



《材料科学基础》考点精讲系列

扩 散

主讲人：王 准

网学天地

www.e-studysky.com

主要内容

- 一、菲克定律
- 二、代位扩散
- 三、扩散中的热力学
- 四、扩散的微观机制
- 五、影响扩散系数的因素
- 六、反应扩散

扩散：由构成物质的微粒(离子、原子、分子)的热运动而产生的物质迁移现象称为扩散。扩散的宏观表现是物质的定向输送。

在固体材料中也存在扩散，并且它是固体中物质传输的唯一方式。因为固体不能象气体或液体那样通过流动来进行物质传输。即使在纯金属中也同样发生扩散，用参入放射性同位素可以证明。

扩散在材料的生产和使用中的物理过程有密切关系，例如：凝固、偏析、均匀化退火、冷变形后的回复和再结晶、固态相变、化学热处理、烧结、氧化、蠕变等。

一、菲克定律

1. 菲克第一定律
2. 菲克第二定律
3. 菲克第二定律的解
4. 菲克第二定律的应用

1. 菲克第一定律

菲克(A. Fick)在1855年总结出的，数学表达式为：

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

J为单位时间通过垂直于扩散方向的单位面积的扩散物质的通量，单位是 $\text{g}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 或原子数 $\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ；

dC/dx为溶质原子的浓度度；

负号表示物质总是从浓度高处向浓度低的方向迁移；比例常数**D**称为扩散系数，单位为 $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 。

注 意

(1) 扩散第一方程与经典力学的方程一样，是被大量实验所证实的公理，是扩散理论的基础。

(2) 浓度梯度一定时，扩散仅取决于扩散系数，扩散系数是描述原子扩散能力的基本物理量。扩散系数并非常数，而与很多因素有关，但是与浓度梯度无关。

(3) 当 $dC/dx=0$ 时， $J=0$ ，表面在浓度均匀的系统中，尽管原子的微观运动仍在进行，但是不会产生宏观的扩散现象，这一结论仅适合于下坡扩散的情况。

(4) 在扩散第一定律中没有给出扩散与时间的关系，故此定了适合于描述 $dC/dt=0$ 的稳态扩散，即在扩散过程中系统各处的浓度不随时间变化。

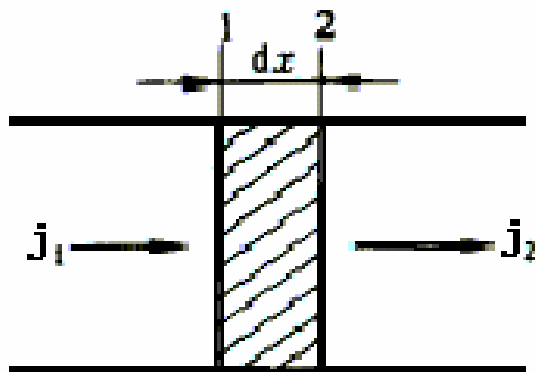
(5) 扩散第一定律不仅适合于固体，也适合于液体和气体中原子的扩散。

2. 菲克第二定律

菲克第一定律适用于稳态扩散，即在扩散的过程中各处的浓度不因为扩散过程的发生而随时间的变化而改变，也就是 $dC/dt = 0$ 。

当物质分布浓度随时间变化时，由于不同时间在不同位置的浓度不相同，浓度是时间和位置的函数 $C(x, t)$ ，扩散发生时不同位置的浓度梯度也不一样，扩散物质的通量也不一样。在某一 dt 的时间段，扩散通量是位置 and 时间的函数 $j(x, t)$ 。

(1) 菲克第二定律 引出



如图所示设为单位面积 A 上取 dx 的单元体，体积为 $A dx$ ，在 dt 的时间内通过截面1流入的物质质量为 $j(x) \cdot A \cdot dt$ 。

而通过截面2流出的物质质量为：

$$j(x + dx) \cdot A \cdot dt = \left[j(x) + \frac{\partial j}{\partial x} dx \right] \cdot A \cdot dt$$

在 dt 时间内，单元体中的积有量为：

$$\text{流入量} - \text{流出量} = -\frac{\partial j}{\partial x} dx \cdot A \cdot dt$$

(2) 菲克第二定律 微分方程

在 dt 时间内单元体的浓度变化量: $\frac{\partial C}{\partial t} dt$

则需要的溶质量为: $\frac{\partial C}{\partial t} dt \cdot A \cdot dx$

$$\frac{\partial C}{\partial t} dt \cdot A \cdot dx = -\frac{\partial j}{\partial x} dx \cdot A \cdot dt \quad \text{即} \quad \frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x}$$

$$\text{因为 } j = -D \frac{\partial C}{\partial x} \text{ 可以得到: } \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

(3) 菲克第二定律 微分方程标准型

在一维状态下非稳态扩散的微分方程，即为菲克第二定律的数学表达式，又称为扩散第二方程。若扩散系数 D 为常数，方程可写成：

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

三维情况，设在不同的方向扩散系数为相等的常数，则扩散第二方程为：

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

3. 菲克第二定律的解

(1) 菲克第二定律的解：高斯解

适用条件：

- ① 扩散过程中扩散元素质量保持不变，其值为 M ；
- ② 扩散开始时扩散元素集中在表面，好像一层薄膜。

初始条件：

$$T=0, C=0$$

边界条件：

$$X=\infty, C=0 \quad \int_0^{\infty} A dx = M$$



高斯解：

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

制作半导体元件时，常先在硅表面沉积一薄层硼，然后加热使之扩散。

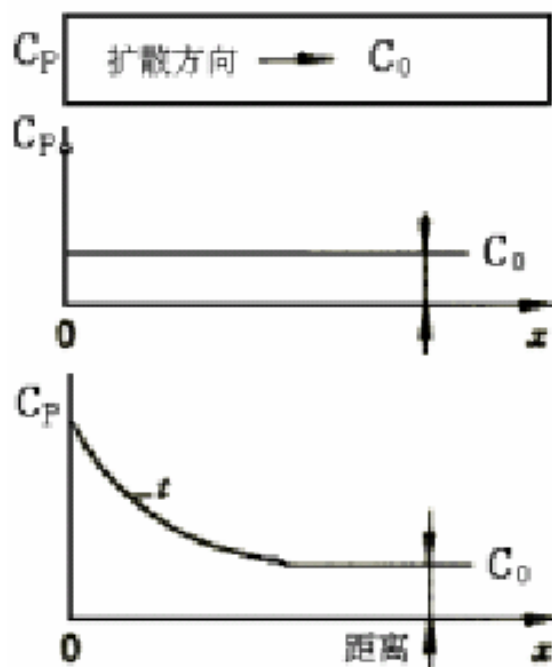


例：测得1100°C硼在硅中的扩散系数D为 $4 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$ ，硼薄膜质量 $M=9.43 \times 10^{19}$ 原子。

由高斯解求扩散 $7 \times 10^7 \text{s}$ 后，表面（ $x=0$ ）硼浓度为：

$$C = \frac{9.43 \times 10^{19}}{\sqrt{\pi \times 4 \times 10^{-7} \times 7 \times 10^7}} = 1 \times 10^{19} \text{原子}/\text{m}^3$$

(2) 菲克第二定律的解：误差函数解 半无限长棒



设扩散系数 D 为常数，方程为：
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

初始条件： $C(x,0) = C_0 \quad (t > 0)$

边界条件： $C(0,t) = C_P$
 $C(\infty,t) = C_0$

实际意义：低碳钢的渗碳处理，材料的原始含碳量为 C_0 ，热处理时外界条件保证其表面的碳含量始终维持在 C_P (碳势)，经过一段时间后，求材料的表面附近碳含量的情况。

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

解为: $C = C_P - (C_P - C_0) \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\lambda^2} d\lambda$

定义函数: $erf(\beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{\beta} e^{-\lambda^2} d\lambda$ 高斯误差函数

一维半无限长棒中扩散方程误差函数解:

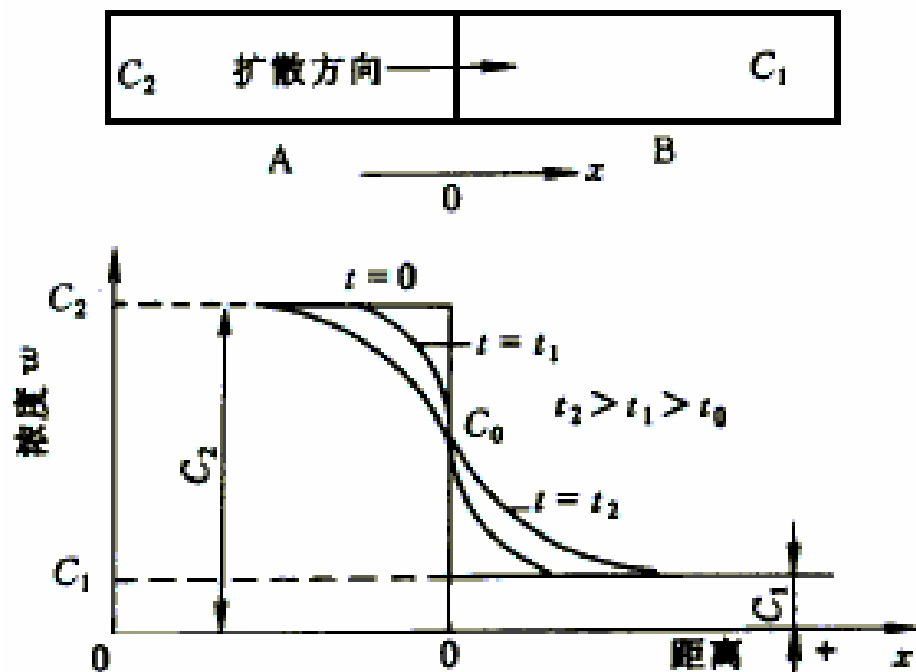
$$C(x,t) = C_p - (C_p - C_0) \cdot erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

高斯误差函数

表 高斯误差函数表 $\left(\frac{x}{\sqrt{Dt}} \right.$ 与 $\text{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{Dt}} \right)$ 的对应值

$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	$\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$	$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	$\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$	$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	$\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$
0	0	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	0.9899
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
0.55	0.5633	1.3	0.9340		

无限长棒



设扩散系数 D 为常数, 方程为:

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

初始条件: $C(x > 0, t = 0) = C_1$
 $C(x < 0, t = 0) = C_2$

边界条件: $C(x = \infty, t > 0) = C_1$
 $C(x = -\infty, t > 0) = C_2$

实际意义: 将溶质含量不同的两种材料焊接在一起, 因为浓度不同, 在焊接处扩散进行后, 溶质浓度随时间的会发生相应的变化。



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

解为: $C(x,t) = \frac{C_2 + C_1}{2} - \frac{C_2 - C_1}{2} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\lambda^2} d\lambda$

利用高斯误差函数 $erf(\beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{\beta} e^{-\lambda^2} d\lambda$

一维无限长棒中扩散方程误差函数解:

$$C(x,t) = \frac{C_2 + C_1}{2} - \frac{C_2 - C_1}{2} erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

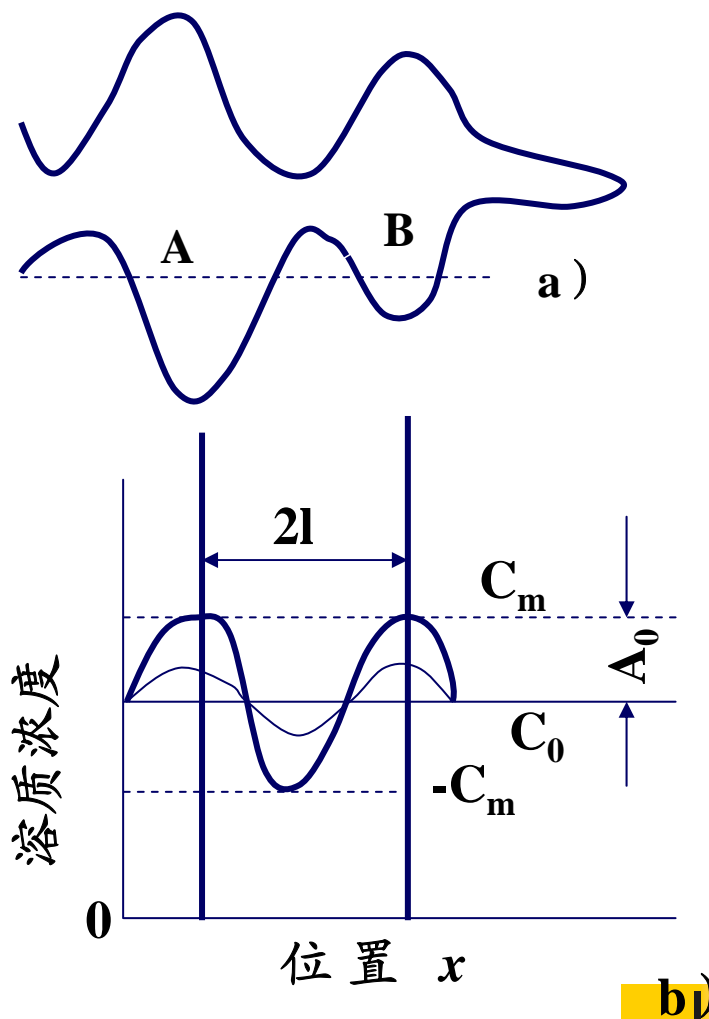
(3) 菲克第二定律的解：正弦解

适用条件：

铸造合金中显微偏析的均匀化退火问题。

$t=0$ 时

$$C = C_m \sin \frac{\pi x}{l}$$



正弦解:

$$C = C_m \sin \frac{\pi x}{l} \exp \left(- \pi^2 D t / l^2 \right) + C_0$$

C_0 ——平均浓度 $C_{\text{平均}}$, l ——晶粒的平均直径

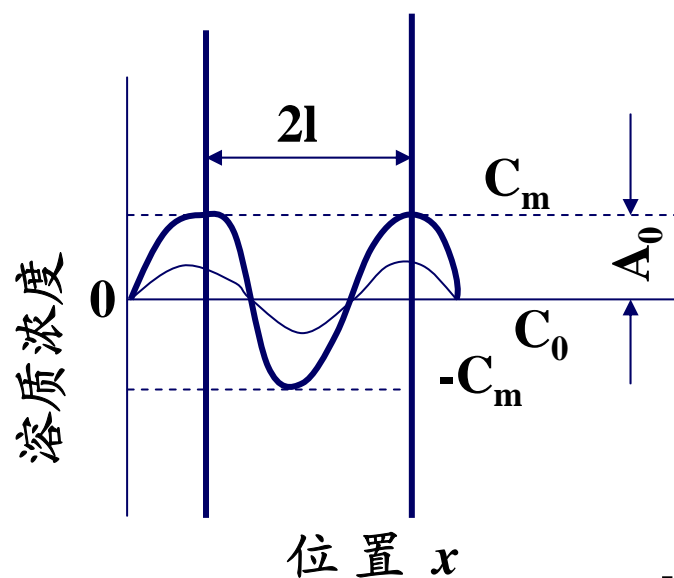
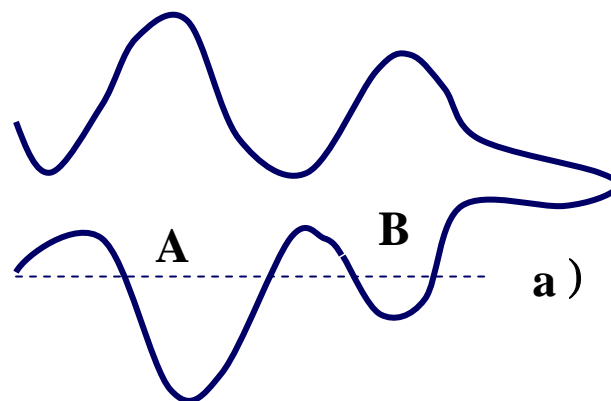
$$C_m \exp \left(- \pi^2 D t / l^2 \right)$$

适用条件:

铸造合金中显微偏析的均匀化退火问题。

$t=0$ 时

$$C = C_m \sin \frac{\pi x}{l}$$



初始条件: $C(x = 0, l, 2l \dots) = 0$

边界条件: $C(x = l/2, 3l/2, 5l/2 \dots; t = 0) = C_m$

$$C = C_m \sin \frac{\pi x}{l} \exp(-\pi^2 D t / l^2)$$

$$C / C_m = \exp(-\pi^2 D t / l^2)$$

只有当 $t \rightarrow \infty$ 时, $C / C_m \rightarrow 0$, 才能完全均匀化。

因此, 使 **D** 增大, l 减小的因素都可以缩短均匀化退火时间。

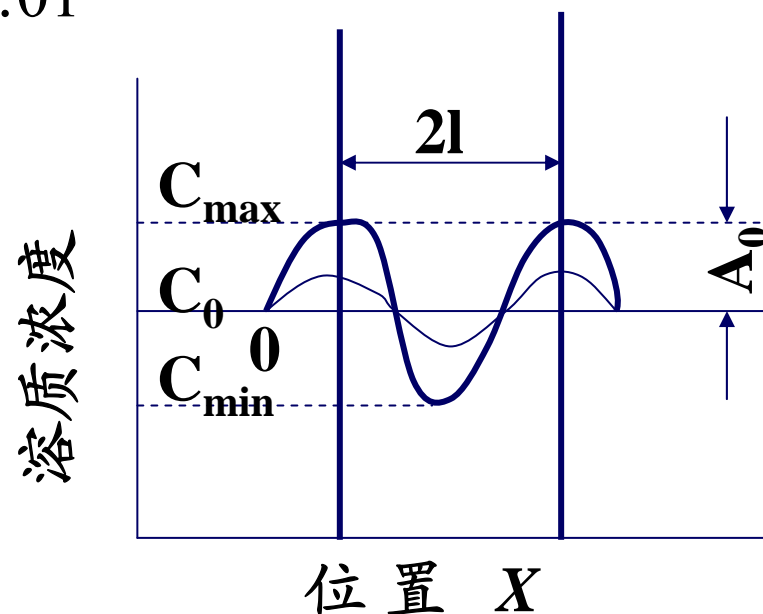
4. 菲克第二定律的应用

例1: 若规定退火后浓度波动为原来的1%, 即:

$$\exp(-4\pi^2 Dt / l^2) = 0.01$$

则

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



例2: 两个原始成分半波长分别为 C_1 和 $C_2=C_1/10$ 的试样, 半波长为 C_2 的试样成分波幅衰减为原来的 $1/e$ (0.368 倍) 时, 半波长为 C_1 的试样波幅衰减情况如何?

解: 对于半波长为 C_2 的试样, 衰减因子等于 $1/e$ 时:

$$\exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{l_2^2}\right) = \exp\left(-\frac{100\pi^2 Dt}{l_1^2}\right) = \frac{1}{e} \quad \text{即} \quad \frac{\pi^2 Dt}{l_1^2} = \frac{1}{100}$$

对于半波长为 C_1 的试样, 在同样时间内的波幅衰减为:

$$\exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{l_1^2}\right) = \exp\left(-\frac{1}{100}\right) = 99.00\%$$

即是说, 半波长为 C_2 的波幅衰减了 $(1-0.368) = 63.2\%$ 时, 半波长为 C_1 的波幅只衰减了 1% 。可见, 波长对衰减速度的影响是非常大的。

真 題

2. (2000) 什么是菲克第二定律？运用菲克第二定律（扩散方程）阐述在扩散退火时是如何消除显微偏析的？（10分）

答：（1）在一维状态下非稳态扩散的微分方程，即为菲克第二定律的数学表达式，又称为扩散第二方程。若扩散系数 D 为常数，方程可写成：

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

三维情况，设在不同的方向扩散系数为相等的常数，则扩散第二方程为：

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



④具有显微偏析的合金，其溶质元素分布大多是周期性变化的，在合金中选取其成份相当于合金平均成分的某点做为参考坐标原点，则溶质沿x轴分布类似于正弦曲线 $C = C_m \sin \frac{\pi x}{L}$ 。

B、由于浓度梯度存在，在退火过程中溶质由高浓度向低浓度扩散，合金将逐渐均匀化。扩散方程的解 $C_m = C_m \sin \frac{\pi x}{L} e^{-\pi^2 D t / L^2}$ 随时间t的增加，每一点浓度都逐渐减少并趋近于平均浓度。

C、在浓度峰值处 $C/C_m = e^{-\pi^2 D t / L^2}$ $t = \frac{L^2}{\pi^2 D} \sin^2 \frac{\pi x}{L} = 1$

T的降低可加快均匀化速度：①增加退火T $\rightarrow D \uparrow$ ；②设法减小L：如细化铸态组织、晶粒、极晶网。

3. 有一20钢齿轮气体渗碳，炉温为927℃，炉气氛使工件表面含碳量维持在0.9 % C,这时碳在铁中的扩散系数为 $D = 1.28 \times 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ，试计算为使距表面0.5mm处含碳量达到0.4% C所需要的时间？

解：可以用半无限长棒的扩散来解：

$$0.4 = 0.9 - (0.9 - 0.2) \operatorname{erf}\left(\frac{0.5 \times 10^{-3}}{2\sqrt{1.28 \times 10^{-11} \cdot t}}\right)$$

$$\operatorname{erf}\left(\frac{69.88}{\sqrt{t}}\right) = \frac{0.9 - 0.4}{0.9 - 0.2} = 0.7134 \quad \text{查表得到} \quad \frac{69.88}{\sqrt{t}} = 0.755$$

$$\therefore t = 8567 \text{ s} = 143 \text{ min} = 2.38 \text{ hr} \quad (2:23)$$

4.上例中处理条件不变,把碳含量达到0.4% C处到表面的距离作为渗层深度,推出渗层深度与处理时间之间的关系,层深达到1.0mm则需多少时间?

解: 因为处理条件不变 所以 $\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ 为常数, 即 $\frac{x_1}{\sqrt{D_1 t_1}} = \frac{x_2}{\sqrt{D_2 t_2}}$

在温度相同时, 扩散系数也相同, 因此渗层深度与处理时间之间的关系:

$$x \propto \sqrt{t}$$

因为 $x_2/x_1 = 2$, 所以 $t_2/t_1 = 4$, 这时的时间为:

$$34268 \text{ s} = 9.52 \text{ hr}$$

二、代位扩散

1. 基本现象
2. 柯肯达尔 (Kirkendall) 效应
3. 代位扩散的方程 (达肯Darken方程)

1. 代位扩散基本现象

钢	纯铁
Cu	—
—	Zn

如果将一块钢和一块纯铁焊接在一起，由于两种材料的碳含量不相同，碳原子将从钢中向纯铁中不断扩散，碳是溶解在铁晶格的间隙中形成的间隙固溶体，这种迁移不会引起原来钢或纯铁基体中晶格数量和位置的变化，这属于一种间隙扩散类型。

如果将一块铜和一块锌焊接在一起，这两种材料的成分不同，铜要向锌中扩散，铜进入锌的晶格存在于晶格节点，形成的是置换固溶体，锌也要向铜中扩散，也存在于铜晶格节点，形成的是置换固溶体。这种扩散方式称为代位扩散。

钢	純铁
Cu	
	Zn

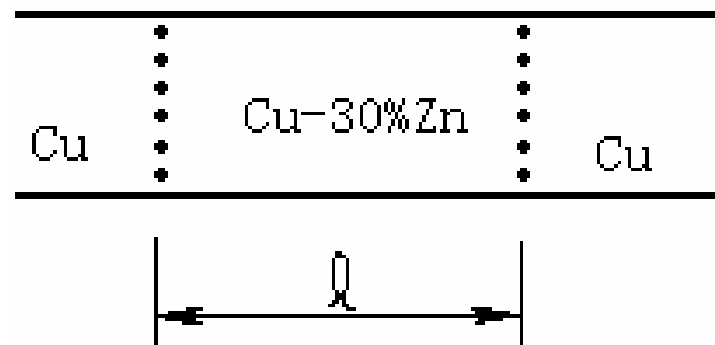
这种扩散与间隙扩散不相同的是，一方面一种原子进入另一种原子的晶格要另一种原子扩散运动离开才能达到节点位置。

另一方面，在晶体中两种原子的大小、性质不相同，扩散迁移的速度也不一样，一种原子离开的个数与另一种原子进入的个数不相等时就会形成新的晶格(或部分晶格消失)，因此代位扩散过程中会引起某种材料晶格数量的变化。



2. 柯肯达尔 (Kirkendall) 效应

为了证实在代位扩散过程中存在晶格数量的变化, Kirkendall在1947做过如下实验, 在Cu-30%Zn的合金两边焊上纯铜, 并在焊缝处加入一些细的Mo丝作标记, 如图所示。



先测定标记之间的距离, 放置在785℃下保温 (为加快扩散速度)。经过一天(24hr)后再测量, 发现标记之间的距离缩短了0.0015cm; 经过56天后, 标记之间的距离缩短了0.0124cm。

在含有浓度梯度的置换固溶体中, 埋入一个惰性标记, 由于两组元扩散能力不相等, 经过扩散后会引起标记的移动。这个现象以后就成为柯肯达尔 (Kirkendall) 效应。

3. 代位扩散的方程（Darken方程）

描述置换固溶体中的扩散方程由Darken提出。
标记移动的速度：

$$v_m = (D_1 - D_2) \frac{\partial N_1}{\partial x} = (D_2 - D_1) \frac{\partial N_2}{\partial x}$$

式中的 D_1 、 D_2 为组元的自扩散系数（自扩散系数又称禀性扩散系数）：

$$D^* = \lim_{\frac{\partial C}{\partial x} \rightarrow 0} \left[\frac{j}{\frac{\partial C}{\partial x}} \right]$$

N_1 、 N_2 为组元的摩尔浓度(原子百分比)。

扩散方程:

第一定律 $j_{i\text{总}} = -\tilde{D} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x}$ 其中 C_i 为体积
摩尔浓度
(单位体积中的摩尔分数)

第二定律 $\frac{\partial N_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{D} \cdot \frac{\partial N_i}{\partial x} \right)$ 其中 N_i 为组元 i 的
摩尔浓度

\tilde{D} 为互扩散系数, 在二元合金中, $\tilde{D} = D_1 N_2 + D_2 N_1$

真 題

1. 简述柯肯达尔效应及物理本质。

答：柯肯达尔效应：在置换式固溶体的扩散过程中，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，这是由于两种组元不等量的原子交换造成的。

物理本质：对于置换型溶质原子的扩散，由于溶剂与溶质原子的半径相差不会很大，原子扩散时必须与相邻原子间作置换，两者的可动性大致趋于同一数量级，因此，必须考虑溶质和溶剂原子不同的扩散速率。因此最终导致的结果就是，原始界面的标志物会向扩散速率大的一侧移动。

三、扩散中的热力学

1. 菲克定律的局限性
2. 驱动扩散的真实动力是自由能
3. 扩散系数与化学位的关系

1. 菲克定律的局限性

分析菲克定律，结论是扩散中物质的流动是从浓度高处流向浓度低处，如果浓度梯度消失($dC/dx=0$)，各处的浓度相等，就不应该再出现物质的传输，在一般的情况下可以解释许多现象。

在固体材料中，还有些现象与此相矛盾，物质的迁移(扩散)会出现从低浓度向高浓度处聚集，例如过饱和固溶体的脱溶，从中析出第二相，此外固体电解质中的带电离子在电场或磁场的作用下，发生的扩散迁移也不一定是从高浓度处流向低浓度处，这种反向的扩散称为“上坡扩散”。

为了解释上坡扩散的现象，正确分析扩散规律，必需用热力学来讨论扩散过程的实质，因为扩散的自发进行方向也必然是系统吉布斯自由能下降。

2. 驱动扩散的真实动力是自由能

化学位的定义，某溶质*i*的化学位为：

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial C_i} \right)_{T,P}$$

平衡条件是各处的化学位相等。如果存在一化学位梯度，表明物质迁移 dx 距离，系统的能量将变化了。好象有一作用力推动它移动一样，设这个力为 F ，所作的功为 Fdx 作为化学位的变化。

$$F = -\frac{d\mu}{dx} \quad \text{称为扩散的驱动力，负号表示推动物质流向化学位较低处}$$

代替 Fick 第一定律的真实法则为：

$$\text{物质的迁移通量 } j_i = -M \frac{\partial \mu_i}{\partial x}, \quad M \text{ 为比例系数}$$



3. 扩散系数与化学位的关系

$$j_i = -M \frac{\partial \mu_i}{\partial C_i} \cdot \frac{dC_i}{dx}, \text{ 扩散系数 } D = M \frac{\partial \mu_i}{\partial C_i} = M \frac{\partial^2 G}{\partial C_i^2}$$

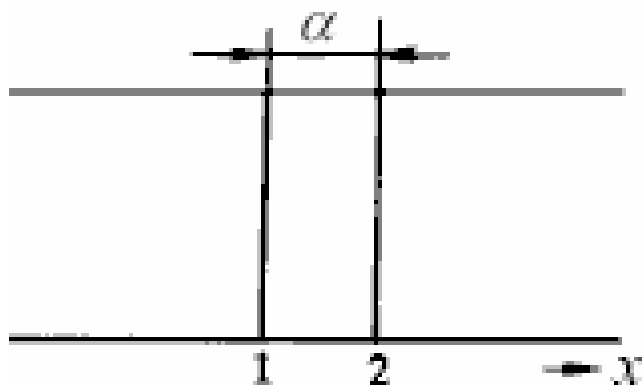
如果某组元的浓度提高反而可降低化学位（降低其吉布斯自由能），则组元会进行上坡扩散。组元的集中降低吉布斯自由能的原因和原子之间的键结合能来决定。所以在分析扩散过程时，应该从化学位来分析，不能单从浓度梯度来分析。

当然在很多情况下，当 $\partial \mu / \partial C > 0$ ，菲克定律的表达式是正确的，用它分析可以把问题简化。应用那种模式要具体分析。

四、扩散的微观机制

1. 原子热运动和扩散系数的关系
2. 间隙扩散机制
3. 空位扩散机制

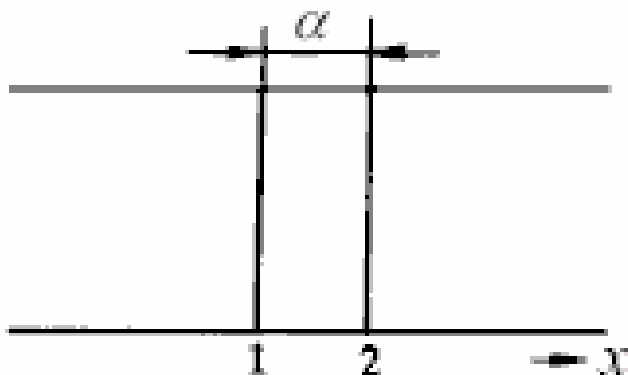
1. 原子热运动和扩散系数的关系



图示出晶体中两个相邻的晶面1、2，面间距为 α ，截面的大小为单位面积。假定在1、2面上的溶质原子数（面密度）分别为 n_1 和 n_2 。每个原子的跃迁频率 Γ 是相同的，跃迁方向是随机的，从晶面1到晶面2(或者相反)的几率都是 P 。

如果 $n_1 > n_2$ ，在单位时间从晶面1到晶面2的净流量为：

$$j = (n_1 - n_2)P\Gamma$$



$$j = (n_1 - n_2)P\Gamma$$

$$n_1 = \alpha C_1 \quad n_2 = \alpha C_2 \quad C_2 = C_1 + \frac{dC}{dx}\alpha$$

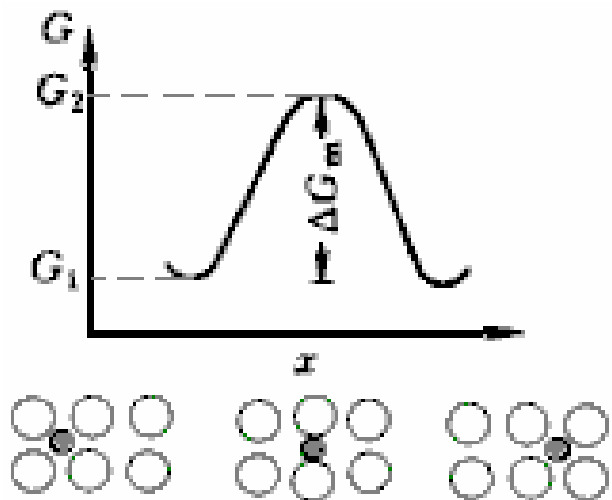
$$n_1 - n_2 = -\frac{dC}{dx}\alpha^2, \quad j = -\alpha^2 P\Gamma \frac{dC}{dx}$$

比较菲克第一定律可知: $D = \alpha^2 P\Gamma$

从微观分析表明, 扩散系数与扩散方向相邻晶面的面间距 α 、原子的跃迁频率 Γ 、跃迁几率 P 的关系。下面对不同的机制进行具体分析。



2. 间隙扩散机制



扩散机制：溶质原子存在晶格的间隙中，如Fe中的C、N、H等元素，扩散过程是间隙原子从所处着的间隙，挤过晶格原子的空隙，到达相邻的另一个间隙。

溶质原子从一个间隙到另一个间隙的过程，在间隙中的平衡位置的能量为 G_1 ，从晶格原子中挤过去，最高能量达到 G_2 ，存在能垒 $\Delta G = G_2 - G_1$ ，根据统计物理分析可知，超出平均能量 ΔG 的原子几率为：

$$f = \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)$$

在面心立方(fcc)中延[100]方向间隙扩散:

$$D = \alpha^2 P \Gamma \quad \Gamma = AZ\nu \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)$$

其中A为常数，Z相邻的间隙数， ν 振动频率。

$$\text{晶面间距 } \alpha = a/2 \quad P = \frac{4}{12} = \frac{1}{3}$$

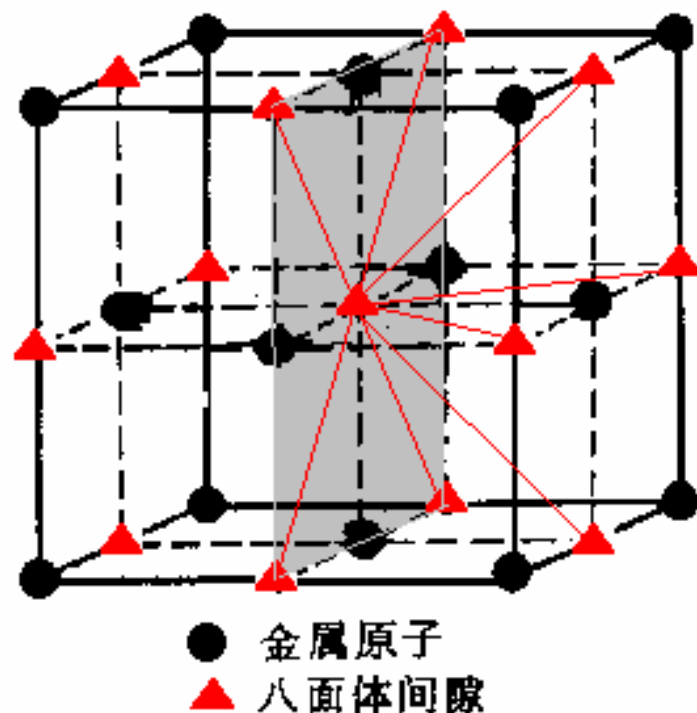
$$D = \alpha^2 P \Gamma = \alpha^2 P \cdot AZ\nu \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)$$

间隙扩散中的几率 P :

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

扩散系数为:

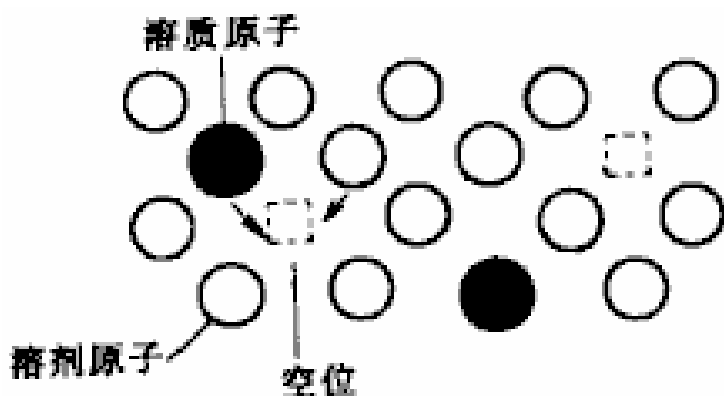
$$\begin{aligned}
 D &= \alpha^2 P \Gamma \\
 &= \alpha^2 P \cdot A Z v \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \\
 &= D_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)
 \end{aligned}$$



D_0 为与晶格结构和扩散方向有关的常数， ΔG 为一个原子的扩散激活能，工程中也常用 Q 表示 1mol 的激活能。

扩散系数与温度之间的关系: $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$

3. 空位扩散机制



扩散机制：在置换固溶体中，由于晶格中存在空位，空位周围的原子(包括溶剂和溶质原子)由热运动可能进入空位，即原子利用空位最后达到迁移，当存在浓度梯度(化学位梯度)时，溶质原子就会发生定向的扩散迁移，这是置换原子扩散的主要方式。

扩散进行有两个要求条件：一是有空位存在；二是空位周围的原子从原来的平衡位置进入空位也要一定的激活能。

晶体中空位的浓度： $\frac{n_v}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta G_v}{kT}\right)$

扩散系数为：

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_v}{kT}\right) = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta G + \Delta G_v}{kT}\right)$$

扩散系数与温度之间的关系：

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_{\text{空}}}{RT}\right)$$

$\Delta G + \Delta G_v$ 统称为置换扩散的激活能。

真 題

1. (2006) 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？描述该过程应用哪种扩散第二定律的解？

答： 扩散的微观机制主要有间隙机制和代位机制。按间隙机制扩散时更快，因间隙原子尺寸小，又不需空位的存在。可通过加热退火、形变后再退火、高能粒子辐射提高空位浓度加强扩散（但不经济不实用）。用正弦解可描述扩散时的浓度分布。

五、影响扩散系数的因素

1. 温度
2. 材料的成分
3. 晶体结构
4. 晶体缺陷
5. 其他因素

扩散过程引起的物质流量除了与浓度梯度（和化学位梯度）有关外，另一个重要的因素就是扩散系数。

1. 温度

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

无论是间隙机制，还是空位机制，都遵循热激活规律，温度提高，能超过能垒的几率越大，同时晶体的平衡空位浓度也越高，这些都是提高扩散系数的原因。扩散系数与温度 T 成指数关系，在以下因素中这个影响最为明显。

2. 材料的成分

原子之间的结合键力越强，通常对应材料的熔点也越高，激活能较大，扩散系数较小。材料的成分不同，即组成材料的元素和比例不同，不同原子之间结合键能不一样，成分的变化也影响不同类型结合键的相对数量，所以材料的成分变化带来的影响有：

- (1) 结合键能不同，影响到激活能不同而影响扩散系数；
- (2) 结合键能的不同，一种元素的数量(成分比例)可能改变自己或其他元素的化学位，从而影响扩散的速度，甚至方向。
- (3) 代位扩散(置换原子)通量决定于互扩散系数，互扩散系数本身就是各组元成分的函数。

3. 晶体结构

(1) 原子排列越紧密，晶体结构的致密度越高，激活能较大，扩散系数较小。

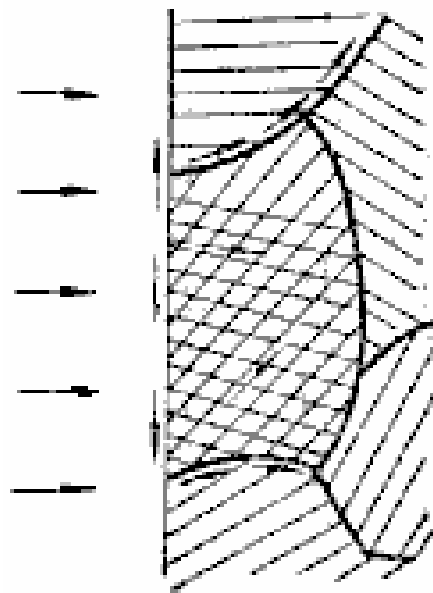
(2) 晶体结构的对称性差的材料中，不同方向上扩散系数的差别也大，常见金属材料的晶体结构较简单，各方向的差别大多都不明显。

4. 晶体缺陷

(1) 点缺陷：主要影响扩散的空位浓度。

(2) 线缺陷：线缺陷主要形式是位错，位错线附近的溶质原子的浓度高于平均值；原子在位错中沿位错线的管道扩散比晶体中的扩散快。

(3) 面缺陷：本身所处于较高的能力状态，相应扩散 $D_{\text{表面}} > D_{\text{晶界}} > D_{\text{沿位错}} > D_{\text{晶内}}$



5. 其他因素

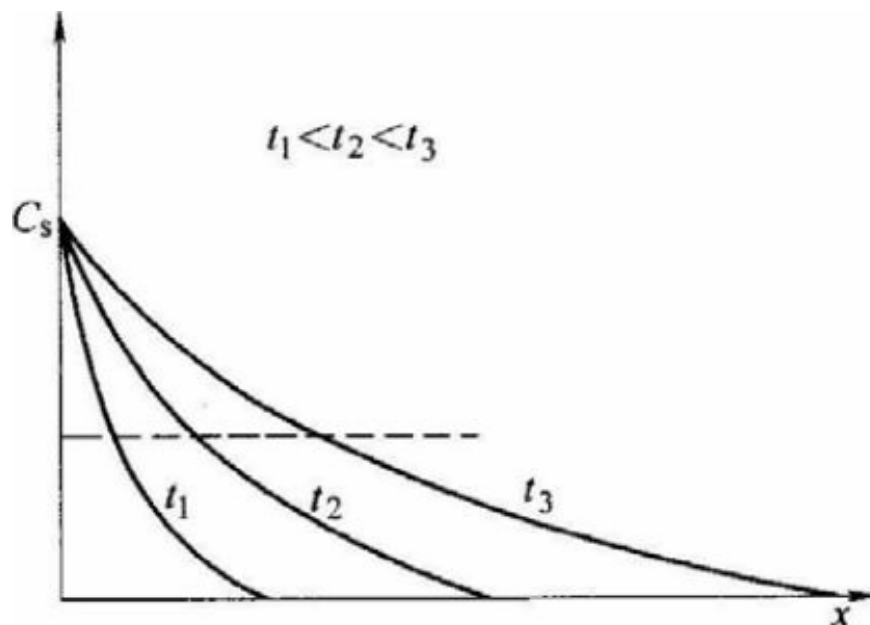
(1) 弹性应力场 可以加速尺寸大的原子向拉应力大处扩散，同样加速尺寸小的原子向压应力大处扩散，这种扩散可以松弛应力，但也能把原来的弹性应变部分的转化为不可恢复的永久变形(塑性变形)，这种在应力作用下的扩散过程也是材料以蠕变方式发生塑性变形的基本机制。

(2) 其他任何对粒子运动的力也都可能影响扩散，如电磁场对带电粒子的扩散。

影响程度：温度 - 成分 - 结构 - 其它

真 題

1. (2005) 菲克第二定律的解之一是误差函数解，它可用于纯铁的渗碳过程。若温度固定，不同时间碳的浓度分布则如图所示，已知渗碳1小时后达到某一特定的渗碳层厚度为0.5mm，问再继续渗碳8小时后，相同浓度的渗碳层厚度是多少？



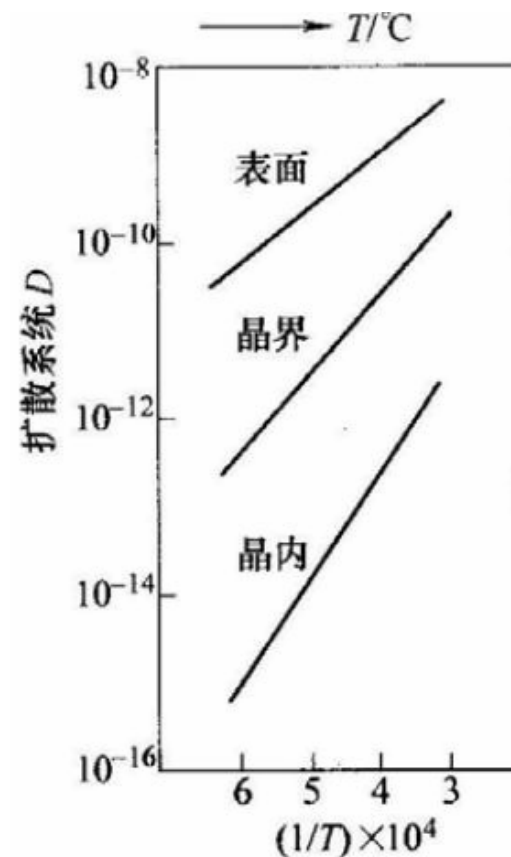
答：因浓度 C 、扩散系数 D 都不变，有 $\frac{X_1}{X_2} = \sqrt{\frac{t_1}{t_2}}$

代入相应值得： $X_2 = 3X_1 = 1.5\text{mm}$

2. (2005) 如图为测出的钚在不同温度及以不同方式扩散时扩散系数与温度的关系, 从该实验数据图中能得出哪些信息?

答:

随温度升高, 扩散速度加快; 表面扩散最快, 晶内扩散最慢。
扩散系数 D 与温度 T 是指数关系, 即该图是 $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ 对数处理的结果; 利用直线关系可求常数 D_0 和激活能 Q 。



3. (2004) 分析和讨论影响金属和合金中原子扩散的主要因素。

答:

影响扩散的因素有:

温度: 满足 $D = D_0 e^{-Q/RT}$ 的关系, 温度升高, 扩散加快。

界面、表面及位错: 它们是扩散的快速通道。

第三组元: 可对二元扩散有不同影响, 如 Mo、W 降低 C 在 γ -Fe 中的扩散系数; Co、Si 加速 C 的扩散; Mn、Ni 的影响不大。

晶体结构: 低对称性的晶体结构中, 存在扩散系数的各向异性, 如六方结构晶体, 平行与垂直于基面(0001)的扩散系数不同。

熔点: 同一合金系中, 同一温度下熔点高的合金中扩散慢, 熔点低的扩散快。

六、反应扩散

1. 反应扩散的概念
2. 反应扩散的实例
3. 反应扩散的主要特征
4. 二元合金扩散不形成两相混合区

1. 反应扩散的概念

在扩散中由于成分的变化，通过化学反应而伴随着新相的形成（或称有相变发生）的扩散过程称为“反应扩散”，也称为“相变扩散”。

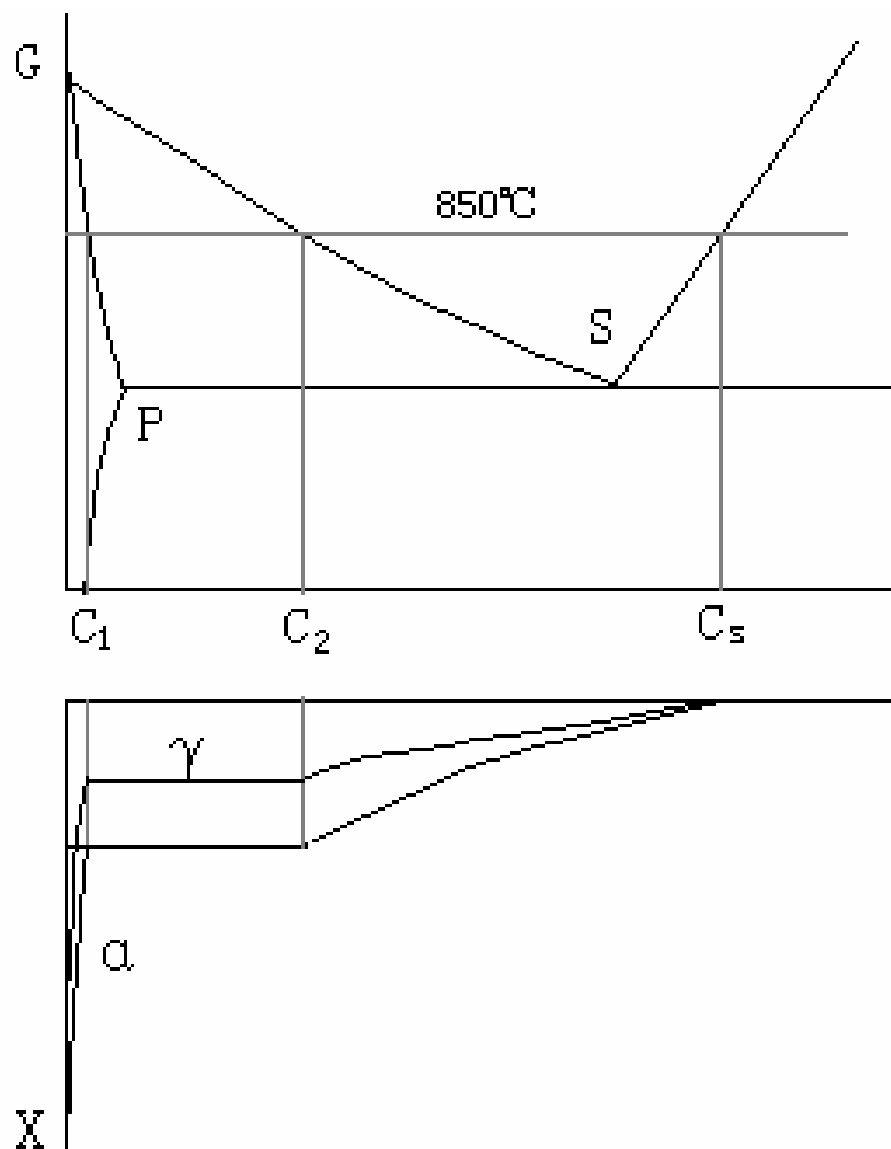
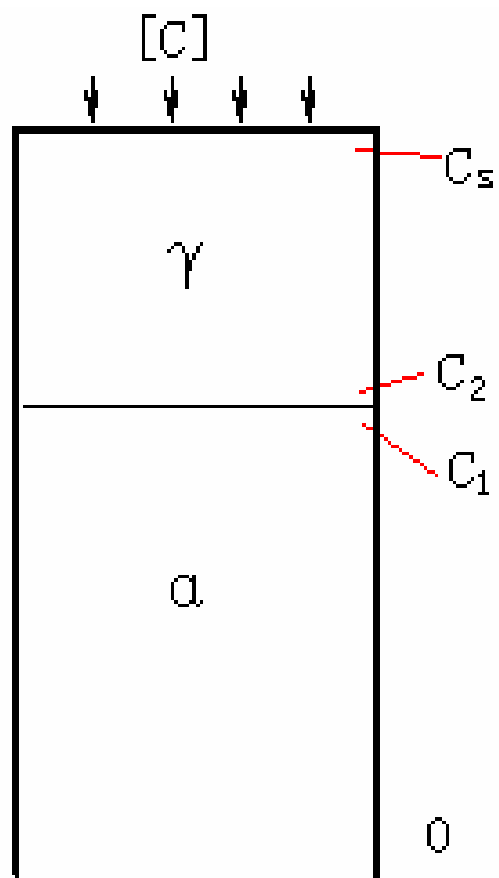
许多相变的过程是有成分的变化，或由扩散过程来控制的。了解反应扩散的规律对了解由成分的变化来控制的相变有十分重要的意义。

2. 反应扩散的实例：渗碳过程

利用Fe-C相图，将纯铁置于850℃渗碳，气氛能使表面达到的最高溶解的碳量为 C_s ，因为再高将形成碳化物。表面为 C_s 的固溶体为 γ 相，从表面向内，碳的含量逐渐减少，直到碳含量为 C_2 处；心部为纯铁在850℃下依然为 α 相，从心部向外，碳的含量逐渐提高，表面达到 C_1 处。从相图可知它们到达互相平衡，这里形成两相的分界面，碳的含量就出现了一突变。



渗碳过程



随着时间的加长，在 γ 相存在碳的浓度梯度，碳不断向内扩散，在 α - γ 相界面碳多余进入到 α 相，平衡破坏，部分的 α 得到碳转变生成 γ 相，因此在相界面两边的成分依然为 C_2 和 C_1 不变，而是相界面向内迁移，即 γ 相在不断生长。可见在二元合金的在一定温下进行扩散过程中，不会出现两相区。

当然二元合金的恒温扩散过程中为什么不会出现两相区可以用相律来证明，但证明过程不要求大家掌握，只要知道这个结论。

值得指出的是这表现在恒温扩散过程时，处理结束后冷却下来，材料会遵照相图的规律发生相关的变化，所以并不代表到室温时不存在两相区，但这个成分的突变会保留下来。

3. 反应扩散的主要特征

(1) 在一定的温度下，扩散过程进行中，成分从高到低逐渐变化，但二元合金中不会形成两相混合区。

(2) 在单相区， $d\mu/dC$ 为常数，扩散过程进行，需存在浓度梯度，物质从高处流向低处。

(3) 在一定的温度下，随着时间的增加，发生反应扩散时，转折点的浓度不发生变化，而是新相的深度不断增加。

(4) 单独依靠扩散从固体中析出另一新相，新相的层深和时间的关系为： $\delta \propto \sqrt{t}$ ；而生长速度则为： $v \propto \frac{1}{\sqrt{t}}$

4. 二元合金扩散不形成两相混合区

原因说法一:

- (1) 在一定的温度下相律: $f = C - p$
- (2) 扩散过程中, 系统没有达到平衡, $f > 0$
- (3) $C = 2$, $p < 2$, 即存在相数 $p = 1$ 。

原因说法二:

扩散能够不断向内进行, 是因为材料内存在连续分布的化学位梯度, 如果出现两相平衡, 则此区域内的化学位梯度为 0, 扩散就不能进行, 这将与事实相矛盾。



真 題

1. (2007) 论述扩散第一定律及对“上坡扩散”现象的解释。

答：扩散第一定律：某物质在物质的扩散流量（单位时间内通过单位横截面积所传输的物质质量）与该物质横过这一截面的浓度梯度成正比。

数学表达式： $J = -D \frac{dc}{dx}$ J 是扩散流量， D 是扩散系数， $\frac{dc}{dx}$ 是浓度梯度，负号代表从高浓度流向低浓度。

上坡扩散是指物质自发由低浓度向高浓度扩散的现象。

扩散的驱动力实质上是化学位梯度，只是大多数时候化学位梯度与浓度梯度方向相同，表现出下坡扩散，当两者方向不一致时即表现出上坡扩散。

2. (2009) 利用铁碳相图和扩散的基本知识给出低碳钢进行渗碳处理工艺的制定原则，如：渗碳温度、时间等确定依据。
(提示：零件表面碳含量约为1.0%及一定厚度的渗碳层)

扩散方程应用3：一般方法是将工件放入渗碳气氛中或固体介质中，而后进行加热（900℃-950℃），保温，使其发生扩散，经过一定时间后，再冷却下来，这样就可使工件表层一定深度范围内达到渗碳目的。 $C_s=1.0\%$ 。
 $C(x=0,t)=C_s$ ， $C(x=\infty,t)=0$ ，渗碳方程 $C(x,t)=C_s[1-\text{erf}(\frac{x}{\sqrt{Dt}})]$ 界面浓度始终保持一个定值 C_s ，达到指定深度所需扩散时间与扩散距离的平方成正比。

3. 在固溶体合金中有哪些扩散机制？解释柯肯达尔效应，结合图分析在520℃渗氮过程中，Fe从表面到心部的氮含量示意图，并分析原因。

答：扩散机制分为三大类：

（1）交换机制，即两个相邻原子交换了位置。细分为，直接交换，环形交换。

（2）间隙机制，即原子从一个晶格间隙位置迁移到另一个间隙位置。细分为，推填机制，挤列机制。

（3）空位机制，即晶体中存在的空位成为原子扩散的通道。柯肯达尔效应：在置换式固溶体的扩散过程中，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，这是由于两种组元不等量的原子交换造成的。

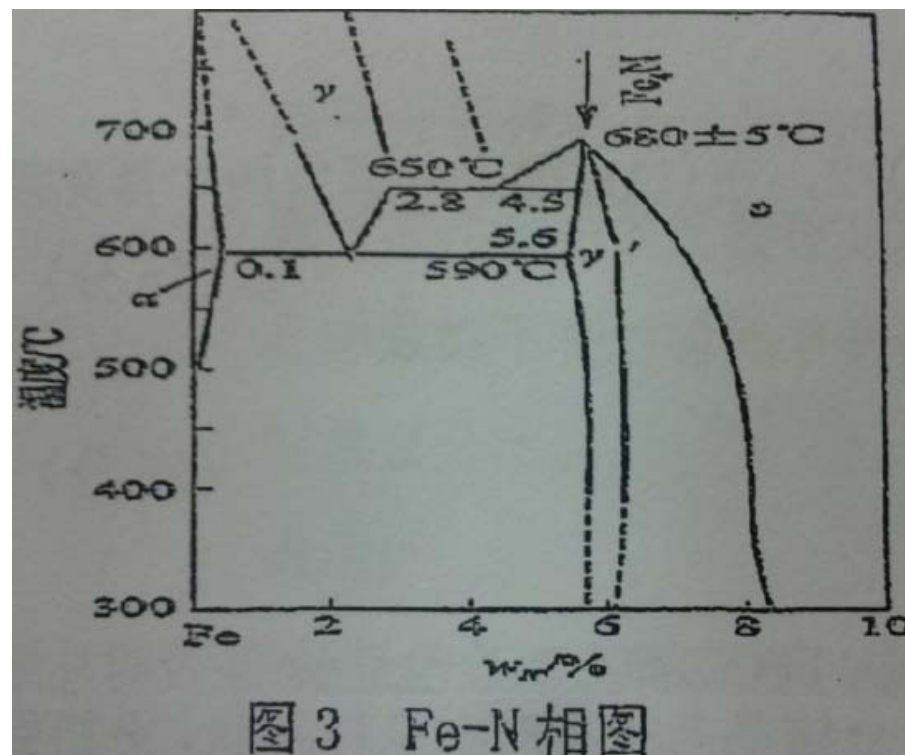
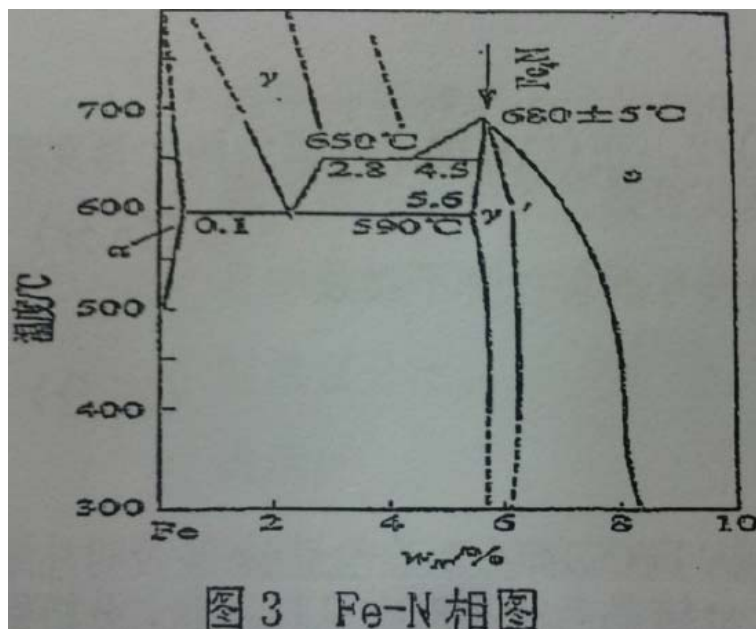
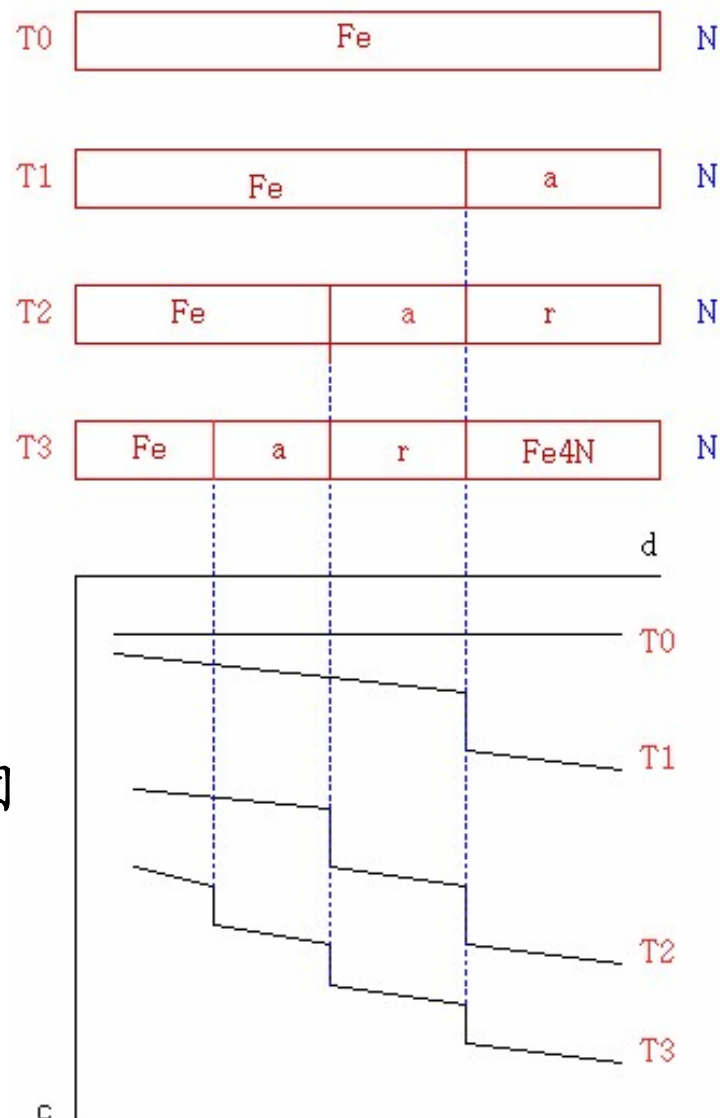


图3 Fe-N相图



T_0 时刻，为开始时刻，Fe中不含N。 T_1 时刻，离表层较近的位置，N渗入Fe中扩散，由于时间较短，因此N的含量很低，因此就形成了a固溶体。

T_2 时刻，N的含量达到了a的固溶度极限，因此生成了一种固溶度更高的新的固溶体r。 T_3 时刻，N的含量又达到了r的固溶度极限，因此生成了N含量更高的金属间化合物 Fe_4N 。



总 结

一、菲克定律

1. 菲克第一定律
2. 菲克第二定律
3. 菲克第二定律的解
4. 菲克第二定律的应用

二、代位扩散

1. 基本现象
2. 柯肯达尔 (Kirkendall) 效应
3. 代位扩散的方程 (达肯Darken方程)

三、扩散中的热力学

1. 菲克定律的局限性
2. 驱动扩散的真实动力是自由能
3. 扩散系数与化学位的关系

四、扩散的微观机制

1. 原子热运动和扩散系数的关系
2. 间隙扩散机制
3. 空位扩散机制

五、影响扩散系数的因素

1. 温度
2. 材料的成分
3. 晶体结构
4. 晶体缺陷
5. 其他因素

六、反应扩散

1. 反应扩散的概念
2. 反应扩散的实例
3. 反应扩散的主要特征
4. 二元合金扩散不形成两相混合区

谢谢!