

4. Диффузия в слоистых средах.

4.1 Параллельная диффузия.

Механизм последовательной диффузии зонда реализуется в слоистых системах, в которых слои расположены параллельно направлению основного потока, а так же в средах, неоднородности структуры которых пронизывают всю толщину образца (крупные включения инородных фаз, сквозные поры, границы зерен, дислокации), или представляют собой взаимопереплетенные сети каналов, по котором возможна независимая миграция зонда. Этот же механизм часто реализуется в методе термодесорбционной спектроскопии, когда опустошение разных типов потенциальных ям, расположенных на поверхности, происходит одновременно. Механизм параллельной диффузии встречается в режиме газопроницаемости мембран переменной толщины.

Если реализуется случай, когда атом зонда, попавший случайным образом в один из транспортных каналов, не способен в дальнейшем перейти в другой канал, то кинетика установления потока газа сквозь мембрану представляет собой сумму элементарных потоков по каждому из каналов

$$J=J_1+J_2+\dots=\sum_{i=1}^n J_i; \text{ или } S \frac{D_{эф}\Gamma}{L} = \sum_{i=1}^n \frac{D_i \Gamma_i s_i}{\ell_i}, \text{ где } s - \text{ площадь поверхность } i - \text{ ой трубки}$$

тока на выходной поверхности мембраны (полная поверхность мембраны $S=\sum s_i$). Обычно полагают $\ell_i=L$, тогда

$$P = \sum_{i=1}^n P_i = \sum_{i=1}^n D_i \Gamma_i \Phi_i \quad (143)$$

где n - число диффузионных путей.

Растворимость $\Gamma=\sum \Gamma_i \Phi_i$.

Нестационарные режимы диффузии требуют решения набора уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_1}{\partial t} &= D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} &= D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} \\ &\dots\dots\dots(144) \\ \frac{\partial C_n}{\partial t} &= D_n \frac{\partial^2 C_n}{\partial x^2} \end{aligned}$$

при соответствующих начальных и граничных условиях.

Время запаздывания газопроницаемости

$$\frac{1}{\tau_{зан}} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\tau_{зан,i}} \quad (145)$$

В частности, для двухслойной среды:

$$\tau_{зан} = \frac{L^2}{6(D_1 \Phi_1 + D_2 \Phi_2)} \quad (146)$$

4.2 Последовательная диффузия.

Механизм последовательной диффузии зонда реализуется в слоистых системах, в которых слои расположены перпендикулярно направлению основного потока. Процессы растворения и диффузии газов в многослойных системах подобного типа при предположении, что растворение зонда в каждом слое подчиняется закону Генри, отношение концентраций на границе слоев равно отношению констант растворимостей зонда в веществах смежных слоев, а на входной и выходной поверхностях слоистого образца выполняются граничные условия 1-го рода, теоретически рассмотрены во многих работах (см., например [2]). При упомянутых выше предположениях, стационарный поток зонда через многослойную систему, состоящую из m - различных слоев, определяется выражением

$$\frac{1}{J_{cm}} = \sum_{n=1}^m \frac{1}{J_i} = \sum_{n=1}^m \frac{\ell_i}{D_i \Gamma_i} \quad (147)$$

где Γ_i и D_i коэффициент Генри и коэффициент диффузии в каждом слое, l_i - толщина конкретного слоя. Толщина мембраны $L = \sum_{i=1}^m l_i$.

Константа проницаемости $P = J_{ст}/p_0$ связана с парциальными константами проницаемости слоев соотношением

$$\frac{L}{P} = \frac{l_1}{P_1} + \frac{l_2}{P_2} + \dots \quad \text{или} \quad \frac{1}{P} = \frac{\sum_{i=1}^m l_i}{L P_i}; \quad (148)$$

а константа растворимости

$$\Gamma = \frac{\sum_{i=1}^m l_i \Gamma_i}{\sum_{i=1}^m l_i} \quad (149)$$

Для описания процесса нестационарной проницаемости зонда через слоистую мембрану необходимо решить систему уравнений:

$$D_i \frac{\partial C_i}{\partial x^2} = \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (150)$$

при обычных краевых условиях метода газопроницаемости

$C_i(x, t=0) = 0$ при $l_{i-1} \leq x \leq l_i$;

$$\begin{aligned} D_i \frac{\partial C_i(t)}{\partial x} &= D_{i+1} \frac{\partial C_{i+1}(t)}{\partial x}, \quad x = l_i; \\ C_1(x=0, t) &= \Gamma_1 p_0; \quad C_m(x=L, t) = 0; \\ \frac{C_i(t)}{C_{i+1}(t)} &= \frac{\Gamma_i}{\Gamma_{i+1}}, \quad x = l_i \end{aligned} \quad (151)$$

Решение подобной задачи может быть, в принципе получено аналитическими методами, однако частоты в рядах Фурье находятся графическим решением трансцендентных уравнений, что требует громоздких вычислений и делает практически невозможным решение обратной задачи.

Время запаздывания при газопроницаемости слойки можно определить непосредственно по исходной системе уравнений с учетом краевых условий. Например, для трехслойной системы

$$\begin{aligned} \tau_{зан} &= \frac{\frac{l_1^2}{D_1} \left(\frac{l_1}{6\Gamma_1 D_1} + \frac{l_2}{2\Gamma_2 D_2} + \frac{l_3}{2\Gamma_3 D_3} \right) + \frac{l_2^2}{D_2} \left(\frac{l_1}{2\Gamma_1 D_1} + \frac{l_2}{6\Gamma_2 D_2} + \frac{l_3}{2\Gamma_3 D_3} \right)}{\frac{l_1}{\Gamma_1 D_1} + \frac{l_1}{\Gamma_2 D_2} + \frac{l_1}{\Gamma_3 D_3}} + \\ &+ \frac{\frac{l_3^2}{D_3} \left(\frac{l_1}{2\Gamma_1 D_1} + \frac{l_2}{2\Gamma_2 D_2} + \frac{l_3}{6\Gamma_3 D_3} \right) + \left(\frac{\Gamma_1 l_1 l_2 l_3}{D_1 D_3 \Gamma_1 \Gamma_3} \right)}{\frac{l_1}{\Gamma_1 D_1} + \frac{l_1}{\Gamma_2 D_2} + \frac{l_1}{\Gamma_3 D_3}} \end{aligned} \quad (152)$$

Время запаздывания не зависит от смены слоев 1 и 3, т.е. от направления диффузионного потока, но существенно изменяется при смене слоев 1 и 2 или 2 и 3. Величины стационарного потока зонда сквозь мембрану и константы проницаемости не зависят от перестановки слоев. Эффективный коэффициент диффузии для трехслойной мембраны

$$D_{эф} = \frac{L^2}{6\tau_{зан}}$$

В случае слоистой системы константа растворимости зонда, определенная по формуле $\Gamma = P/D_{эф}$, не совпадает со значением константы растворимости, полученной из равновесных сорбционных экспериментов. Это обстоятельство позволяет отличить слоистую среду от однородной.

Время запаздывания для двухслойной мембраны

$$\tau_{\text{зап}} = \frac{\frac{\ell_1^2}{D_1} \left(\frac{\ell_1}{6\Gamma_1 D_1} + \frac{\ell_2}{2\Gamma_2 D_2} \right) + \frac{\ell_2^2}{D_2} \left(\frac{\ell_1}{2\Gamma_1 D_1} + \frac{\ell_2}{6\Gamma_2 D_2} \right)}{\frac{\ell_1}{\Gamma_1 D_1} + \frac{\ell_2}{\Gamma_2 D_2}} \quad (153)$$

Из симметрии этой формулы следует, что величина времени запаздывания не зависит от направления потока. Для тонкого слоя 1, нанесенного на подложку 2, $\tau_{\text{зап}}$ стремится к $\tau_{\text{зап}2}$ при достаточно больших коэффициентах диффузии и растворимости зонда в слое 1. Если же растворимость зонда в слое 1 мала, то $\tau_{\text{зап}}$ двухслойки существенно возрастает по сравнению с $\tau_{\text{зап}2}$, стремясь к значению $3\tau_{\text{зап}2} \Gamma_2/\Gamma_1 \rightarrow 0$ и/или $D_2/D_1 \rightarrow 0$.

В случае многослойного композита типа 121212... выражение для времени запаздывания принимает вид:

$$\tau_{\text{зап},n} = \frac{\zeta_1 D_2 + K_1 \zeta_2 D_1}{6D_1 D_2} \left(\zeta_1 + \frac{\zeta_2}{K_1} \right) \ell^2 \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) + \frac{\ell^2}{n^2} \left[\frac{\zeta_1^3 D_2^2 + K_1 \zeta_2^3 D_1^2 + 3\zeta_1 \zeta_2 D_1 D_2 (K_1 \zeta_1 + \zeta_2)}{6D_1 D_2 (\zeta_1 D_2 + K_1 \zeta_2 D_1)} \right] \quad (154)$$

где n - число пар слоев типа 12,

Если $n = 1$, то

$$\tau_{\text{зап},n} = \frac{\ell^2}{6} \left[\frac{\zeta_1^3 D_2^2 + K_1 \zeta_2^3 D_1^2 + 3\zeta_1 \zeta_2 D_1 D_2 (K_1 \zeta_1 + \zeta_2)}{D_1 D_2 (\zeta_1 D_2 + K_1 \zeta_2 D_1)} \right] \quad (155)$$

Таким образом

$$\tau_{\text{зап}} = \tau_{L\infty} \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) + \tau_{\text{зап},1} \frac{1}{n^2} \quad (156)$$

5. Диффузия в однородной среде, содержащей отдельные крупные включения простой формы

Коротко остановимся на проблеме диффузии зонда в однородной среде, содержащей отдельное включение простой формы. В этом случае возникает задача обтекания диффузионным потоком отдельного препятствия.

В качестве примера рассмотрим круглый бесконечный цилиндр радиуса r_0 из вещества с коэффициентом диффузии D_1 и константой растворимости Γ_2 , находящийся в бесконечной однородной среде с коэффициентом диффузии и константой растворимости Γ_1 , через которую проходит стационарный диффузионный поток с плотностью потока (ось цилиндра направлена перпендикулярно потоку). Решение будем искать в цилиндрической системе координат, записав уравнение Лапласа в виде

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_2 \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_2}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C_2}{\partial \varphi^2} \right\} = 0 \quad (157)$$

Используем условия на границе включения: $C_2 = K C_1|_{r=r_0, \varphi=\text{var}}$ ($K=\Gamma_1/\Gamma_2$) и $D_1(dC_1/dr)=D_2(dC_2/dr)$ и условия для вмещающей среды: $C=-(\text{jr}/D)\cos\varphi=C_{\text{и}}$ (в бесконечности поле однородно) и $C(0)\neq\infty$, где $C_{\text{и}}$ – концентрация зонда в «идеальной» среде с коэффициентом диффузии D_1 . Распределение концентрации зонда в пространстве вне цилиндра: $C_1=C_{\text{и}}(x)+C_1^*(r)$, внутри цилиндра: $C_2=C_{\text{и}}(x)+C_2^*(r)$, где C_1^* и C_2^* определяют искажающее действие включения.

В методе проницаемости $C_{\text{и}}(x)=C_0(1-x/L)$.

Возмущение концентрации вне цилиндра

$$C_1^* = -\frac{j}{D_1} r \cos\varphi \left(1 - \frac{r_0^2}{r^2} \frac{KD_2 - D_1}{D_1 + KD_2} \right) = C_u \left(1 - \frac{\nu - 1}{\nu + 1} \frac{r_0^2}{r^2} \right) \quad (158)$$

где $\nu=P_2/P_1=KD_2/D_1$.

Возмущение концентрации внутри цилиндра

$$C_2^* = -\frac{j}{D_1} \frac{2KD_1}{D_1 + D_2 K} r \cos\varphi = C_u \frac{2K}{1 + \nu} \quad (159)$$

Если включение инородной фазы непроницаемо для зонда, то

$$C_1 = C_u(1 + r_0^2/r^2). \quad (160)$$

Из последнего выражения следует, что цилиндрическое включение сказывается (с точностью до 5%) на распределении концентрации зонда до расстояния в 2,5 раза превышающего его диаметр.

Аналогично для включения в форме шара уравнение

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_2 \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_2}{\partial r} \right) \right\} \quad (161)$$

с граничными условиями на включении $C_2 = KC_1|_{r=r_0, \varphi=\text{var}}$, $D_1(dC_1/dr)|_{r=r_0} = D_2(dC_2/dr)|_{r=r_0}$

Соответствующие возмущения концентрации

$$C_1^*(r, \varphi) = -\frac{j}{D_1} r \cos \varphi \left(1 - \frac{r_0^3}{r^3} \frac{KD_2 - D_1}{2D_1 + KD_2} \right) \quad (162)$$

$$C_1^*(r, \varphi) = -\frac{j}{D_1} r \cos \varphi \left(1 - \frac{KD_2 - D_1}{2D_1 + KD_2} \right) = C_u \frac{3K}{2 + \nu} = C_1 Ka \quad (163)$$

где a – параметр формы (здесь – для сферы).

В режиме газопроницаемости стационарное распределение концентрации зонда по толщине мембраны, содержащей отдельное включение в форме шара, центр которого располагается на глубине h от входной поверхности мембраны, определяется формулами

$$C_1^* = C_0 \left[1 - \frac{x}{L} + \frac{1}{L} \left(\frac{r_0^3}{r^3} \frac{KD_2 - D_1}{2D_1 + KD_2} \right) (x - h) \right] \quad (164a)$$

$$C_1^* = C_0 \left[1 - \frac{x}{L} + \frac{1}{L} \left(\frac{KD_2 - D_1}{2D_1 + KD_2} \right) (x - h) \right] \quad (164б)$$

где $r = (x^2 + y^2 + z^2 + h^2 - 2hx)^{1/2}$.

Эти выражения используются при обработке результатов нестационарной томографии.

6. Диффузия в макрогетерогенных дисперсионных средах

Модель диффузии в дисперсионных средах учитывает влияние геометрической формы и размеров дефектов на процессы массопереноса. Под дефектами в широком смысле понимают любые неоднородности структуры материала: газовые пузырьки, включения инородных фаз, наполнители и т.п.

Рассмотрим диффузию в разбавленной дисперсии включений простой формы (шар, сфероид, цилиндр и т.п.), размеры которых больше длины диффузионной волны, но все же существенно меньше толщины образца. Будем предполагать, что на границе дефекта существует локальное равновесие, а диффузия зонда сферически симметрична. Система уравнений для диффузии в пластине толщиной L , содержащей включения сферической формы радиуса r_0 , имеет вид [28-31]:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - 4\pi r_0^2 n_2 D_2 \left(\frac{\partial C_2}{\partial r} \right)_{r=r_0}, \quad (165a)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial C_2}{\partial r} \right) \quad (165б)$$

$$C_2 = KC_1, \quad (165в)$$

где C_1 , C_2 – концентрации зонда в матрице и во включении, D_1 , D_2 – коэффициенты диффузии в дисперсионной среде и дисперсной фазе соответственно, K – локальная растворимость во включении (отношение константы растворимости зонда в «дефектной» области к константе растворимости в матрице); n_2 – плотность включений.

Кинетика газопроницаемости описывается формулой

$$J(t) = \frac{C_0 D_1 S}{L} \left\{ 1 + \frac{4\pi^2}{K\beta} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{m(-1)^m \exp(-\Omega \xi_{mn}^2 \tau)}{\xi_{mn}^2 \left[\frac{\Omega}{K\beta} + 1 + ctg^2 \xi_{mn} - \left(1 - \frac{m^2 \pi^2}{K\beta} \right) \frac{1}{\xi_{mn}^2} \right]} \right\} \quad (166)$$

где ξ_{nm} определяется решением уравнения

$$\Omega \xi_{mn}^2 + K\beta(1 - \xi_{mn} ctg \xi_{mn}) = \pi^2 m^2 \quad (167)$$

Здесь $\Omega = D_2 L^2 / D_1 r_0^2$; $\beta = \delta D_2 L^2 / r_0 D_1 = \varepsilon \Omega$; $\delta = 4\pi r_0^2 n_2$; $\varepsilon = V_{\text{вкл}} / V_{\text{обр}}$ - объемная доля включений; $V_{\text{обр}} = SL$; $\tau = D_1 t / L^2$.

Выражение (166) имеет достаточно сложный вид: оно содержит двойную сумму, причем для определения декрементов затухания необходимо решить трансцендентное уравнение. Поэтому для обработки результатов экспериментов большее распространение получил метод параметрических моментов. Например в случае газопроницаемости плоской мембраны

$\tau_{\text{зап}} = \mu_1 = T/6$; $\mu_2 = 7T^2/180 + TT_2 K^*/45(1+K^*)$; $\mu_3 = 31T^3/2520 + 7T^2 T_2 K^*/450(1+K^*) + 2T_2^2 K^*/315(1+K^*)$,
где $T = (1+K^*)L^2/D_1$; $T_2 = r_0^2/D_2$; $K^* = \varepsilon K$.

Зная толщину мембраны и измерив три первых момента от кинетической кривой проницаемости, можно найти параметры D_1 , K^* и T_2 . для отдельного определения радиуса включения r_0 и коэффициента диффузии в нем D_2 какую-то из этих величин необходимо получить в отдельных экспериментах. Отметим, что в методе проницаемости значение первого момента не зависит ни от размеров, ни от геометрии включения. В формуле для второго момента геометрический фактор формально появляется, но играет роль константы K в рассмотренной ранее модели диффузии с обратимым захватом. Поэтому по первым двум моментам рассматриваемую модель невозможно отличить от модели диффузии с временным удержанием. Лишь высшие моменты зависят от формы включения. Для расчета D_1 и D_2 по методу моментов приходится использовать высшие моменты, отягощенные большими ошибками, либо проводит изменения на образцах различной толщины

Аналогичный способ применим и для описания газопроницаемости мембран, содержащих включения различной формы. Например, если включения представляют собой пластины толщиной L (цилиндры или призмы с непроницаемой боковой поверхностью), то

$$\mu_1 = T/6; \mu_2 = 7T^2/180 + TT_2 K^*/9(1+K^*); \mu_3 = 31T^3/2520 + 7T^2 T_2 K^*/90(1+K^*) + 2TT_2^2 K^*/15(1+K^*).$$

Если включения представляют собой цилиндры радиуса r_0 с непроницаемыми торцами, то

$$\mu_1 = T/6; \mu_2 = 7T^2/180 + TT_2 K^*/24(1+K^*); \mu_3 = 31T^3/2520 + 7T^2 T_2 K^*/240(1+K^*) + TT_2^2 K^*/48(1+K^*).$$

Как следует из приведенных выражений, геометрическая форма включений играет роль начиная со второго момента.

В сорбционной методе количество зонда, поглощенное пластиной, содержащей сферические включения, к моменту времени t равно

$$\frac{M(t)}{M_{\infty}} = \frac{\sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mu_m^2 [1 - \exp(-\Omega \xi_{mn}^2 \tau)]}{\xi_{mn}^2 \left[\frac{\Omega}{K\beta} + 1 + ctg^2 \xi_{mn} - \frac{1 - \frac{\mu_m^2}{K\beta}}{\xi_{mn}^2} \right]}}{\sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{m^2}{\xi_{mn}^2 \left[\frac{\Omega}{K\beta} + 1 + ctg^2 \xi_{mn} - \frac{1 - \frac{\mu_m^2}{K\beta}}{\xi_{mn}^2} \right]}} \quad (168)$$

где $\mu_m = (2m+1)\pi/2$.

Поток зонда из пластины в десорбционном методе

$$J(t) = \frac{C_{1\infty} - C_{10}}{K\beta} \frac{8DS}{L} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mu_m^2 [1 - \exp(-\Omega \xi_{mn}^2 \tau)]}{\xi_{mn}^2 \left[\frac{\Omega}{K\beta} + 1 + ctg^2 \xi_{mn} - \frac{1 - \frac{\mu_m^2}{K\beta}}{\xi_{mn}^2} \right]} \quad (169)$$

Начальные моменты для кривых сорбции (или десорбции)

$$\mu_1 = T/3 + T_2 K^*/15(1+K^*); \mu_2 = 4T^2/15 + 4TT_2 K^*/45(1+K^*) + 4T_2^2 K^*/315(1+K^*).$$

Из приведенных формул видно, что сорбционный и десорбционный методы более чувствительны к геометрической форме включения, чем метод проницаемости: параметры геометрической формы входят уже в формулы для первого момента.

7. Диффузия в дисперсионных средах перколяционного типа

Введем понятие эффективного коэффициента диффузии в среде, представляющей собой дисперсию включений определенной формы в непрерывной матрице материала. Пусть размеры неоднородной структуры значительно меньше толщины образца. На первом этапе рассмотрим разбавленные суспензии со случайным распределением дефектов, а затем перейдем к концентрированным и упорядоченным композитным материалам.

Для определенности будем полагать, что включения имеют сферическую форму (радиус r_0). При наличии локального равновесия на входе во включение стационарный поток через мембрану, содержащую дисперсию включений, определяется первым законом Фика, записанным в виде

$$-J = D_1 \frac{dC_1}{dx} + D_2 \frac{dC_2}{dx} = D_{\text{эф}} \frac{dC}{dx} \quad (170)$$

где $C = C_1(\Phi_1 + aK\Phi_2)$, $C_1 = \Gamma_1 r_0$, $C_2 = \Gamma_2 r_0$, $K = \Gamma_2/\Gamma_1$.

Тогда эффективный коэффициент диффузии

$$D_{\text{эф}} = \frac{D_1 \frac{dC_1}{dx} + D_2 \frac{dC_2}{dx}}{\frac{dC}{dx}} \quad (171)$$

Тогда, с целью приведения к единой форме записи известных выражений для диффузии в гетерогенных средах, можно ввести понятие эффективной константы проницаемости, $P_{\text{эф}}$, (при $\Gamma_1 = \Gamma_2$, т.е. $K=1$, $P_{\text{эф}} = D_{\text{эф}}$) для разбавленной ($\Phi_2 < 0,3$) дисперсии включений одинаковой формы и размера (модифицированная формула Максвелла):

$$\chi = \frac{P_{\text{эф}}}{P_1} = \frac{P_1 \Phi_1 + a P_2 \Phi_2}{P_1 (\Phi_1 + a \Phi_2)} = \frac{1 + \nu a \frac{\Phi_2}{\Phi_1}}{1 + a \frac{\Phi_2}{\Phi_1}} \quad (172)$$

где $a(\nu) = \frac{a_0}{a_0 - 1 + \nu}$, a_0 – геометрический фактор, зависящий только от формы включений,

$\nu = \frac{P_2}{P_1} = K \frac{D_2}{D_1}$, $K = \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1}$. ν – зависит не столько от отношения локальных коэффициентов

диффузии, сколько от отношения локальных констант проницаемостей; появление в геометрическом факторе отношений локальных констант растворимостей (т.е. разрывов концентрационных профилей на границе раздела фаз). Это существенным образом отличает диффузию от электропроводности и теплопроводности.

Для некоторых простых форм включений геометрический фактор можно рассчитать аналитически: например, $a_0=3$ для включений сферической формы, $a_0=2$ для включений в форме цилиндров, расположенных перпендикулярно диффузионному потоку и т.д. При переходе от разбавленной суспензии к плотнейшей упаковке включений в формулу (172) необходимо ввести дополнительные члены. В целом уравнение (172) выполняется до тех пор, пока еще сохраняется определенность формы включения и возможны сквозные диффузионные

потоки по одному из компонентов гетерогенной среды. Важно подчеркнуть, что при обращении фаз (т.е. когда матрица и включения меняются ролями) возможно появление «гистерезиса» проницаемости.

при последовательной диффузии (слойка) $\chi = v / (v\Phi_1 + \Phi_2)$; при диффузии с обратимым захватом зонда в ловушках $v_m = 1 / (1 + ZK\Phi_2/\Phi_1)$, где Z - координационное число, зависящее от типа кристаллической решетки; при диссоциативной диффузии ($a=1$) $\chi = (1 + v\Phi_2/\Phi_1) / (1 + K\Phi_2/\Phi_1)$.

Если включения имеют форму сфероидов с осями a_0, b_0, c_0 (сфероиды распределены и ориентированы случайным образом), то

$$a = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{1}{1 + g_i(v-1)}, \quad (173)$$

$$\text{где } g_i = \frac{A_i}{2} = \int_0^{\infty} \frac{a_0 b_0 c_0}{2(a_0^2 + u)^{\frac{3}{2}} (b_0^2 + u)^{\frac{1}{2}} (c_0^2 + u)^{\frac{1}{2}}} du;$$

$$g_{a_0} + g_{b_0} + g_{c_0} = 1.$$

Из выражения (173) можно получить все приведенные выше формулы для различных типов гетерогенных сред. Для практических целей удобно использовать **табл.1**.

Таблица 1 Значения параметров геометрической формы в уравнении (173)

A_i	Шар	Игла (вдоль потока)	Пластина (перпендик. потоку)	Цилиндр (перпендик. потоку)	Сфероид* ($a_0, b_0=c_0$)
A_1	2/3	1	0	1	A_1'
A_2	2/3	1	0	1	A_2'
A_3	2/3	0	2	1	A_2'

$$* A_1' = \left(\Omega - \frac{1}{2} \frac{\sin 2\Omega}{\sin^3 \Omega} \right) \cos \Omega, \text{ где } \cos \Omega = a_0/b_0, a_0 < b_0.$$

$$A_2' = \frac{1}{\sin^2 \Omega^*} - \frac{1}{2} \frac{\cos^2 \Omega^*}{\sin^3 \Omega^*} \ln \frac{1 + \sin \Omega^*}{1 - \sin \Omega^*}, \text{ где } \cos \Omega = b_0/a_0, a_0 > b_0.$$

Предложенная в работе [23] единая форма записи проницаемости основных типов структур наглядно показывает общий характер модифицированной формулы Максвелла (172), из которой остальные модели диффузии возникают как частные случаи при соответствующем выборе параметра геометрической формы a_0 ($a_0 \geq 1$). Крайними случаями являются параллельная диффузия ($a_0 = \infty$) и последовательная диффузия ($a_0 = 1$). Такой подход позволяет распространить применение формулы Максвелла, выведенной для случая включений простой формы (дискретные целочисленные значения a_0), на случай включений произвольной структуры (непрерывные дробные значения a_0). Методами численного моделирования можно найти величины a_0 для включений, имеющих «экзотическую» форму брусков в виде прямоугольника, креста и т.п., для слоистой среды с переменной границей раздела, а также изучить эволюцию a_0 в ходе обращения фаз, осуществляемую в результате зарождения зародышей, роста зародышей новой фазы, зарождения и роста зародышей и т.д. Величина a_0 является мерой искажений линий тока, т.е. линий, вдоль которых произведение коэффициента диффузии на градиент концентрации диффузанта остается постоянным: при заданном χ_2 искажение тем больше, чем меньше a_0 .

Таким образом, введение функции $a(v)$ позволяет в рамках единого подхода обобщить различные случаи диффузии в гетерогенных средах: параллельную диффузию по независимым каналам, диффузию с захватом в ловушках, диссоциативную диффузию, диффузию в среде, содержащей отдельные включения или дисперсию включений различной формы и ориентации, последовательную диффузию в слоистой среде и др. При соответствующем выборе функции $a(v)$ можно найти эффективную константу проницаемости в неоднородной среде любого типа.

Если $D_1 \gg D_2$ (т.е. включение непроницаемое), то

$$v_m = \frac{1}{1 + aK \frac{\Phi_2}{\Phi_1}}, \quad (174)$$

где $a=1,5$ для сферических включений $a=2$ для цилиндрических, $a=\infty$ для пластин (слойка) и т.п. Для случая $D_1 \gg D_2$ (если K не слишком велико) известны асимптоты: $\chi=1-1,5K\Phi_2/\Phi_1$ для сфер, $\chi=1-2K\Phi_2/\Phi_1$ для цилиндров, $\chi=1-K\Phi_2/\Phi_1$ для игл, направленных вдоль потока (диссоциативная диффузия) и др. Если $D_1 \ll D_2$ (поры) и K не слишком мало, асимптотой для сферических микропор будет $\chi=1+3K\Phi_2/\Phi_1$.

Приведенный выше подход можно легко обобщить на случай диффузии зонда в n -компонентной среде, каждая фаза которой характеризуется объемной долей Φ_i , коэффициентом диффузии D_i , константой растворимостью Γ_{in} параметром геометрической формы a_i . Тогда

$$\chi = \frac{P_{эф}}{P_1} = \frac{1 + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{a_i L_i P_i \Phi_i}{a_1 L_1 P_1 \Phi_1}}{1 + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{a_i L_i \Phi_i}{a_1 L_1 \Phi_1}}, \quad (175)$$

где индекс 1 относится к компоненту, образующему сплошную фазу (т.е. фазу со значением $a_1=1$).

Анализ приведенных выражений показывает, что при постоянной объемной концентрации включений инородных фаз эффективный коэффициент диффузии зонда не зависит от размеров включений и почти не зависит от их формы, когда разность между D_1 и D_2 не очень велика.

До сих пор мы рассматривали разбавленные суспензии ($\Phi_2 < 0,32$) для сфер и $\Phi_2 < 0,05$ для включений неправильной формы). Предпринимались неоднократные попытки получить удобные выражения для концентрированных дисперсий. Наибольших успех был достигнут при решении задачи диффузии через плотную упаковку включений.

Если включения представляют собой сферы одинакового диаметра, то эффективный коэффициент диффузии зонда будет зависеть от способа их упаковки (ограничимся случаем $K=1$):

$$\chi = 1 + \Phi_2 \left(\frac{\nu + 2}{\nu - 1} - \Phi_2 + \frac{\alpha(1 - \nu)\Phi_2^{10/3}}{\nu + 4/3} + \dots \right)^{-1} \quad (176)$$

где $\alpha=0,523$ для простой кубической упаковки (формула (176) справедлива до $\Phi_2 < \pi/6 \approx 0,52$); $\alpha=0,129$ для ОЦК-упаковки и $\alpha=0,0752$ для ГЦК-упаковки.

Аналогично для кубической решетки, составленной из цилиндров, параллельных друг другу и расположенных перпендикулярно к направлению потока

$$\chi = 1 + 2\Phi_2 \left(\frac{\nu - 1}{\nu + 1} - \Phi_2 + 0,306 \frac{\nu - 1}{\nu + 1} \Phi_2^4 + 0,0134 \frac{1 - \nu}{1 + \nu} \Phi_2^8 + \dots \right)^{-1}, \quad (177)$$

где $\Phi_2 < \pi/4 = 0,785$.

В общем случае решение задачи диффузии в «концентрированной» дисперсии (состоящей из кластеров случайным образом распределенных включений произвольной формы и размера) представляет собой серьезную проблему. При больших значениях Φ_2 уже нельзя полагать, что среда характеризуется коэффициентом диффузии $D_1=D_n$ и средней концентрации $C_1=C_n\Phi_1$: включение вызывает аномальное распределение концентрации в непрерывной фазе, которое должно сказаться на эффективном коэффициенте диффузии. Для учета наложений друг на друга возмущений, создаваемых смежными включениями инородных фаз, можно воспользоваться методом усредненного поля, т.е. рассматривать задачу обтекания диффузионным потоком одиночного препятствия, находящегося в поле однородной концентрации \tilde{C} со средним коэффициентом диффузии зонда в окружающей среде \tilde{D}_1 . Существуют различные способы введения \tilde{C} и \tilde{D}_1 . В последнем варианте формулы типа (175) сохраняют, но вместо ν вводят $\tilde{\nu} = KD_2/D_{эф}$, где $D_{эф}$ - эффективный коэффициент диффузии в среде, окружающей выделенное включение. Заменив $a_i(\nu)$ на $\tilde{a}_i(\tilde{\nu})$ в формуле (175), найдем эффективный коэффициент диффузии в гетерогенной $\tilde{D}_{эф}$ -компонентной среде.

Если ввести $\tilde{D} = D_{эф}$ и $\tilde{C} = \bar{C}_{эф}$, то эффективный коэффициент диффузии среды, составленной из малых сфер, способных образовывать агрегаты, определяется решением уравнения

$$2(\tilde{D}_{эф})^2 + [D_2 - 2D_1 - 3\Phi_2(D_2 - D_1)]\tilde{D}_{эф} - D_1D_2 = 0 \quad (178)$$

т.е.

$$\tilde{\chi} = \tilde{D}_{эф} / D_1 = 0,25 \left\{ 2 - \nu - 3\Phi_2(\nu - 1) + \left\{ [\nu - 2 - 3\Phi_2(\nu - 1)]^2 + 8\nu \right\}^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (179)$$

(Внимание: заменить D на P)

Аналогичное выражение получается из теории перколяции.

Если среда представляет собой чередующиеся сферы с D_1 и D_2 , то эффективный коэффициент диффузии определяется решением уравнения

$$D_1\tilde{D}_{эф}^3 - 3D_1D_2\tilde{D}_{эф} + \left[3D_1D_2^2 + (D_2 - D_1)^3\Phi_1^3 \right]\tilde{D}_{эф} - D_1D_2^3 = 0 \quad (180)$$

(В формулах (179) и (180) мы полагали $K=1$).

Отметим, что все подходы при $D_2 < D_1$ дают совпадающие значения $\tilde{D}_{эф}$, но при $D_2 > D_1$ (поры) введение различных приближений (и рассмотрение различных типов микроструктуры) приводит к существенным расхождениям в значениях $\tilde{D}_{эф}$. Особенно это заметно при переходе от одной непрерывной фазы к другой. Выражение (180) можно рекомендовать для описания диффузии в сплавах, так как оно применено для всего интервала значений Φ_2 : $0 \leq \Phi_2 \leq 1$.

При анализе проницаемости разбавленной дисперсии точечных включений возникают существенные трудности, связанные с исчезновением при малых Φ_2 диффузии по второму компоненту среды. В таких структурах транспортные свойства материала определяются в основном характеристиками межкомпонентных границ. Согласно статистическому подходу [27], можно записать в принятых нами обозначениях;

$$\chi = \Phi_1^2 + \frac{D_{12} + KD_{21}}{D_{11}} \Phi_1\Phi_2 + \chi_2\Phi_2^2 \quad (181)$$

С учетом равенства $D_{12} = KD_{21}$ имеем;

$$\chi = \Phi_1^2 + 2\frac{D_{12}}{D_{11}} \Phi_1\Phi_2 + \chi_2\Phi_2^2 \quad (182)$$

$$\bar{\theta} = \theta_{10}(\Phi_1 + K\Phi_2) \quad (183)$$

Полученные выражения справедливы для любых значений Φ_2 , т.е. подходят для описания проницаемости точечных включений в ходе полной инверсии фаз, осуществляемой «перколяционным» способом.

8. Математическое моделирование диффузии в гетерогенных средах

Рассмотренные ранее аналитические подходы к описанию диффузии в гетерогенных средах справедливы только при различного рода допущениях и имеют ограниченное применение. Поэтому для решения таких задач проницаемости гетерогенных сред как перенос в композите, содержащем концентрированную дисперсию включений, или в среде, содержащей включения неправильной формы; при сложном характере распределения неоднородностей по толщине образца; при наличии специфических энергетических барьеров на входе во включение и т.п. следует использовать численные методы математического моделирования.

В работе [14] проведено моделирование диффузии в системах с линейными изотермами сорбции на основе статистического подхода, описанного выше. Весь гетерогенный материал разделяли прямоугольной сеткой на отдельные ячейки, соответствующие различным диффузионным состояниям; затем задавали матрицу энергетических переходов ΔG_{ij} и исходя из нее рассчитывали константы скорости обмена между диффузионными состояниями различного типа k_{ij} . После задания начальных и граничных условий полученную систему линейных дифференциальных уравнений решали методом Монте-Карло с постоянным шагом во времени.

Программа [14] предназначена для моделирования массопереноса в двумерной гетерогенной среде с произвольной топологией включений в различных диффузионных экспериментах с использованием методов проницаемости, сорбции, десорбции, метода концентрационных волн, локального диффузионного зондирования и др. В ходе расчета индицируют распределение концентрации диффузанта по гетерогенной среде, суммарные и локальные потоки по внешним границам образца, находят общую заселенность образца диффузантом (растворимость). Программа также позволяет проводить обработку кинетических зависимостей с целью определения нестационарного эффективного коэффициента. В случае среды «перколяционного» типа программа обеспечивает проведение кластерного анализа включений, определение открытой, сквозной, замкнутой пористости, нахождение среднего размера включений [14]. Проверка программы, проведенная для гомогенной среды, показала

высокую точность расчета всех выходных параметров ($\sim 0,1$), а также выполнение постулированных зависимостей $k_{ij}=f(\Delta G_{ij})$.

Моделирование диффузии в гетерогенных средах проводили для широкого набора параметров K , ν и Φ_2 для всех рассмотренных выше структур. На первом этапе исследовали ситуации, для которых известны аналитические выражения, на втором – ситуации, для которых отсутствует феноменологическая теория диффузии.

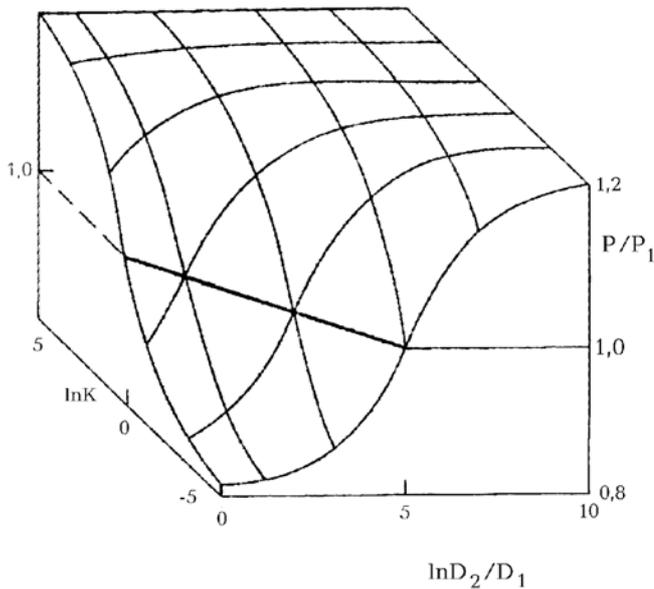


Рис. 30. Зависимость проницаемости от транспортных параметров композита (решетка цилиндров, $a_0 = 2$, $\Phi_2 = 0,1$)

Проверка известных в литературе моделей показала, что только для случаев параллельной и диссоциативной диффузии, а также для диффузии в слоистой среде, имеется строгое математическое описание. При наличии протяженных включений определенной формы и размера аналитическое описание возможно для некоторых простых форм (сфера, цилиндр, сфероид), для которых «экспериментальные» значения a_0 совпадают с теоретическими и при $\Phi_2 \leq 0,3$. Обнаружено, что с ростом Φ_2 аналитическая формула все хуже описывает процесс, причем χ стремится к ν быстрее, чем предсказывает теория. Расчёты подтвердили существование диффузионного гистерезиса, заключающегося в том, что проницаемость гетерогенного материала при одинаковом составе зависит от способа его получения, а именно от того, готовили дисперсию компонента 2 в компоненте 1 или наоборот. Подтвердилось также предположение о том, что геометрический параметр a_0 зависит не только от отношения ширины включения к его длине, но и от «искажающей способности» данной формы включения относительно линий диффузионного тока. В частности, методом моделирования найдено значение $a_0 = 1,55 \pm 0,15$ для бесконечного бруска квадратного сечения, расположенного перпендикулярно направлению потока (аналитически значение a_0 для такой геометрии не может быть рассчитано). Эта величина меньше значения $a_0 = 2$ для цилиндра, поскольку брусок с квадратным сечением искажает линии тока диффузионного тока значительно сильнее.

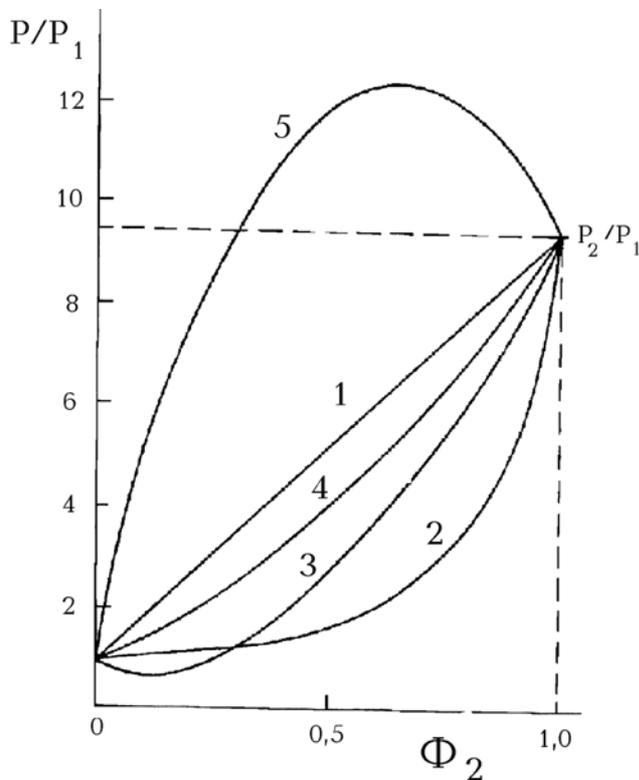
Важно подчеркнуть, что влияние геометрии включений на проницаемость существенно зависит от энергетических параметров компонентов гетерогенной структуры. Типичная зависимость χ от K и D_2/D_1 представлена на **Рис.30**. В качестве примера рассмотрена

проницаемость дисперсионной среды с включениями в виде цилиндра, для которого $a_0=2$, $\Phi_2=0,1$. Так, при $\nu=1$ (что вовсе не означает тождества диффузионных характеристик компонентов, поскольку для линейных изотерм $\chi_2=KD_2/D_1$) проницаемость не зависит от K и D_2/D_1 . При $\nu=0$ – случай непроницаемых препятствий – проницаемость гетерогенной среды зависит и от ее состава, и от ее геометрии:

$$\chi = \Phi_2 \frac{a_0 - 1}{a_0 - \Phi_1} \quad (184)$$

Если же включение весьма проницаемо (пора, $\chi \rightarrow \infty$), то проницаемость гетерогенной среды растет в общем случае медленнее, достигая предельной величины $\chi=1+a_0\Phi_2/\Phi_1$.

При моделировании проницаемости дисперсии точечных включений феноменологическая модель дает только полуколичественное описание. Расхождение с теорией достигает 20-30%, однако теоретические и «экспериментальные» зависимости $\chi(\Phi_2)$ изменяются симбатно. Теория качественно правильно предсказывает наличие экстремумов на зависимости $P(\Phi_2)$, а также с точностью 10% их местонахождение. Была предпринята попытка повысить точность численного расчета за счет изменения координационного числа с 4 до 8. При этом расхождение между теоретическими и «экспериментальными» результатами уменьшилась. Важно подчеркнуть, что, хотя это и не оговорено при построении феноменологической модели, при статистическом суммировании потоков четырех типов неявно подразумевается координационное число, равное бесконечности. Детальный анализ этого вопроса показал, что даже при больших значениях координационного числа не удастся добиться полного соответствия между теоретическими выводами и результатами математического эксперимента. Таким образом, математическое моделирование численными методами проницаемости гетерогенных сред «перколяционного» типа дает более надежные результаты, поскольку в аналитических подходах не учитывается искажение линий диффузионного потока вокруг точечных включений и их кластеров.



Зависимости проницаемости от объемной доли второго компонента для структур различных типов приведены на **Рис.31**. Кривые $\chi(\Phi_2)$ практически для всех структур располагаются между двумя предельными случаями: диссоциативной или параллельной диффузии (прямая 1) и диффузии в слоистой среде (кривая 2). Исключениями являются дисперсионные структуры «перколяционного» типа (**Рис.1е**).

Рис.31 Проницаемость структур перколяционного типа: 1 – параллельная диффузия; 2 – слоистые среды; 3-5 – перколяционные структуры с $D_{12} \rightarrow 0$ (3), $D_{11} < D_{12} < D_{22}$ (4) и $D_{12} \gg D_{11}$, $D_{12} \gg D_{23}$ (5) (по данным [43]).

Как следует из (4), зависимость χ от локальных транспортных параметров предусматривает влияние на перенос межкомпонентных слоев (уже упоминалось, что в данном случае возникает ситуация, требующая решение «трехфазной» диффузионной задачи для двухкомпонентной среды). В зависимости от условий на границе раздела компонентов кривая $\chi(\Phi_2)$ может проходить ниже прямой для предельного случая $a_0=1$, что соответствует низкой проницаемости межкомпонентного слоя ($D_{12} \rightarrow 0$, кривая 3), причем на кривой возможен минимум; может находиться целиком внутри допустимой области (проницаемость

межкомпонентного слоя лежит между соответствующими значениями для компонентов среды, кривая 4) или может располагаться выше предельной прямой для $a_0 = \infty$. Последняя ситуация возникает при высокой проницаемости границы раздела (т.е. при $D_{12} \gg D_{11}$, $D_{12} \gg D_{22}$, кривая 5), причем на зависимости $\chi(\Phi_2)$ возможен максимум.

Помимо стационарных значений потоков численными методами [14], были получены кинетические кривые проницаемости и рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии. Не останавливаясь подробно на этих результатах, отметим, что в ряде случаев теория предсказывает возможность возникновения существенных ошибок при экспериментальном определении стационарного потока диффузанта через мембрану и, следовательно, константы проницаемости. Это связано с тем, что при определенных значениях локальных транспортных параметров может достигаться «псевдостационарное» состояние проницаемости; при временах диффузии, в 2-3 раза превышающих время запаздывания, устанавливается практически постоянный поток через мембрану (значительно ниже стационарного), что ошибочно может быть приписано достижению истинной стационарности, хотя для получения действительно стационарного потока необходимы времена в 20-30 раз более высокие.

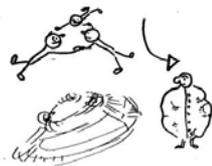
Общая заселенность (растворимость) в структурах всех рассматриваемых типов совпадает со значениями, предсказанными теоретически.

Рассмотренный выше математический аппарат диффузии и результаты моделирования были успешно применены к проблеме направленного подбора структуры гетерогенной среды для достижения оптимальной производительности и селективности газоразделительной мембраны.

* * *

Диффузия газообразных зондов в реальных твёрдых телах – сложный процесс. Для его описания создан достаточно разветвлённый математический аппарат, правда, скорее предназначенный для решения прямых задач математического моделирования, чем для решения обратных задач – обработки результатов диффузионных экспериментов. В данной главе мы ограничились рассмотрением простейших подходов к описанию диффузии в гетерогенных структурах. Более сложные модели – диффузия в средах с монотонной

негомогенностью, в средах с изменяющейся структурой в пространстве и времени, диффузия диссоциирующих молекулярных зондов (например, диффузия водорода сквозь металлические фольги), также диффузия кластеров молекул диффузанта будут рассмотрены в последующих главах.



Атомы диффузанта, взаимодействуя друг с другом, могут образовывать кластеры (скопления), характер миграции которых существенно отличается от диффузии того же зонда в молекулярно-

дисперсном состоянии.

Литература.

1. Crank J. Mathematics of diffusion. Oxford University Press. 1956.
2. Barrer R.M. In.: Diffusion in polymers (Ed. J.Crank, G.S.Park) N.Y.: Acad Press, 1968, p.165-180
3. Maxwell J.C.//Treatise on Electricity and Magnetism. Oxford, University Press, 1904, v.1, p.44
4. Runge J.//Z. Techn. Phys. 1925. V. 6. P. 21.
5. Fricke H.//Physics. 1931. V. 1. P. 106.
6. Bruggeman D. H. G.//Annal. Phys. 1935. B. 5. S. 24.
7. Bruggeman D. H. G.//Ibid. 1935. P. 5. S. 636.
8. Золотарев П. П., Дубинин. И. М.//Докл. АН СССР. 1973. Т. 220. С. 136.

9. Ruckenstein E., Vaidynaychan A. S., Younggust G, R.//Chem. Eng. Sci. 1971. V. 26. P. 1305.
10. Чалых А. Е., Улин В. И., Золотарев П. П. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. С. 735.
11. Волощук А. М., Золотарев П. П., Улин В. И. //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. С. 1250.
12. Barrie J. A., Ismail J. B.//Ibid., 1983. V. 13. P. 197
13. De Vries D. A.//Thermal Conductivity of Gramelar Materials Bull. Inst. Intern, du Froid, Paris. 1952. P. 3.
14. Романовский И. П., Бекман И. Н. //Вестник МГУ. Сер. химия. 1981. Т. 22. С. 517.
15. Рейтлингер С. А. //Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1987. С. 161.
16. Чалых А. Е.//Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987. С. 161.
17. Косова З. П., Рейтлингер С. /Высокомолекуляр. соединения. 1967. Т. 9. А. С. 415.
18. Крейтус А. Э; Чалых А. Е., Вятере Э. Ф., Вархалис А. Ю.//Модификация полимерных материалов. Рига: Изд-во РПИ, 1978. С. 35.
19. Michaels A. S., Bixler H. J., Fein H. L.//J. Appl. Phys. 1964. V. 35. P. 3165.
20. Бекман И.Н. Феноменологическое описание диффузии в дефектных средах. В кн.: Взаимодействие водорода с металлами (ред.А.П.Захаров), М.: Наука, 1987, стр.143-177.
21. Бекман И.Н. //В кн.: Балек В., Тельдеши Ю. Эманационно-термический анализ. М.: Мир, 1986, с.315.
22. Бекман И.Н., Габис И.Е., Компанией Т.Н. и др. Исследование водородопроницаемости в технологии производства изделий электронной техники: Обзоры по электронной технике. М, ЦНИИ "Электроника", 1985, 66 с (Сер. Технология, организация производства и оборудование. Вып.1 (1084).
23. Бекман И.Н., Романовский И.П. Успехи химии, т.67,№4(1988) с.944
24. Beckman I.N.//In: Polymeric gas separation membranes (Eds .D.R.Paul, Y.P.Yampolskii), chap.5, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA,1994, p.301-352 (52 с.)
25. Hurst D.G.//CPPP-1124. Atom Energy Canada, 2td, Chalk River, Ontario, 19.
26. Gaus H.//Z. Naturforsch, A.1865, Bd. 20, s.1298-1309.
27. Barrer R.M.//J. Membran. Sci., 1984, v.18, p.25-35
28. McNabb A., Foster P.K.//Trans. Met. Soc. AIME, 1963, v.227, p.618-627
29. Mitoff S.P.// Adv. Mater. Res., 1969, v.3, p.305
30. Oriani R.A.//Acta Metall., 1970, v.18, p.147
31. McLellan R.B.//Acta Metall., 1979, v.27, p.1655
32. В. К. Бельнов, И. Н. Бекман, М. С. Сафонов Ж. физич. химии, 1995, том 69, № 9, с. 1566 - 1571
33. В.К.Бельнов, И.Н.Бекман//Ж. физ.хим//, т. 70, №6, с.1108-1113
34. В. К. Бельнов, И. Н. Бекман//Ж. физ. химии//, 1998. том 72, № 2, с. 301-305
35. В.К.Бельнов, И.Н.Бекман//Вестн.Моск.Ун-та. Сер.2. Химия. 2000. т. 41, №2, 129-135
36. И.Н.Бекман//Вестник МГУ, серия 2: химия, т.38, No.3 (1997) 202-207
37. И.Н.Бекман//Вестник МГУ, серия 2: химия, т.38, No.4 (1997) 273-277
38. Сафонов М.С., Бельнов В.К. // Теорет. основы хим. технологии. 1988. Т. 22. № 2. С. 157.
39. Бельнов В.К., Сафонов М.С., Афонина Н.И. //ТОХТ. 1989. Т. 23. № 2. С. 176.