

# 第8章

## 固体中原子扩散

### 研究扩散的意义

金属扩散现象广泛存在，如动态回复和再结晶、焊接、相变、化学热处理、粉末冶金烧结、氧化、蠕变等。

在固体中基本上不发生对流，固态中物质的输运只能靠原子或离子的迁移（扩散）完成。

J.R.Manning

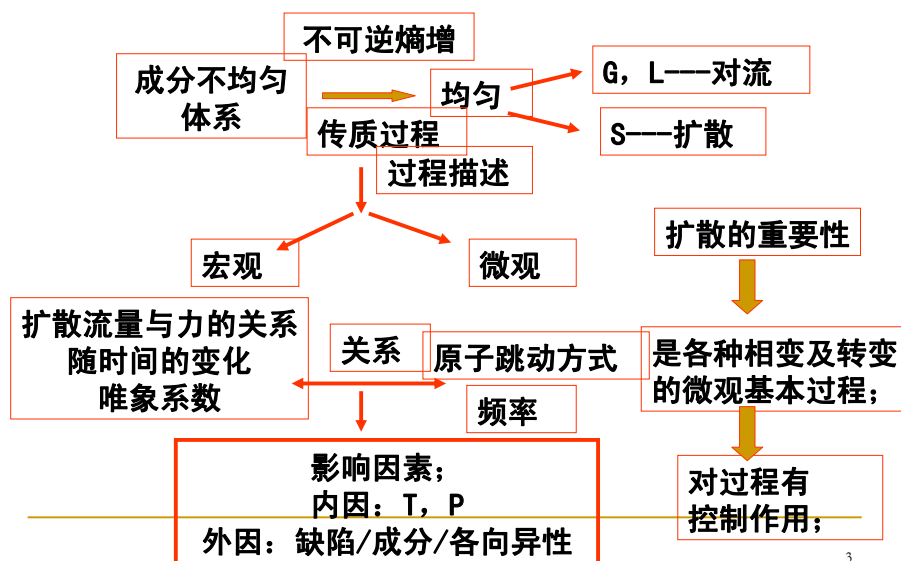
对原子扩散所受驱动力类型分类：电场、温度梯度、化学位梯度、角速度离心力、应力场；

Theory of diffusion. ASM, 1972

1

2

### 本章介绍的顺序



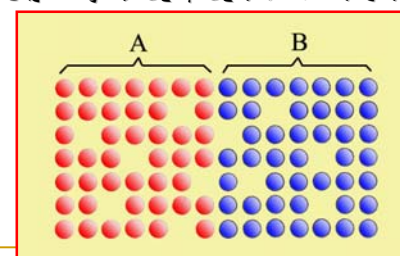
3

**扩散**——通过原子（分子）的无规运动，导致宏观传质的过程。  
在固体中基本上不发生对流，固态中物质的输运只能靠原子或离子的迁移（扩散）完成。

根据扩散的原因原子的迁移主要分为**两类**。

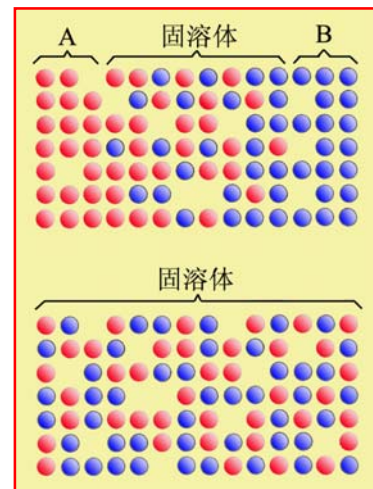
①**化学扩散**，它是由于扩散物质在晶体中分布不均，在化学浓度梯度的推动下产生的扩散。如果A和B之间形成新的化合物（例如AB），则材料通过中间层扩散要求连续的反应，这种扩散称**反应扩散**。

②**自扩散**，在没有化学浓度梯度下，仅由于热振动而产生扩散。

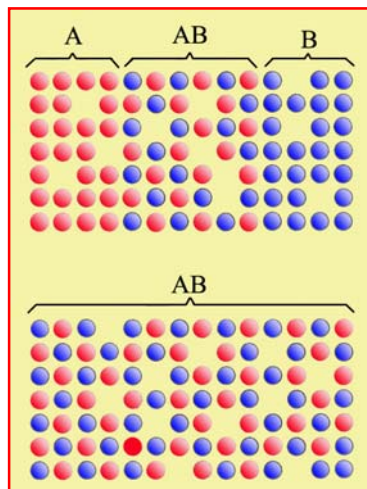


纯A和纯B接合在一起发生扩散

4



A与B形成连续固溶体



A与B形成化合物

## 描述和研究扩散

### 宏观描述

从宏观的角度按照不可逆过程热力学描述扩散流量（单位时间通过单位面积的物质质量）和导致扩散流的热力学力之间的关系。这种关系是线性的，它们间的比例系数称唯象系数。

根据物质守恒，还可以导出物质浓度随时间变化的微分方程。已知唯象系数，根据一定的边界条件可以解出（解析解或数值解）某一瞬间的浓度场。

### 微观描述

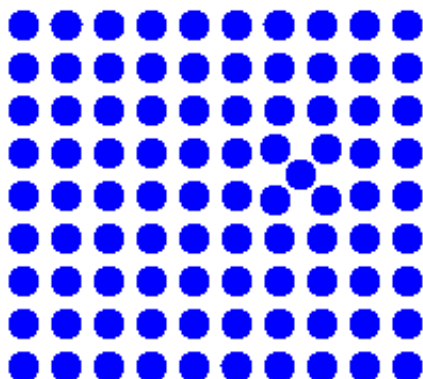
微观描述主要是描述扩散过程的原子机制，即原子以何种方式从一个平衡位置跳到另一个平衡位置。

这里最重要的参数是这种原子跳动的频率。与唯象系数不同，这些参数都有明确的物理意义，而唯象系数只是一个比例系数。如果扩散机制很清楚，那么唯象系数最终可以用原子跳动频率以及有关参数来描述。

## 8.1 扩散机制

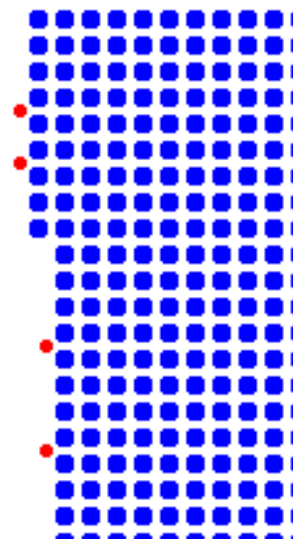
### 8.1.1 间隙机制

置换式固溶体扩散的间隙机制



因为间隙原子的形成能很高，并且间隙原子的平衡浓度十分低，间隙机制对扩散的贡献可以忽略。但是，如果晶体处于非平衡态，例如晶体经受塑性变形或是辐照后，间隙原子浓度大幅度增加，则间隙机制的贡献不可忽略。

间隙固溶体中的间隙溶质原子扩散机制



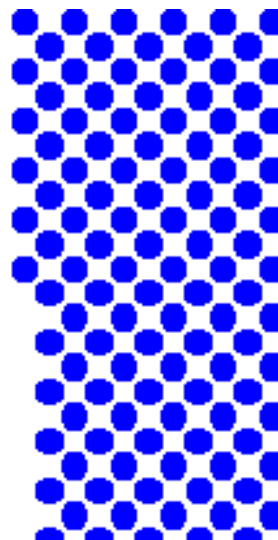
间隙原子从一个间隙位置跳入邻近的另一个间隙位置。

### 8.1.2 空位机制

金属和合金中存在一定的空位浓度，在一定温度下有一定的空位浓度，温度愈高，则平衡空位浓度愈大，在接近熔点时，空位浓度达 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 位置分数。原子可以直接和空位交换位置而移动。显然，空位使原子易于移动。

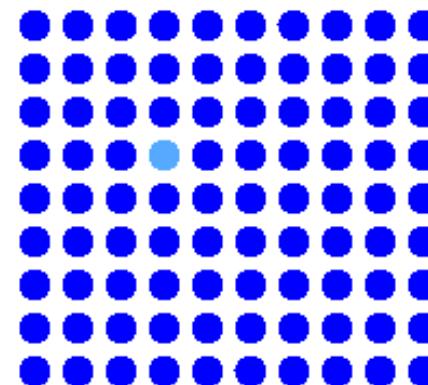
双空位、三空位等。双空位与单空位数量的比值随温度增加而增加。故双空位对扩散的贡献也随温度增加而增加。

溶质原子-空位对，它们也对扩散有贡献。



9

### 8.2.3 换位机制



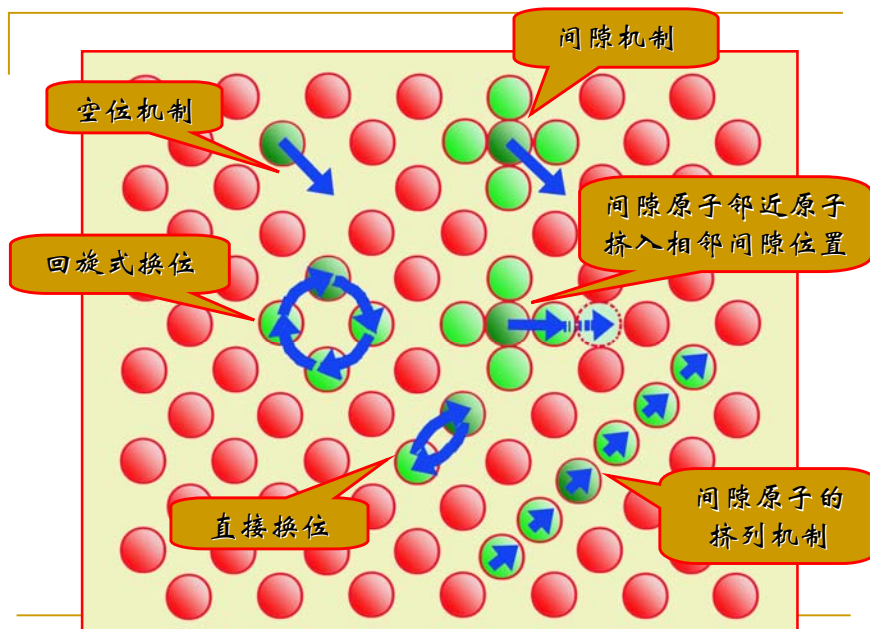
1942年Huntington首先提出双原子换位机制；



这种直接换位过程使附近点阵产生很大的畸变，故需要很大的激活能，所以这种机制几乎不会发生。

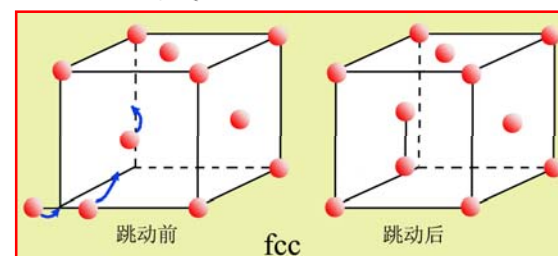
1950年Zener及Cohen提出在无点缺陷下FCC中的轮转换位机制；即可降低换位激活能的所谓回旋式换位机制： $n$ 个原子同时按一个方向回旋，以使原子迁移。

10



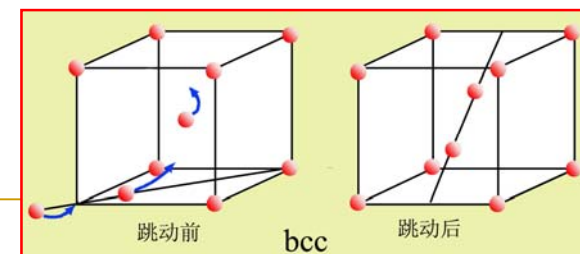
11

在高温时，间隙原子的挤列结构会转化“哑铃”结构，一个间隙原子迫使一个处于平衡位置的原子也离位，这两个原子以原来平衡位置为中心，沿某一方向成对称排列，形成一个哑铃形状的原子对。



面心立方晶体，哑铃排列方向为 $\langle 100 \rangle$

体心立方晶体，哑铃排列方向为 $\langle 110 \rangle$



## 8.2 扩散的唯象理论

### 8.2.1 参考系

扩散流量 $J$  (单位时间内通过单位面积的物质质量) 总是相对于一定的参考坐标架而言的。第 $i$ 组元在该处相对于所选参考坐标架的流量 $J_i$ 为:

$$J_i = C_i v_i$$

$v_i$ ,  $C_i$  (质量浓度  $\rho_i$ ,  $\text{kg}\cdot\text{L}^{-3}$ ) 分别是第 $i$ 组元的移动速度和体积浓度。

两种参考系:

**实验参考系:** 参考系是相对于观察者不动的。一般把坐标架固定在所研究试样的端部, 我们忽略试样尺寸的变化, 这种参考坐标架也可以固定在离试样端部任一固定的距离处。相对这种参考系的扩散流量记为 $J_0$ 。

**点阵参考系:** 参考系是把坐标固定在晶体点阵的原子面上。相对于这种参考系的扩散流量记为 $J$ 。可以在晶体内插入惰性标志物来获得这种参考系。

若在某处点阵参考系相对于实验参考系的运动速度为 $v$ , 则在该处第 $i$ 组元 (“组元”应包括空位) 相对于两种参考坐标架的流量之间的关系为:

$$J_i^0 = J_i + C_i v = C_i (v_i + v)$$

系统中含有 $n$ 个组元, 则系统的体积浓度 $C$ 应为:

$$C = \sum_{i=1}^n C_i$$

因为空位浓度非常低, 在计算其它组元浓度时可以忽略它, 故上式的 $i$ 也不包括空位。相对于点阵坐标架, 由于点阵固定, 所以通过点阵坐标架的流量总和为零, 即

$$\sum_{i=1}^n J_i + J_v = 0$$

因把空位流量单独写出来, 上式的 $i$ 组元不包括空位。同时, 看出 $n$ 元系中也只有 $n-1$ 个流量是独立的。

14

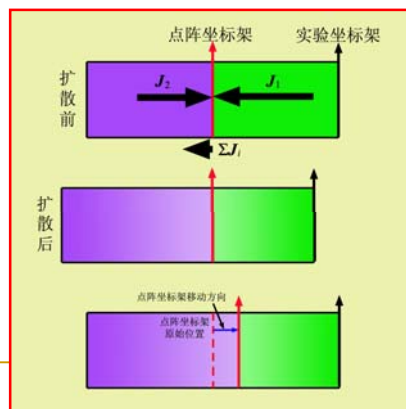
如果在扩散过程能保持空位平衡浓度, 即空位行为对不可逆过程的熵增不起作用, 这时采用实验坐标架, 由于坐标架相对于试样端部固定, 相对于这个坐标架的空位流量为零, 故其它各组元流量之和为零, 即

$$\sum_{i=1}^n J_i^0 = 0 \quad \text{即:} \quad \sum J_i^0 = \sum J_i + \sum C_i v = 0$$

结果, 得这两个参考系间相对运动速度 $v$ 和流量之间的关系:

$$v = -\frac{1}{C} \sum_{i=1}^n J_i$$

注意: 上式中的求和项不包含空位流量。上式的负号表明点阵坐标架移动的方向是总流量方向的反向。



### 8.2.2 菲克定律

菲克定律是在1855年由菲克给出的扩散流量和浓度梯度的关系:

$$J_i = -\sum_{k=1}^{n-1} D_{ik} \nabla C_k$$

$D_{ik}$  是比例系数, 称扩散系数, 它的单位是  $\text{cm}^2/\text{s}$ 。

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} i + \frac{\partial}{\partial y} j + \frac{\partial}{\partial z} k$$

对于实验坐标架, 因  $J_i^0 = J_i + C_i v = C_i (v_i + v)$ , 得

$$J_i^0 = -\sum_{k=1}^{n-1} D_{ik} \nabla C_k + C_i v$$

可以看到, 一个组元的扩散流量不单受自身的浓度梯度控制, 也受其它组元的浓度梯度的控制。当 $i=k$ 时,  $D_{ik}$ 即组元扩散流量和自身浓度梯度的比例系数, 当 $i \neq k$ 时,  $D_{ik}$ 即扩散流量和其它组元浓度梯度的比例系数。

16



当我们讨论的系统是**无源**、系统内**无化学反应**，那么系统中的**物质守恒**。在系统某一局部的流量的散度不为零时，某组元浓度在这局部地方会增加或减少，并遵从如下物质守恒方程：

$$\nabla \cdot J_i + \frac{\partial C_i}{\partial t} = 0$$

把  $J_i = -\sum_{k=1}^{n-1} D_{ik} \nabla C_k$  式代入，得

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \sum_{k=1}^{n-1} \nabla \cdot (D_{ik} \nabla C_k)$$

这是**菲克第二定律**。因为  $n$  个组元的浓度梯度只有  $n-1$  个是独立的，所以上式有  $n-1$  个偏微分方程。

把扩散系数看作与浓度无关的**常数**，上面的非线性方程就变成线性方程：

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \sum_{k=1}^{n-1} D_{ik} \nabla^2 C_k$$

其中  $\nabla^2 = \nabla \cdot \nabla$  是拉普拉斯算符。给出适当的边界条件和初始条件后，上式可以获得解析解。

17

## 8.2.3 二元系中的扩散

### 8.2.3.1 间隙固溶体中溶质原子的扩散

间隙原子扩散的特点：

- ① 间隙原子的扩散系数比溶剂的大好几个数量级，一般情况下溶剂的扩散可以忽略。
- ② 间隙原子扩散就好象只有间隙原子在一个固定溶剂点阵框架的间隙中穿行一样。
- ③ 间隙固溶体的溶解度都是很低的，浓度变化引起的体积变化可以忽略，这时，实验坐标架和点阵坐标架的相对运动速度  $v$  可看作为零，即这两种坐标是没有区别的： $J^0 = J$ 。
- ④ 整个浓度场的浓度差异不大，通常可以用一个平均的扩散系数来描述各处的扩散系数。

直接用下式表述扩散

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \sum_{k=1}^{n-1} D_{ik} \nabla^2 C_k$$

18

### 8.2.3.2 置换固溶体的扩散

以二元系空位机制来讨论，只讨论存在浓度场的扩散。

在A-B二元系中除了组元A、组元B之外，把空位也看作是一个“组元”。首先看在两种坐标架下组元扩散流量间的关系。

点阵坐标架相对与实验坐标架的移动速度  $v$  为

$$v = -\frac{1}{C} (J_A + J_B)$$

因为  $J_i^0 = J_i + C_i v$ ，并且  $x_i = C_i / C$ ，得

$$J_A^0 = -J_B^0 = x_B J_A - x_A J_B$$

在稀溶液中，忽略空位与组元间的交互作用，认为空位处于局部平衡，即  $\nabla \mu_v \approx 0$ 。这样，相对于点阵坐标架的Fick第一定律可写为

$$J_A = -D_A \nabla C_A$$

$$J_B = -D_B \nabla C_B$$

其中  $D_A$  和  $D_B$  分别是组元A和B的**禀性扩散系数**。上式代入上面  $v$  式子

$$v = \frac{1}{C} (D_A - D_B) \nabla C_A = (D_A - D_B) \nabla x_A$$

19

$$v = \frac{1}{C} (D_A - D_B) \nabla C_A = (D_A - D_B) \nabla x_A$$

把上式代入  $J_i^0 = J_i + C_i v$  关系，得

$$J_A^0 = J_A + \frac{C_A}{C} (D_A - D_B) \nabla C_A = -D_A \nabla C_A + \frac{C_A}{C} (D_A - D_B) \nabla C_A$$

因为  $x_A + x_B \approx 1$ ，所以

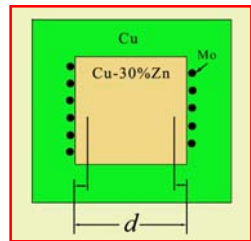
$$J_A^0 = -(x_A D_B + x_B D_A) \nabla C_A = -\tilde{D} \nabla C_A$$

$\tilde{D} = (x_A D_B + x_B D_A)$  称**互扩散或化学扩散系数**。Darken equation.

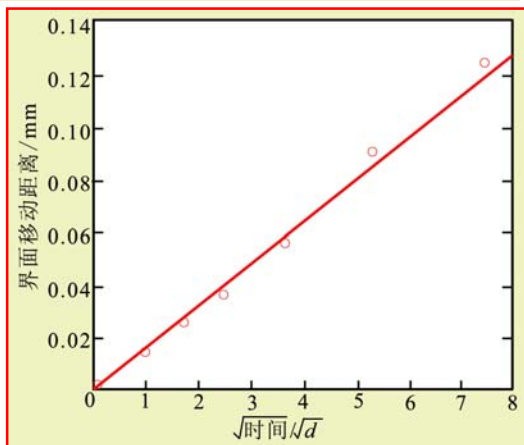
禀性扩散系数是组元相对点阵坐标架而言的， $D_A$  和  $D_B$  数值一般是不同的；互扩散系数则是相对实验坐标架而言的，只有一个。当从实验测定  $\tilde{D}$  以及  $v$  是则可求出禀性扩散系数。

Smigelskas和Kirkendall在1947年首先发现二元合金中两个组元的扩散速度不同。他们把Cu和  $w(\text{Zn})=30\%$  的Cu-Zn合金焊合起来，在原始焊合面放入**细钼丝**作为**惰性标志物**（这个面称为Kirkendall平面），然后在高温保温扩散。

20



试验试样  
在785 °C保温



界面移动距离与时间的平方根成  
线性关系

实验表明在高温扩散后，标志面移向富Zn的一侧，这一现象称之为Kirkendall效应。说明Zn的扩散比Cu快。这个效应为空位机制提出了间接的证明。



## 禀性扩散系数与热力学函数间的关系

在A-B二元固溶体中B组元的迁移速度 $v_B$ 与同所受的“力” $F_B$ 成正比，即

$$v_B = M_B F_B$$

$M_B$ 称B组元的迁移率。从热力学看，对于一维扩散， $F_B = -\partial\mu_B/\partial x$ 得：

$$J_B = -C_B M_B \frac{\partial\mu_B}{\partial x} \quad \frac{\partial \ln a_B}{\partial C_B} = \frac{\partial \ln x_B \gamma_B}{\partial C_B} = \frac{\partial}{\partial x_B} (\ln x_B + \ln \gamma_B)$$

所以，B组元的禀性

$$D_B = C_B M_B \frac{\partial\mu_B}{\partial C_B} = \frac{1}{C} \left( \frac{1}{x_B} + \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_B} \right) = \frac{1}{x_B C} \left( 1 + \frac{x_B \partial \ln \gamma_B}{\partial x_B} \right)$$

因为  $\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln a_B$ ，所以  $\frac{\partial\mu_B}{\partial C_B} = RT \frac{\partial \ln a_B}{\partial C_B} = \frac{RT}{C_B} \left[ 1 + \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial \ln x_B} \right]$

$$\frac{\partial\mu_B}{\partial C_B} = RT \frac{\partial \ln a_B}{\partial C_B} = \frac{RT}{C_B} \left[ 1 + \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial \ln x_B} \right]$$

代入扩散系数式子，得

$$D_B = M_B RT \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial \ln x_B} \right) \quad \text{同理得} \quad D_A = M_A RT \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln x_A} \right)$$

22

根据吉布斯-杜亥姆方程( $\sum x_i d\mu_i = 0$ )，可推导出：

$$\left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln x_A} \right) = \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial \ln x_B} \right)$$

称它为热力学因子，以 $\phi$ 表示，即

$$\phi = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial \ln x_B} = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln x_A}$$

$D_B$ 和 $D_A$ 可简写成

$$D_B = M_B RT \phi$$

$$D_A = M_A RT \phi$$

将原子扩散能力与异类原子间的交互作用联系起来！

对于B在A中的极稀固溶液，因为活度系数近似为常数，所以热力学因子 $\phi=1$ ，这时 $D_B$ 变为：

$$D_B = M_B RT$$

Nerst-Einstein方程

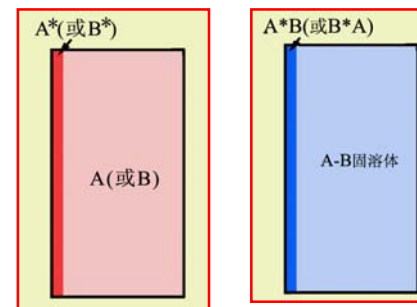
对于溶剂原子的禀性扩散系数 $D_A$ 来说，不能用上式这样简单的形式。但是因为 $x_B \rightarrow 0$ ，互扩散系数可以不涉及 $D_A$ 而直接写成

$$\tilde{D} = x_B D_A + x_A D_B = D_B$$

23

## 自扩散系数

在纯物质中，虽然没有浓度梯度存在，但由于原子的热振动可以使一些原子跳离自身的位置，这种现象就是自扩散。为了感知自扩散现象，一般采用该物质的同位素为示踪物，把示踪物作为扩散组元，可以根据示踪原子的扩散行为来描述自扩散行为。自扩散系数表示为 $D^*$ 。



$A^*$ 或 $B^*$ 是示踪原子。测量示踪原子 $B^*$ 的扩散系数和极稀溶液中组元B的禀性扩散系数相同的：

$$D_{B^*} = RT M_{B^*} = RT M_B = D_B$$

固体中的自扩散系数以 $D_A^{AB}$ 或 $D_{B^*}^{AB}$ 表示。

因为 $D_A^{AB}$ 和浓度有关，因而在某一成分均匀的A-B固溶体试样来测量，测得是该浓度下的 $D_A^{AB}$ 。

24

对于非稀溶液，Darken导出的简单形式如下：

$$D_A = D_A^{\text{AB}} \phi, D_B = D_B^{\text{AB}} \phi$$

$$\tilde{D} = (x_A D_B^{\text{AB}} + x_B D_A^{\text{AB}}) \phi$$

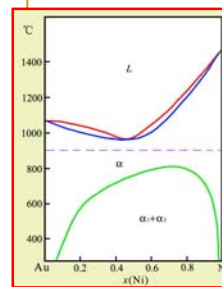
Darken公式含有热力学因子 $\phi$ 项。有时， $\phi$ 随成份或温度的变化远比扩散系数中其它项厉害得多，因为 $\phi$ 和二元系摩尔自由能随成份的二阶导数有关，自由能对 $x$ 取二阶导数，(从 $G = x_A \mu_A + x_B \mu_B$ )得：

$$\phi = \frac{x_A x_B}{RT} \frac{d^2 G}{dx_B^2}$$

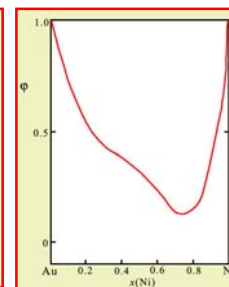
在含有固溶度间隙的二元系中，当成份处在拐点线之内时， $d^2 G/dx^2 < 0$ ，即 $\phi < 0$ ，引起“上坡”扩散。

25

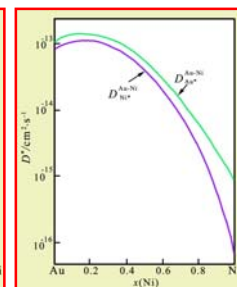
雷诺等人以Au-Ni二元系扩散实验结果验证了Darken公式。



Au-Ni相图



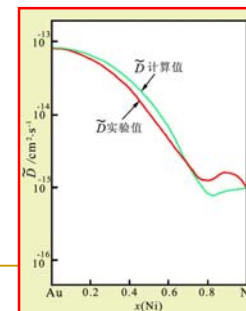
900°C的  
热力学因子



900°C测得的  
自扩散系数

实验测得的与用上  
面公式计算的 $\tilde{D}$

从实验看，上面的公式的近似  
还是可用的。



26

## 8.2.4 扩散方程的解

讨论二元系一维扩散这种最简单情况的解。

### 8.2.4.1 稳态扩散

当扩散场中各处的浓度保持不变时，即浓度场不随时间而变，即，这称为稳态扩散。这时有

$$\nabla \cdot J = 0 \quad \text{或} \quad \sum_{k=1}^{n-1} \nabla \cdot (D_{ik} \nabla C_k) = 0$$

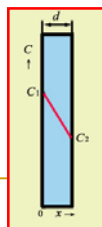
以扩散系数为常数， $D_{ij} (i \neq j) = 0$ 时的两个例子来讨论稳态扩散。

①通过一个厚度为 $d$ 的薄板的稳态扩散(扩散系数为常数)，扩散系数为 $D$ ，板的两侧表面 $x=0$ 和 $x=d$ 的浓度分别为 $C_1$ 和 $C_2$ 。扩散经过相当时间后，达到稳态。

$$J = -D \frac{dC}{dx} = \text{常数}; \quad \frac{dC}{dx} = \text{常数} = \frac{C_2 - C_1}{d}$$

在板内任一处的浓度 $C(x)$ 为

$$C(x) = \frac{x}{d} (C_2 - C_1) + C_1$$



27

通过板的任一处的扩散流量是相等的。即

$$J = -D \frac{C_2 - C_1}{d}$$

也可以从实验得到的流量 $J$ 求出扩散系数 $D$ 。

### ②通过薄壁管壁的稳态扩散(扩散系数为常数)

有扩散物质从管内通过管壁不断向外扩散，达到稳态后，内壁浓度为 $C_1$ ，外壁浓度为 $C_2$ 。扩散系数为 $D$ 。求扩散 $t$ 时刻后，单位长度管子扩散的物质质量。

这种扩散是轴对称的，浓度只和 $r$ 有关。第二定律式用柱坐标表达，得

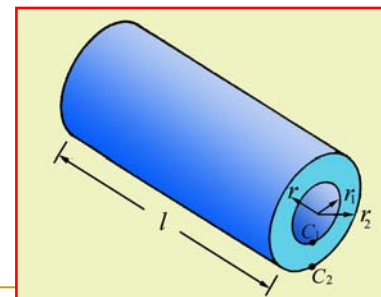
$$\frac{d}{dr} \left( r \frac{dC}{dr} \right) = 0$$

这个方程的通解是

$$C = A + B \ln r$$

边界条件： $r=r_1, C=C_1$ ； $r=r_2, C=C_2$ 代入通解：

$$C_1 = A + B \ln r_1 \quad C_2 = A + B \ln r_2$$



28

$$C_1 = A + B \ln r_1 \quad C_2 = A + B \ln r_2$$

解上面联立方程，得

$$B = \frac{C_2 - C_1}{\ln(r_2/r_1)} \quad A = C_1 - \frac{C_2 - C_1}{\ln(r_2/r_1)} \ln r_1$$

最终解为

$$C = C_1 + \frac{C_2 - C_1}{\ln(r_2/r_1)} \ln(r/r_1) = \frac{C_1 \ln(r_2/r) + C_2 \ln(r/r_1)}{\ln(r_2/r_1)}$$

在管壁各处的浓度梯度为

$$\frac{dC}{dr} = \frac{1}{r} \frac{(C_2 - C_1)}{\ln(r_2/r_1)}$$

注意：管壁各处的浓度梯度不同，但它们不随时间而变。

在管壁各处的扩散流量为

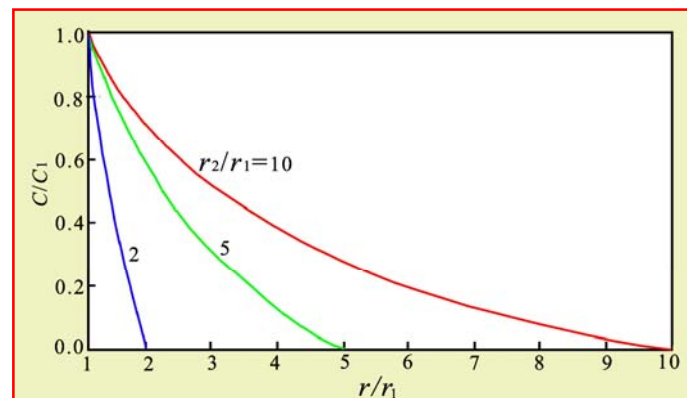
$$M = 2\pi r t J = 2\pi D \frac{(C_2 - C_1)}{\ln(r_2/r_1)}$$

测量出经 $t$ 时刻后的扩散物质 $M$ 后，可以计算出扩散系数 $D$ 。

29

$$\frac{C}{C_1} = \frac{\ln(r_2/r) + C_2 \ln(r/r_1)}{\ln(r_2/r_1)}$$

根据这个解的浓度表达式，可以画出沿管壁厚度的浓度分布曲线。若 $C_2=0$ ， $C/C_1$ 曲线只与 $r_2/r_1$ 有关。下图给出 $C_2=0$ ， $r_2/r_1=2, 5, 10$ 时管壁的 $C/C_1$ 分布。



R.P.Smith于1953年用空心纯铁薄壁筒测定了稳态扩散时碳在奥氏体中的扩散系数, Acta metallurgica.No.1.

30

#### 8.2.4.2 扩散系数和浓度有关时扩散方程的积分解

对于二元系扩散，如果采用实验坐标架，只有一个独立方程。对于置换型固溶体，扩散系数是互扩散系数。对于间隙固溶体的间隙原子扩散，扩散系数就是间隙原子的扩散系数。笼统都用 $D$ 表示。

一维扩散的简单情况，Fick第二定律变为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D \frac{\partial C}{\partial x} \right]$$

令 $C=C(\lambda)$ 把上式变量置换，，则上式变成常微分方程，因，故有

$$\frac{\partial \lambda}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{t}} \quad \frac{\partial \lambda}{\partial t} = -\frac{x}{2} t^{-3/2} = -\frac{\lambda}{2t}$$

第二定律变的左、右端改写成

$$\text{左端} \quad \frac{\partial C}{\partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial \lambda} \left( -\frac{\lambda}{2t} \right) = -\frac{\lambda}{2t} \frac{dC}{d\lambda}$$

$$\text{右端} \quad \frac{\partial}{\partial \lambda} \left( D \frac{\partial C}{\partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial x} \right) \frac{\partial \lambda}{\partial x} = \frac{d}{d\lambda} \left( D \frac{dC}{d\lambda} \right)$$

1894年Boltzmann用分离变量法求出扩散第二定律微分方程的解。  
Boltzmann L 1894 Wiedemanns Ann. Physik **53** 959

31

故，得

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{dC}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left( D \frac{dC}{d\lambda} \right)$$

这就是大家所知的玻尔兹曼方程。把上式处理：

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{dC}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left( D \frac{dC}{d\lambda} \right) = \frac{dD}{d\lambda} \frac{dC}{d\lambda} + D \frac{d(dC/d\lambda)}{d\lambda}$$

$$\text{即} \quad -\frac{\lambda}{2} \frac{dC}{d\lambda} = \frac{dD}{d\lambda} \frac{dC}{d\lambda} + D \frac{d(dC/d\lambda)}{d\lambda}$$

上式两端除以 $dC/d\lambda$ ，得：

$$-\frac{\lambda}{2} = \frac{dD}{d\lambda} + D \frac{d(dC/d\lambda)}{d\lambda(dC/d\lambda)}$$

两端再乘以 $d\lambda/D$ ，最后得方程的另一种表达形式：

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{d\lambda}{D} = \frac{dD}{D} + d \left( \frac{dC}{d\lambda} \right) \frac{d\lambda}{dC}$$

上面的方程积分一次，得

$$-\int_0^\lambda \frac{\lambda}{2D} d\lambda = \ln D + \ln \frac{dC}{d\lambda} - \ln k_2$$

32



把式中的对数项合并

$$-\int_0^\lambda \frac{\lambda}{2D} d\lambda = \ln D + \ln \frac{dC}{d\lambda} - \ln k_2 = \ln\left(\frac{dC}{d\lambda} \frac{D}{k_2}\right)$$

写成指数形式:

$$\frac{dC}{d\lambda} \frac{D}{k_2} = \exp\left[-\int_0^\lambda \frac{\lambda}{2D} d\lambda\right]$$

即 
$$\frac{dC}{d\lambda} = \frac{k_2}{D} \exp\left[-\int_0^\lambda \frac{\lambda}{2D} d\lambda\right]$$

上式再积分一次, 最后得

$$C = k_1 + k_2 \int_0^\lambda \frac{d\lambda}{D} \exp\left\{\int_0^\lambda \left[-\frac{\lambda}{2D}\right] d\lambda\right\}$$

其中 $k_1$ 和 $k_2$ 是积分常数。这就是扩散系数与浓度有关的一维扩散第二定律的通解。因为 $D$ 和浓度 $C$ 有关, 所以在积分号之内是包含 $C$ 的, 这个积分方程需要根据边界条件用数值方法才能获得具体的解。

33

$$C = k_1 + k_2 \int_0^\lambda \frac{d\lambda}{D} \exp\left\{\int_0^\lambda \left[-\frac{\lambda}{2D}\right] d\lambda\right\}$$

当 $D$ 为常数时, 通解可作如下简化:

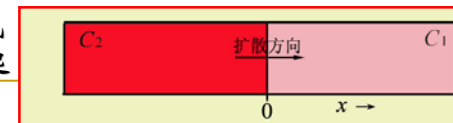
$$\begin{aligned} C &= k_1 + k_2 \int_0^\lambda \frac{d\lambda}{D} \exp\left\{\int_0^\lambda \left[-\frac{d\lambda^2}{4D}\right]\right\} = k_1 + \frac{k_2}{D} \int_0^\lambda \exp\left\{\int_0^\lambda \left[-\frac{d\lambda^2}{4D}\right]\right\} d\lambda \\ &= k_1 + \frac{k_2}{D} \int_0^\lambda \exp\left\{-\frac{\lambda^2}{4D}\right\} d\lambda \end{aligned}$$

把上式的 $\lambda$ 换回以 $x$ 作变量, , 得

$$C = k_1 + \frac{2k_2}{\sqrt{D}} \int_0^{x/\sqrt{4Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) d\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

### 8.2.4.3 扩散系数为常数时半无限长扩散偶扩散方程的解

半无限大的扩散偶是由不同成分的两根半无限长试样焊接一起而构成的。



$$C = k_1 + \frac{2k_2}{\sqrt{D}} \int_0^{x/\sqrt{4Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) d\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

用一个列表函数“误差函数”来表达上式, 误差函数是

$$\operatorname{erf}(\beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta e^{-\zeta^2} d\zeta \quad \text{现在的问题 } \beta = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

$\zeta$ 是一个哑变量, 上式

$$C = k_1 + \frac{k_2 \sqrt{\pi}}{\sqrt{D}} \operatorname{erf}(\beta)$$

误差函数是一个列表函数。还可以用下式相当精确地表达误差函数值:

$$\operatorname{erf}(\beta) = [1 + \pi \exp(-2\beta^2/3)/4\beta^2]^{-1/2} \quad (\beta > 0)$$

误差函数有如下性质:

$$\operatorname{erf}(-\beta) = -\operatorname{erf}(\beta); \quad \operatorname{erf}(0) = 0; \quad \operatorname{erf}(\infty) = 1$$

35

扩散偶的边界条件和初始条件是:

$$\left. \begin{aligned} C(x > 0, t = 0) &= C_1; & C(x < 0, t = 0) &= C_2 \\ C(x = \infty, t > 0) &= C_1; & C(x = -\infty, t > 0) &= C_2 \end{aligned} \right\}$$

把边界条件代入通解

$$C = k_1 + \frac{k_2 \sqrt{\pi}}{\sqrt{D}} \operatorname{erf}(\beta)$$

得

$$\begin{aligned} C_1 &= k_1 + \frac{k_2 \sqrt{\pi}}{\sqrt{D}} \\ C_2 &= k_1 - \frac{k_2 \sqrt{\pi}}{\sqrt{D}} \end{aligned}$$

解联立方程, 得

$$k_1 = \frac{C_1 + C_2}{2} \quad k_2 = \frac{C_1 - C_2}{2} \sqrt{\frac{D}{\pi}}$$

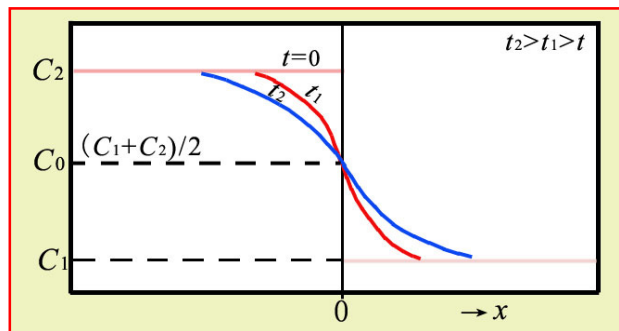
把系数代回通解, 获得半无限大扩散偶在上述边界条件下的扩散方程的解:

$$C = C_1 + \frac{(C_2 - C_1)}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right) \right] = C_1 + \frac{(C_2 - C_1)}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right)$$

$1 - \operatorname{erf}(\beta)$ 通常称为余误差函数, 记作 $\operatorname{erfc}(\beta)$ 。

36

若已经知道 $D$ ，在扩散 $t$ 时刻后，对不同 $x$ 值求出，然后从误差函数表查出



如果以 $(C-C_1)/(C_2-C_1)$ 作纵坐标，以 $x$ 作横坐标，那么不论 $C_1$ 和 $C_2$ 为何值，也不论任何时刻，所得的曲线是相同的。

从曲线看出，浓度分布是以 $x=0$ 面成反对称的；另外，不论扩散过程的什么时刻( $t \geq 0$ )，在 $x=0$ 处的浓度维持常数。利用这一特点，对很多表面渗层浓度可以套用这种解。



37

表面渗层时，设表面浓度为 $C_s$ ，原始浓度仍为 $C_1$ ，这时的边界条件是

$$C(x=0, t) = C_s; \quad C(x=\infty, t) = C_1$$

代入  $C = k_1 + \frac{k_2\sqrt{\pi}}{\sqrt{D}} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$

得  $C_s = k_1$

$$C_1 = k_1 + \frac{k_2\sqrt{\pi}}{\sqrt{D}} = C_s + \frac{k_2\sqrt{\pi}}{\sqrt{D}}$$

即  $k_2 = (C_1 - C_s)\sqrt{D/\pi}$

这时的解为：

$$C = C_s - (C_s - C_1) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

经过 $t$ 时刻渗入的总量 $Q(t)$ 是 $(C-C_1)$ 在整个空间的积分（从0到 $\infty$ 积分），积分后得：

$$Q(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (C_s - C_1) \sqrt{Dt}$$

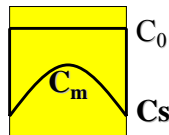
38

实际工件不会是无限长，但只要扩散距离小于工件的尺寸，都可应用这些式子。

若工件较小或扩散时间很长，扩散距离比工件尺寸大，则上式不能应用。

有限长的工件保持表面渗入物质，在扩散足够长时间后，其中的浓度会趋于均匀。若厚度为 $L$ 的板内物质浓度为 $C_0$ ，板的两侧表面浓度保持为 $C_s$ ， $C_0 > C_s$ ，物质将会逸出表面。在 $t > 0$ 的任一时刻，板内的平均浓度 $C_m$ 比较可靠地近似为：

$$C_m = C_0 + \frac{8}{\pi^2} (C_0 - C_s) \exp\left(-\frac{\pi^2}{L^2} Dt\right)$$

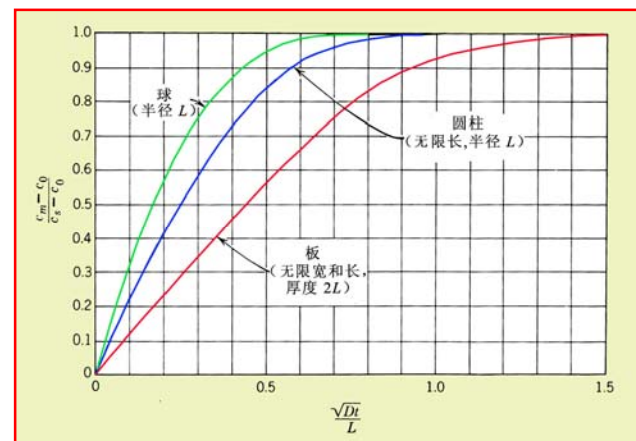
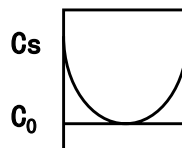


这个式子的有效范围是 $(C_m - C_s)/(C_0 - C_s) < 0.8$ ，也就是说，是长时间扩散的情况。

39

原始浓度为 $C_0$ 的板、圆柱和球，表面保持恒定浓度 $C_s$ ，扩散时平均浓度 $C_m$ 浓度的饱和分数 $(C_m - C_0)/(C_s - C_0)$ 与 $\sqrt{Dt}/L$ 的关系

渗入过程



均匀化程度衡量：对于板，当 $\sqrt{Dt}/L = 1.51$ 、对于圆柱，当 $\sqrt{Dt}/L = 1.01$ 、对于球，当 $\sqrt{Dt}/L = 0.751$ 时均匀化基本完成

$((C_m - C_0)/(C_s - C_0) > 98\%)$ 。

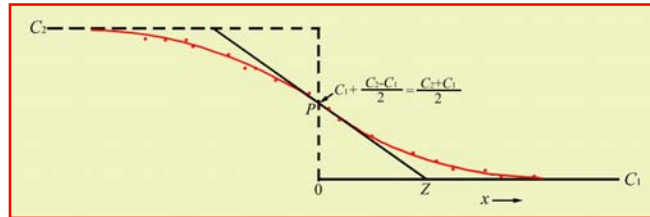
用途：作为给定条件下扩散控制过程完成时间的快速估计。

40

#### 8.2.4.4 用扩散偶方法求扩散系数

把欲测定扩散系数的体系按成分要求设计扩散偶，在要求的温度下保温一定时间，再把扩散偶快速冷却到室温，然后剖开试样，精确地测出浓度分布曲线，根据浓度分布曲线来测定扩散系数。

① 扩散系数是常数（即与浓度无关）的情况



量出浓度分布曲线在坐标原点处的切线在 $C=C_1$ 上的距离 $Z$ ，曲线在 $x=0$ 处的斜率等于 $-(C_2 - C_1)/2Z$ 。另外，根据曲线的式得

$$\left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=0} = \frac{C_1 - C_2}{2\sqrt{\pi Dt}} \quad \text{这样} \quad \frac{C_1 - C_2}{2\sqrt{\pi Dt}} = \frac{C_1 - C_2}{2Z}$$

扩散系数， $Z$ 是实验量得的， $t$ 是试验设定的，故可求 $D$ 。

#### ② 扩散系数和成分有关的情况

一维扩散的 Fick 定律经 变量置换 后的方程

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{dC}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left( D \frac{dC}{d\lambda} \right)$$

上式两端乘以 $d\lambda$ ，然后从 $C_1$ 到 $C$ 积分，得

$$-\frac{1}{2} \int_{C_1}^C \lambda dC = D \left. \frac{dC}{d\lambda} \right|_{C_1}^C \quad \text{因为} \quad , \text{故}$$

$$-\frac{1}{2} \int_{C_1}^C \lambda dC = D \left. \frac{dC}{d\lambda} \right|_C \quad \text{把} \quad \text{代回，整理得}$$

$$D = -\frac{1}{2t \frac{dC}{dx}|_C} \int_{C_1}^C x dC$$

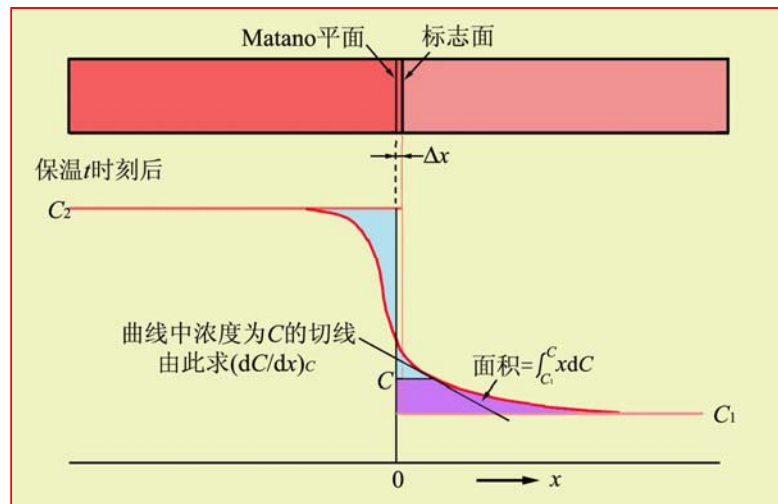
根据物质守恒，上式积分项必须满足

$$\int_{C_1}^{C_2} x dC = 0 \quad \text{这是确定坐标的依据。}$$

和 都可由实验得出，故可求浓度 $C$ 时的 $D$ 。

42

#### 具体测定浓度为 $C$ 的扩散系数的步骤



$$D_c = -\frac{1}{2t \frac{dC}{dx}|_C} \int_{C_1}^C x dC$$

1933年Matano根据Boltzmann的解，用图解法提出求扩散系数的方法，该方法称Boltzmann-Matano方法。

C. Matano, On the relation between the diffusion coefficient and concentration of solid metals. *Jpn. J. Phys.* **8** (1933), pp 109-115.

注意：上面所测的是互扩散系数。因为互扩散系数和禀性扩散系数之间有如下关系：

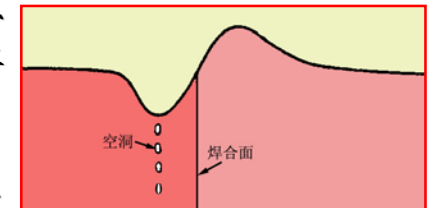
$$\tilde{D} = (x_A D_B + x_B D_A)$$

又因为两种坐标之间的相对移动速度为：

$$v = (1/C)(D_B - D_A) dC_B / dx$$

在实验中可以测出两个坐标的漂移距离 $\Delta x$ ，而 $v = \Delta x / 2t$ 。这样，解上面的两个方程，就可求出相应浓度下禀性扩散系数了。

Kirkendall效应经常伴随有另一种称为Frenkel效应的现象，在扩散退火时焊合面的一侧发生收缩，并出现微空洞，另一侧则有物质堆积，但是如果出现这一现象，Matano平面也不再和原来焊合面重合，这就不能用上述方法测量互扩散系数和禀性扩散系数。



### 8.2.4.5 扩散系数为常数时用分离变量获得的扩散方程解

一维扩散的扩散第二定律含 $x$ 和 $t$ 两个变量，它的解一定可以表达为以 $x$ 为变量的函数 $X(x)$ 和以 $t$ 为变量的函数 $T(t)$ 的乘积

$$C(x, t) = X(x)T(t)$$

把它代回一维的扩散第二定律：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{得} \quad \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = -\lambda^2$$

由于 $x$ 和 $t$ 是独立变量，所以 $t$ 变量项和 $x$ 变量项必然同等于一个常数。上式可以分作如下2个常微分方程：

$$\frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial t} = -\lambda^2 D \quad \text{和} \quad \frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = -\lambda^2$$

45

这2个微分方程的解：

$$T = \exp(-\lambda^2 Dt) \quad \text{结果:} \quad C = (A \cos \lambda x + B \sin \lambda x) \exp(-\lambda^2 Dt)$$

$$X = A \cos \lambda x + B \sin \lambda x$$

其中 $A$ 和 $B$ 是积分常数。由于扩散系数为常数时的扩散方程是线性的，它的通解应由上面类型的式子叠加，得

$$C = \sum_{n=0}^{\infty} (A_n \cos \lambda_n x + B_n \sin \lambda_n x) \exp(-\lambda_n^2 Dt)$$

其中的 $A_n$ 和 $B_n$ 也是常数。 $\exp(-\lambda_n^2 Dt)$ 是各级谐波振幅随时间的衰减因子，随着时间延长，振幅下降，这是一个均匀化过程。

这种形式的解用于初始状态( $t=0$ )时浓度不均匀分布的情况是十分方便的。因为任何一个初始浓度分布 $C=f(x)$ 总可以把它展开为富氏级数，相应求出来 $A_n$ 、 $B_n$ 和 $\lambda_n$ ，就得出解。

46

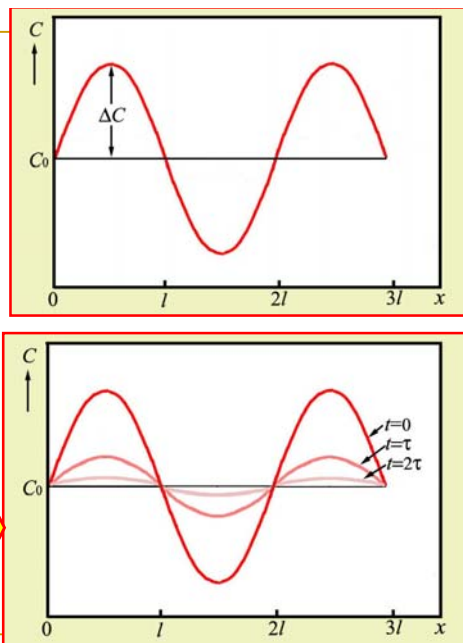
讨论初始浓度沿一维的分布是正弦型函数的简单情况。初始浓度为

$$C(t=0) = C_0 + (\Delta C)_0 \sin \frac{\pi x}{l}$$

根据给出的解的通式，这种情况的解是

$$C = C_0 + (\Delta C)_0 \sin \frac{\pi x}{l} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{l^2}\right)$$

保温两个时刻( $\tau$ 和 $2\tau$ )后的浓度分布曲线



47

衰减因子中含 $(-t/l^2)$ 项，故原始浓度的波长对衰减速度是重要的。

两个原始成份半波长分别为 $l_1$ 和 $l_2 = l_1/10$ 的试样，半波长为 $l_2$ 的试样成分波幅衰减为原来的 $1/e$  (0.368倍) 时，看半波长为 $l_1$ 的试样波幅衰减的情况。

对于半波长为 $l_2$ 的试样，衰减因子等于 $1/e$ 时

$$\exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{l_2^2}\right) = \exp\left(-\frac{100\pi^2 Dt}{l_1^2}\right) = \frac{1}{e} \quad \text{即} \quad \frac{\pi^2 Dt}{l_1^2} = \frac{1}{100}$$

对于半波长为 $l_1$ 的试样，在相同时间内的波幅衰减为

$$\exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{l_1^2}\right) = \exp\left(-\frac{1}{100}\right) = 99.00\%$$

即是说，半波长为 $l_2$ 的波幅衰减了 $(1-0.368)=63.2\%$ 时，半波长为 $l_1$ 的振幅只衰减了 $1\%$ 。可见，波长对衰减速度的影响是非常大的。

48



#### 8.2.4.6 扩散系数为常数时的高斯解

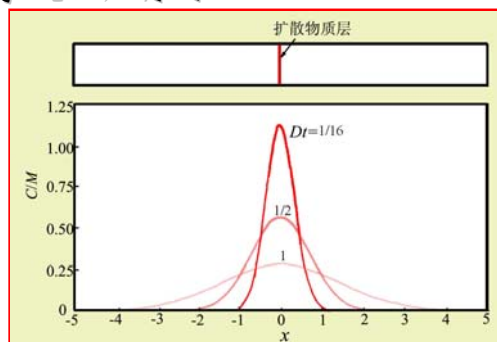
在一根无限长的棒中部插入一层极薄的扩散组元，组元向两边扩散，这样的扩散称平面源扩散。扩散进行后，其浓度对于原来扩散组元浓集的平面对称分布。因“板厚”趋于0，初始体积浓度趋于无限大。根据这些条件，把前一种情况的解经一定的数学处理，得到

$$C(x, t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

因任何时刻扩散组元的总量不变，把上式对 $x$ 从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 积分，得

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) dx = M$$

说明 $M$ 是扩散组元浓集层中单位面积的扩散物质量。



49

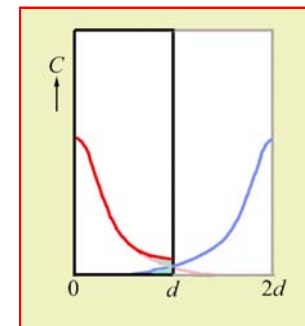
高斯解：无限大介质中扩散物质浓集在一根“线”或一个“点”上（扩散物质的线源或点源）。

新问题：

扩散物质抵达自由表面时，物质不可能穿越表面而消失，浓度分布有何变化？

解决办法：

利用“反射”概念。



假想在墙的一侧存在另一系统，它是真实系统的镜面像。与映像力对比！

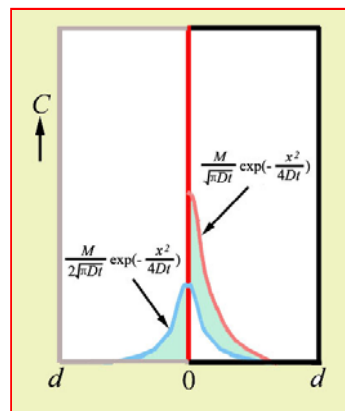
50

例：扩散组元在开始时浓集于半无限长试样的一侧表面。

表面以外物质“反射”回系统，如果把表面处定为 $x=0$ ，这时扩散方程的解应是上面式子的两倍：

$$C = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

如果扩散距离比板厚 $d$ 大，则在 $d$ 处又遇到一个“墙”。这时再以板的另一侧自由表面为对称平面，放入一个假想系统来解决。



51

解决办法：

①不存在“墙”时的浓度分布，有物质流出板外。

$$C = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

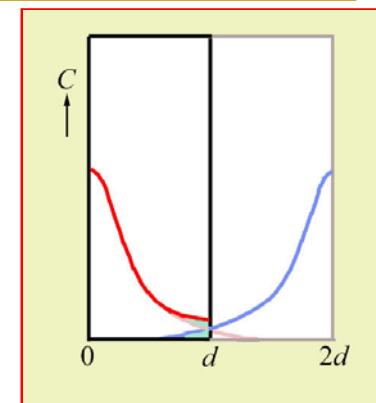
②在板的另一侧为镜面，加一个假想系统，也有物质流入真实系统。

$$C = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x-2d)^2}{4Dt}\right)$$

③把假想系统迭加在原来真实系统浓度曲线上，就是真实的浓度分布曲线。

$$C = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \left[ \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) + \exp\left(-\frac{(x-2d)^2}{4Dt}\right) \right]$$

注意：这一表达式只在 $0 < x < d$ 的范围才是有意义的。



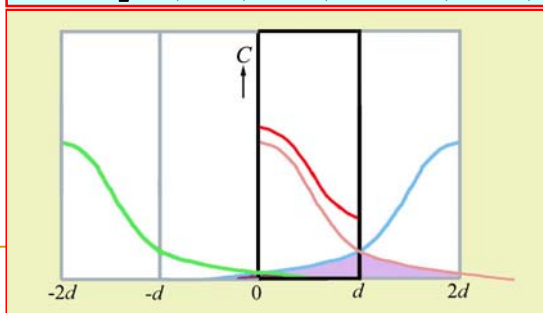
52

如果扩散距离比板厚 $2d$ 大, 则在 $2d$ 处加入假想系统后仍会有物质逸出。按反射方法再设反射系统。

- ①不存在“墙”时的浓度分布, 有物质流出板外。
- ②在板的另一侧为镜面, 加一个假想系统, 迭加后仍有物质在板外。
- ③应在 $2d$ 的镜面 ( $-2d$ ) 处再加入另一个假想系统, 把剩余物质反射回来。

最后得:

$$C = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \left[ \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) + \exp\left(-\frac{(x-2d)^2}{4Dt}\right) + \exp\left(-\frac{(x+2d)^2}{4Dt}\right) \right]$$



5

#### 8.2.4.7 平方根关系

工程上常用不大复杂的方法找出近似的结果。当表面浓度保持常数时, 向半无限大介质扩散物质, 浓度表达中都包含一个量纲为1的  $x/2\sqrt{Dt}$  因子, 由此可知:

- ①对任一给定浓度, 透入距离和时间的平方根成正比。
- ②对任一点达到给定浓度所需时间和该点距表面的距离平方 $x^2$ 成正比, 和扩散系数成反比。
- ③通过单位表面积进入介质的扩散物质质量随时间的平方根而变。

$$Q_{(t)} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (C_s - C_i) \sqrt{Dt}$$

高斯解也具有这些性质。该性质称为平方根关系。对浓度分布表达式中不单只包含  $x/2\sqrt{Dt}$  因子或者表面浓度变化的情况, 就不完全具有上述性质。

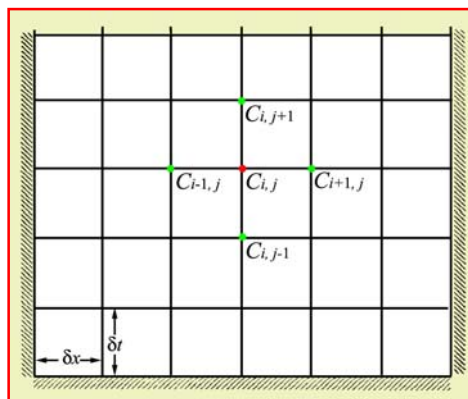
54

#### 8.2.4.8 数值方法 Crank-Nielsen格式。Crank, J. Mathematics of diffusion. Clarendon Oxford, 1972

介绍用有限差分法求数值解的过程。

差分方法就是用有限差分近似表示微分的方法。通常用网格覆盖所讨论的域, 网格中离散格点的集合代替了原来的连续域。

例: 一维扩散。浓度是距离 $x$ 和时间 $t$ 的函数  $C(x, t)$ 。这个域是二维的。设网格是等间距的, 间距分别为 $\Delta x$ 和 $\Delta t$ , 第  $(i, j)$  个格点表示距离为 $i\Delta x$ 、时间为 $j\Delta t$ , 对应的浓度 $C_{i,j}$ 表示距离为 $i\Delta x$ 经历时间为 $j\Delta t$ 的浓度。



55

#### 扩散系数为常数的一维扩散方程

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

用差分形式表示, 当 $x$ 保持不变 (即 $i$ 不变) 用台劳级数表示 $C_{i,j+1}$

$$C_{i,j+1} = C_{i,j} + \delta t \left( \frac{\partial C}{\partial t} \right)_{i,j} + \frac{1}{2} (\delta t)^2 \cdot \left( \frac{\partial^2 C}{\partial t^2} \right)_{i,j} + \dots$$

忽略了 $O(\delta t)$ 高阶微量得

$$\left( \frac{\partial C}{\partial t} \right)_{i,j} \approx \frac{C_{i,j+1} - C_{i,j}}{\delta t}$$

这种差分式称为前差分式, 还可以用另外两种差分式来近似描述:

$$\left( \frac{\partial C}{\partial t} \right)_{i,j} \approx \frac{C_{i,j} - C_{i,j-1}}{\delta t}$$

后差分式

$$\left( \frac{\partial C}{\partial t} \right)_{i,j} \approx \frac{C_{i,j+1} - C_{i,j-1}}{2\delta t}$$

中心差分式

56

同样，当 $t$ 保持不变，用台劳级数表示 $C_{i+1,j}$ 和 $C_{i-1,j}$

$$C_{i+1,j} = C_{i,j} + \delta x \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{i,j} + \frac{1}{2} (\delta x)^2 \cdot \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_{i,j} + \dots$$

$$C_{i-1,j} = C_{i,j} - \delta x \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{i,j} + \frac{1}{2} (\delta x)^2 \cdot \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_{i,j} - \dots$$

把二式相加，并忽略了 $O(\delta x)^2$ 高阶微量。得

$$\left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_{i,j} \approx \frac{C_{i+1,j} - 2C_{i,j} + C_{i-1,j}}{(\delta x)^2}$$

若用前差分法，扩散方程变为  $C_{i,j+1} = R(C_{i+1,j} + C_{i-1,j}) + (1-2R)C_{i,j}$

其中  $R$  是量纲为1的因子。讨论的物件长为 $l$ ，分为 $m$ 步，则 $\delta x = l/m$ ；扩散总时间为 $t$ ，时间分为 $n$ 步，则 $\delta t = t/n$ 。 $R$ 也可写为：

$$R = \frac{D \delta t}{(\delta x)^2} = \frac{Dt}{l^2} \frac{m^2}{n} = T \frac{m^2}{n}$$

其中 $T = Dt/l^2$ 也是量纲为1的因子。因为差分式是以现时间层的值来表示的，称作显式的差分方程。

57

已知初始条件 $C_{i,0}$ ，边界条件 $C_{0,j}$ 和 $C_{m,j}$ ，从边界开始计算，就可得 $j=1$ 时间层上所有位置的 $C_{i,1}$  ( $i=1, 2, \dots, m$ )。根据 $C_{i,1}$ 计算第二时间层的各个 $C_{i,2}$ 。如此逐步计算，最后得所需要的 $C_{i,n}$ 的值。

应用有限差分方法解偏微分方程时应注意几个问题：

①稳定性 如果 $\Delta x$ 和 $\Delta t$ 的选择不合适，计算值出现不稳定现象。显式的稳定性判据是：一维扩散， $(1-2R) \geq 0$ ，即 $R \leq 1/2$ ；二维扩散， $R \leq 1/4$ ；三维扩散， $R \leq 1/6$ 。看一维方程：

$$C_{i,j+1} = R(C_{i+1,j} + C_{i-1,j}) + (1-2R)C_{i,j}$$

如果 $(1-2R) < 0$ ，某点在前一时间的浓度越高，则下一时间的浓度越低，这是不合理的。

②误差 有截断误差，由于用有限差分代替导数引起的。舍入误差，计算中对有效数字的限制所引起的，如果系统是稳定的，这种误差很小。

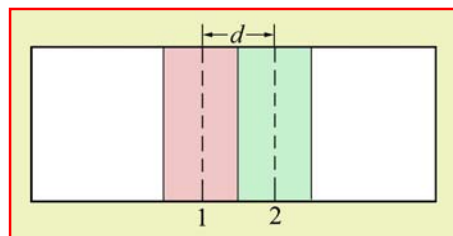
58

## 8.3 扩散的微观理论

### 8.3.1 原子跳跃与扩散系数

宏观扩散流是由大量原子无数次随机跳动组合而成的，扩散系数的大小是由原子热运动的特性所决定的。

设1面和2面的原子面密度分别为 $n_1$ 、 $n_2$ ， $\Gamma$ 是原子迁移频率。在 $\delta t$ 时间内，从1平面跳到2平面上去的原子数目为 $n_1 \Gamma \delta t / 6$ ，2平面跳到1平面上去的原子数目为 $n_2 \Gamma \delta t / 6$ 。



从1平面到2平面的实际净扩散流量为：

$$J = \frac{1}{6} (n_1 - n_2) \Gamma$$

而 $n_1/d = C_1$ ； $n_2/d = C_2$ ，故  $J = \frac{1}{6} (C_1 - C_2) d \Gamma$

得  $J = -\frac{1}{6} \Gamma d^2 \frac{\partial C}{\partial x}$  即  $D = \frac{1}{6} d^2 \Gamma$

因

59

注意：导出上式有两个假设：

- ①原子跳动随机，事实上并不完全随机；
- ②各方向每一次跳动的距离 $d$ 相同，这只适用于立方系。这些将在以后修正。

### 8.3.2 随机行走与扩散距离

扩散时每个原子随机跳动，可用随机行走模型。每个原子可独立地“没有阻挡”地跳动。设原子跳动距离为 $r$ ，跳动 $n$ 次后原子最终位置与原始位置的距离平方的平均值为：

$$R_n^2 = nr^2 \left( 1 + \frac{2}{n} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-i} \cos \theta_{i+j} \right) \text{ 因余弦平均值为零，得 } \sqrt{R_n^2} = \sqrt{nr}$$

因为 $n = \Gamma t$ ，原子迁移的均方根距离和  $\sqrt{nr}$  成正比。若把  $\sqrt{nr}$  作为宏观扩散距离的量度，原子真实迁移距离 $nr$ 和宏观扩散距离的比为

$$\frac{nr}{\sqrt{nr}} = \sqrt{n} = \sqrt{\Gamma t}$$

$\Gamma$ 对温度是非常敏感的函数。

60



$$\frac{nr}{\sqrt{nr}} = \sqrt{n} = \sqrt{\Gamma t}$$

在某一温度下  $\Gamma=10^{10}\text{s}^{-1}$ ，经 1h 扩散后，原子真实迁移距离是宏观扩散距离的 倍，即宏观扩散距离 1mm，而每个原子平均迁移的总距离为几公里。

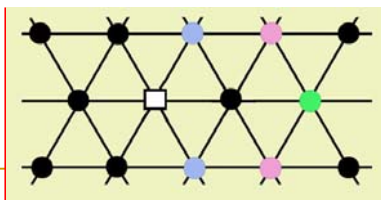
把扩散系数和无规行走联系起来，因  $\Gamma=6D/d^2$ ，故

$$R_n^2 = nr^2 = \Gamma t d^2 = 6Dt$$

这再一次说明为什么常把  $R_n$  作为宏观扩散距离的估计。

### 8.3.3 相关效应

空位机制的扩散过程中，原子每次跳动都不是完全独立的。



61

简单的间隙扩散机制，间隙固溶体溶质浓度都很低，所以没有相关效应。

原子跳动的相关性，使真实扩散系数  $D_{\text{act}}$  和以原子完全随机跳动导出的扩散系数  $D_{\text{ran}}$  有差异，定义这 2 个扩散系数的比值  $f_0$  为相关系数：

$$f_0 = \frac{D_{\text{act}}}{D_{\text{ran}}}$$

Manning 指出，对于空位扩散机制，可用如下简单公式估算相关系数：

$$f_0 = \frac{1 - \frac{1}{Z}}{1 + \frac{1}{Z}} = \frac{Z-1}{Z+1}$$

其中  $Z$  是原子在晶体中的配位数。这样，只需要了解晶体的简单几何知识，就可以近似估算相关系数。

例如简单立方、体心立方和面心立方的配位数分别为 6、8 和 12，用上式估算的  $f_0$  分别为 0.71、0.78 和 0.85，和表 8-3 的值比较，误差不超过 10%。

62

不同晶体结构中几种自扩散机制的相关系数  $f_0$

晶体结构	扩散机制	相关系数 $f_0$
金刚石结构	空位	0.5000
简单立方	空位	0.65311
体心立方	空位	0.72722
面心立方	空位	0.78121
密排立方	空位	0.78121
简单立方	间隙(a)挤列式	0.8000
	(b)非挤列式	0.96970
面心立方	间隙(a)挤列式	0.66666
	(b)非挤列式	0.72740

63

### 8.4.4 扩散系数的微观意义

因为  $\Gamma$  是决定  $D$  的最重要项。  $\Gamma$

表示为： $Z$  是配位数； $P$  是邻近位置可以接纳扩散原子的几率。 $\omega$  是能跳离平衡位置的频率，

$\omega = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right)$   $\nu$  为原子的振动频率。 $\omega$  对温度非常敏感，对于空位扩散机制， $P$  也对温度敏感，所以  $\Gamma$  对温度是敏感的。

$$\text{故 } D = \frac{1}{6} p f_0 d^2 Z \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right)$$

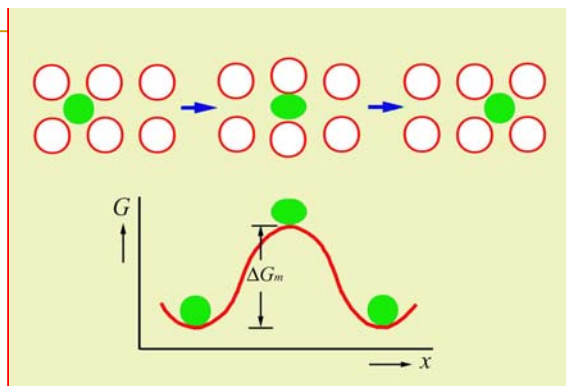
间隙固溶体中间隙原子的扩散

因为间隙固溶体的浓度都很低，可以近似看作间隙原子周围的间隙位置都是空着的，所以  $P \approx 1$ ， $f_0 = 1$ ，故

$$D = \frac{1}{6} d^2 Z \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right)$$

64





把迁移激活自由能写成 $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$ ，其中 $\Delta H_m$ 是迁移激活焓， $\Delta S_m$ 是迁移激活熵，上式变为：

$$D = \frac{1}{6} d^2 Z \nu \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right)$$

对于fcc晶体，间隙的配位数 $Z=12$ ， $a$ 是点阵常数，对于bcc晶体， $Z=4$ ， $d=a/2$ 。

65

以空位机制的置换固溶体扩散

原子与空位换位也会使邻近原子发生位移，即也需要克服一个在过渡位置的能量位垒 $\Delta G_m$ 。邻近位置可以让扩散原子跳入的几率 $P=x_v$ ， $x_v$ 为空位浓度。故扩散系数为

$$D = \frac{1}{6} f_0 d^2 Z x_v \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right)$$

如果在扩散时空位保持平衡浓度，空位平衡浓度为：

$$x_v = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT}\right)$$

$\Delta G_f$ 为空位形成能，最后扩散系数为：

$$D = \frac{1}{6} f_0 d^2 Z \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m + \Delta G_f}{kT}\right)$$

$\Delta G_f = \Delta h_f - T\Delta s_f$ ， $\Delta h_f$ 和 $\Delta s_f$ 分别是空位形成焓和形成熵，故

$$D = \frac{1}{6} f_0 d^2 Z \nu \exp\left(\frac{\Delta s_m + \Delta s_f}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h_m + \Delta h_f}{kT}\right)$$

对于fcc晶体 $Z=12$ ，对于bcc晶体 $Z=8$ 。

66

若空位浓度不是平衡浓度，要把真实的空位浓度代入。例如某一材料在高温 $T_2$ 保温后激冷到 $T_1$ 温度，在 $T_1$ 温度下进行扩散（忽略从 $T_2$ 冷到 $T_1$ 时消失的空位），这时的扩散系数应是

$$D = \frac{1}{6} f_0 \alpha^2 Z \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT_2}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT_1}\right)$$

随 $T_1$ 温度下扩散时间延长，空位浓度逐渐到达 $T_1$ 的平衡浓度，上式的 $T_2$ 应改回 $T_1$ ，即扩散系数回复原来的式子表达。

实验也证明了扩散系数和温度间的指数关系，扩散系数的经验表达式：

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

$D_0$ 近似看作不随温度变化的常数，称频率因子； $Q$ 称扩散激活能。对比上面导出的扩散系数式子，对于间隙扩散机制：

$$D_0 = \frac{1}{6} d^2 Z \nu \exp\left(\frac{\Delta s_m}{k}\right)$$

$$Q = \Delta H_m$$

67

对于代位扩散机制： $D_0 = \frac{1}{6} d^2 Z \nu \exp\left(\frac{\Delta s_f + \Delta s_m}{k}\right)$   $Q = \Delta H_f + \Delta H_m$

注意：空位扩散机制的 $D_0$ 还包含有关空位形成熵项，扩散激活能是空位形成焓和迁移激活焓的总和。

一般， $D_0$ 和 $Q$ 的值与温度无关，只随扩散机制以及材料不同而不同。若如此，对扩散系数式两边同时取对数， $\ln D = \ln D_0 - Q/kT$ ， $\ln D$ 对 $1/T$ 作图就应该得到一根直线，直线的斜率就是 $-Q/k$ 。

实际并不完全如此，主要原因有：

- ①可能 $D_0$ 和 $Q$ 都随温度变化，比如体心立方金属锆和钛的自扩散时；
- ②扩散可能以多种机制进行，如在正常的置换式固溶体中往往会有少量的间隙原子存在，两种机制同时进行；
- ③某些材料的扩散机制可能随温度而改变，比如Ge在Si-Ge合金中，高温时是以间隙机制扩散，低温时是以空位机制扩散。

68

一些元素和合金中扩散的 $D_0$ 和 $Q$

扩散原子	基体金属	$D_0 / \text{m}^2\text{s}^{-1}$	激活能 $Q$	
			$\text{kJ/mol}$	$\text{eV/原子}$
Cu	Cu	$7.80 \times 10^{-5}$	211	2.19
Al	Al	$2.30 \times 10^{-4}$	144	1.49
Ni	Ni	$1.30 \times 10^{-4}$	279	2.30
Ag	Ag	$4.00 \times 10^{-5}$	184	1.91
Au	Au	$9.10 \times 10^{-6}$	174	1.81
Si	Si	$1.80 \times 10^{-1}$	460	4.77
Cu	Ag	$1.20 \times 10^{-4}$	193	2.00
Zn	Cu	$2.40 \times 10^{-5}$	189	1.96
Zn	Ag	$5.40 \times 10^{-5}$	174	1.81
Cu	Al	$6.50 \times 10^{-5}$	136	1.41
Mg	Al	$1.20 \times 10^{-4}$	131	1.35
Ni	Fe	$7.70 \times 10^{-5}$	280	2.91
Cu	Ni	$2.70 \times 10^{-5}$	256	2.65

上面的讨论没有考虑组元浓度不同对原子跳动的影响，所以上面的讨论只适用于纯组元的自扩散。

对于间隙固溶体的简单间隙扩散机制，由于间隙原子浓度一般是极稀的，这样，上面的讨论基本上是合适的。

对于置换固溶体，因为异类原子存在，这首先是加大了扩散过程原子前后两次跳动的相关性，这是因为不同类型原子和空位换位的难易程度不同的缘故。

70

## 8.4 离子晶体中的扩散

比金属晶体扩散复杂。

原因：为保持局部电中性，要伴随与之电荷相反并相等的其他诸如空位、杂质原子或带电体迁动。这些迁动慢的带电偶对使扩散速度大大降低。

主要机制：空位机制；

另一变数：离子晶体的空位平衡浓度表达式并不惟一，甚至正离子空位浓度与负离子空位浓度也不相同，这取决于离子化合物正、负离子的电价数。

例：钾离子在KCl中扩散机制是钾离子与正离子空位换位，而肖脱基缺陷的浓度是

$$x_v = \exp\left(\frac{\Delta S_f}{2k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{2k_B T}\right)$$

所以，空位机制扩散系数的 $D_0$ 和激活能 $Q$ 是

$$D_0 = \gamma d^2 \nu \exp\left(\frac{\Delta S_m + \Delta S_f / 2}{k_B}\right) = 10^{-2} \sim 10$$

$$Q = \Delta H_m + \Delta H_f / 2k$$

式中 $\gamma$ 是因材料不同的常数。

71

卤化物的肖脱基缺陷形成能 $\Delta H_f$ 和正离子迁动激活能 $\Delta H_m$

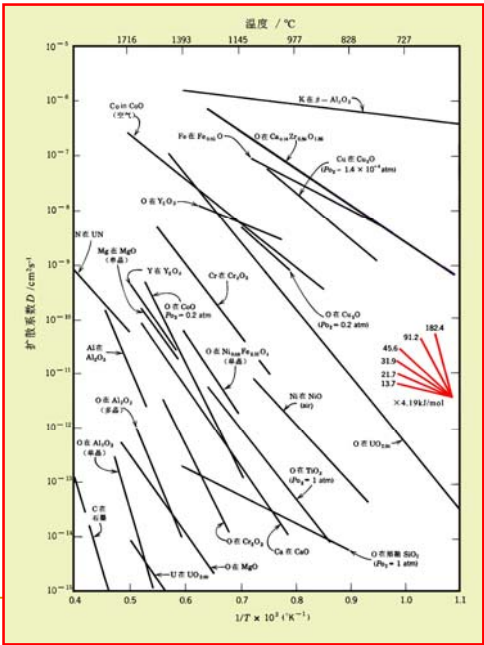
化合物	$\Delta H_f / \text{eV}$	$\Delta H_m / \text{eV}$
LiF	2.34	0.70
LiCl	2.12	0.40
LiBr	1.8	0.39
LiI	1.34, 1.06	0.38, 0.43
NaCl	2.30	0.68
NaBr	1.68	0.8
KCl	2.6	0.71
KBr	2.37	0.67
KI	1.60	0.72
CsCl	1.86	0.6
CsBr	2.0	0.58
CsI	1.9	0.58
TlCl	1.3	0.5

72

若KCl晶体中含高价杂质，在低温时晶体就含非禀性空位浓度（例如加入Ca<sup>2+</sup>，就是），它等于加入两价正离子后的非禀性正离子空位浓度。这时，钾离子的扩散系数为：

$$D_K = \gamma v d^2 V_K' \exp(-\frac{\Delta G_m}{k_B T})$$

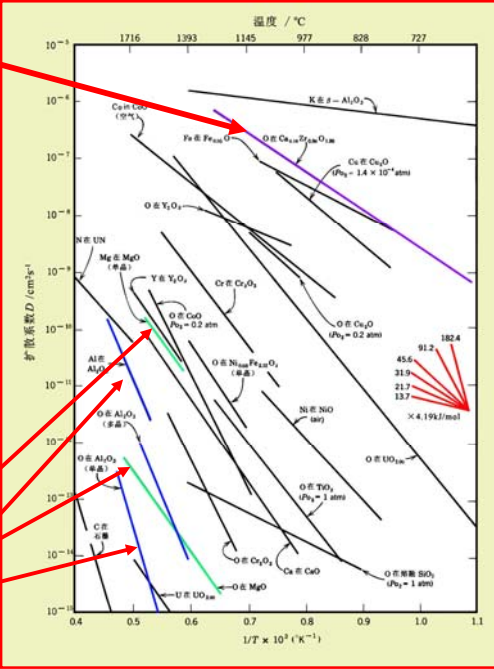
一些氧化物陶瓷的扩散系数;由直线的斜率求出扩散激活能Q。



CaO溶入ZrO<sub>2</sub>的固溶体，在氧的阵点位置有14%的非禀性空位。

空位机制的氧扩散系数随氧离子与金属离子数的比值减小而增加的。

因为氧化物中正离子尺寸比氧离子尺寸小，所以同一个氧化物中正离子的自扩散系数比氧离子自扩散系数大。



### 一些氧化物中的扩散资料

材料	$D_0/(m^2/s)$	$Q/(J/mol)$
Al在Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 中	$2.8 \times 10^{-3}$	477
O在Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 中	$1.9 \times 10^{-1}$	636
Mg在MgO中	$2.49 \times 10^{-5}$	330
O在MgO中	$4.3 \times 10^{-9}$	344
Ni在MgO中	$1.8 \times 10^{-9}$	202
O在SiO <sub>2</sub> 中	$2.7 \times 10^{-8}$	111

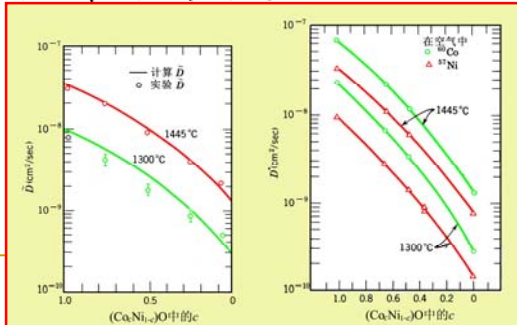
上面讨论的扩散系数是示踪原子测量的。

看两种陶瓷的互扩散，并认为扩散过程始终是固溶体，不出现新相，这时互扩散系数近似用达肯公式表达。如NiO与CoO在高温下的互扩散，因为在高温，近似看成是理想固溶体，达肯公式表达为

$$\tilde{D} = x_{Ni} D_{Co}^* + x_{Co} D_{Ni}^*$$

达肯公式假设在互扩散区域处处保持局部平衡，这在陶瓷中并不是严格正确的。若一种带电离子移动比另一种快时所引起的电化学场会降低互扩散系数。

NiO- CoO系测量的互扩散系数与示踪扩散资料根据达肯公式计算的互扩散系数，符合得很好。





## 8.5 高扩散率的通道

高扩散率通道：晶体表面、晶界和位错等缺陷处。

原因：该处原子排列不规则，因而扩散系数高。

这些地方和点缺陷以及溶质原子有交互作用，使溶质原子浓度和完整晶体内不同，也影响扩散。

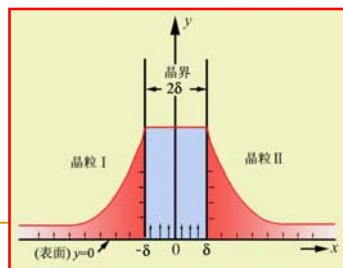
### 8.5.1 沿晶界扩散

测定晶界扩散系数的实验设计：垂直于表面的晶界厚度为 $2\delta$ ，在表面上沉积一层放射性同位素。在晶界两侧的晶体内，扩散满足：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_l \nabla^2 C \quad |\delta| > a$$

晶界扩散还要考虑晶界向两侧扩散。因晶界厚度不大，假设晶界浓度和厚度方向 $x$ 无关：

$$\frac{\partial C'}{\partial t} = D_b \frac{\partial^2 C'}{\partial y^2} + \frac{D_l}{\delta} \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{\delta+s} \quad x < \delta, \quad s \rightarrow 0^+$$

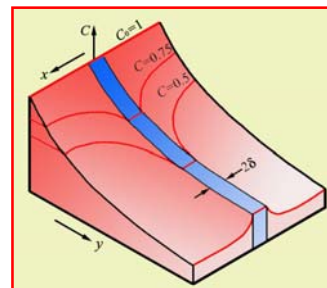


$$\frac{\partial C'}{\partial t} = D_b \frac{\partial^2 C'}{\partial y^2} + \frac{D_l}{\delta} \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{\delta+s} \quad x < \delta, \quad s \rightarrow 0^+$$

Fisher方法

右端第一项是沿 $y$ 方向流量的散度，第二项是晶界和晶内之间的侧向物质交换量。在边界 $x=\delta$ 处， $C'=C$ ；若是溶质扩散，则 $C'=KC$ ， $K$ 是晶界偏析因子。

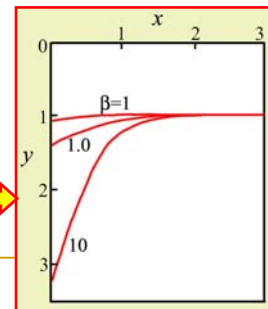
联合上面两个方程，可以获得解。



沿晶界扩散的浓度轮廓示意图

分析表明：当因子  $\beta = \left( \frac{D_b}{D_l} \right) \left[ \frac{K\delta}{(D_l t)^{1/2}} \right] > 1$  时，晶界渗入晶内的影响才能明显显现出来。

不同 $\beta$ 值对晶界附近的晶粒内部的浓度分布的影响



实验测定每一 $\delta y$ 层的示踪原子量是容易的。通常以距表面某一距离 $y$ 的浓度积分值 作为实验和理论分析的对比，积分值：

$$\bar{C}(y, t) = \int_{-\infty}^{-\delta} C_l(x, t) dx + \int_{-\delta}^{\delta} C_b(x, t) dx + \int_{\delta}^{\infty} C_l(x, t) dx$$

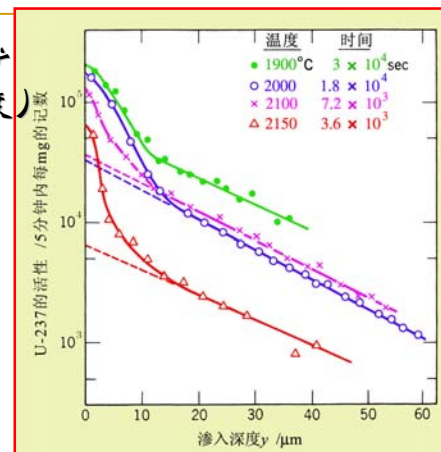
把 $C_l(x, y, t)$ 及 $C_b(x, y, t)$ 的近似解代入积分，再将积分结果取对数，得

$$\ln \bar{C}(y, t) = \frac{-\sqrt{2}}{(\pi D_l t)^{1/2} (\delta D_b / Dt)^{1/2}} y + \text{const}$$

扩散的平均浓度的对数 与 深入距离 $y$ 呈线性关系。

铀同位素在 $\text{UO}_2$ 多晶体中自扩散的平均浓度（同位素强度）随渗入深度的变化

图中线性关系部分主要是晶界扩散的贡献，靠近表面偏离线性关系部分主要是体积扩散的贡献。



通过实验测出 并估算晶界厚度 $2\delta$ 后，根据导出的下式就可求出 $D_b$ 。

$$\ln \bar{C}(y, t) = \frac{-\sqrt{2}}{(\pi D_l t)^{1/2} (\delta D_b / Dt)^{1/2}} y + \text{const}$$



## 8.5.2 沿位错扩散

位错可看作是一个管状的高扩散率通道。设管的半径为 $\delta$ ，若 $y$ （沿位错方向）比在晶内的渗入深度大得多（ $y \gg \delta$ ）时， $\ln \bar{C}$ 和 $y$ 成线性关系：

$$\frac{\partial \ln \bar{C}}{\partial y} = \frac{-A}{\left(K\delta^2 \frac{D_d}{D_l} - \delta^2\right)^{\frac{1}{2}}}$$

其中 $D_d$ 是沿位错的扩散系数； $A$ 是随时间稍有变化的函数。

对单个独立的位错， $\ln \bar{C}$ 对 $y$ 的变化斜率大体和时间无关。但如果位错排列成位错墙（小角度界面），则斜率随 $\theta$ 而变化。

同样，若要测定扩散系数 $D_d$ ，也要测定式中的 $K$ 和估算 $\delta$ 。

81

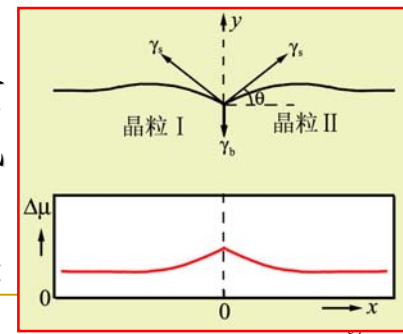
## 8.5.3 沿表面扩散

晶界扩散的式子稍加改变就可用于表面扩散。

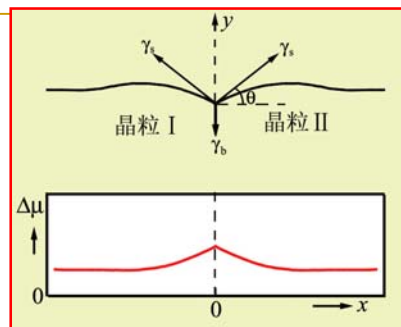
确定 $D_s$ 时需要测量浓度分布，用这些方程的解及估算 $\delta$ 值。表面结构的复杂：它因处于表面的晶面不同而有很大差异；同时受温度变化影响；表面扩散机制往往不止一种。

利用因表面张力会引起物质沿表面输运以改变表面形状，来研究表面扩散。一个露出表面的晶界在高温下通过表面扩散形成沟槽。在晶粒界张力 $\gamma_b$ 作用下，晶界力图在 $y$ 方向缩小其长度直到表面张力 $\gamma_s$ 与其平衡，关系是：

$$\gamma_b = 2\gamma_s \sin \theta$$



82



Mullins方法

形成沟槽后，两旁的表面出现曲面，此处的原子比平面处具有更高化学势，它驱使表面原子从晶界位置向两侧表面扩散。

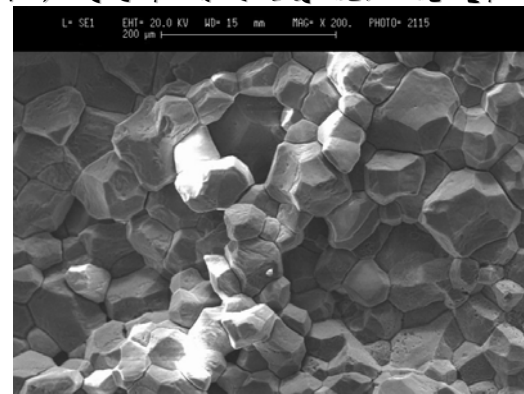
在界面张力以及表面扩散共同作用下，沟槽会逐渐加深加宽。按这样的分析计算可以得出 $\gamma_s$ 和 $D_s$ 。

表面扩散的激活能 $Q_s$ 比晶界扩散激活能 $Q_b$ 小。

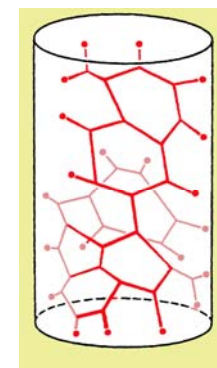
83

## 8.5.4 高扩散率通道网络

在实际晶体中，晶界（相界）、位错等的密度是很高的，它们呈无规则分布构成高扩散率通道网络。以 $l$ 表示网络的特征值，对于晶界网络来说， $l$ 就是晶粒平均直径；对于位错网络来说， $l$ 就是位错结点平均距离。



晶粒的形貌，晶界构成三维网络



位错网络示意图

84

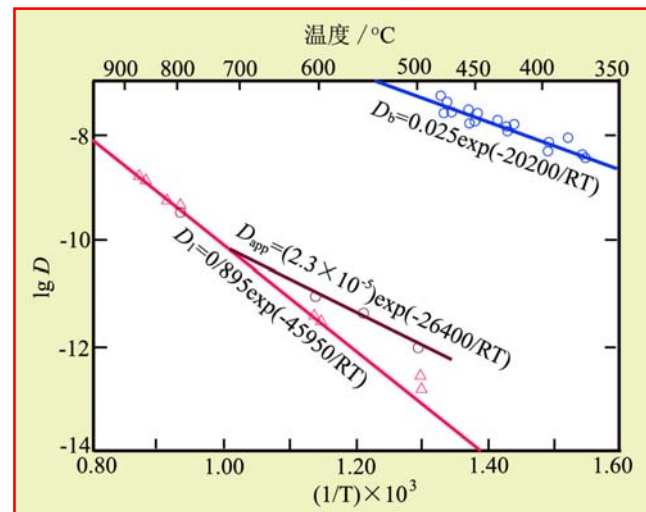
按体积扩散透入深度的估算值和 $l$ 的相对大小, 高扩散率网络扩散可分成3种情况 (Harrison 3种动力学模型):

- ① 当体积扩散可忽略, 并且沿网络扩散透入深度大于 $l$ 时, 扩散后沿网络的浓度曲线和以 $D_b$ 或 $D_d$ 代替 $D_l$ 时的体积扩散的浓度曲线相同。
- ② 当体积扩散不能忽略, 但体积扩散透入深度 $(D_l t)^{1/2}$ 比 $l$ 小得多, 快速扩散通道的网络之间没有交互作用; 这时, 可以根据  $\delta$  和  $y$  的关系导出  $2\delta K D_b$  (或  $K\delta D_d$ )。
- ③ 当体积扩散深度大于 $l$ 时, 高扩散率通道扩散重叠。本节所提出的方程和它的解都不适用。这时, 可以用一个简单的表达式来描述表现扩散系数 $D_{app}$ :

$$D_{app} = fD' + (1-f)D_l$$

其中 $D'$ 是 $D_b$ 或 $D_d$ ,  $f$ 是高扩散率通道所占的点阵位置分数。在多晶体中, 一般晶界所占的点阵位置分数很小, 所以, 只有在 $D_b$ 和 $D_l$ 差异比较大时, 才显示晶界对 $D_{app}$ 的影响。

在任何温度下都有 $D_s > D_b > D_l$ 的关系, 但是在高温时,  $D_l$ 和 $D_b$ 的差异小一些, 所以在一定高温下晶界扩散对整体扩散的影响显不出来。



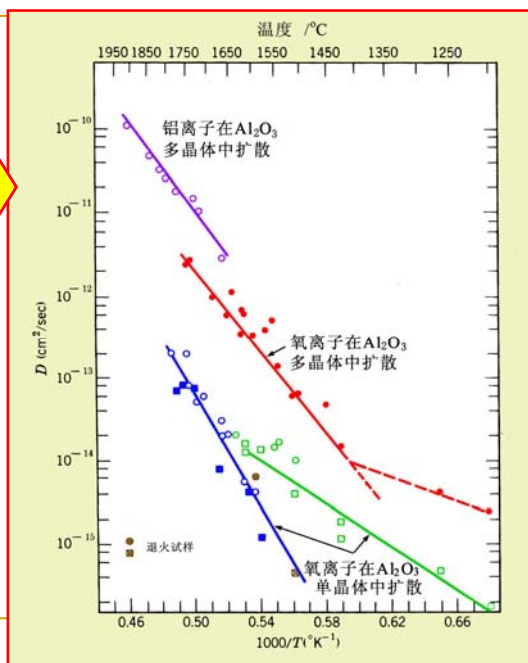
多晶体  
Ag、单  
晶体Ag  
以及Ag  
晶界等的  
扩散系数

86

铝离子和氧离子在单晶体及多晶体 $Al_2O_3$ 中的自扩散系数

在高温时晶界和晶内的扩散系数差别减小。

图中氧离子在 $Al_2O_3$ 中的扩散有两条曲线, 它们分别对应实验时采用两种浓度的氧同位素 $O^{18}$ 气氛的实验结果。

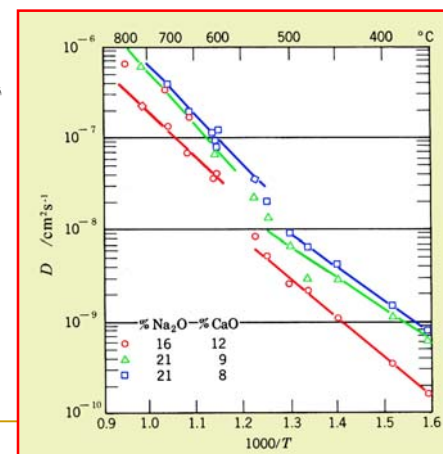


## 8.6 在玻璃中的扩散

总特点: 非晶体比晶体松散, 扩散激活能小; 另外, 玻璃中存在大量孔洞, 所以在扩散系数中, 没有空位浓度一项。

$Na^+$ 在钠钙液态玻璃中扩散激活能在63~83kJ/mol; 固态玻璃激活能在96~113kJ/mol。网络修饰体正离子量增加, 扩散激活能减小,  $D$ 增加。网络修饰离子在快冷通过玻璃转化温度的玻璃中的 $D$ 比相同成分但经很好退火的玻璃中大一个数量级。

两价离子在玻璃中的扩散激活能比单价离子大很多。



88



气态原子穿过玻璃的扩散，在这个领域的资料通常采用渗透率 $K$ 而不是用扩散系数 $D$ 。 $K$ 和 $D$ 之间的关系是：

$$K = DS$$

$K$ —1cm 厚度玻璃两侧压力差为1大气压时，每秒通过单位面积的气体体积。 $S$ —是气体在标准状态下在玻璃的溶解度。溶解度随温度升高而增加：

$$[S] = [S_0] \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right)$$

式中 $\Delta H_s$ 是溶解热。这样，渗透率同样有温度的指数关系：

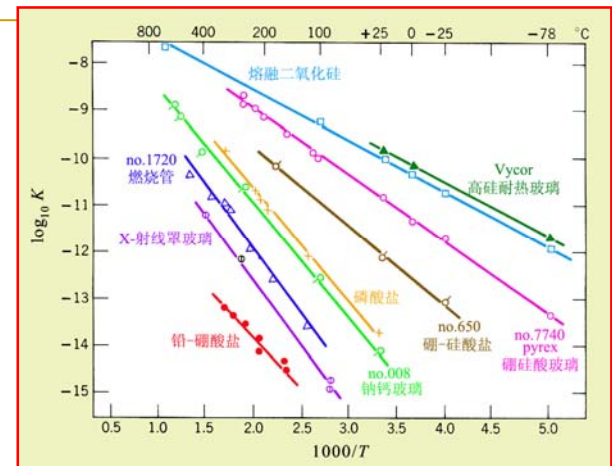
$$K = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_K}{RT}\right)$$

$$\Delta H_K = \Delta H_s + \Delta H_m$$

式中 $\Delta H_m$ 是原子从一个孔洞迁移到另一个孔洞的激活能。  
原子或离子在玻璃穿过的机制近似于在晶体中的间隙扩散，结构越开放，渗透率就越大。

89

He在各种玻璃中的渗透率



在室温下，He在各种玻璃的渗透率相差极大。例如，7740 Pyrex与X-射线罩玻璃的渗透率相差5~6个数量级，这些差别对某些应用是极为重要的。例如真空系统用的玻璃器件，真空系统工作时，为了保持需要的真空度必须定时抽气，若要延长每次抽气的间隔时间，必须选择渗透率低的玻璃。

90

## 8.7 聚合物中的扩散

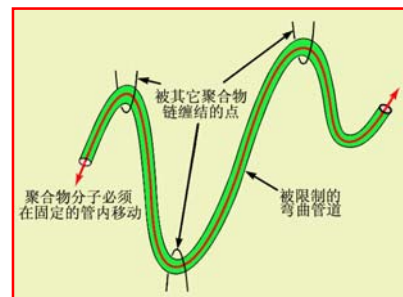
在聚合物中扩散也可用菲克第一定律描述。

由于聚合物链中单个原子不能单独自由移动，在聚合物中自扩散概念相当于整个热塑性链的移动。在晶态区域这种移动基本上是不可能的，所以只讨论在非晶态区域及在聚合物熔体的高分子链的移动。

可用爬行理论的数学模型来讨论这种移动，理论获得的扩散系数也具有一般扩散系数的形式，但其 $D_0$ 与链长平方成反比。

在晶体中的杂质扩散由单个原子或离子穿过点阵进行，在非晶态聚合物区域中是整个分子穿过点阵移动。

聚合物中杂质的扩散系数也呈一般的 $D$ 与 $T$ 之间的关系，并且，杂质的扩散在非晶态区域比在晶态区域要快。



## CO<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>在PET、PE和PVC中扩散的 $D_0$ 和 $Q$

材料	$D_0/(m^2/s)$	$Q/(J/mol)$
CO <sub>2</sub> 在PET中	$6.0 \times 10^{-5}$	51
CO <sub>2</sub> 在PE中	$2.0 \times 10^{-4}$	38
CO <sub>2</sub> 在聚氯乙烯(PVC)中	$4.2 \times 10^{-2}$	64
O <sub>2</sub> 在PET中	$5.2 \times 10^{-5}$	47
O <sub>2</sub> 在PE中	$6.2 \times 10^{-4}$	41
O <sub>2</sub> 在PVC中	$4.1 \times 10^{-3}$	54

可看出，虽是分子扩散，但它们的扩散激活能比金属或离子晶体中的扩散低得多。

单个原子或离子甚至分子穿过聚合物的移动时，也用渗透率而不是扩散系数来描述。因聚合物中非晶态区结构较开放，所以小的分子可在聚合物中穿过，其机制与金属中的间隙扩散相似。结构越开放，渗透率越高。

92

根据聚合物对不同介质的不同渗透率的两方面应用。

### 1、低渗透率的隔离作用

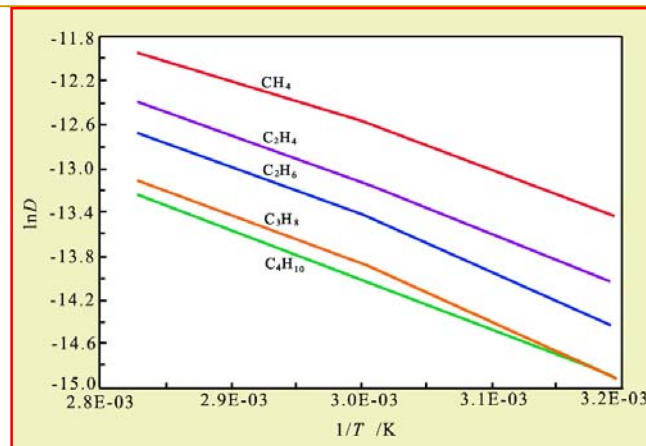
- 用于承载食品的聚合物有阻隔水、气等性质，以避免空气透过薄膜致使食物腐烂；
- 陶瓷或金属粉末对水蒸汽、氧气或二氧化碳敏感，保存它们的容器也应具有阻隔水、气等性质。可用对空气的渗透率低的高密度聚乙烯。

### 2、过滤器或分离剂的作用

如果有两种有机气体需要分开，又若这两种气体分子的尺寸相差较大，可寻找一种聚合物，使小的分子渗透通过这聚合物膜到达另一侧，而把较大的分子留下来。

聚合物膜不仅根据尺寸，还根据其它性质（如极性）起到分离作用。一个极性膜允许非极性分子通过，而对极性分子则是一个屏障。

93

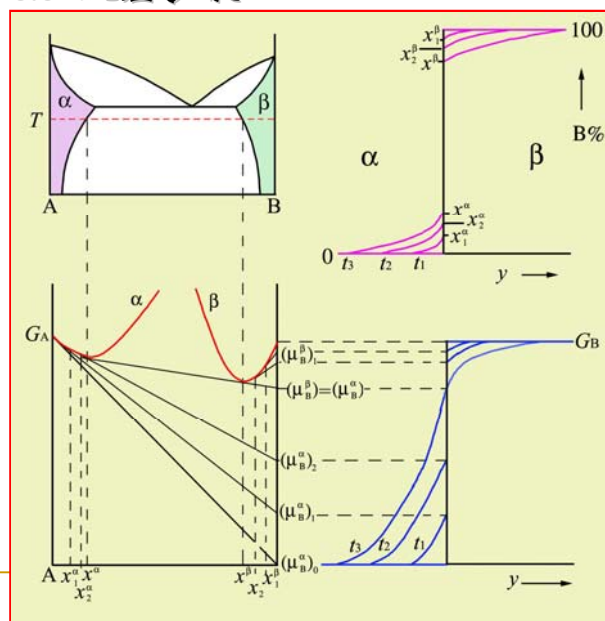


$\text{CH}_4$  (甲烷)、 $\text{C}_2\text{H}_4$  (乙烯)、 $\text{C}_2\text{H}_6$  (乙烷)、 $\text{C}_3\text{H}_8$  (丙烷) 和  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  (丁烷) 在天然橡胶中的扩散系数可以看到，扩散系数因扩散分子尺寸加大而降低。

94

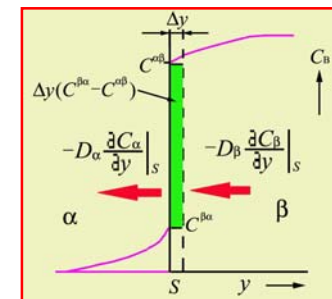
## 8.8 反应扩散

如果2个组元不形成连续的无限互溶固溶体，以这2个组元构成的扩散偶扩散后，成份曲线会出现不连续的跳跃。



在扩散过程中，界面的局部平衡不断打破又不断地调整恢复，这就会引起界面的推移。

界面的推移速度取决于组元在两侧的扩散速度和界面两侧的浓度差  $C^{\beta\alpha}$  和  $C^{\alpha\beta}$ 。若界面在  $\Delta t$  时间内向  $\beta$  方向推移了  $\Delta y$  距离，那么在单位面积上必须通过扩散把多余的量为  $\Delta y(C^{\beta\alpha} - C^{\alpha\beta})$  的组元量输运走，在  $\Delta t$  通过界面输运的 B 组元物质质量为



故

$$\Delta y(C^{\beta\alpha} - C^{\alpha\beta}) = \left[ D_{\alpha} \left( \frac{\partial C_{\alpha}}{\partial y} \right)_{\text{界面}} - D_{\beta} \left( \frac{\partial C_{\beta}}{\partial y} \right)_{\text{界面}} \right] \Delta t$$

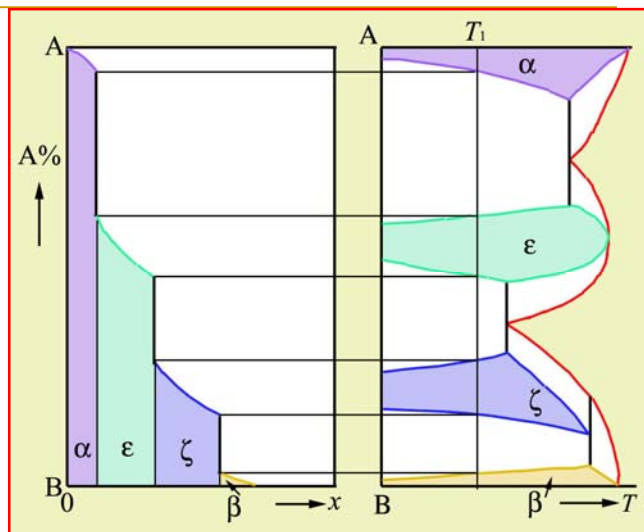
$$\left[ D_{\alpha} \left( \frac{\partial C_{\alpha}}{\partial y} \right)_{\text{界面}} - D_{\beta} \left( \frac{\partial C_{\beta}}{\partial y} \right)_{\text{界面}} \right] \Delta t$$

即

$$v = \frac{\left[ D_{\alpha} \left( \frac{\partial C_{\alpha}}{\partial y} \right)_{\text{界面}} - D_{\beta} \left( \frac{\partial C_{\beta}}{\partial y} \right)_{\text{界面}} \right]}{(C^{\beta\alpha} - C^{\alpha\beta})}$$



若A-B二元系含一些中间相，由A和B组成的扩散偶在 $T_1$ 温度下保温会出现一系列邻接的单相区，排列顺序和相图中的顺序相同，沿扩散偶的浓度分布在界面处出现不连续的跳跃。



若各相中的扩散系数差异不很大时，各相区的相对宽度大体和相图中各相区的宽度成比例。

97

增加压力使扩散激活能增加。但对凝聚态材料，压力影响不大。

## 8.9.2 材料的结构

密堆结构中扩散比开放结构中扩散慢，这一规律既适用于代位溶质原子，也适用于间隙溶质原子。在非晶态材料的扩散系数比晶态的大。

扩散基体呈铁磁性或顺磁性也影响组元的扩散。以铁为例，元素在铁中扩散的扩散激活能一般有如下关系：

$$(Q_{\alpha-Fe})_p < (Q_{\alpha-Fe})_f < Q_{\gamma-Fe}$$

固溶体类型影响扩散。间隙固溶体中的溶质原子比置换固溶体中置换原子扩散的激活能小。如：氢、氧、碳、氮、硼等在铁中的扩散，在910°C的扩散系数比铁自扩散系数大几个数量级。

低对称性晶体结构，扩散系数出现各向异性。例如，在六方晶体中，平行基面及垂直基面的扩散系数因 $c/a$ 值而异。但随温度升高，各向异性差异减弱。

99

## 8.9 影响扩散系数的因素

外界条件：温度、压力等；内部因素：晶体结构、组元性质、化学成分等。内部因素是通过扩散激活能 $Q$ 和频率因子 $D_0$ 的影响对扩散系数起作用的。

### 8.9.1 温度和压力

扩散系数和温度间的关系具有Arrhenius方程形式：

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

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{k} \cdot \frac{1}{T}$$

一般，激活能随温度增加稍有增加，可能的原因：

- ① 焓项和熵项都随温度变化；
- ② 不止一种扩散机制起作用；如，高温双空位机制的贡献，使高温时 $\ln D - 1/T$ 线弯曲。又：存在缺陷时，扩散是体扩散和高扩散率通道扩散的叠加，使得 $\ln D$ 随 $1/T$ 变化曲线出现2个不同斜率的直线段。
- ③ 对半导体材料， $\ln D - 1/T$ 偏离直线的现象是在高温和低温时存在的性质不同的结果；对于离子晶体则因扩散机制是禀性空位或非禀性空位机制的结果

98

离子晶体中的扩散要考虑局部电中性，正离子的自扩散激活能比负离子自扩散的小。

不论是金属晶体或是离子晶体，晶体中的缺陷都是快速扩散的通道。

因为聚合物的长链大分子，在晶体几乎是不可能扩散的；在非晶态的长链缠结结构，自扩散也被限制在“管道”内爬行，扩散是慢的。

### 8.10.3 组元特性和化学成分

反映原子结合键能的宏观量熔点( $T_m$ )、熔化潜热( $L_m$ )、体积压缩系数( $K_0$ )以及升华潜热( $L_s$ )等和自扩散激活能有密切关系。大多数金属的自扩散激活能大体有如下关系：

$$Q = 0.034T_m \text{ (kcal/mol)} \approx 0.14T_m \text{ (kJ/mol)};$$

$$Q = 15.2L_m; Q = 0.7L_s; Q = \Delta V/4K_0.$$

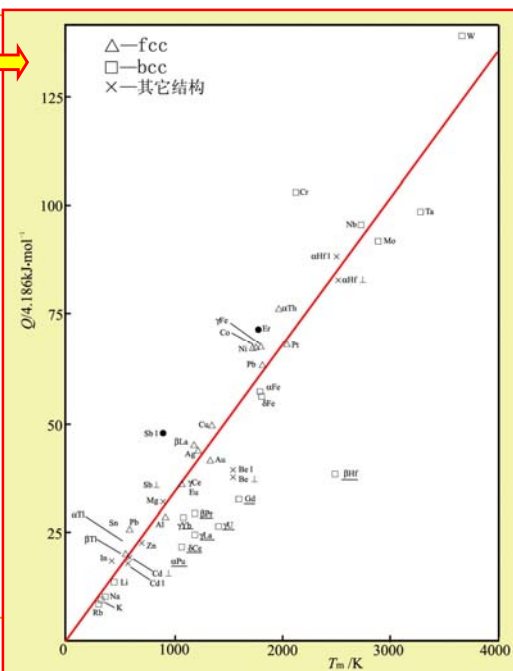
其中 $\Delta V$ 是激活体积。

100

## 一些金属的自扩散激活能和熔点间的关系

因互扩散系数和禀性扩散系数有关，所以影响禀性扩散系数的因素都间接影响互扩散系数。

两组元在周期表的位置相距越远，它们的原子尺寸相差越大，化学性质相差也越大，它们形成的固溶体中点阵畸变越大，则降低原子迁移的势垒，从而使互扩散系数加大。由于两组元特性差异大，它们形成的固溶体的固溶度也低，所以，一般加入溶解度低的组元时固溶体的互扩散系数会加大。

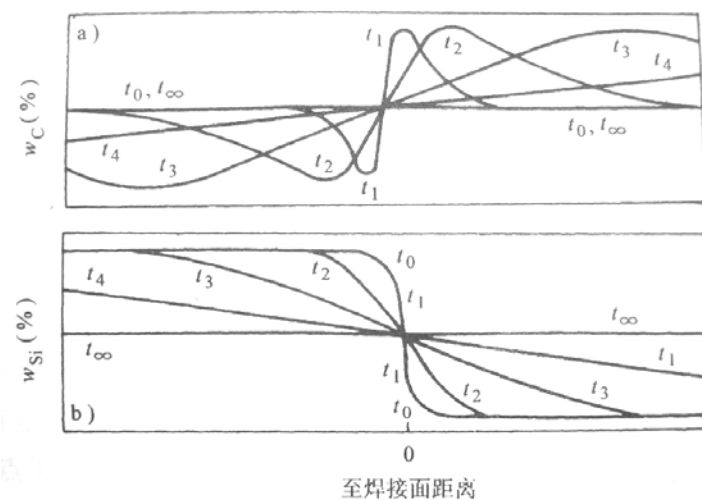
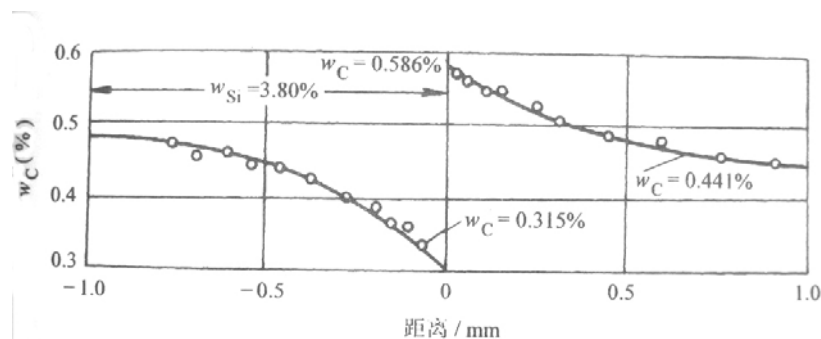


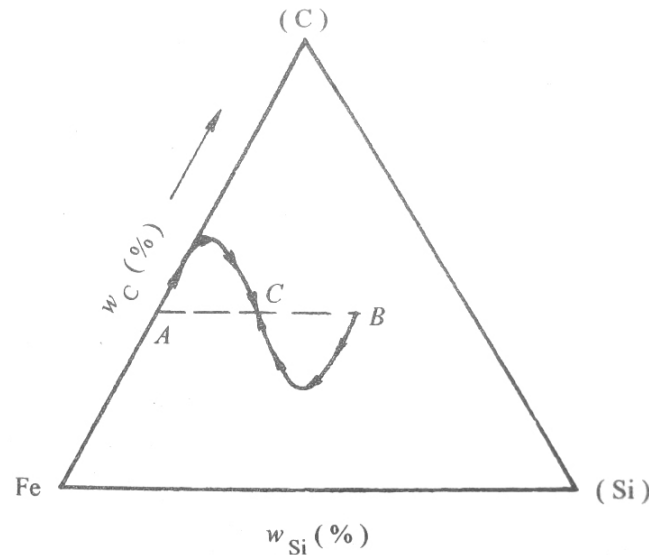
从熔点看，加入的组元使固溶体的熔点降低，那会使互扩散系数增加。

第三组元和原来组元有交互作用，改变原来组元的化学势，所以加入第三组元会影响原来组元的扩散。

铁碳合金为例。加入强碳化物形成元素（锰、铬、钼、钨、钒、钛等），使碳的迁移困难，从而使碳的扩散激活能 $Q$ 和频率因子 $D_0$ 都有所增加，综合的结果是使扩散系数减小。它们的影响程度随着它们和碳形成碳化物稳定程度增加而增加。

加入不能形成碳化物的元素（如镍、硅等），不参与和碳的结合，只增加晶体点阵的不完整性，它们使碳的扩散激活能减小，从而增加扩散系数。





105

扩散系数—禀性扩散系数  $D_i$

互扩散系数

二元系

$$\tilde{D} = x_A D_B + x_B D_A$$

自扩散系数

扩散系数与热力学函数关系 (二元系)

$$D_A = D_A^{AB} \varphi, D_B = D_B^{AB} \varphi$$

其中

$$\tilde{D} = (x_A D_B^{AB} + x_B D_A^{AB}) \varphi$$

$$\varphi = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial \ln x_B} = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln x_A}$$

$D$ 为常数时一维菲克第二定律的通解:

$$C = k_1 + \frac{2k_2}{\sqrt{D}} \int_0^{x/2\sqrt{Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) d\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

$D$ 为常数时菲克第二定律的三种典型:

误差函数解: 浓度为  $C_1$  和  $C_2$  半无限大扩散偶

$$C = C_1 + \frac{(C_2 - C_1)}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right) \right] = C_1 + \frac{(C_2 - C_1)}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right)$$

特点: 初始条件浓度有突变, 浓度分布以接合面为凡对称。中点浓度不变。可扩展条论单边半无限大的渗入。

107

## 总结

在非热力学OK下, 原子、离子或分子离开其平衡位置到达另一个新的平衡位置。大量的原子、离子或分子随机无规跃迁, 可以构成物质的宏观输运—扩散。

扩散机制—空位机制, 间隙机制

$$J_i = C_i v_i$$

参照坐标系—实验坐标系,  $J^0$

点阵坐标系,  $J$

$$J_i^0 = J_i + C_i v = C_i (v_i + v)$$

$$v = -\frac{1}{C} \sum_{i=1}^n J_i$$

菲克第一定律, 在稳恒态使用方便

$$J_i = -\sum_{k=1}^{n-1} D_{ik} \nabla C_k$$

一维的表达

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

菲克第二定律, 更一般的情况下应用

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \sum_{k=1}^{n-1} D_{ik} \nabla^2 C_k$$

一维  $D$  为常数的表达

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

106

三角级数解: 使用初始浓度为周期函数, 把它展开为三角级数。随扩散进行各谐波振幅衰减。其主要作用是低阶的谐波。

$$C(x, t) = \bar{C} + \sum_{n=1}^{\infty} \left( A_n \cos \frac{\pi n x}{l} + B_n \sin \frac{\pi n x}{l} \right) \exp \left[ -\left( \frac{n\pi}{l} \right)^2 D t \right]$$

高斯解: 应用于存在点、线和面扩散源。存在面扩散源的解:

$$C(x, t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi D t}} \exp \left( -\frac{x^2}{4 D t} \right)$$

粗略估计扩散距离可利用平方根关系:  $x \approx (Dt)^{1/2}$

扩散的微观理论主要描述扩散过程的原子机制, 并从微观机制诠释了宏观扩散系数的意义。

原子随机跳动获得的扩散系数

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

随机行走与扩散距离

$$\sqrt{R_n^2} = \sqrt{n} r = \sqrt{6 D t}$$

空位机制扩散原子每次跳动前后是相关的, 故扩散系数要乘以相关因子  $f_0$ 。

108

扩散系数的通式:  $D=D_0\exp(-Q/k_B T)$

间隙扩散机制:  $D_0 = \frac{1}{6} d^2 Z \nu \exp\left(\frac{\Delta s_m}{k}\right)$   $Q = \Delta h_m$

空位扩散机制  $D_0 = \frac{1}{6} d^2 Z \nu \exp\left(\frac{\Delta s_f + \Delta s_m}{k}\right)$   $Q = \Delta h_f + \Delta h_m$

离子化合物晶体  $Q = \Delta h_m + \Delta h_f / 2$

正离子和负离子价数不相同的离子晶体, 则扩散激活能中关于空位形成能一项还会有变化;

在离子化合物和一些金属化合物中, 因存在非禀性空位, 它们的浓度只和晶体成分(或者说杂质含量)有关而和温度无关, 这些影响不反映在激活能项, 而是在扩散系数的指数前的 $D_0$ 项, 即在 $D_0$ 中含有非禀性空位的浓度。

非晶态玻璃中的扩散也服从菲克定律, 非晶态结构比较松散和开放, 扩散要比晶态容易。

聚合物有长链分子组成, 在其晶态区域的自扩散几乎是不可能的, 而在非晶态区域, 其缠结的长分子也是只能相依一种“蛇”爬行机制进行。

单个原子或小分子穿过非晶态扩散行为, 往往用渗透率而不是扩散系数来描述, 渗透率和扩散系数有正比的关系。

$$K = DS$$

因为扩散系数含 $D_0$ 和 $Q$ 两个重要参量, 一切提高 $D_0$ 和降低 $Q$ 的因素都会提高扩散系数, 但 $Q$ 存在于指数项, 它对扩散系数的影响更为重要。

影响扩散系数的因素:

外因—温度、压力

内因—材料的化学成分: (激活能与键合力有关, 与熔点、弹性模量、溶化潜热等称正比)。第三组元影响扩散组元化学势而影响扩散系数。

—材料的结构: 固溶体的类型、结构的开放程度、材料的磁性、各向异性、离子的带电类型与电荷的多少、晶体缺陷等。