

第五章 固体材料中的质点运动与迁移

实际晶体中，原子是在平衡位置上快速振动，其振幅取决于热运动能，对大多数晶体，平均约为 0.1 \AA 左右，不到原子间距的 $1/10$ ，并不会脱离平衡位置。但是由于存在热起伏，当温度一定时，热起伏将使一部分粒子获得足够的能量而脱离平衡位置；另一方面，如果由于某种其他原因使原子能量升高，达到足以克服束缚它的势垒，质点都将发生迁移。这种原子迁移的微观过程以及由此引起的宏观现象，常称之为扩散现象。固体材料中的扩散是原子依靠热运动不断地从一个位置迁移到另一个位置，根据环境条件的不同，如有、无浓度梯度或化学位梯度存在的情况下，质点的迁移可以是按某一个方向而定向迁移，也可以是随机的迁移。扩散是固体材料中的一个重要现象，诸如金属材料中冷变形金属的回复、再结晶，铸件的均匀化退火，合金中的固态相变过程；无机非金属材料中的固相反应，烧结，析晶以及分相等都与扩散密切相关。扩散也直接影响到材料的有关性能。因此，无论在理论上还是在实际应用中，深入研究材料的这种扩散行为都是十分必要的。

第一节 晶格中原子的运动与扩散

一、热缺陷的运动、产生与复合

在第二章中已经讨论并计算了在一定温度下热缺陷的数目，这个平衡统计的数目是矛盾对立统一的结果。这个矛盾就是产生和复合：一方面由于格点上的原子（或离子）的热振动脱离格点，产生热缺陷；另一方面由于相互作用，热缺陷消失。例如，填隙原子可能运动到空位的邻近，最后落入到空位里而复合掉。通过热缺陷不断产生和复合的过程，晶格中的原子就不断地由一处向另一处作无规则的布朗运动，这就是晶格中原子扩散现象的本质。不仅填隙原子，空位也是不断地由晶体的一处向另一处运动的。对于空位的无规则运动可以这样来理解：空位周围的原子由于热振动能量的起伏，会获得足够的能量，跳到空位上，占据这个格点，而在原来的位置上则出现空位，因此可以把这一过程看作是空位的移动。空位的移动在实质上是由于原子的跳动，它不过是由此而抽象出来的一种概念，但是利用这个概念，对于描述有关的物理过程可以带来很大的方便。

由于填隙原子和空位的无规则运动，使得晶格中格点上的原子容易从一处向另一处移动。因此，要研究晶体中原子的输运现象，就必须研究缺陷的运动，也就必须研究热缺陷的

产生和复合过程。具体来说，对于晶格中某个被认定的原子，如果它是通过填隙的途径而迁移的，那么，首先就要考虑它形成为填隙原子的几率，其次要考虑它由一个间隙位置到另一个间隙位置的运动。但是这样还不够，因为它在运动的过程中，很可能遇到空位；一旦有空位在近邻时，它就具有很大的几率和空位复合，落入正常的格点位置。在正常的格点位置上，它必须再等待若干时间以获得足够的能量，再重新形成为填隙原子，继续迁移。一般来说，从正常格点位置到形成为填隙原子所需等待的时间，比起它经过间隙途径由一个间隙位置迁移到另一个间隙位置的时间长得多。所以，考虑产生和复合过程就非常重要。同样，当考察某个被认定的原子通过空位的机构而迁移的情形，首先就要考虑这个被认定的原子的近邻出现空位的几率，其次要考虑它从自己的格点位置跳到邻近空位的几率，最后还要考虑到它在运动的过程中，周围的空位遭遇到填隙原子而复合的几率。所以在讨论晶格中原子的迁移现象时，不仅要研究热缺陷的运动，并且要研究热缺陷的产生和复合。

在讨论热缺陷的运动以及它们的产生和复合的过程中，常要采用下面几个量，它们的定义是：

(1) P 代表单位时间内一个在正常格点位置上的原子跳到间隙位置，形成为填隙原子的几率；

(2) τ ($\tau = 1/P$) 代表在正常格点位置的原子形成为填隙原子所必须等待的时间；

(3) P_1 代表一个空位在单位时间内从一个格点位置跳到相邻格点位置的几率，事实上也就是相邻的正常格点跳到空位的几率；

(4) τ_1 ($\tau_1 = 1/P_1$) 代表空位从一个格点位置跳到相邻的格点位置所需等待的时间，即相邻格点位置上的原子跳入空位所必须等待的时间；

(5) P_2 代表一个填隙原子在单位时间内从一个间隙位置跳到相邻间隙位置的几率；

(6) τ_2 ($\tau_2 = 1/P_2$) 代表填隙原子从一个间隙位置跳到相邻间隙位置所必须等待的时间。

先以填隙原子为例来加以讨论。由于填隙位置是填隙原子在平衡时所在的位置，从能量观点来看，这时填隙原子的能量最低，以图 5-1 中的能谷表示。因此，填隙原子要从一个填隙位置向另一个填隙位置运动，必须克服周围格点所造成的势垒。由于热振动能量的起伏，填隙原子具有一定的几率越过势垒。设势垒的高度为 E_2 ，按波耳兹曼统计，在温度 T

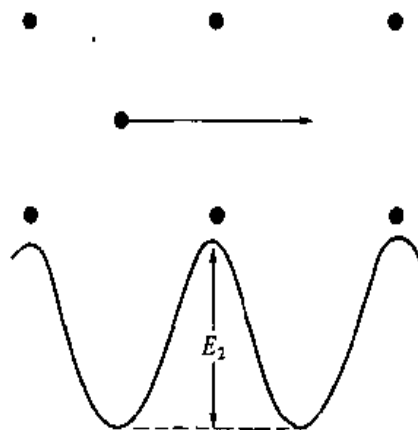


图 5-1 填隙原子运动势场示意图
(E_2 为势垒的高度)

时粒子具有能量为 E_2 的几率和 $\exp(-E_2/k_B T)$ 成正比例。若填隙原子在间隙处的热振动频率是 ν_{02} ，则每秒内填隙原子试图越过势垒的次数为 ν_{02} ，单位时间内填隙原子越过势垒的次数为

$$P_2 = v_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right) \quad (5-1)$$

它的倒数就是填隙原子每跨一步（到相邻的间隙位置）所必须等待的时间

$$\tau_2 = \frac{1}{P_2} = \frac{1}{v_{02}} \exp\left(\frac{E_2}{k_B T}\right) = \tau_{02} \exp\left(\frac{E_2}{k_B T}\right) \quad (5-2)$$

式中 τ_{02} 是填隙原子在间隙处的振动周期。

对于空位的运动，也可以作出类似的结论：

空位所在的地方，也是能量的谷（图 5-2），氢邻原子跳到空位上，也必须越过一势垒。设势垒的高度为 E_1 ，则空位每秒钟可以越过势垒的次数为

$$P_1 = v_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) \quad (5-3)$$

式中 v_{01} 是空位近邻原子的振动频率。空位每跳一步所必须的时间为

$$\tau_1 = \tau_{01} \exp\left(\frac{E_1}{k_B T}\right) \quad (5-4)$$

原子从正常格点形成为填隙原子的几率 P 可以求得如下：

在温度 T 时，晶体中存在的空位数目为第二章的式（2-6）所给定（在此空位数以 n_1 表示，填隙原子数以 n_2 表示），那么只有仍处在正常格点上的 $(N - n_1)$ 个原子，才能形成填隙原子。但 $n_1 \ll N$ ，所以每秒所产生的填隙原子数就是 NP 。下面再考虑复合率。每当填隙原子跑到空位附近的间隙位置（如图 5-3 中的 *）后，它与空位复合的几率很大（几率约为 1），和其他间隙位置相比，可以称这些间隙位置为危险点，以示区别。这些 * 位置和正常格点数目之比为 $n_1 / (N - n_1)$ ，但因为 $n_1 \ll N$ ，可认为该值就是 n_1 / N ，即填隙原子每跳一步，遇到危险点的几率为 n_1 / N 。也就是说，填隙原子平均每跳 N / n_1 步达到危险点。而它每跳一步所需要的时间，就是它每跳一步所需等待的时间 τ_2 ，由此得到一个填隙

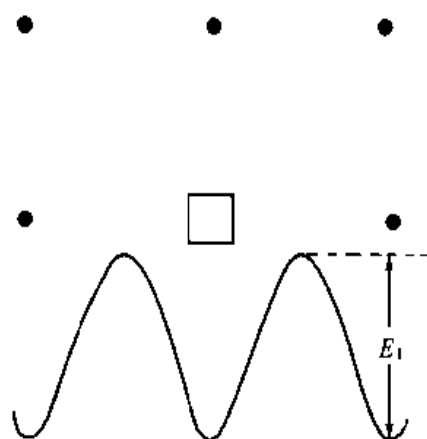


图 5-2 空位运动势场示意图
(E_1 为势垒的高度)

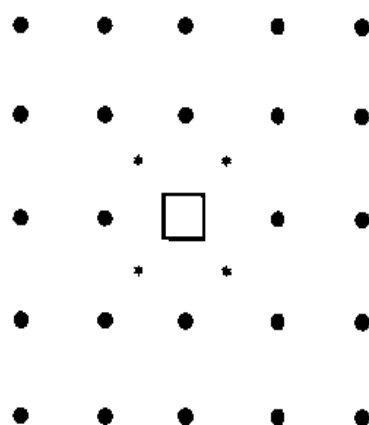


图 5-3 填隙原子和空位复合的危险点(*)

原子的平均寿命是 $N\tau_2/n_1$ 。根据定义, 平均寿命就是一个填隙原子单位时间内的复合几率的倒数。因此单位时间内填隙原子的复合几率为 $n_1/(N\tau_2)$ 。单位时间内所复合掉的填隙原子数为 $n_2 n_1/(N\tau_2)$ 。平衡时, 产生率和复合率相等, 即

$$NP = n_2 \left(\frac{n_1}{N\tau_2} \right) \quad (5-5)$$

所以, 由正常格点形成填隙原子的几率为

$$P = \frac{n_1 n_2}{N^2 \tau_2} = \frac{1}{\tau_2} \exp\left(-\frac{u_1 + u_2}{k_B T}\right) \quad (5-6)$$

或者

$$P = \frac{1}{\tau_{02}} \exp\left(-\frac{u_1 + u_2 + E_2}{k_B T}\right) \quad (5-7)$$

上式中 u_1 、 u_2 分别为形成一个填隙原子和一个空位所需的能量。

除上面讨论的填隙原子的运动外, 空位也在运动, 这将使复合率增加。但在实际过程中, 这两种运动只有一种是主要的, 因为空位原子近邻振动的周期 τ_{01} 和填隙原子的振动周期 τ_{02} 数量级相等 ($10^{-12} \sim 10^{-13}$ s), 而 E_1 和 E_2 的数量级是几个 eV。它们之差往往比 $k_B T$ 的数量级大 ($k_B T$ 约为 1/40 eV), 使得两种缺陷每跳一步所需等待的时间相差很大。因此, 考虑复合时, 只需考虑一种缺陷在运动, 另一种缺陷可相对地看作是静止的。

当空位的运动为主要时, 原子脱离格点成为填隙原子的几率为

$$P = \frac{1}{\tau_{01}} \exp\left(-\frac{u_1 + u_2 + E_1}{k_B T}\right) \quad (5-8)$$

把脚码略去, 可以写成

$$P = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{u + E}{k_B T}\right) \quad (5-9)$$

式中 τ_0 和 E 的值, 要看哪一种缺陷为主要而定, $u = u_1 + u_2$ 是原子脱离格点变为填隙原子所需的能量。

二、基本扩散定律——菲克定律

扩散是一种由热运动引起的物质传递过程。若粒子在介质中分布不均匀, 并存在浓度梯度或化学位梯度时, 则介质中将产生使梯度趋于均匀的定向扩散流。早在 1858 年, 菲克 (Fick) 就对这种扩散过程作了定量的描述, 分别提出了菲克第一定律和菲克第二定律。

(一) 稳态扩散——菲克第一定律

菲克分析了固态中原子从浓度高的区域向浓度低的区域流动的规律, 取 x 轴平行于浓度梯度, 他得到描述物质流动的方程为

$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (5-10)$$

式中, J 称为扩散通量 ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 或 $\text{l}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 或 $\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$), 它是某一瞬间通过垂直于 x 轴的单位平面的原子的通量; $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)$ 是同一瞬间沿 J 轴的浓度梯度 (g/cm^4 或 l/cm^4 或 mol/cm^4); D 是比例系数, 称为扩散系数 (cm^2/s), 它表示在单位梯度下的通量; 负号表示 J 的方向和梯度的方向相反。从式 (5-10) 可知, 当 $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right) = 0$, $J = 0$; 即表示在均匀的系统中没有原子的净通量。式 (5-10) 称为菲克第一定律。

利用菲克第一定律, 可以对稳定扩散的样品 [即 $\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = 0$] 进行计算。例如, 通过金属薄板的扩散, 取 x 轴垂直于板面, 薄板的一面保持高而恒定的浓度, 另一面保持低的恒定浓度。如经过一段时间以后, 对于任一体积元, 流入的通量和流出的通量相等, 即沿 x 轴各点的 $\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = 0$, 这种状态称为稳定扩散状态。由于 $\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = 0$, 则 $\left(\frac{\partial J}{\partial x}\right) = 0$, 即 J 是常量, 不随 x 而变。利用这种稳定扩散曾经测定并计算了碳在 γ 铁中的扩散系数如下:

将长度为 L 、半径为 r 的薄壁铁管在 1000°C 退火, 管内管外分别通以渗碳、脱碳气氛, 当时间足够长, 管壁内各点的碳浓度不再随时间而变, 即 $\left(\frac{\partial J}{\partial x}\right) = 0$, 这时单位时间内通过管壁的碳量 q/t 是常量, 式中 q 是 t 时间内流入或流出管壁的总碳量。由于 J 是单位时间内通过单位面积的通量, 因而有

$$J = \frac{q}{2\pi r L t} \quad (5-11)$$

由式 (5-10) 得

$$\frac{q}{2\pi r L t} = -D \frac{dC}{dr} \quad (5-12)$$

所以

$$q = -D \cdot 2\pi L t \cdot \frac{dC}{d \ln r} \quad (5-13)$$

式 (5-13) 中 q 、 L 、 t , 以及碳沿管壁的径向分布都可以测量, D 可以通过 C 对 $\ln r$ 图的斜率来确定 (图 5-4)。

从图 5-4 还可以引出一个重要的概念: 由于 q/t 是常量, 如果 D 不随浓度而变, 则 $\frac{dC}{d \ln r}$ 也是常量, C 对 $\ln r$ 作图应当是一直线。但实验指出, 在浓度高的区域, $\frac{dC}{d \ln r}$ 小, D 大; 而浓度低的区域, $\frac{dC}{d \ln r}$ 大, D 小。由图 5-4 可算出, 在 1000°C , 碳在 γ 铁中的扩散系数为: 当碳浓度为 $0.15 \text{ wt}\%$ 时, $D = 2.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$; 当浓度为 $1.4 \text{ wt}\%$ 时, $D = 7.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。可见 D 是浓度的函数, 只有当浓度很小时, D 才是一个常数。

在无机材料中, 常见的两类扩散问题是: 已知扩散系数确定扩散速度及经过任意表面的

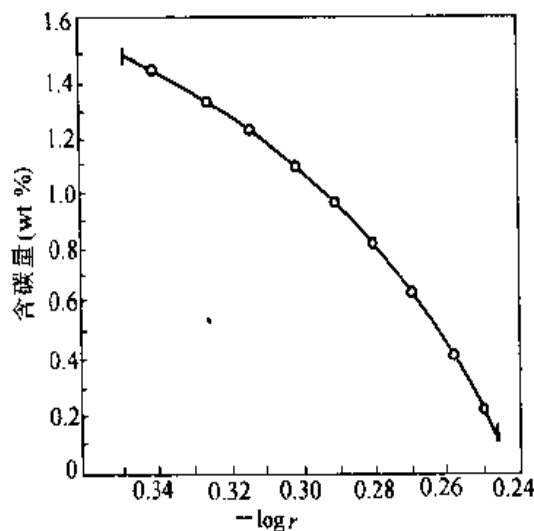


图 5-4 在 1000 °C 碳通过薄壁铁管
稳定扩散时的浓度分布

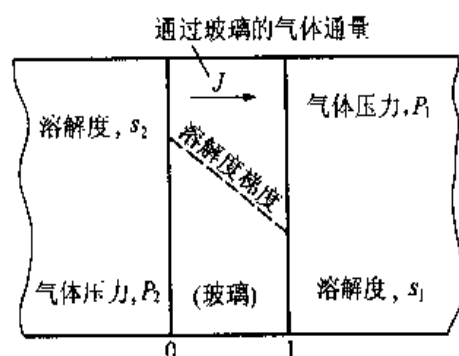


图 5-5 气体通过玻璃片的扩散示意图

物质流；或是确定在一定时间 t 内渗入或流出的物质量。例如，气体通过玻璃的渗透过程。如图 5-5 所示，设玻璃两侧气压不变，是一个稳定扩散过程。根据式 (5-10) 积分得

$$\int_{x=0}^{x=l} J dx = - \int_{c=s_2}^{c=s_1} D dc \quad \text{得} \quad J = D \frac{s_2 - s_1}{l} \quad (5-14)$$

由于气体在玻璃中溶解度和气体压力具有平衡关系，而且通常在玻璃两侧的气体压力容易测出，因此上述扩散过程可方便地用通过玻璃的气体流量 F 表示

$$F = \frac{K(P_2 - P_1)A}{l} \quad (5-15)$$

式中 K 是透气率，指在压力差 ΔP 为 1 mmHg 下，每秒钟通过 1 mm 厚 (l)，截面 A 为 1 cm² 玻璃的气体体积 (cm³)。利用式 (5-14) 和式 (5-15) 可以求出 K 和 D 。通过测定在不同温度下的 K 或 D ，还可求得 K 或 D 与温度的关系，从而获得扩散与温度的关系。图 5-6 示出氮气通过各种玻璃的透气率 K 的对数与温度倒数的关系。图 5-7 示出氮在派来克斯 (Pyrex) 玻璃中的扩散系数与温度关系。由图可见， $\lg K - \frac{1}{T}$ ， $\lg D - \frac{1}{T}$ 均呈线性关系，而且对派来克斯玻璃两者几乎具有相同的斜率。表明上述分析与实验结果是一致的，即气体渗透是由扩散控制的。进一步研究发现，气体通过玻璃的渗透率 K 和扩散系数 D 会随着玻璃中网络形成体含量的增加而增大；反之，随玻璃中网络改变剂含量的增加，或网络外正离子 R^+ 、 R^{2+} 离子半径增大而降低。

(二) 非稳态扩散——菲克第二定律

菲克第一定律中， J 、 D 、 $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)$ 可以是常量，也可以是变量。如果扩散物质的通量 J 是不稳定的，即它随 x 而变，我们考虑垂直于 x 轴的两个单位平面 x_1 与 $x_1 + dx$ ，平而之

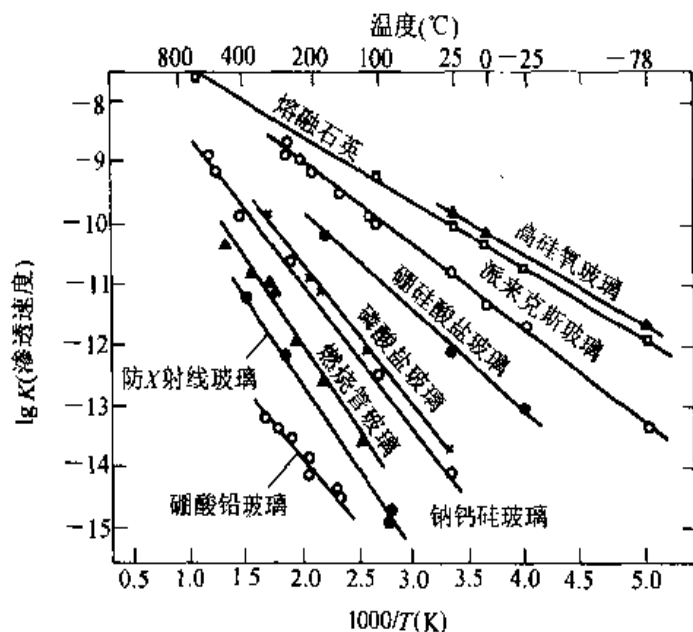


图 5-6 氦气在不同玻璃中的
透气率与温度的关系

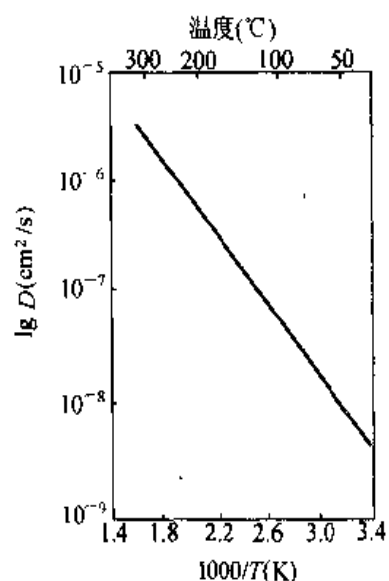


图 5-7 氦在派来克斯 (Pyrex)
玻璃中的扩散系数与温度关系

间有厚度为 dx 的体积元, 如图 5-8 所示。图 5-8 (a) 表示扩散物质的浓度和距离的关系, 由于 $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x_1} > \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x_1+dx}$, 因此 $J(x_1)$ 将大于 $J(x_1+dx)$, 如图 5-8 (b) 所示。由

于物质守恒, 体积元中的浓度必然增加, 浓度的改变速率 $\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)$ 为

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{x_1} dx = J(x_1) - J(x_1 + dx) \quad (5-16)$$

如果 dx 是一个无穷小量, 则

$$J(x_1 + dx) = J(x_1) + \left(\frac{\partial J}{\partial x}\right)_{x_1} dx \quad (5-17)$$

因而

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = -\frac{\partial J}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (5-18)$$

式 (5-18) 是由菲克第一定律和物质守恒定律导出的, 它反映扩散物质的浓度、通量和时间、空间的关系, 称为菲克第二定律。如果扩散系数 D 与浓度无关, 则式 (5-18) 可写成

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5-19)$$

许多材料中原子的扩散, 其浓度随时间都

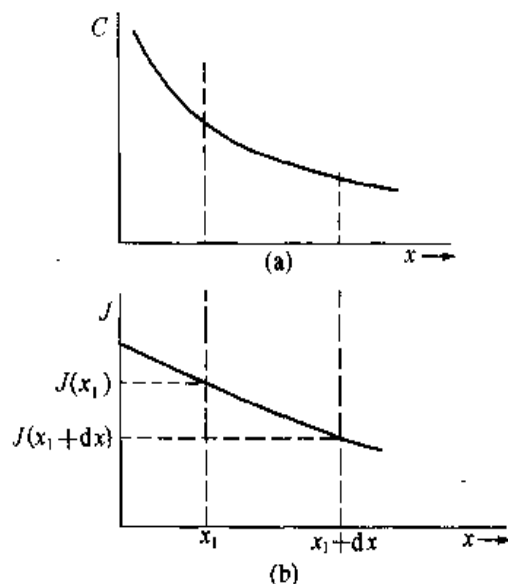


图 5-8

(a) 浓度和距离的关系; (b) 通量和距离的关系

会变化, 即 $\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) \neq 0$, 对这种不稳定扩散的样品进行计算, 就必须利用菲克第二定律。

在解方程 (5-18) 时, 先令 $u = x/\sqrt{t}$, 这样 C 只是单个变量 u 的函数, 式 (5-18) 转变为一个常微分方程。即

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = \frac{dC}{du} \frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{dC}{du} \frac{x}{2t^{3/2}} = -\frac{dC}{du} \frac{u}{2t}$$

$$\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right) = \frac{\partial^2 C}{\partial u^2} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 = \frac{d^2 C}{du^2} \cdot \frac{1}{t}$$

代入式 (5-18), 有常微分方程

$$-\frac{dC}{du} \frac{u}{2t} = D \frac{d^2 C}{du^2} \cdot \frac{1}{t}$$

或

$$2D \frac{d^2 C}{du^2} + u \frac{dC}{du} = 0 \quad (5-20)$$

此方程的解是

$$C = A \int_0^u \exp\left(-\frac{u^2}{4D}\right) du + B$$

令

$$\beta = \frac{u}{2\sqrt{D}} = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

则

$$C = A 2\sqrt{D} \int_0^\beta \exp(-\beta^2) d\beta + B = A' \int_0^{x/2\sqrt{Dt}} \exp(-\beta^2) d\beta + B \quad (5-21)$$

上式中的积分函数称为误差函数 $\text{erf}(\beta)$, 其定义为

$$\text{erf}(\beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta \exp(-\beta^2) d\beta \quad (5-22)$$

可以证明, $\text{erf}(\infty) = 1$, $\text{erf}(0) = 0$, 且 $\text{erf}(-\beta) = -\text{erf}(\beta)$ 。不同 β 值的 $\text{erf}(\beta)$ 值列于表 5-1 中。

表 5-1 β 与 $\text{erf}(\beta)$ 的对应值 (β 由 0 至 2.7)

β	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.0	0.0000	0.0113	0.0226	0.0338	0.0451	0.0564	0.0676	0.0789	0.0901	0.1013
0.1	0.1125	0.1236	0.1348	0.1459	0.1569	0.1680	0.1790	0.1900	0.2009	0.2118
0.2	0.2227	0.2335	0.2443	0.2550	0.2657	0.2763	0.2869	0.2974	0.3079	0.3183
0.3	0.3286	0.3389	0.3491	0.3593	0.3694	0.3794	0.3893	0.3992	0.4090	0.4187

续表

β	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.4	0.4284	0.4380	0.4475	0.4569	0.4662	0.4755	0.4847	0.4937	0.5027	0.5117
0.5	0.5205	0.5292	0.5379	0.5465	0.5549	0.5633	0.5716	0.5798	0.5879	0.5959
0.6	0.6039	0.6117	0.6194	0.6270	0.6346	0.6420	0.6494	0.6566	0.6638	0.6708
0.7	0.6778	0.6847	0.6914	0.6981	0.7047	0.7112	0.7175	0.7238	0.7300	0.7361
0.8	0.7421	0.7480	0.7538	0.7595	0.7651	0.7707	0.7761	0.7814	0.7867	0.7918
0.9	0.7969	0.8019	0.8068	0.8116	0.8163	0.8209	0.8254	0.8299	0.8342	0.8385
1.0	0.8427	0.8468	0.8508	0.8548	0.8586	0.8624	0.8661	0.8698	0.8733	0.8768
1.1	0.8802	0.8835	0.8868	0.8900	0.8931	0.8961	0.8991	0.9020	0.9048	0.9076
1.2	0.9103	0.9130	0.9155	0.9181	0.9205	0.9229	0.9252	0.9275	0.9297	0.9319
1.3	0.9340	0.9361	0.9381	0.9400	0.9419	0.9438	0.9456	0.9473	0.9490	0.9507
1.4	0.9523	0.9539	0.9554	0.9569	0.9583	0.9597	0.9611	0.9624	0.9637	0.9649
1.5	0.9661	0.9673	0.9687	0.9695	0.9706	0.9716	0.9726	0.9736	0.9745	0.9735
	1.55	1.6	1.65	1.7	1.75	1.8	1.9	2.0	2.2	2.7
	0.9716	0.9763	0.9804	0.9838	0.9867	0.9891	0.9928	0.9953	0.9981	0.999

现根据上述公式, 求 D 为常量的半无限长一维扩散:

以铜材渗碳为例, 将初始含碳量为 C_0 的工件置于 950°C 的渗碳气氛中。在扩散过程中始终保持工件表面的碳浓度为 C_s , $C_s > C_0$ 。碳向工件内部扩散, 随着时间的延长, 渗碳层中碳的浓度分布如图 5-9 所示。这是一种非稳定状态, 渗碳层中任一体积元的浓度均随时间而变化。在这种情况下, 如果浓度差较小, 仍可以认为 D 和浓度无关, 也和位置无关, 这样可用菲克方程式 (5-19) 进行计算。该过程的初始条件是

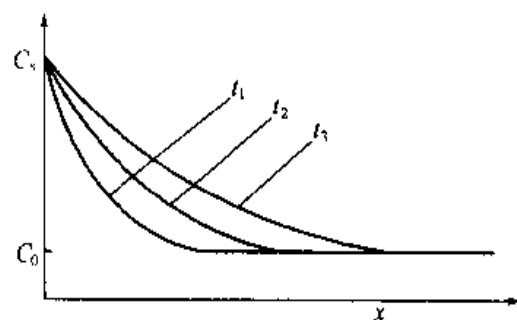


图 5-9 渗碳工件中的碳浓度分布 ($t_1 < t_2 < t_3$)

$$\left. \begin{aligned} C &= C_0 \quad (\text{当 } t = 0, 0 < x < \infty) \\ C &= C_s \quad (\text{当 } x = 0, 0 < t < \infty) \end{aligned} \right\} \quad (5-23)$$

式 (5-19) 满足上述条件的解是

$$C(x, t) = C_0 + (C_s - C_0) \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (5-24)$$

可见, 当 $x=0$ 时, 可得工件表面浓度 $C=C_s$; 当 x 相对很大时, $\operatorname{erf}(\infty)=1$, 也即可得到在远离表面区域的浓度 $C=C_0$ 。通常工件只有一定的厚度, 但只要 $x \gg 2\sqrt{Dt}$, 就可看成是无限长一维扩散, 即 x 很大的情况。

再举一个两种一维材料之间浓度扩散的例子:

设有两条很长且截面均匀的合金棒, 如图 5-10 所示。棒 A 的浓度为 C_2 , 棒 B 的浓度为 C_1 , $C_2 > C_1$, 两棒本身的浓度都是均匀一致的。现将两棒对焊在一起, 其焊面垂直于 x 轴, 然后加热保温使其进行扩散过程。在求解此问题时, 可设想棒为无限长, 即焊棒两端浓度不受扩散的影响 (虽然棒的长度实际上是有限的, 但因固体中的扩散相当缓慢, 当棒具足够长度时, 此假设可认为是合理的); 此外, 还假设扩散系数 D 为恒值, 也即对式 (5-19) 求解。

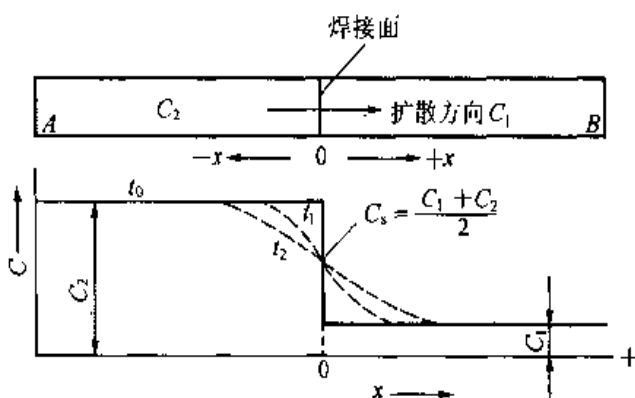


图 5-10 扩散偶的成分-距离曲线

以界面作为坐标原点 ($x=0$), 根据上述情况可写出初始条件为

$$C = C_1 \quad (\text{当 } t = 0, \quad x > 0)$$

$$C = C_2 \quad (\text{当 } t = 0, \quad x < 0)$$

边界条件为

$$C = C_1 \quad (\text{当 } t \geq 0, \quad x = \infty)$$

$$C = C_2 \quad (\text{当 } t \geq 0, \quad x = -\infty)$$

从初始条件得

$$\left. \begin{aligned} C &= C_1, & \beta &= \infty & (\text{当 } t = 0, x > 0) \\ C &= C_2, & \beta &= -\infty & (\text{当 } t = 0, x < 0) \end{aligned} \right\} \quad (5-25)$$

将式 (5-25) 代入式 (5-21) 可以求得

$$C(x, t) = \frac{C_1 + C_2}{2} + \frac{C_1 - C_2}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (5-26)$$

此即焊接棒上各点在各个时间的浓度计算式。由此可知, 扩散开始后焊接界面上的浓度 C_s 为: $x=0$, $\operatorname{erf}(0)=0$, 所以 $C_s = (C_1 + C_2)/2$ 。这说明界面上的浓度 C_s 一直保持不变。

如果右边棒的原始浓度为零, 即 $C_1=0$, 则式 (5-26) 改为

$$C(x, t) = \frac{C_2}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (5-27)$$

而界面上的浓度 C_s 一直保持为 $C_2/2$ 。

从式 (5-26) 和式 (5-27) 还可以看到, 在上述的扩散过程中, 如果要求距离焊接面为 x 处的平面上达到某一浓度值 C' , 则所需的扩散时间 t 与 x 值的平方成正比, 即 $\sqrt{t} \propto x$ 或 $t \propto x^2$ 。例如, 若距离 x 增加两倍, 则时间要增长四倍。

在半导体器件和集成电路生产中常利用 B_2O_3 或 BCl_3 把硼添加到纯硅片中的过程, 也可考虑为一恒扩散源向半无限物体中的不稳定扩散过程。

在 1100°C 下硼在纯硅中溶解时, 当 B_2O_3 分压超过某一定值后, 其溶解度可以达到饱和状态。在硅表面的 B_2O_3 浓度达到饱和时, 即保持 C_s 恒定条件下, B_2O_3 就向硅一个方向扩散, 当硅的厚度相对说来是很大的话, 根据式 (5-19), 同样可以得到公式 (5-24), 在考虑无穷远处若硼原子的浓度为零时, 有

$$C(x, t) = C_s \cdot \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \quad (5-28)$$

图 5-11 是 1100°C 下硼在硅片中扩散时, 其浓度随距离的分布曲线。其中, 虚线是计算结果; 实线是实测结果。虽然在这个过程中, 由于表面硼的浓度未达到饱和浓度, 而且硼渗入硅后又形成载流子空穴, 后者迁移较快, 离开了离子化的硼, 造成一个电场, 从而加速了硼的扩散, 使实际测定结果与理论分析出现一些差异, 但是对于实际工作仍是有一定指导意义的。

对于具体的计算过程, 我们以两块组成分别是 $A_{1-a}B_aO$ 和 $A_{1-b}B_bO$ 的全等方块氧化物为例进行讨论, 考虑若将两氧化物完全压紧接触如图 5-12 所示, 在 $T^\circ\text{C}$ 加热保温 t s 后快

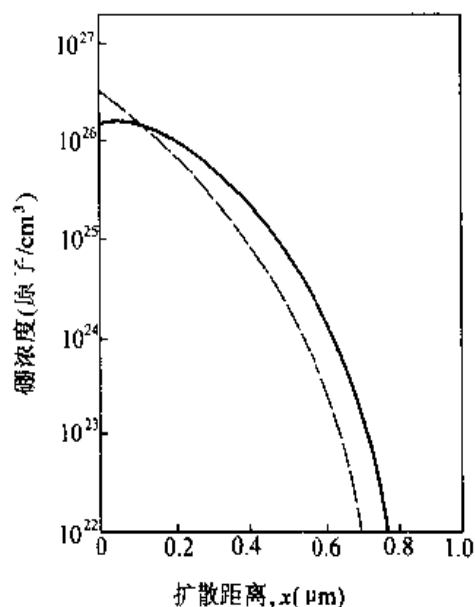


图 5-11 1100°C 下硼在硅片中扩散 6 min 时硼浓度随距离的分布情况

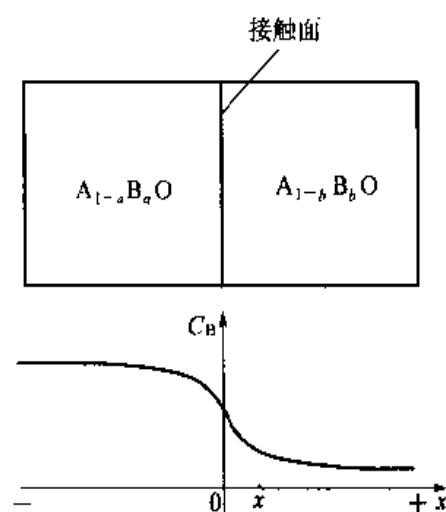


图 5-12 氧化物 $A_{1-a}B_aO$ 和 $A_{1-b}B_bO$ 的扩散示意图

速冷却至室温。通过测试分析表明,从接触面处往 A_1, B_1O 内深入 x cm 处的成分为 A_1, B_1O ,若设 A 离子和 B 离子的扩散系数相同,则根据式 (5-26) 即可求出该温度 T °C 下的扩散系数 D 、一定量扩散离子进入深度 x 处所需要的时间、一定量扩散离子经时间 t 扩散所进入的深度或一定扩散时间 t 一定深度 x 处的离子含量等。例如,为求扩散系数,利用式 (5-26),以 B 为基准考虑,有

$$c = \frac{b+a}{2} + \frac{b-a}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (5-29)$$

$$\frac{2c-a-b}{b-a} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (5-30)$$

利用值 $\frac{2c-a-b}{b-a}$, 查误差函数表 5-1, 可以得到误差函数的 β 值, 即

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \beta \quad (5-31)$$

以此即可求得这时的扩散系数为

$$D = \frac{x^2}{4\beta^2 t} \quad (5-32)$$

或已知扩散系数 D 和扩散深度 x 后, 所需的扩散时间

$$t = \frac{x^2}{4\beta^2 D} \quad (5-33)$$

或已知扩散系数 D 和扩散时间 t 后, 所达到的扩散深度

$$x = 2\sqrt{Dt}\beta \quad (5-34)$$

在许多情况中, 都可以利用扩散定律来了解和研究有关扩散问题。

三、扩散系数

(一) 自扩散系数

通常, 扩散系数可作为表征扩散的一个参量。它与扩散机构及扩散介质和外部条件有关。可以认为扩散系数是物质的一个物性指标。

扩散的宏观现象是由大量原子的无数次随机行走所造成的。虽然我们目前无法追寻每一个原子的运动轨迹, 但是, 如果大量原子作这种任意的运动, 从统计观点考虑, 会有较多的原子从浓度高的一边沿浓度减小的方向运动。下面我们运用这种统计概念计算扩散系数 (暂不考虑具体的晶体结构)。

考虑两个邻近的晶面 1、2 (图 5-13), a 为一次迁移的距离, n_1 、 n_2 分别为平面 1、2 上的面密度 (组元在单位面积上的原子数)。假如每原子在单位时间内迁移 Γ 次, 则在

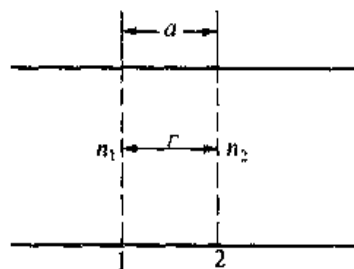


图 5-13 两个邻近面
原子跃迁示意图

δt 时间内 (δt 无限小), 从单位面积平面 1 跳开的原子数为 $n_1 \Gamma \delta t$ 。对于一个三维的问题, 由于迁移方向是随机的, 有六个方向可以跃迁, 故由面 1 移到面 2 的原子数为 $n_1 \Gamma \delta t / 6$; 同理, 由面 2 到面 1 的原子数为 $n_2 \Gamma \delta t / 6$ 。由面 1 到面 2 的净通量为

$$J = \frac{1}{6}(n_1 - n_2)\Gamma \quad (5-35)$$

晶面 1、2 上溶质原子的体积浓度 C_1 、 C_2 分别为 $\frac{n_1}{a} = C_1$ 和 $\frac{n_2}{a} = C_2$, 则

$$J = \frac{1}{6}(C_1 - C_2)a\Gamma \quad (5-36)$$

由于 $\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C_2 - C_1}{a}$, 得

$$J = -\frac{1}{6}a^2\Gamma \frac{\partial C}{\partial x} \quad (5-37)$$

和非克第一定律比较, 得

$$D = \frac{1}{6}a^2\Gamma \quad (5-38)$$

可见扩散系数取决于迁移频率和迁移距离平方的乘积。从上面的分析可以看出, 如果迁移是随机的, 且 $n_1 > n_2$, 则由 1 至 2 的净通量是因为自 1 至 2 的原子多于自 2 至 1 的原子; 而不是因为浓度梯度使单个原子的迁移有择优方向。导出式 (5-38) 时, 只假定迁移是随机的, 每次迁移的距离都等于 a , 对扩散的微观机构没有进一步的假定, 因而式 (5-38) 适用于所有立方点阵。对于非立方的点阵, 式 (5-38) 不再适用, 因为不同方向的迁移距离和迁移频率不同, 故扩散系数也具有各向异性。

从式 (5-38) 可知, 扩散系数取决于迁移距离 a 和迁移频率 Γ , 而 a 是和点阵类型和点阵常数有关。对 Γ 的理论估算一般以如下方法处理, 设 Γ 正比于扩散原子近邻的位置数 Z 、一个近邻位置是空位置的几率 P_v 和扩散原子迁入一个空位置的频率 ω , 两个独立过程同时出现的几率是各自的几率的乘积, 因而 Γ 可以表述为

$$\Gamma = ZP_v\omega \quad (5-39)$$

考虑最简单情况下的扩散系数, 例如稀薄间隙固溶体中间隙原子的扩散。对极稀的 fcc 结构的间隙固溶体, 间隙原子近邻的八面体间隙位置数 $Z=12$, 对稀薄固溶体这些间隙位置可以认为都是空的, 所以 $P_v=1$ 。间隙原子沿扩散方向的振动频率为 ν , 这个频率在大部分情况下并不引起原子迁移, 引起迁移的百分数取决于从平衡位置越过势垒顶点所需要的能量。在这儿, 从平衡位置到势垒顶点的自由能改变量为 ΔG_m , ω 可以表述为

$$\omega = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \quad (5-40)$$

如果温度升高, 原子平均动能增加, $\Delta G_m/RT$ 减小, 扩散原子迁入邻近位置的频率 ω 增大。

因而 fcc 结构 ($a = \frac{\sqrt{2}}{2}a_0$, a_0 是点阵常数) 稀薄间隙固溶体间隙原子的扩散系数可表述为

$$\begin{aligned} D &= \frac{1}{6}a^2\Gamma = \frac{1}{6}a^2ZP_v\omega = \frac{1}{6}a^2ZP_vv\exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \\ &= \frac{12}{6}\left(\frac{\sqrt{2}}{2}a_0\right)^2v\exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) = a_0^2v\exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \end{aligned} \quad (5-41)$$

由 $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$, 其中 ΔH_m 和 ΔS_m 是原子从平衡状态转变到活化状态的焓变和熵变, 所以有

$$D = a_0^2v\exp\left(-\frac{\Delta S_m}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right) \quad (5-42)$$

上述扩散过程是设系统不存在定向推动力的条件下进行的。也就是说, 粒子不是沿一定取向跃迁而是无序地游动扩散过程。每一次跃迁都和先前一次无关。除了上述的极稀浓度下的间隙原子扩散外, 一般晶体中的空位扩散是符合这种条件的。但对于原子扩散则不然。例如对于面心立方晶体, 其中每个空位都可以向周围 12 个原子中任一易位, 故跃迁方向是无序的。然而对一个给定的原子要跃迁到该空位, 则只有 1/12 的机会。其周围还有其他 11 个原子也可能跃迁。而且该原子的每次跃迁和先前跃迁有关, 因为它尚可能跳回到空位而恢复原来状态。

若把不依赖于浓度梯度的扩散叫做自扩散, 则可定义自扩散系数为

$$D^* = \lim_{(\partial C/\partial x) \rightarrow 0} \left[\frac{J}{\partial C/\partial x} \right] \quad (5-43)$$

其中 D^* 代表自扩散系数, 它与依赖于浓度梯度的扩散 (称化学扩散或互扩散) 不同。

考虑对 fcc 结构的纯金属的原子自扩散 (空位机构), 则要考虑 P_v 。实际上 P_v 就等于系统平衡空位缺陷的浓度 N_v ,

$$N_v = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_f}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_f}{RT}\right) \quad (5-44)$$

式中 ΔH_f 、 ΔS_f 、 ΔG_f 分别是形成空位时的焓变、熵变及自由焓的变化。所以自扩散系数表为

$$\begin{aligned} D^* &= \frac{1}{6}a^2Zv\exp\left(-\frac{\Delta G_f}{RT}\right)\exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \\ &= a_0^2v\exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_f + \Delta H_m}{RT}\right) \end{aligned} \quad (5-45)$$

此扩散系数 D 称为自扩散系数, 它也是基于无序游动扩散过程的。

(二) 偏扩散系数

对于多元系统往往存在着几种离子同时进行的扩散。例如 CoO 和 NiO 在高温相互作用时, Co^{2+} 扩散到 NiO 而 Ni^{2+} 扩散到 CoO 中, 就是一个二元系统的扩散问题。如果按简单的菲克定律求出它们的扩散通量 J , 则该式中的扩散系数就不能采用 Co^{2+} 或 Ni^{2+} 的自扩散系

数。因为这时扩散是在氧基质中由两种离子同时进行的，严格说是处在化学位梯度条件下进行的。因而，这里每个组元的扩散系数，也即偏扩散系数可用热力学方法求出。

令 μ_1 、 μ_2 分别表示多元系统中任意两点 1 和 2 的化学位。设 $\mu_1 > \mu_2$ ，这时 1 g 物质从 1 点扩散到 2 点时系统自由焓的变化可近似写成如下

$$\Delta G = \mu_1 - \mu_2 = \frac{\partial \mu}{\partial x} \delta x \quad (5-46)$$

$\frac{\partial \mu}{\partial x}$ 是力的单位，也称化学位梯度，故作用在一个第 i 组元粒子上的扩散力 F_i ，以及在 F_i 作用下粒子平均迁移速度 v_i 分别为

$$F_i = \frac{1}{N} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (5-47)$$

$$v_i = - \frac{B_i}{N} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (5-48)$$

式中 B_i 是在单位作用力 ($F_i = 1$) 作用下粒子的平均迁移速度，称绝对迁移率； N 是阿佛加德罗常数； μ_i 是第 i 组元的化学位。若 i 组元的粒子浓度为 C_i ，则扩散通量 J_i 为

$$J_i = - C_i \frac{B_i}{N} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (5-49)$$

因为化学位是温度、压力以及外部参量（如电场、应力场等）的函数。对于等温、等压下的理想溶液系统则有

$$\mu_i = \mu_{i0} + RT \ln a_i \quad (5-50)$$

式中 μ_{i0} 是 i 组元折合到 1 mol 纯物质的自由焓； a_i 是 i 组元的活度。因为活度系数 $\gamma_i = a_i / C_i$ ，代入式 (5-49)，得

$$J_i = - C_i \frac{B_i}{N} RT \frac{\partial}{\partial x} \ln a_i = - C_i \frac{B_i}{N} RT \frac{\partial}{\partial x} (\ln \gamma_i + \ln C_i) = - B_i kT \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} \right) \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (5-51)$$

与菲克第一定律比较得

$$D_i = B_i kT \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} \right) \quad (5-52)$$

其中括号部分称为扩散系数的热力学因子。对于理想溶液， $\gamma_i = 1$ ，热力学因子亦等于 1。则

$$D_i = D_i^* = B_i kT \quad (5-53)$$

对于非理想溶液

$$D_i = D_i^* \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} \right) \quad (5-54)$$

其中 D_i 和 D_i^* 分别是 i 组元在多元系统中的偏扩散系数和自扩散系数。此式也称能斯特—爱因斯坦 (Nernst—Einstein) 公式。它表明扩散系数直接和原子迁移度 B_i 成比例。

在多元系数中扩散的特点是各组元有自己的分偏扩散系数，并都服从能斯特—爱因斯坦公式。也即，对于二元系统的分偏扩散系数分别为 D_1 和 D_2

$$D_1 = D_1^* \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln C_1} \right); \quad D_2 = D_2^* \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial \ln C_2} \right) \quad (5-55)$$

根据溶液热力学中的吉布斯—杜海姆方程有

$$\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln C_1} = \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial \ln C_2} \quad (5-56)$$

可见对多元系统，像式 (5-55) 中两式括号内的值是相等的，也即偏扩散系数的差异只取决于自扩散系数的差异。实际上这种差异是 B_1 、 B_2 不同，即不同组元在单位力的作用下的平均迁移速度不同而造成的。

(三) 交互扩散系数——达肯方程

在浓度高的置换固溶体中，溶质和溶剂、溶质和溶质都互相影响，微观的理论处理相当困难，因此我们把注意力回到宏观理论上去。

1. 克根达尔 (Kirkendall) 效应

Kirkendall 等人实验证明了在 Cu-Zn 置换固溶体中，Zn 的扩散系数大于 Cu 的扩散系数。他们的实验如图 5-14 所示，在 α 黄铜 (Cu+30% Zn) 棒表面敷上很细的钼丝，再在黄铜上电镀纯铜。于 785℃ 保温，发现 1 d 以后两层钼丝都内移 0.0015 cm，56 d 后，内移 0.0124 cm。假如 Cu、Zn 的扩散系数相等，那么，以钼丝平面为准，等量的 Cu、Zn 原子互换，由于 Zn 的尺寸大于 Cu 原子，纯铜部分的点阵常数可能增大，黄铜部分可能减小，就会使钼丝向黄铜部分移动，但是计算值只有观察值的 1/5~1/10，可见点阵常数的变化不是钼丝移动的主要原因。实验事实给我们得出明确结论：通过钼丝平面的 Zn 原子和 Cu 原子的个数是不同的。 $J_{Zn} > J_{Cu}$ ， $D_{Zn} > D_{Cu}$ 。由于 $D_1 \neq D_2$ 所引起的标记移动称为克根达尔效应。

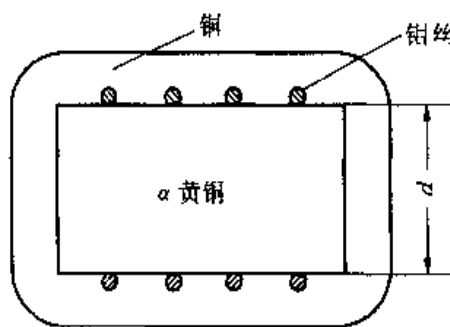


图 5-14 Kirkendall 实验示意

在发现有克根达尔效应的合金中 (如面心立方的 AgAu, AgCd, AuNi, CuAl, CuZn 以及体心立方的 CuZn, TiMo 等)，是不可能采用交换机构进行原子迁移的，因为如果扩散通过原子交换进行，那对于任意平面，过来过去的原子数必定相等，即 $D_1 = D_2$ 。所以此实验支持了空位机构。

2. 达肯 (Darken) 公式

达肯对克根达尔效应进行了详尽的讨论，他引入了两个平行的坐标系，一个是固定坐标系 x, y ；另一个是坐落在钼丝上和钼丝一起运动的动坐标系 x', y' (图 5-15)。对动坐标系有扩散性流动，也就是说，对钼丝平面，反向的扩散通量 J_{Zn} 和 J_{Cu} 是许多空位机构单元过程的总和。所以对动坐标系

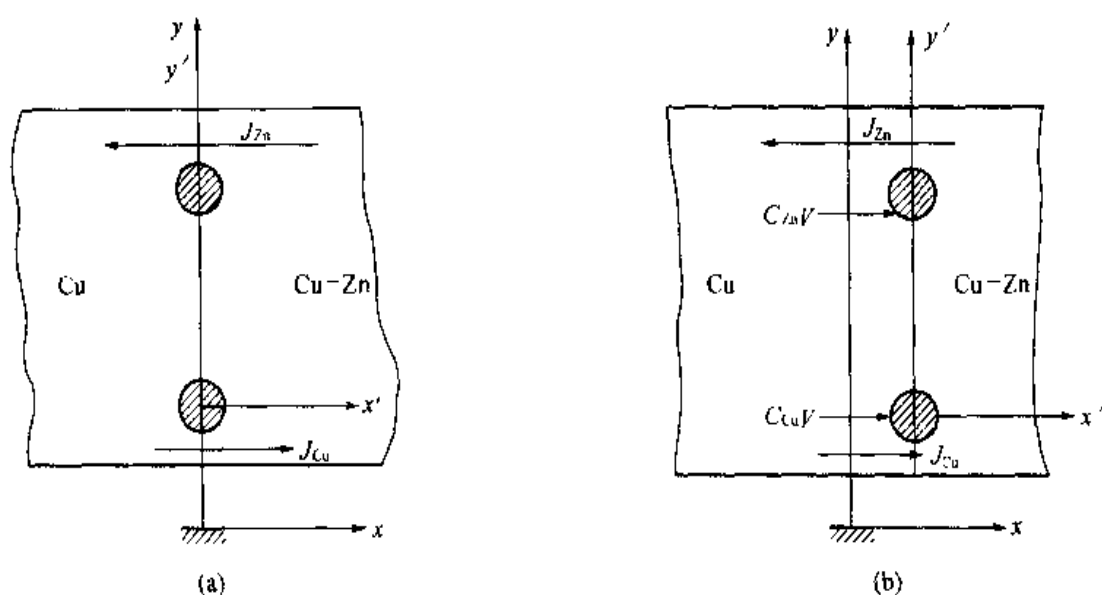


图 5-15

(a) 对动坐标系的扩散性通量; (b) 对固定坐标系的通量

$$J_{Cu} = -D_{Cu} \frac{\partial C_{Cu}}{\partial x} \quad (5-57)$$

$$J_{Zn} = -D_{Zn} \frac{\partial C_{Zn}}{\partial x} \quad (5-58)$$

由于 $J_{Zn} > J_{Cu}$, 纯 Cu 边有流体静压力, 使铅丝和金属一起作整体流动, 和扩散性流动不同, 这时原子间相互位置不变。相对于固定坐标系, 增加了方向相同的两个附加通量 $C_{Zn} V$ 和 $C_{Cu} V$, V 是铅丝标记移动的速度。所以对固定坐标系, 总通量为

$$J_{Cu\text{总}} = -D_{Cu} \frac{\partial C_{Cu}}{\partial x} + C_{Cu} V \quad (5-59)$$

$$J_{Zn\text{总}} = -D_{Zn} \frac{\partial C_{Zn}}{\partial x} + C_{Zn} V \quad (5-60)$$

由于物质守恒, 由连续性原理 $\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}$, 有

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} - C_1 V \right) \quad (5-61)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} - C_2 V \right) \quad (5-62)$$

式中为了过渡到一般性的讨论, 脚码改为数字。两式相加, 且使 $C_1 + C_2 = C$, 有

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} + D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} - CV \right) \quad (5-63)$$

达肯假定 $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$ ，即单位体积内总的摩尔数不随时间而变。但在非稳定扩散过程中，浓度 C_1 和 C_2 随时间变化，所以单位体积内的总原子数和浓度无关，当空位浓度不变时，相当于假定不同组元的原子是等径刚球。有

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} + D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} - CV \right) = 0$$

积分后

$$D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} + D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} - CV = I$$

在离原点很远处， $\frac{\partial C_1}{\partial x} = 0$ ， $\frac{\partial C_2}{\partial x} = 0$ ，所以 $CV_\infty = I$ 。 V_∞ 是放在无穷远处标记的速度，它等于零，所以积分常数 $I = 0$ 。因而有

$$V = \frac{1}{C} \left(D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} + D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} \right) \quad (5-64)$$

将式 (5-64) 代入式 (5-61)

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} - \frac{C_1}{C} D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} - \frac{C_1}{C} D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} \right)$$

用原子百分数表示浓度， $N_1 = \frac{C_1}{C}$ ， $N_2 = \frac{C_2}{C}$ ，得

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[(N_2 D_1 + N_1 D_2) \frac{\partial N_1}{\partial x} \right] \quad (5-65)$$

和菲克第二定律比较。现在我们已经区分组元的扩散系数 D_1 、 D_2 （即偏扩散系数或本征扩散系数），为了和偏扩散系数相区别，菲克定律中的化学扩散系数（或互扩散系数）改用另一个符号，记作 \tilde{D} ，第二定律即改写为

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{D} \frac{\partial N_1}{\partial x} \right)$$

得到

$$\tilde{D} = N_2 D_1 + N_1 D_2 \quad (5-66)$$

由式 (5-64)

$$\left. \begin{aligned} V &= (D_2 - D_1) \frac{\partial N_2}{\partial x} \\ V &= (D_1 - D_2) \frac{\partial N_1}{\partial x} \end{aligned} \right\} \quad (5-67)$$

式 (5-66)、(5-67) 合称为达肯公式。在一定浓度下测化学扩散系数 \tilde{D} 、标记移动速度 V 和浓度梯度，可以确定该浓度下的偏扩散系数 D_1 、 D_2 ，它们是浓度梯度下的组元的扩散系数。对于 Cu-30% Zn 和纯铜的扩散偶，标记面上的浓度保持 22.5% Zn，达肯计算在该浓度

下 $D_{Cu} = 2.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$; $D_{Zn} = 5.1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$; $D_{Zn}/D_{Cu} = 2.3$ 倍。当 $N_{Zn} \rightarrow 0$, $\tilde{D} \sim D_{Zn}$, 这时 $D_{Zn} = 0.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, 可见浓度由 $0 \rightarrow 22.5\% \text{ Zn}$, D_{Zn} 增加了 17 倍。

在本章开始提出菲克方程时, 只讨论了一个通量方程, 式 (5-10), 认为二元系在扩散时两组元反向扩散, 它们的扩散系数是相同的, 虽然有两个方程

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= -D_1 \left(\frac{\partial C_1}{\partial x} \right) \\ J_2 &= -D_2 \left(\frac{\partial C_2}{\partial x} \right) \end{aligned} \right\} \quad (5-68)$$

只要研究其中的一个就够了。现在我们的认识深入了一步, 知道 D_1 可以不等于 D_2 , 式 (5-68) 是对动坐标而言, 是描述扩散性流动的。人们原先的设想, 对于固定坐标系还是对的, 不过应当把菲克方程理解为

$$\left. \begin{aligned} J_{1\oplus} &= -\tilde{D} \left(\frac{\partial C_1}{\partial x} \right) \\ J_{2\oplus} &= -\tilde{D} \left(\frac{\partial C_2}{\partial x} \right) \end{aligned} \right\} \quad (5-69)$$

它们描述了扩散性流动和整体流动的总和。

作为另一个例子, 对于 CoO 和 NiO 在高温时的相互扩散过程, 由于这两者能形成固溶体 $(\text{Co}, \text{Ni})\text{O}$, 因此过程的实质是 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 在固定的氧离子基质中的扩散。其相互扩散系数可以写成

$$\tilde{D} = (N_{\text{Co}} D_{\text{Ni}}^* + N_{\text{Ni}} D_{\text{Co}}^*) \cdot \left(1 + \frac{d \ln \gamma_{\text{Co}}}{d \ln N_{\text{Co}}} \right) \quad (5-70)$$

式中 D_{Co}^* , D_{Ni}^* 分别是 Co^{2+} , Ni^{2+} 的自扩散系数。由于此固溶体近似于理想溶液, 故有

$$\tilde{D} = [N_{\text{Co}} D_{\text{Ni}}^* + (1 - N_{\text{Co}}) D_{\text{Co}}^*] \quad (5-71)$$

图 5-16 (a) 是按上式计算的 \tilde{D} 值与实测值比较; 图 5-16 (b) 是 Co^{60} 和 Ni^{57} 在 $(\text{Co}, \text{Ni})\text{O}$ 晶体中的示踪扩散系数。可以看到, 上式关系与实测结果是良好一致的。图 5-17 示出几种特定组成的氧化物的相互扩散系数。

现在, 我们把描述 Kirkendall 效应时接触到的三个平面及其它们的相对位置的变化关系作以介绍, 以建立扩散过程中物质流动的明确图像。其中各个面代表如下 (图 5-18): 原始焊接平面 (S_0)、侯野面 (S_M) (即向其两侧扩散物质相同的面) 和钼丝标记平面 (S_I)。

(1) 当 $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$, 且 $D_1 = D_2$ 时, 由式 (5-67) $V = 0$, 动坐标系不动, 所以 $S_0 = S_I$; 对固定坐标系, 由式 (5-57)、(5-58)、(5-59) 和 (5-60) 有 $J_1 = -J_2 = J_{1\oplus} = -J_{2\oplus}$, 所以 $S_0 = S_M$ 。

(2) 当 $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$, $D_1 \neq D_2$ 时, 对动坐标系, $J_1 \neq -J_2$, 所以 $S_I \neq S_0$; 对固定坐标系,

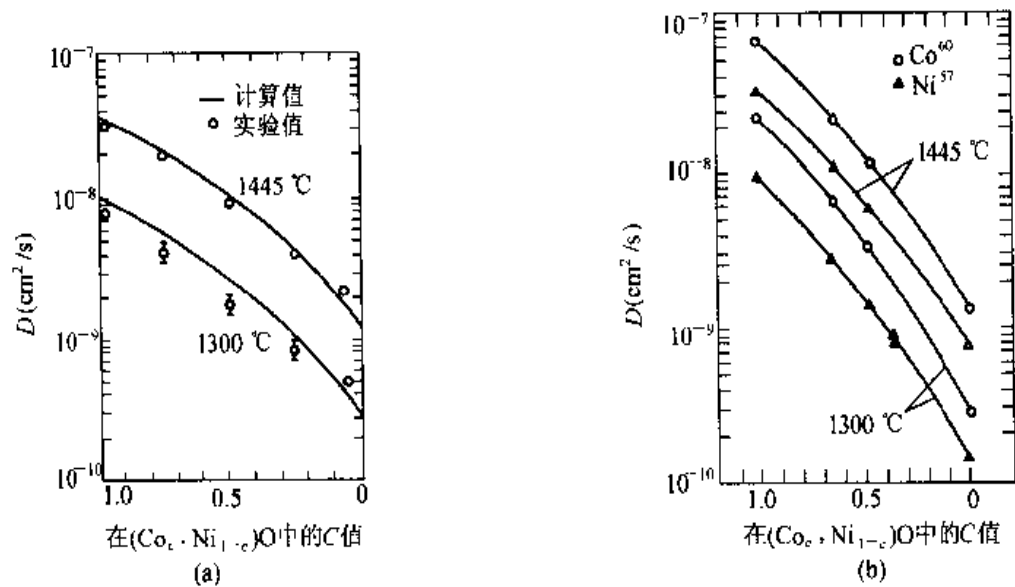


图 5-16

(a) 空气介质中互扩散系数比较; (b) 示踪扩散系数

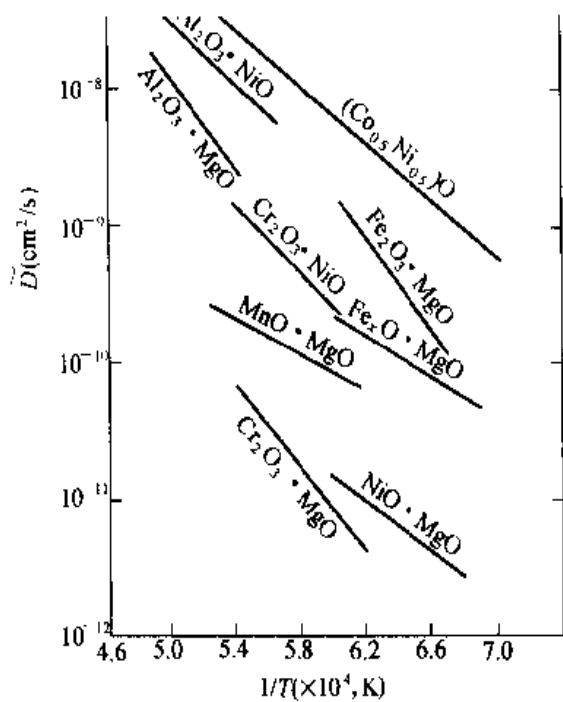


图 5-17 几种特定组成氧化物的交互扩散系数

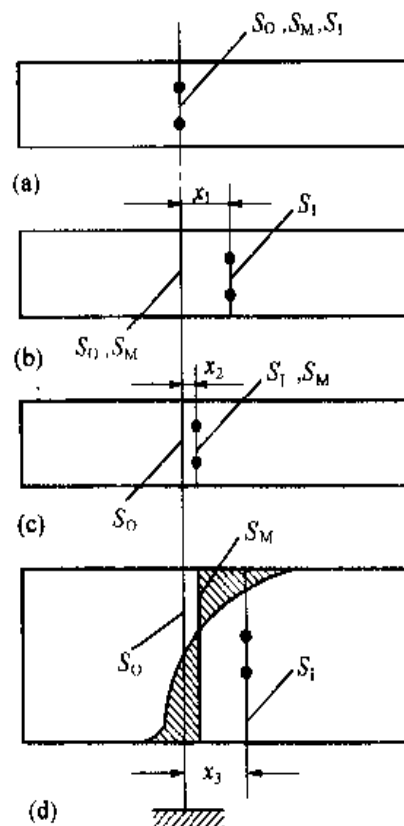


图 5-18 在不同条件下 S_0 、 S_M 与 S_l 的位置

按推导达肯公式时相同的步骤，有

$$J_{1\oplus} = -D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} + C_1 V = -(N_2 D_1 + N_1 D_2) \frac{\partial C_1}{\partial x} = -\tilde{D} \left(\frac{\partial C_1}{\partial x} \right)$$

同理

$$J_{2\oplus} = -\tilde{D} \left(\frac{\partial C_2}{\partial x} \right)$$

所以 $J_{1\oplus} = -J_{2\oplus}$ ， $S_0 = S_M$ 。也就是说，以标记面为准， $J_1 \neq -J_2$ ，必然引起整体流动；以 S_0 面为准，Zn 过来得多，又退回去了一部分，Cu 过去得少，又补充了一部分，经过这样的调整以后，通过 S_0 面的总通量 $J_{1\oplus} = -J_{2\oplus}$ ，所以 S_0 面是侯野面，图中 x_1 是 Kirkendall 效应引起的。

(3) 当 $\frac{\partial C}{\partial t} \neq 0$ ，且 $D_1 = D_2$ 时，由于等量原子交换也会引起标记移动， x_2 是点阵常数变化引起的，在这种情况下， $S_0 \neq S_M = S_1$ 。

(4) 当 $\frac{\partial C}{\partial t} \neq 0$ ， $D_1 \neq D_2$ 时， $S_0 \neq S_M \neq S_1$ ，在 Cu-Zn 系中实际观察到的就是如此。

作为一个应用计算实例，现讨论一个克根达尔扩散，假定：(1) 晶体为简单立方结构；(2) 单位体积内原子数为一常数 10^{23} ；(3) A 原子的跃迁频率 Γ_A 为 10^{10} s^{-1} ，B 原子的跃迁频率 Γ_B 为 10^9 s^{-1} ；(4) 点阵常数 $a = 2.5 \text{ \AA}$ ；(5) 浓度梯度为 $10^3 \text{ at\% cm}^{-1}$ ；(6) 截面面积 S 为 0.25 cm^2 。试求 A、B 原子通过标志界面的扩散量，以及标志界面移动速度 V 。

首先计算两种原子的偏扩散系数 D_A 和 D_B ，根据已知的条件并利用式 (5-38)，得

$$D_A = \frac{1}{6} a^2 \Gamma_A = \frac{1}{6} \times (2.5 \times 10^{-8})^2 \times 10^{10} = 1.04 \times 10^{-6} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$$

$$D_B = \frac{1}{6} a^2 \Gamma_B = \frac{1}{6} \times (2.5 \times 10^{-8})^2 \times 10^9 = 1.04 \times 10^{-7} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$$

单位体积内原子的浓度梯度为

$$\frac{dC}{dz} = 10^3 \% \times 10^{23} = 10^{24} (\text{at} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3})$$

求出 A、B 原子的扩散通量值为（注意通量的方向相反）

$$J_A = D_A \frac{dC}{dz} = 1.04 \times 10^{-6} \times 10^{24} = 1.04 \times 10^{18} (\text{at} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$$

$$J_B = D_B \frac{dC}{dz} = 1.04 \times 10^{-7} \times 10^{24} = 1.04 \times 10^{17} (\text{at} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$$

则 A、B 原子通过给定截面面积的标志界面扩散量为

$$J_A \cdot S = 1.04 \times 10^{18} \times 0.25 = 2.6 \times 10^{17} (\text{at} \cdot \text{s}^{-1})$$

$$J_B \cdot S = 1.04 \times 10^{17} \times 0.25 = 2.6 \times 10^{16} (\text{at} \cdot \text{s}^{-1})$$

而界面移动速度 V 则可利用式 (5-64) 求得如下

$$V = \frac{1}{C}(J_A - J_B) = \frac{1}{10^{23}}(10^{18} - 10^{17}) \times 1.04 = 9.36 \times 10^{-6} (\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$$

第二节 扩散机制及影响扩散的因素

一、扩散机制

为了深入认识固体中扩散的规律，有必要仔细了解各种不同的扩散机制。

(一) 空位扩散

空位扩散机制是通过空位进行跳动。晶体中总有一定数量的空位，并且它们总是不断地移动位置。在空位扩散时，扩散原子跳入空位，此时所需的能量不大，但每次跳动必须有空位移动与之配合，即原子进入相邻空位实现一次跳动之后，必须等到一个新的空位移动到它的邻位，才能实现第二次跳动。因此实现空位扩散，必须同时具备两个条件：(1) 扩散原子近旁存在空位；(2) 邻近空位的扩散原子具有可以超过能垒的自由能。

在第二章中已经指出，温度 T 时晶体中平衡空位数 n_v 与结点总数 N 之比为

$$\frac{n_v}{N} = \exp\left[\frac{-(\Delta E_v - T\Delta S_v)}{kT}\right] \quad (5-72)$$

式中 ΔE_v 为形成空位的内能增值， ΔS_v 为熵增值。在置换固溶体或纯金属中，若配位数为 z_0 ，则在空位周围的原子所占的分数应为

$$z_0 \frac{n_v}{N} = z_0 \exp\left[\frac{-(\Delta E_v - T\Delta S_v)}{kT}\right] = z_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_f}{kT}\right) \quad (5-73)$$

若扩散原子跳入空位所需的自由能为 $\Delta G = \Delta E - T\Delta S$ ，那么此时原子跳动频率 Γ 应与原子的振动频率 ν 、空位周围原子所占分数 $z_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_f}{kT}\right)$ 以及具有跳动条件的原子所占百分数 $\exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right)$ 成正比，即

$$\Gamma = \nu z_0 \exp\left[\frac{-(\Delta E_v - T\Delta S_v)}{kT}\right] \exp\left[\frac{-(\Delta E - T\Delta S)}{kT}\right] \quad (5-74)$$

扩散系数 D 为

$$D = a^2 P \Gamma = D_0 \exp\left[\frac{-(\Delta E_v + \Delta E)}{kT}\right] \quad (5-75)$$

其中

$$D_0 = a^2 P \nu z_0 \exp\left[\frac{(\Delta S_v + \Delta S)}{k}\right] \quad (5-76)$$

空位扩散机构的扩散主要是通过空位的迁移来实现扩散，它的扩散激活能由原子跳动激活能与空位形成能两部分组成。置换扩散就属于空位扩散机制。

(二) 间隙扩散

在间隙固溶体中，溶质原子的扩散一般是从一个间隙位置跳动到其近邻的另一个间隙位

置,即发生间隙扩散。图 5-19 中 1 代表间隙原子的原来位置,2 代表跳动后的位置。在跳动时,必须把结点上的原子 3、4 或这个晶面上下两侧的相邻结点原子推开,从而使晶格发生局部的瞬时畸变,这部分应变能就构成间隙原子跳动的阻力,这也就是间隙原子跳动时必须克服的能垒。如图 5-20 所示,间隙原子从位置 1 跳动到位置 2 必须越过的能垒是 $G_2 - G_1$,因此只有那些自由能超过 G_2 的原子才能发生跳动。

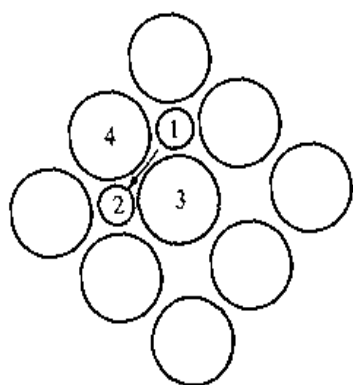


图 5-19 间隙原子扩散示意图

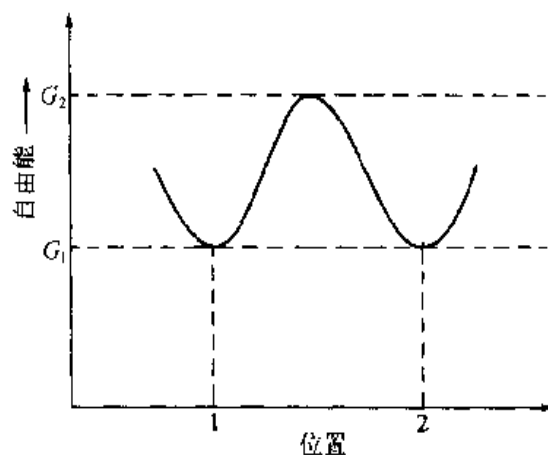


图 5-20 原子自由能与其位置的关系

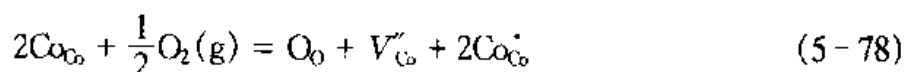
根据上述模型,我们已经在上一节“自扩散系数”中详细讨论了当间隙原子的浓度极稀时的扩散系数的基本理论关系。利用这一关系,可以确定有关晶体结构的扩散系数。例如在立方晶系 bcc 结构晶体中,具有八面体间隙。处在八面体间隙中的原子周围最近邻的八面体间隙位置为 $Z=4$,且有最近邻间隙之间的距离 $a = \frac{1}{2}a_0$,其中 a_0 是点阵常数。那么,具有这种扩散机制的稀薄间隙固溶体间隙原子的扩散系数可表述为

$$D = \frac{1}{6} a_0^2 v \exp\left(-\frac{\Delta S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right) \quad (5-77)$$

式中 ΔH_m 和 ΔS_m 是原子从平衡状态转变到活化状态的焓变和熵变。

(三) 氧化物中的空位扩散

前面提到的空位扩散机构,没有涉及到晶体中原子的不同。对于一般的纯金属元素,空位主要来自于热缺陷,上述公式可以较好地描述以这种机构进行的扩散。对于其他一些复杂的氧化物,特别像那些过渡金属氧化物,由于正离子是可变价的,常会形成缺金属型的非化学计量化合物,其中存在有金属离子空位,如 Fe_{1-x}O 中的铁离子空位可达 5%~15%。这类空位的形成在“固体的不完整性”一章中已经作了介绍,例如氧化钴的空位浓度可以通过其缺陷反应方程得到,氧化钴的缺陷反应为



该反应使二价钴 Co^{2+} 变成了三价钴 Co^{3+} ,一个电子空穴存在于正离子上。式(5-78)也就

是氧溶解于 CoO 中, 其溶解度是由平衡时的溶液自由焓 ΔG_f 决定的。平衡常数 K_0 为

$$K_0 = \frac{[V_{Co}''][Co_{Co}^*]^2}{P_{O_2}^{1/2}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT}\right) \quad (5-79)$$

$$[V_{Co}''] = \left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{1}{3}} P_{O_2}^{1/6} \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{3kT}\right) \quad (5-80)$$

与式 (5-74) 类似, 可以有

$$\Gamma = vz_0 [V_{Co}''] \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right) \quad (5-81)$$

所以, 对形成钴空位的空位扩散机构, 其扩散系数为

$$\begin{aligned} D &= a^2 P \Gamma = a^2 P vz_0 [V_{Co}''] \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right) \\ &= a^2 P vz_0 (V_{Co}'') \exp\left[\frac{\frac{\Delta S_{V_{Co}''}}{3} + \Delta S}{k}\right] \exp\left[\frac{\frac{\Delta E_{V_{Co}''}}{3} + \Delta E}{kT}\right] \end{aligned} \quad (5-82)$$

图 5-21 示出了氧分压对 CoO 内 Co 的示踪扩散系数的实验数据与理论曲线。由图可见, 理论分析与实测结果十分符合。

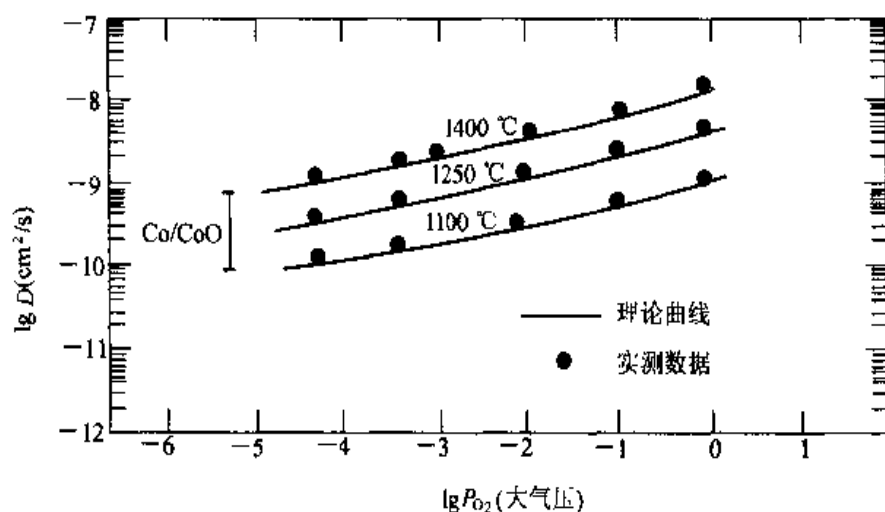
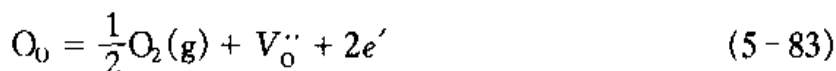


图 5-21 氧分压对 Co 在 CoO 中扩散系数的影响

类似地, 对于缺氧氧化物的氧空位, 其空位扩散过程可以 ZrO_{2-x} 为例进行分析, ZrO_{2-x} 的缺陷反应如下



有

$$[V_o''] = \left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{1}{3}} P_{O_2}^{-1/6} \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{3kT}\right) \quad (5-84)$$

以此, 同样可得出式 (5-82) 一样的关系式。有时氧离子空位是由杂质决定的, 例如 ZrO_2 添加 CaO 时, $[V_{\text{O}}'] = [\text{Ca}_{\text{Zr}}'']$, 这时氧分压浓度 $[V_{\text{O}}']$ 与温度和氧分压无关, 扩散系数与钙的浓度有关, 所以有

$$D = a^2 P_{\text{O}_2} [V_{\text{O}}'] [\text{Ca}_{\text{Zr}}''] \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right) \quad (5-85)$$

在这种条件下的扩散叫杂质或非本征扩散。随温度升高, 产生热缺陷, 这时杂质扩散可以转变为本征扩散。即 $[V_{\text{O}}']$ 与温度和氧分压有关了。两种扩散的活化能是不同的, 这可以从 $\ln D - 1/T$ 曲线上反映出转折区。

二、影响扩散的因素

(一) 温度的影响

在固体中原子或离子的运动是热激活过程。因而, 扩散对温度的依赖关系相当大。以 KCl 为例, 其中钾离子的扩散是通过钾离子和阳离子空位交换而进行的, 已知纯晶体中肖特基空位浓度为

$$[V_{\text{K}}'] = \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{s}}}{2kT}\right)$$

因 K' 的自扩散系数可以写作

$$D = a^2 P_{\text{K}} = a^2 P_{\text{O}_2} [V_{\text{K}}'] \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right) = D_0 \exp\left[-\left(\frac{\Delta E_{\text{f}}/2 + \Delta E}{kT}\right)\right] \quad (5-86)$$

其中 D_0 为

$$D_0 = a^2 P_{\text{O}_2} \exp\left[\frac{(\Delta S_{\text{f}}/2 + \Delta S)}{k}\right]$$

扩散的激活能通常是通过测定一定温度下的扩散系数, 并用 $\ln D - 1/T$ 作图, 由图中直线的斜率而求得。但由于扩散现象的复杂性, 在不同温度下往往会发生不同的扩散机制, 因而使 $\ln D - 1/T$ 图中直线出现转折。由此可求得各个扩散机制下的激活能。如图 5-22 中, 高温区域为纯 KCl 的本征扩散, 在这个区域内 $\ln D - 1/T$ 曲线的斜率为 $(\Delta E_{\text{f}}/2 + \Delta E)/K$, 这表示本征扩散的激活能为钾空位生成能和钾离子迁移能之和。对本征晶体, $1/T = 0$ 时的截距为 D_{in} (in 表示本征扩散)。在较低温度区, 晶体内的杂质使空位浓度保持不变。非本征区扩散系数由下式得出

$$D = a^2 P_{\text{O}_2} [V_{\text{K}}'] \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right) \quad (5-87)$$

如杂质为 Ca^{2+} 则

$$[V_{\text{K}}'] = [\text{Ca}_{\text{K}}']$$

式中 $[\text{Ca}_{\text{K}}']$ 表示占据钾离子位置的二价钙离子 (杂质) 的浓度, 非本征区扩散激活能为钾离子迁移能 ($\Delta E/K$)。由图 5-22 可以看到 $D_{\text{ex}} \ll D_{\text{in}}$ (ex 表示非本征扩散)。图中曲线的弯

曲部分发生在本征缺陷浓度和由杂质引起的非本征缺陷浓度相近的区域内。

同样，对于缺氧氧化物的氧空位，如前面所说的 ZrO_{2-x} ，若再考虑在高温区发生本征扩散，那么其扩散系数随温度的变化在 $\ln D - 1/T$ 图中应该出现两个转折点。也即随温度升高，扩散机制有三种变化：(1) 低温区，氧空位浓度由杂质控制。例如 ZrO_2 中添加 CaO 时， $[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}] = [\text{Ca}_{\text{Zr}}^{\bullet}]$ 。扩散系数与温度关系服从式 (5-85)，即只与 $[\text{Ca}_{\text{Zr}}^{\bullet}]$ 有关。(2) 中温区，由于氧溶解度随温度而变化（非化学计量），这时扩散系数与温度关系服从式 (5-82)。(3) 高温区，氧离子发生本征扩散，同样用式 (5-86) 的形式来表示。扩散系数与温度关系的示意图如图 5-23 所示。

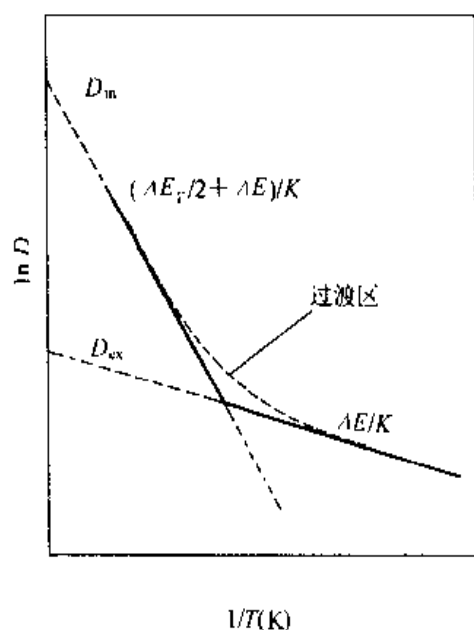


图 5-22 KCl 扩散与温度关系示意图

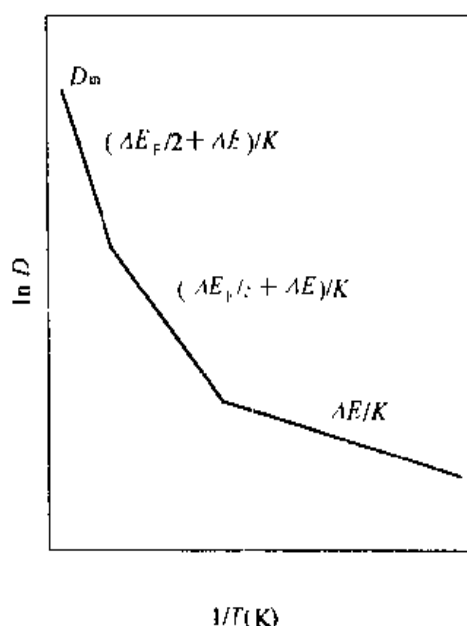


图 5-23 缺氧氧化物中扩散系数与温度关系示意图

(二) 扩散介质结构的影响

通常扩散介质结构愈紧密，扩散愈困难，反之亦然。例如在一定温度下，锌在具有体心立方点阵结构（紧密度较小）的 β -黄铜中的扩散系数大于具有面心立方点阵结构（紧密度较大）的 α -黄铜中的扩散系数。同样，同一物质在晶体中的扩散系数要比在玻璃或熔体中小几个数量级；而同一物质在不同的玻璃中的扩散系数随玻璃密度而变化。如氢原子在石英玻璃中的扩散远比在钠钙玻璃中为大，因为后者比前者结构更为紧密。

铁在 α -Fe、 γ -Fe 中的自扩散系数分别为 D_{α}^* 和 D_{γ}^* ，两者的比值 $D_{\alpha}^*/D_{\gamma}^* = 10 \exp\left(\frac{8200}{RT}\right)$ 。在转变温度 ($T=1183\text{ K}$) 时，两者相差 280 倍。碳在 α -Fe、 γ -Fe 中的扩散系数分别为 D_{α}^{C} 和 D_{γ}^{C} ，两者的比值 $D_{\alpha}^{\text{C}}/D_{\gamma}^{\text{C}} = 0.3 \exp\left(\frac{11900}{RT}\right)$ 。形成置换固溶体的 Cr、Mo、W 在 α -Fe 中的扩散系数也比 γ -Fe 中大。在对称性高的立方系晶体中，没有发现扩

散的各向异性。而对称性低的菱方结构如 Bi, 平行 c 轴方向的自扩散激活能和垂直 c 轴方向差别很大, 各向异性非常明显 (图 5-24)。

对于形成固溶体系统, 则固溶体结构类型对扩散有着显著的影响。例如, 间隙型固溶体比置换型容易扩散, 因为前者在扩散过程无需消耗脱离结点所需的功, 从而降低了扩散活化能。

H、C、N 在 γ -Fe 中的扩散激活能分别为 10、31.4、34.6 kcal/mol; 而 Al、Ni、Mn、Mo、W、Cr 固溶在 γ -Fe 中形成置换固溶体, 它们的扩散激活能分别为 44、67.5、66、59、62.5、80 kcal/mol, 所以前者扩散快。在缺位固溶体中, 缺位愈多, 扩散也愈快。

空位在置换固溶体的扩散过程中也起重要作用。在高温, 起作用的是在一定温度下的平衡空位浓度。但将高温的扩散系数外推到室温 (即考虑理论平衡冷却), 却比室温的观测值小很多, 这是因为试样从高温冷却, 高温的平衡空位浓度可以保留到低温, 保留的程度因冷速而异。这些非平衡的过剩空位在它们运动过程中如果遇到缺陷, 就“沉没”了。所以高温时形成的空位达到低温的平衡浓度需要一定的时间。如果过剩空位浓度很高, 多数空位还可以结合成空位对, 空位对比单个空位在晶体中有更大的迁移率。所以在较低温度的扩散, 非平衡空位起很大作用。

(三) 扩散物质的影响

从扩散的微观机构可以看到, 原子迁移在达到位垒顶点时, 要引起局部的点阵畸变, 也就是说, 要部分的破坏邻近原子的键合才能使原子通过位垒, 所以扩散激活能和表征原子间结合力的宏观参量有关。实验已经指出, 纯金属的自扩散激活能和熔点的比值 Q/T_m 接近一个常量; Q 和熔化潜热 L_m , 升华热 L_s , 体积膨胀系数 α , 压缩系数 χ 分别有下列近似关系: Q 约 $16.5 L_m$; Q 约 $0.7 L_s$; Q 约 $\frac{2.4}{\alpha}$; Q 约 $\frac{V_0}{8\chi}$, 其中 V_0 为摩尔体积。这些关系可帮助我们粗略地估计自扩散激活能。

对于二元系, 例如在 Ag 中溶入 B 副族元素的 Z' 愈大, 杂质的自扩散激活能愈小, 在铜基合金中也有这种规律性, 但金基是例外。在铅基合金中, 扩散元素与铅在周期表中的位置相隔愈远, 激活能愈低。

扩散系数是浓度的函数, 不论互扩散系数 \tilde{D} , 偏扩散系数 D_1 、 D_2 、 D_1^* 、 D_2^* 都随浓

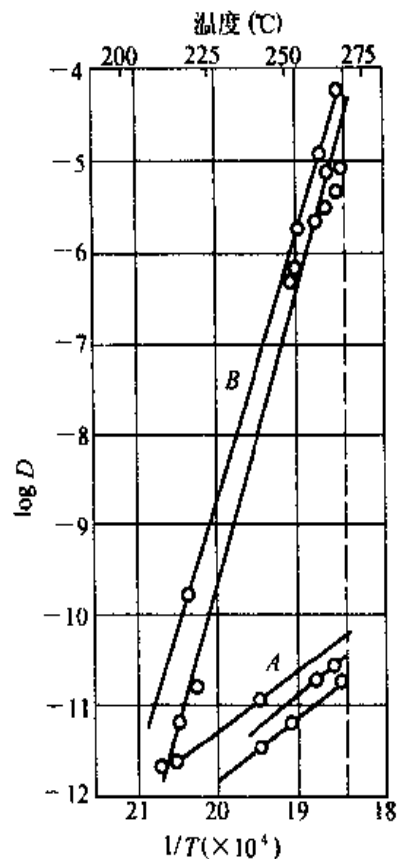


图 5-24 铋的自扩散系数与温度的关系

A—平行 c 轴; B—垂直 c 轴

度而变。图 5-25 是 γ -Fe 中含碳量对碳的扩散系数的影响，此例的变化是较小的，在有些合金中扩散系数的变化将更为显著。

（四）第三组元的影响

当均匀晶体中引入第三组元时，一方面可能导致扩散介质产生晶格畸变；另一方面也可能使扩散粒子附加上键力。前者将使扩散系数增大；后者则使之减小。一般说来凡第三组元能与扩散介质形成化合物的，扩散将减慢，而不形成化合物的，则会因使晶格畸变、活化能降低而加速扩散。

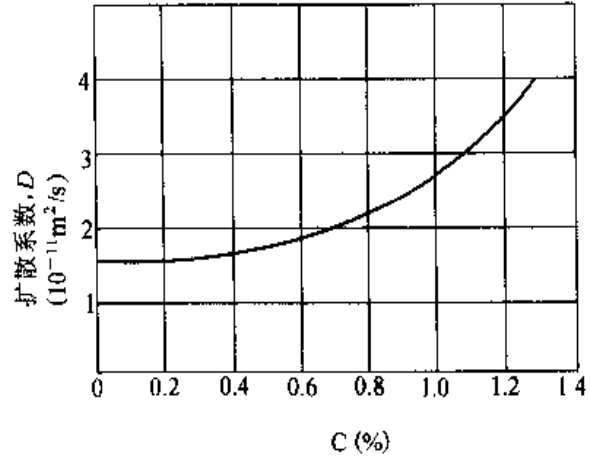


图 5-25 碳在铁中的扩散系数随浓度而变化的情况 (927 °C)

达根将 Fe-0.4% C 和 Fe-0.4% C-4% Si 的两根合金棒对接，在 1050 °C 扩散退火 13 d，扩散偶两边都是单相 fcc 结构，由于不存在碳的浓度梯度，由菲克第一定律，碳的浓度分布应当不变；但实验结果如图 5-26 所示，反而形成了碳的浓度梯度。这是由于硅使碳的活度增加，从而使化学位增加，为了使碳的化学位梯度为零，碳在扩散过程中要重新分布。

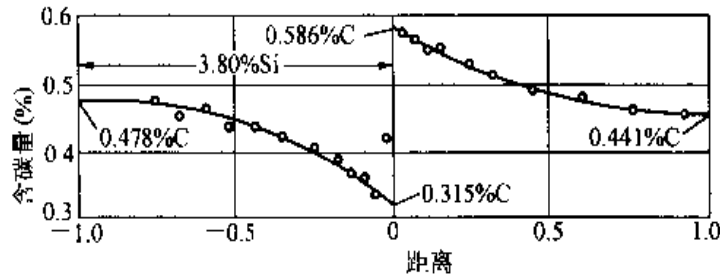


图 5-26 硅影响碳的活度使碳重新分布

再分析以合金元素对碳在 γ -Fe 中的扩散系数的影响，可分三种情况 (图 5-27)：

- (1) 形成碳化物的元素，如 W、Mo、Cr 等，由于它们和碳的亲合力较大，能强烈阻止碳的扩散，降低碳的扩散系数。
- (2) 不能形成稳定碳化物，但易溶解于碳化物中的元素，如 Mn 等，它们对碳的扩散影响不大。
- (3) 不形成碳化物而溶于固溶体中的元素影响各不相同，如 Co、Ni 等能提高碳的扩散系数，而 Si 则降低碳的扩散系数。

（五）位错、晶界和表面的影响

以上讨论的都限于原子（或缺陷）通过晶格的扩散。但由于处于晶体表面、晶界和位错处的原子位能总高于正常晶格上的原子，它们扩散所需的活化能也较小，相应的扩散系数较

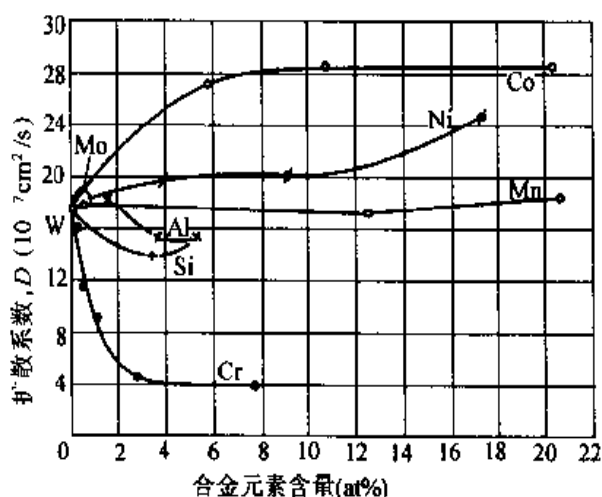


图 5-27 合金元素对碳的扩散系数的影响
(0.4% C 钢, 1200 °C)

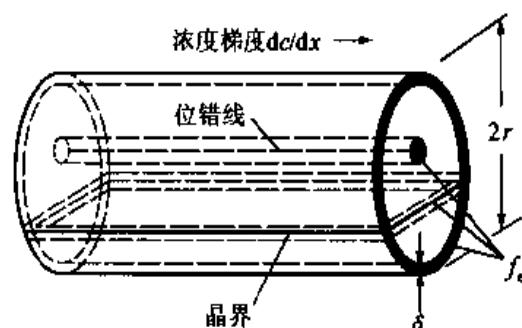


图 5-28 在晶体表面、晶界和位错
线扩散时有效扩散面积示意图

大。因此晶界、表面和位错往往会成为原子（或缺陷）扩散的快速通道，从而对扩散速度产生重要的影响。

考虑到沿界面扩散的流量 J 可以用下式表示

$$J = -Df_e \frac{dc}{dx} \quad (5-88)$$

此处 f_e 是对一个已知扩散机构中，扩散界面占总面积的有效分数。对纯体积扩散 $f_e = 1$ 。如有界面扩散参与，情况就不同了。如图 5-28 所示，表面扩散发生在厚度为 δ 的区域内，其中 $f_e = \frac{2\delta}{r}$ 。因 δ 值通常约为 5\AA 左右，故对 $r = 10^{-2}\text{m}$ 的棒， $f_e = 10^{-7}$ 。尽管在高温时，表面扩散系数较体积扩散系数一般约大 10^4 ，相比之下，通过表面的扩散流量仍只占不大的部分（约占 10^{-3} 左右）而可忽略。只有当该试棒或晶粒细微到 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下，表面扩散才和体积扩散具有相同程度或更为重要。在这样小的情况下，弯曲表面引起的额外推动力也将变得重要了。

位错对扩散的效应，一般仅在相当低温时，才能觉察到。如图 5-28 所示的位错线，其 $f_e = \left(\frac{\delta}{r}\right)^2$ 。若 $r = 10^{-2}\text{m}$ ，则 $f_e = 10^{-15}$ 。当位错密度较高如达到 10^7 条，则 $f_e \approx 10^{-8}$ 。所以高温时沿位错线扩散流量是很小的。但位错扩散系数和自扩散系数之比 D_d/D 是随温度降低而增大的。只有当温度较低，位错密度足够大时，位错扩散的贡献才能与体积扩散相比拟而显得重要。位错对固体金属中的扩散所起的作用，目前较为一致的看法是：至少刃型位错会显著加速扩散。沿刃型位错的扩散激活能大致上是体积扩散的一半。可以把位错看作为“管道”，其存在使扩散沿着它较快地进行。

晶界扩散现象是更为复杂的。为了比较多晶体与单晶体的扩散系数，可利用单晶体测出单纯体积扩散的扩散系数。图 5-29 是银单晶体与银多晶体两者扩散系数随温度变化的情

况，可以看出：

(1) 在高温时晶界的作用不明显，大约冷却至约 $0.75 T_m$ (T_m 为熔点) 时，多晶体与单晶体的扩散系数开始有差别，并且温度越低晶界的作用就越显著。但当温度低于 $0.3 \sim 0.4 T_m$ 左右时，晶界扩散也很困难，因而合金中的扩散就难以进行。

(2) 多晶体 $\lg D - 1/T$ 直线的斜率约为单晶体的 $1/2$ ，这表明晶界扩散的激活能仅为晶内扩散的一半。但是这只适用于纯金属和置换固溶体，对于间隙固溶体，溶质原子较小而易于扩散，故晶界与晶内两者扩散的差别就不太显著。

图 5-30 是用富含 O^{18} 的气相与 Al_2O_3

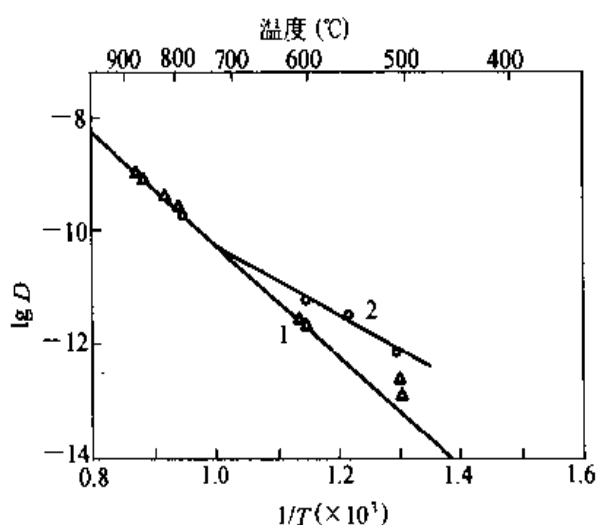


图 5-29 单晶体银与多晶体银扩散系数的比较
1—单晶体银；2—多晶体银

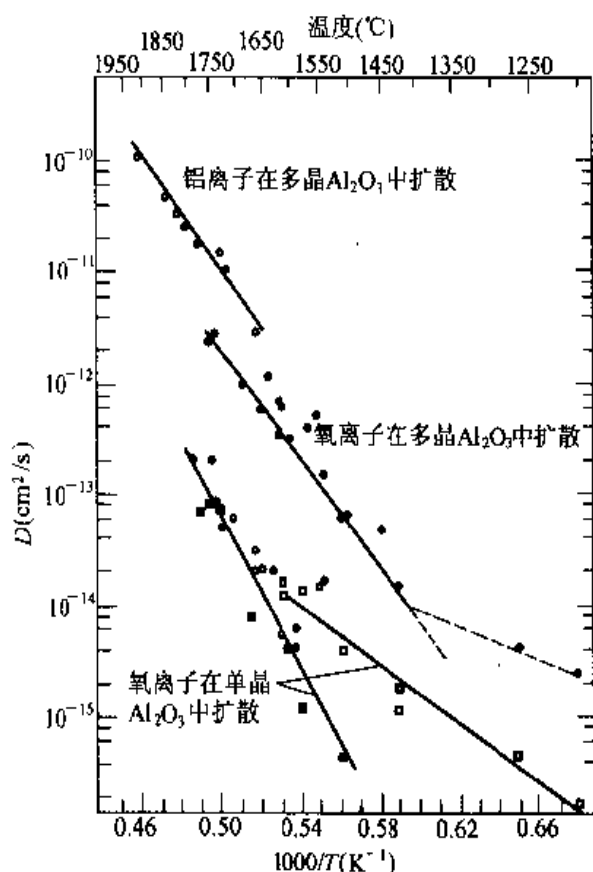


图 5-30 O^{2-} 和 Al^{3+} 在氧化铝单晶和多晶体中的自扩散系数

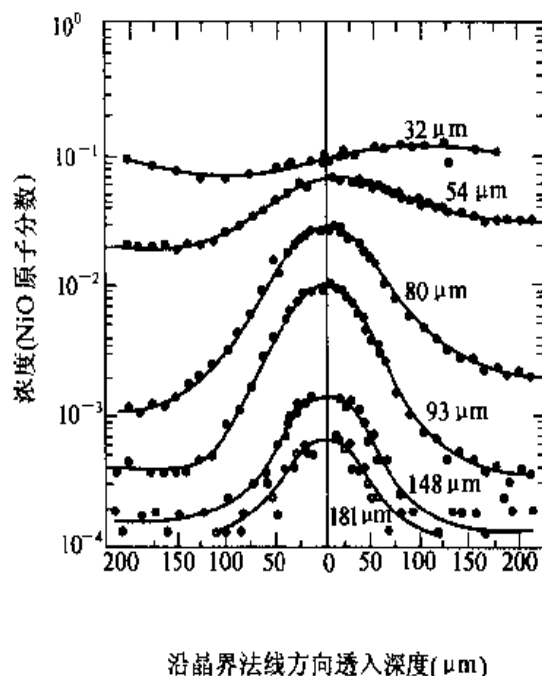


图 5-31 Ni^{2+} 沿 MgO 晶界法线方向透入深度的浓度分布图

单晶和多晶进行氧扩散的试验结果，它清楚表明晶界使扩散加强。同样发现，对 Fe_2O_3 、 CoO 和 SrTiO_3 沿晶界或位错的氧扩散也有所加强；但对 BeO 、 UO_2 、 Cu_2O 、 $(\text{Zr}, \text{Ca})\text{O}_2$ 和 钇铝石榴子石却没有得到预期的加强作用。反之， UO_2 、 SrTiO_3 、 $(\text{Zr}, \text{Ca})\text{O}_2$ 有正离子扩散的加强作用；而 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 NiO 和 BeO 则没有。这种晶界扩散中仅有一种离子优先扩散的现象是和该组成晶粒的晶界电荷有关，即和晶界电荷符号相同的离子有优先扩散的加强作用。由此可见，这种晶界中过剩的离子迁移机构，似乎是晶界扩散加强效应的原因。若果真如此，那么异性杂质的浓度将影响晶界上电荷及其增加的离子浓度。

有人用 Ni^{2+} 扩散到 MgO 双晶及其多晶试样，以研究晶界对扩散的影响，发现 NiO 沿晶界法线方向两边晶粒体内渗透的速度明显地随晶粒尺寸而变化。从图 5-31 可见，晶粒尺寸愈小，渗入的深度和浓度也愈大，说明晶界扩散的影响也随之加剧。

(六) 外场作用的影响及离子电导

1. 外场作用的影响

为考虑外场作用对扩散的影响，设某一填隙原子沿图 5-32 (a) 中的虚线运动，当没有外力存在时，它在各个位置上的势能是对称的，如图 5-32 (b) 所示。由于势能的对称性，填隙原子越过势垒向右或向左运动的几率是一样的，即

$$P = v_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right) \quad (5-89)$$

即运动是无规则的布朗运动。但是当它受到外力的作用时，情况就完全不同。今设有恒定的外力 F (指向右) 作用，势能函数为 $U(x) = -Fx$ ，因此在有恒定外力 F 存在时，势能曲线变为如图 5-32 (c) 所示的情况，这时势垒不再是对称的了，填隙原子左端的势垒增高了 $(1/2)Fa$ ，而右端的势垒却降低了 $(1/2)Fa$ 。所以，在新的情况下，填隙原子每秒向左和向右跳动的几率分别是

$$P_{\text{左}} = v_{02} \exp\left(-\frac{E_2 + Fa/2}{k_B T}\right) \quad (5-90)$$

$$P_{\text{右}} = v_{02} \exp\left(-\frac{E_2 - Fa/2}{k_B T}\right) \quad (5-91)$$

每秒向左或向右跳动的几率，实际上也可以认为是每秒向左或向右跳动的步数，因此

$$\text{每秒净余向右的步数} = v_{02} \exp\left(-\frac{E_2 - Fa/2}{k_B T}\right) - v_{02} \exp\left(-\frac{E_2 + Fa/2}{k_B T}\right) \quad (5-92)$$

所以

$$\text{向右运动的速度} = av_{02} \left[\exp\left(-\frac{E_2 - Fa/2}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{E_2 + Fa/2}{k_B T}\right) \right] \quad (5-93)$$

对于空位，也可得出同样结果，如图 5-33 所示。不过所要注意的是，不是外力作用在空位上，而是作用在其周围的原子上，使空位一方的原子跳向空位的几率和另一方的原子跳向空位的几率不同，引起空位向一方移动。在没有外力的情形下，空位左边和右边的原子跳

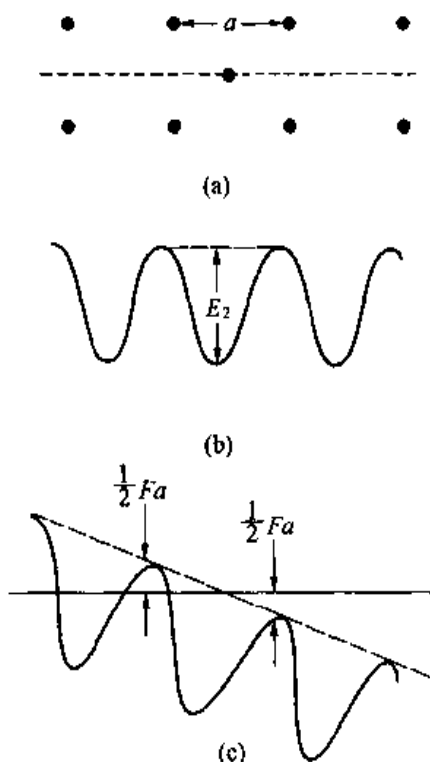


图 5-32 在外力 F 作用下填隙原子的势场
(a) 填隙原子沿虚线运动; (b) 没有外力作用的势场;
(c) 在外力作用下的势场

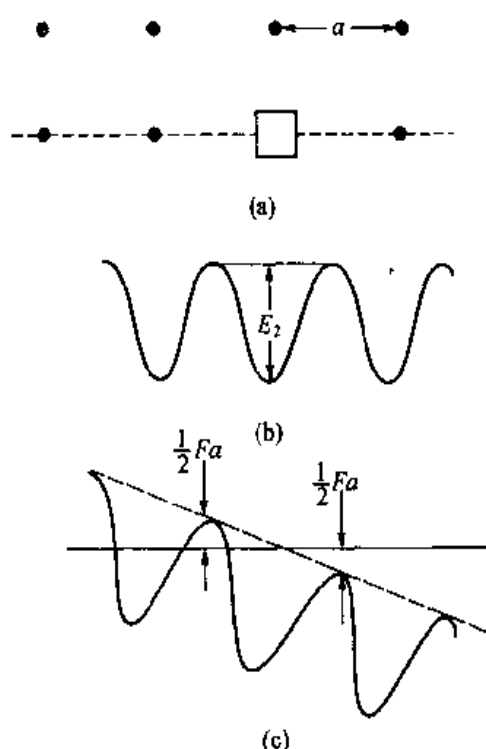


图 5-33 在外力作用下空位运动的势场

到空位上的几率是一样的, 也即空位每秒向左或向右跳动的几率是一样的, 即

$$P = v_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) \quad (5-94)$$

因此, 空位作无规则的布朗运动。当有恒定的外力 (指向右) 存在的时候, 势能曲线变为如图 5-33 (c) 所示的情况, 这时势垒不再是对称的, 空位左边的有效势垒降低了 $(1/2)Fa$, 右边的有效势垒增高了 $(1/2)Fa$, 因此左边原子跳向空位的几率比右边原子跳向空位的几率要大, 左边原子跳向空位的几率, 也即空位每秒向左跳动的几率

$$P_{\text{左}} = v_{01} \exp\left(-\frac{E_1 - Fa/2}{k_B T}\right) \quad (5-95)$$

右边原子跳向空位的几率, 也即空位每秒向右跳动的几率

$$P_{\text{右}} = v_{01} \exp\left(-\frac{E_1 + Fa/2}{k_B T}\right) \quad (5-96)$$

所以

$$\begin{aligned} \text{空位每秒净余} \\ \text{向右跳动步数} \end{aligned} = v_{01} \exp\left(-\frac{E_1 + Fa/2}{k_B T}\right) - v_{01} \exp\left(-\frac{E_1 - Fa/2}{k_B T}\right) \quad (5-97)$$

因此

$$\text{空位向右运动的速度} = av_{01} \left[\exp\left(-\frac{E_1 + Fa/2}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{E_1 - Fa/2}{k_B T}\right) \right] \quad (5-98)$$

在上两式中,前面的负号表示空位受到指向右的外力作用,实际上空位是指向左运动的,即运动的方向和外力的方向相反。

以上表明了缺陷在受外力场作用时,缺陷在不同方向上的跃迁几率发生了变化。这种跃迁势垒的改变使扩散系数随外力的不同而变化。对于离子晶体而言,离子导电性就是由于热缺陷在外电场作用下的运动所引起的。

2. 离子的电导

离子晶体的扩散除服从上述一般规律外,尚有一个显著特点,即自扩散与离子电导有密切联系。这是因为两者都取决于同一正、负离子空位和间隙离子的迁移。

如图 5-32 (b) 所示,在没有外电场和浓度梯度时,晶格势垒是对称的。由热涨落引起的离子从左迁移到右或从右迁移到左的几率相等。但当加上外电场 E 时(图 5-34),则沿 x 方向就形成了一个附加势能 $qE\delta$ 。其中 q 是电量, E 是电场, δ 是两相邻晶格的位置间距离。这时 $qE\delta$ 迭

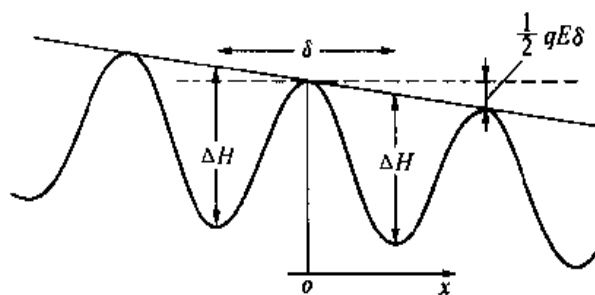


图 5-34 在外电场作用下晶体势垒的起伏

加于晶体中周期性势能上,并导致势垒高度变化了 $(1/2)qE\delta$ 。于是从 a 到 b 的迁移几率将大于从 b 到 a 的反向迁移几率。就是说,在电场 E 的方向上将出现离子电导。

倘若在与上述电场 E 相反方向存在一个浓度梯度 $\left(\frac{dc}{dx}\right)$, 当电场引起的离子电导和由于浓度梯度 $\left(\frac{dc}{dx}\right)$ 引起的扩散作用处于平衡时,那么系统将没有电流,即 $j=0$ 。在一维情况下,单位时间内通过单位截面的电荷量(即电流密度)为

$$j = qE\mu c - Dq \frac{dc}{dx} = 0 \quad (5-99)$$

并且

$$E = -\frac{d\varphi}{dx} \quad (5-100)$$

式中 c 是载流子浓度; q 是电量; μ 是单位电场作用下带电粒子漂移速度或称载流子迁移率,它等于载流子漂移速度和电场 E 之比; φ 是电场 E 的电势。将式 (5-100) 代入式 (5-99) 后积分得

$$c = K \exp\left(-\frac{\mu}{D}\varphi\right) \quad (5-101)$$

式中 K 是积分常数。考虑到处于势场中粒子能量状态是服从波兹曼分布的,对于带电粒子

的浓度 c 可写成

$$c = K' \exp\left(-\frac{q\varphi}{kT}\right) \quad (5-102)$$

对比式 (5-101) 和式 (5-102) 可得

$$\frac{\mu}{D} = \frac{q}{kT} \quad (5-103)$$

按欧姆定律, 电导 σ 为

$$\sigma = \frac{j}{E} = q\mu c \quad (5-104)$$

式 (5-103) 两边乘以 qc , 并考虑到式 (5-104), 则

$$\frac{\sigma}{D} = \frac{q^2 c}{kT} \quad (5-105)$$

此式也称爱因斯坦公式。它表明, 离子晶体中扩散和电导是由同一些载流子实现的。因而离子晶体电导和自扩散系数间存在着单一关系, 自扩散系数愈大, 电导率愈大, 反之亦然。其次, 无论是电导率或自扩散系数都随着温度呈指数关系增加, 而且指数因子中的指数值相等。

按理, 对于任何浓度分布符合波兹曼统计的带电粒子的平衡系统, 爱因斯坦公式都应是正确的。但是对于某些离子晶体的测定数据表明, 有时实验结果与式 (5-105) 会有偏差, 或是 $\frac{\sigma}{D} > \frac{q^2 c}{kT}$; 或是 $\frac{\sigma}{D} < \frac{q^2 c}{kT}$ 。引起这种偏差的原因是由于离子晶体中可能存在着参与扩散, 但不参与电导的中性复合体; 或者是加在研究试样上的外电场 E 与作用在迁移离子上的有效电场 E' 之间的差异。如图 5-35 所示, 在高温区域, Na^+ 在 NaCl 中的扩散系数实测值和

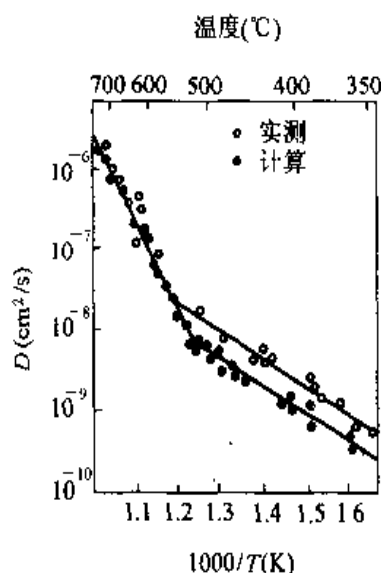


图 5-35 NaCl 中 Na^+ 的自扩散系数
实测值与计算值的比较

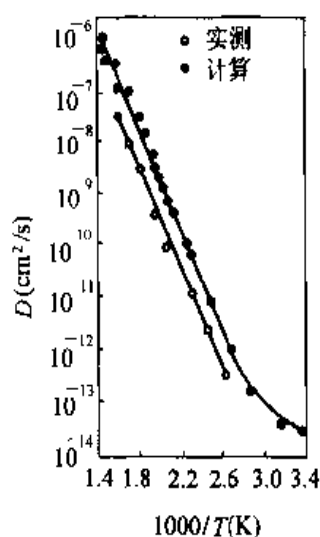


图 5-36 AgCl 中 Ag^+ 的自扩散系数
实测值与计算值的比较

根据式(5-105)从电导率计算的扩散系数值是基本一致的。但在500℃以下的低温区域,计算值明显地低于实测值,曲线开始偏离,表现出 $\frac{\sigma}{D} < \frac{q^2 c}{kT}$ 的偏差。这可能是由于存在着不参与电导的中性缺陷有关。反之,对于AgCl中Ag⁺的自扩散系数实测值几乎比由电导率计算的扩散系数值小2倍,如图5-36所示,表现出 $\frac{\sigma}{D} > \frac{q^2 c}{kT}$ 的偏差。

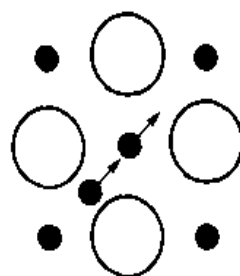


图5-37 间隙中离子迁移示意图

引起这一偏差的原因可能是Ag⁺在AgCl中是以准间隙扩散机构迁移的,如图5-37。由于扩散系数比例于自由程的平方和迁移频率的乘积,但电荷的扩散却是比例于每个离子的扩散,因而是两倍的自由行程。电荷每移动一次伴随有两个离子迁移,故迁移频率变为1/2,总计的电荷扩散系数为离子扩散系数的2倍。

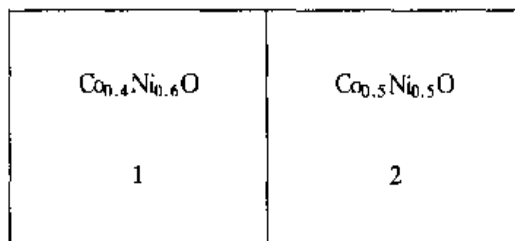
习题与解答

1. 在一定温度下,若扩散退火的时间加倍,那么扩散物质的平均渗透深度将增加几倍?
2. 硅表面沉积了一层硼薄膜,经短时间扩散后硼的浓度分布情况如图5-11所示,试考虑若硅表面硼浓度达到饱和并恒定不变($C_s = 3 \times 10^{26} \text{ cm}^{-3}$),要求于1200℃下扩散深度为8 μm处硼的浓度为 10^{24} cm^{-3} ,则所需扩散时间为多少?

已知 $D_B/1200^\circ\text{C} = 4 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

解答: $t = 92472 \text{ s} = 25.68 \text{ h}$

3. 如右图所示,两块全等方块氧化物陶瓷1和2,其组成分别是 $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}$ 和 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$,压紧后加热保温40 h (144000 s) 快速冷却至室温。化学分析表明,从接缝往陶瓷2内2 mm处的成分为 $\text{Co}_{0.461}\text{Ni}_{0.539}\text{O}$ 。设 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 的扩散系数相同。



习题3图

- (1) 计算该温度时扩散系数 D ;
- (2) 从接缝往合金2内4 mm处成分为 $\text{Co}_{0.461}\text{Ni}_{0.539}\text{O}$ 需多少时间;
- (3) 从接缝往合金2内4 mm处成分为 $\text{Co}_{0.45}\text{Ni}_{0.55}\text{O}$ 需多少时间

解答: (1) $D = 1.7361 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$; (2) 160 h; (3) 无限长时间

4. 试分析碳原子在面心立方和体心立方铁八面体空隙间跳跃情况并以 $D = Pa^2\Gamma$ 形式写出其扩散系数(设点阵常数为 a_0)

解答: 对于面心立方, $P = 1/6$, $a = \sqrt{2}a_0/2$, $D = Pa^2\Gamma = \frac{a_0^2\Gamma}{12}$;

对于体心立方, $P = 1/6$, $a = a_0/2$, $D = Pa^2\Gamma = \frac{a_0^2\Gamma}{24}$

5. 设有一种由等直径的 A、B 原子组成的固溶体。该固溶体具有简立方的晶体结构，点阵常数 $a = 3\text{\AA}$ ，且 A 原子在固溶体中分布成直线变化，0.12 mm 距离内由 0.15 at% 增至 0.63 at%。又设 A 原子频率 $\Gamma = 10^{-6}\text{s}^{-1}$ ，试求每秒内通过单位截面 A 的原子数。

解答： $D = Pa^2\Gamma = \frac{1}{6} \times (3 \times 10^{-8})^2 \times 10^{-6} = 1.5 \times 10^{-22} \text{ (cm}^2/\text{s)}$

单位体积中原子数为： $10^{24}/3^3 = 3.7 \times 10^{22}/\text{cm}^3$

$$\frac{dc}{dz} = \frac{0.63 - 0.15}{0.012} \times 3.7 \times 10^{22} = 1.48 \times 10^{24} \text{ (at/cm}^4\text{)}$$

$$J = -D \frac{dc}{dz} = 1.5 \times 10^{-22} \times 1.48 \times 10^{24} \\ = 2.2 \times 10^2 \text{ (at/s} \cdot \text{cm}^2\text{)}$$

6. 在 NaCl 单晶中添加 10^{-4}mol\% 的 ZnCl_2 ，已知 NaCl 的 Schottky 缺陷形成能为 2.3 eV，试分析在高温和低温时分别是由本征和非本征扩散机制的哪一种控制的？并求出转变温度 ($k = 8.616 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$)。

解答： $T = 693^\circ\text{C}$

7. 根据 ZnS 的烧结数据，在 563°C 时，测得扩散系数为 $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ ；在 450°C 时，测得扩散系数为 $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。(1) 试确定扩散活化能 ΔE 和系数 D_0 ；(2) ZnS 与 ZnO 的性质相似，有类似的缺陷反应，试求扩散系数 D 与硫分压的关系。

解答：(1) $D_0 = 0.339 \text{ cm}^2/\text{s}$, $\Delta E = 11.67 \text{ kcal/mol}$

$$(2) D \propto \left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} \times P_{\text{S}_2}^{-1/6} \times \exp\left(-\frac{\Delta G}{3RT}\right)$$

也即： $D \propto P_{\text{S}_2}^{-1/6}$

8. (1) 贫铁的 Fe_3O_4 ，结构式可写成 Fe_{1-x}O ，相当于 FeO 体系中氧增加，且有铁的空位形成。试推导铁离子扩散系数与氧分压的关系。(2) 铁过剩的 Fe_2O_3 ，结构式可写成 $\text{Fe}_{2+x}\text{O}_3$ ，相当于 Fe_2O_3 体系中氧缺少，且有氧的空位形成。试推导氧扩散系数与氧分压的关系。

解答：(1) $D_{\text{Fe}} \propto P_{\text{O}_2}^{1/6}$ ；(2) $D_{\text{O}} \propto P_{\text{O}_2}^{-1/6}$

9. 在克根达尔扩散实验中，取得下列数据：(1) 扩散时间 $t = 200 \text{ h}$ ；(2) 标志界面移动量 $\Delta L = 0.0144 \text{ cm}$ ；(3) 互扩散系数 $\tilde{D} = 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ；(4) 成分-距离曲线在标志界面处的斜率 $\frac{\partial N_A}{\partial x} = 2.0 \text{ cm}^{-1}$ ；(5) A 组元的原子百分比浓度 $N_A = 0.4$ 。试求 A、B 二组元的扩散系数。

解答： $D_A = 1.04 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ； $D_B = 9.4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$