工 程 材 料

授課老師： 連 振 昌

工 程 材 料

第五章 擴 散

(Diffusion)

簡介(Introduction)

- 在材料處理中有關於質量轉移上的反應及製程是相當重要。而擴散是經由原子移動進行所造成的材料轉移現象
- 擴散現象可利用擴散偶(diffusion couple)來加以描述來，擴散偶是將二種不銅的金屬接合在一起，其其兩面完全接合，如圖 5.1 中。圖 5.1 為銅─鎳之接合，並同時顯示出通過界面處的原子位置與成份

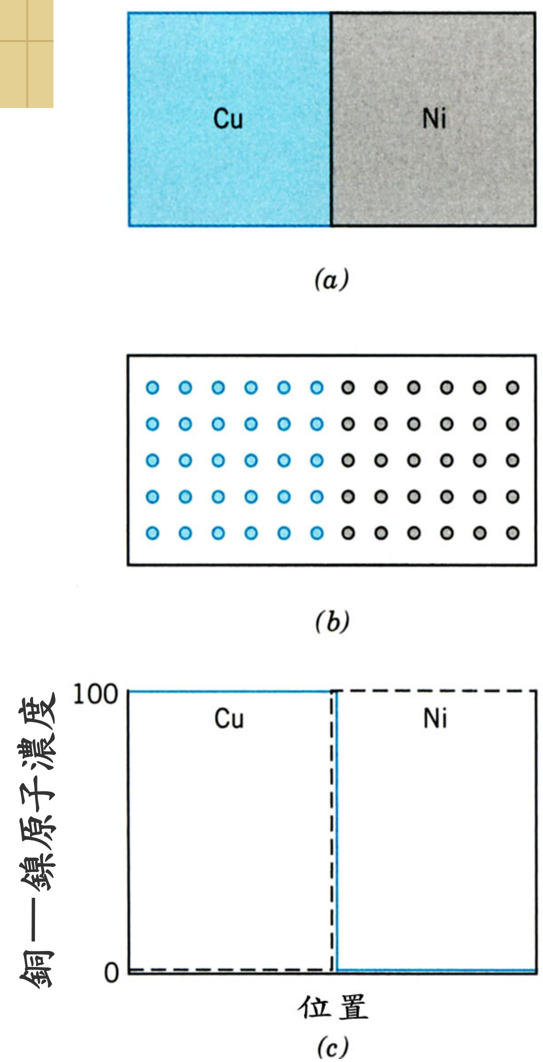

圖 5.1 (a) 是高溫處理前之銅鎳之擴散偶；(b) 銅鎳擴散偶中，原子位置之圖示；(c) 擴散偶中，銅鎳原子濃度隨位置變化之示意圖。

● 此擴散偶在高溫下（但低於兩種金屬的熔點溫度）經過一段時間的加熱後再冷卻至室溫，經化學分析後顯現出類似圖5.2所示。兩種金屬的濃度如圖5.2c所示隨位置而變化。

● 此種藉由一種金屬原子擴散進入另一種金屬的過程稱之為**互換擴散(interdiffusion)**或**雜質擴散(impurity diffusion)**。

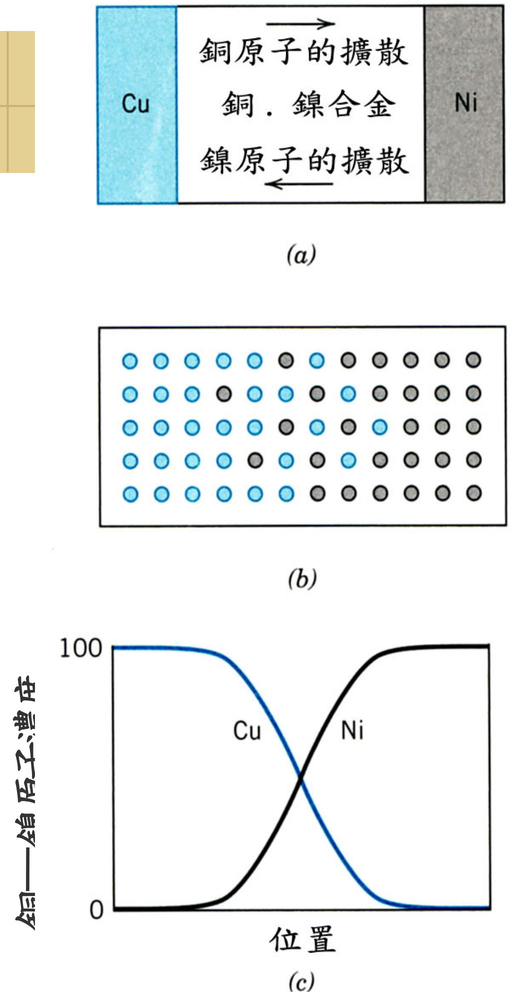

圖 5.2 (a)高溫處理前之銅鎳之擴散偶，中間顯示出合金化擴散區域；(b)擴散偶中原子位置之圖示；(c) 擴散偶斷面上銅鎳原子濃度隨位置變化之圖示，此顯示出銅原子有擴散進入鎳區域，而鎳也有擴散進入銅區。

- 互換擴散以巨觀觀點來觀察濃度隨時間改變而了解，其中高濃度至低濃度區域有一淨原子飄移或轉移。擴散亦同時發生於純金屬本身，只是互換位置的所有原子都是相同的，此種擴散稱之為**自擴散**（self-diffusion）。

5.2 擴散機構 (Diffusion Mechanisms)

- 從原子的觀點來看，擴散是從晶格位置逐步移動至另一晶格位置。固體材料中的原子是一中固定而快速改變位置的移動，一個原子要做這樣的移動，必需滿足以下兩個條件：（1）必須有一空的鄰近位置，和（2）原子必須有足夠的能量，以便能打斷與周圍鄰近原子的鍵；以及在位移過程中造成某些晶格的畸變。此能量是自然振動的能量。在一特定溫度下，全部原子數的某小部份可以靠它們的振動能來擴散移動，而且數目會隨溫度增加。

對金屬的擴散而言，這些可能的模式最主要的有兩種

- 空位擴散 (Vacancy Difusion)

如圖5.3a所示，原子由一正常晶格位置至鄰近空的晶格位置或空位，此種機構稱為**空位擴散**(Vacan diffusion)。因為擴散原子和空位交換其位置，因此原子向某一方向擴散的同時，空位則向另一相反向移動。自擴散與交換擴散都是藉由這種機構來發，對交換擴散而言，雜質原子必須取代母原子。

- 格隙擴散 (Interstitial Difusion)

第二種形式的擴散為原子從一格隙位置遷移至鄰近空的格隙位置，可在如氫、碳、氮和氧等小到足以填入格隙位置之雜質原子的互換擴散中發現，此種現象稱為**格隙擴散**(Interstitial Diffusion)，如圖5.3b所示。

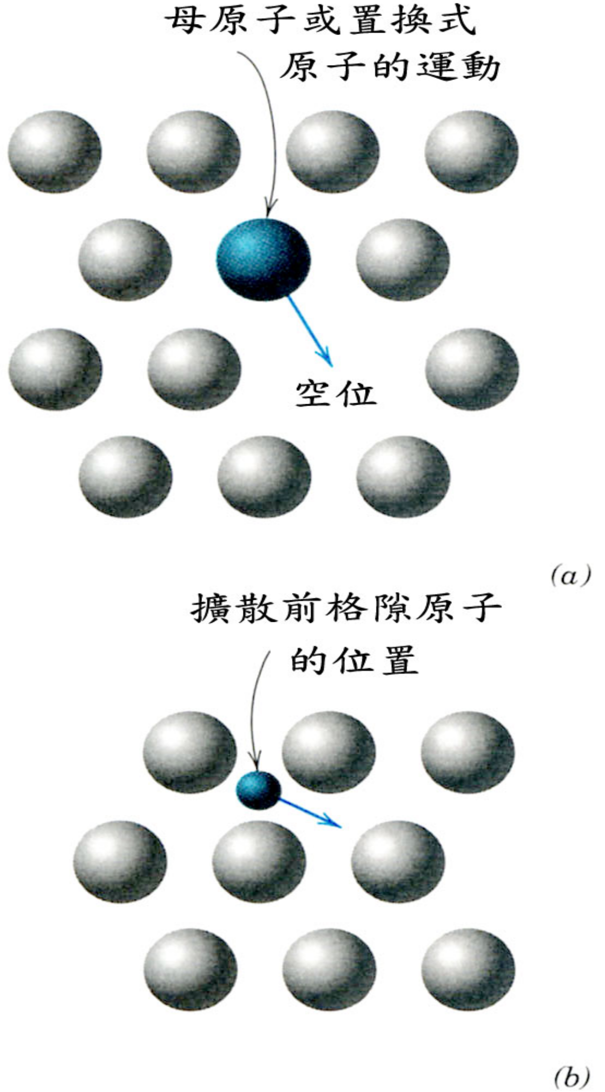

圖6.3（a）空位擴散；（b）格隙擴散

- 由於格隙原子較小，因此較易移動，所以格隙擴散的方式比空位模式的擴散來的快。此外，空的格隙位置較空位來的多；格隙原子移動機率遠大於空位括散的機率

5.3 穩態擴散 (Steady-state Diffusion)

- 擴散是一種與時間相關的過程，即一元素在另一元素內輸送的量是時間的函數，通常要知道擴散的發生或質量傳輸的速率有多快。此速率經常以**擴散通量(diffusion flux , *J*)**來表示，其定義為單位時間內垂直通過單位橫斷面積的質量*M*（或相當的原子數目），以數學形式來表示可寫成：

$$J = M/At \quad (5.1a)$$

其中*A*表示擴散發生時的通過面積，而*t*為擴散持續發生的時間。以微分形式表示，則上式變為

$$J = 1/A \, dM/d\,t \quad (5.1b)$$

J 的單位為每米平方與每秒之公斤數或原子數（kg/m^2-s或 atoms/m^2-s）

- 如果擴散通量不隨時間而改變，則形成穩態的條件。**隱態擴散**（steadystate diffusion）的一常見例子，為氣體原子通過金屬平板的擴散，而此時在平板的兩個表面上之擴散物種的濃度（或壓力）保持固定，此表示於圖5.4a中。

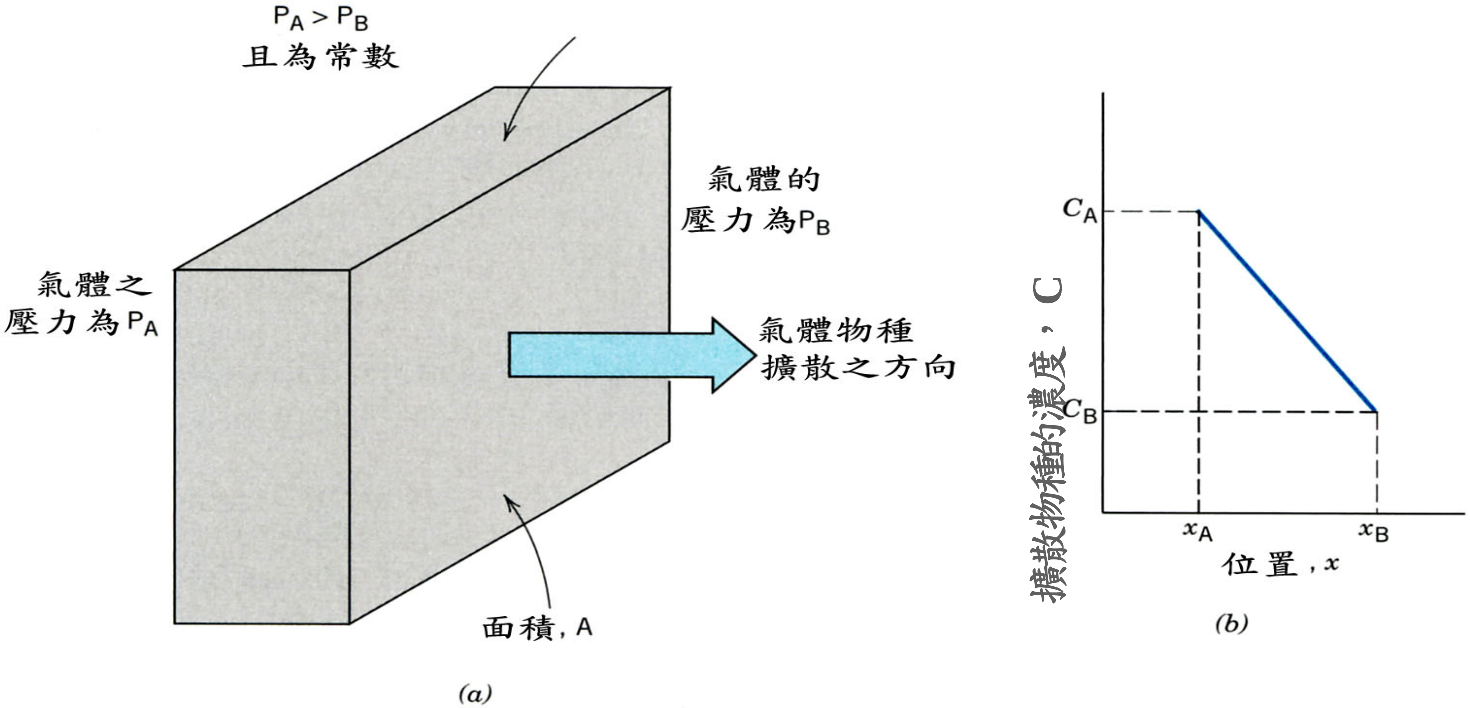

圖 5.4 （a）通過一薄平板的穩態擴散（b）在狀況（a）中的線性濃度分佈曲線

- 濃度C對固體內的位置（或距離）χ所得的曲線圖形稱之為**濃度分佈**（concertration profile）。而在曲線上某一特定點的斜率為**濃度梯度**（concertration gradient）：

$$\text{濃度梯度} = \frac{dC}{d\chi} \qquad (5.2a)$$

濃度分佈假設為線性，如圖5.4b所示。

$$\text{濃度梯度} = \frac{\Delta C}{\Delta \chi} = \frac{C_A - C_B}{\chi_A - \chi_B} \qquad (5.2b)$$

對於擴散問題，有時以每單位固體中擴散物種的質量（kg/m3或g/cm3）來表示式較為方便

- 在單一（χ）方向上穩態擴散的數學式相當簡單，其中通量正比於濃度梯度，可表示成

$$J = -D\frac{dC}{d\chi} \qquad (5.3)$$

比例常數D稱為**擴散係數**（diffusion coefficient），以每秒米平方來表示。

- 方程式（5.3）中的負號代表擴散方向是由高濃度區域往低濃度區域。方程式（5.3）有時稱為Fick第一定律（Fick's fist law）。當擴散依據方程式（5.3）時，濃度梯度即是驅動力**(driving force)**。

例題 5.1

在 700°C (1300°F) 時，一鐵板的一面暴露於滲碳（富碳）氣氛，另一面則暴露於脫碳（貧碳）的氣氛中，若已達穩態的條件，且在離表面 5 和 10 mm 處的碳濃度分別為 1.2 和 0.8 kg/m^3，計算經由平板的碳通量。假設在此溫度時之擴散係數為 3×10^{-11}m^2/s。

解：

可用式 (5.3) 的 Fick 第一定律來決定出擴散通量，將上述的值代入此表示式可得

$$J = -D\frac{C_A - C_B}{x_A - x_B} = -(3\times10^{-11}\,\mathrm{m^2/s})\frac{(1.2-0.8)\,\mathrm{kg/m^3}}{(5\times10^{-3}-10^{-2})\,\mathrm{m}}$$

$$= 2.4\times10^{-9}\ \mathrm{kg/m^2\text{-}s}$$

非穩態擴散（Nonsteady-state Diffusion）

- 大部分實際的擴散情況為非穩態的，也就是說，固體中某一特點的擴散通量和濃度梯度會隨時間而變化，因而造成擴散物種的淨累積或淨耗竭。此說明於圖 5.5 中顯示在三種不同擴散時間之濃度分佈曲線。

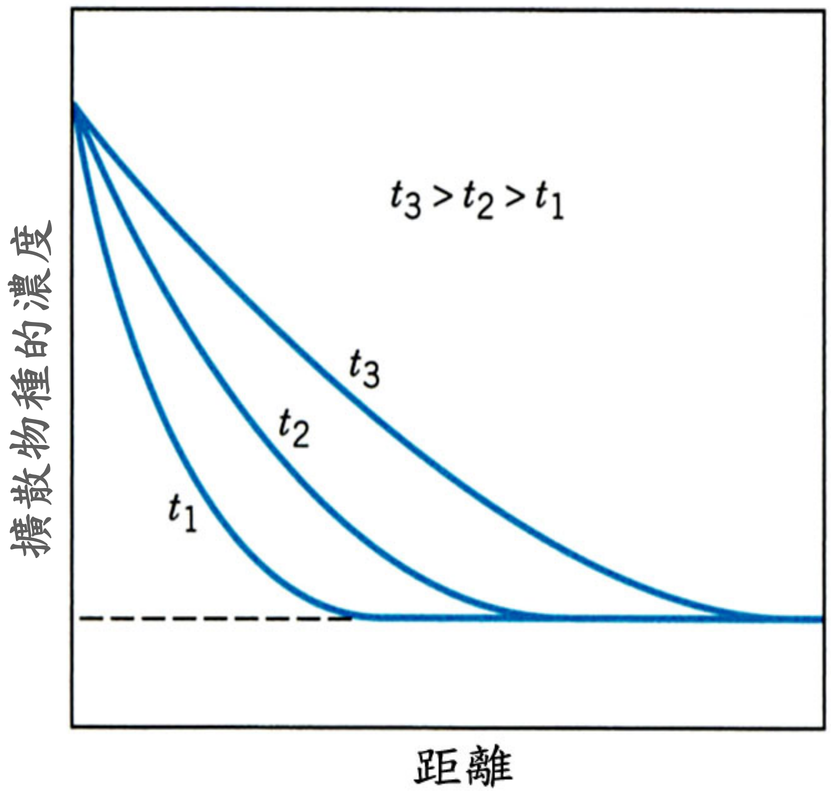

圖 5.5 在三種不同的時間 t_1、t_2 和 t_3 時之非穩態擴散的濃度分佈曲線

- 在非穩態狀態下，是使用偏微分方程式。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \chi}\left(D \frac{\partial C}{\partial \chi} \right) \quad （5.4a）$$

此即為熟知的Fick‘s第二定律（Fick’s fist law）。

- 如果擴散係數與成份無關，則方程式5.4a可簡化成。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left(D \frac{\partial^2 C}{\partial \chi^2} \right) \quad (5.4b)$$

- 當有意義的物理邊界條件定出來之後，則可解出此表示式的解（將濃度以位置和時間來表示）：偏微分方程式

5.5 影響擴散的因素 (Factors That Influence Diffusion)

擴散物 (diffusing Species)

- 擴散係數D的大小可以說是原子擴散速率快慢的一種指標，表 5.2 列出數種金屬系統之自我擴散與互換擴散係數值。
- 擴散物種與母材料會影響到擴散係數，例如，α鐵在500℃時，鐵原子的擴散與碳原子互換擴散二者間有很明顯的大小差別，其中碳原子的互換擴散D值較大（3.0×10^{-21}對$2.4\times10^{-12}\,m^2/s$）。自我擴散的發生是藉由空位機構進行，而碳在鐵中擴散則是靠格隙擴散。

表 5.2　擴散數據表

擴散物種	母金屬	D_0 (m^2/s)	活化能 Q_d		計算值	
			kJ / mol	eV / atom	T (°C)	D (m^2/s)
Fe	α - Fe (BCC)	2.8×10^{-4}	251	2.60	500	3.0×10^{-21}
					900	1.8×10^{-15}
Fe	γ - Fe (FCC)	5.0×10^{-5}	284	2.94	900	1.1×10^{-17}
					1100	7.8×10^{-16}
C	α - Fe	6.2×10^{-7}	80	0.83	500	2.4×10^{-12}
					900	1.7×10^{-10}
C	γ - Fe	2.3×10^{-5}	148	1.53	900	5.9×10^{-12}
					1100	5.3×10^{-11}
Cu	Cu	7.8×10^{-5}	211	2.19	500	4.2×10^{-19}
Zn	Cu	2.4×10^{-5}	189	1.96	500	4.0×10^{-18}
Al	Al	2.3×10^{-4}	144	1.49	500	4.2×10^{-14}
Cu	Al	6.5×10^{-5}	136	1.41	500	4.1×10^{-14}
Mg	Al	1.2×10^{-4}	131	1.35	500	1.9×10^{-13}
Cu	Ni	2.7×10^{-5}	256	2.65	500	1.3×10^{-22}

溫度（Temperture）

- 溫度對擴散係數與擴散速率具有最決定性的影響。例如，對於鐵在α鐵中的自擴散而言，當溫度由500℃增加至900℃時（表5.2）。擴散係數與溫度之間的關係為

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \qquad (5.8)$$

其中

D_o＝與溫度無關的指數前係數（m^2/s）

Q_d＝擴散的**活化能**(activation energy)(J/mol，cal/mol，或eV/atom)

R＝氣數常體，8.31 J/mol-K,1.987 cal/mol-K，或eV/atom-K

T＝絕對溫度（K）

- 活化能可視為讓一莫耳原子產生擴散運動所需要的能量。大的活化能導致一相對較小的擴散係數。表5.2也同時列出數種擴散系統D_0和 Q_d值。
- 對方程式5.8取自然對數，得到

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q_d}{R}\left(\frac{1}{T}\right) \tag{5.9a}$$

或以10為底，取對數

$$\log D = \log D_0 - \frac{Q_d}{2.3R}\left(\frac{1}{T}\right) \tag{5.9b}$$

因為D_0 、 Q_d和R皆為常數，方程式(5.9b)具有直線方程式的形式：

$$y = b + m\chi$$

$$y = b + m\chi$$

其中y與χ分別類似變數l/T

- 因此如過如果 log$D$ 和絕對溫度的倒數畫成圖，則將會得到一條具有斜率和截距分別為 $-Q_d/2.3R$和 $\log D_0$ 的直線。在這裏Q_d和D_0的值可由實驗來決定。從數種合金系統所做的圖來看（圖5.7），對所顯示的情況來說都存有線性之關係

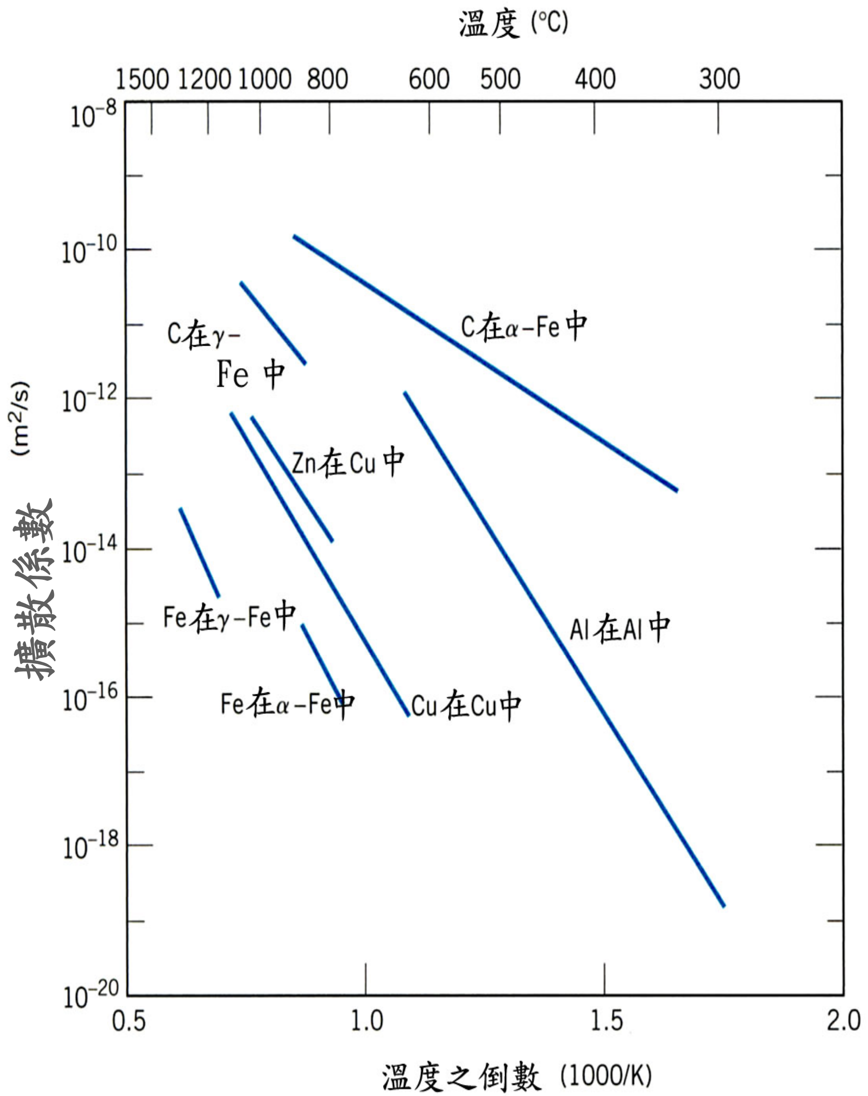

圖 5.7 數種金屬之擴散係數的對數對絕對溫度之倒數所作的圖

例題 5.4

使用表 5.2 中的數據，計算在 550°C 時鎂在鋁中的擴散係數。

解：

此擴散係數可應用式 (5.8) 來決定；從表 5.2 中得知 D_0 和 Q_d 的值分別為 1.2×10^{-4} m^2/s 和 131 kJ/mol，因此

$$D = (1.2\times10^{-4}\,\mathrm{m^2/s})\exp\left[-\frac{(131{,}000\ \mathrm{J/mol})}{(8.31\ \mathrm{J/mol\text{-}K})\,(550+273\ \mathrm{K})}\right]$$

$$= 5.8\times10^{-13}\,\mathrm{m^2/s}$$

例題 5.5

對銅在金中的擴散而言，圖 5.8 顯示出擴散係數的對數（以 10 為底）對絕對溫度的倒數的作圖，定出活化能和指數前的參數值。

解：

從式 (5.9b)，在圖 5.8 中直線部分的斜率等於 $-Q_d/2.3R$，且在 $1/T=0$ 的截距可定出 $\log D_0$ 的值。因此，活化能可由如下來決定

$$Q_d = -2.3R\,(\text{斜率}) = -2.3R\left[\frac{\Delta(\log D)}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}\right]$$

$$= -2.3R\left[\frac{\log D_1 - \log D_2}{\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}}\right]$$

其中 D_1 和 D_2 分別是在 $1/T_1$ 和 $1/T_2$ 的擴散係數，讓我們任意的取 $1/T_1 = 0.8\times 10^{-3}(\mathrm{K})^{-1}$ 和 $1/T_2 = 1.1\times 10^{-3}(\mathrm{K})^{-1}$，在圖 5.8 中從直線部分我們可讀取相對應的 $\log D_1$ 和 $\log D_2$ 值。

[但在完成此以前，必須注意括弧內的說明，在圖 5.8 中的垂直軸的尺度是對數（以 10 為底）；但實際的擴散係數值標在此軸上。例如，對 $D = 10^{-14}\,\mathrm{m}^2/\mathrm{s}$ 而言，D 的對數值是 -14.0 而不是 10^{-14}。此外，此對數尺標會影響兩個總值為 + 之值的讀值；例如，在 10^{-14} 和 10^{-15} 間的中點位置的值不是 5×10^{-15} 而是 $10^{-14.5} = 3.2\times 10^{-15}$]。

因此，從圖 5.8，在 $1/T_1 = 0.8\times 10^{-3}(\mathrm{K})^{-1}$，$\log D_1 = -12.40$，而 $1/T_2 = 1.1\times 10^{-3}(\mathrm{K})^{-1}$，$\log D_2 = -15.45$，故在圖 5.8 中直線線段的斜率是

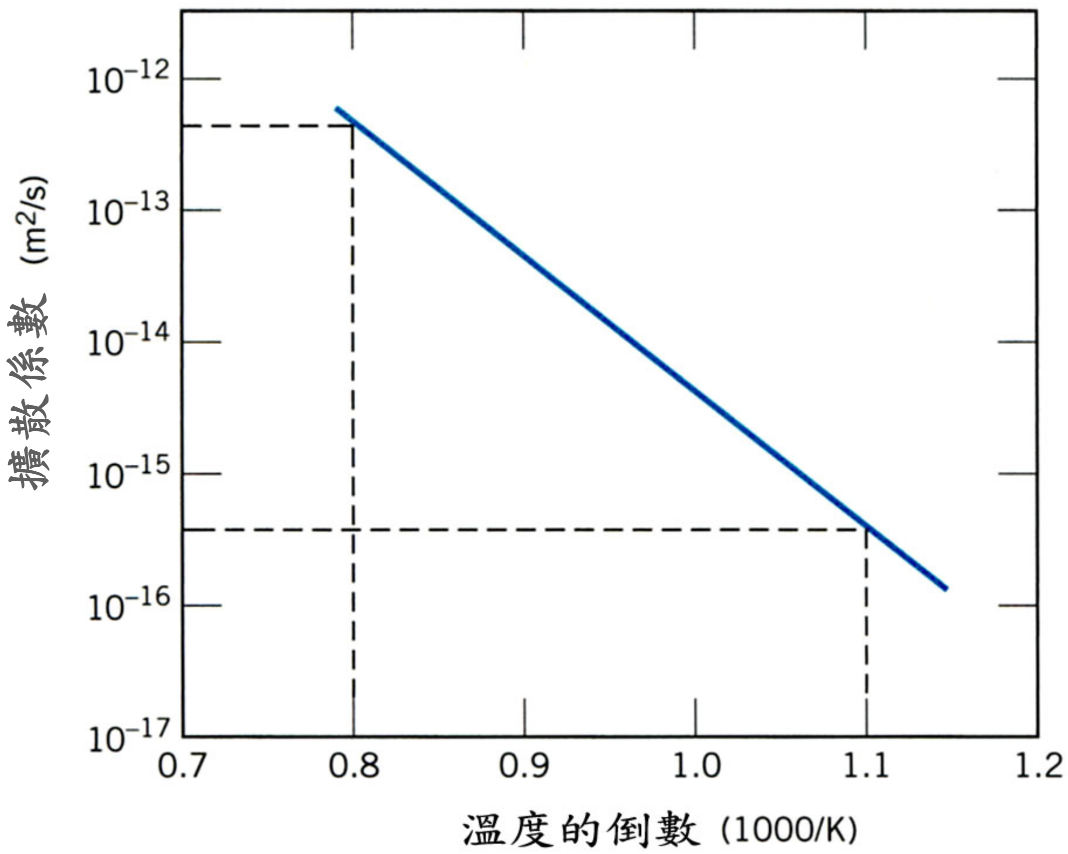

圖 5.8 對銅在金的擴散而言，擴散係數的對數對絕對溫度倒數的作圖。

$$Q_d = -2.3R\left[\frac{\log D_1 - \log D_2}{\dfrac{1}{T_1} - \dfrac{1}{T_2}}\right]$$

$$= -2.3\,(8.31\text{J/mol-K})\left[\frac{-12.40-(-15.45)}{0.8\times10^{-3}(\text{K}^{-1})-1.1\times10^{-3}(\text{K})^{-1}}\right]$$

$$= 194{,}000\ \text{J/mol} = 194\ \text{kJ/mol}$$

目前寧可試著使用作圖的外插法來決定 D_0，但亦可使用式 (5.9b) 的解析解來獲得更準確的值，從圖 5.8 中可得一相對於 T （ 或 $1/T$ ）的特定 D 值（ 或 $\log D$ ）。因我們知道在 $1/T = 1.1\times10^{-3}(\text{K})^{-1}$ 時 $\log D = -15.45$ ，因此

$$\log D_0 = \log D + \frac{Q_d}{2.3R}\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$= -15.45 + \frac{(194{,}000\ \text{J/mol})(1.1\times10^{-3}[\text{K}]^{-1})}{(2.3)\,(8.31\ \text{J/mol-K})}$$

$$= -4.28$$

因此 $D_0 = 10^{-4.28}\,\text{m}^2/\text{s} = 5.2\times10^{-5}\,\text{m}^2/\text{s}$ 。