

面心立方体金属中间隙 原子内耗理论*

程 開 甲 張 杏 奎

(南京大学)

提 要

在面心立方体金属中间隙原子一般不發生内耗。只有在合金元素(杂质)或空穴周圍的間隙原子才会發生微扩散的内耗。因为空穴或合金原子的存在破坏了鄰近間隙位置的对称性,在这样位置上的間隙原子才有可能在往复应力作用下發生应力感生微扩散内耗。

本文按以上所述两种情况,利用作者之一^[4, 5]所作的内耗热力学理论作计算,发现由于合金原子存在而引起的内耗弛豫强度应该与 $x_A(1-x_A) \cdot C$ 成正比, x_A 是合金原子浓度, C 是間隙原子浓度。由于空穴存在而引起的内耗强度应与 $N \cdot \frac{1}{\frac{B}{C^2} + \frac{1}{C}}$ 成正比,此处 N 是空穴

的浓度, C 是間隙原子浓度, B 是一常数。在葛庭燧、錢知强兩氏对面心立方系錳鋼的内耗强度的实验中,内耗强度的数值基本上与合金原子浓度无关。因此,在高錳合金鋼中像是空穴所引起内耗的那种机构。同时,可以估計出碳原子落入空穴放出的能量约为 0.14 eV。但目前实验数据有限,实际上面心合金鋼中是何种机构在起主要作用,尚待进一步研究。

一. 引 言

芬盖希金 (Финкельштейн)^[1] 和他的合作者在含 Cr 25%, Ni 20% 的面心立方系合金鋼中观察到了由于碳原子引起的内耗峰。中国科学院金属研究所对几种合金鋼做了实验^[2], 确定了面心立方合金鋼中内耗峰是由于碳原子在点陣中微扩散所引起的。最近葛庭燧、錢知强^[3] 对一系列面心立方系錳鋼测定了各种含碳量下的内耗强度数值。

在体心立方晶格中,間隙原子微扩散的内耗是大家熟悉的。但是完整的面心立方晶格中間隙位置是十分对称的,一般不会發生間隙原子微扩散的内耗。只有在合金原子(杂质原子)或空穴周圍的間隙原子才有可能發生应力感生微扩散内耗。因为空穴或合金原子存在破坏了它們鄰近間隙位置的对称性。

本文准备运用作者之一的内耗热力学理论计算以上两种情况下,内耗强度与合金原子或空穴浓度間关系以及内耗与間隙原子浓度間的关系。

* 1957年6月22日收到。

二. 間隙原子在合金原子近旁微扩散的内耗

这种机构在葛、錢兩氏文中已詳加描述。如果面心立方体中(圖 1)八面体間隙位置的

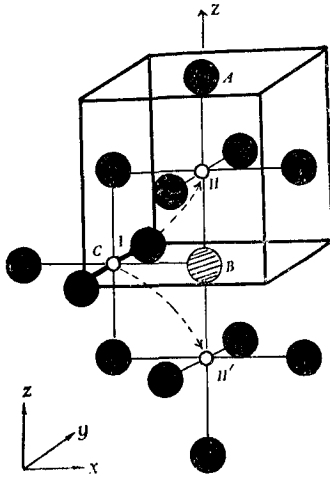


圖 1. 面心立方系金屬中間隙原子在合金元素鄰近微扩散的模型

近旁只有一个异类原子 B 存在, 其余为 A 原子, 則这样的間隙位置上的間隙原子 C 有六个結合鍵, 其中五个 \overline{AC} 鍵, 一个 \overline{BC} 鍵。假定 \overline{BC} 長度 $>$ \overline{AC} 長度的話, 当在 Z 方向外加張应力时, \overline{BC} 就趋向平行于应力方向即 Z 方向; 如加压力則 \overline{BC} 就要趋向垂直于应力 Z 方向。也就是間隙原子在加張应力時間隙原子从 I 位置跳到 II 或 II' 位置; 加压力时又从 II 或 II' 跳回原来的 I 位置的过程。同时, 也可以看成中間夾有間隙原子的而且互相垂直的 AB 和 AA 原子对在应力作用下交換位置的过程。当加压力于 Z 方向, 則間隙原子 C 在 I 位置, 这时 AA 平行于 Z 方向, AB 平行 x 方向。如加張应力則 C 在 II 或 II' 位置, 这时 Z 方向上是 AB 原子对, x 方向上变为 AA 原子对了。故应力改变时在某一方向上夾有間隙原子的某种形式的原子对总数也随着变化, 因而可以把这种原子对数作为控制内耗的

变数。間隙原子在往复应力作用下来回跳动有一定時間是一个弛豫过程, 由于間隙原子跳动而引起的附加应变落后应力, 所以發生内耗。根据内耗的热力学理論, 只要找出控制内耗的物理量作为独立变数的自由能就可得出内耗值来。在这个模型上就是要找出以应变 ε 以及夾有間隙原子的各种形式原子对在各方向上的数目为独立变数的自由能。以下就是逐步地去求出上述要求的自由能。

(一) 在一定短程有序下的自由能

为簡化問題起見, 这兒用“准化学”的处理方法。只考虑第二鄰近原子間的相互作用。把金屬視作 $\frac{1}{2} z N_0$ 个互相独立的原子对。 z 是第二鄰近配位数, N_0 是單位体积内原子总数, 这样的考虑証明在有序度小时是正确的。

設合金内有二种原子 A 及 B 。浓度各为 x_A 及 x_B 。設在一定温度下有一定的短程有序程度。假定, 每一个 A 原子的第二鄰近上存在 A 原子的几率为 p , 則存在 B 原子的几率为 $(1-p)$ 。所以單位体积内 AA 原子对总数为 $\frac{1}{2} z x_A p N_0$ 。現令 $z X = \frac{1}{2} z x_A p N_0$ 为独立参数, 則各种原子对的数目可写出为:

$$\left. \begin{aligned} \text{單位体积内 } AA \text{ 原子对的总数} &= zX, \\ \text{單位体积内 } BB \text{ 原子对的总数} &= z(Q - R + X), \\ \text{單位体积内 } AB \text{ 原子对的总数} &= z(R - X), \\ \text{單位体积内 } BA \text{ 原子对的总数} &= z(R - X), \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

式中, z 是第二鄰近配位数等于 6。

$$R = \frac{1}{2} x_A N_0, \quad Q = \frac{1}{2} x_B N_0. \quad (2)$$

自由能可寫為：

$$\begin{aligned}
 F(x) &= -kT \ln g(x) + w(x) \cong \\
 &\cong -kT \ln \left(\frac{N_0!}{(2Q)!(2R)!} \right) \frac{z\bar{x}! [z(R-\bar{x})!]^2 z(Q-R+\bar{x})!}{z\bar{x}! [z(R-\bar{x})!]^2 z(Q-R+\bar{x})!} + \\
 &\quad + 2zR\chi_{AB} + z(Q-R)\chi_{BB} + z\omega_0. \quad (3)
 \end{aligned}$$

式中， $\omega_0 = \chi_{AA} - 2\chi_{AB} + \chi_{BB}$ ，其中 χ_{AA} ， χ_{BB} ， χ_{AB} 分別代表 AA ， BB ， AB 原子對間的作
用能， $\bar{x} = \frac{1}{2} N_0 x_A^2$ 。

(二) 求出 x 的平衡值 x_0

將(3)式求微分 $\frac{\partial F}{\partial x} = 0$ 得

$$\frac{x(Q-R+x)}{(R-x)^2} = e^{-\frac{\omega_0}{kT}} = \delta.$$

解得

$$x_0 = \frac{[(R-2\delta R) - Q] - \sqrt{[(R-2\delta R) - Q]^2 + 4(1-\delta)\delta R^2}}{2(1-\delta)}. \quad (5)$$

如 $\delta=1$ ，即在高溫時，(5)式不能用而得直接從(4)式解得：

$$x_0 = \frac{R^2}{R+Q} = \frac{1}{2} N_0 x_A^2. \quad (6)$$

如 $\delta \rightarrow 1$ 可利用(5)式對 $(1-\delta)$ 展開略去二次以上高次項同樣得到 $x_0 = \frac{1}{2} N_0 x_A^2$ 。

(三) 在一定 x 下(即一定的原子對分布下)加入間隙原子後自由能

在合金中加入間隙原子可以落入間隙位置上，間隙位置的第一鄰近是 6，相當于一個
碳原子將可以占據三個原子對。間隙原子比間隙位置少得多，所以只有一部分間隙位置
上有原子，也就是只有一小部分原子對中夾有間隙原子。設 zf_1, zf_2, zf_3, zf_4 分別代表
(1)式中 AA, BB, AB, BA 原子對數。又設 zC_1, zC_2, zC_3, zC_4 分別代表單位體積內中
間已夾有間隙原子的 AA, BB, AB, BA 原子對數。并有，

$$\sum_{i=1}^4 zC_i = zC, \quad (7)$$

C 是間隙原子濃度。

自由能就可寫出

$$F(x, C_1, C_2, C_3, C_4) = -kT \ln g(x, C_1, C_2, C_3, C_4) + W(x, C_1, C_2, C_3, C_4). \quad (8)$$

式中

$$g(x, C_1, C_2, C_3, C_4) = \left\{ \frac{zC! \prod_{i=1}^4 z f_i!}{\prod_{i=1}^4 z C_i! \prod_{i=1}^4 z (f_i - C_i)!} \right\},$$

$$\begin{aligned}
 W(x, C_1, C_2, C_3, C_4) &= zC_1 \varepsilon_1 + zC_2 \varepsilon_2 + zC_3 \varepsilon_3 + zC_4 \varepsilon_4 = \\
 &= zC_1 (\varepsilon_1 - \varepsilon_4) + zC_2 (\varepsilon_2 - \varepsilon_4) + zC_3 (\varepsilon_3 - \varepsilon_4) + zC_4 \varepsilon_4.
 \end{aligned}$$

$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4 (\varepsilon_3 = \varepsilon_4)$ 分別代表間隙原子夾在 AA, BB, AB, BA 原子對中的能量。

(四) 求出平衡值 C_1^0, C_2^0, C_3^0

注意到(7)式故只有 C_1, C_2, C_3 为独立变数. 从(8)式对三个变数分别微分一次,

$$\frac{\partial F}{\partial C_1} = 0, \text{ 得: } \frac{C_1(f_4 - C + C_1 + C_2 + C_3)}{(f_1 - C_1)(C - C_1 - C_2 - C_3)} = e^{-\frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_4)}{kT}} = \alpha,$$

$$\frac{\partial F}{\partial C_2} = 0, \text{ 得: } \frac{C_2(f_4 - C + C_1 + C_2 + C_3)}{(f_2 - C_2)(C - C_1 - C_2 - C_3)} = e^{-\frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_4)}{kT}} = \beta,$$

$$\frac{\partial F}{\partial C_3} = 0, \text{ 得: } \frac{C_3(f_4 - C + C_1 + C_2 + C_3)}{(f_3 - C_3)(C - C_1 - C_2 - C_3)} = e^{-\frac{(\varepsilon_3 - \varepsilon_4)}{kT}} = 1.$$

当 $f_1 \gg C_1, f_2 \gg C_2, f_3 \gg C_3, f_4 \gg C_4$ 时, 解上式得

$$C_1^0 = \frac{\alpha f_1 C}{[\alpha f_1 + \beta f_2 + f_3 + f_4]},$$

$$C_2^0 = \frac{\beta f_2 C}{[\alpha f_1 + \beta f_2 + f_3 + f_4]},$$

$$C_3^0 = \frac{f_3 C}{[\alpha f_1 + \beta f_2 + f_3 + f_4]}.$$

用(1)式中 f_1, f_2, f_3, f_4 代入上式得

$$\left. \begin{aligned} C_1^0 &= \frac{\alpha x C}{[\alpha x + \beta(Q - R + x) + 2(R - x)]}, \\ C_2^0 &= \frac{\beta(Q - R + x)}{[\alpha x + \beta(Q - R + x) + 2(R - x)]}, \\ C_3^0 &= \frac{(R - x)}{[\alpha x + \beta(Q - R + x) + 2(R - x)]}. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

(五) 在外加应力下 zC_1, zC_2, zC_3, zC_4 将按各方向有一定的分布下的自由能

设 $C_1^\alpha, C_2^\alpha, C_3^\alpha, C_4^\alpha$ 分别代表夹有间隙原子的 AA, BB, AB, BA 原子对在 α 方向上的总数.

$$F(x, C_1 \cdots C_4, C_1^\alpha \cdots, C_2^\alpha \cdots, C_3^\alpha \cdots, C_4^\alpha \cdots) = -kT \ln g(x, C_1 \cdots C_4, C_1^\alpha \cdots, C_2^\alpha \cdots, C_3^\alpha \cdots, C_4^\alpha \cdots) + W(x, C_1, C_2, C_3, C_4) + \Delta W(C, C_1^\alpha \cdots, C_2^\alpha \cdots, C_3^\alpha \cdots, C_4^\alpha \cdots, \varepsilon), \quad (10)$$

式中

$$g(x, C_1 \cdots, C_1^\alpha \cdots, C_2^\alpha \cdots, C_3^\alpha \cdots, C_4^\alpha \cdots) =$$

$$= g(x, C_1 \cdots C_4) \left\{ \frac{[(\frac{C}{4})!]^{4z}}{\prod_{\alpha=1}^z C_1^\alpha! \prod_{\alpha=1}^z C_2^\alpha! \prod_{\alpha=1}^z C_3^\alpha! \prod_{\alpha=1}^z (C - C_1^\alpha - C_2^\alpha - C_3^\alpha)!} \right\},$$

W 即是(8)式中的 W ; $g(x, C_1 \cdots C_4)$ 即(8)式中的 g ; ΔW 是在应力作用后增加的能量, 它与应变变量, 原子对数和原子对间作用力有关.

$$\Delta W(C, C_1^\alpha \cdots, C_2^\alpha \cdots, C_3^\alpha \cdots, C_4^\alpha \cdots, \varepsilon) =$$

$$= \sum_{\alpha=1}^z \{2v_A C_1^\alpha + 2v_B C_2^\alpha + (v_A + v_B) C_3^\alpha + (v_A + v_B)(C - C_1^\alpha - C_2^\alpha - C_3^\alpha)\} \times$$

$$\times \left\{ \frac{1}{\gamma} \sum_{i,j=1}^3 \varepsilon_{ij} \xi_i^\alpha \xi_j^\alpha \right\} + \frac{1}{2} E \varepsilon^2 =$$

$$= \sum_{\alpha=1}^z \{(v_A - v_B)(C_1^\alpha - C_2^\alpha) + C(v_A + v_B)\} \left\{ \frac{1}{\gamma} \sum_{i,j=1}^3 \varepsilon_{ij} \xi_i^\alpha \xi_j^\alpha \right\} + \frac{1}{2} E \varepsilon^2. \quad (11)$$

其中 v_A, v_B 代表間隙原子與 A 或 B 原子間的作用力的一半，並近似地以 $(v_A + v_B)$ 代表 A 和 B 原子間作用力； E 是楊氏模量； $\left\{ \frac{1}{\gamma} \sum_{ij} \varepsilon_{ij} \xi_i^\alpha \xi_j^\alpha \right\}$ 是在 α 方向上的原子對的應變量，原子對長度為 γ ； ε_{ij} 是應變張量； $\xi_i^\alpha, \xi_j^\alpha$ 分別是 γ 在坐標軸 i 或 j 上的投影。

這兒變數 $C_1^\alpha, \dots, C_2^\alpha, \dots, C_3^\alpha, \dots, C_4^\alpha, \dots$ ，有以下關係：

$$\sum_{i=1}^4 C_i^\alpha = C \quad (\alpha=1, 2, \dots, z) \quad \text{及} \quad \sum_{\alpha=1}^z C_i^\alpha = C_i \quad (i=1, 2, 3, 4). \quad (12)$$

利用程開甲、李正中在處理有序無序內耗時完全一樣的方法^[5]，將(10)式代入內耗熱力學理論的微擴散內耗公式中。並假定 C_1, C_2, C_3, C_4 在過程中保持不變，由於(12)式的緣故，所以獨立變數為 $3(z-1)$ 個，經過計算，得 AA 及 BB 原子對的內耗值。

$$Q_{AA}^{-1} = \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \cdot \frac{\gamma^2(v_A-v_B)^2}{E k T} \cdot \frac{4(z-1)}{45} \cdot \left\{ \frac{C_1(C-C_1-C_2-C_3)}{(C-C_2-C_3)} \right\},$$

$$Q_{BB}^{-1} = \frac{\omega\tau'}{1+\omega^2\tau'^2} \cdot \frac{\gamma^2(v_A-v_B)^2}{E k T} \cdot \frac{4(z-1)}{45} \cdot \left\{ \frac{C_2(C-C_1-C_2-C_3)}{(C-C_2-C_3)} \right\}.$$

將(9)式中 C_1^0, C_2^0, C_3^0 代入，則得

$$\left. \begin{aligned} Q_{AA}^{-1} &= \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \cdot \frac{\gamma^2(v_A-v_B)^2}{E k T} \cdot \frac{4(z-1)}{45} \times \\ &\quad \times \left\{ \frac{\alpha(R-x)x}{[\alpha x + (R-x)][\alpha x + \beta(Q-R+x) + 2(R-x)]} \right\}, \\ Q_{BB}^{-1} &= \frac{\omega\tau'}{1+\omega^2\tau'^2} \cdot \frac{\gamma^2(v_A-v_B)^2}{E k T} \cdot \frac{4(z-1)}{45} \times \\ &\quad \times \left\{ \frac{\beta(Q-R+x)(R-x)}{[\beta(Q-R+x) + (R-x)][\alpha x + \beta(Q-R+x) + 2(R-x)]} \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

現將 $x = \frac{1}{2} N_0 x_A^2$ 代入(13)式中並令 $\alpha = \beta = 1$ ，就是假定了 $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \varepsilon_4$ ，則(13)

式可化簡為

$$\left. \begin{aligned} Q_{AA}^{-1} &= \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \cdot \frac{\gamma^2(v_A-v_B)}{E k T} \cdot \frac{4(z-1)}{45} \cdot x_A^2(1-x_A) \cdot C, \\ Q_{BB}^{-1} &= \frac{\omega\tau'}{1+\omega^2\tau'^2} \cdot \frac{\gamma^2(v_A-v_B)^2}{E k T} \cdot \frac{4(z-1)}{45} \cdot x_A(1-x_A)^2 \cdot C. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

如果令 $\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_4}{kT} = \varepsilon$ ， $\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_4}{kT} = -\varepsilon$ 。則

$$\alpha = e^{-\varepsilon}, \quad \beta = e^{\varepsilon}.$$

當 ε 很小時， $\alpha \approx 1 - \varepsilon$ ， $\beta \approx 1 + \varepsilon$ 。則(13)式化簡為：

$$Q_{AA}^{-1} = (\text{常數}) [1 + \varepsilon(2 - 3x_A)] x_A^2(1 - x_A) \cdot C,$$

$$Q_{BB}^{-1} = (\text{常數}') [1 + \varepsilon(1 - 3x_A)] x_A(1 - x_A)^2 \cdot C.$$

AB 原子對並不單獨出現內耗 Q_{AB}^{-1} 項是由于在(10)式中 ΔW 內並沒有明顯包含獨立變數 C_3^0 。

Q_{AA}^{-1} 及 Q_{BB}^{-1} 的意義可以這樣說明，因為每種原子對(指已夾有間隙原子的 AA, BB, AB, BA 等原子對——下同)各自的總數已經假定是不變的，所以在某一方向上某種原子對增加了，則在另外方向上該種原子對必然減少了。同時在每個方向上四種原子對的總

和是等于間隙原子数 C 。因此在間隙原子跳动后,如果在某一方向上有一种原子对增加一个,那末必然另外的三种原子对中有一种原子对减少一个。每种原子对在各方向上的总和是不变的,所以在該方向上所增加的原子对必然来自另外的一些方向上,而在該方向上所减少的那个原子对必然是轉到另外的方向上去了。所以这样的过程就相当于在不同方向上的两种不同原子对交换位置的过程。这种交换产生附加形变而發生內耗。在每个方向上原子对是一定的,因而四种原子对中三种数目确定后第四种也必定随之确定。也就是只有三个独立变量。例如說 AA , BB , AB 对数为独立的, BA 就不是独立变量了。譬如說在加应力方向上 AA 增加一个; BB , AB 不变;那末必然 BA 是减少一个。增加的 AA 对必然来自垂直于应力的方向,而减少的 BA 是跑到应力垂直的方向上去了(如圖 1, C 原子从 I 位置跳至 II 位置的情况, x 方向作为应力方向),相当于在互相垂直的方向上的 AA 及 BA 原子对互換了方向。同样可以在应力方向上 BB 改变, AA , AB 不变, BA 必然随着变化,就是 BB 与 BA 交换方向。同理也可以有 AB 与 BA 交换方向的过程。这是三种互相独立的过程,各种原子对的数量变化都可以用这三种基本过程适当叠加而成。例如在应力方向上 BB 增加一个, AA 减少一个 AB 和 BA 不变,則可以用第一,第二两个过程叠加使第一过程增加 BA 减少 AA , 第二过程是减少 BA 增加 BB , 这样 BA 不变, BB 增加了, AA 减少了。

当加往复应力后各方向上各种原子对数也不断地重行分布,也就是間隙原子从原来位置跳到另外的位置,使各种方向上的原子对重新分布。这种分布由自由能的極小来規定。跳动前后各方向上各种原子对变化都可以用以上三种过程叠加。第一种 AA 及 BA 交换过程总的內耗就是 Q_{AA}^{-1} , 同理第二种 BB 与 BA 交换过程的总內耗就是 Q_{BB}^{-1} , 而第三种过程內耗 Q_{AB}^{-1} 因为是 AB 与 BA 交换,它們的交换并無附加形变,所以沒有內耗。也就是在 ΔW 中不明显包含 AB 原子对变数,故 $Q_{AB}^{-1}=0$ 。

各种原子对的变化都是在碳原子微扩散时一起完成的,所以 Q_{AA}^{-1} 及 Q_{BB}^{-1} 的弛豫时间是一样的,而且分別开来是沒有意义的,故总的內耗是兩者之和。

$$Q^{-1} = Q_{AA}^{-1} + Q_{BB}^{-1} = \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \frac{\gamma^2(v_A - v_B)^2}{Ekt} \frac{4(z-1)}{45} x_A(1-x_A)[1 + \varepsilon(1-2x_A)] \cdot C \quad (15)$$

用 $\varepsilon=0.1$ 具体代入(15)式計算內耗随 x_A 的相对变化,如圖 2 所示,是 $x_A(1-x_A)$ 附近的曲綫。 $x_A=0$ 时內耗为零, $x_A=0.5$ 时內耗为極大。在葛氏文章中曾談到如果是合金元素占 50% 时,間隙原子的內耗为零。这仅在合金原子有序的排列下才是对的。在这里是考虑無序排列,不可能有每个間隙位置的周圍环境是一样的。所以間隙原子还是有十分多的不同形式的位置間适合它的跳动,因而可以产生更多的內耗。

現在考虑另一極端情形, ε 是一很大的負值,則有 $\alpha \gg 1$ 而 $0 < \beta \ll 1$, 表示間隙原子落在 AA 对上时能量特別低,那么(13)式化为

$$\left. \begin{aligned} Q_{AA}^{-1} &= (\text{常数}) \frac{(R-x)C}{\alpha x} = \text{常数} \frac{(1-x_A)}{\alpha x_A} \cdot C, \\ Q_{BB}^{-1} &= (\text{常数}) \frac{\beta(Q-R+x)}{\alpha x} = \text{常数} \frac{\beta(1-x_A)^2}{\alpha x_A^2} \cdot C. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

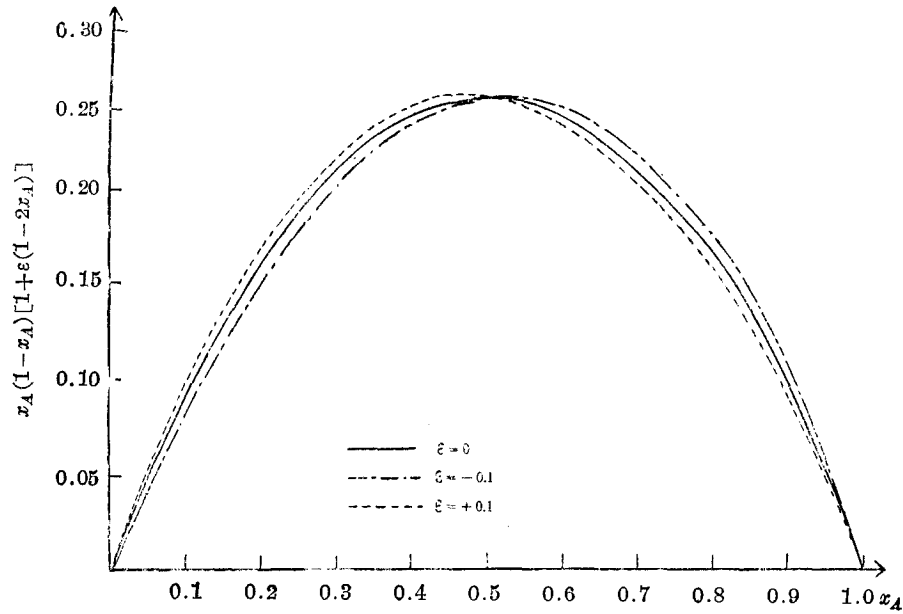


圖 2. 內耗峰值与合金元素浓度的关系

可見在 $x_A^2 > \beta$ 时 (x_A 并不太小时) 有

$$Q_{AA}^{-1} \gg Q_{BB}^{-1}.$$

这时主要是 AA 对的內耗，它随合金原子浓度相对改变的关系如图 3 所示。

当然同样可以假定 $\beta \gg 1$ 而 $0 < \alpha \ll 1$ ，这时主要是 BB 对的內耗 $Q^{-1} \cong Q_{BB}^{-1} = \text{常数} \frac{x_A}{(1-x_A)} \cdot C$ 。

綜上所述，不論 $\alpha \approx 1$ ， $\beta \approx 1$ 或是 $\alpha \gg \beta$ ， $\beta \gg \alpha$ 的情况，內耗强度都是随着合金原子浓度有显著的变化，并与間隙原子浓度成正比关系。

三. 間隙原子在空穴中扩散的內耗

另一种机构可以这样来想像。当間隙原子加入金屬中，則有一部分是落入空穴之內而其余部分分布在点陣的間隙中。而且已被間隙原子占有的空穴有可能落入第二原子，或者在已占有間隙原子空穴近旁間隙位置上有間隙原子，那么这样的間隙原子对在应力的往复作用作垂直于应力或平行应力的轉动时有內耗产生。

首先要求出在平衡情形下上述可以产生內耗的原子对的数目。

假定实验温度下空穴浓度 N 已經达到平衡不再变化。又假定空穴中不落入三个以上的間隙原子。

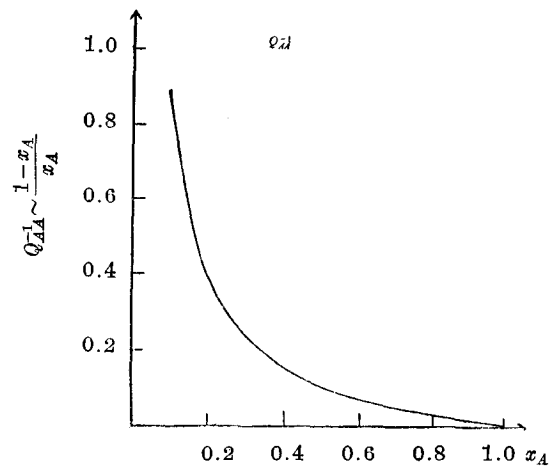


圖 3. 在 $\alpha \gg \beta$ 时，內耗与合金元素浓度間的关系

設 N_0 代表單位体积內含有的八面体間隙位置总数; N 代表單位体积內含有的空穴总数; C 代表單位体积內含有的間隙原子总数; n 代表單位体积內含有的已經被落入一个間隙原子的空穴总数; x 代表在單位体积內点陣空穴中的間隙原子对数; ε_1 是一个間隙原子落入空穴放出的能量; ε_2 是一对間隙原子落入空穴而放出的能量.

在一定温度下、一定 n 及 x 分布下的自由能:

$$F(n, x) = -kT \ln C_n^N C_x^{N-n} C_{C-n-x}^{N-n-x} + n\varepsilon_1 + x\varepsilon_2 = \\ = -kT \ln \frac{N!(N_0-N)!}{n!x!(N-n-x)!(C-n-x)!(N_0-N-C+n+x)!} + n\varepsilon_1 + x\varepsilon_2. \quad (17)$$

从(17)式微分可以得到平衡方程:

$$\frac{\partial F}{\partial n} = 0, \text{ 得 } \frac{n(N_0-N-C+n+x)}{(N-n-x)(C-n-x)} = e^{\frac{\varepsilon_1}{kT}} = f > 1;$$

$$\frac{\partial F}{\partial x} = 0, \text{ 得 } \frac{x(N_0-N-C+n+x)}{n(C-n-x)} = e^{\frac{\varepsilon_2}{kT}} = g > 1.$$

如果有 $(N_0-C) \gg N+n+x$, $C \gg n+x$, 則得

$$\frac{(N_0-C)n}{(N-n-x)C} = f; \quad \frac{x(N_0-C)}{nC} = g. \quad (18)$$

解(18)式, 得

$$x = \frac{\frac{Ngf}{N_0(f-2)}}{\frac{N_0}{(f-2)} + \frac{1}{C} + \frac{gf-f+1}{N_0(f-2)}}.$$

分母的最后一項一般是很小的, 可以略去, 則得

$$x = \frac{\frac{Ngf}{N_0(f-2)}}{\frac{N_0}{(f-2)} + \frac{1}{C}}. \quad (19)$$

从(19)式可以看出, 当 C 比 $\frac{N_0}{f-2}$ 小得多时,

$$x \simeq \frac{Ngf}{N_0^2} \cdot C^2 = \text{常数} \cdot C^2. \quad (20)$$

对这样的机构同样可以用前节的方法求出 Q_{\max}^{-1} 是与 x 成正比的. 近似地內耗巔值温度并不随間隙原子濃度而变化, 則有

$$Q_{\max}^{-1} = \text{常数} \cdot x = \gamma \frac{\frac{Ngf}{N_0(f-2)}}{\frac{N_0}{(f-2)} + \frac{1}{C}} = \frac{A}{\frac{B}{C^2} + \frac{1}{C}}. \quad (21)$$

式中, $A = \frac{\gamma Ngf}{N_0(f-2)}$, $B = \frac{N_0}{f-2}$ 均是与温度有关的常数.

利用公式(21), 用葛氏四組錳鋼的實驗数值決定 A, B 值; 由于 A, B 受實驗偏差影

响很灵敏，故用所得各数值的平均数，取 $B=1.5$ ，則对四根曲綫符合較好。同时求出四根曲綫的 A 值依次为 835, 1020, 825, 917, $\times 10^{-5}$ (碳原子濃度單位均取重量百分数)，如將第二、三、四組內耗峰值分別乘上 $\frac{1020}{835}$, $\frac{825}{835}$, $\frac{917}{835}$ ，則四組实验可归并于一根曲綫上，如圖 4 所示。四組实验中含錳鋼含錳量依次为 18.5%, 25.4%, 36.0%, 9.5%。

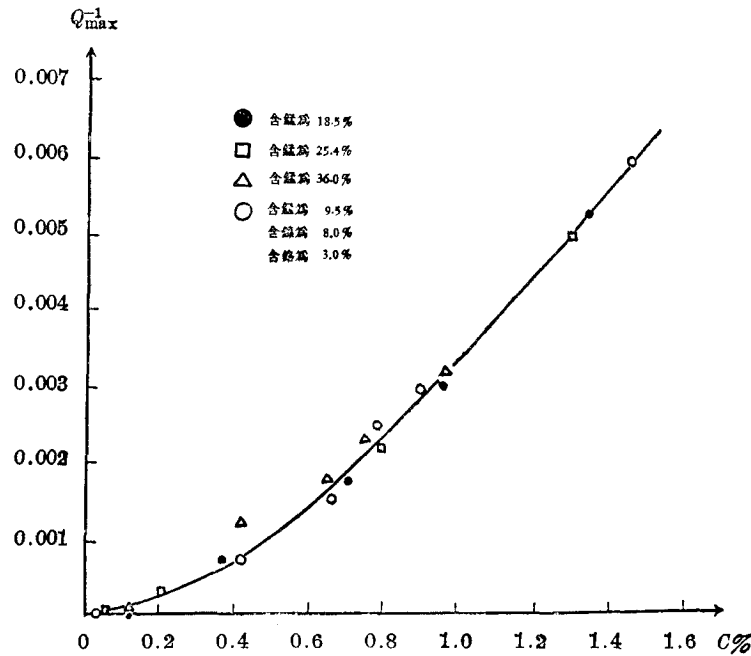


圖 4. 在面心立方錳鋼中碳原子濃度与內耗的关系

由

$$B = \frac{N_0}{f-2} = 1.5, \quad \text{故} \quad f = \frac{N_0}{1.5} + 2.$$

其中 N_0 也化为重量百分率，为單位时 $N_0 \cong 25$ 。所以

$$f = e^{\frac{\epsilon_1}{kT}} \cong 18.7.$$

取 $T = 550^\circ \text{K}$ ，則求出 $\epsilon_1 \sim 0.14 \text{eV}$ 。

ϵ_1 是一个碳原子落入空穴放出的能量。

吳自良和王其閔兩氏⁽⁶⁾測定了一系列面心立方晶体鎳鋼的內耗，他們用含鎳 35% 的鋼分別在 900° , 1000° , 1100° , 1200°C 进行淬火的样品測定內耗峰值与含碳量的关系。內耗的数量級和含碳量之間的关系曲綫与錳鋼相似，亦不是一根簡單直綫关系，而在近原点处有显著弯曲。同时淬火温度愈高則在同一含碳量下內耗也愈高。这可能是淬火温度高的样品內含有更多被“凝固”的空穴，用此实验数据确定 (21) 式中的常数 A 及 B 都較錳鋼为小， B 值約自 0.1 至 0.5 左右。另一方面他們又用含鎳分別为 30%, 35%, 50% 的样品測定內耗，發現在同一含碳量下，內耗随合金元素濃度显著改变 (这与葛氏实验不同)，合金濃度愈高則內耗亦愈高，在同样含碳量下 (例如含碳 0.4% 时)，含鎳 50% 比 30% 者高出一倍多，而含 35% 者比含鎳 30% 者仅高出四分之一左右。如果說 (15) 式表

示的是由于合金原子近旁扩散的机构, 则结果又并不符合与 $x_A(1-x_A)$ 正比的关系. 这个内耗的变化可能由于镍原子浓度与空穴数目有关, 并与碳原子间相互作用比较大. 在(21)式中只指出内耗强度与 N 有关而没有明显地表示出 N 与合金元素浓度的关系. 也可能在镍钢中, 反而(16)式的情况是准确的. 所以面心立方体的内耗强度与合金元素的关系尚待进一步研究.

四. 讨 论

以上两种机构最明显的区别, 一个是合金元素(或杂质)起着破坏晶格对称性的作用, 另一个机构是空穴起着破坏晶格对称性的作用. 前者内耗强度与合金元素浓度的关系是 $Q^{-1} \sim x_A(1-x_A)$, 它与间隙原子浓度是一次正比关系. 而后者内耗与空穴及间隙原子浓度的关系是 $Q^{-1} \sim \frac{N}{\frac{B}{C^2} + \frac{1}{C}}$, 在间隙原子浓度小时是二次方的关系.

目前有的定量数据是葛、钱两氏的实验. 他们用的是含锰分别为 18.5%, 25.4%, 36%, 9.5% 等四组面心立方系锰钢样品. 测定了内耗峰值与含碳量(间隙原子)的关系. 四种不同含锰量的试样内耗几乎无甚差别, 例如含锰 18.5% 和 36% 的样品同在含碳 1% 时内耗峰值相差约为 0.0001, 接近实验误差范围. 看来不像是合金元素浓度有关的内耗了. 因为按(15)式计算, 合金元素浓度 18.5% 时的内耗只及含锰 36% 时内耗的三分之二(同样碳原子浓度之下). 如果说在面心立方锰钢中微扩散内耗并不与合金浓度有显著关系, 那么锰钢中内耗机构就可能是空穴的机构. 按图 4 所示, 在碳原子浓度很小时是呈平方的关系, 一般情况下是一根弯曲很少的曲线(见图 4), 这与葛庭燧氏实验中认为是一根不通过原点的直线是可以附合的. 但是吴自良和王其閔两氏测量了镍钢内耗值的结果, 表明了内耗值与含镍量有很大的关系, 同时从内耗值含碳量之间关系曲线来看, 形式上以及样品淬火温度愈高内耗愈高的结果来看, 像是空穴所引起的机构, 但是必须考虑合金元素的影响. 从(21)式中看来, 常数 A 及 B 中包含的 N (空穴浓度) 和 ϵ_1, ϵ_2 , 都可能受合金原子浓度的影响. 所以面心立方合金钢间隙原子内耗机构问题尚待进一步探究.

最后, 在完成本文中, 葛庭燧、钱知强两位先生曾不断参加讨论并供给实验结果, 作者特在此表示感谢. 吴自良, 王其閔先生最近又将这方面实验结果在发表前告诉我们, 作者表示深切感谢.

参 考 文 献

- [1] Розин, К. М. и Финкельштейн, Б. Н., ДАН СССР 91 (1953) 811.
- [2] 葛庭燧、王其閔, 物理学报, 11 (1955), 387; Scientia Sinica 4 (1955), 501.
- [3] 葛庭燧、钱知强, 物理学报, 12 (1956), 607.
- [4] 程开甲, 物理学报, 11 (1955), 163.
- [5] 程开甲、李正中, 物理学报, 12 (1956), 281.
- [6] 吴自良、王其閔(待发表).

THEORY OF INTERNAL FRICTION IN A FACE-CENTRED CUBIC LATTICE

CHENG KAI-CHIA CHANG SHEN-KWAI

(*Nanking University*)

ABSTRACT

It is now well-established that stress-induced micro-diffusion of carbon atoms in the interstitial lattice points will take place in body-centred cubic lattices such as in α -iron. This is the result of the lattice asymmetry introduced by an oscillating strain in the crystal. In a pure face-centred cubic metal, this phenomenon could not happen, namely, not in γ -iron. Nevertheless experimental evidences show to the contrary.

The present note advances a criterion concerning the possible types of mechanisms which would give rise to internal friction in a face-centred cubic crystal. By the application of the general thermodynamical theory of internal friction, proposed by one of the present authors, we have calculated the relaxation strength for two important cases. If the asymmetry in the interstitial lattice points is to be ascribed to the presence of impurity or alloying atoms, then it can be shown that the relaxation strength will be proportional to the expression $Cx_A(1-x_A)$, where x_A is the density in atom percentage of the impurity or alloying atoms and C is the density of the carbon atoms. However, recent experimental result of Kê and Tsien indicates that there is nothing like this sort of density dependence, i. e. it is rather structure insensitive. Hence, it is not likely that this micro-diffusion can be ascribed to the action of the alloying (substitutional) atoms.

A second possible mechanism is proposed in the text. The asymmetry is due to the presence of the Schottky defects, in which a pair of carbon atoms settle down and orientates itself in accordance with the direction of external strain; the possible location of the pair may be such that one carbon atom is located in the centre of the hole while the other is in an interstitial point immediate to the hole. The calculated relaxation strength is proportional to the expression $AC^2/(B+C)$, where A and B are such constants that B is structure insensitive. A comparison of the calculated and the experimental curve for the internal friction strength is made in the text, which shows a remarkable agreement. Furthermore, one can thereby estimate the free energy evolved in trapping a carbon atom in a Schottky hole to about the order of 0.14 eV. It seems that the above proposed vacancy-induced asymmetry might be a possible correct explanation.

The authors like to tend their appreciation to Dr. Kê Ting-sui and his collaborators for the kindness to communicate to us their results before publication and to their valuable discussions.