵中，除了上述的體心填隙式擴散內耗峯外，在樣品冷加工後，當振動頻率約為每秒 1 週時還在 250°C 附近觀察到一個內耗峯^[1,2]。過去關於這個問題的較有系統的研究指出^[2]， 250°C 內耗峯與體心填隙擴散內耗峯二者是彼此相補的，是互為消長的。加工使前者增高後者降低，而保溫退火則使前者降低後者增高。既然體心填隙擴散內耗峯是由於在固溶體中的碳或氮的跳動所引起來的，所以 250°C 內耗峯可能是由於碳或氮在脫溶後的某種狀態中所引起來的。既然 250°C 內耗峯與試樣的加工狀態有關係，所以當時曾經認為這內耗是由於碳、氮在試樣中的某種特殊應力區域（由於加工所引起）內的跳動所引起來的，但是對於所謂的應力區域的性質却完全沒有明確的了解。

這個內耗峯既然與碳、氮的脫溶或沉澱的狀態有關係，關於這個內耗峯的研究顯而易見地會在鋼的變脆問題上成為一個有力的工具。

三. 實驗裝置和方法

測量內耗的裝置是一個扭擺，試樣作為懸絲，詳細的構造和測量手續已在以前敘述過^[12]。為了能夠準確測出細微的溫度效應，我們在繞製電爐時特別注意到溫度的均勻性。經過試測的結果，電爐在 80°C 時，中間有 40 厘米長的一段溫度起伏不超過 $\frac{1}{2}^{\circ}\text{C}$ （試樣長度約為 30 厘米）。因為試樣本身的導熱很好，所以試樣溫度的均勻性應該比這個更高些。為了測量較室溫為低時的內耗，電爐管係雙層的，可以用小水泵使冷劑在夾層中循環流通。冷劑用冰水，必要時用冰加酒精。經過預冷等手續後，爐內的溫度可達 -15°C 。測量溫度用的是 K1 型電位差計，溫度測量可以準確到 $\frac{1}{10}^{\circ}\text{C}$ 。用溫度控制器控制溫度，使作一次內耗測量時，溫度的起伏不超過 $\frac{1}{10}^{\circ}\text{C}$ 。

在研究 250°C 內耗峯時，用的是另外一個管式電爐，爐管是單層的。因為關於溫度準確的要求較低，所以測量溫度用的是 III 型電位差計。這可以準確到 1°C 。爐內放置試樣區域內的溫度均勻性在 500°C 時起伏約為 3°C 。

在測量內耗時所用的振動振幅很小。在最大振幅時，試樣表面所受的切應變約為 10^{-5} 。在本實驗所作的一切內耗測量中，內耗值都與振幅的大小無關。

所用的內耗量度 (Q^{-1}) 是用 π 去除在自由衰減時的對數縮減量。在測量內耗時的最大誤差約為 0.0001。

四. 試樣及其處理

本實驗所用的試樣是由 99.95% 的西屋純鐵 (Westinghouse Puron) 製成, 其中所含的主要雜質約為 0.040% O, 0.005% C, 0.004% N, 0.003% S, 0.0015% Ni, 0.001% Co, 0.0008% Cu, 0.00008% Zn, 所含的 P 及 Si 少於 0.001%. 先由約 6 毫米直徑的純鐵棒錘擠至直徑 1.52 毫米, 經過真空退火後抽絲到直徑 0.72 毫米.

另外一種是商用鐵, 在市面購得, 經過化學分析結果, 主要雜質為 0.085% C, 0.23% Mn, 0.13% Si, 0.022% P, 0.08% S. 與上述純鐵試樣一樣, 經過真空退火後, 也抽絲到直徑為 0.72 毫米.

為了控制試樣中的碳與氮的含量, 我們裝置了一套乾氫和濕氫處理的裝置^[13]. 去碳、氮時令氫氣通過水汽(26°C)再通入電爐中. 把試樣放在電爐的溫度均勻區域內, 溫度的控制和指示用溫度控制器, 在 700°C 時可以控制到 $\pm 10^\circ\text{C}$. 對於直徑為 0.72 毫米的試樣而言, 3 小時左右的濕氫處理可以將試樣中的碳、氮全部去淨.

加碳時將水換為碳氫化合物(例如苯). 在 720°C 加碳約 15 分鐘, 可使碳量加到 0.02% (重量百分比). 在 900°C 可以加入更多量的碳, 並且加得也較快.

加氮時把氫氣與氨氣混合(氨氣約佔 4% 左右體積比)通入電爐中. 在 580°C 約 30 分鐘可以加氮到 0.03% (重量百分比).

為了得到過飽和固溶體, 加碳或氮完畢, 經過乾氫均勻化處理後, 都把試樣立即淬火到冷水(室溫 20°C 左右)中.

當試樣中已有沉澱, 欲使碳、氮再回到固溶體中時, 只須將試樣分別放入 720°C (碳) 及 580°C (氮) 乾氫中數分鐘, 淬火即可.

五. 實驗結果與分析

(一) 碳、氮擴散和沉澱受各種因素的影響

1. 濃度的影響

用碳濃度不同的純鐵試樣作內耗測量, 得出一組內耗曲綫, 如圖 1, 所用的頻率都是 1.62 週/秒. 由於內耗峯的高度代表含碳量的多少^[14], 所以這一組

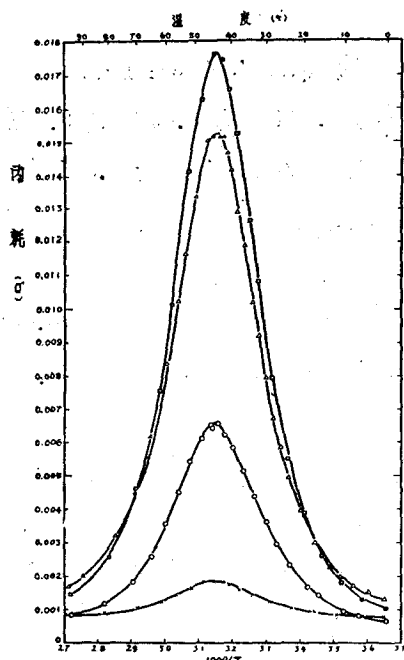


圖 1. 用含碳量不同的純鐵測得的一組內耗曲綫。濃度從 0.001% 到 0.017%，內耗峯並無移動。頻率為 1.62 週/秒。

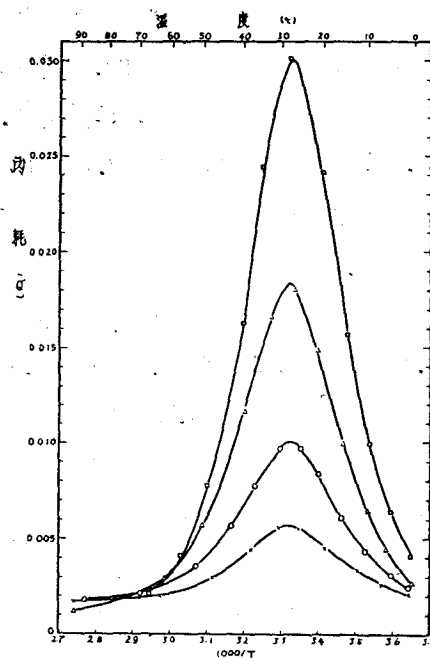


圖 2. 用含氮量不同的純鐵測得的一組內耗曲綫。濃度從 0.002% 到 0.03%，內耗峯並無移動。頻率為 1.62 週/秒。

曲綫中最低的濃度約為 0.001%，最高的約為 0.017%，濃度相差 10 餘倍，而峯巔溫度並沒有任何顯著的變化。

同樣用氮濃度不同的純鐵試樣作內耗測量，得出一組內耗曲綫，如圖 2，頻率也是 1.62 週/秒。這些曲綫中最低的濃度為 0.002%，最高的為 0.03%，濃度相差 10 餘倍，而峯巔溫度也沒有任何顯著的變化。

根據測量的準確度來看， $\frac{1}{2}^{\circ}\text{C}$ 的移動是可以看得出來的。因此，上述的實驗結果表示，當碳濃度為 0.017% 以下，氮濃度為 0.03% 以下時，碳、氮與鐵所形成的固溶體仍然可以認為是理想固溶體。在碳的情形，本實驗的結果與以前用鉍作實驗的結果一致。在氮的情形、本實驗結果與用鉍作實驗結果並不相同，但是我們還不能判斷這是由於氮在鐵及在鉍中的狀態之不同，還是由於我們所研究的氮濃度不夠高，因而所發生的影響不能夠觀測出來。

上述關於碳的結果指出，在 α -鐵的範圍內，固溶體中的各碳原子之間的交互作用是可以略而不計的，因而根據本實驗所得的結果，並不能肯定馬氏體的形

成和穩定是由於碳原子在鐵的晶體點陣中的自發的從尤分佈^[15]，這與以前用鉅作實驗所得的結論是一致的^[16]。

2. 合金元素的影響

用含碳量約相同的純鐵試樣及商用鐵試樣來比較二者的內耗曲線，發現二者的巔值溫度並無改變，見圖 3。

用含氮量約相同的純鐵及商用鐵試樣作比較時，發現商用鐵內耗峯的寬度較純鐵的為大，峯巔也向高溫方面移動，見圖 4。

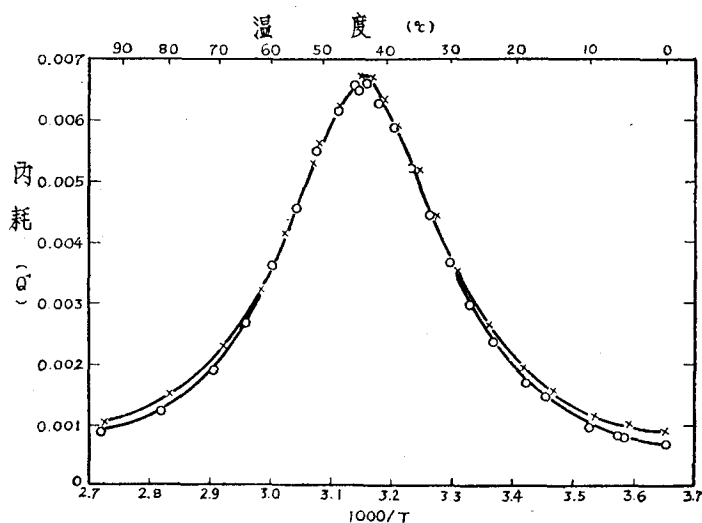


圖 3. 少量合金元素對碳擴散並無影響。○—純鐵；
×—商用鐵。頻率為 1.62 週/秒。

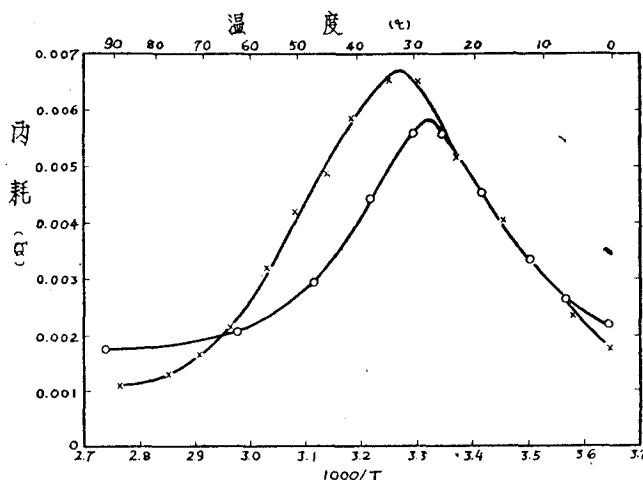


圖 4. 少量合金元素對氮擴散的影響。○—純鐵；×—商用鐵。頻率為 1.62 週/秒。

本實驗所用商用鐵中的合金元素主要是 Mn 和 Si。因此,這兩種元素對於碳、氮內耗峯的影響與過去工作中所得的一般結果相同:對於碳內耗峯沒有影響;使氮內耗峯變寬並向高溫方向移動。從擴散方面來說,這表示合金元素對於碳在 α -鐵中的擴散並沒有影響,但是對於氮的擴散一般却具有阻滯的作用。過去的工作曾經指出:一般地說,合金元素與氮的親合勢越大,則它使氮內耗峯所發生的高溫移動便越大^[10],或者更確當些說,合金元素與氮形成固溶體時的結合能越大,則合金元素使氮在鐵中擴散所受的阻滯便越大。如果這種看法是對的,那麼“合金元素對於碳內耗峯沒有影響”可能是由於兩種相反的原因:一種是合金元素與碳形成固溶體的結合能太小,不足以阻滯碳在鐵中的遷動;另一種是合金元素與碳形成固溶體的結合能太大,使它附近的碳原子的應力感生弛豫時間過長,因而所引起的內耗峯出現在一般測量溫度範圍以外的極高溫度,或者是很容易形成碳化物,因而一旦形成碳化物以後便根本不能夠由於應力感生弛豫的關係而產生內耗。

我們可以從碳和氮在鐵 (α -Fe) 中及在鉭 (Ta) 中擴散的激活能間接地對於形成固溶體的結合能的問題得到一些解答。根據內耗的測量,碳、氮在鐵中擴散的激活能分別是 20100 和 17700 卡/克分子^[17],如果把這激活能看作形成固溶體的結合能的一種量度,那麼因為這兩種激活能之值相差不大,所以碳與鐵的結合能也就和氮與鐵的結合能相差不大。但是碳、氮在鉭中擴散的激活能却分別是 25000 和 44000 卡/克分子^[5,6],這二者相差很大,因而可以認為碳與鉭的結合能比氮與鉭的結合能小得很多。因此,如果把鉭加入鐵中作為合金元素,那麼在碳的情形二者的結合能之差便比在氮的情形二者之差為小。由此可以推想到,合金元素鉭對於氮在鐵中擴散所發生的阻滯作用,將遠比對於碳在鐵中擴散所發生的影響為大。

內耗的測量同樣地指出氮在鈾 (Cb) 中擴散激活能較高^[18]。固然我們不能把這種聯系推廣到所有的其它合金元素,但是這方面的考慮可以關於合金元素的影響這個問題供給一些有用的綫索。

3. 沉澱的影響

當試樣中含碳或氮量相當高時,在室溫時的沉澱已經很顯著。含碳量為 0.02% 時,內耗峯在 5 小時內可以降低到原來的一半。在沉澱過程中測量內耗峯的位置有無移動,可以判定沉澱對於擴散有無影響。為的加速測量,作這種實

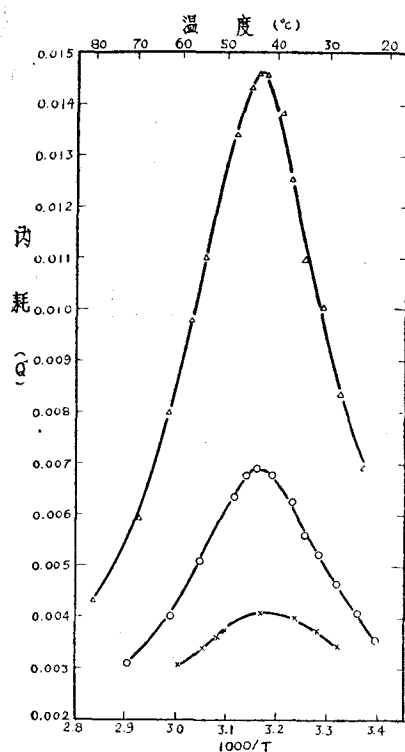


圖 5. 在沉澱過程中純鐵中碳擴散率的變化。峯高不斷降低，但峯頂溫度並無改變。頻率為 1.62 週/秒。

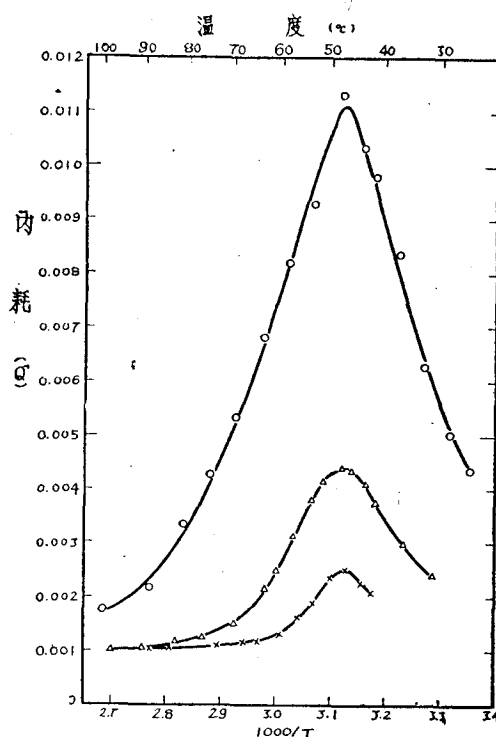


圖 6. 在沉澱過程中商用鐵中碳擴散率的變化。峯高不斷降低，但峯頂溫度並無改變。頻率為 1.86 週/秒。

驗時只需作出內耗峯頂附近的一段曲綫，根據這一段曲綫來決定巔值的溫度。

在純鐵試樣中加碳，經過均勻化處理並淬火後，立即開始作內耗測量。當一次測量完畢後，把試樣在 80°C 左右保溫使沉澱加速，然後再降到低溫，由低溫開始再進行內耗測量，這樣連續數次所得到的一組內耗曲綫如圖 5，這組曲綫指出有碳沉澱時對於固溶體中碳的擴散並沒有顯著的影響。把商用鐵加碳作同樣試驗時，也得到相同的結果如圖 6。

同樣在純鐵試樣中加氮，均勻化處理 1 小時，淬火後立即開始內耗測量，在沉澱過程中得到如圖 7 所示的一組曲綫。這組曲綫指出在沉澱初期內耗峯向低溫移動，而在後期則回到原來的地方，甚至於有比未沉澱前更移向高溫的趨勢。這表示氮在沉澱初期使固溶體中氮的擴散加快，而在後期則反是。

用商用鐵加氮作沉澱物影響的實驗時，發現試樣中所含的合金元素（主要為 Mn）使氮的沉澱大為加速。當氮濃度為 0.03%（重量百分比）時，在室溫左右半小時可沉澱 9/10，因而用觀察內耗巔值移動法頗有困難。

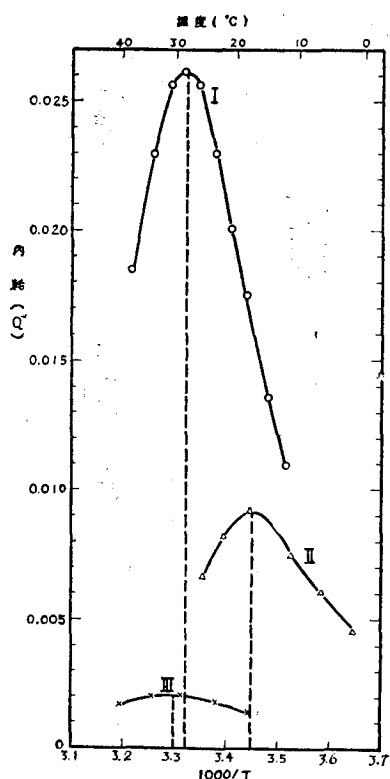


圖 7. 在沉澱過程中純鐵中氮擴散內耗峰的變化

I, 淬火後立即作測量;

II, 6 小時以後;

III, 48 小時以後.

頻率為 1.62 週/秒.

過去還沒有人研究過沉澱歷史對於碳、氮在鐵中擴散的影響。根據本實驗所得的結果來看，碳、氮在這方面的表現也截然不同。氮在沉澱的不同階段對於固溶體中氮的擴散有不同的影響，可能是由於在不同階段的沉澱產物之不同。根據氮在鐵中的沉澱曲綫的研究，有人曾經指出氮在沉澱過程中連續產生兩個不同的相^[4]，而根據對於沉澱曲綫形狀的分析，有人更進一步地認為氮在沉澱初期的成核是平行於(100)面並且是片狀的^[19,20]。電子顯微鏡的觀測已經證實了這種觀測^[21]。當有氮原子聚集於鐵的晶體點陣中的某一(100)面時，它們在這些晶面上引起不均稱的內應力，因而在外加應力之下便能夠促進氮原子由某一間隙位置跳入或跳出這個(100)面上的間隙位置，也就是足以加速氮在固溶體中的擴散，使內耗峯向低溫移動。在氮沉澱後期所產生的相是比較穩定和獨立的(可能是 Fe_4N)，這在鐵的晶體點陣中並不產生不均稱的內應力，因而對於氮的擴散也就不發生顯著的影響。

這種看法也可以解釋為什麼碳的擴散不受沉澱歷史的影響。因為碳在沉澱初期的成核是球狀的^[19-21]，不會在晶體點陣中引起不均稱的內應力，因而不至

於影響碳在固溶體中由一個填隙位置跳到另一個間隙位置。

(二) 脫溶內耗峯

把含碳約為 0.4% 的純鐵試樣在 920°C 淬火，由室溫開始作內耗測量，當頻率為每秒 1.7 週時，在 250°C 附近有內耗峯出現，見圖 8 中的曲線 I。把試樣在 500°C 回火 1 小時然後作內耗測量，250°C 內耗峯仍然出現，不過高度降低，見圖 8 曲線 III。這個由淬火所得到的內耗峯 (C-Fe) 與以前由冷加工所得的內耗峯 (N-Fe) 相似，不同之處是現在所用的試樣中含碳較高。

根據金相檢驗的結果，在 920°C 淬火的試樣中發現有馬氏體組織。我們最初以為所觀察到的內耗峯可能與試樣中馬氏體有關係，但是在 500°C 回火的樣品中，馬氏體完全分解，却仍然有內耗峯出現。

為了判定所得的內耗峯是與馬氏體有關還是與淬火內應力有關，我們用一根商用鐵試樣(含碳約 0.4%)在 720°C 淬火，發現也有這內耗峯，見圖 9。在這試樣中根本沒有馬氏體，只有珠光體、魏氏組織及鐵素體。用含碳的純鐵試樣在

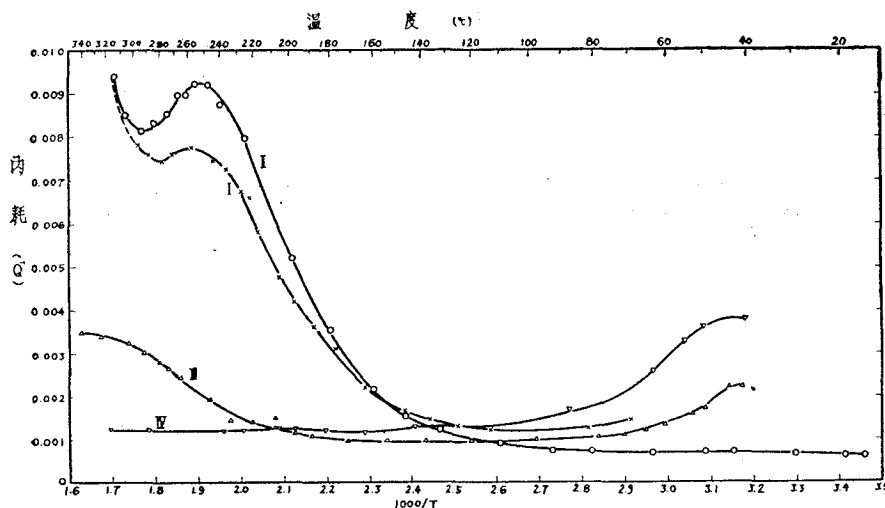


圖 8. 含碳量約為 0.4% 的純鐵在 920°C 淬火後的脫溶內耗峯。I, 淬火後立即作測量; II, 溫度下降時作測量, 脫溶內耗峯升高; III, 在 500°C 保溫 1 小時後, 脫溶內耗峯降低; IV, 又在 700°C 保溫 1 小時後, 脫溶峯完全消逝, 而擴散峯升高。頻率為 1.7 週/秒。

720°C 淬火後，也觀察到相似的情形，不過因為在此時這內耗峯與晶粒間界內耗峯^[2,12]交疊較多，所以不及商用鐵表現得顯著。

為了證明本實驗在含碳較多的純鐵淬火後所得的 250°C 內耗峯與以前在含氮冷加工純鐵中所得的 250°C 內耗峯^[2]（頻率約為每秒 1.7 週）的機構相同，

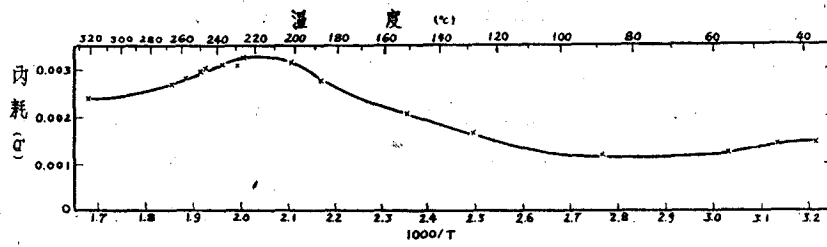


圖 9. 含碳約為 0.5% 的商用鐵在 720°C 淬火後的脫溶內耗峰。頻率為 1.7 週/秒。

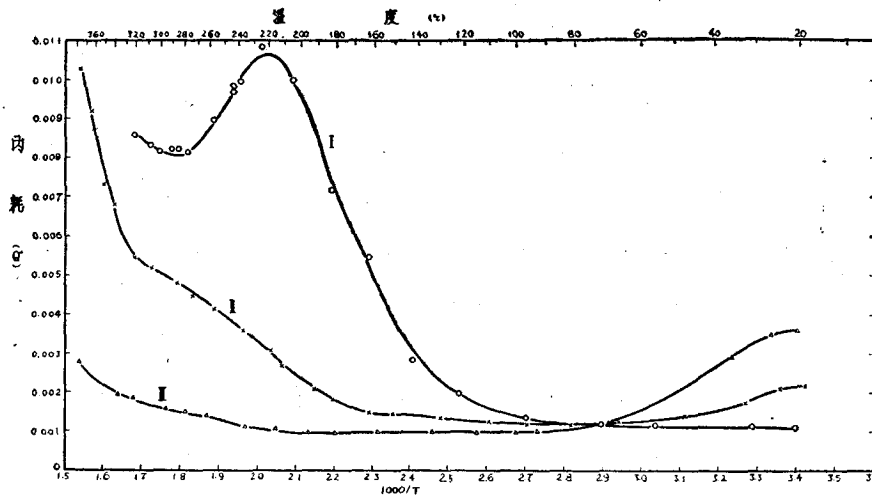


圖 10. 含氮量約為 0.4% 的純鐵在 910°C 淬火後的脫溶內耗峰。I, 淬火後立即作測量; II, 在 600°C 保溫 1 小時後, 峰降低; III, 又在 700°C 退火 1 小時後, 峰消逝。頻率為 0.9 週/秒。

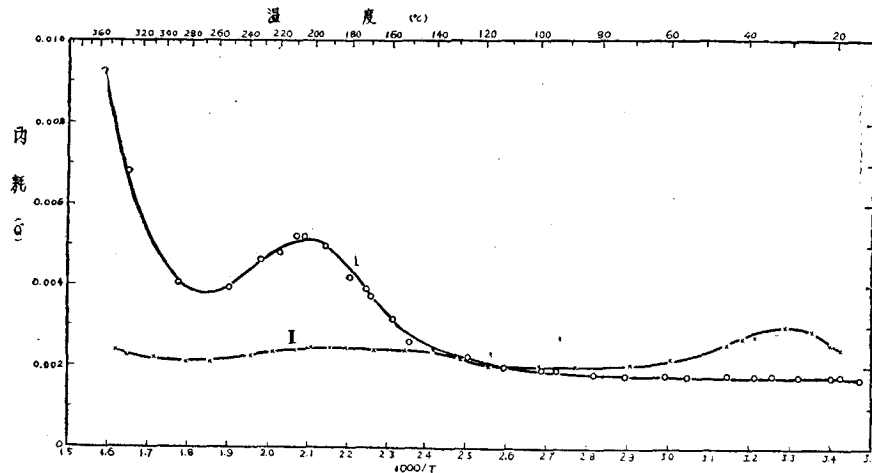


圖 11. 含氮約為 0.4% 的商用鐵在 910°C 淬火後的脫溶內耗峰。I, 淬火後立即作測量; II, 在 550°C 保溫半小時後, 峰降低。頻率為 0.9 週/秒。

我們把含氮較高(0.4%) 的純鐵及商用鐵試樣在 910°C 淬火,當測量頻率約為每秒 1 週時,分別在 225°C 及 210°C 有內耗峯出現,見圖 10 及圖 11 中的曲綫 I. 把這兩種試樣在適當的溫度下保溫,則 225°C 及 210°C 內耗峯都較以前降低,見圖 10 及圖 11 中的曲綫 II. 這表示含氮的純鐵試樣不論加工或淬火都能得到 250°C 內耗峯,並且也都因為在高速保溫而降低. 在淬火試驗中所用的試樣必須含有較高的氮,這可能是由於當含氮量較高時,才能夠由於淬火而產生顯著的內應力.

從圖 10 及圖 11 的曲綫 I 也可以看出試樣中的合金元素使內耗峯向低溫移動. 在含碳的情形也是如此,見圖 8 及圖 9.

在觀察 250°C 峯同時觀察擴散內耗峯的消長情形可以幫助我們了解整個的過程. 在剛由 920°C 淬火下來的含碳試樣中,擴散峯相當高. 當溫度上升作測量時, 250°C 內耗峯出現,作到 300°C 後立即降低溫度, 250°C 峯升高,繼續降至室溫左右時,擴散峯降低,見圖 8 中的曲綫 II. 但在 500°C 或更高溫度保溫後, 250°C 峯降低而擴散峯升高. 在含氮的試樣中也有相似的情形. 這使我們可以設想,剛由 920°C 淬火下來時,碳或氮擴散峯較高表示固溶體中所含過飽和的碳或氮較多. 當溫度上升時,固溶體中碳或氮逐漸脫溶而入試樣中由於高溫淬火所引起的內應力區域. 至於 250°C 內耗峯在溫度自 300°C 立即下降時反而升高,可以認為是在 300°C 左右時還有更多的碳或氮脫溶而出的結果. 但是當溫度升得更高時(例如 500°C),試樣中的內應力區域漸漸被消除,因而已脫溶的碳、氮便又部分地回到固溶體中去,使擴散峯升高. 根據碳、氮的很容易從脫溶狀態回到固溶體中去的情形看來,可以認為碳、氮脫溶到內應力區域時是以原子的狀態存在的.

我們作了下面的實驗來證實上述的看法. 把含碳的純鐵試樣從 650°C 極慢地冷卻,使試樣中的碳完全形成碳化物. 再作內耗測量,擴散峯不出現. 把試樣在 500°C 保溫 1 小時後下降時,擴散峯也並不升高,來回作過幾次都是如此,這表示在 500°C 保溫 1 小時並不足以使碳化物發生分解. 因此可以肯定地說,在 500°C 保溫 1 小時後使擴散峯升高是由於脫溶到內應力區域中去的碳或氮原子(而不是碳化物或氮化物)部分地回到固溶體中的結果.

我們可以用完全相同的看法來解釋以前在冷加工試樣中所觀察到的情形,只不過是溶質原子以原子狀態脫溶到加工所產生的缺陷中去引起 250°C 內耗峯;

由於逐步的高溫保溫，缺陷逐漸消除，脫溶原子又部分地回到固溶體中使擴散峯升高。

由此可見，不論是由於淬火而產生的內應力區域，或由於冷加工所產生的缺陷都是脫溶後原子的去所，因為這都可以使畸變能降低。脫溶後原子侵入到內應力區域或缺陷中以後，當受到外力作用時，便不易產生滑脫，因而使試樣的抗張強度增高。

六. 討 論

(一) 鋼的藍脆

鋼的藍脆現象可分兩方面來說^[22]：對於未曾加工的試樣而言，從室溫上升作抗張試驗時，一般在 300°C 附近的溫度範圍內，鋼的抗張強度增高，而當溫度再高時又形降低；鋼的衝擊值在這個溫度範圍內還是很高的，只有到了 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ 時才降低。對於已在室溫冷加工的試樣來說，衝擊值在 300°C 附近的溫度範圍便顯著地降低。這些現象都可以用我們所得的結果來解釋。在一般的抗張試驗中，因為試驗進行得較慢，固溶體中的碳、氮有足夠的時間以原子狀態脫溶到在試驗過程中所產生的缺陷中去。根據本實驗所得的關於 250°C 內耗峯的消長的結果來看，我們可以斷定脫溶原子以在 300°C 附近的溫度下為最多。在較低溫度時，溶質原子不易脫溶，而在較高溫度又由於內應力區域或缺陷的消除，有些已脫溶原子又回到固溶體中去，所以在這個溫度範圍內的抗張強度最大。但在作衝擊試驗時，由於形變速率太快，在 300°C 附近的溫度下碳、氮原子來不及脫溶到在試驗過程中所產生的缺陷或應力區域內去，所以衝擊值在這個溫度範圍內還很高。在更高溫度下，碳、氮原子的擴散率加快，可以來得及在試驗過程中脫溶到缺陷中去，所以在更高溫度時衝擊值降低。對於已在室溫冷加工的試樣來說，當試樣溫度升高到 300°C 附近時，在未作試驗以前已經有為數最多的碳、氮原子脫溶到缺陷或內應力區域內去。所以在這個溫度範圍內，抗張強度既增高，衝擊值也降低。

(二) 鋼的回火脆

鋼的藍脆是一種應變脫溶或淬火脫溶的過程，已如上述。關於其它變脆現象，例如同火脆，也可以根據本文和以前的一些結果而提出一個初步的看法。

我們認為回火脆與藍脆不同，是一種退火沉澱的過程。淬火後，固溶體中的溶質原子以原子狀態脫溶到鋼中原有的內應力區域或缺陷中去，在高溫（例如

500°C) 保溫後, 缺陷逐步消除, 溶質原子部分地回到固溶體中去。但是如果令試樣從較高溫度下緩冷, 則固溶體中的溶質原子必須再一次地脫溶。在脫溶後, 由於缺陷及內應力區域等大部消除的關係, 就只有以化合物狀態沉澱出來。如前所述, 在這種沉澱的初期, 沉澱物的形狀因溶質原子之不同而異, 碳沉澱為球狀, 而氮沉澱為片狀。

在同火脆的現象中, 回火後緩冷時鋼的衝擊性能較差, 而在急冷時就較好的事實可以用上述的道理來說明。因為急冷可以使固溶體中的碳、氮過飽和地在低溫存在, 所以衝擊性能較好; 而在緩冷時, 過飽和的固溶體中的碳、氮必須以化合物狀態沉澱出來, 若沉澱物為片狀時 (氮), 就會使衝擊性能變差。

合金元素對於同火脆的影響很大, 一般來說, 錳、鉻、鎳等元素使鋼的同火脆現象更為靈敏, 而防止同火脆的辦法, 一般是在鋼中加鉬 (Mo)。根據本文實驗的結果, 商用鐵試樣中主要合金元素 Mn 使氮自 α -Fe 中沉澱加速, 但對碳的影響卻不大; 而根據以往的結果^[7, 10], 鉬對碳在 α -鐵中的擴散和沉澱都沒有什麼影響, 但少量 (0.5% 原子百分比) 的鉬却可以使氮的擴散率大為降低及沉澱變慢。所以錳、鉻、鎳等元素使同火脆靈敏可能是由於加速固溶體中氮的沉澱, 而鉬之可以防止同火脆可能是由於使氮不易從固溶體中沉澱出來的結果。在關於同火脆的以往學說內, 變脆的因素有歸之於碳也有歸之於氮的。根據合金元素錳、鉻、鎳等及合金元素鉬對於氮的擴散和沉澱所發生的影響之不同及氮沉澱成片狀這兩件事實來看, 我們認為同火脆由於氮所引起來的可能性要比較大一些。

本所金屬物理研究室馬應良等同志曾經參加過一部分的實驗工作, 謹此誌謝。

參 考 文 獻

- [1] Snoek, J. L., *Physica*, **8** (1941), 711.
- [2] Kê, T. S. (葛庭燧), *Trans. AIME*, **176** (1948), 448.
- [3] Гликман, Л. А., и Шилокина, К. В., *Ж. Техн. физики*, **22** (1952), 300.
- [4] Dijkstra, L. J., *Trans. AIME*, **185** (1949), 252.
- [5] Kê, T. S., *Phys. Rev.*, **74** (1948), 9.
- [6] Kê, T. S., *ibid.* **74** (1948), 914.
- [7] Wert, C. A., *J. Metals*, June (1952), 602.
- [8] Fast, J. D., and Dijkstra, L. J., *Philips Tech. Rev.*, **13** (1951), 172.
- [9] Jesefsson, A., and Kula, E., *J. Metals*, Feb. (1952), 161.
- [10] Dijkstra, L. J., and Sladek, R. J., *Trans. AIME*, **197** (1953), 69.
- [11] Fast, J. D., and Meijering, J. L., *Philips Research Reports*, **8** (1953), 1.

- [12] Kê, T. S., *Phys. Rev.*, **71** (1947), 533.
- [13] Low, J. R., and Gensamer, M., *Trans. AIME*, **158** (1944), 207.
- [14] Dijkstra, L. J., *Philips Research Reports*, **2** (1947), 357.
- [15] Zener, C., *Trans. AIME*, **167** (1946), 550; *Phys. Rev.*, **74** (1948), 639.
- [16] Kê, T. S., *Phys. Rev.*, **74** (1948), 16.
- [17] Wert, C., and Zener, C., *ibid.* **76** (1949), 1169; *ibid.* **79** (1950), 601.
- [18] Marx, J. W., Baker, G. S., and Sivertsen, J. M., *Acta Metallurgica*, **1** (1953), 193.
- [19] Wert, C. A., *J. App. Phys.*, **20** (1949), 943.
- [20] Zener, C., *ibid.*, **20** (1949), 950.
- [21] Radavich, J., and Wert, C. A., *ibid.* **22** (1951), 367.
- [22] Шаповников, Н. А., *Механические Испытания Металлов*, (Машгиз, 1951), стр. 255.

DIFFUSION AND PRECIPITATION OF CARBON AND NITROGEN FROM SOLID SOLUTION IN IRON AND STEEL

Kê T'ING-SUI (T. S. Kê), YUNG PAO-TSUI and WANG YEH-NING

(Institute of Metal Research, Academia Sinica)

ABSTRACT

It is well-known that blue brittleness and temper brittleness of steel are related to diffusion and precipitation in steel. An attempt was made in the present research to investigate this problem by means of internal friction measurements. Experiments show that the diffusion of carbon in α -iron is not affected by carbon concentration, alloying elements and the stage of precipitation in iron. The diffusion of nitrogen in α -iron is, however, hindered by the addition of alloying elements, and is enhanced during the initial stage of precipitation.

The internal friction peak (around 250°C for a frequency of vibration of 1 cycle per second) associated with the precipitation of carbon or nitrogen in a cold worked α -iron specimen previously observed was further studied. It is found that in specimens of sufficiently high carbon or nitrogen content, the internal stress resulting from the quenching of the specimens from high temperatures also gives rise to this internal friction peak. Further experiments show: (1) this internal friction peak is associated with the phenomenon of strain aging or quench aging, and it occurs under conditions corresponding to the appearance of blue brittleness in steel; (2) the carbon or nitrogen associated with this internal friction peak is in a dispersed atomic form. This correlation suggests that the blue brittleness of steel is a process of strain aging or quench aging and it is directly associated with the separation of carbon or nitrogen atoms from solid solution into stress regions or defects in steel.

A tentative suggestion concerning the mechanism of temper brittleness in steel has been made that temper brittleness is associated with the process of precipitation of nitrides instead of carbides in steel.