



关于晶态金属中的扩散

一、扩散方程 稳态扩散与非稳态扩散

扩散：当外界提供能量时，固体金属中原子或分子偏离平衡位置的周期性振动，作或长或短距离的跃迁的现象。



1. 稳态扩散下的菲克第一定律（一定时间内，浓度不随时间变化 $dc/dt=0$ ）

单位时间内通过垂直于扩散方向的单位截面积的扩散物质流量（扩散通量）与该面积处的浓度梯度成正比

$$\text{即 } J = -D \left(dc/dx \right)$$

其中D: 扩散系数, cm^2/s , J: 扩散通量, $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$

式中负号表明扩散通量的方向与浓度梯度方向相反。

可见，只要存在浓度梯度，就会引起扩散，



稳态扩散下的菲克第一定律推导

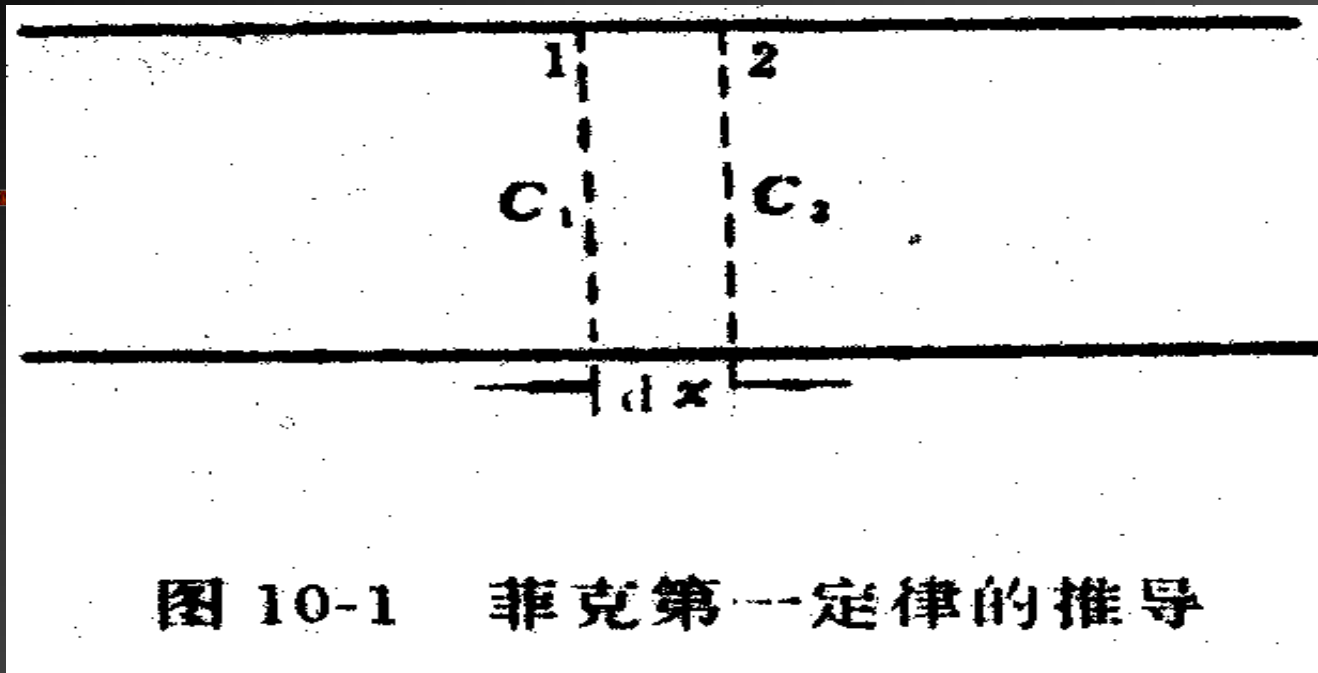


图 10-1 菲克第一定律的推导

x轴上两单位面积1和2，间距 dx ，面上原子浓度为 C_1 、 C_2

则平面1到平面2上原子数 $n_1=C_1dx$

平面2到平面1上原子数 $n_2=C_2dx$

若原子平均跳动频率 f ， dt 时间内跳离平面1的原子数为 $n_1f \cdot dt$ ，跳离平面2的原子数为 $n_2f dt$ ，



稳态扩散下的菲克第一定律推导

沿一个方向只有1/2的几率

则单位时间内两者的差值即扩散原子净流量

$$\begin{aligned} J &= (1/2) f (n_1 - n_2) \\ &= (1/2) f C_1 dx - (1/2) f C_2 dx \\ &= f (C_2 - C_1) dx / 2 \end{aligned}$$

令 $D = (1/2) (dx)^2 f$, 则

$$J = - (1/2) (dx)^2 (dc/dx)$$

$$\blacksquare = -D (dc/dx)$$



稳态扩散下的菲克第一定律的应用—— 扩散系数的测定：

其中一种方法可通过碳在 γ -Fe 中的扩散来测定纯 Fe 的空心圆筒，心部通渗碳气氛，外部为脱碳气氛，在一定温度下经过一定时间后，碳原子从内壁渗入，外壁渗出。

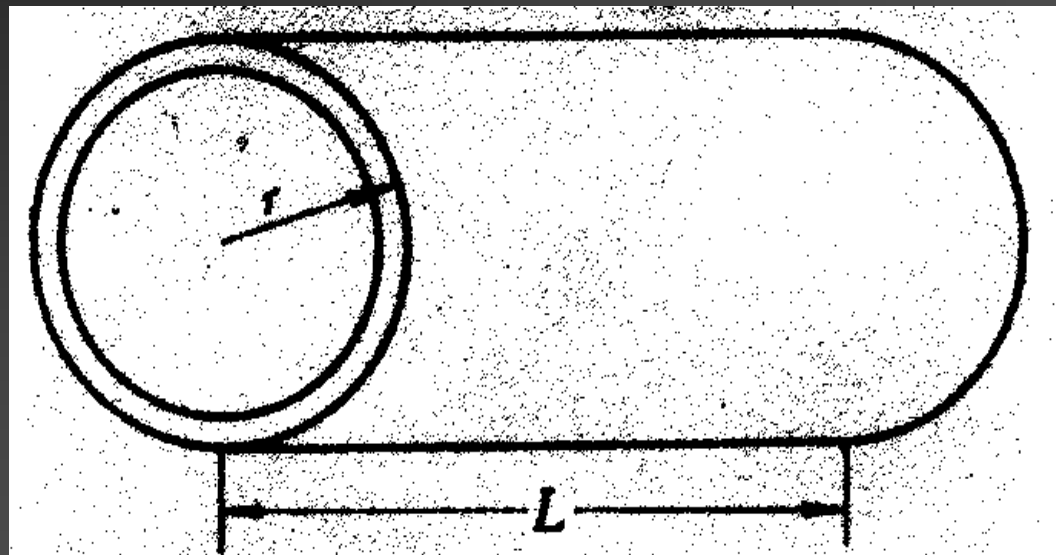


图 10-3 测定扩散系数装置的示意图



稳态扩散下的菲克第一定律的应用—— 扩散系数的测定：

碳原子从内壁渗入，外壁渗出达到平衡时，则为稳态扩散

单位面积中碳流量：

$$J=q/(At)=q/(2\pi rLt)$$

A：圆筒总面积，r及L：圆筒半径及长度，q：通过圆筒的碳量

$$\begin{aligned} \text{则 } J &= q/(At) = q/(2\pi rLt) = -D(dc/dx) \\ &= -D(dc/dr) \end{aligned}$$

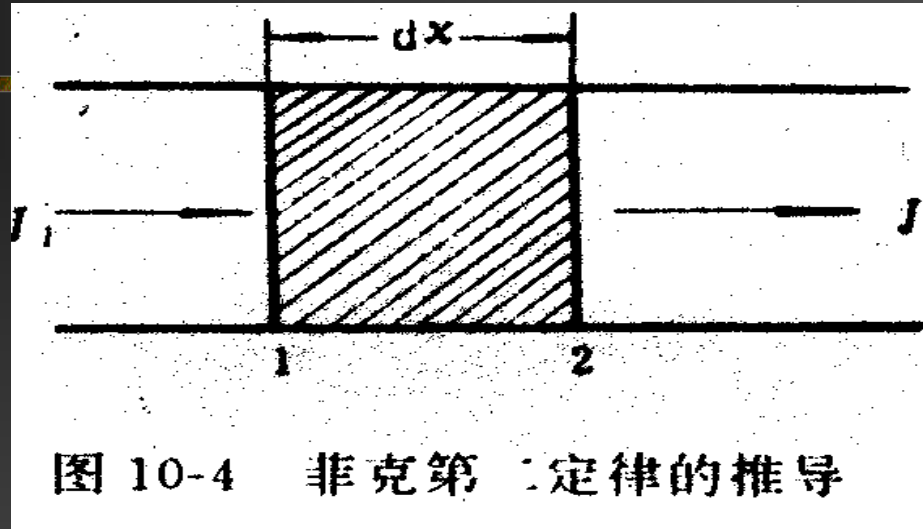
$$\begin{aligned} \text{即 } -D &= [q/(2\pi rLt)] \times 1/(dc/dr) \\ &= [q(d\ln r)]/[(2\pi Lt) dc] \end{aligned}$$

q可通过炉内脱碳气体的增碳求得，再通过剥层法测出不同r处的碳含量，作出C-lnr曲线可求得D。

第一定律可用来处理扩散中浓度不因时间变化的问题，如有些气体在金属中的扩散。



3. 菲克第二定律：解决溶质浓度随时间变化的情况，即 $dc/dt \neq 0$



两个相距 dx 垂直 x 轴的平面组成的微体积， J_1 、 J_2 为进入、流出两平面间的扩散通量，扩散中浓度变化 $\frac{\partial c}{\partial t}$ ，则单元体积中溶质积累速率为 $\frac{\partial c}{\partial t} \cdot dx = J_1 - J_2$

$$J_1 = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_x \quad (\text{Fick第一定律})$$



菲克第二定律的推导

$$J_2 = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x+dx} \quad (\text{Fick第一定律})$$

$$= J_1 + \frac{\partial}{\partial x} \left(-D \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{dx} \quad (\text{即第二个面的扩散通量为第}$$

一个面注入的溶质与在这一段距离内溶质浓度变化引起的扩散通量之和)

若D不随浓度变化，则

$$\frac{\partial c}{\partial t} dx = J_1 - J_2 = -D \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) dx = -D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dx$$

故

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



4. Fick第二定律的解：很复杂，只给出两个较简单但常见问题的解

a. 无限大物体中的扩散

设：1) 两根无限长A、B合金棒，各截面浓度均匀，浓度 $C_2 > C_1$

2) 两合金棒对焊，扩散方向为x方向

3) 合金棒无限长，棒的两端浓度不受扩散影响

4) 扩散系数D是与浓度无关的常数

根据上述条件可写出初始条件及边界条件

初始条件： $t=0$ 时， $x > 0$ 则 $C=C_1$ ， $x < 0$ ， $C=C_2$

边界条件： $t \geq 0$ 时， $x = \infty$ ， $C=C_1$ ， $x = -\infty$ ， $C=C_2$

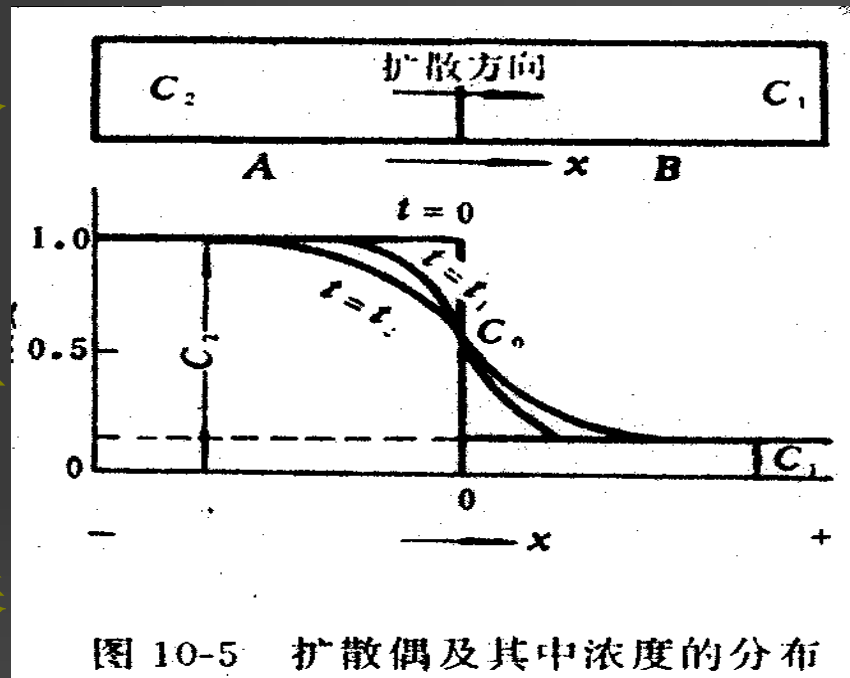


图 10-5 扩散偶及其中浓度的分布



令 $\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}}$, 代入 $\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$

则 $\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{dc}{d\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial t} = -\frac{dc}{d\lambda} \cdot \frac{x}{2t^{3/2}}$

~~$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = D \frac{d^2 c}{d\lambda^2} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial x} \right)^2 = D \frac{d^2 c}{d\lambda^2} \cdot \frac{1}{t}$~~

则菲克第二定律为 $-\frac{dc}{d\lambda} \frac{x}{2t^{3/2}} = D \frac{d^2 c}{d\lambda^2} \cdot \frac{1}{t}$, 即

$$-2D \frac{d^2 c}{d\lambda^2} = \frac{dc}{d\lambda} \cdot \lambda \quad (1)$$

令 $\frac{dc}{d\lambda} = A \exp(-\alpha \lambda^n)$ 代入式 (1) 则有

$$-2DA[-\alpha n \lambda^{(n-1)}] \exp(\alpha \lambda^n) = A \lambda \exp(-\alpha \lambda^n) \quad (2)$$



若 $n = 2, \alpha = \frac{1}{4D}$ 代入 (2) 左边化简有

$$2DA \cdot \frac{2}{4D} \exp\left(-\frac{\lambda^2}{4D}\right) = A \exp(-\alpha\lambda^n)$$

而 $\frac{dc}{d\lambda} = A \exp(-\alpha\lambda^n) = A \exp\left(-\frac{\lambda^2}{4D}\right)$

积分有 $c = \int_0^\lambda A \exp\left(-\frac{\lambda^2}{4D}\right) d\lambda + B$ (3)

令 $\beta = \frac{\lambda}{2\sqrt{D}} = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$, 式 (3) 为

$$C = A \times 2\sqrt{D} \int_0^\beta \exp(-\beta^2) d\beta + B = A' \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-\beta^2) d\beta + B$$

由高斯误差积分: $\int_0^\infty \exp(-\beta^2) d\beta = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$

应用初始条件 $t=0$ 时 $x>0, c=c_1, \beta = \infty$

$x<0, c=c_2, \beta = -\infty$



Fick第二定律的解

从式 (4) 求得
$$c_1 = A' \frac{\sqrt{\pi}}{2} + B, \quad c_2 = -A' \frac{\sqrt{\pi}}{2} + B \quad (5)$$

则可求得
$$A' = -\frac{c_2 - c_1}{2} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}}, \quad B = \frac{c_2 + c_1}{2} \quad (6)$$

将 (5) 和 (6) 代入 (4) 有

$$\begin{aligned} c &= \frac{c_2 + c_1}{2} - \frac{c_2 - c_1}{2} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/2\sqrt{Dt}} \exp(-\beta^2) d\beta \\ &= \frac{c_2 + c_1}{2} - \frac{c_2 - c_1}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \end{aligned}$$

上式即为扩散偶经过时间 t 扩散之后，溶质浓度沿 x 方向的分布公式，

其中
$$\operatorname{erf}(\beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta \exp(-\beta^2) d\beta$$
 为高斯误差函数，可用表查出：



Fick第二定律的解

高斯误差函数

表 10-1 $\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ 与 $\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$ 的对应值

$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	$\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$	$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	$\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$	$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	$\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$
0.0	0.0000	0.7	0.6778	1.4	0.9523
0.1	0.1125	0.8	0.7421	1.5	0.9661
0.2	0.2227	0.9	0.7969	1.6	0.9763
0.3	0.3286	1.0	0.8247	1.7	0.9838
0.4	0.4284	1.1	0.8802	1.8	0.9891
0.5	0.5205	1.2	0.9103	1.9	0.9928
0.6	0.6039	1.3	0.9340	2.0	0.9953

Fick第二定律的解无限大物体中扩散应用

根据不同条件，无限大物体中扩散有不同情况

(1) B金属棒初始浓度 $C_1=0$ ，

$$\text{则 } C = (C_2/2) [1 - \operatorname{erf}(x / (4Dt)^{1/2})]$$

]

(2) 求扩散偶焊接面处溶质浓度 c_0 。

根据 $x=0$ 时， $\beta=0$ ， $\operatorname{erf}(\beta)=0$ ，

则 $C_0 = (C_1 + C_2) / 2$ ，

若B棒初始浓度 $C_1=0$ ， 则 $C_0 = C_2/2$ 保持
不变。



Fick第二定律的解——半无限大物体中的扩散

b: 半无限大物体中的扩散, x 近似 ∞

这种情况相当于无限大情况下半边的扩散情况, 按图10-5右边求解

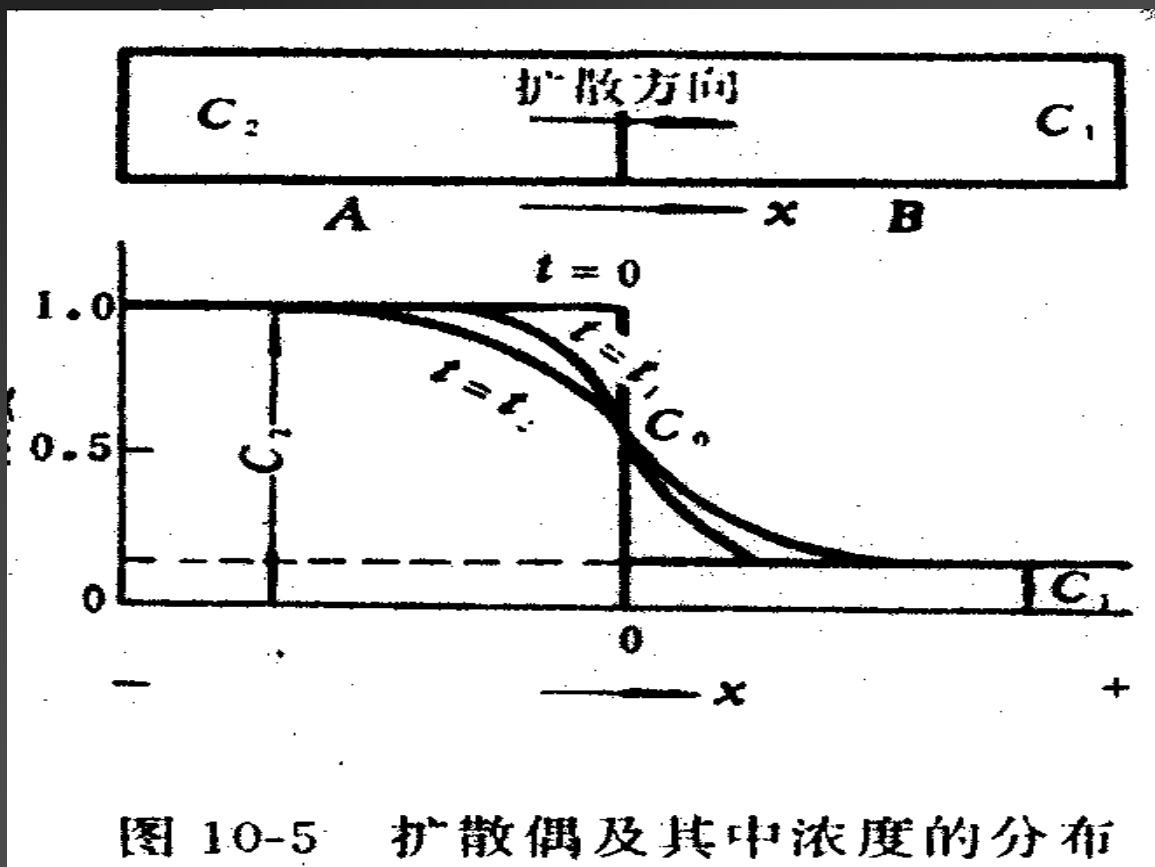
初始条件: $t=0$ 时, $x \geq 0$, $C=0$

边界条件: $t > 0$ 时, $x=0$, $C=C_0$, $x=\infty$, $C=0$

可解得方程的解 $C=C_0[1-\text{erf}(x/(4Dt)^{1/2})]$



Fick第二定律的解无限大物体中扩散应用



Fick第二定律 的解无限大 物体中扩散 应用

如一根长的
纯铁一端
放在碳浓
度 C_0 不变
的气氛中,
铁棒端部
碳原子达
到 C_0 后,
同时向右
经铁棒中
扩散的情
形

试验结果与计算
结果符合很好

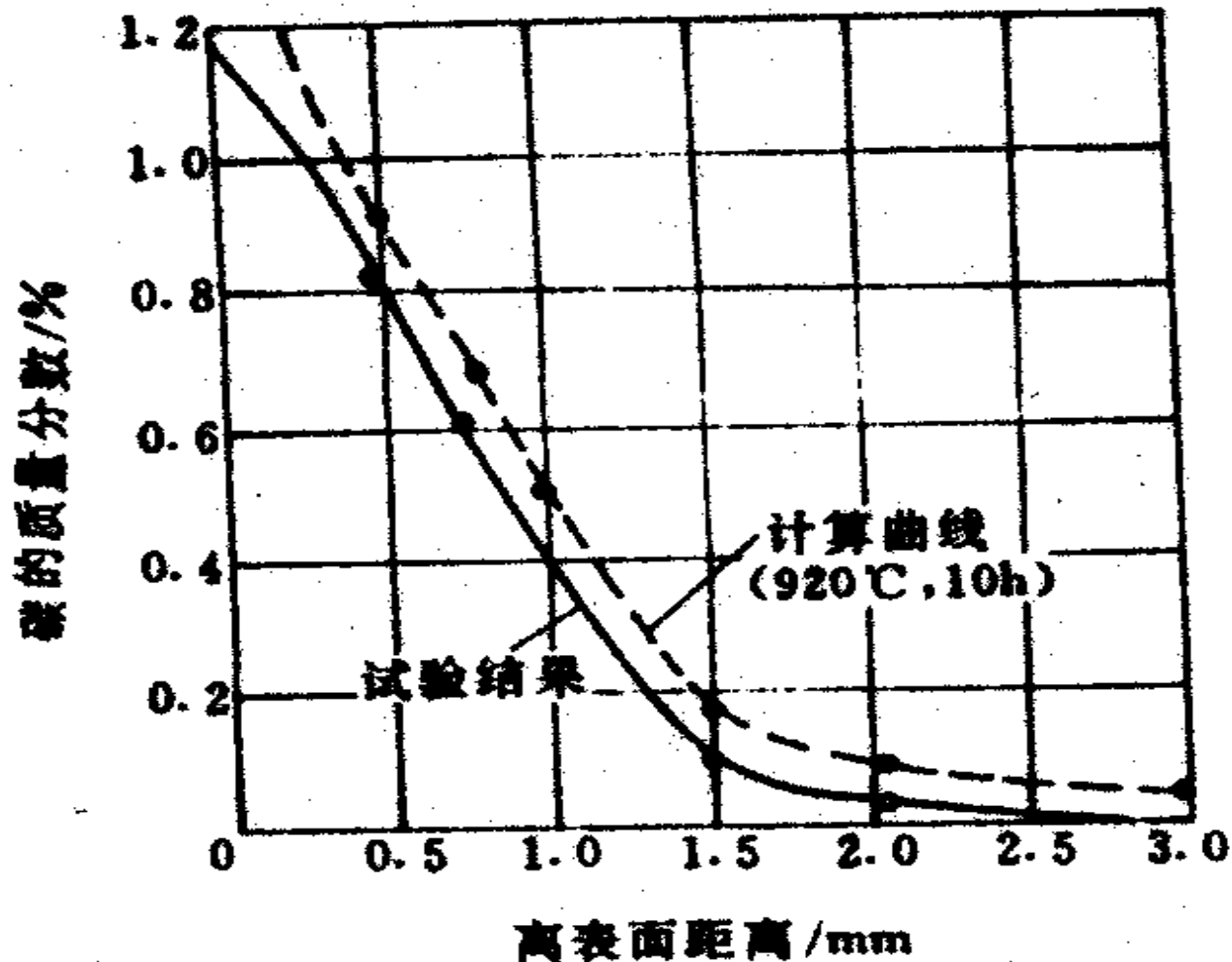


图 10-6 纯铁气体渗碳时表层
碳浓度分布曲线

二、固溶体合金中的扩散

自扩固态金属中，溶剂原子偏离平衡位置，发生迁移的现象

2. 互扩散——克肯达尔效应

置换式固溶体中，溶质、溶剂原子大小相近，具有相近的迁移率，在扩散中，溶质、溶剂原子同时扩散的现象。



互扩散——克肯达尔效应

克肯达尔最先发现互扩散，在 α 黄铜—铜扩散偶中，用钼丝作为标志，785 $^{\circ}\text{C}$ 下保温不同时间后，钼丝向黄铜内移动，移动量与保温时间的平方根成正比。

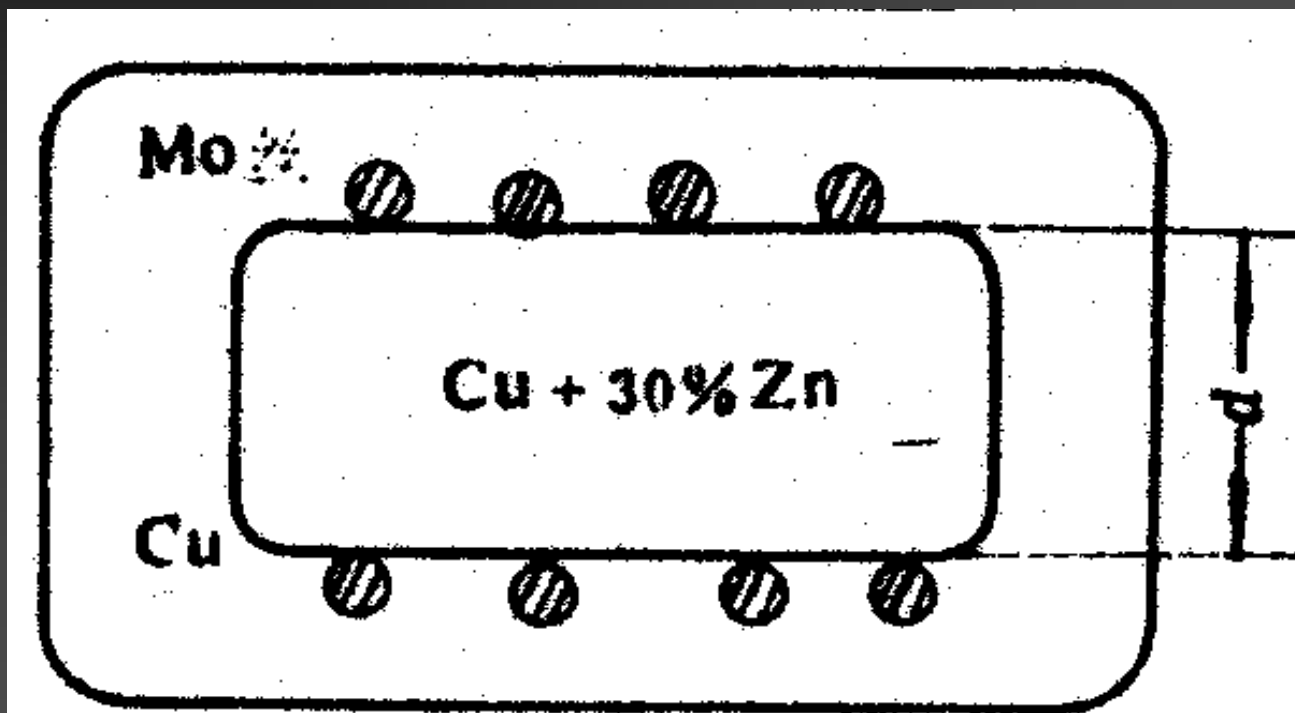


图 10-7 克肯达尔实验

互扩散——克肯达尔效应

若 $D_{Cu}=D_{Zn}$ ，Zn向Cu中的扩散与Cu向 α 黄铜中扩散原子数相等，锌原子尺寸大于铜原子尺寸，扩散后造成点阵常数变化使钼丝移动量，只相当于实验值的1/10，故点阵常数变化不是引起钼丝移动的唯一原因，即铜扩散系数 D_{Cu} 不可能与 D_{Zn} 相等，只能是 $D_{Zn}>D_{Cu}$ 。

进一步研究发现，Cu-黄铜分界面黄铜侧出现宏观疏孔，这是由于扩散中黄铜中Zn向铜中扩散量大于Cu原子从铜向黄铜中扩散量，黄铜中空位数多，超过平衡浓度，空位部分聚集形成疏松，这说明在置换式固溶体中扩散的主要机制是空位扩散。

Cu-Au、Cu-Ni、Cu-Sn、Ni-Au、Ag-Cu、Ag-Zn中均有此现象。



三、扩散的热力学

1. 扩散驱动力

浓度梯度有关的扩散：顺扩散（高浓度→低浓度），逆扩散（低浓度→高浓度）

热力学：决定组元扩散流向的是化学位

浓度梯度与化学位梯度一致，顺扩散，成分趋于均匀，如铸锭均匀化

浓度梯度与化学位梯度不一致，逆扩散，成分区域性不均匀，如共析分解

i, j两组元系统，组元的体积浓度为 C_i ， n_i 为组元i的摩尔数， M ：组元i的摩尔质量。

则 $C_i = Mn_i$, $\partial c_i = M\partial n_i$, 则 $\partial n_i = \frac{\partial C_i}{M}$

等温等压下i组元化学位

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{n_j}$$



G ：系统自由能， n_j 为除i组元外j组元的摩尔数

代入 ∂n_i ，则 $\mu_i = M \frac{\partial G}{\partial C_i}$ ，对距离 x 取偏导，则

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial x} = M \frac{\partial^2 G}{\partial C_i \partial x}$$

将Fick第一定律改写为化学位的表达 $J = -K \frac{\partial \mu}{\partial x} = -KM \frac{\partial^2 G}{\partial C_i \partial x}$ 即

$$J = -KM \frac{\partial^2 G}{\partial C^2} \frac{\partial c}{\partial x}$$

与第一定律 $J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$ 比较，有 $D = KM \frac{\partial^2 G}{\partial C^2}$ ，可见

(1) $\frac{\partial^2 G}{\partial C^2} > 0$ ，即 $\frac{du}{dx} > 0$ ， J 与 $\frac{\partial c}{\partial x}$ 方向相反，顺扩散

(2) $\frac{\partial^2 G}{\partial C^2} < 0$ ，即 $\frac{du}{dx} < 0$ ， J 与 $\frac{\partial c}{\partial x}$ 方向相同，逆扩散



扩散驱动力

2. 热力学原因引起的上坡扩散

下图为非均匀系自由能-成分曲线

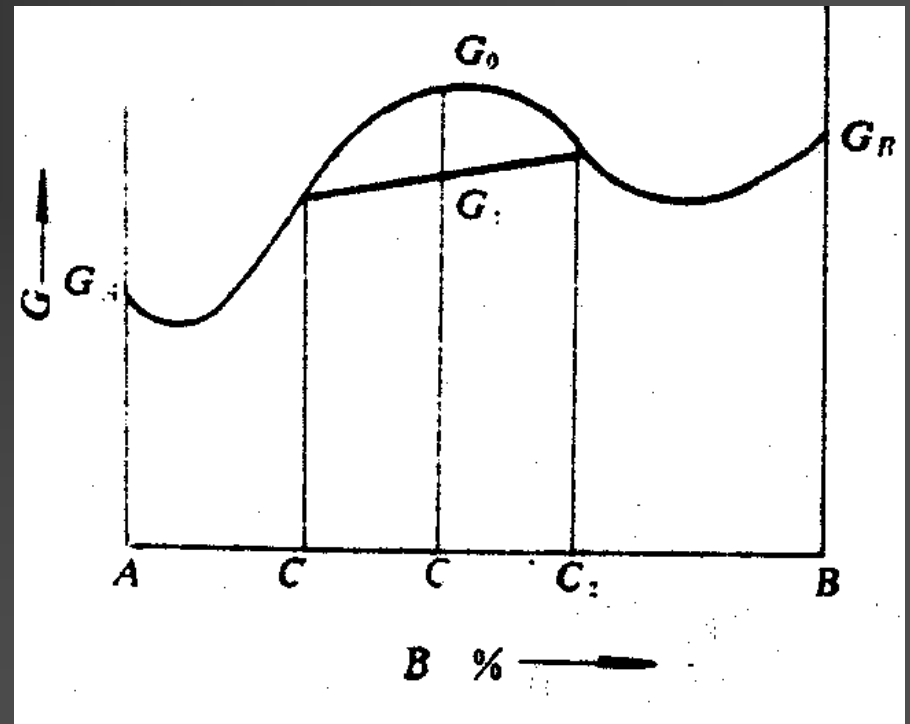
凹曲线段为顺扩散

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

凸曲线段 (C1-C2间)

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

C1、C2两相平均自由能G1低于均一相C的自由能G0，故成分C合金分解为两个成分不同部分，自由能降低。



3. 其它因素引起的上坡扩散

1) 弹性应力引起的逆扩散

弯曲固溶体，上部受拉点阵常数增大，大原子上移至受拉区，下部受压点阵常数变小，小原子移向受压区，出现逆扩散。

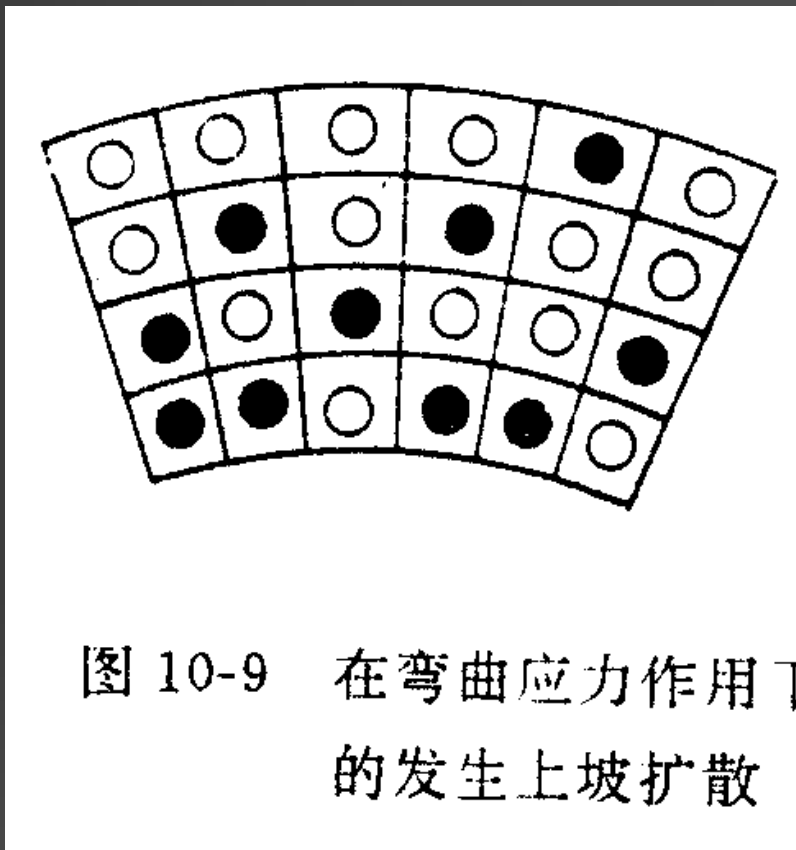


图 10-9 在弯曲应力作用下的发生上坡扩散

2) 晶体缺陷造成逆扩散

如晶界能量高，吸附异类原子能量可降低，使晶界溶质原子富集发生逆扩散及刃型位错周围溶质原子被吸引到位错周围形成Cottrell气团。



扩散途径：晶体点阵中的扩散途径

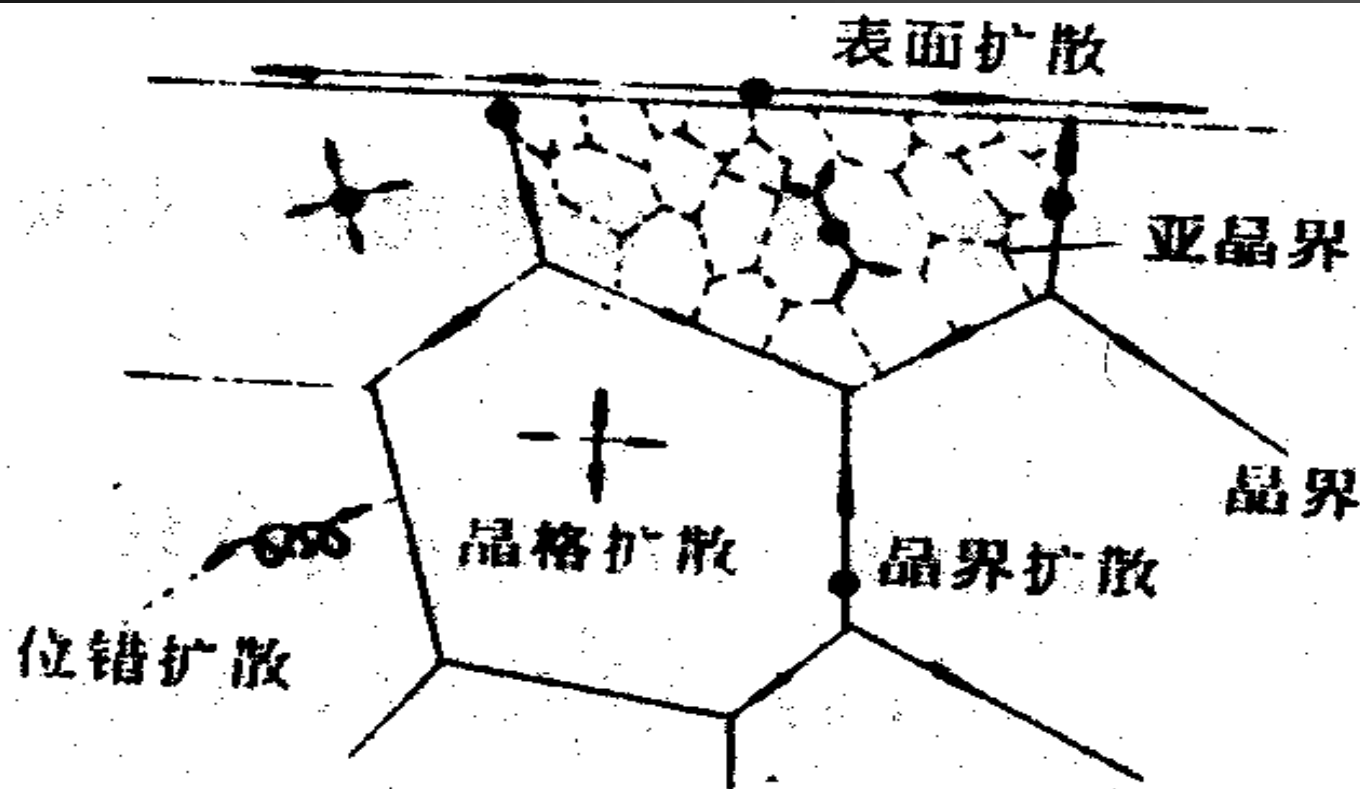


图 10-10 晶体点阵中的各种扩散途径

四、扩散机制

扩散机制：均匀固溶体中间隙机制和空位机制最主要。

1. 间隙机制

间隙固溶体中，小尺寸溶质原子C、N、H、B、O，间隙至间隙扩散

间隙原子跃迁，从一个间隙到另一个间隙需克服势垒



扩散机制——间隙机制

$\Delta G = G_2 - G_1$, 则原子跃迁几率, $P = e^{-\Delta G/RT}$,

代入 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S = \Delta E - T \Delta S$, ΔE : 扩散激活能, 原子跃迁几率

$P = e^{(\Delta S/k - \Delta E/RT)}$, 则单位时间内每个原子跃迁频率 $f = p \cdot z \cdot \gamma$

z 为配位数, γ 为振动频率, 故 $f = z \cdot \gamma \cdot e^{(\Delta S/k - \Delta E/RT)}$

在推导菲克第一定律时, 令 $D = \frac{1}{6} f (dx)^2$, 代入 f ,

则
$$D = \frac{dx^2}{6} z \cdot \gamma \cdot e^{\Delta S/R} e^{-\Delta E/RT} = D_0 e^{-\Delta E/RT}$$

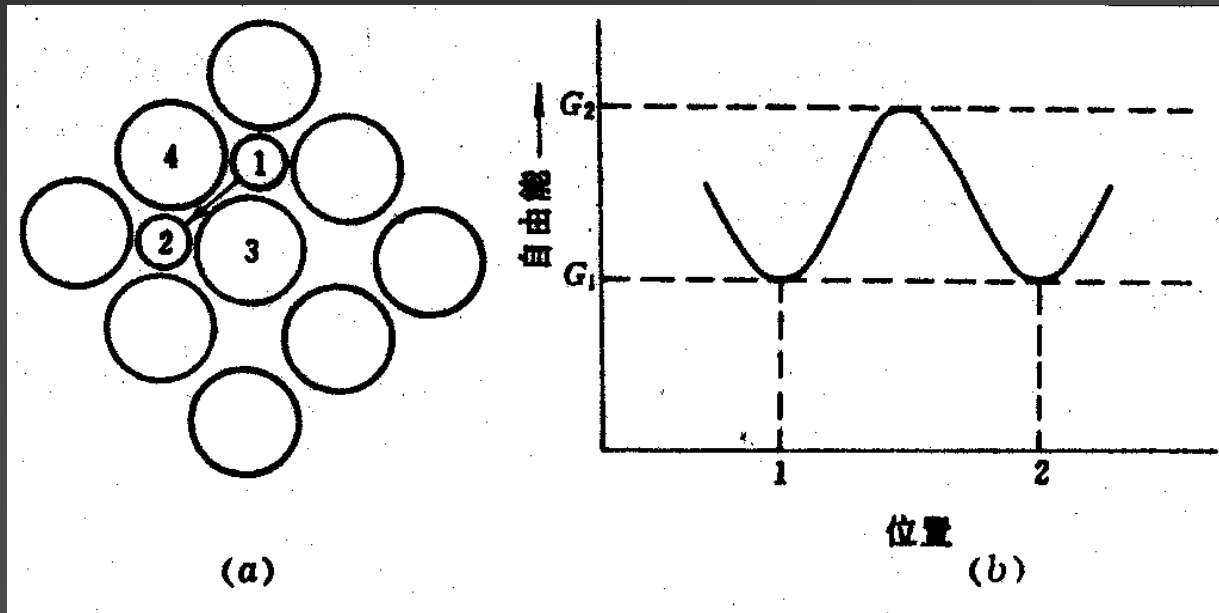


图 10-11 间隙原子跃迁时所需能量示意图

空位扩散机制——2. 空位机制

置换式固溶体中，依靠溶质原子与空位交换位置进行扩散

同样的推导可有 $D = D_0 e^{-(\Delta E_v + \Delta E)/RT}$

ΔE_v 为空位形成能， ΔE 原子跃迁激活能

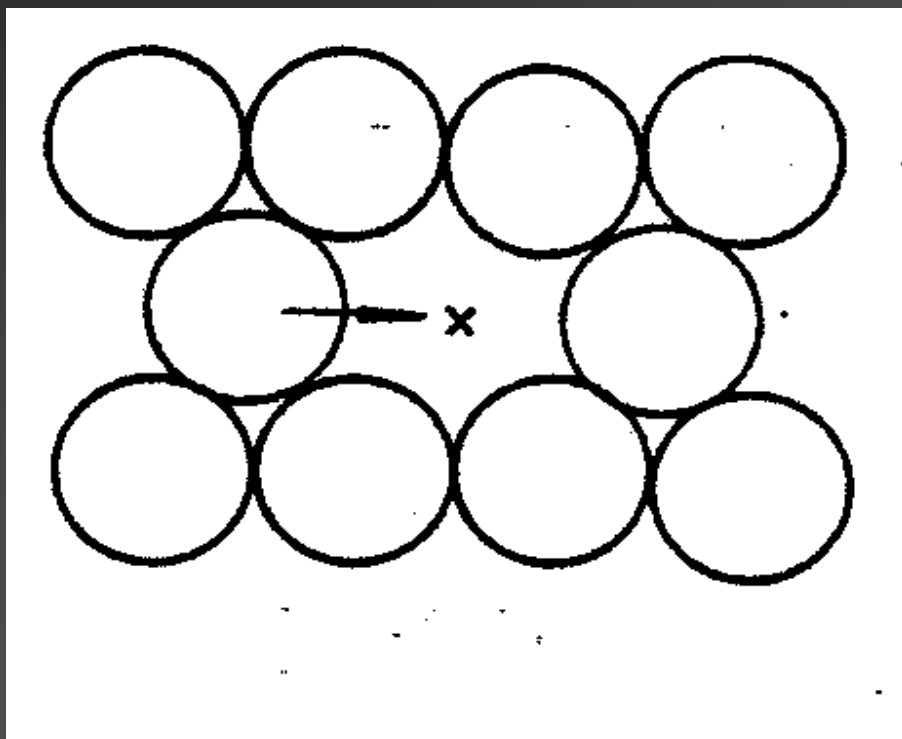


图 10-13 空位扩散机制



以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/228010113020006062>