

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXX

1988

№ 11

УДК 541.64:532.72

МЕТОД НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ ДИФФУЗИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ В ПОЛИЭТИЛЕН

Лухин А. С., Розно А. Г., Громов В. В.

На примере системы азотная кислота – ПЭ излагаются основы применения нового метода электрических измерений – «акустического зондирования» к изучению диффузии примеси в твердой матрице. Предлагаемый метод позволяет контролировать распределение диффузанта по толщине образца без его разрушения в течение всего процесса. Областью наиболее корректного применения являются объекты с малой концентрацией примеси.

Предложенный в данной работе метод контроля содержания примеси (диффузанта) в материале основан на регистрации влияния примеси на проводимость образца. В отличие от ранее применявшихся методов изучения диффузии, использующих измерения проводимости материалов с различным содержанием диффузанта [1], предлагаемый метод позволяет определить распределение концентрации диффузанта по толщине образца и его изменение во времени.

Система азотная кислота – ПЭ выбрана для демонстрации возможностей метода по трем причинам: низкая растворимость диффузанта и отсюда его малые концентрации соответствуют области наиболее эффективного применения метода; наличие большого числа экспериментальных данных подтверждает достоверность полученных результатов; практическая важность системы полимер – агрессивная среда.

В основе метода измерения лежит явление накопления заряда в неоднородном образце, к которому приложено внешнее электрическое поле. Процесс описывается уравнением

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\sigma E) = 0,$$

где $\rho(x)$ – плотность объемного заряда, $\sigma(x)$ – проводимость, $E(x)$ – напряженность поля в объеме образца. $E(x)$ является суммой напряженности внешнего поля E_0 и напряженности поля, создаваемого объемным зарядом. Эксперименты показали, однако, что $E(x)$ и E_0 отличаются друг от друга не более чем на 10%, поэтому можно написать

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\rho}{\tau} + \frac{\partial \sigma}{\partial x} E_0 = 0, \quad (1)$$

где $\tau = \epsilon \epsilon_0 / \sigma$.

Для практического использования можно выделить два диапазона времени накопления заряда: $t \ll \tau$ и $t \gg \tau$. В первом случае

$$\rho = -\frac{\partial \sigma}{\partial x} E_0 t \quad (2)$$

После снятия внешнего поля объемный заряд создает поле E_ρ , измерив которое, можно определить распределение проводимости. Из соотношения Пуассона $\rho = \epsilon \epsilon_0 \frac{\partial E_\rho}{\partial x}$ и выражения (2) получим

$$E_\rho(x) - E_\rho(h) = -\frac{E_0 t}{\epsilon \epsilon_0} (\sigma(x) - \sigma(h)), \quad (3)$$

где h — толщина образца.

В случае $t \gg \tau$ из выражения (2), где $\partial \rho / \partial t = 0$ (стационарный случай), имеем

$$\frac{\partial E_\rho}{\partial x} - \frac{1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial x} E_0, \quad E_\rho(x) - E_\rho(h) = -E_0 \ln \frac{\sigma(x)}{\sigma(h)} \quad (4)$$

Таким образом, измеряя пространственное распределение поля в объеме образца, можно определить распределение проводимости.

Зависимость проводимости от концентрации диффузанта в общем случае может иметь сложный вид, и ее точный теоретический анализ невозможен. При малых концентрациях примеси представляется оправданной линейная зависимость. Приняв эту гипотезу, которая, конечно, подлежит последующей проверке, получим

$$\sigma(x) = \sigma_0 + A c(x) \quad (5)$$

В результате из соотношения (3) имеем

$$E_\rho(x) - E_\rho(h) = -\frac{A}{\epsilon \epsilon_0} E_0 t c(x) \quad (6)$$

Здесь было использовано то обстоятельство, что на начальном этапе диффузии $\sigma(h) = \sigma_0$. Соотношению (4) соответствует

$$E_\rho(x) - E_\rho(h) = -\frac{A}{\sigma_0} E_0 c(x) \quad (7)$$

Необходимо отметить, что уравнение (7) применимо в случае $\sigma_0 \gg A c(0)$, т. е. при значительной величине проводимости материала в отсутствие примеси.

Для измерения пространственного распределения напряженности электрического поля в объеме образцов использовали метод «акустического зонда» [2, 3]. Метод заключается в измерении электрического сигнала, генерируемого исследуемым образцом при прохождении через него волны деформации специальной формы. При этом зависимость измеряемого напряжения от времени однозначно соответствует зависимости напряженности поля в образце от координаты.

На рис. 1 показано распределение деформации в процессе зондирования. Видно, что фронт акустической волны, который движется со скоростью звука, делит образец на две части: перед фронтом $S_0 = 0$ за фронтом деформация постоянна и $S_0 \approx 10^{-6}$. Пространственная ширина фронта $\Sigma = 5 \cdot 10^{-5}$ м. При этом последовательные смещения частей образца за фронтом вызывают электрический сигнал в цепи измерения. Преобразование измеряемой величины $E_\rho(x)$ в регистрируемую $U(t)$ выражается соотношением

$$U(t) = \int_0^h E_\rho(x) \Phi(x, t) dx, \quad (8)$$

где функция

$$\Phi(x, t) = K \exp \left\{ -\frac{(x-vt)^2}{2\Sigma^2} \right\} \quad (9)$$

(K определяется калибровкой, v — скорость звука (для ПЭ $v \approx 2,35 \cdot 10^3$ м/с)).

Используя выражение (9), удобно представить формулу (8) в виде

$$E_i(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \Sigma} \int_0^h E_\rho(z) \exp \left\{ -\frac{(x-z)^2}{2\Sigma^2} \right\} dz \quad (10)$$

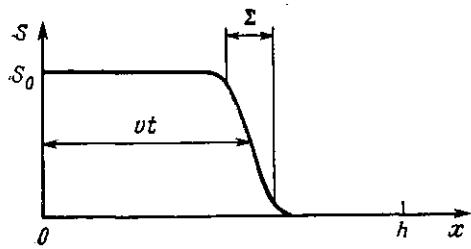


Рис. 1

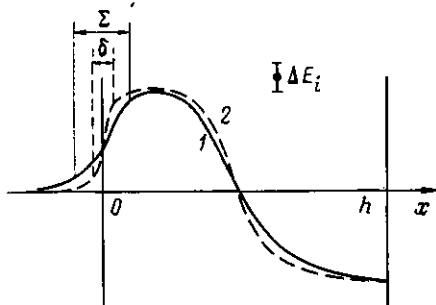


Рис. 2

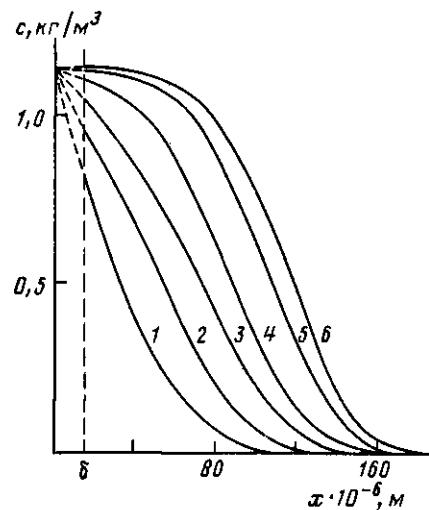


Рис. 3

Рис. 1. Распределение деформации $S(x, t)$ по толщине образца в процессе акустического зондирования. $S_0 \approx 10^{-6}$; $\Sigma = 5 \cdot 10^{-5}$ м; $v = 2,35 \cdot 10^3$ м/с

Рис. 2. Экспериментальное (1) и «восстановленное» (2) распределение электрического поля в образце (2). ΔE_i — ошибка измерения $E_i(x)$; δ — пространственное разрешение метода.

Рис. 3. Распределение концентрации азотной кислоты в ПЭ при временах диффузии 10 (1), 20 (2), 35 (3), 60 (4), 90 (5) и 120 мин (6). Штриховой линией показан гипотетический ход кривых в «зоне неопределенности»

Выражение (10) позволяет оценить аппаратурное искажение измеряемой величины. С его помощью можно по «измеренной» величине напряженности поля $E_i(x)$ «восстановить» истинную величину $E_p(x)$. Ограничением является ошибка регистрации электрического сигнала $U(t)$, которую можно представить как ошибку измерения $E_i(x) - \Delta E_i$. Этот параметр, определяемый как чувствительность измерительной системы, равен $\sim 10^5$ В/м.

Важной характеристикой метода является пространственное разрешение. Для данного исследования эта величина эквивалентна толщине приповерхностного слоя, в котором напряженность поля не может быть определена. Этот параметр (δ) непосредственно связан с чувствительностью и шириной фронта волны

$$\frac{\Delta E_i}{E_i(0)} = \frac{\delta}{\Sigma} \quad (11)$$

Смысл выражений (11) очевиден: в пределах слоя δ ошибка «восстановления» $E_p(x)$ порядка самой величины.

Существенными характеристиками метода являются отсутствие воздействия процесса измерения на образец и измеряемую величину, что определяется малой величиной деформации ($\sim 10^{-6}$); а также быстродействие — длительность процесса измерения, определяемая временем автоматической записи данных, не превышает $\sim 1-2$ с.

Исследование диффузии состояло из двух этапов. Образец ПЭНП толщиной $2 \cdot 10^{-4}$ м находился в контакте с азотной кислотой (концентрация 70 вес. %); время контакта составляло от 5 до 120 мин. Образец, содержащий диффузант, помещали во внешнее электрическое поле напряженностью $3 \cdot 10^7$ В/м, время поляризации составляло 1 мин. При этом возникал объемный заряд, и неоднородное электрическое поле, создаваемое

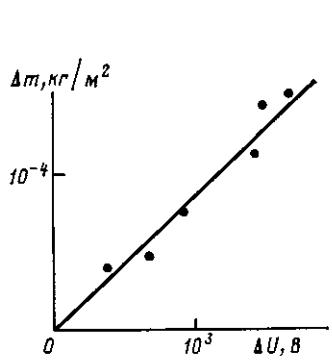


Рис. 4

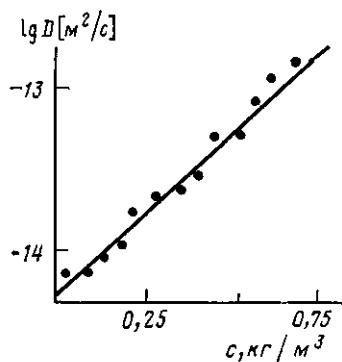


Рис. 5

Рис. 4. Градуировка шкалы концентрации в абсолютных единицах методом взвешивания. $\Delta m(t) = \int_0^h c(x, t) dx$ – изменение веса образца в процессе диффузии; $\Delta U(t) = \int_0^h [E_p(x) - E_p(h)] dx$ – величина, непосредственно определяемая при «акустическом зондировании»

Рис. 5. Концентрационная зависимость коэффициента диффузии 70%-ной азотной кислоты в ПЭНП 10803-020

им, измеряли после снятия внешнего поля методом «акустического зонда». «Восстановление» $E_p(x)$ по экспериментальной кривой $E_i(x)$ проводили методом простой итерации [4]

$$E_0(x) = E_i(x)$$

$$E_{K+1}(x) = E_K(x) + E_i(x) - \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x-z) E_K(z) dz, \quad K=0, \dots, \infty,$$

где $\psi(x-z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Sigma} \exp\left\{-\frac{(x-z)^2}{2\Sigma^2}\right\}$, $E_K(x)$ – распределение на K шаге восстановления.

На рис. 2 показаны экспериментально определенная величина $E_i(x)$, ошибка измерения ΔE_i и восстановленная кривая $E_p(x)$. Величина δ , полученная из соотношения (11), составляет $\sim 15 \cdot 10^{-6}$ м и, как было отмечено выше, определяет зону, в которой распределение напряженности поля неизвестно. Однако следует отметить одно свойство преобразования (10)

$$\int_{-\infty}^h E_i(x) dx = \int_0^h E_p(z) dz \quad (12)$$

На рис. 3 показаны распределения концентрации диффузанта в материале в различные моменты времени. Для установления абсолютной шкалы концентрации приводили эксперименты по взвешиванию образцов. На рис. 4 представлена зависимость изменения веса образца с диф-

фузантом и величины $\int_0^h (E(x) - E(h)) dx$. Как следует из формулы (12), для определения последней ограничения, связанные с конечным пространственным разрешением, не имеют места.

Из рис. 4 следует, что введение соотношения (5) оправдано; коэффициент связи $(E(x)-E(h))$ и $c(x)$ составляет $(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^7$ (В/м)/ $(\text{кг}/\text{м}^3)$.

Полученные кривые распределения концентрации имеют «аномальный» характер в зоне $\sim (50-60) \cdot 10^{-6}$ м от поверхности, который может быть объяснен наличием макродефектов в приповерхностном слое и связанным с этим недиффузионным переносом примеси. Наличие «слоя неопределенности» толщиной $\sim 15 \cdot 10^{-6}$ м не дает возможности зарегистрировать ход концентрации непосредственно у поверхности образца; участки кривых на рис. 3, показанные штриховой линией, построены, исходя из необходимости постоянства концентрации диффузанта на поверхности.

По экспериментальным кривым (рис. 3) определяли величины $\frac{\partial c}{\partial t}(x, t)$,

$\frac{\partial c}{\partial x}(x, t)$ и $c(x, t)$ в области координат $x > 60 \cdot 10^{-6}$ м. По соотношению

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_x^\infty c dx = -D(c) \frac{\partial c}{\partial x}$$

определяли коэффициент диффузии (рис. 5). Величина коэффициента диффузии D_0 (при $c \rightarrow 0$), очевидно, определяется наиболее точно и составляет $7 \cdot 10^{-15}$ м $^2/\text{с}$. Данная величина, как и диапазон ее изменений с ростом концентрации, согласуется с литературными данными [1].

Метод исследования диффузии, предлагаемый в настоящей статье, обладает преимуществом, характерным для методов исследования, основанных на измерении проводимости диэлектриков — большой чувствительностью по концентрации (в данном случае 10^{-2} вес.%) и универсальностью в отношении вида примеси. Так, для полимеров он позволяет уверенно выявить наличие неоднородного распределения примесей, даже весьма близких по химическому составу к веществу образца. Это свойство связано с решающим слиянием структурных дефектов на проводимость полимеров [5]. Возможность непосредственной регистрации «фронта» примеси в процессе диффузии дает возможность точного определения коэффициента диффузии при малых концентрациях.

К недостаткам метода, также характерным для измерений электропроводности, относится необходимость дополнительных исследований концентрационной зависимости проводимости при значительных концентрациях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мусеев Ю. В., Заиков Г. Е. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. М., 1979. С. 105.
2. Розно А. Г., Громов В. В. // Письма в ЖТФ. 1979. Т. 5. № 11. С. 648.
3. Розно А. Г., Громов В. В. // Изв. АН ССР. Сер. физ. 1986. Т. 50, № 3. С. 446.
4. Василенко Г. И., Тараторин А. М. Восстановление изображений. М., 1986. С. 131.
5. Dallacasa V., Paracchini C. // Proc. of II Inter. Conf. on Conduct. and Breakdown in Sol. Dielectr., Erlangen, 1986. P. 21.

Институт физической химии
АН ССР

Поступила в редакцию
9.VI.1987

METHOD OF NONDESTROYING CONTROL OF DIFFUSION OF NITRIC ACID INTO POLYETHYLENE

Lukhin A. S., Rozno A. G., Gromov V. V.

Summary

The bases of application of a new method of electrical measurements — «acoustic probing» — to study the diffusion of an impurity in a solid matrix are described for the nitric acid — PE system. This method permits to control the diffusate distribution in the sample thickness without its fracture in the course of all the process. The region of the most correct application are subjects having the low impurity concentration.