

## Дифференциально-разностный метод исследования процессов диффузии материалов.

Мартышенко В.А.

(Военная академия радиационной, химической и  
бактериологической защиты и инженерных войск)

Процессы диффузии в трехмерном геометрическом пространстве описываются дифференциальными уравнениями в частных производных, содержащих функции от четырёх независимых переменных, три из которых соответствуют геометрическим, а четвёртая – временной переменным.

Аналитическое решение на основе этих уравнений возможно только для очень простых частных задач. Поэтому принципиально решение уравнений возможно только численными методами.

Для полимерных пленочных материалов явление диффузии исследуются, как правило, в направлении толщины материала, то есть в геометрическом отношении задача является одномерной (или линейной в отличие от плоскостной или объёмной).

Уравнение диффузии имеет вид [1, 2, 3]

$$\partial u(x,t)/\partial t = D \partial^2 u(x,t)/\partial x^2 - k u(x,t), \quad (1)$$

$u(x,t)$  – функция потока,

$D$  – коэффициент диффузии,

$k$  – коэффициент конверсии.

Функция  $u(x,t)$ , удовлетворяющая уравнению (1), должна обладать свойством неразрывности и непрерывности и подчинена начальным и краевым условиям задачи.

При численном исследовании уравнения (1) строится приближенное решение на основе дискретизации независимых и зависимых переменных. Если дискретизация производится для двух независимых переменных, то получается сеточная область, совпадающая с действительной областью в координатах  $x$ - $t$ . В узлах сетки фиксируются независимые координаты и функция  $u_{ij}$  с производными различных порядков. Выражения для производных функции могут быть представлены в виде полиномов через узловые значения функции в соседних узлах. Точность таких выражений определяется количеством узловых значений функции и шагами сетки по координатным осям. Таким образом, вместо действительной функции  $u(x,t)$  вводится её аналог – сеточная функция, представляющая совокупность значений функции в узлах сетки.

Для каждого узла сетки можно получить разностный аналог уравнения (1), а совокупность уравнений для всех узлов сетки образуют взаимосвязанную систему алгебраических уравнений относительно узловых значений функции. Так как исходное дифференциальное уравнение является линейным, то и разностные уравнения являются линейными алгебраическими уравнениями.

Уравнение ( 1) должно быть дополнено уравнениями, отражающими начальные и краевые условия задачи. Эти уравнения должны быть также дискретизированы и вместе с узловыми уравнениями образуют полную систему уравнений.

Решение системы уравнений определяет значения сеточной функции, что является приближенным решением задачи.

В области численных методов имеются глубокие теоретические исследования, набор доказанных методов решения задач разных классов, созданы и апробированы различные алгоритмы, реализованы вычислительные программы и комплексы в виде пакетов программ.

В настоящее время вычислительные методы широко ориентированы на применение ЭВМ, и независимо от сложности задачи лимитировано только техническими возможностями ЭВМ, их быстродействием, памятью.

Размерность задач достигает большой величины, точность решения сопоставима с точностью теоретических решений.

Между классическими теоретическими и численными методами находятся дифференциально-разностные методы. Если дискретизация происходит по одной переменной, например,  $x$ , а другая переменная –  $t$  рассматривается как непрерывная, то сеточная область вырождается в ансамбль линий, параллельных оси  $t$ . В дальнейшем ансамбль этих линий, соответствующих дискретным значениям переменной  $x$ , будем также называть сеткой, а функции  $u_i(t)$  ( $i=1, 2, \dots, n$ ), представляющие дифференциально-разностный аналог функции  $u(x,t)$  – сеточной функцией. Таким образом, сеточная функция представляет собой конечное число функций, являющихся непрерывными относительно временной переменной  $t$ .

Другим вариантом дискретизации является дискретное представление по временной координате и непрерывное представление по геометрической координате  $x$ . В этом случае сеточная функция является непрерывной по переменной  $x$ .

Дифференциально-разностные методы по сравнению с классическими численными методами поддаются более полному исследованию, так как сводится к решению задач, описываемых системой дифференциальных уравнений первого порядка, теоретическое и практическое решение которых достаточно изучено и обосновано. Кроме того, размерность уравнений значительно снижается, что упрощает решение задачи.

Рассмотрим вариант 1.

Сеточная область представлена набором линий, параллельных оси времени  $t$ . Более простые и точные зависимости получаются, если расстояния между линиями одинаковы, то есть шаг дискретизации по оси  $x$  является постоянным. Такая сетка называется регулярной и описывается одним параметром –шагом  $l=L/(n-1)$ , где  $l$ ,  $L$  – соответственно величина интервала между соседними линиями, а  $n$  – число интервалов.

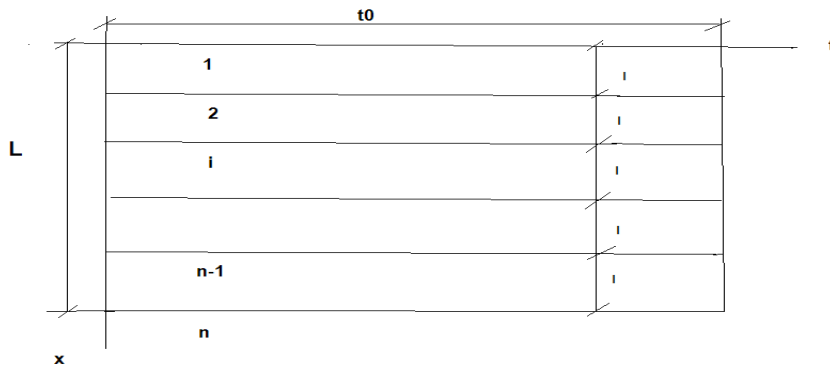


Рис. 1

Точность аппроксимации зависит от параметра  $l$  и оценивается погрешностью первого члена отброшенной части бесконечного ряда

$$u(x)_{i+1} = \sum_{j=0}^{\infty} l^j \partial^j u_i / \partial x^j / j!, \quad (2)$$

представляющего собой разложение в ряд Тейлора функции  $u_{i+1}$ , отстоящей на расстоянии  $l$  от точки, в которой функция определена как  $u_i$ .

Если в бесконечном ряде отбрасывается часть, начинающаяся со слагаемого  $l^k \partial^k u_i / \partial x^k / k!$ , то считается, что аппроксимация производится с точностью порядка  $O(l^k)$ . Так как  $l < 1$ , то при удержании в ряде большего количества членов можно добиться большей точности аппроксимации. Однако увеличение точности влечет за собой необходимость увеличения количества соседних точек, влияющих на расчетные формулы, связывающие производные и узловые значения функций.

При дискретизации уравнения (1) вместо  $\partial^2 u(x,t) / \partial x^2$  необходимо ввести приближенное выражение. Наиболее простая аппроксимация достигается, если вторую производную представить в виде линейной комбинации трех функций

$$d^2 u_i / dx^2 = (u_{i-1} - 2u_i + u_{i+1} + O(l^2)) / l^2 \quad (1 < i < n). \quad (3)$$

Точность формулы определяется величиной погрешности первого члена  $O(l^2)$  отброшенной части ряда, а сама формула носит название трехчленной, так как учитывает только три слагаемых сеточной функции. Формула (3) применима только при значениях индекса в диапазоне  $1 < i < n$  и не применима для значений  $i=1$  и  $i=n$ , так как при этих значениях в правой части формулы появляются члены  $u_0$  и  $u_{n+1}$ , которые не относятся к рассматриваемому пространству сеточной функции. Поэтому для линий  $i=1$  и  $i=n$  необходимо установить другие зависимости для  $d^2 u_i / dx^2$ . При использовании трехточечной формулы получаем

$$d^2 u_1 / dx^2 = (u_1 - 2u_2 + u_3) / l^2 + O(l)$$

Формулы ( 4 ) являются менее точными по сравнению с ( 3), так как остаточные члены в них имеют множитель, порядок которых на единицу меньше, чем в формуле ( 3). Совместное решение уравнений с применением формул ( 3 ) и ( 4 ) нежелательно, так как их точность имеет различный порядок. Поэтому целесообразнее для этих линий получить более точные аппроксимирующие формулы. Так, применяя для этих линий пятиточечную формулу, имеем

$$d^2u_n/dx^2 = (2,916667 u_n - 26/3 u_{n-1} + 9,5 u_{n-2} - 14/3 u_{n-3} + 0,916667 u_{n-4} + O(l^2))/l^2.$$

Целесообразно представить эти уравнения в матричной форме

где  $U=[u_1, u_2, \dots, u_i, \dots, u_n]^t$  – вектор искомых функций размерностью  $n$ ,

А- квадратная матрица размерностью  $n \times n$  с постоянными коэффициентами, если постоянны коэффициенты  $D$  и  $k$  уравнения (1), при переменности этих коэффициентов  $A$  является оператором.

Матрица имеет регулярную структуру и легко поддается автоматизированному формированию, что и необходимо в дальнейшем при численной реализации.

Для решения уравнения (5) необходимо предварительно сформулировать начальные условия задачи и решение уравнения (5) подчинить этим условиям.

Будем считать, что диффузионный поток распространяется вдоль оси  $x$  одномерного объекта и взаимодействует с материалом только при  $x=0$ , при  $0 < x \leq L$  диффузионный поток с материалом не взаимодействует.

Таким образом, в начальный момент времени  $t=0$  должен быть задан диффузионный поток  $U(t)_{t=0}$ , то есть должны быть заданы все компоненты вектора  $U$ . В начальный момент времени диффузионный поток в конечном значении геометрического интервала  $x=L$  (как и при любом значении геометрической переменной  $x$ , кроме нуля) равен нулю, а в остальные моменты времени ( $t > 0$ ) неизвестен и подлежит определению.

Выполняя численное интегрирование уравнения (5) в пределах временного интервала  $0 \leq t \leq t_k$  получаем вектор диффузионного потока при  $t=t_k$  для всех линий сеточной функции при  $x=L$ . Таким образом, данный вектор описывает зависимость изменения диффузионного потока по длине геометрического интервала (толщине пленки) в момент  $t=t_k$ .

Изменяя программно параметр  $t=t_k$ , можно проследить динамику диффузионного процесса по толщине материала и определить время достижения диффузионным потоком конечного значения геометрического интервала и рост значений потока при  $x=L$  (то есть на внутренней поверхности пленки) до достижения допустимого уровня. Изменяя геометрический параметр объекта (толщину полимерного материала), можно получить полное исследование процессов диффузии для данного материала.

Если диффузионный поток, взаимодействующий с материалом при  $x=0$ , изменяется во времени, то в процессе численного интегрирования необходимо учесть эффект взаимодействия переменного потока с материалом в каждый момент времени.

Для повышения точности численного решения уравнений диффузии в программе автоматизированного расчета предложена более точная аппроксимация функции потока на основе пятиточечной задачи. Это не влияет на размерность задачи, время расчета и не усложняет решение, делая матрицу  $A$  уравнения (5) более плотной.

Рассмотрим вариант 2.

Сеточная функция представлена набором линий, параллельных оси  $x$ . Линии расположены на одинаковом расстоянии друг от друга, равном  $\tau=t_k/(m-1)$ .

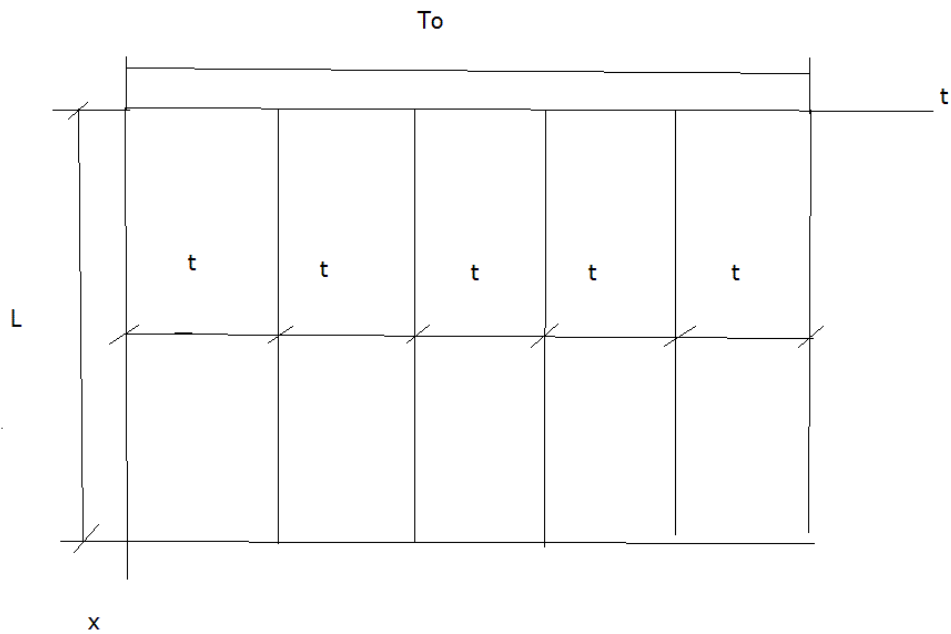


Рис.2

Для трёх точечной задачи первая производная аппроксимируется выражением

$$\partial u(x,t)/\partial t = (u(x)_{i+1} - u(x)_{i-1})/(2\tau) + O(\tau^2) \quad (1 < i < m). \quad (7)$$

Подстановка (7) в уравнение (1) даёт однородное дифференциальное уравнение второго порядка

$$D \frac{d^2 u(x)_i}{dx^2} - k u(x)_i = u(x)_{i+1}/(2\tau) + u(x)_{i-1}/(2\tau). \quad (8)$$

Так как в дальнейшем система уравнений второго должна быть приведена к системе дифференциальных уравнений первого порядка, то введём новые функции, связанные с сеточной функцией и её частной производной по геометрической переменной  $x$  соотношениями

$$y_1 = u_1; \quad y_2 = du_1/dx;$$

$$y_i = u_i; \quad y_{i+1} = du_i/dx.$$

С учётом введенных равенств уравнение (8) заменим на систему эквивалентных уравнений

$$\begin{aligned} dy_{2i-1}/dx &= y_{2i}, \\ dy_{2i}/dx &= k/D y_{2i-1} + y_{2i+1}/(2\tau D) - y_{2i-1}/(2\tau D). \end{aligned} \quad (9)$$

$$(1 < i < m)$$

Так как уравнение (7) не пригодно для линий  $i=1$  и  $i=m$ , то эти уравнения необходимо дополнить двумя уравнениями, соответствующих значениям  $i=1$  и  $i=m$ . Чтобы сохранить точность аппроксимации на уровне формулы (7), применим пятиточечную формулу

$$du_1/dx = (-25/12 u_1 + 4 u_2 - 3 u_3 + 4/3 u_4 - 1/4 u_5) / \tau + O(\tau^2),$$

$$du_m/dx = (25/12 u_m - 4 u_{m-1} + 3 u_{m-2} - 4/3 u_{m-3} + 1/4 u_{m-4}) / \tau + O(\tau^2). \quad (10)$$

На основе уравнений ( 10 ) формируются 4 уравнения, аналогичные уравнениям ( 9 ).

Объединяя все полученные уравнения для функций  $y_i(x)$ , получаем систему дифференциальных уравнений первой степени размерности  $(2m \times 2m)$  в матричной форме

$$dY/dx = B Y, \quad (11)$$

где  $Y = [y_1, y_2, \dots, y_i, \dots, y_{2m-1}, y_{2m}]^t$  – вектор переменных, содержащих функции потока и её производной по геометрической переменной для линий сеточной области,

$dY/dx = [dy_1/dx, dy_2/dx, \dots, dy_i/dx, \dots, dy_{2m-1}/dx, dy_{2m}/dx]^t$  – вектор, производный от вектора  $Y$ ,

$B$  – квадратная матрица размерности  $(2m \times 2m)$ , имеющая вид для  $i=1$  две строки

1	2	3	4	5	6	7	8	9
	1							
$kk-25/12/(D \tau)$	$-4/(D \tau)$	$3/(D \tau)$	$-4/(D \tau)$	$1/4/(D \tau)$				

для  $1 < I < m$

1	2	3	4	5	6	7	8	9	i	i+1	i+2	i+3	i+4
	1												
$1/2/(D \tau)$	$k/(D \tau)$	$-1/2/(D \tau)$											
		1											
	$1/2/(D \tau)$	$k/(D \tau)$	$-1/2/(D \tau)$										
			1										
		$1/2/(D \tau)$	$k/(D \tau)$	$-1/2/(D \tau)$									
				1									
			$1/2/(D \tau)$	$k/(D \tau)$	$-1/2/(D \tau)$								
.....													
								1					
							$1/2/(D \tau)$	$k/(D \tau)$	$-1/2/(D \tau)$				

для  $i=m$  две строки

2m-9	2m-8	2m-7	2m-6	2m-5	2m-4	2m-3	2m-2	2m-1	2m
									1
$-1/4/(D \tau)$	$4/(D \tau)$		$-3/(D \tau)$		$4/(D \tau)$		$25/12/(D \tau)$		

Уравнение ( 11 ) интегрируется численно с дискретным шагом интегрирования по геометрической независимой переменной в интервале

$0 \leq x \leq L$  при подчинении решения краевым условиям задачи.

Краевые условия задачи могут быть различным образом.

Например, при значениях аргумента  $x=0$  можно задать значения всех компонент вектора  $Y$ , что физически соответствует заданию значений потока и его производной по аргументу для всех линий сетки

$$u_i(x=0)=u_i(0), \quad du_i/dx(x=0)=du_i(0)/dx.$$

Другой вариант краевых условий

$$u_i(x=0)=u_i(0), \quad u_i(x=L)=u_i(L)$$

физически означает задание значений функции потока для всех линий сетки при  $x=0$  и  $x=L$ .

Краевые условия в самом общем виде могут быть заданы в виде линейных комбинаций функции потока и её первой производной в начальном и конечном значении интервала интегрирования.

Численное решение выполняется программно, в результате решения получены значения вектора  $Y$  при  $x=L$  для всех линий сетки, что позволяет оценить изменение потока и его производной при  $x=L$  во времени.

Изменяя числовые значения параметра  $L$ , можно оценить влияние толщины материала на динамику диффузионного процесса.

Так как исходная информация о диффузионном потоке связана с краевыми условиями задачи, то меняя характеристики потока можно провести анализ диффузионного процесса в материале в зависимости от характеристических показателей потока.

Эффективность применения численных методов исследования диффузионных процессов возрастает по мере усложнения исходных уравнений, а также структуры материала. Это отразится на формировании матриц уравнения  $A$  и  $B$ , но не отразится на методе расчета.

Если изменения в структуре уравнений не изменяют его линейный характер, то методика расчета сохраняется. Если исходные уравнения трансформируются в нелинейные, то придется более сложным образом выполнять процедуру численного интегрирования, но эта задача решается.

Если меняется структура материала, например, рассматривается многослойный материал, то методика расчета сохраняется, а усложнение коснется только формирования матриц уравнений.

Литература:

1. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах.-М., Химия, 1987.- 158 с.
2. Райченко А.И. Математическая теория диффузии в приложениях. – Киев: Наукова думка.- 1981. – 396 с.
3. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. М.б «Мир». – 1983. – 450 с., Ч.2.