

金属间化合物的焊接

于启湛 史春元 编著

理论全面系统
实际资料丰富



 机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

金属间化合物^①的焊接

于启湛 史春元 编著



机械工业出版社

本书主要讨论了铝基金属间化合物的焊接,即铝-镍、铝-钛和铝-铁之间化合物的焊接,以及它们与金属之间的焊接,也讨论了这些金属间化合物与陶瓷之间的焊接,最后还介绍了在金属表面涂覆陶瓷和金属间化合物。全书将各种金属间化合物的扩散焊和钎焊作为讨论的重点,用一章的篇幅专门讨论元素的扩散,研究固态材料的表面性能。

本书可以作为高等院校材料类专业师生的参考书,也适合从事材料科学研究的工作者和有关设计、生产方面的技术人员参考。

铝基金属间化合物焊接

吕德齐 史春元 李洋

图书在版编目 (CIP) 数据

金属间化合物的焊接/于启湛,史春元编著. —北京:机械工业出版社, 2016. 4

ISBN 978-7-111-53038-1

I. ①金… II. ①于…②史… III. ①金属互化物-焊接
IV. ①TG457.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 036386 号

机械工业出版社 (北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

策划编辑:吕德齐 责任编辑:吕德齐

版式设计:霍永明 责任校对:陈延翔

封面设计:马精明 责任印制:李洋

北京瑞德印刷有限公司印刷 (三河市胜利装订厂装订)

2016 年 4 月第 1 版第 1 次印刷

184mm × 260mm · 16.5 印张 · 404 千字

0001—2000 册

标准书号: ISBN 978-7-111-53038-1

定价: 69.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

电话服务

网络服务

服务咨询热线: 010-88361066

机工官网: www.cmpbook.com

读者购书热线: 010-68326294

机工官博: weibo.com/cmp1952

010-88379203

金书网: www.golden-book.com

封面无防伪标均为盗版

教育服务网: www.cmpedu.com

前言

金属间化合物是指由两个或者更多金属组元按比例组成的、具有不同于其组成元素的长程有序晶体结构和金属基本特性（有金属光泽、金属导电性和导热性）的化合物。金属间化合物的金属元素之间通过共价键和金属键共存的混合键结合，性能介于陶瓷和金属之间：塑性和韧性低于一般金属而高于陶瓷材料；高温性能低于一般金属而高于陶瓷材料。由于金属间化合物具有长程有序晶体结构，保持很强的金属键结合，使其具有独特的物理化学特性，如独特的电学性能、磁学性能、光学性能、声学性能、电子发射性能、催化性能、化学稳定性、热稳定性和高温强度（随着温度的提高，强度先是提高，然后才降低）等，已经发展成为各类新型材料，如高参数超导材料、强永磁材料、储氢材料、形状记忆材料、热电子发射材料、耐高温和耐腐蚀涂层、高温结构材料等。

以铝化物为基的金属间化合物是最有发展前景的一种新型高温结构材料，和高强度镍基合金相比，它具有更高的高温强度、优异的抗氧化和抗腐蚀能力、较低的密度和较高的熔点，可以在更高的温度和恶劣的环境下工作，在航空航天等高新技术领域有着广阔的应用前景。

由于金属间化合物具有其他材料无法取代的作用，因此，作为很有应用前景的新型材料日益受到人们的关注。我国的科学技术工作者，在这一领域也取得了不少重要成就，并且已经在一些重要机构上得到应用。为了适时总结这些成果，使其得到进一步的推广应用，所以撰写此书，以供参考。

由于金属间化合物是以化合物为基体的材料，而多数元素之间又存在多种化合物，金属间化合物自身或者金属间化合物与其他材料（比如金属或者陶瓷）之间的焊接，往往有多个元素参与其中。也就是说，金属间化合物的焊接往往有多个元素的相互作用、相互扩散、相互反应，从而形成了十分复杂的系统。这个系统在外界条件的作用下，能够形成非常复杂的组织。随着外界条件的些许改变，系统的组织就会发生剧烈的变化，其性能也就会发生巨大的变化。换句话说，就是焊接条件的些许改变，就会使接头组织和性能发生很大变化。也就是说，焊接条件对金属间化合物接头的组织和性能有着巨大的影响。所以，在讨论金属间化合物焊接时，将重点放在焊接接头的界面反应所产生的接头组织的分析上。

由于金属间化合物不太适合于熔焊，比较适合于固相焊接，特别是比较适合于扩散焊和钎焊，所以，本书将金属间化合物的扩散焊和钎焊作为讨论的重点，这也是许多研究者研究的重点。在本书中，特别用了一章的篇幅专门讨论元素的扩散，研究固态材料的表面性能。其次，主要讨论了铝基金属间化合物的焊接，即铝-镍、铝-钛和铝-铁之间化合物的焊接，以及它们与金属之间的焊接，也讨论了这些金属间化合物与陶瓷之间的焊接，最后还介绍了金属间化合物与涂层的涂层，以满足对这一技术的特别需要。

本书在理论上尽可能说清楚，尽可能多介绍一些资料供读者参考。本书可以作为高

等院校材料类专业师生的参考书，也适合从事材料科学研究的工作者和有关设计、生产方面的技术人员参考。

如果本书对有关人员能够有所裨益的话，作者不胜荣幸。由于作者水平有限，书中难免有不足之处，敬请广大读者批评指正，并对本书引用资料的作者们表示感谢！

大连交通大学 于启湛

目 录

前言

第1章 材料固相焊接的理论基础	1
1.1 材料固相焊接中的元素扩散	1
1.1.1 菲克第一定律	1
1.1.2 菲克第二定律	2
1.1.3 菲克第二定律的解	3
1.1.4 扩散激活能	4
1.1.5 扩散系数及其影响因素	5
1.1.6 上坡扩散与反应扩散	8
1.1.7 菲克第二定律在异种材料焊接中的应用	10
1.2 压焊连接理论	10
1.2.1 固相焊接的特征	10
1.2.2 固相连接的机构	12
1.2.3 金属的表面状态	18
1.3 钎焊的理论基础	23
1.3.1 材料表面的润湿现象	23
1.3.2 润湿性的测定	28
参考文献	30
第2章 金属间化合物	31
2.1 概述	31
2.1.1 金属间化合物的意义和分类	32
2.1.2 金属间化合物的晶体结构	32
2.1.3 金属间化合物的制造方法	35
2.2 一些金属间化合物的特性	36
2.2.1 Ni-Al 金属间化合物	37
2.2.2 Ti-Al 金属间化合物	39
2.2.3 Fe-Al 金属间化合物	41
2.2.4 铝系金属间化合物的超塑性	44
参考文献	46
第3章 镍-铝金属间化合物的焊接	47
3.1 NiAl 金属间化合物	47
3.1.1 NiAl 金属间化合物的力学性能	47
3.1.2 NiAl 金属间化合物力学性能的改善	48
3.1.3 NiAl 金属间化合物的应用	48
3.2 NiAl 金属间化合物的焊接	49
3.2.1 NiAl 金属间化合物的焊接接头的抗裂纹敏感性	49
3.2.2 NiAl 金属间化合物和 Ni 的扩散钎焊	49

3.2.3 NiAl 金属间化合物的自蔓延高温合成 (SHS)	51
3.3 Ni ₃ Al 金属间化合物的结构、性能及应用	52
3.3.1 Ni ₃ Al 金属间化合物的结构	52
3.3.2 Ni ₃ Al 金属间化合物的性能	52
3.3.3 Ni ₃ Al 金属间化合物的应用	54
3.4 Ni ₃ Al 金属间化合物的焊接	54
3.4.1 Ni ₃ Al 金属间化合物的焊接性	54
3.4.2 Ni ₃ Al (IC6) 的钎焊	57
3.4.3 Ni ₃ Al 金属间化合物的自蔓延高温合成 (SHS) 焊接	60
3.4.4 Ni ₃ Al (IC10) 的焊接	65
3.5 Ni ₃ Al 金属间化合物与镍基合金的钎焊	70
3.5.1 材料	70
3.5.2 钎焊工艺	71
3.5.3 钎焊接头组织	71
3.5.4 钎焊接头的力学性能	71
3.6 Ni ₃ Al 金属间化合物与钢的焊接	73
3.6.1 Ni ₃ Al 金属间化合物与碳钢的焊接	73
3.6.2 Ni ₃ Al 金属间化合物与不锈钢的焊接	74
3.6.3 Ni ₃ Al 金属间化合物与工具钢的焊接	74
参考文献	75
第4章 钛-铝金属间化合物的焊接	78
4.1 Ti-Al 金属间化合物	78
4.1.1 Ti-Al 金属间化合物的结构	78
4.1.2 Ti-Al 金属间化合物的性能	79
4.1.3 改善 Ti-Al 金属间化合物力学性能的途径	81
4.1.4 Ti-Al 金属间化合物的超塑性	81
4.2 TiAl 金属间化合物的性能	84
4.2.1 TiAl 金属间化合物的一般特性	84
4.2.2 加热冷却过程中 TiAl 金属间化合物的组织转变	84
4.3 TiAl 金属间化合物的焊接	85
4.3.1 TiAl 金属间化合物的电弧焊	85
4.3.2 激光焊	85
4.3.3 电子束焊	85
4.3.4 钎焊	91
4.3.5 扩散焊	95
4.3.6 自蔓延高温合成 (SHS)	98
4.3.7 摩擦焊	99
4.4 TiAl 金属间化合物与钢的焊接	100
4.4.1 TiAl 金属间化合物与 40Cr 钢焊接	100
4.4.2 TiAl 金属间化合物与 42CrMo 钢的焊接	110
4.4.3 TiAl 金属间化合物与钢的摩擦焊	111
4.4.4 TiAl 金属间化合物与不锈钢的钎焊	112
4.5 TiAl 金属间化合物与钛的焊接	115

4.5.1 TiAl 金属间化合物与钛的真空电子束焊	115
4.5.2 TiAl 金属间化合物与 TC4 钛合金的真空钎焊	116
4.6 Ti ₃ Al 金属间化合物	118
4.6.1 Ti ₃ Al 金属间化合物的发展及特性	118
4.6.2 Ti ₃ Al 金属间化合物的焊接性	122
4.7 Ti ₃ Al 金属间化合物的焊接	126
4.7.1 Ti ₃ Al 金属间化合物的熔焊	126
4.7.2 Ti ₃ Al 金属间化合物的超塑性/扩散焊	133
4.7.3 Ti ₃ Al 的钎焊	135
4.8 Ti ₃ Al 基合金与 Ti 合金的 TLP 连接	145
4.8.1 材料和焊接工艺	145
4.8.2 接头组织	145
4.8.3 Ti ₃ Al 基合金与 Ti-6Al-4V 合金 TLP 连接接头硬度	147
4.9 Ti ₂ AlNb 基合金的焊接	148
4.9.1 概述	148
4.9.2 Ti ₂ AlNb 基合金的焊接	149
4.9.3 Ti ₂ AlNb 基合金与钛合金的电子束焊	154
4.9.4 Ti ₂ AlNb 与镍基合金的真空扩散焊接	157
参考文献	160
第 5 章 铁-铝金属间化合物的焊接	164
5.1 铁-铝金属间化合物的结构、性能和应用	164
5.1.1 铁-铝金属间化合物的结构	164
5.1.2 铁-铝金属间化合物的性能	164
5.2 Fe ₃ Al 金属间化合物的焊接	167
5.2.1 Fe ₃ Al 金属间化合物的焊接接头的裂纹倾向	167
5.2.2 Fe ₃ Al 金属间化合物的熔焊	168
5.3 Fe ₃ Al 金属间化合物与钢的焊接	176
5.3.1 Fe ₃ Al 金属间化合物与 Q235 钢的焊接	176
5.3.2 Fe ₃ Al 金属间化合物与不锈钢的焊接	183
5.3.3 Fe ₃ Al 金属间化合物与 T91 耐热钢的钎焊	195
5.4 Fe ₃ Al 金属间化合物的堆焊	197
5.4.1 Fe ₃ Al 金属间化合物在耐热钢上的堆焊	197
5.4.2 Fe ₃ Al 金属间化合物在 2.25Cr-1Mo 钢上 TIG 堆焊	197
5.5 Nb ₃ Sn 金属间化合物的焊接	199
参考文献	200
第 6 章 金属间化合物与陶瓷的焊接	202
6.1 Ti-Al 系金属间化合物与陶瓷的焊接	202
6.1.1 TiAl 与陶瓷的焊接	202
6.1.2 Ti ₃ Al 与陶瓷的焊接	212
6.2 Fe-Al 系金属间化合物与陶瓷材料的焊接	220
6.2.1 FeAl 金属间化合物与 SiC 陶瓷材料的扩散焊	220
6.2.2 Fe ₃ Al 金属间化合物和陶瓷的扩散焊接	221
6.3 Ni-Al 系金属间化合物与陶瓷材料的焊接	224

6.3.1 Ni_3Al 金属间化合物和陶瓷的扩散焊接	224
6.3.2 NiAl 金属间化合物和 SiC 陶瓷的扩散焊接	228
参考文献	229
第7章 在金属表面涂覆陶瓷和金属间化合物	231
7.1 制备表面涂层的方法	231
7.1.1 热喷涂	231
7.1.2 感应重熔	235
7.2 制备 Fe_3Al 涂层	235
7.2.1 采用扩散法在铁基材料上制备 Fe-Al 系金属间化合物涂层	235
7.2.2 在 45 钢上喷涂 Fe_3Al 涂层	237
7.2.3 涂覆增强 FeAl 金属间化合物基复合材料涂层	238
7.2.4 等离子弧熔敷条件下 Fe-Al 金属间化合物涂层	242
7.2.5 等离子喷涂 $\text{FeAl-Al}_2\text{O}_3$ 梯度涂层	245
7.3 陶瓷材料的涂层	246
7.3.1 等离子 ZrO_2 涂层	246
7.3.2 硼化物涂层	249
7.3.3 Cr_2O_3 -8% TiO_2 喷涂涂层	252
参考文献	253

第 1 章 材料固相焊接的理论基础

1.1 材料固相焊接中的元素扩散

固态及液态材料中的原子也会如同气态中的原子一样而发生微观运动。对于匀质材料来说，这种原子的微观运动在宏观上显示不出任何变化。但是对于一个非匀质材料系统来说，这种原子的微观运动就朝着使材料系统向匀质化方向发展，在宏观上就显现出材料在组织及性能上的变化，这种现象就叫作“扩散”。异种材料焊接中，由于材料存在着较大差异，因而不可避免地存在着扩散现象，这种扩散往往会伴随着组织和性能的变化。因此，研究这种扩散及异种材料焊接中组织和性能的变化规律有着十分重要的意义。金属间化合物与其他材料的焊接就是异种材料的焊接，因此都普遍地存在扩散现象。

1.1.1 菲克第一定律

设想有两根碳体积浓度分别为 C_1 及 C_2 （假定 $C_2 > C_1$ ）的钢棒，当其一端的接近距离达到分子距离的程度时，就形成了一个扩散偶。在某一温度 T 加热 t 时间后，在其接触端对两金属棒分别逐层分析其化学成分，其各点的碳体积浓度将发生如图 1-1 所示的变化。在经历了 $t = \infty$ 之后，原则上已扩散均匀。这一扩散过程可用式（1-1）表示。

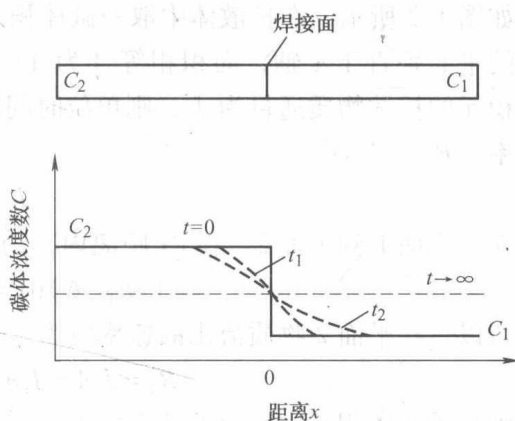


图 1-1 扩散偶中的成分变化

$$J = -D(dC/dx) \tag{1-1}$$

式中 J ——扩散通量，即单位时间内通过垂直于扩散方向单位面积的物质流量 $[g/(cm^2 \cdot s)]$ ；

C ——扩散物质的体积浓度 (g/cm^3) 或质量分数 $(\%)$ ；

x ——沿扩散方向的距离 (cm) ；

D ——比例常数，也称扩散系数 (cm^2/s) ；

dC/dx ——物质的浓度梯度或化学活度梯度。

式（1-1）中的负号是必需的，因为一般情况下，物质是由高浓度区向低浓度区扩散，或者说物质是由化学活度高的区域流向化学活度低的区域。但是物质并不总是由高浓度区流向低浓度区，有时则相反，由低浓度区流向高浓度区，即所谓上坡扩散（1.1.6 中将会详细讨论）。

式（1-1）可以这样表述：在单位时间内，通过垂直于扩散方向的单位面积的扩散物质的量，与该截面处的浓度梯度成正比。这就是菲克第一定律，或者叫作扩散第一定律。

扩散系数 D 是决定扩散过程的一个重要的物理量，它实际上是一个变量，与温度、材质、扩散元素有关。在上述参数一定的条件下，可近似地看作是一个常数。

菲克第一定律只适用于稳态扩散，即在扩散过程中，材料各处的浓度 C 不随时间 t 而改变，即 $dC/dt=0$ 。但实际上并非如此，往往扩散是处于非稳态，这时，菲克第一定律已不适用，而应用菲克第二定律。

1.1.2 菲克第二定律

实际上，在扩散偶的扩散过程中，其扩散物质的浓度不会随时间变化始终不变，一般都会随时间而发生变化。对于图 1-1 所示的扩散偶，由于其界面两侧存在着碳体积浓度差，加热中，根据加热温度的不同，碳原子将沿着轴向（ x 方向），从浓度高的区域流向浓度低的区域，形成扩散流，称为“碳迁移”。随时间的增加，扩散偶的浓度梯度逐渐减小，碳原子的分布逐渐趋于均匀。可以看出，在这种扩散过程中，碳的浓度分布和浓度梯度是随距离 x 和时间 t 而变化的。不同时间在不同位置的扩散通量也不相同，因此，实际的扩散过程是一个非稳态扩散问题。

如图 1-2 所示，在扩散体中取一微体积元，宽度为 dx ，两平行的平面垂直于 x 轴，面积相等（为 A ）。若从平面 1 流入此体积元的扩散物质通量为 J_1 ，则单位时间内物质流入体积元的速率（ R_1 ）应为

$$R_1 = J_1 A \quad (1-2)$$

而由平面 1 到平面 2，在 dx 距离内，物质流动速率的变化应为

$$(\partial R_1 / \partial x) dx = [\partial (J_1 A) / \partial x] dx$$

所以，在平面 2 物质流出的速率应为

$$R_2 = J_2 A = J_1 A + [\partial (J_1 A) / \partial x] dx$$

则物质在体积元内积存的速率应为

$$R_3 = R_1 - R_2 = -[\partial (J_1 A) / \partial x] dx = -A dx (\partial J_1 / \partial x) \quad (1-3)$$

积存的物质必然使体积元内的浓度发生变化，因此，可以用体积元内的浓度 $C A dx$ 随时间 t 的变化率来表示积存率，即

$$R_3 = \partial (C A dx) / \partial t = A dx (\partial C / \partial t) \quad (1-4)$$

由式 (1-3) 及式 (1-4) 得

$$\partial C / \partial t = \partial J_1 / \partial x \quad (1-5)$$

将式 (1-1) 代入式 (1-5) 得

$$\partial C / \partial t = \partial [D (\partial C / \partial x)] / \partial x \quad (1-6)$$

这就是菲克第二定律的数学表达式，若把 D 看作常数，则可写作

$$\partial C / \partial t = D (\partial^2 C / \partial x^2) \quad (1-7)$$

式 (1-6) 及式 (1-7) 为一维方向的扩散方程，对三维的体扩散，菲克第二定律的数学表达式为

$$\partial C / \partial t = \partial [D_x (\partial C / \partial x)] / \partial x + \partial [D_y (\partial C / \partial y)] / \partial y + \partial [D_z (\partial C / \partial z)] / \partial z \quad (1-8)$$

式中 D_x 、 D_y 、 D_z ——三维方向（ x 、 y 、 z ）上的扩散系数。

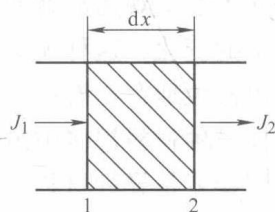


图 1-2 扩散体中的微体积元模型

菲克第二定律的物理概念可表述为: 扩散过程中, 扩散物质的浓度随时间的变化率, 与沿扩散方向上扩散物质的浓度梯度随扩散距离的变化率成正比。若 $\partial C/\partial t = 0$, 即为菲克第一定律的表达式。

1.1.3 菲克第二定律的解

菲克第二定律的数学表达式 (1-7) 尚不能实际应用, 因为它只是表述扩散物质在扩散过程中各有关物理量与空间位置之间的关系, 我们必须求出物质扩散的结果。比如, 求出一维扩散过程中, 某个时刻 t 在扩散偶的某个位置 x 的物质浓度的函数表达式。

假设图 1-1 所示的棒很长, 物质从一端扩散到另一端所需时间很长, 棒两端溶质的体积浓度不受扩散的影响而保持恒定, 即

初始条件为: 当 $t=0$ 时, 若 $x>0$, 则 $C=C_1$;

若 $x<0$, 则 $C=C_2$ 。

边界条件为: 若 $x=+\infty$, 则 $C=C_1$;

若 $x=-\infty$, 则 $C=C_2$ 。

假设 $\lambda = x/t^{1/2}$, 代入式 (1-7) 就变为单一变量 λ 的函数, 于是

$$\partial C/\partial t = (dC/d\lambda)(\partial\lambda/\partial t) = -(dC/d\lambda)[x/(2t^{3/2})] = (dC/d\lambda)(\lambda/2t)$$

$$\partial^2 C/\partial x^2 = (d^2 C/d\lambda^2)(\partial\lambda/\partial x)^2 = (d^2 C/d\lambda^2)(\lambda/2t)$$

再代入式 (1-6), 变为一个常微分方程, 即

$$\lambda(dC/d\lambda) + 2D(d^2 C/d\lambda^2) = 0 \quad (1-9)$$

此方程的解为

$$C = A \int \partial^{(-\lambda^2/4D)} d\lambda + B \quad (1-10)$$

令 $\beta = \lambda/(2D^{1/2}) = x/[2(Dt)^{1/2}]$, 代入式 (1-10), 则

$$C = 2D^{1/2} A \int \partial^{-\beta^2} d\beta + B = A' \int \partial^{-\beta^2} d\beta + B \quad (1-11)$$

式中 A', B ——积分常数。

由初始条件确定积分常数,

$t=0$ 时, 若 $x>0$, 则 $C=C_1$, $\beta = x/[2(Dt)^{1/2}] = +\infty$;

若 $x<0$, 则 $C=C_2$, $\beta = x/[2(Dt)^{1/2}] = -\infty$ 。

代入式 (1-10), 则

$$C_1 = A' \int \partial^{-\beta^2} d\beta + B, C_2 = -A' \int \partial^{-\beta^2} d\beta + B$$

根据高斯误差积分得

$$\int \partial^{-\beta^2} d\beta = \pi^{1/2}/2$$

于是

$$C_1 = A'(\pi^{1/2}/2) + B, C_2 = -A'(\pi^{1/2}/2) + B$$

则 $A' = [2C(C_1 - C_2)] / (2\pi^{1/2})$, $B = (C_1 + C_2)/2$

代入式 (1-10) 得

$$C = (C_1 + C_2)/2 + [(C_1 - C_2)/2](2/\pi^{1/2}) \int \partial^{-\beta^2} d\beta \quad (1-12)$$

式中, $2/\pi^{1/2} \int \partial^{-\beta^2} d\beta$ 定义为误差函数 $\text{erf}(\beta)$, 即

$$\text{erf}(\beta) = 2/\pi^{1/2} \int \partial^{-\beta^2} d\beta \quad (1-13)$$

β 与 $\text{erf}(\beta)$ 的对应值见表 1-1。

表 1-1 β 与 $\text{erf}(\beta)$ 的对应值 ($\beta=0 \sim 2.7$)

β	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.0	0.0000	0.0113	0.0226	0.0338	0.0451	0.0564	0.0676	0.0789	0.0901	0.1013
0.1	0.1125	0.1236	0.1348	0.1459	0.1569	0.1680	0.1790	0.1900	0.2009	0.2118
0.2	0.2227	0.2335	0.2443	0.2550	0.2657	0.2763	0.2869	0.2974	0.3079	0.3183
0.3	0.3286	0.3389	0.3491	0.3593	0.3694	0.3794	0.3893	0.3992	0.4090	0.4187
0.4	0.4284	0.4380	0.4475	0.4569	0.4662	0.4755	0.4847	0.4927	0.5027	0.5117
0.5	0.5205	0.5292	0.5397	0.5465	0.5549	0.5633	0.5716	0.5798	0.5879	0.5959
0.6	0.6039	0.6117	0.6194	0.6270	0.6346	0.6420	0.6494	0.6566	0.6638	0.6708
0.7	0.6778	0.6847	0.6914	0.6981	0.7047	0.7112	0.7115	0.7238	0.7300	0.7361
0.8	0.7421	0.7480	0.7538	0.7595	0.7651	0.7707	0.7761	0.7814	0.7867	0.7918
0.9	0.7969	0.8019	0.8068	0.8116	0.8263	0.8209	0.8254	0.8299	0.8322	0.8385
1.0	0.8427	0.8468	0.8508	0.8548	0.8586	0.8624	0.8661	0.8698	0.8733	0.8768
1.1	0.8802	0.8835	0.8868	0.8900	0.8931	0.8961	0.8991	0.9020	0.9043	0.9076
1.2	0.9103	0.9130	0.9155	0.9181	0.9205	0.9229	0.9252	0.9275	0.9397	0.9319
1.3	0.9340	0.9361	0.9381	0.9400	0.9419	0.9438	0.9456	0.9473	0.9490	0.9507
1.4	0.9523	0.9539	0.9554	0.9569	0.9583	0.9592	0.9611	0.9624	0.9687	0.9649
1.5	0.9661	0.9673	0.9687	0.9695	0.9706	0.9716	0.9726	0.9736	0.9745	0.9755
β	1.55	1.60	1.65	1.70	1.75	1.80	1.90	2.00	2.20	2.70
$\text{erf}(\beta)$	0.9716	0.9763	0.9804	0.9838	0.9867	0.9891	0.9928	0.9953	0.9981	0.9990

误差函数有如下性质:

$$\text{erf}(0) = 0$$

$$\text{erf}(\infty) = 1$$

$$\text{erf}(-\beta) = -\text{erf}(\beta)$$

将式 (1-13) 代入式 (1-12), 得

$$C = (C_1 + C_2)/2 + [(C_1 - C_2)/2] \text{erf} \left\{ x / [2(Dt)^{1/2}] \right\} \quad (1-14)$$
$$= (C_1 + C_2)/2 + [(C_1 - C_2)/2] \text{erf}(\beta)$$

式 (1-14) 反映了不同时间 t 在扩散偶中物质沿 x 方向的分布规律。若已知扩散中的 t 、 x 等参数, 式 (1-14) 就表述了 C 与 D 之间的关系。

这样, 如果已知某温度 T 下, 某物质在时刻 t , 在扩散距离 x 点的扩散物质浓度为 C , 就可以求出该物质在其中的扩散系数 D ; 若已知扩散系数 D , 当然也可求出在某温度下, 时刻 t 在扩散距离 x 的某物质浓度 C 。

1.1.4 扩散激活能

溶质原子的扩散有间隙扩散及空位扩散, 但不管哪类扩散, 如图 1-3a、b 所示, 如原子要从 1 位跳到 2 位, 都必须推开原子 3 及 4, 才能跳越。这就必须使原子获得一定的额外能量, 溶质原子才能从 1 位跳到 2 位。如图 1-3c 所示, 原子需要获得 ΔG 的能量。以自由能变化 ΔG 来表示这种变化, 则

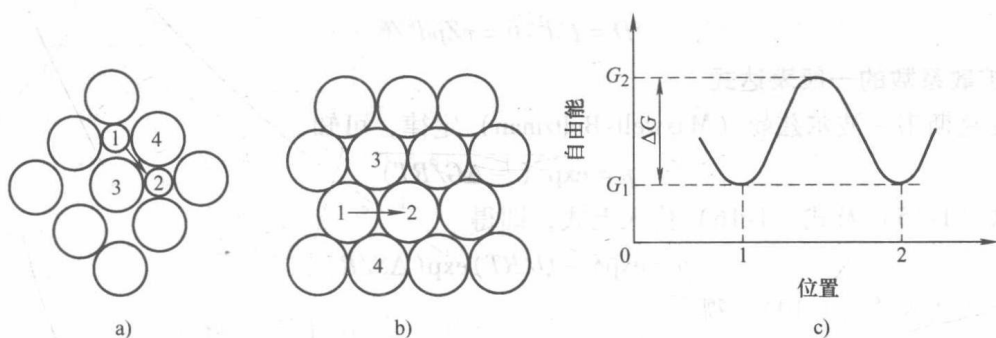


图 1-3 原子扩散机制及其能量示意图

a) 间隙扩散的原子跳动 b) 空位扩散的原子跳动 c) 自由能变化

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \approx \Delta U - T\Delta S \quad (1-15)$$

式中 ΔG ——吉布斯函数；

ΔS ——熵的变化；

ΔU ——内能的变化；

ΔH ——焓的变化；

T ——温度。

式中 ΔU 为实现原子扩散所需的内能，称激活能，通常以 Q 表示，即

$$Q = \Delta U \quad (1-16)$$

1.1.5 扩散系数及其影响因素

1. 扩散系数的微观本质

在上述的扩散定律中，都出现了扩散系数 D ，它是决定扩散过程的重要物理量，与扩散过程中原子的微观活动有关。

我们在固溶体中取相距为 d 、相互平行的单位面积的晶面 I 和 II，如图 1-4 所示。设晶面 I 和 II 上的原子数分别为 n_1 和 n_2 ；任一溶质原子沿三维方向的跳动几率相同，即单方向跳动几率为 $1/6$ ；溶质只有得到能量 ΔG 才能克服周围原子的壁垒而实现扩散，而可以进行这种扩散的几率为 p ；溶质原子振动的频率为 v ；单位时间能实现这种扩散的原子数为 Z 。于是单位时间能跳至相邻位置的几率为

$$\Gamma = vZp$$

在单位时间内沿 x 方向由晶面 I 跳至晶面 II 的原子数即为 $f_1 = n_1 \Gamma / 6$ ，而由晶面 II 跳至晶面 I 的原子数即为 $f_2 = n_2 \Gamma / 6$ 。于是从晶面 I 跳至晶面 II 的扩散通量即为

$$J = f_1 - f_2 = \Gamma(n_1 - n_2) / 6 \quad (1-17)$$

用浓度替代原子数，则

$$n_1 - n_2 = -(dC/dx)d^2$$

式 (1-17) 就变为

$$J = -\Gamma d^2 (dC/dx) / 6 \quad (1-18)$$

将式 (1-1) 与式 (1-17) 比较，可得

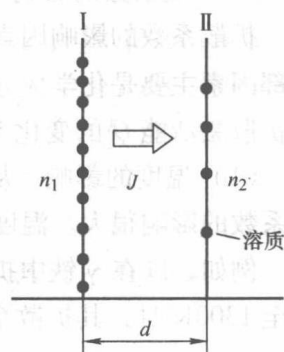


图 1-4 晶面 I、II 之间溶质原子扩散示意图

$$D = \Gamma d^2 / 6 = v Z p d^2 / 6 \quad (1-19)$$

2. 扩散系数的一般表达式

由麦克斯韦-波尔兹曼 (Maxwell-Boltzman) 定律, 可知

$$p = \exp(-\Delta G/RT)$$

把式 (1-15) 及式 (1-16) 代入上式, 即得

$$p = \exp(-Q/RT) \exp(\Delta S/R)$$

将上式代入式 (1-19), 得

$$D = v Z d^2 \exp(\Delta S/R) \exp(-Q/RT) / 6$$

令

$$D_0 = v Z d^2 \exp(\Delta S/R) / 6 \quad (1-20)$$

则

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (1-21)$$

式中 D_0 ——扩散常数;

Q ——扩散激活能;

R ——气体常数;

T ——开氏温度。

式 (1-21) 为扩散系数的一般表达式, 它反映了宏观物理量 Q 及 T 对扩散系数的影响: Q 升高及 T 降低, 都会使 D 呈指数下降, 即扩散过程显著减慢, 而其他微观物理量的影响则由 D_0 反映出来。

3. 扩散系数的影响因素

扩散系数的影响因素已包含在式 (1-20) 及式 (1-21) 中。除温度是外部影响因素外, 内部因素主要是化学成分及组织结构等。这些内部因素的作用, 主要是体现在扩散常数 D_0 及扩散激活能 Q 的变化上。

(1) 温度的影响 从式 (1-21) 可以看出, 温度 T 与扩散系数呈指数关系变化, 对扩散系数的影响很大。温度越高, 原子能量越大, 空位浓度也越高, 因而容易进行扩散。

例如, 碳在 γ 铁中扩散时, $D_0 = 2.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, $Q = 1.4 \times 10^5 \text{ J/mol}$, 温度 T 由 1200K 升至 1300K 时, 其扩散系数分别为

$$D_{1200\text{K}} = 2.0 \times 10^{-5} \exp[-(1.4 \times 10^5)/(8.31 \times 1200)] = 1.61 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_{1300\text{K}} = 2.0 \times 10^{-5} \exp[-(1.4 \times 10^5)/(8.31 \times 1300)] = 4.74 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

可见温度提高 100℃, 扩散系数 D 增加约两倍。试验证明, 不同金属在接近熔点时的 D 值大体相同。而一般金属在室温下的 D 值都相当小, 尤其是置换固溶体, 可认为在室温下不发生扩散 (熔点很低的金属除外)。

将式 (1-21) 取对数, 则

$$\ln D = \ln D_0 - Q/(RT) \quad (1-22)$$

可以看出, $\ln D$ 与 $1/T$ 之间呈线性关系。测出不同温度下的 D 值, 并以 $\ln D$ 为纵轴, $1/T$ 为横轴, 标于直角坐标中, 就可以测出 D_0 (直线与纵轴交点的对数) 及扩散激活能 Q ($= R \tan \alpha$, α 为直线与横轴的交角)。

表 1-2 给出了一些元素在铝熔液中的扩散系数与温度关系的数学表达式。

表 1-2 一些元素在铝熔液中的扩散系数与温度关系的数学表达式

元素	$D/10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D = D_0 \ln (-Q/RT)$	元素	$D/10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D = D_0 \ln (-Q/RT)$
Si	12.80	$D = 0.234 \ln (-61.1/RT)$	Ni	2.40	$D = 2.273 \ln (-93.3/RT)$
Fe	1.60	$D = 168.7 \ln (-131.7/RT)$	Mn	0.70	$D = 2.150 \ln (-102.5/RT)$
Cu	1.30	$D = 0.34 \ln (-32.5/RT)$	Cr	0.15	$D = 24.22 \ln (-134.8/RT)$
Ti	0.07	$D = 21.82 \ln (-158.7/RT)$			

(2) 晶体结构的影响 不同的晶体结构中，原子具有不同的扩散系数。具有同素异构转变的金属，其发生异构转变时，扩散系数也发生变化。通常致密度大的晶体结构的扩散系数比致密度小的晶体结构的扩散系数要小，扩散激活能要大，扩散要慢。这一规律对溶剂-溶质置换原子及间隙原子都适用。例如，在 910℃ 时，碳在 α 相中的扩散系数要比在 γ 相中的扩散系数大， $D(\alpha)/D(\gamma) \approx 10^2$ ；在 850℃ 时，铁在铁中的自扩散，在 α 相中的扩散系数要比在 γ 相中的扩散系数大， $D(\alpha)/D(\gamma) \approx 10^2$ ；铅在 825℃ 进行自扩散时，其在 β 相中的扩散系数要比在 α 相中的扩散系数大， $D(\beta)/D(\alpha) \approx 10$ 。而对氢在钢中的扩散系数也因钢的晶体结构的不同而不同：

$$D(\alpha) = 2.2 \times 10^{-3} \exp(-2900/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$$
$$D(\gamma) = 1.1 \times 10^{-2} \exp(-9950/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$$

排列紧密的晶体的原子迁移时造成的点阵畸变能比较大，因此，扩散激活能也比较大，根据式 (1-21)；可知，其扩散系数要小。

(3) 固溶体类型的影响 不同类型的固溶体，扩散物质原子具有不同的扩散机制。间隙固溶体中溶质原子以间隙机制进行扩散，扩散激活能仅有点阵畸变能。而置换固溶体中，扩散的溶质原子一般以空位机制进行扩散，其扩散激活能不仅要克服点阵畸变能，还要形成空位才能进行扩散，所以，还要克服空位形成能，才能进行扩散。因此，往往间隙扩散激活能比置换扩散激活能要小，扩散系数要大，因此，扩散较容易。所以，在异种材料焊接中，形成置换固溶体元素的原子的扩散比形成间隙固溶体元素的原子的扩散要困难一些。例如，H、C、N 等间隙原子在 γ-Fe 中的扩散激活能分别为 10、31.4、34.6 千卡/克原子；而 Al、Ni、Mn、Mo、W、Cr 等在 γ-Fe 中形成置换固溶体的元素，其扩散激活能分别为 44、67.5、66、59、62.5、80 千卡/克原子，区别是明显的。

(4) 扩散物质浓度的影响 无论是置换固溶体还是间隙固溶体，扩散物质浓度越高，扩散系数也越大。这是因为获得足够能量可以进行扩散的原子数越多，扩散几率 p 也越大，使 D_0 越高的缘故。

(5) 第三组元的影响 在二元合金中加入第三组元，也会对原二元合金中溶质原子的扩散产生影响，扩散系数也会发生变化。例如，在钢中加入 W、Mo、Cr 等元素后，由于它们对碳的亲合力大，易形成碳化物，可强烈地降低碳的扩散系数。显而易见，这种结合为碳化物的碳原子，要想扩散迁移，必须从碳化物中脱离而形成自由原子才有可能，这就必须具有克服形成碳化物的化学能。这就使得碳进行扩散所需要的能量，即扩散激活能增大，从而使扩散系数减小。但若钢中加入不能形成碳化物的元素 Si、Co、Ni 等元素时，则表现有所不同：Si 能降低碳的扩散系数，而 Co、Ni 却反而使碳的扩散系数增大。

(6) 化学位的影响 将一个 Fe-0.4% C 的钢棒同一个 Fe-0.4% C-4% Si 钢棒焊在一起，

在 1050℃ 进行保温。由于碳不存在浓度梯度，根据菲克第一定律，应该不发生碳的扩散，但如图 1-5 所示，却发生了碳的扩散。这是由于硅增加了碳的化学位，使两侧碳的化学位出现了差异，使碳从有硅的一侧向无硅的一侧扩散。

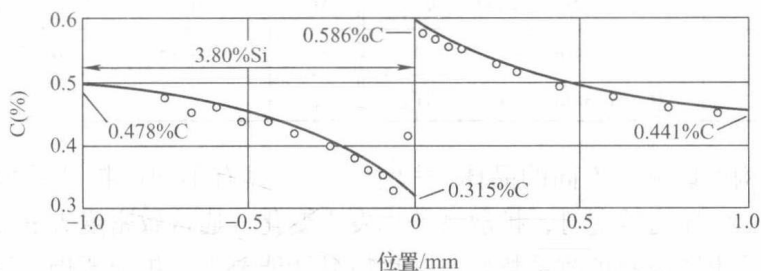


图 1-5 1050℃ 下保温 13 天后碳原子的分布

(7) 晶体缺陷的影响 空位对以空位机制进行扩散的原子的迁移有直接的促进作用，因为它无须提供空位能，因而降低了扩散激活能，提高了扩散系数，加快了扩散速度。若将高温形成的较高的平衡空位浓度保留到低温，也能使低温下的扩散系数增大。

位错造成的晶格畸变使在位错附近的置换型原子的扩散激活能显著降低（约为正常晶格中扩散激活能的一半）。因此，以空位机制进行扩散的原子，通过位错造成的扩散“管道”进行扩散要快得多。所以，焊接接头中应力及变形区可促进原子的扩散。

空位及位错造成的晶格畸变可加快原子的扩散，通常是对置换型原子的扩散而言。但是对间隙扩散的原子来说，则恰恰相反，因为这种晶格畸变处的能级较低，扩散的原子一旦“掉入”，要再想“逃出”就必须获得更大的能量才有可能，这就形成了这种原子的“陷阱”。若在此处再由原子复合为分子，其本身所具有的能量进一步降低，就更难“逃出”这种“陷阱”。所以，这种晶格畸变可造成这里氢的集聚。

在晶体的表面及晶界处，原子排列较不规则，与晶内原子相比，处于较高能量状态，因而扩散系数增大。例如，银沿表面、晶界及晶内的扩散激活能大体有如下的关系

$$Q_{\text{表面}} = Q_{\text{晶界}}/2 = Q_{\text{晶内}}/3 \quad (1-23)$$

1.1.6 上坡扩散与反应扩散

1. 上坡扩散

从扩散定律可知，扩散物质原子应该是由高浓度向低浓度迁移的，这种扩散叫下坡扩散。下坡扩散主要是存在浓度梯度 dC/dx 的缘故。但在一些条件下，扩散物质原子却是由低浓度向高浓度迁移的，这种扩散叫上坡扩散。因此，扩散的驱动力并非真正是浓度梯度的存在，而是另有原因。

根据热力学分析，扩散物质原子的迁移应该是系统自由能降低的过程，是自动进行的。那么，上坡扩散表明，低浓度物质原子却是可以向高浓度方向迁移的。也就是说，上坡扩散是发生在物质浓度高的一方的自由能反而比物质浓度低的一方的自由能低。其实，扩散的驱动力实质上是化学位梯度的存在，扩散物质原子是从高化学位向低化学位方向迁移的。这也说明扩散物质原子浓度的高低，并不表明其化学位的高低。其化学位梯度，或者说自由能的梯度并不总与浓度梯度相一致。在一般情况下，浓度梯度与化学位梯度是一致的；但在特定