

5. Dyfuzja wzajemna

Do tej pory poznaliśmy już prawo zachowania masy, równania konstytutywne i równania dyfuzji, jednak jak dotąd rozważaliśmy przeważnie dyfuzję w "próżni" - dany składnik rozchodził się w przestrzeni, która nie wpływała na jego transport (wyjątkiem był strumień Onsagera). Teraz zaczniemy rozpatrywać sytuacje bardziej rzeczywiste - gdy dany składnik rozchodzi się w medium utworzonym przez atomy innych składników znajdujących się w układzie. Takie podejście pociąga za sobą występowanie szeregu zjawisk, których opis jest znacznie trudniejszy i mniej intuicyjny niż to co dotychczas było omawiane.

5.1. Mechanizmy dyfuzji

Pierwsze badania dyfuzji w stanie stałym przeprowadzono pod koniec XIX. wieku (Sir Roberts-Austen 1896r.). Rozwojowi technik eksperymentalnych towarzyszył jednoczesny rozwój teorii dyfuzji w ciele stałym. Jedną z podstawowych gałęzi teorii dyfuzji są modele opisujące mechanizmy transportu masy w skali atomowej.

Oczywiste jest, że dyfuzja jest efektem ruchu poszczególnych atomów wewnątrz materiału, jednak istnieje znacznie więcej niż jedna droga realizacji tego ruchu. Podstawowymi mechanizmami dyfuzji są:

- Mechanizm wymiany
- Mechanizm pierścieniowy
- Mechanizm wakansowy
- Mechanizm diwakansowy
- Mechanizm międzywęzłowy prosty
- Mechanizm międzywęzłowy z wypieraniem
 - kolinearny
 - niekolinearny
- Mechanizm relaksacyjny
- i wiele, wiele innych...

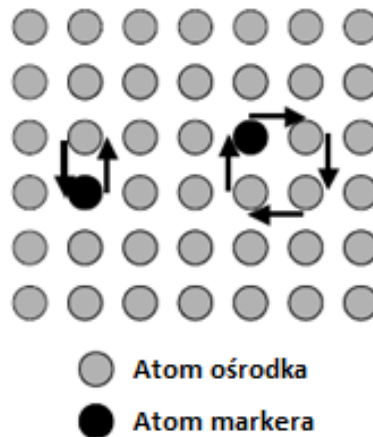
Poniżej przedstawione zostały niektóre ze wspomnianych mechanizmów, zanim jednak przejdziemy do nich wprowadźmy pojęcie markera. Marker jest to swego rodzaju świadek - porusza się razem z ośrodkiem, jednak nie ingeruje w sam proces transportu. W poniższych przykładach jako marker będziemy traktować wyróżniony atom będący w badanym ośrodku, np. atom izotopu.

Mechanizm wymiany i pierścieniowy

Mechanizm wymiany jest chyba najprostszym mechanizmem i początkowo uważany był za mechanizm dominujący w ciałach stałych. Polega on na tym, że dwa atomy zamieniają się miejscami w sieci krystalicznej. Problemem jest to, że aby proces był możliwy, atomy muszą "przecisnąć się" koło siebie, co pociąga za sobą chwilowe, lokalne odkształcenie sieci krystalicznej. Takie odkształcenie wymaga dużych energii, a zatem proces ten jest mało prawdopodobny nawet w podwyższonych temperaturach (w praktyce zachodzi tylko w luźno upakowanych strukturach krystalicznych). Dodatkową konsekwencją tego mechanizmu jest fakt, iż ruch danego atomu jest ściśle zależny od ruchu atomu z którym następuje wymiana, a zatem ich współczynniki dyfuzji muszą

być takie same. W przypadku gdy w sieci znajdują się atomy różnych pierwiastków oznaczałoby to, że wszystkie miałyby taki sam współczynnik dyfuzji, co nie znajduje potwierdzenia w eksperymentach.

Mechanizm pierścieniowy jest nieco podobny do mechanizmu wymiany, jednak tutaj nie występuje potrzeba odkształcenia sieci podczas ruchu atomów. Zamiast tego atomy poruszają się w kółku, zmieniając przy każdym jego obrocie pozycję o jedną odległość międzyatomową. Mechanizm ten z jednej strony wydaje się być bardziej korzystny energetycznie niż poprzedni, jednak ponieważ wymaga on skorelowania ruchów wszystkich atomów pierścienia, to jest on jeszcze mniej prawdopodobny.



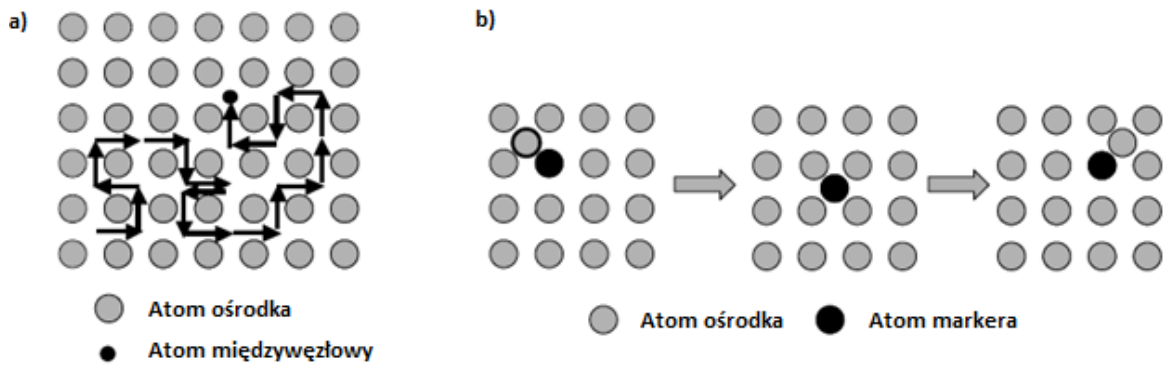
Rys.5.1. Mechanizmy wymiany i pierścieniowy

Mechanizmy międzywęzłowe

Mechanizm międzywęzłowy po raz pierwszy został eksperymentalnie potwierdzony w 1933 roku przez W. Seitha i A. Keila. Przeprowadzili oni doświadczenie, w którym do stosunkowo wolno dyfundującego ołowiu wprowadzili śladowe ilości szybko dyfundujących srebra i złota. Gdyby dyfuzja w takim stopie zachodziła poprzez mechanizm wymiany, współczynnik dyfuzji ołowiu powinien znacząco wzrosnąć (około 40-krotnie). Jak jednak pokazał eksperyment, wprowadzenie domieszek nie wpłynęło na jego wartość. Wynik ten oznaczał istnienie innego mechanizmu niż wymiany, mechanizmu pozwalającego na ruch atomów bez udziału samej sieci.

W mechanizmie międzywęzłowym prostym, atomy międzywęzłowe poruszają się pomiędzy kolejnymi położeniami międzywęzłowymi. Mechanizm ten jest szczególnie istotny, gdy poruszające się atomy międzywęzłowe są znacznie mniejsze niż atomy samej sieci - np. węgiel w stali. W takim wypadku, przemieszczający się atom powoduje tylko bardzo niewielkie odkształcenie sieci przy przejściu pomiędzy atomami węzłowymi, dzięki czemu proces ten może zachodzić stosunkowo łatwo w podwyższonej temperaturze.

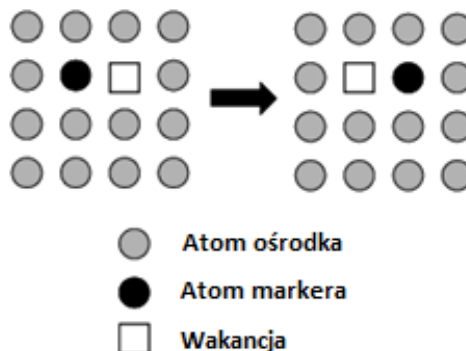
Mechanizmy międzywęzłowe z wypieraniem polegają na tym, że atomy międzywęzłowe wypychają atomy z pozycji węzłowych zajmując ich miejsce, podczas gdy wyparte atomy lokują się w pozycjach międzywęzłowych po czym proces się powtarza. Rozróżnia się mechanizmy kolinearne i niekolinearne, zależnie od tego w którą stronę porusza się wyparty atom.



Rys.5.2. a) mechanizm międzywęzłowy prosty, b) mechanizm międzywęzłowy z wypieraniem

Mechanizm wakansowy

Mechanizm wakansowy, mimo iż jest prawdopodobnie najważniejszym mechanizmem dyfuzji, został potwierdzony eksperymentalnie dopiero w 1947 roku przez E. Kirkendalla i A. Smigelskas. Wykorzystuje on obecność wakancji w kryształach, które tworzą ścieżki łatwej dyfuzji - atom musi po prostu przeskoczyć z pozycji węzłowej do sąsiadującej z nią wakancji. W rezultacie atom ulega przesunięciu a na jego poprzedniej pozycji powstaje nowa wakancja. Mechanizm ten ma jeszcze jedną, niezwykle ważną konsekwencję - **umożliwia istnienie w układzie atomów o różnych współczynnikach dyfuzji**.

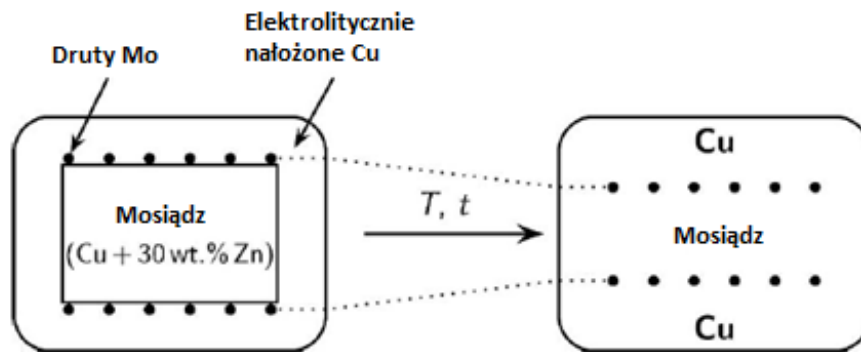


Rys.5.5. Mechanizm wakansowy

5.2. Doświadczenie Kirkendalla

W 1947 roku Ernest Kirkendall wraz ze swoją studentką Alice Smigelskas przeprowadzili pierwszy w historii **eksperyment markerowy**. Eksperyment ten był efektem wieloletniej pracy oraz licznych prób i błędów. W ramach eksperymentu na wypolerowanym, prostopadłościennym bloku mosiądzu 70-30 (70% wt. Cu i 30% wt. Zn), rozciągnięte zostały cienkie druty molibdenowe, pełniące rolę markerów. Całość następnie została elektrolitycznie pokryta miedzią. Tak spreparowana **para dyfuzyjna** została następnie poddana wielodniowemu wygrzewaniu w temperaturze 1058K. W ciągu kolejnych dni trwania eksperymentu, mierzona była odległość pomiędzy rzędami markerów, jak również profile stężeń poszczególnych składników. **Rezultaty były zaskakujące - w miarę upływu czasu linie markerów zaczęły się do siebie zbliżać!** Takie zachowanie próbki było wynikiem szybszej dyfuzji cynku niż miedzi - cynk z mosiądzowego rdzenia szybciej uciekał na zewnątrz, niż wchodząca na jego miejsce miedź, w rezultacie powodując makroskopowy ruch materiału, którego świadectwem

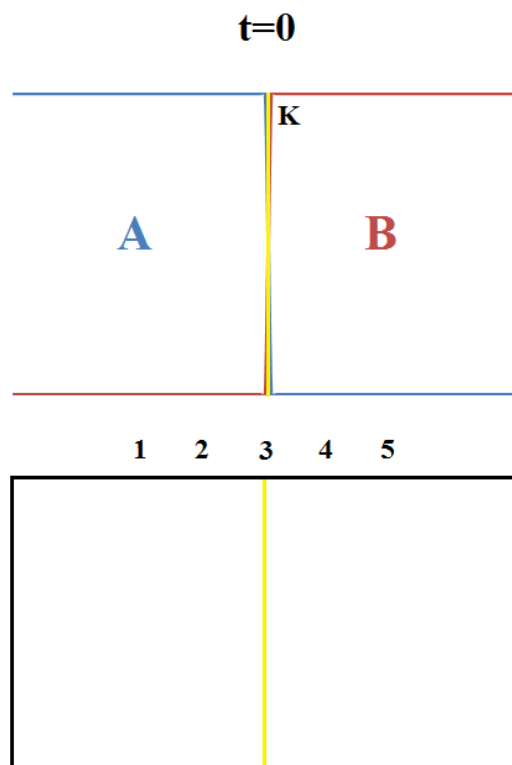
była zmiana położenia markerów względem siebie. Efekt ten od nazwiska odkrywcy, nazywamy efektem Kirkendalla.



Rys.5.4. Doświadczenie Kirkendalla - przekrój przez próbkę

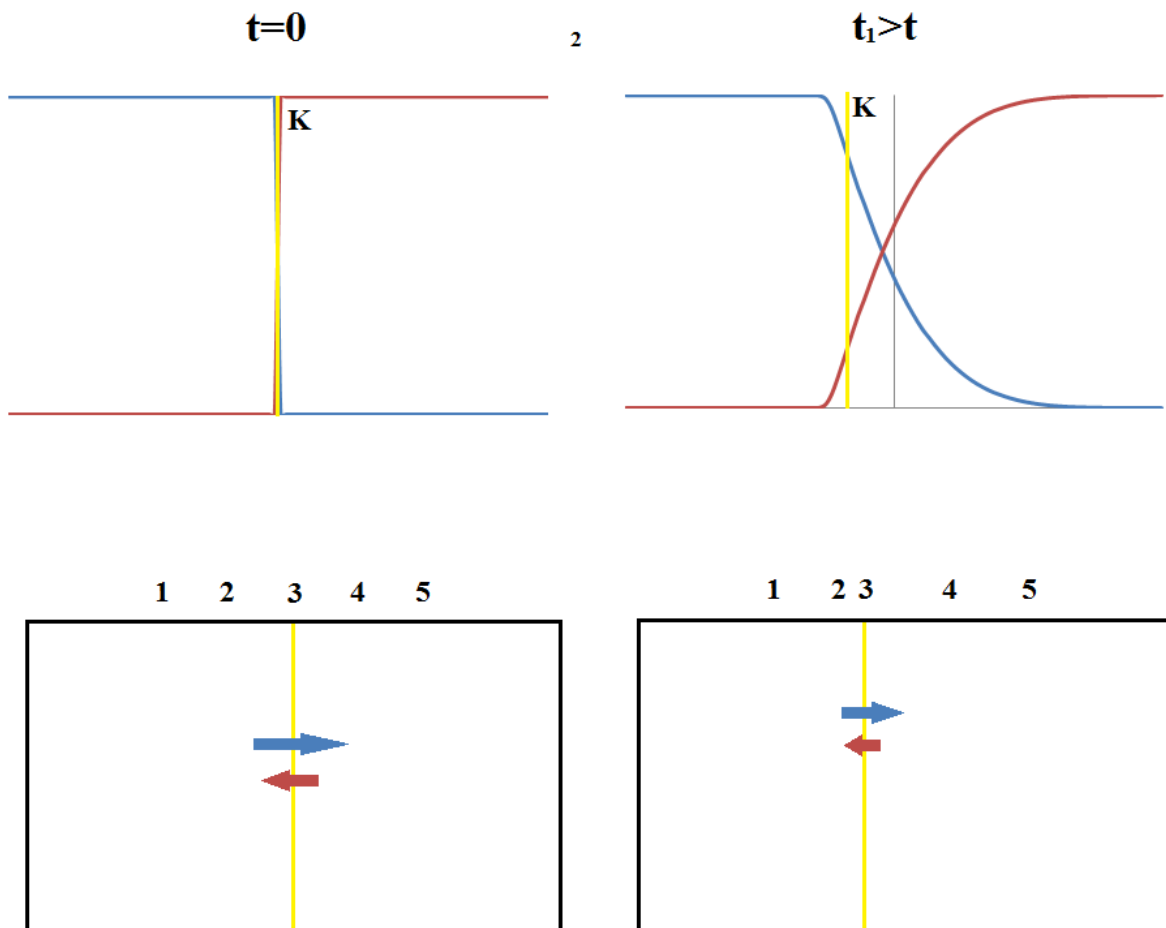
5.3. Dyfuzja wzajemna - prędkość Darkena

Zanim przejdziemy do matematycznego opisu dyfuzji wzajemnej, spróbujmy najpierw wyobrazić sobie eksperyment myślowy, który ułatwiłby nam na zrozumienie podstaw tego procesu. Wyobraźmy sobie zbiornik, wewnątrz którego znajduje się ruchoma przegroda, przepuszczająca poruszający się materiał, składający się ze składników A i B. Przegroda ta jest odpowiednikiem płaszczyzny z markerami (**płaszczyznę markerów położoną w chwili $t=0$ w punkcie styku materiałów będziemy nazywać płaszczyzną Kirkendalla**). W chwili początkowej sytuacja w układzie prezentuje się następująco:



Rys. 5.5. Sytuacja w chwili $t=0$

Widzimy, że na granicy wyznaczonej przez naszą przegrodę, występują skoki stężeń obu składników - oznacza to, że **mamy gradienty tych stężeń, czyli w obie strony płynąć będą strumienie** - w prawą stronę strumień składnika A, natomiast w lewą stronę strumień składnika B. Jak to widać na Rys. 5.5. oba gradienty w chwili początkowej będą sobie równe (i bardzo duże), zatem o wielkości strumienia, zgodnie z pierwszym prawem Fick'a, decydować będą współczynniki dyfuzji. Gdyby były sobie równe, oba strumienie również byłyby sobie równe i przegroda byłaby nieruchoma przez cały okres trwania dyfuzji w układzie. Znacznie ciekawsza jest dla nas sytuacja, gdy współczynniki D_A i D_B nie są sobie równe. **Założmy, że $D_A > D_B$, a co za tym idzie $J_A > J_B$:**



Rys.5.6. Sytuacja, gdy $D_B > D_A$.

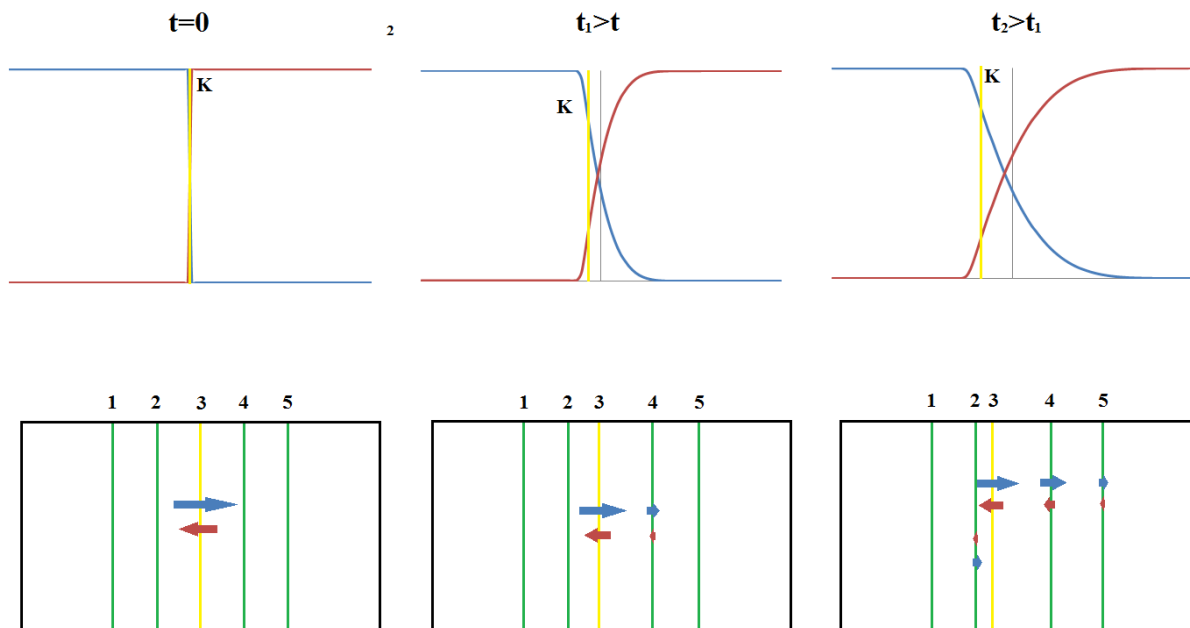
Jest to logiczne, że jeśli jeden strumień jest większy od drugiego, to do jednej części będzie wpływało więcej materiału niż z niej wypływa. **W rezultacie nasza membrana ulegnie przesunięciu. Przesuwająca się membrana oczywiście ma określoną prędkość, którą nazywać będziemy prędkością Darkena lub prędkością dryftu**, wynikającą z niekompensowania się strumieni płynących przez powierzchnię membrany. Zwróćmy uwagę na kształt profilu dyfuzyjnego oraz przesunięcie membrany. Szybszy składnik A, będzie wchodził na dużo większą głębokość w składnik B niż vice versa. Z drugiej strony jednak, **membrana wędruje w stronę składnika szybszego**, co wynika z faktu że dużo więcej składnika A przepłynie na prawą stronę membrany, niż składnika B na jej lewą stronę, czyli układ będzie "puchnął" po prawej stronie i "kurczył" się po lewej.

Powtórzmy teraz nasze doświadczenie myślowe, jednak tym razem utrudnijmy sobie dodatkowo życie, poprzez wstawienie więcej niż jednej membrany do naszego pudełka:



Rys. 5.7. Sytuacja w chwili $t=0$

Zastanówmy się, kiedy nasze membrany będą się ruszać. Wiemy, że ruch membrany może wynikać tylko z niekompensujących się strumieni płynących w przeciwne strony. Aby istniał strumień, musi zatem występować gradient stężenia pomiędzy składem po jednej i po drugiej stronie danej membrany. W chwili $t=0$, warunek ten spełniony jest tylko dla membrany nr.3, zatem tylko ona się ruszy w pierwszej chwili, przy czym jej prędkość będzie maksymalną możliwą prędkością (bo nie da się stworzyć większego gradientu niż ten "uskok" stężenia który mamy na początku). Po pewnym czasie t_1 , gdy zmiany w stężeniu zaczną docierać w okolice membrany 4, również ona zacznie się ruszać, jednak jej prędkość będzie znacznie mniejsza niż membrany 3, ponieważ otaczające ją składy, dają małe gradienty. Membrana 3 będzie ruszała się z nieco mniejszą prędkością niż poprzednio, bo gradienty stężeń są już nieco mniejsze niż w chwili początkowej. Po czasie $t_2 > t_1$, zmiany stężeń obejmują już membrany 2, 3, 4 i 5 zatem wszystkie będą mogły się poruszać. Membrana nr. 4 przyspieszy, bowiem różnice stężeń po ich obu stronach są odpowiednio większe niż w poprzednim przypadku. Membrana nr.3 nadal będzie najszybsza, jednak jej prędkość jest mniejsza niż poprzednio - bo sąsiadujące z nią stężenia ulegają coraz większemu wyrównaniu. Membrany nr. 2 i 5 rozpoczną ruch, bo w tym momencie zmiany w stężeniu poszczególnych składników zdążyły już dotrzeć w ich rejony:



Rys.5.8. Ewolucja układu z wieloma membranami

Podsumujmy teraz nasze "eksperymenty". **W pierwszym doszliśmy do wniosku, że nasza membrana - czyli płaszczyzna markerów, będzie się ruszała z pewną prędkością, na skutek nierównoważących się strumieni składników. Drugi eksperyment dostarcza nam dodatkowych informacji na temat tej prędkości: po pierwsze, zależy ona od miejsca w próbce które rozważamy, a po drugie - jej wartość zmienia się w czasie.**

Wprowadźmy tutaj pewną nomenklaturę. Przez **prędkość Kirkendalla**, rozumiemy prędkość z jaką porusza się płaszczyzna Kirkendalla (czyli płaszczyzna początkowego styku) - w danej chwili czasowej mamy tylko jedną płaszczyznę charakteryzującą się taką prędkością. Przez **prędkość dryftu** natomiast, będziemy rozumieć całe pole wektorowe prędkości generujących się w wyniku nieskompensowanych strumieni poszczególnych składników. W danej chwili czasowej, będzie ona zatem funkcją składu i położenia.

5.4. Współczynniki dyfuzji

Do tej pory zadowalaliśmy się jednym współczynnikiem dyfuzji D_i . Jednak gdy zaczniemy rozważać dyfuzję jednego składnika w drugim, sytuacja zacznie się komplikować i koniecznym staje się wprowadzenie więcej niż jednego typu współczynnika dyfuzji. Poniżej opisane zostały trzy podstawowe typy:

Self diffusion coefficient (współczynnik dyfuzji własnej) D_i^* - jest to najbardziej podstawowy typ współczynnika dyfuzji. Jak pamiętamy z zajęć o równaniu dyfuzji, w sytuacji gdy atomy wykonują losowe ruchy raz w jedną raz w drugą stronę, rozwiązaniem równania dyfuzji jest rozkład Gaussa, którego odchylenie standardowe definiuje nam współczynnik dyfuzji (pamiętajmy jednak że rozwiązanie to dostaliśmy dla układu w którym atomy rozchodziły się w próżni). Problemem jest pomiar tego współczynnika dyfuzji - w jaki sposób w rzeczywistym materiale wyróżnić atomy, które mogłyby nam dostarczyć informacji o naszym współczynniku? Rozwiązaniem jest wprowadzenie izotopów danego pierwiastka (izotopy mają praktycznie te same właściwości dyfuzyjne), a następnie pomiar ich rozkładu w próbce po wygrzewaniu. Musimy pamiętać, że współczynniki dyfuzji izotopów

będą się minimalnie różnić między sobą ze względu na różną masę ich atomów. Wyznaczany w ten sposób współczynnik dyfuzji nazywany jest **tracer diffusion coefficient (współczynnik traserowy)** i z dobrym przybliżeniem jest on równy współczynnikowi dyfuzji własnej. Realizacja tego typu eksperymentu przykładowo może wyglądać tak: na próbkę ołowiu, złożoną głównie z ^{207}Pb nałożymy warstewkę z izotopu ^{206}Pb , a następnie po wygrzaniu zmierzmy profil koncentracji ^{206}Pb w funkcji głębokości. Wynikający z tego profilu współczynnik dyfuzji jest w przybliżeniu równy współczynnikowi dyfuzji własnej ołowiu w ołowiu.

Intrinsic diffusion coefficient D_i^I (cząstkowy współczynnik dyfuzji) - jest to współczynnik dyfuzji, który uwzględnia, że dyfuzja danego składnika zachodzi w środowisku wytworzonym przez pozostałe. W związku z tym, współczynniki D_i^I zależą od lokalnego składu w układzie, a właściwie to od aktywności poszczególnych składników. Relacja pomiędzy współczynnikami dyfuzji własnej a współczynnikami intrinsic, w układzie dwuskładnikowym A-B, wygląda następująco:

$$D_A^I = D_A \frac{\Omega_m}{\tilde{\Omega}_B} \left(1 + \frac{\partial \ln f_A}{\partial \ln N_A} \right) = D_A \frac{\Omega_m}{\tilde{\Omega}_B} \phi \quad (5.1)$$

Gdzie: Ω_m - objętość molowa

$\tilde{\Omega}_B$ - cząstkowa objętość molowa składnika B

Cząstkowe objętości molowe w układzie n -składnikowym spełniają relację:

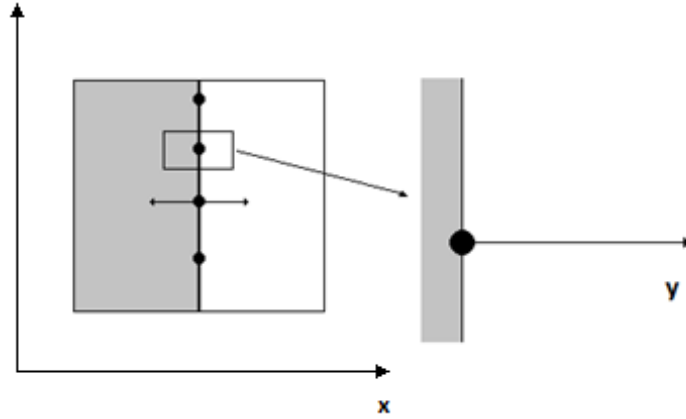
$$\Omega_m = \sum_{i=1}^n n_i \tilde{\Omega}_i \quad (5.2)$$

Jak możemy zauważyć, w równaniu (5.1) pojawia się znany już nam czynnik termodynamiczny. Współczynniki intrinsic są podstawowymi współczynnikami na których będziemy pracować.

Interdiffusion coefficient (współczynnik dyfuzji wzajemnej, chemiczny współczynnik dyfuzji) \tilde{D}_i - współczynnik pozwalający nam na zredukowanie postaci strumienia, zawierającej człon związany z prędkością dryftu, do postaci analogicznej do pierwszego prawa Fick'a. Wyprowadzenie wartości tego współczynnika jest możliwe na bazie opisu dyfuzji wzajemnej, zaproponowanego przez Darkena.

5.5. Opis Darkena

W 1948 roku, Darken zaproponował pierwszy matematyczny opis procesu dyfuzji wzajemnej. Opis ten de facto obowiązuje do dziś, gdyż większość wprowadzanych w międzyczasie poprawek nie prowadzi do zauważalnych zmian wyników. Podejście Darkena jest zbliżone do tego, które omawialiśmy na jednych z poprzednich zajęć, gdy rozważaliśmy zachowanie kropli atramentu w szklance której zawartość była mieszana. Doszliśmy wtedy do wniosku, że prędkość strumienia dyfuzyjnego sama w sobie się nie zmienia, jednak pojawia się dodatkowa składowa prędkości masy, wynikająca z ruchu ośrodka. W tym przypadku rozumowanie jest w pełni analogiczne - ośrodkiem jest sam materiał, poruszający się z prędkością dryftu, natomiast sam strumień dyfuzyjny Fick'a (czyli strumień w układzie odniesienia poruszającym się z taką samą prędkością jak ośrodek) jest taki jak to wynika z pierwszego prawa Fick'a i jest składową całkowitego strumienia masy. Widzimy zatem, że musimy nasz problem rozdzielić na dwa różne układy odniesienia. **W tym miejscu ważna uwaga: wszystkie wykorzystywane poniżej współczynniki dyfuzji to współczynniki intrinsic!**



Rys.5.5. Układy odniesienia: "x"- związany z układem zewnętrznym (np. kątem w laboratorium), "y" - układ mający początek w położeniu markera i przemieszczający się wraz z nim.

Zacznijmy od układu markera, tzw. **lattice reference frame**. Strumień przez płaszczyznę normalną do osi „y”:

$$J_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial y} \quad (5.3)$$

Musimy pamiętać, że same markery mogą się poruszać. Przejdźmy teraz na bardziej ogólny układ: „y” \Rightarrow „x”, związany z laboratorium tzw. **laboratory reference frame**.

W tym ujęciu markery mają pewną prędkość (prędkość dryftu) $v^d = v^d(x, t)$. W rezultacie nasze wyrażenie na strumień, będzie miało dwa człony:

$$\tilde{J}_A = -\left(D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} - c_A v^d\right) \quad (5.4)$$

Wstawiając nasze wyrażenie na strumień do II prawa Fick’a:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} - c_A v^d \right) \quad (5.5)$$

Analogicznie dla składnika B:

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_B \frac{\partial c_B}{\partial x} - c_B v^d \right) \quad (5.6)$$

Zakładając, że:

$$c = c_A + c_B \quad (5.7)$$

otrzymujemy ogólne równanie bilansu masy (suma strumieni!):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} + D_B \frac{\partial c_B}{\partial x} - c v^d \right) \quad (5.8)$$

Widzimy, że brakuje nam jeszcze wartości v^d . Przyjmijmy, że mamy układ zamknięty, czyli że nie dopływa do niego żadna masa z zewnątrz (bo i skąd). Warunek ten będzie miał postać:

$$\sum_{i=1}^2 \tilde{J}_i = 0 \quad (5.9)$$

czyli:

$$\sum_{i=1}^2 \tilde{J}_i = \sum_{i=1}^2 (J_i + c_i v^d) = 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^2 J_i = -v^d \sum_{i=1}^2 c_i \Rightarrow v^d = -\frac{1}{c} \sum_{i=1}^2 J_i \quad (5.10)$$

Wstawiając (5.10) do równania (5.5) otrzymamy bilans masy dla składnika A o następującej postaci (dla B będzie analogicznie):

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} - \frac{c_A}{c} \left(D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} + D_B \frac{\partial c_B}{\partial x} \right) \right) \quad (5.11)$$

Przejdźmy na ułamki molowe:

$$N_A = \frac{c_A}{c}, N_B = \frac{c_B}{c} \quad \text{oraz} \quad N_A + N_B = 1 \quad (5.12)$$

Na podstawie (5.7) możemy zapisać:

$$c = c_A + c_B \Rightarrow \frac{\partial c_A}{\partial x} + \frac{\partial c_B}{\partial x} = 0 \Rightarrow \frac{\partial c_A}{\partial x} = -\frac{\partial c_B}{\partial x} \quad (5.13)$$

Z (5.12) wynika:

$$N_i = \frac{c_i}{c} \Rightarrow \frac{\partial N_i}{\partial x} = \frac{1}{c} \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (5.14)$$

Wykorzystując równania (5.12)-(5.14), możemy przepisać (5.11):

$$c \frac{\partial N_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(c D_A \frac{\partial N_A}{\partial x} - N_A \left(c D_A \frac{\partial N_A}{\partial x} - c D_B \frac{\partial N_A}{\partial x} \right) \right) \quad (5.15)$$

Następnie:

$$\frac{\partial N_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_A \frac{\partial N_A}{\partial x} - (1 - N_B) D_A \frac{\partial N_A}{\partial x} + N_A D_B \frac{\partial N_A}{\partial x} \right) \quad (5.16)$$

Ostatecznie dostajemy:

$$\frac{\partial N_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[(N_B D_A + N_A D_B) \frac{\partial N_A}{\partial x} \right] \quad (5.17)$$

Przez porównanie z drugim prawem Fick'a dla składnika A, w przypadku gdy nie rozpatrujemy procesu dyfuzji wzajemnej, możemy zauważyć, że zjawisko dyfuzji w układzie podwójnym przebiega analogicznie: akumulacja równa jest pochodnej przestrzennej po strumieniu dyfuzyjnym składnika A, jednak współczynnik dyfuzji stojący przy gradiencie A jest inny. Wprowadźmy więc **współczynnik dyfuzji wzajemnej**:

$$\tilde{D} = N_B D_A + N_A D_B \quad (5.18)$$

Wtedy równanie (5.17) przybierze postać:

$$\frac{\partial N_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{D} \frac{\partial N_A}{\partial x} \right) \quad (5.19)$$

Do tego momentu wyprowadziliśmy prawo zachowania masy dla procesu dyfuzji wzajemnej.

5.6. Podstawienie Boltzmannna

"Końcowym" rezultatem naszych poprzednich rozważań, było równanie prawa zachowania masy dla dyfuzji wzajemnej:

$$\frac{\partial N_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[(N_B D_A + N_A D_B) \frac{\partial N_A}{\partial x} \right] \quad (5.20)$$

Jak możemy zauważyć, jest to cząstkowe, nieliniowe równanie różniczkowe. Równanie to, możemy sprowadzić do postaci zwyczajnego, nieliniowego równania różniczkowego, poprzez zastosowanie tzw. **podstawienia Boltzmana** (w części książek w mianowniku dodatkowo pojawia się mnożnik 2, który jednak nie wpływa na "filozofię" rozwiązania):

$$\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}} \quad (5.21)$$

Zakładamy, że:

$$N_A = f(\lambda) \quad (5.22)$$

Założenie to jest bardzo istotne - przyjmując je, definiujemy proces dyfuzji jako paraboliczny. Jest to prawdziwe, jednak tylko w przypadku, gdy dyfuzja nie dochodzi do końców układu, czyli innymi słowy gdy stężenia na końcach pary dyfuzyjnej są stałe przez cały okres trwania procesu (mówimy wówczas o tzw. układzie półnieskończonym).

Zastosujmy teraz podstawienie (5.21) i wstawmy je do równania (5.20). W tym celu, najpierw obliczymy odpowiednie pochodne:

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_A}{\partial t} &= \frac{\partial N_A}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial t} = \frac{\lambda}{2\sqrt{t}} \frac{\partial N_A}{\partial x} \\ \frac{\partial N_A}{\partial x} &= \frac{dN_A}{d\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{dN_A}{d\lambda} \end{aligned} \quad (5.23)$$

Po wstawieniu otrzymamy:

$$\frac{\lambda}{2\sqrt{t}} \frac{\partial N_A}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left[(N_B D_A + N_A D_B) \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{dN_A}{d\lambda} \right] \quad (5.24)$$

a następnie:

$$-dN_A = \frac{2}{\lambda} d \left[(N_B D_A + N_A D_B) \frac{dN_A}{d\lambda} \right]$$

Uzyskaliśmy zatem równanie różniczkowe zależne od jednej zmiennej. Scałkujmy obustronnie od $N_A = N_A^0$ czyli oryginalnego składu zachowanego na końcach pary dyfuzyjnej, do N_A w interesującym nas punkcie:

$$N_B D_A + N_A D_B = \frac{\int_{N_A^0}^{N_A} \lambda \frac{dN_A}{2}}{\frac{dN_A}{d\lambda}} \quad (5.25)$$

Uzyskane równanie jest równoważne równaniu (5.18) i opisuje współczynnik dyfuzji wzajemnej.

5.7. Wyznaczanie prędkości Darkena

Zgodnie z tym co powiedzieliśmy na poprzednich ćwiczeniach, prędkość Darkena dana jest wzorem:

$$v^d = -\frac{1}{c} \sum_{i=1}^n J_i \quad (5.26)$$

Równanie to jest bardzo przydatne pod kątem symulacji numerycznych, jednak mało praktyczne w interpretacji danych eksperymentalnych. Spróbujmy zatem sprowadzić je do innej postaci.

Od tego momentu zakładamy, że v^d opisuje prędkość dryftu na styku dwóch materiałów, czyli miejsca w którym umieszczamy markery. Oznacza to, że v^d jest równe prędkości markerów. Teraz skorzystamy z założenia paraboliczności, które wynika bezpośrednio z podstawienia Boltzmann'a. Zgodnie z nim:

$$x_m = \lambda \sqrt{t} \quad (5.27)$$

Gdzie: x_m - położenie markerów

Ponieważ wszystkie wielkości w układzie (stężenia, ułamki molowe) zależą od zmiennej λ , to każde położenie wyrażone za pomocą N_i , D_i i λ musi spełniać wyrażenie:

$$x_m = I\sqrt{t} \text{ gdzie } I = I(\lambda) \quad (5.28)$$

Jak dobrze wiemy z fizyki:

$$v = \frac{dx}{dt} \Rightarrow v^d = \frac{d}{dt}(I\sqrt{t}) = \frac{1}{2} \frac{I}{\sqrt{t}} = \frac{x_m}{2t} \quad (5.29)$$

Widzimy zatem, że na podstawie pomiaru przemieszczenia markerów, możemy eksperymentalnie określić wartość prędkości Darkena dla nich.

5.8. Metoda Boltzmann'a -Matano

Metoda Boltzmann'a-Matano, umożliwi nam określenie współczynnika dyfuzji wzajemnej w funkcji składu próbki, w oparciu o wyniki eksperymentalne. Zanim jednak przejdziemy do równań, wprowadźmy parę pojęć:

- **płaszczyzna Matano** - została wprowadzona w 1933 roku przez C. Matano i pozwala na opis zjawiska dyfuzji wzajemnej. Matano rozpatrywał dwuskładnikowe, **pólnieskończone** pary dyfuzyjne (czyli takie które zaczynają się w $x=0$ i ciągną się jedna do nieskończoności, druga do minus nieskończoności - spełniony jest warunek paraboliczności), w których w chwili początkowej (warunek Heavyside'a):

$$\begin{cases} c = c_l \text{ dla } (x < 0, t = 0) \\ c = c_r \text{ dla } (x > 0, t = 0) \end{cases} \quad (5.30)$$

W tym miejscu wprowadzimy nieco zmodyfikowaną postać podstawienia Boltzmann'a:

$$\eta = \frac{x - x_M}{2\sqrt{t}} \quad (5.31)$$

Pojawia się nam tu nowy symbol: x_M oznaczający położenie płaszczyzny Matano. Jest ona zdefiniowana poprzez równanie:

$$\int_{c_L}^{c_R} \eta dc = 0 \quad (5.32)$$

Wartość x_M musi być tak dobrana, aby równanie (5.32) było spełnione. Równanie (5.32) jest raczej mało intuicyjne, jego alternatywna forma wygląda następująco:

$$\int_{-\infty}^{x_M} [c(x) - c_L] dx = \int_{x_M}^{\infty} [c_R - c(x)] dx \quad (5.33)$$

Z powyższego równania wynika, że położenie płaszczyzny Matano znajduje się w punkcie, względem którego przeszło tyle samo składników w lewo co w prawo. Wprowadzenie płaszczyzny Matano w dyfuzji wzajemnej jest konieczne, bowiem ze względu na to, że poszczególne składniki mają strumienie o różnej wartości, musimy wyznaczyć jakiś punkt odniesienia pozwalający nam na unormowanie całej procedury.

- **płaszczyzna Kirkendalla** - jest to płaszczyzna, która porusza się od samego początku trwania dyfuzji, czyli w początkowym momencie znajduje się ona dokładnie na złączu dwóch próbek. Jeśli w złączu umieszczone zostały markery, to ruch tej płaszczyzny pokrywa się z ruchem markerów.

Teraz możemy przejść do właściwej **analizy Boltzmann-Matano**. Podstawowym równaniem z którego wychodzimy jest prawo zachowania masy:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\tilde{D} \frac{\partial c_A}{\partial x} \right] \quad (5.34)$$

Stosując analogiczną procedurę jak w podpunkcie 5.6, po podstawieniu (5.31) do (5.34) otrzymamy:

$$-2\eta dc_A = \tilde{D} \frac{dc_A}{d\eta} \quad (5.35)$$

Obustronnie całkując otrzymujemy:

$$-2 \int_{c_L}^{c^*} \eta dc_A = \tilde{D} \left(\frac{dc_A}{d\eta} \right)_{c^*} - \tilde{D} \left(\frac{dc_A}{d\eta} \right)_{c_L} \quad (5.36)$$

Zgodnie z przyjętą geometrią:

$$\left(\frac{dc_A}{d\eta} \right)_{c_L} = 0 \quad (5.37)$$

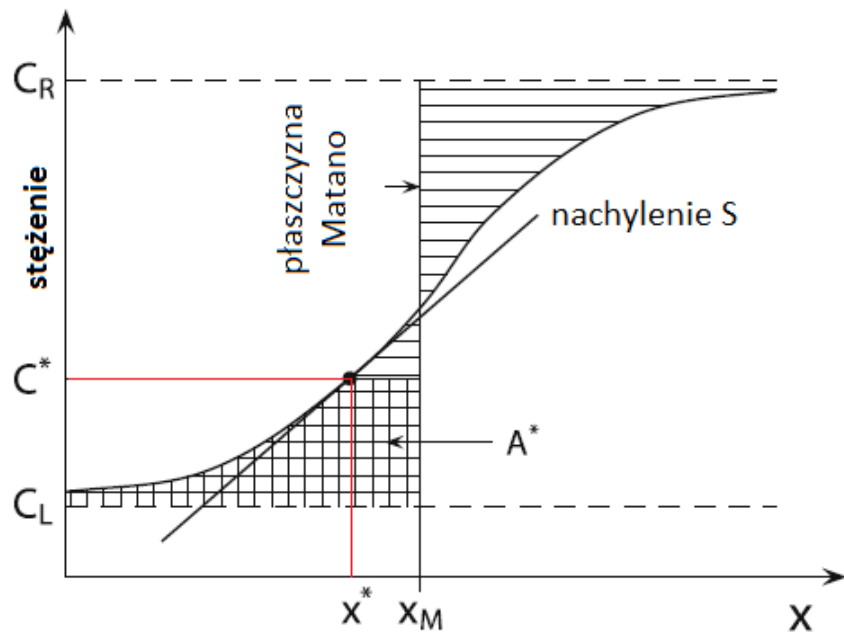
Co prowadzi (po podstawieniu powrotnym pod η) do równania:

$$\tilde{D}(c^*) = - \frac{1}{2t} \frac{\int_{c_L}^{c^*} (x - x_M) dc_A}{\left(\frac{dc_A}{dx} \right)_{c^*}} \quad (5.38)$$

Powyższe równanie nazywamy równaniem Boltzmann-Matano. Na podstawie tego równania, możliwe jest wyznaczenie współczynnika dyfuzji wzajemnej dla punktu o dowolnym składzie (w obszarze dyfuzji i przy założeniu półnieskończoności układu) w oparciu o dane eksperymentalne, którymi są profile stężeń zmierzone na badanej próbce.

Zapiszmy teraz ogólny algorytm postępowania. Na rysunku 5.6. zamieszczony został eksperymentalnie zmierzony profil stężenia. Naszym zadaniem jest wyznaczenie współczynnika dyfuzji wzajemnej w punkcie x^* :

1. Wyznacz pozycję płaszczyzny Matano (czyli taką, aby zakresowane pola po obu jej stronach były sobie równe). W tym miejscu przyjmujemy początek naszego układu współrzędnych $x=0$.
2. Zaznacz $c^* = c(x^*)$. Następnie określ pole $A^* = \int_{c_L}^{c^*} x dc$ (pole podwójnie zakresowane)
3. Wyznacz gradient stężenia w punkcie c^* . Jest on równy nachyleniu prostej $S: S = \left(\frac{dc_A}{dx} \right)_{c^*}$
4. Oblicz wartość współczynnika dyfuzji wzajemnej z równania (5.19): $\tilde{D}(c^*) = - \frac{1}{2t} \frac{A^*}{S}$



Rys.5.6. Graficzne przedstawienie analizy Boltzmann-Matano