

研究生规划教材

材料固态相变与扩散

程晓农 戴起勋 邵红红 编著



化学工业出版社
教材出版中心

研究生规划教材

材料固态相变与扩散

程晓农 戴起勋 邵红红 编著



化学工业出版社
教材出版中心

·北京·

图书在版编目 (CIP) 数据

材料固态相变与扩散/程晓农,戴起勋,邵红红编著.
北京:化学工业出版社,2006.3
(研究生规划教材)
ISBN 7-5025-8452-8

I. 材… II. ①程…②戴…③邵… III. ①材料-
相变-研究生-教材②材料-扩散-研究生-教材 IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 025178 号

研究生规划教材

材料固态相变与扩散

程晓农 戴起勋 邵红红 编著

责任编辑:彭喜英 杨 菁

责任校对:战河红

封面设计:于 兵

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询:(010)64982530

(010)64918013

购书传真:(010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京彩桥印刷有限责任公司印装

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 12 $\frac{3}{4}$ 字数 332 千字

2006 年 5 月第 1 版 2006 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8452-8

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

前 言

对材料科学与工程领域的研究都离不开原子或离子的扩散和相变。除了少数无扩散马氏体相变外，绝大部分材料发生的各类相变都与原子扩散运动有关。在大部分情况下，讨论原子的扩散必然会涉及相变过程，了解扩散规律更能深入理解相变的过程与结果；研究相变的规律就能更好地掌握原子运动的方式与速率。一般情况下，在扩散型相变中，原子扩散决定了相变的过程。扩散和相变过程是各类材料制备、加工和使用中许多重要的物理、化学以及物理化学过程得以实现的基础。例如，半导体掺杂、固溶体的形成、离子晶体的导电、固相反应、烧结、材料表面处理、薄膜的制备等过程都与材料内部物质的迁移扩散有着密切的关系。目前各类新材料的研究开发也都涉及到扩散和相变的问题。因此，研究材料的扩散与相变规律对材料的设计开发、制备加工和生产使用都有十分重要的意义。相变与扩散是材料工作者和研究生应该掌握的基本理论和基本知识。

中国材料领域中的许多前辈，如徐祖耀院士、赵连城教授、戚正风教授等先生，在相变与扩散方面都有很深的造诣和杰出的建树。相变是材料科学中的老课题，但随着材料科学的不断发展和现代先进仪器设备的出现，新材料、新概念和新理论也不断涌现，相变与扩散领域的基本知识和基本理论也不断地得到了丰富，所以在本书的体系中增加了低维材料薄膜的生长、纳米材料相变及高能量对相变的影响等新内容。本书另一个特点是从各章内容到习题的选择都注重研究开发与工程的应用性。

编者从1986年开始为硕士研究生讲授学位课程《合金固态扩散与相变》，编写了讲义《合金中的固态扩散》，并在讲授中不断地修改和补充内容。编者十多年来在相变和扩散方面进行了一些研究，也有一些体会。近几年来，材料科学在理论上有了许多突破，在应用方面取得了广泛的进展。为适应科学研究发展和社会人才培养的需要，为提高研究生的培养质量，编写有关研究生教材或参考书也就显得非常迫切和重要。本书为硕士研究生学位课程用教材，是江苏省材料学重点学科建设的内容之一。授课学时可设为32~40学时。任课老师可根据具体情况安排各章节内容及学时数，有些章节的内容，可简单介绍或作为学生自学的内容。本书后面所附的习题可供学生思考或练习。

本书第1~3、6、9章和附录以及习题与思考题由江苏大学戴起勋教授编写，第4、5、7章由程晓农教授编写，第8、10、11章由邵红红教授编写，全书由程晓农教授提出总体思路和框架，戴起勋教授统稿。本书在编写过程中参考了许多文献资料，主要文献列于书后，在此谨向所有参考文献的作者诚致谢意。该书得到了江苏大学研究生处的支持。

限于作者水平，书中难免存在不足之处，恳请同行和读者批评指正，以利于今后的补充、修改和完善。

编者

2005年11月于江苏大学

内 容 提 要

材料科学理论和材料制备及加工等过程的研究都离不开原子或离子的扩散和相变，而且扩散与相变是密不可分的。本书主要介绍材料扩散与相变的基本内容，其特点是具有新颖性和实用性。包括材料扩散与相变的基本概念，扩散 Fick 定律及其应用，固态相变的形核与长大规律，各种类型的扩散型相变，钢、有色金属合金和无机非金属材料马氏体相变，外加能量场对相变的作用，薄膜的生长，同时也简要地介绍了纳米材料的相变特性。

本书为材料类研究生学位课程用书，也可供材料类高年级本科生和材料工作者深入学习和研究参考。

目 录

第 1 章 概论	1
1.1 显微结构的稳定性	1
1.1.1 组织稳定性	1
1.1.2 扩散概念	3
1.1.3 界面控制与扩散控制	8
1.2 相变分类.....	10
1.2.1 按结构学分类.....	10
1.2.2 按热力学分类.....	10
1.2.3 按动力学分类.....	12
1.3 固态相变特点.....	13
1.3.1 相变问题的要点.....	13
1.3.2 固态相变的特点.....	14
第 2 章 Fick 定律及应用	18
2.1 Fick 第一定律及应用	18
2.1.1 稳态扩散.....	19
2.1.2 反应扩散性相变.....	21
2.2 Fick 第二定律及应用	25
2.2.1 无规行走扩散统计规律的应用.....	25
2.2.2 Fick 第二定律的解	27
2.2.3 高斯解.....	28
2.2.4 误差函数解.....	29
2.2.5 瓦格纳 (Wagner) 解法	31
2.2.6 正弦解.....	34
2.3 Fick 第二定律在相变中的应用	37
2.3.1 脱溶沉淀相抛物线长大规律.....	37
2.3.2 应用实例.....	39
第 3 章 多元合金系中扩散与相变	42
3.1 Fe-M-C 三元系中的扩散	42
3.1.1 合金元素对合金钢扩散的作用.....	42
3.1.2 Fe-M-C 系中扩散问题的处理	44
3.1.3 Fe-M-C 系合金的均匀化扩散	45
3.2 合金钢中扩散性相变的质量平衡.....	46
3.2.1 碳扩散的近似处理.....	46
3.2.2 碳活度的计算.....	48
3.2.3 扩散性相变的质量平衡.....	50
3.3 微量元素偏析及对扩散的影响.....	50
3.3.1 微量元素偏析与晶界扩散.....	50
3.3.2 微量元素对表面扩散的影响.....	52
3.4 应用实例.....	53

第 4 章 固态相变的形核与长大	57
4.1 相变形核	57
4.1.1 均匀形核	57
4.1.2 非均匀形核	57
4.2 相变动力学	60
4.2.1 相界面迁移机制	60
4.2.2 新相生长速率	61
4.2.3 相变宏观动力学	62
4.2.4 热激活速率方程式	63
4.3 相变过程的竞择性	64
4.3.1 相变过程竞择性的普遍现象	64
4.3.2 相变过程竞择性的几个例子	66
第 5 章 扩散型相变	70
5.1 脱溶相的长大	70
5.1.1 晶界相的形成长大	70
5.1.2 针状(或片状)析出物的晶内长大	72
5.1.3 析出物粒子的 Ostwald 粗化	74
5.1.4 GP 区形成及动力学	77
5.1.5 含氮奥氏体钢的 Cr_2N 析出	78
5.2 不连续脱溶沉淀	80
5.2.1 不连续脱溶沉淀的特征	80
5.2.2 不连续脱溶沉淀的理论模型	81
5.3 Spinodal 分解	82
5.4 合金的有序化转变	84
5.4.1 有序化概念	84
5.4.2 有序畴长大动力学	85
5.5 块型转变	86
5.6 第二相的溶解	86
5.7 奥氏体钢的高温 δ 相变	87
5.7.1 $\gamma/(\gamma+\delta)$ 相界温度的计算模型	87
5.7.2 温度对形成 δ 相量的影响	88
5.8 贝氏体转变	89
5.8.1 在相变过程中奥氏体碳浓度的变化	89
5.8.2 贝氏体转变机理	90
第 6 章 钢中马氏体相变	91
6.1 概述	91
6.1.1 几个概念	91
6.1.2 马氏体相变的定义及特征	92
6.1.3 准马氏体相变	93
6.2 马氏体相变形核	93
6.2.1 均匀形核	93
6.2.2 非均匀形核	94
6.2.3 马氏体相变形态学	95

6.3	ϵ 马氏体相变	97
6.3.1	层错能概念	97
6.3.2	合金层错能的计算模型	98
6.3.3	奥氏体层错能与马氏体相变	101
6.3.4	奥氏体相变结构参数	102
6.4	ϵ 马氏体相变与形状记忆效应	104
6.4.1	ϵ 马氏体相变晶体学	104
6.4.2	ϵ 马氏体形态	105
6.4.3	ϵ 马氏体相变机理	106
6.4.4	$\gamma \rightleftharpoons \epsilon$ 相变的形状记忆效应	107
6.4.5	$\gamma \rightarrow \epsilon$ 相变的阻尼效应	108
第7章	其他材料马氏体相变	110
7.1	概述	110
7.1.1	有色金属合金中马氏体相变特点及分类	110
7.1.2	无机非金属材料的马氏体相变	112
7.2	铜合金中的马氏体相变	113
7.2.1	铜合金中的马氏体	113
7.2.2	铜合金中马氏体相变	116
7.3	其他有色金属马氏体相变	117
7.3.1	钛和锆合金	117
7.3.2	镍-钛基合金的马氏体相变	118
7.4	非金属材料的马氏体相变	119
7.4.1	陶瓷材料马氏体相变的应用	119
7.4.2	ZrO_2 陶瓷马氏体相变	122
7.4.3	其他无机非金属材料的马氏体相变	125
7.4.4	高分子材料的马氏体相变	127
第8章	弹性马氏体和形状记忆效应	128
8.1	基本概念	128
8.1.1	热弹性马氏体相变	128
8.1.2	形状记忆效应的晶体学	130
8.1.3	应力诱发马氏体与超弹性	131
8.2	热弹性马氏体相变能量学	132
8.3	形状记忆合金本构关系模型	133
8.3.1	形状记忆合金的热滞回线	133
8.3.2	形状记忆合金本构关系模型	133
8.4	形状记忆材料及应用	136
8.4.1	形状记忆合金	136
8.4.2	形状记忆陶瓷	138
8.4.3	形状记忆聚合物	140
第9章	外能量场对相变的影响	144
9.1	温度-时间-力对相变的综合作用	144
9.1.1	形变热处理	144
9.1.2	微合金化与控制轧(锻)控冷一体化技术	146

9.1.3 超低温下应力诱发相变	147
9.2 辐照条件下的相变	148
9.2.1 辐照作用下的缺陷	148
9.2.2 辐照作用下的相变	151
9.3 磁场条件下的相变	152
9.4 激光作用下的相变	153
9.4.1 激光冲击奥氏体不锈钢表面的亚结构变化	153
9.4.2 奥氏体不锈钢表面激光冲击组织超细化	155
9.4.3 激光冲击材料宏微观力学效应	156
第 10 章 纳米材料的相变	159
10.1 纳米材料的马氏体相变	159
10.1.1 纳米材料的特殊效应	159
10.1.2 纳米材料的晶体结构	160
10.1.3 纳米材料的马氏体相变	161
10.2 纳米材料的扩散型相变	163
10.3 纳米金属材料相变的理论模型	164
10.3.1 晶界对纳米材料相变的作用	164
10.3.2 纳米金属相变的理论模型	165
10.3.3 纳米晶体马氏体相变的形核能垒	167
第 11 章 薄膜的生长	169
11.1 薄膜生长方式及形态	169
11.1.1 薄膜生长方式	169
11.1.2 薄膜生长初期形态	170
11.2 薄膜形成的热力学与动力学	171
11.2.1 薄膜形成热力学	171
11.2.2 薄膜生长动力学	171
11.2.3 应变层的稳定性	172
11.2.4 薄膜生长的影响因素	173
11.3 薄膜结构与界面	173
11.3.1 外延界面的结构	173
11.3.2 薄膜界面与结合力	174
11.4 薄膜的应用	176
附录	179
习题与思考题	186
参考文献	193

第 1 章 概 论

材料在制备、加工和使用中都会涉及扩散和相变的问题，在材料设计中也需要考虑扩散和相变的要素。扩散和相变是材料科学中的普遍现象，是材料科学中的基本问题。除无扩散的马氏体相变外，其他的相变现象都与原子的扩散过程密切相关。所以了解和掌握材料的扩散和相变规律是非常重要的。

1.1 显微结构的稳定性

1.1.1 组织稳定性

1.1.1.1 组织稳定性概述

组织稳定性是在一定条件下相对稳定的程度。应充分认识材料组织稳定性问题在材料设计、加工及制备、热处理和使用等过程中的重要性。为了一些特殊性能或用途，对材料采用某种方法获得了某种显微组织结构，以得到预期的性能，但还需要考虑组织结构的稳定性；在材料的加工和制备过程的研究中，也都涉及材料组织结构的稳定性问题。显微组织结构的稳定性是材料科学与工程中的一个普遍问题。例如，对轴承、量具等零件，要求使用时尺寸稳定、性能稳定，所以要采取办法稳定残余奥氏体或消除残余奥氏体，即消除不稳定因素；对高温材料而言，在取得一定的组织后，主要的研究是在高温下的组织稳定性，以确保零件的使用寿命。

1.1.1.2 激活能与驱动力

材料组织的不稳定有不稳定和亚稳定两种类型。对于亚稳定，在系统达到相对稳定的低能量状态前，必须经过一个中间的较高能量的不稳定状态。而不稳定状态则不用先增加能量就可直接进行，如图 1.1。

从原子迁移角度来说，需要有激活能才能使原子从原来位置移动到另一位置，如图 1.2。这激活能可由热起伏、能量起伏提供。驱动力的存在使原子运动的宏观状态是定向移动的。没有驱动力的体系，原子也进行扩散运动，只是各方向的概率是相等的。不管有无驱动力，原子必须得有激活能，才能从一个位置到另一位置做定向的或不定向的运动。

结构的形成过程必须遵循一定的原理。由于动力学和结构学的原因，亚稳态是广泛存在的。例如，多晶体内有晶界，晶界能使系统的能量升高，但结晶过程、再结晶过程或重结晶过程常常是各处形核，这就形成了大量的亚稳的多晶材料。人们所用的 Fe-C 相图，实质上是 Fe-Fe₃C 系的亚稳平衡相图，因为相对于石墨来说，Fe₃C 是亚稳相。钢中残余奥氏体在室温下是一种亚稳相，但它能长期存在。组织或结构的稳定性是指在一定条件下的相对稳定

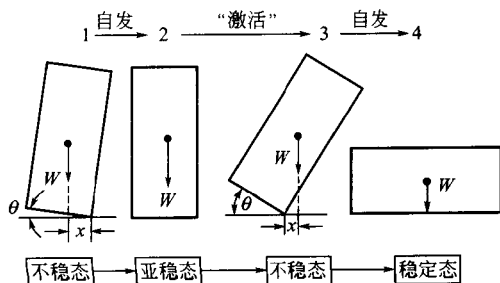


图 1.1 状态稳定性的力学近似

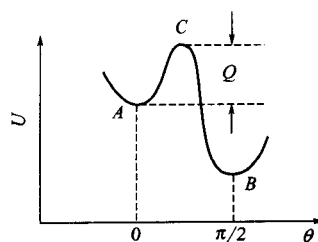


图 1.2 位置与能量

性程度。不稳定的因素是随环境条件而变化的。例如，晶粒大小是影响组织稳定性的因素之一，在室温时，晶粒细小能提高材料性能；而在高温时，细小的晶粒相对来说是不稳定的，会长大。

就像物体受力运动一样，假设原子运动也受到一个假想的力，即所谓的驱动力。驱动力类型主要有化学自由能、应变自由能和界面自由能。化学自由能是指一个相没有应变区，自由能随温度的变化比较大；应变自由能是指由短或长范围的应变引起的自由能增量；界面自由能是相界面或晶界处原子的额外自由能。当然，在实际情况中，有些状态是包含了各种自由能，是难以完全分开的。自然界事物变化都遵循最小自由能原理，其途径都遵循最小耗能原理。不管是在生命体中，还是在无生命的各种自然现象中，奇妙的法则和有趣的现象比比皆是。原子运动也总是力图使系统的能量降低，即使暂时还未具备转变的条件，但转变的潜在趋势是存在的。而且也遵循最小耗能原理或最小阻力原理。

1.1.1.3 Arrhenius 方程

著名的 Arrhenius 方程为：

$$V = A \exp(-\Delta U_A / KT) \quad (1.1)$$

也可表示为：

$$\ln V = K - \frac{\Delta G}{RT}$$

式中， V 是变化速率； ΔG 为过程激活能。由此可知：变化速率的对数随温度的倒数呈线性变化。大量的物理、化学反应都遵循这个规律。

1.1.1.4 Gibbs-Thompson 效应

在第二相析出量基本达到平衡态后，将发生第二相的长大粗化和释放过剩界面能的物理过程，该过程是由于小质点具有较高溶解度引起的。小质点的表面积与体积之比较大，相对来说是不稳定的，有溶解的趋势，而系统中的大质点则会长大。描述这种过程的是著名的 Gibbs-Thompson 效应，其表达式为：

$$\ln \frac{C_\alpha(r)}{C_\alpha(\infty)} = \frac{2\sigma V}{RT r} \quad (1.2)$$

下面介绍推导过程。

如图 1.3 所示，当 α - β 界面为平面，有原子转移时，则 $dA/dn=0$ ；而当 α - β 界面为曲面时， $dA/dn \neq 0$ ，即表面能有变化，这时的平衡条件是：

$$\mu_A^\beta = \mu_A^\alpha + \sigma \frac{dA}{dn} \quad (1.3)$$

式中， μ_A^α 、 μ_A^β 分别为基体原子 A 在 α 、 β 相中的化学位； dn 为 A 原子摩尔增量。设 V_m 为摩尔体积， $V_m = dV/dn$ ，因为 $dV = 4\pi r^2 dr$ ， $dA = 8\pi r dr$ ，所以：

$$dV = \frac{r}{2} dA \quad (1.4)$$

$$\text{所以} \quad \mu_A^\beta - \mu_A^\alpha = \sigma \times \frac{2}{r} \times \frac{dV}{dn} = \frac{2\sigma V_m}{r} \quad (1.5)$$

因为当 $r \rightarrow \infty$ 时， $\mu_A^\beta = \mu_A^\alpha$

$$\text{所以} \quad \mu_A^\beta(r) - \mu_A^\beta(\infty) = \frac{2\sigma V_m}{r} \quad (1.6)$$

根据物理化学知识有： $\mu = \mu_0 + RT \ln a = \mu_0 + RT \ln C + RT \ln f$ 。因为溶质为稀溶液，可令活度系数 $f=1$ ，所以， $\mu_A^\beta(r) = \mu_0 + RT \ln [C(r)]$ ， $\mu_A^\beta(\infty) = \mu_0 + RT \ln [C(\infty)]$ 。因此可得到：

$$\mu_A^\beta(r) - \mu_A^\beta(\infty) = RT \ln \frac{C(r)}{C(\infty)} \quad (1.7)$$

令式 (1.6) 等于式 (1.7), 可得到:

$$\ln \frac{C(r)}{C(\infty)} = \frac{2\sigma V_m}{RT r} \quad (1.8)$$

式 (1.8) 可以再简化, 对于钢的情况, 半径大于几纳米, 两相是有限固溶体。根据数学近似 $\ln(1+x) \approx x$, 所以可简化为:

$$C_a(r) = C_a(\infty) \left(1 + \frac{2\sigma V_m}{RT r} \right) \quad (1.9)$$

其物理意义为: 当半径为 r 的质点与表面张力平衡时, 球形质点内产生压强 $\Delta P = 2\sigma/r$ 。这样使质点的自由能增加 $V\Delta P$ 。 r 越小, 自由能增量也越大。自由能的不同引起了质点表面附近母相浓度的变化, 产生了浓度差。因为小质点附近的基体浓度高, 而形成了扩散流, 导致小质点溶解, 如图 1.4。

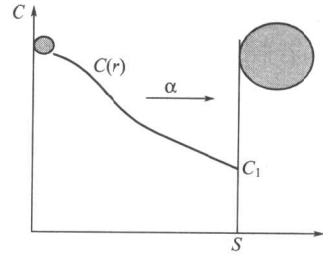


图 1.4 不同质点附近的浓度差引起的扩散流

1.1.2 扩散概念

早在金属学研究初期, 就有著名的 Robert、Austin、Чернов 等科学家注意和发现扩散现象了。因为研究的深入, 不能不考虑和研究扩散问题了。1820 年, 法拉第研究金属粉末烧结时, 得到了固态中不经熔化而形成的固溶体, 但没有意识到这是原子扩散的结果; 1837 年, Аносов 发表了钢中气体渗碳的报道; 1855 年德国物理学家菲克 (Fick) 用类似傅里叶 (Fourier) 研究热传导的方法首先得到了著名的 Fick 定律, 建立了定量描述浓度场下物质扩散所遵循的数学方程; 1868 年, Чернов 讨论了两块热金属不熔化而焊接的原因, 断言固体中有原子的扩散; 1899 年, Austin 提出了原子自扩散的概念; 1920 年, Hevesy 采用铅的放射性同位素示踪法, 解决了定量测定扩散系数的方法; 1920 年后, 扩散研究才开始了正规的研究之路。现在已有了一定的测试手段, 也有了一定的理论基础。但是在许多方面, 由于原子扩散运动的复杂性, 还无法认识和解决。

晶体材料的主要结构特征是其原子或离子的周期性的规则排列。但实际晶体中原子或离子的排列总会或多或少地偏离这种严格的周期性。由于热起伏的存在, 原子或离子会不断地改变位置而出现由一处向另一处的无规则迁移运动, 即产生了扩散现象。这种迁移扩散运动不仅可出现在晶体材料中, 同样也可发生在结构无序的玻璃、高分子有机材料等非晶态材料中。原子或离子的扩散过程是一种不可逆过程, 它与热传导、导电等不可逆过程一样, 都是由于物质内部存在某些物性的不均匀性而发生的输运过程。原子或离子的扩散现象主要是由于材料体系中存在浓度梯度或化学位梯度、温度梯度和势能梯度 (如电场) 等所引起的质量输运过程。

1.1.2.1 Fick 扩散定律

(1) Fick 扩散定律表达式 在连续介质的扩散体系中, 扩散物质的浓度 C 一般是空间 r 和时间 t 的函数, 单位时间内通过的扩散流量密度正比于通过的截面积和扩散组元在扩散方向上的浓度梯度。这就是 Fick 第一定律。其表达式为:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (1.10)$$

式中, D 为扩散系数; 负号表示质点的扩散流与浓度梯度方向相反。Fick 第一定律是质点扩散定量描述的基本方程。它可以直接用于求解浓度分布不随时间变化的稳定扩散问题, 同时又是浓度分布随时间变化的不稳定扩散动力学方程建立的基础。实际应用比较多的是 Fick 第二定律, 它可以从式 (1.10) 和浓度随时间变化的物质平衡条件推导得到。Fick 第二定律表达式为:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (1.11)$$

若假设扩散系数为常数，在不同坐标系下，Fick 第二定律表达式为：

直角坐标
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (1.12)$$

柱坐标
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{1}{r} \times \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \times \frac{\partial^2 C}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right] \quad (1.13)$$

球坐标
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{1}{r^2} \times \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \times \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \times \frac{\partial^2 C}{\partial \phi^2} \right] \quad (1.14)$$

能够应用 Fick 第二定律来表达的扩散问题，也能用数值求解或解析求解。由于计算机技术的发展，使数值求解方法实用而有效。原则上，这种方法是根据以下事实，如果知道时间为 t 时的浓度分布图像，那么就能计算出时间为 $t + \Delta t$ 时的浓度分布图像。如：

$$C(y, t + \Delta t) = C(y, t) + \frac{\partial C(y, t)}{\partial t} \Delta t = C(y, t) + D \frac{\partial^2 C(y, t)}{\partial y^2} \Delta t \quad (1.15)$$

(2) 叠加原理与反射原理 在扩散过程的处理时，常用到叠加原理与反射原理。所谓叠加原理是在某处的浓度是各分量的总和，即可以加和， $C = C_1 + C_2 + C_3 + \dots$ 反射原理是假设性的，原子扩散到不能透过的墙时，可以反射回去。就像光学中镜面对称折射一样。反射回来的浓度分布是假设没有墙时浓度分布的镜面像。因此，实际浓度是两者的叠加，如图 1.5。

这种情况有时是会发生的。例如，薄片的长时间渗碳，当两边扩散原子到达中心后，中心附近的浓度就会产生叠加，以至于改变了正常的浓度分布。再如用保护气氛处理工件，一开始保护气氛失败，导致表面层发生了脱碳；保护气氛恢复后，内部的高碳成分会向表面扩散，使表面层的碳浓度不断提高。这时的表层浓度变化也可用叠加原理与反射原理来计算。

1.1.2.2 原子扩散微观机理

晶体中的每一个原子都被束缚在三维周期性的势阱中，所以原子的移动方式或扩散的微观机制将受到固体结构对称性和周期性的限制。到现在为止，人们所认识的原子或离子的扩散机制主要有空位机构和间隙机构两种。

空位机构和间隙机构的原子或离子迁移过程如图 1.6 所示，晶体中由于本征热缺陷或杂质离子的不等价取代而存在空位。空位周围晶格点阵上的原子或离子就有可能跳入空位，而原来的空位则相对跳入空位的原子做相反方向的迁移。因此在固体结构中，空位的移动就意味着结构中原子或离子向相反方向移动。这种以空位作为媒体的原子扩散方式就称为空位机构。处于间隙位置的原子从一间隙迁移入另一间隙位置的过程必然会引起周围晶体的畸变，并且间隙原子相对晶格位置上原子或离子的尺寸差越大，则引起的晶格畸变也就越大。

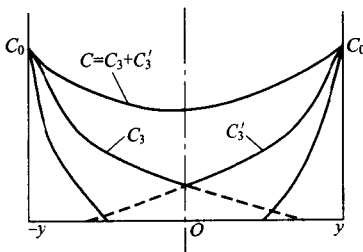


图 1.5 扩散中的叠加原理与反射原理示意

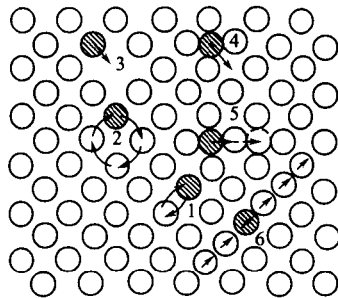


图 1.6 晶体中原子扩散的微观机制

1—直接交换；2—环形交换；3—空位；
4—间隙；5—填隙；6—挤列

除了以上两种扩散机构外，还存在图 1.6 中所表示的 1、2、5 等几种可能的扩散方式。

1.1.2.3 扩散类型

(1) 上坡扩散 原子扩散的驱动力是化学位。在一般情况下，总是从浓度高处向浓度低处扩散，这叫顺扩散。但有时也会发生从浓度低处向浓度高处扩散的现象，称为逆扩散，即上坡扩散。因此，正确地说是原子扩散进行的方向是化学位降低的方向。

Darken 在 1945 年做了个典型的实验，证明了原子的活度梯度造成了上坡扩散。将合金 I (Fe-0.49% C-3.8% Si) 分别和合金 II (Fe-0.57% C-6.45% Mn) 及合金 III (Fe-0.44% C) 紧贴在一起，在单相奥氏体状态进行退火。在离分界面不同距离处测定碳的浓度。实验发现：C 并非由浓度高处向浓度低处移动，一直到最后，Si 均匀化了，然后 C 浓度才得以均匀。因为 Si、Mn 的扩散系数和 C 相比要小得多，所以在开始阶段，近似地认为只发生了 C 的扩散；因为 Si 提高了钢中 C 的活度 a_C ，而 Mn 则降低 C 的活度 a_C ，因此发生了上坡扩散。只有当退火相当长的时间后，Si、Mn 的浓度均匀了，才能使 C 原子均匀。所以整个过程开始是上坡扩散，后来是顺扩散。

含 Si 钢在退火时，都有可能发生以上现象。如果退火工艺不当，Si 还没有均匀化时，就停止退火而冷却，则高 Si 低 C 区会形成铁素体，而低 Si 高 C 区形成珠光体，反而增加了成分的不均匀程度。所以，含 Si 钢的均匀化退火，时间应该足够长。

从原子结合能角度来理解上坡扩散，其物理意义是：在 A-B 二元合金中，存在 A-A、B-B、A-B 原子结合键。一般情况下，这些键结合能是不同的。若 A-B 原子趋于均匀化，结果使系统自由能降低而熵增加。上坡扩散使晶格能量降低，数值大于熵值降低的数值，其结果是形成了富 A 原子区和富 B 原子区。显然，上坡扩散必定是 A-B 原子键间的结合力弱于 A-A 或 B-B 键间的结合力。

(2) 反应扩散 扩散过程不仅会导致固溶体的形成和固溶体成分的改变，而且还会导致相的多形性转变或化合物的形成。这种通过扩散而形成新相的现象称为反应扩散，也叫相变扩散。

如在渗碳、氮化、渗铬等化学表面处理时，渗入元素超过了金属基体的固溶度，则会在处理过程中产生新相。当然，整个过程是原子扩散和反应扩散的综合。如高浓度渗碳，开始时没有达到极限溶解度时，其扩散过程为原子扩散，当达到极限溶解度后，在扩散过程中会同时析出碳化物，或转变成其他相，这就是反应扩散。新相应是在扩散过程中直接形成的，而不是在后来随温度的降低使固溶度变化而产生的相变。如表面的脱碳现象有时是反应扩散，随扩散的进行，在表面会发生 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变。如图 1.7 所示，其相界线不断地向里面推进，该过程的动力学基本上符合抛物线规律。图 1.8 是铬在铁中的反应扩散所形成的浓度分布。由图可见，铬元素在深度为 $9\mu\text{m}$ 处浓度发生突然变化。这可由 Fe-Cr 相图来解释，在 1200°C 时，含 Cr 约 10% 处开始出现 α 单相区。所以，当表面 Cr 含量超过 10% 时，基体组织 γ 会发生相变 $\gamma \rightarrow \alpha$ 。随着扩散的不断进行，表层的 α 相会向里推进。

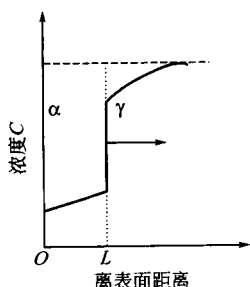


图 1.7 钢脱碳反应扩散时相界面的移动

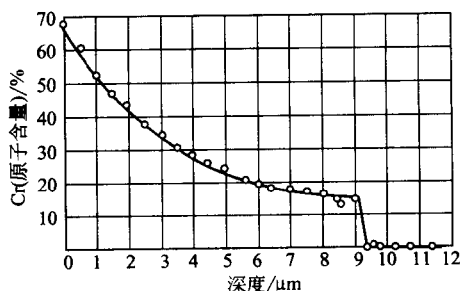


图 1.8 铬向铁中扩散时铬的浓度变化

研究为扩散所控制的新相晶体的长大具有很大的实际应用意义。在研究反应扩散时，往往要借助于有关相图，必须考虑多相平衡规律：如果一些相处于平衡状态，则在每一个相中，任何组元的化学位都相同，即在通过它们的界面时，化学位保持有连续性。如果平衡已经确定，则可在相平衡图上找到每一个相界上的浓度。

(3) 原子扩散 原子扩散是一种原子在某金属基体点阵中移动的扩散。在扩散过程中并不产生新相，也称为固溶体扩散。扩散物质在溶剂中的最大浓度不超过固溶体在扩散温度下的极限浓度。原子扩散有自扩散、异扩散和互扩散三类。

自扩散是在纯金属中的原子或固溶体中的溶质原子由一个平衡位置迁移到另一个平衡位置的单纯由热运动引起的扩散现象。

异扩散是在有浓度梯度时，由于溶质原子的迁移会导致宏观的定向流动，直到浓度均匀。这种扩散现象称为异扩散，也叫化学扩散。

互扩散是溶质原子和溶剂原子同时存在迁移的扩散。严格来讲，大部分合金系统的原子扩散都是互扩散。

1.1.2.4 扩散系数

(1) 扩散热力学 原子扩散真正的驱动力是化学位或活度。也可以用化学位梯度或活度梯度来代替浓度梯度，在理论上是可行的，但是实际应用上较难。它们之间的关系可以推导。假设在 A-B 二元合金中， μ 为化学位， a 为活度，由 Fick 第一定律得：

$$J = -D_B \frac{dC}{dx} = -D_B^{\mu} \frac{d\mu}{dx} = -D_B^a \frac{da}{dx} \quad (1.16)$$

所以
$$D = D^{\mu} \frac{d\mu}{dC} = D^a \frac{da}{dC} \quad (1.17)$$

因为

$$a_B = f_B C$$

$$\mu_B = \mu^0 + RT \ln a = \mu^0 + RT \ln f + RT \ln C$$

所以
$$\frac{da}{dC} = f + C \frac{df}{dC} = f \left(1 + \frac{d \ln f}{d \ln C} \right) \quad (1.18)$$

$$\frac{d\mu}{dC} = \frac{RT d \ln f}{dC} + \frac{RT \ln C}{dC} = \frac{RT}{C} \left(1 + \frac{d \ln f}{d \ln C} \right) \quad (1.19)$$

所以
$$D^{\mu} = \frac{DC}{RT} \left(1 + \frac{d \ln f}{d \ln C} \right)^{-1} \quad (1.20)$$

$$D^a = \frac{D}{f} \left(1 + \frac{d \ln f}{d \ln C} \right)^{-1} \quad (1.21)$$

对于稀溶液，由 Henry 定律有： f 与 C 无关，即 $\frac{d \ln f}{d \ln C} = 0$ 。所以：

$$D^{\mu} = \frac{DC}{RT}, \quad D^a = \frac{D}{f} \quad (1.22)$$

式中， $1 + \frac{d \ln f}{d \ln C}$ 常被称为热力学因子。 $1 + \frac{d \ln f}{d \ln C} < 0$ ，扩散为上坡扩散； $1 + \frac{d \ln f}{d \ln C} > 0$ ，则为顺扩散。

(2) 扩散系数 描述扩散的重要参量为扩散系数 D ，其表达式为 $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ ，这是表征原子扩散速率的参数， D 随成分而变化。影响扩散系数的因素有 Q 、 T 、 D_0 ， Q 为扩散激活能，与基体及扩散组元的物理化学性质有关； D_0 是一个与成分等因素有关的变量，称为前置常数或频率常数，在一般情况下可近似地视为常数，但在有些情况下扩散系数随其浓度的变化比较大，不能视为常数。图 1.9 为不同合金元素在铜中的扩散系数随浓度的变化规律。图 1.10 为合金中扩散系数与浓度的关系。在某些体系中， Q 增大了， D_0

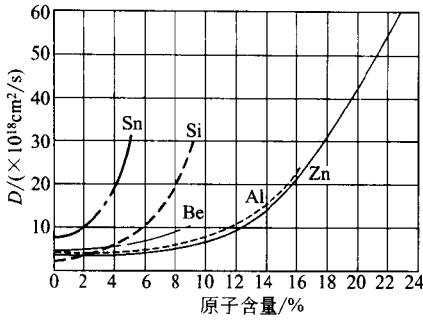


图 1.9 800°C 时合金元素在铜中的扩散系数与其浓度的关系

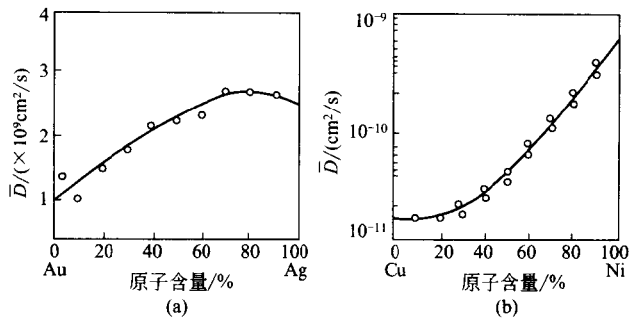


图 1.10 Au-Ag 合金和 Cu-Ni 合金中扩散系数与浓度的关系

也会增大。 R 为气体常数； T 为热力学温度，单位为 K。扩散系数的量纲可由式 (1.10) 确定，一般采用的是 cm^2/s 。它的物理意义是当浓度梯度 $\partial C/\partial x$ 等于 $1\text{mol}/\text{cm}^2$ 时，在 1s 内通过 1cm^2 的物质为 1mol。随温度的提高，扩散系数强烈增加，按指数规律变化。表 1.1 列出了一些元素在不同基体中的 D_0 和 Q 值。

表 1.1 一些元素在不同基体中的 D_0 和 Q 值

溶剂 (基体)	扩散元素	$D_0/(\text{cm}^2/\text{s})$	$Q/(\text{J}/\text{mol})$	溶剂 (基体)	扩散元素	$D_0/(\text{cm}^2/\text{s})$	$Q/(\text{J}/\text{mol})$
$\gamma\text{-Fe}$	Fe(自扩散)	0.6	2.8×10^4	Zn	Zn	0.58	1.02×10^5
$\gamma\text{-Fe}$	C	0.04+	(1.28~	(垂直 C 轴自扩散)			
		$0.08\% w_C$	$1.34) \times 10^5$	Al	Al(自扩散)	1.71	1.42×10^5
$\gamma\text{-Fe}$	N	3.3×10^{-4}	1.45×10^5	Al	Cu	2.3	1.46×10^5
$\gamma\text{-Fe}$	Al	—	1.84×10^5	Al	Mg	0.15	1.61×10^5
$\gamma\text{-Fe}$	P	—	1.93×10^5	Al	Si	0.58	1.31×10^5
$\gamma\text{-Fe}$	S	—	1.11×10^5	(当 Si 为 0.5%)			
$\gamma\text{-Fe}$	Cr	—	3.34×10^5	Al	Zn	0.055	1.08×10^5
$\gamma\text{-Fe}$	Mn	0.486+	2.76×10^5	(当 Zn 为 0.84%)			
		$0.011\% w_{Mn}$		Al	Cu	0.084	1.36×10^5
$\gamma\text{-Fe}$	Ni	0.344+	2.82×10^5	Au	Pt	1.2×10^{-3}	1.63×10^5
		$0.12\% w_{Ni}$		Au	Cu	5.8×10^{-4}	1.14×10^5
$\gamma\text{-Fe}$	Mo	6.8×10^{-2}	2.47×10^5	Ag	Au	5.9×10^{-5}	1.04×10^5
$\gamma\text{-Fe}$	W	—	2.61×10^5	Ag	Sn	7.9×10^{-5}	0.89×10^5
$\gamma\text{-Fe}$	Mn	0.57	2.77×10^5	Ag	Cd	4.9×10^{-5}	0.93×10^5
$\gamma\text{-Fe}$	Ni	0.44	2.83×10^5	W	W(自扩散)	11.5	5.93×10^5
$\gamma\text{-Fe}$	C	0.2	1.40×10^5	W	Th(体扩散)	1.0	5.02×10^5
$\alpha\text{-Fe}$	Fe(自扩散)	5.8	2.50×10^5	W	Zr	1.0	3.26×10^5
$\alpha\text{-Fe}$	N	4.6×10^{-4}	0.75×10^5	W	Mo	5×10^{-2}	3.36×10^5
$\alpha\text{-Fe}$	C	0.02	0.84×10^5	$\alpha\text{-Co}$	Co(自扩散)	0.367	2.80×10^5
Ni	Ni(自扩散)	1.3	2.79×10^5	$\beta\text{-Co}$	Co(自扩散)	0.18	1.94×10^5
Ni	Mo	0.013	2.12×10^5	Pb	Pb(自扩散)	4.0	1.15×10^5
Cu	Cu(自扩散)	0.20	1.97×10^5	Pb	Sn	3.4×10^{-2}	1.00×10^5
Cu	Zn	0.21	1.71×10^5	Pb	Bi	7.7×10^{-3}	0.78×10^5
Zn	Zn	0.13	0.91×10^5	Pb	Cd	2.1×10^{-2}	0.75×10^5

(平行 C 轴自扩散)

由于金属及合金是由不同方式排列的原子晶体组成的，各晶面和晶向是各向异性的，所以原子的扩散行为有时也表现出扩散的各向异性，其扩散系数也是不同的。

1.1.3 界面控制与扩散控制

1.1.3.1 概念与问题

(1) 界面控制 假设在很大的驱动力作用下, 界面也只能缓慢运动, 生长速率可能基本上与基体中原子的扩散速率无关, 这样的生长过程称为界面控制。界面控制可分为两种情况: 界面分隔基体为相同成分的单相区和分隔成不同成分的单相或多相区。

(2) 扩散控制 相的生长或溶解为原子扩散速率所控制的扩散过程称为扩散控制。比较通俗地说, 每个原子必须进行成千上万次跳跃才能越过扩散区接近或远离界面, 但是只要少量的跳跃就能越过界面, 那么这就是由扩散控制的生长。在形核初期除外。

(3) 界面性质 晶体中的界面有共格、半共格、非共格, 实际界面结构是非常复杂的。Aaronson 认为, 共格或半共格的界面能比较低, 原子在通过界面时比较缓慢。也就是说, 界面的结构越混乱, 原子扩散越容易通过。讨论两种极端情况: 一种是非共格的大角度界面, 原子在界面上迁移所需能量比在晶体中原子扩散激活能小, 所以原子在基体中的扩散速率是生长的控制因素; 另一种极端情况是有相同结构的两相间共格界面, 则生长速率可能是由界面控制的。但是, 到目前为止, 不同晶体结构共格界面的迁移行为及其机理还有不清楚之处。

Haworth 等研究了 Al-Cu 合金和 Al-Ag 合金, 用电子探针显微分析技术测定了界面处和基体的浓度分布。结论是 Al-Cu 合金的 θ 相溶解是由基体扩散控制的; 而 Al-Ag 合金的 γ 相质点溶解时, 在界面处基体的 Ag 原子浓度低于平衡值, 说明其反应是由界面控制的。

(4) 台阶机制 台阶是在界面上两个相邻的互相平行的区域上, 原子组态相同, 且位移

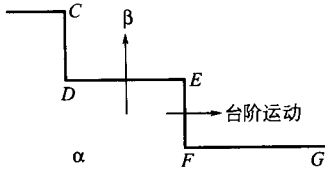


图 1.11 台阶生长机制

整数个点阵平面后, 这两区域可重叠。对于界面控制的共格界面生长, 曾假设是一种台阶机制。如图 1.11 所示, α 相和 β 相共格, 在 DE、FG 处, 由于是共格关系, 原子不易停留, 界面活性低, 而在台阶的端面 CD、EF 处, 缺陷比较多, 原子比较容易吸附。因此, α 相的生长是界面间接移动。随着 CD、EF 的向右移动, 一层又一层, 在客观上也使 α 相的界面向上方推移, 从而使 α 相生长。这就是台阶生长机制, 当然这种生长方式要慢得多。

(5) 扩散问题的简化与假设 新相的形成一般可分为 4 个阶段: 新相质点形核; 在新相质点与母相界面上, 核心长大到各组元热力学局部平衡的确立; 质点在局部平衡条件下的长大, 其速率一般受控于原子扩散速率; 质点的聚集长大。不论是第二相长大还是溶解, 或是多形性转变, 在一般情况下新相的成分、结构都与母相不同, 所以, 各组元原子的扩散再分配和晶体点阵改组是互相配合的。大部分情况是原子扩散控制了相变速率。晶体点阵改组对整个相变速率有一定的影响。不同情况, 其影响程度是不同的。

在 A-B 二元系中, 转变特征有 6 个动力学参数: 决定 A 组元在原始相和新相中活动性的参数有两个, D_a^A 和 D_b^A ; 决定 B 组元在原始相和新相中活动性的参数有两个, D_a^B 和 D_b^B ; 决定每个组元原子穿过相界面速率的参数有两个, K_{ab}^A 和 K_{ab}^B 。这样研究问题太复杂, 也没有必要。在理论研究中, 一般都进行了几点合理的假设和简化。

① 溶质较少, 即系统为稀溶液。

② 溶剂和溶质原子的活动性差别比较大, 以至于可以把溶质原子的扩散看作是在不动的溶剂点阵中运动。这假设对间隙原子的扩散完全正确。

③ 溶质原子穿过相界面速率的动力学参数比决定溶剂点阵改组的动力学参数大得多, 即溶质原子极易越过界面, 比溶剂原子的自扩散系数大得多。

④ 不考虑新相质点内部的扩散。

根据以上假设和简化, 6 个动力学参数只剩下 2 个: 溶质原子在母相中的扩散系数 D_b^B