

Глава 2 ДИФФУЗИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ИЗУЧЕНИИ ТВЁРДЫХ ТЕЛ

Содержание

1. ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ ДИФФУЗИОННЫМИ МЕТОДАМИ	1
2. ДИФФУЗИОННО-СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ, КЛАССИФИКАЦИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВАРИАНТОВ	2
3. ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА	9
4. ИНЕРТНЫЕ ГАЗЫ: МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА.	12

1. Диагностика материалов диффузионными методами

Попытки использования диффузионных явлений для решения задач химии, твердого тела предпринимались достаточно давно (диффузионный зонд - радон - был впервые использован для структурных целей в 1906 году), однако основы метода диффузионного газового зонда, как специального метода материаловедения, заложены сравнительно недавно. Прежде всего, это было связано с трудностями решения обратных задач диффузии. Действительно, уже задача расчета потоков диффузанта через многокомпонентную гетерогенную среду, при известных значениях коэффициентов диффузии в каждом компоненте и при известных структурных характеристиках среды, представляет достаточно сложную задачу. Все же эта задача является относительно простой, поскольку относится к прямым корректно поставленным задачам математической физики: определение следствия по известным причинам имеет единственное и устойчивое решение.

Как и другие методы структурного анализа, метод диффузионного зонда базируется на решении обратных, некорректно поставленных задач математической физики. В этом случае далеко не всегда выполняется даже требование теоремы единственности (например, зная локальные потоки газа через мембрану легко найти общий поток, однако обратная задача - разложение общего потока на отдельные составляющие - не имеет решения). С физической точки зрения подобное положение понятно: одно и то же следствие может быть вызвано различными причинами. Следует подчеркнуть, что решения некорректных задач, даже когда они существуют, весьма неустойчивы: любые флуктуации (например, наличие статистических ошибок) могут привести к бесконечно большим отклонениям в решениях и, следовательно, неправильной интерпретации результатов диффузионных экспериментов,

Указанные выше проблемы возникают уже при определении параметров диффузии в чистых материалах с хорошо определенной структурой. Однако положение резко ухудшается при изучении неизвестных материалов, когда в задачу исследования входит установление механизма диффузии. В этом случае на первом этапе необходимо определить тип диффузионного уравнения, описывающего процесс, а затем - значения входящих в него параметров. При решении обратных задач диффузии дополнительные трудности вызваны генерацией уравнениями Фика гладких кривых (нет резонансов), затрудняющих

выявление и интерпретацию аномалий диффузионного процесса. Тем не менее, данные задачи в настоящее время достаточно успешно решаются путем использования методов регуляризации, согласно которым из бесконечного ансамбля возможных решений выбирается среднее арифметическое (Это обязательно будет самая гладкая кривая),

Рассмотренные проблемы характерны для обычных диффузионных методик. Однако трудности неизмеримо возрастают при использовании диффузии для целей материаловедения: здесь уже недостаточно знать механизм диффузии и значения входящих в него параметров - необходимо провести пространственно-временную реконструкцию диффузионной среды, порой весьма сложного состава и к тому же претерпевающую структурные изменения в ходе диффузионного эксперимента.

Разработка математического аппарата обратных задач диффузии и внедрение компьютеров в широкую практику диффузионного эксперимента обеспечили фундаментальные основы диффузионно-структурного анализа. Не менее важна революция, происшедшая в области техники эксперимента. Созданные специально для целей структурного анализа установки позволяют достаточно надежно измерять как концентрационные профили, так и кинетические кривые диффузии. Как правило, они являются комплексными, сочетая различные диффузионные методики с различными методами контроля состояния твердого тела.

2. Диффузионно-структурный анализ: определение, классификация различных вариантов

В рамках настоящей работы под термином диффузионно-структурный анализ (ДСА) будем понимать вариант метода диффузионного газового зонда, предназначенный для изучения неоднородностей структуры твердых тел и их изменений при различного рода воздействиях. Направление науки, в котором используется ДСА, назовем диффузионным материаловедением. В отличие от традиционных методов структурного анализа (таких, как рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия и др.), позволяющих получить информацию главным образом об упорядоченных участках твердого тела, ДСА дает прямую информацию о дефектных, разупорядоченных областях материала.

Можно выделить следующие характерные черты ДСА:

1. Метод основан на рассеянии диффундирующих частиц на структурных образованиях. Применение в качестве зондов сравнительно больших частиц (атомов и молекул) дает возможность анализа крупных структурных неоднородностей, "прозрачных" для электронов и фотонов.

2. ДБА обеспечивает возможность одновременного использования различных зондов: изотопов одного и того же элемента, набора газов с тщательно подобранными физико-химическими параметрами. Анализ ведется с применением как термодинамических, так и кинетических характеристик системы зонд-материал. Наиболее перспективно использование различных изотопов одного элемента: выявление таких явлений, как прямой и обратный изотопный эффект, квантовый изотопный эффект значительно повышает информативность метода.

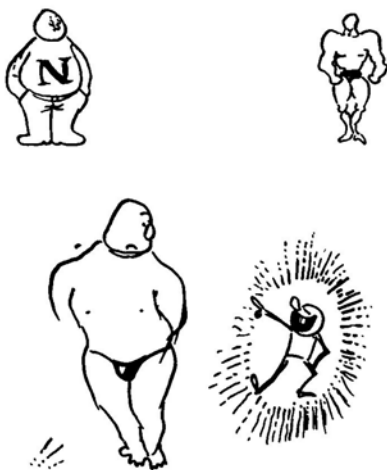
3. Проведение диффузионного зондирования возможно в режиме постоянного, нестационарного и переменного потока. В последнем случае

мембрана рассматривается как фильтр высоких частот. Задавая определенный тип модулированной волны на входе в образец и зарегистрировав прошедшую волну, можно определить амплитудную и частотную характеристики фильтра и, следовательно, восстановить его строение. Низкие частоты концентрационных волн позволяют осуществить их дифракцию и интерференцию на достаточно крупных неоднородностях структуры. В связи с этим, при проведении ДСА ставится задача оптимального выбора пространственного расположения источников зондов и их временного режима работы.

4. Важную роль в ДСА играет использование радиоактивных изотопов. Применение методов томографии на собственном излучении позволяет провести пространственную реконструкцию диффузионной среды. Основным преимуществом используемых здесь методов томографии по сравнению с традиционными является применение движущихся источников излучения: диффундирующие зонды огибают препятствия, декорируя особенности их строения. Кроме того, использование радионуклидов совместно с техникой автордиографии дает возможность выявлять структурные образования на поверхности или в объеме материала.

5. Диффузионные зонды используются для контроля за изменениями структуры материала, происходящими в режиме программированного нагрева. В этом смысле ДСА можно рассматривать как один из вариантов термического анализа.

Основной целью ДСА является пространственно-временная реконструкция диффузионной среды, его проведение состоит из двух этапов:



Зонды бывают разные: большие (способные перемещаться только по вакансиям) и маленькие (способные к междоузельной диффузии), стабильные и радиоактивные, пассивные (не взаимодействующие со средой) и активные (способные деформировать среду на пути своего следования).

Первый этап аналогичен обычному диффузионному эксперименту и, в свою очередь, состоит из четырех стадий:

1. Измерение какого-либо выходного параметра эксперимента (распределение концентрации зонда по толщине образца, кинетические кривые и

т.п.).

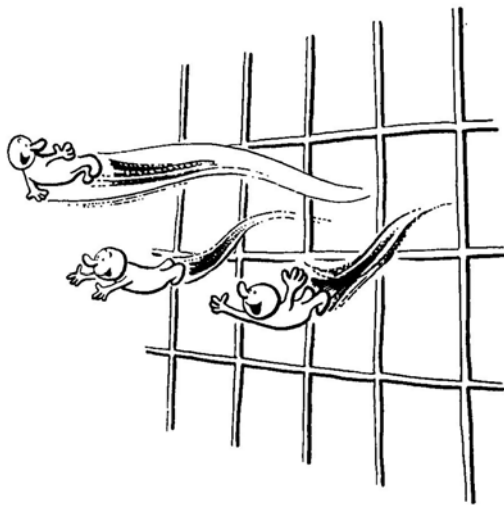
2. Общее описание процесса диффузии: расчет эффективных параметров диффузии в рамках классического механизма переноса.

3. Детальное описание процесса диффузии: выявление различных аномалий, выбор адекватной модели переноса, расчет параметров процесса и изучение их изменений при различного рода воздействиях.

4. Расчет фундаментальных параметров диффузии: длина скачков, частоты скачков зонда (при необходимости - спектра значений этих параметров), спектра заселенности потенциальных ям и др.

Второй этап заключается в определении параметров структуры самого твердого тела. Если ДСА проводили в условиях сохранения постоянной структуры материала, то при обработке результатов основное внимание уделяется пространственной реконструкции диффузионной среды. При анализе дефектных сред рассчитываются такие параметры как тип, концентрация, геометрия, размеры, заряд и емкость дефектов и анализируется их пространственное распределение. В случае композитных материалов определяется взаимное расположение отдельных компонентов, характеризующихся различными значениями локальных коэффициентов диффузии и констант растворимости. Если диффузионные измерения проводят в условиях интенсивных внешних воздействий, то осуществляют пространственно-временную реконструкцию диффузионной среды с

последующим расчетом параметров твердофазного процесса, характеризующих его развитие в пространстве и времени.

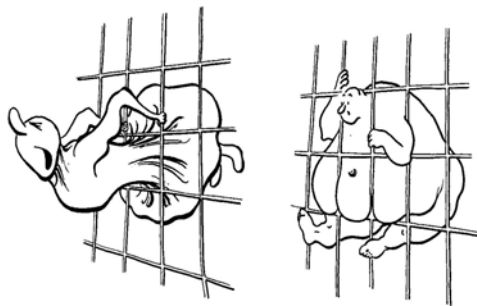


Быстрее всего перемещаются по твёрдому телу небольшие зонды (водород в металле, гелий в стекле), способные перемещаться по междоузельному механизму. С точки зрения диффузионно-структурного анализа такие зонды неэффективны, т.к. слабо реагируют на архитектуру дефектов и на внешние воздействия на исследуемый материал.

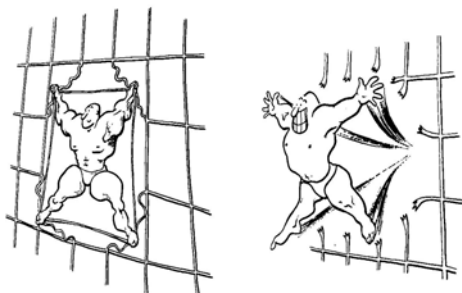
Различают два вида ДСА: статический и динамический.

Статический анализ проводится в отсутствии каких-либо внешних воздействий на материал образца. В зависимости от характера исследуемого объекта он подразделяется на:

Зонды больших размеров (например, радон в ионных кристаллах) не способны перемещаться не только по междоузельному механизму, но даже по вакансионному механизму. Для своего размещения в кристаллической решётке они требуют образования кластеров дефектов – спаренных или даже строенных вакансий. При этом следует иметь ввиду, что если атом зонда по своим размерам меньше вакансий, то это вовсе не означает, что он не способен перемещаться по кристаллической решётке. Электронные оболочки атома диффузанта способны деформироваться, так что диаметр атома газа в твёрдом теле не равен его диаметру в газовой фазе или вакууме. Поэтому некоторые зонды довольно быстро мигрируют по таким материалам, в которых, казалось бы, они вообще не должны перемещаться. В ДСА широко используются зонды, предварительно ускоренные до высоких энергий, а также



высокоэнергетические атомы отдачи. Часто диффузия таких зондов облегчена дефектами ими самими и созданными.



1. Анализ простых сред, под которыми обычно понимают однокомпонентные вещества с равновесными содержаниями точечных дефектов. Диффузия в таких средах подчиняется законам Фика и Генри: механизм классической диффузии.

2. Анализ гетерогенных сред, под которыми будем понимать тела, содержащие избыточные вакансии, макродефекты (дислокации, границы зерен, трещины, поры), слоистые среды (биметаллические пластины, образцы с

антикоррозионным покрытием, полимерные мембраны с модифицированным поверхностным слоем и др.), дисперсионные среды (пористые образцы, наполненные материалы, композиты и т.п.).

В ходе динамического ДСА изучается диффузия при различных воздействиях на образец. Сюда относятся: программированный нагрев, линейное удлинение или сжатие образца, трение, облучение ускоренными электронами, ионная бомбардировка и др. Данный вид ДСА подразделяется на:

1. Анализ простых сред, когда в ходе изменения структуры твердого тела меняется лишь эффективный коэффициент диффузии.

2. Анализ сложных сред, для описания которых следует учитывать различный характер изменений локальных коэффициентов диффузии и спектров энергий активации.

3. Динамический анализ гетерогенных сред, когда структура объекта исследования коренным образом изменяется непосредственно в ходе диффузионного эксперимента: материал претерпевает фазовые переходы, химические реакции и т.п.

Используемые в ДСА экспериментальные методы можно условно разделить на три группы. К первой группе относятся обычные экспериментальные методы диффузии (метод проницаемости, сорбции-десорбции и т.п.). Вторая группа формально базируется на классических диффузионных методах, но методика проведения испытаний существенно изменяется (импульсный вариант метода проницаемости, метод термодесорбционной спектроскопии и др.). Наконец, к третьей группе можно отнести специальные методы ДСА, которые в классической диффузии практически не применяются: метод концентрационных волн, метод пространственной экстраполяции концентрационных полей, метод томографии на подвижных источниках и т.д.

Установки для целей диффузионного материаловедения представляют собой автоматизированные гибкие комплексы: они позволяют проводить эксперименты на одном образце различными диффузионными методами совмещать различные способы регистрации диффузанта (радиохимические, хроматографические, масс-

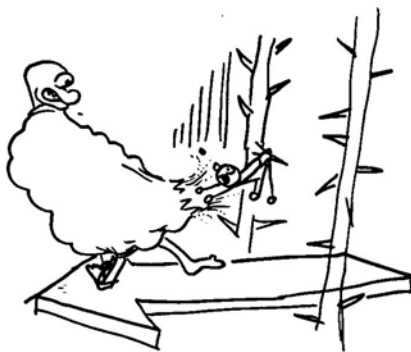
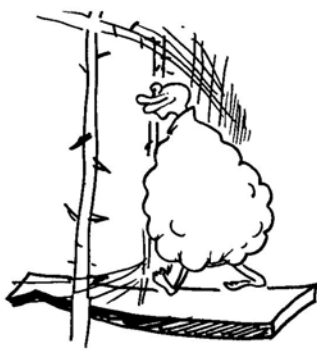
спектрометрические и т.п.), что позволяет одновременно и независимо регистрировать различные вещества (например, помимо зондов, измерять потоки газообразных продуктов твердофазных реакций); кроме снятия диффузионных характеристик, установки обеспечивают измерения Физико-химических параметров твердого тела (например, используются методы термического анализа) и его поверхности позволяют изучать диффузию при различного рода воздействиях - химических, механических, термических, радиационных и др. Установки для ДСА достаточно универсальны: они предназначены для исследования диффузии

газов, паров и жидкостей в образцах различной геометрии (порошки, отдельные гранулы, мембраны: плоские и цилиндрические, изготовленные из различных типов материалов).



«Активные» зонды (например, пары воды, вызывающие пластификацию гидрофильного полимера) способны деформировать окружающую среду (например, раздвигать цепи полимеров), тем самым обеспечивая себе возможность перемещаться. Важно, что диффузия такого зонда резко облегчает миграцию других зондов, так что селективность газоразделения (структурно-чувствительный параметр) падает.

Для целей диффузионной диагностики в качестве зондов можно использовать различные диффузенты: газы и пары, нейтральные и заряженные ионы, собственные ионы решетки и др., но основная часть работ выполнена с газами и парами. Так, изотопы водорода широко используются для характеристики металлов, кислород - для характеристики оксидов, галогены - в исследовании ионных кристаллов, CO , CO_2 , CH_4 и др. - для характеристики катализаторов и сорбентов, всевозможные газы, пары воды или органических веществ применяются для диагностики полимеров.



Некоторые зонды способны к химическому взаимодействию со средой (например, образование гидридов при диффузии водорода в металле), другие - в ходе миграции разлагаются

(диссоциируют), причём продукты разложения взаимодействуют с матрицей твёрдого тела.

По отношению к взаимодействию со средой различают пассивные (не изменяющие среду в ходе диффузии) и активные зонды (вещества, при диффузии которых происходит направленное изменение структуры объекта исследования). К активным зондам можно отнести пары растворителей, приводящих к пластификации и набуханию полимеров. В многозондовых методах используется последовательная диффузия активных зондов, изменяющих образец, и пассивных, регистрирующих последствия этих изменений.

Основной группой пассивных зондов является группа благородных газов. Использование инертных газов обеспечивает легкость получения диффузионных параметров и однозначность их интерпретации. Действительно, транспорт инертных газов не осложнен процессами химического взаимодействия с матрицей, молекулы имеют одноатомное строение, а атомы сферически симметричны. Среди инертных газов преимущество отдают тяжелым инертным газам, т.к. по мере роста атома диффузанта чувствительность диффузионного процесса к особенностям микроструктуры объекта возрастает.

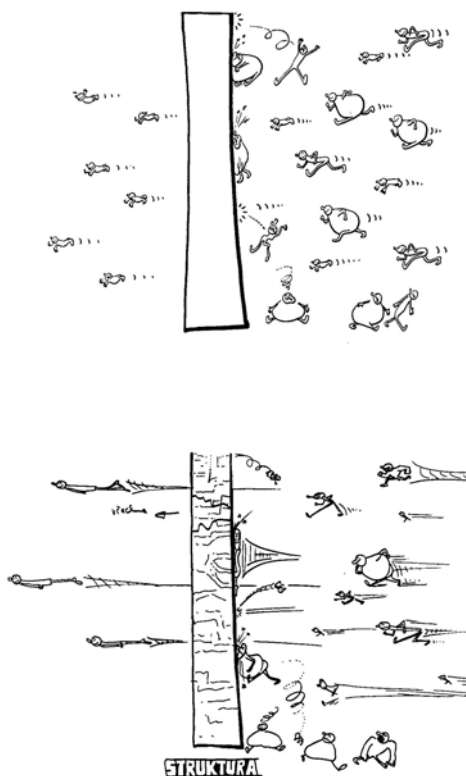
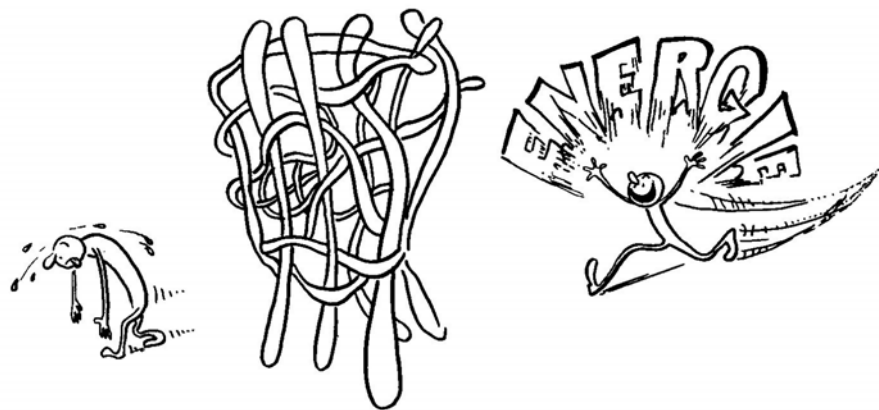


В ДСА широкое применение нашла бомбардировка образца ионами зонда, ускоренными до высоких энергий.

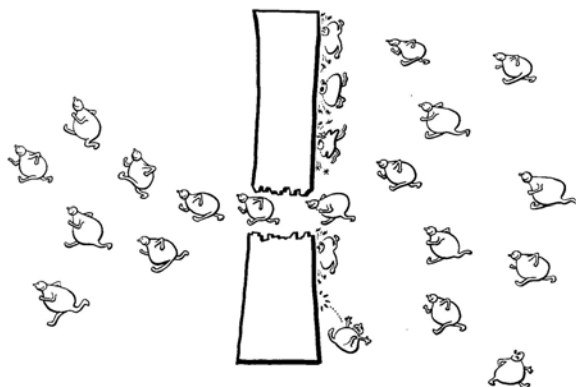
Весьма перспективным представляется применение в ДСА методов меченых атомов, поскольку использование радиоактивных индикаторов значительно повышает чувствительность методов, облегчает их автоматизацию, позволяет непосредственно контролировать развитие диффузионного процесса в твердой фазе, дает возможность одновременного исследования переноса нескольких зондов (например, при параллельной или встречной диффузии), а также значительно увеличивает число экспериментальных методов (например, появляются методы, основанные на поглощении ядерных излучений материалом образца). Применяемые детекторы излучений безразличны к составу газовой фазы: допускается работа в вакууме, инертной атмосфере, при обычных атмосферных условиях и даже в агрессивных средах.

К сожалению, инертные газы обычно плохо растворимы в неорганических объектах. Поэтому широкое применение инертных газов стало возможно только после создания специального оборудования по введению этих газов в образцы: диффузией из газовой фазы при высоких температурах и давлении, бомбардировкой поверхности образца ускоренными ионами диффузанта, за счет

энергии отдачи при ядерном распаде или делении и т.п. Современные установки обычно включают аппаратуру для введения зонда, и аппаратуру для проведения диффузионного эксперимента.



Часто полагают, что твёрдое тело (мембрана) при разделении нескольких газов действует, как сито: пропускает маленькие молекулы и задерживает большие (верхний рисунок). В общем виде это не так – поток через мембрану определяется величиной константы проницаемости, которая представляет собой произведение коэффициента диффузии и константы проницаемости. Последние два параметра совершенно различно зависят от диаметра и молекулярно веса зонда. Поэтому можно добиться, что бы через мембрану преимущественно шли газы с наибольшим диаметром, или именно тот газ, который мы хотим пропустить вперёд.



Ситуация кардинально меняется, если в мембране возникает сквозной дефект (например, трещина): газы перестают делиться и селективность тождественно равна единице. Это обстоятельство используется в ДСА для целей дефектоскопии изделий.

3. Историческая справка

Несмотря на то, что экспериментальные доказательства наличия корреляций диффузионных параметров со структурой твердого тела были получены для различных видов диффузантов, все же история развития диффузионно-структурного анализа связана с работами по исследованию состояния и диффузии инертных газов, в основном радиоактивных.

Инертные газы были открыты в конце прошлого века (гелий и аргон - в 1895 г., неон, криптон и ксенон - в 1898 г., главным образом работами Рамзая, радон - в 1900 г. Дорном, торон - в том же году - Резерфордом). Практически сразу же начались работы по изучению состояния и диффузии инертных газов в твердых телах. Так, в 1900 г. Дорн обнаружил усиление выделения радона при нагреве радиевой соли; более тщательное изучение влияния температуры на выделение эманации (радона и торона) из солей радия и тория провел Резерфорд [1]. В диссертации М.Кюри (1903 г.) показано, что при нагреве радиевая соль выделяет радон в тем большем количестве, чем выше температура, и время нагрева. Уже М.Кюри подметила тот факт, что хлористая соль радия, содержащая кристаллизационную воду, легче выделяет эманацию, чем обезвоженная [2].

В 1906 году в лаборатории Кюри начал работать русский ученый Коловрат-Червинский. Он изучал изучаемые соли сплавленным) в условиях изотермического отжига при различных температурах. Им было показано, что при комнатной температуре выделение эманации незначительно (1-2% от образовавшегося) и не изменяется при нагреве до сравнительно высокой температуры (350°C для $BaCl_2$), а затем быстро повышается, достигая 100% при температуре плавления соли. Для хлорида и фторида бария обнаружены аномальные увеличения скоростей эманации в районе Фазовых переходов [3,4]. Таким образом, впервые была установлена высокая чувствительность процессов газовой выделении к структуре твердого тела и ее изменениям.

В 1908 г. Болтвуд [5] изучил поведение всех эманации (радона, торона и актинона) в природных материалах. В 1909 г. Гершфинкель [6] измерил

эманирование целого ряда солей и гидроокисей. С 1923 года начинаются публикации работ О.Хана [7-9], в которых было объявлено о создании нового метода исследования поверхности и ее изменений при термической обработке - эманационного метода. Хан использовал короткоживущую эманацию - торон, что значительно повысило динамичность метода и расширило температурный диапазон. Эманационный метод стал пригоден не только для изучения структуры твердых тел, но и их изменений при различного рода воздействиях, а также для исследования твердофазных процессов [10]. Метод сразу привлек к себе внимание как радиохимиков, так и специалистов по химии твердого тела. Он оказался эффективным при работе с неорганическими солями, гидроокисями, стеклами, металлами [11-28], В Чехословакии Загорышев [29], Бегоунок [30] и Пархоменко [31] эманационным методом исследовали высокоэманлирующие препараты радона.

В СССР работы по использованию эманации для решения геохимических проблем были начаты еще Коловрат-Червинским [32] и продолжены Барановым [33-35], Грачевой [36], Никитиным и Герлингом [37]. Впоследствии эти работы привели к созданию эманационной разведки полезных ископаемых. Механизму выделения эманации много внимания уделял Ратнер [38], который впервые обратил внимание на необходимость учета различных состояний радона при описании эманирования природных минералов.

Первый вариант теории эманационного метода был создан Коловрат-Червинским, значительный вклад внесли в развитие теории Гектер [39] и Арбатов [40], но основы были заложены в работах Цименса и Флюгге [41-44], в которых была сформулирована и решена задача стационарного эманирования за счет отдачи и диффузии зерна сферической формы, а также ансамбля зерен.

После второй мировой войны интерес к естественным радионуклидам начал падать, но все же классический вариант эманационного метода продолжали использовать для структурных целей. Этот метод был применен для изучения различных классов неорганических и органических материалов, а также целого ряда твердофазных процессов, фазовых переходов, реакций термического разложения, процессов твердофазного синтеза, спекания и др.), происходящих на поверхности или в объеме образца [45-62]. Бусьер [63, 64] предложил использовать эманационный метод для характеристики катализаторов.

В СССР изучение эманирования минералов проводили Баранов [66], Старик, Меликова [64] и др. [65-68]. Сеницина, Жаброва, Рогинский и Шибанова [69-70] применяли эманационный метод для изучения топохимических процессов, имеющих место при синтезе катализаторов.

Наиболее интенсивные работы по развитию эманационного метода и его применению в различных отраслях науки и техники проводились Заборенко с сотр. в Московском Университете [73]. Этой группой была создана аппаратура для комплексного эманационно-термического анализа (Мелихов [74]), позволившая совместить зондовые методы с традиционными методами термического анализа для изучения эманирования в сверхвысоком вакууме (Бекман [76]) и при высоких температурах (Поляков [76]). Здесь был разработан метод пропитки (Тэтнер [77], Щербак [78]), совмещены на одном образце эманационный метод и метод радиоактивной газовой метки (Балек [79]), разработан способ построения диаграмм состояний (Поляков [80]). Под руководством Заборенко были изучены процессы во

многих ионных кристаллах, оксидах, металлах и стеклах (Оськина [81], Мочалова [82] Щербак [83] и др.), начаты работы по применению эманационного метода для изучения структуры полимеров (Нитцодьд [84] Бекман [85, 86]). Получила развитие теория эманационного метода (Бекман [87, 88], Капустин [89]), были созданы программы для ЭВМ (Бекман, Швыряев [90, 91]), предназначенные для обработки результатов диффузионных экспериментов.

Балек в Чехословакии провел систематические исследования эманирования различных дисперсных систем: ферритов, цементов, гелей и т.п. [92,93]. Совместно с Крижем [94-96] им была развита теория эманирования пористых тел, в том числе - при спекании. Значительное внимание Балек уделял комплексному развитию эманационно-термического анализа и созданию для него современной аппаратуры (совместно с фирмой Netzsch-Geratebau Inc.Selb (ФРГ).

До второй мировой войны во всех исследованиях тяжелые радиоактивные инертные гаю были представлены только природной эманацией. Открытие деления урана существенно изменило ситуацию: появилась возможность использования радиоактивных изотопов криптона и ксенона для целей структурного анализа. Первые маги в этом направлении были сделаны в 1942 г. [97], но особенно резко возрастает интенсивность публикаций в конце 50-х годов (см. например, [98-106]), и вскоре ^{85}Kr и ^{133}Xe становятся основными зондами ДСА. Успехи ядерной физики и радиохимии привели к внедрению в практику диффузионного материаловедения радиоактивных изотопов редких благородных газов. Значительно увеличено число способов введения зонда в твердое тело за счет энергии отдачи, освободившейся при делении, ядерной реакции или радиоактивном распаде за счет ядерных реакций с компонентами твердого тела; с помощью ионных ускорителей или разряда; диффузией из газовой фазы при высоких температурах и давлениях и др. В результате появилась возможность изменения глубины введения зонда, вида профиля концентрации, энергетического состояния инертного газа в материале образца и т.п. Применение меченых атомов позволило регистрировать в ходе диффузионного эксперимента как кинетику выделения зонда в режиме программированного нагрева, так и распределение диффузанта по толщине образца. Группа методов, основанная на использовании радиоактивных благородных газов (без привлечения материнских изотопов) для структурных целей получила название метода радиоактивной газовой метки (РГМ). Как и комплексный эманационно-термический анализ (КЭТА), РГМ обычно применяется совместно с другими методами термического анализа.

Развитие метода РГМ стимулировалось в основном потребностями атомной энергетики. Необходимость борьбы с распуханием ядерного топлива (свеллингом) обусловила систематическое изучение состояния и диффузии газообразных продуктов деления в ТВЭЛах, моделирующих их ионных кристаллах и в конструкционных материалах ядерных реакторов. Другая область техники, оказавшая влияние на развитие метода РГМ, - ионная бомбардировка полупроводников и других веществ с целью изменения их физико-химических характеристик. Определенную роль сыграли потребности экологии, в частности, - поиски новых методов фиксации радиоактивных газов. Фиксацией тяжелых РБР занимались и специалисты в области ядерной спектроскопии, которым необходимы тонкие источники излучений, способные выполнять роль эталонов бета- и альфа-

излучений. Важное значение с точки зрения развития РГМ имели и работы в области аналитической химии (Члек [107], Тельдеши [108]) по созданию чувствительных и селективных датчиков (так называемых "криптонатов") токсичных и химически активных примесей в газах и жидкостях. Потребности техники и химической технологии, связанные с необходимостью изучения процессов коррозии, трения, истирания, измерения локальных температур подвижных узлов двигателей и т.п. привели к созданию разнообразных способов использования РБГ для диагностики промышленных материалов [109].

Методом РГМ были изучены различные вещества: оксиды, соли, стекла, полимеры, керамика, металлы, сплавы, композиты и ряд процессов, происходящих на поверхности или с участием тонких приповерхностных слоев материала: адсорбция, катализ, окисление, фазовые переходы и др. Здесь следует отметить пионерские работы Цименса [110], Матцке [111], Миллера [112], Гауса [113], Ишибы [114], Келли [115], Еха [11], Эллемана [117], Барнеса [118], Линднера [119], Феликса [120], Соренса [121], Косса [122] и др., а также работы современных авторов: Балека [123], Бекмана [124], Теплякова [125], Бровко [126], Швыряева [127].

Была разработана и феноменологическая теория метода; сначала в рамках классической модели диффузии, а затем в рамках модели дефектных сред (Нелли [128, 129], Гаус [130, 131], Бекман [132, 133]).

По мере совершенствования способов регистрации стабильных инертных газов, последние постепенно все в большей мере проникают в практику ДСА. Развитию метода стабильных инертных газов способствовали потребности геохимии - создание калий-аргонового метода определения возраста горных пород и минералов, космохимии - изучение истории метеоритов и лунного грунта. В этом направлении работы проводили Амирханов, Брандт, Мурин, Банасевич, Левский, Морозов [134-138] и др. Существенное влияние оказало создание сверхвысокого вакуума и чистых поверхностей, а в последнее время - исследования по проблеме первой стенки термоядерных установок (борьба с блистерингом).

Использование стабильных инертных зондов привело к включению в состав экспериментальной аппаратуры чувствительных масс-спектрометров, способных помимо регистрации кинетики газовой выделенности в режиме программированного нагрева, определять и изотопный состав выделяющегося газа. Способы использования стабильных зондов аналогичны методам термодесорбционной спектроскопии (ТДС).

Зондовый вариант метода ТДС нашел широкое применение для исследования структуры и термической устойчивости горных пород, минералов и метеоритов; для характеристики материалов вакуумной, термоядерной и космической техники; для анализа состава чистых и реальных поверхностей твердых тел и их изменений при различного рода воздействиях; для изучения радиоактивных дефектов; исследования растворения и диффузии инертных газов в металлах и многих других целей. В этой связи можно выделить работы Редгера, Картера, Бранда, Кунина, Купряжкина, Корнельсона и др. [141-150].

До сих пор мы рассматривали историю развития зондовых методов, базирующихся на изучении процессов выделения газов из твердых тел (как правило - в режиме линейного нагрева). Существуют, однако, и другие варианты

ДСА, основанные на явлении проницаемости газов через тонкие пленки. Развитие метода проницаемости было связано с потребностями вакуумной техники и мембранной технологии. Оно также стимулировалось необходимостью создания упаковочных материалов и тары с заданными свойствами. Метод проницаемости начинался с изучения диффузии легких благородных газов в стеклах [151-154] и металлах [158], а затем был распространен на полимеры (Основной вклад в развитие этого направления внесли работы Баррера [156-136]). Полимеры позволили использовать для структурных целей все инертные газы, а также пары неорганических и органических веществ (см., например, монографию [159]). Метод газопроницаемости (ГП) был предложен для изучения диффузии стабильных газов, но затем модифицирован для радиоактивных зондов (Первая работа по радонопроницаемости полиэтилена выполнена в 1956 г. [160]). Значительный вклад в развитие радиохимических вариантов метода проницаемости внесли работы Финкеля [161], Бекмана, Бунцевой и Швыряева [162-167]. В практику ДСА метод проницаемости (в классическом варианте, а также в виде метода диффузионного частотного зондирования, ДЧЗ) был вовлечен Бекманом.

Таким образом, современный диффузионно-структурный анализ возник путем слияния (на базе использования инертных газов) таких методов, как комплексный эманационно-термический анализ (КЭТА), метод радиоактивной газовой метки (РГМ), метод термодесорбционной спектроскопии (ТДС) и метод газопроницаемости (ГП). Кроме того, они были дополнены Бекманом такими методами, как метод томографии на подвижных источниках излучения, метод локального диффузионного зондирования, метод частотного диффузионного зондирования и др.

В настоящее время число работ по использованию инертных газов для структурных целей увеличивается по экспоненциальной зависимости (период удвоения 10 лет). Для характеристики вклада различных зондов в диффузионное материаловедение можно привести следующие цифры. С 1906 по 1950 г. были использованы радиоактивные газы: ^{222}Rn , - 41 раз, торон - - 74, актинон - 7 (всего эманации - 122); стабильные инертные газы: He - 33, Ne - 7, Ar - 6, Kr - 3, Xe - 18 раз (всего 189). В следующие 20 лет (до 1970 г, включительно) картина меняется Rn- 50, Tn- 49, Ar - 7 (всего эманации - 106), He - 319, Ne - 57, Ar - 194, Kr - 623, Xe - 764 раза (всего 2063). По данным в 1982 году ключевые слова употреблялись: He - 2117, Ne - 527, Ar - 1203, Kr - 395, Xe - 568, радон - 259, торон - 12 раз, актинон ни разу. Хотя последние цифры относятся к различным применениям благородных газов, все же оценки относительных вкладов видимо справедливы и для диффузии этих газов в твердых телах.

Дополнительные сведения об истории использования инертных газов в диффузионном материаловедении можно получить в обзорах [168-170] и монографии [171].