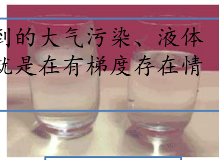
第十九讲 基本动力学过程
——扩散

主讲：张骞

常见的扩散现象

验中遇到的大气污染、液体
现象，就是在有梯度存在情

气体中的扩散



液体中的扩散

固体表面扩散

什么是扩散？

扩散的定义：

扩散是物质内质点运动的基本方式，是一种传质过程，当物质内有浓度梯度、应力梯度、化学梯度和其它梯度存在的条件下，由于热运动而导致原子（分子）的定向迁移，从宏观上表现出物质的定向迁移，这个输送过程称为扩散。扩散是一种传质过程。扩散的本质是质点的无规则运动。

固体中的扩散现象

固体中发生的许多变化过程都与扩散密切相关，如：

- ✓ 金属的真空熔炼
- ✓ 金属高温下的蠕变
- ✓ 金属的腐蚀、氧化
- ✓ 无机非金属材料的制备与强化
- ✓ 高分子材料的加工与改性等

都是通过原子的扩散进行的，并受到扩散过程的控制。

扩散分类

1、按浓度均匀程度分：

互扩散：有浓度差的空间扩散；
自扩散：没有浓度差的扩散。

2、按扩散方向分：

顺扩散：由高浓度区向低浓度区的扩散，又称下坡扩散；
逆扩散：由低浓度区向高浓度区的扩散，又称上坡扩散。

3、按原子的扩散方向分：

体扩散：在晶粒内部进行的扩散；
表面扩散：在表面进行的扩散；
晶界扩散：沿晶界进行的扩散称为。

表面扩散和晶界扩散的扩散速度比体扩散要快得多，一般称前两种情况为短路扩散。

此外还有沿位错线的扩散，沿层错面的扩散等。

扩散的基本特点

- ✓ 无论是气体扩散、液体扩散还是固体扩散都是粒子不规则的布朗运动（热运动）；
- ✓ 气体和液体质点之间作用力较弱，扩散更容易进行，扩散可以在较低温度下进行，固体质点之间作用力较强，开始扩散温度较高，但远低于熔点；
- ✓ 固体是凝聚体，质点以一定方式堆积，质点迁移必须越过势垒，扩散速率较低，迁移自由程约为晶格常数大小；
- ✓ 晶体中质点扩散有各向异性。

扩散的推动力

当不存在外场时，晶体中粒子的迁移完全是由于热振动引起的。只有在外场作用下，这种粒子的迁移才能形成定向的扩散流。也就是说，形成定向扩散流必需要有推动力，这种推动力通常是由浓度梯度提供的。

但应指出，在更普遍情况下，扩散推动力应是系统的化学位梯度；

扩散动力学方程——菲克定律

一、基本概念

1. 扩散通量

扩散通量——单位时间内通过单位横截面的粒子数。用J表示，为矢量（因为扩散流具有方向性）

量纲：粒子数/（时间.长度^2）

单位：粒子数/（s.m^2）

2. 稳定扩散和不稳定扩散

1）稳定扩散

稳定扩散是指在垂直扩散方向的任一平面上，单位时间内通过该平面单位面积的粒子数一定，即任一点的浓度不随时间而变化，dc/dt=0，即J=const，

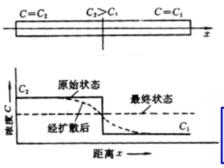
2）不稳定扩散

不稳定扩散是指扩散物质在扩散介质中浓度随时间发生变化。扩散通量与位置有关，dc/dt≠0

菲克第一定律（Fick's First Law）

1858年，菲克（Fick）参照了傅里叶（Fourier）于1822年建立的导热方程，获得了描述物质从高浓度区向低浓度区迁移的定量公式。

假设有一单相固溶体，横截面积为A，浓度C不均匀，在Δt时间内，沿x轴方向通过x处截面所迁移的物质的量Δm与该x处的浓度梯度Δc/Δx成正比：



$$\Delta m \propto \frac{\Delta C}{\Delta x} A \Delta t \Rightarrow \frac{dm}{Adt} = -D\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)$$

$$J_x = -D\frac{\partial C}{\partial x}$$

式中J称为扩散通量常用单位是g/(cm^2.s)或mol/(cm^2.s)； D是同一时刻沿轴的浓度梯度；是比例系数，称为扩散系数。

由于扩散有方向性，故J为矢量，对于三维有如下公式：

$$J = -D\left(i\frac{\partial c}{\partial x} + j\frac{\partial c}{\partial y} + k\frac{\partial c}{\partial z}\right) \quad (1)$$

菲克第一定律是质点扩散定量描述的基本方程。它适于稳定扩散（浓度分布不随时间变化），同时又是不稳定扩散（质点浓度分布随时间变化）动力学方程建立的基础。

对于菲克第一定律，有以下三点值得注意：

（1）式（1）是由实验现象总结的唯象关系式，其中并不涉及扩散系统内部原子运动的微观过程。

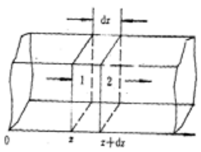
（2）扩散系数反映了扩散系统的特性，并不仅仅取决于某一种组元的特性。

（3）式（1）不仅适用于扩散系统的任何位置，而且适用于扩散过程的任一时刻。

菲克第二定律

当扩散处于非稳态，即各点的浓度随时间而改变时，利用式（1）不容易求出C(x,t)。但通常的扩散过程大都是非稳态扩散，为便于求出C(x,t)，还要从物质的平衡关系着手，建立第二个微分方程式。

如图所示，通过横截面积为A，相距为dx的微小体积元前后的流量分别为J_1和J_2。由物质平衡关系可得出：流入Adx体积元的物质量减去流出该体积的量即为积存在微小体积元中的物质量。



$$\left.\begin{array}{l}\text{物质流入速率}=J_1A \\ \text{物质流出速率}=J_2A = J_1 + \dfrac{\partial(JA)}{\partial x}dx\end{array}\right\}\text{物质积存速率}=J_1A - J_2A = -\frac{\partial J}{\partial x}\bullet A\bullet dx$$

$$\Delta m = (J_x A - J_{x+\Delta x} A)\Delta t$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta m}{\Delta xA\ \Delta t} = \frac{J_x - J_{x+\Delta x}}{\Delta x}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right)$$

该式为菲克第二定律表达式

如果扩散系数与浓度无关，则上式可写成：

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

该式亦为菲克第二定律表达式

对于三维扩散的菲克第二定律表达式

（1）直角坐标系中

$$\frac{\partial C}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}(D\frac{\partial C}{\partial x})+\frac{\partial}{\partial y}(D\frac{\partial C}{\partial y})+\frac{\partial}{\partial z}(D\frac{\partial C}{\partial z})$$

如果扩散系数与浓度无关，则上式可写成：

$$\frac{\partial C}{\partial t}=D(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial z^2})$$

简写成： $\frac{\partial C}{\partial t}=D\nabla^2 C$

其中： $\nabla^2=\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$ 为Laplace算符。

对于三维扩散的菲克第二定律表达式

（2）柱坐标系中

$x=r\cos\theta,\ y=r\sin\theta,$

$$\frac{\partial C}{\partial t}=\frac{1}{r}\left\{\frac{\partial}{\partial r}(rD\frac{\partial C}{\partial r})+\frac{\partial}{\partial \theta}(\frac{D}{r}\frac{\partial C}{\partial \theta})+\frac{\partial}{\partial z}(rD\frac{\partial C}{\partial z})\right\}$$

对于柱对称扩散，且扩散系数与浓度无关，则上式可写成：

$$\frac{\partial C}{\partial t}=\frac{D}{r}[\frac{\partial}{\partial r}(r\frac{\partial C}{\partial r})]$$

（3）球坐标系中

$x=r\sin\theta\cos\varphi,\quad y=r\sin\theta\sin\varphi,\ z=r\cos\theta$

$$\frac{\partial C}{\partial t}=\frac{1}{r^2}\left\{\frac{\partial}{\partial r}(r^2D\frac{\partial C}{\partial r})+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}(D\sin\theta\frac{\partial C}{\partial \theta})+\frac{\theta}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 C}{\partial \varphi^2}\right\}$$

对于球对称扩散，且扩散系数与浓度无关，则上式可写成：

$$\frac{\partial C}{\partial t}=\frac{D}{r^2}[\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial C}{\partial r})]$$

菲克定律的应用

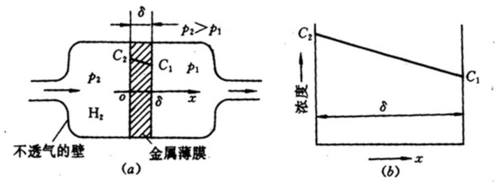
对于扩散的实际问题，一般有两类：
其一要求解穿过某一曲面（如平面、柱面、球面等）的通量J，以解决单位时间通过该面的物质量dm/dt=AJ；
其二是求解浓度分布c(x,t)，以解决材料的组分及显微结构的控制。

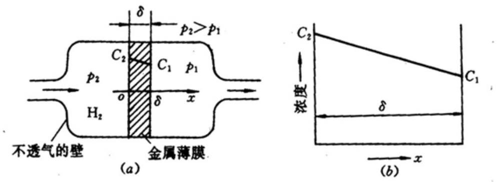
求解的主要方法是
运用菲克第一定律和菲克第二定律。

稳态扩散

1 一维稳态扩散

如图，金属膜的厚度为δ，取x轴垂直与膜面。考虑金属膜两边供气与抽气同时进行，一面保持高而恒定的压力p2，另一面保持低而恒定的压力p1，扩散一定时间后，金属膜中建立起稳定的浓度分布。





金属膜两侧气压不变，是一个稳定扩散过程。根据积分得：

$$\int_{x=0}^{x=\delta}J_x dx=-\int_{c=s_2}^{c=s_1}Ddc \Rightarrow J_x=D\frac{S_2-S_1}{\delta}$$

因为气体在金属膜中的溶解度与气体压力有关，令S=kP，而且通常在金属膜两测的气体压力容易测出。因此上述扩散过程可方便地用通过金属膜的气体量F表示：

$$F=J_xA=\frac{Dk(P_2-P_1)A}{l}$$

2 柱对称稳态扩散

将长度为L，半径为r的薄壁铁管在1000℃退火，管内及管外分别通以压力保持恒定的渗碳和脱碳气氛，当时间足够长，管壁内各点的碳浓度不再随时间而变，即$\frac{\partial C}{\partial t}=0$时，单位时间内通过管壁的碳量m/t为常数，其中m是t时间内流入或流出管壁的碳量。

依题意有： $J=\frac{m}{2\pi rLt}$

由菲克第一定律有：

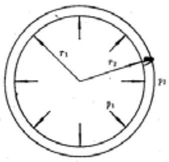
$$J=\frac{m}{2\pi rLt}=-D\frac{dC}{dr} \Rightarrow m=-2D\pi Lt\frac{dC}{d\ln r}$$

式中m、L、t以及碳沿管壁的径向分布可以测量，D可以用C对lnr图的斜率确定。

3 球对称稳态扩散

如图。设氧气球罐的内外直径分别为r1和r2。罐中氧气压力为P1，罐外氧气压力为大气压中氧分压p2. 由于氧气泄漏量与大气中氧分压相比很小，故可认为p2不随时间变化。因此，当达到稳定状态时，氧气将以一恒定速率渗透而泄漏。

由菲克第一定律可得出单位时间内氧气的泄漏量：



$$\frac{dm}{\mathrm{dt}} = -D\,4\pi r^2\frac{dc}{dr}$$

积分得到：

$$\frac{dm}{\mathrm{dt}} = -4D\pi r^2\frac{c_2-c_1}{\frac{1}{r_1}-\frac{1}{r_2}} = -4\pi D r_1 r_2\frac{c_2-c_1}{r_2-r_1}$$

对于不同球面上的扩散通量：

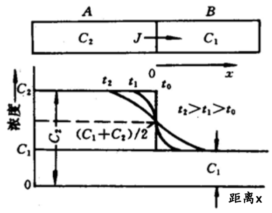
$$J = \frac{dm}{A\mathrm{dt}} = \frac{1}{4\pi r^2}\frac{dm}{\mathrm{dt}} = -D\frac{r_1r_2}{r^2}\frac{c_2-c_1}{r_2-r_1}$$

非稳态扩散

1、一维无穷长物体中的扩散

无穷长的意义是相对于扩散区长度而言，若一维扩散物体的长度大于，则可按一维无穷长处理。由于固体的扩散系数D在10^{-2}~$10^{-12}cm^2\cdot s^{-1}$很大的范围内变化，因此这里所说的无穷并不等同于表观无穷长。

设A，B是两根成分均匀的等截面金属棒，长度符合上述无穷长的要求。A的成分是C_2，B的成分是C_1。将两根金属棒加压焊上，形成扩散偶。取焊接面为坐标原点，扩散方向沿X方向，扩散偶成分随时间的变化如图所示，求解。菲克第二定律。



根据

初始条件　t=0时，C=C_1，(x>0)　C=C_2，(x<0)

边界条件　t≥时，C=C_1，(x=∞)　C=C_2，(x=−∞)

依据菲克第二定律：

$$\frac{\partial C}{\partial \mathrm{t}} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$　采用玻尔兹曼变换有：$\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}}$

代入：

$$\frac{\partial C}{\partial \mathrm{t}} = \frac{\partial C}{\partial \lambda}\cdot\frac{\partial \lambda}{\partial \mathrm{t}} = -\frac{\partial C}{\partial \lambda}\cdot\frac{x}{2t^{3/2}} = -\frac{dC}{d\lambda}\cdot\frac{\lambda}{2t}$$

$$D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = D\frac{\partial^2 C}{\partial(\lambda^2 t)} = D\frac{d^2C}{d\lambda^2}\cdot\frac{1}{t}$$

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

$$\Rightarrow\quad -\lambda\frac{dC}{d\lambda} = 2D\frac{d^2C}{d\lambda^2}$$　令 $\frac{dC}{d\lambda} = u$

$$-\lambda u = 2D\frac{du}{d\lambda} \quad\Rightarrow\quad u = a'\exp\left(-\frac{\lambda^2}{4D}\right)$$

$$\frac{dC}{d\lambda} = a'\exp\left(-\frac{\lambda^2}{4D}\right) \quad\Rightarrow\quad C = a'\int_0^{\lambda}\exp\left(-\frac{\lambda^2}{4D}\right)d\lambda + b$$

再使用玻尔兹曼变换有：$\beta = \frac{\lambda}{2\sqrt{D}}$

$$C = a'2\sqrt{D}\int_0^{\beta}\exp(-\beta^2)d\beta + b$$

根据

初始条件　t=0时，C=C_1，(x>0)　C=C_2，(x<0)

边界条件　t≥时，C=C_1，(x=∞)　C=C_2，(x=−∞)

代入边界条件求解，结果如下：

$$C = \frac{C_1+C_2}{2} - \frac{C_2-C_1}{2}erf(\beta)$$

式中 $erf(\beta)$ 是高斯误差函数。

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

上式的用法

① 给定扩散系统，已知扩散时间t，可求出浓度分布曲线C(x,t)。具体的方法是，查表求出扩散系数D，由D、t以及确定的，求出，查表7-1求出，代入上式求出C(x,t)。

② 已知某一时刻C(x,t)的曲线，可求出不同浓度下的扩散系数。具体的方法是，由C(x,t)计算出，查表求出，t、x已知，利用可求出扩散系数D。

- **任一时刻C(x,t)曲线的特点**

① 对于x=0的平面，即原始接触面，有β=0，即 $erf(\beta)$=0，因此该平面的浓度 $C_0 = \frac{C_1+C_2}{2}$ 恒定不变；在 x =±∞，即边界处浓度，有 $C_\infty = C_1, C_{-\infty} = C_2$ 即边界处浓度也恒定不变。

② 曲线斜率 $\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{dC}{d\beta}\cdot\frac{\partial\beta}{\partial x} = -\frac{C_2-C_1}{2}e^{-\beta^2}\cdot\frac{1}{2\sqrt{Dt}}\cdot\frac{2}{\sqrt{\pi}}$

浓度曲线关于中心（x=0，$C = \frac{C_1+C_2}{2}$）是对称的。随着时间增加，曲线斜率变小，当 $t\to\infty$ 时，各点浓度都达到 $\frac{C_1+C_2}{2}$，实现了浓度分布的均匀化。

- 抛物线扩散规律

浓度C(x,t)与β有一一对应的关系，由于 $\beta = x/(2\sqrt{Dt})$ ，因此C(x,t)与 $x/\sqrt{t}$ 之间也存在一一对应的关系，设K(C)是决定于浓度C的常数，必有 $X^2=K(C)t$

此式称为抛物线扩散规律，其应用范围为不发生相变的扩散。

2、半无穷长物体扩散

又称之为恒定源扩散，其特点是，表面浓度保持恒定，而物体的长度大于 $4\sqrt{Dt}$ 。对于金属表面的渗碳、渗氮处理来说，金属外表面的气体浓度就是该温度下相应气体在金属中的饱和溶解度 C_0，它是恒定不变的；而对于真空除气来说，表面浓度为0，也是恒定不变的。

在t时间内，试样表面扩散组元I的浓度 C_s 被维持为常数，试样中I组元的原始浓度为c1，厚度为 $4\sqrt{Dt}$ ，数学上的无限”厚，被称为半无限长物体的扩散问题。此时，菲克第二定律的初始、边界条件应为

t=0，x ＞0，c=0；

t ≧ 0，x=0，c= C_s ；x=∞，c=0

满足上述边界条件的解为

$$c(x,t) = c_s[1 - erf(\frac{x}{2\sqrt{Dt}})]$$

式中erf（β）为误差函数，可由表查出。

例1：含0.20%碳的碳钢在927 ℃进行气体渗碳。假定表面C含量增加到0.9%，试求距表面0.5mm处的C含量达0.4%所需的时间。已知 D_{972}=1.28 ×10 $^{-11}$ m^2/s

解：已知 c_s，x，c_0，D，c_x 代入式得

erf（β）=0.7143

查表得erf（0.8）=0.7421，erf（0.75）=0.7112，

用内差法可得β=0.755

因此，t=8567s=2.38h

例2：渗碳用钢及渗碳温度同上，求渗碳5h后距表面0.5mm处的c含量。

解：已知 c_s，x，c_0，D，t代入式得

（0.9% － c_x ）/0.7%=erf（0.521）=0.538

c_x =0.52%

与例1比较可以看出，渗碳时间由2.38h增加到5h，含0.2%C的碳钢表面0.5mm处的C含量仅由0.4%增加到0.52%。

谢谢各位！