(昭和48年6月6日受理)

拡散係数が濃度に依存する場合のFick型拡散 における濃度分布値の簡易算出法について

山形大学工学部 唐沢幹雄・丁子敬子

A SIMPLE EVALUATION METHOD OF THE CONCENTRATION-DISTRIBUTION VALUE FOR CONCENTRATION-DEPENDENT DIFFUSION

By Mikio Karasawa and Noriko Choji

(Faculty of Engineering, Yamagata University,
Yonezawa City, Yamagata Prefecture, Japan)

A simple evaluation method of the concentration distribution is proposed, for a system in which the diffusion coefficient is a given function of concentration.

An approximate equation (3) for the concentration distribution was derived on the bases of equations (1) and (2),

$$D_\theta/D_0 = F(\theta) \quad (1)$$

$$D_\theta = -(1/2t)(dx/d\theta) \int_0^\theta x d\theta \quad (2)$$

where θ is the relative concentration of a penetrant in medium at time t , at distance x . D_θ and D_0 are the diffusion coefficients at θ and $\theta = 0$ respectively.

$$x_i = (1/\Delta\theta) \{ -S_{i-1} + \sqrt{S_{i-1}^2 + 2\Delta\theta S_{i-1} x_{i-1} + \Delta\theta^2 (x_{i-1}^2 - 4t D_{\theta_i})} \} \quad (3)$$

$$i = 1, 2, 3, \dots$$

Where x_i is the value of x at $\theta = \theta_i$, D_{θ_i} is the value of diffusion coefficient at θ_i , $\Delta\theta = \theta_i - \theta_{i-1}$, $S_i = \int_0^{\theta_i} x d\theta$ and $x_i = 0$ at $\theta_i = 1$. (See Fig. 1)

The concentration distribution values can be obtained successively by equations (1) and (3), from the diffusion coefficients (D_{θ_i}) with given relative concentrations (θ_i) and known value D_0 , t and arbitrarily chosen value x_0 . The value of x_0 can not be obtained directly from equations (1) and (3). Hence, the value x_0 is determined approximately with try and error method by assuming $x_i \neq 0$ at $\theta_i = 1$.

This method was applied for some cases in which D is a given function of concentration, eg. $D_\theta = D_0$, $D_\theta = D_0/(1-\alpha\theta)$, $D_\theta = D_0/(1+2\alpha\theta + \beta\theta^2)$, $D_\theta = D_0/[(1-\theta)/(1+n\theta-\theta)^n + 1/\alpha(1-\theta)^n]$, etc.

The values of the concentration distribution calculated by this method approximately agree with the theoretical values (when $D_\theta = D_0$) or the detail-calculation values of Fujita⁶.

(Received June 6, 1973)

1. 緒 言

基質中の染料濃度分布に関して、拡散係数が濃度に依存しない場合のFick型拡散については多くの報告があり、実測の濃度分布と理論濃度分布との比較がなされている。しかし、濃度に依存する場合のFick型拡散の場合は、拡散係数と濃度との関係が様々な式で論じられ¹⁾てはいるが、実測の濃度分布と理論濃度分布とを比較しているものは少ない。なんらかの方法で理論濃度分布式を得ている場合²⁾があるが、その手続きは非常に複雑であり、解き方について明解にされていないもの³⁾もある。

そこで、拡散係数が(1)式のように濃度の関数として表わされる場合、Fickの第1法則をBoltzmann変換して得られる(2)式を用いて理論濃度分布を近似的に算

出することを試みた。

$$D_\theta/D_0 = F(\theta) \quad (1)$$

$$D_\theta = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{d\theta} \right) \int_0^\theta x d\theta \quad (2)$$

ここで θ は距離 x における濃度 C と界面濃度 C_0 との比すなわち $\theta = C/C_0$ で、 D_θ は θ における拡散係数である。

2. 計算方法の概要

(2)式によれば、濃度 θ_1 における拡散係数 D_{θ_1} はFig. 1のように $\theta = \theta_1$ における濃度分布曲線上の接線と、0から θ_1 までの積分(すなわち斜線の面積)および拡散時間の逆数の積として得られるはずである。

今、 θ_1 を微少にとるならば、接線および面積は、次のように近似できる。(ただし $\theta_0 = 0$)

Fig. 1 Evaluation of a concentration-distance curve.

$$\left(\frac{dx}{d\theta}\right)_{\theta=\theta_i} = \frac{x_i - x_0}{\theta_i - \theta_0}$$

$$\int_0^{\theta_i} x d\theta = \theta_i x_i + \frac{1}{2} (x_0 - x_i) \theta_i$$

したがって拡散係数 D_{θ_i} は次式のようにになる。

$$D_{\theta_i} = -\frac{1}{2t} \frac{x_i - x_0}{\theta_i - \theta_0} \left\{ \theta_i x_i + \frac{1}{2} (x_0 - x_i) \theta_i \right\}$$

同様に D_{θ_2} , D_{θ_3} , ……についても求めることができる。すなわち θ_i においては

$$\left(\frac{dx}{d\theta}\right)_{\theta=\theta_i} = \frac{x_i - x_{i-1}}{\theta_i - \theta_{i-1}} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \int_0^{\theta_i} x d\theta &= \int_0^{\theta_{i-1}} x d\theta + (\theta_i - \theta_{i-1}) x_i \\ &\quad + \frac{1}{2} (\theta_i - \theta_{i-1}) (x_{i-1} - x_i) \end{aligned} \quad (4)$$

とおけるから、 D_{θ_i} は (5) 式で表わせる。

$$\begin{aligned} D_{\theta_i} &= -\frac{1}{2t} \frac{x_i - x_{i-1}}{\theta_i - \theta_{i-1}} \left\{ \int_0^{\theta_{i-1}} x d\theta \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} (\theta_i - \theta_{i-1}) (x_{i-1} + x_i) \right\} \end{aligned} \quad (5)$$

ここで $\Delta\theta = \theta_i - \theta_{i-1}$, $S_i = \int_0^{\theta_i} x d\theta$ とおき、(5) 式を整理して x_i について解くと、

$$\begin{aligned} x_i &= \frac{1}{\Delta\theta} \left\{ -S_{i-1} \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{S_{i-1}^2 + 2\Delta\theta \cdot S_{i-1} \cdot x_{i-1} + \Delta\theta^2 (x_{i-1}^2 - 4tD_{\theta_i})} \right\} \end{aligned} \quad (6)$$

となる。ただし $x_i > 0$ とした。

まず (1) 式の D_0 に任意の値を代入し、各 θ_i における D_{θ_i} を (1) 式によって求める。次に (6) 式にこの D_{θ_i} と拡散時間 t を代入し、さらに x_0 に適当な値を与えれば x_i が逐次計算できる。今、求めているのは比濃度分布であるから、 $\theta_i = 1$ で $x_i = 0$ となるように x_0 を定めなければならない。 x_0 として与えた値が小さすぎたり、大きすぎたりすると、 $\theta_i = 1$ のとき $x_i = 0$ とならない。しかし最初から丁度よい x_0 を予想することはむずかしいから、ある適当な x_0 について (6) 式により逐次 x_i を計算し、 $x_i < 0$ となった場合は x_0 に大きな値を入れ、また $\theta_i = 1$ で x_i の値が無視できないほど大きな正の値となった場合は x_0 に小さな値を入れて計算しなおす。このようにして $\theta_i = 1$ において $x_i = 0$ となる場合を探して濃度分布とする。このような計算は電算機を用いれば容易である。

3. 結果および考察

この方法によって得られる値の精度を検討するために、理論濃度分布が既知である $D_{\theta} = D_0$ の場合の濃度分布について計算した。この場合、拡散係数は濃度に依存することなく一定であるから、(1) 式として $D_{\theta} = D_0$ を用いた。Table 1 に $D_0 = 25 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$, $t = 1/4 \text{ min}$ として計算した結果を示す。Table 1 には 4 種の $\Delta\theta$ で得た結果をあげた。これによると、 $\Delta\theta$ を微小にするほど理論値とよく合うことがわかる。また、 $\Delta\theta = 0.1$ でもおおよその分布を描くことはできるが、 θ の小さいところ ($\theta = 0.1$) では理論値との差が大きい。理論値と 3 ケタまで一致した値を得るためには、 $\Delta\theta$ を 0.001 以下の極く微小な値にする必要がある。

この結果から、本法によって理論濃度分布がかなり正確に求められることがわかった。

次に、拡散係数が濃度に依存する場合の Fick 型の 2, 3 のタイプについて計算した。

Fig. 2 は (7) 式に従う濃度分布曲線である。

$$D_{\theta} = D_0 / (1 - \alpha\theta) \quad (7)$$

ここで α は定数である。なお、Fig. 2 は y 軸を $y = x / \sqrt{2D_0 t}$ で表わした。

(7) 式は拡散の駆動力がケミカルポテンシャル勾配による場合である⁴⁾といわれている。Fujita⁵⁾ は formal solution により (7) 式を満足する濃度分布曲線を得ているが、本法の結果は Fujita の得た結果とよく一致している。

Fig. 3 は次の (8) 式に従う濃度分布曲線である。

$$D_{\theta} = D_0 / (1 + 2\alpha\theta + \beta\theta^2) \quad (8)$$

ここで α , β は定数である。(8) 式は special case として (7) 式および $D_{\theta} = D_0 / (1 - \alpha\theta)^2$ を含んでいる⁶⁾。Fujita⁶⁾ は (8) 式に従う濃度分布曲線も図示している。

Table 1 Concentration distribution

Relative concentration θ	Distance $x \times 10^4$ (cm)				
	Theoretical	Calculated			
		$\Delta\theta=0.1$	$\Delta\theta=0.01$	$\Delta\theta=0.001$	$\Delta\theta=0.0001$
0.01	9.11	-	8.75	9.08	9.11
0.03	7.67	-	7.57	7.67	7.67
0.05	6.93	-	6.88	6.93	6.93
0.10	5.82	5.54	5.80	5.82	5.82
0.20	4.531	4.45	4.533	4.533	4.534
0.40	2.976	2.99	2.982	2.978	2.979
0.60	1.854	1.88	1.861	1.857	1.858
0.80	0.895	0.92	0.900	0.899	0.988
0.90	0.444	0.46	0.448	0.448	0.448
0.95	0.222	-	0.225	0.225	0.225
0.99	0.045	-	0.047	0.048	0.048
1.00	0	0.00	0.003	0.003	0.000

$$D_\theta = D_0 (=25 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}), t = 1/4 \text{ min}$$

Fig. 2 Concentration distribution curves for $D_\theta/D_0 = 1/(1 - \alpha\theta)$

No.	α
1	0.94996
2	0.90108
3	0.80231

が、やはり Fig. 3 はこれらの Fujita の図と同様な曲線となっている。濃度分布曲線の形だけに着目すれば、このような曲線はナイロンへの 1:2 型金属錯塩染料の拡散の場合⁷⁾ や各種酸性染料の濃度分布曲線⁸⁾ にも見られよう。(8) 式を $D_\theta/D_0 \sim \theta$ の関係として描くと Fig. 4 のように、拡散係数は極大値 ($\theta = -\alpha/\beta$, $D_\theta/D_0 = \beta/(\beta - \alpha^2)$) を持っている。この $(D_\theta/D_0)_{\max}$ の値およびそのときの θ の値から α , β を定めることができる。しかし (8) 式で実際の Fick 型 拡散現象が説明できるか

Fig. 3 Concentration distribution curves for $D_\theta/D_0 = 1/(1 + 2\alpha\theta + \beta\theta^2)$

No.	α	β
1	-1.38	2
2	-1.00	2
3	-0.50	2
4	-1.646	2.877

否かは検討していない。

小見山ら⁸⁾ は、ナイロンへの酸性染料の拡散の濃度分布から、その拡散係数を分配種 (D_P) とラングミュア種 (D_L) に分け、それぞれ θ の関数として表わすことを提案している。 D_L については (9) 式で表わしている。

$$D_L = D_L^0 \frac{1}{\frac{1-\theta}{1+(n-1)\theta} + \frac{1}{\alpha(1-\theta)^n}} \quad (9)$$

ここで n は塩基度、 θ は L 種が吸着座席を占める割合で

Fig. 4 Some typical curves for $D_\theta/D_0 = 1/(1+2\alpha\theta+\beta\theta^2)$

No.	α	β
1	-1.38	2
2	-1.00	2
3	-0.50	2
4	-1.646	2.877

ある。

この(9)式の関係を持つ濃度分布曲線を本法により求めるとFig. 5のようになる。 D_p についても本法で濃度分布を求めることができる。

その他、様々の D_θ と θ との関係式⁹⁾から、本法により濃度分布を計算することができる。このようにして得られる濃度分布曲線と実測値を比較することにより、拡散の駆動力の問題を含めて、濃度分布を基礎とした拡散現象の詳細な検討が、より容易になるであろう。

前項2.で述べたように、本法は濃度分布曲線の微小部分を直線として近似することによって計算しているの、濃度分布曲線の型によって $\Delta\theta$ の大きさを選ぶ必要がある。すなわち拡散係数が濃度に依存しない場合($D_\theta=D_0$)の濃度分布のように比較的直線に近いものは $\Delta\theta$ として0.1をとっても、おおよその濃度分布を求めることができるが、曲率の小さい曲線や複雑な曲線の場合は、 $\Delta\theta$ のとり方でかなり違った濃度分布が得られる。また、曲線の型によっては、 θ が0から1になるまで全部等しい $\Delta\theta$ を使う必要はなく、曲率の大きい直線に近い部分では $\Delta\theta$ を大きく、曲率の小さい部分では $\Delta\theta$ を小さくすれば、算出点が少なくても能率よく濃度分布曲線が得られる。例えばTable 1の濃度分布で、 $0 \leq \theta \leq 0.1$ では $\Delta\theta \leq 0.01$ 、 $0.1 < \theta \leq 1$ では $\Delta\theta = 0.1$ とすれば、算出点は19点であるが全域にわたって $\Delta\theta = 0.01$ とした場合(算出

Fig. 5 Concentration distribution curves for

$$D_L = D_L^0 / \left\{ \frac{1-\theta}{1+(n-1)\theta} + \frac{1}{\alpha(1-\theta)^n} \right\}$$

No.	n	α
1	1	300
2	1	50
3	1	1
4	3	300

点100)とほぼ近い結果が得られる。

以上のように、本法によって種々の D_θ と θ との関係が与えられた場合の濃度分布を計算することはできるが、(7)式で $\alpha=1$ とすると $\theta=1$ において $D_\theta=\infty$ となるので、このような場合は(6)式により濃度分布を求めることはできない。例えば、(7)式の $\alpha=1$ の場合、 θ が0から $1-\Delta\theta$ ($\theta \neq 1$)までの間で濃度分布を求めるとFig. 6が得られる。ここでは $\Delta\theta$ を0.01~0.00001の4種として計算したものをあげた。この図から、 $\Delta\theta$ を小さくすると、濃度分布曲線はヨコ軸にほぼ平行な部分が長くなり、濃度分布曲線全体が y 軸方向に移動する。もし $\Delta\theta \rightarrow 0$ とすれば、その濃度分布曲線は y の値に関係なく $\theta=1$ となることが予想される。Fujita⁹⁾は(7)式を $0 < \alpha < 1$ の範囲で計算し、 $\alpha=1$ の場合は数値的な計算は行っていないが、 y の値に関係なく $\theta=1$ の図を描いている。Fig. 6中の濃度分布曲線はいずれもほぼ $D_\theta/D_0 = 1/(1-\theta)$ を満足するが、ただしここで計算している θ の範囲は0から $1-\Delta\theta$ ($\theta \neq 1$)までである。このように $\Delta\theta$ の値により、得られる濃度分布曲線が異なるので、実測のbox型濃度分布曲線を $D_\theta/D_0 = 1/(1-\theta)$ に合うか否かを厳密には議論できないであろう。このようなことは $D_\theta/D_0 = 1/(1-\theta)^2$ ¹⁰⁾についても同様で

Fig. 6 Concentration distribution curves for $D_\theta/D_0 = 1/(1-\theta)$ by this method.

No.	$\Delta\theta$
1	0.01
2	0.001
3	0.0001
4	0.00001

ある。

4. ま と め

拡散係数 D が濃度 θ の関数として与えられた場合、Fick の第 1 法則から導かれる (2) 式を用いて、近似的に濃度 θ に対する距離 x すなわち濃度分布を計算する簡

便法を提案した。

本法により $D_\theta = D_0$ の場合の濃度分布を計算したところ、(6) 式における $\Delta\theta$ を 0.001 程度に小さくとると理論分布とよく一致した。また、2, 3 の D_θ と θ の関係から本法によりその濃度分布を計算したところ、既に知られている濃度分布ではよい一致を見た。しかも D_θ が θ のかなり複雑な関数である場合も、全く同様な手順で濃度分布を求めることができた。

したがって本法による濃度分布の算出法は、各種の拡散現象についてのより詳細な検討のための一助となるものと考えられる。

なお、本報告の一部は昭和 46 年度繊維学会秋季研究発表会（京都工芸繊維大学）で発表した。

終りに、本実験に協力された長沢仁志氏に感謝する。

文 献

- 1) J. Crank, G. S. Park; Diffusion in polymers, (Academic press), chap. 9, (1968)
- 2) J. Crank; Mathematic of Diffusion, (Clarendon press, Oxford), chap. 9, (1956)
- 3) R. McGregor, R. H. Peters, J. H. Petropoulos; *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1054 (1962)
- 4) E. Atherton, R. H. Peters; *Text. Res. J.*, **26**, 497 (1956)
- 5) H. Fujita; *Text. Res. J.*, **22**, 757 (1952)
- 6) 2) の文献 p.171
- 7) 木村, 吉江, 清水; 繊維学誌, **28**, 259 (1972)
- 8) 小見山, 飯島; 第 26 回繊維 7 学会連合研究発表会講演要旨集 p.82 (昭和 47 年 10 月東京)
- 9) 2) の文献 p.267
- 10) H. Fujita; *Text. Res. J.*, **22**, 823 (1952)