

Pb-Hg 系统中的快扩散。

(b) 间隙机制 间隙扩散是原子在点阵的间隙位置间跃迁而导致的扩散。间隙中的原子可以是由于形成填隙式固溶体而存在,如图 10.10(a) 所示。碳溶在 α 铁中是常见的例子。在这种情况下,溶质原子常常比溶剂原子小得多;另一类填隙原子是替代式固溶体或纯金属由于冷加工或辐照等原因,使其中某些原子离开正常位置而进入间隙所造成(即形成夫仑克耳缺陷)。如图 10.10(b) 所示。按照传统的概念,不论那一种填隙原子,它和最近邻原子的距离都相等。

至于间隙扩散率的大小,对于填隙式固溶体来说,一方面因为它不需要形成夫仑克耳缺陷的能量,另一方面因为溶质原子半径往往比溶剂原子的小得多(小 20% 或更多),跃迁所需能量比较小,所以扩散率比较大。而在替代式合金和纯金属中,不但形成夫仑克耳缺陷所需的能量很大,致使填隙原子为数不多,并且它们的半径也相对地大,跃迁比较困难,所以扩散率也小。

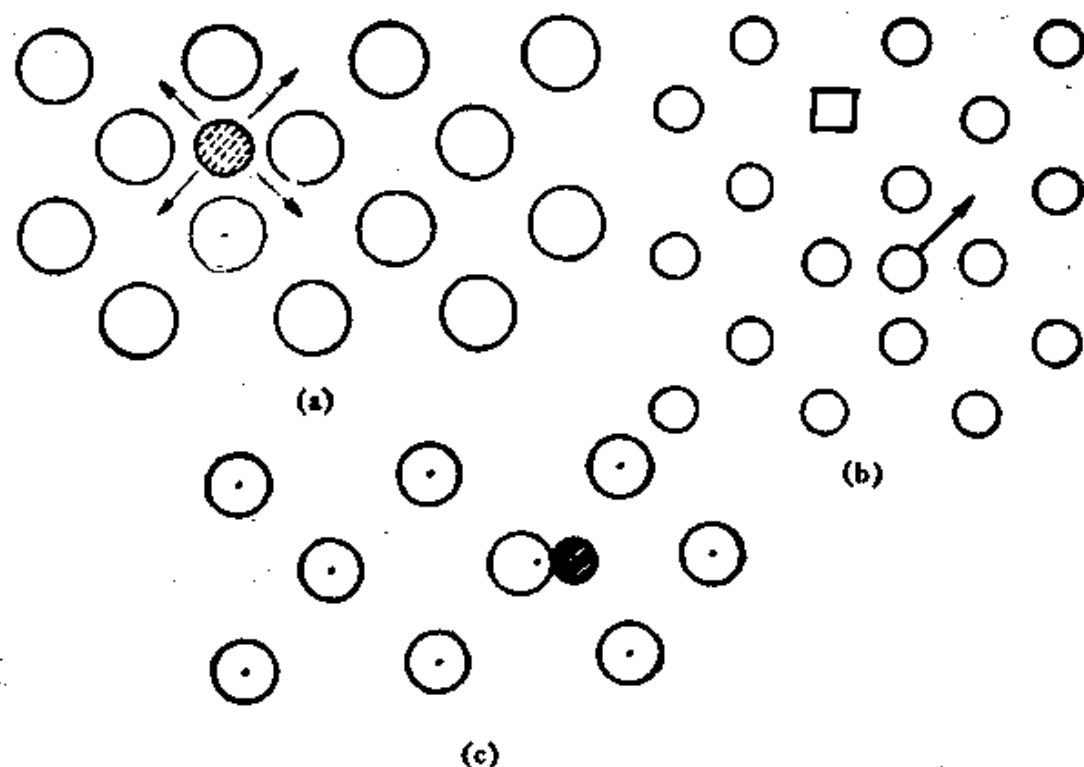


图 10.10 间隙机制。(a) 填隙式固溶体;(b) 夫仑克耳缺陷;
(c) 哑铃式填隙原子(有斜线的为填隙原子),

填隙原子除了以上述的传统方式存在之外，还可能以哑铃方式存在¹⁾(参看 § 6.1)。如图 10.10 (c) 所示：填隙原子和晶格结点上的一个原子结合成对，这对原子可以是两个溶剂原子，可以是一个溶剂原子和一个溶质原子，也可以是两个溶质原子。这样的填隙原子有两种扩散方式：一是绕着结点转动，另一是脱离原来的结合跳到另一结点附近去重新结合。在快扩散系统中 (§ 10.12) 这是可能的扩散机制之一。

(c) 推填子 (institialcy) 机制和“挤列”机制 如果一个比较大的原子进入晶格的间隙位置，如图 10.11 (a) 所示，那么这个原子将很难以间隙扩散机制从一个间隙位置跃迁到邻近的间隙位置。因为这样的迁移会使它所经路途附近的原子发生很大的位移，消耗很大的畸变能。为了解决大填隙原子迁移这个问题，人们提出了推填子机制，即一个填隙原子可以把它近邻的、在晶格结点上的原子推到附近的间隙中，而它自己则“填”到被推出去的原子原来的位置上，图 10.11 (a) 和 (b) 两幅图表明了这个过程。这种两个原子同时运动的方式并未增加填隙原子的总数，畸变也相当小，因此所需的激活能比形成夫仑克耳缺陷要低得多，比较容易实现。已经证明，银在 AgBr 中主要就是以这种机制进行扩散的。

“挤列”机制和推填子机制相似，是潘尼思 (H. R. Paneth) 为了使碱金属的扩散激活能的计算值和实验结果符合而提出来的，他考虑在体心立方晶格对角线上的九个原子挤在八个晶格结点的区间内形成一个集体，并称此集体为“挤列”，如图 10.11 (c) 所示。“挤列”沿着对角线运动就构成扩散。可以看到，“挤列”和推填子在图象上的差别只在于原子数目不同。根据潘尼思的计算，在钠中形成“挤列”所需的激活能只有 7 千卡/摩尔，使它发生运动所需的激活能也差不多只有 7 千卡/摩尔，所以扩散激活能总共为 14 千卡/摩尔。要注意的是，关于钠的自扩散机制还有不同的看法，这里只作为“挤列”机制的一个例子。

1) 各工作者所用名称尚不一致，含义亦稍有差别。

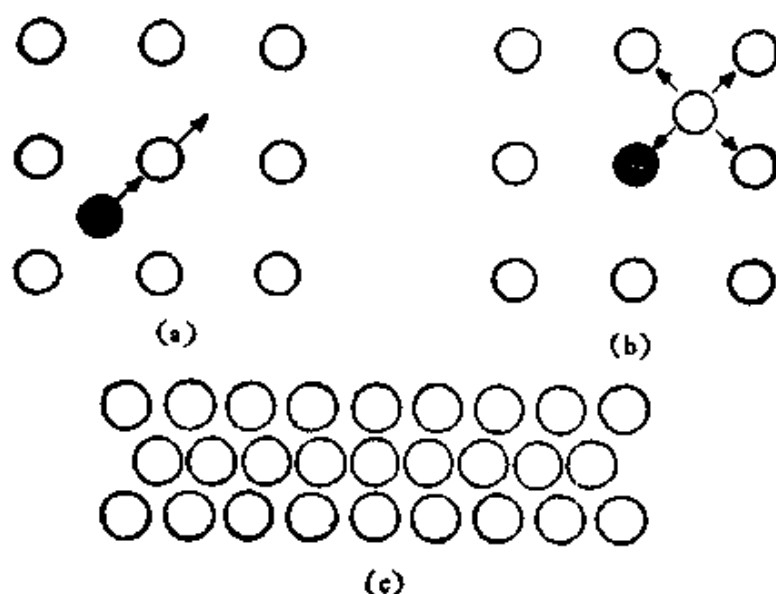


图 10.11 (a), (b) 推填子机制; (c) “挤列”机制。

(d) 空位机制 从热力学观点来看, 在绝对温度零度以上的任何温度下, 晶格中总会存在着一些空位, 因为它们在晶格中紊乱分布可以使熵增加。比如氯化银在熔点附近时, 空位数目约占 2%。如果一个原子落在空位的旁边, 它就可能跳进空位中, 如图 10.12 所示, 使这原子原来的位置变成空位。另外的邻近原子也可能占领这个新形成的空位, 使空位继续运动, 这就是空位机制扩散。

一个原子在跳进空位的过程中, 并不引起它所经路途附近各原子产生很大的位移, 因此消耗的畸变能不大, 容易扩散。不过这并不是决定扩散快慢的唯一条件。比如在 γ 铁中, 铁原子迁移到邻近空位所需的能量和碳在间隙位置之间迁移所需的能量相差不大, 但碳原子却扩散得快许多, 这是因为铁原子必须依靠它最近邻有空位时才能迁移, 而碳原子邻近则常常是有间隙位置的。所以按照空位机制扩散, 一个原子的跃迁几率不但和它必需越过的自由能位垒高低

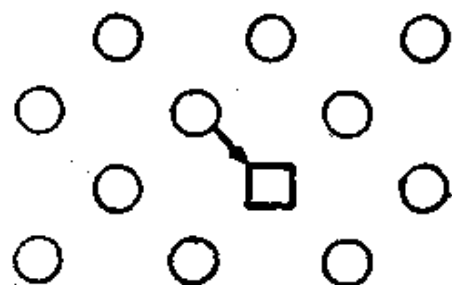


图 10.12 空位机制。

扩散, 一个原子的跃迁几率不但和它必需越过的自由能位垒高低

有关,而且与空位浓度也有关。

(c) 环形机制 亨丁顿和塞兹根据交换, 间隙和空位三种扩散机制计算了铜自扩散所需要的能量(激活能)之后^[19], 发现前二者的计算值都比实验值大得多, 只有空位机制比较接近(表 10.2)。为了寻找更能解释实验结果的扩散过程, 曾讷提出了更为复杂的扩散机制^[20], 即所谓环形机制。他认为在同一晶面上距离相等的 n 个原子可以同时轮换位置以构成扩散。如图 10.13 中, (a) 是面心立方晶格 (111) 面上三个原子轮换, 称 3-原子环; (b) 是 (100) 面上的 4-原子环; (c) 是体心立方晶格上 (110) 面的 4-原子环

表 10.2 铜自扩散激活能计算值和实验值的比较^[21]

扩散机制	缺陷形成能量 ΔU_0 (千卡/摩尔)	扩散原子迁移能量 ΔU (千卡/摩尔)	激活能 $Q = \Delta U + \Delta U_0$ (千卡/摩尔)	计算者
交换机制	—	240	240	亨丁顿和塞兹 (1949)
4-原子机制	—	92	92	曾讷 (1950)
空位机制	30	23	53	亨丁顿和塞兹 (1942)
	21	14	35	富米 (1955)
	23	23	46	布鲁克斯 (1955)
间隙机制	210	11.5	221.5	亨丁顿和塞兹 (1942)
		4.6	214.6	亨丁顿 (1953)
	115	4.6	119.6	富米 (1955)
实验值	—	—	46	

(体心立方晶格不可能有3-原子环)。若 $n = 2$, 则相当于交换机制。扩散激活能并不随 n 的数值而增加, 相反, 他按这机制计算了铜自扩散激活能后, 发现当 $n = 4$ 时所需的激活能只有交换机制 ($n = 2$) 的 38%, 即 92 千卡/摩尔左右。这个结果虽然比从交换机制或者间隙机制所计算得到的结果更接近实验值 (~ 46 千卡/摩尔), 但比空位机制的计算值还是大得多(见表 10.2)。

环形扩散机制尚缺乏实验证明。相反, 许多面心立方晶格的

金属对在进行互扩散时,常常出现克肯达耳效应(见 § 10.7),这一现象正好说明这些金属对的扩散不是借助于环形机制,因为根据这个机制,通过垂直于扩散方向平面的原子数的净值应该等于零。曾讷^[21]和累克勒^[6,22]虽则仍然猜测在排列不那么紧密的体心立方晶格的金属中很可能出现环形扩散,但是后来实验出现某些体心立方晶格的金属扩散对,例如钛-钼对^[23]也有克肯达耳效应。于是环形机制又遇到了相反的论据。

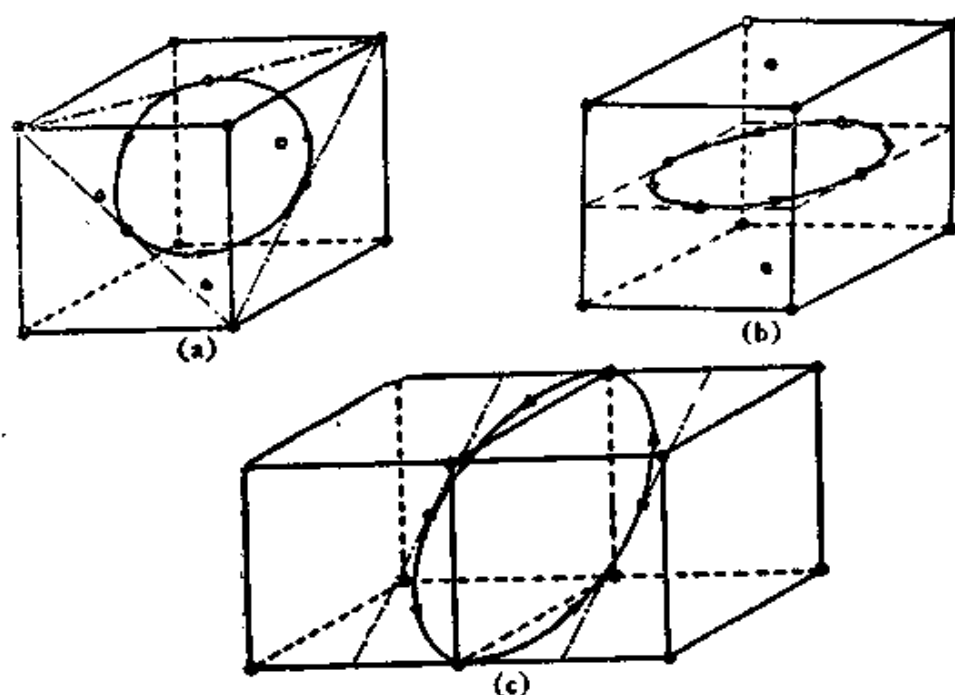


图 10.13 环形机制。(a)面心 3-原子环;(b)面心 4-原子环;(c)体心 4-原子环。

在这一节结束之前,还要提起注意的是:晶格结点缺少一个原子之后,这空位附近的原子的位置都必然发生变动,纳赫特里布 (N. H. Nachtrieb) 等^[24]甚至认为这些原子的排列已达到了熔化状态,并称这状态的原子群为松弛群。松弛群的大小,对于面心立方金属估计相当于 12 个原子的位置;对于体心立方金属大约相当于 14 个原子的位置。同样,如果晶格中加进一个填隙原子,则它周围的原子的排列也将变得混乱,塞格等^[25]认为如果在硅晶格中放进一个自填隙原子(即硅原子),那么就会使近邻大约 10 个原子的排列混乱到这样的程度,以致分不清那一个是放进去的填隙

原子，那一些是原来晶格结点上的原子。他们称这种填隙原子为“扩展的自填隙原子”。

可以这样说，交换机制，间隙机制和空位机制是三个最基本的机制，其他的机制都是它们的推广。推广的机制还有不少，比如空位对机制，填隙-空位机制等等，这里就不逐一介绍了。

§ 10.5 扩散的微观理论

在这里，我们首先用原子统计观点从原子在晶格中的跃迁来推导表示扩散系数的阿瑞纽斯公式，然后再讨论相关因子、激活能和激活熵。

(a) 扩散系数公式^[5,9,15,17] 为简便起见，考虑扩散原子沿着晶格的一个主轴跃迁，并令这轴和坐标 x 轴平行。假定扩散的基本动作是扩散原子沿 x 轴向正 x 或负 x 方向跳动一段距离 s ，向两个方向跳动的几率相等，以 τ 表示两次跳动间所相隔的平均时间， $c(t, x)$ 表示当时间为 t 时，在通过 x 点且垂直于 x 轴的平面 P_0 单位面积上扩散原子的数目，即浓度(图 10.14)。现在要计算经过时间 δt ($\delta t \ll \tau$) 以后， $c(t, x)$ 的增量 $[c(t + \delta t, x) - c(t, x)]$ 等于多少。

我们知道， $(1/2)(\delta t/\tau)$ 是一个原子在 δt 时间间隔内向正 x 或负 x 方向跳动一个 s 的几率，于是 $(\delta t/2\tau)[c(t, x-s) - c(t, x)]$ 应该等于在 δt 内从一个通过 $(x-s)$ 点、且垂直于 x 轴的平面 P_1 单位面积上跳到 P_0 的原子数目的净值；同样， $(\delta t/2\tau)[c(t, x+s) - c(t, x)]$ 应该等于从 P_1 跳到 P_0 的原子数目的净值。因

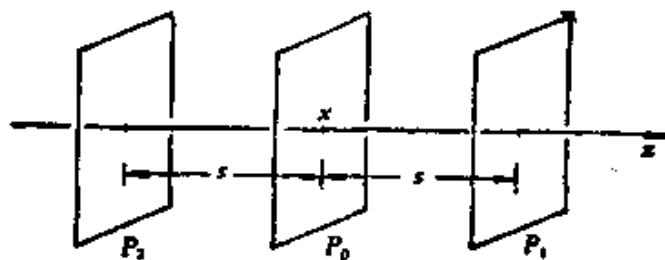


图 10.14 计算 $c(t, x)$ 增量时所考虑的三个平面。

此

$$c(t + \delta t, x) - c(t, x) = \frac{\delta t}{2\tau} [c(t, x - s) - 2c(t, x) + c(t, x + s)]. \quad (10.43)$$

如果 $c(t, x)$ 在 s 范围内改变很小, 把式 (10.43) 展开后, 略去高次项, 可以得到

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{s^2}{2\tau} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (10.44)$$

这就是和式 (10.3) 完全一样的扩散方程, 式中 $(s^2/2\tau)$ 应该等于扩散系数 D , 即

$$D = \frac{s^2}{2\tau} = \frac{1}{2} \Gamma s^2, \quad (10.45)$$

式中 $\Gamma = (1/\tau)$, 即扩散原子的跃迁频率. 这里假定每个原子的跃迁频率相同. 如果考虑其他距离 P_0 为 s_i 的平面 P_i 上的原子也可以跳到 P_0 上的话, 我们应该把式 (10.45) 写成普遍的形式

$$D = \frac{1}{2} \sum_i \Gamma_i s_i^2, \quad (10.46)$$

Γ_i 是和 P_i 相对应的 Γ 值. 不过在晶体中, 只需考虑最近邻的两个平面就够了.

上面是考虑扩散原子只作一维运动的结果. 如果扩散原子在三维空间内跃迁, 每跳跃一步的距离为 S , 我们可以证明 (附录 10-1)

$$D = \frac{1}{6} \Gamma S^2. \quad (10.47)$$

不管是什么扩散机制, s 或 S 差不多等于点阵中的原子间距, 其数量级为 10^{-8} 厘米. 因此, 如果测出扩散系数 D , 我们就能够估计出原子的跃迁频率 Γ . 例如 900°C 时, 碳在 α 铁中的扩散系数 D 约为 10^{-6} 厘米²/秒, 于是 $\Gamma \approx 10^{10}$ 秒⁻¹. 大多数面心立方和密集六角金属接近熔点时, 自扩散系数约为 10^{-8} 厘米²/秒, 于是 $\Gamma = 10^8$ 秒⁻¹. 这就是说, 每个扩散原子的位置每秒钟少则变换一亿次, 多则一百亿次. 这似乎是大得不可思议的数字, 其实, 原子

在晶格坐位上的振动频率(德拜频率)是每秒 10^{12} 到 10^{13} 次,即原子总是振动许多次,甚致十万次之后才改变一次位置,所以这些原子基本上是全部处在它们的平衡位置上振动的。应该注意的是,一个扩散原子每秒迁移的总路程虽然大约可达 1—100 厘米,但是由于它运动的方向是无规则的,时刻改变的,所以它离开原来的位置不可能有这样远,这类无规行走问题,将留在下面讨论。

为了计算方便,我们常常需要用晶格参数 a 来代替扩散原子跃迁一次的距离,随扩散机制的不同,得出的结果也略有差异:

(1) 体心立方晶格的间隙扩散。碳在 α 铁中的扩散属于这种类型。图 10.15 中的小圆点表示八面体间隙位置,它们处在立方单胞的面心和棱线的中点(参阅 § 2.10)。从图中可以看出,在一个垂直于 x 轴的平面上只有 $2/3$ 的填隙原子可以沿 x 轴前后跳动¹⁾。而这些原子向前跳的几率为 $1/4$; 向后跳为 $1/4$; 对 x 坐标不发生变化的跳动几率为 $1/2$ 。跳动一步的距离为晶格参数 a 的一半,于是

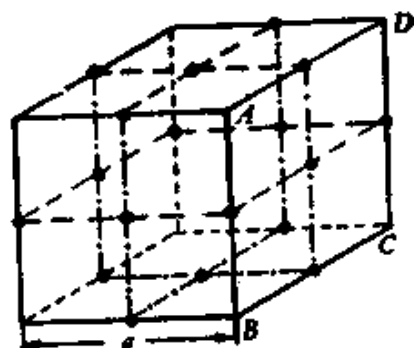


图 10.15 体心立方单胞的八面体间隙位置。

$$c(t + \delta t, x) - c(t, x) = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{4} \left[c\left(t, x + \frac{a}{2}\right) - 2c(t, x) + c\left(t, x - \frac{a}{2}\right) \right] \frac{\delta t}{\tau}, \quad (10.48)$$

结果得到

$$D = \frac{1}{24} \cdot \frac{1}{\tau} \cdot a^2 \quad \text{或} \quad D = \frac{1}{24} \Gamma a^2. \quad (10.49)$$

(2) 体心立方晶格结点间的扩散。虽然在体心立方晶格中,结点原子间跳动一步的距离为 $(\sqrt{3}/2)a$, 但是在 x 方向的分量

1) 比如在 $ABCD$ 面上的五个原子中,只有边上的四个能沿 x 轴前后跳动,但是每一个这样的原子只能算一半是属于 $ABCD$ 平面。

只有 $a/2$, 所以用同样的方法可以求得

$$D = \frac{1}{8} \cdot \frac{1}{\tau} \cdot a^2 \quad \text{或} \quad D = \frac{1}{8} \Gamma a^2 \quad (10.50)$$

(3) 面心立方晶格的间隙扩散和结点间的扩散. 面心立方晶格的间隙位置也构成面心立方晶格的形式, 所以在这种情况下, 间隙间的扩散和结点间的扩散是类似的. 在面心立方晶格中, 原子扩散时跳动一步的距离为 $(\sqrt{2}/2)a$, 但是在 x 方向的分量只有 $(1/2)a$, 所以我们可用同样的方法求得这两者的扩散系数均为

$$D = \frac{1}{12} \cdot \frac{1}{\tau} \cdot a^2 \quad \text{或} \quad D = \frac{1}{12} \Gamma a^2. \quad (10.51)$$

运用式 (10.47), 我们也可以得到上述三种情况的结果. 该式中 S 是扩散原子跃迁一步的实际距离, 不受跃迁的方向限制. 在情况 (1) 中, $S = (a/2)$, 代入式 (10.47) 就得出式 (10.49); 同样, 在情况 (2) 中, $S = (\sqrt{3}/2)a$, 在情况 (3) 中, $S = (\sqrt{2}/2)a$, 分别代入式 (10.47), 也就得出式 (10.50) 和式 (10.51). 为了方便起见, 把这些式中 Γa^2 前面的常数写成 g , 这样就得到

$$D = g \Gamma a^2. \quad (10.52)$$

当然, g 的数值随晶格类型和扩散机制之不同而变. 现在我们应用经典统计来计算 Γ 值; 为简便起见, 考虑热平衡近似法, 扩散原子处在一个固定的势场中, 在 x_A 和 $x_{A'}$ 处, 这势场有两个相

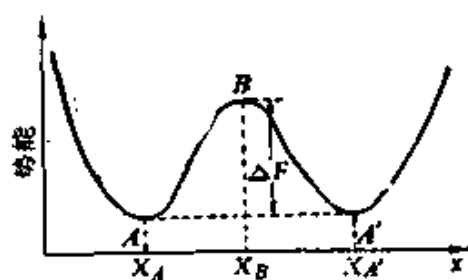


图 10.16 晶格中的势能分布.

等的极小值, 即势能谷 A 及 A' , 在 x_B 处有一个势垒 B , 如图 10.16 所示. 在扩散过程中, 扩散原子将从一个势能谷越过势垒跳到另外一个势能谷, 比如从 A 到 A' . AA' 间的距离相当于式 (10.45) 中的 s . 当然, 扩散原子可以在垂直于 x 轴的

平面上振动, 不过, 这里我们只考虑 x 方向的扩散.

考虑 N 个彼此独立的原子, 它们同样地受到上述势场的作用, 并且和温度为 T 的温池保持热平衡. 在 B 处原子的线密度为 n_B ,

它们在正 x 方向的平均速度是 \bar{v} 。令 g' 表示一个原子可以从 A 点扩散出去的等值方式数，那么 N 个原子中一个离开势能谷的频率应为

$$\Gamma = g' n_B \frac{\bar{v}}{N} \quad (10.53)$$

从统计力学计算得到

$$\frac{n_B}{N} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int \exp[-\Phi(x_B, y, z, q_i)/kT] dy dz \prod_i dq_i}{\int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int \exp[-\Phi(x, y, z, q_i)/kT] dx dy dz \prod_i dq_i} \quad (10.54)$$

式中 $\Phi(x_B, y, z, q_i)$ 是扩散原子在 (x_B, y, z) 点时系统的势能，即扩散原子的势能加上它近邻原子的势能，因为在扩散过程中，这些近邻原子的位置都稍有移动， q_i 是移动的位置坐标； $\Phi(x, y, z, q_i)$ 是系统的一般势能。正速度平均值 \bar{v} 可以由下式求得

$$\bar{v} = \frac{\int_0^{\infty} \frac{p_x}{m} \exp(-p_x^2/2mkT) dp_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-p_x^2/2mkT) dp_x} \quad (10.55)$$

式中 m 为扩散原子的质量， p_x 是它在 x 方向的动量。式 (10.55) 的计算值为

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \quad (10.56)$$

在距离 x_A 较远的位置， Φ 值是无法计算的。但是，如果势垒高度 ΔF 比 kT 大得多，那么扩散原子只有很少数的时间是离开势能谷的，在这种条件下，我们可以把 Φ 在 x_A 附近对 x 展开，近似地得到

$$\Phi(x, y, z, q_i) = \Phi(x_A, y, z, q_i) + \frac{1}{2} K(x - x_A)^2 \quad (10.57)$$

式中 K 是 x_A 近处的力常数，于是式 (10.54) 分母的积分变为

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int \exp[-\Phi(x_A, y, z, q_i)/kT] dy dz \prod_i dq_i \\ \cdot \int_{(x-x_A)=-\infty}^{(x-x_A)=+\infty} \exp\left[-\frac{1}{2} K(x-x_A)^2/kT\right] dx,$$

而

$$\int_{(x-x_A)=-\infty}^{(x-x_A)=+\infty} \exp\left[-\frac{1}{2} K(x-x_A)^2/kT\right] dx = \sqrt{\frac{2\pi kT}{K}}.$$

这样就得到

$$\Gamma = g' \cdot \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int \exp[-\Phi(x_B, y, z, q_i)/kT] dy dz \prod_i dq_i}{\int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int \exp[-\Phi(x_A, y, z, q_i)/kT] dy dz \prod_i dq_i} \\ \cdot \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m}}. \quad (10.58)$$

式(10.58)中之后一因子纯然是原子在势能谷中, 在 x 方向的振动频率 ν , 即

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m}}. \quad (10.59)$$

而前一个积分因子是原子的配分函数的比值, 即原子在 x_B 处、在 yz 平面振动的配分函数与原子在 x_A 处、在 yz 平面振动的配分函数之比, 这个比值应为 $\exp(-\Delta F/kT)$, 所以

$$\Gamma = g' \nu \exp\left(-\frac{\Delta F}{kT}\right). \quad (10.60)$$

这个公式的物理意义是这样: 一个处在势能谷 A 的原子, 它在单位时间内能跳离 A 的频率等于它在这段时间内试图越过势垒 B 以离开 A 的次数 ν 乘上它能成功地离开的机会 $\exp(-\Delta F/kT)$, 再乘上它离开的方式数 g' . 因为 ΔF 表示在等温等压下, 将一个可以在 yz 平面上自由振动的原子从 A 搬到 B 所需要做的功, 所以当这个原子获得这样大的能量之后, 它就有可能离开 A , 我们称 ΔF 为激活自由能. 把式(10.60)代入式(10.52)就得到表示扩散系数

的公式,即

$$D = gg'a^2\nu \exp\left(-\frac{\Delta F}{kT}\right). \quad (10.61)$$

根据热力学公式

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S,$$

可将式(10.61)写成

$$D = gg'a^2\nu \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta U}{kT}\right), \quad (10.62)$$

式中 ΔS 称为激活熵, ΔU 称为激活热或激活能.

要产生空位自扩散,则扩散原子旁边必须有一个空位存在.出现这种可能的几率和空位浓度 c_v 成正比. 于是扩散系数公式应该写成

$$D = c_v gg'a^2\nu \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta U}{kT}\right), \quad (10.63a)$$

而

$$c_v = \exp\left(\frac{\Delta S_v}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta U_v}{kT}\right),$$

式中 ΔS_v 和 ΔU_v 分别代表产生一个肖脱基缺陷所需的激活熵和激活能. 对于面心立方晶格和体心立方晶格, $gg' = 1$, 所以式(10.63a)变为

$$D = a^2\nu \exp\left(\frac{\Delta S_0}{k}\right) \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right), \quad (10.63b)$$

式中

$$\Delta S_0 = \Delta S + \Delta S_v,$$

$$Q = \Delta U + \Delta U_v.$$

式(10.63b)表示空位机制的扩散激活能等于产生一个空位所需的能量加上使这个空位运动所需的能量.

在纯金属或替代式合金中,如果有间隙自扩散存在,那么采取和上面类似的计算方法,可以得到表示这种自扩散系数的公式,在形式上仍然和式(10.63b)相似,不过在此种情况下,自扩散的激活自由能应该等于 $[(W/2) + \Delta F']$, W 是产生一个夫仑克耳缺陷所需的能量, $\Delta F'$ 是填隙原子在间隙位置迁移所需的激活自由能.

对于填隙合金, W 等于零。

其他机制的扩散系数公式, 在形式上仍然相似, 这里不必逐一推导了。一般地可以把它们写成如下的普遍公式:

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{Q}{kT} \right), \quad (10.42)$$

这就是在这一节开始时所提出来的阿瑞纽斯公式, 式中 D_0 代表如同式 (10.63) 中负指数前那样的因子, 称为频率因子, Q 代表一个原子的激活能, 可以用电子伏特为单位, 但也常常用千卡/摩尔为单位, 如若这样, 则应把公式中的玻耳兹曼常数 k 换上气体普适常数 R 。

应用平衡统计力学来处理这个问题, 成功地推出了和许多观测相符的阿瑞纽斯公式。但是对于这种处理方法, 从基础理论观点来看是有缺点的, 比如对扩散跃迁处理得不够详细, 激活态平均寿命过短, 难以达到所假定的平衡态等等, 所以赖士 (S. A. Rice) 采用了动态近似法来分析扩散问题^[26], 这是更符合实际情况的, 计算结果, 使他也得到形式上相似的公式。不过从目前观测到的 D_0 和 Q 值来看, 我们难以判断那一种近似法更和实验结果一致些。

还有一些情况值得注意: 一般认为 D_0 和 Q 的大小和温度无关, 只是随扩散机制及材料之不同而不同。如果确是这样, 那么 $\ln D$ 对 $1/T$ 作图就应该得到一根直线, 但是实验结果并不完全如此。某些体心立方金属, 比如锆和钛的自扩散却出现了和阿瑞纽斯公式不一致的异常现象, 其原因还不清楚, 有可能是由于 D_0 和 Q 都随温度而变所造成。这是第一点。

第二, 如果扩散以多种机制同时进行, 那么扩散系数就应为几个指数项之和, 每一项代表一种机制的扩散^[11], 即

$$D = \sum_i D_{0i} \exp \left(- \frac{Q_i}{kT} \right), \quad (10.64)$$

式中 D_{0i} 和 Q_i 对应于不同机制的频率因子和激活能。在正常的替代式固溶体中往往会有少量的填隙原子存在, 于是扩散就可能以空位、间隙(或推填子)两种机制同时进行。刚才讲过的锆和钛

自扩散,也可能不是单一机制的扩散。

第三,某些材料的扩散机制会随温度而改变,比如 ^{71}Ge 在 Si-Ge 合金中,高温时以间隙机制扩散,低温时以空位机制扩散^[25]。

不管这三种情况中的那一种,都会使 $\ln D$ 和 $1/T$ 不成直线关系。

(b) 相关因子 前面推导扩散系数公式时,有一个基本假定,即扩散原子向各个可能方向跃迁的几率相等,各次跳动互不相关,只要它有足够的能量以跳离原来的平衡位置,那么,不管在那个方向,都一定有可以容纳这个扩散原子的新的平衡位置。在这种情况下,扩散原子的跃迁就纯属无规行走 (random walk) 问题。这个问题的应用很广,晶体中的扩散只是其中的一种应用。

设想一个原子从原点出发,在时间 τ 内跃迁 n 次,令 \mathbf{R}_n 为连接原点和原子最后位置的矢量, $\mathbf{r}_i (i = 1, 2, \dots, n)$ 表示第 i 次跃迁的矢量,则

$$\mathbf{R}_n = \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_3 + \dots + \mathbf{r}_n = \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i, \quad (10.65)$$

\mathbf{R}_n 的大小的平方等于它自己的点乘,即

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_n \cdot \mathbf{R}_n &= \mathbf{R}_n^2 = \left(\sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^n \mathbf{r}_j \right) \\ &= \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_3 + \dots + \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_n \\ &\quad + \mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{r}_3 + \mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{r}_4 + \dots + \mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{r}_n \\ &\quad \dots\dots\dots \\ &\quad + \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_3 + \dots + \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_n. \end{aligned} \quad (10.66)$$

式 (10.66) 可以分写成几类项的总和,第一类是对角项总和,即 $\sum \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_i$, 共有 n 项;第二类是 $\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+1}$, 包括 $\mathbf{r}_{i+1} \cdot \mathbf{r}_i$ 项,这两种项的数目相等,所以共有 $2(n-1)$ 项,依此类推,可以得到

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_n^2 &= \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_i + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+1} + 2 \sum_{i=1}^{n-2} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+2} + \dots \\ &= \sum_{i=1}^n r_i^2 + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+j}. \end{aligned} \quad (10.67)$$

因为 $\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+j} = |\mathbf{r}_i| |\mathbf{r}_{i+j}| \cos \theta_{i,i+j}$, $\theta_{i,i+j}$ 是这两个矢量之间的夹角, 于是

$$R_n^2 = \sum_{i=1}^n r_i^2 + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} |\mathbf{r}_i| |\mathbf{r}_{i+j}| \cos \theta_{i,i+j}. \quad (10.68)$$

对于立方对称的晶体, 所有跃迁矢量的大小都相等, 把它们都写成 r , 于是式 (10.68) 就变成

$$R_n^2 = nr^2 + 2r^2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \cos \theta_{i,i+j}. \quad (10.69)$$

这个方程给出的 R_n^2 是指一个原子经过 n 次跃迁之后和原点 (即原来位置) 距离的平方。但是扩散是大量原子经过许多亿次的微观跃迁之后宏观的集中表现, 因此要从微观的概念推出宏观的结果, 我们就应该求大量原子的 R_n^2 值的平均 $\overline{R_n^2}$ 。 n 是很大的数字, 所以我们可以认为在同样时间内, 每个原子跃迁的次数相同, 于是

$$\overline{R_n^2} = nr^2 \left(1 + \frac{2}{n} \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \cos \theta_{i,i+j} \right), \quad (10.70)$$

这里, 因为 nr^2 这个量是不变的, 所以只要平均余弦项就可以了。

纯金属中空位的迁移, 稀填隙固溶体 (哑铃式者除外) 中填隙原子的迁移都是属于无规行走, 因为一个空位跃迁之后, 它的近邻和跃迁之前毫无差别, 所有可能跳动的方向和以前一样, 所以后一次跳动和前一次跳动之间互不相关。填隙原子在间隙间的跃迁亦属于这种类型, 所以在此情况下, 余弦项的平均值等于零, 我们就得到

$$\overline{R_n^2} = nr^2, \quad (10.71)$$

或者

$$\sqrt{\overline{R_n^2}} = \sqrt{n} r. \quad (10.72)$$

这样一个原子的平均位移 (根均方位移) 就和它跃迁的次数的平方根成正比。比如 γ 铁在 950°C 渗碳时, 碳原子每秒跃迁 10^{10} 次, 如果跃迁一步的距离为 10^{-8} 厘米, 那么在一秒内一个碳原子走过的总路程约等于一米, 而实际上, 它离开原来位置的净距离只有 0.001 厘米左右。渗碳时间延长到 10^4 秒 (约三小时) 以后, 平均渗碳层厚度约为 0.1 厘米, 而碳原子走过的总路程却有 10 公里之

多。

如果扩散原子是在图 10.14 所示的平面之间作一维的跃迁，则 $r = s$ ，由于 $\Gamma = n/\tau$ ，或 $n = \Gamma\tau$ ，根据式 (10.45) 可以得到

$$\bar{R}_n^2 = ns^2 = \Gamma\tau s^2 = 2D\tau. \quad (10.73)$$

如果考虑三维跃迁，则 $r = s$ ，由式 (10.47) 我们得到

$$\bar{R}_n^2 = nS^2 = \Gamma\tau S^2 = 6D\tau. \quad (10.74)$$

现在考虑扩散原子在晶体中的跃迁不是无规行走的情况。比如示踪原子通过空位机制的扩散，推填子机制扩散等。为了简便起见，我们用二维晶格图来说明这个问题。图 10.17 中的小圆表示示踪原子，小黑点表示正常原子，小方块表示空位。可以看到，示踪原子向空位所在位置“6”跃迁的几率最大，而向位置“3”跃迁的几率最小，这是因为空位必需先和位置“1”及“2”（或“5”及“4”）

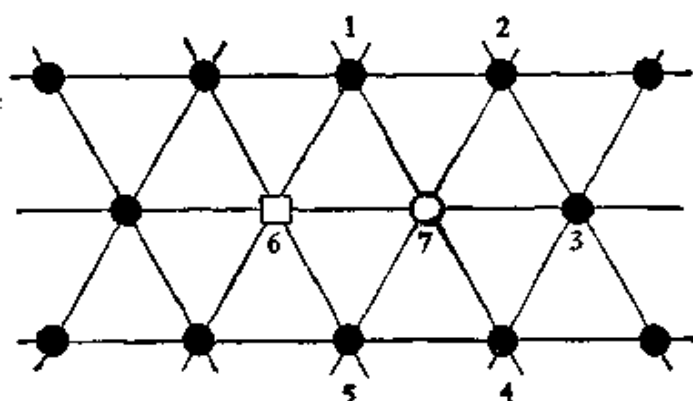


图 10.17 用二维点阵表示示踪原子的空位扩散。

上的正常原子连续两次交换位置之后才能占领位置“3”，使示踪原子能够从“7”向“3”跃迁；示踪原子向位置“1”（或“5”）迁移的几率仅小于向“6”的迁移，因为空位只需和在“1”（或“5”）上的原子交换一次位置，示踪原子就可以跳过去了。同样，当示踪原子第一次跃迁，和空位交换位置之后，它第二次跃迁时，再回到原来位置的机会最大，其次是向“1”（或“5”）跃迁。所以示踪原子的这种扩散不是以无规行走为基础的。

关于推填子机制扩散，我们可以参考图 10.11 (a), (b)。图中

的小圆表示正常原子，位于晶格结点上。小黑点表示示踪原子。图 10.11 (a) 表示原始的原子排列，示踪原子处在间隙位置，当它跃迁到某一结点位置的时候，必定会把这个结点上的正常原子推到另一个间隙位置上，如图 10.11 (b) 所示。经过这一次跃迁之后，示踪原子的近邻就有了一个间隙原子，所以第二次跳动时，返回它原来位置的几率就比较大，而和无规行走不同。

至于填隙式固溶体，当它的浓度较大时，亦即有比较多的间隙位置被占领时，填隙原子在间隙间扩散的相关效应和刚才讲过的空位机制相似；当原子构成哑铃式图象时，其扩散的相关效应和推填子机制相似。

不管那一种形式，只要扩散原子的迁移不是无规行走的，则

$$\sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n \overline{\cos \theta_{i,j+i}} \neq 0. \quad (10.75)$$

令 D_T 表示这种情况的扩散系数，那么和推导式 (10.73) 及式 (10.74) 类似，由式 (10.45) 和式 (10.70)，我们可以得到

$$\begin{aligned} \bar{R}_n^2 &= n\tau^2 \left(1 + \frac{2}{n} \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n \overline{\cos \theta_{i,j+i}} \right) \\ &= \Gamma \tau^2 \left(1 + \frac{2}{n} \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n \overline{\cos \theta_{i,j+i}} \right) \\ &= 2D_T \tau, \end{aligned} \quad (10.76)$$

或者由式 (10.47) 和式 (10.70) 可以得到

$$\begin{aligned} \bar{R}_n^2 &= nS^2 \left(1 + \frac{2}{n} \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n \overline{\cos \theta_{i,j+i}} \right) \\ &= \Gamma \tau S^2 \left(1 + \frac{2}{n} \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n \overline{\cos \theta_{i,j+i}} \right) \\ &= 6D_T \tau. \end{aligned} \quad (10.77)$$

不管由式 (10.73) 和式 (10.76) 之比，或者由式 (10.74) 和式 (10.77) 之比，我们都可以得到相同的比值，令为 f ，故

$$\frac{D_T}{D} = 1 + \frac{2}{n} \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n \overline{\cos \theta_{i,j+i}} = f, \quad (10.78)$$

因此 $D_T = fD$, (10.79)

比值 f 称为相关因子。式 (10.79) 的实质是表示有相关效应的扩散和无规行走的(非相关的)扩散之间的关系。所以前面表示扩散系数的式 (10.42)、式 (10.45) 和式 (10.47) 实际上都是在 $f = 1$ 这个特殊情况下的表达式, 在这些表达式的右边乘上 f 之后就是它们的普遍形式。

相关因子的数值计算是相当复杂的, 读者可查阅文献[5, 17]。表 10.3 列出一些已经得到的结果, 可供采用。

表 10.3 自扩散的相关因子^[18]

晶 体 结 构	相 关 因 子
空位机制	
金刚石立方	0.50000
简单立方	0.65311
体心立方	0.72722
面心立方	0.78146
六角密集(所有跃迁频率都相等)	0.78121 垂直于 c 0.78146 平行于 c
推填子机制	
AgCl (面心立方)	
同线跃迁	0.6667
非同线跃迁	0.9697
CsCl ₂	
同线跃迁	0
非同线跃迁	1

考虑相关效应可以修正扩散系数, 更重要的是对相关因子的测量可以确定扩散的机制。根据同位素技术的结果表明, 面心立方的纯金属银, 钯和 γ 铁及密集六角纯锌的扩散机制是空位机制, 但体心立方结构的钠和 δ 铁则有几种扩散机制都可以和实验结果符合, 所以它们的扩散机制还不能完全确定。

(c) 扩散激活能 要从微观理论来推算激活能的数值是很困难的, 这里我们以亨丁顿和塞兹^[19, 22]对铜自扩散的计算作为例子, 很简单地叙述一些推导的概念和结果。他们考虑铜晶体的构成是铜离子浸在均匀分布的电子气中, 离子间的排斥能量遵从它们间

距离的指数关系。根据这样的模型,他们对交换、间隙和空位三种机制的激活能作了计算。计算时,首先估计在电子均匀分布的场合下激活一个离子所需的能量,然后再估算电子重新分布后能量的变化,结果如表 10.4 所列。

表 10.4 各种模型的能量计算值(千卡/摩尔)^[14]

所需各种能量 (千卡/摩尔)	扩散机制	交换机制	间隙机制	空位机制
离子核的排斥能量		130	100	-10
静电能量		110	0	370
电子气膨胀或压缩能量		—	170	-170
第一步结果		240	270	190
最后结果(电子密度重新分布后)		—	210	30

(1) 交换机制。考虑离子在(100)面进行直接交换,由于这一对扩散离子和近邻离子相排挤,能量大约增加 130 千卡/摩尔,同时,这对离子在电子云中运动,也使能量大约增加 110 千卡/摩尔。所以总共为 240 千卡/摩尔左右。

(2) 间隙机制。假定填隙原子处在面心立方单胞的体位置,首先考虑把一个离子从表面搬进内部以构成一个填隙离子(即构成一个反肖脱基缺陷),这时,由于电子气被压缩,因而需约为 170 千卡/摩尔的静电能量,同时,离子在表面上六个正常距离($\sqrt{2}a/2$)的排斥键消失,另外产生六个距离为 $(1 + \lambda)a/2$ 的排斥键¹⁾,如果忽略次近邻离子的移动,那么排斥能将增加 100 千卡/摩尔。于是总共约为 270 千卡/摩尔,电子重新分布后,减为 210 千卡/摩尔。由此看来,产生一个填隙离子所需的能量是很大的。在一般情况下,铜的间隙扩散不会存在,不过,如果辐照或者大量冷加工可以使填隙离子形成,根据计算,这些离子在晶格的间隙之间迁移所要

1) 如果填隙离子位于晶格中心,且近邻离子不发生位移,则 $\lambda = 0$ 。否则 $\lambda \neq 0$,估计约等于 0.1。

求的能量很低,只有 4.6 千卡/摩尔左右¹⁾。

(3) 空位机制。在计算空位机制的自扩散激活能时,也可以象刚才那样来考虑,首先是把一个铜离子从内部的晶格座位搬到表面,这个过程需要很大的能量,约为 370 千卡/摩尔。其次是电子气的膨胀,和形成填隙离子相反,它将放出大约为 170 千卡/摩尔的能量。再其次是排斥能量约降低 10 千卡/摩尔,这是因为把一离子搬到表面后,它原来正常的排斥键数目将从 12 减少到 6,并且空位近邻的离子也将向空位移动,所以排斥能量就减少了。再加上电子重新分布的结果,最后得到形成一个空位的能量约为 30 千卡/摩尔。估计空位迁移的激活能约为 23 千卡/摩尔,于是得到这种扩散的激活能总共约为 53 千卡/摩尔。

布鲁克斯,富米以及曾讷等也分别计算过铜的自扩散激活能,结果都已列于表 10.2。从表中可以看出,虽然各人的计算值有所差别,但是其中以空位机制的计算值和实验值最接近,因此,从这方面来看,我们也可以认为这是密集金属中的扩散机制。

(d) 扩散激活熵 亨丁顿等^[28]、丁尼斯 (G. J. Dienes)^[29]、范亚德和丁尼斯及曾讷^[31]等人已经对激活熵做了一些计算,其中以曾讷的方法最为简单,并且结果也很好。他考虑 ΔS 和 ΔF 的关系为

$$\Delta S = - \frac{d(\Delta F)}{dT}. \quad (10.80)$$

还可以预料到的是:由于温度上升势必使晶格松弛,所以把一个质点从势能谷搬到势垒所需做的功 ΔF 也将随温度之上升而减少,这样, ΔF 的负温度系数就使 ΔS 恒为正值。把式 (10.80) 写成

$$\Delta S = - \Delta F_0 \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta F}{\Delta F_0} \right), \quad (10.81)$$

式中 ΔF_0 是 $T = 0K$ 时 ΔF 的数值,因此可以把微分以外的 ΔF_0 写成 ΔU , ΔF 差不多是使晶格形变所做的功, $(\Delta F/\Delta F_0)$ 的温

1) 较早的计算为 11.5 千卡/摩尔, (见表 10.2)。实验值约为 16.6 千卡/摩尔。

度系数就和 (η/η_0) 的温度系数相差不远, η 是样品的切应变模量或张应变模量, η_0 是在 $T = 0\text{K}$ 时 η 的数值. 因此

$$\Delta S \approx -\Delta U \frac{d}{dT} \left(\frac{\eta}{\eta_0} \right). \quad (10.82)$$

虽然在高温时, 多晶样品的切应变或张应变模量随温度的上升而急速下降, 但是葛庭燧证明, 急速下降的原因是由于滞性晶界的松弛, 如果没有这样的松弛, 弹性模量将随温度的上升而线性下降. 因此, 在晶界松弛的温度以下, ΔU 的温度系数应该是一个常数. 令

$$\beta = -d \left(\frac{\eta}{\eta_0} \right) / d \left(\frac{T}{T_m} \right), \quad (10.83)$$

那么

$$\Delta S \approx \beta \left(\frac{\Delta U}{T_m} \right), \quad (10.84)$$

式中 T_m 为样品的熔点, β 的一些数值列于表 10.5. 从表上看来, 对于不同的金属, β 差不多是常数. 因此, 也就可以说明为什么观察到的 D_0 值随 $(\Delta U/T_m)$ 成指数关系而变化.

表 10.5 各种金属的 β 值 (η 为杨氏模量)^[1]

金 属	β	金 属	β
Ti	1.1	W	0.35
Th	0.9	Au	0.31
Pb	0.5	Mg	0.31
Ag	0.45	Zn	0.31
α -Fe	0.43	Cd	0.27
Ta	0.40	Ca	0.25
Ba	0.39	La	0.25
Mo	0.36	Pt	0.25
Al	0.35	Be	0.22
Cu	0.35	Pd	0.18

应用表 10.5 的数值和式 (10.84), 算出碳在 α 铁中扩散的 D_0 值为 $0.026 \text{ 厘米}^2/\text{秒}$, 实验值为 $0.020 \text{ 厘米}^2/\text{秒}$, 这两个数值很符

合。但是这个理论的缺点在于它不能解释为什么某些金属的 ΔS 为负值,例如表 10.6 所列。曾讷认为,负 ΔS 值的来源可能是实验不可靠,样品中的短路扩散¹⁾(例如晶界扩散,位错扩散等)或者是由于固溶体不够稀薄等原因所造成,因为在这里所推导的公式都是根据自扩散或者稀固溶体的情况推导出来的,对于浓度较高的固溶体,我们还得考虑溶质原子间的相互作用以及其他更复杂的条件。

表 10.6 负激活熵的例子¹⁾

在银中的溶质原子	$\Delta S/k$ (实验值)
Cd	-4.4
Cu	-4.1
In	-4.0
Sb	-4.2
Sn	-3.9

但是,曾讷这些考虑都没有实验根据。从微观理论来分析, ΔS 的来源有三:第一,温度升高,则晶格参数增大,亦即原子间距增大,因而原子间作用能量急速下降。这个结果使熵上升,即 ΔS 恒为正值;第二,缺陷近邻原子的振动频率和正常原子的振动频率有所不同,这个差别使熵依从下式变化:

$$\Delta S = k \sum \ln \left(\frac{\nu_{i0}}{\nu_{iv}} \right),$$

式中 ν_{i0} 是完善晶体中 i 原子的点阵振动频率, ν_{iv} 是在发生扩散条件下的振动频率。熵的变化是所有缺陷近邻原子的变量的总和。如果 $\nu_{iv} < \nu_{i0}$ (形成空位的情况),则 $\Delta S > 0$; 如果 $\nu_{iv} > \nu_{i0}$ (形成填隙原子的情况),则 $\Delta S < 0$; 第三,当把一个原子搬到势垒上的时候,这个原子和它周围的原子的频率都增加,使熵值下降,即 $\Delta S < 0$ 。激活熵的数值是上述三种变化的总和,因此,出现负值激活熵是完全可能的。不过,由于第二、三两个原因引起的

1) 即物质在扩散的路途中受到阻力很小,正如电路中的电阻很小、构成短路那样。

变化有多少,还很难准确地计算出来。

III 扩散组元的相互影响

在这一部分中,我们将讨论两个问题:一个是均匀合金中的自扩散,这个问题,在理论上只有对很稀的替代式固溶体才作了一些推导;另一个问题是由于化学势梯度引起的克肯达耳效应。

§ 10.6 均匀合金中的自扩散

关于这个问题,以银基合金和铜基合金研究得比较多。表

表 10.7 在均匀二元合金中示踪原子的扩散系数^[1]

溶剂 原子%	溶质 原子%	示踪原子	D_0 厘米 ² /秒	Q 千卡/摩尔	示踪原子扩散系数 纯溶剂原子自扩散系数 (在 1000K)
100 Ag	—	Au ¹⁹⁸	0.26	45.5	0.25
	—	Cd ¹¹⁵	0.44	41.7	3.7
	—	Hg ²⁰³	0.08	38.1	4.0
	—	In ¹¹⁴	0.41	40.6	5.7
	—	Pb ²¹⁰	0.22	38.1	11.0
	—	Ru ¹⁰⁴	180	65.8	0.009
	—	Sb ¹²⁶	0.17	38.3	7.8
	—	Sn ¹¹³	0.25	39.3	6.9
	—	Tl ²⁰⁴	0.15	39.9	3.1
	—	Zn ⁶⁵	0.54	41.7	4.4
	—	Cu ⁶⁴	1.2	46.1	1.1
90.5 Ag	9.5 Al	Ag ¹¹⁰	0.83	42.9	3.8
93.5 Ag	6.5 Cd	Ag ¹¹⁰	0.31	42.6	1.6
		Cd ¹¹⁵	0.33	40.5	5.0
72.0 Ag	28 Cd	Ag ¹¹⁰	0.16	37.3	12
		Cd ¹¹⁵	0.15	35.9	37
98.2 Ag	1.8 Cu	Ag ¹¹⁰	0.66	44.8	1.2
98.5 Ag	1.5 Ge	Ag ¹¹⁰	0.55	44.0	1.4
95.6 Ag	4.4 In	Ag ¹¹⁰	0.36	42.6	1.9
		In ¹¹⁴	0.45	40.3	7.5

表 10.7 (续)

溶剂 原子%	溶质 原子%	示踪原子	D_0 厘米 ² /秒	Q 千卡/摩尔	示踪原子扩散系数 纯溶剂原子自扩散系数 (在 1000K)
83.3 Ag	16.7 In	Ag ¹¹⁰	0.18	36.2	24
		In ²¹⁴	0.54	36.6	58
99.3 Ag	0.7 Pb	Ag ¹¹⁰	0.89	44.7	1.6
99.5 Ag	0.5 Pb	Pb ²¹⁰	0.38	38.7	14
90.2 Ag	9.8 Pd	Ag ¹¹⁰	0.12	43.7	0.37
99.1 Ag	0.9 Sb	Ag ¹¹⁰	0.30	42.6	1.6
		Sb ¹²⁴	0.17	38.3	7.8
70 Ag	30 Zn	Ag ¹¹⁰	0.29	36.0	41
		Zn ⁶⁵	0.46	35.2	98
100 Cu	—	Ag ¹¹⁰	0.63	46.5	4.2
	—	As ⁷⁶	0.12	42.0	7.6
	—	Au ¹⁹⁸	0.69	49.7	0.95
	—	Cd ¹¹³	0.94	45.7	9.4
	—	Co ⁶⁰	1.93	54.1 ⁽¹⁾	0.29
	—	Fe ⁵⁹	1.4	51.8 ⁽¹⁾	0.67
	—	Ga ⁷²	0.55	45.9	5.0
	—	Hg ²⁰³	0.35	44.0	5.5
	—	Ni ⁶³	2.7	56.5	0.12
69 Cu	31 Zn	Cu ⁶⁴	0.34	41.9	22
		Zn ⁶⁵	0.73	40.7	88
52 Cu	48 Zn (无序)	Cu ⁶⁴	0.011	22.0	—
		Zn ⁶⁵	0.004	18.8	—
		Sb ¹²⁴	0.08	23.5	—

D 不精确地遵从阿瑞纽斯公式。

10.7 所列出的是一些测量结果。从这表可以看到一些情况：比如在 1000K 的时候，若银中溶有 6.5% 原子的镉，0.7% 原子的铅或者 0.9% 原子的铟时，则它的自扩散率都将增加 1.6 倍；若含有 0.5% 原子的铅，则铅在银中的自扩散系数比只含痕量时大 1.27 倍；另一方面，若银中溶有 9.8% 原子的钯，则银的自扩散率将减为原来的 0.37，而不是增加。由此可见，溶剂的自扩散率以及溶质在溶

剂中的自扩散率的变化既和溶质的浓度有关，也和溶质的性质有关。读者可以对表 10.7 作进一步的比较分析。这类事实虽然很多，但是目前还缺少完整的、普遍性的理论。对于稀替代式固溶体，我们可以根据空位扩散机制从以下三个方面来考虑：

(1) 杂质使溶剂的晶格参数改变，因而改变扩散的激活能；

(2) 杂质使空位浓度改变；

(3) 由于短程相互作用，改变了杂质近邻原子的跃迁频率。从图 10.18 中可以看到：杂质原子跳进空位的频率 Γ_1 和溶剂原子不同，溶剂原子旁边有杂质原子时，其跃迁频率将发生变化；并且当空位旁边有杂质原子时，各原子的跃迁频率也不一样。

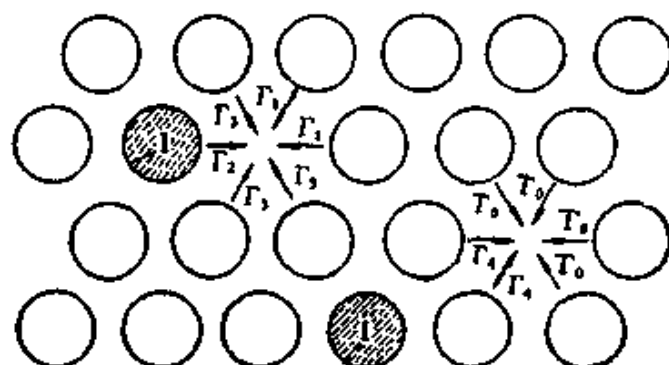


图 10.18 各种原子的跃迁频率 Γ_i ，有斜线的 I 原子为杂质原子。

定性地说，某一特定原子的扩散率取决于它最近邻有一个空位的几率、它能跳进这个空位的几率和这空位周围原子的跃迁几率。如果杂质能使溶剂自扩散增加，那么这必定是由于它和晶格的相互作用，使杂质原子近邻有一个空位的几率比在远处的为大，或者在杂质原子近邻的溶剂原子的跃迁几率较大，或者二者具存。

采用一般的统计方法来处理这类问题是十分困难的，已有的理论，例如赖斯 (H. Reiss)^[31] 拉扎留斯^[8,32] 以及霍夫曼等^[33] 的推导，都只限于某些稀替代式固溶体的空位扩散，例如银基合金、铜基合金等。在各个杂质原子所造成的扰乱区不相互接触的情况下，霍夫曼等和拉扎留斯分别推导了杂质对溶剂自扩散的影响，他们所得到的结果很相似：

$$D_A(c) = (1 - nc)D_A(0) + \alpha\beta cD_B(c), \quad (10.85)$$

式中 c 为杂质原子的摩尔分数浓度, $D_A(c)$ 是杂质浓度为 c 时、溶剂的自扩散系数, n 为扰乱区中的溶剂原子数, α 是在扰乱区中某一溶剂原子的有效扩散跳跃数, β 是杂质原子每跳跃一次所新遇到的溶剂原子数, $D_B(c)$ 是浓度为 c 时杂质原子的自扩散系数. 按照霍夫曼等推导的结果, $D_B(c)$ 和浓度的关系为

$$D_B(c) = [(1 - lc) + lcu]D_B(0), \quad (10.86)$$

式中 l 和 u 分别为两个常数, 当浓度 c 趋近于零时, $D_B(c) \approx D_B(0)$, 得到和拉扎留斯一致的结果.

霍夫曼等利用式 (10.85) 计算了铅、锗和铊对银自扩散的影响, 并和实验值作了比较, 结果相当符合, 如图 10.19 所示.

拉扎留斯还从屏蔽效应分析了杂质在溶剂金属中的扩散问题^[32,34], 他的基本概念是这样: 考虑杂质原子以空位机制进行扩散, 它和溶剂原子之差别仅仅在于它们间的原子核带电量及价电子数目不同, 并且由于杂质原子代替了溶剂

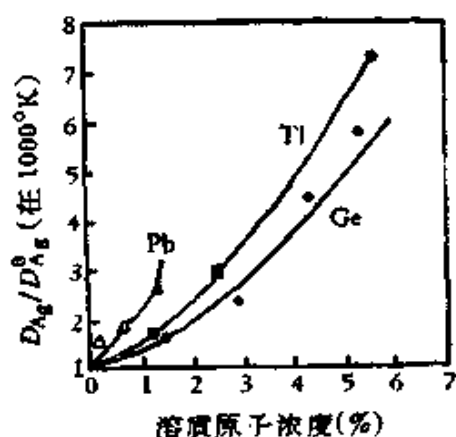


图 10.19 Pb, Tl 和 Ge 对 Ag 自扩散的影响.

原子所引起晶格能量的改变比起溶剂原子的晶格结合能量要小得多, 当杂质浓度很低时, 我们只需考虑杂质原子和溶剂原子间的相互作用. 对于单价的溶剂, 考虑杂质的价数为 $(1 + z)$, 这里, 当杂质元素在周期表上处于溶剂元素的右边时, z 为正值, 处于左边时, z 为负值. 例如溶剂为银, 杂质为铊, 则 $z = +4$; 杂质为钯, 则 $z = -1$. 前面 (§ 5.9) 已讲过, 当把杂质引入导体物质(溶剂)中之后, 杂质原子的过剩离子电量将受到传导电子的屏蔽, 屏蔽场对杂质的扩散产生两个作用: 第一是由于杂质的屏蔽场和空位之间有静电相互作用, 使得在杂质原子附近形成空位的能量发生改变[设空位的 $z = -1$, 相互作用能即可用式 (5.133) 来计算. 第二是杂质附近晶格切变模量发生了变化, 使得杂质原子进入它近旁

空位所需的能量,相对于溶剂原子而言,它也发生了变化。根据这些概念,拉扎留斯计算了不同 z 值的杂质在银和铜中的扩散激活能。结果以对银溶剂的计算值比较好,而对铜溶剂则和实验值相差甚大。由于拉扎留斯在计算中使用了费密-托马斯近似,所以即使对银溶剂的计算,也引进了比较大的误差。后来布拉特^[35],阿耳夫勒特 (L. C. R. Alfred) 和马奇 (N. H. March)^[36]作了一些修改,结果对银溶剂的计算值和实验相当符合,但是对铜溶剂的计算仍然很少改进。图 10.20 所示的是一些实验值和计算值的比较。

应该指出的是,仅仅考虑屏蔽效应是不够的,原子的尺寸效应、跃迁的相关效应等都是影响扩散的因素。

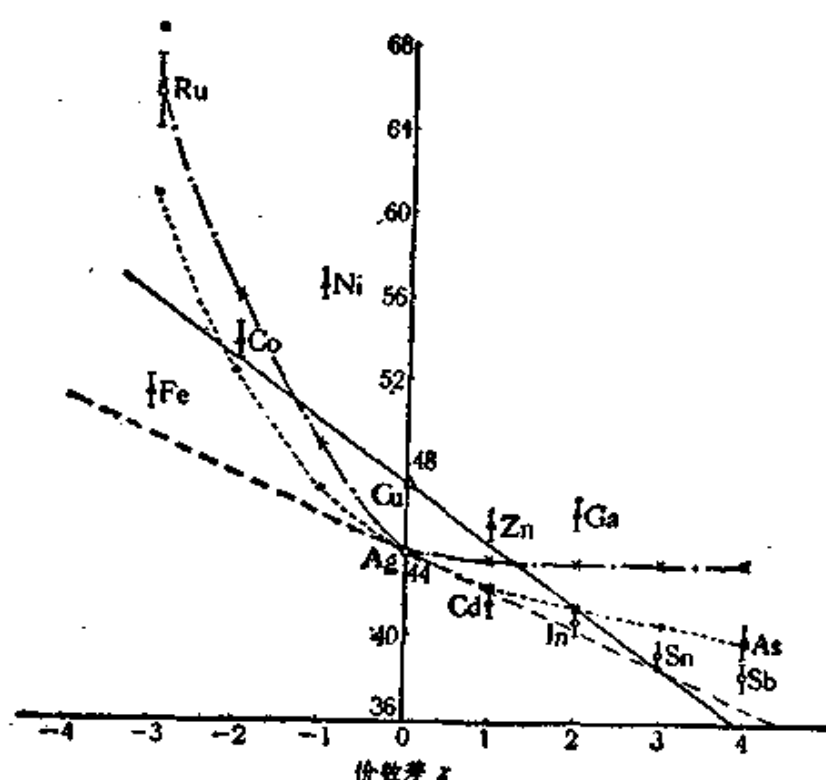


图 10.20 杂质在 Ag 和 Cu 中的扩散激活能(实验值和计算值的比较),图中纵坐标为 Q (千卡/摩尔)。

实验值 $\left\{ \begin{array}{l} \Delta \text{ 在 Cu 中扩散;} \\ \bigcirc \text{ 在 Ag 中扩散。} \end{array} \right.$

计算值 $\left\{ \begin{array}{l} \text{—— 在 Cu 中扩散(拉扎留斯);} \\ \text{----- 在 Ag 中扩散(拉扎留斯);} \\ \times - \cdot - \times - \text{ 在 Ag 中扩散(布拉特);} \\ \cdots \bullet \cdots \bullet \cdots \text{ 在 Ag 中扩散(阿耳夫勒特和马奇)。} \end{array} \right.$

在实用的材料中，情况就更加复杂，微量杂质的存在可以对二元合金中组元的扩散产生很大的影响。比如在碳钢中加入钴4%，可以使碳在 γ 铁中的扩散率增加一倍，加入钼3%或钨1%则扩散率减少一半，而锰和镍则没有什么影响(图10.21)；又比如在Al-Mg合金中加入锌2.7%，可以使镁在铝中的扩散率减半(图10.22)。诸如此类的例子很多，这些问题更加难以从理论上得到定量的解释，但是在工业上却常常是很重要的，因为它直接影响到相变的过程。

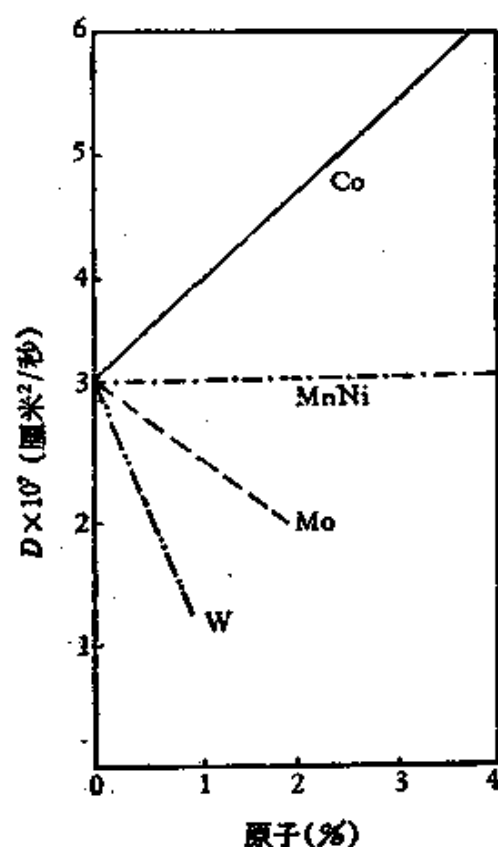


图 10.21 Co, Mn, Ni, Mo及W
对C在 γ -Fe(含C 1%
原子)中扩散的影响。

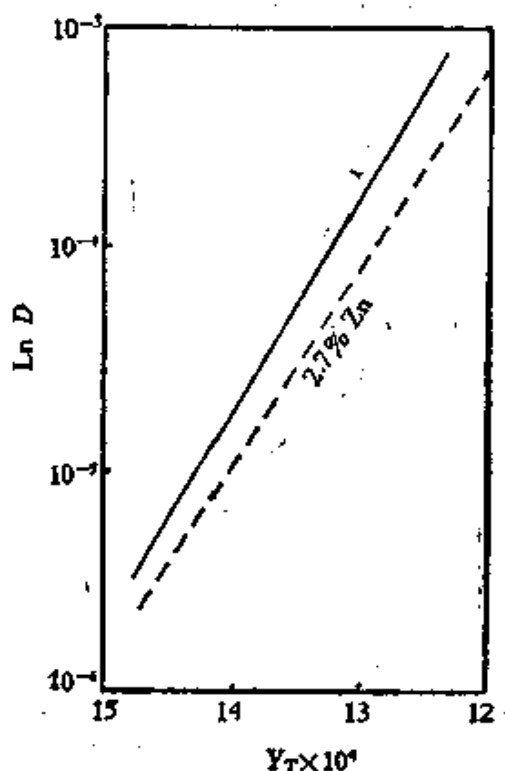


图 10.22 Zn 对 Mg 在 Al
中扩散的影响。

§ 10.7 克肯达耳效应

在合金中的扩散，除交换机制和环形机制之外，没有理由认为不同组元的扩散率是相同的。斯密吉斯加斯 (A. D. Smigelskas)

和克肯达耳从实验上证明,在替代式固溶体的铜锌合金中,锌的扩散率比铜的大^[37]。他们的实验安排如图 10.23 所示:在方形 α 黄

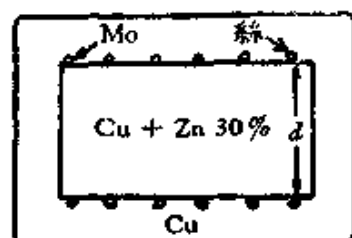


图 10.23 斯密吉斯加斯和克肯达耳的实验样品。

铜棒的表面上敷上一些很细的钼丝,而后在黄铜面上镀上铜。这样,钼丝就被包在铜和 α 黄铜的分界面上了。让这个样品在 785°C 进行保温,使锌和铜发生互扩散,即锌向外、铜向内扩散,发现一天之后,这两层钼丝都向内移动了 0.0015 厘米,56 天之后移动了 0.0124 厘米

(表 10.8)。这个现象叫克肯达耳效应。

表 10.8 保温时间和钼丝的位移

保 温 时 间 (天)	每层钼丝的位移(厘米)
0	0
1	0.0015
3	0.0025
6	0.0036
13	0.0056
28	0.0092
56	0.0124

虽然在铜中渗入一些锌之后可以使它的晶格参数增大, α 黄铜渗入一些铜后可以使晶格参数减小,这两效应都会使钼丝内移。但是如果晶格参数的变化是钼丝移动的唯一原因,那么移动的距离只应该有观察值的十分之一左右。因此,从实验结果可以断定在这扩散对中,锌的扩散流要比铜的扩散流大得多,这个大小的差别是钼丝内移的主要原因。斯密吉斯加斯和克肯达耳实验的主要意义就在于此。后来发现除铜- α 黄铜对外,还有许多扩散对,例如铜-锡,铜-镍,铜-金和铜-银等金属对也有克肯达耳效应出现。

达肯 (L. S. Darken) 利用流体力学观点,唯象地推导了在扩散对中的扩散系数。考虑扩散系统由 i, j 两种原子构成,金属

对(比如铜和 α 黄铜)的分界面和扩散方向 x 垂直,扩散的时候,系统某一处 x 的包含物(例如铅丝)相对于晶格坐标的移动速度为 v ,他得到(附录 10-II):

$$v = \frac{1}{n_i + n_j} \left(D_i \frac{\partial n_i}{\partial x} + D_j \frac{\partial n_j}{\partial x} \right) = (D_i - D_j) \frac{\partial c_j}{\partial x} \quad (10.87)$$

和

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{D} \frac{\partial c_i}{\partial x} \right), \quad (10.88)$$

式中 n_i, n_j 分别是单位体积内 i, j 原子的数目, c_i, c_j 和 D_i, D_j 分别代表它们的浓度和扩散系数,而 $\tilde{D} = c_j D_i + c_i D_j$,称为 i, j 两种原子的互扩散系数。式(10.88)的形式和斐克第二方程一样,因此,我们可以利用侯野方法把 \tilde{D} 求出来。不过,这里 \tilde{D} 的含义不同,它不代表单一种原子的扩散系数,只有当样品中 j (或 i)原子很少,即 c_j (或 c_i)很小的时候,它才和 D_i (或 D_j)差不多相等,如果 $c_i = c_j = (1/2)$,那么 \tilde{D} 就等于 i 和 j 原子扩散系数的算术平均值,即 $\tilde{D} = (D_i + D_j)/2$ 。从式(10.87)中我们还可以看到,包含物移动的原因是由于 i, j 两种原子的扩散系数不相等,要是 $D_i = D_j$,那么 v 就等于零。

从原子迁移的观点来分析克肯达耳效应足以证明空位扩散机制的存在。为了方便起见,我们用铜- α 黄铜对的互扩散作为例子。如果空位和锌原子交换比和铜原子交换来得容易,那么锌原子向铜流动的速度就要比铜原子向黄铜流动的速度大。由于每个原子向某一方向运动都将使一个空位朝相反的方向运动,因此在互扩散时,势必有一净空位流从铜流向黄铜。净空位流的数值等于从黄铜流向铜的净原子数。这样流动的结果,就可能使铜中的空位浓度降低低于它的平衡值,而在黄铜中则超过平衡值。同时我们观测到向铜输送的净原子数远远大于热力学平衡时铜中的空位数,因此,很明显,铜中必须具有某种形式的空位源,以供应相互扩散进行时所需要的大量的额外空位。同时,黄铜失去的净原子数将为同样数量的空位所占领,既然互扩散的结果使黄铜收缩,

钼丝向黄铜移动，那么进入黄铜中的空位必将通过某些途径而消失。

样品表面、晶界以及晶体内的位错都是可能的空位源。要是样品表面是主要的空位源，那么我们可以期望克肯达耳效应将和样品体积大小及样品外层是铜或是黄铜有关，但是实验证明没有这样的关系。实验还证明克肯达耳效应和样品晶粒大小无关，因此，只有位错是最可能的空位源。位错的攀移可以放出空位，这个作用就使铜能接受来自黄铜的锌原子，并且把空位供给黄铜，但是如果只依赖刃型位错不断地攀移，那么最后就将在刃型位错中形成一层新的原子平面，使位错消失。很明显，这种作用的程度是有限的，因为位错消失过多，扩散将受到影响，而事实上不是这样。如果我们设想一个刃型位错和一个螺型位错相交，那么当刃型位错中成长一层原子层时，它就象晶体表面依靠螺型位错而成长那样，只使刃型位错的方向旋转，而永远不会消失。当我们考虑空位消失的机制时，只需考虑上述的逆过程就够了。

在斯密吉斯加斯和克肯达耳的实验中，还发现界面附近，在黄铜的那一边出现一些疏孔。其他金属对，例如 Fe-Ni, Ag-Au, Cu-Ni, Cu-Al, Ag-Al, Ag-Pd 及 Ni-Au 等经互扩散之后，也出现类似的疏孔，并且都是出现在失去原子的那一边的金属中。疏孔的量随各种金属对而不同，但是都随扩散量的增加及浓度差的增加而增加。有时孔的几何形状成八面体，每个面都平行于



图 10.24 铜-镍对互扩散后横截面的变化。

{111}晶面，因为这样可以降低表面能。疏孔是由空位聚集起来而成的相当于空位的尾闾，和尾闾的作用相反，疏孔亦可以作为空位源。由于疏孔的存在，使黄铜不能完全收缩，否则，钼丝的位移应该比观察到的更要大一些。

上面只讨论了扩散方向的变化，实际上，实验已经证明，在垂直于扩散方向的横截面积，经互扩散之后也有所改变，比如 Ni-Cu 对互扩散后，在分界面附近，铜由于丧失原子，所以横截面收

缩,镍则由于获得原子而扩张(图 10.24)。

最后还需要指出,在互扩散过程中,由于某些晶体中原子面的消失或新原子面的形成以及由于晶格参数的改变,常常使样品中产生内应力,因此,范性形变、再结晶、多边化等现象也随着发生,这样就使得问题更加复杂了。对这样复杂的问题,要从理论上去严格推导是很困难的,比如在推导达肯公式时,要求样品横截面积不改变和扩散方向收缩完全,而实际上却常常不能满足这两个条件。

IV 其他几个问题

前面只讨论了由于浓度梯度或热振动引起的体扩散,并且,除点缺陷外,晶体是完善的。在这一部分中我们准备介绍弹性应力、热场、电场以及晶体结构对扩散的影响。

快扩散的例子很多,这是很早就知道了的,半导体工作中也常常遇上,但是产生快扩散的原因及其机制还不大清楚,这里也将略加介绍。

最后还要介绍一些有关扩散的半经验规律,这些规律对于实际工作常常有一定的用处。

§ 10.8 应力作用下的扩散

如果合金内部存在着应力,那么,即使溶质分布是均匀的,但也可能出现化学扩散现象。现在考虑一个原子在势能场 $V(x, y, z)$ 中的运动:用矢量来表示,势能梯度对这个原子的作用力 \mathbf{F} 为

$$\mathbf{F} = -\nabla V, \quad (10.89)$$

式中 $\nabla = \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z}$, \mathbf{i} , \mathbf{j} 和 \mathbf{k} 分别表示坐标 x , y 和

z 三个方向的单位矢量。在力 \mathbf{F} 的作用下,该原子的平均速度 \mathbf{v} 应为

$$\mathbf{v} = B\mathbf{F}, \quad (10.90)$$

式中 B 是这原子的迁移率，和在 § 10.3 所下的定义一样，它等于在每单位力的作用下、原子得到的速度。根据爱因斯坦关系式 (10.38)，迁移率 B ，扩散系数 D 和绝对温度三者的关系为

$$B = \frac{D}{kT}.$$

因此，在溶质均匀分布的系统中，由于应力 \mathbf{F} 所产生的溶质流量 \mathbf{J} (这里用矢量表示) 应该等于原子的平均速度乘上单位体积中溶质原子的数目，即浓度 c ，于是

$$\mathbf{J} = c\mathbf{v} = B\mathbf{F}c = -\frac{Dc}{kT}\nabla V. \quad (10.91)$$

如果系统中的溶质浓度不均匀，那么总的溶质流量还应该加上由于浓度梯度引起的流量，即式 (10.1) 和式 (10.91) 两者的流量相加：

$$\mathbf{J} = -D\left(\nabla c + \frac{c\nabla V}{kT}\right). \quad (10.92)$$

这里把式 (10.1) 中的 $(\partial c/\partial x)$ 写成普遍的形式 ∇c 。和推导斐克第二定律相似，我们可以得到扩散系统中某一点的浓度变化时率

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla\left(\nabla c + \frac{c\nabla V}{kT}\right). \quad (10.93)$$

从这个方程解出 $c(x, y, z, t)$ ，我们就得到在浓度梯度和势能梯度同时存在的情况下，溶质浓度的空间分布和时间的关系。不过这个普遍方程不容易解，下面讨论一种简单的情况。

在填隙固溶体中，溶质原子周围的应力场使原子受到位错的吸引，因此，在过饱和合金中，在位错上的沉淀速率将由于应力引起的原子迁移而增加。设 r 为位错芯和填隙原子之间的径向距离，则这两者之间的相互作用可以从位错产生的势能场 $V(r, \theta)$ 计算出来 (这里用圆柱坐标表示势能场)。如果合金经高温均匀化退火之后淬火到低温，它就成为过饱和状态。在开始阶段， $\nabla c = 0$ ，于是，向一个孤立位错流动的原子流将由 ∇V 来决定。如果我们考虑的是螺型位错，则它的势能场近似地为

$$V(r, \theta) = -\frac{A}{r}, \quad (10.94)$$

于是

$$\nabla V = \frac{A}{r^2}, \quad (10.95)$$

并且

$$v = -\frac{dr}{dt} = \frac{D}{kT} \frac{A}{r^2}, \quad (10.96)$$

这里只有一个方向,所以就不用矢量来表示了. 在各式中 A 是常数. 如果在 $t = 0$ 时,位于 $r = r'$ 的溶质原子在 $t = t'$ 的时候能够到达位错芯,那么位于 $r < r'$ 以内的所有溶质原子,在时间 t' 时也都将在位错上沉淀. 对式 (10.96) 进行积分,就可以求出 r' , 积分的极限是在 $t = 0$ 时, $r = r'$, 在 $t = t'$ 时, $r = 0$. 算出的结果是

$$r' = \left(\frac{3DA t'}{kT} \right)^{1/3}. \quad (10.97)$$

设均匀合金的溶质浓度为 c_0 , 于是在 t' 时间内沉淀于单位长度位错线上的溶质总量 m 应为

$$m = c_0 \pi r'^2 = c_0 \pi \left(\frac{3DA t'}{kT} \right)^{2/3}. \quad (10.98)$$

当然, r' 应该在势能场能够对溶质原子产生“明显”作用的范围以内, 上式才能成立. 一个溶质原子在晶格上的热能大约为 kT , 因此, 如果 r 很大, 使得 $-V(r, \theta) < kT$, 即势能小于这个原子的热能, 那么势能场的作用就变得“不明显”了. 令势能场的“有效半径”为 R , 则

$$-V(r, \theta) = kT = \frac{A}{R}. \quad (10.99)$$

对于碳在 α 铁中的有效半径 R 的大小, 我们可根据 A 值来估计: 在室温, 如果取 $A \approx 10^{-20}$ 达因·厘米², 则 $R \approx 25$ 埃.

§ 10.9 固体中的热扩散和电解^[1,5,18]

固体中的热扩散是指由温度梯度引起的(比如在离子晶体, 合

金，纯金属等固体中)原子迁移的现象。这种热场效应称为索勒(Sorét)效应。它是大约一百年前在气体和液体中首先发现的；和热扩散相似，固体中的电解是电位梯度引起的原子迁移。人们对这两个问题还不很了解，不过从事这方面的研究，可以使我們得到一些关于固体扩散的资料。

(a) 固体中的热扩散 如果把成分均匀的二元合金放在具有温度梯度的热场中，则样品内部可能发生扩散，使得成分分布反而不均匀，这种原子重新分布的现象和在同样情况下电子重新分布、并出现热电效应现象完全相似。有的合金，比如填隙固溶体，溶质的扩散比溶剂的快得多，这种情况就比较简单些；有的合金，比如替代式合金，两种组元的迁移速度相差不多，这时分析起来就比较困难，因为在具有温度梯度的热场中，溶质的稳态分布将取决于溶质和溶剂迁移的相对速度。例如，如果溶质和溶剂，相对于晶格来说，都朝样品的热端迁移，并且如果溶剂迁移速度比溶质快一些，那么，相对于晶格来说，虽然溶质也向热端迁移，但它总是落后在溶剂的后面，甚至聚集在样品的冷端。于是看起来就似乎溶质朝冷端迁移一样，不易辨别清楚。

在实验上，可以用同位素技术来检测热扩散效应，观测样品中标志的移动也是常用方法之一，这方法和克肯达耳实验相似 (§ 10.7)。

从理论上来说，为了便于分析，在这里，我们假定溶质扩散比溶剂快得多，或者说溶剂原子基本上固定不动，这是刚才所讲过的比较简单情况。碳在 α 铁中的扩散属于这种类型，因为在 800°C 时碳原子的扩散率要比铁快 10^5 倍，两者的差别是很大的。在这种情况下，当溶质浓度梯度和样品的温度梯度同时存在时，斐克第一方程应该写成

$$J_1 = -D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x} - \beta_1 \frac{dT}{dx}, \quad (10.100)$$

式中 J_1 是溶质流， D_1 是溶质的扩散系数， c_1 是它的浓度， x 坐标轴和溶质流方向平行， β_1 是比例常数，假定和温度梯度无关，它可

以是正值也可以是负值,按溶质流的方向和温度梯度的关系而定。只要它不等于零,那就表示溶质原子顺温度梯度跃迁的几率和反向跃迁的几率不同。但是热场引起跃迁几率的变化是微小的,在任何温度下都不会改变跃迁机制或者平均跃迁频率。因此, β_1 应该和 D_1 成正比,这两者的关系有多种表示法,最常见的是令 $\beta_1 = (D_1 q_1^* c_1 / RT^2)$ 。于是式 (10.100) 可以写成

$$J_1 = -D_1 \left(\frac{\partial c_1}{\partial x} + \frac{q_1^* c_1}{RT^2} \frac{dT}{dx} \right), \quad (10.101)$$

式中 (D_1/RT) 为溶质原子的迁移率, $-(q_1^*/T)(dT/dx)$ 是温度梯度对溶质原子的有效作用力, q_1^* 称为溶质的传输热,它是描述热扩散效应方向和大小的参数,可以从实验来测定。下面我们对它作深入一些的分析。

在我们现在所考虑的系统,既然浓度梯度和温度梯度同时存在,那么除溶质流 J_1 之外,热流 J_q 也必然出现。考虑到这两个梯度的交互作用,所以普遍的唯一方程应为

$$J_1 = -M_{11} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x} \right)_T - \frac{M_{1q}}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right), \quad (10.102)$$

$$J_q = -M_{q1} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x} \right)_T - \frac{M_{qq}}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right), \quad (10.103)$$

式中化学势梯度 $(\partial \mu_1 / \partial x)$ 及温度梯度都与扩散方向 x 平行,各个 M_{ij} 为比例常数。 $(\partial \mu_1 / \partial x)_T$ 是恒温下的化学势梯度。因为所考虑的是稀固溶体,可以认为是理想状态,所以 $(d\mu_1 / d \ln c_1) = RT$ (见式 (10.33a))。这样,式 (10.101) 可以写成

$$J_1 = -\frac{D_1 c_1}{RT} \left[\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x} \right)_T + \frac{q_1^*}{T} \frac{dT}{dx} \right]. \quad (10.104)$$

把式 (10.102) 中的 M_{11} 分出来,则

$$J_1 = -M_{11} \left[\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x} \right)_T + \frac{M_{1q}}{M_{11} T} \frac{dT}{dx} \right]. \quad (10.105)$$

式 (10.104) 和式 (10.105) 应该相等,所以得到 $M_{11} = D_1 c_1 / RT$ 及 $q_1^* = M_{1q} / M_{11}$ 。

现在我们说明一下 $q_i^* = M_{1q}/M_{11}$ 的含义: 在没有温度梯度, 即 $\nabla T = 0$ 的情况下, 从式 (10.102) 和式 (10.103) 得到

$$\frac{J_q}{J_1} = \frac{M_{q1}}{M_{11}}.$$

根据昂萨格倒易关系, $M_{q1} = M_{1q}$, 于是

$$\left(\frac{J_q}{J_1}\right)_{\nabla T=0} = \frac{M_{1q}}{M_{11}} = q_i^*. \quad (10.106)$$

从式 (10.106) 中可以看出, q_i^* 是在没有温度梯度的情况下, 单位溶质流引起的热流的大小. 因此, 如果 $q_i^* > 0$, 则溶质流引起的热流和这溶质流本身同一方向. 于是, 若要保持得到溶质原子的区域温度不变, 这个区域就必需发散热量; 如果 $q_i^* < 0$, 则 J_q 和 J_1 的方向相反, 得到溶质原子区域必需吸收热量才能保持恒温. 开始时, 我们的目标是探讨温度梯度引起扩散的问题, 而现在却看到扩散流有引起温度梯度的趋势. 出现这种情况的原因是由于通过 $M_{q1} = M_{1q}$ 把 J_1 和 J_q 相互联系起来了. 所以我们得到一个有趣的结论: 在均匀系统中, 热流可以引起溶质流, 溶质流也可以引起热流. 如果问为什么溶质流会引起热流, 要回答这个问题, 我们必需从原子跃迁的动力学观点来推导 q_i^* 的表示式. 维尔兹 (K. Wirtz) 是这样推导的: 我们知道, 在恒温时, 晶体样品中一个原子从一个平衡位置跃迁到另一平衡位置的几率正比于 $\exp(-Q/RT)$, R 为气体普适常数, Q 是一摩尔扩散物质的扩散激活能, 可以考虑由三部分构成: (1) 原子跃迁所必需的能量 Q_0 ; (2) 在跃迁原子终了位置上产生一个能容纳这个原子的位置所需要的能量 Q_i , 在空位扩散机制中, 它就是产生一个空位所需的能量; (3) 使跃迁原子所经路途附近各原子让路所需要的能量 Q_f . 这三部分能量之和等于总激活能 Q , 即

$$Q = Q_0 + Q_i + Q_f.$$

在有温度梯度存在的情况下, 设跃迁原子原始位置的温度为 T , 终了位置的温度为 $(T + \Delta T)$, 这两个位置中间的温度为

$(T + \frac{1}{2} \Delta T)$, 则原子从温度为 T 的位置跃迁到温度为 $(T + \Delta T)$

的位置上的几率应为

$$\exp\left(-\frac{Q_0}{RT}\right) \exp\left[-\frac{Q_f}{R\left(T + \frac{1}{2} \Delta T\right)}\right] \\ \times \exp\left[-\frac{Q_f}{R(T + \Delta T)}\right],$$

反向跃迁的几率应为

$$\exp\left(-\frac{Q_f}{RT}\right) \exp\left[-\frac{Q_0}{R\left(T + \frac{1}{2} \Delta T\right)}\right] \\ \times \exp\left[-\frac{Q_0}{R(T + \Delta T)}\right].$$

所以在这两位置之间, 原子不同方向的跃迁几率之比为

$$\exp\left(\frac{-Q_0 + Q_f}{RT}\right) \exp\left[\frac{-Q_f + Q_0}{R(T + \Delta T)}\right].$$

当溶质流达到稳态的时候, 其净值应该等于零. 令 n_h 表示热端单位面积上溶质原子的数目, 在冷端上的为 n_c , 于是

$$\frac{n_h}{n_c} = \exp\left(\frac{-Q_0 + Q_f}{RT}\right) \exp\left[\frac{Q_0 - Q_f}{R(T + \Delta T)}\right]. \quad (10.107)$$

令 $n_h = n_c + \Delta n$, λ 为原始位置和终了位置之间的距离, 于是

$$\frac{n_h}{n_c} = 1 + \frac{\Delta n}{n_c} \approx 1 + \frac{\lambda}{n} \frac{dn}{dx}.$$

把式 (10.107) 右边指数项合并, 那么

$$\frac{n_h}{n_c} = \exp \frac{(-Q_0 + Q_f)\Delta T}{RT^2(1 + \Delta T/T)}. \quad (10.108)$$

但 $\Delta T/T \ll 1$, 所以可以把式 (10.108) 右边的指数展开并简化为

$$1 + \frac{\lambda}{n} \frac{dn}{dx} = 1 + \frac{(Q_f - Q_0)\Delta T}{RT^2} = 1 + \frac{(Q_f - Q_0)\lambda}{RT^2} \frac{dT}{dx}. \quad (10.109)$$

从式 (10.109) 可以得到稳态时溶质的分布为

$$\frac{d \ln n}{dx} = - \frac{Q_0 - Q_i}{RT^2} \frac{dT}{dx} \quad (10.110)$$

因为在稳态时, $J_1 = 0$, 所以从式 (10.101) 可以得到

$$\frac{d \ln c_1}{dx} = - \frac{q_i^*}{RT^2} \frac{dT}{dx} \quad (10.111)$$

比较式 (10.110) 和式 (10.111), 于是得到

$$q_i^* = Q_0 - Q_i \quad (10.112)$$

既然 $Q = Q_0 + Q_i + Q_f$, 所以 $q_i^* \leq Q$. 但 q_i^* 可以是这范围内的任一数值. 最常见的情况是扩散原子必需通过阻塞的道路而后到达比较开放的新位置, 在这种情况下, Q 的大部分将消耗在扩散原子新旧位置之间, 即 Q 差不多等于 Q_i , 根据式 (10.112), 于是 q_i^* 基本上等于零; 如果 Q 主要是用来使扩散原子产生足够强烈的振动以便到达鞍点, 那么就有 $Q \approx Q_0$, 且 $q_i^* \approx Q_0 \approx Q$, 这时, 溶质原子将趋向于集中在冷端. 对于单相 α -Fe-C 合金, $q_i^* \approx -23$ 千卡/摩尔, 小于零, 所以碳向热端集中, 甚致出现碳化物.

到目前为止, 人们已经研究了纯金属铜、金、钠、铅、锌等的热扩散, 以及合金系统铈、银、铟在铈中, 钴、镉、银、金在铜中, 银、铈在金中, 金在银中, 氮、氢、氦在 α 铁中及在镍中的热扩散, 得到不少的实验数据, 并且发现氢、氦在 α 铁及在镍中扩散的 q_i^* 值和温度有关^[10].

对 q_i^* 的解释, 维尔兹模型是第一个提出来的模型, 但后来有许多新的实验结果不能用这个模型来解释, 所以一些工作者又提出了各种不同的看法, 读者如有兴趣, 可查阅文献[18]以及有关资料.

(b) 固体中的电解 如果把 Fe-C 合金加热使转变成奥氏体, 然后通上直流电流, 我们将发现碳就会向阴极流动. 与此相类似的现象很多, 几乎在所有的合金系统中都会出现, 但却不象液体电解质或离子晶体那么容易为人们所了解.

为了简便起见, 我们考虑填隙式合金, 其唯象处理和热扩散的情况完全相似, 在这里, 溶质流 J_1 是一样的, 只是电荷流 J_e 取代

了热流 J_q , 电位梯度 $(\partial\phi/\partial x)$ 取代了温度梯度 $(\partial T/\partial x)$, 所以流量方程应为

$$J_1 = -M_{11} \frac{\partial \mu_1}{\partial x} - M_{1e} \frac{\partial \phi}{\partial x}, \quad (10.113)$$

$$J_e = -M_{e1} \frac{\partial \mu_1}{\partial x} - M_{ee} \frac{\partial \phi}{\partial x}, \quad (10.114)$$

和前面热扩散的情况相似, M_{11} 为常数. 如果电位梯度等于零, 即 $\nabla\phi = 0$, 则

$$q = \left(\frac{J_e}{J_1} \right)_{\nabla\phi=0} = \frac{M_{e1}}{M_{11}}. \quad (10.115)$$

因此, q 是电位梯度为零时, 电荷流和溶质流的比值. 根据昂萨格倒易关系, $M_{1e} = M_{e1}$, 故式 (10.113) 可以写成

$$J_1 = -M_{11}(\nabla\mu_1 + q\nabla\phi). \quad (10.116)$$

从唯象的观点来看, 电位梯度既然能够导致溶质流, 那么溶质就一定是带电的. 式 (10.116) 可以用来确定 q 值. 从原则上来说, 我们可以建立一稳定态, 而后从稳态浓度梯度测定 q 值; 或者若扩散系数为已知, 那么测出通过某一平面的溶质流之后, 也就可以算出 q 值. 人们已经用后一类型的实验测得奥氏体中的碳为 $q = +3.7$ 电子单位. 如果和离子晶体及液体电解质类比, 人们可以说碳似乎以 $+3.7$ 价在奥氏体中迁移. 在大多数的碳化合物中, 碳为 $+4$ 价, 从这一点来看是一致的. 人们还用同样的方法测出钨中的氢为 $q \approx 1$, 铁中的氮为 $q \approx 7$. 这两个数值都大略和这些元素在化合物中的价数相符合. 但是如果严格地来考虑金属中溶质原子的价数是什么含义时, 就会使人非常怀疑溶质原子在化合物中的价数和金属中受到电流的推动的力之间会有什么简单的关系. 过繁的理论在这里就不谈了, 且看下面一些另外的实验结果:

对于纯贵金属, 比如金和铜, 可以认为金属的近自由电子论可以应用无疑的了. 因此, 这些金属的结构模型可以认为是带一个正电荷的离子浸在自由电子气之中. 扩散是通过空位机制进行

的,而电子气的运动可以忽略不计。人们可以说,离子具有一正电荷,空位具有一负电荷。根据这朴素的模型,应该得到金和铜原子均为 $q = +1$ 。但实验表明,金原子向正极移动,并测得其 q 值在 700°C 时为 -9 ,在 1000°C 时为 -6 ;而对于铜,在大约 950°C 以下时, $q < 0$,在 950°C 以上时, $q > 0$ 。这样的事实相当普遍,但还没有确切的解释。

§ 10.10 扩散和晶体内部结构的关系

(a) 扩散的各向异性 既然扩散是原子在晶格结点或间隙位置间的迁移,因此,在各向异性的晶体里,扩散速率势必随晶轴的方向而变。这里只需列举几个例子就足以说明问题。

立方晶系的三个晶轴是等同的,所以我们可以期望在这三个方向的扩散速率也都相等。硅在铜单晶中和碳在铁中的扩散实验都证明了这一点。

锌是密集六角结构,在 380°C 时, $a = 2.67$ 埃, $(c/a) = 1.89$,实验证明,在垂直于底面方向的自扩散比平行方向要难一些,它们的扩散系数如下式所示:

$$\text{平行于底面: } D_{\parallel} = 0.13 \exp(-21800/RT);$$

$$\text{垂直于底面: } D_{\perp} = 0.58 \exp(-24300/RT);$$

锡是四方晶系, $a = 5.819$ 埃, $c = 3.175$ 埃,这两个方向的扩散系数如下:

$$\text{平行于基底: } D_{\parallel} = 4.2 \exp(-24300/RT);$$

$$\text{垂直于基底: } D_{\perp} = 4.4 \exp(-25000/RT).$$

上面各式中指数的数字均以卡为单位。可以看到,在非等轴的晶体中,扩散率和方向有关。

(b) 晶界扩散和表面扩散 对于多晶材料,扩散物质可以沿着三种不同的道路进行,即晶格扩散(或体扩散),晶界扩散和样品自由表面扩散。现在我们分别用 D_L , D_B 和 D_s 表示这三者的扩散系数。对于晶格扩散已经有了许多实验结果和推论,我们在前几节中已经讨论过了,但是对于晶界和表面扩散还研究得比较少,

而在金属工艺中,晶界扩散却很重要,因为它对许多变化过程,例如扩散相变,晶粒长大所起的影响常常比晶格扩散还来得大。另一方面,研究晶界扩散和表面扩散也有助于我们了解晶界和自由表面的结构。下面先用示意图来描述这三种扩散的情况。

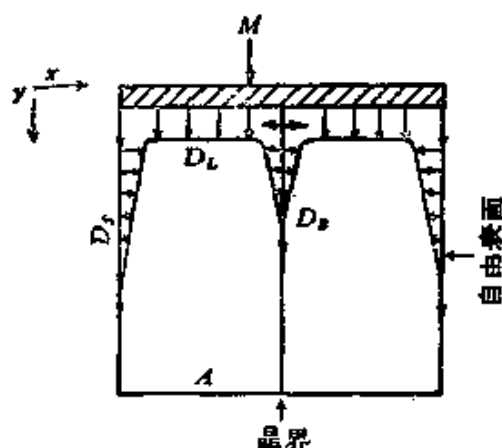


图 10.25 物质在双晶体中的扩散。

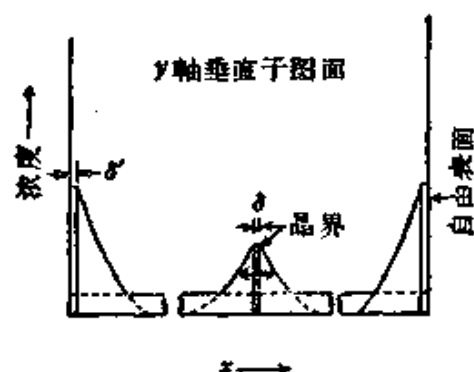


图 10.26 扩散物质在双晶中的分布。

为了把问题简化一些,图 10.25 示出扩散物质 M 向双晶体内部扩散的情形,晶界垂直于扩散物质和双晶体的分界面。箭头表示扩散方向,箭头端点表示浓度差不多相等的区域。如果 $D_S > D_B > D_L$,那么物质 M 穿透到晶格中去的深度势必比晶界和沿表面都要小。大部分沿着晶界和表面扩散的物质将由于侧向扩散(沿 x 方向)而进入晶格中,经过一定的扩散时间之后,在距离原始表面为 y 处,物质 M 的浓度和 x 的关系如图 10.26 所示,图中 δ 和 δ' 分别表示晶界和表面的厚度。下面举出一些实验结果,以阐明这个概念,并作进一步的讨论。在数学上,目前还只是唯象上的推导,也还没有理论解释为什么 $D_S > D_B > D_L$,更不能说明大多少^[7]。

(1) 晶界扩散 晶界扩散效应首先是从钽在钽钨灯丝中的扩散现象发现的。大家知道,单原子层的钽吸附在钨灯丝表面时,从表面发射的电子数将增加许多倍,这种性质本来是电子工业上的需要,但也可以用来测量钨灯丝表面被钽覆盖的百分数。如果钽在钨表面的扩散率很大,那么钨表面上钽的积聚率(在单位时间内被钽覆盖面积的增量)应该正比于钽到达表面的速率和蒸发率的差

值。在温度范围 1900K 到 2000K 之间，当覆盖百分数还很小的时候，钽到达表面的速率远远超过它的蒸发率，因此，积聚率的数值可以表示钽从灯丝内部扩散到表面的速率。实验证明，如果钨丝的晶粒度变小，则钽到达表面的速率显著地上升。这个结果说明，钽主要是沿着晶界扩散而到达灯丝表面，而不是晶格扩散。经过计算，得到它的晶界扩散系数为

$$D_B = 0.74 \exp(-90000/RT).$$

在更高的温度时，比如 2400K，钽蒸发得很快。这时，灯丝晶界上钽的数量受到从晶粒内部扩散出来的速率所限制。因此，测量钽到达表面的速率和晶粒度的关系便可以算出它在晶格的扩散系数 D_L

$$D_L = 1.0 \exp(-120000/RT).$$

可以看出， $D_B \gg D_L$ ，并且钽在晶界上的激活能比在晶格上的也小许多。

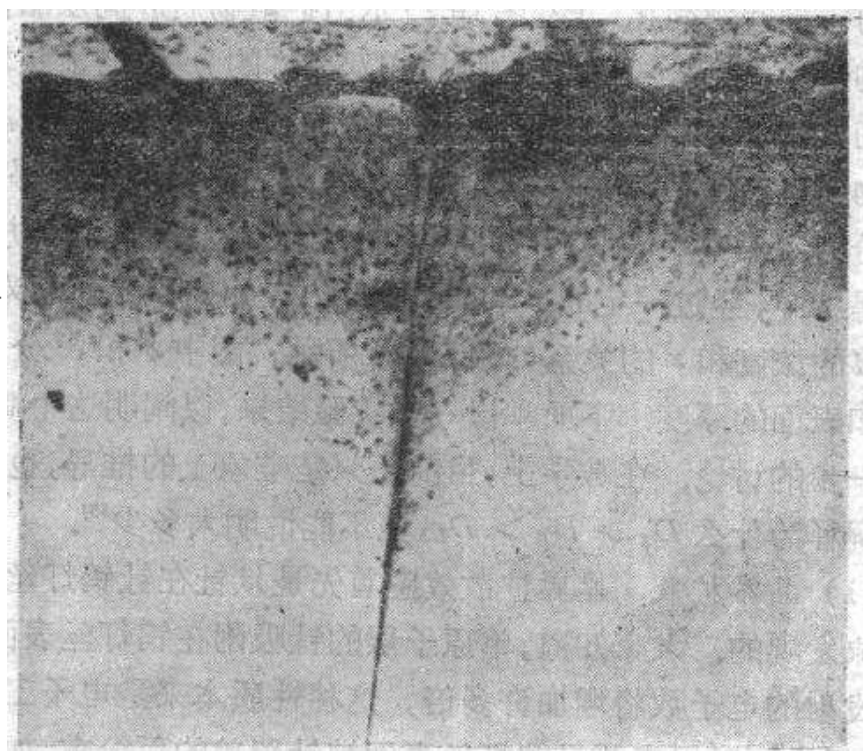


图 10.27 675°C 退火 260 小时，可以看到银沿着铜的晶界扩散。

厄赫特 (M. R. Achter) 和斯莫留乔夫斯基的实验不但直接

证明了银在铜晶界的扩散比在晶格要快得多，并且证明了晶界扩散系数和相邻两晶粒的夹角有关：他们用铸造方法制成有织构的铜样品， $[100]$ 轴和织构轴平行，这样，两颗晶粒间的相对取向只要用一对垂直于织构轴的晶轴夹角 θ 来表示就够了。把 Cu-Ag4% 合金焊接在织构轴的一端，使扩散方向和织构轴一致，即银的扩散方向和晶界平行。经过保温之后，把样品淬火，以使银保留在固溶体中。这时，如果把样品沿着织构轴切开，就可以看到银沿着晶界透进铜中的深度比较大，如图 10.27 所示。他们并且定出银在晶界的扩散激活能只需 23000 卡/摩尔左右，而在晶格扩散则需要 38000 卡/摩尔。

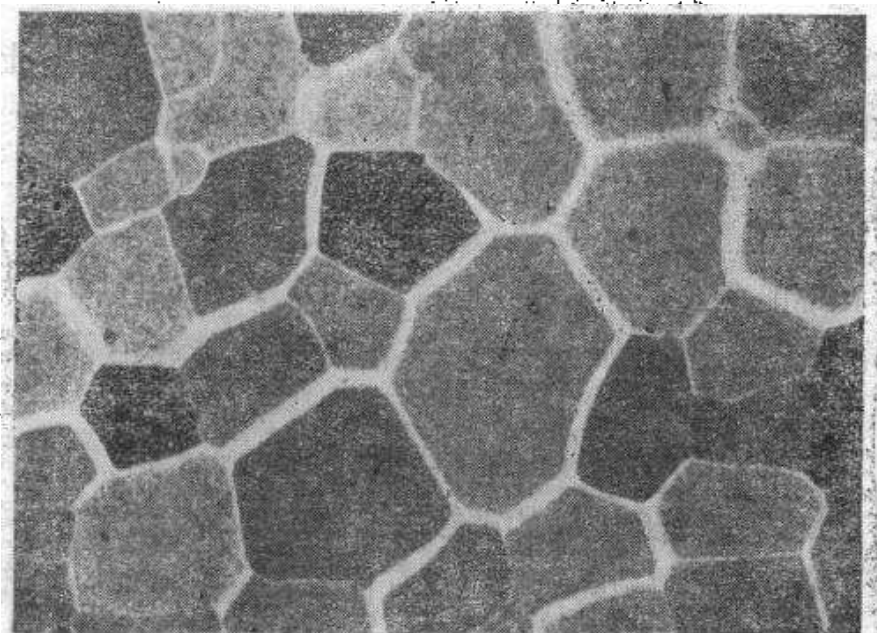


图 10.28 675℃ 退火 260 小时之后，可以看到晶界上有不等量的银。

如果把样品沿着垂直于织构轴的平面切开，并且经过适当的腐蚀之后，可以看到各个晶界上的扩散区的宽度不相同（图 10.28），这就提示了银沿着各个晶界扩散的速率是有差别，在定出相邻两晶粒夹角 θ 和扩散渗透深度的关系之后，得出图 10.29。该图明显地示出，当 $\theta = 45^\circ$ 时，扩散最快， θ 小于 20° 和大于 70° 时，晶界扩散和晶格扩散相同。因此，厄赫特和斯莫留乔夫斯基曾认为，当两晶粒间的夹角小于 20° 或大于 70° 时，晶界由许多各自

近似独立的位错构成, 因此扩散很慢。换句话说, 他们认为, 银原子沿着单个位错的扩散速率和在晶格中的扩散是一样的。随着夹角的增大, 位错的密度也增加。在超过 20° 和小于 70° 的范围内,

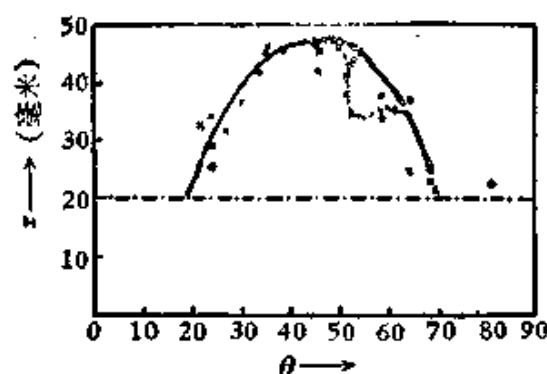


图 10.29 银渗透深度和晶粒夹角的关系 (725°C 退火 141 小时)。

人们不能把位错一个一个地区分出来。这时, 相当于晶界上产生了很大的畸变, 于是使扩散加速。图上凹陷的位置相当于孪晶 (210) 面的夹角, 孪晶晶界的能量较低, 所以扩散也比较慢。

应该指出, 厄赫特和斯莫留乔夫斯基的实验可能不够精确, 他们的解释不能令人完全满意: 坦布耳 (D. Turnbull) 和霍夫曼测量了 Ag^{110} 在银双晶体晶界中的自扩散系数后, 求得沿着位错管的扩散系数为

$$D_p = 0.14 \exp[-19700/RT]$$

可以看出, 沿着位错管的扩散激活能不到晶格扩散的一半 (表 10.9)。 D_p 的数值和晶界夹角也没有什么关系。因此, 坦布耳等认为单个位错也可以构成短路扩散。沃克西 (B. Okkarsen) 等人用铅双晶体做了相仿的实验, 并且也得到类似的结论。这些见解都和厄赫特等的相反。

还应该提起的是, 晶界扩散也有各向异性的性质。根据晶界的位错模型, 这种性质是可以预料到的。显然, 沿着位错管的扩散速率和在垂直方向的不会相同。霍夫曼^[39]测量了银的晶界自扩散之后, 证明当晶粒的夹角很小时, 晶界扩散的各向异性现象很显著, 并且一直到夹角大到 45° 时, 这性质仍然存在。后来寇林 (S. R. L. Couling) 和斯莫留乔夫斯基^[40]测量了银在铜晶界扩散

后,也发现晶界扩散的各向异性现象。

(2) 表面扩散 实验结果表明,金属原子在晶体表面迁移的速率很大,并且在某些情况下已定量地估计了它的表面扩散系数 D_s 和激活能,证明表面扩散激活能比晶界及晶格扩散激活能小得多。下面举出两个例子来说明这些事实:

尼克逊 (R. A. Nickerson) 和帕克把同位素银镀在一束银丝上的一端,然后把它们分别在 225°C 和 350°C 之间不同的温度中退火 1—2 小时,经过这样的扩散处理之后,用计数器测出同位素银在银丝表面的分布,他们得到银的表面自扩散系数为

$$D_s = 0.16 \exp(-10300/RT).$$

虽然这个结果不很准确,一方面是因为他们忽视了垂直于表面方向的扩散,另一方面是他们的数据相当分散,以致激活能可能有 ± 3000 卡/摩尔的误差。但是还是能够看出表面扩散最容易,所以是有一定的意义的。

上面已经说过,当钨灯丝表面覆盖了一单原子层的钍之后,电子发射率可以增加许多倍。因此,如果把钍镀在钨丝某一端的表面上,而后测量另一端电子发射率的增加,我们就可以决定钍在钨表面的扩散速率。布腊坦 (W. H. Bratton) 和贝克 (J. A. Becker) 做了这样的实验,测量温度为 1500—1700 K,在这个范围内,钍从晶界和晶格透进钨丝内部的数量可以忽略不计,结果得到

表 10.9 晶格、晶界和表面扩散的 D_0 和 Q 值的比较^[14]

扩散形式	银自扩散		钍在钨中的扩散	
	D_0 (厘米 ² /秒)	Q (千卡/摩尔)	D_0 (厘米 ² /秒)	Q (千卡/摩尔)
晶格扩散	0.40 ¹⁾	44.1 ¹⁾	1.0	120
晶界扩散	0.025	20.2	0.74	90
表面扩散	0.16	10.3	0.47	66.4

1) 此二数值已按较新的结果加以修改。

$$D_s = 0.47 \exp(-66400/RT).$$

表 10.9 列举了银(自扩散)和钍(在钨中)各种扩散的 D_0 和 Q

值。从这些数据可以明显地看到,表面扩散所需的激活能最低,其次是晶界扩散,而晶格扩散激活能最大。

最后还应指出,和晶界扩散相仿,表面扩散也有各向异性的现象,怀恩加特 (W. C. Winegard)^[41] 测量了银的表面自扩散之后,发现当表面和晶面 $\{110\}$ 平行时, $\langle 110 \rangle$ 方向的扩散比 $\langle 100 \rangle$ 方向快,但是当表面和 $\{100\}$ 或 $\{111\}$ 平行时,则没有这样的现象。

§ 10.11 快扩散^[42]

已经相当确定,在大多数的面心立方金属以及许多体心立方金属中,溶剂原子以及杂质原子的自扩散主要是依靠空位机制,并且它们的扩散率之比很少超过 10—20 倍。这可能是由于在金属中对点电荷的屏蔽效率很高,使得杂质-空位的结合能,和形成一个空位所需的形成能比较,这是一个相对地小的数值的缘故。

另一种情况是在某些系统中,杂质的自扩散率比溶剂的大好几个数量级,这种扩散称为快扩散。金在铅中的扩散是研究得最早(开始于十九世纪末)的快扩散,它在铅中的扩散激活能只有 10 千卡/摩尔左右。随浓度不同,扩散率比铅自扩散快 10^4 — 10^6 倍。

铜和银在铅中也是快扩散杂质,但金的扩散系数比银的大,比铜的小。

二价镉和汞在铅中的扩散比贵金属慢得多,但和铅比,自扩散率要高 1—2 个数量级,激活能少 10—20%。和贵金属不同之处还在于它们溶入铅之后,明显地加速铅的自扩散率,这个事实被认为是交换机制扩散的一个论据。

一些贵金属(如铜和金以及过渡金属铯)在半导体锗和硅中也是快扩散杂质,比如在 700°C 时,铜在锗中的自扩散比锗的自扩散大 10^9 倍,铜在许多化合物半导体中也是快扩散杂质。

产生快扩散的条件还不大清楚,但有些情况值得注意:快扩散常常是依靠填隙原子扩散,而按照海格的经验定则,只有当杂质和溶剂原子的维格纳-塞兹半径比小于 0.59 时,才可能有较多的填隙原子,但是在快扩散系统中,这比值却在 0.62—0.93 之间。所

以一个必要、但并不充分的条件是当把杂质原子放入溶剂中最大的间隙时,没有离子和离子的重叠。

另外,价数低的杂质常常要比高的扩散得快,比如在铅中,金(正一价)比汞(正二价)扩散得快。但也不尽然,钠(正一价)在铅中却是正常扩散。

离子的极化率也是人们考虑的因素,因为它和填隙式溶解度有关。金和银都是正一价,并且维格纳-塞兹半径也差不多,但金离子的极化率比银离子高,结果在铅中金扩散率比银的大。

快扩散不是晶界或者位错的短路扩散效应。实验已经肯定,金在铅单晶和在多晶铅中的扩散率相同,并且在铅单晶中引入位错(6×10^6 个位错/厘米²)后,扩散率也不怎么加速。这是一个很明显的例子。

如果根据空位机制计算杂质扩散激活能和溶剂扩散激活能之差,人们将得到这样的结论:在多价的溶剂中,单价和二价原子的扩散率比溶剂的慢。这是和观察结果相反的,所以快扩散不可能是空位机制的扩散。

快扩散机制和合金系统、甚至与温度都有关系。和镉及汞在铅中的扩散不同,金在铅中并不加速铅的自扩散,因此不可能是交换机制。特纳(T. J. Turner)采用哑铃机制¹⁾作了解释:当金浓度较高,温度较低时,形成 Au-Au 哑铃,扩散比较慢,浓度较低,温度较高时,形成 Au-Pb 哑铃,扩散就快。当然也可能还有另外的机制起作用。银、铜在铅中的扩散和金甚为相似。

铜在锗中的扩散很有趣:它在锗中有替代式和填隙式两种形式的原子同时存在,并且当温度一定时,它们之间保持一定的平衡比值。间隙扩散是快扩散,但是当填隙原子遇上空位并被捕获时,快扩散也就停止。因此,如果锗单晶很完整,只有少量孤立的位错,那么距离位错区域远的铜原子常常以填隙式原子存在或扩散,成为施主,而在位错周围的铜原子则往往被位错放出来的空位

1) 特纳称它 diploa 机制,如图 10.10 所示。

捕获而成为受主。

§ 10.12 一些半经验规律

测量各种金属在某一溶剂中的扩散率, 试图找出扩散系统中组元的性质和扩散率的联系, 已经作了许多研究, 虽然还不能从已有的测量数据中作出带有普遍性的结论, 但可以粗略地说, 和某一溶剂金属形成合金的元素, 如果它和溶剂的差别越大, 则扩散率也越大。这里所谓差别是用溶解度、在周期表上的相对位置、熔点以及原子大小等等来衡量。

常常(虽然不完全如此)在某溶剂中溶解度小的溶质扩散较快, 自扩散及能形成连续固溶体的溶质扩散就较慢。表 10.10 列举了一些金属在银中扩散的数据作为例子, 以说明原子半径、溶解

表 10.10 一些金属在银中的扩散

金 属	Sb	Sn	In	Cd	Au	Ag
D (厘米 ² /秒) (在 1000K)	7.8×10^{-10}	6.4×10^{-10}	5.5×10^{-10}	3.4×10^{-10}	2.95×10^{-11}	9.2×10^{-11}
Q (千卡/ 摩尔)	38.3	39.3	40.6	41.7	45.5	44.1
溶质最大溶解 度(原子%)	5	12	19	42	100	100
原子半径 ¹⁾	1.614	1.582	1.569	1.521	1.44	1.44

1) 哥耳什密特值。

度和扩散激活能、扩散系数的关系。从表中还可以看到, 在周期表上溶质元素距它们共同溶剂越远, 则扩散率也越大。铅中的扩散亦复如此。

溶剂原子和溶质原子半径越接近, 则溶质的扩散系数越小, 不过这特性还不很有规律, 在银基和铜基合金中, 溶质原子的尺寸增加, 扩散率亦增加(参阅表 10.10), 而铅基合金和金基合金却恰好相反。

不管扩散过程怎样, 扩散原子总是首先要脱离它在晶格中的平衡位置。因此, 很自然地令人试图寻找扩散率及激活能和材料

表 10.11 纯金属中的自扩散⁽¹⁾

金属	T_m K	Q/E	实验值		计 算 值		
			D_0 厘米 ² /秒	Q 千卡/摩尔	$D_{02}^{(1)}$ 厘米 ² /秒	$32T_m$ 千卡/摩尔	$16.5L_m$ 千卡/摩尔
Ag	1234	0.65	0.40	44.1	0.63	39.5	44.8
Au	1336	0.46	0.091	41.7	0.084	42.8	50.0
Cd ₁	594	—	0.05	12.8	0.03	19.0	25.3
⊥		—	0.10	19.7	0.13	19.0	25.3
Co	1768	—	0.83	67.7	—	56.2	60.8
Cu	1356	0.58	0.20	47.1	0.24	43.3	50.9
Ge	1232	—	7.8	68.5	0.27	39.4	122
α-Fe	1800	0.63	5.8	59.7	8.7	57.8	59.6
γ-Fe		0.72	0.58	67.9	—	—	—
Mg ₁	923	—	1.0	32.2	0.12	29.5	36.5
⊥		—	1.5	32.5	0.26	29.5	36.5
Na	370.8	—	0.24	10.5	—	11.9	10.5
Ni	1728	—	1.3	6.68	9.3	55.2	69.6
Pb	600	0.51	0.28	24.2	1.1	19.2	19.5
Sn ₁	504.9	—	4.2	24.3	—	16.1	27.4
⊥		—	4.4	25.0	—	16.1	27.4
Tl ₁	576	—	0.40	22.9	—	18.4	17.0
⊥		—	0.40	22.6	—	18.4	17.0
Zn ₁	693	0.8	0.13	21.8	0.05	22.2	26.4
⊥		0.88	0.58	24.3	0.25	22.2	26.4

1) D_{02} 是式(10.119)计算值.

的熔点或升华能的联系,因为这些量能度量原子离开晶格坐位所需的功.对于自扩散,金属的熔点 T_m 越高,它的扩散激活能也越大.范利姆特(J. Van Liempt)提议激活能和熔点的关系可以用下式表示:

$$Q = 32T_m. \quad (10.117)$$

激活能和升华能 E 也差不多成正比的关系(见表 10.11 中的 Q/E 栏).

纳赫特里布等提出,激活能和熔融潜热 L_m 的关系为^[24]

$$Q = 16.5L_m. \quad (10.118)$$

上式的计算值和实验结果大体相接近,如表(10.11)所示. 激

活能和熔化潜热都是使原子离开其平衡位置所需的能量，它们之间应该有一定的联系。为了说明为什么前者是后者的 16.5 倍之多，纳赫特里布等考虑了空位扩散的情况，认为空位周围大约有十来个原子处于熔化状态，所以吸收了较多能量。应该指出，使用宏观的熔化概念来描述十几个原子所处的状态是不恰当的，亨丁顿等计算空位形成能时所采用的微观图象可能比较合理（参看 § 10.5 及 § 6.1）。

曾讷和韦特 (C. Wert) 指出激活能和频率因子 D_0 可以用下式联系起来：

$$D_0 = \gamma a^2 \nu \exp(\lambda \beta Q / T_m), \quad (10.119)$$

式中 γ 是一数值因子，对于面心立方金属而言，其数量级为一； a 是晶格参数； ν 为德拜频率； λ 为一经验常数，对于密集结构为 0.55，对于体心立方金属为一； $\beta = d \ln \eta / d(T/T_m)$ ； η 为切变模量； T_m 是熔点。表 10.11 列举了一些计算值和实验值的比较。

附录 10-I 式 (10.47) 的证明

令在时间 $t = 0$ 的时候，一定质量的溶质集中在 $r = 0$ 处，这些溶质可以在三维介质中扩散，经时间 t 以后，在 r 处的溶质浓度 $c(r, t)$ 可以通过求解球坐标方程式 (10.9) 得到，其结果为

$$c(r, t) = \frac{\gamma}{r^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right), \quad (10.120)$$

式中 γ 为一常数。于是在 r 和 $(r + dr)$ 之间找到一个溶质原子的几率 $P(r)dr$ 应为

$$\begin{aligned} P(r)dr &= \frac{\frac{\gamma}{r^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \cdot 4\pi r^2 dr}{\int_0^\infty \frac{\gamma}{r^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \cdot 4\pi r^2 dr} \\ &= \frac{r^2 \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) dr}{(4Dt)^{3/2} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \cdot \left(\frac{r^2}{4Dt}\right) d\left(\frac{r}{\sqrt{4Dt}}\right)} \end{aligned}$$

$$= \frac{4r^2}{\sqrt{\pi}(4Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) dr.$$

于是 r 平方的平均值为

$$\begin{aligned} \overline{r^2} &= \int_0^\infty r^2 P(r) dr = \int_0^\infty \frac{4r^4}{\sqrt{\pi}(4Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) dr \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot (4Dt) \int_0^\infty \frac{r^2}{(4Dt)^2} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) d\left(\frac{r}{\sqrt{4Dt}}\right) \\ &= 6Dt. \end{aligned} \quad (10.121)$$

因为 r 是一个原子跳动 n 步, 每步长为 s 后的位移, 所以由式(10.71)得到

$$\overline{r^2} = ns^2,$$

于是

$$ns^2 = 6Dt,$$

所以

$$D = \frac{1}{6} \frac{n}{t} s^2 = \frac{1}{6} \Gamma s^2, \quad (10.47)$$

式中

$$\Gamma = n/t.$$

附录 10-II 达肯公式的推导

考虑扩散系统由 i, j 两种原子构成, 金属对的分界面和扩散方向 x 垂直. 当扩散的时候, 系统某一处 x 的包含物相对于晶格坐标的移动速度为 v , 那么在单位时间内, 通过垂直并且固定于 x 轴的平面单位面积的 i 原子数目为

$$(\Delta n_i)_x = -D_i \frac{\partial n_i}{\partial x} + n_i v,$$

式中 n_i 是单位体积内 i 原子的数目. 通过 $(x + dx)$ 处平面的数目为

$$\begin{aligned} (\Delta n_i)_{x+dx} &= -\left(D_i \frac{\partial n_i}{\partial x} - n_i v\right) \\ &\quad + \frac{\partial}{\partial x} \left[-\left(D_i \frac{\partial n_i}{\partial x} - n_i v\right) \right] dx, \end{aligned}$$

于是在 x 处, 单位体积内 i 原子数目的变化速率为

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial n_i}{\partial x} - n_i v \right). \quad (10.122)$$

同理可以求出, 在 x 处 j 原子数目的变化速率为

$$\frac{\partial n_j}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_j \frac{\partial n_j}{\partial x} - n_j v \right), \quad (10.123)$$

把式(10.122)和式(10.123)相加,由于 $n_i + n_j = \text{常数}$,所以

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[D_i \frac{\partial n_i}{\partial x} + D_j \frac{\partial n_j}{\partial x} - v(n_i + n_j) \right] = 0.$$

对 x 积分后得到

$$D_i \frac{\partial n_i}{\partial x} + D_j \frac{\partial n_j}{\partial x} - v(n_i + n_j) = \phi(x). \quad (10.124)$$

由于扩散区域比样品小得多,所以对任何时间都可以应用下面边界条件:在 $x=0$ 的地方(即距分界面的远处), $v=0$ 和 $\frac{\partial n_i}{\partial x} = \frac{\partial n_j}{\partial x} = 0$, 因此得到 $\phi(x) = 0$. 从式(10.124)可解出 v , 即

$$v = \frac{1}{n_i + n_j} \left(D_i \frac{\partial n_i}{\partial x} + D_j \frac{\partial n_j}{\partial x} \right) = (D_i - D_j) \frac{\partial c_i}{\partial x}. \quad (10.125)$$

按定义,式中 $c_i = n_i/(n_i + n_j)$, 且 $c_j = n_j/(n_i + n_j) = 1 - c_i$, 这就是正文中的式(10.87).

把式(10.125)代入式(10.122), 并把 n_i 转换为 c_i , $(1 - c_i)$ 转换为 c_j , 我们得到

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_i}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} - c_i D_j \frac{\partial c_i}{\partial x} + c_i D_j \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left[(c_i D_j + c_j D_i) \frac{\partial c_i}{\partial x} \right]. \end{aligned} \quad (10.126)$$

令

$$\tilde{D} = c_i D_j + c_j D_i,$$

于是式(10.126)可以写成

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{D} \frac{\partial c_i}{\partial x} \right),$$

这就是正文中的式(10.88).

第十一章 几个和扩散有关的实际问题

I 金属的氧化

提高金属材料的抗氧化腐蚀性能,历来是生活上,工业上,尤其化学工业上的迫切要求,所以人们就不得不对这些化学反应的机制进行研究。氧化腐蚀可以在空气中,室温下发生,在高温高压下,在某些其他气氛中,反应往往更加迅速,比如燃气轮机、喷气发动机以及蒸汽锅炉等都遇上这类问题,如果不采取适当措施,部件就会经常损坏,机器要经常修理,经济上的损失是很大的。对于多种元素的合金在多种成分气氛中受到氧化或腐蚀的问题是很复杂的问题,基本上只能根据积累的经验来进行改进。作为基础研究,这里,我们只介绍一些固体纯金属和氧或氧化气体(例如硫或卤族元素)的作用,这个问题已经很不简单了,因为在很多情况下,作用产物在金属表面形成一层致密的氧化物,使作用物被分隔开来,这时,只有作用物质能靠扩散来通过这层氧化物之后,氧化才能继续进行。因此,要了解氧化问题,我们必须研究氧化层的结构以及原子、离子及电子在氧化层中的扩散。从电性测量、电化学以及扩散的实验中已得到证明:带正电的金属离子、带负电的非金属离子和电子都可以在氧化物中运动,但是各种粒子的迁移率则不相同,在大多数情况下,非金属离子的迁移率要小几个数量级,而电中性的原子或分子的迁移率很小,可以忽略不计。粒子的运动有两个极端的情况:或者是带正电的金属离子和电子以同一方向从金属-氧化物界面向外表迁移(图 11.1 (a));或者是带负电的非金属离子向内迁移而电子向外迁移(图 11.1 (b))。使粒子运动的驱动力有二:一是浓度梯度,显而易见,在靠近金属的氧化层中,金属离子浓度总要大一些,于是形成浓度梯度;另一驱动力是氧化层中的

电场，电场是这样形成的：首先是金属的自由电子由于热发射或者隧道效应而脱离金属，并且由于它们的迁移率很大，所以很快就通过氧化层到达表面和氧结合（它们之间有很大的亲和力），使氧以负离子状态吸附在氧化层表面，构成一层负电荷，而金属正离子则由于迁移率小得多，虽然溶在氧化物中，但滞留在金属-氧化层界面附近，形成一层正电荷。象平板电容器那样，这两者之间就产生了电场。

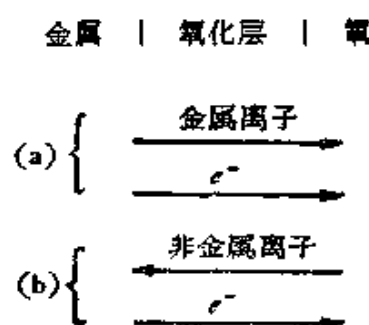


图 11.1 各种粒子在氧化层中的迁移。

有些时候，界面反应是氧化速率的决定因素，但是在绝大多数的情况下，离子或电子的迁移控制着氧化速率。

我们常常把氧化过程分为两类：即厚氧化层和薄氧化层的氧化过程。如果在氧化层的边界上已经达到热力学平衡，在这两边界上，作用物的浓度或活度和时间无关，则氧化层厚时，氧化速率 (dx/dt) 反比于层的厚度 x ，即

$$\frac{dx}{dt} = \frac{A}{x},$$

这里假设 x 坐标轴和氧化层垂直，原点在金属-氧化层界面上， A 为比例常数，其大小和氧化条件有关。对上式进行积分

$$\int_0^X x dx = \int_0^t A dt,$$

于是得到

$$X^2 = 2At, \quad (11.1)$$

式中 X 是氧化进行时间 t 之后氧化层的厚度。这就是氧化的抛物线定律，即氧化层厚度和氧化时间成抛物线关系¹⁾。下面即将讨论的瓦格纳 (C. Wagner) 理论属于这一情况。所谓薄氧化层是指

1) 在靠近金属的氧化层中，带正电荷的粒子数目和带负电的并不相等，因此出现空间电荷。只有当整个氧化层比空间电荷层厚得多时，抛物线定律才有可能成立。

氧化层薄到这样的程度,以致电场是这样强,使得离子的迁移率不与电场强度成正比,亦即氧化速率不反比于氧化层厚度。莫特证明,在这种情况下,随着氧化层厚度的增加,氧化速率的降低比抛物线定律的要快得多,这问题将在 § 11.2 中讨论。此外,在某些情况下,也可能出现立方定律, $X^3 \propto t$, 或者线性关系, $X \propto t$, 这些内容在此就不一一介绍了。

§ 11.1 瓦格纳氧化理论^[12-15]

长期以来,人们对金属的氧化规律的认识,基本上是从经验得来的。瓦格纳于 1933 年发表了金属在高温时的氧化理论之后,早期的氧化实验才得到解释,并且部分地进行定量计算,更重要的是根据这个理论,人们可以设计一些新的实验,从而使反应机制得到进一步的阐明。他考虑高温氧化时,界面反应是够快的,这时,粒子的迁移是控制氧化速率的因素,所以描述氧化的公式将用氧化物自由能、导电率和离子及电子输送数目来表示。假定离子和电子在氧化物中可以相互独立运动,不受空间电荷层的影响,我们得到某一 i 型粒子(某种离子或电子)在 x 方向的漂移速度(厘米/秒)为

$$v_i = -B_i \left(\frac{1}{N} \frac{d\mu_i}{dx} + z_i e \frac{d\phi}{dx} \right), \quad (11.2)$$

式中 B_i 是 i 型粒子的迁移率(厘米/秒), N 是阿伏伽德罗常数, e 为电子电荷, ϕ 为局部电势,均为静电单位, z_i 是这种粒子的价数, μ_i 是化学势(尔格/摩尔)。令 \dot{n}_i/A 表示 i 型粒子在单位时间内通过氧化层单位面积(厘米²)的摩尔数($\dot{n}_i = dn_i/dt$, A 是氧化层的总面积),那么

$$\frac{\dot{n}_i}{A} = c_i v_i = -B_i c_i \left(\frac{1}{N} \frac{d\mu_i}{dx} + z_i e \frac{d\phi}{dx} \right), \quad (11.3)$$

式中 c_i 是 i 型粒子的浓度,其单位为(克当量/厘米³)。如果直接测量 B_i 比较困难,我们可以引入这些粒子(离子和电子)运动所导致的电流 I (安培)和氧化物的导电率 κ (欧⁻¹厘米⁻¹)来消去它。上

式中的电场强度 ($d\phi/dx$) 为静电单位, 乘以 300 后变为实用单位伏特, 故

$$I = A \kappa 300 \left| \frac{d\phi}{dx} \right|. \quad (11.4)$$

在电解质中, ($d\mu/dx$) = 0 时, 式 (11.3) 仍然成立, 因此 i 型粒子的输送数为

$$\frac{n_i}{A} = B_i c_i |z_i| e \left| \frac{d\phi}{dx} \right|. \quad (11.5)$$

在这里, ($d\phi/dx$) 已取绝对值, 所以式中右边没有负号。式 (11.4) 中 I 是单位时间 (秒) 内总的电量输送量 (库仑), 所以 $I/96500$ 是粒子输送的克当量数。导致电流 I 的粒子不全是 i 型的, 设它所占百分数为 t_i , 从式 (11.4) 可以得到

$$\frac{n_i}{A} = t_i \frac{I/A}{96500} = \frac{300}{96500} \cdot t_i \cdot \kappa \left| \frac{d\phi}{dx} \right|. \quad (11.6)$$

比较式 (11.5) 和式 (11.6)

$$B_i c_i = \frac{300}{96500} \cdot \frac{t_i \kappa}{|z_i| e}. \quad (11.7)$$

把上式代入式 (11.3), 于是得到

$$\frac{n_i}{A} = \frac{300}{96500} \cdot \frac{t_i \kappa}{|z_i| e N} \left(- \frac{d\mu_i}{dx} - z_i e N \frac{d\phi}{dx} \right). \quad (11.8)$$

考虑到离子、电子以及电中性原子间的化学平衡, 并且应用吉布斯-杜埃姆关系式, 最后可以推出氧化速率公式为 (附录 11-1)

$$\left. \begin{aligned} \frac{n_{ox}}{A} &= \left[\frac{300}{96500} \cdot \frac{1}{eN} \int_{\mu_{Me}^{(a)}}^{\mu_{Me}^{(j)}} (t_1 + t_2) t_3 \kappa \frac{d\mu_{Me}}{|z_1|} \right] \cdot \frac{1}{x} \\ &= \left[\frac{300}{96500} \cdot \frac{1}{eN} \int_{\mu_x^{(j)}}^{\mu_x^{(a)}} (t_1 + t_2) t_3 \kappa \frac{d\mu_x}{|z_2|} \right] \cdot \frac{1}{x} \\ &= k_r \frac{1}{x}, \end{aligned} \right\} \quad (11.9)$$

式中 t_1 , t_2 和 t_3 分别代表运动粒子中金属离子、非金属离子和电子所占的百分数, z_1 和 z_2 分别代表金属离子和非金属离子的价数, 而 $\mu_{Me}^{(a)}$ 和 $\mu_{Me}^{(j)}$ ($\mu_x^{(a)}$ 和 $\mu_x^{(j)}$) 则分别代表金属 (非金属) 原子在氧化

层外层(标以 a)和内层(标以 i)的化学势, x 是氧化层在时间 t 时的厚度, k_r 是方括号中的数值, 称为氧化速率常数, (n_{eq}/A) 是金属离子向外, 非金属离子向内的流动率, 以克当量/(厘米²·秒)为单位, 它和氧化速率 (dx/dt) 成正比。因为 (n_{eq}/A) 和 x 成反比, 所以式 (11.9) 表示氧化速率遵从抛物线定律。

下面把氧化物分为电子导电氧化物和离子导电氧化物两大类来考虑:

(a) 电子导电氧化物 对于这类氧化物, $t_2 \approx 1$, 故令 $\kappa(t_1 + t_2) = \kappa_I$, κ_I 表示氧化物的离子导电率。有下列三种情况:

(1) κ_I 和 μ_{Me} 无关, 那么

$$\left. \begin{aligned} k_r &= \frac{300}{96500} \cdot \frac{1}{eN} \cdot \kappa_I \cdot \frac{1}{|z_1|} (\mu_{Me}^{(i)} - \mu_{Me}^{(a)}) \\ &= \frac{300}{96500} \cdot \frac{1}{eN} \cdot \kappa_I \cdot \frac{1}{|z_2|} (\mu_x^{(a)} - \mu_x^{(i)}) \\ &= \frac{300}{96500} \cdot \frac{1}{eN} \cdot \kappa_I \cdot \frac{RT}{|z_2|} \ln \frac{p_x^{(a)}}{p_x^{(i)}} \end{aligned} \right\} \quad (11.10)$$

最后一等式利用了 $d\mu_x = RT d \ln p_x$ 关系式。 $p_x^{(a)}$ 是氧化层中外层的氧化气体的部分压强, $p_x^{(i)}$ 是内层的平衡压强, 银之硫化属此一类型。银和液态硫接触形成 $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ 后, 硫离子占领晶格结点位置, 而银离子的分布则甚为混乱, 所以它们在 $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ 中的迁移率很大, 在 220°C 时, k_r 的计算值为 $2-4 \times 10^{-6}$ 克当量/(厘米·秒), 而观察值为 1.6×10^{-6} , 这两个数值相当符合。

(2) κ_I 随氧化气体部分压强 p_x 之增加而增加: 假定它的变化和 $p_x^{1/m}$ 成正比, 即 $\kappa_I \propto p_x^{1/m}$, 或 $\kappa_I = \kappa_{I(p_x=1)} p_x^{1/m}$, m 为一整数, 它的数值和质量作用定律的指数有关, $\kappa_{I(p_x=1)}$ 是当 $p_x = 1$ 时的离子导电率, 在这情况下,

$$k_r = \frac{300}{96500} \kappa_{I(p_{O_2}=1)} \cdot \frac{mRT}{eN|z_1|} ({}^m\sqrt{p_x^{(a)}} - {}^m\sqrt{p_x^{(i)}}). \quad (11.11a)$$

铜氧化成 Cu_2O 的过程属此类型, 因为氧化过程中, 铜离子通过空位(铜离子空位)向氧化层表面扩散的快慢控制着氧化速率, Cu_2O 是欠缺半导体, 和氧保持平衡时, 铜离子空位浓度随氧之压

强上升而增加,所以氧化速率也应该随之加速,实验结果为¹⁾

$$\frac{\dot{n}_{eq}}{A} = \left[\frac{300}{96500} \kappa_{Cu(p_{O_2=1})} \cdot \frac{7}{4} \cdot \frac{RT}{eN} \left(\sqrt[7]{p_{O_2}^{(i)}} - \sqrt[7]{p_{O_2}^{(a)}} \right) \right] \frac{1}{x}. \quad (11.11b)$$

k_t 的计算值和观察值列于表 11.1,可以看出,两者甚为一致.虽然观察结果为 $m = 7$,而按质量作用定律所得到的理论值应为 $m = 8$,但是相差还不算远.

表 11.1 铜在 1000°C 形成氧化亚铜时 k_t 的计算值和观察值的比较^[43]

氧 压 强 (大 气 压)	氧化速率常数 k_t [克当量/(厘米·秒)]	
	计 算 值	观 察 值
8.3×10^{-2}	6.6×10^{-9}	6.2×10^{-9}
1.5×10^{-2}	4.8×10^{-9}	4.5×10^{-9}
2.3×10^{-3}	3.4×10^{-9}	3.1×10^{-9}
3.0×10^{-4}	2.1×10^{-9}	2.2×10^{-9}

(3) κ_t 随氧化气体压强 p_x 之上升而下降: 假定它的变化和 $p_x^{-1/m}$ 成正比,即 $\kappa_t \propto p_x^{-1/m}$,或 $\kappa_t = \kappa_{t(p_x=1)} p_x^{-1/m}$,在这情况下,则

$$k_t = \frac{300}{96500} \cdot \kappa_{t(p_x=1)} \frac{mRT}{eN|z_2|} \left(\sqrt[m]{\frac{1}{p_x^{(i)}}} - \sqrt[m]{\frac{1}{p_x^{(a)}}} \right). \quad (11.12a)$$

对于锌的氧化,大体上是

$$\frac{\dot{n}_{eq}}{A} = \left[\frac{300}{96500} \kappa_{Zn(p_{O_2=1})} \frac{RT}{eN} \left(\sqrt{\frac{1}{p_x^{(i)}}} - \sqrt{\frac{1}{p_x^{(a)}}} \right) \right] \frac{1}{x}. \quad (11.12b)$$

锌在氧化过程中,锌离子以填隙形式溶解在氧化锌中,在锌-氧化锌界面附近的浓度比外层的高,它们以间隙机制向氧化物表层扩散的快慢决定着氧化速率.氧化锌是过剩半导体,和锌保持平衡而不是和氧保持平衡,因此氧化速率似乎不应和压强有关,但实验证明不是如此.豪菲 (K. Hauffe) 还发现,氧化层厚度和时

1) 请注意,这里 $\mu_x = \frac{1}{2} \mu_{O_2} = \frac{1}{2} RT \ln p_{O_2}$.

间的关系也并不是严格遵从抛物线定律，他认为这一偏差可能和边界效应有关^[42]。

(b) 离子导电氧化物 在这类氧化物中， $(i_1 + i_2) \approx 1$ ，故令 $i_3 \kappa \approx \kappa_e$ ， κ_e 是氧化物的电子电导率。同样可以得到与上述 [(1)–(3)] 的三种相似的情况。

瓦格纳还推导了用自扩散系数来表示氧化速率的公式^[44]，结果 (附录 11-II)

$$k_r = c_{eq} \left\{ \int_{a_x^{(i)}}^{a_x^{(o)}} \left(\frac{z_1}{|z_2|} D_1^* + D_2^* \right) d \ln a_x \right. \\ \left. = c_{eq} \int_{a_{Me}^{(o)}}^{a_{Me}^{(i)}} \left(D_1^* + \frac{|z_2|}{z_1} D_2^* \right) d \ln a_{Me} \right\} \quad (11.13)$$

式中 $c_{eq} = z_1 c_1 = |z_2| c_2$ ，是金属或非金属离子浓度，以 (克当量/厘米³) 来表示， D_1^* 和 D_2^* 分别代表这两种离子在氧化层中的自扩散系数，在许多情况下，可以采用放射性同位素来测定， a_{Me} 和 a_x 分别代表它们的活度，同上面一样，(o) 表示在氧化物外层的数值，(i) 表示在内层的数值。由于同位素技术的发展，式 (11.13) 是很有用的公式。

§ 11.2 薄氧化层的成长^[46]

既然在氧化层内存在电场，并且当氧化层很薄时，电场可以很强，例如氧化层内外电位差 V 为 1—2 伏特，层厚 x 为 50 埃时，电场强度 E (等于 V/x) 可达 10^7 伏特/厘米左右。假若没有电场存在，则在氧化进行时，离子的跃迁频率为 $\nu \exp(-\Delta F/kT)$ ，式中 ν 是离子的振动频率，约为 10^{12} /秒， ΔF 是两平衡位置间的势垒；由于电场的存在，于是离子顺电场的跃迁频率为

$$\nu \exp \left[- \left(\Delta F - \frac{1}{2} q a E \right) / kT \right],$$

逆电场的跃迁频率则为

$$\nu \exp \left[- \left(\Delta F + \frac{1}{2} q a E \right) / kT \right],$$

式中 a 为两平衡位置间的距离, q 为一个离子的带电量。因此,在有电场存在时,离子的平均漂移速率应为

$$v = va \exp(-\Delta F/kT) \left[\exp\left(\frac{1}{2} qaE/kT\right) - \exp\left(-\frac{1}{2} qaE/kT\right) \right]. \quad (11.14)$$

若氧化层较厚,电场较弱,这时 $\frac{1}{2} qaE \ll kT$, 把上式展开后可以得到离子的平均净漂移速率为

$$v_w = va^2 \cdot \frac{q}{kT} \cdot E \exp(-\Delta F/kT). \quad (11.15)$$

从式 (11.15) 中可以看到在此情况下,离子平均净漂移速率正比于电场强度,反比于氧化层的厚度 x (请记住: $E = V/x$), 所以氧化速率遵从抛物线定律。但是,当氧化刚开始或者温度较低时,氧化层很薄,电场很强,我们就不能把式 (11.14) 展开,在这种情况下,略去后一项,可以得到在强电场下离子平均净漂移速率为

$$v_s = va \exp(-\Delta F/kT) \exp\left(\frac{1}{2} qaE/kT\right). \quad (11.16)$$

因此,离子平均漂移速率不正比于电场强度,莫特氧化理论包括了厚氧化层和薄氧化层成长速率的推导,这里所要讨论的是属于后一种情况。

假定氧化时是金属离子进行扩散,令图 11.2 表示一个金属离

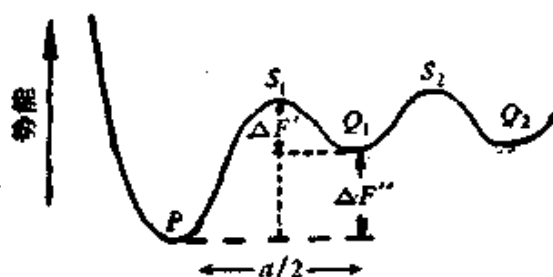


图 11.2 离子在金属表面及氧化物中的势能。

子在金属表面 (P 点) 和在氧化物中的势能, Q_1, Q_2, \dots 是它在氧化物中的平衡位置, S_1, S_2, \dots 是势垒。一个离子溶解到氧化物中

的溶解热为 $\Delta F''$, 扩散激活自由能为 $\Delta F'$, 为方便起见, 令 $\Delta F = \Delta F' + \Delta F''$, N 表示单位面积中能溶到氧化物中的金属离子数, Q 表示一个离子在氧化物中所占的体积, x 是氧化物的瞬时厚度, 于是当有很强的电场存在时, 氧化速率

$$\frac{dx}{dt} = NQv \exp(-\Delta F/kT) \exp\left(\frac{1}{2} qaE/kT\right). \quad (11.17)$$

令 $X_1 = \frac{1}{2} qaV/kT$ (其数值约为 $10^{-6} - 10^{-5}$ 厘米), $V = xE$; $u = u_0 \exp(-\Delta F/kT)$, $u_0 = NQv$ (其数值约为 10^4 厘米/秒, 或更小一些). 于是式(11.17) 可以简写成

$$\frac{dx}{dt} = u \exp(X_1/x). \quad (11.18)$$

上式表明, 当 x 很小时, 氧化层的成长速率很大. 在这种情况下, 可以近似积分

$$t = \frac{1}{u} \int_0^X \exp\left(-\frac{X_1}{x}\right) dx, \quad (11.19)$$

式中 X 是时间为 t 时氧化层的厚度. 当 $X \ll X_1$ 时, 式(11.19) 经部分积分并略去 (X/X_1) 的高次项后得到

$$ut = \frac{X^2}{X_1} \exp\left(-\frac{X_1}{X}\right). \quad (11.20)$$

因为 $X \ll X_1$, 我们可以把式(11.20) 写成氧化速率的对数定律, 即

$$\frac{X_1}{X} = A - \ln t, \quad (11.21)$$

式中 A 为一常数. 式(11.21) 适用于氧化层厚度小于 100 埃的成长规律, 铝在低温下氧化属此一类型.

II. 金属中的气体^[2,3,47,48]

气体是指在寻常条件(温度、压强)下呈气态的物质. 当固体金属中有气体存在时, 它的物理性质及力学性能都往往会发生变化, 比如氧可以使钽、铀、钙、铯及钡的光电效应的阈值向长波长的

方向移动,氢可以使 α 锰和 β 锰的磁化率下降,但可使面心立方锰的磁化率上升。气体使金属变脆,溶解在熔态金属中会使铸造工件产生缺陷,作为金属工艺问题,这是早已知道了的。

由于气体对金属有多方面的重大影响,所以长期以来,人们已经作了许多研究,积累了大量的数据。但是,在技术上是比较困难的,以致实验结果相当分散,各工作者的意见也常常不一致。这里要介绍的,先是略为讲一讲氢、氧、氮以及惰性气体在金属中的概况,然后着重讨论和扩散有关、最基本的渗透问题,这个问题也和金属对气体的吸附、溶解度有关。

§ 11.3 气体在金属中的概况

法斯特(J. D. Fast)曾经以为一种气体能否在某种金属中扩散取决于这两者是否可以形成化合物,如果可以形成,则它将有较高的扩散率。后来知道,这个见解并不确切,例如卤族气体中的氟和氯几乎可以和所有的金属形成化合物,但是没有发现它们可以在金属中扩散或者溶解在金属中。莱因斯(F. N. Rhines)认为气体在金属中扩散的可能性应该从溶解度来考虑,如果一种气体在某种金属中有一定的溶解度,那么它就可以扩散。看来这是正确的观点。

惰性气体不能和金属形成化合物,在金属中的溶解度也很小,基本上无法检测,但是如果采用离子注入、核裂变或放电等高能量手段时,却可以把相当分量的惰性气体嵌入金属晶格内,比如用低气压放电法可以使氦、氪、氙溶解在银、铀或镭中,用离子注入法可以使氦溶解在银、铝、金、或铅中,用回旋加速器加速 α 质点,可以使氮溶解在铝、铍或铜中等等。因此,对早期的一些实验结果,诸如放电管中惰性气体消失的原因,是由于溶解在电极中抑或被吸附在表面上这类问题似乎尚不宜过早地下结论。

在周期表哪一些位置上的金属可以溶解氮,并且氮可以在这些金属中扩散,而哪一些又不可以,对于这些问题还存在着不同的见解,不过可以断定,在高温可以形成氮化物的金属,在低温时也

可以溶解氮。下列金属对氮有一定的溶解度,即铁、锆、钽、铝、钨、锰、钛、钪、钍、钒、铬、铌和铀,其溶解度有的随温度之上升而下降,比如在铝中,950℃时为0.85% (重量),1150℃时降为0.26% (重量);而在另一些金属中则相反,比如在铁中的溶解度,700℃时为 $1.5 \times 10^{-3}\%$ (重量),900℃时增为 $3.3 \times 10^{-3}\%$ (重量)。冷加工也可以使溶解度增大。

除非气压很低或者温度很高,否则,一般金属和氧接触后都会在表面形成氧化层,所以通常讲金属中的氧含量都是指金属和它的氧化物平衡时的含量。银和钯的氧化物不稳定,所以在一个大气压下和高温时,都可以和氧直接接触,氧在钯中的溶解度,1200℃时大于0.05%,在银中的溶解度比较小,但随温度的上升而急速增加(见表11.2)。

根据早期的实验结果,400℃时氧在银中的溶解度最小,当时认为这是因为在400℃以下出现不稳定的氧化物 Ag_2O ,这种氧化物随着温度上升而分解,所以含氧量也下降,在一般压强下,到400℃时 Ag_2O 全部消失,同时氧开始以吸热方式溶解在银中,于是溶解度又随着温度上升而增大,这只是定性的解释。但是,即使

表 11.2 氧在银中的溶解度(和氧平衡,氧压强为一大气压)

温度℃	200	300	400	500
溶解度% (重量)	3.29×10^{-4}	3.0×10^{-3}	1.4×10^{-4}	4.4×10^{-4}
温度℃	600	700	800	900
溶解度% (重量)	1.07×10^{-3}	2.16×10^{-3}	3.81×10^{-3}	6.14×10^{-3}

这种解释是正确的,那也已错误地把 Ag_2O 中的氧算到溶解度中去了。后来的测量发现氧溶解度并不出现极小值。

人们对氧-铜系统研究得比较多,但各工作者在早期对氧在铜中的溶解度的测量结果相差颇远,甚至互相矛盾。考虑到铜和氧接触后,很容易在表面形成 Cu_2O ,所以铜中的氧含量应该是当铜

和 Cu_2O 平衡时的含量。在这种情况下，后来的测量结果表明，它的溶解度也随温度上升而增加，但不如在银中那么快。表 11.3 列出的是一些测量结果。

表 11.3 氧在铜中的溶解度(和 Cu_2O 平衡,氧压强为一个大气压)

温度 $^{\circ}\text{C}$	600	700	800	900
溶解度% (重量)	1.6×10^{-3}	1.7×10^{-3}	2.1×10^{-3}	2.7×10^{-3}
温度 $^{\circ}\text{C}$	950	1000	1050	
溶解度% (重量)	3.4×10^{-3}	4.6×10^{-3}	7.7×10^{-3}	

氧不溶于汞、金、钼、铍和铂，可溶于钴、铬、铁、镍和铅等许多金属中，在铬和钛中的溶解度甚大，依次可达 18% 和 11% 左右。

氢和金属的交互作用有如下四种不同的类型：

(a) 和碱或碱土金属形成类盐性质的氢化物，这些化合物和卤化物相似。

(b) 和周期表上 IV_B 、 V_B 及 VI_B 族金属形成共价氢化物，例如 AsH_3 、 SiH_4 等，在室温时为气体。

(c) 可溶于铬、铁、钴、镍、铂、铜、银、钼、镁和铝中，形成真正的固溶体，溶解度正比于气体压强的平方根，并且随温度的上升而增大。

(d) 和稀土金属及钛、锆、钽、钨、钼、铌、钽、铀和锰形成所谓“假氢化物”。在某一压强范围内，溶解度随压强的平方根而变，但是随温度之上升而下降。

氢的用途非常广泛，它是很有前途的理想燃料，也有可能用作冷却剂，动力机的非燃烧性工作物质等。因此，如何把氢贮存起来，并且便于运输，是当前极为重要的一个研究课题。在理论方面和工业试验方面人们都做了不少工作。利用金属或合金与氢形成可逆转变的氢化物，这可能是一个好的方法。

氢分子不能溶入金属或合金之中，它必需通过贮氢金属表面

的触媒作用分解成氢原子,才能进入金属点阵的间隙位置,可以形成固溶体,也可以形成氢化物,如 VH_2 ; Zr_2H , ZrH , ZrH_2 ; Ti_2H , TiH , TiH_2 和 $\text{FeTiH}_{1.95}$ 等。对于体心立方金属,比如钒,每个晶胞有 12 个四面体,每个四面体中可以容纳一个氢原子。这样,似乎一个晶胞将可以贮存 12 个氢原子,为金属原子的六倍,但实际上是不可能的。氢原子进入点阵间隙后,会使点阵参数变大,开始是点阵产生弹性畸变,随着氢含量增加,巨大的内应力会导致晶体开裂与碎化。另一种情状是发生结构转变。其他结构的钛、锆、钼或 FeTi 等亦复如此。各种材料容积的增大趋势都相似,大致每吸收 1% (原子) 的氢,体积将增大 0.1% 左右,这个问题在文献 (49) 有较详细的介绍。

§ 11.4 渗透过程和渗透速率

渗透速率是指一单位厚度的金属壁在进口表面和出口表面两边的气体压强差为一单位时,单位时间内通过金属表面单位面积的气体体积。分子气体穿透金属壁的过程不是单纯的扩散,法斯特把它划分为五个阶段: (a) 分子吸附在金属表面上并分解成原子或离子; (b) 原子或离子从吸附层溶解到金属中; (c) 在金属中扩散; (d) 在出口表面原子或离子从溶解状态过渡到吸附状态; (e) 重新结合成气体分子。在整个渗透过程中,渗透速率由这五个阶段中最慢的一个决定。法斯特还做了实验证实这五个阶段的作用。表面条件和吸附有关,因而也影响渗透速率。吸附问题在 § 8.3 中已作了讨论。

气体一般是以填隙式溶解在金属中,扩散率很大,比如氢和氧在各种金属中的扩散率要比一般金属原子的大一千倍左右,这是一个显著的特征。粗略估计,气体的扩散激活能常常在 5—20 千卡/摩尔之间,大约等于一般金属原子扩散激活能的五分之一。

间隙扩散这一概念很容易使人认为间隙越大,扩散原子越小,则扩散率越大,因此,沿着晶界、镶嵌界或滑移面的扩散就将比穿过晶格的要快。这一点,对于气体、非气体原子的扩散的确都是适

用的(见 § 10.11)。钢铁材料晶界上空洞的出现可以说明氢沿着晶界比较容易扩散和集中。在这方面,李薰和张沛霖等联系了钢的氢脆问题进一步做了有系统的研究,并且得出了在生产实践上很有指导意义的结果^[50,51]。

应该注意的是,点阵间隙的大小并不一定决定填隙原子扩散的快慢。晶格结构的变化虽然可以影响气体的扩散率,人们也发现氢在铁、铜钼合金 ($Pb_{0.47}Cu_{0.53}$) 和钛中的扩散率都随着这些金属从体心立方结构转变成面心立方(钛转变为密集六角)结构而变慢。表 11.4 列出了氢在这些金属中的扩散激活能和它们的关系。可以看到,在体心立方结构中扩散的激活能要小得多。如

表 11.4 氢在几种金属中的扩散激活能

金 属	铁		铜 钼 合 金		钛	
结构	体心立方	面心立方	体心立方	面心立方	体心立方	密集六角
激活能(千卡/摩尔)	1.15—2.3	11.5	0.81	8.1	6.69	12.5

果认为这种结构比较疏松,间隙比较大,所以容易扩散,对于铁来说,这种想法和客观现象是一致的,但是对于铜钼合金和钛来说,情况就不同了。因为这两种金属的体心立方结构反而更加紧密。下面的设想可能有助于了解结构的影响:在面心立方金属中,每个溶剂原子有一个八面体的位置,而在体心立方金属中,每个溶剂原子有三个八面体或者六个四面体的位置。令 d 表示最近邻原子间距,于是面心立方结构的间隙位置的平均距离为 d ,体心立方结构的为 $d/\sqrt{3}$ 或者 $d/\sqrt{6}$,要小得多。因此,激活势垒就比较低,或者氢原子比较容易通过隧道而扩散^[16,49]。

同一种元素,各同位素的扩散率也不一样。氢原子的质量为氘的一半,按经典的反应理论,似乎它们在金属中的扩散系数比应该等于 $\sqrt{2}$,但是观察结果不是这样,它和溶剂金属的结构以及扩散温度有关。

钒、铌和钼都是体心立方金属,氢在这些金属中的扩散激活能

Q_H 比氦的激活能 Q_D 小,而这两者的频率因子 D_0 则与氢及氦的质量无关。因此,它们的扩散系数之比必然随着温度而变,只有在某一特定温度下才等于 $\sqrt{2}$, 比如在钒和钽中略大于 300°C 。

氢、氦和氙在面心立方金属钨、镍和铜中扩散时, 激活能的大小次序为 $Q_H > Q_D > Q_T$, (Q_T 是氙的激活能), 频率因子之比为 $D_{0H}:D_{0D}:D_{0T} = 1:2^{-1/2}:3^{-1/2}$ (D_{0H} , D_{0D} 和 D_{0T} 依次为氢、氦和氙的频率因子)。这些都和在体心立方金属中的扩散不同。当温度够低时, 氙扩散最快而氢反而最慢^[16,49]。

用传统的方法很难测定气体在金属中的扩散系数, 因为它的浓度梯度是不易确定的。如果在一定的压强下, 金属表面的气体有一定的饱和浓度, 那么, 当表面效应不是控制渗透的因素时, 我们可以利用进口表面和出口表面的饱和浓度作为浓度分布曲线的两点, 从而可计算扩散系数, 但是属于这样情况的却很少。

葛庭燧用内耗法测量了碳、氮和氧在钽中的扩散, 用内耗法可以避免表面反应的效应。此外, 核磁共振, 准弹性中子散射以及穆斯堡尔效应等是后来发展起来的新的测量方法。

我们常常用渗透速率 P 来表示气体对金属的穿透, 它和表面反应速率有关。对氧化硅、溴化钾、氟石以及高分子有机化合物,

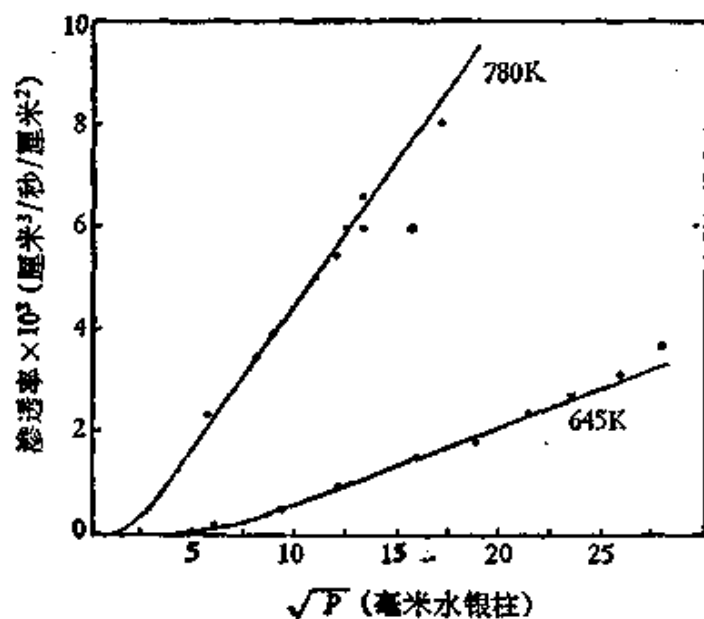


图 11.3 等温下氢对钽渗透速率和压强的关系。

例如橡皮、电木、纤维素等气体渗透时无需分解者，渗透速率和材料两边的压强差成正比；而氢、氧、二氧化硫、一氧化碳等在金属中扩散前必须预先分解者，渗透速率常常差不多和压强 p 的平方根成正比（设材料有一边的压强为零），即

$$P = K\sqrt{p}, \quad (11.22)$$

式中 K 为比例常数，这种关系简称 \sqrt{p} 定律。图 (11.3) 和图 (11.4) 分别表示氢对钯及氧对镍的渗透速率和压强的关系。可以看到， H_2 -Pd 系统在高压部分、 O_2 -Ni 系统在低压部分的确遵从 \sqrt{p} 定律，但是在某些情况下，实验结果会出现偏离 \sqrt{p} 定律的现象，比如：

(a) H_2 -Pd 系统在低压部分，图线发生弯曲（图 11.3），斯密锡耳（G. J. Smithell）和兰斯利（C. E. Ransley）认为，这是因为，在低压时金属表面并未全部被吸附气体覆盖所造成。但是这种解释必需假定吸附是吸热过程才能适用。这个假定是否符合事实，还没有足够的证明。

(b) O_2 -Ni 系统在高压时出现饱和渗透速率（图 11.4），因为这时镍表面产生了一薄层氧化膜，在和氧化膜接触的镍中的氧浓度（或被溶解的氧化物的浓度）达到了饱和值，因此，渗透速率便不再随压强增加而加速。

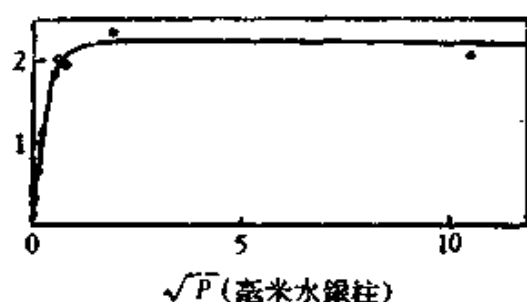


图 11.4 在 900°C 时，氧对镍渗透速率和压强的关系。

图中纵坐标为渗透速率 $\times 10^4$ (厘米³/秒/厘米²)。

(c) 在 H_2 -Ni 系统中，如果镍中含有杂质，则渗透速率不完全遵从 \sqrt{p} 定律。

(d) 在测量氢对铁的渗透速率时，人们注意到，即使金属片的一边保持真空，另一边的压强也必需达到一定的阈值 p_0 之后，渗

透才能开始, 这个压强的阈值和温度有关, 702℃ 时为 4 毫米汞柱, 100℃ 时为 8 个大气压。所以在这情况下, 式 (11.22) 必需改写成

$$P = K(\sqrt{p} - \sqrt{p_t}) \quad (11.23)$$

从实验结果得到, 渗透速率 P 一般地说和扩散系数 D 、压强 $p^{1/2}$ 以及绝对温度函数 $[T^{1/2} \exp(-b/T)]$ 成正比 (b 为一常数), 而 $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ (式 (10.42), 这里 Q 的单位为千卡/摩尔)。所以渗透速率可以写成

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{Q'}{RT}\right), \quad (11.24)$$

式中 P_0 包括上述 p 、 D_0 和 T 等因子。由于指数前 $T^{1/2}$ 的变化对 P 的影响不大, 所以 $\ln P$ 对 $1/T$ 所作的图线基本上是直线, 图 11.5 是一些例子。

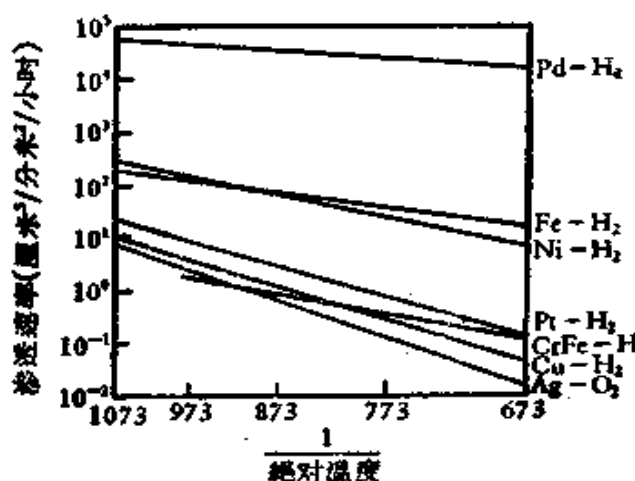


图 11.5 渗透速率和温度的关系。

式 (11.24) 中的 Q' 可以叫做“渗透激活能”, 它可能包括气体的吸附能量, 分解能量, 扩散能量, 脱离能量以及重结合能量等, 所以是更加复杂的问题。

III. 烧 结^[52,53]

所谓烧结是把金属粉末(或非金属粉末, 例如玻璃粉)先用高

压压制成形,然后在真空或保护气体中加热到熔点以下的温度,使这些粉末互相结合成块。这样,这些被烧结后的粉末块的密度和强度将和原来金属差不多,可以作为工件或材料之用。粉末冶金(烧结操作)常用来制造磁性材料,外形复杂的工件,难熔金属材料(例如钨、钼、铌等)的工件或者制造以碳化物为基的硬质合金等;构成合金的组元的熔点差别很大或者在液态下不能混合时,亦可采用这种方法制成,例如钨-铜、钨-银等。

控制烧结过程的因素很多,最主要的是温度和时间,再者是粉末的粗细和分布、形状和表面态,烧结时周围气氛的性质和气压,以及压制粉末块所施加的压强等。影响烧结过程的因素是这样多,至使我们很难了解烧结过程的机制。二组元或多组元金属粉末的烧结,还附加了金属的互扩散问题,情况就更加复杂,除非我们对单相烧结问题和互扩散问题有了充分的了解,否则对多组元的烧结将很难深入地研究。

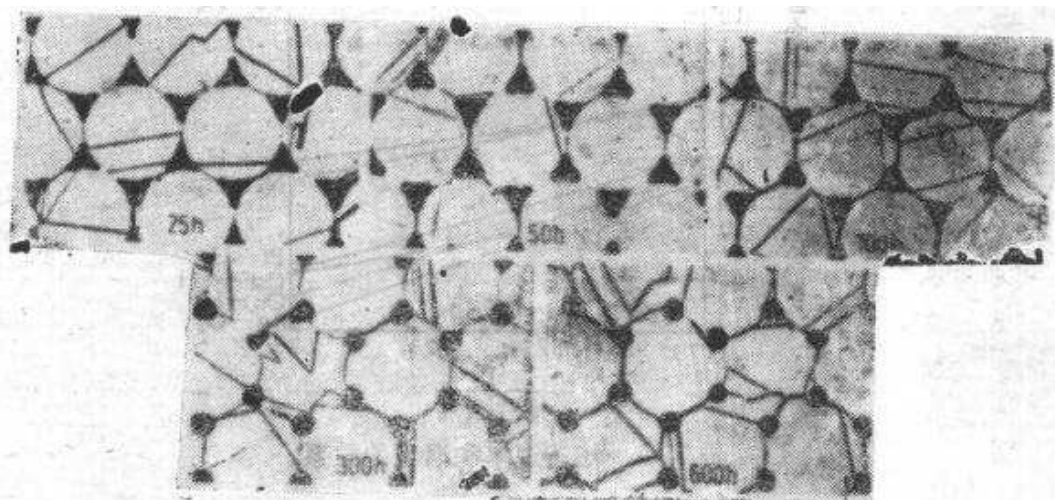


图 11.6 一束铜丝在烧结过程中从横截面上看到的变化。烧结温度 900°C ,所标数字是相应的烧结时间(小时)。

另一方面,从现象来看,我们可以把烧结分为两个过程:首先是粉末颗粒间的结合,在这个过程中,颗粒间的点接触转变为面接触,当这个过程发展到某一程度时,颗粒间的空隙便逐渐封闭起来,并且趋向于变成球形;第二个过程是疏孔变圆,并且逐渐缩小,结果使样品体积收缩,密度和强度提高。图 11.6 示出一束直径为

30 微米的铜丝烧结过程中在横截面上所看到的变化。

对于烧结问题,无论实验上或者理论上都做了不少工作,并且从完全不同的原子过程所推出的各种理论也往往得到一些实验结果的支持。实际上,烧结不能归结为单一的物理过程,它是几种原子机制作用的结果,这些机制中那一个比较重要,则视烧结的条件而不同,被用来支持某一理论的实验常常是为了适合理论所强调的那个烧结机制而特地安排的,这样,它们间的符合也就可以理解了。

在这一部分里,我们将简单地讨论单组元粉末烧结时的两个过程,即颗粒的结合和疏孔的收缩过程。

§ 11.5 颗粒的结合

为了研究烧结问题,人们常常设计一些简化的实验,以便于从理论上处理,比如把一些单组元的直径相等的球形粉末或圆柱形的金属丝烧结,同时观察它们之间或者它们和材料相同的平板之间的结合过程。可以设想,在开始的时候,由于附着力使它们粘在一起,在高温下,由于外加应力或者颗粒(或金属丝)的表面张力引起原子扩散,使开始时的点(或线)接触扩大成为面接触,接触区间便出现一连接颈,如图 11.7 所示。人们期望根据这连接颈的半径和烧结时间的关系来寻找烧结机制。

夫仑克耳是第一个人从理论上进行研究的,他认为烧结时固体可以象牛顿滞性液体那样流动,即应变和应力成线性关系,而表面张力是流动的驱动力,他还假定滞性流动是晶格中单个空位扩散的结果,与原子层在晶体中滑移所引起的范性流动不同。这样他把两个球形颗粒的烧结和两颗液体的合并作了比较,并令降低的表面能和滞性流动所消耗的能量相等,结果得到接触面积和烧结时间

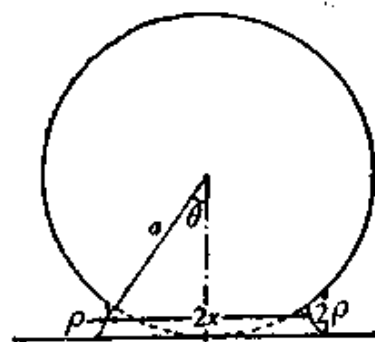


图 11.7 球形颗粒和平面烧结后的横截面。

成正比,即

$$x^2 = \frac{3}{2} \frac{a\sigma}{\eta} t, \quad (11.25)$$

式中 x 是接触面半径, a 为球形颗粒半径, σ 是表面能, η 是粘滞系数, t 为烧结时间. 夫仑克耳证明, 从烧结过程中所推出的激活能是金属的自扩散激活能. 夏勒 (A. J. Shaler) 和乌耳夫 (J. Wulff) 根据夫仑克耳模型, 从实验结果推算得出铜的自扩散激活能为 85 千卡/摩尔, 这个数值比直接测到的高了不少, 不过他们的推算并不完全可靠.

纳巴罗^[33,34]认为空位运动机制要构成滞性流动, 晶体中必须包含有嵌镶块, 其界面和其他的缺陷构成了空位的泉源或尾闾. 不过, 这样计算出来的粘滞系数要比从夫仑克耳模型计算出来的大 10^8 倍左右.

库津斯基 (G. C. Kuczynski)^[35,36] 考虑滞性和范性流动、体扩散、表面扩散以及蒸发-凝结四种机制, 从理论上推导了烧结时一个球体和一个平面接触面积的增长速率: 图 11.7 中, a 表示球形颗粒半径, x 表示接触面半径, ρ 表示烧结后连接颈的曲率半径. 所得的结果, 可以综合成下式:

$$x^n = At, \quad (11.26)$$

式中 n 和 A 均为常数, 它们都和烧结机制有关, t 为烧结时间.

(a) 滞性和范性流动机制 根据这个机制, 他仍然认为流动是空位在表面张力作用下的运动所造成的. 在这种情况下, $n=2$. 图 11.8 表明, 在玻璃珠和平板玻璃的烧结过程中, $(x/a)^2$ 和烧结时间 t 成直线关系, 这和推论相符合.

(b) 蒸发-凝结机制 动力学理论证明, 气体从平衡蒸汽压强为 p_1 的表面蒸发而凝结于近邻平衡压强为 p_2 的表面的速率与这两个压强差 $(p_1 - p_2)$ 成正比, 而压强又和表面曲率有关. 从这概念出发, 可以证明, $n=3$. 对于蒸汽压高的金属, 这一机制的作用可能是显著的, 但是还没有得到实验的证明.

(c) 体扩散机制 在连接颈附近的曲率半径很小, 如果颈的

体积增加，便可以降低表面能。当然，与此同时，空位浓度亦势必上升，空位浓度的高低依赖于附近的表面曲率，这样，连接颈和烧结颗粒其他部分之间便建立了一个空位浓度梯度，空位将从颈部扩散出去，亦即原子从其他部分扩散进来，使接触面积增大，在这种情况下，库津斯基求得 $n = 5$ 。他还观测了铜及银粉末的烧结，对于铜， n 在 4.5 至 5.0 之间，银在 4.8 至 5.4 之间，这些和理论值 5 很接近。

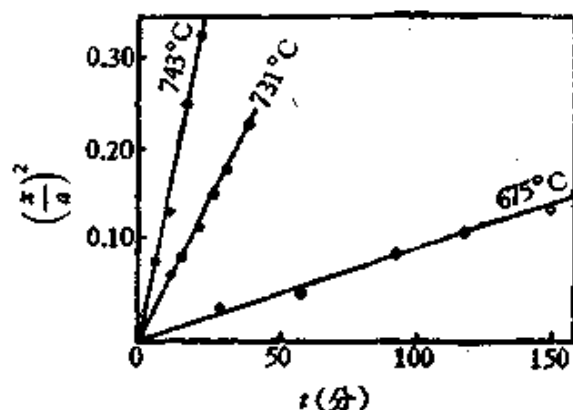


图 11.8 玻璃珠(直径 0.05 厘米)和平板玻璃烧结过程中, $(x/a)^2$ 和 t 的关系。烧结温度为 675°C, 731°C 和 743°C。

(d) 表面扩散机制 卡

布雷拉 (N. Cabrera), 施韦德 (P. Schwed), 库津斯基等人都根据这一机制研究了接触面半径和时间的关系，但是他们得到不同的结果。考虑表面上某一点的吸附原子或者空位的平衡浓度和它的曲率有关，因此，在连接颈表面上和在球形金属颗粒表面上的浓度将不相同，这一差别将使原子流向颈部，按照库津斯基的推导，得到 $n = 7$ 。图 11.9 是库津斯基的实验结果，铜颗粒半径约为 4 微米，从图得到 x 的指数 $n = 6.5$ ，和 7 差不多。小颗粒在低温烧结时，表面扩散机制的作用可能比较大。

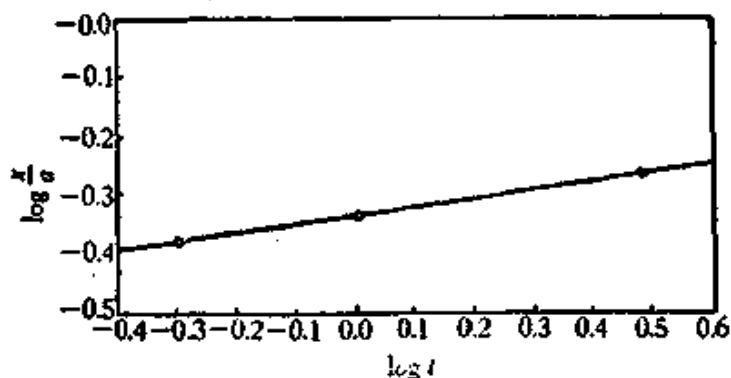


图 11.9 铜粉末在 600°C 烧结期间，接触面半径 x 和烧结时间 t 的关系， a 为颗粒半径，约 4 微米。

但是卡布雷拉根据表面扩散机制推导的结果为 $x^3 \propto t$, 而施韦德认为当 x 很小时, $x^3 \propto t$, x 较大时, 则 $x^5 \propto t$ 。因此, $x^5 \propto t$ 的实验结果, 可以用体扩散机制来解释烧结过程, 亦可以用表面扩散来解释。同样, $x^3 \propto t$ 时, 可以用表面扩散来解释, 也可以用蒸发-凝结机制来解释, 结论还不是唯一的。

阿什比 (M. F. Ashby)^[57] 认为, 即使单组元材料在烧结时, 至少也有六种机制可能同时起作用, 引起物质流向连接颈, 并使它长大, 有的机制也使疏孔收缩, 材料密度增加。驱动这些机制起作用的力都是表面张力(结果是表面积缩小, 表面能降低), 但物质的来源和输送所经途径则各不相同。这六种机制列于表 11.5。

表 11.5 六种烧结机制及物质的输送途径

机 制	物质来源	输 送 途 径
表面扩散	表面	原子沿着表面到颈部
点阵扩散	表面	表面原子通过点阵扩散到颈部
蒸汽输送	表面	表面原子蒸发而后在颈部凝聚
晶界扩散	晶界	晶界原子沿着晶界扩散到颈部
点阵扩散	晶界	晶界原子通过点阵扩散到颈部
点阵扩散	位错	位错上的原子通过点阵扩散到颈部

颈部成长率(或者称烧结率)是这六种机制作用的总贡献。后三种机制还可以使样品密度上升, 也就是使颗粒的中心靠近, 这时, 物质必需从分隔颗粒的晶界或颈中的位错中输送出去。要是这区域没有晶界或位错, 或者即使有、但不输出物质, 中心就不会进行靠近。不过, 连接颈仍然可以凭借另外的机制长大。

另一方面, 阿什比把烧结过程分为三个阶段: 开始阶段是附着阶段, 当两颗粒接触时, 由于原子间作用力把它们拉在一起, 于是发生弹性形变, 形成连接颈, 形成的速率估计为 ca^3/x (c 为材料中的声速 10^5 厘米/秒, a 和 x 的含义同前), 当 x 到达某一极限值之后, 连接颈就停止以这种形式的长大。

中间阶段: 当烧结温度 T 上升到材料熔点 T_m 的四分之一之后(即 $T \geq 0.25T_m$), 颈的成长将为扩散所控制。扩散很快就消除

开始阶段产生的接触应力，此后扩散流即由表面曲率之差或曲率梯度来推动。颈部成长率取决于由各机制流进来的物质流总和的大小。一般地说，位错对烧结率的贡献可以略去不计，因为其他机制的作用要大得多。但是，如果有外加应力时，情况就不一样，它的贡献可能是重要的。

末了阶段：随着颈部的长大，驱动各种机制的表面曲率差变小，在中间阶段，驱动力使疏孔中的物质重新分布，而在这个末了阶段中，驱动力已大为减弱，剩下的驱动力把分隔两颗粒的晶界上的物质通过扩散流向疏孔。这阶段只有物质从晶界通过晶界的扩散和通过点阵的扩散两种机制是重要的。

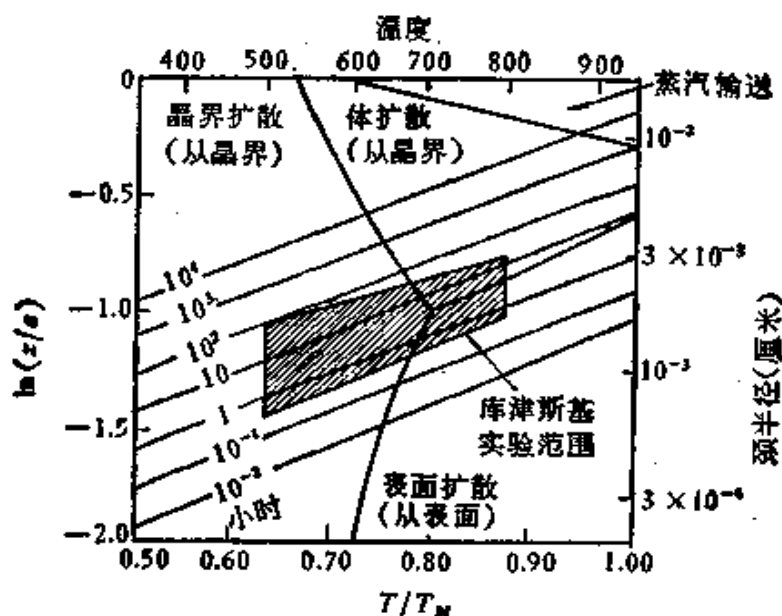


图 11.10 直径为 180 微米的球形银粉末和平板烧结的图解。
有阴影区域是库津斯基的实验范围。

根据上面的考虑，可以用 $\log(x/a)$ 作纵坐标， T/T_m 作横坐标作一烧结图解来表示烧结过程中，连接颈尺寸和温度、时间的关系以及在各种情况下的烧结机制，如图 11.10 所示。它是银粉末的烧结图解，图中粗线把图面划分为几个区域，各区域的烧结机制不同，细线表示烧结时间。有阴影部分是库津斯基的实验范围。可以看到，相同温度，烧结过程中烧结机制是可能发生变化的；相同时间，温度不同时，烧结机制也可以不一样。而在粗线条的位置

上,不同的机制可以得到相同的烧结效果。

定量地描述烧结过程需要简化模型,但实际上粉末的几何形状太复杂,烧结过程中还不断地变化,所以不可能精确地算出驱动力和确定物质的输送途径,即使在上面简化了的推导中也包含着好些近似的设想,比如所描绘的颈部轮廓就不大确切。后来不少工作者做了各式各样的计算^[58-61],布罗斯(P. Bross)等^[62]还用电子计算机模拟了烧结过程中连接颈的几何变化。但所有这些主要是数学上的处理,而对烧结机制很少有新的发展,读者如有兴趣,可以查阅所引的有关文献。

§ 11.6 疏孔体积的收缩

烧结过程中,样品的许多性质都会发生变化,例如硬度、电阻率、磁性等,这里要讨论的是与密度直接有关的疏孔的变化。

从图 11.6 可以看出,烧结时首先在粉末(或细丝材料)接触处形成连接颈,于是出现有尖角的疏孔,从热力学上的角度来看,这个系统是不平衡的,因为它的表面能还不是最小,于是在高温下,这些疏孔将逐渐变圆和收缩。在一定的温度下,对于玻璃材料,疏孔最后可以完全消失,而对于金属材料 and 无机物质晶体,比如钨、铜、难熔氧化物等,样品的疏孔只能随着时间而收缩到某一极限值。粉末冶金工作者很久以前就已注意到,对于这类材料的烧结样品,只有进行冷加工之后再一次烧结,才有可能消除全部疏孔,使它的密度达到极限值,这是一个实验事实。

另外,不管玻璃材料抑或晶体材料,在实用的烧结温度下,在一定的时间内,样品中的确有一个差不多稳定的疏孔数目,这数目明显地和温度有关。

莱因斯,伯琴纳耳(C. E. Birchenal)和休斯(L. A. Hughes)测量了铜粉末样品在氢中烧结过程中疏孔数目和大小分布的变化,他们发现靠近样品表层的疏孔很少,随着烧结时间的延长,疏孔总数下降,而平均尺寸增大。这种情况表明,一些小的疏孔已被大的所吸收,例如表 11.6 所列的数据,或者更全面些,用图形如图

11.11 所示。

表 11.6 在 0.0293 厘米² 横截面内疏孔的数目⁽³⁾

烧结温度 $^{\circ}\text{C}$		烧结时间 (小时)			
		1	10	100	1000
疏孔面积 9×10^{-4} 厘米 ²	800	1496	1370	1423	1339
	900	1654	1423	850	757
	1000	1415	1024	392	66
疏孔面积 12×10^{-4} 厘米 ²	800	0	1	5	5
	900	16	27	69	65
	1000	65	73	93	113

疏孔的体积为什么能够发生变化或者消失？在它们各个彼此独立的情况下，如果只有蒸发-凝结过程或者只有表面扩散过程在烧结时起作用，那么它只能改变疏孔的形状而不能改变其大小和数目。

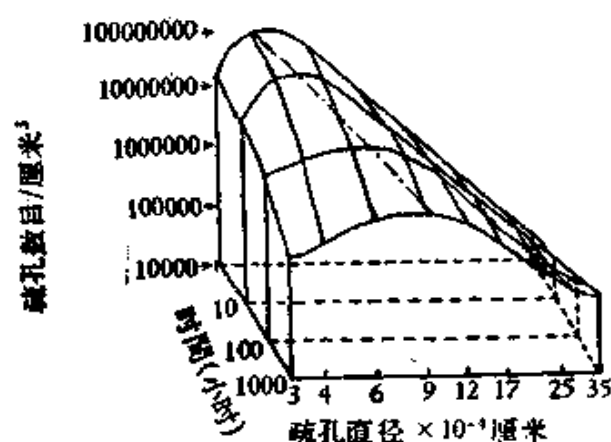


图 11.11 铜粉末在氢中 1000°C 烧结时，疏孔大小分布和时间的关系。
点划线表示在各个时间间隔内数目最多的疏孔大小。

上面已经讲到，样品冷加工后再一次烧结可以消除疏孔，基奇 (G. A. Geach) 等用显微镜观察发现，只要有晶界和疏孔连通，疏孔就可以不断地收缩，由于长时间退火，这些晶界一旦消失，疏孔就不再缩小了。这一事实使人有理由设想晶界连通疏孔时可能产生的作用。库津斯基从下述两方面考虑了这个问题^[63]：

(a) 设想疏孔由许多空位组成，它们可以各自通过晶界扩散

到样品表面而消失或者到达其他疏孔，于是失去空位的疏孔便缩小乃至零¹⁾，不过，如果根据这样的设想来计算铜样品在 1000 K 烧结时，其中一个半径为 10^{-3} 厘米的疏孔需要 2.5×10^3 小时才能消除，时间太长，不符合事实，所以疏孔不是凭借这种机制消失。

(b) 在曲率半径为 r 的表面下，过剩空位浓度大约为

$$\Delta C = \frac{\gamma \delta^3 c_0}{kT r},$$

式中 γ 为材料的表面张力， δ 为原子间距， c_0 为平面表面下的空位平衡浓度， k 为玻耳兹曼常数， T 为绝对温度。于是样品中便产生空位浓度梯度。这些过剩空位将迁移到最近邻的晶界，通过晶界扩散到曲率较小的表面（较大的疏孔或样品表面）而消失，后一阶段和前面的情况 (a) 相似。在这整个过程中，晶界扩散是快的，因此反应速率将为空位到晶界之间的体扩散所控制。根据这样的设想，可以证明，疏孔半径 r 和烧结时间 t 之间的关系为

$$r^3 = r_0^3 - \frac{3\gamma \delta^3 D}{kT} t,$$

式中 r_0 为开始时疏孔半径， D 为空位体扩散系数。对于铜样品在 1000K 烧结时， $D = 2.5 \times 10^{-9}$ 厘米²/秒， $\gamma = 1.43 \times 10^3$ 达因/厘米， $\delta = 2.56 \times 10^{-8}$ 厘米，于是使一个半径为 1.1×10^{-3} 厘米的疏孔消失所需的时间约为 280 小时。这是比较合理的数值，且和实验值相接近。但通常烧结操作只需几小时就行了，那是因为实际使用的样品中，疏孔半径一般只有几个微米或稍大一点，而比这里计算所用的数值小得多。

附录 11-I 氧化速率公式的推导

令正文中式(11.8)的 $i = 1, 2, 3$ (以后 $i = 1$ 时表示金属离子，2 表示非金属离子，3 表示电子)，则

1) 注意：空位只能从小疏孔扩散到大疏孔，于是大的疏孔增大，小的缩小或消失。

$$\frac{\dot{n}_1}{A} = \frac{300}{96500} \cdot \frac{t_1 \kappa}{|z_1| e N} \left(-\frac{d\mu_1}{dx} - z_1 e N \frac{d\phi}{dx} \right), \quad (11.27a)$$

$$\frac{\dot{n}_2}{A} = \frac{300}{96500} \cdot \frac{t_2 \kappa}{|z_2| e N} \left(-\frac{d\mu_2}{dx} - z_2 e N \frac{d\phi}{dx} \right), \quad (11.27b)$$

$$\frac{\dot{n}_3}{A} = \frac{300}{96500} \cdot \frac{t_3 \kappa}{|z_3| e N} \left(-\frac{d\mu_3}{dx} - z_3 e N \frac{d\phi}{dx} \right). \quad (11.27c)$$

因通过氧化层的正电量总量(不是粒子数)等于负电量总量,故

$$\dot{n}_1 = \dot{n}_2 + \dot{n}_3. \quad (11.28)$$

从式(11.27a)减去式(11.27b)及式(11.27c),从式(11.26)知道右边等于零,即

$$\begin{aligned} \frac{300}{96500} \cdot \frac{\kappa}{e N} \left[\left(-\frac{t_1}{|z_1|} \frac{d\mu_1}{dx} + \frac{t_2}{|z_2|} \frac{d\mu_2}{dx} + \frac{t_3}{|z_3|} \frac{d\mu_3}{dx} \right) \right. \\ \left. - (t_1 + t_2 + t_3) e N \frac{d\phi}{dx} \right] = 0. \end{aligned}$$

因 $t_1 + t_2 + t_3 = 1$, 我们可以解出局部电场强度为

$$\frac{d\phi}{dx} = \frac{1}{e N} \left(-\frac{t_1}{|z_1|} \frac{d\mu_1}{dx} + \frac{t_2}{|z_2|} \frac{d\mu_2}{dx} + \frac{t_3}{|z_3|} \frac{d\mu_3}{dx} \right). \quad (11.29)$$

再看,

$$1 \text{ 个金属离子} + |z_1| \text{ 电子} = 1 \text{ 个金属原子}, \quad (11.30a)$$

1 个非金属离子

$$= 1 \text{ 个非金属原子} + |z_2| \text{ 电子}. \quad (11.30b)$$

在平衡条件下,则

$$\mu_1 + |z_1| \mu_2 = \mu_{Me}, \quad (11.31a)$$

$$\mu_2 = \mu_x + |z_2| \mu_3, \quad (11.31b)$$

式中 μ_{Me} 是电中性金属原子的化学势, μ_x 是电中性非金属原子的化学势. 由吉布斯-林埃姆关系式

$$n_{Me} d\mu_{Me} + n_x d\mu_x = 0, \quad (11.32a)$$

n_{Me} 和 n_x 分别表示金属和非金属原子的摩尔数. 当氧化物的成分和化学计算值稍有出入,但相差很小时,则

$$d\mu_x \approx - \left| \frac{z_2}{z_1} \right| d\mu_{Me}^{(1)}, \quad (11.32b)$$

1) 若氧化物成分恰好等于化学计算值, 则 $d\mu_x = - \left| \frac{z_2}{z_1} \right| d\mu_{Me}$, 而不是近似相等. 式(11.32b)还利用了 $\left| \frac{z_2}{z_1} \right| = \frac{n_{Me}}{n_x}$ 关系式. 例如 Cu_2O , 铜为一价, 即 $z_1 = 1$, 氧为负二价, 即 $z_2 = -2$. 在此分子式中, 铜有两摩尔, 故 $n_{Me} = 2$, 氧有一摩尔, 故 $n_x = 1$, 于是 $\left| \frac{z_2}{z_1} \right| = \left| \frac{-2}{1} \right| = 2$, $\frac{n_{Me}}{n_x} = \frac{2}{1} = 2$, 这说明了上述关系式.

把式(11.29), 式(11.31a), 式(11.31b)和式(11.32b)代入式(11.27a)——(11.27c), 则

$$\frac{\dot{n}_1}{A} = \frac{300}{96500} \cdot \frac{i_1 i_3 \kappa}{eN} \left(-\frac{1}{|x_1|} \frac{d\mu_{Me}}{dx} \right), \quad (11.33a)$$

$$\frac{\dot{n}_2}{A} = \frac{300}{96500} \cdot \frac{i_2 i_3 \kappa}{eN} \left(-\frac{1}{|x_1|} \frac{d\mu_{Me}}{dx} \right), \quad (11.33b)$$

$$\frac{\dot{n}_3}{A} = \frac{300}{96500} \cdot \frac{i_3(i_1 + i_2)}{eN} \left(-\frac{1}{|x_1|} \frac{d\mu_{Me}}{dx} \right). \quad (11.33c)$$

应该注意的是: $x_3 = -1$.

因总的氧化速率等于每秒内氧化物增加的克当量数, 故

$$\left. \begin{aligned} \frac{\dot{n}_{eq}}{A} &= \frac{1}{A} (|\dot{n}_1| + |\dot{n}_2|) = \frac{1}{A} |\dot{n}_3| \\ &= \frac{300}{96500} \cdot \frac{(i_1 + i_2) i_3 \kappa}{eN} \cdot \frac{1}{|x_1|} \cdot \left| \frac{d\mu_{Me}}{dx} \right| \\ &= \frac{300}{96500} \cdot \frac{(i_1 + i_2) i_3 \kappa}{eN} \cdot \frac{1}{|x_2|} \cdot \left| \frac{d\mu_x}{dx} \right|. \end{aligned} \right\} \quad (11.34)$$

一般地来说, i_1 , i_2 , i_3 和 κ 都是 μ_{Me} 或 μ_x 的函数, 而每秒内通过氧化物的物质的量和 x 无关, 因此

$$\begin{aligned} \frac{\dot{n}_{eq}}{A} \int_0^x dx &= \frac{300}{96500} \cdot \frac{1}{eN} \int_{\mu_{Me}^{(g)}}^{\mu_{Me}^{(l)}} (i_1 + i_2) i_3 \kappa \frac{d\mu_{Me}}{|Z_1|} \\ &= \frac{300}{96500} \cdot \frac{1}{eN} \int_{\mu_x^{(l)}}^{\mu_x^{(g)}} (i_1 + i_2) i_3 \kappa \frac{d\mu_x}{|Z_2|}. \end{aligned}$$

上式中左边积分后等于 $\frac{\dot{n}_{eq}}{A} x$, 所以得到

$$\left. \begin{aligned} \frac{\dot{n}_{eq}}{A} &= \frac{300}{96500} \cdot \frac{1}{eN} \int_{\mu_{Me}^{(g)}}^{\mu_{Me}^{(l)}} (i_1 + i_2) i_3 \kappa \frac{d\mu_{Me}}{|x_1|} \cdot \frac{1}{x} \\ &= \frac{300}{96500} \cdot \frac{1}{eN} \int_{\mu_x^{(l)}}^{\mu_x^{(g)}} (i_1 + i_2) i_3 \kappa \frac{d\mu_x}{|x_1|} \cdot \frac{1}{x} \\ &= k_r \cdot \frac{1}{x}, \end{aligned} \right\} \quad (11.35)$$

这就是正文中的式(11.9), 式中各符号已在正文中作了说明.

附录 11-II 用扩散系数表示的 氧化速率公式的推导^[14]

如果 $i_3 \approx 1$, 则 $i_1, i_2 \rightarrow 0$, 由式(11.29)得到

$$\frac{d\phi}{dx} = \frac{1}{eN} \frac{d\mu_3}{dx}. \quad (11.36)$$

代入正文中的式(11.3), 并令 $i = 1, 2$, 则

$$\frac{\dot{n}_1}{A} = - \frac{B_1 c_1}{N} \left(\frac{d\mu_1}{dx} + x_1 \frac{d\mu_3}{dx} \right), \quad (11.37a)$$

$$\frac{\dot{n}_2}{A} = - \frac{B_2 c_2}{N} \left(\frac{d\mu_2}{dx} + x_2 \frac{d\mu_3}{dx} \right). \quad (11.37b)$$

由式 (11.31a) 和式 (11.31b), 且

$$d\mu_{Me} = RT d \ln a_{Me}, \quad (11.38a)$$

$$d\mu_n = RT d \ln a_n, \quad (11.38b)$$

式中 a_{Me} 和 a_n 分别代表金属原子和非金属原子的活度, 应用爱因斯坦公式

$$D_i^* = B_i kT,$$

D_i^* 是 i 型粒子在氧化物中的扩散系数, 故

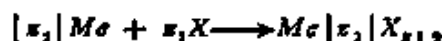
$$\frac{\dot{n}_1}{A} = - \frac{B_1 c_1}{N} \frac{d\mu_{Me}}{dx} = - D_1^* c_1 \frac{d \ln a_{Me}}{dx}, \quad (11.39a)$$

$$\frac{\dot{n}_2}{A} = - \frac{B_2 c_2}{N} \frac{d\mu_n}{dx} = - D_2^* c_2 \frac{d \ln a_n}{dx}. \quad (11.39b)$$

将式 (11.39a) 乘以 x_1 加上式 (11.39b) 乘以 x_2 , 然后从 $x = 0$ 积分到 $x = x$, 于是得到

$$\begin{aligned} \left(\frac{x_1 \dot{n}_1}{A} + \frac{|x_2 \dot{n}_2|}{A} \right) x = & - x_1 c_1 \int_{a_{Me}^{(0)}}^{a_{Me}^{(x)}} D_1^* d \ln a_{Me} \\ & + |x_2| c_2 \int_{a_n^{(0)}}^{a_n^{(x)}} D_2^* d \ln a_n, \end{aligned} \quad (11.40)$$

a_{Me} 和 a_n 不是彼此独立的, 它们之间有如下关系:



式中 Me 和 X 表示参与反应的金属原子和非金属原子, 从这化学反应式得到

$$(a_{Me})^{[x_2]} \cdot (a_n)^{x_1} = \text{常数},$$

故

$$[x_2] d \ln a_{Me} + x_1 d \ln a_n = 0. \quad (11.41)$$

式 (11.41) 实际上是吉布斯-杜埃姆方程的另一形式, 代入式 (11.40) 后得到

$$\left. \begin{aligned} k_r &= c_{eq} \int_{a_{\pm}^{(i)}}^{a_{\pm}^{(s)}} \left(\frac{z_1}{|z_2|} D_1^* + D_2^* \right) d \ln a_{\pm} \\ &= c_{eq} \int_{a_{Me}^{(s)}}^{a_{Me}^{(i)}} \left(D_1^* + \frac{|z_2|}{z_1} D_2^* \right) d \ln a_{Me}, \end{aligned} \right\} \quad (11.42)$$

这就是正文中的式 (11.13), 式中 $c_{eq} = z_1 c_1 = |z_2| c_2$, 即金属或非金属离子的浓度(克当量/厘米³)。

第五編 参考文献

- [1] Jost W., Diffusion in Solids, Liquids and Gases, Academic Press (1960).
- [2] Smithells C. J., Metals Reference Book, Butterworths (1976).
- [3] Barrer R. M., Diffusion in and through Solids, Cambridge Uni. Press, (1951).
- [4] Seitz W., Diffusion in Metallen, Springer (1955).
- [5] Shewmon P. G., Diffusion in solids, McGraw-Hill (1963).
- [6] Le Clair A. D., Diffusion of Metals in Metals, Prog. Met. Physics, Vol. 1, pp. 306—379; 1951; Vol. 4, pp. 265—332, Pergamon (1953).
- [7] Seitz F., Fundamental Aspects of Diffusion in Solids, Phase Transformation in Solids, Wiley pp. 72—148(1951).
- [8] Lazarus D., Diffusion in Metals, Solid State Physics, Vol. 10, pp. 71—126 (1960).
- [9] Zener C., Theory of Diffusion, Imperfections in Nearly Perfect Crystals, Wiley, pp. 289—314(1952).
- [10] Smoluchowski R., Movement and Diffusion Phenomena in Grain Boundaries, Imperfections in Nearly Perfect Crystals, Wiley, pp. 451—475(1952).
- [11] Smoluchowski R., Structure and Anisotropy of Diffusion in Grain Boundaries, Defects in Crystalline Solids, The Phys. Soc., pp. 197—202(1955).
- [12] Turnbull D., Diffusion Short Circuit and their Roll in Precipitation, Defects in Crystalline Solids, The Phys. Soc., pp. 203—211(1955).
- [13] van Buuren H. G., Imperfections in Crystals, North Holland, pp. 404—433, (1960).
- [14] Atom Movement, ASM (1951).
- [15] Seeger A., Theorie der Gitterfehlstellen, Handbuch der Physik, Bd. VII/I, S. 406—427, Springer (1955).
- [16] Nowick A. S. and Burton J. J., Diffusion in Solids, Recent Developments, Academic Press (1976).
- [17] Stark J. P., Solid State Diffusion, Wiley (1976).
- [18] Peterson N. L., Diffusion in Metals, Solid State Physics, Vol. 22, pp. 409—512(1968).
- [19] Huntington H. B. and Seitz F., *Phys. Rev.*, 61, 315(1942); Huntington H. B., *Phys. Rev.*, 61, 325(1942); Huntington H. B. and Seitz F., *Phys. Rev.*, 76, 1728(1949).
- [20] Zener C., *Acta Cryst.*, 3, 346(1950).
- [21] Zener C., *J. Appl. Phys.*, 22, 372(1951).
- [22] Le Claire D., *Acta Met.*, 1, 438(1953).
- [23] Shewmon P. G. and Bechtold J. H., *Acta Met.*, 3, 452(1955).
- [24] Nachtrieb N. H. and Handler G. S., *Acta Met.*, 2, 705(1954).
- [25] Seeger A., Föll H. and Frank W., Self-interstitials, vacancies and their clusters

in Silicon and Germanium, Radiation Effects in Semiconductors, The Institute of Physics, pp. 12—29(1976).

- [26] Rice S. A., *Phys. Rev.*, 112, 804(1958).
- [27] Huntington H. B., *Phys. Rev.*, 91, 1092(1953).
- [28] Huntington H. B., Shinn G. A. and Wajda E. S., *Phys. Rev.*, 91, 246(1953); 99, 1085(1955).
- [29] Dienes G. J., *Phys. Rev.*, 89, 185(1953).
- [30] Vineyard G. H. and Dienes G. J., *Phys. Rev.*, 93, 265(1954).
- [31] Reiss H., *Phys. Rev.*, 118, 230(1959).
- [32] Lazarus D., Impurities and Imperfections in Metallic Diffusion, Impurities and Imperfections, pp. 107—120, ASM (1955).
- [33] Hoffman R. E., Turnbull D. and Hart E. W., *Acta Met.*, 3, 417(1955); Hart E. W., Hoffman R. E. and Turnbull D., *Acta Met.*, 5, 74(1957); Hoffman R. E., *Acta Met.*, 6, 95(1958).
- [34] Lazarus D., *Phys. Rev.*, 93, 973(1954).
- [35] Blatt F. J., *Phys. Rev.*, 99, 600; 1708(1955).
- [36] Alfred L. C. R. and March N. H., *Phys. Rev.*, 103, 877(1956).
- [37] Smigelskas A. D. and Kirkendall E. O., *Trans. AIME*, 171, 130(1947).
- [38] Gonzalez O. D. and Orlandi R. A., *Trans. AIME*, 233, 1878(1965).
- [39] Hoffman R. E., *Acta Met.*, 4, 97(1956).
- [40] Couling S. R. L. and Smoluchowski R., *J. Appl. Phys.*, 25, 1538(1954).
- [41] Winegard W. C., *Acta Met.*, 1, 230(1953).
- [42] Wagner C., *Z. Chemie*, B21, 25(1933); B31-32, 447(1935—36).
- [43] Hauffe K., The Mechanism of Oxidation of Metals and Alloys at High Temperature, *Prog. Met. Phys.*, Vol. 4, pp. 71—104, Pergamon (1953).
- [44] Wagner C., Diffusion and High Temperature Oxidation of Metals, *Atom Movement*, pp. 158—173 (1951).
- [45] Hauffe K., *Oxidation of Metals*, Plenum, (1965).
- [46] Cabrera N. and Mott N. F., Theory of the Oxidation of Metals, *Reports on Progress in Physics*, Vol. 12, pp. 163—184(1948—49).
- [47] Rhines F. N., Gas-Metal Diffusion and Internal Oxidation, *Atom Movement*, pp. 174—191, ASM (1951).
- [48] Cupp C. R., Gases in Metals, *Prog. Met. Phys.*, Vol. 4, pp. 105—173, Pergamon (1953).
- [49] Alefeld G. and Völkl J., *Hydrogen in Metals*, I, II, Springer (1978).
- [50] Andrew J. H., Lee H. (李薰), Leoyd H. K., and Stephenson H., *J. Iron Steel Inst.*, 186, 208(1947).
- [51] Chang P. L. (张沛霖), Bennett W. D. G., *J. Iron Steel Inst.*, 170, 205(1952).
- [52] Duwez P., Diffusion in Sintering, *Atom Movement*, pp. 192—208, ASM (1951).
- [53] Geach G. A., The Theory of Sintering, *Prog. Met. Phys.*, Vol. 4, pp. 174—204 (1953).
- [54] Nabarro F. R. N., Deformation of Crystal by the Motion of Single Ions, Report of a Conference on the Strength of Solids, pp. 75—90, The Phys. Soc. (1948).
- [55] Kuzynski G. C., *Trans. AIME*, 185, 169(1949).

- [56] Kuzynski G. C., *J. Appl. Phys.*, 20, 1160(1949).
- [57] Ashby M. F., *Acta Met.*, 22, 275(1974).
- [58] Nichols F. A. and Mullins W. W., *J. Appl. Phys.*, 36, 1826(1965).
- [59] Nichols F. A., *J. Appl. Phys.*, 37, 2805(1966).
- [60] Nichols F. A., *Acta Met.*, 16, 103(1968).
- [61] Exner H. E. and Bross P., *Acta Met.*, 27, 1007(1979).
- [62] Bross P. and Exner H. E., *Acta Met.*, 27, 1013(1979).
- [63] Kuczynski G. C., *Acta Met.*, 4, 58(1956).

人名索引

二 至 三 画

丁尼斯 (Dienes G. J.) 513
下地 (Shimoji, M.) 171
马奇 (March, N. H.) 520
马萨耳斯基 (Massalski, T. B.) 204
久保 (Kubo, R.) 413
门特 (Menter, J.W.) 213, 249

四 画

王竹溪 391
巴瑞特 (Barrett, C. S.) 34
巴特勒特 (Bartlett, J. H.) 224
贝克 (Becker, J. A.) 539
贝克 (Becker, R.) 492
贝尔盖曾 (Berghezen, A.) 256
贝特 (Bethe, H.) 155
戈根哈姆 (Guggenheim, E. A.) 155
牛顿 (Newton, I.) 490, 565
乌耳夫 (Wulff, J.) 566
乌曼斯基 (Уманский, Я. С.) xiv
厄赫特 (Achter, M.R.) 536, 538
厄谢拜 (Eshelby, J. D.) 291, 300
厄瓦尔 (Ewald, P. P.) 70
夫兰克 (Frank, F. C.) 25, 137, 249
夫里曼 (Freeman, A. J.) 75
夫里德耳 (Friedel, J.) 195, 214
夫仑克耳 (Френкель, Я. И.) 213, 318
韦伯 (Webb, W. W.) 272
韦佛 (Wever, F.) 105
韦阿尔 (Weare, D.) 204
韦特 (Wert, C.) 544
韦斯特格兰 (Westgren, A.) 79

五 画

古川 (Furukawa, K.) 25
瓦格勒 (Wagner, C.) 548, 553
布兰登 (Brandon, D. G.) 249

布里渊 (Brillouin, L.) 9, 25
布拉特 (Blatt, F. J.) 224, 520
布莱威特 (Blewitt) 241
布林克曼 (Brinkman, J. A.) 235
布洛赫 (Bloch, F.) 4
布罗斯 (Bross, D.) 570
布腊坦 (Bratain, W. H.) 539
布鲁伟尔 (Brewer, L.) 36
布喇格 (Bragg, W. L.) 51, 228
皮涅斯 (Пинес Б. Я.) xiv
皮斯 (Pease, R. S.) 236
卡布雷拉 (Cabrera, N.) 392, 567
卡恩 (Cahn, R. W.) xv
卡斯帕 (Kaspar, J. S.) 25, 137
卡林顿 (Carrington, W.) 428
尼克森 (Nickerson, R. A.) 539
尼尔森 (Nilsson, P. O.) 201
兰斯利 (Ransley, C. E.) 562
本涅脱 (Bennett, L. H.) 140

六 画

孙瑞馨 264
达尔文 (Darwin, C. G.) 212
达许 (Dash, W. C.) 315
达肯 (Darken, L. S.) 522, 545
达马斯克 (Damask, A. C.) 224
西芒斯 (Simmons,) 241
西佛特 (Siverts, A.) 480
吉布斯 (Gibbs, J. W.) 78, 491
吉耳曼 (Gilman, J. J.) 327
休斯 (Hughes, L. A.) 570
休漠-饶塞里 (Hume-Rothery, W.) 79, 112
米里亚 (Millea, M. F.) 493
米金 (Meakin, D.) 301
米德马 (Miedema, A. R.) 40
华盛顿 (Washburn, J.) 446

华森 (Watson, R. E.) 140
 托马斯 (Thomas, W. R.) 308
 齐曼 (Ziman, J. M.) xvi
 伊辛 (Ising, E.) 157
 考夫曼 (Kaufman, L.) 37
 考兹曼 (Kauzmann, W.) 151
 考塞耳 (Kossel, W.) 382
 约翰森 (Johnson, R. A.) 33
 亨丁顿 (Huntington, H. B.) 213, 497

七 画

李薰 560
 李荫远 170
 陈念贻 40
 陈能宽 254
 杜埃姆 (Duhem) 491, 575
 杜威兹 (Duwez, P.) 145
 克立斯钦 (Christian, J. W.) xv
 克莱恩曼 (Kleinman, L.) 55
 克肯达耳 (Kirkendall, E. O.)
 491, 528
 克隆兹 (Klontz, E. E.) 253
 克隆纳 (Kröner, E.) 181, 188
 沙斯 (Sass, S. A.) 441
 沙斯科里斯卡雅 (Шаскольская,
 M. П.) 264
 伯西尔 (Bursill, L. A.) 152
 伯格斯特 (Burgers, J. M.) 213
 伯顿 (Burton, W. K.) 392
 伯琴纳耳 (Birchena, C. E.) 570
 伯纳耳 (Bernal, J. D.) 26, 29
 肖克莱 (Shockley, W.) 334, 336
 肖脱基 (Schottky, G.) 445
 肖脱基 (Schottky, W.) 505, 512
 沃克西 (Okkarse, B.) 538
 怀恩加特 (Winegard, W. C.) 540
 吕克 (Lücke, K.) 322, 452
 里夫希茨 (Лившиц, Б. Г.) 122
 玛辛 (Masing, G.) xiv
 纳巴罗 (Nabarro, F. R. N.) 214
 纳赫特里布 (Nachtrieb, N. H.) 498

八 画

杨振宁 171

张宗燧 157
 张沛霖 560
 阿什比 (Ashby, M. F.) 568
 阿尔哈罗夫 (Архаров, В. И.) 445,
 阿耳夫勒特 (Alfred, L. C. R.) 520
 阿瑞纽斯 (Arrhenius, S.) 492, 549
 阿伏伽德罗 (Avogadro) 376, 549
 阿佛巴赫 (Averbach, B. L.) 159
 阿培耳 (Abeles, P.) 224
 阿默林克斯 (Amelinckx, S.) 427, 428
 拉扎留斯 (Lazarus, D.) 220, 520
 罗兹博姆 (Roozeboom, H. W. B.)
 78
 波兰伊 (Polanyi, M.) 213
 金兴 (Kinchin, G. H.) 236
 泡令 (Pauling, L.) 4, 36
 泡利 (Pauli, W.) 4
 坦布耳 (Turnbull, D.) 538
 法斯特 (Fast, J. D.) 556, 559
 明斯特 (Münster, A.) 162
 昂萨格 (Onsager, L.) 171
 居里 (Curie, P.) 380
 英顿博姆 (Инденбом, В. Л.) 269
 杰克森 (Jackson, K. A.) 393
 杰姆金 (Temkin, D. E.) 395
 帕克 (Parker, E. R.) 446, 539

九 画

侯野 (Matano, C.) 486, 523
 施韦德 (Schwed, P.) 567, 568
 哈瓦斯 (Haworth, C. W.) 132
 哈里森 (Harrison, R. A.) 52
 哈里森 (Harrison, W. A.) 237
 哈森 (Haasen, P.) xv
 哈恰图良 (Khachaturyan, A. G.) 171
 科贝特 (Corbett, J.) 239, 241
 科希 (Cauchy) 35
 科特雷耳 (Cottrell, A. H.) 214, 308
 范布尔仑 (Van Bueren, H. G.) 214
 范亚德 (Vineyard, G. H.) 233, 513
 范利姆特 (Van Liempt, J.) 543
 洛孚斯基 (Loferski, J. J.) 239
 洛底 (Lothe, J.) 214
 洛默 (Lomer, W. M.) 224

威尔森 (Wilson, E. H.) 436
威耳斯道夫 (Wilsdorf, H. G. F.) 301

威廉斯 (Williams, E. J.) 166
玻耳曼 (Bollmann, W.) 436
玻耳兹曼 (Boltzmann, L.) 190, 572
玻恩 (Born, M.) 196, 397
莱文 (Levine, D.) 151
莱恩斯 (Rhines, E. N.) 536, 570
莱勃弗里德 (Leibfried, G.) 321
拜德 (Bond, W. L.) 269
费伽 (Vegard) 177
查耳默斯 (Chalmers, B.) xiv
费密 (Fermi, E.) 46, 520
派恩斯 (Pines, D.) 48

十 画

钱临照 212
朗道 (Landau, L. D.) 153
朗缪尔 (Langmuir, I.) 388
高斯 (Gauss, C. F.) 482
高斯基 (Горский, Б. С.) 166
特沃特 (Tewordt, L.) 220
特纳 (Turner, T. J.) 541
格拿那图 (Granato, A.) 322
格鲁津 (Грузин, П. Л.) 120
哥代 (Gordy, W.) 40
哥耳什密特 (Goldschmidt, V. M.) 14
海格 (Hagg, G.) 141, 540
海涅 (Heine, V.) 204
桑顿 (Thornton, P. R.) 333
泰波 (Tabor, D.) 407
泰勒 (Taylor, G. I.) 213
埃根 (Eggen, D. T.) 239
库尔久莫夫 (Курдюмов, Г. В.) 118
库尔纳可夫 (Кузнецов, Н. С.) 78
库津斯基 (Kuczynski, G. C.) 566, 571
恩格耳斯 (Engels, N.) 36
夏勒 (Shaler, A. J.) 566
诺维克 (Nowick, A. S.) 188
佩尔斯 (Peierls, R.) 289
索末菲 (Sommerfeld A.) 4
索勒 (Sorét) 528

索文 (Soven, P.) 207

十一 画

郭可信 151, 152
寇林 (Couling, S. G. L.) 538
寇勒 (Koehler, J. S.) 240, 322
梅克林 (McLean, D.) 388
累克勒 (Le Claire, A. D.) 498
莫特 (Mott, N. F.) 171, 549
康托洛娃 (Контарова, Т. А.) 213, 554
曾纳 (Zener, C.) 213, 318
基奇 (Geach, G. A.) 102, 515
菲利普斯 (Phillips, J. C.) 40, 55
维格纳 (Wigner, E. P.) 9, 540
维兹尔 (Wirtz, K.) 530

十二 画

黄昆 179, 190
汤姆森 (Thompson, M. W.) 235
汤姆森 (Thompson, N.) 339
富耳曼 (Fullman, R. L.) 333
富米 (Fumi, F. G.) 217, 513
斯莫尔曼 (Smallman, R. E.) xiv
斯莫留乔夫斯基 (Smoluchowski, R.) 436, 538
斯梅克耳 (Smekel, A.) 211
斯诺克 (Snoek, J.) 185
斯特伦斯基 (Stranski, I. N.) 382
斯坦因哈特 (Steinhardt, P. J.) 151
斯特罗 (Stroh, A. N.) 338
斯密锡耳 (Smithell, G. J.) 562
斯密吉斯加斯 (Smigelskas, A. D.) 521
惠兰 (Whelan, M. J.) 327, 333
琼斯 (Jones, H.) 200
琼根伯格 (Jongenberg, P.) 224
登纳 (Denney, J. M.) 239
斐克 (Fick, A.) 475, 528
塔曼 (Tammann, G.) xiv
谢赫特曼 (Shechtman, D.) 151

十三 画

葛庭谦 435, 561
塞兹 (Seitz, F.) 9, 498