第一章

晶态固体中的扩散

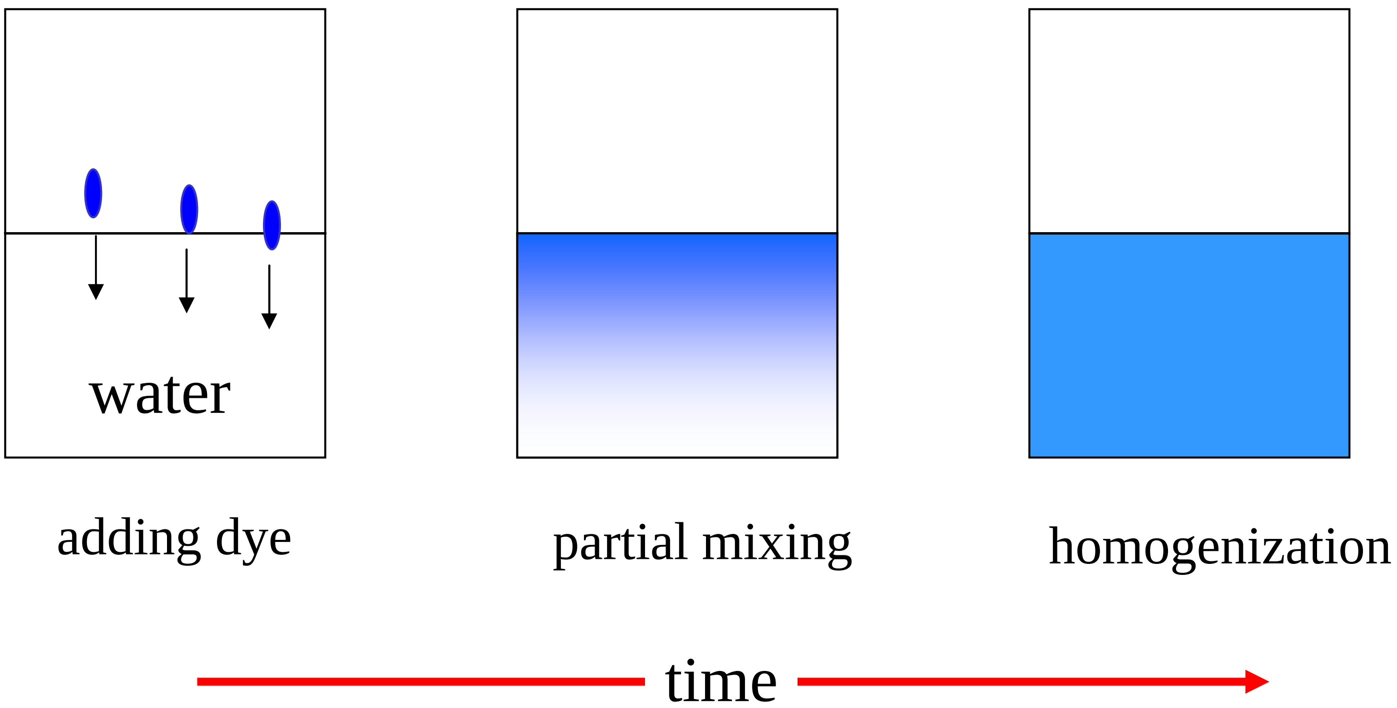
《材料科学基础》第四章

重点内容:

1、固体中质点扩散的特点和扩散动力学方程：扩散第一、第二定律、扩散方程的求解;

2、扩散驱动力及扩散机制：间隙扩散、置换扩散、空位扩散;

3、扩散系数、扩散激活能、影响扩散的因素。


water
adding dye
partial mixing
homogenization
time

扩散现象(diffusion)

原子或离子迁移的微观过程以及由此引起的宏观现象。

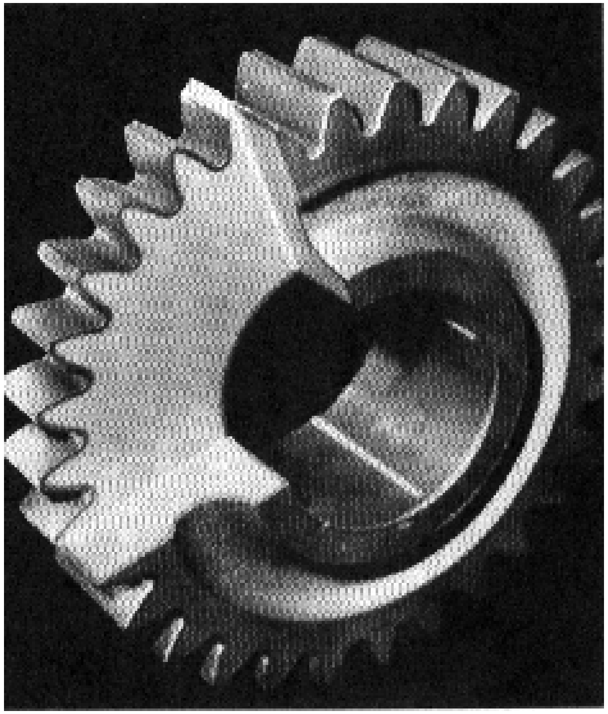
扩散现象的利用：

扩散

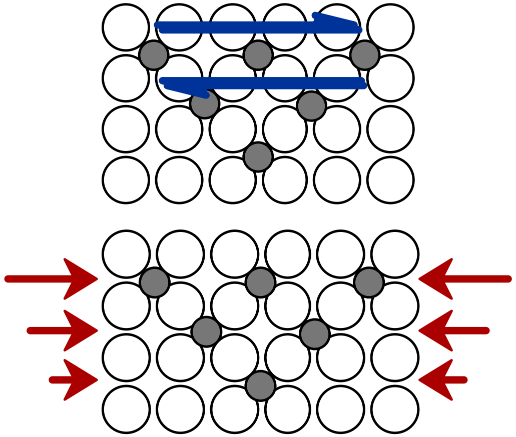
- 半导体掺杂
- 固溶体的形成
- 离子晶体的导电
- 固相反应
- 相变
- 烧结
- 材料表面处理

扩散的应用 (1)

- 表面硬化:
  --Diffuse carbon atoms
  into the host iron atoms
  at the surface.
  --Example of interstitial
  diffusion is a case
  hardened gear.



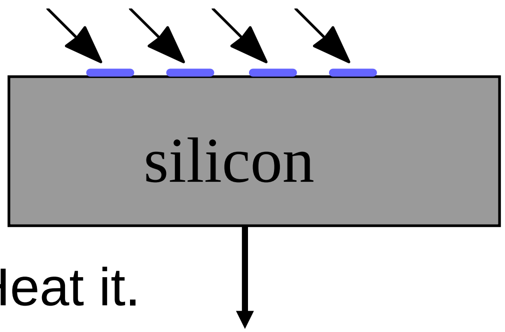
- Result: The "Case" is
  --hard to deform: C atoms
  "lock" planes from shearing.
  --hard to crack: C atoms put
  the surface in compression.



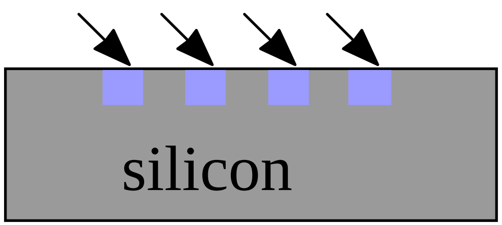
扩散的应用 (2)

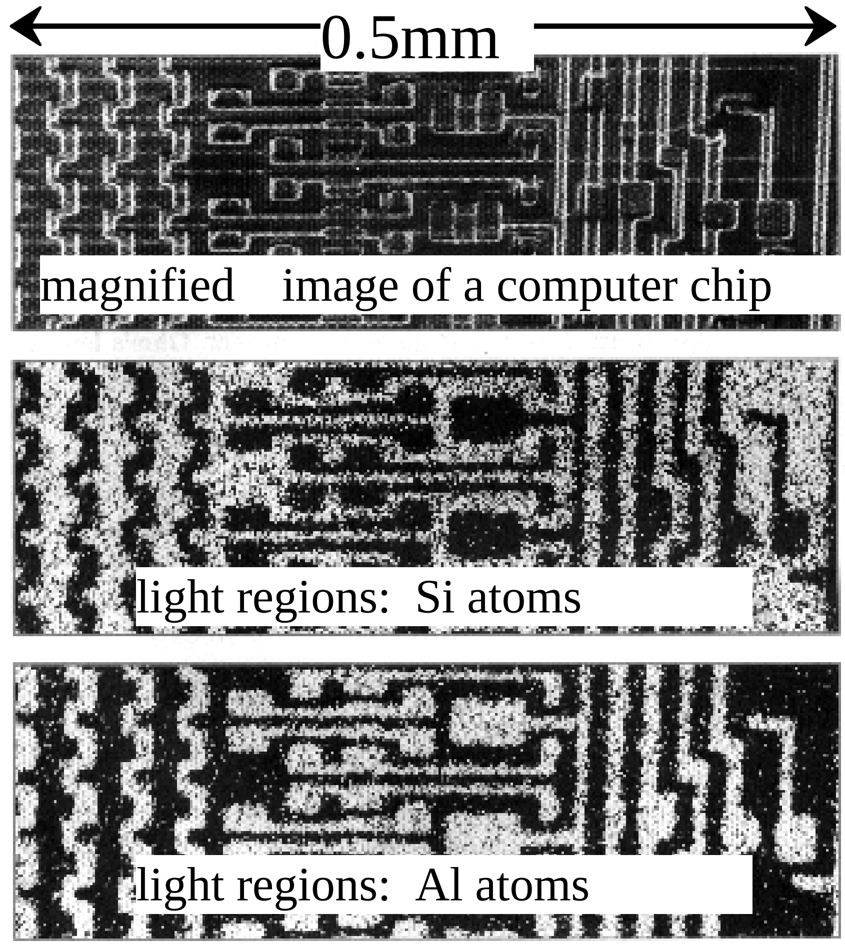
- 在硅中掺杂磷制备N型半导体:
- Process:

1. Deposit P rich
   layers on surface.



2. Heat it.
3. Result: Doped
   semiconductor
   regions.





SEM images and dot maps

扩散的定义：

扩散是一种由原子或分子热运动引起的物质传输过程。
或：原子或离子迁移的微观过程以及由此引起的宏观现象。

材料工程中：烧结、渗碳、均匀化、析出、相变、腐蚀...

第一节 扩散的宏观规律

稳态扩散与非稳态扩散

$$C = f(t, x)$$

在**稳态扩散**中，单位时间内通过垂直于给定方向的单位面积的净原子数（称为通量）不随时间变化，即任一点的浓度不随时间变化。

$$\frac{dc}{dt} = 0$$

在**非稳态扩散**中，通量随时间而变化。

$$\frac{dc}{dt} \neq 0$$

Adolf Fick, Created the Contact Lens

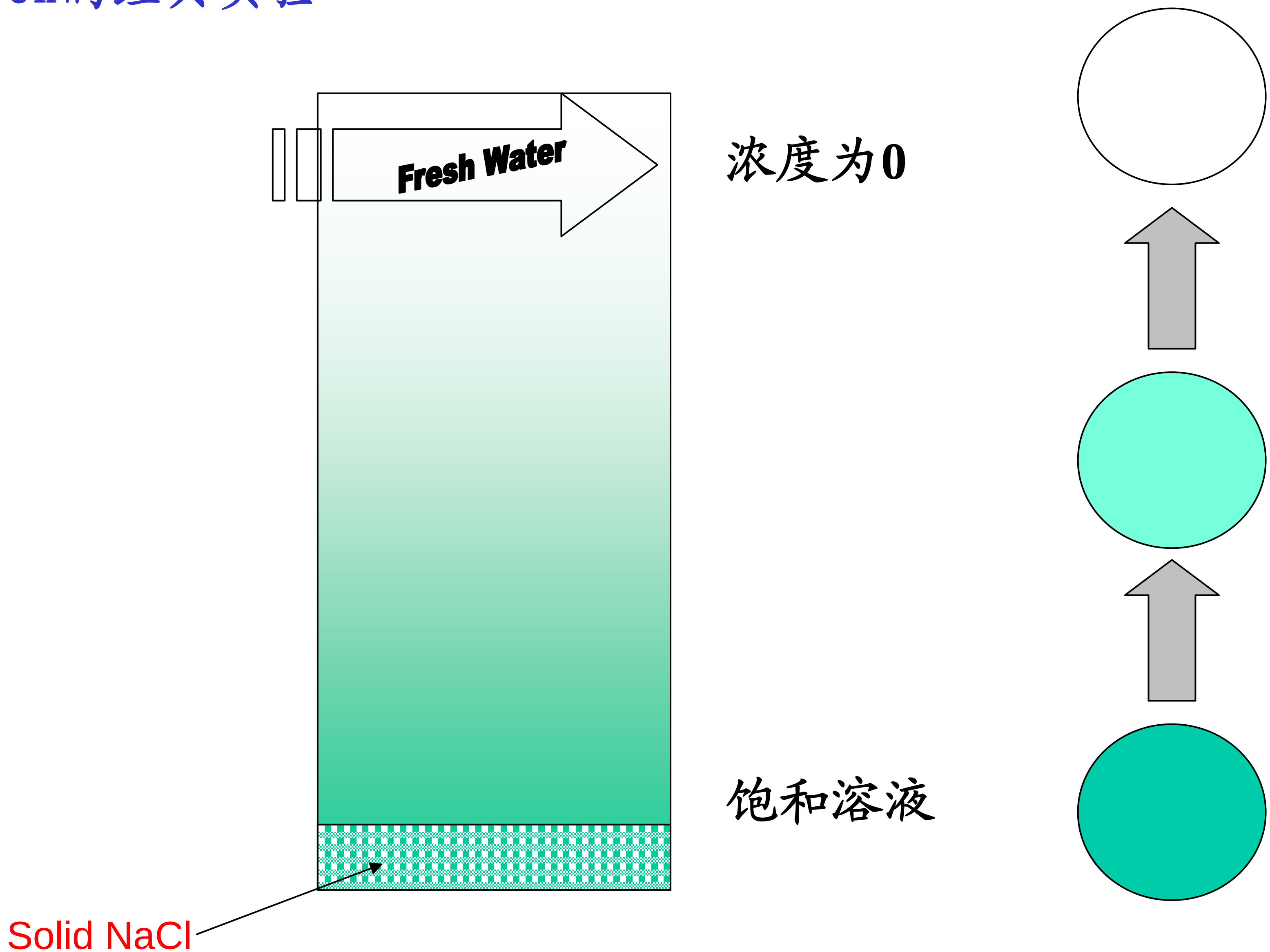
Adolf Fick, a German physiologist and inventor, was born on August 3rd, 1829, in Kassel, Germany.

In **1855**, he introduced "Fick's Law of Diffusion" which described the dispersal of gas as it passes through a fluid membrane.

An astigmatism in his eyes led Fick to explore the idea of a **contact lens**, which he successfully created in **1887**.

His other research resulted in the development of a technique to measure cardiac output. Adolf Fick's work served as a vital precursor in the studies of biophysics, cardiology, critical care medicine, and vision.

Fick的经典实验



1.1 菲克第一定律（Fick's First Law）1855年

在稳态扩散的条件下，单位时间内通过垂直于扩散方向的单位面积的扩散物质量（通称扩散通量）与该截面处的浓度梯度成正比。

扩散通量 ← $J = -D\dfrac{dc}{dx}$ → 浓度梯度

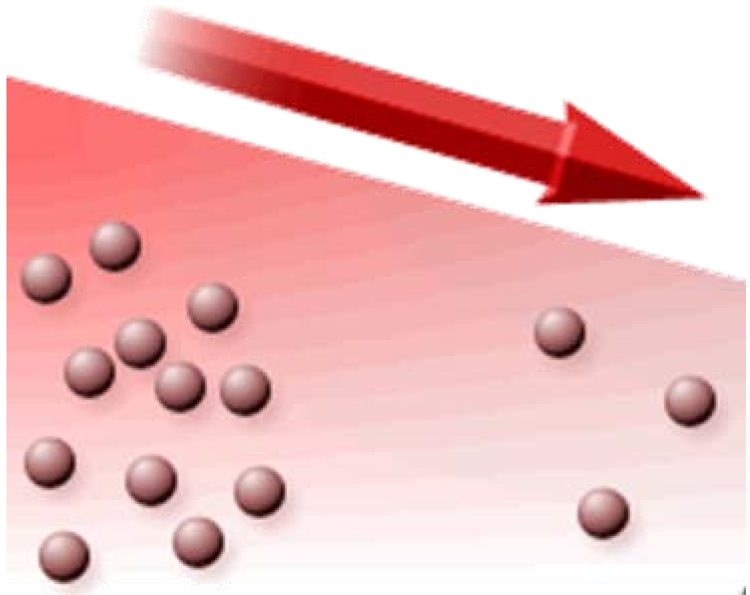
↓

扩散系数

单位：扩散通量，J，atoms/(m^2·s)或kg/(m^2·s)

扩散系数，D，m^2/s;

浓度梯度，$\dfrac{dc}{dx}$, atoms/(m^3·m)或kg/(m^3·m)



“–”号表示扩散方向为浓度梯度的反方向，即扩散由高浓度向低浓度区进行。

自然规律的相似性：

$$Q = -k\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}$$

傅立叶定律

热流

$$I = -\rho\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}$$

欧姆定律

电流

$$J = -D\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}x}$$

菲克第一定律

质量流

1.2 菲克第二定律 (Fick’s Second Law)

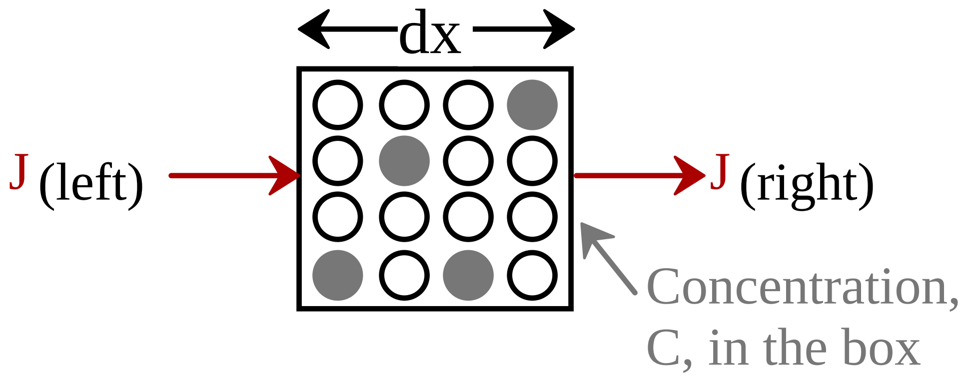
在扩散过程中扩散物质的浓度随时间而变化。

$$c = f(t, x) \qquad \frac{dc}{dt} \neq 0$$

非稳态扩散时，在一维情况下，菲克第二定律的表达式为

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

式中：c为扩散物质的体积浓度(atoms/m^3或kg/m^3)；t为扩散时间（s）；x为扩散距离（m）。



- To conserve matter:

$$\boxed{\frac{J(\text{right}) - J(\text{left})}{dx}} = -\frac{dC}{dt}$$

$$\boxed{\frac{dJ}{dx}} = -\frac{dC}{dt}$$

- Fick's First Law:

$$J = -D\frac{dC}{dx} \quad \text{or}$$

$$\boxed{\frac{dJ}{dx}} = -D\frac{d^2C}{dx^2} \quad \text{(if D does not vary with x)}$$

equate

- Governing Eqn.:

$$\boxed{\frac{dC}{dt} = D\frac{d^2C}{dx^2}}$$

扩散第二方程反映的是扩散物质浓度与时间和空间位置之间的定量关系。

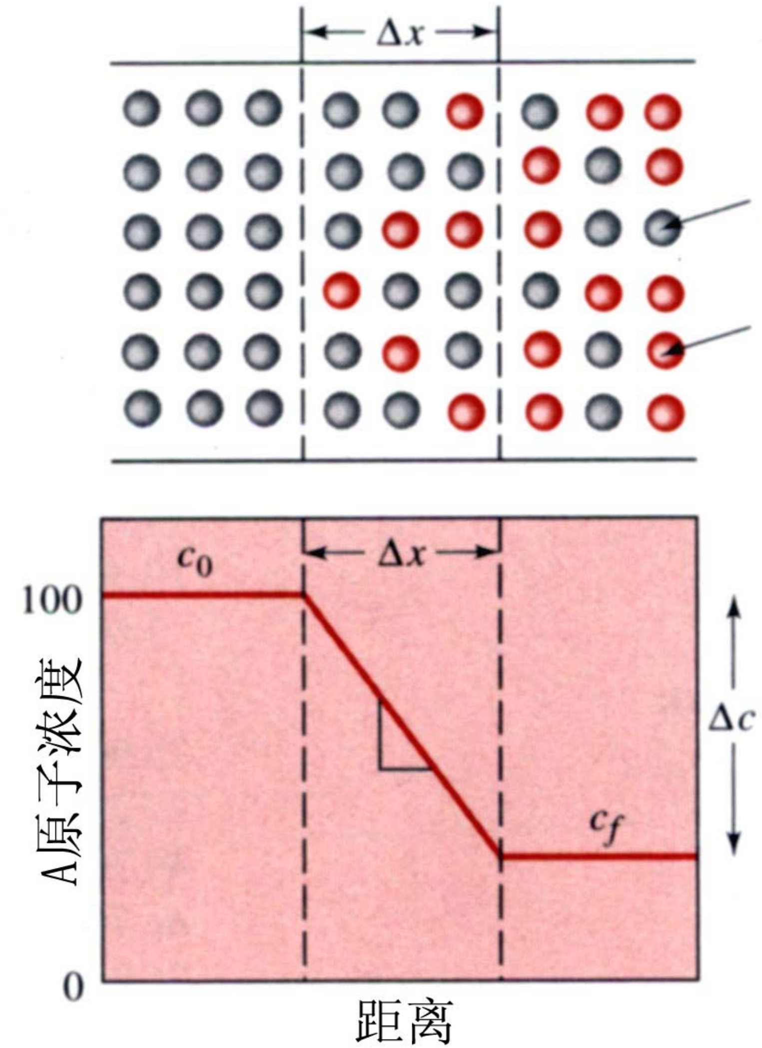
1.3 扩散方程的求解

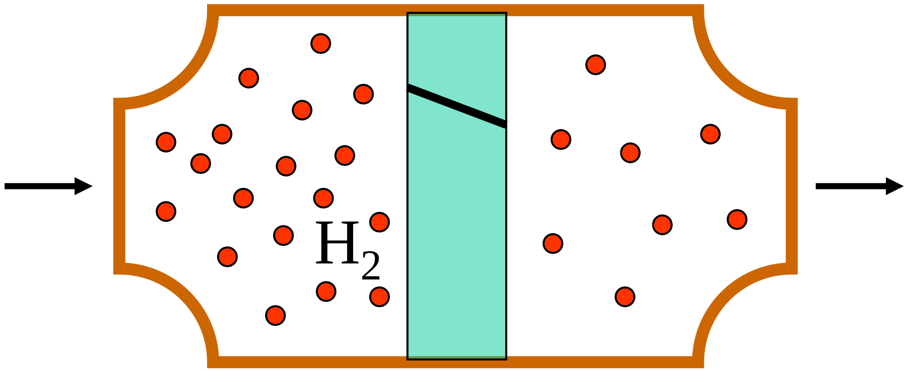
1. 扩散第一方程

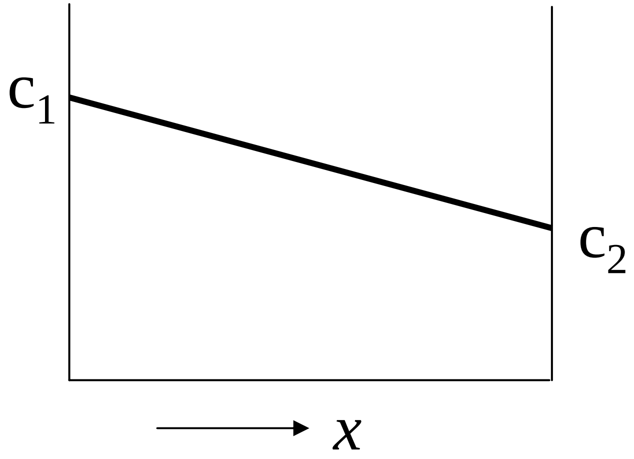
扩散第一方程可直接用于描述稳定扩散过程。

$$J = -D\frac{dC}{dx} \approx -D\frac{C_2 - C_1}{\Delta x}$$

假设**D**与浓度无关。







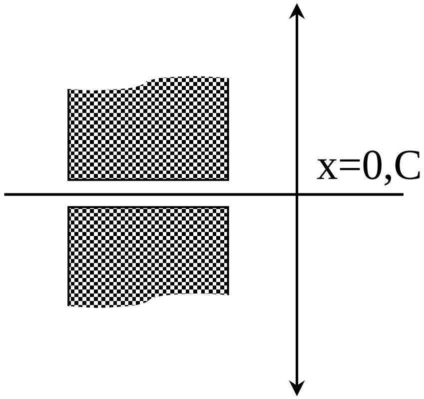
例1 氢分离实例

利用一薄膜从气流中分离氢气。在稳定状态时，薄膜一侧的氢浓度为0.025mol/m³, 另一侧的氢浓度为0.0025mol/m³，并且薄膜的厚度为100μm。假设氢通过薄膜的扩散通量为2.25×10⁻⁶mol/（m²s），求氢的扩散系数。

2. 扩散第二方程

解析解通常有高斯解、误差函数解和正弦解等

(1) 高斯解



初始及边界条件为：

t=0: x=0, C=∞; x≠0, C=0

t≥0: x=±∞, C=0

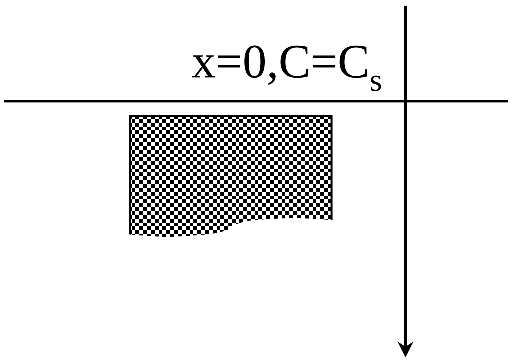
$$C(x,t)=\frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}}\exp(-\frac{x^2}{4Dt})$$

曲线特点

若扩散方向为x>0，则解的形式为$C(x,t)=\frac{M}{\sqrt{\pi Dt}}\exp(-\frac{x^2}{4Dt})$

(2) 误差函数解

(a)半无限长物体的扩散问题(钢铁材料的渗碳)



在t时间内，试样表面扩散组元i的浓度C_s被维持为常数，试样中i组元的原始浓度为C_0，试样的厚度认为是“无限”厚，则此问题称为半无限长物体的扩散问题。

初始及边界条件为：

t=0: x>0, C=C_0 (物体中的均衡浓度)

t≥0: x=0, C=Cs; x=∞, C= C_0

C(x,t)= $C_S-(C_S-C_0)erf(\frac{x}{2\sqrt{Dt}})$

曲线特点

$$c(x,t) = c_s - (c_s - c_0)\,erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

上式称为误差函数解。

$$erf(\beta) \qquad\qquad (\beta = x/(2\sqrt{Dt}))$$

为高斯误差函数:

$$erf(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^z e^{-\xi^2}\,d\xi$$

$erf(\beta)$ 误差函数表（部分）

β	$erf(\beta)$	β	$erf(\beta)$	β	$erf(\beta)$
0	0	0.55	0.563	1.10	0.880
0.05	0.056	0.60	0.604	1.15	0.896
0.10	0.113	0.65	0.642	1.20	0.913
0.15	0.168	0.70	0.678	1.25	0.923
0.20	0.223	0.75	0.711	1.30	0.934
0.25	0.276	0.80	0.742	1.35	0.944
0.30	0.329	0.85	0.771	1.40	0.952
0.35	0.379	0.90	0.797	1.45	0.960
0.40	0.428	0.95	0.821	1.50	0.966
0.45	0.476	1.00	0.843	1.70	0.984
0.50	0.521	1.05	0.862	1.90	0.993

实际应用时，

$$\frac{c_s - c(x,t)}{c_s - c_0} = erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

或

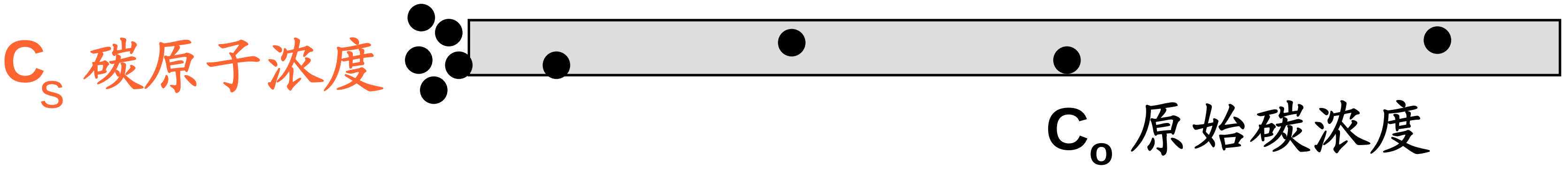
$$\frac{c(x,t) - c_0}{c_s - c_0} = 1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

例2 钢的渗碳问题

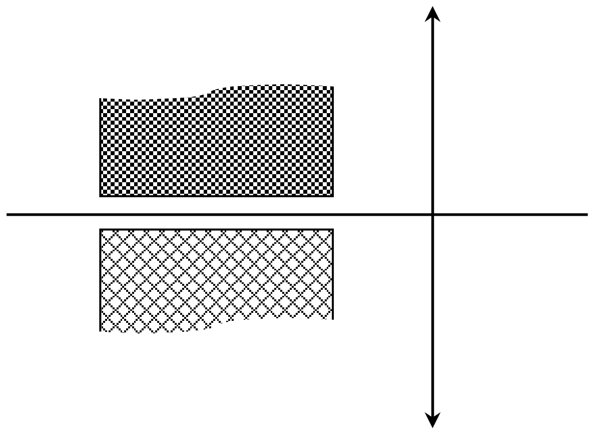
一铁棒中碳的原始浓度为0.20%。现在1273K的温度下对其进行渗碳处理，试确定在距表面0.01cm处碳浓度达到0.24%所需的时间。已知在渗碳气氛中，铁棒的表面碳浓度维持在0.40%；碳在铁中的扩散系数与温度的关系为

$$D=(2\times10^{-5}m^2/s)\{\exp[-(142000J/mol)/RT]\}$$

（erf(0.9)=0.8）



(b)无限长物体的扩散问题



初始及边界条件为：

t=0: x>0, C=C1； x<0, C=C2

t≥0: x=∞, C=C1; x=-∞, C= C2

误差函数解：

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

(3) 正弦解

前面均是同一材料中浓度均一的扩散问题。

如果材料中成分不均匀，浓度沿某一方向呈正弦分布－

即：$C(x)= C_0 + A\sin(\dfrac{2\pi x}{l})$　　$A=C_{max}-C_0$

在某一较高温度下加热 t 时间后，材料中的浓度分布为：

$$C(x,t)= A\exp(-\frac{4\pi^2 Dt}{l^2})\sin\frac{2\pi x}{l}+C_0$$

曲线特点

晶内偏析的均匀化退火问题

本节重点：

一、概念和术语：

扩散方程（菲克第一、二定律）、稳态扩散、非稳态扩散、扩散通量

二、本章重点及难点

扩散方程的应用，如：渗碳等