

多晶純鐵的高溫蠕變及加碳的影響^{*†}

葛庭燧 孔慶平

(中國科學院金屬研究所)

提 要

用 99.95% 的多晶純鐵作了從 $350^{\circ}-525^{\circ}\text{C}$ 的扭轉微蠕變及應力弛豫試驗,所得結果的概貌與以前用多晶純鋁所得的基本上相同。從蠕變曲綫上可以看出這蠕變是由兩部分組成的:第一部分是在較低溫度或較短時間內發生的,第二部分是在較高溫度或較長時間內發生的。第一部分的蠕變是有限的,是由於晶粒間界的粘滯性滑移所引起。根據微蠕變及應力弛豫測量的結果,這一部分蠕變所包含的激活能是 $78,000 \pm 4,000$ 卡/克分子。這個激活能(晶粒間界滑移激活能)的數值與純鐵自擴散的激活能很相近,表示晶粒間界與晶粒內部對於原子遷移的基本過程而言並沒有顯著的差異。

加碳於純鐵中對於這兩部分的蠕變都有顯著的影響。最值得注意的結果是含碳量少到 0.0004% 時已經使晶粒間界的粘滯性滑移受到顯著的阻礙。這些發現在控制金屬高溫蠕變的問題上指出一個一般性的原則,對於以前所提出來的晶粒間界空穴模型也提供了一些新的實驗證據。

根據加碳的實驗結果,對於第二部分高溫蠕變的機構也提出了一個初步的看法,這蠕變所包括的基本過程可能是晶粒內部的空穴中的原子重新排列。

一. 引 論

伴隨着祖國近代化工業的進展,我們對於高溫金屬材料的要求日益增加,因而高溫金屬的製煉和改進,便成為在實際上和在理論上急待解決的問題。金屬在高溫度下的蠕變,即在微小應力下所發生的緩慢形變,是限制金屬在高溫下使用的一個重要因素,但是我們對於金屬高溫蠕變問題却很少明確的了解。以往關於高溫金屬的工作,多是根據經驗來配製某種成分的合金並進行適當的熱處理,然後再作蠕變試驗,根據實驗的結果來選擇適合於某種特殊用途的高溫金屬材

* 1954 年 6 月 22 日收到。

† 本文所報告的工作是在清華大學物理系及中國科學院應用物理研究所開始,在中國科學院金屬研究所完成;實驗室工作是在清華大學物理系進行的。

料^[1]。這種方法固然可以滿足一時的需要，但是爲了要得到更好的高溫金屬，必須把經驗上的知識提高到科學理論的水平，在正確理論的指導下製備所需要的各種不同性能的高溫金屬材料。這樣便必須從了解金屬高溫蠕變的機構着手，然後再系統地研究影響金屬高溫蠕變的因素，掌握了這些因素的作用和規律以後，便可以進一步地控制這些因素。

在一般的高溫蠕變研究中，作蠕變實驗時所加的應力常常超出材料的彈性範圍以外。這種實驗雖然符合於材料在實際使用中的情況，但是却很難根據這些實驗來了解金屬高溫蠕變的機構，因爲彈性範圍以外的應力在試驗過程中必然會改變了試樣的內在結構，因而由蠕變實驗所得的知識，已不是原來金屬所應該表現的性能，這樣便不容易對實驗的結果作系統分析。本文中所描述的實驗的一個特點，是在試樣上所加的應力很小，因而在應力撤去以後，試樣在一定的時間內可以回復到原來的情況。這保證在實驗的過程中，試樣的內在結構並沒有由於所加的應力而發生變化，因而實驗的結果是原來試樣的真實的反映。另一個特點是我們在實驗中對於試樣的化學成分、處理歷史及實驗條件等等加以嚴格的控制，這樣才可能系統地研究各個因素對於高溫蠕變所發生的影響。

二. 金屬的高溫蠕變與金屬中晶粒間界的粘滯性質

一切金屬都是由許多小晶體或晶粒組合而成的，在各個晶粒之間的區域叫做晶粒間界。要了解金屬蠕變的機構，不但要了解單個晶粒的蠕變，也要了解這些晶粒間的邊界的蠕變。因此，進行蠕變研究的一個途徑是從研究實在的金屬（多晶金屬）出發，控制實驗條件使晶粒本身和晶粒間界所引起的蠕變區分開來，然後再綜合地研究晶粒本身和晶粒間界在產生蠕變的過程中的聯系和相互影響。

近四十年以來，關於晶粒間界在常溫和高溫下的力學性質雖然有許多定性的粗略學說，但是直到最近，有系統的實驗才很確切地證明了晶粒間界具有粘滯性質，並且定量地求出品粒間界的粘滯係數及其由於溫度之不同而發生的變化^[2]。因爲晶粒間界具有粘滯性質，所以在高溫度下它便由於極微小的切應力而發生蠕變。因此，普通金屬在高溫度下的蠕變的主要原因之一是晶粒間界的粘滯性。

關於晶粒間界的粘滯性質的研究，除去最初在純鋁方面應用內耗、微蠕變及其它種滯彈性測量所作的實驗以外^[2]，隨後有用 Mg^[2]， α -黃銅^[3]， α -Fe^[4]，

Cu^[5,5A], Sn^[6], Ag^[7], γ 型合金鋼^[8] 和 Au^[9] 所作的實驗。後來這些實驗都是應用內耗的測量，根據晶粒間界內耗峯的發現，證實了晶粒間界的粘滯性：最近用純鋁所作的蠕變試驗，更指出了晶粒間界的粘滯性在較大應力下引起蠕變的情形^[10]。

晶粒間界的粘滯性既然是引起金屬高溫蠕變的主要原因之一，所以要防止金屬的高溫蠕變必須控制晶粒間界的粘滯性質。在這方面也曾經有過不少的工作，例如在鋁、鐵、銅、銀、鋁合金及合金鋼方面都曾經應用內耗的測量觀察到晶粒間界沉澱對於晶粒間界粘滯性的影響（見[5,7,8,11,12]）。本文所報告的是多晶純鐵在高溫在微小應力下的蠕變及加碳的影響，所得的結果不但進一步地確證了晶粒間界的粘滯性質，並且也明確地指出碳的沉澱對於晶粒間界蠕變的阻止作用。

三. 實驗裝置和方法

一般的微蠕變研究中大多應用高度靈敏的伸長計。一種新近設計的伸長計可以準確地讀到 2.6×10^{-7} 厘米的伸長^[13]。但是當所加的應力極小而所引起的形變又在彈性範圍以內時，則加扭力於試樣上較之它種加力方式，如張力，在實驗及操作上却更為簡便。由於我們所欲觀測的蠕變現象是屬於滯彈性的範圍，而應力與應變都滿足疊加原理，所以雖然加於試樣上的應力並不均勻，但所得的結果與應力均勻時並沒有差別。因此我們測量微蠕變的方法是扭轉法，試驗裝置與本文作者之一以前研究鋁的微蠕變及其它種滯彈性時所設計並使用的裝置相同（見圖1）^[2]。

在圖1中， W 為試樣，直徑為 0.72 毫米，長約 30 厘米，試樣的兩端用 P_1 、 P_2 兩夾頭夾緊。 P_2 的下端焊接於直徑約 2 毫米的臭各姆桿 N 上， N 的熱導率很小，在室溫及高溫的剛性模量都遠比鐵試樣的為大，因而 N 桿所發生的高溫蠕變與鐵試樣的相比可以略而不計。

FF 為一個無縫鋼管電爐，直徑約 5 厘米，長約 76 厘米。在 300°C ，爐中在 36 厘米長的區域內的溫度相差不超過

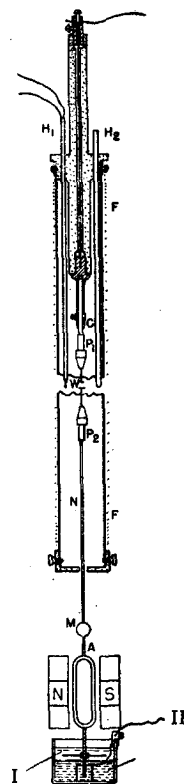


圖 1. 測量微蠕變及應力弛豫的扭轉裝置（摘自葛庭燧1947年論文）：
I——阻尼油；
II—— CuSO_4 溶液。

2°C, 夾頭 P_1 、 P_2 和樣品 W 都放在這溫度均勻的部分以內。因為 P_1 、 P_2 兩端都相當絕熱, 試樣本身是良導體, 所以試樣本身溫度均勻的程度要比上述用熱電偶在空氣中試測時所得的結果更好些。

爐管上端的石棉蓋上有兩個小圓孔 H_1 、 H_2 , 用玻璃管插入 H_2 內, 外接一氮氣桶, 在高溫測量時通入氮氣, 以防止試樣的氧化。由 H_1 插入各若美-桌呂美熱電偶, 熱電偶的熱端放在溫度均勻的部分, 電爐的溫度是用溫度控制器來控制的。因為電爐的熱容量不大, 在 500°C 如僅靠溫度控制器來控制, 則溫度的起伏可達 $\pm 3^\circ\text{C}$, 所以在測量時還利用自耦變壓器來調節電壓, 這樣可使在 500°C 時的溫度起伏僅為 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

扭轉裝置——圖 1 的下部所示的簡單扭轉裝置是本文作者之一所創始和設計的^[2]。設計的主要根據是應用圈轉電流計的原理, 把試樣作為綫圈的懸絲。永久磁鐵 N-S 是由兩塊馬蹄形磁鐵併在一起所組成, 兩端各鑲着一塊半圓形的凹狀軟鐵, 使兩極間的磁場變得均勻。綫圈的下部焊接一圓銅桿, 桿的下部浸入飽和的硫酸銅溶液中。溶液中放着一段短銅管, 上述的銅桿便垂在這段銅管的中央。這銅桿、硫酸銅溶液和銅管形成一個電解池, 可以通過電流, 並且能夠保證當銅桿與試樣一起被扭轉時不至於使電流受到影響。在銅桿未浸入硫酸銅液的部分上裝置着一副黃銅槳片, 這槳片浸在硫酸銅液上面的機油層內, 使綫圈的扭轉運動受到臨界阻尼。

當有電流通過綫圈時, 綫圈由於受到磁場的扭力而發生偏轉。通過綫圈的電流的大小可以度量加於試樣上的扭轉力矩的大小, 綫圈偏轉的多少可以度量試樣所發生的切應變的大小。綫圈的偏轉是用一套燈尺的裝置來測量的, 而標尺則放在距試樣約 3 米遠的地方。圖 2 指示綫圈電流 (以毫安計) 與標尺上偏轉讀數 (以厘米計) 的實驗關係, 是用純鐵試樣在室溫所作的實驗。在偏轉為 0 到 8 厘米時, 偏轉與電流 (由 0 到 2.0 毫安) 成正比。這一方面表示在這個偏轉範圍內, 磁場是足夠的均勻, 另一方面表示在這個範圍內切應力與切應變成正比, 因而屬於彈性的領域。在本文所報告的蠕變測量中, 標尺上最大的偏轉並不超

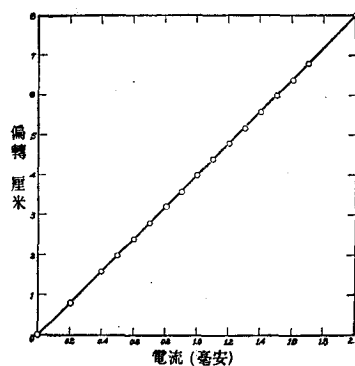


圖 2. 扭轉磁場的均勻程度, 偏轉與轉矩 (電流) 成正比。

過 6 厘米，所以這些蠕變都屬於彈性的範圍。

在標尺上的讀數很容易讀到 0.2 毫米，如果標尺離試樣 3 米遠，試樣長 30 厘米，直徑 0.72 毫米，而 N 桿（見圖 1）之長略與樣品相等，那麼用上述的扭動裝置可以讀出 0.2×10^{-7} 的切應變（對於試樣的表面部分所產生的切應變而言）。

微蠕變的測量——在作蠕變測量時，加一恆定的扭力於試樣上（即使一恆定的電流通過綫圈），然後觀測試樣在各不同的時間間頃所發生的偏轉。當電流通過綫圈時，試樣發生一種瞬時的偏轉 d_0 ，這相當於“完全彈性”的偏轉。由於蠕變的發生，在電流通過 t 秒後的偏轉為 d_t ，因為這蠕變是發生在彈性範圍以內，所以 d_t/d_0 之值應該與 d_0 的大小無關。因此為便於把多次實驗所得的結果作比較起見，在畫蠕變曲綫的時候都以 d_t/d_0 為縱坐標，以 t （或 $\log t$ ）為橫坐標。這樣關於 d_0 之值的測定便必須很準確。一般而言，在溫度不高時，試樣在恆應力下在觀測時間內所發生的蠕變很小，很容易直接由標尺上的讀數得到瞬時應變；但當溫度較高時，試樣在受到應力後立即發生蠕變，用肉眼很難判斷瞬時應變的大小，在此種情形下便必須應用外推法。以往的實驗和理論工作證明，金屬晶體中如果沒有弛豫現象發生，則它的彈性模量在一個很大的溫度範圍以內應該與溫度成直綫關係^[14]。在測量 d_0 的情形，如果試樣不發生蠕變，則在相同扭力下在各不同溫度所得的 d_0 應該與溫度成直綫關係，因此我們可以引伸在較低溫度時所得的 d_0 對溫度曲綫，以求出在較高溫度時的 d_0 之值。圖 3 所示的是用純鐵所作的 d_0 試驗，圖中的圓圈代表在各不同溫度下用肉眼觀測所得的瞬時應變，圖中的直綫則是由較低溫度的直綫關係引伸而得出來的。

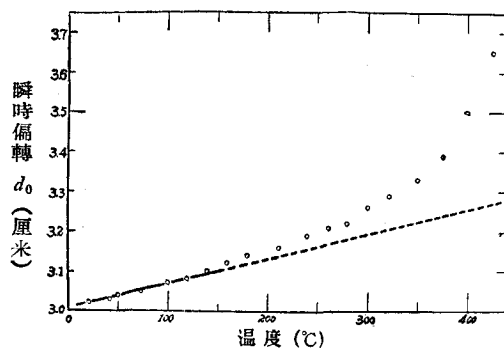


圖 3. 用外推法推求在較高溫度時的瞬時偏轉(d_0): ○ 為觀測數值; 為用外推法所得數值。

應力弛豫的測量——用上述的扭轉裝置也可以測量在恆應變下的應力弛豫。如果試樣在恆應力下發生蠕變，則爲了保持應變不變，必須不斷地減少所加的應力。在實驗操作上，即必須增加綫圈電路中的電阻以減少通過綫圈的電流，使綫圈的偏轉即標尺上的讀數維持不變。如果 i_0 是引起某一恆定偏轉的瞬時電

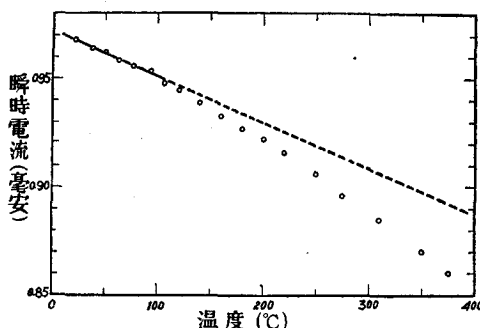


圖 4. 用外推法推求在較高溫度時的瞬時轉矩(i_0): ○, 觀測數值; ·····, 用外推法所得數值。

流之值，而 i_t 是在時間 t 後維持該恆定偏轉的電流之值，則在畫出應力弛豫曲綫時是用 i_t/i_0 作縱坐標，以時間 t 或 $\log t$ 作橫坐標。與測量微蠕變的情形一樣， i_t/i_0 之值應該與 i_0 的大小無關。推求在高溫度時的 i_0 的方法與推求 d_0 時相同，圖 4 是用純鐵所作的實驗。

四. 試樣及其處理

本實驗所用的樣品是 99.95% 西屋純鐵 (Westinghouse Puron)，所含的主要雜質約爲 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 毫米的純鐵棒錘擠至直徑 1.52 毫米，經真空退火後抽絲到直徑 0.72 毫米，相當於 79% 的面積縮減。製成的試樣在 820°C 濕氫中處理一小時，以去除試樣中原來所含的 C 和 N，並使晶粒穩定化。經過此項處理後，試樣的平均晶粒大小約爲 0.07 毫米。在以後所作的試樣處理及蠕變實驗中，試樣的溫度從未超過 720°C，實驗前後曾取出試樣上的一小段作金相檢驗，證明試樣的晶粒大小及形狀在處理及實驗中，並未發生變化。

本實驗測定試樣內含碳量的方法當含碳量在 0.02% 以下時用內耗測量法，

在含量較高時則用化學分析法。用內耗法的根據是碳在 α -鐵中由於應力感生擴散而引起一個內耗峯，如所用的振動頻率為 0.4 週/秒，則內耗峯出現的溫度約為^[15] 30°C。根據過去實驗的結果，在多晶純鐵 (α -鐵) 的情形，內耗峯的巔值恰好等於試樣內所含溶解碳的量 (以重量百分數計)^[16]。內耗峯的巔值為零 (即觀測不到內耗峯時) 表示 α -鐵內不含溶解碳。在精確的控制下，我們用扭擺法^[2] 所測得的內耗背景可低至 0.0006 ± 0.0001 ，因而用此法所能測定的最低含碳量是 0.0001%。

在試樣中加碳時，我們把試樣放在乾氫與苯的混合氣氛中在 720°C 加熱，根據所欲加入的碳量的多少來選定苯的分壓及在 720°C 加熱的時間 (一般為數分鐘)。加碳完畢經過均勻化熱處理後把試樣淬入冷水中，並立即測量在 30°C 附近的內耗峯，這可在 15 分鐘內完成，因而所測得的含碳量不至於因碳的沉澱而受到影響。

五. 實驗結果與分析

我們所作的實驗包括兩方面：一方面是多晶純鐵的微蠕變及應力弛豫；一方面是加碳所生的影響。

(一) 多晶純鐵的微蠕變和應力弛豫

把製成的多晶純鐵試樣 (經過第四節所述的濕氫處理) 在各種溫度下作蠕變試驗，產生恆扭力的電流 (約在 0.6 到 0.8 毫安的範圍) 在各次測量中保持不變。測量溫度為 350°C, 375°C, 400°C, 425°C, 450°C, 475°C, 500°C, 525°C。

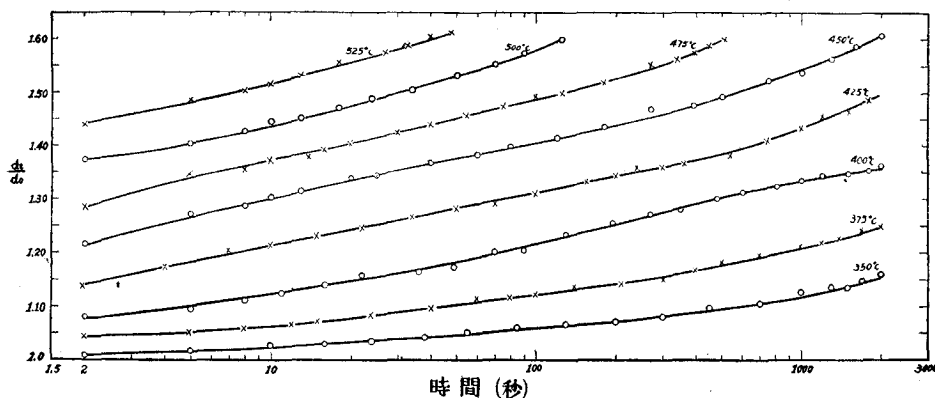


圖 5. 多晶純鐵在各種溫度在恆應力下的蠕變。

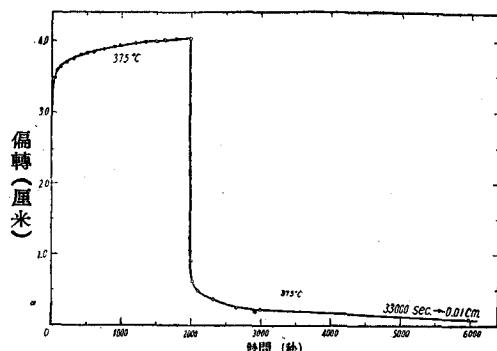


圖 6. 多晶純鐵在恆應力下的蠕變及撤消應力後的回復。

以 d_t/d_0 為縱坐標，以時間的對數為橫坐標所畫出的蠕變曲綫見圖 5。在得到圖中的蠕變曲綫以後將恆扭力撤消（電流斷路），試樣可以完全回復即偏轉讀數完全回到原來的地方。圖 6 所示的是在 375°C 的微蠕變及彈性回復的一個例子。

把圖 5 所示的一系列的蠕變曲綫總括起來看，可以看出來一個一般的傾向，即各曲綫在 $d_t/d_0 = 1.36$ 附近的範圍內都有變為平坦的趨勢。在 d_t/d_0 還未達到這個範圍的不久以前，曲綫的斜度因時間之增加而逐漸減少，在超過這個範圍以後又逐漸增大。因此，我們可以把純鐵的微蠕變分成兩部分來看：第一部分是在較低溫度或較短時間內發生的，這一部分蠕變約在 $d_t/d_0 = 1.36$ 的附近時趨於停止；第二部分是在較高溫度或較長時間才發生的，從所作的實驗還看不出來這一部分蠕變有趨於停止的傾向。

我們用同樣的純鐵試樣在各種溫度下作應力弛豫測量，每次測量都在恆溫下進行，測量一次所經歷的時間都是 2000 秒。恆應變所相當的標尺讀數是 3.5 厘米，每次測量後，試樣也可以完全回復。以 i_t/i_0 為縱坐標，時間的對數為橫坐標所畫出的在各不同溫度的應力弛豫曲綫見圖 7。從圖中一系列的曲綫可以看出各曲綫在 $i_t/i_0 = 0.72$ 附近的一個範圍內有變為平坦的趨勢，在以後，曲綫的斜度又開始增大，按照分析蠕變曲綫時的同樣推理，我們也可以把純鐵的應力弛豫分成第一部分和第二部分來看。

上面所觀測的多晶純鐵微蠕變和應力弛豫的情形，其概貌與以前所觀測的多晶純鋁的情形相同^[2]。在純鋁的情形除去用微蠕變及應力弛豫的測量以外，還應用了其它種的滯彈性測量如內耗及模量弛豫的測量，所得的結果定量地證

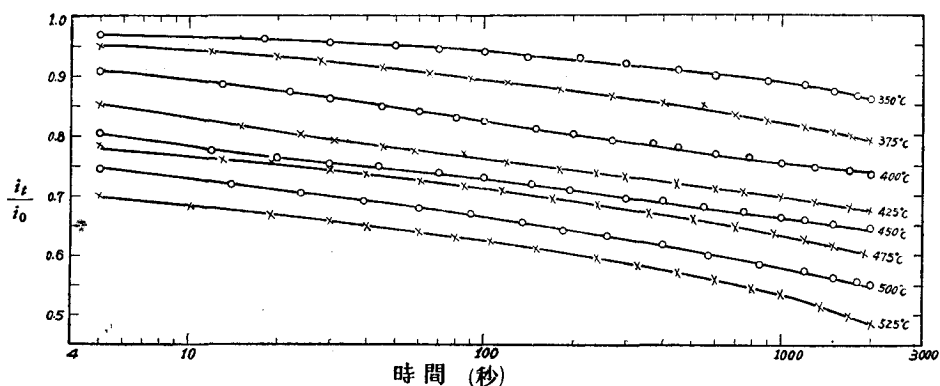
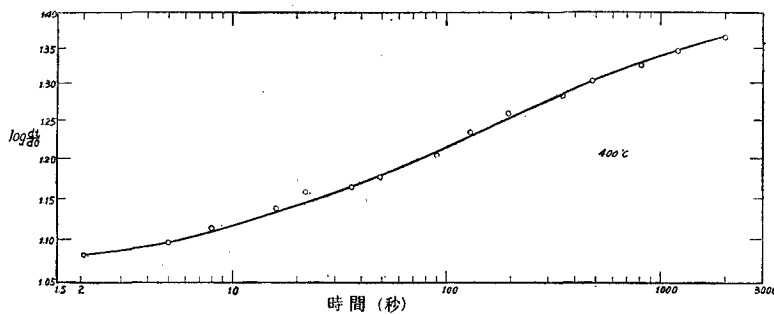


圖 7. 多晶純鐵在各種溫度在恆偏轉下的應力弛豫。

明了上述第一部分的蠕變及應力弛豫是由於晶粒間界的粘滯性所引起來的。本文作者之一也測量過多晶純鐵及單晶純鐵（極大晶粒）的內耗，所用試樣的化學成分及所經過的處理基本上和本實驗的相同，發現了在多晶純鐵的情形當振動頻率為 0.26 週/秒時，在 470°C 出現了一個內耗峯，即由於晶粒間界的粘滯性質所引起的內耗峯。由於各種滯彈性所得的結果是彼此相關並且可以相互換算的^[2,17]，現在把本實驗所得的結果根據以前所介紹的方法轉換成內耗。

把圖 5 中的 400°C 蠕變曲線的縱坐標改用對數表示，所得的曲線如圖 8。由這曲線可以較明顯地看出蠕變有漸趨停止的傾向。這曲線的斜度是內耗的一

圖 8. 多晶純鐵在 400°C 在恆應力下的蠕變曲線 ($\log d_t/d_0$ 對 $\log t$)。

個量度。由此轉換所得的在各種溫度下的內耗之值（當頻率等於 0.26 週/秒時）見圖 9（用 ○ 表示），在轉換中所應用的激活能是 78,000 卡/克分子（見下）。用類似的步驟從 400°C 應力弛豫曲線轉換而得的內耗之值，也見圖 9（用 × 表示）。由圖可見這樣所得到的內耗值與從前所直接測出來的多晶純鐵內耗峯

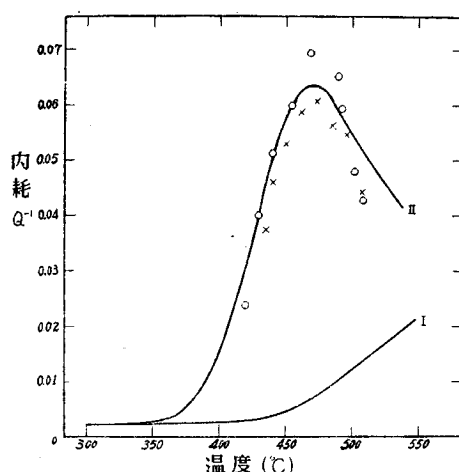


圖 9. 由多晶純鐵在 400°C 的蠕變曲線及應力弛豫曲線所求出的內耗數值: o, 蠕變值; x, 應力弛豫值; I, II, 內耗實驗曲線: I, 單晶 (極大晶粒); II, 多晶 (細晶粒).

(在圖中用實綫 II 表示)基本上是一致的。圖中的實綫 I 是單晶 (極大晶粒) 純鐵的內耗。因為這內耗峯已經證明了是由於晶粒間界的粘滯性質所引起來的, 許多實驗並且已經指明這種內耗峯是多晶金屬的一種普遍的表現, 所以在本實驗條件下所觀察到的多晶純鐵的第一部分蠕變及應力弛豫無疑義是由於晶粒間界的粘滯性質所引起來的。

至於第二部分的高溫蠕變及應力弛豫 (相當於晶粒間界內耗峯在較高溫度的又復升高) 的原因, 在過去的工作中曾經認為是由於晶粒內部的缺陷所引起來的^[4,18], 關於這一點預備結合本實驗的下述工作在第六·(四)節中再行討論。

(二) 純鐵晶粒間界弛豫的激活能

從圖 5 的一系列蠕變曲線可以看出 d_t/d_0 隨時間和溫度作有規律的增加。假設蠕變與時間及溫度的關係可用下式表示:

$$d_t/d_0 = A \text{ fcn } [t \exp (-H/RT)], \quad (1)$$

此處 t 為時間, T 為溫度, R 為氣體常數, A 為與 t 及 T 無關的恆量, H 是在蠕變過程中所包含的激活能。如在 t 及 T 變化時, d_t/d_0 之值保持不變, 則可以先求出 d_t/d_0 對於 $1/T$ 的微分然後令它等於零。這樣便得到 t 與 T 的關係式:

$$\delta \log t / \delta (1/T) = H/2.3 R. \quad (2)$$

由圖 5 上任取一個 d_t/d_0 值，可以得到相當於這個 d_t/d_0 值的若干對相關的 $\log t$ 和溫度值 T 。圖 10 是由圖 5 上選取了 7 個 d_t/d_0 值，並且根據這些相關值所畫出來的曲綫。因為上面曾經說過純鐵的晶粒間界蠕變相當於 d_t/d_0 之值小於 1.36 的部分，所以圖 10 上所選取的 d_t/d_0 值都比 1.36 為小，這樣所得到的激活能 H 便是晶粒間界蠕變所包含的激活能，也就是純鐵晶粒間界的粘滯性滑移或弛豫所包含的激活能。

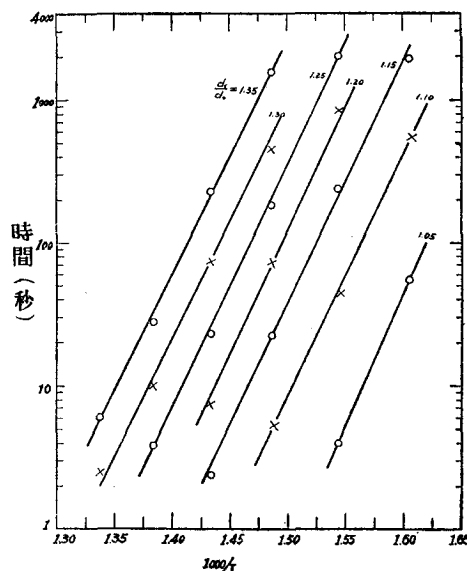


圖 10. 由蠕變曲綫求激活能。

由圖 10 可見不但每個 d_t/d_0 值的相關曲綫是一條直綫，而且各個不同 d_t/d_0 值的相關直綫都是彼此平行的。這說明我們所假設的 (1) 式對於純鐵晶粒間界粘滯性滑移的過程來說是妥當的，即這個過程具有一定的激活能，圖 10 中各直綫的平均斜度是 17,000，由此所推算出來的激活能是 78,000 卡/克分子。

由圖 7 的一系列應力弛豫曲綫求激活能的步驟與上述的相同。由各個不同的 i_t/i_0 值所得的 $\log t$ 對 $1/T$ 的直綫彼此平行（見圖 11），它們的平均斜度也是 17,000，因而所推得的激活能也是 78,000 卡/克分子。在圖 7 中所選取的 i_t/i_0 都比 0.72 為大，為的是把研究對象限於晶粒間界弛豫的一部分。

用內耗測量所測得的純鐵晶粒間界弛豫激活能是 85,000 ($\pm 10\%$)^[4]，本實驗所得的結果與內耗的結果在實驗誤差範圍以內是相合的。根據圖 10 與圖 11

中各直線的平行程度看來,用本實驗方法所測得的激活能要比用內耗方法所測得的為準確,本實驗所得的結果可以寫作 $H = (78,000 \pm 4,000)$ 卡/克分子。

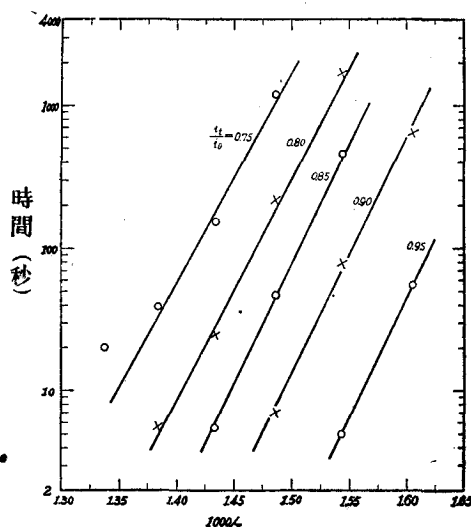


圖 11. 由應力弛豫曲線求激活能。

(三) 加碳對於純鐵的蠕變的影響

圖 12 和圖 13 是含有各種不同碳量的純鐵在 350°C 和 400°C 時的蠕變曲線。在純鐵中加碳及測定含碳量的方法已在前面敘述過。在每次作蠕變試驗以前,試樣都在 525°C 保溫兩小時後緩冷,以去除加碳淬火在試樣中所引起的內應力及裝置試樣入爐中作測量時可能引起的冷加工效應。因此,各試樣之不同只在於它們含碳量的各異,其它的因素彼此相同。

在作各個溫度的蠕變試驗以前,我們都把試樣在各該溫度在試驗爐中保溫一小時,一方面使測量時的零點達到平衡的位置,一方面使試樣中所含的碳有機會變為穩定,即按照試樣中所含的碳量及碳在各該溫度的溶解度而進行溶解、脫溶

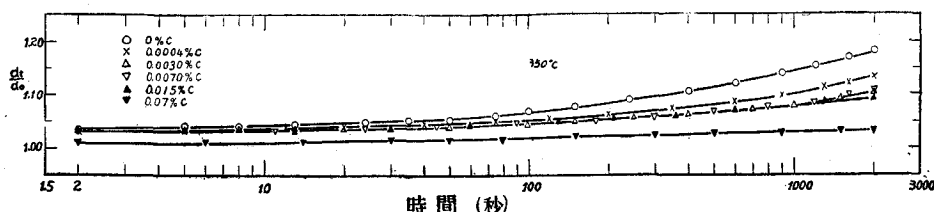


圖 12. 加碳對於多晶純鐵在 350°C 的蠕變的影響。

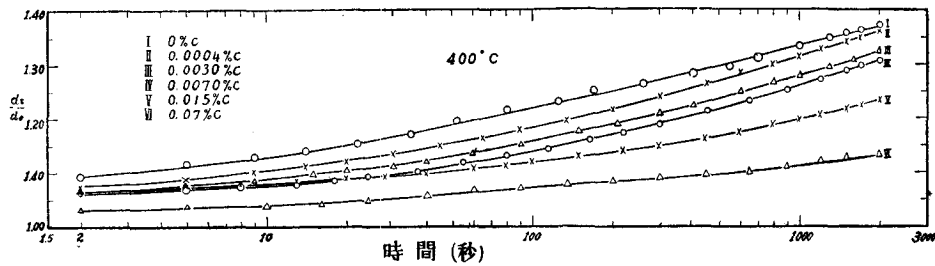


圖 13. 加碳對於多晶純鐵在 400°C 的蠕變的影響。

和沉澱的過程。隨後作蠕變試驗的時間為 2000 秒，上述的處理保證了試樣中所含的碳的狀態不至於在蠕變試驗進行的期間發生變化。

由圖 12 和圖 13 可以看出，純鐵在 350°C 和 400°C 的蠕變隨鐵中含碳量的增加而逐漸變小。值得注意的是，含碳少到 0.0004% 時對於蠕變曲綫仍有顯著的影響。在含碳 0.07% 時，純鐵的 350°C 蠕變就降低到幾乎可以忽略的地步。前面已經指出，純鐵在 350°C 和 400°C 在 2000 秒以前的蠕變是由於晶粒間界的粘滯性滑移所引起來的，所以上述的加碳的影響是由於加碳使純鐵晶粒間界的粘滯係數增高。這樣低的碳已經足以改變純鐵晶粒間界的粘滯係數，這對於闡明蠕變機構及晶粒間界的結構具有很大的意義。

前面曾經說過， d_t/d_0 之值大於 1.36 時的蠕變是第二部分的高溫蠕變。在 500°C，晶粒間界蠕變在 2 秒鐘內所達到的 d_t/d_0 值便已經超過 1.36 (見圖 5)，因而在 500°C 兩秒鐘以後的蠕變屬於第二部分的蠕變。圖 14 表示含有不同碳量的純鐵 500°C 時的蠕變曲綫。由圖可見當加碳量為 0.015% 和 0.07% 時，這一部分蠕變有顯著的降低。

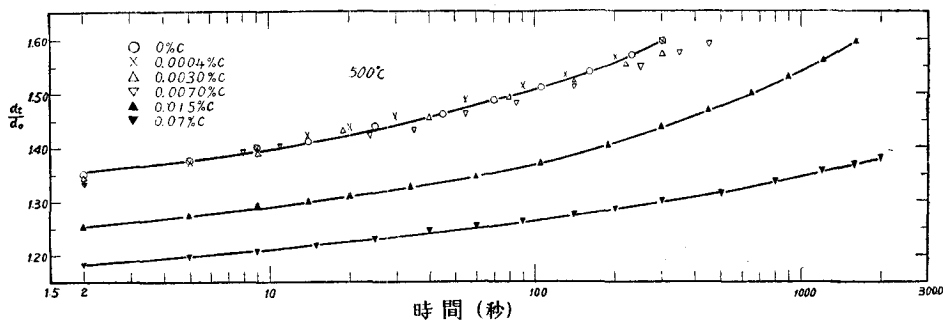


圖 14. 加碳對於純鐵在 500°C 的蠕變的影響。

六. 討 論

(一) 關於金屬中晶粒間界的粘滯性蠕變

金屬中晶粒間界具有粘滯性質,現在已經是公認的事實,這種粘滯性質在適當的條件下(溫度與應力)自然會產生蠕變。最近有人用約 6 毫米直徑的多晶純鋁試樣在 200°C 作扭轉試驗,根據所測得蠕變曲線的形狀,認為這蠕變是冷加工所引起來的,並不是由於晶粒間界的粘滯性^[19]。因為在本實驗中用多晶純鐵所得結果的概貌與以前用多晶純鋁所得的結果是相同的^[2],所以我們認為上述這種不同的結論只能是由於實驗條件的差異。我們在實驗中也發現到試樣的輕微加工對於蠕變有很大的影響,但是在作蠕變試驗以前把試樣在適當的溫度下保溫便可以消除這種影響[見第五·(三)節]。因此,惟有對實驗條件和樣品處理加以嚴格的控制,才不至於因為外來的因素而掩蓋了試樣本來的性質。

(二) 關於晶粒間界弛豫的激活能

晶粒間界滑移或弛豫激活能是一個很重要的物理量,因為根據它的數值的大小及其變化,可以在晶粒間界結構的問題上得到一些很有用的線索。本文作者之一曾經觀察到在純鋁、鐵($\alpha\text{-Fe}$)和 α 黃銅的情形下,晶粒間界滑移、體積擴散及恆速蠕變這三種過程所包含的激活能在實驗誤差的範圍以內是彼此相等的^[20],並且以此為根據,提出了一個晶粒間界結構的模型^[5]。隨後關於這個問題曾經引起許多的討論^[21,22,23],不同意見的主要根據是純鐵和 Sn 的情形並不如此。在純鐵($\alpha\text{-Fe}$)的情形,最近所測得的自擴散激活能是 73,200 卡/克分子(以前的數值是 78,000 卡/克分子)^[24],這與本文作者之一用內耗方法所測量的晶粒間界弛豫激活能——(85,000 $\pm$ 10 %) 卡/克分子——的偏差值在實驗誤差以外,但是本文中用微蠕變及應力弛豫的方法所測得的晶粒間界弛豫激活能之值是(78,000 $\pm$ 4,000) 卡/克分子,這個數值與上述自擴散激活能的偏差值是在實驗誤差以內的。必須提出的是關於 $\alpha\text{-Fe}$ 自擴散激活能還有人得到比上述值更小的數值(59,700 卡/克分子)^[25],也有人從理論上的推算間接地說明這個數值是比較正確的^[26],但是我們認為這個測定中所包括的溫度範圍較窄,因而所得的激活能之值不如第一個數值 73,200 卡/克分子為準確。

Sn 的自擴散表現着極為顯著的各向異性,沿 a -軸的自擴散激活能與沿 c -軸的大不相同^[27],而這些激活能之值又都比用內耗方法所測得的晶粒間界弛豫

激活能為小^[6]。這種差異可能是由於 Sn 晶體的各向異性而起。在非立方系金屬中，晶粒間界的結構恐怕遠比立方系金屬的為複雜，因而我們不得不把討論的對象限制到立方系的金屬。

晶粒間界弛豫激活能有時候接近於體積擴散激活能，這表示對於原子遷移的基本過程而言，晶粒間界與晶粒內部並沒有顯著的差異。這個結論的意義是很重大的，但是過去在這方面所作的實驗很不夠。爲了把這個問題更加推進一步，我們必須研究各種冶金因素及純度對於晶粒間界弛豫激活能的影響。過去的工作曾經指出晶粒間界弛豫激活能並不受晶粒大小的影響^[28]。最近有人測定在純 Al 中加入各種雜質後的晶粒間界弛豫激活能，指出各種雜質所發生的影響很不相同^[29]。

（三）關於晶粒間界的結構

本實驗中所發現的加碳對於純鐵高溫蠕變的影響，不但在防止金屬高溫蠕變的問題上指出了一個有指導性的原則，對於金屬中晶粒間界的結構理論也提供了一個有力的線索。過去雖然有許多內耗的實驗指出了微量的雜質足以阻礙晶粒間界的粘滯性滑移，但是本實驗中所作的微蠕變實驗却直接地、明確地指出微量雜質對於粘滯性滑移的影響。最值得注意的結果是含碳量少到 0.0004% 時對於晶粒間界在 400°C 的粘滯滑移已經有了顯著的影響。

這樣少量的碳是以怎樣的方式來阻礙晶粒間界的粘滯性滑移的？這牽涉到晶粒間界結構的問題。早期的非晶膠層說完全不能解釋這個問題。根據本文作者之一所提出的晶粒間界空穴模型，晶粒間界區域是由許多的散漫空穴所組成的，而各空穴之間的區域則具有正常的晶體點陣，晶粒間界粘滯滑移所包含着的基本過程是散漫空穴中的原子的重新排列^[5]。如果有碳原子填入任一空穴，則這個空穴中的原子重新排列便受到阻礙，因而由於原子的重新排列所引起的蠕變也就受到影響。在實驗中所觀測到的蠕變是許多空穴中的原子排列所共同累積起來的結果，因此按照空穴模型來說，極微量的碳也應該對於蠕變有一定的阻礙。

從另一方面來講，晶粒間界的原子脫節模型認為晶粒間界是由於許多的原子脫節所組成的^[30]。在一般的情形下，晶粒間界兩邊的晶體點陣取向的差別很大，因而在晶粒間界區域的原子脫節密度一定很高，在這種情形下我們很難考慮微量的外來原子對於原子脫節的“下錨”作用。因而根據原子脫節的模型不容易解釋極微量的碳對於晶粒間界粘滯蠕變的阻礙。

(四) 關於在極高溫度下的蠕變

既然在微應力下由於晶粒間界的粘滯性質所引起的蠕變是有限的,即達到一定的程度後便漸漸趨於停止,那麼在更長時間或在更高溫度所發生的蠕變的原因何在,是一個在理論上和在實用上十分有興趣的問題。對於純金屬及微應力的情形而言,本文作者之一曾經認為極高溫的蠕變是由於晶粒內部的缺陷所引起來的,這種缺陷可以是原子脫節或空穴^[4,18]。另外的一種看法認為晶角在極高溫度下由於應力集中的關係而失去了對於晶粒間界粘滯性滑移的約束性,所以晶粒間界滑移仍然繼續進行並引起蠕變^[31]。由於在單晶金屬中也曾經觀察到這種極高溫的蠕變^[18],所以後一種看法顯然不能夠是全面的解釋。

由本實驗所得的結果看來,對於多晶純鐵在 500°C 的蠕變發生顯著影響的含碳量是 0.015% 和 0.07%, 0.0070% 及較低的濃度並不使蠕變曲綫發生顯著的變化。如果假定碳在 500°C 在 α -鐵中的溶解度是在 0.0070% 到 0.015% 之間,則這種結果可以解釋為只有加碳到了足以引起脫溶的程度才能夠對於在 500°C 的蠕變發生顯著的阻礙作用。本文作者之一在提出晶粒間界空穴模型的同時,還曾經指出晶粒內部也具有很多的空穴,不過空穴的密度遠較在晶粒間界區域為小^[5]。根據這種看法,則純金屬中極高溫蠕變的基本過程是晶粒內部的空穴中的原子重新排列。當加碳入純鐵中達到足以引起脫溶的程度時,脫溶的碳原子很容易填入其附近的空穴,使空穴中的原子重新排列受到阻礙,因而也使極高溫的蠕變受到阻礙。

根據上述的看法也可以解釋為什麼對於晶粒間界蠕變發生阻礙所需要的含碳量遠比阻礙晶粒內部蠕變所需要的為低,既然在晶粒間界區域的空穴密度遠比在晶粒內部為高,所以含碳量即便是在溶解度的範圍以內,碳原子也很易找到機會填入其附近的空穴。

參 考 文 獻

- [1] 我們在這方面的工作見：葛庭燧、王其閔、孔慶平，“高溫蠕變試驗機的設計製造及高溫鋼的蠕變試驗”，機械工程學報，**2** (1954)，107.
- [2] Kê, T. S. (葛庭燧), *Phys. Rev.*, **71** (1947), 533.
- [3] Kê, T. S., *J. App. Phys.*, **19** (1948), 285.
- [4] Kê, T. S., *Trans. AIME*, **176** (1948); *Metals Tech.*, June 1948, T. P. 2370.
- [5] Kê, T. S., *J. App. Phys.*, **20** (1949), 274.
- [5A] Постников, В. С., *Доклады АН СССР*, **91** (1953), 79.
- [6] Rotherham, L., Smith, A. D. N., and Greenough, G. B., *J. Inst. Metals*, **79** (1951), 439.
- [7] Köster, W., *Z. Metallkunde*, **39** (1943), 9.
- [8] Розин, К. М., и Финкельштейн, Б. Н., *Доклады АН СССР*, **91** (1953), 811.
- [9] Mash, D. R., and Hall, L. D., *J. Metals*, **5** (1953), 937.
- [10] McLean, D., *J. Inst. Metals*, **81** (1952-53), 1445.
- [11] Kê, T. S., *J. App. Phys.*, **20** (1949), 1226.
- [12] 葛庭燧, 中國物理學報, **7** (1950), 427.
- [13] Tsien, L. C. (錢臨照), Ho, S. A. (何壽安), *Science Record*, **3** (1950), 67.
- [14] Zener, C., *Elasticity and Anelasticity of Metals* (Univ. of Chicago Press, 1948), p. 24.
- [15] Snoek, J. L., *Physica*, **8** (1941), 711.
- [16] Dijkstra, L. J., *Philips Research Reports*, **2** (1947), 357.
- [17] 葛庭燧、甄納, 中國物理學報, **8** (1951), 131.
- [18] Kê, T. S., *J. App. Phys.*, **21** (1950), 414.
- [19] Betteridge, W., *J. Inst. Metals*, **82** (1953-54), 149.
- [20] Kê, T. S., *Phys. Rev.*, **73** (1948), 267.
- [21] Nowick, A. S., *Trans. A.S.M.*, **44A** (1952), 248.
- [22] Chalmers, B., *Article in Progress in Metals Physics*, III, ed. by B. Chalmers, (1952), p. 314.
- [23] Le, Claire, A. D., *Article in Progress in Metal Physics*, IV, ed. by B. Chalmers (Pergamon, London, 1953), p. 293.
- [24] Birchenall, C. E., and Mehl, R. E., *Trans. AIME*, **188** (1950), 144.
- [25] Buffington, F. S., Bakalar, I. D., and Cohen, M., *discussion to Ref. (24)*, p. 1374.
- [26] Zener, C., *J. App. Phys.*, **22** (1951), 372.
- [27] Boas, W., and Fensham, P. J., *Nature*, **164** (1949), 1127; **156** (1950), 178.
- [28] Kê, T. S., *Phys. Rev.*, **72** (1947), 41.
- [29] Starr, C. D., Vicars, E. C., Golberg, A., and Dorn, J. E., *Trans. A.S.M.*, **45** (1953), 275.
- [30] Shockley, W., and Read, W. T., *Phys. Rev.*, **75** (1949), 692; **78** (1950), 275.
- [31] Pearson, S., Greenough, G. B., and Smith, A.D.N., *Nature*, **167** (1951), 1023.

CREEP OF POLYCRYSTALLINE IRON UNDER SMALL TORSIONAL STRESS AND THE EFFECT OF CARBON UPON THE CREEP

KÊ T'ING-SUI (T. S. KÊ) and K'UNG CH'ING-P'ING

(*Institute of Metal Research, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Creep under very small torsional stress has been investigated for 99.95% polycrystalline iron in the temperature range of 350°—525°C. The general features of the creep curves obtained are essentially the same as those previously reported for 99.991% aluminum. The creep is shown to be consisted of two parts, one occurring at lower temperatures or shorter times and the other at higher temperatures or longer times. The first part of the creep is limited in extent and is associated with the viscous behavior of grain boundaries. The activation energy for this grain-boundary creep is $78,000 \pm 4,000$ calories per mole according to the present creep and stress relaxation measurements. This value is close to the activation energy for self-diffusion of iron, a correlation which indicates that, in so far as to the mechanism of atomic migration is concerned, grain boundaries may not be very different from the interior of the grains.

Both parts of the creep are noticeably lessened by the addition of carbon in the iron specimen. A striking feature is that the viscous slip along grain boundaries appears to be hindered by carbon at a concentration as low as 0.0004%. These observations provide a guiding clue as to the problem of controlling high-temperature creep of metals and render further experimental support on the hole model previously suggested for the grain boundaries.

With regard to the second part of the creep, it is tentatively suggested that its mechanism may be connected with atomic rearrangements of holes inside the grains.