

碳在面心立方系合金鋼中擴散 內耗峯的機構*

葛庭燧 錢知強

(中國科學院金屬研究所)

提 要

在三種面心立方系的鐵錳合金 (Mn 18.5%, 25.4%, 36.0%) 和鐵錳鎳鉻合金 (Mn 9.5%, Ni 8%, Cr 3%) 中觀察到因含碳而引起的內耗峯, 當振動頻率約為 2 週/秒時, 內耗峯出現在 250°C 左右。實驗結果指出內耗峯高度與固溶體中的含碳量成直線關係。

提出了一個產生內耗峯的初步模型。假定碳在面心立方系晶體點陣中佔據八面體的間隙位置, 點陣中的異類原子 (合金元素的原子或空穴) 與這碳原子構成一個在各方面引起不同畸變的原子對, 由於這個原子對在應力作用下的轉動而產生內耗。由初步模型所推導出的式子可以解釋內耗峯高度與固溶體中的含碳量成直線關係。根據粗略推算所得的內耗峯高度值與實驗值相近。

關於晶體中空穴濃度的推算指出, 對於碳在面心立方系合金鋼中微擴散所引起的內耗峯而言, 空穴的貢獻少於合金元素的貢獻的十分之一。

一. 引 言

Финкельштейн 和他的合作者在 Cr 25 Ni 20 的面心立方系合金鋼中觀察到一個因含碳而引起的內耗峯, 當所用的頻率約為每秒 1 週時, 這個內耗峯出現在 300°C 左右^[1]。中國科學院金屬研究所金屬物理研究室也在幾種面心立方系合金鋼中觀察到這個內耗峯, 並且通過系統的研究, 確定了這個內耗峯是由於碳在面心立方系晶體點陣中的微擴散^[2], 此外, 也觀察到碳在純鎳 (面心立方點陣) 中微擴散所引起的內耗峯^[2,3]。如果碳在面心立方系晶體中是佔據着八面體間隙位置, 由於這種位置具有高度的對稱性, 則引起應力感生微擴散的必要條件是這面心立方系的晶體點陣必須最少處於下面的一種狀態: (1) 點陣中由於合金元素的侵入而發生一定程度的畸變; (2)

* 1956 年 8 月 12 日收到。

點陣中有空穴(或原子空位)存在。爲了探討這個內耗峯的機構,本文的作者們用幾種面心立方系的鐵錳合金鋼作了進一步的實驗,測定了內耗峯高度與試樣中所含溶解碳量之間的關係,並且根據實驗的結果,提出了一個產生內耗峯的初步模型。

二. 試樣的製備

內耗實驗所用的儀器是扭擺^[4]。試樣長約 200 毫米,直徑約 1.6 毫米。所用的鐵錳合金共有四種,成分見表 1 (重量百分比)。

表 1. 鐵錳合金的成分

試樣號碼	Mn	Ni	Cr	Si	S	P
1	18.5	—	—	0.39	0.006	0.068
2	25.4	—	—	0.57	0.004	0.081
3	36.0	—	—		0.005	0.032
4	9.5	8.0	3.0	0.41	0.005	0.032

各種試樣在加碳後,無論是淬火或爐冷,經 X 光衍射證明都具有面心立方點陣的結構。根據金相顯微鏡的檢驗,除去在退火試樣中觀察到碳化物以外,並沒有看到第三種相。只有 1 號試樣,當去碳快盡時(內耗峯業已消逝),在其 X 光衍射圖上出現兩套線條,一套爲面心立方點陣的線條,另一套線條很淡,根據資料斷定是由於鐵錳合金中的 ϵ -相^[5]。由於加碳可以阻止這種相變,所以 ϵ -相只在含碳極低時出現。在我們實驗測定內耗峯的試樣中(內耗峯不爲零)從沒有觀察到第二套線條。

實驗的目的是要測定內耗峯高度與試樣中所含的溶解碳量之間的定量關係。用燃燒法定碳所測定的含碳量是試樣中所含的總碳量,所以必須確知試樣中並沒有碳化物形成。所採用的具體實驗步驟是首先將打絲後的試樣在 1050°C 濕氫中去碳,把試樣中原來所含的碳去完,再在 1050°C 在苯與氫的混合氣氛中加碳經過不同的時間,以得到含碳量各不相同的試樣。把這些試樣放在真空爐中在 1100°C 均勻化 10 小時後淬入水中,根據顯微鏡的檢驗,在經過均勻化處理 10 小時後所得試樣的橫斷面上各處的含碳量是均勻的。我們判斷試樣中所含的碳完全溶解在固溶體內的標準有二:(1)在金相顯微鏡的觀測中完全看不到碳化物,晶粒間界很明亮;(2)把樣品繼續加碳時,內耗峯繼續升高。在應用內耗測量的結果時,我們都把每種試樣在加碳後所得的最高一次內耗峯擯棄不用。因此,凡是加碳淬火後所得的內耗峯較此爲低的試樣,都可以認爲由燃燒法所測定的含碳量就是在固溶體中的含碳量。

三. 激活能的測量

測量兩根含碳量分別為 0.4% 和 0.7% 的試樣 (含 Mn 18.5%) 的內耗曲線, 所得到的內耗峰高度分別為 0.0005 和 0.0022. 變換振動頻率 3 次, 在每種振動頻率時所得到的巔值溫度 T 如表 2 所示.

表 2. 在各種振動頻率時的內耗峰巔值溫度

含 碳 量 (%)	0.4			0.7		
振動頻率 (週/秒)	3.12	1.02	0.46	2.16	1.03	0.46
$1000/T$	1.765	1.835	1.880	1.850	1.890	1.945
激活能 (卡/克分子)	$34,000 \pm 2,000$			$33,000 \pm 2,000$		

表中所列的激活能是由三個振動頻率所得的平均值.

Блантер 曾經用宏觀擴散的方法測得碳在含 19% Mn 的鋼中擴散時的激活能和擴散係數 (溫度範圍是 1000—1200°C). 當含碳為 0.4% 時, 激活能是 36,000 卡/克分子^[6], 這與內耗方法所測得的激活能相合. 這更進一步地說明鐵錳合金 (面心立方系) 中因含碳而引起的內耗峰是由於碳在固溶體中的應力感生微擴散.

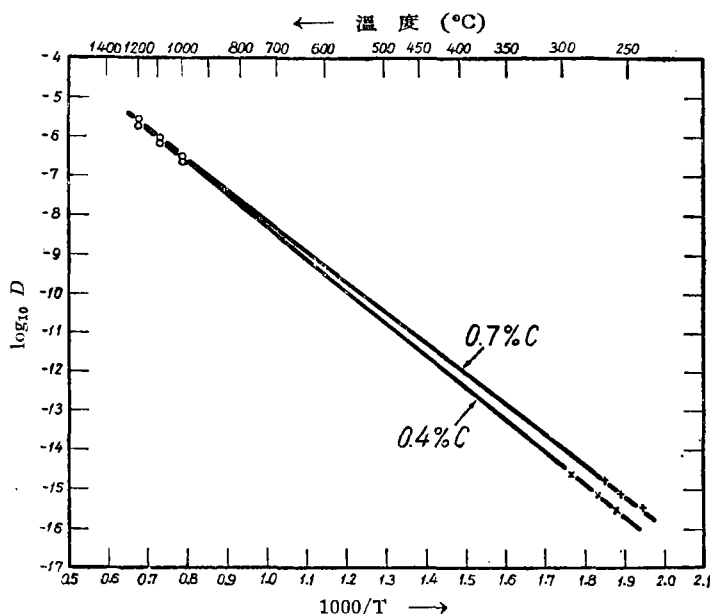


圖 1. 碳在 18.5% Mn 鋼中的擴散係數 D 與溫度 T 的關係

○——宏觀擴散實驗的數據; ×——內耗測量的數據.

應用以前所述的公式^[2], 可以算出在各個內耗峯巔值溫度下的擴散係數如表 3 所示. 圖 1 把內耗數據和 Блантер 的宏觀擴散實驗的數據用直線連接起來 (0.4% C 和 0.7% C), 由所得的兩條直線的斜度所算出的激活能分別為 38,000 卡/克分子 (0.4% C) 和 36,000 卡/克分子 (0.7% C), 與宏觀擴散實驗及內耗實驗所得之值都很相近.

表 3. 由內耗實驗數據所算出的擴散係數

含 碳 量 (%)	0.4			0.7		
1000/T	1.765	1.835	1.880	1.850	1.890	1.945
弛豫時間 τ (秒)	0.051	0.156	0.346	0.074	0.155	0.346
$D \cdot 10^{16}$ (厘米 \cdot 秒 $^{-2}$)	21.4	6.98	3.15	14.8	7.05	3.15
$\log D$	-14.67	-15.16	-15.50	-14.83	-15.15	-15.50

四. 內耗峯高度與固溶體中含碳量的關係

內耗測量一般都是先把試樣在測量爐中升溫到 350°C 左右, 然後降溫測量內耗. 實驗結果表明, 在溫度不超過 400°C 時, 升溫與降溫所測得的內耗峯高度是相同的. 在試樣加碳淬火後, 試樣中可能保有淬火內應力, 在安裝試樣時, 有時可能使試樣發生

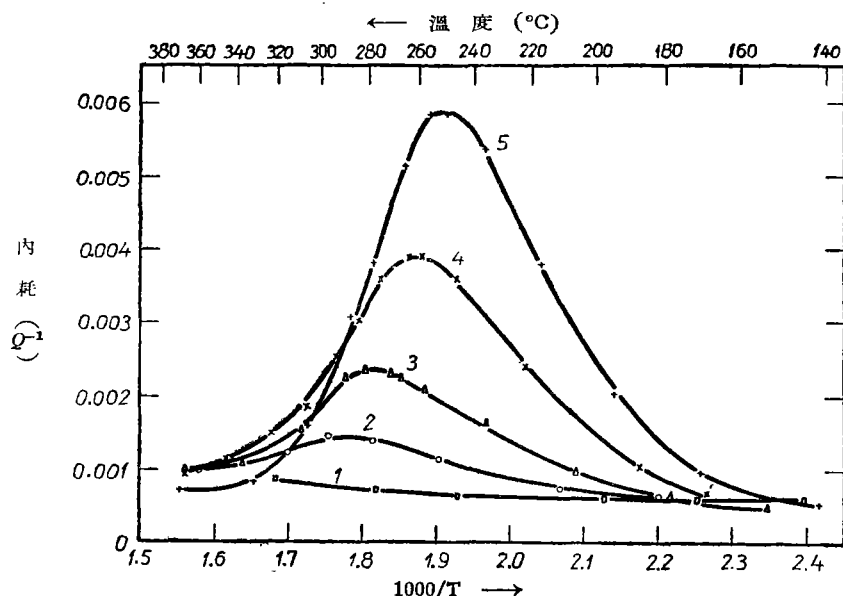


圖 2. 碳在 18.5% Mn 鋼中的擴散內耗峯

含碳量: 1. 0.12%; 2. 0.37%; 3. 0.70%; 4. 0.95%; 5. 1.34%. 振動頻率 2.4 週/秒.

輕度的扭轉，因而在升溫測量時常常由於應力回復的關係而使觀測標尺上的零點有所變動。降溫測量可以使試樣達到比較穩定的狀態，免除上述的困難。

對於四種不同鐵錳合金所測得的四組內耗峯見圖 2、3、4、5。各圖的合金含量及所用的振動頻率如下：圖 2，Mn 18.5%，2.4 週/秒；圖 3，Mn 25.4%，2.0 週/秒；圖 4，Mn 36.0%，2.2 週/秒；圖 5，Mn 9.5%、Ni 8.0%、Cr 3.0%，2.5 週/秒。各組內耗曲線上所示的數字表示加碳的次序。

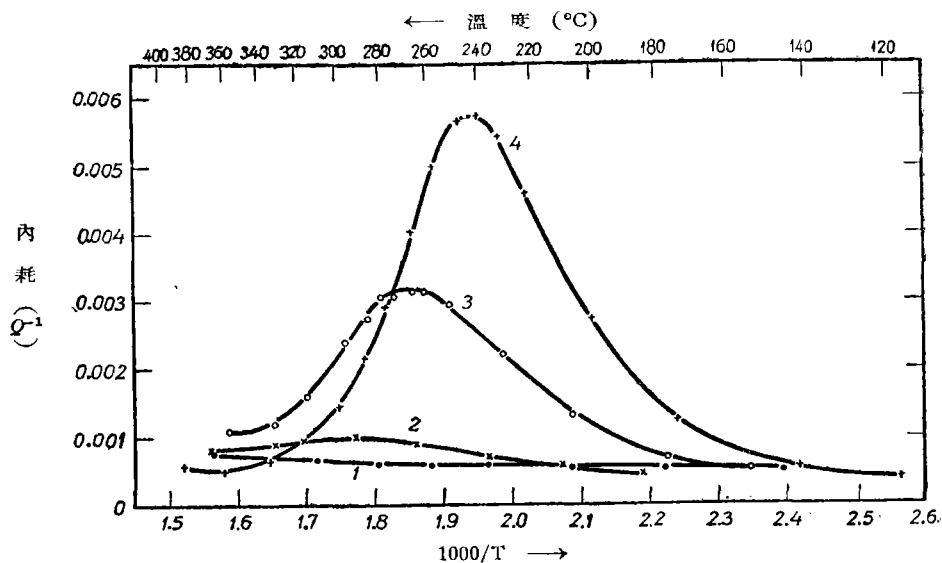


圖 3. 碳在 25.4% Mn 鋼中的擴散內耗峯

含碳量：1. 0.05%；2. 0.22%；3. 0.76%；4. 1.22%。振動頻率 2.0 週/秒。

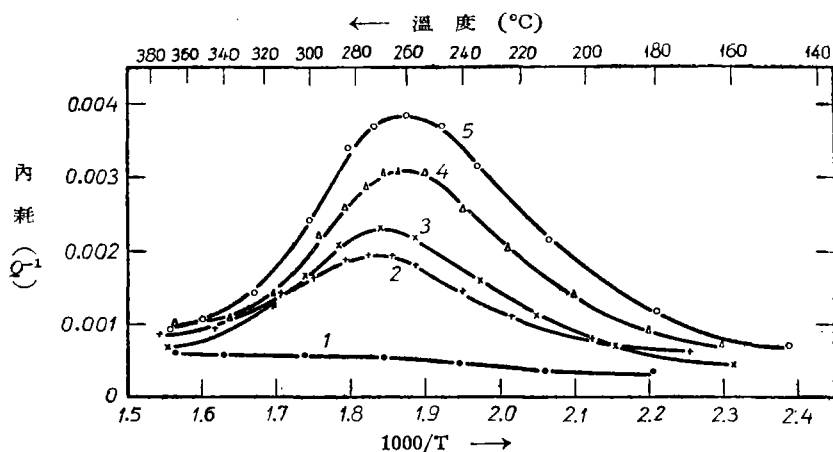


圖 4. 碳在 36.0% Mn 鋼中的擴散內耗峯

含碳量：1. 0.12%；2. 0.42%；3. 0.65%；4. 0.75%；5. 0.97%。振動頻率 2.2 週/秒。

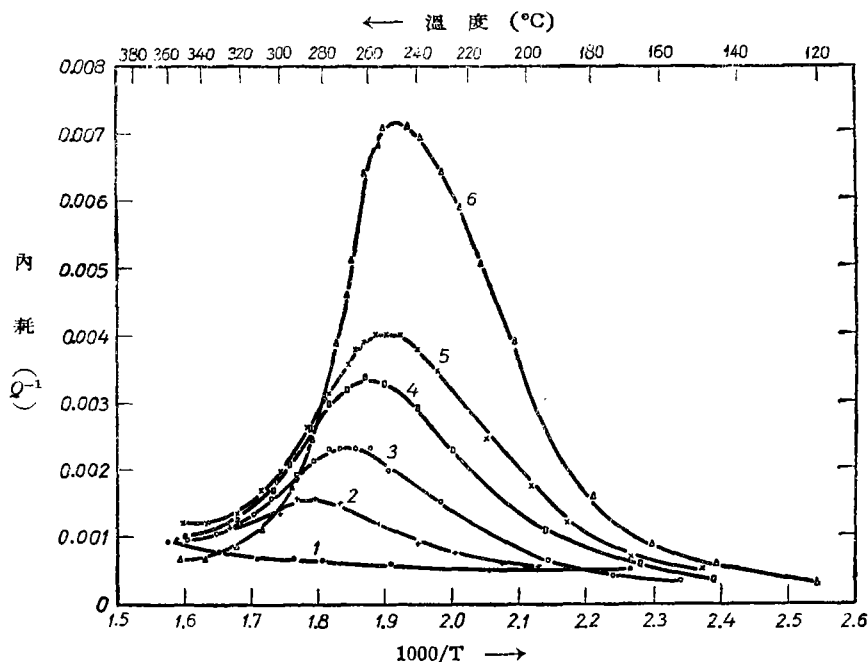


圖 5. 碳在 9.5% Mn、8.0% Ni、3.0% Cr 鋼中的擴散內耗峰
含碳量：1. 0.02%；2. 0.41%；3. 0.65%；4. 0.76%；5. 0.88%；6. 1.40%。振動頻率 2.5 週/秒。

全部內耗測量的誤差是 ± 0.0001 ，碳分析的誤差是 ± 0.03 。¹⁾

表 4 所列的是內耗峯高度（扣除背景以後）與試樣中所含溶解碳量（重量百分比）的數據。圖 6 表示這些數據之間的關係。

由圖 6 所示各線可以得到下述的結論：

1. 內耗峯的高度與試樣中所含的溶解碳量成直線關係。這種直線關係甚至於在第 4 號試樣這種比較複雜的合金內也成立（圖 6，[4]）。由此可見，間隙原子在面心立方點陣中所引起的內耗峯的高度與間隙原子的含量成直線關係可能是一種普遍的現象。

2. 圖中各直線都不通過原點。由各直線在橫軸上的截距可以求出當內耗峯的高度為零時的最高含碳量（見表 4 中最後一行）。這個截距似乎隨着試樣中含錳量的增加而減小。由於所測的含碳量就是固溶體中的含碳量，這表示固溶體中必須含有某一最低的臨界值的碳量以後才能引起內耗峯，而這臨界值又隨着含錳量的增加而減小。在第 4 號試樣中雖然含錳較低，但其中所含合金元素（錳、鎳、鉻）的總量是 20.5%，與第 1 號試樣中所含的錳量差不多，而截距之值也差不多。

1) 碳分析是由本所分析室的同志們担任的，謹此誌謝。

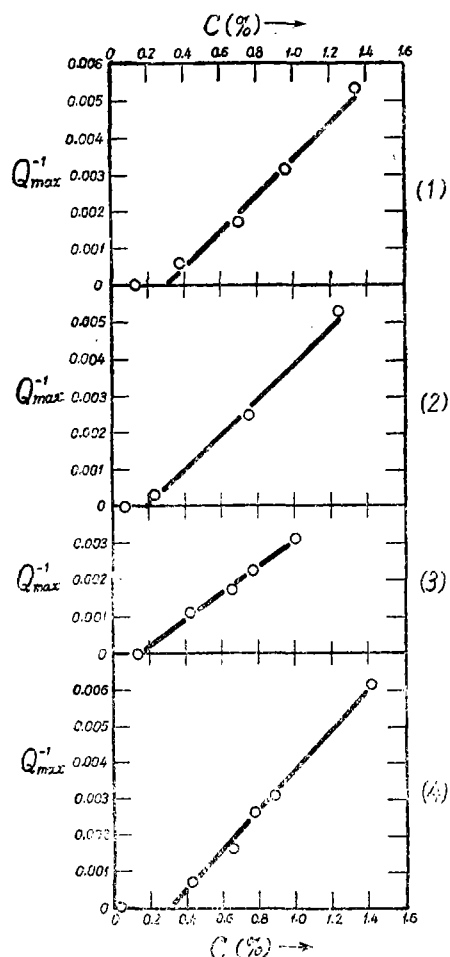


圖 6. 內耗峰高度 (扣除背景以後) 與試樣中所含溶解碳量 (重量百分比) 的關係

- (1) 18.5% Mn; (2) 25.4% Mn;
(3) 36.0% Mn; (4) 9.5% Mn、
8.0% Ni、3.0% Cr.

表 4. 內耗峰高度與試樣中所含溶解碳量的數據

	加碳次序	Q_{\max}^{-1}	含碳量 (%)	含碳量* (%)
試樣 1 (18.5%Mn)	1	0.0000	0.12	0.29
	2	0.0007	0.37	
	3	0.0017 _s	0.70	
	4	0.0031 _s	0.95	
	5	0.0053	1.34	
試樣 2 (24.5%Mn)	1	0.0000	0.05	0.18
	2	0.0003 _s	0.22	
	3	0.0025	0.76	
	4	0.0053	1.22	
試樣 3 (36.0%Mn)	1	0.0000	0.12	0.12
	2	0.0012	0.42	
	3	0.0017 _s	0.65	
	4	0.0023	0.75	
	5	0.0031 _s	0.97	
試樣 4 (9.5%Mn 8.0% Ni 3.0% Cr)	1	0.0000	0.02	0.30
	2	0.0008	0.41	
	3	0.0016 _s	0.65	
	4	0.0026 _s	0.76	
	5	0.0031	0.88	
	6	0.0062	1.40	

* 由圖 6 中各直線在橫軸上的截距得來。表中第四排所列的當 Q_{\max}^{-1} 為零時的含碳量僅是相當於圖 2、3、4、5 中曲線 1 的情況,並不表示當 Q_{\max}^{-1} 為零時的最高含碳量。

3. 圖 6 中各直線的斜度隨着試樣中含錳量的增加而減小。這表示在所研究的含錳量範圍內,試樣中所含的錳 (或其它合金元素) 越多,則越需要較多的含碳量才能引起同樣高度的內耗峰。

由圖 2、3、4、5 各內耗曲線的形狀及其變化也可以得到下述的結論:

4. 含錳越高,則由於含碳量的增加所引起的內耗峰向低溫移動越少。這與以前所觀察的結果相同^[2]。根據宏觀擴散實驗的數據,碳在 γ -Fe 中的擴散速率由於含碳

量的增加而增加,由於含錳量的增加而適當地減小^[6]。錳的作用與碳相反。含碳越多越使內耗峯向低溫移,而含錳越多越使內耗峯向高溫移,由於碳的作用較大,所以二者相加的結果使內耗峯向低溫移動的較小。

5. 對於各種含錳量的試樣而言,當含碳量越高時,內耗峯似乎表現為相對地變窄,這種情形在圖 2 中的曲線 5,圖 3 中的曲線 4 和圖 5 中的曲線 6 表現得特別顯著。

五. X 射線關於點陣參數的測定

為了進一步地驗證圖 6 所示的直線關係,在測量內耗的同時還用 X 射線衍射法測定了試樣的點陣參數。測定點陣參數所用的試樣就取自測內耗所用試樣的兩端。先用砂輪把直徑原為 1.6 毫米的試樣磨細到直徑約為 0.5 毫米。再用電解磨光的方法除去表面的畸變層。用粉末照相法攝譜,並且用同樣粗細的 Au 試樣作校準。但因所用的 Au 的純度不高,所以測得的點陣參數都只有相對的意義,又由於所用的 X 射線照像機的直徑只有 57.4 毫米,所以測量的準確度約為 ± 0.003 埃。

圖 7 所示的是含 Mn 18.5% 的試樣中含有各種不同碳量時的平均點陣參數與其含碳量的直線關係。根據一般實驗的結果,在低濃度的固溶體中,基體的點陣參數的變化與所加入的溶質原子數成正比。這也說明我們用燃燒法所定出的碳量是表示在固溶體中的含碳量。

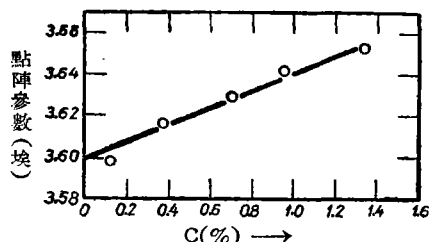


圖 7. 18.5% Mn 鋼中點陣參數與含碳量的關係

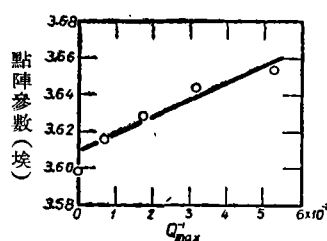


圖 8. 點陣參數與內耗峯高度的關係 (18.5% Mn 試樣)

圖 8 表示內耗峯高度與試樣的點陣參數的關係。由圖可見二者之間也存在着直線關係。但是直線在縱軸上的截距是 3.609 埃,即當內耗峯高度為零時試樣的點陣參數是 3.609 埃,比試樣中不含碳時的點陣參數 (3.600 埃) 大。這也表示,試樣中必須含有某一臨界值的含碳量才能引起內耗。

六. 關於產生內耗峯的一種可能機構

上面兩節所得的結果指出內耗峯高度與固溶體中的含碳量成直線關係。這種直

線關係使我們推想到，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而不是一對碳原子。如果是一對溶質原子，則根據 Zener 等的計算和實驗結果，內耗峯高度應該與固溶體中的溶質原子含量成二次方的關係^[7,8]。為了解釋產生內耗峯的原因，我們可以提出一個初步的模型如圖 9 所示。圖中的 A 表示鐵原子，B 表示異類原子（合金元素的原子或空穴），C 表示碳原子。在圖中所示的情形，一個碳原子可以組成 5 個 AC 鍵和一個 BC 鍵。I 與 II 表示兩類可能的八面體間隙位置。假定 $\overline{BC} > \overline{AC}$ （在 $\overline{BC} < \overline{AC}$ 的情形下的考慮相似），則當外加張應力是沿 z -方向時，碳原子便有從第 I 類位置（ x -位置或 y -位置）跳至第 II 類位置（ z -位置）的趨勢，希圖使 \overline{BC} 與應力的作用方向平行如圖中的箭頭所示，這便引起了一種附加的應變。這種情形有如 \overline{BC} 線以 B 點為軸作 90° 的轉動。同理，當外加應力為壓力時，則碳原子便有從第 II 類位置跳至第 I 類位置的趨勢。因而在週期性應力的作用下，碳原子便在 I、II 兩類的位置之間作往復的跳動。由於這種應力感生的跳動需要一定的時間，便形成一種應變較應力為落後的弛豫現象，因而便引起滯彈性和內耗。

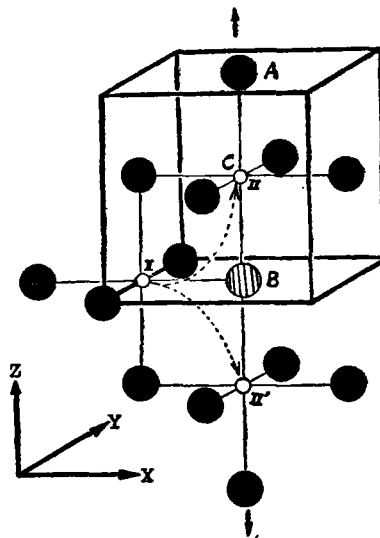


圖 9. 碳在面心立方系合金鋼中由於應力感生擴散而引起內耗的一種可能模型

A——鐵原子；B——異類原子（合金元素的原子或空穴）；C——碳原子。

\overline{BC} 在晶體點陣中的分佈可以分為兩類。設 n_p 為在單位體積中與應力方向平行的 \overline{BC} 數， n_n 為在單位體積中與應力方向垂直的 \overline{BC} 數。在單向張應力 σ 的作用下，就有一部分的 n_n 要轉變為 n_p ，這使 n_p 增加了 dn_p 。由此所引起的滯彈性應變是

$$\epsilon'' = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial n_p} \right)_{\sigma} dn_p, \quad (1)$$

$(\partial \epsilon / \partial n_p)$ 是在單位體積中由一個 \overline{AC} 變為一個 \overline{BC} 時所引起的滯彈性應變。例如在圖 9 中所示的情形下，當碳原子由第 I 類位置跳至第 II 類位置時，總的效果是在 x -方向上有一個 \overline{BC} 變為 \overline{AC} ，而在 z -方向上有一個 \overline{AC} 變為 \overline{BC} 。

在應力的作用下達到平衡時，可以求出^[9]

$$dn_p = \frac{2}{9} n \left(\frac{u}{kT} \right), \quad (2)$$

n 是在單位體積中的全部 \overline{BC} 數, u 是在應力作用下時 (沿 z -方向), 碳原子在 x -或 y -方向上與在 z -方向上二者之間的能量差別 (第一級近似可以認為與溫度無關)。

外加應力 σ 所引起的總的能量變化可以寫為

$$dU = \sigma d\epsilon + u dn_p,$$

由此可得

$$d(U - \sigma\epsilon) = -\epsilon d\sigma + u dn_p.$$

應用 Cauchy 關係可得

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial n_p}\right)_\sigma = -\left(\frac{\partial u}{\partial \sigma}\right)_{n_p},$$

如假定 u 與 n_p 無關, 即略去各 \overline{BC} 間的交互作用, 則得

$$u = -\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial n_p}\right) \cdot \sigma.$$

代入上面 dn_p 的式子, 得到

$$dn_p = -\frac{2}{9} n \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial n_p}\right) \frac{\sigma}{kT}.$$

在應力 σ 的作用下所引起的總的應變是

$$\epsilon = E_U^{-1} \sigma + \epsilon'' = E_U^{-1} \sigma - \frac{2}{9} n \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial n_p}\right)^2 \frac{\sigma}{kT},$$

E_U 是未弛豫彈性模量。

令弛豫模量為 E_R , 則

$$E_R^{-1} = \frac{\epsilon}{\sigma} = E_U^{-1} - \frac{2}{9} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial n_p}\right)^2 \frac{n}{kT}.$$

因而弛豫強度是

$$\Delta_E = \frac{E_U - E_R}{E_R} = \frac{2}{9} E_U \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial n_p}\right)^2 \frac{n}{kT},$$

內耗峯高度是

$$Q_{\max}^{-1} = \frac{\Delta_E}{2} = \frac{1}{9} E_U \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial n_p}\right)^2 \frac{n}{kT}. \quad (3)$$

當碳原子處於八面體間隙位置時, 它的近鄰有六個點陣原子。假定異類原子在晶體點陣中呈均勻的分佈, 則如每 6 個原子當中有一個是異類原子 (即當合金元素的含量為 $\frac{1}{6}$ 或 17% 原子比) 時, 從統計上來看每一個處於八面體間隙位置的碳原子便都有可能與一個異類原子結合而構成一個 \overline{BC} (見圖 9), 所以在這種情形下可以把 (3) 式中表示單位體積中的 \overline{BC} 數的 n 看成是碳原子數。因此, (3) 式表示內耗峯高度與碳

濃度成正比。當試樣中的合金元素含量大於 17% 原子比時，每個碳原子雖然有可能構成一個以上的 \overline{BC} ，但是對於一定的合金元素含量而言，單位體積中的 \overline{BC} 數 n 却總是與碳原子數成正比，因此 (3) 式仍然表示內耗峯高度與碳的濃度成正比。

本實驗所用試樣中所含的合金元素總量都已超過了 17% 原子比，所以圖 6 和圖 8 所示的直線關係表示 (3) 式與實驗相合。

七. 討 論

1. 關於弛豫強度和內耗峯高度的約略推算

下面將根據 X 射線關於點陣參數的測量來計算 $(\partial\epsilon/\partial n_p)$ 之值，從而按照 (3) 式算出弛豫強度和內耗峯高度，與實驗值作比較。

圖 10 中的直線 I 表示 γ -Fe 的點陣參數隨含碳量而變的情形^{[10],1)}。直線 II 表示在含錳 18.5% 的 γ -型鐵錳合金中，點陣參數隨含碳量而變的情形（實驗曲線，見圖 7）。當含碳量等於零時，直線 II 在縱軸上的截距（3.600 埃）較直線 I（3.545 埃）的為高，這表示當 γ -Fe 中含錳時點陣參數增大。從直線 II 在縱軸上的交點畫一條與直線 I 平行的線如圖中所示的虛線，可以認為這條虛線表示在所有加進去的碳原子 C 都成為 \overline{ACA} 的情形下（參看圖 9）含錳 18.5% 的 γ -型鐵錳合金的點陣參數隨含碳量而變的情形。這條虛線之所以與實際測定的直線 II 不同，是由於所加進去的碳原子並不是都成為 \overline{ACA} ，而是有一部分形成 \overline{ACB} 。

設在 1 立方厘米的試樣中每一線度上含有 N 個點陣參數，即 $aN=1$ 厘米， a 是點陣參數。由圖 10 的虛線可見，在含碳量為 1% 時，每一邊之長應為 3.646 N 埃（當全部成為 \overline{ACA} 時），但根據直線 II 實際上只有 3.642 N 埃，二者的

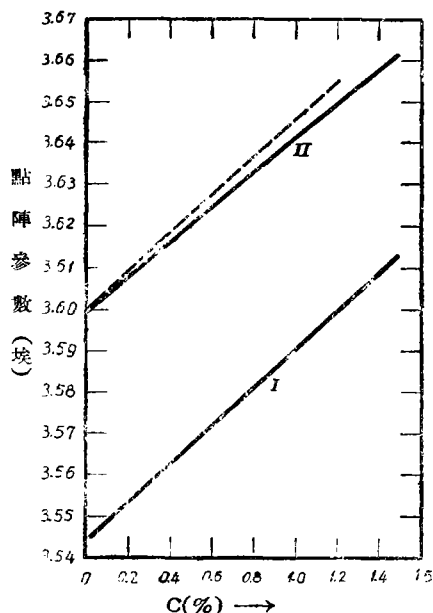


圖 10 奧氏體鋼的點陣參數隨含碳量而變化的情形

I——純奧氏體；II——含 18.5% Mn 的奧氏體。

1) 在 Уманский, Я. С. 等著 Физические основы металловедения (металлургиздат, 1955), стр. 118 中有一個附圖指出 γ -Fe 的點陣參數與含碳量成一種“拋物線”形狀的關係，但是當碳量小於 1% 時，這“拋物線”與直線並沒有顯著的差別。

差值是 $0.004 N$ 埃, 這是由於在一方向上有一部分的 \overline{ACA} 變成了 \overline{ACB} 的緣故. 前面已經說過, 在含 17% Mn (原子比) 的鐵錳合金中, 每一個處於八面體間隙位置的碳原子差不多剛好可以組成一個 \overline{ACB} 和兩個 \overline{ACA} . 在無應力時, \overline{ACB} 呈統計的分佈, 因而可以認為在一個方向上排列有 $\frac{1}{3}$ 的 \overline{ACB} 和 $\frac{2}{3}$ 的 \overline{ACA} . 如果在該方向上的 \overline{ACA} 全部成為 \overline{ACB} , 則二者的差值應該是等於 $0.004 N$ 埃的三倍, 即 $0.012 N$ 埃. 由於在含碳為 1% 的鋼中每個單位體積中所含的碳原子數是 $n_0 = \rho c (N_0/M)$, ρ 是鋼的密度 $= 7.8$ 克/厘米³, c 是碳的濃度 (重量比) $= \frac{1}{100}$, N_0 是阿伏伽德羅常數, M 是碳的原子量, 所以單位體積中每一個碳原子由 \overline{ACA} 變為 \overline{ACB} 時所引起的長度變化是 $0.012 N/n_0$.

按照 $\partial\epsilon/\partial n_p$ 的定義,

$$\begin{aligned}\partial\epsilon/\partial n_p &= \text{在單位體積中由一個 } \overline{ACA} \text{ (或 } \overline{AC}) \text{ 變為一個 } \overline{BCA} \text{ (或 } \overline{BC}) \\ &\quad \text{時所引起的附加應變} \\ &= (0.012 N/n_0)/3.600 N \\ &= 0.85 \times 10^{-24}.\end{aligned}$$

在含碳量為 $x\%$ (重量比) 的試樣中每單位體積中所含的碳原子數是 $n_0 x$. 對於含錳 17% 的鐵錳合金而言, 可以認為 $n_0 x$ 等於 (3) 式中的 n , 因而

$$\Delta_E = \frac{2}{9} n_0 x E_U \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial n_p} \right)^2 / kT. \quad (4)$$

一般鋼的楊氏模量是 20×10^{11} 達因/厘米². T 是內耗峯的巔值溫度, 可以取 $T = 550^\circ K$, 代入上式, 得

$$\Delta_E = 2.29 \times 10^{46} \cdot x \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial n_p} \right)^2. \quad (5)$$

把上述由點陣參數所求得的 $(\partial\epsilon/\partial n_p)$ 值代入 (5) 式便可得弛豫強度的理論值, 與實驗值的比較見表 5. 在表 5 所列的含碳量中已經扣除了臨界含碳量.

表 5. 在含錳 19% 的鐵錳合金中, 弛豫強度的理論值與實驗值的比較

碳的濃度 (%)	Δ_E (理論值)	Δ_E (實驗值) $= 2 Q_{\max}^{-1}$
1.05	0.017	0.0106
0.66	0.011	0.0063
0.41	0.0067	0.0035
0.08	0.0013	0.0012

理論值與實驗值還是相當接近的. 由於我們測量點陣參數的準確度是 ± 0.003

埃,而在計算中所包含的點陣參數差值只有 0.004 埃,所以上述的推算只能認為是一種粗略的指示,不過這種指示却也具有一定的意義。

2. 含錳量的影響

圖 6 中所示各直線的斜度由於含錳量的增加而減小,即當含碳量相等時,內耗之值由於含錳量的增加而降低。這可能是由於當含錳量超過 17% 原子比時,每一個處於八面體間隙位置的碳原子附近有多於一個的錳原子,形成比一個還多的 \overline{BC} 對(見圖 9),這些 \overline{BC} 對分佈在不同的方向上,因而便減少了碳原子由一類位置跳到另一類位置的必要性,也就使內耗降低。在極端的情況下,當錳的含量達到 50% 原子比時,則每個碳原子周圍的六個原子中在統計上講可能有三個錳原子,並且排列在互相垂直的三個方向上,在應力作用下這便不致於引起碳原子的跳動,因而也就不會引起內耗。

在式(3)中, n 是在單位體積中的全部 \overline{BC} 數,即便在錳含量大於 17% 原子比時, \overline{BC} 數仍然與碳原子的含量保持正比關係,又因為對於所牽涉到的含碳量範圍內,只有極小一部分的八面體間隙位置實際被碳原子所佔據,所以可認為 $\partial \epsilon / \partial n_p$ 與含碳量無關,因而內耗峯高度仍然與碳在固溶體中的濃度成直線關係。

3. 合金原子與空穴

在第六節的處理中,我們曾認為 B 所表示的異類原子可以是合金元素的原子或空穴。現在粗略分析一下二者對於引起內耗的相對重要性。

令 n 表示由 N 個原子所組成的點陣中的空穴數,則在溫度 T 時的平衡的空穴濃度是

$$n/N = e^{-u/RT}, \quad (6)$$

u 是形成一個空穴所需之能。根據研究若干種面心立方系金屬的結果,Герцрекен 認為 u 約略等於自擴散激活能 E 的 $\frac{1}{3}$ 。^[11] 在 γ -Fe 中, E 是 68,000 卡/克分子^[12],因而可以認為 u 約略是 22,700 卡/克分子。把 γ -Fe 試樣由 1100°C 淬火,則試樣中所能夠含的平衡的空穴濃度是

$$n/N = e^{-22700/2746} = 10^{-3.59},$$

即約為 0.03% 原子比。在這個數目中,我們應該加入兩方面的校正。第一種校正是應該計入由於形成空穴而引起的熵的變化 ΔS , 這使式(6)變為

$$n/N = e^{-u/RT + \Delta S/R}. \quad (7)$$

根據 Lumsden 的估計, $\Delta S/R$ 可以使空穴數目增加 10—100 倍^[13]。第二種校正是由高溫淬火而保存下來的空穴在低溫時可能通過擴散而併入鄰近的缺陷,這種效應使上

面所算得的空穴數目減少。但是在經過高溫退火後的試樣中所含的缺陷數目不會過多,所以我們可以假定把兩種校正合併到一起以後,實際的空穴數目約為 1% 原子比。

上面的數字是由 1100°C 淬火後的 γ -Fe 試樣中所能够含的平衡的空穴密度,如果假定我們實際所用的高錳鋼試樣在同樣處理下所含的空穴濃度和純 γ -Fe 中差不多,那麼在我們的試驗條件下,試樣中所含的空穴濃度也應該約為 1% 原子比。如果假定當異類原子為空穴時, $\partial\epsilon/\partial n_p$ 之值與在鐵錳合金的情形差不多,則由於空穴的濃度較合金元素的濃度少 10 倍以上的關係,空穴所引起的最大的內耗峯高度最多只能約有我們實際觀測值的 $\frac{1}{10}$ 。因此,在鐵錳合金情形下所觀測的內耗,主要是由於合金元素在點陣中所引起的畸變。

在純鎳中所觀測的含碳內耗峯的最大高度只有 0.0007,^[3] 比在合金鋼中所觀測到的小 10 倍以上,這顯然是由於純鎳點陣中的空穴濃度很小的緣故。鎳的自擴散激活能是 60,000 卡/克分子^[14],含碳的鎳試樣在內耗峯測量中是由 1100°C 淬火的,由這些數據所算出來的平衡的空穴濃度在加入校正項以後約為 2% 原子比。

4. 關於引起內耗所需的臨界含碳量

為什麼圖 6 中各直線都不通過原點? 即為什麼試樣中必須溶解有某一臨界值的含碳量才能够引起內耗? 一種可能的原因是由於點陣中所含的空穴。在起始加碳時,所加入的碳很可能進入空穴的位置,當碳佔據這種位置時並不引起我們所觀察的那種內耗。當點陣中的空穴位置逐漸被碳原子所填滿以後,隨後加入試樣中的碳便佔據八面體間隙的位置。對於含錳 18.5% 的試樣而言,臨界含碳量是 0.29% 重量比,相當於 1.5% 原子比,這與晶體中所含的空穴濃度是相近的(約為 1% 原子比)。

但是,在高鉻高鎳不銹鋼和在含鎳的合金鋼的情形下,上述的臨界含碳量却並不很顯著,即在含碳量很低時也能够引起內耗^[15]。關於“臨界含碳量”的真正物理原因如何,還有待於進一步的探索和實驗。

參 考 文 獻

- [1] Розин, К. М. и Финкельштейн, Б. Н., *ДАН СССР* 91 (1953), 811.
- [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] Ké, T. S. (葛庭燧), *Phys. Rev.* 71 (1947), 533.
- [5] Bain, E. C., Davenport, E. S. and Waring, W. S. N., *Trans. AIME* 100 (1932), 228.
- [6] Блантер, М. Е., *ЖТФ* 21 (1951), 818.
- [7] Zener, C., *Phys. Rev.* 71 (1947), 34.
- [8] LeClaire, A. D. and Lomer, W. M., *Acta Metallurgica* 2 (1954), 731; Childs, B. C. and LeClaire, A. D., *ibid.* 2 (1954), 718.
- [9] Zener, C., *Elasticity and Anelasticity of Metals* (University of Chicago Press, 1948), pp. 113, 119. Nowick, A. S., *Progress in Metal Physics* 4 (1954), 35.

- [10] Epstein, S., Alloy of Iron and Carbon (Mc-Graw Hill, New York, 1936), vol. 1, p. 212.
[11] Герцкеен, С. Д., *ДАН СССР*, **98** (1954), 211.
[12] Грузин, П. Л., Корнев, Ю. В., и Курдюмов, Г. В., *ДАН СССР*, **80** (1951), 49; Грузин, П. Л., *ИЗВ. АН СССР, ОТН*, № 3 (1953), 383;
Buffington, F. S., Bakalar, I. D., and Choen, M., Self-diffusion in Iron. The Physics of Powder Metallurgy (McGraw-Hill, 1951), p. 92.
[13] Lumsden, J., Thermodynamics of Alloys (Inst. Metals Monograph and Rep. Series, No. 11, London, 1952), p. 347.
[14] Грузин, П. Л. (1955), 見 Осипов, К. А., Исследования по жаропрочным сплавам (институт металлургии им. А. А. Байкова, АН СССР, Москва, 1956), стр. 153.
[15] 根據本實驗室馬應良、楊本煒、孔慶平等的初步實驗結果。

ON THE MECHANISM OF THE INTERNAL FRICTION PEAKS ASSOCIATED WITH THE STRESS-INDUCED DIFFUSION OF CARBON IN FACE-CENTERED CUBIC ALLOY-STEELS

KÊ T'ING-SUI (T. S. KÊ) and TSIEN CHIH-TSIANG

(Institute of Metal Research, Academia Sinica)

ABSTRACT

Internal friction peaks associated with the stress-induced diffusion of carbon were observed in four kinds of f.c.c. manganese steel which contain Mn 18.5%, Mn 25.4%, Mn 36.0% and Mn 9.5%, Ni 8%, Cr 3% respectively. The optimum internal friction occurs at a temperature around 250°C when the frequency of vibration is about 2 cycles per second. Experimental results showed that the height of internal friction peak is linear with the carbon content in solid solution.

A preliminary model was suggested in which the carbon is assumed to be situated at an octahedral interstitial position of the f.c.c. lattice. A foreign atom (an alloying element or a hole) forms with a carbon atom 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. Expressions derived on the basis of such a model can explain satisfactorily the linear relationship between the height of internal friction peak and the carbon content. The height of the peak thus calculated is also found to be close to the experimental value.

Calculations in regard to the concentration of holes in the lattice indicate that the holes can only contribute to less than one-tenth of the internal friction observed and the alloying atoms are responsible for the rest of the internal friction.