

## Глава 3. МЕТОД ПРОНИЦАЕМОСТИ

### Содержание

<b>1. СУЩНОСТЬ МЕТОДА И ЕГО НАЗНАЧЕНИЕ</b>	<b>1</b>
<b>2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ (МЕМБРАН)</b>	<b>2</b>
<b>3. АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА</b>	<b>4</b>
3.1 Установки для метода проницаемости	4
3.2 Интегральный и дифференциальный варианты ГП	7
3.3 Импульсный вариант ГП и метод дифференциального импульса	12
3.4 Метод концентрационных волн и метод частотного зондирования.	13
<b>4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ В МЕТОДЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ</b>	
4.1 Радиохимические варианты метода проницаемости.	
4.2 Многоплёночный вариант метода проницаемости.	
4.3 Авторадиографический вариант метода проницаемости.	
4.4 Методы ядерной спектроскопии.	
<b>5. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПРОНИЦАЕМОСТИ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ДИФфуЗИОННОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ.</b>	
5.1 Диагностика гетерогенных сред.	
5.2 Изучение твердофазных процессов в мембране.	

### 1. Сущность метода и его назначение

Метод проницаемости основан на изучении диффузии одного или нескольких газов сквозь твердое тело [1-4]. В качестве образцов обычно используют тонкие мембраны из исследуемого вещества и измеряют такие параметры, как поток зонда через материал, количество зонда, продиффундировавшего через мембрану, распределение концентрации зонда по толщине мембраны и изменение этих параметров во времени. Метод позволяет в одном эксперименте определить коэффициенты диффузии, проницаемости и растворимости.

К недостаткам метода относят его высокую чувствительность к макродефектам: проницаемость иногда осуществляется одновременно по нескольким механизмам, таким как объемная диффузия по матрице мембраны и фазовая проницаемость (при наличии в мембране макродефектов возможно возникновение молекулярного потока Кнудсена или ламинарного потока Пуазейля).

Для проведения эксперимента обычно применяется ячейка, разделенная мембраной из исследуемого вещества на две камеры: резервуар и приемник. Согласно классической схеме, в начальный момент времени в резервуар запускается газ и изучается процесс его перехода в приемник. На первой стадии перенос через мембрану представляет собой нестационарный процесс, и лишь спустя некоторое время достигается стационарное состояние потока. Существуют и более сложные схемы проведения диффузионного эксперимента: задание переменной концентрации на входе в мембрану, линейный нагрев в ходе диффузии и т.п.

Как правило, метод проницаемости применяют в двух направлениях:

1. Для определения коэффициентов диффузии и растворимости газов или паров в различных материалах.

2. Для разделения сложных газовых смесей. В последнем случае используется различие в значениях константы проницаемости  $P$  для различных газов (фактор селективности  $\chi = P_1/P_2$ , где  $P_1$  и  $P_2$  - проницаемости газов 1 и 2, зависящие от радиуса диффузанта и параметров взаимодействия газ-газ или газ-твердое тело).

В диффузионно-структурном анализе метод проницаемости применяется прежде всего для обнаружения и идентификации дефектов в исследуемом материале. В этом случае основной недостаток метода проницаемости - высокая чувствительность к дефектам, оборачивается его преимуществом. Так, появление потока инертного газа через металлическую мембрану свидетельствует о возникновении в ней сквозных дефектов. С точки зрения диффузионного

материаловедения важнейшим преимуществом метода газопроницаемости (ГП) является его гибкость, т.е. возможность проведения эксперимента различными способами и, следовательно, возможность выбора оптимального метода реконструкции конкретной диффузионной среды. В методе ГП легко перейти от интегральных (высокой чувствительностью) к дифференциальным (с малой инерционностью) методам. Парциальное давление диффузанта необязательно должно быть постоянным: в ходе эксперимента его можно изменять по специальному образом подобранной функции (например, в виде синусоиды). Метод ГП удобен для изучения диффузии при ионной бомбардировке, а также при изучении температурных, механических или радиационных воздействий на образец. Так, исследование проницаемости в режиме линейного нагрева позволяет идентифицировать полиморфные превращения в материале образца и другие твердофазные процессы. Диффузанта можно подавать на всю поверхность мембраны, по можно вводить его в одной точке (или в нескольких точках, целенаправленно выбранных на поверхности), как это имеет место в методе локального диффузионного зондирования. ГП обеспечивает возможность одновременного использования нескольких газов (в смеси либо в режиме последовательной или встречной диффузии). Метод проницаемости сравнительно легко позволяет осуществить томографию на внутренних источниках излучения (как подвижных, так и неподвижных), а также декорирование структурных образований подвижными зондами.

Применение различных изотопов одного и того же диффузанта позволяет привлекать для целей ДСА изотопные эффекты: наличие прямого или обратного изотопного эффекта свидетельствует о типе кристаллической структуры изучаемого твердого тела.

Измерение методом ГП параметров диффузии и построение их в зависимости от размеров диффузанта, параметров взаимодействия диффузанта-диффузанта или параметров взаимодействия диффузанта-твердое тело приводит к возникновению корреляционных зависимостей. По типу этих зависимостей, а также по характеру отклонения от стандартных ситуаций, можно судить о структуре исследуемого материала и о степени его дефектности.

Аппаратура для ГП является достаточно универсальной: без какой-либо модификации она позволяет переходить от метода проницаемости к сорбционному или десорбционному методам, а также к методу термодесорбционной спектроскопии.

## **2. Приготовление образцов (мембран)**

Хорошо известно, что по своим диффузионным свойствам мембраны могут существенно отличаться от материала, из которого они изготовлены. Поэтому, если целью экспериментов по ГП является получение надежных значений диффузионных параметров, то серьезное внимание следует уделить качеству приготовления образцов. Важно, чтобы мембрана обладала однородной структурой как по толщине, так и по поверхности.

Для получения сравнимых результатов из параллельных экспериментов следует добиваться одинаковой площади мембраны, т.е. абсолютная величина площади мембраны входит в формулу для расчета константы проницаемости. Добиться этого достаточно трудно, особенно при использовании уплотняющих прокладок. Поэтому следует рекомендовать включение в аппаратуру для исследования проницаемости специальных устройств, точно фиксирующих площадь поверхности мембраны. Площадь мембраны может также оказать влияние на расчетную величину константы проницаемости, если листовым материалом, из которого вырезали мембрану, содержит какие-либо дефекты, неравномерно распределенные в образце и отличающиеся по проницаемости от основного материала. При наличии таких дефектов коэффициент проницаемости будет увеличиваться с ростом площади испытываемой мембраны. Поэтому следует стремиться к минимальным размерам образца, что, однако, ограничено чувствительностью аппаратуры [1].

Поскольку в формулы для расчета коэффициента диффузии входит квадрат толщины мембраны, то для достижения достаточной точности эксперимента необходимо свести к минимуму разброс по толщине. Следует также тщательно измерять толщину мембраны. Измерения проводят или микрометром, или путем исследования на микроскопе среза мембраны, причем за толщину принимают данные из ста измерений, в точках, случайным образом

распределенных по поверхности мембраны. Отметим, что при использовании толстых мембран возможно разупорядочение линий диффузионного потока на концах мембраны, приводящие к увеличению скорости проницаемости. Связанная с этим ошибка мала, когда толщина мембраны составляет менее 10% ее диаметра.

Полимеры. Отливку пленок из раствора или расплава следует проводить на плоской горизонтальной поверхности: на выставленном по уровню зеркале с бортиками, на ртути и т.п. Наиболее распространенным является фильтрация полимерного раствора на подложку с последующим медленным испарением растворителя через фильтровальную бумагу. Высота отливочного кольца должна быть больше его радиуса, чтобы избежать двояковыпуклости мембраны. Серьезную проблему представляет удаление последних следов растворителя. В работе следует использовать растворители с низким молекулярным объемом, которые обладают сравнительно высоким коэффициентом диффузии и удаляются при вакуумной сушке. Однако, если полимер растворяется только в растворителях с высокими молекулярными весами, то прибегают к их экстракции низкомолекулярными веществами. При изготовлении пленок из стеклообразных полимеров возможно возникновение односторонней ориентации пленки, причем эта ориентация различна на разных сторонах мембраны. В этом случае необходим последующий отжиг мембраны при температуре выше температуры стеклования. Другим методом приготовления является полимеризация в форме. Так получают пленки из полистирола, полиакриламида, эпоксидных смол и т.п. При использовании сшитых полимеров делают срезы с блочного материала. Мембраны часто готовят методами экструзии, прокатки и прессования. При этом в мембране могут возникнуть напряжения, которые будут редактировать в процессе эксперимента. Поэтому мембраны нужно тщательно отжигать до начала опытов.

Внутренние слои пленок часто отличаются по структуре от поверхностных слоев, прилегающих к подложке, на которой получались пленки. При изготовлении пленок из кристаллических полимеров прессованием, поверхностный слой может аморфизироваться в результате быстрого охлаждения расплава и, следовательно, отличаться от внутренних слоев пленки по степени кристалличности и морфологии кристаллических образований. Кроме того, в поверхностных слоях сферолиты обычно ориентируются перпендикулярно к поверхности, тогда как в граничных слоях - сферически симметрично. Размеры сферолитов зависят от типа подложки, на которой проводилось прессование. В результате указанных эффектов в эксперименте может появиться зависимость коэффициента диффузии от толщины мембраны. Прессование желательно проводить в инертной атмосфере с целью предотвращения окисления полимера. Температура, время, давление прессования и скорость охлаждения должны тщательно контролироваться.

Металлы. Металлические мембраны готовят срезами с блочного материала, прокаткой, прессованием из порошка, вакуумным напылением, отливкой и другими способами. Мембраны полируют сначала с помощью алмазных паст с различным диаметром зерен, а потом методами электролитической полировки. Особое внимание следует уделять возможности образования на поверхности окисного или наклепанного аморфизированного слоя. Чтобы не было внутренних напряжений, одно- или двусторонней ориентации, проводят отжиг мембраны в вакууме или инертной атмосфере. При этом следует помнить, что размеры зерен, фазовый и химический состав материала при термической обработке могут существенно измениться. Поэтому обработку необходимо перемежать с диффузионными экспериментами и подготовку образца считать законченной только после того, как будут получены воспроизводимые результаты [5].

Стекла. Обычно мембраны готовят раздутием стеклянных колбочек до малых толщин. При изготовлении пленок из двуокиси кремния используют реакцию разложения летучих галогенидов кремния на нагретых пористых подложках. Удастся получить тонкие однородные пленки кварца, находящиеся как в аморфном, так и в кристаллическом состоянии.

### 3. Аппаратура и методика проведения эксперимента

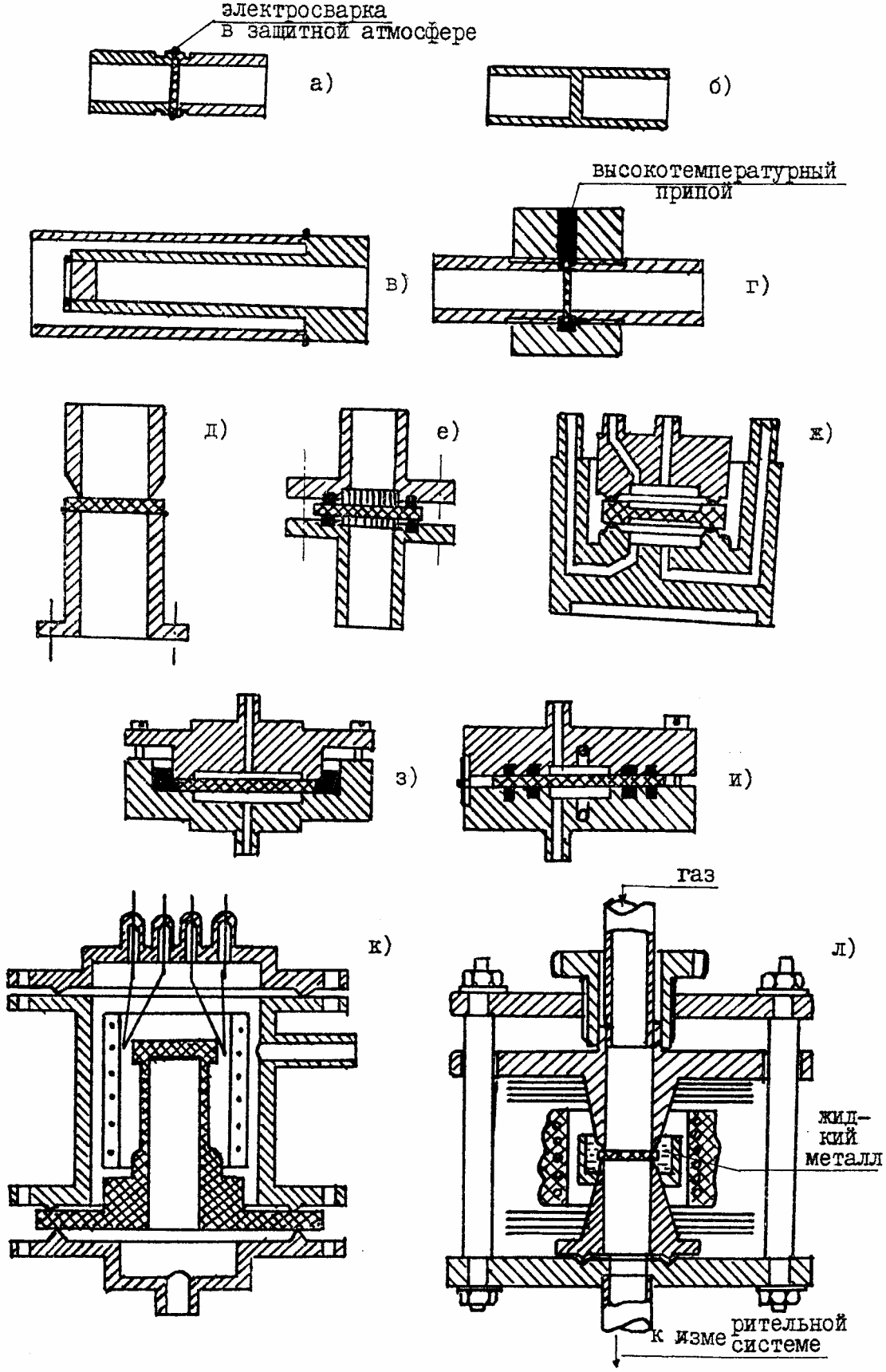
#### 3.1 Установки для метода проницаемости

Установка для метода проницаемости обычно состоит из системы напуска диффузанта, сменной диффузионной ячейки, электрометрической системы регистрации концентрации зондов (одного или нескольких) и системы измерения и регулирования температуры. Система напуска обеспечивает приготовление смесей заданного состава и поддержание заданной концентрации зонда на входе в мембрану. Возможные режимы: постоянная концентрация, прямоугольный импульс, серия импульсов, модулированная волна и др. В более сложной аппаратуре имеются две отдельные системы напуска: одна - для введения газов в резервуар, другая - в приемник (для обеспечения проведения экспериментов в режиме встречной диффузии, для смены направлений диффузионных потоков через мембрану и т.п.). Напуск газа осуществляется вакуумными или циркуляционными насосами. В ряде случаев газы предварительно очищают путем пропускания через специальные фильтры (водород - через нагретую палладиевую мембрану, кислород - через серебряную фольгу, гелий - через тонкое кварцевое стекло). Некоторые примеры монтажных ячеек и камер для исследования газопроницаемости приведены на **рис.1**.

Установки для ГП должны быть снабжены аппаратурой для создания и поддержания в ходе эксперимента заданного перепада давлений на мембране. Возможные режимы: отсутствие перепада давлений (диффузия стимулируется градиентом концентрации зона, присутствующего в микроколичествах); небольшое (до 1 атм) давление в резервуаре и высокий вакуум в приемнике; высокое давление как в резервуаре, так и в приемнике (диффузия осуществляется за счет разности давлений). В режиме сканирования по давлению увеличивают давление зонда в резервуаре и приемнике таким образом, чтобы разность давлений оставалась постоянной. Давление может создаваться самим диффузантом (исследование диффузии при пластификации матрицы), либо инертным веществом, в которое впрыскивают микроколичества зонда (исследование влияния степени сжатия мембраны на диффузионные процессы).

Основным требованием к диффузионной ячейке является полная герметичность и отсутствие натекания. Конструкция ячейки должна обеспечивать фиксацию мембраны в центре термостатированного объема, строго определенную площадь мембраны, а также эффективно препятствовать утечке диффузанта вокруг краёв мембраны. Уплотнение достигается за счет материала мембраны, либо используются ножевые уплотнения и специальные прокладки. Для предотвращения деформации эластичных мембран разработаны специальные конструкции зажимов с ограничительными болтами. Хрупкие образцы герметизируют с помощью вакуумной смазки, наносимой тонким слоем между образцом и полированными поверхностями зажимов. Перепад давлений может вызвать деформацию или растрескивание изучаемого материала, поэтому ячейки снабжают поддерживающими сетками, перфорированными пластинками или пористой керамикой.

Серьезную проблему представляет уплотнение мембраны при высоких температурах. Обычно крепление осуществляют с помощью сварки. Однако далеко не каждый материал позволяет прибегать к этому способу. Поэтому в высокотемпературных условиях используют цилиндрические мембраны, представляющие собой стакан из сплошного материала (с Фланцем на одной стороне), стенка которого проточена до необходимой толщины. В результате мембрана находится в зоне нагрева, а уплотнение - при комнатной температуре.



**Рис. 1.** Конструкции монтажных ячеек и камер для исследования газопроницаемости различных материалов.

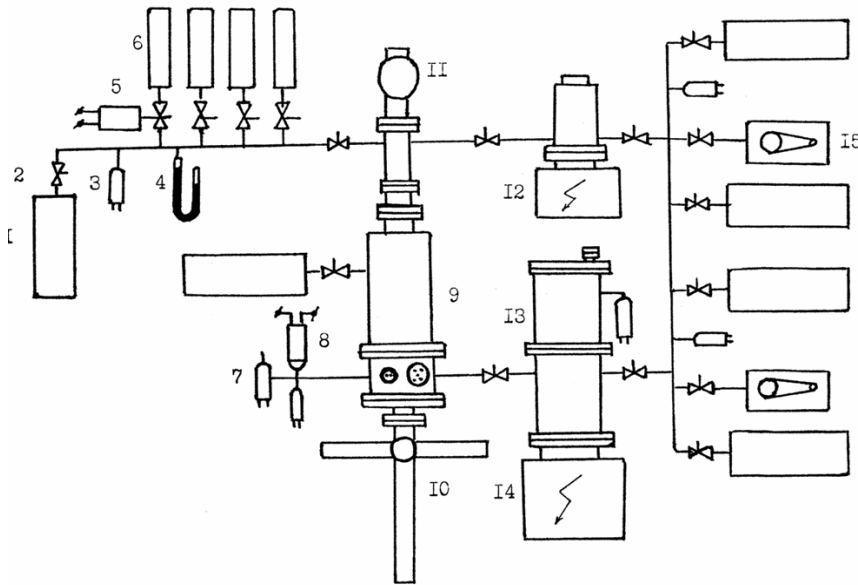
- а) Монтажная ячейка с плоским образцом, уплотненным методом сварки
- б) Монтажная ячейка с плоским образцом, выполненная из монолитного материала.
- в) Сварная ячейка с цилиндрическим образцом.
- г) Монтажная ячейка с паяным соединением плоского образца.
- д) Ячейка для металлических мембран: сварка по торцу мембраны + ножевое уплотнение.
- е) Ячейка для полимерных мембран: для уплотнения используются специальные прокладки, деформация мембраны предотвращается пластинами из пористой керамики.
- ж) Высокотемпературная ячейка для измерения газопроницаемости пластичных металлов.
- з) Ячейка с ртутным уплотнением мембраны.
- и) Ячейка малого объема для исследования проницаемости "быстрых" мембран.
- к) Схема крепления цилиндрического образца в диффузионной ячейке.
- л) Камера для исследования газопроницаемости металлов при повышенных температурах.

В ячейке интегрального типа приемник представляет собой замкнутую камеру, в которой накапливается газ, прошедший через мембрану. В ячейке дифференциального типа приемник непрерывно продувается газом-носителем или поддерживается в условиях динамического вакуума. В последнем случае инерционность аппаратуры будет уменьшаться с уменьшением объема приемника и увеличением скорости газа-носителя (или скорости откачки), К сожалению, при этом падает чувствительность метода.

Система детектирования состоит из детектора исследуемого газа (желательно специфического на данный тип диффузанта), системы подводящих трубопроводов и электрометрической системы регистрации. Основные требования: высокая чувствительность, малая инерционность, специфичность на данный тип газа, отсутствие адсорбции на детекторе. Существуют различные способы детектирования прошедшего через мембрану газа. Их можно разделить на манометрические, волюмометрические, массовые, концентрационные и специфические [2]. В качестве детекторов могут быть использованы манометры, масс-спектрометры, хроматографы, счетчики ядерных излучений, оптические датчики и др.

Обычно датчики располагают на выходе из мембраны (конструкционно они могут составлять единое целое с диффузионной ячейкой или быть вынесены за ее пределы). Существуют установки, в которых детекторы расположены на входной стороне мембраны, а также установки с детекторами на входе и выходе из мембраны. При использовании детектора в резервуаре возможно два случая. Если резервуар сохраняет постоянный объем, то в ходе диффузии через тонкие мембраны, давление газа в нем будет падать из-за утечки через мембрану. Регистрируя изменение давления в резервуаре можно получить кинетическую кривую проницаемости. Этот вариант нашел применение для изучения диффузии в "быстрых" мембранах. Во втором варианте используют резервуар переменного объема [6]. Специальный ртутный моностат поддерживает в нем постоянное давление (т.е. уменьшает объем резервуара), компенсируя потери за счет диффузии. Изменяя изменение столба ртути, получим кинетическую кривую. В этом методе резко снижаются требования к герметичности приемника, более того - он вообще может отсутствовать.

И.Н.Бекман с сотр. [7-12] предложил комплект аппаратуры, включающий индивидуальные установки для основных методов газовой диффузии, проницаемости, сорбции, десорбции и термостимулированного газовыделения. В этой же лаборатории был разработан гибкий экспериментальный комплекс, ГЭК ДМ, предназначенный для определения параметров диффузии в образцах плоской или цилиндрической геометрии как стабильных, так и радиоактивных газов, в том числе при механических и радиационных воздействиях и в условиях ионной бомбардировки, а также для проведения диффузионно-структурного анализа (**рис.2**). Автоматизированный комплекс включает в себя безмасляную систему откачки, которая позволяет проводить эксперименты в вакууме  $10^{-8}$  тор, масс-спектрометрические и радиометрические датчики, систему измерения температуры, электропроводности и др. физико-химических свойств образца, и сменную



диффузионную ячейку для различных диффузионных методов. Перестройка стенда от одного диффузионного метода к другому производится путем смены двух фланцев (рис. 3а и 3б).

**Рис.2.** Блок-схема автоматизированного гибкого экспериментального стенда (ГЭК), предназначенного для определения параметров диффузии газов в различных материалах и проведения диффузионно-структурного анализа методами проницаемости, десорбции и термодесорбционной спектроскопии. 1-цеолитовый

насос, 2-вентиль, 3-датчик давления (манометрическая лампа), 4-ртутный манометр, 5-управляемый вентиль, предназначенный для создания переменной концентрации зонда на входе в мембрану, 6-баллон с газообразным диффузионным зондом, 7-датчик масс спектрометра, 8-счетчик радиоактивного излучения, 9-сменная диффузионная ячейка, 10-система подачи исследуемых образцов в зону нагрева (при проведении экспериментов десорбционным методом), 11-сменная аппаратура для создания внешних воздействий на образец, 12-разрядный высоковакуумный насос (скорость откачки 100 л/с), 13-титановый сублимационный насос с охлаждением парами азота, 14-разрядный высоковакуумный насос с производительностью 250 л/с, 15-форвакуумный насос.

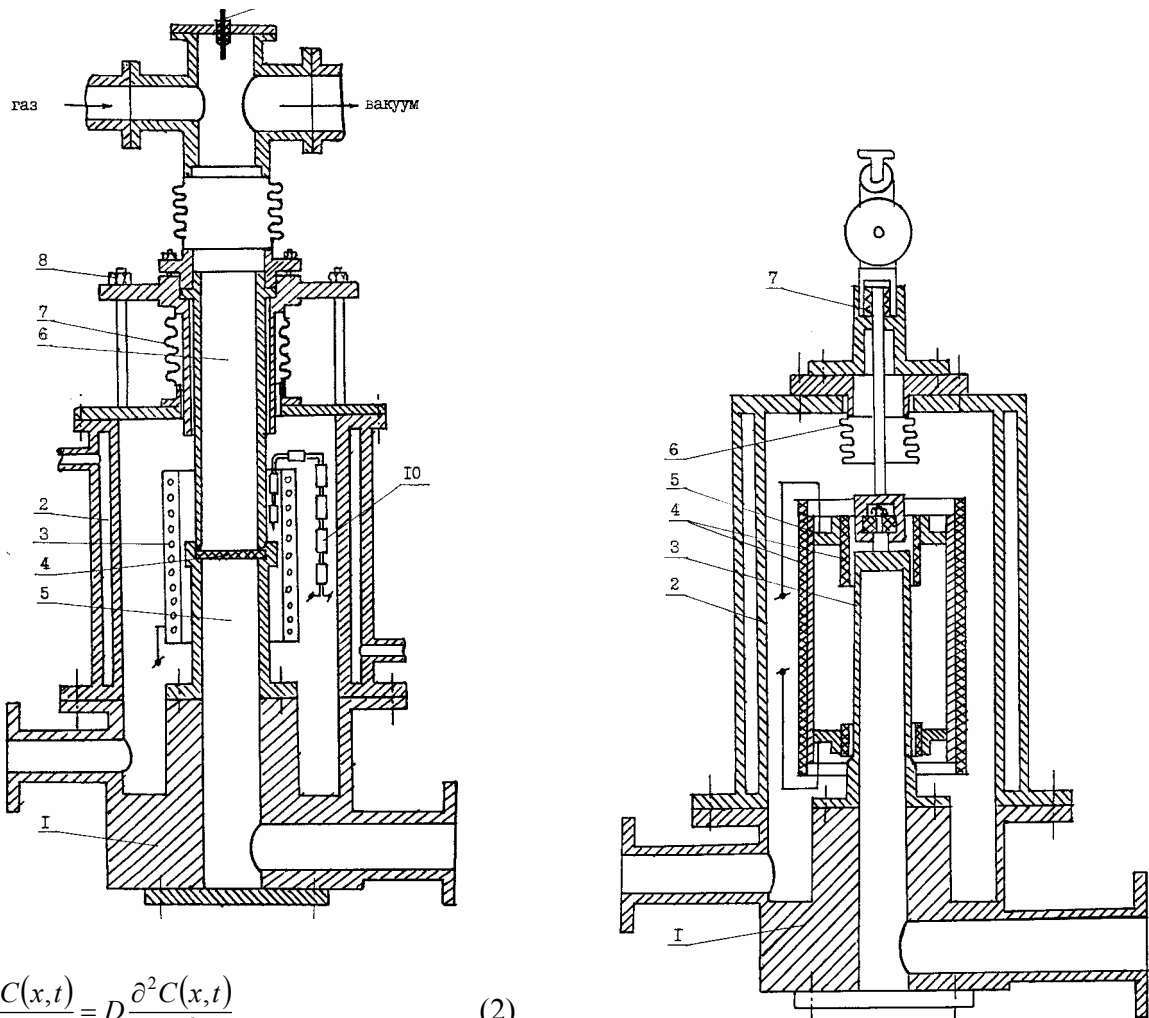
### 3.2 Интегральный и дифференциальный варианты ГП

Эксперименты по методу проницаемости можно проводить различными способами. В интегральном варианте регистрируют изменение во времени количества зонда в замкнутом приемнике, в дифференциальном варианте - изменение во времени потока зонда через мембрану. Снимают кривые "прорыва", т.е. выхода потока на стационарное состояние, и "откачки", т.е. падение потока после удаления диффузанта со входа в мембрану, в адсорбционном (мембрана в начальный момент времени свободна от диффузанта) и десорбционном (мембрана в начальный момент равномерно насыщена диффузантом) режимах. Использование всех этих методик на одном образце позволяет обнаружить эффекты, связанные с концентрационной и временной зависимостью коэффициента диффузии. Идентичность конструкций резервуара и приемника и наличие двух независимых систем регистрации зонда на входе и выходе из мембраны позволяет проводить эксперименты со сменой направлений потоков через мембрану, т.е. обнаруживать аномалии, связанные с координатной зависимостью коэффициента диффузии.

Коротко остановимся на математическом аппарате метода [13]. Как известно, диффузия представляет собой самопроизвольный процесс, приводящий к установлению равновесного (необязательно равномерного) распределения концентрации. Феноменологическое описание диффузии обычно базируется на законах Фика. В одномерном случае транспорта газа через тонкую мембрану 1-ый закон Фика имеет вид:

$$J(t) = -DS \left. \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right|_{x=H} \quad (1)$$

где  $J$  - полный поток газа через мембрану,  $S$  - площадь поверхности мембраны,  $D$  - коэффициент диффузии,  $H$  - толщина мембраны,  $C(x,t)$  - концентрация диффузанта, определяемая 2-ым законом Фика:



$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (2)$$

где  $t$  - время диффузии.

**Рис.3.** Сменные диффузионные ячейки для ГЭКа, предназначенные для проведения экспериментов методом газопроницаемости.

а) Диффузионная ячейка для плоских мембран.

1-несменяемая часть диффузионной ячейки с токовводами (для нагревателя, датчика температуры и др.) и патрубками для подсоединения вакуумных насосов; 2-сменная часть диффузионной ячейки (кожух с водоохлаждаемыми стенками); 3-нагреватель и мембрана; 5-приемник, 6-резервуар, 7-сильфон, 8-болты, при стягивании которых происходит уплотнение мембраны, 9-фланец для подключения системы внешних воздействий на образец (представлен электрод для создания высокочастотного разряда), 10-управляющая термопара.

б) Диффузионная ячейка для цилиндрических мембран.

1-несменяемая часть диффузионной ячейки, 2-корпус с водоохлаждаемыми стенками, 3-мембрана, 4-изолятор, 5-нагреватель (помимо нагрева образца позволяет создавать тлеющий разряд на входе в мембрану), 6-сильфон, 7-сменное устройство для создания деформации образца (растяжение, сжатие, изгиб).

В абсорбционном режиме проницаемости мембрана в начальный момент свободна от диффузанта, и выполняются следующие краевые условия:

$$C(0,t)=C_0; C(H,t)=0; C(x,0)=0 \quad (3)$$

Здесь  $C_0$  - равновесная растворимость газа в мембране, связанная с парциальным давлением газа на входе в мембрану законом Генри:

$$C_0=\Gamma p \quad (4)$$

где  $\Gamma$  - константа, растворимости газа в веществе мембраны,  $p$  - парциальное давление газа над образцом.



Количество газа, прошедшее в приемник через выходную поверхность мембраны ко времени  $t$ :

$$q(t) = K \left[ 4\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} - 2H \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) \operatorname{erfc} \left\{ -(2n+1) \sqrt{\frac{H^2}{4Dt}} \right\} \right] = K \left[ t - \frac{H^2}{6D} - \frac{2H^2}{\pi^2 D} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp \left\{ - \left( \frac{n\pi}{H} \right)^2 Dt \right\} \right] \quad (5)$$

где  $K = D\Gamma C_0/H$ .

Математические выражения, стоящие в правой и левой стороне выражения (5), несмотря на внешние отличия, полностью идентичны. Разница между ними заключается в том, что ряды в левой части быстро сходятся при малых временах диффузии, а в правой - при больших. Это обстоятельство позволяет получить формулы для оценки коэффициента диффузии и значительно экономит время счета при обработке результатов на ЭВМ.

При больших временах график Ур.5 представляет собой прямую линию, из тангенса, угла наклона которой можно найти константу проницаемости:

$$P = D \cdot \Gamma \quad (6)$$

Константу проницаемости принято выражать в  $\text{см}^3$ , приведенных к стандартной температуре и давлению газа, проходящего за 1 сек через  $1 \text{ см}^2$  площади мембраны толщиной 1 см при разности давлений 1 атм

$$P \left[ \frac{\text{см}^3 \text{ см}}{\text{см}^2 \text{ с атм}} \right] = 7,6 \left[ \frac{\text{см}^3 \text{ мм}}{\text{см}^2 \text{ с см.рт.ст.}} \right] = 760 \left[ \frac{\text{см}^3 \text{ см}}{\text{см}^2 \text{ с мм.рт.ст.}} \right]$$

В системе СИ:  $P \left[ \frac{\text{м}^4}{\text{с н}} \right]$ .

Возможно несколько способов оценки коэффициента диффузии из кинетической кривой проницаемости.

Так называемый "стационарный коэффициент диффузии" рассчитывают из тангенса угла наклона линейного участка кривой  $q(t)$ . точнее - из константы проницаемости;

$$D = P/\Gamma \quad (6a)$$

Константу растворимости следует определить отдельно, например, из сорбционных экспериментов.

Метод расчета "нестационарного" коэффициента диффузии основан на времени запаздывания,  $\tau_{\text{зап}}$ , которое определяется как отрезок, отсекаемый продолжением прямолинейного участка кривой ур.5 на оси времени. Тогда коэффициент диффузии

$$D = H^2 / \tau_{\text{зап}} \quad (7)$$

Коэффициент диффузии имеет размерность  $\text{см}^2/\text{с}$ . В системе СИ:  $\text{м}^2\text{с}^{-1}$ .

Обычно в интегральном варианте метода проницаемости непосредственно из эксперимента определяют коэффициент диффузии, а константу растворимости вычисляют по формуле:

$$\Gamma = P/D \quad (66)$$

Размерность  $\Gamma$ :  $\text{см}^3/\text{см}^3\text{атм}$ , в системе СИ:  $\text{м}^2/\text{н}$ .

В десорбционном варианте ГП краевые условия имеют вид:

$$C(x,0)=C_0; C(0,t)=0; C(H,t)=C_0$$

и изменение во времени количества, газа, прошедшего через мембрану:

$$q(t) = \frac{C_0 DS}{H} \left[ t - \frac{H^2}{3D} - \frac{2H^2}{D\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp \left\{ - \left( \frac{n\pi}{H} \right)^2 Dt \right\} \right] - \frac{4H^2}{D\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\exp \left\{ - (2m+1)^2 \pi^2 Dt H^{-2} \right\}}{(2m+1)^2} \quad (8)$$

Продолжение прямолинейного стационарного участка отсекает на оси времен отрезок:

$$-\tau_{\text{зап}} = H^2/3D, \quad (9)$$

который может быть использован для расчета коэффициента диффузии.

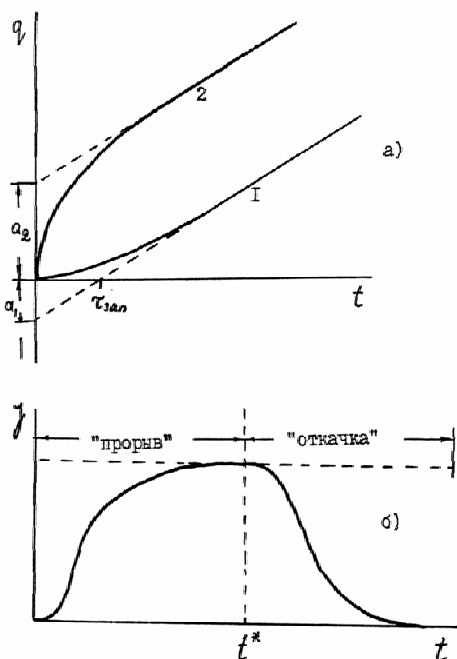
На **рис.4а** приведены кривые, полученные в интегральном варианте метода проницаемости при адсорбционном и десорбционном режимах. Для гомогенной мембраны оба режима с точки

зрения нахождения  $D$  эквивалентны. Однако в случае гетерогенных систем и нелинейных задач для анализа экспериментальных результатов необходимо использовать оба режима. Например, при зависимости  $D$  от концентрации определить константу растворимости невозможно ни тем, ни другим методом; хотя сумма отрезков на оси ординат ( $a=a_1+a_2$ ), отсекаемых прямолинейными участками кривых, которые измерены в адсорбционном и десорбционном режимах, равны  $C_0H/2$ , независимо от вида функции  $D(C)$ . Таким образом, одновременное использование данных, полученных в различных режимах позволяет найти  $C_0$  (и, следовательно,  $\Gamma$ ) и при  $D=f(C)$ .

В дифференциальном варианте метода ГП измеряется изменение во времени потока газа через мембрану. Временная зависимость потока на выходе мембраны (кривая "прорыва" рис.4б) описывается уравнением:

$$J(t) = J_\infty \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{H^2}{4Dt}} \sum_{m=0}^{\infty} \left\{ -\frac{(2m+1)^2 H^2}{4Dt} \right\} = J_\infty \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left\{ -\left( \frac{n\pi}{H} \right)^2 Dt \right\} \right] \quad (10)$$

где  $J_\infty = \frac{DC_0S}{H}$  - стационарное значение диффузионного потока.



**Рис. 4.** Типы экспериментальных кривых, получаемых в различных режимах проведения газопроницаемости  
 а) Интегральный вариант: зависимость количества газа, прошедшего через мембрану от времени диффузионного эксперимента 1-адсорбционный режим (в начальный момент мембрана свободна от зонда), 2-десорбционный режим (в начальный момент времени мембрана равномерно насыщена зондом).  
 б) Дифференциальный вариант (временная зависимость потока газа через мембрану): представлены режимы «прорыва» и «откачки».

Здесь ряды в левой части быстро сходятся при малых временах, в правой - при больших.

Если после достижения стационарного состояния резко удалить исследуемый газ из резервуара, то временная зависимость потока газа через мембрану (кривая "откачки") описывается уравнением:

$$J(t) = J_\infty \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \exp \left\{ -\left( \frac{n\pi}{H} \right)^2 Dt \right\} \quad (11)$$

На **рис.4б** приведены кривые изменения потока во времени как в режиме «прорыва», так и в режиме "откачки". Очевидно, что полная кривая в дифференциальном варианте метода проницаемости описывает искажение прямоугольного импульса концентрации «бесконечной» длительности ( $\Delta t \rightarrow \infty$ ), возникающее при прохождении его через мембрану. Общее уравнение такой кривой:

$$J(t) = J_\infty \left[ (1-a) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+a} \exp \left\{ -\left( \frac{n\pi}{H} \right)^2 Dt \right\} \right] \quad (12)$$

где  $a=0$  для кривой прорыва и  $a=1$  для кривой откачки.



где  $\operatorname{tg} \alpha = \left( \frac{\partial J}{\partial t} \right)_{\text{пер}}$  и  $\alpha$  - угол наклона касательной к кривой проницаемости в точке перегиба.

Уравнение касательной в точке перегиба:

$$F(\tau_{\text{пер}}) = -0,2991 + 5,922Dt/H^2$$

Одновременно можно найти равновесную концентрацию газа в мембране:  $C_0 = \frac{J_{\text{пер}}^2}{0,0101SH \left. \frac{dJ}{dt} \right|_{\text{пер}}}$  от

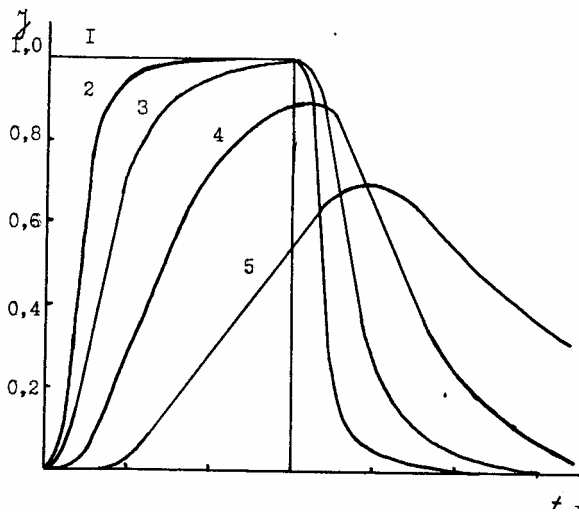
которой легко перейти к константе растворимости. Тем самым мы получаем возможность определения константы проницаемости не дожидаясь установления стационарного состояния:

$$J_{\infty} = J_{\text{пер}} / 0,4442$$

В последнем случае в пять раз сокращается время эксперимента.

Другие методы расчета  $D$  - это метод моментов, метод функциональных масштабов; способы использования МНК и др. приведены в Гл.8.

### 3.3 Импульсный вариант ГП и метод дифференциального импульса



Импульсный вариант метода проницаемости основан на изучении прохождения через мембрану импульса концентрации диффузанта (рис.6в и б). Измеряется время прохождения импульса концентрации диффузанта и искажение его формы. Коэффициент диффузии рассчитывается по положению пика, константа проницаемости - по его амплитуде, спектр коэффициентов диффузии (в случае гетерогенной среды) - из анализа его формы.

**Рис.6.** Искажение прямоугольного импульса концентрации при прохождении через мембраны с различными значениями коэффициентов диффузии ( $H = 0,01$  см,  $\Delta T = 10$  мин)  
2 -  $D = \infty$ , 2 -  $2 \times 10^{-7}$ , 3 -  $10^{-7}$ , 4 -  $5 \times 10^{-8}$ , 5 -  $2,5 \times 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с.

Искажение импульса концентрации бесконечно малой длительности ( $\Delta t \rightarrow 0$ ) при его прохождении через мембрану описывается формулой:

$$J(t) = 2J_{\infty} \Delta t \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{n^2 \pi^2 D}{H^2} \exp \left\{ - \left( \frac{n\pi}{H} \right)^2 Dt \right\}$$

Коэффициент диффузии можно определить по времени достижения максимальной скорости потока,  $t_m$ :

$$D = \frac{H^2}{10,9 t_m} \quad (17)$$

где  $t_m = t_{\text{пер}}$  - время точки перегиба на кривой прорыва.

Стационарный поток проницаемости и, следовательно, константу проницаемости найдем по формуле:

$$J_{\infty} = \frac{J_{\text{max}} H^2}{5,92 \Delta t D} \quad (18)$$

где  $J_{\text{max}}$  - максимальное значение потока в прошедшем через мембрану импульсе.

В случае прямоугольного импульса длительностью  $\Delta t$  форма прошедшего импульса описывается уравнением:

$$J(t) = J_{\infty} [f_1(u) - \alpha f_1(u - D\Delta t / H^2)] \quad (19)$$

где  $\alpha = 0$ , для  $u < D\Delta t / H^2$  - восходящая ветвь кривой;  $\alpha = 1$ , для  $u > D\Delta t / H^2$  - нисходящая ветвь кривой.

$$f_1(u) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 u) = \frac{2}{\sqrt{\pi u}} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left\{-\frac{n-0,5}{u}\right\}$$

По сравнению с традиционными вариантами метода проницаемости, импульсный вариант позволяет значительно сократить время эксперимента, повысить разрешающую способность и динамичность.

Еще большей динамичностью обладает метод дифференциального импульса, согласно которому в поток газа, омывающего входную поверхность мембраны, вносится возмущение в виде "положительного" короткого импульса, за которым сразу следует возмущение в виде короткого "отрицательного" импульса той же длительности и амплитуды. Если возмущение носило кратковременный характер ( $\Delta t \rightarrow 0$ ), то искажение потока на выходе из мембраны:

$$J(t) = 2J_{\infty} (\Delta t)^2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^2 \left(\frac{n\pi}{H}\right)^4 D^2 \exp\left\{-\left(\frac{n\pi}{H}\right)^2 Dt\right\} \quad (20)$$

Кривая  $J$ , определяемая Ур.20, намного информативнее кривой прорыва (10): на ней имеется хорошо определенная точка максимума потока, точка минимума и точка, где  $J=0$ . Исследование расположения этих точек относительно друг друга значительно облегчает интерпретацию сложных диффузионных аномалий.

Сравнение различных вариантов метода ГП (интегрального, дифференциального, импульсного и дифференциального импульсного) показывает, что при изучении диффузии методом проницаемости имеется возможность экспериментального получения интеграла и двух дифференциалов от кривой проницаемости. Действительно, если кривую прорыва (10) принять за основную кривую, то кривая интегрального варианта (5) будет интегралом; импульсный вариант даст первый дифференциал, а метод дифференциального импульса - второй. Из этих вариантов наиболее чувствительным является интегральный вариант ГП. Его используют при работе с "медленными" мембранами, т.е. с толстыми мембранами из материалов, характеризующихся малыми  $D$  и  $\Gamma$ , и с низкими концентрациями диффузанта. Информативность этого варианта с точки зрения выявления и анализа диффузионных аномалий, однако, очень низка. Информативность и динамичность возрастает при переходе к высшим дифференциалам, при этом чувствительность методик резко падает. Поэтому метод дифференциального импульса можно использовать только в случае "быстрых" мембран и с применением чувствительных датчиков.

### **3.4 Метод концентрационных волн и метод частотного зондирования.**

Метод концентрационных волн, или метод осцилляции, основан на изучении прохождения гармонических колебаний концентрации диффузанта через мембрану. Эксперимент проводят на различных частотах. Для построения частотной характеристики мембраны используют амплитудные и фазовые характеристики. Наличие пяти степеней свободы: стационарное состояние, относительно которого происходят колебания, время достижения стационарной проницаемости, изменение амплитуды и фазы колебания после прохождения волны через мембрану и их зависимость от частоты, позволяет детально охарактеризовать образец. Поскольку концентрационные волны обладают низкими частотами (ниже 0,01 герца), то интерференция и дифракция их происходит на крупных структурных образованиях, прозрачных для других видов волн. Тем самым появляется возможность выявления и анализа отдельных пор, дислокации, границ зерен и т.п. Доказана принципиальная возможность голографии на концентрационных волнах. Данный метод позволяет определить спектр локальных коэффициентов диффузии.

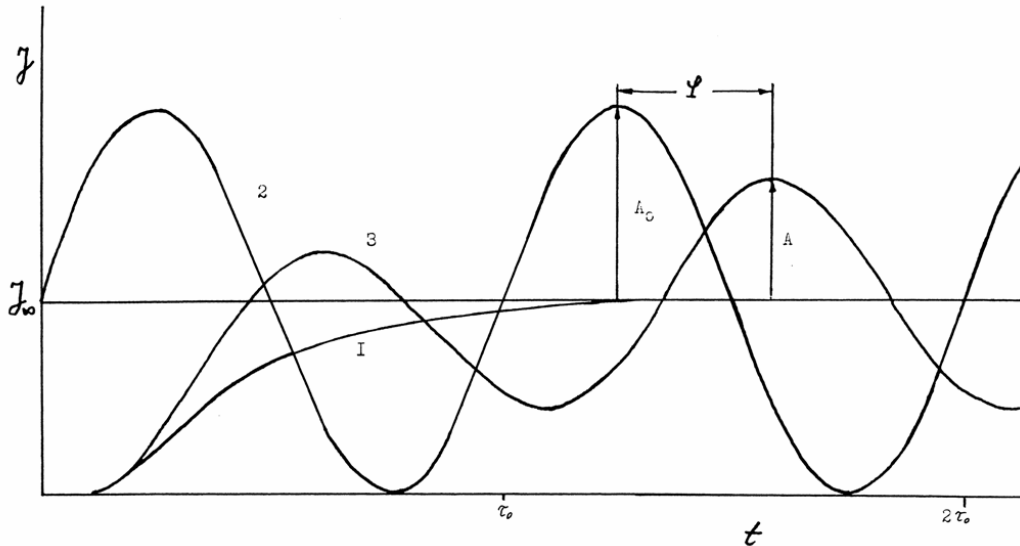
Если на входе в мембрану концентрация диффузанта меняется по синусоидальному закону:

$$C_0 = \frac{A_0}{2} \sin \omega t \quad (21)$$

где  $A$  - амплитуда,  $\omega$  - частота колебаний, то после прохождения через мембрану вновь получится гармоническое колебание с той же частотой, но с меньшей амплитудой и со сдвигом фазы (**рис.7**).

На выходе из мембраны поток изменяется согласно выражению [14]:

$$J_1 = \frac{A_0}{2} \left\{ \frac{\sin \omega t + 2\omega \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n \left\{ \frac{n^2 \pi^2 D}{H^2} \left[ \cos \omega t - \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 Dt}{H^2}\right) \right] + \omega \sin \omega t \right\}}{\frac{n^4 \pi^4 D^2}{H^4} + \omega^2}}{\frac{n^4 \pi^4 D^2}{H^4} + \omega^2}} \right\} \quad (22)$$



**Рис.7.** Прохождение концентрационной волны через мембрану

1-кинетическая кривая проницаемости; 2-изменение концентрации на входе в мембрану (гармоническое колебание); 3-изменение потока зонда на выходе из мембраны при наличии гармонического колебания концентрации на входе мембраны.

Периодические колебания происходят относительно уровня:

$$J_2 = \frac{A_0}{2} \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 Dt}{H^2}\right) \right\} \quad (23)$$

При больших временах устанавливается периодически стационарное состояние:

$$J_{\infty} = A \sin(\omega t + \varphi) \quad (24)$$

где амплитуда:  $A = \frac{A_0 \sqrt{\omega D}}{2 \left[ \operatorname{Sh}^2 H \sqrt{\frac{\omega}{2D}} + \operatorname{Sin}^2 H \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \right]^{1/2}}$

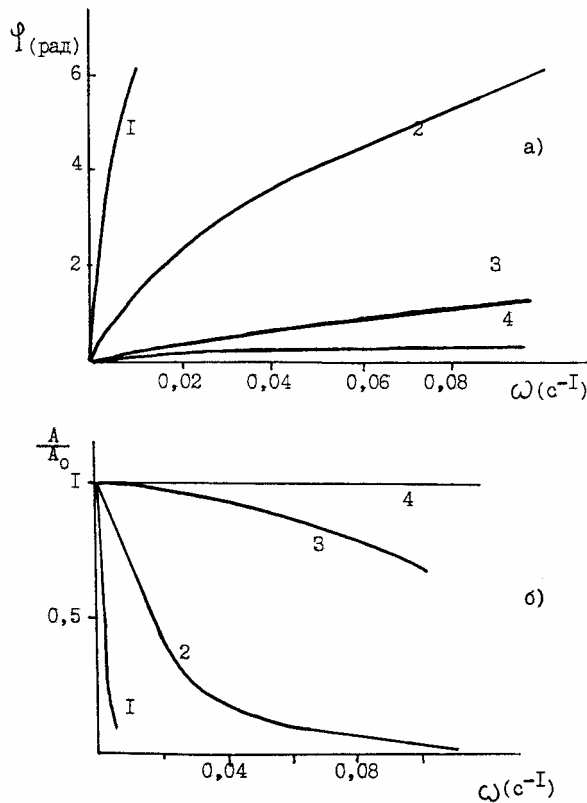
сдвиг фазы:  $A = \operatorname{arctg} \frac{\operatorname{tg} H \sqrt{\frac{\omega}{2D}} - \operatorname{th} H \sqrt{\frac{\omega}{2D}}}{\operatorname{tg} H \sqrt{\frac{\omega}{2D}} + \operatorname{th} H \sqrt{\frac{\omega}{2D}}}$

При больших  $\omega$  ( $H \sqrt{\frac{\omega}{2D}} > \frac{\pi}{2}$ ):  $\varphi \approx H \sqrt{\frac{\omega}{2D}} - \frac{\pi}{4}$ .

При малых  $\omega$ :  $\varphi = \omega H^2 / 6D$ .

С точки зрения обработки результатов метод обладает большим числом степеней свободы: время выхода на периодически-стационарное состояние, положение равновесия, амплитуда колебания и сдвиг фазы. По любому из этих параметров можно рассчитать коэффициент диффузии. Дополнительная степень свободы возникает из возможности проведения эксперимента

на различных частотах. На **рис.8** представлены частотные характеристики (фазовая и амплитудная) мембраны при различных коэффициентах диффузии. Видно, что мембрану можно рассматривать как фильтр высоких частот, причем чем больше коэффициент диффузии, тем шире полоса пропускания. Подобные характеристики позволяют однозначно решить проблему разложения диффузионного процесса на элементарные составляющие.



**Рис.8.** Влияние величины коэффициента диффузии на фазовую и амплитудную характеристики мембраны ( $H = 0,01$  см)

а) Частотная зависимость сдвига фазы прошедшей волны

б) Частотная зависимость амплитуды прошедшей волны

1-  $D = 10^{-8}$ , 2-  $10^{-7}$  3 -  $10^{-6}$  4 -  $10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с

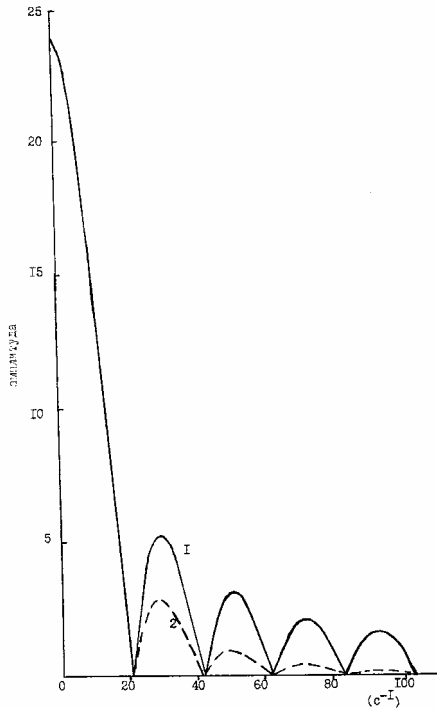
Концентрационные волны сильно затухают, однако они обладают всеми свойствами воли, в частности, интерференцией и дифракцией. Эти эффекты определяются длиной волны:  $\Lambda = 2\pi(2D/\omega)^{1/2}$ . Меняя частоту можно изменить, длину волны и, следовательно,

условия дифракции.

Концентрационные волны находят применение для передачи информации через мембрану и для зондирования структурных неоднородностей. С другой стороны, можно сознательно создавать неоднородности среды, формируя аналоги линз, призм, дифракционных решеток. С их помощью можно отклонять и фокусировать концентрационные волны и, следовательно, управлять пространственным распределением концентрации зонда в твердом теле. Изучение прохождения концентрационных волн имеет и чисто практическое значение. Так, полимерные изолирующие покрытия работают в условиях переменной влажности и температуры.

Экспериментально достигнуть идеального гармонического колебания достаточно трудно. Кроме того, полное снятие частотных характеристик требует значительного времени. Более просто подать на вход мембраны концентрацию в виде прямоугольного импульса и воспользоваться тем фактом, что любой импульс можно рассматривать состоящим из гармонических колебаний (пакета волн). На рис.9 показана амплитудная частотная характеристика прямоугольного импульса и ее изменение после прохождения через мембрану. Видно, что в ходе диффузии, в первую очередь, падает амплитуда воли высокой частоты. Разложив входной и выходной импульсы на частотные характеристики, найдем частотный спектр мембраны. Сравнив экспериментальный спектр с эталонным, получим спектр коэффициентов диффузии. Импульсный вариант аналогичен методу концентрационных волн, но число экспериментов значительно сокращается, т.к. подобрав

соответствующую длительность импульса, мы можем исследовать мембрану сразу на всех интересующих нас частотах.



**Рис.9.** Влияние коэффициента диффузии на амплитудную характеристику прямоугольного импульса ( $H = 0,01$  см)  
1 –  $D = \infty$  (вход мембраны), 2 –  $D = 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с

Использование одиночного прямоугольного импульса не является оптимальным, т.к. амплитуды в частотной характеристике быстро убывают. Кроме того, приходится применять два детектора для измерения точной формы импульсов на входе мембраны. Лучше использовать "белый шум", поскольку этот сигнал имеет равномерную спектральную плотность. В практических задачах речь может идти только о некоторой аппроксимации белого шума. Можно воспользоваться двоичным белым шумом, т.е. серией прямоугольных импульсов одинаковой амплитуды, в которой длительность и расстояние между отдельными импульсами меняются как случайные числа. Длительность такта выбирается таким образом, чтобы спектр частот был практически линейным. В этом случае нет необходимости измерения сигнала на входной стороне мембраны. Для облегчения выбора модели в качестве базисной системы функций применяют

ортонормированную систему функций Лаггера.