材料科学基础II

朱德贵

前言

- 1、材料科学基础
- 成分—工艺—组织结构—性能—应用
- 2、主要内容:固态相变
- （1）平衡状态下发生在固态下的典型相变、特征、产物及其性能;
- （2）非平衡转变条件下的相变特征;
- （3）固态下原子的迁移—扩散;
- （4）材料处理工艺与组织和性能的关系。
- 3、学习方法:

Ch 1 固体中的扩散

- P138 ch3 固体中的扩散
- §1-1 引言
- 一、什么是扩散
- 扩散就是大量原子的热运动所引起的
- 物质的宏观迁移。
- 二、扩散现象
- 三、扩散类型
- 1、自扩散和互扩散
- 2、上坡扩散和下坡扩散
- 3、体扩散和界面扩散
- 4、间隙扩散和置换扩散等

§1-2 扩散的宏观规律

- 一、菲克第一定律（Fick's First Law）

$$J=-D\frac{\partial c}{\partial x} \qquad (1-1)$$

这里J为扩散通量，$J=\frac{dm}{A\cdot dt}$,$(g.cm^{-2}.S^{-1}$或$mol.cm^{-2}.S^{-1})$;

D−−扩散系数，$cm^2.S^{-1}$;$\frac{\partial c}{\partial x}$−−浓度梯度，$g.cm^{-4}$。

C−−浓度，$g.cm^{-3}$; x−−距离,cm。

当$\frac{\partial c}{\partial t}=0$时(稳态扩散，上式可写成

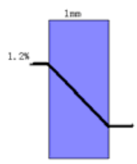
$$J=-D\cdot\frac{dc}{dt}=-D\cdot\frac{\Delta c}{\Delta x} \qquad (1-2)$$

- 注意:
- （1）(1-1)式是通式，适合于任何场合，但不一定能求得C;
- （2）(1-2)式是稳态扩散表达式，在扩散过程中各点的浓度不变，一般情况下D也不变。
- （3）D不仅与组元有关，还与系统有关，与温度、浓度等有关。

扩散第一定律的应用

- 例:一块厚度为1mm的无限大的钢板,一侧的碳浓度为1.2%C,另一侧为空气（C%=0），求在900C达到平衡时的C原子扩散通量。已知D=3*10^{-7}cm^2.s^{-1}。
- 解：根据题意，在扩散达到平衡时，钢板中的碳原子浓度分布如图:
- 根据扩散第一定律:

$$J=-D\cdot\frac{dc}{dx}=-D\cdot\frac{\Delta c}{\Delta x}=-3\times10^{-7}\cdot\frac{-1.2\%\times7.8}{0.1}$$
$$=2.808\times10^{-7} \qquad (g.cm^{-2}S^{-1})$$



- 练习：在一个内径为4mm，外径为8mm的钢管内每米内装石墨50克，请问在900C下，至少需要多长时间石墨将全部扩散走？
- 已知：内侧碳在900C的浓度=1.2%，外侧为0，
- 在900C时，碳在钢中的扩散系数D=3*10^{-7}cm^2.s^{-1}。
- 解：J=dm/(A.dt)=dm/(2π rL.dt)=常数
- 根据第一定律：

$$\frac{dm}{2\pi rLdt}=-D\frac{dc}{dr}=\text{常数}$$

$$\frac{dm}{dt}=-2\pi rLD\cdot\frac{dc}{dr}=-2\pi LD\cdot\frac{dc}{d\ln r}$$

$$m=\int-2\pi LD\cdot\frac{dc}{d\ln r}\cdot dt$$

稳态扩散，$\frac{dc}{d\ln r}$为常数，即

$$\frac{dc}{d\ln r}=\frac{(1.2\%-0)\times7.8}{\ln0.4-\ln0.2}=0.135$$

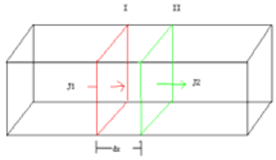
$$\text{所以}m=\int_0^t-2\pi\times100\times3\times10^{-7}\times0.135\cdot dt$$

$$m=2.54469\times10^{-5}(t-0)=2.54469\times10^{-5}t=50$$

$$t=19639S\approx5.455h$$

二、菲克第二定律（Fick's second Law）

- 垂直于原子扩散方向上间距为dx的两个单位截面I、II。在时间t时，它们的扩散通量分别为J1、J2。根据第一定律则有：



$$\frac{\partial c}{\partial t}\cdot dx\cdot1=J1-J2 \qquad (1-3)$$

∂c——为浓度在∂t时间内的增量。

$$J1=-D(\frac{\partial c}{\partial x})$$

当dx ⇒ 0时，则有

$$J2=J1+\frac{\partial J}{\partial x}\cdot dx=-D(\frac{\partial c}{\partial x})+\frac{\partial}{\partial x}(-D(\frac{\partial c}{\partial x}))\ dx$$

代入（1-3）式，可得

$$\frac{\partial c}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}(D(\frac{\partial c}{\partial x})) \qquad (1-4)$$

当D不随浓度变化时，上式 可写成

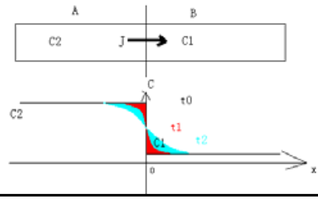
$$\frac{\partial c}{\partial t}=D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad (1-5)$$

（1-4）和（1-5）式是一维的菲克第二 定律表达式。

三维的菲克定律表达式 见书本 P139-140。

三、扩散第二定律的应用

- （一）一维无限长物体的扩散
- 这里的无限长是相对的，例如两块不同含碳量的钢板焊接在一起，在高温热处理过程中焊接区附近碳的扩散过程。



- 第二定律为二阶偏微分方程，求解必须有初始条件和边界条件。本问题的初始条件和边界条件为：

初始条件： $t=0\text{时},\begin{cases}c=c1, x>0\\ c=c2, x<0\end{cases}$

边界条件： $t\ge0\text{时},\begin{cases}c=c1, x=\infty\\ c=c2, x=-\infty\end{cases}$

通过特殊的数学处理： （P442）

可以求得方程（1-5）的表达式为：

$$c=a\int_0^\beta\exp(-\beta^2)d\beta+b \qquad (1-6)$$

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

这里 $\beta=x/2\sqrt{Dt}$。将初始条件代入（1-6）式，得

$$c=c1=a\int_0^{+\infty}\exp(-\beta^2)d\beta+b=a\frac{\sqrt{\pi}}{2}+b \qquad (x>0)$$

$$c=c2=a\int_0^{-\infty}\exp(-\beta^2)d\beta+b=-a\frac{\sqrt{\pi}}{2}+b \qquad (x<0)$$

因而求得 $\begin{cases}a=-\frac{c2-c1}{2}\cdot\frac{2}{\sqrt{\pi}}\\ b=\frac{c2+c1}{2}\end{cases} \qquad (1-7)$

代入（1-6）得

$$c=\frac{c2+c1}{2}-\frac{c2-c1}{2}\cdot\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\beta\exp(-\beta^2)d\beta \qquad (1-8)$$

（1-8）式中的积分函数称为 高斯误差函数，用 erf（β）表示，

定义为： $\mathrm{erf}(\beta)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\beta\exp(-\beta^2)d\beta \qquad (1-9)$

（1-9）式中β与erf（β）的对应值可查表获得 。（P141表3-1）

这样（1-8）式改写为：

$$c=\frac{c2+c1}{2}-\frac{c2-c1}{2}\mathrm{erf}(\beta) \qquad (1-10)$$

- 例题：两块20钢和40钢通过摩擦焊接连接在一起，将其在920C退火2小时，在离焊缝1mm处含碳量分别变为多少？
- （碳原子在钢中的扩散系数为
- D=0.23exp（-133984/RT） $cm^2.S^{-1}$
- 解：c2=0.4%　　c1=0.2%
- 　　c=0.3%-0.1%erf(β)
- 　　D=0.23exp(-133984/8.314*1193)
- 　　　=$3.13*10^{-7}$ $cm^2.s^{-1}$。
- x=1mm=0.1cm,
- β1=0.1/(2√ 3.13*10^{-7}　*2*3600）=1.052;
- x=-1mm=-0.1cm, β2=-1.052。
- 查表8.1得erf（1.052）=0.8624
- 因而c_{+1mm}=0.3%-0.1%*0.8624=0.2137%
- 　　c_{-1mm}=0.3%+0.1%*0.8624=0.3862%

- 练习：两块20钢和45钢通过摩擦焊接连接在一起，将其在920C退火4小时，在离焊缝2mm处含碳量分别变为多少？
- 若在1000C和1200C处理，达到上述相同含量的碳浓度分别需要多长时间？
- （碳原子在钢中的扩散系数为
- D=0.23exp（-133984/RT）　$cm^2.S^{-1}$

- 扩散过程的抛物线规律：恒定温度下，达到相同浓度的距离x与时间t之间符合抛物线关系。即x^2=K(c)t
- 因为β=x/(2√Dt).　β与erf(β)一一对应，即与c对应。D是常数。

（二）一维半无限长物体的扩散

- 半无限长物体的扩散特点：表面浓度保持恒定，而物体的长度大于(4√Dt)。
- 如金属的表面处理（渗碳、氮化、渗金属）、表面脱碳、半导体掺杂等。
- 例如：金属的表面渗碳处理
- 0.1%C的低碳钢，置于1.2%C的渗碳气氛中，在920C进行渗碳处理，若要求离表面2mm处的C%=0.45%C，问需要多长时间？

- 解：　D=0.23exp(-133984/8.314*1193)
- 　　　=$3.13*10^{-7}$ $cm^2.s^{-1}$。
- 初始条件：t=0，x>0,c_0=0.1%C
- 边界条件：t≥0，x=∞,c=c_0=0.1%C;
- 　　　　　　x=0,c=c’=1.2%C。
- 对于半无限长物体，我们可以虚拟一个物体(x<0)，保持两者界面浓度不变，这样就变成了无限长物体。(c2+c1)/2=c’。并且将(1-10)式改写为

$$c = \frac{c2 + c1}{2} - (\frac{c2 + c1}{2} - c1)\mathrm{erf}(\beta)$$

$$= c'[1 - erf(\beta)] + c_0 erf(\beta) \qquad (1-11)$$

或 $c - c' = (c_0 - c')\mathrm{erf}(\beta)$

$$\frac{c - c'}{c_0 - c'} = \frac{c' - c}{c' - c_0} = \mathrm{erf}(\beta) \qquad (1-12)$$

若 $c' = 0$, 则 $c = c_0 \mathrm{erf}(\beta) \qquad (1-13)$

因此有：$\frac{1.2\% - 0.45\%}{1.2\% - 0.1\%} = \mathrm{erf}(\beta) = 0.68$

查表3－1的$\beta \approx 0.705$。

$$\beta = \frac{x}{2\sqrt{Dt}};0.705 = \frac{0.2}{2\sqrt{3.13\times10^{-7}\times t}}$$

$$t = (\frac{0.2}{2\times0.705})^2 \times \frac{1}{3.13\times10^{-7}} = 64280s = 17h51m20s \approx 18h$$

- 练习：将两块碳含量分别为0.2%和0.6%的钢放在箱式炉内加热保温（920C*1h），问两者碳含量低于原有含量的50%处，离表面有多深？若在820C加热，则结果又如何?
- **D=0.23exp（-133984/RT） $cm^2.S^{-1}$**

- $c=c_0 erf(β)$
- $c/c_0=erf(β)=50\%$
- 查表3-1得 β =0.48

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

$$0.48 = \frac{x}{2\sqrt{3.13\times 10^{-7}\times 3600}}$$

$$x = 0.0322\ cm = 0.322\ mm\ 。$$

- D_{820C}/D_{920C}=exp((-133984/8.314)*(1/1093-1/1193))=0.2906
- $x \propto D^2$, $x_{820C}/x_{920C}=(0.2906)^2=0.0844$

(三)高斯函数解

- 在材料表面上沉积(覆盖、注入)一层扩散元素薄膜，然后将两个相同的金属眼沉积面对焊在一起，形成两个金属夹着一层无限薄的扩散元素薄膜源的扩散偶。将其加热到一定温度，开始扩散，则薄膜中的扩散元素向体内扩散。如果材料足够厚，则在短时间内，扩散元素无法达到两端，此时可以得到上述问题的初始和边界条件为：
- t=0时，|x|=0,C(x,t)=+∞，|x|≠0,C(x,t)=0;
- t>0时，x=±∞,c(x,t)=0
- 通过数学求解可以得到满足上述条件的菲克第二定律的解为

$$c(x,t)=\frac{a}{\sqrt{t}}\exp(-\frac{x^2}{4Dt}) \qquad (1-14)$$

式中a为待定常数。

高斯函数解

设扩散偶的横截面积为 1，由于扩散过程中扩散元素的总量 M 保持不变，则

$$M = \int_{-\infty}^{+\infty} c(x,t)\,dx \qquad (1-15)$$

与误差函数解一样，采用变量代换， $\beta = x/2\sqrt{Dt}$，微分有 $dx = 2\sqrt{Dt}\,d\beta$，将其和式（1-14）同时代入（1-15），得

$$M = 2a\sqrt{D}\int_{-\infty}^{+\infty}\exp(-\beta^2)d\beta = 2a\sqrt{\pi D} \qquad (1-16)$$

$$a = \frac{M}{2\sqrt{\pi D}} \qquad (1-17)$$

将 a 代入（1-14）式，最后得到高斯函数解为

$$c(x,t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}}\exp(-\frac{x^2}{4Dt}) \qquad (1-18)$$

由（1-18）式，令 $A = \frac{M}{2\sqrt{\pi D}}$， $B = 2\sqrt{Dt}$，他们分别代表浓度分布曲线起伏的振幅和宽度，可以得到，

当 t = 0， A = ∞， B = 0;

当 t = ∞， A = 0， B = ∞ 。

因此，随着时间的推移，浓度曲线的振幅减小，宽度增加。

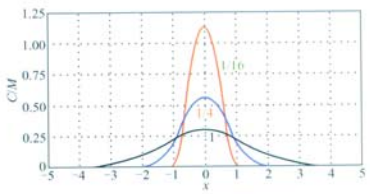


图 薄膜扩散源的浓度随距离及时间的变化，数字表示不同的 Dt 值

- 例题：在两块相同大小的硅材料的一个表面（面积为$1cm^2$）各注入2毫克硼原子后，将其表面结合在一起，在1100C，高温退火2小时后，请计算离表面0.1mm处，硼原子的浓度是多少？假定B在Si的扩散系数为D=3.7*10-6$cm^2.s^{-1}$。

- 解：$M=2*0.2*10^{-3}=0.4*10^{-3}g$
- D=3.7*10-6$cm^2.s^{-1}$
-

$$c(0.01,2*3600)=\frac{4\times10^{-3}}{2\sqrt{\pi\times3.7*10^{-6}\times7200}}\exp(-\frac{0.01^2}{4\times3.7*10^{-6}\times7200})$$

$$=0.00691334\times\exp(-0.000938438)=0.0069g.cm^{-3}$$

Si的密度约为2.32～2.42，按照2.42计算，掺杂浓度达到

$c'=0.0069/2.42=0.285\%wt;$

$c''=(0.0069/10.5/(2.42/28)=0.0076\%at.$

界面处B原子的浓度$=0.00691g.cm^{-3}$

练习:

- 如果表面注入量为100毫克，分别求出x1=0,x2=0.1mm,x3=1mm处的B原子浓度。

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

$$c(0.01,2*3600) = \frac{200\times10^{-3}}{2\sqrt{\pi\times3.7*10^{-6}\times7200}}\exp(-\frac{0.01^2}{4\times3.7*10^{-6}\times7200})$$

$= 0.345667\times\exp(-0.000938438) = 0.34534\, g.cm^{-3}$

界面处B原子的浓度 $c(0,7200) = 0.345667\, g.cm^{-3}$

$c(0.1,7200) = 0.345667\times\exp(-0.000938438*10^2) = 0.3147\, g.cm^{-3}$

思考题

- 如果在Si的表面预先注入20毫克B原子，不考虑往外侧的扩散，请问在1100C扩散2小时后，离表面0.1mm，1mm处的B原子浓度分别为多少？

$$c = \frac{2\times M}{2\sqrt{\pi Dt}}\exp(-\frac{x^2}{4Dt}) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}}\exp(-\frac{x^2}{4Dt})$$

$$c(0.01,2*3600) = \frac{20\times10^{-3}}{\sqrt{\pi\times3.7*10^{-6}\times7200}}\exp(-\frac{0.01^2}{4\times3.7*10^{-6}\times7200})$$

$= 0.0691\times\exp(-0.000938438) = 0.06907\, g.cm^{-3}$

界面处B原子的浓度 $c(0,7200) = 0.0691\, g.cm^{-3}$

$c(0.1,7200) = 0.0691\times\exp(-0.000938438*10^2) = 0.06294\, g.cm^{-3}$

四、影响扩散的因素

$$J = -D\frac{\partial c}{\partial x}$$

在浓度梯度一定时，J取决于扩散系数 D；

$$D = D_0\cdot\exp(-\frac{Q}{RT}) \qquad (1\text{-}14)$$

D_0——扩散常数，$cm^2.s^{-1}$，Q——扩散激活能，J/mol 或eV。

当Q为J/mol 时，用气体常数 R，当 Q为eV时，用波尔兹曼常熟 k。

(一)、温度 T

$T\uparrow\Rightarrow D\uparrow$

例如： $\gamma-Fe: D_{0\gamma} = 2.0\times10^{-1}cm^2.s^{-1}; Q = 140\times10^3 J.mol^{-1}$

$D_{927K} = 1.76\times10^{-7}cm^2.s^{-1}$

$D_{1027K} = 5.15\times10^{-7}cm^2.s^{-1}$

（二）、晶体结构和固溶体类型

密堆结构扩散较慢；间隙原子的扩散速度远大于置换原子。

例如：在912C，$\alpha-Fe$的自扩散系数要比$\gamma-Fe$高245倍。

在γ-Fe中：$D_0^C = 2.0\times10^{-1}cm^2.s^{-1}, Q = 140\times10^3 J.mol^{-1}$

$D_0^{Ni} = 4.4\times10^{-1}cm^2.s^{-1}, Q = 283\times10^3 J.mol^{-1}$

在930C时，$D_\gamma^C = 1.61\times10^{-7}cm^2.s^{-1}$

$D_\gamma^{Ni} = 2.11\times10^{-12}cm^2.s^{-1}$，相差$10^5$量级。

- （三）、浓度
- 一般来说D与浓度有关，但为了处理方便，忽略了D的变化。
- **P157图3-17~图3-19。**

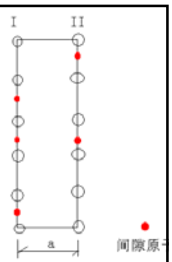
（四）、合金元素

- 加入第三组元将影响二元合金中组元的扩散系数。
- 例如：对于铁中碳的扩散来说，加入碳化物形成元素，如**W,Mo,Cr**等将降低碳的扩散系数；**Mn**对其影响不大；而非碳化物形成元素**Co,Ni**提高**Dc**，但**Si**降低**Dc**。
- 另外，第三组元的加入还将影响组元扩散的驱动力。如将**Fe-0.4％C**的钢和**Fe-0.4％C-4％Si**的钢对焊在一起，在**1050C**扩散退火**13**天后，在焊缝附近区域出现如图（**P158**图**3-20**）所示的浓度分布。
- 碳从低浓度区向高浓度区扩散（迁移）**--**上坡扩散。
- 此时**D<0**。驱动力—”化学位梯度“

（五）、短路扩散

- 在多晶体材料中，扩散除在晶体内部进行外，还会沿着表面、界面、位错等缺陷部位进行，而且其扩散速率大于晶内，称之为短路扩散。
- （表面扩散、晶界扩散、位错扩散）
- 一般$Q_{晶界}=Q_{晶内}\times 0.6\sim0.7$
- 例如Ag： $Q_{表面}=1/2\ Q_{晶界}=2/9Q_{晶内}$
- P160 图3-24~3-25

§1-3 扩散机制



- 一、间隙扩散
- 在间隙固溶体中，溶质原子的扩散一般是从一个间隙位置跳动到其相邻的另一个间隙位置，即发生间隙扩散。
- 如图所示，**I**、**II**面上的溶质原子数分别为**n1**、**n2**，则

从$\mathrm{I}\rightarrow\mathrm{II}$为$N_{1-2}=n1\cdot P\cdot\Gamma.\delta t$

从$\mathrm{II}\rightarrow\mathrm{I}$为$N_{2-1}=n2\cdot P\cdot\Gamma.\delta t$

这里P为原子跳动几率；Γ为原子跳动频率。 δt为时间。

若n1＞n2,则在II上将有原子增加，其值为

$N_{1-2}-N_{2-1}=(n1-n2)\cdot P\cdot\Gamma\cdot\delta t=J\cdot\delta t$

设I-II的距离为a，则浓度可写成$c1=\dfrac{n1}{a};c2=\dfrac{n2}{a}=c1+\dfrac{dc}{dx}\cdot a$

$\Rightarrow c2-c1=\dfrac{1}{a}(n2-n1)=\dfrac{dc}{dx}\cdot a$

$\Rightarrow n2-n1=\dfrac{dc}{dx}\cdot a^2$

所以$J=(n1-n2)\cdot P\cdot\Gamma=-a^2P\Gamma\cdot\dfrac{dc}{dx}=-D\dfrac{dc}{dx}$

$\Rightarrow D=a^2P\Gamma$

扩散系数D与a的平方、P和Γ成正比。

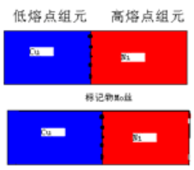
a与P与晶体结构有关，Γ与温度和晶体结构有关。

二、置换扩散

1、柯肯达尔效应（Kirkendall）

- 说明：$D_{Cu}>D_{Ni}$。
- 这一现象说明： after

置换原子扩散不是通过原子换位进行。



- 2、空位扩散机制 before
- 在置换原子扩散时，扩散原子跳入空位，此时所需能量不大，但每次跳动必须有空位移动与之配合，即每一次跳动后，必须等到一个新的空位的移近才能进行下一次。

- 由于扩散通过空位迁移来实现，扩散激活能由原子跳动激活能与空位形成能两部分组成。因此$Q_{空位}>Q_{间隙}$。

$$D=a^2P\Gamma=D_0\exp\left(-\frac{\Delta E+\Delta E_V}{kT}\right)$$

$$D_0=a^2P\nu Z_0\exp\left(-\frac{\Delta S+\Delta S_V}{k}\right)$$

§1-4 反应扩散

- 一、反应扩散的概念
- 通过扩散从材料表面向内部渗入某一元素，若该元素在此材料中的溶解度有限，则当渗入元素超过一定浓度值后，便会形成中间相（或另一种固溶体），从而使材料表层分成两层或多层，（出现新相层和不出现新相层），这种通过扩散而形成新相的现象称为反应扩散或相变扩散。

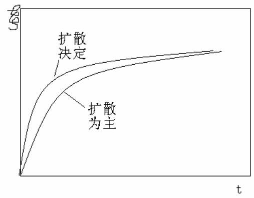
二、反应扩散的速度

- 取决于化学反应和扩散两个因素，一般来说，其中一个是限制因素（最慢的一个因素）。
- 若由扩散决定（限制）：层厚增加速度

$$\xi^2 = \alpha \cdot t$$

- 若由反应决定（限制）：层厚增加速度

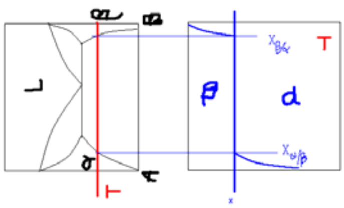
$$\xi = \beta \cdot t$$

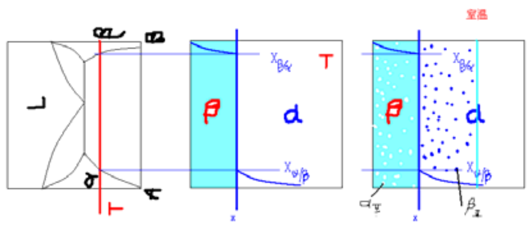


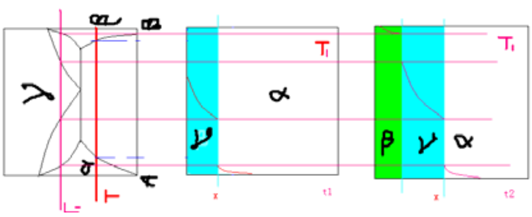
- 一般，开始由反应决定
- 随着层深增加，由扩散
- 起主要作用。

三、反应扩散实例

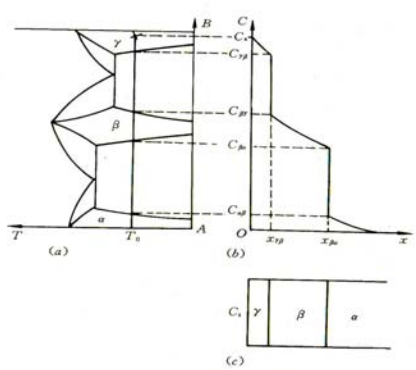
- 注意：扩散状态下，二元合金中不存在两相区。三元合金中不存在三相区。依次类推。





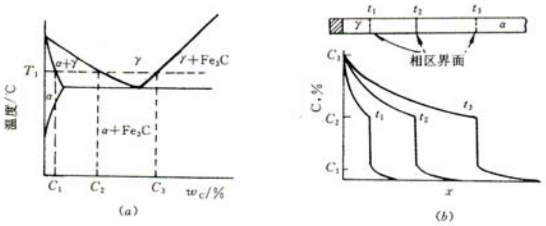


请问：上述扩散过程结束后，冷却到室温其组织分布情况如何？



有中间相的反应扩散
(a) 相图 (b) 浓度分布 (c) 相分布

渗碳

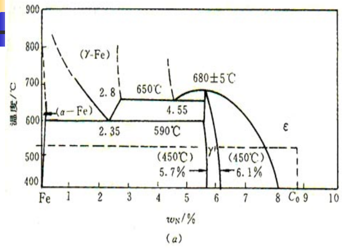


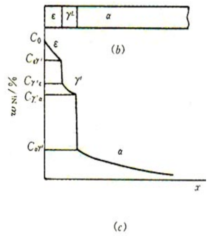
纯铁表面渗碳

(a) Fe-Fe_3C 相图的左下角 (b) 相分布及碳浓度分布

2010-8-24 43

氮化





纯铁的表面氮化

(a) Fe-N 相图 (b) 相分布 (c) 氮浓度分布

2010-8-24 44