

回火第一階段中馬氏體的分解過程*

施 士 元

(南 京 大 學)

提 要

本文是作者從馬氏體回火第一階段中的等溫分解曲線來研究分解過程。這種等溫曲線最初接近時間的一次方的指數關係，越後則越不到一次方關係的分解時率。作者認為這種曲線反映了分解過程瞬變的本質和晶格間隙中碳原子運動遲留的特徵。假定了間隙碳原子從一種運動情態轉變到另一種情態都有一定的幾率以後，等溫分解曲線可以被表示成爲一系列的指數函數的和。每一指數項中時間的係數和運動情態轉變的幾率有關。這種幾率和碳原子的濃度及時間無關，它們是溫度的函數且和晶體間架的性質有關。指數項的係數則和碳原子在各種運動情態中的分佈有關。這樣的方式可以把實驗數據代表到如所需要的精確度，而憑着所得的係數可以對推測分解過程的機構有所幫助。

導 言

高碳鋼的馬氏體在 80—160°C 之間回火時硬度增加，這個低溫回火階段稱爲第一回火階段。庫久莫夫和留薩克^[1]從單晶體 X 射線的實驗證明：高碳四方馬氏體在第一回火階段過程中分解成爲一種過渡性碳化物和低碳四方馬氏體，在 150°C 回火時形成的低碳馬氏體中含有 0.3% 的碳。回火溫度升高，含碳量減少。Jack^[2]用德拜-謝樂粉末法看到第一階段中沉澱出來的是一種六方密集碳化物，稱爲 ϵ 碳化物，它的成分介於 Fe_2C 及 Fe_3C 之間。Roberts, C. S., Averbach, B. L. 和 Cohen, M.^[3]用單晶體和膨脹計的方法證實了庫久莫夫和留薩克的結果，認爲低碳馬氏體是四方的，從軸比率得知其含碳量爲 0.25%，並且似乎和六方碳化物在亞穩定狀態，後者接近 $Fe_{2.4}C$ 的成分。Арбузов^[4]，Calnan 和 Clews^[5]用電解法將沉澱物分離出來而後用 X 射線和電子衍射法來觀察其結構。X 射線的結果表示沉澱物的結構和滲碳體的結構一致，但其強度則有變動，而在電子衍射的花樣上則看到和正常的滲碳體完全一致。

在分解過程中，庫久莫夫和留薩克^[1, 6]發現轉變體積 V_t 和原來體積 V_0 遵守指數關係

$$\frac{V_0 - V_t}{V_0} = e^{-nvt},$$

其中 n, v 是常數， t 是時間。當分解稍久，分解速度就下降，不到一級指數關係的時率，他們認爲這是由於當碳化物長大時，周圍的碳濃度下降所致。碳化物附近的碳已經沉澱到碳化物中，較遠地方的碳運來較慢，因之沉澱速度下降。

Roberts, Averbach 及 Cohen^[3]所試驗的回火時間比庫久莫夫及留薩克所試的時間長得多。他們看到的分解速率也慢得多。和時間的關係不是一次方的指數關係而是 0.3

* 1957 年 4 月 28 日收到。

次方。他們認為第一回火階段是低碳馬氏體及碳化物長大的過程。核早已存在在馬氏體中。當低碳馬氏體和碳化物集體長大時，低碳馬氏體的前鋒在原始馬氏體中推進，碳化物則在前鋒背後長大。在分解進行時，需要碳從更大的距離擴散，這使分解時率降到時間的一級指數以下。這個時率受到碳原子的擴散時率及前進鋒面中的碳的陡度所限制。他們利用 Fick 擴散定律和以上的模型導出以下的公式：

$$\frac{df}{dt} = K(1-f)t^{-\frac{1}{2}},$$

其中 f 為轉變分數， K 是和擴散係數的開方 $D^{\frac{1}{2}}$ 及鋒面中碳原子濃度有關的係數。積分後得

$$\frac{V_0 - V_t}{V_0} = \exp(-2Kt^{\frac{1}{2}}).$$

顯然馬氏體回火分解過程是一種瞬變過程。這種瞬變過程應當可以用其他物理現象的瞬變過程類似的方式來描寫。同時碳原子脫溶沉澱過程也是碳原子在晶格間隙位置間運動的過程，因之這個現象的說明也應當牽涉到原子在晶格中運動的特徵。另外一方面我們希望通過回火過程的研究可以得到一些關於碳原子在晶格中運動的情況，但是要獲得可靠而有用的知識，我們必須要首先找出一種靈活而且正確的代表實驗數據的方式，而這種表示實驗數據的方式所牽涉到的量希望儘可能具有簡單而明瞭的物理意義，以便根據這種物理意義，對於回火過程的規律性可以作更進一步的研究。本文目的就是根據這些觀點和希望尋找代表回火分解過程的算式，並以現有的實驗數據來檢查理論算式的可靠性。

回火分解時率方程

四方馬氏體是體心的。每一個體心四方的晶胞中含有 2 個鐵原子排列在結點位置上。碳原子則分佈在間隙位置上。如果 C_w 是碳原子的重量百分率，而 C 則為碳原子的原子百分率，則 $C = \frac{c_C m_{Fe}}{m_C + c_C(m_{Fe} - m_C)}$ ，其中 m_C 及 m_{Fe} 分別為一個碳原子和一個鐵原子的質量。因之，當含碳量為 1.4% 時，碳的原子百分率為 6.2%，即平均 8 個晶胞中含有一個碳原子。如果低碳馬氏體中的含碳量是 0.25%，則相對應的碳的原子百分率為 1.15%，這時候平均 44 個晶胞中含有一個碳原子。在 44 個高碳馬氏體的晶胞中，若碳濃度為 1.4%，則平均有 5.5 個碳原子。在低溫回火最後時期，其中有 4.5 個碳原子沉澱下來並形成碳化物。

依 X 光和電子衍射對電解分離出來的碳化物的研究，碳化物的結構接近滲碳體的結構。根據 Lipson 及 Petch^[7] 的 X 光的分析，滲碳體的結構將近是鐵原子密堆積的結構，其中碳原子在間隙位置。結構是斜方的， $a = 4.5144\text{\AA}$ ， $b = 5.0787\text{\AA}$ ， $c = 6.7297\text{\AA}$ 。每一元晶胞中有 12 個 Fe 原子和 4 個 C 原子。有 8 個 Fe 原子在一般等效位置上，

$$\begin{aligned} xyz, & \quad x, y, \frac{1}{2} - z, \quad \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z, \quad \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z, \\ \bar{x}\bar{y}z, & \quad \bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z, \quad \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z, \quad \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z, \\ & \quad x = 0.333, \quad y = 0.183, \quad z = 0.065. \end{aligned}$$

此外 4 個 Fe 原子和 4 個碳原子都在第三種的 C 特殊位置上，這種特殊等效點為

$$u, v, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} + v, \frac{1}{2}, u, v, \frac{3}{4}, \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} - v, \frac{3}{4},$$

4 個鐵原子在 $u = 0.167$, $v = 0.040$ 的點子上。而 4 個碳原子則在 $u_1 = 0.47$, $v_1 = 0.14$ 的點子上。

從這樣的結構可以證明，在滲碳體中碳原子的分佈將近分佈在一個歪曲很利害的簡單立方的點陣上。每一個碳原子有 6 個最近鄰的鐵原子。

在回火分解過程中，鐵原子的移動很小。主要在於碳原子的移動。碳原子從在原始馬氏體中比較分散的分佈轉變成為更集中的、將近是簡單立方的點陣的（歪曲很利害的）在滲體鐵原子間的間隙位置上的分佈，而同時留下一部分的碳原子溶解在低碳馬氏體中。因此，從碳原子擴散來考慮時，碳原子的集中過程可以標誌着回火過程。碳原子集中的快慢反映出回火分解的快慢，而碳原子在晶格中的運動是控制回火分解的一種主要因素。

現在我們討論碳原子在晶格中的運動。碳原子在晶格的聲子輻射場中和聲子起作用。它的能量時增時減。平均能量的數量級為 kT , k 是玻爾茲曼常數, T 是絕對溫度, 在室溫下 kT 相當於 0.025 電子伏, 在 100°C 時 kT 相當於 0.05 電子伏。從碳在 α 鐵中擴散的實驗, 知道碳原子的擴散激活能為 0.87 電子伏。這就是說, 一個碳原子的能量至少要達到 0.87 電子伏左右, 它才可以脫離它原來所在的間隙位置而走到其他的間隙位置上。在 100°C 左右碳原子的平均能量遠不及擴散激活能的事實表示在任何一瞬時候, 祇有一部分的原子有足夠高的能量可以從一個間隙位置移到另一個間隙位置, 而其餘的原子則停留在原來的位置上, 這種原子當然在它的平衡位置附近的振動還是有的, 但它並不離開它所在的間隙位置。我們稱參加在擴散過程中的原子為活動的原子, 不在參加擴散的原子為不活動的原子。唯有活動着的原子才有可能走到沉澱區域中形成碳化物。但這種活動的原子也有可能會停下來變為不活動。不活動的原子不能脫離它原先的位置, 所以不會直接走到沉澱區中, 但它可以轉變成為一個活動原子。考慮到晶體內部各處存在着各種微觀的不均勻性, 不活動的情形應該並不是完全一致的。為討論方便起見, 我們可以把各種不活動的情形歸成幾類。有的比較容易活動, 有的不容易活動。在一種不活動的情態的一個原子, 它可以變為一個活動的原子, 但也可以變為另一種情態的不活動的原子。

設在單位體積的馬氏體中存在着 n 個碳原子, 其中 n_0 個正在活動, $n_1, n_2, n_3, \dots, n_m$ 個分別在第 1, 第 2, 第 3, \dots , 第 m 種的不活動情態。 $\sum_{j=0}^m n_j = n$, 下標 j 標誌着不活動的程度; j 越大, 越不活動, j 越小越容易活動。我們假定在任一種情態的一個原子在單位時間內都有一個轉變成為另一種情態的幾率。這種幾率和時間及原子密度無關, 但它們可以是溫度、激活能或擴散係數的函數。這些幾率用 λ_{ij} 來表示。 λ_{ij} 是指原先在 j 情態的碳原子在單位時間內轉變到 i 情態的幾率。例如 $\lambda_{10}, \lambda_{20}, \lambda_{30}, \dots, \lambda_{m0}$ 指正在活動的原子轉變成為第 1, 第 2, \dots , 第 m 種不活動情態的幾率, 而 $\lambda_{01}, \lambda_{02}, \lambda_{03}, \dots, \lambda_{0m}$ 則指原先在各種不活動情態的碳原子轉變成為活動原子的幾率。 λ_{ij} 中, $i = j$ 的幾率表示沒有轉變的幾率一般還是存在的。其中 λ_{00} 我們給以特殊的意義。由於單位體積中的活動原子數在單位時間內的改變應當等於從各種不活動情態轉變來的原子數減去擴散掉的, 被吸收掉的和轉變成為不活動的原子數, 即

$$\frac{\partial n_0}{\partial t} = D\nabla n_0 - \sigma n_0 - \lambda_{10}n_0 - \lambda_{20}n_0 \cdots - \lambda_{m0}n_0 + \lambda_{01}n_1 + \cdots + \lambda_{0m}n_m. \quad (1)$$

如果將(1)式中的 $D\nabla n_0 - \sigma n_0$ 寫做 $-\lambda_{00}n_0$, 則(1)變為

$$\frac{\partial n_0}{\partial t} = -\lambda_{00}n_0 - \lambda_{10}n_0 - \cdots - \lambda_{m0}n_0 + \lambda_{01}n_1 + \cdots + \lambda_{0m}n_m. \quad (2)$$

依照假定 λ_{00} 和時間及濃度無關, 於是以上對 n_0 的偏微分可以改成全微分, 即

$$\frac{dn_0}{dt} = -\sum_{j=0}^m \lambda_{j0}n_0 + \sum_{j=0, j=1}^{j=m} \lambda_{0j}n_j. \quad (3)$$

對於任一種不活動的碳原子則有

$$\frac{dn_i}{dt} = -\sum_{j=0}^m \lambda_{ji}n_i + \sum_{j=0}^m \lambda_{ij}n_j \quad \begin{cases} i = 1, 2, \dots, m, \\ j = 0, 10, \dots, m. \end{cases} \quad (4)$$

因此, 馬氏體的回火過程遵守以下一組聯立方程:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dn_0}{dt} &= -\sum_{j=0}^m \lambda_{j0}n_0 + \sum_{j=0, j=1}^{j=m} \lambda_{0j}n_j, \\ \frac{dn_1}{dt} &= -\sum_{j=0}^m \lambda_{j1}n_1 + \sum_{j=0}^m \lambda_{1j}n_j, \\ \dots\dots\dots \\ \frac{dn_m}{dt} &= -\sum_{j=0}^m \lambda_{jm}n_m + \sum_{j=0}^m \lambda_{mj}n_j. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

在求方程組(5)的解時應該注意到初始條件, 即 $t = 0$ 時, $\sum_{i=0}^m n_i(0) = n(0)$, $n(0)$ 是單位

體積的馬氏體中的碳原子總數。另外一個條件是當 $t \rightarrow \infty$ 時, $\sum_{i=0}^m n_i(\infty) = n(\infty)$, $n(\infty)$ 是低碳馬氏體中所保留的碳原子數。在求方程組(5)的解時, λ_{ij} 都被當做是給定的係數。和實驗結果比較時可以把它們當做尚未確定的參數。和實驗數據比較後才定出這些參數。

方程組(5)簡稱為回火方程組。

回火方程組的解

(5)式的普解可以用經典的方法求出來。先用時間的指數函數代入(5)式中求出綫性獨立特解, 而後用適當數目的特解和積分常數結合起來構成普解。令

$$n_i = a_i e^{-\omega t} \quad i = 0, 1, 2, \dots, m, \quad (6)$$

$$\sum_{j=0}^m \lambda_{ji} = \lambda_i, \quad (7)$$

$$\sum_{j=0}^m \lambda_{ij} a_j = c_i \quad i \neq 0, \quad (8)$$

$$\sum_{j=1}^m \lambda_{0j} a_j = c_0, \quad (9)$$

則(5)式可以寫成

$$a_i = \frac{c_i}{\lambda_i - \omega} \quad i = 0, 1, 2, \dots, m. \quad (10)$$

將(10)式代入(8)式的第一個方程中,得

$$\frac{\lambda_{01}c_1}{\lambda_1 - \omega} + \frac{\lambda_{02}c_2}{\lambda_2 - \omega} + \dots + \frac{\lambda_{0m}c_m}{\lambda_m - \omega} = c_0. \quad (11)$$

(11)式和(10)式中的第一個方程

$$a_0 = \frac{c_0}{\lambda_0 - \omega} \quad (12)$$

相結合,則變為

$$\frac{\lambda_{01}c_1}{\lambda_1 - \omega} + \frac{\lambda_{02}c_2}{\lambda_2 - \omega} + \dots + \frac{\lambda_{0m}c_m}{\lambda_m - \omega} = a_0(\lambda_0 - \omega). \quad (13)$$

在(13)式中, a_0 和 c_0 是當做兩個參數。(13)式是 ω 所需滿足的一個特徵方程,它對於 ω 是 $m+1$ 次的,且可以有 $m+1$ 個根。第一個根 ω_0 可以從(12)式得到

$$\omega_0 = \lambda_0 - \frac{c_0}{a_0}. \quad (14)$$

其他 m 個根是下式

$$\frac{\lambda_{01}c_1}{\lambda_1 - \omega} + \frac{\lambda_{02}c_2}{\lambda_2 - \omega} + \dots + \frac{\lambda_{0m}c_m}{\lambda_m - \omega} = c_0 \quad (15)$$

的解。令多項式

$$\prod_{i=1}^m (\omega - \lambda_i) = P(\omega), \quad (16)$$

$P(\omega)$ 是對於 ω 為 m 次的多項式。且令 $P(\omega)$ 中少去 $(\omega - \lambda_i)$ 一項的 $(m-1)$ 次的多項式為 $P_i(\omega)$, 即

$$\frac{\prod_{i=1}^m (\omega - \lambda_i)}{\omega - \lambda_i} = P_i(\omega), \quad (17)$$

則(15)式可以寫成

$$c_0P(\omega) + \lambda_{01}c_1P_1(\omega) + \lambda_{02}c_2P_2(\omega) + \dots + \lambda_{0m}c_mP_m(\omega) = 0. \quad (18)$$

從此可以看出來, ω^m 的係數是 c_0 , c_0 是一個正的實數。在 $P(\omega)$ 中, ω^{m-1} 的係數是 $-\sum_{i=1}^m \lambda_i$ 。在 $P_i(\omega)$ 中, ω^{m-1} 的係數都是 1, 因此(18)式中 ω^{m-1} 的係數是

$$\lambda_{01}c_1 + \lambda_{02}c_2 + \dots + \lambda_{0m}c_m - \sum_{i=1}^m \lambda_i. \quad (19)$$

現在 λ_{0j} , c_j , λ_i 都是實數, 因之 ω^{m-1} 的係數也是實數。如果 $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_m$ 是(18)式的多項式的 m 個根, 則

$$\sum_{i=1}^m \omega_i = \sum_{i=1}^m \lambda_i - (\lambda_{01}c_1 + \lambda_{02}c_2 + \dots + \lambda_{0m}c_m). \quad (20)$$

ω_i 應該都介於 0 至 1 之間, 因為(11)式可以寫成

$$y = c_0 + \sum \frac{\lambda_{0i} c_i}{\omega - \lambda_i} = 0.$$

ω 在每一個 λ_i 值處使 y 從負無窮變為正無窮，因此 $y - c_0$ 在 0 至 1 之間符號改變 m 次。而

$$0 < \omega_1 < \lambda_1 < \omega_2 < \lambda_2 \dots < \omega_m < \lambda_m < 1. \quad (21)$$

從此可見方程組(5)的一般解為

$$n_0 = A_0 e^{-\omega_0 t} + A_1 e^{-\omega_1 t} + A_2 e^{-\omega_2 t} + \dots + A_m e^{-\omega_m t}, \quad (22)$$

其中 n_0 代表單位體積中未沉澱下來的活動碳原子數。於 $t = \infty$ 時, $n_0 \rightarrow 0$ 。這時候, 在馬氏體中祇賸下一部分保留在低碳馬氏體中的碳原子。

如果我們祇考慮存在着一種不活動的碳原子, 則問題變為特別簡單。這時候(5)式變為

$$\left. \begin{aligned} \frac{dn_0}{dt} &= -\lambda_{00}n_0 - \lambda_{10}n_0 + \lambda_{01}n_1, \\ \frac{dn_1}{dt} &= -\lambda_{01}n_1 + \lambda_{10}n_0. \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

令 $n_0 = a_0 e^{-\omega t}$, $n_1 = a_1 e^{-\omega t}$, 則(23)式變為

$$\left. \begin{aligned} -a_0 \omega &= -\lambda_{00}a_0 - \lambda_{10}a_0 + \lambda_{01}a_1, \\ -a_1 \omega &= -\lambda_{01}a_1 + \lambda_{10}a_0; \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

或

$$\left. \begin{aligned} (\omega - \lambda_{00} - \lambda_{10})a_0 + \lambda_{01}a_1 &= 0, \\ \lambda_{10}a_0 + (\omega - \lambda_{01})a_1 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

因之, ω 的特徵方程為

$$(\omega - \lambda_{00} - \lambda_{10})(\omega - \lambda_{01}) - \lambda_{10}\lambda_{01} = 0 \quad (26)$$

或

$$\omega^2 - (\lambda_{00} + \lambda_{10} + \lambda_{01})\omega + \lambda_{00}\lambda_{01} = 0. \quad (27)$$

解(27)式, 得

$$\omega = \frac{(\lambda_{00} + \lambda_{10} + \lambda_{01}) \pm \sqrt{(\lambda_{00} + \lambda_{10} + \lambda_{01})^2 - 4\lambda_{00}\lambda_{01}}}{2}. \quad (28)$$

如果 $\lambda_{10} \ll \lambda_{00}$ 或 λ_{01} , 則

$$\omega = \lambda_{00} \quad \text{或} \quad \lambda_{01},$$

於是

$$n_0 = A_1 e^{-\lambda_{00} t} + A_2 e^{-\lambda_{01} t}. \quad (29)$$

如果我們把 $t = 0$ 時的碳原子密度歸一化, 而令在 $t = 0$ 時活動原子的分數為 $f(0)$, 則

$$A_1 = f(0), \quad \text{而} \quad A_2 = 1 - f(0).$$

於是(29)式變為

$$n_0 = f(0)e^{-\lambda_{00} t} + (1 - f(0))e^{-\lambda_{01} t}. \quad (30)$$

為要檢查以上的理論是否可以反映客觀實際起見, 要看(30)式或一般的(22)式是否可以忠實地代表實驗所得的恆溫轉變曲綫。

和實驗數據的比較

回火分解時率的實驗量測可以有幾種方法進行。庫久莫夫和留薩克^[6]利用 X 光方法測定單晶體的四方馬氏體的(002)反射的變化。四方馬氏體的(002)反射和(200)及(020)反射的斑點並不在一起。c 比 a 大，所以(002)反射的布喇格角 θ 比(200)，(020)反射的小。從(002)和(200)，(020)斑點的位置可以直接定出軸比 c/a 。而 c/a 則與馬氏體中的含碳量有關。(002)和(200)，(020)反射的峯之間的距離在回火過程中逐漸減少，這表示馬氏體中的含碳量逐漸減少。在回火過程中，(002)逐漸減弱，而(200)，(020)反射則逐漸加強。庫久莫夫和留薩克利用(200)，(020)的反射的強度對於它的強度加上(002)反射的強度的比率作為 V/V_0 ， V_0 為原始的體積， V 為轉變掉的體積。

Roberts, Averbach 及 Cohen 利用膨脹計從樣品的長度的縮短研究回火分解的過程^[3]。為要解釋這種實驗數據起見，我們要先找出樣品的長度的收縮和碳原子的分解之間的關係。

設樣品在回火開始時體積為 V_0 ，其中有 N_{FeO} 個鐵原子和 N_{CO} 個碳原子。在回火過程中，任一瞬時候在馬氏體中的碳原子數為 n_C ，則在碳化物中的碳原子數為 $N_{CO} - n_C$ 。如果碳化物的公式為 Fe_xC ， x 介於 2 至 3 之間。依 Roberts, Averbach 及 Cohen, $x = 2.4$ 。碳化物中假定每一單元晶胞中平均含有 x 個鐵原子和 1 個碳原子，則這種晶胞數就等於碳原子數，即 $N_{CO} - n_C$ ，因之碳化物的體積為 $(N_{CO} - n_C)v_\epsilon$ ， v_ϵ 代表每一碳化物的晶胞的體積。在碳化物中的鐵原子數為 $x(N_{CO} - n_C)$ 。因之保留在馬氏體中的鐵原子數為 $N_{FeO} - x(N_{CO} - n_C)$ 。每一馬氏體晶胞中有 2 個 Fe 原子，因之馬氏體的體積為 $\left\{ \frac{N_{FeO} - x(N_{CO} - n_C)}{2} \right\} v$ ；其中 v 為一個馬氏體晶胞的體積，這個體積應該和其中所含的碳原子數作綫性關係。因為依照 Vegard 定律，點陣參數和固溶體中溶質的濃度是成正比的。於是我們可以令

$$v = v_0 + \alpha n_C. \quad (31)$$

αn_C 一般比 v_0 小得多。現在的樣品的體積

$$\begin{aligned} V &= \left\{ \frac{N_{FeO} - x(N_{CO} - n_C)}{2} \right\} (v_0 + \alpha n_C) + (N_{CO} - n_C)v_\epsilon = \\ &= \frac{N_{FeO}}{2} (v_0 + \alpha n_C) - \frac{x}{2} (v_0 + \alpha n_C) (N_{CO} - n_C) + v_\epsilon (N_{CO} - n_C). \end{aligned} \quad (32)$$

回火開始時，假定沒有碳化物，全部都是馬氏體，每一晶胞的體積為 $v_0 + \alpha N_{CO}$ ，於是樣品的體積為

$$V_0 = \frac{N_{FeO}}{2} (v_0 + \alpha N_{CO}). \quad (33)$$

(33)式減去(32)式，得

$$\begin{aligned} V_0 - V &= \frac{N_{FeO}}{2} \alpha (N_{CO} - n_C) + \frac{x}{2} (v_0 + \alpha n_C) (N_{CO} - n_C) - v_\epsilon (N_{CO} - n_C) = \\ &= \left\{ \frac{N_{FeO}}{2} \alpha + \frac{x}{2} (v_0 + \alpha n_C) - v_\epsilon \right\} (N_{CO} - n_C). \end{aligned} \quad (34)$$

由於 $an_C \ll v_0$, 因之(34)式可以近似地寫成

$$V_0 - V = \left\{ \frac{N_{FeO}}{2} \alpha + \frac{x}{2} v_0 - v_\epsilon \right\} (N_{CO} - n_C). \quad (35)$$

當回火時間為無窮長時, 馬氏體中的含碳量達到一個平衡值, n_∞ . 這時候的體積若為 V_∞ , 則依(35)式,

$$V_0 - V_\infty = \left\{ \frac{N_{FeO}}{2} \alpha + \frac{x}{2} v_0 - v_\epsilon \right\} (N_{CO} - n_\infty). \quad (36)$$

(35)及(36)式相除, 我們得

$$\frac{V_0 - V}{V_0 - V_\infty} = \frac{N_{CO} - n_C}{N_{CO} - n_\infty} \quad (37)$$

或

$$\frac{V - V_\infty}{V_0 - V_\infty} = \frac{n_C - n_\infty}{N_{CO} - n_\infty} = \rho. \quad (38)$$

(38)式表示在回火過程中, 隨時碳原子數超出平衡數對於全部的、可以沉澱下來的碳原子的分數, 就等於現在樣品的體積和平衡體積的差數對於全部可以改變的體積的分數. 這個分數現在用 ρ 來表示. 顯然在回火開始時 $\rho = 1$, 而回火時間很久達到平衡狀態時 $\rho = 0$. 在回火過程中隨着碳原子數從 N_{CO} 變到 n_∞ , ρ 從 1 變到 0. 如果樣品的原來長度為 l_0 , 無窮長的回火時間的平衡長度為 l_∞ , 隨時的長度為 l , 則(35)式也可以寫作

$$\frac{l - l_\infty}{l_0 - l_\infty} = \rho = \frac{n_C - n_\infty}{N_{CO} - n_\infty}. \quad (39)$$

如果活動的碳原子數為 n_{0C} , $n_{0\infty}$, N_{0CO} , 則它們都是相對應的碳原子總數乘上同樣的一個和溫度有關的指數函數的係數, 因之

$$\frac{n_{0C} - n_{0\infty}}{N_{0CO} - n_{0\infty}} = \frac{n_C - n_\infty}{N_{CO} - n_\infty}; \quad (40)$$

於是我們有

$$\rho = \frac{n_{0C} - n_{0\infty}}{N_{0CO} - n_{0\infty}} = \frac{l - l_\infty}{l_0 - l_\infty} = \frac{V - V_\infty}{V_0 - V_\infty}. \quad (41)$$

(41)式的關係可以用來解釋膨脹計的數據. X光方法的分解曲線(圖 1—3)的縱坐標依我們的解釋當和現在的 ρ 成正比, 一般就等於 ρ . 圖 1, 2, 3 是利用 Курдюмов 及

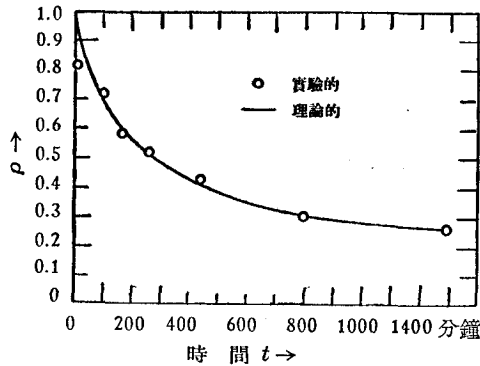


圖 1. 80°C 回火曲線

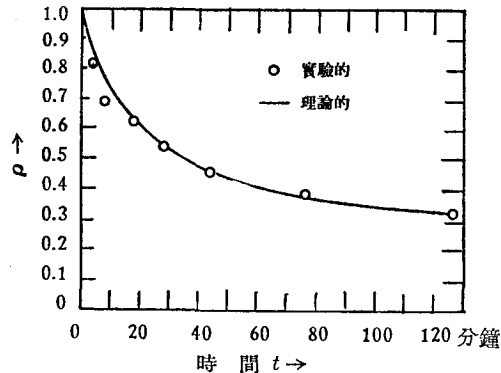


圖 2. 100°C 回火曲線

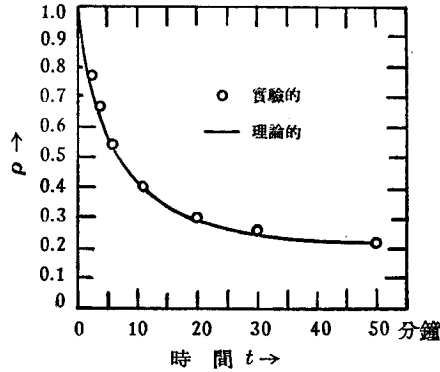


圖 3. 120°C 回火曲綫

Лысак^[6]的數據以 ρ 為縱坐標繪成的曲綫。依照這種方法，圖 1, 2, 3 的 80°C, 100°C 和 120°C 的回火分解曲綫可以分別用以下的公式來代表：

$$\left. \begin{aligned} \rho_{80} &= 0.533 \exp(-6.98 \times 10^{-3}t) + 0.468 \exp(-5.03 \times 10^{-4}t), \\ \rho_{100} &= 0.493 \exp(-5.96 \times 10^{-2}t) + 0.507 \exp(-3.8 \times 10^{-3}t), \\ \rho_{120} &= 0.664 \exp(-0.182t) + 0.336 \exp(-1.06 \times 10^{-2}t). \end{aligned} \right\} \quad (42)$$

注意(42)式中時間 t 用分鐘作為單位。(42)式和(30)式的形式是完全一致的，祇要在(30)式中的 n_0 ，即所謂活動原子數代表實際活動原子數減去回火無窮長時間平衡的活動原子數，即

$$n_0 = \frac{n_{0C} - n_{0\infty}}{N_{0CO} - n_{0\infty}}.$$

從 Roberts, Averbach 及 Cohen 的實驗結果中，關於 1.43% 碳的碳鋼回火時長度改變曲綫的趨勢，可以外推得各個溫度的在 $t = \infty$ 時的平衡長度 l_∞ ，從而計算出 $\rho = \frac{l - l_\infty}{l_0 - l_\infty}$ 隨時間變化的曲綫。這些曲綫可以用以下的公式來表示。

$$\left. \begin{aligned} \rho(22.2) &= 0.044 \exp(-1.60t) + 0.065 \exp(-5.65 \times 10^{-2}t) + \\ &\quad + 0.150 \exp(-5.73 \times 10^{-3}t) + 0.741 \exp(-1.16 \times 10^{-4}t), \\ \rho(37.7) &= 0.079 \exp(-1.64t) + 0.108 \exp(-9.25 \times 10^{-2}t) + \\ &\quad + 0.206 \exp(-4.48 \times 10^{-3}t) + 0.607 \exp(-2.17 \times 10^{-4}t), \\ \rho(65.5) &= 0.139 \exp(-2.49t) + 0.249 \exp(-5.5 \times 10^{-2}t) + \\ &\quad + 0.217 \exp(-6.20 \times 10^{-3}t) + 0.395 \exp(-3.47 \times 10^{-4}t), \\ \rho(93.2) &= 0.342 \exp(-5.95t) + 0.307 \exp(-5.7 \times 10^{-2}t) + \\ &\quad + 0.133 \exp(-6.2 \times 10^{-3}t) + 0.238 \exp(-2.25 \times 10^{-4}t), \\ \rho(121) &= 0.466 \exp(-6.45t) + 0.144 \exp(-1.86 \times 10^{-1}t) + \\ &\quad + 0.169 \exp(-4.23 \times 10^{-3}t) + 0.221 \exp(-2.08 \times 10^{-4}t), \\ \rho(147.5) &= 0.538 \exp(-7.07t) + 0.082 \exp(-1.72 \times 10^{-1}t) + \\ &\quad + 0.142 \exp(-1.23 \times 10^{-2}t) + 0.238 \exp(-2.25 \times 10^{-4}t). \end{aligned} \right\} \quad (43)$$

(43)式中 ρ 後面括弧裏面的數字代表攝氏回火溫度。從這些算式可見，它們一般都可以納入以下的形式：

$$\rho = A_1 \exp(-\omega_1 t) + A_2 \exp(-\omega_2 t) + A_3 \exp(-\omega_3 t) + A_4 \exp(-\omega_4 t). \quad (44)$$

爲便於比較起見，我們把(43)式中的係數列在表 1 中。

表 1. 回火曲綫的係數

回火溫度 °C	A_1	ω_1	A_2	ω_2	A_3	ω_3	A_4	ω_4
22.2	0.044	1.60	0.065	5.65×10^{-2}	0.150	5.73×10^{-3}	0.741	1.16×10^{-4}
37.7	0.079	1.64	0.108	9.25×10^{-2}	0.206	4.48×10^{-3}	0.607	2.17×10^{-4}
65.5	0.139	2.49	0.249	5.5×10^{-2}	0.217	6.20×10^{-3}	0.395	3.47×10^{-4}
93.2	0.342	5.95	0.307	5.7×10^{-2}	0.113	6.20×10^{-3}	0.238	2.25×10^{-4}
121	0.466	6.45	0.144	1.86×10^{-1}	0.169	4.23×10^{-3}	0.221	2.08×10^{-4}
147.5	0.538	7.07	0.082	1.72×10^{-1}	0.142	1.23×10^{-2}	0.238	2.25×10^{-4}

從表 1 可見， A_1 隨溫度增加而增加很快，同時 A_4 則隨溫度增加而減少。這正符合我們對於這些係數的解釋。 A_1 表示活動的原子的分數， A_4 則表示一種不活動的原子的分數（這裏是指最不活動的原子的分數）。溫度越高，活動原子越多，因之 A_1 越大。同時不活動原子越少，於是 A_4 越小。從表上也可以顯著地看出， ω_1 隨着溫度的增加而增加。依照我們的解釋， ω_1 代表擴散掉的和轉變成爲碳化物中的碳原子的活動原子的幾率。這個幾率應該隨着溫度的增加而增加。其他的係數，有個別的飄動，但總的趨勢，則與我們的解釋是完全符合的。

結 論

和實驗的數據相比較的結果，可見回火過程中碳原子在晶格中的運動雖很複雜，但還可以利用一個簡單化的假定來描述，那個假定說：在晶體中原子的微觀運動存在着一些幾率，這些幾率和所考慮的原子的原子濃度及時間無關，它們祇和溫度及具體的晶體結構有關。根據這樣的假定，就可以推出恆溫轉變過程遵守以下形式的關係：

$$n_0 = \sum_{i=1}^m A_i e^{-\omega_i t}, \quad (45)$$

其中 n_0 代表還沒有沉澱到碳化物中的活動碳原子相對於可以沉澱下來的碳原子的分數。係數 $A_i \omega_i$ 都是和溫度有關的。要正確地代表實驗數據，(45) 式的多項式中一般所需的項數不必太多。

參 考 文 獻

- [1] Kurdjumov, G. and Lyssak, L., *J. Iron Steel Inst.* **156** (1947), 29.
- [2] Jack, K. H., *J. Iron Steel Inst.* **169** (1951), 26; Jack, K. H., *Acta Cryst.* **3** (1950), 392.
- [3] Roberts, C. S., Averbach, B. L. and Cohen, M., *Trans. Amer. Soc. Metals*, **45** (1953), 166.
- [4] Арбузов, М. Л., *Доклады Академии Наук СССР* **73** (1950), 83.
- [5] Calnan, E. A. and Clews, C. J. B., *J. Iron Steel Inst.* **170** (1952), 252 對於 Jack 文章的討論。
- [6] Г. Курдюмов и Л. Лысак, *Журнал технической физики* **19** (1949), 525.
- [7] Lipson, H. and Petch, N. J., *J. Iron Steel Inst.* **142** (1940), 95.
- [8] Г. Курдюмов и Л. Лысак, *Журнал технической физики* **16** (1946), 1307.

THE PROCESS OF DECOMPOSITION OF MARTENSITE DURING THE FIRST STAGE OF TEMPERING

SZE SHIH-YUAN

(*Nanking University*)

The process of decomposition of supersaturated tetragonal martensite during the first stage of tempering is investigated by considering the characteristics of motion of a carbon atom from one interstitial position to another within the martensite matrix. It is evident that not all the carbon atoms take part simultaneously in the process of precipitation, some remain in solution for a longer time, others shorter, some mobile, others stationary. By assuming that each transition from one state of motion to another has a definite probability, which is independent of time and carbon concentration but dependent on temperature and the nature of crystalline matrix, it can be shown that an isothermal decomposition curve can be expressed as a series with exponential terms, the coefficients of which are related to the distribution of carbon atoms in different states of motion. The agreement between this expression and the existing experimental data is satisfactory. The general tendency of the variation of the coefficients with temperature is just what should be expected.