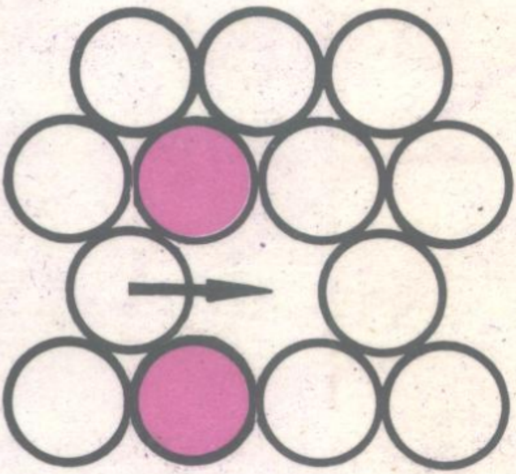
哈尔滨工业大学研究生教材

DIFFUSION IN METALS



夏立芳　张振信　编著

金属中的扩散

哈尔滨工业大学出版社

金属中的扩散

夏立芳　张振信　编著

哈尔滨工业大学出版社

内 容 简 介

本书是金属材料及热处理专业硕士学位研究生教材。主要讲述金属中扩散的表象理论、微观扩散机制、二元合金和三元合金中的扩散，以及材料科学与工程中一些扩散问题的处理等。本书可供材料学科与工程科研人员、教师及其他工程技术人员参考，也可作为金属材料学科其他热加工专业研究生、金属材料及热处理专业大学生教学参考书。

金属中的扩散

夏立芳 张振信 编著

*

哈尔滨工业大学出版社出版

新华书店首都发行所发行

哈尔滨工业大学印刷厂印刷

*

开本787×1092 1/32 印张5.375 字数107 000

1989年7月第1版 1989年7月第1次印刷

印数 1—2 000

ISBN 7-5603-0155-X/TG·11 定价 1.10 元

前　言

本书系根据哈尔滨工业大学金属材料及热处理专业硕士学位研究生课程“金属中的扩散”教学大纲编写的。根据作者对几届研究生讲授该门课程的体会，以及材料科学与工程中的一些扩散问题，对全书内容又作了适当的调整与安排。

本书是在学习了“数值分析”、“数理方程”及“固体物理导论”等课程后讲述的。鉴于不同定解条件下扩散方程的解是宏观上定量描述扩散问题的基础，同时也是研究金属中相变、热处理工艺、化学热处理过程等的动力学问题的基础，因此作了较详细的介绍，并力图与上述问题相结合。为了从本质上了解上述过程，因此单设一章讲述扩散的原子理论。其后，重点介绍了扩散系数的概念及其物理本质，以及在不同条件下的扩散系数的推导计算和一些参数的实验测定，以便借助于扩散理论，研究和解决上述实践问题。

本书在编写过程中，注意到长期从事生产实践的同志复习基础理论的需要，以及计算机技术在材料科学研究和工艺控制中日益广泛的应用，因此在内容安排上都有所体现。

本书每章末均附有习题，供练习之用。

本书是金属材料及热处理专业硕士学位研究生教材，也可以作为金属材料学科其他热加工专业硕士研究生、金属材料与热处理专业大学生、教师的教学参考书，还可供金属材料和工程科研人员、教师及其他有关科技工作者参考。

本书初稿曾经雷廷权教授审阅，雷廷权教授、张吉人教授对本书提出了许多宝贵的意见，在此向他们表示衷心感谢。

由于作者水平有限，书中难免有缺点和错误，敬请读者批评指正。

作　者

1988年8月于哈尔滨

引　　言

由于原子的热运动，物质从系统的这一部分迁移到另一部分的现象叫做扩散。金属中绝大部分的组织结构的变化，以及由此而发生的金属的物理和机械性能的变化，都和扩散过程有关。例如金属中的相变、再结晶、均匀化以及球化等等。因此关于扩散的理论是金属材料学科的基础理论和必备知识。

关于扩散的有些问题，已在物理学、金属学中叙述过。本书在进一步学习了有关数学及固体物理等基础课程以后，从宏观上定量或半定量地研究扩散表象理论，而从微观上研究扩散的原子理论，以便从本质上了解扩散过程及扩散规律。本书力图以较小的篇幅，给金属中的扩散以较清晰的阐述。鉴于不同定解条件下扩散方程的解是宏观上定量描述扩散问题的基础，同时也是研究金属中相变、热处理工艺、化学热处理过程，以及金属在高温时的蠕变、氢脆等现象的动力学的基础，因此作了较详细的介绍，并力图与上述实际问题相结合。但是要从本质上了解上述过程，还必须从扩散的原子理论上来认识，本书主要介绍其物理意义及扩散系数的计算，最后，在上述基础上概略介绍扩散理论在金属材料科学中的应用。

目　　录

引　　言
第一章　扩散方程……………………………………（1）
一、费克第一定律……………………………………（1）
（一）费克第一定律的含义…………………（1）
（二）稳态扩散……………………………………（2）
二、费克第二定律……………………………………（6）
（一）圆柱体和球的扩散方程………………（8）
（二）各向异性介质中的扩散方程…………（9）
三、扩散系数D为常数时扩散方程的解…………（16）
（一）稳态扩散时扩散方程的解……………（16）
（二）非稳态扩散时扩散方程的解…………（20）
四、具有不同扩散系数的两无限复合介质中的扩散方程的解……………………………………（41）
五、扩散系数与浓度有关时，扩散方程的解……（43）
（一）扩散系数与扩散时间有关时扩散方程的解……………………………………（43）
（二）扩散系数与浓度有关时扩散方程的解……………………………………（44）
六、与浓度有关的扩散系数实验测定……………（47）
七、解扩散方程的数值法……………………………（50）
（一）无量纲变量……………………………（50）
（二）扩散方程数值解的物理推导…………（51）
（三）扩散方程的有限差分解（显式法）…（54）
（四）扩散方程的有限差分解（隐式法）…（56）

习题…………………………………………………………… (61)
第二章　扩散的原子理论………………………………… (65)
一、扩散机理——扩散的微观过程……………… (65)
(一) 间隙扩散机制………………………………… (65)
(二) 交换扩散机制………………………………… (67)
(三) 空位扩散机制………………………………… (67)
(四) 环形扩散机制………………………………… (69)
二、原子的无规则行走过程与扩散……………… (70)
三、扩散系数D的计算……………………………… (74)
(一) 空位扩散机制的扩散系数计算……… (74)
(二) 稀薄间隙固溶体中间隙原子的扩散系数的计算………………………………… (79)
(三) 纯金属自扩散系数的计算…………… (80)
四、D_0的近似计算………………………………… (82)
(一) 间隙原子扩散中ΔS_m的近似计算… (82)
(二) 空位扩散机制中ΔS_v的计算……… (83)
五、ΔH_v的计算………………………………… (85)
(一) ΔH_v的计算………………………………… (85)
(二) ΔH_m的计算………………………………… (86)
六、ΔH_v、ΔH_m和ΔS_v的实验测定………… (88)
(一) ΔH_v和ΔS_v的实验测定……………… (88)
(二) ΔH_m的实验测定……………………… (91)
七、流体静压力对扩散的影响…………………… (94)
习题…………………………………………………………… (96)
第三章　二元合金中的扩散……………………………… (98)
一、纯金属中杂质元素的扩散…………………… (98)
(一) 原子价效应……………………………………… (99)

（二）尺寸效应……………………………………（102）
二、相关效应……………………………………………（103）
三、稀二元合金中的扩散……………………………（105）
四、浓二元合金中的扩散……………………………（108）
（一）Kirkendall效应和Darken 方程………（109）
（二）热力学因子…………………………………（113）
五、多相二元合金中的扩散…………………………（119）
习题…………………………………………………………（121）
第四章　一些扩散问题的处理………………………（123）
一、三元系中的扩散问题的处理……………………（123）
（一）不同成分的Fe-M-C 合金扩散偶中
的扩散………………………………………（123）
（二）合金钢中碳扩散的近似处理…………（126）
二、界面内的扩散及沿位错的扩散…………………（129）
（一）晶界扩散…………………………………（130）
（二）晶粒间取向差对扩散的影响…………（134）
三、表面扩散及表面张力对扩散的影响…………（137）
（一）表面扩散…………………………………（137）
（二）表面张力对扩散的影响………………（138）
四、热扩散和电迁移…………………………………（142）
（一）表象方程…………………………………（143）
（二）热扩散……………………………………（144）
（三）电迁移……………………………………（149）
习题…………………………………………………………（150）
参考文献……………………………………………………（152）
附录1.误差函数数值表（erfZ值）………………（155）
附录2.拉普拉斯变换表………………………………（156）

第一章　扩散方程

扩散过程是由于原子的无规则运动所发生的物质由系统的这一部分到另一部分的传输过程，所以扩散方程和热传导方程、电传导方程一样，是一种传输方程。基于这一点，在研究扩散问题时，常常利用研究热传导问题的结果。

一、费克第一定律

（一）费克第一定律的含义

1855年，费克（Fick）首先肯定了扩散过程与热传导过程的相似性，并且在Fourier于1822年所提出的热传导公式的基础上，提出了各向同性物质中扩散过程的定量数学表达式，即费克第一定律。叙述如下：

单位时间内，通过单位面积的扩散物质量（流量）与垂直于截面方向的浓度梯度成比例，即

$$J=\frac{dm}{dt}=-D\frac{\partial C}{\partial x} \tag{1-1}$$

式中　J——单位时间内通过单位面积的扩散物质量，$kg/(m^2\cdot s)$ 或 $g/(cm^2\cdot s)$ $\left(\frac{mass}{L^2\cdot t}\right)$；

C——扩散物质的浓度，kg/m^3或g/cm^3；

x——垂直于截面的空间坐标，m或cm；

D——扩散系数，cm^2/s或m^2/s。

负号表示扩散方向与浓度梯度方向相反，即扩散沿着与浓度增加相反的方向进行。

表达式（1-1）也常被称为费克第一方程，或扩散第一方程。

费克第一定律说明扩散系数与浓度梯度大小无关。

扩散系数D在有些情况下，例如稀溶液，可以取作常数；而在有些情况下，例如与扩散物质浓度有关时，则不能取作常数。

（二）稳态扩散

在扩散过程中，扩散系统各点扩散物质浓度不随时间而变化的扩散被称为稳态扩散。即

$$\frac{\partial C}{\partial t}=0 \tag{1-2}$$

式中　C——扩散物质浓度；

t——扩散时间。

显然，在稳态扩散中，扩散系统各点的扩散物质浓度梯度不变，即

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_x=\text{const}. \tag{1-3}$$

式中　x——扩散方向坐标。

因此，稳态扩散可用费克第一定律进行数学运算。这时，即使扩散系数与扩散物质浓度有关，但是扩散系统中各点的扩散流量仍应不变，即J为常数：

$$J_x=\frac{dm}{dt}=-D\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_x=\text{const}.$$

脚标x表示所考虑点的坐标。

利用这一特点，费克第一定律可进行下列扩散问题的计算。

1． 简单几何形状的扩散流量计算

（1） 圆柱体中的扩散 考察通过具有外径为r_2、内径为r_1的管壁的扩散。

在稳态扩散中，通过不同半径处的圆柱面的扩散物质流量必然相同，因此有：

$$JA = -DL\cdot 2\pi r\cdot \frac{dC}{dr} = \text{const}.$$

移项整理后，有：

$$JA\frac{dr}{r} = -2\pi DLdC$$

式中A为半径r处的圆柱面积，D为r处的扩散系数，L为圆柱体长。

当扩散系数D为常数时，等式两端积分，得：

$$JA\ln\frac{r_2}{r_1} = -2\pi LD(C_2 - C_1)$$

式中C_2和C_1分别表示半径为r_2和r_1处的扩散物质浓度。

由此得到通过圆柱面的扩散流量为：

$$Q = JA = -2\pi D\frac{C_2 - C_1}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \tag{1-4}$$

（2） 球体中的扩散 当球体中发生稳态扩散时，同理通过不同球半径处球面总扩散流量不变，即通过不同半径处球面的总扩散流量相同，因此有：

$$JA = -D\cdot 4\pi r^2\frac{dC}{dr} = \text{const}.$$

移项得：$JA\frac{dr}{r^2} = -4\pi D dC$

设考察的是空心球，壁厚为$l = r_2 - r_1$，半径r_2和r_1球面上的扩散物质浓度分别为C_2和C_1，则当扩散系数D为常数时，把上式两端分别积分，移项、整理后，可得通过球面的扩散物质流量为：

$$Q = JA = -4\pi r_1 r_2 D \cdot \frac{C_2 - C_1}{r_2 - r_1}$$

或 $$Q = -4\pi r_1 r_2 D \cdot \frac{C_2 - C_1}{l} \qquad (1\text{-}5)$$

2. 扩散系统中扩散物质浓度分布计算

如果我们仅考察沿x轴方向的扩散，则根据稳态扩散的特点，应有

$$J = -D(x)\frac{dC}{dx} = K = \text{const}.$$

于是得：

$$dC = -\frac{K}{D(x)} \cdot dx$$

这里$D(x)$表示扩散系数D与位置x有关。因为在稳态扩散中，扩散系统各点扩散物质的浓度不随时间而变，因此$D(x)$实际反映的是扩散系数D与系统中扩散物质浓度有关。

把上式两端分别进行积分，得扩散物质沿x轴方向的浓度分布函数为：

$$C(x) = -\int \frac{K}{D(x)} dx + A \qquad (1\text{-}6)$$

式中 A——积分常数。

3. 扩散系数与扩散物质浓度间定量关系的实验测定

Smith[1] 在稳态扩散条件下，利用费克第一定律，测定了铁中碳的扩散系数与碳浓度的定量关系。测定方法如下：把一纯铁圆筒放在温度为1000℃（欲测定扩散系数的温度）的恒温炉内加热，与此同时，筒外通过脱碳气体，筒内通过渗碳气体，直至筒内壁和外壁的碳浓度维持不变，达到稳态扩散，然后快冷，测定筒壁内不同半径处的碳浓度，作出碳浓度与圆筒半径对数的关系曲线，如图 1-1 所示。碳的扩散系数与铁中碳浓度的关系，可以直接利用图1-1中C—$\log r$曲线的斜率求得。

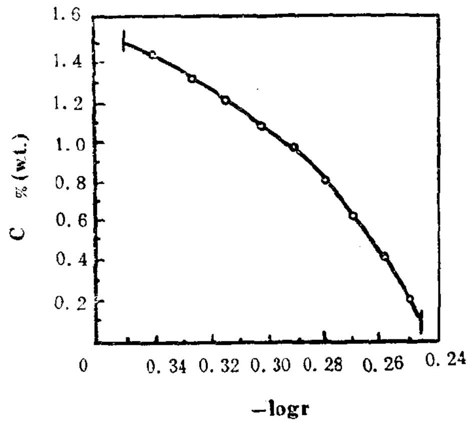


图 1-1 圆铁筒内碳浓度C与$\log r$间的关系曲线

根据前述稳态扩散条件，通过圆柱面的扩散流量为：

$$Q = JA = -D(r)\cdot 2\pi r L\frac{dC}{dr} = \text{const}.$$

改写成下列形式：

$$D(r) = -\frac{Q}{2\pi L}\cdot\frac{1}{dC/d(\ln r)} \qquad (1\text{-}7)$$

若实验已经求得了通过圆柱面的扩散流量 Q，则通过图 1-1 求出不同半径处的曲线斜率 $dC/d\ln r$ 即可利用式（1-7）求得不同半径处的扩散系数 $D(r)$，从而求得不同碳浓度处的碳扩散系数。例如通过上述实验测得，在温度为1000℃时，碳浓度为0.15%（重量）处的碳扩散系数$D=2.5\times10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$；碳浓度为1.4%处的碳扩散系数 $D=7.7\times10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$。

二、费克第二定律

如果扩散过程没有达到稳定状态，则扩散系统中每一点的扩散物质浓度将随时间而变化。这种扩散叫做非稳态扩散，这时$\frac{\partial C}{\partial t}\neq 0$。虽然费克第一定律仍适用于非稳态扩散，但是用它来处理非稳态扩散问题，往往很不方便。为此，需要引出更适用的别的形式的扩散方程。

由扩散第一方程，再考虑物质的平衡，可以引出扩散第二方程或费克第二定律。

在扩散系统中取出一个平行六面体的体积元，如图 1-2 所示。设其棱边平行于直角坐标轴，每边长分别为 $2dx$、$2dy$和$2dz$。该体积元的中心位于 $P(x,y,z)$，该点的扩散物质浓度为C。平面$ABCD$和 $A'B'C'D'$垂直于 x 轴。这样，通过平面$ABCD$进入该体积元的扩散物质流量为

$$4dydz\left(J_x-\frac{\partial J_x}{\partial x}dx\right)$$

这里J_x为P点沿 x 轴方向单位面积扩散流量。

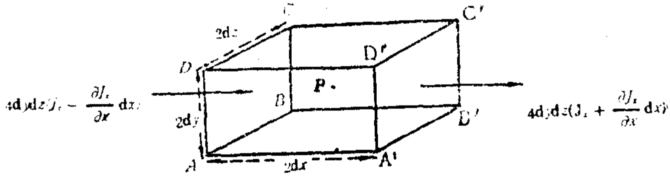


图 1-2 平行六面体中扩散物质量的变化

类似地，通过平面 $A'B'C'D'$ 而由该体积元流出的扩散物质流量为：

$$4dydz\left(J_x + \frac{\partial J_x}{\partial x}dx\right)$$

这样，由该两平面扩散流量所引起的体积元中扩散物质增加速率为：

$$-8dydzdx \cdot \frac{\partial J_x}{\partial x}$$

类似地，可以得到由其他垂直于 y 轴和 z 轴平面的扩散流所引起的体积元中扩散物质增加速率为：

$$-8dzdxdy \cdot \frac{\partial J_y}{\partial y}$$

和 $$-8dxdydz \cdot \frac{\partial J_z}{\partial z}$$

体积元中扩散物质的增加导致扩散物质浓度的增加，其值应为：

$$8dxdydz\frac{\partial C}{\partial t}$$

由此，立即可以得到：

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z} = 0 \qquad (1\text{-}8)$$

或
$$\frac{\partial C}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(D\frac{\partial C}{\partial y}\right)+$$
$$+\frac{\partial}{\partial z}\left(D\frac{\partial C}{\partial z}\right) \tag{1-9}$$

若扩散系数 D 不随扩散物质浓度变化而是常数，则有：

$$\frac{\partial C}{\partial t}=D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right) \tag{1-10}$$

如果只考虑沿某一坐标轴的扩散，即在一维情况下，则式（1-9）和（1-10）可分别写成：

$$\frac{\partial C}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right) \tag{1-11}$$

和
$$\frac{\partial C}{\partial t}=D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{1-12}$$

式（1-9）、（1-10）、（1-11）和（1-12）均为费克第二定律的表达式，或称扩散第二方程。

（一）圆柱体和球的扩散方程

若把上述扩散第二方程进行坐标变换，则可获得圆柱体或球的扩散第二方程。

1．圆柱体的扩散第二方程

把直角坐标变换成圆柱坐标时，存在下列关系：

$$x=r\cos\theta$$
$$y=r\sin\theta$$

如果所取的体积单元是以 dr、$rd\theta$ 和 dz 为边的扇形（厚 dz），则可把方程（1-9）变换成如下的圆柱体扩散方程：

$$\frac{\partial C}{\partial t}=\frac{1}{r}\left\{\frac{\partial}{\partial r}\left(rD\frac{\partial C}{\partial r}\right)+\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\frac{D}{r}\frac{\partial C}{\partial \theta}\right)\right.$$
$$\left.+\frac{\partial}{\partial z}\left(rD\frac{\partial C}{\partial z}\right)\right\} \tag{1-13}$$