

与浓度相关的扩散系数计算——逼近法

王 克 逸

中国科学院安徽光学精密机械研究所

汪 景 昌

洛 阳 玻 璃 总 厂

1988 年 7 月 12 日收到

本文探讨了用逼近法计算扩散系数和浓度的函数关系的方法。逼近法克服了 Boltzmann-Matano 法的主要缺点。采用逼近法,可以按我们要求的精度求出扩散系数与浓度之间的准确关系。本文研究了扩散方程及其解的一一对应性,证明了逼近法的可靠性。用逼近法研究了玻璃中一价阳离子之间的相互扩散行为,实验证明结果较好。

一、引 言

人们对二元组成扩散的情况已研究了多年。测量了离子或分子在金属、晶体、树脂、玻璃等固体物质内的扩散情况。多数情况下扩散系数不是常数,而是与浓度、温度等因素有关。计算与浓度相关的扩散系数已有了许多方法。至今大量应用的是 Boltzmann-Matano 法^[1,2],

$$D(c) = - \frac{dx}{dc} \int_0^c xdc/2t \quad (1)$$

式中 c 为 x 处的浓度, t 为扩散时间。测量浓度分布的方法有示踪法、电子探针法、腐蚀法,以及由物理性质的变化进行间接计算的方法。在测量浓度分布的过程中不可避免地会引入误差。这些误差在求导的过程中会恶性放大。其结果是在应用(1)式时,在浓度变化范围的两个端区的扩散系数值计算不准。虽然在(1)式的基础上作了一些改进^[3],但不可避免地仍然存在一些求导的运算,改进效果不明显。

要了解扩散的规律,必须准确地掌握扩散系数与浓度关系。由于用 Boltzmann-Matano 法计算时,在浓度变化范围的端区,扩散系数值计算不准,使得 $D(c)-c$ 关系的函数表达式难以得到。本文从研究扩散方程与其解的一一对应性出发,探讨了应用最优化法求解 $D(c)-c$ 函数关系的一种方法——逼近法。计算过程中回避了求导运算,克服或减小了由于浓度测量中偶然误差带来的困难。采用逼近法,可以按我们要求的精度求出扩散系数与浓度之间的准确关系。

二、逼 近 法

下面以圆柱体内的扩散情况为例,说明这种计算方法。

当扩散系数与浓度相关时,圆柱体内的扩散过程满足方程

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(D(c)r \frac{\partial c}{\partial r} \right). \quad (2)$$

可以假设扩散系数与浓度关系为

$$D(c) = D_0(1 + a_1c + a_2c^2 + a_3c^3 + \dots), \quad (3)$$

式中 a_1, a_2, a_3, \dots 为待定系数, t 为扩散时间, r, c 分别为折合半径和折合浓度. 对于方程(2)在给定了初始条件和边界条件

$$\begin{cases} c|_{r=1} = 0 \\ c|_{r=0} = 1 \end{cases} \quad (4)$$

以后,用差分法可以求出当扩散系数具有(3)式形式,在任一时刻 T_0 时的扩散分布 $c(r)$. 若 $c'(r)$ 为实测浓度分布,则其标准均方差为

$$\text{STD} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (c_i - c'_i)^2 - \left[\frac{\sum_{i=1}^N (c_i - c'_i)}{N} \right]^2}{N}}. \quad (5)$$

由于 $c(r)$ 与 $D(c)$ 有关,所以 STD 可看成为 $T_0, a_1, a_2, a_3, \dots$ 的函数

$$\text{STD} = \text{STD}(T_0, a_1, a_2, a_3, \dots). \quad (6)$$

当(3)式完全描述了实际 $D(c)-c$ 关系时,在某一时刻 T_0 时会有

$$\text{STD} = 0;$$

否则,在任何时刻都有

$$\text{STD} > 0.$$

这样求 $D(c)$ 的问题转化为最优化问题. 在此,(3)式中 D_0 为

$$D_0 = T_0 R^2 / t, \quad (7)$$

其中 T_0 为折合时间,由计算结果给出. 它是在某一 $D(c)-c$ 关系下,STD 取最小值的时刻, t 为实际扩散时间, R 为圆柱的半径.

显然,逼近法并不局限于由圆柱体内的扩散分布进行计算. 对其它形体(无论是有界的或无界的形体)内的扩散分布都可以进行计算. 但模拟扩散过程的差分模型应作相应的变化.

从本质上看,逼近法仍是一种近似计算方法. 但由于计算数学的发展及计算机计算速度的提高,使得我们能在所要求的近似程度内得到所希望的结果.

计算过程编制的计算程序见文献[4].

三、扩散方程与其解的一一对应性

在给定的边界条件(4)式下,可以证明扩散方程与其解是一一对应的.

1. 扩散方程解的唯一性 在偏微分方程论中已证明,扩散方程的定解问题是适定的. 方程的解是唯一的. 方程解的适定性是用数值法求解扩散方程的充分保证.

2. 方程的解只与一个方程相对应 设方程(2)具有(4)式的边界条件和初始条件,可

以证明,对 $D_1(c) \neq D_2(c)$, 不可能存在相同的解。

证: 设 $D_1(c) \neq D_2(c)$, 但方程 (2) 对应应有 $c_1(r, t)$ 、 $c_2(r, t)$ 两相同解。设 $\bar{c}(r, t) = c_1(r, t) = c_2(r, t)$, 满足方程

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_1(\bar{c}) r \frac{\partial \bar{c}}{\partial r} \right),$$

$$\bar{c}|_{r=1} = 0, \quad \bar{c}|_{t=0} = 1 \quad (8)$$

及

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_2(\bar{c}) r \frac{\partial \bar{c}}{\partial r} \right),$$

$$\bar{c}|_{r=1} = 0, \quad \bar{c}|_{t=0} = 1. \quad (9)$$

将两方程相减得

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} - \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[(D_1(\bar{c}) - D_2(\bar{c})) r \frac{\partial \bar{c}}{\partial r} \right] \equiv 0. \quad (10)$$

因为上式恒为零, 所以

$$(D_1(\bar{c}) - D_2(\bar{c})) r \frac{\partial \bar{c}}{\partial r} = \text{const.}$$

上式中 $r \frac{\partial \bar{c}}{\partial r}$ 为时间及位置的函数, 上式只有当

$$D_1(\bar{c}) = D_2(\bar{c})$$

时才成立。这与假设的 $D_1(c) \neq D_2(c)$ 不符。这说明当方程不同时, 不存在相同的解。

方程与其解的一一对应性保证了用逼近法计算 $D(c)$ 时得到结果的可靠性。

四、实验与计算结果

将含有一价阳离子 Li^+ 的玻璃置于硝酸钠熔盐中进行离子交换。离子交换是一价阳离子的互扩散过程。互扩散系数与浓度相关。在这种玻璃中, 由于折射率与扩散离子浓度之间有线性关系^[3], 可以用玻璃棒的折射率分布表示出一价阳离子的浓度分布 (见图 1)。由横向干涉法可测出玻璃棒的折射率分布^[3]。将 (3) 式等号右端取前 4 项, 得结果如下:

$$D(c) = D_0(1 + 0.543c - 0.712c^2 - 0.574c^3),$$

$$c = 1 - \bar{c}, \quad T = 0.0404,$$

$$D_0 = TR^2/t = 3.45 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s},$$

式中玻璃棒直径 $R = 1.467 \text{mm}$, 扩散时间 $t = 105 \text{min}$ 。计算结束时给出的实测分布与逼近分布间的标准均方差为

$$\text{STD} = 0.0134.$$

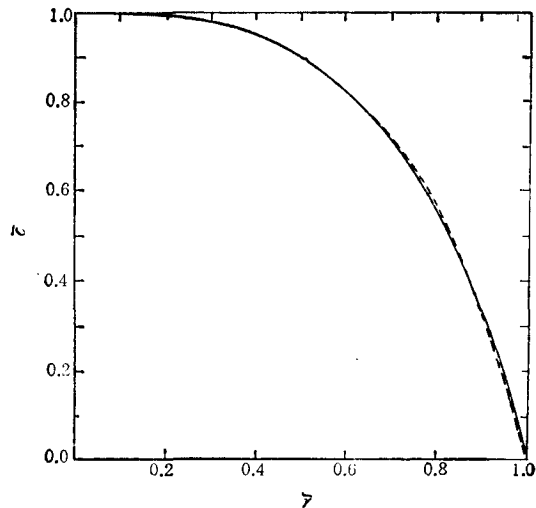


图1 虚线为实测分布; 实线为逼近分布; \bar{c} , \bar{r} 分别为 Li^+ 的折合浓度和折合半径

五、讨 论

若实测的 $c-r$ 分布是精确的, 则用逼近法求出的 $D(c)$ 的精度依赖于扩散模型的精度及对 STD 值的要求。本文采用变系数扩散下的 Nicolson-Crank 法。适当选取参数, 扩散模型可以有较高的精度(当取 $\tau/h^2 = 2$, $h = 0.01$ 时, 精度优于 0.1%)。STD 的问题较为复杂。它与材料的实际 $D(c)$ 关系及所给定的(4)式中项数有关; 项数多, 则自由度大, (4)式描述实际 $D(c)$ 关系的程度高, STD 就小。但是, 项数多时, 整个计算时间显著延长。本文中取(4)式等号右端的前 4 项, 在计算中可使浓度偏差控制在 1% 左右。

采用逼近法可以直接给出 $D(c)-c$ 的函数关系, 这为定量研究扩散问题提供了重要参数。采用逼近法只需一个扩散分布就可以计算。相对于 Boltzmann-Matano 法有更好的适用性和灵活性。

逼近法的主要缺点是计算时间长。这是因为计算中应用了迭代过程和直接搜索法。提高计算速度的一个有效的办法是采用分步计算, 即先将扩散模型的精度降低(即将 τ/h^2 取大或 h 取大), 这时计算速度快。待求得较好的近似后, 再提高精度。另外, $a_1, a_2, a_3 \dots$ 的初始值选取及步长的选定, 最优化模型的选用, 制样时的扩散时间等都影响计算时间。最好采用高速计算机计算。

六、结 论

本文探讨的逼近法以函数形式给出 $D(c)-c$ 关系, 克服了 Boltzmann-Matano 法的一些缺点。应用逼近法可以定量研究扩散系数与浓度相关的扩散过程。根据我们用逼近法求出的 $D(c)$ 及建立的扩散模型, 可以比较成功地预测玻璃中一价阳离子的扩散分布。这对研究玻璃、晶体、合金等固体中的扩散有着实际意义。如在制作自聚焦透镜时^[6], 搞清一价阳离子的交换规律, 对离子交换工艺设计、对材料评价是非常重要的^[4]。作者认为, 逼近法可以推广到三元扩散的研究中去。有可能克服三元变系数扩散研究中的困难。

[1] C. Matano, *Jap. J. Phys.*, 8(1933), 109.

[2] J. Crank, *Mathematics of diffusion*, Clarendon Press, Oxford, (1975) p. 230.

[3] T. Dosdale and A. P. Morris, *Philosophical Magazine A*, 42(1980), 369.

[4] 王克逸硕士论文“一价阳离子的互扩散行为对自聚焦透镜折射率分布的影响”, 中国科学院西安光学精密机械研究所。

[5] 杨安硕士论文“由横向干涉法测量梯折棒的折射率剖面”, 中国科学院西安光学精密机械研究所。

[6] 汪景昌, 硅酸盐通报, 14(1985), 56.

CACULATION OF CONCENTRATION-DEPENDENT DIFFUSION COEFFICIENT —THE APPROXIMATION METHOD

WANG KE-YI

Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Hefei

WANG JING-CHANG

Luoyang Glass Factory, Luoyang

(Received 12 July 1988)

ABSTRACT

A new method to obtain concentration-dependent diffusion coefficient the method of approximation is developed. By applying the approximation method, we overcome some difficulties encountered in using Boltzmann-Matano method, and are able to caculate concentration-dependent diffusion coefficient as accurately as we want. The approximation method is proved to be valid both theoretically and practically.