

材料科学基础



第六章 固体中的扩散



第六章 固体中的扩散



6.1 扩散现象及分类

扩散(diffusion)是物质中原子（分子或离子）的迁移现象，是物质传输的一种方式。扩散是一种由热运动引起的物质传递过程。扩散的**本质**是原子依靠热运动从一个位置迁移到另一个位置。扩散是固体中原子迁移的唯一方式。





扩散会造成物质的迁移，会使浓度均匀化，而且温度越高，扩散进行得越快。

固态扩散不像气态和液态扩散那样直观和明显，速度也非常慢，但是固态金属中确实同样存在着扩散现象。许多金属加工过程都与固态扩散有关，例如，钢的化学热处理，高熔点金属的扩散焊接等。因此，研究固体扩散具有重要的意义。



6.1.1 扩散现象

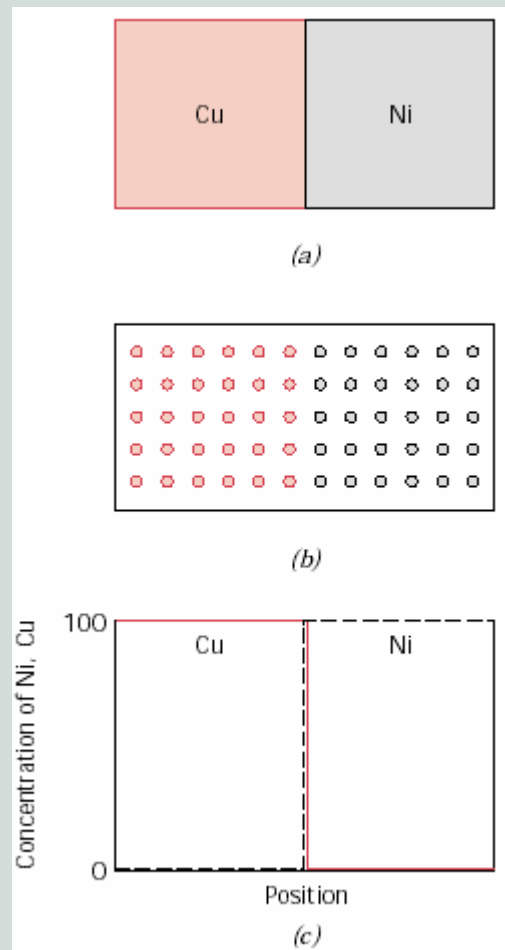


Fig. 7.1 (a) A copper–nickel diffusion couple before a high-temperature heat treatment.

(b) Schematic representations of Cu and Ni within the diffusion couple.

(c) Concentrations of copper and nickel as a function of position across the couple.



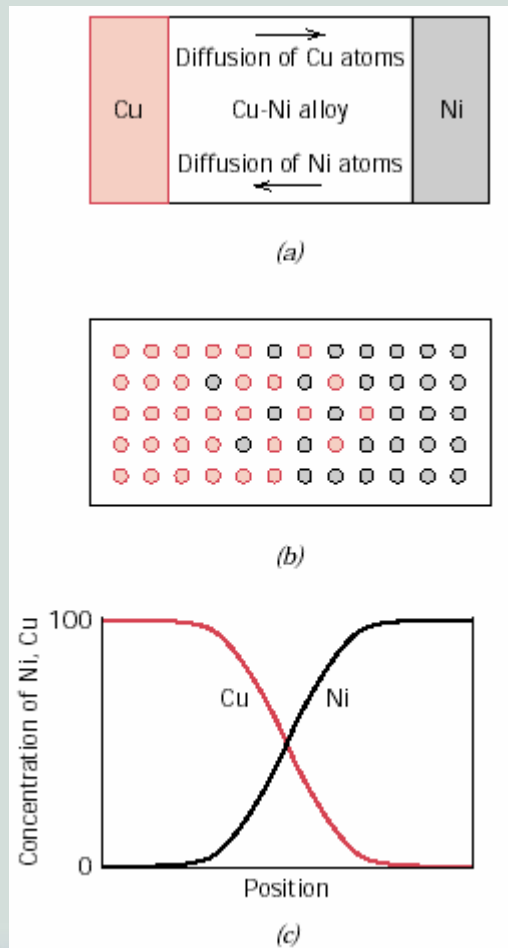


Fig. 7.2 (a) A copper–nickel diffusion couple after a high-temperature heat treatment, showing the alloyed diffusion zone.

(b) Schematic representations of Cu and Ni atom locations within the couple.

(c) Concentrations of copper and nickel as a function of position across the couple.

6.1.2 扩散分类



(1) 根据有无浓度变化

自扩散(self-diffusion): 原子经由自身元素的晶体点阵而迁移的扩散。

(如纯金属或 固溶体的晶粒长大。无浓度变化。)

互(异)扩散(mutual diffusion): 原子通过进入对方元素晶体点阵而导致的扩散。

(有浓度变化)



(2) 根据扩散方向

下坡扩散(downhill diffusion): 原子由高浓度处向低浓度处进行的扩散。

上坡扩散(uphill diffusion): 原子由低浓度处向高浓度处进行的扩散。

(3) 根据是否出现新相

原子扩散(atomic diffusion): 扩散过程中不出现新相。

反应扩散(reaction diffusion): 由之导致形成一种新相的扩散。



6.2 扩散机制

6.2.1 空位扩散机制 (**vacancy diffusion**)

6.2.2 间隙扩散机制 (**interstitial diffusion**)

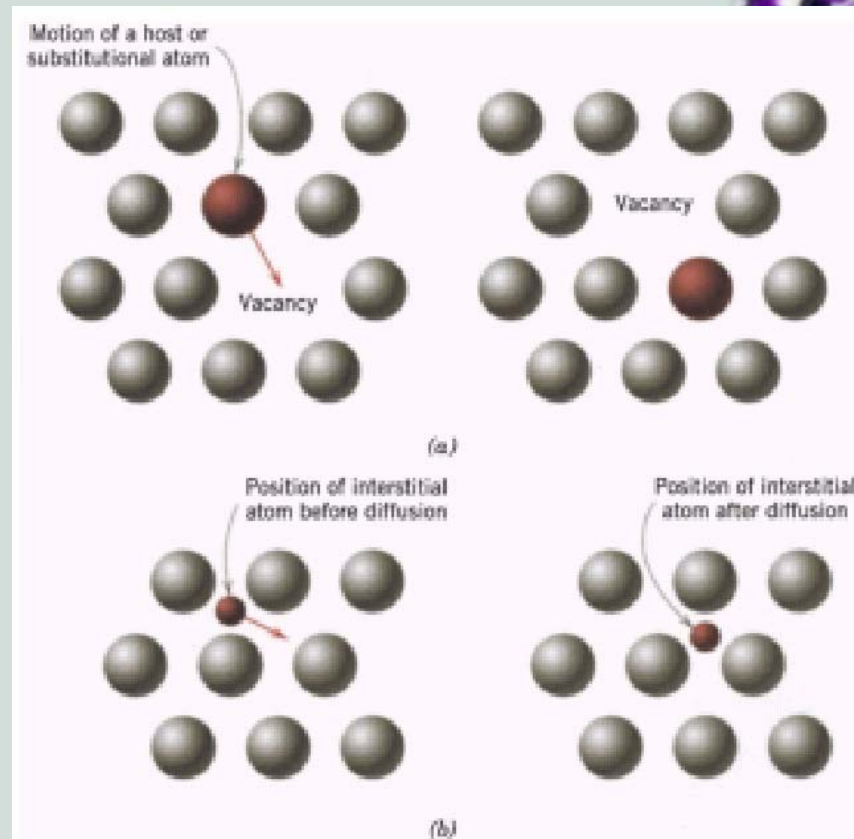
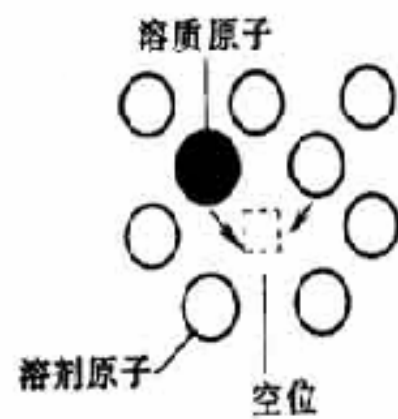


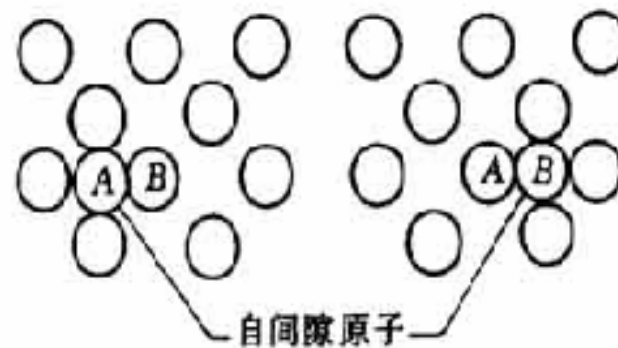
Fig. 7.3 Schematic representations of (a) vacancy diffusion and (b) interstitial diffusion.



a) 空位机制



b) 间隙机制



c) 自间隙机制

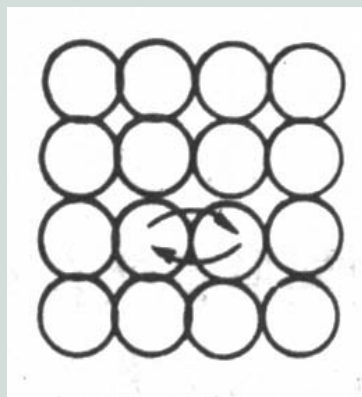
晶体点阵中扩散机制模型



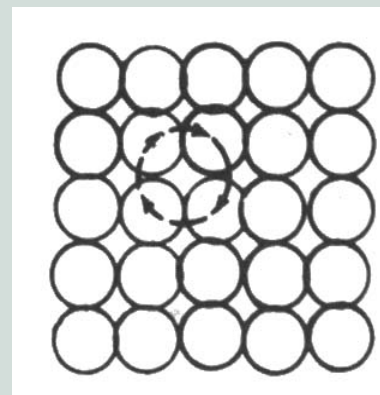
6.2.3 换位扩散机制 (exchange mechanism) :

(1) 直接换位机制 (**interstitialcy mechanism**) , 即相邻两原子直接交换位置。

(2) 环形换位机制 (**crowdion configuration**) , 即同一平面上的数个原子同时进行环形旋转式交换位置。

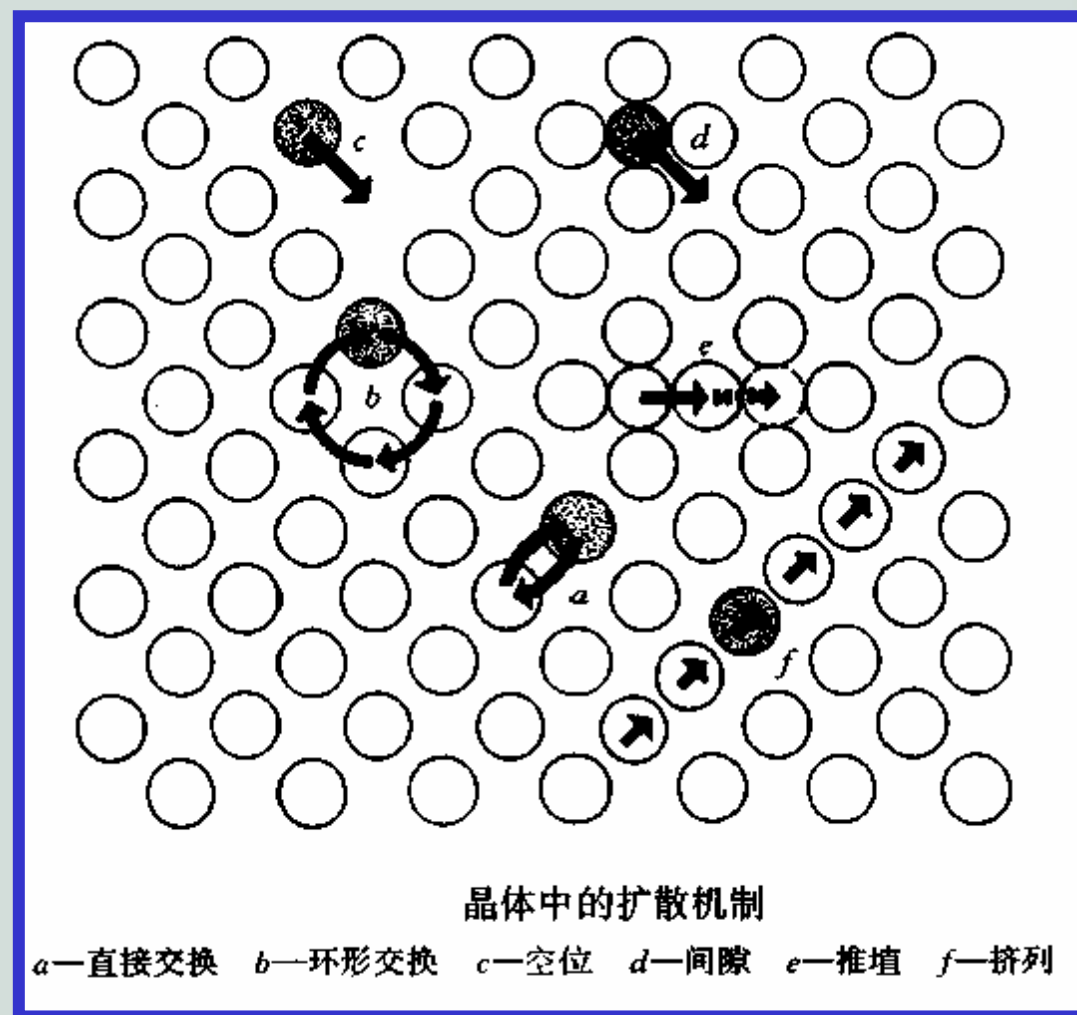


原子直接换位示意图



原子环形换位示意图

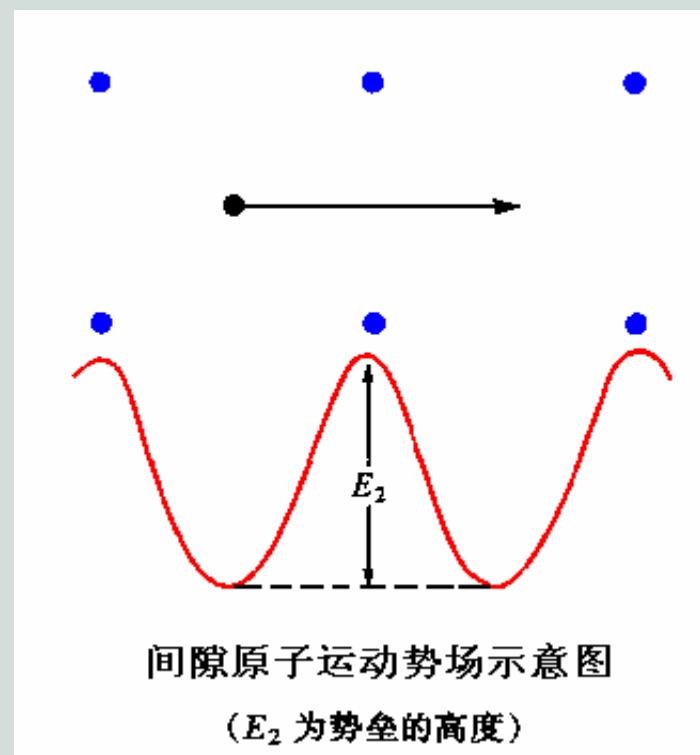
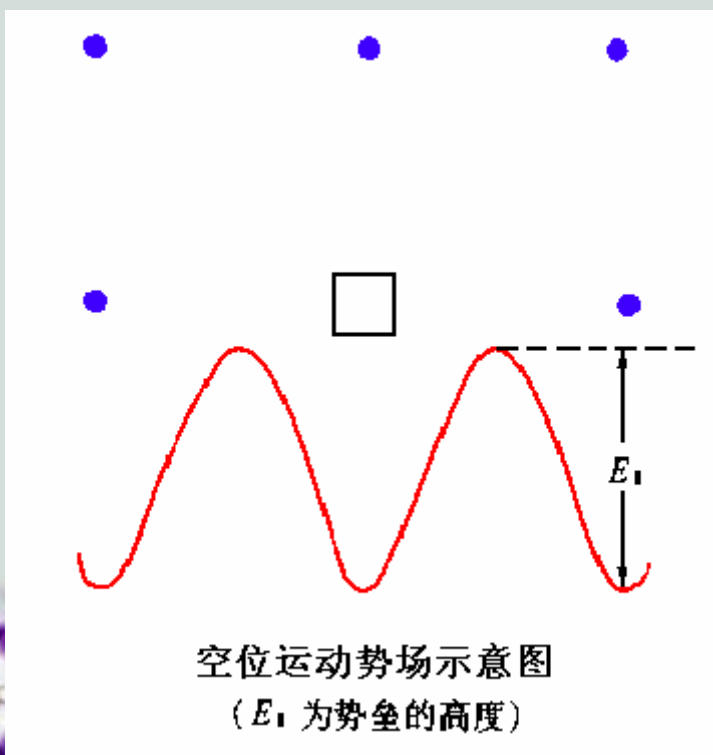




实现扩散，必须同时具备两个条件：

(1) 扩散原子近旁存在空位（或间隙）；

(2) 扩散原子具有可以超过能垒的自由能。



6.3 扩散定律

6.3.1 稳态扩散和Fick第一定律

(1) **稳态扩散** (steady state diffusion) : 扩散过程中各处的浓度及浓度梯度(concentration gradient)不随时间变化 ($\partial C/\partial t=0$, $\partial J/\partial x=0$) 。

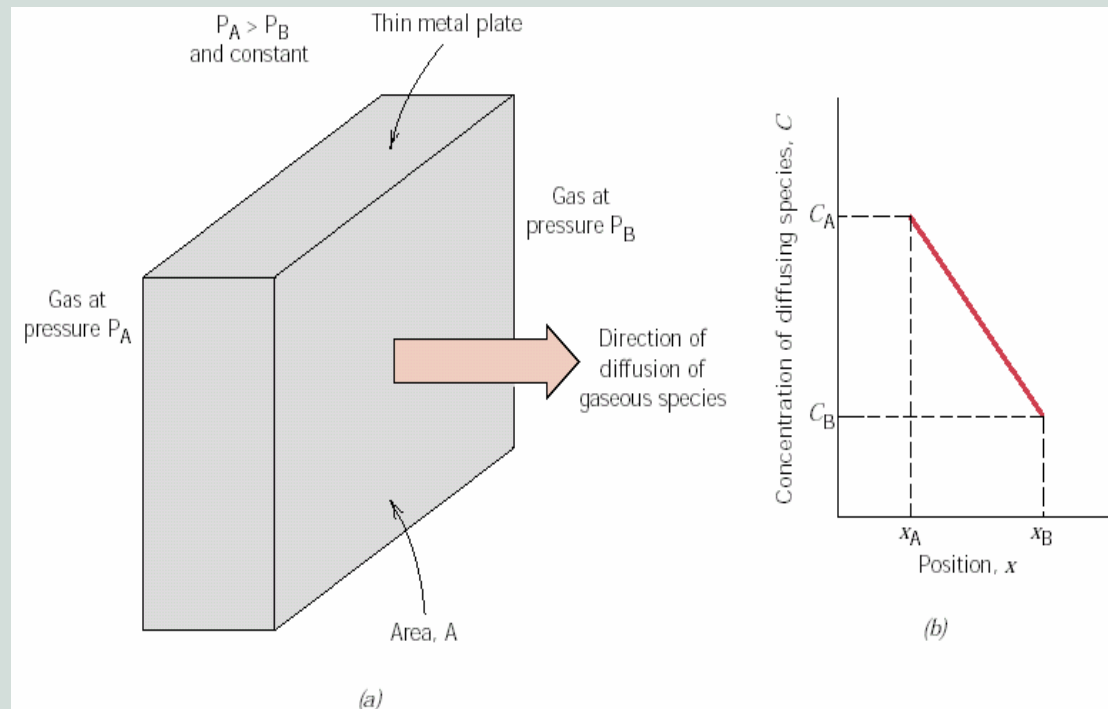


Fig. 7.4 (a) Steady-state diffusion across a thin plate. (b) A linear concentration profile for the diffusion situation in (a).

(2) **扩散通量** (diffusion flux) : 单位时间内通过垂直于扩散方向的单位面积的扩散物质质量, 单位为 $\text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$ 或 $\text{kg}/(\text{cm}^2\text{s})$ 。



$$J = \frac{M}{At} \quad (7.1a)$$

$$J = \frac{1}{A} \frac{dM}{dt} \quad (7.1b)$$

(3) Fick第一定律 (Fick's first law)

Fick第一定律指出, 在稳态扩散过程中, 扩散通量 J 与浓度梯度成正比:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (7.3)$$

式中: **负号**表示物质沿着浓度降低的方向扩散。

D 称为**扩散系数** (diffusion coefficient)

扩散系数是描述扩散速度的重要物理量, 它表示单位浓度梯度条件下, 单位时间单位截面上通过的物质流量, D 的单位是 cm^2/s 。 D 越大, 则扩散越快。



(4) 扩散现象的微观本质

首先建立扩散系数的微观模型。假设：

晶面I溶质原子数 n_1 ，II>为 n_2 ，且 $n_1 > n_2$ ；

- a. 任一溶质原子沿三维方向跳动几率相同，即单方向跳动几率为 $1/6$ ；
- b. 溶质获得足够 ΔG 可以进行扩散的几率为 p ；
- c. 溶质原子以阵点为中心和振动频率为 ν ；
- d. 能够进行扩散的溶质原子可跳周围位置的数目为 Z 。



根据假设，溶质原子在单位时间内跳至相邻位置的几率为 $\Gamma = \nu Z$



在单位时间内，通过I面II跳到面的溶质扩散通量为：

$$J = f_1 - f_2 = \frac{1}{6} \Gamma (n_1 - n_2)$$

晶面II上的溶质浓度又可以表示为：

$$c_2 = c_1 - \Delta c = c_1 + \frac{dc}{dx} d$$



可得：

$$n_1 - n_2 = -\frac{dc}{dx} d^2$$

代入后可得：

$$J = -\frac{1}{6}\Gamma d^2 \frac{dc}{dx}$$

由式

$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

可得

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

上式中的 Z 和 d 均是与晶体结构有关的物理量， v 和 p 是与热运动有关的参量，故上式可反映扩散系数的微观本质。



(5) 扩散系数的一般表达式

根据麦克斯韦—玻尔兹曼统计分布规律，可以方便的导出晶体中每个原子依靠能量起伏获得足够能量 ΔG 而发生跳动的几率。即 p 可以表示为：

$$p = \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

所以可得：

$$p = \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta s}{k}\right)$$

将扩散激活能及激活熵用摩尔激活能和摩尔激活熵表示，并令

$$D_0 = \frac{1}{6} v_z d^2 \exp\left(\frac{\Delta s}{R}\right)$$

则

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



此式即为扩散系数的一般表达式；

直接反应出宏观物理量Q及T的影响：Q升高或T下降，均使D呈负指数关系下降，即扩散过程显著变慢。


而一些微观物理量对D的影响，可由扩散系数 D_0 反映出来。



EXAMPLE PROBLEM 7.1

A plate of iron is exposed to a carburizing (carbon-rich) atmosphere on one side and a decarburizing (carbon-deficient) atmosphere on the other side at 700°C (1300°F). If a condition of steady state is achieved, calculate the diffusion flux of carbon through the plate if the concentrations of carbon at positions of 5 and 10 mm (5×10^{-3} and 10^{-2} m) beneath the carburizing surface are 1.2 and 0.8 kg/m³, respectively. Assume a diffusion coefficient of 3×10^{-11} m²/s at this temperature.

SOLUTION


$$J = -D \frac{C_A - C_B}{x_A - x_B} = -(3 \times 10^{-11} \text{ m}^2 / \text{s}) \frac{(1.2 - 0.8) \text{ kg} / \text{m}^3}{(5 \times 10^{-3} - 10^{-2}) \text{ m}}$$
$$= 2.4 \times 10^{-9} \text{ kg} / \text{m}^2 - \text{s}$$

例：没有一条内径为30 mm的厚壁管道，被厚度为0.1mm的铁膜隔开。通过向管子的一端向管内输入氮气，以保持膜片一侧氮气浓度为1200 mol / m²，而另一侧的氮气浓度为100 mol / m²。如在700℃下测得通过管道的氮气流量为2.8×10⁻⁴mol / s，求此时氮气在铁中的分散系数。



解：此时通过管子中铁膜的氮气通量为

$$J = \frac{2.8 \times 10^{-4}}{\frac{\pi}{4} \times 0.03^2} = 4.4 \times 10^{-4} \text{ mol} / \text{m}^2 \cdot \text{s}$$

膜片两侧的氮浓度梯度为： $-\frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{1200 - 100}{0.0001} = 1.1 \times 10^7 \text{ mol} / \text{m}$



根据Fick第一定律

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

$$D = -J / \frac{dC}{dx} = 4 \times 10^{-11} \text{ m}^2 / \text{s}$$

6.3.2 非稳态扩散和Fick第二定律

(1) **非稳态扩散**(non—steady state diffusion)：各处的浓度和浓度梯度随时间发生变化的扩散过程
($\partial C/\partial t \neq 0, \partial J/\partial x \neq 0$)。

大多数扩散过程是非稳态扩散过程，某一点的浓度是随时间而变化的，这类过程可由**Fick**第一定律结合质量守恒条件进行分析。

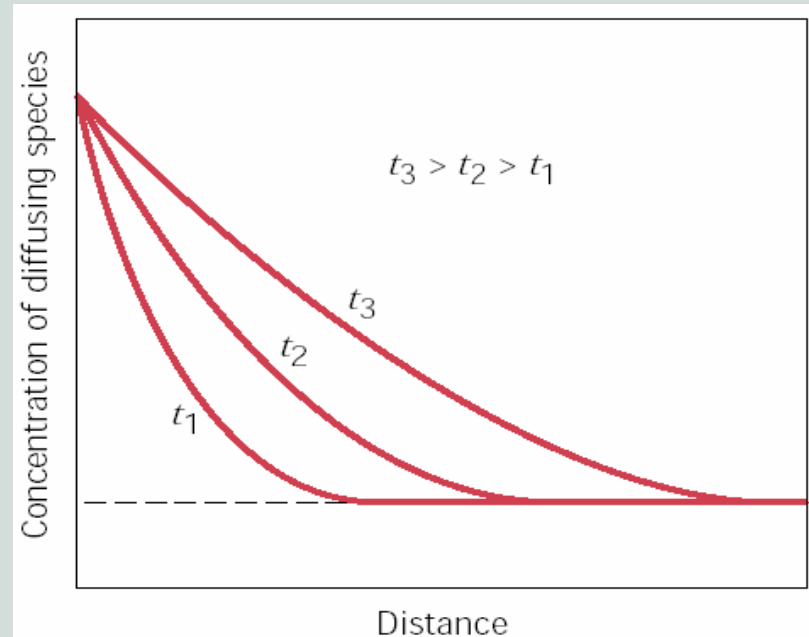
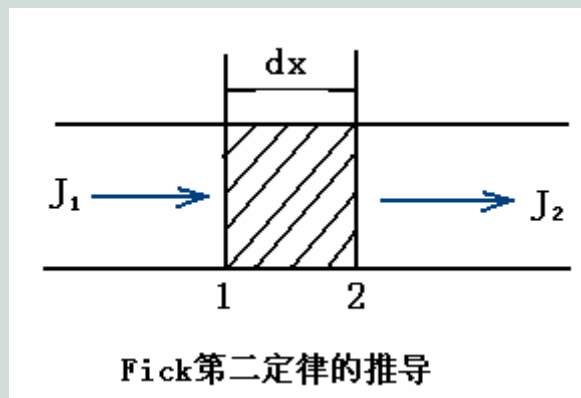


Fig. 7.5 Concentration profiles for nonsteady-state diffusion taken at three different times, t_1 , t_2 , and t_3 .

(2) Fick第二定律 (Fick's second law)

Fick第二定律解决溶质浓度随时间变化的情况，即 $dc/dt \neq 0$ 。



两个相距 dx 垂直 x 轴的平面组成的微体积， J_1 、 J_2 为进入、流出两平面间的扩散通量。

单位时间内物质流入体积元的速率应为： $R_1 = J_1 A$

在 dx 距离内，物质流动速率的变化应为：

$$\frac{\partial R_1}{\partial x} dx = \frac{\partial (J_1 A)}{\partial x} dx$$

所以在平面2物质流出的速率应为：

$$R_2 = J_2 A = J_1 A + \frac{\partial(J_1 A)}{\partial x} dx$$

物质在体积元中的积存速率为：

$$R_3 = R_1 - R_2 = \frac{\partial(J_1 A)}{\partial x} dx = -A dx \frac{\partial J_1}{\partial x}$$

积存的物质必然使体积元内的浓度变化，因此可以用体积元内浓度 $C \cdot A dx$ 随时间变化率来表示积存速率，即

$$R_3 = \frac{\partial(C A dx)}{\partial t} = A dx \frac{\partial C}{\partial t}$$



由上两式可得：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J_1}{\partial x} \quad \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (7.4a)$$



在将D近似为常数时：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (7.4b)$$

它反映扩散物质的浓度、通量和时间、空间的关系。这是Fick第二定律一维表达式。

对于三维方向的体扩散：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_x \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_y \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_z \frac{\partial C}{\partial z} \right)$$



若 $D_x=D_y=D_z$ 且与浓度无关时，Fick第二定律普遍式为：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right)$$

Fick第二定律的**物理概念**：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

扩散过程中，扩散物质浓度随时间的变化率，与沿扩散方向上物质浓度梯度随扩散距离的变化率成正比。

扩散第二定律的偏微分方程是X与t的函数，**适用于**分析浓度分布随扩散距离及时间而变的非稳态扩散。

Fick第二定律方程不能直接应用，必须结合具体的初始条件和边界条件，才能求出积分解，以便应用。



如P.189，对于半无限大的固体，即 $l > 10\sqrt{Dt}$

These boundary conditions are simply stated as

For $t = 0$, $C = C_0$ at $0 \leq x \leq \infty$

For $t > 0$, $C = C_s$ at $x = 0$

$C = C_0$ at $x = \infty$

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (7.5)$$



误差函数解

适用条件：无限长棒和半无限长棒。

如：恒定扩散源的渗碳过程。

Table 7.1 Tabulation of Error Function Values

z	$\text{erf}(z)$	z	$\text{erf}(z)$	z	$\text{erf}(z)$
0	0	0.55	0.5633	1.3	0.9340
0.025	0.0282	0.60	0.6039	1.4	0.9523
0.05	0.0564	0.65	0.6420	1.5	0.9661
0.10	0.1125	0.70	0.6778	1.6	0.9763
0.15	0.1680	0.75	0.7112	1.7	0.9838
0.20	0.2227	0.80	0.7421	1.8	0.9891
0.25	0.2763	0.85	0.7707	1.9	0.9928
0.30	0.3286	0.90	0.7970	2.0	0.9953
0.35	0.3794	0.95	0.8209	2.2	0.9981
0.40	0.4284	1.0	0.8427	2.4	0.9993
0.45	0.4755	1.1	0.8802	2.6	0.9998
0.50	0.5205	1.2	0.9103	2.8	0.9999

Suppose that it is desired to achieve some specific concentration of solute, C_1 , in an alloy; the left-hand side of Equation 7.5 now becomes

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = \text{constant}$$

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \text{constant} \quad (7.6a)$$

$$\frac{x^2}{Dt} = \text{constant} \quad (7.6b)$$

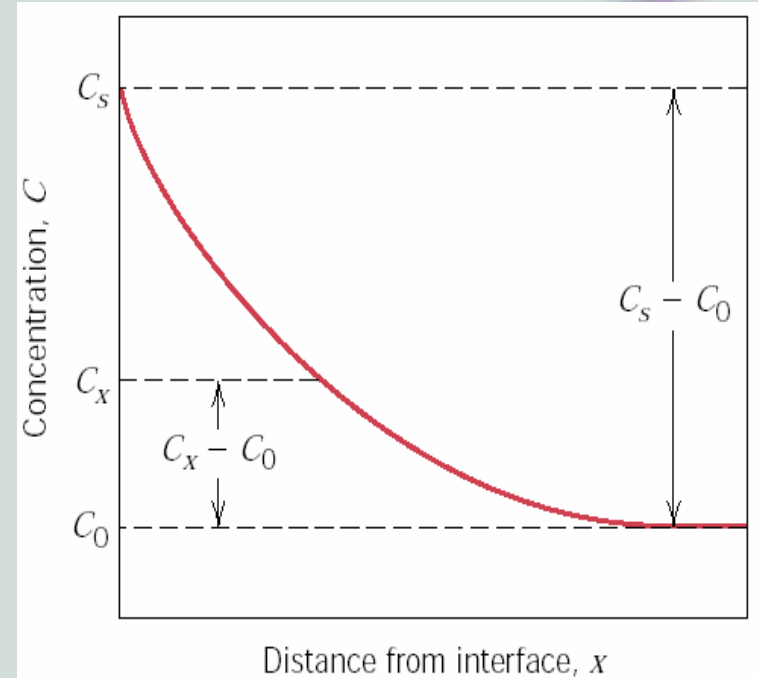


Fig 7.6 Concentration profile for nonsteady-state diffusion; concentration parameters relate to Equation 7.5.

EXAMPLE PROBLEM 7.2

SOLUTION

Since this is a nonsteady-state diffusion problem in which the surface composition is held constant, Equation 7.5 is used. Values for all the parameters in this expression except time t are specified in the problem as follows:

$$C_0 = 0.25 \text{ wt\% C}$$

$$C_s = 1.20 \text{ wt\% C}$$

$$C_x = 0.80 \text{ wt\% C}$$

$$x = 0.50 \text{ mm} = 5 \times 10^{-4} \text{ m}$$

$$D = 1.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$



$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = \frac{0.80 - 0.25}{1.20 - 0.25} = 1 - \operatorname{erf} \left[\frac{(5 \times 10^{-4} \text{ m})}{2\sqrt{(1.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2 / \text{s})(t)}} \right]$$



$$0.4210 = \operatorname{erf} \left(\frac{62.5 \text{ s}^{1/2}}{\sqrt{t}} \right)$$

z	erf(z)
0.35	0.3794
z	0.4210
0.40	0.4284

$$\frac{z - 0.35}{0.40 - 0.35} = \frac{0.4210 - 0.3794}{0.4284 - 0.3794}$$

$$z = 0.392$$

$$\frac{62.5 \text{ s}^{1/2}}{\sqrt{t}} = 0.392$$



$$t = \left(\frac{62.5 \text{ s}^{1/2}}{0.392} \right)^2 = 25,400 \text{ s} = 7.1 \text{ h}$$

EXAMPLE PROBLEM 7.3

SOLUTION

$$\frac{x^2}{Dt} = \text{constant}$$

$$Dt = \text{constant} \quad (7.7)$$

at both temperatures. That is,

$$D_{500} t_{500} = D_{600} t_{600}$$

$$t_{500} = \frac{D_{600} t_{600}}{D_{500}} = \frac{(5.3 \times 10^{-13} \text{ m}^2 / \text{s})(10 \text{ h})}{4.8 \times 10^{-14} \text{ m}^2 / \text{s}} = 110.4 \text{ h}$$



例：均匀化退火

铸态下固溶体合金由于非平衡结晶出现严重的枝晶偏析，危害性能。




生产上常采用均匀化退火来减轻偏析。退火过程中的溶质浓度变化可用第二定律来分析。

溶质浓度沿x方向周期变化的表达式可写成：

$$c = c_0 + (c_m - c_0) \sin\left(\frac{wx}{l}\right)$$

在退火过程中，随时间的增加，溶质分布趋于均匀化，既 $(C_m - C_0)$ 值不断降低。由此解出扩散第二定律在扩散退火过程中的解为：


$$c = c_0 + (c_m - c_0) \sin\left(\frac{wx}{l}\right) \exp\left(-\frac{x^2 Dt}{l^2}\right)$$

$x=0.5$ 处偏析最严重，在此处，上式变为：

$$c = c_0 + (c_m - c_0) \exp\left(-\frac{x^2 Dt}{l^2}\right)$$



而枝晶偏析正弦曲线峰值衰减程度可以用 $(C - C_0)/(C_m - C_0)$ 表示，上式可改成：

$$\frac{c - c_0}{c_m - c_0} = \exp\left(-\frac{x^2 Dt}{l^2}\right)$$

若认为只要使衰减程度达到最大偏析的1%，便已达到消除枝晶偏析的目的，则根据上式：

$$\exp\left(-\frac{x^2 Dt}{l^2}\right) = 0.01$$



求出扩散退火所需的时间应为：

$$t = 0.467 \frac{l^2}{D}$$

上式结果表明：

枝晶间距 $2l$ 越小，均匀化退火温度越高（可使扩散系数 D 增大），则均匀化所需时间越短。因 t 与 l 的平方成正比，减小 l ，缩短扩散退火时间更显著。

生产上采用的细化铸态晶粒等措施，均可减小枝晶间距，有效的提高均匀化退火效果。



6.3.3 扩散的驱动力与上坡扩散



(1) 扩散驱动力

对于多元体系，设 n 为组元 i 的原子数，则在等温等压条件下，组元 i 原子的自由能可用化学位表示：

$$\mu_i = \partial G / \partial n_i$$

扩散的驱动力为化学位梯度，即

$$F = -\partial \mu_i / \partial x$$

负号表示扩散驱动力指向化学位降低的方向。





热力学理论分析证明，扩散的**真正驱动力**是扩散物质的热力学势梯度，即扩散的**方向和速率**取决于扩散物质体系中热力学势梯度而不是浓度梯度。**热力学势梯度可以是浓度、温度、化学位、应力应变、电位等物理量在空间上的差异造成。浓度梯度引起的扩散只是一个最为常见的特例。**



(2) 上坡扩散

概念：原子由低浓度处向高浓度处迁移的扩散。

驱动力：化学位梯度。

其它引起上坡扩散的因素：

弹性应力的作用—大直径原子跑向点阵的受拉部分，小直径原子跑向点阵的受压部分。

晶界的内吸附：晶界能量比晶内高，原子规则排列较晶内差，如果溶质原子位于晶界上可降低体系总能量，它们会优先向晶界扩散，富集于晶界上，此时溶质在晶界上的浓度就高于在晶内的浓度。

电场作用：大电场作用可使原子按一定方向扩散。



6.4 影响扩散的因素

6.4.1 扩散类型

(1) 固溶体类型

在不同类型的固溶体中，由于扩散机制及其所决定的溶质原子扩散激活能不同，因而扩散能力存在很大差别。

间隙固溶体中溶质原子的扩散激活能一般都比置换固溶体的溶质原子小，扩散速度比置换型溶质原子快得多。





例如，C，N，B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，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。

(2) 原子键力的影响

原子键力越强，扩散激活能 Q 值越高。

熔点高的金属的自扩散激活能必然大。



Table 7.2 A Tabulation of Diffusion Data

Diffusing Species	Host Metal	$D_0(m^2/s)$	Activation Energy Q_d		Calculated Values	
			kJ/mol	$eV/atom$	$T(^{\circ}C)$	$D(m^2/s)$
Fe	α -Fe (BCC)	2.8×10^{-4}	251	2.60	500	3.0×10^{-21}
					900	1.8×10^{-15}
Fe	γ -Fe (FCC)	5.0×10^{-5}	284	2.94	900	1.1×10^{-17}
					1100	7.8×10^{-16}
C	α -Fe	6.2×10^{-7}	80	0.83	500	2.4×10^{-12}
					900	1.7×10^{-10}
C	γ -Fe	2.3×10^{-5}	148	1.53	900	5.9×10^{-12}
					1100	5.3×10^{-11}
Cu	Cu	7.8×10^{-5}	211	2.19	500	4.2×10^{-19}
Zn	Cu	2.4×10^{-5}	189	1.96	500	4.0×10^{-18}
Al	Al	2.3×10^{-4}	144	1.49	500	4.2×10^{-14}
Cu	Al	6.5×10^{-5}	136	1.41	500	4.1×10^{-14}
Mg	Al	1.2×10^{-4}	131	1.35	500	1.9×10^{-13}
Cu	Ni	2.7×10^{-5}	256	2.65	500	1.3×10^{-22}

Source: E. A. Brandes and G. B. Brook (Editors), *Smithells Metals Reference Book*, 7th edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992.



溶质原子在奥氏体中的扩散激活能

溶质原子 类型		溶质元素 在 γ -Fe 中 $Q/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	溶质原子 类型		溶质元素 在 γ -Fe 中 $Q/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
置换型	Al	184	间隙型	N	146
	Ni	282.5		C	134
	Mn	276			
	Cr	323			
	Mo	247		H	42
	W	261.5			



(3) 晶体结构

- 1) 不同的晶体结构具有不同的扩散系数。在致密度大的晶体结构中的扩散系数，都比致密度小的晶体结构中的扩散系数要小，**致密度越小，原子越易迁移**。（例如铁在912℃时发生 $\gamma\text{-Fe} \leftrightarrow \alpha\text{-Fe}$ 转变， $\alpha\text{-Fe}$ 的自扩散系数大约是 $\gamma\text{-Fe}$ 的240倍。）
- 2) 结构不同的固溶体由于对扩散元素的固溶度不同以及由此所引起的浓度梯度差别，也将影响扩散速度。





- 3) 另外，晶体的各向异性也影响到扩散的进行，由其是对一些对称性较低的晶体结构，扩散的各向异性相当明显。
- 4) 扩散元素性质：**扩散原子与溶剂金属差别越大，扩散系数越大**，差别指原子半径、熔点、固溶度等。



6.4.2 温度的影响



温度是影响扩散速率的最主要因素。温度↑，原子热激活能量↑，越易发生迁移，扩散系数↑。

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \quad (7.8)$$

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q_d}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (7.9a)$$

$$\log D = \log D_0 - \frac{Q_d}{2.3R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (7.9b)$$

扩散系数D与温度T呈指数关系，随着温度的升高，扩散系数急剧增大。温度↑，原子的振动能就↑，因此借助于能量起伏而越过势垒进行迁移的原子几率↑。此外，温度↑，金属内部的空位浓度↑，这也有利于扩散。



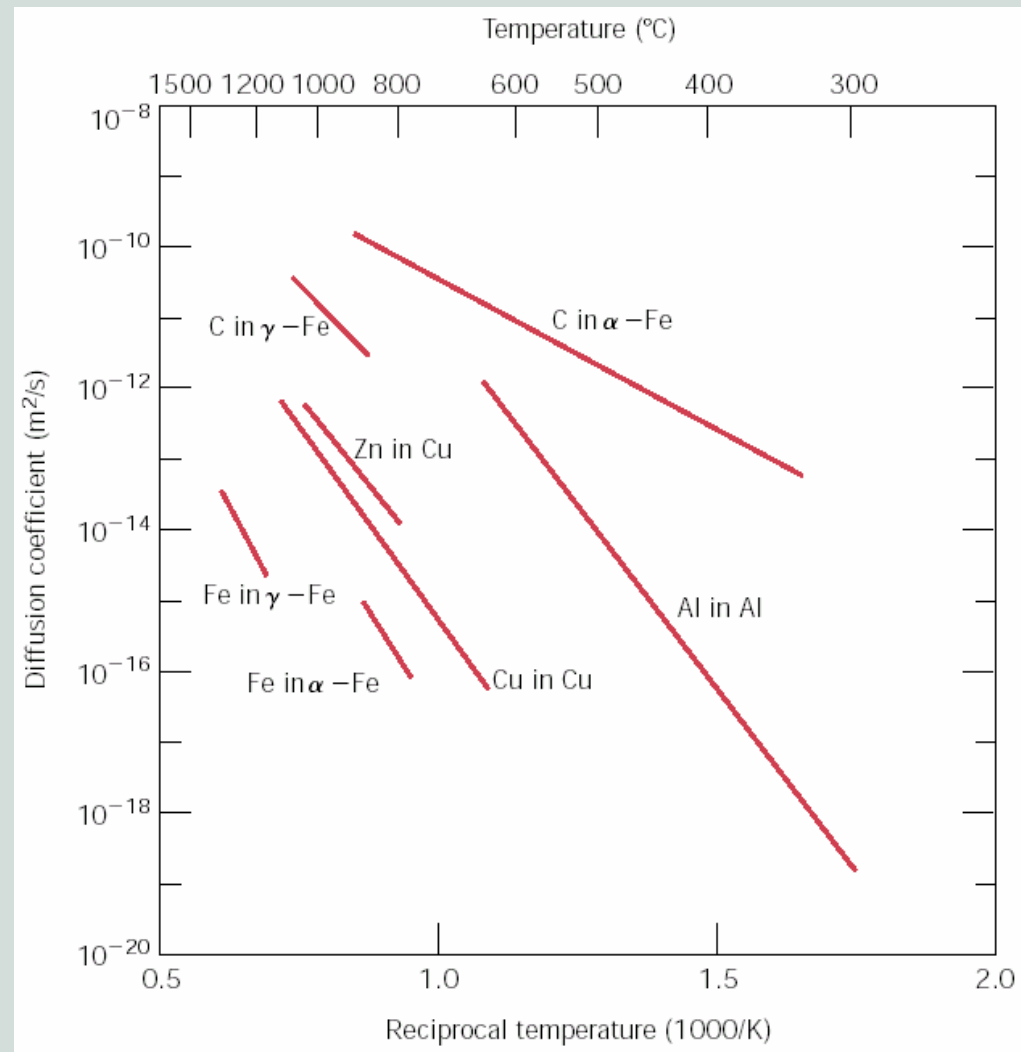


Fig. 7.7 Plot of the logarithm of the diffusion coefficient versus the reciprocal of absolute temperature for several metals.

EXAMPLE PROBLEM 7.4

Using the data in Table 7.2, compute the diffusion coefficient for magnesium in aluminum at 550 °C.



SOLUTION

$$D = (1.2 \times 10^{-4} \text{ m}^2 / \text{s}) \exp \left[- \frac{(131,000 \text{ J} / \text{mol})}{(8.31 \text{ J} / \text{mol} - \text{K})(550 + 273 \text{ K})} \right]$$
$$= 5.8 \times 10^{-13} \text{ m}^2 / \text{s}$$



EXAMPLE PROBLEM 7.5

In Figure 7.8 is shown a plot of the logarithm (to the base 10) of the diffusion coefficient versus reciprocal of absolute temperature, for the diffusion of copper in gold. Determine values for the activation energy and the preexponential.



SOLUTION

$$\log D = \log D_0 - \frac{Q_d}{2.3R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

$$Q_d = -2.3R(\text{slope}) = -2.3R \left[\frac{\Delta(\log D)}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)} \right]$$

$$= -2.3R \left[\frac{\log D_1 - \log D_2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \right]$$

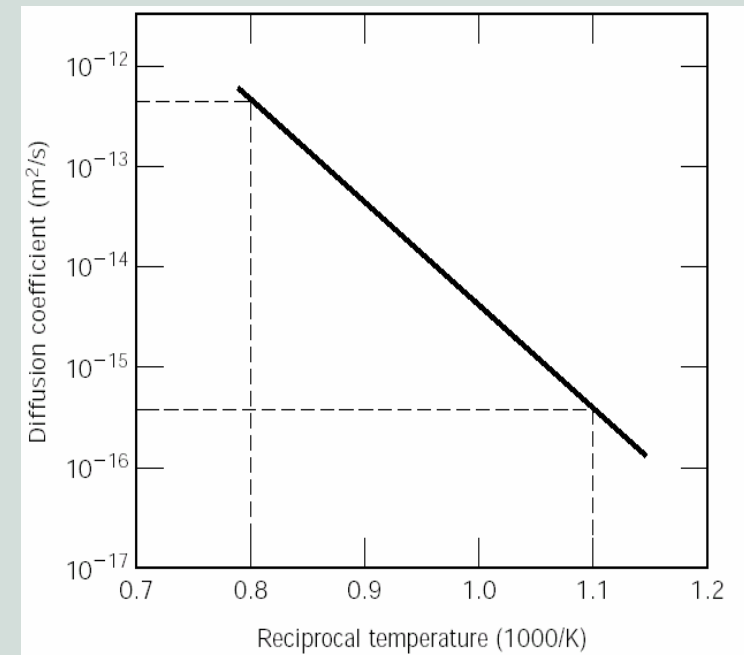


Fig. 7.8 Plot of the logarithm of the diffusion coefficient versus the reciprocal of absolute temperature for the diffusion of copper in gold.

$$\begin{aligned}
 Q_d &= -2.3R \left[\frac{\log D_1 - \log D_2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \right] \\
 &= 2.3(8.31J / mol - K) \left[\frac{-12.40 - (-15.45)}{0.8 \times 10^{-3}(K)^{-1} - 1.1 \times 10^{-3}(K)^{-1}} \right] \\
 &= 194,000J / mol = 194KJ / mol
 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 \log D_0 &= \log D + \frac{Q_d}{2.3R} \left(\frac{1}{T} \right) \\
 &= -15.45 + \frac{(194,000J / mol)(1.1 \times 10^{-3}[K]^{-1})}{(2.3)(8.31J / mol - K)} \\
 &= -4.28
 \end{aligned}$$



Thus, $D_0 = 10^{-4.28} \text{ m}^2/\text{s} = 5.2 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}.$

DESIGN EXAMPLE 7.1

SOLUTION

$$C_0 = 0.20 \text{ wt\% C}$$

$$C_s = 1.00 \text{ wt\% C}$$

$$C_x = 0.60 \text{ wt\% C}$$

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = \frac{0.60 - 0.20}{1.00 - 0.20} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

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

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 0.4747$$



$x = 0.75 \text{ mm} = 7.5 \times 10^{-4} \text{ m}$. Therefore

$$\frac{7.5 \times 10^{-4} \text{ m}}{2\sqrt{Dt}} = 0.4747$$

$$Dt = 6.24 \times 10^{-7} \text{ m}^2$$

$$Dt = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right)(t) = 6.24 \times 10^{-7} \text{ m}^2$$

$$(2.3 \times 10^{-5} \text{ m}^2 / \text{s}) \exp\left[-\frac{148,000 \text{ J/mol}}{(8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(T)}\right](t) = 6.24 \times 10^{-7} \text{ m}^2$$

$$t(\text{in s}) = \frac{0.0271}{\exp\left(-\frac{17,810}{T}\right)}$$



Temperature (°C)	Time	
	s	h
900	106,400	29.6
950	57,200	15.9
1000	32,300	9.0
1050	19,000	5.3

6.4.3 晶体缺陷的影响



在实际使用中的绝大多数材料是多晶材料，对于多晶材料，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 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。

（而对于间隙原子则不然，一方面会加速其扩散，另一方面会促使其偏聚，反而阻碍其扩散，所以情况较复杂。）



6.4.3 其它影响因素



(1) 浓度

无论是置换或是间隙固溶体，其组元的扩散系数都会随浓度变化而改变。

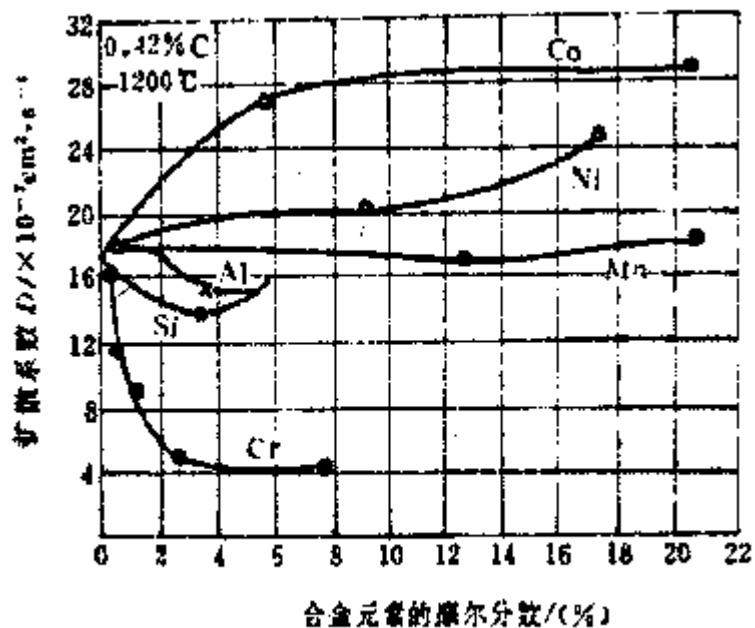
(2) 应力的作用

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。

(3) 合金元素

在二元合金中加入第三元素时，扩散系数也发生变化，其影响较为复杂。





合金元素对碳在 γ -Fe 中的扩散系数的影响

例如碳在 γ -Fe 中扩散系数与碳与合金元素亲和力有关

a. 形成碳化物的元素

如 W、Mo、Cr 等，降低碳的扩散系数

b. 形成不稳定碳化物的元素

如 Mn，对碳的扩散影响不大

c. 不形成碳化物元素

影响不一，如 Co、Ni 可提高 C 的扩散，而 Si 则降低碳的扩散。

6.5 离子晶体和高分子材料中的扩散



6.5.1 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。而在离子晶体中，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。





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小于金属原子的扩散速率。





在离子晶体中，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。例如，在NaCl中，氯离子的扩散激活能约是钠离子的2倍。



6.5.1 高分子材料中的扩散



小分子(e.g., O_2 , H_2O , CO_2 , CH_4)可从聚合物膜的一侧扩散到其浓度较低的另一侧, 这种现象称为渗透或渗析。另外, 若在低浓度聚合物膜的一侧施加足够向的压力(超过渗透压)则可使液体或气体分子向高浓度一侧扩散, 这种现象称为反向渗透。根据聚合物的渗透性, 高分子材料在薄膜包装、提纯、医学、海水淡化等方面都获得了广泛的应用。





液体或气体分子透过聚合物时，先是溶解在聚合物内，然后再向低浓度处扩散，最后从薄膜的另一侧析出。所以聚合物的渗透性和液体及气体在其中的溶解性有关。当溶解性不大时，透过量 q 可由Fick第一定律表示。





其他条件相同时，

- 溶解性越好，渗透系数就越大；
- 分子越小，在聚合物中越易扩散；
- 链的柔性增大时渗透性提高；
- 结晶度越大，渗透性越小；
- 分子链上引入极性基团，使其对气体的渗透性下降。

