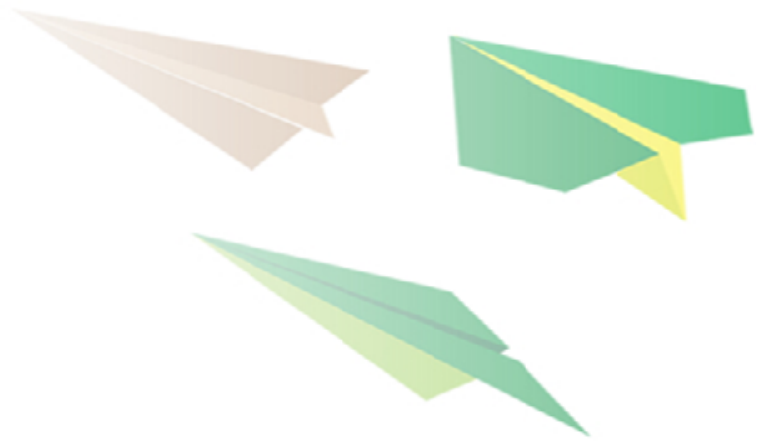




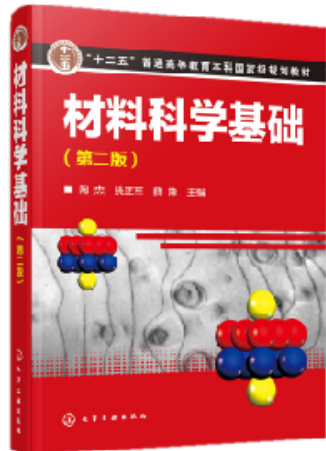
南京航空航天大学

Nanjing University of Aeronautics and Astronautics



# 《材料科学基础(2)》

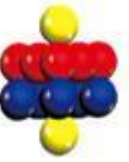
## 第三章 固体中的扩散



陶杰

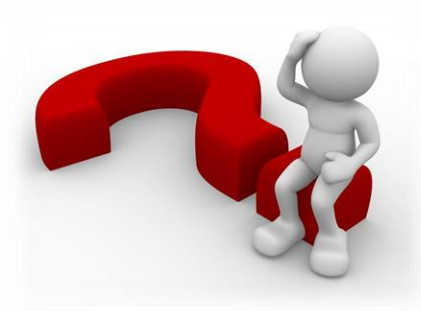
材料科学与技术学院

# 第三章 固体中的扩散

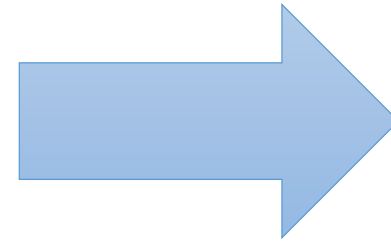


间隙固体和置换固体实现

缺陷的产生

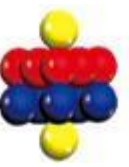


晶界的偏聚与迁移

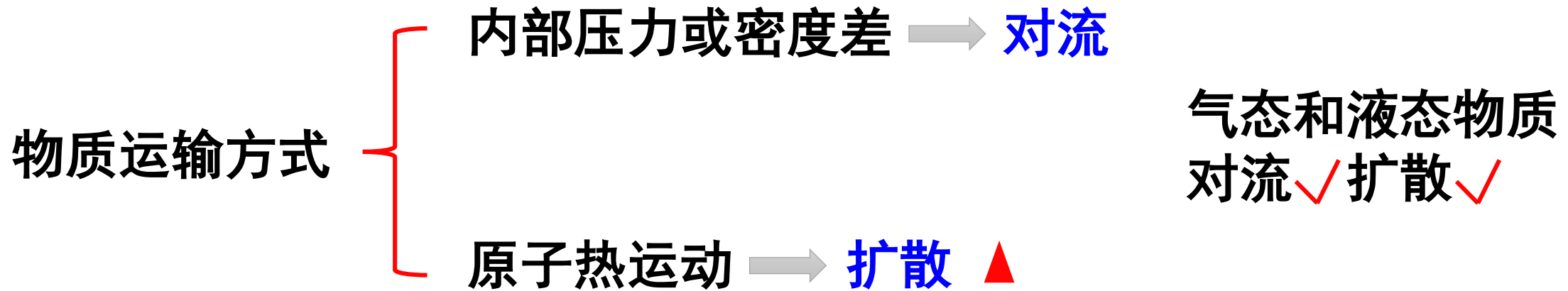


原子跳动

# 第三章 固体中的扩散



当某些原子具有**足够高的能量**时，便会离开原来的位置，**跳向邻近的位置**，这种由于物质中原子（或者其他微观粒子）的**微观热运动**所引起的**宏观迁移现象**称为**扩散**。



固态物质传输/原子迁移的**唯一方式**是**扩散**，温度  $\uparrow$ ，原子扩散  $\uparrow$



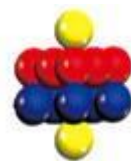
# 第三章 固体中的扩散

## 本章主要内容

- 扩散的宏观规律：扩散物质的浓度分布与时间的关系
- 扩散的微观机制：扩散过程中原子或分子迁移的机制
- 影响扩散的因素



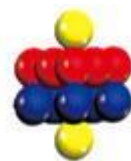
# 第三章 固体中的扩散



## 扩散四种类型

- ① **化学扩散和自扩散**：扩散系统中存在浓度梯度的扩散称为化学扩散，没有浓度梯度的扩散称为自扩散，如纯金属的自扩散。
- ② **上坡扩散和下坡扩散**：扩散系统中原子由浓度**高处**向浓度**低处**的扩散称为**下坡扩散**，由浓度**低处**向浓度**高处**的扩散称为**上坡扩散**。

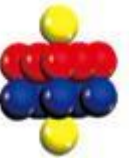
# 第三章 固体中的扩散



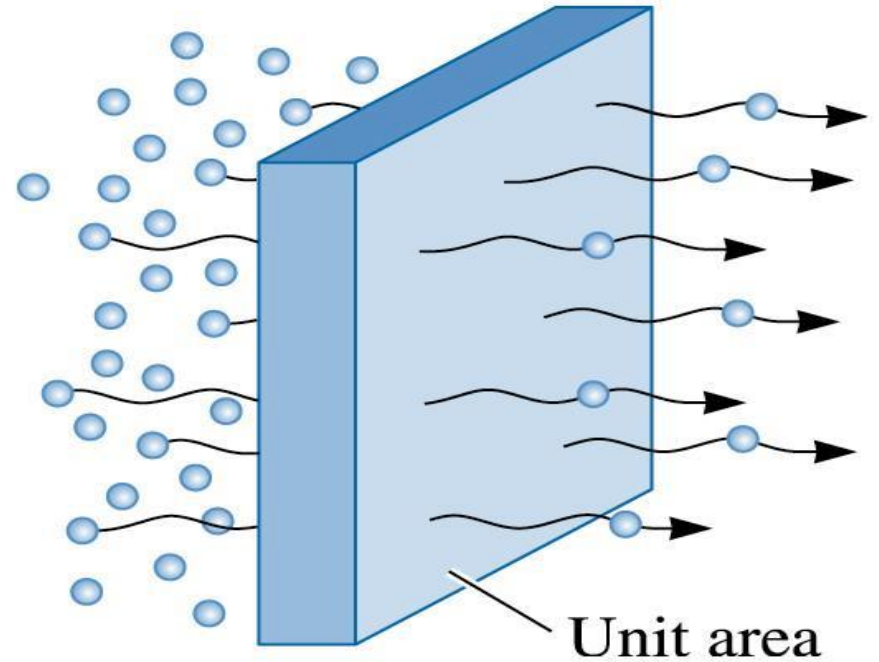
## 扩散四种类型

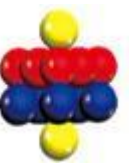
- ③ **短路扩散**: 原子在**晶格内部**的扩散称**体扩散**或**晶格扩散**，**沿晶体中缺陷**进行的扩散称**短路扩散**。短路扩散比体扩散快得多。
- ④ **相变扩散**: 原子在扩散过程中由于**固溶体过饱和**而**生成新相**的扩散称为**相变扩散**或**反应扩散**。

# 3.1.1 扩散第一定律



**单位时间**内通过垂直于扩散方向的某一**单位面积截面**的**扩散物质流量**（扩散通量 $J$ ）与**浓度梯度**成正比。



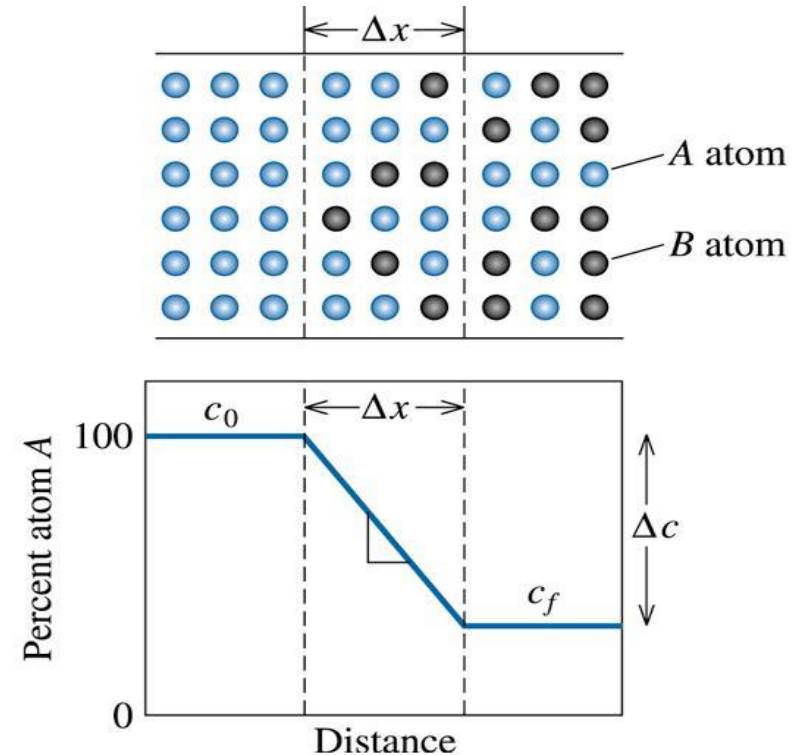


# 3.1.1 扩散第一定律

## 菲克第一定律表达式

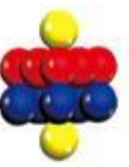
$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

- $J$ : **扩散通量**, 扩散物质通过**单位截面**的流量, 单位为质量/m<sup>2</sup> s;
- $x$ : **扩散距离**;
- $C$ : 扩散组元的**体积浓度**, 单位为质量/m<sup>3</sup>;
- $\partial C / \partial x$ : 沿x方向的**浓度梯度**;
- $D$ : 原子的**扩散系数**, 单位为m<sup>2</sup>/s。



负号表示扩散由**高浓度**向**低浓度**方向进行

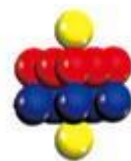




# 3.1.1 扩散第一定律

## 扩散第一定律应注意的问题

- 被大量实验所证实的**公理**，是扩散理论的基础。
- 扩散系数是描述原子扩散能力的**基本物理量**。
- 当  $\partial C / \partial x = 0$  时， $J=0$ ，系统中，有微观运动无扩散。
- 在扩散第一定律中，系统各处的**浓度不随时间变化**。
- 扩散第一定律不仅**适合于固体**，也**适合于液体和气体**中原子的扩散。



# 3.1.2 扩散第二定律

实际的绝大部分扩散？非稳态扩散  $\longrightarrow \partial C(x, t) / \partial t \neq 0$

在  $\Delta t$  时间内微元体中累积的扩散物质量为：

$$\Delta m = (J_x A - J_{x+\Delta x} A) \Delta t$$

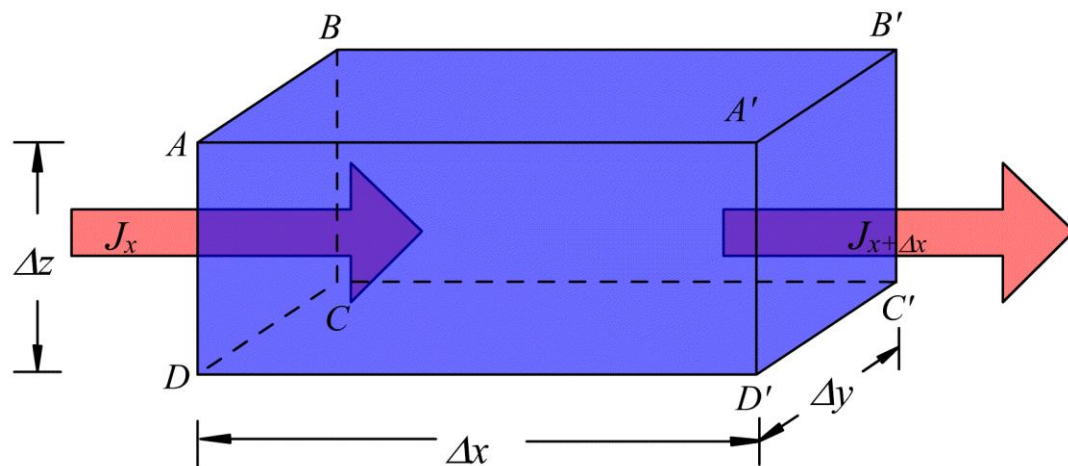
$$\frac{\Delta m}{\Delta x A \Delta t} = \frac{J_x - J_{x+\Delta x}}{\Delta x}$$

当  $\Delta x \rightarrow 0$ ,  $\Delta t \rightarrow 0$  时，上式则为：

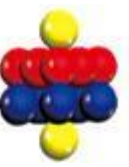
$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x}$$

$\Longrightarrow$   
扩散第一方程代入

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$



原子通过微元体的情况



## 3.1.2 扩散第二定律

- 扩散系数一般是**浓度的函数**，当它随浓度**变化不大或者浓度很低**时，可视为**常数**，上页式子可简化为：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

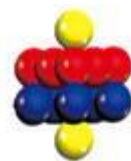
- 三维扩散在直角坐标系下的扩散第二定律式：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_x \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( D_y \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D_z \frac{\partial C}{\partial z} \right)$$

当扩散系统各向同性时，如立方晶系： $D_x = D_y = D_z = D$

若扩散系数与浓度无关： $\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right)$   $\xrightarrow{\text{简化}}$   $\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C$

# 3.1.3 扩散第二定律的解及其应用



## ■ 误差函数解

适合于**无限长或者半无限长物体**的扩散。扩散物体长度比扩散区长得多

## ■ 高斯函数解

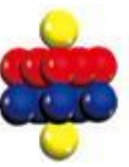
(1) 扩散过程中扩散元素质量保持不变

(2) 扩散开始时扩散元素集中在表面，象一层薄膜，也称为薄膜解。

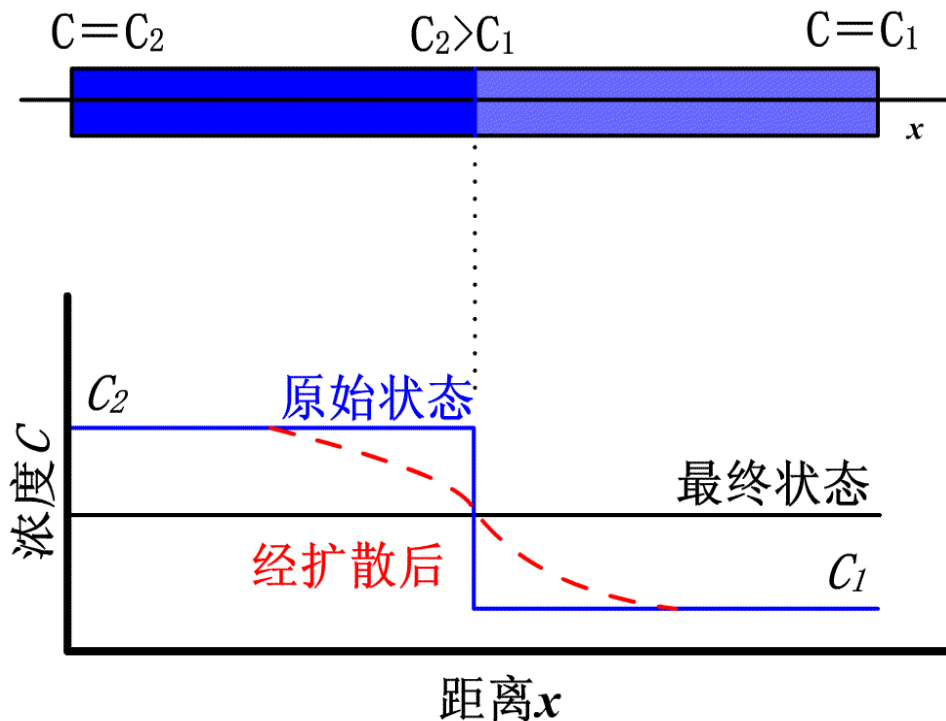
## ■ 正弦解

适用于铸造合金中的**晶内偏析**。

# 3.1.3 扩散第二定律的解及其应用



## ■ 无限长扩散偶的扩散



初始条件和边界条件:

$t=0$ 时:

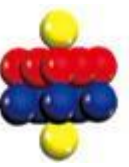
$$x < 0, C = C_2; x > 0, C = C_1$$

$t \geq 0$ 时:

$$x = -\infty, C = C_2; x = +\infty, C = C_1$$

$$C = \frac{C_1 + C_2}{2} + \frac{C_1 - C_2}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

表3-1



## 3.1.3 扩散第二定律的解及其应用

### 针对误差函数解几点讨论

- $C(x,t)$  曲线的特点：确定扩散开始后焊接面处的浓度  $C_s$

$$\text{即当 } t > 0 \quad x = 0, \quad C_s = \frac{C_1 + C_2}{2}$$

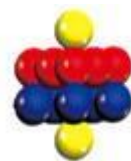
界面浓度为扩散偶原始浓度平均值，在扩散中保持不变

任意时刻浓度曲线都相对  $x = 0, C_s = \frac{C_1 + C_2}{2}$  为中心对称；

随着时间的延长，浓度曲线逐渐变平缓；

当  $t \rightarrow \infty$  时，扩散偶各点浓度均达到均匀浓度。

# 3.1.3 扩散第二定律的解及其应用



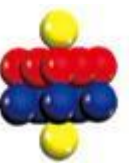
## 针对误差函数解几点讨论

- **扩散的抛物线规律**：如要求距焊接面为 $x$ 处的浓度达到 $C$ ,

则所需要的扩散时间可由  $x = K\sqrt{Dt}$  计算。

- $K$ :与**晶体结构**有关的常数

原子的扩散距离与时间呈**抛物线**关系



## 3.1.3 扩散第二定律的解及其应用

### 针对误差函数解几点讨论

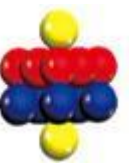
- 用误差函数去解决扩散问题时，对于初始浓度曲线上**只有一个浓度突变台阶**（相当于有一个**焊接面**），这时可以将

浓度分布函数写成：
$$C = A + B \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

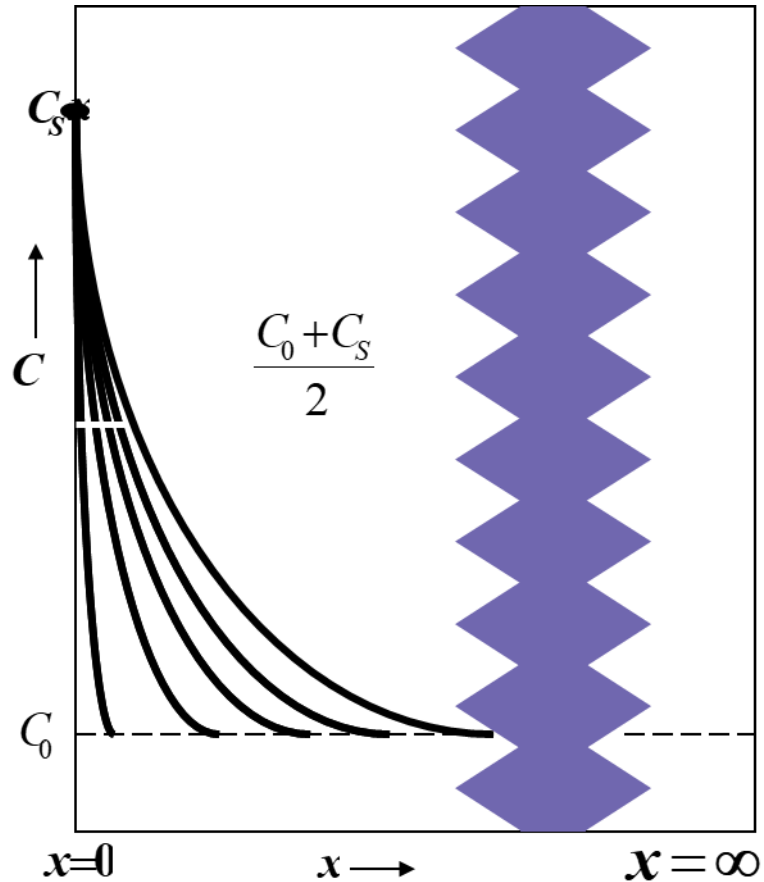
具体的初始和边界条件确定出比例常数A和B



# 3.1.3 扩散第二定律的解及其应用



## ■ 半无限长物体的扩散



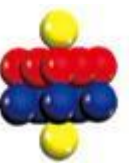
初始和边界条件:

$$t=0\text{时: } x > 0, C = C_0$$

$$t>0\text{时: } x = 0, C = C_s; x = +\infty, C = C_0$$

$$C = C_0 + (C_s - C_0) \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]$$

# 3.1.3 扩散第二定律的解及其应用



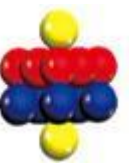
渗碳问题:

常常规定给定碳浓度值 $C$ 为渗碳层的界限

$$\frac{C_s - C}{C_s - C_0} = \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) = \text{常数}$$

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \eta$$

$$x = 2\eta\sqrt{Dt}$$



## 3.1.3 扩散第二定律的解及其应用

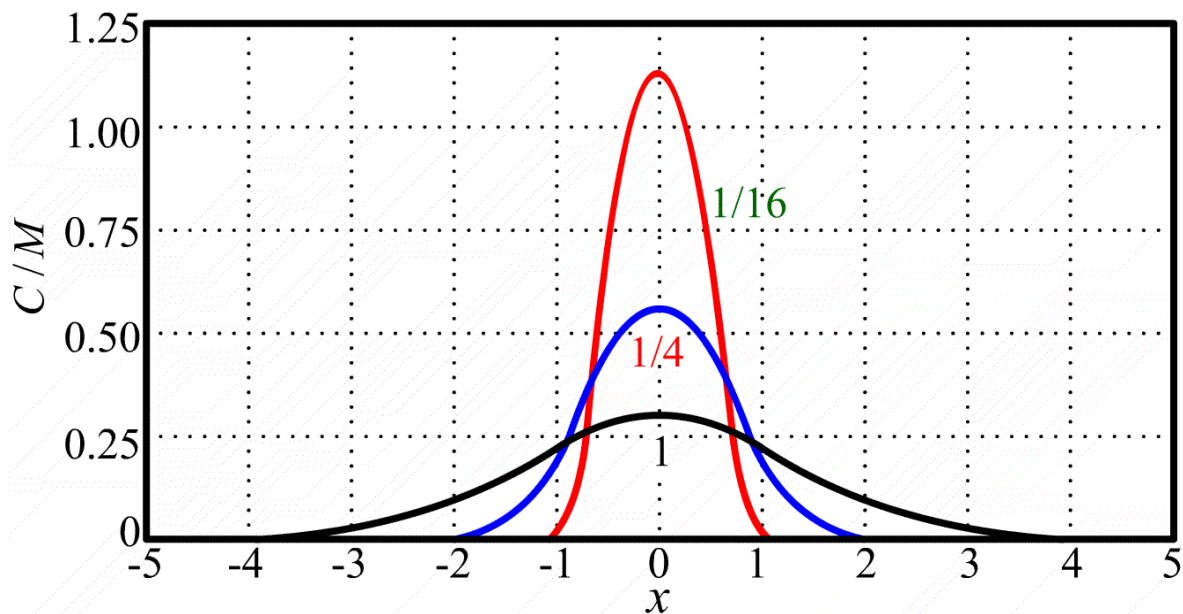
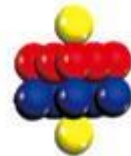
### ■ 高斯函数解(薄膜解)

将坐标原点 $x=0$ 选在薄膜处，原子扩散方向 $x$ 垂直于薄膜，薄膜解初始和边界条件：

$$t=0\text{时: } |x| \neq 0, C(x, t) = 0; x = 0, C(x, t) = +\infty$$

$$t \geq 0\text{时: } x = \pm\infty, C(x, t) = 0$$

# 3.1.3 扩散第二定律的解及其应用



薄膜扩散源的浓度随距离及时间的变化(数字表示不同的 $Dt$ 值)

$$C = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

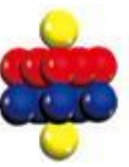
物质向两侧扩散

$$C = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

物质向一侧扩散

适用条件：**限定扩散源、衰减薄膜源**  
(扩散物质总量 $M$ 不变； $t=0, c=0$ )

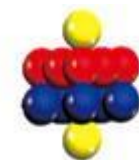
# 3.1.3 扩散第二定律的解及其应用



## ■ 正弦解

$$C_{x,t} = C_p + A_0 \sin(\pi x / \lambda) \exp(-\pi^2 D t / \lambda^2)$$

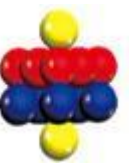
- $C_p$ : 平均成分;
- $A_0$ : 振幅  $C_{max} - C_p$ ;
- $\lambda$ : 晶粒间距的一半。



除了化学热处理之外，金属的真空除气、钢铁材料在高温下的脱碳问题也可以用半无限长物体的扩散浓度公式来求解，只不过这种情况下，表面浓度是多少？

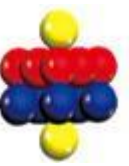
- A  $C_0$
- B  $C_s$
- C 0
- D 不能确定

提交



为改善某合金的防腐性能，通常需经渗锌处理。工厂里发现一批重要零件有质量问题，经研究需去除渗入的锌后再进行相关加工和处理。一开始制定的工艺为该合金构件在 $827^{\circ}\text{C}$ 真空脱锌1小时，其距表面 $0.08\text{ mm}$ 处的性能符合规定要求。为进一步降低该构件的热处理变形，拟将该合金构件在 $727^{\circ}\text{C}$ 处理，问处理多少时间在距表面 $0.16\text{ mm}$ 处将达到上述相同规定要求？此外，试比较锌和碳在该合金中的扩散能力（设锌在该合金的扩散激活能为 $80\text{ kJ/mol}$ ）。





$$(1) \frac{x}{\sqrt{Dt}} = \text{常数} \quad \text{或} \quad x^2 = k \cdot Dt$$

$$\text{得} \quad \begin{aligned} x_1^2 &= k \cdot D_1 t_1 \\ x_2^2 &= k \cdot D_2 t_2 \end{aligned}$$

(2分)

$$\text{两式相比得:} \quad \frac{x_1^2}{x_2^2} = \frac{D_1 t_1}{D_2 t_2}$$

$$\text{又知: } D = D_0 \exp(-Q/RT)$$

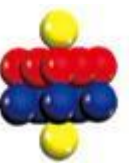
(2分)

$$t_2 = t_1 \left( \frac{x_2}{x_1} \right)^2 \frac{D_1}{D_2} = 1 \times 3600 \left( \frac{0.016}{0.008} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{-80000}{1100 \times 8.31}\right)}{\exp\left(\frac{-80000}{1000 \times 8.31}\right)}$$

(3分)

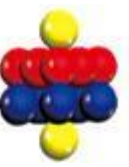
$$t_2 = 9.1\text{h}$$

(1分)



**因锌在该合金中的扩散为置换扩散，由空位扩散机制控制；而碳在该合金中的扩散为间隙扩散，由间隙扩散机制控制。**

**由于空位扩散激活能明显大于间隙扩散的，因而锌原子在该合金中的扩散能力明显弱于碳原子。**

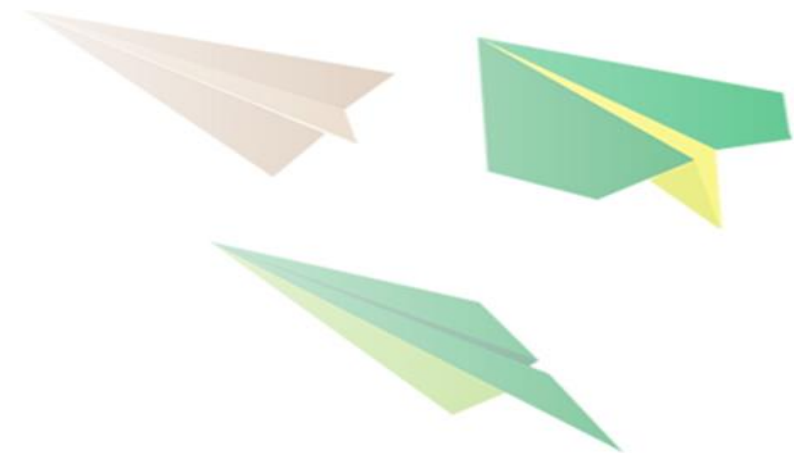


**谢谢大家！**



南京航空航天大学

Nanjing University of Aeronautics and Astronautics



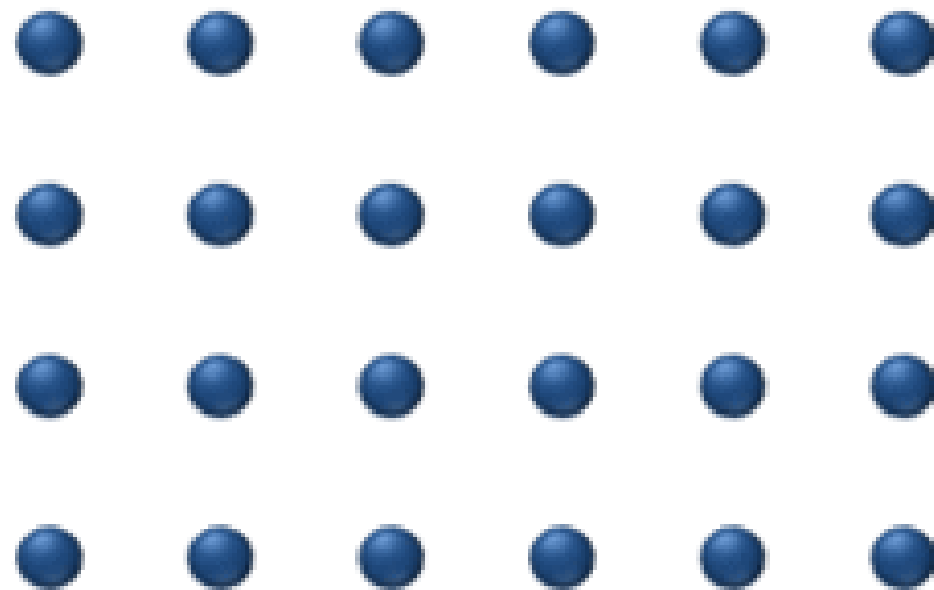
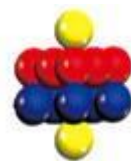
# 《材料科学基础(2)》

## 第三章 固体中的扩散

陶杰

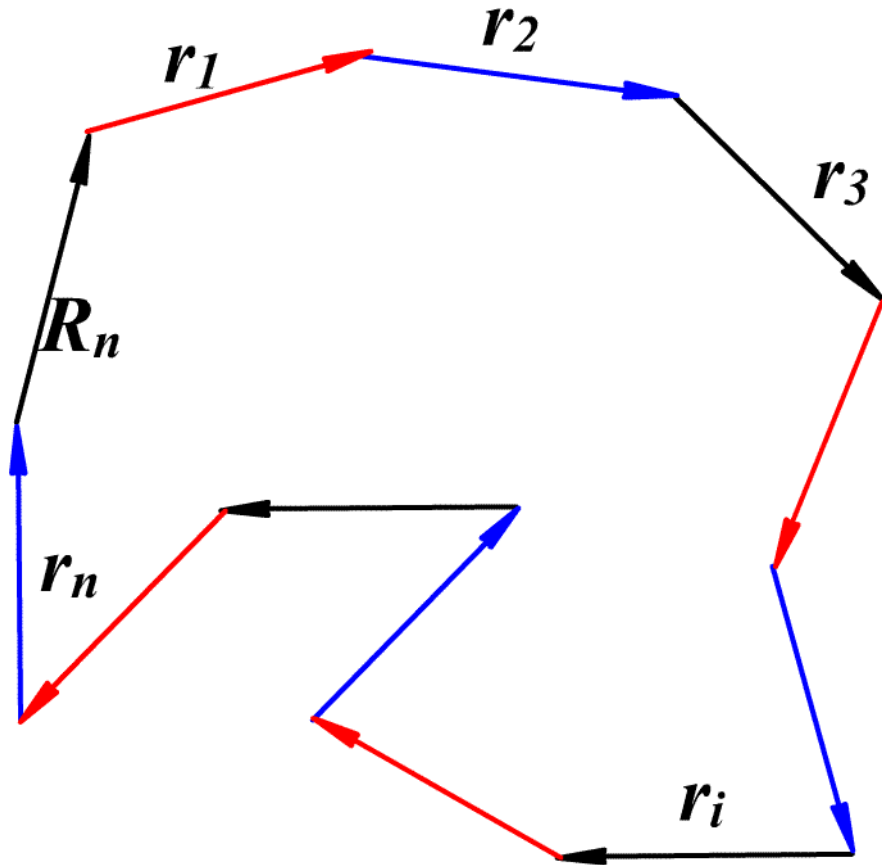
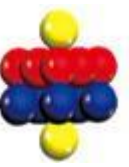
材料科学与技术学院

## 3.2 扩散的微观理论与机制



宏观扩散现象是微观中大量原子的无规则跳动的统计结果。

# 3.2.1 原子跳动和扩散距离



原子的无规行走

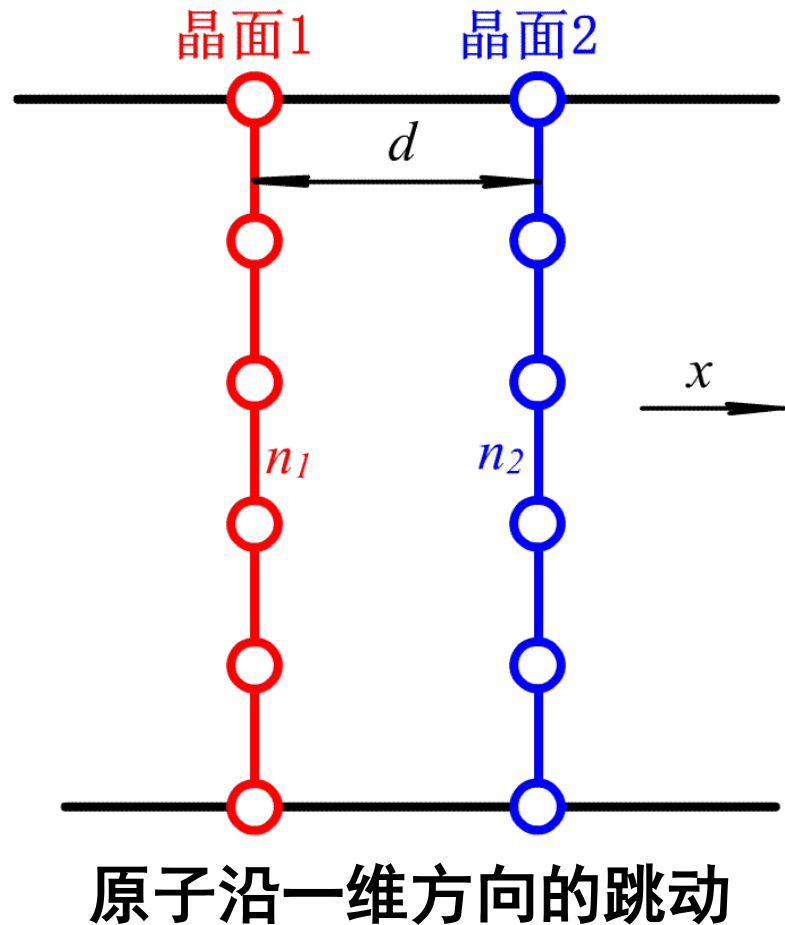
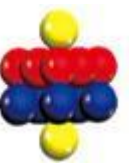
$$\sqrt{R_n^2} = \sqrt{\Gamma t} \cdot r$$



扩散的宏观位移量与原子的跳动频率、跳动距离等微观量之间的关系

呈抛物线关系

## 3.2.2 原子跳动和扩散系数



$$D = d^2 P \Gamma$$

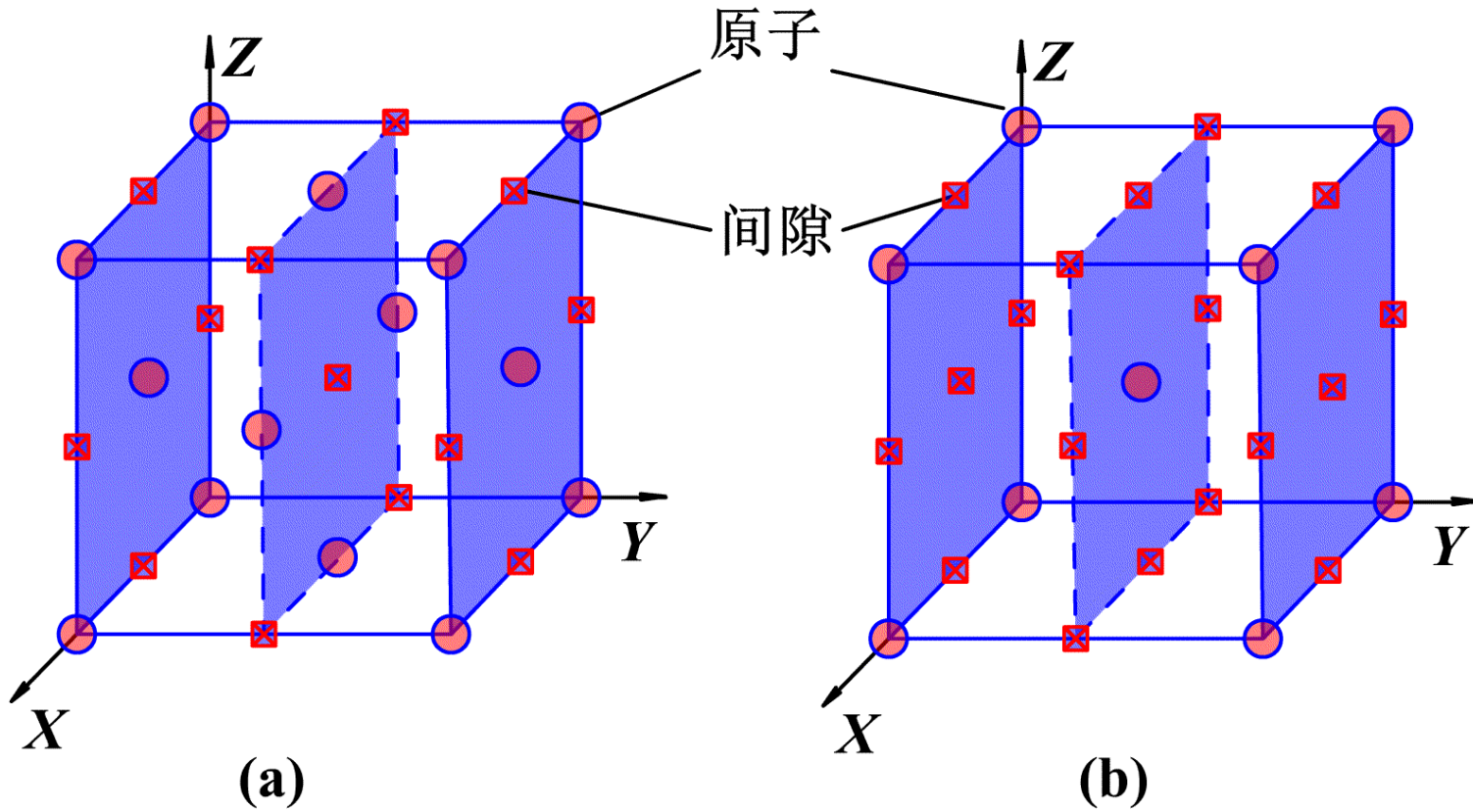
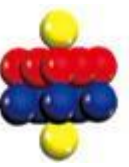
$d$ : 两面间距离;

$\Gamma$ : 原子的跳动频率;

$P$ : 原子的跳动几率。

$d$ 和 $P$ 决定于晶体结构类型， $\Gamma$ 除了与晶体结构有关外，与温度关系极大。

# 3.2.2 原子跳动和扩散系数



(a):  $D = d^2 P\Gamma = \frac{1}{12} a^2 \Gamma$

(b):  $D = d^2 P\Gamma = \frac{1}{24} a^2 \Gamma$

面心立方 (a) 和体心立方 (b) 晶体中八面体间隙位置及间隙扩散





## 3.2.2 原子跳动和扩散系数

### 爱因斯坦方程

不同的晶体结构，扩散系数一般形式：

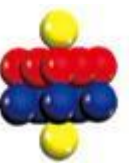
$$D = \delta a^2 \Gamma$$

- $\delta$ ：与晶体结构有关的几何因子；
- $a$ ：晶格常数。

求 $\delta$ ，查/测 $a$ ，无法直接测量 $\Gamma$

D ×

# 3.2.3 扩散的微观机制

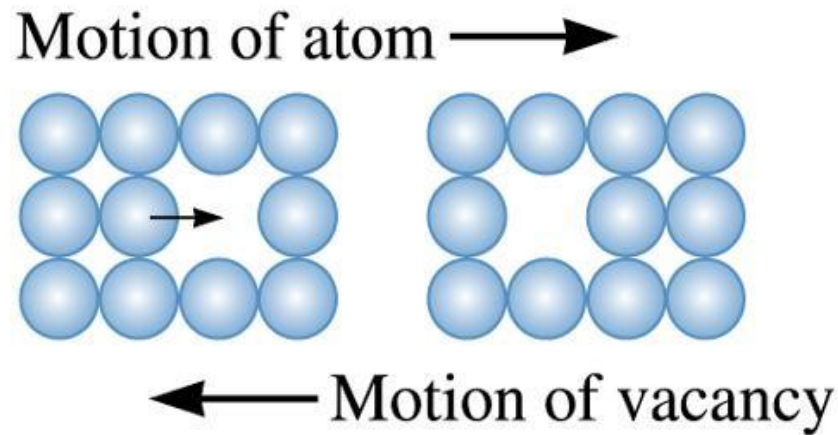


◆ 间隙机制 ▲

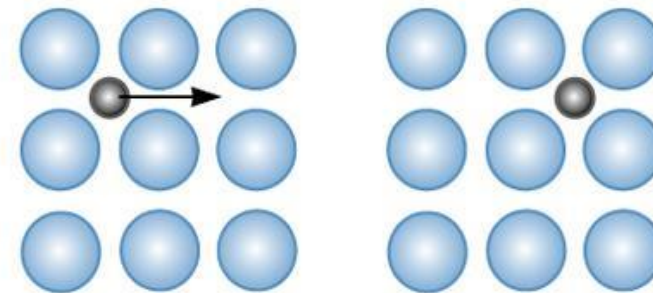
◆ 空位机制 ▲

◆ 换位机制

换位机制

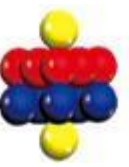


(a) Vacancy mechanism



(b) Interstitial mechanism

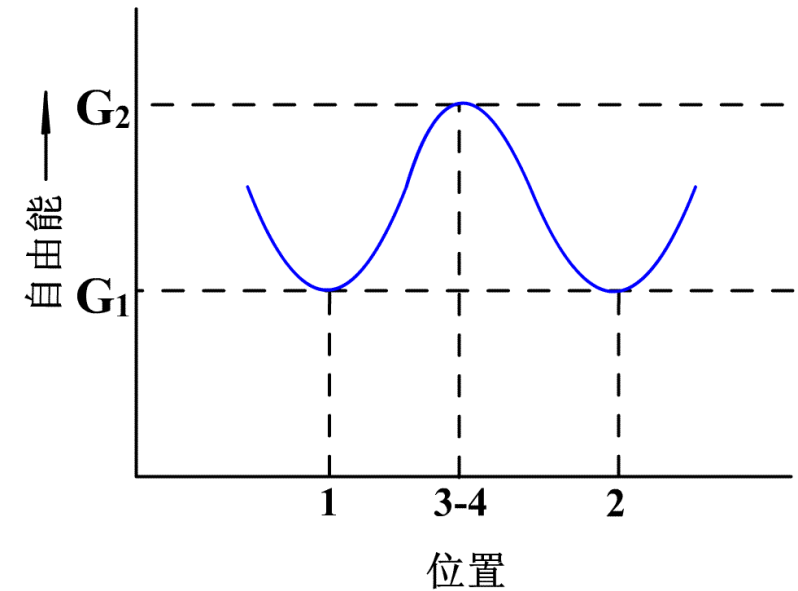
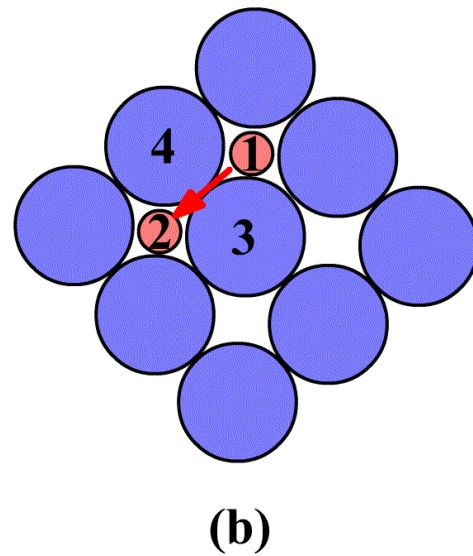
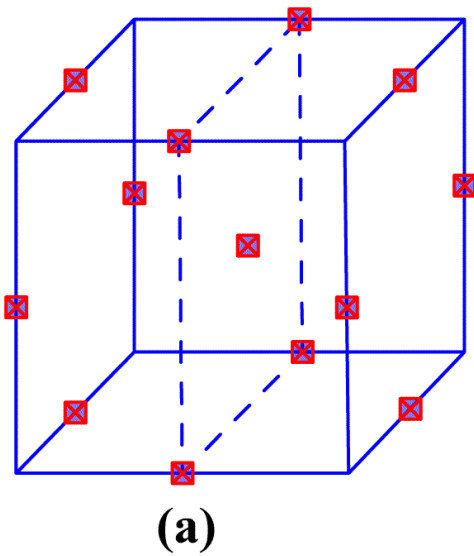
# 3.2.3 扩散的微观机制



## ■ 间隙机制

间隙固体中间隙原子的扩散机制。

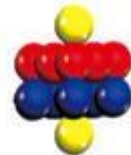
间隙-间隙



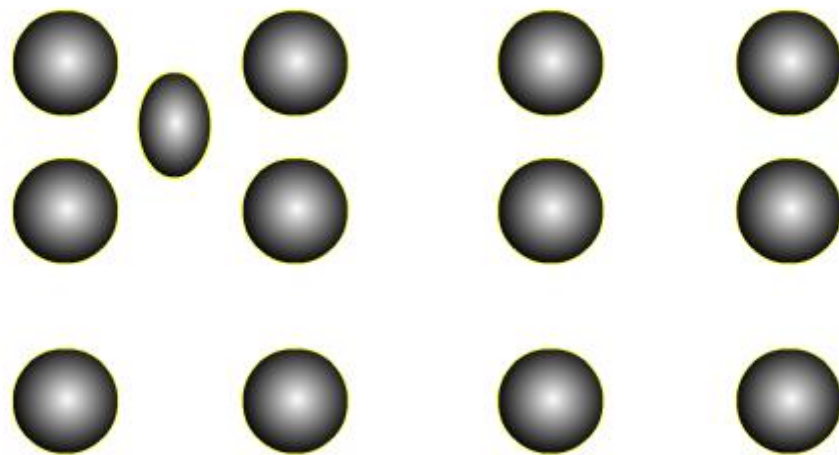
面心立方八面体间隙及 (001) 晶面

原子的自由能与位置之间的关系

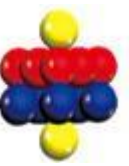
## 3.2.3 扩散的微观机制



### ■ 间隙机制



间隙扩散机制

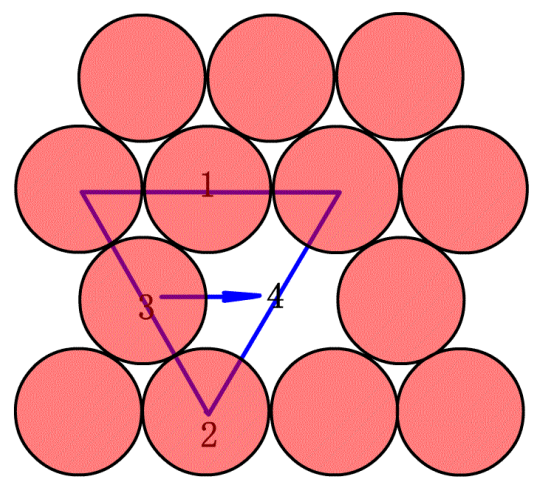


# 3.2.3 扩散的微观机制

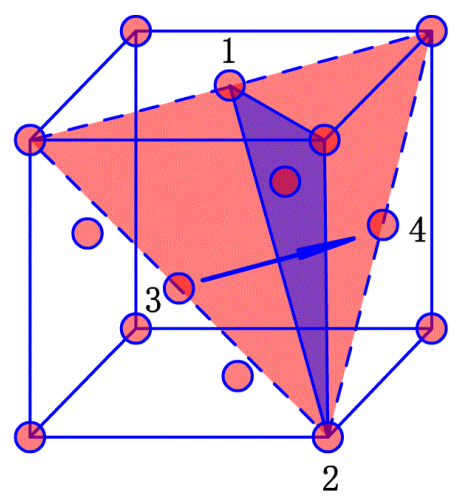
## ■ 空位机制

纯金属自扩散和置换固溶体中原子的扩散。

- ◆ 方式：原子跃迁到与之相邻的空位；
- ◆ 条件：原子近旁存在空位。



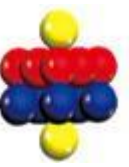
(a)



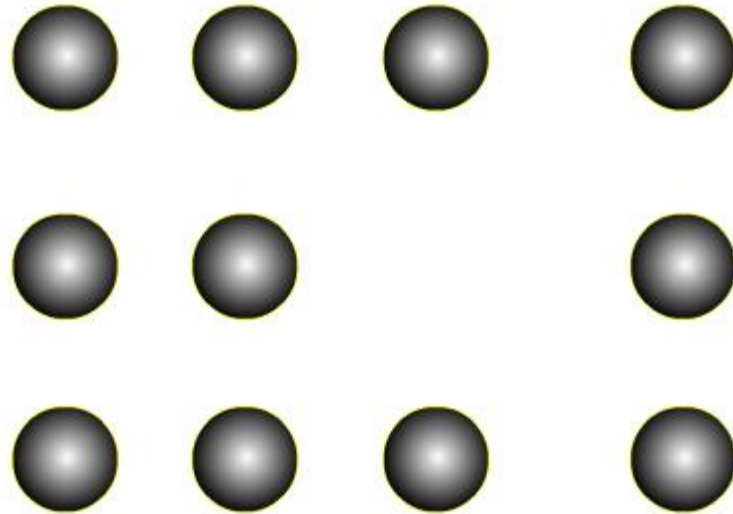
(b)

面心立方晶体的空位扩散机制

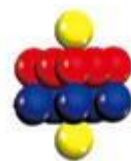
## 3.2.3 扩散的微观机制



### ■ 空位机制



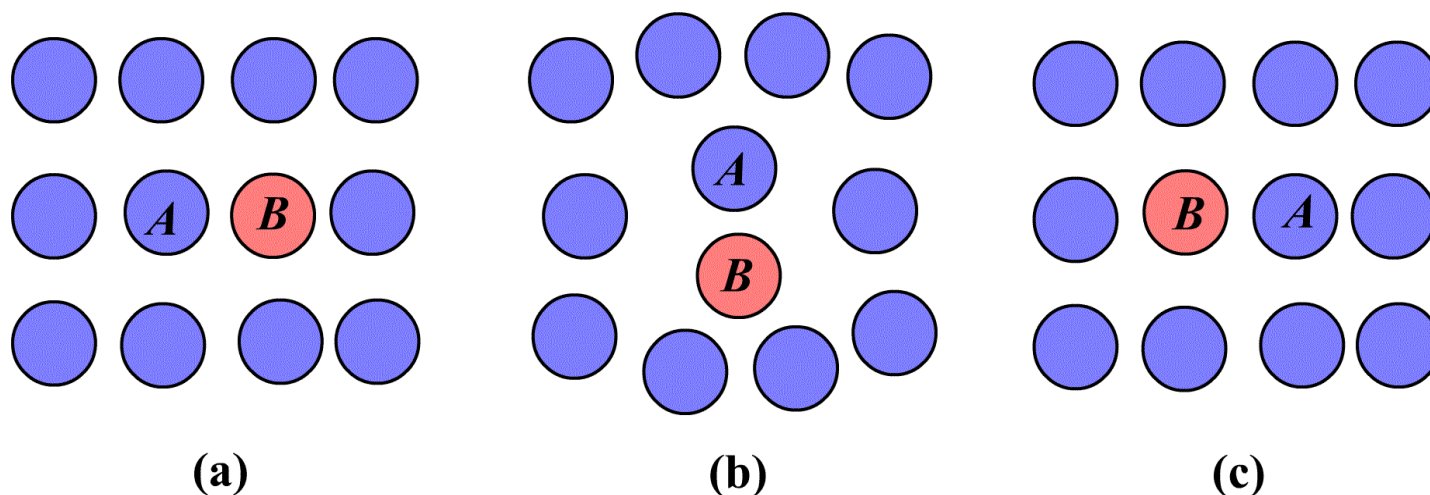
空位扩散机制



# 3.2.3 扩散的微观机制

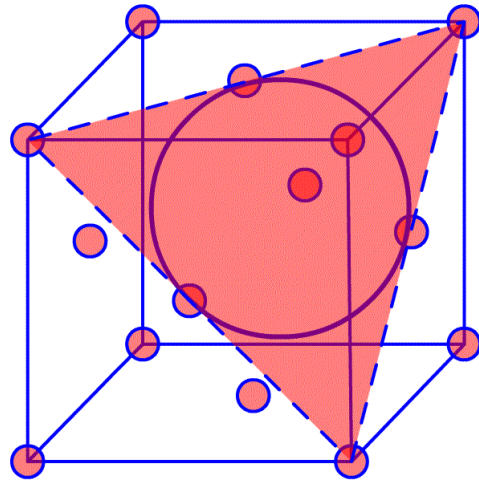
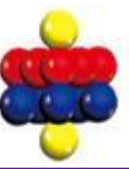
## ■ 换位机制

直接换位  
所需能量较高  
环形换位

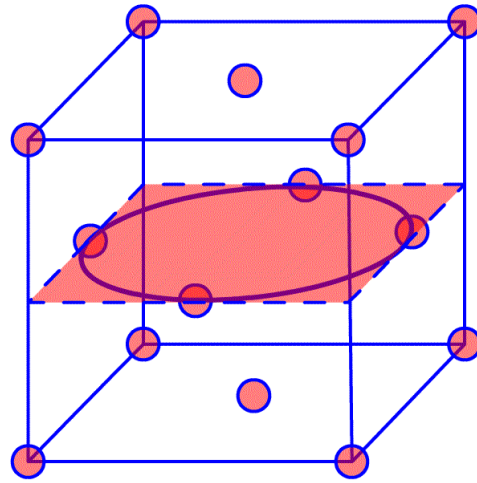


直接换位扩散模型

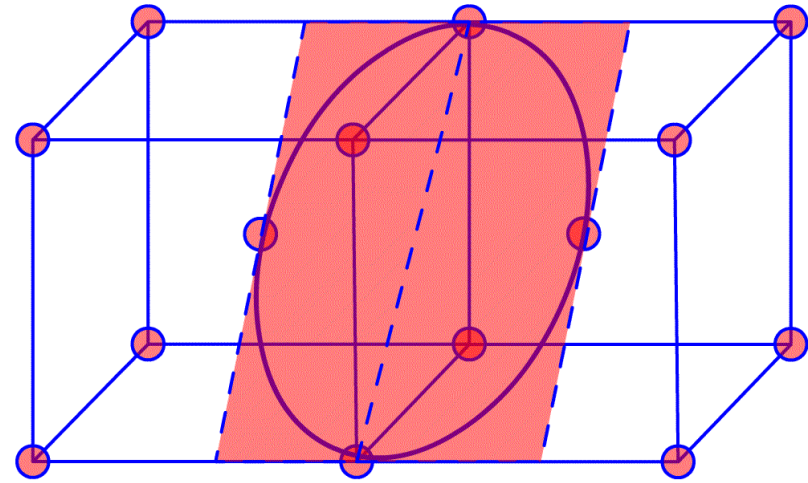
# 3.2.3 扩散的微观机制



(a)



(b)



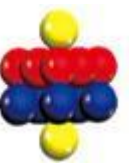
(c)

环形换位扩散模型

只有在特定条件下发生



## 3.2.3 扩散的微观机制



间隙机制 ▶ play

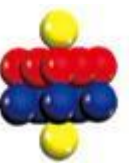
空位机制 ▶ play

填隙机制 ▶ play

换位机制 ▶ play

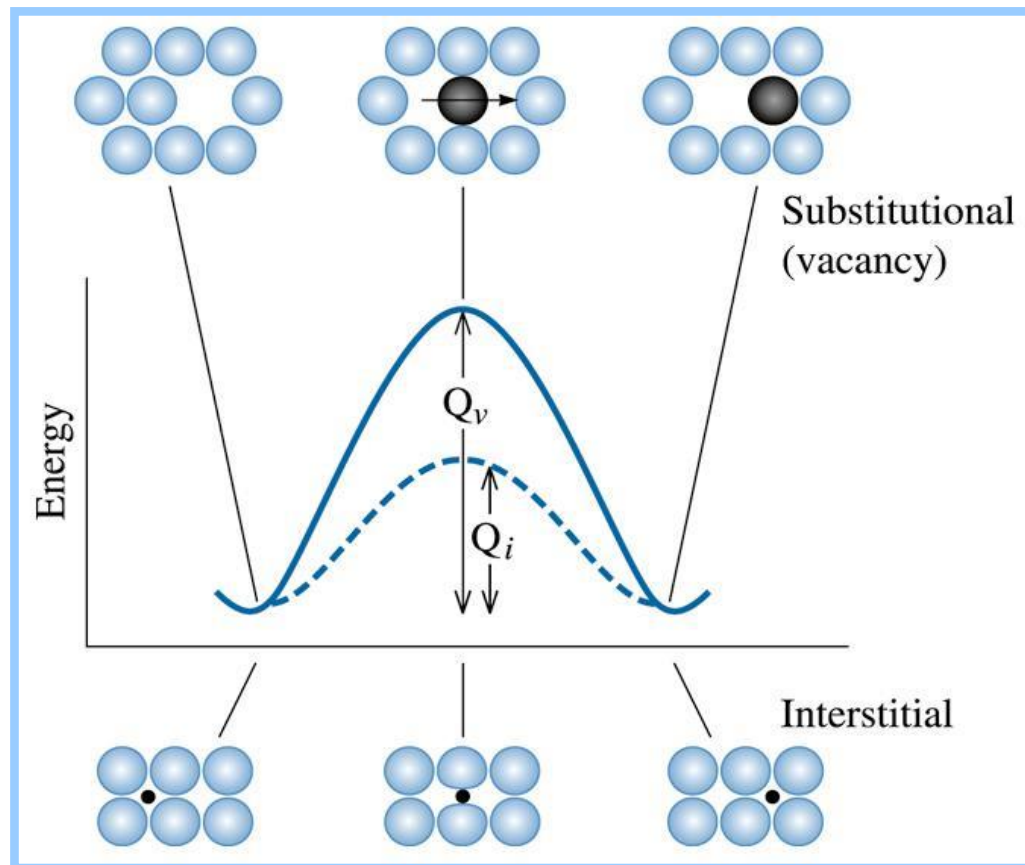
制作人：蔡立超

### 扩散机制

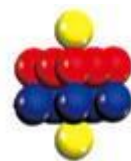


## 3.2.4 扩散激活能

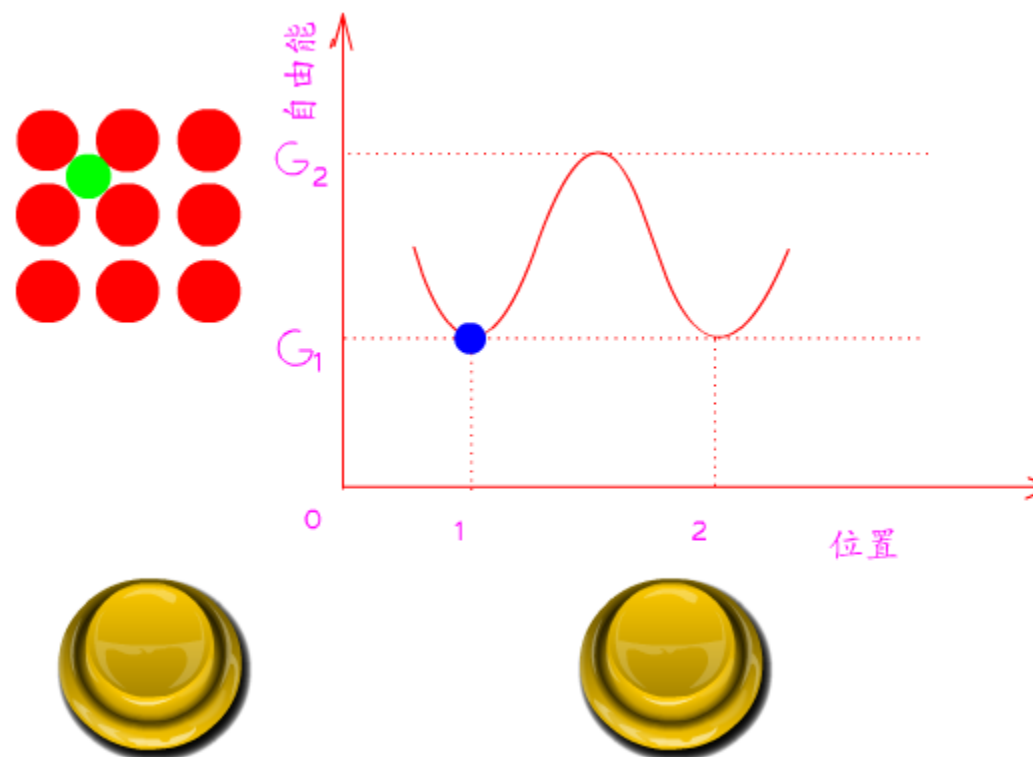
扩散激活能 $Q$ : 原子跃迁时所需克服周围原子对其束缚的势垒。



扩散系数和扩散激活能是两个相关的物理量。



# 3.2.4 扩散激活能



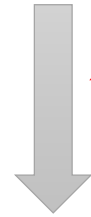
扩散激活能演示



## 3.2.4 扩散激活能

### 原子的激活几率

$$\frac{n(G > G_2)}{n(G > G_1)} = \exp\left(-\frac{G_2 - G_1}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)$$

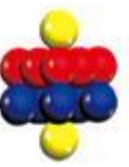


$\Delta G = G_2 - G_1$  为扩散激活能，严格说应该称为扩散激活自由能

$$n(G > G_1) \approx N$$



$$\frac{n(G > G_2)}{N} = \exp\left(-\frac{G_2 - G_1}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)$$



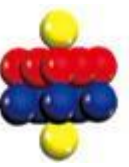
## 3.2.4 扩散激活能

### 间隙扩散的激活能

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$$

- $D_0$ 称为扩散常数,
- $Q$ 为扩散激活能。

间隙扩散激活能 $Q$ 就是间隙原子跳动的激活内能，即**迁移能** $\Delta E$ 。



## 3.2.4 扩散激活能

### 空位扩散的激活能

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$$

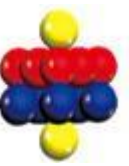
$$Q = \Delta E_v + \Delta E$$

空位扩散激活能 $Q$ 是由空位形成能 $\Delta E_v$ 和空位迁移能（即原子的激活内能） $\Delta E$ 组成。

原子以空位机制扩散要比间隙扩散**困难**得多。



原子周围出现空位的**几率较小**。  
原子在每次跳动之前必须等待新的空位移动到它的近邻位置。



## 3.2.4 扩散激活能

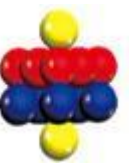
### 扩散激活能的测量

温度  $\longrightarrow$  晶粒长大、蠕变速率、腐蚀速度..... 扩散系数?

扩散系数 $D$ 与温度 $T$ 之间的关系:

$$D = D_0 e^{-Q/RT}$$

- $D_0$ 和 $Q$ 取决于物质的成分和结构, 但与温度无关;
- $D_0$ : 扩散常数或频率因子;
- $Q$ : 扩散激活能(J/mol)。



## 3.2.4 扩散激活能

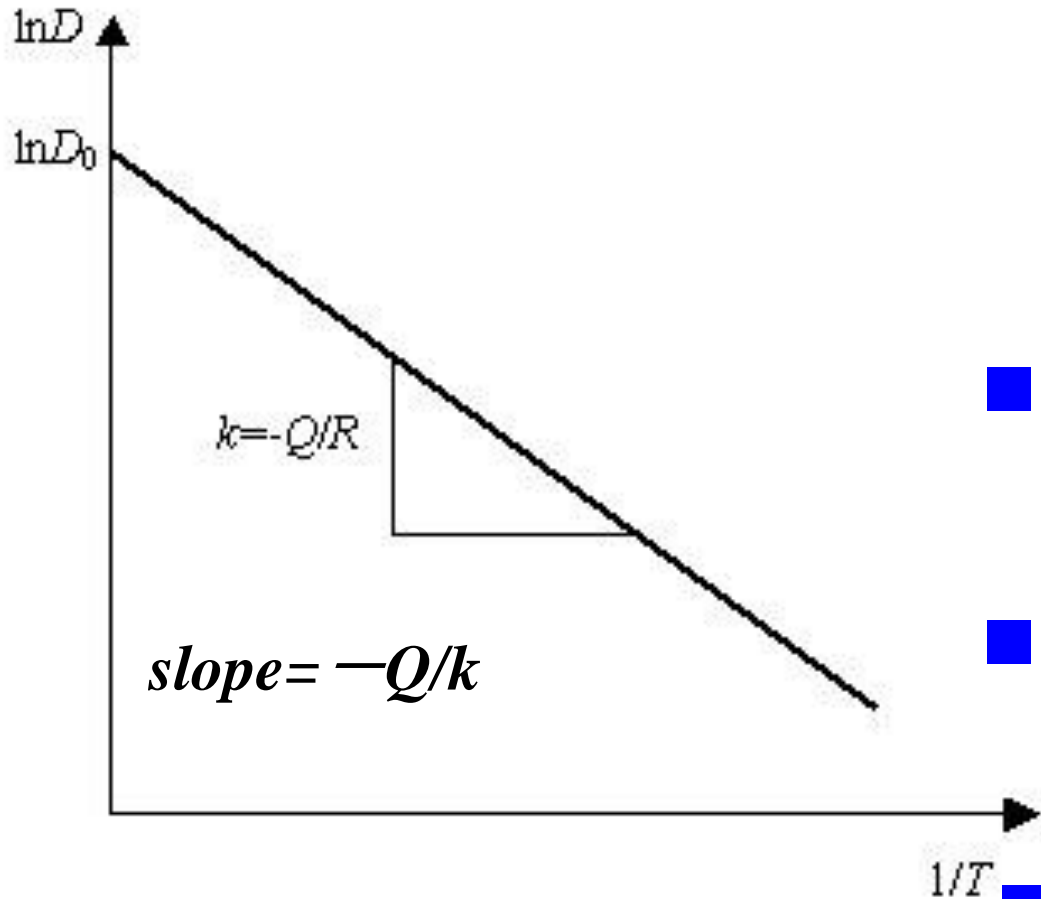


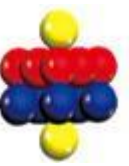
图 7-12 扩散系数与温度的关系

扩散激活能一般靠实验测量

将式两边取对数：
$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{kT}$$

- **实验测定**在不同温度下的扩散系数，以 $1/T$ 为横轴， $\ln D$ 为纵轴绘图。
- 所绘的是一条直线，直线的斜率为 $-Q/k$ ，与纵轴的截距为 $\ln D_0$
- 用图解法求出扩散常数 $D_0$ 和扩散激活能 $Q$ 。



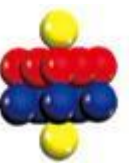


## 3.3.1 柯肯达尔效应

**柯肯达尔(Kirkendall)效应**：这种由于置换互溶原子因相对扩散速度不同而引起的标记移动的不均衡扩散现象。

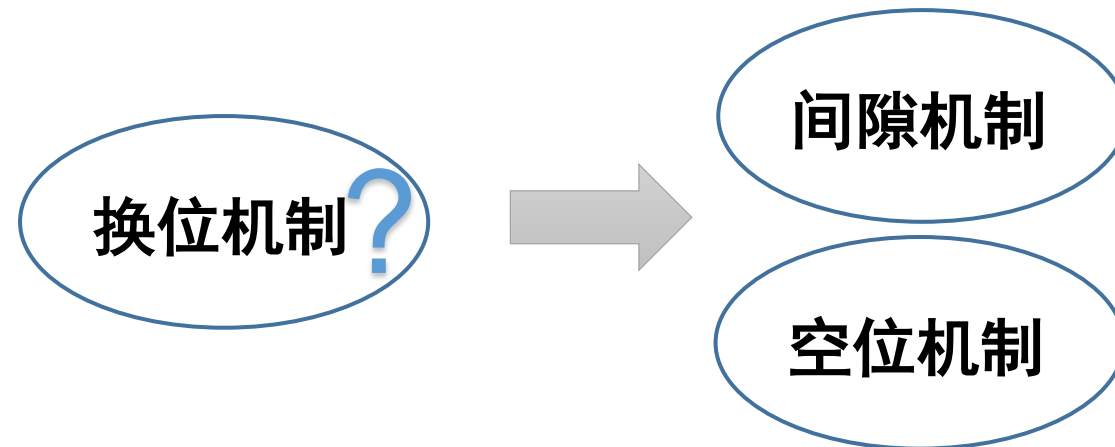
Cu-Zn, Cu-Sn, Cu-Au, Ag-Cu, Ag-Zn, Ni-Co,  
Ni-Cu, Ni-Ca, Ni-Au等**置换固溶体中部分发生柯肯达尔效应**。

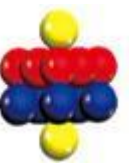
柯肯达尔效应中**标记总向着低熔点组元一方移动**。



# 3.3.1 柯肯达尔效应

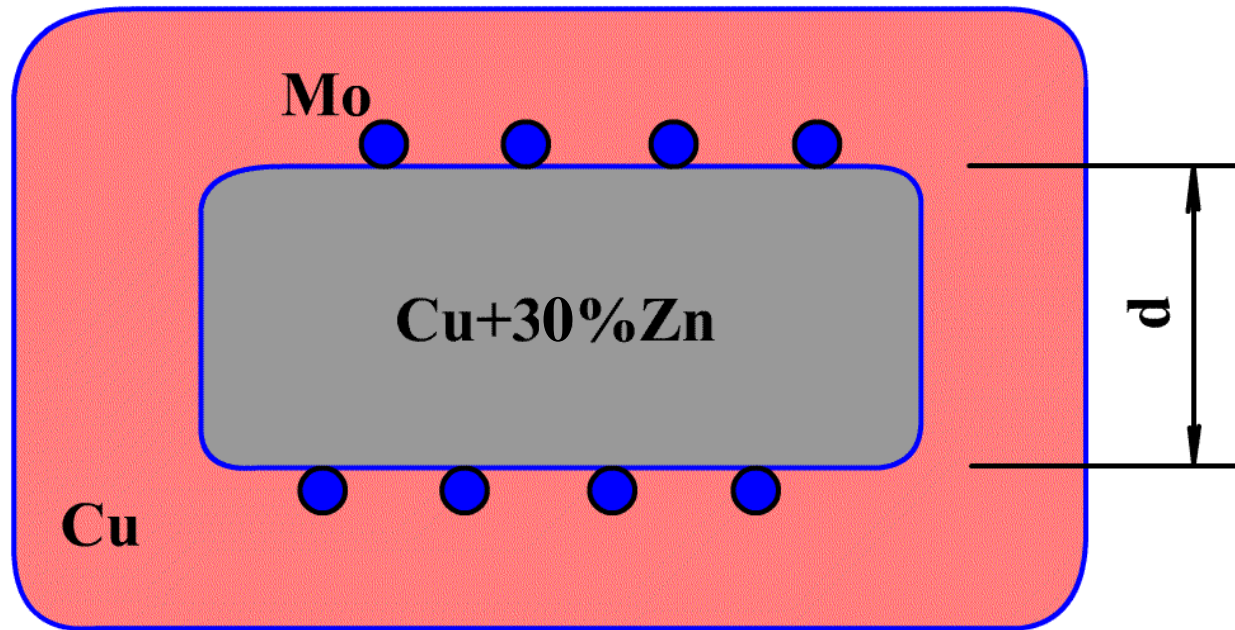
该效应揭示了**扩散宏观规律与微观机制**的内在联系，具有普遍性。在扩散理论的形成过程中及生产实践中都有十分重要的意义：





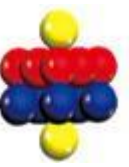
# 3.3.1 柯肯达尔效应

- 该效应否定了置换式固溶体扩散的换位机制，支持了空位的机制



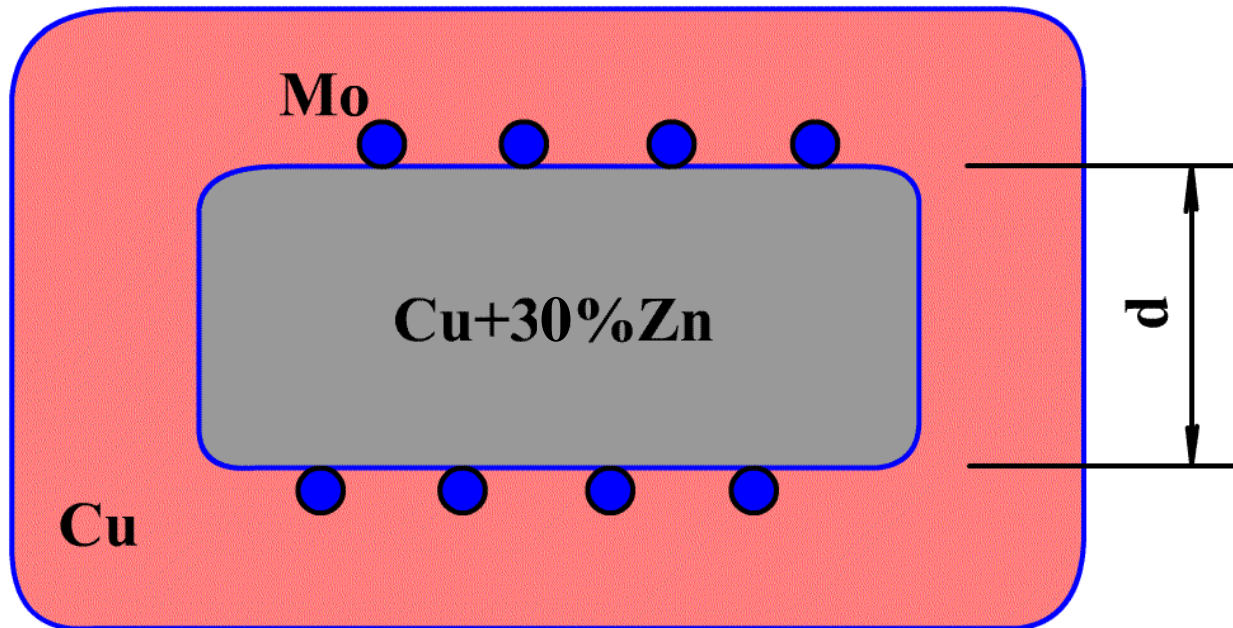
柯肯达尔实验

在Zn-Cu互扩散中，低熔点组元Zn和空位的亲和力大，易换位，这样在扩散过程中，从Cu中流入到黄铜中的空位就大于从黄铜中流入到铜中的空位数量。换句话说，存在一个从铜到黄铜的净空位流，结果钼丝向右移动。



## 3.3.1 柯肯达尔效应

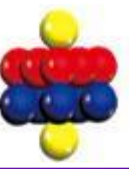
- 该效应说明在扩散系统中每一种组元都有自己的扩散系数



柯肯达尔实验

- ◆ 由于  $J_{Zn} > J_{Cu}$ ，因此  $D_{Zn} > D_{Cu}$ 。
- ◆ 注意这里所说的  $D_{Zn}$ 、 $D_{Cu}$  均不同于Fick定律中所用的扩散系数  $D$ 。

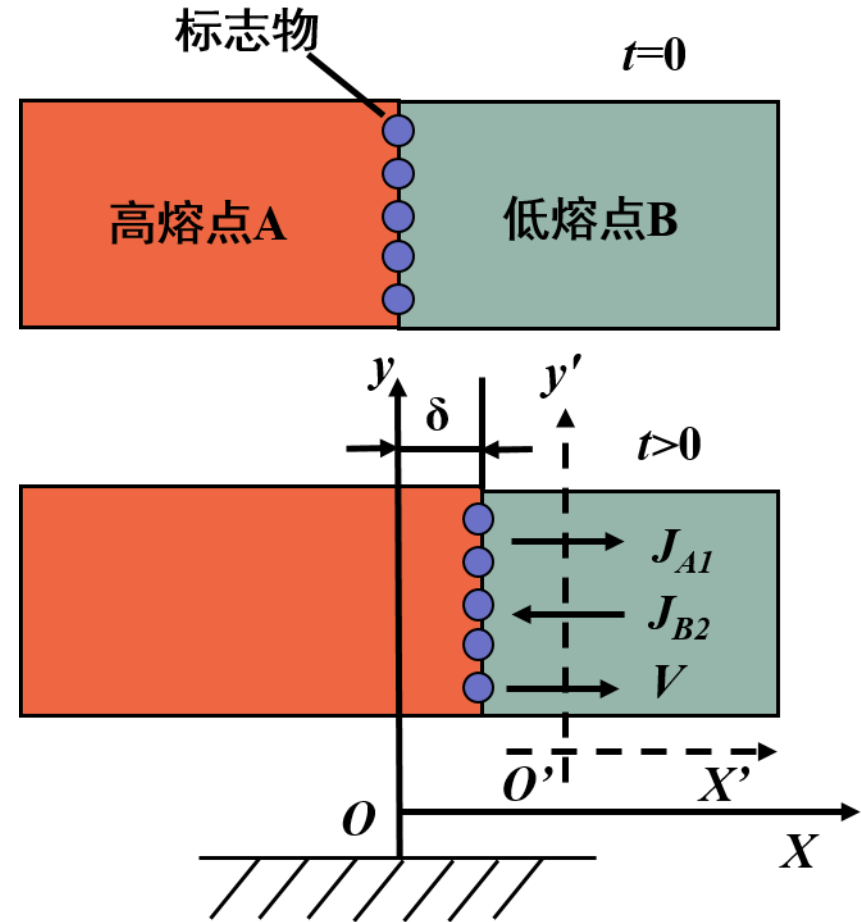
## 3.3.2 达肯方程与互扩散系数



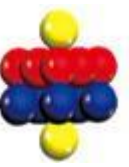
固定坐标系 $x$ 、 $y$ ,

坐标在界面上和界面一起

运动的动坐标系 $x'$ 、 $y'$ 。



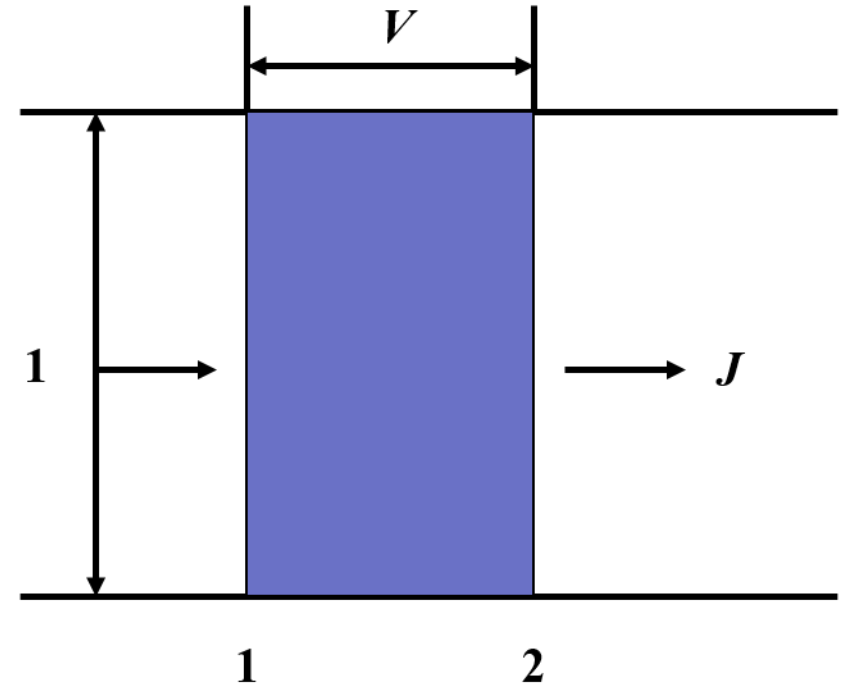
## 3.3.2 达肯方程与互扩散系数



条件：扩散过程中

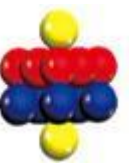
- ◆ 晶格常数不变
- ◆ 晶体中的各点密度不变
- ◆ 横截面的面积不变

本征扩散是相对于动坐标而言的；总的扩散效果为本征扩散和整体变化效果之和。



扩散通量的计算模型

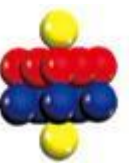
## 3.3.2 达肯方程与互扩散系数



相对于动坐标，A、B的本征扩散通量分别为：

$$J_{A1} = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

$$J_{B1} = -D_B \frac{\partial C_B}{\partial x}$$



## 3.3.2 达肯方程与互扩散系数

由于  $J_{B1} > J_{A1}$ ，高熔点一侧有流体静压力，即界面连同动坐标会沿X方向平移。

相对于固定坐标系，增加了方向相同的两个附加通量  $C_A v$  和  $C_B v$ 。

$v$ ：x处界面的平移速度。

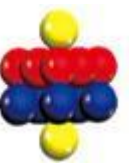
$C_A$ 、 $C_B$ ：分别为x处A组元和B组元的浓度，则：

$$J_A = J_{A1} + C_A v = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} + C_A v = -D \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (1)$$

$$J_B = J_{B1} + C_B v = -D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} + C_B v = -D \frac{\partial C_B}{\partial x} \quad (2)$$



## 3.3.2 达肯方程与互扩散系数



依据假设，晶体各点密度不变，则：

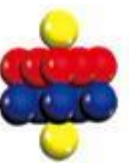
$$C_A(x) + C_B(x) = \text{常数}$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial x} + \frac{\partial C_B}{\partial x} = 0 \Rightarrow \frac{\partial C_A}{\partial x} = -\frac{\partial C_B}{\partial x} \quad (3)$$

利用(1)、(2)、(3)并消去v得：

$$(C_A D_B + C_B D_A) \frac{\partial C_A}{\partial x} = D(C_A + C_B) \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

$$\frac{C_A}{C_A + C_B} D_B + \frac{C_B}{C_A + C_B} D_A = D$$



## 3.3.2 达肯方程与互扩散系数

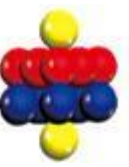
即：
$$N_A D_B + N_B D_A = D$$

( $N_A$ 、 $N_B$ 分别为A、B组元在合金中的摩尔分数)

还可求得界面(即柯肯达尔标志面)的迁移速度：

$$v = (D_B - D_A) \frac{\partial N_B}{\partial x} \quad (4)$$

$$v = (D_A - D_B) \frac{\partial N_A}{\partial x} \quad (5)$$



## 3.3.2 达肯方程与互扩散系数

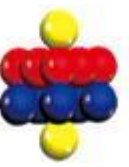
(4)、(5)两式合称为达肯公式。

式中

- $D_A$ 、 $D_B$ :组元A、B在浓度梯度下的扩散系数, 称分扩散系数(本征扩散系数或偏扩散系数)。

$D$ 或 $\tilde{D}$ 为综合扩散系数(化学扩散系数或互扩散系数)。

## 3.3.2 达肯方程与互扩散系数



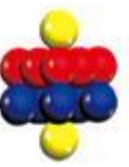
扩散系数可以概括为以下三种类型：

- 自扩散系数 $D^*$ ：

是指在没有浓度梯度的纯金属或者均匀固溶体中，由于原子的热运动所发生扩散。

- 本征扩散系数 $D$ 或称偏（分）扩散系数：

是指在有浓度梯度的合金中，组元的扩散不仅包含组元的自扩散，而且还包含组元的浓度梯度引起的扩散。由合金中组元的浓度梯度所驱动的扩散称为组元的本征扩散，用本征扩散系数描述。



## 3.3.2 达肯方程与互扩散系数

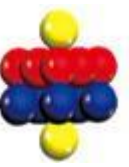
扩散系数可以概括为以下三种类型：

- 互扩散系数：

是合金中各组元的本征扩散系数的加权平均值，反映了合金的扩散特性，而不代表某一组元的扩散性质。

本征扩散系数和互扩散系数都是由浓度梯度引起的，因此统称为化学扩散系数。

## 3.3.2 达肯方程与互扩散系数



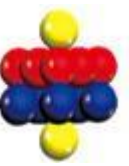
对于互扩散系数，有几种特殊情况：

- 当 $D_A = D_B$ 时， $V_m = 0$ ，这时不产生柯肯达尔效应

$$\tilde{D} = D_A = D_B$$

- 当 $x_A = x_B = \frac{1}{2}$ 时， $\tilde{D} = (D_A + D_B) / 2$

- 当 $x_B \approx 0$ 时， $\tilde{D} \approx D_B x_A \approx D_B$



## 3.3.2 达肯方程与互扩散系数

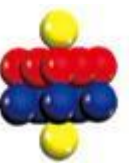
通过实验可测量标志物的迁移速度，已知位移量与时间的关系：

$$l = k\sqrt{t}$$

- $l$ 为标志物移动距离；
- $k$ 为比例常数；

则**界面迁移速度**：
$$v = \frac{dl}{dt} = \frac{d(k\sqrt{t})}{dt} = \frac{l}{2t}$$

在一定的浓度下，可通过**实验测定互扩散系数** $D$ ，**标志物移动速度** $v$ 。  
再根据(4)、(5)式求出 $D_A$ 、 $D_B$ 。



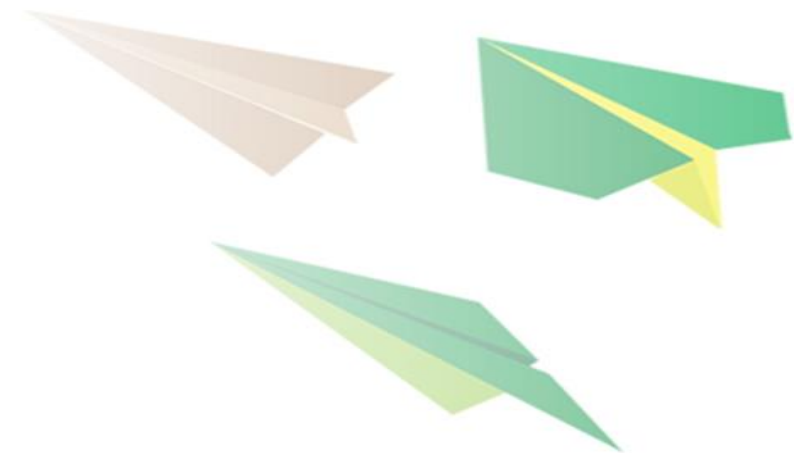
**谢谢大家！**





南京航空航天大学

Nanjing University of Aeronautics and Astronautics



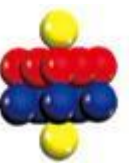
# 《材料科学基础(2)》

## 第三章 固体中的扩散

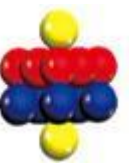
陶杰

材料科学与技术学院

## 3.4.1 扩散的驱动力



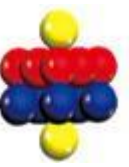
扩散的驱动力：浓度梯度？



## 3.4.1 扩散的驱动力

扩散的动力?

从热力学来看，扩散和其它过程一样，应该沿**化学位**降低的方向进行。在恒温恒压下，固溶体的**自由能变化 $\Delta G < 0$** 才是引起扩散的真正原因。

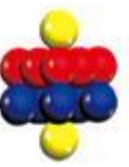


## 3.4.1 扩散的驱动力

**化学位**相当于重力场中的势能，势函数对距离的微分便是力函数。  
若一系统中由于一定的原因(浓度、温度、压力、应力等)出现化学位随距离的变化，此时*i*原子在*x*方向便会受到驱动力 $F_i$ 的作用：

$$F_i = -\frac{\partial \mu_i}{\partial x}$$

原子扩散的驱动力与化学位降低的方向一致



## 3.4.2 扩散系数的普遍形式

$$F_i = -\frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (7)$$

受力原子的平均速度  $v_i$  正比于  $F_i$

$$v_i = B_i F_i \quad (8)$$

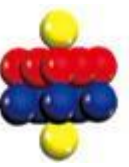
比例系数  $B_i$  为单位力作用下的速度，称为**迁移率**，其大小与运动阻力有关。

扩散通量等于单位体积内的原子数和原子平均速度的乘积：

$$J_i = C_i v_i \quad (9)$$

将(7)、(8)代入(9)得

$$J_i = -C_i B_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (10)$$



## 3.4.2 扩散系数的普遍形式

合金中*i*组元的化学位:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (11)$$

- $\mu_i^0$ : *i*组元在标准状态时的化学位, 定义纯溶液为标准态;
- $\mu_i^0$ : 常数;
- $a_i$ : 活度, 表示对浓度的校正, 有:

$$a_i = \gamma_i N_i$$

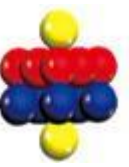
- $N_i$ : *i*组元在合金中的摩尔分数;
- $\gamma_i$ : 活度系数。

由(11)式得:

$$d\mu_i = RT d(\ln a_i) \quad (12)$$

又

$$a_i = \gamma_i N_i = \gamma_i \frac{C_i}{\sum C_i} \quad \sum C_i \text{为常数}$$



## 3.4.2 扩散系数的普遍形式

则  $d(\ln a_i) = d(\ln \gamma_i) + d(\ln C_i)$  (13)

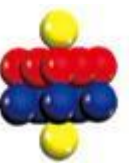
将(12)、(13)代入(10)得

$$J_i = -B_i kT \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x} C_i - B_i kT \frac{\partial C_i}{\partial x}$$
$$= -B_i kT \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} \right) \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (14)$$

(14)式为菲克定律的普遍形式。与第一定律相比

$$D_i = B_i kT \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} \right) \quad \text{或} \quad D_i = B_i kT \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln x_i} \right)$$

易证明**括号中的部分称为热力学因子**



## 3.4.2 扩散系数的普遍形式

$$J_i = -B_i kT \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} \right) \frac{\partial C_i}{\partial x}$$

菲克普遍定律

菲克定律的普遍形式物理意义：

(1) 原子的迁移率  $\uparrow$  ， 扩散系数  $\uparrow$

(2)  $T \uparrow$  ，  $D \uparrow$

(3) 当原子由浓度低向浓度高处扩散(上坡扩散)时，热力因子为负值，菲克普遍定律右式为正值，因而扩散方向与浓度升高方向一致。





## 3.4.3 上坡扩散

$$J_i = -B_i kT \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} \right) \frac{\partial C_i}{\partial x}$$

◆ 决定扩散系数正负的因素是**热力学因子**。

◆ 因为扩散通量 **$J > 0$** ,

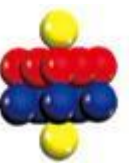
当热力学因子为正时

$D_i > 0$ ,  $\partial C_i / \partial x < 0$ , 发生下坡扩散

当热力学因子为负时

$D_i < 0$ ,  $\partial C_i / \partial x > 0$ , 发生上坡扩散

## 3.4.3 上坡扩散



$$D_i^\mu > 0$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial C_i^2} > 0$$

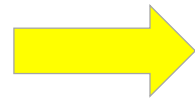


下坡扩散



浓度均匀的单相固溶体

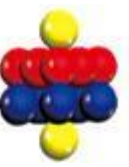
$$\frac{\partial^2 G}{\partial C_i^2} < 0$$



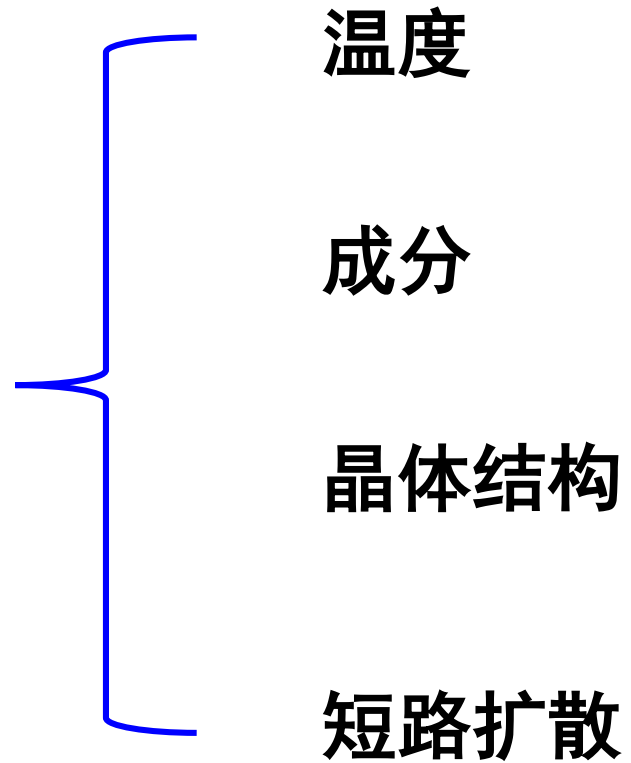
上坡扩散



浓度不同的两相混合物



## 3.5 影响扩散的因素



如何影响?



## 3.5.1 温度

### 温度的影响

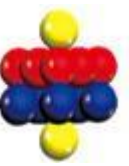
$$D = D_0 e^{(-Q/RT)}$$



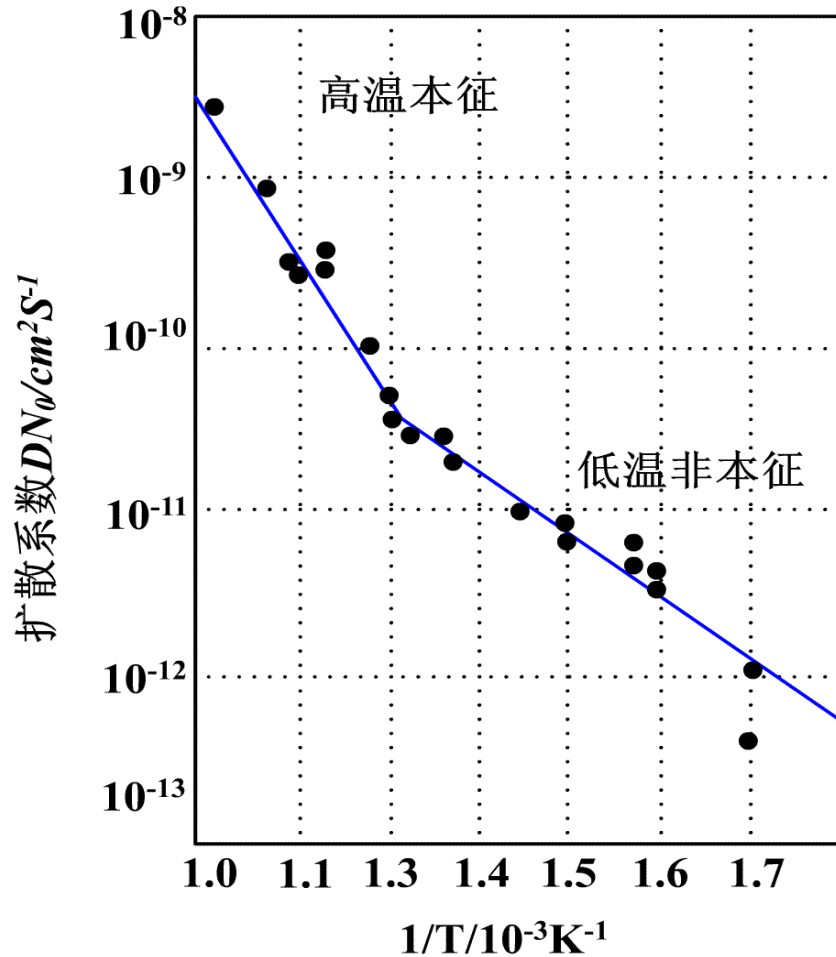
T对D有强烈的影响

$T \uparrow \Rightarrow$  原子的能量  $\uparrow$ ，越高易迁移， $D \uparrow$ 。

如碳在 $\gamma$ -Fe中扩散时， $1027^\circ\text{C}$  的D就比 $927^\circ\text{C}$  的大3倍多。

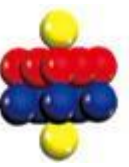


# 3.5.1 温度



Na<sup>+</sup>在NaCl中的扩散系数

- 有些材料在不同温度范围内的扩散机制可能不同
- 每种机制对应的 $D_0$ 和 $Q$ 不同， $D$ 便不同
- 即 $\ln D \sim 1/T$ 并不是一条直线，而是由若干条直线组成的折线



## 3.5.2 成分

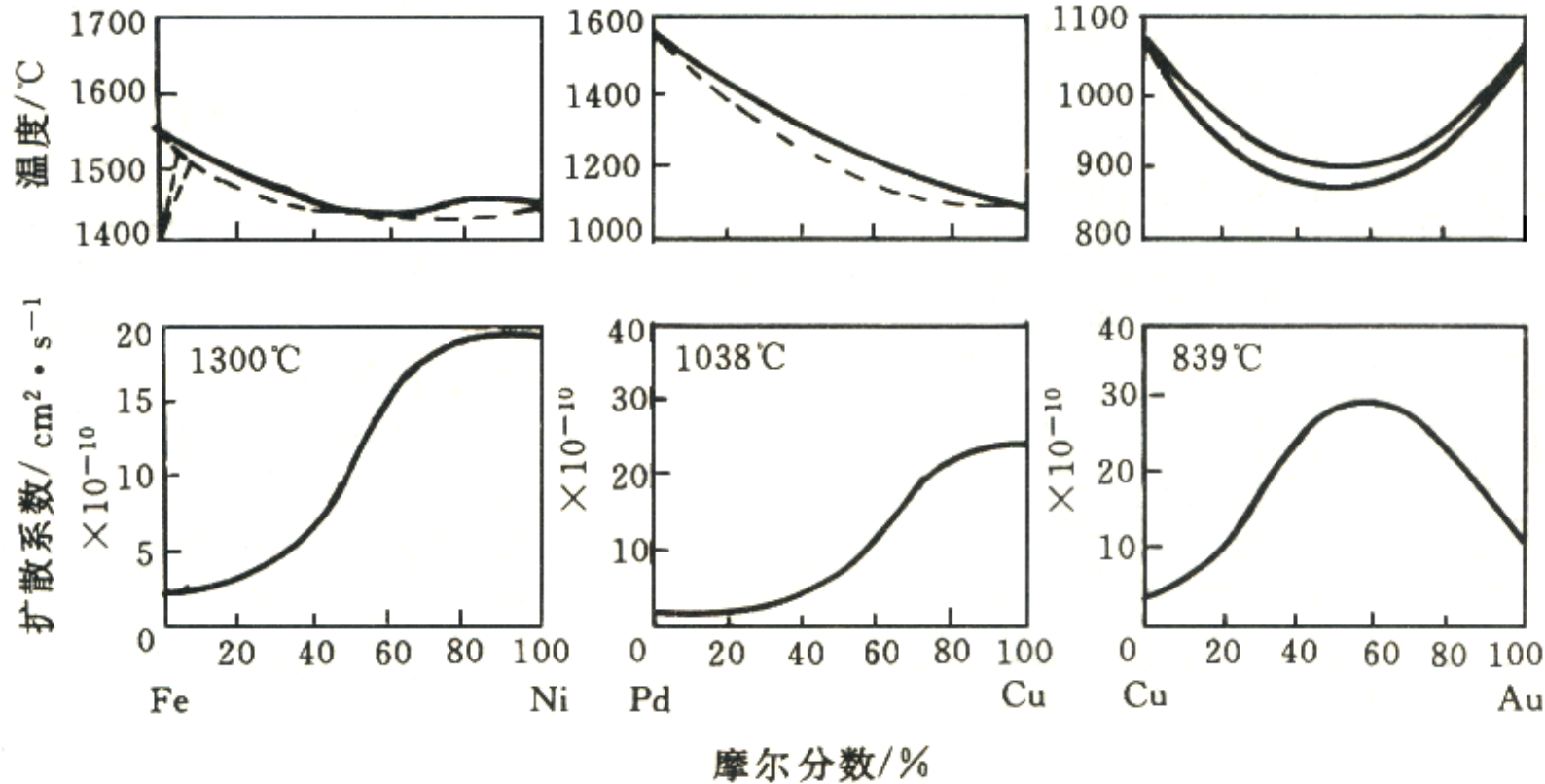
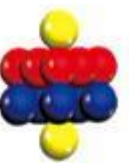
### 组元特性

原子在点阵中的扩散需要**克服能垒**，即需要部分破坏邻近原子的结合键才能实现跃迁。因此， $Q$ 必然和**表征原子间结合力的微观参量及宏观参量有关**。

扩散激活能 $Q$ 与反映原子间结合能的客观参量 $T_m$ 、 $L_m$ (熔化潜热)、 $L_s$ (升华潜热)等有关。

$$T_m、L_m、L_s \uparrow \Rightarrow Q \text{ 愈大} \Rightarrow D \downarrow$$

# 3.5.2 成分



加入组元使合金熔点↓，  
则合金互扩散系数↑；反  
之，若使合金的熔点↑，  
则合金互扩散系数↓。

几种合金相图与互扩散系数间的关系



## 3.5.2 成分

从组元微观参量讲，凡使固溶度↓的因素，都会↓溶质原子 $Q$ ，↑ $D$ 。

- ◆ 固溶体组元原子尺寸相差愈↑ ⇒ 畸变能愈↑，溶质原子离开畸变位置进行扩散愈容易，则 $Q$ 愈↓，而 $D$ ↑。
- ◆ 组元间亲和力愈↑，即负电性相差愈↑，则溶质原子的扩散愈困难。





## 3.5.2 成分

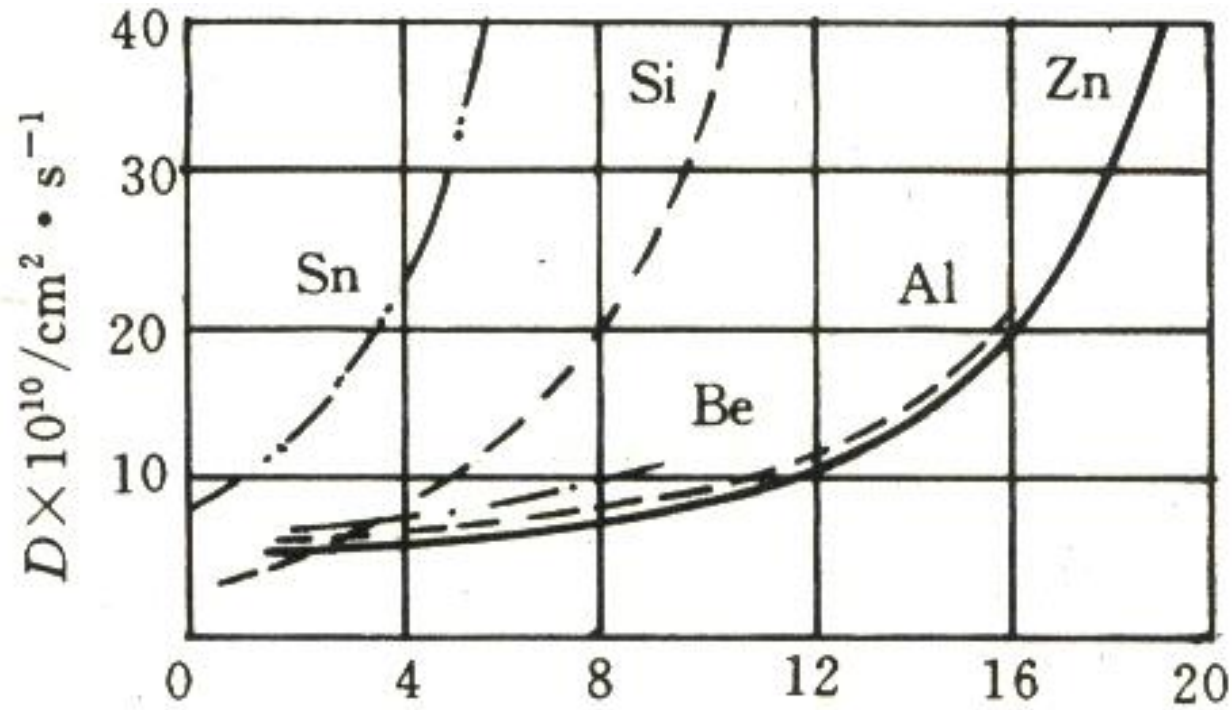
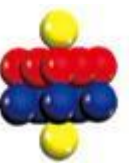
### 组元浓度

溶质浓度对扩散系数的影响是通过 $Q$ 和 $D_0$ 两个参数起作用的。

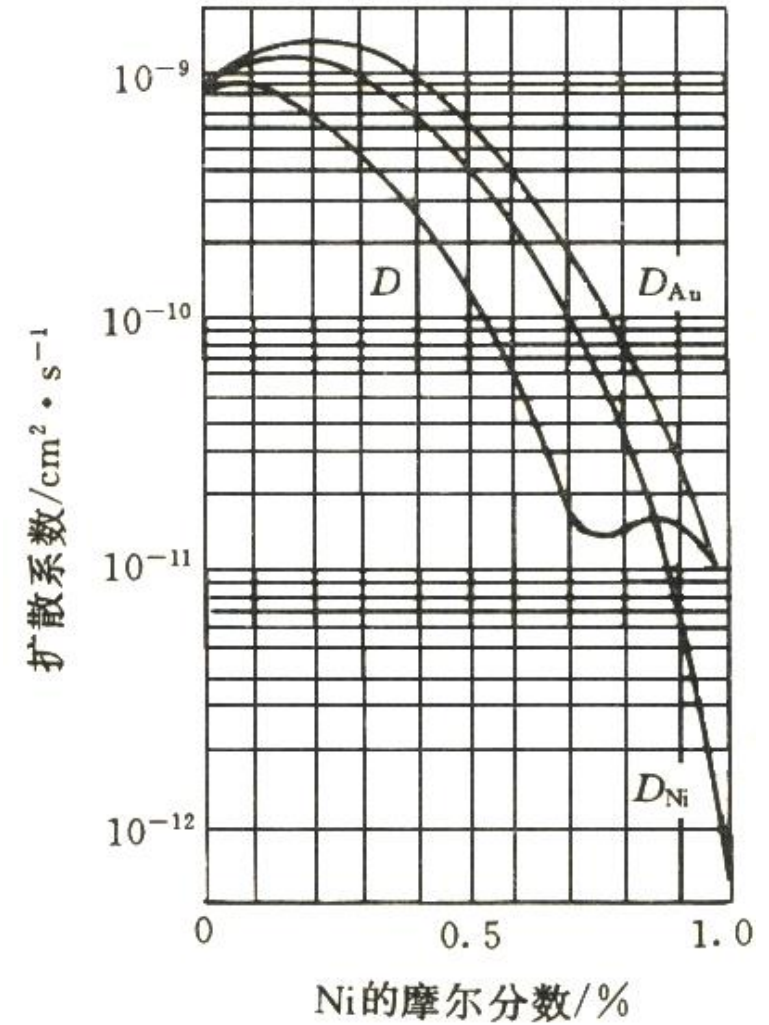
一般地，扩散系数是**浓度的函数**。

组元的浓度对扩散系数的影响比较复杂。

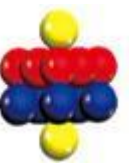
## 3.5.2 成分



其他元素在铜中的扩散系数



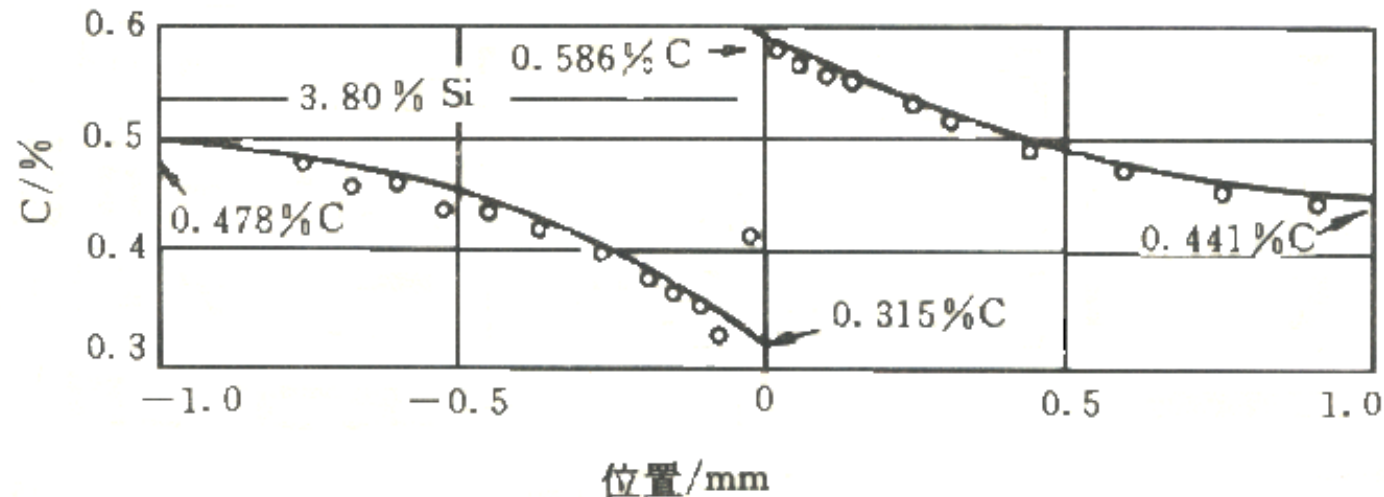
Au-Ni系中扩散系数与浓度的关系



## 3.5.2 成分

### 第三组元

二元合金中加入第三组元改变了原有组元的化学位，从而改变了组元的扩散系数。

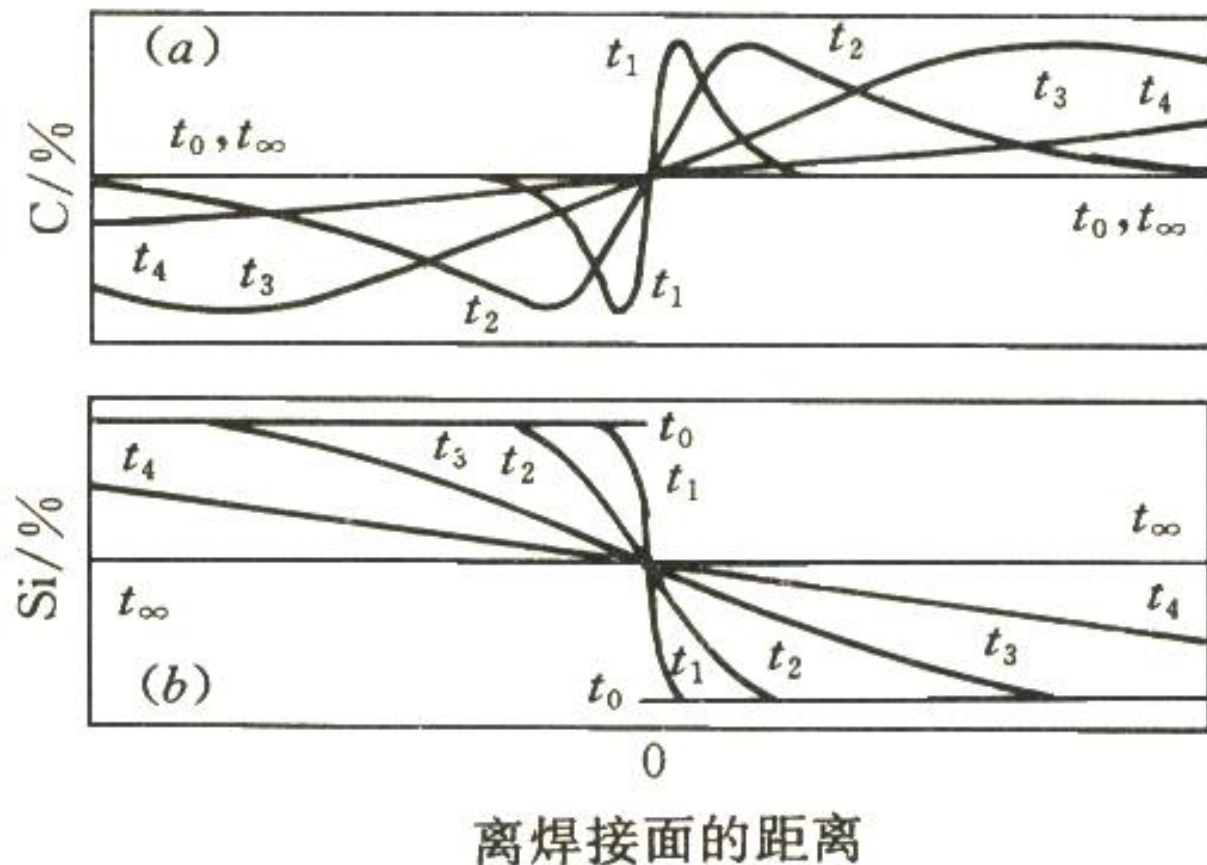


碳钢和硅钢组成的扩散偶在1050°C扩散退火后的碳浓度分布

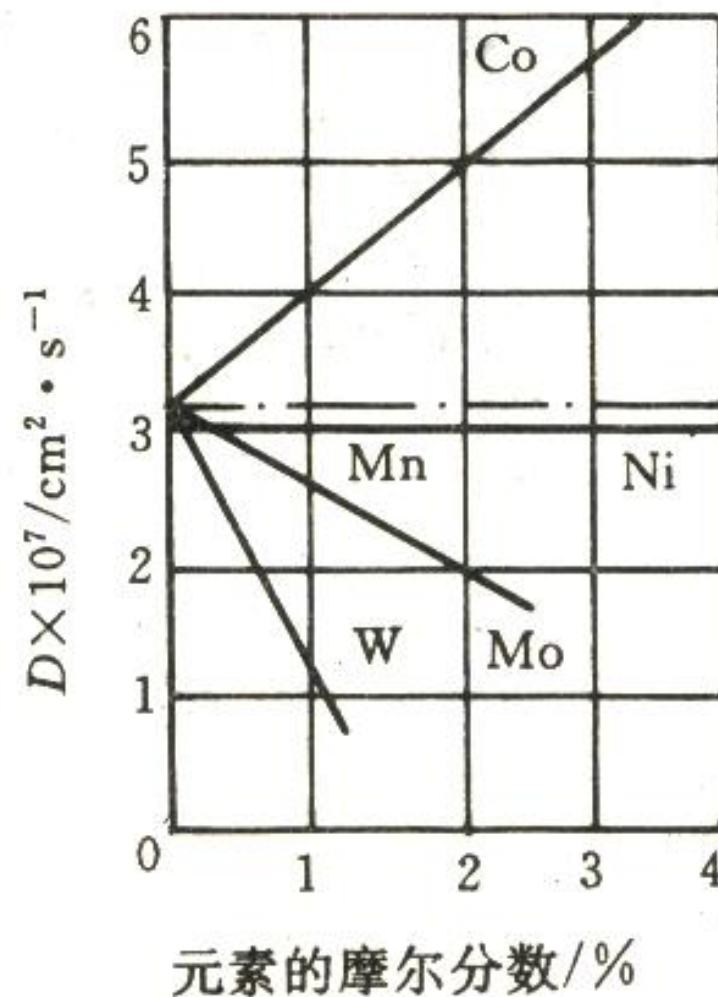
上坡扩散产生的原因：Si增加了C原子活度，从而增加了C原子的化学位，使之从含Si一端向不含Si一端扩散。



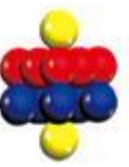
## 3.5.2 成分



扩散偶中碳(a)和硅(b)的浓度分布



合金元素对碳（摩尔分数1%）在 $\gamma$ -Fe中扩散系数的影响



## 3.5.3 晶体结构

### 固溶体类型

#### 间隙固溶体：

间隙扩散机制，扩散激活能较小，原子扩散较快。

#### 置换固溶体：

空位扩散机制，由于原子尺寸较大，晶体中的空位浓度又很低，其扩散激活能比间隙扩散大得多。



## 3.5.3 晶体结构

### 晶体结构类型

- 晶体结构反映了原子在空间排列的紧密程度
- 晶体的**致密度越高**  $\rightarrow$  原子扩散路径越**窄**  $\rightarrow$  晶格畸变越**大**
- 晶体的**致密度越高**  $\rightarrow$  原子结合能越**大**  $\rightarrow$  扩散激活能越**大**  
 $\downarrow$   
扩散系数**减小**



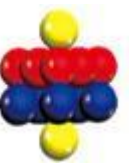
## 3.5.3 晶体结构

### 晶体的各向异性

理论上，晶体的各向异性必然导致原子扩散各向异性。

但实验却发现，

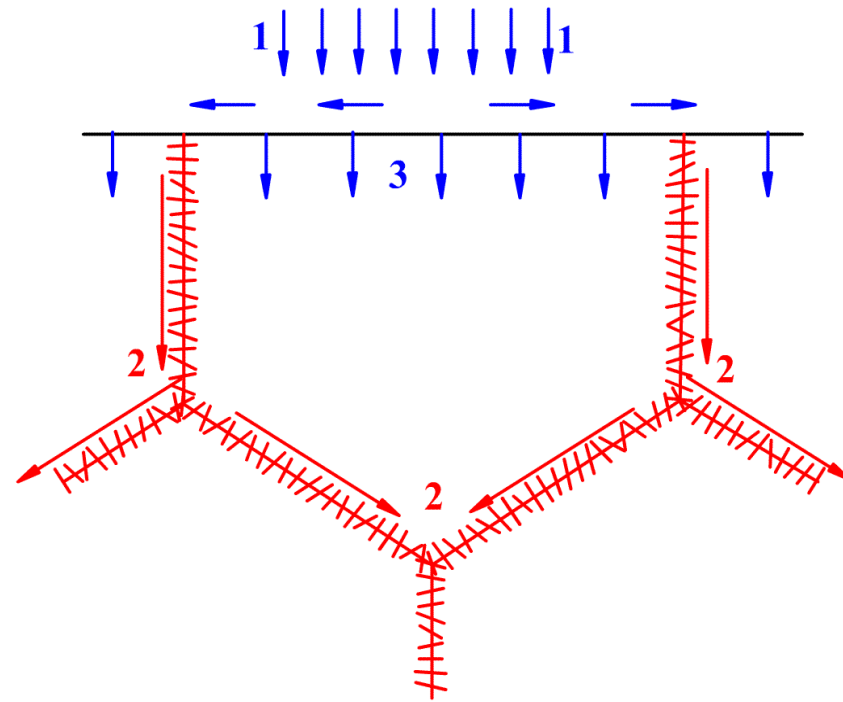
- 晶体对称性**越低**，扩散的各向异性**越强**。
- 扩散的各向异性随着温度的**升高逐渐减小**。
- 晶体结构的三个影响扩散的因素本质上是一样的，
  - 即晶体的致密度**越低**，原子扩散**越快**；
  - 扩散方向上的致密度**越小**，原子沿这个方向的扩散也**越快**。



## 3.5.4 短路扩散

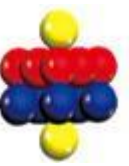
通常将沿缺陷进行的扩散称为**短路扩散**

沿晶格内部进行的扩散称为**体扩散**或**晶格扩散**

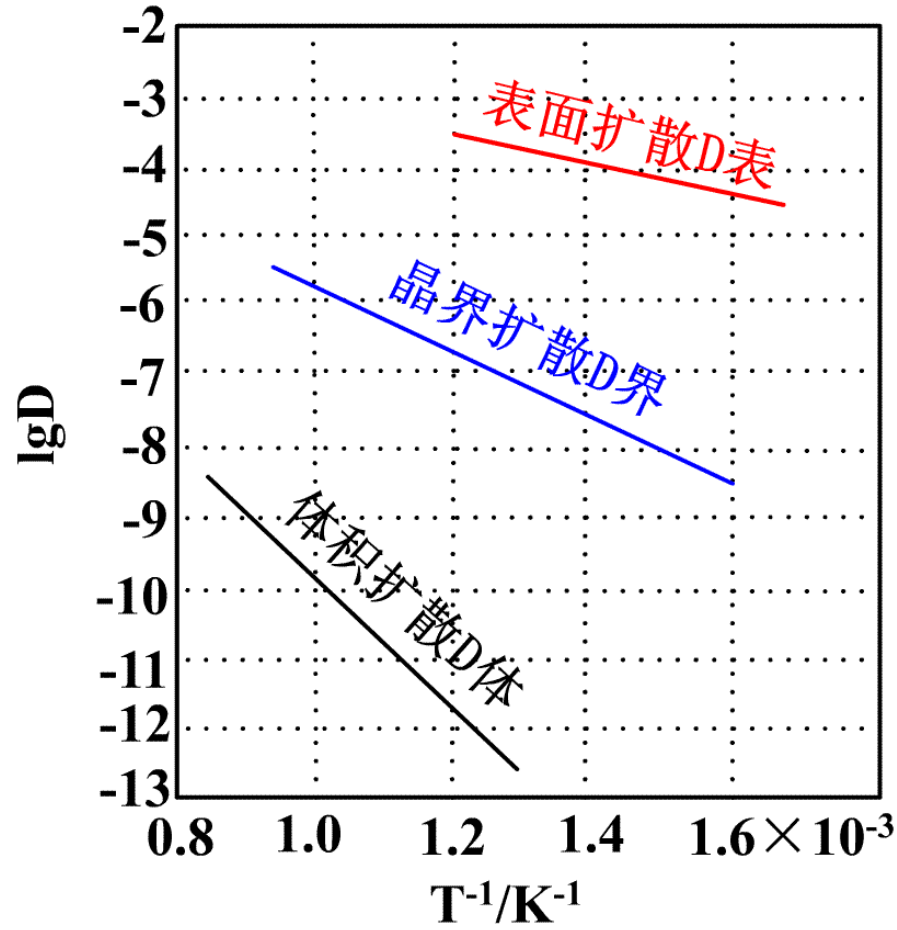


短路扩散示意图



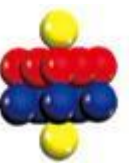


# 3.5.4 短路扩散

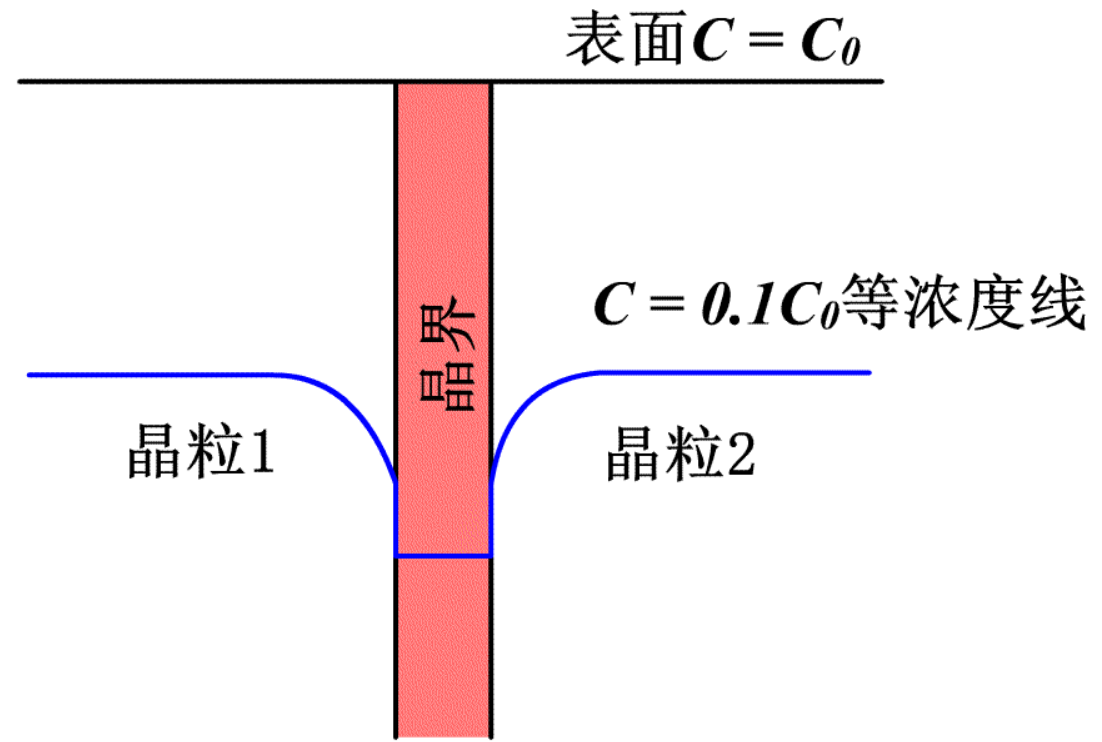


- ◆ 表面扩散
- ◆ 沿晶界扩散
- ◆ 沿位错扩散

不同扩散方式的扩散系数与温度的关系

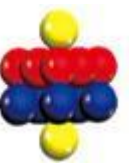


# 3.5.4 短路扩散

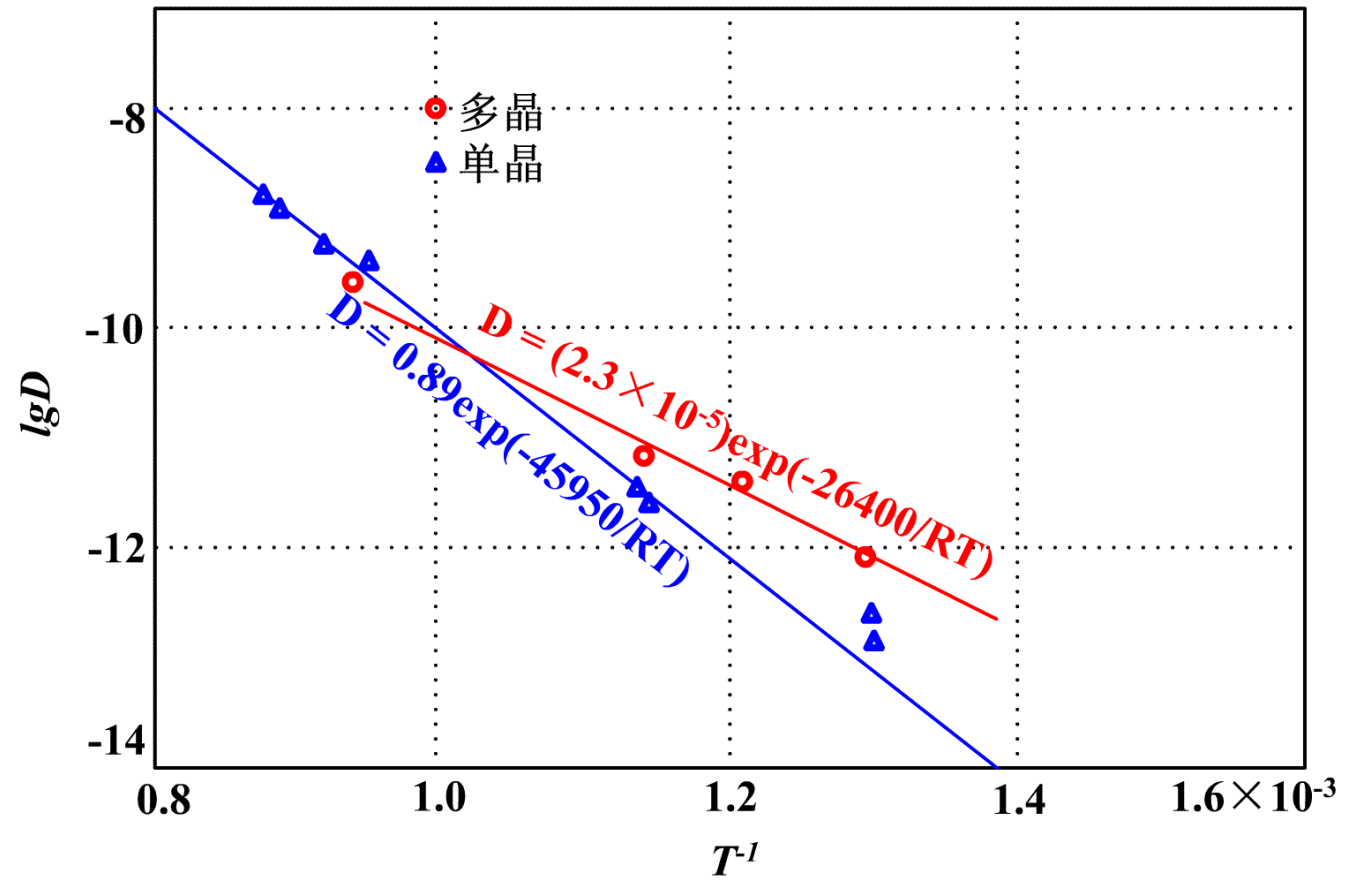


沿晶界扩散比晶粒内部快得多，晶界上的浓度会逐渐高于晶粒内部，然后晶界向两侧扩散。

示踪原子在晶界和晶内的浓度分布

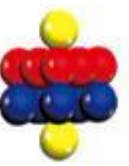


# 3.5.4 短路扩散

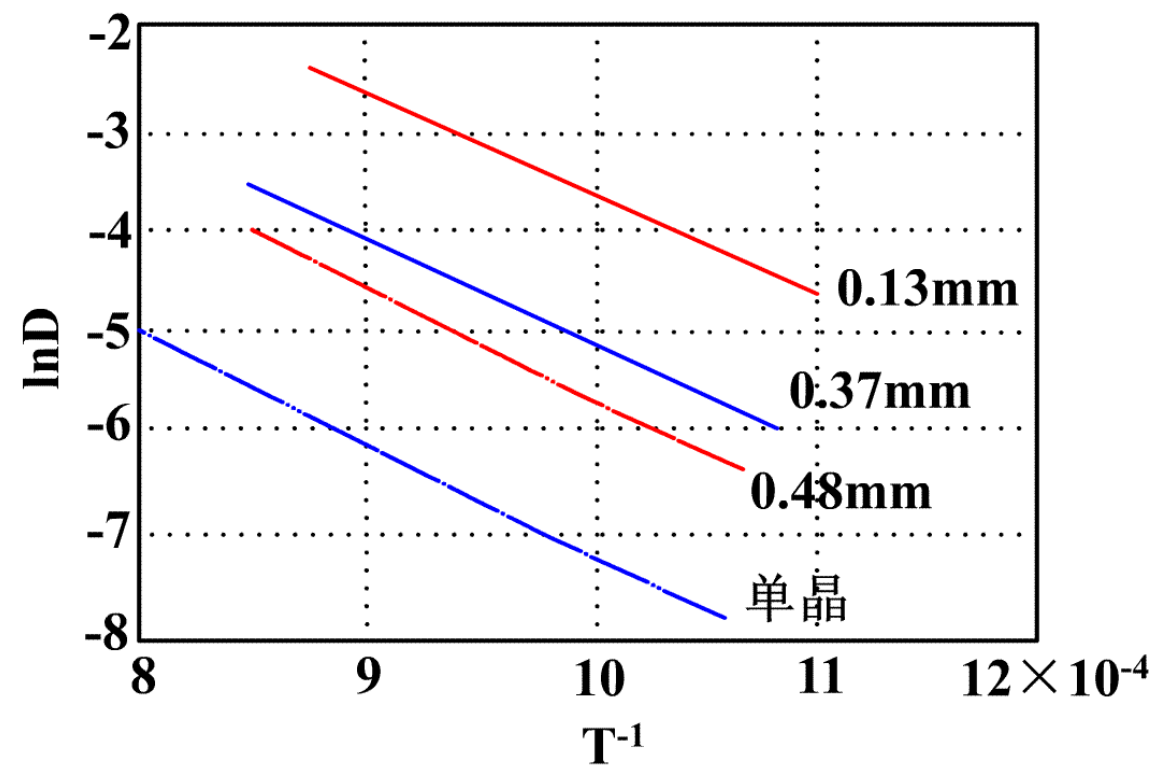


- ◆ 温度较低时晶界扩散激活能比体扩散激活能小得多，晶界扩散起主导作用；
- ◆ 温度较高时晶体中的空位浓度增加，扩散速度加快，体扩散起主导作用。

银在单晶体和多晶体中的自扩散系数随温度的变化

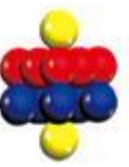


# 3.5.4 短路扩散



锌在黄铜中的扩散系数（数字为平均晶粒直径）

- ◆ 在多晶体金属中，原子的  $D$  实际上是体扩散和晶界扩散的综合结果。
- ◆ 晶粒尺寸越小，金属的晶界面积越多，晶界扩散对  $D$  的贡献就越大。

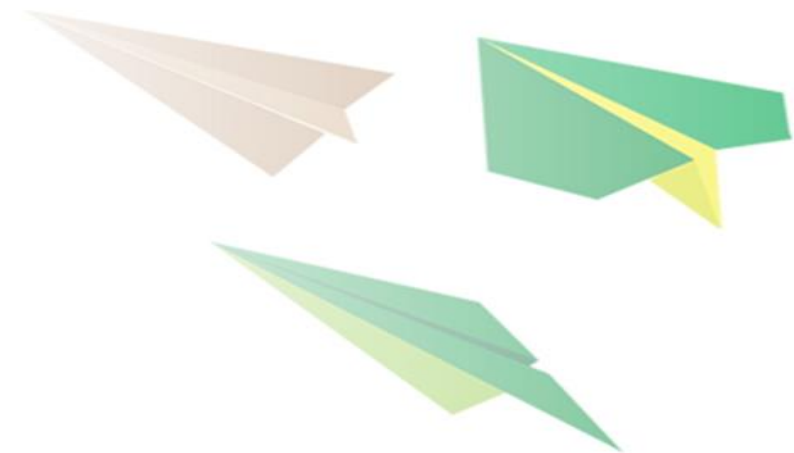


**谢谢大家！**



南京航空航天大学

Nanjing University of Aeronautics and Astronautics

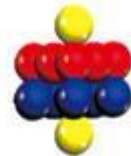


# 《材料科学基础(2)》

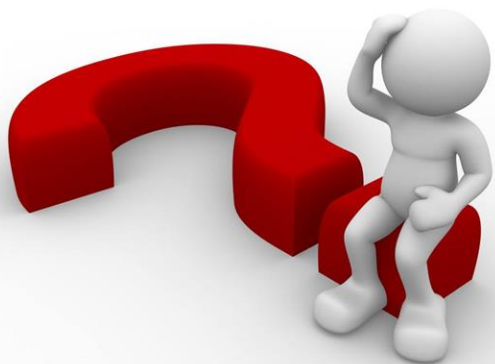
## 第三章 固体中的扩散

陶杰

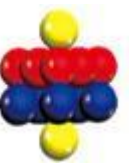
材料科学与技术学院



## 3.6 反应扩散



什么是反应扩散？

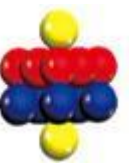


## 3.6 反应扩散

- 前面讨论的都是单相固溶体中的扩散，其特点是：**渗入的原子浓度不超过其在基体中的固溶度。**
- 但在许多实际的相图中，往往存在**中间相**，这样，由扩散造成的浓度分布及由合金系统决定的不同相所对应的固溶度势必在扩散过程中产生中间相，这种**通过扩散而形成新相的现象称为多相扩散**，习惯上也称为**相变扩散或反应扩散**。



# 3.6.1 反应扩散的过程及特点

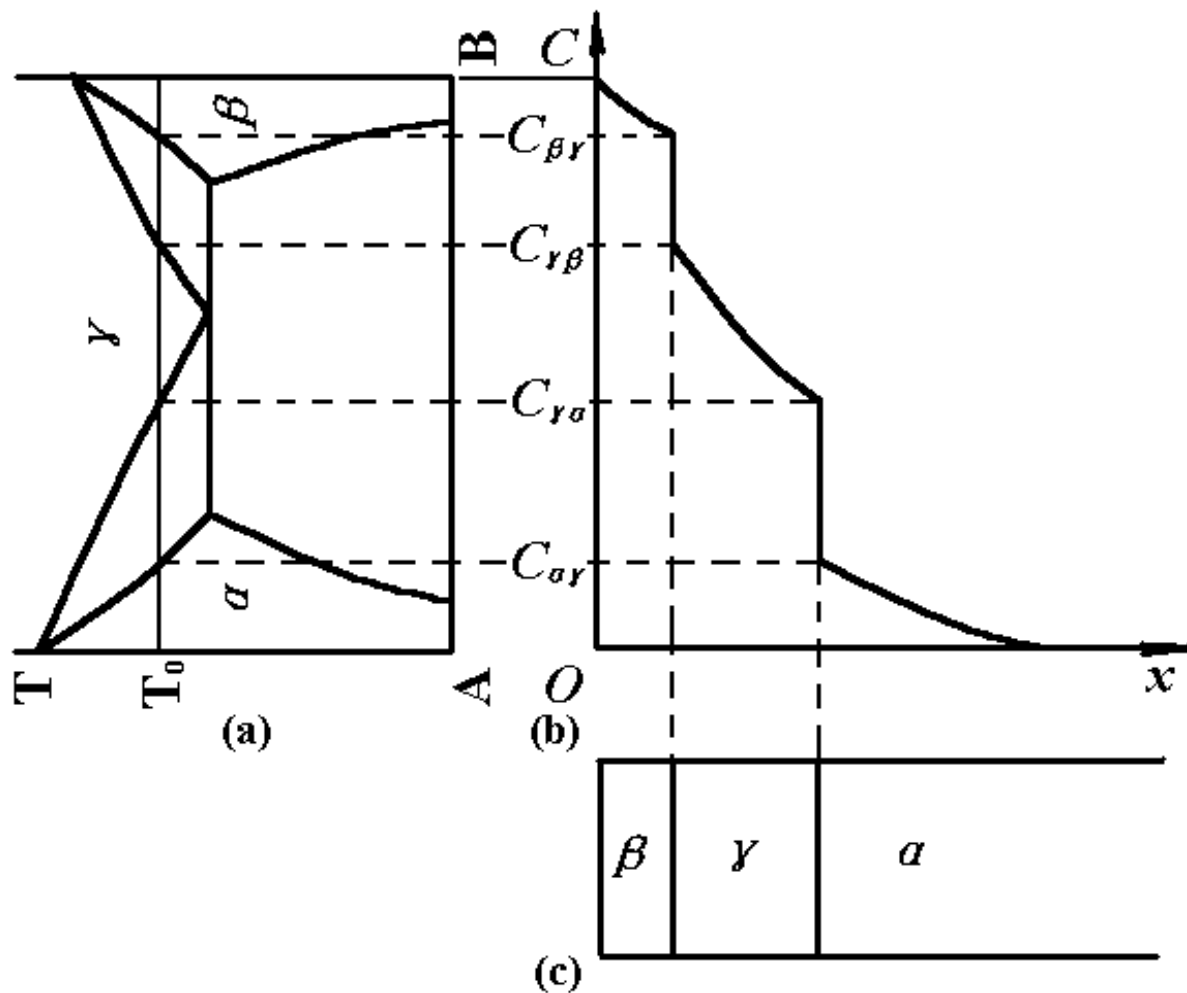
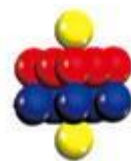


反应扩散

① 扩散过程

② 界面上达到一定浓度即发生相变的反应过程

# 3.6.1 反应扩散的过程及特点

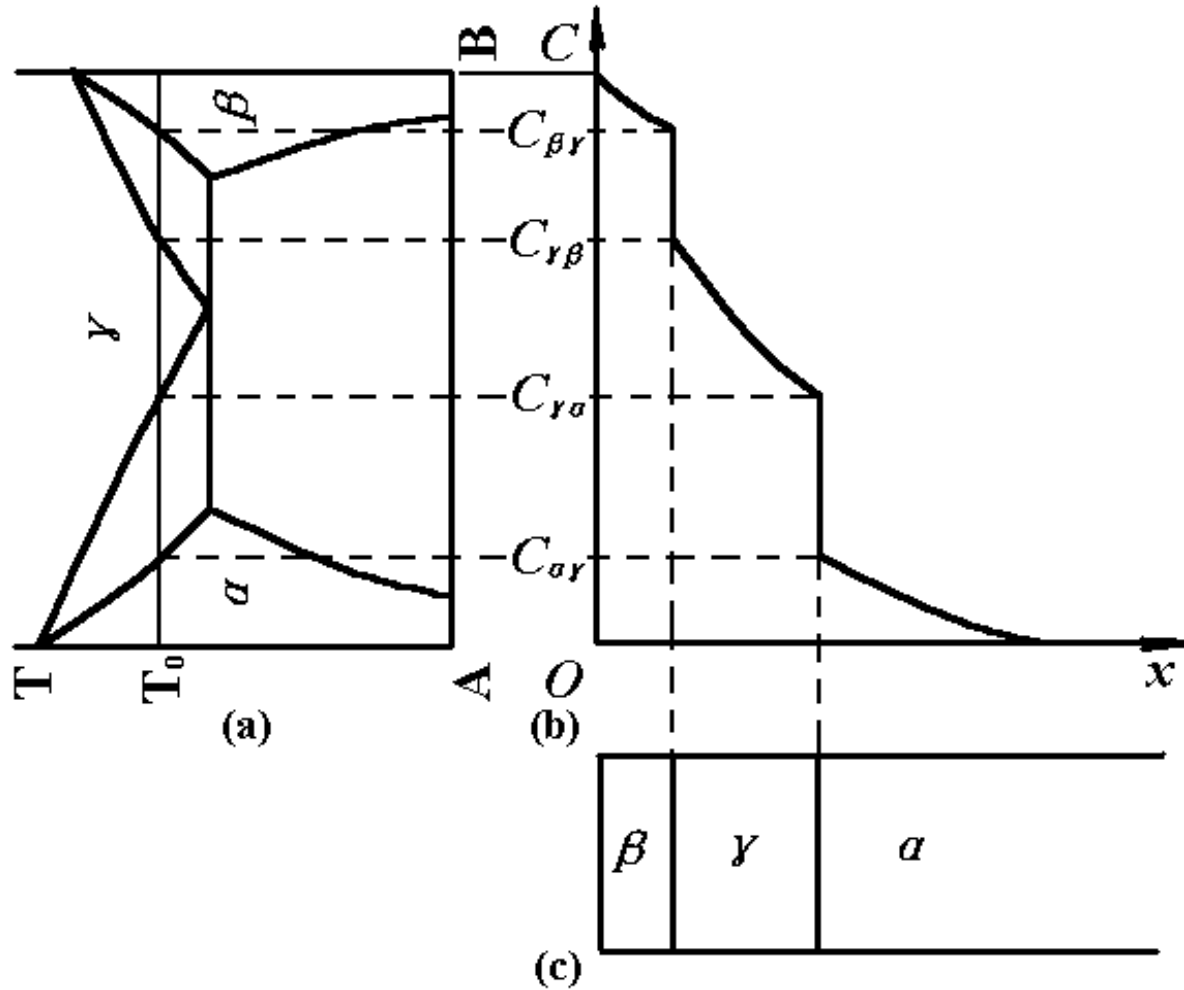
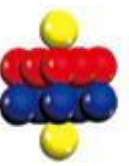


由相图(a)可知， $C_s$ 对应着 $\beta$ 相，由于扩散，浓度随 $x$ 增加而降低。

当浓度降到 $\beta$ 相分界线对应的 $C_{\beta\gamma}$ ， $\beta$ 相分解并产生 $\gamma$ 相， $\gamma$ 相的浓度为 $C_{\gamma\beta}$ ，在相界面浓度发生突，见图(b)。

设在确定的温度 $T_0$ 下，试样表面浓度为 $C_s$

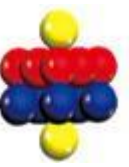
# 3.6.1 反应扩散的过程及特点



当浓度降到 $\gamma$ 相分界线对应的 $C_{\gamma\alpha}$ ， $\gamma$ 相分解并产生 $\alpha$ 相，后者的浓度为 $C_{\alpha\gamma}$ ，在相界面浓度发生突变，见图(b)。

因此，在扩散区中有多相(对应于相图)，但在二元系的扩散区中不存在双相区，见图(c)。

设在确定的温度 $T_0$ 下，试样表面浓度为 $C_s$



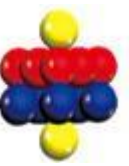
## 3.6.1 反应扩散的过程及特点

### 渗层中无两相区解释I

■根据相律，自由度 $f=c-p+2$ ( $c$ 为组元数， $p$ 为相数)。

由于**压力及扩散温度一定**，故应去掉两个自由度，

此时 $f=c-p$ 。



## 3.6.1 反应扩散的过程及特点

### 渗层中无两相区解释I

$$f=c-p$$

在**单相**时， $p=1$ ， $c=2$ ， $f=2-1=1$ ，说明该相的浓度是可以改变的，因此，在扩散过程中可以有浓度梯度，即**扩散过程**可以发生。

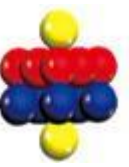


## 3.6.1 反应扩散的过程及特点

### 渗层中无两相区解释I

$$f=c-p$$

若出现**平衡共存的双相区**， $f=2-2=0$ ，意味着每一相的浓度均不能改变，说明在此双相区中不存在浓度梯度，**扩散在此区域中不能发生。**



## 3.6.1 反应扩散的过程及特点

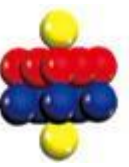
### 渗层中无两相区解释I

由菲克定律的普遍形式也可以对此作出解释：

$$J_i = -C_i B_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x}$$

由于图(a)中成分位于 $C_{\gamma\alpha} \sim C_{\alpha\gamma}$ 之间的合金在 $T_0$ 温度时，是由化学位相等、互相平衡的 $\gamma$ 和 $\alpha$ 相组成，所以图(b)、(c)中若出现 $\alpha+\gamma$ 相两相区，则此区中 $d\mu_i/dx=0$ ，即没有扩散驱动力，于是通过此区的扩散通量 $J_i$ 为零，扩散在此中断。

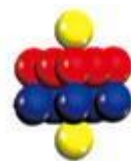
## 3.6.1 反应扩散的过程及特点



### 渗层中无两相区解释I I

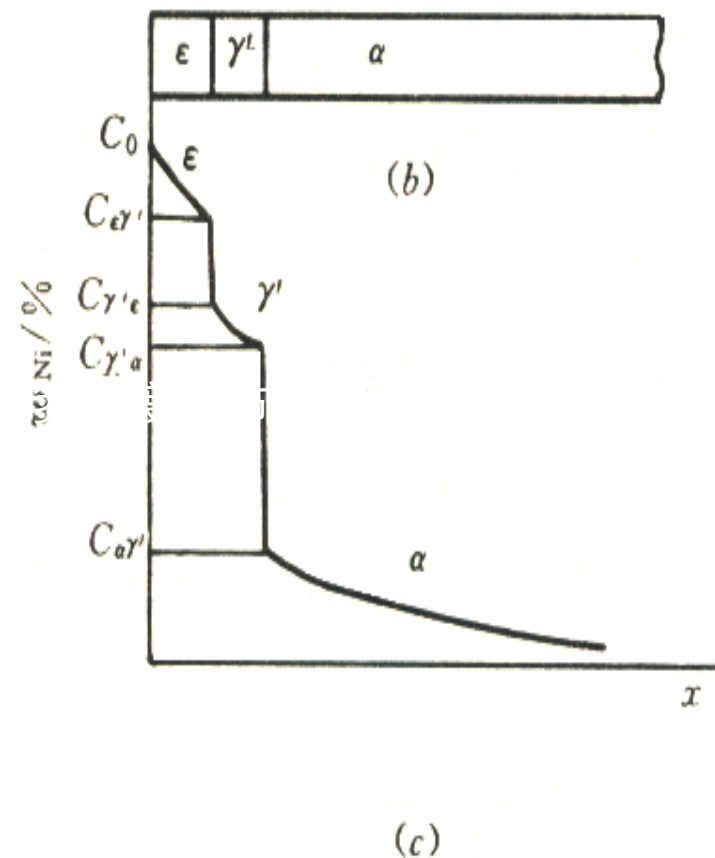
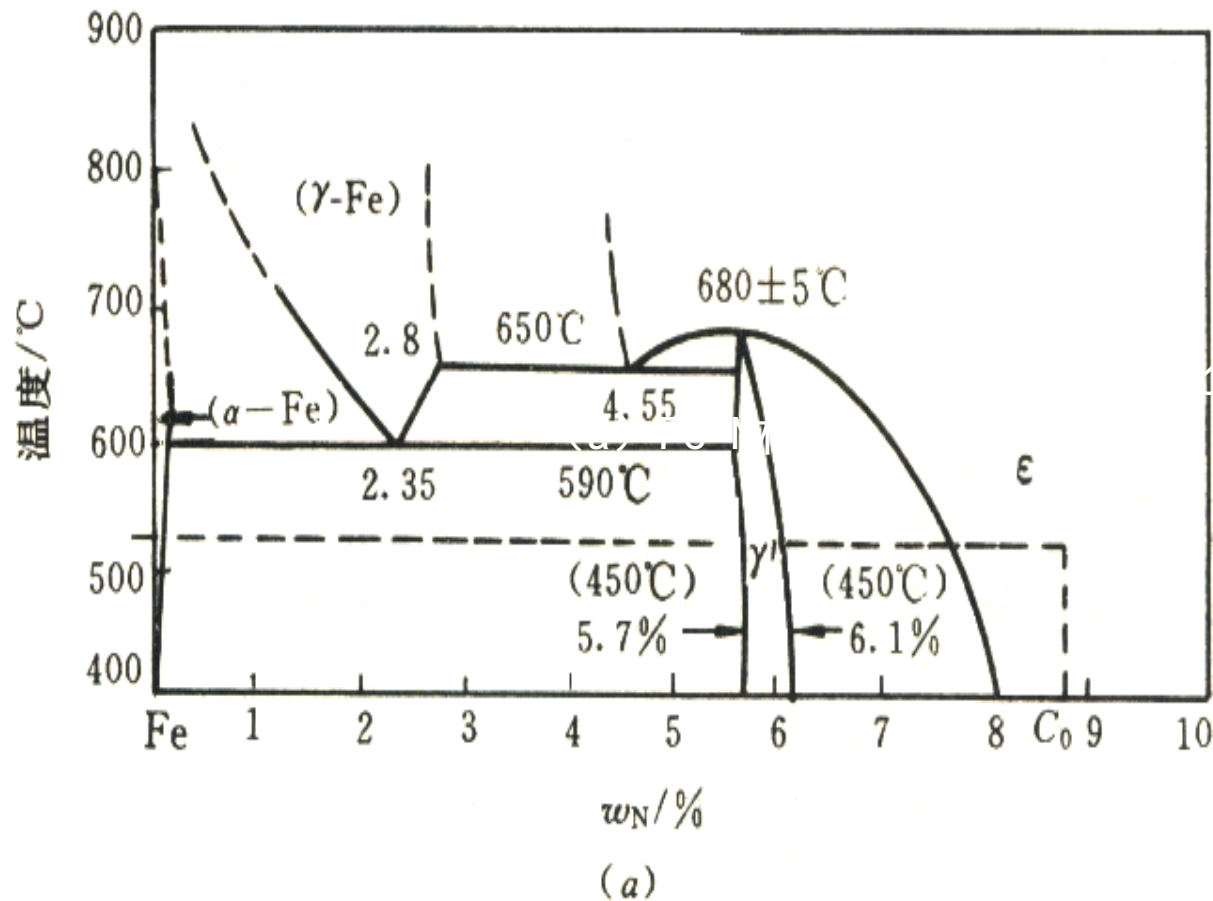
- 这个结果显然与实际情况表现不符合，因此**不可能出现两相区**。
- 退一步讲，即使存在两相区，但由于此区左、右边界上不断有物质流入、流出，其结果必然会使某一相逐渐消失，**最后由两相变为单相**。





# 3.6.1 反应扩散的过程及特点

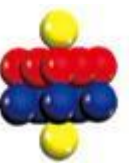
## 渗层中无两相区解释II



纯铁的表面氮化

(a)Fe-N相图 (b)相分布 (c)氮浓度分布

## 3.6.2 反应扩散动力学

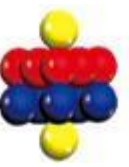


通过动力学分析，需要讨论**三个问题**：

- 相界面的移动速度；
- 扩散过程中相宽度变化规律；
- 新相出现的顺序。



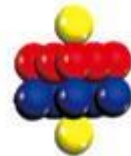
## 3.6.2 反应扩散动力学



两个基本前提**假设**：

- 反应瞬时完成，即在相界面上始终保持准平衡；
- 扩散是缓慢的，整个过程的速度由扩散规律所控制。

## 3.6.2 反应扩散动力学

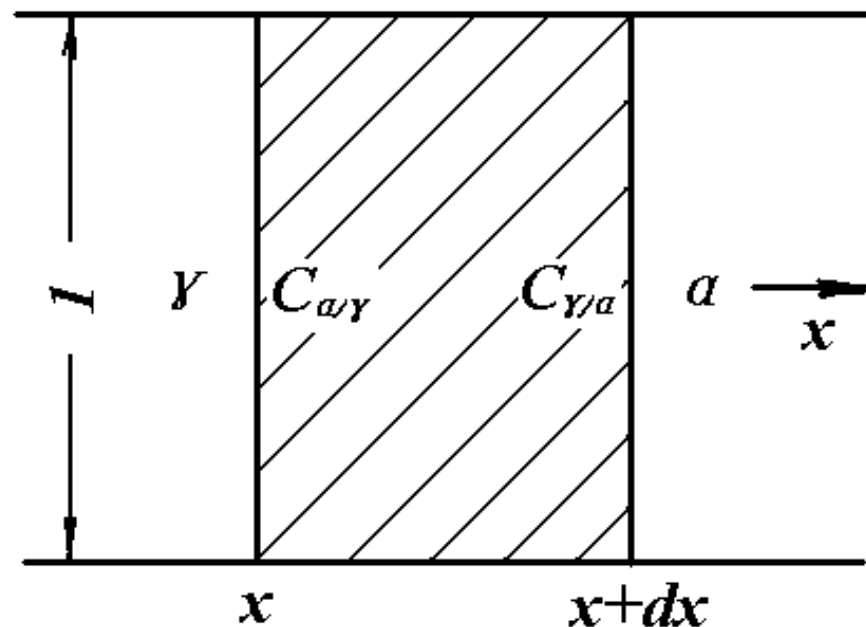


(1)相界面的移动速度可以推导(略)

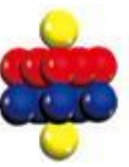
相界面位置与时间的关系:

$$x = 2a\sqrt{t} = b\sqrt{t}$$

或  $x^2 = ct$



## 3.6.2 反应扩散动力学



上式说明：

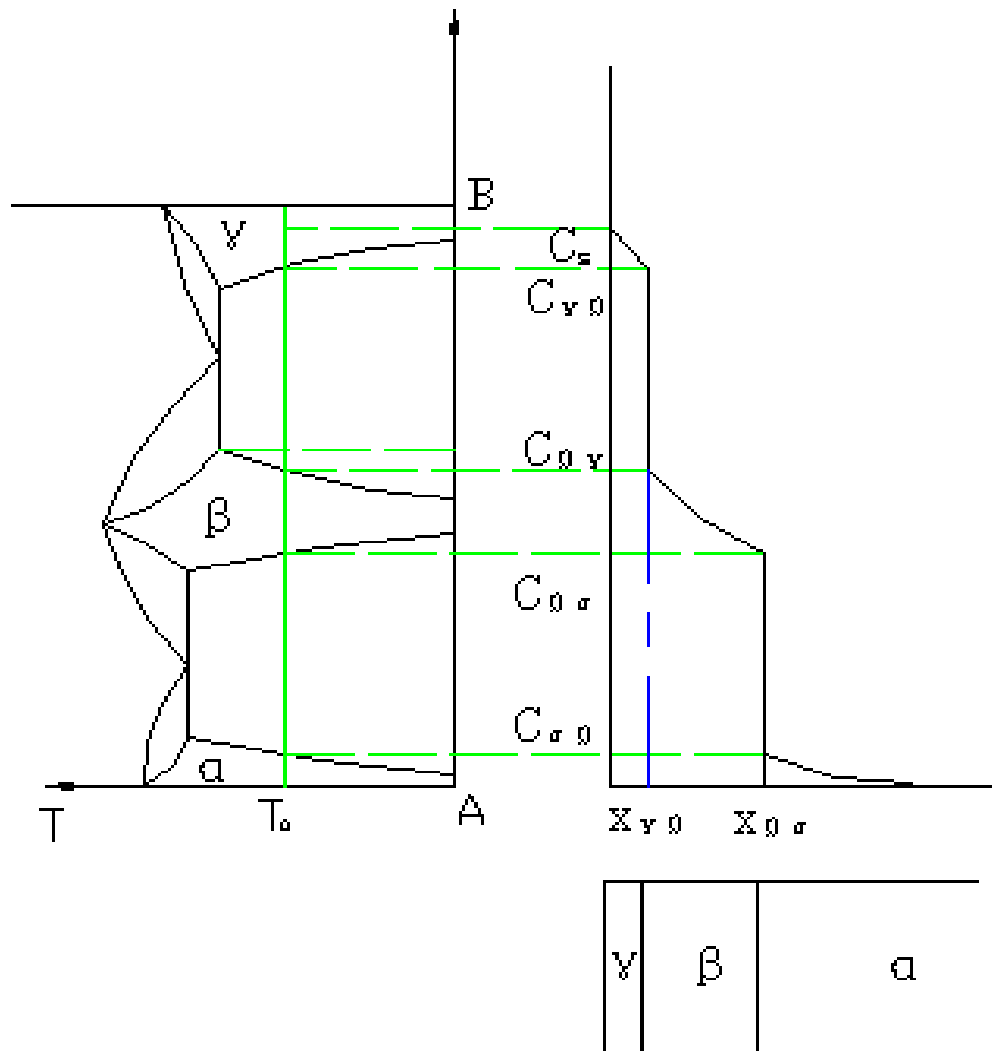
相界面(等浓度面)随时间按**抛物线规律前进**，即新相移动的距离与时间成**抛物线关系**。开始新相**长得快**，以后随时间的增加**长大速度越来越慢**。

因此在化学热处理过程中过多的延长时间意义不大。

# 3.6.2 反应扩散动力学



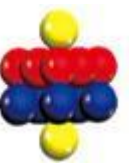
## (2) 扩散过程中相宽度变化规律



对于相图中除了有端际固溶体尚有中间相出现的扩散情况，如下图所示。

设B组元由试样表面向里扩散，  
则由里向外依次形成 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$

## 3.6.2 反应扩散动力学



设 $\beta$ 相区的宽度为 $W_\beta$ , 则  $W_\beta = x_{\beta\alpha} - x_{\gamma\beta}$

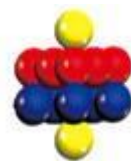
$$\text{即: } \frac{dW_\beta}{dt} = \frac{dx_{\beta\alpha}}{dt} = -\frac{dx_{\beta\alpha}}{dt} = A_\beta / \sqrt{t}$$

$$\text{积分得: } W_\beta = B_\beta \sqrt{t}$$

对于相反反应的一般式  $W_j = B_j \sqrt{t}$ ,  $B_j$ 称为反应扩散的速率常数。

结合图分析 $\gamma$ 相的生长情况:  $W_\gamma = B_\gamma \sqrt{t}$ ,  $B_\gamma > 0$ ,  $\gamma$ 相才可以生长

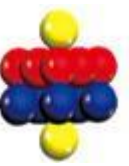
## 3.6.2 反应扩散动力学



### (3) 新相出现的规律

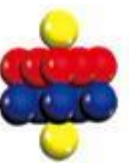
- 首先，实际样品中不一定能出现相图中所有的中间相，甚至会出现相图中没有的相。





## 3.6.2 反应扩散动力学

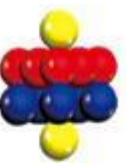
从**热力学平衡**的角度，相图中各相对应着化学自由能最低的状态，但由于新相在旧相基础上产生，二者比容可能不同，新相的出现要**克服界面能、弹性能等因素的影响**，新相的出现往往需要一定的时间，即有一定的孕育期，**如果孕育期比扩散时间长**，则该相就不会出现。



## 3.6.2 反应扩散动力学

再有，新相的长大速率也**不一定符合抛物线规律**，而是符合  $x^n = k(c)t$  的规律，其中  $n=1\sim 4$ 。

其**原因**是，若符合抛物线规律，一必须是体扩散，而不是短路扩散；二反应应是瞬时完成，界面始终处于平衡状态。  
实际上很难满足这种条件。

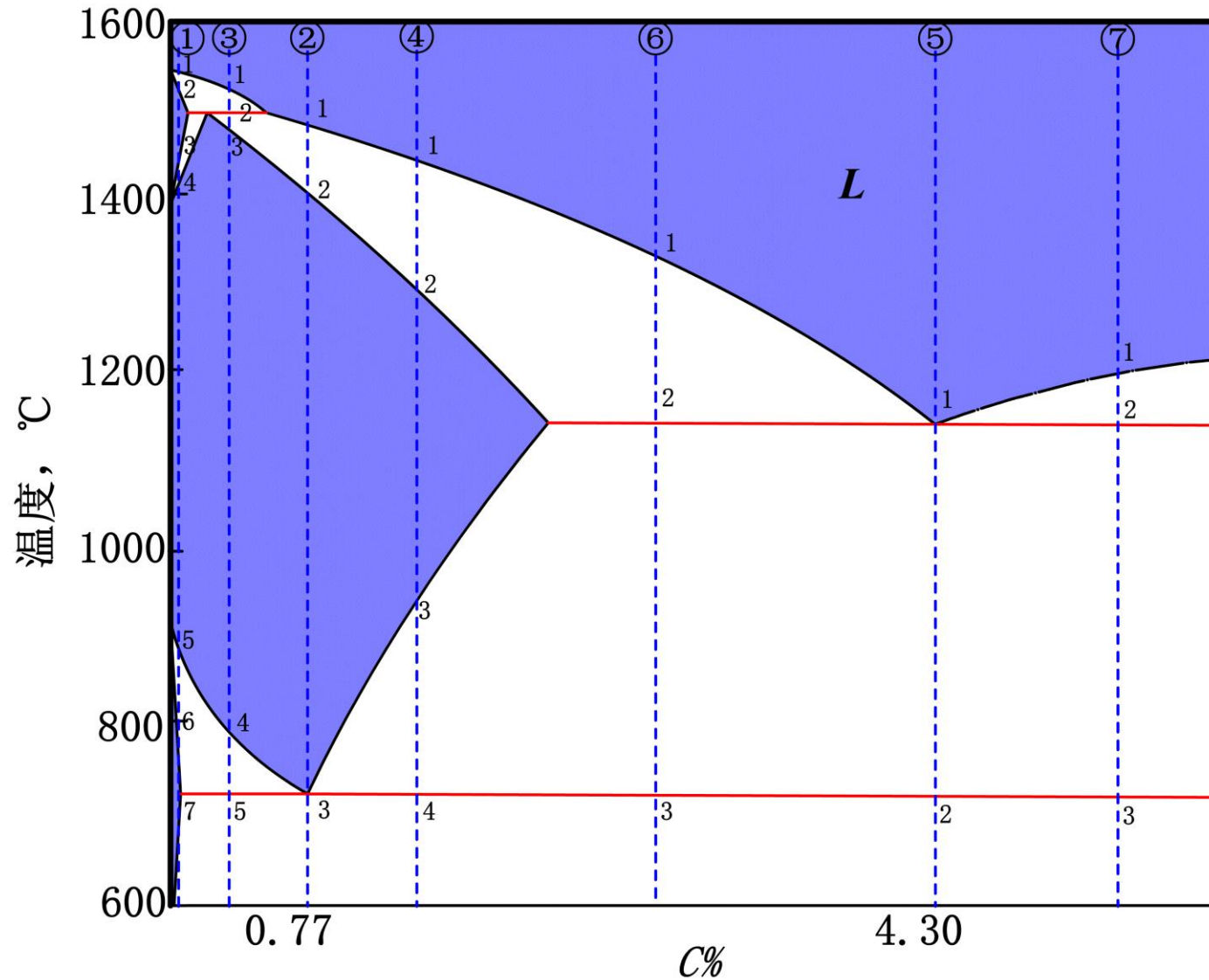
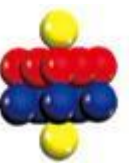


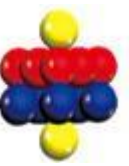
## 3.6.2 反应扩散动力学

**思考题：**碳质量分数为0.1%的低碳钢工件,置于碳质量分数为1.2%的渗碳气氛中,在950°C下进行渗碳。若要求在离工件表面0.8mm处含碳的质量分数为0.45%,问需要多少渗碳时间?**并画出**  
**①渗碳结束前②渗碳结束后缓慢冷却至室温** 这两种情况下工件表层至心部平衡组织示意图。

**已知：**碳在 $\gamma$ -Fe中950°C时的扩散激活能为134000J/mol,  $D_0 = 0.23\text{cm}^2/\text{s}$ ;  $\text{erf}(0.71)=0.68$ ,  $\text{erf}(0.72)=0.69$ ,  $\text{erf}(0.73)=0.70$ 。

# 3.6.2 反应扩散动力学





## 3.6.2 反应扩散动力学

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

$$D = 0.23 \times \exp\left(\frac{-134000}{8.13 \times (273+920)}\right) = 3.12 \times 10^{-7} (\text{cm}^2/\text{s})$$

根据渗碳方程： $\rho(x,t) = \rho_s - (\rho_s - \rho_0) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$

$$\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = \frac{\rho_s - \rho(x,t)}{(\rho_s - \rho_0)} = \frac{1.2 - 0.45}{1.2 - 0.1} = 0.682$$

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 0.71$$

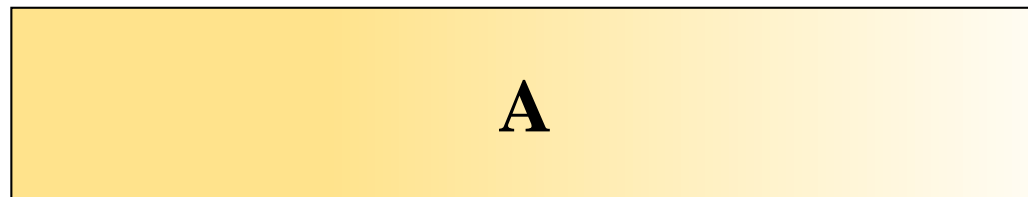
## 3.6.2 反应扩散动力学



渗碳结束前

表面

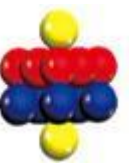
心部



1.2% C

0.1% C

## 3.6.2 反应扩散动力学



渗碳结束后缓慢冷却至室温

表面

心部

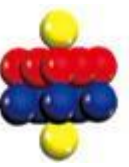


1.2% C

0.77%

0.1% C

## 3.6.2 反应扩散动力学

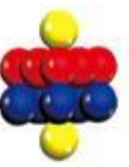


**问题：**如果其它条件不变，仅渗碳温度从 $920^{\circ}\text{C}$ 降为 $800^{\circ}\text{C}$

或：原温度不变，渗碳气氛从1.2%增大至1.6%；

原题中①渗碳结束前②渗碳结束后缓慢冷却至室温 这两种情况下工件表层至心部平衡组织又如何呢？





**谢谢大家！**