



评述

金属熔体扩散的研究进展

朱纯傲, 耿永亮, 张博*

合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009

*联系人, E-mail: bo.zhang@hfut.edu.cn

收稿日期: 2012-02-03; 接受日期: 2012-03-16; 网络出版日期: 2012-04-27

国家自然科学基金(批准号: 51171055)、高校全国优秀博士论文作者专项资助项目(编号: 201149)和教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目

摘要 金属熔体的扩散既是熔体设计材料过程的重要参量, 也是凝聚态物理领域研究物质输运性质的重要内容. 然而由于实验测量上的困难, 其相关研究进展不是很显著. 在国内, 熔体扩散的实验研究几乎是空白, 理论研究也很少. 本文结合最新的基于 X-射线成像的原位测量技术及中子散射技术来系统介绍目前金属熔体扩散的测量手段, 并归纳和总结了地面和空间环境下的扩散实验测量结果; 同时对扩散机制的理论模型也作了简单的介绍; 最后展望了熔体扩散研究的前景以及在我国开展熔体扩散研究的必要性.

关键词 金属熔体, 扩散系数, 测量技术, 空间实验, 扩散机制

PACS: 07.85.Tt, 07.87.+v, 61.25.Mv, 66.10.cg

doi: 10.1360/132012-100

金属熔体的扩散行为在熔体的凝固过程中扮演重要的角色, 是影响晶体形核和长大过程的关键动力学参数. 在一些合金体系的研究中还发现, 改变熔体的扩散系数能够直接改变凝固组织的成分分布和微观形貌(如枝晶的大小等)^[1], 因此, 金属熔体的扩散系数也是进行金属材料设计的必备参数之一. 另外, 考虑到金属熔体是一类特殊的无序结构体系, 其结构相对简单(可以用硬球密堆积模型来描述), 因此研究这样一种体系的质量输运性质, 有助于深入认识无序态系统传质过程的一般规律. 同时对于某些独特的合金体系, 其熔体的扩散行为也相应地表现出特殊性, 例如在块体金属玻璃合金熔体中, 其扩散

系数比一般简单金属熔体小 2, 3 个数量级, 表现出典型的慢的扩散行为^[2–4], 因此研究熔体的扩散系数也是认识合金熔体性质的重要方面. 从 1855 菲克扩散定律的发现和 1905 年爱因斯坦发表的关于布朗运动的论文以来, 人们对液体扩散现象的研究已经有一百多年的历史了, 但人们对液态金属扩散行为的研究只有几十年的时间, 测量技术和理论都不成熟. 比如说, 用不同的方法测量同一体系的扩散系数往往差异很大, 有的差别甚至超过 1 倍^[5]. 为了减小误差, 日本、德国、俄罗斯(前苏联)和美国等研究人员用不同的实验装置在太空中做实验^[6], 以力求避免地面上的重力因素对扩散过程的影响. 最近, 中子散射技术

引用格式: 朱纯傲, 耿永亮, 张博. 金属熔体扩散的研究进展. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2012, 42: 619–630

Zhu C A, Geng Y L, Zhang B. Diffusion in liquid metals (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2012, 42: 619–630, doi: 10.1360/132012-100

和核磁共振技术(NMR)的应用也用于测量合金熔体的扩散系数^[7,8]。当然除了实验手段外, 计算模拟的方法也被用于计算一些简单熔体的扩散系数^[9]。为了解释液态金属的扩散现象, 已经提出了很多理论模型, 如空穴理论^[10](类似于固体中的空位)、流体动力学模型^[11-13]、硬球模型等^[5]。但是与固态金属扩散相比, 人们对液态金属扩散的基本机制的认识还十分欠缺。总而言之, 扩散系数的精确测量对实际生产和科学研究都是必不可少。

1 测量技术

1.1 自扩散系数的测量

金属熔体中的自扩散是指某个元素自身的扩散, 它是由于原子自身的密度涨落而引起的随机的原子迁移过程, 其驱动力不是浓度梯度, 而是热振动, 类似于布朗运动。从布朗运动出发, 对于给定的某个示踪原子, 爱因斯坦曾经推导出其自扩散系数为^[11,14,15]

$$D_s = \frac{r^2(t)}{6t}, \quad (1)$$

其中, $r^2(t)$ 为在足够长时间 t 内原子的位移平方的平均值。即在足够长时间后, 原子位移平方的平均值和时间成正比, 这一比例系数就是该原子的自扩散系数。

目前, 主要有三种技术来测量金属熔体的自扩散系数, 它们是长毛细管技术法(Long Capillary)^[16]、放射性原子示踪技术(Radioactive Tracer)^[17]和中子散射技术(Neutron Scattering)^[18,19]。长毛细管测量技术使用最早, 也最简单, 主要用于自扩散系数的测量, 它需要将同位素放在扩散样品的一端, 将样品升高到特定温度, 然后进行扩散, 通过分析凝固后样品中同位素的含量以及位置, 可以利用这种边界条件下的菲克第二定律拟合数据, 从而测量某种元素的自扩散系数 D_s , 如式(2)所示, 图 1 为测量原理示意图, 图中虚线表示自然条件下某种同位素在其正常非同位素原子中的浓度:

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

其中, D 为自扩散系数, t 为扩散时间, α 为 $t=0$ 时同位素的总含量, x 为扩散距离。

放射性原子示踪技术类似于上面的长毛细管技术法, 主要区别是这种技术能实现原位测量, 该技术

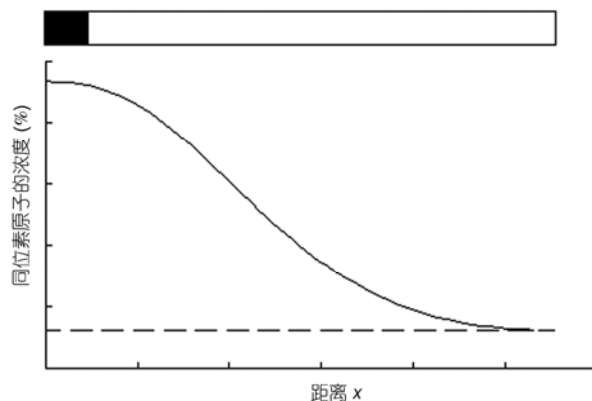


图 1 长管技术原子自扩散系数测量原理示意图

Figure 1 Schematic diagram of self-diffusion measurement with long capillary technique.

在测量过程使用的是带有放射性的同位素(^{32}P , ^{57}Co 等), 同时利用闪烁计数器每隔一段时间记录一下放射性同位素的扩散深度, 再利用式(3) (菲克第二定律的求解)得到自扩散系数^[17]:

$$C(t, x) = \frac{I_0}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (3)$$

其中, D 为自扩散系数, t 为扩散时间, I_0 为 $t=0$ 时放射性元素的含量, x 为扩散距离。

中子散射技术^[18]可以实现自扩散系数的精确测量, 该技术能够在皮秒量级内探测到金属熔体原子尺度的动力学行为。实验测得不同空间角度下的中子散射强度, 以此数据为基础, 通过转换得到测量原子的相关函数 $\Phi(q, t)$ 与时间 t 的依赖关系, 如式(4)所示, 其中 q 为散射波矢, f_q 为德拜-瓦勒因数(Debye-Waller Factor), τ_q 为弛豫时间, β_q 形状因子, 利用此关系, 通过拟合不同温度下的测量数据, 从而得到平均弛豫时间 τ_q , 同时, 在 q 趋向于 0 的极小值范围(即长程运动范围), τ_q 与 q^2 符合式(5), 其中 D 即为扩散系数。

$$\Phi(q, t) = f_q \exp\left[-(t/\tau_q)^{\beta_q}\right], \quad (4)$$

$$D = (\tau_q q^2)^{-1}. \quad (5)$$

1.2 互扩散系数的测量

在浓度场中, 金属熔体的扩散行为遵从菲克第一定律(稳定扩散)和菲克第二定律(不稳定扩散), 在菲克第一定律中, 扩散能量 $J(x, t)$ 与浓度梯度成正比关系, 即 $J(x, t) = -D \text{grad}C(x, t)$, 其中 D 就是互扩散系

数. 但互扩散系数 D 与自扩散系数 D_s 有很大区别, 可以说自扩散系数是互扩散系数的推广.

扩散系数测量的基本思想如图 2 所示, 把成分 A (如 Sn) 和成分 B (如 Zn) 做成细棒紧靠在一起加热至熔融状态(如图 2(a)所示), 保温一段时间, 然后冷却, 最后得到一个成分(如图 2(b)所示), 我们对这个成分进行分析(如做 EDS 实验), 可以得到某一元素的浓度(如 C_{Sn})距离 x 随的变化曲线(如图 3 所示), 由于这个曲线符合菲克定律, 因此我们可以通过求解菲克定律来获得互扩散系数.

求解互扩散系数的基本方法是根据非稳态扩散方程, 结合初始条件和边界条件来求解互扩散系数. 以上述的 Sn-Zn 扩散为例, 初始条件和边界条件如下:

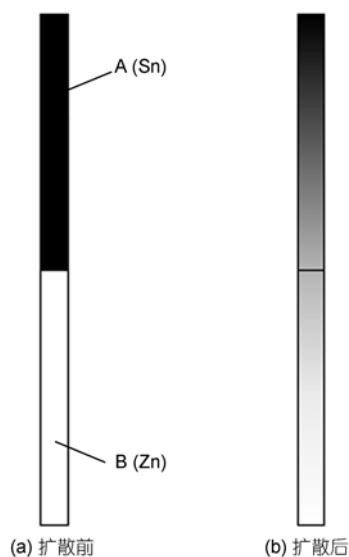


图 2 液态金属扩散示意图

图中用灰度表示 Sn 的浓度

Figure 2 Schematic diagram of diffusion in liquid metals.

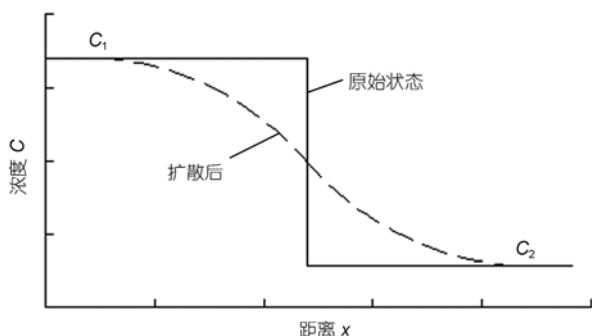


图 3 扩散过程中溶质原子的再分布

Figure 3 Redistribution of solute atoms in the diffusion process.

$$C = C_1, \quad (t = 0, x < 0), \quad (6)$$

$$C = C_2, \quad (t = 0, x > 0), \quad (7)$$

$$dC/dx = 0, \quad (t > 0, x = \text{正负无穷}), \quad (8)$$

以及菲克第二定律:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (9)$$

可以解得:

$$\frac{2(C_2 - C(x, t))}{C_2 - C_1} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right). \quad (10)$$

菲克定律是求解扩散系数的传统方法, 它只是一种非线性拟合方式, 在拟合过程中, 我们可以对扩散系数进行估计, 并且它有一定的物理意义. 当然, 也可以用其他方法对扩散系数做出估计, 后面还会讨论扩散的理论模型.

金属熔体的互扩散系数的测量装置主要有 3 种^[20], 即毛细管-熔池装置、长毛细管装置和旋切单元装置. 毛细管-熔池装置是将一种液态金属或合金盛在毛细管内, 在一定温度下将其浸入盛有另一种液态金属或合金的大熔池内. 经过一段时间将毛细管从熔池内取出, 测出溶质元素的浓度分布剖面图, 从而算出扩散系数^[21], 但此大熔池会产生较大的对流, 熔池中的对流会一定程度上延伸到毛细管中^[22], 产生较大的误差. 长毛细管装置及其改进是测量扩散系数的传统方法^[1], 旋切单元装置^[6, 23, 24]是对长毛细管装置的改进, 其主要特点是可以在高温下(扩散金属熔点以上)通过转动把毛细管分成若干段(如每段高度 1 mm), 然后冷却, 以消除冷却过程中的扩散和体积变化对测量结果的影响, 如图 4 所示.

由于技术条件和实验环境等因素的限制, 扩散系数在测量过程中总会存在误差, 一般情况下误差有 10%–50%, 并且实验的重复性很差^[25], 对其影响最大的就是对流, 因为对流引起的原子迁移会妨碍甚至大于扩散引起的原子迁移^[26], 因此, 扩散实验过程中要尽可能的减小对流. 影响对流的因素有重力、温度差和浓度差, 以及由于表面张力引起的马拉高尼流^[27]; 此外, 加热和冷却过程中的扩散, 加热过程中的热膨胀和体积变化和理论模型的精度等都会对测得的扩散系数产生影响^[28]. 冷却过程中凝固或结晶过程对结果的分析也有影响^[1]. 为了减少对流, 一般毛细管的内径为 0.5–2 mm^[28], 但当内径小于 1 mm 时, 扩散速率会因为壁效应而减小^[5].

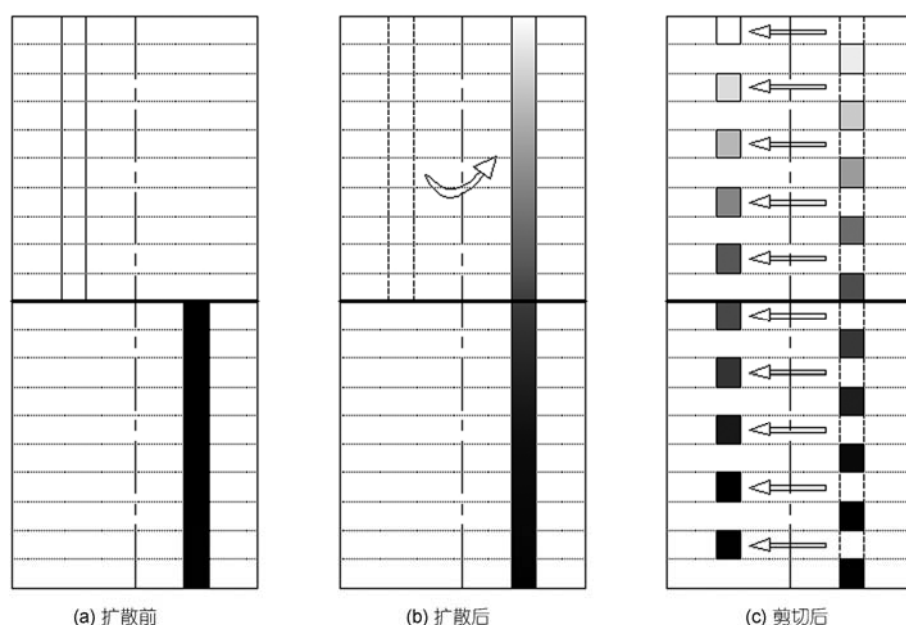


图 4 旋切单元装置原理示意图
Figure 4 Schematic diagram of shear cell method.

为了减小实验误差,一种比较先进的基于 X-射线成像的原位测量技术^[1,29]被应用到互扩散系数的测量上,该技术采用了能够连续发出同一强度 X-射线的 X-射线源及其成像装置,并与长毛细管装置结合起来,实现了原位测量,其基本原理示意图如图 5 所示, X-射线源发出的 X-射线透过实验样品打到探测器上,在样品长度方向上会得到不同强度的像,再转化为某种元素的浓度在样品长度方向上的分布,得到浓度分布剖面图,探测器每隔 4 s 就会测得一条浓度分布曲线,因此实验过程中会得到一系列曲线,可以分析从加热熔化到冷却凝固全过程的原子扩散行为,因此,有效消除了加热和冷却过程中的扩散以及热膨胀等一系列因素对实验结果的影响.另外,该技术还能得到原子扩散层的深度随时间的变化曲线,能够有效分析实验过程中由于对流等外界因素对实验结果造成的影响.总体来说,这种技术能够非常精确地测量扩散系数,其实验误差主要来自重力引起的对流,这对地面实验来说一直是一个难题.

除了传统的测量技术以外,也有一些人提出了比较创新的扩散系数测量方法,如中国科学院物理研究所的赵德乾等人^[25]建立了一种用薄膜封装扩散偶(复合三层膜)的方法来测量液态金属扩散系数.整个装置尺寸非常小(每层膜在几十纳米到几百纳米左

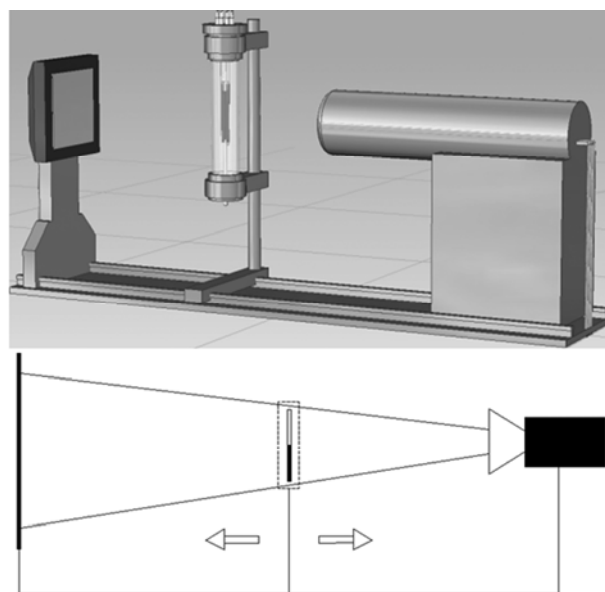


图 5 基于 X-射线成像的原位测量技术示意图
Figure 5 Schematic diagram of *in situ* X-ray radiography technique for diffusion measurements.

右),因此可以有效避免重力对流和马拉高尼流,同时外面的薄膜又可以防止液态金属的氧化,通过选择合适的薄膜和基体材料,该装置可以测量各种温度下的扩散系数.用这种技术测得的 Bi-In 互扩散系

数与微重力下的实验结果相近, 测量精度较高. 同时, 中国科学院物理研究所的潘明祥等研究者建立了在扩散退火过程中用测量毛细管单元的一小段电压降来计算杂质在液态金属中扩散系数的方法, 这一方法的特点是对对流、气体杂质和热电现象的敏感性(原文用乌克兰文发表). 该系统能够避免对流对实验结果的影响. 但是不知道什么原因, 这两种技术都没有得到广泛的应用. 另外, Weber 等人^[30]利用很有创意的技术来研究金属熔体的扩散特性, 他们根据空气动力学理论让实验样品悬浮在空中, 创造了一个无容器悬浮(Containerless Method)的实验环境, 避免了样品的接触式污染, 同时利用了激光加热技术, 光学高温计的温度测量技术和 X-射线成像或核磁共振(NMR)原位测量技术. 此装置可以对冷却过程进行有效的控制, 因此可以观察过冷液体的扩散行为, 探究液态的无序结构与固态的晶体结构之间的关系^[30-32].

1.3 空间实验结果

空间实验最大的优势就是避免了重力对实验结果的影响, 国外对空间扩散系数的测量起步较早, 从 20 世纪 70 年代开始, 人们就意识到微重力环境是测量扩散的理想环境, 最早在 1973 年, Ukanwa 就在太空中做了第一个扩散实验, 他利用同位素标记的方法测量了 ^{65}Zn 在 Zn 中的自扩散系数, 通过与地面实验数据进行比较, 发现空间实验能够有效减小对流的影响^[6].

在 80 到 90 年代, Mathiak 等人^[26]进行了多项空间扩散实验, 主要实验任务有 FSLP 任务(1983), 以及由德国太空运行中心(GSOC)负责的 D1 任务(1986)和 D2 任务(1993), 所用的实验装置是长毛细管装置, 主要研究在温度梯度下液态金属的扩散行为. 结果显示, Sn, In 和 Sb 等元素的自扩散系数 D 与热力学温度 T 的平方成线性关系, 即 $D=AT^2$ (其中 A 是与元素种类有关的常数), 这与分子动力学模拟的结果相一致, 并且给出了不同元素的比例常数 A , 如 Sn 在 ^{112}Sn 中的自扩散比例常数 A 为 $(7.53\pm 0.7)\times 10^{-11} \text{ cm}^2/(\text{s}\cdot\text{K}^2)$. 但是并不是所有元素都很好的符合这种关系, 有人提出这只是某些元素的特有现象, 具体结果还有待进一步研究.

此外, Malmejac 和 Praizey 等人在 FSLP 任务中用旋切单元装置测量了 Co 在 Sn 中的热迁移系数, 这是

空间实验中首次使用旋切单元装置^[6]. 随后, 他们又在美国国家航空航天局(NASA)的美国航天飞机第 9 次飞行任务(1983)中用旋切单元装置研究了微重力下 Co-Sn 合金的热迁移特性, 指出重力对流可能掩盖了热迁移现象, 因此, 空间实验为研究热迁移行为提供了理想的环境.

俄罗斯在空间扩散系数的测量方面也做了大量的工作, 早期的苏联空间站(MIR)为扩散实验提供了很好的平台, 他们测得的扩散系数数值比 Froberg 等人测的小, 并且发现在微重力下液态金属的扩散系数并不随着温度的平方成线性关系^[33]. 当然, 他们的实验数据也存在很大的误差, 其主要原因是无法实现原位测量. 2005 年, 俄罗斯发射了一颗返回式科学实验卫星(FOTON-M2 任务), 在此次任务中, Griesche 等人^[34]利用长毛细管装置研究了 ^{108}Pd , ^{65}Cu 和 ^{62}Ni 在 $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ 中的扩散行为, 以及 ^{108}Pd 和 ^{62}Ni 在 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 中扩散行为, 研究发现不同元素的扩散系数相差不大, 并与 Pd 基块体非晶合金的结构模型有关. 另外, Suzuki 等人^[35]也在这次任务中用旋切单元装置研究了 PbGa_5 (Pb 有同位素标记)在纯 Pb 中的扩散行为, 并与地面扩散实验作比较, 发现二者趋势是一致的, 主要区别是测量误差的大小, 并且发现 Pb 在 $\text{PbGa}_5\text{-Pb}$ 中的互扩散系数与其自扩散系数相差不大, 同时发现扩散系数与温度的关系符合幂律关系(Power Law), 即 $D=AT^n$ (此处 $n=2.4$).

从 90 年代初期开始, 日本研究者在美国的航天飞机和日本的探究火箭上做过一些液态金属扩散的实验, 主要采用长毛细管装置和旋切单元装置, 例如日本研究者 Dan 等人利用长毛细管装置在 SL-J 任务(1992)中做了 AgAu 合金的扩散实验^[6], Nakata 等人在 D2 任务中测量了 InSb 合金的扩散系数, 日本研究者还利用长毛细管装置在比 Froberg 更高的温度下测量了 Sn 的自扩散系数. 近几年日本宇宙航空研究开发机构(JAXA)正在发展自己的空间站, 并已经将他们自己的“希望”号压力舱送上国际空间站, 日本研究者准备在自己的空间平台上做扩散实验, 他们制成了集成化很高的旋切单元装置, 能有效抑制凝固阶段的扩散, 为提高空间实验的精确度打下了基础.

国内做扩散研究的较少, 在空间实验上更是一片空白. 前面介绍的基于 X-射线成像的原位测量技术的主要误差就是来自重力对流的影响, 因此, 如果能在空间上实现这种原位测量, 将会大大提高扩散

系数的测量精度.

2 前人的测量结果

前人在扩散系数的测量方面做出了很多探索, 在传统的低熔点的金属(如 Pb, Bi, Sn 等)中, 人们做了大量的研究^[19,20,22,23,26,36], 对扩散测量技术的发展和理论理解很有指导意义, 但受外界条件和测量技术的限制, 测量的精度和重复性都不是很好.

2.1 自扩散系数的测量结果

目前, 在自扩散的测量中, 人们主要研究了扩散系数与温度的关系, 其依赖关系主要有 3 种: (1) 符

合 Arrhenius 关系^[18,19,23]; (2) 符合线性关系^[36]; (3) 符合平方关系^[26] (以及其推广 $D_s=AT^n$ ^[34]); 其部分测量结果如表 1 所示.

2.2 互扩散系数的测量结果

在互扩散系数的测量中, 人们希望不断地改进测量技术以获得更精确的测量结果, 在这个过程中, 出现了大量很有创新性的测量技术和想法, 如目前先进的基于 X-射线成像的原位测量技术^[1,29], 同时人们还研究了互扩散与自扩散的联系, 大大推动了扩散机制的理论模型研究. 另外, 德国研究者 Griesche 等人^[16,34]还研究了 Pa 基非晶中原子的自扩散和互扩散行为, 部分互扩散系数的测量结果如表 2 所示.

表 1 自扩散系数的部分测量结果

Table 1 Part of the results of the measured self-diffusion coefficients

元素	实验	扩散系数 $D/10^{-9} (\text{m}^2 \text{s}^{-1})$	温度 $T (\text{K})$	结果	时间	参考文献
Sn	综合前人的测量结果	2–10.05 (估计值)	500–1700	$\ln D$ 与 T^{-1} 成线性关系 (即 Arrhenius 关系)	2006	[23]
		6.06	943			
		7.29	993			
Al	中子散射测量技术	8.73	1043	实验结果与 Stokes-Einstein 公式的计算结果相近, 扩散系数与温度依赖关系符合 Arrhenius 关系	2011	[19]
		9.73	1093			
		11.07	1143			
		12.45	1193			
Sn	综合前人的测量结果	$D=A(T-T_m)+D_m$	500–1500	$A=12 \times 10^{-8} \text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{K}^{-2}$, $D_m=1.8 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	1980	[36]
Sn(¹¹² Sn)	FSLP 任务	$A=(7.53 \pm 0.07) \times 10^{-11} \text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{K}^{-2}$	270–775°C			
Sn(¹²⁴ Sn)	FSLP 任务	$A=7.33 \pm 0.02 \times 10^{-11} \text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{K}^{-2}$	270–775°C			
In(¹¹³ In)	D2 任务	$A=(8.32 \pm 0.08) \times 10^{-11} \text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{K}^{-2}$	250–750°C	自扩散系数与温度的平方成正比关系, 即: $D_s=AT^2$	1996	[26]
Pb(²⁰⁴ Pb)	D2 任务	$A=(5.06 \pm 0.15) \times 10^{-11} \text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{K}^{-2}$	350–1055°C			
Sb(¹²³ Sb)	D2 任务	$A=6.32 \pm 0.01 \times 10^{-11} \text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{K}^{-2}$	700–800°C			
Cu		3.97	1423			
Ag		2.56	1273			
Li		5.76	453			
Na		3.955	387			
K		3.64	343			
Rb		2.45	313			
Cs		2.69	303			
Hg		1.1455	273			
Pb		1.935	623			
Cu		3.97	1356.15	具体信息见文献[13]	1999	[13]
In		1.665	429.55	中的参考文献[15,16]		
Zn		2.045	692.55			
Ga		1.655	302.93			
Sn		2.18	504.99			
Bi		0.8002	544.10			
Ag		2.65	1233.65			
Tl		2.009	575.65			
Cd		1.78	594.05			

表 2 互扩散系数的部分测量结果

Table 2 Part of the results of the measured interdiffusion coefficients

合金系	元素	实验和装置	扩散系数 D (m ² s ⁻¹)	温度 T (K)	结果与说明	时间	参考文献	
Ag-Ag ₉₅ Au ₅	Au	切单元+微重力+X-射线荧光分析	2.36×10 ⁻⁹	1300	测量结果可以用来评价重力流对实验的影响	2005	[6]	
SnBi ₃ -Sn	Bi	切单元(蓄水池提供压力)+1 g 环境 + AAS 检测	2.41×10 ⁻⁹	300	几乎没有对流, 与微重力和磁场中数据一致	2007	[24]	
			4.35×10 ⁻⁹	500				
			7.62×10 ⁻⁹	800				
Zn-Sn	Zn	切单元和长毛细管	$D_{\text{Zn}} \geq D_{\text{Sn}}$	熔点以上 200°	扩散系数与扩散原子半径和 EB 价有关	2006	[23]	
Pb-Sn	Pb		$D_{\text{Sb}} \approx D_{\text{Sn}}$					
Sb-Sn	Sb		$D_{\text{Ag}} \approx D_{\text{Sn}}$					
Ag-Sn	Ag		$D_{\text{Pb}} < D_{\text{Sn}}$					
Bi-Sn	Bi		$D_{\text{Bi}} < D_{\text{Sn}}$					
Bi-Sn	Sn	X-射线原位测量	2.83×10 ⁻⁹	723	根据曲线异常形状能检测到非扩散因素造成的质量传输	1989	[20]	
Mo-Zr ₅₇ Nb ₅ Cu _{15.4} Ni _{12.6} Al ₁₀	Mo		$D=1.13 \times 10^{-5} \exp[-1.95/(k_{\text{B}}T)]$	593—673	可研究 Nb 的自扩散行为, $\ln D$ 与 T^{-1} 成线性关系, 金属玻璃中扩散比正常金属中的扩散慢一个数量级	2003	[2]	
B-Zr _{46.8} Ti _{8.2} Cu _{7.5} Ni ₁₀ Be _{27.5}	B	将扩散元素做成毫微米级的膜放到基体上进行实验	7.5×10 ⁻²²	553	在 T_{g} 点以上和以下研究其扩散行为	2001	[3]	
			8.9×10 ⁻²⁰	606				
Fe-Zr _{46.8} Ti _{8.2} Cu _{7.5} Ni ₁₀ Be _{27.5}	Fe		4.0×10 ⁻²³	553				
			1.8×10 ⁻²⁰	606				
Zr ₄₁ Ti ₁₄ Cu _{12.5} Ni ₁₀ Be _{22.5}	B		$D=1.22 \times 10^5 \exp[-2.97/(k_{\text{B}}T)]$	>593	在 585 K 以上和以下, 化学扩散(互扩散)特性有很大区别, 与其弛豫行为有关, 实验误差为±30% (Fe, Co, Al, Be 的扩散见原文献)	1999	[4]	
Zr _{46.75} Ti _{8.25} Cu _{7.5} Ni ₁₀ Be _{27.5}	B		$D=1.73 \times 10^5 \exp[-1.80/(k_{\text{B}}T)]$	<593				
			$D=2.84 \times 10^2 \exp[-2.59/(k_{\text{B}}T)]$	>585				
			$D=1.89 \times 10^4 \exp[-1.87/(k_{\text{B}}T)]$	<585				
Bi-In	Bi	复合三层膜测量方法	6.5×10 ⁻⁹ (详细结果见原文献)	773	能够有效抑制对流, 结果较精确	1999	[25]	
Ga-Zn	Ga, Zn	X-射线原位测量	$D_{\text{Ga}}=3.7 \times 10^{-9}$ $D_{\text{Zn}}=2.9 \times 10^{-8}$	413	至少存在±15%的误差	2002	[28]	
Al-Cu	Cu	长细管装置+X-射线原位测量	约为 7×10 ⁻⁹ , 具体数据见原文献	983	温度相同时, 扩散系数随合金组分的变化较小, 并研究了自扩散与互扩散的关系	2010	[1]	
^{110m} Ag-Sn	^{110m} Ag	用切单元装置测量	$D=1.72 \times 10^{-11}(T-T_{\text{m}})+2.07 \times 10^{-9}$	621—1853	$D=A(T-T_{\text{m}})+D_{\text{m}}$	1980	[36]	
¹²⁴ Sb-Sn	¹²⁴ Sb		$D=1.06 \times 10^{-11}(T-T_{\text{m}})+2.23 \times 10^{-9}$	589—1705				
¹⁹⁵ Au-Sn	¹⁹⁵ Au		$D=1.77 \times 10^{-11}(T-T_{\text{m}})+1.3 \times 10^{-9}$	693—1853				
Al-AlNi ₁₀	Al	长细管装置+X-射线原位测量	(6.5±0.3)×10 ⁻⁹	1173	建立穿透深度与时间的依赖关系, 可以分析对流对扩散的影响	2010	[29]	
Sn-Pb	Sn	长细管-熔池测量装置, 产生的误差较大	$D=1.1 \times 10^{-7} \exp[-25200/(RT)]$	668—1031	Sn 的浓度范围: 0—74at%	1999	[22]	
Pb-Sn	Pb		$D=1.3 \times 10^{-8} \exp[-22600/(RT)]$	668—1031	Pb 的浓度范围: 0—26at%			

3 扩散机制的理论模型

液体的动力学特性极其复杂, 既不能用气体动力学理论来解释, 也不能用固体的原子受空间势阱限制的假设. 但也有人提出了很多理论来解释液体的特征, 如早在 20 世纪 40 年代, Born 和 Green^[37]就用力学和统计学来研究液体的特征, 如黏度系数, 热传导特性以及自扩散规律等.

3.1 空穴理论

空穴理论认为液态金属中存在原子级大小的空穴, 液态金属原子的扩散机制类似于固态原子在空位中的扩散^[38,39]. 空穴理论假设扩散系数与活化能之间符合 Arrhenius 关系^[39], 这与部分扩散系数测量结果是一致的, 特别是比较先进的中子散射技术的测量结果^[18,19].

Cahoon 等人^[10,40,41]的空穴理论利用了由 Enge-Brewer 理论给出的溶质和溶剂的 Engel-Brewer 价数来计算扩散系数. 空穴理论认为自扩散的活化能与熔点 T_m 成线性关系, 即

$$Q_0^L = 0.17RT_m(16 + V_0), \quad (11)$$

其中, R 是气体常数, V_0 是 Engel-Brewer 价数(体心立方晶格取 1, 密排六方晶格取 2, 面心立方晶格取 3).

互扩散的活化能可用下式来计算:

$$\Delta Q^L = Q_2^L - Q_0^L = -\frac{0.17Z_2V_0e^2\alpha}{(11a/16)}\exp[-(11qa/16)], \quad (12)$$

其中, Q_2^L 为互扩散的活化能, Z_2 为有效价(Effective Valence), 上标 L 代表液体. 该理论能很好解释元素在 Al, Ga, Ag 中的扩散, 也能部分解释 Cu, Pb, Sn 中元素的自扩散和互扩散.

不同于这里的空穴理论, 也有人从空穴密度的角度来计算扩散系数, 认为空穴浓度梯度是扩散的推动力, 这种理论虽然能解释部分扩散行为, 但存在很大的问题, 因为空穴密度的计算本身就存在问题, 最明显的一个证据就是自扩散中不存在空穴浓度梯度(Bardeen)^[42], 但是仍然存在自扩散现象.

3.2 流体动力学模型(爱因斯坦方程)

流体动力学模型起源于爱因斯坦对布朗运动的研究. 自从 1827 年苏格兰植物学家布朗首次发现花粉颗粒在液体中的无规则运动, 半个多世纪以来, 人们一直在研究微小颗粒在液体中的运动规律(例如研

究颗粒的运动速度), 但一直没有重大突破. 1905 年, 爱因斯坦从统计力学的角度分析了布朗运动, 建立了扩散常数与流体黏度之间的关系(爱因斯坦方程), 研究颗粒的扩散位移而非运动速度, 他还推测颗粒位移的均方根与时间的均方根成比例关系^[11], 从此统计学成为研究物理问题的重要部分.

流体动力学模型的核心是 Stokes-Einstein 公式, 即为

$$D = \frac{k_B T}{f} = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_0}, \quad (13)$$

其中, f 为溶质的摩擦系数, k_B 为玻尔兹曼常数, η 为溶剂黏度, R_0 为溶质半径, T 为热力学温度. 其推导的前提是假定刚性球型溶质在连续溶剂中扩散^[12], 当溶质与溶剂比值超过 5 时, 此关系比较准确; 当溶质与溶剂比值小于 5 时, 方程则不再成立, 且溶质越小, 越不准确. 同时对于高黏度的溶剂, 偏差也特别大. 也有人对 Stokes-Einstein 公式进行了推广, 我们可以称之为液体中扩散的非 Stokes-Einstein 关系(见参考文献[12]中的表 5.2-3).

有人用流体动力学模型来研究自扩散行为^[13], 不过 Chauhan 等人考虑分子的实际运动情况, 认为 Stokes-Einstein 公式可改写为下式, 且他们认为自扩散中 α 应取 4, 并说明了利用 Protopapas 和 Parlee 给出的温度依赖的 Protopapas-Parlee 原子半径更符合实际结果, 数据见表 1, 部分金属的自扩散系数理论值与实验值对比如图 6 所示, 由图可见, 除部分元素外,

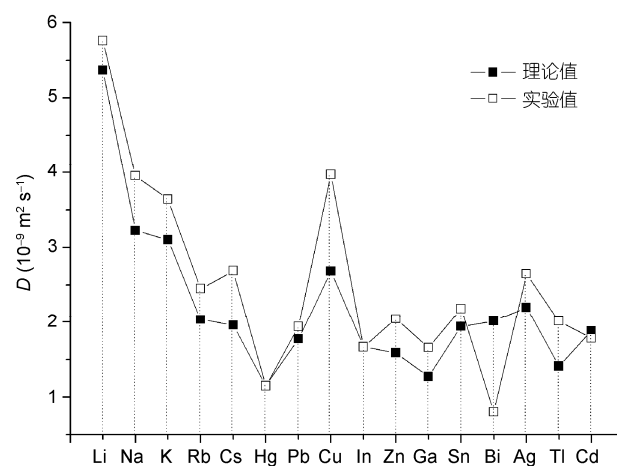


图 6 部分元素自扩散系数理论值与实验值的对比
Figure 6 The comparison of theoretical and experimental values of self-diffusion coefficients in some elements.

该模型推测的自扩散系数与实验值一致性较好(计算过程中所用的为 Goldschmidt 直径). 也有人从纯数学的角度来推导和研究爱因斯坦方程^[43], 这里不多作介绍.

$$D = \frac{k_B T}{\alpha \pi \eta R}, \quad 4 \leq \alpha \leq 6. \quad (14)$$

3.3 硬球模型

硬球模型把每个原子看成是硬的、完全弹性的小球, 因此当他们远离一段距离时, 他们之间完全没有力的作用, 在每两次碰撞之间, 小球都做匀速直线运动. 硬球模型是硬椭圆模型的特例. 利用硬球模型的假设可以描述液态金属的很多性质, 如过热熵、自扩散系数、黏度系数以及表面张力等^[44], 其中自扩散系数和黏度系数如式(15)和(16)所示:

$$D_{HS} = 0.049 \Gamma_E \sigma^2 \exp(S_E / N k_B), \quad (15)$$

$$\eta = k_B T / (2 \pi \sigma D_{HS}), \quad (16)$$

其中, D_{HS} 是硬球模型中的自扩散系数, Γ_E 是碰撞频率, σ 是硬球半径, S_E 是过热熵, k_B 是布尔兹曼常数, η 是黏度系数.

传统思路是给出了液态金属的黏度系数, 可以利用 Stokes-Einstein 公式来估算液态金属的扩散系数, 误差可达 20%^[12]. 在硬球模型中, 自扩散系数可由式(15)计算得到, 因此, 可以由此来检验 Stokes-Einstein 公式的正确性以及应用条件^[44], Stokes-Einstein 公式认为 $2 \pi D \eta \sigma / k_B T = 1$, 根据 Enskog 理论^[44,45]的推测, 在真正的液态金属中, 这个比值 C 可能在 0.8–1^[44]. 这可能与 Stokes-Einstein 公式在推导过程中的假设有关, 实际情况与理想状态下的假设总会存在一定偏差.

通过研究 Fe, Co, Ni, Cu, Ag 和 Au 在熔点附近的原子扩散特性, 发现硬球模型中的自扩散系数 D_{HS} 与实验数据相吻合, 但黏度系数 η 与实验数据相比整体偏小, 特别是 Cu. 在 Fe, Ni 和 Ag 中, 如果把上面提到的比值 C 由 1 变为 0.82 的话, 上述黏度系数 η 的计算值与实验值误差就在 6% 左右^[44].

3.4 Darken 公式与扩散

Darken 公式是从热力学的角度来推导扩散系数, 认为化学位梯度是扩散的推动力^[42], 在二元合金中, Darken 公式的数学表达式如下:

$$D_2 = C_2 M_2 \frac{\partial u_i}{\partial C_2} = k T M_2 \left[1 + N_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial N_2} \right], \quad (17)$$

$$D_2^{\text{diff}} = (N_1 D_2^* + N_2 D_1^*) \left[1 + N_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial N_2} \right], \quad (18)$$

其中, D_2 表示二元合金中第二组元的互扩散系数(由菲克定律给出的扩散系数), D_1^* 和 D_2^* 表示各组元的自扩散系数, N_1 和 N_2 表示各组元的原子百分数, u_i 是化学位, γ_2 是活动系数, M_2 是迁移率(在单位驱动力下原子的运动速率), D_2^{diff} 表示二元合金系中第二组元的互扩散系数(一切导致扩散的因素产生的扩散系数). 这与爱因斯坦方程($D_i = k T M_i$)有共通之处, 对于理想溶液和理想稀溶液, $\gamma_i = 1$, 式(17)可化为 $D_2 = k T M_2$, 对于非理想溶液, $1 + N_2 \partial \ln \gamma_2 / \partial N_2 > 0$ 时, 为顺扩散, 根据菲克第一定律, 物质由高浓度区向低浓度区流动导致浓度均匀化; $1 + N_2 \partial \ln \gamma_2 / \partial N_2 < 0$ 时, 为逆扩散, 物质由低浓度区向高浓度区流动导致溶质偏聚或分相. 这也就是为什么实验数据与菲克定律的偏移可以用热力学因素来解释, 式(16)建立了自扩散与互扩散的关系式^[1,42], 在参考文献[1]中, 作者用 Darken 公式的热力学因素以及动力学因素两方面来解释 X-射线成像技术的实验结果与中子散射实验结果的差别, 说明单纯利用自扩散系数和热力学因素无法计算扩散系数.

3.5 关于扩散推动力的讨论

扩散系数不只是一个质量传输系数, 也包含热力学和动力学因素^[1,12], 不同的理论模型得到的扩散系数也有不同的物理意义^[42]. 扩散系数既是反映扩散介质结构又是反映质点扩散机制的一个物性参数.

菲克定律认为浓度梯度是扩散的推动力, 但实际上并不总是这样. 浓度梯度推动扩散会导致浓度均匀化, 但是并非所有扩散都导致浓度均匀(例如上坡扩散^[46]). 此外, 在某些合金中, 还存在异常扩散, 如 Fe 在 Al 中的扩散速度约为 Cu 在 Al 中的扩散速度的一半^[47]. 有很多研究者从能量(化学位)的角度寻找扩散的推动力, 包括空穴理论里面用到的 Arrhenius 关系, Darken 公式以及 DOCC 位置^[41]的思想等, 这使人们对液态金属的扩散有了更深入的了解, 或许不同成分的金属有着不同的扩散机制, 或许金属原子的扩散就是一种随机过程, 且每种原子有着自

己的一套运动规则, 与别的原子结合时又会出现另一种运动规则. 目前, 对液态金属的扩散还没有一个完美的理论来解释.

4 展望

目前扩散测量技术存在很多问题, 追求测量的准确性一直是人们的努力目标. 扩散系数作为描述原子迁移速度的一个统计量, 与热力学、动力学以及液态金属的结构都有密切的关系. 一方面, 就扩散本身而言, 研究扩散的基本理论模型和扩散机制就是一个非常有挑战性的工作, 特别是有关扩散和液态金属结构之间的联系的工作还比较缺乏. 比如, 非晶

合金作为一类特殊的金属合金, 已经表现出了比较慢的扩散行为, 但是究竟是什么样的具体结构和机制控制非晶合金液体中的慢的原子扩散还不清楚. 另一方面, 液态金属的扩散行为对晶体生长和微观形貌有直接的关系, 但是从理论上描述这种联系还十分困难. 如果能够深入扩散对晶体生长的控制规律, 就可以更好地设计合金材料及其微观结构和性能. 值得一提的是, 借助于微重力的环境, 比如空间站环境, 来测量液体扩散系数, 应该是获得理想扩散系数的重要途径. 因此, 在准确测量液态金属扩散系数的基础上, 发展和完善新的有关扩散机制的理论和模型以及扩散对晶体生长的影响规律应该是今后一段时间值得广泛关注的问题.

参考文献

- 1 Zhang B, Griesche A, Meyer A. Diffusion in Al-Cu melts studied by time-resolved X-ray radiography. *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 035902
- 2 Wang X Y, Sun L L, Li G, et al. Impurity diffusion of Mo in $\text{Zr}_{57}\text{Nb}_5\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Al}_{10}$ bulk metallic glass. *J Mater Sci Lett*, 2003, 22: 171–173
- 3 Zunkley T, Naundorf V, Macht M P, et al. Effect of reversible structural relaxation on diffusion in a ZrTiCuNiBe bulk glass. *Scr Mater*, 2001, 45: 471–477
- 4 Fielitz P, Macht M P, Naundorf V, et al. Diffusion in ZrTiCuNiBe bulk glasses at temperatures around the glass transition. *J Non-Cryst Solids*, 1999, 250-252: 674–678
- 5 Liu Y, Long Z Y, Wang H B, et al. A predictive equation for solute diffusivity in liquid metals. *Scr Mater*, 2006, 55: 367–370
- 6 Masaki T, Fukazawa T, Matsumoto S, et al. Measurements of diffusion coefficients of metallic melt under microgravity—current status of the development of shear cell technique towards JEM on ISS. *Meas Sci Technol*, 2005, 16: 327–335
- 7 Voigtmann T, Meyer A, Holland-Moritz I D, et al. Atomic diffusion mechanisms in a binary metallic melt. *Europhys Lett*, 2008, 82: 66001
- 8 Chen Q L. Monte Carlo computer simulation of liquid restricted diffusion in porous media (in Chinese). Dissertation for Master Degree. Xiamen: Xiamen University, 2007. 1–3
- 9 Asta M, Morgan D, Hoyt J J, et al. Embedded-atom-method study of structural, thermodynamic, and atomic-transport properties of liquid Ni-Al alloys. *Phys Rev B*, 1999, 59: 14271–14281
- 10 Cahoon J R. A modified “hole” theory for solute impurity diffusion in liquid metals. *Metall Mater Trans A*, 1997, 28: 583–593
- 11 Hänggi P, Marchesoni F. 100 years of Brownian motion. *arXiv: cond-mat/0502053v1*
- 12 柯斯乐, 著. 王宇新, 姜忠义, 译. 扩散: 液体系统中的传质. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2002. 63–86
- 13 Chauhan A S, Ravi R, Chhabra R P. Self-diffusion in liquid metals. *Chem Phys*, 2000, 252: 227–236
- 14 Lee M H. Fick’s law, Green-Kubo formula, and Heisenberg’s equation of motion. *Phys Rev Lett*, 2000, 85: 2422–2425
- 15 March N H, Tosi M P. *Introduction to Liquid State Physics*. London: World Scientific, 2002
- 16 Griesche A, Macht M P, Garandet J P, et al. Diffusion and viscosity in molten $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ and $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{30}\text{P}_{20}$ alloys. *J Non-Cryst Solids*, 2004, 336: 173–175
- 17 Bartsch A, Rätzke K, Faupel F. Codiffusion of ^{32}P and ^{57}Co in glass-forming $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ alloy and its relation to viscosity. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 121917
- 18 Meyer A. Atomic transport in dense multicomponent metallic liquids. *Phys Rev B*, 2002, 66: 134205
- 19 Demmel F, Szubrin D, Pilgrim W C, et al. Diffusion in liquid aluminium probed by quasielastic neutron scattering. *Phys Rev B*, 2011, 84: 014307
- 20 Khandros I Y, Ohring M. A new experimental technique for studying mass transport in liquid metals. *J Mater Sci*, 1989, 24: 252–258
- 21 Han Y, Ban C Y, Ba Q X, et al. Developments on measuring methods and theoretical studies of diffusion in liquid metals (in Chinese).

- Mater Rev, 2004, 18: 10–11 [韩逸, 班春燕, 巴启先, 等. 液态金属扩散系数的测量方法与理论研究的进展. 材料导报, 2004, 18: 10–11]
- 22 Klassen M, Cahoon J R. Interdiffusion of Sn and Pb in liquid Pb-Sn alloys. Metall Mater Trans A, 2000, 31A: 1343–1352
- 23 Cahoon J, Jiao Y, Tandon K, et al. Interdiffusion in liquid tin. J Phase Equilib Diffus, 2006, 27: 325–332
- 24 Suzuki S, Kraatz K H, Froberg G, et al. Impurity diffusion measurements of Bi in liquid Sn using stable density layering and the shear cell technique. J Non-Cryst Solids, 2007, 353: 3300–3304
- 25 Zhao D Q, Wang W H, Zhuang Y X, et al. Measurement of diffusivity in molten films by a masking film method. Phys Stat Sol, 1999, 174: 337–342
- 26 Mathiak G, Griesche A, Kraatz K H, et al. Diffusion in liquid metals. J Non-Cryst Solids, 1996, 205–207: 412–416
- 27 Roşu-Pflumm R, Wendl W, Müller-Vogt G, et al. Diffusion measurements using the shear cell technique: Investigation of the role of Marangoni convection by pre-flight experiments on the ground and during the Foton M2 mission. Int J Heat Mass Transfer, 2009, 52: 6042–6049
- 28 Ujihara T, Fujiwara K, Sazaki G, et al. New method for measurement of interdiffusion coefficient in high temperature solutions based on Fick's first law. J Cryst Growth, 2002, 241: 387–394
- 29 Griesche A, Zhang B, Solórzano E, et al. Note: X-ray radiography for measuring chemical diffusion in metallic melts. Rev Sci Instrum, 2010, 81: 056104
- 30 Weber J K R, Benmore C J, Jennings G, et al. Instrumentation for fast *in-situ* X-ray structure measurements on non-equilibrium liquids. Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A, 2010, 624: 728–730
- 31 Massiot D, Trumeau D, Touzo B, et al. Structure and dynamics of CaAl_2O_4 from liquid to glass: A high-temperature ^{27}Al NMR time-resolved study. J Phys Chem, 1995, 99: 16455–16459
- 32 Krishnan S, Felten J J, Rix J E, et al. Levitation apparatus for structural studies of high temperature liquids using synchrotron radiation. Rev Sci Instrum, 1997, 68: 3512–3518
- 33 Shir Khanzadeh M. Remarks concerning the validity of the measured diffusion coefficients in liquid metal systems on the Russian MIR space station. Acta Astronaut, 2008, 62: 338–340
- 34 Griesche A, Macht M P, Suzuki S. Self-diffusion of Pd, Cu and Ni in Pd-based equilibrium melts. Scr Mater, 2007, 57: 477–480
- 35 Suzuki S, Kraatz K H, Froberg G. Diffusion measurements on a liquid monotectic alloy PbGa using the shear cell technique under μg in the Foton-M2 Mission and under 1 G. Micrograv Sci Technol, 2006, 18: 82–85
- 36 Bruson A, Gerl M. Diffusion coefficient of ^{113}Sn , ^{124}Sb , $^{110\text{m}}\text{Ag}$, and ^{195}Au in liquid Sn. Phys Rev B, 1980, 21: 5447–5454
- 37 Born M, Green H S. A general kinetic theory of liquids. Proc R Soc Lond A, 1946, 188: 10–18
- 38 Swalin R A, Leak V G. Diffusion of heterovalent solutes in liquid silver. Acta Metall, 1965, 13: 471–478
- 39 Cahoon J R. The entropy factor in liquid diffusion. Metall Mater Trans A, 2003, 34A: 882–883
- 40 Cahoon J R, Sherby O D. The activation energy for lattice self-diffusion and the Engel-Brewer theory. Metall Trans A, 1992, 23A: 2491–2500
- 41 Burachynsky V, Cahoon J R. A theory for solute impurity diffusion, which considers Engel-Brewer valences, balancing the Fermi energy levels of solvent and solute, and differences in zero point energy. Metall Mater Trans A, 1997, 28A: 565–582
- 42 Maser K. Darken's equation and other diffusion relations in the light of atomistic kinetic concepts. J Solid State Electrochem, 1999, 4: 3–7
- 43 Guidoni S E, Aldao C M. On diffusion, drift and the Einstein relation. Eur J Phys, 2002, 23: 395–402
- 44 Yokoyama I. Self-diffusion coefficient and its relation to properties of liquid metals: A hard-sphere description. Phys B, 1999, 271: 230–234
- 45 Miyazaki K, Srinivas G, Bagchi B. The Enskog theory for self-diffusion coefficients of simple fluids with continuous potentials. Condens Matter Phys, 2001, 4: 315–323
- 46 Griesche A, Macht M P, Froberg G. Chemical diffusion in bulk glass-forming $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ melts. Scr Mater, 2005, 53: 1395–1400
- 47 Isono N, Smith P M, Turnbull D, et al. Anomalous diffusion of Fe in liquid Al measured by the pulsed laser technique. Metall Mater Trans A, 1996, 27A: 725–730

Diffusion in liquid metals

ZHU ChunAo, GENG YongLiang & ZHANG Bo*

School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China

Diffusion in liquid metals is significant in materials engineering as a key parameters for materials design, and also a long standing topic in the study of transport properties in condensed matter physics. Due to experimental difficulties, few great progresses have been reported in the past several decades. In China, both experimental and theoretical researches are very rare. By introducing the latest diffusion measuring techniques including the *in-situ* X-ray radiography and neutron scattering methods, we systematically describes the current melt diffusion measurement techniques, and the experimental results obtained on the ground and under the microgravity conditions in space. The theoretical models concerning the diffusion mechanisms are also explained briefly. Finally, we point out the problems and prospective future in the field of metallic liquid diffusion.

metallic melt, diffusion coefficient, measuring techniques, experiments in space, diffusion mechanism

PACS: 07.85.Tt, 07.87.+v, 61.25.Mv, 66.10.cg

doi: 10.1360/132012-100