

用内耗方法研究碳在 γ -铁中的扩散*

葛庭燧 楊本燁**

(中国科学院金属研究所)

提 要

在含錳 1.7% 的 γ -铁中观察到因含碳而引起的内耗峰。当振动频率约为 2 周/秒时, 内耗峰出现在 240°C 左右。这个内耗峰由于含碳量的增加而升高, 由于在较高温度保温而降低。根据内耗测量所得的激活能是 $34,000 \pm 2000$ 卡/克分子, 与碳在 γ -铁中的激活能(宏观扩散实验的数据)相合, 由此可知所观测的内耗峰是由于碳在 γ -铁(含錳 1.7%) 中的应力感生微扩散所引起来的。

根据内耗测量的数据求出了碳在 200—250°C 的温度范围内在 γ -铁中扩散的扩散系数。在 $\log D - 1/T$ 坐标上, 这些数据与宏观扩散实验所测得的在 1000—1200°C 的扩散系数坐落在一条直线上。

所观测的内耗峰高度似乎与含碳量的二次方成正比, 这表示在应力感生扩散过程中直接参加元跳动的乃是两个碳原子。由此可以提出一个产生内耗峰的初步模型: 由于点阵中有空穴存在, 两个碳原子很容易构成一个在各方向引起不同畸变的原子对, 由于这个原子对在应力作用下的转动而产生内耗。

一. 引 言

碳在面心立方系合金钢和金属中由于应力感生微扩散而引起一个内耗峰的这个现象是很独特的, 对于这个现象的了解和认识, 不但使我们能够应用内耗测量的方法来研究碳在面心立方系合金钢中的扩散、脱溶、相转变以及合金元素的影响, 也使我们能够研究面心立方系合金钢以及有关的面心立方系金属中的晶体结构的特点和晶体缺陷的情况。

前已指出, 在面心立方系晶体点阵中引起间隙式的应力感生扩散的必要条件是: (1) 点阵中由于合金元素的侵入而发生一定程度的畸变; 或 (2) 点阵中有空穴(或原子空位)存在。在面心合金钢的情形, 最近的实验结果指出了内耗峰高度与固溶体中的含碳量成直线关系, 并且根据这项结果提出了一个产生内耗峰的初步模型, 认为点阵中的合金元素的原子与处于八面体间隙位置的碳原子构成一个在各方向引起不同畸变的原

* 1957年4月9日收到。

** 东北人民大学物理系研究生, 在中国科学院金属研究所研究实习。

子对, 由于这个原子对在应力作用下的转动而产生内耗^[1]。这种碳扩散内耗峰不但在各种面心合金钢中普遍出现, 在其他种面心立方系的合金中也曾经观察到。最近我们也观察到碳在镍铬合金 (90% Ni, 10% Cr, 具有面心立方点阵) 中微扩散所引起的内耗峰。当振动频率约为每秒 1 周时, 内耗峰出现在 260°C 附近。

关于碳在面心立方系纯金属中的情形, 以前曾经观察到纯镍中含碳所引起的内耗峰^[2], 进一步的研究指出这个内耗峰是由于碳在镍中的微扩散^[3], 但是关于内耗峰的结构却还没有确切的了解。由于在纯金属的情形并没有因合金元素的侵入而引起的点阵畸变, 所以碳在面心立方系金属中扩散内耗峰的结构显然与在面心立方系合金钢时不同。本文报导我们观察到碳在面心立方系的铁 (仅含有少量合金元素) 中微扩散引起内耗峰的情况, 并且对于产生内耗峰的结构提出了一个初步的看法。

二. 试样的制备

在以前用纯镍作实验时, 加碳是相当困难的, 碳在试样中的溶解度也不大, 因而所得的内耗峰很低。其他种面心立方系金属对于碳的溶解度一般都很小。因此, 在本实验中我们尝试用 γ -铁作实验。

如所周知, 马氏体转变点 (由 γ 相转变为马氏体的温度) 由于铁中含碳量的增加而降低。加入合金元素时, 根据合金元素之不同, 有时使马氏体点升高, 有时使之降低。锰是降低马氏点最剧烈的元素。当含碳量为 1% 时, 加入 4% 的锰可使马氏体点降低到零度左右^[4]。因此, 如在铁中加入少量的锰, 当其中所含的碳量足够多时, 很有可能由淬火而得到在室温稳定的 γ -铁。根据一项资料上的记载, 含 2.18% C 和 1.0% Mn 的铁在室温具有 γ -相组织^[5]。

我们用本所的高周波电炉炼制了两种含有少量锰的钢, 一种含 0.9% 的 Mn, 另一种含 1.7% 的 Mn 和 0.33% 的 Si。浇铸成棒状以后, 分别在 1200°C 热锻, 然后用打丝机打成直径 1.8 毫米的丝。在打丝过程中曾进行中间退火, 含 0.9% Mn 试样的退火温度是 1000°C, 含 1.7% Mn 试样的退火温度是 750°C (球化退火)。

试样加碳是在氢和苯的混合气氛中进行的, 加碳温度是 1050—1150°C, 加碳时间一般为十几小时, 最后淬入水中。

把含 0.9% Mn 的试样加碳若干次后, 虽然试样中的含碳量已经达到 2.6%, 但是始终没有在室温得到纯粹的 γ -相。试样具有磁性, 表现得很脆, 在金相显微镜下可以观察到马氏体。从室温起始升温测量内耗, 在 130°C 附近观察到一个微小的由于马氏体的回火转变所引起的内耗峰^[6]。继续升温测量时, 在 240°C 附近观察到一个相当高的内耗峰, 峰的表现与以前在淬硬的滚珠钢和高碳钢中所观察到的相同^[6]。由于这种试样并不完全是 γ -相, 所以未继续用它进行实验。

在含有 1.7% Mn 的試樣中加碳，得到下列的不同含碳量(根據燃燒分析法所得結果): 試樣 I 含碳 1.27%，試樣 II 含碳 1.53%，試樣 III 含碳 1.92%。第 I 號試樣的含碳量較低，其馬氏體點可能略高於室溫，因而在加碳後淬入水(在室溫)中時，試樣表現有磁性，因此第 I 號試樣在加碳後淬入沸水中，然後立刻放在預熱至 270°C 的測量爐中進行內耗測量。其他試樣在淬入水中後，並無磁性表現，在金相顯微鏡下沒有觀察到馬氏體。根據 X-射綫衍射分析的結果，斷定它們具有面心立方系結構。用這種試樣從室溫起始升溫測量，並沒有觀察到上述在 130°C 與馬氏體有關的內耗峰。

下面的實驗都是用這種具有面心立方系結構的含有少量錳(1.7%)的 γ -Fe 試樣進行的。測量內耗所用的裝置是一般的扭擺。測量溫度的誤差是 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

三. 實驗的結果 和分析

(一) 加碳實驗

當試樣中的含碳量為 1.27% 時，在 250°C 附近觀察到一個內耗峰(見圖 1 中的曲綫 I)，所用的振動頻率是 2 周/秒。初步嘗試性的實驗指出，把試樣在 270°C 附近保溫半小時，對於內耗峰的高度並沒有顯著的影響，因而以後的測量都是從 270°C 降溫進行的。由圖可見，內耗峰的高度由於試樣中的含碳量的增加而增加，當含碳量為 1.53% 和 1.92% 時，內耗峰高度分別為 0.0075 和 0.011(見圖中的曲綫 II 和 III)。同時，內耗峰的巔值溫度當含碳量增加時向低溫移動。這些表現都與在面心立方系合金鋼和在鎳中所觀察到的相同^[2, 3]。

從上面的實驗結果可以認為，所觀察到的內耗峰與試樣中的含碳有關。

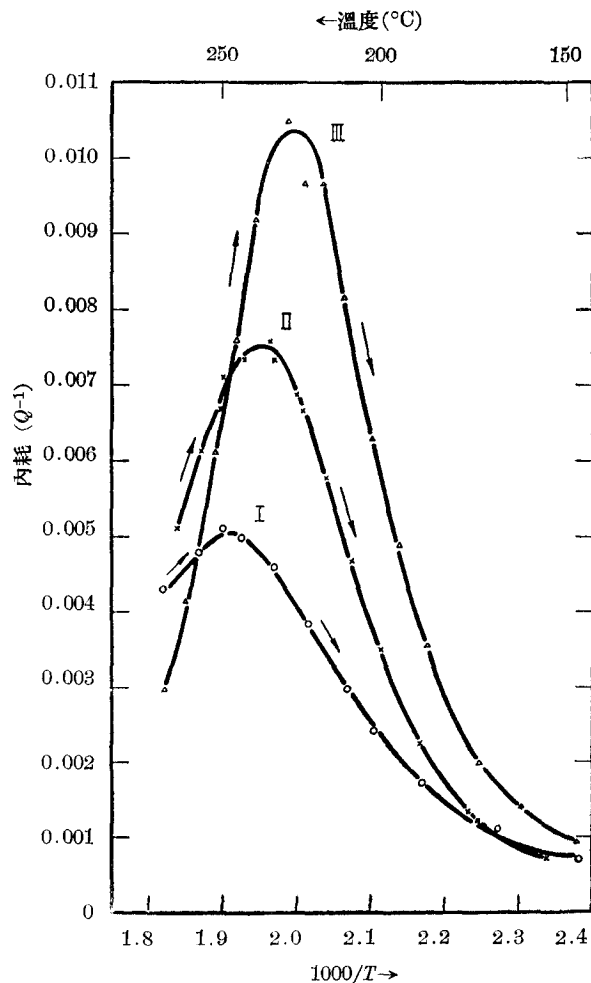


圖 1. γ -鐵(含錳 1.7%) 中因含碳而引起的內耗峰。含碳量: I. 1.27%; II. 1.53%; III. 1.92%。振動頻率: I 和 II, 2.00 周/秒; III. 1.92 周/秒

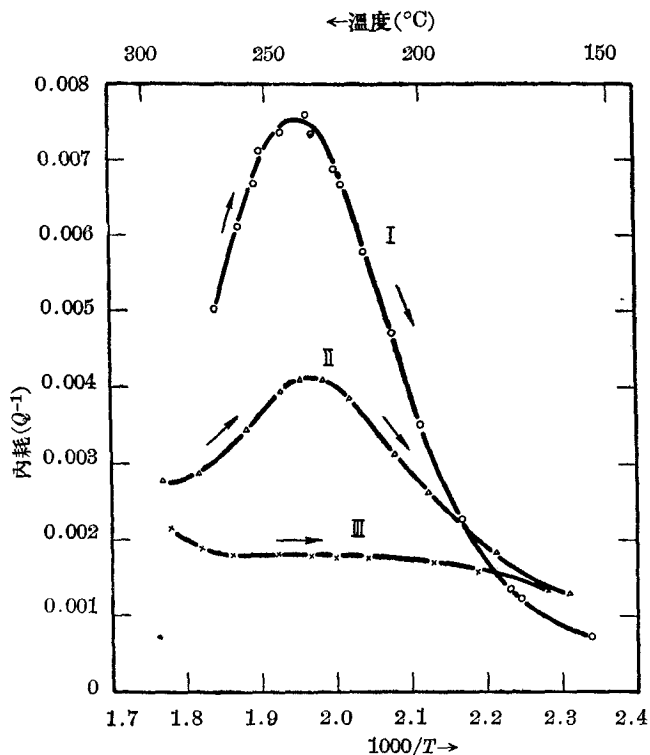


圖 2. γ -鐵(含錳 1.7%) 中的碳內耗峰受保溫處理的影響: 保溫溫度和時間: I. 270°C, 5 分鐘; II. 300°C, 40 分鐘; III. 300°C, 70 分鐘. 含碳量 1.53%

(二) 保溫實驗

把試樣 II 在 300°C 保溫 40 分鐘, 隨即降溫測量內耗, 所得結果見圖 2 中的曲線 II, 內耗顯著下降(圖中的曲線 I 相當於圖 1 中的曲線 II, 即當試樣由 270°C 降溫測量所得的結果). 把試樣再在 300°C 保溫 30 分鐘, 內耗峰完全消逝不見如圖中的曲線 III. 根據文獻中所記載的關於含 1.88% Mn 和 1.2% C 的鋼的等溫轉變曲線來看, 奧氏體在 300°C 進行分解的時間是從 1,500 秒開始到 15,000 秒完成^[7]. 在我們所用試樣中的含碳量較多, 含碳量的增加應該推遲奧氏體開始分解的時間. 因此, 我們可以斷定在上面所進行的保溫處理中, 試樣中的奧氏體發生了分解, 因而使奧氏體中含碳所引起的內耗峰降低, 最後消逝不見.

(三) 激活能的測量

圖 3 所示的是用兩種頻率所測得的內耗峰. 試樣中的含碳量是 1.53%. 曲線 I 的振動頻率是 0.203 周/秒; 曲線 II 的振動頻率是 2.05 周/秒. 由這兩根曲線所求得的激活能是 $34,000 \pm 2,000$ 卡/克分子.

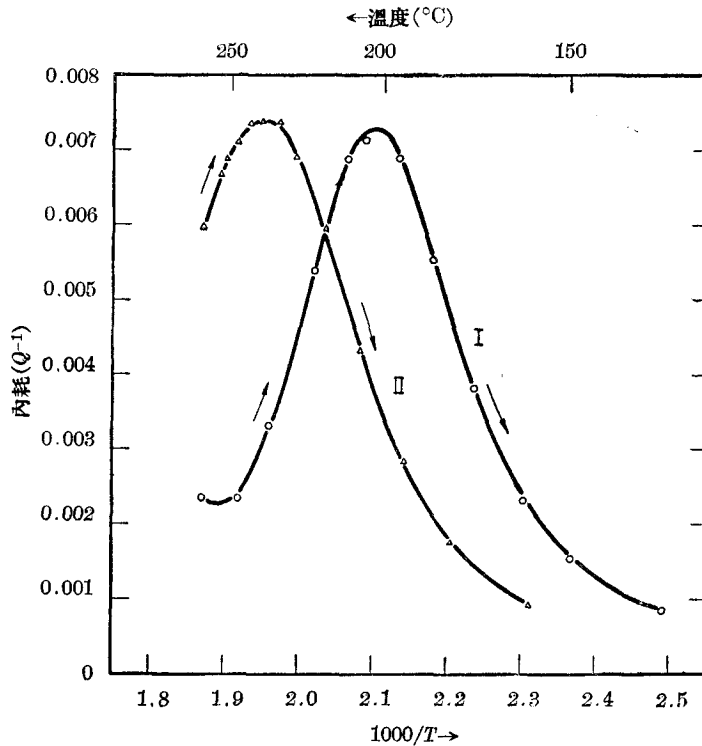


圖 3. 用兩種不同頻率測定的 γ -鐵(含錳 1.7%) 中的碳內耗峰。
 振動頻率: I. 0.203 周/秒; II. 2.05 周/秒, 含碳量 1.53%

如果假定所觀測的內耗峰是由于碳在面心立方系的鐵(含錳 1.7%) 中微擴散所引起來的, 則可以根據以前所用的步驟求出相關的擴散系數^[2]。所得的結果見表 1。

Блантер 曾應用宏觀實驗的方法測定了碳在含錳 1.0% 的 γ -鐵在 1000°C, 1100°C 和 1200°C 時的擴散系數 D , 並且得到了下列表示 D 與含碳量關係的經驗公式:

$$D = [0.05 + 0.09(\text{含碳量 } \%)] e^{-31600/RT}.$$

代入本實驗所用試樣的含碳量 1.53%, 得出在 1000°C, 1100°C 和 1200°C 的擴散系數分別為: 6.9×10^{-7} , 1.7×10^{-6} 和 2.4×10^{-6} 。

把內耗測量所得的擴散系數與 Блантер 的數據一同表示在 $\log D - 1/T$ 坐標上如圖 4, 可見它們可以用一條直線連接起來。由這條直線的斜度所算出的激活能是 34,000 卡/克分子。這個數值與本實驗中根據內耗峰所求得的激活能之值相合。因此, 我們

表 1. 由內耗實驗數據所算出的擴散系數 D
 (含碳量 = 1.53%)

溫度(°C)	203	240
1000/T	2.10	1.95
振動頻率(周/秒)	0.203	2.05
弛豫時間	0.782	0.0778
$D \cdot 10^{13}$ (厘米 ² ·秒 ⁻¹)	1.39	14.0
$\log D$	-15.8	-14.8

認為所观察到的内耗峰是由于碳在面心立方系的鉄(含錳1.7%)中的应力感生微扩散所引起的。

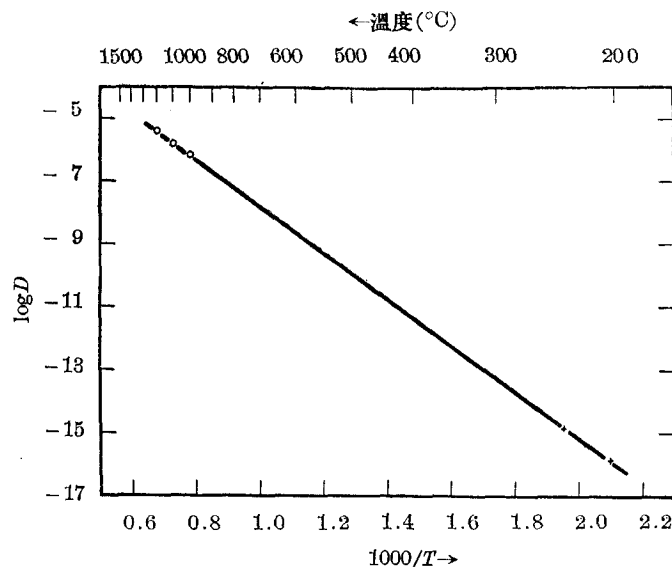


圖4. 碳在 γ -鉄(含錳1.7%)中的扩散系数 D 与温度 T 的关系。
○——宏观扩散实验的数据；×——内耗测量的数据

四. 討 論

上面的結果更加肯定了以前关于镍的工作^[3], 即碳在面心立方系的純金屬中能够由于应力感生扩散而引起内耗峰, 这也就进一步地說明了晶体点陣中有空穴(或原子空位)存在。根据以前在面心立方系合金鋼的工作中所提的产生内耗的模型来看^[2], 对于引起点陣畸变來說, 点陣空穴的作用应该与合金元素相同。但是二者不同的地方是很难想像一个間隙碳原子能够同一个点陣空穴組成一个在应力作用下發生轉动的稳定的“原子对”, 因为这个間隙碳原子应该受到在它鄰近的空穴的影响。因此, 实际的情况有两种可能, 一种可能是一个填入空穴的碳原子同一个处于間隙位置的碳原子組成一个“原子对”, 另一种可能是两个碳原子在空穴的周圍組成一个碳原子对而并不填入空穴中去。总之, 由于点陣空穴的存在, 两个碳原子便比較容易組成一个在各方向引起不同畸变的原子对, 由于这个原子对在应力作用下的轉动而产生内耗。如果这种看法是对的話, 那么在应力感生扩散过程中直接参与元跳动过程的便是两个碳原子, 而内耗峰高度便应该与含碳量的平方成正比, 与替代式固溶体中的“溶質原子对”在应力作用下的轉动相似^[9,10]。

从圖1中的内耗峰高度减去背景以后, 得到峰高 Q_{\max}^{-1} 与含碳量的关系如圖5所示。由于只有較高含碳量的数据, 所以很难判定整个曲綫的形狀。但是可以認為这曲

綫有兩種可能的形式如圖中的 I 和 II。一種形式 (I) 與從前在高錳鋼和高錳鉻鎳鋼的情形相同，內耗峰高度與含碳量成直綫關係，但是這樣所得到的截距（即能夠引起內耗峰所需的最低含碳量）將要是 0.73%，很難想像為什麼需要含碳量大於 0.73% 這樣大的數值以後才能引起內耗峰。另一種可能的形式是這曲綫成為拋物綫（見 II）。這樣，內耗峰高度便將與含碳量的平方成正比。在鎳的情形，當含碳量是 0.5% 時，內耗峰高度約為 0.0008^[3]，這個數據恰好坐落在圖 5 的曲綫 II 上如圖中所示。我們認為這種吻合並不是偶然的，因為按照上面所說的由於點陣空穴的存在而形成

的碳原子對的概念來說，“碳原子對”的應力感生轉動所引起的內耗並不嚴重地受到點陣原子（鐵或鎳）的影響，因而作為近似的考慮來看，可以把鎳的數據用到鐵的情形。

從以上的討論可見所提出來的“碳原子對模型”基本上是正確的，但是根據這個模型還不能解釋為什麼當含碳量相同時，在 γ -鐵中的內耗並不比在面心立方系合金鋼中的內耗低得很多。因為，假定在面心立方系合金鋼中的點陣空穴密度與在 γ -鐵中的大致相同，那麼在面心立方系合金鋼中也應該由於空穴的存在而出現與碳原子對的應力感生轉動有關的內耗。這樣，在面心立方系合金鋼中所觀測的內耗應該是碳原子對和“合金元素-碳原子”對二者所引起的內耗之和，因而應該比單在 γ -鐵中所觀測的大得多。一種可能的解釋是當晶體點陣中有大量的合金元素（例如 Mn, Ni, Cr 等）存在時，將會影響圍繞着空穴而形成“碳原子對”的幾率，確切的解釋還有待進一步的研究。

在本項研究工作進行當中曾得到本實驗室錢知強、馬應良等同志的很有幫助的討論，在煉鋼時曾得到本所冶煉化學研究室吳汶海等同志的幫助，含碳量的分析是本所分析組擔任的，謹此一并誌謝。

參 考 文 獻

- [1] 葛庭燧、錢知強, 物理學報, 12 (1956), 667; *Scientia Sinica* 5 (1956), 625.
- [2] 葛庭燧、王其閔, 物理學報, 11 (1955), 387; *Scientia Sinica* 4 (1955), 501.
- [3] 葛庭燧、錢知強、卡列爾·密歇克, 物理學報, 11 (1955), 403; *Scientia Sinica* 4 (1955), 519.
- [4] Зювин, В. И., Садовский, В. Д. и Баранчук, С. И., *Металлург*, № 10-11, 1939 (見參考文獻[5], 126 頁).
- [5] Гуляев, А. И., *Термическая Обработка Стали* (Машгиз, 1953), 122 頁, 圖 121.

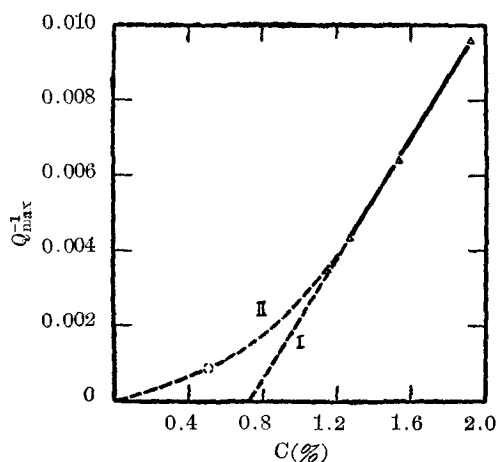


圖 5. 碳在 γ -鐵(含錳 1.7%) 中的碳擴散內耗峰高度(扣除背景以後)與試樣中所含溶解碳量(重量百分比)的關係

- [6] 葛庭燧、馬应良, 物理学报, **11** (1955), 479; *Scientia Sinica* **5** (1956), 19.
[7] Supplement to the Atlas of Isothermal Transformation Diagrams (United State Steels Corporation, Pittsburgh, 1953), p.93.
[8] Благрев, М. Е., *ЖТФ* **21** (1951), 818.
[9] Zener, C., *Phys. Rev.* **71** (1947), 37.
[10] LeClaire, A. D. and Lomer, W. M., *Acta Metallurgica* **2** (1954), 731; Childs, B. C. and LeClaire, A. D., *ibid.* **2** (1954), 718.

A STUDY ON THE DIFFUSION OF CARBON IN γ -IRON BY METHOD OF INTERNAL FRICTION

KÊ T'ING-SUI and YANG PEN-WEI

(*Institute of Metal Research, Academia Sinica*)

ABSTRACT

In γ -iron (containing 1.7% of Mn) an internal friction peak was observed around 240°C with a frequency of vibration of about 2 cycles per second. The height of the peak was found to increase with an increase of the carbon content and was found to decrease when the specimen was annealed at an elevated temperature. The activation energy associated with this peak was found to be $34,000 \pm 2,000$ calories per mole which is close to the activation energy of diffusion of carbon in γ -iron determined in macro-diffusion experiments. It is concluded, thus, the observed internal friction peak is associated with the stress-induced diffusion of carbon in γ -iron.

The coefficient of diffusion D of carbon in γ -iron in the temperature range of 200—250°C was calculated according to data given by internal friction measurements. When plotted with $\log D$ against $1/T$, these values of D were found to lie on the same straight line with those values of D in the temperature range of 1000—1200°C determined in macro-diffusion experiments.

The height of internal friction peak appeared to vary with the square of the carbon content in the specimen. This seems to indicate that two carbon atoms are participating in the elementary act associated with the stress-induced diffusion. A preliminary model for the observed internal friction peak was suggested thereupon: Owing to the presence of holes (vacancies) in the crystal lattice, two carbon atoms are apt to form an atomic-pair and this pair produces lattice distortions which are different along three crystallographic directions. Rotation of such an atomic-pair under the action of stress gives rise to internal friction.