

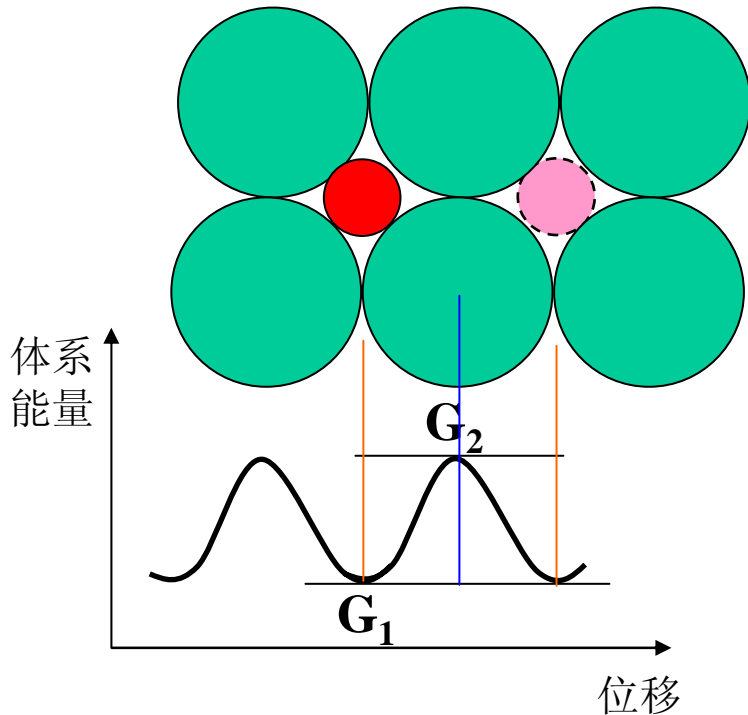
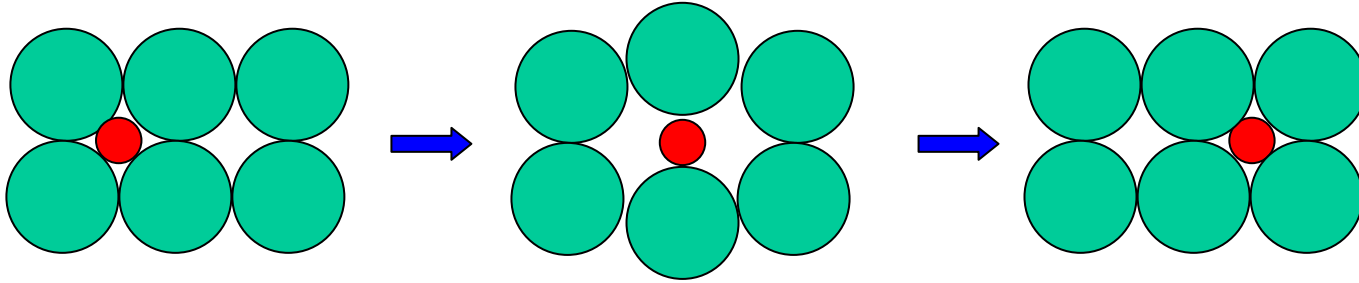
第一章第四节

扩散系数

《材料科学基础》第四章第三节

一、扩散系数

间隙扩散



间隙型原子总数, N

$G \geq G_1$ 的原子总数, n_1

$G \geq G_2$ 的原子总数, n_2

$$\frac{n_1}{N} = \exp\left(\frac{-G_1}{kT}\right) \rightarrow \frac{n_2}{n_1} = \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right)$$
$$\frac{n_2}{N} = \exp\left(\frac{-G_2}{kT}\right)$$

G_1 为平衡态能量, $n_1(G \geq G_1) \approx N$

满足能量条件的原子分数: $\frac{n_2}{N} = \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right)$

跳动频率: $\Gamma = \underline{v} \underline{Z} \underline{n_2}/N = vZ \exp(-\Delta G/kT)$ v 振动频率, Z 最近邻间隙数

$$D = P\Gamma\lambda^2$$

$$D = \lambda^2 v P Z \exp(-\Delta G/kT)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$



$$D = \left[\lambda^2 v P Z \exp(\Delta S/k) \right] \exp(-\Delta H/kT)$$

D_0

$$D = D_0 \exp(-\Delta E/kT)$$

D_0 扩散常数,

ΔE 扩散激活能, 常用 Q 表示

空位扩散

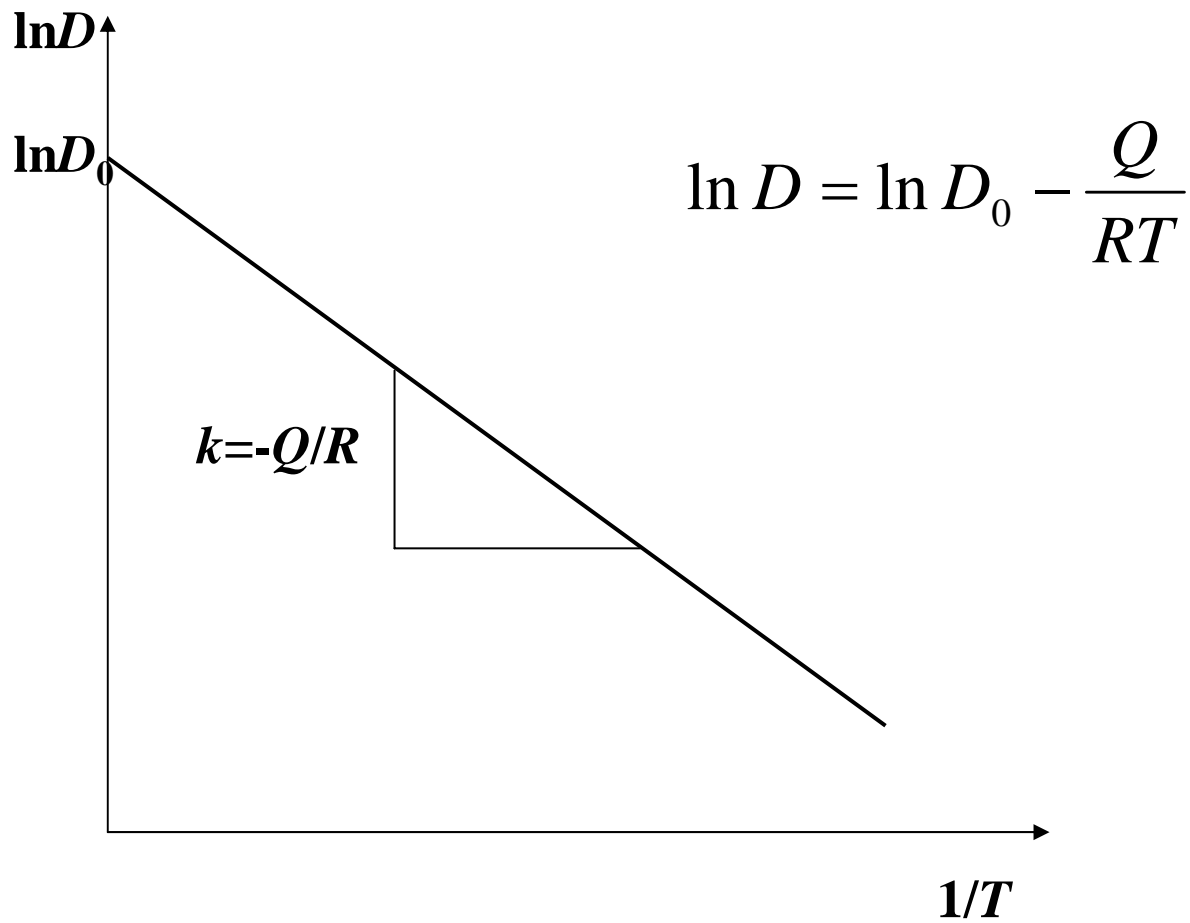
空位浓度

空位形成能 ΔE_v

$$D = D_0 \exp[-(\Delta E_v + \Delta E) / kT]$$

$Q_{\text{空位}} > Q_{\text{间隙}}$

$\ln D = \ln D_0 - Q/kT$, $\ln D$ 与 $1/T$ 呈直线关系



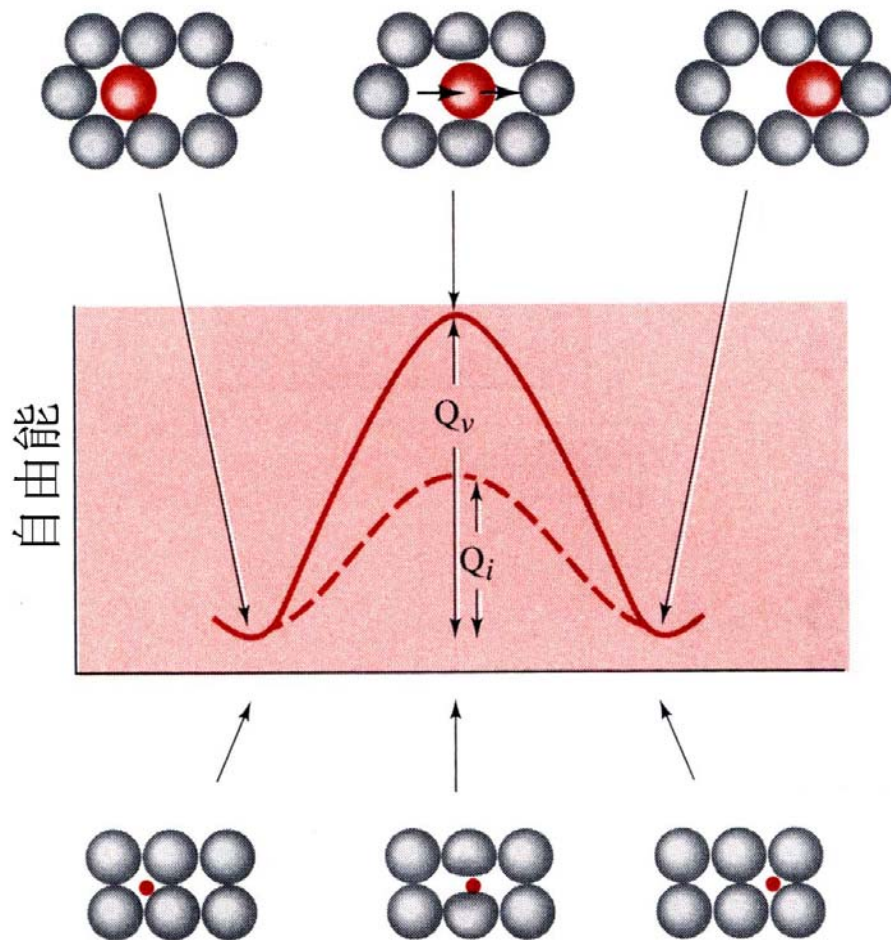
“宏观”扩散系数与温度的关系

二、扩散激活能

扩散中克服势垒所需的额外能量统称为扩散激活能，一般以 Q 表示。

$$D = D_0 e^{-Q/RT}$$

称为Arrhenius公式。



三、扩散的热力学分析

1. 原子定向扩散的驱动力

扩散和其他过程一样，应该沿化学位降低的方向进行。

由热力学可知，系统中的任何过程都是沿着自由能 G 降低的方向进行的： $\Delta G \leq 0$

设 n_i 为组元 I 的原子数，则化学位就是 I 的自由能。原子受到的驱动力为

$$F = -\frac{\partial u_i}{\partial x}$$

扩散通量的热力学形式：

$$J = CB \left(-\frac{\partial \mu}{\partial x} \right) \rightarrow \mathbf{F}$$

式中：“-”号表示驱动力与化学位下降的方向一致，也就是扩散总是向化学位减少的方向进行的。

2. 上坡扩散

Fick第一定律的热力学形式:

$$J = -BRT \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C}\right) \frac{\partial C}{\partial x}$$



$$D = BRT \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C}\right) \quad D \propto B \quad \text{原子迁移率}$$

扩散进行条件:

当 $\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C}\right) > 0$ 时, $\frac{\partial C}{\partial x} < 0$, 组元呈下坡扩散;

当 $\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C}\right) < 0$ 时, $\frac{\partial C}{\partial x} > 0$, 组元呈上坡扩散。

上坡扩散: 扩散是由低浓度处向高浓度处进行的, 如固溶体中某些偏聚或调幅分解, 这种扩散被称为“上坡扩散”。

从热力学分析可知，扩散的驱动力本质上并不是浓度梯度，而是化学势梯度。决定组元扩散的基本因素是化学势梯度，不管是上坡扩散还是下坡扩散，其结果总是导致扩散组元化学势梯度的减小，直至化学势梯度为零。

四、影响扩散系数的因素

1 温度: $T \uparrow$, $D \uparrow$

2 固溶体类型: $Q_{\text{置换S.S}} > Q_{\text{间隙S.S}}$

3 晶体结构: $D(\text{bcc}) > D(\text{fcc})$

4 浓度

5 添加组元

6 晶体缺陷

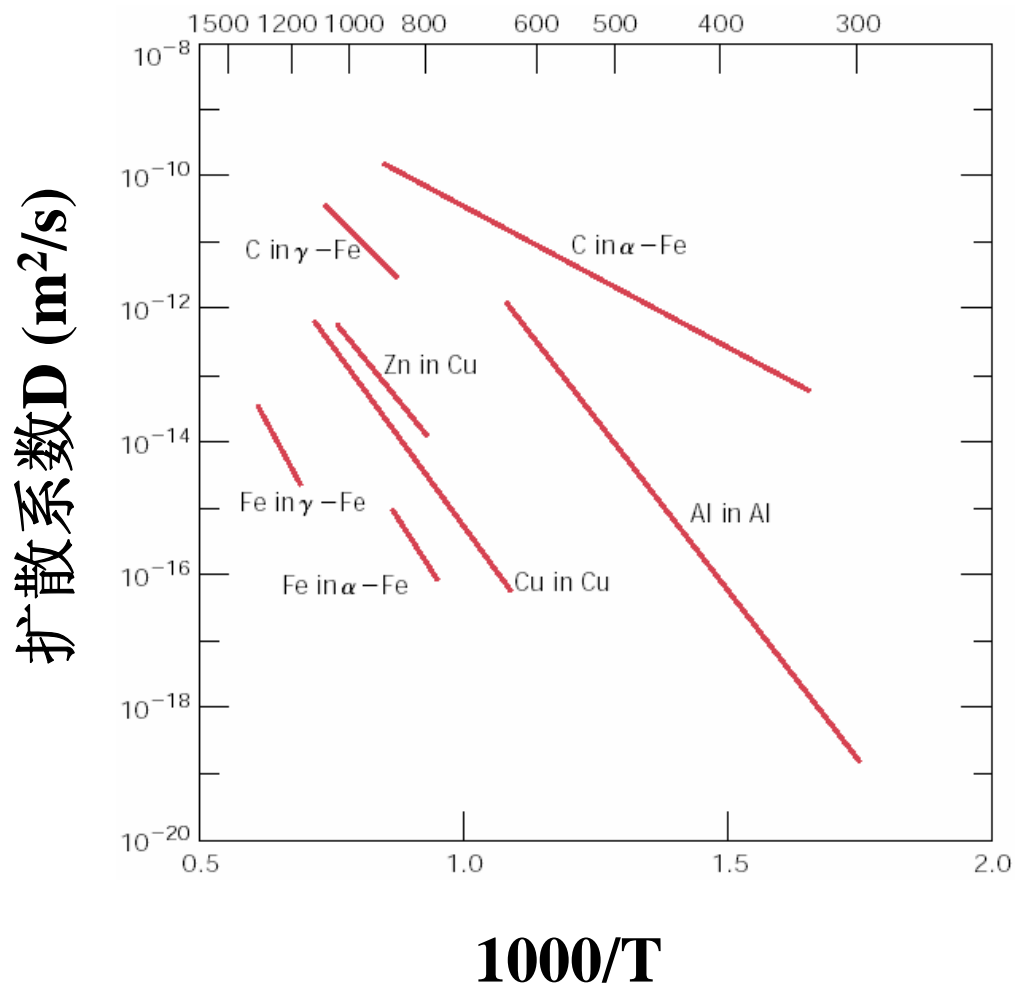
7 晶体各向异性

影响扩散的因素

$$D = D_0 e^{-Q/RT}$$

1. 温度

温度是影响扩散速率的最主要因素。温度越高，扩散系数越大，扩散速率越快。



2. 固溶体类型

间隙固溶体间隙原子的扩散激活能要比置换固溶体中置换原子的扩散激活能小得多，扩散速度也快得多。

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。

不同溶质原子在 γ -Fe 中的扩散激活能

溶质原子类型	置换型						间隙型		
扩散激活能 (kJ/mol)	Al 184	Ni 282.5	Mn 276	Cr 335	Mo 247	W 261.5	N 146	C 134	H 42

3. 晶体结构

在温度及成分一定的条件下任一原子在密堆点阵中的扩散要比在非密堆点阵中的扩散慢。

4. 浓度

扩散系数是随浓度而变化的，有些扩散系统如金-镍系统中浓度的变化使镍和金的自扩散系数发生显著地变化。

5. 第三组元的影响

在二元合金中加入第三元素时，扩散系数也会发生变化。

6. 晶体缺陷的影响

实际晶体中还存在着界面、位错等晶体缺陷，扩散也可以沿着这些晶体缺陷进行。

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 $D_S > D_B > D_L$ 。

7. 晶体各向异性

因晶体中晶面间距的不同，不同方向上原子的扩散系数也有所不同。

本节重点:

一、概念和术语:

扩散系数、扩散激活能、扩散的驱动力、上坡扩散

二、本章重点及难点

Arrhenius 公式, 扩散系数的名义影响因素, 影响扩散的因素