

西安交通大学



材料科学与工程学院

## 第七章 扩散与固态相变

# DIFFUSION AND SOLID-STATE PHASE TRANSFORMATION

# 第一节 扩散定律及其应用

## 一、扩散第一定律(稳态扩散)

在稳态扩散条件下, 即  $dC/dt=0$ , 单位时间内通过垂直于扩散方向单位截面的物质流量(称为扩散通量 $J$ )与该处的浓度梯度 $dC/dx$  成正比.

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (7-1)$$

式中,  $D$  — 扩散系数 — 单位浓度梯度所引起的扩散通量,

“ — ” 表示扩散方向为浓度降低的方向

## 二、扩散第二定律 (非稳态扩散, $dc/dt \neq 0$ )

### 1. 扩散第二方程

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{J_1 - J_2}{dx} \quad J_1 = -D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_x$$

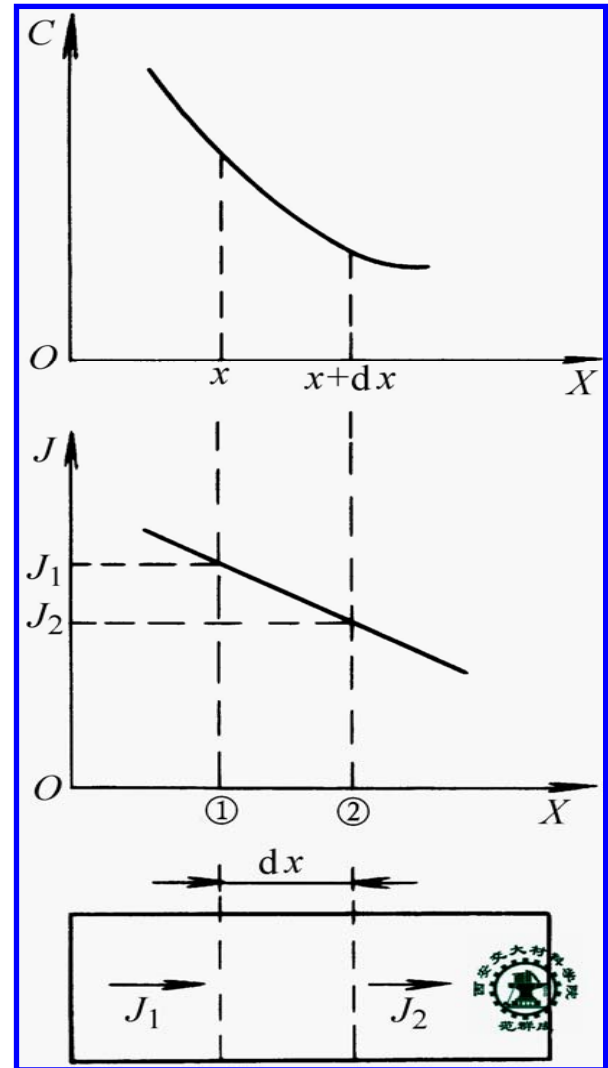
$$J_2 = J_1 + \left( \frac{dJ}{dx} \right)_x dx = J_1 - \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right)_x dx$$

$$J_1 - J_2 = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) dx$$

扩散第二方程:

$$\begin{cases} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \end{cases} \quad (7-2)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (D \text{ 为常数}) \end{cases} \quad (7-3)$$



## 2. 扩散第二方程的通解及误差函数

### 1) 扩散第二方程的通解

引入高斯误差函数：

$$\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

求解扩散第二方程

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

得：

$$C = A \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) + B \quad (7-4)$$

式中,  $D$  — 扩散系数, 假设为常数

$t$  — 扩散进行的时间

$x$  — 扩散偶中至界面处的距离

$A$  — 积分常数

$B$  — 积分常数

## 2) 关于误差函数

特性

$$\begin{cases} \operatorname{erf}(-z) = -\operatorname{erf}(z) \\ \operatorname{erf}(0) = 0, \quad \operatorname{erf}(0.5) = 0.5 \\ \operatorname{erf}(\infty) = 1, \quad \operatorname{erf}(-\infty) = -1 \end{cases}$$

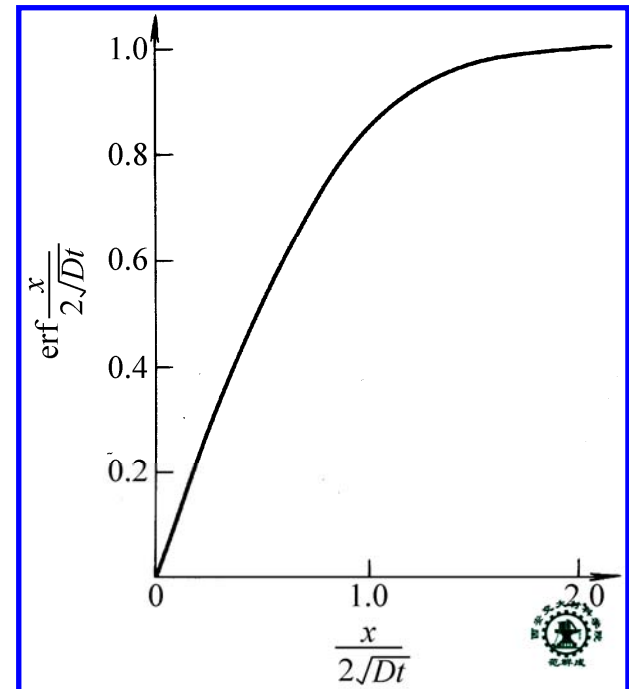
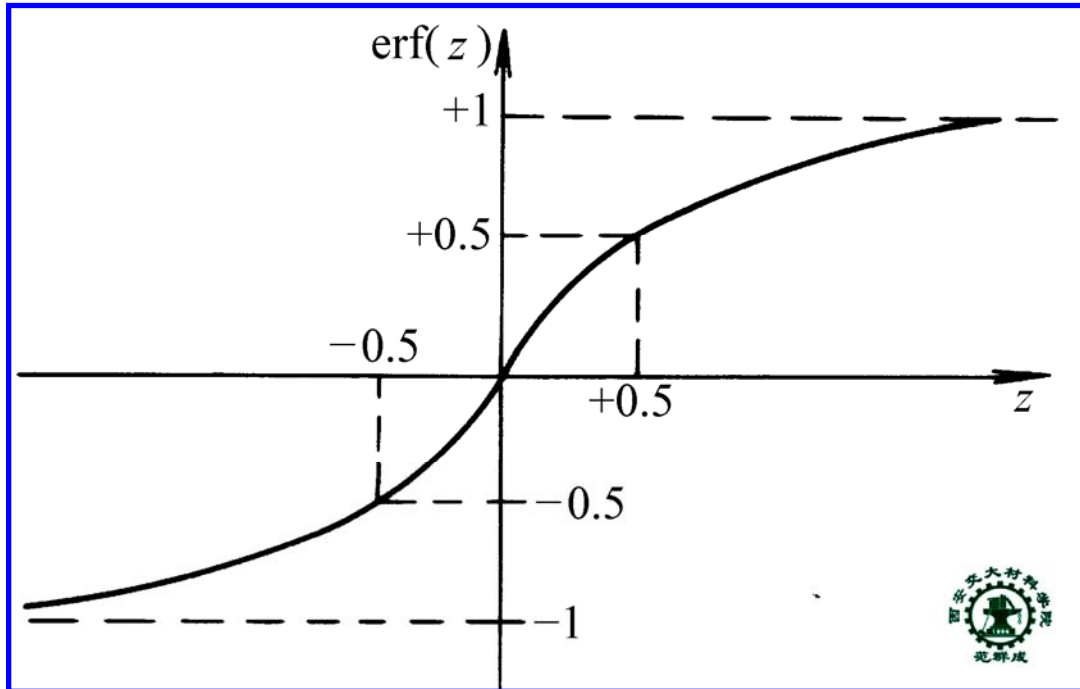


表 7-1 误差函数

Z	erf(Z)	Z	erf(Z)
0.00	0.0000	0.70	0.6778
0.01	0.0113	0.75	0.7112
0.02	0.0226	0.80	0.7421
0.03	0.0338	0.85	0.7707
0.04	0.0451	0.90	0.7969
0.05	0.0564	0.95	0.8209
0.10	0.1125	1.00	0.8427
0.15	0.1680	1.10	0.8802
0.20	0.2227	1.20	0.9103
0.25	0.2763	1.30	0.9340
0.30	0.3285	1.40	0.9523
0.35	0.3794	1.50	0.9661
0.40	0.4284	1.60	0.9763
0.45	0.4755	1.70	0.9838
0.50	0.5205	1.80	0.9891
0.55	0.5633	1.90	0.9928
0.60	0.6039	2.00	0.9953
0.65	0.6420		



### 3. 扩散第二方程的应用

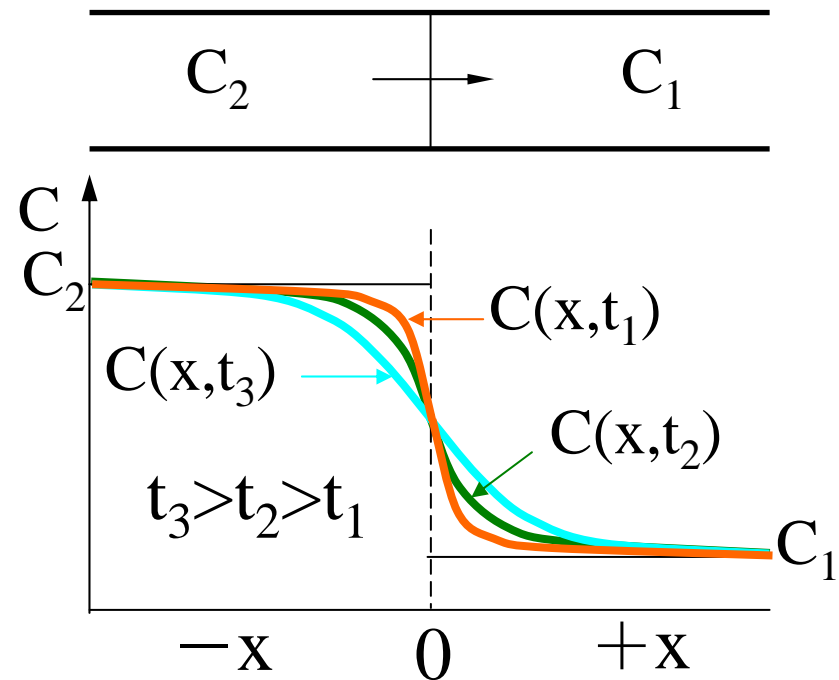
#### 1) 无限长扩散偶中的非稳态扩散

由无限长两根等径直棒组成一扩散偶，在某一恒温下进行互扩散。棒中界面两侧原子浓度分布随时间的变化公式，可由扩散第二方程的通解确定如下

$$C = A \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) + B$$

由初始条件：t=0 时

$$\begin{cases} x > 0, C = C_1, \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \infty \\ x < 0, C = C_2, \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = -\infty \end{cases}$$



代入通解得

$$\begin{aligned}C_1 &= A + B \\C_2 &= -A + B\end{aligned}$$

则,

$$\begin{cases} A = -\frac{C_2 - C_1}{2} \\ B = \frac{C_2 + C_1}{2} \end{cases}$$

故特解为:

$$C = \frac{C_2 + C_1}{2} - \frac{C_2 - C_1}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (7-5)$$

## 2) 半无限长棒中的一维纵向非稳态扩散

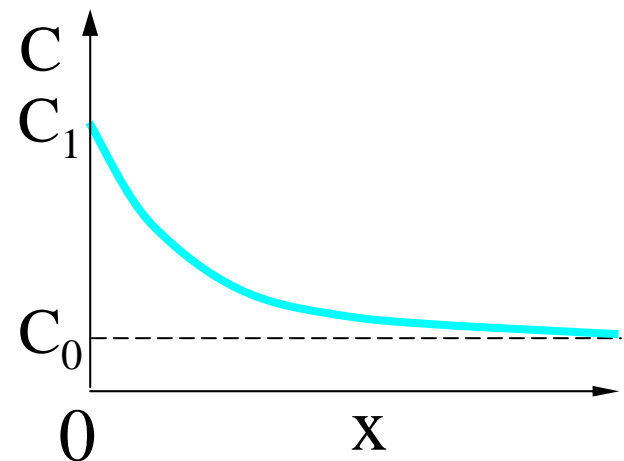
半无限长等径直棒中溶质原子初始浓度为 $C_0$ ，扩散中，扩散原子浓度在棒的端面保持 $C_1$ 。棒中原子浓度分布随时间的变化公式，可由扩散第二方程的通解确定如下

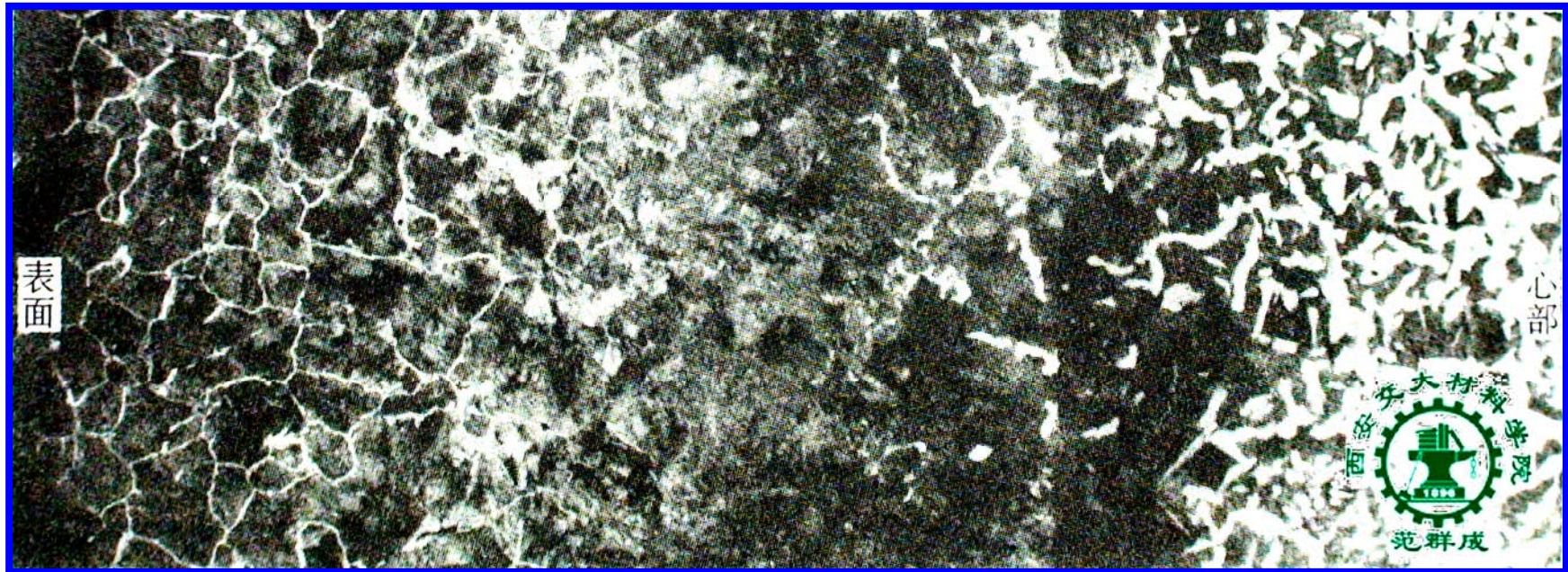
由边界条件：  $t > 0$  
$$\begin{cases} x = 0, C = C_1, \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 0 \\ x = \infty, C = C_0, \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \infty \end{cases}$$

解得 
$$\begin{cases} B = C_1 \\ A = -(C_1 - C_0) \end{cases}$$

故特解为：

$$C = C_1 - (C_1 - C_0) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (7-6)$$





低碳钢渗碳后缓冷的组织

**例题 1** 20钢齿轮 $927^{\circ}\text{C}$ 气体渗碳，控制炉内渗碳气氛使工件表面碳含量 $w_C = 1.0\%$ ，假定碳在该温度时的扩散系数 $D = 1.28 \times 10^{-11} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。如果将工件中碳含量 $w_C = 0.4\%$ 处至表面的距离定义为渗碳层深度，试计算：

- 1) 渗碳层深度达  $0.5\text{mm}$  所需的渗碳时间
- 2) 渗碳层深度达  $1\text{mm}$  所需的渗碳时间

**解 1)** 
$$C = C_1 - (C_1 - C_0) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

$$C = 0.4\% \quad C_1 = 1.0\% \quad C_0 = 0.2\%$$

$$\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = \frac{1.0 - 0.4}{1.0 - 0.2} = 0.75$$

由误差函数表，并用内差法求得

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \approx 0.8138$$

则，

$$t = \frac{x^2}{4D \times 0.8138^2} \approx 7373\text{s}$$

解 2)

由 
$$C = C_1 - (C_1 - C_0) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

可知，当  $C$ 、 $C_1$ 、 $C_0$  皆为常数时， $\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$  也为常数

即 
$$\frac{t_2}{t_1} = \left(\frac{x_2}{x_1}\right)^2$$

故 
$$t_2 = \left(\frac{x_2}{x_1}\right)^2 \times t_1 = \left(\frac{1}{0.5}\right)^2 \times 7373 \approx 29492s$$

**例题 2** 假定T12钢工件在927℃的空气炉中加热退火时表面脱碳至  $w_C = 0$ ，退火后需将工件表层  $w_C \leq 0.6\%$  的部分车削掉。如果工件保温1小时后随炉冷却过程中碳含量不发生变化，问退火后工件表层需车削掉多少。设碳在该温度下的扩散系数  $D = 1.28 \times 10^{-11} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

**解：**根据扩散第二方程  $C = A \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) + B$

由边界条件：  $t > 0$  
$$\begin{cases} x = 0, C = C_1, \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 0 \\ x = \infty, C = C_0, \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \infty \end{cases}$$

求得脱碳方程： 
$$C = C_1 + (C_0 - C_1) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (7-7)$$

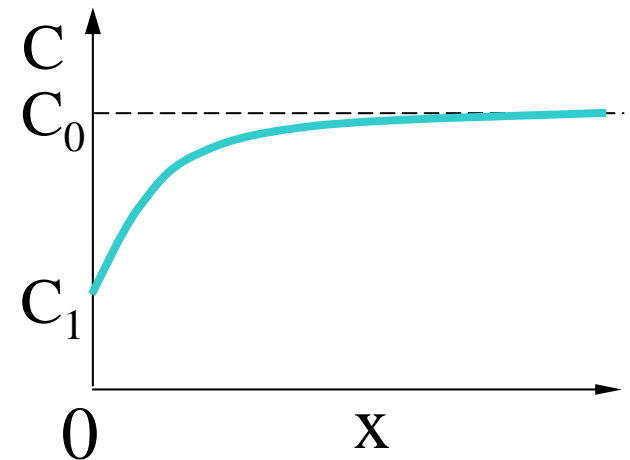
在脱碳方程中

$$C = 0.6\% \quad C_1 = 0 \quad C_0 = 1.2\%$$

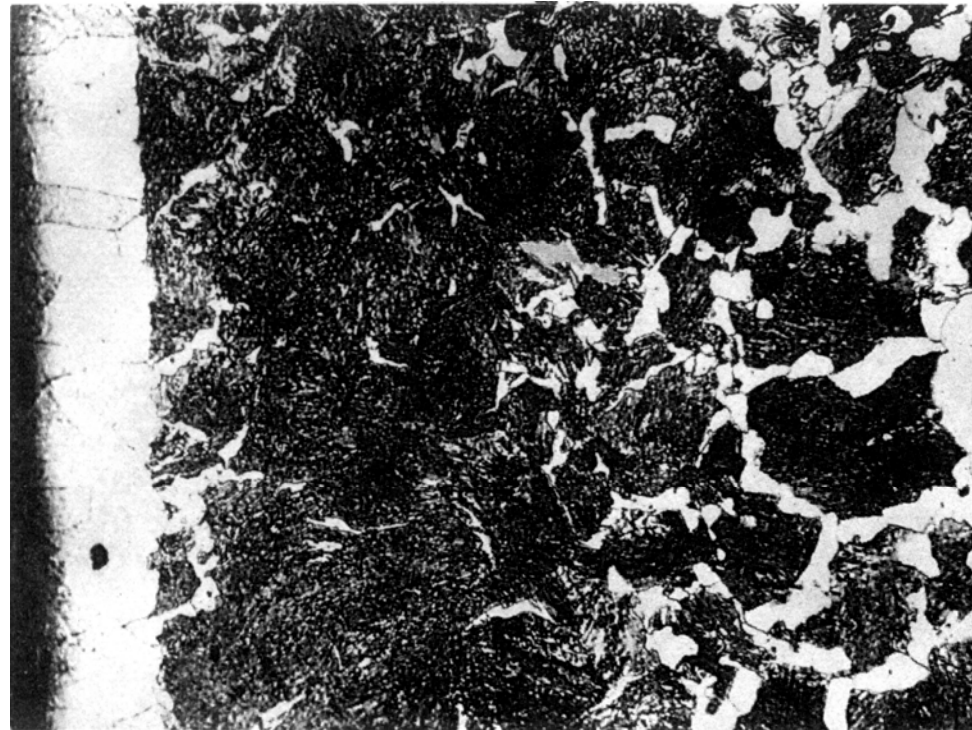
则  $\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = 0.5$

查误差函数表,  $\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \approx 0.5$

则  $x = 0.5 \times 2\sqrt{Dt} = 0.5 \times 2\sqrt{1.28 \times 10^{-5} \times 3600} \text{mm} \approx 0.21 \text{mm}$



碳  
钢  
热  
处  
理  
时  
的  
脱  
碳



硝酸酒精

500X

20钢

渗碳后空冷

表层全脱碳，白亮部分为铁素体

次表层为部分脱碳层，即珠光体+少量铁素体

过渡区为珠光体+铁素体（白色网块）

## 第二节 扩散的微观机制

### 一、扩散的主要机制

#### 1. 间隙机制

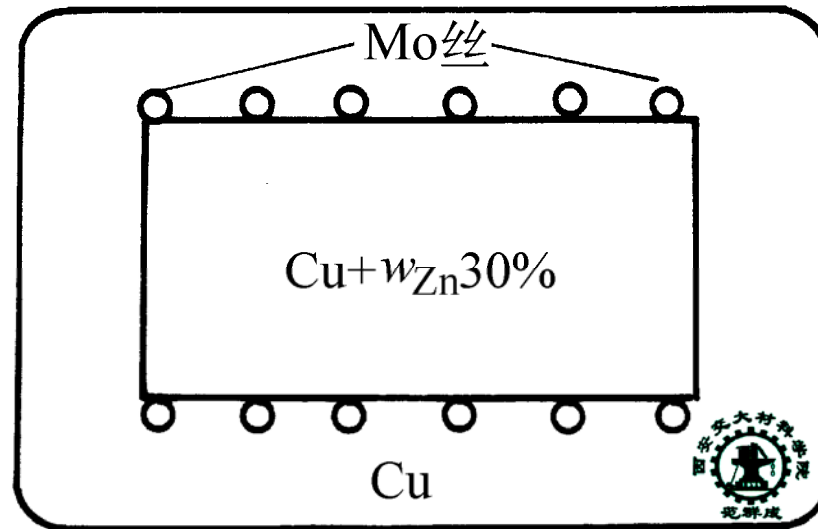
间隙固溶体中, 位于间隙中的溶质原子迁移到近邻间隙中引起原子扩散

#### 2. 空位机制及柯肯达尔效应

##### 1) 空位机制

纯金属（自扩散）及置换固溶体（置换扩散）中, 原子通过与周围空位的位置互换进行扩散

## 2) 柯肯达尔效应



柯肯达尔的实验样品

形成置换固溶体的两种金属扩散偶中，  
由于两种原子以不同速率相对扩散而造成原始界面漂移的现象

## 二、扩散系数

### 1. 扩散系数的微观表示

设：晶体中两个相邻平行晶面 1 和 2

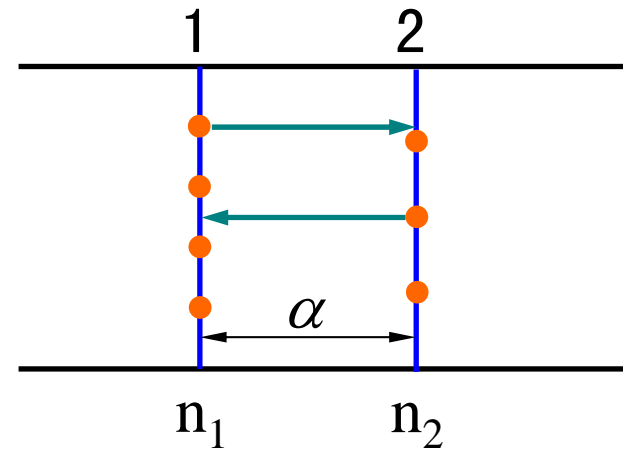
两晶面的面间距为  $\alpha$

两晶面单位面积的原子数分别为  $n_1$  和  $n_2$  且

$$n_1 > n_2$$

原子的跳动频率为  $\Gamma$

原子跳动的方向几率为  $P$



单位时间内，从单位面积的 1 面跳到 2 面的原子数为  $N_{1 \rightarrow 2}$

$$N_{1 \rightarrow 2} = n_1 P \Gamma$$

单位时间内，从单位面积的 1 面跳到 2 面的原子数为  $N_{2 \rightarrow 1}$

$$N_{2 \rightarrow 1} = n_2 P \Gamma$$

单位时间内，原子从单位面积的 1 面扩散到 2 面的扩散通量为  $J$

$$J = N_{1 \rightarrow 2} - N_{2 \rightarrow 1} = P \Gamma (n_1 - n_2)$$

$$\begin{aligned} &= \alpha P \Gamma \frac{n_1 - n_2}{\alpha} \\ &= \alpha P \Gamma (C_1 - C_2) \\ &= \alpha^2 P \Gamma \frac{C_1 - C_2}{\alpha} \\ &= \alpha^2 P \Gamma \frac{\Delta C}{\alpha} \\ &= -\alpha^2 P \Gamma \frac{dC}{dx} \end{aligned}$$

将上式与扩散第一方程进行比较

得 
$$D = \alpha^2 P \Gamma \quad (7-8)$$

## 2) 间隙原子在面心立方晶体中的扩散系数

在面心立方晶体中，间隙原子位于正八面体间隙。

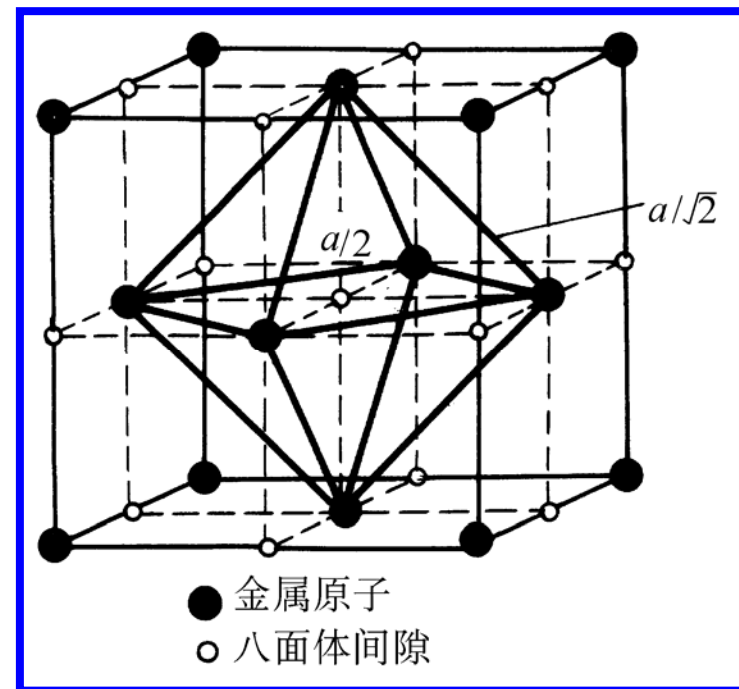
在(7-8)式 (  $D = \alpha^2 P \Gamma$  ) 中，

$$\alpha = \frac{a}{2} \quad (a \text{ 为晶格常数})$$

$$P = \frac{4}{12} = \frac{1}{3}$$

故

$$D = \frac{1}{12} a^2 \Gamma \quad (7-10)$$



### 3) 间隙原子在体心立方晶体中的扩散系数

在体心立方晶体中，间隙原子位于扁八面体间隙。

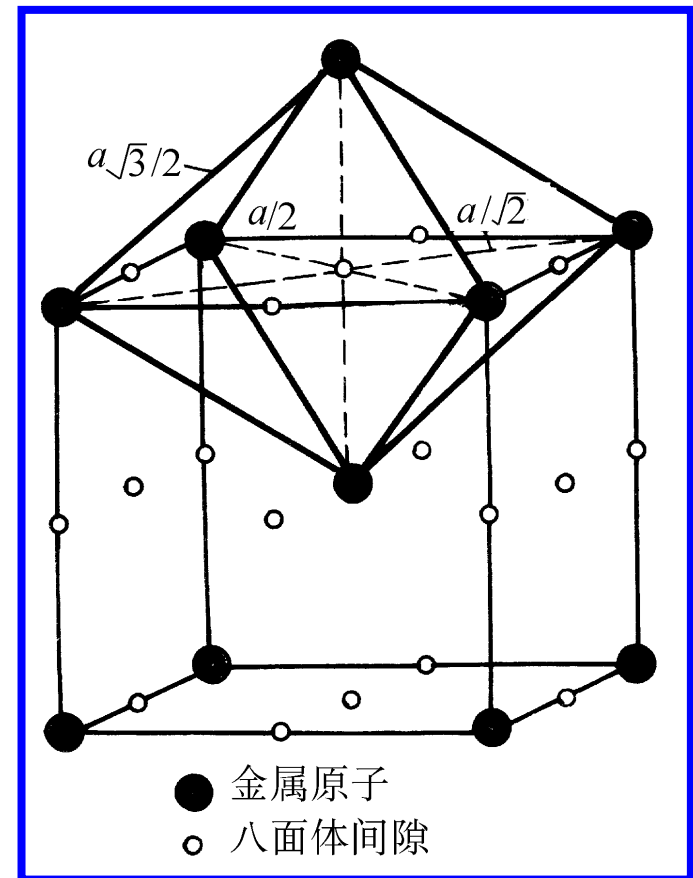
在(7-8)式 (  $D = \alpha^2 P \Gamma$  ) 中，

$$\alpha = \frac{a}{2} \quad (a \text{ 为晶格常数})$$

$$P = \frac{4}{8} = \frac{1}{2}$$

故

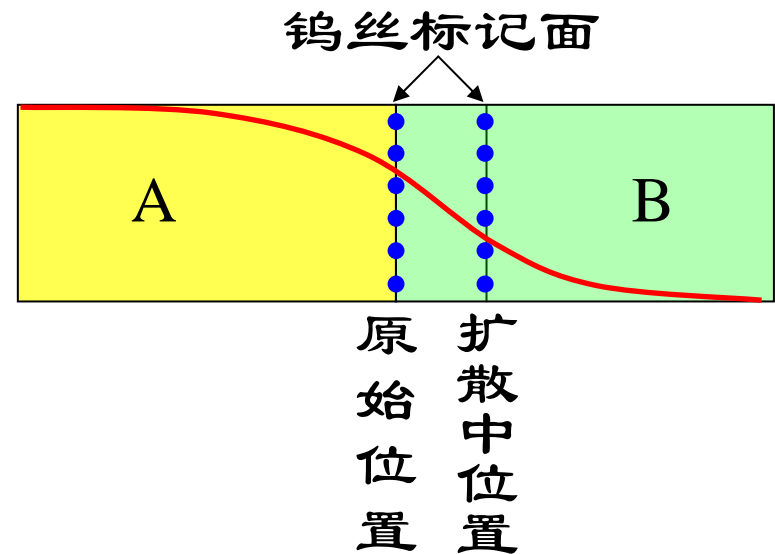
$$D = \frac{1}{8} a^2 \Gamma \quad (7-11)$$



### 3. 互扩散系数

互扩散—置换固溶体中两组元原子的相互扩散.

A、B两金属棒焊成扩散偶, 互扩散后形成置换固溶体, 钨丝标记面发生漂移.



设：标记面相对于观察者的漂移速度为  $v$

扩散原子相对于标记面的移动速度为  $v'$

扩散原子相对于观察者的总移动速度为  $v + v'$

A 原子相对于观察者移动的总通量

$J'_A = A \text{ 原子体积浓度} \times \text{移动总速度}$

$$= C_A (v + v'_A)$$

$$= vC_A + v'_A C_A$$

$$= vC_A - D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (1)$$

B 原子相对于观察者移动的总通量

$$J'_B = vC_B - D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} \quad (2)$$

假定扩散偶中各处的原子体积浓度  $C_0$  相等，即

$$C_0 = \frac{n_A + n_B}{V} = C_A + C_B = \text{常数}$$

必然有  $J'_A = -J'_B \quad \frac{\partial C_A}{\partial x} = -\frac{\partial C_B}{\partial x}$

则  $vC_A - D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} = -vC_B + D_B \frac{\partial C_B}{\partial x}$

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

$$v = \frac{1}{C_0} (D_A - D_B) \frac{\partial C_A}{\partial x} = \frac{1}{C_0} (D_B - D_A) \frac{\partial C_B}{\partial x} \quad (7-12)$$

将 (7-12) 分别代入 ① 和 ②

$$J'_A = -\left(\frac{C_A}{C_0} D_B + \frac{C_B}{C_0} D_A\right) \frac{\partial C_A}{\partial x} = -\bar{D} \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (3)$$

$$J'_B = -\left(\frac{C_B}{C_0} D_A + \frac{C_A}{C_0} D_B\right) \frac{\partial C_B}{\partial x} = -\bar{D} \frac{\partial C_B}{\partial x} \quad (4)$$

互扩散系数

$$\begin{aligned} \bar{D} &= \frac{C_B}{C_0} D_A + \frac{C_A}{C_0} D_B \\ &= x_B D_A + x_A D_B \end{aligned} \quad (7-13)$$

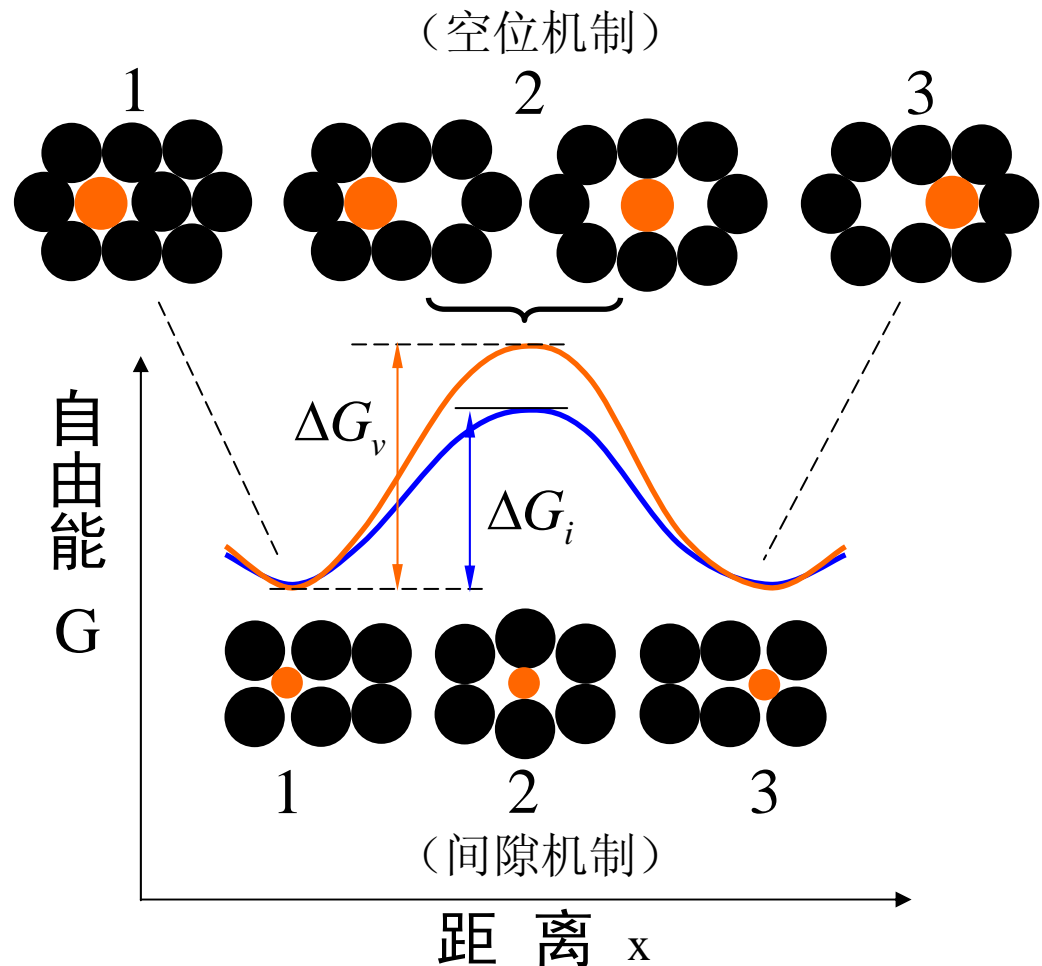
式中,  $x_A$  和  $x_B$  分别代表两组元的摩尔分数

## 讨论

- (i)  $D_A$  和  $D_B$  分别代表 A、B 组元相对于标记面的扩散系数，即 A 组元在 B 组元中的扩散系数和 B 组元在 A 组元中的扩散系数，称为本征扩散系数或偏扩散系数
- (ii)  $\bar{D}$  代表两组元的综合扩散系数，称为互扩散系数或化学扩散系数。
- (iii) 对极稀薄固溶体（ $x_A \rightarrow 0$  或  $x_B \rightarrow 0$ ）， $\bar{D} = D_A$  或  $\bar{D} = D_B$ ，互扩散系数就是本征扩散系数。
- (IV) 由式 (7-12) 可知，当  $D_A = D_B$  时， $v = 0$ ，标记面不漂移，无柯肯达尔效应

### 三、扩散激活能

间隙原子或置换原子从稳定位置 1 向稳定位置 3 扩散过程中，经过不稳定位置 2 时自由能将升高，自由能的最大增量分别为  $\Delta G_i$  和  $\Delta G_v$



## 1. 间隙扩散的激活能

在  $D = \alpha^2 P \Gamma$  中，原子跳动频率  $\Gamma$  可表达为

$$\Gamma = \nu_0 z P_v \exp\left(-\frac{\Delta G_i}{kT}\right)$$

$$\Delta G_i = \Delta H - T\Delta S \approx \Delta E - T\Delta S$$

式中， $\nu_0$  — 间隙原子的热振动频率

$z$  — 间隙原子周围最近邻的间隙位置数

$P_v$  — 一个最近邻间隙位置空着的几率

$\Delta H$  — 热焓的增量

$\Delta S$  — 混合熵的增量

$\Delta E$  — 内能的增量，即一个间隙原子迁移能

$$D = \alpha^2 P_z P_v \nu_0 \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_i}{RT}\right) \quad (7-14)$$

扩散激活能 (一摩尔间隙原子的迁移能) —  $Q_i$

扩散常数 —  $D_0 = \alpha^2 P_z P_v \nu_0 \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right)$

对面心立方晶体

$$\alpha = \frac{a}{2} \quad P = \frac{1}{3} \quad z = 12 \quad P_v = 1 \quad (\text{稀薄固溶体})$$

$$D_0 = a^2 \nu_0 \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right)$$

对体心立方晶体, 可得同样结果

## 2. 空位扩散的激活能

在  $D = \alpha^2 P \Gamma$  中，原子跳动频率  $\Gamma$  可表达为

$$\begin{aligned}\Gamma &= z \exp\left(-\frac{\Delta E_f}{kT} + \frac{\Delta S_f}{k}\right) \cdot \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_m}{kT} + \frac{\Delta S_m}{k}\right) \\ &= z \nu_0 \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_f + \Delta E_m}{kT}\right)\end{aligned}$$

式中， $\nu_0$  — 原子的热振动频率

$z$  — 一个原子周围最近邻的空位数

$\Delta E_f$  — 空位的形成能

$\Delta S_f$  — 形成空位引起的熵变

$\Delta E_m$  — 空位的迁移能

$\Delta S_m$  — 空位迁移引起的熵变

$$D = \alpha^2 P z \nu_0 \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_f + \Delta E_m}{kT}\right)$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_v}{RT}\right) \quad (7-15)$$

扩散激活能 (一摩尔空位的形成能和迁移能) —  $Q_v$

扩散常数 —  $D_0 = \alpha^2 P z \nu_0 \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{k}\right)$

对面心立方晶体

$$\alpha = \frac{a}{2} \quad P = \frac{1}{3} \quad z = 12$$

$$D_0 = a^2 \nu_0 \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{k}\right)$$

对体心立方晶体, 可得同样结果

综合式 (7-14) 和 (7-15)

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (7-16)$$

$$Q_v > Q_i$$

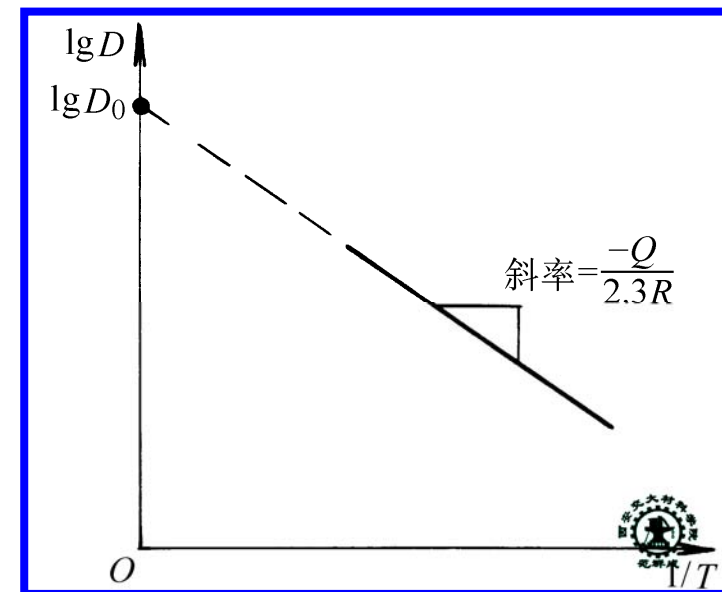
### 3. 扩散激活能的实验测定

$$\lg D = \lg D_0 - \frac{Q}{2.3R} \cdot \frac{1}{T}$$

通过实验，可测得  $\lg D - \frac{1}{T}$  图

图中直线斜率为  $-\frac{Q}{2.3R}$

直线的纵坐标截距为  $\lg D_0$



## 第三节 扩散的驱动力及反应扩散

### 一、扩散的驱动力

#### 1. 扩散驱动力的概念

扩散的驱动力 — 扩散物质的化学位梯度

$$F = -\frac{d\mu}{dx} \quad (7-17)$$

式中，“—”号表示驱动力指向化学位降低的方向

设单位驱动力作用下  $i$  组元原子运动的平均速度为  $M_i$ ，则  $i$  组元的扩散通量为

$$J_i = -C_i M_i \frac{d\mu_i}{dx}$$

式中， $C_i$  —  $i$  组元的体积浓度

由热力学可知  $d\mu_i = kT d \ln(\gamma_i C_i)$

式中,  $\gamma_i$  —  $i$  组元的活度系数

$$J_i = -C_i M_i kT \frac{d \ln(\gamma_i C_i)}{dx} = -D_i \frac{dC_i}{dx} \quad (7-18)$$

$$D_i = M_i kT \left[ 1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln C_i} \right] \quad (7-19)$$

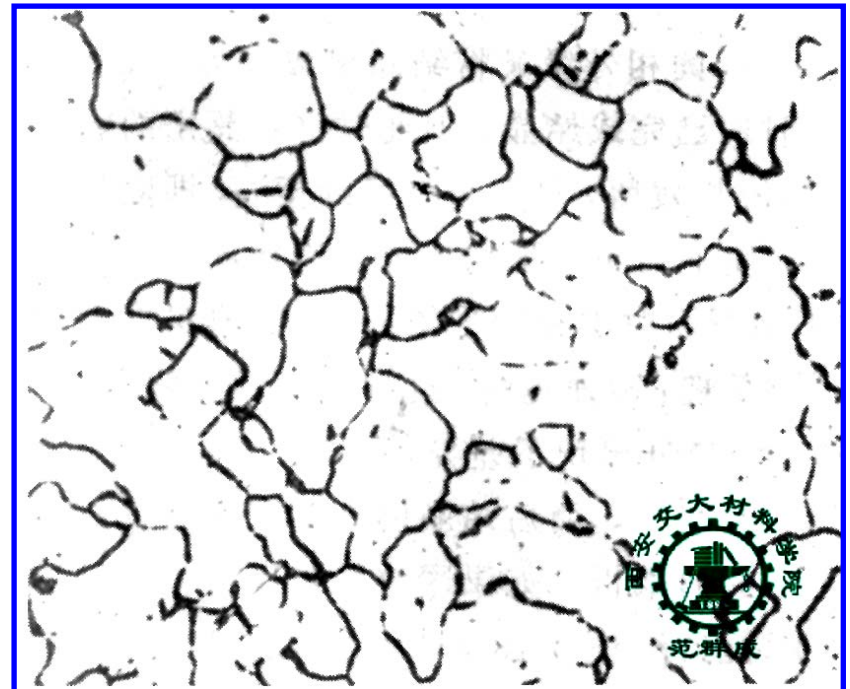
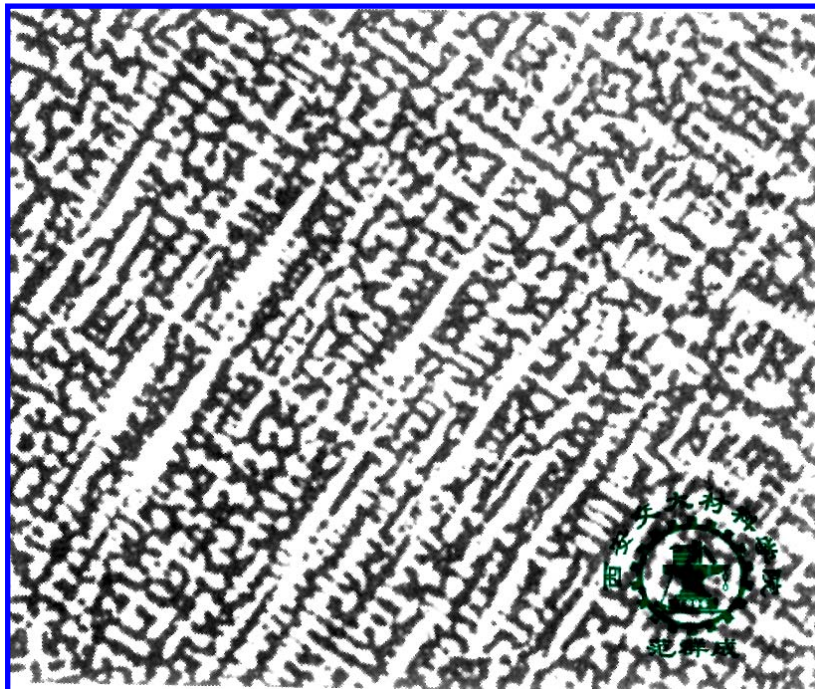
## 2. 下坡扩散

当式(7-15)中  $\left[ 1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln C_i} \right] > 0$  时

式(7-14)中  $D_i > 0$ , 扩散为**下坡扩散** — 物质由高浓度向低浓度处的扩散

此种情况下，浓度梯度与化学位梯度方向一致。

例如，Cu-Ni 固溶体枝晶偏析均匀化退火过程中的扩散。



### 3. 上坡扩散

当式(7-15)中  $\left[1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln C_i}\right] < 0$  时

式(7-14)中  $D_i < 0$ ，扩散为**上坡扩散**——物质由低浓度向高浓度处的扩散

此种情况下，浓度梯度与化学位梯度方向相反。

例如，钢中奥氏体向珠光体转变中，奥氏体中碳原子向高浓度处扩散，在铁素体片两侧形成渗碳体片。

# 两块钢对焊后长时间高温扩散退火

一块钢的成分为  $\begin{cases} w_C = 0.48\% \\ w_{Si} = 3.8\% \end{cases}$   
另一块的成分为  $w_C = 0.44\%$

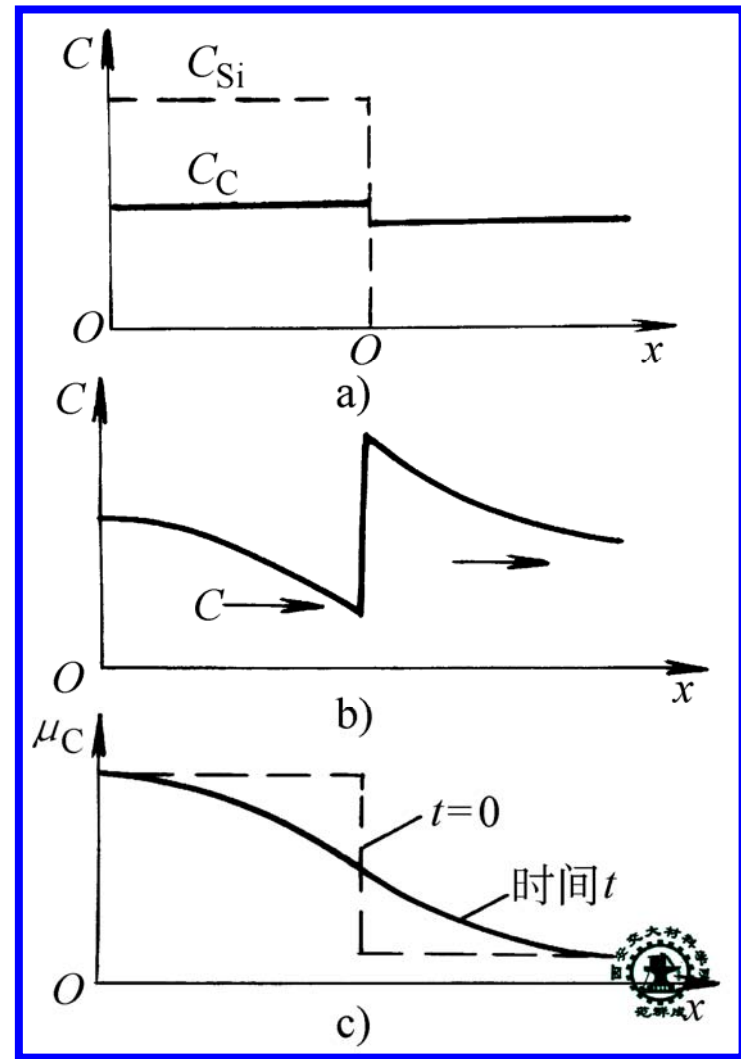
硅对碳在铁中化学位的影响

a)  $t=0$  时 Si、C 的浓度分布

b)  $1050^\circ\text{C}$  13 天扩散后的浓度分布

c) C 的化学位变化

灰口铸铁中，较高的硅含量促进了石墨化过程



## 二、反应扩散

### 1. 反应扩散的概念

反应扩散—过程中因浓度变化发生化学反应而产生新相的扩散  
B组元在A棒中扩散过程中，A棒端面B浓度始终为A-B相图中e点

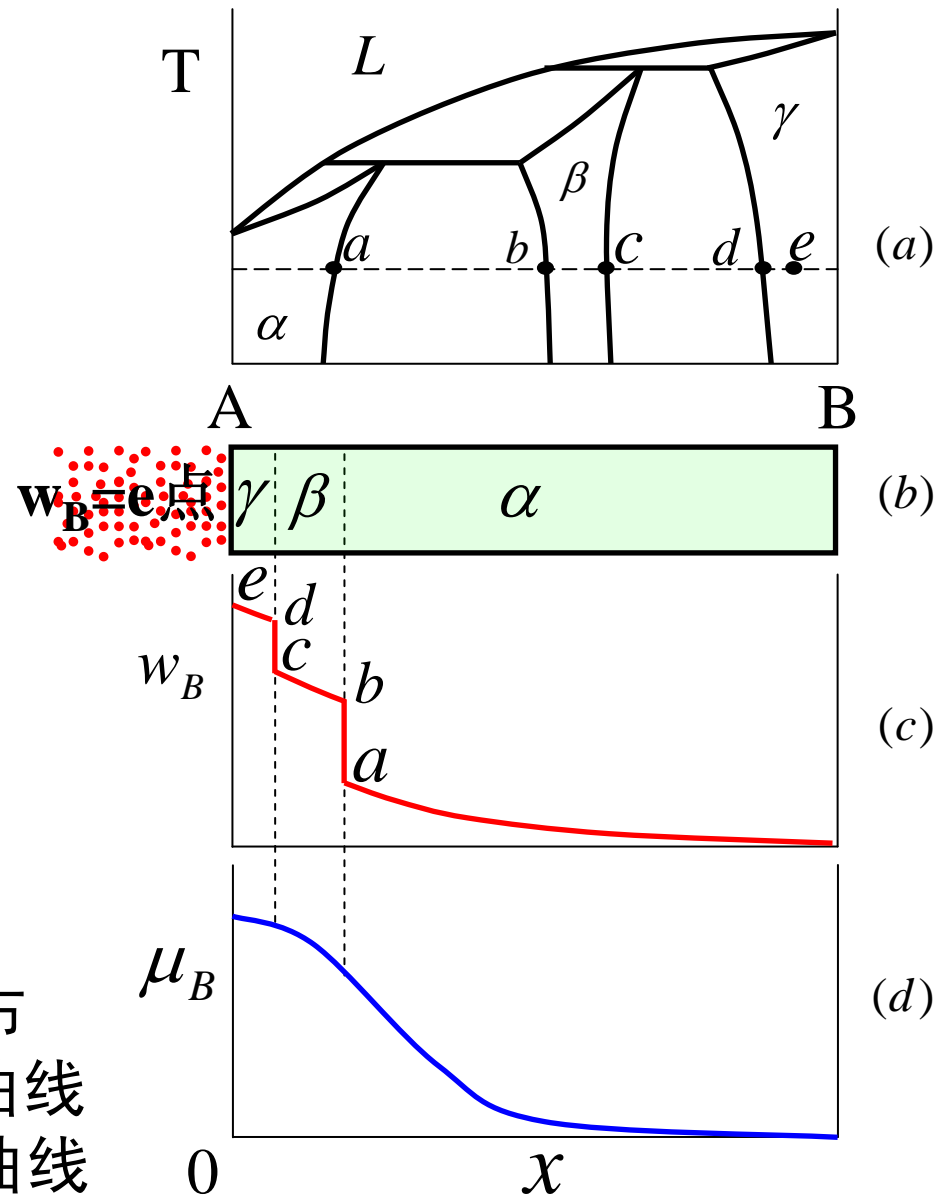
反应扩散原理图

(a) A-B二元相图

(b) 扩散时A棒中的相分布

(c) A棒中的B浓度分布曲线

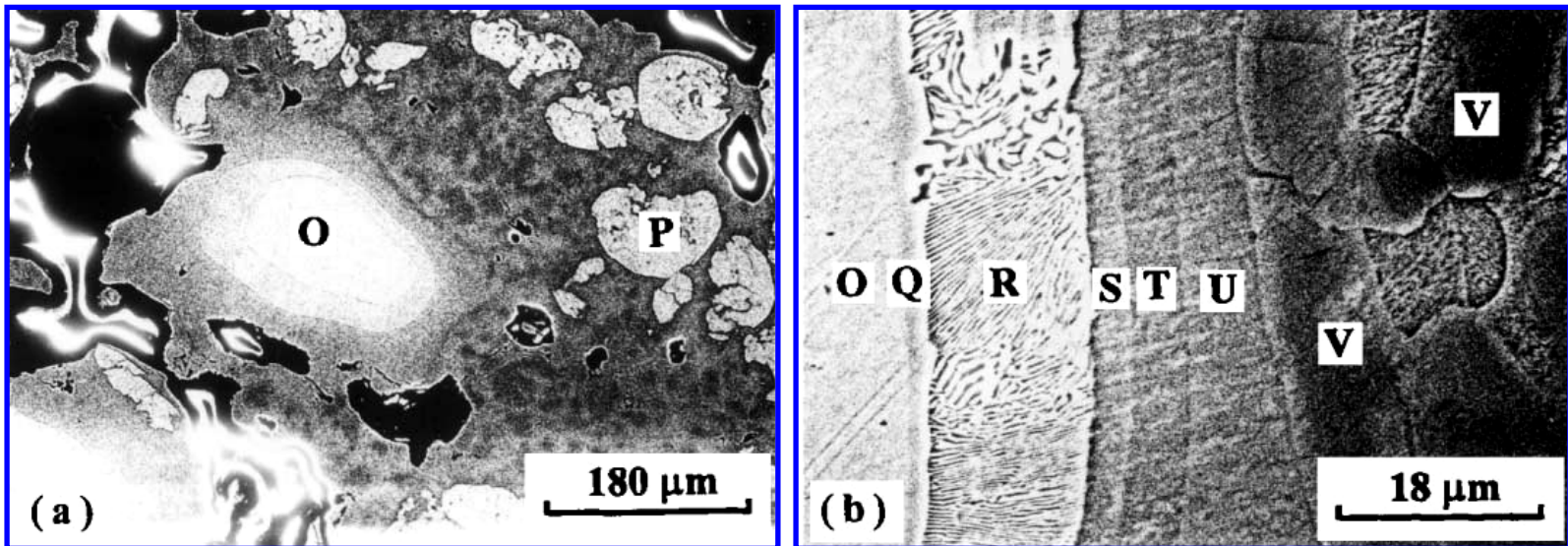
(d) A棒中的化学势变化曲线



## 2. 反应扩散的特点

- 二元系扩散层中不出现两相共存区
- 三元系扩散层中不出现三相共存区

因为扩散的驱动力是化学位梯度，而多相共存的条件是化学位相等



Al-Cu-Ni混合粉自蔓延燃烧反应过程中Al液向Cu粉粒中扩散，在Cu粉粒表层形成的反应扩散层

## 第四节 影响扩散的因素

### 一、温度的影响

由式(7-15) 
$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

- 温度越高，扩散越快

例如，碳在  $\gamma - Fe$  中扩散，  $D_0 = 2.0 \times 10^{-5} m^2 / s$   
 $Q = 140 \times 10^3 J / mol$  ,  $R = 8.3 JK^{-1} mol^{-1}$

T=1200K时, 
$$D_{1200} = 2.0 \times 10^{-5} \exp\left(-\frac{140 \times 10^3}{8.3 \times 1200}\right) \approx 1.76 \times 10^{-11} m^2 / s$$

T=1300K时, 
$$D_{1300} = 2.0 \times 10^{-5} \exp\left(-\frac{140 \times 10^3}{8.3 \times 1300}\right) \approx 5.15 \times 10^{-11} m^2 / s$$

## 二、原子键力的影响

- 原子键力越强，扩散越慢  
因为原子键力越强，扩散激活能越高

## 三、晶体结构的影响

- 晶体中原子排列越紧密，扩散越慢。如面心立方和密排六方晶体中的扩散慢于体心立方  
因为原子排列越紧密，结合力越强，扩散激活能越高

表 7-4 几种扩散系统的  $D_0$  和  $Q$  的近似值

扩散组元	基体金属	$D_0$ $/10^{-5}\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$Q$ $/10^3\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	扩散组元	基体金属	$D_0$ $/10^{-5}\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$Q$ $/10^3\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
碳	$\gamma$ -铁	2.0	140	锰	$\gamma$ -铁	5.7	277
碳	$\alpha$ -铁	0.20	84	铜	铝	0.84	136
铁	$\alpha$ -铁	19	239	锌	铜	2.1	171
铁	$\gamma$ -铁	1.8	270	银	银(体积扩散)	1.2	190
镍	$\gamma$ -铁	4.4	283	银	银(晶界扩散)	1.4	94



## 四、固溶体类型与浓度的影响

### 1. 固溶体类型的影响

- 间隙原子的扩散快于置换原子的扩散

因为间隙原子的扩散激活能小于置换原子的扩散激活能。前者的激活能仅包括迁移能，而后者的包括空位形成能和迁移能。

- 置换固溶体两组元原子半径差越大，扩散越慢。

因为原子半径差越大，电负性差就越大，亲和力就越强，扩散就越困难。

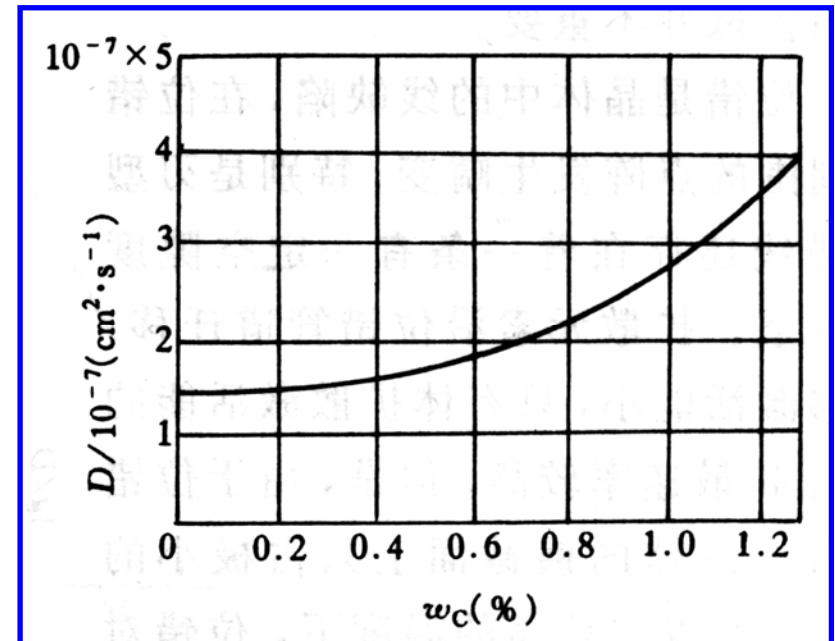
## 2. 扩散组元浓度的影响

- 间隙固溶体中间隙原子的浓度越高，则其扩散越快。

因为间隙原子的浓度越高，造成溶质晶格畸变越大，扩散激活能就越小。

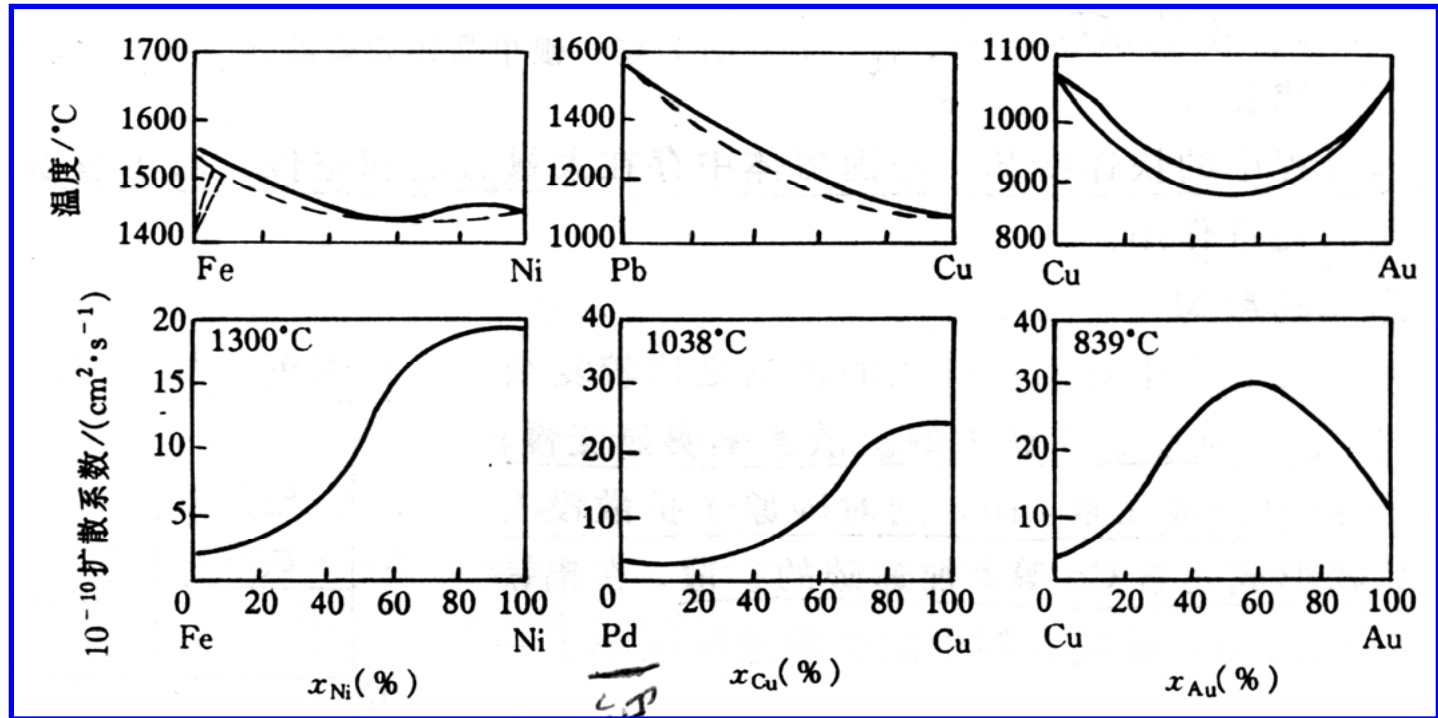
例如，碳在奥氏体中的扩散系数随碳浓度的增大而增大

碳在奥氏体中的扩散系数与碳浓度的关系



- 置换固溶体中，溶质浓度增大使合金熔点降低时，互扩散系数  $\bar{D}$  增大，反之亦然。

因为合金熔点的降低减弱了原子之间的键合力，从而减小了扩散激活能。



几种合金的相图与互扩散系数

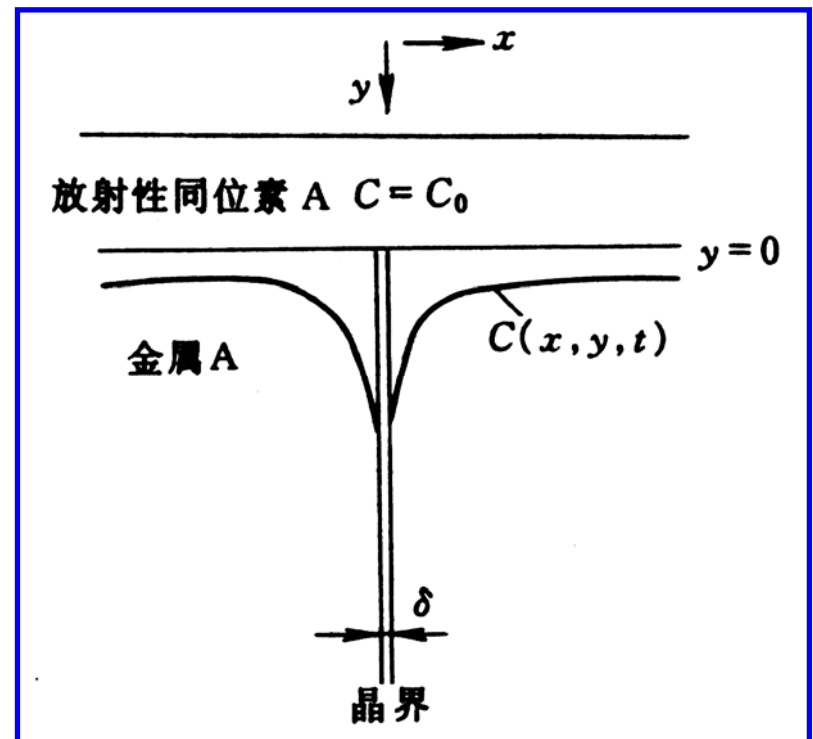
## 五、晶体缺陷的影响

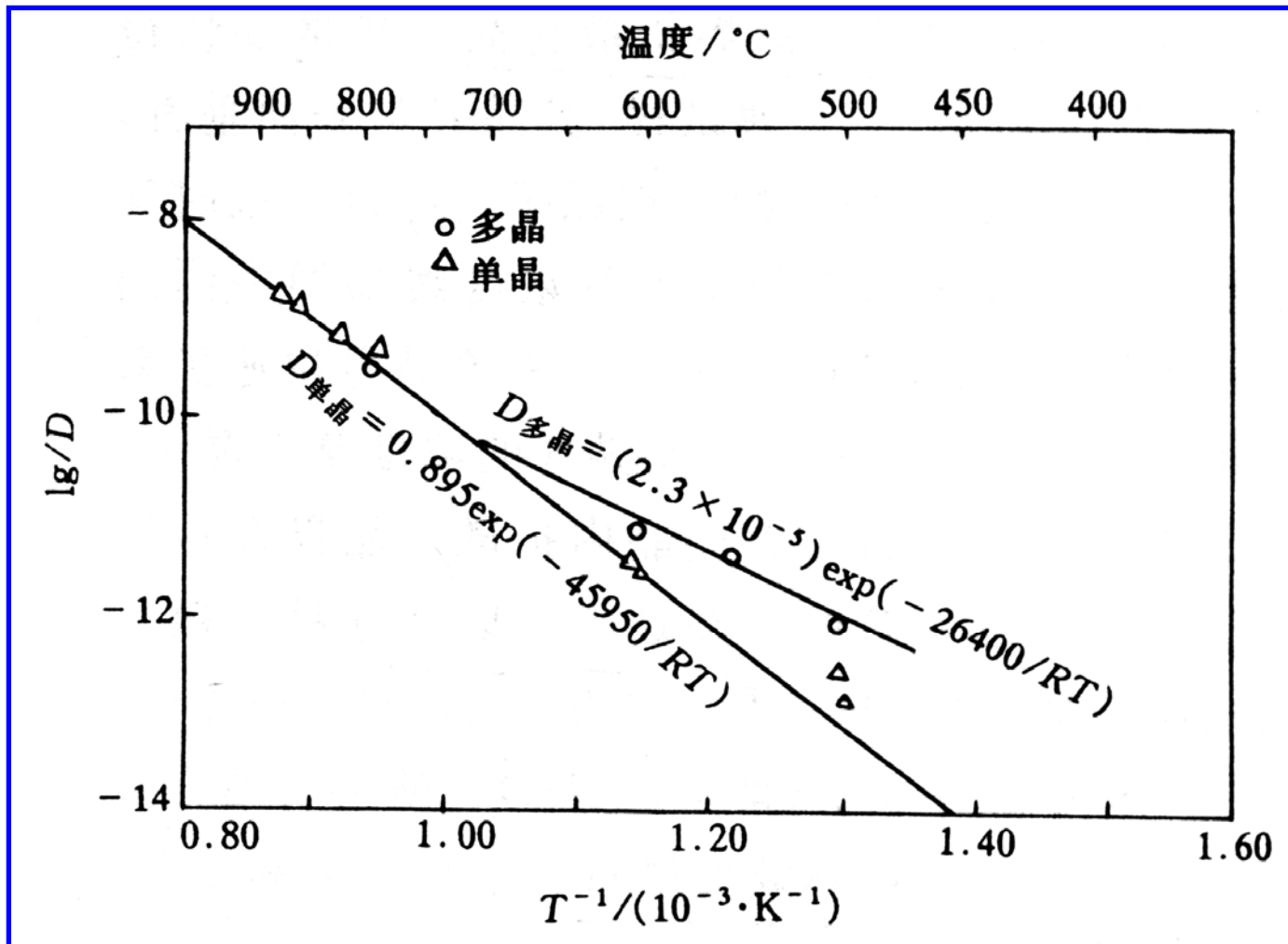
### 1. 晶界的影响

- 沿晶界扩散快于在晶内扩散. 温度越低, 影响越明显; 对置换扩散的影响比对间隙扩散更明显

因为晶界处原子排列不如晶内紧密.

晶界扩散示意图





银单晶体和多晶体的自扩散系数

## 2. 位错的影响

- 沿位错管道的扩散快于在晶内扩散。  
因为位错是原子排列不规则的管状区域。  
例如，过饱和固溶体时效脱溶时，析出相首先在位错线处形核。

## 3. 空位的影响

- 大量过饱和空位促进置换型扩散。

## 4. 表面的影响

- 沿表面的扩散最快。因为表面原子排列不规则

$$V_{\text{表面}} > V_{\text{晶界}} > V_{\text{位错}} > V_{\text{晶内}}$$