

關於鎳中含碳所引起的內耗峯*

葛庭燧 錢知強 卡列爾·密歇克**

(中國科學院金屬研究所)

提 要

鎳中磁導在應力作用下的轉動可以引起一個內耗峯(當內耗表示為溫度的函數時),是衆所周知的現象。最近在我們的實驗室中發現鎳中含碳可以引起內耗峯。本文敘述進一步的實驗,確切證明這個新內耗峯與鎳的磁性無關,而與鎳中固溶體所含的溶解碳量有關。關於激活能的較精確測量指出:與這個內耗峯相聯繫的激活能確與碳在鎳中擴散的激活能很相近。這些實驗說明這個新內耗峯是由於碳在鎳中的應力感生微擴散而起的。

簡單地討論了這個內耗峯的機構,認為可能與鎳的晶體點陣中的空穴有關。

一. 引 言

在面心立方系的間隙固溶體中,溶質原子一般是處於八面體的位置,即 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}00$ 及其等效位置。對於晶體點陣中的三個軸線方向而言,這些位置是完全等同的。溶質原子處於這種位置時在晶體點陣中所引起的畸變在三個方向上是对稱的。在沿着任一方向的外力的作用下,各種八面體位置所發生的變化也都是等同的。因而外力的作用並不能改變溶質原子由於熱騷動而從一種位置跳到另一種位置的幾率,所以不會發生應力弛豫,也就不應該引起內耗。根據這種觀點來說,要解釋最近所發現的碳在面心立方系的合金鋼中所引起來的內耗峯^[1,2],必須假定面心立方系的晶體點陣中由於合金元素的侵入(替代式的)而發生一定程度的畸變,這種畸變對於各種八面體位置而言並不相同,因而各種八面體間隙位置也就不再完全等同。

最令人注意的實驗發現是碳在面心立方系的純鎳中能够引起內耗峯^[2]。在 99.8% 的鎳(面心立方系)中加碳後得到一個內耗峯,當振動頻率約為 1 週/秒

*1955 年 6 月 9 日收到。

**捷克斯洛伐克科學院技術物理研究所的科學家,根據中捷文化合作協定前來中國作五個月的研究訪問(1954 年 7 月至 12 月)。

時,內耗峯出現在 230°C 左右. 根據內耗測量所得的激活能是 40,000 卡/克分子, 很接近於宏觀擴散實驗所測定的碳在鎳中擴散的激活能 (41,000 卡/克分子)^[3], 因而這個內耗峯很可能是由於碳在鎳中的應力感生微擴散所引起. 由於鎳試樣中所含的合金元素(雜質)極少, 這種情形不能夠用合金元素在晶體點陣中所引起的不對稱畸變來解釋. 由於這個現象是很獨特的, 又因為從前已經有人發現過鎳中磁疇的轉動可以引起一個內耗峯^[4,5], 所以我們必須進一步地研究這個內耗峯的出現條件, 確切地判定這個內耗峯是由於碳在鎳中的擴散而不是由於鎳的磁性所引起. 下面是這方面的研究結果的報導.

二. 實驗裝置和試樣

測量內耗所用的裝置是一個扭擺^[6]. 振動頻率約為每秒二次. 振動中的最大切應力是 0.1 千克/毫米², 由於電流通過電爐繞線而在測量電爐內所引起的交變磁場小於 0.01 奧斯忒. 試樣溫度控制和測量的準確度是 $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

把 99.8% 的電解鎳板經過多次的熱鍛和冷擠, 做成 1.0—1.5 毫米直徑的線狀試樣. 在用打絲機進行冷擠的過程中曾經進行過幾次中間退火. 光譜分析的結果指出在打絲以後的試樣中含有微量的 Co, Mn, P, Mg 和 Zn. 把這種鎳試樣在 $1100\text{—}1200^{\circ}\text{C}$ 的濕氫氣氛中處理數小時然後淬入水中, 得到很粗的晶粒.

在測量中所用試樣的長度一般是 25 厘米.

三. 鎳中含碳所引起的內耗峯與鎳的磁性無關

已往文獻中關於鎳中內耗的研究很多, 但是所研究的內耗都和鎳的磁性有關係. Siegel 和 Quimby 曾經研究過鎳的內耗與測量溫度的關係^[4]. 把 99.7% 的鎳在 1100°C 的乾氫中退火 4 小時後緩冷, 用石英晶體壓電振盪法測定內耗, 在 $150\text{—}200^{\circ}\text{C}$ 之間觀察到一個內耗峯(所用的振動頻率在 36,000 週/秒附近). 當測量溫度接近鎳的居里點 (353°C) 時, 內耗急劇降低而變為零. 這個內耗峯的高度由於磁化強度的增加而降低, 當試樣達到磁飽和時, 內耗峯完全消逝不見. Köster 隨後發現, 這個內耗峯的高度也由於試樣的退火溫度之降低而降低^[5]. 這些試驗的結果指出, 這內耗峯是由於試樣中的磁疇在應力的作用下發生轉動而起的. 試樣磁化後使這種轉動比較困難, 低溫退火過程中所發生的沉澱也具有同樣的效果, 因而都使內耗降低.

爲了指明我們所發現的鎳中含碳內耗峯與上述的磁內耗峯無關，我們進行了下面的實驗。

把鎳試樣放在 1000°C 的乾氫與苯 (C_6H_6) 的混合氣氛中加碳後淬入水中，所得的內耗曲線如圖 1 中的曲線 I，這時試樣中的含碳量約爲 0.5%（根據全

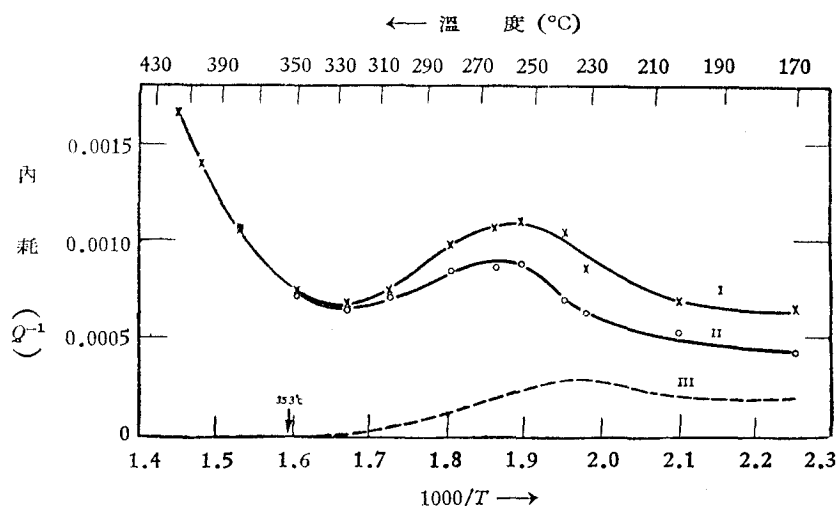


圖 1. 飽和磁場對於鎳中含碳 (0.5%) 所引起的內耗峯的影響。I——未加磁場；II——磁場強度=125 奧斯忒；III——曲線 I 減去曲線 II 所得的曲線。振動頻率約爲 2 週/秒。

燃燒分析法所得的結果)。用一個磁線圈套在測量電爐的外邊，通以直流電，使它產生一個縱向磁場^[7]，磁場強度是 125 奧斯忒，已經超過了鎳的飽和磁場強度。在這個磁場的作用下所得的內耗曲線如圖 1 中的曲線 II。由圖可見，在飽和磁場的作用下，內耗峯的實在高度並沒有顯著的改變，只不過是背景內耗降低得很多。曾用脈動磁場作實驗，也得到同樣的效果。值得注意的是，曲線 I 和 II 在鎳的居里點 (353°C) 以上的溫度時彼此重合。這件事實使我們聯想到曲線 I 是兩種內耗的總和：一種內耗是碳在鎳中擴散所引起來的，這種內耗峯並不受外加磁場的影響；另一種內耗是與鎳的磁性有關的，它在居里點以上的溫度時變爲零，在飽和磁場的作用下也變爲零。

爲了考察這種看法的妥當性，我們由圖 1 中的曲線 I 減去曲線 II，由此所得的內耗曲線如圖 1 中的虛曲線 III，這樣也得到一個很低的內耗峯，峯的一般形狀與 Siegel 和 Quimby 所觀察到的很相似，在接近居里點的一邊較陡，在低溫的一邊較平。Siegel 和 Quimby 用完全退磁後的鎳試樣所測得的內耗峯最高值約爲 0.03，遠比曲線 III 所示的 (0.0003) 爲大，這可能是由於他們所用的振幅較

大的緣故。我們在扭擺測量中也發現到如果所用的振幅太大，則內耗之值由於振幅的增加而增加。

由上面的實驗可知所觀察到的內耗峯主要是由於含碳所引起來的。鎳的鐵磁性所引起的內耗是比較不顯著的，所以我們在以後繼續研究這個內耗峯時並不考慮鎳的磁性所生的影響，只把它作為背景內耗而加以校正。由圖 1 也可以看出來內耗之值在高温部分又復升高，這可能是由於晶粒間界的粘滯性質所引起的內耗^[6,8]。

四. 加 碳 實 驗

把加過碳的鎳試樣再經過濕氫處理；在 1200°C 處理 15 分鐘，可將試樣中的含碳量由 0.5% 減低到 0.04%。處理後一般是把試樣淬入水中。經過上述處理後試樣的內耗曲線如圖 2 中的 I，並沒有內耗峯出現。把這個試樣再在 950°C 加碳 2.5 小時，並且在加碳完畢後升溫至 1100°C 進行均勻化處理然後淬入水中，這樣所得到的內耗曲線如圖 2 中的 II，在 260°C 附近有內耗峯出現（振動頻率約為 2 週/秒）。上述的實驗指出鎳試樣中含碳時有峯，把試樣中去

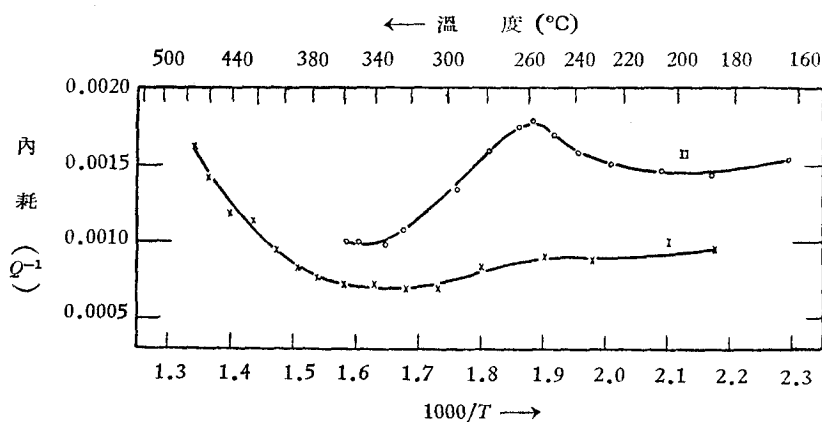


圖 2. 含碳量對於內耗峯的影響。I. 含碳量 = 0.04%；II. 含碳量 = 0.5%。

碳後無峯，再在試樣中加碳後又有峯。由此可見內耗峯出現的原因確是由於鎳中的含碳。

必須指出，在加碳處理中是有相當困難的，不能保證每次都能夠把碳加進去，這可能與試樣表面的原始狀態有關係。

根據 Ni—C 的平衡圖，在 1100°C 時碳在鎳中的溶解度約為 0.4%。如果我們在加碳處理後的淬火速度足夠快，那麼在進行內耗測量的時候，在試樣中所

加的碳的大部分應該都溶解在固溶體內。我們曾經試驗過把加過碳的試樣淬入 10% 的 NaOH 水溶液中，這樣所得到的淬火速度雖然比淬入水中時大幾倍，但是所得到的內耗峯却並沒有顯著的變化。這表示淬入水中的處理已經足以把在 1100°C 所加的碳保持在固溶體中。

加碳後試樣的點陣常數有了顯著的增加，這也表示固溶體中溶有一定的碳量。把試樣經過長時間的電侵蝕，使它的直徑減小到 0.5 毫米左右，攝得 X 射線照相，由此所測得的去碳試樣的點陣常數是 3.516 埃，加碳試樣的是 3.524 埃。

五. 回火實驗

為了進一步地指明所觀測的內耗峯是由於鎳中固溶體所含的碳而起，我們又進行了下面的回火實驗。

圖 3 所示的一系列內耗曲線是在 450°C 作回火實驗所得的結果(振動頻率是 2 週/秒)。曲線 I 是經過數次加碳的試樣，最後一次加碳處理是在 1100°C 半小時淬火。曲線 II, III, IV 是試樣陸續在 450°C 回火 3, 10½, 15½ 小時後所得的曲線。在回火過程中，峯高降低，同時峯的位置有向高溫移動的趨勢。在 IV 的情形，內耗峯已經消逝不見。

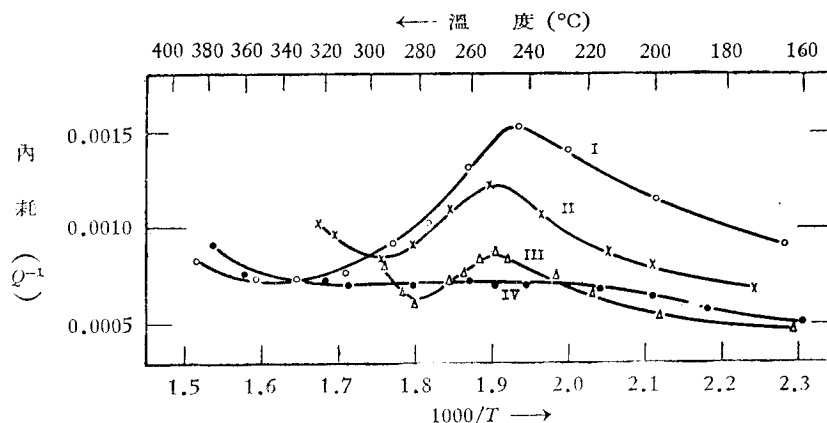


圖 3. 回火對於內耗峯的影響。I——加碳後淬火；II, III, IV——在 450°C 回火 3 小時，10½ 小時，15½ 小時。

圖 4 所示的一系列曲線乃是對於另一試樣作回火保溫實驗所得的結果(振動頻率是 1.7 週/秒)。曲線 I 的試樣是在 1030°C 加碳 30 分鐘後淬火；曲線 II, III 是在 400°C 回火 4 和 21 小時後的情形；曲線 IV, V 是又在 500°C 回火 3 和 17 小時後的情形。內耗峯由於回火處理所發生的變化與圖 3 所示的相同。根據點陣常數的測量，原試樣的點陣常數是 3.524 埃；相當於曲線 V 的

試樣的點陣常數是 3.521 埃,這表示在同火過程中,碳從固溶體中脫溶和沉澱出來,使點陣常數減低。曾用偏振光顯微鏡檢查在 500°C 保溫 17 小時的試樣,觀察到晶粒間界上有石墨沉澱。

把圖 4 中的一組曲線與圖 3 的作比較,可見圖 3 中的內耗峯的位置出現在較低的溫度。這種差別並不是由於振動頻率的不同(因為兩次所用的振動頻

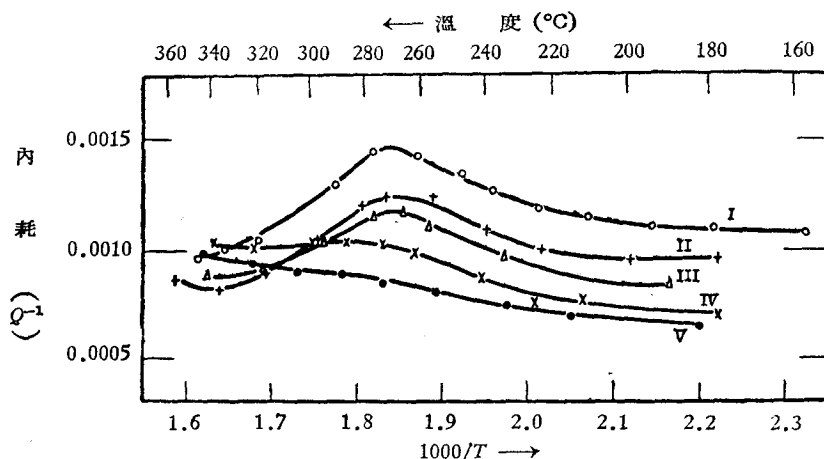


圖 4. 回火對於內耗峯的影響。I——加碳後淬火; II, III——在 400°C 回火 4 小時和 21 小時; IV, V——再在 500°C 回火 3 小時和 17 小時。

率差不多相同),而可能是由於內耗峯高度之不同。如果從內耗曲線上減去背景,那麼圖 3 中的內耗峯的實在高度便顯然比圖 4 中的高得多。從這裏可以看出來,內耗峯越高(實在值),則峯的位置越向低溫移動。

六. 激活能的測量

以前所報告的測量激活能的初步結果是 40,000 卡/克分子^[2]。事實上激活能的測量是很困難的,因為所得到的內耗峯的實在高度(減去背景內耗)很小,最大的情形也不過是 0.0012。在較高溫度測量的時候,這內耗峯不但要受到晶粒間界內耗的干擾,也要計及回火過程所發生的影響。

經過多次實驗所測得的激活能的平均值是 37,000 ± 5,000 卡/克分子。這個數值與碳在鎳中擴散的激活能(41,000 卡/克分子)比較起來,是在實驗誤差以內的¹⁾。

1) 根據蘇聯科學家最近用放射性碳 (C^{14}) 所作的擴散實驗,碳在鎳中擴散的激活能是 32,200 卡/克分子,見 Грузин, П. Л., Поликарпов, Ю. А. и Шумилов, М. А., *Заводская Лаборатория*, 21 (1955), 417.

七. 討 論 和 分 析

上述的實驗指出所觀察到的內耗峯是由於碳在鎳中的應力感生微擴散而起的。如果碳在鎳的固溶體中是處於八面體的位置，那麼要解釋為什麼會產生這種內耗，必須假定鎳的晶體點陣中出現了一種特殊的狀態。一種可能的狀態是點陣中有空穴(或原子空位)存在。空位的出現在點陣中引起一定程度的不對稱的畸變，因而使各種八面體位置變得彼此不相同。

如果這種看法是正確的，那麼所觀察到的內耗峯的出現條件不僅是在鎳的固溶體中要含碳，而且在碳的附近必須有空穴存在。為了滿足這種要求，鎳的晶體點陣中必須有大量的空穴存在。一般而言，金屬晶體點陣中空穴的密度是很低的，這些空穴也不一定出現在碳的附近。這可以解釋我們所觀測到的內耗峯很低的原因。在我們所作的實驗中，含碳量雖然高到 0.5%，但是內耗峯的最高值從未超過 0.0012。

支持這種看法的另一個實驗事實是關於點陣常數的測量。在鎳試樣中不含碳時的點陣常數是 3.516 埃，加了 0.5% 的碳以後是 3.524 埃。在同火實驗中，當內耗峯完全消逝以後所測得的點陣常數是 3.521 埃。這個數值較試樣中不含碳時為高，這表示在鎳的固溶體中依然含有若干的碳。這些在固溶體中的碳之所以不能引起內耗，顯然是由於試樣中所含空穴的數目(相當於在淬火溫度所應含的數目)在同火過程中(400°C 及 500°C)大量地減少，因而空穴出現在碳的附近的幾率也大大地減少的緣故。

這種看法也可以解釋為什麼內耗峯越高則峯的位置越向低溫移(見第五節)。我們可以假定峯的高度由於固溶體中含碳量及點陣中空穴數目之增加而增加。當點陣中的空穴數目增加時，則碳在點陣中的應力感生擴散越快，也就是弛豫時間越短，因而內耗峯的巔值便越出現在較低的溫度(在一定的振動頻率下)。

在以前關於鎳鋁合金(含有 2% Al, 2% Mn, 1% Si)中因含碳而引起的內耗峯的實驗中，曾經觀察到內耗峯的高度不但與試樣中的含碳量有關，而且也與試樣在加碳後淬火的溫度以及試樣保溫的溫度都有關係，這可能也是由於試樣中空穴的密度因熱處理過程之不同而異的緣故。

最後，作者之一(密歇克)深切地感謝中華人民共和國政府使他有機會在中國進行研究工作。

參 考 文 獻

- [1] Розин, К. М. и Финкельштейн, Б. Н., *Докл. АН СССР*, **91** (1953), 811.
- [2] 葛庭燧, 王其閔, *物理學報*, **11** (1955), 387.
- [3] Smithells, C. J. and Ransley, C. E., *Proc. Roy. Soc.* **A155** (1936), 195.
- [4] Siegel, S. and Quimby, S. L., *Phys. Rev.*, **49** (1936), 663.
- [5] Köster, W., *Z. Metallkunde*, **35** (1943), 246.
- [6] Kê, T. S. (葛庭燧), *Phys. Rev.*, **71** (1947), 533.
- [7] 卡列爾·密歇克 (Karel Mišek), *物理學報*, **11** (1955), 179.
- [8] Kê, T. S., *J. App. Phys.*, **21** (1950), 414.

ON THE INTERNAL FRICTION PEAK ASSOCIATED WITH THE PRESENCE OF CARBON IN NICKEL

KÊ T'ING-SUI (T. S. Kê), TSIEN CHIH-TSIANG and KAREL MIŠEK*

(Institute of Metal Research, Academia Sinica)

ABSTRACT

It is well-known that the stress-induced rotation of the magnetic domains in nickel gives rise to an internal friction peak (when internal friction is plotted as a function of temperature of measurement). An internal friction peak associated with the presence of carbon in nickel was recently observed in our laboratory. In this paper are described further experiments which demonstrate conclusively that this new internal friction peak is not connected with ferromagnetism of nickel but depends upon the amount of carbon in solid solution in nickel. More accurate determinations of the activation energy associated with this internal friction peak show that this activation energy is indeed very close to the activation energy for the diffusion of carbon in nickel. These experiments thus show that the new internal friction peak is associated with the stress-induced micro-diffusion of carbon in nickel.

A brief discussion on the mechanism of this internal friction peak in terms of the existence of holes in the crystal lattice of nickel is given.

*Scientist, Institute of Technical Physics, Czechoslovak Academy of Sciences at Prague, in China for a five-month research-visit (July-December, 1954) under the Sino-Czechoslovak Cultural Cooperation Agreement.