



北京航空航天大学《材料综合911》考研辅导系列

《金属学原理》考点与典型题精讲

第6讲 扩散理论

主讲人：何 蓓

网学天地
www.e-studysky.com

一、表象理论（宏观理论）

1. 菲克第一定律

当固体中存在着成分差异时，原子将从浓度高处向浓度低处扩散。扩散中原子的通量与质量浓度梯度成正比，即称为菲克第一定律或扩散第一定律。

$$J = -D \frac{d\rho}{dx}$$

式中， J 为扩散通量，表示单位时间内通过垂直于扩散方向 x 的单位面积的扩散物质质量， $\text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$ ； D 为扩散系数， m^2/s ； ρ 为扩散物质的质量浓度， kg/m^3 ；负号表示物质的扩散方向与质量浓度梯度相反。

2. 菲克第二定律

(1) 菲克第二定律。在扩散过程中某点的浓度随时间的变化率与浓度分布曲线在该点的二阶导数成正比

(2) 自扩散系数。将由于浓度梯度所引起的扩散称为化学扩散；把不依赖于浓度梯度，而仅由热振动产生的扩散称为自扩散

3. 置换型固溶体中的扩散

柯肯达尔 (Kirkendall) 效应：在置换式固溶体的扩散过程中，由于两组元的原子以不同的速度迁移，产生了不等量的扩散，引起放置在原始界面上的标志物的位置发生了移动，移动速率与时间成抛物线关系。

否定了传统的换位扩散机制，支持了空位扩散机制。

二、扩散的热力学分析

(1) 菲克第一定律描述了物质从高浓度向低浓度扩散的现象，扩散的结果导致浓度梯度的减小，使成份趋于均匀。但实际上并非所有的扩散过程都是如此，物质也可能从低浓度区向高浓度区扩散，扩散的结果提高了浓度梯度。

(2) 上坡扩散：溶质原子朝浓度升高的方向扩散。

(3) 下坡扩散：溶质原子朝浓度下降的方向扩散。

(4) 扩散的驱动力：扩散真正的驱动力并不是浓度梯度，而应是化学势梯度。

三、扩散的原子理论（微观理论）

1. 扩散机制

(1) 交换机制。相邻原子的直接交换机制即两个相邻原子互换了位置。

(2) 间隙机制。在间隙扩散机制中，原子从一个晶格中的间隙位置迁移到另一个间隙位置。

(3) 空位机制。晶体中存在着空位。这些空位的存在使原子迁移更容易，故大多数情况下，原子扩散是借助空位机制进行的。

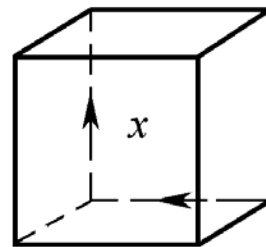
(4) 晶界扩散及表面扩散。对于多晶材料，扩散物质可沿三种不同路径进行，即晶体内部扩散（或称体扩散），晶界扩散和样品自由表面扩散。

2. 原子跳跃和扩散系数

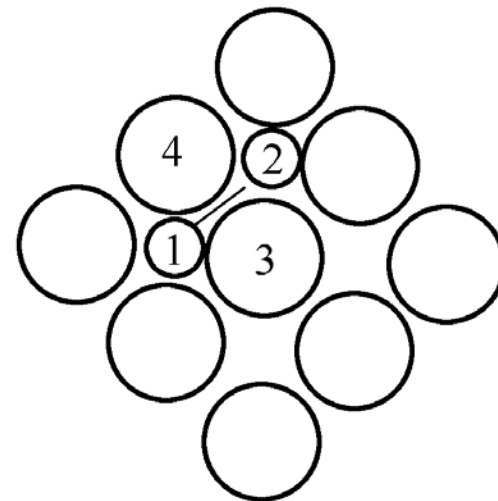
(1) 原子跳跃频率。以间隙固溶体为例，溶质原子的扩散一般是从一个间隙位置跳跃到其近邻的另一个间隙位置。

图 (a) 为面心立方结构的八面体间隙中心位置，图 (b) 为面心立方结构 (100) 晶面上的原子排列。

图中，1代表间隙原子的原来位置，2代表跳跃后的位置。在跳跃时，必须把原子3与原子4或这个晶面上下两侧的相邻原子推开，从而使晶格发生局部的瞬时畸变，这部分畸变就构成间隙原子跳跃的阻力，这就是间隙原子跳跃时所必须克服的能垒。

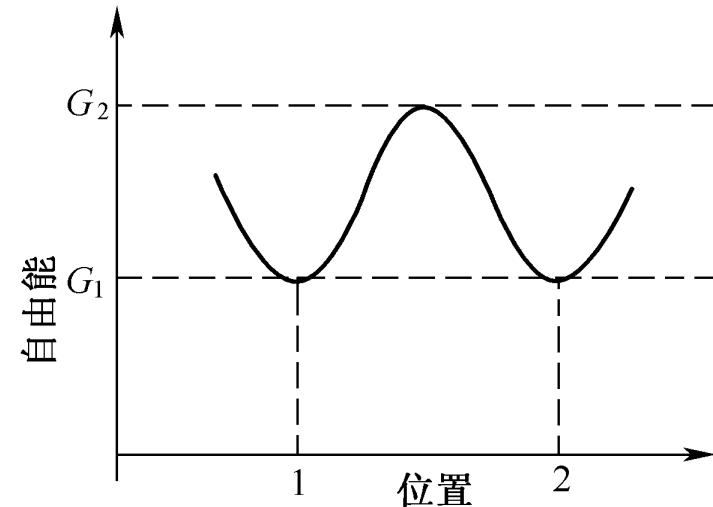


(a)



(b)

如图所示，间隙原子从位置1跳到位置2的能垒为 $\Delta G = G_2 - G_1$ ，因此只有那些自由能超过 G_2 的原子才能发生跳跃。



(2) 扩散系数: $D = D_0 \exp(-Q/RT)$
式中, D_0 称为扩散常数; R 为气体常数, 其值为 $8.314\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; T 为绝对温度。由此表明, 不同扩散机制的扩散系数表达形式相同, 但 D_0 和 Q 值不同。

四、扩散激活能

当晶体中的原子以不同方式扩散，所需的扩散激活能 Q 值是不同的。在间隙扩散机制中， $Q=\Delta U$ ；在空位扩散机制中， $Q=\Delta U+\Delta U_v$ 。

除此外，还有晶界扩散、表面扩散、位错扩散，它们的扩散激活能是各不相同的，因此，求出某种条件的扩散激活能，对于了解扩散的机制是非常重要的。

五、无规则行走与扩散距离

如果扩散原子是直线运动，那么原子行走的距离应与时间成正比，但计算表明，其与时间的平方根成正比，由此推断扩散原子的行走很可能像花粉在水面上的布朗运动那样，原子可向各个方向随机地跳跃，是一种无规则行走（random walk）。

六、影响扩散的因素（重点）

（1）温度。温度是影响扩散速率的最主要因素。温度越高，原子的热激活能越大，越易发生迁移，扩散系数就越大。

（2）固溶体类型。不同类型的固溶体，原子的扩散机制是不同的。间隙固溶体的扩散激活能一般均较小，例如，C、N等溶质原子在铁中的间隙扩散激活能比Cr、Al等溶质原子在铁中的置换扩散激活能要小得多，因此，钢件表面热处理在获得同样渗层浓度时，渗C、N比渗Cr或Al等金属的周期短。

（3）晶体结构。晶体结构对扩散有影响，有些金属存在同素异构转变，当它们的晶体结构改变后，扩散系数也随之发生较大的变化。例如，铁在912时发生 $\alpha\text{-Fe} \leftrightarrow \gamma\text{-Fe}$ 转变， $\alpha\text{-Fe}$ 的自扩散系数大约是 $\gamma\text{-Fe}$ 的240倍。所有元素在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的扩散系数都比在 $\gamma\text{-Fe}$ 中大，其原因是体心立方结构的致密度比面心立方结构的致密度小，原子较易迁移。

(4) 晶体缺陷。在实际使用中的绝大多数材料是多晶材料，对于多晶材料，正如前已述，扩散物质通常可以沿三种途径扩散，即晶内扩散、晶界扩散和表面扩散。若以 Q_L 、 Q_S 和 Q_B 分别表示晶内、表面和晶界扩散激活能； D_L 、 D_S 和 D_B 分别表示晶内、表面和晶界的扩散系数，则一般规律是 $Q_L > Q_B > Q_S$ ，所以 $D_S > D_B > D_L$ 。

晶界、表面和位错等对扩散起着快速通道的作用，这是由于晶体缺陷处点阵畸变较大，原子处于较高的能量状态，易于跳跃，故各种缺陷处的扩散激活能均比晶内扩散激活能小，加快了原子的扩散。

(5) 化学成分。不同金属的自扩散激活能与其点阵的原子间结合力有关，因而与表征原子间结合力的宏观参量，如熔点、熔化潜热、体积膨胀或压缩系数相关，熔点高的金属的自扩散激活能必然大。

(6) 应力的作用。如果合金内部存在着应力梯度，那么，即使溶质分布是均匀的，但也可能出现化学扩散现象。

七、反应扩散

当某种元素通过扩散，自金属表面向内部渗透时，若该扩散元素的含量超过基体金属的溶解度，则随着扩散的进行会在金属表层形成中间相（也可能是另一种固溶体），这种通过扩散形成新相的现象称为反应扩散或相变扩散。

八、离子晶体中的扩散

在金属和合金中，原子可以跃迁进入邻近的任何空位和间隙位置。但是在离子晶体中，扩散离子只能进入具有同样电荷的位置，即不能进入相邻异类离子的位置。离子扩散只能依靠空位来进行，而且空位的分布也有其特殊性。由于分开一对异类离子将使静电能大大增加，为了保持局部电荷平衡，需要同时形成不同电荷的两种缺陷，如一个阳离子空位和一个阴离子空位。形成等量的阳离子和阴离子空位的无序分布称为肖脱基（Schottky）型空位。

在离子晶体中，由于离子键的结合能远大于金属键的结合能，扩散离子所需克服的能垒比金属原子大得多，而且为了保持局部的电中性，必须产生成对的缺陷，这就增加了额外的能量，再则扩散离子只能进入具有同样电荷的位置，迁移的距离较长，这些都导致了离子扩散速率通常远小于金属原子的扩散速率。

还应指出，阳离子的扩散系数通常比阴离子大。因为阳离子失去了它们的价电子，它们的离子半径比阴离子小，因而更易扩散。

典型题精讲

1. 基本概念名词解释

(1) 扩散: 物质中的原子或分子由于能量升高而迁移到邻近位置, 这种微观过程及由此引起的现象称为扩散

(2) 扩散机制: 原子热激活。

(3) 扩散激活能: 原子从原子位置转移到新位置去是所增加的内能 ΔE 。

(4) 扩散驱动力: 化学位梯度。

(5) 扩散系数: $J = -D(dc/dx)$ 。 D 是扩散系数。表示单位浓度梯度下的扩散通量。

(6) 固体中原子扩散的条件:

① 温度必须足够高: 能量起伏、热激活过程。

② 时间足够长: 大量原子微观上无规则跃迁、物质的定向传输。

③ 扩散原子在溶质中须固溶。

④ 扩散必须有驱动力 (浓度梯度、化学位梯度、应变能梯度、表面能梯度)。

2. 固体合金中原子扩散的微观机制及影响金属原子扩散的主要因素。**(重点, 北航版总结)**

答: (1) 扩散的微观机制:

① 间隙机制: 在间隙固溶体中, 溶质原子从一个间隙未知跳到另外一个间隙位置的扩散。碳, 氮氢等小的间隙原子更容易采用间隙机制扩散。

② 空位机制: 晶体中存在着空位。纯金属中的自扩散和置换固溶体中的扩散就是通过原子与空位交换位置实现的。这种扩散方式称为空位机制。大多数情况下原子扩散是借助空位机制实现的。

③ 交换机制, 需要的激活能较大, 一般较少。

④ 晶界相界表面位错等缺陷处的扩散, 扩散速率较晶内大得多。

(2) 影响扩散的因素 (详细的讲解请参考附送的北航物理冶金课件PPT):

①温度: $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ 。

②扩散元素性质: 熔点、原子间结合力, 同溶剂原子间的原子尺寸差、化学亲和力等。

熔点越高, 扩散激活能越大, 扩散系数越小。

原子间结合力越强, 扩散激活能越大, 扩散系数越小。

原子尺寸差越小, 晶格畸变越小, 扩散系数越小。

化学亲和力越高 (原子间结合力越强), 扩散激活能越大, 扩散系数越小。

③溶剂金属性质: 晶体结构、熔点、结合能。

晶体结构致密度越高, 原子扩散激活能越高、扩散系数越小。

熔点越高 (原子间结合力越强), 扩散激活能越大, 扩散系数越小。

与溶质原子化学亲和力越高 (原子间结合力越强), 扩散激活能越大, 扩散系数越小。

④同溶质原子的尺寸差越小，晶格畸变越小，扩散系数越小。

⑤晶体缺陷密度。

空位浓度：过饱和空位（固溶后不能停留太长时间）。

位错及层错密度：是扩散的快速通道。

晶界（晶粒尺寸）：纳米材料（表面纳米化－渗氮）。
相界。

⑥表面曲率曲率半径越小、表面自由能越高、扩散驱动力越大（粉末冶金烧结、小晶粒缩小大晶粒长大）。

⑦其他合金元素的影响或增加或减小或无影响。

⑧溶质浓度。

另外，作为参考，上交教材版的解释为：

- ①温度，温度是影响扩散速率最主要的因素，温度越高，原子热激活能量越大，越易发生迁移。
- ②固溶体类型，间隙固溶体的扩散激活能比置换固溶体的小，更易扩散。
- ③晶体结构，体心立方结构的致密度较小，原子更易迁移。
- ④晶体缺陷，位错晶界表面对原子扩散起着快速通道的作用。
- ⑤化学成分，熔点高的金属自扩散激活能大，杂质对组元的扩散也有影响。
- ⑥应力的作用，应力可以提供原子扩散的驱动力。

3. (北京科技大学2006年考研试题) 扩散的微观机制有哪些? 一般情况下, 哪种机制扩散快一些? 一个经凝固而有微观非平衡偏析的合金, 采用哪些措施可加速扩散使合金均匀化? 描述该过程应用了扩散第二定律的哪种解?

答: (1) 扩散的微观机制主要有以下几种: ①交换机制; ②间隙机制; ③空位机制; ④晶界扩散及表面扩散。

(2) 一般情况下, 间隙机制扩散时更快一些, 因为间隙原子尺寸小, 且不需空位的存在, 而置换扩散或自扩散除了需要原子从一个空位跳跃到另一个空位的迁移能外, 还需要扩散原子近旁空位的形成能。

(3) 通常采用“均匀化退火”或称“扩散退火”的方法加速扩散使合金均匀化。

(4) 可采用扩散第二定律的正弦解来描述扩散时的浓度分布, 即:

$$\rho(x, t) - \rho_0 = A_0 \sin \frac{\pi x}{\lambda} \exp \left(-\frac{D\pi^2 t}{\lambda^2} \right)$$

4. (北京理工大学2007年考研试题, 理论的应用)

(1) 常通过向钢的表层深入某些原子来改善钢的表面性能, 试问若分别向钢的表层渗入碳原子和铬原子, 在相同的试渗工艺下, 哪一种原子的渗入深度更大, 为什么?

答: 碳原子深入深度大。碳原子在铁中形成的是间隙固溶体, 通过间隙机制进行扩散; 而铬原子与铁形成的是置换固溶体, 以空位机制进行扩散。由于空位机制的扩散激活能除了需要原子跳跃所需的内能外, 还比间隙扩散增加了一项空位形成能, 所以碳原子更容易扩散, 其深入深度也更大。

(2) 试问金属原子在金属中扩散和金属离子在离子晶体中扩散, 哪一种扩散更困难, 为什么?

答: 金属离子在离子晶体中扩散更困难。因为离子键的结合能力大于金属键的结合能力, 金属离子扩散的激活能要大于金属原子的激活能, 所以, 金属离子在离子晶体中扩散更困难。

(3) 有两块化学成分相同的固溶体合金, 一块未经塑性变形, 一块经过了冷塑性变形。试问溶质原子在那一块合金中的扩散更为容易, 为什么?

答: 溶质原子在经过了冷塑性变形的合金中扩散更为容易。因为经过塑性变形的合金产生了大量的位错, 位错处的扩散激活能小, 位错起着“高扩散通道”的作用, 因此, 溶质原子在经过了冷塑性变形的合金中扩散更为容易。

谢谢!