

金属及合金中的 扩散

黄继华 著

冶金工业出版社

金属及合金中的扩散

黄继华 著

冶金工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

金属及合金中的扩散/黄继华著. —北京: 冶金工业出版社, 1996. 8

ISBN 7-5024-1889-X

I. 金… I. 黄… III. 金属-扩散 IV. TG111.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (96) 第 10114 号

出版人 卿启云 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

利森达印务有限公司印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

1996 年 8 月第 1 版, 1996 年 8 月第 1 次印刷

850×1168 毫米 1/32; 5.375 印张; 139 千字; 163 页; 1-1000 册

10.00 元

内容提要

本书以非平衡热力学理论为基础，对扩散理论及其应用进行了较为系统的讨论和介绍。全书共6章，第1、2两章简要介绍了二元扩散的基本理论（包括唯象理论和原子理论）；第3章详细讨论了扩散方程在各种典型初始边界条件下的解；第4、5两章以非平衡热力学为理论基础，讨论了多元扩散方程及其解；第6章介绍了扩散理论在固态相变中的应用。

本书可供从事材料科学、金属学等方面研究的科技人员及高等院校有关专业研究生、大学生参考。

前 言

由于热运动而导致的原子（或分子）在介质中的迁移现象叫做扩散。材料中的许多现象都和扩散过程有关，如相变、均匀化、固结、蠕变、氢脆等等。因此，扩散理论是材料科学重要的基础理论之一。在金属学、金属物理学和物理冶金学等课程中都或多或少地涉及到扩散问题的有关内容，很多大学还为研究生开设了专门的扩散课程。本书是在作者连续几年为材料系研究生开设扩散课程讲稿的基础上充实、整理而成的，其特点是力求在较小的篇幅内，从扩散的热力学基础到扩散理论的建立及其应用，对扩散理论进行简要而系统的介绍和讨论。

在扩散理论的研究过程中形成了两种基本的方法。一种是唯象方法，既不考虑扩散系统的具体结构，也不考虑扩散原子的迁移机构，把扩散系统看成是连续的介质，通过建立和求解微分方程，研究扩散过程中扩散物质的浓度随时间和空间坐标的变化及扩散物质的迁移规律，或反过来根据唯象的结果和关系求解唯象系数（扩散系数）；另一种是微观方法，通过研究扩散介质的结构和扩散原子的迁移机构，用统计物理学的方法建立扩散原子的微观行为（如跃迁频率、跃迁距离等）和宏观参量（如扩散系数、浓度、温度等）之间的关系，并反过来根据这些关系和实验结果了解扩散介质的结构、缺陷及行为等。与研究方法相对应，形成了扩散的唯象理论和原子理论。本书第1章和第3章介绍二元扩散的唯象理论，第2章简要介绍原子理论。基于篇幅上的考虑，将各种典型初始边界条件下扩散方程的解放在第3章中专门讨论。

扩散是一种非平衡过程，因而对其进行普遍的数学描述需要以非平衡（不可逆）热力学理论为基础。虽然理论上二元扩散和多元（三元或三元以上）扩散并没有本质区别，但由于组元扩散之间的交叉作用，使得多元扩散的数学处理远比二元扩散复杂。为了建立多元扩散的非克方程，本书先在第4章介绍扩散过程所涉

及的几个非平衡热力学的基本概念和原理，而后以此作为理论基础，在第5章中建立多元扩散方程并简要讨论其解。作为多元扩散的一个实际问题，第5章中还简要讨论了合金钢中碳扩散的近似分析。

逻辑上，本书第4章的内容应放在第1章讨论，但考虑到二元扩散的处理相对比较简单，且二元扩散本身已形成相对完整的体系，完全可以在没有第4章内容的条件下介绍和讨论，所以本书仍将二元扩散的有关内容放在前3章介绍。这样，一方面二元扩散的内容可以相对独立，另一方面也希望能收到由浅入深的效果。

本书第6章介绍扩散理论在相变中的应用，讨论的主要问题是形核-长大型的扩散性相变中的长大问题，但作为上坡扩散的一个典型例子，第6章第3节中对Spinodal分解中的扩散问题也进行了简要讨论。

由于作者水平有限，书中难免会有错误或不妥之处，希望同行和读者批评指正。

作者

1996.4

目 录

1 二元扩散的唯象理论	(1)
1.1 菲克定律	(1)
1.1.1 菲克第一定律	(1)
1.1.2 菲克第二定律	(3)
1.2 科肯道尔效应	(7)
1.3 二元扩散的热力学理论	(12)
2 扩散的原子理论	(18)
2.1 扩散机理	(18)
2.1.1 空位机制	(18)
2.1.2 间隙机制	(19)
2.1.3 交换机制	(20)
2.2 无规则行走与扩散	(23)
2.2.1 原子的热运动与扩散	(23)
2.2.2 无规则行走与扩散距离	(24)
2.2.3 相关效应	(25)
2.3 扩散系数和温度的关系	(27)
3 扩散方程的解	(31)
3.1 稳态扩散条件下扩散方程的解	(31)
3.1.1 一维扩散	(31)
3.1.2 圆柱体中的扩散	(32)
3.1.3 球体中的扩散	(32)
3.2 一维无限大介质中扩散问题的解	(33)
3.2.1 一维无限大介质中非稳态扩散方程的通解	(33)
3.2.2 叠加原理	(35)
3.3 一维无限大介质中扩散问题的典型解	(36)
3.3.1 高斯解	(36)
3.3.2 误差函数解	(39)

3.3.3	三角函数解	(42)
3.4	一维有限介质中扩散问题的解	(45)
3.4.1	反射边界及对称原理	(46)
3.4.2	约束边界及反对称原理	(50)
3.5	扩散系数和浓度的关系	(54)
3.6	界面扩散方程及其解	(58)
4	扩散的热力学基础	(64)
4.1	参考系	(64)
4.2	局域平衡假设与 Gibbs 方程	(67)
4.3	熵平衡方程与熵源强度	(71)
4.4	线性唯象方程	(75)
4.5	Curie 定理与 Onsager 倒易定律	(78)
5	多元扩散方程及其解	(84)
5.1	多元扩散的非克方程	(84)
5.2	多元扩散方程的解	(87)
5.2.1	通解	(87)
5.2.2	高斯解	(89)
5.2.3	误差函数解	(91)
5.2.4	三角函数解	(92)
5.3	合金钢中碳的扩散	(97)
6	扩散反应控制的相变	(103)
6.1	相变概述	(103)
6.1.1	相变的分类	(103)
6.1.2	界面结构和界面迁移	(106)
6.2	过饱和固溶体的沉淀	(113)
6.2.1	长大方程	(113)
6.2.2	近似处理	(120)
6.3	过饱和固溶体的 Spinodal 分解	(126)
6.3.1	相变热力学	(126)
6.3.2	扩散方程	(128)

6.4	共析转变	(137)
6.4.1	概述	(137)
6.4.2	扩散控制与长大速率	(138)
6.5	合金钢中的扩散性相变	(144)
附录1	主要符号表	(152)
附录2	某些扩散系数的实验数据	(155)
附录3	误差函数数值表	(159)
参考文献	(160)

1 二元扩散的唯象理论

1.1 菲克定律^[1~5]

1.1.1 菲克第一定律

1855年,菲克(Fick)用类似研究热传导的方法,在实验的基础上,首先总结并提出了各向同性介质中扩散过程的定量关系,即菲克定律。

菲克第一定律指出:当组元沿 x 方向存在浓度梯度时,单位时间通过垂直于 x 方向的单位面积的扩散物质的量(通称扩散通量)与浓度梯度成正比,即

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1-1)$$

式中 D 为比例系数,通常称为扩散系数,单位为 m^2/s 、 cm^2/s 等。 J 通常称为扩散通量,单位可以是 $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 、 $\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 、 $\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ 等等。

关于菲克第一定律有以下几点需要说明。

(1) 式中负号表示扩散方向与浓度梯度方向相反,但实际上这一结论只有在单相和无相变的条件下才成立。这一问题将在后面的章节中讨论。

(2) 菲克第一定律只表明 D 的值与浓度梯度无关。通常 D 的值与浓度有关,但在实际中当浓度变化范围不大时,为处理问题方便常假定 D 和浓度无关。

(3) 在菲克第一定律中,扩散物质的浓度单位必须是体积浓度,即单位体积内扩散物质的量,如 kg/m^3 、 g/cm^3 、 mol/m^3 、 mol/cm^3 、原子数/ cm^3 、原子数/ mm^3 等,其他浓度单位如重量百分比浓度、摩尔分数等不能直接在第一定律中应用。体积浓度(C)与摩尔分数(X)和重量百分比浓度(C_w)之间的换算关系为

$$C = \frac{X}{V_m} \quad (1-2)$$

$$C = \rho C_\gamma \quad (1-3)$$

式中 V_m 和 ρ 分别为混合物的摩尔体积和密度。式 (1-2) 和 (1-3) 中得到的体积浓度单位分别为单位体积中扩散物质的摩尔数和单位体积中扩散物质的质量。根据上述的换算, 若摩尔体积与成分无关, 则第一定律还可以写成摩尔分数的形式:

$$J = - \frac{D}{V_m} \frac{\partial X}{\partial x} \quad (1-4)$$

(4) 扩散中的菲克第一定律、热传导中的傅里叶 (Fourier) 定律和电传导中的欧姆 (Ohm) 定律在形式上是完全相同的物理定律。例如通过简单的变换, 可以把傅里叶定律

$$J_q = - \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \quad (1-5)$$

写成和菲克第一定律完全对应的形式

$$J_q = - \frac{\lambda}{C_p \cdot \rho} \frac{\partial C_q}{\partial x} \quad (1-6)$$

式中 λ —— 热导系数;
 T —— 绝对温度;
 C_p —— 质量定压热容;
 ρ —— 密度;
 C_q —— 热量浓度。

显然式 (1-6) 中的组合常数 $\frac{\lambda}{C_p \cdot \rho}$ 相当于式 (1-1) 中的扩散系数。正因为这些现象遵循形式上完全相同的物理定律, 所以在一些热传导或电传导问题的解中也可以找到扩散问题的解。

式 (1-1) 表示的菲克第一定律可以推广到三维空间:

$$J = - D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial C}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial C}{\partial z} \mathbf{k} \right) \quad (1-7)$$

$$\text{或} \quad J = - D \nabla C \quad (1-8)$$

对于各向异性介质菲克第一定律应写为

$$J = - \left(D_x \frac{\partial C}{\partial x} \mathbf{i} + D_y \frac{\partial C}{\partial y} \mathbf{j} + D_z \frac{\partial C}{\partial z} \mathbf{k} \right) \quad (1-9)$$

式中 D_x 、 D_y 、 D_z —— x 、 y 、 z 方向的扩散系数；

i 、 j 、 k —— 坐标单位矢量。

式 (1-9) 有时也写成：

$$J = -D(D_x \frac{\partial C}{\partial x} i + D_y \frac{\partial C}{\partial y} j + D_z \frac{\partial C}{\partial z} k) \quad (1-10)$$

1.1.2 菲克第二定律

菲克第一定律给出了扩散介质中任一点任一时刻的扩散通量和浓度梯度间的关系，它既适用于稳态扩散，也适用于非稳态扩散。但由于第一定律中没有给出扩散物质的浓度和时间的确切联系，因而第一定律只能用来求解一些稳态扩散问题，而无法对非稳态扩散进行全面描述。扩散过程中扩散物质的浓度与时间及空间坐标的关系由菲克第二定律给出。

如图 1-1，在扩散介质中任意取一体积 V ，其相应的界面为 Σ ，

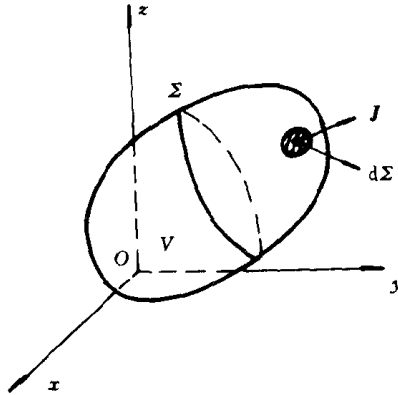


图 1-1 体积元中的质量平衡

如果所研究的体系是无源、无化学反应的，则体系中任何一个组元量都是守恒量，亦即体积 V 中组元含量变化的唯一途径是通过界面 Σ 与外界发生物质交换，据此可以建立守恒方程。

体积 V 中组元含量随时间的变化为

$$\frac{dm}{dt} = \frac{d}{dt} \int_V C dV \quad (1-11)$$

组元通过界面 Σ 与周围的交换量为

$$\frac{dm'}{dt} = \int_{\Sigma} \mathbf{J} \cdot d\boldsymbol{\Sigma} \quad (1-12)$$

式中 \mathbf{J} —— 界面 Σ 上组元的扩散通量；

$d\boldsymbol{\Sigma}$ —— 界面微元，方向为其外法向。

根据质量守恒定律有

$$\frac{d}{dt} \int_V C dV = - \int_{\Sigma} \mathbf{J} \cdot d\boldsymbol{\Sigma} \quad (1-13)$$

即
$$\int_V \frac{\partial C}{\partial t} dV = - \int_{\Sigma} \mathbf{J} \cdot d\boldsymbol{\Sigma} \quad (1-14)$$

应用高斯 (Gauss) 定理^[6]有

$$\int_{\Sigma} \mathbf{J} \cdot d\boldsymbol{\Sigma} = \int_V \nabla \cdot \mathbf{J} dV \quad (1-15)$$

于是

$$\int_V \frac{\partial C}{\partial t} dV = - \int_V \nabla \cdot \mathbf{J} dV \quad (1-16)$$

由于式 (1-16) 对任意体积微元均成立，因此上式即为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \nabla \cdot \mathbf{J} \quad (1-17)$$

或

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (1-18)$$

式中 $\nabla \cdot \mathbf{J}$ 为 \mathbf{J} 的散度。式 (1-17) 或 (1-18) 即为菲克第二定律，也称连续方程。实际上在连续介质中所有守恒的广延量均满足这一方程。

将式 (1-7) 代入式 (1-17)，得直角坐标系下各向同性介质的菲克第二方程

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (1-19)$$

当扩散系数 D 与成分无关时，式 (1-19) 变为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (1-20)$$

对于一维扩散，式 (1-20) 变为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1-21)$$

对于各向异性介质，式 (1-19) 应为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_x \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_y \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (1-22)$$

同样当 D_x 、 D_y 、 D_z 与浓度无关时，式 (1-22) 为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (1-23)$$

上述扩散方程也可以通过在直角坐标系中取一六面体体积微元而导得。

如图 1-2，通过研究柱坐标下的微元体中的质量平衡可以建

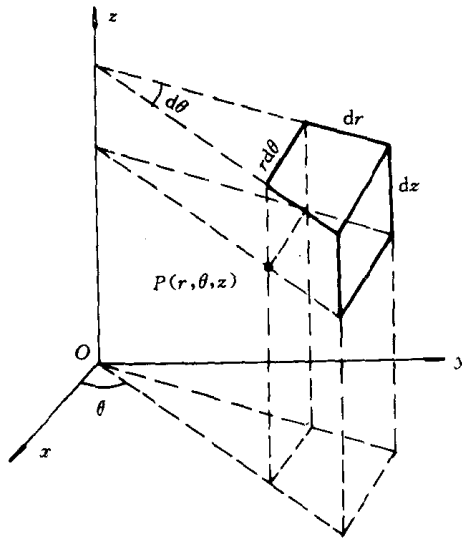


图 1-2 柱坐标系下的微元六面体

立柱坐标下的扩散方程。通过任一点 $P(r, \theta, z)$ 取微元体，显然有

$$\begin{cases} J_{r+dr} = J_r + \frac{\partial J_r}{\partial r} dr \\ J_{\theta+d\theta} = J_\theta + \frac{\partial J_\theta}{\partial \theta} d\theta \\ J_{z+dz} = J_z + \frac{\partial J_z}{\partial z} dz \end{cases} \quad (1-24)$$

根据质量守恒定律有

$$\begin{aligned} (rdrd\theta dz) \frac{\partial C}{\partial t} = & J_r(rd\theta dz) - J_{r+dr}(r + dr)d\theta dz \\ & + (J_\theta - J_{\theta+d\theta})drdz + (J_z - J_{z+dz})rd\theta dr \end{aligned} \quad (1-25)$$

将式 (1-24) 代入上式并略去高阶项得

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} (rJ_r) + \frac{\partial J_\theta}{\partial \theta} + r \frac{\partial J_z}{\partial z} \right] \quad (1-26)$$

根据菲克第一定律有

$$\begin{cases} J_r = -D \frac{\partial C}{\partial r} \\ J_\theta = -D \frac{\partial C}{r \partial \theta} \\ J_z = -D \frac{\partial C}{\partial z} \end{cases} \quad (1-27)$$

代入式 (1-26) 并整理得

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(Dr \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{D \partial C}{r \partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(Dr \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right] \quad (1-28)$$

同样，当 D 与浓度无关时有

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right] \quad (1-29)$$

同理，通过研究球坐标系下微元体中的质量平衡可以建立球坐标系下的扩散方程

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} (Dr^2 \frac{\partial C}{\partial r}) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (D \sin\theta \frac{\partial C}{\partial \theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} (D \frac{\partial C}{\partial \varphi}) \right] \quad (1-30)$$

当 D 与浓度无关时有

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial C}{\partial r}) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin\theta \frac{\partial C}{\partial \theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 C}{\partial \varphi^2} \right] \quad (1-31)$$

柱坐标和球坐标系下的扩散方程在解决一些具有形状对称的扩散问题时往往比直角坐标系下的扩散方程更有效。例如对于柱对称扩散问题，当扩散系数和浓度无关时，有

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial \theta} = 0, \quad \frac{\partial C}{\partial \varphi} = 0 \\ \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial C}{\partial r}) \end{aligned} \quad (1-32)$$

对于球对称扩散问题，有

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial \theta} = 0, \quad \frac{\partial C}{\partial \varphi} = 0 \\ \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial C}{\partial r}) \end{aligned} \quad (1-33)$$

1.2 科肯道尔效应

在科肯道尔 (Kirkendall) 效应被发现以前，人们一直认为二元置换式固溶体中两个组元的扩散系数是相同的，但事实并非如此。

1947年，斯密吉斯加斯 (Smigelskas) 和科肯道尔首先用实验证明了在二元置换式固溶体 Cu-Zn 合金中，Zn 的扩散比 Cu 快，即 $D_{Zn} > D_{Cu}$ ^[7]。如图 1-3 所示，他们在一块黄铜 (Cu-Zn 合金) 上缠绕一些铂丝作为惰性标记，然后用电镀法在黄铜上覆盖一层铜 (Cu)。将该试样在 785℃ 温度下进行扩散处理，发现一天以后，两层铂丝都向内移动了 0.0015cm，56d 后移动了 0.0124cm。并且铂丝向内移动的距离和扩散退火的时间的平方根成比例 (如表 1-

口。虽然理论上锌原子的体积比铜原子略大一些,但若假定锌原子和铜原子等数量及方向扩散,上述现象仅仅是由于两种原子的体积差异而引起的话,则扩散处理 56d 后每一边铜丝只能向内移动 0.0125mm。因此,上述现象只能解释为:从黄铜中扩散出去的

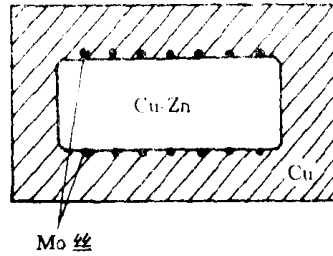


图 1-3 科肯道尔效应实验

铜原子数,亦即锌原子的扩散系数大于铜原子的扩散系数。这种置换式固溶体中两组元原子不等数量反向扩散(扩散系数不等)的现象后来被称为科肯道尔效应。除铜-黄铜外,后来又陆续发现了许多扩散对,如 Cu-Sn、Cu-Ni、Cu-Au、Cu-Ag 等,也存在科肯道尔效应。

表 1-1 保温时间和钼丝移动距离

保温时间 (d)	钼丝移动距离 (μm)
0	0
1	15
3	25
6	36
13	56
28	92
56	124

1948 年,达肯 (Darken) 首先对科肯道尔效应进行了数学处理^[8],1949 年哈特勒 (Hartley) 和克兰克 (Crank) 也独立得出了和达肯公式本质相同的公式^[9]。如图 1-4 所示,假定有 A-B 二元扩散试样(一维),试样的左端与静止坐标系固定。在试样中任意取一个面并用钼丝或钽丝等做上标记,同时假定在试样之外的同一位置有一个相对于坐标系固定的观察者。如果两组元的体积效