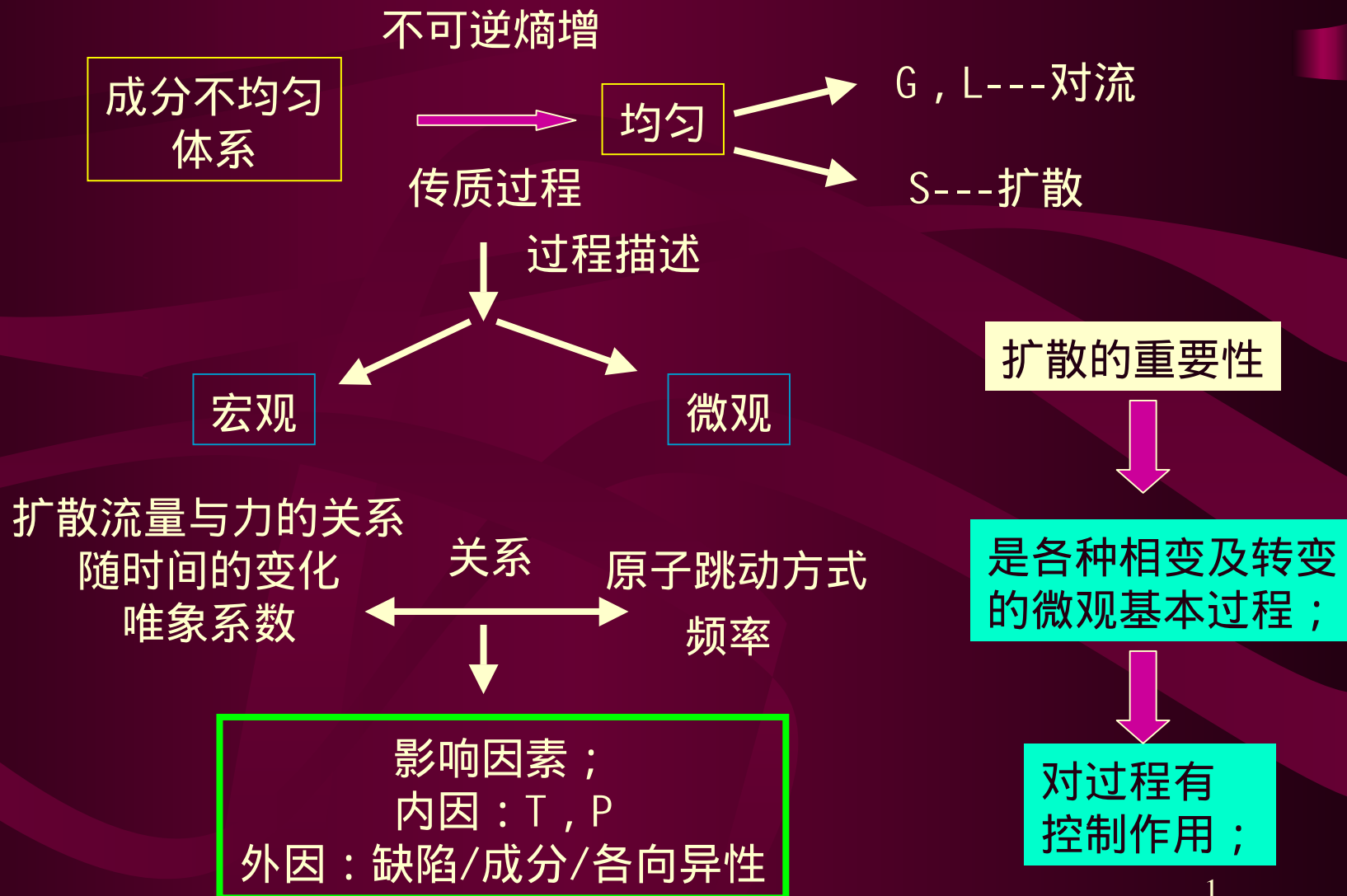


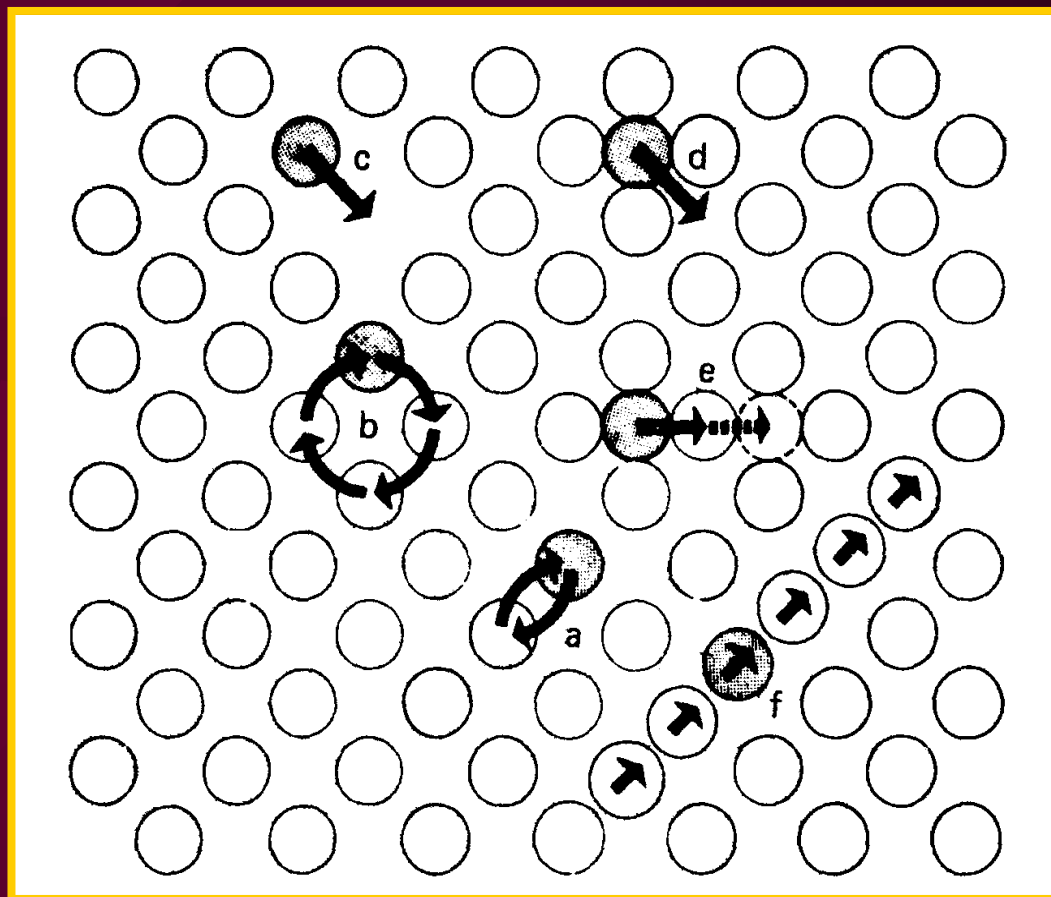
## 4 金属和合金中的扩散



## 4.1 扩散机理

### 物质传输的基元过程；

分两类：  
间隙机制  
空位机理  
(换位机制)



## 4.2 扩散的宏观理论

目标：

建立流量与驱动力的关系；  
建立成分、位置、时间的关系；

分析步骤



参考系的概念；  
引出菲克定律；  
菲克定律的解析解；  
数值解；

## 4.2.1 参考系

扩散流量/物质运动速度/体积浓度的关系：

$$J_i = C_i v_i$$

实验参考系：

相对于观察者不动的。扩散流量记为 $J^0$ 。

点阵参考系：

把坐标固定在晶体点阵的原子面上。扩散流量记为 $J$ 。

惰性标志物：

用以标定点阵参考系。

两参考坐标架流量间的关系：

$$J_i^0 = J_i + C_i v = C_i (v_i + v)$$

两参考系间相对运动  
速度 $v$ 和流量间的关系：



$$v = -\frac{1}{C} \sum_{i=1}^n J_i$$

## 4.2.2 流量和力之间的关系

—不可逆过程的流量必有适当的场的梯度。

不可逆流量是广义力的线性函数

$$J_i = \sum_k L_{ik}^0 F_k$$



第 $k$ 组元的广义力  
多组元的影响



比例/唯象系数

按吉布斯-杜亥姆关系，恒温恒压下，有

$$\sum_i x_i \nabla \mu_i = 0$$

令

$$F_k = -(\nabla \mu_k - \nabla \mu_n)$$

$F_n=0$ ，只有 $n-1$ 个力是独立的。

用化学势梯度表示扩散流量，  
则 $n$ 元系中各组元的扩散流量为

$$J_i = -\sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} (\nabla \mu_k - \nabla \mu_n)$$

### 4.2.3 菲克定律的一般表达式

1855年菲克给出扩散流量和浓度梯度的关系。

点阵参考系

$$J_i = - \sum_{k=1}^{n-1} D_{ik} \nabla C_k$$

梯度

菲克第一定律

$D_{ik}$ : 扩散系数; 单位 $\text{cm}^2/\text{s}$ 。

实验坐标架:

$$J_i^0 = - \sum_{k=1}^{n-1} D_{ik} \nabla C_k + C_i v$$

散度

无源时遵从物质守恒方程:

$$\nabla \cdot J_i + \frac{\partial C_i}{\partial t} = 0$$

或

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \sum_{k=1}^{n-1} \nabla \cdot (D_{ik} \nabla C_k)$$

菲克第二定律

展开是 $n-1$ 个偏微分非线性方程

扩散系数为常数时

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \sum_{k=1}^{n-1} D_{ik} \nabla^2 C_k$$

$\nabla^2 = \nabla \cdot \nabla$  拉普拉斯算符

## 4.2.4 二元系的扩散

### 4.2.4.1 间隙固溶体中溶质原子的扩散

特点：

间隙原子的扩散系数比溶剂的大几个数量级，溶剂的扩散可忽略。

实验坐标架和点阵坐标架的相对运动速度  $v$  可看作为零， $\rho = J$ 。

直接用

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \sum_{k=1}^{n-1} D_{ik} \nabla^2 c_k$$

## 4.2.4.2 置换固溶体的扩散

确定两种坐标架下组元扩散流量间的关系

由  $v = -\frac{1}{C} \sum_{i=1}^n J_i$  得  $v = -\frac{1}{C} (J_A + J_B)$  注意到  $x_i = C_i / C$

代入

$$J_i^0 = J_i + C_i v = C_i (v_i + v)$$

$$J_A^0 = -J_B^0 = x_A J_B - x_B J_A$$

点阵坐标架Fick第一定律

$$J_A = -D_A \nabla C_A \quad J_B = -D_B \nabla C_B$$

禀性扩散系数

$$v = \frac{1}{C} (D_A - D_B) \nabla C_A = (D_A - D_B) \nabla x_A$$

$$J_A^0 = J_A + \frac{C_A}{C} (D_A - D_B) \nabla C_A = -D_A \nabla C_A + \frac{C_A}{C} (D_A - D_B) \nabla C_A$$

$$J_A^0 = -(x_A D_B + x_B D_A) \nabla C_A = -\tilde{D} \nabla C_A$$

化学/互扩散系数



禀性扩散系数： 相对点阵坐标架而言；  
互扩散系数： 相对实验坐标架而言；

禀性扩散系数 $D_A$ 和 $D_B$ 数值不同，而互扩散系数只有一个。

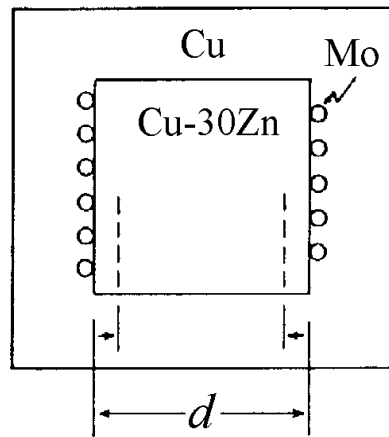
可测

$$v = \frac{1}{C}(D_A - D_B)\nabla C_A$$

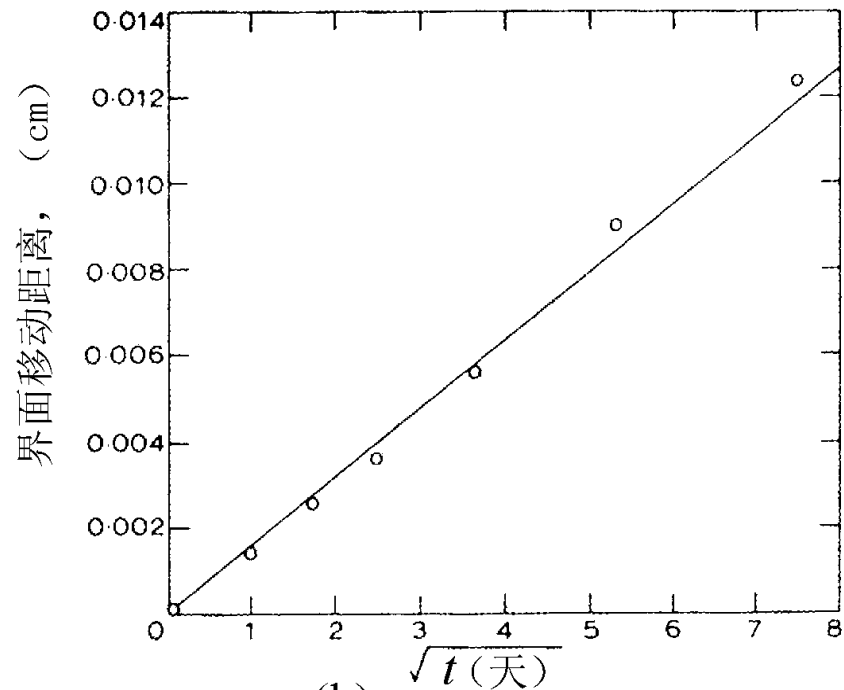
$$\tilde{D} = (x_A D_B + x_B D_A)$$

可求

## Kirkendall 效应 (1947年发现)



(a)



(b)

意义：

摒弃直接换位机制，因如果2个组元直接换位，标志面就不会移动，它们的禀性扩散系数只能相等。

# • 禀性扩散系数与热力学函数间的关系

迁移速度  $v_B$  与同所受的“力”  $F_B$  成正比

$$v_B = M_B F_B$$

$$J_B = -C_B M_B \frac{\partial \mu_B}{\partial x} = -C_B M_B \frac{\partial \mu_B}{\partial C_B} \frac{\partial C_B}{\partial x}$$



$$D_B = C_B M_B \frac{\partial \mu_B}{\partial C_B}$$

因

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln a_B = \mu_B^0 + RT \ln \gamma_B x_B$$

$$\frac{\partial \mu_B}{\partial C_B} = RT \frac{\partial \ln a_B}{\partial C_B} = \frac{RT}{C_B} \left[ 1 + \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial \ln x_B} \right]$$

$$D_B = M_B RT \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial \ln x_B} \right)$$

同理

$$D_A = M_A RT \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln x_A} \right)$$

根据吉布斯-杜亥姆方程

$$\left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln x_A} \right) = \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial \ln x_B} \right)$$

$$\begin{aligned} D_B &= M_B RT \phi \\ D_A &= M_A RT \phi \end{aligned}$$

以  $\phi$  表示，称热力学因子

极稀溶液

$$D_B = M_B RT$$

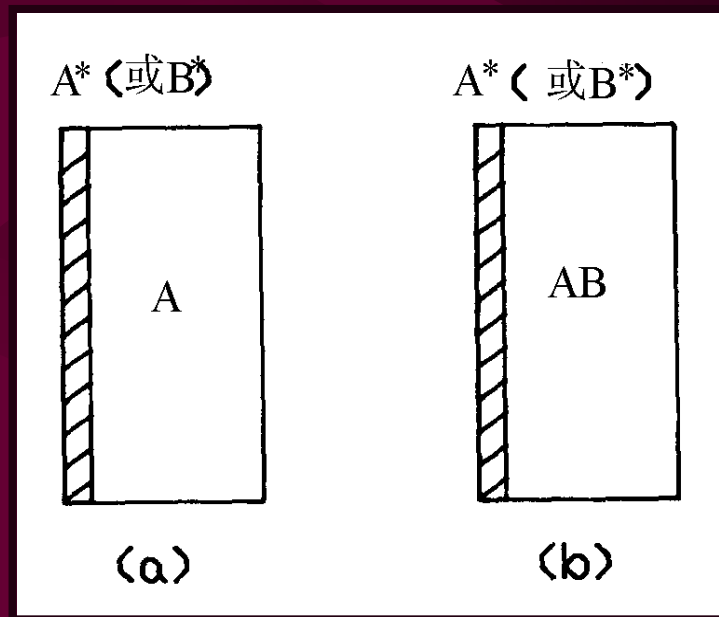
## •自扩散系数

指没有浓度梯度时的扩散，如纯金属。

测量方法：用溶质原子的放射性同位素（示踪原子）在纯溶剂组元中扩散的实验来实现。

$$D_{B^*} = RTM_{B^*} = RTM_B = D_B$$

示踪原子 $B^*$ 的扩散系数和极稀溶液中组元B的禀性扩散系数相同。



例

Au-Ni 合金的互扩散系数

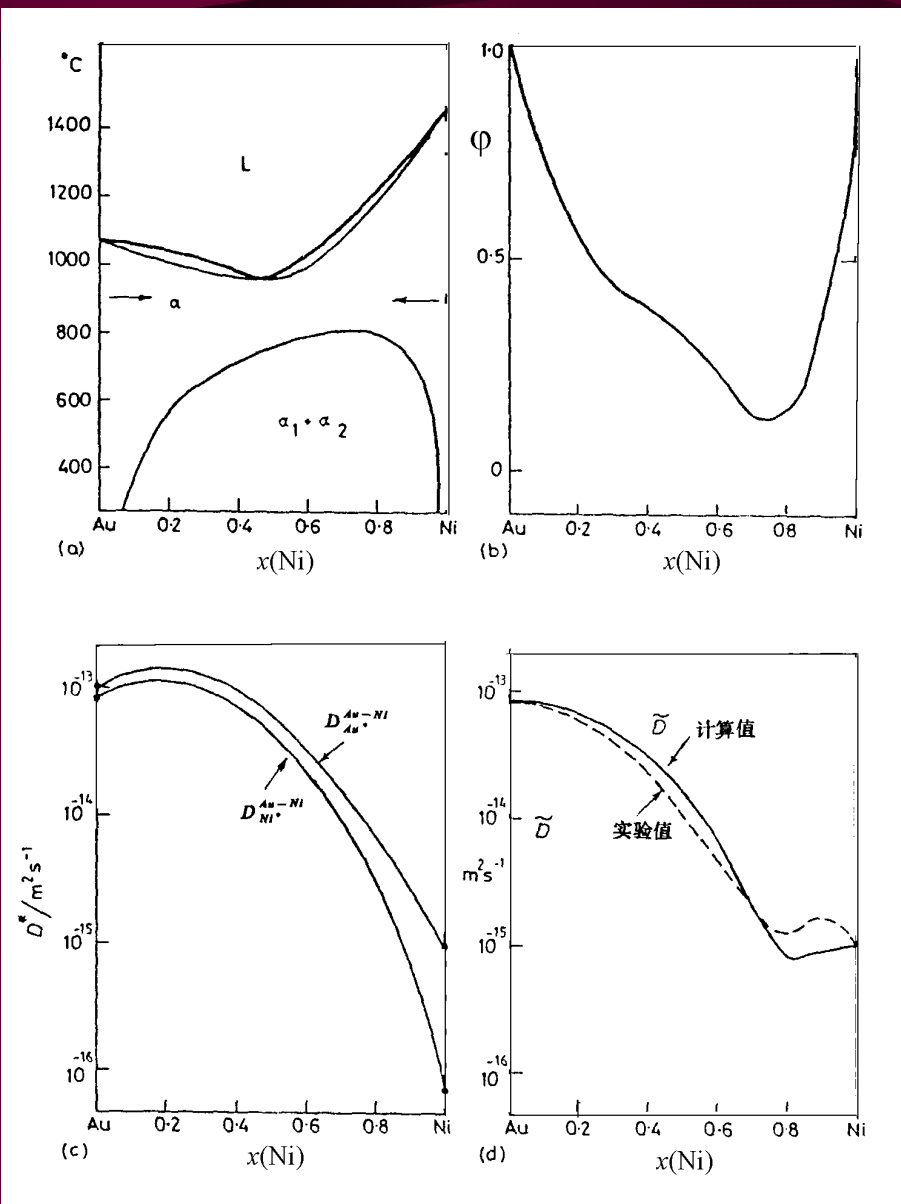
(a) Au-Ni 相图；

(b) 900 °C 下的热力学因子；

(c) 900 °C 下测得的  $D_{Au*}^{Au-Ni}$

和  $D_{Ni*}^{Au-Ni}$ ；

(d) 实验测得的  $\tilde{D}$  和  
由(b)及(c)的  $\tilde{D}$  数据  
计算的



## 4.2.5 扩散方程的解

### 4.2.5.1 稳态扩散

稳态扩散：浓度场不随时间而变。

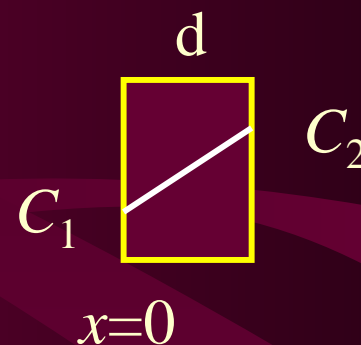
$$\frac{dJ}{dt} = 0$$

#### • 一厚度为 $d$ 的薄板的扩散

$$J = -D \frac{C_2 - C_1}{d}$$

板内任一处的浓度

$$C(x) = \frac{x}{d} (C_2 - C_1) + C_1$$



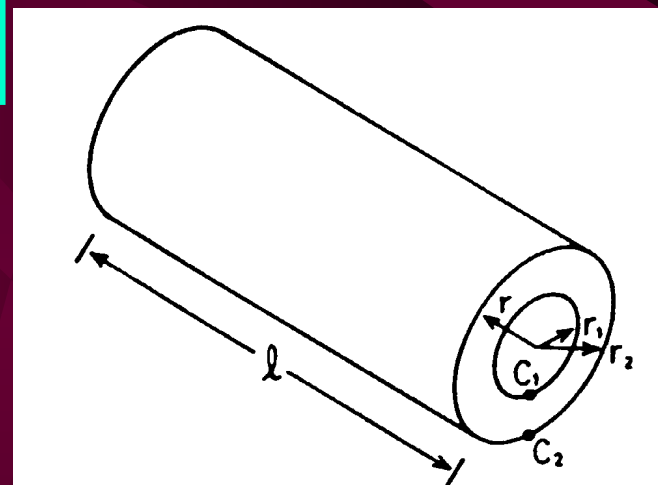
#### • 通过壁厚为 $d$ 的管壁的扩散（轴对称）

稳态后，柱坐标表达

$$\frac{d}{dr} \left( r \frac{dC}{dr} \right) = 0$$

通解

$$C = A + B \ln r$$



按边界条件定系数。

因 $r=r_1$ 时 $C=C_1$ ； $r=r_2$ 时 $C=C_2$ ，

$$C_1 = A + B \ln r_1 \quad C_2 = A + B \ln r_2$$

解出

$$B = \frac{C_2 - C_1}{\ln(r_2 / r_1)} \quad A = C_1 - \frac{C_2 - C_1}{\ln(r_2 / r_1)} \ln r_1$$

浓度

$$C = C_1 + \frac{C_2 - C_1}{\ln(r_2 / r_1)} \ln(r / r_1)$$

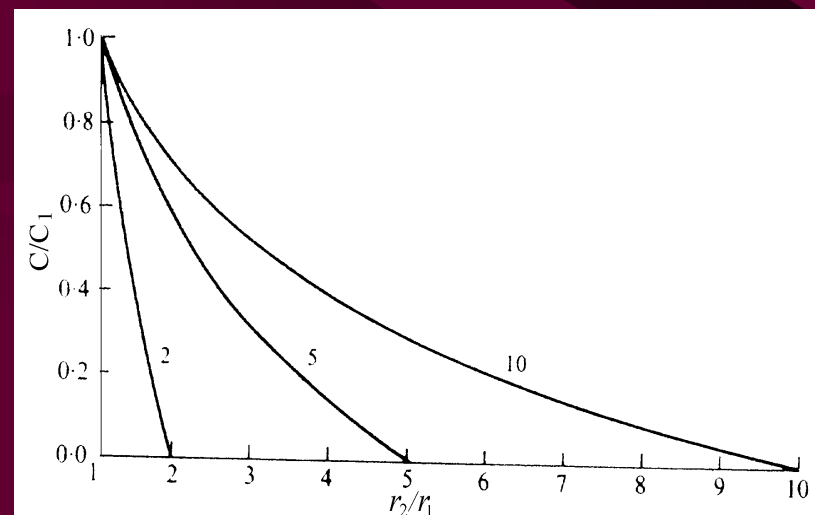
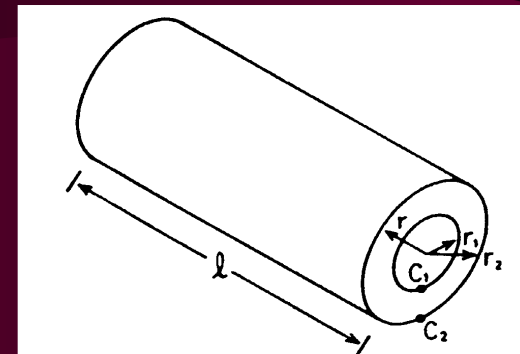
流量

$$J = D \frac{1}{r} \frac{(C_1 - C_2)}{\ln(r_2 / r_1)}$$

质量

$$M = 2\pi r t J = 2\pi t D \frac{(C_2 - C_1)}{\ln(r_2 / r_1)}$$

测出 $M$ ，可算出 $D$



$C_2=0$ ， $r_2/r_1=2、5、10$ 时管壁的浓度分布

## 4.2.5.2 扩散系数和浓度有关时扩散方程的积分解

一维Fick第二定律

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D \frac{\partial C}{\partial x} \right]$$

设

$$\lambda = x / \sqrt{t}$$

变成常微分方程

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{dC}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left( D \frac{dC}{d\lambda} \right)$$

另一种形式

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{d\lambda}{D} = \frac{dD}{D} + \frac{d\left(\frac{dC}{d\lambda}\right)}{\frac{dC}{d\lambda}}$$

对 $\lambda$ 积分一次

$$-\int_0^\lambda \frac{\lambda}{2D} d\lambda = \ln D + \ln \frac{dC}{d\lambda} - \ln k_2$$

再积分一次

$$C = k_1 + k_2 \int_0^\lambda \frac{d\lambda}{D} \exp \left\{ \int_0^\lambda \left[ -\frac{\lambda}{2D} d\lambda \right] \right\}$$

积分方程数值解



### 4.2.5.3 扩散系数为常数时半无限长扩散偶扩散方程的解

#### •成分分布特征

解的基本形式： $C=A+\text{Berf}(\beta)$

其中

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

$$\text{erf}(\beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta e^{-\zeta^2} d\zeta$$

误差函数性质

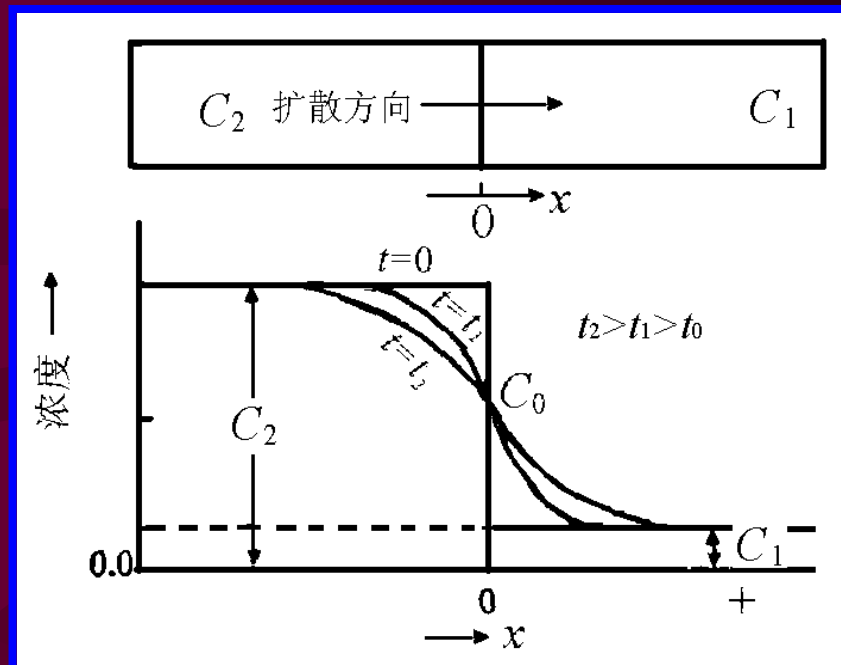
$$\text{erf}(-\beta) = -\text{erf}(\beta); \text{erf}(0) = 0; \text{erf}(\infty) = 1$$

按边界条件和初始条件定A/B。

$$\left. \begin{aligned} C(x > 0, t = 0) &= C_1; C(x < 0, t = 0) = C_2 \\ C(x = \infty, t > 0) &= C_1; C(x = -\infty, t > 0) = C_2 \end{aligned} \right\}$$

解为

$$C = C_1 + \frac{(C_2 - C_1)}{2} \left[ 1 - \text{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right) \right]$$



应用：

表面浓度不变，尺度可看作是半无限大的扩散问题。  
钢的表面渗碳，渗氮，渗金属，硅或脱碳。

若表面为  $C_s$ ，原始浓度为  $C_1$ ，则

浓度分布：

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

t时刻渗入总量：

$$Q_{(t)} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (C_s - C_1) \sqrt{Dt}$$

#### 4.2.5.4 用扩散偶方法求扩散系数

方法：设计扩散偶，在要求温度下保温，把扩散偶快冷到室温，剖开试样，测出浓度曲线，测定扩散系数。

##### • 扩散系数是常数

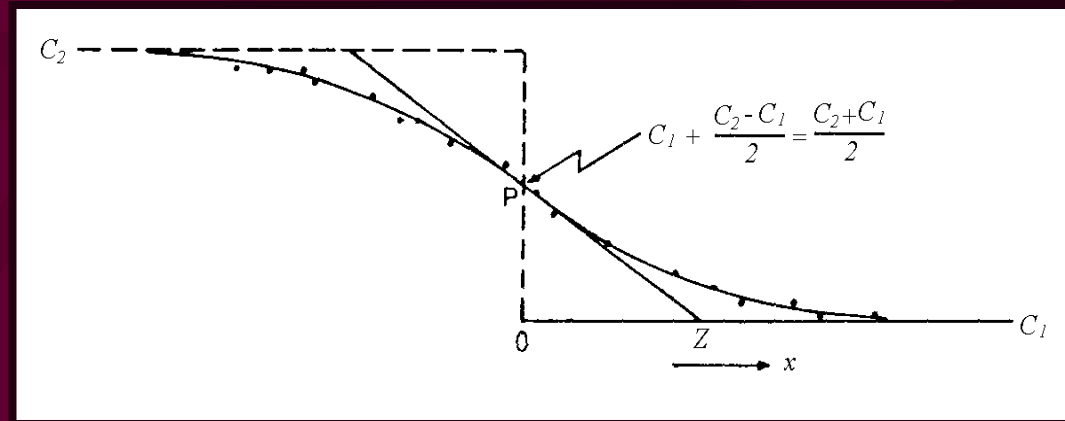
因 
$$C = C_1 + \frac{(C_2 - C_1)}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right) \right]$$

有 
$$\left( \frac{dC}{dx} \right)_{x=0} = \frac{C_1 - C_2}{2\sqrt{\pi Dt}}$$

$$= -(C_2 - C_1) / 2Z \quad (\text{曲线确定})$$

$\therefore$

$$D = Z^2 / \pi t$$



由扩散曲线提取 $Z$ 值

# •D和成分有关

已知  $-\frac{1}{2} \int_{C_1}^C \lambda dC = D \frac{dC}{d\lambda} \Big|_{C_1}^C$

因  $\frac{dC}{d\lambda} \Big|_{C_1} = 0$

有  $\frac{1}{2} \int_{C_1}^C \lambda dC = D \frac{dC}{d\lambda} \Big|_C$

$$D = \frac{1}{2t \frac{dC}{dx} \Big|_C} \int_{C_1}^C x dC$$

若要求  $D_A, D_B$



按

$$\int_{C_1}^{C_2} x dC = 0$$

$$v = \Delta x / 2t$$

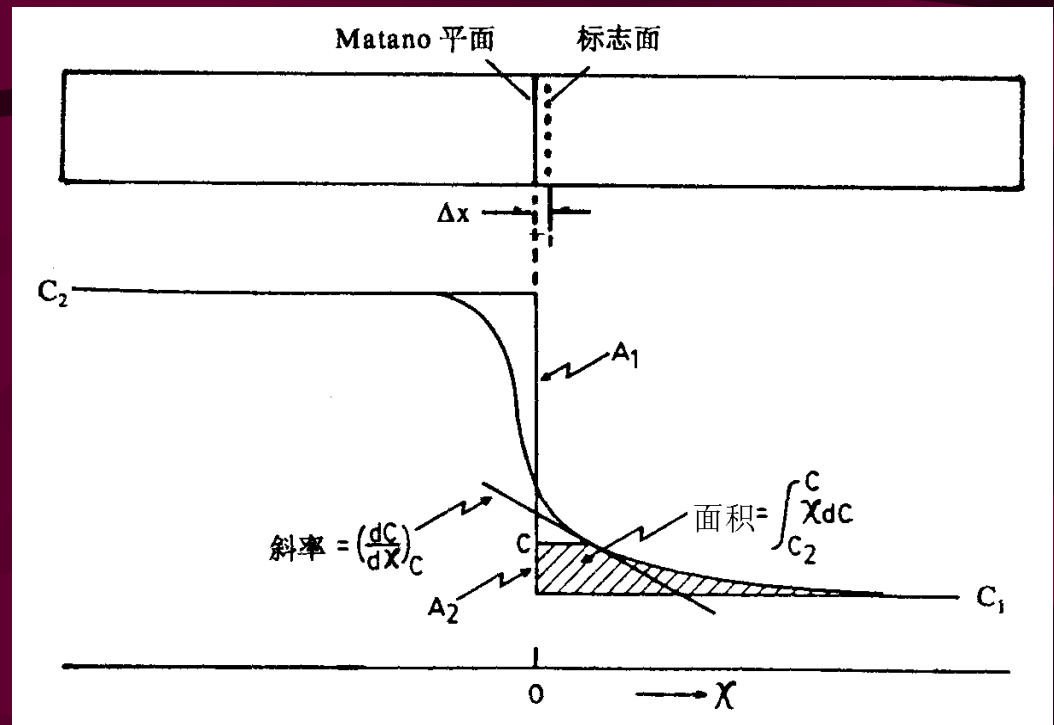
因  $S \propto \sqrt{t}$



定坐标原点

$$v = \frac{1}{C} (D_A - D_B) \nabla C_A$$

$$\tilde{D} = (x_A D_B + x_B D_A)$$



Matano平面就是初始焊合面。

#### 4.2.5.5 扩散系数为常数时用分离变量获得的扩散方程解

解的形式

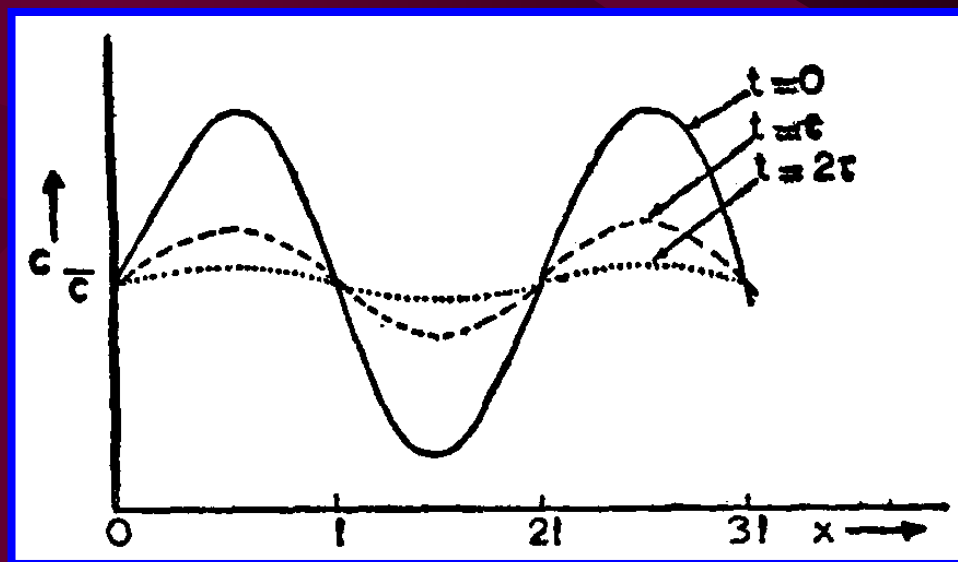
$$C = (A \cos \lambda x + B \sin \lambda x) \exp(-\lambda^2 D t)$$

用于：初始态时浓度不均匀分布的情况，如均匀化过程。

例，初始浓度分布是正弦型

$$C = C_0 + (\Delta C)_0 \sin \frac{\pi x}{l} \exp\left(-\frac{\pi^2 D t}{l^2}\right)$$

$(\Delta C)_0$ ：初始态浓度振幅；  
 $l$ ：分布的半周期；



•波长的作用： 波长越短，振幅衰减速度越大。

例，  
两相同合金，一个经压缩变形，厚度为原来的1/10，不均匀成分分布的波长也被压缩为原来的1/10。设未压缩样成份的半波长为 $l_1$ ，压缩试样成份半波长 $l_2=l_1/10$ ，两合金在同一温度下均匀化退火，使压缩试样成分振幅衰减为原来的1/e (0.368倍)。

$$\exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{l_2^2}\right) = \exp\left(-\frac{100\pi^2 Dt}{l_1^2}\right) = \frac{1}{e} \text{ 即 } \frac{\pi^2 Dt}{l_1^2} = \frac{1}{100}$$

对未压缩试样

$$\exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{l_1^2}\right) = \exp\left(-\frac{1}{100}\right) = 99.00\%$$

只降低1%

#### 4.2.5.6 扩散系数为常数时的高斯解

用于：开始时所有扩散组元浓集在宽度趋于零的极薄区域内。

解的形式

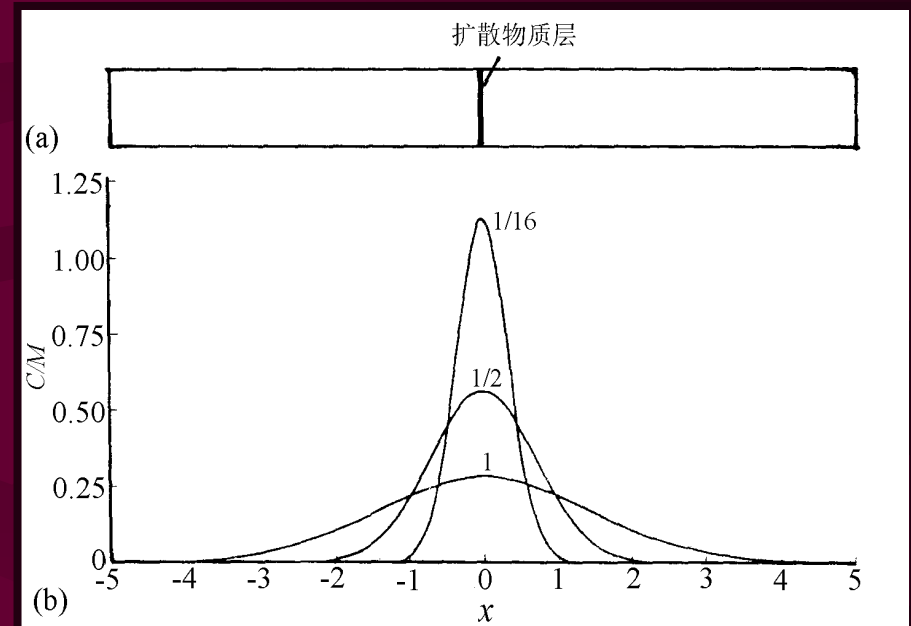
$$C = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

总扩散物质量

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

例1，厚板/单向扩散

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



## 例2，薄板/单向扩散

短时间

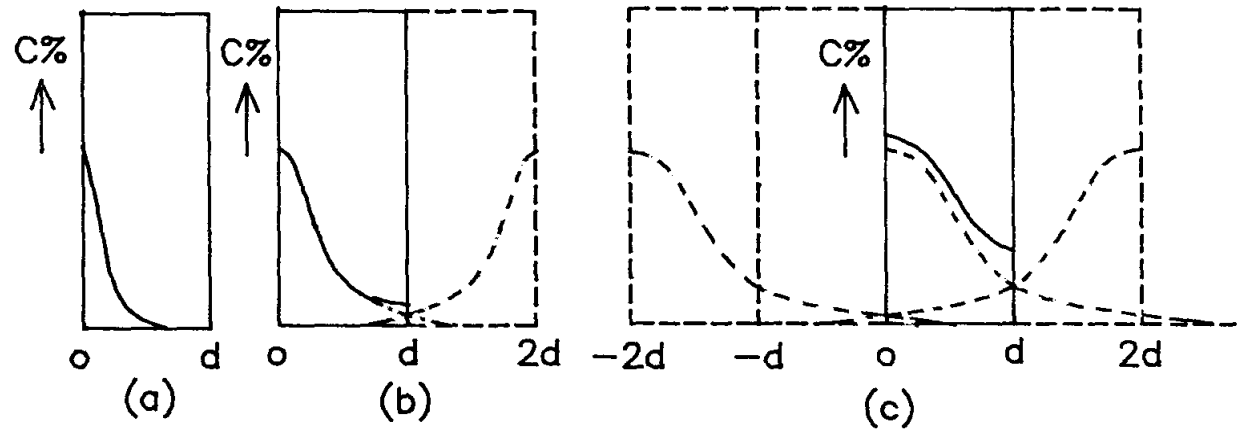
$$C = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x-2d)^2}{4Dt}\right)$$

长时间  
( $>d$ )

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

很长时间  
( $>2d$ )

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





#### 4.2.5.7 平方根关系

基本含义：

扩散距离与时间的平方根成正比； $x/2\sqrt{Dt}$ 为常数。

条件：

在表面浓度不变或无限大介质中点/线/面源的扩散中。

$C$ 一定时， $x \propto \sqrt{t}$ 。

$C$ 一定时， $t \propto x^2$ ， $\propto 1/D$ 。

通过单位表面积进入介质的扩散物 $M \propto \sqrt{t}$ 。

## 4.2.5.8 数值方法

特点：形式简单，运算量大，对边界条件无大的限制。

差分方法-----用有限差分近似表示微分。

分：前差分，后差分，中心差分。

方法：用等间距网格。 $C_{i,j}$ ：距离为  $i\Delta x$  经历时间为  $j\Delta t$  的浓度。

### 前差分式

•  $x$  不变，用台劳级数表示  $C_{i,j+1}$

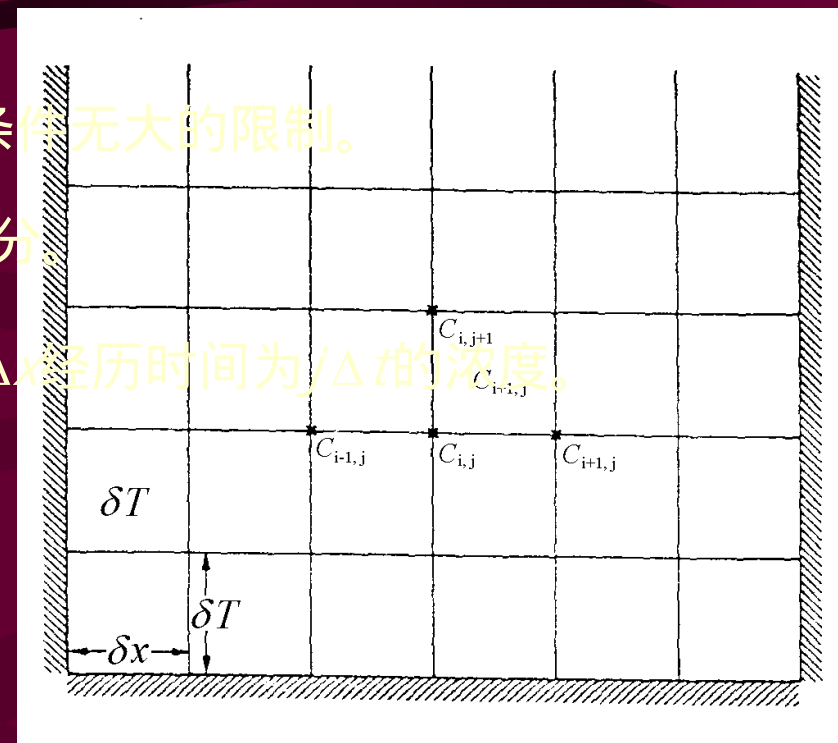
$$C_{i,j+1} = C_{i,j} + \delta t \left( \frac{\partial C}{\partial t} \right)_{i,j} + \frac{1}{2} (\delta t)^2 \cdot \left( \frac{\partial^2 C}{\partial t^2} \right)_{i,j} + \dots$$

忽略高阶微量

$$\left( \frac{\partial C}{\partial t} \right)_{i,j} \approx \frac{C_{i,j+1} - C_{i,j}}{\delta t}$$

•  $t$  不变，用台劳级数表示  $C_{i+1,j}$  和  $C_{i-1,j}$

$$C_{i+1,j} = C_{i,j} + \delta x \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{i,j} + \frac{1}{2} (\delta x)^2 \cdot \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_{i,j} + \dots$$



$$C_{i-1,j} = C_{i,j} - \delta x \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{i,j} + \frac{1}{2} (\delta x)^2 \cdot \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_{i,j} - \dots$$

二式相加，并忽略高阶微量

代入

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

$$\left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_{i,j} \approx \frac{C_{i+1,j} - 2C_{i,j} + C_{i-1,j}}{(\delta x)^2}$$

令  $\delta x = l/m$  ,  $\delta t = t/n$

$$R = \frac{D \delta t}{(\delta x)^2} = \frac{Dt}{l^2} \frac{m^2}{n} = T \frac{m^2}{n}$$

得出显式方程

$$C_{i,j+1} = R(C_{i+1,j} + C_{i-1,j}) + (1 - 2R)C_{i,j}$$

由边界条件  $C_{0,j}$  和初始条件  $C_{i,0}$  推出所有  $C_{i,j+1}$

应注意的问题：

稳定性：因  $\Delta x$  和  $\Delta t$  选择不当，计算值出现摆动。要求  $(1 - 2R) \geq 0$ ，即  $R \leq 1/2$ 。

收敛性：对显式差分方程，只要  $R \leq 1/2$ ，一定收敛。

误差

截断误差：因用有限差分代替导数引起，舍去了  $O(\delta t)$  和  $O(\delta x)^2$ ，截断误差总小于或等于  $A(\delta t) + B(\delta x)^2$ 。

舍入误差：对有效数字的限制所引起，若系统是稳定的，此误差很小，可不考虑。

例，钢板950 渗碳，保持表面0.8%，求板内碳浓度分布。  
950℃下 $D=2.096 \times 10^{-5} \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

解

$$T = \frac{Dt}{l^2} = 2.096 \times 10^{-5} \times 20 \times 3600 / 5^2 = 6.06036 \times 10^{-2}$$

$$R = T \frac{m^2}{n} = 6.06036 \times 10^{-2} \times \frac{30^2}{120} = 0.4545$$

$R < 1/2$ ，所以选择的步数是合适的。

初始条件： $C_{i,0} = 0.2 (i = 1, 2 \cdots m-1)$

边界条件： $C_{0,j} = C_{m,j} = 0.8 (j = 0, 1, 2 \cdots n)$

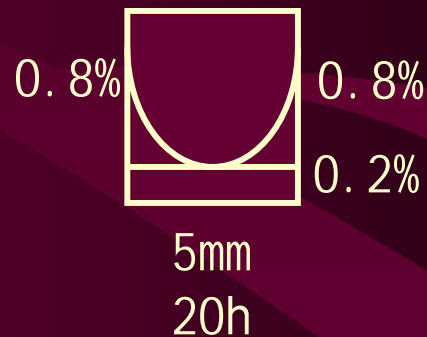


表 4 - 1 钢 板 渗 碳 计 算 结 果

距 离	$w (C) / (\%)$		距 离	$w (C) / (\%)$	
	数 值 解	解 析 解		数 值 解	解 析 解
0	0.8	0.8	8 x	0.4808	0.4870
1 x	0.7527	0.7557	9 x	0.4560	0.4596
2 x	0.7062	0.7119	10 x	0.4354	0.4360
3 x	0.6612	0.6692	11 x	0.4187	0.4164
4 x	0.6185	0.6280	12 x	0.4059	0.4009
5 x	0.5787	0.5887	13 x	0.3968	0.3898
6 x	0.5423	0.5519	14 x	0.3915	0.3831
7 x	0.5096	0.5179	15 x	0.3897	0.3808

## 4.3 扩散的微观理论

宏观‘定向’扩散流



微观原子‘无规’跳动

### 4.3.1 原子热运动与扩散系数

原子从1平面到2平面的实际扩散流量：

$$J = \frac{1}{6}(n_1 - n_2)\Gamma$$

1面和2面的体积浓度

$$\frac{n_1}{d} = C_1$$

$$\frac{n_2}{d} = C_2$$

代入

$$J = \frac{1}{6}(C_1 - C_2)d\Gamma$$

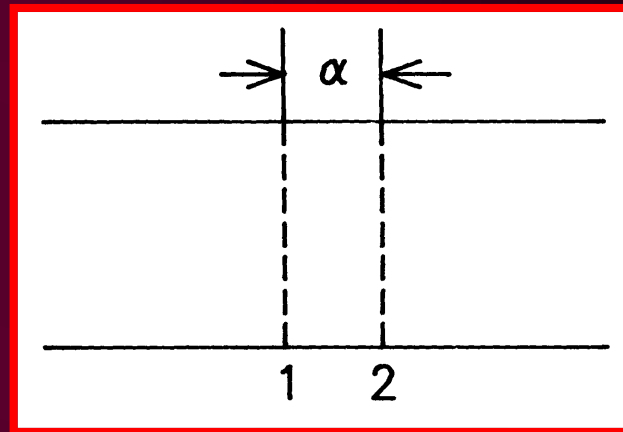
因

$$\frac{\partial C}{\partial x} \approx \frac{C_2 - C_1}{d}$$

$$J = -\frac{1}{6}\Gamma d^2 \frac{\partial C}{\partial x}$$

和菲克定律比较

$$D = \frac{1}{6}d^2\Gamma$$



上式的两个假设：

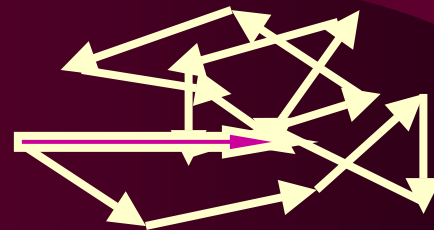
原子跳动是随机的，事实上原子跳动并不完全随机；

各方向每一次跳动的距离 $a$ 都是相同的，只适用于立方系；

### 4.3.2 随机行走与扩散距离

随机行走，n步后，最终位置

$$R_n = \sum_{i=1}^n r_i$$



展开

$$R_n^2 = \left( \sum_{i=1}^n r_i \right) \cdot \left( \sum_{i=1}^n r_i \right) = \sum_{i=1}^n r_i^2 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-i} r_i \cdot r_{i+j}$$

单个原子：

$$R_n^2 = nr^2 \left( 1 + \frac{2}{n} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-i} \cos \theta_{i,i+j} \right)$$

方均值

$$\overline{R_n^2} = nr^2 \left( 1 + \frac{2}{n} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-i} \cos \theta_{i,i+j} \right)$$

大量原子

因原子跳动各方向都是等几率的，任一正负值出现的几率相等。余弦平均值为零。

$$\sqrt{\overline{R_n^2}} = \sqrt{nr}$$

原子真实迁移距离 $nr$ 和宏观扩散距离的比

$$\frac{nr}{\sqrt{nr}} = \sqrt{n} = \sqrt{\Gamma t}$$

把扩散系数和无规行走联系起来

$$\overline{R_n^2} = nr^2 = \Gamma t d^2 = 6Dt$$

### 4.3.3 相关效应

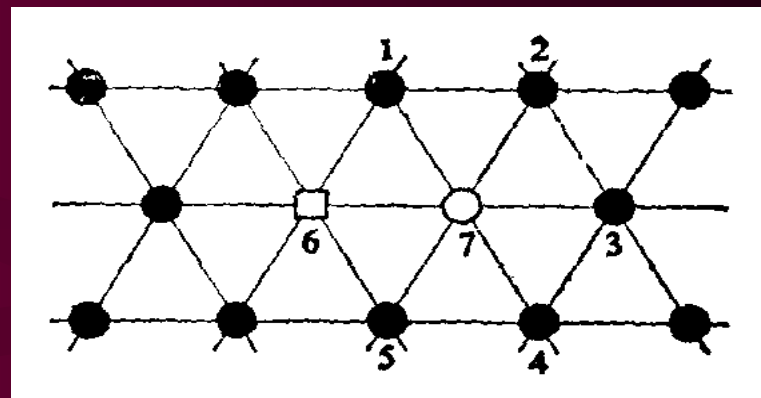
问题：原子每次跳动是不是完全独立的？

#### •空位机制

右图：6跳到7位置后，继续跳动机会降低顺序

- 1) 跳回原来位置；2) 跳到1或5位置；
- 3) 跳到2或4位置；4) 跳到3位置。

结论：每次跳动是相关的。



相关系数

$$f_0 = 1 + \frac{2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-i} r_i \cdot r_{i+j}}{\sum_{i=1}^n r_i^2}$$

用跳动方向的分布表达

$$f_0 = \frac{D_{\text{act}}}{D_{\text{ran}}}$$

用扩散系数表达

$$f_0 = \frac{1 - \frac{1}{Z}}{1 + \frac{1}{Z}} = \frac{Z-1}{Z+1}$$

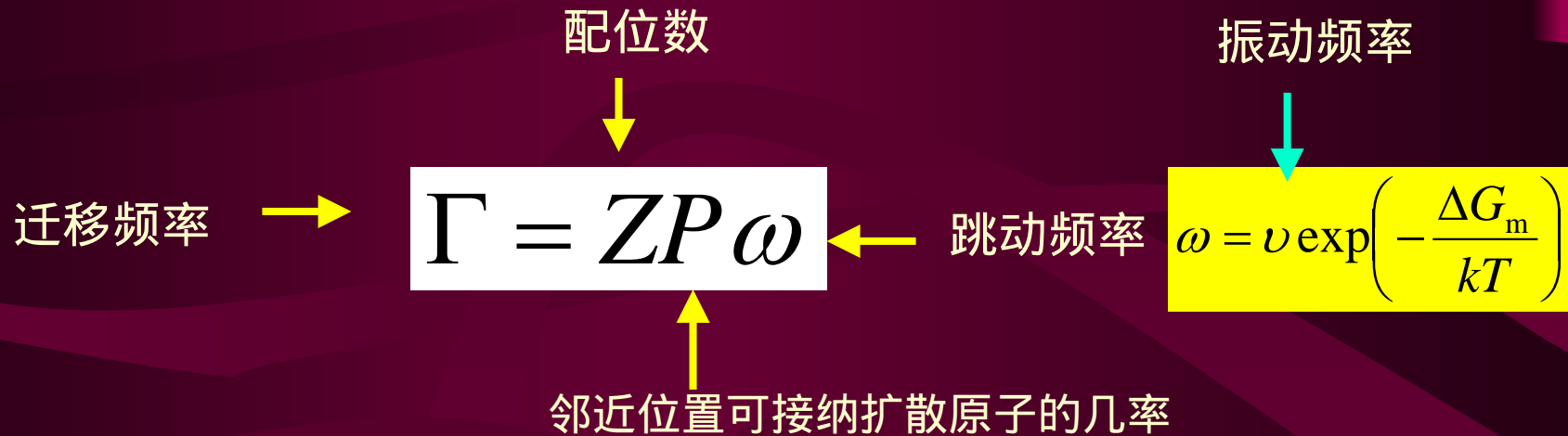
用配位数表达

#### •间隙机制

间隙位置都是空着的，从一间隙到另一间隙的跳动在所有方向是等几率的，所以没有相关效应。但自间隙原子每次跳动有一定程度的相关性。

#### 4.3.4 扩散系数的微观意义

目标：进一步建立扩散系数与微观特征参量间的关系。



• 间隙固溶体

代入

$$D = \frac{1}{6} d^2 Z \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right)$$

$$D = \frac{1}{6} d^2 Z \nu \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right)$$



## • 置换固溶体

由空位浓度决定

$$x_v = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT}\right)$$

代入

$$D = \frac{1}{6} f_0 d^2 Z x_v v \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right)$$

$$D = \frac{1}{6} f_0 d^2 Z v \exp\left(-\frac{\Delta G_m + \Delta G_f}{kT}\right)$$

$$D = \frac{1}{6} f_0 d^2 Z v \exp\left(\frac{\Delta S_m + \Delta S_f}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m + \Delta H_f}{kT}\right)$$

可普遍写成

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

间隙扩散机制

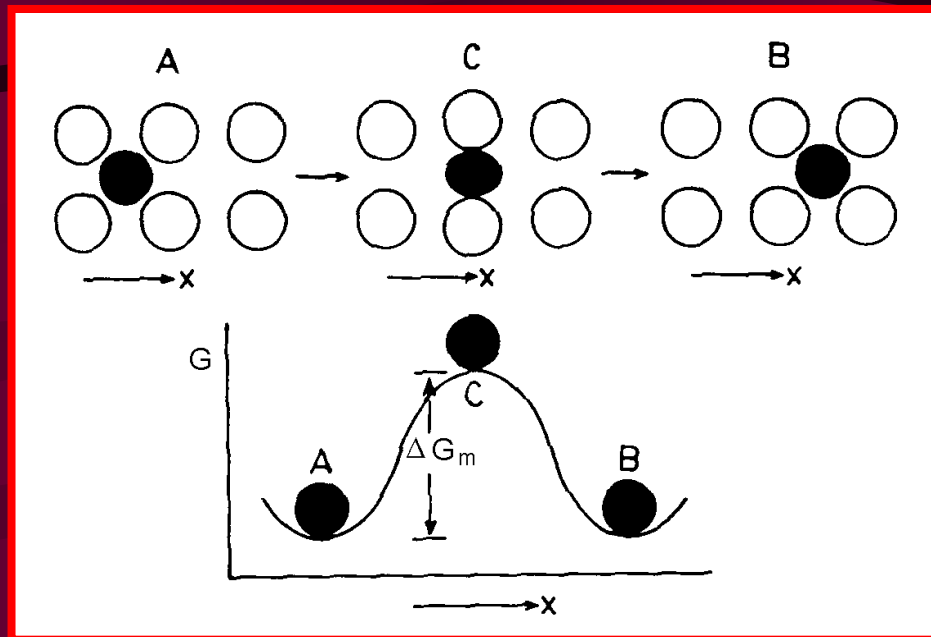
$$D_0 = \frac{1}{6} d^2 Z v \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right)$$

$$Q = \Delta H_m$$

代位扩散机制

$$D_0 = \frac{1}{6} d^2 Z v \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{k}\right)$$

$$Q = \Delta H_f + \Delta H_m$$



## 4.4 高扩散率的通道

包括：表面、晶界/相界面、位错等；

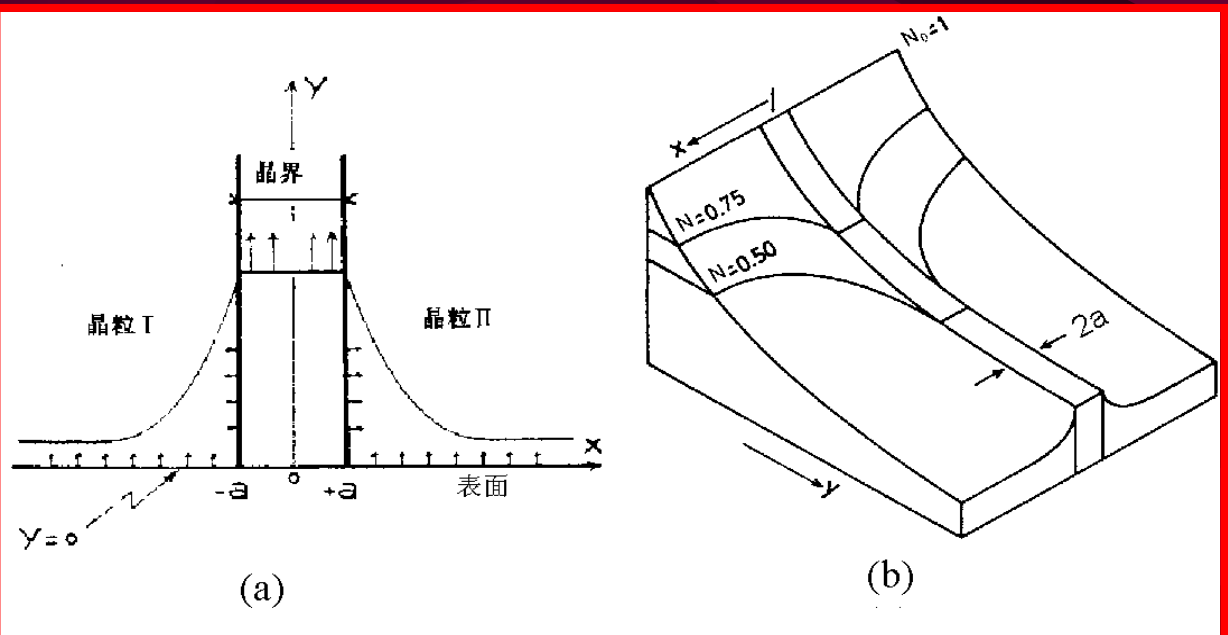
特点：原子排列不规则，和点缺陷以及溶质原子有交互作用，D值高。

### 4.4.1 沿晶界扩散

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_b \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{D_1}{a} \frac{\partial C}{\partial x} \bigg|_{a+s} \quad x < a, s \rightarrow 0^+$$

扩散方程

特点：  
二维；  
晶内、  
晶界  
共同作用。

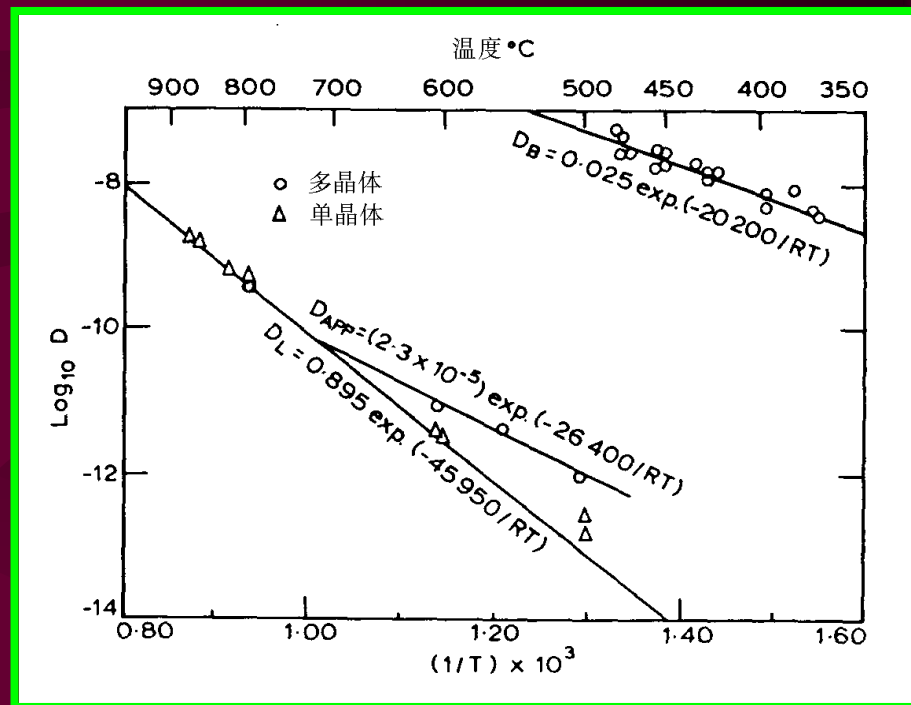
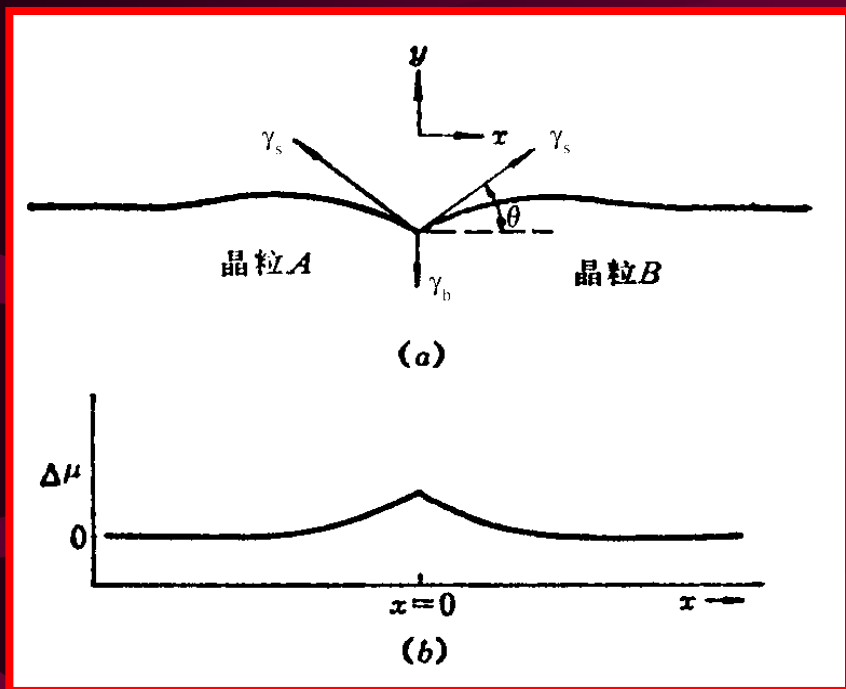


### 4.4.2 沿位错扩散

管道快速扩散。

### 4.4.3 沿表面扩散

特点：表面原子键被割断，原子发生弛豫或重构，较为松散，是高扩散率通道。  
表面 $Q_s <$ 晶界 $Q_b$ 。

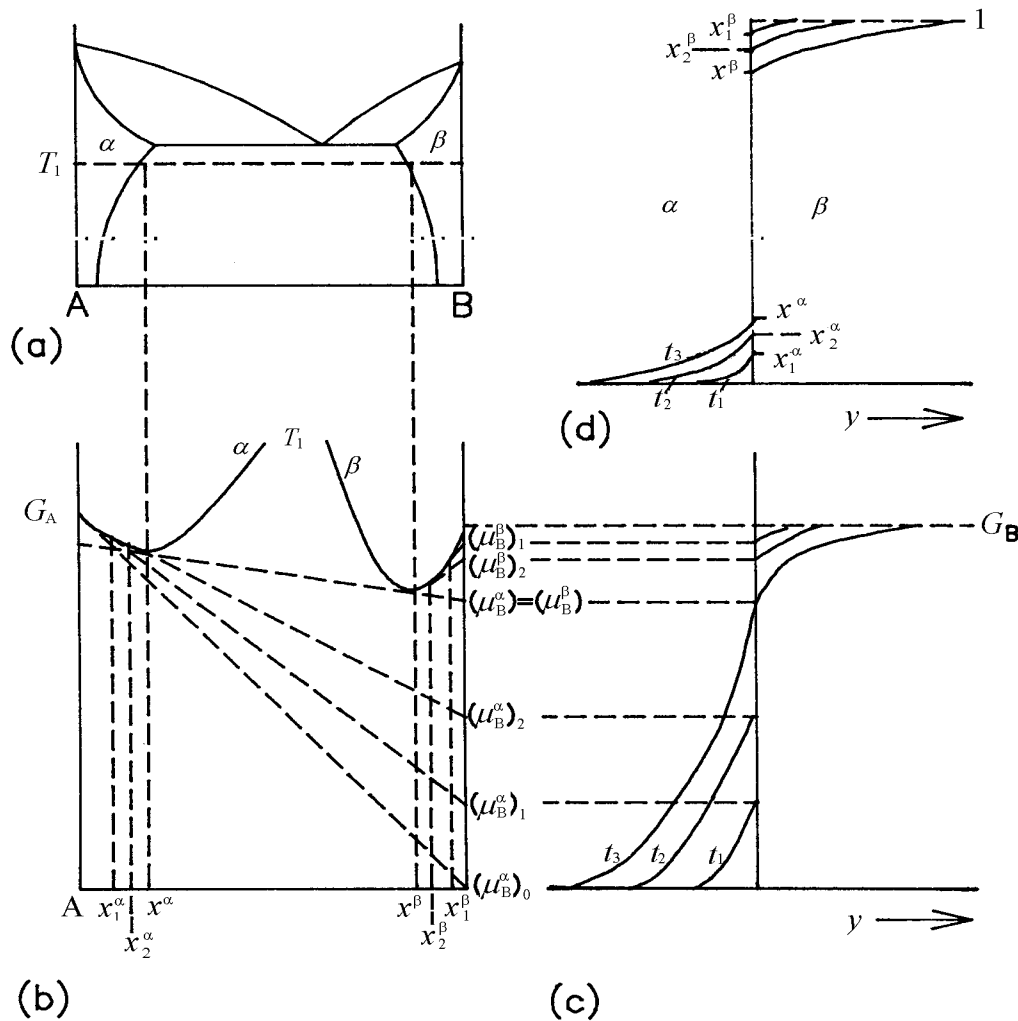


现象：  
表面与晶界的共同作用造成沟槽。

多晶体Ag、单晶体Ag以及  
Ag晶界等的扩散系数

## 4.4.5 多相二元合金的扩散

特点：  
构成的扩散偶中成份  
曲线出现不连续跳跃。  
不出现两相混合区。



成分跳跃

自由能连续

# 界面的推移速度？

扩散走的  
多余溶质

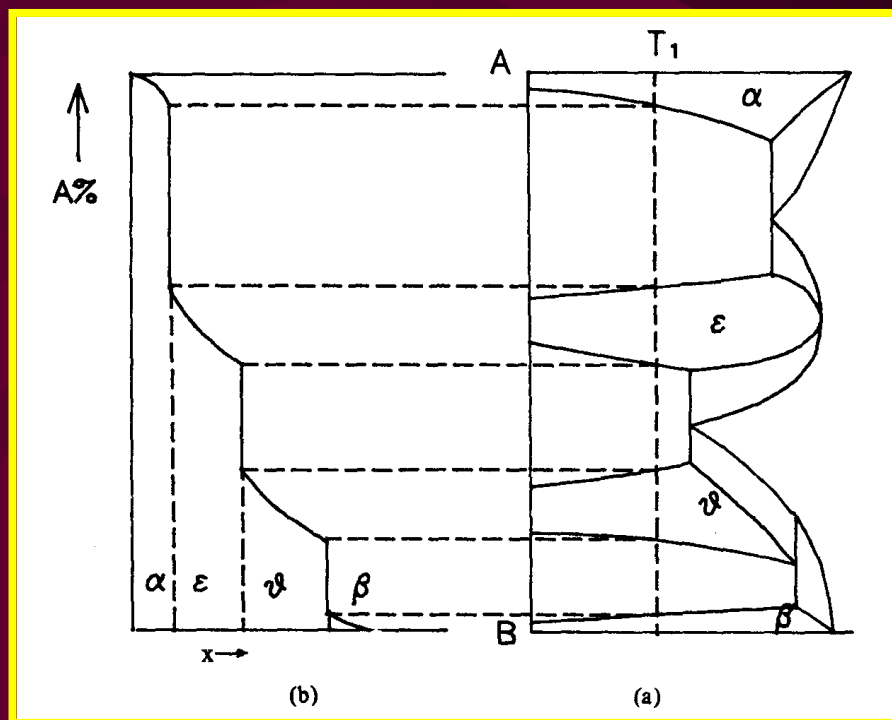
$$\Delta y(C^{\beta\alpha} - C^{\alpha\beta}) = \left[ D_{\alpha} \left( \frac{\partial C_{\alpha}}{\partial y} \right)_{\text{界面}} - D_{\beta} \left( \frac{\partial C_{\beta}}{\partial y} \right)_{\text{界面}} \right] \Delta t$$

在 $\Delta t$ 通过  
界面输运  
的溶质量

得到

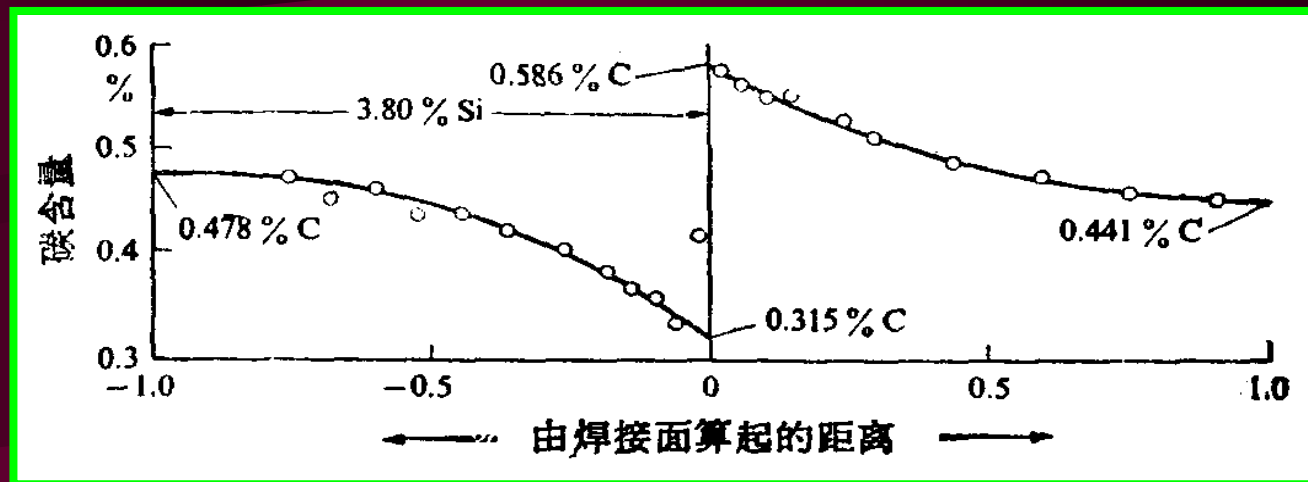
$$v = \frac{\left[ D_{\alpha} \left( \frac{\partial C_{\alpha}}{\partial y} \right)_{\text{界面}} - D_{\beta} \left( \frac{\partial C_{\beta}}{\partial y} \right)_{\text{界面}} \right]}{(C^{\beta\alpha} - C^{\alpha\beta})}$$

多相存在时

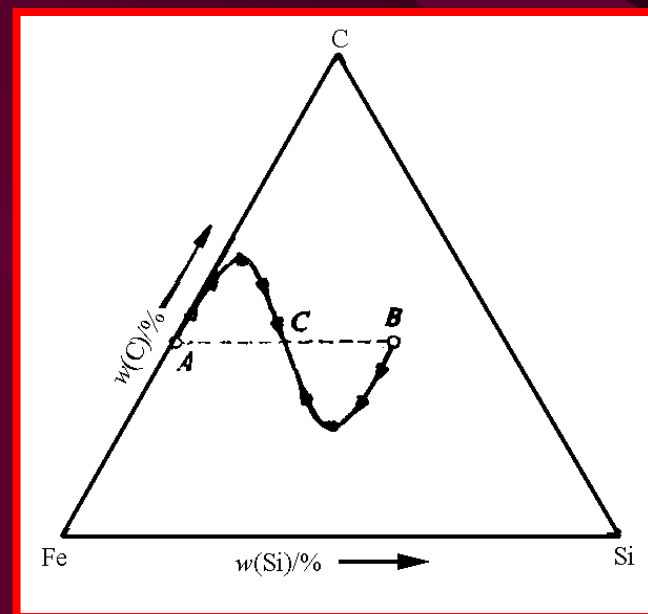
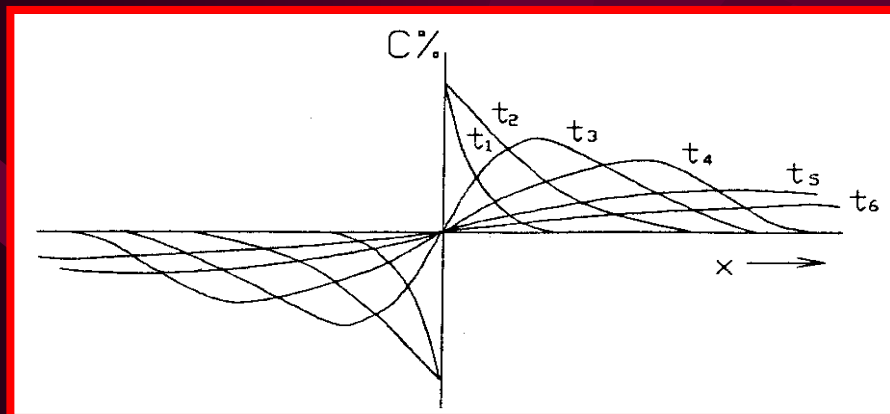


## 4.5 三元合金中的扩散

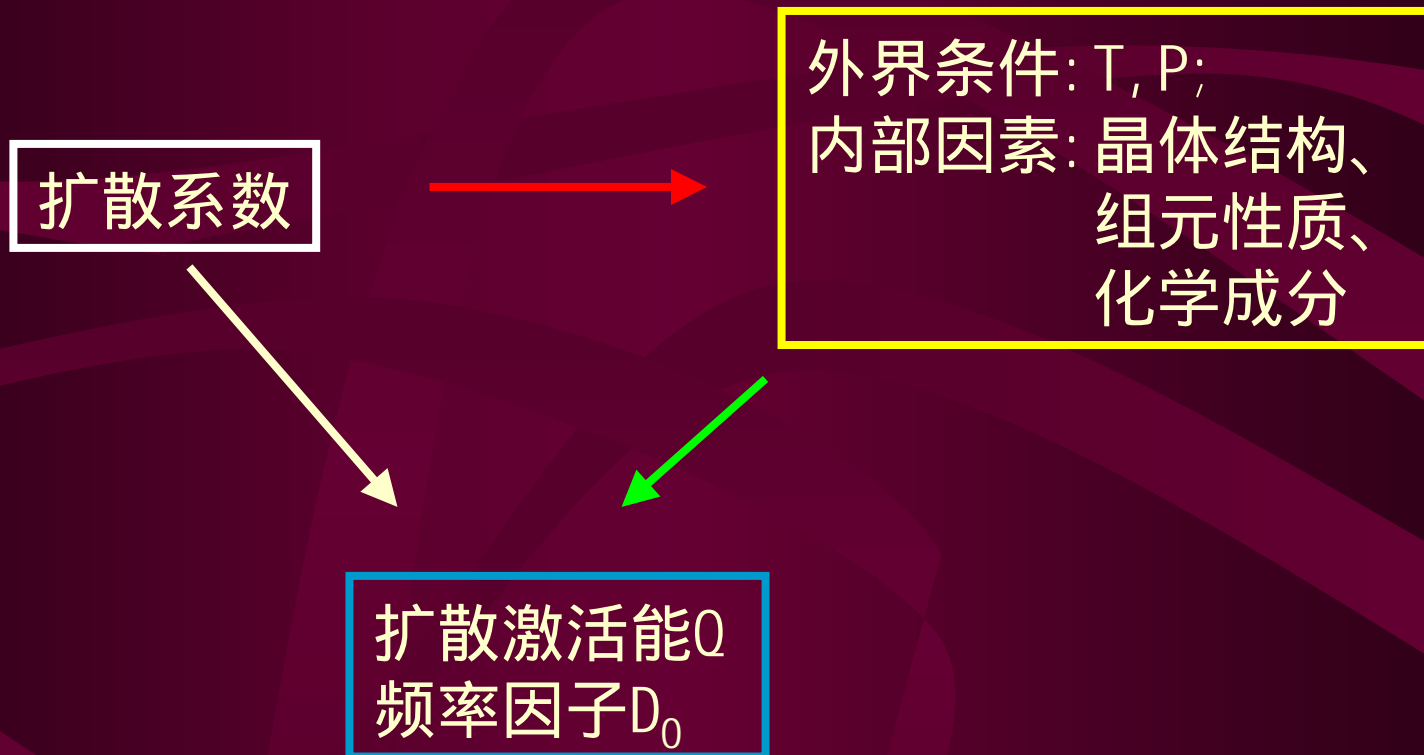
### 达肯实验



### 上坡扩散现象



## 4.6 影响扩散系数的因素



## 4.6.1 温度的影响

基本表达式

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

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{k} \cdot \frac{1}{T}$$

若 $Q$ ,  $D_0$ 不随温度变化

直线关系

- 间隙扩散和各向同性介质中的自扩散满足；
- 置换固溶体： $f_0$ 和温度有关

$$\frac{\partial \ln D}{\partial (1/T)} = \frac{\partial \ln D_0}{\partial (1/T)} - \frac{Q}{k}$$

$$Q = Q - k \frac{\partial \ln f_0}{\partial (1/T)} = Q - E$$

激活能 $Q$ ，一般随温度增加而稍有增加，下列现象导致：

熵项和焓项都随温度变化；

不止一种扩散机制起作用；单个空位交换机制/高温时双空位机制的贡献；  
体积扩散/高扩散率通道扩散；  
几种类型的原子跳动。

半导体材料或离子晶体；存在畴的性质不同。



## 4.6.2 压力的影响

点缺陷形成和迁移的体积变化

$$\left( \frac{\partial \ln D}{\partial P} \right)_T \approx - \frac{\Delta V_P + \Delta V_m}{kT} = \frac{\Delta V}{kT}$$

激活体积

自扩散：



$\Delta V$ 值 $0.5\Omega \sim 1.3\Omega$  ( $\Omega$ 原子体积)；

间隙型扩散机制：



$\Delta V$ 是负值。

### 4.6.3 组元特性

熔点  
熔化潜热  
升华潜热



原子  
结合  
键能



自扩  
散 $Q$

正常  
金属

经验关系：

$$Q = 0.034 T_m \text{ (kcal/mol)}$$

$$\approx 0.14 T_m \text{ (kJ/mol)};$$

$$Q = 15.2 L_m;$$

$$Q = 0.7 L_s;$$

$$Q = \Delta V / 4 K_0. \Delta V \text{ 激活体积。}$$

反常  
金属

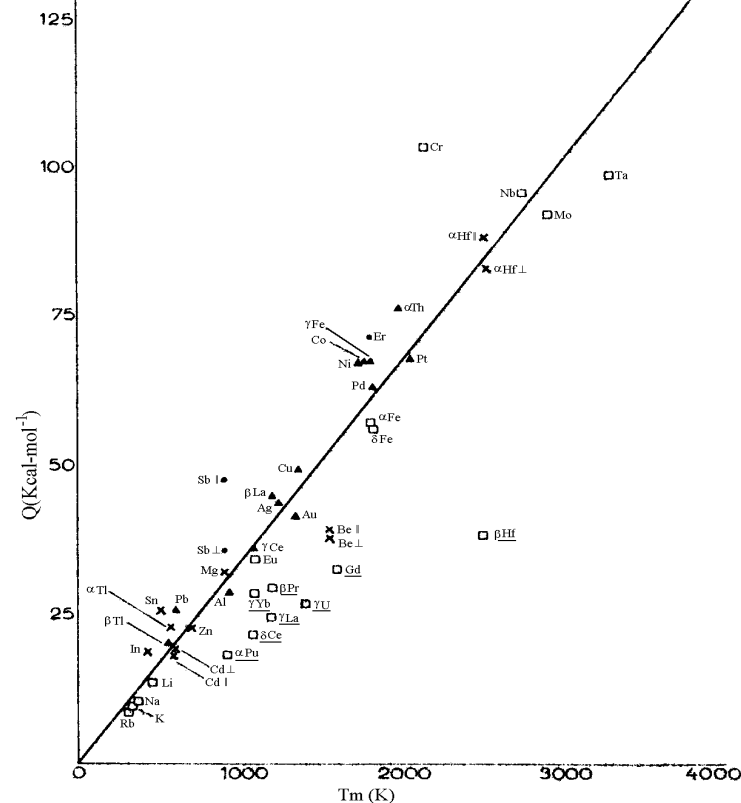
熔点高， $Q$ 值、 $D_0$ 反常地低，不符合 $Q = 0.14 T_m$ 的规律。

接近熔点时， $D$ 比正常金属的 $D$ 高1、2个数量级。

存在于：一些bcc金属，如 $\beta$ -Hf、 $\gamma$ -U、 $\epsilon$ -Pa、 $\gamma$ -La、 $\delta$ -Ce、 $\beta$ -Pr、 $\gamma$ -Yb和 $\beta$ -Cd，还有 $\beta$ -Ti和 $\beta$ -Zr等，

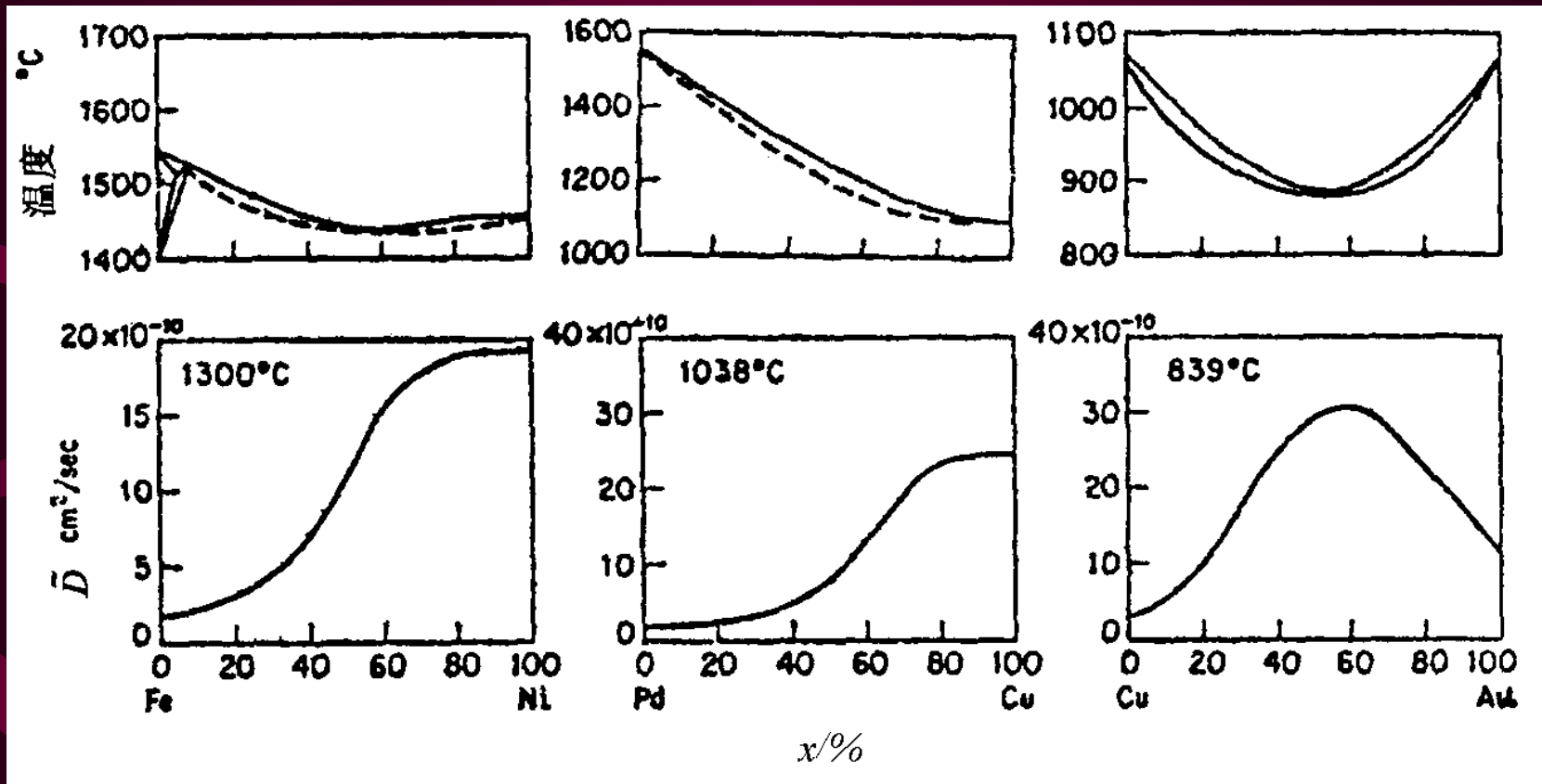
原因不明，可能与固态相变有关。

扩散激活能和熔点间的关系



## 4.6.4 组元浓度

组元原子尺寸、电负性的差异反映到熔点高低上。



二元合金液相线温度高低与的对应关系

## 4.6.5 第三组元

### 多种多样

以铁碳合金为例。

碳化物形成元素  
Mn, Cr, Mo, W, V, Ti



使碳迁移困难



Dc减小

非碳化物形成元素  
Ni, Si



增加点阵  
不完整性



Dc增加

## 4.6.6 晶体结构

- 密堆结构点阵中扩散比非密堆点阵中扩散慢。
- 扩散基体呈铁磁性或顺磁性也影响组元的扩散。
- 空位机理扩散激活能比间隙原子大得多。
- 对低对称性的晶体结构，扩散系数出现各向异性。

$$(Q_{\alpha-\text{Fe}})_p < (Q_{\alpha-\text{Fe}})_f < Q_{\gamma-\text{Fe}}$$

例

六方晶体中，如  $c/a > 1.633$ ，则  $D_{\perp} < D_{\parallel}$ ；  
若  $c/a < 1.633$ ，则  $D_{\perp} > D_{\parallel}$ ；



## 4.6.7 晶体缺陷

- 晶界等是高扩散率通道。
- 过饱和空位浓度（高温淬火）促进扩散。
- 但有时第三组元对空位结合较强而减慢原来组元的扩散速度。
- 因缺陷能吸附某些元素，从而降低这组元的扩散速度。

## 4 本章小结

本质：原子的无规跳动/传质；

应用：物理冶金各过程；

### 主线路

#### 宏观规律

驱动力  
两个定律  
三个解析解  
数值方法  
应用场合

#### 微观本质

两种机制，  
D与有效跳动频率；  
无规行走现象及含义；  
相关效应；  
两机制D中参数的差异；

#### 影响因素

T  
P  
T<sub>m</sub>  
C  
结构  
缺陷

本章讨论最多的D的意义及影响因素：

- 宏观上，比例系数；
- 张量特征：J方向的浓度梯度引起I方向扩散流的比例系数；
- 互扩散系数，禀性扩散系数，自扩散系数；
- D的微观意义；
- D与热力学参数的关系；
- D的影响因素；