

11.1. Феноменологическая теория

11.1.1. Параллельная диффузия

Коротко остановимся на математическом аппарате процессов газовой выделения при наличии нескольких независимых каналов диффузии и десорбции с поверхности (модель параллельной диффузии).

Метод термодесорбционной спектроскопии (ТДС) широко используется для изучения кинетики десорбции физически и химически адсорбированного газа с поверхности материала. Основная задача метода — определение спектра потенциальных ям на поверхности твердого тела и спектра их заселенности. Путем обработки кривых изменения скорости газовой выделения при термическом воздействии находят расчетным путем:

- 1) число различных адсорбированных видов;
- 2) энергию активации десорбции каждого вида;
- 3) порядок реакции десорбции.

При постоянной температуре поток газовой выделения J с единичной площади поверхности можно определить формулой:

$$J = dc/dt = -kc^n = -k_0c^n \exp(-E_d/RT) \quad (11.1)$$

где n — порядок реакции, c — текущая концентрация данного десорбирующегося вида, k_0 — константа скорости и E_d — энергия активации десорбции. В случае кинетики 1-го порядка ($n=1$)

$$J(t) = c_0 k_0 \exp(-E_d/RT) \exp[-k_0 t \exp(-E_d/RT)] \quad (11.2)$$

где c_0 — начальная концентрация инертного газа в образце. При линейном нагревании ($T = T_0 + \beta t$) зависимость потока от времени (температуры) имеет вид:

$$J(t) = c_0 k_0 \exp(-E_d/RT) \exp(-\tau) \quad (11.3)$$

где $\xi_2 = -E_d/R(T_0 + \beta t)$

$$\tau = \frac{k_0 E_d}{\beta R} \left\{ -\frac{\exp(\xi)}{\xi} + Ei(\xi) \right\}$$

$$\xi_1 = -E_d/RT_0$$

$$Ei(\xi) = \int_{-\infty}^{\xi} \frac{\exp \eta}{\eta} d\eta$$

где $Ei(\xi)$ — интегрально-показательная функция. В условиях непрерывного нагревания зависимость скорости десорбции от температуры описывается экстремальной ассиметричной кри-

диффузионных методов для целей дефектоскопии конструкционных материалов. Основное внимание уделено процессам газовой выделению в режиме линейного нагревания.

11.1. Феноменологическая теория

11.1.1. Параллельная диффузия

Коротко остановимся на математическом аппарате процессов газовой выделению при наличии нескольких независимых каналов диффузии и десорбции с поверхности (модель параллельной диффузии).

Метод термодесорбционной спектроскопии (ТДС) широко используется для изучения кинетики десорбции физически и химически адсорбированного газа с поверхности материала. Основная задача метода — определение спектра потенциальных ям на поверхности твердого тела и спектра их заселенности. Путем обработки кривых изменения скорости газовой выделению при термическом воздействии находят расчетным путем:

- 1) число различных адсорбированных видов;
- 2) энергию активации десорбции каждого вида;
- 3) порядок реакции десорбции.

При постоянной температуре поток газовой выделению J с единичной площади поверхности можно определить формулой:

$$J = dc/dt = -kc^n = -k_0c^n \exp(-E_d/RT) \quad (11.1)$$

где n — порядок реакции, c — текущая концентрация данного десорбирующегося вида, k_0 — константа скорости и E_d — энергия активации десорбции. В случае кинетики 1-го порядка ($n=1$)

$$J(t) = c_0k_0 \exp(-E_d/RT) \exp[-k_0t \exp(-E_d/RT)] \quad (11.2)$$

где c_0 — начальная концентрация инертного газа в образце. При линейном нагревании ($T = T_0 + \beta t$) зависимость потока от времени (температуры) имеет вид:

$$J(t) = c_0k_0 \exp(-E_d/RT) \exp(-\tau) \quad (11.3)$$

где $\xi_2 = -E_d/R(T_0 + \beta t)$

$$\tau = \frac{k_0E_d}{\beta R} \left\{ -\frac{\exp(\xi)}{\xi} + Ei(\xi) \right\}$$

$$\xi_1 = -E_d/RT_0$$

$$Ei(\xi) = \int_{-\infty}^{\xi} \frac{\exp \eta}{\eta} d\eta$$

где $Ei(\xi)$ — интегрально-показательная функция. В условиях непрерывного нагревания зависимость скорости десорбции от температуры описывается экстремальной ассиметричной кри-

вой с крутым высокотемпературным фронтом; температура максимума T_{\max} определяется из условия:

$$E_d/RT_{\max}^2 = \frac{k_0}{\beta} \exp(-E_d/RT_{\max}) \quad (11.4)$$

В кинетическом режиме дегазации ($n=1$) форма пика не зависит ни от формы, ни от размера зерна.

При экспериментальном изучении процессов десорбции неоднократно наблюдались случаи, когда атомы инертного газа выдвигались из одной потенциальной ямы (сравнительно «мелкой») захватываются другой (более «глубокой») потенциальной ямой и в результате покидают образец при более высокой температуре. По мере увеличения эффективности повторного захвата (параметра n) симметрия пика газовыделения сначала улучшается (при $n=2$ газовыделение следует кинетике 2-го порядка и пик практически симметричен; см. рис. 11.1), а затем снова ухудшается, но в противоположную сторону (появляется пологий высокотемпературный участок). Асимметрия пика увеличивается при увеличении E и β или уменьшении k_0 . Кроме того, при $n=2$ температура максимума и его ширина зависят от начальной концентрации газа c_0 .

Если энергии десорбции различных видов значительно отличаются друг от друга, то на кривых ТДС наблюдается несколько пиков. В этом случае для описания процесса десорбции вводится понятие спектра состояний газа в твердом теле и из экспериментальных данных рассчитываются следующие параметры: 1) спектр локальных уровней захвата $N(E)$; 2) распределение атомов газа по уровням захвата $c_0(E)$ (спектр заселенности потенциальных ям).

Под термином «спектр уровней захвата» понимают зависимость отнесенного к единице поверхности числа потенциальных ям N от их глубины E . Спектр может иметь как дискретную, так и непрерывную структуру (рис. 11-2). Распределение атомов газа по уровням захвата представляет собой зависимость отнесенного к единице объема числа атомов от глубины уровней захвата, на которых эти атомы локализованы. Следует помнить, что наличное распределение атомов газа по уровням захвата в момент прекращения введения газа не является термодинамически равновесным и может меняться во времени. Раздельное определение спектров $c_0(E)$ и $N(E)$ представляет собой весьма сложную задачу. Обычно эксперименты проводят при различных концентрациях инертного газа, стремясь заполнить все потенциальные ямы (только в этом случае кривые ТДС, отражающие спектр заселенности $c(E)$, дают адекватную информацию о структуре спектра дефектов $N(E)$). Широко используются для этой цели и различные режимы нагревания: линейное

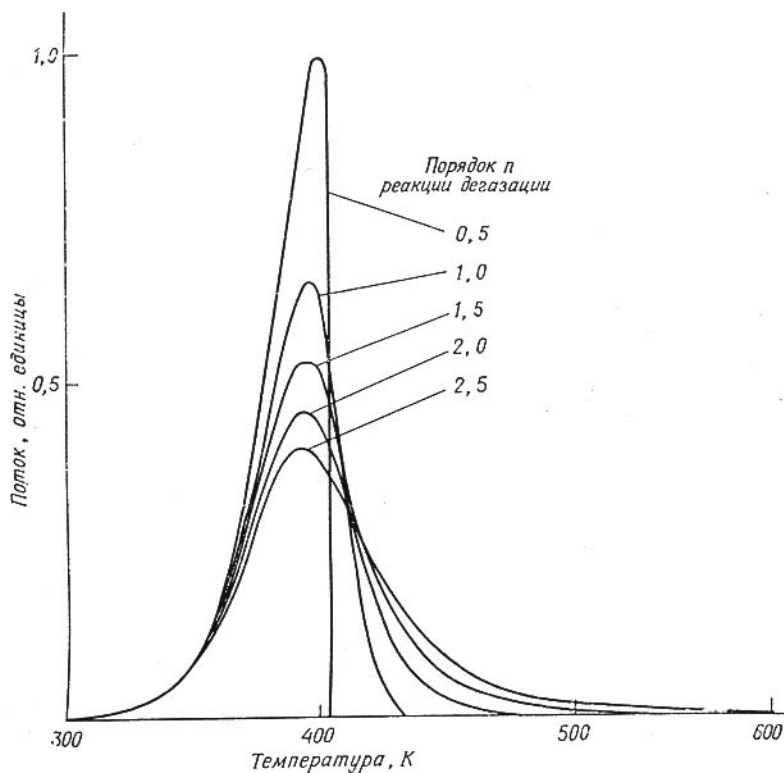


Рис. 11-1. Зависимость потока инертного газа в кинетическом режиме дегазации (термодесорбционные спектры) от температуры при линейном нагревании.

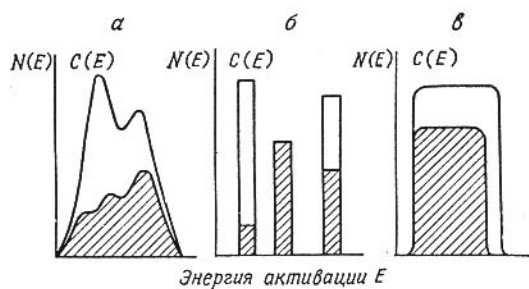


Рис. 11-2. Типичные спектры потенциальных ям $N(E)$ и спектры их заселенности $C(E)$ (заштрихованная площадь).

a — непрерывный спектр энергий активации, b — дискретный спектр энергий активации, v — равномерное распределение дефектов по энергиям активации.

нагревание с различными скоростями, пилообразный режим изменения температуры, ступенчатое нагревание и т. п. Ситуация существенно ухудшается, если на процесс опустошения потенциальных ям накладывается их отжиг, приводящий к дополнительному газовыделению. В этом случае раздельно определить функции $c(E, t)$ и $N(E, t)$ можно лишь в исключительных случаях.

Метод термодезгазации по технике эксперимента близок к методу ТДС, однако в этом случае инертный газ первоначально распределен по объему образца. Феноменологическая теория метода усложняется, поскольку приходится учитывать форму исходного концентрационного профиля, геометрию и размеры образца. Например, поток из равномерно меченой сферы радиуса r_0 в условиях линейного нагревания определяется формулой:

$$J(t) = \frac{6D}{r_0^2} \exp[-E_D/RT] \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{n^2\pi^2\tau}{r_0^2}\right] \quad (11.5)$$

$$\text{где } \tau = \frac{D_0 E_D}{\beta R} \left\{ -\frac{\exp(\xi)}{\xi} + Ei(\xi) \right\} \quad \begin{aligned} \xi_2 &= -E_D/R(T_0 + \beta t) \\ \xi_1 &= -E_D/RT_0 \end{aligned} \quad (11.6)$$

Изменение величины потока газа из образца при линейном нагревании описывается кривой с максимумом, положение которого определяется энергией активации диффузии E_D , предэкспоненциальным множителем D_0 , радиусом зерна и скоростью нагревания. Форма пика мало чувствительна к изменению скорости нагревания и глубины внедрения метки. Наиболее асимметричной в сторону низких температур является кривая газоразделения из сферы (рис. 11-3). Изменение начального распределения (путем проведения предварительного отжига в течение различных времен) приводит к плавному изменению формы кинетической кривой от классической до формы, соответствующей кинетическому режиму газоразделения (рис. 11-4). При увеличении скорости нагревания и толщины образца пик газоразделения смещается в сторону высоких температур (рис. 11-5) [1].

Следует отметить, что при больших временах диффузии, уравнение диффузии вырождается в кинетическое уравнение 1-го порядка, т. е. наблюдается кинетический режим дегазации. При этом в уравнении (11.5) можно ограничиться первым членом ряда, что приводит к уравнению (11.3) для десорбции. Поэтому относительно спектра термостимулированного газоразделения при неоднородной структуре твердого тела (параллельная диффузия по нескольким независимым каналам, каждый из которых характеризуется своим значением c_0 , D_0 и E_D) можно

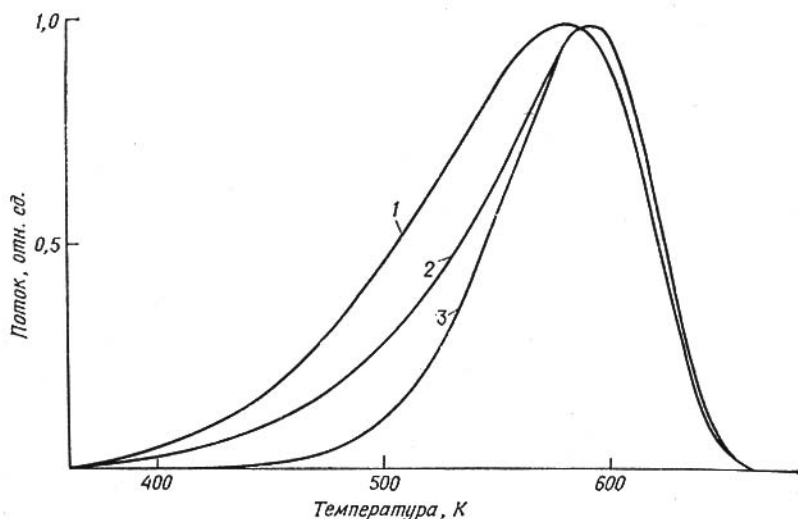


Рис. 11-3. Типичные кривые термостимулированного газовыделения ($E/R = 10\,000$ К, $k_0 = 10^{10}$ с $^{-1}$).

1 — дегазация сферы, 2 — дегазация пластины, 3 — кинетический режим дегазации.

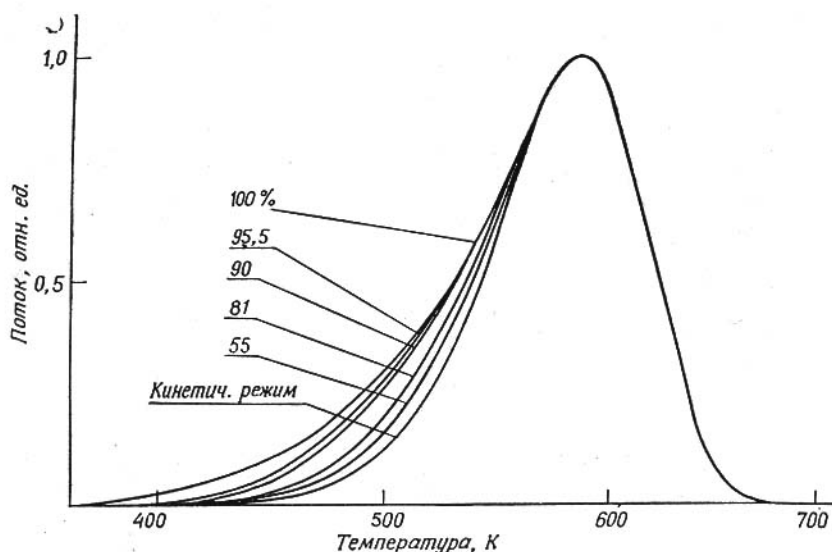


Рис. 11-4. Кинетические кривые газовыделения из пластины в режиме линейного нагрева при различных начальных концентрационных профилях. Начальное распределение инертного газа изменяли термическим отжигом при различных временах (на кривых указана остаточная активность после предварительного отжига). $E/R = 10\,000$ К, $k_0 = 10^{10}$ с $^{-1}$.

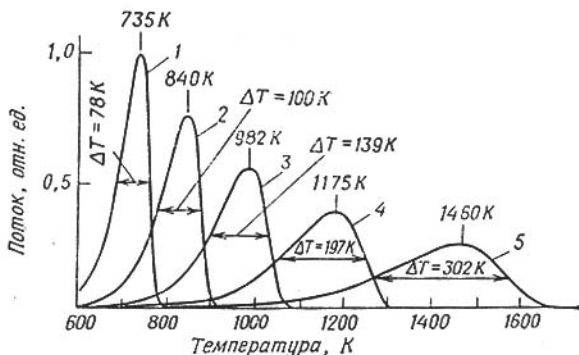


Рис. 11-5. Кинетические кривые газовыделения в режиме линейного нагрева-ния из сферических зерен различного размера.

$E/R=2500$ К, $D_0=2000$ см²/с, $\beta=0,1$ К/с. Радиус зерна: 1 — 10^{-4} см, 2 — 10^{-3} , 3 — 10^{-2} , 4 — 10^{-1} , 5 — 1.

сделать те же замечания, что при обсуждении метода ТДС: если спектр параметров диффузии (спектр энергий активации и/или частотных множителей) непрерывен, то изменяется форма кинетической кривой дегазации, если спектр состоит из отдельных и сравнительно далеко отстоящих друг от друга линий, то на кривых газовыделения наблюдается набор пиков.

Диффузионный режим может вырождаться в кинетический и при малых глубинах внедрения газа в материал, а также в случае высокодисперсных образцов с развитым рельефом поверхности. Тогда кинетика выделения не зависит от геометрии зерна и функции $c_0(x)$, а полностью совпадает с кинетикой десорбции (кинетический режим газовыделения тогда называют «диффузией одного скачка», имея в виду, что при такой диффузии атому газа достаточно сделать незначительное число скачков (порядка ста), чтобы покинуть зерно).

В эманационном методе радиоактивный инертный газ (например, торон ^{220}Rn) непрерывно образуется при распаде материнских изотопов (например, $^{228}\text{Th} \rightarrow ^{224}\text{Ra} \rightarrow \dots$), введенных в образец. Нестационарное эманирование равномерно меченной материнским изотопом сферы в ходе линейного увеличения температуры описывается формулой [2]:

$$E = \frac{3 \operatorname{cth} \sqrt{\lambda/D(t)} r_0}{r_0 \sqrt{\lambda/D(t)}} - \frac{3D(t)}{\lambda r_0^2} - \frac{6D(t)}{r_0^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp \left\{ - \left[\frac{n^2 \pi^2 D \tau}{r_0^2} + \lambda t \right] \right\}}{\frac{n^2 \pi^2 D(t)}{r_0^2} + \lambda} + \frac{6D(t)}{r_0^2} \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left\{ - \left[\frac{n^2 \pi^2 \tau}{r_0^2} + \lambda t \right] \right\} \quad (11.7)$$

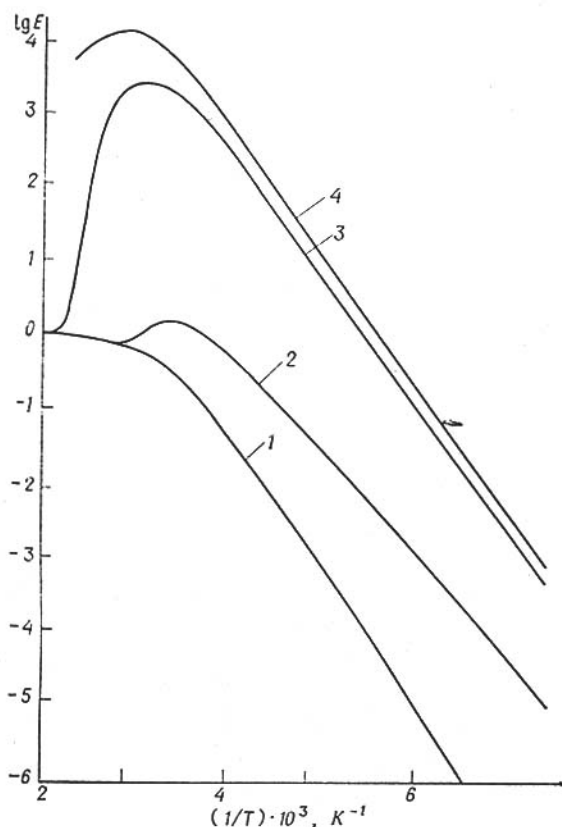


Рис. 11-6. Аррениусовская зависимость эмануирующей способности пластины в режиме линейного нагревания.

$E=70$ ккал/моль, $D_0=10^{-3}$ см²/с. На кривых указана скорость нагревания (град/с).

где $D(t) = D_0 \exp \{-E_D/[R(T_0 + \beta t)]\}$, а τ определено уравнением (11.6).

При малых скоростях нагревания эманирование экспоненциально возрастает с температурой ($E = E_0 \exp(-E_D/2RT)$); энергия активации эманирования составляет половину энергии активации диффузии. При высоких температурах эмануирующая способность стремится к единице. Таким образом, функция $E(T)$ имеет S-образную форму. При повышении скорости нагревания стационарное состояние диффузии не достигается и возникает так называемый «пик-эффект» (разд. 3.5), приводящий к завышенному выделению эманации. В результате наблюдается температурный дрейф рассчитанной энергии активации, значение эффективной энергии активации оказывается завышен-

ным и на аррениусовской зависимости появляются изломы (рис. 11-6), которые могут быть неверно интерпретированы как изменение механизма диффузии. При очень больших скоростях нагревания на кривой $E(T)$ возможно появление пиков, которые иногда неправильно приписывают фазовым переходам. Величина «пик-эффекта» зависит от постоянной распада эманации: по мере увеличения периода полураспада вид температурной зависимости эманующей способности меняется от плавной S-образной кривой к экстремальной, характерной для термостимулированной десорбции (образованием инертного газа при распаде материнского изотопа за время диффузионного эксперимента можно пренебречь). Поэтому при изучении неоднородных сред эманационным методом необходимо использовать невысокие скорости нагревания (7—10 град/мин).

Если твердое тело содержит включения инородных фаз, крупные зерна или дислокации, выходящие на поверхность, то возможна параллельная диффузия по нескольким независимым каналам. Эманирование со спектром энергий активации искажает форму кинетической кривой, на аррениусовской зависимости эманующей способности появляются изломы, причем тангенс угла наклона низкотемпературного прямолинейного участка ниже такового для высокотемпературного участка.