



第七章 材料的扩散与迁移

主讲人：杨振国

办公室：复旦江湾校区先进材料楼732

电话：31243658

电子信箱：zgyang@fudan.edu.cn

第七章 固体材料的扩散与迁移



7.1 概况

7.2 扩散现象和扩散方程

7.3 扩散的微观机理

7.4 扩散的驱动力和反应扩散

7.5 影响扩散的因素

不同状态的物质有不同的运动方式。比如，气相的对流、液相的混合和固相的扩散。

● **扩散 (diffusion) 是材料内部原子运动的一种方式，是固态物质质点运动的唯一形式。**例如，金属的回复、再结晶和表面处理，陶瓷的烧结及固相反应及半导体材料掺杂等都与扩散密切相关。

实际晶体中，原子是在平衡位置附近作快速振动，振幅通常小于 $0.1A^0$ 。若某原子获得外部较高的能量，它会克服束缚势垒、脱离平衡位置而发生扩散迁移。

● 扩散将影响材料的力学、物理及化学等性能。



7.2 扩散现象和扩散方程

7.2.1 扩散现象

纯金属的扩散是原子在同类原子中发生迁移，称为自扩散。比如，金表面贴上放射线同位素金箔，金箔原子进入金的晶体内，这是一种自扩散现象。

间隙固溶体由于存在浓度梯度，溶质原子在溶剂晶格中扩散以保持浓度的均匀性，这种扩散称间隙扩散，比如碳原子在FCC型奥氏体相中的扩散。

置换固溶体存在浓度梯度时，将发生溶质原子与溶剂原子间的互扩散。

● 扩散是材料在一定温度下有一定数量的空位引起的。这些热缺陷的运动和复合，最终影响材料的性能。

7.2.2 扩散定律—菲克定律

扩散是由热运动引起的物质传递现象。

如果某种固溶体存在单位长度的浓度梯度或化学位梯度，即 $dC/dx > 0$ ，如图7-1所示，将发生使浓度梯度趋于均匀的介质定向扩散流。

1855年，德国的菲克 (A. Fick) 对这种扩散现象进行了定量描述，建立起菲克第一定律和第二定律。

1. 稳态扩散—菲克第一定律

菲克分析了固态材料的原子从浓度高的区域向浓度低的区域的流动规律。

取x轴平行于浓度梯度。在稳态扩散条件下 ($dC/dt=0$), 单位时间通过垂直于扩散方向的单位截面物质流量或扩散通量 J (原子数 $n/cm^2.s$)或 ($g/cm^2.s$) 与浓度梯度成正比。

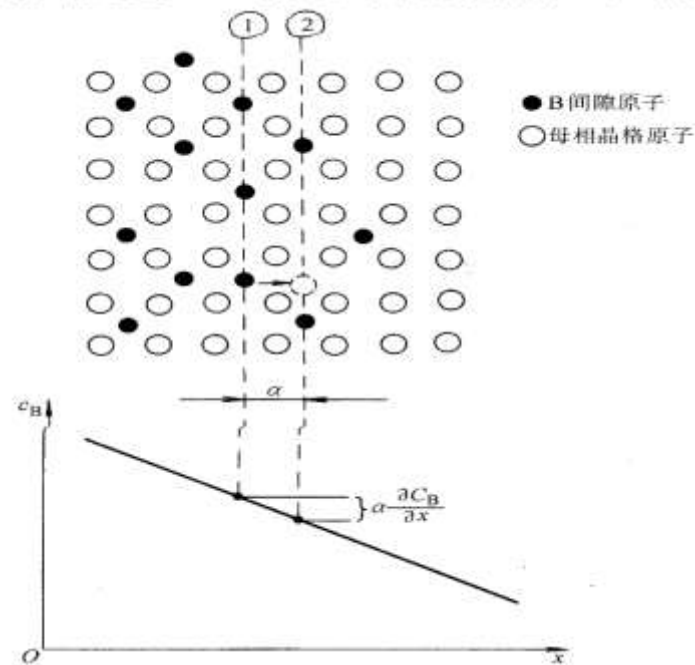


图7-1 溶质原子的流动方向与浓度梯度的关系

其表达式为：

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (7-1)$$

式中， D 是扩散系数 (cm^2/s)，负号表示扩散方向与浓度梯度的正方向相反， C 是溶质原子的浓度(原子数 n/cm^3)或 (g/cm^3)。

利用菲克第一定律，对稳态扩散样品($dC/dt=0$)进行计算。

比如，对金属管子表面淬硬处理时，管内通以渗碳气氛。当淬硬时间足够长、管壁内各点的碳浓度不随时间而变化 ($dJ/dx=0$)时，利用 (7-1)式，可分别计算扩散系数 D 及单位时间通过管壁的碳量 q/t 。

例题1:

设有一根内径为3cm的管子，管内通道被一张厚度为10 μ m的铁薄膜隔开，薄膜上侧有 0.5×10^{20} 个N原子/cm³的气体，通过扩散不断渗透到管子下侧，气体含量为 1.0×10^{18} 个N原子/cm³。如果氮原子(N)在600^oC时铁薄膜的扩散系数为 4×10^{-7} cm²/s。试计算每秒穿过薄膜的N原子数。

解: $C_1 = 0.5 \times 10^{20}$ 个N原子/ cm³

$$C_2 = 1.0 \times 10^{18} \text{ 个N原子/ cm}^3$$

$$\begin{aligned} \Delta C &= C_2 - C_1 = (1-50) \times 10^{18} \text{ 个N原子/ cm}^3 \\ &= -49 \times 10^{18} \text{ 个N原子/ cm}^3 \end{aligned}$$



$$\Delta x = 10 \mu m = 0.001 cm$$

$$J = -D \frac{dC}{dx} = - \left(4 \times 10^{-7} \frac{cm^2}{s} \right) \left(\frac{-49 \times 10^{18} N/cm^3}{0.001 cm} \right)$$
$$= 1.96 \times 10^{16} N/cm^2 \cdot s$$

于是，每秒穿过铁薄膜总的N原子数为：

$$J \times A = J \times \pi r^2 = (1.96 \times 10^{16}) \times \left(\pi \left(\frac{3}{2} \right)^2 \right)$$
$$= 1.39 \times 10^{17} N/s$$

因此，如果铁薄膜上侧高含量氮原子不能连续补充气体的话，N原子气体很快会扩散耗尽。

2. 非稳态扩散—菲克第二定律

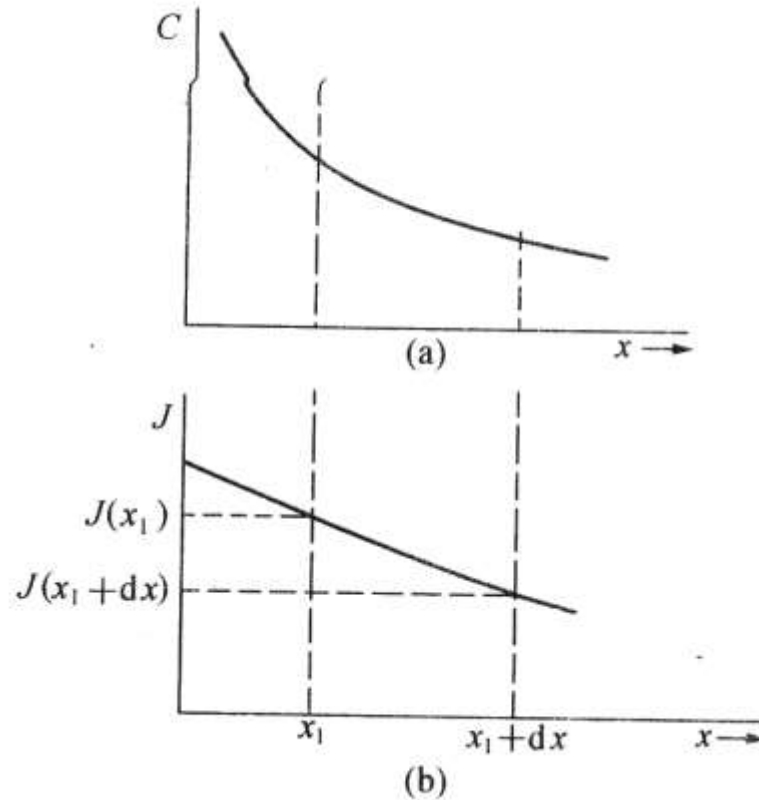
菲克第一定律中， J 、 D 、 dC/dx 假定是常量，而一般情况下是可变量的。

假设物质的扩散通量 J 是非稳态，随 t 、 x 而变化，则需考虑与 x 轴相垂直的两个平面 x_1 与 $x_1 + dx_1$ 和两个平面间厚度为 dx 的微体积元(图7-2)。

图7-2a显示了扩散物质的浓度与距离的关系。由于：

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x_1} > \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x_1+dx} \quad (7-2)$$

因此， $J(x_1)$ 大于 $J(x_1+dx)$ ，如图7-2b。



(a) 浓度与距离的关系 (b) 扩散通量与距离的关系

图7-2 菲克第二定律的推导示意图

基于物质守恒原理，随微体积元的浓度增加，浓度变化率（ $\partial C / \partial t$ ）可表述为：

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{x_1} dx = J(x_1) - J(x_1 + dx) \quad (7-3)$$

而

$$J(x_1 + dx) = J(x_1) + \left(\frac{\partial J}{\partial x}\right)_{x_1} dx \quad (7-4)$$

结合 (7-1) 式、(7-3) 式、(7-4) 式，得：

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = -\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(-D \frac{\partial C}{\partial x}\right) \quad (7-5)$$

假设扩散系数D为常数，(7-5)式可表达为：

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (7-6)$$

这就是菲克第二定律。它描述扩散物质浓度随扩散系数、时间、空间等变化的相互关系。

许多固体材料的原子扩散，其浓度随时间而变化，即 $\partial C / \partial t$ 不等于零。对于这种非稳态扩散的样品，必须用菲克第二定律分析和计算。

● 采用菲克第二定律求解扩散问题时，关键是**确定起始条件和边界条件，并假定时刻t时溶质原子浓度是如何分布的，比如正态分布、误差分布、正弦分布、指数分布等。**

例题2:

一个由20钢 (0.2%C) 工件制成的齿轮, 通过气体渗碳增强表面硬度。

渗碳时温度为 927°C , 炉管内渗碳气氛控制使齿轮表面的含碳量 w_c 达到0.9%。试计算距齿轮表面0.5mm处含碳量达到 w_c 为0.4%时所需的时间。

假定碳在 927°C 时的扩散系数为:

$$D = 1.28 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}。$$

解：根据经验，溶质浓度C的分布为误差分布，即

$$\frac{C_s - C}{C_s - C_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (7-7)$$

t=0时，原始含量 $C_0=0.2\%$ ；t > 0时， $C_s=0.9\%$ ，在 $x=5.0 \times 10^{-4}\text{m}$ 处 $C=0.4\%$ ，代入(7-7)式，

$$\frac{0.9\% - 0.4\%}{0.9\% - 0.2\%} = \operatorname{erf}\left(\frac{5.0 \times 10^{-4}\text{m}}{2\sqrt{1.28 \times 10^{-11}\text{m}^2\text{s}^{-1}t^{1/2}}}\right)$$
$$\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = \operatorname{erf}\left(\frac{69.88}{t^{1/2}}\right) = 0.7143$$

查表7-1并由内插法，可以求出：

表 7-1 高斯误差函数表



$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ 与 $\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$ 的对应值

$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	$\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$	$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	$\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$	$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	$\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$
0	0	0.60	0.6039	1.4	0.9523
0.05	0.0564	0.65	0.6420	1.5	0.9661
0.10	0.1125	0.70	0.6778	1.6	0.9763
0.15	0.1680	0.75	0.7112	1.7	0.9838
0.20	0.2227	0.80	0.7421	1.8	0.9899
0.25	0.2763	0.85	0.7707	1.9	0.9928
0.30	0.3286	0.90	0.7970	2.0	0.9953
0.35	0.3794	0.95	0.8209	2.2	0.9981
0.40	0.4284	1.0	0.8427	2.4	0.9993
0.45	0.4755	1.1	0.8802	2.6	0.9998
0.50	0.5205	1.2	0.9103	2.8	0.9999
0.55	0.5633	1.3	0.9340		

$$\operatorname{erf}(0.755) = 0.7143$$

即
$$\frac{69.88}{\sqrt{t}} = 0.755$$

$$t = 8567\text{s}$$

由 (7-7) 式可知，如果设定距表面 x 处的碳浓度为一定值，则 $\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$ 为一确定值，查阅误差表，可求得此值。

所以， x 与 $2(Dt)^{1/2}$ 成正比。

3. 互扩散和Kirkendall 效应

在纯金属和置换式固溶体合金中，原子扩散是通过空位机制进行的，涉及不同组元间的互扩散问题。

1947年，Kirkendall做了一个扩散退火试验。他将一块黄铜（Cu70%/Zn30%）放在铜盒内，并用钼丝包扎好，温度较低时钼丝不参与扩散。

经长时间高温退火后，发现钼丝缩小了。这表明黄铜中Zn原子通过界面向外扩散，铜盒的Cu原子向黄铜内扩散，二个组元构成了置换式固溶体。

由于二个组元扩散速度不同，Zn原子流出量大于Cu原子流入量，即 $D_{Zn} > D_{Cu}$ 。正是二者扩散系数不同，才导致钼丝向黄铜内移动，此时的扩散系数D应为互扩散系数，需要考虑二个组元间相互作用。

● 两个组元间因扩散速率不同而引起标记面漂移的现象，称为柯肯达尔效应，物理含义是原始扩散界面发生了移动。

原因在于一定温度下低熔点组元的原子扩散速度快、高熔点组元扩散慢，从而发生不等量的原子交换。此时需要分别考虑建立两个组元的扩散方程。

柯肯达尔效应反映了二个现实意义：

- (1) 揭示了宏观扩散规律与微观机制的关系，否定了置换固溶体扩散的换位机制，支持空位扩散机制；
- (2) 扩散系统中每个组元都有各自的扩散系数。



7.3 扩散的微观机理

7.3.1 微观机制 (micro-mechanism)

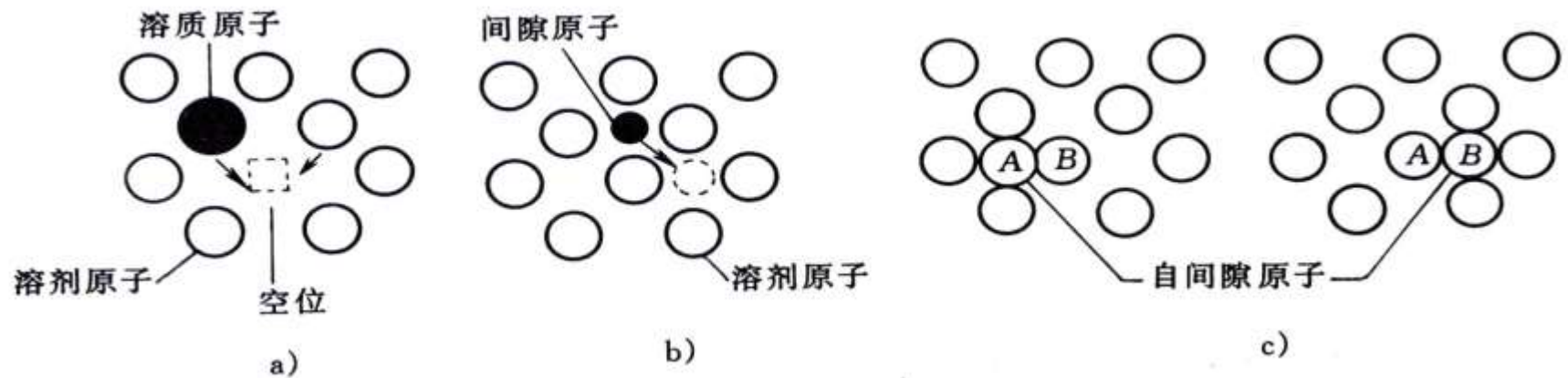
原子扩散可以沿晶体表面，也可以沿晶体的缺陷，比如晶界、位错线等进行，还可以在晶体内部通过点阵进行。

通过晶体点阵进行扩散的过程叫体扩散或晶格扩散，而体扩散机制分为空位扩散和间隙扩散。

1. 空位扩散 (vacancy diffusion)

对于纯金属或间隙固溶体合金，原子都处于正常的晶格结点位置。若晶格结点某处原子出现空缺时，相邻原子可能跃迁到此空缺位置，之后又留下新的空位，见图7-3a。

这种扩散方式叫空位扩散。通常，空位浓度一般随温度上升，接近熔点时空位浓度可达 10^{-4} (g/cm^3)，扩散更为明显。当晶体内完全是同类原子时，原子在纯材料中的扩散为自扩散。



(a) 空位机制 (b) 间隙机制 (c) 自间隙机制

图7-3 晶体点阵中的扩散机制

2. 间隙扩散 (interstitial diffusion)

间隙扩散, 如图7-3b所示, 是指C、N、O、H等半径较小的一类原子在金属晶体内的扩散, 是溶质原子通过间隙机制进行的扩散。

3. 自间隙机制 (self-interstitial mechanism)

在碱金属晶体中存在这种扩散机制, 因为碱金属原子半径比正离子半径通常大一倍, 原子排列不紧密(图7-3c), 因电中性要求需要离子对的配对扩散。

● 在置换固溶体中, 空位扩散机制起主要作用; 在间隙固溶体中, 间隙扩散机制起主要作用。



7.3.2 原子跃迁的距离 (distance of atom transition)

原子在晶体中的迁移，一次迁移通常为一个原子间距且迁移方向无规则，而在几个可能方向的迁移几率假定是一样的。应用随机行走的数学统计理论，可求得原子经 n 次跳跃后离起点迁移的净位移 \bar{R}_n ：

$$\bar{R}_n = \sqrt{n\bar{r}} \quad (7-8)$$

其中， \bar{r} 为原子每次跳跃时的最小间距。

在晶体中， \bar{r} 为一个晶面间距。假定间隙原子每秒跳跃的次数为 Γ ，经某一时间 t 、原子跳跃 n 次后，原子迁移距离与时间有如下的关系：

$$\bar{R}_n = \sqrt{\Gamma t} \bar{r} \quad (7-9)$$

7.3.3 扩散系数 (diffusion coefficient)

图7-4为晶体中两个相邻的晶面1、晶面2，晶面间距为 a 及横截面为单位面积。

假定晶面1、晶面2的溶质原子数面密度分别是 n_1 和 n_2 ，原子跳跃频率 Γ 相同，且沿各跳跃方向的几率 P 相等，则单位时间沿晶面1-2方向和沿晶面2-1方向扩散的面原子数分别是：

$$N_{1-2} = n_1 \Gamma P$$

$$N_{2-1} = n_2 \Gamma P$$

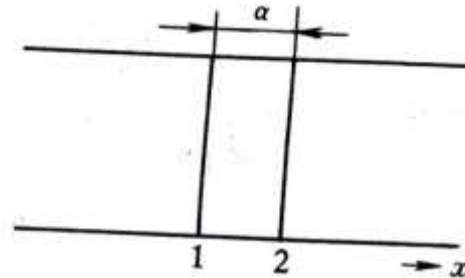


图7-4 晶体中两个相邻的晶面



如果 $n_1 > n_2$ ，则溶质原子从晶面1流向晶面2的净流量为： $J = N_{1-2} - N_{2-1}$ ，因而

$$J = (n_1 - n_2) P \Gamma \quad (7-10)$$

晶面1、晶面2的体积密度 C_1 、 C_2 与面密度 n_1 、 n_2 存在如下关系： $n_1 = \alpha C_1$ ， $n_2 = \alpha C_2$ ，

且 $C_2 = C_1 + \frac{\partial C}{\partial x} \alpha$ ，所以

$$n_1 - n_2 = \alpha(C_1 - C_2) = -\frac{\partial C}{\partial x} \alpha^2 \quad (7-11)$$

把 (7-11) 式代入 (7-10) 式：

$$J = -\alpha^2 P \Gamma \frac{\partial C}{\partial x} \quad (7-12)$$

则得：

$$D = \alpha^2 P \Gamma \quad (7-13)$$



由于原子迁移时自由度数为6，则 $P=1/6$ ，
(7-13) 式中的扩散系数D可表达为：

$$D = \frac{1}{6} \alpha^2 \Gamma \quad (7-14)$$

对于简单立方结构，

$$\alpha = a \text{ (a为晶格常数)}, D = \frac{1}{6} a^2 \Gamma \quad (7-15)$$

对于面心立方结构，

$$\alpha = \sqrt{2}a/2, \quad D = \frac{1}{12} a^2 \Gamma \quad (7-16)$$

对于体心立方结构：

$$\alpha = \sqrt{3}a/2, \quad D = \frac{1}{8} a^2 \Gamma \quad (7-17)$$

7.3.4 扩散激活能(diffusion activated energy)

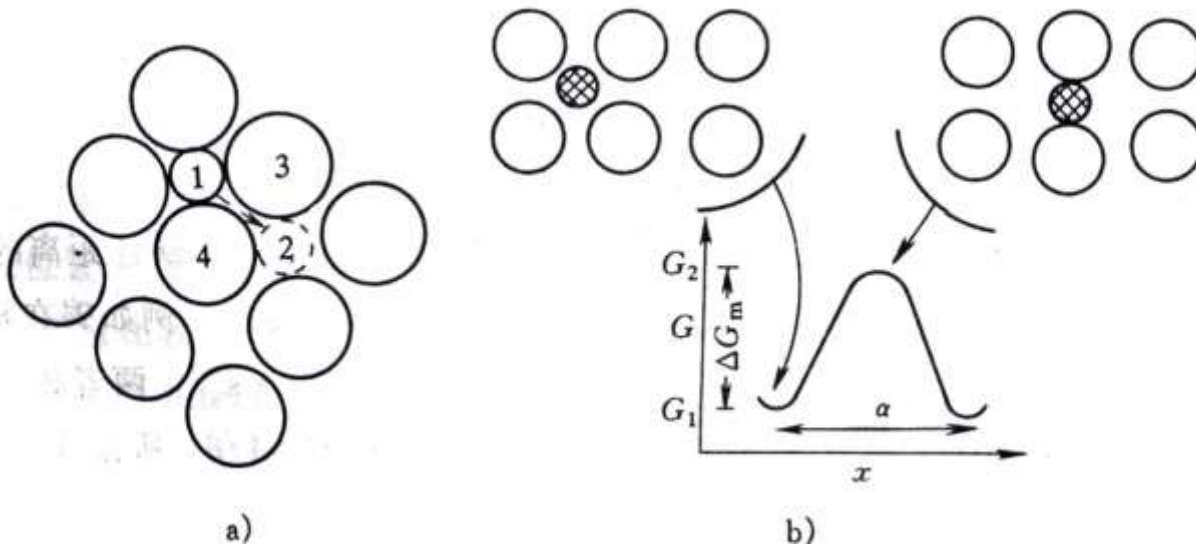
扩散激活能是原子发生迁移时需要克服对其束缚的能垒，即势垒能 (barrier energy)。

扩散激活能不仅与原子结合力有关，还与扩散机制有关。

1. 间隙扩散激活能

图7-5 表示面心立方晶体中 (100) 面的原子排列，其中1、2是八面体间隙位置。溶质原子处于间隙位置时自由能最低，如图中6-5b所示的 G_1 。

间隙原子从位置1跃迁到位置2时，必定把溶剂原子3、4推开，使点阵产生畸变，这个畸变能就是间隙原子跃迁时需克服的势垒： $\Delta G = G_2 - G_1$



(a) (100)面原子排列 (b)间隙原子迁移的自由能变化
图7-5 面心立方晶体的原子扩散机制

因此，只要间隙原子获得的热能大于 G_2 ，就能从原来的位置跃迁到邻近的间隙位置。

若固溶体中间隙原子总数为 N ，根据麦克斯韦尔-波尔兹曼定律，吉布斯自由能大于 G_2 的原子数 n_2 为：

$$n_2 = N \exp\left(-\frac{G_2}{kT}\right)$$

同理，吉布斯自由能大于 G_1 的原子数 n_1 为

$$n_1 = N \exp\left(-\frac{G_1}{kT}\right)$$

G_1 是原子处于间隙位置时的吉布斯自由能，是间隙原子处于低能状态。

而某个原子跃迁到空位处的几率 ρ 为：

$$\rho = \frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (7-18)$$

也就是原子跃迁到低能位置的概率 P 为

$$P = \rho = \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (7-19)$$

若设 Z 为间隙原子近邻的位置数， ν 为原子自身振动的频率， P 为间隙原子跃迁到新位置的几率， Γ 为每秒钟间隙原子的跃迁次数，则有：

$$\Gamma = Z\nu P = Z\nu \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (7-20)$$



将 (7-20)式代入 (7-14)式，求得扩散系数D为：

$$D = \frac{1}{6} \alpha^2 Z \nu \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (7-21)$$

根据热力学定律： $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ，以及激活熵 ΔS 随温度变化不大视作常数，且 $\Delta H = Q$ ，对于一摩尔原子， $k = R$ ，(7-21)式可表述为：

$$D = \left[\frac{1}{6} \alpha^2 Z \nu \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right)\right] \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (7-22)$$

令 $D_0 = \frac{1}{6} \alpha^2 Z \nu \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right)$ 则 $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$ (7-23)

其中， D_0 为扩散常数， Q 为原子从低能位置跃迁到新位置所需克服的扩散激活能。

2. 空位扩散激活能

在置换固溶体中，溶质原子的跃迁相当于空位向相反方向的移动，所以溶质原子扩散流量等于空位的流量。

若平衡空位浓度为 N_v ，扩散原子近邻出现空位的几率 P_v 为：

$$P_v = \frac{N_v}{N} = \exp\left(-\frac{G_f}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{kT} + \frac{\Delta S_f}{k}\right) \quad (7-24)$$

其中， N 是总原子数， ΔG_f 、 ΔS_f 、 ΔH_f 分别是空位形成能、形成熵和形成焓；

如果空间点阵结构的配位数是 Z ，那么每个原子在周围出现空位的几率为 ZN_v 。

而原子具有越过势垒与邻近空位换位的几率则为：

$$\exp\left(-\frac{Q}{RT} + \frac{\Delta S}{k}\right)$$

按照几个独立过程同时出现的几率等于各自几率的乘积的法则，如果原子的自振频率为 ν ，则原子每秒跳跃到空位的频率 Γ 为：

$$\Gamma = \nu Z \exp\left(-\frac{Q_f + Q_m}{RT} + \frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{k}\right) \quad (7-25)$$

其中， Q_f 、 Q_m 分别是空位形成时的扩散激活能和原子跳跃到另一空位需克服的迁移激活能， ΔS_f 、 ΔS_m 是空位形成时的熵变和原子跃迁至另一空位的熵变。

把上式代入 (7-14) 式, 得

$$D = \left[\frac{1}{6} \alpha^2 Z \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{k}\right) \right] \exp\left(-\frac{Q_f + Q_m}{RT}\right) \quad (7-26)$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_f + Q_m}{RT}\right) = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (7-27)$$

$$\text{其中, } D_0 = \frac{1}{6} \alpha^2 Z \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{k}\right)$$

上式中 $Q_f + Q_m$ 项为总的扩散激活能 Q 。由于溶质原子和溶剂原子的化学性质不同, 与空位交换位置时所需的扩散激活能就相差很大。

表7-2列出若干元素的扩散常数 D_0 和扩散激活能 Q 的数值。可以看出空位的扩散激活能比间隙扩散激活能大得多，原因是空位扩散时要先形成空位能。

表 7-2 几种扩散系数的 D_0 与 Q 的近似值

扩散组元	基体金属	$D_0(10^{-5}m^2/s)$	$Q(10^3J/mol)$	扩散组元	基体金属	$D_0(10^{-5}m^2/s)$	$Q(10^3J/mol)$
碳	γ -铁	2.0	140	锰	γ -铁	5.7	277
碳	α -铁	0.20	84	铜	铝	0.84	136
铁	α -铁	19	239	锌	铜	2.1	171
铁	γ -铁	1.8	270	银	银(体积扩散)	1.2	190
镍	γ -铁	4.4	283	银	银(晶界扩散)	1.4	96



7.4 扩散的驱动力和反应扩散

1. 驱动力

菲克第一定律表明：扩散的驱动力是浓度梯度。 当 dC/dx 不等于零时，物质在浓度梯度的驱动下通常是从高处流向低处，但也有特殊情况，比如过饱和固溶体发生分解以及为消除枝晶偏析进行高温退火使成分均匀等属于此类情况，这叫“上坡扩散”。

一般而言，扩散的热力学条件是系统中发生的任何过程总是向自由能降低的方向进行。**系统平衡意味着各组元在各相中的化学位（偏摩尔吉布斯自由能）相等，即各化学位梯度等于零。** 因此，化学位梯度才是扩散的主要驱动力。



2. 反应扩散

在单相扩散过程中，由于没有新相的形成，称为均匀扩散。通过扩散，使固溶体内溶质组元超过固溶体极限而形成新相的扩散叫反应扩散或相变扩散。

许多合金系中存在中间相，在扩散过程中形成中间相。这种扩散有两个过程：一是均匀扩散，二是反应扩散，即在相界面处溶质原子达到一定浓度后，发生化学反应形成新相如金属间化合物（IMC）等。

反应扩散析出的新相与原来的基体相间存在明显的宏观界面，反应扩散的实例有很多，比如钢的渗氮等。

7.5 影响扩散的因素

1. 温度

扩散系数D和温度T存在内在关系，即 (7-23) 式所示的Arrhenius定律：

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (7-28)$$

温度升高，原子热运动加剧，扩散系数增大（图7-6），扩散变得容易。

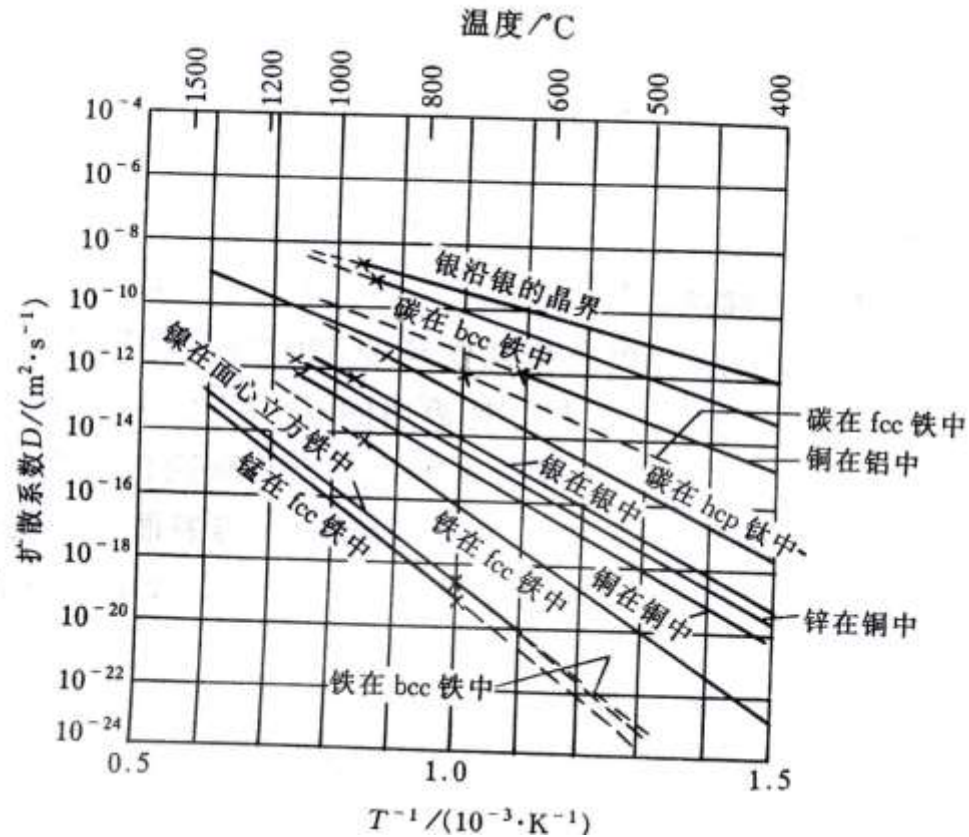


图7-6 扩散系数与温度的关系

2. 原子键力和晶体结构

(1) 原子键力

原子迁移到新位置引起附近原子的晶格畸变，需要部分推开或破坏原子结合键才行。

因此，键力越强，扩散激活能 Q 值越高，扩散越困难。显然，扩散激活能 Q 大，自扩散常数 D_0 就越小。

(2) 晶体结构

原子排列越紧密，原子间结合力越强，扩散激活能越高，扩散系数越小。例如，铁在面心立方点阵的扩散系数比其在体心立方点阵要小，见表7-2。

另外，对称性高的立方晶系中，扩散各向同性，对称性差的扩散各向异性。比如菱方结构的铋，平行与垂直的扩散系数相差1000倍。

3. 固溶体类型和浓度

(1) 固溶体类型

置换固溶体的原子扩散是通过空位实现的。因此，间隙扩散机制所需的扩散激活能明显小于置换型扩散激活能。

例如，H、C、O在 α -Fe中形成的间隙固溶体，扩散激活能分别为8.2、85.4、77.4kJ/mol，而置换型固溶体的扩散激活能大多在180–430 kJ/mol。显然，置换型固溶体的扩散激活能要大得多。

(2) 扩散组元浓度

某一组元的浓度梯度越大，扩散速度也大。

4. 晶体缺陷

晶体中的点、线、面缺陷都会影响扩散。

位错象管道一样，扩散在位错处更易进行，其影响在浓度小时更突出。另外，原子沿晶界扩散比沿晶内扩散快得多。所以，材料服役后的损伤劣化大多出现在晶界上。

5. 第三组元

第三组元对二元合金中组元扩散的影响比较复杂。碳钢中加入强碳化物元素W、Mo、V等，将使碳原子在铁中的扩散速率明显变小，并影响各组元的化学位。

第七章 习题

1. 把P原子扩散到单晶硅中的掺杂工艺是制备n型半导体的常用方法。若将原来的每 10^7 个Si原子中含有一个P原子的1mm厚的硅片，通过扩散掺杂处理后表面达到每 10^7 Si原子中含有400个P原子，试分别按：
(a) 原子百分数/cm, (b) 原子数/ $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}$ 的表示方法计算浓度梯度。硅的晶格常数为 5.43\AA 。
2. 试说明影响扩散的因素。
3. 试利用公式 $D = \alpha^2 P \Gamma$ ，解释各个因素对扩散的影响。