

碳在面心鐵-鎳合金中擴散峯的機構*

吳自良 王其閔

(中國科學院冶金陶瓷研究所)

摘 要

固溶在面心鐵-鎳合金中的碳原子,能引起一個應力感生的擴散內耗峯。當振動頻率約為 1.4 週/秒時,峯的位置在 500°K 附近。固溶的碳原子可以跳入點陣空位中而成為代位式碳原子,此碳原子與另一個最近鄰的間隙碳原子相結合後即形成一組碳原子對。在外加應力的作用下,這類碳原子對軸的擇尤旋轉便引起了內耗。根據這個機構並結合內耗測量過程中試樣內部碳原子重新分佈的情況,可以推導出碳濃度和內耗峯高度之間的定量關係,並從而求出合金的點陣空位形成能和構成碳原子對時所放出的能量。

鐵-鎳合金中碳擴散峯的特徵是:峯的二邊內耗曲綫不對稱,在高溫的一邊,內耗反而比低溫的一邊為低。峯的位置 T' 隨淬火溫度或碳濃度之增加而漸向低溫移動;峯愈出現在低的溫度, $T'Q_{\max}^{-1}$ 相乘積就愈大。根據本文所提出的理論,對這些特徵作了解釋。

一. 引 言

碳、氮等間隙原子在體心立方金屬中能引起一個內耗峯,已屬衆所週知。由 Snoek^[1] 及 Zener^[2] 等一系列的工作證明,產生這個內耗峯的原因,是由於間隙原子在兩個相隣間隙位置中跳動時所引起的應力弛豫。這個內耗峯的激活能,與碳、氮的擴散激活能相同,足見控制內耗峯的反應,是間隙原子的擴散。因此 Wert 和 Zener^[2] 便利用了間隙原子在體心立方金屬中的擴散內耗峯,來研究這類金屬的間隙擴散機構。

過去的觀點,認為固溶在面心立方金屬中的間隙原子,位處於 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, 其最近鄰為六個晶面中心的金屬原子;間隙原子只能使晶胞膨脹,但仍維持晶格的立方對稱。當此晶體受外加應力的作用時,所能引起的晶格畸變也將是對稱的,因此便不能導致擴散內耗峯。近年來 Розин 和 Финкельштейн^[3]、葛庭燧和王其閔^[4]、葛庭燧和錢知強^[5] 等都曾在面心金屬中,觀察到一個由固溶的碳原子所引起的內耗峯。面心金屬中碳內耗峯的激活能,和碳在溶劑中的擴散激活能相同,足見這個內耗峯也是由碳的擴散所控制。

葛庭燧和錢知強^[5] 曾提出了一個碳在面心金屬中產生內耗峯的模型,他們認為當固溶碳原子的最近鄰中有點陣空位或雜質原子存在時,均可使晶格畸變而引起內耗。最近程開甲和張杏奎^[6] 提出了一個由碳原子對引起內耗的機構,他們認為處在間隙位置的碳原子可以跳入點陣空位中(成代位式的碳原子!)而放出能量。若另一個間隙碳原子跳到此代位碳原子的最近鄰時也可放出能量,則便構成了一組穩定的代位碳-間隙碳的碳原子

* 1957 年 12 月 6 日收到。

對。這種碳原子對引起內耗的機構，便和代位合金中由溶質原子對引起內耗的機構^[7,8]相似；唯此處與對中二個碳原子等距離的最近隣中，不需有點陣空位的存在，因碳原子仍藉間隙擴散來運動。

二. 理 論

2.1 內耗峰的機構

程、張二氏提出的機構，可以圖 1 來表達。假定在 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ 處有一點陣空位並有一個碳原子落入其中，在 Z_1 處有另一碳原子，組成一對碳原子對，四方晶軸（即碳原子對軸）沿 Z -軸方向。當沿 Z -軸施加壓應力時， Z_1 處的碳原子便跳向 X -或 Y -間隙位置，相當於碳原子對軸自平行於應力的方向轉到垂直於應力的方向。當沿 Z -軸施加張應力時，在 X -或 Y -位置的碳原子，便跳向 Z_1 或 Z_2 ，相當於碳原子對軸自垂直於應力的方向轉到平行於應力的方向。其間因跳動而產生的應力弛豫，便引起了一個內耗峰；其機構和碳在 α -鐵中的擴散峰相似，唯此處間隙碳原子係沿 $\langle 110 \rangle$ 跳越 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ 距離，而在 α -鐵中，碳原子則沿 $\langle 100 \rangle$ 跳越 $\frac{1}{2}a$ 距離（ a 為晶格參數）。故內耗峰的高度，可採用間隙原子在體心立方金屬中所通用的公式^[9]來估計：

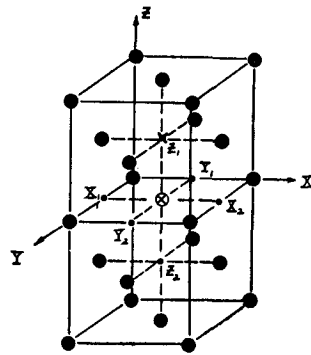


圖 1. 面心立方晶格中的碳原子對
● 溶劑原子，○ 點陣空位，
× 碳原子

$$Q_{\max}^{-1} = \frac{1}{9} E_u \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial n_p} \right)^2 \frac{n}{kT'}, \quad (1)$$

式(1)中 E_u 為未弛豫時的楊氏模數， k 為波茲曼常數， $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial n_p} \right)$ 為每單位體積中由一對碳原子對軸自垂直於應力方向轉到平行於應力方向時所產生的應變變化， T' 為內耗峰出現的溫度，唯此處 n 應換成每單位體積中碳原子對的數目 n_p （在 α -鐵中， n 為每單位體積中的固溶碳原子數）。若碳原子對的濃度對於 E_u 及 $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial n_p} \right)$ 的影響不大，則式(1)可寫成：

$$T' Q_{\max}^{-1} = \text{常數} \cdot N_p. \quad (1a)$$

因此內耗峰的高度只與碳原子對的濃度 N_p （用克分子分數表達）和內耗峰的巔值溫度 T' 有關，而後者主要取決於碳的擴散激活能^[10]。碳原子對的形成，是由於部分的間隙碳原子跳入點陣空位中，構成代位碳原子，再由部分間隙碳原子跳到代位碳原子的最近隣而組成一對碳原子對，因此碳原子對的濃度 N_p （當固溶的碳濃度固定時），取決於晶體中點陣空位的濃度和碳原子的分佈情況，二者都與溫度有關。

2.2 內耗測量過程中試樣內部的變化

內耗測量的實驗步驟，是先將試樣在高溫下淬火，然後在較低的溫度下測量內耗。在高溫下熱平衡的碳原子對，經淬火後是否在測量內耗的過程中仍保持在試樣中，須視：(1) 在淬火過程中，點陣空位是否能被凍結在晶體內；(2) 在測量內耗的時候，空位是否消失，

碳原子是否能重行分佈。

(1) 點陣空位的凍結：在淬火過程中，與淬火溫度成熱平衡的空位是否能全部被凍結在晶體中，須視試樣的冷卻速度和空位遷移的速度二者之間的關係來決定。

測量內耗所用的試樣，為直徑 0.8 毫米的細絲，在淬火溫度為 1200°C 時，合金絲中心自 1200°C 冷卻到 350°C （在鐵合金中，空位在 350°C 以下很難移動）所需的時間，可從熱傳導公式估計：

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right), \quad (2)$$

式 (2) 中 λ 為熱傳導率，對鐵合金而言，可取用鐵的熱傳導率 $\lambda_{\text{Fe}} = 0.18$ (厘米)²/秒。假定在淬火時試樣表面保持室溫，冷卻劑的吸熱量為無限大，用這些冷卻條件作為邊值條件

來解式 (2)，可得^[11] $\sqrt{\frac{\lambda t}{r_0}} = 0.42$ ，試樣的半徑 $r_0 = 0.04$ 厘米，得 $t = 0.04$ 秒。

試樣中的點陣空位，當遷移到位錯邊際時，即可被吸收在該處而消失，因位錯中有多餘的一排原子，很可以吸收或放出點陣空位^[12]。我們可以約略地估計出在 1200°C 時的熱平衡空位，當冷卻到 1100°C 時，過飽和的空位遷移到位錯邊際所需要的時間。在退火完善的晶體中，位錯密度約為 10^8 /(厘米)²，彼此間之平均距離為 10^{-4} 厘米，空位約須遷移 $\frac{1}{2} \times 10^{-4}$ 厘米即可到達位錯中心。令空位遷移的距離為 l ，

$$l = \mu^{\frac{1}{2}} \cdot d = (\nu \cdot t)^{\frac{1}{2}} \cdot d = (\nu_0 e^{-\epsilon_M/RT} \cdot t)^{\frac{1}{2}} \cdot d,$$

d 為原子間距， μ 為原子跳動次數， ν 為原子跳動的頻率， ν_0 為德拜頻率（約為 10^{13} /秒）， ϵ_M 為空位遷移激活能，後者可從基塊合金的擴散激活能中估計出。在鐵合金中， ϵ_M 不會小於 35,000 卡/克分子（參看 5.2 節）。在 1100°C 時， $\nu = \nu_0 \exp[-\epsilon_M/RT] = 10^{13} \exp\left[-\frac{35,000}{2 \times 1373}\right] \simeq 10^7$ /秒，代入以 $d = 2.5 \times 10^{-8}$ 厘米， $l = \frac{1}{2} \times 10^{-4}$ 厘米，

計算可得 $t = 0.4$ 秒，即空位在 0.4 秒後方可達到位錯邊際而消失。事實上，在冷卻過程中試樣暴露在 1100°C 的時間極為短暫，在較低的溫度中，所需的時間將以冪數的關係增長。但自 1200°C 冷卻到 350°C 所需的時間，總共只要 0.04 秒；所以在淬火的冷卻過程中，空位很難消失。也就是說，與淬火溫度成熱平衡的空位，在淬火的激冷中絕大部分是被凍結在試樣裏的；這和 Seitz^[13] 的估計相符。

(2) 碳原子的重新分佈：產生點陣空位時，必須給晶體以能量 ϵ_F (ϵ_F 為點陣空位形成能)，在熱平衡時，溫度愈高，空位的濃度愈大。上面已經證明，高溫下的熱平衡空位，在淬火的激冷過程中可以被凍結在晶體中。所以在淬火的試樣中，保持着一定的空位濃度。但當碳原子對生成時，却放出能量，在熱平衡時，溫度愈低，碳原子對的濃度愈大。在內耗測量的過程中，若空位濃度維持不變，而碳原子有足够的遷移速度去達成平衡時，則測量的溫度愈低，碳原子對的濃度 N_p 愈大，內耗峯的高度也愈大。

假定合金中含碳 1 原子% ($\sim 0.2\%$) 而分佈均勻，則碳原子間的平均距離約為 $3a$ ，碳原子只要遷移約 $1.5a$ 的距離，即可到達空位。碳原子每次跳動所行經的距離為 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ 。按照本文 4.1 節的數據，碳在 35% Ni 的鐵-鎳合金中的擴散激活能為 28,000 卡/克分子，用

上節的方法計算，可以求出在內耗峯出現的溫度 $T' = 500^\circ\text{K}$ 時，碳原子到達空位所需的時間小於 1 秒，而在這個溫度，要使空位消失的時間則為 $\sim 4 \times 10^8$ 秒 (> 10 年)。

從上面的分析中，我們可以得出結論：在內耗測量的實驗情況下，試樣保持着淬火溫度下的平衡空位濃度，而碳原子對則達成內耗測量過程中所經歷的每個溫度的平衡濃度。

2.3 碳濃度和內耗峯高度之間的定量關係

根據上述的情況，我們可以尋出碳原子對的濃度 N_p 與碳濃度 C 之間的關係來。令：

N = 每單位體積中的金屬原子數；

c = 每單位體積中固溶的碳原子數；

n_v = 每單位體積中的點陣空位數；

n_0 = 每單位體積中碳原子填入空位的數目；

n_p = 每單位體積中碳原子對的數目；

ϵ_1 = 一個間隙碳原子跳入點陣空位後所放出的能量；

ϵ_2 = 一個碳原子自其他間隙位置跳到一個代位碳原子最近隣位置時所放出的能量（相當於碳原子對的“結合能”）；

ν_c = 碳原子的點陣振動頻率（並假定代位碳原子與間隙碳原子的 ν_c 相同）。

因 $n_v \ll N$ ，所以每單位體積中的點陣數目可視為 N ；在面心立方晶體中，每單位體積中的間隙位置數目亦為 N 。此處 $c \gg n_0$ ， $c \gg n_p$ ；若碳原子跳入點陣空位時必須越過的位壘高度為 u ，則它自空位中跳出時必須越過的位壘高度便必須為 $(u + \epsilon_1)$ 。在熱平衡時：

每單位體積中每秒鐘跳入空位中的碳原子數為

$$\Delta \dot{n} = \nu_c (c - n_0) \left(\frac{n_v - n_0}{N} \right) \exp[-u/kT] \simeq \nu_c \frac{c}{N} (n_v - n_0) \exp[-u/kT].$$

每單位體積中每秒鐘自點陣空位中跳出的碳原子數為

$$\Delta \dot{n}' = \nu_c n_0 \exp[-(u + \epsilon_1)/kT]$$

因 $\Delta \dot{n} = \Delta \dot{n}'$ ，故有：

$$n_0 = \frac{(c/N) n_v \exp[\epsilon_1/kT]}{1 + (c/N) \exp[\epsilon_1/kT]}; \quad (3)$$

同樣，若一個碳原子自其他間隙位置跳到一個代位碳原子的最近隣位置時所越過的位壘為 u ，其跳出此位置時所必須越過的位壘高度便為 $(u + \epsilon_2)$ 。生成碳原子對後，代位碳原子要跳出空位時必須越過的位壘，除 $(u + \epsilon_1)$ 外，尚須克服碳原子對的“結合能” ϵ_2 ，故應為 $(u + \epsilon_1 + \epsilon_2)$ 。在熱平衡時：

每單位體積內每秒鐘生成的碳原子對數目為

$$\Delta \dot{n}_p = \nu_c (c - n_0 - n_p) \frac{6(n_0 - n_p)}{N} \exp[-u/kT] \simeq \frac{6c\nu_c}{N} (n_0 - n_p) \exp[-u/kT].$$

每單位體積內每秒鐘破壞的碳原子對數目為

$$\Delta \dot{n}'_p = \nu_c n_p \exp[-(u + \epsilon_2)/kT] + \nu_c n_p \exp[-(u + \epsilon_1 + \epsilon_2)/kT].$$

因 $\Delta \dot{n}_p = \Delta \dot{n}'_p$ ，並代入以式 (3) 的關係，則有

$$n_p \left\{ 1 + \exp[-\epsilon_1/kT] + \frac{6c}{N} \exp[\epsilon_2/kT] \right\} = \frac{(6c^2/N^2) n_v \exp[(\epsilon_1 + \epsilon_2)/kT]}{1 + (c/N) \exp[\epsilon_1/kT]}, \quad (4)$$

上式中右邊分母的第二項遠較 1 為小（參看 4.1 節數據可知，即使當碳濃度很大時，在內

耗峯出現的溫度 T' , $\frac{C}{N} \exp [\epsilon_1/kT'] < 10^{-1}$), 若略去此項, 其所引起的誤差不會超過 10%, 因此式 (4) 可寫成

$$N_p = \frac{6 C^2 N_v \exp [(\epsilon_1 + \epsilon_2)/kT]}{1 + \exp [-\epsilon_1/kT] + 6C \exp [\epsilon_2/kT]}, \quad (4a)$$

式 (4a) 中大寫的 N_p , C , N_v 各為碳原子對、碳及點陣空位的濃度, 都以克分子分數表達, 其中 $N_v = \exp [-\epsilon_F/kT_e]$, T_e 為淬火溫度; ϵ_F 應與合金中的固溶碳濃度及基塊合金的成分有關。將式 (4a) 代入 (1a), 得

$$T' Q_{\max}^{-1} = \text{常數} \cdot \frac{C^2 \exp [-\epsilon_F/kT_e] \exp [(\epsilon_1 + \epsilon_2)/kT']}{1 + \exp [-\epsilon_1/kT'] + 6C \exp [\epsilon_2/kT']}. \quad (5)$$

2.4 式 (5) 的討論

從式 (5) 可得下列推論:

(1) 碳濃度的影響

$$\left. \begin{aligned} \text{當 } C \ll \frac{1 + \exp [-\epsilon_1/kT']}{6 \exp [\epsilon_2/kT']}, \quad Q_{\max}^{-1} &\propto C^2 \\ \text{當 } C \gg \frac{1 + \exp [-\epsilon_1/kT']}{6 \exp [\epsilon_2/kT']}, \quad Q_{\max}^{-1} &\propto C \end{aligned} \right\} \quad (5a)$$

即當碳濃度小的時候, 內耗峯高度與碳濃度的平方成正比, 但當碳濃度大時, 內耗峯高度與碳濃度成直線關係。

(2) 基塊合金成分的影響: 內耗峯高度與碳濃度的關係蛻化成直線的條件, 是

$$\exp [\epsilon_2/kT'] = \beta/C, \quad \beta \gg \frac{1}{6}.$$

若合金基塊的成分變化趨向於加強碳原子對的“結合能” ϵ_2 或抑低內耗峯巔值溫度 T' 時, 都趨於促成內耗峯高度和碳濃度之關係蛻化成直線。

(3) ϵ_1 和 ϵ_F 數值的測定: 用一個碳濃度為 $C \gg \frac{1 + \exp [-\epsilon_1/kT']}{6 \exp [\epsilon_2/kT']}$ 的試樣, 自

一固定的溫度下淬火, 利用變更振動頻率來改變峯高 $Q_{\max}^{-1}$ 及巔值溫度 T' , 此時式 (5) 可以寫成

$$T' Q_{\max}^{-1} = \text{常數} \cdot \exp [\epsilon_1/kT']. \quad (5b)$$

因此可從式 (5b) 求出碳原子跳入點陣空位後所放出的能量 ϵ_1 。再以同一試樣在一系列的溫度下淬火, 以相同頻率測出內耗峯高 $Q_{\max}^{-1}$ 及峯的巔值溫度 T' , 在這個情況下, 式 (5) 可寫成

$$T' Q_{\max}^{-1} = \text{常數} \cdot \exp [\epsilon_1/kT'] \exp [-\epsilon_F/kT_e].$$

從參考文獻 [5] 及本文第 4 節的實驗數據得知, 無論改變碳濃度或淬火溫度, T' 的變化不超過 5%, 故可將 T' 視為不變, 因此上式可寫成

$$Q_{\max}^{-1} = \text{常數} \cdot \exp [-\epsilon_F/kT_e]. \quad (5c)$$

從式 (5c) 可以求出點陣空位的形成能 ϵ_F 。

三. 方 法

試樣由鐵-鎳合金製成, 其成分列於表 1, 此類合金均在高頻率電爐中熔煉, 經熱鍛後

冷拉成直徑為 0.8 毫米的細絲。除 20% Ni 合金外，其餘各合金，即使空冷至室溫，仍為奧氏體結構；前者自高溫下淬火，亦可保持奧氏體結構。

表 1

名稱 \ 分析	% Ni	% C	% Mn	% Si	% S	% P
20% Ni 合金	18.96	0.08	—	—	—	—
30% Ni 合金	30.90	0.21	0.23	0.015	0.040	0.013
35% Ni 合金	34.95	0.15	0.23	0.018	0.031	0.012
50% Ni 合金	48.46	0.12	0.08	0.019	0.009	0.011
75% Ni 合金*	~75	<0.02	無	無	—	無

用葛氏扭擺測量內耗；試樣長 250 毫米。測量之先，都先在 950°C 濕氫中脫碳至 $<0.02\%$ C，然後在 950°C 的苯-氫氣氛中分別加碳至不同的時間，最後在 1000°C 真空中 (10^{-1} — 10^{-2} 毫米水銀柱) 均勻化七小時，在爐中冷卻。經均勻化後的試樣，在金相顯微鏡下檢驗，其橫截面的組織均勻，並無沉澱相出現。淬火處理在豎立管形電爐中進行，將試樣在所需的溫度下保持五分鐘後，墜入水中，爐管內有乾氫作為保護氣氛。

在測量內耗的過程中，試樣約需升溫到 350°C，但無論自室溫升至 350°C，或自 350°C 降溫時所測得的內耗曲線，彼此吻合。但因峯的高度隨振動頻率之變化而改變，頻率愈高，峯的位置愈向高溫移動，而峯的高度亦愈小。所以在我們的實驗中，採取自 350°C 降溫測量內耗，所用振動頻率一般限制在 1.4 週/秒左右。

四. 數 據

4.1 35% Ni 合金

(1) 碳原子跳入點陣空位時所放出的能量 ϵ_1 ：用四根碳濃度為 0.6% 至 0.9% 的試樣，分別在 1200°, 1100°, 1000° 及 900°C 淬火，每根試樣以四個不同的振動頻率測量內耗，所得數據列於表 2。其中以 1200°C 淬火試樣所測出的內耗曲線示於圖 2，這是這系列實驗中所觀察到的最高內耗峯。當峯自 484°K 移至 436°K 時，內耗峯高度自 6.15×10^{-3} 上升至 7.75×10^{-3} ，增長達 23%。表 2 的數據指出，當淬火溫度固定而改變振動頻率時，內耗峯出現的溫度愈低而 $T' Q_{\max}^{-1}$ 相乘積

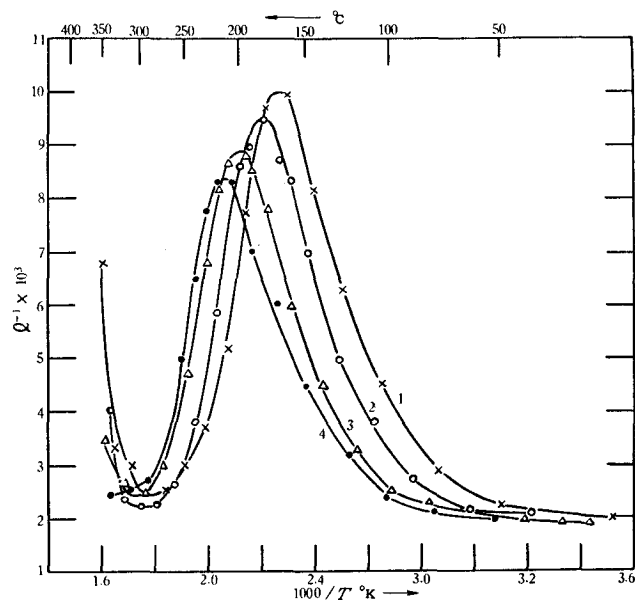


圖 2. 振動頻率對內耗峯高度和位置的影響

試樣：35% Ni 合金；碳濃度：0.9%；淬火溫度：1200°C；
曲線 1：0.16 週/秒；曲線 2：0.43 週/秒；曲線 3：1.18 週/秒；
曲線 4：2.72 週/秒

* 用電解鐵和電解鎳在真空中熔煉，試樣由金銀更同志製備。

愈大,與測量的順序無關,足見碳原子對的濃度,在內耗測量的過程中,隨時達成平衡。這四個試樣的碳濃度很高,從圖 3 可知,峯高與碳濃度已到達成直綫的關係,我們便可利用式 (5b) 來測定 ϵ_1 值。從式 (5b) 得

$$\ln \frac{T'_1 (Q_{\max}^{-1})_1}{T'_2 (Q_{\max}^{-1})_2} = \frac{\epsilon_1}{R} \left[\frac{1}{T'_1} - \frac{1}{T'_2} \right],$$

代入以表 2 中最後兩欄的數據,得出

在 1200°C 淬火, $\epsilon_1 = 1,150$ 卡/克分子

在 1100°C 淬火, $\epsilon_1 = 1,200$ 卡/克分子

在 1000°C 淬火, $\epsilon_1 = 1,070$ 卡/克分子

足見淬火溫度對 ϵ_1 無顯著影響,我們可取其平均值 $\epsilon_1 = 1,150$ 卡/克分子。由於 ϵ_1 的數值小,只有當內耗峯高度大的時候(碳濃度大或淬火溫度高),才可以測量得出來,因此很難用實驗方法來確定 ϵ_1 與碳濃度的關係。

表 2

合 金	碳 濃 度	淬 火 溫 度 T_c		測量 順序	振動頻率 f	弛豫時間 $\tau = \frac{1}{2\pi f}$	內耗峯高度 $Q_{\max}^{-1} \times 10^3$	巔 值 溫 度 T'		$T' Q_{\max}^{-1}$
		°C	1000/ T_c °K					°K	1000/ T' °K	
35% Ni	0.9	1200	0.678	1	1.18	0.135	6.60	471	2.120	3.10
				2	0.16	0.994	7.75	436	2.290	3.38
				3	0.43	0.370	7.15	450	2.217	3.22
				4	2.72	0.058	6.15	484	2.065	2.98
35% Ni	0.7	1100	0.728	1	1.23	0.129	3.91	455	2.100	1.78
				2	0.21	0.771	4.55	429	2.230	1.95
				3	0.54	0.295	4.25	442	2.160	1.88
				4	3.10	0.051	3.70	469	2.035	1.74
35% Ni	0.7	1000	0.785	1	1.12	0.142	2.40	464	2.055	1.11
				2	0.19	0.836	2.70	435	2.200	1.17
				3	0.49	0.324	2.52	452	2.115	1.14
				4	3.20	0.050	2.22	476	2.100	1.06
35% Ni	0.6	900	0.852	1	1.28	0.124	1.10	482	1.975	0.53
				2	0.18	0.868	1.35	446	2.140	0.60
				3	0.46	0.346	1.30	463	2.060	0.60
				4	3.10	0.051	1.05	495	1.915	0.52
50% Ni	0.4	1200	0.678	1	0.11	1.447	4.75	445	2.250	2.12
				2	0.38	0.419	4.55	465	2.150	2.12
				3	1.32	0.120	4.15	485	2.060	2.02
				4	3.10	0.051	3.75	501	1.990	1.88

(2) 點陣空位形成能 ϵ_F : 用四組加碳不同的試樣, 分別在 1200°, 1100°, 1000° 及 900°C 淬火, 經測量內耗後用燃燒法分析碳濃度(定碳準確度為 $\pm 0.02\%$)。在這系列的實驗中, 內耗峯出現溫度 T' 相差不超過 25°C, 小於 T' 值的 5%, 因此可將 T' 視為不變。內耗峯高度與碳濃度的關係示於圖 3。在同一溫度淬火下來的試樣, 峯高與碳濃度的關

係都為通過原點的曲線；碳濃度愈高，曲線愈趨平直，到碳濃度大於 0.2% 以後，各曲線幾乎都蛻化成直線，這與 2.4 節中的推論 (1) 相符。從 900° 和 1000°C 淬火的二曲線看來，碳在 35% Ni 合金中的固溶度，在 1000°C 以下時，可能小於 0.8%。從圖 3 各曲線上，分別讀出當碳濃度為 0.2%，0.4% 和 0.6% 時的內耗峯高度，其和淬火溫度的關係以半對數

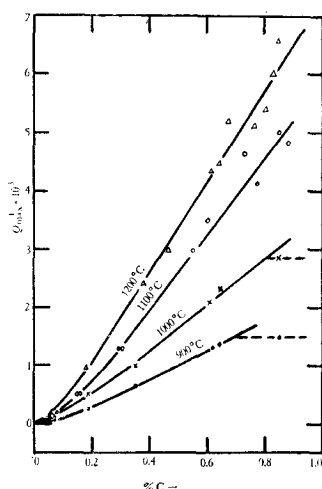


圖 3. 碳濃度和內耗峯高度的關係

試樣：35% Ni 合金；
振動頻率：~1.4 週/秒；
淬火溫度：表於曲線上

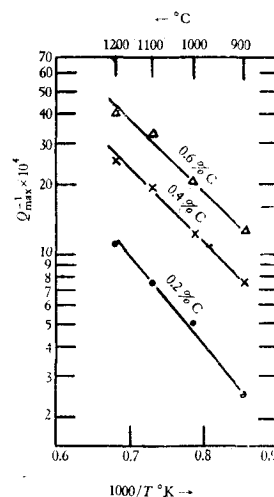


圖 4. 內耗峯高度和淬火溫度的關係

試樣：35% Ni 合金；
振動頻率：~1.4 週/秒

坐標繪於圖 4。按照式 (5c) 的關係，從這些直線的斜率即可求出點陣空位形成能 ϵ_F 。從圖 4 的直線上，求得在 35% Ni 合金中：

當碳濃度為 0.2%， $\epsilon_F = 17,000$ 卡/克分子
當碳濃度為 0.4%， $\epsilon_F = 15,500$ 卡/克分子
當碳濃度為 0.6%， $\epsilon_F = 15,000$ 卡/克分子

(3) 碳的擴散激活能 Q_c ：當內耗達到巔值時，弛豫時間 $\tau = \frac{1}{2\pi f} = \tau_0 e^{Q_c/RT'}$ (τ_0 為一常數)，因此我們有

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{Q_c}{R} \left(\frac{1}{T'} \right), \quad (6)$$

式 (6) 中若固定 τ ，則內耗峯位置 T' 取決於 Q_c 或 τ_0 之值。從圖 5 和圖 7 得知，當振動頻率 f 固定時 (故 τ 固定)，內耗峯的位置隨淬火溫度和碳濃度之改變而移動，升高淬火溫度或增加碳濃度，都使 T' 向低溫移動。碳在鐵-鎳合金中的內耗曲線，根據峯的半寬度來判斷，並非由於一個單一的弛豫時間所造成 (約比單一弛豫時間的半寬度大 60%)，因此各原子跳越時可能有不同的 Q_c 或 τ_0 。但 Q_c 應與淬火溫度無關，故內耗峯位置的移動，必須是由碳濃度和淬火溫度對 τ_0 的影響所引起。無論升高淬火溫度或增加碳濃度都增高試樣中點陣空位的濃度 N_v ，故 τ_0 是 N_v 的函數。當試樣的碳濃度和淬火溫度固定後， N_v 便被固定， τ_0 亦為一定值，此時我們便可利用二個振動頻率 f_1 和 f_2 來測定內耗峯位置的移動，從而求出 Q_c 。此時式 (6) 可化為

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{Q_c}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] = \frac{Q_c}{R} \Delta \left(\frac{1}{T'} \right). \quad (6a)$$

以一系列碳濃度不同的 35% Ni 合金試樣，經 1100°C 淬火後，分別用 1.00 及 0.35 週/秒的振動頻率測量內耗，求出內耗峰的巔值溫度 T' 。碳濃度和 T' 的關係示於圖 5。從圖 5 可以看出， $\Delta(1/T')$ 為一常數，與碳濃度無關； $\Delta(1/T') = 0.075 \times 10^{-3}$ ，從式(6a) 得出 $Q_c = 28,000 \pm 2,000$ 卡/克分子。用 Блантер^[14] 碳在鐵-鎳合金中的擴散數據，可以外推出碳在 35% Ni 合金中的擴散激活能應約為 28,000 卡/克分子，Блантер 的結果也指出碳濃度對碳的擴散激活能的影響不顯著。

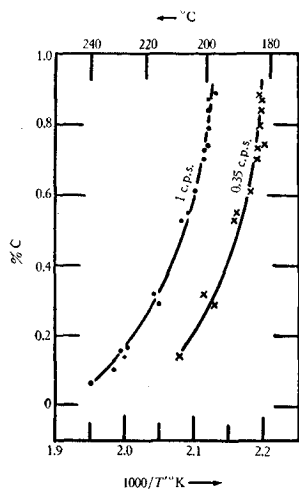


圖 5. 碳濃度對內耗峰巔值溫度的影響

試樣: 35% Ni 合金;
淬火溫度: 1100°C

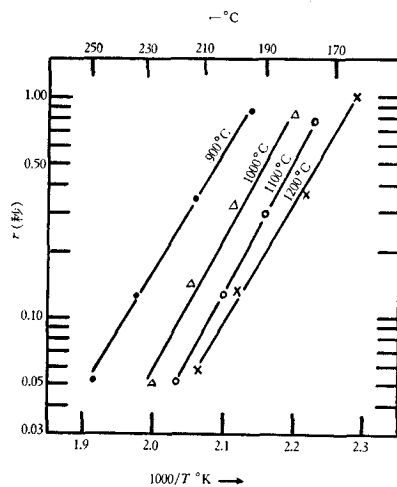


圖 6. 弛豫時間和巔值溫度的關係

試樣: 35% Ni 合金;
淬火溫度: 表於圖上

將表 2 中 τ 和 $1/T'$ 的值，以式 (6) 的關係表於圖 6，得四根直線。從四根直線的斜率，得出 $Q_c = 25,000 - 27,500$ 卡/克分子。若 τ_0 與淬火溫度無關，則相同碳濃度的直線，必須相交於 $1/T' = 0$ 處，因此得出：相同碳濃度的試樣應有不同的 Q_c 值，這是與事實不符的——如所週知，在相當大的溫度範圍之內， Q_c 應與溫度無關。圖 6 各直線斜率的偏差，是由於實驗數據的不够準確，因 τ 僅包括 $1\frac{1}{2}$ 週。從圖 5 的數據亦可看出，圖 6 的四根線應該平行，因此得出結論，淬火溫度愈高（即點陣空位濃度 N_v 愈大）， τ_0 愈小。但因圖 6 數據的不够準確，我們便不能將四直線外推到 $1/T' = 0$ ，以求出 τ_0 值。

4.2 50% Ni 合金

(1) 碳原子跳入點陣空位時所放出的能量 ϵ_1 和碳的擴散激活能 Q_c ：以一個碳濃度為 0.4% 的 50% Ni 合金試樣自 1200°C 淬火後，以四個振動頻率測其內耗，所得結果，亦列於表 2 中。從表中的數據估計出 ϵ_1 約為 1,000 卡/克分子， Q_c 為 26,000 卡/克分子。

(2) 點陣空位形成能 ϵ_F ：用碳濃度為 0.2% 的 50% Ni 合金試樣，分別自 1200°, 1100°, 1000° 及 900°C 淬火後測其內耗，所得結果示於圖 7。四個峯的位置相差約為 17°C，僅合 T' 值的 3%。圖 7 中的內耗峯高度和淬火溫度的關係，以半對數坐標繪於圖 8；從式 (5c) 知其應為一直線，從此直線的斜率求出 $\epsilon_F = 14,000$ 卡/克分子。

4.3 含鎳量對內耗峰的影響

(1) 碳原子的“結合能” ϵ_2 :

30% Ni, 35% Ni 和 50% Ni 三種合金在 1100°C 淬火時, 峯高和碳濃度的關係如圖 9 的曲線所示。三種合金的數據都落在通過原點的曲線上。當碳濃度固定時, 含鎳量愈大, 內耗峰愈高。合金中的含鎳量愈大, 曲線也愈平直; 50% Ni 合金的各點, 都落在一直線上, 由 2.4 節的推論(2), 可知鎳趨向於增大 ϵ_2 [在這三種合金的含鎳量範圍之內, 鎳對內耗峰位置 T' 的影響不顯著(參看圖 10)]。從圖 9 的曲線可以看出, 30% Ni 合金自碳濃度約至 0.3% 以後, 即蛻化成爲直線; 此時式(5)的分母應爲: $6C \exp[\epsilon_2/kT'] \gg 1 + \exp[-\epsilon_1/kT'] \simeq 1.3$, 即 $C \exp[\epsilon_2/kT'] \gg 0.2$, 姑且令 $C \exp[\epsilon_2/kT'] = 20$, 當碳濃度爲 0.3%, $T' = 485^\circ\text{K}$, 得 $\epsilon_2 = 7,000$ 卡/克分子; 在 35% Ni 合金中, 碳濃度自 0.2% 以後, 曲線即達成直線, 此點的 $T' = 500^\circ\text{K}$, 得 $\epsilon_2 = 7,600$ 卡/克分子; 在 50% Ni 合金中, 若假定在碳爲 0.05% 時曲線即蛻化成爲直線, 此時 $T' = 525^\circ\text{K}$, 得 $\epsilon_2 = 9,400$ 卡/克分子。可見 ϵ_2 大於 ϵ_1 數倍, 而鎳在奧氏體鋼中似乎有加強碳原子對“結合能”的趨向。

(2) 各合金中所觀察到的內耗峯巔值的最大值: 圖 10 示 20% Ni, 30% Ni, 35% Ni, 50% Ni 及 75% Ni 五種合金的試樣, 經逐次加碳後, 在 1100°C 淬火時所能觀察到的內耗峯巔值的最大值,

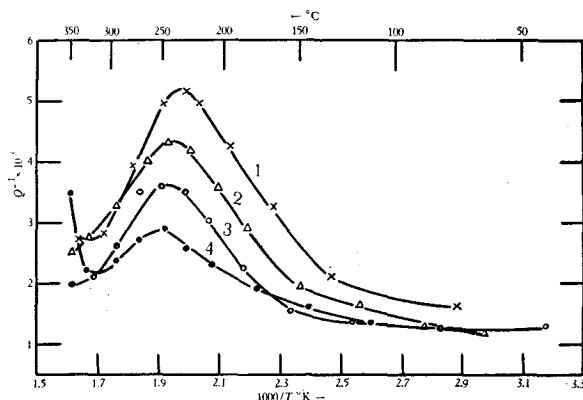


圖 7. 淬火溫度對內耗峯高度的影響

試樣: 50% Ni 合金; 碳濃度: 0.2%; 振動頻率: ~ 1.4 週/秒; 曲線 1: 1200°C 淬火, 曲線 2: 1100°C 淬火, 曲線 3: 1000°C 淬火, 曲線 4: 900°C 淬火

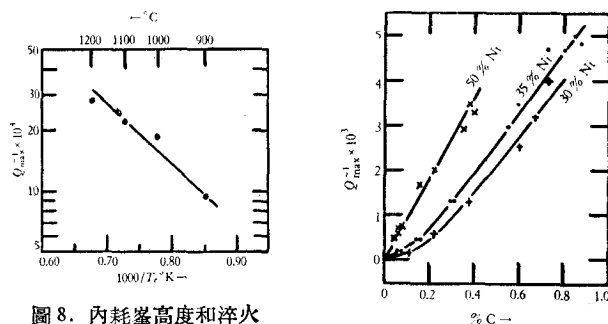


圖 8. 內耗峯高度和淬火溫度的關係

試樣: 50% Ni 合金, 0.2% C; 振動頻率: ~ 1.4 週/秒

圖 9. 含鎳量對內耗峯高度的影響
淬火溫度: 1100°C;
振動頻率: ~ 1.4 週/秒

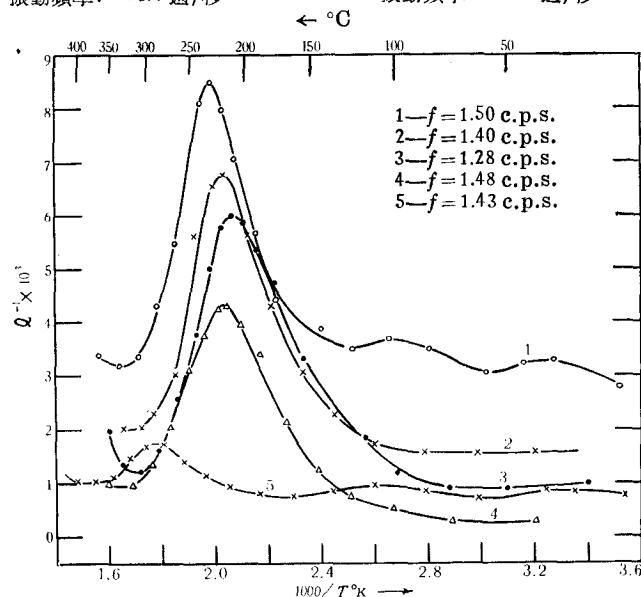


圖 10. 各種合金在 1100°C 淬火後所能觀察到的最高內耗峯
曲線 1: 20% Ni 合金; 曲線 2: 30% Ni 合金; 曲線 3: 35% Ni 合金; 曲線 4: 50% Ni 合金; 曲線 5: 75% Ni 合金

若再繼續加碳,則內耗峯將逐漸降低。這五個最大值的峯,其高度依上列順序各為: 5.2×10^{-3} , 5×10^{-3} , 5×10^{-3} , 3.5×10^{-3} 和 0.8×10^{-3} 。在 75% Ni 合金中,無論以峯的位置或高度而言,都趨近於碳在鎳中的作用。內耗峯的最大值,取決於含鎳量對 E_u 、 $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial n_p}\right)$ 、 ϵ_F 和碳的固溶度等因素的影響,但含鎳量對 E_u (35% Ni 合金除外) 及 $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial n_p}\right)$ 的影響不大,所以內耗峯的最大值,主要由後二個因素的變化來決定。Нейман 和 Шиняев^[15] 曾研究含鎳量對鐵在鐵-鎳二元合金中自擴散的影響,他們的結果指出,當含鎳量增加時,鐵的自擴散激活能減小,可以推測 ϵ_F 的變化也應如此。從這一點看,鎳應該提高合金中可獲得的最大內耗峯巔值;但在另一方面,在鐵-鎳合金中,碳的固溶度隨含鎳量之增高而遞減,因此鎳又應該減低可能獲得的最大內耗峯巔值。從圖 10 的曲線看來,含鎳量的總影響,是當鎳增加,峯的最大值漸趨低。

五. 討 論

5.1 關於內耗峯的機構

上面所觀察到的內耗峯,其激活能和碳的擴散激活能相同,足見控制內耗峯反應的機構,是碳原子的擴散。若此內耗峯是由於鎳原子的屢入而促使鐵晶格的畸變所致^[5],則在無規的固溶體內,當固溶碳原子的六個最近隣中有三個為雜質原子所置換時,也可使晶格恢復對稱而不致引起內耗,也就是說,在無規的 50% Ni 合金中,不應有內耗峯出現。圖 10 各曲線顯示出,合金中含鎳量自 25% 起直至純鎳為止,固溶的碳都可以引起內耗峯,足見引起此峯的原因,並非由於晶格受雜質原子的屢入而產生的畸變。

上述的觀點,也可從含鎳量對內耗峯高度的影響中得到進一步的證實。固定試樣中的碳濃度後,若內耗是由於晶格的畸變所引起,則改變基塊合金的成分時,根據式 (1),內耗峯高度的變化只能是由於 E_u 、 $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial n_p}\right)$ 及 T' 三項的變化所引起。比較圖 9 中 35% Ni 和 50% Ni 兩條曲線,當碳濃度為 0.2%, 50% Ni 合金的峯高為 0.0018, 35% Ni 合金的峯高為 0.0007, 二者之比為 2.6 : 1。已知 50% Ni 合金和 35% Ni 合金楊氏係數之比為 8 : 7^[16], T' 的變化也只有 2%, 因此為使兩種合金的內耗峯高之比達到上述數字, $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial n_p}\right)$ 的比便必須達到 $\sqrt{2.6 \times \frac{7}{8}} = 1.5$ 。粗略地估計, $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial n_p}\right)$ 應與 $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ 空隙的直徑和碳原子直徑的差別成正比, 即 $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial n_p}\right) \propto \frac{d_c - 0.293a}{a}$, d_c 為碳原子直徑, a 為晶格參數。當合金中的含鎳量自 35% 增至 50% 時, a 的變化 $< 1\%$ ^[17]。可知 $E_u \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial n_p}\right) / T'$ 因基塊合金成分的不同而導致的變化,不能使峯高發生如此大的差別。若內耗是由於碳原子對的轉動所引起,一如圖 1 所示,則峯高必須服從式 (5)。從圖 9 的曲線得知,當碳濃度為 0.2% 時, 50% Ni 和 35% Ni 兩種合金的曲線都已到蛻化成直線的階段,故式 (5) 可寫成:

$$Q_{\max}^{-1} = \text{常數} \cdot \frac{1}{T'} \exp [\epsilon_1/kT'] \exp [-\epsilon_F/kT_e],$$

因此我們有：

$$\frac{(Q_{\max}^{-1})_{50}}{(Q_{\max}^{-1})_{35}} = \frac{8}{7} \cdot \frac{\left\{ \frac{1}{T'} \exp [\epsilon_1/kT'] \exp [-\epsilon_F/kT_e] \right\}_{50}}{\left\{ \frac{1}{T'} \exp [\epsilon_1/kT'] \exp [-\epsilon_F/kT_e] \right\}_{35}},$$

代入以 $T_e = 1373^\circ\text{K}$ ，已知 50% Ni 合金的 $\epsilon_F = 14,000$ 卡/克分子， $\epsilon_1 = 1,000$ 卡/克分子， $T' = 512^\circ\text{K}$ ；35% Ni 合金的 $\epsilon_F = 17,000$ 卡/克分子， $\epsilon_1 = 1,150$ 卡/克分子， $T' = 502^\circ\text{K}$ ，得 $(Q_{\max}^{-1})_{50} : (Q_{\max}^{-1})_{35} = 3.1 : 1$ ，與所觀察到的數值 2.6 : 1 相接近。

5.2 空位形成能與擴散激活能之比

4.1 節中求得的碳濃度對 35% Ni 合金空位形成能的影響，自 0.2% C (0.95 原子%) 至 0.6% C (2.84 原子%)，碳每增加 1 原子%，合金的空位形成能約減少 1,000 卡/克分子。由於基塊合金是面心立方結構，這類晶體中金屬原子的擴散是藉空位機構進行的，因此碳對空位形成能的影響，應該與碳對合金基塊擴散激活能的影響相一致。根據 Нейман 和 Шиняев^[15] 的數據，鐵在 35% Ni 的鐵-鎳合金中的自擴散激活能約為 62,000 卡/克分子；若將 Wells 和 Mehl^[18] 的鎳在鐵-鎳合金中的擴散數據，外推到 35% Ni，可以得出鎳在此成分的合金中的化學擴散激活能也約為此數。Грузин 和 Кузнецов^[19] 曾研究碳對含鎳 20% 和 25% 兩種鐵-鎳合金中鐵自擴散的影響，從他們的數據，可以外推出在 35% Ni 合金中，碳每增加 1 原子%，合金的擴散激活能應約減少 3,500 卡/克分子。Нейман 和 Шиняев 關於 35% Ni 鐵-鎳合金的數據，經碳濃度的校正後，可以計算出表 3 的結果。

表 3

碳濃度		擴散激活能 Q	空位形成能 ϵ_F	空位遷移能 ϵ_M	ϵ_F/Q
%	原子%	卡/克分子	卡/克分子	卡/克分子	%
0	0	62,000	—	—	—
0.2	0.95	58,700	17,000	41,700	29.0
0.4	1.89	55,400	15,500	39,900	28.0
0.6	2.84	52,000	15,000	37,000	28.9

從表 3 的數值，得出空位形成能 ϵ_F 約佔基塊合金擴散激活能的 29%，而且碳濃度對此比的影響不大。

測量點陣空位的形成能 ϵ_F ，由於實驗方法的限制，往往不易準確，尤其是鐵磁性材料，困難更多。文獻中較可靠的數據有下列幾種：金^[20]—— $\epsilon_F/Q = 60\%$ ，銅^[21]—— $\epsilon_F/Q = 44\%$ ，29% Zn 的銀-鋅合金^[22]—— $\epsilon_F/Q = 38\%$ ，50:50 鉛-鋅合金^[23]—— $\epsilon_F/Q = 38\%$ ；可見在合金中，此比趨小。本文得出 35% Ni 合金的 $\epsilon_F/Q = 29\%$ ，較過去的數值都小。本文的 ϵ_F 值是用測量內耗峯的高度求得，內耗峯高度因受背景的影響，準確程度較差，因此 ϵ_F 的數值，尚須作進一步的研究。

5.3 鐵-鎳合金中碳擴散峰的特徵

本文所觀察到的內耗峯，和間隙原子在體心立方金屬或代位式溶質原子對在面心立方金屬中的擴散峯相比較，則可發現有下列幾個特徵：

- (1) $T' Q_{\max}^{-1}$ 相乘積隨巔值溫度 T' 而變, T' 愈低, $T' Q_{\max}^{-1}$ 愈高(參看表 2 數據).
- (2) 內耗峯不對稱, 在高溫的一邊, 內耗反較在低溫一邊為低(參看圖 2, 7, 10).
- (3) 內耗峯的位置 T' 隨碳濃度或淬火溫度而移動, 碳濃度或淬火溫度愈高, T' 愈低(參看圖 5, 7).
- (4) 過飽和的碳, 促使內耗峯高度下降.

2.2 節的計算結果指出, 在整個內耗測量的過程中, 試樣保持着恆量的空位濃度(與淬火溫度成熱平衡的空位濃度), 但碳原子對則隨時達成與測量溫度相平衡的濃度 N_p , 由於生成碳原子對時必須放出能量, 因此溫度愈低, N_p 愈大. 若用改變振動頻率來壓低內耗峯出現的溫度 T' 時, 則 T' 愈低, N_p 的數值愈大, 因此 $T' Q_{\max}^{-1}$ 相乘積愈大[見式(1a)]. 同樣, 在內耗測量的過程中, 由於在各溫度下碳原子對的濃度不同[見式(4a)], 內耗曲綫上的各點便有着不同的碳原子對濃度, 因此這類內耗峯便不對稱; 在高溫的一邊, 因碳原子對的濃度較低, 故內耗反而低於低溫的一邊.

在 4.1 節中曾經指出, 淬火溫度及碳濃度使內耗峯位置遷移的原因, 是由於這兩個因素對 τ_0 的影響. 在碳原子對中的間隙碳原子, 其平均的跳動頻率為

$$\frac{1}{\tau_m} = n \nu \exp[-\Delta F/RT'] = n \nu \exp[\Delta S/R] \exp[-\Delta H/RT'], \quad (7)$$

式中 n = 碳原子可以擴散的途徑. 從圖 1 可以看出, 以 Z_1 處的碳原子為例, 雖有 12 個最近隣間隙位置, 但對碳原子對的旋轉而言, 只有 Z_1X_1 , Z_1X_2 , Z_1Y_1 , Z_1Y_2 四條途徑, 故 $n = 4$.

ΔS = 擴散的激活熵.

ΔH = 擴散的激活熱(可以證明與 Q_c 相同)^[2].

τ_m = 碳原子在間隙位置停留的平均時間.

已知 $\tau_m = \frac{3}{2} \tau$, $\tau = \tau_0 e^{Q_c/RT'}$. 將此二式代入式(7), 得

$$\Delta S = -R \ln 6\nu \tau_0. \quad (7a)$$

在 35% Ni 合金中可計算出 $\nu = 0.88 \times 10^{13}$. 已知 $Q_c = 28,000 \pm 2,000$ 卡/克分子, 從圖 5 的曲綫, 計算出當碳濃度為 0.2%, 0.4%, 0.6% 及 0.8% 時的 τ_0 值, 將其代入式(7a), 即得激活熵. 計算結果, 列於表 4.

表 4

碳 濃 度	τ_0	擴散激活熵 ΔS
(%)	(秒)	卡/克分子 $-\circ C$
0.2	$1.3 \times 10^{-14} - 7.1 \times 10^{-13}$	+0.8—-7.2
0.4	$7.9 \times 10^{-15} - 3.2 \times 10^{-13}$	+2.5—-5.8
0.6	$3.2 \times 10^{-15} - 2.2 \times 10^{-13}$	+3.4—-5.0
0.8	$2.3 \times 10^{-15} - 1.6 \times 10^{-13}$	+4.2—-4.2

表 4 中 ΔS 的負值(計算時取 $Q_c = 26,000$ 卡/克分子), 是由於 Q_c 值的實驗誤差; 若取 Q_c 的上限 30,000 卡/克分子, 則 ΔS 都為正. 升高碳濃度或淬火溫度, 都增加試樣內部的

點陣空位濃度 N_v ，因此也增加了 ΔS 值；從式 (7a) 的關係，知 τ_0 應趨減小，所以內耗峯的位置應向低溫移動[見式(6)]。表 4 中碳濃度和 ΔS 及 τ_0 的關係，都符合這個推斷。從圖 6 也可看出，淬火溫度愈高， τ_0 愈小。

當碳濃度超過固溶度時，若過飽和的碳原子有可能沉澱到空位的最近隣間隙位置中，在 X 、 Y 和 Z 間隙位置各有一個碳原子時，則又可使基塊的晶胞成對稱而不導致內耗。所以過飽和的碳原子，由於結集在空位近隣，減少了活化的碳原子對濃度，因此降低內耗峯高度。這也指出了空位的周圍，是間隙原子容易沉澱的所在。

本文所用合金，由楊佩璋同志熔煉，黃景平同志參加內耗測量工作；分析數據由本所化驗室供給，謹此誌謝。

參 考 文 獻

- [1] Snoek, J. L., *Physica* **6** (1939), 591; **8** (1941), 711; **9** (1942), 862. See also: Snoek, J. L., *New Developments in Ferromagnetic Materials*, 2nd ed., p. 46, New York, Elsevier Publ. Co., 1949.
- [2] Wert, C. and Zener, C., *Phys. Rev.* **76** (1949), 1169.
Wert, C., *Phys. Rev.* **79** (1950), 601.
- [3] Розин, К. М. и Финкельштейн, Б. Н., *ДАН СССР* **91** (1953), 811.
- [4] 葛庭燧、王其閔，物理學報，**11** (1955)，389.
- [5] 葛庭燧、錢知強，物理學報，**12** (1956)，607.
- [6] 程開甲、張杏奎，物理學報（尚未發表）。
- [7] Zener, C., *Phys. Rev.* **71** (1947), 34.
- [8] Nowick, A. S., *Phys. Rev.* **88** (1952), 925.
- [9] Zener, C., *Elasticity and Anelasticity of Metals*, p. 99, Chicago, Univ. of Chicago Press, 1948. Nowick, A. S., *Progress in Metal Physics* **4** (1954), p. 35, London, Pergamon Press.
- [10] Wert, C. and Marx, J., *Acta Metallurgica* **1** (1953), 113.
- [11] Newman, A. B., *Trans. A. I. C. E.* **27** (1931), 310.
- [12] Nabarro, F. R. N., *Strength of Solids*, p. 75, Bristol Conf., 1947.
- [13] Seitz, F., *Acta Cryst.* **3** (1950), 355.
- [14] Блантер, М. Е., *ЖТФ* **20** (1950), 217.
- [15] Нейман, М. Б. и Шиняев, А. Я., *ДАН СССР* **112** (1955), 969.
- [16] *Metals Handbook*, A. S. M., p. 600, 1948.
- [17] Bradley, A. J., Jay, A. H. and Taylor, A., *Philos. Mag.* **23** (1937), 545.
- [18] Wells, C. and Mehl, R. F., *Met. Tech.* **8** (1941), T. P. 1281.
- [19] Грузин, П. Л. и Кузнецов, Е. В., *ДАН СССР* **93** (1953), 809.
- [20] Bauerle, J. E., Klabande, C. E. and Koehler, J. S., *Phys. Rev.* **102** (1956), 1182.
- [21] Meechan, C. J. and Eggleston, R. R., *Bull. Amer. Phys. Soc.* **29** (1954), 8.
Brinkman, J. A., Dixon, C. E. and Meechan, C. J., *Acta Metallurgica* **2** (1954), 38.
- [22] Nowick, A. S., *Phys. Rev.* **82** (1951), 551.
- [23] Герцряк, С. Д. и Дехтяр, И. Я., *Физ. металлов и металловедение*, **III-2** (1956), 242.

MECHANISM OF CARBON DIFFUSION PEAK IN F. C. C. IRON-NICKEL ALLOYS

WU TZU-LIANG WANG CHI-MIN

(Institute of Metallurgy and Ceramics, Academia Sinica)

ABSTRACT

An internal friction peak induced by carbon diffusion has been observed in f. c. c. iron-nickel alloys. At a vibrational frequency of 1.4 cycles per sec., the peak occurs at about 500°K. This peak arises from the preferential rotation of the axes of carbon pairs existed in the specimen under the influence of an alternating load. These carbon pairs were formed by the interaction between the substitutional carbon atoms and their neighboring interstitial carbon atoms. Based upon this mechanism and considering the possible redistribution of the carbon atoms amongst the frozen-in vacancies in the specimen during the course of internal friction measurement, an equation bearing the quantitative relationship between the peak height and the carbon concentration has been derived. The energy of vacancy formation as well as the binding energy of the carbon pairs have been determined.

The characteristics of the carbon diffusion peak in f. c. c. metals are: (1) The internal friction curve is not symmetric with respect to the peak position, the internal friction on the high temperature side being smaller than on the low temperature side. (2) The $T'Q_{\max}^{-1}$ product varies with the peak temperature T' ; the lower the peak temperature, the higher the $T'Q_{\max}^{-1}$ product. (3) The peak temperature T' drifts with the carbon concentration as well as the quench temperature of the specimen. Either an increase of the carbon concentration or a raise of the quench temperature tends to shift the peak position toward a lower temperature. These characteristics are interpreted in terms of the carbon pair theory as given in the text.