第 4 章　扩散题解

1. 一块厚度为 d 的薄板，在 T_1 温度下两侧的浓度分别为 w_1，w_0（$w_1>w_0$），当扩散达到平稳态后，给出①扩散系数为常数，②扩散系数随浓度增加而增加，③扩散系数随浓度增加而减小等三种情况下浓度分布示意图。并求出①种情况板中部的浓度。

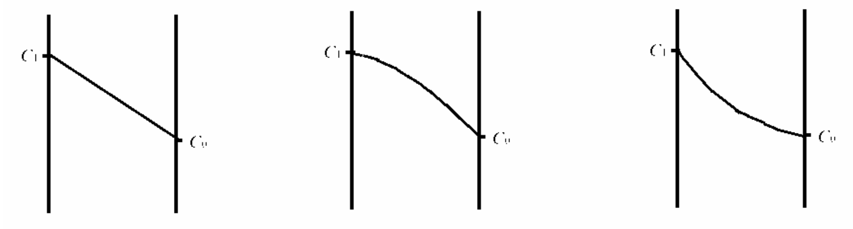
解：一维扩散的平稳态有　$D\dfrac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}x}=$常数

①扩散系数为常数时，$\mathrm{d}C/\mathrm{d}x$ 也应为常数，故浓度分布是直线。

其中部的浓度 $C=\dfrac{w_1-w_0}{2}$

②扩散系数随浓度增加而增加时，$\mathrm{d}C/\mathrm{d}x$ 应随浓度增加而减小，浓度分布曲线是上凸的曲线。

③扩散系数随浓度增加而减小时，$\mathrm{d}C/\mathrm{d}x$ 应随浓度增加而增加，浓度分布曲线是下凹的曲线。



(1)　　(2)　　(3)

2. 上题 d=2mm，w_1=1.4%，w_0=0.15%。在 T_1 温度下 w_1 和 w_0 浓度的扩散系数分别为 $D_{w1}=7.7\times10^{-11}\mathrm{m^2\cdot s^{-1}}$，$D_{w0}=2.5\times10^{-11}\mathrm{m^2\cdot s^{-1}}$。问板的两侧表面的浓度梯度的比值为多大?设 w=0.8%≡ρ=60kg/m^3，问扩散流量为多少?（设扩散系数随浓度线性变化）

解：①两侧表面的浓度梯度的比值：

因　$D_{w_1}\dfrac{\mathrm{d}C_1}{\mathrm{d}x}=D_{w_0}\dfrac{\mathrm{d}C_0}{\mathrm{d}x}$，故　$\dfrac{\mathrm{d}C_1/\mathrm{d}x}{\mathrm{d}C_0/\mathrm{d}x}=\dfrac{D_{w_0}}{D_{w_1}}=\dfrac{2.5}{7.7}=0.325$

②因扩散系数随浓度线性变化，设

$D=a+bC$

因　$D_1=a+bC_1$　　$D_0=a+bC_0$

求得　$a=D_1-\dfrac{D_1-D_0}{C_1-C_0}C_1$　　$b=\dfrac{D_1-D_0}{C_1-C_0}$

扩散流量　$J=-(a+bC)\dfrac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}x}$

上式积分得　$-Jx=aC+\dfrac{b}{2}C^2+d$

边界条件：$x=l$，$C=C_0$；代入上式得：

$$J=-[a(C_1-C_0)+\frac{b}{2}(C_1^2-C_0^2)]\frac{1}{l}$$

把 a 和 b 代入得

$$J=-\{(D_1-\frac{D_1-D_0}{C_1-C_0})(C_1-C_0)+\frac{1}{2}\frac{D_1-D_0}{C_1-C_0}(C_1^2-C_0^2)\}\frac{1}{l}=\frac{(D_1-D_0)(C_1-C_0)}{2l}$$

把重量百分数转化为体积浓度，因 w=0.8%≡60kg/m^3

故 $C_1 = \dfrac{1.4}{0.8} \times 60 = 105\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$ $\quad C_0 = \dfrac{0.15}{0.8} \times 60 = 11.25\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$

把浓度代入流量式子，最后得

$$J = \frac{(7.7-2.5)(105-11.25)\times 10^{-11}}{2\times 10^{-3}}\mathrm{kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}} = 2.44\times 10^{-6}\mathrm{kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}}$$

3. 根据图 4-5(b)和(c)给出的资料，计算 x(Ni)=0.4 以及 x(Ni)=0.6 两种合金在 900°C 时的互扩散系数。并和实测数据作比较。

解：从资料查得

x_{Ni}	φ	$D_{\mathrm{Ni*}}^{\mathrm{Au\text{-}Ni}}$	$D_{\mathrm{Au*}}^{\mathrm{Au-N}i}$
0.4	0.4	8.8×10^{-14}	10^{-13}
0.6	0.24	2.45×10^{-14}	4.08×10^{-14}

把上列数据代入 $\widetilde{D} = (x_{\mathrm{A}} D_{\mathrm{B*}}^{\mathrm{AB}} + x_{\mathrm{B}} D_{\mathrm{A*}}^{\mathrm{AB}})\varphi$

得 $\widetilde{D}_{\mathrm{Ni=0.4}} = 3.7\times 10^{-14}\mathrm{m^2 \cdot s^{-1}}$ $\quad \widetilde{D}_{\mathrm{N}i=0.6} = 7.82\times 10^{-15}\mathrm{m^2 \cdot s^{-1}}$

和实测数据接近。

4. 一个封闭钢管，外径为 1.16cm，内径为 0.86cm，长度为 10cm。管内为渗碳气氛，管外为脱碳气氛。在 1000℃保温 100h 后（达到平稳态扩散），共有 3.60g 碳逸出钢管。钢管的碳浓度分布如下所示：

r/cm	w(C)/%	r/cm	w(C)/%
0.553	0.28	0.491	1.09
0.540	0.46	0.479	1.20
0.527	0.65	0.466	1.32
0.516	0.82	0.449	1.42

计算各个浓度下的扩散系数，画出浓度-扩散系数曲线。

解：因稳态扩散，各处浓度不变，扩散 t 时刻后，扩散物质量 Q 为：

$$Q = JAt$$

其中 $A = 2nrl$ 是长度为 l 的钢管在半径 r 处的圆管面积。故

$$J = \frac{Q}{2\pi rlt}$$

根据扩散定律

$$J = \frac{Q}{2\pi rlt} = -D\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}r}$$

把上式整理得

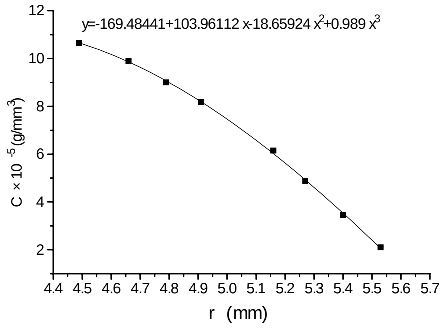
$$D = -\frac{Q}{2\pi rlt}\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}C}$$

根据 w(C)%= 0.8≡60kg/m^3，把数据换成 r 与体积浓度 C

r (mm)	C×10^{-5}kg/mm^3	r (mm)	C×10^{-5}kg/mm^3
5.53	2.10	4.91	8.175
5.4	3.45	4.79	9.00
5.27	4.875	4.66	9.90
5.16	6.15	4.49	10.65

根据上表画图，如下图所示：

并拟合曲线方程：



$$C=-169.4844+103.96112r+18.65924r^2+0.989r^3$$

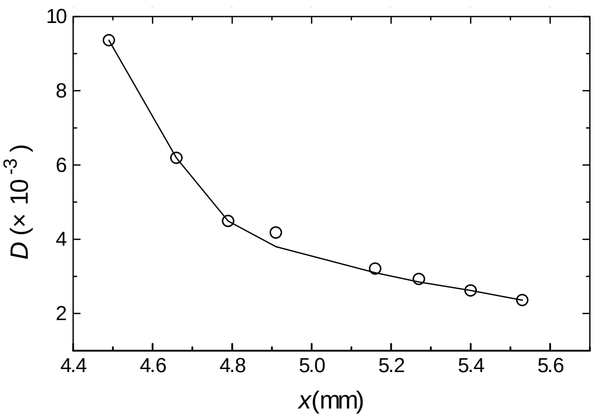
$$\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}r}=103.96112-37.31848r+2.967r^2$$

$$D=-\frac{Q}{2\pi lt}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}C}=-\frac{3.6}{2\pi\times100\times3600}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}C}=-1.59\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}C}$$

计算各处的 D 如下：

r (mm)	**dr/dC** ($\times10^3$mm^4·s^{-1})	**D** ($\times10^{-3}$ mm^2·s^{-1})	**r** (mm)	**dr/dC** ($\times10^3$mm^4·s^{-1})	**D** ($\times10^{-3}$ mm^2·s^{-1})
5.53	-8.56	2.46	4.91	-12.91	4.18
5.40	-9.06	2.62	4.79	-14.88	4.94
5.27	-9.70	2.93	4.66	-18.14	6.19
5.16	-10.41	3.21	4.49	-26.43	9.36

扩散系数与距离的图示如下：



5. 一块厚钢板，w(C)=0.1%，在 930℃渗碳，表面碳浓度保持 w(C)=1%，设扩散系数为常数，D=0.738exp[-158.98(kJ/mol)/RT]（cm^2·s^{-1}）。问距表面 0.05cm 处碳浓度 w(C)升至 0.45%所需要的时间。若在距表面 0.1cm 处获得同样的浓度（0.45%）所需时间又是多少?导出在扩散系数为常数时，在同一温度下渗入距离和时间关系的一般表达式。

解：先求出在 930℃的扩散系数

D=0.738exp[-158.98(kJ/mol)/RT] (cm^2·s^{-1})

=0.738exp[-158.98/8.314×1203] (cm^2·s^{-1})=9.22×10^{-8} (cm^2·s^{-1})

按题意，浓度分布符合误差函数解： $C=C_s-(C_s-C_0)\mathrm{erf}(\frac{x}{2\sqrt{Dt}})$

C_s=1　　C_0=0.1　　C=0.45

$$erf(\frac{x}{2\sqrt{Dt}})=\frac{C_s-C}{C_s-C_0}=\frac{1-0.45}{1-0.1}=0.611$$

查误差函数数值表，得

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}=0.61$$

①x=0.05cm，

$$t=\frac{x^2}{4D\times0.61^2}=\frac{0.05^2}{4\times9.22\times10^{-8}\times0.61^2}\mathrm{s}=1.822\times10^4\mathrm{s}=5.061\mathrm{h}$$

②因要求的渗入浓度与上面相同，故 erf(β)=0.611，即β为常数。在同一温度下，两个不同距离 x_1 和 x_2 所对应的时间 t_1 和 t_2 有如下关系：即

$$\frac{x_1}{\sqrt{Dt_1}}=\frac{x_2}{\sqrt{Dt_2}} \qquad 即 \quad t_2=(\frac{x_2}{x_1})^2 t_1$$

故在距表面 0.1cm 处获得同样的浓度（0.45%）所需时间 t_2 为

$$t_2=(\frac{0.1}{0.05})^2\times1.822\times10^4\mathrm{s}=7.288\times10^4\mathrm{s}=20.24\mathrm{h}$$

③根据②的解释，同一温度下渗入距离和时间关系的一般表达式为

$x=k\sqrt{t}$　　　其中 k 为某一常数。

6. 上题，问要在什么温度下渗碳才能在上题求出距表面 0.05cm 处获得碳浓度 w(C)为 0.45%所需要的相同时间内使距表面 0.1cm 处获得 0.45%的碳浓度?

解：因要求的渗入浓度与上面相同，故 erf(β)=0.611，即β为常数。即在相同时间内，两个不同温度 T_1 和 T_2 相对应的扩散系数 D_1 和 D_2 有如下关系

$$\frac{x_1}{\sqrt{D_1}}=\frac{x_2}{\sqrt{D_2}} \qquad 即 \frac{\exp(-Q/RT_2)}{\exp(-Q/RT_1)}=(\frac{x_2}{x_1})^2$$

整理上式得

$$T_2=\frac{T_1}{1-2T_1(R/Q)\ln(x_2/x_1)}=\frac{1203}{1-2\times1203\times(8.314/158980)\ln0.5}=1318\mathrm{K}$$

7. 在纯铜圆柱体一个顶端电镀一层薄的放射性同位素铜。在高温退火 20h 后，对铜棒逐层剥层测量放射性强度α（α正比于浓度），数据如下：

距顶端距离 x/cm	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
α(任意单位)	5012	3981	2512	1413	524.8

求铜的自扩散系数。

解：因放射性同位素强度α和浓度 C 成正比，C=$B\alpha$，B 为比例常数。根据高斯解有

$$B\alpha=\frac{M}{\sqrt{\pi Dt}}\exp(-\frac{x^2}{4Dt})$$

上式取对数，得

$$\ln\alpha=\ln\frac{M}{\sqrt{\pi Dt}}-\frac{x^2}{4Dt}$$

把数据转换成 lnα和 x^2，得

$x^2\times10^{-2}=z$	0.01	0.04	0.09	0.16	0.25
$\ln\alpha=y$	8.52	8.29	7.83	7.25	6.26

用线性回归，方程　$y=a+bz$ 得

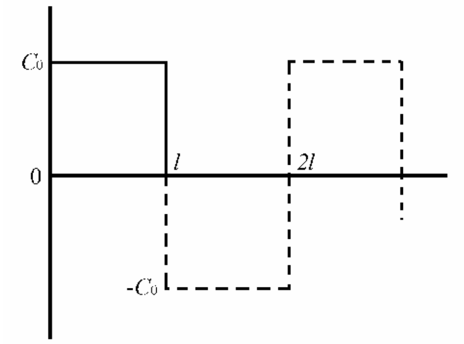
a=8.659　　b=–935.82

$$D=-\frac{1}{4bt}=\frac{1}{4\times 935.82\times 3600}\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}=3.71\times10^{-9}\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$$

8. α-Fe 薄板中含有一定量的氢，均匀分布。在 20℃下脱氢。设表面浓度为零，若薄板厚度为 10mm，问把全部氢的 90%除掉要多长时间?氢在α-Fe 中的扩散系数：D_0=0.0011cm^2·s^{-1}，Q=11.53kJ·mol^{-1}。除了用解析解外，设计一个程序，用计算机求解，对比所得结果。

解：这时浓度衰减过程，如果把原始浓度开拓为三角级数，可以利用三角级数解。

$$C=C_0\sum_{n=1}^{\infty}b_n\sin\frac{n\pi x}{l}$$



式中 b_n 为

$$b_n=\frac{1}{l}\int_0^l C_0\sin\frac{n\pi x}{l}\text{d}x+\int_l^{2l}-C_0\sin\frac{n\pi x}{l}\text{d}x$$
$$=\frac{C_0}{l}\{(-\frac{l}{n\pi}\cos n\pi+\frac{l}{n\pi})+(\frac{l}{n\pi}\cos 2n\pi-\cos n\pi)$$
$$=\frac{2C_0}{n\pi}[1-\cos n\pi]$$

$b_n=4C_0/n\pi$　　其中 n 为奇数。

原始浓度可写为

$$C=\frac{4C_0}{\pi}\sum_{j=0}^{\infty}\frac{1}{2j+1}\sin(\frac{2j+1}{l}\pi x)$$

扩散方程的解：

$$C=\frac{4C_0}{\pi}\sum_{j=0}^{\infty}\frac{1}{2j+1}\sin(\frac{2j+1}{l}\pi x)\exp[-(\frac{2j+1}{l})^2Dt]$$

单位长度的板内在扩散前的物质量为 C_0l，要求扩散后的物质量为 $C_0l/10$，故

$$0.1l=\frac{4}{\pi}\sum_{j=0}^{\infty}\frac{1}{2j+1}[\int_0^l\sin\frac{2j+1}{l}\pi x\text{d}x]\exp[-(\frac{2j+1}{l}\pi)^2Dt]$$
$$=\frac{8l}{\pi^2}\sum_{j=0}^{\infty}\frac{1}{(2j+1)^2}\exp[-(\frac{2j+1}{l}\pi)^2Dt]$$

近似只取其主项，即 j=0 项

$$\frac{0.1\pi^2}{8}=\exp[-(\frac{\pi}{l})^2Dt]\qquad\text{即}\qquad t=\frac{l^2}{D\pi^2}\ln\frac{0.1\pi^2}{8}$$

计算在 20°C 下氢的扩散系数

$$D=0.0011\exp(-\frac{11530}{8.314\times293})=9.678\times10^{-6}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$$

把各数据代入时间的方程，得

$$t=-\frac{0.1^2}{\pi^2\times9.678\times10^{-6}}\ln\frac{0.1\pi^2}{8}=2.19\times10^4\text{s}=6.08\text{h}$$

用计算机求解得 21906s

9. 设一钢板在 920℃分隔两种气氛，钢板的厚度为 10mm，原始碳含量 w(C)为 0.1%，钢板一侧和气氛的平衡碳势为 0.9%，另一侧为 0.4%。①求 20h 后钢板的浓度分布。②问经历

多长时间钢板内的扩散达到平稳态?此时碳以多大的流量从钢板的一侧扩散到另一侧?（用数值解。$D=8.072\times10^{-8}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$）

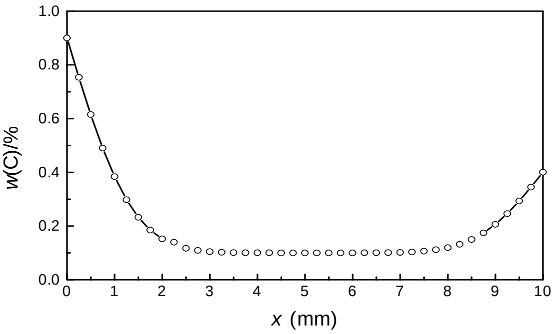
解：按教材给出的程序，设时间步长为 720s，距离步长为 0.25mm。

则 n=100，m=40 $\quad T=\dfrac{Dt}{l^2}=\dfrac{8.07\times10^{-6}\times72000}{10^2}=5.8\times10^{-3}$

$$R=T\frac{m^2}{n}=5.8\times10^{-3}\frac{40^2}{100}=9.29\times10^{-2}<0.5$$

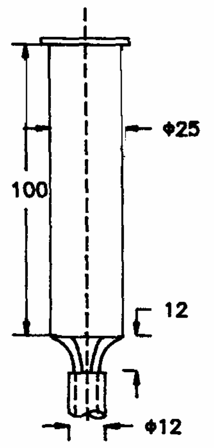
求解是稳定的。C_0=0.1、C_r=0.9、C_l=0.4。20h 后的浓度分布：l=0 C=0.9

l (mm)	w(C)/%	l (mm)	w(C)/%	l (mm)	w(C)/%	l (mm)	w(C)/%
0.25	0.7535262	2.75	0.1090982	5.25	0.1000061	7.75	0.1113975
0.5	0.6147078	3.00	0.1046513	5.50	0.1000127	8.00	0.1194679
0.75	0.4900116	3.25	0.1022729	5.75	0.1000312	8.25	0.1317958
1.00	0.3838322	3.50	0.1010618	6.00	0.1000761	8.50	0.1496764
1.25	0.2981085	3.75	0.1004743	6.25	0.1001779	8.75	0.1742907
1.50	0.2324704	4.00	0.1002027	6.50	0.1003982	9.00	0.2064371
1.75	0.1847887	4.25	0.1000892	6.75	0.1008524	9.25	0.2462544
2.00	0.1519143	4.50	0.1000326	7.00	0.1017443	9.50	0.2930154
2.25	0.1393032	4.4.75	0.1000127	7.25	0.1034119	9.75	0.3450723
2.50	0.1170093	5.00	0.1000060	7.50	0.1063785	10.0	0.4000000



扩散 506.6 小时达到平稳态。

10.若以热扩散率 $a=\lambda/\rho c_p$（其中λ是导热系数，ρ是密度，c_p 是比恒压热容）代替扩散方程的扩散系数，温度代替浓度，则可得到传热方程。钢的顶端淬火试样，如图所示。试样加热 915°C 后取出，在底端喷水冷却，水温维持 24℃，设只从底面散热，冷却时钢的转变潜热可忽略，并设λ、c_p 等不随温度而变。求冷却 5s 后以及 1min 后沿棒长的温度分布曲线（描出距顶端 0，0.2，0.6，1.0，2.0，4.0，8.0cm 处的温度即可），并求出各点在 725°C 时的冷却速度。$a=0.127\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$。



解：一维热传导方程为

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}=a\frac{\mathrm{d}^2T}{\mathrm{d}x^2}$$

现在的条件符合误差函数解，设解为

$$T=A+B\operatorname{erf}(x/2\sqrt{at})$$

边界条件 x=0, $T=T_s$=24°C; $x=\infty$, T=915°C。得

A=24，B=915–24=891。 故解为

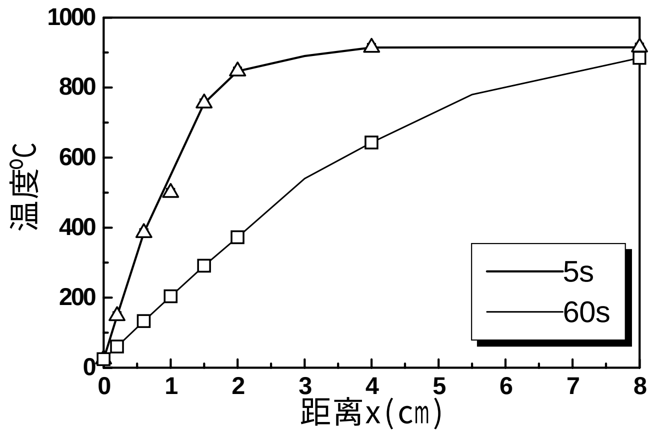
$$T=24+891erf(\frac{x}{2\sqrt{at}})$$

5s 后的温度分布

x　cm	$x/2\sqrt{at}$	erf(β)	T　°C
0	0	0	24
0.2	0.125	0.1393	148.1
0.6	0.376	0.4051	384.0
1.0	0.627	0.6247	500.6
1.5	0.941	0.8209	755.4
2.0	1.255	0.9231	846.5
4.0	2.51	0.9992	914.3
8.0	5.02	0.9999	914.9

10s 后的温度分布

x　cm	$x/2\sqrt{at}$	erf(β)	T　°C
0	0	0	24
0.2	0.036	0.0406	60.2
0.6	0.109	0.1225	133.0
1.0	0.181	0.2020	203.9
1.5	0.272	0.2995	291.0
2.0	0.362	0.3913	372.6
4.0	0.725	0.6948	643.0
8.0	1.449	0.9660	884.7



求各点在 725°C 的冷却速度

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}=891\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}[\mathrm{erf}(\frac{x}{2\sqrt{at}})=891\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}[\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{x/2\sqrt{at}}\mathrm{e}^{-\beta^2}d\beta]$$

$$=891\mathrm{e}^{-(x/2\sqrt{at})^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\frac{x}{2\sqrt{at}})=-891[\frac{x}{t\sqrt{a\pi t}}]\mathrm{e}^{-x^2/4at}$$

把上式中的 t 换成 x 的函数，根据解，在 725°C 时

$$\mathrm{erf}(\frac{x}{2\sqrt{at}})=\frac{725-24}{891}=0.7868$$

查误差函数表，得

$$\frac{x}{2\sqrt{at}}=0.88 \qquad 即 \quad t=\frac{x^2}{4a(0.88)^2}$$

故在 725°C 时的冷却速度为

$$\left.\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right|_{725^\circ C}=-891\frac{a(0.88)^3}{\sqrt{\pi}x^2}\mathrm{e}^{-(0.88)^2}=-\frac{160.45}{x^2}$$

结果为

x (cm)	0	0.2	0.6	1.0	1.5	2.0	4.0	8.0
dT/dt (°C/s)	∞	4011.1	445.6	160	71.3	40.1	10.0	2.5

11.在 10^5Pa(1atm)25℃下，氢分子平均运动速度是 13×10^4cm·s^{-1}，运动的平均自由程是 19×10^{-6}cm，计算氢分子的扩散系数。

解：平均速度 $\bar{v}=13\times10^4\ \mathrm{cm\cdot s^{-1}}$，平均自由程 $d=19\times10^{-6}\ \mathrm{cm}$

$$D=\frac{1}{6}\varGamma d^2 \qquad 而 \quad \varGamma=\frac{\sqrt{\overline{v^2}}}{d}$$

平均速度与均方根速度的关系为 $\bar{v}\big/\sqrt{\overline{v^2}}=0.921$，故

$$D=\frac{1}{6}\sqrt{\overline{v^2}}d=\frac{13\times10^4\times19\times10^{-6}}{0.921}=0.447\mathrm{cm^2\cdot s^{-1}}$$

12.在介质中放入一定量 M 的扩散物质，扩散物质近似为一个点，其体积可以忽略。扩散物质三维扩散，其扩散方程解为

$$C(r,t)=\frac{M}{8(\pi Dt)^{3/2}}\exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right)$$

①给出在 r~r+dr 球壳内发现扩散物质的几率；

②给出 t 时刻扩散原子所走的平均距离 $\overline{r^2}$ ；

③导出 $D=\varGamma d^2/6$。

解：

①设几率密度为 p，在 r~r+dr 球壳内发现扩散物质的几率为

$$p\mathrm{d}r=\frac{1}{M}4\pi r^2\frac{M}{8(\pi Dt)^{3/2}}\mathrm{e}^{-r^2/4Dt}\mathrm{d}r=\frac{r^2}{2\sqrt{\pi}(Dt)^{3/2}}\mathrm{e}^{-r^2/4Dt}\mathrm{d}r$$

②根据平均值的定义，扩散原子所走的平均距离 $\overline{r^2}$ 为

$$\overline{r^2}=\int_0^\infty r^2p\mathrm{d}r=\int_0^\infty\frac{r^4}{2\sqrt{\pi}(Dt)^{3/2}}\mathrm{e}^{-r^2/4Dt}\mathrm{d}r=-\frac{4Dt}{2\sqrt{\pi}(Dt)^{3/2}}\int_0^\infty\frac{r^3}{2}\mathrm{d}\mathrm{e}^{-r^2/4Dt}$$

用分部积分

$$\overline{r^2}=\frac{1}{\sqrt{\pi Dt}}\int_0^\infty\mathrm{e}^{-r^2/4Dt}\mathrm{d}r^3=\frac{3}{\sqrt{\pi Dt}}\int_0^\infty r^2\mathrm{e}^{-r^2/4Dt}\mathrm{d}r=-\frac{6\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty r\mathrm{d}\mathrm{e}^{-r^2/4Dt}$$

再次用分部积分

$$\overline{r^2}=\frac{6\sqrt{\mathrm{Dt}}}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty\mathrm{e}^{-r^2/4Dt}\mathrm{dr}=\frac{12Dt}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty\mathrm{e}^{-r^2/4Dt}\mathrm{d}\frac{r}{2\sqrt{Dt}}=6Dt$$

这和无规行走导出的结论是一致的。

③因 $\overline{r^2}=nd^2=6Dt$ ，而 $\varGamma=n/t$ ，所以

$$D=\frac{nd^2}{6t}=\frac{1}{6}\Gamma d^2$$

13.在α-Fe 固溶体中碳的平均振动频率为 $10^{13}s^{-1}$，α-Fe 的点阵常数 $a=2.904\times10^{-10}$m，根据表 4-5 资料，求碳的扩散激活熵。

解：查表得 $D_0=0.0081cm^2\cdot s^{-1}$，因 $D_0=\frac{1}{6}d^2Z\nu\exp(\frac{\Delta S_m}{R})$，碳处在$\alpha$-Fe 的八面体间隙，每次跳动的距离 $d=a/2$，$a=2.904\times10^{-10}$m 是点阵常数。间隙的配位数 $Z=4$。

$$\Delta S_m=R\ln\frac{6D_0}{d^2Z\nu}=8.314\frac{6\times0.0081}{(2.904\times10^{-8})^2\times4\times10^{13}}=14.56\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

14.在纯金属中若存在空位浓度梯度时会引起空位扩散流，证明空位扩散系数 D_v 和自扩散系数 D_s 有如下关系：$D_v/D_s=(f_0x_v)^{-1}$。其中 x_v 是空位的原子浓度。

解：

空位的配位数与原子的配位数相同，跳动的距离 d 也相同，并且相关系数 $f_0\approx1$。

$$D_s=\frac{1}{6}d^2Zf_0x_V\nu\exp(-\frac{Q}{RT})$$

$$D_V=\frac{1}{6}d^2Z(1-x_V)\nu\exp(-\frac{Q}{RT})$$

故 $$\frac{D_V}{D_s}=\frac{1-x_V}{f_0x_V}\approx\frac{1}{f_0x_V}$$

15. 银的体积扩散系数 $D_l=7.2\times10^{-5}\exp\left(-\frac{190\mathrm{kJ/mol}}{RT}\right)\mathrm{m^2\cdot s^{-1}}$；晶界扩散系数 $D_b=1.4\times10^{-5}\exp\left(-\frac{90\mathrm{kJ/mol}}{RT}\right)\mathrm{m^2\cdot s^{-1}}$；一个多晶体，晶粒尺寸为 2×10^{-5}m，晶界厚度为 5×10^{-10}m，求 527°C、727°C 及 927°C 的有效扩散系数，在哪一个温度下晶界扩散的贡献可以忽略?

解：表观扩散系数 $D_{app}=fD_b+(1-f)D_l$，其中 f 是缺陷（晶界）所占的分数。

设晶粒是立方体，边长为 d，与晶粒直径相当。立方体 6 个面为近邻的立方体共享，故在一个立方体只有 3 个 $d^2\delta$晶界，所以

$$f\approx\frac{3d^2\delta}{d^3}\approx\frac{3\delta}{d}=7.5\times10^{-5}$$

$$\frac{D_{app}}{D_l}=f\frac{D_b}{D_l}+(1-f)\approx f\frac{D_b}{D_l}+1$$

计算结果如下：

温度 K	D_l $(m^2\cdot s^{-1})$	D_b $(m^2\cdot s^{-1})$	D_{app} $(m^2\cdot s^{-1})$	D_{app}/D_l
800	2.82×10^{-17}	1.86×10^{-11}	1.42×10^{-15}	50.47
1000	8.5×10^{-15}	2.78×10^{-10}	2.94×10^{-14}	3.44
1200	3.86×10^{-13}	1.69×10^{-9}	5.13×10^{-13}	1.33

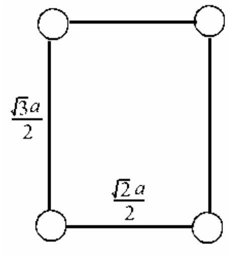
从数据看出，在 1200K 时 D_{app} 和 D_b 的差别已很小，晶界扩散的特殊贡献可忽略。

16.图 4-26 中单晶体银在 500°C 时自扩散系数的实测值比高温外推所得值高约 2 个数量级，可能的原因是什么？设位错线每个原子面“包含”约 10 个原子，沿位错线的扩散系数

$D_{\mathrm{d}}=0.1\exp\left(-\dfrac{82\,\mathrm{kJ/mol}}{RT}\right)\mathrm{m}^2\cdot\mathrm{s}^{-1}$,估计晶体的位错密度$\rho$（$\mathrm{cm/cm^3}$）。

解：是由缺陷引起的，单晶体中的缺陷没有晶界，只有位错。按题意

$$\frac{D_{\mathrm{app}}}{D_{\mathrm{l}}}=f\frac{D_{\mathrm{d}}}{D_{\mathrm{l}}}+1\approx f\frac{D_{\mathrm{d}}}{D_{\mathrm{l}}}=10^2$$



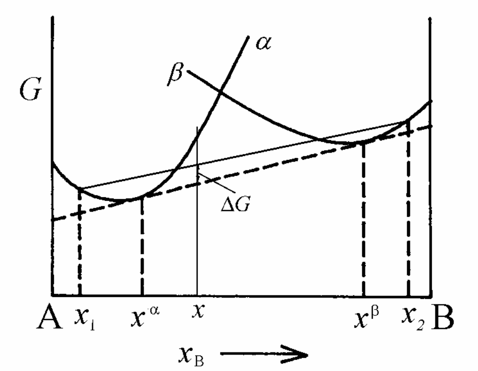
故 $f=10^2\dfrac{D_{\mathrm{l}}}{D_{\mathrm{d}}}=\dfrac{7.2\times10^{-5}\exp(-190000/R\times773)}{0.1\times10^{-4}\exp(-82000/R\times773)}10^2=3.62\times10^{-5}$

位错露头在{112}面，在{112}面每个原子占的面积为$(a\sqrt{3}/2)\times(a\sqrt{2}/2)=a^2\sqrt{6}/4$，故每个位错露头占的面积为$10a^2\sqrt{6}/4$，故位错密度为

$$\rho=\frac{4f}{10a^2\sqrt{6}}=\frac{4\times3.62\times10^{-5}}{10a^2\sqrt{6}}=5.92\times10^{-6}/a^2$$

17.图 4-36 是 A-B 二元系在温度 T_1 时的摩尔自由能-成分（摩尔分数）图。设一块 B 浓度为 x_1 的α相和浓度为 x_2 的β相焊合在一起，问在这个温度下 A 和 B 原子迁移的方向是什么？指出到达两相平衡时两相的浓度。若原来α相厚度为 l_1，β相厚度为 l_2，当整块合金达到平衡后，在成分-自由能图上表示系统的自由能降低量？两相界面距原来焊合面多远？（设 A 和 B 的相对原子质量分别为 A_{A} 和 A_{B}，忽略 A 和 B 的摩尔体积的差异）。

解：从化学势看，A 从 x_1 一侧向 x_2 一侧扩散，B 从 x_2 一侧向 x_1 一侧扩散。平衡后，两相成分分别为 x^α和 x^β。



把各换成体积浓度，以 C 表示，下标的意义相同。

平衡后，设界面向 l_1 一侧移动了Δz，根据物质守恒应有

$$C^\alpha(l_1-\Delta z)+C^\beta(l_2+\Delta z)=C_1l_1+C_2l_2$$

即 $$\Delta z=\frac{l_1(C_1-C^\alpha)+l_2(C_2-C^\beta)}{C^\alpha-C^\beta}$$

系统的平均成分 C（体积浓度）为

$$C=\frac{C_1l_1+C_2l_2}{l_1+l_2}$$ 相应换算成原子浓度为 x。

平衡后系统降低的能量ΔG 如图上表示。

18.A-B 二元系如图 4-37 所示，A 和 B 组成扩散偶，在 T_1 温度保温，当α和β界面达到平衡后，求界面的推移速度。设扩散系数和成分无关，在 T_1 温度 B 原子在两相的扩散系数分别为 $D_{\mathrm{B}}^{\alpha}=7.4\times10^{-13}\mathrm{cm^2\cdot s^{-1}}$，$D_{\mathrm{B}}^{\beta}=2.0\times10^{-13}\mathrm{cm^2\cdot s^{-1}}$。

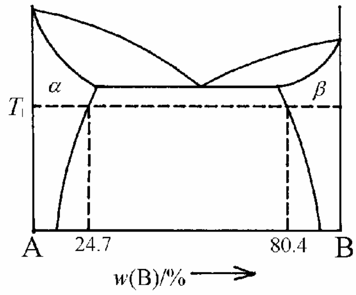
解：按题意，在扩散偶界面两侧是平衡成分，保持不变，因此，两侧可看作是半无限大扩散偶，两侧扩散方程的解均为：

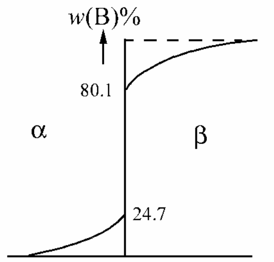
$$C=A+B\mathrm{erf}(x/2\sqrt{Dt})$$

浓度梯度为

$$\frac{dC}{dx}=B\frac{d}{dx}[\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{x/2\sqrt{Dt}}e^{-\beta^2}d\beta]$$

$$=\frac{B}{\sqrt{\pi Dt}}e^{-x^2/4Dt}$$





在α一侧，边界条件为

x=0,　$C^{\alpha}=C^{\alpha/\beta}$=24.7;

x=−∞,　C^{α}=0

得　A=24.7,　B=24.7。

把 A 和 B 代回浓度分布式子，得

$$C^{\alpha}=24.7(1-\mathrm{erf}(\frac{x}{2\sqrt{Dt}})$$

在β一侧，边界条件为

$x=0,\quad C^{\beta}=C^{\beta/\alpha}=80.4;\quad x=\infty,\qquad C^{\beta}=1.$　　得　$A=80.4,\quad B=19.6$

把 A 和 B 代回浓度分布式子，得

$$C^{\alpha}=80.4+19.6\mathrm{erf}(\frac{x}{2\sqrt{Dt}})$$

界面向β侧推移速度 v 为

$$v=\frac{D_{\beta}(dC^{\beta}/dx)_{x=0}-D_{\alpha}(dC^{\alpha}/dx)_{x=0}}{(C^{\beta/\alpha}-C^{\alpha/\beta})}$$

在界面上α和β相的浓度梯度分别为

$$\left.\frac{dC^{\alpha}}{dx}\right|_{x=0}=\frac{24.7}{\sqrt{\pi D_{\alpha}t}}\qquad\left.\frac{dC^{\beta}}{dx}\right|_{x=0}=\frac{19.6}{\sqrt{\pi D_{\beta}t}}$$

代入速度式子，得

$$v=\frac{19.6\sqrt{D_{\beta}}-24.7\sqrt{D_{\alpha}}}{\sqrt{\pi t}(80.4-24.7)}=\frac{19.6\sqrt{2\times10^{-13}}-24.7\sqrt{7.4\times10}}{\sqrt{\pi t}(80.4-24.7)}=\frac{1.26\times10^{-7}}{\sqrt{t}}\mathrm{cm\cdot s^{-1}}$$

19.用以下资料画出 ln$D$–1/T 的曲线图，假设所有误差集中在 D 上，用最小二乘法求 D_0 和 Q。

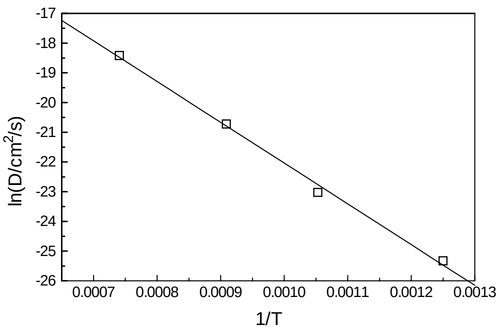
D/cm^2·s^{-1}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}
T/K	1350	1100	950	800

解：先把数据换成 ln$D$ 和 1/T

ln(D/cm^2·s^{-1})	-18.421	-20.723	-23.026	-25.026
1/T	7.407×10^{-4}	9.09×10^{-4}	1.053×10^{-3}	1.25×10^{-3}

画图并作线性回归

得



$$\ln D=-8.315-13721.55\frac{1}{T}$$

相关系数 r=0.9982。根据回归式子得

$$\ln D_0=-8.315$$

$$D_0=e^{-8.315}=2.45\times10^{-4}\mathrm{cm^2\cdot s^{-1}}$$

$$Q=R\times13721.55=8.314\times13721.55$$

$$=114.08\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$