

用內耗方法研究碳在 α -鐵中的內吸附*

容保粹 葛庭燧

(中國科學院金屬研究所)

提要

觀察了含有微量碳的 α -Fe 試樣在去碳過程中碳擴散內耗峯的變化，發現了峯的高度在去碳過程中始而降低，但是繼而升高，並兩次達到最大值，這表示吸附於鐵中的碳兩次再溶於固溶體。第一次再溶發生在較短的去碳時間，再溶的碳量較少；第二次再溶發生在較長的去碳時間，再溶的碳量較多。根據細晶粒和粗晶粒試樣的實驗結果，認為第二次再溶現象是由於吸附在晶粒間界地區的碳原子放出來的結果，第一次再溶現象則與晶粒內部的吸附有關。

根據晶粒間界空穴模型討論了碳在晶粒間界地區吸附的情況。此外並初步認為碳在晶粒內部的吸附是由於碳原子填入晶粒內部所含的晶體缺陷。

一. 引言

金屬中含有微量雜質時，對於金屬的性質尤其是力學性質，常常有很重要的影響^[1]。1946 年，B. И. Архаров 將 Gibbs 關於液體中雜質吸附於液體表面的原理應用到固溶體，從而指出溶質原子在多晶金屬的晶粒間界面上的內吸附是冶金上許多問題的主要原因^[2]。目前，內吸附作用對於金屬的機械性能以及擴散過程所引起的深刻影響已經成為金屬物理學中一個重要的研究方向^[3]。

近年以來，我們開始應用內耗測量的方法來研究碳、氮、氫在鋼鐵中的內吸附對於鋼鐵的機械性能的影響，例如鋼的藍脆和回火脆^[4]，以及鋼中含氫的髮裂^[5]。這種內吸附現象並不限於發生在金屬中的不連續界面的地區，也可以發生在晶粒內部的各種缺陷或應力區域。過去所得的結果指出了內耗測量對於研究內吸附現象有許多獨特的優點。本文報導我們用內耗方法研究碳在鋼鐵中內吸附現象的一系列研究工作的初步結果，所採用的步驟是通過去碳處理的辦法逐步把碳由吸附地區提出至固溶體中，並且隨時測定碳在固溶體中擴散所引起的內耗峯，由此來確定吸附的碳量。用這種方法已經能够分別確定晶粒間界和晶粒內部的吸附碳量，並且對於吸附地區的性質也能够得到

* 1956 年 8 月 16 日收到。

一些有用的知識。

二. 實驗結果

所用的試樣是由 Armco 鐵製成，主要的雜質是 0.012% C, 0.017% Mn, 0.005% P, 0.025% S 和微量的 Si。試樣的原始狀態是直徑約 1 毫米的絲¹⁾。

內耗測量所用的是一個扭擺^[6]。振動頻率約為 2 週/秒。為了能够迅速地改變測量溫度，內耗測量所用管式電爐的熱容量很小，又為了能够迅速地裝卸試樣，電爐是可以上下移動的。

將試樣放在濕氫處理爐中去碳，在放入試樣以前，爐溫已經保持在 720°C。處理經過一段時間以後（通常是 1 小時或半小時），淬入水中，並立即測量碳的擴散內耗峯，從而觀察去碳經過各種不同時間後固溶體中含碳量的變化。

1. 先把一根 Armco 鐵試樣在 720°C 濕氫中處理 23 小時，去盡其中所含的碳，然後再在 720°C 乾氫與苯的混合氣氛中加碳半小時，所測的碳擴散內耗峯高度（扣除背景後）是 0.0056（當振動頻率是 2 週/秒時，峰值溫度出現在 35°C 附近），見圖 1 中的曲線 I。隨後又在 720°C 濕氫中去碳，去碳每經過 1 小時以後都測定碳擴散內耗峯，圖 1 中的曲線 I—X 是幾條典型的內耗曲線。圖 2 表示內耗峯高度（扣除背景）在去碳過程中的變化情況，曲線上所註的數字相當於圖 1 中同數字的內耗曲線。在去碳處理的前後都曾經作過金相檢查，試樣的晶粒大小都為 30—40 微米，不由於處理而改變。

由圖 1、2 可見試樣在去碳以前的內耗峯高度是 0.0056，這相當於試樣中含有 0.0056% 的溶解碳^[7]。在濕氫處理 2 小時後，內耗峯消逝不見，亦即固溶體中的碳已去盡。這個結果是合理的，因為如果把去碳過程看成是一個由擴散速率所決定的過程（即表面化學反應很快，所需時間與擴散所需的時間比較可以略而不計），則根據碳在 α -Fe 中擴散的數據^[8]，

$$D = 0.020 \exp\left(-\frac{20,100}{RT}\right)$$

可以算出在 720°C 碳在 2 小時內的平均擴散距離為

$$\bar{x} \cong \sqrt{Dt} \sim 1 \text{ 毫米}$$

我們所用試樣的半徑是 0.5 毫米，所以在 2 小時內是可以把固溶體中所含的碳去盡的。

但令人注意的是，在繼續去碳 6 小時以後，內耗峯又升高，這表示固溶體中又出現

1) 由中國科學院應用物理研究所施汝爲教授供給，謹此誌謝。

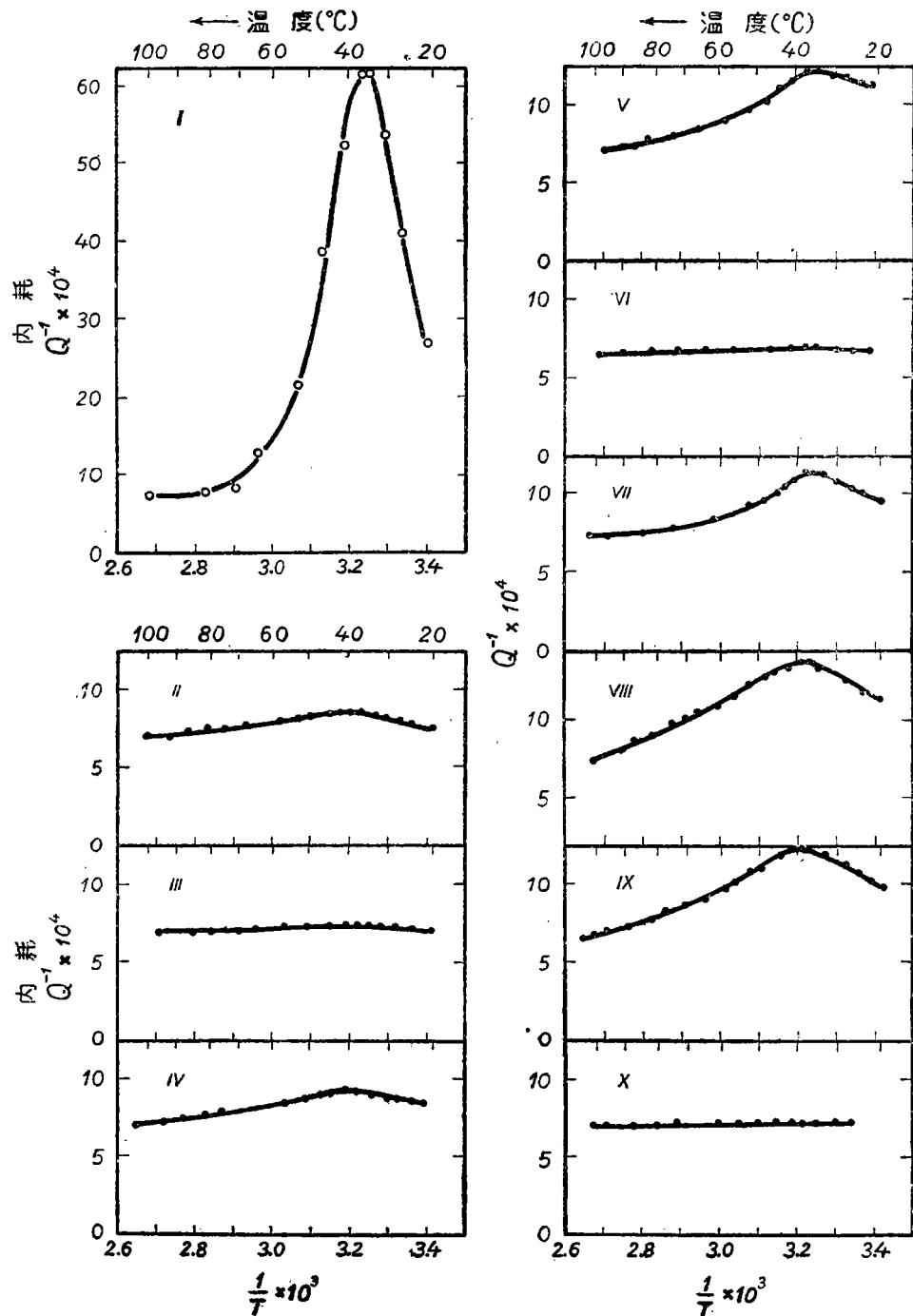


圖 1. 細晶粒試樣在去碳過程中的幾條碳擴散內耗曲線。試樣經過去碳和加碳後再進行去碳。
去碳時間見圖 2 中的相同數字

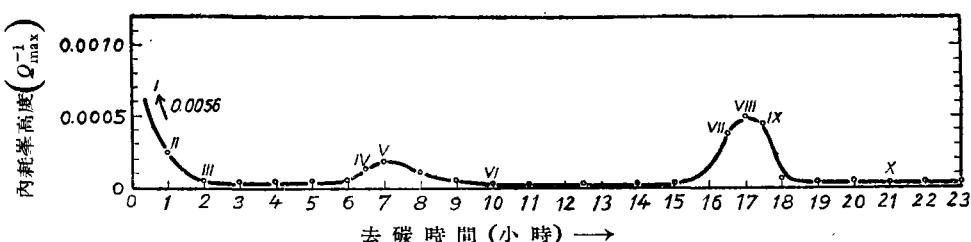


圖 2. 在去碳過程中碳擴散內耗峯高度的變化（參照圖 1）

了少量的碳（約為 $2 \times 10^{-4}\%$ ），見圖 1 中的曲線 IV、V 及圖 2 中的點 IV、V，而在繼續去碳 16 小時以後，內耗峯又升得比第一次更高，即固溶體中又出現了更多的碳（約為 $5 \times 10^{-4}\%$ ），見圖 1 中的曲線 VII、VIII、IX 及圖 2 中的點 VII、VIII、IX。在內耗峯第二次升高以後，為了不使碳去得太快，曾改用乾氬處理，過了第二次峯以後仍用濕氬處理。這樣便可以認為第二次峯的高峯粗略表示第二次再溶的碳量。

本文中所測量的內耗值一般都很低，因而可以測得相當準確，測量的誤差約為 ± 0.00005 。所觀察到的各次內耗峯升高的現象都在實驗誤差範圍以外。

由圖 1 中的曲線 IV、V 可以看出這些內耗曲線是不對稱的，峯的低温一邊較高温一邊為高，這表示伴隨着碳擴散內耗峯的第一步升高，在低温一邊（室溫附近）的背景內耗也有所升高。我們曾經系統地觀察過這種室溫背景內耗在去碳過程中的變化情況，發現室溫背景內耗的升高與碳的第一步再溶於固溶體有密切的關係，關於這方面的研究將另有專文報導^[9]。

2. 圖 1 中的試樣是先經過長時期的去碳處理然後加碳再進行去碳實驗的。此外，我們又用原始的試樣未經去碳和加碳處理，直接進行去碳實驗。試樣中原來的含碳量是 0.012%，經過去碳處理 5 分鐘後，所測得的內耗峯高度是 0.0024，見圖 3 中的曲線 I，這相當於固溶體中含有 0.0024% 的碳。內耗峯在去碳過程中的變化情況見圖 3 和圖 4，可以看出，不論在再溶出現的時間上和再溶的碳量上都與圖 1 和圖 2 相類似，這表示碳在去碳過程中兩步再溶於固溶體中的現象並不是偶然的。

根據多次實驗的結果，碳第一步再溶和第二步再溶的時間並不是固定不變的，但相差得並不多。再溶的碳量大致第一步約為 $10^{-4}\%$ ，第二步約為 $5 \times 10^{-4}-10^3\%$ 。

3. 氣體分析指出，我們去碳處理所用的氬氣中含有 1% 以下的雜質。為了證明再溶於固溶體中的碳不是由於所使用的氬氣不純所引起，我們曾用化學純的鋅和鹽酸所製成的氬氣進行溼氬去碳處理，所得的結果與圖 2 和圖 4 相類似。

4. 根據其他作者用電子顯微鏡和電子衍射觀察的結果，碳在鐵中晶粒間界地區吸附的現象是很普遍的。Trotter、McLean 和 Clews 將含碳 0.7% 的鐵從 690°C 淬火

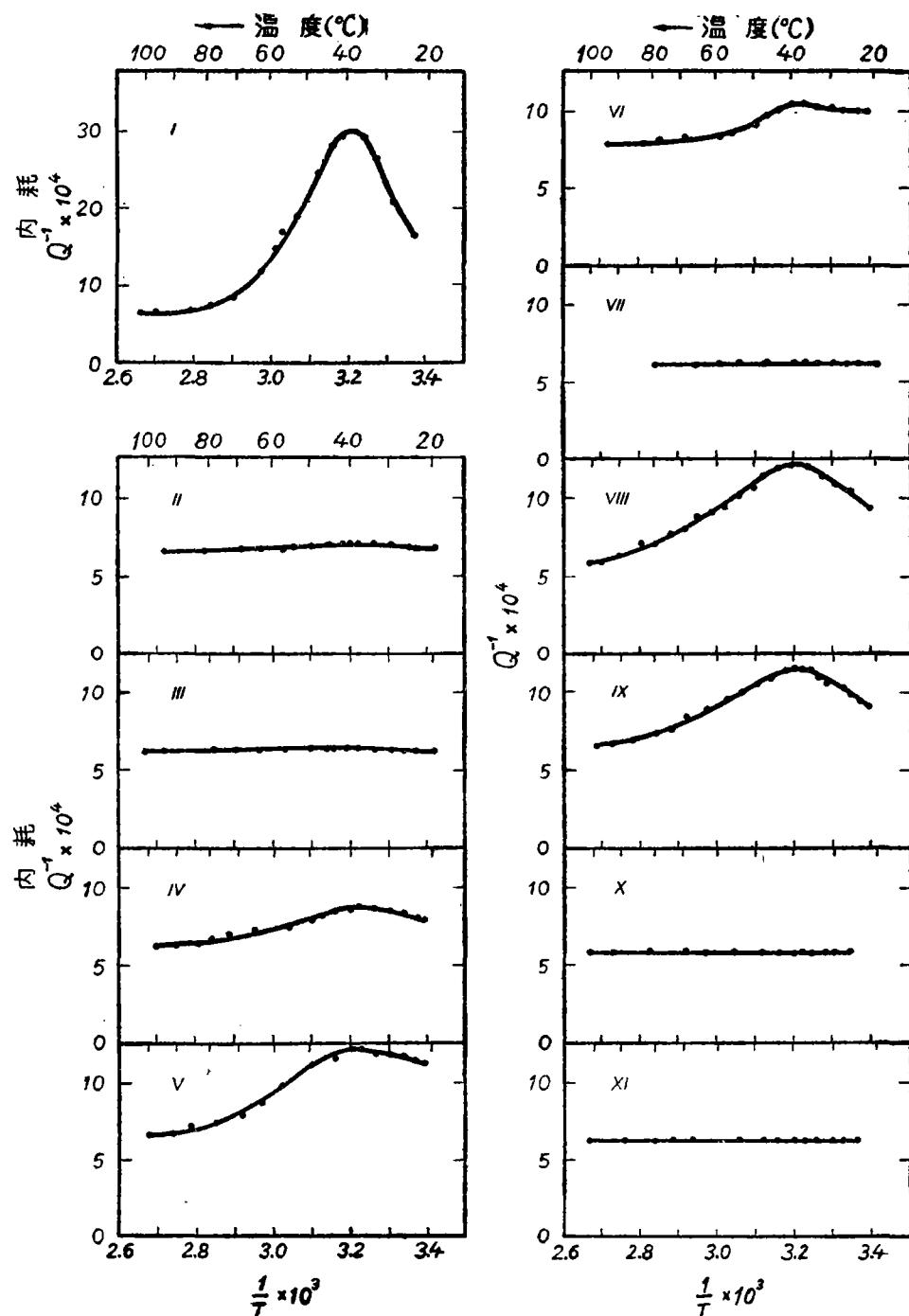


圖 3. 細晶粒試樣在去碳過程中的幾條碳擴散內耗曲線。試樣在原始狀態進行去碳，去碳時間見圖 4 中的相同數字

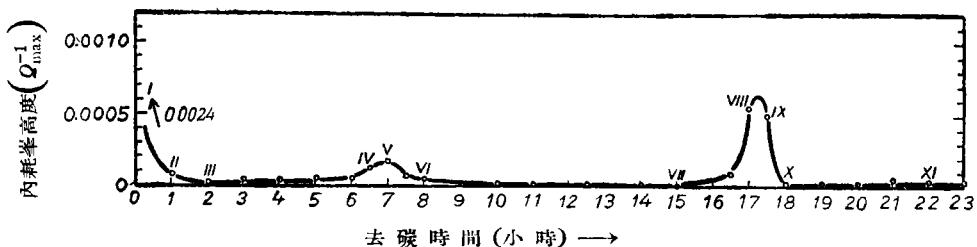


圖4. 在去碳過程中碳擴散內耗峯高度的變化（參照圖3）

後，在電子顯微鏡下發現在鐵素體晶粒間界上有高碳區域^[10]。李林、Nutting 和 Menter 用電子顯微鏡觀察到含碳 0.026% 的低碳鐵從 700°C 淬火後在晶粒間界的吸附層約有 1000 埃寬，用電子衍射並且觀察到晶粒間界區域有高碳奧氏體出現^[11]。Гардин 曾用電子顯微鏡研究含碳 0.04% 的工藝鐵晶粒間界的結構，把試樣從 1000°C 淬至 700°C 然後爐冷時，觀察到晶粒間界吸附層的厚度約為 2500 埃^[12]。由這些實驗結果可以得到下面的推論：我們所觀察到的碳的兩次再溶過程，其中之一很可能是由於吸附於鐵中晶粒間界區域的碳在去碳過程中放出來而再溶於固溶中的結果。

為了驗證上述的推論，我們製備了一根晶粒很大的試樣來觀察內耗峯在去碳過程中的變化。製備粗晶粒試樣的手續是通過幾次初步試驗而選定的。將試樣在 1100°C 的乾氫中保溫 5 小時，然後按照下述的速度降溫：在 1100—1000°C 的溫度範圍內，降溫速度約為每小時 100°C，在 1000—800°C 約為每小時 50°C，在 800—600°C 約為每小時 100°C，600°C 以後爐冷。這樣所得的試樣的晶粒大小約為 0.3—0.6 毫米，一般都比試樣的截面為小，只有某些個別地方的晶粒橫貫試樣。把這個粗晶粒試樣在 720°C 加碳半小時後再進行去碳實驗，所得的結果見圖 5。這時碳只有一次再溶於固溶體中，出現在 4—5 小時。繼續去碳達 22 小時，並沒有觀察到碳第二次再溶的現象。

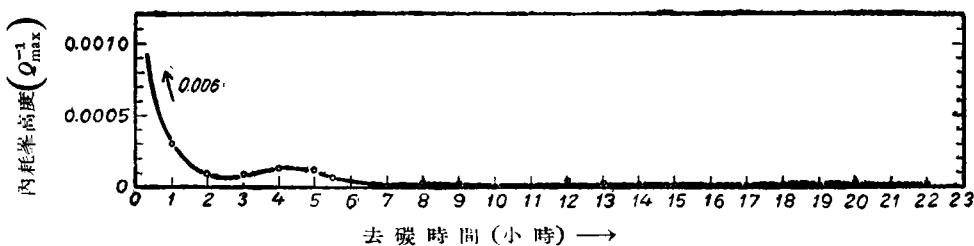


圖5. 粗晶粒試樣在去碳過程中碳擴散內耗峯高度的變化

圖 5 中所用試樣與圖 1、3 中所用試樣的區別只在於晶粒大小的不同。碳第二次再溶於固溶體中的現象既然在粗晶粒試樣中並不出現，這表示它與碳在晶粒間界地區的吸附有密切關係。第一次碳再溶現象在細晶粒與粗晶粒試樣中都出現，這表示它與晶粒內部的吸附有關。

由圖 5 可見第一次再溶峯出現的時間較圖 2、4 中的為早，峯的高度也較低。這有兩種可能的解釋。第一：在製備粗晶粒試樣的過程中，由於長時期在高溫進行處理的關係，晶粒內部能夠吸附碳的地區的狀況可能發生一定程度的改變，如果第一次再溶內耗峯是與晶粒內部的吸附有關的，那麼晶粒內部吸附地區的狀況的改變就必然會引起再溶峯的高度以及出現時間的改變。第二：在我們所製備的粗晶粒試樣中，晶粒是相當粗大的。在這種情形下，我們不能夠再把試樣當作是各向同性的。由於碳擴散內耗峯的高度隨着測量內耗時所加應力的方向之不同而異——沿 [100] 方向時最大，沿 [111] 方向時等於零，所以內耗峯高度在各向異性的粗晶粒試樣的情形下並不與固溶體中的含碳量成正比，因而不能夠由內耗峯的高度來確定固溶體中含碳量的多少，而只能當作一種定性的估計。

附帶提起：Lagerberg 和 Jeseffson 在應用內耗方法測定碳在 α -Fe 中的溶解度時，曾發現碳的溶解度隨着晶粒大小的不同而變^[13]。他們認為這是由於碳在晶粒大小不同的鐵中的吸附量不同的緣故。必須指出，他們測量內耗所用試樣的直徑是 0.7 毫米，而他們所用的粗晶粒試樣的平均晶粒大小却是 0.5—2 毫米，這表示大多數的晶粒都已經橫貫了試樣的截面，因而他們所得的結果和論斷只能具有定性的意義。

三. 討 論

1. 關於碳在晶粒間界地區的吸附情況

由上述的粗晶粒實驗可以判定碳的第二次再溶是由於吸附於晶粒間界地區的碳放出來的結果。當鐵中含碳量較高時，在晶粒間界地區的碳吸附層可以是相當厚的，例如在含碳 0.026% 的試樣中約為 1000 埃^[11]，在含碳 0.04% 的試樣中約為 2500 埃^[12]。當碳吸附至一定量時，在晶粒間界地區甚至可以有相變發生^[11]。在我們所用的試樣中，含碳量是 0.012%，遠低於碳在 720°C 時在 α -Fe 中的溶解度，因而可以假定碳是以分散的原子狀態吸附在晶粒間界地區的。在本文作者之一所提出的晶粒間界模型中，認為晶粒間界區域是由許多的空穴或無序原子羣組成的（見圖 6），而在這些空穴或無序原子羣之間的地區却具有完善的晶體結構^[14]。隨後的實驗並且指出，當鐵中含有微量碳時，碳以原子的狀態填入空穴內，使空穴或無序原子羣中的原子重新排列受到阻礙^[15]。按照這種看法，我們可以認為當含碳量很低時，吸附於晶粒間界地區的碳是以原子的狀態填入晶粒間界地區的空穴或無序原子羣內。碳原子一旦處於這種狀態時，由於分佈應力的作用，它所服從的擴散公式便不是普通的 Fick 擴



圖 6. 空穴或無序
原子羣的示意圖

散方程，而是 Конобеевский 所提出來的普遍擴散方程^[16]：

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D' \frac{\partial^2 c}{\partial n^2} - D'' \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial n^2}, \quad (1)$$

式中右邊的第二項表示應變（彈性應變）對於擴散的影響。

因此，填入晶粒間界地區的空穴或無序原子羣內的碳便不容易取出來。在去碳過程中，由於在試樣表面地區的碳的濃度較低，試樣內部所含的碳便逐漸向試樣的表面擴散，在晶粒間界地區所吸附的碳也在空穴或無序原子羣內作相應的調節和重新排列，使碳原子儘量轉向濃度較低的方向。在去碳過程繼續進行時，有碳原子填入的空穴或無序原子羣很可能也向濃度較低的方向（接近試樣表面的方向）略有移動，這樣便破壞了空穴或無序原子羣原來在晶粒間界地區的平衡分佈，使接近試樣表面一方的晶粒間界地區所含的空穴或無序原子羣的濃度較平衡濃度為高。當碳的濃度增高到一定程度以後，(1) 式右邊的第一項便可能發生主導的作用，這時碳原子便可能克服在空穴或無序原子羣內由於應力分佈而引起的結合能，脫離了空穴或無序原子羣而進入固溶體，這便引起了所觀測到的第二次再溶峯。

由圖 2、4 可見，第二次再溶峯是很窄的，這表示吸附在晶粒間界地區的碳原子在達到了一定的時機以後，差不多是同時再溶於固溶體內，一旦再溶於固溶體內以後，便很快地被去盡。這種情況是上述的晶粒間界模型和吸附機構的必然結果。組成晶粒間界地區的許多空穴或無序原子羣的結構狀況是相似的，碳原子填入其中時的結合能也是相似的，因而使碳脫離的條件和時機也應該大致相同。

由所得實驗的結果可以約略估計晶粒間界空穴濃度與晶粒間界地區厚度的關係。我們所用的細晶粒試樣的晶粒大小約為 40 微米，即每個晶粒的面積為 0.00126 平方毫米，因而每立方毫米的這種試樣中所含的晶粒表面積為 70 平方毫米^[17]。由圖 2、4 所定出的晶粒間界地區吸附碳總量約為 0.0005%，相當於 0.0023% 原子比。如假定晶粒間界地區的厚度是 100 埃，則由上述數據可以算出晶粒間界地區所吸附的碳是 3.3% 原子比。如果一個碳原子填入一個空穴，那麼在晶粒間界地區的空穴濃度便是 3.3%。根據同樣的推算，如果晶粒間界的厚度是 50 埃，則所含空穴的濃度是 6.6%。

2. 關於碳在晶粒內部的吸附情況

前面說碳的第一次再溶是由於吸附在晶粒內部的碳放出來的結果。關於這種晶粒內部吸附地區的性質則很難斷定。在加碳後淬火的過程中，可能有極微細的碳化物形成，這種細微的碳化物在去碳過程中逐漸分解，分解後的碳便溶入固溶體。不過，當含碳 0.026% 的試樣從 700°C 淬火後，用電子衍射並看不到任何的碳化物^[11]。在我們所

用的原始狀態的試樣中，含碳量只有 0.012%，因而從 720°C 淬火後形成碳化物的可能性更少。從另外一方面看，碳化鐵的溶解能與碳在晶粒間界地區的結合能相差不大¹⁾，如果第一次再溶峯的出現是由於碳化物的分解，那便很難理解為什麼第一次再溶峯的出現時間遠比第二次再溶峯為早。

我們初步認為晶粒內部吸附地區是晶粒內部的缺陷，這種缺陷所產生的應力場遠比晶粒間界地區所產生的為小，因而碳的擴散比較容易達到克服（1）式右端的應力效應項（第二項）的狀態，也就是比較容易脫離缺陷而進入固溶體。這便使第一次再溶峯在較早的時間出現。

最後，我們很感謝孟祥陞同志在實驗工作上的幫助。

參 考 文 獻

- [1] Impurities and Imperfections (American Society for Metals, 1955), pp. 1—230.
- [2] Архаров, В. И., Труды Института Физики Металлов, Уральский Филиал, Академия Наук СССР вып. 8 (1946), 54.
- [3] Архаров, В. И., ibid, вып. 14 (1954), 16; вып. 16 (1955), 7, 26, 62, 75, 97.
- [4] 莫庭燧、容保粹、王業寧，物理學報，11 (1955), 91; Scientia Sinica 4 (1955), 263.
- [5] 莫庭燧、容保粹，物理學報，10 (1954), 153; Scientia Sinica 3 (1954), 261.
- [6] Kê, T. S. (莫庭燧), Phys. Rev. 71 (1947), 533.
- [7] Dijkstra, L. J., Philips Res. Reports 2 (1947), 357.
- [8] Wert, C. A., Phys. Rev. 79 (1950), 601.
- [9] 莫庭燧、容保粹，待發表。
- [10] Trotter, J., McLean, D. and Clews, C. J. B., Symposium on Metallurgical Applications of the Electron Microscope (Inst. Met., London, 1950), pp. 75—83.
- [11] Tsou, A. L. (李林), Nutting, J. and Menter, J. W., Jour. Iron Steel Inst. 172 (1952), 163; Proc. Phys. Soc. B65 (1952), 305.
- [12] Гардин, А. И., Электронная Микроскопия Стали (Металлургиздат, 1954), стр. 168—174.
- [13] Lagerberg, G. and Jeseffson, Å., Acta Met. 3 (1955), 236.
- [14] Kê, T. S. (莫庭燧), J. Appl. Phys. 20 (1949), 274.
- [15] 莫庭燧、孔慶平，物理學報，10 (1954), 365; Scientia Sinica 4 (1955), 55.
- [16] Конобеевский, С. Т., ЖЭТФ 13 (1943), 200. (見物理譯報第 2 卷第 4 期，頁 402, 1955 年 12 月)
- [17] Bain, B. C. and Vilella, J. R., ASM Metals Handbook (American Society for Metals, 1948 edition), p. 405.
- [18] Dijkstra, L. J., Trans. AIME 185 (1949), 252.

1) 碳化鐵的溶解能是 10,000 卡/克分子^[18]。根據[11]中的數據，含碳 0.026% 的低碳鐵從 700°C 淬火後，固溶體中的碳濃度為 0.016%，而晶粒間界的碳濃度可達 0.85—1.7%。略去碳原子之間的交互作用，可以利用 Boltzmann 分佈求出碳在晶粒間界地區的結合能 ΔE : $C_{\text{固溶體}}/C_{\text{吸附層}} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$ ，其中 $C_{\text{固溶體}}$ 、 $C_{\text{吸附層}}$ 分別表示固溶體及吸附層中碳的濃度。由此得出碳在晶粒間界地區的結合能 ΔE 為 7,800—9,200 卡/克分子。

STUDY ON INTERNAL ADSORPTION OF CARBON IN α -IRON BY THE METHOD OF INTERNAL FRICTION

YUNG PAO-TSUI and KÊ T'ING-SUI (T. S. KÊ)

(Institute of Metal Research, Academia Sinica)

ABSTRACT

The change of the height of the carbon diffusion peak was observed during the process of decarburization of an α -iron specimen containing a small amount of carbon, and it was found that the height of the peak first decreases and then increases with time to a maximum value twice. This indicates that the carbon adsorbed in iron goes twice into solid solution during the process of decarburization. The first re-dissolving phenomenon occurs sooner and the amount of carbon involved is comparatively less than that of the second re-dissolving phenomenon. On the basis of experiments on fine-grained and coarse-grained specimens, the conclusion was reached that the second re-dissolving phenomenon is resulted from the release of the carbon adsorbed at the grain boundary area, and that the first re-dissolving phenomenon is connected with the release of the adsorbed carbon in the interior of the grains.

The state of adsorption of carbon at the grain boundary area was discussed in terms of the hole model of grain boundaries. Furthermore, it was considered that the adsorption of carbon at the interior of grains is associated with the intrusion of carbon atoms into the defects existed in the interior of grains.