第四章

金属和合金中的扩散（Diffusion in Metals and Alloys）

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

不可逆熵增

成分不均匀体系

传质过程

均匀

G，L---对流

S---扩散

过程描述

宏观

微观

扩散流量与力的关系随时间的变化唯象系数

关系

原子跳动方式

频率

影响因素；
内因：T，P
外因：缺陷/成分/各向异性

扩散的重要性

是各种相变及转变的微观基本过程；

对过程有控制作用；

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

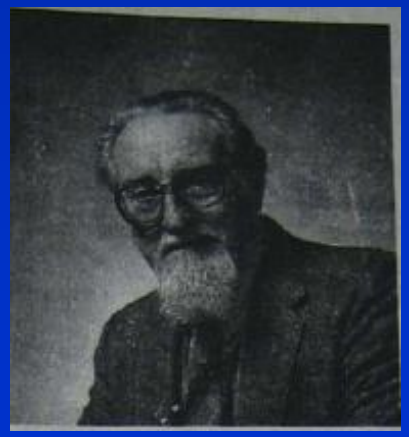
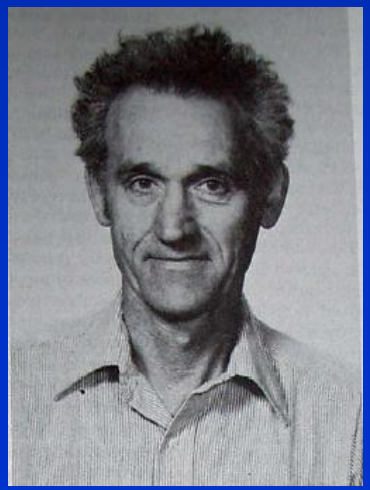
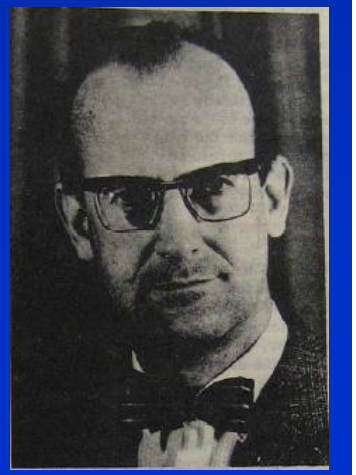
[1] 1999. 30A. No.9. T.S.Ke(Ge Tingsui). Fifty-year study of grain-boundary relaxation. 2267-2296. The 1999 Institute of Metals Lecture, The Minerals, Metals & Materials Society, R.F.Mehl Medalist.

[2] 1995. 26A. No.8. 1917-1930. The 1994 Institute of Metals Lecture, W.W.Mullins. Mass transport at interfaces in single component systems.

[3] 1993. 24A. No.8. 1689-1722. J.S.Kirkaldy, R.F.Mehl Medalist. The 1993 Institute of Metals Lecture, The Minerals, Metals and Materials Society. Spontaneous evolution of microstructure in materials.

[4] 1982. 13A. No.12. 2069-2096. Grain boundary diffusion mechanisms in metals. R.W.Balluffi, R.F.Mehl medalist.

[5] 1975. 6A. No.1. 5-44. Diffusion and boundary control of reactions in alloys. Mats Hillert, R.F.Mehl medalist.

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

扩散过程是传质过程。它是一个不可逆过程，也是体系熵增过程。

描述和研究扩散可以归纳为两个方面：宏观描述和微观描述。

宏观描述：从宏观的角度描述扩散流量（单位时间通过单位面积的物质量）和导致扩散流的热力学力之间的关系。这种关系的线性比例系数称唯象系数。再根据物质守恒，导出物质浓度随时间变化的微分方程。当知道了唯象系数，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：主要是描述扩散过程的原子机制，即原子以什么方式从一个平衡位置跳到另一个平衡位置的。显然，这里最重要的参数是这种原子跳动的频率。如果清楚了扩散机制，唯象系数最终可以用原子跳动频率以及有关参数来描述。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

扩散机制

①间隙机制

(a)从一个间隙到近邻另一个间隙

(b)间隙原子把相的一个原子挤入邻的间隙

(c)挤列机制

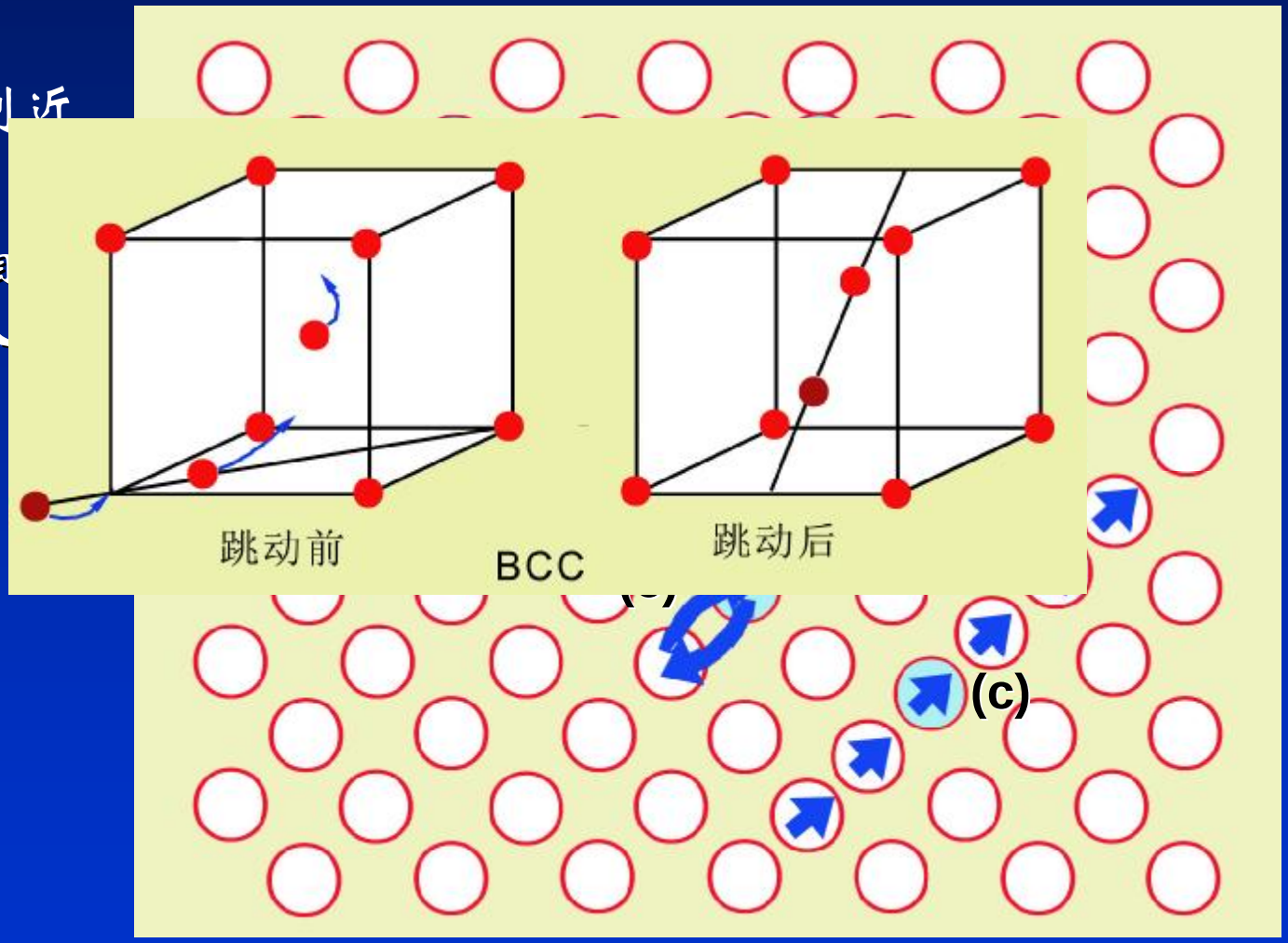
(d)“哑铃结构”的跳动

②空位机理

③换位机制

(e)直接换位

(f)回旋换位



PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

扩散的宏观理论

参考系

流量和力之间的关系

扩散的菲克定律——第一定律，第二定律

二元系的扩散——固溶体中溶质原子的扩散；

置换固溶体的扩散——两种坐标架下组元扩散流量间的关系

禀性扩散系数和互扩散系数

Smigelkas和Kirkendall 的实验

禀性扩散系数与热力学函数间的关系

自扩散系数。

扩散方程的解（以二元系为例）

稳态扩散

扩散系数和浓度有关时扩散方程的积分解，

扩散系数为常数时：半无限长扩散偶扩散方程的解，用扩散偶方法求扩散系数，扩散系数为常数时用分离变量获得的扩散方程解，扩散系数为常数时的高斯解，平方根关系。

数值解方法

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

简言之，扩散的宏观理论的内容为：

目标：

建立流量与驱动力的关系；

建立成分、位置、时间的关系；

分析步骤 → 参考系的概念；

引出菲克定律；

菲克定律的解析解；

数值解；

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

参考系

扩散流量J——单位时间内通过单位面积的物质量，kg(或mol)/s·m^2。第i组元相对于某参考坐标架的移动速度为v_i，在那里的体积浓度为C_i(kg/m^3)，则他在该处相对于所选参考坐标架的流量J_i为

$$\boxed{J_i = C_i v_i}$$

对于不同的参考坐标架，组元运动速度不同，从而流量也不同。

两种坐标系：

实验参考系——相对于观察者是不动的，相应的扩散流量记为J^0。

点阵参考系——把坐标固定在晶体点阵的原子面上，通常在晶体内插入惰性标志物以作标记，相应的扩散流量记为J。

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：

$$\boxed{J_i^0 = J_i + C_i v = C_i(v_i + v)}$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

系统中含有n个组元，则系统的体积浓度C应为：

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

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

$$\sum_{i=1}^{n}\boldsymbol{J}_i+\boldsymbol{J}_v=0$$

经常把空位流量另外写出，表示为J_v或（J^0_v），以后的J_i中的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。

如果在扩散过程能保持空位平衡浓度，相对实验坐标架，有

$$\sum_{i=1}^{n}\boldsymbol{J}_i^0=0$$

即：

$$\sum J_i^0=\sum J_i+\sum C_i v=0$$

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：

$$\boldsymbol{v}=-\frac{1}{C}\sum_{i=1}^{n}\boldsymbol{J}_i$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

流量和力之间的关系

维持一个不可逆过程的流量必须有适当的场的梯度。在等温扩散过程中，忽略热传导引起的扩散，忽略粘滞流动，不考虑化学反应，并且讨论的是非电解质的话，实验发现，取一级近似，对于大多数的不可逆现象，其流量都是广义力的线性函数，普遍写出

$$J_i = \sum_k L_{ik}^0 F_k$$

其中F_k是作用在第k组元的广义力；L^0_{ik}是比例系数，称唯象系数。广义力可以是浓度梯度或化学势梯度。最根本的是化学势梯度，在大多数情况下，浓度梯度或化学势梯度的作用是一致的，但有些情况下却不是一致的。

根据吉布斯-杜亥姆关系，在恒温恒压条件下，有

$$\sum_i x_i \nabla m_i = 0$$

式中∇是哈密顿算子

哈密顿算子的表达式是

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

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

根据上式，热力学力之间并非是完全独立的。n元系中，只有n-1个力是独立的。对于浓度梯度，因为有$\sum x_i = 1$ 和$\sum C_i = C$ 的关系，所以n元系中，也只有n-1个是独立的。

扩散的菲克定律

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。

第一定律：表示扩散流量和浓度梯度间的关系：

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

D_{ik}称扩散系数，它的单位是cm^2/s。对于实验坐标架，流量为

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

可以看出，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**。$i=k$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。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

第二定律

当我们讨论的系统是无源时，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：

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

$\nabla \cdot J_i$是流量的散度：

$$\nabla \cdot \boldsymbol{J}_i = \left(\frac{\partial}{\partial x}\boldsymbol{i} + \frac{\partial}{\partial y}\boldsymbol{j} + \frac{\partial}{\partial z}\boldsymbol{k}\right) \cdot \boldsymbol{J}_i$$

散度是指某处物质的增（或减）的物质量，它是一个标量。流量的散度表示在某处单位时间、单位体积的物质的变化量；第二项表示该处的体积浓度随时间的变化率。把第一定律代入，得

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

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

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

这就是菲克第二定律。一般情况下扩散系数和浓度有关，从而和位置有关，所以上面的偏微分方程是非线性的。

如果所讨论的扩散过程浓度差的相对范围不太大时，把扩散系数看作是常数，扩散系数用这个浓度范围的的平均值来近似表示，第二定律可写成

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

式中$\nabla^2 = \nabla \cdot \nabla$是拉普拉斯算子（是标量）：

$$\nabla \cdot \nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}\boldsymbol{i} + \frac{\partial}{\partial y}\boldsymbol{j} + \frac{\partial}{\partial z}\boldsymbol{k}\right) \cdot \left(\frac{\partial}{\partial x}\boldsymbol{i} + \frac{\partial}{\partial y}\boldsymbol{j} + \frac{\partial}{\partial z}\boldsymbol{k}\right)$$

$$= \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

二元系的扩散

二元扩散已经进行了广泛的理论和实验的研究，所以我们选择二元扩散为主要讨论对象。

间隙固溶体中溶质原子的扩散

间隙原子的扩散系数比溶剂的大好几个数量级，所以，一般情况下溶剂的扩散可以忽略。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：$J^0=J$。因整个浓度场的浓度差异不大，可以用一个平均的扩散系数来描述各处的扩散系数，可直接应用扩散系数为常数的扩散定律讨论问题。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

置换固溶体的扩散

置换固溶体中的扩散机制主要是原子和单个空位换位，下面的讨论是基于这种机制来进行的。因为是空位换位机制，所以，在A-B二元系中把空位也看作是一个“组元”。

①两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

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

因为$J^0_i=J_i+C_iv$，并且$x_i=C_i/C$，得

$$\boxed{J_A^0 = -J_B^0 = x_B J_A - x_A J_B}$$

②禀性扩散系数和互扩散系数。

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Ñm_v≈0。相对于点阵坐标架Fick第一定律可写成

$$\boxed{J_A = -D_A \tilde{N} C_A} \qquad \boxed{J_B = -D_B \tilde{N} C_B}$$

D_A和D_B分别是组元A和B的禀性扩散系数。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

把上式代回坐标架相对移动速度v的式子，得

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

把上式代入$J^0_i = J_i + C_i v$关系，得

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

因为$x_A + x_B \approx 1$，所以

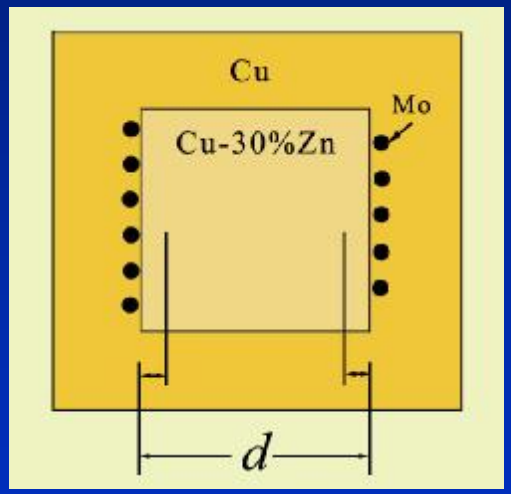
$$J_A^0 = -(x_A D_B + x_B D_A)\tilde{\nabla} C_A = -\tilde{D}\tilde{\nabla} C_A$$

$\tilde{D} = (x_A D_B + x_B D_A)$称互扩散或化学扩散系数。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。当从实验测定$\tilde{D}$以及v是则可求出禀性扩散系数。

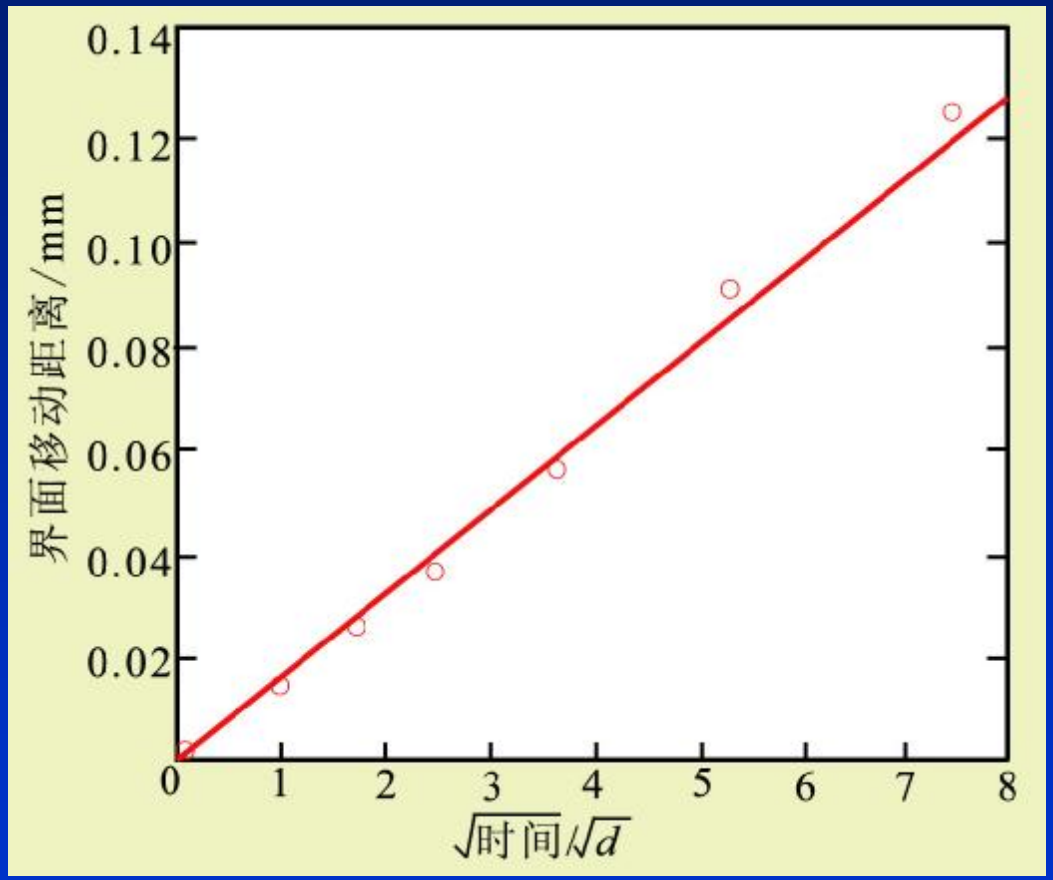
PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

③Smigelkas和Kirkendall 的实验（1947年）

把Cu和w(Zn)=30%的Cu-Zn合金焊合起来，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。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。



试验试样



界面移动距离与时间的平方根成线性关系

Kirkendall效应为空位机制提出了间接的证明。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

④ 稟性扩散系数与热力学函数间的关系

在A-B固溶体中B组元的迁移速度v_B与所受的"力"F_B成正比，即

$$\boxed{\boldsymbol{v}_B = M_B \boldsymbol{F}_B}$$

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

$$\boxed{J_B = -C_B M_B \frac{\partial m_B}{\partial x} = -C_B M_B \frac{\partial m_B}{\partial C_B}\frac{\partial C_B}{\partial x}}$$

所以，B组元的稟性扩散系数是

$$\boxed{D_B = C_B M_B \frac{\partial m_B}{\partial C_B}}$$

因为 $m_B = m_B^0 + RT\ln a_B = m_B^0 + RT\ln g_B x_B$ （γ是活度系数）。故 $\partial m_B/\partial C_B$为

$$\boxed{\frac{\partial m_B}{\partial C_B} = RT\frac{\partial \ln a_B}{\partial C_B} = \frac{RT}{C_B}\left[1 + \frac{\partial \ln g_B}{\partial \ln x_B}\right]}$$

下面把这个式子的$\partial \ln a_B/\partial C_B$给出推算：

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$\frac{\partial \ln a_B}{\partial C_B} = \frac{\partial \ln x_B \gamma_B}{\partial C_B} = \frac{\partial}{C \partial x_B}(\ln x_B + \ln \gamma_B)$$

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

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

把

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

代入扩散系数式子：

$$D_B = C_B M_B \frac{\partial m_B}{\partial C_B}$$

得：

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

同理得

$$D_A = M_A RT\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln x_A}\right)$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

根据吉布斯-杜亥姆方程，可知

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

称它为热力学因子，以j表示，即

$$j=1+\frac{\partial \ln g_B}{\partial \ln x_B}=1+\frac{\partial \ln g_A}{\partial \ln x_A}$$

D_B和D_A可简写成

$$D_B=M_B RTj$$
$$D_A=M_A RTj$$

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j=1，这时D_B变为：

$$D_B=M_B RT$$

Nerst-Einstein方程

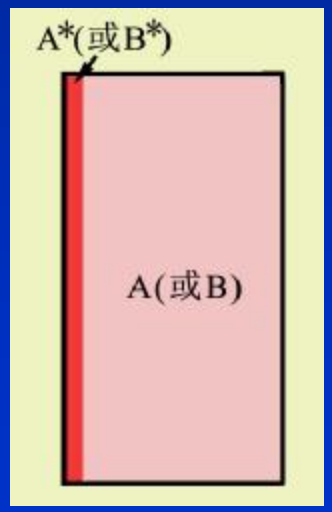
对于溶剂原子的禀性扩散系数D_A来说，不能用上式这样简单的形式。但是因为$x_B \to 0$，互扩散系数可以不涉及D_A而直接写成$\tilde{D}=D_B$ 。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

⑤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。示踪原子的浓度是可以测量的，这样就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^*。

对于均匀的A-B固溶体，其中的A或B组元也会在这均匀固溶体内自扩散。亦以示踪原子A*或B*来描述这种行为。他们的自扩散系数以 $D_{A^*}^{AB}$（或 $D_{B^*}^{AB}$）表示。他们也是和浓度有关的。



测量纯组元的自扩散系数

测量固溶体中的自扩散系数

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：

$$D_{B^*} = RTM_{B^*} = RTM_B = D_B$$

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，测得是这一浓度下的 $D_{A^*}^{AB}$ 。

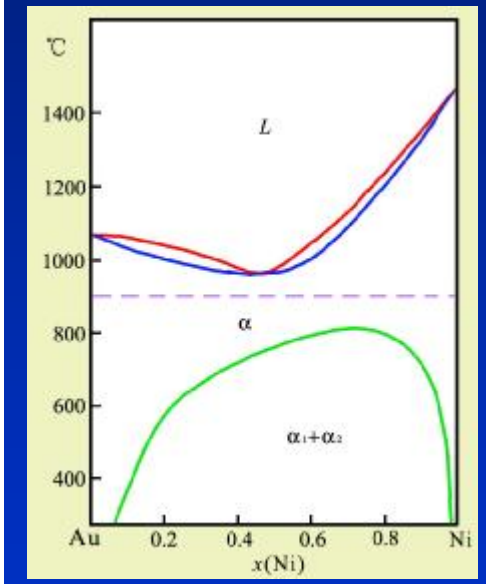
PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

对于非稀溶液的情况，可近似用前面讨论过的形式表达：

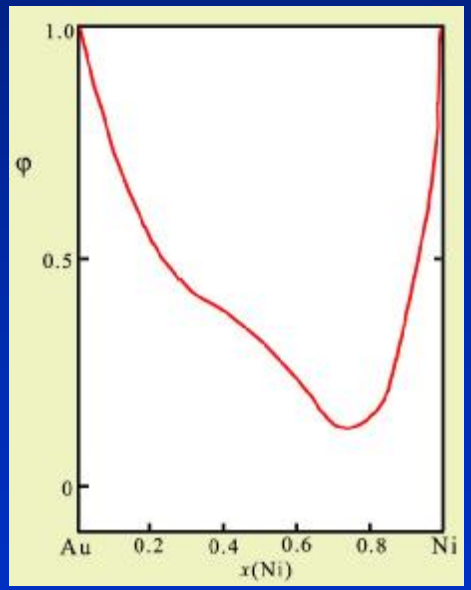
$$D_A = D_{A^*}^{AB} j, \quad D_B = D_{B^*}^{AB} j$$

$$\tilde{D} = (x_A D_{B^*}^{AB} + x_B D_{A^*}^{AB}) j$$

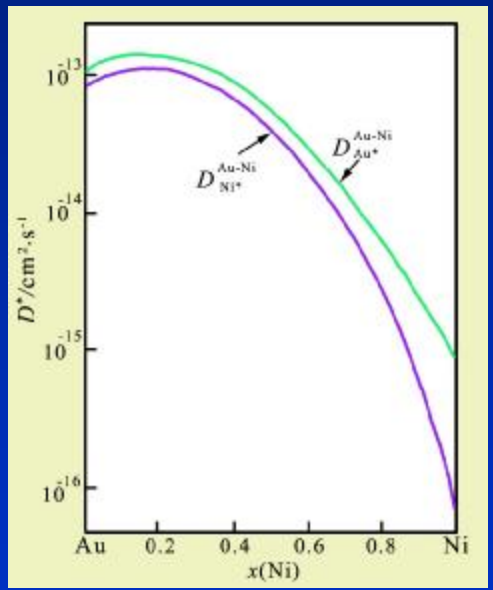
这种简单形式是早期Darken导出的。雷诺等人以Au-Ni二元系扩散实验验证上列方程。



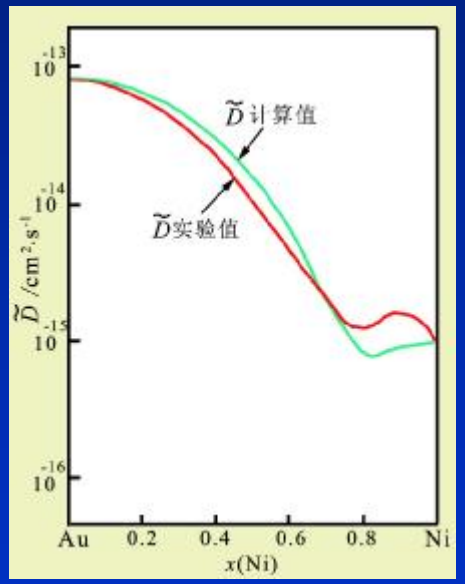
Au-Ni相图



900℃的热力学因子



900℃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。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

有时，j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j和二元系摩尔自由能随成份的二阶导数有关，计算得：

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

$$j = 1 + \frac{\partial \ln g_B}{\partial \ln x_B} = 1 + \frac{\partial \ln g_A}{\partial \ln x_A}$$

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

$$m_B = G_m + x_A\frac{dG}{dx_B} = G_m + (1 - x_B)\frac{dG_m}{dx_B}$$

在含有固溶度间隙的二元系中，当固溶体成分接近拐点线时，$d^2G/dx^2 \to 0$，即$j \to 0$，从而使扩散系数大幅度减小。当成份处在拐点线之内时，$d^2G/dx^2 < 0$，即$j < 0$，从而扩散系数为负值，组元扩散的方向变成是从低浓度区向高浓度区，这称之为“上坡”扩散。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

小结

①根据经验得出扩散第一定律，并按物质守恒导出扩散第二定律

②讨论扩散流量是相对于坐标系的，有实验坐标系和点阵坐标系

③两个坐标系下的流量对于间隙扩散是相同的，空位机制扩散则是不同的，在这种情况，两个坐标系会相对移动的。

④稟性扩散系数是相对点阵坐标的系数，各组元的不同；互扩散系数是相对于实验坐标的系数，对于二元系只有一个系数；自扩散系数是表述没有浓度差的系数。扩散系数一般都与浓度有关。

⑤扩散系数与热力学函数有关，可用热力学因子来描述。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

扩散方程的解（以二元系为例）

Ⅰ.稳态扩散

浓度场不随时间而变 $\partial C/\partial t = 0$，称为稳态扩散。即

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

①通过一个厚度为d的薄板的稳态扩散（扩散系数为常数）

因为是一维扩散，故

$$J = -D\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}x} = 常数; \qquad \frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}x} = 常数 = \frac{C_2 - C_1}{d}$$

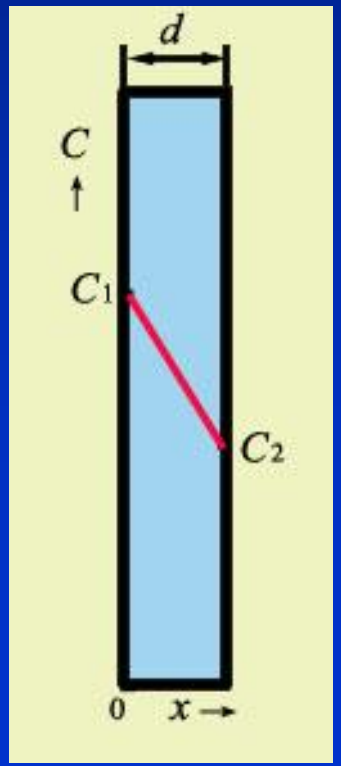
在板内任一处的浓度$C(x)$为

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

通过板的任一处的扩散流量是相等的。即

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

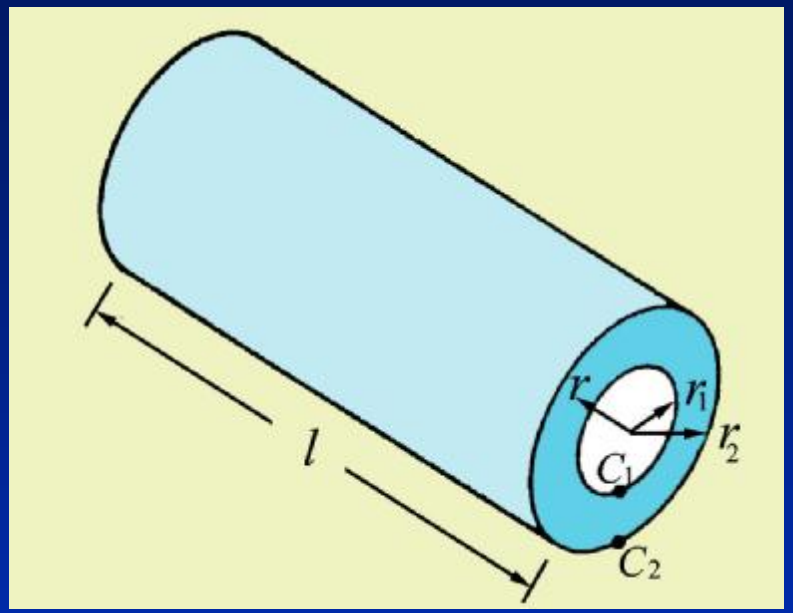
反之，从实验得到的流量J求出扩散系数D。



PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

②通过薄壁管壁的稳态扩散（扩散系数为常数）

扩散达到稳态后，内壁浓度为C_1，外壁浓度为C_2。这种扩散是轴对称的，即浓度只和r有关。把第二定律式用柱坐标表达，得



$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}r}\right)=0$$

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：$C_1=A+B\ln r_1 \qquad C_2=A+B\ln r_2$

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

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

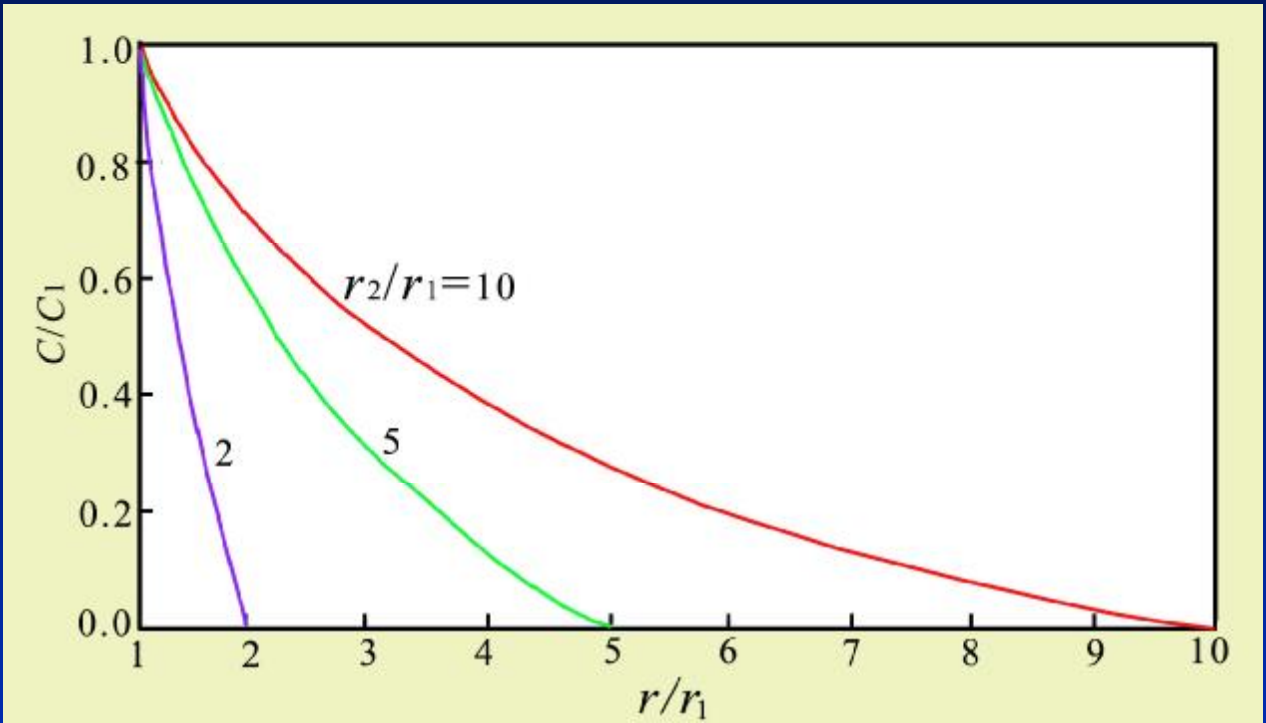
在管壁各处的浓度梯度为

$$\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}r}=\frac{1}{r}\frac{(C_2-C_1)}{\ln(r_2/r_1)}$$

注意：管壁各处的浓度梯度不同，但它们不随时间而变。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

如果r_2/r_1固定不变，以C/C_1和r/r_1作坐标，浓度曲线是相同的。



在管壁各处的扩散流量为

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

扩散t时刻后，单位长度管子扩散的物质量是

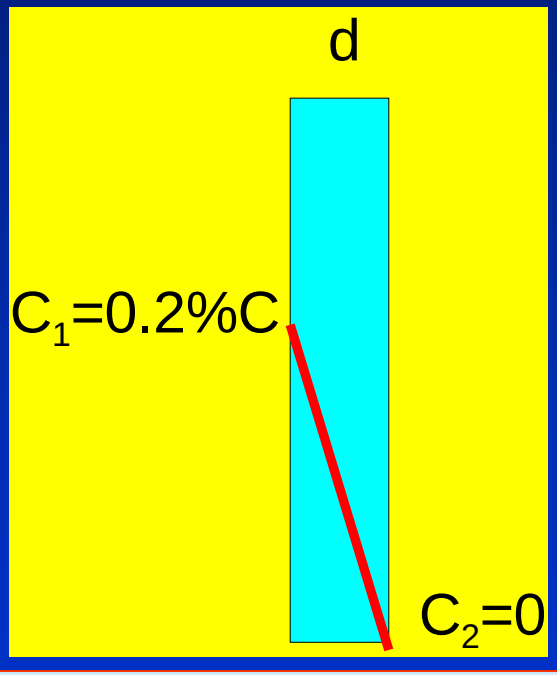
$$M = 2prtJ = 2ptD\frac{(C_2 - C_1)}{\ln(r_2/r_1)}$$

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。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

例1：

设BCC Fe薄板加热到1000K，板的一侧与CO/CO_2混合气体接触使在表面碳的浓度保持0.2%（质量分数）。另一侧与氧化气氛接触，使碳的浓度维持为0%C。计算每秒钟每平方厘米面积传输到后面表面的碳的原子数。板厚为0.1cm，BCC Fe的密度约为7.9g/cm^3，在1000K时扩散系数为8.7×10-7cm^2/s。



解： 因为浓度梯度是常数，可以直接用菲克第一定律。首先，计算以(碳原子/cm3)/cm表达的浓度梯度。在两侧表面的碳原子浓度计算如下：

$$C = \left(\frac{w_C \times \text{BCCFe密度}}{\text{碳的摩尔质量}}\right) \times (\text{阿佛加德罗常数})$$

$$C_1 = \left(\frac{(0.002)(7.9g/cm^3)}{12.101g/mol}\right) x(6.02x10^{23} atom/mol) = 7.92x10^{20} atom/cm^3$$

$$C_2 = 0$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

浓度梯度是：

$$\frac{dC}{dx} = \frac{C_2 - C_1}{\text{试样厚度}}$$

$$= -\frac{7.92 \times 10^{20}(\text{原子}/\text{cm}^3)}{0.1\text{cm}} = -7.92 \times 10^{21}\text{原子}/\text{cm}^4$$

每秒透过每平方厘米板传输的碳的原子数，即扩散流量J：

$$J = -D\left(\frac{dC}{dx}\right)$$

$$= -(8.7 \times 10^{-7}\text{cm}^2/\text{s})(-7.92 \times 10^{21}\text{原子}/\text{cm}^4)$$

结果：

$$J = 6.9 \times 10^{15}\text{原子}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

例2：

一个用来在气流中分隔氢的塑料薄膜，稳态时在膜的一侧氢的浓度为0.25mol/m^3，在膜的另一侧为0.025mol/m^3，膜的厚度为100μm。穿过膜的氢的流量是2.25×10^{-6} mol/(cm^2·s)，计算氢的扩散系数。

解： 这是稳态膜的问题，可以直接用菲克第一定律求解：

$$J = -D(\mathrm{d}C/\mathrm{d}x)$$

即

$$D = -\frac{J}{(\mathrm{d}C/\mathrm{d}x)} \approx -\frac{J}{(C_2 - C_1)/\Delta x}$$

把相应的值代入，解出D：

$$D = -\frac{J}{(C_2 - C_1)/\Delta x}$$

$$= -\frac{2.25 \times 10^{-6}\,\mathrm{mol/(m^2 \times s)}}{(0.0025 - 0.025\,\mathrm{mol/m^3})/(100 \times 10^{-6}\,\mathrm{m})}$$

$$D = 1 \times 10^{-8}\,\mathrm{m^2/s} = 1 \times 10^{-4}\,\mathrm{cm^2/s}$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

Ⅱ.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

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

以$C=C(\lambda)$把上式变量置换，$l=x/\sqrt{t}$，则上式变成常微分方程

因 $l=x/\sqrt{t}$

故有 $$\frac{\partial l}{\partial x}=\frac{1}{\sqrt{t}} \qquad \frac{\partial l}{\partial t}=-\frac{x}{2}t^{-3/2}=-\frac{l}{2t}$$

第二定律变的左、右端改写成

左端 $$\frac{\partial C}{\partial l}\frac{\partial l}{\partial t}=\frac{\partial C}{\partial l}\left(-\frac{l}{2t}\right)$$

右端 $$\frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right)=\frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C}{\partial l}\frac{\partial l}{\partial x}\right)=\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{D}{\sqrt{t}}\frac{\partial C}{\partial l}\right)=\frac{1}{\sqrt{t}}\frac{\partial}{\partial l}\left(D\frac{\partial C}{\partial l}\frac{\partial l}{\partial x}\right)=\frac{1}{t}\left(\frac{\partial}{\partial l}D\frac{\partial C}{\partial l}\right)$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

故，得

$$-\frac{l}{2}\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}l}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}l}\left(D\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}l}\right)$$

把上式处理：

$$-\frac{l}{2}\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}l}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}l}\left(D\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}l}\right)=\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}l}\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}l}+D\frac{\mathrm{d}(\mathrm{d}C/\mathrm{d}l)}{\mathrm{d}l}$$

上式两端除以$\mathrm{d}C/\mathrm{d}l$，得：

$$-\frac{l}{2}=\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}l}+D\frac{\mathrm{d}(\mathrm{d}C/\mathrm{d}l)}{\mathrm{d}l\,(\mathrm{d}C/\mathrm{d}l)}$$

两端再乘以$\mathrm{d}l/D$，最后得方程的另一种表达形式：

$$-\frac{l}{2}\frac{\mathrm{d}l}{D}=\frac{\mathrm{d}D}{D}+\mathrm{d}\left(\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}l}\right)\Big/\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}l}$$

上面的方程对l积分一次，得

$$-\int_0^l\frac{l}{2D}\mathrm{d}l=\ln D+\ln\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}l}-\ln k_2$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

把式中的对数项合并

$$-\int_0^l \frac{l}{2D}\mathrm{d}l = \ln D + \ln\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}l} - \ln k_2 = \ln(\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}l}\frac{D}{k_2})$$

写成指数形式：

$$\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}l}\frac{D}{k_2} = \exp[-\int_0^l \frac{l}{2D}\mathrm{d}l]$$

即

$$\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}l} = \frac{k_2}{D}\exp[-\int_0^l \frac{l}{2D}\mathrm{d}l]$$

上式对λ再积分一次，最后得

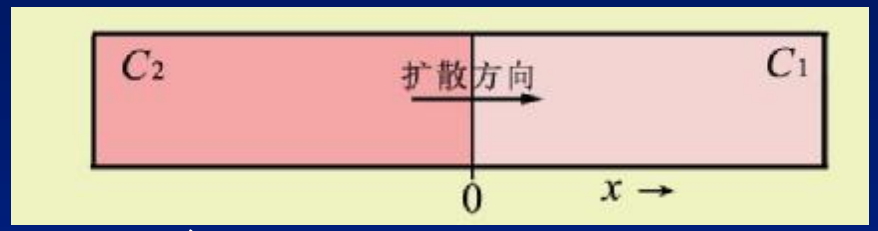
$$C = k_1 + k_2\int_0^l \frac{\mathrm{d}l}{D}\exp\left\{\int_0^l\left[-\frac{l}{2D}\mathrm{d}l\right]\right\}$$

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。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

Ⅲ.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。



当D为常数时，上一节的通解可作如下简化：

$$C = k_1 + k_2\int_0^l \frac{\mathrm{d}l}{D}\exp\left\{\int_0^l\left[-\frac{\mathrm{d}l^2}{4D}\right]\right\} = k_1 + \frac{k_2}{D}\int_0^l \exp\left\{\int_0^l\left[-\frac{\mathrm{d}l^2}{4D}\right]\right\}\mathrm{d}l$$

$$= k_1 + \frac{k_2}{D}\int_0^l \exp\left\{\int_0^l\left[-\frac{l^2}{4D}\right]\right\}\mathrm{d}l$$

把上式的l换回以x作变量，得

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

用一个列表函数“误差函数”来表达上式，误差函数是

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

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

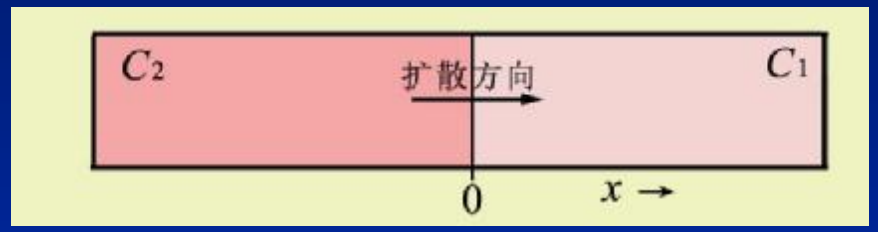
PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

误差函数是一个列表函数，它的一些主要值参阅教材附录I。还可以用下式相当精确地表达误差函数值：

$$\mathrm{erf}(b)=[1+\pi\exp(-2b^2/3)/4b^2]^{-1/2} \qquad (b>0)$$

函数有如下性质： $\mathrm{erf}(-b)=-\mathrm{erf}(b)$; $\mathrm{erf}(0)=0$; $\mathrm{erf}(¥)=1$

回到我们的问题，按边界及初始条件，求出k_1和k_2就得出特解。



扩散偶的边界条件和初始条件是：

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

把边界条件代入通解 $C=k_1+\dfrac{k_2\sqrt{\pi}}{\sqrt{D}}\mathrm{erf}\left(\dfrac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$ 得：

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

$$C_2=k_1-\frac{k_2\sqrt{\pi}}{\sqrt{D}}$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

解联立方程，得

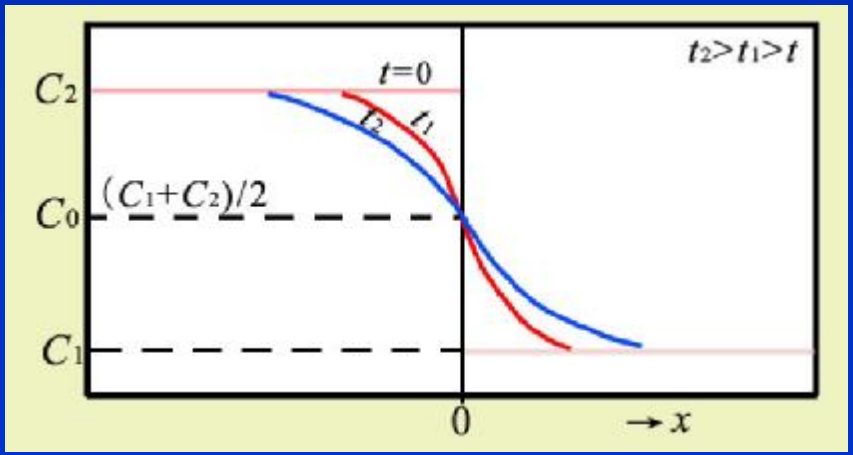
$$k_1 = \frac{C_1 + C_2}{2} \qquad k_2 = \frac{C_1 - C_2}{2}\sqrt{\frac{D}{p}}$$

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：

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

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

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 $\mathrm{erf}(x/2\sqrt{Dt})$ 的值，就可以获得t时刻的浓度分布曲线。



如果以$(C-C_1)/(C_2-C_1)$作纵坐标，以作$x/2\sqrt{Dt}$ 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。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

从曲线看出，不论扩散过程的什么时刻($t\geqslant 0$)，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。

设表面浓度为C_s，原始浓度仍为C_1，这时的边界条件是

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

代入

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

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

$$k_2=(C_1-C_s)\sqrt{D/p}$$

这时的解为：

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

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∞积分），积分后得：

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

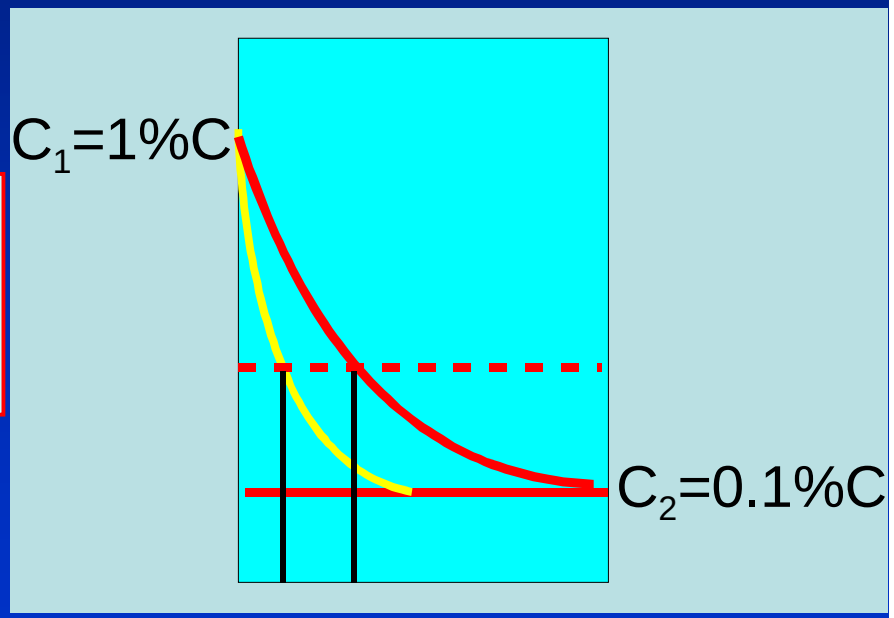
PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

例3：

一块厚钢板，$w(C)=0.1\%$，在930℃渗碳，表面碳浓度保持$w(C)=1\%$，设扩散系数为常数，$D=0.738\exp[-158.98(kJ/mol)/RT]$（$cm^2\cdot s^{-1}$）。①问距表面0.05cm处碳浓度w(C)升至0.45%所需要的时间。②若在距表面0.1cm处获得同样的浓度（0.45%）所需时间又是多少?③导出在扩散系数为常数时，在同一温度下渗入距离和时间关系的一般表达式。

解： 先求出在930℃的扩散系数

$$D = 0.738\exp[-158.98(kJ/mol)/RT]\ (cm^2\cdot s^{-1})$$
$$=0.738\exp[-158.98/8.314\times1203]\ (cm^2\cdot s^{-1})$$
$$=9.22\times10\text{-}8\ (cm^2\cdot s^{-1})$$



按题意，浓度分布符合误差函数解

$$C = C_s - (C_s - C_0)\mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

现在 $C_s=1$ $C_0=0.1$ $C=0.45$；代入误差函数解，求得误差函数

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

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

查误差函数数值表（或用近似式计算），得

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

①x=0.05cm 浓度为0.45%所需要的时间 t

$$t = \frac{x^2}{4D \times 0.61^2} = \frac{0.05^2}{4 \times 9.22 \times 10^{-8} \times 0.61^2}\text{s} = 1.822 \times 10^4\text{s} = 5.061\text{h}$$

②因渗入浓度与上面上一问相同，故erf(b)相同，亦为0.611，即b为常数。在同一温度下，两个不同距离x_1和x_2所对应的时间t_1和t_2有如下关系：

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

在距表面0.1cm处获得同样的浓度（0.45%）所需时间t_2为

$$t_2 = \left(\frac{0.1}{0.05}\right)^2 \times 1.822 \times 10^4\text{s} = 7.288 \times 10^4\text{s} = 20.24\text{h}$$

③根据②的解释，同一温度下渗入距离和时间关系的一般表达式为：

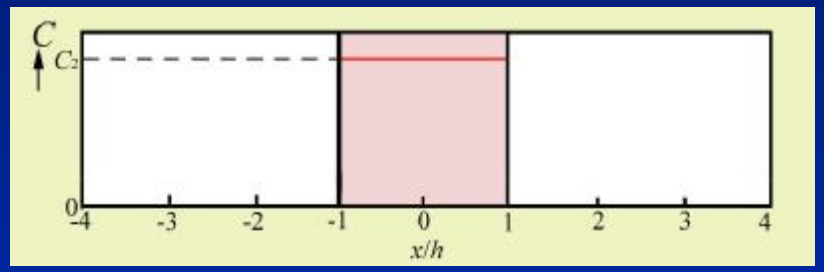
$$x = k\sqrt{t}$$

式中k为某一常数。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

误差函数解的推广 现推广到初始时几个不同成分的部分接合在一起并且整体近似是无限长时的扩散情况，这时，可以**把解写成包含若干个误差函数的线性式**，其中每一个误差函数的距离变量对应每一个成分突变位置。然后根据边界条件求出式中的系数来获得解。

例：一段长为2h成分为C_2的试样，两端各焊合成份为0的半无限长试样，在给定温度保温的扩散情况。



这种情况的解可引入2个误差函数，把坐标原点放在成分为C_2的那段的中点，则这2个误差函数分别为 $\mathrm{erf}(x-h/2\sqrt{Dt})$ 和 $\mathrm{erf}(x+h/2\sqrt{Dt})$

扩散方程的解写为：

$$C = k_1 + k_2\mathrm{erf}\left(\frac{x-h}{2\sqrt{Dt}}\right) + k_3\mathrm{erf}\left(\frac{x+h}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

k_1、k_2和k_3是根据边界条件待定的系数。

t=0及$-h<x<h$时，C=C_2得：$C_2 = k_1 - k_2 + k_3$

t>0及x=±∞时，C=0得：$0 = k_1 + k_2 + k_3$　$0 = k_1 - k_2 - k_3$

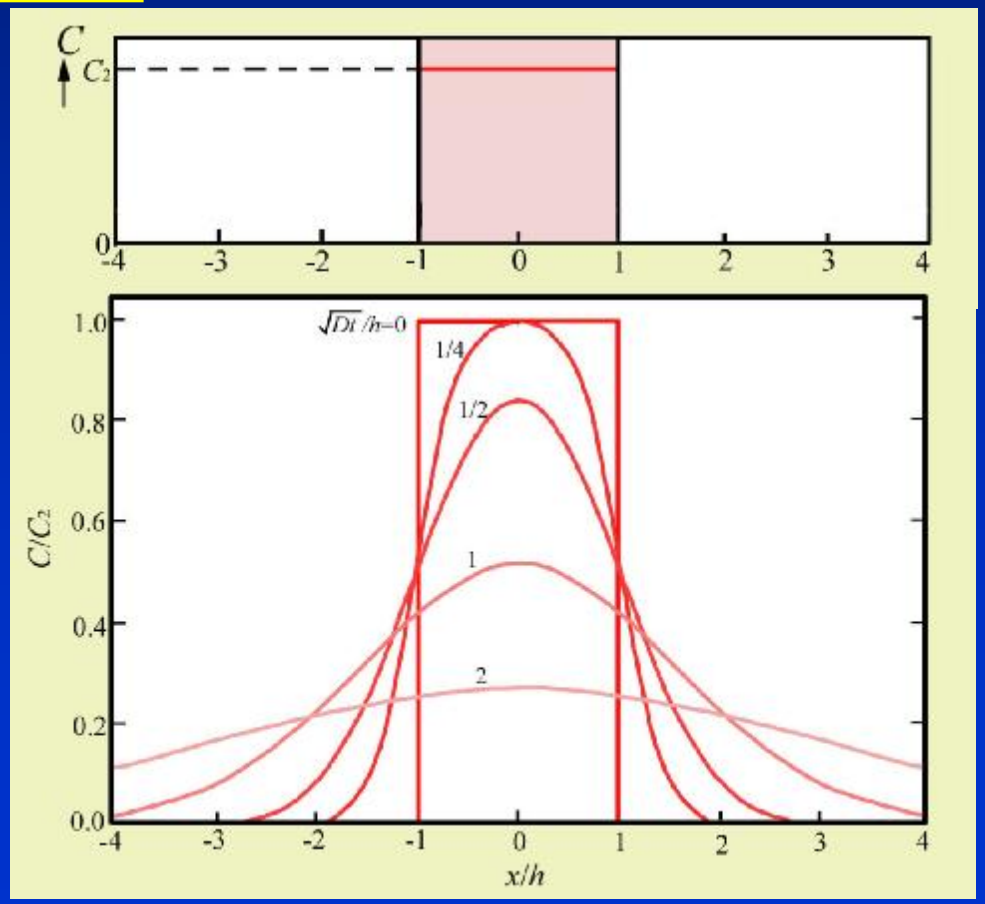
PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

解边界条件的3个方程，得出

$$k_1 = 0 \qquad k_2 = -\frac{1}{2}C_2 \qquad k_3 = \frac{1}{2}C_2$$

代回通式，结果得

$$C = \frac{1}{2}C_2\left[\mathrm{erf}\left(\frac{h+x}{2\sqrt{Dt}}\right) + \mathrm{erf}\left(\frac{h-x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right]$$



以C/C_2和x/h为坐标对上式不同时间（$\sqrt{Dt}/h$）作图，所得的曲线，对任何C_2和h的情况都可适用。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

Ⅳ.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

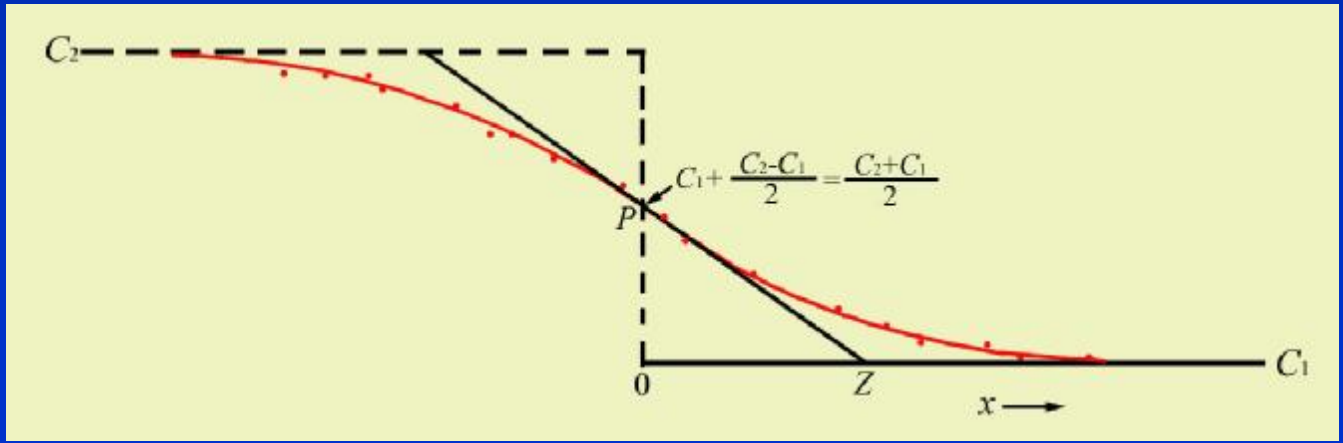
量出浓度分布曲线在坐标原点处的切线在$C=C_1$上的距离Z，曲线在$x=0$处的斜率等于$-(C_2-C_1)/2Z$。另外，根据曲线的式得

$$\left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=0} = \frac{C_1 - C_2}{2\sqrt{\pi D t}}$$

这样，

$$\frac{C_1 - C_2}{2\sqrt{\pi D t}} = \frac{C_1 - C_2}{2Z}$$

扩散系数 $D = Z^2/\pi t$ ，Z是实验量得的，t是试验设定的，故可求D。



PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

②扩散系数和成分有关的情况

一维扩散的 Fick定律经 $l = x/\sqrt{t}$ 变量置换 后的方程

$$-\frac{l}{2}\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}l} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}l}\left(D\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}l}\right)$$

上式两端乘以dl，然后从C_1到C积分，得

$$-\frac{1}{2}\int_{C_1}^{C} l\,\mathrm{d}C = D\left.\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}l}\right|_{C_1}^{C}$$

因为 $\left.\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}l}\right|_{C_1} = 0$，故

$$-\frac{1}{2}\int_{C_1}^{C} l\,\mathrm{d}C = D\left.\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}l}\right|_{C}$$

把 $l = x/\sqrt{t}$ 代回，整理得

$$D = -\frac{1}{2t\left.\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}x}\right|_{C}}\int_{C_1}^{C} x\,\mathrm{d}C$$

根据物质守恒，上式积分项必须满足

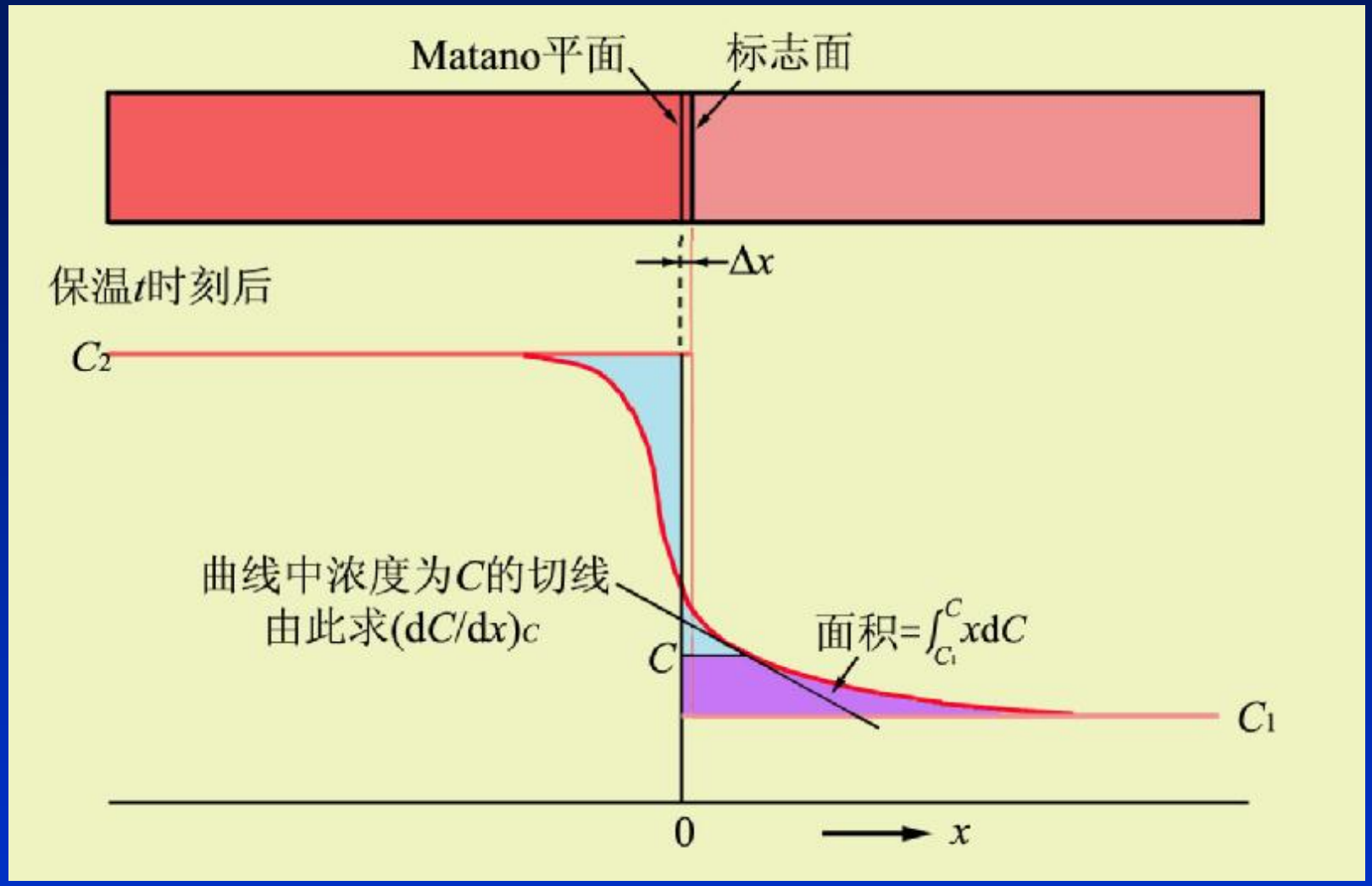
$$\int_{C_1}^{C_2} x\,\mathrm{d}C = 0$$

这是确定坐标的依据。

$\left(\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}x}\right)_C$ 和 $\int_{C_1}^{C} x\,\mathrm{d}C$ 都可由实验得出，故可求浓度C时的D。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

具体测定浓度为C的扩散系数的步骤



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

Matano, 1933

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

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：

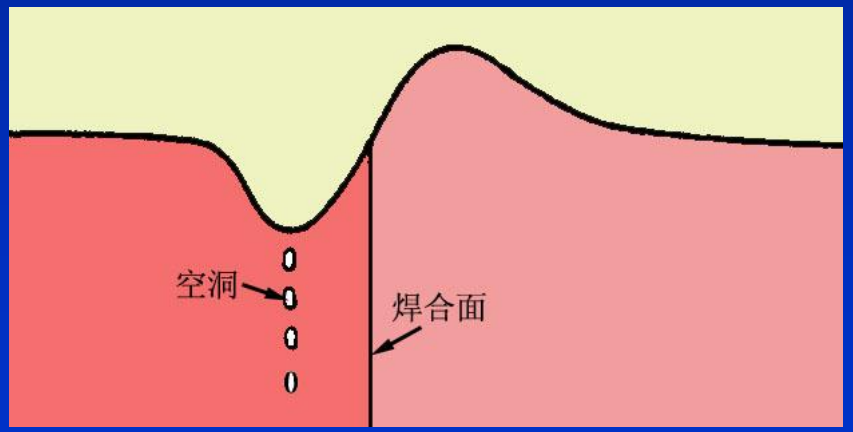
$$\tilde{D} = (x_A D_B + x_B D_A)$$

又因为两种坐标之间的相对移动速度为：

$$v = (1/C)(D_B - D_A)\mathrm{d}C_B / \mathrm{d}x$$

在实验中可以测出两个坐标的漂移距离Δx，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。



PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

V. 扩散系数为常数时用分离变量获得的扩散方程解

扩散的第二定律含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(Boltzmann,1894)

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

把它代回一维的扩散第二定律：

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

得：

$$\frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial (Dt)} = \frac{1}{X}\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = -l^2$$

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：

$$\frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial (t)} = -l^2 D$$

和

$$\frac{1}{X}\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = -l^2$$

这2个微分方程的解：

$$T = \exp(-l^2 Dt)$$
$$X = A\cos lx + B\sin lx$$

结果：$C = (A\cos lx + B\sin lx)\exp(-l^2 Dt)$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

其中的A和B也是常数。$\exp(-l_n^2 Dt)$ 是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。

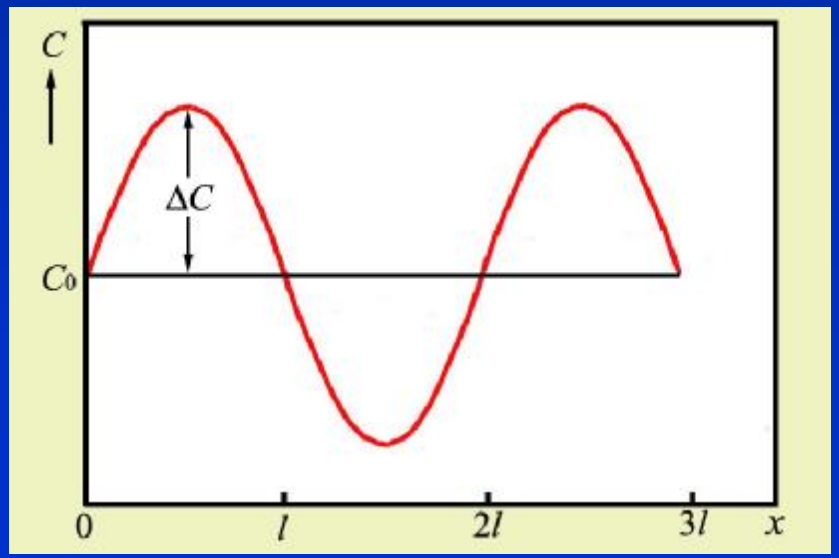
这种形式的解用于初始状态（t=0）时浓度不均匀分布的情况是十分方便的。因为任何一个初始浓度分布$C=f(x)$总可以把它展开为富氏级数，相应求出来A_n、B_n和l_n，就得出解。

例1：

初始浓度沿一维的分布是正弦型函数：

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

其中$(\Delta C)_0$是初始状态时的浓度振幅，l是分布的半周期。求在T温度下保温t时刻后的浓度分布。

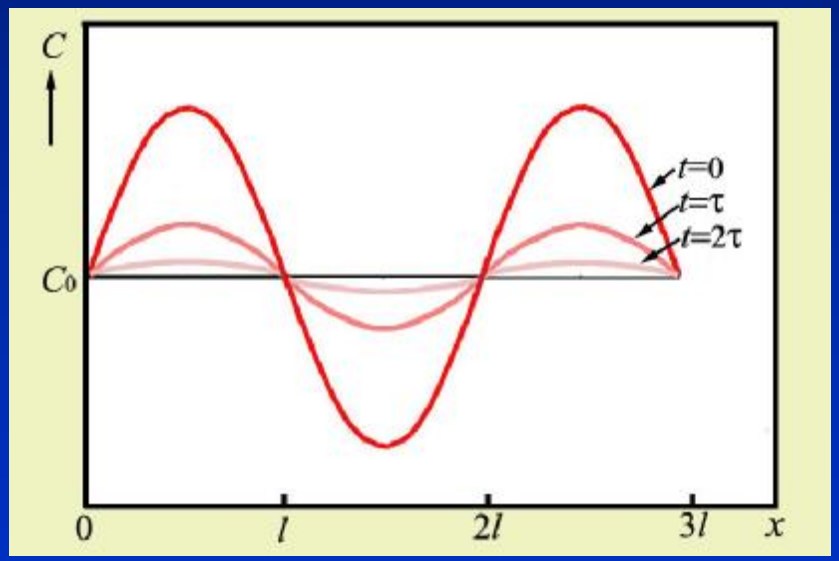


PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

根据给出的解的通式，这种情况的解是

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

保温两个时刻（τ和2τ）后的浓度分布曲线



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。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

例：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

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

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。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

VI. 扩散系数为常数时的高斯解

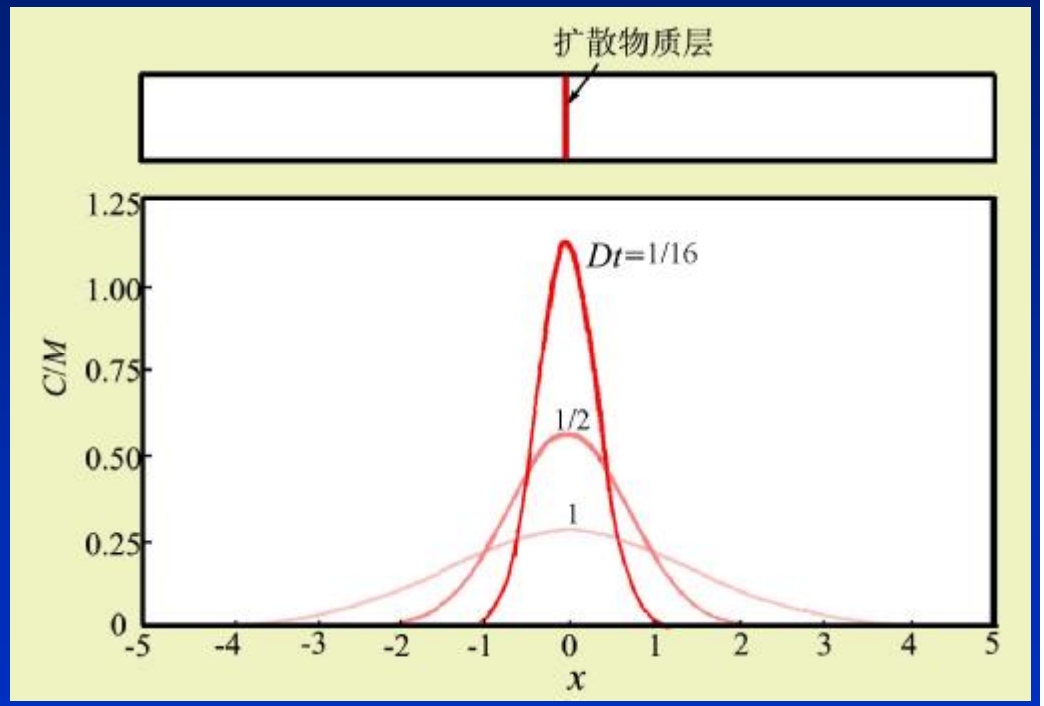
在一根无限长的棒中部插入了一层极薄的扩散组元，组元向两边扩散。这样的扩散又称**平面源扩散**。根据扩散第二定律，经过数学处理，获得的解是：

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

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。



如果在无限大介质中扩散物质浓集在一根"线"或一个"点"上，它们就是扩散物质的**线源**或**点源**。这类扩散问题的解都具有高斯分布的形式，所以这类解又称高斯解。

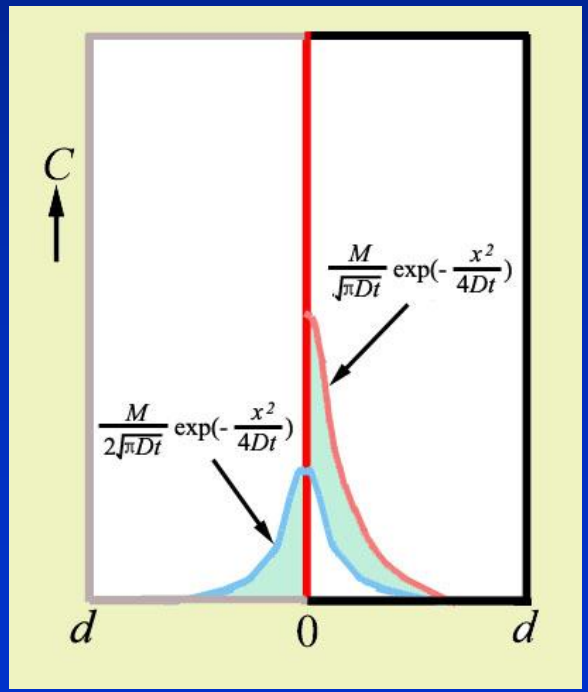
PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

当扩散过程中存在一堵不可穿透的“墙”时，例如，扩散物质抵达自由表面时，物质不可能穿越表面而消失，扩散物质仍滞留在试样之中。

假想在墙的另一侧存在真实系统的镜面象的另一系统，这个假想系统在真实系统一侧的扩散物质以及浓度分布就作为真实系统扩散物质遇到墙后反射回来的物质和浓度分布的描述。利用这种“反射”概念，可以把高斯解推广解决一些更特殊的扩散问题。

例1. 扩散组元在开始时浓集于无限长试样的一侧表面的扩散情况。

这时，组元只能向试样一侧扩散，表面也就成为扩散到另一侧的“墙”。利用反射概念，这时对称平面就是表面。真实系统和假想系统在不存在“墙”时的浓度分布都一样。



把假想系统的物质反射回去，得真实的扩散情况。浓度分布为：

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

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

例2. 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。

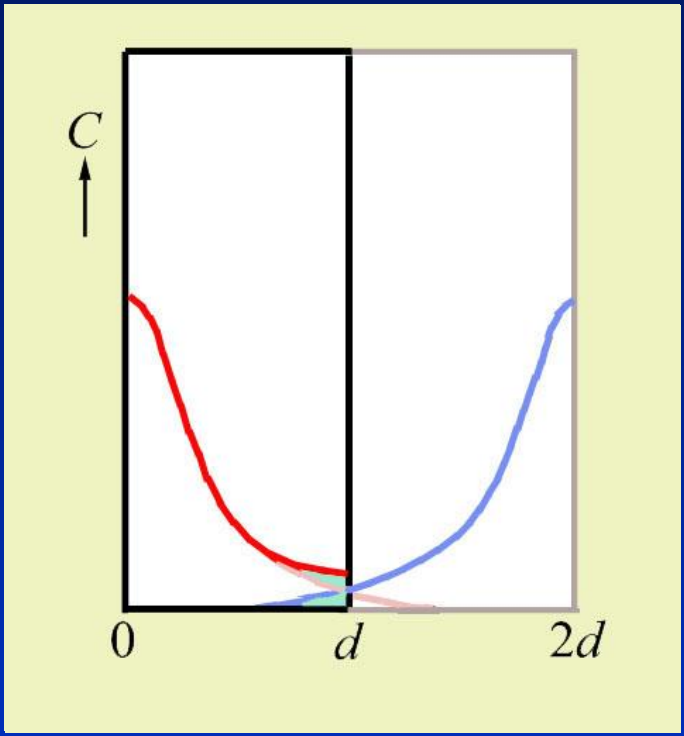
①不存在“墙”时的浓度分布，有物质流出板外。

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

②在板的另一侧为镜面，加一个假想系统

③假想系统“扩散”也有物质流入真实系统。

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



④把假想系统“扩散”流入真实系统的物质迭加在原来真实系统设想不存在“墙”时的浓度曲线上，就是真实的浓度分布曲线。

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

注意：这一表达式只在$0<x<d$的范围才是有意义的。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

例3. 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。

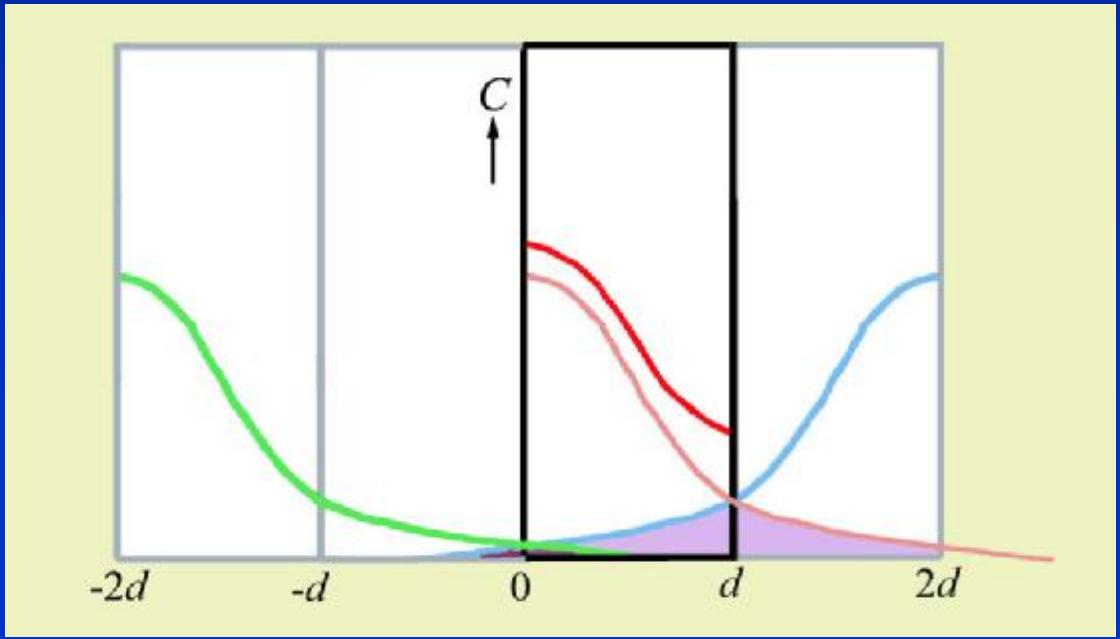
①不存在“墙”时的浓度分布，有物质流出板外。

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：

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



PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

Ⅶ. 平方根关系

在上面的例子中，进行了比较精确的计算。然而，在工程上往往用不大复杂的方法找出近似的结果。前面讨论知道，当表面浓度保持常数时，向半无限大介质扩散物质，因扩散引起的浓度改变都包含一个无量纲 $x/2\sqrt{Dt}$ 因子，由此可知：

①对任一给定浓度的**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要的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**扩散物质量随时间的平方根而变**。

对于原来浓度是均匀的半无限大介质，其表面浓度保持不变的情况下具有上述的性质外，对于在无限大介质中点源、线源和面源的扩散也具有这些性质。这些性质一般简称之为平方根关系。对于其它扩散的情况，它的浓度分布表达式中不单只包含因子或者表面浓度变化的情况，就不完全具有上述性质。

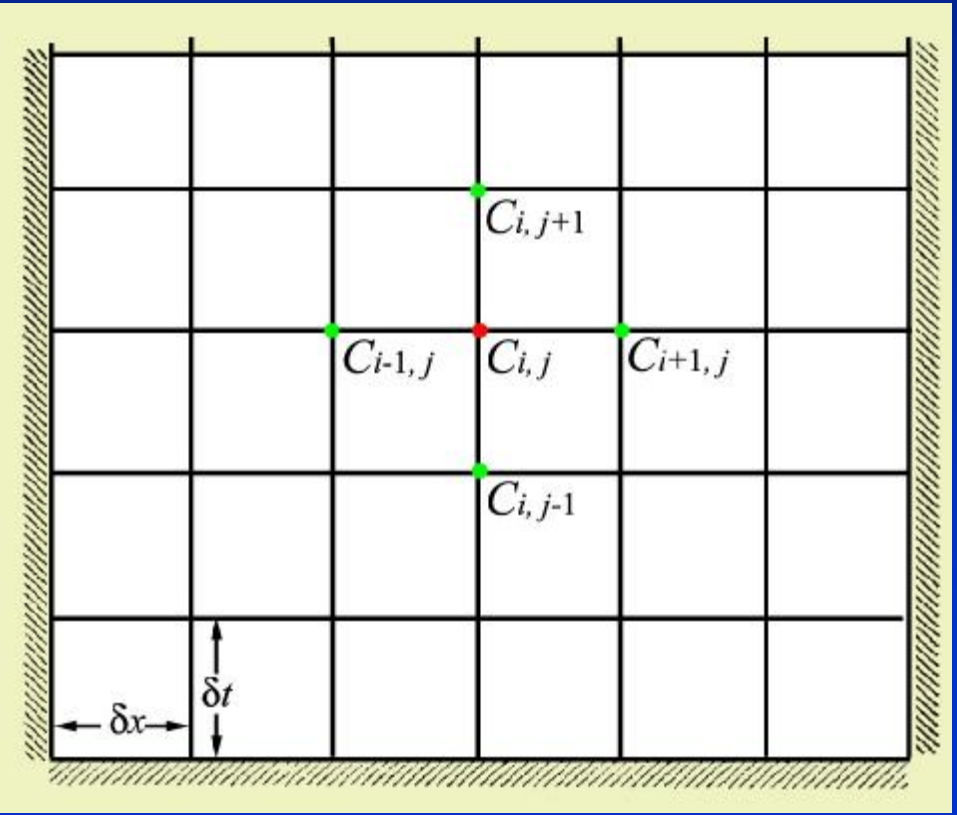
PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

Ⅷ. 数值方法

以扩散系数为常数的一维扩散为例，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（一维或多维的，视所讨论域的维数而定）覆盖所讨论的域，网格中离散的格点的集合代替了原来的连续域。

例如：我们讨论的一维扩散，浓度是距离x和时间t的函数$C(x, t)$。这个域是二维的，其中一维是x，另一维是t。设网格是等间距的，间距分别为Δx和Δt，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。



PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

扩散系数为常数的一维扩散的微分方程

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

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

$$C_{i,j+1} = C_{i,j} + dt\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{i,j} + \frac{1}{2}(dt)^2 \times \left(\frac{\partial^2 C}{\partial t^2}\right)_{i,j} + \Lambda$$

忽略了$0(dt)$高阶微量得

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

这种差分式称为前差分式（FDE），还可以用另外两种差分式来近似描述：

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

后差分式（BDF）

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

中心差分式（CDF）

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

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

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

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

把二式相加，并忽略了$0(dx)^2$高阶微量。得

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

x D=

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

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$R = Ddt/(dx)^2$是无量纲因子。若讨论的物件长为l，分为m步，则$dx=l/m$；扩散总时间为t，时间分为n步，则$dt=t/n$。R也可写为：

$$R = \frac{Ddt}{(dx)^2} = \frac{Dt}{l^2}\frac{m^2}{n} = T\frac{m^2}{n}$$

其中$T=Dt/l^2$也是无量纲因子。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**。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

对于显式方程，已知初始条件$C_{i,0}$，和边界条件$C_{0,j}$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$C_{i,1}(i=1，2，\ldots m)$。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Δx和Δt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，$(1-2R)\geqslant 0$，即$R\leqslant 1/2$；二维扩散，$R\leqslant 1/4$；三维扩散，$R\leqslant 1/6$。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。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

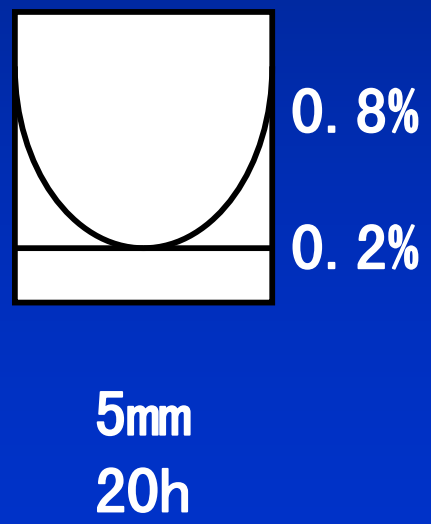
例： 一块厚度为5mm及$w(C)=0.2\%$的钢板，在950℃渗碳20h，渗碳时保持表面浓度为$w(C)=0.8\%$，求板内碳浓度分布。

用显式差分方程求解。l=5mm，t=20×3600s，950°C下碳在铁的扩散系数为$2.096\times10^{-5}mm^2\cdot s^{-1}$。首先计算$T$值

$$T=\frac{Dt}{l^2}=2.096\times10^{-5}\times20\times3600/5^2=6.06036\times10^{-2}$$

选择时间和距离步长，设时间步数$n=120$，距离步数$m=30$，计算R值：

$$R=T\frac{m^2}{n}=6.06036\times10^{-2}\times\frac{30^2}{120}=0.4545$$



因为$R<1/2$，选择的步数m和n是合适的。现在的网格有$(m+1)(n+1)$个格点，以i表示距离步，j表示时间步。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

初始条件是：

$$C_{i,0} = 0.2 \qquad (i = 1, 2\Lambda\ m - 1);$$

边界条件是

$$C_{0,j} = C_{m,j} = 0.8 \qquad (j = 0, 1, 2\Lambda\ n)$$

教材的附录给出用C语言编写的一维扩散的显式差分程序，程序中已说明各符号的含义，运行程序时按指示输入各个量就可以了。程序判断R是否小于0.5，如不合适则要求重新输入m和n值。程序可以允许把计算结果输入指定的文件。用数值解的结果列于表中。

用这程序计算现在的例子，结果例如表中。这个问题比较简单，也可用误差函数的解析解求解。为了对比，也把解析解的结果也列入表中。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

因为浓度是对于板中心成对称分布，所以只列出从一侧边到板中心的浓度分布。

钢板渗碳计算结果

距离	w(C)/(%)		距离	w(C)/(%)	
	数值解	解析解		数值解	解析解
0	0.8	0.8	$8\Delta x$	0.4808	0.4870
$1\Delta x$	0.7527	0.7557	$9\Delta x$	0.4560	0.4596
$2\Delta x$	0.7062	0.7119	$10\Delta x$	0.4354	0.4360
$3\Delta x$	0.6612	0.6692	$11\Delta x$	0.4187	0.4164
$4\Delta x$	0.6185	0.6280	$12\Delta x$	0.4059	0.4009
$5\Delta x$	0.5787	0.5887	$13\Delta x$	0.3968	0.3898
$6\Delta x$	0.5423	0.5519	$14\Delta x$	0.3915	0.3831
$7\Delta x$	0.5096	0.5179	$15\Delta x$	0.3897	0.3808

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

扩散的微观理论

原子热运动与扩散系数

随机行走(Random walk)与扩散距离

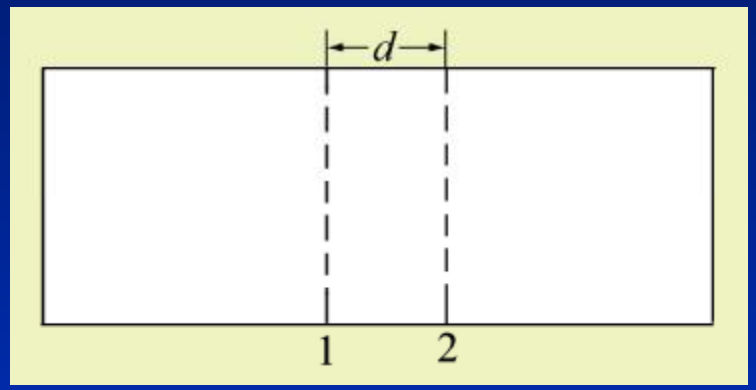
相关效应(Correlation Effect)

扩散系数的微观意义

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

宏观的扩散流是由大量的原子无数次微观跳动组合而成的，微观粒子的布朗运动可作为我们对这种跳动图象描述的借鉴。虽然在晶体中原子的跳动和布朗运动相似，但也有一定区别，那就是原子跳动并不是完全无规随机的。

Ⅰ. 原子热运动与扩散系数



设1面和2面的原子面密度分别为n_1、n_2，G是单位时间内原子跳离其原来位置到邻近另一位置的次数，即原子迁移频率。

在dt时间内，从1平面跳到2平面上去的原子数目为$n_1 G d t/6$，2平面跳到1平面上去的原子数目为$n_2 G d t/6$。从1平面到2平面的实际扩散流量为：

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

而$n_1/d=C_1$；$n_2/d=C_2$，故

$$J = \frac{1}{6}(C_1 - C_2)dG$$

因 $\frac{\partial C}{\partial x} \approx \frac{C_2 - C_1}{d}$ 得 $J = -\frac{1}{6}Gd^2\frac{\partial C}{\partial x}$ 即 $D = \frac{1}{6}d^2 G$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

注意：导出上面的式子有两个假设：

①原子跳动是随机的，事实上原子跳动并不完全随机的；

②各方向每一次跳动的距离d都是相同的，这只适用于立方系。

这些将在以后修正。

Ⅱ.随机行走(Random walk)与扩散距离

一个原子从某点开始作随机行走，第i次行走以$\boldsymbol{r}_i$表示，经n步后，它的最终位置以$\boldsymbol{R}_n$表示，即：

$$\boldsymbol{R}_n = \sum_{i=1}^{n} \boldsymbol{r}_i$$

当走的步数n很大，可以用统计的方法求走过的平均距离。

$$\boldsymbol{R}_n^2 = \left(\sum_{i=1}^{n} \boldsymbol{r}_i\right)\cdot\left(\sum_{i=1}^{n} \boldsymbol{r}_i\right) = \sum_{i=1}^{n} r_i^2 + 2\sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=1}^{n-i} \boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{r}_{i+j}$$

$\boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{r}_{i+j} = r_i \cdot r_{i+j} \cos q_{i,\,i+j}$，$q_{i,i+j}$是$\boldsymbol{r}_i$和$\boldsymbol{r}_{i+j}$之间的夹角。设可能跳动的方向是等几率的，跳动距离相等。以r表示每次跳动距离

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

这是一个原子经n次跳动后的R_n^2

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

大量原子，每一个都经过n次跳动，则原子跳动距离的平均值 $\overline{R_n^2}$：

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

原子跳动的各方向都是等几率的，任一个的正负值出现的几率是相等的。所以，上式中的余弦平均值为零，得

$$\sqrt{\overline{R_n^2}} = \sqrt{n}r$$

因为$n=G\,t$，原子迁移的均方根距离和$\sqrt{t}$成正比。若把$\sqrt{\overline{R_n^2}}$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

$$\frac{nr}{\sqrt{n}r} = \sqrt{n} = \sqrt{G\,t}$$

在某一温度下$G=10^{10}s^{-1}$，经1h扩散后，原子真实迁移距离是宏观扩散距离的$\sqrt{10^{10}\times 3600} = 6\times 10^6$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 $D = d^2G/6$，即 $G=6D/d^2$，故

$$\overline{R_n^2} = nr^2 = G\,td^2 = 6Dt$$

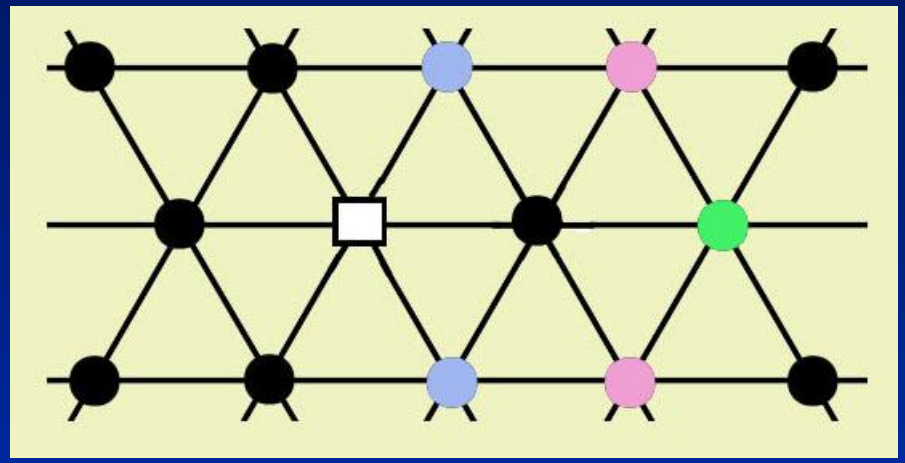
这再一次说明为什么常把 $\sqrt{Dt}$ 作为宏观扩散距离的估计。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

Ⅱ.相关效应（Correlation Effect）

空位机制的扩散过程中，原子每次跳动都不是完全独立的。

第二次向邻近各位置跳动的难易程度是不同的。跳回原来位置的机会最大；淡蓝色位置其次；淡红色再其次；绿色位置最难。说明原子每次跳动不是独立的而是和上次跳动相关的



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_{act}和以原子完全随机跳动导出的扩散系数D_{ran}有差异，定义这2个扩散系数的比值f_0为相关系数：

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

因为原子每次跳动的非完全独立性，上面讨论的余弦平均值不为0，故

$$f_0 = 1 + \left(\frac{2\sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=1}^{n-i} \boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{r}_{i+j}}{\sum_{i=1}^{n} \overline{r_i^2}} \right)$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

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

对于空位扩散机制，可用如下简单公式估算相关系数：

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

Z是原子在晶体中的配位数。例如对简单立方、体心立方和面心立方估算的f_0分别为0.71、0.78和0.85，和表中的值比较，误差不超过10%。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

Ⅲ. 扩散系数的微观意义

因为$D = f_0 G d^2/6$，Γ是决定D的最重要项。Γ表示为：

$$G = ZPw$$

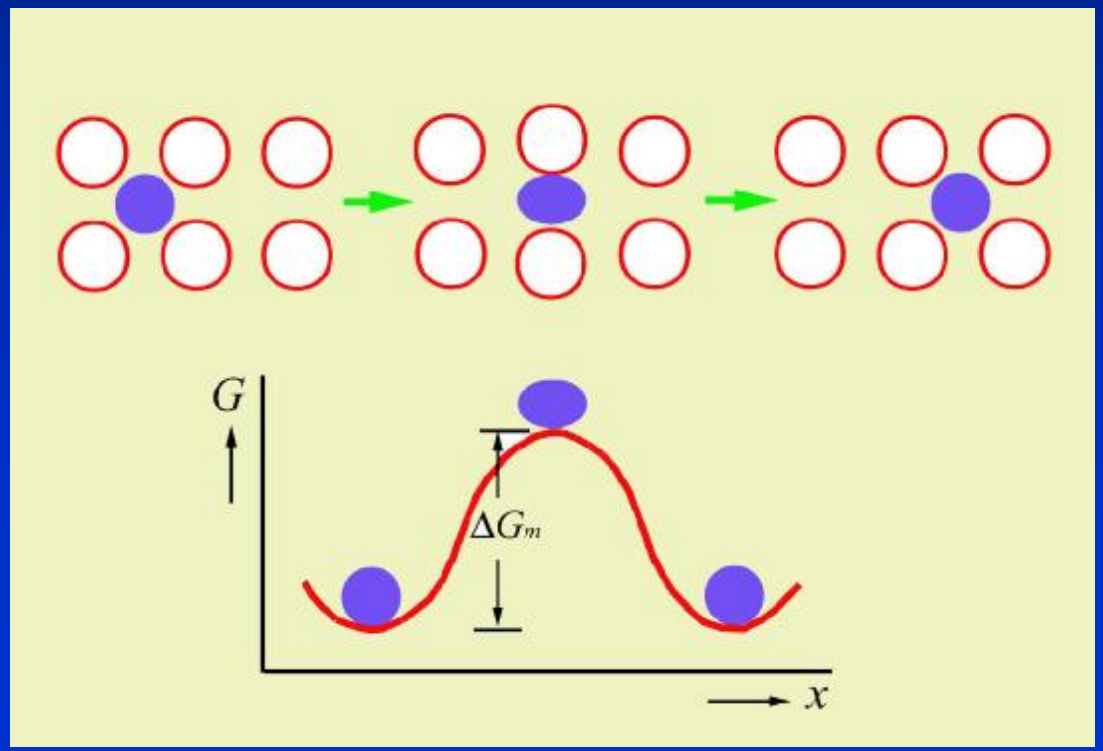
Z是配位数；P是邻近位置可以接纳扩散原子的几率。w是能跳离平衡位置的频率。ω对温度非常敏感，对于空位扩散机制，P也对温度敏感，所以Γ对温度是敏感的。

首先看间隙固溶体中间隙原子的扩散过程。

$$w = n\exp\left(-\frac{DG_m}{kT}\right)$$

n为原子的振动频率。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

$$D = \frac{1}{6}d^2 Zu\exp\left(-\frac{DG_m}{kT}\right)$$



PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

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：

$$D=\frac{1}{6}d^2Zn\exp\left(\frac{DS_m}{k}\right)\exp\left(-\frac{DH_m}{kT}\right)$$

对于FCC晶体，间隙的配位数$Z=12$，$d=a\sqrt{2}/2$，a是点阵常数，对于BCC晶体，$Z=4$，$d=a/2$。

置换固溶体中扩散原子以空位机制扩散，迁移时，也需要克服一个在过渡位置的能量位垒ΔG_m。因为要和空位换位，所以，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：

$$D=\frac{1}{6}f_0d^2Zx_Vn\exp\left(-\frac{DG_m}{kT}\right)$$

如果在扩散时空位保持平衡浓度，空位平衡浓度为：

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

ΔG_f为空位形成能，最后扩散系数为：

$$D=\frac{1}{6}f_0d^2Zn\exp\left(-\frac{DG_m+DG_f}{kT}\right)$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

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

$$D=\frac{1}{6}f_0 d^2 Zn\exp\left(\frac{\Delta S_m+\Delta S_f}{k}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_m+\Delta H_f}{kT}\right)$$

对于FCC晶体$Z=12$，$d=a\sqrt{2}/2$；对于BCC晶体$Z=8$，$d=a\sqrt{3}/2$。

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：

$$D_0=\frac{1}{6}d^2 Zn\exp\left(\frac{DS_m}{k}\right) \qquad Q=\Delta H_m$$

对于代位扩散机制：

$$D_0=\frac{1}{6}d^2 Zn\exp\left(\frac{DS_f+DS_m}{k}\right) \qquad Q=\Delta H_f+\Delta H_m$$

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**。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

若扩散过程中空位浓度不是平衡浓度，则扩散系数不能采用下式

$$D=\frac{1}{6}f_0 d^2 Zn\exp\left(-\frac{DG_m+DG_f}{kT}\right)$$

例如，某一材料在高温T_2后保温后激冷到T_1温度，在T_1温度下进行扩散，若忽略了从T_2冷却到T_1过程消失的空位，在刚到达T_1时，空位浓度仍保持T_2温度下的平衡浓度，这时的扩散系数应是

$$D=\frac{1}{6}f_0 a^2 Zn\exp\left(-\frac{DG_f}{kT_2}\right)\exp\left(-\frac{DG_m}{kT_1}\right)$$

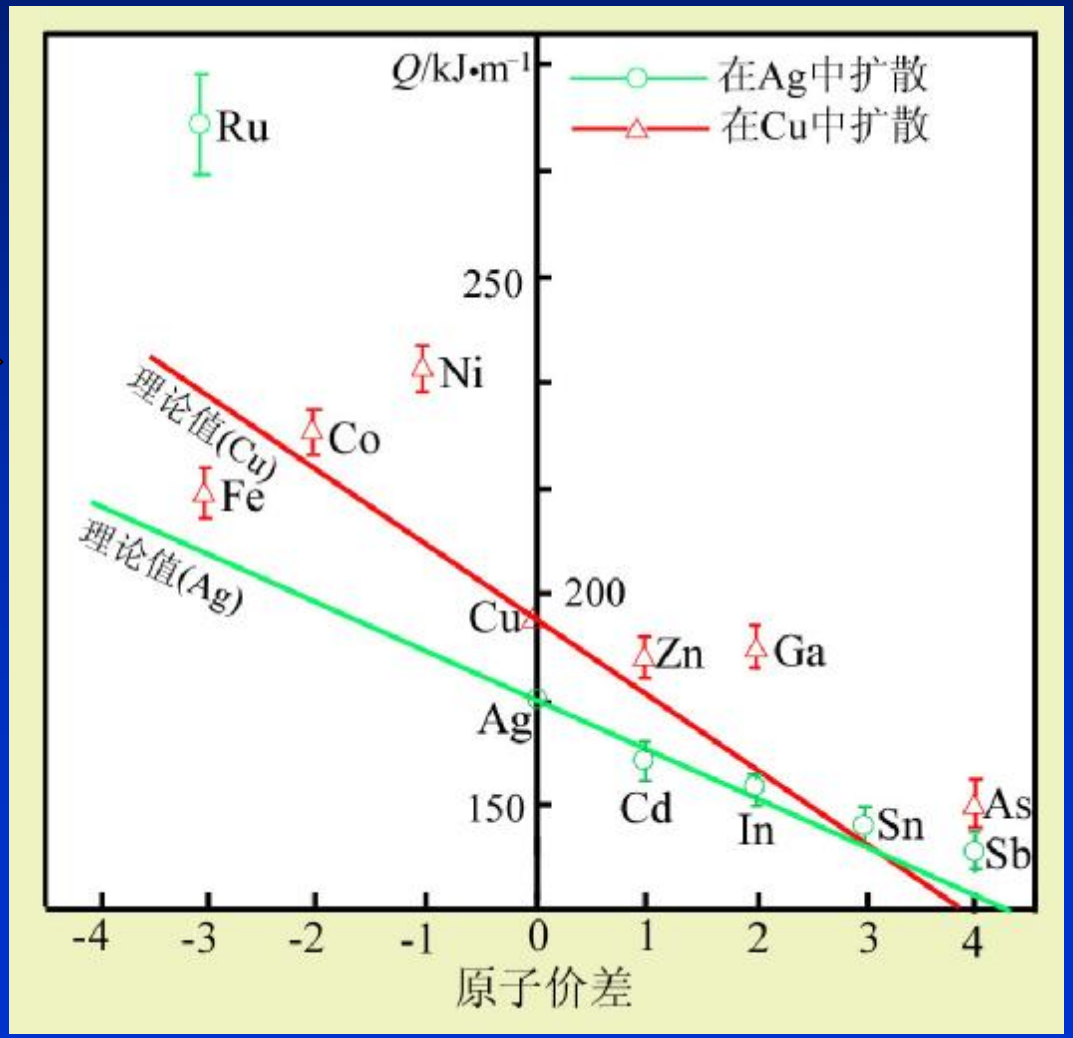
随着T_1温度扩散时间延长，空位浓度逐渐到达T_1温度的平衡浓度，上式的T_2应改回T_1，即扩散系数回复原来的式子表达。

还应考虑组元浓度不同对原子跳动的影响。对于简单间隙扩散机制，由于浓度一般是极稀的，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。由于情况非常复杂，所以到目前为止，还未能找到一个合适的一般式子来估计相关系数。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

对于极稀置换固溶体中的扩散，溶质原子的扩散系数相当于溶质浓度趋于零时的禀性扩散系数。一般来说，溶质原子和溶剂的ω和P有差异，从而溶质和溶剂的扩散系数不相同。这些差异的原因可以从两方面解释：原子价的不同；原子尺寸的不同。

例：不同原子价溶质原子在Ag和Cu中的扩散激活能



PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

若溶质原子的价数比溶剂的高，溶质原子取代一个溶剂原子后，这个位置形成高价正离子。虽然这也使得附近的电子密度增加，但总的来说，它对正电荷是排斥的。所以，它对空位是吸引的，这使得溶质附近的空位浓度高，即提高了P值。又因为溶质原子和空位相吸引，也降低了溶质原子迁移激活能，即提高了ω值。结果，溶质原子扩散系数比溶剂的大。反之，若溶质原子的价数比溶剂的低，则提高扩散激活能，从而降低扩散系数。

从图看到，除Ru外，其它都和和理论分析相符。还应当注意到，对一些过渡族金属，由于它们在晶体中原子价不是十分确定的，所以，应用这种模型是会有问题的。

从原子尺寸差异来看，若溶质原子尺寸比溶剂的大，它使邻近溶剂发生弹性畸变，为了降低能量，在附近吸引空位以松弛其畸变，因而在溶质附近的空位浓度比在溶剂其它地方高，这就提高了P值。原子尺寸大的溶质原子使溶剂点阵膨胀，这使溶质原子迁移激活能降低，从而提高了ω值，最终提高扩散系数。相反则降低扩散系数。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

对于稀的置换固溶体中的扩散，除了溶质原子扩散随浓度变化以外，溶剂原子的扩散系数也受溶质浓度的影响。我们不详细叙述有关的详细细节，从它们的分析知扩散系数有如下关系：

$$\begin{cases} D_A(x_B) = D_A^*(0)(1+bx_B) \\ D_B(x_B) = D_B^*(0)(1+Bx_B) \end{cases}$$

$D_A^*(0)$是溶剂的自扩散系数，$D_B^*(0)$是溶质浓度$x_B \to 0$时溶质在纯溶剂中的扩散系数；b和B是常数。

置换固溶体中溶质浓度进一步提高，溶质原子不单与溶剂原子相邻，并且溶质和溶质相邻的情况也增多。溶质和溶剂交互作用更为复杂，空位的跳动更不是随机的。只有对少数的合金系，例如Ag-Au、Au-Ni、Co-Ni、Cr-Ni、Cu-Ni、Fe-Ni、Fe-Pd、Ge-Si、Nb-Ti和Pb-Te等合金研究过它们的二元系全部成分的扩散系数，研究指出：溶剂和溶质的扩散系数D_A和D_B仍然遵从上面给出的式子的规律，在同一成分下，D_A和D_B的差别一般不会超过1个数量级。如果差别超过1个数量级，则说明溶剂和溶质原子的扩散机制不同。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

一些稀的面心立方合金（下列后一元素是溶质）的扩散系数

合金	T/K	D_B^*/D_A^*	b	合金	T/K	D_B^*/D_A^*	b
Ag-Cd	1060	3.8	4	Cu-Au	1133	1.15	8.1
	1133	3.28	9.2	Cu-Cd	1076	10.2	35
	1197	2.96	13.7	Cu-Co	1133	0.81	0
Ag-In	1064	5.7	17.5	Cu-Fe	1293	1.1	-5
Ag-Sn	1043	5.8	15.6	Cu-In	1089	11.4	43
Ag-Zn	1010	4.1	12.6	Cu-Mn	1199	4.2	5
	1153	3.9	12.7	Cu-Ni	1273	0.36	-5
Au-In	1075	8.6	71	Cu-Sb	1005	24.1	79
	1175	7.5	49	Cu-Sn	1014	15.5	40
Au-Sn	1059	16.4	130		1089	14.1	48
Au-Zn	1058	6.2	24	Cu-Zn	1168	3.56	7.5
	1117	5.7	23		1220	3.4	8.8

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

扩散的其他应用

高扩散率的通道

- 沿晶界扩散
- 沿位错扩散
- 沿表面扩散

高扩散率通道网络

多相二元合金的扩散

三元合金中的扩散

影响扩散系数的因素

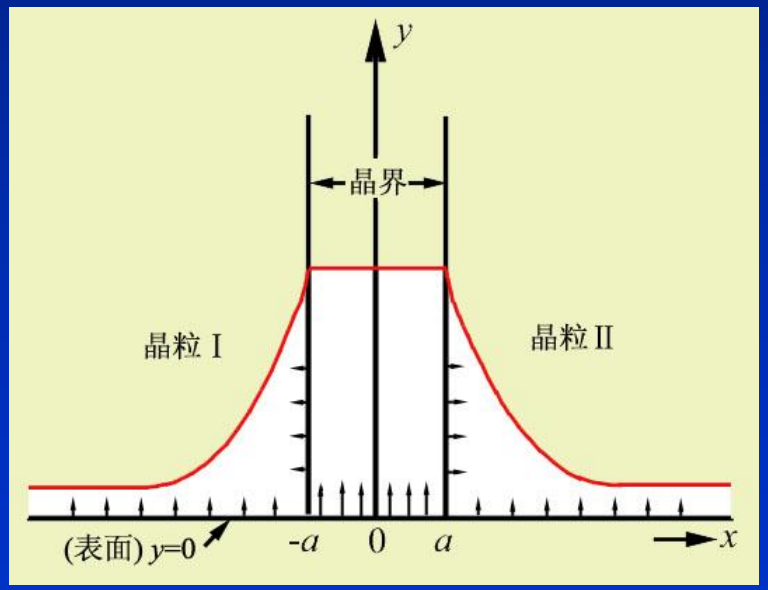
PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

Ⅰ. 高扩散率的通道（High-Diffusivity Path）

① 沿晶界扩散

为了测定晶界的扩散系数，设计扩散实验：垂直于表面的晶界厚度为2a，在表面上沉积一层放射性同位素。同位素原子从表面向内扩散。扩散时，沿晶界扩散快，晶界内同位素浓度比晶界两侧的晶体高，使同位素原子也向晶界两侧扩散。C-晶内浓度，C′-晶界浓度，D_l和D_b分别是晶内及晶界的扩散系数。在晶界两侧的晶体内，扩散满足：

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



在晶界内，浓度决定于晶体内扩散及晶界向两侧扩散。因晶界厚度不大，假设晶界浓度和厚度方向x无关：

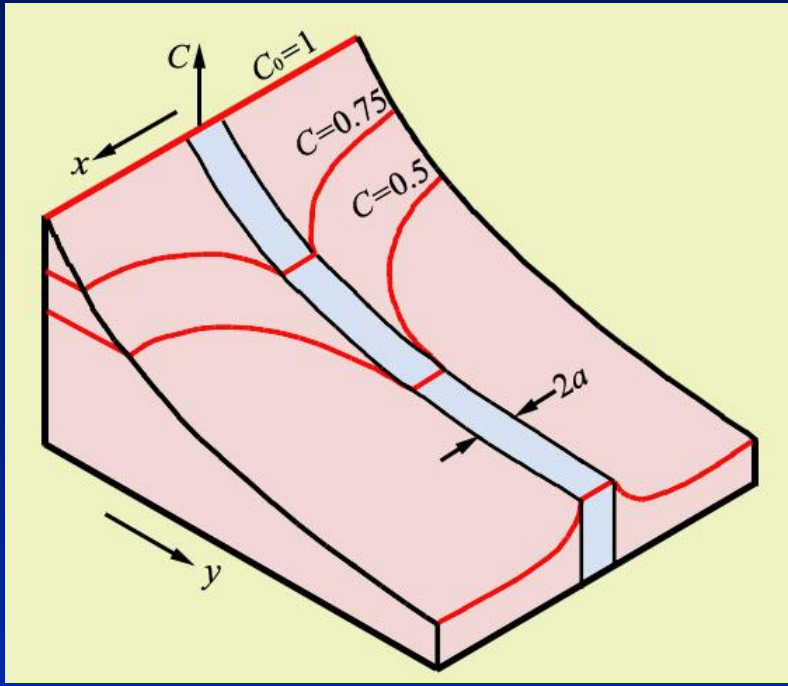
$$\frac{\partial C'}{\partial t} = D_b \frac{\partial^2 C'}{\partial y^2} + \frac{D_l}{a}\frac{\partial C}{\partial x}\bigg|_{a+s} \qquad x < a, \quad s \to 0^+$$

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=a处，C′=C；若是溶质扩散，则C′=KC，K是晶界偏析因子。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

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

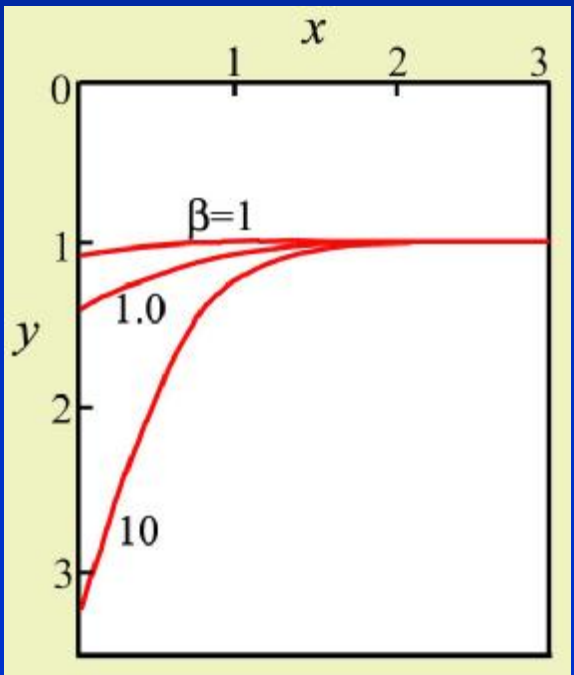


分析表明：当因子

$$b=\left(\frac{D_b}{D_l}\right)\left[\frac{Ka}{(D_l t)^{1/2}}\right]>1$$

时，晶界渗入晶内的影响才能明显显现出来。

不同b值对晶界附近的晶粒内部的浓度分布的影响



PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

实验测定每一dy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 $\overline{C}$作为实验和理论分析的对比，积分值：

$$\overline{C}(y,t)=\int_{-\infty}^{-a}C(x,t)\mathrm{d}x+\int_{-a}^{a}C(x,t)\mathrm{d}x+\int_{a}^{\infty}C(x,t)\mathrm{d}x$$

当b足够大（$b>5$）时，$\ln\overline{C}$ 随 $y^{6/5}$而变化。通过实验还不能直接测量出D_b，因为表达式中含有$2aKD_b$项，故还需要进一步测量K和估算$2a$值。实验指出，一般晶界的扩散激活能比晶内的低，对于自扩散，晶界的扩散激活能约是晶内的0.4~0.6倍。

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a，分析知，若y（沿位错方向）比在晶内的渗入深度大得多（$y>4[D_l t]^{1/2}$）时，和y成线性关系：

$$\frac{\partial \ln\overline{C}}{\partial y}=\frac{-A}{\left(Ka^2\dfrac{D_d}{D_l}-a^2\right)^{\frac{1}{2}}}$$

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。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

粗略地看，对于单个独立的位错，$\ln\overline{C}$ 对y的变化斜率大体和时间无关。但是，如果位错排列成位错墙（小角度界面），则斜率随 $t^{-1/4}$ 而变化。同样，若要测定扩散系数D_d，也要测定式中K和估算a。

③沿表面扩散

如果把前面讨论晶界扩散时的示意图中一个晶粒（例如晶粒I）去掉，而换为真空，晶界就变成了表面。把晶界扩散的式子稍加改变就可以应用于表面扩散。

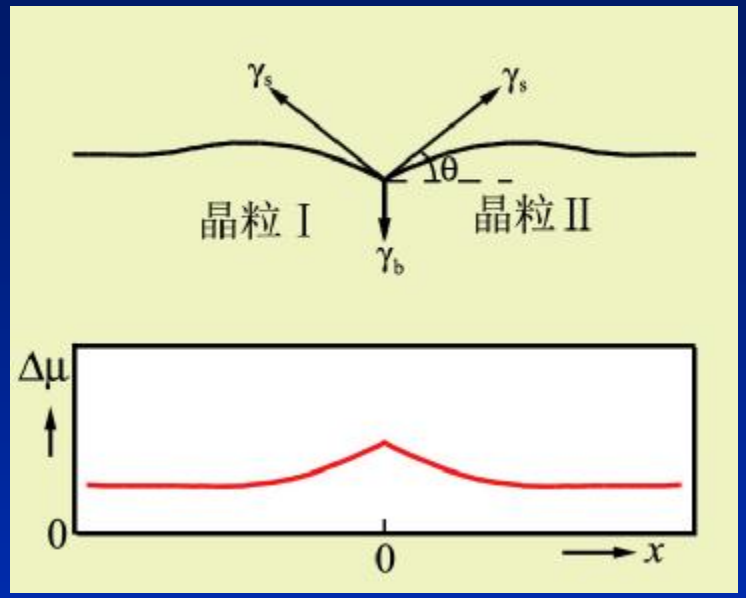
设表面层厚度为d，用这些方程的解以及通过实验测量浓度分布可以求出表面扩散系数D_s和d。所以，要测定D_S也需要估算d值。

表面的结构是比较复杂的，它因处于表面的晶面不同而有很大差异，同时也因温度变化而变化，所以表面的扩散机制往往不止一种。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

因表面张力会引起物质沿表面输运以改变表面形状，常利用这一现象来研究表面扩散。

例如，一个露出表面的晶界，在高温下通过表面扩散形成沟槽。假设开始时晶界和表面垂直，在晶粒界张力g_b作用下，晶界力图在y方向缩小其长度，直到表面张力g_s与其平衡。在晶界与表面的交点处局部平衡时，g_b和g_s的关系为：

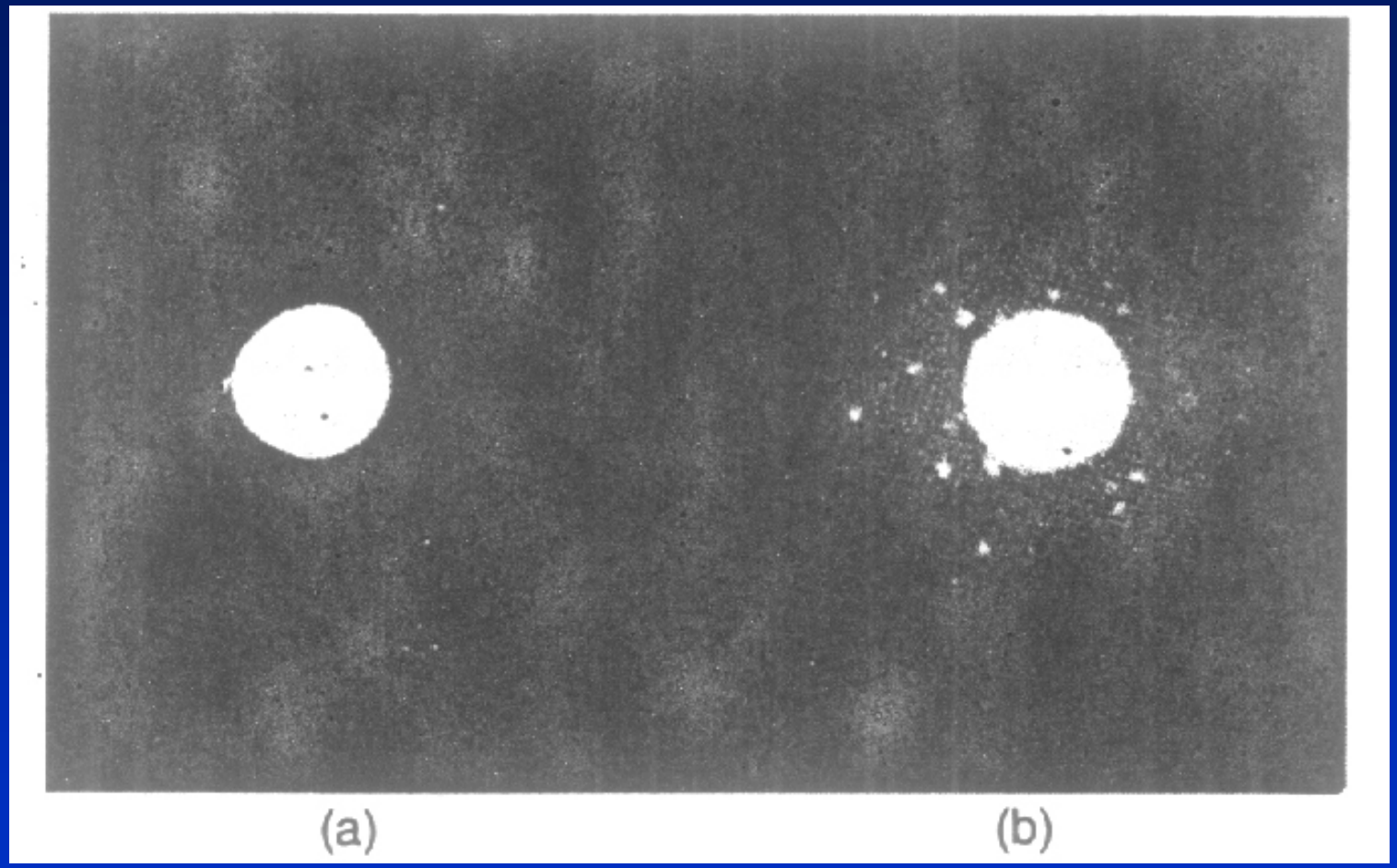


$$g_b = 2g_s \sin q$$

由于g_b的作用，在晶界与表面相交处出现沟槽。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g_s和D_s。采用这种方法分析时，应该扣除体积扩散以及表面挥发或凝聚的影响，同时还应不使表面受污染。**表面扩散的激活能Q_s比晶界扩散激活能Q_b小。**

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

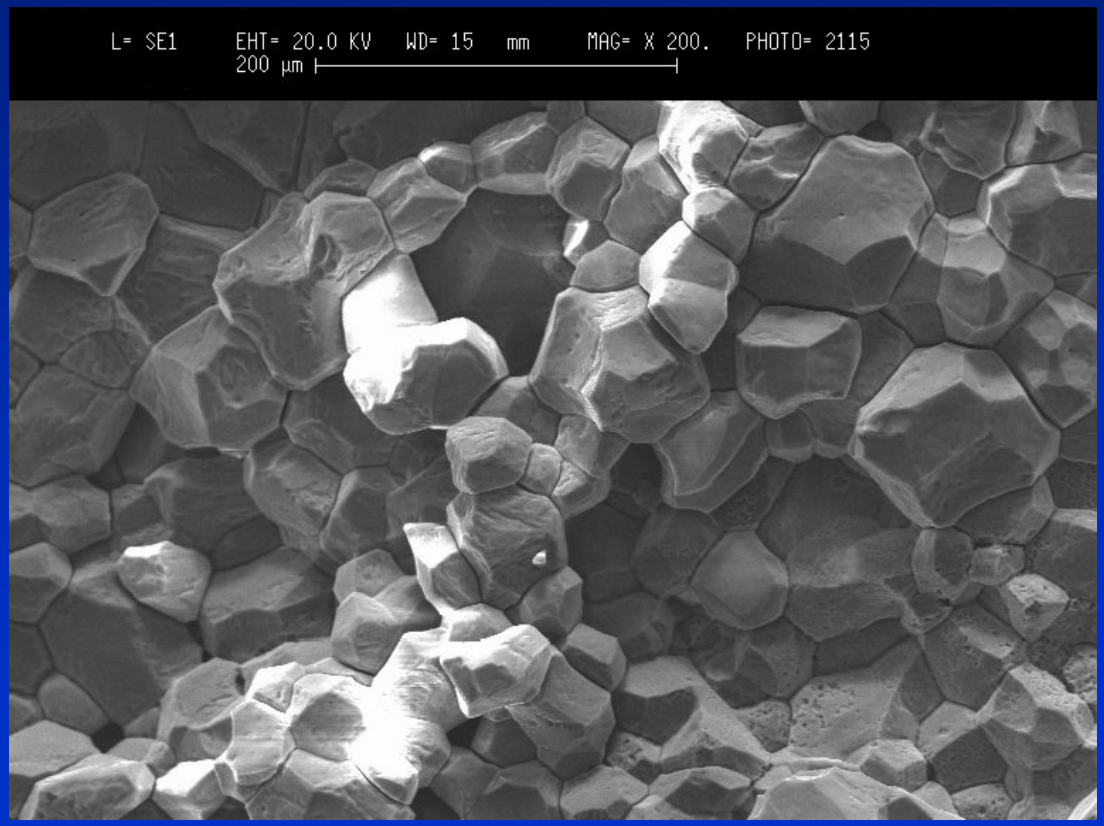


放射性Po在银表面的扩散, (a) 时间为零; (b) 480°C扩散4天后.

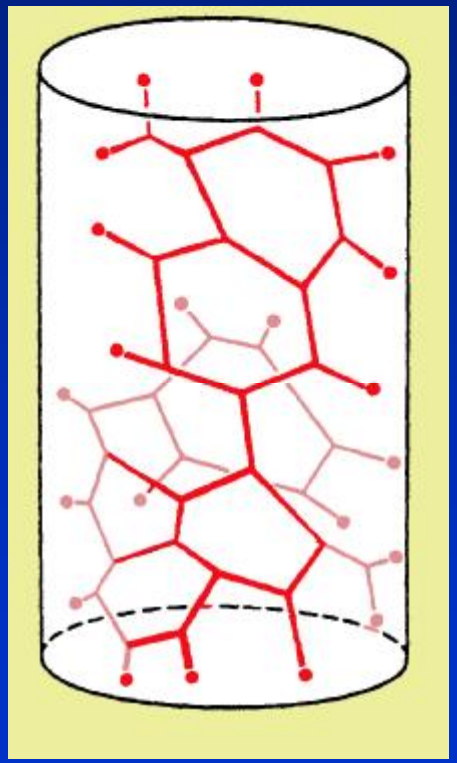
PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

Ⅲ. 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



位错网络示意图

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

按体积扩散透入深度的估算值和l的相对大小不同，存在高扩散率网络时的扩散可以分成3种不同的情况：

①当体积扩散可以忽略，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$\bar{C}$和y的关系导出$2aKD_b$（或$Ka2D_b$）。

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观扩散系数D_{app}：

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

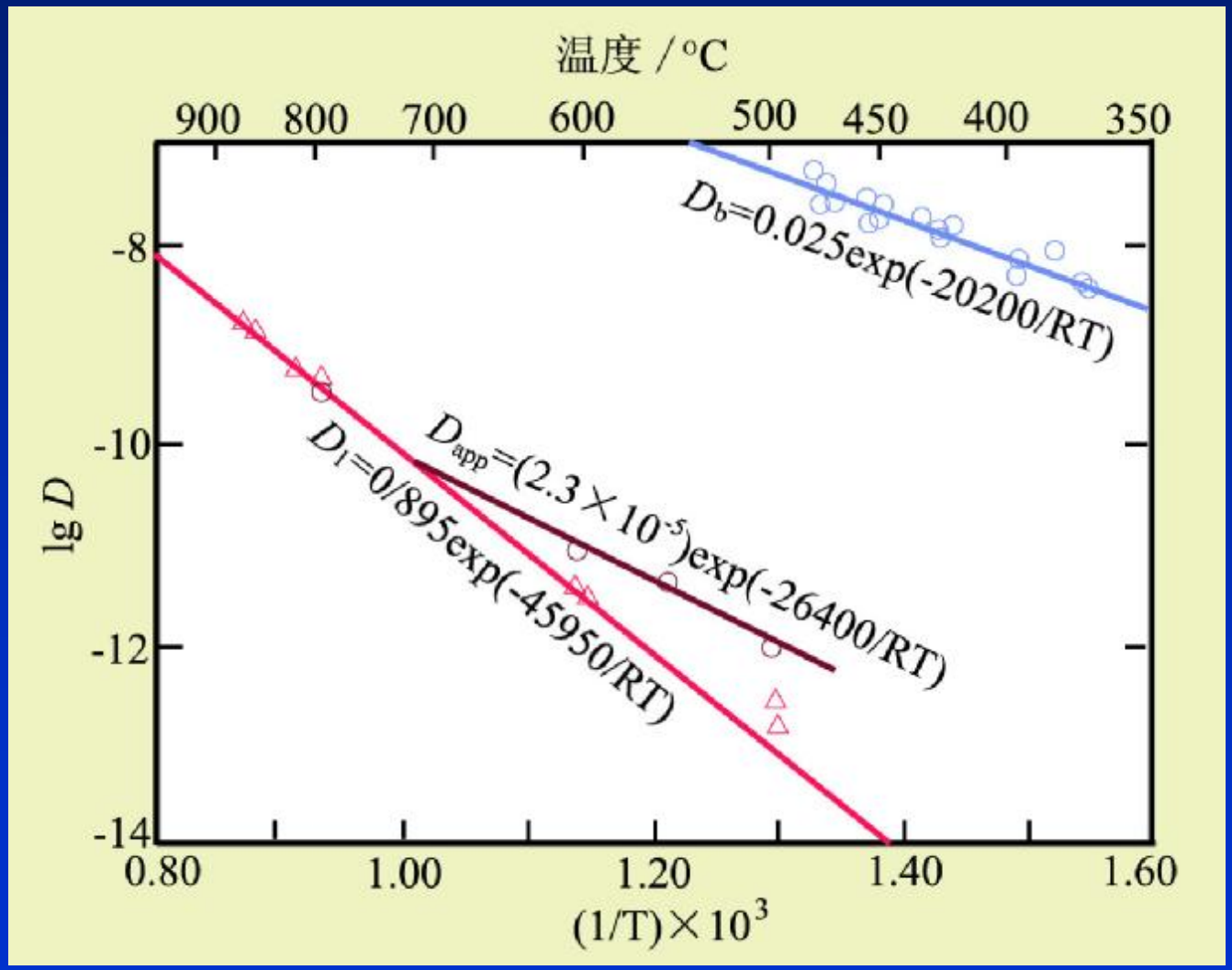
其中D'是D_b或D_d，f是高扩散率通道所占的点阵位置分数。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

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。虽然在任何温度下都有$D_s>D_b>D_l$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。

例：

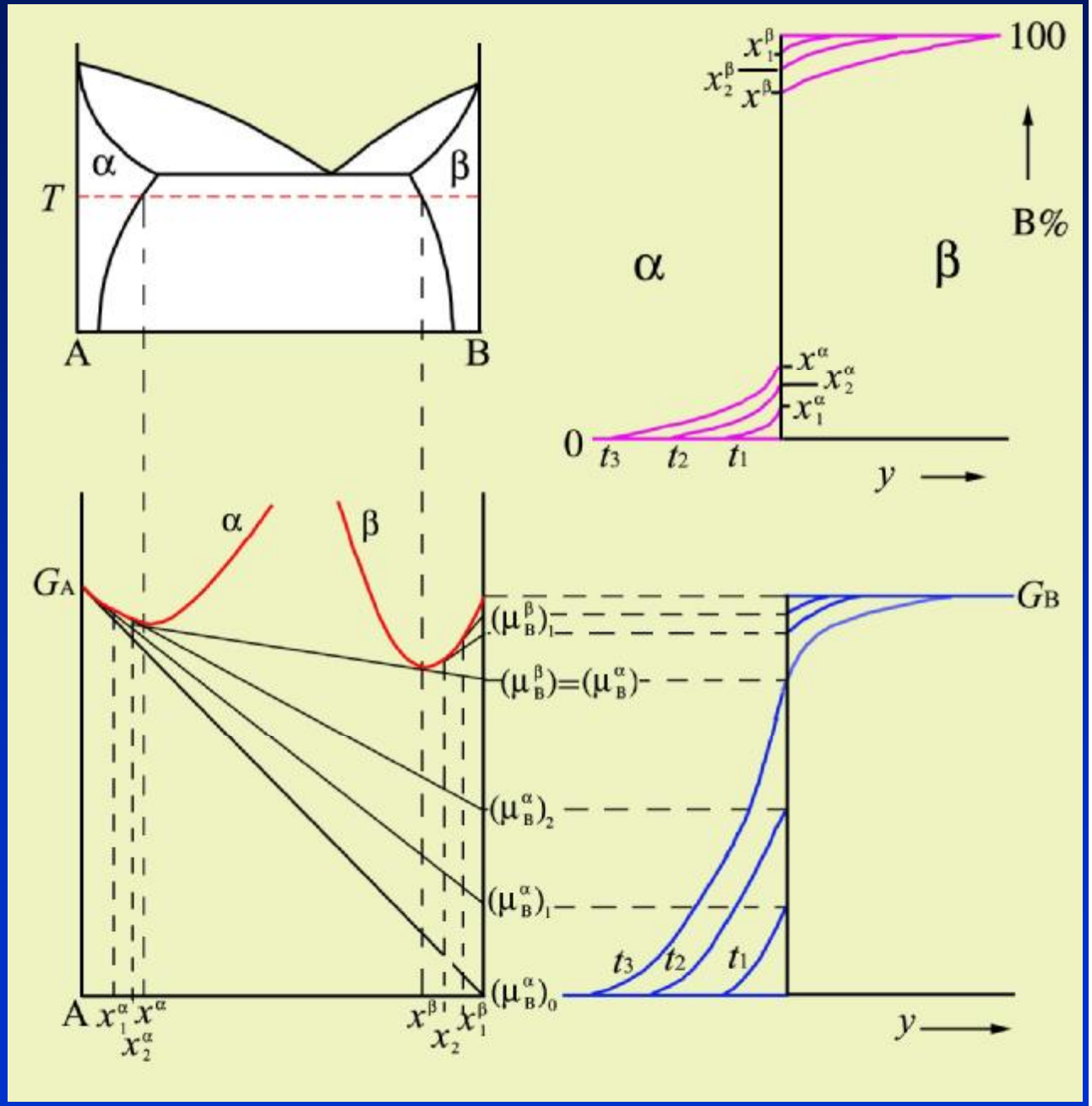
多晶体Ag、单晶体Ag以及Ag晶界等的扩散系数



PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

Ⅳ. 多相二元合金的扩散

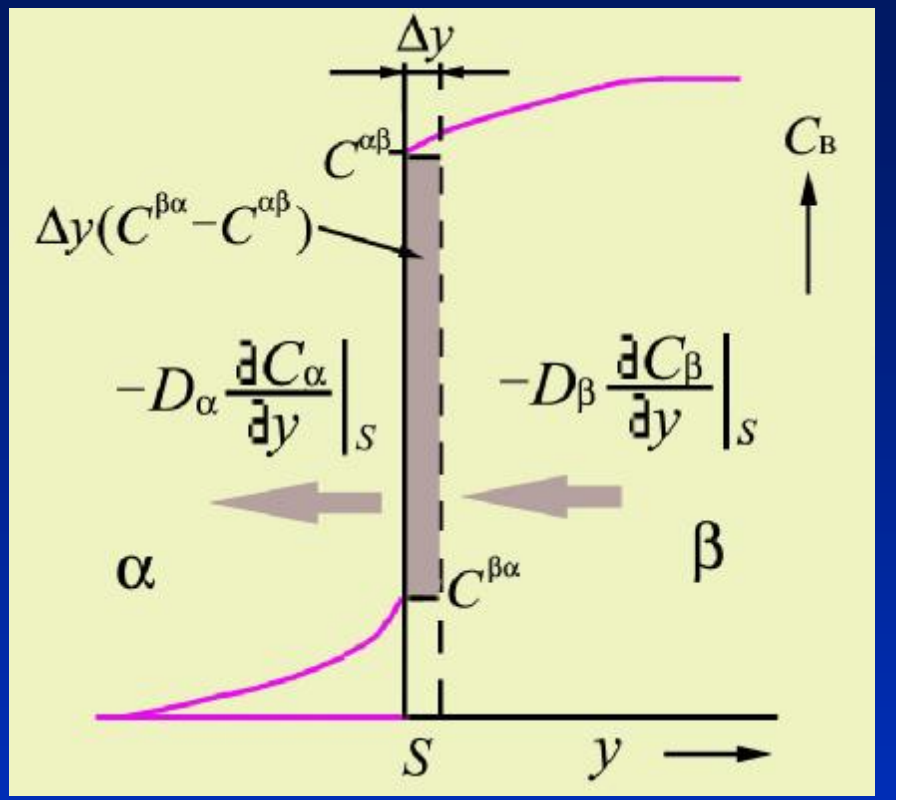
如果2个组元不形成连续的无限互溶固溶体，以这2个组元构成的扩散偶扩散后，成份曲线会出现不连续的跳跃。现以一个简单A-B二元系讨论这个问题。



PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

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^{ba}和C^{ab}。若界面在Δt时间内向b方向推移了Δy距离，那么在单位面积上必须通过扩散把多余的量为$\Delta y(C^{ba}-C^{ab})$的组元量输运走，在Δt通过界面输运的B组元物质量为



$$\left[D_a\left(\frac{\partial C_a}{\partial y}\right)_{界面}-D_b\left(\frac{\partial C_b}{\partial y}\right)_{界面}\right]\Delta t$$

故

$$\Delta y(C^{ba}-C^{ab})=\left[D_a\left(\frac{\partial C_a}{\partial y}\right)_{界面}-D_b\left(\frac{\partial C_b}{\partial y}\right)_{界面}\right]\Delta t$$

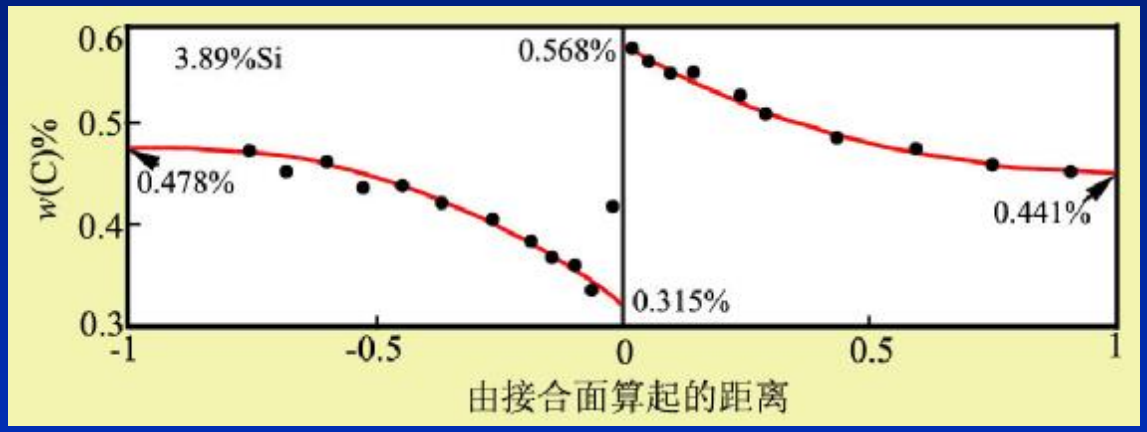
即

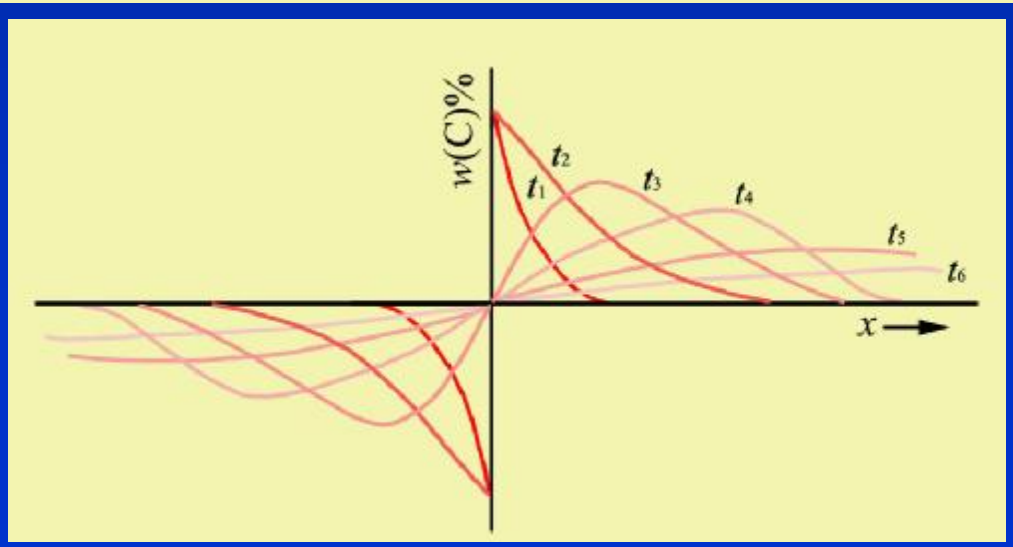
$$v=\frac{\left[D_a\left(\frac{\partial C_a}{\partial y}\right)_{界面}-D_b\left(\frac{\partial C_b}{\partial y}\right)_{界面}\right]}{(C^{ba}-C^{ab})}$$

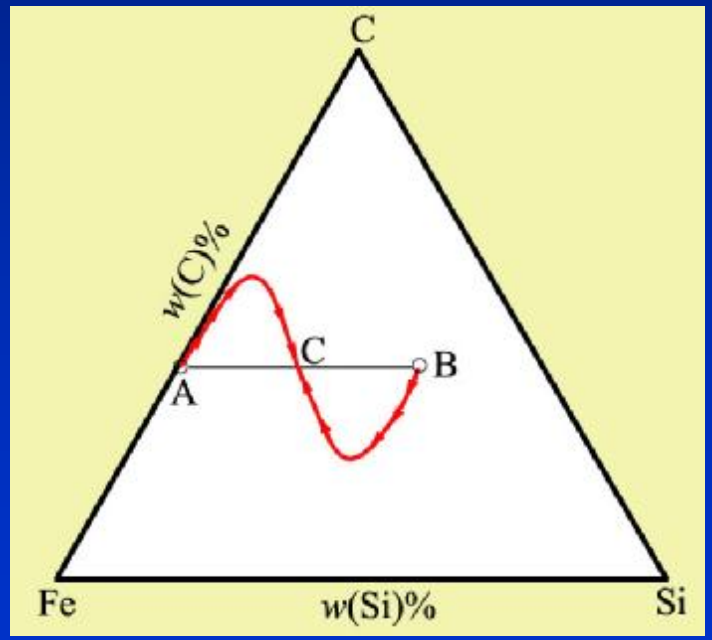
PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

V.三元合金中的扩散

在三元系中任一个溶质组元的扩散除了受溶剂的影响外，还受另一溶质组元的影响，扩散过程比二元系扩散复杂。看一个极端例子。w(C)=0.414%的Fe-C合金及w(C)=0.478%、w(Si)=3.89%的Fe-Si-C的合金组成扩散偶，在1050℃扩散退火13天，测量碳浓度的分布。







L.Darken, 1949

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

Ⅵ.影响扩散系数的因素

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

温度的影响

扩散系数和温度间的关系具有Arrhenius方程形式：

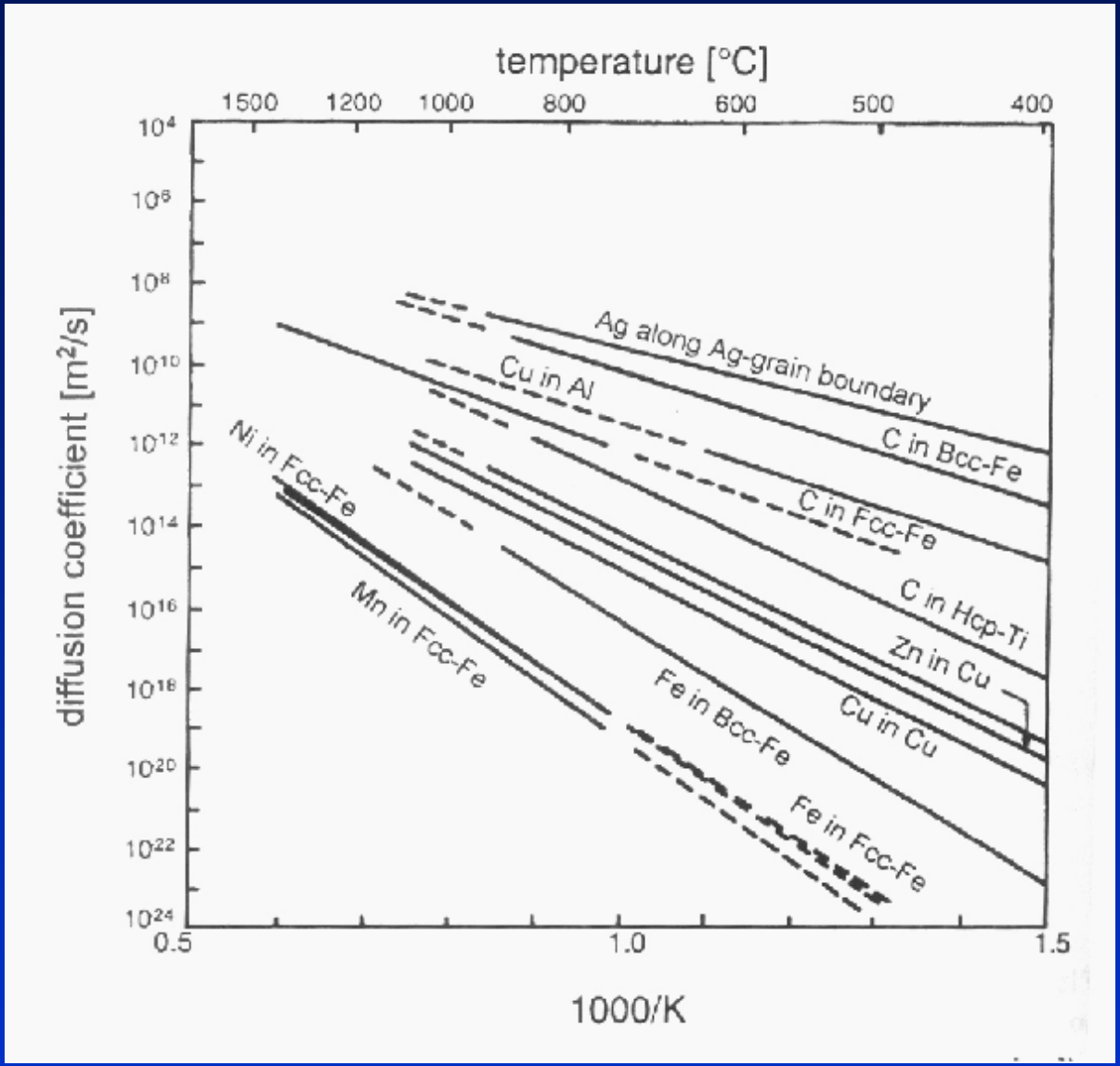
$$D = D_0 \exp(-\frac{Q}{kT})$$

写成对数形式：

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

如果忽略温度对扩散系数中的频率因子的影响，$\ln D$和$1/T$成线性关系，并且该直线斜率等于$-Q/k$。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn



温度对扩散系数的影响

对于置换型组元扩散，f_0和温度有关，因而D和T之间不再是Arrhenius方程的形式。但一般仍用它的形式来表示，这时$\ln D$–$1/T$斜率的意义改变了。把上式两端对$1/T$取导，获得：

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$\frac{\partial \ln D}{\partial (1/T)} = \frac{\partial \ln D_0}{\partial (1/T)} - \frac{Q}{k}$$

仿照Arrienius方程形式，以 $\frac{Q'}{k} = -\frac{\partial \ln D}{\partial (1/T)}$ ，则

$$Q' = Q - k\frac{\partial \ln D_0}{\partial (1/T)}$$

因为D_0中只有f_0和温度有关，所以

$$Q' = Q - k\frac{\partial \ln f_0}{\partial (1/T)} = Q - E$$

从实验观察，E的值是很小的，并且大体上可以看作是常数，这样，组元扩散系数就回到和自扩散系数相同的形式。$\ln D$和$1/T$的关系总是或多或少地偏离线性关系。对于激活能，一般来说，它随温度增加而稍有增加，这些现象可能有如下解释：

①熵项和焓项都随温度变化；

②不止一种扩散机制起作用；

③对于半导体材料或离子晶体，在高温和低温时存在的畴的性质不同。

对于典型的金属和合金，根据熔点不同，D_0在10^{-6}~10^{-4}m^2/s范围内，Q在100~600kJ／mol(≈1~6eV)范围。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

压力的影响

因 $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$，且 $D = \frac{1}{6} f_0 d^2 Z x_V u \exp\left(-\frac{DG_m}{kT}\right)$ 故

$$\left(\frac{\partial \ln D}{\partial P}\right)_T \approx -\frac{\Delta V_f + \Delta V_m}{kT} = \frac{\Delta V}{kT}$$

其中$\Delta V=\Delta V_f+\Delta V_m$是激活体积，$\Delta V_f$和$\Delta V_m$分别是点缺陷形成和迁移的体积变化。上式是忽略了$\partial \ln f_0/\partial p$和$\partial \ln V/\partial p$两项而获得的，前一项对于自扩散为零，而后一项是很小的。ΔV值大体在0.5W~1.3W（W是原子体积）范围，对于间隙型扩散机制，ΔV是负值。

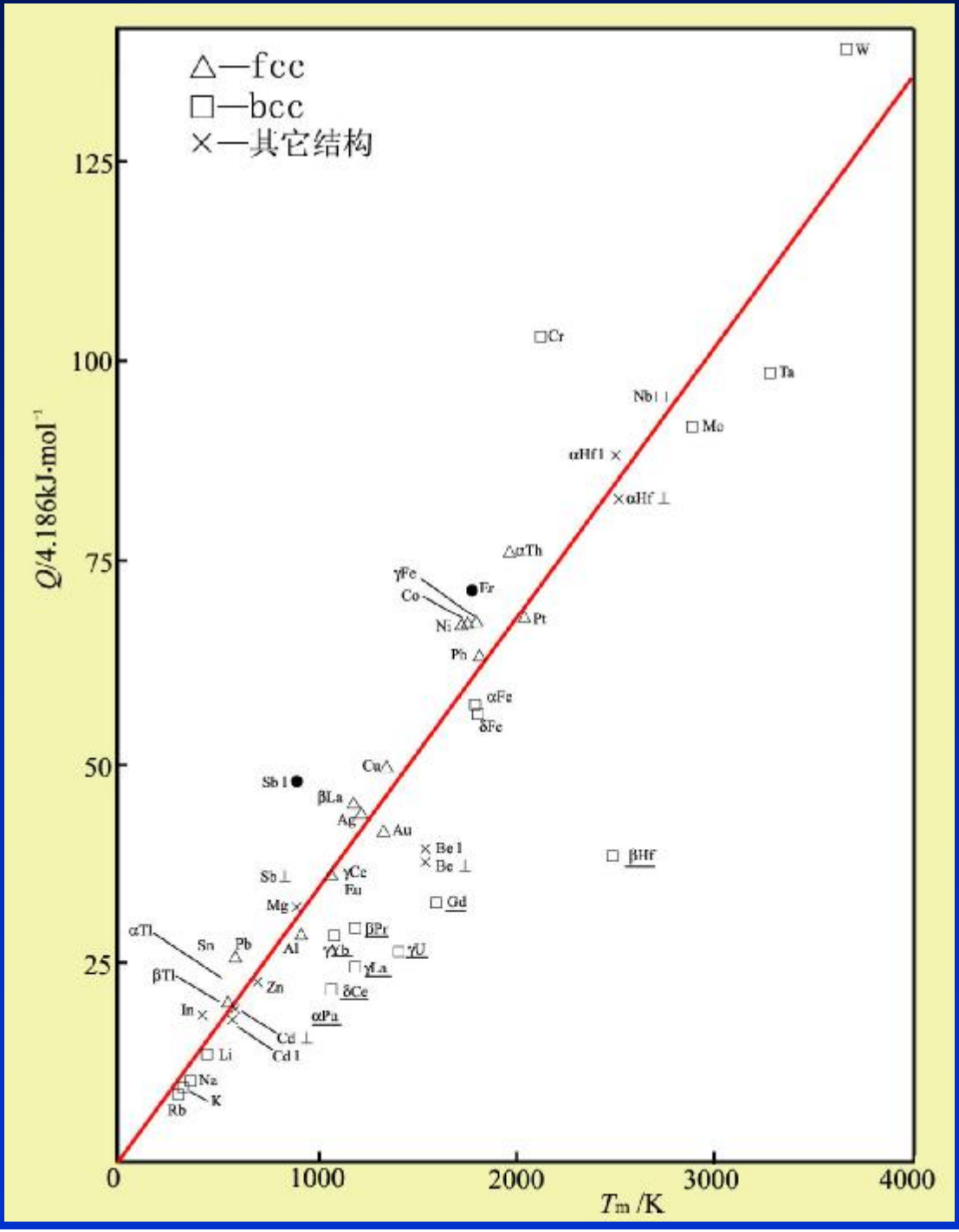
组元特性

原子从一个平衡位置跳到另一个平衡位置必然会部分地破坏其邻近原子的结合键，反映原子结合键能的一些宏观量如熔点(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。据经验，大多数金属的自扩散激活能大体有如下关系：$Q=0.034T_m$(kcal/mol)≈$0.14T_m$（(J/mol)；$Q=15.2L_m$；$Q=0.7Ls$；$Q=\Delta V/4K_0$；其中ΔV是激活体积。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

一些金属的自扩散激活能和熔点间的关系

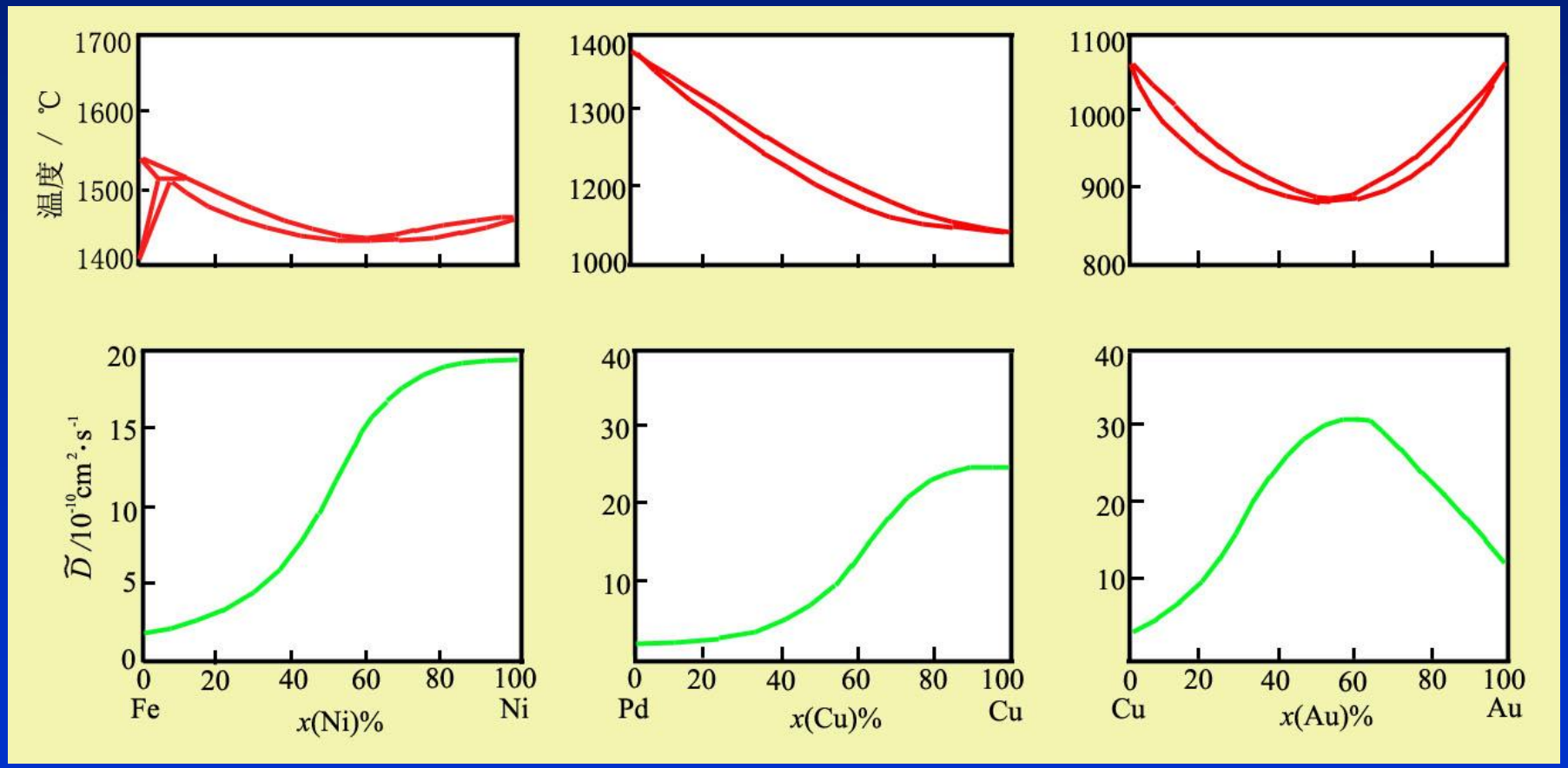
有一些体心立方金属（图中有下画线的）它们的Q值反常地低，即不符合$Q=0.14T_m$（kJ/mol）的经验规律。它们的D_0也反常地低。从自扩散角度称这些金属为反常金属。在接近熔点时，这些bcc结构金属的D比正常金属的D高1、2个数量级。对于这些反常金属扩散系数的反常情况尚无确切的解释。可能因它们要经过一个或多个相变才能达到稳定的bcc结构区域有关。



PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

组元浓度

影响禀性扩散系数的因素都间接影响互扩散系数。两组元特性差异大，$\tilde{D}$就大。同时，它们形成的固溶体的固溶度也低。从熔点看，加入的组元使固溶体的熔点降低，那会使$\tilde{D}$增加，反之亦然。



二元合金液相线温度高低与$\tilde{D}$对应关系的例子

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

第三组元

前面讨论的Fe-C与Fe-C-Si组成的扩散偶是第三组元影响的例子。再以铁碳合金为例说明：加入能在合金中形成碳化物的元素，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。这些碳化物形成元素有锰、铬、钼、钨、钒、钛等。

第三组元与原来组元交互作用的方式是多种多样的，甚至第三组元和缺陷(空位、间隙原子、晶界等)的交互作用也能影响原来组元的扩散系数。

晶体结构

一般来说在密堆结构点阵中扩散比非密堆点阵中扩散慢。这一规律既适用于代位溶质原子，也适用于间隙溶质原子。

扩散基体呈铁磁性或顺磁性也影响组元的扩散。以铁为例：g-Fe是顺磁性，a-Fe有磁性转变，高温是顺磁性低温是铁磁性的，其它元素在铁中扩散的扩散激活能一般有如下关系：

$$(Q_{a-\mathrm{Fe}})_{\mathrm{p}} < (Q_{a-\mathrm{Fe}})_{\mathrm{f}} < Q_{g-\mathrm{Fe}}$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

固溶体类型亦显著地影响扩散系数。置换原子扩散激活能比间隙原子的扩散激活能大得多。例如：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。

与Fe形成间隙固溶体的组元在Fe中的扩散激活能和频率因子

扩散组元	*a*-Fe		*g*-Fe	
	D_0/cm^2·s^{-1}	Q/kJ·mol^{-1}	D_0/cm^2·s^{-1}	Q/kJ·mol^{-1}
H	0.0011	11.53	0.0081	43.2
O	0.0372	97.6	5.754	168.9
C	0.0081	82.5	0.738	158.98
N	0.003	76.53	0.043	123
B	0.0023	79.56	0.002	87.92

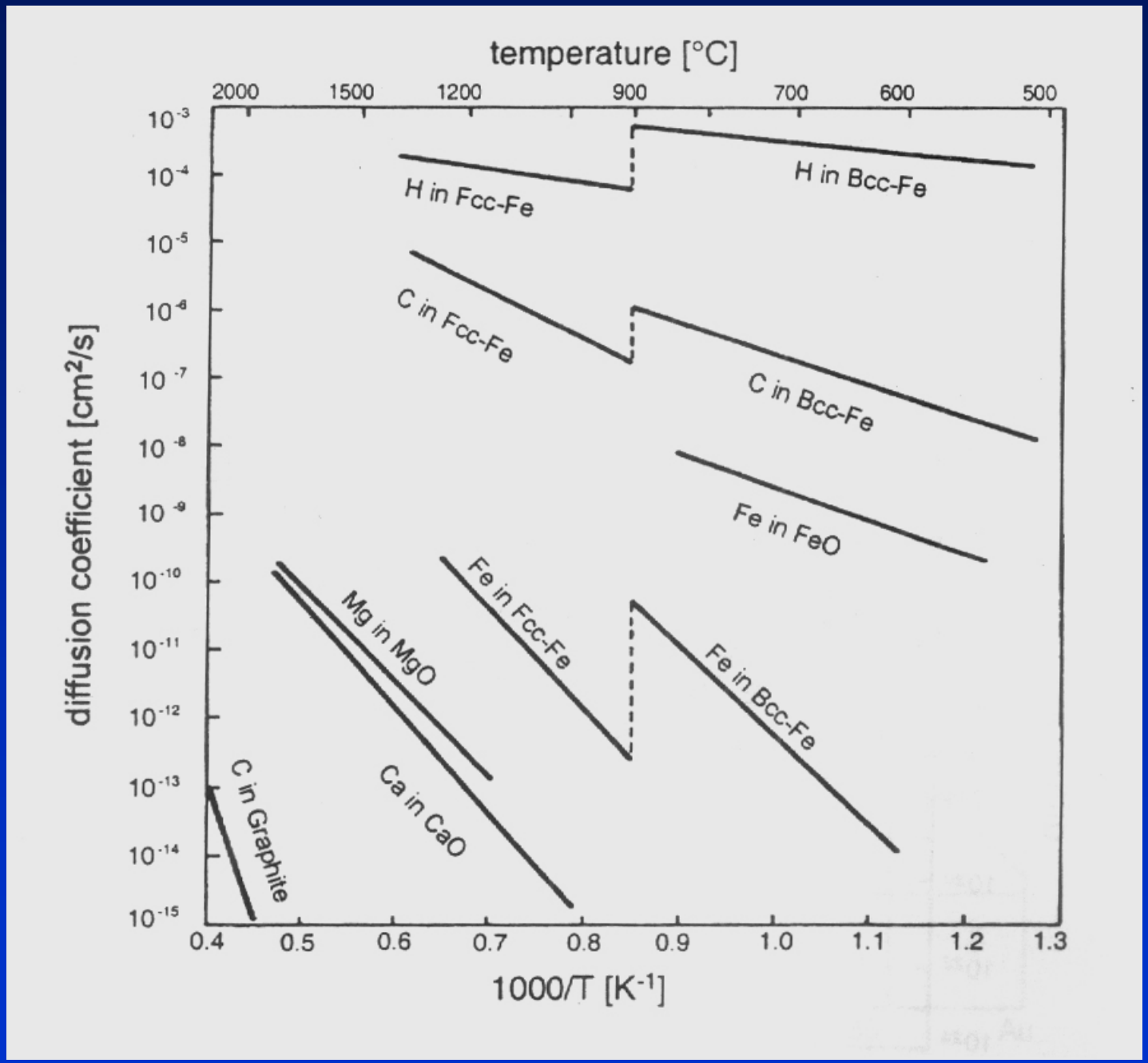
PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

六方结构晶体中扩散的各向异性

Table 5.2. Diffusion coefficient of various non-cubic metals parallel (‖) and perpendicular (⊥) to the basal plane.

Metal	Structure	$D_{0\parallel}$ $[cm^2/s]$	$D_{0\perp}$ $[cm^2/s]$	$Q_\parallel$ $[kJ/mol]$	$Q_\perp$ $[kJ/mol]$	$D_\perp/D_\parallel$ $T=0.8T_m$
Be	hcp	0.52	0.68	157	171	0.31
Cd	hcp	0.18	0.12	82.0	78.1	1.8
α-Hf	hcp	0.28	0.86	349	370	0.87
Mg	hcp	1.5	1.0	136	135	0.78
Tl	hcp	0.4	0.4	95.5	95.8	0.92
Sb	rhomb	0.1	56	149	201	0.098
Sn	diamond	10.7	7.7	105	107	0.4
Zn	hcp	0.18	0.13	96.4	91.6	2.05

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn



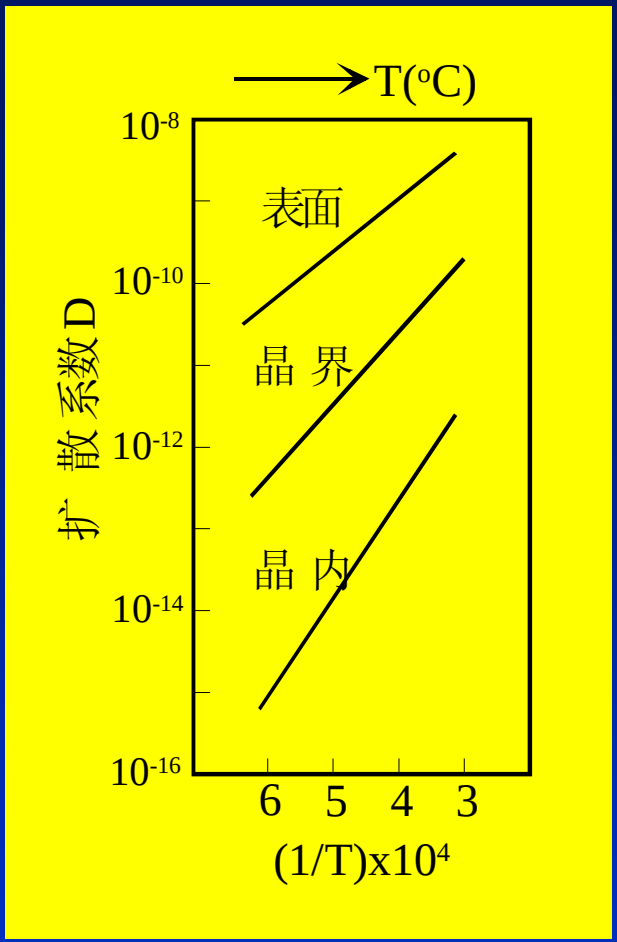
温度及晶体结构对扩散的影响.

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

晶体缺陷

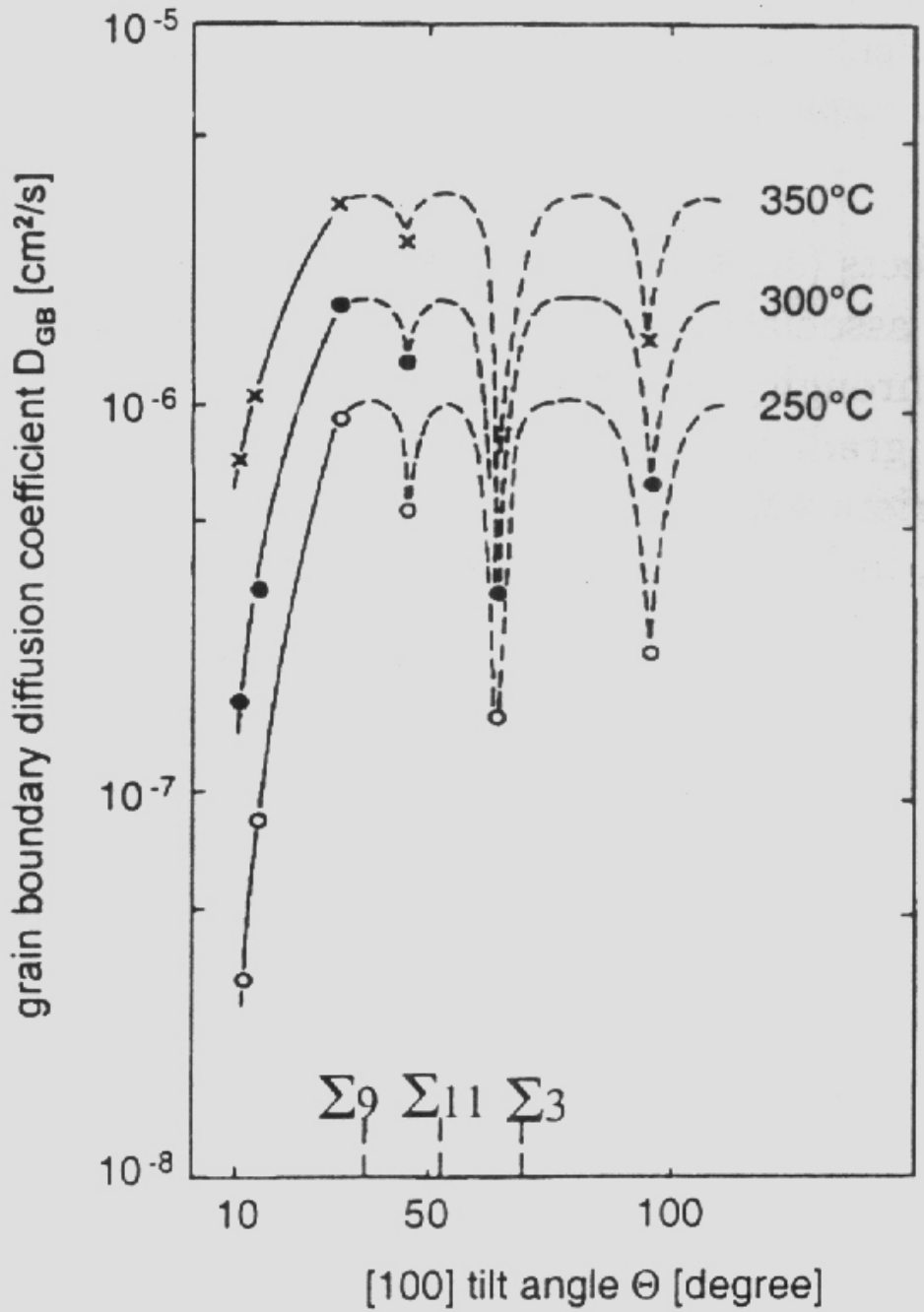
晶界（相界）、位错、表面等晶体缺陷都是高扩散率的通道。

钍在不同温度及以不同方式扩散时扩散系数与温度的关系，从该实验数据图中能得出哪些信息？



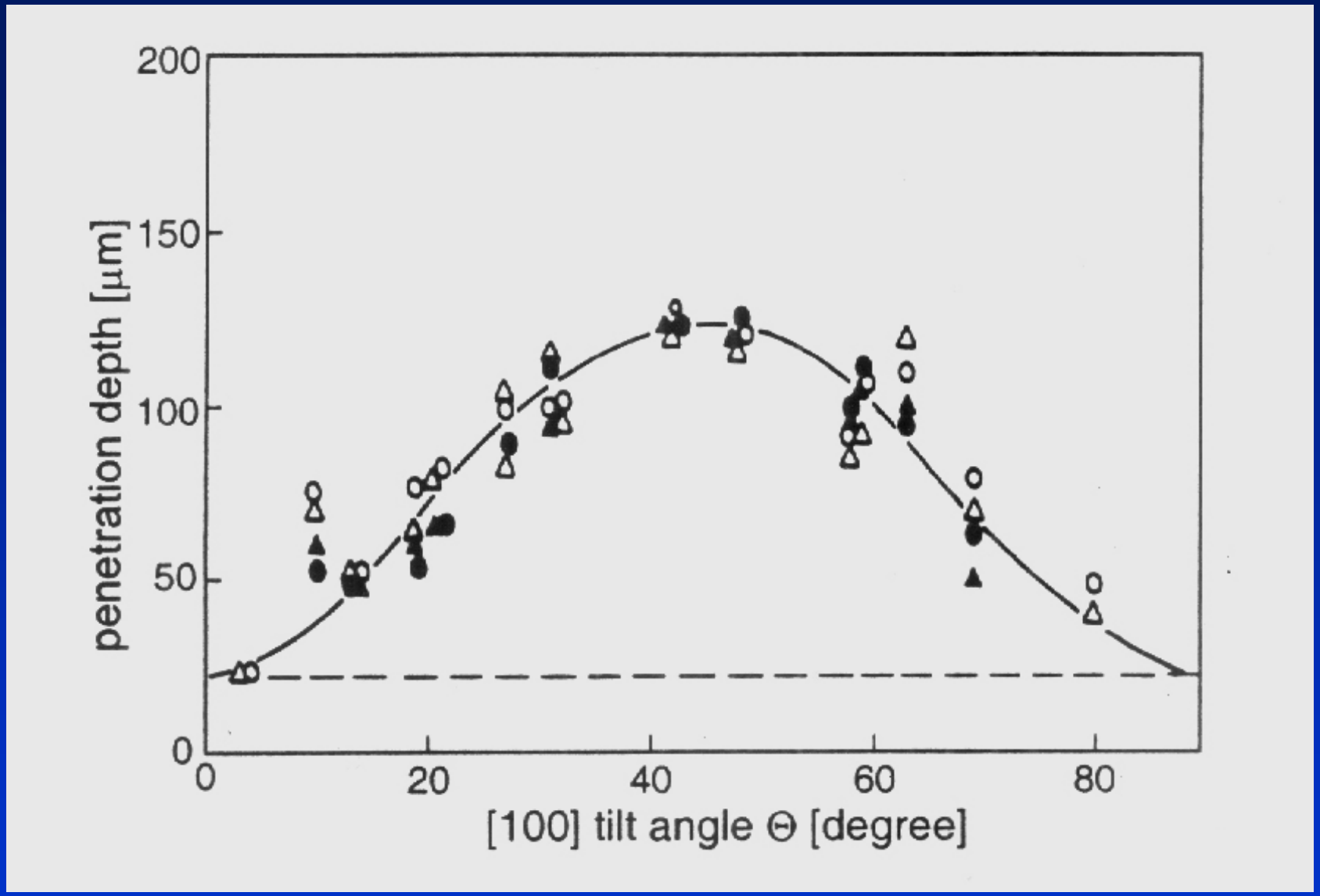
若晶体存在过饱和空位浓度，对于空位扩散机制，它是可以促进扩散的，这是因为增加了扩散原子邻近的空位数目。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn



铝的晶界扩散系数与[110]倾转晶界倾转角的关系.

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn



镍示踪原子沿镍中[001]倾转晶界扩散深度与倾转角的关系,1050°C

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

特殊情况

•在一些合金中，加入与空位结合较强的第三组元，这会减慢原来组元的扩散速度。例如，w(Cu)=4%的Al-Cu合金中，高温淬火保留了过饱和空位，增加了扩散系数。但是，当合金中含有少量（~0.1%）的Sn、In和Cd等组元，因它们和空位结合较强，从而减慢了铜的扩散；如果再加入少量的Mg，因为Mg和Sn、In结合较强，解除了Sn和In对空位的结合，可以消除它的影响。

•有时晶体缺陷还起另一种作用。因缺陷能吸附某些元素，从而降低这组元的扩散速度，这种作用在低温时更为显著。例如，测定不同试样的氢在a-Fe中的扩散系数，在500℃以下时，其扩散系数可以相差几个数量级，这是因为不同试样中含有不同的晶体缺陷所造成的结果。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

4 本章小结

本质：原子的无规跳动/传质；　　应用：物理冶金各过程；

主线路

宏观规律

驱动力
两个定律
三个解析解
数值方法
应用场合

微观本质

两种机制，
D与有效跳动频率；
无规行走现象及含义；
相关效应；
两机制D中参数的差异；

影响因素

T
P
T_m
C
结构
缺陷

本章讨论最多的D的意义及影响因素：

- 宏观上，比例系数；
- 张量特征：J方向的浓度梯度引起I方向扩散流的比例系数；
- 互扩散系数，禀性扩散系数，自扩散系数；
- D的微观意义；
- D与热力学参数的关系；
- D的影响因素；

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn