

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет им. Петра Стучки
Кафедра физической химии

На правах рукописи
УДК 546.11'145.1:539.219.3 (043)

ТАКЕРИС Сигурд Янович

ДИФфуЗИЯ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ РАЗЛИЧНЫЕ ОКСИДЫ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени кандидата химических наук
Специальность 02.00.04 "Физическая химия"

Takeris

Научные руководители:
академик АН ЛатвССР, профессор,
доктор химических наук
Я. П. Страдынь
доцент, кандидат химических
наук

Г. Я. Слайдинь

Р и г а - 1 9 8 3

СОДЕРЖАНИЕ

В в е д е н и е	5
I ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
I.1 Методы исследования диффузии водорода	9
I.1.1 Газоволюмометрические методы измерения проницаемости водорода	II
I.1.2 Релаксационные электрохимические методы исследования диффузии водорода через мембраны	12
I.2 Диффузия водорода в палладии	27
I.2.1 Система палладий - водород	27
I.2.2 Сравнительный анализ коэффициентов диффузии при малых концентрациях водорода	30
I.3 Диффузия водорода через оксиды переходных металлов	32
2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	45
2.1 Подготовка исследуемых электродов	45
2.2 Материалы и реагенты	46
2.3 Ячейки и аппаратура	47
2.4 Методика электрохимических измерений	52
2.5 Комбинированные оптические и электронно-микроскопические методы исследования оксидных электродов	54
2.6 Математическая обработка полученных результатов	55
3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	63
3.1 Разработка прецизионной методики определения коэффициента диффузии водорода в палладии	63
3.2 Воспроизводимость результатов измерения диффузии водорода через палладий	71

3.3	Изменения pH приэлектродного слоя при диффузии водорода	77
3.4	Результаты оптических измерений процесса диффузии водорода	82
3.5	Результаты измерения диффузии водорода через оксиды переходных металлов	91
3.5.1	Диффузия водорода через оксид титана	91
3.5.2	Диффузия водорода через оксид марганца	99
3.5.3	Диффузия водорода через оксид железа	103
3.5.4	Диффузия водорода через оксид никеля	106
3.5.5	Диффузия водорода через оксид палладия	111
3.5.6	Диффузия водорода через оксид тантала	116
3.5.7	Диффузия водорода через оксид вольфрама	119
4	ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ	122
	Выводы	139
	Литература	141
	Приложение	

У С Л О В Н Ы Е О Б О З Н А Ч Е Н И Я

- ΔA - изменение оптической плотности
- C_0 - начальная концентрация водорода (в мембране или на входной стороне мембраны)
- C_l - концентрация водорода на регистрационной стороне
- D_0 - коэффициент диффузии (по уравнению Аррениуса)
- D - коэффициент диффузии водорода (по уравнению Фика)
- E_A - энергия активации диффузионного процесса
- E - изменение электродного потенциала
- j - поток диффундирующего водорода
- l - толщина мембраны
- Q - количество электричества (в импульсе тока)
- Q_S - сумма квадратов отклонения от теоретической функции
- r - коэффициент корреляции
- S_t - среднеквадратичное отклонение времени начала диффузии
- t - время
- t_0 - момент начала выделения водорода, начала диффузии
- t_b - время запаздывания
- t_i - время, соответствующее точке перегиба на экспериментальной кривой
- t_L - "time lag" - время задержки (на интегральных кривых)
- t_b^A - время запаздывания на кривых изменения оптической плотности
- $V\%$ - процентное выражение вариации соответствующей величины
- Y_0 - нормировочный множитель, соответствующий максимальному значению измеряемой величины (тока или потенциала)
- ψ - значение потенциала относительно электрода сравнения

В В Е Д Е Н И Е

Проблема наводороживания металлов обусловлена существенным влиянием водорода на физико химические свойства металлов и сплавов. Как известно, наличие водорода в металлах изменяет их электрические, магнитные, механические и коррозионные свойства. Поэтому для разработки научно обоснованных мер борьбы с наводороживанием требуются точные сведения о растворимости и скорости диффузии водорода в исследуемых материалах. В последнее время интенсивно развивается также атомно-водородная энергетика, что также стимулирует все возрастающий интерес к исследованию взаимодействия водорода с металлами. Физика и физико-химия поверхности и изучение взаимодействия водорода с поверхностью металла представляет одно из важнейших направлений в этой области. В то же время данные разных авторов значительно отличаются, особенно при низких и комнатных температурах, где трудно проводить прямые измерения. При исследовании содержания водорода в различных материалах обычно считается, что проникновение водорода в металл лимитируется наличием оксида на поверхности исследуемого образца. Однако, такое предположение нельзя считать полностью доказанным, поскольку при исследовании процесса диффузии водорода в металлах трудно разделить поверхностные и объемные эффекты; это обстоятельство не позволяет сопоставлять имеющиеся в литературе данные, полученные для разных поверхностных оксидов переходных металлов. Существуют, однако, исключения, например, палладий, для которого не характерно образование поверхностных оксидов.

Несмотря на огромное число работ, посвященных исследо-

ванию систем металл-водород, методика исследования процессов диффузии водорода в поверхностных оксидных слоях мало разработана. Кроме того, при исследовании диффузии водорода через металлы, не всегда проверялось выполнение начальных и граничных условий при решении уравнения Фика для процесса диффузии. Полученные разными авторами численные значения коэффициентов диффузии водорода даже для одного металла различаются на несколько порядков, а для соответствующих оксидов — более чем на 10 порядков. Столь существенные различия обусловлены, очевидно, наличием целого ряда сложно контролируемых факторов (образование поверхностных гидридов, зависимость коэффициента диффузии от концентрации водорода в металле и др.), которые не учитываются при численной обработке результатов и определении коэффициента диффузии водорода в металле. В то же время в литературе имеется сравнительно мало работ, посвященных исследованию диффузии водорода в оксидах и поверхностных слоях, нет удобной методики, позволяющей сопоставлять водородопроницаемость различных оксидов.

В настоящей работе выдвинута цель — разработать методику, позволяющую сравнивать водородопроницаемость различных оксидов переходных металлов и изучении с помощью этой методики диффузии водорода через оксиды переходных металлов. Для достижения этой цели были решены следующие задачи:

1. Изучить процесс диффузии водорода в палладии электрохимическим методом.
2. Разработать электрохимическую ячейку и методику для исследования диффузии водорода в оксидных слоях на металлах.
3. Провести электрохимические исследования диффузии во-

дорода в оксидах переходных металлов (титана, марганца, железа, никеля, палладия, тантала, вольфрама).

4. Провести оценку качества и определение оптимальных параметров защитных покрытий на основе оксидов переходных металлов с помощью электрохимических и оптических методов.

Диссертация является частью темы "Исследование неметаллических электродов для создания химических источников тока, электрохимических преобразователей информации и малоизвестных анодов" координирующейся АН ЛатвССР (№ Государственной регистрации 340/81045662). Результаты диссертации используются также при выполнении Республиканской научно-технической программы I7.00.00 (ЛатвССР) "Разработка и освоение в опытно-промышленных условиях технологии получения электрохромных покрытий и создания на их базе принципиально новых приборов и устройств" (№ Государственной регистрации 383/01820077930).

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы.

На основании результатов проведенных исследований выдвигаются следующие положения, которые отражают основное содержание диссертационной работы и вносятся на защиту:

I. Разработан метод сопоставления водородопроницаемостей оксидов переходных металлов, заключающийся в измерении импульсным методом времени запаздывания, изменения потенциала поверхности оксидного покрытия при воздействии диффундирующего водорода и максимальной скорости изменения потенциала в процессе диффузии водорода для оксидных слоев, нанесенных на металлическую мембрану, не имеющую собственного оксидного покрытия.

2. Показано, что водородопроницаемость оксидов переходных металлов уменьшается в ряду оксидов титана, железа, палладия, вольфрама, тантала, никеля, марганца.

3. Разработан алгоритм определения параметров диффузии (коэффициента диффузии водорода, момента начала диффузионного процесса и нормирующего множителя) в однослойных мембранах.

4. Разработан оптический метод определения коэффициента диффузии водорода в металлах, позволяющий установить место прохождения водорода через металл. Показана возможность установления степени наводороживания металла с помощью хемикромного эффекта в тонких пленках триоксида вольфрама.

Основные результаты настоящей диссертационной работы опубликованы и изложены в работах /I - I2/.

Л И Т Е Р А Т У Р Н Ы Й О Б З О Р

1.1 Методы исследования диффузии водорода

Водородопроницаемость металлов впервые была обнаружена в 1863 г. Сент-Клер Давилем и Тростом /13/ и Кайета /14/. При погружении в разбавленную серную кислоту герметически закрытого железного полого цилиндра часть водорода, выделяющегося на его наружной поверхности, проникала во внутреннюю полость сосуда. Почти одновременно, при подборе материалов для газового термометра Сент-Клер Давиль и Трост /15/ наблюдали проникновение водорода сквозь платину. Явление диффузии через палладий впервые наблюдал Грэм /16/ в 1866 г. Следует заметить, что водородопроницаемость металлических мембран, насыщенных с одной из сторон водородом вследствие их химического или электрохимического взаимодействия с электролитом, является трудновоспроизводимой характеристикой системы /17, с.184/. Многочисленные исследования показали, что на кинетические параметры процесса всегда влияют часто трудно поддающиеся контролю характеристики электролита, поверхностного слоя мембраны, структуры металла. Эти характеристики весьма существенно могут меняться во времени под влиянием внедряющегося водорода, а также катодных процессов /18/.

За 120 лет, прошедших со времени обнаружения эффекта проникновения водорода в металл, для изучения закономерностей диффузии было предложено много интересных методов. По предложению авторов работы /19/, их можно условно подразделить на 3 группы:

1. Методы, связанные с наблюдением за изменением потока

диффундирующего водорода через металлическую мембрану, одна из поверхностей которой соприкасается с электролитом.

2. Методы, основанные на определении количества водорода, поглощенного образцом или его частью.

3. Методы, позволяющие судить о величине наводороживания по результатам действия водорода на некоторые физические и механические свойства металла (электросопротивление, магнитные свойства, твердость, прочность, пластичность и т.д.).

Как указано в работе /20/, способы изучения распределения водорода в исследуемом образце можно подразделить на равновесные и неравновесные методы. В равновесных условиях распределение водорода в металлах изучали методами ядерного магнитного резонанса /21-24/, квазиупругого рассеяния нейтронов /25,26/, используя эффект Мессбауера /27-29/, рентгенографию /30-34/ и др. Однако диффузия водорода более эффективно может быть изучена путем создания неравновесного распределения водорода в исследуемом материале и измерения в определенных условиях времени релаксации к равновесному состоянию /20/. В свою очередь, неравновесные методы можно разделить на неэлектрохимические - такие как измерение изменения макроскопических размеров, исследования изменения постоянной решетки, методы механической релаксации - эффект Снука и эффект Горского /35/ и электрохимические. В данной работе главное внимание уделялось электрохимическим методам, как наиболее информативным и позволяющим судить о релаксации системы (мембранного электрода) "in situ" т.е. непосредственно в процессе наводороживания материала.

I.I.I Газоволюмометрические методы измерения проницаемости водорода

Для изучения диффузии водорода или водородопроницаемости металлов применяется металлическая пластина — мембрана, которая разделяет два сосуда, представляющие входную сторону и регистрационную сторону. Проникновение водорода через металлическую мембрану представляет собой цепь последовательных процессов, протекающих как на поверхности металла, так и в его объеме. Оно включает в себя процессы адсорбции, абсорбции, диффузии и десорбции /17, с.7/. После установления определенного распределения водорода в мембране изменение концентрации или скорости притока водорода на входной стороне проявляется с некоторым временным запаздыванием в измеряемом сигнале на регистрационной стороне. Временное запаздывание зависит как от подвижности диффундирующих частиц в металле, так и от скорости переноса через фазовые границы /36/. В связи с этим, также можно классифицировать методы изучения наводороживания в зависимости от давления водорода на входной и регистрационной сторонах. При высокой температуре, когда можно создать большие потоки водорода, обычно используются газоволюмометрические методы /37-40/. Сущность этих методов состоит в том, что количество протиффундировавшего через металлическую мембрану водорода определяется прямым измерением с помощью мерной бюретки /41-46/. Но как отмечено в работе /47/, из-за низкой точности метод находит лишь ограниченное применение.

Для увеличения точности прибегают к измерению давления в предварительно откачанной полости с помощью манометрических

ламп манометра Мак-Леода /48/, или пользуются измерениями ионного тока масс-спектрометра /49/. Но из-за разности условий измерений в вакууме и в воздушной атмосфере, а также более сложной обработки результатов такой измененный метод теряет свои преимущества прямых измерений.

1.1.2 Релаксационные электрохимические методы исследования диффузии водорода через мембраны

К косвенным методам исследования водородопроницаемости можно отнести электрохимические методы. В настоящее время благодаря легкости управления процессами выделения и регистрации водорода электрохимические методы очень развиты и часто применяются в комбинациях с другими методами.

Для измерения потока водорода, диффундирующего через плоскую металлическую мембрану, предложено очень много разновидностей приборов. Родоначальником таких приборов считается прибор Эдвардса /50/. Ячейка, с помощью которой можно измерить количество водорода, выделившегося при коррозии на поверхности металла и одновременно продиффундировавшего через мембрану, разработана Моррисом /51/. Более совершенный прибор для изучения диффузии водорода, выделяющегося при катодной поляризации использовали Кобозев и Монбланова /52/.

Для описания процесса диффузии во времени пользуются уравнением второго закона Фика /53/:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (I.I)$$

Это уравнение, являясь общим дифференциальным уравнением диффузии, может быть решено лишь когда заданы начальные и

граничные условия. Различные варианты решений приводятся в монографиях Бэррера /54/ и Карслоу и Егера /55/.

Типичные кривые, которые обычно получаются в эксперименте, приведены на рис. I.1 /56/. На нем дано два типа кривых: кинетика изменения концентрации или потока диффундирующего вещества во времени (кр.1) и суммарного количества продиффундировавшего вещества от времени (кр.2).

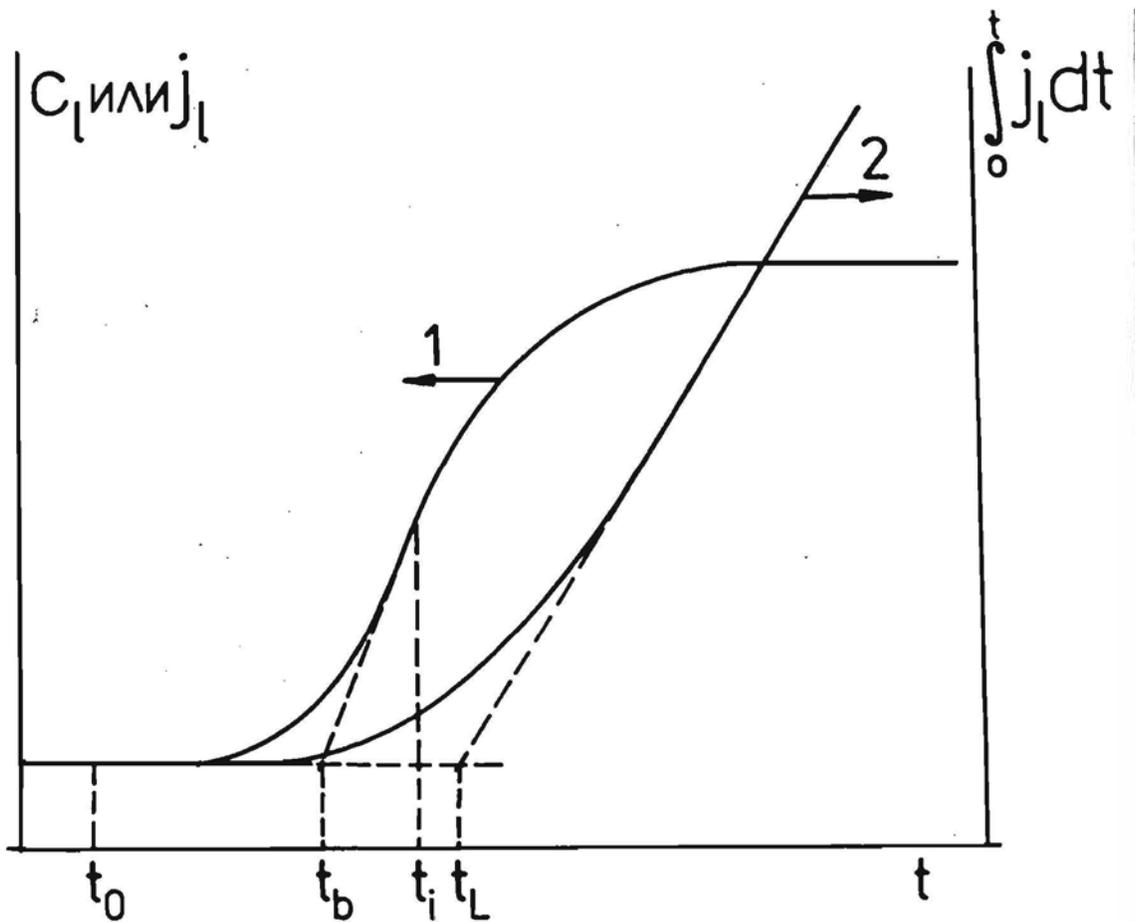


Рис. I.1 Типичные кривые временного запаздывания

Разными авторами применяются различные обозначения и терминология. В нашей работе применяется термин время запаздывания (t_b) для времени соответствующего точке пересечения

оси абсцисс с касательной к точке перегиба S-образной кривой 1 (в некоторых работах применяется также термин "время проникновения"). Пересечение экстраполированного прямолинейного участка интегральной кривой 2 с осью абсцисс определяет время t_L - время задержки (в разных работах также называемое "временное запаздывание" или *time lag*). Так как в литературе поверхность регистрационной стороны мембраны обозначена $x=l$, то все параметры, которые относятся к входной стороне мембраны, обозначены индексом "0", а к регистрационной стороне - индексом "l".

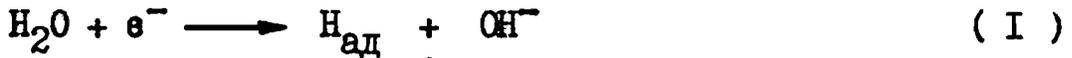
Если уравнение (I.1) решить при соответствующих начальных и граничных условиях для мембранного электрода (площадь экспериментальной поверхности значительно больше толщины электрода l) и в решении ограничиться приближением первых членов суммы, то характерные временные интервалы ($t_x = t_b; t_L$ или t_i) можно связать с толщиной мембраны и коэффициентом диффузии следующим уравнением:

$$t_x = \alpha \frac{l^2}{D} \quad (I.2)$$

где α - коэффициент, зависящий от граничных условий при измерениях и от определяемого времени $t_b; t_L$ или t_i . В этом случае коэффициент диффузии (D) представляет величину, усредненную по интервалу концентраций Δc , покрываемому в реальном измерении. Существенным преимуществом метода является возможность выбора столь малых значений Δc , что в пределах этого интервала концентрационной зависимостью D можно пренебречь/20/. При электрохимическом выделении водорода легко можно менять величину генерирующего тока во времени, и таким образом, получать количества водорода, которые хорошо соот-

ветствуют необходимым граничным условиям.

Применение электрохимических способов в измерениях времени запаздывания основано на следующих уравнениях /19,57 - 59/ химических реакций выделения водорода:

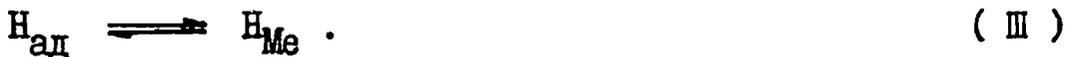


при выделении водорода в щелочной среде и



при выделении водорода в кислой среде.

Сразу же после адсорбции водорода на поверхности металла устанавливается равновесие с водородом, находящимся внутри металла (в приповерхностном его слое):

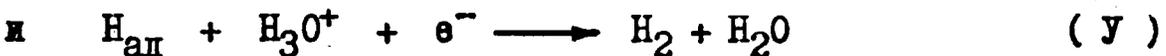


Потенциал водородного электрода описывается уравнением Нернста:

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{(\text{H}^+)}{\sqrt{p}} \quad (\text{I.3})$$

где (H^+) - активность ионов водорода, p - равновесное давление газообразного водорода, R - универсальная газовая постоянная. Концентрация атомов на поверхности катода постоянна, если плотность тока поляризации поддерживается постоянной.

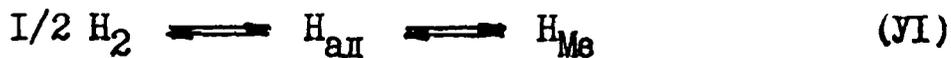
Если при этом не изменяются свойства поверхности катода, определяющие его активность в процессах удаления адсорбированных атомов водорода с поверхности катода по реакциям:



то концентрация водорода в поверхностном слое металла также должна быть величиной постоянной. Очевидно, эта концентрация является максимальной концентрацией водорода внутри металла при данных условиях катодной поляризации /19, с.9/.

В результате насыщения поверхности металла водородом

равновесие процесса



должно сместиться в сторону увеличения концентрации водорода в металле. Поскольку потенциал электрода зависит от концентрации водорода в металле вблизи границы, то изменение концентрации в металле можно определить по электродному потенциалу, измеряемому относительно электрода сравнения. При использовании малых шагов изменения концентрации: $\Delta c \ll c$, с хорошим приближением можно использовать пропорциональность:

$$E_{\ell}(t) \sim \Delta \phi_{\ell}(t), \quad (\text{I.4})$$

где E_{ℓ} — изменение потенциала на регистрационной стороне мембраны.

Измерения времени запаздывания электрохимическими методами проводились различными авторами, но в них использовались установки и измерительные ячейки одного типа. Принципиальная схема установки, приведенная на рис. I.2, заимствована из работы /56/, а конструкция ячейки — из работы Луковцева и Слайдина /60/ (см. рис. I.3).

Сравнительно часто диффузия водорода исследуется нестационарным гальваностатическим методом. Этот метод требует, чтобы на стороне входа скорость образования водорода была постоянной. Это достигается при условии постоянства катодного тока выделения водорода /56,61,62/. На регистрационной стороне весь диффундирующий водород окисляется при определенном анодном потенциале, так что его концентрация на поверхности равна нулю. На рис. I.4 приведен профиль концентрации водорода в мембране при увеличении времени от t_0 до t_{∞} (а), и форма получаемых экспериментальных кривых (б). Начальные и

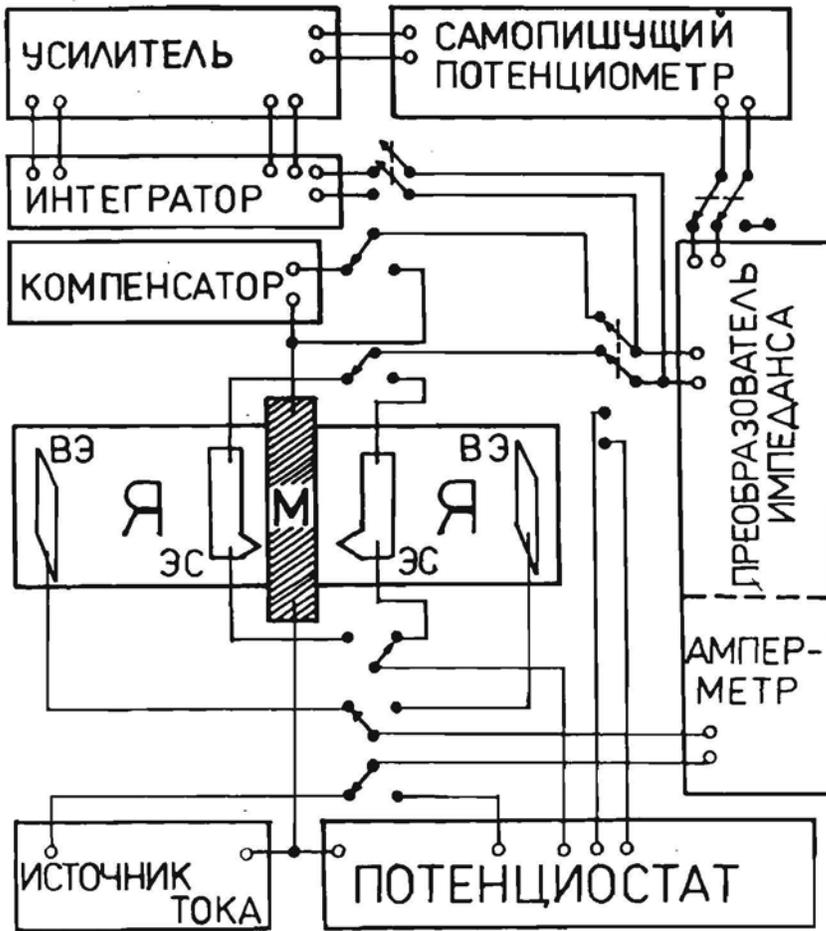


Рис. 1.2 Электрическая схема диффузионных измерений

Я—электрохимическая ячейка; М—металлическая мембрана; ЭС—электрод сравнения; ВЭ—вспомогательный электрод

граничные условия для данного метода следующие:

$$\begin{aligned}
 t = 0: c &= 0 \quad \text{для } 0 \leq x \leq 1; \\
 t > 0: \begin{cases} j_0 = D \frac{c_0}{l} = \text{const. } x = 0; \\ c_1 = 0; \end{cases} & \quad (1.5)
 \end{aligned}$$

Решение уравнения Фика при этих условиях согласно Карслоу и Егеру /55/, дает зависимость (1.6) для концентрации водорода в металле в зависимости от места и времени.

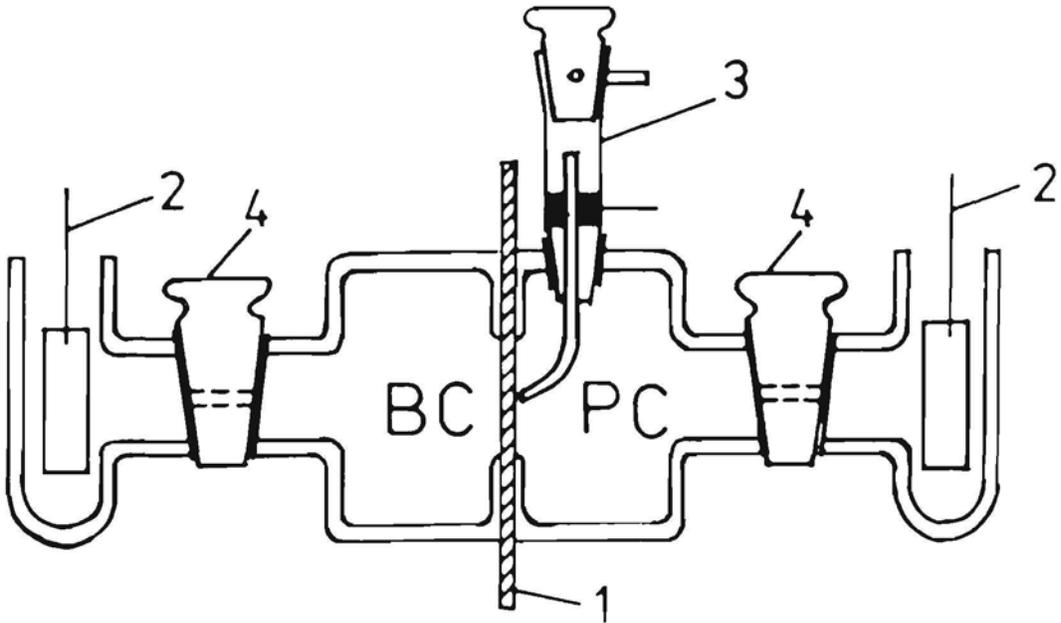


Рис. 1.3 Стеклоячейка для исследования диффузии

1 — исследуемый мембранный электрод; 2 — вспомогательные электроды; 3 — электрод сравнения; 4 — стеклянные краны; BC — входная сторона; PC — регистрационная сторона ячейки

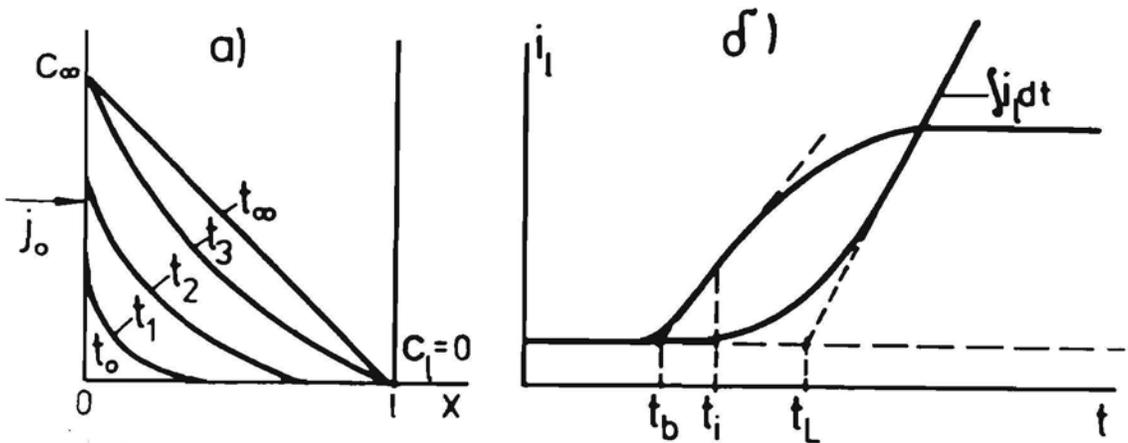


Рис. 1.4 Принцип нестационарного гальваностатического метода
Распределение концентрации водорода в мембране (а) и форма получаемых экспериментальных кривых (б)

$$c(x,t) = \frac{j_0(l-x)}{D} - \frac{8j_0l}{D\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2} \sin \frac{2n+1}{2l} \pi x \times (l-x) \exp \left[- \frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4 l^2} \right] \quad (I.6)$$

Анодный ток, с помощью которого поддерживается заданная концентрация водорода на регистрационной стороне мембраны (при постоянном потенциале), в соответствии с законом Фарадея пропорционален мгновенной скорости проникновения водорода/56/:

$$j_p(t) = i_p(t)/F \quad (I.7)$$

Комбинирование уравнений I.5-I.7 дает выражение для тока диффузии $i_p(t)$:

$$i(t) = i_0 \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp \left[- \frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4 l^2} \right] \right\} \quad (I.8)$$

Если для расчета использовать только два первых члена суммы, то можно найти простые приближенные выражения для времени, соответствующего точке перегиба на кривой тока (t_i), а также для времени запаздывания (t_b) и для t_L :

$$t_i = (3 \ln 3) l^2 / (2 \pi^2 D) \quad (I.9)$$

$$t_b = (0,76 l^2) / (\pi^2 D) \quad (I.10)$$

$$t_L = (0,5 l^2) / D \quad (I.11)$$

При расчете D использование такого приближения вносит погрешность около 1%. Поэтому для расчетов вместо точного выражения (I.8) можно использовать уравнения (I.9 - I.11). Но необходимо отметить, что при применении этих уравнений для расчета D важно строгое выполнение граничных условий. Отклонения от них могут произойти, например, если в процессе выделения водорода меняется механизм рекомбинации на поверхности элект-

трода, и как следствие – скорость реакции (IУ). Недопустимо также применение больших токов поляризации во избежание пере-сыщения поверхностных слоев металла водородом.

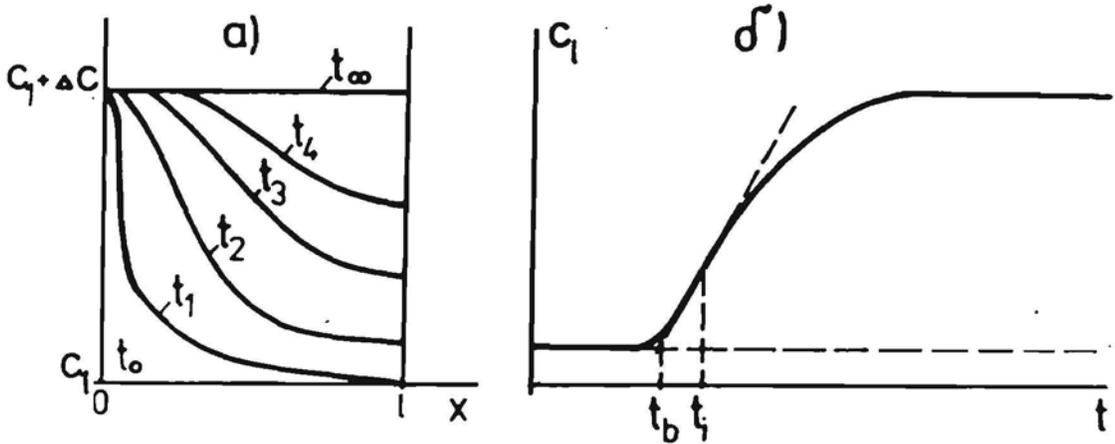


Рис. 1.5 Распределение концентраций водорода в мембране (а) и экспериментальная кривая (б) при шаговом методе

На рис. 1.5 дано распределение концентрации водорода в мембране (а) и зависимость c_I от времени на регистрационной стороне мембраны (б) в случае применения шагового метода. В начале эксперимента на входной стороне ($x = 0$) изменяют концентрацию водорода на определенную величину Δc , путем изменения катодного потенциала, а на регистрационной стороне измеряют изменение потенциала во времени [59,63,64]. При решении уравнения Фика для этого варианта, в левой его части получаем $c(x, t) - c_I$, а в правой выражение, идентичное (1.8) в котором вместо i_0 входит член Δc . Таким образом, для расчета D можно пользоваться уравнениями 1.9 и 1.10.

Преимущество метода в том, что можно задавать малые Δc на входной стороне, – при этом отклонения от граничных условий также небольшие. На регистрационной стороне мембраны

граничное условие будет выполняться в том случае, если водород самопроизвольно не переходит через поверхность электрода, или этим переходом можно пренебречь. Конечное состояние, после достижения системой равновесия, можно использовать как исходное для следующего опыта. Таким образом, метод позволяет получить информацию о зависимости D от количества водорода в металле /64/.

Деванатханом и Стахурским /65/ впервые для измерения времени запаздывания в системе палладий – водород был применен нестационарный потенциостатический метод. Распределение концентраций и экспериментальные кривые в этом случае принимают вид, представленный на рис. I.6 (а) и (б).

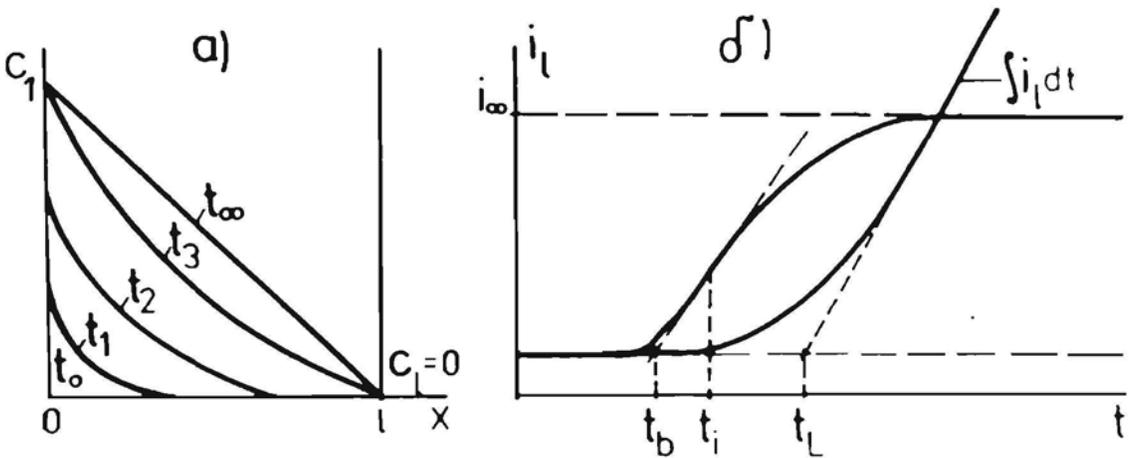


Рис. I.6 Распределение концентрации водорода в мембране (а) и форма экспериментальной кривой (б) при нестационарном потенциостатическом методе

При решении уравнения Фика (I.I) для этого варианта согласно /54,55/ и используя те же приближения, что и для уравнений (I.9 – I.II) получаем:

$$t_i = \ln(16) l^2 / 3\pi^2 D \quad (I.I2)$$

$$t_b = 0,5 \ell^2 / \sigma^2 D \quad (I.I3)$$

$$t_L = \ell^2 / 6 D \quad (I.I4)$$

Этот метод использован также в работе /66/ для определения D в палладии. В работе /65/ для времени запаздывания приведено ошибочное значение $1/15,3$ вместо $0,5$.

Мнение Крапивного /67/ о невыполнении граничных условий нам представляются некорректными. Скачкообразному изменению концентрации водорода, т.е. установлению постоянного катодного потенциала отнюдь не мешает "большой ток введения водорода в первый момент". В момент включения потенциала необходимо зарядить емкость электрода, а это нельзя сделать мгновенно ($Q = I \cdot t$), и именно это обстоятельство заставляет говорить о "времени быстрогодействия" потенциостата. (Этот ток не является фарадеевским и не генерирует водород). Использование потенциостатического метода может быть корректным, если характеристическое время (или другой измеряемый параметр на регистрационной стороне) больше времени срабатывания данного потенциостата. Современные приборы позволяют устанавливать потенциал за время, меньше чем $10^{-6} - 10^{-4}$ с, и сомнительно, что бы за это время через мембрану могли бы пройти регистрируемые количества водорода. Таким образом, "при установлении потенциала" никакого начального пересыщения не происходит, а в соответствии с кинетикой выделения водорода для данного электрода ток за время быстрогодействия потенциостата возрастает до постоянного значения. Используя этот метод, конечно, надо применять не слишком большие потенциалы. Как указано в работе /17, с.175/, для получения характеристик

диффузионной подвижности водорода в чистом титане (в титане, так же как и в палладии, наблюдается полиморфизм и большая растворимость водорода) необходимо проводить исследования при достаточно низких давлениях насыщения.

Вариантом шагового метода является импульсный метод выделения водорода /68/. Здесь в результате кратковременного импульса катодного тока выделяется некоторое количество водорода, которое затем диффундирует вглубь металла до тех пор, пока концентрация водорода в мембране не выравнивается. Проникновение водорода через мембрану и изменение концентрации вблизи поверхности регистрируются по изменению потенциала на регистрационной стороне. Распределение концентрации водорода и изменение c_1 во времени при импульсном методе представлены на рис. I.7 (а) и (б).

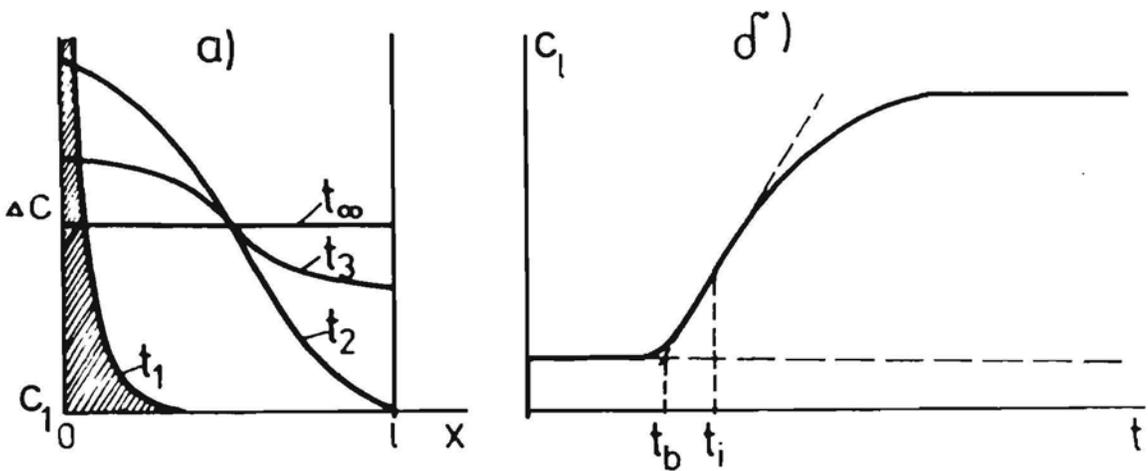


Рис. I.7 Распределение концентрации водорода (а) и форма экспериментальной кривой (б) для импульсного метода

Начальные и граничные условия для решения уравнения Фика (I.I) в данном случае следующие:

$$t=0: c_0=f(x')=g(x')+c_I; \quad t>0: (dc/dx)_{x=0,1} = 0. \quad (I.I5)$$

После решения уравнения можно получить значения для t_i и t_b идентичные уравнениям (I.I2) и (I.I3). Данный метод использовали многие авторы для нахождения D в палладии /56,64,67, 68/. Преимущество метода состоит в том, что измерения можно проводить сравнительно быстро и, при стандартизации условий выделения водорода, получается хорошая воспроизводимость результатов. В работе /69/ использованы потенциостатический и импульсные методы для нахождения начальной концентрации водорода c_I в металле.

Другим вариантом шагового метода можно считать метод вынужденных колебаний /56/. Входная сторона мембраны подключена к потенциостату, а потенциостат, в свою очередь, к волновому генератору, с помощью которого создается периодическое изменение потенциала электрода и, как следствие, изменение концентрации водорода во времени с амплитудой A и частотой ω . Изменение концентрации водорода на входной стороне и на регистрационной стороне показаны на рис. I.8 :

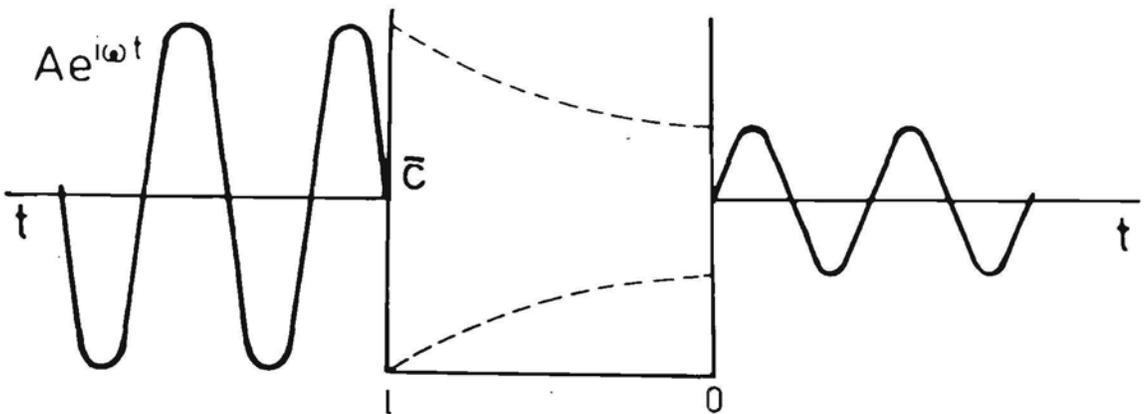


Рис. I.8 Принцип метода вынужденных колебаний

Этот метод использовали Бозс и Цюхнер/56/ для определения D в сплаве палладия с серебром. Но полученные значения

$0,75 \cdot 10^{-7}$ примерно 2,5 раза меньше, чем величина D , полученная импульсным методом.

Если при потенциостатировании электрод сравнения расположить не на входной стороне, а на регистрационной стороне мембраны, то потенциал электрода не будет соответствовать равновесному значению. В режиме потенциостатирования величина тока начинает меняться и получаются колебания, период которых зависит от толщины мембраны и от D . Фактически это еще один вариант шагового метода, иногда называемый методом собственных колебаний /70/. При использовании этого варианта D можно подсчитать по уравнению :

$$\tau = 0,56 l^2 / D \quad (I.16)$$

где τ - период одного колебания. Так как время τ больше, чем время запаздывания (t_b) в импульсном методе, то метод собственных колебаний можно успешно использовать для тонких образцов и материалов с большим D . Например, для сплава палладия с серебром 80/20 толщиной 115 мкм получен период 400 с. Соответствующее значение $D = 1,85 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ /70/.

Недостаток метода состоит в том, что трудно выбрать величину отклонения от равновесного потенциала, а при больших отклонениях наблюдается значительное насыщение исследуемого образца водородом. Если D зависит от концентрации водорода в металле, то насыщение водородом становится дополнительным источником погрешности.

В работе /62/ указано, что при расчетах D авторы не всегда уделяет достаточного внимания к выполнению начальных и граничных условия уравнения (I.1). Во многих работах принимается, что соответствующий режим автоматически обеспечивает необходимые условия; тем не менее часто встречается очень

большой разброс результатов, который можно объяснить именно некорректным соблюдением заданных условий. Это обстоятельство требует улучшения обработки полученных экспериментальных кривых, тщательного подбора условий поляризации исследуемых электродов и разработки методов, позволяющих получать более точные значения D . В литературе /71-73/ рассматривается электрохимический метод, в котором исследуемый электрод вначале насыщается водородом при катодной поляризации, после чего при постоянном потенциале (в области ионизации водорода) регистрируется временная зависимость тока ионизации. Этот метод иногда называют "методом электрохимической экстракции". На рис. I.9 (а) показано как изменяется профиль концентрации водорода при изменении времени от t_0 до t_∞ , если десорбция проводится со стороны $x = 0$. На рис. I.9 (б) показана форма экспериментальной кривой, нормированной к предельному значению диффузионного тока. Преимущество данного метода в том, что нет необходимости разделять ячейку на катодную и анодную области, — следовательно можно использовать образцы в виде проволоки, стержней, пластин и т.д. Для исключения анодного растворения либо необратимой пассивации исследуемого электрода поверхность защищается слоем инертного металла, например, палладия/71/.

В заключение можно сделать вывод, что из всех электрохимических методов исследования необходимо выбрать те, для которых наилучшим образом реализуются начальные и граничные условия. Данные полученные разными авторами, различаются для D в палладии приблизительно на один порядок, но в рассматриваемых работах очень редко дается анализ граничных и начальных условий.

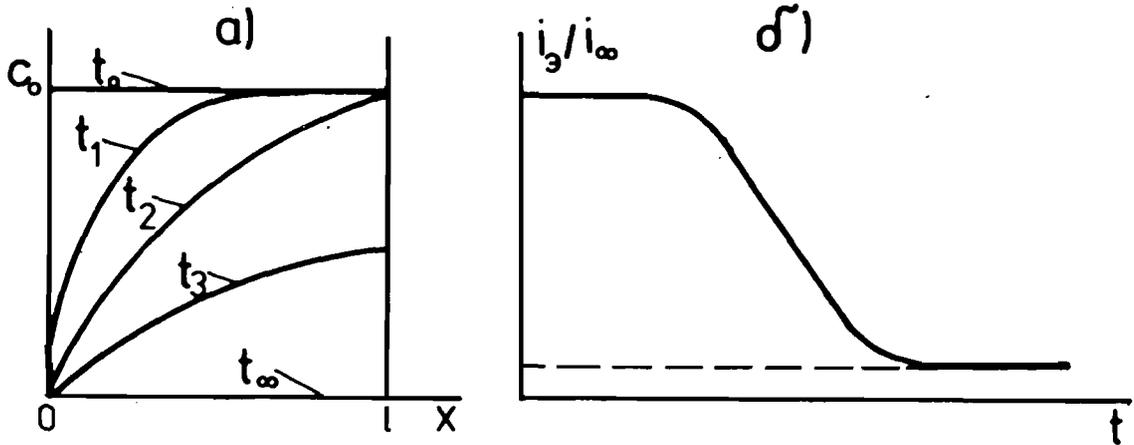


Рис. 1.9 Профиль концентрации (а) и форма кривой тока (б) для метода электрохимической экстракции при диффузионном контроле процесса

1.2 Диффузия водорода в палладии

1.2.1 Система палладий – водород

Сорбция водорода палладием была предметом многочисленных исследований. Обзор литературы, посвященной сорбции водорода палладием, содержится в работах /20,36,74–80/. Как указано в /81/, палладий занимает особое место среди переходных металлов вследствие заполненности N оболочки атома (терм основного состояния 1S_0 , как для благородных газов), обуславливающей исключительно высокую плотность состояний на уровне Ферми, высокую электронную теплоемкость и парамагнитную восприимчивость. В работе /82/ перечислены эти нетипичные свойства палладия: оба гидрида (α и β) имеют кристаллические решетки одной сингонии, водород занимает октаэдрические, а не тетраэдрические межкристаллитные пустоты, гидрид никогда не достигает стехиометрического состава. Галактионова/77/ объясняет высокую оклюзионную способность палладия по

отношению к водороду, как следствие особенностей атомной структуры металла. При низких температурах и нормальном давлении палладий поглощает водород, с повышением же температуры в вакууме — происходит десорбция водорода из палладия. При этом в определенных условиях /83/ можно наблюдать т.н. водородофазовый наклеп, при котором имеет место управляемый переход металла в новые высокопрочные структурные состояния с особыми физическими свойствами. В работе /76,с.33/ приведены данные о том, что при нормальных условиях один грамм палладиевой черни поглощает около 100 мл водорода. В работе /74,с.114/ при обобщении данных различных авторов указано, что один объем палладия при 20–25 °С поглощает от 600 до 4581 объемов водорода. Резкие колебания в полученных данных объясняются несопоставимыми условиями проведения эксперимента. В книге /77/ отмечено, что значения величин абсорбции водорода при электролитическом процессе приближаются к составу соответствующему отношению Pd_2H , а при высоких давлениях газа — к формуле PdH . В /84/ указано, что палладий поглощает водород также в растворах электролитов.

В системе палладий–водород предполагается существование нескольких гидридов, которые можно обозначить различными формулами: Pd_2H ; PdH ; $PdH_{2,2}$ и т.д. Подробный обзор этих вопросов содержится в работах /85–87/. Коровин /74,с.11/ указывает, что количество сорбированного палладием водорода зависит от давления газа, температуры и состояния палладия. Согласно утверждению Левинского /79,с.162/, имеются доказательства того, что в равновесных условиях в системе "палладий–водород" образуется только твердый раствор водорода в палладии, кото-

рый при относительно низких температурах и давлениях распадается на две твердые фазы. Области существования α и β -фаз приведены на рис. I.10, а изотермы растворимости водорода на рис. I.11 /77/.

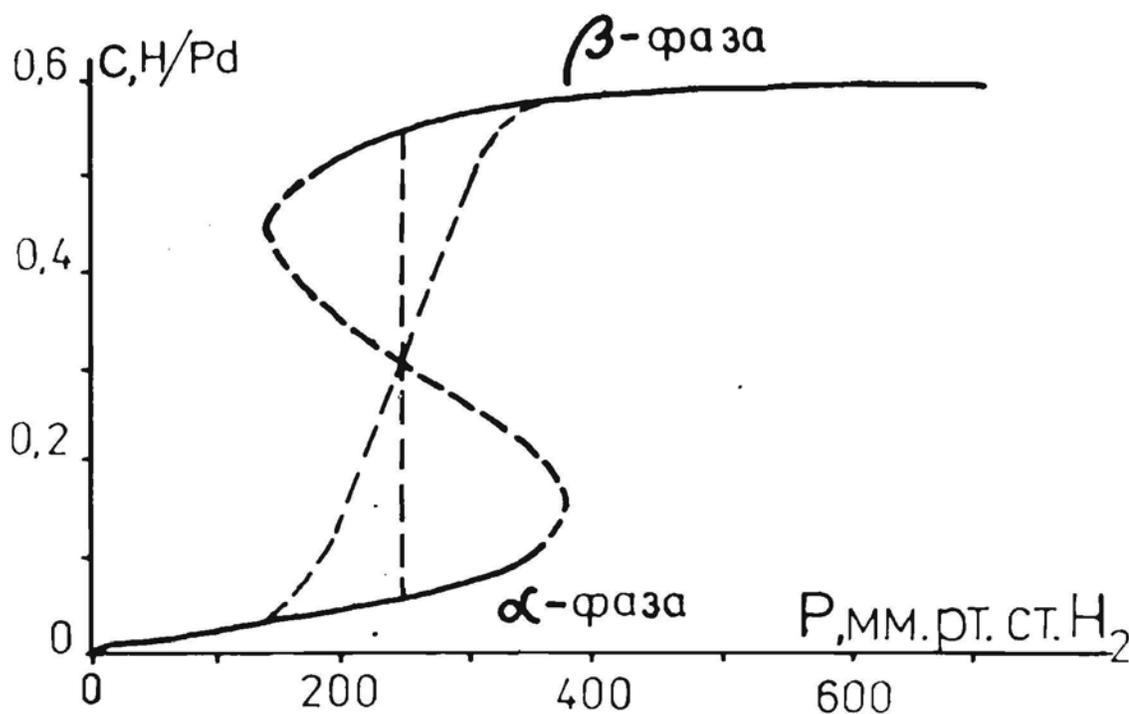


Рис. I.10 Области существования α - и β -фаз при + 25 °С

α -фаза, существующая при комнатной температуре, при содержании водорода до ~ 3 ат% имеет постоянную кристаллической решетки, близкую к постоянной исходного металла /80/. Исследование сорбции водорода электрохимическими методами было выполнено Фрумкиным и Федоровой /88/, установившими точки равновесия α - и β -фаз. Галактионова как и ряд других исследователей утверждает /77/, что сорбированный палладием водород находится в виде протонов. Но в литературе /75/ имеются также указания, что через мембрану из палладия водород диффундирует в атомарном виде.

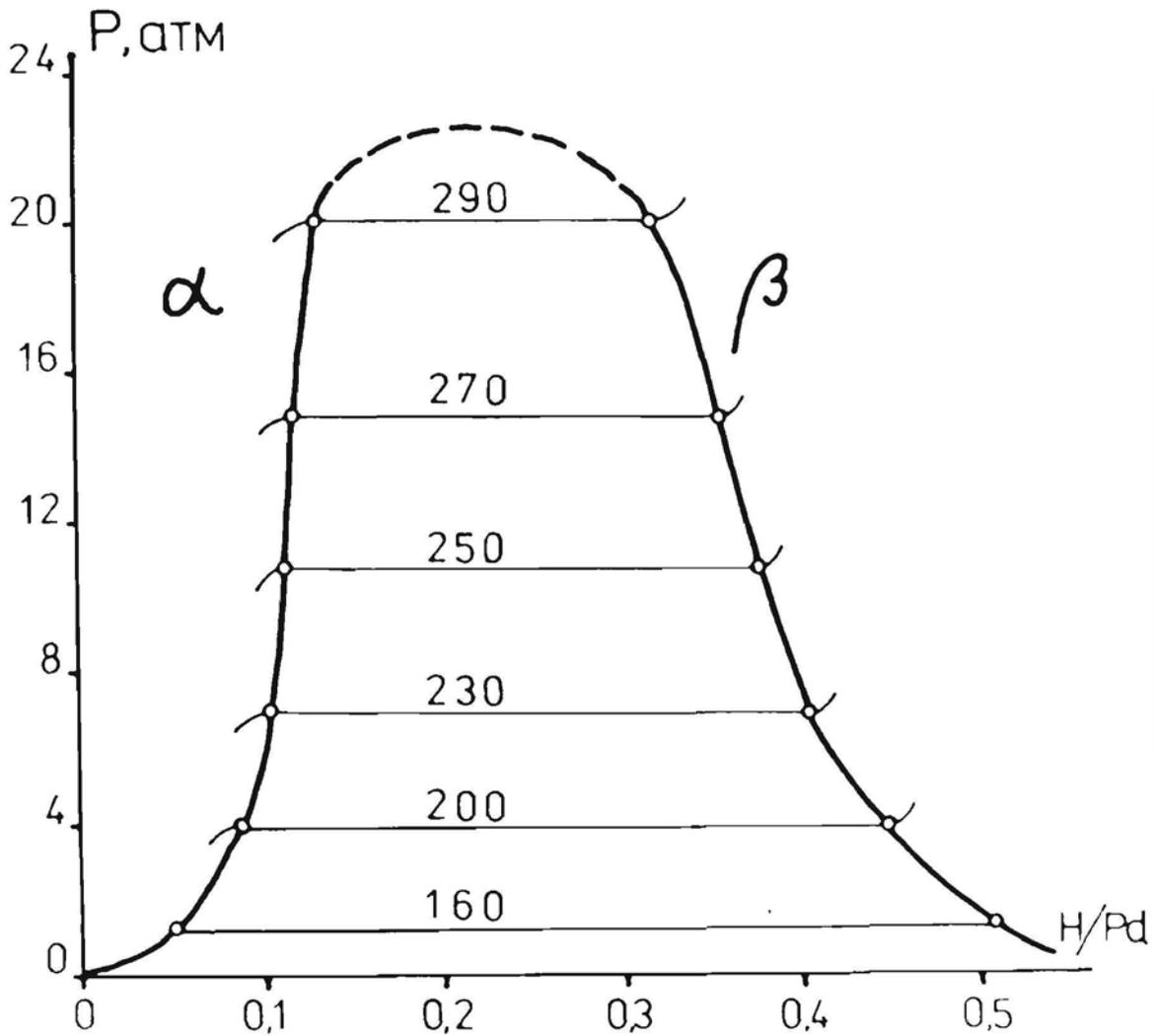


Рис. 1.11 Изотермы растворимости водорода в палладии при различных температурах (°С) /78/

1.2.2 Сравнительный анализ коэффициентов диффузии при малых концентрациях водорода

Водород в палладии диффундирует с относительно высокими скоростями, причем D растет с увеличением температуры:

$$D = D_0 \exp(-E_A/RT) \quad (1.17)$$

Значения D_0 и энергии активации E_A для чистого палладия в области температур от 0 до 350 °С, согласно /77/, равны $1,5 \cdot 10^{-2}$ см²/с и 28,4 кДж/моль, соответственно. В /88/ приведены другие значения указанных параметров: $D_0 = 6,1 \cdot 10^{-3}$ см²/с;

$E_A = 25,1$ кДж/моль. Катлинский /82/ статистически обработал данные большого числа работ по определению D в палладии. Для интервала температур от 273 до 923 К им получено: $D = (6,00 \pm 0,41) \cdot 10^{-3} \exp [-(24,5 \pm 0,6)/RT]$ см²/с. Значения D при комнатной температуре приведены в таблице I.I:

Таблица I.I

Значения D в палладии при комнатной температуре (+ 25 °C)

№ п.п	Метод определения	$D \cdot 10^7$ см ² /с	Литература
I.	Импульсный электрохимический	0,87	68
2.	Потенциостатический	$1,3 \pm 0,2$	65
3.	Гидростатическое измерение давления	$1,6 \pm 0,5$	91
4.	Газовольмометрический	2,5	89
5.	Собственных колебаний	1,85	70
6.	Импульсный электрохимический	$2,6 \pm 0,4$	90
7.	Гальваностатический	5,4	36,92
8.	Шаговый потенциостатический	$3,3 \pm 0,3$	59
9.	Вынужденных колебаний	0,75	56
10.	Импульсный электрохимический	6,9	56
II.	Механической релаксации	3,8	93
12.	Метод не указан	1,6	77

Таким образом для комнатной температуры приводятся значения для D от $0,75 \cdot 10^{-7}$ до $6,9 \cdot 10^{-7}$ см²/с. Данные о диффузии водорода, полученные электрохимическими методами, хорошо совпадают с результатами методов, в которых исключен перенос водорода через границу раздела, как это имеет место, напри-

мер, при использовании эффекта Горского, где для нахождения D исследуется релаксация механических свойств /93/. С результатами электрохимических измерений хорошо согласуются также данные о диффузии водорода при 400 °С, полученные с помощью рассеяния нейтронов. Сопоставление данных, полученных обоими методами, было проведено после экстраполяции результатов электрохимических измерений при 0 - 100 °С до 400 °С /94/.

Из-за большой растворимости водорода в палладии процесс насыщения требует длительного времени; поэтому необходимо осторожно оценивать те измерения, в которых проводилось предварительное насыщение исследуемого палладия водородом /I7, с.I44/" Таким способом иногда удается улучшить воспроизводимость получаемых численных значений, но при высоком содержании водорода одновременно меняются и свойства исследуемого образца. Следует заключить, что для нахождения D в металлическом палладии предпочтение необходимо отдать электрохимическим методам, поскольку их использование позволяет точно дозировать количество выделяемого водорода, избегать стадии диссоциации молекул водорода и при этом уверенно работать в области α -фазы. Результаты электрохимических методов обычно удовлетворительно согласуются с данными неэлектрохимических методов, и численные значения различаются не более чем в 5-6 раз. Для диффузионных измерений водорода в металлах такое согласие можно считать приемлемым.

1.3 Диффузия водорода через оксиды переходных металлов

Большинство из рассматриваемых переходных металлов образуют несколько оксидов, физические и химические свойства ко-

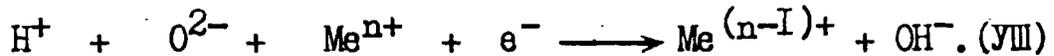
торых различны /95/. Оксиды палладия и никеля восстанавливаются водородом при комнатной температуре, оксид железа Fe_2O_3 – при 400 °С, а оксид марганца – при 800 °С. Оксид вольфрама WO_3 , в зависимости от температуры, восстанавливается либо до оксидов различного состава, либо до чистого металла. Оксид титана TiO_2 при нагреве можно восстановить водородом до Ti_2O_3 , а оксид тантала не восстанавливается водородом даже при 1250 °С /95,96/.

Многие исследователи подчеркивают то обстоятельство, что наличие оксидного слоя на поверхности металла значительно тормозит проникновение водорода в металл /17, с.188,50,60,65,97–100/ и это может быть связано с пассивностью металла /101/. В работе /100/ показано, что после окисления титана в течение одного часа (при 900 °С на воздухе) водород проходит через металл в очень малых количествах. В работах по выявлению влияния оксидного покрытия на диффузию водорода через различные металлы получены противоречивые результаты. Авторы работы /102/ считают, что оксидная пленка создает дополнительное сопротивление диффузии водорода через металл. При выяснении локализации места кинетического сопротивления диффузии водорода через оксидный слой, сделан вывод, что сопротивление диффузии находится не в объеме оксидного слоя, а на одной из границ раздела $\text{Me}-\text{MeO}$ или $\text{MeO} - \text{электролит}$. Этот вывод был сделан при исследовании термически образованного оксида никеля на металлическом никеле. Оказалось, что толщина термически образованного оксидного покрытия (от 20 до 70 нм) не влияет на величину водородного потока. Авторы работы /103/ считают, что возможны два пути диффузии водорода в оксидном слое: 1) по граням кристаллов; 2) по вакансиям атомов, кото-

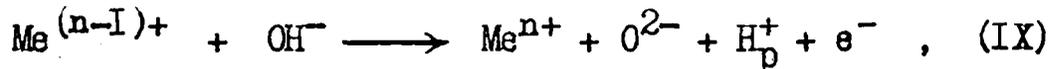
рые образуются на границе Me-MeO при растворении кислорода в металле. В конце сороковых - в начале пятидесятих годов на основе результатов исследования свойств марганцовых и никелевых оксидных электродов был сформулирован электронно-протонный механизм восстановления нерастворимых оксидов /104, 105/. Согласно этой теории, массоперенос в твердой фазе обеспечивают протоны. После диффузии через металл водород ионизируется на границе металл-электролит:



Если на поверхности металла имеется оксид, то реакцию протона с оксидом можно представить следующими уравнениями. Вначале на поверхности Me-MeO протекает реакция:



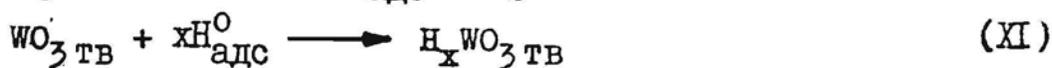
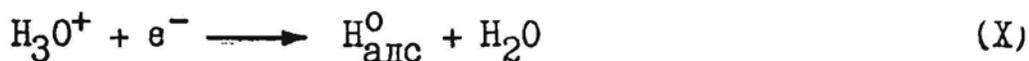
Далее происходит восстановление более глубоких слоев оксида. На границе оксид-электролит при анодной поляризации электрода происходит переход протона в электролит:



где H_p^+ - ионы гидроксиния в растворе. Водород может изменить свойства пассивной оксидной пленки, что, в свою очередь усиливает анодное окисление металла /106/. В некоторых случаях тормозящим действием может обладать не только оксиды, но и гидриды переходных металлов /107/.

Для оксида вольфрама предлагается другой механизм диффузии водорода, включающий образование так называемых водородовольфрамовых бронз - соединения типа H_xWO_3 /108/. Восстановление триоксида вольфрама до вольфрамовой сини с образованием водородовольфрамовых бронз может осуществляться по одному из двух механизмов:

а) с восстановлением WO_3 и образованием атомарного водорода на поверхности:



б) путем процесса двойного инжектирования заряда в WO_3 :



где тв. - означает твердое состояние; адс - адсорбированное состояние реагирующих веществ. Наиболее вероятным является процесс электроокрашивания по обоим механизмам: в начальный момент восстановление идет только за счет атомарного водорода, поскольку чистый триоксид вольфрама имеет низкую электронную проводимость, а по истечению некоторого времени в частично восстановленном оксиде преобладает, очевидно, электронный механизм, так как проводимость такого оксида близка к проводимости металла/108/. За счет высокой электронной проводимости дальнейшее восстановление пленки WO_3 скоро прекращается и начинает выделяться водород.

Так как диффузия водорода может определяться свойствами оксида, то необходимы методы определения и расчета D в оксиде/109/. Для оксидов переходных металлов, так же как и для самых металлов, разработаны методы исследования диффузии с помощью измерений электрического сопротивления или термогравиметрии/110/.

В литературе /96-99/ имеются указания о том, что оксид тормозит проникновение водорода в титан. В работе/111/ говорится, что наличие тонкой оксидной пленки на поверхности электрода, представляет дополнительный барьер на пути переноса заряда, и поэтому получаются заниженные значения коэффициента переноса и порядка реакции по H^+ ионам на титане. Авто-

ры работы /II2/ считают, что интенсивность такого торможения зависит от толщины оксидного слоя. На тормозящее действие оксида титана указывают также Брауэр и Нанн /II3/. Для предотвращения образования оксида на поверхности титана в воздухе, они наносили на титан слои платины или палладия толщиной 2,5 мкм, после чего изучали процесс диффузии электрохимическим методом.

Бокштейн /II4/ считает, что тонкое покрытие на металле не влияет на скорость диффузии водорода через основной металл, — большее значение, по мнению автора, имеет пористость покрытия, а не химический состав поверхностной пленки.

В работе /II5/ на основе результатов измерения перенапряжения водорода на титане сделан вывод о возможности частичного восстановления оксидного слоя под воздействием диффундирующего водорода.

В литературе /II6, II7/ имеются некоторые данные о свойствах термически и электрохимически полученного оксида титана толщиной до 60 мкм. Установлено, что оксид имеет полупроводниковые свойства. Интересно отметить, что при насыщении водородом оксидной пленки, которая получена путем напыления, заметно меняются ее диэлектрические свойства.

Большинство исследований свойств оксида титана нацелено на проблему борьбы с коррозией: в этих работах очень мало данных о диффузии водорода в оксиде. Однако по коррозионной стойкости материалов с оксидным покрытием все же можно судить о малой скорости переноса водорода через оксид. Так в /II8/ установлено, что если на поверхность титана нанести покрытие из оксидов палладия и титана $PdO - TiO_2$ (используя термическое

разложение PdCl_2 и TiCl_3), то благодаря низкой проницаемости этого покрытия, толщина в 1 мкм уже достаточна для предотвращения коррозии титана в горячих растворах хлоридов. Кроме того такие покрытия имеют очень хорошую адгезию к титану, благодаря тому, что связующим между подложкой и оксидом палладия соединением служит диоксид титана.

В /119/ установлено, что термически оксидированный титан имеет значительно большую стойкость к целевой коррозии, но анодно оксидированный — менее склонен к наводороживанию.

Диоксид марганца широко используется в химических источниках тока. Относительно диффузии водорода в этом оксиде имеются большие расхождения данных. Для D в литературе приводятся значения которые близки к 10^{-10} см²/с, а также значения порядка 10^{-17} – 10^{-19} см²/с. В работе /120/ при исследовании смеси диоксида марганца ($\delta\text{-MnO}_2$), с ацетиленовой сажей (80% : 20%), в растворе $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ (рН = 4,2) получено значение D , равное $3,11 \cdot 10^{-17}$ см²/с, которое близко к значению, найденному Козавой /121/: $2,7 \cdot 10^{-17}$ см²/с. Габано и др. /122/, по данным электрохимического восстановления $\mu\text{-MnO}_2$ в растворах КОН содержащих 6 % сажи определили значение $D = 6,7 \times 10^{-19}$ см²/с. Скотт /123/ для электролитически полученного диоксида марганца приводит значение D , равное $1,2 \cdot 10^{-18}$ см²/с.

Ацтиньш и др. /124/ определяли D в $\mu\text{-MnO}_2$ методом ступенчатого изменения электродного потенциала, по тангенсу угла наклона прямой $\ln i-t$ при двух толщинах оксидного слоя $\mu\text{-MnO}_2$ на платиновом электроде при 20 °С. Было найдено значение D , равное $(3,0\text{--}3,5) \cdot 10^{-10}$ см²/с, т.е. на 7–9 порядков больше, чем в других работах и с использованием других мето-

дов. В работе /125/ указано, что восстановление ионов $Mn(IV)$ происходит в твердой фазе, с одновременной диффузией протонов вглубь оксида. Сприцис /126/ на основе хроноамперометрических исследований скорости анодных процессов для пленок $\gamma-MnO_2$ и хроновольтамперометрических исследований скорости анодного осаждения $\gamma-MnO_2$ тоже получил для D в $\gamma-MnO_2$ значение от 10^{-9} до 10^{-10} cm^2/s . Очевидно, на численные значения D влияют не только химический состав и кристаллическое строение оксида марганца, но также и толщина оксидного слоя, а, возможно, и метод измерения.

Хуффин и Вильямс /127/, исследуя влияние оксидов на диффузию водорода через нержавеющую сталь и через сплав железо-хром-алюминий, констатировали, что скорость диффузии при наличии оксида уменьшается приблизительно в 1000 раз, т.е. на 3 порядка. Окада /115/ получил результаты, согласно которым оксид железа на поверхности не препятствует проникновению водорода в металл. При сопоставлении данных по D в железе, полученных разными авторами, видно, что при комнатной температуре разброс очень велик: приведены значения D от $5 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-9}$ cm^2/s . Этот факт заставляет полагать, что необходимо учитывать поверхностное влияние оксидов железа на диффузионные процессы. В /128/ приведено значение D для $\alpha-Fe_2O_3$ $1,0 \cdot 10^{-16}$ cm^2/s . Если железные мембраны при исследовании диффузии водорода покрыты даже тонким слоем такого оксида, это, конечно, отражается и на результатах. Близкий к этому вывод содержится в работе /127/. Согласно данным работы /128/, D изменяется также и с толщиной оксидного слоя, возрастая при ее увеличении. Эту особенность влияния оксидного покрытия

можно объяснить на основе данных работы Алксниса /129/, в которой указано, что даже тонкие оксидные слои влияют на диффузию водорода, и скорость диффузии главным образом лимитируется внутренней частью пассивного слоя. Это согласуется с результатами работы /102/, в которой установлено, что сопротивление диффузии возникает не в толщине оксидного слоя, а на поверхности раздела металл-оксид.

Диффундирующий водород влияет на электрохимические процессы, протекающие на регистрационной стороне мембраны. При катодной поляризации входной стороны эти процессы были подробно исследованы Багоцкой и ее сотрудниками /130-137/. Теорию этих вопросов разработал Фрумкин /138/. В последнее время оксидные пленки на железе исследуются также с помощью спектроскопии Мессбауера /139/ и эллипсометрии /140/; можно надеяться, что эти методы позволят внести некоторую ясность в понимание строения оксидных слоев и процессов диффузии водорода в них.

Данные различных исследователей о диффузии водорода через металлический никель при температурах выше 100 °С хорошо согласуются между собой, но при более низких температурах разброс данных возрастает /20/. D в никеле при 25 °С имеет величину порядка 10^{-9} см²/с. Если на регистрационной стороне мембраны имеется оксидный слой, то водород после прохождения через металл далее двигается через оксидный слой. Согласно электронно-протонному механизму восстановления оксида /104, 105, 141-145/, водород двигается в виде протонов и электронов. Эту теорию применительно к окисно никелевому электроду разработали Луковцев и Слайдинь /104, 105, 146/. В работах тех же авторов /147-151/ были получены экспериментальные доказатель-

ства того, что протоны могут диффундировать через пленку оксидов никеля и что скорость диффузии зависит от потенциала и состава раствора. Другое мнение по данному вопросу выразил Новаковский /152/, считая, что прирост анодного тока вызывается в первую очередь нагревом мембраны, а лишь потом диффузией, а диффузия лимитируется не оксидом, а металлом.

Величина D в оксидно-никелевом электроде измерялась в немногих работах, а приводимые в литературе данные друг от друга отличаются на много порядков: $1 \cdot 10^{-19}$ /153/; $1 \cdot 10^{-16}$ /149/; $1 \cdot 10^{-10}$ см²/с /54/. В работе /154/ для диффузии протонов по поверхности оксида приводится значение $3 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Можно предположить, что очень высокие значения D действительно возможны, но лишь в случае большой пористости оксида. Это согласуется с выводами Окада /115/. По его наблюдениям, при некоторых состояниях поверхности оксид никеля не является препятствием наводороживания основы. Например, Мак-Артур /155/ показал, что эффективный коэффициент диффузии протонов в заряженном окисно-никелевом электроде в 7 раз больше, чем в разряженном.

Данных о диффузии водорода через оксид палладия в литературе очень мало. Деванатхан и Стахурский /65/ отмечают лишь, что оксид, находящийся на поверхности палладия, тормозит проникновение водорода. Известно также, что эффективную защиту титана от коррозии обеспечивает покрытие из оксидов титана и палладия /118/. Одним из возможных объяснений этого явления может явиться затрудненный транспорт водорода через это покрытие. С другой стороны, палладий-палладий оксидный электрод будучи физиологически безвредным для организма используется и для измерения рН в крови /156/. В работе /157/

приводятся экспериментальные доказательства, что в ходе оксидирования палладия при потенциалах, при которых интенсивно выделяется кислород, на поверхности металла образуется PdO_3 , это соединение и определяет пассивность металла. Но в литературе практически не имеется данных о водородопроницаемости оксида палладия.

В работе /158/ указано, что оксид тантала мешает определить D в металлическом тантале, однако авторы не приводят значения D для оксида. Вике и Оберман /159/ разработали гравиметрический метод определения D в металле, используя то обстоятельство, что оксид тантала препятствует удалению водорода из металла (потери составляют лишь 0,3 мкг водорода в день). Поэтому в работе /160/ был сделан вывод, что невозможно измерять изменения концентрации водорода в этом металле электрохимическими методами, поскольку из-за медленной диффузии водорода в оксидном слое потенциал на регистрационной стороне практически не меняется. При измерении D для предотвращения окисления тантала на его поверхность Цюхнер и Вике /158/ наносили покрытие из палладия. Цюхнер /32/ приводит найденное рентгенографическим путем значение D в тантале $1,8 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, но не говорит о том, какую роль играет оксид тантала.

В отличие от оксидов других переходных металлов, о диффузии водорода в оксиде вольфрама имеется сравнительно много данных. Кобозев и Некрасов /161/ уже в 1930 году использовали вольфрамовый ангидрид для индицирования катодного водорода. Авторами /162/ установлено, что свободные атомы водорода энергично восстанавливают чистый WO_3 , возбужденные молекулы реагирует значительно слабее, а обычный газообразный водород не

реагирует вовсе.

Клявинь и Миллере /163/ рассматривают водородовольфрамовые бронзы, как соединения с общей формулой H_xWO_3 , где $0 < x < 1$. Возможные схемы восстановления триоксида вольфрама приведены выше (уравнения X-XII с.35). Диффузия водорода в триоксиде вольфрама осуществляется по каналам, образованным в структурах типа перовскита /164,165/. Хичмэн при исследовании диффузии водорода хроноамперометрическим методом /166/ пришел к выводу, что D в кристаллических пленках не зависит от состава бронзы (в пределах $x = 0,0012 - 0,071$), но в аморфных пленках, полученных путем напыления или испарения на оксид индия-олова, D приблизительно на порядок выше. Численные значения D в триоксиде вольфрама приведены в таблице I.2 (с.43). Большие различия D объясняются различной методикой изготовления образцов, различной структурой нанесенных оксидов, а также использованием разных методов измерения /167/. Для исследования диффузии водорода в триоксиде вольфрама использовались много разных методов, как радиоспектроскопические /168,169/ так и электрохимические /167,170/ и часто трудно отдать предпочтение одному из них.

В заключение необходимо отметить, что несмотря на огромное количество работ, посвященных исследованию диффузии водорода в металлах и в некоторых оксидах переходных металлов, в этой области осталось очень много неясных вопросов. Часто при рассмотрении процессов диффузии не учитывается образование оксидов на поверхности. Очевидно, в зависимости от условий опыта могут образоваться как оксиды, через которые водород проходит медленно, так и оксидные структуры, которые хорошо проницаемы для водорода, имеющие микро- и макротрещи-

Значения коэффициентов диффузии водорода через WO_3

Исследуемый материал и источник литературы	D , $\text{см}^2/\text{с}$	Метод определения
H_xWO_3 поликристаллич. порошок /171/	$7 \cdot 10^{-6}$	ПМР
$\text{H}_{0,4}\text{WO}_3$ монокристалл /172/	$1 \cdot 10^{-7}$	спектр отражения нейтронов
Анодный процесс на металлическом W /173/	$3 \cdot 10^{-7}$	импульсный электрохимический
Термически напыленный WO_3 /174/	$1 \cdot 10^{-9}$	импульсный электрохимический
WO_3 из метавольфрамовой кислоты /175/	$2,1 \cdot 10^{-8} - 10^{-10}$	нет данных
H_xWO_3 поликристаллич. порошок /176/	$2 \cdot 10^{-9} - 5 \cdot 10^{-12}$	ПМР
Термически напыленный WO_3 /166/	$1,8 \cdot 10^{-10}$	хроноамперометрия
Порошок WO_3 /176/	$5,5 \cdot 10^{-10}$	ПМР
H_xWO_3 тонкий аморфный /177/	$10^{-10} - 10^{-11}$	нет данных
WO_3 поликристаллический слой /166/	$1,4 \cdot 10^{-11}$	хроноамперометрия
Термически напыленный WO_3 с кристаллизацией на воздухе /166/	$2,1 \cdot 10^{-11}$	хроноамперометрия
H_xWO_3 монокристалл $x=0,40$ /178/	$10^{-11} - 10^{-12}$	импульсный ПМР
H_xWO_3 тонкий аморфный слой /179/	$2,5 \cdot 10^{-13}$	по скорости электроокрашивания
H_xWO_3 поликристаллический /180/	$10^{-15} - 10^{-16}$	ПМР

ны, большую пористость и, таким образом, практически не препятствующие прохождению водорода через исследуемый образец. Нет ясности при использовании теории различных методов запаздывания, с помощью которых исследуют диффузию в твердом теле, к тому же, насколько корректна выбранная физическая модель и насколько она соответствует математической. Анализ же экспериментальных кривых обычно /54,55,65,77,181/ проводится лишь по некоторым характерным точкам – таким как точка перегиба и др., т.е. в условиях упрощения теории и в частных случаях; при этом принимается, что начальные и граничные условия выполняются, но это не всегда так. Имеется мало данных о диффузии водорода через оксиды переходных металлов. Значения D в оксидах титана, палладия и тантала практически не приводятся. Имеется всего несколько работ, в которых приведены значения D для оксидов железа и никеля. Приведенные разными авторами значения D для оксидов марганца, вольфрама, а также никеля отличаются между собой до 10 порядков. Поэтому были бы полезны данные о влиянии толщины оксидного слоя на водородопроницаемость. Таких данных практически нет и поэтому трудно сказать какие оксиды и какой толщины лучше использовать для защиты металлов от наводороживания. Также пока еще не выработаны методы для сравнительной оценки водородопроницаемости оксидов. Это сильно сдерживает практическое применение оксидных покрытий для целенаправленной борьбы с коррозией. Не имеется методики, позволяющей сравнивать водородопроницаемость оксидов по результатам электрохимических исследований. Не достаточно методов, используя которые можно быстро и точно установить места проникновения водорода через металлические материалы.

2 М Е Т О Д И К А Э К С П Е Р И М Е Н Т А

Для проведения данной работы частично использована такая же методика, как в работах Алксниса/129/ и Слайдиня /146/. Но часть методических приемов, обработки результатов и исследования диффузии водорода в палладии и через оксиды переходных металлов является оригинальной разработкой. Для проведения исследований диффузии через оксидные электроды была специально разработана ячейка, описание которой дано в пункте 2.3 этого раздела. Методическая разработка прецизионного определения D в палладии, измерения изменений рН при-электродного слоя при диффузии водорода и оптические исследования оксидных слоев были осуществлены нами специально для данной работы; эти методики изложены в соответствующих пунктах (3.1-3.5) раздела результатов диссертации.

2.1 Подготовка исследуемых электродов

В качестве исследуемых или рабочих электродов в работе были использованы металлические мембраны различной толщины размером приблизительно 50x50 мм. Были использованы мембраны из титана марки ВТ I-00, толщиной от 0,08 до 0,20 мм; из никеля марки НИ и из железа марки "Армко" толщиной 0,10 мм; из палладия марки Пд-99,9 толщиной от 0,05 до 0,20 мм. Толщину мембран проверяли микрометром МК-25. Для устранения механических напряжений палладиевые мембраны подвергали отжигу, после чего охлаждали на воздухе. Все металлические электроды полировали вручную "мокрым способом" с помощью порошка оксида алюминия, промывали дистиллированной водой, обезжировали этиловым спиртом и сушили на воздухе при комнатной температу-

ре. В некоторых случаях для удаления возможных поверхностных оксидов электроды подвергали травлению: титан – в горячей серной кислоте (1:1) при 85–90 °С, никель – в горячем растворе 4 М КОН, палладий – в концентрированной азотной кислоте. После такой обработки электроды либо закрепляли в ячейке для измерений, либо помещали в камеру для нанесения оксидных покрытий.

При исследовании диффузии водорода через оксиды переходных металлов использовали главным образом палладиевую мембрану, на поверхность которой, или на часть поверхности наносили соответствующий оксид или металл. Металлические покрытия наносили в атмосфере аргона, а оксидные покрытия – в атмосфере аргона с кислородом. Отношение газов выбрано таким, чтобы образовался оксид высшей валентности. Дioxid марганца наносили электрохимически по методике разработанной Слайдином и Сприцисом/182/. Покрытия различной толщины получали, варьируя время нанесения.

2.2 Материалы и реагенты

В работе использовали растворы КОН, приготовленные из КОН марки ос.ч., концентрация использованных растворов от 0,001 до 5,0 М. На входной стороне для выделения водорода всегда использовали 0,10 М раствор КОН. Для исследования нестабильных или растворимых в щелочной среде оксидов, регистрационную сторону ячейки заполняли растворами серной кислоты, которые приготавливали из кислоты марки х.ч. При измерениях в растворах КОН использовали ртутноокисный электрод сравнения, а в растворах серной кислоты – ртутносulfатный электрод сравнения в соответствующем растворе. В некоторых

случаях использовали хлорсеребряный электрод сравнения в насыщенном KCl , который от измерительной части ячейки был отделен солевым мостиком.

Для нанесения оксида марганца использовали раствор приготовленный из $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ марки х.ч. Для наблюдения изменения pH в качестве индикатора использовали 1 % раствор фенолфталеина в этиловом спирте. Материалом вспомогательных электродов служила платина.

2.3 Ячейки и аппаратура

Часть экспериментов проводили в стеклянной ячейке, по конструкции аналогичной, использованной в работах Луковцева и Слайдина /60/ (см. рис. 1.3 с.18). Особенно высоки требования к точности разъемной части ячейки, в которой монтировали и закрепляли тонкие исследуемые электроды. Недостатком ячейки является протекание электролита при минимальной деформации электрода. Но эта ячейка является удобной для непосредственного наблюдения электрода и для регистрации изменений окрашиваемости индикатора, который добавляли к электролиту. Для увеличения точности измерений и возможности устранения протекания электролита была сконструирована более удобная ячейка из фторопласта-4, схема которой представлена на рис. 2.1. Эта ячейка по сравнению со стеклянной имеет определенные преимущества / 1 /. Так, в ней можно использовать мембраны любой толщины без опасений протекания электролита, поскольку фторопласт обладает некоторой эластичностью. Используя прокладки с различным диаметром отверстий, можно менять площадь исследуемого электрода. Применение фторопластовой ячейки позволяет расширить температурный интервал исследова-

ний.

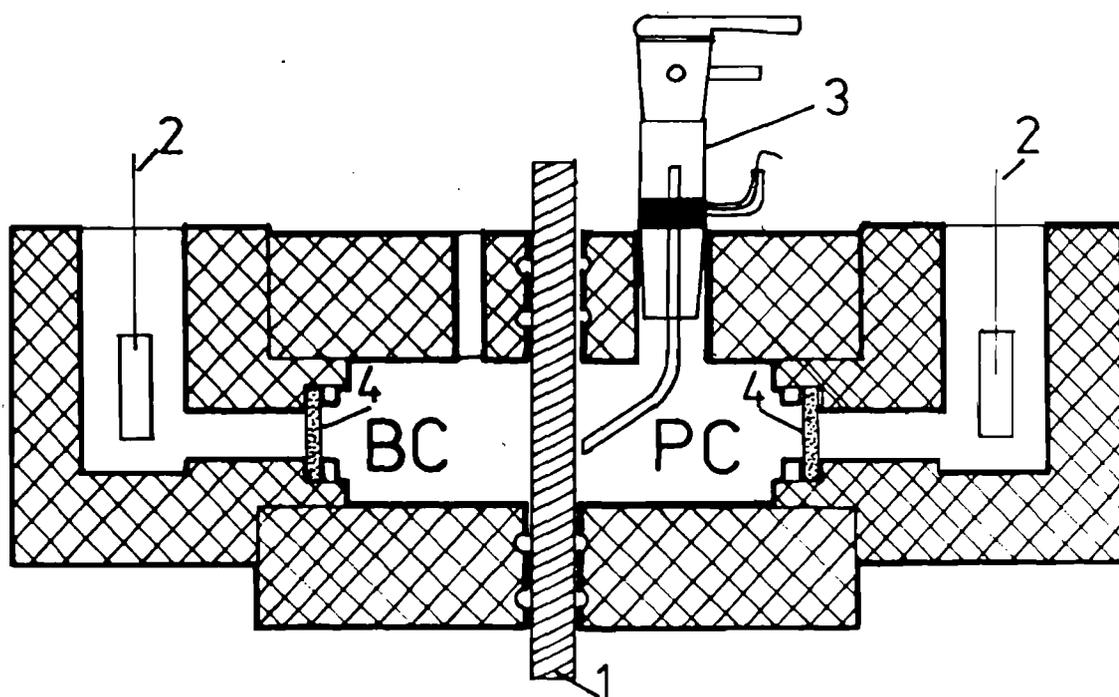


Рис. 2.1 Ячейка из фторопласта-4 для диффузионных измерений
 1-исследуемая мембрана (рабочий электрод); 2-вспомогательные электроды; 3-электрод сравнения; 4-пористые перегородки; ВС-входная сторона ячейки; РС-регистрационная сторона ячейки.

Для изучения изменений оптической плотности оксида во время диффузии водорода обычная одноканальная ячейка была дополнена двумя стеклянными окнами, чтобы иметь возможность освещать исследуемый электрод и регистрировать отраженный луч. Эта ячейка показана на схеме комбинированных оптико-диффузионных измерений (рис. 2.2). Однако, для исследования оксидов на поверхности металлов и для выяснения изменений, которые вносят именно эти оксиды, как в стеклянной, так и в фторопластовой ячейке требовалась целая серия операций. Необходимо было сначала провести исследование с чистым металлом, за-

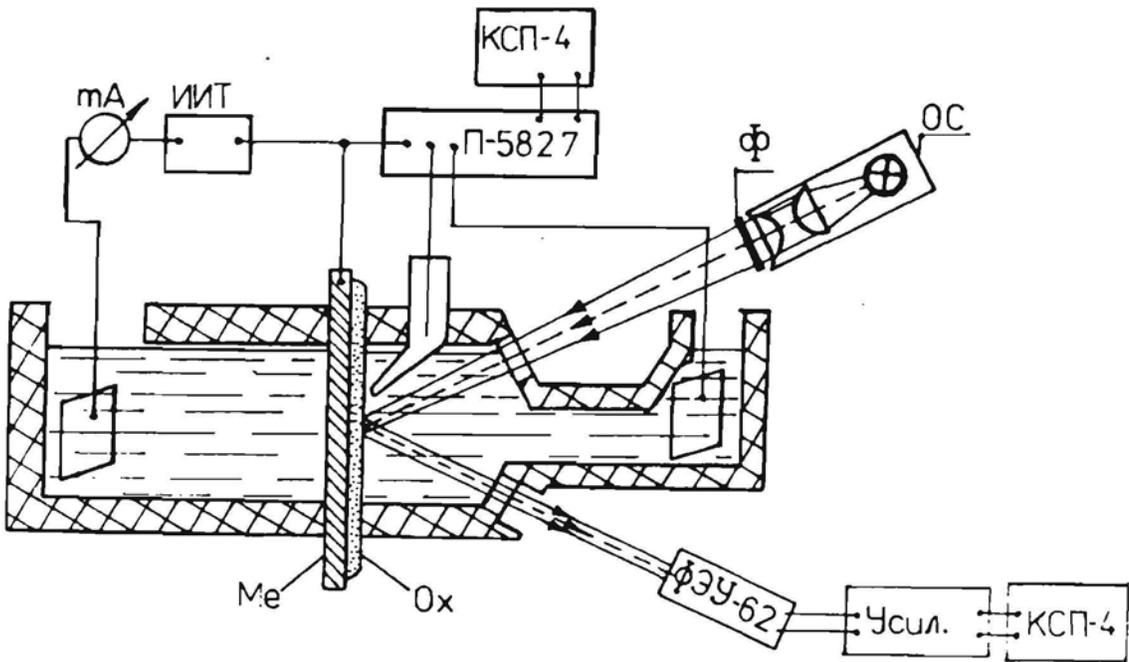


Рис.2.2 Схема комбинированных оптико-диффузионных измерений
 mA—миллиамперметр; КСП-4 —самопишущие потенциометры;
 П-5827 —потенциостат; ОС—осветитель; Ф—светофильтр;
 ИИТ—импульсный источник тока; ФЭУ-62 —регистратор
 отраженного света; Усил.—усилитель; Me—металлическая
 мембрана; Ox—оксидное покрытие.

тем нанести покрытие, повторно закрепить электрод в ячейке и уже потом повторять измерения. Было замечено, что при этом получается весьма большой разброс результатов.

С целью уменьшения неконтролируемых факторов, повышения точности и сокращения времени эксперимента была разработана ячейка для дифференциальных электрохимических измерений/10/. Чтобы получить сравнительные данные о непосредственном влиянии оксида, вместо одного измерительного канала в новой ячейке на регистрационной стороне предусмотрено два идентичных канала, которые электрически изолированы фторопластовой пе-

регородкой. Схема измерений при использовании дифференциальной ячейки показана на рис. 2.3.

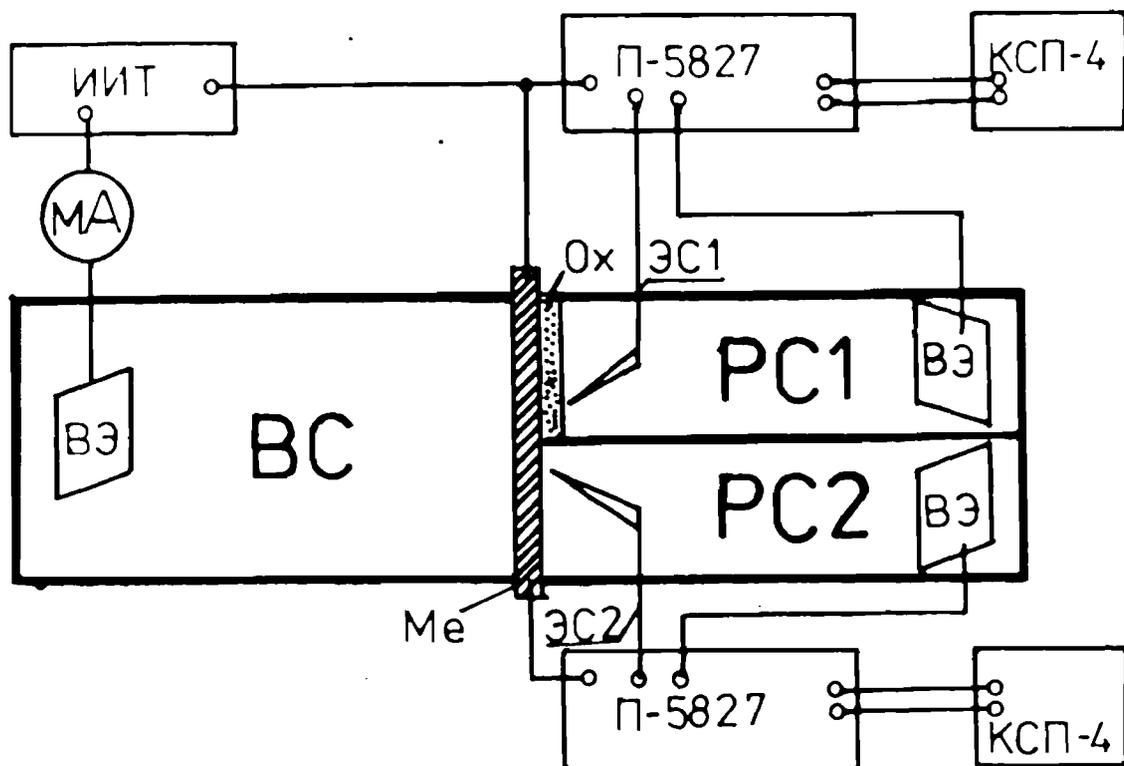


Рис. 2.3 Блок-схема измерений с дифференциальной ячейкой
 Me—исследуемая мембрана; Ox—оксидное покрытие; BC—
 входная сторона мембраны (ячейки); ЭС1 и ЭС2 —элек-
 троды сравнения; ВЭ—вспомогательные электроды; РС1
 и РС2— регистрационные камеры ячейки; МА—миллиам-
 перметр; П-5827 — потенциостаты; КСП-4 — самопишу-
 щие потенциометры; ИИТ—импульсный источник тока.

При проведении экспериментов в "одноканальной" ячейке разброс результатов может быть связан еще и со следующими причинами. После каждого измерения в палладиевой мембране остается некоторое неконтролируемое количество водорода, в связи с чем начальные концентрации водорода в металле от измере-

ния к измерению могут сильно отличаться. Во время нанесения покрытия (в вакууме или электрохимическим способом) свойства электрода меняются, а на входной стороне от опыта к опыту меняются условия выделения водорода, что не обеспечивает поглощение металлом одинаковых количеств водорода.

Использование дифференциальной ячейки позволило исключить большинство этих неконтролируемых факторов. Генерацию водорода осуществляли одновременно на всей поверхности электрода, а регистрацию – на регистрационной стороне, отдельно в каждом канале. При этом можно регистрировать и разность потенциалов между обоими каналами с помощью дифференциального вольтметра. Использование таких измерений дает более корректные результаты, поскольку они получены на двух частях одного и того же электрода во время одного опыта.

Для поддержания определенного потенциала исследуемого электрода использовали потенциостат П-5827. Изменения тока или потенциала записывали самопишущими потенциометрами КСП-4. Для поддержания постоянной температуры использовали воздушный термостат ТС-80. Водород получали электрохимическим способом в потенциостатическом или в гальваностатическом режиме, используя стабилизированный источник тока УНИП-5, либо в импульсном гальваностатическом режиме через реле времени (на часовом механизме), либо со специальным импульсным источником тока, который был сконструирован на кафедре физической химии ЛГУ им. П.Стучки. С помощью этого источника тока можно получать импульсы длительностью от $1/200$ до 20 секунд при силе тока до 200 мА и выходном напряжении до 250 В. Для контроля силы тока пользовались амперметром-вольтметром М-235.

Металлические и оксидные покрытия на исследуемые элект-

троды наносили методом катодного реактивного напыления с помощью устройства BALZERS BA-510. Толщина полученных оксидных слоев определялась с помощью интерференционных микроскопов МИИ-1 и МИИ-4 в Институте физики твердого тела ЛГУ им. П.Стучки. Состав напыляемой пленки регулировали добавками O_2 в среду Ar в камере для напыления. Толщину слоя оксида регулировали изменением времени его нанесения.

Электронно-микроскопические снимки электродов были получены на электронных микроскопах УЭМБ-100К и TESLA BS-613. Для получения изображения использовали угольно-платиновые реплики; угол отклонения 20° и 30° . Микрофотографирование проводили при увеличении от 5 до 60 тысяч раз.

При измерениях pH использовали pH-метр ЛПМ-60М. Для увеличения точности часть поверхности шарика стеклянного электрода покрывали парафином. Воспроизводимость при измерении pH составляла около 0,2 единиц pH.

2.4 Методика электрохимических измерений

После подготовки исследуемый электрод закрепляли в ячейку для диффузионных исследований. Видимая площадь электрода составляла от 1,0 до 6,0 cm^2 . На входной стороне ячейки всегда использовался 0,1 М раствор KOH, а на регистрационной стороне - растворы KOH или H_2SO_4 необходимой концентрации. В качестве вспомогательных электродов использовали платиновые проволоки. Для генерирования водорода были использованы три режима: потенциостатический, гальваностатический и импульсный. При работе в потенциостатическом режиме для выделения водорода на входной стороне электрода поддерживали потенциал

-0,8 В относительно ртутноокисного электрода сравнения в 0,1 М растворе КОН, а на регистрационной стороне записывали силу тока при постоянном потенциале, в интервале от +0,2 до + 0,6 В.

При работе в гальваностатическом режиме на входной стороне мембраны поддерживали постоянную величину катодного тока в интервале от 40 до 500 мкА/см², а на регистрационной стороне - постоянный потенциал, при котором происходило окисление диффундирующего водорода. При этом записывали анодный ток на потенциометре КСП-4. Для исключения влияния поляризующего тока на показания рН-метра, в момент измерения рН поляризацию регистрационной стороны мембраны на несколько секунд прекращали.

При работе в импульсном режиме на входной стороне ток для выделения водорода пропускали определенное время. Длительность импульса в этом режиме должна быть значительно меньше чем время прохождения водорода через мембрану. Этим достигалось выполнение одного из граничных условий. Q в импульсе варьировали от 1,0 мкКл до 0,5 Кл. Для большинства экспериментов сила поляризующего тока составляла 100 мА, а Q регулировали изменением длительности импульсов. На регистрационной стороне запись изменения потенциала или тока проводили так же как и при потенциостатическом или гальваностатическом выделении водорода.

Во всех случаях генерацию водорода включали только после установления состояния стабильности записывающей аппаратуры регистрационной стороны мембраны. О достижении стабильности судили по критерию, предложенному Феттером и Арнольдом

/184/. Стабильным считается ток или потенциал, который практически не меняется в интервале времени, равном интервалу времени, в котором происходило резкое изменение измеряемой величины.

При работе с дифференциальной электрохимической ячейкой каждый канал регистрационной стороны ячейки подключали к отдельному потенциостату.

Для нахождения энергии активации диффузии измерения проводили при температурах от 25 до 60 °С. Точность поддержания температуры составляла $\pm 1,0$ °С. Все измерения с оксидными электродами переходных металлов проводили при + 25 °С.

2.5 Комбинированные оптические и электронно-микроскопические методы исследования оксидных электродов

При исследовании диффузии водорода через триоксид вольфрама, напыленный на палладий, регистрировали одновременно с изменением потенциала также отражение света длиной волны 900 нм с помощью ФЭУ-62. Поскольку слой триоксида вольфрама прозрачен, свет отражался от палладия и, дважды проходя через пленку оксида, давал информацию об изменении оптической плотности слоя. Часть исследований была проведена и на воздухе, без электролита на регистрационной стороне. Для исследования диффузии водорода через железный электрод оптическим методом сначала на железо наносили слой палладия в несколько микрон, а затем триоксид вольфрама. Блок-схема этих измерений приведена выше (см. рис. 2.2 с.49).

Визуально наблюдалось изменение окраски и других оксидов переходных металлов под воздействием диффундирующего во-

дорода, но эти изменения были значительно слабее и поэтому остальные оксиды оптическим методом исследованы не были.

О влиянии диффундирующего водорода на оксидные слои переходных металлов судили также по микрофотографиям образцов, полученным методом электронной микроскопии. Для этого сравнивали участки оксидной пленки, через которые диффундировал водород с участками, которые не были подвергнуты диффузии.

При измерении изменения рН ряд опытов проводили в стеклянной ячейке с добавлением фенолфталеина. Окисление диффундирующего водорода (на регистрационной стороне) вызывало обесцвечивание раствора.

2.6 Математическая обработка результатов

Из решения второго уравнения Фика (I.I) при начальных и граничных условиях:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial x} &= h_1 (c - c_1) \text{ при } x = 0 \\ \frac{\partial c}{\partial x} &= h_2 (c - c_2) \text{ при } x = \ell \end{aligned} \quad (2.I)$$

$$c(x, t) = c_0 + c'_0 f(x) + c''_0 (1 - x/\ell) \text{ при } t = 0,$$

где h_1 и h_2 - константы, пропорциональные максимальным потокам через соответствующие поверхности пластинки; c_1 и c_2 - концентрации диффундирующего вещества на соответствующих поверхностях мембраны; c_0 , c'_0 и c''_0 - константы, определяющие начальное распределение концентрации. В ряде случаев решение уравнения (I.I) с граничными и начальными условиями (2.I) относительно экспериментально наблюдаемой величины y (концентрации C , потока j или интегрального потока Q_j диффундирующего вещества) на одной из границ ($x = 0$ или $x = \ell$) в зависимости от времени приводит к уравнению следующего вида:

$$y = y_0 \Phi [D(t-t_0)] \quad (2.2)$$

В таблице 2.1 перечислены все возможные комбинации начальных и граничных условий и соответствующие теоретические решения, выраженные через тета-функции/185/ и индексация соответствующих экспериментальных вариантов согласно примененной на ЭВМ программе. В таблице 2.1 для краткости введены следующие обозначения: $\Phi = Dc_0/l$; $B = Dt/l^2$; f_j -соответствующая тета функция (см. уравнение 2.4 и рис.2.5). Обозначения условий в таблице 2.1 соответствует рис.2.4, где 0 - означает, что диффундирующее вещество не переходит через границу, а ∞ -означает, что переход через границу бесконечно быстрый.

Таблица 2.1

Связь начальных и граничных условий с теоретическими функциями

Условия по рис. 2.4	Вид теоретической функции на входной стороне и № экспериментального варианта					
	$c(0,t)$	№	$j(0,t)$	№	$Q_j(0,t)$	№
AI	c_0	-	$\Phi f_2(B)$	I	$\int \Phi f_2(B) dt$	25
API	c_0	-	$\Phi f_4(B)$	3	$\int \Phi f_4(B) dt$	27
APIII	$s_1 l f_4(B)$	5	Ds_1	-	$D \int s_1 dt$	-
BI	0	-	$\Phi [f_2(B) - 1]$	7	$\int \Phi [f_2(B) - 1] dt$	29
BIPI	$\frac{c_0}{2} [2 - f_5(4B)]$	9	0	-	0	-
BIPIII	$c_0 [1 - f_5(B)]$	II	0	-	0	-
BIPIV	0	-	$\Phi [f_4(B) + f_3(B) - 1]$	13	$\int \Phi [f_4(B) + f_3(B) - 1] dt$	31
BI	c_0	-	$\Phi f_1(B)$	15	$\int \Phi f_1(B) dt$	33
BIPI	0	-	$2\Phi f_4(4B)$	17	$2 \int \Phi f_4(4B) dt$	35
BIPIII	$c_0 [1 - f_3(B)]$	19	0	-	0	-
BIPI	$c_0 f_2(B)$	21	0	-	0	-
BIPIII	$c_0 f_4(B)$	23	0	-	0	-

Продолжение таблицы 2.1

Условия по рис. 2.4	Вид теоретической функции на выходной, регистрационной стороне и № экспериментального варианта					
	$c(l, t)$	№	$j(l, t)$	№	$Q_j(l, t)$	№
АГ	0	-	$\Phi f_1(B)$	2	$\int \Phi f_1(B) dt$	26
АП	$c_0 f_3(B)$	4	0	-	0	-
АШ	0	-	$Ds f_3(B)$	6	$D \int s f_3(B) dt$	28
БГ	0	-	$\Phi [1 - f_3(B)]$	8	$\int \Phi [1 - f_3(B)] dt$	30
БП	$\frac{c_0}{2} f_5(4B)$	10	0	-	0	-
БШ	0	-	$\Phi [1 - f_3(B)]$	12	$\int \Phi [1 - f_3(B)] dt$	32
БЛУ	$c_0 [f_5(B) - \frac{1}{3} f_3(B)]$	14	0	-	0	-
ВГ	0	-	$\Phi f_2(B)$	16	$\int \Phi f_2(B) dt$	34
ВП	0	-	$2\Phi f_4(4B)$	18	$2 \int \Phi f_4(B) dt$	36
ВШ	0	-	$\Phi f_4(B)$	20	$\int \Phi f_4(B) dt$	37
ГГ	$c_0 f_1(B)$	22	0	-	0	-
ГП	0	-	$\Phi f_6(B)$	24	$\int \Phi f_6(B) dt$	38

Начальные условия согласно рис. 2.4 можно записать следующим образом: А - $c(x, 0) = 0$; Б - $c(x, 0) = c_0(1 - x/l)$; В - $c(x, 0) = c_0$ и Г - $c(x, 0) = c_0 \delta(x)$. На рис. 2.5 приведены тета функции. Для нахождения параметров D и t_0 линеаризуется зависимость (2.2):

$$F(y/y_0) = D(t - t_0) \quad (2.3)$$

где $F[\psi(u)] \equiv u$

Это позволяет не только находить D и t_0 при известных y_0 , но и рассчитать погрешности в оценке этих параметров. В результате можно оценить ожидаемую степень совпадения экспериментальной кривой и идеальной теоретической кривой, которая описывается одной из тета функций.

Начальные
условия

Граничные условия и конечное распределение
водорода

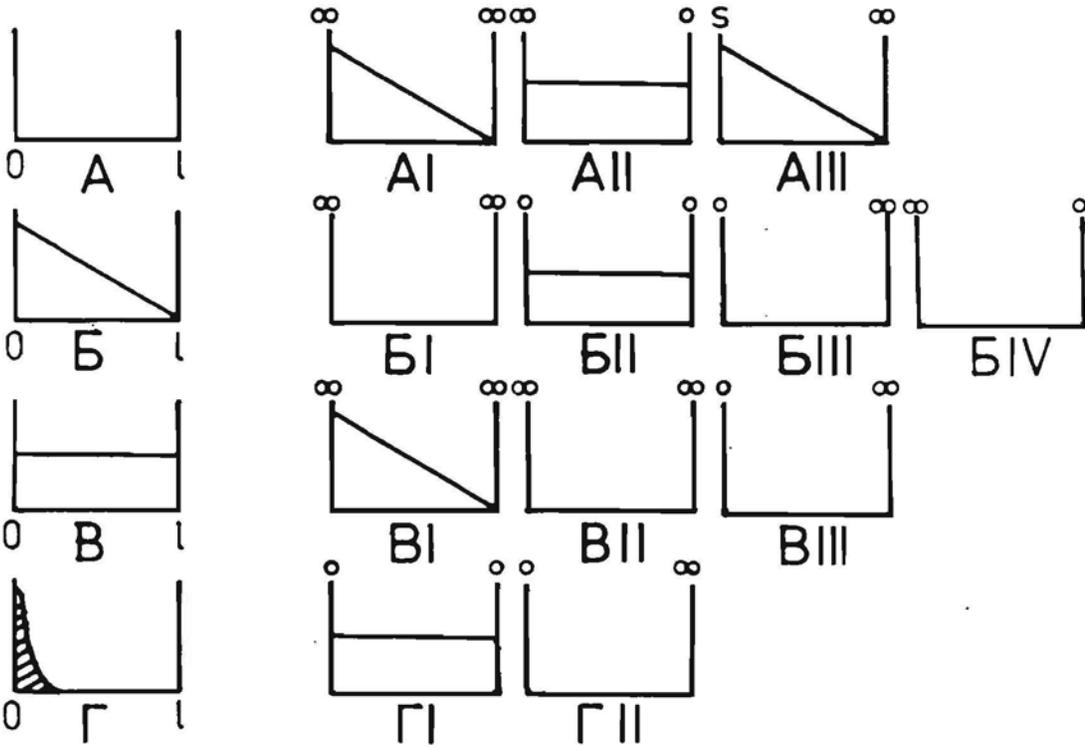


Рис. 2.4 Начальные и граничные условия и конечное распределе-
ние концентрации диффундирующего вещества (индекса-
ция под диаграммами соответствует обозначениям в
таблице 2.1)

Для краткости тета-функции обозначены следующим образом:

$$f_1(u) = \vartheta_4(0 | i\sqrt{\pi}u) + 2;$$

$$f_2(u) = \vartheta_3(0 | i\sqrt{\pi}u) + 2;$$

$$f_3(u) = 1 - 2 \int_0^{1/2} \vartheta_2(u' | i\sqrt{\pi}u) du';$$

$$f_4(u) = \vartheta_2(0 | i\sqrt{\pi}u) + 2; \quad (2.4)$$

$$f_5(u) = 1 + \int_n^{\infty} \vartheta_2(0 | i\sqrt{\pi}u') du';$$

$$f_6(u) = \frac{d}{du'} \vartheta_1(u' | i\sqrt{\pi}u) \Big|_{u'=0}$$

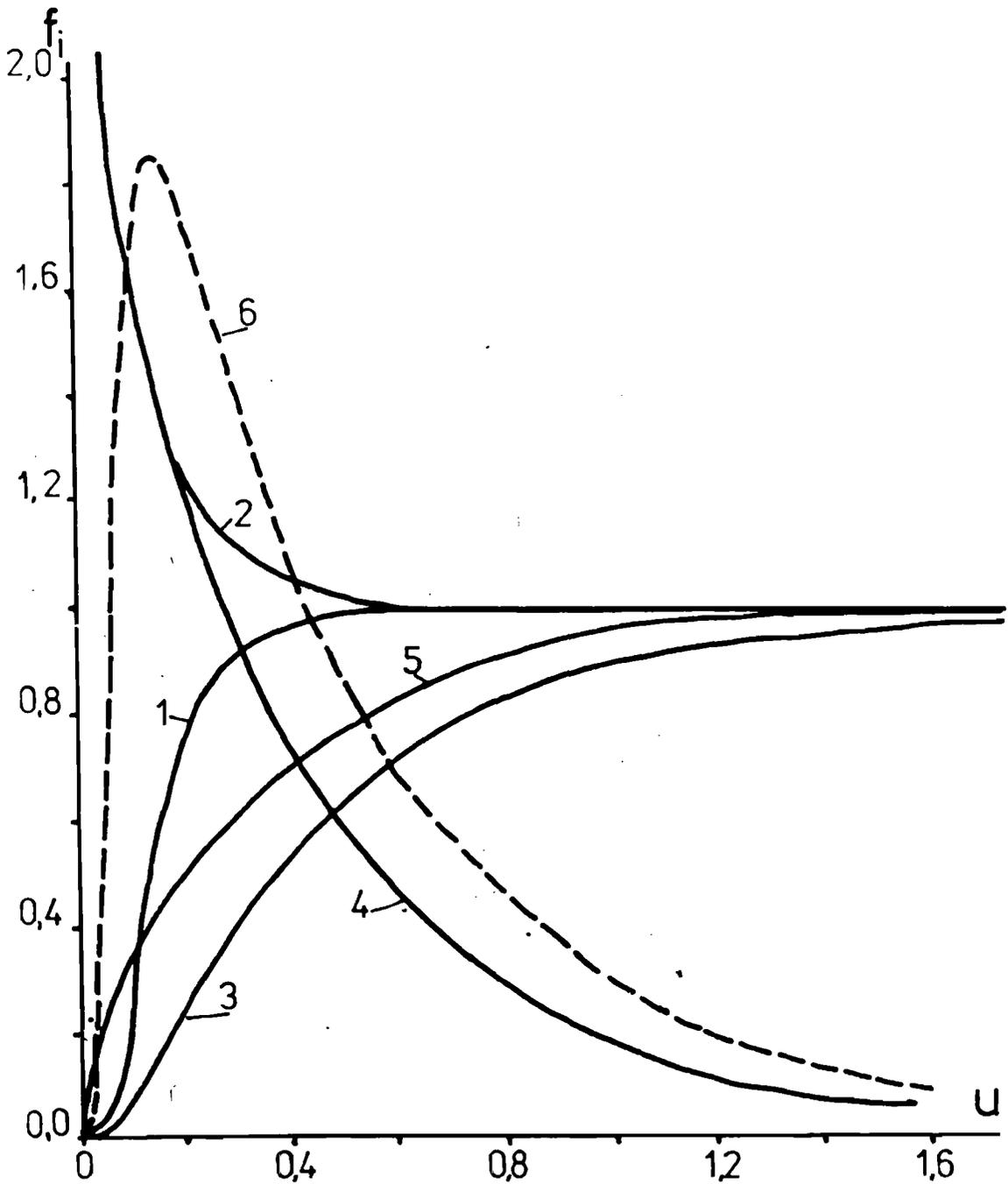


Рис. 2.5 Вид теоретических тета-функций (нумерация отдельных кривых соответствует уравнению 2.4)

Для более точного нахождения D и времени начала диффузии t_0 согласно (2.3) из условия минимума величины $1 - \gamma^2$,

где Γ – коэффициент корреляции между $F(y/y_0)$ и t , определяем уточненное значение y_0 . Функция распределения случайной величины $F(y/y_0)$ заметно отличается от функции распределения y/y_0 – поэтому более корректно искать y_0 ; D и t_0 из условия минимума отклонения от теоретической кривой по методу наименьших квадратов:

$$Q_S = \sum_{i=1}^n \{y_i - y_0 \varphi[D(t_i - t_0)]\}^2 \quad (2.5)$$

где y_i ; t_i – значения экспериментальных результатов, n – количество экспериментальных точек.

Для решения задачи нахождения D ; t_0 и y_0 был разработан алгоритм и написана программа/109/ DIGAS на языке FORTRAN для ЭВМ GE-415/5,9/. Задача решалась в два этапа – сперва находятся приближенные значения из условия минимума $1 - \Gamma^2$, а потом используя полученные D ; t_0 и y_0 в качестве новых нулевых приближений, из условия минимума Q_S находили окончательные значения искомых параметров D ; t_0 и y_0 . При этом один или два параметра из трех были зафиксированы. Предлагаемый алгоритм требует знания только формы экспериментальной кривой и величины y_0 , которая легко оценивается из экспериментальной кривой. Например, для потока диффундирующего вещества через границу $X = l$ в первом из перечисленных в табл.2.1 варианте на регистрационной стороне (№ 2):

$$y_0 = \lim_{t \rightarrow \infty} y = j(l, \infty) \quad (2.6)$$

является уровнем насыщения потока (соответствует максимальному значению тока, достигнутого в эксперименте). Анализ всех экспериментальных точек позволяет оценить погрешности параметров и определить соответствие выбранного решения урав-

нения (I.I) экспериментальным данным. Это позволяет оценить и соответствие выбранных начальных и граничных условий реальному эксперименту, а в случае невыполнения их — избежать ошибок при определении D . С помощью составленной программы можно обработать результаты 38 различных вариантов исследования при соответствующих начальных и граничных условиях.

В принципе, если известны граничные условия на границе металл-оксид, используя модель для двух пластинок можно рассчитать и D в оксиде. Но, так как уже в случае одной пластинки получаются большие отклонения от идеальных условий и не разработаны методы контроля на границе металл-оксид, то для оценки водородопроницаемости оксидного слоя мы использовали такие параметры, которые удобно и просто получить непосредственно из экспериментальных кривых. В качестве таких параметров были выбраны: время запаздывания — t_B ; скорость изменения потенциала — представляющая максимальное значение производной потенциала по времени и величину изменения потенциала — E . При потенциостатической регистрации вместо скорости изменения потенциала использовали скорость изменения тока и абсолютное значение изменения тока. Для этих величин, после исключения возможных грубых ошибок, рассчитывали средне-арифметические значения и проводили оценку полученных численных значений с доверительной вероятностью 95 %, используя среднеквадратическую погрешность среднего арифметического и соответствующий коэффициент Стьюдента. Обработку результатов проводили согласно методике и используя таблицы из /186/. Вид экспериментальной кривой и определяемые параметры приведены на рис. 2.6.

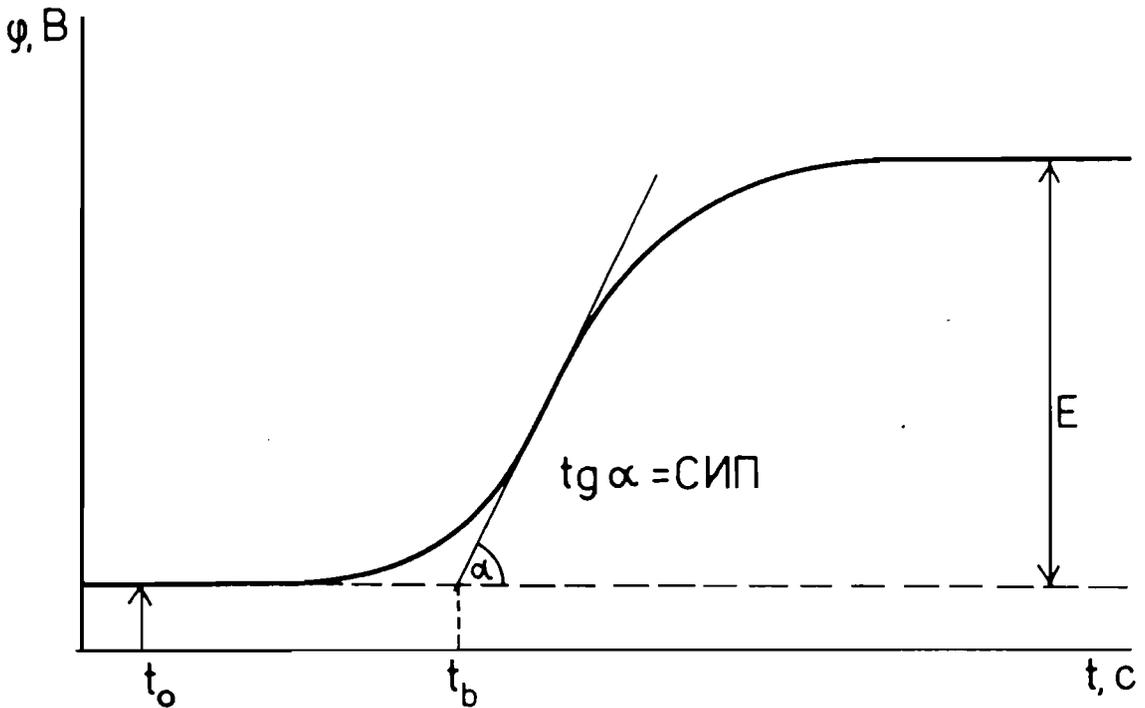


Рис. 2.6 Типичная экспериментальная кривая диффузионного процесса при записи потенциала на регистрационной стороне мембраны
 t_0 – момент включения тока для генерации водорода на входной стороне мембраны; t_b – время запаздывания; α – угол наклона касательной в точке перегиба диффузионной кривой, характеризующий максимальную скорость изменения потенциала ($tg \alpha = СИП$); E – изменение величины потенциала в процессе диффузии.

Обработку этих результатов проводили на вычислительных машинах ДЗ-28; ПИ-59 и микропроцессоре "SPEX".

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Разработка прецизионной методики определения коэффициента диффузии водорода в палладии

Как уже отмечалось выше, для определения D в металле наиболее распространены методы временного запаздывания, а наиболее слабое место при применении этих методов, является несоответствие экспериментальных условий теоретической модели. В данной работе, в отличие от предшествующих по данной проблеме работ, для проверки выполнения начальных и граничных условий анализировалась целиком вся полученная экспериментальная кривая изменения потенциала или тока при регистрации диффундирующего водорода.

В таблице 3.1 приведена часть полученных результатов по II экспериментальным вариантам. Условия и параметры вариантов приведены в таблице 2.1 (с. 56,57). Другие условия оказались экспериментально трудно реализуемыми, либо при этом получались очень большие отклонения от теоретической кривой, что свидетельствовало о явном невыполнении начальных или граничных условий. Варианты № 25 - 38 для расчетов использованы не были. Однако, проверка их дала бы мало что нового, так как эти варианты представляют собой интегралы других вариантов из таблицы 2.1.

В таблице 3.1 величина S_t характеризует погрешность определения времени t_0 , а $V_D \%$ и $V_y \%$ погрешности величин D и y .

Как следует из приведенных в таблице 3.1 данных, D для разных вариантов отличаются в несколько раз. Такой разброс

Таблица 3.1

Результаты исследования диффузии водорода через палладий при использовании разных экспериментальных вариантов

№ вар	Приближенный расчет (ур-е 2,3)						Уточненные значения (2,5)			
	$l, \text{мм}$	$v_y, \%$	t_0, C	s_t	$D \cdot 10^7, \text{см}^2/\text{C}$	$v_D, \%$	$v_y, \%$	t_0, C	$D \cdot 10^7, \text{см}^2/\text{C}$	
I	0,20	2,66	-440	48	2,220	7,0	1,36	-197	4,290	
2	0,20	2,94	878	25	0,608	2,0	1,42	147	0,632	
5	0,20	0,20	33	4	0,856	0,6	0,20	33	0,860	
							0,46	0	0,296	
6	0,07	8,16	-41	63	1,470	11,9	7,02	2	3,230	
							7,02	0	3,470	
6	0,20	1,76	286	18	3,140	2,0	0,31	339	3,350	
							4,24	0	3,030	
7	0,20	19,68	-1678	234	4,240	7,5	0,02	-1680	1,420	
							24,40	0	0,504	
8	0,07	2,40	-154	77	0,475	23,7	0,45	-153	0,926	
							4,91	0	1,520	
8	0,20	10,87	-4665	74	0,732	4,6	2,59	-66	1,300	
							83,70	0	1,430	
II	0,20	16,74	-1314	785	0,888	14,0	10,10	-14400	0,230	
							83,70	0	0,197	
I2	0,07	35,40	-618	324	0,578	36,5	2,95	1	4,570	
							2,93	0	4,410	
I2	0,20	5,76	69	141	2,350	7,7	1,35	17	2,090	
							1,39	0	2,100	
2I	0,20	86,0	-9	78	0,424	29,0	65,30	82	0,270	
22	0,20	5,78	53	25	2,220	5,7	2,36	6	2,977	
24	0,20	7,15	-8	18	0,656	4,4	2,26	123	1,180	

нельзя объяснить плохой воспроизводимостью, так как измерения в определенной точке исследуемого электрода при различных режимах поляризации (при постоянном токе или потенциале) отличаются друг от друга не более чем на 15–20 %. При помощи разработанной программы получали также графики, с помощью которых можно видеть расположение введенных экспериментальных точек относительно теоретической кривой (рис. 3.1).

$F(y/y_0)$ представляет собой линеаризацию согласно уравнению (2.3). В таблице 3.1 на левой стороне даны результаты расчетов по уравнению (2.3). Уточненные значения, рассчитанные по уравнению (2.5), приведены на правой стороне таблицы. Для части вариантов приведены также результаты, которые получены при фиксировании параметра $t_0 = 0$. Это соответствует теоретическому предположению, что диффузия начинается в момент включения генерирующего тока на входной стороне. Сравнивая значения $V_y, \%$ для каждого варианта, видно, что при фиксированном значении t_0 величина $V_y, \%$ почти всегда увеличивается, что свидетельствует о возрастании разброса точек относительно теоретической кривой. Значительное увеличение этого параметра свидетельствует о том, что принятые условия не соответствуют теоретическим. Об этом свидетельствуют также слишком большие отклонения от нуля для t_0 , особенно в отрицательную сторону (вар. № 7, 8, II). Таким образом степень отклонения параметра t_0 от нуля в данных расчетах является критерием выполнения граничных условий. Отклонения порядка $10^3 + 10^4$ с невозможно объяснить неточностями эксперимента. Таким образом, используемый обычно метод расчета D (по характерным точкам) можно применять лишь в тех случаях, когда

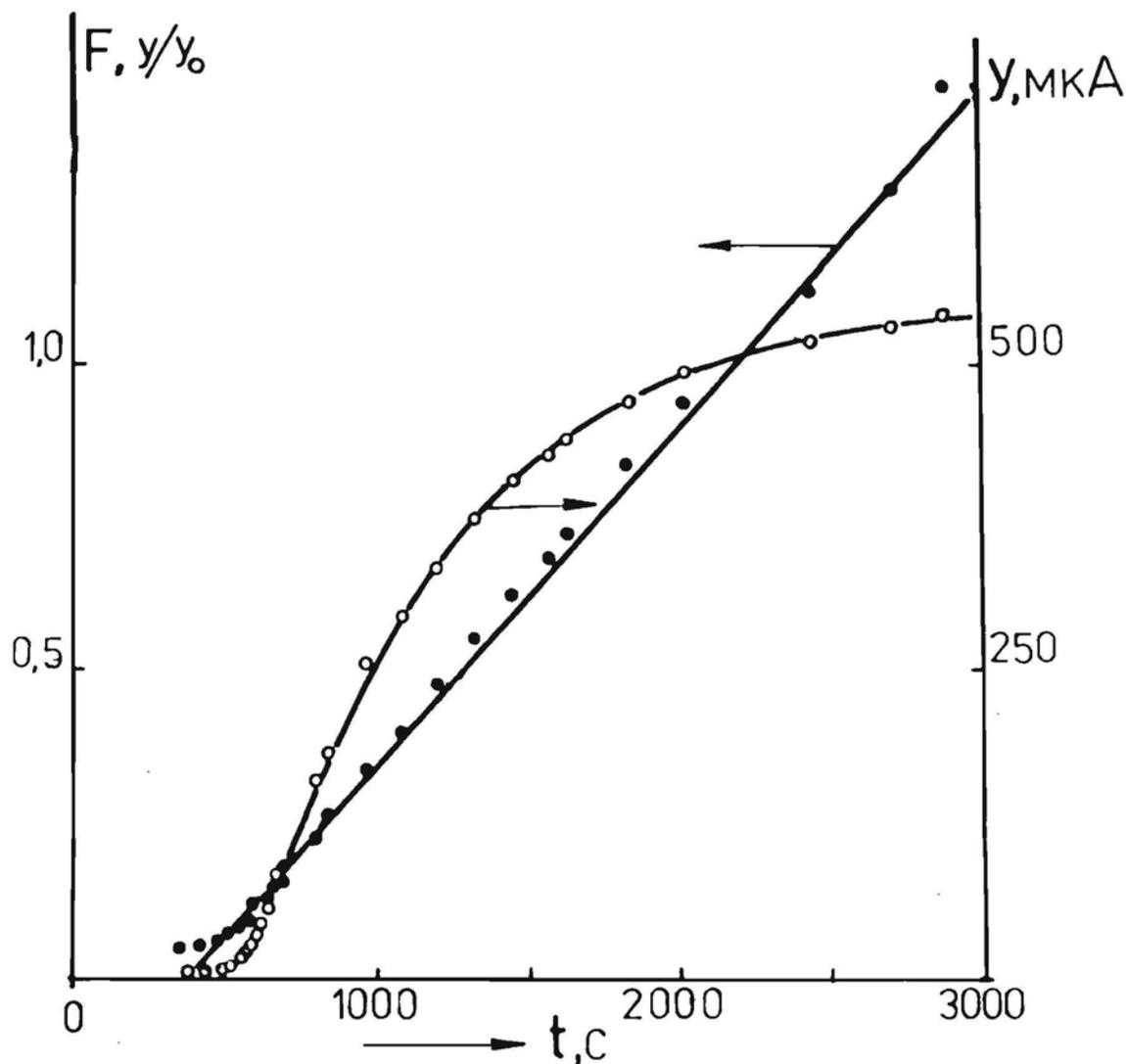


Рис. 3.1 Экспериментальные (точки) и теоретические (сплошные линии) зависимости диффузионного тока от времени. Гальваностатическое выделение водорода ($I_{\text{пол}} = 750 \text{ мкА}$) и регистрация тока на регистрационной стороне (потенциал $+0,2 \text{ В}$, вариант № 6)

отклонения от $t_0 = 0$ невелики. В проведенных нами экспериментах наиболее достоверными можно считать опыты при гальваностатическом выделении водорода на входной стороне с регистрацией анодного тока окисления водорода на регистрационной стороне при определенном потенциале (вар. № 6) и при регистрации

потенциала на регистрационной стороне при импульсном выделении водорода на входной стороне, небольшими считая отклонения, которые не превышают 10 с (вар. № 22). При потенциостатическом выделении водорода на входной стороне и регистрации диффузионного тока на регистрационной стороне при постоянном потенциале (вар. № 12) значения параметров в основном получаются удовлетворительными, хотя иногда появляется недопустимо большой разброс результатов.

Учитывая это, в дальнейшем при работе с оксидными электродами в основном были использованы гальваностатический и импульсный режим выделения водорода. Продолжительность одного опыта импульсным методом составляет до 30 минут, а гальваностатическим — до 400 минут (в этом интервале времени происходит полная стабилизация тока). Необходимо отметить, что при гальваностатическом режиме выделения водорода, несмотря на малые плотности поляризующего тока, в палладии со временем могут накапливаться сравнительно большие количества водорода, способные обусловить переход палладия в β -фазу и, как следствие, изменение D .

Можно утверждать, что даже в случае чистого палладия начальные и граничные условия корректно не выполняются. Поэтому для исследования оксидных электродов нельзя использовать D , подсчитанный по времени запаздывания, тем более, что нам неизвестны граничные условия между металлом и оксидом на металле и отсутствуют методы их контроля. Для характеристики системы металл-оксид при диффузии водорода мы использовали те величины, которые сравнительно легко поддаются измерению, а именно время запаздывания, скорость изменения

потенциала и абсолютная величина этого изменения по которым можно сопоставить экспериментальные кривые. Для металла без оксидной пленки дело обстоит проще, но при определении D , конечно, также необходимо учитывать все вышесказанное о выполнении граничных условий.

Отличие результатов, рассчитанных анализом всей кривой и лишь по времени запаздывания на этой кривой, согласно методике Цюхнера /68/ можно объяснить отличием теоретической кривой от экспериментальной зависимости. Полученные посредством таких измерений величины для палладия приведены на рис. 3.2 и в таблице 3.2.

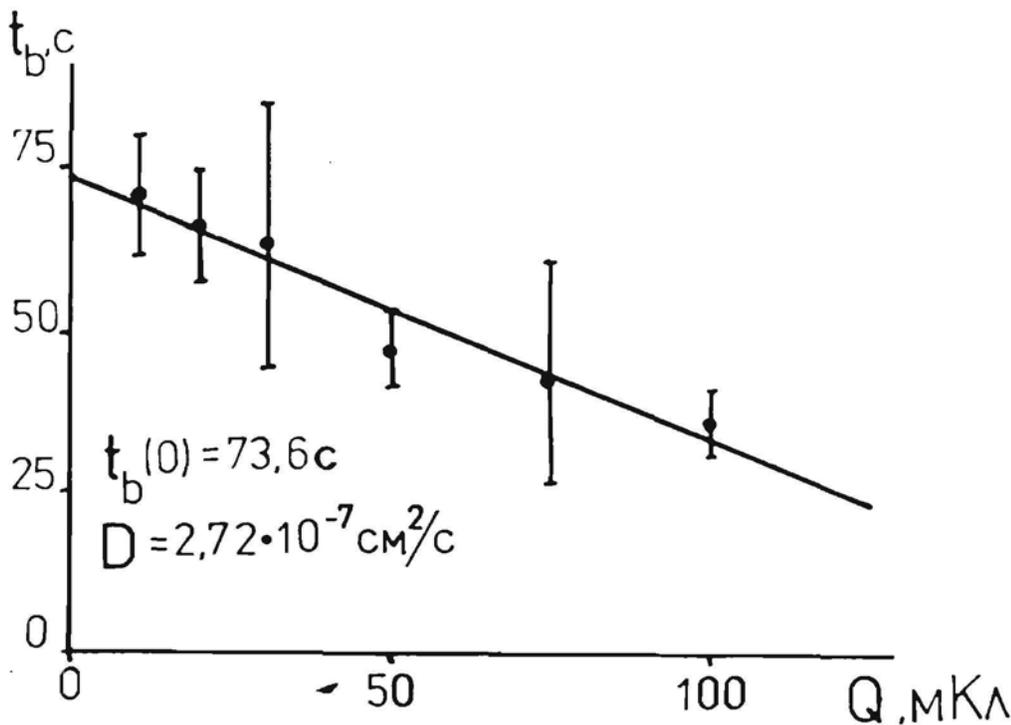


Рис.3.2 Время запаздывания для чистого палладия толщиной 200 мкм в зависимости от величины генерирующего импульса

В данном случае отличия при расчете всей кривой и по времени запаздывания не превысило 6,0 %, поэтому приведен расчет

по времени запаздывания согласно уравнению I.13(с.22). Сила генерирующего тока составляла 100 мА.

Таблица 3.2

Измеренные значения параметров диффузии водорода через палладий при +25 °С

ρ , мкм	Q , мкл	t_b , с	E , В	$tg\alpha$, мВ/с	D , см ² /с
50	20	11,5	0,211	11,2	$1,09 \cdot 10^{-7}$
75	50	6,5	0,119	29,6	$4,33 \cdot 10^{-7}$
95	50	13,5	0,237	19,3	$3,35 \cdot 10^{-7}$
200	75	42,0	0,390	45,1	$4,76 \cdot 10^{-7}$

Процесс диффузии водорода в палладии был изучен также при различных температурах: от 25 до 60 °С. Использовался гальваностатический режим выделения водорода и регистрация по изменению анодного тока на регистрационной стороне при потенциале +0,2 В относительно ртутноокисного электрода сравнения в 0,1 М растворе КОН. Подсчитанное значение D_0 составило $6,3 \cdot 10^{-3}$ см²/с, а энергии активации $E_A = 27,0$ кДж/моль. При использовании 1,0 М раствора КОН при тех же условиях эксперимента получено $D_0 = 6,07 \cdot 10^{-3}$ см²/с и энергия активации 24,1 кДж/моль, которые хорошо совпадают с приводимыми в литературе данными /82/. Логарифмы D при различных температурах приведены в таблице 3.3. Как следует из этой таблицы, D меняется закономерно с температурой и в некоторой мере зависит и от концентрации раствора. Зависимость D от концентрации раствора позволяет высказать предположение о том, что переходный процесс на границе металл-раствор в некоторой ме-

ре также влияет на расчетную величину коэффициента диффузии водорода в металле. Определение величин D_0 и E_A по уравнению (I.17 с.30) показано на рис. 3.3.

Таблица 3.3

Логарифмы D при различных температурах, определенные используя гальваностатический режим генерации водорода (вар. № 6,12)

Температура °C	Катодная поляризация для выделения водорода		
	включена	выключена	включена
	Концентрация раствора КОН на регист. стороне		
	0,1 М	0,1 М	1,0 М
25	- 6,93	- 6,96	- 6,43
35	- 6,78	- 6,77	- 6,33
45	- 6,64	-	- 6,17
50	- 6,57	- 6,60	- 6,08
60	- 6,44	- 6,43	- 6,00

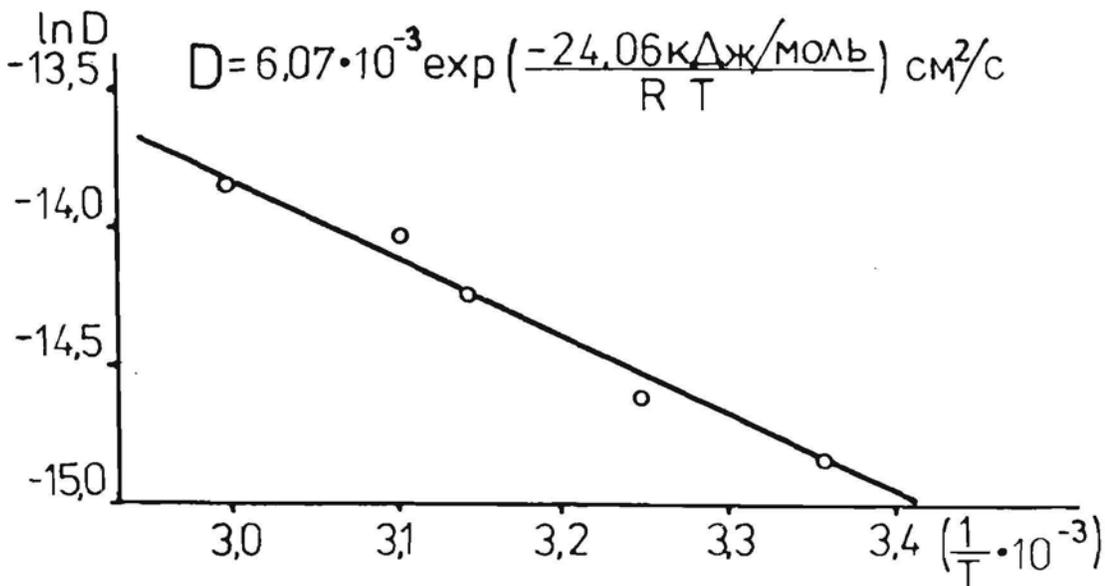


Рис. 3.3 Зависимость $\ln D$ от $(\frac{1}{T} \cdot 10^{-3})$ для нахождения D_0 и E_A

3.2 Воспроизводимость результатов измерения диффузии водорода через палладий

Разнообразие и разноречивость литературных данных по наводороживанию часто являются результатом того, что не учитывается целый ряд причин, существенно влияющих на процесс. К ним относятся различия в механической и термической обработке материала, в методах подготовки поверхности, возможные случайные примеси, оказывающие влияние на наводороживание исследуемого материала. Для выявления факторов, способных вызвать разброс результатов измерений, проведены разные серии опытов, в которых сравнивались кривые зависимости тока (или потенциала) от времени (рис. 3.4). Для каждой серии экспериментов находили средние значения параметров и определяли степень отклонения. Оценку результатов проводили при доверительной вероятности 0,95.

Опыты проводили при следующих условиях:

Серия 1. Результаты получали при проведении измерений в обычной ячейке (рис. 2.1) при гальваностатическом выделении водорода силой тока 1,00 мА. Толщина палладиевого электрода 0,20 мм. Перед проведением всей серии мембрану зачищали и шлифовали вручную при помощи порошка из оксида алюминия, а затем обезжиривали этиловым спиртом. В качестве рабочего раствора использовали 0,1 М КОН, приготовленный из реактива марки ос.ч. Диффундирующий водород регистрировали при постоянном потенциале от +0,2 до +0,6 В относительно ртутноокисного электрода сравнения.

Серия 2. Рабочий раствор предварительно очищали путем предэлектролиза (24 часа, потенциостатический режим, плати-

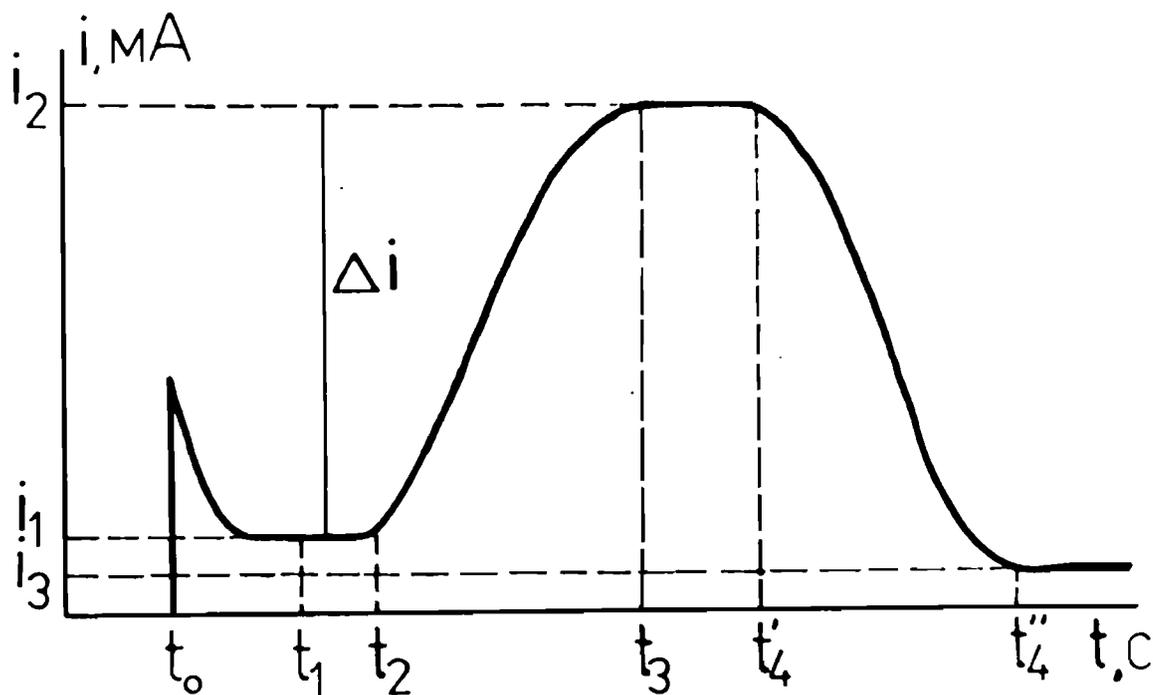


Рис. 3.4 Зависимость поляризационного тока от времени и параметров, по которым оценивалась воспроизводимость результатов

t_1 - время начальной стабилизации от включения потенциала до включения тока для выделения водорода; t_2 - время до начала изменения анодного тока при диффузии водорода; t_3 - время достижения максимального значения диффузионного тока; t_4 - момент выключения генерирующего тока; t_4'' - время стабилизации после выключения генерирующего тока; i_1 ; i_2 ; i_3 - соответствующие значения токов поляризации.

новая сетка, потенциал - 0,25 В). Остальные условия - как в первой серии.

Серия 3. Для предотвращения просачивания электролита, прилегающая к электроду поверхность ячейки смазывалась вакуумной смазкой. Остальные условия как в серии I.

Серия 4. То же, но вместо вакуумной смазки использована полиэтиленовая прокладка. Остальные условия как в серии I.

Серия 5. То же, что и в серии I, но использована дифференциальная ячейка.

Серия 6. Перед измерениями была проведена предварительная электротренировка исследуемого электрода катодной поляризацией ($I = 150$ мкА) в течение 20 мин. по методике предложенной Багоцкой и ее сотрудниками /137/. Остальные условия как в серии I.

Серия 7. Импульсный режим выделения водорода на входной стороне мембраны с регистрацией потенциала на регистрационной стороне мембраны, программированная обработка электрода по методике Тарасевича и др./187/.

Серия 8. Условия, аналогичные серии 7, но программированная обработка проводилась только перед первым опытом серии.

Серия 9. Повторные измерения проведены, спустя 55 минут после выключения генерирующего тока для предыдущего опыта (гальваностатический режим выделения на входной стороне, запись диффузионного тока при потенциале $+0,2$ В на регистрационной стороне).

Серия 10. Импульсный режим поляризации на входной стороне, но перед каждым опытом обе стороны ячейки продували аргоном в течение 30 минут.

Серия 11. Импульсный режим поляризации без регистрации времени начальной стабилизации. Величина импульсов 100 мкА, опыты проводили в дифференциальной ячейке.

В таблице 3.4 сведены средние арифметические величины и

Таблица 3.4

Воспроизводимость параметров характеризующих кривую диффузии водорода через палладий

№ сер.	$t_1,$ с	$i_1,$ мкА	$t_2,$ с	$t_3,$ с	$i_2,$ мкА	$\Delta i,$ мкА	$t'_4,$ с	$t''_4,$ с	$i_3,$ мкА	$\sum \delta, \%$
I	11 ± 3	-11 ± 1	18 ± 4	38 ± 4	10 ± 5	20 ± 6	$8,3 \pm 0,7$	22 ± 4	$-9,1 \pm 0,8$	177
2	38 ± 8	-15 ± 1	26 ± 5	50 ± 10	-3 ± 2	15 ± 2	-	37 ± 7	$-13,7 \pm 0,8$	174
3	97 ± 5	$-5,8 \pm 0,9$	$9,7 \pm 0,7$	67 ± 9	17 ± 3	22 ± 4	-	120 ± 20	-4 ± 2	147
4	80 ± 20	-9 ± 2	$2,7 \pm 0,8$	53 ± 3	70 ± 4	80 ± 4	41 ± 4	24 ± 2	$-6,8 \pm 0,7$	112
5	70 ± 10	-12 ± 2	$1,5 \pm 0,1$	26 ± 6	26 ± 6	39 ± 2	$5,5 \pm 0,4$	$7,8 \pm 0,5$	$-11,2 \pm 0,8$	94
6	49 ± 8	-11 ± 2	$6,0 \pm 0,5$	42 ± 5	48 ± 8	59 ± 6	17 ± 5	$22,7 \pm 0,9$	-11 ± 1	96
7	200 ± 50	-11 ± 3	$1,8 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,3$	210 ± 50	220 ± 50	39 ± 4	27 ± 6	-6 ± 2	169
8	35 ± 8	-7 ± 1	$1,90 \pm 0,03$	$3,0 \pm 0,2$	78 ± 1	89 ± 4	35 ± 3	26 ± 2	$-4,2 \pm 0,4$	69
9	55 ± 0	-8 ± 2	$6,3 \pm 0,3$	43 ± 1	$79,9 \pm 0,5$	88 ± 1	$21,8 \pm 0,6$	30 ± 2	$5,0 \pm 0,4$	70
10	-	$-2,1 \pm 0,4$	$1,9 \pm 0,2$	28 ± 6	13 ± 2	15 ± 3	110 ± 10	110 ± 10	3 ± 1	150
11	-	$8,1 \pm 0,6$	$6,0 \pm 0,1$	$6,4 \pm 0,2$	$60,3 \pm 0,1$	69 ± 2	28 ± 1	$25,6 \pm 0,9$	$3,7 \pm 0,2$	51

доверительные интервалы при вероятности 0,95. В последнем столбике приведена сумма относительных погрешностей для всех параметров данной серии ($\sum \sigma, \%$).

Для оценки влияния предварительного электролиза КОН сравниваются результаты опытов I-ой и 2-ой серии. В обоих случаях наблюдается сравнительно большой разброс результатов, но средние значения были близки. Отсюда можно заключить, что предварительный электролиз существенно не улучшает результаты и не решает проблему уменьшения разброса полученных данных. Это согласуется с выводами Багоцкой /137/, сделанными относительно железного электрода.

Можно было предположить, что просачивание электролита при неплотном закреплении мембраны также может вызвать разброс данных, поскольку при этом меняется фактическая плотность тока из-за изменения площади электрода. Для проверки этого предположения места разъема ячейки смазывали вакуумной смазкой (серия 3) или вводили полиэтиленовую прокладку (сер. 4). Оказалось, что некоторые из характеристик действительно изменялись, однако применение вакуумной смазки могло обусловить загрязнение электролита и поверхности исследуемого электрода. В случае же применения полиэтиленовой прокладки значительного улучшения результатов не наблюдали.

В работе с дифференциальной ячейкой из-за конструкции прижимного устройства просачивание электролита практически исключено (сер. 5). Основная часть исследований с оксидным покрытием проведена с помощью этой ячейки.

Предварительная электротренировка уменьшала разброс примерно вдвое, однако через некоторое время наблюдали насы-

щение палладия водородом, что является нежелательным. О насыщении можно было судить по изменению стационарного потенциала палладиевого электрода, а также по возникающим деформациям палладия после проведения измерений. Сравнивая условия опытов в сериях 7 и 8, необходимо отметить, что, если обработку проводили перед каждым повторным опытом, то значительно улучшить результаты не удавалось, но, если обработку проводить только перед первой кривой, то возможно значительно уменьшить разброс результатов. Таким образом, при проведении последовательных экспериментов с чистым палладием целесообразно проводить обработку только перед первым измерением.

В некоторой степени разброс результатов можно уменьшить путем стандартизации времени поляризации электрода перед диффузией водорода (серия 9).

В случае опытов с импульсным выделением водорода и регистрацией потенциала на регистрационной стороне (серии 7, IО и II) вместо силы тока в таблице 3.4 приведены значения потенциалов, — поэтому нельзя было сравнивать абсолютные значения измеренных величин этих серий с данными других серий, тем не менее относительные значения потенциалов симпатны изменению силы тока и их разброс можно сравнивать с разбросом силы тока в других сериях.

Таким образом, можно сделать вывод, что наиболее существенным фактором является способ предварительной обработки поверхности, стандартизация условий выделения водорода, применение импульсного метода выделения водорода (серия II). При исследовании с помощью этого варианта величина относительных погрешностей измеряемых величин не превышала 7 % и по боль-

шинству параметров меньше, чем при использовании других методов. Для сравнения общего разброса удобным оказалось использовать значение суммарной относительной погрешности. Для возможности сравнения по некоторым значениям параметров, которые не измерялись в сериях № 2; 3; 10 и II, значения t'_4 при суммировании не учитывалось, а значение параметра t_1 для серий № 9; 10 и II принималось равным среднему арифметическому остальных серий (20 %), с которыми проводили сопоставление. При реализации серии II использована дифференциальная ячейка, в которой протекание электролита практически исключено. Учитывая полученные данные, а также то обстоятельство, что при использовании программированной или электрохимической тренировки электрода хотя и улучшаются результаты, но в случае оксидных покрытий этот способ нельзя использовать в качестве основного метода, в дальнейшем был применен импульсный метод с использованием дифференциальной ячейки. Для очистки поверхности палладий полировали с помощью оксида алюминия, а для стандартизации условий выделения водорода специально был сконструирован и изготовлен импульсный источник тока.

3.3 Изменения pH приэлектродного слоя при диффузии водорода

С целью выяснения, в какой форме водород после диффузии через металл переходит в раствор, проведены одновременные измерения диффузии водорода и изменения pH раствора приэлектродного пространства. На рис. 3.5 приведены две зависимости в ходе одного и того же опыта, а именно изменение тока окисления водорода (кривая 1) и изменение pH приэлектродного слоя во времени (кривая 2). Видно, что начало изменения pH во вре-

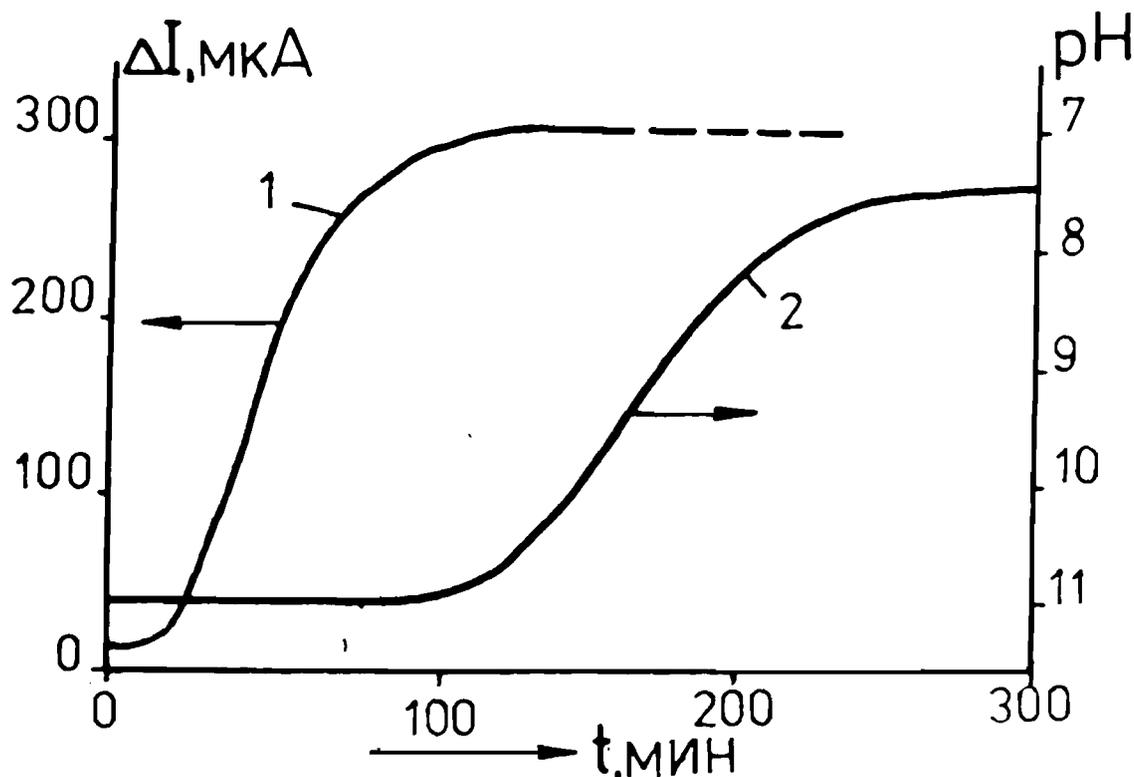


Рис. 3.5 Изменение анодного тока и pH во время диффузии водорода при потенциале $+0,2$ В в 10^{-3} М растворе КОН

мени сдвинуто относительно кривой регистрации тока. Этот сдвиг можно объяснить тем, что стеклянный электрод находится на некотором удалении от поверхности регистрационной стороны электрода и имеет определенные размеры. Поэтому измеряемая величина является усредненной для всего приэлектродного слоя, в котором имеется некоторый градиент pH (рис. 3.6).

При исследовании растворов с различной концентрацией КОН наблюдалось и различное изменение pH (рис. 3.7). Как и предполагалось, наибольшие изменения pH регистрируются для растворов с наименьшей концентрацией КОН. В случае исходного раствора с концентрацией $0,001$ М при продолжительной диффузии водорода, если электролит на регистрационной стороне не

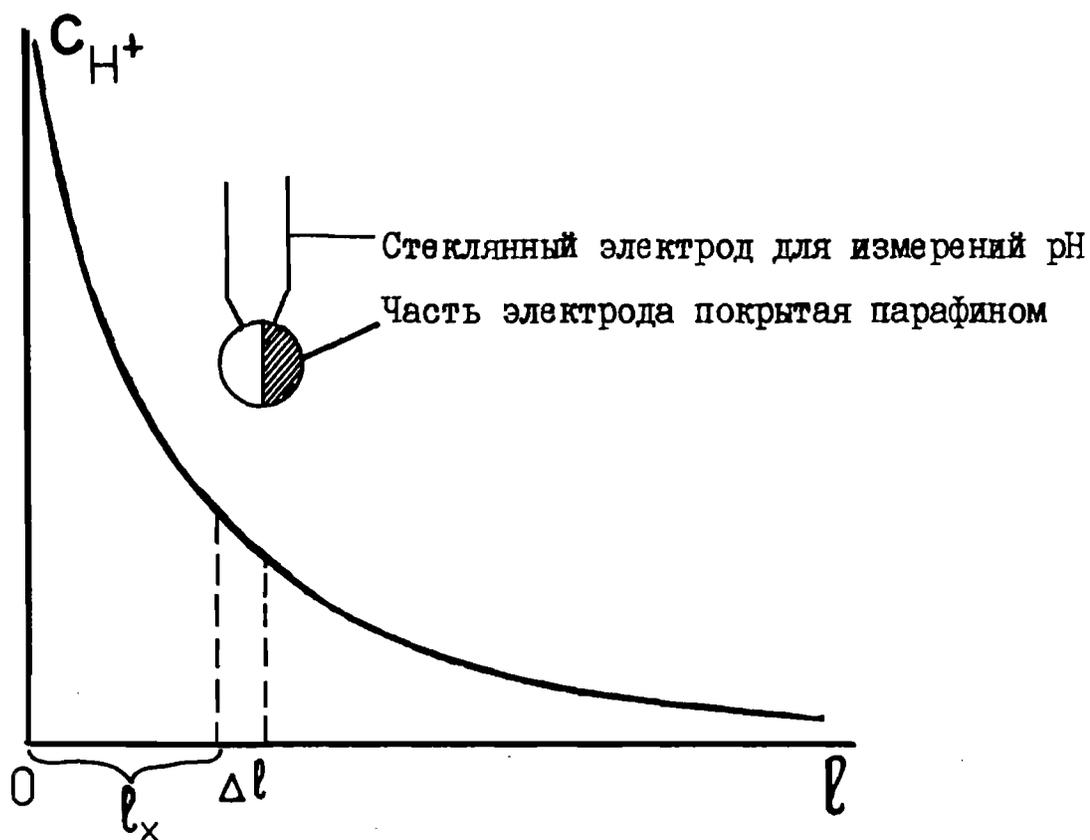


Рис. 3.6 Схематический профиль изменения pH в приэлектродном слое раствора при диффузии водорода

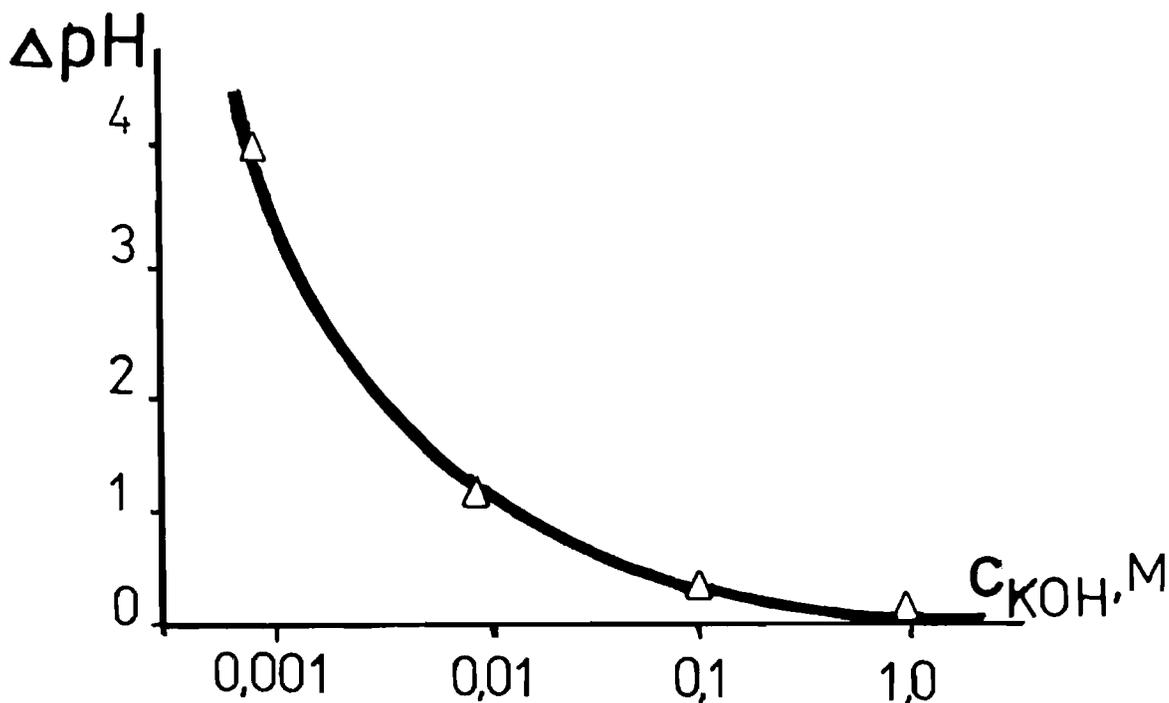


Рис. 3.7 Максимальные значения изменений pH приэлектродного слоя в зависимости от концентрации раствора КОН

перемешивается и не заменяется, конечное значение рН достигло 4+5. Таким образом, если не предпринимались специальные меры для поддержания постоянного значения рН, происходило заметное его снижение и исходная слабощелочная среда переходила в слабокислую. Это может повлиять на измеряемые параметры и на интерпретацию результатов. Особенно важен учет рН среды при продолжительных экспериментах и больших потоках диффузии и, следовательно, больших токах окисления водорода. Необходимо отметить, что данный эффект снижения рН, во-первых, хорошо регистрируется лишь в приэлектродном слое и является динамическим эффектом. Подкисление обусловлено реакцией окисления протиффундировавшего водорода. На катоде происходит образование гидроксил-ионов, но выравнивание рН по объему носит медленный (диффузионный) характер. Факт уменьшения рН свидетельствует, что через мембрану диффундирует атом водорода (или протон вместе с электроном). Чем больше ток окисления на регистрационной стороне, тем сильнее изменения рН приэлектродного слоя. На рис. 3.8 показано изменение рН и диффузионного тока в зависимости от величины тока поляризации на входной стороне.

Изменения рН регистрировали не только с помощью рН-метра, но также и по изменению окраски индикатора - фенолфталеина.

В случае импульсного режима выделения водорода изменения рН также было меньше, чем при гальваностатическом режиме, потому что при прочих равных условиях затрачиваются разные количества электричества (Q): при импульсном режиме используются импульсы до 200 мкКл, а при гальваностатическом методе поляризации - суммарный заряд составляет до 6000 мкКл.

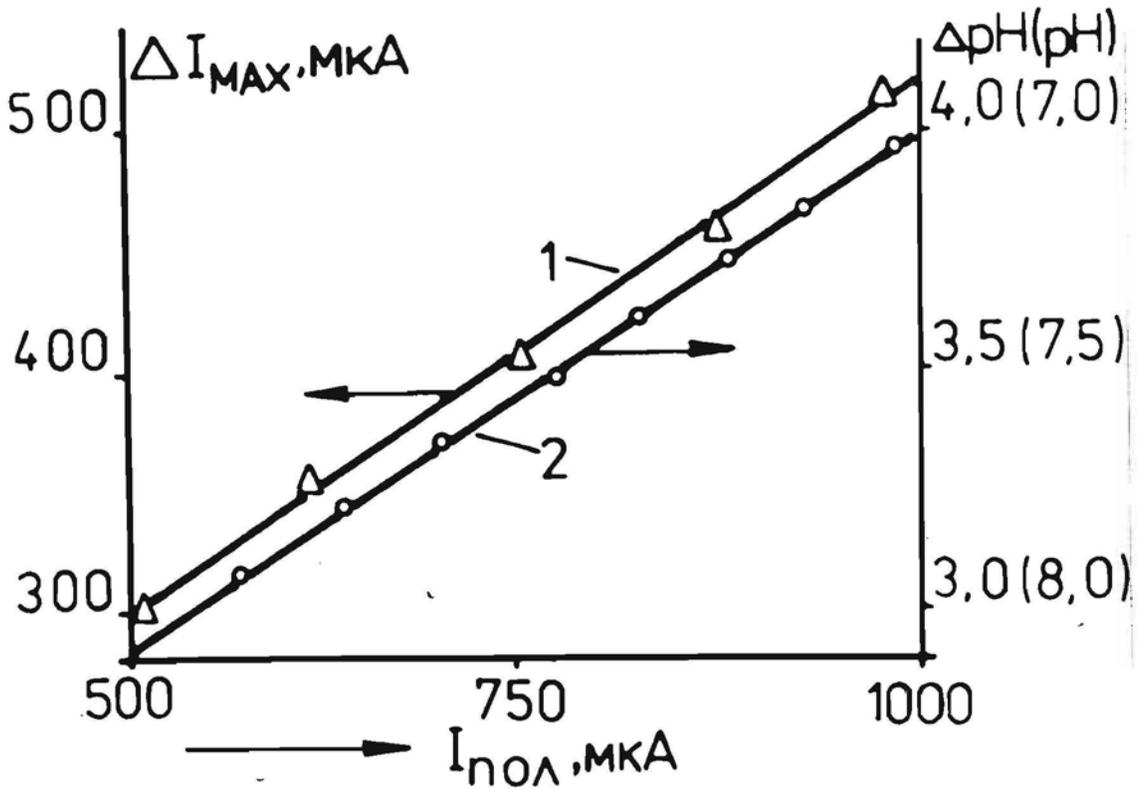


Рис. 3.8 Изменения диффузионного тока и рН (в скобках даны абсолютные значения рН) в зависимости от $I_{\text{пол}}$ на входной стороне

Если весь заряд в виде атомов водорода переносится на регистрационную сторону, то при объеме раствора в ячейке 10 мл и начальной концентрации раствора КОН – 0,001 М в случае гальваностатического режима выделения водорода, при условии, что весь водород прошел через мембрану и Q равен 6,0 Кл, среда должна стать кислой с конечным значением рН 2,28. Таким образом теоретически рН может уменьшиться на 8,72 ед. рН. При использовании импульсного метода ($Q = 0,2$ Кл) теоретическое изменение рН составляет только 0,1 ед. рН. Таким образом, для обеспечения более постоянных во времени условия, исследование процесса диффузии необходимо проводить с возможно малыми количествами диффундирующего водорода, а концентрацию исходно-

го раствора при работе в щелочной среде желательно подобрать такую, при которой изменениями pH в результате диффузии водорода во времени опыта можно было бы пренебречь.

3.4 Результаты оптических измерений процесса диффузии водорода

Водород при проникновении в триоксид вольфрама образует водородовольфрамовые бронзы, которые меняют свою окраску в зависимости от количества внедренного водорода /163/. На практике обычно водородовольфрамовые бронзы и получают путем введения водорода в триоксид вольфрама из газообразного состояния или восстановлением триоксида вольфрама в кислой среде порошкообразными металлами — цинком, свинцом или оловом, или же амальгамами этих металлов, постоянно пополняя израсходованный металл и кислоту. Известен также способ получения водородовольфрамовой бронзы из тонких напыленных слоев триоксида вольфрама при катодной поляризации их в растворах едкого натра или серной кислоты /163/.

Нами был разработан другой метод получения водородовольфрамовых бронз, а именно: гидрирование WO_3 в контакте с металлическим электродом путем диффузии водорода через металл. При этом используя свойство изменения окраски триоксида вольфрама при внедрении в него атомарного водорода, была осуществлена индикация с помощью водородовольфрамовых бронз содержания водорода в металлах /7/.

В основе этого приема лежит известная хемихромная реакция WO_3 :



где $0,1 < x < 0,3$, с помощью которой нами был разработан

метод определения D в металле основы.

Как уже отмечалось, при электрохимическом определении D концентрация водорода на регистрационной стороне может быть определена в виде решения второго уравнения Фика (I.I):

$$c(t) = c_0 + \Delta c(t) = c_0 + \frac{2Q}{F\sqrt{\pi Dt}} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{(2n-1)^2 \ell^2}{4Dt} \right] \right\} \quad (3.1)$$

Если ввести это выражение для концентрационного члена в уравнение Нернста, то для изменения потенциала на регистрационной стороне получаем выражение:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \left\{ 1 + \frac{2Q}{c_0 F \sqrt{\pi Dt}} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \exp \left(-\frac{(2n-1)^2 \ell^2}{4Dt} \right) \right] \right\} \quad (3.2)$$

При малых изменениях концентрации используя время запаздывания и время, соответствующее точке перегиба можно рассчитать D используя уравнения (I.I2) и (I.I3).

Оптическая плотность $\Delta A(t)$ для WO_3 при диффузии водорода через палладиевую основу меняется по тем же кинетическим законам, что и потенциал этого электрода и экспериментальная кривая $\Delta A - t$ имеет те же особенности, что и кривая $E - t$: на ней можно обнаружить время запаздывания, процесс нарастания наводороживания и выход на насыщение. При определенных условиях кривую $\Delta A(t)$ также можно использовать для исследования диффузии водорода в металле, анализируя ее по уравнениям, аналогичным (I.I2; I.I3; 3.1 и 3.2). Эти условия сводятся к выполнению закона Бутера-Ламберта-Бера относительно изменения поглощения света в пленке WO_3 :

$$\Delta A = 2k d \Delta c(t) \quad (3.3)$$

где k - молярный коэффициент экстинкции цветного компонента

$H_xWO_3;d$ - толщина слоя триоксида вольфрама. Необходимо также, чтобы отсутствовал потенциальный барьер для перехода водорода из палладия в WO_3 и чтобы скорость хемикромной реакции образования водородовольфрамовых бронз не лимитировала бы динамику изменения поглощения пленки WO_3 . Тогда временная зависимость поглощения будет определяться зависимостью концентрации водорода на поверхности раздела палладий - триоксид вольфрама (см. ур-е 3.1):

$$\Delta A(t) = \frac{4kdQ}{F\sqrt{\pi Dt}} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{(2n-1)^2 l^2}{4Dt} \right] \right\} \quad (3.4)$$

Из зависимостей 3.2-3.4 следует:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \left(1 + \frac{\Delta A}{2kdc_0} \right) \quad (3.5)$$

В случае, если $\Delta A \gg 2kdc_0$, это уравнение описывает прямую в координатах $E - \ln \Delta A$ (рис.3.9):

$$E = \frac{RT}{F} \left[\ln \Delta A - \ln (2kdc_0) \right] \quad (3.6)$$

По точке пересечения этой прямой с осью ординат можно определить начальную концентрацию водорода в палладии (c_0).
Нами получено, что $c_0 = 2,3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

Из выражения (3.6) могут быть получены приближенные выражения для оценки характеристик времен, аналогичные как в случае потенциала (I.I2 и I.I3):

$$t_i^A = l^2 / 10,9 D \quad (3.7)$$

$$t_b^A = l^2 / 19,8 D \quad (3.8)$$

На рис. 3.10 приведены кинетические кривые изменения $E(t)$ и $\Delta A(t)$ для палладия, который перед опытом практически не содержит водорода. Время запаздывания по потенциалу

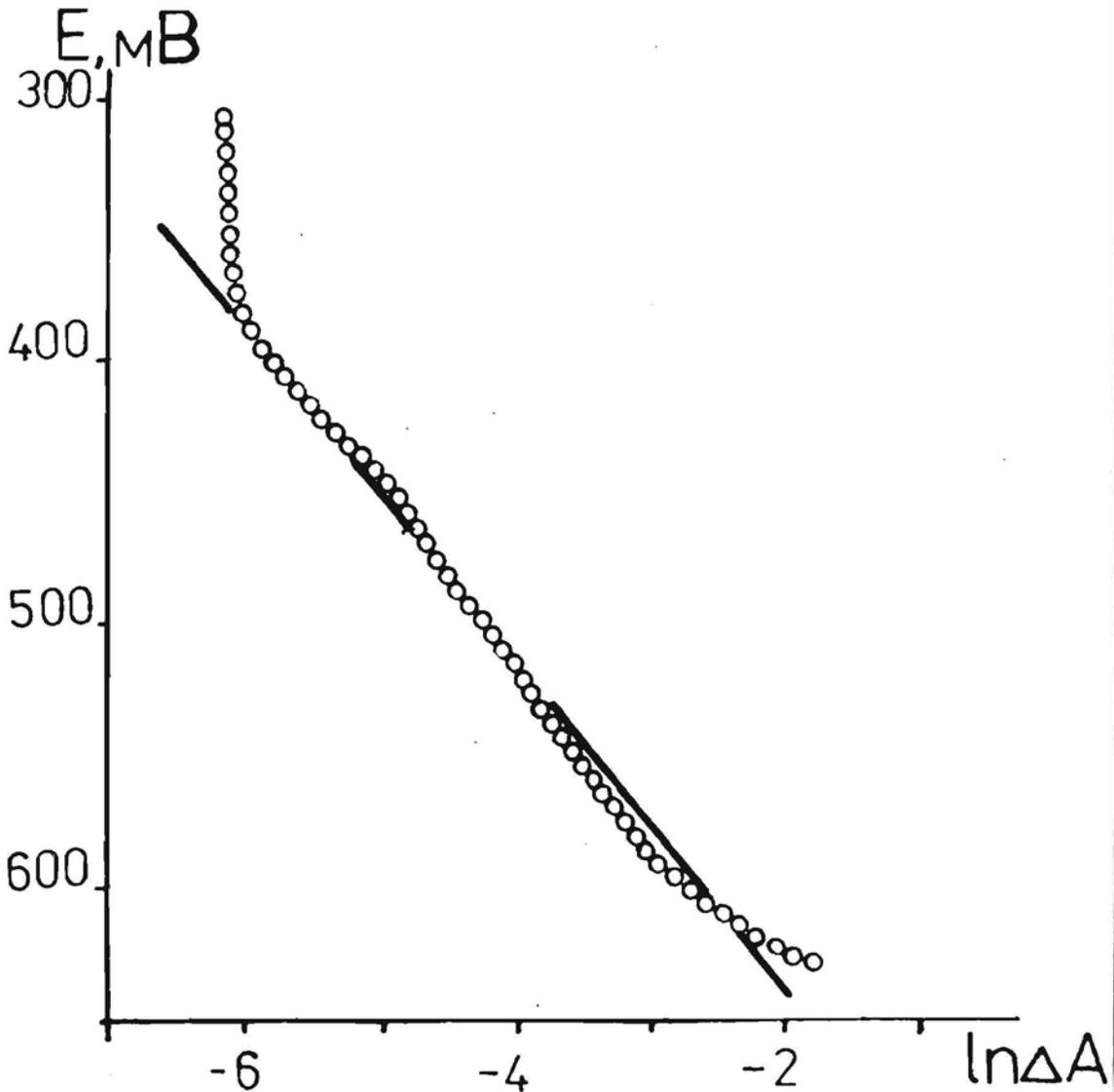


Рис. 3.9 Зависимость E от $\ln \Delta A$, аппроксимируемая прямой при потенциале $+0,4$ В (коэффициент корреляции $0,972$)

(32 с) и по изменению оптической плотности (40 с) различаются приблизительно на 25 %.

На рис. 3.II приведены аналогичные кривые для палладия, который предварительно насыщен водородом. В этом случае получили совпадающие времена запаздывания для обеих кривых. Такие различия указывают на то, что использование уравнения 3.7 и 3.8 не всегда корректно. Возможно, это произошло из-за приближений для члена s_0 , которые были использованы при вы-

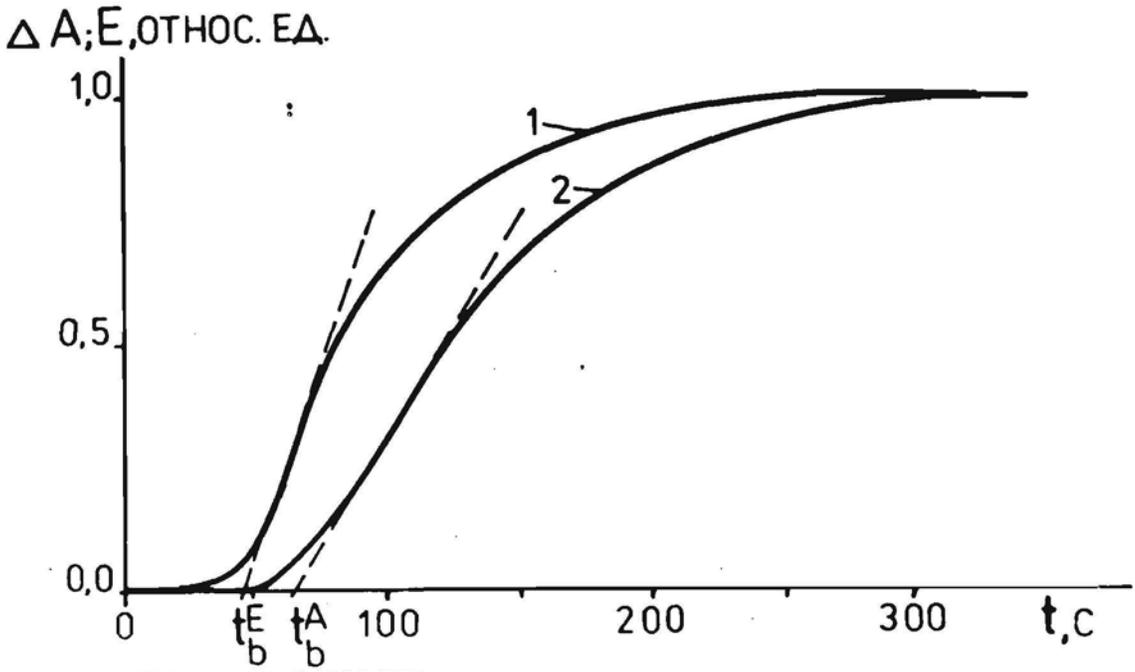


Рис. 3.10 Временные зависимости потенциала (кр.1) и оптической плотности (кр.2) при диффузии водорода через новую мембрану палладия с напыленным слоем WO_3

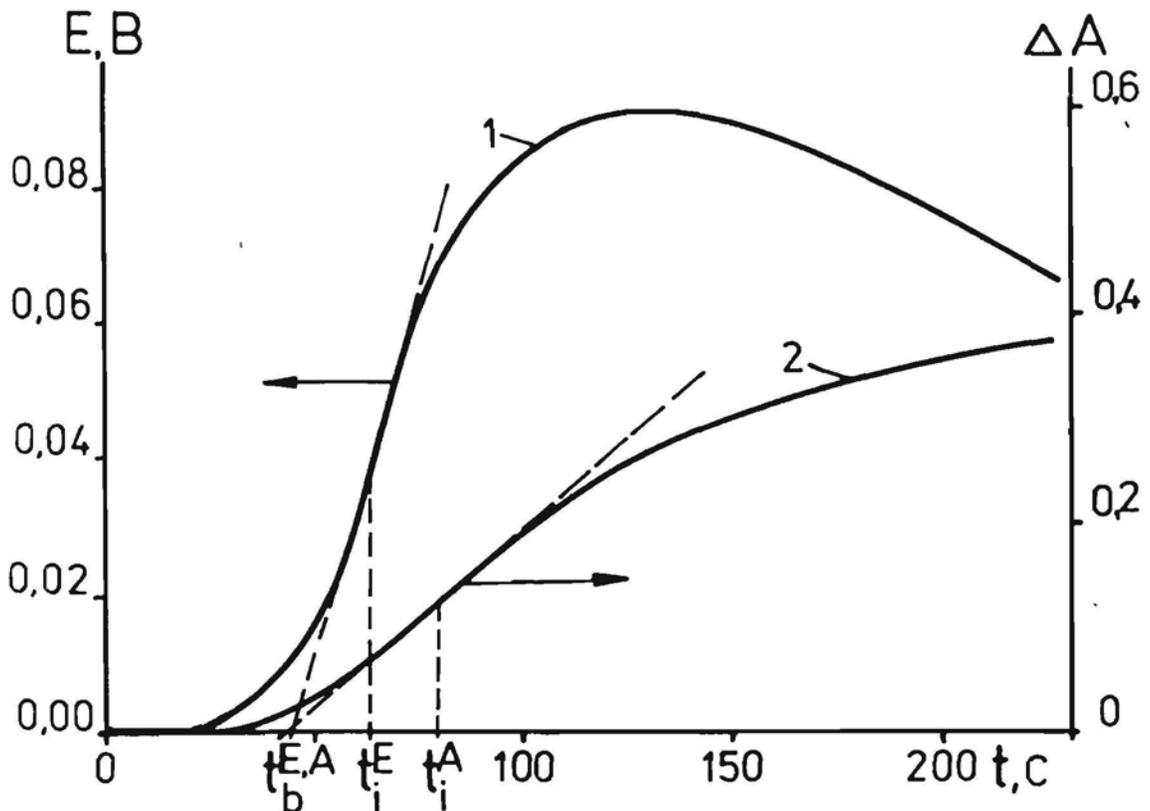


Рис. 3.11. Временные зависимости потенциала (кр.1) и оптической плотности (кр.2) для мембраны с водородом

водах соответствующих уравнений.

Для определения D можно использовать зависимость (3.6). Более точный результат получен при использовании наклона прямой в координатах $\ln(\Delta A t^{1/2})$ от t^{-1} . Рассчитанный по этому способу D совпадает со значением, полученным с помощью электрохимического импульсного метода, и равен $(3,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$ см²/с. Результаты расчетов обобщены в таблице 3.5. Палладий, насыщенный водородом, представляет собой тот же палладиевый электрод, на котором многократно (10–15 раз) повторяли гальваностатические измерения диффузии водорода.

На рис. 3.12 показано, что времена запаздывания при различных толщинах нанесенного слоя триоксида вольфрама практически совпадают. Это позволяет использовать хемихромный эффект для исследования диффузии в металлической подложке.

Таблица 3.5

Значения коэффициента диффузии водорода через палладий, найденные оптическим методом

Метод расчета	Коэффициент диффузии, см ² /с	
	Свежая пластинка палладия	Палладий, насыщенный водородом
По наклону прямой (уравнение 3.6)	$(3,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$	$(7,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}$
По точке перегиба	$3,6 \cdot 10^{-7}$	$4,6 \cdot 10^{-7}$
По времени запаздывания	$3,6 \cdot 10^{-7}$	$5,4 \cdot 10^{-7}$

Если предположить, что скорость движения водорода через триоксид вольфрама значительно меньше, чем через палладий, то

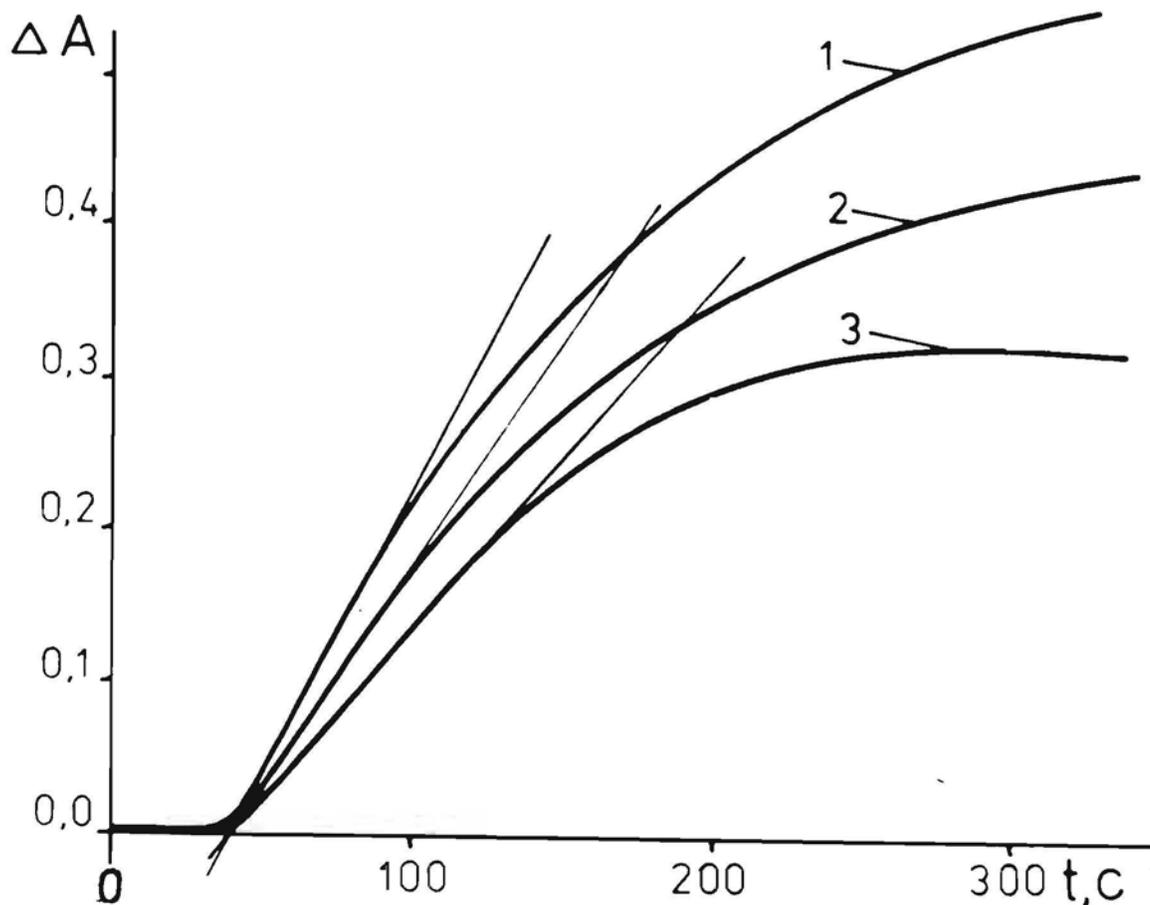


Рис. 3.12 Изменения оптической плотности пленок из триоксида вольфрама различной толщины: кр. 1 — 1,82 мкм; кр. 2 — 0,57 мкм; кр. 3 — 3,1 мкм

изменения оптической плотности пленки WO_3 происходит достаточно быстро, чтобы данный эффект использовать для расчетов D и для установки мест проникновения водорода через металл. Это может быть использовано для обнаружения коррозии в кислых средах, например, трубопроводах используемых для откачки кислых шахтных вод, которые имеют рН от 2,3 до 4,5 /188/.

Некоторые исследования были проведены также для железа "Армко" и для стали. Полученные кривые изменения оптической плотности триоксида вольфрама показаны на рис. 3.13. В этих измерениях для регистрации водорода оказалось необходимым на поверхность железа сначала нанести подслоя палладия, а уже

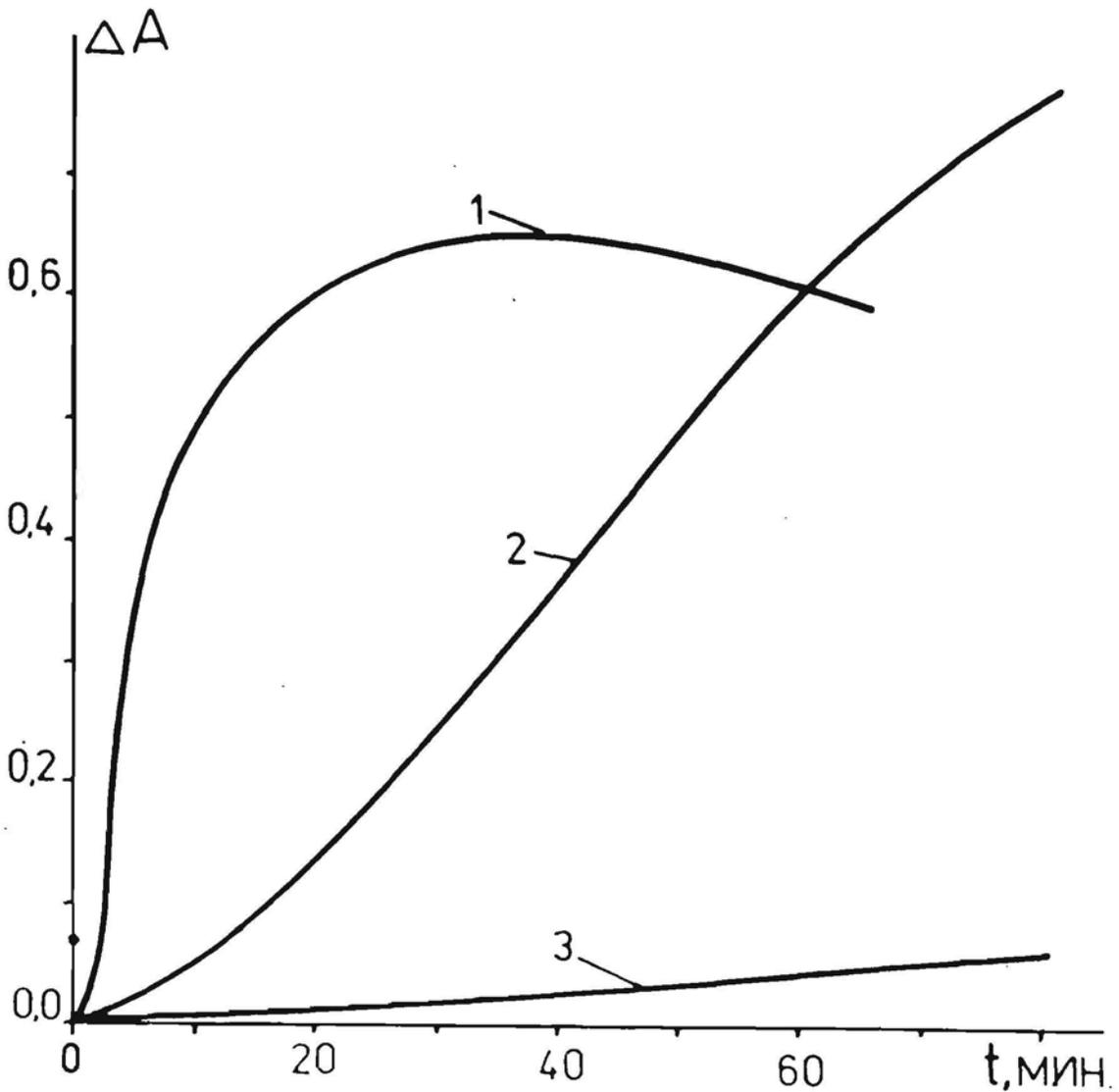


Рис.3.13 Временные зависимости изменений оптической плотности WO_3 при диффузии водорода через 0,1 мм железо "Армко" (кр. 1); Ст10К1 - 0,6 мм (кр. 2) и Ст10К1 - 1,4 мм (кр. 3)

потом на этот подслои насыпать триоксид вольфрама. Толщина напыленного палладия составляла 0,04 мкм, толщина триоксида вольфрама 0,50 мкм. Время запаздывания для железа "Армко" толщиной 0,1 мм составляло менее 1,0 с. Это соответствует порядку $1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, что также согласуется с литературными данными /20/.

Преимущество оптического метода состоит в том, что измерения оптической плотности можно проводить как в электрохимической ячейке, так и на воздухе, непосредственно измеряя изменения оптической плотности оксида, нанесенного на поверхность исследуемого материала. Кроме того, это позволяет расширить температурный интервал измерений и использовать автоматические устройства для регистрации момента появления в металле больших количеств водорода. Преимуществом метода является также возможность установить места утечки водорода без разборки конструкций, поскольку покрытие находится на наружной поверхности объемных конструкций.

Для получения дополнительной информации о состоянии поверхности и о влиянии процесса диффузии водорода на образцы с напыленными слоями оксидов, они изучались визуально на металлографическом микроскопе МИМ-7 и по фотографиям электронного микроскопа.

Было установлено, что в результате диффузии водорода происходит изменение окраски оксидов титана, палладия, никеля и вольфрама. Для всех исследуемых оксидов при больших толщинах и больших количествах диффундирующего водорода наблюдалось отслаивание оксидного слоя. Наиболее устойчивым к разрушению оказался оксид никеля.

На рис. 3.14 приведены микрофотографии чистой отшлифованной поверхности палладия с увеличением $5 \cdot 10^3$ (а) и $15 \cdot 10^3$ (б) раза. Микрофотографии оксидов приведены ниже, при рассмотрении соответствующего оксида. Увеличения для соответствующих микрофотографий выбраны такими, чтобы хорошо различались поверхностные особенности тех или иных оксидов до и

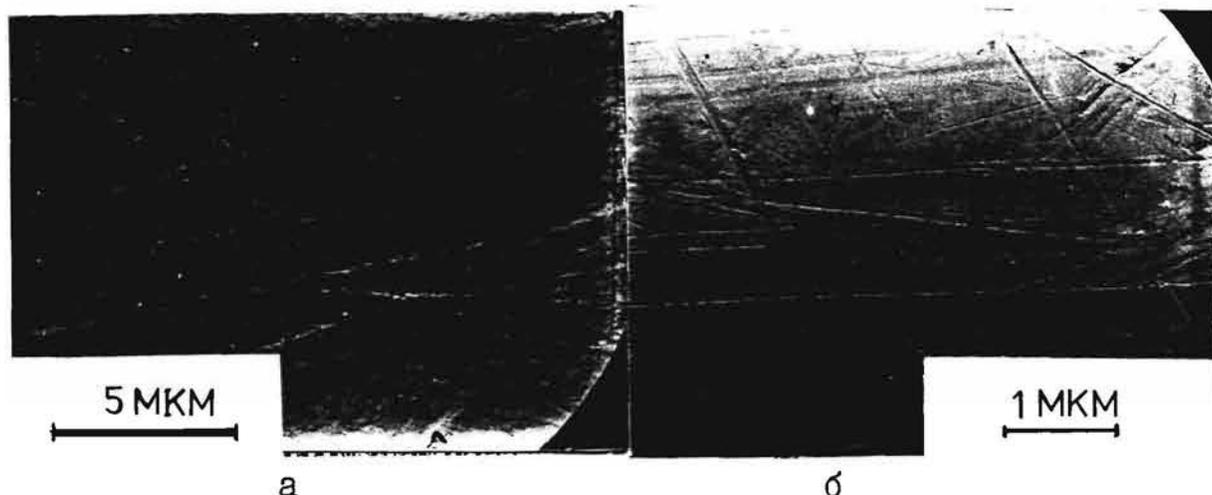


Рис. 3.14 Чистая поверхность палладиевого электрода

после воздействия диффундирующего водорода. Для оксидов палладия и вольфрама не удалось получить удовлетворительные реплики для получения микрофотографий поверхности. В общем полученные микрофотографии в какой то мере подтверждают предположение, что на поверхности металл-оксид происходит моли-зация диффундирующего водорода с дальнейшим разрушением оксидного покрытия.

3.5. Результаты измерения диффузии водорода через оксиды переходных металлов

3.5.1 Диффузия водорода через оксид титана

Оксид титана наносили на палладиевую или на титановую мембрану. При работе с титановой мембраной было замечено, что если титан предварительно не протравить, то диффузия водорода через эту мембрану практически не происходит. После травления в серной кислоте поверхность исследуемого электрода становится матовой и уже самые малые количества выделившегося водорода (количество электричества в импульсе $Q =$

= 1,2 мкКл) вызывали заметные изменения потенциала на другой стороне титанового электрода. В таблице 3,6 приведены результаты измерений времени запаздывания для 4-х мембран разной толщины.

Таблица 3.6

Времена запаздывания при диффузии водорода через титановые мембраны при +25 °С

Толщина мембраны (мм \pm 0,01)	Время запаздывания (с)
0,08	5,0 \pm 1,2
0,10	9,5 \pm 2,5
0,18	16,0 \pm 3,0
0,20	25,0 \pm 5,0

По данным таблицы было подсчитано, что D в титане равен $(7,5 \pm 2,5) \cdot 10^{-7}$ см²/с. Эта величина согласуется с литературными данными /189,190/.

Ряд измерений был проведен также с палладием, на поверхность которого наносили слой металлического титана. Было отмечено, что чем больше толщина нанесенного слоя, тем легче под воздействием диффундирующего водорода отслаивается титановое покрытие от палладиевой основы. Так при толщине титана в 1,3 мкм отслаивание происходило уже после одного-двух импульсов ($Q = 10$ мкКл), а при толщине титана 0,2 мкм расслаивания не происходило даже после многократных импульсов ($Q = 100-200$ мкКл). Во всех случаях нанесение на палладий титана приводило к увеличению времени запаздывания (табл. 3.7). Можно было предположить, что разрушение и отслаивание титанового покрытия от палладия обусловлено накоплением на

Таблица 3.7

Увеличение времени запаздывания (с) диффузии водорода через палладиевую мембрану с нанесенным слоем титана ($I=100$ мА)

Толщина титана мкм	Величина токового импульса Q (мкА)			
	10	20	50	100
0,2	9,0	5,0	3,0	2,0
0,4	20,0	12,0	8,0	6,0
0,8	7,0	4,0	3,0	0,5
1,3	14,0	10,0	-	-

границе раздела палладия-титана водорода, его молизацией и образованием водородных включений. Возможно, что в начальный период диффузии образуется гидрид титана и этот процесс также способствует отслаиванию титана. Из полученных результатов можно было заключить, что при постоянной толщине покрытия разница времени запаздывания уменьшается с увеличением Q генерирующего тока, но установить определенную зависимость от толщины нанесенного титана нам не удалось. D в титане примерно в два раза больше, чем в палладии, толщина же нанесенного титана в наших опытах составляла около 0,65 % от толщины палладиевого основания. Поэтому можно было полагать, что покрытие не должно влиять на параметры диффузии водорода.

Поэтому изменение времени запаздывания можно было объяснить лишь тем, что на поверхности титана на воздухе или в растворе едкого кали образуется оксид титана, который замедляет проникновение водорода через покрытие. Толщина оксидной пленки может быть различной, в зависимости от времени нахождения электрода в воздухе или в растворе после нанесения

титанового покрытия.

О разрушении покрытия можно было судить по резкому изменению потенциала. Повторяя после этого опыт, мы находили, что время запаздывания по величине приближалось к времени запаздывания для мембраны из одного палладия. Так для титанового покрытия толщиной 1,3 мкм практически невозможно было получить ожидаемое снижение времени запаздывания при увеличении Q в импульсе более чем 20 мкл, так как в этом случае всегда наблюдалось разрушение покрытия. На рис. 3.15 показана поверхность металлического титана, нанесенного на палладий до диффузии водорода (а) и после диффузии (б), с образованием пузырей водорода.

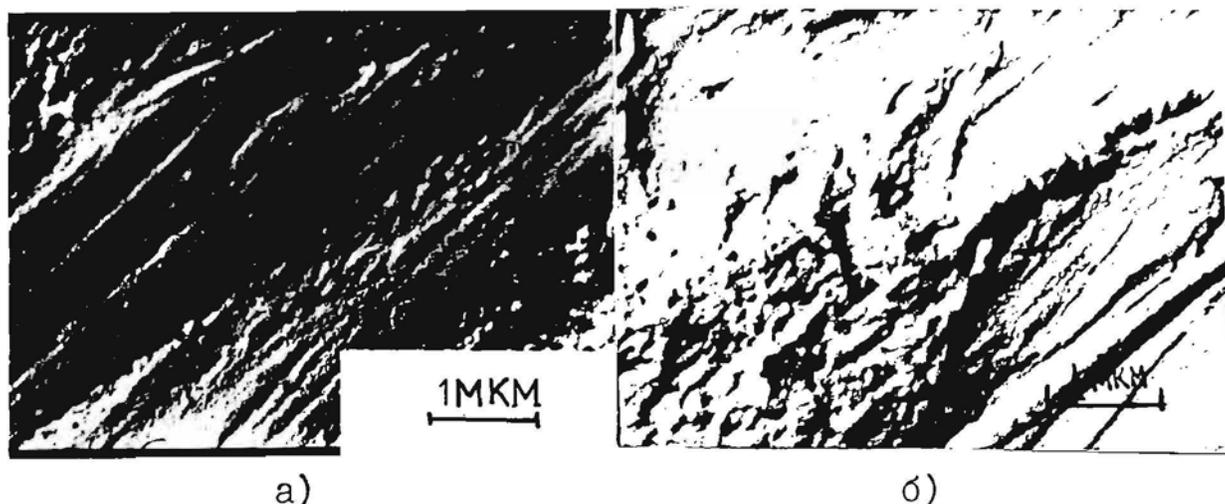


Рис. 3.15 Микрофотография металлического титана толщиной 0,4 мкм, нанесенного на палладий до (а) и после (б) воздействия на него диффундирующего водорода

При работе с палладиевой мембраной, на поверхность которой напыляли оксид титана, наблюдалось, что время запаздывания с ростом толщины оксидной пленки увеличивается значительно, при этом явно изменяется форма диффузионной кривой —

изменение потенциала замедляется и снижается абсолютная величина скачка потенциала.

Микрофотография оксидного покрытия (увеличение $15 \cdot 10^3$ раза) приведена на рис. 3.16 (а), а начало разрушения оксидного покрытия на рис. 3.16(б).

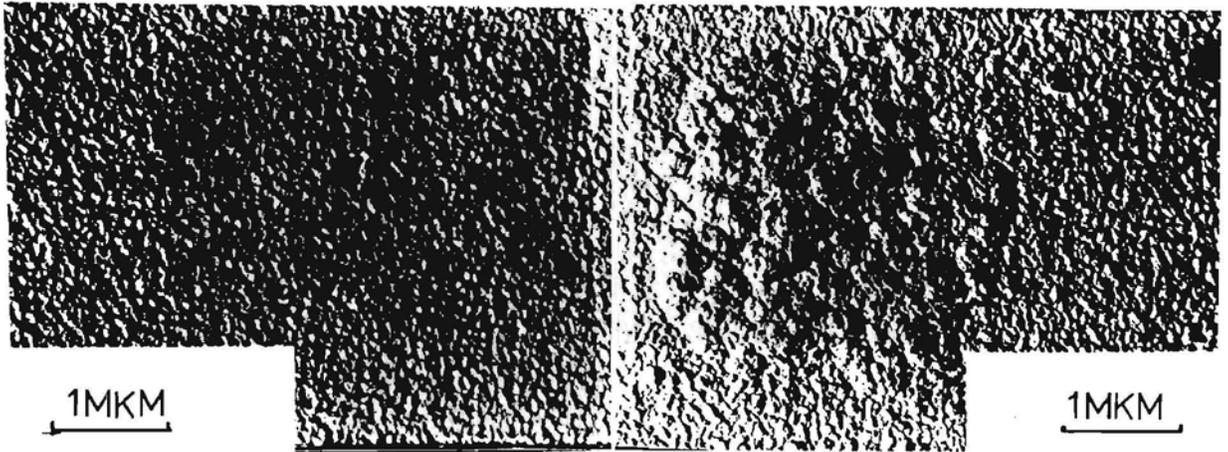


Рис. 3.16 Микрофотография оксида титана до (а) и после (б) воздействия диффундирующего водорода

В местах проникновения водорода, кроме того, можно было наблюдать изменения окраски оксидного покрытия. Возможно, что на этих участках происходит частичное восстановление оксидной пленки. На рис. 3.17 показано изменение времени запаздывания в зависимости от толщины оксидного слоя при Q 20 мкл. При Q , больших чем 50 - 100 мкл, как и в случае титанового покрытия, время запаздывания резко снижалось до 2 - 10 с (см. табл. 3.8). При этих больших количествах растворенного водорода отслаивание и разрушение оксидного покрытия можно наблюдать даже визуально. Как показано на рис. 3.17, скорость изменения потенциала уменьшается с увеличением толщины оксидного покрытия. Как и при титановом покрытии, оксидный слой большой толщины разрушался и отслаивался под воздействием диффундирующего водорода. После разрушения ок-

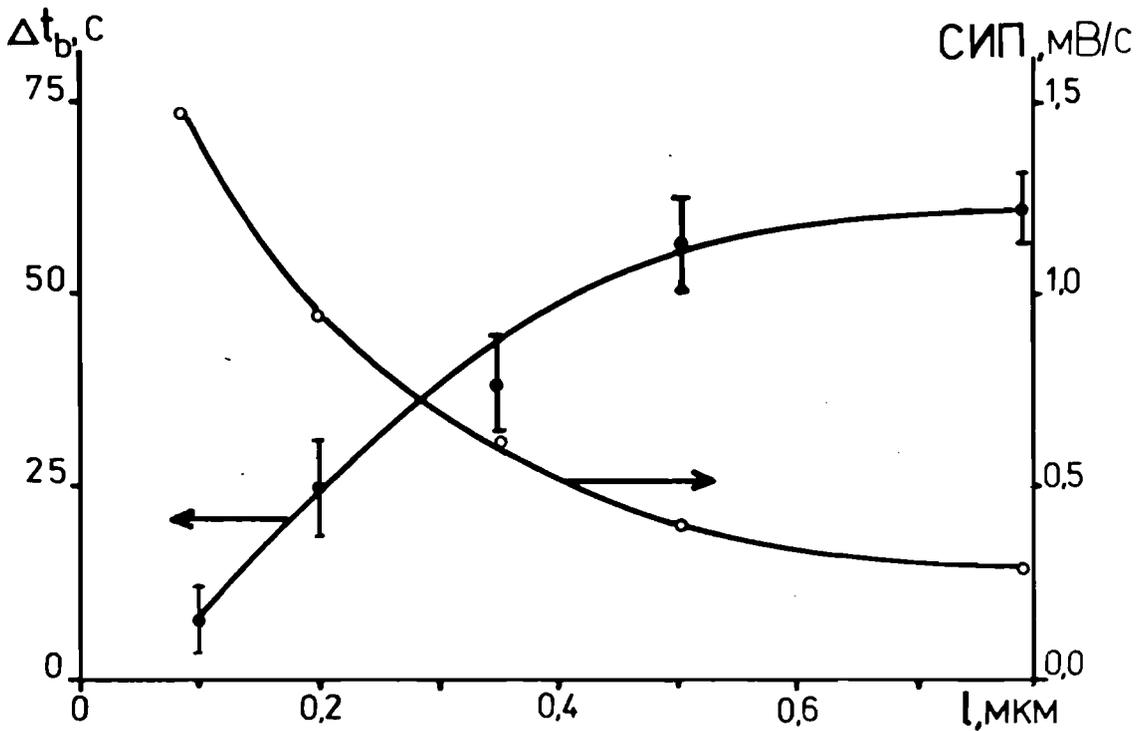


Рис. 3.17 Изменения времени запаздывания и скорости изменения потенциала (СИП) с толщиной нанесенного на палладий оксида титана при $Q = 20$ мкКл ($I = 100$ мА)

сидного слоя форма диффузионной кривой резко меняется и имеет несколько характерных особенностей. Типичная кривая изменения потенциала во времени, наблюдаемая при разрушении оксидного покрытия, показана на рис. 3.18 (кр.3). Обычно эти зависимости характеризовались двумя задержками на кривых. Характерно, что при больших толщинах оксида и малых Q в импульсе наблюдается сильное торможение процесса диффузии. Необходимо отметить также, что при использовании $Q = 50$ и 100 мкКл изменения потенциала и скорости изменения потенциала больше, чем для чистого палладия. Очевидно при больших количествах водорода с одновременным разрушением оксидного слоя меняется механизм диффузии. Разности изменений потенциалов (ΔE) пока-

Таблица 3.8

Изменения времени запаздывания (τ) для пленок из оксида титана напыленных на основу из палладия

Толщина оксида мкм	Изменение t_b по сравнению с чистым палладием ($\Delta t_b = t_{b1} - t_{b2}$ см. рис. 3.18)	
	$Q = 50$ мкЛ	$Q = 100$ мкЛ
0,10	4 ± 3	2 ± 4
0,20	3 ± 4	3 ± 3
0,35	4 ± 4	6 ± 3
0,50	7 ± 6	9 ± 5

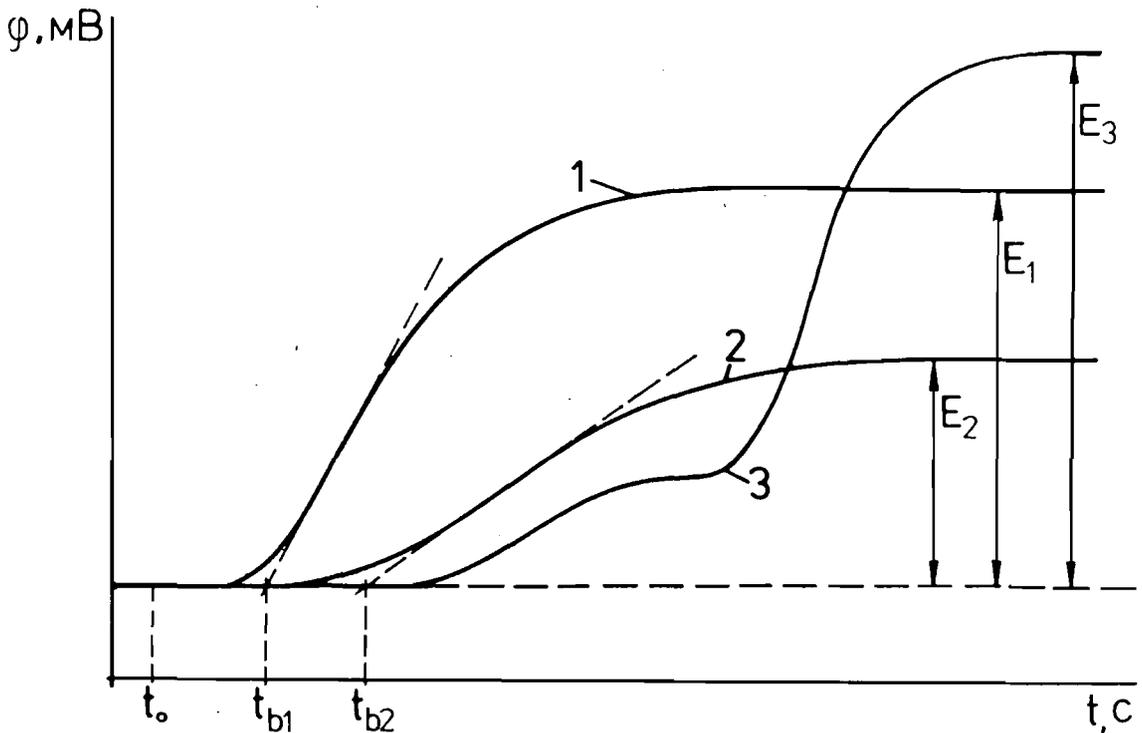


Рис. 3.18 Типичные кривые изменения потенциала при диффузии водорода через палладиевую мембрану без покрытия (кр.1), ту же мембрану с оксидным покрытием (кр.2) и в случае разрушения оксидного покрытия (кр.3)

заны на рис. 3.19.

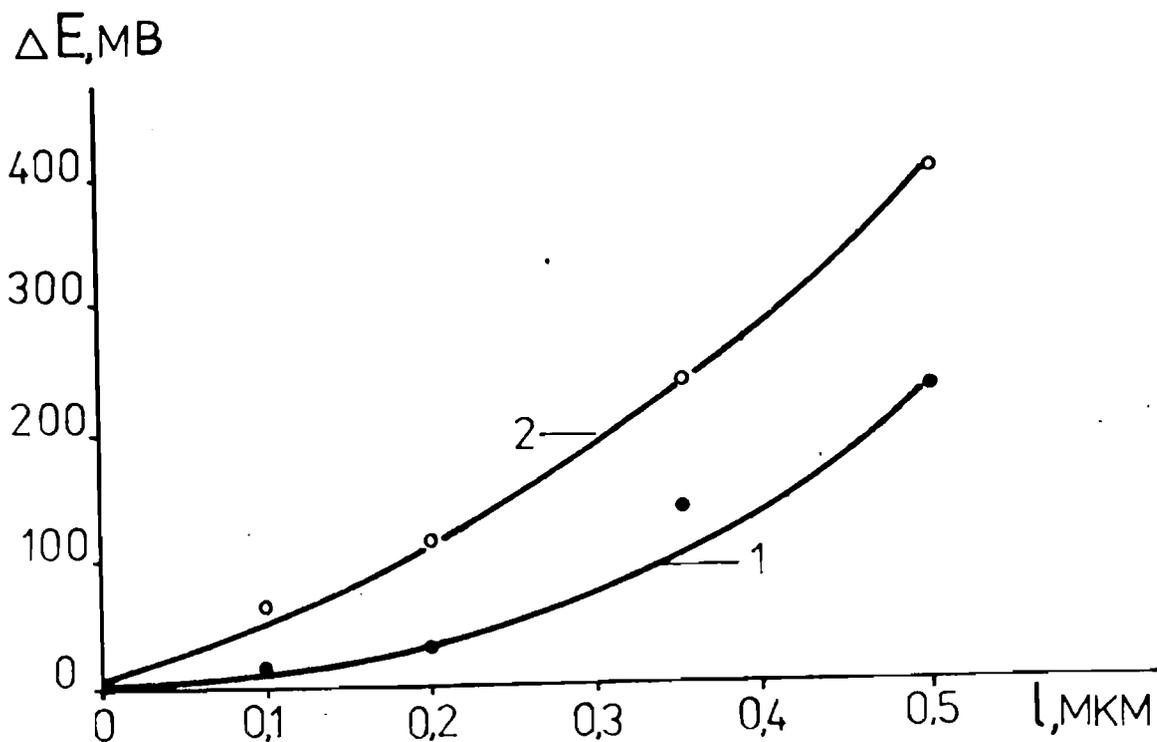


Рис. 3.19 Разность изменения потенциала в зависимости от толщины покрытия из оксида титана для Q 50 (кр.1) и 100 (кр.2) мКл

При измерении параметров диффузии с оксидом титана, который получен анодным окислением титанового покрытия, наблюдались, в общем, те же закономерности, что и в случае напыленного оксида, но разброс результатов был больше. Обработку этих результатов затрудняла, кроме того, сложность оценки точной толщины полученного анодного оксида. Так как неизвестна начальная толщина "воздушного" оксида на титане, то возможны большие погрешности при оценке толщины оксида, полученного при анодном окислении. На рис. 3.20 показана поверхность палладия с остатками оксида титана после отслаивания оксидной пленки. Визуально поверхность напоминает чистый

палладиевый электрод, а скорость изменения потенциала и величина этого изменения увеличены по сравнению с чистым палладием. Время запаздывания в этом случае практически такая же как для чистого палладия.

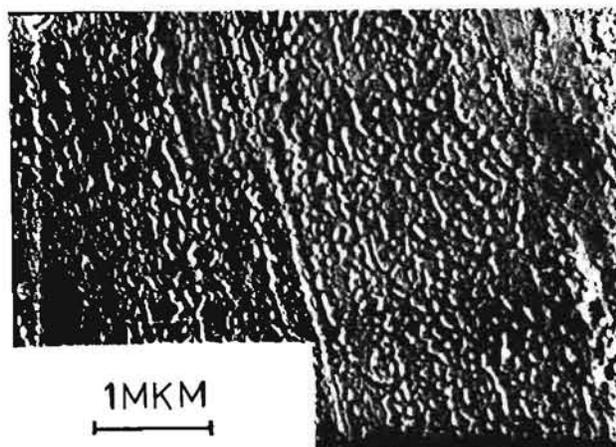


Рис. 3.20 Поверхность палладиевого электрода (увеличение в $15 \cdot 10^3$ раз) после полного отслаивания оксида титана

3.5.2 Диффузия водорода через оксид марганца

В отличие от остальных исследованных оксидов переходных металлов, которые получали в виде пленок на палладии напылением, оксид марганца наносили на палладий электрохимическим путем, поэтому можно было предположить, что это покрытие будет несколько отличаться по своей структуре. В качестве основы использовали палладиевую мембрану толщиной 70 мкм. При этом варьировали толщину оксидного покрытия. Для измерения диффузии водорода использовали импульсный метод ($Q = 120$ мкл). Полученные данные приведены в таблице 3.9. Там показаны также процентные изменения параметров по сравнению с чистым палладием. Использованы сравнительно большие Q для генерации водорода, поскольку при малых Q изменения

Таблица 3.9

Значения диффузионных параметров для диоксида марганца

Толщина оксида нм	t_b		E		$t_g \alpha$	
	с	%	мВ	%	мВ/с	%
0	2,4	-	612	-	115,7	-
54	3,4	+42	810	+32	9,6	-91,7
80	3,6	+50	365	-40	7,5	-93,5
135	3,9	+63	53	-91	6,6	-94,3
270	4,1	+71	32	-95	3,9	-96,6

были относительно невелики и их определения связаны с большими погрешностями. Из таблицы следует, что для тонких оксидных покрытий время запаздывания изменяется меньше, чем скорость изменения потенциала, которое уже при минимальной толщине оксида изменяется значительно. Однако, время запаздывания является удобным параметром, для сравнения влияния оксидных слоев различной толщины. Как видно из таблицы 3.9, при малых толщинах оксидного покрытия изменения разностей потенциалов (E) были по знаку противоположны обычному изменению потенциалов при наличии оксидного покрытия (сравнивая с изменениями E для чистого палладия). Такие изменения обычно получаются при разрушении оксидных слоев, а в случае данной системы — возможно, из-за неплотного оксидного покрытия (из-за возможно большой пористости нанесенного анодного оксидного слоя). E рассчитывалось как разность потенциалов поверхности до диффузии водорода и после диффузии. Учитывая, что на диоксиде марганца имеется другой начальный равновесный потенциал в начале опыта и возможны другие процессы вызываю-

шие изменение потенциала чем на палладии, в данном случае такие изменения вполне допустимы. На рис. 3.21 приведены зависимости изменения времени запаздывания по сравнению с чистым палладием для оксидов различной толщины в зависимости от толщины палладиевой мембраны, на которую данный оксид нанесен.

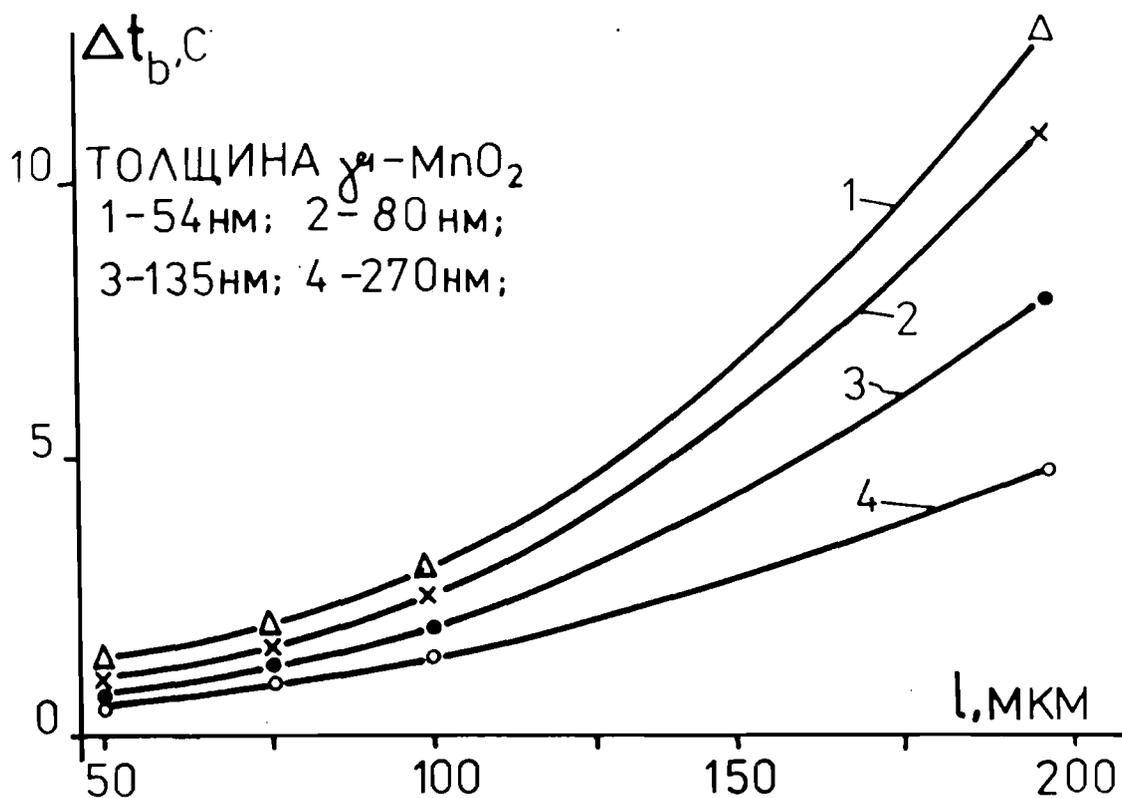


Рис. 3.21 Изменения времени запаздывания в зависимости от толщины палладия и от толщины оксидной пленки диоксида марганца

Разность времени запаздывания увеличивается с ростом толщины пленки диоксида марганца, а также, как следует из рисунка, при увеличении толщины мембраны из палладия при одной и той же толщине покрытия. Таким образом, влияние оксидного покрытия на время запаздывания усиляется при измерениях на палладии большей толщины. Это можно объяснить уменьшением градиента концентрации водорода на границе металл-оксид при примене-

нии более толстых палладиевых мембран. Более толстая мембрана равноценна тому, что в единицу времени на границе металл-оксид появляется меньшее количество водорода. Если не происходит разрушение оксида, то время запаздывания увеличивается практически для всех исследованных оксидов. Значения изменения потенциалов приведены в таблице 3.10:

Таблица 3.10

Значения изменения потенциалов (E) и процентное изменение при диффузии водорода через диоксид марганца по сравнению с чистым палладием $(E_{Ox} - E_{Pd}) \cdot 100\%$

Толщина оксида нм	Толщина палладиевого электрода							
	50 мкм		75 мкм		100 мкм		200 мкм	
	$E, мВ$	$\Delta E, \%$	$E, мВ$	$\Delta E, \%$	$E, мВ$	$\Delta E, \%$	$E, мВ$	$\Delta E, \%$
0	674	0	612	0	582	0	530	0
54	889	+32	810	+32	756	+30	666	+26
80	386	-43	365	-40	278	-52	235	-56
135	37	-95	53	-91	44	-92	21	-96
270	35	-95	32	-95	19	-97	13	-98

Согласно приведенным данным, потенциал весьма чувствителен к целостности оксидного покрытия, особенно для оксидных покрытий средней толщины. Для тонких оксидных слоев качество покрытия лучше оценивать по скорости изменения потенциала. Этот параметр в случае более толстых покрытий становится малочувствительным (см. табл. 3.9). Эти измерения позволили нам разработать метод контроля качества покрытия на металлической основе /6/. Например, если нанесение оксида проводить быстро, т.е. с большими плотностями тока, то обычно получает-

ся некачественное покрытие, которое легко разрушается и отслаивается от металла. В этом случае форма кривой изменения потенциала получается аналогичной кривой при разрушении покрытия водородом (см. рис. 3.18, кр.3), а времена запаздывания близки к величинам для чистого палладия. На рис. 3.22 приведена микрофотография MnO_2 толщиной пленки 0,55 мкм после воздействия диффундирующего водорода. После воздействия больших количеств водорода, так же как и в случае напыленного оксида титана происходит отслаивание MnO_2 .

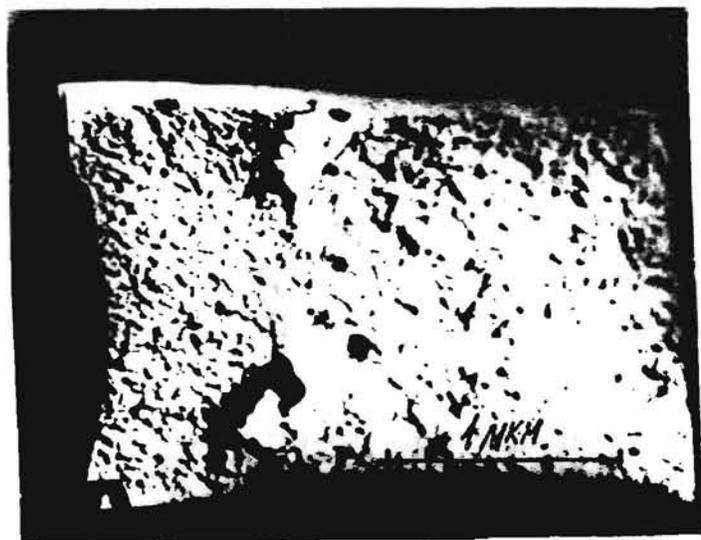


Рис. 3.22 $\mu\text{-}MnO_2$ толщиной 0,55 мкм на поверхности палладия после воздействия диффундирующего водорода (увеличение $30,6 \cdot 10^3$ раз)

3.5.3 Диффузия водорода через оксид железа

Для исследования влияния оксида железа на диффузию водорода оксидные покрытия толщиной от 0,40 до 1,10 мкм были нанесены на поверхность палладиевой мембраны. Интересно отметить, что в случае тонких слоев (0,40 мкм) оксид оказывал ускоряющее действие на диффузию водорода, т.е. все определяемые параметры диффузии изменялись в другую сторону, чем в

случае остальных исследуемых оксидов. При толщине оксида 0,80 мкм изменения были такими же, как для большинства оксидов других переходных металлов, а при толщине 1,10 мкм в некоторых измерениях тормозящее действие снова уменьшалось. При больших количествах водорода также наблюдалось разрушение оксидного покрытия (измеряемые параметры в этом случае возвращались к параметрам для чистого палладия). Полученные значения измеряемых параметров приведены в таблице 3.II.

Таблица 3.II

Значения времен запаздывания и разностей потенциала и скорости изменения потенциала при исследованиях влияния оксида железа в зависимости от толщины пленки

Толщина оксида мкм	$\Delta t_b, (с \pm 10)$		$\Delta E, (мВ)$		$\Delta t g \alpha, (мВ/с)$	
	20 мкл	50 мкл	20 мкл	50 мкл	20 мкл	50 мкл
0,40	64	42	-42 ± 6	-49 ± 8	-23 ± 1	$-3,6 \pm 0,8$
0,80	80	77	30 ± 9	35 ± 9	$2,5 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,2$
1,10	81	70	83 ± 15	66 ± 8	$0,3 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,4$

Отрицательные значения параметров означают, что оксид железа в данном случае оказывал "ускоряющее" действие на диффузию водорода.

Следует отметить, что разность времени запаздывания (Δt_b) убывает с увеличением Q . Эта зависимость для оксида толщиной 0,80 мкм приведена на рис. 3.23.

По своей структуре оксид железа более мелкий, чем остальные исследованные оксиды и для рассмотрения микронеровностей поверхности необходимо применять большие увеличения.

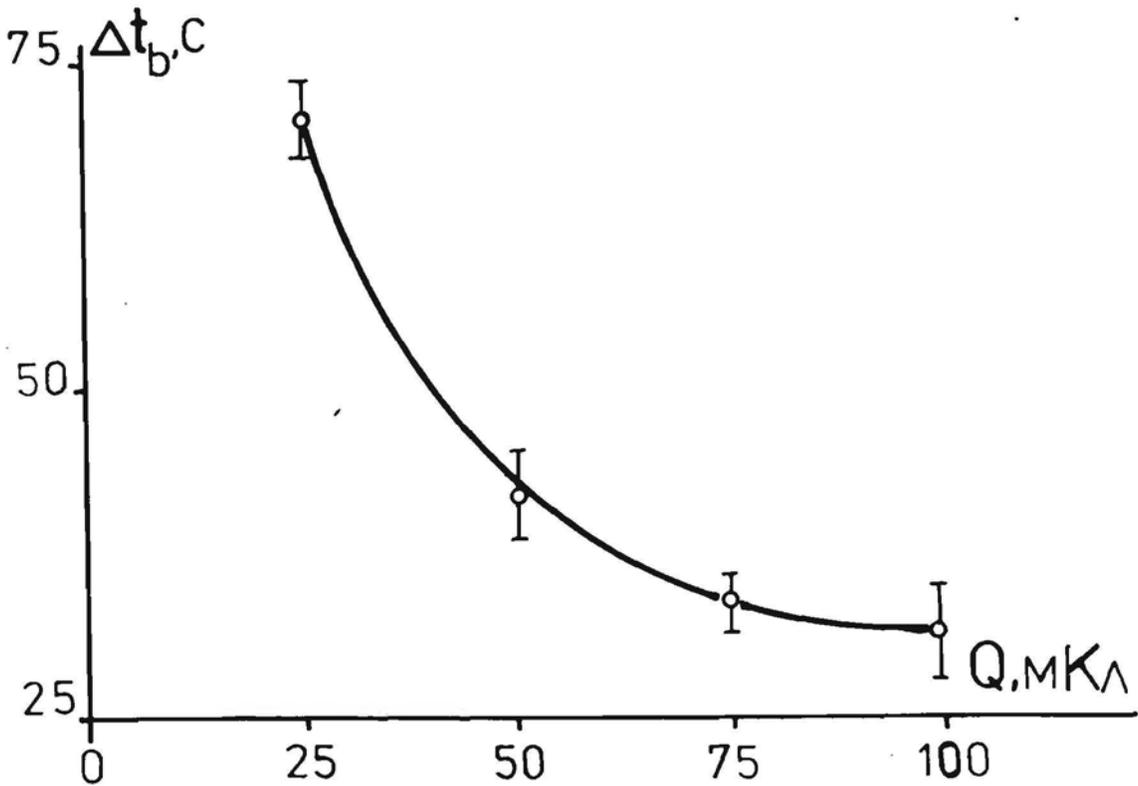


Рис. 3.23 Зависимость изменения времени запаздывания от величины Q для выделения водорода при толщине оксида железа 0,80 мкм

После воздействия диффундирующего водорода наблюдаются не отдельные места проникновения водорода, а сразу сравнительно большие области воздействия водорода на оксид. Соответствующие микрофотографии показаны на рис. 3.24 (а) без воздействия водорода и рис. 3.24 (б) после воздействия водорода (увеличение $61,3 \cdot 10^3$ раз). Образование трещин оксидного покрытия под воздействием диффундирующего водорода показано на рис. 3.25 (увеличение $16 \cdot 10^3$ раз).

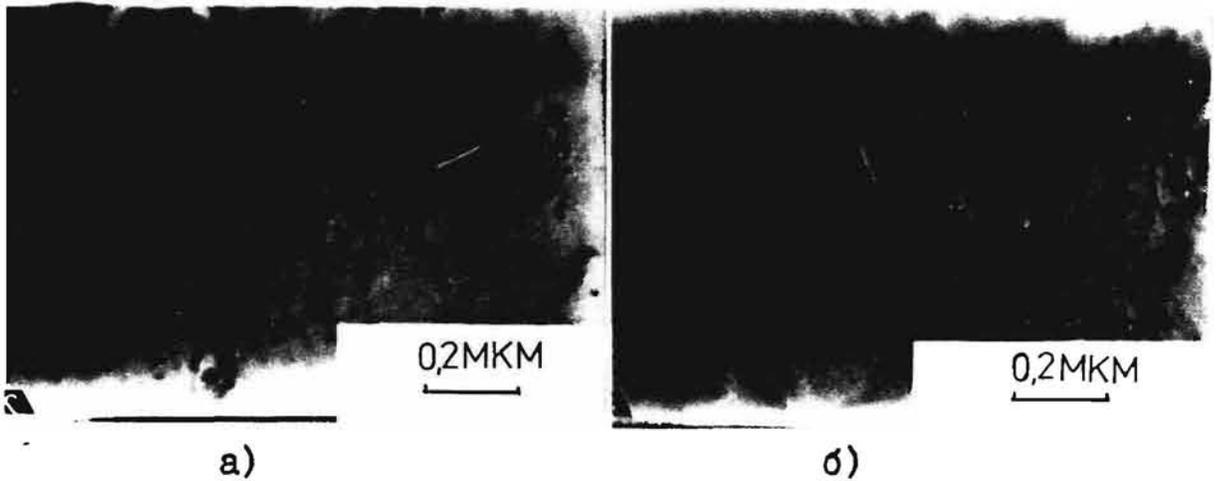


Рис. 3.24 Оксид железа нанесенный на палладий до (а) и после (б) воздействия диффундирующего водорода (увеличение $61,3 \cdot 10^3$ раз)

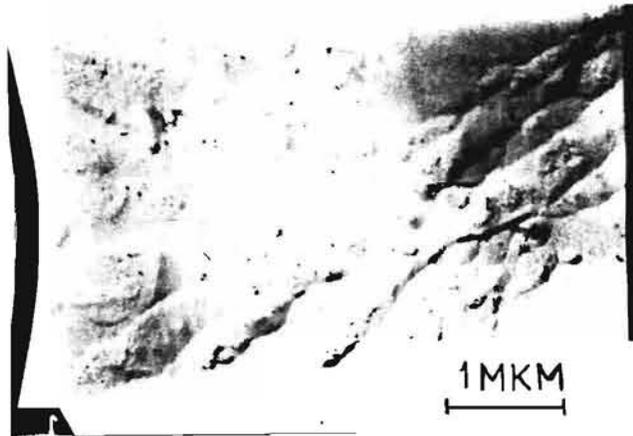


Рис. 3.25 Оксид железа толщиной 0,80 мкм после воздействия диффундирующего водорода (увеличение $16 \cdot 10^3$ раз)

3.5.4 Диффузия водорода через оксид никеля

Для оксида никеля исследования проводились с оксидными пленками толщиной 0,55; 1,30 и 2,16 мкм. Подобно оксиду марганца оксид никеля оказывал очень сильное тормозящее действие уже при малых толщинах покрытия (0,55 мкм). С ростом Q в импульсе генерирующего тока (до 100 мкА) увеличивается разница времени запаздывания по сравнению с оксидами железа или

палладия. Но оксидное покрытие толщины 2,16 мкм через несколько импульсов с Q в 100 МКл так же, как и в случае других оксидов, отслаивается от палладия. Для более тонких оксидных пленок отслаивание наблюдается после большого количества повторных опытов с диффузией водорода. Для оксида толщиной 0,55 мкм, который вначале имеет темно зеленую окраску, после диффузии водорода цвет меняется на светлозеленый.

Часть измерений была проведена с оксидом никеля, который был напылен на поверхность никелевой фольги. Как и в случае основы из палладия, наблюдалось тормозящее действие оксидного слоя. На рис. 3.26 приведены изменения потенциала для никелевого электрода с напыленным на его поверхность оксидом никеля. Толщина покрытия составляла 1,60 мкм.

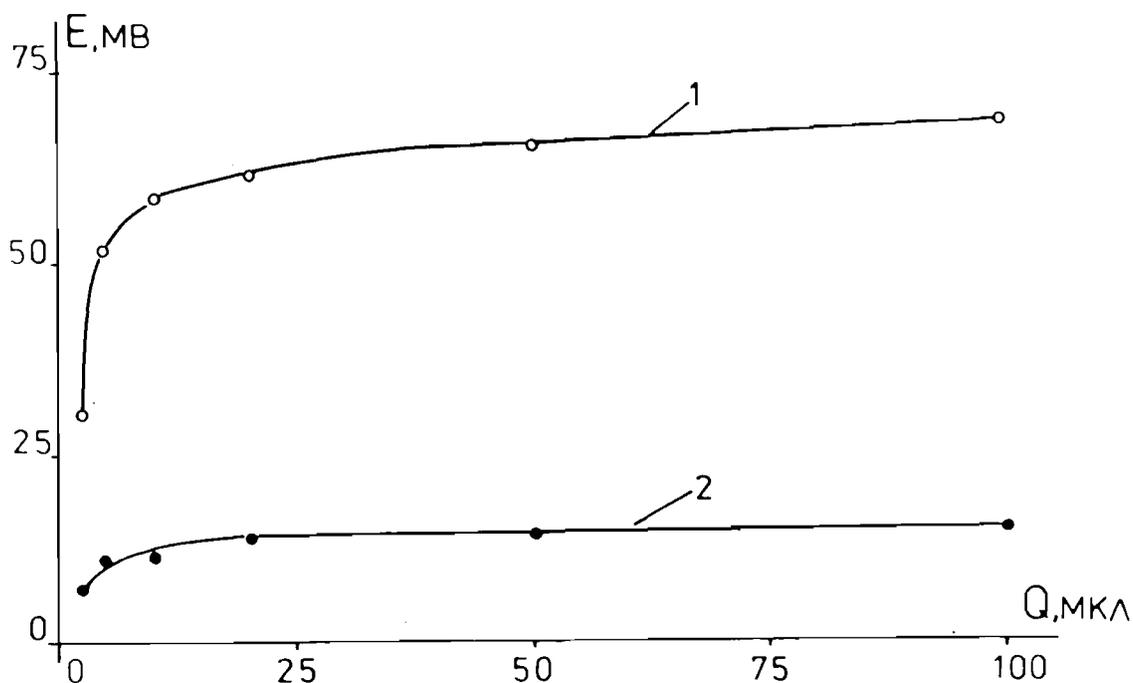


Рис. 3.26 Изменения потенциала никелевой мембраны (кр.1) и той же мембраны с напыленным оксидом никеля толщиной 1,6 мкм (кр.2) в зависимости от Q в импульсе

В том случае, если никелевую фольгу предварительно протравливали (в 4 М КОН при 85 °С в течение 3 минут), то получали очень большие изменения потенциала. По этой же причине, вероятно, и трудно сравнивать данные для оксидов на различных основах. Перед нанесением оксида на никелевую основу на поверхности никеля уже в воздухе образуется "воздушный" оксидный слой, которого нет на палладии. На рис. 3.27 приведено изменение потенциала с величиной Q в импульсе при диффузии водорода через никелевую мембрану без травления и после травления. Как видно снятие оксида травлением приводит к резкому увеличению скачка потенциала приблизительно в 4 раза, до 200 мВ. На рис. 3.28 представлены соответствующие значения для скорости изменения потенциала с изменением Q в токовом импульсе.

Часть исследований, в этой связи, были проведены для никелевых мембран, которые подвергали предварительному электрохимическому окислению при потенциалах от 0,400 до 0,800 В. Для никелевого электрода, окисленного при потенциале 0,400 В и частично при 0,475 В, изменение потенциала и скорость изменения потенциала были больше по величине чем для никеля с "воздушным" оксидом. После более глубокого анодного окисления картина резко меняется и изменение обоих параметров становятся меньше, чем в случае "воздушного" оксида. Это можно объяснить тем, что при потенциалах выше +0,475 В образуется достаточно плотный оксидный слой, который в значительной мере тормозит диффузию водорода (см. табл. 3.12).

Толщина оксидного слоя на никелевой фольге, которая находилась продолжительное время на воздухе, согласно /183/ составляет 1,5 - 2,0 нм. Наши исследования с травлением никеля

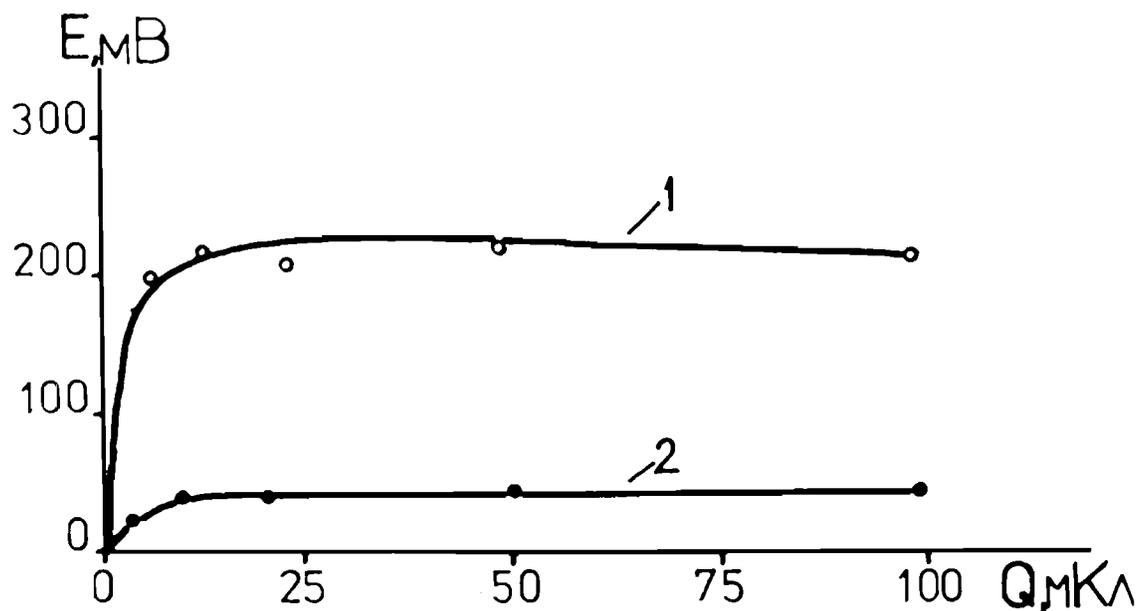


Рис. 3.27 Изменения потенциала никелевого мембранного электрода (толщиной 0,1 мм), предварительно протравленного в 4 М КОН (кр.1) и без травления (кр.2)

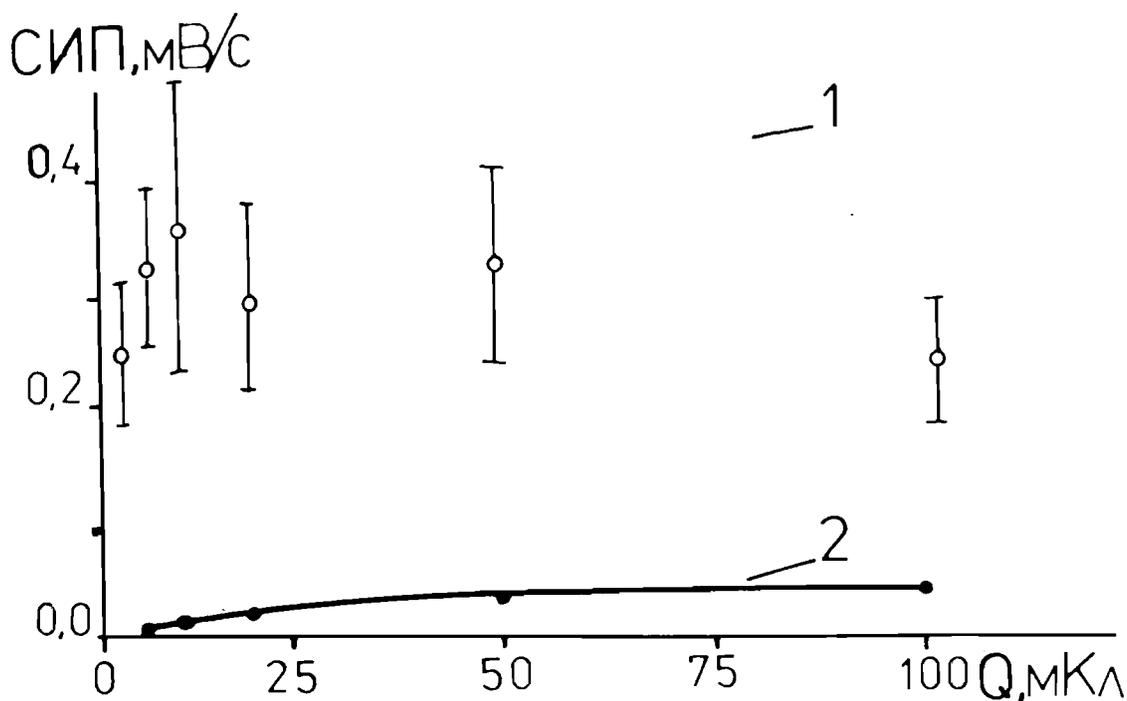


Рис. 3.28 Зависимость скорости изменения потенциала от Q для никелевого электрода после травления в 4 М КОН (кр. 1) и без предварительного травления (кр.2)

Таблица 3.12

Изменения потенциала (Е) и скорости изменения потенциала (СИП) для никелевого электрода и относительные изменения этих величин для окисно-никелевого электрода при варьировании Q в импульсе выделения водорода ($I = 100 \text{ мА}$)

Q мКл	Ni-электр.		Потенциал предварительного окисления никеля							
	E, мВ	СИП, мВ/с	+0,400 В		+0,475 В		+0,600 В		+0,800В	
			$\Delta E\%$	СИП%	$\Delta E\%$	СИП%	$\Delta E\%$	СИП%	$\Delta E\%$	СИП%
100	193	108	+ 31	+ 22	- 79	- 86	-28	- 44	-45	- 50
50	185	99	+ 62	+ 51	+180	+459	-25	- 42	-46	- 18
20	176	64	+ 71	+ 83	+ 82	+ 89	-30	- 40	-56	- 14
10	60	24	+ 49	+ 50	+ 59	+ 86	-27	- 44	-53	- 27
5	30	10	+ 16	+ 19	+ 32	+ 38	-39	- 38	-54	- 32
Средние знач.:			+ 46	+ 45	+ 55	+117	-30	- 42	-51	- 28

показали, что даже такой слой значительно влияет на процесс диффузии.

При измерениях на никелевой мембране времена запаздывания были невелики (близки к нулю), поэтому велика погрешность измерений и эти данные трудно сравнивать с данными для палладия. Но так же, как и в случае палладия, после нанесения оксида на никелевую мембрану, напылением или электрохимическим путем, время запаздывания увеличивается и возрастает точность измерений.

Количество водорода, которое проходит через никель, значительно меньше, чем через палладий. Поэтому при проведении опытов не происходило отслаивания оксида никеля от никелевой мембраны. Поверхность оксида никеля на палладиевой мембране

(увеличение $30,6 \cdot 10^3$ раз) видна на микрофотографиях рис.3.29.

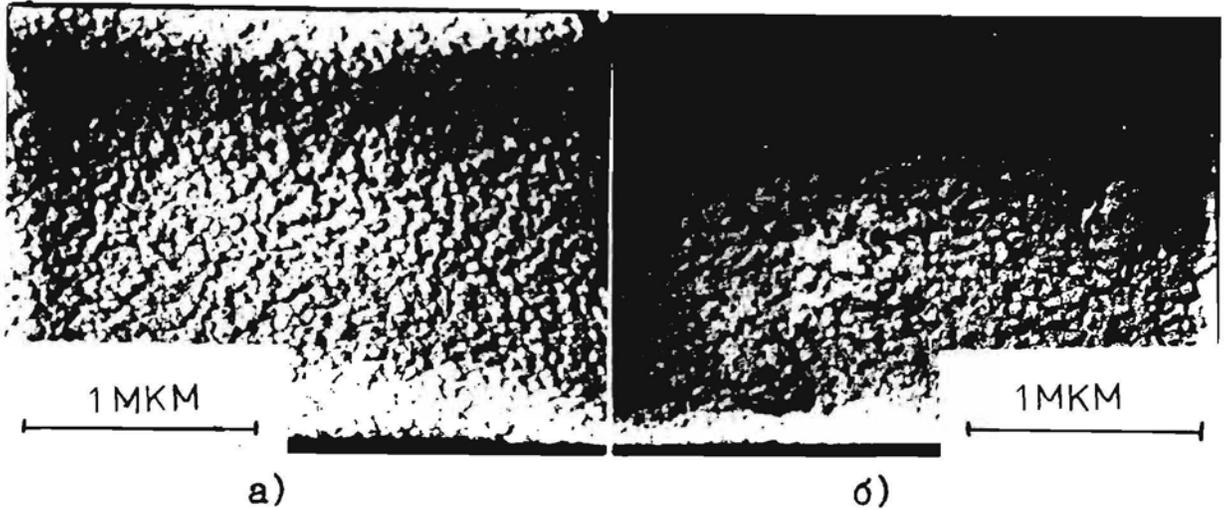


Рис.3.29 Поверхность оксида никеля толщиной 0,50 мкм, нанесенного на палладий до (а) и после (б) воздействия диффундирующего водорода

3.5.5 Диффузия водорода через оксид палладия

Оксид палладия от других исследуемых оксидов переходных металлов отличается тем, что он напылялся на "свой" металл, без воздушного оксида. Поэтому можно ожидать хорошей адгезии оксидного покрытия к поверхности Pd-мембраны. Для исследования были нанесены оксиды толщиной от 0,55 до 4,60 мкм. Так же как и другие оксиды, оксид палладия изменяет параметры диффузии, при этом во всех сериях наблюдали торможение процесса диффузии, независимо от толщины нанесенного слоя оксида. При проведении повторных измерений на одном и том же электроде наблюдалось постепенное уменьшение разности времени запаздывания для палладиевой мембраны и той же мембраны, но с оксидом. Пример одной из таких серий измерений времен запаздывания приведен на рис 3.30.

Для оксида палладия наблюдался меньший разброс результа-

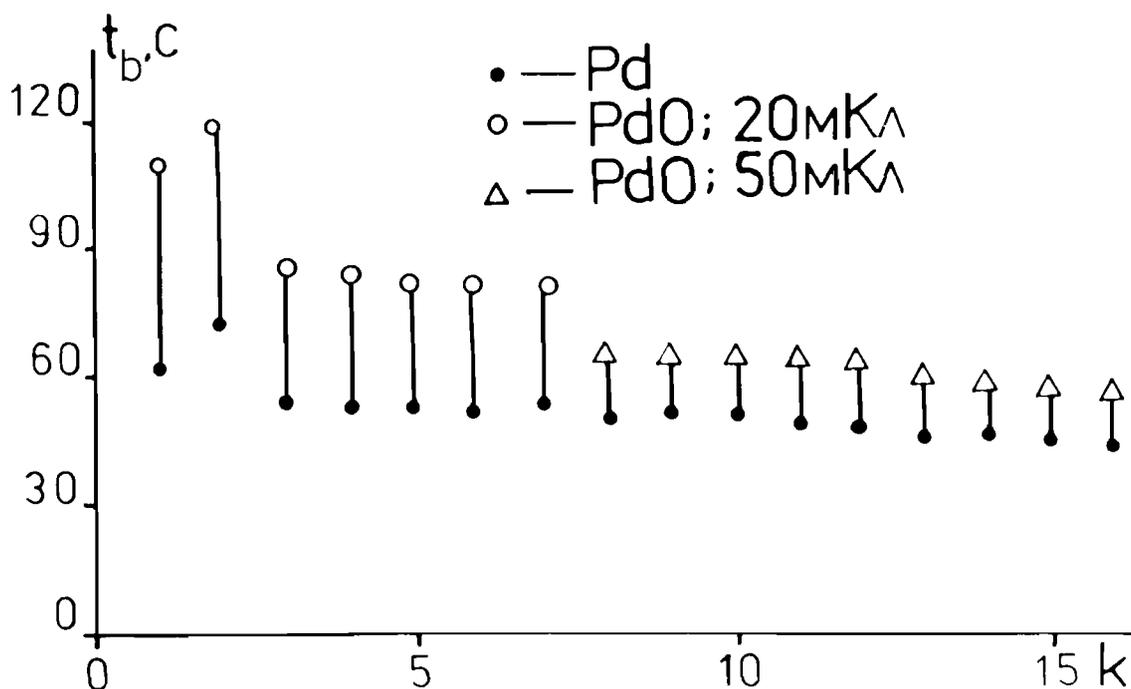


Рис. 3.30 Изменения времени запаздывания для палладиевой мембраны с нанесенным оксидом палладия в зависимости от числа последовательных измерений — k

тов между параллельными измерениями, чем для других оксидов. Но так же, как и в случае других оксидов наблюдалось отслоение и растрескивание оксидного слоя при воздействии больших количеств диффундирующего водорода. При более толстых оксидных слоях (рис. 3.31) эффект увеличения времени запаздывания был меньшим, чем для оксидных пленок толщиной до 2,0 мкм, и это явно было обусловлено нарушением сцепления оксида с основой.

На рис. 3.32 показаны изменения потенциалов для оксида палладия и чистого палладия с числом последовательных измерений (k). Как видно, потенциал оксида с каждым следующим измерением изменяется все больше и больше, а для чистого палладия изменения сохраняются практически на одном уровне. Таким образом, система палладий-оксид палладия постепенно

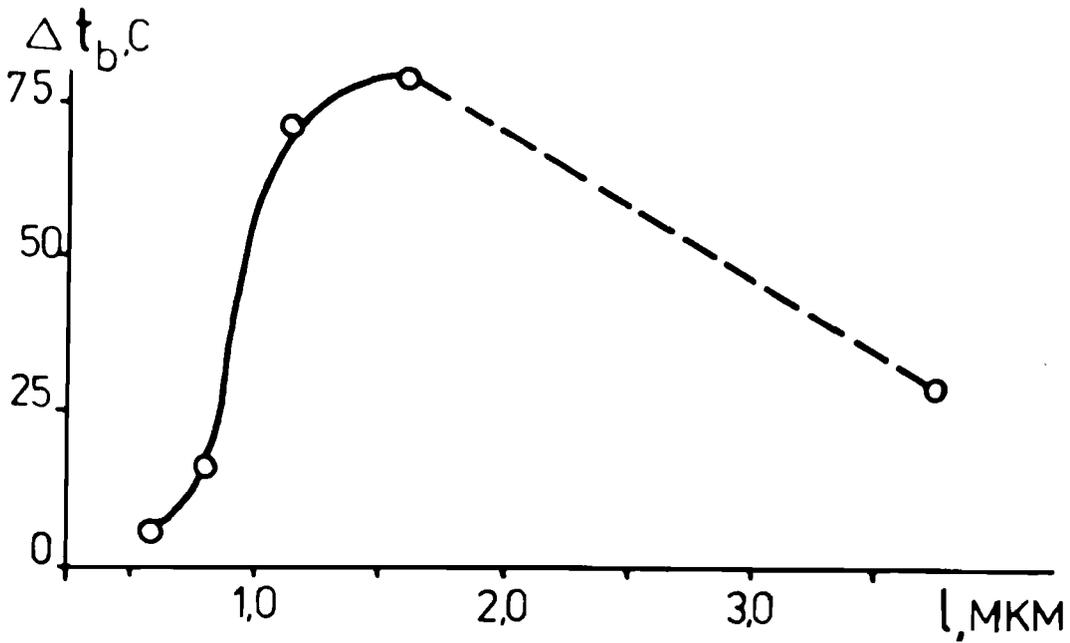


Рис. 3.31 Зависимость изменения времени запаздывания от толщины нанесенного оксида палладия (по результатам первых измерений разных серий)

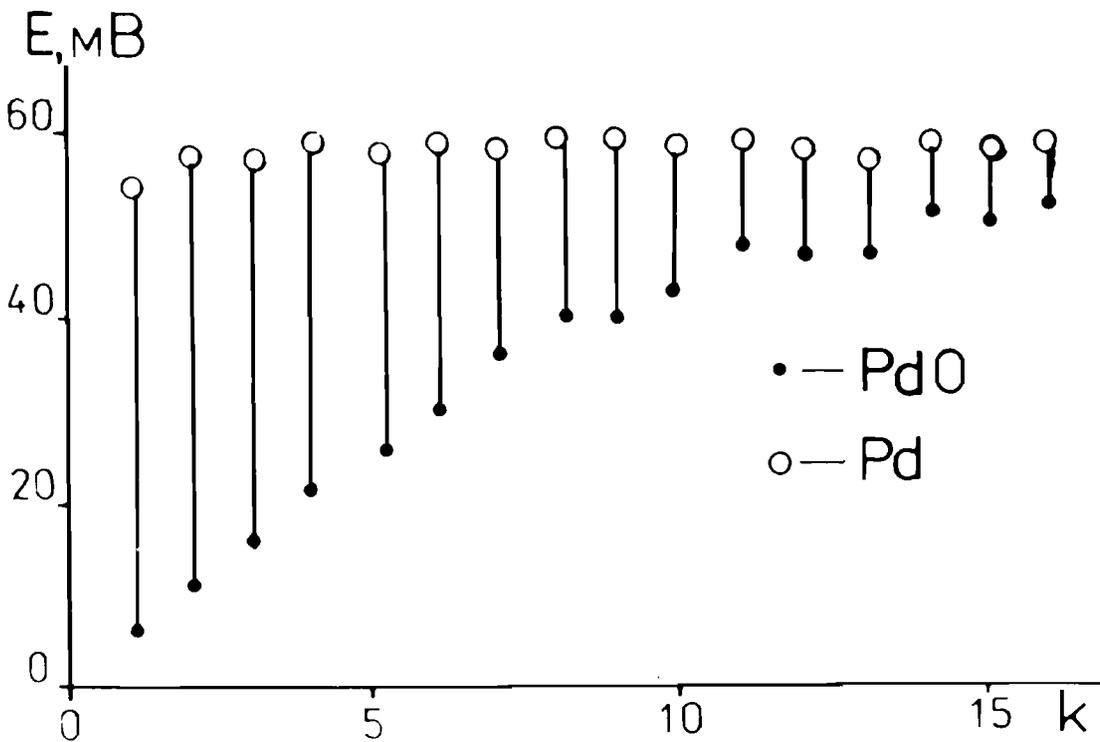


Рис. 3.32 Изменения потенциалов для мембраны из чистого палладия (o) и мембраны с пленкой из оксида палладия (●) в зависимости от числа последовательных измерений k

приближается по своим свойствам к системе чистого палладия; это скорее всего связано с восстановлением оксидного покрытия диффундирующим водородом. Об этом говорит также изменение окраски оксида палладия под воздействием водорода в случае тонких оксидных покрытий. После пропускания больших количеств водорода (Q около 1 Кл) изменения потенциала становятся одинаковым для палладия с оксидной пленкой и без нее. В случае тонких оксидных покрытий не наблюдалось видимого отслоения или разрушения оксида.

Для изменения скорости изменения потенциала можно было наблюдать аналогичное явление – приближение системы Pd-PdO к системе чистого палладия, однако разброс измерений в некоторых сериях был очень большим. Изменения параметров E и скорости изменения потенциала постепенно возрастали и при увеличении Q в импульсе подобно другим оксидам переходных металлов (рис. 3.33).

Микрофотографии оксида палладия не удалось получить из-за невозможности отделения платиново-угольной реплики от поверхности оксида. Микрофотография с поверхностью палладиевого электрода после отслаивания оксида палладия от поверхности, после диффузии водорода приведена на рис. 3.34 (увеличение $61,3 \cdot 10^3$ раз).

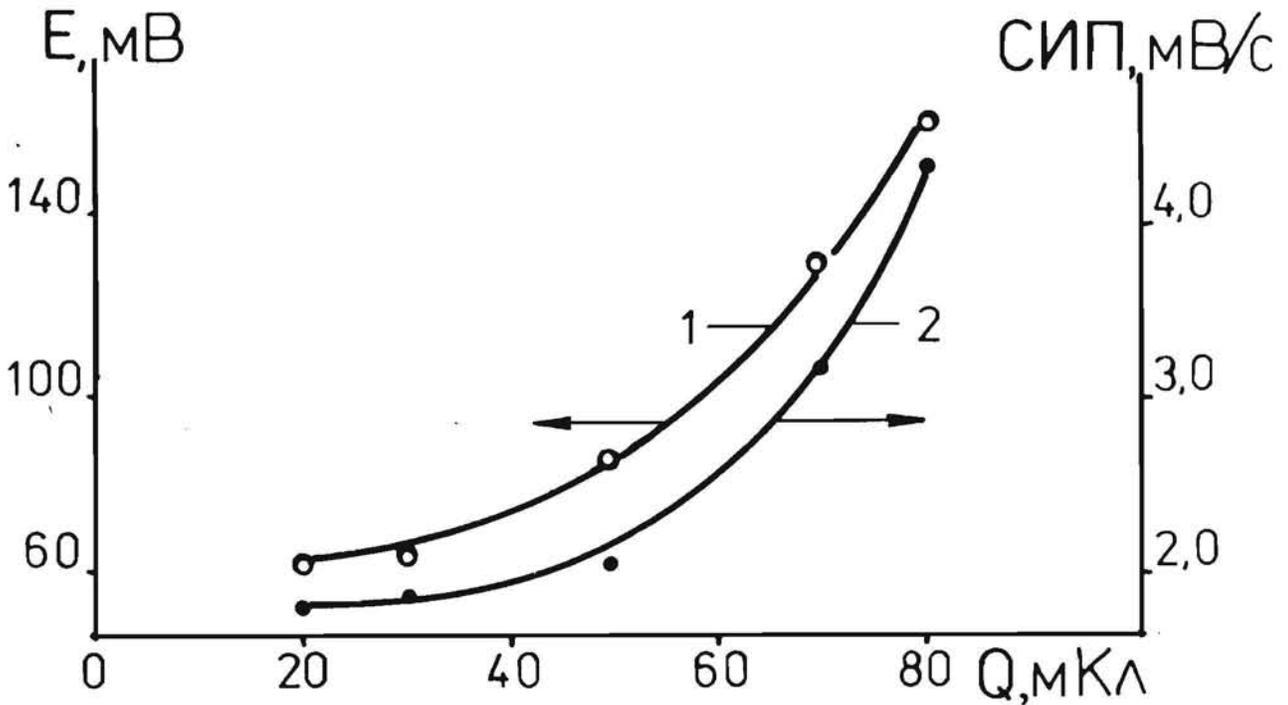


Рис. 3.33 Зависимость изменения потенциала (E) и максимальной скорости этого изменения (СИП) от величины Q в импульсе ($I = 100$ мА) для оксида палладия толщиной $1,10$ мкм

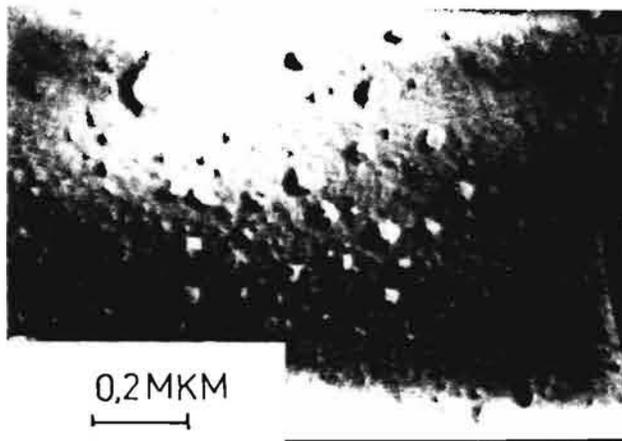


Рис. 3.34 Поверхность палладиевого электрода с остатками оксида палладия после разрушения оксидной пленки диффундирующим водородом (увеличение $61,3 \cdot 10^3$ раз)

3.5.6 Диффузия водорода через оксид тантала

Для исследования диффузии водорода через оксид тантала использовали оксидные пленки толщиной от 0,10 до 1,00 мкм и покрытия из металлического тантала на палладии толщиной 0,60; 1,10 и 2,10 мкм.

При больших Q в импульсе (более 100 мкКл), наблюдали относительно большие изменения потенциала, а покрытие из оксида тантала при этом растрескивалось и отслоилось. Но уже при Q в импульсе от 50 до 100 мкКл можно было наблюдать появление пузырьков водорода под оксидом и последующее явное повреждение оксида. В этом случае потенциал изменяется резко: более чем на 700 мВ вместо 200 мВ при неповрежденном оксиде. Для покрытий из оксида тантала эти изменения потенциала, а также скорости изменения потенциала более резки, чем для палладия. В таблице 3.13 приведена одна из серий таких измерений в зависимости от Q в генерирующем импульсе.

Таблица 3.13

Изменения параметров, характеризующих диффузию водорода для оксида тантала в зависимости от Q в импульсе

Q, мкКл	Изменения параметров диффузии		
	$\Delta t_b, c$	$\Delta E, мВ$	$\Delta tg \alpha, мВ/c$
20	13,0	- 21	-0,20
50	9,0	-189	-2,30
75	6,0	-201	-3,40
100	4,0	-216	-8,70

После этих измерений почти всегда можно было наблюдать

растрескивание и отслоение слоя оксида от палладиевой основы. Возможно, что резкие изменения потенциала можно объяснить следующим образом. Оксид тантала практически не восстанавливается водородом, который диффундирует в оксиде тантала медленнее чем в оксидах других металлов. Поэтому возможно, что накопление водорода на границе раздела между металлом и оксидом и последующая молизация водорода вызывает насыщение поверхностного слоя палладия водородом и после разрушения оксидного покрытия на поверхности, освободившегося от оксидной пленки палладия, накапливается водород. Следствием этого являются резкие изменения потенциала в ходе измерений. На рис. 3.35 показано изменение времени запаздывания в зависимости от толщины оксидного слоя тантала на палладии.

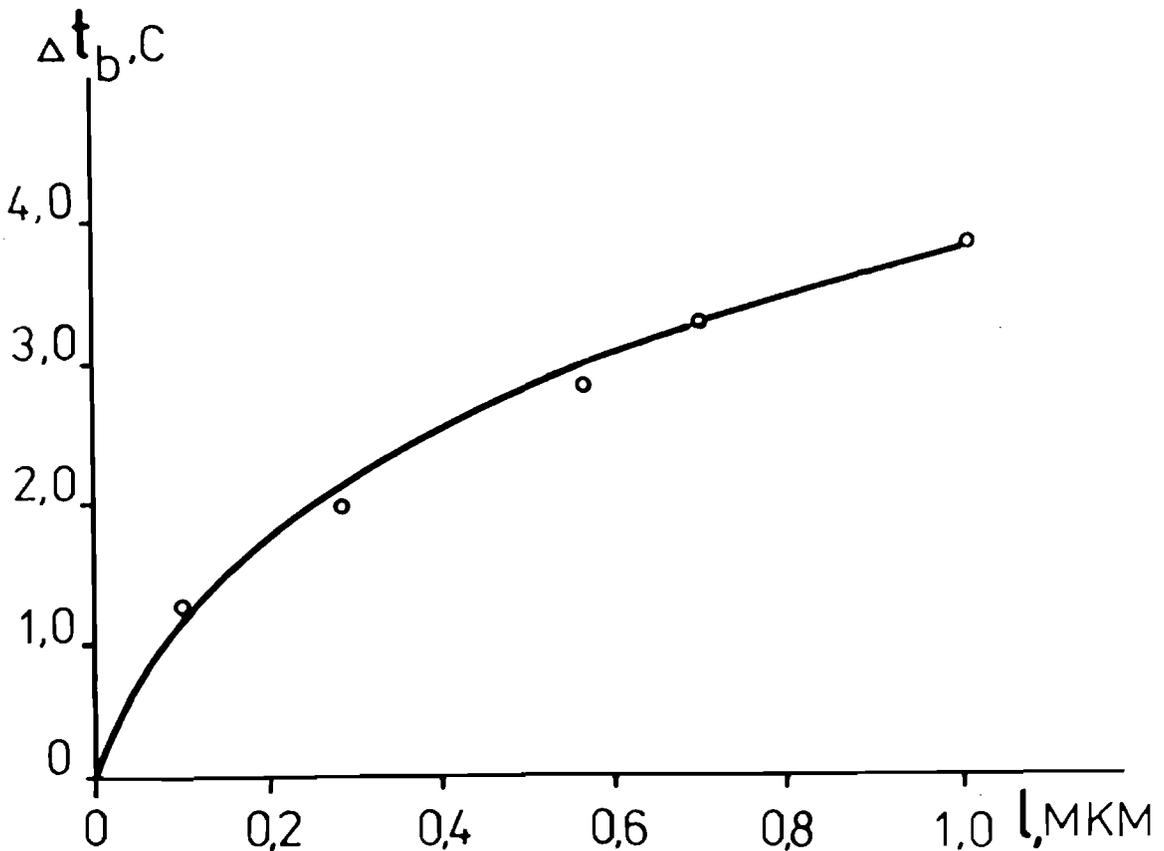


Рис. 3.35 Изменения времени запаздывания проникновения водорода в зависимости от толщины оксида тантала

Для получения достаточно больших изменений потенциала на регистрационной стороне, минимальную величину Q в импульсах ограничивали величиной 20 мкл. Но поскольку, даже при малых импульсах через несколько измерений выделяется водород в количествах, способных разрушать покрытие, для сравнения использовали только первые кривые различных серий измерений. Для этого необходимо было каждый раз менять исследуемый электрод, что в свою очередь вызывает большой разброс результатов.

При гальваностатическом режиме выделения водорода на входной стороне использовали генерирующий ток величиной 500 мкА, а на регистрационной стороне поддерживался потенциал +0,3 В. В этом режиме практически невозможно было повторить эксперимент из-за разрушения оксидного покрытия. Микрофотография поверхности оксида тантала приведена на рис. 3.36; на ней хорошо видны пузырьки водорода, которые образовались под слоем оксида при проведении гальваностатического эксперимента:

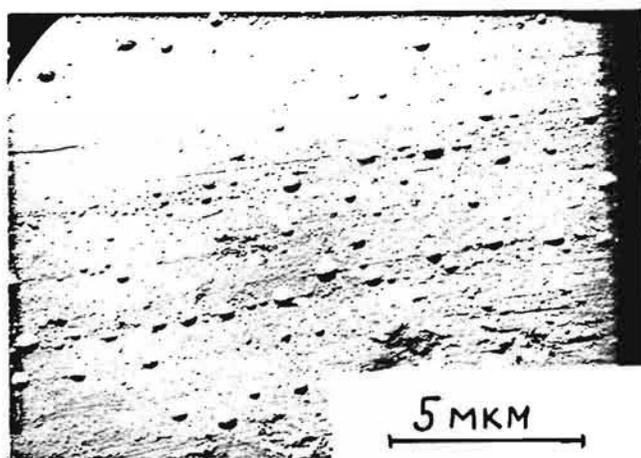


Рис.3.36 Микрофотография поверхности оксида тантала толщиной 0,10 мкм после воздействия водорода

Результаты, которые получены с гальваностатическим выде-

лением водорода приведены в таблице 3.14. В конце каждого

Таблица 3.14

Времена запаздывания и средние значения изменений силы тока на регистрационной стороне при гальваностатическом режиме генерации водорода на входной стороне ($I = 500$ мкА)

Толщина оксида	t_b (с)		Изменения силы тока (мкА)	
	Pd	Ta ₂ O ₅	Pd	Ta ₂ O ₅
0,10	22,7±1,9	26,0±19,0	470 ± 30	431 ± 10
0,27	4,0±1,4	4,6± 1,2	470 ± 10	428 ± 10
0,55	4,0±1,0	9,5± 3,0	475 ± 10	425 ± 10
0,70	4,5±0,5	5,1± 1,1	460 ± 25	410 ± 20

замера обычно наблюдали резкое увеличение регистрирующего тока, что свидетельствовало о растрескивании или разрушении оксидного слоя.

Когда процесс проводили в "обратном" направлении, т.е. водород выделяли на стороне, покрытой оксидом тантала, то значительно (в 2 - 3 раза) увеличивалось время запаздывания, а отслаивание оксида не наблюдалось. После завершения диффузии водорода изменение потенциала составляло около 50% от его изменения в случае диффузии через мембрану из чистого палладия. Из этих данных вытекает, что оксид препятствует проникновению водорода в металл.

3.5.7 Диффузия водорода через оксид вольфрама

Для исследования диффузии через оксид вольфрама использовали оксидные пленки толщиной от 0,10 до 1,65 мкм. В регистрационной стороне ячейки заливали раствор серной кислоты,

поскольку в растворе едкого кали оксид вольфрама не стабилен. Таким образом условия измерений в этом случае отличались от тех, что были в опытах с другими оксидами. До этого лишь в случае диоксида марганца использовалась кислая среда. Значения диффузионных параметров для покрытий оксида вольфрама приведены в таблице 3.15:

Таблица 3.15

Значения параметров диффузии водорода через оксид вольфрама

Толщина оксида, мкм	Q, мКл	t_b , с	E, мВ	$\text{tg } \alpha$, мВ/с
0,00	50	47 ± 3	$0,26 \pm 0,05$	45 ± 9
0,60	50	57 ± 1	$0,31 \pm 0,08$	18 ± 6
1,10	50	70 ± 8	$0,19 \pm 0,11$	15 ± 9
0,00	100	42 ± 3	$0,39 \pm 0,06$	45 ± 10
0,60	100	60 ± 6	$0,34 \pm 0,05$	17 ± 6
1,10	100	69 ± 8	$0,26 \pm 0,10$	15 ± 10
1,50	100	73 ± 15	$0,11 \pm 0,08$	8 ± 6

Как следует из приведенных результатов, триоксид вольфрама несколько отличается от других оксидов. Наблюдается зависимость близкая к линейной между увеличением времени запаздывания и толщиной оксидного покрытия. На рис. 3.37 приведено изменение времени запаздывания и скорости изменения потенциала в зависимости от толщины триоксида вольфрама при $Q = 100$ мКл. Упомянутую зависимость (кр.2) можно описать уравнением:

$$t_b = 43,7 + 21,9 \ell_{Ox} \quad (3.9)$$

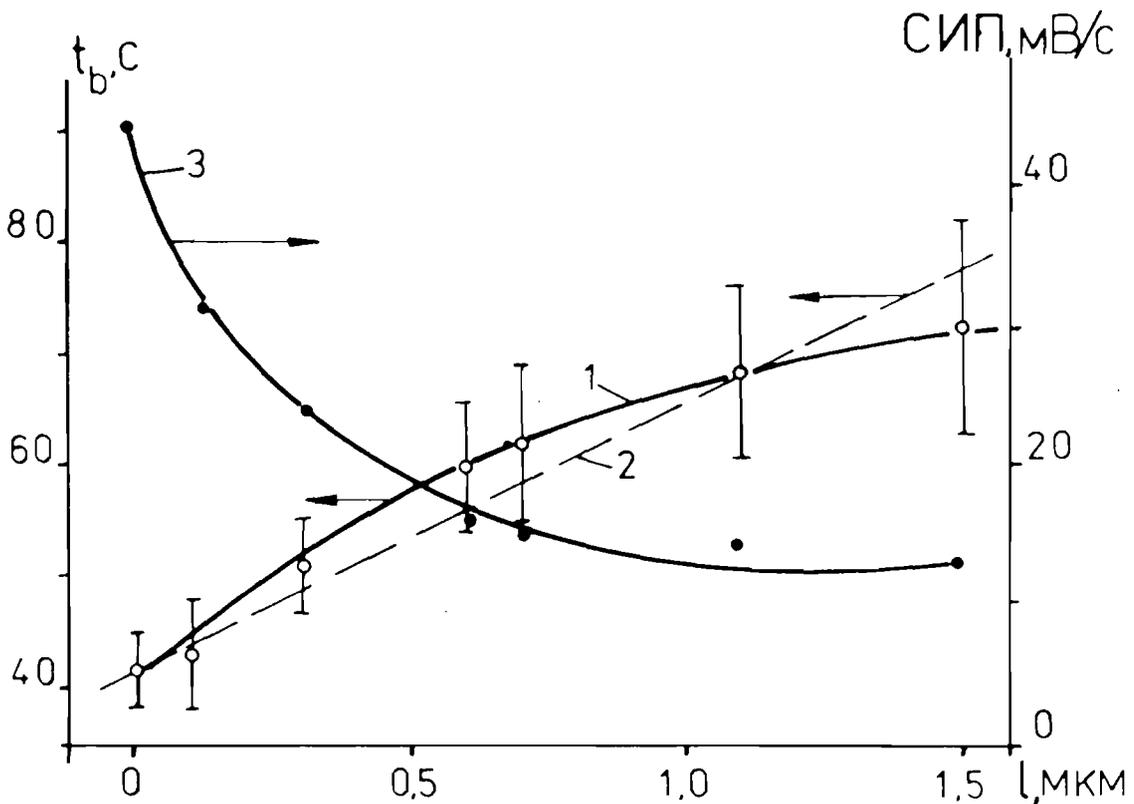


Рис.3.37 Время запаздывания (кр.1), аппроксимация прямой (кр. 2) и скорость изменения потенциала в зависимости от толщины оксида вольфрама на палладии

где l_{Ox} — толщина нанесенного триоксида вольфрама, а 43,7 соответствует времени запаздывания для палладиевой мембраны без оксидного покрытия. Скорость изменения потенциала подобна другим исследованным оксидам. Коэффициент корреляции при регрессионном анализе составил 0,975.

Хотя, как и в случае других оксидов при больших количествах водорода наблюдается отслоение оксида, триоксид вольфрама относительно хорошо держится на поверхности палладия. При малых Q (до 20 мкл) имелась возможность повторения измерений на одном и том же участке покрытия. Подобно другим оксидам устойчивее оксидные пленки малой толщины. На оксидах толщиной менее 0,60 мкм измерения возможно повторить многократно.

4 ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проблема наводороживания металлов и оксидов металлов является одной из важных в защите металлов и металлоконструкций от разрушения. Для правильной оценки свойств металла и научно обоснованных мер борьбы с наводороживанием требуются точные сведения о растворимости и скорости диффузии водорода в данном металле. Однако, до последнего времени данные разных авторов различаются как в оценке склонности к наводороживанию, так и в определении коэффициентов диффузии водорода в металлах. Расхождения D при комнатной температуре для многих металлов составляют несколько порядков /17, 141 с., 20/, а для оксидов даже до 10 порядков (см. табл. I.2, с. 43). Причин этих расхождений, по крайней мере, две.

Одна из них обусловлена, очевидно, существованием целого ряда сложно контролируемых факторов (образование поверхностных гидридов, зависимость D от концентрации водорода в металле и т.д.), при использовании различных методов изучения транспортных явлений водорода в металле. Отчасти это закономерно, что при использовании различных, принципиально разных методик измерений (неравновесные или равновесные методы; методы, которые чувствительны к поверхностным эффектам перехода и которые к этим эффектам нечувствительны и т.д.). При нахождении численных значений коэффициентов диффузии разные авторы, даже при использовании одной и той же экспериментальной методики, используют отличающиеся друг от друга методы обработки полученных кривых, подсчитывая искомые величины по разным характерным точкам на этих кривых. Из-за этого даже при малых отклонениях экспериментальных кривых от

идеализированных теоретических зависимостей получается большой разброс результатов (см. раздел I.2.2., табл. I.I с.31).

Вторая причина – это отличия состава самих исследуемых образцов и их предьстории. Здесь влияют как поверхностные эффекты, захват атомов Н на дефектах решетки, таких как примеси, дислокации, границы зерен и т.д., образование неподвижных междоузельных состояний, образование молекулярного водорода в микро- и макропорах, существующих либо в материале, либо создаваемых внешней нагрузкой /20, с.387/.

В настоящей работе проведена оценка методов изучения диффузии водорода и выделен наиболее точный и объективный, а именно – электрохимический метод. Этот метод позволяет наиболее точно управлять потоком водорода и контролировать концентрации на границах исследуемого электрода, что вызывает минимальные по сравнению с другими методами отличия от выбранных начальных и граничных условий. С помощью этого метода наиболее точно определяется коэффициент диффузии – один из основных параметров, характеризующих проникновение водорода сквозь различные материалы. Но метод требует специальной электрохимической ячейки, использования мембранных электродов, регистрирующей и поляризующей аппаратуры. Выбор оптимальной конструкции ячейки и учет факторов, которые могут вызывать увеличение разброса получаемых значений, являются важнейшими методическими аспектами измерений диффузии водорода.

Конструкция ячейки должна обеспечить надежную изоляцию по электролиту между входной и регистрационной сторонами ячейки; должно быть исключено просачивание электролита, за-

грязнение электролита различными смазками и т.д. Особое внимание при расчетах D должно быть уделено проверке выполнения граничных и начальных условий решения Π уравнения Фика.

В настоящей работе проверена методика определения D в палладии различными вариантами электрохимического метода и разработан метод расчета, позволяющий более точно находить значение этого параметра с проверкой точности выполнения начального и граничных условий при решении Π уравнения Фика. Для этого сравниваются отклонения полученной экспериментальной кривой от теоретической, используя метод наименьших квадратов, а не отдельные точки на экспериментальной кривой. Таким образом с помощью ЭВМ подсчитываются параметры t_0 , y_0 и D и соответствующие погрешности. Установлено, что при помощи гальваностатического метода и силе поляризующего тока от 0,5 до 10,0 мА через палладиевую мембрану толщиной 200 мкм проходит и окисляются на регистрационной стороне до 97 % водорода, выделенного на входной стороне. Таким образом, отклонения от граничных условий, предполагающие 100 % переход водорода через мембрану, минимальны. При использовании гальваностатической генерации водорода отклонения момента начала диффузии от теоретического значения ($t_0 = 0$) также минимальны (менее 10 с, т.е. менее 20 % от времени запаздывания), а экспериментальная кривая хорошо совпадает с теоретической. Таким образом, с помощью гальваностатического метода был подсчитан D в палладии, равный $(3,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$ см²/с. При этом важна и воспроизводимость результатов, которая в данном случае тоже хорошая. Там, где решается краевая задача и соблюдается выполнение граничных условий удовлетво-

рительные решения получаются только при хорошей воспроизводимости результатов. Для большинства данных по палладию, приведенных в литературе (см. табл. I.I, с. 31), отличия D находятся в пределах одного порядка. Это подтверждает предположение о том, что на палладии отклонения от граничных условий не слишком велики и по отдельным точкам можно найти значения D , которые удовлетворительно согласуются между собой. Для других металлов, например, железа, эти отклонения значительно больше /I7, с. 143/.

Но при исследовании оксидных слоев, нанесенных на поверхность палладия, также было установлено, что при использовании гальваностатического метода исследования (см. с. II8) диффундирующий водород часто вызывает разрушение оксидного покрытия, поэтому для исследования последних удобнее пользоваться импульсным методом выделения водорода с регистрацией потенциала на регистрационной стороне. Импульсным методом получено более низкое значение D в палладии, равное $(2,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$. Такое же значение получено при использовании другой методики расчетов по времени запыздывания, после экстраполяции величины заряда для генерации водорода к нулевому значению. Уменьшенное значение D получается из-за несколько больших отклонений от граничных условий по сравнению с гальваностатическим методом. На регистрационной стороне регистрируется изменение концентрации водорода по изменению потенциала, который может быть более чувствителен к поверхностным эффектам, чем изменение диффузионного тока при гальваностатическом методе исследования. В то же время отличия D составляют 18 %, что намного меньше отли-

чий между гальваностатическим и другими электрохимическими методами, для которых отличия составляют 300 и более процентов (табл. 3.1, с.64). Для правильности измерений важной является реализация условий математической модели частных решений уравнения Фика, на соблюдение которых нами обращено особое внимание. При подсчетах D с использованием метода наименьших квадратов каждый раз также оценивалась близость экспериментальной и теоретической кривой. При превышении разброса более чем на 20% выполнение граничных условий считалось неудовлетворительным. Отклонение от выполнения этих условий может явиться также причиной очень больших расхождений, отмеченных в различных источниках литературы.

В литературе весьма часто упоминается мембрана, покрытая слоем того материала, водородопроницаемость которого следует изучить. Такая двойнослойная модель не является столь идеальной, как однослойная Pd-мембрана. Дело в том, что использование электрохимического метода требует выполнения по крайней мере трех важнейших условий:

- 1) количественной генерации водорода (с постоянной скоростью) на входной стороне и быстрого транспорта до границы двух слоев и через всю мембрану с 100 %-ной регистрацией на регистрационной стороне;
- 2) не должно появляться время запаздывания, связанное не с диффузией, а с другими процессами (например, образование молекулярного водорода в дефектах);
- 3) знания протекания электрохимического процесса на регистрационной стороне.

Первое условие выполняется при использовании палладия - металла, обладающего высокой (повидимому, самой высокой) рас-

творимостью водорода (см. с.28). Об этом свидетельствуют многочисленные оригинальные работы и статьи обзорного характера (см., например, /17; 20; 36; 74-80/).

Если граница двух слоев не оказывает ингибирующего (тормозящего) действия на поток диффундирующего водорода, то в дальнейшем его транспорт определяется природой второго слоя мембраны и ее толщиной. Но в некоторых случаях имеются данные о том, что диффузия тормозится на границе металл-оксид или внутренней частью оксидного слоя (для оксида железа /102,129/). После прохождения водорода через всю мембрану важно зарегистрировать водород в момент выхода на границу с электролитом. В случае мембраны из одного палладия задача регистрации относительно проста: на этом металле хорошо протекают реакции (I - VI с.15-16), определяющие водородный потенциал. Эти реакции протекают с большими токами обмена (десятки и сотни mA/cm^2). Какова, однако, природа и кинетика электрохимической реакции в случае другого материала (металла или его оксида), а priori сказать нельзя. Поэтому исследование диффузии водорода с использованием бинарной мембраны (Pd - исследуемый материал) требует осторожности с учетом вышесказанного.

Во-вторых, не исключено протекание химических реакций диффундирующего водорода с оксидным покрытием, что может внести искажение в измеряемое время запаздывания и при расчетах D . В таком случае скорость проникновения водорода через мембрану будет лимитироваться скоростью диффузии водорода через оксидную пленку, скоростью химической реакции взаимодействия оксида с водородом и скоростью проникновения водорода через частично восстановленную оксидную пленку. В

то же время для железного пассивного электрода в литературе /191/ имеются данные, что в стационарном состоянии диффузия и ионизация водорода практически не влияют на скорость растворения пассивного металла и увеличение плотности тока должно быть полностью отнесено за счет реакции ионизации водорода. На границе металл-оксид возможно изменение механизма диффузии. Если допустить, что водород диффундирует через металл в атомарном виде, то при диффузии через оксид существуют несколько возможностей:

- 1) диффузия протекает, так же как через металл, в атомарном виде, не взаимодействуя с оксидом (оксид тантала);
- 2) диффузия в виде протона согласно теории Луковцева /104, 105/, с восстановлением оксидного слоя и образованием гидроксида.

В-третьих, измерения, проведенные в данной работе с оксидами металлов, осложнены неизвестностью морфологии напыляемых слоев. Если скорость проникновения водорода через металл больше, чем через оксид, то это может вызвать увеличение концентрации водорода на границе металл-оксид. При достаточно больших концентрациях водорода вероятна его молизация на этой границе. Молизация может протекать также на неоднородностях оксидного слоя. Эти процессы с образованием молекулярного водорода тоже могут внести искажения при регистрации диффундирующего водорода.

Эти обстоятельства, а также, возможно, сложный характер транспорта водорода через границу двух твердых фаз (см. /102, 104, 105, 129/) заставляют считать, что при исследовании оксидных слоев неизвестны начальные и граничные условия для решения краевой задачи, а также не имеется возможности кон-

тролировать их выполнение на твердофазной границе металл-оксид; поэтому получить значения D в оксиде обычным способом расчета не представляется возможным. На наш взгляд, в данном случае можно лишь делать некоторые качественные выводы о характере тех изменений, которые вносит покрытие на основу из палладия или покрытие из оксида на самом металле. Так, в работе было показано, что после нанесения плотных оксидных слоев во всех случаях увеличивается время прохождения водорода через металл с нанесенным оксидом. Поэтому можно было сделать заключение, что D в оксиде меньше чем в палладии. Учитывая малые используемые толщины оксидных покрытий (до 1,0 мкм) по сравнению с металлом (200 мкм), а также большие изменения времени запаздывания (от 30% до около 500%) можно было оценить отличие D для палладия и оксидов различных переходных металлов (для оценки используя уравнение I.13 с.22) — в несколько порядков.

Многие неясные моменты при теоретической трактовке экспериментальной модели бинарной мембраны заставили нас подойти осторожно к характеристике диффузии водорода в оксидах. По этой причине мы отказались от формализованного пути расчета D в оксиде, считая, что такие расчеты (при наличии многих неизвестных при обеспечении и контроле граничных условий) могут быть не вполне корректными, и даже ошибочными. В этой связи можно напомнить об очень большом разбросе значений параметра D , приводимых разными авторами для оксидов металлов (см. I.3 раздел литературного обзора) и даже для палладия. Для оценки водородопроницаемости различных оксидов нами была разработана методика, с помощью которой сравнительно просто, непосредственно из экспериментальных кривых, мож-

но получить три параметра, а именно время запаздывания (t_b) величину изменения потенциала на регистрационной стороне (E) и скорость изменения потенциала в точке перегиба кривой изменения потенциала ($tg \alpha$) равную производной потенциала по времени в точке перегиба. Каждый из этих параметров косвенно характеризует процесс диффузии водорода и позволяет провести относительное сравнение поведения материала (материалов) в близких экспериментальных условиях (температура, толщина покрытия и т.д.). В зависимости от природы оксида, его толщины и предыстории эти параметры имеют различную чувствительность к диффундирующему водороду, но все они в какой то мере характеризуют процесс диффузии, что и позволяет сравнивать между собой различные оксидные слои. Время запаздывания для исследуемой мембраны после нанесения оксидной пленки обычно возрастает и может использоваться для оценки водородопроницаемости также как D . Исключения составляют измерения, при которых резко уменьшается поток диффундирующего водорода по сравнению с чистым палладием. В таком случае возможно и уменьшение численного значения времени запаздывания без увеличения фактической скорости проникновения водорода.

Если металлическое основание имело бы D близкое покрытию, в том случае время запаздывания можно использовать для приблизительной оценки D . Таким образом время запаздывания удобнее всего использовать для относительно толстых оксидных покрытий. Как показано для диоксида марганца, параметр E является весьма удобным для характеристики целостности оксидного покрытия (см. с.102). Если мы имеем дело с очень пористым оксидом, то в этом случае реализуется водородный электрод на палладии, а оксид может блокировать часть поверх-

ности. Но при получении очень больших значений E по сравнению с чистым металлом (увеличение в 2–3 раза), их надо отнести к возникновению электрохимических процессов между оксидом и диффундирующим водородом. По этой причине параметр E для характеристики диффузии удобнее использовать для оксидных покрытий средней толщины, для которых имеется уверенность, что основной металл покрыт сплошной пленкой без пор, через которые может осуществляться электролитический контакт между основанием и электролитом. Параметр E также нельзя использовать для непосредственного сравнения металла и оксидного покрытия, если начальные потенциалы отличаются более 20 – 30 мВ. Для сравнения тонких оксидных покрытий и для оценки качества таких покрытий удобным оказалось использование параметра скорости изменения потенциала ($t_g \alpha$). Этот параметр резко меняется при малых толщинах оксидного покрытия. При достижении определенной толщины оксидного покрытия отличия уменьшаются, что можно объяснить малыми количествами водорода, проникающего через оксидные покрытия, поэтому и скорость изменения потенциала ($t_g \alpha$) в этом случае не может быть большим.

Для сравнения водородопроницаемости различных оксидных слоев были нанесены оксидные слои по возможности одинаковой толщины (около 0,5 и 1,0 мкм) и измерения проводились с одинаковым количеством выделенного водорода. Эти результаты оценки водородопроницаемости оксидов с использованием времени запаздывания приведены на рис. 3.38; одновременно приведены и значения для чистого палладия. Как следует из рисунка, водородная проницаемость уменьшается в ряду оксидов: $Ti > Fe > Pd > W > Ta > Ni > Mn$, отсюда можно сделать прак-

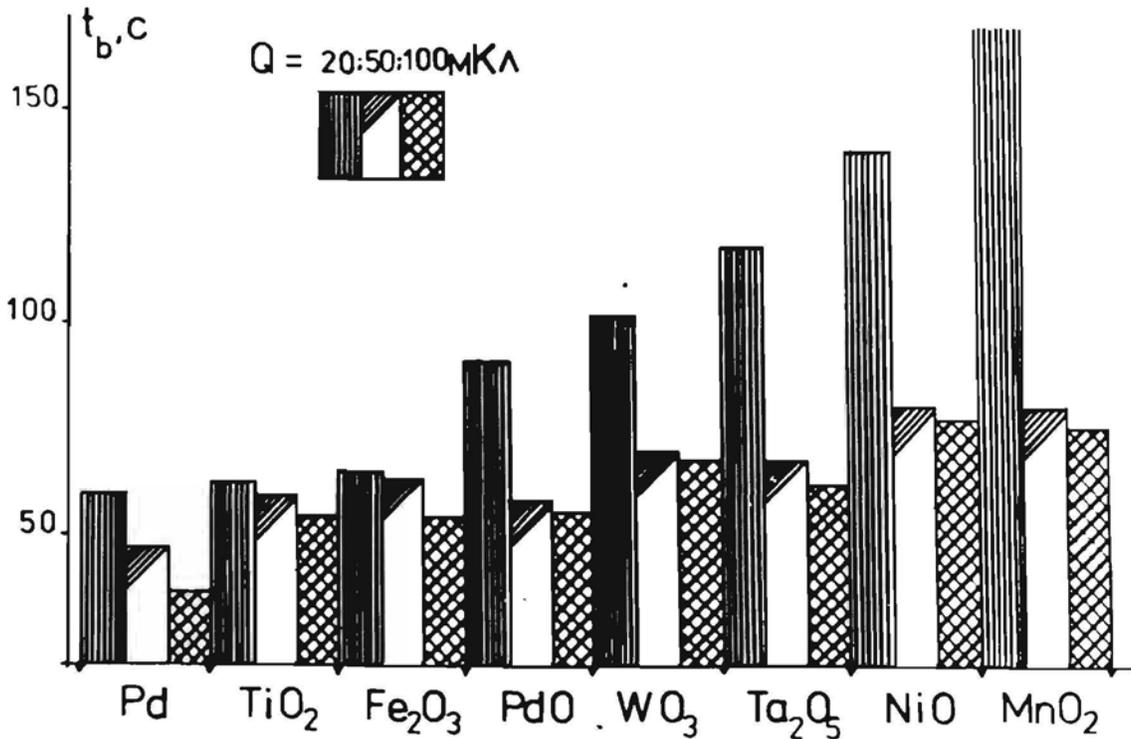


Рис. 3.38 Расположение исследованных оксидов переходных металлов по их влиянию на время запаздывания при толщине 0,50 мкм

тические рекомендации о превосходстве, например, Ta перед Ti или Ni перед Fe, если оксиды этих металлов используются в виде тонких (до 1,0 мкм) покрытий, защищающих основную конструкцию от вредного наводороживания.

При увеличении генерирующего импульса от 20 мкЛ до 50 мкЛ, последовательность оксидов в соответствующем ряду сохраняется, а при увеличении до 100 мкЛ порядок частично нарушается, что, как было показано, связано с отслаиванием некоторых оксидов от поверхности. При сравнении между собой оксидов толщины 1,0 мкм последовательность меняется и тормозящее действие оксида титана возрастает (оксид титана располагается между оксидами никеля и марганца), а оксида тантала — уменьшается (оксид тантала по времени запаздывания распола-

гается между оксидами палладия и вольфрама). Остальные оксиды остаются в той же последовательности. Такая закономерность наблюдается также при 20 и 50 мкл, а в опытах при 100 мкл нарушается.

Установлено, что наиболее стабильными являются оксидные слои малой толщины, но тормозящее действие таких слоев к проникновению водорода выражено в меньшей степени. Возможно, это связано с тем, что структура поверхностных оксидов в начальный период образования может повторять структуру металлической подложки. В более толстых слоях может образоваться некоторый переходный слой, в котором вероятно появление большого количества дефектов кристаллической решетки. Возможно, что именно в этих местах происходит накопление водорода, который потом молизуется, а далее, накапливаясь в достаточно больших количествах, образует пузыри и является причиной разрушения и отслаивания оксидной пленки. Для большинства исследуемых оксидов максимальное препятствие диффузии водорода оказывают слои толщиной от 0,5 до 1,0 мкм. Для оксидов толщиной до 0,5 мкм также почти во всех измерениях наблюдалось увеличение времени запаздывания и закономерное изменение других определяемых параметров, однако, в некоторых случаях определение этого воздействия (для оксидов железа, тантала) было затруднено из-за большого разброса полученных данных. Увеличение толщины оксида до величины большей чем 1,0 мкм, вносит изменения в измеряемые параметры, хотя и сравнительно небольшие.

Для оксидных слоев толщиной 1,0 мкм и более время запаздывания меняется незначительно при дальнейшем увеличении толщины оксидного слоя, как бы выходя на предельное значение.

При больших количествах диффундирующего водорода наблюдается разрушение таких оксидных покрытий и, как следствие, резкие изменения измеряемых параметров. Это явление наблюдается не только для оксидов, нанесенных на палладий, но также для оксида титана на титане, оксида железа на железе, а также оксида палладия на палладии. Объяснить это явление можно, используя представление о накоплении водорода в толстых оксидных слоях с последующей молизацией и разрушением последних. Исключение составляет оксид никеля на никеле, — предположительно, из-за малых количеств водорода, проникающих через никелевую основу. При выделении малых количеств водорода оксидное покрытие хорошо сохраняется и на палладиевой основе и может заметно тормозить прохождение водорода через мембрану.

Далее, для оценки водородопроницаемости различных оксидов очень важно для сравнения использовать первые кривые при возможно малых количествах диффундирующего водорода. Это необходимо по нескольким причинам. Проникающий водород может восстанавливать оксид, тем самым изменяя его свойства и состав, может начаться образование пузырей в результате молизации водорода, образование микротрещин и т.д. Об этом свидетельствуют также изменения определяемых параметров, которые постепенно приближаются к значениям, характерным для чистого палладия, если многократно проводить измерения в одном и том же месте исследуемого электрода с оксидным покрытием. Количество выделенного водорода, которое необходимо для однозначной регистрации хода диффузии для различных оксидов тоже значительно отличается. Это, конечно, затрудняет прямое срав-

нение различных оксидов. Так, количества водорода, которые при толщине слоя 0,80 мкм полностью разрушают оксид титана, практически не возможно регистрировать в случае электролитического диоксида марганца такой же толщины.

Необходимо принять во внимание и способ получения оксидной пленки. Например, оксид марганца получен электрохимическим способом, а остальные оксиды — путем катодно-реактивного напыления. В работе, кроме того, для сравнения использованы электрохимические анодные оксиды железа, никеля, титана, тантала и палладия. Можно было предположить, что разные методы получения и нанесения могут привести к различию в пористости оксидов. Однако, проводимые исследования диффузии водорода показали, что измеряемые параметры диффузии для оксидов, которые получены путем напыления и анодного окисления, близки между собой (см. раздел 3.5.1 и 3.5.4). Поэтому можно предположить, что пористость напыленных оксидов достаточно мала и сравнение оксидов, полученных различными способами, в том числе и диоксида марганца, достаточно корректно. Об отсутствии микропористости можно судить и по микрофотографиям после диффузии водорода, при большой пористости не должны образовываться пузыри водорода с деформацией поверхности оксида. Как было показано, микропористость можно специально создавать путем формирования анодного оксида (диоксид марганца, оксид палладия) в условиях одновременного выделения кислорода на окисляемых анодах. Диффузия водорода в таких покрытиях мало отличается от диффузии сквозь основу; в случае, например, системы "Pd- пористый оксид" параметры диффузии не отличались от параметров через Pd-мембрану (без анодного оксида). На основе этих измерений был разработан

способ определения качества и микропористости покрытия /6/.

Таким образом, защиту от наводороживания обеспечивает лишь плотный оксид с малой пористостью и, как говорилось выше, оксидное покрытие определенной толщины. Конечно, эти два требования не исчерпывают всех требований к защитному оксиду. Так, на примере оксида тантала и титана показано, что для защиты металлов от наводороживания оксидный слой служит барьером для проникновения водорода в металл, но при выходе водорода из металла оксид может разрушиться. Далее, оксиды, которые неустойчивы к воздействию кислот, при диффузии водорода и окислении на регистрационной стороне могут утратить свое пассивирующее действие из-за уменьшения рН приэлектродного слоя.

Все исследуемые оксиды переходных металлов можно расположить в определенный ряд по каждому из измеряемых параметров диффузии (t_b ; E и $t_g \infty$), и затем дать суммарную оценку водородопроницаемости. Для суммарной оценки используют т.н. ранжированный подход. Полученные результаты приведены в таблице 3.16; по времени запаздывания (ВЗ) сильнее "тормозит" диффузию водорода тот оксид, для которого это время больше, по изменению потенциала (E) — тот, для которого в ходе диффузии изменение потенциала меньше. Такая же оценка применяется по скорости изменения потенциала (СИП). Как следует из приведенной таблицы, полученные по разным параметрам ряды несколько отличаются друг от друга, но суммарная оценка (С.Оц.) (кроме оксидов вольфрама и тантала, которые поменялись местами) в основном совпадает с оценкой по времени запаздывания, поэтому и этот параметр можно использовать как основной критерий при сравнении водородопроницаемости раз-

Таблица 3.16

Расположение исследованных оксидов по их влиянию на величины измеряемых параметров диффузии (при толщине оксидов 0,5 мкм и Q в импульсе 20 мКл; $I = 100$ мА) в возрастающем ряду

	ВЗ		Е		СИП		С.ОЦ.	
	Ох	с	Ох	мВ	Ох	мВ/с	Ох	Σ
1	TiO ₂	53	TiO ₂	69	Fe ₂ O ₃	2,80	Ti O ₂	4
2	Fe ₂ O ₃	62	PdO	40	TiO ₂	1,10	Fe ₂ O ₃	7
3	PdO	90	Ta ₂ O ₅	34	PdO	0,50	PdO	8
4	WO ₃	100	Fe ₂ O ₃	28	Ta ₂ O ₅	0,29	Ta ₂ O ₅	12
5	Ta ₂ O ₅	115	NiO	24	WO ₃	0,11	WO ₃	15
6	NiO	137	WO ₃	1	NiO	0,10	NiO	17
7	MnO ₂	>150	MnO ₂	0	MnO ₂	0,00	MnO ₂	21

личных оксидов.

Используя свойство триоксида вольфрама менять окраску при воздействии атомарного водорода, разработан оптический метод определения проникновения водорода через металл и нахождения D в металле подложки. Для палладия этим методом получен результат, мало отличающийся от результатов гальваностатического и импульсного методов – значение D равно $(3,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-7}$ см²/с. Преимущество оптического метода заключается в том, что на регистрационной стороне нет необхо-

димости использовать раствор электролита, можно регистрировать как электролитический, так и химически выделенный водород. Измеряя изменения оптической плотности, можно найти время запаздывания так же, как и в случае электрохимических измерений. Но время запаздывания (оптическое) практически не зависит от толщины нанесенного триоксида вольфрама (см. рис. 3.12). Это подтверждает возможность использовать такие измерения для определения D в металле подложки. На основе этих измерений нами разработан способ определения содержания водорода в металлах, позволяющий определить место проникновения и интенсивность насыщения металла водородом /7/. После некоторого уменьшения количества водорода наблюдается восстановление начальной окраски оксида, а потом индикатор работает повторно. При напылении тонкого оксидного слоя, из-за интерференционной окраски, фиолетового цвета, под воздействием диффундирующего водорода цвет меняется на красный. Это можно использовать как для визуального контроля, так и при использовании автоматических систем.

Таким образом, параметры-время запаздывания (t_b), изменение потенциала (E) и скорость изменения потенциала ($t_g \alpha$) дают возможность оценивать скорость диффузии водорода в оксидах и получать сведения о водородной проницаемости оксидов переходных металлов.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика сопоставления водородопроницаемости различных оксидов переходных металлов и с помощью этой методики проведено качественное сравнение водородопроницаемости по трем параметрам: времени запаздывания, изменению потенциала поверхности при воздействии диффундирующего водорода и максимальной скорости изменения потенциала для ряда оксидов переходных металлов.

2. Показано, что водородопроницаемость оксидов переходных металлов уменьшается в ряду: $\text{TiO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{PdO} > \text{WO}_3 > \text{Ta}_2\text{O}_5 > \text{NiO} > \text{MnO}_2$. Наличие этих оксидных слоев на палладии тормозит проникновение водорода через мембрану.

3. Разработан алгоритм определения параметров диффузии (коэффициента диффузии, момента начала диффузионного процесса и нормирующего множителя) водорода в однослойных мембранах, включающий измерение временных зависимостей изменения потенциала или тока, характеризующих проникновение водорода через мембрану, и использование всей экспериментальной кривой для расчетов. Разработанный алгоритм использован для определения гальваностатическим методом коэффициента диффузии водорода в палладии при комнатной температуре $[D = (3,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}]$.

4. Разработан оптический метод измерения коэффициента диффузии водорода в металлах, одновременно позволяющий установить место прохождения водорода через металл, а также, при необходимости, определить степень наводороживания металла с помощью хемихромного эффекта в тонких пленках триоксида вольфрама.

5. Показано, что по изменению потенциала оксидного покрытия при прохождении водорода можно контролировать качество и состояние покрытия; в частности, регистрировать разрушения покрытия в результате рекомбинации и выделения газообразного водорода на твердофазной границе.

6. Установлено, что причиной разрушения некоторых оксидных покрытий (например, Fe_2O_3) может быть значительное понижение pH приэлектродного слоя в результате анодного окисления диффундирующего водорода.

7. Предложена новая конструкция электрохимической ячейки для дифференциальных измерений, обеспечивающая постоянство рабочей поверхности электрода, исключая электролитический контакт между обеими камерами ячейки и дающая возможность непосредственно измерять разность потенциалов в оксидном слое.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Алкснис У.Я., Такерис С.Я., Слайдинь Г.Я. Ячейка для исследования диффузии протонов через окисные электроды.- Уч. зап. Латв. ун-та, 1972, т.165, с.31-33.
2. Такерис С.Я., Слайдинь Г.Я., Алкснис У.Я., Гайтниеце И.У. Об изменении рН при исследовании диффузии водорода через палладий.- Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1978, № 5, с.559-561.
3. Слайдинь Г.Я., Такерис С.Я., Алкснис У.Я. О методах исследования диффузии электролитического водорода через оксидные слои.- Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1981, № 1, с.88-91.
4. Такерис С.Я., Страдынь Я.П. Диффузия водорода через оксид тантала.- Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1983, № 3, с.315-317.
5. Такерис С.Я., Слайдинь Г.Я., Гайтниеце И.У., Алкснис У.Я. Дзелме Ю.Р. Определение коэффициента диффузии электролитического водорода в палладии.- Труды I Межвузовской конференции молодых ученых по химии и физике твердого тела.- Л.: Ленинградский ун-т, 1975, с.198-201, № 3479-75 Деп.
6. Слайдинь Г.Я., Такерис С.Я. Способ контроля качества покрытия на металлической основе.- Авт. свид. СССР № 859878, 1981, Опубл. в Б.И., 1981, № 32.
7. Клеперис Я.Я., Лусис А.Р., Такерис С.Я. Способ определения содержания водорода в металлах.- Авт. свид. по заявке № 3311303/ 18-25, решение о выдаче от 22 декабря 1981 г.
8. Клеперис Я.Я., Такерис С.Я., Лусис А.Р. Исследование диффузии водорода в палладии с помощью хемихромного эффекта.- Изв. АН ЛатвССР, Сер. физических и технических наук, 1983, № 4, с.122-124.
9. Дзелме Ю.Р., Слайдинь Г.Я., Такерис С.Я., Евланова Т.В.

Некоторые экспериментальные возможности исследования процесса диффузии через пластину.- Электрохимия, 1981, т.17, вып. 8, с. 1213-1218.

10. Слайдинь Г.Я., Лусис А.Р., Клеперис Я.Я., Пурвиня З.В., Такерис С.Я. Дифференциальная ячейка для электрохимических измерений.- Изв. АН ЛатвССР, 1983, № 8, с.94-95.

11. Такерис С.Я., Страдынъ Я.П. Влияние нанесения оксидов переходных металлов на наводороживание металлической основы. - В кн. Коррозия и защита металлов (тезисы докладов XI Пермской конференции), Пермь, 1983, с. 74.

12. Клеперис Я.Я., Габрусенокс Е.В., Лусис А.Р., Такерис С.Я. Оптические исследования наводороживания палладия. В кн. Коррозия и защита металлов (тезисы докладов XI Пермской конференции), Пермь, 1983, с. 75-76.

13. Deville H.S.-Cl., Troost L. Sur la perméabilité du fer à haute température.- C.r. Acad.Sci., 1863, t.57, p.965-967.

14. Cailletet L. Note sur la perméabilité du fer pour les gaz à haute température.- C.r.Acad.Sci., 1864, t.58, p. 327-328.

15. Deville H.S.-Cl. Réponse aux critiques de M.Ed. Becquerel sur les déterminations de températures élevées de M.M. Saint-claire Deville et. L.Troost.- C.r.Acad.Sci., 1863, t.57, p.894-897.

16. Graham T. On the Absorption and Dialytic Separation of Gases by Colloid Septa.- Phil. Trans. Roy. Soc., 1866, Vol. 156, p. 399-439.

17. Гельд П.В., Рябов Р.А. Водород в металлах и сплавах.- М.: Металлургия, 1974, 272 с.

18. Bell W.A., Metcalfe J., Sully A.H. Some Factors Affecting the Rate of Diffusion through Steel during Electrolytic Pick-

- ling.-J.Electrodepositor's Techn. Soc., 1951, Vol.27, Advance Copy., Nr.2 p.18.
19. Белоглазов С.М. Наводороживание стали при электрохимических процессах. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1975, 412 с.
20. Фелкль И., Алефельд Г. Диффузия водорода в металлах.- В кн. Водород в металлах. М.: Мир, 1981, т.1, с. 379-408.
21. Bowman R.C., Tadlock W.E. Hydrogen Diffusion in β -phase Titanium Iron Hydride.- Solid State Communications, 1979, Vol. 32, Nr.4, p.313-318.
22. Manger P.E., Williams W.D., Cotts R.M. Diffusion and NMR Spin Lattice Relaxation.- J.Phys.Chem.Solids, 1981, Vol.42, Nr.9, p. 821-826.
23. Stalinski B., Zogal O.J. Proton Magnetic Resonance Studies on Hydrogen Diffusion in the Niobium-Hydrogen System. Comments on Structure of β -Niobium Hydride.- Bull.Acad.pol.sci. Sér. sci. chim., 1965, Vol. 13, Nr. 6, p.397-402.
24. Cotts R.M. Hydrogen Diffusion Studies Using Nuclear Magnetic Resonance.- Ber.Bunsenges.phys. Chem., 1972, Bd.76, Nr.8, S. 760-770.
25. Шелд К. Исследование гидридов металлов с помощью квазиупругого рассеяния нейтронов.- В кн. Водород в металлах. М.: Мир, 1981, 1981, т. I, с. 321-343.
26. Drexel W., Murani A., Tocchio D. The Motions of Hydrogen Impurities in α -Palladium Hydride.- J.Phys.Chem.Solids, 1976, Vol. 37, Nr. 12, p. 1135-1139.
27. Вагнер Ф., Вортманн Г. Мессбауэровские исследования систем металл-водород.- В кн. Водород в металлах. М.: Мир, 1981, т.1, с. 161-204.

28. Кривоглаз М.А., Репецкий С.П. К теории диффузионного уширения Мёссбауэровской линии в неидеальных кристаллах. Физ. тверд. тела, 1966, т.8, вып.10, с.2908-2918.
29. Heidemann A., Kaindl G., Salomon D., Wipf H., Wortmann G. Diffusion of Hydrogen in Tantalum Studied by Motional Narrowing of Mössbauers Lines. Phys.Rev.Lett., 1976, Vol. 36, Nr.4, p. 213-216.
30. Flis J., Janko A. X-ray Study of the Effect of Charging Iron Whiskers with Hydrogen.- Bull.Acad.pol.sci. Sér. sci. chim., 1964, Vol. 12, Nr. 1, p. 51-55.
31. Everett D.H., Sermon P.A. Crystallite Size Effects in the Palladium/Hydrogen System. A.Simultaneous Sorption and X-ray Study. - Z.phys.Chem. N.F., 1979, Bd. 114, S. 109-122.
32. Züchner H. X-ray Measurements of Lattice Expansion as a Method for Determining Diffusion Coefficients of Hydrogen in Tantalum. - Z. phys. Chem. N.F., 1972, Bd. 82, S. 240-255.
33. Гогель В.К., Кузнецов В.В., Халдеев Г.В. Рентгенографическое изучение структуры наводороженного ниобия.- В кн. Коррозия и защита металлов (Тезисы докладов XI Пермской конференции), Пермь, 1983, с.76-77.
34. Борисова Т.Ф., Халдеев Г.В., Гогель В.К. Наводороживание деформированного кремнистого железа.-В кн. Коррозия и защита металлов (Тезисы докладов XI Пермской конференции), Пермь, 1983, с. 78-79.
35. Пайсл Г. Деформации решетки металла, связанные с водородом. - В кн. Водород в металлах. М.:Мир, 1981, т.1, с.69-93.
36. Вике Э., Бродовский Х. Водород в палладии и сплавах палладия.-В кн. Водород в металлах. М.:Мир, 1981, т.2, с.91-189.

37. Silberg P.A., Bachman C.H. Diffusion of Hydrogen in Palladium.- J.Chem.Phys., 1958, Vol.29, p.777.
38. Беляков Ю.И., Грибов Н.Н., Звездин Ю.И., Шураков С.С. Исследование проникновения водорода сквозь жаропрочные материалы при температурах до 800 °С.- Металловедение, 1965, № 9, с.38-50.
39. Василенко Я.К., Дуцяк З.К., Черепанова Г.И. Методика определения водородопроницаемости металлов.- В сб. Наводороживание металла при электрохимических процессах. Л.:Изд-во Ленингр.ун-та, 1974, с.18-23.
40. Bomholdt G., Wicke E. Zur Diffusion von Wasserstoff und Deuterium in Pd und Pd-Legierungen.- Z.phys.Chem.N.F., 1967, Bd.56, S.133-154.
41. Белоглазов С.М. Влияние органических веществ на наводороживание стали при ее катодной поляризации в растворе электролита.- Физ.хим.мех.материалов, 1965, т.1, № 3, с.268-282.
42. Белоглазов С.М. Наводороживание стали при химическом травлении и нанесении гальванопокрытий.- Физ.хим.мех.материалов, 1965, т.1, № 3, с.283-288.
43. Белоглазов С.М. Влияние алифатических аминов на наводороживание стали при ее катодной поляризации в кислоте.- Физ.хим.мех.материалов, 1966, т.2, № 5, с.526-531.
44. Белоглазов С.М. Влияние ароматических аминов на наводороживание стали при ее катодной поляризации в кислоте.- Физ.хим.мех.материалов, 1966, т.2, № 6, с.628-634.
45. Ткачев В.И., Критякевич Р.И., Литвин А.К. Влияние напряжений на диффузию через сталь электрохимически выделяемого водорода.- Физ.хим.мех.материалов, 1966, т.2, № 3, с.321-325.

46. Palczewska W. Influence of Catalytic Promoters on the Permeation of Hydrogen from the Gas Phase into Iron.-Bull. Acad.pol.sci.Sér.sci.chim., 1964, Vol.12, Nr.3, p.183-188.
47. Василенко Я.К., Дуцяк З.Г., Черепанова Г.И. Методика определения водородопроницаемости металлов.- В кн. Наводороживание металла при электрохимических процессах. Л.: Из-во Ленингр. ун-та, 1974, с. 18-23.
48. Заходская Н.И., Качмар Б.Ф., Крипякевич Р.И., Мизецкий В.Л., Семчишин И.В., Серебрянский Э.И., Сидоренко В.М. Влияние вакуумно-дугового переплава на водородопроницаемость сталей.- Физ.хим.мех.материалов, 1967, т. 3, № 3, с.344-347.
49. Балакин Ю.П., Кудрявцев В.Н., Федосеев Д.В., Ваграмян А.Т. Об определении коэффициента диффузии водорода в стали.- Физ.хим.мех.материалов, 1969, т.5, № 5, с.592-596.
50. Edwards C.A. The Diffusion of Hydrogen through Iron Cathode.- J.Iron Steel Inst., 1924, Vol.110, p.9.
51. Morris T.N. The Diffusion of Hydrogen through Mild Steel Sheet During Acid Corrosion.- J.Soc.Chem.Ind., 1935, Vol.34, p.7.
52. Кобозев Н.И., Монбланова В.В. Исследование механизма электродиффузии водорода через палладий.- Ж.физ.химии, 1935, т.6, с.308-333.
53. Краткая химическая энциклопедия., М.: Советская энциклопедия, 1961, т.1, с.1175-1177.
54. Бэррер Р. Диффузия в твердых телах. М.: Изд-во иностр. литературы, 1948, 504 с.
55. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964, 488 с.

56. Boes N., Züchner H. Electrochemical Methods for Studying Diffusion, Permeation and Solubility of Hydrogen in Metals.- J.Less-Common Metals., 1976, Vol.49, p.223-240.
57. Küssner A., Wicke E. Eine Palladiummembrane als Wasserstoffdiffusionsanode. - Z.phys.Chem. N.F., 1960, Bd.24, S. 152-162.
58. Küssner A. Untersuchungen über den Mechanismus der katalysierten Phasengrenzreaktion von Wasserstoff mit Palladium, Tantal und Titan.- Ber.Bunsenges.phys.Chem., 1962, Bd.66, Nr.8/9, S.675-679.
59. Stackelberg M., Bischoff H. Die "ideale" Pd-Wasserstoff Elektrode. Ein Beitrag zum problem der Wasserstoffüberspannung. - Ber.Bunsenges.phys.Chem., 1955, Bd.59, Nr.6, S.467-483.
60. Lukovtsev P.D., Slaidin G.J. Proton Diffusion through Nickel Oxide.- Electrochim.Acta, 1962, Vol. 6, p.12-17.
61. Early J.G. Hydrogen Diffusion in Palladium by Galvanostatic Charging.- Acta Metall., 1978, Vol26, Nr.8, p.1215-1223.
62. Черненко В.И., Зверев Н.Н., Крапивный Н.Г., Марк Л.И. Гальваностатический метод изучения диффузии электролитического водорода через металлические мембраны.- Укр.хим.ж., 1978, т.44, № 6, с.609-613.
63. Küssner A. Das Diffusionsverhalten des Wasserstoffes in der Legierung Pd/Ag = 77:23 in Abhängigkeit von seiner Konzentration.- Z.Naturforsch., 1966, Bd.21a, Nr.5, S.515-525.
64. Züchner H., Boes N. Electrochemical Methods for Diffusion Measurements.- Ber.Bunsenges.phys.Chem., 1972, Bd.76, Nr. 8, S.783-790.
65. Devanathan M.A.V., Stahurski Z. The adsorption and Diffu-

- sion of Electrolytic Hydrogen in Palladium.- Proc.Roy.Soc. London, 1962, Vol. A 270, Nr.1340, p.90-102.
66. Черненко В.И., Крапивный Н.Г., Зверев Н.Н., Якунина Т.Г. Потенциостатический режим поляризации.-Укр.хим.ж., 1979, т.45, № 9, с. 840-844.
67. Крапивный Н.Г. О выборе условий поляризации электродов при изучении диффузии водорода в металлах.- Электрохимия, 1981, т.17, вып.4, с.506-512.
68. Züchner H. Untersuchung der Diffusion von Wasserstoff in Pd und Pd/Ag Legierungen mit einer Stromstoss-Methode.- Z.Naturforsch., 1970, Bd.25 a, Nr.10, S.1490-1496.
69. Kirchheim R., Mc Lellan R.B. Electrochemical Methods for Measuring Diffusivities of Hydrogen in Palladium and Palladium Alloys.- J.Electrochem.Soc., 1980, Vol.127, Nr.11, p.2419-2425.
70. Boes N., Westerboer U., Züchner H. Elektrochemische Oszillationsmethode zur Untersuchung der Diffusion von Wasserstoff in Metallen (Pd, Pd-Ag, Nb, Ta).- Ber.Bunsenges.phys.Chem., 1973, Bd.77, Nr.9, S.708-711.
71. Zakroczyński T. An Electrochemical Method for Hydrogen Determination in Steel.- Corrosion(USA), 1982, Vol.38, Nr.4, p.218-223.
72. Крапивный Н.Г. Применение электрохимической экстракции для изучения наводороживания металлов.- Электрохимия, 1982, т.18, вып. 9, с.1174-1178.
73. Küssner A. Elektrolytische Messung der Wasserstoffdiffusion in homogenen Palladium-Silber-Wasserstoff Legierungen.- Z.phys.Chem.N.F., 1963, Bd.36, S.383-386.
74. Коровин Н.В. Коррозионные и электрохимические свойства

палладия.-М.:Металлургия, 1976, 240 с.

75. Сокольский Д.В., Сокольская А.М. Металлы - катализаторы гидрогенизации.- Алма-Ата : Наука, 1970, 436 с.

76. Сокольский Д.В., Закумбаева Г.Д. Адсорбция и катализ на металлах УШ группы в растворах.- Алма-Ата: Наука, 1973, 280 с.

77. Галактионова Н.А. Водород в металлах. Изд. 2-е.- М.:
Металлургия, 1967, 304 с.

78. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т.П.-
М.: Металлургиздат, 1962, с. 839-842.

79. Левинский Ю.В. Диаграммы состояния металлов с газами.-
М.:Металлургия, 1975, 296 с.

80. Маккей К. Водородные соединения металлов.-М.:Мир, 1968,
244 с.

81. Май Л.А. Оценка атомного заряда палладия и платины в ме-
таллической решетке.- Изв.АН ЛатвССР, Сер. хим., 1983, № 2,
с. 140-141.

82. Катлинский В.М. Некоторые закономерности и параметры про-
цесса диффузии водорода в десяти переходных металлах.- Изв.
АН СССР, Неорганические материалы, 1978, т.14, № 9, с. 1667-
1671.

83. Гольцов В.А. Водородофазовый наклеп и его проявления при
электрохимическом насыщении металла водородом.- В кн. Коррозия
и защита металлов (Тезисы докладов XI Пермской конференции),
Пермь, 1983, с.80.

84. Белькевич П.И. Сорбция водорода металлами платиновой груп-
пы.- Ж. общи химии, 1939, т.9, вып.10, с.944-958.

85. Катлинский В.М., Котлик Л.Л. Диффузия водорода в палладии.
- В кн. Сплавы благородных металлов.-М.:Наука, 1977,с.179-180.

86. Вол А.Е. Структура и свойства двойных металлических систем. Т.1, - М.:Физматгиз, 1959, 755 с.; т. П.-М.: Физматгиз, 1962, 982 с.
87. Михеева В.И. Гидриды переходных металлов.- М.: Изд-во АН СССР, 1960, 211 с.
88. Фёдорова А.И., Фрумкин А.Н. Исследование системы палладии - водород электрохимическим методом.- Ж.Физ.химии, 1953, т.27, № 2, с.247-260.
89. Simons J.W., Flanagan T.B. Diffusion of Hydrogen in the α -Phase of the Palladium Hydrogen System.- J.Phys.Chem., 1965, Vol.69, Nr.10, p.3581-3587.
90. Bomholdt G., Wicke E. Zur Diffusion von Wasserstoff und Deuterium in Pd und Pd-Legierungen. Elektrochemische Methoden. - Z.phys.Chem.N.F., 1967, Bd.56, S.155-172.
91. Stackelberg M., Ludwig P. Zum Diffusionsverhalten des Wasserstoffs im Palladiumwasserstoff.- Z.Naturforsch., 1964, Bd.19a, Nr.1, S.93-99.
92. Damaur P.L., Castellan W. The Transmission at Electrolytically Deposited Hydrogen through a Palladium Membrane Electrode. - J.Electrochem.Soc., 1964, Vol. 111, Nr.11, p.1280-1283.
93. Völkl J., Wollenweber G., Klatt K.H., Alefeld G. Reversed Isotope Dependence for Hydrogen Diffusion in Palladium. Z. Naturforsch., 1971, Bd.26a, Nr.5, S. 922-923.
94. Völkl J., Alefeld G. Diffusion in Solids: Recent Developments, Ed. A.S. Nowick, J.J. Burton, Academic Press, New York, 1975.
95. Физико-химические свойства окислов. Справочник. Под.ред. Самсонова Г.В. - М.:Металлургия, 1969, 456 с.

96. Краткая химическая энциклопедия.- М.: Советская энциклопедия, т. I, 1961, с.655-656; т. II, 1963, с.18-19; т. III, 1964, с.14-20, с.466-467, с.845-847; т. V, 1967, с.22-24, с.185-187.
97. Горощенко Я.Г. Химия титана.- Киев: Наукова думка, 1970, 415 с.
98. Цвиккер У. Титан и его сплавы.- М.: Металлургия, 1979, 512 с.
99. Лучинский Г.П. Химия титана.- М.: Химия, 1971, 472 с.
100. Ливанов В.А., Буханова А.А., Колачев Б.А. Водород в титане.- М.: ГНТИ, 1962, 245 с.
101. Тимофеева П.А., Халдеев Г.В. Влияние наводороживания на коррозионное поведение никелевых покрытий.- В кн. Коррозия и защита металлов (Тезисы докладов XI Пермской конференции), Пермь, 1983, с.149-150.
102. Ольшанская Э.Я., Андреев Л.А., Жуховицкий А.А. Влияние окисления на проницаемость металлической мембраны.- Изв. высш. учеб. заведений. Черн. металлургия, 1968, № 9, с.5-9.
103. Беляков Ю.И., Звездин Ю.И. Влияние окисления на водородопроницаемость жаропрочных металлов.- Уч. зап. ЛГУ им. А. Жданова, 1970, т.354, № 16, с.46-49.
104. Луковцев П.Д., Темерин С.А. О природе потенциала и электрохимическом поведении реальных окисных электродов.- Труды совещания по электрохимии 1950 г. М.: Изд-во АН СССР, 1953, с.494-503.
105. Луковцев П.Д. К теории процессов, происходящих на окисных электродах химических источниках тока.- Труды 4-го совещания по электрохимии, М.: Изд-во АН СССР, 1959, с.773-780.
106. Слайдинь Г.Я., Алксния У.Я., Слока И.П., Луковцев П.Д. О диффузии протонов через пассивное железо.- Уч. зап. Латв. ун-та, 1970, т. 117, с.22-25.

107. Лепинь Л.К. Кинетика окисления металлов в воде и водных солевых растворах.- Изв.АН ЛатвССР, Сер. хим., 1975, № 2, с.155-168.
108. Васько А.Т. Электрохимия молибдена и вольфрама.- Киев: Наукова думка, 1977, 171 с.
109. Дзелме Ю.Р. Некоторые теоретические аспекты исследования диффузии в системах металл-окись.- Труды I межвузовской конференции молодых ученых по химии и физике твердого тела.- Л.: Ленингр.ун-т, 1975, с.189-192, № 3479-75 Деп.
110. Morin F. A Mathematical Assessment of Chemical Diffusion Measurements in Transition Metall Oxides.-J.Electrochem.Soc., 1981, Vol.128, Nr.11, p.2439-2446.
- III. Данилова Л.М. Исследование электрохимического и коррозионного поведения сплавов системы титан-кислород (область твердых растворов).- Автореф. дис.канд.хим.наук.-Днепропетровск, 1973, 20 с.
112. Toshio I.E., Keyji I., Naofumi A. Effect of Oxide Film on the Early Process of Diffusion Welding. Fundamental Study of the Early Process of Diffusion Welding by Electrical Resistance Measurement.- Yosetsu Garkaiishi, 1982, Vol.51, Nr.3, p.272-279.
113. Brauer E., Nann E. Diffusion von Wasserstoff in Titan.- Werkstoffe und Korrosion, 1974, Bd.25, Nr.5, S.309-313.
- II4. Бокштейн С.З. Диффузия в металлах с объемноцентрированной решеткой.- М.: Металлургия, 1969, 416 с.
115. Okada T. The Effects of Surface Modification of Titanium on the Absorption Rate of Hydrogen During Cathodic Polarisation.- Electrochimica Acta, 1982, Vol.27, p.1273-1280.

116. Weber M.F., Schumacher L.C., Dignam M.J. Effect of hydrogen on the Dielectric and Photoelectrochemical Properties of Sputtered TiO_2 Films.- J.Electrochem.Soc., 1982, Vol.129, Nr.9 , p.2022-2028.
117. Quinn R.K., Armstrong N.R. Electrochemical and Surface Analytical Characterization of Titanium and Titanium Hydride Thin Film Electrode Oxidation.- J.Electrochem. Soc., 1978, Vol.125, Nr. 11, p.1790-1796.
118. Fukuzuka T., Shimogori K., Satoh H., Kamikubo F. PdO-TiO_2 Coated Titanium Gives Excellent Resistance to Crevice Corrosion.- Kobe Seiko Giho, Kobe Steel Eng.Repts.,1982, Vol.32, Nr.1, p.32-35.
119. Schutz R.W., Corington L.C. Effect of Oxide Films on the Corrosion Resistance of Titanium.- Corrosion (USA), 1981, Vol.37, Nr.10, p.585-591.
120. Abdull Azim A.A., Kolta G.A., Askar M.H., Afidi S.E. On the Mechanism of Reduction of MnO_2 .- Z.phys.Chem., 1977, Bd.258, Nr. 4, S.625-631.
121. Kozawa A. The Potential of the Manganese Dioxide Electrode and the Surface Composition of the Oxide.- J.Electrochem. Soc., 1959, Vol. 106, Nr.2, p.79-82.
122. Gabano I.P., Seguret I., Laurent I.F. A Kinetic Study of the Electrochemical Reduction of Manganese Dioxide in a Homogeneous Phase.- J.Electrochem.Soc., 1970, Vol. 117, Nr.2, p.147-151.
123. Scott A.B. Diffusion Theory of Polarization and Recuperation Applied to the Manganese Dioxide Electrode.- J.Electrochem.Soc., 1960, Vol.107, Nr.12, p.941-944.

- I24. Ацтиньш А.Я., Дзелме Ю.Р., Калнинь А.Я., Слайдинь Г.Я. Исследование диффузии протонов в окислах марганца и никеля.— Труды I межвузовской конференции молодых ученых по химии и физике твердого тела.— Л.: Ленингр. ун-т, 1975, с. 193–197, № 3479–75 Деп.
- I25. Ацтиньш А.Я., Слайдинь Г.Я., Багоцкий В.С. Использование вращающегося дискового электрода с кольцом для исследования механизма восстановления $\gamma\text{-MnO}_2$ в 9 M водном растворе КОН.— Электрохимия, 1976, т.12, вып. 7, с. 1141–1145.
- I26. Сприцис А.А. Электрохимические и оптические свойства анодно формируемых пленок $\gamma\text{-MnO}_2$.— Автореф. дис.канд.хим. наук.— Рига, 1982, 16 с.
127. Huffine C.L., Williams J.W. Hydrogen Permeation through Metals, Alloys and Oxides at Elevated Temperatures.— Corrosion, 1960, Vol. 16, Nr. 9, p. 102–109.
128. Piggot M.R., Siarkowski A.C. Hydrogen Diffusion through Oxide Films on Steel.— J.Iron and Steel Inst., 1972, Vol. 210, Nr.12, p. 901–905.
- I29. Алкснис У.Я. Некоторые электрохимические свойства окисно-железного электрода.— Дис.канд.хим.наук.— Рига, 1978, 156 с.
- I30. Ковба Л.Д., Багоцкая И.А. Поведение атомарного водорода на поверхности чистого железа.— Ж.физ.химии, 1964, т.38, № 1, с. 217–219.
- I31. Багоцкая И.А. Исследование влияния диффундирующего водорода на потенциал железа в щелочных растворах.— Докл. АН СССР, 1956, т.107, № 6, с.843–846.
- I32. Багоцкая И.А., Ковба Л.Д. Исследование влияния состояния диффузионной стороны железной мембраны на скорость диффузии

электролитического водорода.- Докл. АН СССР, 1960, т.133, №4, с. 862-865.

133. Багоцкая И.А., Фрумкин А.Н. Влияние поверхностно активных соединений на проникновение водорода в железо и механизм водородного перенапряжения.- Докл. АН СССР, 1953, т. 92, с. 979-982.

134. Багоцкая И.А. Восстановительные и окислительные свойства диффундирующего атомарного водорода на поверхности поляризованного электрода в щелочных растворах.- Докл. АН СССР, 1956, т.110, № 3, с. 397-400.

135. Оше А.И., Багоцкая И.А. Влияние диффундирующего атомарного водорода на перенапряжение водорода (η) на железе и нанесенных на него гальванических осадках в растворе щелочи и кислоты.- Ж.физ.химии, 1958, т.32, № 6, с.1379-1388.

136. Багоцкая И.А. Диффузия водорода через железные мембраны.- Ж.физ.химии, 1962, т.36, № 12, с. 2667-2672.

137. Багоцкая И.А., Ковба Л.Д., Оше А.И. Исследование влияния диффундирующего атомарного водорода на кинетику электрохимического выделения его.- Ж.физ.химии, 1960, т. 34, № 7, с. 1508-1515.

138. Фрумкин А.Н. Об исследовании механизма электролитического выделения водорода методом введения дополнительных количеств атомарного водорода на поверхность электрода.- Ж.физ.химии, 1957, т. 31, вып. 8, с.1875-1890.

139. O'Grady W.E. Mössbauer Study of the Passive Oxide Film on Iron.- J.Electrochem.Soc., 1980, Vol. 127, Nr.3, p.555-563.

140. Chen C.T., Cahan B.D. The Nature of the Passive Film of Iron.- J.Electrochem.Soc., 1982, Vol.129, Nr.1, p. 17-26.

- I41. Кучинский Е.М., Эршлер Б.В. О механизме действия окисно-никелевого электрода П.- Ж.физ.химии, 1946, т. 20, с.539-546.
- I42. Луковцев П.Д. Электрохимическое поведение окисных электродов некоторых химических источников тока.- Дис.докт.хим.наук.- М.,1952, 265 с.
- I43. Луковцев П.Д. О роли протонов в электрохимических превращениях.- Электрохимия, 1968, т.4, вып.4, с.379-383.
- I44. Слайдинь Г.Я. Диффузия протонов через окисные электроды.- Электрохимия, 1972, т.8, № 12, с.1840-1845.
- I45. Coleman J.J. Dry Cell Dynamics: the Bobbin.- Trans. Electrochem.Soc., 1946, Vol. 90, p. 545-583.
- I46. Слайдинь Г.Я. Скорость диффузии протонов в окислах никеля и перенапряжение кислорода на окисноникелевом электроде.-Дис. канд.хим.наук.- М., 1962, 135 с.
- I47. Слайдинь Г.Я., Калнынь А.Я., Луковцев П.Д. Влияние катодной поляризации на диффузию протонов через окисно-никелевый электрод.- Уч.зап. Латв. ун-та, 1972, т.165, с.21-24.
- I48. Слайдинь Г.Я., Киндзуле В.Я., Тиликс Ю.Е., Крейтус И.В. Применение трития для исследования процессов диффузии протонов через окисноникелевый электрод.- Уч.зап.Латв.ун-та, 1972, т.165, с.25-30.
- I49. Луковцев П.Д., Слайдинь Г.Я. Об интерпретации данных полученных с использованием мембранных (диффузионных) электродов.- Электрохимия, 1970, т. 6, вып. 7, с.996-998.
- I50. Слайдинь Г.Я., Луковцев П.Д. Влияние природы катиона щелочи на диффузию протонов в окиси никеля.- Докл. АН СССР, 1962, т. 142, № 5, с.1130-1133.
- I51. Луковцев П.Д., Слайдинь Г.Я. Перенапряжение кислорода и

- кривие спада потенциала окисно-никелевого электрода.-Ж.физ. химии, 1962, т.36, вып.10, с.2268-2271.
152. Новаковский А.М. О диффузии водорода через никелевые мембраны.- Электрохимия, 1970, т. 6, вып. 7, с.975-978.
153. Schmidt P.F. Diffusion of Hydrogen in Nickel.- J.Electrochem.Soc., 1968, Vol. 115, p.167-169.
154. Ewe H., Kalberlan A. Oberflächendiffusion von Protonen auf Oxidiertem Nickel.- Electrochim.Acta, 1970, Bd.134, Nr. 7, S.1185-1194.
155. Mac Arthur D.M. The Proton Diffusion Coefficient for the Nickel Hydrokside Electrode.- J.Electrochem.Soc., 1970, Vol. 117, Nr.6, p.729-733.
156. Chung-Chiun Liu, Bocchicchio B.C., Overmyer P.A., Neuman M. A Palladium-Palladium Oxide Miniature pH Electrode.- Science, 1980, Vol.207, Nr.11, p.188-189.
157. Genesca J., Victori L. Pasivación del Paladio en disolución acuosa a potenciales anódicos elevados.- Afinidad, 1981, Tomo 38, Nr.373, p. 205-208.
158. Züchner H., Wicke E. Diffusion von Wasserstoff und Deuterium in Tantal.- Z.phys.Chem.N.F., 1959, Bd.67, S.154-158.
159. Wicke E., Oberman A. Die Gravimetrische Methode der Gitterexpansion zur Messung der Diffusion von Wasserstoff in Tantal.- Z.phys.Chem. N.F., 1972, Bd.77, S.163-175.
160. Züchner H., Boes N. SIMS Untersuchungen zum Einfluss von Oberflächenschichten auf die Wasserstoffdurchlässigkeit von Ta-folien.- Z.phys.Chem. N.F., 1974, Bd.93, S.65-76.
161. Kobozew N., Nekrassow N.I. Bildung freier Wasserstoffatome bei Kathodenpolarisation der Metalle.-Z.Electrochem.,1930, Bd.

36, S. 529-544.

162. Кобозев Н.И., Монбланова В.В., Кириллова С.В. О возбужденной форме катодного водорода.- Ж.Физ.химии, 1946, т.20, вып.7, с.653-666.

163. Клявинь Я.К., Миллере И.В. Водородвольфрамовые бронзы. - Изв. АН ЛатвССР, Сер. хим., 1980, № 4, с.387-401.

164. Wittingham M.S. Mechanism of Fast Ion Transport in Solids.- Electrochim. Acta, 1975, Vol.20, Nr.8, p. 575-583.

165. Wittingham M.S., Huggins R.A. Fast Ion Transport in Solids. Amsterdam: North Holland Publishing Company, 1973, p.645-652.

166. Hitchman M.L. Proton Diffusion in Hydrogen Tungsten Bronzes.-Thin Solid Films, 1979, Vol.61, Nr.3, p.341-348.

167. Jarman R.H. Electrochemical Insertion of Hydrogen in WO_3 .- J.Electrochem.Soc., 1982, Vol.129, Nr.10, p.2267-2277.

168. Nishimura K. Proton Mobility in H_xWO_3 Measured by Proton Magnetic Resonance. Solid State Commun., 1976, Vol.20, p.523-524.

169. Dickens P.G., Murphy D.J. Pulsed NMR Study of Proton Mobility in a Hydrogen Tungsten Bronze.- J.Solid State Chem., 1973, Nr. 6, p.370-373.

170. Raudin J.P., Rene V. Proton Diffusion in Tungsten Trioxide Thin Films.- J.Electrochem.Soc., 1982, Vol.129, Nr.10, p.2349-2354.

171. Vannice M.A., Boudart M., Fripiat J.J. Mobility of Hydrogen in Hydrogen Tungsten Bronze.- J.Catalysis, 1970, Vol.17, p.359-365.

172. Wright C.J. Inelastic Neutron Scattering Spectra of the Hydrogen Tungsten Bronze $H_{0,3}WO_3$.- J.Solid State Chem., 1977, Vol.20, p.89-92.

173. Reichman B., Bard A.J. Semikonduktor Electrodes XXII Electrochromism and Photoelectrochemistry at WO_3 Layers Prepared by Thermal and Anodic Oxidation of W.- J.Electrochim.Soc., 1979, Vol. 126, Nr.12, p.2133-2139.
174. Reichman B., Bard A.J. The Electrochromic Process at WO_3 Electrodes Prepared by Vacuum Evaporation and Anodic Oxidation of W.- J.Electrochem.Soc., 1979, Vol.126, Nr.4, p.583-591.
175. Hurditch R. Electrochromism in Hydrated Tungsten-Oxide Films.- Electronics. Lett., 1975, Vol.11, Nr.7, p.142-144.
176. Nishimura K. Proton Mobility in H_xWO_3 Measured by Proton Magnetic Resonance.- Solid State Commun., 1976, Vol.20, p.523-524.
177. Crandall R.S., Faughnan B.W. Dynamics of Coloration of Amorphous Electrochromic Films of WO_3 at Low Voltages.- Appl. Phys.Lett., 1976, Vol.28, Nr.2, p.95-97.
178. Dickens P.G., Hurditch R.J. X-ray and Neutron Diffraction Studies of a Tetragonal Hydrogen Bronze H_xWO_3 . - Nature, 1967, Vol. 215, p. 1266-1267.
179. Thomas C.B., Lloyd P. Electrochromic Transformations in Tungsten Oxide.- Microelectronics, 1976, Vol. 7, Nr.3, p.29-34.
180. Sermon P.A., Bond G.C. Studies of Hydrogen Spillover P. I. -Study of the Rate, Extent and Products of Hydrogen Spillover from Platinum to the Trioxides of Tungsten and Molybdenium.- J.Chem.Soc.Faraday Trans., I, 1976, Vol.72, Nr.3, p.730-744.
181. Атомная диффузия в полупроводниках. Под.ред Шоу Д.М., М.: Мир, 1975, 688 с.
182. Слайдинь Г.Я., Сприцис А.А. Применение хроноамперометрии к исследованию кинетики анодного осаждения тонких слоев .-

Электрохимия, 1978, т.14, вып. 6, с.926-929.

183. Шимаков М.А., Андреева В.В., Андрушенко Н.К. Строение и механизм образования окисных пленок на металлах. М.:Изд-во АН СССР, 1959, с.145-171.

184. Vetter K.J., Arnold K.A. Korrosion und Sauerstoffüberspannung des passiven Nickels in Schwefelsäure.-Z.Elektrochem., 1960, Bd.64, Nr.2, S.244-251.

185. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. М.:Наука, 1973, 765 с.

186. Takeris S. Skaitļojamās mašīnas un programmēšana. Eksperimentālo rezultātu matemātiskā apstrāde, Rīgā: P.Stučkas LVU, 1980, 48 lpp.

187. Вилинская В.С., Ленцнер Б.И., Кноц А.Л., Тарасевич М.Р. Установка для исследования электрохимических реакций методом потенциодинамических импульсов.- Электрохимия, 1971., т.7, № 12, с.1763-1769.

188. Лунегова М.Е., Кузнецов В.В. Скорость и характер коррозионного разрушения металлов в кислых шахтных водах.- В кн. Коррозия и защита металлов (Тезисы докладов XI Пермской конференции), Пермь, 1983, с. 234-235.

189. Brauer E., Dörr K., Züchner H. Hydrogen Diffusion in Titanium.-Z.phys.Chem.N.F., 1976, Bd.100, Nr.1/2, S.109-112.

190. Сабирзянов А.В., Рябов В.А., Лебедев С.А. Электрохимический метод изучения диффузии водорода в титане.- В кн.Наводороживание металлов и борьба с водородной хрупкостью.- М.:Московский дом научно-технической пропаганды, 1979, с.153-160.

191. Дуденкова Л.А., Михалева М.В., Сухотин А.М. Влияние диффузии и ионизации водорода на кинетику растворения пассивного железного мембранного электрода.- Электрохимия, 1982, т.18, вып. 9, с. 1280-1282.