

碳在低碳合金馬氏體中微擴散所 引起的內耗峯*

葛庭燧 馬應良

(中國科學院金屬研究所)

提 要

用扭擺測量淬硬低碳鎳合金鋼中的內耗，當振動頻率約為每秒 2 週時，在 155°C 附近有一個內耗峯出現。這個內耗峯的出現條件是：鋼中必須含有馬氏體、合金元素和碳。在適當的條件下，鉻鋼和鉻鎳鋼中也會觀察到這個內耗峯。用含鎳 29.7% 的鋼作了系統試驗，觀察到內耗峯高度與試樣中的含碳量成正比。內耗峯的高度由於在較高溫度 (165°C 以上) 的回火處理而不斷降低。由內耗測量所測得的激活能是 25,000 卡/克分子。以上的實驗結果指出，所觀測到的 155°C 新內耗峯是由於碳在合金馬氏體中的應力感生微擴散所引起來的。

提出了一個產生內耗峯的初步模型。假定碳在四角馬氏體中是處於 $00\frac{1}{2}$ 型的間隙位置。合金元素原子的存在引起晶體點陣中不均勻的畸變，因而應力的作用便改變了碳原子在熱平衡狀態下在 $\text{Fe}-\text{C}-\text{Fe}$ 和 $\text{B}-\text{C}-\text{Fe}$ (B 是合金元素原子) 兩種 $00\frac{1}{2}$ 型間隙位置之間的跳動幾率。這種應力感生的碳原子運動便引起內耗。用這個模型可以定性地解釋所觀測到的事實。關於這方面的定量研究正在進行中。

一. 引 言

我們研究鋼中馬氏體在同火轉變中所引起的內耗時，曾發現在高碳和低碳馬氏體中都有內耗峯出現^[1]。關於高碳馬氏體同火轉變內耗峯的進一步研究，使我們對於高碳馬氏體同火轉變的動力學獲得一些有用的知識^[2]。在低碳馬氏體中有內耗峯出現這件事實，指出了用內耗測量方法研究低碳馬氏體的廣闊前途，因為如所週知，用其它傳統的研究方法不容易得到關於低碳馬氏體的基本知識。

在過去，使用低碳鋼時並不經過熱處理。近來實際操作的經驗指出，低碳鋼經過淬火和回火處理後，可以大大地發揮低碳馬氏體的高強度和高韌性的獨特優點，因而關於

* 1956 年 10 月 16 日收到。

低碳馬氏體的研究和熱處理越來越引起了金屬學工作者的注意^[3]。但是我們對於低碳馬氏體在熱處理過程中所發生的內部結構變化知道得很少。我們不但完全不了解碳在低碳馬氏體中擴散的規律，甚至於關於碳在馬氏體的晶體點陣中所處的位置，也沒有得到最後的定論。一般認為碳在馬氏體中是處於間隙式的位置—— $00\frac{1}{2}$ ^[4] 或 $\frac{1}{2}\frac{1}{4}0$ ^[5]，但是也有人提出相當完整的論證，認為碳在馬氏體中是處於替代式的位置^[6]。

用內耗方法可以研究單個原子在金屬與合金的晶體點陣中運動或擴散情況，也可以探知作為引起這種應力感生運動條件的晶體結構的特點，因而可以對前面所說的問題得到有用的知識。我們在幾種低碳合金馬氏體鋼中作內耗測量，發現了其中因含碳而引起的內耗峯。關於激活能的測量指出這內耗峯是由於碳在馬氏體的晶體點陣中的應力感生擴散所引起來的。必須指出，到目前為止，還沒有人研究過碳在馬氏體點陣中的擴散，因為通常研究原子在金屬與合金中擴散的方法多限於宏觀的擴散，這種方法需要在高溫下作長時間的實驗，而在這種條件下馬氏體本身不可避免地要發生強烈的回火分解。

假定碳在馬氏體中是處於間隙位置，可以提出一個產生內耗的初步模型，這個模型能夠定性地解釋許多實驗事實。下面將報導關於這方面所得到的一些初步結果。

二. 實驗裝置和試樣製備

測量內耗所用的儀器是扭擺^[7]。試樣長約 250 毫米，直徑 1.6 毫米。振動的頻率約為 2 週/秒。試樣溫度的控制和測量誤差不超過 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。主要的試樣是由含 29.7% Ni 的 Fe—Ni 合金鋼製成的，在製備試樣鏈擠打絲的過程中經過幾次真空退火。當試樣直徑達到 1.6 毫米時，為了消除試樣中的擇尤取向組織，曾把試樣進行了 $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma$ 轉變的處理。然後在濕氫中去碳 10 小時，除去試樣中原來所含的碳，再在 900°C 的苯與氫的混合氣氛中加碳經過不同的時間，以得到不同含碳量的試樣，最後放在 1000°C 的真空爐中均勻化 10 小時然後爐冷。

三. 實驗的結果與分析

(一) 新內耗峯的發現

在含 29.7% Ni 的鐵鎳合金鋼試樣中加入少量的碳 (0.05%)，經過均勻化處理後，在 900°C 乾氫中處理 10 分鐘，淬入冷水中，這時所得試樣的組織是純奧氏體。由室溫起始昇溫測量內耗，所得的內耗曲線如圖 1 中的曲線 I，振動頻率約為 2 週/秒。由圖可見，在 250°C 附近有一個內耗峯出現，根據以往的實驗結果來判斷，這個內耗峯

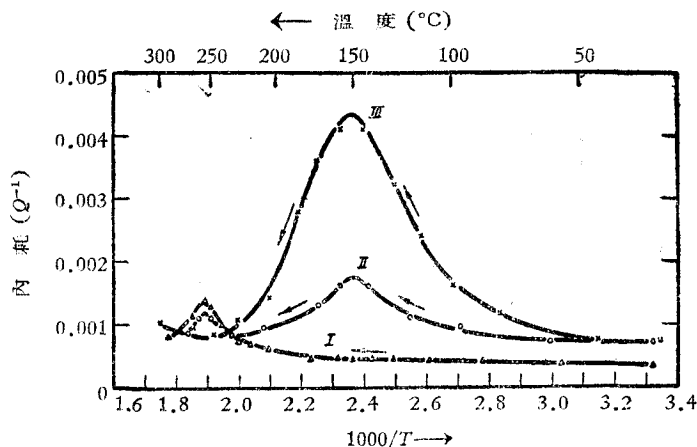


圖 1. 低碳鎳鋼 (29.7% Ni) 中的內耗

I. 900°C 淬火; II. 900°C 淬火後在 -78°C 處理;
III. 900°C 淬火後在 -180°C 處理.

是由於碳在面心立方系合金鋼中的應力感生微擴散所引起來的^[8].

把上述試樣重新在 900°C 處理, 淬入水中, 然後放在酒精與固體二氧化碳的混合液中 (-78°C) 處理 10 分鐘, 經過這種低溫處理以後, 試樣的組織是奧氏體和馬氏體 (根據金相估計約為 30%). 再從室溫起始作昇溫測量, 在 155°C 附近發現一個新內耗峯 (見圖 1 中曲線 II), 繼續升溫測量, 觀察到在 250°C 附近與面心立方系合金鋼有關的內耗峯降低, 這顯然是由於試樣經過冷處理後其中所含的面心鋼 (奧氏體) 減少的緣故.

再把試樣在 900°C 淬火後放在液態空氣中 (-180°C) 處理 10 分鐘, 得到更多的馬氏體 (根據金相估計約為 60—70% 左右), 這時所測得的內耗曲線如圖 1 中的曲線 III, 其中的 155°C 內耗峯遠較曲線 II 的為高, 而 250°C 面心內耗峯則幾乎消逝不見. 如所週知, 上述的 -78°C 和 -180°C 低溫處理使試樣中的馬氏體含量增多, 使奧氏體的含量減少. 由於 155°C 內耗峯在試樣中沒有馬氏體時不出現, 但是由於這種冷處理而增高, 可見這個內耗峯是與試樣中馬氏體的存在有關係的.

我們以前曾在同火的低碳鋼中在 150°C 附近觀察到一個內耗峯^[1]. 這個內耗峯是與低碳馬氏體回火分解所成的碳化物的共格性有關, 當含碳量為 0.25% 時, 惟有試樣在 300°C 或較高的溫度經過長時期的回火以後才出現. 由圖 1 的曲線 I 可見, 在低溫處理以前並沒有這個 150°C 內耗峯出現, 隨後進行的低溫處理並不會引起碳化物的形成, 因而在本實驗中所觀測到的 155°C 內耗峯與以前所觀測到的 150°C 內耗峯不同, 是一個新的內耗峯.

(二) 含碳量的影響

將含有 29.7% Ni 的鐵鎳合金鋼試樣在 900°C 濕氫處理 25 小時，去盡其中原先所含的碳，然後在液態空氣中進行處理，得到馬氏體（約 70% 左右）和奧氏體的混合組織。用這根試樣所測得的內耗曲線由室溫到 260°C 附近都是平坦的，在 155°C 處並沒有內耗峯出現（見圖 2 的曲線 I）。由此可見，即使試樣中有馬氏體存在，但是如果不含碳，則仍然不能引起 155°C 內耗峯。

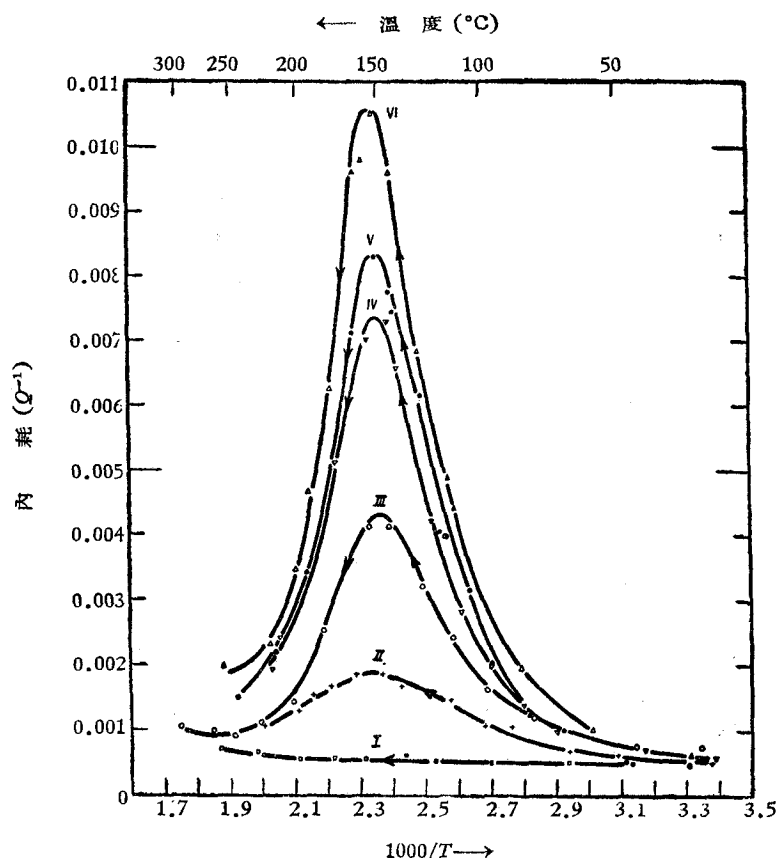


圖 2. 鎳鋼 (29.7% Ni) 中含不同碳量時的內耗
含碳量: I. 不含碳; II. 0.03%; III. 0.05%; IV. 0.09%;
V. 0.10%; VI. 0.16%.

把 5 根相同的試樣在 900°C 進行不同時間的加碳，經過均勻化後，在液態空氣中處理。金相檢驗結果指出所有的試樣都含有 60—70% 的馬氏體。圖 2 中所示的是當含碳量逐漸增加時所得的一組內耗曲線 (II—VI)。由這一系列曲線可以看出，內耗峯的出現是與試樣中的含碳有關的，因為當試樣中不含碳時沒有內耗峯出現，而當試樣中

含碳時，則含碳量越大，內耗峯越高。

用燃燒法定碳的結果是：曲線 II、III、IV、V、VI 所相關的含碳量分別是 0.03%、0.05%、0.09%、0.10%、0.16%。

由上述兩節結果總起來看，新內耗峯是與馬氏體中的含碳有關的，圖 3 指出內耗峯高度（扣除背景以後）與試樣中的含碳量成正比。

在所測量的含碳量範圍內，峯 嶺溫度並未由於含碳量的不同而發生顯著的改變。

（三）回火的影響

用上述含碳量最高的一根試樣作回火實驗，把試樣先後在 165°C、188°C、256°C、322°C、365°C、405°C 保溫 20 分鐘，然後降溫測量內耗，所得的一系列曲線見圖 4。圖中曲線 VI 的峯高與圖 2 中曲線 VI 的峯高完全相同，這表明在 165°C 保溫 20 分鐘並不致於引起試樣中的內部變化。只有在更高的溫度保溫，內耗峯的高度才有降低，而且回火的溫度越高，則內耗峯降低得越多。

一般而論，高溫回火使馬氏體中所含的碳逐漸由固溶體中析出^[9]，因而上述的回火實驗的結果指出內耗峯的降低是由於碳從固溶體中析出所致。結合圖 2 中所示的結果來看，可知新內耗峯是與馬氏體中所溶解的碳有關的。

由圖 4 的曲線 VIII、IX 可以看出，155°C 內耗峯的高溫部分有再次昇高的現象，曲線 X 更在較高溫度（約 200°C）有另一內耗峯出現。根據以往的實驗結果來看，這個內耗峯與試樣中所存在的內應力有關^[10]。經過 405°C 回火後，試樣中的內應力消除，這個內耗峯便消逝不見（參看曲線 XI），這也與以前所得的結果相同。

（四）激活能的測量

在測定激活能之前，先將含碳 0.05% 的試樣在 220°C 附近保溫 10 分鐘，以後在變換頻率進行內耗測量時，測量溫度並未超過 220°C。這樣可以保證在測定激活能當中並沒有碳從馬氏體中析出，因而可以得到穩定的內耗峯。用兩種振動頻率（2 週/秒和 0.51 週/秒）作測量所得的內耗曲線如圖 5，由此所算得的激活能是 25,000 卡/克分子。

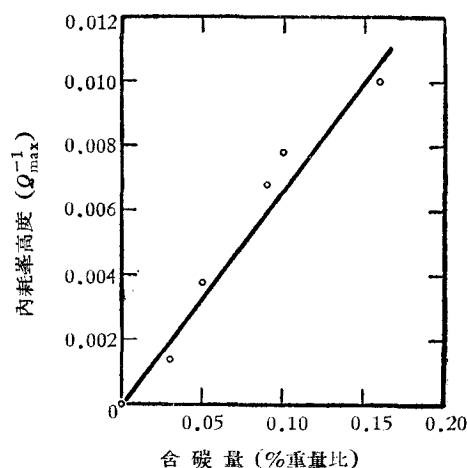


圖 3. 內耗峯高度（扣除背景以後）與含碳量的關係

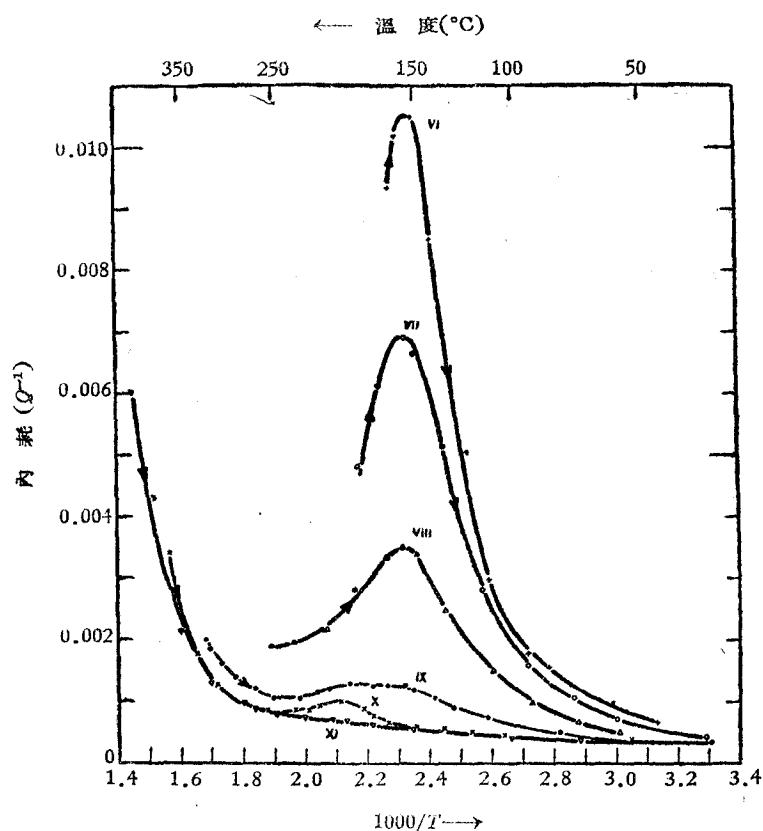


圖 4. 回火處理對於低碳鎳鋼 (29.7% Ni) 中內耗的影響。處理時間 20 分鐘
回火溫度: VI. 165°C; VII. 188°C; VIII. 256°C; IX. 322°C;
X. 365°C; XI 405°C.

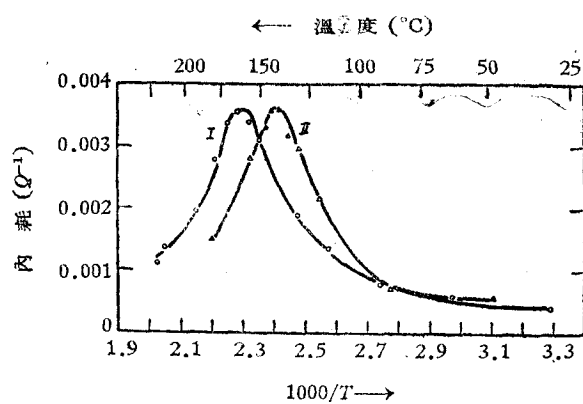


圖 5. 用兩種不同頻率測定的低碳鎳鋼中內耗峯
頻率: I. 2.0 週/秒; II. 0.51 週/秒.

所觀測的內耗峯既然有一個激活能，這表示引起這內耗峯的基本過程是一種弛豫過程，既然上面已經指出這個過程與碳從馬氏體中析出（脫溶）有關，我們很有理由認為這個 155°C 新內耗峯是由於碳在馬氏體中的應力感生微擴散所引起來的。

（五）合金元素的影響

把含有 $0.25\% \text{C}$ 的普通低碳鋼在 910°C 處理後淬入室溫的鹽水中，得到馬氏體組織，用這個試樣所測得的內耗曲線上並沒有 155°C 峯出現（見圖 6 的曲線 I）。由此可見，試樣中含有合金元素是這個內耗峯出現的一個必要條件。

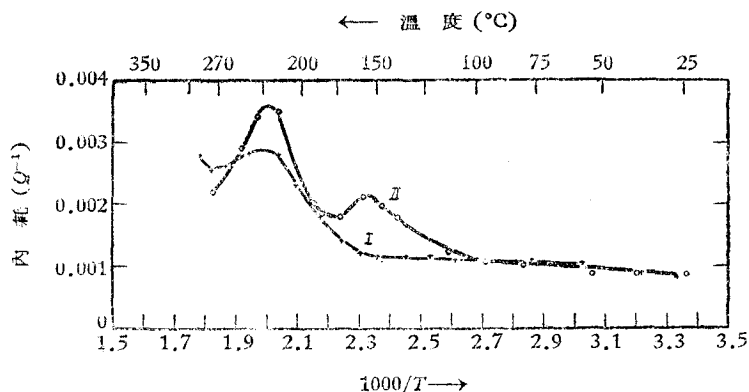


圖 6. 低碳鋼 (I) 和鎳鋼 (II) 中的內耗

上面敘述了在含 $29.7\% \text{Ni}$ 的試樣中觀測到 155°C 峯，隨後的實驗指出，把含 $13\% \text{Cr}$ 和 $0.1\% \text{C}$ 的合金鋼從 900°C 空冷得到馬氏體組織後，也可以得到這個內耗峯（見圖 6 的曲線 II）。另外，我們在含碳約 0.1% 的 18Cr 、 12Ni 合金鋼中也觀察到這個內耗峯（先把試樣在 -78°C 冷加工得到馬氏體）。這些結果說明，在低碳合金馬氏體中出現這個內耗峯可能是一個普遍的現象。

曾用含鎳量分別為 10% 、 18.6% 和 29.7% 的 Fe-Ni 合金鋼試樣作過內耗測量（各試樣中的含碳量相近），觀察到內耗峯高度隨着合金元素含量的增加而升高（對於所測量的合金元素含量範圍而言）。

四. 討 論

由第三節所述的實驗結果和分析，可以肯定所觀察到的 155°C 內耗峯是由於碳在低碳合金馬氏體中微擴散所引起來的，這種擴散所包含着的激活能是 $25,000$ 卡/克分子。

圖 3 中指出內耗峯高度與馬氏體中的含碳量成正比，這個實驗結果使我們推想到，

在應力感生擴散過程中直接參加元跳動的乃是一個碳原子。假定碳在四角馬氏體的晶體點陣中處於 $00 \frac{1}{2}$ 的間隙位置，則可以提出產生這個新內耗峯的初步模型如圖 7 所示。

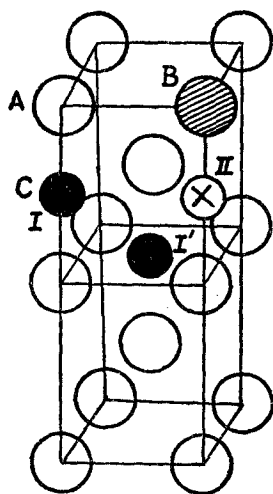


圖 7. 碳在低碳合金馬氏體中引起內耗的一種可能模型

- A. 鐵原子;
- B. 合金元素的原子;
- C. 碳原子。

圖中的 A 表示鐵原子，B 表示合金元素的原子，C 表示碳原子。在圖中所示的情形下，C 原子與上、下兩個鐵原子形成一個 Fe—C—Fe 鍵（圖中的位置 I 或 I'）。在有合金元素 B 存在的情形下，C 與鐵的結合力與合金元素 B 的結合力不同，因而在熱平衡的狀態下，C 原子形成 Fe—C—Fe 鍵的幾率與形成 B—C—Fe 鍵的幾率不同。但是合金元素原子的存在引起晶體點陣中不均勻的畸變，因而應力的作用便改變了碳原子在熱平衡狀態下在 Fe—C—Fe 和 B—C—Fe 兩種 $00 \frac{1}{2}$ 型間隙位置之間的跳動幾率。這便引起碳原子的一種擇尤的定向跳動（疊加在原來在熱平衡狀態下的跳動上），引起附加的形變。在週期性應力的作用下，碳原子便在位置 I（或 I'）與位置 II 之間往返跳動，因而產生內耗。

根據上述模型可以解釋內耗峯高度與含碳量成正比以及因合金元素的增加而增加（在合金含量不超過某一臨界值時），也可以說明在不合合金元素的低碳馬氏體中不能引起這個內耗峯的原因。

本實驗中所用的含 29.7% Ni 和 18.6% Ni 的合金鋼樣是中國科學院應用化學研究所光譜組供給的（吳欽義同志經手），含 10% Ni 的 Fe—Ni 合金試樣是本所冶煉化學研究室合金組供給的，所有試樣的含碳量都是本所分析組擔任分析的，僅此一併表示我們的謝意。

參 考 文 獻

- [1] 葛庭燧、馬應良，物理學報，11 (1955)，479; *Scientia Sinica*, 5 (1956)，19.
- [2] 待發表。
- [3] 見 Aborn, R. H., *Trans. ASM*, 48 (1956)，51.
- [4] Petch, N. J., *J. Iron Steel Inst.*, 143 (1943)，221; Lipson, H. and Parker, B. A., *ibid.*, 149 (1944)，123.
- [5] Белов, Н. В., *Труды института кристаллографии АН СССР*, 9 (1954)，43.
- [6] Kê, T. S. (葛庭燧), *Phys. Rev.*, 71 (1947)，533; 科學通報，1954 年 12 月，20.
- [7] 葛庭燧、王其閔，物理學報，11 (1955)，387; *Scientia Sinica*, 4 (1955)，501.
- [8] Курдюмов, Г. В. и Ослон, Н. *ЖТФ*, 9 (1939)，1891.
- [9] 葛庭燧、容保粹、王榮寧，物理學報，11 (1955)，91; *Scientia Sinica*, 4 (1955)，263.

INTERNAL FRICTION PEAK ASSOCIATED WITH THE STRESS-INDUCED DIFFUSION OF CARBON IN LOW-CARBON ALLOY MARTENSITE

KÊ T'ING-SUI and MA YING-LIANG

(Institute of Metal Research, Academia Sinica)

ABSTRACT

Internal friction in hardened low-carbon nickel steel was measured with a torsion pendulum and an internal friction peak was observed around 155°C with a frequency of vibration of about 2 cycles per second. The condition for the appearance of this internal friction peak is that the steel specimens contain martensite, alloying element and carbon. This internal friction peak has also been observed in chromium steel and chromium-nickel steel under suitable conditions. Systematic observations were made with steel specimens containing 29.7% Ni, and the height of internal friction peak was found to be proportional to the carbon content in the specimen. The experimental results mentioned above show that the new internal friction peak is associated with the stress-induced micro-diffusion of carbon in low-carbon alloy martensite.

A preliminary model was suggested in which the carbon is assumed to be at the interstitial positions of $00\frac{1}{2}$ type. The presence of alloying atoms introduces an inhomogeneous distortion in the lattice, consequently the jumping probability of carbon atoms between two types of $00\frac{1}{2}$ interstitial positions (Fe-C-Fe and B-C-Fe, where B represents an atom of alloying element) under conditions of thermal equilibrium is altered by the application of stress. Such a stress-induced movement of carbon atoms gives rise to internal friction. This model can explain qualitatively the observed experimental facts. A quantitative study on this subject is in progress.