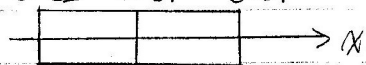


驱动力: 化学位梯度

菲克第一定律: $C=C_2 \quad G \propto C_1 \quad C=C_1$

推导:



假设有单相固溶体, 横截面积为 A , 浓度 C 不均匀, 在 Δt 时间,

沿 x 轴方向通过 x 处截面所迁移的物质的是 Δm 与 x 的

浓度梯度 $\frac{\partial C}{\partial x}$ 成正比:

$$\Delta m \propto \frac{\partial C}{\partial x} \cdot A \cdot \Delta t$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta m}{A \Delta t} = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

而扩散通量 $J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x}$ (单位时间内通过垂直于 x 轴的单位横截面积的原子数量; $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). 矢量. $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$

其中 D 是比例系数, 称扩散系数, 标量. m^2/s 或 cm^2/s . $\frac{\partial J}{\partial x} = 0$

稳态扩散: 空间任意一点的浓度不随时间变化, J 不随位置变化, $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$

非稳态扩散: 空间任意一点的浓度随时间变化, J 随... $\frac{\partial C}{\partial t} \neq 0, \frac{\partial J}{\partial x} \neq 0$

菲克第二定律 (适用于非稳态)

推导:



在扩散方向取体积元 $\Delta x A$. 在 Δt 时间内, 体积中扩散物质的积累量:

$$\Delta m = (J_x - J_{x+\Delta x}) A \cdot \Delta t \quad (\text{流入或流出})$$

同除以 $\Delta x \cdot A \cdot \Delta t$:

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

$$\text{当 } \Delta x, \Delta t \rightarrow 0 \text{ 时, } \frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}$$

$$\text{代入 } J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x}, \quad \frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

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

菲克定律的应用

非稳态扩散:

(1) 一维无穷长物体的扩散: $\boxed{A \quad B}$ (两物质互扩散)

$$C = \frac{C_1 + C_2}{2} - \frac{C_2 - C_1}{2} \operatorname{erf}(\beta)$$

(2) 恒定源物体的扩散:

适用于: 渗C, 渗N, 金属表面与液体反应就是

表面浓度保持恒定, 而物体长度大于 $4\sqrt{Dt}$

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

 C_x : x处的C/N含量 C_s : 表面的C/N含量 C_0 : 原来的C/N含量

(3) 恒定量物体的扩散:

$$C = \frac{M}{2(\pi Dt)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

* * * * *

本征扩散: 由晶度引起的扩散 (热缺陷)

非本征扩散: 由杂质点引起的扩散

关于有拐点图的解释: $\ln D - \frac{1}{T}$

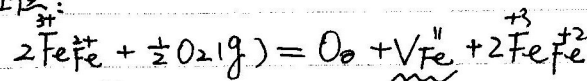
$$\left\{ \begin{array}{l} T \downarrow \quad Q = \Delta H_m \text{ (非本征扩散)} \text{ (本征扩散程度低时可忽略)} \\ T \uparrow \quad Q = \Delta H_m + \Delta H_f \rightarrow \text{(本征扩散)} \end{array} \right.$$
答: 由于两种扩散的活化能差异所致。这种转折相当于从
受杂质控制的非本征扩散向本征扩散的变化。在高温区活化能大的应为本征扩散, 在低温区活化能
较小的应为本征扩散。

非化学计量化合物中的扩散 (阳离子空位型氧化物中正离子空位扩散)

发生在过渡金属氧化物 (esp. FeO).

氧分压升高, 使二价过渡金属离子变为三价, 同时产生二价阳离子

空位:

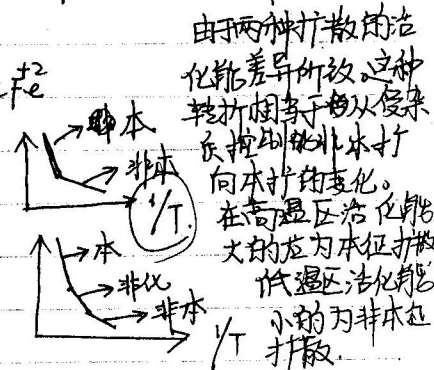


关于活化能: 扩散活化能

本征扩散: $Q = \Delta_r H_m + \Delta_r H_f$ 非本征扩散: $Q = \Delta_r H_m$ 低温非化学计量: $Q = \Delta_r H_m + \frac{\Delta H_0}{3}$

杂质引起的缺陷

多元系统的扩散



克青达尔效应: 由于多元系统中各组分元扩散速率不同而引起的扩散偶

原始界面向扩散速率快的一侧移动的现象。

由于低熔点元扩散快, 高熔点元扩散慢, 故在扩散过程中,

标志物总是向着含低熔点元较多的一侧移动。

意义: ①. 直接肯定了置换型固溶体扩散的换位机制, 支持了空位机制。

②. 说明在扩散系统中每一种组元都有自己的扩散系数。

副效应: 孔洞、突起、紫斑

达肯方程: $\boxed{D = N_A D_B + N_B D_A}$ D ~ 综合扩散系数 N_A, N_B ~ A, B组元在合金中的摩尔分数

影响扩散与致陷因素

一、外在

- 1) 温度. 温度越高扩散越容易.
- 2) 杂质. 使晶格畸变. 活化能降低而加速扩散.
- 3) 气氛. 如 Fe 在 FeO 中扩散较易 (O_2 气氛).
- 4) 固溶体类型. 间隙型固溶体比置换型固溶体容易扩散, 因为间隙型固溶体中间隙原子已位于间隙, 而置换型固溶体中间隙原子已位于间隙, 而置换型固溶体中间隙原子已位于间隙, 而置换型固溶体中间隙原子已位于间隙.

因为间隙扩散机制的扩散激活能小于置换型扩散. 间隙型固溶体中间隙原子已位于间隙, 而置换型固溶体中间隙原子已位于间隙, 而置换型固溶体中间隙原子已位于间隙.

二、内在

- 1) 扩散物质性质. 扩散粒子与扩散介质性质间差异越大, 扩散系数也越大. 因为这样介质原子附近应力场发生畸变, 较易形成空位而降低活化能.
- 2) 原子排列越紧密, 原子间结合力越强, 扩散激活能越大, 扩散系数越小. (P.S. 面心立方比体心立方紧密).
- 3) 原子键力越强, 扩散系数越小.

1) 扩散介质性质. 扩散介质越紧密, 扩散越难.

1) 结构缺陷: 处于晶界表面、晶界、和位错处的原子位能高于正常晶格上原子, 扩散系数大.

即: $D_{表面} > D_{晶界} > D_{晶内}$.

另: 半径大的局扩散.

扩散机制

1. 局位扩散机制

原子的扩散通过相邻两原子直接对调位置而进行.

可能性不大.

2. 间隙扩散机制. Δ

间隙扩散机制适用于间隙型固溶体中间隙原子的扩散.

替阵点上原子认为不动.

3. 空位扩散机制. Δ

适用于置换型固溶体.

自扩散 原子或离子以热振动为推动力通过该种原子或离子所构成晶体, 向着特定方向所进行的迁移过程.

互扩散 多元系统中存在的多种离子同时进行的扩散.

扩散系数 单位浓度梯度下的扩散通量 cm^2/s . 柯、

扩散通量 单位时间通过垂直于 x 轴的横截面积的原子数 $mol/(cm^2 \cdot s)$ 决.

自扩散
互扩散

相: 物理、化学性质完全相同且均匀的部分。

狭义相变: 同组成的两固相之间的结构转变, 是物理过程, 不涉及化学反应。

广义相变: 相变前后相组成发生变化的情况。包括多组分体系的反应。

可逆相变: 转变温度低于两种晶型熔点。

不可逆相变

一级相变: $\Delta S \neq 0, \Delta V \neq 0$; 化学性质相等, 物理性质不等; 体积膨胀或收缩。

二级相变: 一阶偏导相等, 二阶偏导不等。 $\Delta G \neq 0, \Delta V \neq 0, \Delta S \neq 0$

(体积不变), 体积及热效应无突变, 但 $\Delta C_p \neq 0, \Delta \beta \neq 0, \Delta \alpha \neq 0$

注: 二阶以上的相变称为高级相变

n级相变: 化学位及前(n-1)阶偏导数相等, n阶偏导不相等。

$$dG = -SdT + PdV$$

成核-生长相变 一级相变, 耗能, 正扩散。

连续型相变 自发进行, 不耗能, 负扩散

有序-无序相变 铁磁相, 铁电相转变。

马氏体相变 没有旧键断裂和新键形成, 只改变键角/键长。

热力学: $\Delta G < 0$; 动力学: 速度很快

相变条件:

温度: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow \Delta G = \Delta H \frac{\Delta T}{T_0} < 0$

放热 $\Delta H < 0 \Rightarrow T < T_0$ 过冷

吸热 $\Delta H > 0 \Rightarrow T > T_0$ 过热

压力: 恒温 $dG = Vdp \Rightarrow \Delta G = RT \ln \frac{p}{p_0} < 0$

过饱和蒸气压

浓度: $\Delta G = RT \ln \frac{C}{C_0}$

过饱和浓度

成核-生长转变 $\begin{cases} \text{成核 (核化)} \\ \text{长大} \end{cases}$

核胚: 当起伏小, 形成胚核很小时, 界面面积相对于体积的比例大, 系统的自由焓增加, 新生相的饱和蒸汽压和溶解度都大, 会蒸发或溶解而消失于母相。这种较小的不稳定的胚核成为核胚。

晶核: 随着起伏的增大, 界面对体积的比例就减小。当起伏达一定大小时, 系统自由焓变化由正变负, 这时随新相尺寸的增大系统自由焓降低。这种可稳定成长的新相称为晶核。

$\begin{cases} \text{均态核化} & \text{均匀介质} \\ \text{非} & \text{异相界面, 如容器壁、气泡界面、附着外加物处} \end{cases}$

成核生长相变

一、均态核化速率

自由焓变化: 不考虑应变能, 考虑为球体。

$$\Delta G_r = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma_s$$

ΔG_r : 系统自由焓变化(-)
 ΔG_v : 单位体积的自由焓变化(-)
 γ_s : 单位面积界面自由焓变化(+)

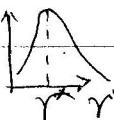
$$\frac{d\Delta G_r}{dr} = 0 \Rightarrow r^* = -\frac{2\gamma_s}{\Delta G_v}$$

代入原式

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_s^3}{3\Delta G_v^2}$$

相变活化能

①. r^* : 只有颗粒半径大于 r^* 的超临界晶核才是稳定的, 因为晶核生长时, 自由焓减小



②. ΔG^* 越低, 成核越容易。

临界晶核数目 $n_r^* = n \exp(-\Delta G^*/kT)$

$$\Delta G_v = \frac{\Delta H_{\Delta T}}{T_m}$$

ΔG_v : 液体和晶体自由焓之差

T_m : 熔点

ΔT : 过冷度

ΔH_v : 熔化时单位体积的焓变

在低温阶段, 扩散控制了成核, 故随 $T \downarrow$ 而 $I \uparrow$;

在高温阶段, 相变势垒控制了成核, 故随 $T \uparrow$ 而 $I \downarrow$;



非均态核化

核化在异相界面上, 如容器界面、异体物质(杂质颗粒)上、内部气泡等处进行。

临界半径 $r^* = -\frac{2\gamma_s}{\Delta G_v}$ (与均态一致)

$$\Delta G_h^* = \frac{16\pi\gamma_s^3}{3\Delta G_v^2} \cdot \frac{(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2}{4} = \Delta G_r^* f(\theta)$$

$\theta=0$, 完全润湿, $f(\theta)=0$, 不存在核化势垒

$\theta=90^\circ$, $f(\theta)=\frac{1}{2}$, 低一半。

$\theta=180^\circ$, 完全不润湿, $f(\theta)=1$, 则与均态核化一样

影响结晶速率因素:

①. 界面曲折度

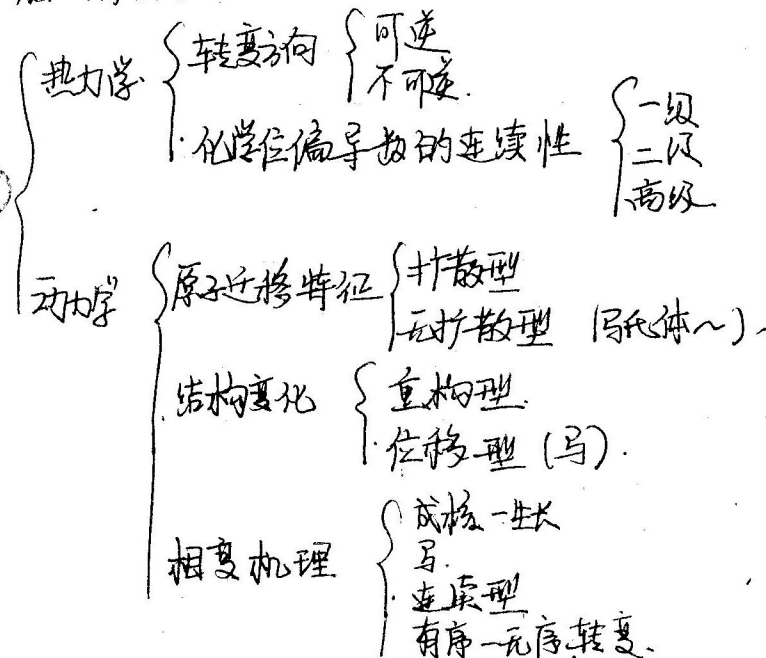
②. 相变低共熔点、界面附近局部结晶

③. 网络断裂越多, 含网络变性离子越多, 越易。

④. 外加剂。

补充:

相变的分类:



过热/冷度的推导:

平衡条件下 $\Delta G = \Delta H - T_0 \Delta S = 0$

$\therefore \Delta H = T_0 \Delta S \quad \therefore \Delta S = \frac{\Delta H}{T_0}$

非平衡条件下: $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ (设 $\Delta H, \Delta S$ 不随 T 而变化)

$\therefore \Delta G < 0$

$\therefore \Delta H - T \Delta S < 0$

$\Delta H - T \frac{\Delta H}{T_0} < 0$

$\Delta H \frac{T_0 - T}{T_0} < 0$

$\Rightarrow \Delta G = \Delta H - \frac{T}{T_0} \Delta H$
 $= \Delta H \frac{T_0 - T}{T_0}$

$\Delta H > 0$ (吸热), $T_0 < T$ 过热

$\Delta H < 0$ (放热), $T_0 > T$ 过冷

固态反应特征:

① 固态物之间的反应是直接进行的, 气相或液相没有或不起直接作用。

② 固态反应开始的温度远低于反应物熔点或系统的低共熔温度, 通常相当于一种反应物开始呈现显著扩散作用的温度, 此温度称为泰曼温度或烧结温度。

金属: $(0.3 \sim 0.4) T_m$; 盐类和硅酸盐 $0.5 T_m, (0.8 \sim 0.9) T_m$

③ 当反应物之一存在有多晶转变时, 则转变温度通常也是反应开始明显进行的温度, 为考得华定律。

原因: 刚形成的晶相晶格不完整, 能量高, 易扩散。

☆ 固态反应一般包括相界面上的反应和物质迁移两个过程。

相界面上化学反应机理:

(1) 反应物之间的混合接触并产生表面效应。

(2) 化学反应和新相形成。

(3) 晶体成长和结构缺陷的校正。

固态反应动力学

一般动力学关系

整个过程的速度将由其中速度最慢的一环控制。

(1) 化学反应速度控制此过程, 称化学动力学范围。

(2) 扩散速度控制此过程, 称扩散范围。

(3) 抛物线速度方程:

抛物线形速度方程:

平板扩散模型

平板状物质AB相互接触形成厚度

为 x 的AB化合物层。随后A质点通过AB层扩散到B-AB界面继续反应。经 dt ,通过AB层迁移的A物质量为 dm ,平板间接触面积 S ,浓度梯度 $\frac{dc}{dx}$ 。由菲克定律:

$$\frac{dm}{dt} = DS \frac{dc}{dx}$$

∵ a, b 两点处 A 浓度为分别为 100% 和 0, 则:

$$\frac{dm}{dt} = DS \frac{1}{x}$$

由于A物质迁移量 dm 正比于 $S \cdot dx \cdot \rho$ 。

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_4 \rho}{x}$$

积分: $x^2 = k_4 t$

杨德方程:

球体模型

(1) 反应物是半径为 R_0 等径球粒

(2) 反应物A是扩散相,即A成分总是包围B的颗粒

反应自球表面向中心进行。

(3) A在产物层中浓度是线性的,且扩散层截面积一定(稳态扩散)

反应颗粒初始体积 $V_1 = \frac{4}{3}\pi R_0^3$

未反应部分的体积 $V_2 = \frac{4}{3}\pi (R_0 - x)^3$

产物体积 $V = \frac{4}{3}\pi [R_0^3 - (R_0 - x)^3]$

设B物质为基准的转化程度为 $G = \frac{V}{V_1} = 1 - (1 - \frac{x}{R_0})^3$

代入 $x = k_4 t$ 得

$$F_5(G) = [1 - (1 - G)^{\frac{1}{3}}]^2 = \frac{k_4}{R_0^3} t = k_5 t$$

而全方程则考虑截面的变化。随反应进行,反应物体积减小,扩散截面↓,所需时间比杨计算出的时间少。

金斯特林格方程

反应物A是扩散相,B是平均半径为 R_0 的球形颗粒;反应在整个球表面同时进行,首先A和B形成产物AB,其厚度 x 随反应进行不断增厚;若A扩散到A-AB界面上A的阻力远小于通过AB层的扩散阻力(非稳态扩散),则A-AB界面上A的浓度可视为不变,即等于 C_0 ,因反应由扩散控制,故A在B-AB界面浓度为0。

$$F_{6.6} \quad F_6(G) = 1 - \frac{2}{3}G - (1-G)^{\frac{2}{3}} = k_6 t$$

注:G小值两方程一致;G较大全方程一定程度上克服杨德方程局限。

影响固态反应的因素

(1) 是可活化晶格,促进物质内、外扩散作用的因素都对固态反应有影响。

一、反应物化学组成的影响:

热力学角度: 自由焓($\Delta G < 0$)减少过程,且负值越大推动力越大

动力学~: 反应物中质点作用力越大,则可动性和反应能力越小。

反应物比例。

矿化剂: $\left\{ \begin{array}{l} \text{活化晶格} \\ \text{产生液相} \end{array} \right\}$ 因液体 极化作用。

二、反应物颗粒及均匀性的影响:

1. 物料颗粒尺寸愈小,比表面积愈大,反应界面和扩散截面↓,反应产物层厚度↓,使反应速度↑

2. 同一反应物系由于物料尺寸不同,反应速度可能会属于不同动力学范围控制。

三. 反应温度

个

四. 压力

增大压力有助于颗粒的接触面积, 加速物质传递, 使反应速度↑。

但对于液、气相参与的反应中, 提高压力并不表现出积极作用。

五. 气氛

影响非化学计量。

六. 反应物活性

晶格能越高, 结构越完整和稳定的, 反应活性越低。

烧结: 压制成型后的粉体物料在低于熔点的的高温作用下, 通过坯体间颗粒相互粘附和物质传递、气孔排除, 体积收缩、强度提高, 逐渐变成一个几何形状和坚固整个过程。

指标: 烧结收缩、强度、容重(ρ)、气孔率。

目的: 把粉体材料变为固体材料。

固相烧结: 松散的粉末或经压制具有一定形状的粉末坯体被置于不超过其熔点的设定温度中, 在一定气氛保护下, 保温一段时间的操作过程。

烧结温度对烧结体性质的影响:

① 随烧结温度的升高, 电导率和抗拉强度↑。

② 在颗粒空隙被填充之前(即气孔率显著下降以前), 颗粒接触处就已产生某种键合, 使电子可以沿键合的地方传递, 故电导率和抗拉强度↑。

③ 温度继续↑, 物质开始向空隙传递, 密度↑。当 P 达理论 P 的90~95%后, 其增加速度显著↓, 且常规条件下很难达到完全致密。说明坯体中的空隙(气孔)完全排除很难。

烧结过程:

初: 坯体间颗粒重排, 接触处产生键合, 大气孔消失, 但因气总表面

中: 传质开始, 粒界↑, 空隙进一步变形缩小, 但仍存在, 例如隧道

后: 传质继续进行, 粒子长大, 气孔变为孤立闭气孔, 制品强度↑, 密度达理论值的95%以上。

Date

烧结驱动力: 表面能降低 (自发不可逆过程)
相变 ~ 过饱和度
扩散 ~ 化学位梯度
→ 可通过 流动、扩散、液相或气相传质 等方式推动物质迁移

[烧结机理]

一、颗粒的粘附作用 (初期)

粘附是固体表面的普遍性质, 起因于固体表面力。当两个表面靠近到表面力场作用范围时, 即发生键合而粘附。粘附力大小直接取决于物质的表面能和接触面积, 故粉末状物料间的粘附作用特别显著。

二、物质的传递 (中期)

(1) 流动传质

只适于液相烧结, 不一定使密度↑, 但物质一定传递。

粘性流动
塑性 ~

(2) 扩散传质

固、液相烧结都适用

空位从颈部表面不断向颗粒其它部分扩散, 而固体质点向颈部逆向扩散。

★ 颈部表面起扩散源作用

(3) 气相传质

固、液相烧结均适用

也称蒸发-冷凝

(4) 溶解-沉淀

仅适于液相烧结

小颗粒表面能大 → 溶解度大

初次再结晶: 从塑性变形的、具有应变的基质中, 生长出新的无应变的晶核的成核和长大过程。

① 常发生在金属、硅酸盐材料

② 驱动力为基质塑性变形所增加的能量

晶体长大:

① 在烧结的中后期发生

② 不是小颗粒的相互粘接 (初期发生), 而是晶界移动的结果

③ 核心是晶粒平均尺寸增加

④ 驱动力是晶界过剩的自由能

晶界移动受第二相杂质阻碍:

① 晶界能量较小, 晶界移动被杂质/气孔阻挡, 晶粒正常长大停止。

② 晶界具有一定能量, 晶界带动杂质或气孔继续移动, 这时气孔

利用晶界的快速通道排除, 坯体不断致密。

③ 晶界能量大, 晶界越过杂质/气孔, 把气孔包裹在晶粒内部。

由于气孔脱离晶界, 再不能利用晶界这种快速通道而排除, 使烧结停止, 致密度不再增加, 将也形成二次再结晶。

二次再结晶: 坯体中少数大晶粒尺寸的异常增加, 其结果是, 个别晶粒的尺寸增加, 区别于正常的晶粒长大。

① 驱动力: 晶界过剩的界面能

② 并非都有害

③ 原因 ① { 原始物料不均匀
 { 烧结温度偏高

④ 对材料影响: 由于个别晶粒异常长大, 使气孔难以排除, 坯体不再致密。另外大晶粒的晶界上应力存在, 使处于应力畸变状态, 使其内部出现微裂纹, 继续烧结时坯体易膨胀而开裂, 使烧结体力学机械性能下降。

性能下降。

- ⑤. 防止措施: 引入适当的添加剂, 以减缓晶界的移动速度, 使气孔及时沿晶界排除, 从而防止或延缓二次再结晶的发生。

金属

晶须 (whisker): 纳米级, 基本上无缺陷,

提高强度: 使位错 \downarrow , 阻止位错的运动

固溶强化: 晶格畸变, 引起应力场, 阻止位错运动
弥散强化 (相变):

细晶强化 Δ : 晶界 $\uparrow \rightarrow$ 阻止位错运动。

在提高金属强度同时, 塑性也提高。

热处理 (消除残余应力):

退火 随炉冷

正火 空冷

淬火 急冷

回火

金属玻璃

金属可以形成玻璃: 键型。

特性

①. 具有比金属更高的强度 (没有位错) (缺陷是晶体中才有的)

②. 更耐化学腐蚀 (腐蚀往往先从晶界开始)。

③. 有些金属玻璃表现出极好的软磁特性 (Fe, Co)。

陶瓷

晶相

玻璃相：低共熔物形成物（原料不纯造成）。

气相：（开口孔应消除，闭孔可保留）。

① 陶瓷的弹性模量比金属大，即塑性小。（ $E = \frac{\sigma}{\epsilon}$ ）

② 金属的E相对稳定，陶瓷E与工艺过程有关

③ 陶瓷：抗压不抗拉。

金属：抗压一样。

高分子材料。

复习

晶体结构

金属 { $Fcc \checkmark$ ABC
 $Bcc \checkmark$ AB
 $Hcp \checkmark$ AB

离子晶体 { $NaCl$
 ZnS → 按晶型
 CuF_2
 Al_2O_3
 ABO_3 → 为什么有自发极化
 AB_2O_4

硅酸盐晶体结构：饱和规则 → ④
 $[SiO_4]$ { 岛状 → 链状处理
 链状
 层状
 架状

缺陷

点缺陷 { 空位，位错与金属强度关系

缺陷反应式写法 { 一般
 非化学（四个例子，△） → 写出固溶体式子
 （体考） （存在的可能性）

计算 { 杂质缺陷（反应式）
 热缺陷 } → 作业。

固溶体

间隙 { 有何间隙不能无限？置换若无限应满足什么条件？
 判别方法。

①. Δr

②. 晶体类型相同

③. 化学键性质

④. 电价

表面界面

表面 { 结构 { 滑移 → 晶面
 离子晶体表面结构 { 双电层（如何产生），吸附现象
 非晶（P. 相变）
 微晶 { 对立的实验现象

界面 { 粗糙度影响
 影响因素。

实验现象（市上例子）。