

## Рівняння дифузії в шаруватих структурах з урахуванням неідеальних умов контакту

Ольга Чернуха

Д. т. н., професор, Центр математичного моделювання ІППММ ім. Я. С. Підстригача НАН України, вул. Дж. Дудаєва, 15, Львів, 79005, e-mail: cher@cmm.lviv.ua

*У роботі отримано рівняння дифузії, в якому неоднорідності структури тіла враховуються в коефіцієнтах і оператор якого відображає умови неідеального масового контакту на границях розділу фаз. При цьому значення коефіцієнта концентраційної залежності хімічного потенціалу визначає величину стрибка функції концентрації. Отримане рівняння розглядається як узагальнення другого закону Фіка для багатофазного тіла за неідеальних умов масового контакту. Показано, що за припущення лінійної зміни фізичної характеристики матеріалу тіла цей параметр має стрибки першого роду на границях контакту фаз.*

**Ключові слова:** дифузія, хімічний потенціал, концентрація, неідеальні умови контакту, шарувата структура.

**Вступ.** При дослідженні фізичних процесів, які перебігають у тілах зі складною внутрішньою структурою, ще на модельному рівні необхідно враховувати неоднорідність середовища. Для випадків процесів переносу у багатофазних тілах, в яких характеристики матеріалу фаз, що складають тіло, можуть істотно відрізнятися, неоднорідність структури враховується або в коефіцієнтах рівнянь, які описують відповідний процес, або при постановці контактено-крайових задач математичної фізики. Для процесу теплопровідності (теплоперенесення) в таких тілах реалізуються умови ідеального контакту, сформульовані на функцію температури [1-4]. Це призводить до ідентичності математичних моделей процесів теплопровідності в багатофазних тілах, побудованих на основі закону Фур'є для усього тіла, і моделей, сформульованих для кожної з фаз і доповнених ідеальними умовами теплового контакту [5, 6].

Для процесів масоперенесення ідеальні контактні умови реалізуються для хімічних потенціалів [7, 8], і математичні моделі, побудовані з урахуванням неоднорідності структури тіла в коефіцієнтах рівнянь і в контактних умовах, є тотожні. При цьому через недостатність відповідних експериментальних даних виникають складнощі при формулюванні початкових і граничних (крайових) умов для функції хімічного потенціалу [9, 10]. Тому при дослідженні дифузійних процесів математичні моделі будуються для концентрацій у ролі шуканих функцій. Тоді, враховуючи зв'язок хімічних потенціалів з концентраціями (рівняння стану) [10], потрібно формулювати неідеальні умови контакту щодо функції

концентрації [11]. У той же час математичні моделі дифузії, отримані на основі законів Фіка для тіла в цілому, коли неоднорідність структури враховується у відповідних коефіцієнтах, апіорі враховують ідеальні умови масового контакту щодо функції концентрації.

У цій роботі доведено, що за припущення лінійної зміни фізичної характеристики матеріалу тіла цей параметр має стрибки першого роду на межах контакту фаз. Також отримано рівняння дифузії, в якому неоднорідності структури тіла враховуються в коефіцієнтах і оператор якого відображає умови неідеального масового контакту на границях розділу фаз.

## 1. Об'єкт дослідження

Нехай домішкова речовина мігрує у тілі, яке займає область шару товщини  $z_0$  і містить випадково розташований прошарок товщини  $h = z_2 - z_1$  (рис. 1). При цьому фізико-хімічні властивості частинок домішки у матриці (область  $\Omega_1$ ) і прошарку (область  $\Omega_2$ ), які розглядаються як тверді фази, можуть істотно відрізнитись. Оскільки відомий матеріал кожної фази, то вважаємо відомими і всі його фізичні характеристики.

Дослідимо один із можливих типів зміни фізичних параметрів на внутрішній поверхні розділу фаз.

Для спрощення подальших викладок приймемо, що всі коефіцієнти (кінетичний коефіцієнт дифузії, густина, коефіцієнт концентраційної залежності хімічного потенціалу та кінетичний коефіцієнт  $L(z)$ ) є сталими в області кожної фази. Позначимо кінетичний коефіцієнт дифузії  $d_j$  у фазі  $j, j=1,2$ ;  $d_1 \neq d_2$ . Границі контакту  $z = z_1$  і  $z = z_2$  є внутрішніми для тіла, тому слід приписати певне значення кінетичного коефіцієнта дифузії на межах контакту. Спочатку розглядаємо границю контакту як шар товщини  $2\varepsilon$  і приймаємо лінійний розподіл коефіцієнта  $d(z)$  в області переходу (рис. 2).

Прийняття припущення про лінійний характер коефіцієнта  $d(z)$  в областях переходу від однієї фази до іншої означає, що

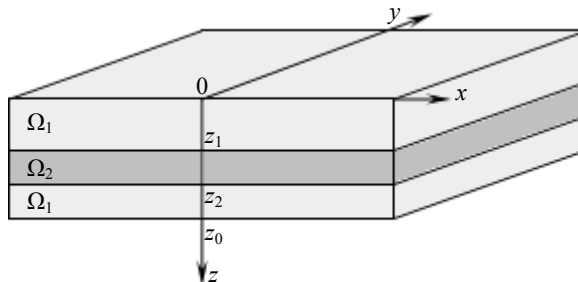


Рис. 1. Структура тришарового тіла, в якому мігрують домішкові частинки

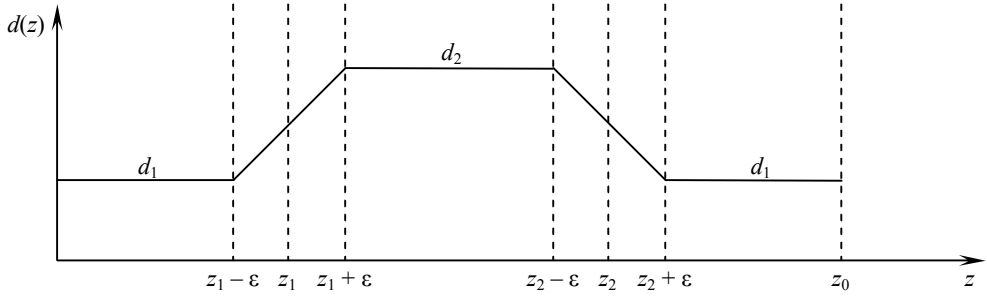


Рис. 2. Схема розподілу коефіцієнта  $d(z)$  за товщиною шару

$$z \in [z_1 - \varepsilon; z_1 + \varepsilon]: \quad d(z) = a_1 z + b_1,$$

$$z \in [z_2 - \varepsilon; z_2 + \varepsilon]: \quad d(z) = a_2 z + b_2,$$

де коефіцієнти  $a_i, b_i$  ( $i=1, 2$ ) є невідомі. Враховуючи значення коефіцієнта  $d(z)$  в точках  $z = z_j \pm \varepsilon, j=1, 2$ , знаходимо коефіцієнти  $a_1, a_2, b_1, b_2$ . Тоді маємо

$$\text{для } z \in [z_1 - \varepsilon; z_1 + \varepsilon]: \quad d(z) = \frac{d_2 - d_1}{2\varepsilon} z + \frac{d_1 + d_2}{2} + \frac{d_1 - d_2}{2\varepsilon} z_1;$$

$$\text{для } z \in [z_2 - \varepsilon; z_2 + \varepsilon]: \quad d(z) = \frac{d_1 - d_2}{2\varepsilon} z + \frac{d_1 + d_2}{2} + \frac{d_2 - d_1}{2\varepsilon} z_2.$$

Стягнемо області переходу від однієї фази до іншої в точки границями при  $\varepsilon \rightarrow 0$ . Для кінетичного коефіцієнта дифузії отримаємо

$$\text{для } z \in [z_1 - \varepsilon; z_1 + \varepsilon]: \quad \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} d(z) = \frac{d_1 + d_2}{2} + \frac{d_2 - d_1}{2} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{z - z_1}{\varepsilon};$$

$$\text{для } z \in [z_2 - \varepsilon; z_2 + \varepsilon]: \quad \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} d(z) = \frac{d_1 + d_2}{2} + \frac{d_1 - d_2}{2} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{z - z_2}{\varepsilon}.$$

Значимо, що у першому випадку  $|z - z_1| \leq \varepsilon$ , звідки випливає  $|(z - z_1)/\varepsilon| \leq 1$ . У другому випадку  $|z - z_2| \leq \varepsilon$ , і відповідно маємо  $|(z - z_2)/\varepsilon| \leq 1$ . Якщо  $z \rightarrow z_1$  і  $z \rightarrow z_2$  швидше ніж  $\varepsilon \rightarrow 0$ , то

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} d(z) = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad \text{при } z = z_1 \text{ і } z = z_2.$$

Якщо  $z \rightarrow z_1$  і  $z \rightarrow z_2$  з тою самою швидкістю, що і  $\varepsilon \rightarrow 0$ , то

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \frac{z - z_1}{\varepsilon} = 1, \quad \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} d(z) = d_2 \quad \text{при } z = z_1,$$

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \frac{z - z_2}{\varepsilon} = 1, \quad \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} d(z) = d_1 \quad \text{при } z = z_2$$

або

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow -0} \frac{z - z_1}{\varepsilon} = -1, \quad \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} d(z) = d_1 \quad \text{при } z = z_1,$$

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow -0} \frac{z - z_2}{\varepsilon} = -1, \quad \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} d(z) = d_2 \quad \text{при } z = z_2.$$

Отже, ми отримали стрибки I-го роду кінетичного коефіцієнта дифузії на границях контакту фаз  $z = z_1$  і  $z = z_2$ , причому  $[d(z)]_{z=z_1} = -[d(z)]_{z=z_2} = d_2 - d_1$ .

Застосовуючи аналогічний алгоритм до визначення інших характеристик середовища, ми отримаємо такий самий результат, тобто стрибки I-го роду густини тіла, коефіцієнт концентраційної залежності хімічного потенціалу тощо.

## 2. Рівняння дифузії для двофазного шаруватого тіла

Кожну фазу розглядаємо як двокомпонентну термодинамічну систему, стан якої задається значеннями температури  $T$ , тиску  $P$  та масової концентрації домішкової компоненти  $C$ .

За сталих тиску  $P_0$  і температури  $T_0$  без урахування конвективного перенесення розподіл концентрації домішкової речовини  $c(z, t)$  ( $c = C - C_0$ ,  $C_0$  — значення концентрації у вихідному стані) описує рівняння

$$\rho(z) \frac{\partial c(z, t)}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}(z, t), \quad (1)$$

де  $\rho(z)$  — густина тіла, причому  $\rho(z) = \begin{cases} \rho_1, & z \in \Omega_1, \\ \rho_2, & z \in \Omega_2. \end{cases}$

Дифузійний потік маси визначається співвідношенням [12]

$$\vec{J}(z, t) = -L(z) \vec{\nabla} \mu(z, t). \quad (2)$$

Тут  $L(z)$  — кінетичний коефіцієнт,  $L(z) = \begin{cases} L_1, & z \in \Omega_1 \\ L_2, & z \in \Omega_2 \end{cases}$ ,  $\mu(z, t)$  — хімічний потенціал мігруючої речовини.

У загальному випадку залежність хімічного потенціалу  $\mu$  від концентрації домішкової речовини можна записати у вигляді [12, 13]

$$\mu(T, P, C) = \mu^0(T, P) + A(T) \ln(\gamma C), \quad (3)$$

де  $\mu^0(T, P)$  — певна функція температури  $T$  і тиску  $P$ ;  $A(T)$  — функція температури (зазвичай, приймається, що  $A(T) = RT/M$ ,  $R$  — універсальна газова стала,  $M$  — атомна вага домішкових частинок);  $\gamma$  — активність, яка теж може бути функцією параметрів стану  $T, P$  і  $C$ .

Якщо вибрати початковий стан, у якому параметри прийняли значення  $T_0$ ,  $P_0$  і  $C_0$ , і розглянути малі відхилення від нього, то залежність (3) може бути добре апроксимована лінійним зв'язком на деякому проміжку [14]. За ізотермічних та ізобаричних умов такий зв'язок можна записати у вигляді

$$\mu(z, t) = \mu_0 + k(z)c(z, t). \quad (4)$$

Тут  $\mu_0$  — стала матеріалу, яка залежить від значень абсолютної температури  $T$  і тиску  $P$ ;  $k(z)$  — коефіцієнт концентраційної залежності хімічного потенціалу,

$$\text{причому } k(z) = \begin{cases} k_1, & z \in \Omega_1, \\ k_2, & z \in \Omega_2. \end{cases} \text{ Зазначимо, що } C < 1, C_0 < 1, c \ll 1.$$

Враховуючи формулу диференціювання кусково-однорідних функцій [15], зі співвідношення (3) знайдемо

$$\vec{\nabla} \mu(z, t) = \vec{\nabla} (k(z)c(z, t)) = k(z)\vec{\nabla} c(z, t) + \sum_i [k(z)c(z, t)]_{z=z_i} \delta(z - z_i), \quad (5)$$

де  $[k(z)c(z, t)]_{z=z_i}$  — стрибок відповідної функції в точці  $z = z_i$ ,  $\delta(z)$  — дельта-функція Дірака. Хоча функції  $k(z)$  і  $c(z, t)$  мають стрибки першого роду в точках  $z = z_i$ , відповідно до виразу (4) їхній добуток є неперервною функцією, тобто

$$[k(z)c(z, t)]_{z=z_i} = 0 \quad \text{для } \forall i. \quad (6)$$

Тоді співвідношення (5) зведеться до вигляду

$$\vec{\nabla} \mu(z, t) = \vec{\nabla} (k(z)c(z, t)) = k(z)\vec{\nabla} c(z, t). \quad (7)$$

Підставимо вираз (7) у формулу (2), тоді маємо

$$\vec{J}(z, t) = -L(z) \left( k(z)\vec{\nabla} c(z, t) \right).$$

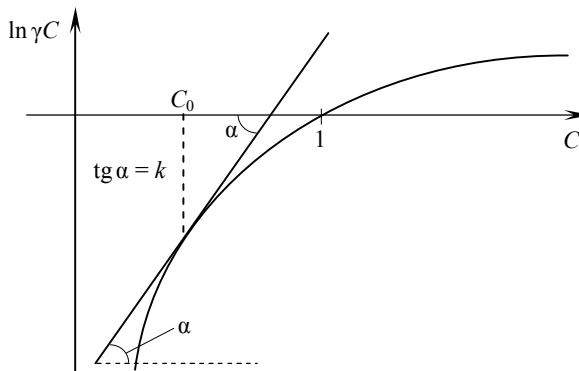


Рис. 3. Схематична логарифмічна залежність від концентрації

Одержаний вираз для дифузійного потоку підставляємо у рівняння (1):

$$\rho(z) \frac{\partial c(z,t)}{\partial t} = \bar{\nabla} (L(z)k(z)\bar{\nabla} c(z,t)).$$

Оскільки коефіцієнти  $L(z)$  і  $k(z)$  мають стрибки на границях контакту, то

$$\begin{aligned} \rho(z) \frac{\partial c(z,t)}{\partial t} &= L(z)k(z)\Delta c(z,t) + \bar{\nabla} (L(z)k(z))\bar{\nabla} c(z,t) = \\ &= \{L(z)k(z)\Delta c(z,t)\} + \{\bar{\nabla} (L(z)k(z))\bar{\nabla} c(z,t)\} + \\ &+ \sum_i [L(z)]_{z=z_i} \delta(z-z_i)k(z)\bar{\nabla} c(z,t) + \sum_i [k(z)]_{z=z_i} \delta(z-z_i)L(z)\bar{\nabla} c(z,t), \end{aligned} \quad (8)$$

де  $\{ \}$  — проміжки неперервності відповідних функцій.

Якщо коефіцієнти  $L(z)$  і  $k(z)$  є постійними в кожній однозв'язній області тіла, тоді рівняння (8) набуде вигляду

$$\begin{aligned} \rho(z) \frac{\partial c(z,t)}{\partial t} &= d(z)\Delta c(z,t) + \sum_i [L(z)]_{z=z_i} \delta(z-z_i)k(z)\bar{\nabla} c(z,t) + \\ &+ \sum_i [k(z)]_{z=z_i} \delta(z-z_i)L(z)\bar{\nabla} c(z,t). \end{aligned} \quad (8a)$$

Тут

$$d(z) = L(z)k(z) \quad (9)$$

— кінетичний коефіцієнт дифузії.

Таким чином ми отримали рівняння дифузії, в якому неоднорідності структури тіла враховуються в коефіцієнтах і оператор якого відображає умови неідеального масового контакту на границях розділу фаз. При цьому відповідно до співвідношення (6) значення коефіцієнта  $k(z)$  визначає величину стрибка функції концентрації  $c(z,t)$ . Рівняння (8) або (8a) можемо розглядати як узагальнення другого закону Фіка для багатофазного тіла за неідеальних умов масового контакту.

Якщо коефіцієнт концентраційної залежності хімічного потенціалу  $k(z)$  є неперервною функцією, тобто  $[k(z)]_{z=z_i} = 0$ , то її можна внести під знак стрибка  $[ \ ]$ , тобто  $k(z)[L(z)]_{z=z_i} = [k(z)L(z)]_{z=z_i}$ . Тоді, враховуючи співвідношення (9), рівняння (8) набуде вигляду

$$\rho(z) \frac{\partial c(z,t)}{\partial t} = d(z)\Delta c(z,t) + \bar{\nabla} d(z) \cdot \bar{\nabla} c(z,t). \quad (10)$$

Отже ми отримали класичне рівняння дифузії (10), коли на границях розділу фаз реалізуються умови ідеального масового контакту.

Зазначимо, що співвідношення (5)-(8), (8а), (10) справджуються для багатошарових тіл, причому сумування відбувається по всіх поверхнях  $z = z_i$ , де відповідна функція терпить розрив. Для двофазного тіла величина стрибків функції завжди одна й та ж, а для багатофазних тіл — різниться залежно від того, які фази контактують на даній поверхні.

**Висновки.** Таким чином отримано узагальнення другого закону Фіка для процесів дифузії у багатофазних тілах з урахуванням неідеальних умов контакту на границях розділу фаз. При цьому приймалося, що коефіцієнт концентраційної залежності хімічного потенціалу та кінетичний коефіцієнт переносу мають стрибки на міжфазних границях. Записано рівняння дифузії для випадку сталості коефіцієнтів у рамках кожної з фаз. Показано, що коефіцієнт концентраційної залежності хімічного потенціалу визначає величину стрибка функції концентрації мігруючої речовини. Якщо відповідні коефіцієнти є неперервними функціями, то отримане рівняння зводиться до класичного рівняння дифузії за ідеального масового контакту на міжфазних границях.

## Література

- [1] *Підстригач Я. С.* Вибрані праці. — Київ: Наукова думка, 1995. — 459 с.
- [2] *Лыков А. В.* Теплообмен. Справочник. — Москва: Энергия, 1978. — 480 с.
- [3] Simulation and experimental study on thermal optimization of the heat exchanger for automotive exhaust-based thermoelectric generators / *C. Q. Su, W. S. Wang, X. Liu, Y. D. Deng* // Case Studies in Thermal Engineering. — 2014. — Vol. 4. — P. 85-91.
- [4] *Гайвась Б., Чапля С.* Опис процесів переносу з використанням теорії узагальнених функцій // Фіз.-мат. моделювання та інформ. технології. — 2011. — Вип. 14. — С. 13-22.
- [5] *Карслоу Г., Егер Д.* Теплопроводность твердых тел. — Москва: Мир, 1964. — 488 с.
- [6] *Лыков А. В.* Теория теплопроводности. — Москва: Высшая школа, 1978. — 463 с.
- [7] *де Гроот С. П., Мазур П.* Неравновесная термодинамика. — Москва: Мир, 1964. — 456 с.
- [8] *Дьярмати И.* Неравновесная термодинамика. — Москва: Мир, 1974. — 304 с.
- [9] *Любов Б. Я.* Диффузионные процессы в неоднородных твердых телах. — Москва: Наука, 1981. — 295 с.
- [10] *Райченко А. И.* Математическая теория диффузии в приложениях. — Киев: Наук. думка, 1981. — 396 с.
- [11] *Vaulina O. S., Vasilieva E. V.* Influence of topological defects on mass transfer processes in two-dimensional nonideal systems // Europhysics letters. — 2014. — Vol. 106, No 6. — DOI: <http://dx.doi.org/10.1209/0295-5075/106/65001>
- [12] *Гиббс Д. В.* Термодинамика. Статистическая физика. — Москва: Наука, 1982. — 584 с.
- [13] *Мюнстер А.* Химическая термодинамика. — Москва: Мир, 1971. — 295 с.
- [14] *Бурак Я. Й., Чапля С. Я., Чернуха О. Ю.* Континуально-термодинамічні моделі механіки твердих розчинів. — Київ: Наукова думка, 2006. — 272 с.
- [15] *Владимиров В. С.* Уравнения математической физики. — Москва: Наука, 1976. — 527 с.

## The diffusion equation in stratified structures with account non-ideal contact conditions

Olha Chernukha

*In the paper it is obtained the diffusion equation, in which nonhomogeneities of the body structure are taken into account into the coefficients and its operator displays the conditions of nonideal mass contact on interphases of the phases. Herewith the value of coefficient of concentrating dependence of chemical potential determines the magnitude of jump discontinuity of the concentration function. The obtained equation is considered as a generalization of the second Fick law for a multiphase body under nonideal contact conditions. We have shown that under the assumption of linear changes of the physical characteristics of the body material this parameter has jump discontinuities of the first kind on interphases of the phases.*

## Уравнение диффузии в слоистых структурах с учетом неидеальных условий контакта

Ольга Чернуха

*В работе получено уравнение диффузии, в котором неоднородности структуры тела учитываются в коэффициентах и оператор которого отображает условия неидеального массового контакта на границах раздела фаз. При этом значение коэффициента концентрационной зависимости химического потенциала определяет величину скачка функции концентрации. Полученное уравнение рассматривается как обобщение второго закона Фика для многофазного тела при неидеальных условиях контакта. Показано, что в предположении линейного изменения физической характеристики материала тела этот параметр имеет скачки первого рода на границах контакта фаз.*

Отримано 55.11.15