

П.2. Методы осцилляции давления

В настоящее время для исследования диффузии водорода все большее распространение получает метод концентрационных волн или метод осцилляции давления (МОД). Этот метод основан на изучении прохождения гармонических колебаний концентрации водорода сквозь мембрану.

Концентрационные волны сильно затухают, однако они обладают всеми свойствами волн, в частности интерференцией и дифракцией. Эти эффекты определяются длиной волн. Поскольку концентрационные волны можно реализовать на очень низких частотах, то, наблюдая их дифракцию, можно исследовать крупные структурные образования, прозрачные для других видов волн. Поэтому появляется принципиальная возможность выявления и анализа различных дефектов и их влияния на диффузию водорода.

Однако первоначально МОД был применен для измерения коэффициента диффузии водорода в металле как метод, менее уязвимый в плане влияния поверхностных процессов [II], чем метод установления потока. Действительно, поскольку в МОД давление над входной стороной меняется всего на 5-10% относительно некоторого стационарного уровня, этот метод на первый взгляд кажется существенно корректнее. Тем не менее, межфазовые процессы могут сами вносить некоторую добавку в измеряемый сдвиг фаз, поэтому степень их влияния необходимо оценивать. Сопоставительный анализ МУП и МОД будет произведен ниже. В рамках же задачи с граничными условиями первого рода МОД описывается следующим образом.

Если на входе мембранны концентрация меняется по закону

$$c_\ell(t) = \frac{A_0}{2} (1 + \sin \omega t), \quad (\text{П.2.1})$$

где A_0 - амплитуда, ω - частота колебания, то после прохождения через мембрану получается волна с той же частотой, но с меньшей амплитудой и со сдвигом фазы. Поток на выходе

$$\begin{aligned} \tilde{J}_0(t) = & \frac{D A_0}{2\ell} \left(\sin \omega t + 2\omega \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \times \right. \\ & \times \left. \frac{\left(\frac{n\pi}{\ell}\right)^2 D \left(\cos \omega t - \exp \left[-\left(\frac{n\pi}{\ell}\right)^2 D t \right] + \omega \sin \omega t \right)}{\frac{n^4 \pi^4 D^2}{\ell^4} + \omega^2} \right). \end{aligned} \quad (\text{П.2.2})$$

Колебания происходят относительно уровня

$$\tilde{J}_0(t) = \frac{D A_0}{2\ell} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{\ell^2}\right) \right]. \quad (\text{II.2.3})$$

При больших временах устанавливаются колебания с постоянными амплитудой и сдвигом фазы

$$\tilde{J}_0(t) = A \sin(\omega t - \varphi). \quad (\text{II.2.4})$$

Амплитуда

$$A = \frac{(DS_{\text{поб}} C_0 / l)(l \sqrt{\omega / D})}{2[\sinh^2(l \sqrt{\omega / 2D}) + \sin^2(l \sqrt{\omega / 2D})]^{1/2}} \quad (\text{II.2.5})$$

Сдвиг фазы

$$\varphi = \arcsin \left[\frac{\cos(z) \operatorname{sh}(z) - \sin(z) \operatorname{ch}(z)}{\left[2(\operatorname{sh}^2(z) + \sin^2(z)) \right]^{1/2}} \right] \quad \text{где } z = \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \quad (\text{II.2.6})$$

На рис.3 приведены амплитудная и частотная характеристики мембраны, рассчитанные для различных значений коэффициента

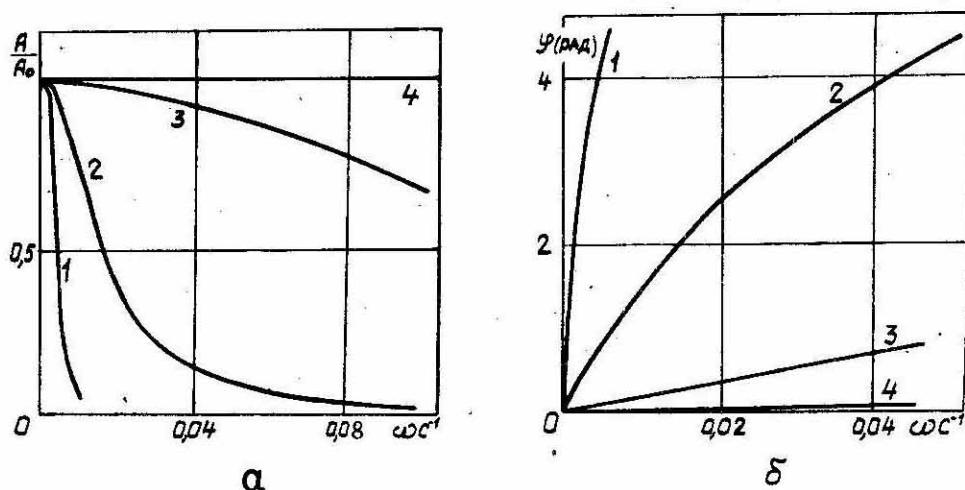


Рис.3. Амплитудная (а) и фазовая (б) характеристики мембраны: 1 - $D = 10^{-8} \text{ см}^2 \text{c}^{-1}$; 2 - $D = 10^{-7} \text{ см}^2 \text{c}^{-1}$; 3 - $D = 10^{-6} \text{ см}^2 \text{c}^{-1}$; 4 - $D = 10^{-5} \text{ см}^2 \text{c}^{-1}$

диффузии D . Видно, что мембрану можно использовать как фильтр низких частот, причем чем выше коэффициент диффузии, тем шире полоса пропускания. При наличии нескольких каналов диффузии подобные характеристики позволяют однозначно решить проблему разложения диффузионного процесса на элементарные составляющие.

При достаточно больших ω , таких, что $\ell \sqrt{\frac{\omega}{2D}} > \frac{\pi}{2}$, величина фазового сдвига может быть аппроксимирована выражением

$$\varphi = \ell \sqrt{\frac{\omega}{2D}} - \frac{\pi}{4} . \quad (\text{П.2.7})$$

На рис.4 приведены зависимости $\varphi(\omega)$, описываемые (П.2.6) и (П.2.7), и экспериментальные зависимости $\varphi(\omega)$, полученные авторами [II] для никелевой мембраны толщиной 0,25 мм. При высоких частотах экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую с наклоном $3,92 \text{ c}^{1/2}$. Пунктирная линия показывает сдвиг фазы, вычисленный по (П.2.7), а сплошная - по (П.2.6) при условии,

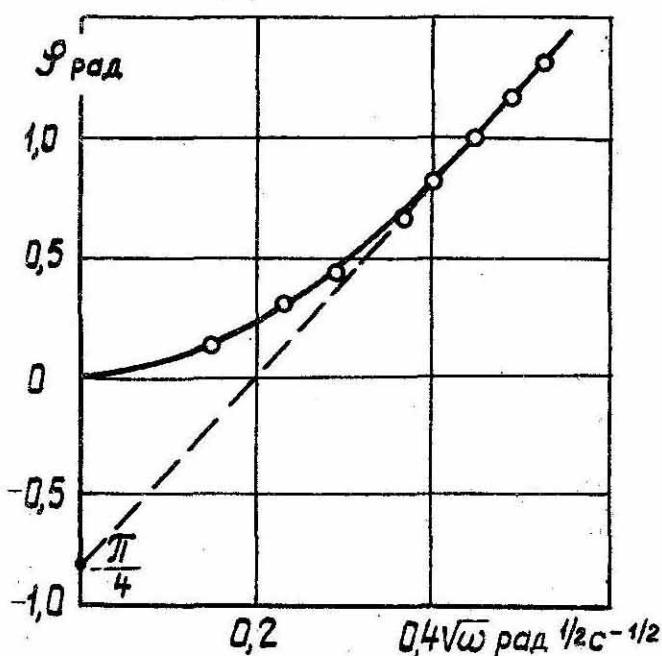


Рис.4. Теоретические и экспериментальные зависимости $\varphi(\omega)$ [6]

что величина $\ell(\sqrt{2D}) = 3,92 \text{ c}^{1/2}$.

В то же время очевидно, что при малых колебаниях давления, а следовательно, и концентрации, на входной стороне мембраны практический интерес для экспериментатора представляет область малых ω , поскольку и без того малая амплитуда колебаний потока на выходе быстро уменьшается с увеличением частоты.

В области малых частот путем несложных преобразований (П.2.6) можно получить, что с точностью до малых второго порядка сдвиг фазы описывается простым выражением

$$\varphi = \frac{\omega \ell^2}{6D} . \quad (\text{П.2.8})$$

Таким образом, измеряя сдвиг фазы φ и зная частоту ω , по (П.2.8) легко определить коэффициент диффузии.