

2002-08-28

## Diffusion of Hydrogen at Iron Apply for Electrochemical Oscillating Permeation

Li ZHANG

Ren-he YIN

Zhan-mei SUN

---

### Recommended Citation

Li ZHANG, Ren-he YIN, Zhan-mei SUN. Diffusion of Hydrogen at Iron Apply for Electrochemical Oscillating Permeation[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2002 , 8(3): 348-351.

DOI: 10.61558/2993-074X.1466

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol8/iss3/8>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

研究简报 ·

文章编号: 1006-3471(2002)03-0348-04

## 测氢扩散系数的电化学交流法研究

张利<sup>1</sup>, 印仁和<sup>\*1</sup>, 孙占梅<sup>2</sup>

(1. 上海大学理学院化学系, 上海 200436; 2. 金山石化科技开发公司, 上海 200540)

**摘要:** 应用电化学交流法测定氢在纯铁中的扩散系数. 证明对电解氢在试样中的非稳态扩散, 按菲克第二定律所设定的边界条件符合实际扩散行为, 并论证了该方法的可行性.

**关键词:** 电化学交流法; 菲克定律; 非稳态扩散; 边界条件

**中图分类号:** O 646

**文献标识码:** A

研究氢在铁中之扩散系数对解决氢脆等问题的重要性众所周知. 室温附近, 常用电化学透过法测定氢的扩散系数<sup>[1][2][3]</sup>, 该法由测定阴极产生的氢在试样内部透过的时间求得扩散系数  $D$ , 实验装置简单, 对扩散系数大的场合较有效<sup>[4]</sup>, 但不适用于低温及薄试样. 更重要的是该法假定固溶氢的浓度在试样中不随时间改变而改变, 因而测得的氢扩散系数常存在较大的误差. 本文采用电化学交流法, 以氢在试样中的非稳态扩散为出发点, 设定与前人<sup>[5]</sup>不同的阴极边界条件求解菲克第二定律, 从而得出更接近于纯铁薄试样中氢的扩散系数.

### 1 实验

实验装置如图(1). 采用 Park721 型恒电位仪(2台, 其中一台作恒电流仪), XFD-8B 超低频信号发生器, X-Y 记录仪. 试样: 直径 1cm、经氢退火处理的圆纯铁片(纯度为 99.998%), 厚度分别为 1 mm、1.01 mm、0.98 mm、0.94 mm 和 0.91 mm.

纯铁片试样双面用 1~4 # 金相砂纸打磨, 经热碱洗液除油, 去离子水冲洗, 丙酮清洗, 再去离子水清洗, 烘干.

阴极电解液:  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ ; 阳极电解液:  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NaOH}$ , 参比电极: 饱和甘汞电极; 辅助电极: Pt 电极. 实验温度为 293 K.

与文献[5]不同, 我们在试样阴极一侧的直流极化电流  $i_o^*$  上, 迭加一振幅相当于直流 5% 的交流电(见图 2). 实验时, 阴极电流  $i = i_o \sin(\omega t + \phi) + i_o^*$  ( $i_o$  为阴极交流电的振幅;  $\omega$  是交流电的角频率), 其间包含了氢离子的放电、氢原子的吸附和吸收、氢原子的结合及析氢等电化学过程. 试样表面吸附的氢量和紧靠表面内部的固溶氢浓度达到稳定状态需一定的时间, 并因这种表面效应产生了位相滞后  $\phi$ . 而阴极紧靠表面的固溶氢浓度则随交流电的变化而变

收稿日期: 2001-11-24, 修订日期: 2002-01-18

\* 通讯联系人, Tel: (86-21) 66134850; Email: yinrenhe@hotmail.com

厦门大学固体表面化学国家重点实验室资助

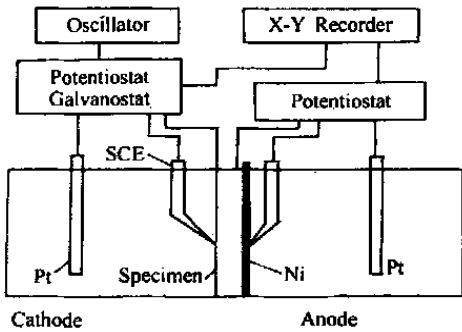


图 1 电化学交流法测氢扩散系数实验装置

Fig. 1 Experimental apparatus for hydrogen permeation measurement

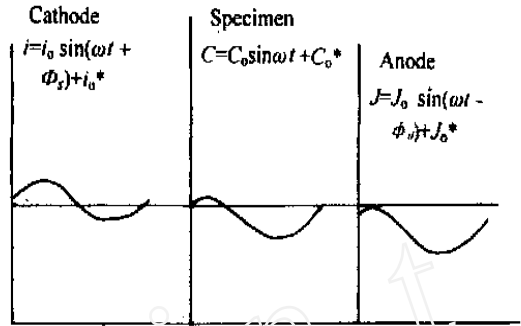


图 2 电化学交流法测氢扩散系数图示说明

Fig. 2 Schematic directions of electrochemical alternating current method for hydrogen diffusion measurement

化,即  $C = C_0 \sin \omega t + C_0^*$  ( $C_0$  是阴极面的固溶氢浓度,相当于交流电变化振幅;  $C_0^*$  是由  $i_0^*$  产生的表面的固溶氢浓度).

为防止阳极溶解,于阳极面上电镀一薄层 Ni,因镀 Ni 层十分薄,且氢在 Ni 中的扩散系数远大于氢在铁中的扩散系数,故 Ni 中氢透过的位相滞后可忽略. 阳极保持较正电位以使阴极产生的氢原子在内部扩散至阳极迅速变为  $H^+$ ,可以作为阳极电流测定. 设:由氢原子在内部扩散而产生的位相滞后为  $\delta_a$ ,阳极交流电  $J = J_0 \sin(\omega t - \delta_a) + J_0^*$ ,则阳极一侧的交流电的位相滞后  $\delta_s = \delta_a$ . 其中  $J_0$  是阳极交流电流的振幅,  $J_0^*$  是由  $i_0^*$  产生的阳极电流).

当在低频的范围内测位相差时,由于存在  $\tan \delta_s = f/K$  (其中  $f$  为交流电频率,  $K$  为常数)关系,可忽略  $\delta_s$  的贡献,近似为  $\delta_s = \delta_a$ .

实验时先测出阳极面的自然腐蚀电位  $E$ ,然后阴极面以恒定电位  $E + 500 \text{ mV (vs. SCE)}$  进行极化,待残余电流小于  $0.05 \mu\text{A}$  后;于阴极面调节恒电流源输出电流  $10 \text{ Am}^{-2}$ ,再叠加振幅为恒电流之 5%. 频率分别为 0.01 Hz、0.02 Hz、0.03 Hz、0.04 Hz、0.05 Hz 的交流电. 在此条件下测定其利沙育曲线,得试样阴阳极氢透时的交流电位相差  $\delta_a$ ,再求其扩散系数  $D$ .

## 2 结果与讨论

设试样内氢的扩散过程符合菲克第二定律,则有:

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} \tag{1}$$

式中  $x$  是距阳极一侧的距离,  $D$  为氢的扩散系数,  $C$  是试样内氢在  $x$  处,  $t$  时的浓度.

初始条件为  $C(x, 0) = 0$ .

边界条件 ( ) :因阳极表面  $x = 0$  处,氢迅速氧化,该处固溶氢浓度

$$C_H(0, t) = 0 \tag{2}$$

边界条件 ( ) :在阴极表面 ( $x = L$ ) 处,阴极表面固溶氢浓度  $C_H(L, t)$  随微小交流电的变化为

$$C_H(L, t) = C_o \sin t + C_o^* \tag{3}$$

又假定阳极面的阳极电流符合菲克第一定律:

$$J(t) = -D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} \tag{4}$$

则据式(2)、式(3)边界条件解式(1). 经 Laplace 变换后, 再利用式(4)可求出阳极侧的交流电成分为:

$$J'(t) = -\frac{C_0 D \sqrt{2D}}{2} \left[ \frac{(1-i)e^{it}}{\cos \sqrt{2D}L \sinh \sqrt{2D}L + i \sin \sqrt{2D}L \cosh \sqrt{2D}L} + \frac{(1-i)e^{it}}{\cos \sqrt{2D}L \sinh \sqrt{2D}L - i \sin \sqrt{2D}L \cosh \sqrt{2D}L} \right] \tag{5}$$

$$= 2 f \tag{6}$$

而与此相对应的、由于阴极面固溶氢浓度变化而引起的阳极电流位相滞后为  $\alpha$ , 令

$\sqrt{2D}L$ , 即  $\alpha^2 = \frac{fL^2}{D}$ , 可得:

$$J'(t) = -\frac{C_0 D \sqrt{2}}{L} \times (\sin(t - \alpha) / \sqrt{\sin^2 \alpha + \sinh^2 \alpha}) \tag{7}$$

其中  $\alpha = \tan^{-1}((\tan \alpha - \tanh \alpha) / (\tan \alpha + \tanh \alpha))$  (8)

$\alpha$  为实验测定值, 由式(8)列  $\alpha - \alpha^2$  表, 即可由给定的  $\alpha$  得其对应的  $\alpha^2$ . 由式(9)作  $\alpha^2 - L^2 f$  直线, 从斜率得到氢扩散系数  $D$ . 从图(3)、图(4)可知, 在低频条件下, 当试样的厚度为 1

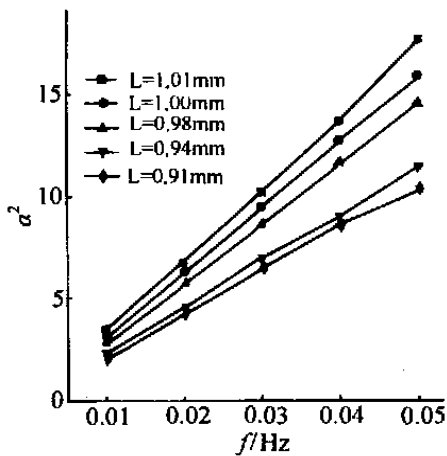


图 3 电化学交流法测氢扩散系数的  $\alpha^2 \sim f$  线性图  
Fig. 3 Alternating current frequency dependence of the hydrogen Permeation parameter  $\alpha^2$ ; is obtained from eq. (8)

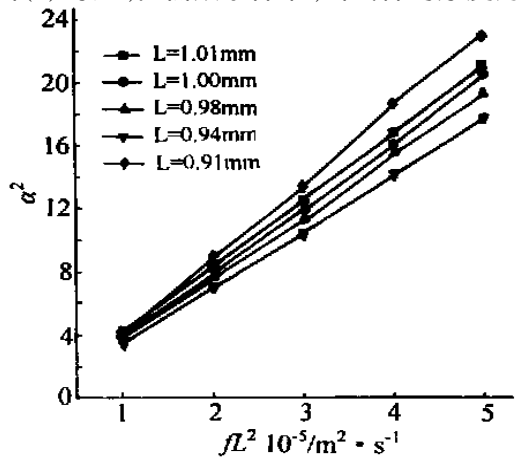


图 4 电化学交流法测氢扩散系数的  $\alpha^2 \sim fL^2$  线性图  
Fig. 3 Hydrogen permeation characteristics with various thickness of the specimen:  $\alpha^2$  plotted against  $fL^2$

mm左右时,上述边界条件所得求解值与实验值符合甚好,且 $L^2 f$ 为一通过原点的直线,试样越薄,频率越低,线性越好.按图(4)的斜率可求得氢在纯铁中的扩散系数为 $6.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,这与文献报道值<sup>[5]</sup>基本一致.今后我们还将对本方法在低温下的应用及相应的边界条件设定进行系统研究.

### 3 结 论

1)文中所设定的边界条件,符合实验条件下的氢非稳态扩散的真实行为.

2)利用电化学交流法测得氢在纯铁中的扩散系数为 $6.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (298 K),与文献测值基本一致,证明此方法对研究薄试样( $< 1 \text{ mm}$ )是可行的.

\*衷心感谢日本九州大学林安德教授对本文的热情指导.

## Diffusion of Hydrogen at Iron Apply for Electrochemical Oscillating Permeation

ZHANG Li<sup>1</sup>, YIN Ren-he<sup>1</sup>, SUN Zhan-mei<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry Shanghai University, Shanghai 200436, China;

2. Shanghai Jinshan Landification Scientific & Technical Co., Shanghai 200540, China)

**Abstract:** The diffusion of hydrogen in iron was measured using electrochemical oscillating permeation. Through the samples in the different frequencies, it was found that diffusion of hydrogen at iron is of linear relation with boundary condition, which is the key to Fick's diffusion equation amplitude in the liquor. We can exploit this line relation getting the diffusion of hydrogen at iron.

**Key words:** Electrochemical oscillating permeation method, Boundary condition, Fick's diffusion equation, Hydrogen diffusion

### References:

- [1] Tanabe T, Sawada K, Imoto S. Hydrogen diffusion and permeation through duplex membrane of Cu-Ni and Cu-Fe[J]. Trans. JIM, 1986, 27:321.
- [2] Ash R, Barrer R M, Palmer D G. Diffusion in multiple laminates[J]. Brit. J. Appl. Phys., 1965, 16:873.
- [3] Harada S. Adsorption and diffusion processes of hydrogen in Pd measured by a new electrochemical method [J]. J. Phys. Soc. Japan., 1985, 54:430.
- [4] Kiuchi K, McLellan R B. The solubility and diffusivity of hydrogen in well-annealed and deformed iron[J]. Acta Met., 1983, 31:961.
- [5] Kumnick A J, Johnson H H. Deep trapping states for hydrogen in deformed iron[J]. Acta metallurg., 1980, 28: 33~39.