

第十五章 液态金属中扩散系数实验测定方法

测定液态金属或合金中扩散系数常采用的实验方法，根据实验依据的原理及特点，可以分为三种：

1. 毛细管法

根据实验安排的特点，又有

毛细管 - 熔池法

毛细管静液面吸收法

扩散对法

有限长度柱体源法

薄层源法

2. 转盘法 (溶解速度法)

3. 浓差电池法

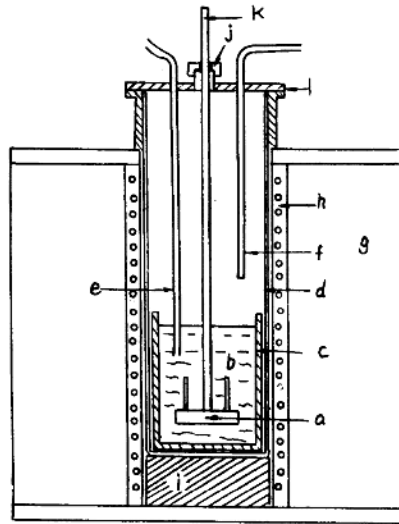
下面依次叙述各种实验方法的原理、实验安排及适用情况，并对注意事项及存在问题作某些讨论。

§ 1. 毛细管法

1. 毛细管 - 熔池法

研究液态金属或合金中扩散现象最常采用的实验方法是毛细管 - 熔池法，从它得到的实验数据最多。

直径均匀的一端封闭的毛细管填充以欲测扩散系数的组元浓度为 C_1 的合金作为试样。在毛细管中试样熔化后浸入一坩埚熔池，熔池中该同一组元的浓度为 C_0 。（参阅图 1）。由于熔池中金属或合金的数量比毛细管中试样量大得多，因此在整个实验过程中，熔池中该指定组元的浓度可视为



- a、毛细管支架 b、熔池 c、坩埚 d、石英管
 e、热电偶 f、真空或Ar通道 g、电炉隔热层
 h、加热体 i、支柱 j、密封接头 k、支架杆
 l、法兰接合

图1. 毛细管 - 熔池法装置

不变。如果 $C_0 > C_1$ ，该组元由熔池向毛细管内扩散迁移，反之则该组元由毛细管向熔池扩散迁移。实验过程保持恒温。只要是毛细管长度 l （一般数厘米）比扩散距离大得多，则毛细管内试样可视为无穷介质。实验要保证的初始条件为

$$C(x, 0) = C_1 \quad 0 < x \leq l, \quad t = 0;$$

$$C(0, 0) = C_0 \quad t = 0;$$

边界条件是

$$C(0, t) = C_0 \quad t > 0.$$

$$\left(\frac{\partial C(l, t)}{\partial x} \right) = 0, \quad t > 0$$

原点取在毛细管开口端处。

在扩散系数 D 可视为与组元浓度无关的情况下，可以用二种方法求 D 的数值。

(1) 误差函数法

在扩散时间 t 后，在距毛细管开口端 x 远处浓度分布由下式表达：

$$\frac{C_x - C_1}{C_0 - C_1} = \left(1 - \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right) \quad (1)$$

用此法求扩散系数 D 时，须于实验后将毛细管内试样切割成均匀小段，分析其中被测组元的浓度，取各该小段之中点距毛细管开口端距离为 x 。利用图解法，在或然率坐标纸上作误差函数的补数

$$\left(\operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \frac{C_x - C_1}{C_0 - C_1} \right)$$

对 x 的图形，应得一条通过原点的直线，其斜率为 $\frac{1}{2\sqrt{Dt}}$ ，由此可以求出扩散系数 D 的数值。

(2) 平均浓度法

如不求被测组元浓度沿试样长度的分布，而只求扩散一定时间 t 后毛细管中试样的被测组元的平均浓度 \bar{C} ，则可按下式求出 D ：

$$\frac{\bar{C} - C_1}{C_0 - C_1} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left(- \frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4L^2} \right) \quad \dots\dots\dots (2)$$

在 $\frac{Dt}{L^2} > 0.25$ 时，亦即在时间足够长时，上式中 $n > 0$ 各项皆可以忽略不计，(2)式可简化为

$$\frac{\bar{C} - C_1}{C_0 - C_1} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp \left(- \frac{\pi^2 Dt}{4L^2} \right) \quad (3)$$

则

$$D = \frac{4\ell^2}{\pi^2 t} \ln \frac{8(C_0 - \bar{C})}{\pi^2(C_0 - C_1)} \quad (4)$$

在用式(4)计算求D时,要求知道毛细管中试样的体积(在扩散实验温度下),才能准确地计算 \bar{C} 值。这里在实验条件上要求毛细管封闭端垂直于其纵轴的平面。

Grace和Devge采取如下方法计算扩散系数D。将式(1)

$$C_x = C_1 + (C_0 - C_1) \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]$$

对 x 微分,然后与Fick第一定律结合,求出通过毛细管开口端($x=0$ 处)平面的扩散流量 φ_0 。

$$\varphi_0 = A \cdot (C_0 - C_1) \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}}$$

式中A——毛细管横截面的面积;

在 t 时间时进入毛细管内物质的总量为 Q_0 。

$$Q_0 = \int_0^t \varphi_0 dt$$

积分后求得

$$Q_0 = 2A(C_0 - C_1) \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}}$$

由扩散组元的物料平衡关系:

$$C_1 A \cdot \ell = \bar{C} \cdot A \cdot \ell - 2(C_0 - C_1) \cdot A \cdot \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}}$$

由此得

$$\frac{\bar{C} - C_1}{C_0 - C_1} = \frac{2}{\ell} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}}$$

由此,则

$$D = \frac{\pi \ell^2}{4t} \left(\frac{\bar{C} - C_1}{C_0 - C_1} \right)^2 \quad (5)$$

以上诸种求扩散系数 D 的公式，无论对 $C_0 > C_1$ （扩散物质进入毛细管）或 $C_0 < C_1$ （扩散物质进入熔池）都适用。在测定组元的自扩散系数 D_i^* 时这些公式是严格的，而在测定化学扩散系数时，各式都在 C_0 与 C_1 差别不大时才近似地成立。

试样制备——毛细管充填

为了尽量减少毛细管内产生宏观对流的可能性通常所用毛细管的内径从小于1毫米到约2毫米，同时为保证半无穷介质的条件，通常所用毛细管的长度约为数厘米。毛细管材料的选择，视被测体系及测定、温度或为硬质玻璃，或为石英、刚玉、或为高熔点金属、例如钽，在作碳饱和的体系或碳不溶解的金属体系（例如 S_n ）时，可采用石墨作毛细管材料。在采用石墨作为毛细管材料时，可在石墨块上钻不同直径的孔作为毛细管。

毛细管在充填液态金属试样前，要在真空（ $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ mmHg}$ ）条件下充分脱氧。毛细管可置于支架上，在脱气后于真空下浸入试样填充用熔池，然后徐徐通入惰性气体，将液态金属压入毛细管。惰性气体压力应达每平方厘米数公斤并使毛细管在熔池内静置约10分钟，以保证试样金属充分进入毛细管，然后将支架向上提出熔池液面，在惰性气体流下迅速冷却以防止因金属凝固而产生成分偏析（在充灌合金液体的情况下）。一般情况下，毛细管填充时的温度与此后的扩散实验采用同一温度。

毛细管填充并冷却后，在用透明材料（例如硬质玻璃、透明石英或半透明的刚玉管）时，应检查毛细管内有否气泡存在。在毛细管开口端部，由于金属凝固时体积收缩而造成的空隙部份，应仔细磨去抛光，显露出金属试样平面。

恒温扩散实验 将检查合格的毛细管置于支架上。一般在一个支架上可以安置数支毛细管，这样就可以在一致的同时作几支毛细管的扩散实验。

扩散实验用的熔池应有足够数量的金属或合金(1公斤至数公斤),以保证在整个扩散实验过程中,熔池中被测组元的浓度实际上保持不变。

毛细管首先置于熔池上方,待毛细管中试样熔化并达到预定实验温度后,下降支架,使毛细管浸入扩散熔池中,同时记下扩散开始时间。金属熔池有良好的导热性,有利于保持毛细管整个长度(约数厘米)处于恒温条件下。常常是有意识地使熔池上部温度保持比熔池下部稍高 $1\sim 2^{\circ}\text{C}$,以尽量减少毛细管内试样由于密度倒置而导致对流的可能性。

放射性同位素(测定自扩散系数时)或某组元的扩散方向,可以排成从毛细管向熔池扩散,也可以安排成由熔池向毛细管中扩散。J、U、Hesson 和 Leslie Burris 在测定 U 在 Ca 中扩散系数时指出,标记的铀同位素由毛细管向熔池扩散时,可以获得较准确的扩散系数。表 1 为此二作者所给出的在两种条件下(扩散组元进入熔池或进入毛细管)由于浓度测定的误差而造成的计算 D 的误差。

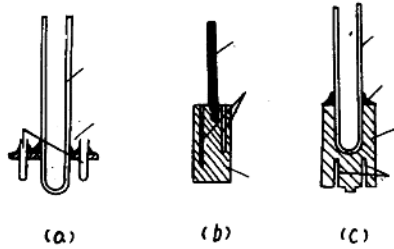
毛细管开口端可以向上,也可以向下(图 2),须视毛细管内试样与熔池内试样密度大小关系而定。低密度液态金属(或合金)自然应该置于高密液态金属(或合金)之上,以防密度颠倒而引起对流。

绝大多数研究者都是使毛细管处于垂直方向,但 Leak 和 Swalin 曾用过使毛细管处于与水平线成 30° 的斜置方向,其目的是减少毛细管内液体对流的可能性。

扩散实验常使浓度分数 $\frac{\bar{C}-C_1}{C_0-C_1}$ 处于 $\frac{1}{4}\sim\frac{1}{2}$ 之间,由此来确定扩散实验的时间,一般常为数小时到数十小时。

表(1)

$\frac{\bar{C}-C_1}{C_0-C_1}$	$\frac{Dt}{l^2}$	向熔池扩散		向毛细管扩散	
		$\frac{\Delta D}{D} / \frac{\Delta C}{C}$	$\frac{\Delta D}{D} / \frac{\Delta C}{C}$	$\frac{\Delta D}{D} / \frac{\Delta C}{C}$	$\frac{\Delta D}{D} / \frac{\Delta C}{C}$
		最大	平均	最大	平均
0.7	0.073	9	6.4	4.0	2.8
0.6	0.127	6	4.2	4.0	2.8
0.5	0.198	4	2.9	4.0	2.8
0.4	0.285	2.8	2.0	4.2	3.0
0.3	0.405	2	1.4	4.7	3.3
0.2	0.565	1.4	1.0	5.7	4.0
0.1	0.850	0.9	0.64	8.7	6.1
0.05	1.15	0.75	0.53	14.0	10.0



- a. Yang, Simnad, Derge (Trans. AIME, 1956, 206, 1577)
- b. Yang, Kado, Derge (Trans. AIME, 1958, 212, 628)
- c. Groce, Derge (Trans. AIME, 212, 331)

图2. 毛细管各种组装法举例

为了保证扩散实验所要求的边界条件

$$C(0, t) = C_0$$

即在毛细管开口端处熔池中该被测组元浓度保持恒定 (C_0)，大多数实验设计中都使毛细管与熔池中液体有相对的运动，所用办法有：使惰性气体通入熔池的气泡搅动；使熔池坩埚以一定转速转动；周期性地转动毛细管支架使毛细管转移一小段距离，周期性地提升与降下毛细管一小段距离。毛细管与熔池间这种相对运动虽然对保证边界条件是必需的，但是却又引起实验上的另一种误差来说，即所谓“ ΔC 效应”。后面将讨论此问题。

扩散实验终了时，向上移动毛细管支架，把毛细管提高熔池液面，在惰性气体流下迅速冷却。

注意事项及各种校正的讨论

在假定扩散系数与组元的浓度无关的条件下，上述对应于毛细管-熔池法边界条件的 Fick 第二定律的解可以认为是严格的。但是，高温下液态中的实验的诸多因素都给实验测定数据带来误差，使得对液态金属体系中测定的扩散系数重现性很差。Wilson 在评价液态金属体系中扩散系数数据时，认为在纯金属中的自扩散系数，其误差不小于 $\pm 50\%$ ，而对合金体系中的互扩散系数，其差者的误差可以高达 $\pm 100\%$ 。

在测定液态体系中的扩散系数时，实验安排上的注意力主要放在保证实现 Fick 第二定律的各种解所要求的边界条件方面。这里最重要的是：避免在毛细管内产生宏观的对流现象，以及保证毛细管开端面处被测组元的浓度保持恒定 ($C(0, t) = C_0$)。

(1) 毛细管内径的选择

消除毛细管内发生宏观对流现象，除了前述注意在实验安排上不要有密度颠倒外，主要与毛细管的内径有关。

显然，毛细管内径越小，越能限制毛细管内对流现象的发生。

但是在毛细管内径选择过于小时，不仅增加毛细管充填时的困难，而且也会发生由于液态金属及合金对毛细管材料的润湿性差异，在毛细管开口端产生球面接触（数学分析要求的是平面接触），不符合数学上的要求。J, B, Edwards 等指出，球面接触将对扩散系数的计算值要带来2%的差别。

(2) “管壁效应” (Wall effect)

对某些液态金属体系，实验测定的组元之扩散系数数值表现与毛细管直径有关。这种现象有时被解释成与毛细管内可能存在的对流有关。但是 A. Paolletti 和 M. Vicentini 却发现在 $In-1\%Sn$ 和 $In-0.5\%Pb$ 液态金属合金体系内， In 的自扩散系数 D_{In}^* 数值与毛细管直径有关，而在同一合金体系中 Sn 和 Pb 的自扩散系数 D_{Sn}^* 和 D_{Pb}^* 的数值却与毛细管直径无关。因此，不能把 D_{In}^* 与毛细管直径有关的现象归因于对流现象。对 In 而言，毛细管直径越小，或面积：体积比值越大，上述现象越显著。A. Paolletti 称这种现象为“管壁效应”。到现在为止对此还没有好的解释。在有“管壁效应”的合金体系中，只有用直径较大的毛细管所获得的扩散系数数值才认为比较正确。表 2. 是某些体系中组元的自扩散系数与毛细管直径有关的情况。

表 2.

金属或合金	与毛细管直径有关的扩散系数	与毛细管直径无关的扩散系数
Sn	Sn	
In		In
$In-1\%Sn$	Sn	In
$In-0.5\%Pb$	Pb	In
$In-1.5\%Pb$		In
$Sn-1\%In$	Sn	

(3) 试样凝固收缩的校正

毛细管中扩散实验的试样在冷却和凝固时要产生收缩。在用误差函数法计算扩散系数 D 时，要用到距原点的距离 x 的数值。这些值是在凝固后的试样上测定的，因此在计算 D 时，要用校正到扩散实验的温度下的数值。在校正时既要考虑纵向收缩也要考虑径向收缩，可利用下式：

$$x_{液} = x_{固} \frac{d_{固}}{d_{液}} \cdot \frac{\sigma_{固}}{\sigma_{液}}$$

式中 $d_{液}$ 、 $d_{固}$ ——试样在液态（扩散试验温度下）及固态时的密度，

$\sigma_{液}$ 、 $\sigma_{固}$ ——试样在液态及固态的截面积。

其中 $\sigma_{固}$ 可由分割的试样之 $x_{固}$ 、及试样的重量求得。

韩其勇等认为冷凝后的试样长度较毛细管长度 l 缩短的长度 b 应包括两部分，即试样凝固收缩 m 及毛细管从溶池中提出时从开口端部被带出的液体长度 a 。

考虑损失的液体长度 a 的校正，他们在用平均浓度法计算 D 时导出了下式

$$\frac{\bar{C}_0}{C} = 1 - \frac{8l}{\pi^2(l-a)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4l^2}\right) \cdot \cos \frac{(2n+1)\pi a}{2l} \quad (b)$$

由
$$m = \frac{d_{固} - d_{液}}{d_{固}} \cdot l$$

求出 m ，即可以求出 $a = b - m$ 。

(4) 浸入效应

这是当毛细管浸入溶池时，毛细管开口端少量液体由于表面张力的作用而被溶池的液体所置换的现象。当不被溶池液体润湿的毛细管插入溶池时，溶池—毛细管接触界面要比溶池的自由表面下降数毫米。当毛细管完全浸入

熔池时，熔池表面闭合，引起毛细管开口端产生紊流混合，导致“浸入效应”。“浸入效应”破坏了初始条件 $C(x, 0) = C_0$ ，因而导致计算扩散系数的误差。T、F、Kassner 等在用 H_2^* 作自扩散实验测定中发现，毛细管开口端部由于“浸入效应”而被置换的液体可达 3~4%。

Kassner 等建议用下式校正这种“浸入效应”：

$$\ln \bar{C} = -\frac{\pi^2 D t}{4 \ell^2} + \ln a_0$$

式中 \bar{C} ——t 时毛细管中被测组元的平均浓度；

a_0 ——包含毛细管开口端处最初浓度 $C(x, 0) = \varphi(x)$ 函数在内的一个积分常数。

利用一系列的 $(t_1, \ln \bar{C}_1), (t_2, \ln \bar{C}_2) \dots$ 实验数据可求出 $\frac{\pi^2 D}{4 \ell^2}$ ，由此来计算 D。

如果毛细管与熔池都是静止的，则在物质由毛细管向熔池扩散迁移时，就会产生被测组元浓度在管增大口处的现象。相反地当物质由熔池向毛细管内扩散转移时，又会在管口处造成扩散组元浓度贫化的现象。这两种现象都破坏了实验所要求的边界条件，造成了扩散流 Q 的降低，导致计算得到的 D 值偏低。因此，近来的扩散实验多考虑使毛细管与熔池间有相对的运动。

(B) “ $\Delta \ell$ 效应”或称“管端效应”

“ $\Delta \ell$ 效应”就是由于使熔池与毛细管发生相对运动，以保证边界条件 $C(0, t) = C_0$ 实现而引起的一种现象。

在液体以一定速度流过毛细管开口处时，液体流股就会从管口处带走少量液体，而以熔池中的液体填充之，如图 3。J、O'M Bockris 等人曾用 $KMnO_4$ 水溶液（毛细管内）与水溶池体系，在水溶池以不同转数转动的条件下观察毛细管开口端部液体被溶池中水置换的情况。由于这种宏

观的置换现象，其效果相当于毛细管长度减少，故称之为“ Δl 效应”，如果不加以校正，计算求得的D值将偏高。

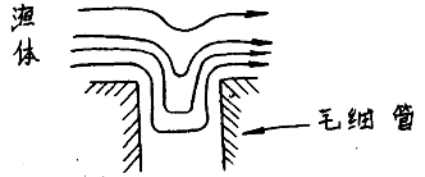


图3. 液体流经毛细管口流股带走一部分液体示意图

采用毛细管—熔池法测定液态体系中扩散系数时，必须使二者间有相对运动，而又必须校正 Δl 效应的情况可由表3中看出。

928°C, Na*在NaCl中自扩散系数 表3.

溶池转动速度, 转/分	$D_{Na}^* \times 10^4$ 厘米 ² /秒
0	1.09
40	1.25
80	1.48

JOM Bockris等的观察发现 Δl 与毛细管直径 d 及实验的流体动力学条件有关。他们指出，在测定熔融NaCl中Na自扩散系数 D_{Na}^* 时，在溶池转动速度为10转/分钟时， Δl 约为0.30~0.36毫米，而J. P. Costev和R. J. Reynik在测定Sn*在纯Sn中自扩散系数 D_{Sn}^* 时，在雷诺数 $Re=21\sim 24$ 时， Δl 竟达2.5~4.5毫米。JOM Bockris的数据说明，在用 Na^{22} 测定在NaCl溶体中的自扩散系数时，校正 Δl 效应与否， D_{Na}^* 将差15%（表4）。J. P. Foster和R. J. Reynik用 Sn^{113} 测定 D_{Sn}^* 时， Δl 的影响甚至更大（表5）。

NaCl 溶体中 Na^{22} 的自扩散系数 表4.

温度 °C	$D_{\text{Na}}^* \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{sec}$	
	未校正 Δl 效应	校正后
845	1.49	1.33
877	1.55	1.39
902	1.63	1.46
923	1.67	1.50

Sn^{113} 的扩散系数 D_{Sn}^* 表5.

温度 °C	Re	Δl mm	$D_{\text{Sn}}^* \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{sec}$	
			未校正 Δl 效应	校正后
655.0	22.7	2.9	4.81	1.92
827.9	21.5	3.0	6.60	2.00
980.3	21.7	2.5	6.01	2.46
1186.3	24.2	3.0	14.4	3.73

J O'M Bockris 用实验建立了 $\frac{\Delta l}{d}$ 与雷诺数 Re 之间的关系, 在 $Re > 20$ 时:

$$\frac{\Delta l}{d} = \left(\frac{Re}{20} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

$$Re = 2\pi r \omega^2 d / \nu$$

式中 r — 转动半径, 厘米;

ρ — 熔池介质密度, 克/厘米³;

η — 黏度, 克/厘米·秒,

ω — 转速, 周/分

d — 毛细管直径, 厘米

由于 $\Delta \ell$ 效应而造成的非扩散迁移量 $Q_{\Delta \ell}$ 为

$$Q_{\Delta \ell} = \left(-\frac{\pi d}{4}\right)^2 C_0 \Delta \ell$$

在用放射性同位素的情况下, 由熔池向毛细管迁移的物质总量 Q_T 应为

$$Q_T = \left(\frac{\pi d}{4}\right)^2 \cdot C_0 \left[\Delta \ell + 2\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \right] \quad (8)$$

在用式(7)计算求出 $\Delta \ell$ 后, 即可由式(8)计算求出扩散系数值。

J. P. Foster 和 R. J. Reynick 认为以在水介质中测定的 $\Delta \ell$ 值建立的与 R_0 的关系式不适用于液态金属体系, 他们采用下列校正方法。

在一次扩散试验中同时用 12 支长短不同的毛细管。在一定的流体动力学条件下于不同时间 t 时提出, 对长的毛细管而言可视为无穷介质, 而对短的毛细管而言, 就成为有限介质。

对无穷介质适用

$$Q_T - \frac{\pi}{4} d^2 \cdot C_0 \Delta \ell = 2 C_0 \frac{\pi}{4} d^2 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (9)$$

对有限介质适用

$$1 - \frac{Q_T - \frac{\pi}{4} d^2 C_0 \Delta \ell}{Q_0} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left\{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4L^2}\right\} \quad (10)$$

式中 Q_0 ——熔池中放射性同位素的初始强度；

l ——放射性同位素扩散迁移的长度。注意此时毛细管长度为 $l' = l + \Delta l$ 。由于 Δl 为未知数，故 l 也是未知数。

其余符号表示意义同前。

首先根据已有的数据设定 D 及 Δl 的近似值，然后在计算机上用迭代法求下列 S 的最小值时之 D 及 Δl 。

$$S = S_{\text{有限介质}} + S_{\text{半无穷介质}} \quad (11)$$

式(11)中

$$S_{\text{半无穷介质}} = \sum_{\tau} \left(Q_{\tau} - \frac{\pi}{4} d^2 C_0 \Delta l - 2C_0 \frac{\pi}{4} d^2 \sqrt{\frac{D\tau}{\pi}} \right)^2$$

$$S_{\text{有限介质}} = \sum_{\tau} \left\{ \left(Q_{\tau} - \frac{\pi}{4} d^2 C_0 \Delta l - Q_0 + Q_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D \tau}{4 l^2} \right] \right)^2 \right.$$

在 S 值最小时之 D 及 Δl 值即是扩散系数及 Δl 的最优数值。此法的优点是直接由所研究的体系的一个系数的实验数据同时求出扩散系数及 Δl 值，计算结果也包括了对浸入效应的校正在内。

上述两种校正 Δl 效应的方法的实质是相同的，即是藉一定的流体动力学条件来创造一种可重观的“ Δl 效应”，然后将它用作计算扩散系数时的校正。

(6) 毛细管锥度的校正

在高温下测定液态金属体系的扩散系数时常用石英毛细管或刚玉毛细管。它们的直径往往是不均匀的。除对极不规则的毛细管要弃之不用外，对那些稍有锥度的毛细管在使用时要作必要的校正。

A. Talbot 和 J. A. Kitchenev 曾推导过在计算扩散系数 D 时对毛细管锥度所作的校正。令毛细管锥度

$$\mu = \frac{d_1 - d_2}{d_1} \quad (12)$$

并

$$\theta = \frac{\pi^2 D t}{4 l^2} \quad (13)$$

及

$$\psi = 1 - \frac{\bar{U}}{U_0} \quad (14)$$

当 $\mu \approx 0.01$ 时在用平均浓度法来考虑毛细管锥度校正时，从式 (12) 计算出 θ_0 ，然后用下式校正：

$$\theta = \theta_0 (1 - k\mu)$$

式中

$$k = \frac{1}{p} \left(\lambda (1 + q) - \frac{S}{\theta_0} \right)$$

此处

$$p = 1 + x^8 + x^{24}$$

$$q = \frac{1}{9} x^8 + \frac{1}{25} x^{24}$$

$$\lambda = \frac{8}{\pi^2} = 0.81057$$

$$S = k_1 + \frac{1}{9} k_2 x^8 + \frac{1}{25} k_3 x^{24}$$

$$x = \frac{\pi^2}{8} \psi$$

$$k_1 = -0.21585, \quad k_2 = 0.86491, \quad k_3 = 0.95137$$

在实际测定中，总使 ψ 值介于 $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{2}$ 间，相应的 k 值约在 1.2 ~ 1.4 之间，参阅表 6。

毛细管锥度校正

表6.

ψ	x	θ_0	l
0.486	0.60	0.5127	1.21
0.527	0.65	0.4342	1.26
0.567	0.70	0.3628	1.32
0.608	0.75	0.2978	1.37
0.649	0.80	0.2395	1.42

如果要求扩散系数 D 值准确度到 1%，则必须对所用毛细管的锥度准确测定并在计算 θ 时加以校正。

(7) 误差的估计

用毛细管—溶池法进行测定自扩散系数实验，当用式(3)计算 D^* 时，每次实验的最大误差可由每个被测项的最大误差求得，即

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{\Delta t}{t} + 2 \left[\frac{\Delta \left(\frac{4Q}{\pi d^2 U_0} \right) + \Delta(\Delta l)}{\frac{4Q}{\pi d^2 U_0} - \Delta l} \right]$$

式中 $\Delta \left(\frac{4Q}{\pi d^2 U_0} \right) = \frac{4}{\pi} \left[\frac{\Delta Q}{d^2 U_0} + \frac{2Q \Delta d}{d^3 U_0} + \frac{Q \Delta U_0}{d^2 U_0^2} \right]$

表7示出的是误差的典型数据。由表可知，误差 $\frac{\Delta D}{D} \times 100$ 约为 15%