

ФАЗОГРАНИЧНЫЙ ОБМЕН И НЕСТАЦИОНАРНАЯ ДИФФУЗИЯ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА В МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛЕНКЕ I. АНАЛИЗ ТОКОВОГО ТРАНЗИЕНТА

© 2015 Н. Б. Морозова, А. В. Введенский

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 07.09.2015 г.

Аннотация. Развита теория метода потенциостатической катодно-анодной хроноамперометрии процессов инъекции атомарного водорода в металлическую пленку и его последующей экстракции, лимитируемых твердофазным массопереносом. На этапе катодной инъекции учтена возможность замедленного протекания стадии собственно фазограничного обмена водородом между раствором и металлом. Стоком водорода из пленки в проводящую подложку изначально пренебрегали; необратимую сорбцию водорода в ловушках разных типов не учитывали.

Ключевые слова: нестационарная диффузия водорода, катодно-анодная хроноамперометрия, пленочные электроды, фазограничный обмен.

ВВЕДЕНИЕ

Проблемы катодной инъекции, анодной экстракции и необратимой сорбции атомарного водорода в металлах и сплавах традиционно являются объектом повышенного внимания электрохимиков, коррозионистов и материаловедов. Помимо компактных, процесс наводороживания интенсивно исследуется и на пленках металлических систем, главным образом на сплавах Fe [1—9] и Pd [10—12]; последним посвящен детальный обзор [13].

В качестве экспериментальных методов обычно используют различные варианты потенциостатической тонкослойной хроноамперометрии [14—15], реже импедансометрию [16]. В отличие от компактных образцов [12, 17—20], основная проблема решения диффузионной задачи инъекции H в пленку толщиной L обусловлена видом второго граничного условия; а на этапе экстракции — гораздо более сложным начальным условием. Кроме того, при формировании сопряженных задач инъекции/экстракции обычно игнорируются кинетические особенности самой стадии фазограничного обмена атомарного водорода между раствором и металлом. Учет ее конечной скорости, как и ловушечных эффектов, более характерен при описании полубесконечной диффузии [17, 19, 20].

Цель данной работы: аналитическое решение нестационарной диффузионной задачи ступенчатой катодно-анодной хроноамперометрии на ста-

тичном электроде в форме плоской металлической пленки с учетом кинетически обратимой стадии фазограничного проникновения водорода в металл.

Результаты экспериментальных исследований пленочных сплавов систем Pd-Cu и Pd-Ru, базирующиеся на развитом методе анализа, будут приведены в следующих публикациях.

Этап катодной инъекции водорода

Концентрационный профиль, форма хроноамперограммы. Период наводороживания пленки предполагается достаточно малым. Это позволяет, с одной стороны, не учитывать возможности образования гидридной фазы в системе Me-H [21—23], а с другой — пренебрегать захватом водорода ловушками разных типов; для Pd это прежде всего дислокации [24, 25]. Заметим, что для тонких пленок влияние захвата H на его массоперенос вообще полагается несущественным [22]. В то же время продолжительность периода инъекции H в пленку принимается достаточной для того, чтобы собственно электрохимическую стадию разряда H_3O^+ рассматривать как квазиравновесную, игнорируя кинетические особенности* маршрута реакции выделения водорода (РВВ). Это позволяет общую картину явления представить в более простом виде:

* Кинетика РВВ на Pd, а также Pd, Cu- и Pd, Ag-сплавах рассмотрены, к примеру, в [26, 27].



Здесь \bar{H} — атомарный водород внутри пленки, а H — вне ее; диффузионный перенос трактуется как одномерный. Процессы, приводящие к появлению H у наружных сторон пленки, могут быть различны ($H^+ \rightleftharpoons H$; $H_2 \rightleftharpoons 2H$ и т. д.) и здесь не конкретизируются.

Применительно к катодному периоду поляризации пространственно-временной профиль распределения концентрации водорода в пленке находится из решения уравнения:

$$\frac{\partial c_{\bar{H}}(x;t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_{\bar{H}}(x;t)}{\partial x^2}, \quad (1)$$

с начальным условием:

$$c_{\bar{H}}^c(x;t)|_{t=0} = c_{\bar{H}}^c. \quad (2)$$

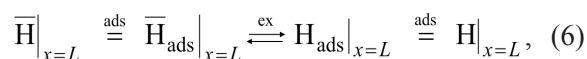
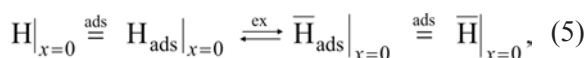
Учтено, что исходная равновесная концентрация \bar{H} в пленке, вообще говоря, может быть отличной от нуля; значение $c_{\bar{H}}^c$ главным образом определяется режимом подготовки образца к опыту. Коэффициент диффузии D водорода в пленке считается постоянной величиной, не зависящей от $c_{\bar{H}}$.

Возможность замедленного фазограничного обмена атомарного водорода со скоростями $\bar{v}_{\bar{H}}^{(b)}$ и $\bar{v}_H^{(b)}$ на каждой из межфазных границ учитывается граничными условиями III рода:

$$\bar{v}_H^{(b)}|_{x=0} - \bar{v}_{\bar{H}}^{(b)}|_{x=0} = -D \frac{\partial c_{\bar{H}}^c(x;t)}{\partial x} \Big|_{x=0}, \quad (3)$$

$$\bar{v}_{\bar{H}}^{(b)}|_{x=L} - \bar{v}_H^{(b)}|_{x=L} = -D \frac{\partial c_{\bar{H}}^c(x;t)}{\partial x} \Big|_{x=L}. \quad (4)$$

Детализируем процессы обмена, трактуя их как трехстадийные и полагая собственно адсорбируемые стадии квазиравновесными:



Форма записи (5) и (6) предполагает, что генерируемый в стадии Фольмера атомарный водород способен адсорбироваться на границе $x = 0$ как в над-, так и подповерхностной форме [2, 28—30], соответственно обозначаемых как H_{ads} и \bar{H}_{ads} . Очень быстрый обменный процесс с участием этих форм водорода можно трактовать, с квантово-химических позиций, как перераспределение между двумя устойчивыми позициями: on top (или bridge) и hollow.

Парциальные скорости процессов фазограничного обмена на межфазных границах пленки при катодной поляризации таковы:

$$\bar{v}_H^{(b)}|_{x=0} = \bar{k}^{(b)}|_{x=0} \cdot \Gamma \Theta_H|_{x=0} = \bar{k}|_{x=0} \cdot \Theta_H|_{x=0}, \quad (7)$$

$$\bar{v}_{\bar{H}}^{(b)}|_{x=L} = \bar{k}^{(b)}|_{x=L} \cdot \Gamma \Theta_{\bar{H}}|_{x=L} = \bar{k}|_{x=L} \cdot \Theta_{\bar{H}}|_{x=L}, \quad (8)$$

$$\bar{v}_H|_{x=0} = \bar{k}^{(b)}|_{x=0} \cdot \gamma|_{x=0} \cdot c_{\bar{H}}^c(x;t)|_{x=0} = \bar{k}|_{x=0} \cdot c_{\bar{H}}^c(x;t)|_{x=0}, \quad (9)$$

$$\bar{v}_{\bar{H}}|_{x=L} = \bar{k}^{(b)}|_{x=L} \cdot \gamma|_{x=L} \cdot c_{\bar{H}}^c(x;t)|_{x=L} = \bar{k}|_{x=L} \cdot c_{\bar{H}}^c(x;t)|_{x=L}. \quad (10)$$

Здесь \bar{k} и $\bar{k}^{(b)}$ — эффективные константы скоростей инжекции и экстракции водорода на каждой из границ, Θ_H — степень заполнения внешней поверхности пленки атомарным водородом, $c_{\bar{H}}^c$ — его объемная молярная концентрация в приповерхностном слое пленки, а γ — константа адсорбционного равновесия. Ясно, что $[\bar{k}|_{x=0}] = [\bar{k}|_{x=L}] =$

моль/см²·с, тогда как $[\bar{k}^{(b)}|_{x=0}] = [\bar{k}^{(b)}|_{x=L}] =$ см/с.

Введем в рассмотрение стационарные приповерхностные концентрации \bar{H} на внутренних сторонах пленки соотношением:

$$c_{\bar{H}}^c(x;t \rightarrow \infty)|_{x=0} = c_{\bar{H}}^{\infty}(\eta^c)|_{x=0}$$

и $c_{\bar{H}}^c(x;t \rightarrow \infty)|_{x=L} = c_{\bar{H}}^{\infty}(\eta^c)|_{x=L}$, где η^c — катодное перенапряжение. Полагая адсорбционные процессы достаточно быстрыми, будем считать, что заполнение поверхности водородом стабилизируется практически сразу после начала поляризации; в итоге

$$\Theta_{\text{H}}|_{x=0} = \left(\bar{k} \Big|_{x=0} / \bar{k} \Big|_{x=0} \right) \cdot c_{\text{H}}^{\infty}(\eta^c) \Big|_{x=0}, \quad (11)$$

$$\Theta_{\text{H}}|_{x=L} = \left(\bar{k} \Big|_{x=L} / \bar{k} \Big|_{x=L} \right) \cdot c_{\text{H}}^{\infty}(\eta^c) \Big|_{x=L}. \quad (12)$$

Сочетая (11) и (12) с (7) и (8), представим граничные условия (3) и (4) в иной форме:

$$\bar{k} \Big|_{x=0} \cdot [c_{\text{H}}^{\infty}(\eta^c) - c_{\text{H}}^c(x;t)] \Big|_{x=0} = -D \frac{\partial c_{\text{H}}^c(x;t)}{\partial x} \Big|_{x=0}, \quad (13)$$

$$\bar{k} \Big|_{x=L} \cdot [c_{\text{H}}^{\infty}(\eta^c) - c_{\text{H}}^c(x;t)] \Big|_{x=L} = D \frac{\partial c_{\text{H}}^c(x;t)}{\partial x} \Big|_{x=L}. \quad (14)$$

Решение уравнения (1) с учетом (2), (13) и (14) чрезвычайно громоздко. Примем на данном этапе рассмотрения, что граница пленка/подложка непроницаема для $\bar{\text{H}}$, т. е. $\bar{k} \Big|_{x=L} = 0$, а потому граничное условие (14) сильно упрощается:

$$\frac{\partial c_{\text{H}}^c(x;t)}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0. \quad (15)$$

Это позволяет найти в преобразованном по Лапласу виде концентрационный профиль $\bar{\text{H}}$ в пленке:

$$c_{\text{H}}^c(x;s) = \frac{c_{\text{H}}^c}{s} + \frac{\bar{k} [c_{\text{H}}^{\infty}(\eta^c) - c_{\text{H}}^c]}{s} \times \frac{\text{ch} \left[\frac{s^{1/2}}{D^{1/2}} (L-x) \right]}{\bar{k} \cdot \text{ch} \left(\frac{Ls^{1/2}}{D^{1/2}} \right) + s^{1/2} D^{1/2} \cdot \text{sh} \left(\frac{Ls^{1/2}}{D^{1/2}} \right)}, \quad (16)$$

где $\text{sh}(y)$ и $\text{ch}(y)$ — гиперболические функции, а s — параметр преобразования; индекс $x=0$ у константы скорости здесь и далее опущен.

Не вдаваясь в детали процедуры получения обратного преобразования Лапласа от дробно-рациональной функции, приведем итоговые выражения для пространственно-временного распределения $\bar{\text{H}}$ по пленке и градиента концентрации водорода при $x=0$:

$$c_{\text{H}}^c(x;t) = c_{\text{H}}^c + [c_{\text{H}}^{\infty}(\eta^c) - c_{\text{H}}^c] \times \left[1 + \frac{2\bar{k}}{D^{1/2}} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\text{ch} \left[\frac{s_k^{1/2}}{D^{1/2}} (L-x) \right] \cdot e^{s_k t}}{\left[\left(1 + \frac{\bar{k}L}{D} \right) \text{sh} \left(\frac{Ls_k^{1/2}}{D^{1/2}} \right) + \frac{s_k^{1/2}}{D^{1/2}} \cdot \text{ch} \left(\frac{Ls_k^{1/2}}{D^{1/2}} \right) \right]} \right], \quad (17)$$

$$\frac{\partial c_{\text{H}}^c(x;t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = -\frac{2\bar{k}}{D^{1/2}L} [c_{\text{H}}^{\infty}(\eta^c) - c_{\text{H}}^c] \times \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\text{sh} \left[\frac{Ls_k^{1/2}}{D^{1/2}} \right] \cdot e^{s_k t}}{\left(1 + \frac{\bar{k}L}{D^{1/2}} \right) \text{sh} \left(\frac{Ls_k^{1/2}}{D^{1/2}} \right) + \frac{s_k^{1/2}L}{D^{1/2}} \cdot \text{ch} \left(\frac{Ls_k^{1/2}}{D^{1/2}} \right)}. \quad (18)$$

Здесь s_k — корни трансцендентного уравнения:

$$\text{cth} \left(\frac{Ls^{1/2}}{D^{1/2}} \right) = -\frac{s^{1/2}D^{1/2}}{\bar{k}}, \quad (19)$$

которые можно найти численным решением, лишь изначально зная D и \bar{k} . Тем самым в принципе исключается возможность их определения путем анализа формы экспериментальной хроноамперограммы, используя соотношение [18]:

$$i_c(t; \eta^c) = i_c^{\infty}(\eta^c) + FD \left. \frac{\partial c_{\text{H}}^c(x;t)}{\partial x} \right|_{x=0}. \quad (20)$$

Для поиска асимптотических форм i_c, t — зависимости, отражающих кинетические особенности процесса наводороживания и способных служить основой для определения D и \bar{k} , целесообразно вернуться к выражению (16).

Диффузионная кинетика инжекции водорода.

Примем выполнимость условия:

$$\bar{k} \cdot \text{ch} \left(\frac{Ls^{1/2}}{D^{1/2}} \right) \gg s^{1/2} D^{1/2} \cdot \text{sh} \left(\frac{Ls^{1/2}}{D^{1/2}} \right). \quad (21)$$

Оно справедливо, если помимо достаточно больших значений \bar{k} , еще и $(Ls^{1/2}/D^{1/2}) \ll 1$, или, что то же самое, $L \ll \delta_{\text{дифф}}$, где $\delta_{\text{дифф}} = (\pi Dt)^{1/2}$ — глубина диффузного проникновения $\bar{\text{H}}$ в металл. Осуществив обратное преобразование Лапласа от (16) с учетом (21), получим выражение для концентрации:

$$c_{\text{H}}^c(x;t) = c_{\text{H}}^c + \frac{2}{\pi} [c_{\text{H}}^{\infty}(\eta^c) - c_{\text{H}}^c] \times \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \cdot \frac{\sin \left(\frac{2k-1}{2} \right) \cdot \frac{\pi x}{L}}{\left(\frac{2k-1}{2} \right)} \cdot e^{-\pi^2 \left(\frac{2k-1}{2} \right)^2 \frac{Dt}{L^2}}, \quad (22)$$

откуда:

$$\frac{\partial c_{\text{H}}^c(x;t)}{\partial x} = -\frac{2}{\pi} [c_{\text{H}}^{\infty}(\eta^c) - c_{\text{H}}^c] \times \sum_{k=1}^{\infty} \cos \left[\left(\frac{2k-1}{2} \right) \cdot \frac{\pi x}{L} \right] \cdot e^{-\pi^2 \left(\frac{2k-1}{2} \right)^2 \frac{Dt}{L^2}}. \quad (23)$$

Если ограничиться в (23) лишь первым слагаемым, то с учетом (20):

$$i_c(t; \eta^c) = i_c^\infty(\eta^c) + \frac{2FD}{L} \times [c_{\bar{H}}^\infty(\eta^c) - c_{\bar{H}}^c] \cdot e^{-\frac{\pi^2 Dt}{4L^2}} \quad (24)$$

Линеаризация зависимости (24) в полулогарифмических координатах позволяет, зная L , определить D при заданном перенапряжении η^c , а затем вычислить и величину $[c_{\bar{H}}^\infty(\eta^c) - c_{\bar{H}}^c]$.

Фазограничная кинетика инъекции водорода. Теперь условие (21) меняется на обратное, чему благоприятствуют низкие значения \bar{k} , а также большие D и малые времена катодной поляризации; как результат $\delta_{\text{дифф}} \ll L$. При этом:

$$\frac{\partial c_{\bar{H}}^c(x; t)}{\partial x} = -\frac{\bar{k}}{D} [c_{\bar{H}}^\infty(\eta^c) - c_{\bar{H}}^c] \times \left[1 + \frac{1}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin(2k-1)\pi \left(1 - \frac{x}{L}\right)}{(2k-1)} \cdot e^{-\frac{\pi^2(2k-1)^2 Dt}{L^2}} \right], \quad (25)$$

однако при $x = 0$ зависимость градиента концентрации от времени вообще исчезает. Соответственно получаемое из (20) выражение для тока:

$$i_c(\eta^c) = i_c^\infty(\eta^c) + F\bar{k} \cdot [c_{\bar{H}}^\infty(\eta^c) - c_{\bar{H}}^c] \quad (26)$$

отвечает сугубо начальному периоду процесса инъекции водорода, не осложненному диффузионным переносом в пленке.

Инъекция водорода в режиме смешанной диффузионно-фазограничной кинетики. Дадим приближенное решение данной задачи, также базирующееся на выражении (16), но использующее разложение в ряд:

$$\text{sh}(y) = y + \frac{y^3}{3!} + \frac{y^5}{5!} + \dots \approx y, \quad (27a)$$

$$\text{ch}(y) = 1 + \frac{y^2}{2!} + \frac{y^4}{4!} + \dots \approx 1 + \frac{y^2}{2}, \quad (27b)$$

которое применимо при $y < 1$.

В данном случае $y = Ls^{1/2}/D^{1/2}$, а потому формулы (27a) и (27b) справедливы, если выполняется соотношение $L < \delta_{\text{дифф}}$, отражающее специфику массопереноса в достаточно тонкой пленке.

Сочетая (16), (27a) и (27b), получим в итоге:

$$\left. \frac{dc_{\bar{H}}^c(x; s)}{dx} \right|_{x=0} = -\frac{[c_{\bar{H}}^\infty(\eta^c) - c_{\bar{H}}^c]}{s} \times \frac{1}{\left[1 + s \left(\frac{L^2}{2D} + \frac{L}{\bar{k}} \right) \right]} \quad (28)$$

Взяв обратное преобразование Лапласа, и привлекая (20), приходим к приближенному уравнению хроноамперограммы для режима смешанной диффузионно — фазограничной кинетики:

$$i_c(t; \eta^c) = i_c^\infty(\eta^c) + \frac{F\bar{k} [c_{\bar{H}}^\infty(\eta^c) - c_{\bar{H}}^c]}{\left(1 + \frac{\bar{k}L}{2D} \right)} \cdot e^{-\frac{\bar{k}t}{\left(1 + \frac{\bar{k}L}{2D} \right) L}} \quad (29)$$

Использование (29) позволяет графически линеаризовать катодную хроноамперограмму в координатах:

$$\ln \left[\frac{i_c(t; \eta^c) - i_c^\infty(\eta^c)}{i_c(0; \eta^c) - i_c^\infty(\eta^c)} \right] = -\frac{bt}{L}, \quad (30)$$

где параметр $b = \bar{k} / \left(1 + \bar{k}L/2D \right)$, а

$$i_c(0; \eta^c) = \frac{F\bar{k} [c_{\bar{H}}^\infty(\eta^c) - c_{\bar{H}}^c]}{\left(1 + \frac{\bar{k}L}{2D} \right)} = Fb [c_{\bar{H}}^\infty(\eta^c) - c_{\bar{H}}^c] \quad (31)$$

Спрямление i_c , t -зависимости в форме (30) дает возможность найти параметр b , а затем, используя

(31), можно вычислить $[c_{\bar{H}}^\infty(\eta^c) - c_{\bar{H}}^c]$; раздельное

определение \bar{k} и D в данном случае невозможно. Такая ситуация имеет место, если смешанный диффузионно-фазограничный контроль сохраняется в течение всего периода инъекции водорода в пленку, при этом на i_c t -зависимости будет наблюдаться лишь один линейный участок. Однако в случае, когда кинетика процесса наводороживания меняется во времени, вероятно появление уже двух линейных участков с разными наклонами.

Действительно, при $\left(\frac{\bar{k}L}{2D} \right) \gg 1$ инъекция \bar{H}

является сугубо диффузионной, а потому:

$$i_c(t; \eta^c) = i_c^\infty(\eta^c) + \frac{2FD}{L} [c_{\bar{H}}^\infty(\eta^c) - c_{\bar{H}}^c] \cdot e^{-\frac{2Dt}{L^2}} \quad (32)$$

Использование (32) открывает возможность путем линеаризации хроноамперограммы в полупологарифмических координатах найти D и оценить

параметр $[c_{\bar{H}}^{\infty}(\eta^c) - c_{\bar{H}}^c]$, а значит установить уро-

вень наводороживания металла. Отличие выражения (32) от более точной формулы (24) невелико и определяется различием между $\pi^2/4$ и 2.

В случае, когда $\left(\frac{\bar{k}L}{2D}\right) \ll 1$, что справедливо при

значительной заторможенности процесса внедрения водорода в пленку, формула (29) вновь упрощается:

$$i_c(t; \eta^c) = i_c^{\infty}(\eta^c) + F\bar{k} [c_{\bar{H}}^{\infty}(\eta^c) - c_{\bar{H}}^c] \cdot e^{-\frac{\bar{k}t}{L}}, \quad (33)$$

но основным параметром, определяющим экспоненциальный спад тока, теперь является \bar{k} . Однако кинетика процесса наводороживания остается смешанной, поскольку ток меняется во времени. Лишь при $t \rightarrow 0$ внедрение водорода в пленку контролируется собственно фазограничной реакцией, и при этом формула (33) переходит в (28); данная ситуация едва ли может быть выявлена экспериментально.

Отметим, что знание \bar{k} позволяет, привлекая независимо полученные результаты о стационарной степени заполнения поверхности пленки водородом $\Theta_{\bar{H}}^{\infty}(\eta^c)$, а также полагая, что $c_{\bar{H}}^{\infty}(\eta^c) \gg c_{\bar{H}}^c$, найти и параметр \bar{k} по формуле (11). Последнее открывает возможность оценки эффективной константы равновесия $K = \bar{k} / \bar{k}$ стадии фазограничного обмена, обычно выпадающей из кинетического рассмотрения.

Этап анодной экстракции водорода

Ограничимся рассмотрением ситуации, когда экстракция \bar{H} контролируется только диффузионным подводом из глубины пленки к межфазной границе; ионизация атомарного водорода протекает квазиравновесно. Концентрация по \bar{H} может быть получена решением диффузионной задачи:

$$\frac{\partial c_{\bar{H}}^a(x; \tau)}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c_{\bar{H}}^a(x; \tau)}{\partial x^2} \quad (\tau \geq t_c), \quad (34)$$

с начальным условием:

$$c_{\bar{H}}^a(x; \tau) \Big|_{\tau=0} = c_{\bar{H}}^c(x; t) \Big|_{t=t_c}. \quad (35)$$

Здесь $\tau = t - t_c$, а концентрационный профиль по \bar{H} на этапе инъекции водорода в пленку задается формулой (22).

Граничные условия задачи таковы:

$$c_{\bar{H}}^a(x; \tau) \Big|_{x=0} = 0, \quad (36)$$

$$\frac{\partial c_{\bar{H}}^a(x; \tau)}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0. \quad (37)$$

Первое предполагает достижение предельно-диффузионного режима доставки \bar{H} из глубины образца к его внешней поверхности, а второе — отсутствие каких-либо процессов с участием \bar{H} на границе пленки с подложкой; для этапа инъекции это было условие (15).

Не вдаваясь в детали, приведем итоговое выражение для анодного концентрационного профиля:

$$c_{\bar{H}}^a(x; \tau) = \frac{2}{\pi} \left(\sum_{k=1}^{\infty} c_{\bar{H}}^{\infty}(\eta^c) \cdot e^{-\left(\frac{2k-1}{2}\right)^2 \frac{\pi^2 D \tau}{L^2}} \right) - \left[c_{\bar{H}}^{\infty}(\eta^c) - c_{\bar{H}}^c \right] \cdot e^{-\left(\frac{2k-1}{2}\right)^2 \frac{\pi^2 D (t+\tau)}{L^2}} \cdot \sin\left(\frac{2k-1}{2}\right) \frac{\pi x}{L}, \quad (38)$$

удовлетворяющее условиям (35), (36) и (37). Возвращаясь к текущему моменту времени, выпишем формулу для градиента концентрации на межфазной границе:

$$\frac{\partial c_{\bar{H}}^a(x; t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{2}{L} \sum_{k=1}^{\infty} \left(c_{\bar{H}}^{\infty}(\eta^c) \cdot e^{-\left(\frac{2k-1}{2}\right)^2 \frac{D(t-t_c)}{L^2}} \right) - \left[c_{\bar{H}}^{\infty}(\eta^c) - c_{\bar{H}}^c \right] \cdot e^{-\pi^2 \left(\frac{2k-1}{2}\right)^2 \frac{D(2t-t_c)}{L^2}} \quad (39)$$

Ограничимся первым слагаемым в сумме, полагая $c_{\bar{H}}^{\infty}(\eta^c) - c_{\bar{H}}^c \approx c_{\bar{H}}^{\infty}(\eta^c)$, что допустимо при достаточно заметной инъекции \bar{H} , и получим:

$$\frac{\partial c_{\bar{H}}^a(x; t)}{\partial x} \Big|_{x=0} \approx \frac{2}{L} [c_{\bar{H}}^{\infty}(\eta^c) - c_{\bar{H}}^c] \times \left(e^{\frac{\pi^2 D(t-t_c)}{4L^2}} - e^{-\frac{\pi^2 D(2t-t_c)}{4L^2}} \right). \quad (40)$$

Адаптируя (20) применительно к процессу анодной экстракции, запишем:

$$i_a(t) = i_a^{\infty} + \frac{2FD}{L} [c_{\bar{H}}^{\infty}(\eta^c) - c_{\bar{H}}^c] \times \left(e^{\frac{\pi^2 D(t-t_c)}{4L^2}} - e^{-\frac{\pi^2 D(2t-t_c)}{4L^2}} \right), \quad (41)$$

откуда для момента времени $t = t_c$:

$$i_a(t_c) = i_a^\infty + \frac{2FD}{L} [c_{\text{H}}^\infty(\eta^c) - c_{\text{H}}^e] \times \left(1 - e^{-\frac{\pi^2 D t_c}{4L^2}}\right) \quad (42)$$

Сочетание (41) и (42) приводит к окончательной анодной хроноамперограмме:

$$\left(\frac{i_a(t) - i_a^\infty}{i_a(t_c) - i_a^\infty}\right) = e^{-\frac{\pi^2 D(t-t_c)}{4L^2}} \times \left(1 - e^{-\frac{\pi^2 D t}{4L^2}}\right) / \left(1 - e^{-\frac{\pi^2 D t_c}{4L^2}}\right) \quad (43)$$

графическую обработку которой целесообразно вести в два этапа.

На первом можно пренебречь отличием второго множителя в правой части (43) от единицы, что верно лишь при достаточно заметных значениях t , сопоставимых с t_c . При этом:

$$\ln\left(\frac{i_a(t) - i_a^\infty}{i_a(t_c) - i_a^\infty}\right) \approx -\frac{\pi^2 D(t-t_c)}{4L^2}, \quad (44)$$

а это позволяет сразу найти D , зная L .

На втором этапе полученное значение D используется в ходе графической линеаризации общей формулы (41), для удобства представленной в виде:

$$\ln[i_a(t) - i_a^\infty] = \ln\left(\frac{2FD}{L} [c_{\text{H}}^\infty(\eta^c) - c_{\text{H}}^e]\right) + \ln\left(e^{-\frac{\pi^2 D(t-t_c)}{4L^2}} - e^{-\frac{\pi^2 D(2t-t_c)}{4L^2}}\right), \quad (45)$$

причем значение $\pi^2 D/4L^2$ уже используется как параметр. Теперь по величине отрезка, отсекаемого на оси ординат, можно рассчитать параметр $[c_{\text{H}}^\infty(\eta^c) - c_{\text{H}}^e]$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Графическая обработка катодно-анодных хроноамперограмм последовательно текущих процессов инъекции атомарного водорода в металлическую пленку с его обратной экстракцией позволяет установить их кинетику. Несмотря на то, что при этом может быть найден один и тот же набор экспериментальных характеристик (коэффициент твердофазной диффузии D и изменение концентрации $[c_{\text{H}}^\infty(\eta^c) - c_{\text{H}}^e]$ внедренного в пленку при данном перенапряжении η^c атомарного водорода), анало-

гичные измерения на компактных образцах позволяют определить только произведения данных параметров.

Благодаря более простой форме представления токового транзиента, возможности метода катодной хроноамперометрии процесса инъекции водорода в пленку несколько шире. Его использование дает возможность дополнительно оценить эффективные константы скоростей прямого и обратного процессов в стадии фазограничного проникновения водорода в металл, а также вычислить для нее концентрационную константу равновесия, если независимым методом найдена степень заполнения поверхности металла атомарным водородом.

Исследование выполнено при поддержке Минобрнауки РФ в рамках Госзадания вузам в сфере научной деятельности на 2014—16 гг. (проект № 675), а также работа поддержана грантом РФФИ № 13-08-12408.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Devanathan M. A.V., Stashurski Z. Y. // *Electrochem. Soc.*, 1964, vol. 111, № 5, p. 619.
2. Bockris J. O.M., Mc. Breen J., Nanis L. // *Electrochem. Soc.*, 1965, vol. 112, № 10, p. 1025.
3. Рыбкина А.А., Малеева М. А., Маршаков А. И. // *Коррозия: материалы, защита*, 2012, № 1, с. 7—12.
4. Abd Elhamid M. H., Ateya B. G., Pickering H. W. // *Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, № 8, p. 2959.
5. Кардаш Н. Б., Батраков В. В. // *Защита металлов*, 2000, т. 36, № 1, с. 64—66.
6. Al-Faqees F.M., Weil K. G., Pickering H. W. // *Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, № 5, p. B211.
7. Цыганкова Л. Е., Кузнецова Е. Г., Кузнецов Ю. И. // *Коррозия: материалы, защита*, 2008, № 2, с. 26—30.
8. Цыганкова Л. Е., Кузнецова Е. Г. // *Коррозия: материалы, защита*, 2008, № 8, с. 21—24.
9. Цыганкова Л. Е., Кузнецова Е.Г // *Коррозия: материалы, защита*, 2009, № 10, с. 234—238.
10. Ковба Л. Д., Багоцкая И. А. // *Журнал физической химии*, 1963, т. 37, № 1, с. 161—167.
11. Кобозев Н. И., Монбланова В. В. // *Журнал физической химии*, 1935, т. 6, № 2, с. 309—333.
12. Salvarezza R. C., Montemayor M. C., Fatas E., Arvia J. // *Electroanal. Chem.*, 1991, vol. 313, p. 291.
13. Lukaszewski M., Czerwinski A. // *J. Solid State Electrochem.*, 2011, vol. 15, p. 2489.
14. Bockris J. O.M., Genshaw M. A., Fullenwider M. // *Electrochim. Acta*, 1970, vol. 15, p. 47.
15. Iyer R. N., Pickering H. W. // *Electrochem. Soc.*, 1989, vol. 136, № 9, p. 2463.
16. Gabrielli C., Grand P. P., Lasia A., Perrot H. // *Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, № 11, p. A1925.

17. Mc. Kibben R., Sharp R. M., Harrington D. A., Pound B. G., Wright G. A. // *Acta Metallurg.*, 1987, vol. 35, № 1, p. 253.
18. Морозова Н. Б., Введенский А. В., Береди-на И. П. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2014, т. 50, № 6, с. 573—578.
19. Pound B. G. // *J. Appl. Electrochem.*, 1991, vol. 21, p. 967.
20. Mc. Nabb A., Foster P. K. // *Trans. Metall. Soc. AIME*, 1963, vol. 227, p. 618.
21. Гельд П. В., Рябов Р. А., Мохрачев Л. П. *Водород и физические свойства металлов и сплавов*. Москва, Наука, 1985, 232 с.
22. Захаров А. П., Алев В. Н. *Взаимодействие водорода с металлами*. Москва, Наука, 1987, 296 с.
23. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник*, Т. 2 / Под ред. Н. П. Лякишева. Москва, Машиностроение, 1997, 1024 с.
24. Tarek A. K., Heuser B. J. // *Scripta Metallurgica Materialia*, 1995, vol. 35, № 10, p. 1619.
25. Heuser B. J., King J. S. // *J. Alloys and Compounds*, 1997, vol. 261, pp. 225—230.
26. Введенский А. В., Гуторов Н. А., Морозова Н. Б. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2010, т. 12, № 4, с. 337—347.
27. Введенский А. В. // *Коррозия: материалы, защита*, 2011, № 11, с. 23—29.
28. Тойя Т., Ито Т., Иши Ш. // *Электрохимия*, 1978, т. 14, № 5, с. 703—714
29. Jerkiewicz G., Zolfaghari A. // *Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, № 4, p. 1240.
30. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е. *Электрохимическое и коррозионное поведение металлов в кислых, спиртовых и водно-спиртовых средах*. Москва, Радиотехника, 2009, 328 с.

PHASE-BOUNDARY EXCHANGE AND NON-STATIONARY DIFFUSION OF ATOMIC HYDROGEN IN METAL FILM. I. ANALYSIS OF CURRENT TRANSIENT

© 2015 N. B. Morozova, A. V. Vvedenskii

Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, 394006 Voronezh, Russia

e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Received 07.09.2015

Abstract. It was carried out a theoretical analysis of the injection of atomic hydrogen in metal film and following extraction of hydrogen during the switching of the potentiostatic polarization from anodic direction to cathodic one. The linear coordinats of current transients were revealed. It was established a possibility of obtaining the data on the coefficient of solid-phase diffusion of hydrogen and change of hydrogen molar concentration in metal as compared to equilibrium concentration. It was shown that the diagnostic possibility of cathodic chronoammetry added with the independent estimation of surface covering by atomic hydrogen makes it possible to define kinetic parameters of phase exchange between absorbed hydrogen and atomic hydrogen adsorbed at the film/solution interface.

Keywords: non-stationary diffusion of atomic hydrogen, cathodic-anodic chronoammetry, film electrode, phase-boundary exchange.

REFERENCES

1. Devanathan M. A.V., Stashurski Z. Y. *Electrochem. Soc.*, 1964, vol. 111, no. 5, p. 619. DOI: 10.1149/1.2426195
2. Bockris J. O.M., Mc.Breen J., Nanis L. *Electrochem. Soc.*, 1965, vol. 112, no. 10, p. 1025. DOI: 10.1149/1.2423335
3. Ryibkina A.A, Maleeva M. A., Marshakov A. I. *Korroziya: materialyi, zaschita*, 2012, no. 1, pp. 7—12.
4. Abd Elhamid M. H., Ateya B. G., Pickering H. W. *Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, no. 8, p. 2959. DOI: 10.1149/1.1393631
5. Kardash N. B., Batrakov V. V. *Zaschita metallov*, 2000, vol. 36, no. 1, pp. 64—66.
6. Al-Faqees F.M., Weil K. G., Pickering H. W. *Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, no. 5, p. B211. DOI: 10.1149/1.1562594
7. Tsyigankova L. E., Kuznetsova E. G., Kuznetsov Yu.I. *Korroziya: materialyi, zaschita*, 2008, no. 2, pp. 26—30.
8. Tsyigankova L. E., Kuznetsova E. G. *Korroziya: materialyi, zaschita*, 2008, no. 8, pp. 21—24.
9. Tsyigankova L. E., Kuznetsova E. G. *Korroziya: materialyi, zaschita*, 2009, no. 10, pp. 234—238.
10. Kovba L. D., Bagotskaya I. A. *Zhurnal fizicheskoy himii*, 1963, vol. 37, no. 1, pp. 161—167.

11. Kobozev N. I., Monblanova V. V. *Zhurnal fizicheskoy himii*, 1935, vol. 6, no. 2, pp. 309—333.
12. Salvarezza R. C., Montemayor M. C., Fatas E., Arvia J. *Electroanal. Chem.*, 1991, vol. 313, p. 291. DOI: 10.1016/0022—0728(91)85186-S
13. Lukaszewski M., Czerwinski A. *J. Solid State Electrochem.*, 2011, vol. 15, p. 2489. DOI: 10.1007/s10008—011—1506—5
14. Bockris J. O.M., Genshaw M. A., Fullenwider M. *Electrochim. Acta*, 1970, vol. 15, p. 47. DOI: 10.1016/0013—4686(70)90006-X
15. Iyer R. N., Pickering H. W. *Electrochem. Soc.*, 1989, vol. 136, no. 9, p. 2463. DOI: 10.1149/1.2097429
16. Gabrielli C., Grand P. P., Lasia A., Perrot H. *Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, no. 11, p. A1925. DOI: 10.1149/1.1797033
17. Mc. Kibben R., Sharp R. M., Harrington D. A., Pound B. G., Wright G. A. *Acta Metallurg.*, 1987, vol. 35, no. 1, p. 253. DOI: 10.1016/0001—6160(87)90233—1
18. Morozova N. B., Vvedenskii A. V., Beredina I. P. *Fizikohimiya poverhnosti i zaschita materialov*, 2014, vol. 50, no. 6, pp. 573—578. DOI: 10.1134/S2070205114060136
19. Pound B. G. *J. Appl. Electrochem.*, 1991, vol. 21, p. 967.
20. Mc. Nabb A., Foster P. K. *Trans. Metall. Soc. AIME*, 1963, vol. 227, p. 618.
21. Geld P. V., Ryabov R. A., Mohrachev L. P. *Vodorod i fizicheskie svoystva metallov i splavov* [Hydrogen and physical properties of metals and alloys]. Moskva, Nauka Publ., 1985, 232 p.
22. Zaharov A. P., Alev V. N. *Vzaimodeystvie vodoroda s metallami* [Interaction of hydrogen with metals]. Moscow, Nauka Publ., 1987, 296 p.
23. *Diagrammyi sostoyaniya dvoynnykh metallicheskih system: Spravochnik*. [Diagrams of binary metallic systems: Manual]: vol. 2 / Pod red. N. P. Lyakisheva. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1997, 1024 p.
24. Tarek A. K., Heuser B. J. *Scripta Metallurgica Materialia*, 1995, vol. 35, no. 10, p. 1619. DOI:10.1016/0956—716X(95)00245-Q
25. Heuser B. J., King J. S. *J. Alloys and Compounds*, 1997, vol. 261, pp. 225—230. DOI: 10.1016/0022—0728(91)85186-S
26. Vvedenskii A. V., Gutorov N. A., Morozova N. B. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyie granitsy*, 2010, vol. 12, no. 4, p. 337—347. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_12_4_2010_003.pdf
27. Vvedenskii A. V. *Korroziya: materialy, zaschita*, 2011, no. 11, pp. 23—29.
28. Toyya T., Ito T., Ishi Sh. *Elektrohimiya*, 1978, vol. 14, no. 5, pp. 703—714.
29. Jerkiewicz G., Zolfaghari A. *Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, no. 4, p. 1240. DOI: 10.1149/1.1836623
30. Vigdorovich V. I., Tsyigankova. L. E. *Elektrohimicheskoe i korrozionnoe povedenie metallov v kislyih, spirtovyih i vodno-spirtovyih sredah* [Electrochemical and corrosion behavior of metals in acidic, alcoholic and aqueous-alcoholic media]. Moscow, Radiotekhnika Publ., 2009, 328 p.

Морозова Наталья Борисовна — к. х. н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел. +7(473) 2208538, e-mail: mnb@chem.vsu.ru

Введенский Александр Викторович — д. х. н., профессор, заведующий кафедрой физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Morozova Natalia B. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Physical Chemistry, Voronezh State University; +7(473) 2208538, e-mail: mnb@chem.vsu.ru

Vvedenskii Alexander V. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of Physical Chemistry, Voronezh State University; тел.: +7(473) 2208546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru