

P O L S K A A K A D E M I A N A U K

I N S T Y T U T C H E M I I F I Z Y C Z N E J

Tadeusz Zakroczymski

W P Ł Y W N I E K T Ó R Y C H Z W I ą Z K Ó W P I E R W I A S T K Ó W G R U P V I V I
U K Ł A D U O K R E S O W E G O N A W N I K A N I E K A T O D O W E G O W O D O R U D O S T A L I

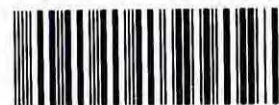
A-21-7

k-p-303

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem
Profesora dr Michała Śmiałowskiego
w Zakładzie Elektrochemii i Korozji

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.139/76



70000000012767

W a r s z a w a 1 9 7 5



B 139 / 76

Wyrażam gorące podziękowanie Panu Profesorowi dr Michałowi Śmiałowskiemu za kierowanie pracą, okazywaną pomoc oraz życzliwą opiekę.

Pani Profesor dr Zuzannie Szklarskiej-Śmiałowskiej składam podziękowanie za zainteresowanie pracą, cenne uwagi i dyskusje.

Koleżankom i Kolegom z Zakładu dziękuję za uwagi wypowiedziane w dyskusjach.

Pani Stanisławie Wall dziękuję za pomoc w pracy doświadczalnej.

S P I S T R E Ś C I

	str.
1. WSTĘP	1
2. CZĘŚĆ OGÓLNA	3
2.1. Reakcja wydzielania wodoru z roztworów wodnych a proces wnikania wodoru do metalu	3
2.1.1. Mechanizm reakcji wydzielania wodoru	3
2.1.2. Proces wnikania katodowego wodoru do metal	9
2.1.2.1. Modele procesu wnikania wodoru ..	11
2.1.2.2. Zależności ilościowe wiążące proces wnikania z reakcją wydzie- lania	12
2.1.2.3. Mechanizm reakcji wydzielania i procesu wnikania wodoru w świetle wyników badań doświadczalnych ...	22
2.2. Rola promotorów procesu wnikania wodoru	28
2.2.1. Aktywna postać chemiczna promotora	29
2.2.2. Przypuszczenia co do mechanizmu działania promotorów	38
2.2.3. Niektóre inne zagadnienia związane z dzia- łaniem promotorów	47
2.3. Niektóre zagadnienia związane z przenikaniem wodoru przez stalowe membrany	52
2.4. Reakcja wydzielania wodoru na elektrodzie dys- kowej	59
2.4.1. Podstawowe wiadomości o elektrodzie dys- kowej	59
2.4.2. Przebieg reakcji wydzielania wodoru na elektrodzie dyskowej	64
3. CEL PRACY	67

4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	68
4.1. Aparatura i technika pomiarowa	68
4.2. Materiały użyte do badań	72
4.3. Roztwory	73
5. WYNIKI POMIARÓW WSTĘPNYCH I ICH OCENA	75
5.1. Reakcja wydzielania wodoru na stosowanych elektrodach dyskowych	75
5.2. Dyfuzja wodoru przez stosowane membrany	81
5.3. Porównanie metody elektrochemicznej z metodą objętościową pomiaru szybkości przenikania ...	87
6. WYNIKI POMIARÓW ZASADNICZYCH	89
6.1. Galwanostatyczne krzywe polaryzacji katodowej	89
6.2. Zależność szybkości przenikania od gęstości prądu katodowego	94
6.2.1. Roztwory nie zawierające trucizny katalitycznej	94
6.2.2. Roztwory zawierające truciznę katalityczną	95
6.3. Wpływ potencjału elektrody na szybkość przenikania wodoru wydzielanego z elektrolitu zawierającego truciznę katalityczną	98
6.3.1. Pierwiastki V-A grupy układu okresowego: P, As, Sb, Bi	100
6.3.1.1. Potencjały odpowiadające $i_c^* < i_L$	100
6.3.1.2. Potencjały odpowiadające $i_c^* \lesseqgtr i_L$	103
6.3.2. Pierwiastki VI-A grupy układu okresowego: S, Se, Te	108
6.4. Zależność szybkości przenikania wodoru od stężenia trucizny katalitycznej w elektrolicie ..	112

6.5. Wpływ osadu obecnego na powierzchni elektrody na szybkość przenikania w zależności od obszaru reakcji wydzielania wodoru	117
6.6. Promotujące działanie gazowego AsH_3 i PH_3	119
6.7. Efektywność oddziaływania promotorów wnikania wodoru	120
6.8. Wpływ pH elektrolitu na szybkość przenikania wodoru	122
7. Dyskusja wyników	124
7.1. Ocena efektywności przenikania jako miary intensywności wnikania wodoru i oddziaływania promotorów	124
7.2. Aktywna postać chemiczna promotorów z V-A i VI-A grupy	131
7.3. Zagadnienia związane z osadem powstającym na powierzchni elektrody	144
7.3.1. Natura tworzących się osadów	144
7.3.2. Sposób powstawania osadu elementarnej formy trucizny	145
7.3.3. Istota oddziaływania osadu na proces wnikania wodoru	158
7.4. Mechanizm wnikania elektrolitycznego wodoru do katody i przyspieszającego oddziaływania na ten proces wodoroków pierwiastków grup V-A i VI-A .	166
8. Podsumowanie wyników.....	174
9. Wykaz literatury	177
10. Rysunki	183

1. W S T Ę P

Powszechnie znane jest zjawisko zmniejszania wytrzymałości i plastyczności metali spowodowane działaniem na nie wodoru /tzw. kruchość wodorowa/. Szkodliwe, a niekiedy nawet katastrofalne skutki oddziaływania wodoru na metale były bodźcem dla przeprowadzenia różnorodnych badań układów metal-wodór. Ze względu na rolę jaką w praktyce odgrywają stopy żelaza, największe zainteresowanie wzbudza układ żelazo-wodór. Zainteresowanie to ostatnio wzrasta w związku z rosnącym zapotrzebowaniem na stale o wysokiej wytrzymałości, które są niezmiernie wrażliwe na działanie wodoru.

Nawodorowywanie stali może zachodzić zarówno w czasie jej otrzymywania, jak również podczas dalszej obróbki czy też eksploatacji. Szczególne znaczenie ma nasycanie stali wodorem elektrolitycznym, gdyż nawet w temperaturach zbliżonych do pokojowej może prowadzić do silnego nawodorowania. Poza tym zjawisko to ma szeroki zasięg, gdyż wodór elektrolityczny może się wytwarzać nie tylko w warunkach katodowej polaryzacji z zewnętrznego źródła prądu /np. podczas nakładania powłok galwanicznych, elektrolitycznego odtłuszczenia, ochrony katodowej/, ale również na skutek polaryzacji katod lokalnych zachodzącej pod działaniem mikroogniw /np. korozja w środowiskach wodnych, chemiczne wytrawianie stali/.

Szybkość wnikania wodoru elektrolitycznego do metalu zależy od wielu czynników, między innymi od potencjału granicy faz elektrolit/metal /a więc i od gęstości prądu/ oraz od składu elektrolitu /w tym od jego kwasowości oraz obecności zanieczyszczeń/. Szczególną rolę w procesie wnikania wodoru do metalu odgrywają niektóre pierwiastki

z grup V-A i VI-A układu okresowego, jak również pewne jony. Obecność ich, nawet w niewielkich ilościach, w środowisku wytwarzającym wodór może znacznie przyspieszać proces wnikania wodoru do metalu oraz znacznie podwyższać jego stopień nawodorowania w czasie katodowej polaryzacji lub wytrawiania. Z drugiej strony substancje te znane są ze zdolności zatruwania katalizatorów reakcji uwodorniania. Z tych też powodów określa się je mianem „promotorów” albo „trucizn katalitycznych”.

Mimo nagromadzenia dużej ilości faktów doświadczalnych, mechanizm działania promotorów nie jest dotychczas dostatecznie wyjaśniony. Hipotezy podawane przez różnych badaczy są często wręcz sprzeczne. Dotyczy to zarówno określenia chemicznej postaci promotora, w jakiej jest on aktywny, jak również charakterystyki czynników ułatwiających przechodzenie wodoru przez granicę faz elektrolit/metal.

Wiedza o promotującym działaniu określonych substancji na proces wnikania wodoru do metali jest przydatna w wielu procesach technologicznych. Wyjaśnienie jakie substancje, w jakich warunkach oraz w jakim stopniu podwyższają zdolność elektrolitycznego wodoru do wnikania w głąb metalu może mieć duże znaczenie praktyczne, nawet jeśli nie jest znany mechanizm oddziaływania promotorów. Niewątpliwie jednak skutecznie zapobiegać kruchości wodorowej będzie można dopiero wówczas, gdy będzie znany dokładnie mechanizm wszystkich zjawisk związanych z wnikaniem wodoru do wnętrza fazy metalicznej. Zagadnienie oddziaływania promotorów procesu wnikania wodoru wydaje się jednym z ważniejszych.

2. CZĘŚĆ OGÓLNA

2.1. REAKCJA WYDZIELANIA WODORU Z ROZTWORÓW WODNYCH A PROCES WNIKANIA WODORU DO METALU.

Pochłanianie wodoru przez metal w czasie jego katodowej polaryzacji lub podczas zachodzących procesów korozyjnych jest niewątpliwie bezpośrednio związane z przebiegiem reakcji wydzielania wodoru. Zaabsorbowany przez metal wodór stanowi zwykle niewielką część całkowitej jego ilości, która wydzieliliby się na zewnątrz, gdyby pochłanianie nie zachodziło. Rozpatrując więc zagadnienia związane z procesem wnikania wodoru niezbędne jest krótkie omówienie reakcji wydzielania wodoru.

2.1.1. Mechanizm reakcji wydzielania wodoru.

Pozornie prosta reakcja wydzielania wodoru na katodzie w istocie okazała się jedną z najbardziej złożonych reakcji elektrodowych. Wyniki obszernych badań procesów zachodzących na elektrodzie wodorowej, stanowiące podstawowy wkład do poznania kinetyki reakcji elektrodowych, są omawiane w szeregu opracowań książkowych [1-4]. Główną uwagę skupia problem nad napięcia reakcji wydzielania wodoru, ściśle związany z jej mechanizmem.

Obecnie przyjmuje się powszechnie, że sumaryczna reakcja wydzielania wodoru z roztworów kwaśnych

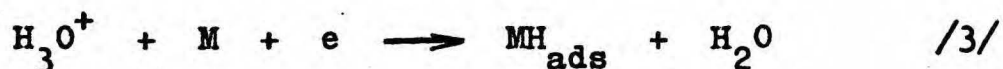


oraz z roztworów zasadowych

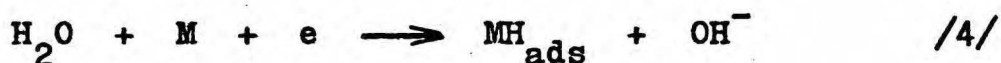


przebiega w dwóch kolejnych stadiach.

Pierwsze z nich, nie budzące wątpliwości i zachodzące na wszystkich metalach, to rozładowanie jonu hydronowego w roztworach kwaśnych

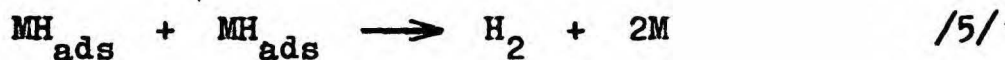


lub cząsteczek wody w roztworach alkalicznych



W powyższych równaniach MH_{ads} oznacza atom wodoru zaadsorbowany na powierzchni metalu.

Kolejny etap to wytworzenie wodoru cząsteczkowego w wyniku reakcji określanej mianem desorpcji chemicznej



albo w wyniku tzw. desorpcji elektrochemicznej

a/ w roztworach kwaśnych



b/ w roztworach zasadowych



Branie pod uwagę tylko dwóch stadiów reakcji wydzielania

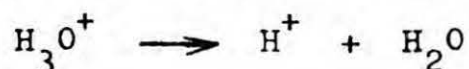
wodoru jest znacznym uproszczeniem. W rzeczywistości bowiem można wyodrębnić więcej etapów pośrednich^{*/}.

Szybkość poszczególnych stadiów może być różna w różnych warunkach doświadczalnych. Decydującą rolę odgrywa tu rodzaj metalu elektrody. Najpowolniejsze z wyżej wymienionych stadiów decyduje o szybkości przebiegu całego procesu

*/ Przejście od uwodnionego protonu do wodoru opuszczającego układ w postaci gazowej może przebiegać przez następujące stadia:

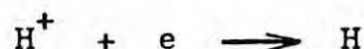
1/ doprowadzenie jonu H_3O^+ do powierzchni katody /ściślejszej do warstwy podwójnej/;

2/ dehydratacja jonu hydronowego



3/ adsorpcja protonu na powierzchni elektrody;

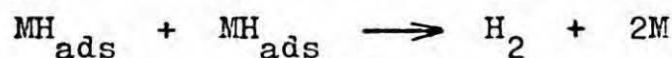
4/ rozładowanie /dejonizacja/ protonu



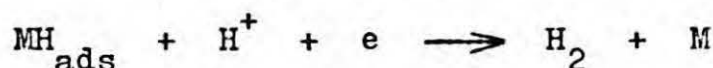
5/ adsorpcja atomu wodoru na powierzchni metalu katody



6a/ łączenie się dwóch zaadsorbowanych atomów wodoru z wytworzeniem cząsteczki wodoru /desorpcja chemiczna/



6b/ łączenie się zaadsorbowanego atomu wodoru i protonu z jednoczesną jego dejonizacją i wytworzeniem cząsteczki wodoru /desorpcja elektrochemiczna/



7/ gromadzenie się cząsteczek wodoru w pęcherzyki uchodzące do atmosfery.

Poza tym nie jest wykluczone, że niektóre spośród wyżej wymienionych przemian mogą zachodzić również w inny sposób.

wydzielania wodoru i określa wartość nadnapięcia. Stadium to nie jest w stanie równowagi. Oznacza się je symbolem „ \longrightarrow ”. Natomiast stadium szybkie jest w stanie quasi-równowagi, co oznacza, że szybkości przemian w obydwu kierunkach są prawie jednakowe. Oznacza się je symbolem „ \rightleftharpoons ”. Może się zdarzyć, że obydwa etapy charakteryzują się zbliżonymi szybkościami. Zatem obydwa stadia będą kontrolowały szybkość całego procesu. Jest to przypadek tzw. mechanizmu podwójnego. Można również wyobrazić sobie sytuację, w której szybkości w kierunku na lewo są dla wszystkich zachodzących reakcji nieporównywalnie małe w stosunku do szybkości tych reakcji w kierunku na prawo. Wobec tego szybkości reakcji cząstkowych będą jednakowe i równe szybkości z jaką przebiega cały proces. Jest to tzw. mechanizm sprzężony [1].

Aby więc określić mechanizm reakcji wydzielania wodoru należy stwierdzić, czy po reakcji rozładowania /R/ jonu hydronowego lub cząsteczki wody zachodzi reakcja chemicznej desorpcji /CD/, czy też reakcja elektrochemicznej desorpcji /ED/ oraz wskazać, które ze stadiów limituje szybkość sumarycznej reakcji i tym samym decyduje o wartości nadnapięcia.

Bockris i współpracownicy [1,5] przyjmują możliwość występowania następujących wariantów mechanizmu reakcji wydzielania wodoru /z roztworów kwaśnych/:

1. Powolne rozładowanie - szybka desorpcja chemiczna



2. Powolne rozładowanie - szybka desorpcja elektrochemiczna



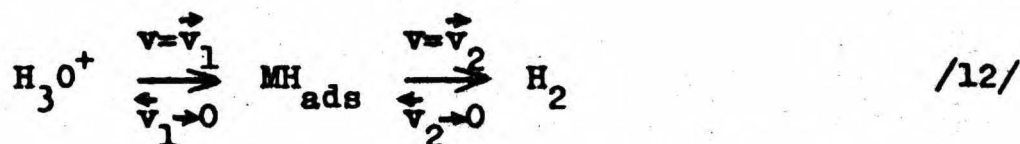
3. Szybkie rozładowanie - powolna desorpcja chemiczna



4. Szybkie rozładowanie - powolna desorpcja elektrochemiczna

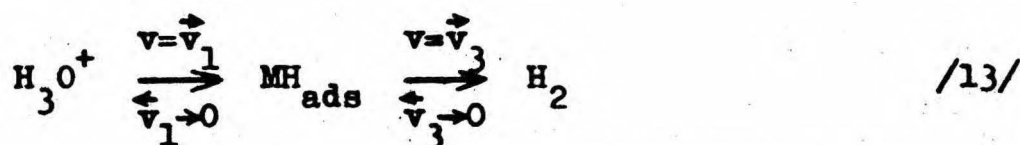


5. Sprzężona reakcja rozładowania i desorpcji chemicznej



gdzie v jest szybkością reakcji całkowitej, \vec{v}_1 i \overleftarrow{v}_1 są odpowiednio szybkościami w kierunku na prawo i na lewo reakcji rozładowania, a \vec{v}_2 i \overleftarrow{v}_2 są odpowiednimi szybkościami reakcji desorpcji chemicznej.

6. Sprzężona reakcja rozładowania i desorpcji elektrochemicznej



gdzie analogicznie do poprzedniego mechanizmu, v oznacza szybkość reakcji ogólnej, \vec{v}_1 i \overleftarrow{v}_1 odpowiednie szybkości reakcji rozładowania, a \vec{v}_3 i \overleftarrow{v}_3 odpowiednie szybkości reakcji desorpcji elektrochemicznej.

Na podstawie znajomości parametrów elektrochemicznych, takich jak: nachylenie prostej Tafela, stopień pokrycia powierzchni elektrody atomowym wodorem, prąd wymiany, współczynnik przejścia, liczba stechiometryczna, można z dość

dużym prawdopodobieństwem określić, który z wyżej wymienionych mechanizmów jest w danym przypadku aktualny.

Tak więc na przykład, jeśli nadnapięcie reakcji wydzielania wodoru, η , jest związane z przyłożoną gęstością prądu katodowego, i_c , zależnością /równanie Tafela/^{*/}:

$$\eta = a + b \lg i_c \quad /14/$$

gdzie: a, b - stałe w danej temperaturze

i najpowolniejszym etapem jest reakcja rozładowania, wówczas stała b powinna w temperaturze 25°C wynosić $2,303 \frac{2RT}{F} \cong 0,120$ V. Gdy najwolniejsza jest reakcja desorpcji chemicznej, stała b przyjmuje wartość $2,303 \frac{RT}{2F} \cong 0,030$ V. Wreszcie gdy najwolniej przebiega reakcja desorpcji elektrochemicznej, stała b powinna wynosić 0,120 V lub $2,303 \frac{2RT}{3F} \cong 0,040$ V.

*/ W tym przypadku nadnapięcie, η , oznacza różnicę pomiędzy potencjałem elektrody, E_i , obserwowanym przy przepływie prądu zewnętrznego, a potencjałem statycznym, E_{st} , obserwowanym gdy przez elektrodę nie płynie prąd zewnętrzny

$$\eta = E_i - E_{st}$$

Potencjał statyczny jest potencjałem mieszanym, ustalającym się w wyniku równoczesnego przebiegu kilku reakcji elektrodowych. W literaturze [6] można spotkać określenie powyższej różnicy potencjałów przez termin „polaryzacja”, natomiast przez „nadmapięcie” rozumie się różnicę pomiędzy potencjałem E_i a potencjałem równowagowym, E_o .

$$\eta = E_i - E_o$$

Potencjał E_o jest potencjałem elektrody, przez którą nie płynie prąd zewnętrzny i kiedy jest możliwa tylko jedna reakcja elektrodowa.

Stopień pokrycia powierzchni elektrody atomowym wodorem, θ_H , powinien być bardzo mały, gdy reakcja rozładowania jest stadium najwolniejszym, natomiast powinien być znaczny, gdy najwolniejszą jest reakcja desorpcji chemicznej.

Ponieważ jednak mechanizm reakcji wydzielania wodoru zależy nie tylko od rodzaju materiału elektrody, ale również od gęstości prądu i składu elektrolitu, a otrzywane wyniki pomiarów nie zawsze są dokładne, przeto w literaturze nie brak kontrowersji. Tylko w niektórych przypadkach panuje zgodność poglądów co do mechanizmu omawianej reakcji. Tak więc w przypadku Hg, Pb i Cd reakcją determinującą szybkość wydzielania wodoru jest rozładowanie, po którym następuje elektrochemiczna desorpcja. W przypadku Ni, W i Au szybkość całego procesu kontroluje desorpcja elektrochemiczna, poprzedzana reakcją rozładowania. W przypadku Pt i Rh desorpcja chemiczna, a dla szczególnie zaktywowanych powierzchni dyfuzja cząsteczkowego wodoru od powierzchni elektrody, są procesami determinującymi szybkość sumarycznej reakcji wydzielania wodoru [1].

Najbardziej interesująca tutaj reakcja wydzielania wodoru na żelazie nie jest dotychczas dostatecznie poznana. Wielu badaczy wysuwa przypuszczenia co do jej mechanizmu na podstawie wyników badań wnikania wodoru w głąb metalu. Dlatego też obecne poglądy na to zagadnienie będą podane dalej, przy omawianiu procesu wnikania wodoru.

2.1.2. P r o c e s w n i k a n i a k a t o d o w e g o w o d o r u d o m e t a l u .

Mechanizm procesu wnikania katodowego wodoru do metali, w szczególności do żelaza i jego stopów, pozostaje dotychczas

niewyjaśniony. Niewątpliwie wynika to z niedostatecznie wyświetlonego mechanizmu reakcji wydzielania wodoru oraz dużych trudności eksperymentalnych nasuwających się przy badaniu układu żelazo-wodór.

Zarówno żelazo jak i większość jego stopów wykazują wysoką skłonność do korozji w środowisku wodnym. Jest rzeczą oczywistą, że korozja metalu musi pociągnąć za sobą przede wszystkim zmiany stanu jego powierzchni.

Skutki nawodorowania są jeszcze większe, gdyż pod wpływem wodoru mogą zachodzić nieodwracalne zmiany w strukturze wnętrza metalu /szczególnie jego powierzchniowych warstw, w których stężenie zaabsorbowanego wodoru jest największe/, jak również zmiany jego powierzchni [7]. Tak więc w najbardziej na zewnątrz położonych warstwach próbki mogą powstawać otwarte szczeliny i rysy. Nieco głębiej tworzą się mikropory i pęcherze wypełnione gazowym wodorem, których liczba oraz rozmiary mogą rosnąć w czasie nawodorowywania. Pęcherze będą przede wszystkim silnie hamowały dalszy przepływ wodoru w głąb metalu. Ponadto, z czasem część pęcherzy wychodząca na powierzchnię może pękać tworząc tym samym wżery.

Czynnikiem komplikującym jest również niemożność użycia przez poszczególnych badaczy materiałów /zarówno próbek jak i roztworów/ o wysokiej i jednakowej czystości. Niektórzy eksperymentatorzy używają elektrolitów „czystych”, tzn. nie zawierających celowo dodanej domieszki promotora. Nie pozwala to jednak na uniknięcie błędów, gdyż śladowe zanieczyszczenia, zawsze obecne w próbkach żelaza lub stali, mogą przechodzić do elektrolitu i działać promotująco na proces wnikania wodoru, zwłaszcza gdy próbki nie spolaryzowano od razu z zewnętrznego źródła prądu w celu zapobieżenia korozji. Stopień zanieczyszczenia elektrolitu będzie zależał nie tylko

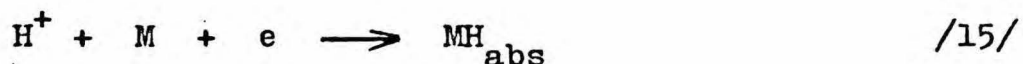
od składu chemicznego i struktury próbki, lecz również od kwasowości elektrolitu, temperatury, mieszania elektrolitu i czasu zanurzenia w nim próbki bez przyłożonej polaryzacji.

Wszystko to powoduje, że wyniki uzyskiwane przez różnych badaczy są często rozbieżne, co uniemożliwia ich właściwą interpretację.

2.1.2.1. Modele procesu wnikania wodoru

Brane są pod uwagę dwa modele, starające się wyjaśnić, w jaki sposób elektrolityczny wodór wnika do wnętrza fazy metalicznej.

Według pierwszego z nich, katodowy wodór wnika do metalu bezpośrednio w postaci protonów, w jednym elementarnym akcie reakcyjnym, bez pośredniego stadium chemisorpcji atomów wodoru na powierzchni elektrody [8-10]



Inny model proponują Bockris i współpracownicy [11-13]. Sądzą oni, że katodowy wodór wnika do metalu w formie atomowej, przechodząc przez stadium pośrednie, którym jest atomowy wodór zaadsorbowany na powierzchni elektrody



Zgodnie z tym modelem szybkość wnikania wodoru powinna wzrastać ze wzrostem stopnia pokrycia powierzchni elektrody atomowym wodorem.

2.1.2.2. Zależności ilościowe wiążące proces wnikania z reakcją wydzielania.

Zostanie rozpatrzony proces przenikania wodoru przez metalową membranę o powierzchni jednostkowej i o grubości L /rys. 1/. Na jednej stronie membrany $/x = 0/$, na skutek jej katodowej polaryzacji w roztworze elektrolitu wydzielą się wodór, który częściowo wnika wgłąb membrany. Niech stężenie wodoru w membranie, bezpośrednio pod jej powierzchnią wejściową, będzie stałe i wynosi $C_{x=0} = C_0 > 0$. Druga, przeciwległa strona membrany jest mniej lub bardziej przepuszczalna dla wodoru, tak że może on wychodzić z membrany na zewnątrz. Wobec tego $C_{x=L} = C_L < C_0$. W wyniku powstałego gradientu stężenia

$$\Delta c = /c_0 - c_L/ > 0 \quad /17/$$

będzie zachodziła dyfuzja wodoru przez membranę.

Przenikanie wodoru przez membranę można traktować jako proces składający się z wielu stadiów przejściowych. Między innymi można wyróżnić:

- 1a/ wnikanie protonów do wnętrza fazy metalicznej - model pierwszy /15/;
- 1b/ przejście zaadsorbowanych atomów wodoru z powierzchni do wnętrza metalu - model drugi /16/;
- 2/ dyfuzję rozpuszczonych atomów lub jonów^{*/} wodoru przez fazę metaliczną;

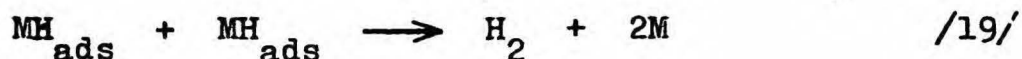
*/ Na ogół przeważa przekonanie, że wodór rozpuszczony w metalach /wodór sieciowy/ istnieje w postaci protonów ekranowanych elektronami. Niektórzy badacze nie wykluczają jednak obecności H^+ , H^- lub też stanów pośrednich między nimi. Oczywiście nie uwzględnia się przy tym wodoru gazowego obecnego w pęcherzach.

- 3/ wychodzenie atomów lub jonów wodoru z wnętrza metalu na powierzchnię wyjściową



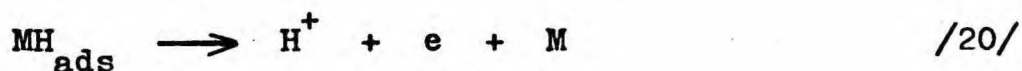
Dalsze losy MH_{ads} zależą od warunków panujących na wyjściowej powierzchni membrany. Przy desorpcji wodoru do atmosfery gazowej mogą zachodzić następujące procesy:

- 4/ rekombinacja zaadsorbowanych atomów w cząsteczki



5/ desorpcja cząsteczek gazowego wodoru z powierzchni. Przy elektrochemicznym utlenianiu wodoru może następować:

- 6/ jonizacja zaadsorbowanych atomów wodoru



Podobnie jak w reakcji wydzielenia wodoru, o szybkości sumarycznego procesu przenikania będzie decydował najwolniejszy spośród wymienionych wyżej procesów częściowych. W stanie ustalonym szybkości wszystkich procesów częściowych będą jednakowe i równe szybkości procesu przenikania. W tej sytuacji aktualne jest pierwsze prawo Ficka

$$P = -D \frac{dC}{dx} \quad /21/$$

gdzie: P - szybkość przenikania /ilość wodoru przechodząca w jednostce czasu w kierunku x przez jednostkowy przekrój membrany/, mole/cm²sek;

D - kinematyczny współczynnik dyfuzji wodoru w metalu, cm^2/sek ;

C - stężenie wodoru w metalu, mole/cm^3 ;

x - odległość, cm.

Całkując powyższe równanie w przedziale od $x = 0$ do $x = L$, przy założeniu, że współczynnik dyfuzji jest stały^{*/}, niezależny od stężenia, otrzymuje się

$$P = \frac{D}{L} (C_0 - C_L) \quad /22/$$

Szybkość przenikania, P, określa się mierząc ilość wodoru wychodzącą z membrany w jednostce czasu. Przy pomiarze klasycznymi metodami, wodór desorbuje do fazy gazowej powodując wzrost ciśnienia^{**/} w przestrzeni o stałej objętości, względnie wzrost objętości tej przestrzeni, gdy utrzymywane jest stałe ciśnienie^{***}. W tych warunkach trudno wykluczyć, choćby niewielkie, pokrycie powierzchni wyjściowej zaadsorbowanym wodorem atomowym. W związku z tym stężenie wodoru rozpuszczonego w membranie, bezpośrednio pod jej powierzchnią wyjściową, nie jest zerowe $(C_L > 0)$. Natomiast w najczęściej obecnie stosowanej metodzie elektrochemicznej [13, 14], wodór wychodzący na powierzchnię wyjściową jest natychmiast utleniany do protonu. Stężenie wodoru na wyjściowej stronie membrany będzie więc równe zero, zerowe będzie również stężenie wodoru rozpuszczonego w membranie bezpośrednio pod jej powierzchnią wyjściową $(C_L = 0)$. W tej sytuacji równanie /22/

*/ Jeżeli $D = \text{const}$, wówczas stały jest również gradient stężenia $dC/dx = -P/D$. Oznacza to, że stężenie zmienia się prostoliniowo w przekroju membrany /rys. 1/.

**/ Początkowe ciśnienie jest zwykle niskie, rzędu 10^{-5} mmHg.

***/ Zwykle ciśnienie atmosferyczne.

gdzie: k_1 , k_2 , k_3 i k_{-3} - stałe szybkości odpowiednich reakcji.

Jeśli ponadto założy się, że procesem determinującym szybkość sumarycznego procesu przenikania jest dyfuzja wodoru we wnętrzu membrany^{*}, to stadium wnikania jako szybsze będzie w stanie quasi-równowagi / \rightleftharpoons /. Można więc zapisać

$$k_3 \theta_H / 1 - \frac{n_o}{n_s} = k_{-3} C_0 / 1 - \theta_H \quad /27/$$

gdzie: θ_H - stopień pokrycia powierzchni metalu atomowym wodorem;

n_o - liczba miejsc /położeń/ międzywęzłowych, bezpośrednio pod powierzchnią, zajętych przez wodór /na cm^3 /;

n_s - liczba miejsc międzywęzłowych dostępnych dla wnikającego wodoru /na cm^3 /.

Zakładając dalej niski stopień pokrycia powierzchni wodorem / $\theta_H \ll 1$ / oraz niski stopień nawodorowania / $n_s \gg n_o$ /, ostateczne równanie można uprościć

$$k_3 \theta_H = k_{-3} C_0 \quad /28/$$

skąd

$$C_0 = \frac{k_3 \theta_H}{k_{-3}} \quad /29/$$

Wstawiając otrzymane wyrażenie na C_0 do równania /25/ otrzymuje się

$$i_p = \frac{DF}{L} \frac{k_3}{k_{-3}} \theta_H \quad /30/$$

^{*}/ Oznacza to, że stężenie wodoru w metalu, bezpośrednio pod powierzchnią wejściową, ustala się natychmiast po uruchomieniu źródła wodoru, to jest w chwili przyłożenia katodowej polaryzacji / $C_0 = \text{const}$ dla $t \geq 0$, gdzie t jest czasem liczącym od momentu spolaryzowania próbki/.

Zatem szybkość przenikania jest proporcjonalna do stopnia pokrycia powierzchni metalu atomowym wodorem.

Stopień pokrycia powierzchni wodorem jest w przypadku żelaza, jak również innych silnie reaktywnych metali, wielkością niezmiernie trudną do określenia. Można go jednak powiązać z gęstością przyłożonego prądu katodowego, i_c . Wobec założonego mechanizmu reakcji wydzielania wodoru, prąd katodowy jest równy prądowi rozładowania jonów hydro-
nowych /ściślej wodorowych/ i wyraża się zależnością

$$i_c = k_1 a_{H^+} / 1 - \theta_H / \exp \left[- \frac{1 - \alpha / F}{RT} \eta \right] \quad /31/$$

gdzie: a_{H^+} - aktywność jonów wodorowych;
 α - współczynnik przejścia reakcji rozładowania;
 η - nadnapięcie.

Dla założonych małych stopni pokrycia θ_H

$$i_c = k_1 a_{H^+} \exp \left[- \frac{1 - \alpha / F}{RT} \eta \right] \quad /32/$$

Z drugiej strony, założenie niskiego stopnia nawodorowania oznacza, że praktycznie wszystkie zaadsorbowane atomy wodoru ulegają rekombinacji. Wobec tego

$$i_c = k_2 \theta_H^2 \quad /33/$$

skąd

$$\theta_H = i_c^{1/2} k_2^{-1/2} \quad /34/$$

Podstawiając otrzymane wyrażenie na θ_H do równania /30/

dochodzi się do zależności

$$i_p = \frac{DF}{L} \frac{k_3}{k_{-3}} k_2^{-1/2} i_c^{1/2} \quad /35/$$

Szybkość przenikania powinna być więc liniową funkcją kwadratowego pierwiastka z gęstości prądu katodowego. Wstawiając w miejsce i_c w ostatnim równaniu wyrażenie /32/ otrzymuje się

$$i_p = \frac{DF}{L} \frac{k_3}{k_{-3}} k_2^{-1/2} k_1^{1/2} a_{H^+}^{1/2} \exp \left[- \frac{(1-\alpha)F}{2RT} \eta \right] \quad /36/$$

Obliczenie z ostatniego równania pochodnej $d\eta/d\ln i_p$, przy kolejnym założeniu: $\alpha = 0,5$, daje

$$\frac{d\eta}{d\ln i_p} = - \frac{4RT}{F} \quad /37/$$

Przechodząc na bardziej praktyczny układ współrzędnych $\eta - \lg i_p$ otrzymuje się

$$\frac{d\eta}{d\lg i_p} = -2,303 \frac{4RT}{F} \cong -0,240 \text{ V/A, w } 25^\circ\text{C} \quad /37a/$$

co oznacza dziesięciokrotny wzrost szybkości przenikania przy wzroście nadnapięcia o 0,240 V. Uwzględniając równanie /30/ można również zapisać

$$\frac{d\eta}{d\ln i_p} = \frac{d\eta}{d\ln \theta_H} = - \frac{4RT}{F} \quad /38/$$

Natomiast wracając do równania /32/ można policzyć pochodną $d\eta/d\ln i_c$ - czyli nachylenie prostej Tafela. Również przy

założeniu, że $\alpha = 0,5$ otrzymuje się

$$\frac{d\eta}{d \ln i_c} = - \frac{2RT}{F} \quad /39/$$

Przechodząc na logarytmy dziesiętne

$$\frac{d\eta}{d \lg i_c} = -2,303 \frac{2RT}{F} \cong -0,120 \text{ V/A, w } 25^\circ\text{C} \quad /39a/$$

co oznacza wzrost nad napięcia o 0,120 V przy dziesięciokrotnym wzroście gęstości prądu katodowego.

Na koniec warto przypomnieć wszystkie kolejne założenia, dzięki którym możliwe było dokonanie względnie prostego, matematycznego opisu procesu wnikania elektrolitycznego wodoru do metalu w powiązaniu z reakcją wydzielania wodoru.

Oto one:

- 1/ $D = \text{const}$;
- 2/ $C_L = 0$;
- 3/ wydzielanie wodoru według mechanizmu: sprzężone rozładowanie-desorpcja chemiczna;
- 4/ $C_0 = \text{const}$ dla $t \geq 0$;
- 5/ $\theta_H \ll 1$;
- 6/ niski stopień nawodorowania metalu;
- 7/ $\alpha = 0,5$.

Liczba upraszczających założeń jest więc bardzo duża, toteż jest mało prawdopodobne, by w warunkach doświadczalnych mogły być wszystkie jednocześnie spełnione.

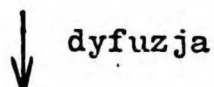
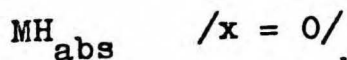
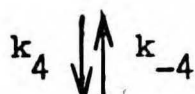
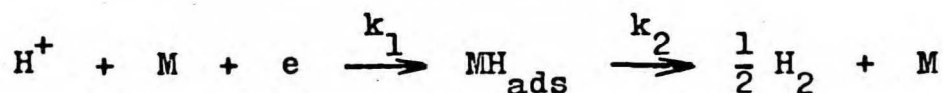
Jeżeli założy się inny mechanizm reakcji wydzielania wodoru, wówczas zależności nad napięcia od gęstości prądu, szybkości przenikania od gęstości prądu oraz szybkości przenikania od nad napięcia będą inne. Mc Breen i Genshaw [15]

wyprowadzili te zależności uwzględniając nie tylko typ mechanizmu reakcji wydzielania wodoru, lecz także typ izotermy adsorpcji wodoru atomowego. Jeżeli bowiem stopień pokrycia powierzchni atomowym wodorem jest niski - można pominąć wzajemne oddziaływanie zaadsorbowanych atomów. Sytuację tę opisuje dobrze izoterma Langmuira. Przy większych stopniach pokrycia trzeba uwzględnić wzajemne oddziaływanie zaadsorbowanych atomów. Taką sytuację lepiej opisuje izoterma Tiomkina. Odpowiednie rezultaty przedstawia poniższa tabela 1.

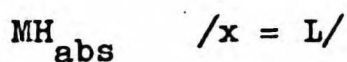
T a b e l a 1 [15]

Mechanizm reakcji wydzielania	$-\frac{d\eta}{d\ln i_c}$		$-\frac{d\eta}{d\ln i_p}$		$i_p = f/i_c/$	
	Langm.	Tiomkin	Langm.	Tiomkin	Langm.	Tiomkin
1. Powolne rozładowanie-szybka desorpcja chemiczna	$\frac{2RT}{F}$	$\frac{2RT}{F}$	0	0	-	-
2. Powolne rozładowanie-szybka desorpcja elektrochem.	$\frac{2RT}{F}$	$\frac{RT}{F}$	$\frac{RT}{F}$	$\frac{RT}{F}$	i_c^{-2}	i_c
3. Szybkie rozładowanie-powolna desorpcja chemiczna	$\frac{RT}{2F}$	$\frac{RT}{F}$	$\frac{RT}{F}$	$\frac{RT}{F}$	i_c	i_c
4. Szybkie rozładowanie-powolna desorpcja elektrochem.	$\frac{2RT}{3F}$	$\frac{RT}{F}$	$\frac{RT}{F}$	$\frac{RT}{F}$	$i_c^{2/3}$	i_c
5. Sprzężone rozładowanie-desorpcja chemiczna	$\frac{2RT}{F}$	$\frac{3RT}{F}$	$\frac{4RT}{F}$	$\frac{3RT}{2F}$	$i_c^{1/2}$	i_c^2
6. Sprzężone rozładowanie-desorpcja elektrochem.	$\frac{2RT}{F}$	$\frac{2RT}{F}$	0	0	-	-

Bockris i współpracownicy [12] analizowali również zależności między szybkością przenikania a prądem katodowym oraz nadnapięciem w przypadku wnikania wodoru bezpośrednio w postaci protonów [15]. Zakładając następującą kolejność procesów zachodzących na elektrodzie:



/40/



gdzie: k_1 , k_2 , k_4 i k_{-4} - stałe szybkości odpowiednich reakcji,

autorzy dochodzą ostatecznie do następujących zależności:

$$\frac{d\eta}{d \ln i_p} = - \frac{RT}{F} \quad /41/$$

i

$$i_p \sim i_c^2 \quad /42/$$

2.1.2.3. Mechanizm reakcji wydzielania i procesu wnikania wodoru w świetle wyników badań doświadczalnych

Zostaną prześledzone kolejno, uzyskiwane doświadczalnie, wartości odpowiednich parametrów elektrochemicznych w odniesieniu do żelaza /stali/.

a. Nachylenie prostej Tafela $/d\eta/d\lg i_c /$

W literaturze spotyka się powszechnie wartość współczynnika b w równaniu Tafela wynoszącą około 0,120 V na dekadę prądu. Wartość ta odpowiada wariantom mechanizmu wydzielania wodoru 1, 2, 5 i 6 dla niskich wartości θ_H oraz wariantom 1 i 6 dla większych stopni pokrycia. Tak więc tylko na podstawie wartości nachylenia linii Tafela nie można rozstrzygnąć, według jakiego mechanizmu przebiega reakcja wydzielania wodoru na żelazie.

b. Zależność szybkości przenikania od gęstości prądu katodowego $/i_p = f/i_c /$

Już w roku 1922 Bodenstein [16] ustalił doświadczalnie prostoliniową zależność szybkości przenikania od pierwiastka kwadratowego z gęstości prądu katodowego. Potwierdzili to Borelius i Lindblom [17], którzy jednak nie obserwowali przenikania wodoru poniżej pewnej, progowej wartości gęstości prądu^{*/}. W późniejszych pracach obserwowano jednak wnikanie wodoru już przy bardzo małych prądach [18, 19].

Raczyński [19] doniósł, że pełny wykres zależności szybkości przenikania od gęstości prądu obejmuje cztery zakresy. Dla bardzo małych gęstości prądu szybkość przenikania jest proporcjonalna do i_c . Następnie obserwuje się

*/ Sugestia progowej gęstości prądu była najprawdopodobniej związana z małą czułością ówczesnych technik pomiarowych. Stosując czułą metodę elektrochemiczną można bez trudu stwierdzić przenikanie wodoru już przy potencjale korozyjnym $/i_c = 0/$.

proporcjonalność między szybkością przenikania i pierwiastkiem kwadratowym z i_c . Przy dalszym wzroście i_c przenikanie rośnie dalej, lecz coraz wolniej, i na koniec, przy znacznych gęstościach prądu, staje się niezależne od i_c .

Również w nowszych pracach znajduje się potwierdzenie liniowej zależności szybkości przenikania od pierwiastka kwadratowego z gęstości prądu, tak w roztworach kwaśnych jak i zasadowych dla średnich wartości i_c , oraz niezależność^{*/} szybkości przenikania od gęstości prądu dla jej dużych wartości [13]. Należy także dodać, że prostoliniową zależność szybkości przenikania od pierwiastka kwadratowego z i_c obserwuje się zarówno w przypadku elektrolitów czystych, jak i zawierających promotory wnikania wodoru [12,20].

Liniowa zależność między szybkością przenikania i pierwiastkiem kwadratowym z gęstości prądu katodowego sugeruje, że reakcja wydzielania wodoru przebiega zgodnie z wariantem 5 oraz że wnikanie wodoru zachodzi zgodnie z modelem /16/.

W literaturze można jednak spotkać rezultaty i wnioski odmienne. Tak np. Jewsiejew [22] stwierdził prostoliniową zależność szybkości przenikania od gęstości prądu w szerokim jej zakresie /dla stali O8KP aż do około 250 mA/cm^2 , dla żelaza Armco do około 200 mA/cm^2 , w roztworze $1 \text{ n H}_2\text{SO}_4$ /. Autor sądzi, iż fakt ten można wyjaśnić przyjmując, że miejsca, którymi wodór wnika do metalu, pokrywają się z miejscami, na których rozładowują się jony wodorowe. Miejsca te są

*/ Niezależność szybkości przenikania od gęstości prądu dla jej dużych wartości można wyjaśnić następującymi czynnikami:

1/ przy wzrastającej polaryzacji osiąga się w końcu graniczne stężenie wodoru na powierzchni katody [21];

2/ przy dużych gęstościach prądu mogą odgrywać rolę czynniki drugorzędne, np. ogrzewanie się membrany, oraz daleko idące zmiany strukturalne we wnętrzu membrany [19];

3/ może zachodzić zmiana mechanizmu usuwania wodoru z powierzchni membrany, gdyż w miarę wzrostu gęstości prądu desorpcja chemiczna przechodzi w elektrochemiczną [13].

niewysyczone i wnikanie wodoru zachodzi w jednym elementarnym akcie reakcyjnym, zgodnie z modelem /15/. Stosownie do powyższego wyjaśnienia, podana przez Bockrisa [12] zależność /42/ nie jest warunkiem koniecznym dla potwierdzenia modelu /15/. Warto tu dodać, iż dotychczas nie stwierdzono doświadczalnie prostej zależności między szybkością przenikania i kwadratem gęstości przyłożonego prądu katodowego.

c. Zależność szybkości przenikania od nadnapięcia

$$/ d\eta / dlg i_p /$$

Dziesięciokrotny wzrost szybkości przenikania przy wzroście nadnapięcia o 0,240 V potwierdzili doświadczalnie Bockris i współpracownicy [12]. Zależność ta obowiązywała zarówno w roztworach czystych, jak i zawierających promotory /KJ, naftalen w 0,1 n H₂SO₄; KCN w 0,1 n NaOH/ oraz inhibitory /waleronitryl, benzonitryl i naftonitryl w 0,1 n H₂SO₄/ procesu wnikania. Przy tym, w przypadku 0,1 n NaOH nachylenie to było aktualne tylko do potencjału około -1,02 V_{NHE}, zaś przy większej polaryzacji szybkość przenikania wzrastała coraz to wolniej. Fakt ten autorzy [12] tłumaczą zmianą mechanizmu reakcji wydzielania - wariant 5 przechodzi w wariant 2 /tabela 1 na str. 20/. Analogiczne zależności podali wcześniej Devanathan i Stachurski [13], którzy badali przenikanie wodoru wydzielanego z roztworów: 0,1 , 0,5 n H₂SO₄ i buforu octanowego o pH = 3,6.

Tak więc , pomijając wysokie polaryzacje, fakty te sugerują, że wydzielanie wodoru przebiega zgodnie z mechanizmem: sprzężone rozładowanie-desorpcja chemiczna, zaś wnikanie wodoru do metalu poprzedza adsorpcja atomów wodoru na powierzchni elektrody.

d. Stopień pokrycia powierzchni atomowym wodorem θ_H .

Pomiary stopnia pokrycia powierzchni żelaza /stali/ zaadsorbowanym wodorem są niezwykle trudne, a uzyskiwane rezultaty wątpliwe. Przyczyną tego jest podatność żelaza na korozję, w wyniku której jego powierzchnia ulega ciągłym i daleko idącym zmianom /rozpuszczanie, tworzenie warstewek tlenkowych lub wodorotlenkowych itp./.

Kim i Wild [23], mierząc stopień pokrycia powierzchni żelaza spolaryzowanej katodowo w roztworze: 0,0001 n NaOH + 0,1 m Na_2SO_4 /pH = 9,5/, uzyskali wartości θ_H zmieniające się od 0,05 do 0,12 przy wzroście gęstości prądu od 0,01 do 0,3 mA/cm². Przy tym zmiana θ_H ze wzrostem nadnapięcia dość dobrze spełniała - przewidywaną teoretycznie dla modelu /16/ wnikania wodoru oraz dla wariantu 5 mechanizmu wydzielania - zależność wyrażoną równaniem /38/.

Z drugiej jednak strony, w literaturze spotyka się dane świadczące o bardzo niskim, zbliżonym do zera stopniu pokrycia w roztworach kwaśnych oraz znacznie większym /rzędu 0,1 + 0,2/ stopniu pokrycia w roztworach zasadowych [24 - 26]. Przy tym θ_H w kwasach maleje ze wzrostem gęstości prądu [24], zaś w roztworach zasadowych jest on złożoną funkcją potencjału [25, 26]. Fakty te przemawiają w pewnym stopniu na korzyść modelu /15/, przyjmującego wnikanie protonów. Gdyby bowiem zaakceptować adsorpcyjny model wnikania /16/, to jak pogodzić powszechnie obserwowany, znacznie większy stopień nawodorowania w roztworach kwaśnych w porównaniu z nawodorowaniem w roztworach zasadowych, ze znacznie niższym stopniem pokrycia powierzchni wodorem w roztworach kwaśnych w porównaniu z zasadowymi? Jednakże jeszcze raz należy podkreślić, że wyniki pomiarów θ_H w odniesieniu do żelaza nie są pewne. Być może za dość wysokie wartości θ_H uzyskiwane w roztworach

zasadowych odpowiedzialne są nie tyle atomy wodoru, co inny rodzaj cząstek /tlenki, wodorotlenki/. Z drugiej strony nie można przypuszczalnie za pomocą obecnych metod pomiarowych wyznaczyć stopień pokrycia wodorem powierzchni żelaza stykającej się z roztworem kwaśnym.

Omówione powyżej wartości odpowiednich parametrów elektrochemicznych / $d\eta/d\lg i_c$, $i_p = f/i_c$ /, $d\eta/d\lg i_p$ i θ_H / dają się pogodzić tak z jednym /15/ jak i z drugim /16/ modelem wnikania wodoru. Wśród badaczy przeważa jednak pogląd, iż aktualny jest raczej model adsorpcyjny /16/, który rzeczywiście w świetle powyższych danych wydaje się być w porównaniu z modelem /15/ bardziej udokumentowany. Są jednakże jeszcze inne fakty doświadczalne, których nie można zignorować, a które przemawiają raczej na korzyść modelu wnikania protonów.

Tak więc wyniki badań procesu wnikania wodoru z fazy gazowej w warunkach cichych wyładowań elektrycznych [27,28] wskazują jednoznacznie, że protony przenikają przez żelazo znacznie szybciej niż atomy wodoru. Śmiałowski i Szklarska-Śmiałowska [29] donieśli, że z roztworów H_2SO_4 w metanolu wodór wnika do żelaza szybciej niż z analogicznych roztworów wodnych. Jeśli się zważy, że stopień solwatacji protonów w roztworach alkoholowych jest niższy niż w roztworach wodnych - to fakt ten świadczy o uprzywilejowanej roli protonów. Nie można więc na razie przyznać zdecydowanej racji któremukolwiek z proponowanych modeli wnikania wodoru.

W tej sytuacji warto podkreślić, że proces wnikania wodoru do metalu wogóle, a elektrolitycznego wodoru do żelaza w szczególności, jest procesem niezwykle złożonym. Na zakres spraw z nim związanych składają się nie tylko czynniki elektro-

chemiczne, lecz również metalofizyczne i katalityczne. Rozpatrywanie procesu wnikania jedynie z punktu widzenia elektrochemii daje niepełny obraz zjawiska i wyciągane wnioski nie muszą być zgodne z rzeczywistością. Ponadto w przypadku żelaza, opieranie się na wynikach pomiarów elektrochemicznych jest tym bardziej niepewne, skoro zwykle nie można ściśle określić ani warunków panujących na granicy faz żelazo/elektrolit, ani stanu samej powierzchni metalu, nie mówiąc już o miejscach na których wodór się adsorbuje i miejscach w których wnika do wnętrza metalu^{*/}.

*/ Jedną z bardziej „eksploatowanych” zależności przy wyciąganiu wniosków odnośnie modelu wnikania wodoru jest zależność szybkości przenikania od gęstości przyłożonego z zewnątrz prądu. Gęstość ta, liczona na geometryczną, a więc nierzeczywistą powierzchnię katody, przedstawia sobą wielkość całkowitego strumienia jonów H_3O^+ lub cząsteczek H_2O rozładowujących się na całej powierzchni. Szybkość przenikania, czyli strumień wnikającego wodoru, będzie oczywiście zależny od tej gęstości prądu, ale zależność ta poza znaczeniem formalnym nie musi być uzasadniona mechanizmem procesu wnikania. Mówiąc bowiem o mechanizmie jakiegoś procesu, ma się na myśli jego przebieg w skali mikro, czyli w miejscach aktywnych. Natomiast gęstością prądu odniesioną do powierzchni geometrycznej można się posługiwać bez zastrzeżeń tylko wtedy, gdy nie zmienia się wielkość powierzchni czynnej elektrody.

2.2. ROLA PROMOTORÓW PROCESU WNIKANIA WODORU

Jak już wspomniano we wstępie niniejszej pracy pewne substancje, obecne w elektrolicie nawet w niewielkich ilościach, mogą znacznie przyspieszać proces wnikania elektrolitycznego wodoru do wnętrza metalu. Podobne zjawisko obserwuje się gdy proces wnikania zachodzi w warunkach cichych wyładowań elektrycznych w rozrzedzonym wodorze. Substancje te określa się mianem „promotorów” wnikania wodoru. Są nimi często substancje mające zarazem zdolność silnego zatrucia heterogennych katalizatorów reakcji uwodorniania związków organicznych, toteż często używa się dla nich nazwy „trucizny katalityczne”.

Promotorami wnikania wodoru są zwłaszcza niektóre pierwiastki V-A /P, As, Sb/ i VI-A /S, Se, Te/ grup układu okresowego. Są także wzmianki co do podobnego, lecz znacznie słabszego działania Hg, Pb, Sn, anionu CN^- , anionów halogenkowych, naftalenu i innych związków organicznych.

Działanie promotorów wnikania wodoru zostało opisane po raz pierwszy już w roku 1926 przez Aleksiejewa i Pożukarowa [30]. Od tamtego czasu zjawisku temu poświęcono bardzo wiele prac, a mimo to nie zostało ono dotychczas należycie wyjaśnione.

Z punktu widzenia niniejszej pracy, celowe będzie omówienie danych literaturowych dotyczących działania promotorów pod kątem następujących zagadnień:

- 1/ aktywna postać chemiczna promotora i związane z tym zagadnieniem warunki środowiska wytwarzającego wodór /np. kwasowość elektrolitu, stężenie promotora w elektrolicie, potencjał elektrody itp./;
- 2/ hipotezy dotyczące mechanizmu działania promotorów;
- 3/ niektóre inne zagadnienia związane z działaniem promotorów.

2.2.1. Aktywna postać chemiczna promotora

Aleksiejew opisując jako pierwsze działanie promotorów wysunął przypuszczenie, że do wnętrza katody może wnikać jedynie wodór powstający w wyniku rozkładu nietrwałych, gazowych wodorków tworzących się na katodzie, jeśli w elektrolicie są obecne związki arsenu, antymonu lub innych promotorów [30, 31].

Istotny wkład do poznania aktywnej postaci promotora wniosły prace Śmiałowskiego i współpracowników. W latach 50-tych Śmiałowski i Szklarska-Śmiałowska [29, 32] jako pierwsi wykazali na drodze doświadczalnej, że istotnie wodorki pierwiastków V-A i VI-A grup mogą odgrywać decydującą rolę w procesie wnikania wodoru. Autorzy ci badali mianowicie wydłużanie się drutów i spiral żelaznych polaryzowanych katodowo w 1 n H_2SO_4 zawierającym domieszki różnych promotorów ^{*/}. Katodowa gęstość prądu wynosiła zwykle 0,036 A/cm². Arsen, antymon, bizmut, selen i tellur były dodane w postaci tlenków, siarka w postaci H_2S , zaś fosfor w postaci PH_3 . Stężenie danego pierwiastka było zawsze większe od stężenia granicznego, tzn. takiego powyżej którego nie obserwowano dalszego wzrostu nawodorowania katody. Stwierdzono prostą zależność pomiędzy wielkością wydłużenia obserwowanego w obecności danej trucizny, odniesionego do jednostki wartościowości, a siłą wiązania wodorku odpowiedniego pierwiastka /tabela 2 na str. 30/. Czyli innymi słowy, zdolność poszczególnych pierwiastków V-A i VI-A grup do przyspieszania

^{*/} Zwiększanie się wymiarów próbki miękkiej stali technicznej podczas nasycania wodorem może być dość czułą metodą pomiaru stopnia nawodorowania.

T a b e l a 2 [29]

Związek	Stała siły wiązania f, mdyn/Å	Graniczne wydłużenie spirali Δl, mm	$\frac{\Delta l}{n}$ ‰/
H ₂	5,76	-	-
H ₂ O	8,41	0	0
NH ₃	7,00	0	0
H ₂ S	4,31	121	60,5
B ₂ H ₆	3,87	0	0
PH ₃	3,47	148	49,3
H ₂ Se	3,31	68	34,0
AsH ₃	2,91	101	37,0
SbH ₃	2,26	84	28,0
H ₂ Te	brak danych	48	24,0
BiH ₃	"	2	0,7

‰/ n - wartościowość danego pierwiastka względem wodoru.

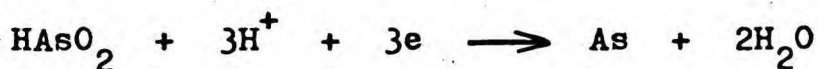
procesu wnikania wodoru jest proporcjonalna do siły wiązania odpowiednich wodorków. Tlen i azot, które z wodorem tworzą wodorki o większej sile wiązania niż wiązanie w cząsteczce wodoru, nie działają promotująco. Najbardziej efektywnym promotorem okazał się siarkowodór, z siłą wiązania wynoszącą około 70% siły wiązania w cząsteczce H₂. Aniony SO₄²⁻ i PO₄³⁻, wykazujące wysoki stopień utlenienia i trwałości, nie ulegały redukcji podczas katodowej polaryzacji i nie wywoływały żadnych efektów.

Angerstein-Kozłowska [33] wykazała, że arsen dodany do 0,4 n H₂SO₄ w postaci As₂O₃ /7,5 mg/l / działa jako pro-

motor jedynie przy potencjałach bardziej ujemnych niż około $-0,4 \text{ V}_{\text{NHE}}$. Począwszy od tego potencjału arsen może się redukować do arsenowodoru. Autorka podaje, że przy tym potencjale ciśnienie cząstkowe gazowego AsH_3 jest rzędu 10^{-7} atm. Natomiast przy potencjałach bardziej dodatnich, a więc również przy potencjale korozyjnym, wnikanie wodoru nie zachodzi, gdyż powierzchnia katody żelaznej pokrywa się w tych warunkach warstewką arsenu wydzielonego elektrolitycznie z roztworu ^{*/}. Warstewka ta chroni w pewnym stopniu metal przed korozją i utrudnia wnikanie wodoru. O podobnym zachowaniu się arsenu w czasie kwasowego wytrawiania żelaza donieśli także inni badacze [34,35].

Przy wyższych wartościach pH /roztwory obojętne i zasadowe/ reakcja wydzielania wodoru zachodzi przez stadium rozładowania cząsteczek wody. Jak już wspomniano, wnikanie wodoru zachodzi w tych warunkach znacznie wolniej niż podczas wydzielania wodoru z roztworów kwaśnych. W przypadku elektrolitów czystych, tzn. nie zawierających domieszki promotora/ów/ lub zanieczyszczeń działających promotująco, mniejsza szybkość wnikania wynika - jak się na ogół sądzi - ze zmiany typu reakcji rozładowania lub zmiany typu reakcji usuwania wodoru

^{*/} Arsen jest początkowo obecny w roztworze w postaci kwasu metaarsenowego HASO_2 . Kwas ten ulega redukcji do As przy potencjale około $+0,25 \text{ V}_{\text{NHE}}$ /lub bardziej ujemnym od niego/ zgodnie z równaniem



Żelazo zanurzone w roztworze kwasu /0,4 n H_2SO_4 / przybiera stacjonarną wartość potencjału około $-0,28 \text{ V}_{\text{NHE}}$, czyli mniej szlachetną od potencjału redukcji HASO_2 . Powyższa reakcja może zatem zachodzić z łatwością na powierzchni korodującego żelaza.

z powierzchni katody. Natomiast w przypadku elektrolitów zawierających promotory dochodzi trzeci czynnik, mianowicie zmiana w oddziaływaniu promotora. Można bowiem przypuszczać, że skoro aktywność promotora związana jest z określoną jego postacią chemiczną /np. z wodorkiem/ i postać ta może przechodzić w inną jeśli zmienia się pH elektrolitu, to również powinna ulec zmianie szybkość procesu wnikania. Mówiąc wprost, jeżeli rzeczywiście najbardziej aktywne są wodorki pierwiastków z grup V-A i VI-A, wówczas powinny wystąpić istotne różnice w przyspieszaniu procesu wnikania przez promotory z grupy V-A /wodorki odpowiednich pierwiastków są trwałe zarówno w roztworach kwaśnych jak i zasadowych/ w porównaniu z promotorami z grupy VI-A /wodorki odpowiednich pierwiastków ulegają w roztworach o wyższych pH znacznej dysocjacji/.

Śmiałowski i Szklarska-Śmiałowska [36] zaobserwowali zarówno w elektrolitach wolnych od arsenu jak i zawierających arsen znacznie większy stopień kruchości /badanej metodą skręcania/ drutów z miękkiej stali w 1 n H_2SO_4 niż w 1 n Na_2SO_4 . Jeszcze niższy stopień kruchości obserwowano w 1 n NaOH.

Angerstein-Kozłowska [37] stwierdziła, że w warunkach ciągłego uzupełniania As_2O_3 w roztworze 1 n KOH można ostatecznie uzyskać taki sam stopień kruchości wodorowej drutu jak w roztworach kwaśnych. Czas potrzebny do osiągnięcia tego efektu jest jednak znacznie dłuższy niż w roztworze H_2SO_4 . Można więc przypuszczać, iż w doświadczeniach w pracy [36], w roztworach: 1 n Na_2SO_4 i 1n NaOH arsen również działał, lecz stężenie jego było w tych warunkach zbyt niskie i w konsekwencji spadek stopnia nawodorowania wynikał ze zmiany reakcji rozładowania lub desorpcji wodoru.

Przy badaniu wpływu gęstości prądu na proces otrzymywania wodorku niklu w czasie elektrolizy w 0,01 n H_2SO_4 z dodatkiem

tiomocznika jako promotora wnikania ^{z/} ustalono, że maksymalną ilość fazy wodorkowej uzyskuje się przy gęstości prądu równej 4 mA/cm^2 . Bardziej wnikliwe badania tego procesu, wykonane za pomocą elektrody dyskowej przez Śmiałowskiego i Szklarską-Śmiałowską [39] wykazały, że podczas polaryzacji katodowej w roztworze: $1 \text{ n Na}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ n H}_2\text{SO}_4$ z dodatkiem dwutlenku selenu lub tiomocznika, wodorek niklu tworzy się jedynie przy gęstościach prądu mniejszych od gęstości prądu granicznego reakcji rozładowania jonów H_3O^+ .

Le Boucher [40] badając kruchość wodorową katod żelaznych występującą podczas elektrolizy roztworu siarkowodoru w 3% roztworze NaCl, zauważył, że maksymalna kruchość i maksymalna ilość pęcherzy wodorowych występuje poniżej pewnej, granicznej gęstości prądu, zależnej od pH roztworu. Autor wyjaśnia ten fakt desorpcją jonów HS^- z powierzchni katody przy bardzo ujemnych potencjałach, jednakże najprawdopodobniej przyczyną obniżenia stopnia nawodorowania w słabo kwaśnych roztworach przy wyższych gęstościach prądu było przekroczenie gęstości prądu granicznego reakcji rozładowania jonów hydronowych.

Systematyczne badania wpływu pH elektrolitu na zachowanie się trucizny katalitycznej i związane z tym nawodorowywanie katody przeprowadzili Newman i Shreir [41]. Badacze ci mierzyli stopień nawodorowania /metodą ekstrakcji próżniowej w temperaturze 300°C / próbek stalowych /REX 539/ uprzednio polaryzowanych katodowo w roztworach buforowanych o różnym pH /1,2 + 13,0/, zawierających różne promotory. Czas nawodorowywania wynosił 24 godziny przy gęstości prądu katodowego

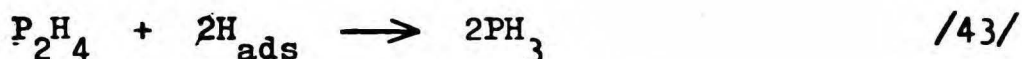
^{z/} Tiomocznik redukuje się w czasie polaryzacji do siarkowodoru.

$0,5 \text{ mA/cm}^2$. Odpowiednie promotory były dodawane w postaci NaAsO_2 , Na_2SeO_3 , Na_2TeO_3 , Na_2S i Ca_3P_2 ^{*/}. Stężenie danej trucizny odpowiadało stężeniu krytycznemu, tzn. takim, powyżej którego absorpcja wodoru przez próbkę praktycznie nie wzrastała /w przypadku arsenu obserwowano nawet nieznaczny spadek zawartości wodoru w próbce polaryzowanej w roztworze zawierającym truciznę w stężeniu większym od krytycznego/.

Uzyskane przez autorów [41] rezultaty wskazują, że dla wszystkich przypadków, w tym również dla roztworów czystych, stężenie wodoru w próbkach stali najpierw wzrasta ze wzrostem pH, osiągając maksimum przy tzw. pH krytycznym, po czym, przy dalszym wzroście pH, maleje. Spadek ten jest w przypadku S, Se i Te znacznie bardziej gwałtowny niż w przypadku As. Ponadto wartości pH, przy których obserwuje się spadek stopnia nawodorowania w przypadku S, Se i Te, całkiem dobrze zgadzają się z obliczonymi wartościami pH odpowiadającymi znacznej dysocjacji odpowiednich wodorków $\text{H}_2\text{X} \rightleftharpoons \text{HX}^- + \text{H}^+$, gdzie $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ /. Biorąc pod uwagę również fakt, że arsenowódór jest trwały w całym badanym zakresie pH, autorzy dochodzą do wniosku, że najsilniejszym promotorem jest wodorek. Co więcej stwierdzono, że ze wzrostem siły wiązania danego wodorku rośnie stopień nawodorowania próbki. Tym samym została potwierdzona analogiczna zależność podana wcześniej przez Śmiałowskiego [29]. Fosfor zachowywał się w pewien sposób nietypowo, tzn. spadek stopnia nawodorowania próbki po przekroczeniu krytycznej wartości pH był bardziej gwałtowny niż w przypadku arsenu,

^{*/} NaAsO_2 , Na_2SeO_3 i Na_2TeO_3 podczas katodowej polaryzacji redukują się na elektrodzie do odpowiednich wodorków. Natomiast Na_2S i Ca_3P_2 rozkładają się w roztworach kwaśnych również dając odpowiednie wodorki.

co było dość nieoczekiwane z uwagi na to, iż PH_3 podobnie jak i AsH_3 są dość trwałe w całym badanym zakresie pH. Autorzy [41] tłumaczą ten fakt możliwością występowania dwóch wodorków fosforu: PH_3 i P_2H_4 . W wyniku przebiegu reakcji



mógłby być dodatkowo usuwany zaadsorbowany na powierzchni katody wodoru - co w efekcie prowadziłoby do mniej intensywnego nawodorowywania. Jeśli idzie o występowanie charakterystycznego maksimum na krzywej zależności ilości wodoru zaabsorbowanego przez próbkę od pH elektrolitu, gdy nie ma w nim promotora, to fakt ten skłania autorów do wniosku, iż cząsteczki wody mogą same w słabym stopniu przyspieszać wnikanie wodoru.

Stosując elektrodę dyskową Szklarska-Śmiałowska i współpracownicy [42] badali szybkość przenikania wodoru przez membrany ze stopu Fe-5%Ni polaryzowane katodowo w roztworze 0,1 n Na_2SO_4 zakwaszonym H_2SO_4 do pH = 2,6 i zawierającym promotory z grupy V-A / As_2O_3 i Sb_2O_3 / oraz z grupy VI-A / SeO_2 i tiomocznik/. Okazało się, że po przekroczeniu gęstości prądu granicznego reakcji rozładowania jonów H_3O^+ , szybkość przenikania w przypadku siarki i selenu gwałtownie spada do bardzo niskiej wartości, podczas gdy w przypadku arsenu i antymonu spadek ten jest nieporównywalnie mniejszy. Wyniki te są zgodne ze zmianami trwałości odpowiednich wodorków w zależności od pH elektrolitu ^{*/}.

^{*/} Wartość pH w głębi elektrolitu była stała /pH = 2,6/. O przebiegu procesów na elektrodzie decyduje oczywiście wartość lokalna, tzn. wartość przy powierzchni elektrody. Wartość ta rosła w miarę wzrostu gęstości prądu, gdyż badany roztwór nie był buforowany.

Do analogicznych rezultatów prowadzą pomiary kruchości wodorowej drutów stalowych polaryzowanych w roztworze $0,1 \text{ n Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ /pH = 2,6/ z dodatkiem As_2O_3 i SeO_2 jako promotorów wnikania [43].

Pomiary pojemności warstwy podwójnej na żelazie w roztworach $0,1 \text{ n H}_2\text{SO}_4$ i $0,1 \text{ n NaOH}$ zawierających dodatek $10 \text{ mg As}_2\text{O}_3/1$ wskazują na silną adsorpcję jakiegoś lotnego związku, przypuszczalnie AsH_3 , właśnie w tych obszarach potencjałów, w których obserwuje się równocześnie intensywne wnikanie wodoru [44].

Omówione dotychczas prace pozwalają przypuszczać, że wodorki odpowiednich pierwiastków grup V-A i VI-A odgrywają decydującą rolę w przyspieszaniu procesu wnikania elektrolitycznego wodoru do wnętrza fazy metalicznej. Jednakże w literaturze można spotkać również poglądy odmienne.

Radhakrishnan i Shreir [20] badali przenikanie wodoru przez stalowe membrany polaryzowane katodowo w roztworze $0,1 \text{ n H}_2\text{SO}_4$ z dodatkiem różnych promotorów /As, Se, Te, S/. Arsen dodany do elektrolitu w postaci NaAsO_2 okazał się najaktywniejszym spośród badanych promotorów. Natomiast gazowy arsenowódor, wytwarzany na zewnątrz i przepuszczany przez roztwór poddawany elektrolizie, nie zwiększał szybkości przenikania. Fakt ten jest sprzeczny z hipotezą o aktywnych wodorkach[⊗], jak również z innymi spostrzeżeniami, które wskazują, że gazowy fosforowódor [29,45] i gazowy siarkowódor [46] są silnymi promotorami.

Kliaczko i Starczak [47] badali nawodorowywanie stali

⊗/ Należy w tym miejscu nadmienić, że w późniejszej, już omówionej pracy [41], Shreir podtrzymuje hipotezę o aktywnych wodorkach.

polaryzowanej katodowo $i_c = 100 \text{ mA/cm}^2$ w roztworach 10% H_2SO_4 i 25% NaOH z dodatkiem 1 mg Na_2S /l lub 2 mg As_2O_3 /l jako promotorów wnikania. Badacze ci uzyskali większy stopień nawodorowania próbek stalowych w obecności Na_2S niż w obecności As_2O_3 i to nie tylko w roztworze kwaśnym, lecz również i zasadowym. Wynik ten pozostaje również w sprzeczności z hipotezą o aktywnych wodorkach.

Ostatnio McCright i Staehle [48] wyrazili pogląd, że wnikanie wodoru do stali polaryzowanej katodowo w elektrolicie zawierającym jony AsO_2^- nie zależy od tworzenia się arsenowodoru. Pogląd ten autorzy opierają na uzyskanej doświadczalnie zależności tzw. efektywności przenikania od potencjału katody. Otóż efektywność przenikania według definicji autorów ξ przyjmowała większe wartości w zakresie potencjałów, przy których termodynamicznie trwał postać chemiczną jest elementarny arsen, nie zaś arsenowódor. To skłania autorów do przypuszczenia, że elementarny arsen może przyspieszać nawodorowywanie katody stalowej w większym stopniu niż arsenowódor.

Reasumując powyższe dane literaturowe można stwierdzić, że wśród badaczy nie ma całkowitej zgodności co do postaci chemicznej promotora, w której jest on najbardziej aktywny.

ξ / Efektywność przenikania definiowana była stosunkiem

$$\xi = i_p / i_c$$

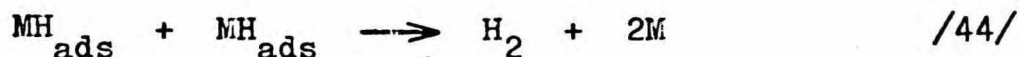
gdzie: i_p - szybkość przenikania;
 i_c - gęstość prądu katodowego.

2.2.2. Pr z y p u s z c z e n i a c o d o m e c h a - n i z m u d z i a ł a n i a p r o m o t o r ó w

Hipotezy starające się wyjaśnić mechanizm działania promotorów procesu wnikania wodoru do wnętrza metalu są liczne i różniące się znacznie między sobą.

Poza podaną już w p. 2.2.1 hipotezą Aleksiejewa [30,31] o wnikaniu do metalu wodoru pochodzącego z nietrwałych wodorków arsenu, antymonu itp., z wcześniejszych hipotez należy przytoczyć hipotezę wysuniętą przez Połukarowa [49,50], wiążącą działanie promotorów z powstawaniem przy katodzie ujemnie naładowanych cząstek koloidalnych As, Se, Te, S. Cząstki te niosą ze sobą w zewnętrznej warstwie zdehydratowane protony, które w określonych warunkach mogą, według koncepcji cytowanego autora, przeskakiwać na powierzchnię elektrody i wnikać do jej wnętrza. Hipotezę tę odrzuca Alikin [51], który stymulujące działanie As i Se na proces nawodorowywania wyjaśnia powstawaniem trwałych półjonowo-półkowalentnych połączeń między atomami arsenu /lub selenu/ i atomami żelaza. Według hipotezy Trapnella [52] wodorki arsenu, fosforu, podobnie jak amoniak, tworzą z metalem powierzchniowy związek kowalentny, z którego wodór może częściowo wnikać do wnętrza metalu.

Promotory z jednej strony przyspieszają proces wnikania wodoru, z drugiej strony - jak się przypuszcza - zatrzymują /hamują/ rekombinację zaadsorbowanych atomów wodoru



Okres istnienia zaadsorbowanych atomów wodoru w obecności takiej trucizny może być znacznie dłuższy, co prowadzi do

wzrostu stopnia pokrycia powierzchni metalu wodorem θ_H i w rezultacie do bardziej intensywnego wnikania wodoru do metalu. Pogląd ten jest reprezentowany przez wielu badaczy [20,29,53-55]. Wymaga on równocześnie akceptacji modelu /16/ wnikania wodoru.

Jak wykazały badania Palczewskiej [28] nad zachowaniem się trucizny katalitycznej H_2S w warunkach cichych wyładowań elektrycznych w atmosferze rozrzedzonego wodoru gazowego, trucizna zdaje się nie tyle hamować reakcję rekombinacji atomów wodoru, ile przede wszystkim reakcję dejonizacji protonów



W wyniku hamowania tej reakcji zwiększa się aktywność protonów oraz ich zdolność do wnikania wgłąb metalu.

Niektórzy badacze wiążą działanie promotorów z ich oddziaływaniem na wiązanie $M-H_{ads}$.

Tak więc Shuler i Laidler [56] sugerują, że promotory zwiększają siłę wiązania $M-H_{ads}$. Dzięki temu może wzrosnąć stopień pokrycia powierzchni atomowym wodorem, co w konsekwencji miałyby prowadzić do wzrostu szybkości wnikania wodoru, a więc i szybkości przenikania przez membranę. Jednakże szybkość przenikania wodoru przez membranę zależy nie tylko od θ_H , lecz również od stałych szybkości reakcji absorpcji $/k_3/$ i reakcji desorpcji $/k_{-3}/$ - co wyraża równanie /30/. Należałoby więc założyć niezmienność stałych k_3 i k_{-3} . Jednak zmiana siły wiązania $M-H_{ads}$ może zmieniać powyższe stałe szybkości i wówczas ewentualny wzrost szybkości przenikania nie musi wynikać ze wzrostu θ_H .

Inni badacze zajmują stanowisko wręcz odwrotne. Koboziw i Montblanowa [57] sądzą, że promotory zmniejszają siłę wiązania $M-H_{ads}$, co przy założeniu, że najpowolniejszym stadium w reakcji wydzielania wodoru jest desorpcja chemiczna prowadzi do wzrostu szybkości wnikania wodoru. Podobny pogląd wyraża również Bagockaja [8].

Bockris i współpracownicy [12] uważają, że obniżanie przez truciznę katalityczną siły wiązania $M-H_{ads}$ może tłumaczyć wzrost szybkości wnikania wodoru również wtedy, kiedy reakcja wydzielania przebiega zgodnie z mechanizmem: sprzężone rozładowanie-desorpcja chemiczna, który to mechanizm w odniesieniu do żelaza autorzy uważają za obowiązujący. Swoją koncepcję autorzy ilustrują rysunkiem przedstawiającym schematycznie zmiany energii potencjalnej w czasie adsorpcji i absorpcji wodoru /rys. 2/. Krzywa ABC reprezentuje fizyczną adsorpcję cząsteczek H_2 , krzywa DEF odpowiada chemisorpcji atomów H, zaś krzywa KLM absorpcji atomów H w oktaedrycznych lukach bezpośrednio pod powierzchnią metalu. Krzywa GHJ reprezentuje zmiany energii przy chemisorpcji atomów H w przypadku, gdy energia wiązania $M-H_{ads}$ /W/ jest obniżona o wartość ΔW . Szybkość przenikania wodoru przez membranę przy danej gęstości prądu katodowego, i_c , określa równanie /35/. Nowej sytuacji, gdy energia wiązania $M-H_{ads}$ jest obniżona o ΔW odpowiada szybkość przenikania, i'_p , wyrażona równaniem

$$i'_p = \frac{DF}{L} \frac{k'_3}{k'_{-3}} k_2^{-1/2} i_c^{1/2} \quad /46/$$

gdzie: k'_2 , k'_3 i k'_{-3} - stałe szybkości odpowiednich reakcji w nowych warunkach.

Przez porównanie równań /35/ i /46/ otrzymuje się

$$\frac{i'_p}{i_p} = \frac{k'_3}{k_3} \frac{k_{-3}}{k'_{-3}} \left[\frac{k_2}{k'_2} \right]^{1/2} \quad /47/$$

Opierając się na modelu adsorpcji i absorpcji przedstawionym na rys. 2 autorzy [12] podają następujące zależności stałych szybkości odpowiednich reakcji od wartości ΔW :

$$k'_3 = k_3 \exp \frac{\alpha \Delta W}{RT} \quad /48/$$

$$k'_{-3} = k_{-3} \exp \frac{(\alpha - 1) \Delta W}{RT} \quad /49/$$

$$k'_2 = k_2 \exp \frac{2\beta \Delta W}{RT} \quad /50/$$

gdzie: α, β - nachylenia krzywych energii potencjalnej w punktach przecięcia.

Z równań /47/ i /48-50/ wynika, że

$$\frac{i'_p}{i_p} = \exp \frac{(1 - \beta) \Delta W}{RT} \quad /51/$$

Tak więc, gdy $\beta < 1$, zmniejszenie energii wiązania $M-H_{ads}$ o ΔW prowadzi do wzrostu szybkości przenikania. Promotujący wpływ jonów J^- i CN^- oraz naftalenu na wnikanie wodoru do żelaza autorzy [12] tłumaczą właśnie zmniejszeniem przez te substancje energii wiązania $Fe-H_{ads}$. Interesujące jest, jak mimo różnej ich natury, substancje te działają w tym samym kierunku. Otóż zdaniem badaczy w przypadku jonu J^-

może to wynikać z następujących trzech czynników /ewentualnie ich kombinacji/:

a. Z oddziaływania elektrostatycznego jonu J^- z H^- , jeśli się przyjmie, że wiązanie $Fe-H_{ads}$ jest spolaryzowane i skierowane biegunem ujemnym w kierunku elektrolitu ~~*/~~.

b. Z oddziaływania jonu J^- z elektronami z niewypełnionej podpowłoki d żelaza ~~**/~~.

c. Z adsorpcji jonów J^- , która może zachodzić na miejscach uprzywilejowanych dla przebiegu reakcji wydzielania wodoru, tzn. na miejscach, którym odpowiada duża wartość W. Wobec tego rozładowanie będzie zachodziło z konieczności na innych miejscach, którym odpowiada mniejsza energia wiązania $Fe-H_{ads}$.

Podobnie można by wytłumaczyć działanie jonu CN^- . Natomiast zmniejszanie siły wiązania $Fe-H_{ads}$ przez naftalen autorzy tłumaczą oddziaływaniem elektronów wiązania π w cząsteczce naftalenu z elektronami z podpowłoki d w żelazie.

Nitryle aromatyczne /benzonitryl, naftonitryl i waleronitryl/ okazały się inhibitorami procesu wnikania wodoru. Fakt ten autorzy [12] przypisują adsorpcji ich cząsteczek w pozycji pionowej. W związku z tym zwiększa się grubość warstwy podwójnej i zostaje zredukowane oddziaływanie elektronów π z elektronami powłoki d żelaza. Zdaniem autorów warstwa zaadsorbowanych cząsteczek nitryli utrudnia również dojście jonów H_3O^+ do powierzchni metalu ~~***/~~. Powoduje to wzrost

~~*/~~ W przypadku Pt orientację taką podali Frumkin i Szłygin [58]

~~**/~~ Wynika to z wcześniejszej pracy Bockrisa i Conwaya [59].

~~***/~~ Ten aspekt zgodny jest z poglądem podanym przez Śmiałowskiego [60,61] odnośnie działania sulfotlenku dwubenzylowego /a właściwie siarczku dwubenzylowego/ jako silnego inhibitora korozji żelaza oraz wnikania wodoru w kwasach. Rozładowanie jonów H_3O^+ nie zachodzi w tych warunkach bezpośrednio na powierzchni metalu, lecz na granicy faz pomiędzy zaadsorbowaną warstwą inhibitora a elektrolitem. W efekcie szybkość wnikania wodoru znacznie się zmniejsza.

energii aktywacji reakcji rozładowania, wzrost nad napięcia, spadek stopnia pokrycia powierzchni metalu atomami żelaza i w efekcie spadek szybkości przenikania.

Newman i Shreir [41] sądzą, że trucizna katalityczna, a ściślej mówiąc odpowiedni wodorek, zmniejsza siłę wiązania Fe-H_{ads} tym bardziej, im silniejsze jest wiązanie w wodorku odpowiedniego pierwiastka. Tym autorzy tłumaczą wzrost stopnia nawodorowania katody stalowej ze wzrostem siły wiązania wodorku.

Na oddziaływaniu cząstek promotora na elektrony powierzchniowych atomów metalu oparta jest hipoteza przypuszczalnego mechanizmu działania promotora na proces wnikania wodoru podana przez Śmiałowskiego i Szklarską-Śmiałowską [39], którą schematycznie ilustruje rys. 3. Chemisorpcja promotora na powierzchni katody powoduje odkształcenie orbitali po których krążą elektrony w powierzchniowych atomach metalu. Jeżeli normalnie pola elektryczne atomów w sieci krystalicznej metalu mają symetrię zbliżoną do kulistej /rys. 3a/, to silna chemisorpcja promotora może powodować deformację odnośnych pól w kierunku symetrii zbliżonej do eliptycznej /rys. 3b/. Wskutek tego może ulec zmniejszeniu bariera energetyczna utrudniająca wnikanie protonów do wnętrza fazy metalicznej ^{*}/. Efekt ten może być oczywiście mały, jednak

^{*}/ Mogą być dwa możliwe sposoby rozładowania jonu H^+ na granicy faz elektrolit/metal, co schematycznie przedstawiają strzałki 1 i 2 zaznaczone na rys. 3b:

- 1 - wyjście elektronów z katody i wytworzenie atomów wodoru na zewnątrz fazy metalicznej;
- 2 - wnikanie protonów do fazy metalicznej połączone z natychmiastową absorpcją równoważnej ilości elektronów dostarczanych ze źródła prądu.

Autorzy [39] przypuszczają, że w przypadku roztworów kwaśnych dominuje sposób 2.

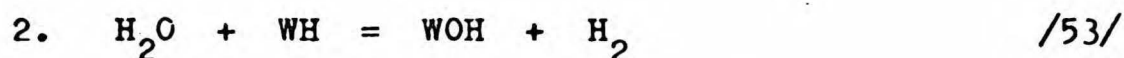
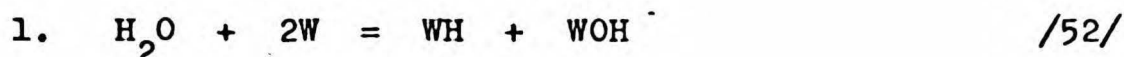
wystarczający na to, by tak niewielkie cząstki jakimi są protony miały ułatwioną drogę.

Ostatnie badania nad mechanizmem chemisorpcji na naparowanych filmach metali doprowadziły do odkrycia tzw. korozyjnej chemisorpcji, polegającej na daleko idących zmianach nie tylko samej powierzchni, ale również i wnętrza metalu /wychodzenie dyslokacji na powierzchnię, wzbogacanie się warstw przypowierzchniowych w jedne składniki a zubożanie w drugie, inne defekty struktury/. Tak np. chemisorpcja tlenku węgla na stopie Pt-Au, zachodząca w temperaturze pokojowej, powoduje przegrupowanie atomów Pt i Au w filmie stopu - warstwy przypowierzchniowe wzbogacają się w platynę. Wynika to z faktu, że cząsteczki CO są silniej przyciągane przez atomy Pt niż przez atomy Au [62]. Wydaje się prawdopodobne, że podobne zjawisko może zachodzić na powierzchni katody, gdy adsorbują się na niej cząstki promotora. Może to mieć istotny wpływ na proces wnikania wodoru.

Można wreszcie wyrazić przypuszczenie, że przyspieszający wpływ wodorków V-A i VI-A grupy na proces wnikania wodoru do metali pozostaje w związku z dysocjacyjną chemisorpcją. Od dawna mianowicie wiadomo, że duże siły adsorpcji działające na czystej powierzchni metali mają tak duże natężenie, że powodują niekiedy rozkład zaadsorbowanych cząsteczek. Tak np. Suhrman i jego współpracownicy [63] stwierdzili, że na cienkich filmach żelaza, napylnych w wysokiej próżni, cząsteczki wody w temperaturze 77°K częściowo rozkładają się na H i OH. nierozłożone cząsteczki wody adsorbują się na powierzchni żelaza w ten sposób, że dodatnie bieguny ich dipoli odwrócone są od metalu na zewnątrz. Jeżeli film żelaza,

pokryty kilkucząsteczkową warstwą wody, ogrzeje się do temperatury 273⁰K, to powstaje związek powierzchniowy i wodór ulega odszczepieniu. Część wydzielonego wodoru zostaje zaadsorbowana na powierzchni filmu żelaza, którego opór elektryczny przy tym się zmniejsza.

Imai i Kemball [64] przyjmują, że reakcje zachodzące w temperaturze pokojowej na czystej powierzchni wolframu przebiegają w zetknięciu z parą wodną w następujących dwóch stadiach:



Według Waclawskiego i Hugheya [65], zauważalny przebieg stadium 2 rozpoczyna się dopiero po osiągnięciu dostatecznego stopnia pokrycia powierzchni metalu rodnikami OH w stadium 1.

Jak wiadomo, rozpuszczalność wodoru w wolframie jest znikoma, toteż w tym przypadku nie można się spodziewać wnikania atomów wodoru do wnętrza fazy metalicznej. Natomiast dla żelaza Wei i Simmons [66] wyrażają przypuszczenie, że dysocjacyjna chemisorpcja wody pociąga za sobą nawodorowanie metalu, stając się przyczyną pęknięcia statycznie lub dynamicznie naprężonych elementów ze stali o wysokiej wytrzymałości.

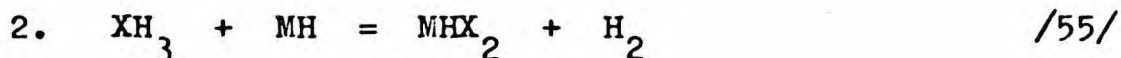
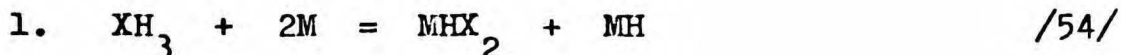
Jak już podano, Newman i Shreir [41] również przypuszczają, że woda ma zdolność przyspieszania procesu wnikania wodoru do żelaza.

Według Robertsa i Rossa [67], chemisorpcja gazowego H₂S na żelazie przebiega już w temperaturze 193⁰K z niezmiernie dużą szybkością. Przy większych stopniach pokrycia

niż 0,7 obserwuje się w tej temperaturze desorpcję wodoru. Cytowani badacze przyjmują, że zaadsorbowane atomy H, powstające w wyniku dysocjacji siarkowodoru, pozostają w metastabilnym stanie względem gazowego H₂.

Metodą dyfrakcji powolnych elektronów Perdereau i Oudar [68] wykazali, że oddziaływanie siarkowodoru na różne ściany kryształu niklu powoduje rozpad cząsteczek H₂S i adsorpcję jonów S²⁻, które obsadzają co drugi powierzchniowy atom niklu. W temperaturze pokojowej powstaje ostatecznie dwuwymiarowa warstwa siarczku niklu. Autorzy nie wypowiadają się na temat tego, co się dzieje z odszczepionymi atomami H.

Według Haywarda [69] dysocjacyjna chemisorpcja takich wodorków jak NH₃, PH₃ i AsH₃ zachodzi w następujących dwóch stadiach:



Dotychczasowe badania dysocjacyjnej chemisorpcji różnych cząsteczek gazowych zostały wykonane w daleko posuniętej próżni oraz przy użyciu metod fizycznych nie pozwalających na śledzenie ewentualnego wnikania wodoru do metali. Wykonawcy odnośnych badań stoją zwykle na stanowisku, że wodór ulega bądź to adsorpcji na powierzchni metalu, bądź też uchodzi w postaci gazowej. Natomiast Hayward [69] i niektórzy inni badacze [66] wyrażają pogląd, że część wodoru powstającego w wyniku dysocjacji może się przedostawać do wnętrza fazy metalicznej.

Tak więc poglądy odnośnie mechanizmu działania promotorów procesu wnikania wodoru są liczne, różnorodne, a nawet wręcz kontrowersyjne. Nie jest to jednak dziwne, skoro nie jest dostatecznie poznany ani mechanizm reakcji wydzielania wodoru na żelazie, ani mechanizm procesu wnikania wodoru w przypadku elektrolitów czystych. Obecność trucizny katalitycznej w układzie niewątpliwie jeszcze bardziej komplikuje przebieg tych procesów. A jak można było zauważyć, różne hipotezy, starające się wyjaśnić działanie promotorów, wymagają przyjęcia określonego mechanizmu reakcji wydzielania i określonego modelu procesu wnikania wodoru. Takie postępowanie nie może prowadzić do zupełnego wyjaśnienia interesujących problemów. Z drugiej strony, w sytuacji gdy informacje są skąpe, każda przesłanka, czy to eksperymentalna, czy też teoretyczna może się przyczynić do lepszego poznania mechanizmu zjawiska.

2.2.3. Niektóre inne zagadnienia związane z działaniem promotorów

a. Wpływ promotorów na szybkość reakcji wydzielania wodoru

Rozpatrując to zagadnienie należy zaznaczyć na wstępie, że przez szybkość reakcji wydzielania wodoru będzie rozumiana szybkość z jaką rozładowują się jony hydronowe lub cząsteczki wody - czyli szybkość wyrażona gęstością prądu katodowego, i_c . Szybkość sumarycznej reakcji wydzielania wodoru jest oczywiście określona szybkością przebiegu najpowolniejszego ze stadiów pośrednich, którym wcale nie musi być reakcja rozładowania. W stanie ustalonym, oraz gdy do katody nie wnika wodór, szybkości wszystkich etapów pośred-

nich są jednakowe. Jednak w przypadku gdy zachodzi wnikanie wodoru do metalu, szybkość desorpcji chemicznej lub ewentualnie elektrochemicznej musi być odpowiednio mniejsza. Zatem w obecności promotora, gdy ilość wnikającego wodoru może być znaczna, istotne jest właśnie to, że nie utożsamia się szybkości reakcji wydzielania wodoru z szybkością wydzielania wodoru gazowego /cząsteczkowego/ - czyli z szybkością desorpcji chemicznej lub elektrochemicznej. Przy takim bowiem ujęciu każda substancja przyspieszająca wnikanie wodoru do wnętrza katody jednocześnie działa hamująco na szybkość wydzielania wodoru cząsteczkowego.

Wracając do istoty zagadnienia, wpływ trucizny katalitycznej na szybkość reakcji wydzielania wodoru można sprowadzić do jej wpływu na nad napięcie, które jak wiadomo związane jest z najpowolniejszym etapem sumarycznej reakcji. Niestety, tak jak nie jest dostatecznie znany mechanizm działania promotorów w procesie wnikania, tak również nie jest znany bliżej mechanizm oddziaływania odnośnych promotorów na reakcję wydzielania wodoru. Zresztą odnosi się to w zasadzie do wszystkich substancji adsorbujących się na powierzchni elektrody i wpływających na szybkość zachodzących na niej procesów. Można jedynie przypuszczać, że adsorpcja jonów i cząsteczek polarnych czy też niepolarnych może zmieniać strukturę elektrycznej warstwy podwójnej /w szczególności wpłynie to na potencjał dyfuzyjnej części warstwy podwójnej/, energię wiązań $H_{ads}-H_{ads}$ i $M-H_{ads}$, liczbę aktywnych miejsc na powierzchni elektrody itp.. Wszystkie te czynniki mogą wpływać na nad napięcie reakcji wydzielania wodoru [70].

Według Bockrisa i Conwaya [71] takie substancje jak: As_2O_3 , $HgCl_2$, CO , CS_2 , KCN , H_2S silnie podwyższają nad napięcie reakcji wydzielania wodoru.

Angerstein-Kozłowska [33] stwierdziła, że dodatek As_2O_3 /7,5 mg/l / do 0,4 n H_2SO_4 silnie obniża gęstość prądu korozyjnego drutów stalowych i podwyższa nadnapiecie wydzielania wodoru. Ponadto autorka zauważyła, że poczynając od potencjału około $-0,4 V_{\text{NHE}}$, tzn. od momentu przy którym arsen redukuje się do arsenowodoru i metal zaczyna silnie pochłaniać wodór, nachylenie krzywej potencjał-gęstość prądu silnie maleje /czyli maleje wzrost nadnapiecia/, przyjmując wartość zaledwie około $0,025 + 0,030 V$ na dekadę prądu. Jeśli w elektrolicie nie było trucizny, nachylenie wynosiło około 0,09. Podczas szybkiego zmniejszania gęstości prądu, tzn. gdy metal zawierał nadwyżkę wodoru w stosunku do stanu stacjonarnego, zarówno w elektrolicie zawierającym As_2O_3 jak i w elektrolicie czystym, nachylenia linii Tafela były zbliżone i wynosiły około $0,09 V_{\text{NHE}}$ na dekadę prądu. Autorka porównując uzyskane krzywe polaryzacyjne z obserwowaną równocześnie kruchością wodorową drutów stalowych wnioskuje, że istnieje wyraźna zależność pomiędzy potencjałem spolaryzowanej katody i stopniem jej impregnacji wodorem. Innymi słowy, względne obniżenie nadnapiecia poczynając od potencjału $-0,4 V_{\text{NHE}}$ nie jest związane z działaniem trucizny.

Systematyczne badania przebiegu krzywych polaryzacji katod stalowych w 0,1 n H_2SO_4 zawierającym SeO_2 , TeO_2 , As_2O_3 i SbCl_3 przeprowadził Biełogłazow [72]. W zakresie średnich gęstości prądu katodowego $/i_c > 1 + 2,5 \text{ mA/cm}^2$, zależnie od rodzaju trucizny/ arsen i antymon podwyższały, zaś selen i tellur obniżały nadnapiecie wydzielania wodoru. Interesujące jest również, że w przypadku arsenu i antymonu, po osiągnięciu odpowiednio potencjałów około $-0,4 V_{\text{NHE}}$ /As/ i $-0,65 V_{\text{NHE}}$ /Sb/, nachylenie linii Tafela maleje. W przypadku arsenu, ze względu na to, że zmniejszenie nachylenia zaczyna

się już przy stosunkowo niedużej polaryzacji i jest znaczne dla $i_c > 50 \text{ mA/cm}^2$ nad napięcie wydzielania wodoru w czystym roztworze jest większe niż w roztworze zawierającym dodatek As_2O_3 . W pomiarach tych autor stosował znaczne stężenia badanych promotorów - od kilku do 100 mg SeO_2 , As_2O_3 i $\text{SbCl}_3/1$ oraz 7 mg $\text{TeO}_2/1$ - i obserwował pokrywanie się katody osadem elementarnego Se, Te, As i Sb.

McCright i Staehle [48] uzyskali znaczne podwyższenie nad napięcia podczas polaryzacji próbek stalowych w roztworze 0,1 n H_2SO_4 oraz w roztworze buforu octowego /pH = 4,5/ zawierających dodatek NaAsO_2 . Przy tym, szczególnie w roztworze buforu octowego, obserwowano charakterystyczne zmniejszenie nachylenia linii Tafela.

Hudson i Stragand [35] donieśli, że dodatek 1 mg $\text{As}_2\text{O}_3/1$ do roztworu 2 n H_2SO_4 znacznie przyspiesza korozję próbek z miękkiej stali, podczas gdy domieszka więcej niż 4 mg $\text{As}_2\text{O}_3/1$ powoduje hamowanie korozji.

b. Inhibicyjne działanie trucizn katalitycznych na proces wnikania wodoru

W pewnych warunkach substancje uważane za promotory wnikania wodoru mogą działać w kierunku przeciwnym, tzn. utrudniać absorpcję wodoru przez metal.

Hudson i Stragand [35] podają, że podczas wytrawiania próbek z niskowęglowej stali w 2 n kwasie siarkowym dodatek do elektrolitu As_2O_3 w ilości do 4 mg/1 nie zmienia wyraźnie ilości wodoru pochłanianego przez próbkę w porównaniu z ilością pochłoniętą w przypadku elektrolitu czystego. Jednakże dodatek As_2O_3 w ilości 8 mg/1 lub większej hamuje absorpcję wodoru.

Angerstein-Kozłowska [33] sądzi, że w przypadku żelaza polaryzowanego w 0,4 n H_2SO_4 , przy potencjałach bardziej

dodatnich niż około $-0,4 \text{ V}_{\text{NHE}}$, dodatek As_2O_3 do roztworu utrudnia wnikanie wodoru. Autorka przypuszcza, że związane jest to z blokowaniem powierzchni elektrody przez osad elementarnego arsenu.

O hamującym działaniu warstw arsenu, antymonu, selenu i telluru, pokrywających powierzchnię katody, donoszą również inni badacze [73,74].

2.3. NIEKTÓRE ZAGADNIENIA ZWIĄZANE Z PRZENIKANIEM WODORU PRZEZ STALOWE MEMBRANY

Trucizna katalityczna oddziaływując bezpośrednio na proces wnikania wodoru decyduje o stężeniu wodoru w metalu bezpośrednio pod powierzchnią wejściową $/C_0/$. Wielkości tej niestety nie można mierzyć wprost. Mierzy się natomiast łatwo szybkość przenikania wodoru przez membranę. W stanie ustalonym szybkość przenikania jest jednak nie tylko funkcją gradientu stężenia wodoru w membranie /a więc tym samym i $C_0/$, lecz również funkcją współczynnika dyfuzji wodoru w badanym materiale. Zatem badając działanie promotorów pożądanym jest, by współczynnik dyfuzji wodoru w materiale membrany był stały $\kappa/$. Okazuje się jednak, że dyfuzja wodoru przez stal, szczególnie w temperaturach zbliżonych do pokojowej, jest zjawiskiem złożonym. Omówienie tego zagadnienia choćby w zarysie wydaje się konieczne.

Pomiary współczynnika wodoru w żelazie α i stalach ferrytycznych w temperaturach niższych od 150°C dają często wartości niższe od ekstrapolowanych na podstawie pomiarów w wysokich temperaturach. O ile wartości ekstrapolowane są rzędu 10^{-5} cm^2/sek [75,76], to doświadczalnie znajdowano wartości rzędu od 10^{-5} do 10^{-9} cm^2/sek [13,19,77-85]. Poza tym wiadomo również, że w tych temperaturach, metodą elektrolizy lub też cichych wyładowań elektrycznych w rozrzedzonym wodorze, można osiągnąć stany wysokiego przesylenia metalu wodorem. Rozpuszczalność równowagowa jest rzędu 5×10^{-4} ppm, doświadczalnie zaś można osiągnąć stężenia rzędu 100 ppm.

 $\kappa/$ Natomiast badając dyfuzję wodoru przez membranę wskazana byłaby stała szybkość wnikania wodoru $/C_0 = \text{const}/$.

Fakty te były znane już dawniej, lecz wyjaśniono je dopiero w latach 60-tych.

Dzisiaj wiadomo, że pomiędzy tymi dwoma zjawiskami /tzn. niskie D i wysokie C/ istnieje ścisły związek. Przyczyną ich występowania jest zatrzymywanie wodoru przez defekty krystalicznej struktury metalu - tzw. pułapowanie. Większość badaczy przyjmuje, że w niskich i średnich temperaturach wodór może występować w żelazie /stali/ w co najmniej trzech różnych postaciach, mianowicie jako:

- I - składnik stałego roztworu międzywęzłowego -atomy wodoru /lub raczej ekranowane protony/ statystycznie rozmieszczone pomiędzy atomami żelaza /prawdopodobnie w lukach oktaedrycznych/;
- II - atomy /lub jony/ związane z defektami strukturalnymi /szczególnie z dyslokacjami/;
- III - cząsteczkowy wodór nagromadzony w mikroszczelinach i pęcherzach.

Przy niskich stężeniach wodoru cała jego ilość zawarta w metalu istnieje jako postać I, przy średnich stężeniach wodór występuje w formie I i II, zaś przy wysokich stężeniach w postaci I, II i III.

Właściwie tylko postać I jest zdolna do poruszania się w metalu zgodnie z prawami dyfuzji, gdyż formy II i III, jako silniej związane z metalem, wykazują mniejszą ruchliwość ^{*/}. Jeśli jedna strona membrany styka się z takim źródłem wodoru, że do membrany wnikają ilości wodoru mniejsze od krytycznych /tzn. jest tylko forma I/, wówczas proces przenikania wodoru przez membranę jest determinowany procesem

^{*/} Energie aktywacji procesu dyfuzji dla postaci wodoru I, II i III wynoszą odpowiednio /w grubym przybliżeniu/ około 2000, 5000 i 8000 kcal/mol H.

dyfuzji. Jeżeli jednak na skutek działania silniejszego źródła wodoru do metalu wnikną większe ilości wodoru, niż odpowiadające krytycznemu stężeniu, wówczas zostają uruchomione pułapki. W tych warunkach szybkość przenikania wodoru nie powinna być determinowana szybkością dyfuzji, lecz wolniejszymi procesami pułapkowania wodoru i uwalniania jego z pułapek. Rzeczywiście stwierdzono doświadczalnie [84], że powyżej pewnego, krytycznego stężenia wodoru w żelazie zachodzą nieodwracalne zmiany strukturalne /powstawanie szczelin, rys, pęcherzy/ zaburzające przenikanie wodoru przez membranę. Krytyczne stężenie wodoru jest funkcją rodzaju materiału i temperatury /rośnie ze wzrostem temperatury/. Poniżej stężenia krytycznego obserwuje się prawidłowe wartości współczynnika dyfuzji, a szybkość przenikania jest stała w czasie. Natomiast w warunkach doprowadzających do przekroczenia stężenia krytycznego obserwuje się zaniżone wartości D , a na krzywej szybkość przenikania-czas występuje charakterystyczne maksimum [84,86]. Przy tym zjawisko to jest nieodwracalne, tzn. membrana spolaryzowana w warunkach, które powodują przekroczenie stężenia krytycznego, nie wykazuje podczas następnej polaryzacji w warunkach nie doprowadzających do stężenia krytycznego odpowiedniej przepuszczalności wodoru.

Opisana wyżej sytuacja może być niekiedy jeszcze bardziej złożona. Wynika to z następujących przesłanek [87]:

a/ najczęściej pułapki są rozmieszczone w ścianie metalu nierównomiernie i nie pokrywają całego przekroju membrany, tak że są pewne, „zdrowe” miejsca dostępne dla dyfuzji;

b/ w pewnej odległości od powierzchni wejściowej membrany stężenie wodoru spada poniżej wartości krytycznej i defekty przestają odgrywać rolę.

Dlatego też w przypadku dostatecznie grubych membran, jeśli

tylko nie występują dodatkowe przeszkody, szybkość przenikania wodoru przez membranę jest determinowana dyfuzją [19].

Przez wymienione wyżej dodatkowe przeszkody, mogące wpływać na szybkość przenikania, należy rozumieć przede wszystkim procesy zachodzące na powierzchni katody, w istocie wpływające bezpośrednio na proces wnikania wodoru. Chodzi tu oczywiście o procesy powierzchniowe przebiegające często w sposób niekontrolowany. Taka sytuacja zachodzi np. wówczas, gdy stosuje się elektrolity „czyste”, a jednocześnie nie można zapobiec korozji badanego żelaza czy też stali. W efekcie elektrolit zanieczyszcza się związkami takich pierwiastków, jak np. siarka czy fosfor, obecnymi zawsze, choćby w niewielkich ilościach, w próbkach metalu, a wykazujących własności silnych promotorów. Interpretacja danych szybkości przenikania uzyskanych w takich warunkach może prowadzić do błędnych wniosków. Natomiast celowe wprowadzenie do elektrolitu ściśle określonej domieszki promotora spowoduje zmianę szybkości wnikania /a więc i szybkości przenikania/, lecz w stopniu zależnym od eksperymentatora ^{§/}.

Wracając do dyfuzji wodoru można by sądzić, że stosowanie odpowiednio grubych membran powinno zapewnić prawidłowe /tzn. stałe w czasie/ szybkości przenikania. Jednakże szybkość przenikania przez grube membrany jest odpowiednio niższa. W tej sytuacji dochodzą trudności związane z pomiarem małych strumieni wodoru, a ponadto zwiększa się wpływ sygnalizowanych poprzednio procesów powierzchniowych. O ile z pomiarem bardzo małych strumieni wodoru można się uporać stosując metodę elektrochemiczną Devanathana, to trudno

§/ Oczywiście mowa tu o sytuacji, w której wpływ dodanego promotora przewyższa znacznie wpływ zanieczyszczeń.

jest wyeliminować wpływ procesów powierzchniowych. Zatem stosowanie bardzo grubych membran nie jest właściwym rozwiązaniem.

Wobec tego nasuwa się wniosek, że należałoby stosować przy badaniu procesu wnikania materiały odznaczające się dużą odpornością na tworzenie pęcherzy czy też szczelin. Ponieważ pęcherze wodorowe generują się w pewnych miejscach metalu, więc odpowiedni byłby metal posiadający tych miejsc mało. Określenie tych miejsc, tzw. miejsc zarodkowania, stanowi osobne, szerokie zagadnienie. Jak podaje Śmiałowski [87], cytując poglądy różnych badaczy, miejscami zarodkowania pułapek wodorowych mogą być: skupienia dyslokacji, wtrącenia niemetaliczne, granice ziaren, węgliki, powierzchnie styku ferrytu i cementytu. Tak więc im metal jest bardziej czysty /w sensie chemicznym/ oraz im bardziej doskonała jest jego struktura krystaliczna, tym większa jest odporność metalu na tworzenie pęcherzy i większe prawdopodobieństwo niezaburzonej dyfuzji.

Jednak nie zawsze są do dyspozycji dostateczne ilości odpowiednio czystego i mało zdefektowanego materiału /żelaza/. Z konieczności trzeba pracować z silnie zanieczyszczonymi i zdefektowanymi próbkami stalowymi. Jak się jednak okazało ostatnio [87], dyfuzja wodoru przez stalowe membrany i tworzenie pęcherzy zależy od kierunku obróbki plastycznej, której uprzednio poddano materiał membrany. Metodyka odnosnych doświadczeń jest opisana poniżej.

Wykonano pomiary szybkości przenikania wodoru przez membrany wycięte z pręta stalowego prostopadle oraz równolegle do kierunku obróbki plastycznej /przeciąganie na gorąco/. Użyta niskowęglowa stal St-5 była zwykłą handlową stalą konstrukcyjną, silnie zanieczyszczoną i zdefektowaną.

Okazało się, że membrany wycięte prostopadle do kierunku obróbki plastycznej są odporne na tworzenie pęcherzy; szybkość przenikania była większa niż w przypadku membran wyciętych równoległe do osi pręta i była stała w czasie. Natomiast w przypadku membran wyciętych równoległe do kierunku obróbki plastycznej szybkość przenikania malała w czasie, a obserwacje mikroskopowe wykazały na przekroju obecność dużej ilości pęcherzy położonych na głębokości około 0,006 mm pod powierzchnią wejściową. Pęcherze te powstawały w pobliżu wtrąceń niemetalicznych, zaś granice ferryt-perlit były od nich wolne.

Przyczynę wyżej opisanych różnic można wyjaśnić w prosty sposób [87]. Otóż jeśli strumień dyfundującego wodoru jest skierowany prostopadle do warstw ziaren metalu i włókien wtrąceń niemetalicznych, wtedy jego przepływ jest znacznie silniej hamowany niż w przypadku, gdy wodór dyfunduje wzdłuż nich. Tworzenie się pęcherzy wodorowych zachodzi głównie, jeśli nie wyłącznie, w pierwszym przypadku.

Większość badaczy przy pomiarach szybkości przenikania stosowała próbki-membrany wykonane z blach lub taśm, które na skutek obróbki plastycznej przez walcowanie wykazują zwykle warstwowe ułożenie ziaren metalu i wtrąceń niemetalicznych. Wypadkowy gradient stężenia wodoru jest więc w tym przypadku skierowany prostopadle do warstw. Czynnikiem ten zwiększa podatność metalu na tworzenie pęcherzy lub spękań i w efekcie powoduje zakłócenie procesu przenikania wodoru przez membranę.

Stwierdzony w cytowanej pracy [87] wpływ kierunku obróbki plastycznej na tworzenie pęcherzy i przenikanie wodoru ma duże znaczenie z punktu widzenia doboru właściwej techniki pomiaru szybkości przenikania wodoru przez stalowe

membrany. W niniejszej pracy, w której chodzi o zapewnienie warunków niezaburzonej dyfuzji wodoru w metalu, jest to szczególnie istotne.

2.4. REAKCJA WYDZIELANIA WODORU NA ELEKTRODZIE DYSKOWEJ

W niniejszej pracy stosowano elektrodę dyskową. Przed właściwym rozpatrzeniem, jak przebiega reakcja wydzielania wodoru na elektrodzie dyskowej, celowe będzie podanie krótkiej charakterystyki tej elektrody.

2.4.1. P o d s t a w o w e w i a d o m o ś c i o e l e k t r o d z i e d y s k o w e j

Zostanie rozpatrzona elektroda w kształcie dysku o promieniu r , zanurzona w roztworze o lepkości ν i obracająca się ze stałą prędkością kątową ω . Warstewka cieczy przylegająca bezpośrednio do powierzchni dysku obraca się wraz z nim. Siły lepkości powodują wciąganie w ruch obrotowy również bardziej oddalonych od powierzchni dysku warstewek cieczy; jednak w miarę oddalania się od powierzchni dysku ruch cieczy stopniowo maleje. Pod wpływem działania sił odśrodkowych obracające się warstewki cieczy są odrzucane na zewnątrz dysku. Na ich miejsce dopływają z głębi roztworu nowe porcje cieczy, które również wciągane są w ruch obrotowy i odrzucane na zewnątrz. Zatem z głębi roztworu do powierzchni dysku płynie nieprzerwany strumień cieczy.

Ogólnie biorąc, przepływ płynu lepkiego opisują w pełni równania Naviera-Stokesa. Przepływ lepkiej, nieściśliwej cieczy w pobliżu powierzchni dysku, obracającego się ze stałą prędkością, jest jednym z nielicznych przypadków, kiedy równania te mogą być dokładnie rozwiązane. Jako pierwsi rozwiązanie tego problemu podali Karman [88] i Cochran [89].

Prędkość każdej cząstki cieczy, znajdującej się w dowolnym położeniu względem powierzchni dysku, można rozłożyć na trzy składowe: radialną, azymutalną i osiową. Okazuje się,

że składowa azymutalna szybko maleje w miarę oddalania się od powierzchni dysku. W odległości określonej zależnością

$$\delta_0 = 3,6 \sqrt{\nu / \omega} \quad /56/$$

gdzie: ν - kinematyczny współczynnik lepkości, cm^2/sek ;

ω - prędkość kątowna, rd/sek ;

można ją praktycznie zaniedbać. Innymi słowy oznacza to, że tylko warstwa cieczy o grubości δ_0 jest wciągana w obrót. Warstwę tę określa się mianem granicznej warstwy hydrodynamicznej.

Ze wzoru /56/ wynika, że grubość granicznej warstwy hydrodynamicznej nie zależy od odległości od osi dysku oraz że maleje ze wzrostem jego prędkości obrotowej. Dla wody, czyli praktycznie również dla rozcieńczonych roztworów wodnych, dla których $\nu \cong 1 \text{ cSt} = 0,01 \text{ cm}^2/\text{sek}$, δ_0 wynosi odpowiednio $\sqrt{90}$:

n, obr/sek $\times/$	1	10	100	1000
δ_0 , cm	0,36	0,11	0,036	0,011

Podana wyżej zależność /56/ była wyprowadzona dla dysku o promieniu nieskończenie dużym. Tym niemniej można ją stosować w odniesieniu do dysku o promieniu skończonym, r , jeśli tylko pomijalny jest wpływ skraju dysku na całkowity przepływ cieczy w pobliżu dysku. Wpływ skraju dysku zanika

$\times/$ Pomiędzy prędkością kątowną ω , wyrażoną w $\text{rd}/\text{sek} = 1/\text{sek}$, a tą samą prędkością n , wyrażoną w obr/sek , zachodzi związek

$$\omega = 2\pi n$$

przy promieniach $r \gg \delta_0$. Drugim ograniczeniem jest warunek, by przepływ cieczy w pobliżu powierzchni dysku był przepływem laminarnym. Ruch laminarny występuje przy takich prędkościach dysku, dla których wartość bezwymiarowej liczby Reynoldsa, Re , nie przekracza wartości krytycznej

$$Re = \frac{\omega r^2}{\nu} = \frac{2\pi nr^2}{\nu} < 4 \times 10^4 \quad /57/$$

Na rys. 4 przedstawiono schematycznie tory ruchu cząstek cieczy w pobliżu powierzchni dysku [91].

Ogólnie biorąc, przepływ prądu przez granicę faz elektrolit/elektroda wywołuje zmiany stężenia substratów i produktów reakcji elektrodowej w pobliżu powierzchni elektrody. Wynikiem tego jest przepływ tych reagentów z głębi elektrolitu do powierzchni elektrody oraz w kierunku przeciwnym. W przypadku elektrody dyskowej będzie zachodziło przenoszenie reagentów poprzez graniczną warstwę hydrodynamiczną, δ_0 . Uwzględniając ruch cieczy w tej warstwie w kierunku prostopadłym do powierzchni dysku i spowodowane nim przenoszenie substancji /konwekcja/, oraz uwzględniając dyfuzję i konwekcję nie tylko w kierunku prostopadłym do powierzchni, lecz również w kierunku stycznym, dochodzi się do równania podanego po raz pierwszy przez Lewicza [92], określającego grubość tzw. granicznej warstwy dyfuzyjnej, δ_d

$$\delta_d = 1,61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} = 1,61 [D/\nu]^{1/3} \cdot [\nu/\omega]^{1/2} \quad /58/$$

gdzie: D - współczynnik dyfuzji danego rodzaju cząstek w roztworze, cm^2/sek .

W warstwie tej zachodzi zmiana stężenia danej substancji od stężenia przy samej powierzchni elektrody do stężenia właściwego dla głębi elektrolitu. Transport cząstek danej substancji przez warstwę δ_d odbywa się jedynie na drodze dyfuzji.

Porównując ze sobą wyrażenia /56/ i /58/ można łatwo dojść do zależności wiążącej δ_0 i δ_d

$$\frac{\delta_d}{\delta_0} = 0,45 \left[D/\nu \right]^{1/3} = 0,45 Sc^{-1/3} \quad /59/$$

gdzie: Sc - bezwymiarowa liczba Schmidta.

Zatem przy dyfuzji konwekcyjnej w przypadku rozcieńczonych roztworów wodnych, dla których $Sc \approx 10^3$, grubość granicznej warstwy dyfuzyjnej, δ_d , stanowi jedynie około 5% grubości granicznej warstwy hydrodynamicznej, δ_0 . Ze wzrostem prędkości dysku grubość granicznej warstwy dyfuzyjnej oczywiście maleje. Dla $Sc = 10^3$ wynosi odpowiednio $\left[90 \right]$:

n, obr/sek	1	10	100	1000
δ_d , cm	0,015	0,005	0,0015	0,0005

Profil stężenia danego rodzaju cząstek w warstwie dyfuzyjnej nie zależy od odległości od osi obrotu dysku, gdyż grubość warstewki dyfuzyjnej jest jednakowa na całej powierzchni dysku. Ta własność elektrody dyskowej, zwana równodostępnością jej powierzchni, wymaga jednak dodatkowo, by powierzchnia elektrody była jednorodna. Równodostępność powierzchni jest niezwykle trudno zapewnić w różnorodnych układach z wymuszonym mieszaniem elektrolitu. Dlatego właśnie wirujący dysk wyróżnia się spośród innych układów hydrodynamicznych

i rzeczywiście upraszcza rozpatrywanie procesów polegających na przenoszeniu substancji do /lub od/ jego powierzchni [90] */. Rys. 5 podaje schematycznie rozkład stężeń danego rodzaju cząstek w pobliżu powierzchni elektrody dyskowej.

Grubość warstwy dyfuzyjnej, δ_d , ma podstawowe znaczenie dla szybkości procesów, w których powolnym stadium jest transport danego jonu lub cząsteczki do /od/ powierzchni elektrody. Mianowicie szybkość takiego procesu, wyrażoną w jednostkach gęstości prądu, podaje równanie

$$i = \frac{zFD /C_o - C_s/}{\delta_d} \quad /A/cm^2/ \quad /60/$$

gdzie: z - ilość ładunków elektrycznych wymieniana w reakcji elektrodowej;

F - stała Faradaya;

C_o - stężenie danego rodzaju cząstek w głębi elektrolitu, mole/cm³;

C_s - stężenie przy powierzchni elektrody **, mole/cm³.

W miarę wzrostu szybkości procesu elektrodowego wzrasta różnica stężeń $C_o - C_s$, aż do momentu, w którym $C_s = 0$. Wówczas prąd odpowiadający danemu procesowi elektrodowemu osiąga swą maksymalną wartość zwaną prądem granicznym, i_L

*/ Ściślej biorąc, w przypadkach dysku z pierścieniem, dysku ze środkiem z izolatora, jak również w odniesieniu do krańców dysku, założenie jednorodności powierzchni nie jest spełnione - zatem nie można mówić o spełnieniu warunków równodostępnej dyfuzji. Jednakże w praktyce czynniki te nie odgrywają większej roli.

**/ Przez stężenie przy powierzchni elektrody należy rozumieć stężenie na zewnętrznej granicy dyfuzyjnej/rozmytej/ części warstwy podwójnej.

$$i_L = \frac{zFDC_0}{\delta_d} \quad /61/$$

Podstawiając w miejsce δ_d wyrażenie /58/ otrzymuje się

$$i_L = 0,62 zFD^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C_0 \quad /62/$$

Zatem prąd graniczny jest proporcjonalny do pierwiastka kwadratowego z prędkości obrotowej dysku. Powyższa zależność została potwierdzona wielokrotnie na drodze doświadczalnej i jest uważana za podstawowe kryterium kinetyki dyfuzyjnej i prawidłowej pracy elektrody dyskowej.

Jeśli zostanie wymuszony, za pomocą zewnętrznego źródła prądu, przepływ prądu o natężeniu większym niż i_L , wówczas na elektrodzie może zacząć zachodzić jakiś inny proces elektrodowy, co zwykle związane jest z odpowiednim skokiem potencjału na granicy faz elektroda/elektrolit.

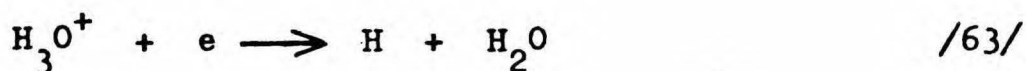
2.4.2. Przebieg reakcji wydzielania wodoru na elektrodzie dyskowej

Rozpatrując to zagadnienie zostanie przyjęte na wstępie, że: wydzielanie wodoru jest jedyną możliwą reakcją katodową, pH w głębi elektrolitu jest stałe, dysk obraca się ze stałą prędkością, stała jest również temperatura. W roztworach o bardzo niskim pH nawet przy dużych gęstościach prądu katodowego transport jonów H_3O^+ nie determinuje szybkości sumarycznej reakcji wydzielania wodoru - reakcja przebiega w obszarze kinetycznym. Natomiast w roztworze umiarkowanie kwaśnym już przy niezbyt dużych gęstościach prądu można przejść do obszaru dyfuzyjnego, co oznacza, że transport jonów H_3O^+

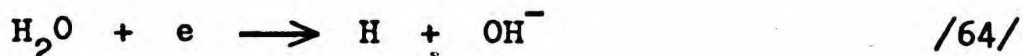
z głębi elektrolitu do powierzchni katody staje się procesem najwolniejszym.

Odpowiednie zmiany stężenia jonów hydronowych /pH/ w warstwie dyfuzyjnej, zachodzące w czasie polaryzacji katodowej, są schematycznie przedstawione na rys. 6. Krzywa $E = f/\lg i_c/$ na wykresie środkowym przedstawia typową krzywą polaryzacji katodowej np. elektrody żelaznej /stalowej/. Przy potencjale korozyjnym i w jego pobliżu, gdzie wydzielanie wodoru jest znikome, stężenie jonów H_3O^+ /a więc i OH^- / jest w głębi elektrolitu i wewnątrz warstwy dyfuzyjnej jednakowe - niech wynosi dla przykładu $C_0 = 10^{-2}$ g-jon/l, pH = 2. Sytuacji tej odpowiada profil stężeń „a”. Przy dalszej polaryzacji, gdy rozładowanie jonów H_3O^+ zachodzi już z pewną, znacznie większą szybkością, stężenie ich przy powierzchni katody maleje. Jednocześnie wzrasta odpowiednio stężenie jonów hydroksylowych, gdyż musi być zachowana stałość iloczynu jonowego wody. Ilustruje to profil „b”. Wymuszając coraz to większy przepływ prądu można dojść do momentu, w którym stężenie jonów H_3O^+ odpowiada ich stężeniu w czystej wodzie, tzn. $C_s = 10^{-7}$ g-jon/l, pH = 7.

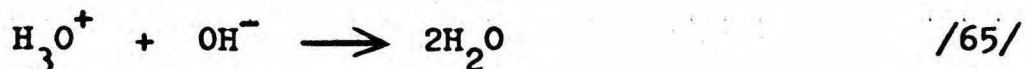
Do tego momentu jedyną reakcją elektrodową mogło być rozładowanie jonów hydronowych



które w tych warunkach przebiega z maksymalną szybkością. Zatem osiągnięty jest prąd graniczny, i_L , reakcji /63/. Aktualny rozkład stężeń ilustruje rysunek „c”. Wymuszenie przepływu prądu o gęstości większej niż i_L jest możliwe dzięki temu, że może zachodzić druga reakcja katodowa - rozładowanie cząsteczek wody



Ponieważ rozładowanie cząsteczek wody zachodzi przy znacznie bardziej ujemnych potencjałach, prąd graniczny charakteryzuje się znacznym spadkiem potencjału katody. Gdyby po przekroczeniu prądu granicznego - tzn. dla $i_c > i_L$ - zachodziła dalej reakcja /63/ z szybkością i_L , a reakcja /64/ z szybkością $/i_c - i_L/$, wówczas rozkład stężeń charakteryzowałby rysunek „d”. W rzeczywistości sytuacja jest jednak odmienna. Wynika to stąd, iż w rozważanym układzie może zachodzić druga reakcja, również zużywająca jony hydronowe - reakcja ich neutralizacji



Ponieważ reakcja ta zachodzi bardzo szybko, więc strumień jonów H_3O^+ dyfundujących z głębi elektrolitu do powierzchni elektrody, napotykając strumień jonów OH^- odryfundujących od elektrody, zostaje natychmiast zobojętniony i wogóle nie dociera do powierzchni katody - zatem nie ulega rozładowaniu. Tak więc, nawet przy stosunkowo niewielkim przekroczeniu prądu granicznego reakcji /63/, dominującą reakcją staje się reakcja rozładowania cząsteczek wody /64/. Sytuacji tej odpowiada znacznie wyższe od 7, bo około 12 + 14, pH przy powierzchni katody [93-95]. Zamiast profilu stężeń „d” obowiązuje profil „e”. Przy gęstościach prądu znacznie większych od i_L , pH przy powierzchni elektrody prawdopodobnie wynosi prawie 14. Strefa elektrolitu o pH = 7, pojawiająca się przy gęstości prądu granicznego tuż przy powierzchni elektrody, w miarę wzrostu prądu katodowego oddala się od niej coraz bardziej.

Analogiczną zmianę pH elektrolitu przy powierzchni elektrody uzyskano by również przy stałej gęstości prądu katodowego, zmieniając prędkość obrotową dysku.

Przejście od reakcji rozładowania jonów hydronowych do reakcji rozładowania cząsteczek wody po przekroczeniu prądu granicznego reakcji /63/ jest udokumentowane od dawna w literaturze. Delahay [93] wykazał, że dysocjacja cząsteczek wody jest zbyt mała, by tłumaczyć uzyskiwane doświadczalnie gęstości prądu katodowego przy wydzielaniu wodoru z roztworów obojętnych i zasadowych; zatem przepływ prądu uwarunkowany jest w tych warunkach rozładowaniem cząsteczek wody. Rozładowanie cząsteczek H_2O na miedzi w roztworach o wysokich pH było stwierdzone przez Bockrisa i Pentlanda [96].

Na koniec warto nadmienić, że opisane wyżej zjawisko zmiany pH elektrolitu przy powierzchni elektrody zachodzi również na elektrodzie stacjonarnej. Jednak uzyskane w takim przypadku wyniki, zależne od przypadkowego mieszania elektrolitu, są dalece niepowtarzalne oraz niemożliwe do ujęcia ilościowego. Powierzchnia elektrody stacjonarnej nie jest równodostępna dla przebiegu procesów elektrodowych; zamiast bardzo stromego przebiegu krzywej potencjał-prąd przy prądzie granicznym /jak to ma miejsce w przypadku dysku/, przebieg jest mniej lub bardziej łagodny. Oznacza to, że w danym momencie, w jednym miejscu elektrody zachodzi już rozładowanie cząsteczek wody, podczas gdy w innym miejscu rozładowują się jeszcze jony hydronowe.

3. C E L P R A C Y

Jak wynika z części ogólnej, wiele problemów dotyczących procesu wnikania wodoru do metalu / w szczególności odnoszących się do oddziaływania na ten proces promotorów/, jak również przenikania wodoru przez membrany pozostaje w dalszym ciągu niedostatecznie wyjaśnionych. Niniejsza praca, poświęcona wpływowi niektórych związków pierwiastków grup V-A /P, As, Sb, Bi/ i VI-A /S, Se, Te/ układu okresowego na proces wnikania katodowego wodoru do stali, ma na celu:

1. Określenie warunków doświadczalnych, w których szybkość wnikania wodoru do metalu może być mierzona szybkością przenikania przez membrany. W warunkach takich niezaburzone byłyby: dyfuzja wodoru we wnętrzu membrany i proces wychodzenia wodoru z jej ściany przeciwległej, co nie było spełnione w dotychczasowych badaniach na ten temat.

2. Wykazanie, w jakiej mierze zmiany szybkości przenikania oraz względnej efektywności przenikania /definiowanej stosunkiem szybkości przenikania do gęstości prądu katodowego/ informują o wpływie warunków panujących na granicy faz elektrolit/metal, w tym o oddziaływaniu promotorów, na proces wnikania wodoru do metalu.

3. Definitywne ustalenie, jaka postać chemiczna promotora jest odpowiedzialna za przyspieszanie procesu wnikania wodoru.

4. Uzyskanie dalszych informacji odnośnie mechanizmu procesu wnikania wodoru do wnętrza metalu i mechanizmu oddziaływania na ten proces promotorów.

4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4.1. APARATURA I TECHNIKA POMIAROWA

Rys. 7 ilustruje schematycznie urządzenie stosowane w pomiarach elektrochemicznych. Konstrukcję samych elektrod dyskowych /stosowano dwa warianty dysku: A i B/ przedstawiono bardziej szczegółowo na rys. 8 i 9.

W wariantcie A /rys. 8/ szybkość przenikania wodoru określano konwencjonalną metodą objętościową, tzn. mierząc wprost objętość wodoru, który przedyfundował przez membranę i po zrekombinowaniu znajduje się w przestrzeni po stronie dyfuzyjnej membrany /pod ciśnieniem atmosferycznym/. Na uwagę zasługuje ruchome, a jednocześnie szczelne, połączenie mikrobiurety z przestrzenią po stronie dyfuzyjnej membrany za pomocą igły lekarskiej do zastrzyków obracającej się w rtęci. Zamknięcie rtęciowe zapewniało równocześnie dobry kontakt elektryczny z membraną. Zewnętrzna średnica dysku A wynosiła 17 mm, zaś średnica samej elektrody-membrany 14,5 mm.

Pomiar szybkości przenikania tą metodą nie jest oczywiście precyzyjny. Dokładność oznaczeń można oszacować na $0,001 \pm 0,005 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ - zależnie od średnicy otworu użytej kapilary, z której zbudowana jest mikrobiureta. Dysk A posiadał również inną, poważną wadę wynikającą z jego konstrukcji - mianowicie uciążliwe i bardzo pracochłonne przygotowanie elektrody do pomiaru, na które składało się: lutowanie membran do wałka stalowego, uszczelnianie-izolowanie wałka żywicą chemoutwardzalną i szlifowanie membrany. Głównie jednak ze względu na niską dokładność pomiaru szybkości przenikania, ograniczającą stosowanie grubych membran, opracowano inny wariant elektrody dyskowej - wariant B /rys. 9/.

W wariantcie tym elektroda-membrana w kształcie miseczki stanowi dno /średnica 11,3 mm/ obracającego się, drążonego walca ze szkła organicznego /średnica zewnętrzna 33 mm/, napełnionego od wewnątrz elektrolitem /około 30 ml/ - a zatem stanowiącego naczynko elektrolityczne. Urządzenie to umożliwiałoby zastosowanie do pomiaru szybkości przenikania wodoru czułej metody elektrochemicznej Devanathana [11,12].

W metodzie tej powierzchnię wejściową /polaryzacyjną/ membrany polaryzuje się katodowo ^{*/} w badanym roztworze potencjostatycznie lub galwanostatycznie /zależnie od potrzeby/, natomiast powierzchnię przeciwległą /wyjściową, dyfuzyjną/, stykającą się w tym przypadku z 0,1 n NaOH, polaryzuje się anodowo przy stałym potencjale +0,15 V w skali elektrody Hg/HgO/0,1 n NaOH. Potencjał ten jest na tyle wysoki, by atomy wodoru, które przedyfundowały przez membranę i znalazły się na jej powierzchni wyjściowej, mogły zostać natychmiast zjonizowane do protonów, a równocześnie zbyt niski by mogło zachodzić elektrochemiczne wydzielanie tlenu. Mierzony prąd anodowy jest wprost miarą szybkości przenikania wodoru przez membranę. Powierzchnię dyfuzyjną membrany pokrywa się uprzednio cienką warstwą palladu /na drodze elektrochemicznej/. Popalladowanie powierzchni stali /żelaza/ redukuje prąd pasywacji a ponadto przyspiesza utlenianie atomów wodoru. Gdyby powierzchnia dyfuzyjna była powierzchnią żelaza, wówczas część atomów wodoru mogłaby ją opuścić na drodze chemicznej desorpcji - a więc nie wnosząc udziału do mierzonego prądu anodowego. Inne źródło błędów pomiarowych polega na tym, że wydzielany na katodzie platy-

*/ Nie jest to oczywiście konieczność. Strona wejściowa membrany może się stykać z dowolnym źródłem wodoru.

nowej wodór rozpuszcza się w roztworze ługu i może być przeniesiony /na drodze konwekcji lub dyfuzji/ do powierzchni membrany-anody i tam ulec jonizacji. Zapobiega się temu w prosty sposób oddzielając przestrzenie anodową i katodową spiekami szklanymi /rys. 9/.

W warunkach, gdy przez membranę nie płynął strumień wodoru, rejestrowany prąd anodowy /tzw. tła/ wynosił zwykle $0,5 + 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ i w większości pomiarów można go było praktycznie pominąć. Wielkość tła stanowi o dokładności pomiaru. Jeśli przyjąć, że dokładność ta odpowiada $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ - to szybkość przenikania można oznaczać z dokładnością do $10^{-7} \text{cm}^3 \text{H}_2/\text{sek}$ lub $10^{-11} \text{g H}_2/\text{sek}$. Dokładność metody elektrochemicznej jest więc rzeczywiście znakomita.

Obie elektrody /A i B/ były zanurzone w badanym elektrolicie na głębokość około 20 mm. Kapilara Ługgina była umiejscowiona centrycznie w stosunku do dysku, a odległość jej końca od powierzchni dysku wynosiła około 1 mm. Pojemność elektrolitu we właściwym naczynku elektrolitycznym wynosiła 300 ml. Jako elektrody odniesienia w pomiarach potencjału stosowano elektrody: $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/1 \text{ n H}_2\text{SO}_4$ lub $\text{Hg}/\text{HgO}/0,1 \text{ n NaOH}$ - zależnie od pH elektrolitu. Elektrody pomocnicze stanowił drut platynowy.

Najczęściej stosowana prędkość obrotowa dysku wynosiła 9 obr/sek. Była ona znacznie mniejsza od obrotów krytycznych, tzn. odpowiadających przejściu od przepływu laminarnego do burzliwego - krytycznej wartości liczby Reynoldsa 4×10^4 odpowiadają prędkości obrotowe: 90 obr/sek /dysk A/ i 200 obr/sek /dysk B/.

Wszystkie pomiary wykonano w temperaturze $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$, którą utrzymywano za pomocą termostatu wodnego zaopatrzonego w mieszadło.

Każdy pomiar wykonywano od 3 do 6 razy, zależnie od powtarzalności wyników. Na wykresach przedstawiających wartości wielkości mierzonych bezpośrednio, a więc szybkość przenikania, prąd i potencjał, zaznaczono wartości średnich błędów wartości średnich \pm .

 \pm / Jak wiadomo, prawidłowe oszacowanie błędu polega na podaniu przedziału ufności dla przyjętego poziomu ufności, stosując właściwy w danym przypadku rozkład. W tym przypadku, ze względu na stosunkowo niewielką liczbę niezależnych pomiarów, należy zastosować rozkład Studenta. W tej sytuacji średni błąd wartości średniej jest przedziałem ufności dla poziomu ufności równego 0,5. Przyjmując większą wartość poziomu ufności, np. 0,9 - odpowiednie przedziały ufności otrzymuje się mnożąc średni błąd wartości średniej przez odpowiedni współczynnik liczbowy /2,92 , 2,35 , 2,13 i 2,02 odpowiednio dla liczby niezależnych pomiarów 3, 4, 5 i 6/. By zachować jednak większą przejrzystość rysunków, pozostano przy średnim błędzie wartości średniej.

4.2. MATERIAŁY UŻYTE DO BADAŃ

Większość opisanych w tej pracy pomiarów wykonano stosując membrany ze stali niskowęglowej o symbolu St-5, która miała następujący skład chemiczny [% wag.]: C - 0,305, Mn - 0,53, Si - 0,16, P - 0,019, S - 0,041. Membrany w kształcie miseczki były wytoczone z pręta stalowego w ten sposób, by płaszczyzna dna była prostopadła do osi pręta. W większości pomiarów grubość tych membran wynosiła 0,06 cm, zaś w niektórych 0,04 i 0,08 cm. Średnica dna membrany /tak strony zewnętrznej jak i wewnętrznej/ wynosiła 1,13 cm - co odpowiada powierzchni geometrycznej 1 cm^2 .

We wcześniejszych pomiarach /z których przytoczone zostaną tylko niektóre/, wykonanych za pomocą dysku A, stosowano membrany ze stopu Fe-5%Ni /Ni - 5,05%, Mn - 0,145%/. W tym przypadku membrany były wycięte z walcowanej blachy o odpowiedniej grubości /0,01 + 0,08 cm/. Z blachy o grubości 0,01 cm wytłaczano również membrany w kształcie miseczki i wówczas można było mierzyć szybkość przenikania wodoru metodą elektrochemiczną.

Przygotowanie membran do właściwego pomiaru było identyczne dla stali St-5 i dla stopu Fe-5%Ni. Po dokładnym odtłuszczeniu benzenem w aparacie Soxhleta /około 5 godzin/ membrany wyżarzano w próżni w temperaturze 650°C w ciągu 2 godzin i studzono razem z piecem. W większości pomiarów powierzchnię polaryzacyjną membran szlifowano drobnym papierem karborundowym /Nr 600/, a bezpośrednio przed zanurzeniem we właściwym elektrolicie powierzchnię wytrawiano w 4% HNO_3 w metanolu w ciągu 1 minuty. Powierzchnię wyjściową w przypadku stosowania metody elektrochemicznej pokrywano elektrolitycznie palladem.

4.3. ROZTWORY

Po stronie polaryzacyjnej membran stosowano najczęściej następujące roztwory:

- | | |
|--|-----------|
| 1/ 0,1 n H_2SO_4 | pH = 1,2 |
| 2/ 0,1 n Na_2SO_4 zakwaszony H_2SO_4 | pH = 2,6 |
| 3/ 0,1 n NaOH | pH = 12,6 |

z dodatkiem lub bez dodatku odpowiedniego promotora.

Kwasowość roztworów 1 i 3 nie była kontrolowana w trakcie przeprowadzania pomiaru. Natomiast pH roztworu 2 było w sposób ciągły mierzone i jeśli odbiegało od wartości zadanej \approx / było natychmiast korygowane automatycznie za pomocą pH-statu /firmy Radiometer/ z dokładnością $\pm 0,01$ pH.

Odpowiednie trucizny katalityczne dodawano do roztworu podstawowego bezpośrednio przed pomiarem w formie roztworów wodnych następujących związków: NaH_2PO_2 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , Na_2S , Na_2SO_3 , SeO_2 i TeO_2 . Przy tym, ze względu na małą rozpuszczalność w czystej wodzie, Sb_2O_3 i TeO_2 rozpuszczano w roztworze NaOH, a Bi_2O_3 w roztworze H_2SO_4 . Zwykle po dodaniu trucizny katalitycznej do roztworu 2 jego pH zmieniało się. W większości przypadków zmiany te były niewielkie i wówczas korygowano pH przez automatyczne miareczkowanie roztworem 1 n H_2SO_4 względnie 1 n NaOH. W niektórych przypadkach /np. duży dodatek Na_2S do roztworu/ korekcja pH wymagała bardzo silnego zakwaszenia i wówczas najpierw korygowano pH wstępnie, dodając do roztworu odpowiednią ilość bardziej stężonego H_2SO_4 /np. około 10 n/, a dopiero potem miareczkowano automatycznie 1 n H_2SO_4 do żądanej wartości pH.

 \approx / Ponieważ przestrzeń katodowa i anodowa są od siebie oddzielone, więc w wyniku rozkładu wody pH w przestrzeni katodowej wzrasta, zaś w przestrzeni anodowej maleje. Efekt ten jest oczywiście nieistotny w roztworach o zdecydowanie niskim lub wysokim stężeniu jonów hydronowych.

Przed użyciem roztwory odpowietrzano wstępnie, przepuszczając przez nie argon /99,99%/ w ciągu co najmniej 8 godzin.

Po stronie anodowej membrany stosowano 0,1 n NaOH.

Wszystkie roztwory przygotowano stosując odczynniki cz.d.a. oraz wodę potrójnie destylowaną.

Stężenia promotorów będą wyrażane zwyczajowo i ze względów praktycznych w mg określonego związku chemicznego na litr roztworu oraz w sposób bardziej racjonalny w g-atomach określonego pierwiastka promotora na litr roztworu. Poniższa tabela 3 podaje ilościowe związki pomiędzy tak wyrażonymi stężeniami.

T a b e l a 3

Związek	$\frac{\text{g-atom X}}{\text{mg}_{\text{X}_2\text{O}_3, \text{XO}_2 \text{ itp.}}}$	$\frac{\text{mg}_{\text{X}_2\text{O}_3, \text{XO}_2 \text{ itp.}}}{\text{g-atom X}}$
NaH_2PO_2	$11,36 \times 10^{-6}$	$8,80 \times 10^4$
As_2O_3	10,10 "	9,89 "
Sb_2O_3	6,86 "	14,58 "
Bi_2O_3	4,29 "	23,30 "
Na_2S	$12,82 \times 10^{-6}$	$7,80 \times 10^4$
Na_2SO_3	6,32 "	15,81 "
SeO_2	9,01 "	11,10 "
TeO_2	6,26 "	15,96 "

5. WYNIKI POMIARÓW WSTĘPNYCH I ICH OCENA

Przed omówieniem wyników pomiarów zasadniczych, odnośnie wpływu trucizn katalitycznych na proces wnikania katodowego wodoru do stali, zostaną rozpatrzone wyniki pomiarów dotyczących zachowania się stosowanych dysków oraz dyfuzji wodoru przez badane membrany. Na ich podstawie można będzie sądzić o przydatności elektrody dyskowej, elektrochemicznej metody pomiaru szybkości przenikania i stosowanych membran do badania procesu wnikania wodoru metodą opartą na pomiarze szybkości przenikania wodoru przez te membrany.

5.1. REAKCJA WYDZIELANIA WODORU NA STOSOWANYCH ELEKTRODACH DYSKOWYCH

Ponieważ kształty zewnętrzne elektrod dyskowych, szczególnie dysku B, były dalekie od korzystnych ^{*/}, należało przede wszystkim sprawdzić na ile spełnione jest podstawowe kryterium prawidłowej pracy dysku - prostoliniowa zależność gęstości prądu granicznego od pierwiastka kwadratowego z prędkości obrotowej dysku. Rezultaty uzyskane w roztworach o różnych pH /rys. 10/ wskazują, że jest ono spełnione w zadowalającym stopniu tak dla dysku A, jak i dla dysku B. Ponadto zwraca uwagę fakt, że wartości prądu granicznego w przypadku dysku B są mniejsze niż w przypadku dysku A /o około 15%/.

*/ Riddiford i inni [97,98] wykazali, że najkorzystniejszy jest dysk w kształcie dzwonu, zanurzony w cieczy na taką głębokość, by górny strumień cieczy /powyżej płaszczyzny dysku/ nie krzyżował się ze strumieniem dolnym. Poza tym pracująca powierzchnia elektrody powinna być otoczona izolującą osłonką o dostatecznej grubości. Spełnienie tych warunków gwarantuje wyeliminowanie zaburzeń przepływu na skraju elektrody.

Jest to nieco zaskakujące, gdyż zaburzenia przepływu cieczy na skraju dysku B powinny być większe niż na skraju dysku A. Być może kształt dysku B powodował, że strumień cieczy z głębi roztworu opływał elektrodę w sposób powodujący wzrost grubości warstwy hydrodynamicznej /a więc i dyfuzyjnej/ w pobliżu środka dysku. Drugą przyczyną może być wpływ kapilary Ługgina, też wyrażający się w zwiększaniu grubości warstwy hydrodynamicznej w okolicy centrum dysku, a tym większy, im mniejsza jest średnica dysku.

Powyższe rozbieżności wskazują, że powierzchnia dysku B nie jest jednak równodostępna. Ponieważ dla dysku A można oczekiwać niezgodności danych doświadczalnych z zależnością teoretyczną - równanie /62/ - około $2 + 3\% \sqrt{98}$, więc niezgodności dla dysku B można oszacować na około 16%. Będzie to dla celów niniejszej pracy dokładność zupełnie wystarczająca.

Na rys. 11 porównano doświadczalne wartości gęstości prądu granicznego /dla $n = 9$ obr/sek / z wartościami wyliczonymi ze wzoru /62/ przy założeniu następujących wartości odpowiednich wielkości:

$$z = 1$$

$$F = 96\,500 \text{ C/g-równow.}$$

$$D_{\text{H}_3\text{O}^+} = 9,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sek}$$

$$\nu \approx \nu_{\text{H}_2\text{O}} = 0,009 \text{ cm}^2/\text{sek}$$

$$\omega = 2\pi n = 18\pi \text{ 1/sek}$$

W zależności od pH w głębi elektrolitu otrzymuje się następujące wartości i_L :

pH	1	2	2,6	3
$i_L, \text{ mA/cm}^2$	202,3	20,3	5,1	2,0

Wartości obliczone na podstawie wzoru /62/ są więc nieco mniejsze od wyznaczonych eksperymentalnie. Przyczyna tego leży niewątpliwie w zaburzonym przepływie elektrolitu przy skrajach omawianych elektrod i być może w niezgodności arbitralnie przyjętych dla roztworu wielkości fizycznych z wartościami rzeczywistymi oraz w niezbyt precyzyjnym oznaczeniu wartości pH ^{§/}. Można również zauważyć, że rozbieżności między wartościami doświadczalnymi i_L , a wartościami obliczonymi wznoszą się nieznacznie ze wzrostem kwasowości roztworu - czyli ze wzrostem bezwzględnej wartości i_L . Jest to rezultat dodatkowego mieszania elektrolitu w warstewce hydrodynamicznej przez wydzielające się pęcherzyki gazowego wodoru. Wirująca katoda, na której wydzielają się gazowy wodór, nie jest typową elektrodą dyskową, w odniesieniu do której obowiązują podane zależności /56-62/. Odnoszą się one bowiem do układu dwufazowego, a nie trójfazowego. Ponadto zaburzenia wywołane przez pęcherzyki gazowego wodoru zależą nie tylko od intensywności jego wydzielania, lecz również od szybkości usuwania pęcherzyków z powierzchni elektrody. Szybkość ta wzrasta ze wzrostem prędkości obrotowej dysku oraz ze spadkiem napięcia powierzchniowego elektrolitu, który zachodzi np. przy wzroście pH elektrolitu powyżej wartości 7 ^{§§/}.

§/ Zależność $i_L = f(\text{pH})$ jest, jak można zauważyć, niezwykle „stroma” - spadkowi pH o jednostkę odpowiada dziesięciokrotny wzrost prądu granicznego.

§§/ Zauważono, że w roztworach alkalicznych, jak również w warunkach polaryzacji $i > i_L$, powierzchnia katody była praktycznie wolna od pęcherzyków gazowego wodoru, pomimo znacznych /kilkadziesiąt mA/cm²/ gęstości prądu katodowego. Przeciwnie, w roztworach kwaśnych oraz przy polaryzacji odpowiadającej $i < i_L$, nawet przy niewielkich /kilka mA/cm²/ gęstościach prądu, pęcherzyki gazowego wodoru miały tendencję do utrzymywania się na powierzchni katody.

Wszystkie powyższe rozbieżności, będące niejako miarą niedoskonałości elektrod dyskowych użytych w tej pracy, nie będą jednak mieć istotnego znaczenia. Rozważania ilościowe będą w dalszej części pracy odnoszone do wartości i_L wyznaczonych doświadczalnie.

Opierając się na zależności /58/ oraz przyjętych wyżej wartościach odpowiednich wielkości fizycznych roztworu można obliczyć grubość granicznej warstwy dyfuzyjnej, δ_d . Dla prędkości obrotowej dysku $n = 9$ obr/sek otrzymuje się $\delta_d = 4,4 \times 10^{-3}$ cm. Rzeczywiste wartości δ_d można wyznaczyć opierając się na doświadczalnie wyznaczonych wartościach gęstości prądu granicznego oraz zależności /60/. Dla $i_c = i_L$ stężenie jonów H_3O^+ przy powierzchni elektrody wynosi $C_s = 10^{-7}$ g-jon/l. Również dla $n = 9$ obr/sek otrzymuje się odpowiednio dla dysku A i B:

dysk	A	B
$i_L, \text{mA/cm}^2$	7,3	6,0
$\delta_d \times 10^3, \text{cm}$	3,1	3,8

Następnie zakładając prostoliniowy przebieg gradientu stężenia jonów H_3O^+ w granicznej warstwie dyfuzyjnej - co jest równoznaczne z przyjęciem stałości współczynnika dyfuzji jonów hydronowych /niezależności od stężenia/ - można policzyć, opierając się na zależności /60/, rozkład stężenia jonów H_3O^+ w dowolnym przekroju warstwy dyfuzyjnej, w szczególności stężenie przy powierzchni elektrody, dla różnych

prądów katodowych. Otrzymane wartości C_s /pH_s/ dla przypadku dysku B, dla $n = 9$ obr/sek oraz dla stałego pH w głębi elektrolitu równego 2,60 / $C_0 = 0,002512$ g-jon/l / podaje tabela 4 i ilustrują rys. 12 i 13.

T a b e l a 4

i_c , mA/cm ²	C_s , g-jon/l	pH _s
0	0,002512	2,60
1,0	0,002093	2,68
2,0	0,001675	2,78
3,0	0,001256	2,90
4,0	0,000837	3,08
5,0	0,000419	3,38
5,5	0,000210	3,68
5,75	0,000105	3,98
$i_L = 6,0$	0,0000001	7,00

Można zauważyć, że wzrost pH powodowany wzrostem gęstości prądu katodowego zachodzi głównie przy samej powierzchni katody /rys. 13/. Z drugiej strony pH_s wzrasta gwałtownie dopiero przy gęstościach prądu bliskich gęstości prądu granicznego /rys. 14/. Jest oczywiste, że powyższe rozważania dotyczą stanu stacjonarnego.

Zastosowanie elektrody dyskowej w pomiarach niniejszej pracy jest niezwykle korzystne. Badając bowiem działanie trucizn katalitycznych, niezbędne jest łatwe zmienianie pH elektrolitu i to w szerokich granicach. Zastosowanie roztworów

buforowych jest niewskazane ze względu na inne aniony, które musiałyby być wprowadzone do elektrolitu podstawowego i mogłyby działać jak promotory wnikania wodoru. Uzyskana za pomocą dysku zmiana pH elektrolitu jedynie w pobliżu powierzchni elektrody jest oczywiście wystarczająca, gdyż tylko to pH odgrywa rolę w procesach elektrodowych.

5.2. DYFUZJA WODORU PRZEZ STOSOWANE MEMBRANY

Wyniki pomiarów szybkości przenikania wodoru przez membrany wykonane z walcowanej taśmy /stop Fe-5%Ni/ oraz membrany wytoczone z pręta /stal St-5/[✱] - rys. 15 - potwierdzają niezwykle zachowanie się tych ostatnich. W przypadku membran wytoczonych z pręta /w ten sposób by powierzchnia membrany była prostopadła do jego osi/ nie obserwowano pęcherzy i szybkość przenikania była praktycznie stała w czasie ^{✱✱}. Natomiast w przypadku membran wytoczonych z cienkiej blachy obserwowano znaczną ilość pęcherzy widocznym gołym okiem i szybkość przenikania po osiągnięciu maksimum w czasie dalszej polaryzacji spadała.

Wniosek z przytoczonych rezultatów jest oczywisty. Membrany wytoczone z pręta stalowego, w odróżnieniu do membran wykonanych z blachy, nadają się do badania procesu wnikania wodoru - w szczególności do badania oddziaływania na ten proces trucizn katalitycznych - metodą opartą na pomiarze szybkości przenikania wodoru. Innymi słowy jest pewne, że jakiegokolwiek zmiany szybkości przenikania są rzeczywiście związane ze zmianami szybkości wnikania wodoru, wywołanymi np. zmianą w oddziaływaniu promotora, a nie wynikają z zaburzenia procesu dyfuzji wodoru przez warstwę metalu zawierającego zanieczyszczenia i defekty strukturalne. Warunek niezaburzonej dyfuzji wodoru przez warstwę metalu musi być spełniony, jeśli zamierza się rozpatrywać zjawiska związane

✱/Różnica w jakości materiału nie miała tu większego znaczenia. Gdy zamiast stopu Fe-5%Ni użyto blachy z żelaza Armco, również obserwowano pęcherze /nawet większą ich ilość/ i krzywa szybkość przenikania-czas także posiadała charakterystyczne maksimum.

✱✱/ Warunki w jakich polaryzowano membrany zapewniały intensywne i praktycznie niezmiennie w czasie wnikanie wodoru.

z samym procesem wnikania w kategoriach ilościowych. Z tego też powodu większość doświadczeń opisanych w tej pracy wykonano stosując membrany wytoczone z pręta.

Metoda elektrochemiczna pomiaru szybkości przenikania wodoru przez membranę pozwala w prosty sposób wyznaczyć współczynnik dyfuzji wodoru w danym metalu. Zagadnienie sprowadza się do rozwiązania równania nieustalonej dyfuzji /II prawo Ficka/

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial t} = 0 \quad 0 < x < L \quad /66/$$

przy następujących warunkach brzegowych:

$$c = c_0 \quad x = 0 \quad t \geq 0 \quad /67/$$

$$c = c_L = 0 \quad x = L \quad t \geq 0 \quad /68/$$

$$c = 0 \quad 0 < x < L \quad t < 0 \quad /69/$$

Matematyczną analizę podali McBreen, Nanis i Beck [99].

Zależność podająca zmiany szybkości przenikania w czasie jest następująca:

$$\frac{i_{p,t}}{i_p} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \frac{1}{\tau^{1/2}} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \exp\left[-\frac{(2n+1)^2}{4\tau}\right] \quad /70/$$

gdzie: $i_{p,t}$ - szybkość przenikania w momencie t ;

i_p - szybkość przenikania w stanie stacjonarnym / $t \rightarrow \infty$ /;

$\tau = Dt/L^2$ - parametr bezwymiarowy;

$n = 0, 1, 2, \dots$

Pierwszy człon szeregu $n = 0$, opisujący dobrze zmianę szybkości przenikania do $i_{p,t} = 0,965 i_p$ wynosi

$$\frac{i_{p,t}}{i_p} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \frac{1}{\tau^{1/2}} \exp[-1/4\tau] \quad /71/$$

Wartości liczbowe stosunku $i_{p,t}/i_p$ oraz parametru τ są stabelaryzowane [99]. Na przykład dla $i_{p,t}/i_p = 0,5$ $\tau = 0,138$. Wobec tego

$$D = \frac{0,138 L^2}{t_{0,5}} \quad /72/$$

Jak wiadomo, metoda czasu opóźnienia /Daynes, Barrer/ wiąże współczynnik dyfuzji z czasem opóźnienia, T_{lag} , zależnością

$$T_{lag} = L^2/6D \quad /73/$$

Devanathan i Stachurski [14] podali, że czas opóźnienia odpowiada czasowi, po którym szybkość przenikania osiągnie wartość równą 0,6299 wartości i_p ; tzn. $T_{lag} = t_{0,63}$. Badacze ci podają również, że czas t_b , po upływie którego przenikający wodór osiągnie stronę dyfuzyjną membrany, jest związany prostą zależnością ze współczynnikiem dyfuzji

$$t_b = L^2/15,3 D \quad /74/$$

Największym problemem przy wyznaczaniu współczynnika dyfuzji wodoru wyżej opisaną metodą jest spełnienie warunków brzegowych, zwłaszcza warunku /67/. Sądząc po przebiegu krzywej szybkość przenikania-czas /rys 15/ warunek ten nie jest

spełniony, gdy w elektrolicie obecna jest trucizna katali-
tyczna $/As_2O_3/$ $\text{**}/$. Czas ustalania się szybkości przenikania
był w danym wypadku długi - około 30 minut. Stężenie C_0 syste-
matycznie w tym czasie wzrastało, gdyż w wyniku redukcji As_2O_3
do AsH_3 wnikanie wodoru do metalu zachodziło szybciej $\text{**}/$.

Wobec tego pomiary szybkości przenikania w zależności od
czasu wykonano w elektrolicie czystym, jednakże przy różnych
gęstościach prądu katodowego /rys. 16/. Obliczone na podstawie
wyznaczonych wartości czasów: $t_{0,5}$, $t_{0,63}$ i t_b wartości
współczynników dyfuzji podano w tabeli 5.

T a b e l a 5

i_c mA/cm ²	$D = \frac{0,138 L^2}{t_{0,5}}$ cm ² /sek	$D = \frac{L^2}{6 t_{0,63}}$ cm ² /sek	$D = \frac{L^2}{15,3 t_b}$ cm ² /sek
0	$1,10 \times 10^{-5}$	$1,14 \times 10^{-5}$	$1,01 \times 10^{-5}$
1	2,07 "	2,17 "	1,96 "
10	2,51 "	2,56 "	2,31 "

$\text{*}/$ Obecnie rozważa się jedynie krzywą odnoszącą się do
membran wytoczonych z pręta. W przypadku membran wykonanych
z blachy, które charakteryzuje maksimum na krzywej szybkość
przenikania-czas, właściwie nie jest znana szybkość przeni-
kania w stanie ustalonym /hipotetycznym, tzn. gdyby nie
było pęcherzy/ - więc nie można określać tą metodą współ-
czynnika dyfuzji.

$\text{**}/$ Bliżej i w odniesieniu do innych promotorów zagadnienie
to będzie rozpatrzone przy omawianiu wpływu stężenia promotora
w elektrolicie na szybkość przenikania.

O ile wpływ metody obliczeniowej jest niewielki, to wpływ gęstości prądu na wartość współczynnika dyfuzji wodoru jest znaczny. Wprawdzie współczynnik dyfuzji może zależeć od stężenia wodoru, a więc i pośrednio od gęstości prądu, jednakże w omawianym przypadku, z uwagi na to, że szybkość przenikania w stanie ustalonym dla $i_c = 10 \text{ mA/cm}^2$ była tylko nieznacznie większa niż dla $i_c = 1 \text{ mA/cm}^2$, przyczyna różnych wartości D wydaje się być inna.

Mianowicie można sądzić, że powierzchnia badanych membran, stykając się uprzednio z powietrzem, była pokryta warstwą tlenków. Po zanurzeniu do elektrolitu, w przypadku $i_c = 0$, najpierw ulegają rozpuszczeniu i redukcji tlenki, a dopiero później rozpoczyna się wydzielanie wodoru. W przypadku membran spolaryzowanych katodowo w momencie zanurzenia do elektrolitu, część prądu jest zużywana na redukcję tlenków - w efekcie szybkość wydzielania wodoru jest w pierwszym momencie również mniejsza. Tak więc rozpuszczanie i redukcja warstwy tlenkowej powodują mniej intensywne wnikanie wodoru do metalu zaraz po zanurzeniu i ewentualnie spolaryzowaniu - nie jest zatem spełniony warunek brzegowy /67/.

Jednakże jak można zauważyć na rys. 16, zaburzenia procesu wnikania spowodowane obecnością warstwy tlenkowej odgrywają coraz to mniejszą rolę w miarę jak wzrasta gęstość przykładowego prądu. Na podstawie prostej analizy wyników z rys. 16 można dojść do wniosku, że dla $i_c \geq 12 \text{ mA/cm}^2$ wpływ warstwy tlenkowej jest pomijalny /rys. 17/. Wartości współczynnika dyfuzji obliczone na podstawie skorygowanych czasów: $t_{0,5}$, $t_{0,63}$ i t_b /otrzymanych na drodze ekstrapolacji - rys. 17/ wynoszą odpowiednio: 2,59 , 2,56 i 2,38 $\times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sek}$. Można zatem przyjąć, że współczynnik dyfuzji wodoru w badanej stali St-5 wynosi 2,5 $\times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sek}$ /25°C/.

Opierając się na równaniu /25/, aktualnym dla stanu stacjonarnego, można policzyć stężenie wodoru bezpośrednio pod powierzchnią wejściową membrany

$$C_0 = \frac{i_p L}{FD} \quad /75/$$

Dla membrany o grubości $L = 0,06$ cm otrzymuje się

$i_p, \mu A/cm^2$	0	1	10	100	1000
$C_0, mol/l$	0	$2,5 \times 10^{-8}$	$2,5 \times 10^{-7}$	$2,5 \times 10^{-6}$	$2,5 \times 10^{-5}$

Jak będzie pokazane dalej, nawet przy szybkościach przenikania wodoru, przez odpowiednio przygotowane membrany ze stali St-5, rzędu $100 + 1000 \mu A/cm^2$ nie obserwuje się maksimum na krzywej szybkość przenikania-czas $\frac{z}{t}$. Oznacza to, że stężenie C_0 rzędu $10^{-6} + 10^{-5}$ mola/cm³ nie jest jeszcze krytycznym, przy którym tworzyłyby się pęcherze lub pęknięcia utrudniające dyfuzję wodoru. Co prawda, możliwości powstawania pęcherzy lub innych defektów przy tak dużych stężeniach wodoru nie można całkowicie wykluczyć, mimo tego, że strumień wypadkowy dyfundującego wodoru jest skierowany równoległe do warstw lub włókien wtrąceń niemetalicznych. Jeżeli jednak defekty te są, to jest ich stosunkowo niewiele oraz są zorientowane swoimi osiami podłużnymi równoległe do strumienia wodoru, dzięki czemu nie stanowią dla niego istotnej przeszkody. Dla porównania warto podać, że wartości stężenia krytycznego podane przez Bockrisa i współpracowników [84,86], a odnoszące się do membran wykonanych z blach żelaza Armco są rzędu 10^{-7} mola/cm³.

*/ O ile oczywiście warunki nawodorowywania nie ulegają pogorszeniu.

5.3. PORÓWNANIE METODY ELEKTROCHEMICZNEJ Z METODĄ OBJĘTOŚCIOWĄ POMIARU SZYBKOSCI PRZENIKANIA

Metody te różnią się warunkami panującymi na dyfuzyjnej stronie membrany. W metodzie objętościowej /dysk A/ wodór wychodzi z membrany i desorbuje do atmosfery gazowej / powietrze + wodór/ pod ciśnieniem 1 atm, natomiast w metodzie elektrochemicznej /dysk B/ wychodzący na powierzchnię wodór jest natychmiast elektrochemicznie utleniany do protonu. O ile w drugim przypadku można sądzić, że stężenie wodoru zaadsorbowanego na powierzchni wyjściowej jest równe zero, to w pierwszym przypadku należy się liczyć z pewnym stopniem pokrycia. Wobec tego w metodzie elektrochemicznej również stężenie wodoru w membranie bezpośrednio pod jej powierzchnią wyjściową będzie równe zero $/C_L = 0/$, natomiast w metodzie objętościowej, w rezultacie ustalającej się równowagi pomiędzy wodorem zaadsorbowanym na powierzchni, a wodorem zaabsorbowanym tuż pod nią, C_L powinno być większe od zera.

Doświadczenie /rys. 18/ całkowicie potwierdza powyższe rozumowanie. W takich samych warunkach nawodorowywania $/C_0 = \text{const}/$ szybkość przenikania mierzona metodą elektrochemiczną jest o około 20% większa niż mierzona metodą objętościową. Zbieżność prostych $i_p = f/i_c^{1/2}/$ dla $i_p \rightarrow 0$ przemawia za poprawnością przeprowadzonego pomiaru.

Warto jeszcze dodać, że w metodzie objętościowej, zależnie od składu atmosfery gazowej do której desorbuje wodór oraz stanu powierzchni wyjściowej, stężenie C_L mogłoby się zmieniać, co w konsekwencji powodowałoby zmianę szybkości przenikania. Ponieważ w niniejszej pracy szybkość przenikania wodoru ma być miarą oddziaływania trucizn katalitycznych na proces wnikania, przeto metoda elektrochemiczna, niezależnie

od jej wysokiej czułości, a ze względu na to, że gradient stężenia wodoru w membranie zależy wyłącznie od warunków panujących na wejściowej stronie membrany, jest szczególnie wskazana.

6. WYNIKI POMIARÓW ZASADNICZYCH [≡]/

6.1. GALWANOSTATYCZNE KRZYWE POLARYZACJI KATODOWEJ

Wpływ różnych trucizn katalitycznych, dodanych do roztworu podstawowego /0,1 n H₂SO₄/, na przebieg krzywych polaryzacji katodowej próbek-membran ze stali St-5 ilustrują rys. 19 oraz tabela 6.

T a b e l a 6

Elektrolit	E _{kor} , V _{NHE}	i _{kor} , mA/cm ²	b, V/dekadę
0,1 n H ₂ SO ₄	-0,244	3,8 x 10 ⁻¹	0,130
+ 10 mgAs ₂ O ₃ /1	-0,270	6,5 x 10 ⁻²	0,225/0,010 ^{≡≡} /
+ 1 mgSb ₂ O ₃ /1	-0,250	6,5 x 10 ⁻¹	0,375/0,085 ^{≡≡} /
+ 0,2 mgBi ₂ O ₃ /1	-0,243	4,2 x 10 ⁻¹	0,155
+ 40 mgSeO ₂ /1	-0,188	5,0 x 10 ⁻¹	0,150
+ 5 mgTeO ₂ /1	-0,245	3,6 x 10 ⁻¹	0,120

[≡]/ Generalna dyskusja wyników pomiarów zasadniczych zostanie przeprowadzona w następnym punkcie. Odnosi się to jednak do zagadnień głównych z punktu widzenia niniejszej pracy. By dyskusji tej nie zaciemniać, niektóre inne, lecz także godne uwagi zagadnienia zostaną przedyskutowane już przy przedstawianiu wyników pomiarów.

^{≡≡}/ Wartość nachylenia linii Tafela, b, odnosi się do odcinków prostych w obszarze prądów $i_{kor} < i < i_L$. W przypadku As i Sb występują wyraźne dwa odcinki o różnych nachyleniach.

Odnośne pomiary wykonano za pomocą dysku B. Po dyfuzyjnej stronie membrany utrzymywano takie same warunki jak przy pomiarze szybkości przenikania, tzn. $C_L = 0$. Gęstości przykła- danego prądu katodowego, oznaczone na rys. 19 odpowiednimi punktami, zmieniano po czasie 1 min, poczynając od $i_c = 0$ w kierunku coraz to większych wartości i_c ^{*/}. Maksymalna wartość przykła- danego prądu $i_c = 75 \text{ mA/cm}^2$ / była mniejsza od gę- stości prądu granicznego reakcji rozładowania jonów hydrono- wych $i_L = 160 \text{ mA/cm}^2$ /.

Ogólnie można stwierdzić, że pierwiastki V-A grupy pod- wyższają nad napięcie reakcji wydzielania wodoru, podczas gdy pierwiastki VI-A grupy obniżają je. Przy tym wpływ As, Sb i Se jest nieporównywalnie większy od wpływu Bi i Te. Z pośród omawianych promotorów właściwie tylko As zmienia /zmniejsza/ w istotnym stopniu prąd korozyjny, co potwierdza powszechnie znaną własność As_2O_3 jako inhibitora kwasowej korozji żelaza. Antymon, mimo silnego podwyższania nad napię- cia w zakresie średnich wartości i_c , nie tylko nie zmniejsza, ale nawet nieco zwiększa i_{kor} .

Szczególną uwagę zwraca fakt znacznego zmniejszenia na- chylenia linii Tafela, obserwowany w przypadku obecności w elektrolicie As_2O_3 i Sb_2O_3 po przekroczeniu określonych potencjałów elektrody. Potencjały te przyjmują wartości: dla As około $-0,43 \text{ V}_{\text{NHE}}$, dla Sb około $-0,70 \text{ V}_{\text{NHE}}$.

Galwanostatyczne krzywe polaryzacji katodowej membran ze stopu Fe-5%Ni w 0,1 n H_2SO_4 , wykonane za pomocą dysku A,

*/ Przypadek ten będzie oznaczany symbolem i_c^{\nearrow} , natomiast przypadek przeciwny symbolem i_c^{\searrow} .

przedstawia rys. 20. W tym przypadku badanymi promotorami były tlenki As i Se, jako typowych pierwiastków V-A i VI-A grupy. Liczbowe wartości potencjałów korozyjnych, prądów korozyjnych oraz nachyleń linii Tafela podano w tabeli 7.

T a b e l a 7

Elektrolit	E_{kor} , V_{NHE}	i_{kor} , mA/cm^2	b, V/dekadę
0,1 n H_2SO_4	-0,193	$1,0 \times 10^{-2}$	0,090
+ 10 mg $As_2O_3/1$	-0,236	$2,5 \times 10^{-3}$	0,155/0,038
+ 5 mg $SeO_2/1$	-0,107	$1,0 \times 10^{-1}$	0,120

Wyniki są podobne jak dla stali St-5. Również obserwuje się charakterystyczne zmniejszenie nachylenia linii Tafela, gdy w elektrolicie obecny jest arsen. Przy tym interesujący jest fakt, iż to zmniejszenie współczynnika b zachodzi dopiero po osiągnięciu potencjału katody około $-0,43 V_{NHE}$, a więc przy takiej samej wartości jaką obserwowano dla stali St-5.

Wyjaśnienie obserwowanego zjawiska, polegającego na względnym obniżaniu przez As i Sb nadnapięcia reakcji wydzielania wodoru, byłoby bardzo wskazane, gdyż jak będzie wykazane dalej, As i Sb przyspieszają znacznie wnikanie wodoru do stali dopiero po przekroczeniu podanych wyżej potencjałów. W odniesieniu do arsenu zjawisko to jest sygnalizowane w literaturze [33,48,72]. Gdyby potencjał katody zależał od jej zdolności do absorbowania wodoru /czyli od jej aktualnego

stopnia nasycenia wodorem/, jak to sugerowała Angerstein-Kozłowska [33] - wówczas potencjał katody-membrany powinien zależeć od kierunku i szybkości zmian przykładowych gęstości prądu \mathbb{Z} /.

Wyniki odpowiednich pomiarów przedstawiono na rys. 21 i rys. 22. W czystym, 0,1 n roztworze H_2SO_4 ani kierunek zmian prądu ani szybkość tych zmian w zasadzie nie wpływają na przebieg krzywych polaryzacji \mathbb{Z} /, co można by tłumaczyć niewielką w tych warunkach szybkością wnikania wodoru. W elektrolicie zawierającym domieszkę As_2O_3 obserwuje się charakterystyczne zmniejszenie nachylenia linii Tafela podczas polaryzacji w kierunku większych wartości i_c , tak dla zmian i_c „szybkich” /co 1 min/ jak i „wolnych” /co 5 min/ oraz w kierunku mniejszych wartości i_c , lecz tylko w przypadku zmian „wolnych”. Można by więc rzeczywiście sądzić, iż obniżenie współczynnika b w równaniu Tafela powodowane

 \mathbb{Z} / Jest pewna różnica między polaryzacją membran, w których stężenie wodoru $C_L = 0$, a polaryzacją drutów, które stosowano w pracy [33]. W przypadku drutu w pierwszych chwilach po zmianie gęstości prądu na większą, gdy nie osiągnięto jeszcze stanu nasycenia metalu wodorem, a wzrost gęstości prądu powoduje wzrost szybkości wnikania - drut będzie pochłaniał wodór. Po zmniejszeniu gęstości prądu metal zawierający nadwyżkę wodoru w stosunku do stanu stacjonarnego będzie wodór wydzielał. Natomiast w przypadku membran, przez które wodór może swobodnie przenikać, nawet po osiągnięciu stanu stacjonarnego będzie zachodziło dalsze pochłanianie wodoru. Po zmianie gęstości prądu na większą membrana będzie jeszcze bardziej chłonna. Po zmianie gęstości prądu na mniejszą, w pierwszej chwili, ściślej mówiąc aż do momentu w którym ustali się nowy, aktualny gradient stężenia wodoru w membranie, wodór będzie desorbował również stroną polaryzacyjną - sytuacja jest więc z początku analogiczna jak dla drutu. Jednakże po ustaleniu się gradientu stężenia wodoru w membranie będzie on ponownie wnikał do niej stroną polaryzacyjną.

\mathbb{Z} / Wprawdzie na obu rysunkach podano dla czystego kwasu krzywe uzyskane przy zmianach i_c co 1 min, lecz ich przebieg przy zmianach wolniejszych praktycznie się nie zmieniał.

jest absorpcją wodoru przez niewysycony nim metal.

Jednak przy głębszej analizie zjawiska nasuwają się pewne wątpliwości. Dlaczego bowiem zmniejszenie współczynnika b , obserwowane w przypadku obecności w elektrolicie As_2O_3 , zachodzi przy takim samym potencjale $-0,43 V_{NHE}$ tak dla stali St-5 jak i dla stopu Fe-5%Ni, mimo że ich potencjały korozyjne różnią się między sobą? Dlaczego zjawiska tego nie obserwuje się gdy w elektrolicie obecne są inne /poza As i Sb/ promotory, w szczególności promotory z VI-A grupy, również przyspieszające w tych warunkach wnikanie wodoru?

W celu rozstrzygnięcia tych wątpliwości wykonano następujące doświadczenie. Stronę dyfuzyjną membrany przygotowano w taki sam sposób jak stronę polaryzacyjną, zetknięto z 0,1 n roztworem H_2SO_4 zawierającym również 10 mg As_2O_3 /l i spolaryzowano katodowo prądem o gęstości $i_{c,d} = 10 \text{ mA/cm}^2$. Warunki te zapewniały intensywne nawodorowywanie membrany od strony dyfuzyjnej. Obecnie więc aż do gęstości prądu $i_c = i_{c,d}$ wypadkowy strumień wodoru dyfundował w kierunku przeciwnym i wychodził z membrany stroną polaryzowaną mniejszym prądem, która zatem wodoru wydzielanego katodowo pochłaniać teraz nie mogła. Jeśli prawdziwa byłaby sugestia wiążąca zmniejszanie nachylenia linii Tafela ze stopniem impregnacji metalu wodorem, wówczas w podanych wyżej warunkach nie powinno wystąpić to zmniejszenie nachylenia. Rezultaty odnośnych pomiarów przedstawiono na rys. 23 i rys. 24. Porównując je z wynikami przedstawionymi na rys. 21 i rys. 22 można dojść do wniosku, że zmniejszenie nachylenia linii Tafela, obserwowane podczas katodowej polaryzacji stali w elektrolicie zawierającym As_2O_3 , nie jest związane ze stopniem nasycenia stali wodorem. Można natomiast sądzić, że zjawisko to jest przede wszystkim wynikiem zachodzących na katodzie procesów powierzchniowych przebiegających z udziałem związków arsenu.

6.2. ZALEŻNOŚĆ SZYBKOŚCI PRZENIKANIA OD GĘSTOŚCI PRĄDU KATODOWEGO

6.2.1. R o z t w o r y n i e z a w i e r a j ą c e t r u c i z n y k a t a l i t y c z n e j

Wpływ gęstości prądu katodowego na szybkość przenikania wodoru wydzielanego z roztworów „czystych” ilustrują rys. 25 /0,1 n H₂SO₄/ i rys. 26 /0,1 n NaOH/. Podano na nich również zmiany względnej efektywności przenikania, definiowanej jako stosunek szybkości przenikania /i_p/ do gęstości przyłożonego prądu katodowego /i_c/. Obserwowane równocześnie odpowiednie zmiany potencjału powierzchni katody przedstawiono na rys. 27 /0,1 n H₂SO₄ i 0,1 n NaOH/. Membranę natychmiast po zanurzeniu w elektrolicie polaryzowano prądem o gęstości i_c = 49 mA/cm², zapobiegając w ten sposób samorzutnemu rozpuszczaniu się stali i przechodzeniu zawartych w niej zanieczyszczeń do elektrolitu ^{*/}. Następnie stopniowo /co 30 min/ zmniejszano gęstość prądu zgodnie z zaznaczonymi na rysunkach punktami.

Przy tej samej gęstości prądu katodowego szybkość przenikania wodoru wydzielanego z 0,1 n H₂SO₄ jest około 8 + 10 razy większa niż wodoru wydzielanego z 0,1 n NaOH. W obu przypadkach, dla i_c zawartego w granicach od 0,56 do 4 mA/cm², można w przybliżeniu przyjąć, że szybkość przenikania jest liniową funkcją pierwiastka kwadratowego z gęstości prądu. Przy większych polaryzacjach /i_c > 4 mA/cm² /, w przypadku kwasu, i_p prawie że nie zależy od i_c, natomiast w przypadku zasady lekko spada ze wzrostem i_c.

*/ W przypadku 0,1 n NaOH obawa taka była w zasadzie nieuzasadniona, jednakże dla zachowania pełnej analogii do 0,1 n H₂SO₄ również i w tym przypadku polaryzację przeprowadzano w kierunku coraz to mniejszych wartości i_c.

Względna efektywność przenikania jest w całym zakresie przykładanych prądów, tak dla roztworu kwaśnego jak i dla zasadowego, monotonicznie malejącą funkcją pierwiastka kwadratowego z i_c . Dla $i_c = 0,56 \text{ mA/cm}^2$, w przypadku roztworu kwasu wnika do membrany około 8%, zaś w przypadku roztworu zasady jedynie około 0,8% całkowitej ilości wydzielanego wodoru $\#$ /.

Nachylenie prostych odcinków linii Tafela wynosi w obu elektrolitach około 0,125 V na dekadę prądu /rys. 27/.

Wydaje się, że podane wyżej dane nie są w pełni reprezentatywne dla reakcji wydzielania i procesu wnikania wodoru z czystych elektrolitów. Należy bowiem przypuszczać, że pomimo użycia elektrolitów nie zawierających pierwotnie promotorów lub innych zanieczyszczeń oraz pomimo zastosowania ochrony katodowej próbek, nie można całkowicie wykluczyć oddziaływania zanieczyszczeń obecnych na powierzchni stali. Ewentualne działanie tych zanieczyszczeń nie musi być przecież uwarunkowane uprzednim ich przejściem ze stali do elektrolitu. Ponadto, pomimo zapobiegnięcia korozji próbek, nie jest wykluczone przechodzenie do elektrolitu zanieczyszczeń w formie zredukowanej. Reasumując, pomiary, których wyniki charakteryzowałyby wydzielanie i wnikanie wodoru z czystych elektrolitów wymagają użycia również bardzo czystych próbek żelaza.

6.2.2. R o z t w o r y z a w i e r a j ą c e t r u - c i z n ę k a t a l i t y c z n ą

Wyniki pomiarów wpływu gęstości prądu na szybkość przenikania wodoru wydzielanego z roztworów: 0,1 n H_2SO_4 i 0,1 n NaOH,

$\#$ / Jest to słuszne wtedy, gdy wódór wydzielają się rzeczywiście z szybkością $i_c = 0,56 \text{ mA/cm}^2$, tzn., że ogniwa korozyjne nie są jeszcze uruchamiane.

zawierających dodatek 10 mg As_2O_3 /l przedstawiono odpowiednio na rys. 28 i rys. 29. Wpływ gęstości prądu na potencjał elektrody ilustruje rys. 30 /0,1 n H_2SO_4 i 0,1 n NaOH/. W odróżnieniu do pomiarów w roztworach nie zawierających celowo dodanego promotora, membrany polaryzowano coraz to większym prądem, począwszy od $i_c = 0$. Postępowanie takie było usprawiedliwione, gdyż jak się przekonano, wpływ dodanego promotora był nieporównywalnie większy od wpływu zanieczyszczeń pochodzących ze stali, a w przypadku As_2O_3 zmniejsza się równocześnie szybkość rozpuszczania żelaza w roztworze kwaśnym.

0,1 n H_2SO_4 + 10 mg As_2O_3 /l

Przy polaryzacji prądem o gęstości mniejszej niż około $0,56 \text{ mA/cm}^2$ szybkość przenikania rośnie liniowo ze wzrostem i_c . W zakresie gęstości prądu: $1 < i_c < 4 \text{ mA/cm}^2$ obserwuje się liniową zależność szybkości przenikania od pierwiastka kwadratowego z gęstości prądu. Dla $i_c > 4 \text{ mA/cm}^2$ i_p rośnie dalej, lecz coraz to wolniej.

Względna efektywność przenikania, ogólnie biorąc, maleje ze wzrostem i_c , lecz spadek ten, w odróżnieniu do elektrolitu czystego /rys. 25/ nie jest zupełnie monotoniczny — dla $i_c = 0,56 + 1 \text{ mA/cm}^2$ jest on chwilowo zahamowany \times /. Odpowiada temu nieduży, lecz zauważalny, względny wzrost w przebiegu zależności szybkości przenikania od gęstości prądu, obserwowany po przekroczeniu $i_c = 0,56 \text{ mA/cm}^2$. Fakt ten ma również odbicie w przebiegu linii Tafela — po osiągnięciu tej gęstości prądu nachylenie linii Tafela przyjmuje wartość zbliżoną do zera.

\times / Zaznaczone na rys. 28 krzywe: $\frac{i_p - i'_{p, \text{kor}}}{i_c} = f/i_c^{1/2}$,
 $\frac{i_p - i_{p, \text{kor}}}{i_c} = \phi/i_c^{1/2}$ / oraz krzywa zaznaczona podwójną, cienką linią kreskowaną zostaną omówione w p. 7.1.

0,1 n NaOH + 10 mg As₂O₃/l

Również i w tym przypadku obserwuje się przy niskich gęstościach prądu katodowego $i_c < 0,56 \text{ mA/cm}^2$ / liniową zależność szybkości przenikania od gęstości prądu i w zakresie $1 < i_c < 4 \text{ mA/cm}^2$ liniową zależność i_p od pierwiastka kwadratowego z i_c . Następnie ze wzrostem i_c szybkość przenikania wzrasta już wolniej i po osiągnięciu wartości maksymalnej dla $i_c \cong 9 \text{ mA/cm}^2$ nieznacznie maleje. Na podkreślenie zasługuje fakt łagodnego przejścia od zależności $i_p \sim i_c$ do zależności $i_p \sim i_c^{1/2}$. W związku z tym przebieg względnej efektywności przenikania nie wykazuje takiej anomalii, jaką obserwuje się w przypadku roztworu kwaśnego.

Także w przeciwieństwie do roztworu kwaśnego, nachylenie linii Tafela nie ulega charakterystycznemu zmniejszeniu - wynosi ono około 0,130 V na dekadę prądu.

Przy określonym stężeniu danej trucizny katalitycznej /10 mg As₂O₃/l / szybkość przenikania wodoru wydzielanego z roztworu kwaśnego jest kilkakrotnie większa niż w przypadku wydzielania wodoru z roztworu zasadowego. Podobne stosunki stwierdzono dla elektrolitów nie zawierających dodatku promotora /p. 6.2.1/.

6.3. WPŁYW POTENCJAŁU ELEKTRODY NA SZYBKOŚĆ PRZENIKANIA WODORU WYDZIELANEGO Z ELEKTROLITU ZAWIERAJĄCEGO TRUCIZNĄ KATALITYCZNĄ

Na podstawie przytoczonych wyżej wyników pomiarów galwanostatycznych /krzywe polaryzacji, szybkość przenikania/ wykonanych przy użyciu elektrolitów zawierających jedynie dodatek As_2O_3 , można sądzić, że nie tyle gęstość prądu, ile potencjał katody wywiera istotny wpływ na zachowanie się trucizny katalitycznej, tzn. na jej oddziaływanie na nadnapięcie reakcji wydzielania oraz na proces wnikania wodoru. Ponadto, ponieważ program niniejszej pracy obejmuje badanie zjawisk związanych z oddziaływaniem promotorów na proces wnikania wodoru nie tylko przy gęstościach prądu mniejszych od gęstości prądu granicznego i_L reakcji rozładowania jonów hydronowych, lecz również przy samym prądzie granicznym i powyżej niego, przeto uznano za celowe przeprowadzenie w obecności arsenu i innych promotorów systematycznych pomiarów przenikalności w warunkach potencjostatycznych. Jak wiadomo, w obszarze i_L niewielkim zmianom gęstości prądu odpowiadają duże zmiany w wartościach potencjału.

Przed przystąpieniem do przedstawiania wyników odnośnych pomiarów warto zwrócić uwagę na fakt wzmiankowany już w p.5.2, że w warunkach polaryzacji membran prądem o stałym natężeniu oraz przy niezmiennym oddziaływaniu promotora szybkość przenikania po osiągnięciu wartości odpowiadającej stanowi stacjonarnemu była przez dłuższy czas praktycznie stała, niezależnie od ewentualnych wahań potencjału katody ^{*/}. Natomiast w ana-

^{*/} Jest to jednak słuszne tylko wtedy, gdy wahania potencjału mieszczą się w niezbyt szerokich granicach. Bowiem po przekroczeniu tych granic /zresztą charakterystycznych dla danego promotora/promotory oddziałują różnie i niewielkie nawet zmiany potencjału mogą diametralnie zmienić szybkość wnikania wodoru.

logicznych warunkach oddziaływania promotora, jeśli stałemu potencjałowi katody towarzyszyły zmiany natężenia prądu, wówczas odpowiednio zmieniała się szybkość przenikania.

Tak więc po skokowej zmianie potencjału na bardziej ujemny prąd katodowy wzrastał skokowo, a następnie zwykle nieznacznie malał w czasie. Jeśli przy tym bardziej ujemnym potencjale nawodorowywanie stali wzrastało, wówczas szybkość przenikania najpierw wzrastała, a po pewnym czasie również nieznacznie malała $\times/$. W tej sytuacji do rozważań brano maksymalną wartość szybkości przenikania i odpowiadającą jej wartość gęstości prądu. Natomiast jeśli przy bardziej ujemnym potencjale nawodorowywanie membran zmniejszało się, do rozważań brano końcowe, tzn. odczytane tuż przed kolejną zmianą potencjału wartości szybkości przenikania i gęstości prądu.

Po skokowej zmianie potencjału na bardziej dodatni, prąd katodowy w pierwszym momencie szybko spadał i później zwykle nieznacznie malał dalej. W tym przypadku również opierano się na końcowych wartościach szybkości przenikania i gęstości prądu.

Zmiany gęstości prądu przy stałym potencjale elektrody były na ogół nieznaczne, tak że odczytane zgodnie z powyższymi regułami wartości szybkości przenikania można by uznać jako charakterystyczne dla stanu stacjonarnego. Jednakże w celu podkreślenia faktu, iż w niezmiennych warunkach oddziaływania promotora, o szybkości procesu wnikania wodoru decyduje właściwie gęstość prądu katodowego, a nie potencjał

 $\times/$ Odpowiedź szybkości przenikania na skokową zmianę potencjału jest nieporównywalnie wolniejsza od odpowiedzi prądu katodowego. Odgrywają tu rolę takie czynniki, jak: grubość membrany, współczynnik dyfuzji wodoru w membranie, stężenie promotora w elektrolicie itp..

katody, szybkość przenikania w pomiarach potencjostatycznych będzie oznaczana symbolem $i_p^{\#}$ /w odróżnieniu do i_p dla $i_c = \text{const}/$. Także odpowiednio gęstość prądu katodowego uzyskana w pomiarach potencjostatycznych będzie oznaczana symbolem $i_c^{\#}$ /w odróżnieniu do $i_c/$.

6.3.1. Pierwiastki V - A grupy układu okresowego : P, As, Sb, Bi

Przy omawianiu wpływu potencjału elektrody na szybkość przenikania wodoru wydzielanego z elektrolitów zawierających związki pierwiastków V-A grupy uwzględnione będą najpierw zjawiska zachodzące podczas polaryzacji membran przy potencjałach odpowiadających zakresowi gęstości prądu: $i_c < i_L$, a następnie zostanie uwzględniony cały zakres : $i_c \leq i_L$. Główna uwaga zostanie przy tym zwrócona na arsen, który, jak wiadomo, był przedmiotem szczególnie licznych prac badawczych.

6.3.1.1. Potencjały odpowiadające $i_c^{\#} < i_L$

Arsen

Wpływ potencjału katody na szybkość przenikania oraz względną efektywność przenikania wodoru wydzielanego z roztworów o różnym pH /0,35, 1,2 i 2,6/, zawierających dodatek 10 mg $\text{As}_2\text{O}_3/1$ ilustruje rys. 31. Przede wszystkim zwraca uwagę fakt, że do pewnej wartości potencjału, tym bardziej ujemnej im wyższe jest pH elektrolitu, szybkość przenikania wzrasta stosunkowo wolno /dla pH = 2,6 wręcz minimalnie/. Dopiero po przekroczeniu odpowiednio potencjałów: $E_1 = -0,375 V_{\text{NHE}}$, $E_2 = -0,43 V_{\text{NHE}}$ i $E_3 = -0,51 V_{\text{NHE}}$ /w kierunku bardziej ujemnych wartości/ szybkość przenikania gwałtownie rośnie.

Wprawdzie równocześnie znacznie wzrasta prąd katodowy, co wynika z przejścia do obszaru potencjałów charakteryzującego się mniejszymi nachyleniami linii Tafela /rys. 32/, jednakże czynnik ten nie tłumaczy obserwowanego wzrostu szybkości przenikania, gdyż względna efektywność przenikania po przekroczeniu wspomnianych potencjałów spada wolniej /pH = 1,2/ lub nawet lokalnie rośnie /pH = 0,35 i pH = 2,6/ - rys. 31.

Jak będzie wykazane w dalszej części pracy /p. 7.1/, przebieg względnej efektywności przenikania można ocenić prawidłowo /z punktu widzenia oddziaływania promotora/, porównując go z przebiegami zależności szybkości przenikania od gęstości prądu katodowego i szybkości przenikania od pierwiastka kwadratowego z tej gęstości. Wobec tego odnośne zależności przedstawiono na kolejnych trzech rysunkach /rys. 33, 34 i 35/ - odpowiednio dla pH = 0,35, 1,2 i 2,6. We wszystkich trzech przypadkach i_p^* jest przy niskich polaryzacjach proporcjonalna do i_c^* , zaś przy większych polaryzacjach przechodzi w przybliżeniu liniową zależność od $i_c^*/^{1/2}$. Przejście to nie odbywa się monotonicznie /co szczególnie wyraźnie widać na przebiegu krzywej $i_p^* = f/i_c^*/$, lecz poczynając od wartości i_c^* odpowiadających w przybliżeniu potencjałom E_1 , E_2 i E_3 i_p^* wzrasta silniej. Odpowiada temu pewne zahamowanie spadku względnej efektywności przenikania w przypadku pH = 1,2 /rys. 34/, a nawet jej wzrost w przypadku pH = 0,35 /rys. 33/ oraz pH = 2,6 /rys. 35/.

Antymon

Wpływ potencjału elektrody na szybkość przenikania oraz względną efektywność przenikania wodoru wydzielanego z roztworów o pH = 1,2 i pH = 2,6, zawierających dodatek 1 mg

$\text{Sb}_2\text{O}_3/1$ przedstawiono na rys. 36. Podobnie jak w przypadku As, przekroczenie odpowiednich potencjałów: $E_2 = -0,70 \text{ V}_{\text{NHE}}$ i $E_3 = -0,835 \text{ V}_{\text{NHE}}$ ^{*/} jest warunkiem intensywnego nawodorywywania membran stalowych. Względna efektywność przenikania po przekroczeniu potencjałów E_2 i E_3 gwałtownie wzrasta.

Wpływ potencjału elektrody na gęstość prądu katodowego ilustruje rys. 37.

Na kolejnych rysunkach /rys. 38 i 39/ przedstawiono zależności szybkości przenikania od gęstości prądu i od jej pierwiastka kwadratowego oraz zależność względnej efektywności przenikania, również od pierwiastka kwadratowego z gęstości prądu. Na szczególną uwagę zasługuje przypadek roztworu o $\text{pH} = 2,6$ /rys. 39/. Otóż liniowa zależność i_p^* od i_c^* nie przechodzi od razu w liniową zależność i_p^* od $i_c^{*/2}$, lecz jest od niej oddzielona przedziałem, w którym szybkość przenikania nie wykazuje tendencji wzrostu. W przypadku As /wszystkie badane elektrolity/ oraz w przypadku Sb / $\text{pH} = 1,2$ / takiego przedziału nie można wyodrębnić.

Fosfor

Analogiczne pomiary jak w przypadku antymonu wykonano dla fosforu, dodając go do elektrolitu w postaci NaH_2PO_2 , w ilości 400 mg/l. Wyniki ilustrują rys. 40 - 44.

Również i w tym przypadku można zauważyć, iż przekroczenie /w kierunku bardziej ujemnych wartości/ potencjałów $E_2 = -0,335 \text{ V}_{\text{NHE}}$ i $E_3 = -0,42 \text{ V}_{\text{NHE}}$ powoduje znaczny wzrost szybkości przenikania wodoru /rys. 40 i 42/. Jakkolwiek po przekroczeniu potencjałów E_2 i E_3 wzrasta silniej również

*/ Indeksami 1, 2 i 3 oznaczane będą roztwory o pH odpowiednio równym: 0,35 , 1,2 i 2,6.

gęstość prądu katodowego, co wynika z przejścia do obszaru potencjałów o mniejszym nachyleniu linii Tafela /rys. 44/, to jednak wzrost i_p^* nie może być spowodowany jedynie tym czynnikiem, o czym świadczą obserwowane anomalie w przebiegu zależności względnej efektywności przenikania od potencjału /rys. 40 i 42/ i od pierwiastka kwadratowego z i_c^* /rys. 41 i 43/.

Bizmut

Analogiczne doświadczenia jak w przypadkach As, Sb i P, w przypadku Bi, dodawanego do elektrolitu w postaci Bi_2O_3 , nie dały oczekiwanych rezultatów - nie obserwowano silnego wzrostu szybkości przenikania podczas stopniowej polaryzacji membrany. Bezwzględne wartości szybkości przenikania odpowiadały w zasadzie wartościom uzyskanym podczas polaryzacji membran w elektrolicie nie zawierającym promotorów wnikania. Można zatem przypuszczać, że w danych warunkach bizmut nie przyspiesza procesu wnikania wodoru.

6.3.1.2. Potencjały odpowiadające $i_c^* \geq i_L$

Jak wiadomo, po przekroczeniu prądu granicznego reakcji rozładowania jonów hydronowych pH elektrolitu przy powierzchni elektrody gwałtownie wzrasta. Zwykle towarzyszy temu zmniejszenie szybkości wnikania wodoru. Wiadomo również, że obecne w elektrolicie związki pierwiastków V-A grupy przy odpowiedniej polaryzacji redukują się do odpowiednich wodorków, które są trwałe w całym zakresie pH /0 + 14/ [100]. Zatem wydawało się, że poza oczekiwanym zmniejszeniem szybkości przenikania po przekroczeniu i_L nie powinny zachodzić inne zjawiska, których przebieg odbijałby się na szybkości przenikania wodoru przez membrany. Jednakże zauważono, że gdy

membranę, zanurzoną w elektrolicie zawierającym dodatek As_2O_3 , spolaryzuje się prądem o gęstości większej niż i_L , wówczas jej powierzchnia pokrywa się ciemnym nalotem, zaś szybkość przenikania ulega zaburzeniu.

W celu zbadania wpływu tego nalotu na proces wnikania wodoru wykonano pomiary szybkości przenikania w szerokim zakresie potencjałów, w roztworze czystym, w roztworach zawierających dodatek trucizny katalitycznej As_2O_3 i Sb_2O_3 w różnych ilościach, przy różnym stanie powierzchni polaryzacyjnej membran /powierzchnia szlifowana papierem ściernym nr 600 i wytrawiona w 4% HNO_3 w metanolu oraz powierzchnia wypolerowana pastą diamentową 1 μm i nietrawiona/oraz w zależności od kierunku zmian przykładanych potencjałów.

Elektrolit czysty

W elektrolicie nie zawierającym dodatku promotora /rys. 45/ po osiągnięciu prądu granicznego szybkość przenikania maleje wraz ze zmianami potencjału w kierunku jego bardziej ujemnych wartości. Jeżeli następnie polaryzuje się tę samą membranę /bez wyjmowania z elektrolitu/ w kierunku przeciwnym, wówczas przenikanie odpowiadające polaryzacji $i_c^* < i_L$ jest w zasadzie takie same jak na początku. Oznacza to, że w tym przypadku polaryzacja membrany prądem większym od granicznego nie stwarza nieodwracalnych przeszkód dla procesu wnikania wodoru wydzielanego z roztworu kwasu. Obserwacja mikroskopowa powierzchni membran wyjętych z elektrolitu po skończonym doświadczeniu nie wykazała istotnych zmian - nie zauważono żadnych śladów jakiegokolwiek osadu. Ponadto zwraca uwagę fakt, że przy zmniejszaniu polaryzacji obszar potencjałów odpowiadających prądowi granicznemu przesuwają się w kierunku wartości bardziej dodatnich niż te, które występują przy

zwiększaniu polaryzacji. Fakt ten można by tłumaczyć adsorpcją jonów OH^- podczas polaryzacji $i_c^{\#} > i_L$, w wyniku której zapoczątkowanie reakcji rozładowania jonów H_3O^+ zostaje opóźnione.

Elektrolit zawierający As_2O_3

Jeżeli w roztworze jest obecny As_2O_3 , wówczas po osiągnięciu potencjałów odpowiadających początkowi zakresu i_L szybkość przenikania spada gwałtownie /rys. 46 i 47/. Spadek $i_p^{\#}$ jest największy w przypadku powierzchni wytrawionej i większego stężenia As_2O_3 /rys. 46/, nieco mniej intensywny gdy powierzchnia elektrody jest wypolerowana /rys. 47/ i stosunkowo najmniejszy gdy równocześnie mniejsze jest stężenie promotora /rys. 48/. Przy tym w przypadku stężenia 10 mg As_2O_3 /l, a więc większego, nawet po czasie 30 minut szybkość przenikania nie osiągała wartości stałej, lecz dalej spadała, co zaznaczono symbolem φ /rys. 46 i 47/. Natomiast w przypadku powierzchni gładkiej i dziesięciokrotnie mniejszego stężenia As_2O_3 , szybkość przenikania przyjmowała po kilkunastu minutach wartość praktycznie stałą w czasie.

Podczas dalszej polaryzacji, odpowiadającej prądom $i_c^{\#} > i_L$, $i_p^{\#}$ nieznacznie wzrasta, by w końcu osiągnąć wartość w przybliżeniu stałą przy bardzo ujemnych potencjałach /rys. 46 i 47/, lub też w dalszym ciągu spada /rys. 48/.

Jednocześnie w czasie polaryzacji membran przy potencjałach odpowiadających $i_c^{\#} \gg i_L$ powierzchnia membran pokrywała się ciemnym osadem, którego ilość zależała od stanu powierzchni, stężenia promotora i czasu prowadzenia polaryzacji $\#$.

 $\#$ /We wszystkich przypadkach czasy przetrzymywania membrany przy danych potencjałach były jednakowe /30 minut/.

Tak więc membrana o powierzchni wytrawionej, zanurzona w elektrolicie zawierającym 10 mg As_2O_3 /l po skończonej polaryzacji /nawet tylko w jednym kierunku/ pokryta była równomiernym, czarnym lub brunatno-czarnym, bezpostaciowym osadem. Jeśli w tym samym elektrolicie polaryzowano membranę o powierzchni wypolerowanej, wówczas po skończonej polaryzacji /w obu kierunkach/ powierzchnia katody pokryta była ciemno-żółtym nalotem. Obserwacja mikroskopowa wykazała, że osad pokrywał znaczną część powierzchni membrany, ale jego warstwa była nierównomierna. Membrana o powierzchni wypolerowanej, polaryzowana w elektrolicie zawierającym 1 mg As_2O_3 /l, po skończonej polaryzacji /także w obu kierunkach/ była praktycznie niezmienną - pod mikroskopem można było dostrzec jedynie ślady osadu.

Na podstawie wizualnej obserwacji powierzchni membran w trakcie polaryzacji można sądzić, że tworzenie się osadu zaczyna się już przy potencjałach odpowiadających początkowi zakresu prądu granicznego i zachodzi dalej w całym zakresie przykładanych potencjałów ujemnych. Ponadto, raz wytworzony osad nie ulegał już widocznemu rozpuszczaniu czy też usuwaniu z powierzchni katody podczas powrotnej polaryzacji odpowiadającej $i_c^{\#} < i_L$, a więc w warunkach w których nie obserwowano jego powstawania $\#$ /.

Interesująco przedstawia się powrót do potencjałów wyjściowych, bowiem dostarcza informacji o wpływie obecnego na powierzchni elektrody osadu na proces wnikania wodoru, zwłaszcza gdy rozładowaniu ulegają jony hydronowe /rys. 46-48/.

 $\#$ / Jak się jednak okazało /p. 6.4/, osad ten powstaje także podczas polaryzacji w warunkach odpowiadających $i_c^{\#} < i_L$, aczkolwiek znacznie wolniej niż przy polaryzacji prądem o gęstości $i_c^{\#} > i_L$.

Ogólnie można stwierdzić, że obecność osadu utrudnia wnikanie wodoru - przy powrocie do mniej ujemnych potencjałów szybkości przenikania są mniejsze. Największy stopień nieodwracalności obserwuje się w przypadku membran o powierzchni wytrawionej i wyższego stężenia As_2O_3 /rys. 46/. W przypadku powierzchni wypolerowanej i mniejszego stężenia As_2O_3 nieodwracalności te są minimalne /rys. 48/. Czyli im więcej jest osadu na powierzchni membrany, tym bardziej utrudnione jest wnikanie do niej wodoru.

Wytworzony na katodzie osad nie rozpuszczał się w stężonym HCl, natomiast był rozpuszczalny w stężonym HNO_3 . Analiza chemiczna /jakościowa/ wykazała zawartość w nim arsenu.

Podobnie jak w elektrolicie nie zawierającym dodatku As_2O_3 , tak i w tym przypadku obserwuje się przy powrotnej polaryzacji powiększenie zakresu potencjałów odpowiadających prądowi granicznemu.

Elektrolit zawierający Sb_2O_3

Wyniki analogicznych pomiarów wykonanych w elektrolicie o $\text{pH} = 2,6$, zawierającym dodatek $2 \text{ mg Sb}_2\text{O}_3 / 1$ przedstawiają rys. 49 i 50. Po skończonej polaryzacji /w obu kierunkach/ stwierdzono, że membrana o powierzchni wytrawionej pokryta była ciemnym, żółto-brunatnym osadem, podczas gdy membrana o powierzchni wypolerowanej wykazała jedynie nalot o podobnej barwie. Obecność osadu stanowi przeszkodę dla wnikającego wodoru /rys. 49/.

Na podkreślenie zasługuje fakt, odróżniający Sb od As, mianowicie widoczne tworzenie się osadu zachodziło dopiero po osiągnięciu potencjału około $-1,4 \text{ V}_{\text{NHE}}$ - a więc już po przekroczeniu gęstości prądu granicznego. Ma to swoje odbicie

w przebiegu krzywej $i_p^* = f/E/$ - pomimo wzrostu gęstości prądu szybkość przenikania wodoru maleje /rys. 49/.

Podczas polaryzacji w kierunku mniej ujemnych wartości potencjału obserwuje się także przesunięcie obszaru potencjałów odpowiadających i_L .

6.3.2. Pierwiastki VI - A grupy układu okresowego: S, Se, Te

Siarka

Na rys. 51 przedstawiono wpływ potencjału katody na szybkość przenikania oraz gęstość prądu katodowego w przypadku roztworu /pH = 2,6/ zawierającego dodatek 200 mg Na_2S/l . Siarka działa przyspieszająco na proces wnikania wodoru już przy potencjale korozyjnym. Przy zbliżaniu się do prądu granicznego szybkość przenikania rośnie coraz to wolniej, a po jego osiągnięciu zaczyna spadać. Potencjałowi przy którym zaczyna się ten spadek i_p^* odpowiada gęstość prądu, nazywana dalej gęstością krytyczną, $i_{c,k}^*$, około $6,0 \text{ mA/cm}^2$.

Selen

W przypadku selenu, dodanego do elektrolitu w postaci SeO_2 , szybkość przenikania, podobnie jak w przypadku siarki, rośnie ze spadkiem potencjału już przy niskiej polaryzacji /rys. 52/. Potencjał, przy którym obserwuje się maksymalną szybkość przenikania jest przesunięty względem potencjału odpowiadającemu początkowi zakresu prądu granicznego w kierunku wartości mniej ujemnych. Krytyczna gęstość prądu katodowego wynosi około $4,6 \text{ mA/cm}^2$ - jest zatem mniejsza od gęstości prądu granicznego w danych warunkach.

Tellur

Gdy do elektrolitu dodano TeO_2 /5 mg/l /, wówczas szybkość przenikania przy niskich polaryzacjach rosła wolno /przeciwnie niż dla S i Se, zaś analogicznie jak dla P, As i Sb/ i dopiero po przekroczeniu potencjału $E_3 = -0,39 \text{ V}_{\text{NHE}}$ obserwowano jej szybki wzrost /rys. 54/.

Przesunięcie potencjału odpowiadającemu maksymalnej wartości i_p^* względem potencjału odpowiadającemu początkowi zakresu i_L jest także/jak w przypadku Se/ w kierunku wartości mniej ujemnych. Krytyczna gęstość prądu, $i_{c,k}^*$, jest jeszcze mniejsza niż dla Se i wynosi około $3,2 \text{ mA/cm}^2$.

Na rys. 54 przedstawiono zależność względnej efektywności przenikania / i_p^*/i_c^* / od potencjału katody. Pionowymi kreskami zaznaczono potencjały odpowiadające maksymalnym wartościom i_p^* oraz potencjał E_3 /dla Te/, poniżej którego względna efektywność przenikania wzrasta.

Opierając się na rys. 14 można określić wartości pH przy powierzchni katody / pH_s /, odpowiadające wyznaczonym z rys.51-53 wartościom krytycznej gęstości prądu / $i_{c,k}^*$ / i następnie porównać z wartościami pH, przy których obszar względnej dominacji formy wodorkowej pierwiastków grupy VI-A przechodzi w obszar, w którym dominują jony HX^- i na koniec w obszar, w którym trwałą postacią są tylko jony X^{2-} . Wartości odpowiednich pH podano w tabeli 8, zaś w formie wykresu porównanie to przedstawia rys. 55. Widać, że między wartościami $\text{pH}_{\text{H}_2\text{X}/\text{HX}^-}$, a wartościami pH_s wyznaczonymi doświadczalnie zachodzi całkiem zadowalająca zgodność.

T a b e l a 8.

Pierwiastek	$\text{pH}_{\text{H}_2\text{X}/\text{HX}^-}$ [100]	$\text{pH}_{\text{HX}^-/\text{X}^{2-}}$ [100]	pH_s dośw.
S	7,00	13,90	7,0
Se	3,74	14,01	3,3
Te	2,64	11,00	2,9

Przy polaryzacji odpowiadającej $i_c^* > i_{c,k}^*$, w miarę jak potencjał katody przyjmuje coraz to bardziej ujemne wartości, szybkość przenikania systematycznie maleje, pomimo wzrostu i_c^* po przekroczeniu prądu granicznego /rys. 56/ ^{*}. Przy potencjale $E = -1,1 \text{ V}_{\text{NHE}}$ szybkość przenikania jest już mniejsza niż była przy potencjale korozyjnym, mimo że w tych warunkach $i_c^* \cong 10 \text{ mA/cm}^2$. Ponadto po przerwaniu polaryzacji membrany szybkość przenikania rośnie, dążąc do wartości jakie obserwowano przy potencjale korozyjnym.

Wykonano również proste doświadczenie mające na celu porównanie działania promotora z V-A grupy /As/ z działaniem promotora z grupy VI-A /S/ w warunkach wydzielania wodoru z roztworu zasadowego /rys. 57/. Dodatek 400 mg Na_2S do 0,1 n NaOH powoduje, przy polaryzacji prądem o gęstości $i_c = 20 \text{ mA/cm}^2$, wzrost szybkości przenikania zaledwie o kilka $\mu\text{A/cm}^2$. Natomiast po dodaniu do elektrolitu niewielkiej

^{*} W przypadku dodania do elektrolitu TeO_2 obserwuje się zupełnie analogiczne zmiany szybkości przenikania do przedstawionych zmian dla Na_2S i SeO_2 .

ilości As_2O_3 /10 mg/l / szybkość przenikania gwałtownie wzrosła $\times/2$.

Nie mniej sugestywne jest również porównanie szybkości przenikania w warunkach odpowiadających $i_c^{\times} > i_L$ dla antymonu /rys. 49/ z szybkością przenikania np. dla selenu /rys. 52/.

 $\times/$ Większy dodatek As_2O_3 do elektrolitu spowodowałby jeszcze większy wzrost szybkości przenikania - patrz rys. 64. Z drugiej strony szybkość przenikania jaką osiągnięto po dodaniu 10 mg As_2O_3 , nieporównywalnie większa od tej, którą uzyskano po dodaniu Na_2S , jest znacznie mniejsza od szybkości przenikania jaką by uzyskano przy polaryzacji tak znacznym prądem w roztworze kwaśnym.

6.4. ZALEŻNOŚĆ SZYBKOSCI PRZENIKANIA WODORU OD STĘŻENIA TRUCIZNY KATALITYCZNEJ W ELEKTROLICIE

Oдноśne pomiary wykonano w ten sposób, że podczas ciągłej polaryzacji membrany prądem o stałym natężeniu /a więc o stałej gęstości odniesionej do powierzchni geometrycznej membrany/ zwiększano stopniowo stężenie danej trucizny katalitycznej. Każdą następną jej porcję dodawano dopiero wówczas, gdy przy poprzednim stężeniu szybkość przenikania osiągnęła stałą wartość. Czasy potrzebne do osiągnięcia stanu stacjonarnego były różne, zależnie od rodzaju dodawanego promotora i jego stężenia. Tak więc w przypadku SeO_2 szybkość przenikania ustalała się znacznie szybciej niż w przypadkach TeO_2 , As_2O_3 i Sb_2O_3 . Jeśli chodzi o stężenie, to przykładowo dla stężenia As_2O_3 odpowiadającego 10^{-7} g-atom As/l dopiero po około 3 godzinach szybkość przenikania była praktycznie stała, podczas gdy przy stężeniu 10^{-5} g-atom As/l czas ten redukował się do kilku minut ^{*/}. W przypadku siarki, dodawanej w postaci Na_2S czasy te były stosunkowo krótkie i w przybliżeniu niezależne od stężenia.

Rys. 58 przedstawia zależność szybkości przenikania od stężenia trucizny w elektrolicie, wyrażonego w g-atomach danego pierwiastka na litr, w warunkach polaryzacji membrany w roztworze o $\text{pH} = 2,6$ prądem o gęstości $i_c = 2,25 \text{ mA/cm}^2$. Na rys. 59 podano obserwowane równocześnie zmiany potencjału powierzchni membrany. Analogiczne zależności dla roztworu

*/ Ściślej mówiąc, czasy te odnoszą się do sytuacji, kiedy dodawano promotor stopniowo, zgodnie z punktami zaznaczonymi na rys. 58 i 60. Konkretnie dla As_2O_3 czas kilku minut jest czasem ustalania się i_p po zmianie stężenia z 5×10^{-6} na 10^{-5} g-atom As/l. Gdyby natomiast do elektrolitu nie zawierającego promotora dodać od razu ilość As_2O_3 odpowiadającą 10^{-7} g-atom As/l, wówczas czas ten byłby dłuższy - około 30 minut.

o $\text{pH} = 1,2$ oraz $i_c = 10 \text{ mA/cm}^2$ przedstawiono na kolejnych rysunkach /rys. 60 i 61/. W obu przypadkach $i_c < i_L$, a nawet $i_c < i_{c,k}$ /w odniesieniu do grupy VI-A/, zaś potencjały odpowiadające tym gęstościom prądu były na ogół bardziej ujemne od potencjałów E_2 i E_3 ^{*/}.

Szybkość przenikania wzrasta ze wzrostem stężenia truczyny katalitycznej w elektrolicie $/C_t/$, ale tylko do pewnej wartości krytycznej $/C_{t,k}/$ tego stężenia, po czym przy dalszym jego wzroście maleje. Pewien wyjątek stanowią tu siarka i fosfor, które zostaną omówione za chwilę. Maksima na krzywych $i_p = f/C_t/$ w pewnym stopniu korelują z przebiegiem zależności $E = f/C_t/$ - obserwuje się wzrost /Se/ lub spadek /Sb oraz w mniejszym stopniu Te i As/ nadnapięcia reakcji wydzielania wodoru.

Obserwując wizualnie powierzchnię membran w trakcie pomiaru i po wyjęciu ich z elektrolitu stwierdzono, że pokrywa się ona charakterystycznym dla danego promotora osadem. W przypadku As i Sb osad ten był obecny wyłącznie na powierzchni membrany, podczas gdy w przypadku Te, a zwłaszcza Se także na powierzchni nakrętki dysku /powierzchnia szkła organicznego/ oraz w elektrolicie. Ponadto dla As i Sb osad był w postaci bardzo cienkiej warstewki /nalótu/, która szczególnie w przypadku Sb wydawała się być bardzo szczelną; natomiast w przypadku Te i Se osady te były bardziej porowate i słabiej trzymające się powierzchni metalu katody.

Okazało się, że wartości stężenia krytycznego, różne dla różnych promotorów, nie są przypadkowe. Otóż $\lg C_{t,k}$ jest w przybliżeniu liniową funkcją standardowego potencjału

*/ W przypadku bardzo małych stężeń Sb_2O_3 ostatni warunek nie był spełniony.

chemicznego /potencjału termodynamicznego/, μ^0 , tworzenia odpowiedniego wodoru /rys. 62/ ^{*/}.

Można zauważyć /rys. 62/, że stężenie krytyczne w przypadku roztworu o pH = 1,2 dla $i_c = 10 \text{ mA/cm}^2$ jest /z wyjątkiem Sb/ większe niż w przypadku roztworu o pH = 2,6 dla $i_c = 2,25 \text{ mA/cm}^2$. By rozstrzygnąć, który z tych parametrów /tzn. i_c czy też pH/ wywiera większy wpływ na wartość stężenia krytycznego, zbadano szybkość przenikania wodoru przy różnych wartościach i_c , w roztworach o różnych pH, zawierających dodatek SeO_2 , gdyż zmiana $C_{t,k}$ była dla tej trucizny stosunkowo największa. Wyniki odnośnych pomiarów przedstawiono na rys. 63. Na ich podstawie można sądzić, że na wartość $C_{t,k}$ wpływa przede wszystkim gęstość prądu katodowego. Ze wzrostem i_c stężenie krytyczne wzrasta. Przy tym obserwuje się prostoliniową korelację między logarytmem $C_{t,k}$ a i_c /mały wykres u góry na rys. 63/.

W przypadku arsenu wykonano również pomiary szybkości przenikania przy polaryzacji prądami większymi od prądu granicznego /rys. 64 i 65/. W warunkach tych tworzenie się osadu jest intensywniejsze niż przy polaryzacji $i_c < i_L$ - już począwszy od stężenia $C_{\text{As}} = 10^{-5} \text{ g-atom/l}$ powierzchnia katody pokrywa się warstwą czarnego osadu, podczas gdy w warunkach $i_c < i_L$ i przy takim samym stężeniu obserwowano jedynie nalot na powierzchni katody ^{**/}. W miarę dalszego zwiększania stężenia As_2O_3 w elektrolicie ilość osadu zwiększa się również,

^{*/} Wartości μ^0 zaczerpnięto z Atlasu Pourbaix [100].

^{**/} Warto tu jednak zwrócić uwagę na fakt, iż w warunkach pH = 2,6 i $i_c = 2,25 \text{ mA/cm}^2$ stężenie $C_t = 10^{-5} \text{ g-atom As/l}$ jest już stężeniem krytycznym /rys. 58/, co oznacza, że warstewka osadu, aczkolwiek ledwie widoczna, skutecznie utrudnia wnikanie wodoru wydzielanego z roztworu kwaśnego.

jednakże szybkość przenikania rośnie dalej. Dopiero przy stężeniach: 5×10^{-4} g-atom As/l /dla $i_c = 16 \text{ mA/cm}^2$ / i 5×10^{-3} g-atom As/l /dla $i_c = 100 \text{ mA/cm}^2$ / szybkość przenikania osiąga wartości maksymalne i przy dalszym wzroście stężenia trucizny maleje.

Przedstawiając wyniki pomiarów potencjostatycznych /p. 6.3/ wykazano, że przekroczenie odpowiednich potencjałów $/E_1, E_2, E_3/$ w kierunku wartości bardziej ujemnych jest warunkiem intensywniejszego wnikania wodoru. Spostrzeżenie to potwierdzają omawiane obecnie wyniki pomiarów wpływu stężenia promotora na szybkość przenikania. Tak więc na rys. 65 widać, że w warunkach polaryzacji: $\text{pH} = 1,2$, $i_c = 2,25 \text{ mA/cm}^2$ i dla $C_{\text{As}} \leq 2 \times 10^{-7}$ g-atom/l, w których potencjał katody jest jeszcze mniej ujemny niż E_2 , właściwie nie obserwuje się wzrostu szybkości przenikania /rys. 64/. Natomiast w warunkach polaryzacji: $\text{pH} = 1,2$, $i_c = 10 \text{ mA/cm}^2$ oraz $\text{pH} = 2,6$, $i_c = 2,25 \text{ mA/cm}^2$ już przy najmniejszym stosowanym stężeniu promotora $/C_{\text{As}} = 10^{-7}$ g-atom/l / potencjały E_2 i E_3 są przekroczone i szybkość przenikania wyraźnie wzrasta ze wzrostem stężenia promotora /rys. 64/. Zjawisko to jeszcze wyraźniej widać w przypadku antymonu, dla którego przebiegi krzywych: $i_p = f/C_{\text{Sb}}$ / i $E = f/C_{\text{Sb}}$ przedstawiono na wspólnym rysunku /rys. 66/.

Jak już wspomniano, zachowanie się siarki i fosforu w pomiarach wpływu ich stężenia na szybkość przenikania było odmienne. Otóż nie uzyskano maksymalnej wartości i_p , nawet gdy podczas polaryzacji membrany prądem o gęstości $i_c = 2,25 \text{ mA/cm}^2$ dodano do elektrolitu / $\text{pH} = 2,6$ / $20 \text{ g Na}_2\text{S/l}$, co odpowiada stężeniu $C_{\text{S}} = 2,6 \times 10^{-1}$ g-atom/l, a więc

znacznie przewyższającym stężenie krytyczne siarki, przewidywane na podstawie rys. 62. Szybkość przenikania przy dalszym dodawaniu Na_2S ciągle jeszcze wzrastała /rys. 58/ \times /. Obserwowano równocześnie wytrącanie się w roztworze siarki koloidalnej, która jednak nie wykazywała tendencji do osadzania się na powierzchni elektrody.

Z drugiej strony, jeśli do elektrolitu zamiast siarczku sodowego dodawano siarczyn sodowy, wówczas wprawdzie obserwowano maksimum na krzywej $i_p = f/C_S$ /, jednakże wartość C_S , przy której ono występowało zupełnie nie zgadzała się z przewidywaną na podstawie rys. 62 wartością $C_{S,k}$ - wynosiła około 10^{-3} g-atomS/l, a więc była znacznie mniejsza od wartości $C_{S,k}$. Ponadto zauważono, że w tych warunkach wzrasta prąd graniczny od 6 mA/cm^2 do około $10 + 15 \text{ mA/cm}^2$ /zależnie od stężenia Na_2SO_3 /, mimo że utrzymywano stałe pH w głębi elektrolitu /pH = 2,6/. Także i w tym przypadku w elektrolicie wytrącała się koloidalna siarka.

Podobne rozbieżności obserwowano w przypadku fosforu dodawanego do elektrolitu w postaci gazowego PH_3 , wytwarzanego na zewnątrz i przepuszczanego przez właściwy roztwór /analogia do Na_2S / oraz dodawanego w postaci NaH_2PO_2 /podobieństwo do Na_2SO_3 /.

Należy jeszcze dodać, że w przypadku siarki obserwowano tworzenie się siarczku żelaza, co powodowało niszczenie membrany i poważnie zakłócało proces wnikania wodoru.

\times / Na rys. 58 podano jedynie część krzywej $i_p = f/C_S$ /. Dla $C_S = 2,6 \times 10^{-1}$ g-atom/l szybkość przenikania wynosiła około $770 \mu\text{A/cm}^2$.

6.5. WPŁYW OSADU OBECNEGO NA POWIERZCHNI ELEKTRODY NA SZYBKOŚĆ PRZENIKANIA W ZALEŻNOŚCI OD OBSZARU REAKCJI WYDZIELANIA WODORU

Wcześniej wykazano /p. 6.3.1 i 6.4/, że tworzący się w określonych warunkach na powierzchni elektrody osad, nieodłącznie związany z obecnością trucizny katalitycznej w elektrolicie, działa utrudniająco na wnikanie wodoru. Przypuszczano, że działanie to może wynikać tak z blokowania części powierzchni katody, jak i z utrudnionej dyfuzji jonów H_3O^+ z głębi elektrolitu poprzez warstwę tego osadu do powierzchni litego metalu elektrody. W tym celu, na przykładzie arsenu, zbadano wpływ osadu obecnego na powierzchni katody na szybkość przenikania wodoru w zależności od tego, czy reakcja wydzielania wodoru zachodzi w obszarze kinetycznym /pH = 1,2, $i_c = 4 \text{ mA/cm}^2 \ll i_L = 160 \text{ mA/cm}^2$ oraz pH = 2,6, $i_c = 16 \text{ mA/cm}^2 > i_L = 6 \text{ mA/cm}^2$ /, czy też jej szybkość jest już w znacznym stopniu kontrolowana przez dyfuzję jonów H_3O^+ /pH = 2,6, $i_c = 4 \text{ mA/cm}^2 < i_L = 6 \text{ mA/cm}^2$ /. Tworzenie osadu zachodziło w czasie polaryzacji membrany w roztworze o pH = 2,6, prądem o gęstości $i_c = 16 \text{ mA/cm}^2$, a więc większym od i_L , co jak podano wcześniej /p. 6.3.1 i 6.4/ sprzyja powstawaniu osadu. Po czasie 2 godzin warstwa osadu miała grubość około 0,001 + 0,002 mm. Odnośne wyniki przedstawiono na rys. 67.

Osad utrudnia wnikanie wodoru tak w przypadku przebiegu reakcji wydzielania wodoru w obszarze kinetycznym, jak i dyfuzyjnym. Jednakże w tym drugim przypadku hamowanie jest większe. Dokładnie ilustrują to wartości szybkości przenikania w stanie stacjonarnym podane w tabeli 9.

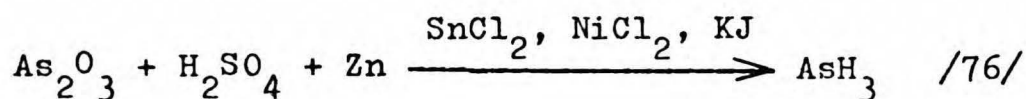
T a b e l a 9

	$i_c = 4 \text{ mA/cm}^2$	
	pH = 1,2 $i_c \ll i_L$	pH = 2,6 $i_c < i_L$
$i_p, \mu\text{A/cm}^2$ powierzchnia wolna od osadu	560	377
$i_{p,s}, \mu\text{A/cm}^2$ powierzchnia po- kryta osadem	375	122
$i_p - i_{p,s}$ $\mu\text{A/cm}^2$	185	255
$\frac{i_p - i_{p,s}}{i_p}$	0,33	0,68

6.6. PROMOTUJĄCE DZIAŁANIE GAZOWEGO AsH_3 I PH_3

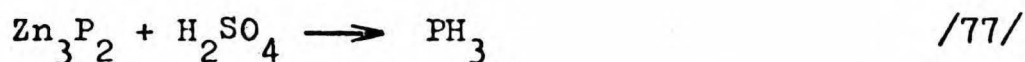
Wpływ gazowego arsenowodoru i fosforowodoru, wytwarzanych na zewnątrz i przepuszczanych przez elektrolit, ilustruje rys. 68. Odnośne pomiary wykonano w roztworze o $\text{pH} = 2,6$ polaryzując membranę prądem o gęstości $i_c = 2,25 \text{ mA/cm}^2$.

Gazowy AsH_3 wytwarzano redukując As^{3+} wodorem in statu nascendi w obecności katalizatorów tej reakcji



Do mieszaniny reakcyjnej dodano As_2O_3 w ilości odpowiadającej 1×10^{-4} g-atom $\text{As}/1$ właściwego elektrolitu. Odpowiadająca temu stężeniu ilość AsH_3 - zakładając 100% wydajność reakcji /76/ - została przepuszczona przez elektrolit w ciągu 1,5 godziny, przy czym pod koniec tego okresu natężenie przepływu gazowego AsH_3 było już bardzo małe.

Gazowy PH_3 otrzymywano w reakcji



W ciągu 2 godzin i 20 minut przepuszczono przez elektrolit ilość PH_3 odpowiadającą stężeniu 5×10^{-2} g-atom $\text{P}/1$. Przez pierwsze pół godziny PH_3 wytwarzał się stosunkowo szybko i w miarę równomiernie, natomiast później intensywność reakcji /77/ stopniowo malała w czasie.

Przedstawione rezultaty potwierdzają, że gazowy arsenowódór i fosforowódór silnie przyspieszają wnikanie wodoru do stali. Na uwagę zasługuje fakt, iż po przerwaniu strumienia arsenowodoru dopływającego do elektrolitu szybkość przenikania maleje bardzo wolno w czasie.

6.7. EFEKTYWNOŚĆ ODDZIAŁYWANIA PROMOTORÓW WNIKANIA WODORU

Wskazanie, który z badanych promotorów przyspiesza bardziej proces wnikania wodoru do metalu jest frapujące, jak również ważne z praktycznego punktu widzenia. Tym zapewne należy tłumaczyć spotykane często w literaturze [20,32,41,101,102] szeregowanie badanych promotorów według efektywności ich działania. Jasne jest, że w związku z różnymi warunkami w jakich przeprowadzano doświadczenia, różni badacze podają odmienne kolejności.

Niewątpliwie dobranie odpowiednich warunków doświadczalnych jest rzeczą podstawową przy porównywaniu różnych promotorów. W niniejszej pracy, na podstawie przedstawionych już wyników różnorodnych pomiarów uznano, że warunkami tymi są:

- 1/ potencjał katody bardziej ujemny od potencjału przy którym obserwuje się wzrost szybkości przenikania /p. 6.3/;
- 2/ stała gęstość prądu katodowego, mniejsza od gęstości prądu granicznego $/i_L/$, jak również ze względu na grupę VI-A, mniejsza od gęstości krytycznej $/i_{c,k}/$ /p. 6.3.2/;
- 3/ dodanie promotora do elektrolitu od razu w stężeniu krytycznym /p. 6.4/.

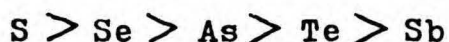
Spełnienie powyższych warunków wydawało się zapewniać najbardziej optymalne oddziaływanie każdego z badanych promotorów.

Wykonano zatem pomiary szybkości przenikania wodoru przez membrany podczas ich katodowej polaryzacji w roztworze o pH równym 2,6, prądem o stałej gęstości $i_c = 2,25 \text{ mA/cm}^2$, dodając badane promotory od razu w ilości odpowiadającej stężeniu krytycznemu w danych warunkach. Wyjątek stanowiła tu siarka,

którą dodano w postaci Na_2S . Ponieważ Na_2S szybko hydroli-
zował do H_2S , który w znacznej /zapewne większej/ części
ulatniał się z elektrolitu, by więc w pewnym stopniu zrekom-
pensować te straty, Na_2S dodano w ilości odpowiadającej
stężeniu $6,2 \times 10^{-1}$ g-atom S/l, a zatem znacznie większemu
niż stężenie krytyczne przewidywane na podstawie rys. 62.

Okazało się, że uzyskane w tych warunkach wartości szyb-
kości przenikania są proporcjonalne do siły wiązania odpo-
wiednich wodorków, której miarą może być wartość stałej si-
łowej, f , wiązania wodorowego w połączeniu z danym pierwiast-
kiem /rys. 69/. Wartości stałych siłowych dla S, Se, As i Sb
zaczepnięto z pracy Sieberta [103], zaś wartość dla Te
oszacowano na podstawie ekstrapolacji zależności f wodorków
VI-A grupy od liczby atomowej danego pierwiastka /stąd na
rys. 69 Te zaznaczono odmiennie oznaczonym kółkiem/.

Reasumując, w określonych warunkach, zbadane pierwiastki
V-A i VI-A grupy układu okresowego można uszeregować według
ich zdolności do spełniania roli promotorów wnikania wodoru
następująco:



6.8. WPŁYW pH ELEKTROLITU NA SZYBKOŚĆ PRZENIKANIA WODURU

Zastosowanie elektrody dyskowej zapewniało poprawność pomiarów wpływu pH elektrolitu na przebieg procesu wnikania elektrolitycznego wodoru do katody $\ast/$. Membrany zanurzone początkowo w czystym 0,1 n H_2SO_4 , lub w tymże roztworze zawierającym dodatek 10 mg $As_2O_3/1$, polaryzowano prądem o stałej gęstości $i_c = 2,25 \text{ mA/cm}^2$. Następnie dodając do elektrolitu NaOH stopniowo zwiększano jego pH, aż do wartości 12,0. Otrzymane wyniki przedstawiono na rys. 70 i 71. Kółka puste odnoszą się do pH w głębi elektrolitu, zaś kółka zaczerpnione do pH przy powierzchni katody $/pH_s/$. Wartości $pH_s < 7$ obliczono na podstawie równania $/60/$. Natomiast nie można określić ściśle wartości $pH_s > 7$, gdyż w tym przypadku szybkość z jaką rozkładują się cząsteczki H_2O nie jest determinowana ich dyfuzją do powierzchni katody - a zatem nie można skorzystać z równania $/60/$. Dlatego zaznaczone na rys. 70 i 71 wartości $pH_s > 7$ należy traktować jako przybliżone $\ast\ast/$.

Tak dla elektrolitu czystego $/rys. 70/$, jak i zawierającego truciznę katalityczną $/rys. 71/$ szybkość przenikania wzrasta ze wzrostem stężenia jonów H_3O^+ przy powierzchni elektrody $/C_s/$. Dla obydwu przypadków, w badanym zakresie $pH_s / \sim 1 + \sim 3/$, w układzie współrzędnych: $\lg i_p - \lg C_s$ zależność ta jest prostoliniowa $/rys. 72/$ - można zatem opisać ją równaniem

$\ast/$ Stosując elektrodę stacjonarną trzeba by się ograniczyć do obszaru bardzo niskich pH $/dla\ których\ i \ll i_L/$, albo użyć roztwory buforowe, co jak wiadomo może być związane z przyspieszaniem lub hamowaniem wnikania wodoru przez wprowadzone obce aniony.

$\ast\ast/$ Wiadomo skądinąd, że po przekroczeniu i_L pH_s wzrasta silnie przyjmując wartości około 12 + 14 $/p. 2.4.2/$.

$$i_p = k C_s^m$$

/78/

gdzie: k - współczynnik proporcjonalności;
 m - wykładnik potęgowy stężenia jonów H_3O^+ .

Zwracają uwagę następujące fakty:

1/ Wartości nachyleń obydwu prostych na rys. 72 są praktycznie jednakowe. Można przyjąć, że w odnośnych warunkach obowiązuje wartość średnia $m \cong 0,115$. Oznacza to, iż niezależnie od obecności promotora w elektrolicie, gdy stężenie jonów H_3O^+ przy powierzchni katody wzrośnie dziesięciokrotnie, wówczas szybkość przenikania zwiększy się około 1,3 raza.

2/ Wpływ promotora przejawia się jedynie w wartości współczynnika proporcjonalności k . Jeśli i_p wyrazi się w $\mu A/cm^2$, zaś C_s w g-jonach/l, wówczas wartości współczynnika k znalezione na drodze ekstrapolacji wynoszą

$$k_o = 83 \quad \text{dla roztworu nie zawierającego } As_2O_3;$$
$$k_t = 680 \quad \text{dla roztworu zawierającego } As_2O_3.$$

Ponadto przy założeniu, że funkcja $i_p = f/C_s$ ma charakter ciągły w całym zakresie pH, wyrażony liniami kreskowanymi na rys. 70 i 71, na podstawie ekstrapolacji prostych z rys. 72 do wysokich wartości pH_s można oczekiwać np. dla $pH_s = 14$ szybkości przenikania około $2,4 \mu A/cm^2$ w roztworze bez promotora i około $22 \mu A/cm^2$ w roztworze zawierającym As_2O_3 . Ponieważ doświadczalnie obserwuje się w tych warunkach szybkość przenikania wynoszącą odpowiednio około $2 + 3 \mu A/cm^2$ i około $30 + 40 \mu A/cm^2$ - więc można przypuszczać, że zależność /78/ obowiązuje w całym zakresie pH.

7. DYSKUSJA WYNIKÓW

7.1. OCENA EFEKTYWNOŚCI PRZENIKANIA JAKO MIARY INTENSYWNOŚCI WNIKANIA WODORU I ODDZIAŁYWANIA PROMOTORÓW

W niniejszej pracy, wnioski dotyczące oddziaływania trucizn katalitycznych na proces wnikania wodoru do stali /żelaza/ będą wyciągane głównie na podstawie uzyskanych wartości szybkości przenikania wodoru przez membrany ^{*/}. Ponieważ szybkość przenikania jest funkcją wielu parametrów wzajemnie ze sobą powiązanych /rodzaj i stężenie trucizny, gęstość prądu, potencjał/, przeto właściwa interpretacja wyników szybkości przenikania jest sprawą podstawową.

Bezwzględna wartość szybkości przenikania może być miarą ilości wodoru zaabsorbowanego przez membranę /można na jej podstawie oszacować średnie stężenie wodoru we wnętrzu membrany ^{**/}, natomiast nie jest dokładną miarą intensywności samego procesu wnikania wodoru do metalu katody. Proces ten można by scharakteryzować ściśle określając jaka część wodoru wydzielonego na powierzchni katody przenika przez membranę. Stosunek

$$\epsilon_r = \frac{i_p}{i_d}$$

/79/

gdzie: i_d - gęstość prądu rozładowania H_3O^+ lub H_2O

można nazwać rzeczywistą efektywnością przenikania.

^{*/} Jak już wykazano wcześniej /p. 5.2/, jeśli użyje się odpowiednio przygotowanej membrany, wówczas obserwowane zmiany szybkości przenikania są w istocie zmianami samego procesu wnikania.

^{**/} Dotyczy to wyłącznie wodoru dyfundującego w membranie.

Dokładne oznaczenie tej wielkości jest jednak trudne, gdyż zwykle nie można ściśle określić wartości i_d . Mianowicie prąd rozładowania jest prądem katodowym przyłożonym z zewnątrz $/i_c/$, powiększonym o prąd płynący w wyniku pracy ogniw lokalnych $/i'_{kor}/$, jeśli korozja zachodzi z depolaryzacją wodorową, i pomniejszonym o prąd zużywany na redukcję trucizny katalitycznej oraz inne /oprócz reakcji rozładowania H_3O^+ lub $H_2O/$ reakcje katodowe $/i_t/$

$$i_d = i_c + i'_{kor} - i_t \quad /80/$$

Prąd rozładowania wodoru w wyniku przebiegu procesów korozyjnych przyjmuje największą wartość przy potencjale korozyjnym. Wartość ta jest więc równa wartości prądu korozyjnego

$$i'_{kor} = i_{kor} \quad \text{dla } i_c = 0 \quad /81/$$

Prąd korozyjny w odróżnieniu do i'_{kor} można łatwo wyznaczyć np. na podstawie przebiegu krzywych polaryzacyjnych.

Wracając do rzeczywistej efektywności przenikania można ją określić wzorem

$$\epsilon_r = \frac{i_p}{i_c + i'_{kor} - i_t} \quad /82/$$

Dla niewielkich stężeń trucizny i czystych roztworów można przyjąć, że $i_t \cong 0$. Wobec tego

$$\epsilon_r = \frac{i_p}{i_c + i'_{kor}} \quad /83/$$

Oznaczając szybkość przenikania odpowiadającą i'_{kor} przez $i'_{p,kor}$ oraz podobnie $i_{p,kor}$ dla i_{kor} , ostatnią zależność

można wyrazić równoważnym wzorem

$$\varepsilon_r = \frac{i_p - i'_{p, kor}}{i_c} \quad /84/$$

Niestety obydwa ostatnie wzory są jednakowo niewygodne, gdyż ani i'_{kor} , ani $i'_{p, kor}$ nie można dokładnie wyznaczyć.

Z konieczności trzeba się posługiwać zdefiniowaną już wcześniej /p. 6.2.1/ względną efektywnością przenikania,

$$\varepsilon = \frac{i_p}{i_c} \quad /85/$$

określoną przez wielkości mierzone.

Można zauważyć, że gdy $i_c \gg i'_{kor}$, tzn. gdy i_c jest duża lub też korozja metalu jest bardzo wolna, $\varepsilon_r \cong \varepsilon$. W przypadku badanej stali St-5, dla której w roztworze kwaśnym gęstość prądu korozyjnego jest rzędu $0,1 + 1 \text{ mA/cm}^2$ /tabela 6/, przy niskich polaryzacjach ostatni warunek nie jest spełniony i wobec tego względna efektywność przenikania powinna przyjmować wartości wyższe w stosunku do wartości rzeczywistej. Natomiast w przypadku roztworu zasadowego, dla którego $i_{kor} \cong 0$, można oczekiwać, że $\varepsilon \cong \varepsilon_r$.

Wobec tych rozbieżności pomiędzy ε a ε_r niektórzy uważają, że lepiej jest uwzględniać przenikanie wodoru odpowiadające prądowi korozyjnemu, definiując efektywność przenikania w następujący sposób:

$$\varepsilon' = \frac{i_p - i_{p, kor}}{i_c} \quad /86/$$

Jak za chwilę zostanie wykazane, tak zdefiniowana efektywność przenikania, w warunkach gdy metal koroduje, a więc praktycznie w roztworach kwaśnych, przyjmuje wartości niższe

od rzeczywistej. W roztworach zasadowych można oczekiwać, że $\varepsilon' = \varepsilon_r$.

Bezwzględne wartości efektywności przenikania informują w zasadzie o tym, czy warunki panujące po stronie polaryzacyjnej membrany są mniej lub bardziej sprzyjające dla przebiegu procesu wnikania wodoru. Na ich podstawie można porównywać ze sobą różne promotory. Znacznie więcej informacji, w szczególności dotyczących oddziaływania określonego promotora, można uzyskać śledząc zmiany efektywności przenikania w trakcie zmian stopnia polaryzacji. Jest oczywiste, że zmiany efektywności przenikania muszą korelować z zależnością szybkości przenikania od gęstości prądu katodowego.

Jak wielokrotnie wskazywano w niniejszej pracy /rys. 28, 29, 33-35, 38, 39, 41 i 43/, szybkość przenikania przy niskich polaryzacjach jest liniową funkcją gęstości prądu katodowego, zaś przy większych polaryzacjach liniową funkcją jej pierwiastka kwadratowego. Wydaje się zatem celowe prześledzić, jak przy tych zależnościach i_p od i_c zmieniają się wartości odpowiednich efektywności przenikania w funkcji i_c oraz $i_c^{1/2}$.

Zagadnienie to zostało zilustrowane w prosty sposób na rys. 73 a, b, c i d. Cały zakres i_c podzielono na trzy przedziały. W przedziale I i II szybkość przenikania jest liniową funkcją gęstości prądu, zaś w przedziale III liniową funkcją pierwiastka kwadratowego z gęstości prądu. Poza tym przyjęto, że jedynie w przedziale I zachodzą procesy korozyjne i ich szybkość ze wzrostem i_c maleje. Przyjęto także, że szybkość przenikania wynikająca z przebiegu procesów korozyjnych, $i'_{p, kor}$, maleje liniowo ze wzrostem i_c , co nie wydaje się być obarczone istotnym błędem, skoro w tym przedziale

$i_p \sim i_c$. Oznacza to, że różnica $/i_p - i'_{p, kor}/$ jest również proporcjonalna do i_c . Powyższe założenia pozwalają na konstrukcję wykresów a i b /rys. 73/. Wartości liczbowe i_p , $i'_{p, kor}$, a także zasięg przedziałów I, II i III, zostały przyjęte zupełnie dowolnie.

Podane na wykresach c i d /rys. 73/ zmiany ε , ε' i ε_r w funkcji i_c i $i_c^{1/2}$ wynikają bezpośrednio z wykresów a i b. Przebiegi poszczególnych efektywności przenikania różnią się bardzo, zwłaszcza w przedziale I. W rzeczywistości sytuacja może być jeszcze nieco inna, a mianowicie przedział II może wogóle nie wystąpić, lub też przedziały I i III mogą wzajemnie na siebie nachodzić. Przebiegi efektywności przenikania ulegną odpowiednim zmianom.

Podstawą do dalszych rozważań będzie zależność względnej efektywności przenikania od pierwiastka kwadratowego z gęstości prądu katodowego. Jeśli będą spełnione przyjęte wyżej założenia, wówczas można oczekiwać takiego przebiegu tej zależności, jaki pokazano na rys. 73 d /linia ciągła/. Widać, że względna efektywność przenikania jest z natury swojej malejącą funkcją pierwiastka kwadratowego z i_c , lub co najwyżej nie zależy od niego. Można zatem podać następujące sformułowanie: jeżeli początkowa, liniowa zależność szybkości przenikania od gęstości prądu katodowego przechodzi w liniową zależność szybkości przenikania od pierwiastka kwadratowego z gęstości prądu, to jakikolwiek wzrost /choćby lokalny/ względnej efektywności przenikania, jak również zahamowanie jej tendencji spadkowej ze wzrostem polaryzacji /pod warunkiem jednak, że to zahamowanie nie pokrywa się z liniową zależnością szybkości przenikania od gęstości prądu/ należy interpretować jako oczywiste zwiększenie intensywności wnikania wodoru do membrany.

Te rozważania natury ogólnej można obecnie porównać z podanymi wcześniej wynikami.

Na rys. 28, oprócz przebiegu zależności względnej efektywności przenikania od pierwiastka kwadratowego z i_c /gruba linia kreskowana/, podano również przebieg zależności ξ' od $i_c^{1/2}$ /krzyżyki, linia: kreska-kropka/. Sądząc po tym ostatnim, przy polaryzacji $i_c \geq 0,56 \text{ mA/cm}^2$ korozja stali jest już zahamowana - zatem względna efektywność przenikania jest już równa rzeczywistej. Dla $i_c < 0,56 \text{ mA/cm}^2$ szybkość przenikania jest proporcjonalna do i_c , więc rzeczywista efektywność przenikania powinna być stała. Jej przebieg zaznaczono cienką linią kreskowaną. Natomiast względna efektywność przenikania w zakresie $i_c < 0,56 \text{ mA/cm}^2$ silnie maleje przy wzroście stopnia polaryzacji, co jest przebiegiem zupełnie prawidłowym. Po przekroczeniu gęstości prądu $i_c \cong 0,56 \text{ mA/cm}^2$ zależność $i_p \sim i_c$ przechodzi w zależność $i_p \sim i_c^{1/2}$. Jednocześnie względna efektywność przenikania przestaje maleć. Faktu tego nie można wytłumaczyć inaczej, jak tylko nagłym wzrostem intensywności wnikania wodoru. Jest to niewątpliwie związane ze zmianą sposobu oddziaływania trucizny katalitycznej /arsenu/ na proces wnikania wodoru. Cienką-podwójną linią kreskowaną /rys. 28/ naszkicowano przypuszczalny przebieg względnej /a właściwie w tych warunkach już rzeczywistej/ efektywności przenikania w sytuacji, w której przejście od zależności $i_p \sim i_c$ do zależności $i_p \sim i_c^{1/2}$ zachodziłoby bez jednoczesnej poprawy warunków dla przebiegu procesu wnikania wodoru $\#$.

 $\#$ / Fakt, iż przy gęstości prądu $i_c \cong 0,56 \text{ mA/cm}$ obserwuje się równocześnie: zahamowanie korozji, przejście zależności $i_p \sim i_c$ w zależność $i_p \sim i_c^{1/2}$ oraz wzrost intensywności wnikania wodoru jest w tym przypadku /As/ zupełnie przypadkowy. W pewnym stopniu utrudnia to właściwą interpretację wyników.

Odmienna, a zarazem prostsza jest sytuacja w przypadku roztworu zasadowego /rys. 29/. Obecnie $i_{kor} \cong 0$ i wobec tego względna efektywność przenikania jest równa rzeczywistej w całym zakresie gęstości prądu. Przebieg \mathcal{E} jest w całym zakresie i_c „normalny”, tzn. nie obserwuje się ani zahamowania spadku \mathcal{E} , ani tym bardziej jej wzrostu. Wobec tego można przypuszczać, że w trakcie polaryzacji nie zachodzą w tym przypadku istotne zmiany w oddziaływaniu promotora na proces wnikania /w każdym razie na pewno działanie promotora nie uległo poprawie/, a obserwowane zmiany \mathcal{E} wynikają jedynie ze zmian i_p wywołanych zmianą i_c .

Na rysunkach przedstawiających rezultaty pomiarów potencjostatycznych /rys. 33-35 dla As_2O_3 , rys. 38 i 39 dla Sb_2O_3 oraz rys. 41 i 43 dla NaH_2PO_2 /, cienką linią kreskowaną naszkicowano przebieg rzeczywistej efektywności przenikania w zakresie niskich polaryzacji, zaś cienką-podwójną linią kreskowaną przebieg względnej /i zapewne już rzeczywistej/ efektywności przenikania w domniemanej sytuacji, w której nie byłoby wzrostu intensywności procesu wnikania wodoru.

Na koniec można dodać, że przebiegi względnej efektywności przenikania w funkcji $i_c^{1/2}$ w przypadku elektrolitów nie zawierających dodatku promotora /0,1 n H_2SO_4 - rys. 25 i 0,1 n NaOH - rys. 26/ wskazują, że w miarę wzrostu stopnia polaryzacji nie zachodzi względny wzrost intensywności wnikania wodoru do stali.

7.2. AKTYWNA POSTAĆ CHEMICZNA PROMOTORÓW Z V-A I VI-A GRUPY

Jak wykazano, szybkość przenikania katodowego wodoru przez stalowe membrany polaryzowane w elektrolicie zawierającym dodatek As_2O_3 /rys. 31/, Sb_2O_3 /rys. 36/, NaH_2PO_2 /rys. 40 i 42/ i TeO_2 /rys. 53/, wzrasta silnie dopiero po przekroczeniu, w kierunku bardziej ujemnych wartości, odpowiednich potencjałów: E_1 , E_2 lub E_3 , zależnie od kwasowości elektrolitu. Dodatek Na_2S i SeO_2 do elektrolitu powodował znaczny wzrost szybkości przenikania już począwszy od niskich polaryzacji /rys. 51 i 52/, zaś w przypadku dodawania do elektrolitu Bi_2O_3 w stosowanych warunkach eksperymentalnych nie obserwowano wyraźnego wzrostu szybkości przenikania.

Zgodnie z rozważaniami przeprowadzonymi w p. 7.1, interpretacja przebiegów względnej efektywności przenikania w funkcji pierwiastka kwadratowego z gęstości prądu katodowego /rys. 33-35 dla As_2O_3 , rys. 38 i 39 dla Sb_2O_3 oraz rys. 41 i 43 dla NaH_2PO_2 / może być tylko jedna: począwszy od potencjałów E_1 , E_2 i E_3 następuje zwiększenie intensywności wnikania wodoru do metalu. Nie ulega wątpliwości, że fakt ten związany jest z oddziaływaniem trucizny katalitycznej na proces wnikania wodoru.

By wyjaśnić powyższe zjawisko należy prześledzić, co się dzieje z obecną w elektrolicie trucizną podczas katodowej polaryzacji stali. Jeżeli trucizna dodana jest do elektrolitu w formie utlenionej, wówczas może redukować się na katodzie do formy elementarnej i dalej, o ile są odpowiednie warunki, do wodoru. Zależnie od rodzaju trucizny oraz warunków panujących na granicy faz elektrolit/metal przemiany te zachodzą przy różnych potencjałach. Reakcje redukcji interesujących pierwiastków z grup V-A i VI-A oraz odpowiadające im potencjały równowagowe są według danych zaczerp-

niętych z atlasu Pourbaix [100] następujące:



$$E^{\circ} = -0,063 - 0,0591 \text{ pH} - 0,0197 \lg p_{\text{PH}_3}, \text{ V} \quad /88/$$



$$E^{\circ} = -0,608 - 0,0591 \text{ pH} - 0,0197 \lg p_{\text{AsH}_3}, \text{ V} \quad /90/$$



$$E^{\circ} = -0,510 - 0,0591 \text{ pH} - 0,0197 \lg p_{\text{SbH}_3}, \text{ V} \quad /92/$$



$$E^{\circ} = -0,800 - 0,0591 \text{ pH} - 0,0197 \lg p_{\text{BiH}_3}, \text{ V} \quad /94/$$



$$E^{\circ} = +0,171 - 0,0591 \text{ pH} - 0,0295 \lg p_{\text{H}_2\text{S}}, \text{ V} \quad /96/$$



$$E^{\circ} = -0,369 - 0,0591 \text{ pH} - 0,0295 \lg p_{\text{H}_2\text{Se}}, \text{ V} \quad /98/$$



$$E^{\circ} = -0,717 - 0,0591 \text{ pH} - 0,0295 \lg p_{\text{H}_2\text{Te}}, \text{ V} \quad /100/$$

W tym miejscu uczynione będzie założenie, że potencjały E_1 , E_2 i E_3 odpowiadają właśnie potencjałom po przekroczeniu których /w kierunku bardziej ujemnych wartości/ zaczyna się tworzyć w reakcji elektrochemicznej wodorek danego pierwiastka. Na słuszność tego założenia w pewnym stopniu wskazuje zadowalająca na ogół zgodność wartości potencjałów E_1 , E_2 i E_3 z zależnością potencjałów równowagowych powyższych

reakcji od pH, co w odniesieniu do pierwiastków grupy V-A ilustruje tabela 10.

T a b e l a 1 0

Pierwiastek	Potencjał E	E_{NHE} / V /	$\Delta E/\Delta pH$ / V/jedn. pH /
P	E_2	-0,335	0,061
	E_3	-0,42	
As	E_1	-0,375	0,065
	E_2	-0,43	0,057
	E_3	-0,51	0,060
Sb	E_2	-0,70	0,096
	E_3	-0,835	

E_1 dla pH = 0,35; E_2 dla pH = 1,2; E_3 dla pH = 2,6

Oczywiście najlepiej byłoby porównać wartości potencjałów E_1 , E_2 i E_3 z rzeczywistymi wartościami potencjałów odpowiadających odnośnym reakcjom w danych warunkach. Niestety danych tych nie ma w literaturze, zaś branie pod uwagę potencjałów określonych podanymi wyżej równaniami jest niemiarodajne, gdyż nie są znane ciśnienia tworzących się wodorków. Co najwyżej, na podstawie wartości potencjałów normalnych można by sądzić, który z rozpatrywanych pierwiastków wymaga bardziej ujemnego potencjału by zredukować się do wodorku. Jednakże i takie rozumowanie może prowadzić do błędnych

wniosków, gdyż uwzględnienie z kolei nad napięcia reakcji redukcji może różnice potencjałów, wynikające z różnic wartości potencjałów normalnych, zniwelować lub nawet zmienić /co do znaku/. Prawdopodobnie sytuacja taka zachodzi w przypadku redukcji Sb do SbH_3 , dla której potencjał normalny jest mniej ujemny niż dla reakcji redukcji As do AsH_3 , natomiast potencjały E_2 i E_3 w odniesieniu do Sb przyjmują znacznie bardziej ujemne wartości niż dla As. Z drugiej strony nie wiadomo, na ile obowiązują w praktyce zarówno podane równania określające potencjały równowagowe, jak też i wartości potencjałów normalnych, uzyskane na podstawie danych termodynamicznych układu: dany pierwiastek-woda $\frac{\#}{/}$.

Znajomość wartości potencjałów normalnych oraz nad napięć reakcji tworzenia się wodorku na drodze elektrochemicznej pozwoliłaby obliczyć ciśnienia gazowych wodorków, odpowiadające potencjałowi równowagowemu. W sytuacji, gdy te wartości są nieznane, można by spróbować oszacować te ciśnienia przyjmując /podobnie jak to zrobiła Angerstein-Kozłowska [33] w odniesieniu do AsH_3 /, że potencjały E_1 , E_2 i E_3 odpowiadają potencjałom równowagowym. Postępowanie takie prowadzi do wyników wskazujących, że ciśnienia te są rzędu od 10^{-10} atm dla AsH_3 do 10^{10} atm dla PH_3 . Wartości te nie wydają się być realne. Zdają się jedynie potwierdzać istotne różnice pomiędzy podanymi potencjałami równowagowymi a rzeczywistymi odpowiednich reakcji. Warto w tym miejscu zwrócić uwagę na to, że wpływ potencjału na ciśnienie gazowego wodorku jest

 $\frac{\#}{/}$ Tym bardziej, że są rozbieżności pomiędzy podawanymi w literaturze wartościami potencjałów normalnych. Tak np. dla As Pourbaix [100] przyjmuje wartość $-0,608$ V, podczas gdy według Latimera [104] wynosić ma ona $-0,60$ lub $-0,54$ V. Natomiast obserwacje doświadczalne [33,105] zdają się wskazywać na mniej ujemną wartość tego potencjału.

bardzo silny. Tak więc w odniesieniu do wodoroków grupy V-A, jeśli przyjąć, że potencjałowi E odpowiada ciśnienie p_1 , zaś potencjałowi $/E - \Delta E/$ ciśnienie p_2 , to można łatwo wykazać, że zmniejszenie potencjału o wartość $\Delta E = 0,001$, $0,01$, $0,05$, $0,1$, $0,2$, $0,3$, $0,4$ i $0,5$ V odpowiada wzrostowi ciśnienia wyrażonemu odpowiednio stosunkami $p_2/p_1 = 1,1$, $3,2$, $3,5 \times 10^2$, $1,2 \times 10^5$, $1,4 \times 10^{10}$, $1,7 \times 10^{15}$, $2,0 \times 10^{20}$ i $2,4 \times 10^{25}$. W odniesieniu do wodoroków grupy VI-A wpływ ten, aczkolwiek mniejszy, jest również silny. Wobec tego prawdopodobne różnice pomiędzy potencjałem równowagowym a rzeczywistym, rzędu kilkudziesięciu-kilkuset mV tłumaczyłyby obliczone wyżej wartości ciśnień odpowiednich wodoroków. Chcąc ciśnienia ich oszacować w miarę dokładnie, należałoby znać bardzo dokładną wartość potencjału równowagowego.

Powyższe rozważania doprowadzają do prawdopodobnego wniosku, że oddziaływanie związków fosforu, arsenu, antymonu i telluru, jako promotorów procesu wnikania wodoru, jest w istocie przede wszystkim oddziaływaniem na ten proces wodoroków tych pierwiastków. Używając określenia „przede wszystkim” ma się na uwadze fakt, iż przy potencjałach bardziej dodatnich niż E_1 , E_2 i E_3 , szybkość przenikania wodoru wydzielanego z elektrolitu zawierającego związki tych pierwiastków jest większa niż w przypadku nieobecności tych związków w elektrolicie. Tak np. w przypadku $0,1$ n H_2SO_4 + 10 mg As_2O_3 /l potencjałowi $E_2 = -0,43$ V odpowiada gęstość prądu $i_c^{\#} \cong 0,3$ mA/cm² /rys. 35/ oraz $i_p^{\#} = 75 + 80$ μ A/cm²/rys. 31/. Natomiast w $0,1$ n H_2SO_4 nie zawierającym dodatku As_2O_3 tej samej gęstości prądu odpowiada szybkość przenikania około 40 μ A/cm² /wartość oszacowana na podstawie ekstrapolacji - rys. 25/.

Powyższy fakt można by próbować tłumaczyć następującymi czynnikami:

a/ proces wnikania wodoru jest przyspieszany w pewnym stopniu również przez elementarną, lub inną /poza wodorkiem/ formę promotora;

b/ wodorek może się wytwarzać, choćby w niewielkich ilościach, także przy potencjałach mniej ujemnych niż E_1 , E_2 czy też E_3 .

W celu wyjaśnienia powstałych wątpliwości wykonano dodatkowe doświadczenia, mające na celu stwierdzenie przy jakich potencjałach katody stalowej zaczyna się w gazowych produktach elektrolizy pojawiać lotny wodorek pierwiastka użytego jako promotor. Doświadczenia te wykonano w takich samych warunkach jak pomiary szybkości przenikania, zwracając szczególną uwagę na stały, dość intensywny przepływ argonu przez układ. U wylotu gazu z katodowej przestrzeni naczynia elektrolitycznego umieszczano pasek bibuły zwilżonej roztworem indykatora, który w przypadku As_2O_3 i Sb_2O_3 stanowił azotan srebra $/AgNO_3/$. W obecności AsH_3 , względnie SbH_3 , na bibule powinna się pojawić ciemna plamka.

Rys. 74 i 75 przedstawiają zdjęcia fotograficzne skrawków bibuły po doświadczeniach z naniesionymi wartościami potencjałów katody. Występujące na bibule ciemne plamki, o różnym stopniu zaczerwienia, wskazują wyraźnie na to, że silne wydzielanie się wodorków danych pierwiastków rozpoczyna się przy potencjałach E_2 , odpowiadających odginaniu się ku górze krzywych zależności szybkości przenikania od potencjału. /rys. 31 dla As , rys. 36 dla Sb /, ale ślady wodorków tworzą się już przy znacznie bardziej dodatnich potencjałach. Śladowe ilości AsH_3 wytwarzają się już przy potencjale korozyjnym.

Wyniki te dobitnie wskazują, że wnikanie katodowego wodoru przyspiesza wodorek, nie zaś forma elementarna.

Fakt, iż niewielkie ilości AsH_3 i SbH_3 tworzą się przy potencjałach bardziej dodatnich niż E_2 jest zgodny z doniesieniami literaturowymi [106,107]. Niewiadomy jest jednak sposób ich powstawania, skoro redukcja elektrochemiczna nie może mieć jeszcze miejsca. Być może zachodzi reakcja chemiczna pomiędzy wodorem in statu nascendi a odpowiednim pierwiastkiem, na przykład



Można obecnie wyjaśnić nieco odmienny przebieg zależności szybkości przenikania od potencjału, obserwowany z jednej strony jeśli do elektrolitu dodaje się Na_2S /rys. 51/ i SeO_2 /rys. 52/, z drugiej zaś strony gdy elektrolit zawiera dodatek Bi_2O_3 .

Jeśli chodzi o siarkę, to powszechnie wiadomo, że potencjał odpowiadający elektrochemicznej równowadze formy elementarnej i wodoru w roztworze kwaśnym jest bardziej dodatni od potencjału korozyjnego stali. Zatem aktywne przyspieszanie wnikania wodoru już począwszy od potencjału korozyjnego jest zrozumiałe. Ponadto dodawanie Na_2S do roztworu kwaśnego /jak to miało miejsce w odpowiednich pomiarach/ jest równoznaczne z wprowadzaniem do układu siarkowodoru.

Natomiast w przypadku selenu, sądząc po wartości potencjału normalnego reakcji redukcji Se do H_2Se , wytwarzanie selenowodoru powinno zachodzić przy potencjałach znacznie bardziej ujemnych niż potencjał korozyjny stali /dla $\text{pH} = 2,6$ $E_{\text{kor}} \cong -0,24 \text{ V}$ /. Przebieg krzywej szybkość przenikania-potencjał

powinien być analogiczny jak dla P, As, Sb i Te. Obserwowany wzrost szybkości przenikania już przy niskiej polaryzacji /analogicznie jak dla S/ pozwala przypuszczać, że albo potencjał normalny reakcji /97/ jest bardziej dodatni niż podany przez Pourbaix [100], tzn. $-0,369$ V, lub też w odnośnych warunkach selenowódór wytwarza się w inny sposób niż elektrochemiczna redukcja Se, np w reakcji chemicznej



na tyle intensywnie, że dodatkowe wydzielanie się H_2Se w wyniku reakcji elektrochemicznej /97/, zaczynające się przy potencjale bardziej ujemnym niż E_{kor} , nie zwiększa w znaczący sposób stężenia H_2Se . W efekcie przekroczenie potencjału, od którego zachodzi reakcja /97/ nie odbiłoby by się w widocznym stopniu na szybkości przenikania.

Z kolei potencjał równowagowy redukcji Bi do BiH_3 /93/ jest silnie ujemny - znacznie bardziej niż w przypadku P, As i Sb. Można przypuszczać, że podczas polaryzacji stali w warunkach w których przeprowadzono odnośne pomiary nie został on wogóle osiągnięty. W związku z tym dodatek Bi_2O_3 do elektrolitu nie wywołuje widocznego działania przyspieszającego na proces wnikania wodoru.

- W tym miejscu należy uzupełnić komentarz do przypuszczalnego przebiegu względnej efektywności przenikania w sytuacji, w której nie byłoby wzrostu intensywności wnikania wodoru, równoznacznego z poprawą oddziaływania promotora na ten proces /rys. 28, 33-35 dla As, rys. 38 i 39 dla Sb oraz rys. 41 i 43 dla P; cienka-podwójna linia kreskowana/. Mianowicie zaznaczone przebiegi odpowiadają sytuacji, w której

działanie promotora byłoby wywołane działaniem wodoru tworzącego się w wyniku reakcji chemicznej $X + nH \rightarrow XH_n$ lub w wyniku innych przemian, lecz bez udziału wodoru wytwarzanego w reakcji elektrochemicznej redukcji. Biorąc pod uwagę fakt, iż w większości rozpatrywanych przypadków szybkość przenikania wzrasta silnie dopiero po osiągnięciu potencjałów E_1 , E_2 czy też E_3 można sądzić, że w odnośnych warunkach szybkość elektrochemicznej redukcji jest znacznie większa niż szybkość innych możliwych sposobów wytwarzania wodoru.

Po przekroczeniu potencjałów E_1 , E_2 i E_3 obserwuje się nie tylko wzrost intensywności wnikania wodoru, lecz także znaczne zmniejszenie nachylenia linii Tafela /rys. 32 dla As, rys. 37 dla Sb i rys. 44 dla P/. Wprowadzając potencjały te, wyznaczone na podstawie przebiegu zależności szybkości przenikania od potencjału /rys. 31 dla As, rys. 36 dla Sb oraz rys. 40 i 42 dla P/ nie są dokładnie potencjałami od których to zmniejszenie nachylenia się zaczyna /na rys. 32, 37 i 44 odpowiednie potencjały oznaczono symbolami E'_1 , E'_2 i E'_3 /, to niewątpliwie tak wzrost szybkości przenikania jak i zmniejszenie nachylenia linii Tafela są spowodowane tym samym czynnikiem. Rozbieżności między wartościami potencjałów E_1 , E_2 i E_3 , a odpowiednio E'_1 , E'_2 i E'_3 wynikają głównie ze sposobów graficznego wyznaczania tak jednych jak i drugich wartości.

Omawiając krzywe polaryzacji badanej stali w roztworze 0,1 n H_2SO_4 + 10 mg As_2O_3 /l stwierdzono, że obserwowane zjawisko zmniejszania nachylenia linii Tafela nie jest związane ze stopniem nasycenia stali wodorem, natomiast wysunięto przypuszczenie, że jest ono wynikiem zachodzących

procesów powierzchniowych z udziałem trucizny katalitycznej. Obecnie można stwierdzić, że jest ono, podobnie jak wzrost szybkości wnikania wodoru, związane z przebiegiem redukcji trucizny do jej formy wodorkowej. Tworzenie się na katodzie wodorku /AsH₃, SbH₃, PH₃/ powoduje względne obniżenie nadnapięcia reakcji wydzielania wodoru. Przy tym bezwzględna wartość nadnapięcia może być, pomimo zmniejszenia współczynnika b, większa niż w elektrolicie nie zawierającym dodatku trucizny katalitycznej.

Jak wiadomo, wodorki pierwiastków grupy VI-A, w odróżnieniu do wodorków grupy V-A, są trwałe jedynie w roztworach kwaśnych, natomiast w roztworach o pH wyższych ulegają znacznej dysocjacji zgodnie z równaniami:



gdzie: X = S, Se, Te.

Ponieważ stopień kwasowości tych wodorków wzrasta ze wzrostem liczby atomowej danego pierwiastka, więc w roztworach wodnych najsilniej zdysocjowany jest H₂Te, zaś najsłabiej H₂S. Zatem wartości pH, poniżej których dominuje wodorek, natomiast powyżej których dominują jony HX⁻, względnie jony X²⁻, są różne dla różnych pierwiastków /tabela 8/.

W czasie stopniowej polaryzacji katodowej lokalna wartość pH elektrolitu przy powierzchni elektrody /pH_s/ stopniowo rośnie. Zatem postać chemiczna trucizny z grupy VI-A obecnej przy powierzchni, a więc mogącej bezpośrednio oddziaływać na proces wnikania wodoru, będzie ulegała zmianie. Jeśli oddziaływanie poszczególnych cząstek: H₂X, HX⁻ i X²⁻ byłoby

różne, wówczas przejście z obszaru względnej dominacji jednej do obszaru względnej dominacji drugiej postaci trucizny powinno być sygnalizowane zmianą szybkości wnikania wodoru.

Uzyskana całkiem zadowalająca zgodność wartości pH_s dośw., przy których szybkość przenikania zaczyna maleć, z wartościami pH_{H_2X/HX^-} /tabela 8, rys. 55/ sugeruje dobitnie, że rzeczywiście forma wodorkowa danej trucizny katalitycznej musi odgrywać zasadniczą rolę w przyspieszaniu procesu wnikania katodowego wodoru do stali. Co więcej, sądząc po bardzo niskiej przenikalności wodoru przy polaryzacji $i_c^* > i_L$, niższej nawet niż przy potencjale korozyjnym /rys. 56/, nawet jeśli się weźmie pod uwagę możliwą desorpcję jonów HX^- i X^{2-} z powierzchni katody przy bardzo ujemnych potencjałach [40], nie można jonom HX^- i X^{2-} przypisać istotnego działania przyspieszającego wnikanie wodoru.

Dalszą przesłanką, wskazującą na aktywną rolę wodorków w procesie wnikania wodoru do metalu, są wyniki pomiarów z użyciem gazowych wodorków AsH_3 , PH_3 , wytwarzanych na zewnątrz i przepuszczanych przez elektrolit poddawany elektrolizie /rys. 68/. Wyniki te, z jednej strony zgodne z doniesieniami innych badaczy [29,32,45], z drugiej strony stoją w rażącej sprzeczności ze spostrzeżeniem podanym przez Radhakrishnana i Shreira [20], jakoby gazowy AsH_3 przepuszczany przez elektrolit, nie wywoływał wzrostu szybkości przenikania wodoru przez stalową membranę polaryzowaną w 0,1 n H_2SO_4 .

Warto w tym miejscu ustosunkować się do różnic wynikających z dodawania do elektrolitu trucizny katalitycznej w różnej postaci chemicznej. Ogólnie rzecz biorąc, truciznę

tę można dodać w postaci:

a/ wodorku;

b/ w formie utlenionej /np. As_2O_3 , SeO_2 /, która redukuje się do wodorku podczas polaryzacji katodowej, o ile jest odpowiedni potencjał elektrody;

c/ w formie związku /np. Ca_3P_2 , Na_2S /, który w wyniku reakcji chemicznej /np. hydroliza/ daje gazowy wodorek.

Można sądzić, że trucizna katalityczna działa efektywnie na proces wnikania wodoru, gdy na powierzchni katody możliwa jest adsorpcja wodorku. Omówione dotychczas rezultaty wskazują, że adsorpcja ta zachodzi, gdy w układzie jest wytworzony /względnie jest do układu dostarczony/ wodorek, a warunki panujące przy powierzchni katody zapewniają jego trwałość. Jeśli więc powyższe warunki są spełnione, wówczas sposób dostarczenia trucizny do układu wydaje się być sprawą drugorzędną, zaś ewentualne różnice w działaniu różnych postaci trucizny powinny mieć jedynie charakter ilościowy. Tak więc należy oczekiwać, że dodawanie trucizny w postaci utlenionej będzie najbardziej efektywne, gdyż w tym przypadku cała ilość wodorku wytwarza się na elektrodzie, dzięki czemu adsorpcja wodorku na jej powierzchni jest stosunkowo ułatwiona. Natomiast gdy wprowadza się do układu truciznę w postaci wodorku, lub też w postaci związku, który hydroli-
zując wytwarza wodorek w całej masie elektrolitu, wówczas zwykle większa część wodorku ulatnia się z elektrolitu na zewnątrz, zanim ulegnie rozpuszczeniu i ewentualnej adsorpcji na powierzchni elektrody ^{*/}. Z drugiej strony redukcja formy utlenionej trucizny do wodorku może zachodzić bardzo

*/ Jest rzeczą oczywistą, że rozważania te odnoszą się do równoważnych ilości poszczególnych substancji.

wolno, tak że stężenie wodoru może osiągnąć poziom, zapewniający znaczne przyspieszenie wnikania wodoru dopiero po dość długim czasie. Tym zapewne należy tłumaczyć długie czasy ustalania się szybkości przenikania w doświadczeniach, w toku których do elektrolitu dodawano As_2O_3 , Sb_2O_3 czy też TeO_2 , w porównaniu z odpowiednimi czasami, gdy dodawano do elektrolitu Na_2S /p. 6.4/.

7.3. ZAGADNIENIA ZWIĄZANE Z OSADEM POWSTAJĄCYM NA POWIERZCHNI ELEKTRODY

7.3.1. N a t u r a t w o r z ą c y c h s i ę o s a d ó w

Jak podano wcześniej /p. 6.3.1 i 6.4/, w pewnych warunkach powierzchnia katody pokrywa się osadem wywołanym obecnością trucizny katalitycznej w układzie. Tworzeniu się tego osadu sprzyja wzrost stężenia trucizny /p. 6.4/, a w przypadku As i Sb także osiągnięcie prądu granicznego, czyli wzrost pH /p. 6.3.1/.

W skład osadu tworzącego się przy polaryzacji $i_c \geq i_L$, w przypadku obecności w elektrolicie As_2O_3 i Sb_2O_3 /p. 6.3.1/, mogłyby wchodzić: elementarny As lub elementarny Sb, stałe podwodorki / As_2H_2 , As_4H_2 lub Sb_2H_2 / oraz tlenki lub wodorotlenki żelaza. Obecność tych ostatnich wydaje się możliwa z uwagi na wysokie pH przy powierzchni katody po przekroczeniu prądu granicznego. Jednakże wytworzony osad, tak w przypadku As jak i Sb, nie zniknął po powrocie do polaryzacji $i_c < i_L$, kiedy to tlenki czy też wodorotlenki powinny ulec redukcji. Ponadto w przypadku elektrolitu nie zawierającego trucizny obecności osadu nie stwierdzono /wzrokowo/. To wszystko, aczkolwiek nie wyklucza obecności cienkiej, niewidocznej wzrokowo warstewki tlenkowej na powierzchni katody, to jednak pozwala przypuszczać, że tlenki /wodorotlenki/ żelaza nie są podstawowym składnikiem obserwowanego osadu. Z kolei wspomniane stałe podwodorki arsenu i antymonu są połączeniami wysoce nietrwałymi w temperaturze pokojowej [100,108,109] - więc jeśli nawet przejściowo tworzą się, to przypuszczalnie łatwo rozkładają się na AsH_3 / SbH_3 / oraz As /Sb/. Reasumując, osad tworzący się przy polaryzacji $i_c \geq i_L$

w elektrolicie zawierającym dodatek As_2O_3 lub Sb_2O_3 jest przypuszczalnie elementarnym arsenem lub elementarnym antymonem.

W przypadku osadu tworzącego się przy polaryzacji $i_c < i_L$ /elektrolit zawierał dodatek As_2O_3 , Sb_2O_3 , SeO_2 i TeO_2 - p. 6.4/, obecność tlenków, z uwagi na niskie pH, jest raczej wykluczona. Podobnie znikoma jest możliwość obecności w tym osadzie stałych podwodorków, które zresztą można by brać ewentualnie pod uwagę tylko w odniesieniu do As i Sb. Zatem i w tym przypadku elementarna postać trucizny wydaje się być głównym, jeśli nie jedynym składnikiem odnośnego osadu.

Powyższe przypuszczenia potwierdzają wyniki analizy chemicznej, własności chemiczne oraz, w pewnym stopniu, barwa osadów, tworzących się tak w warunkach polaryzacji $i_c \geq i_L$ /w odniesieniu do As i Sb/, jak i w warunkach polaryzacji $i_c < i_L$ /w odniesieniu do As, Sb, Se i Te/.

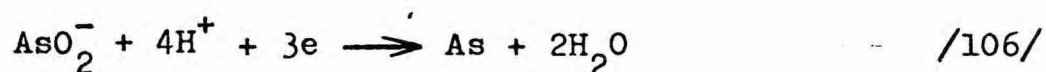
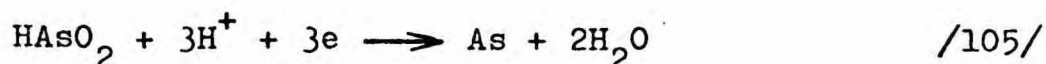
7.3.2. S p o s ó b p o w s t a w a n i a o s a d u e l e m e n t a r n e j f o r m y t r u c i z n y

Nasuwa się pytanie: w jakim procesie /procesach/ powstaje na elektrodzie elementarna postać trucizny katalitycznej? Wprawdzie, ze względu na tematykę niniejszej pracy istotne jest przede wszystkim oddziaływanie tworzącego się osadu na proces wnikania wodoru, tym niemniej dysponując pewnymi danymi doświadczalnymi warto spróbować udzielenia odpowiedzi i na to pytanie.

Zagadnienie to w odniesieniu do osadów elementarnego arsenu i elementarnego antymonu, tworzących się przy polaryzacji $i_c \geq i_L$ zostanie rozpatrzone na przykładzie As, jako że w tym przypadku jest stosunkowo najwięcej danych. Zresztą

dla antymonu sytuacja powinna być zbliżona z uwagi na podobieństwo tych dwóch pierwiastków.

Jedną z dróg prowadzącą do elementarnego As wydaje się być przede wszystkim redukcja HAsO_2 , względnie AsO_2^- przy wysokich pH elektrolitu ^{*/}



Reakcjom tym odpowiadają potencjały równowagowe określone równaniami [100]:

$$E^0 = 0,248 - 0,0591 \text{ pH} + 0,0197 \lg / \text{HAsO}_2 /, \text{ V} \quad /107/$$

$$E^0 = 0,429 - 0,0788 \text{ pH} + 0,0197 \lg / \text{AsO}_2^- /, \text{ V} \quad /108/$$

Jednakże przy potencjałach odpowiadających $i_c \gg i_L$ zachodzi także dalsza redukcja arsenu do arsenowodoru - zgodnie z równaniem /89/. Zatem arsen mógłby się osadzać na elektrodzie wtedy, gdyby szybkość reakcji /105/, względnie /106/, była w danych warunkach większa niż szybkość reakcji /89/. Dane literaturowe temu przeczą. Jak wykazali Salzberg i Goldschmidt [110], wydajność redukcji katod arsenowych do arsenowodoru

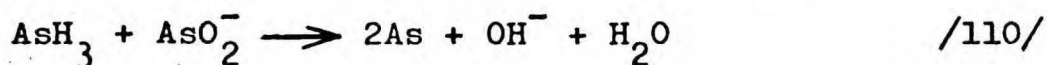
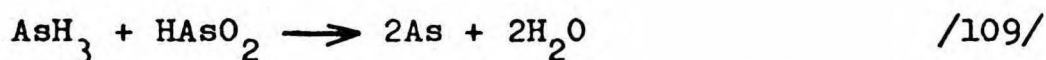
*/ Arsen dodany do roztworu wodnego jako As_2O_3 może być obecny w postaci AsO^+ , HAsO_2 lub AsO_2^- - zależnie od stężenia i pH elektrolitu. Granice obszarów względnej dominacji poszczególnych form są następujące [100]:

$$\text{AsO}^+ / \text{HAsO}_2, \quad \text{pH} = -0,34$$

$$\text{HAsO}_2 / \text{AsO}_2^-, \quad \text{pH} = 9,21$$

jest znacznie wyższa w roztworach zasadowych /około 10%/ niż w roztworach kwaśnych /około 1 + 2%/. Podobnie Kuźniecowa i współpracownicy [111] podają, że AsH_3 powstaje z większą wydajnością w roztworach zasadowych niż w kwaśnych. Opierając się na powyższych doniesieniach można by sądzić, że jeśli osad ma stanowić produkt przejściowy redukcji HAsO_2 lub AsO_2^- do AsH_3 , to powinien on powstawać łatwiej w zakresie potencjałów odpowiadających $i_c < i_L$ niż $i_c \geq i_L$, podczas gdy w rzeczywistości jest odwrotnie. Można zatem przypuszczać, że reakcje /105/ i /106/ nie odgrywają raczej większej roli w wytwarzaniu pierwiastkowego arsenu /oczywiście w danych warunkach doświadczalnych/.

Druga możliwa droga, to reakcja chemiczna pomiędzy AsH_3 i HAsO_2 , względnie AsO_2^-



Jednakże jak podają Jolly i współpracownicy [108], reakcja między gazowym arsenowodem i kwasem arsenawym w roztworze kwaśnym $/\text{H}_2\text{SO}_4/$ przebiega tak wolno, że nie można wydzielić produktu reakcji nawet w ilości niezbędnej dla przeprowadzenia jego analizy. Ponadto wytwarzanie się w reakcji /110/ jonów OH^- nie przemawia za szybkim jej przebiegiem w warunkach polaryzacji $i_c \geq i_L$.

Trzecia możliwość, to powstawanie pierwiastkowego arsenu w reakcji rozkładu arsenowodoru



Sugestia taka wydawać by się mogła nielogiczna, skoro przy polaryzacji w warunkach $i_c \geq i_L$ arsen redukuje się do arsenowodoru z większą szybkością niż przy polaryzacji $i_c < i_L$. Jednakże fakt intensywniejszego wydzielania się AsH_3 może być czynnikiem sprzyjającym przebiegowi reakcji /111/, co zostanie poniżej krótko wyjaśnione.

Arsenowódór nie jest związkami trwałym. Powszechnie wiadomo, że w temperaturze podwyższonej reakcja /111/ może łatwo zachodzić. Wzrost stężenia /ciśnienia/ gazowego AsH_3 będzie również sprzyjał zajściu tej reakcji. Poza tym można przypuszczać, że powierzchnia metalu /elektrody/ w pewnym stopniu może ułatwiać ten rozkład. Wobec tego, w danych warunkach panujących na granicy faz elektrolit/elektroda, stężenie AsH_3 nie może wzrosnąć powyżej pewnej wartości. Jeśli więc w wyniku intensywniejszego wytwarzania AsH_3 przy polaryzacji $i_c \geq i_L$, pomimo ulatniania się jego na zewnątrz, stężenie AsH_3 przy powierzchni elektrody przekroczy dopuszczalną w danych warunkach wartość, wówczas część arsenowodoru będzie się musiała rozłożyć.

Sama możliwość przebiegu reakcji /111/ oczywiście nie wystarcza na to by na powierzchni elektrody gromadził się osad elementarnego arsenu. Musi być jeszcze spełniony warunek, by wytworzony w reakcji /111/ arsen nie ulegał /lub bardzo trudno ulegał/ redukcji do AsH_3 , w przeciwieństwie do arsenu tworzącego się w reakcji redukcji $HAsO_2$ /105/ względnie AsO_2^- /106/. Sytuacja taka wydaje się możliwa z kilku względów. Otóż stany energetyczne atomu As pochodzącego z reakcji /111/ i atomów As pochodzących z reakcji /105/ i /106/ mogą się różnić, co może rzutować na podatność tych atomów do dalszej redukcji. Poza tym atomy As pochodzące z reakcji /111/ mogą powstawać nie tylko na powierzchni elektrody, ale także

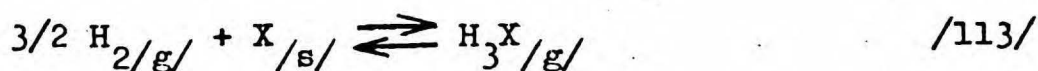
w roztworze i dopiero po tym osadzają się na powierzchni metalu. Brak kontaktu między atomem arsenu a powierzchnią elektrody /choćby chwilowy/ jest niewątpliwą przeszkodą dla przebiegu reakcji redukcji As do AsH_3 . Co więcej, osadzenie się atomów arsenu na powierzchni katody może poprzedzać łączenie się ich w aglomeraty niepodatne do dalszej redukcji. Natomiast atom arsenu pochodzący z reakcji /105/, względnie /106/, znajduje się od razu /w stanie in statu nascendi/ na powierzchni elektrody, dzięki czemu dalsza redukcja jest stosunkowo łatwiejsza. Zresztą redukcja HASO_2 czy też AsO_2^- do AsH_3 nie musi zachodzić z wyraźnym wydzieleniem produktu pośredniego /As/, co formalnie oznacza dużą szybkość redukcji As do AsH_3 .

Reasumując, z rozpatrzonych wyżej dróg prowadzących do powstawania na powierzchni stalowej katody, przy polaryzacji $i_c \gg i_L$, osadu elementarnego arsenu, największy udział ma najprawdopodobniej reakcja rozkładu arsenowodoru /111/.

Z kolei należy rozpatrzyć w jaki sposób powstaje na elektrodzie osad elementarnego As, Sb, Se i Te przy polaryzacji $i_c < i_L$ /p. 6.4/. W tym celu można by przeprowadzić podobne rozumowanie jak w odniesieniu do osadu As tworzącego się przy polaryzacji $i_c \gg i_L$. Okazuje się jednak, że w tym przypadku można zrezygnować z takiego spekulatywnego rozumowania, a oprzeć się na faktach doświadczalnych.

Otóż obserwowany kształt krzywych $i_p = f/C_t$ - rys. 58 i 60 - wyraża oddziaływanie na proces wnikania wodoru dwóch przeciwstawnych sobie czynników. Czynnikiem przyspieszającym wnikanie wodoru jest wzrost stężenia wodoru w miarę wzrostu stężenia danej trucizny katalitycznej w elektrolicie. Czynnikiem hamującym wnikanie jest wzrost stopnia pokrycia po-

wierzchni elektrody elementarną formą truczny, \mathbb{X} /. Przy niskich stężeniach truczny w elektrolicie przeważa czynnik pierwszy, przy $C_t = C_{t,k}$ oddziaływanie ich jest zrównoważone, zaś przy $C_t > C_{t,k}$ dominuje czynnik drugi. Przy tym znamienne jest fakt, że logarytm $C_{t,k}$ jest w przybliżeniu liniową funkcją standardowego potencjału chemicznego tworzenia odpowiedniego wodorku /rys. 62/. W celu zinterpretowania tego faktu doświadczalnego zostaną rozpatrzone reakcje tworzenia wodorków interesujących pierwiastków z grup V-A i VI-A



gdzie: symbole /g/ i /s/ oznaczają odpowiednio stan gazowy i stały.

Reakcjom tym odpowiadają następujące zmiany potencjału termodynamicznego /25°C, 1 Atm/:

$$\Delta \mu^{\circ} = \mu_{\text{H}_2\text{X}_{/g}}^{\circ} - \mu_{\text{H}_{2/g}}^{\circ} - \mu_{\text{X}_{/s}}^{\circ} \quad /114/$$

$$\Delta \mu^{\circ} = \mu_{\text{H}_3\text{X}_{/g}}^{\circ} - 3/2 \mu_{\text{H}_{2/g}}^{\circ} - \mu_{\text{X}_{/s}}^{\circ} \quad /115/$$

Ponieważ potencjał termodynamiczny czystej substancji w standardowych warunkach jest równy zero, więc ostatnie równania upraszczają się

 \mathbb{X} / Mechanizm utrudniania procesu wnikania wodoru przez obecny na powierzchni katody osad zostanie omówiony szczegółowo dalej.

$$\Delta \mu^{\circ} = \mu_{\text{H}_2\text{X}}^{\circ} / \text{g} / \quad /116/$$

$$\Delta \mu^{\circ} = \mu_{\text{H}_3\text{X}}^{\circ} / \text{g} / \quad /117/$$

Jak wiadomo, potencjał termodynamiczny jest związany ze stałą równowagi, K_a , odniesioną do aktywności I rzędu, zależnością

$$\Delta \mu^{\circ} = -RT \ln K_a \quad /118/$$

Stosując w miejsce aktywności ciśnienia - co ze względu na niskie ich wartości jest dopuszczalne - otrzymuje się odpowiednio:

$$\mu_{\text{H}_2\text{X}}^{\circ} / \text{g} / = -RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{X}}}{p_{\text{H}_2}} \quad /119/$$

$$\mu_{\text{H}_3\text{X}}^{\circ} / \text{g} / = -RT \ln \frac{p_{\text{H}_3\text{X}}^{3/2}}{p_{\text{H}_2}} \quad /120/$$

Czyli inaczej

$$\lg \left[\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{X}}} \right] \sim \mu_{\text{H}_2\text{X}}^{\circ} / \text{g} / \quad /121/$$

$$\lg \left[\frac{p_{\text{H}_2}^{3/2}}{p_{\text{H}_3\text{X}}} \right] \sim \mu_{\text{H}_3\text{X}}^{\circ} / \text{g} / \quad /122/$$

Tak więc większej wartości potencjału termodynamicznego tworzenia wodorku odpowiada większa wartość stosunku ciśnienia wodoru /pochodzącego z rozkładu wodorku/ do ciśnienia wodorku. Zatem w przypadku wodorku charakteryzującego się większą wartością μ° , rozkład jego będzie zachodził łatwiej i już

przy niewielkich stężeniach promotora w elektrolicie mogą się wytworzyć znaczne ilości osadu utrudniającego wnikanie wodoru.

Ogólnie biorąc, to utrudniające oddziaływanie osadu nie może być jedynie zależne od jego ilości na powierzchni elektrody. Nie mniejszą rolę może odgrywać jego struktura /porowatość/ i przyczepność do powierzchni metalu. Skoro jednak w danych warunkach eksperymentalnych / $i_c = \text{const}$, stałe obroty dysku/ uzyskuje się w przybliżeniu liniową zależność między $\lg C_{t,k}$ a μ^0 , to fakt ten świadczy, że główną rolę odgrywa ilość wytworzonego osadu. Co więcej można przypuszczać, że w danych warunkach odnośny osad powstaje przede wszystkim w reakcji rozkładu wytworzonego uprzednio wodoru



Stężenie krytyczne trucizny, $C_{t,k}$, wzrastało ze wzrostem gęstości prądu katodowego /rys. 62/. Jest to przypuszczalnie związane z oddziaływaniem gazowego wodoru, którego pęcherzyki niszczą w pewnym stopniu warstewkę tworzącego się osadu. Efekt ten jest tym bardziej widoczny, im osad jest bardziej porowaty i słabiej związany z podłożem, tzn. z metalem elektrody. Dlatego np. w przypadku Se, wzrost $C_{t,k}$ przy wzroście i_c był większy niż w przypadku As. Odmienne zachowanie się antymonu - $C_{t,k}$ nie rosło ze wzrostem i_c - można wytłumaczyć jego wyjątkową skłonnością do tworzenia osadu zwartego i silnie związanego z powierzchnią metalu, więc tym samym odpornego na niszczące działanie gazowego wodoru. Tym także można wyjaśnić wyjątkowo gwałtowny spadek szybkości przenikania

po nieznacznym przekroczeniu stężenia krytycznego w przypadku Sb, znacznie większy niż w przypadku pozostałych promotorów /rys. 58 i 60/.

Rozważając zagadnienia związane z powstawaniem na powierzchni elektrody osadu elementarnej formy trucizny należy podkreślić, że rozkład wodorku można uważać za prawdopodobny w zasadzie w warunkach, w jakich przeprowadzono odnośne pomiary, omówione w p. 6.3.1 i 6.4. Inne warunki panujące na granicy faz elektrolit/elektroda nie wykluczają oczywiście także możliwości powstawania na elektrodzie osadu elementarnej postaci trucizny. Co więcej sposób jego wytwarzania może być odmienny, czego ilustracją jest osadzanie się As, Sb, Bi i Te przy potencjale korozyjnym stali w roztworze kwaśnym. Otóż potencjał korozyjny badanej stali, w stosowanych w niniejszej pracy elektrolitach /pH = 0,35 + 2,6/, przyjmuje wartość około $-0,25 + -0,28 \text{ V}_{\text{NHE}}$ /tabela 6/. Potencjały po przekroczeniu których, w kierunku bardziej ujemnych wartości, może zachodzić elektrochemiczna redukcja HASO_2 , HSbO_2 , Bi^{3+} /względnie BiOH^{2+} / i HTeO_2^+ */ odpowiednio do As, Sb, Bi i Te są bardziej „szlachetne” od potencjału korozyjnego stali. Zatem pierwiastki te mogą się osadzać na powierzchni korodującej stali. Ponieważ równocześnie potencjał korozyjny stali w danych warunkach jest za wysoki by mogła zachodzić dalsza redukcja As, Sb, Bi i Te do odpowiedniego wodorku, przeto redukcja HASO_2 , HSbO_2 , Bi^{3+} / BiOH^{2+} / i HTeO_2^+ jest jedyną drogą prowadzącą do wytwarzania elementarnej postaci As, Sb, Bi i Te.

*/ Są to przy danych pH trwałe formy trucizny dodanej do elektrolitu jako odpowiednie tlenki.

Można jeszcze dodać, że osadzanie się elementarnego Bi i Te /a także i Se/ na powierzchni korodującej stali w kwaśnym roztworze zachodzi stosunkowo szybko, w odróżnieniu do As i Sb. Jak wykazały specjalne badania, próbka stalowa zanurzona w 0,1 n H_2SO_4 + 20 mg As_2O_3 /l pokryła się widocznym osadem elementarnego As dopiero po około dwóch dobach. Podobną sytuację obserwowano w przypadku 0,1 n H_2SO_4 + 10 mg Sb_2O_3 /l. Natomiast w warunkach polaryzacji $i_c \geq i_L$, pomimo mniejszego stężenia trucizny, powierzchnia katody pokrywała się widoczną warstewką elementarnego As czy też Sb już po upływie kilku minut /p. 6.3.1/. Fakty te potwierdzają pośrednio przypuszczenie, że w warunkach polaryzacji $i_c \geq i_L$ osad elementarnego As /Sb/ powstaje w wyniku rozkładu AsH_3 / SbH_3 /.

Pozostaje w tym miejscu wyjaśnić odmienne zachowanie się siarki i fosforu w pomiarach wpływu ich stężenia na szybkość przenikania /p.6.4/. W przypadku przepuszczania przez elektrolit wodoru / H_2S , PH_3 / jedynie niewielka jego część rozpuszcza się w elektrolicie i ewentualnie adsorbuje się na powierzchni elektrody, podczas gdy większa część ulatnia się na zewnątrz. Nic więc dziwnego, że mimo przepuszczania wodoru w ilości znacznie przewyższającej przewidywane stężenie krytyczne dla S i P /rys. 62/, nie uzyskuje się praktycznie maksimum na krzywej $i_p = f/C_t$ /. W przypadku dodawania do elektrolitu Na_2SO_3 , względnie NaH_2PO_2 , wprowadzie cała ilość wodoru wytwarza się na elektrodzie, lecz wyłania się inna komplikacja związana z dużymi wartościami przewidywanych stężeń krytycznych dla S i P. Otóż pomiary wpływu stężenia promotora na wnikanie wodoru były pomiarami galwanostatycznymi. Wobec tego przy znacznych stężeniach trucizny w postaci utlenionej, znaczna część prądu zużywana jest na

jej redukcję, kosztem prądu zużywanego na wydzielanie wodoru. Z jednej więc strony wzrost stężenia promotora powoduje wzrost stężenia wodorku, co sprzyja wnikaniu wodoru; z drugiej jednak strony maleje szybkość wydzielania wodoru, co oczywiście pociąga za sobą mniej intensywne wnikanie. Przy małych stężeniach trucizny przeważa czynnik pierwszy, zaś przy stężeniach większych czynnik drugi. W efekcie na krzywej $i_p = f/C_t$ obserwuje się wprawdzie maksimum, jednakże nie ma ono nic wspólnego ze stężeniem krytycznym, $C_{t,k}$, w dotychczasowym rozumieniu, tzn. związanym z obecnością osadu na powierzchni katody.

Poza tym warto zwrócić uwagę na to, że warunkiem wystąpienia maksimum na krzywej $i_p = f/C_t$, odpowiadającego wartości $C_{t,k}$, jest osadzanie się osadu na powierzchni elektrody i to w postaci zwartej warstwy. W przypadku As, Sb, Se i Te warunek ten był w zasadzie spełniony - osad powstawał wyłącznie /As, Sb/ lub głównie /Se, Te/ na powierzchni katody. Jest to zapewne związane z tym, jak dalece charakter danego pierwiastka zbliżony jest do charakteru metalicznego. Siarka i fosfor, jako typowe niemetale, nie wykazywały tendencji do osadzania się na powierzchni stali. W tej sytuacji nie jest wogóle możliwe uzyskanie na krzywej $i_p = f/C_t$ maksimum, które można by powiązać wyłącznie z utrudniającym oddziaływaniem osadu elementarnej siarki, czy też elementarnego fosforu na wnikanie wodoru.

Dyskutując wyniki pomiarów wpływu stężenia promotora w elektrolicie na szybkość wnikania wodoru warto porównać uzyskane wartości stężeń krytycznych z wynikami podawanymi w literaturze. Odnośne dane zebrano w tabeli 11.

T a b e l a 11

	Smiałowski Szkłarska- Smiałowska [29]	Radhakrish nan, Shreir [20]	Newman, Shreir [41]	Dane własne		
	1 n H ₂ SO ₄ i _c = 36 mA/cm ² t = 5godz wydłużenie spiral że- laznych	0,1nH ₂ SO ₄ i _c ≤ 3,96 mA/cm ² szybkość przenika- nia przez membrany	0,1n H ₂ SO ₄ 0,1n NaOH i _c = 0,5 mA/cm ² stopień nawodorow. po 24 godz	i _c = 2,25 mA/cm ² pH = 2,6 i _c < i _L	i _c = 10 mA/cm ² pH = 1,2 i _c < i _L	i _c = 16 i _c = 100 mA/cm ² pH = 2,6 i _c > i _L
P			2,3x10 ⁻³ /Ca ₃ P ₂ /	/3x10 ⁻³ / ekstr.rys ₆₂	/2x10 ⁻³ / ekstr.rys ₆₂	
As	5x10 ⁻⁵ /As ₂ O ₃ /	2x10 ⁻⁵ /NaAsO ₂ /	1,3x10 ⁻⁵ /NaAsO ₂ /	1,0x10 ⁻⁵ /As ₂ O ₃ /	3,0x10 ⁻⁵ /As ₂ O ₃ /	5x10 ⁻⁴ 5x10 ⁻³ /As ₂ O ₃ /
Sb				2,1x10 ⁻⁵ /Sb ₂ O ₃ /	2,1x10 ⁻⁵ /Sb ₂ O ₃ /	
S			1,6x10 ⁻³ /Na ₂ S/	/1,5x10 ⁻² / ekstr.rys ₆₂	/1,3x10 ⁻¹ / ekstr.rys ₆₂	
Se	2x10 ⁻⁵ /SeO ₂ /	2,5x10 ⁻⁵ /H ₂ SeO ₃ /	3,2x10 ⁻⁵ /Na ₂ SeO ₃ /	4,5x10 ⁻⁴ /SeO ₂ /	1,8x10 ⁻³ /SeO ₂ /	
Te		2,7x10 ⁻⁴	3,1x10 ⁻⁴ /Na ₂ TeO ₄ /	3x10 ⁻⁵ /TeO ₂ /	1,3x10 ⁻⁴ /TeO ₂ /	

U w a g a: wszystkie stężenia wyrażono w g-atomach/l; w nawiasach podano postać chemiczną w jakiej dodawano truciznę katalityczną.

Dane te należy uzupełnić dodatkowymi informacjami. Tak więc w pracy Śmiałowskiego [29], powyżej stężenia krytycznego nie obserwuje się dalszego wpływu domieszki trucizny - wydłużenie spiral nie wzrastało, ale i nie malało. Radhakrishnan i Shreir [20] obserwowali w przypadku arsenu wyraźne, a w przypadku selenu łagodne maksimum na krzywej: szybkość przenikania-stężenie promotora. Natomiast dla telluru, powyżej stężenia krytycznego szybkość przenikania była stała. Newman i Shreir [41] uzyskali łagodne maksimum na krzywej: nasycenie próbek wodorem-stężenie trucizny tylko w odniesieniu do arsenu, natomiast dla pozostałych promotorów, powyżej stężenia krytycznego ilość wodoru zaabsorbowana przez próbkę była już stała. Poza tym autorzy [41] podają, że stężenie krytyczne nie zależy od natury elektrolitu / H_2SO_4 czy też NaOH/.

Zatem, pomijając różnice w wartościach stężeń krytycznych, są jeszcze różnice w przebiegu zależności szybkości przenikania /stopnia nawodorowania/ od stężenia trucizny powyżej jego wartości krytycznej oraz różnice w charakterze zależności stężenia krytycznego od pH elektrolitu. Należy jednak zwrócić uwagę na to, w jak odmiennych warunkach doświadczalnych zostały otrzymane poszczególne wyniki. Fakt ten w pewnym stopniu tłumaczy powyższe rozbieżności.

7.3.3. I s t o t a o d d z i a ł y w a n i a o s a d u n a p r o c e s w n i k a n i a w o d o r u

Wydaje się, że obserwowane utrudnianie przez osad procesu wnikania elektrolitycznego wodoru do katody jest powodowane dwoma podstawowymi czynnikami:

1. Pokrycie powierzchni elektrody osadem /choćby porowatym/ można traktować jako zablokowanie pewnej liczby miejsc aktywnych metalu, tzn. miejsc na których mogą się rozładowywać jony hydronowe czy też cząsteczki wody. Czynnik ten odgrywa rolę zarówno w obszarze kinetycznym, reakcji wydzielania wodoru /tzn. dla $i_c \ll i_L$ i $i_c > i_L$ /, jak i w obszarze dyfuzyjnym /tzn. dla $i_c \leq i_L$ / ^{*}.

2. Obecny na powierzchni elektrody osad może utrudniać transport jonów hydronowych do powierzchni litego metalu elektrody. Czynnik ten odgrywa głównie rolę w obszarze dyfuzyjnym oraz w mniejszym stopniu w obszarze przejściowym reakcji rozładowania jonów H_3O^+ .

W celu przeanalizowania powyższych czynników zostanie rozpatrzona reakcja wydzielania wodoru przy stałym prądzie katodowym $/I_c = \text{const}/$, tzn. przy stałej gęstości odniesionej do powierzchni geometrycznej elektrody $/i_c = \text{const}/$. Poza tym dalsze rozważania zostaną oparte na następujących założeniach:

a/ Prawdopodobieństwo wniknięcia do wnętrza katody wodoru wydzielającego się na powierzchni osadu jest znacznie mniejsze niż prawdopodobieństwo wniknięcia wodoru wydzielanego na powierzchni litego metalu katody.

^{*}/ Rozróżnianie obszaru kinetycznego i dyfuzyjnego reakcji wydzielania wodoru ma praktycznie sens jedynie w odniesieniu do reakcji rozładowania jonów hydronowych, gdyż rozładowanie cząsteczek wody, z uwagi na ich duże stężenie, przebiega nawet przy dużych gęstościach prądu w obszarze kinetycznym.

b/ Reakcja wydzielania wodoru na powierzchni osadu powinna być utrudniona w porównaniu z wydzielaniem wodoru na powierzchni litego metalu /stali/. Wynika to np. z mniejszego przewodnictwa elektronowego porowatego osadu odnośnych pierwiastków /As, Sb, Se, Te/. W tej sytuacji powierzchnia stali może być niejako uprzywilejowana dla reakcji wydzielania wodoru. Jeśli jednak z pewnych powodów, w warunkach wymuszonego stałego prądu katodowego, na powierzchni litego metalu wodór nie będzie się mógł z taką szybkością I_c wydzielać - wówczas część jonów H_3O^+ czy też cząsteczek wody rozładuje się z konieczności na powierzchni osadu.

Ad. 1. Blokowanie powierzchni

Mogą tu zachodzić następujące przypadki:

a/ Jeśli reakcja rozładowania biegnie w obszarze kinetycznym, wówczas wobec uprzywilejowania powierzchni stali dla tej reakcji wzrośnie strumień jonów H_3O^+ lub cząsteczek wody rozładowujących się na tej powierzchni. Jeśli przyjąć krańcowy przypadek, że cała ilość wodoru wydzieliła się na powierzchni metalu, a ponadto że szybkość przenikania jest proporcjonalna do gęstości prądu - wówczas mierzona po drugiej stronie membrany /a więc odniesiona do powierzchni geometrycznej/ szybkość przenikania nie ulegnie zmianie. Jednak w rzeczywistości część strumienia jonów H_3O^+ lub cząsteczek wody rozładuje się na powierzchni osadu i w rezultacie szybkość przenikania zmniejszy się. Ponadto, gdy szybkość przenikania będzie proporcjonalna do kwadratowego pierwiastka z aktualnej gęstości prądu lub, co więcej, od niej niezależna - mierzona szybkość przenikania zmniejszy się tym bardziej.

b/ W obszarze dyfuzyjnym lokalna gęstość prądu rozładowania jonów H_3O^+ na powierzchni metalu wolnej od osadu nie

może wzrosnąć. Część jonów hydronowych rozładuje się na powierzchni osadu - a zatem szybkość przenikania zmniejszy się.

Ad. 2. Opory transportu jonów H_3O^+ .

Jak wiadomo, przepływ prądu I_c /czyli o gęstości i_c odniesionej do powierzchni geometrycznej/ powoduje wystąpienie w warstewce dyfuzyjnej, δ_d , przy powierzchni elektrody, gradientu stężenia jonów hydronowych $/C_o - C_s/$ - rys. 76a. Odnosi się to do stałej prędkości obrotowej elektrody dyskowej i stałego pH w głębi elektrolitu. Gęstość prądu rozładowania jonów H_3O^+ można wyrazić równaniem:

$$i_c = \frac{I_c}{A} = \frac{D/C_o - C_s/}{\delta_d} \quad /125/$$

gdzie: A - powierzchnia geometryczna elektrody, cm^2 .

Wzór ten jest oczywiście słuszny, gdy współczynnik dyfuzji jonów H_3O^+ w elektrolicie nie zależy od stężenia tych jonów /gradient jest prostoliniowy - rys. 76a/.

Obecnie zostanie rozpatrzona elektroda, której powierzchnia pokryta jest warstwą porowatego osadu o grubości δ_s . Ponieważ osad ten jest trwale związany z elektrodą, przeto, pomijając wpływ jego szorstkiej powierzchni na hydrodynamikę układu można sądzić, że w obrót jest wciągana taka sama warstewka hydrodynamiczna cieczy. Zatem i grubość warstewki dyfuzyjnej, δ_d , nie ulegnie zmianie. Będzie ona jedynie oddalona od powierzchni litego metalu elektrody o δ_s /rys. 76b/. Ponieważ założono wcześniej, że $i_c = const$, zatem w warstewce δ_d musi wystąpić identyczny gradient stężenia jonów hydronowych

$/C_0 - C_s/$, gdyż jest on niezależny od ich dalszych losów po dotarciu do powierzchni osadu.

Dalsze losy jonów H_3O^+ , które dotarły do zewnętrznej powierzchni osadu zależą od właściwości tego osadu; mówiąc ściślej od tego w jaki sposób oddziałuje on na ich transport do powierzchni litego metalu elektrody. Z tego punktu widzenia można by scharakteryzować osad za pomocą współczynnika dyfuzji D_s . Jest to podejście czysto formalne. Wartość D_s określała-by po prostu gradient stężenia jonów H_3O^+ w warstewce osadu. Oczywiście rzeczywisty współczynnik dyfuzji jonów H_3O^+ w porach osadu wypełnionych elektrolitem będzie taki sam jak we właściwej warstewce dyfuzyjnej czy też w głębi elektrolitu, tzn. D ^{*/}. Mówiąc inaczej, współczynnik dyfuzji D_s jest wielkością pozorną, charakteryzującą warstwę osadu jako całość - tzn. porowaty osad i elektrolit zawarty w porach. Dla uproszczenia zostanie przyjęte, że D_s również nie zależy od stężenia jonów hydronowych. Ponadto chwilowo zostanie założone, że cały strumień rozładowujących się jonów H_3O^+ dyfunduje przez warstwę osadu i dociera do powierzchni litego metalu elektrody.

Mając powyższe założenia upraszczające na uwadze, przedstawiono na rys. 76c zmiany stężenia jonów hydronowych w warstewce osadu odpowiadające różnym wartościom D_s . Przypadek $D_s = D$ jest trudny do zrealizowania, gdyż transport jakichkolwiek cząstek nawet przez bardzo porowaty osad musi być choćby w niewielkim stopniu utrudniony. Zatem niewątpliwie pozorny współczynnik dyfuzji, D_s , jest mniejszy od współczynnika rzeczywistego, D . Odpowiada temu przypadkowi gradient

*/ Jeżeli D nie zależy od stężenia.

stężenia jonów H_3O^+ w warstewce δ_s zaznaczony linią ciągłą /rys. 76c/. Warto zwrócić uwagę, że dyfuzja przez warstwę δ_s o współczynniku dyfuzji $D_s < D$ jest równoważna dyfuzji przez warstwę elektrolitu $\delta'_d > \delta_s$. Ponieważ założono /chwilowo/, że cały strumień jonów hydronowych dochodzi do powierzchni metalu, więc muszą być spełnione zależności:

$$\frac{D/C_o - C_s/}{\delta'_d} = \frac{D_s/C_s - C'_s/}{\delta_s} = \frac{D/C_o - C'_s/}{\delta'_d + \delta'_d} \quad /126/$$

Tak więc pH elektrolitu przy powierzchni litego metalu elektrody wzrasta $/C'_s < C_s/$.

Przyjęty przed chwilą warunek, że cały strumień rozładowujących się jonów H_3O^+ przedyfunduje bez strat przez warstwę osadu nie jest oczywiście realny. Część tego strumienia, zależnie od oporów transportu rozładuje się już na samej powierzchni zewnętrznej osadu oraz na jego powierzchni we wnętrzu por. W efekcie stężenie jonów H_3O^+ będzie malało przy zbliżaniu się do powierzchni metalu elektrody tym bardziej. W tej sytuacji przypuszczalny gradient stężenia jonów H_3O^+ w warstewce osadu będzie taki, jak przedstawiono na rys. 76d.

Stężenie jonów H_3O^+ przy powierzchni litego metalu wynosi obecnie $C''_s < C'_s$.

Wodór wydzielający się na powierzchni zewnętrznej osadu jak i we wnętrzu jego por ma raczej znikome szanse wniknięcia do wnętrza metalu katody. Ponadto, jak wykazano w p. 6.8, szybkość wnikania wodoru maleje przy wzroście pH elektrolitu. Z tych dwóch powodów obecność na powierzchni elektrody porowatego osadu, utrudniającego transport jonów H_3O^+ , musi powodować zmniejszenie szybkości wnikania wodoru.

Warto w tym miejscu zwrócić uwagę na istotny czynnik, jakim jest grubość warstewki osadu, δ_s . Jeśli jest ona mała w porównaniu z grubością granicznej warstewki dyfuzyjnej, δ_d , to wpływu warstwy osadu na transport jonów H_3O^+ i wynikających z tego konsekwencji można by praktycznie nie uwzględniać. Jednakże należałoby równocześnie przyjąć, że wartość pozornego współczynnika dyfuzji, D_s , od którego także zależy wartość gradientu $/C_s - C'_s/$, nie jest zbyt niska. W krańcowym bowiem przypadku, dla $D_s \rightarrow 0$, grubość warstewki osadu odgrywa drugorzędną rolę. Przypadek ten, oznaczający praktycznie niezmiernie cienką, a zarazem szczelną warstewkę, sprowadza się do omówionego już blokowania powierzchni.

Powyższe rozważania natury ogólnej, w odniesieniu do arsenu potwierdzają wyniki doświadczalne /p. 6.5, rys. 67 i tabela 9/. W określonych warunkach, względne zmniejszenie szybkości przenikania spowodowane blokowaniem powierzchni i utrudnionym transportem wynosi 68%, podczas gdy zmniejszenie i_p wynikające tylko z blokowania części powierzchni katody wynosi 33% /tabela 9/. Zatem samo utrudnianie transportu jonów hydronowych przez warstwę elementarnego As powoduje w odnośnych warunkach względne zmniejszenie szybkości wnikania wodoru wynoszące 35%. Udział ten jest w tym przypadku znaczny.

Na podstawie uzyskanych wyników można także oszacować stopień pokrycia powierzchni stali elementarnym arsenem w warunkach przeprowadzonego doświadczenia /rys. 67, tabela 9/. Wystarczy w tym celu rozpatrzyć utrudnianie wnikania wodoru w przypadku wydzielania go w warunkach $pH = 1,2$, $i_c = 4 \text{ mA/cm}^2$, tzn. w obszarze kinetycznym. W tym przypadku działanie osadu sprowadza się jedynie do blokowania części

powierzchni elektrody. Zachodzą dwa skrajne przypadki:

1/ Jeśli przyjąć, że powierzchnia stali jest równocenna z powierzchnią osadu dla przebiegu reakcji wydzielania wodoru, oraz mając na uwadze zrobione wcześniej założenie, że wodór wydzielony na powierzchni osadu nie wnika do metalu, wówczas stopień pokrycia powierzchni elektrody elementarnym As wyniesie

$$\theta_{As} = \frac{i_p - i_{p,s}}{i_p} \quad /127/$$

co po podstawieniu wartości liczbowych daje $\theta_{As} = 0,33$.

2/ W drugim skrajnym przypadku wszystkie rozkładujące się jony H_3O^+ rozkładują się na powierzchni stali wolnej od osadu. Wzrośnie więc lokalna gęstość prądu rozkładowania tych jonów w porównaniu z gęstością odniesioną do powierzchni geometrycznej. Niech tę lokalną gęstość oznacza symbol $i_{c,s}$, zaś odpowiadającą jej w normalnych warunkach, tzn. gdyby osadu nie było, szybkość przenikania, symbol $i_{p,s}^0$. Na koniec niech symbol A_s oznacza powierzchnię elektrody zablokowaną przez osad, a symbol A powierzchnię geometryczną. W warunkach stałego prądu katodowego muszą być spełnione następujące zależności:

$$i_{c,A} = i_{c,s} / A - A_s / \quad /128/$$

$$i_{p,s}^0 - i_p = k / i_{c,s}^{1/2} - i_c^{1/2} / \quad /129/$$

$$i_{p,s}^0 / A - A_s / = i_{p,s} A \quad /130/$$

Wartość współczynnika k w równaniu /129/ można oszacować z wykresu zależności szybkości przenikania od pierwiastka

kwadratowego z gęstości prądu /rys. 28/. Dla $i_c \geq 4 \text{ mA/cm}^2$ wynosi ona około $0,275 \text{ mA}^{1/2} \text{ cm}^{-1}$. Po podstawieniu pozostałych znanych wartości $/i_c, i_p, i_{p,s}/$ i rozwiązaniu układu równań /128-130/ otrzymuje się wartość stopnia pokrycia $\theta_{As} = 0,54$ $\ast/$.

W rzeczywistości trudno jest całkowicie wykluczyć rozładowanie jonów hydronowych na powierzchni osadu, jak też i traktować tę powierzchnię na równi z powierzchnią stali. Można wobec tego przypuszczać, że w odnośnych warunkach rzeczywisty stopień pokrycia powierzchni elektrody osadem elementarnego arsenu zawarty jest w przedziale: $0,33 < \theta_{As} < 0,54$.

$\ast/$ Dla informacji można dodać, że pozostałe wielkości przyjmują w danych warunkach wartości: $i_{c,s} = 8,8 \text{ mA/cm}^2$, $i_{p,s}^0 = 825 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$.

7.4. MECHANIZM WNIKANIA ELEKTROLITYCZNEGO WODORU DO KATODY I PRZYSPIESZAJĄCEGO ODDZIAŁYWANIA NA TEN PROCES WODORÓW PIERWIASTKÓW GRUP V-A I VI-A

Omawiając w części ogólnej /p. 2.1.2.1/ mechanizm procesu wnikania wodoru do katody przytaczano liczne argumenty za i przeciw, brany dotąd powszechnie pod uwagę, modelom: wnikania atomów wodoru zaadsorbowanych na powierzchni elektrody /16/ oraz bezpośredniego wnikania protonów /15/, nie mogąc jednak przyznać zdecydowanej racji któremukolwiek z nich. Podobnie jeśli chodzi o mechanizm działania promotorów wnikania przytaczano liczne, różnorodne i nawet sprzeczne hipotezy /p. 2. 2. 2/.

Z punktu widzenia mechanizmu procesu wnikania wodoru, niektóre wyniki niniejszej pracy dają się pogodzić tak z jednym, jak i z drugim modelem. Model adsorpcyjny /16/ sugeruje obserwowaną prostoliniową zależność szybkości przenikania od pierwiastka kwadratowego z gęstości prądu, występująca tak w elektrolitach bez dodatku promotora /rys. 25 i 26/, jak i w obecności promotora /rys. 28, 29, 33-35, 38, 39, 41 i 43/. Należy jednak podkreślić, że powyższa zależność obowiązuje tylko w ograniczonym przedziale gęstości prądu. Z kolei za modelem wnikania protonów /15/ zdaje się niejako przemawiać znacznie szybsze wnikanie wodoru do membrany w warunkach wydzielania wodoru z roztworów kwaśnych w porównaniu z szybkościami obserwowanymi w roztworach zasadowych /lub przy polaryzacji $i_c > i_L$ /.

Ogólnie biorąc odnosi się to zarówno do elektrolitów czystych /rys. 25-26 i 45/, jak i do elektrolitów zawierających promotory /rys. 28-29, 46-48, 49-50/.

Jednakże na przykład w obecności As_2O_3 , dodanego do elektrolitu w dużych stężeniach, różnice w intensywności nawodorowania w roztworach kwaśnych w porównaniu z roztworami zasa-

dowymi mogą zanikać /rys. 64/. Można sądzić, że podobnie byłoby w przypadku innych promotorów z grupy V-A. Odmienna sytuacja jest natomiast w przypadku promotorów z grupy VI-A, które w elektrolitach o wyższych pH są nieaktywne /p. 6.3.2/.

Rozważając mechanizm procesu wnikania wodoru i rolę jaką w tym procesie spełniają odnośne promotory nie można nie uwzględnić innych rezultatów niniejszej pracy. Tak więc wyniki pomiarów wpływu pH elektrolitu na szybkość przenikania wodoru /p. 6.8/ sugerują, że obecność promotora w elektrolicie zasadniczo nie zmienia pod względem jakościowym charakteru procesu wnikania, lecz jedynie zwiększa jego szybkość. Liczne fakty doświadczalne stwierdzone w niniejszej pracy wskazują jednoznacznie na to, że promotorami / w ścisłym tego słowa znaczeniu / procesu wnikania wodoru do stali są, w odniesieniu do pierwiastków V-A i VI-A grupy, odpowiednie wodorki typu XH_3 i H_2X . Natomiast forma elementarna, jak również jony typu HX^- i X^{2-} nie działają przyspieszająco. Ponadto prawdopodobna ciągłość funkcji $i_p = f/C_s$ w całym zakresie pH zdaje się wskazywać na to, że nie ma również zasadniczej różnicy pomiędzy charakterem wnikania wodoru z elektrolitów kwaśnych a wnikaniem wodoru z elektrolitów zasadowych, jakkolwiek zmiany pH_g wpływają w istotny sposób na szybkość tego procesu.

W tym miejscu należy zwrócić uwagę jeszcze na jeden istotny fakt. Otóż w roztworach kwaśnych /czy też dla $i_c < i_L$ / rozładowaniu ulegają jedynie jony H_3O^+ /protony/ - a zatem wnikający do metalu wodór może pochodzić wyłącznie od nich. W elektrolitach zasadowych / $i_c > i_L$ / płynący prąd katodowy można rozłożyć na trzy składniki:

- 1/ prąd odpowiadający redukcji jonów H_3O^+ przenoszonych z głębi elektrolitu do elektrody;

2/ prąd odpowiadający redukcji jonów H_3O^+ powstających w wyniku dysocjacji cząsteczek wody;

3/ prąd odpowiadający redukcji cząsteczek wody.

Formalnie więc wnikający wodór mógłby pochodzić tak z cząsteczek wody, jak i z jonów hydronowych /protonów/. Istotne są jednak stosunki ilościowe. Według Delahaya [93] maksymalna gęstość prądu, odpowiadająca dwóm pierwszym składnikom, może być wyrażona wzorem:

$$i_c = 0,83 C_{H_3O^+}^{1/2} \quad /131/$$

gdzie: $i_c - A/cm^2$,
 $C_{H_3O^+} - mol/cm^3$.

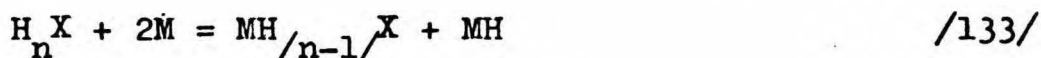
Dla wysokich pH otrzymuje się następujące wartości:

pH	11	12	13	14
$i_c, \mu A/cm^2$	$2,6 \times 10^{-1}$	$8,3 \times 10^{-2}$	$2,6 \times 10^{-2}$	$8,3 \times 10^{-3}$

Ponieważ szybkość przenikania przy wysokich pH jest rzędu kilku $\mu A/cm^2$ /elektrolity czyste/ do kilkudziesięciu $\mu A/cm^2$ /elektrolity zawierające dodatek promotora z grupy V-A/, przeto w tych warunkach wnikający wodór praktycznie pochodzi wyłącznie z rozkładowywanych cząsteczek wody.

Powyższe fakty, z jednej strony pozwalają wykluczyć przenikanie protonów przez granicę faz elektrolit/metal /15/, z drugiej zaś strony stanowią podstawę do zaproponowania modelu wnikania katodowego wodoru do metalu i przyspieszającego oddziaływania na ten proces wodorków pierwiastków grup V-A i VI-A.

Mianowicie fakt, iż lotne wodorki V-A i VI-A grupy są bardzo silnie chemisorbowane na powierzchni metali [112] pozwala wyrazić przypuszczenie, że przyspieszają one wnikanie wodoru do metalu na zasadzie dysocjacyjnej chemisorpcji. Można przyjąć, że na powierzchni żelaza /stali/ stykającej się z elektrolitem wodnym, zarówno w odniesieniu do cząsteczek H_2O jak i innych wodorków V-A i VI-A grupy, zachodzą analogiczne reakcje do tych, jakie dla czystej powierzchni wolframu i pary wodnej przyjmują Imai i Kemball [64]



gdzie: M - powierzchniowy atom metalu,

X - odpowiedni pierwiastek o wartościowości n.

Atom wodoru odszczepiony od cząsteczki wodorku być może posiada na tyle wysoką energię, że wystarcza ona dla przejścia wodoru do fazy metalicznej. Innymi słowy, wodorki ulegające dysocjacyjnej chemisorpcji miałyby zdolność przenoszenia atomów wodoru przez granicę faz elektrolit/metal.

Siła wiązania wodoru z tlenem w cząsteczce H_2O jest większa niż siła występująca w cząsteczce H_2 jak i w cząsteczkach $H_n X$ [29,103] - tabela 2. Jednakże w cząsteczkach $H_n X$ połączenia wodoru z odpowiednimi pierwiastkami charakteryzują się mniejszymi siłami wiązań niż wiązanie w cząsteczce wodoru. Jest to zapewne przyczyną znacznie większej zdolności do przenoszenia atomów wodoru przez granicę faz elektrolit/metal wykazywaną przez wodorki $H_n X$ w porównaniu z cząsteczkami H_2O . Można przypuszczać, że w wyniku dysocjacyjnej chemisorpcji cząsteczek wodorku $H_n X$ wytwarza się większa liczba miejsc

aktywnych /tzn. miejsc na których zachodzi wnikanie wodoru/ niż w przypadku dysocjacyjnej chemisorpcji cząsteczek H_2O .

Ogólnie biorąc można przyjąć, że szybkość przenikania wodoru przez granicę faz elektrolit/metal, i_p , jest proporcjonalna do aktywności wodoru przy katodzie, f , oraz do liczby miejsc aktywnych, N :

$$i_p \sim /f, N/$$

/134/

Można przyjąć, że f zależy od gęstości prądu katodowego, natomiast nie zależy od pH elektrolitu i obecności w nim promotora. Dla danego rodzaju materiału liczba miejsc aktywnych, N , zależy zarówno od pH jak i od obecności promotora. Wobec tego zależność pomiędzy szybkością przenikania a aktywnością jest złożona. Okoliczność ta może być jedną z przyczyn obserwowanej zmiany liniowej zależności i_p od i_c , obowiązującej dla małych gęstości prądu katodowego, w liniową zależność i_p od $i_c^{1/2}$, aktualną dla wyższych gęstości prądu, i ewentualnie w niezależność i_p od i_c przy wysokich stopniach polaryzacji. Powyższe zmiany szybkości przenikania w zależności od gęstości prądu obserwowano zarówno w elektrolitach nie zawierających promotora /rys. 25 i 26/, jak również w jego obecności /np. rys. 28 i 29/.

Zmniejszanie się szybkości wnikania wodoru ze wzrostem pH elektrolitu /p. 6.8/ sugeruje, że na powierzchni elektrody zachodzi jednocześnie proces konkurencyjny w stosunku do dysocjacyjnej chemisorpcji cząsteczek wodoru H_2O . Procesem

*/ W tym również cząsteczek H_2O , gdyż spadek i_p ze wzrostem pH elektrolitu obserwowano także w przypadku nieobecności w nim promotora.

tym jest przypuszczalnie adsorpcja jonów hydroksylowych, w wyniku której zmniejsza się liczba miejsc /N/ na powierzchni elektrody, na których mogłaby zajść dysocjacyjna chemisorpcja wodoru. Przy niskich wartościach pH elektrolitu to inhibicyjne oddziaływanie jonów OH^- na proces wnikania wodoru jest niewielkie w porównaniu z przyspieszającym oddziaływaniem promotora. Ze wzrostem pH, przy niezmiennym stężeniu promotora, jony hydroksylowe odgrywają coraz to większą rolę. Można temu jednakże zapobiec zwiększając jednocześnie stężenie promotora /wodoru/ H_2 . Tym można wyjaśnić stosunkowo duże szybkości wnikania wodoru do stali polaryzowanej w roztworach zasadowych, zawierających jednak duże ilości promotora /rys. 64, jak również doniesienie Angerstein-Kozłowskiej [37] /.

Równanie /78/ opisujące zależność szybkości przenikania, i_p , od stężenia jonów H_3O^+ przy powierzchni elektrody, C_s , można przedstawić w następującej, równoważnej postaci:

$$i_p = k' / C_{s, \text{OH}^-}^{-m} \quad /135/$$

gdzie: k' - współczynnik proporcjonalności,

C_{s, OH^-} - stężenie jonów OH^- przy powierzchni elektrody,

m - wykładnik potęgowy stężenia jonów OH^- .

W warunkach doświadczeń, których wyniki przedstawiono na rys. 72, powyższe wielkości przyjmują wartości:

 H_2 / Nie jest to aktualne w odniesieniu do wodoroków pierwiastków grupy VI-A, które w roztworach o wysokich pH są zdysocjowane.

$$m \approx 0,115$$

$$k'_0 \approx 2,0$$

$$k'_t \approx 16,7$$

dla roztworu bez dodatku As_2O_3

dla roztworu zawierającego dodatek As_2O_3

Powyższe wartości są słuszne, jeśli i_p wyrazi się w $\mu A/cm^2$, a C_{s,OH^-} w g-jonach/l.

Przy założeniu, że szybkość przenikania, i_p , jest proporcjonalna do stopnia pokrycia powierzchni metalu przez cząstki odpowiedzialne za przenoszenie atomów wodoru przez granicę faz elektrolit/metal, a więc odwrotnie proporcjonalna do stopnia pokrycia powierzchni metalu jonami hydroksylowymi - równania: /78/ i /134/ można uważać za równania izotermy adsorpcji.

Przedstawiony powyżej model, jakkolwiek wyjaśnia szereg faktów doświadczalnych, wymaga sprawdzenia na drodze dalszych badań.

Możliwość przebiegu dysocjacyjnej chemisorpcji wodorków pierwiastków grup V-A i VI-A sugeruje także inne hipotezy odnośnie roli, jaką wodorki te odgrywają w procesie wnikania wodoru.

Tak więc być może, silna chemisorpcja rodników $H_{/n-1/X}$ powoduje pewną deformację orbitali powierzchniowych atomów metalu [39]. Pociąga to za sobą osłabienie sił pomiędzy sąsiednimi atomami metalu i w efekcie obniża barierę energetyczną /energię aktywacji/ dla przejścia wodoru do fazy metalicznej.

Jest także prawdopodobne, że skoro siły adsorpcji są tak duże, że powodują rozkład cząsteczki wodorku, to mogą powodować nie tylko deformację orbitali powierzchniowych atomów metalu, lecz także dalej idące zmiany powierzchniowej

warstwy metalu, np. wychodzenie dyslokacji. /zjawisko to odkryte niedawno nosi, jak wiadomo, nazwę korozyjnej chemisorpcji [62] /. To być może niejako „otwiera” fazę metaliczną dla wnikającego wodoru. Aspekt ten wydaje się szczególnie aktualny w świetle innych badań. Mianowicie zostało stwierdzone [43], że kruchość wodorowa drutu odkształcanego /skręcanego/ w trakcie nawodorowywania w elektrolicie nie zawierającym dodatku promotora jest tylko niewiele niższa niż kruchość analogicznego drutu nasycanego wodorem wydzielanym z elektrolitu zawierającego dodatek promotora.

Ostatnie rozważania nie kolidują z zaproponowanym wcześniej modelem procesu wnikania wodoru i oddziaływania na ten proces wodoroków pierwiastków V-A i VI-A grupy, lecz go niejako uzupełniają.

8. P O D S U M O W A N I E W Y N I K Ó W

1. Szybkość przenikania wodoru przez membranę jest ścisłą miarą szybkości wnikania wodoru do membrany, pod warunkiem że:

- a/ dyfuzja wodoru we wnętrzu membrany jest niezaburzona;
- b/ stężenie wodoru w membranie, bezpośrednio pod jej powierzchnią wyjściową, jest stałe, niezależne od stężenia wodoru przy powierzchni wejściowej membrany.

Powyższe warunki można spełnić stosując odpowiednio przygotowane membrany oraz metodę elektrochemiczną pomiaru szybkości przenikania wodoru.

2. Wpływ warunków panujących na granicy faz elektrolit/metal, w szczególności oddziaływanie trucizn katalitycznych, na proces wnikania wodoru można ocenić poprawnie, porównując ze sobą przebiegi zależności szybkości przenikania i względnej efektywności przenikania od gęstości prądu katodowego /lub lepiej od jej pierwiastka kwadratowego/ oraz uwzględniając zachodzące ewentualnie procesy korozyjne.

3. Związki fosforu, arsenu, antymonu, siarki, selenu i telluru przyspieszają wnikanie wodoru katodowego do stali jedynie w warunkach, w których wytwarzają się na katodzie wodorki tych pierwiastków. Przy tym w odnośnych warunkach wodorki powinny wykazywać znaczną trwałość. Forma elementarna i aniony nie działają przyspieszająco na proces wnikania.

4. Wodorki wyżej wymienionych pierwiastków nie zmieniają w sposób jakościowy procesu wnikania wodoru, lecz tylko oddziałują na jego szybkość pomagając w przenoszeniu atomów wodoru przez granicę faz elektrolit/metal.

5. W pewnych warunkach powierzchnia elektrody pokrywa się osadem elementarnego As, Sb, Se i Te. Osad ten utrudnia

wnikanie wodoru do metalu. Zjawisko to polega na blokowaniu przez osad części powierzchni litego metalu elektrody oraz na ewentualnym utrudnianiu transportu jonów hydronowych z głębi elektrolitu do powierzchni metalu elektrody.

6. Wnikanie katodowego wodoru do metalu zachodzi przypuszczalnie według takiego samego mechanizmu niezależnie od pH elektrolitu, czyli niezależnie od tego czy rozkładują się jony hydronowe, czy też cząsteczki wody.

7. Zmniejszanie się szybkości wnikania wodoru ze wzrostem pH elektrolitu jest przypuszczalnie powodowane inhibicyjnym oddziaływaniem jonów hydroksylowych, ulegających chemisorpcji na powierzchni elektrody.

8. Biorąc pod uwagę możliwość dysocjacyjnej chemisorpcji wodorków pierwiastków V-A i VI-A grupy podano przypuszczalny model wnikania elektrolitycznego wodoru do metalu. Model ten jest wspólny dla wydzielania wodoru z elektrolitów bez promotorów i dla wydzielania wodoru z elektrolitów zawierających promotory wnikania.

9. Przy zmianie stopnia polaryzacji elektrody, określonego np. przez jej potencjał, ulegają zmianie:

- a/ gęstość prądu, i_c ;
- b/ pH elektrolitu przy powierzchni elektrody, pH_s ;
- c/ chemiczna postać w jakiej trwały jest dodany promotor /a więc jego aktywność/.

Powyższe czynniki, zresztą wzajemnie ze sobą powiązane, wpływają bezpośrednio lub też pośrednio na szybkość procesu wnikania wodoru.

Ad. a/ Początkowo liniowa zależność szybkości przenikania od gęstości prądu przechodzi przy większych wartościach i_c w liniową zależność szybkości przenikania od pierwiastka kwadratowego z gęstości prądu. Przy dużych stopniach polaryzacji dalszy wzrost i_c nie pociąga za sobą wzrostu szybkości

wnikania wodoru.

Ad. b/ W miarę wzrostu stopnia polaryzacji pH_s rośnie, przy czym najsilniejszy wzrost zachodzi w zakresie potencjałów odpowiadających prądowi granicznemu reakcji rozładowania jonów H_3O^+ , i_L . Stąd gwałtowny spadek szybkości przenikania po osiągnięciu prądu granicznego.

Ad. c/ Potencjały, przy których dana trucizna katalityczna działa wyraźnie przyspieszająco na proces wnikanania wodoru odpowiadają potencjałom przy których tworzy się i jest trwały wodorek. Zakresy tych potencjałów są następujące:

$$E < E_{\text{X}/\text{XH}_3} \quad \text{grupa V-A}$$

$$E_{\text{H}_2\text{X}/\text{HX}^-} < E < E_{\text{X}/\text{H}_2\text{X}} \quad \text{grupa VI-A}$$

gdzie: E_{X/XH_3} i $E_{\text{X}/\text{H}_2\text{X}}$ oznaczają potencjały, przy których zaczynają się wytwarzać ze znaczną szybkością odpowiednie wodorki, zaś $E_{\text{H}_2\text{X}/\text{HX}^-}$ oznacza potencjały, przy których ma miejsce znaczna dysocjacja wodorków pierwiastków grupy VI-A.

Obserwowany kształt krzywych: szybkość przenikania-potencjał elektrody wyraża zatem zmiany szybkości przenikania zachodzące w wyniku zmian i_c , pH_s i aktywności promotora. Typowe kształty krzywych zależności szybkości przenikania od potencjału dla różnych promotorów przedstawiono schematycznie na rys. 77.

9. W Y K A Z L I T E R A T U R Y

1. J.O'M.Bockris, A.K.N.Reddy, „Modern Electrochemistry”, Plenum Press, New York 1970, str. 1231.
2. K.J.Vetter, „Elektrochimiczeskaja kinetyka”, Izd. „Chimia”, Moskwa 1967, str. 551.
3. G.Kortüm, „Elektrochemia”, PWN, Warszawa 1970, str. 554.
4. T.Erdey-Gruź, „Kinetics of Electrode Processes”, Akadémiai Kiadó, Budapest 1972, str. 150.
5. J.O'M.Bockris, P.K.Subramanyan, *Electrochim. Acta*, 16, 2169 /1971/.
6. K.J.Vetter, „Elektrochimiczeskaja kinetyka”, Izd. „Chimia”, Moskwa 1967, str. 29.
7. M.Śmiałowski, „Wodór w stali”, WNT, Warszawa 1961.
8. I.A.Bagotskaja, *Žurn. Fiz. Chim.*, 36, 2667 /1962/.
9. L.D.Kowba, I.A.Bagotskaja, *Žurn. Fiz. Chim.*, 37, 161 /1963/.
10. A.N.Frumkin, „Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering”, Vol. 3, Ed. P.Delahay, Interscience, New York 1963, str. 93.
11. J.O'M.Bockris, R.Thacker, Technical Report No 3, ONR Contract NONR 551/22/ NRO 36-028 /1959/.
12. J.O'M.Bockris, J.McBreen, L.Nanis, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 1025 /1965/.
13. M.A.V.Devanathan, Z.Stachurski, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 619 /1964/.
14. M.A.V.Devanathan, Z.Stachurski, *Proc. Roy. Soc.*, A270, 90 /1962/.
15. J.McBreen, M.A.Genshaw, Proc. of Conference: Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, Ohio State University 1967, Ed. R.W.Staehle, A.J.Forty, D.van Rooyen, NACE, Houston 1969, str. 51.

16. M.Bodenstein, Z. Electrochem., 28, 517 /1922/.
17. G.Borelius, J.Lindblom, Ann. Physik, 82, 201 /1927/.
18. H.R.Heath, Brit. J. Appl. Phys., 3, 13 /1952/.
19. W.Raczyński, Arch. Hutnictwa, 3, 59 /1958/.
20. T.P.Radhakrishnan, L.L.Shreir, Electrochim. Acta, 11, 1007 /1966/.
21. A.N.Frumkin, W.S.Bagockij, Z.A.Jofa, B.N.Kabanow, „Kinetyka elektrodnych processow”, Izd. Moskowskovo Uniw., Moskwa 1952.
22. A.F.Jewsiejew, Elektrochimija, 6, 841 /1970/.
23. C.D.Kim, B.E.Wild, J. Electrochem. Soc., 118, 202 /1971/.
24. W.E.Past, Z.A.Jofa, Żurn. Fiz. Chim., 33, 1230 /1959/.
25. W.W.Batraw, Z.A.Jofa, Elektrochimija, 1, 123 /1965/.
26. W.W.Sobol, Z.A.Jofa, Dokłady Akademii Nauk SSSR, 138, 1151 /1961/.
27. W.Palczewska, I.Ratajczykowa, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., 14, 673 /1966/.
28. W.Palczewska, I.Ratajczykowa, Trudy III Międzynarodnowo Kongressa po Korozji Mietałów, Moskwa 1966, Izd. Mir, Moskwa 1968, t. 2, str. 63.
29. M.Śmiałowski, Z.Szklarska-Śmiałowska, Roczniki Chemii, 29, 85 /1955/.
30. D.Aleksiejew, M.Pożukarow, Z. Electrochem., 32, 248 /1926/.
31. D.Aleksiejew, P.Afanassiew, W.Ostroumow, Z. Electrochem., 40, 92 /1934/.
32. M.Śmiałowski, Z.Szklarska-Śmiałowska, Bull. Acad. Polon. Sci. Cl. III, 1, 327 /1953/ i 2, 73 /1954/.
33. H.Angerstein-Kozłowska, Bull. Acad. Polon. Sci. Cl. III, 6, 739 /1958/ i 7, 881 /1959/.
34. C.A.Zapfe, M.E.Haslem, Am. Inst. Min. Met. Eng. Tech. Publ. No 1954. Cl. C. Iron and Steel Div. No 413, Meta Techn., January 1946.

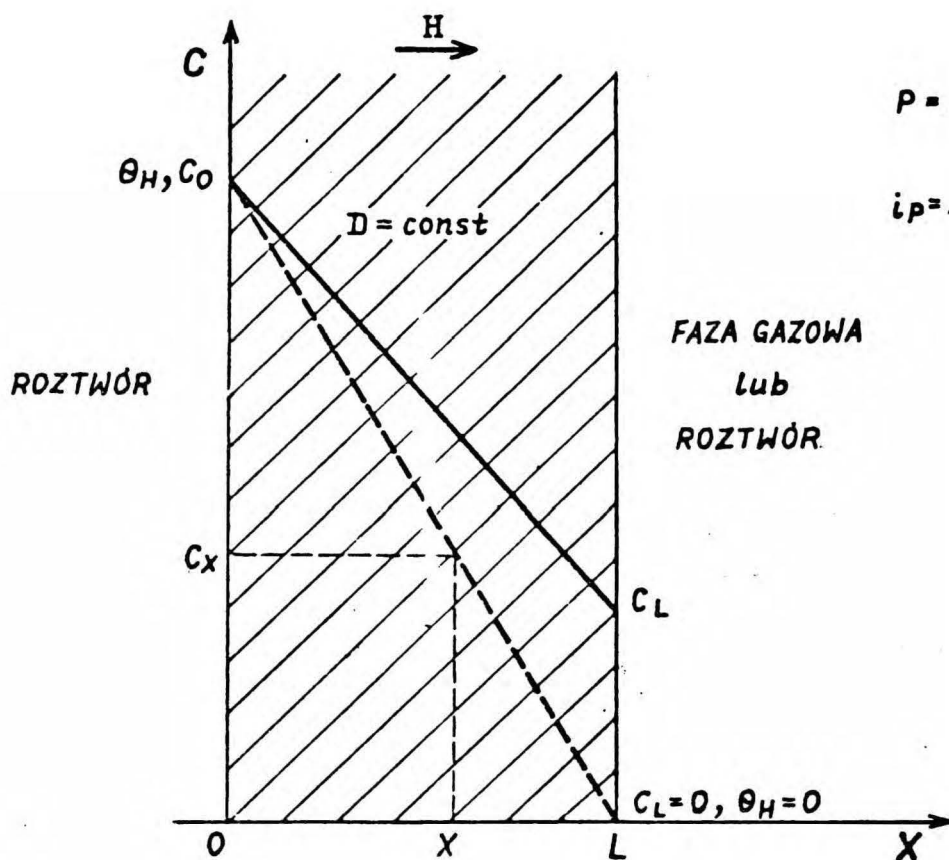
35. R.M.Hudson, G.L.Stragand, *Corrosion*, 18, 259t /1962/.
36. M.Śmiałowski, Z.Szklarska-Śmiałowska, *Prace Konferencji Elektrochemicznej*, Warszawa 1955, str. 301.
37. H.Angerstein-Kozłowska, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim.*, 8, 49 /1960/.
38. B.Baranowski, Z.Szklarska-Śmiałowska, *Electrochim. Acta*, 9, 1497 /1964/.
39. M.Śmiałowski, Z.Szklarska-Śmiałowska, *The 17th Meeting of CITCE*, Tokyo 1966.
40. B.Le Boucher, *Revue de l'Institut Francais du Petrole*, 18, Nr 4 /1963/.
41. J.F.Newman, L.L.Shreir, *Corrosion Sci.*, 9, 631 /1969/.
42. Z.Szklarska-Śmiałowska, M.Śmiałowski, T.Zakroczyński, *23rd Meeting of the Intern. Soc. of Electrochemistry*, Stockholm 1972, *Extended Abstracts*, str. 234.
43. M.Śmiałowski, *Congrès International l'Hydrogène dans les Métaux*, Editions Science, Paris 1972, str. 300.
44. E.Łunarska, Z.Szklarska-Śmiałowska, M.Śmiałowski, *Werkstoffe u. Korrosion*, 26, 624 /1975/.
45. A.E.Schutz, W.D.Robertson, *Corrosion*, 13, 437t /1957/.
46. C.D.Kim, A.W.Loginow, *Corrosion*, 24, 313 /1968/.
47. I.A.Kliaczko, W.G.Starczak, *Żurn. Wsies. Chim. Obszcz.*, 18, 114 /1973/.
48. R.D.McCright, R.W.Staehle, *J. Electrochem. Soc.*, 121, 609 /1973/.
49. M.H.Pożukarow, H.A.Apołkow, *Żurn. Prikl. Chim.*, 10, 238 /1937/.
50. M.H.Pożukarow, *Żurn. Prikl. Chim.*, 21, 611 /1948/.
51. B.P.Alikin, *Ucz. Zap. Permsk. Uniw.*, 19, 11 /1961/.
52. B.M.W.Trappnell, *"Chemisorption"*, Butterworths, *Scient. Publ. London* 1955.

53. A.H.Aten, F.M.Ziaren, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 49, 641 /1930/.
54. Z.A.Jofa, E.I.Liachowieckaja, Doklady Akademii Nauk SSSR, 86, 577 /1952/.
55. W.Beck, A.L.Glass, E.Taylor, J. Electrochem. Soc., 112, 53 /1965/.
56. K.E.Shuler, K.J.Laidler, J. Chem. Phys., 17, 212 /1949/.
57. N.I.Koboziew, W.W.Montblanowa, Žurn. Fiz. Chim., 6, 308 /1935/.
58. A.N.Frumkin, Izwestia Akademii Nauk SSSR, Ser. Chim., 773 /1936/.
59. J.O'M.Bockris, B.E.Conway, J. Chem. Phys., 26, 532 /1957/.
60. M.Śmiałowski, 2-ème Symposium Européén sur les Inhibiteurs de Corrosion, Ferrara 1965.
61. M.Śmiałowski, Zaszcz. Mietałłow, 3, 267 /1967/.
62. R.Bouwman, W.M.H.Sachtler, J. Catalysis, 19, 172 /1970/.
63. R.Suhrman, J.M.Heras, L.V.Heras, G.Wedler, Ber. Bunsengens. Phys. Chem., 72, 855 /1968/.
64. H.Imai, C.Kemball, Proc. Roy. Soc., A302, 399/1968/.
65. J.Waclawski, L.R.Hughey, Surface Sci., 19, 464 /1970/.
66. R.P.Wei, G.W.Simmons, Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, NACE Meeting, 1973, Preprint No F-5.
67. M.W.Roberts, J.R.H.Ross, Trans. Faraday Soc., 62, 2301 /1966/.
68. M.Perdereau, J.Oudar, Surface Sci., 20, 80 /1970/.
69. D.O.Hayward, „Chemisorption and Reactions on Metallic Films”, Ed. J.R.Anderson, Academic Press /1971/, Vol. 1.
70. K.J.Vetter, "Elektrochimiczeskaja Kinetyka" , Izd. „Chimia", Moskwa 1967, str. 597.

71. J.O'M.Bockris, B.E.Conway, Trans. Faraday Soc., 45, 989 /1949/.
72. S.M.Biełogłazow, Żurn. Fiz. Chim., 38, 427 /1964/.
73. Ł.N.Frejman, W.A.Titow, Żurn. Fiz. Chim., 30, 882 /1956/.
74. S.M.Biełogłazow, Ucz. Zap. Permsk. Uniw., 19, 23 /1961/.
75. C.Sykes, H.H.Burton, C.C.Gegg, J. Iron Steel Inst., 156, 155 /1947/.
76. W.Geller, T.H.Sun, Arch. Eisenhuttenw., 21, 423 /1950/.
77. B. Baranowski, Z.Szklarska-Smiałowska, M.Smiałowski, Bull. Acad. Polon. Sci. Cl III, 5, 1919 /1957/.
78. J.D.Hobson, J. Iron Steel Inst., 189, 315 /1958/.
79. C.A.Edwards, J. Iron steel Inst., 110, 9 /1924/.
80. R.M.Barrer, Trans. Faraday Soc., 36, 1235 /1940/.
81. R.C.Frank, D.E.Swets, D.L.Fry, J. Appl. Phys. N. Y., 29, 892 /1958/.
82. E.W.Johnson, M.L.Hill, Trans. Met. Soc. AIME, 218, 1104 /1960/.
83. W.Palczewska, I.Ratajczykowa, Bull. Acad. Polon. Sci. Chim. Geol. Geogr., 9, 267 /1966/.
84. W.Beck, J.O'M.Bockris, J.McBreen, L.Nanis, Proc. Roy. Soc., A290, 220 /1966/.
85. S.Wach, A.P.Miodownik, J.Mackowiak, Corros. Sci., 6, 271 /1966/.
86. J.O'M.Bockris, P.K.Subramanyan, J. Electrochem. Soc., 118, 1114 /1971/.
87. M.Smiałowski, Hydrogen Blistering and Surface Microcracks, Proc. of the Intern. Conf. on SCC and HE of Iron- Base Alloys, Unieux-Firminy /1973/.
88. Th.v.Karman, Z. angew. Math. Mech., 1, 244 /1921/.
89. W.G.Cochran, Proc. Cambr. Phil. Soc., 30, 365 /1934/.
90. Ju. W.Pleskow, W.Ju.Filinowski, „Wraszczajuszczijsa diskowyj elektrod“, Izd. „Nauka“, Moskwa 1972.

91. W.J.Albery, M.L.Hitchman, „Ring-Disc Electrodes”, Oxford University Press, 1971.
92. W.G.Lewicz, „Fizyko-chimiczeskaja hydrodynamika”, Fizmatgiz, Moskwa 1959.
93. P.Delahay, J. Amer. Chem. Soc., 74, 3497 /1952/.
94. J.O'M.Bockris, E.C.Potter, J. Electrochem. Soc., 99, 176 /1952/.
95. M.Stern, J. Electrochem. Soc., 102, 609 /1955/.
96. J.O'M.Bockris, N.Pentland, Trans. Faraday Soc., 48, 833/1952/.
97. S.Azim, A.C.Riddiford, Analyt. Chem. 34, 1023 /1962/.
98. K.F.Blurton, A.C.Riddiford, J. Electroanalyt. Chem., 10, 457 /1965/.
99. J.McBreen, L.Nanis, W.Beck, J.Electrochem. Soc., 113, 1218 /1966/.
100. M. Pourbaix, „Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions”, Pergamon Press and Cebelcor /1966/.
101. W.Baukloh, G.Zimmerman, Arch. Eisenhutt Wes., 9, 459 /1936/.
102. W.Kuźniecowa, W.Frołow, Żurn. Prikl. Chim., 32, 582 /1962/.
103. H.Siebert, Z. anorg. Chem., 274, 24 /1953/.
104. W.M.Latimer, „The Oxidation State of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions”, 2nd ed., Prentice-Hall, New York 1952.
105. K.Kacirkowa, Collect. Trav. Chim. Tchecosl. 1, 477 /1929/.
106. J.W.Mellor, D.Sc., F.R.S., „A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry”, Vol. IX, str.50.
107. *ibid.*, str. 391.
108. W.L.Jolly, L.B.Anderson, R.T.Betrami, J. Amer. Chem. Soc., 79, 2443 /1957/.
109. R.Nast, Chem. Ber., 81, 271 /1948/.
110. W.H.Salzberg, B.Goldschmidt, J.Electrochem.Soc.107,348/1960/.
111. W.W.Kuźniecowa, A.S.Karasik, E.N.Konsina, Żurn. Fiz. Chim., 39, 21 /1965/.
112. D.O.Hayward, B.M.W.Trappnell, „Chemisorption”, Butterworths, London 1964, str. 235.

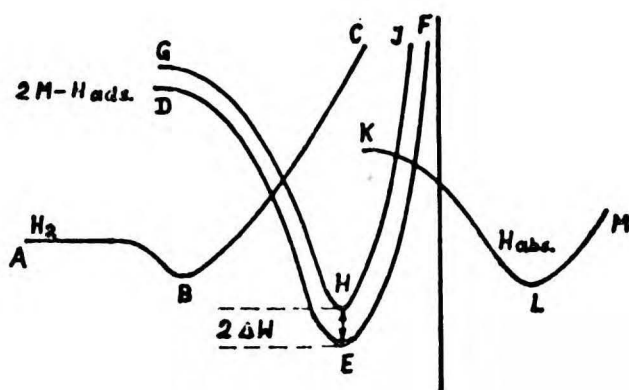
10. R Y S U N K I



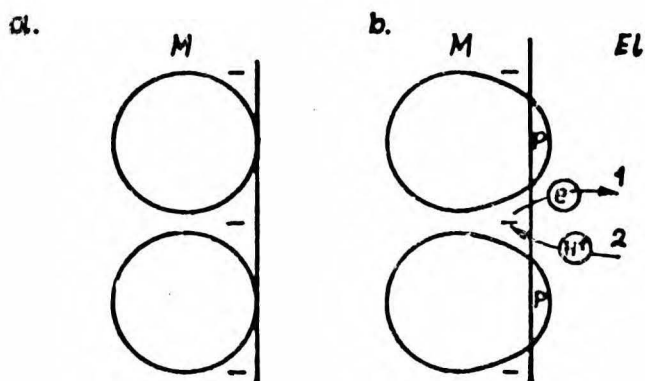
$$P = D \frac{C_0 - C_L}{L}, (\text{mole/cm}^2\text{sek})$$

$$i_p = zFD \frac{C_0 - C_L}{L}, (\text{A/cm}^2)$$

Rys. 1. Dyfuzja wodoru przez warstwę metalu

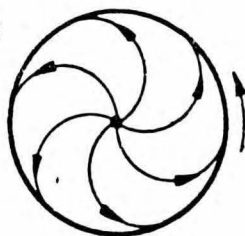


Rys. 2. Schematyczne przedstawienie zmian energii potencjalnej w czasie adsorpcji fizycznej wodoru cząsteczkowego /ABC/, chemisorpcji /DEF/ i absorpcji wodoru atomowego /KLM/ [12]

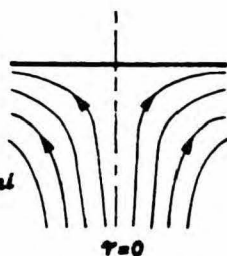


Rys. 3. Schematyczne przedstawienie deformacji powierzchniowych atomów metalu pod wpływem chemisorpcji promotora [39]

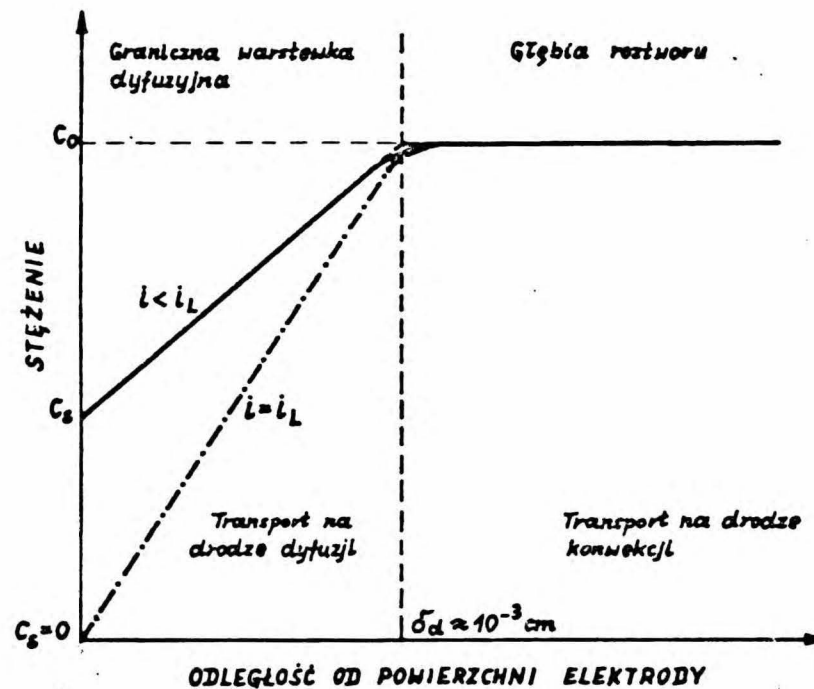
Przy powierzchni dysku



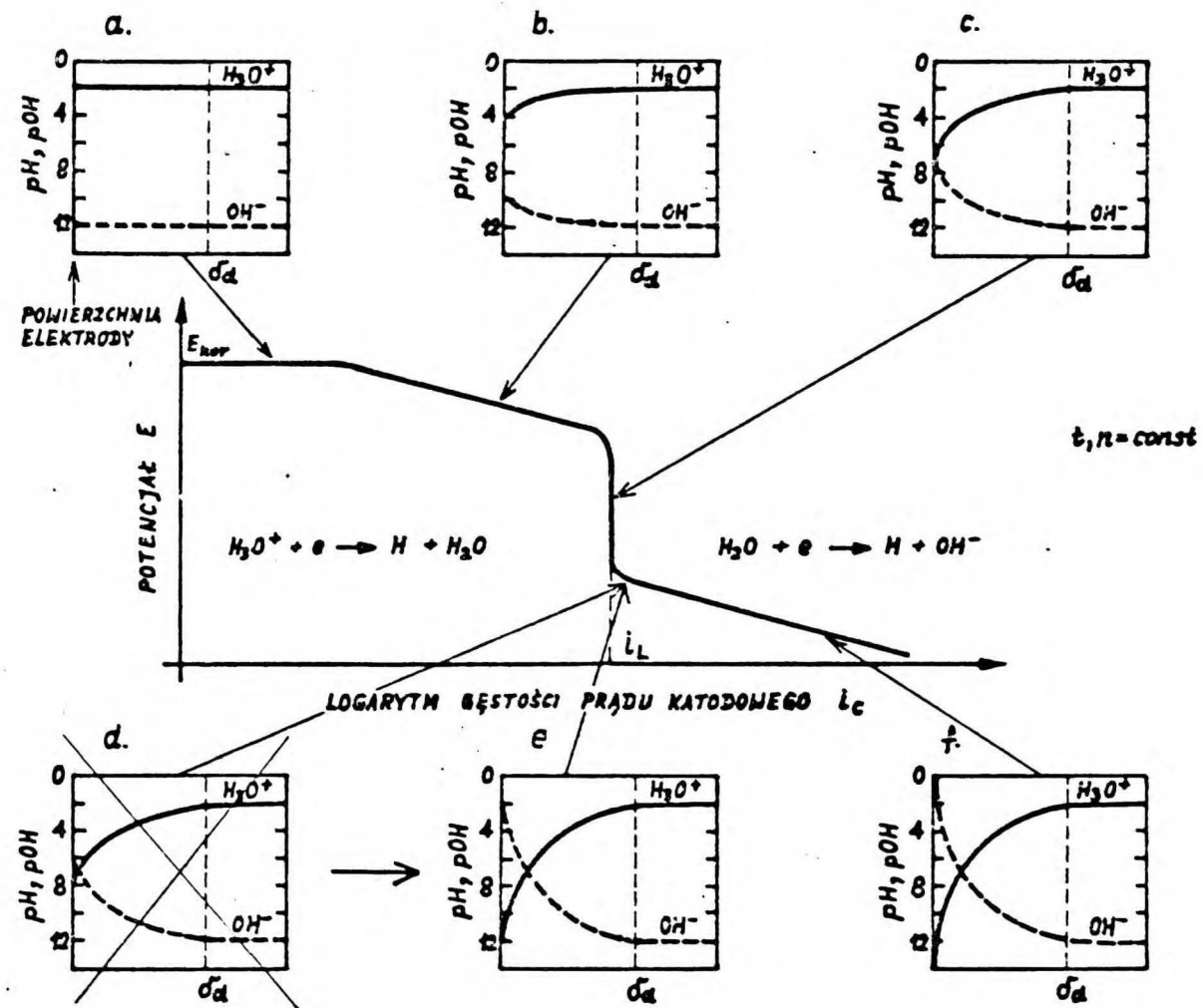
Poniżej powierzchni dysku



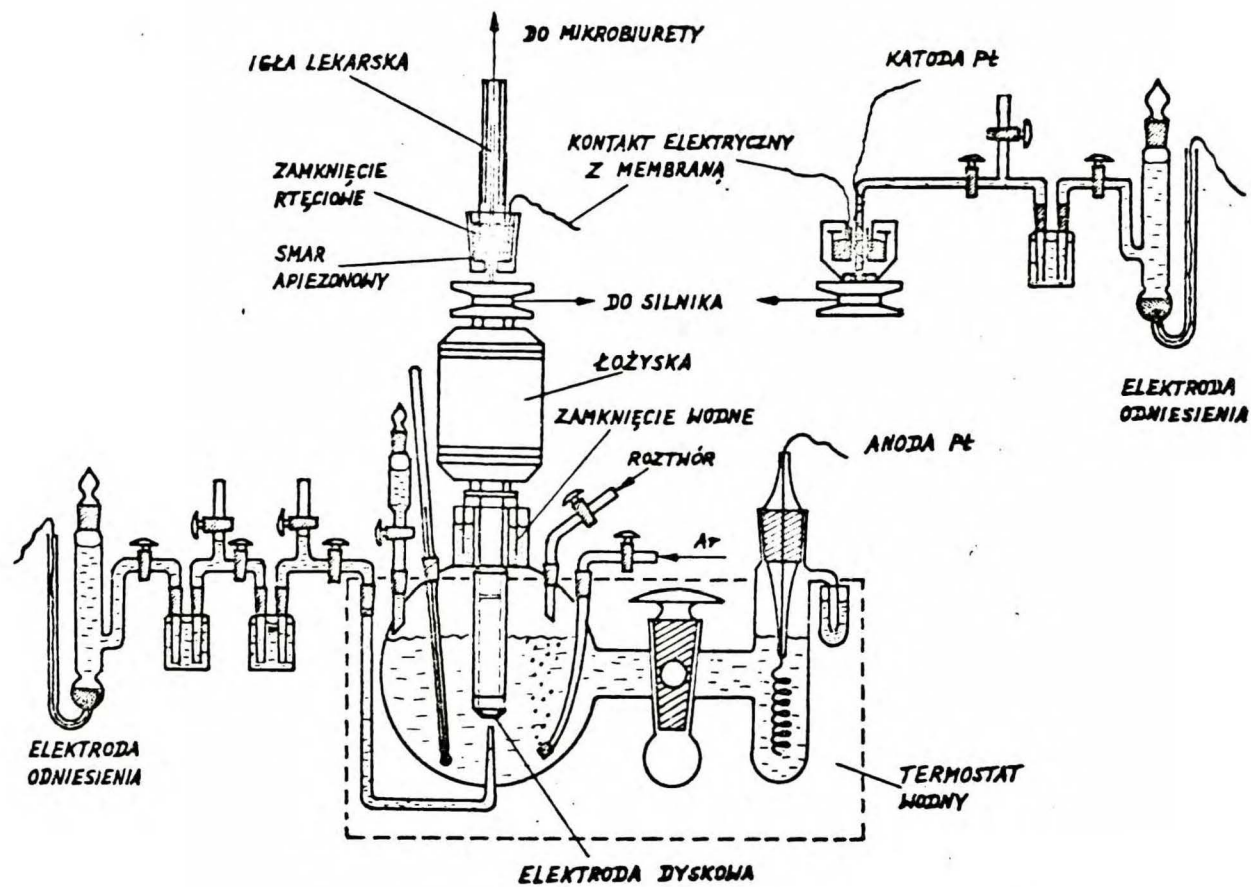
Rys. 4. Schematyczne przedstawienie torów ruchu cząstek cieczy w pobliżu powierzchni dysku



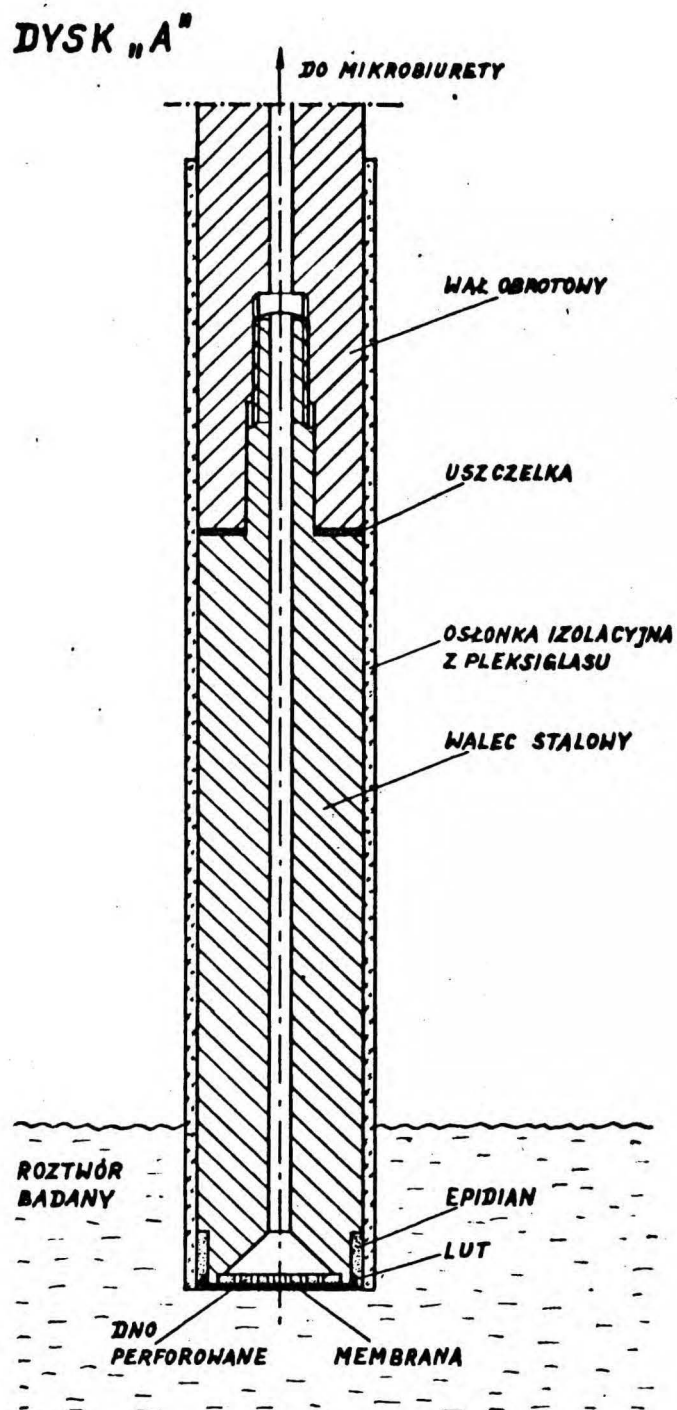
Rys. 5. Rozkład stężenia danego rodzaju cząstek elektrolitu w pobliżu powierzchni elektrody dyskowej



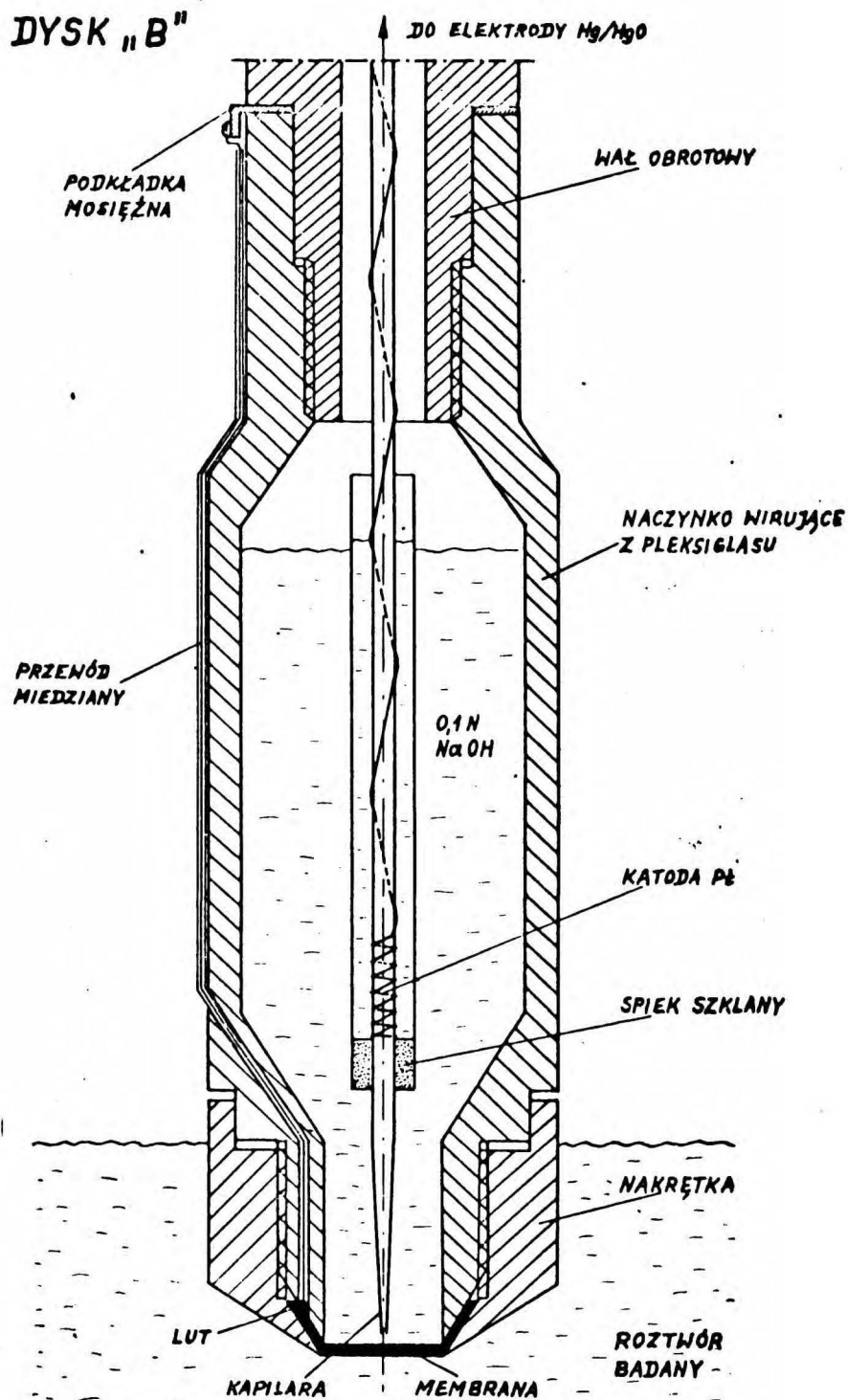
Rys. 6. Zmiany stężenia jonów H_3O^+ i OH^- w warstewce dyfuzyjnej zachodzące w czasie stopniowej polaryzacji katodowej



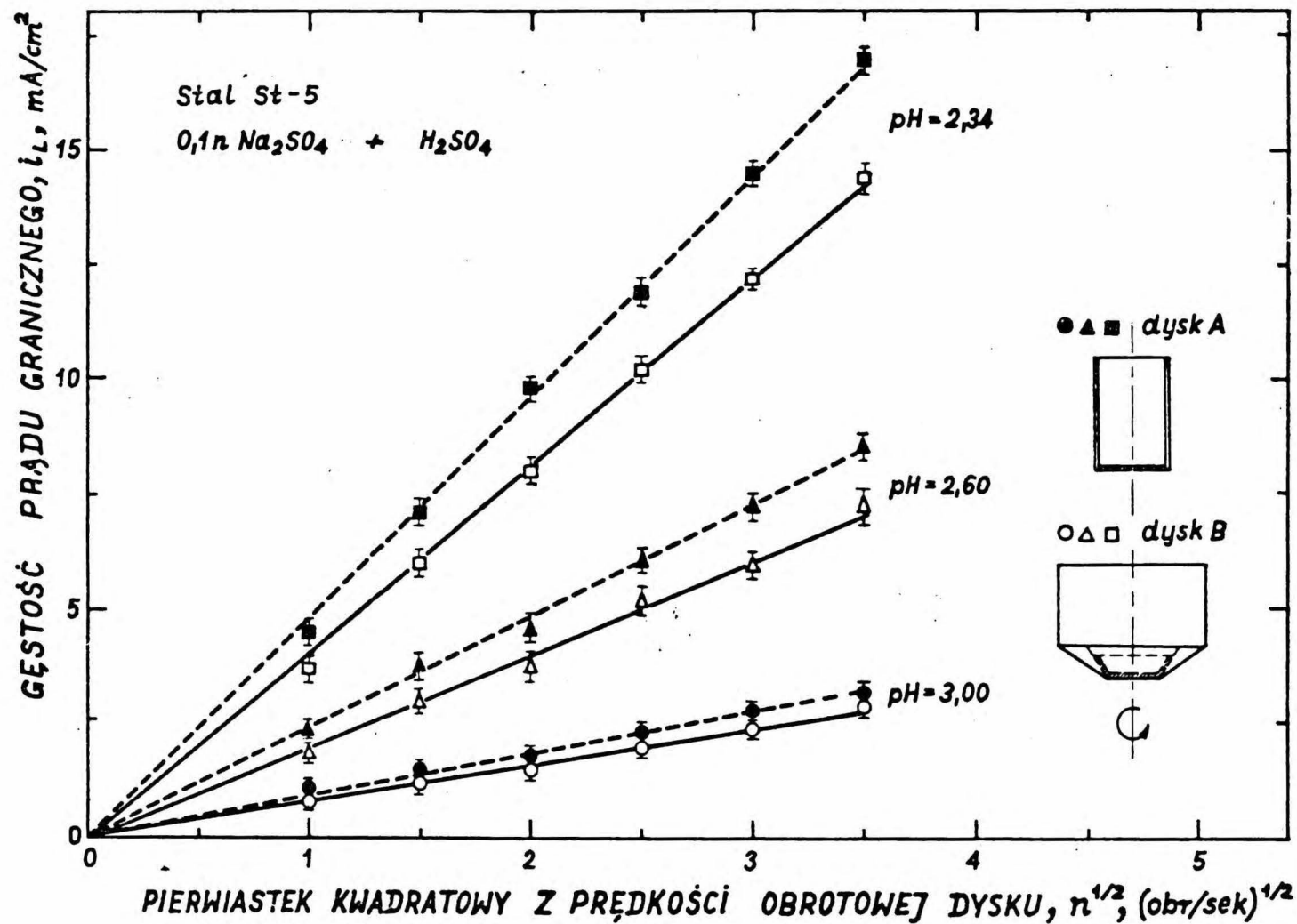
Rys. 7. Schemat urządzenia do badania szybkości przenikania wodoru przez membranę



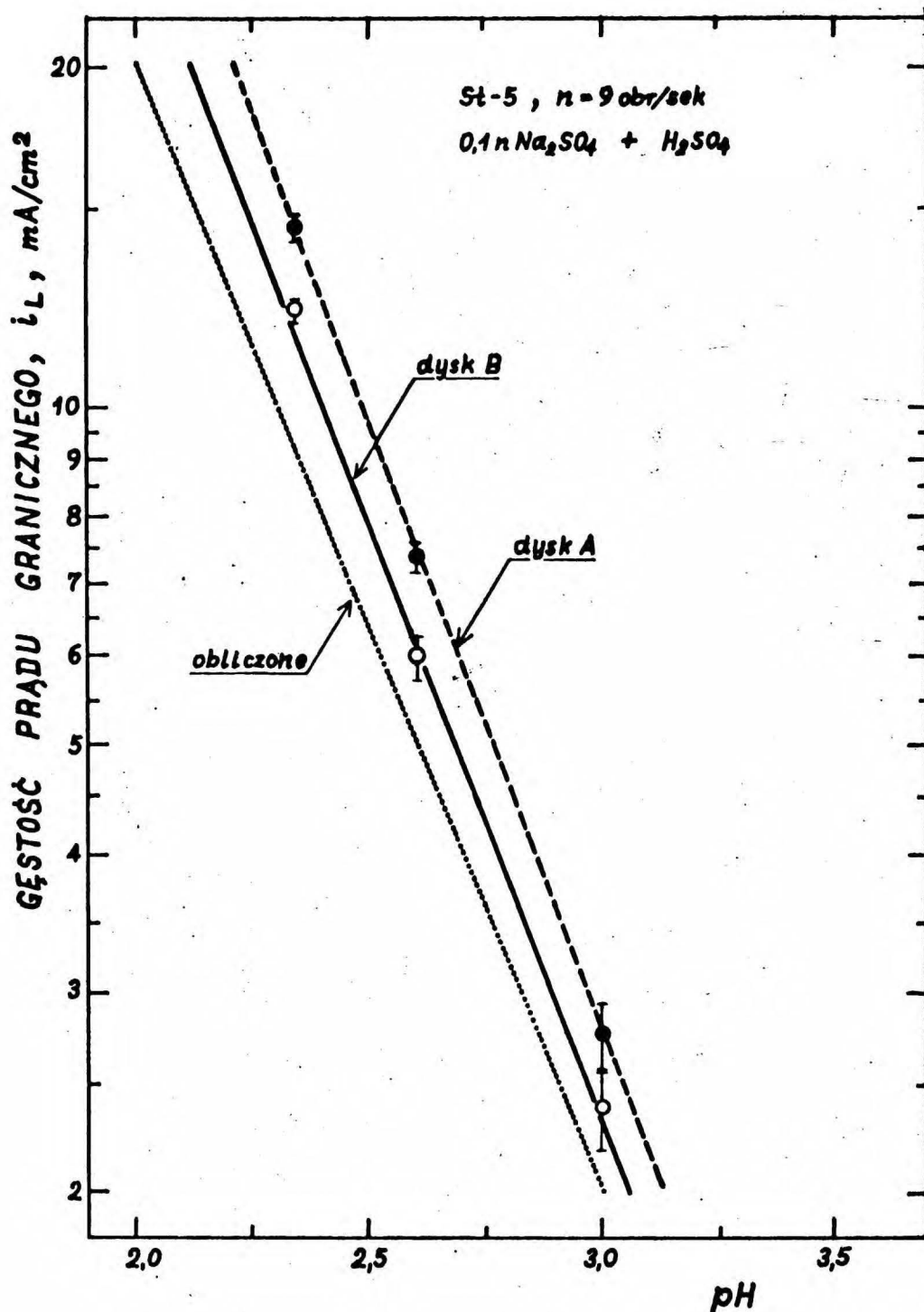
Rys. 8. Elektroda dyskowa do pomiaru szybkości przenikania wodoru przez membranę metodą objętościową



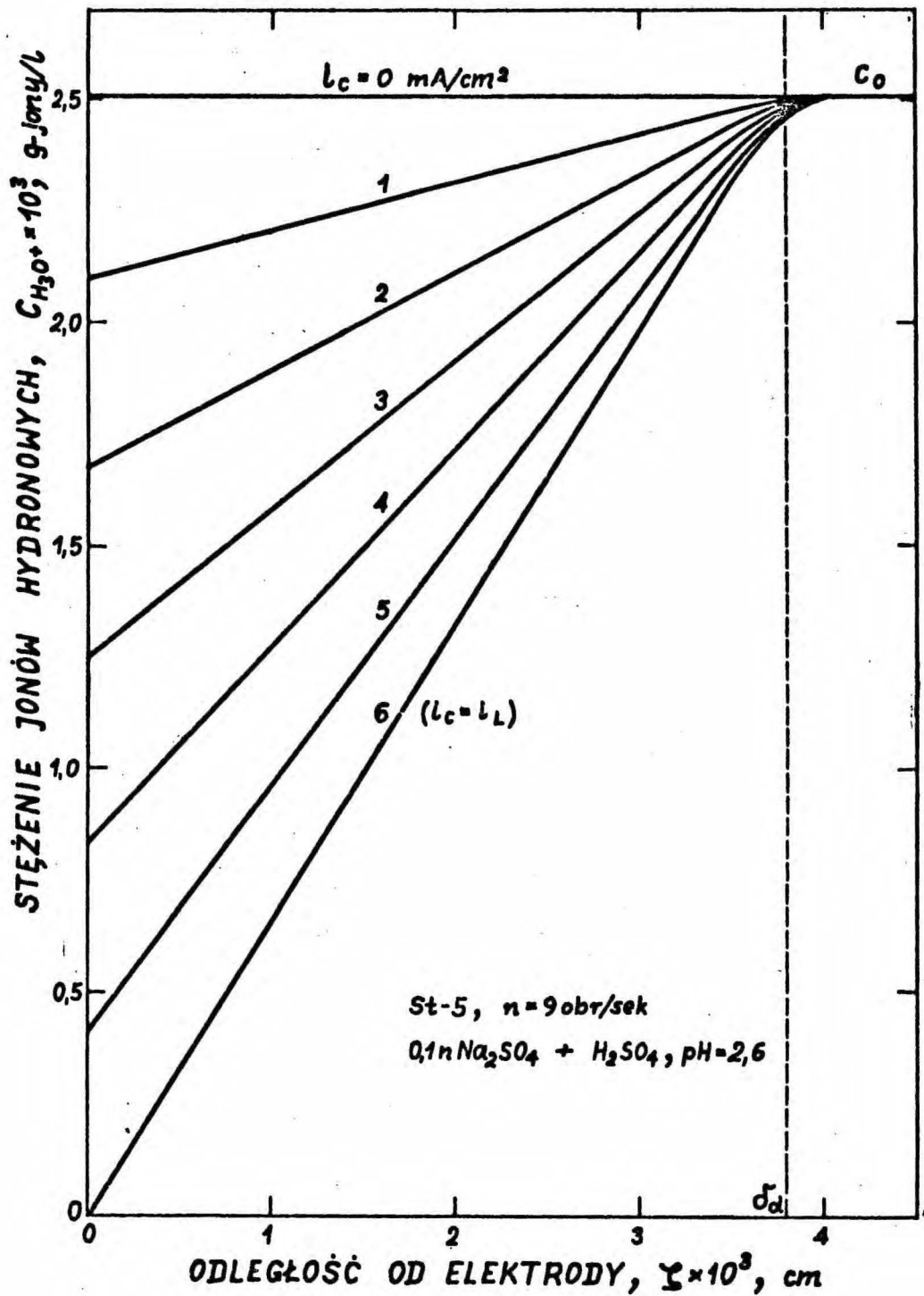
Rys. 9. Elektroda dyskowa do pomiaru szybkości przenikania wodoru przez membranę metodą elektrochemiczną



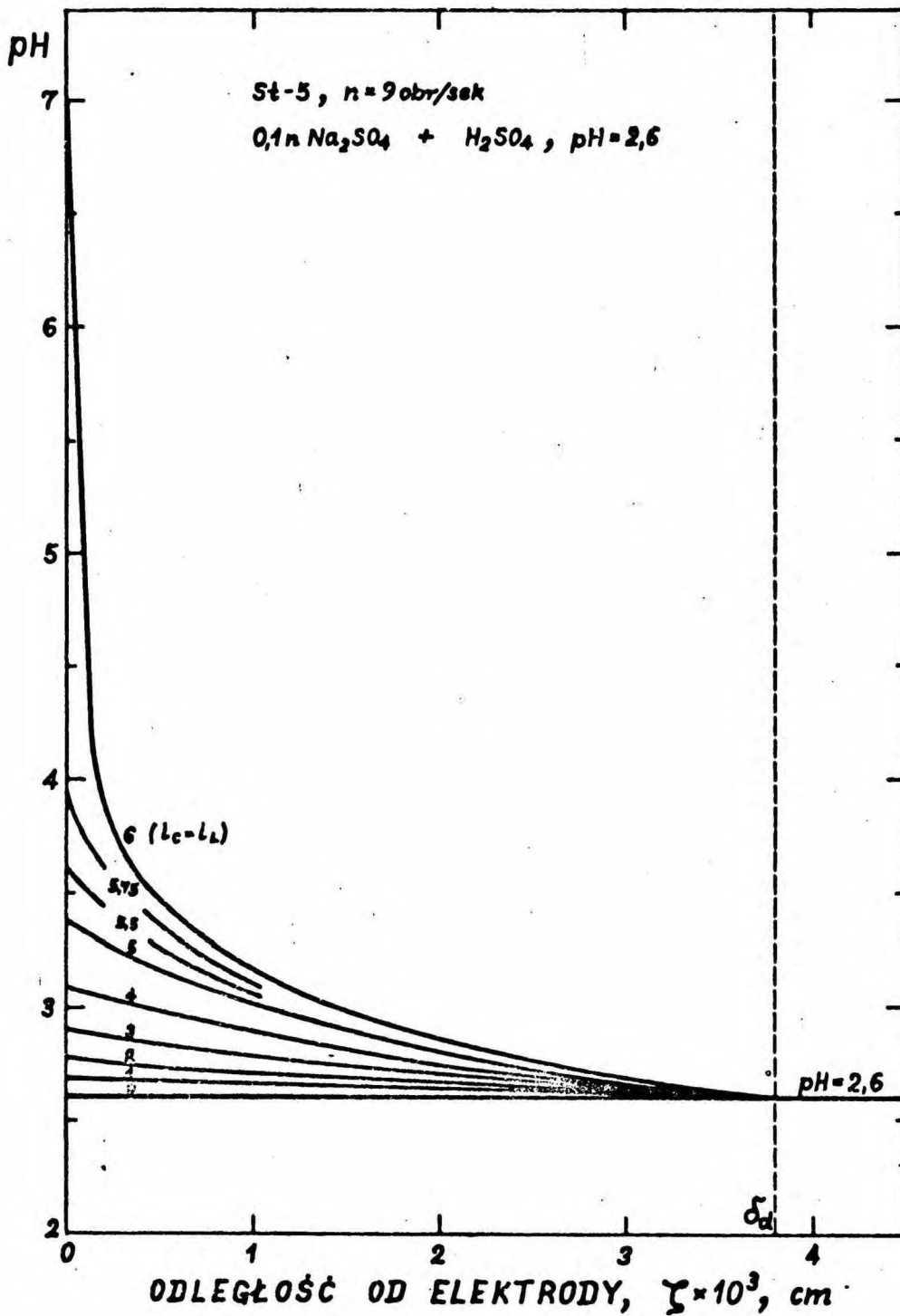
Rys. 10. Zależność gęstości prądu granicznego reakcji rozładowania jonów H_3O^+ od pierwiastka kwadratowego z prędkości obrotowej dysku



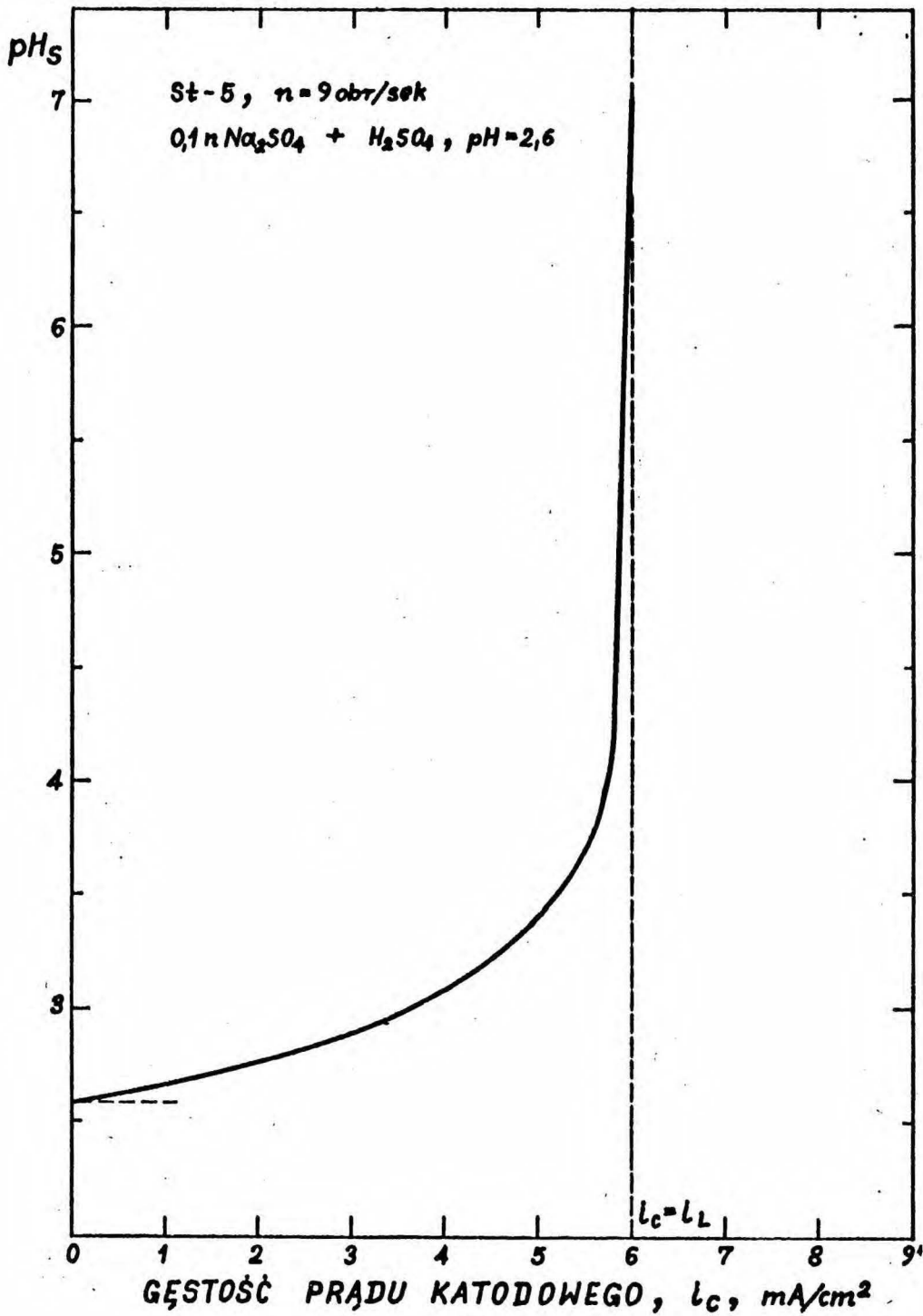
Rys. 11. Porównanie doświadczalnych wartości gęstości prądu granicznego z wartościami obliczonymi



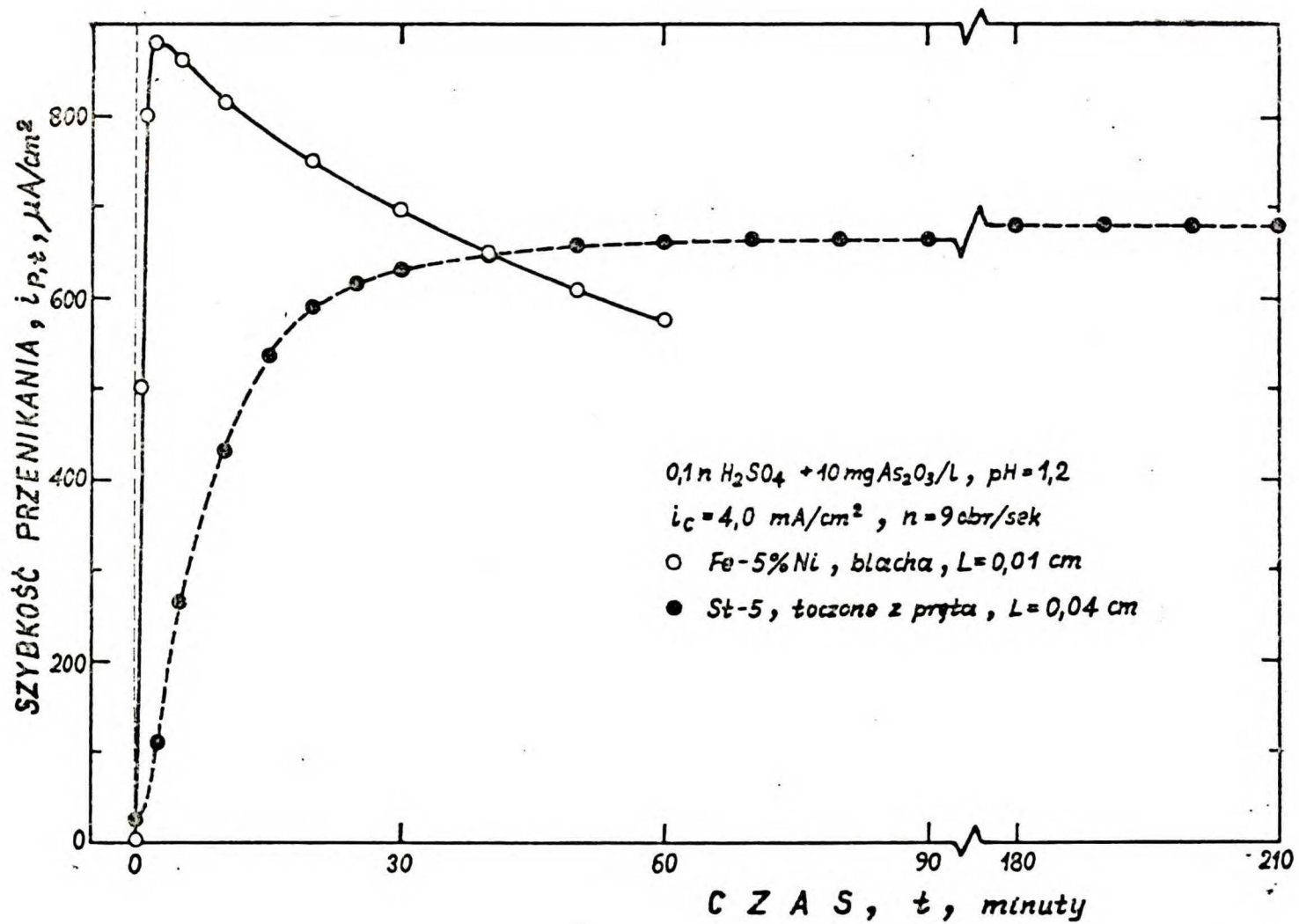
Rys. 12. Rozkład stężenia jonów H_3O^+ w warstewce dyfuzyjnej przy różnych gęstościach prądu katodowego



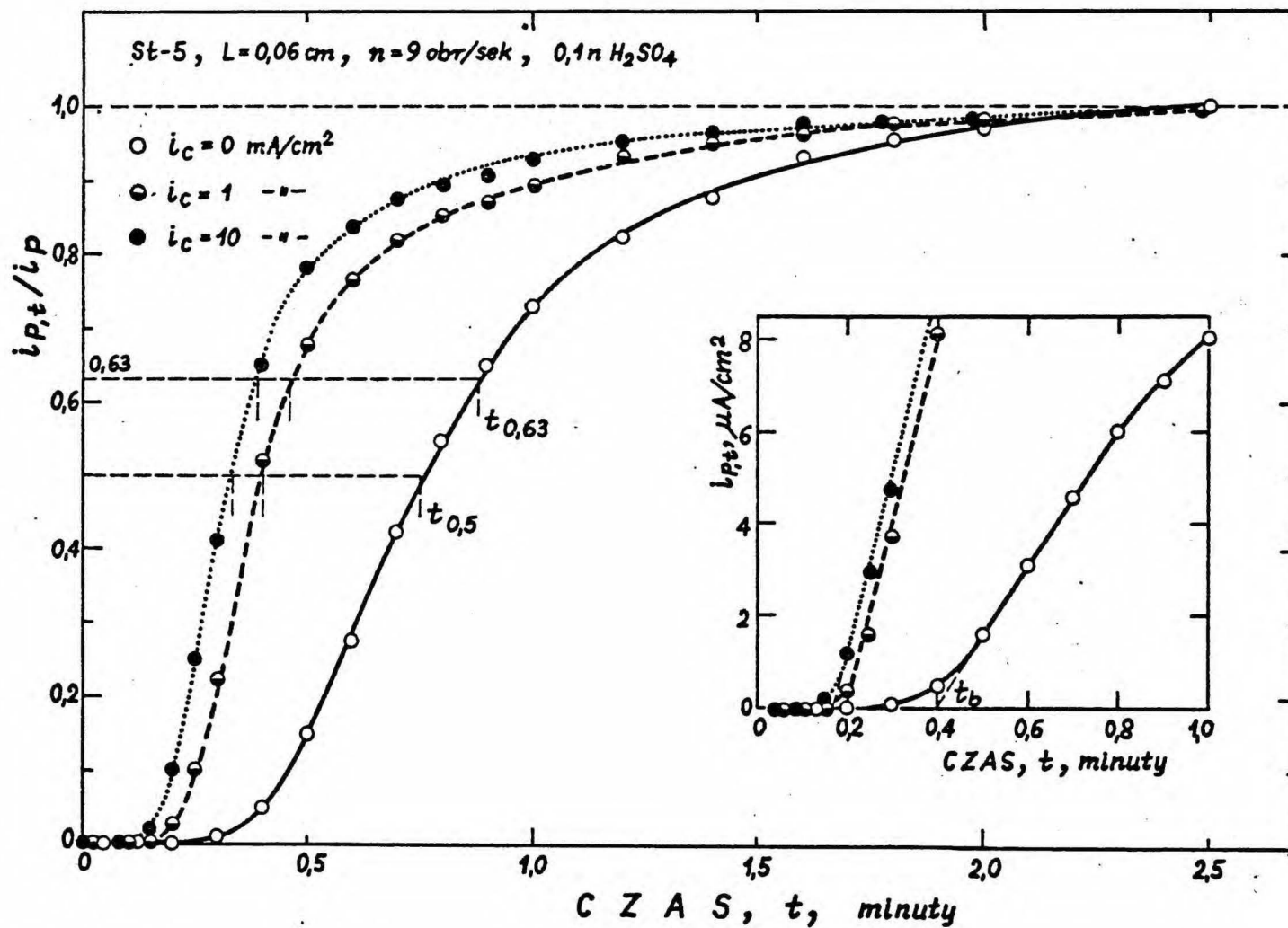
Rys. 13. Zmiany pH elektrolitu w warstewce dyfuzyjnej w zależności od stopnia polaryzacji katodowej



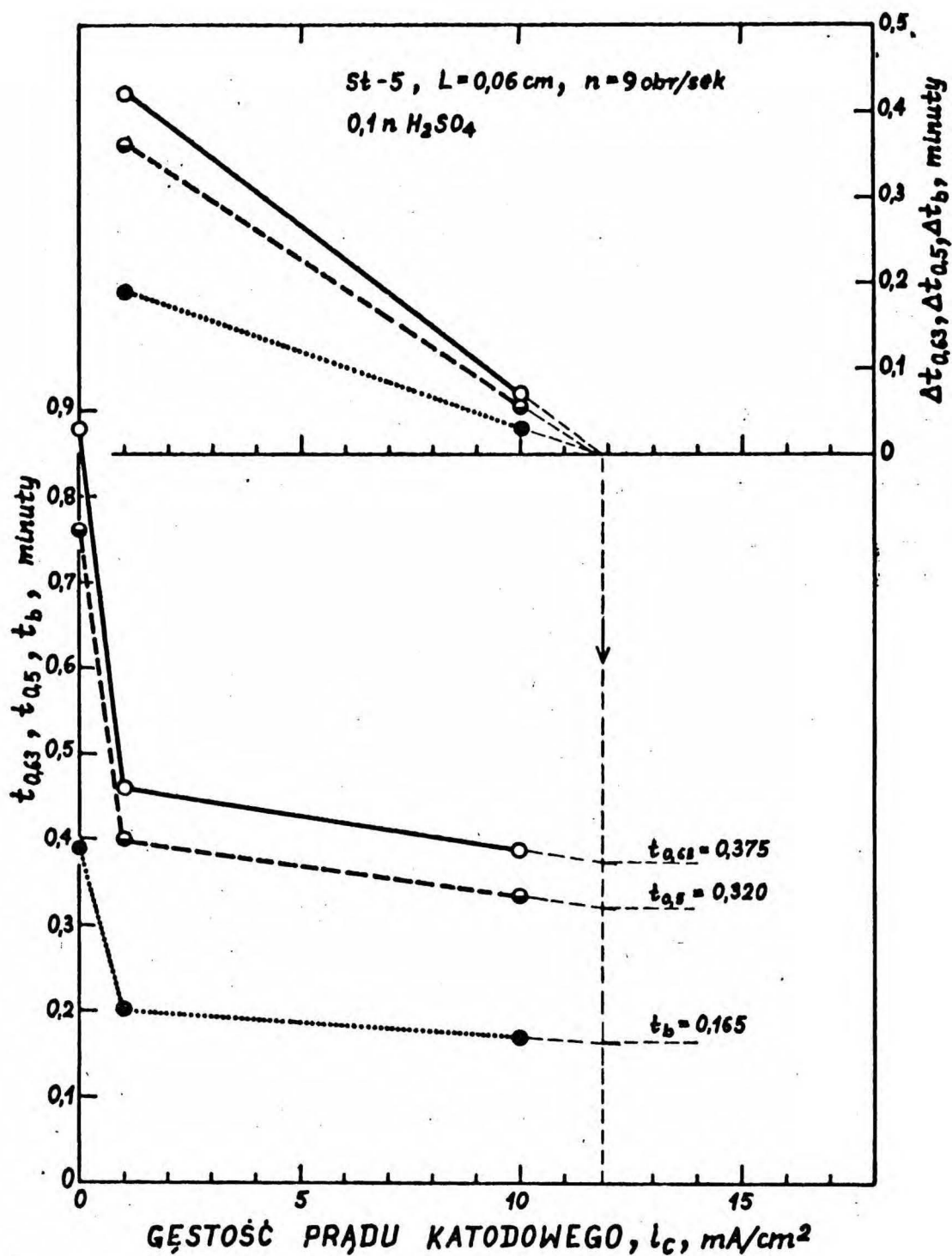
Rys. 14. Zależność pH_s elektrolitu /przy powierzchni elektrody/ od gęstości prądu katodowego



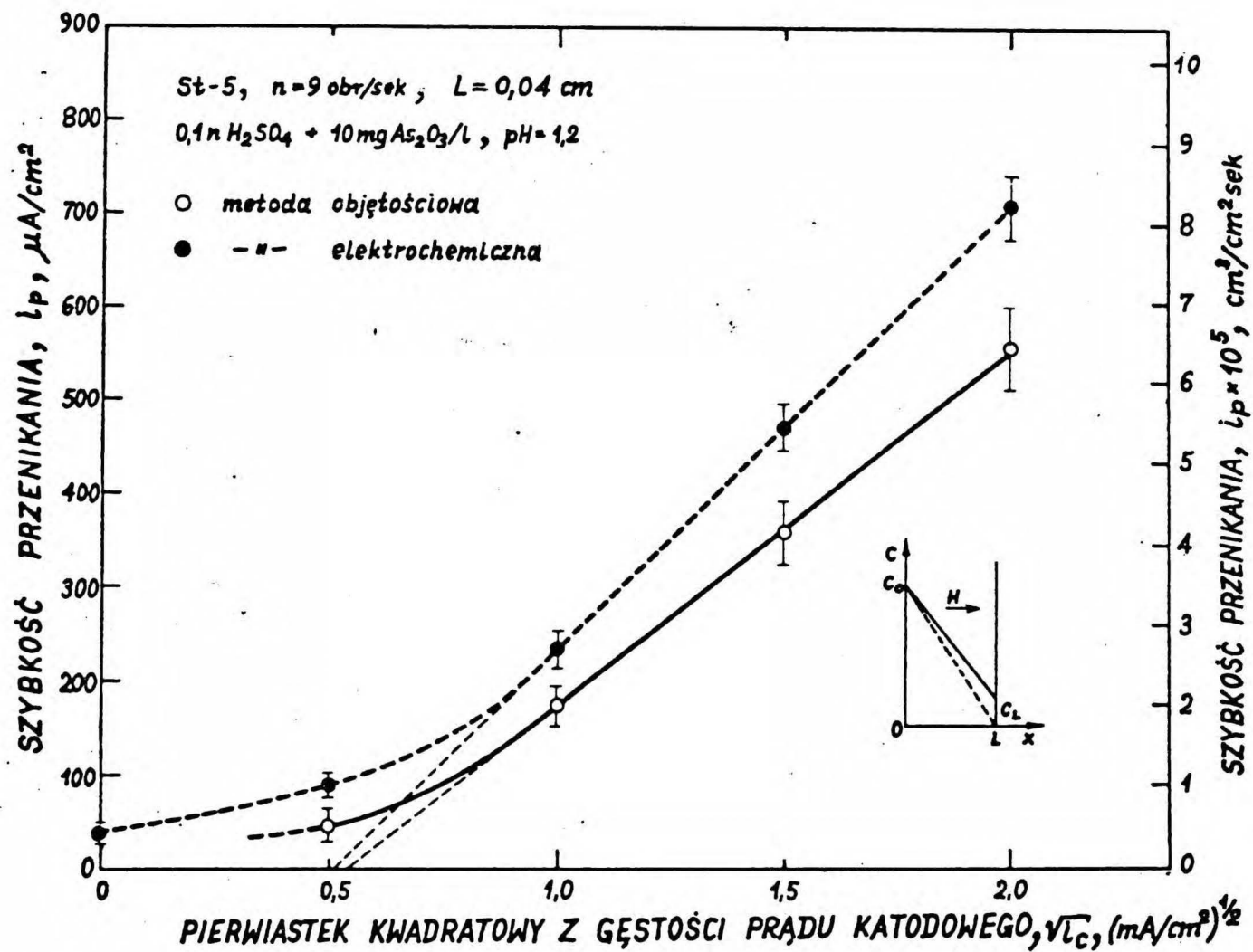
Rys. 15. Zmiany szybkości przenikania wodoru w czasie dla różnych membran



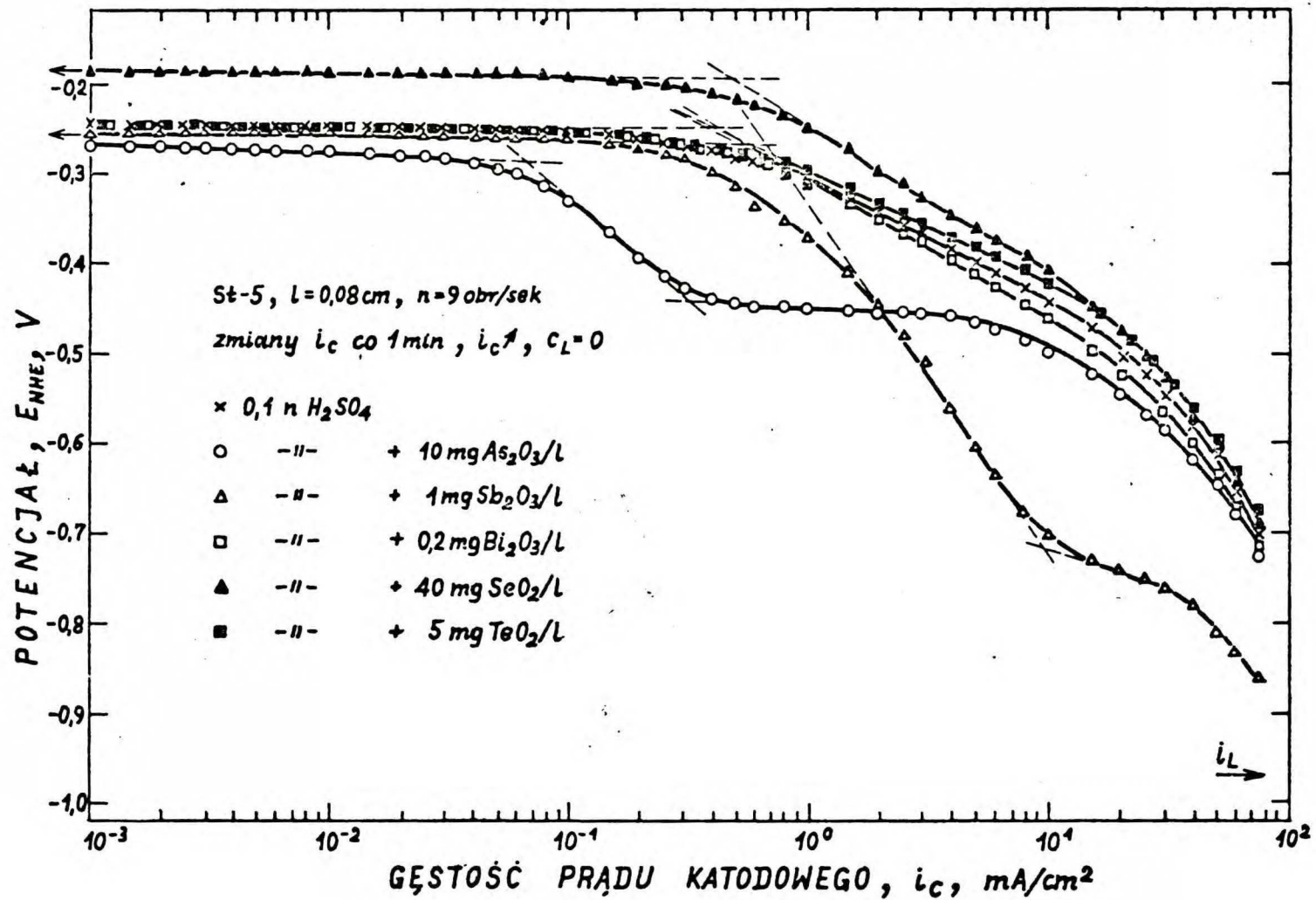
Rys. 16. Zmiany szybkości przenikania wodoru w czasie przy różnych gęstościach prądu katodowego



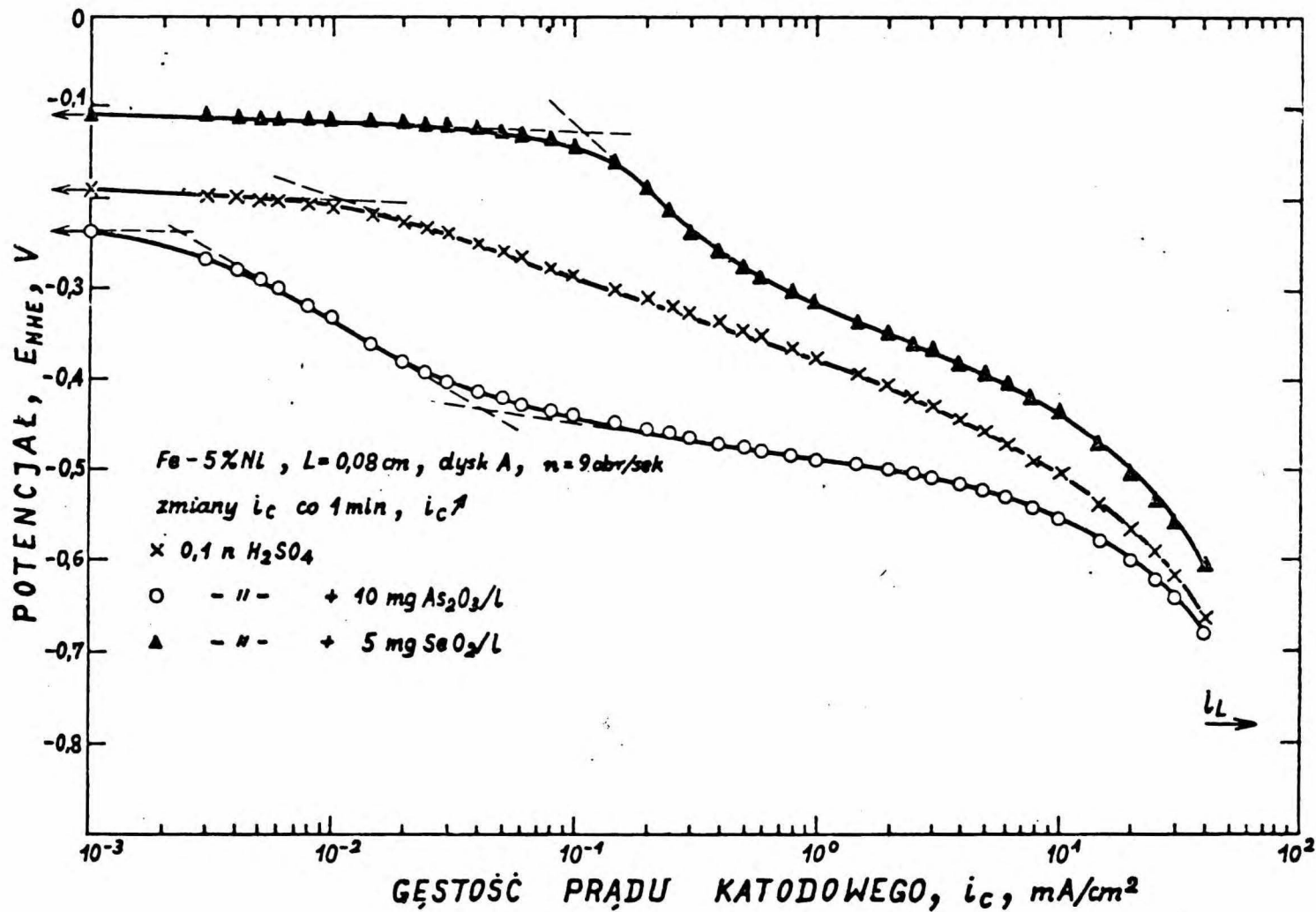
Rys. 17. Wpływ gęstości prądu katodowego na wartości czasów: $t_{0,63}$, $t_{0,5}$ i t_b oraz ich przyrosty: $\Delta t_{0,63}$, $\Delta t_{0,5}$ i Δt_b



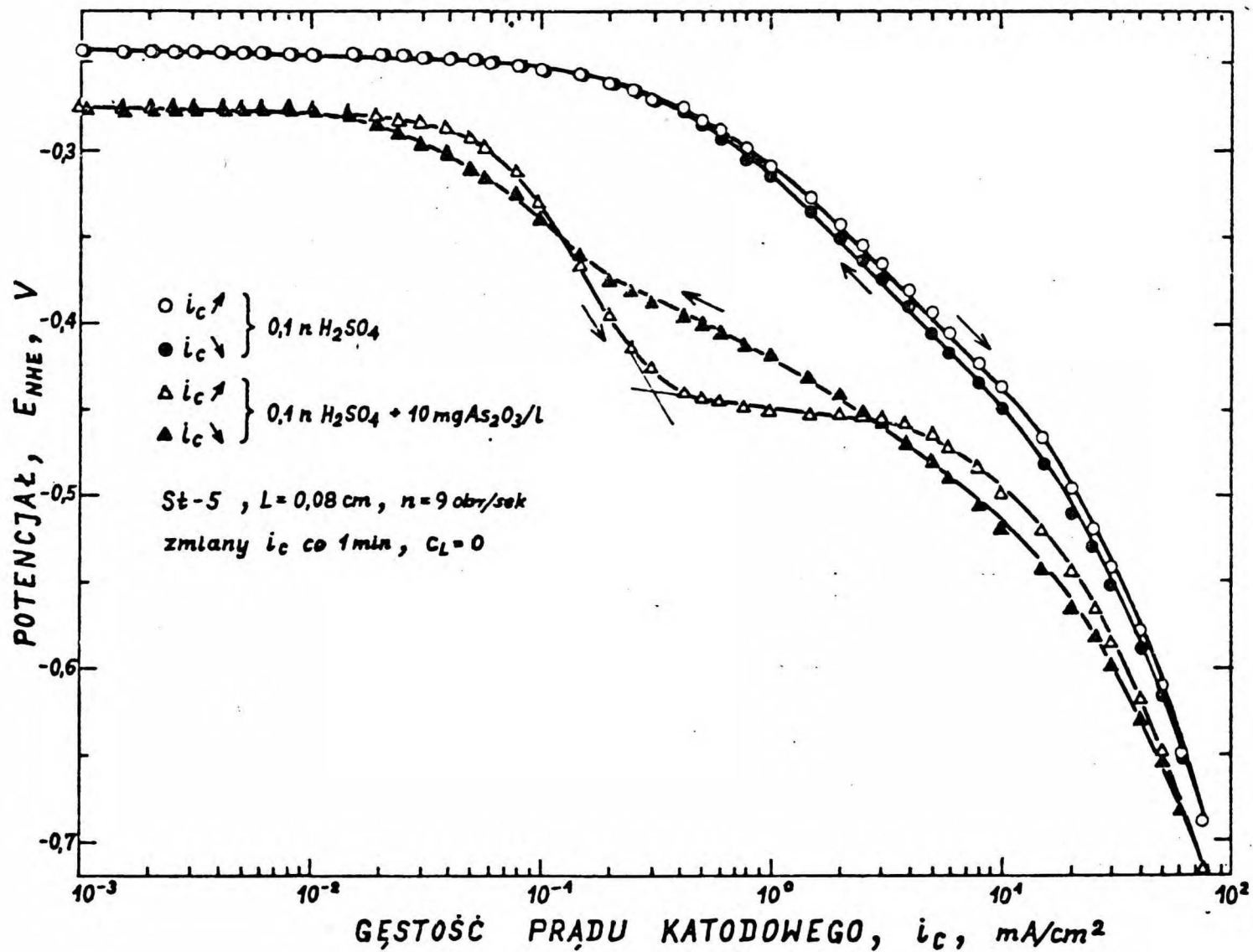
Rys. 18. Wpływ warunków panujących na dyfuzyjnej stronie membrany na szybkość przenikania wodoru



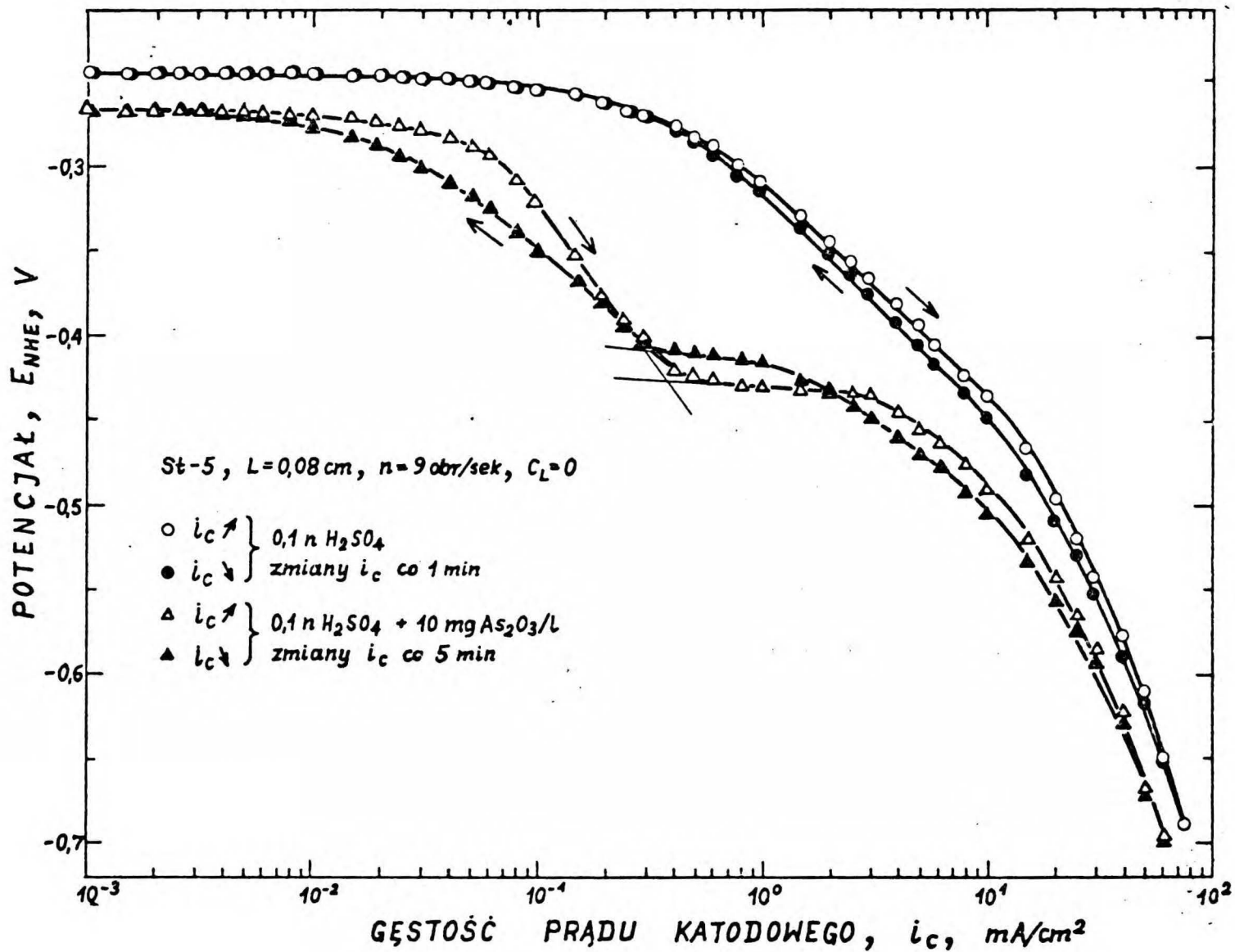
Rys. 19. Wpływ różnych trucizn katalitycznych na przebieg galwanostatycznych krzywych polaryzacji katodowej stali St-5



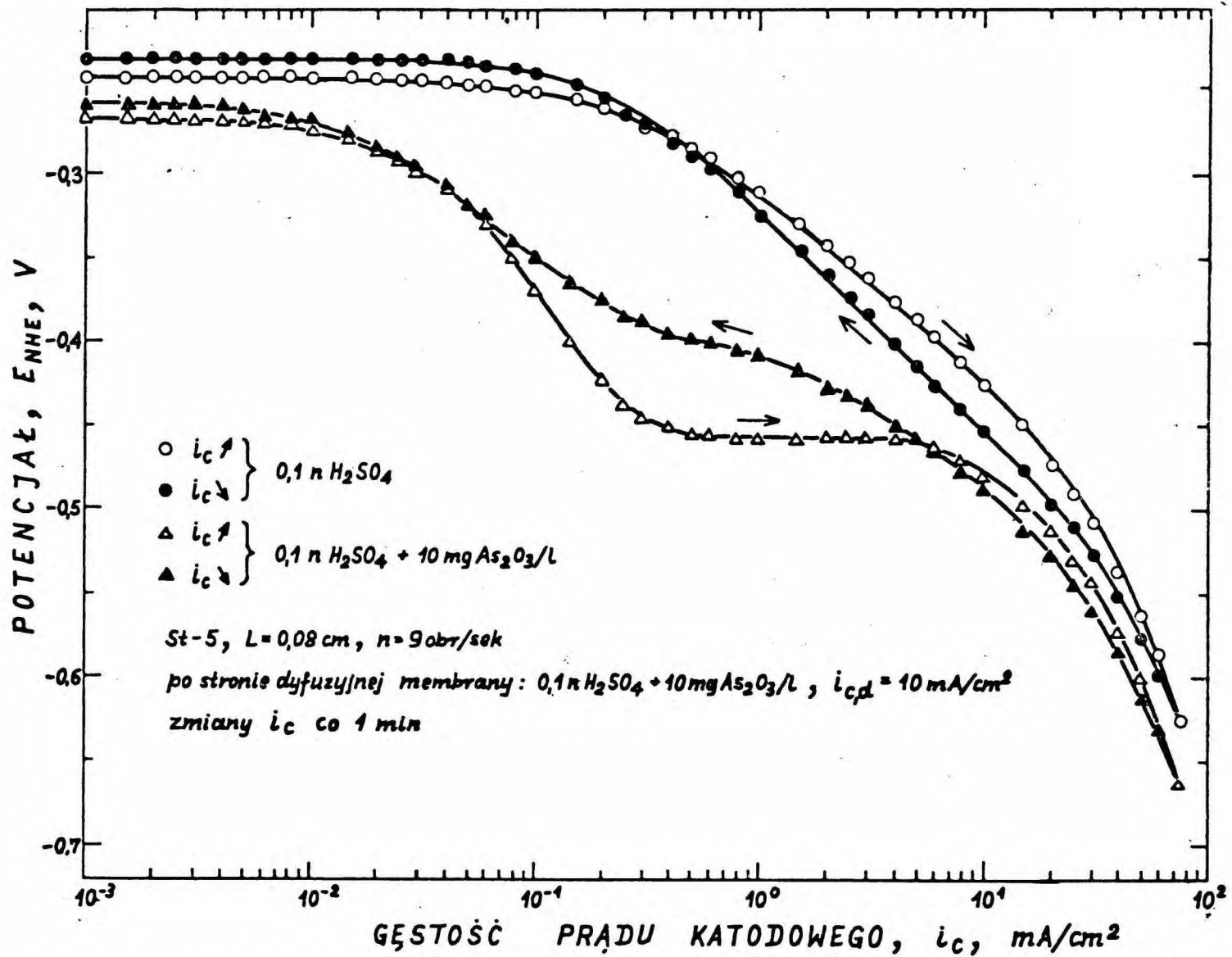
Rys. 20. Wpływ As_2O_3 i SeO_2 na przebieg galwanostatycznych krzywych polaryzacji katodowej stopu Fe-5%Ni



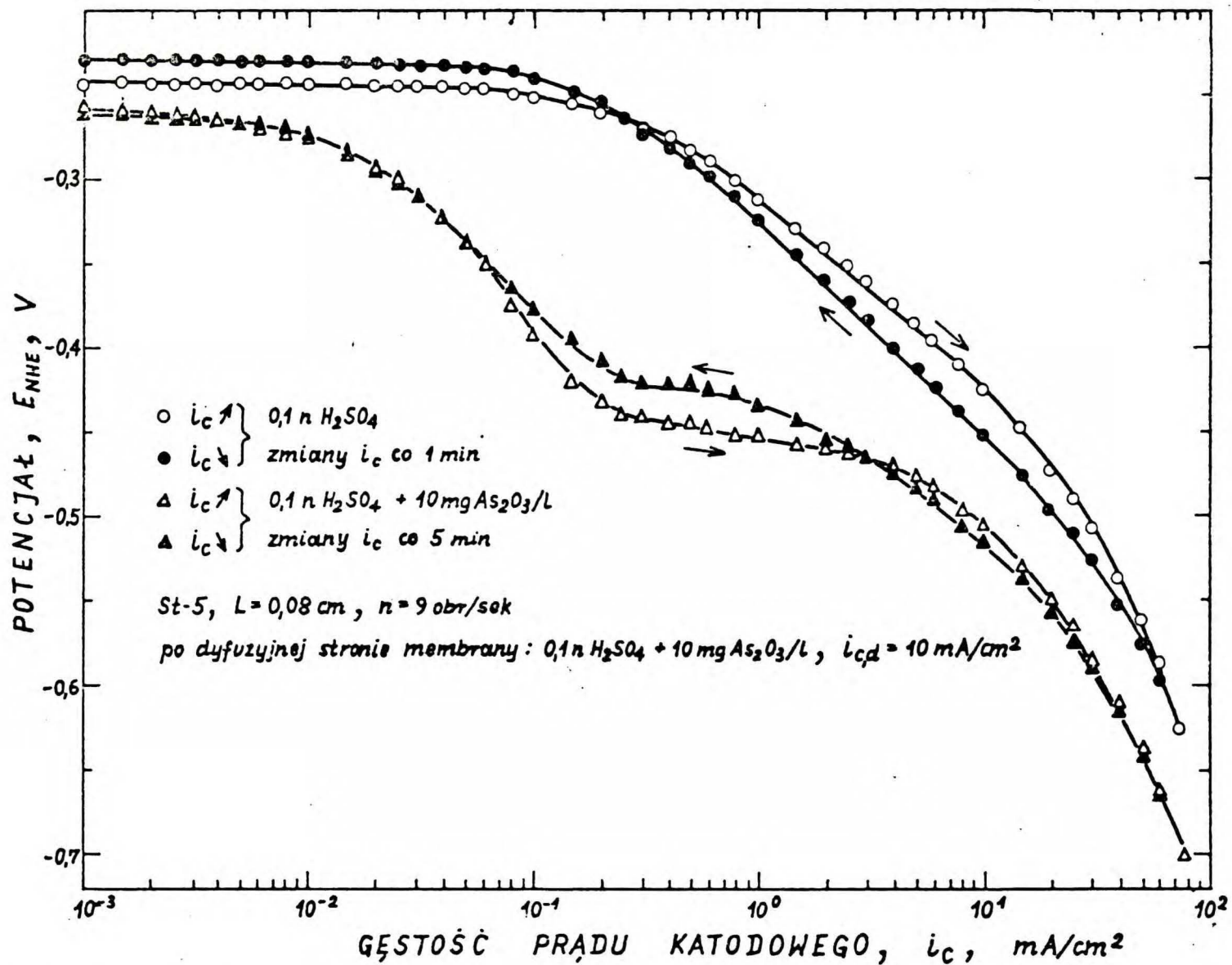
Rys. 21. Przebieg krzywych katodowej polaryzacji stali w czasie zwiększania i zmniejszania gęstości prądu; zmiany i_c „szybkie”; $C_L = 0$



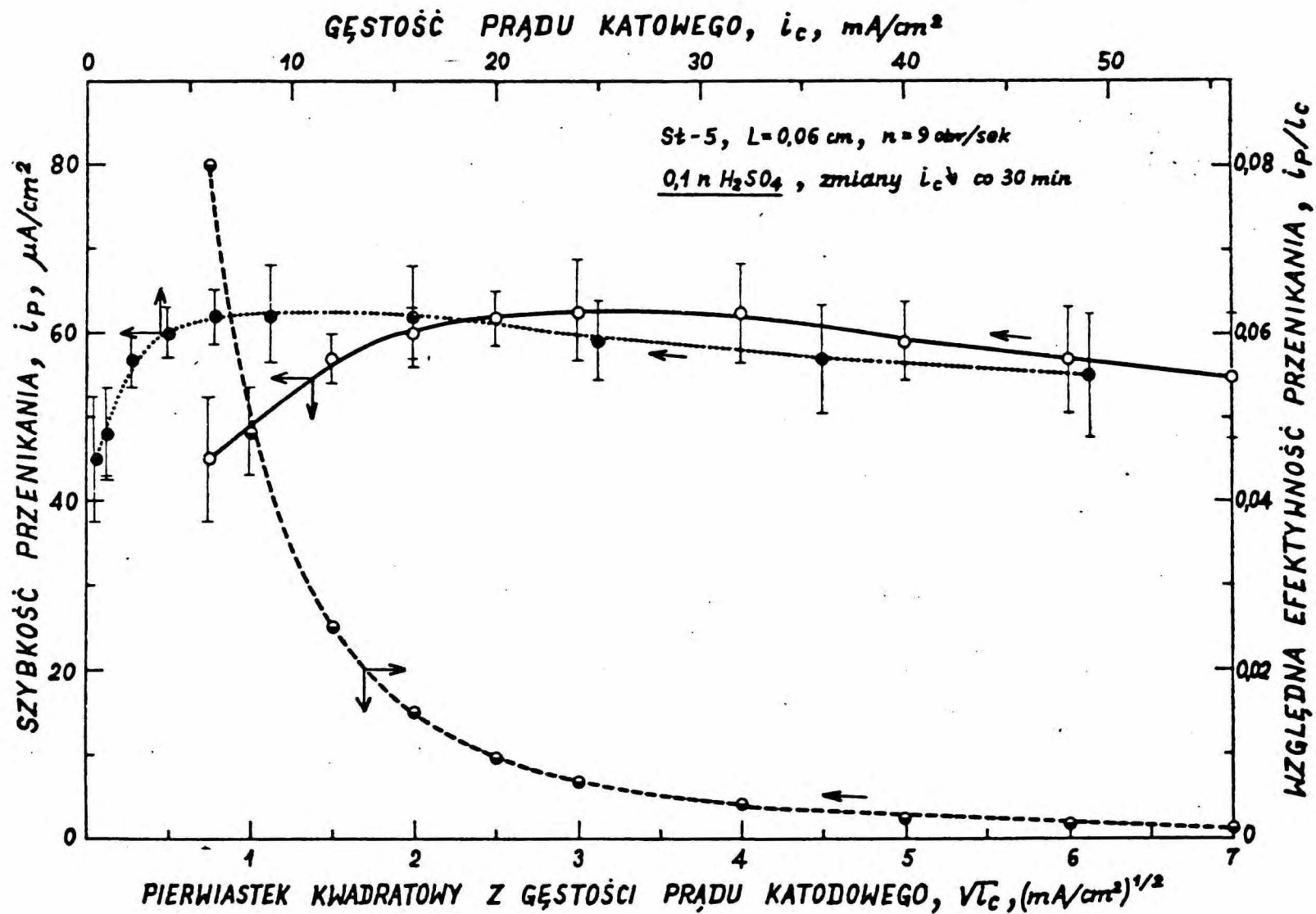
Rys. 22. Przebieg krzywych katodowej polaryzacji stali w czasie zwiększania i zmniejszania gęstości prądu; zmiany i_c „wolne”; $C_L = 0$



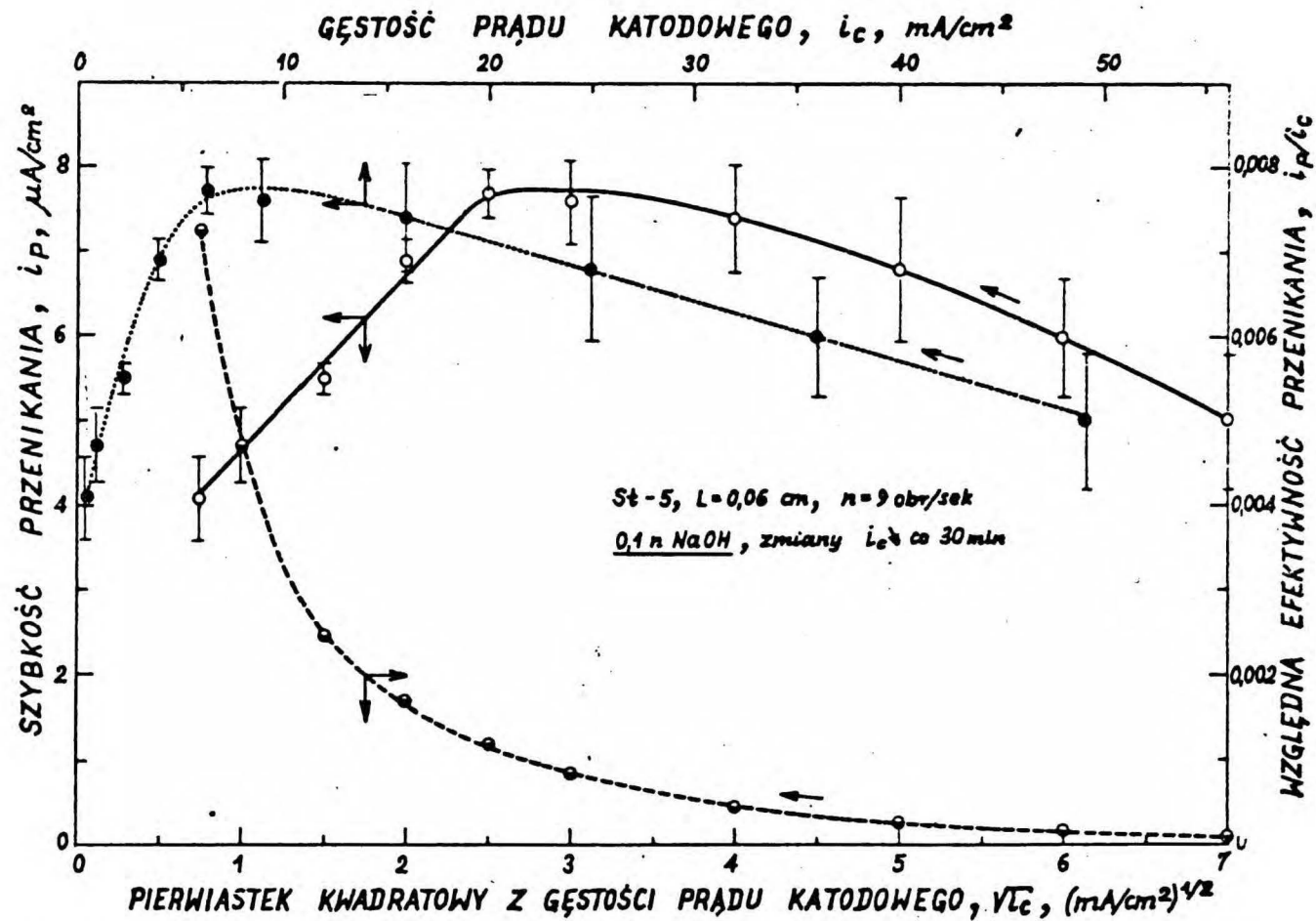
Rys. 23. Przebieg krzywych katodowej polaryzacji stali w czasie zwiększania i zmniejszania gęstości prądu; zmiany i_c „szybkie”; $C_L \gg 0$



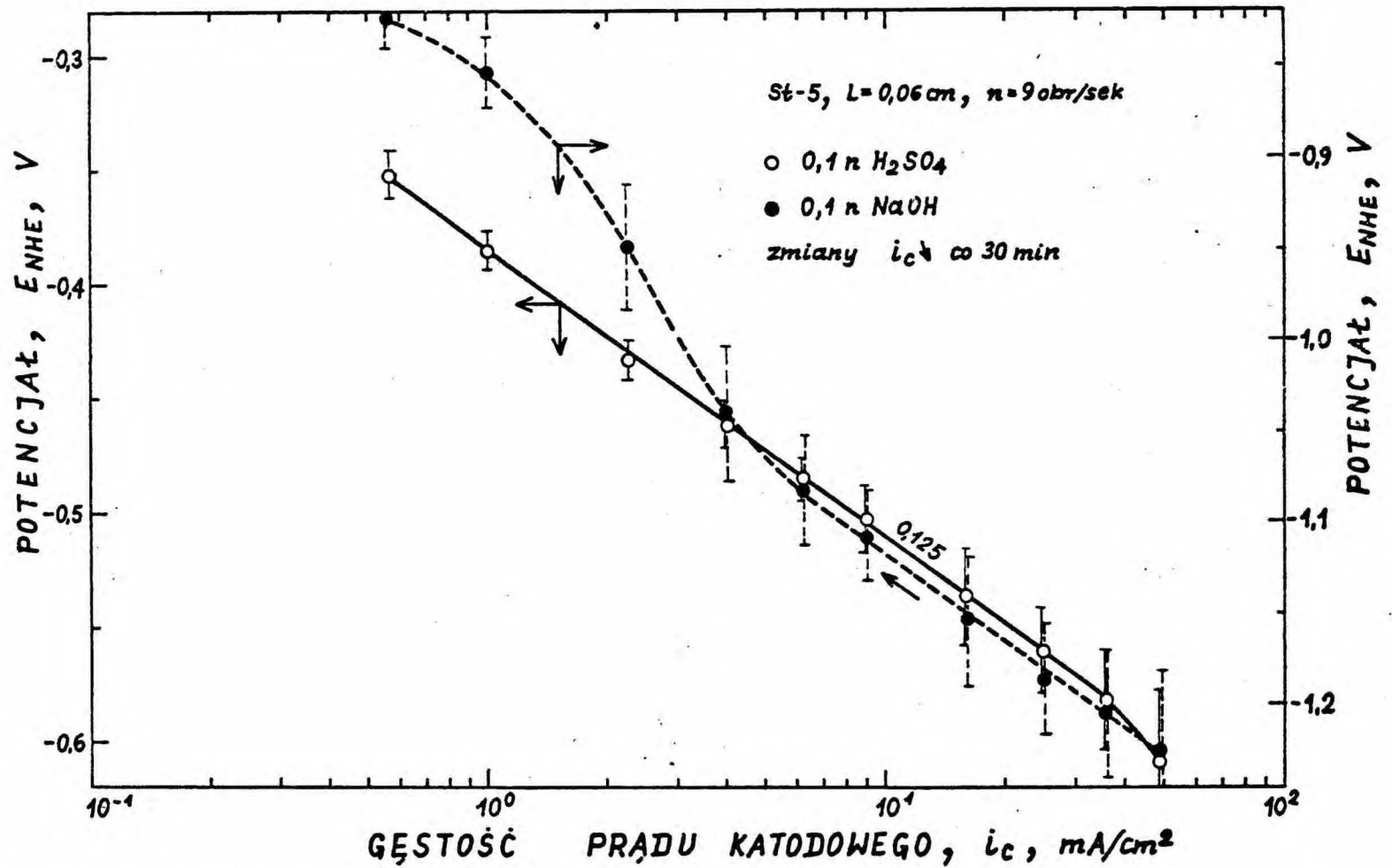
Rys. 24. Przebieg krzywych katodowej polaryzacji stali w czasie zwiększania i zmniejszenia gęstości prądu; zmiany i_c „wolne”; $C_L \gg 0$



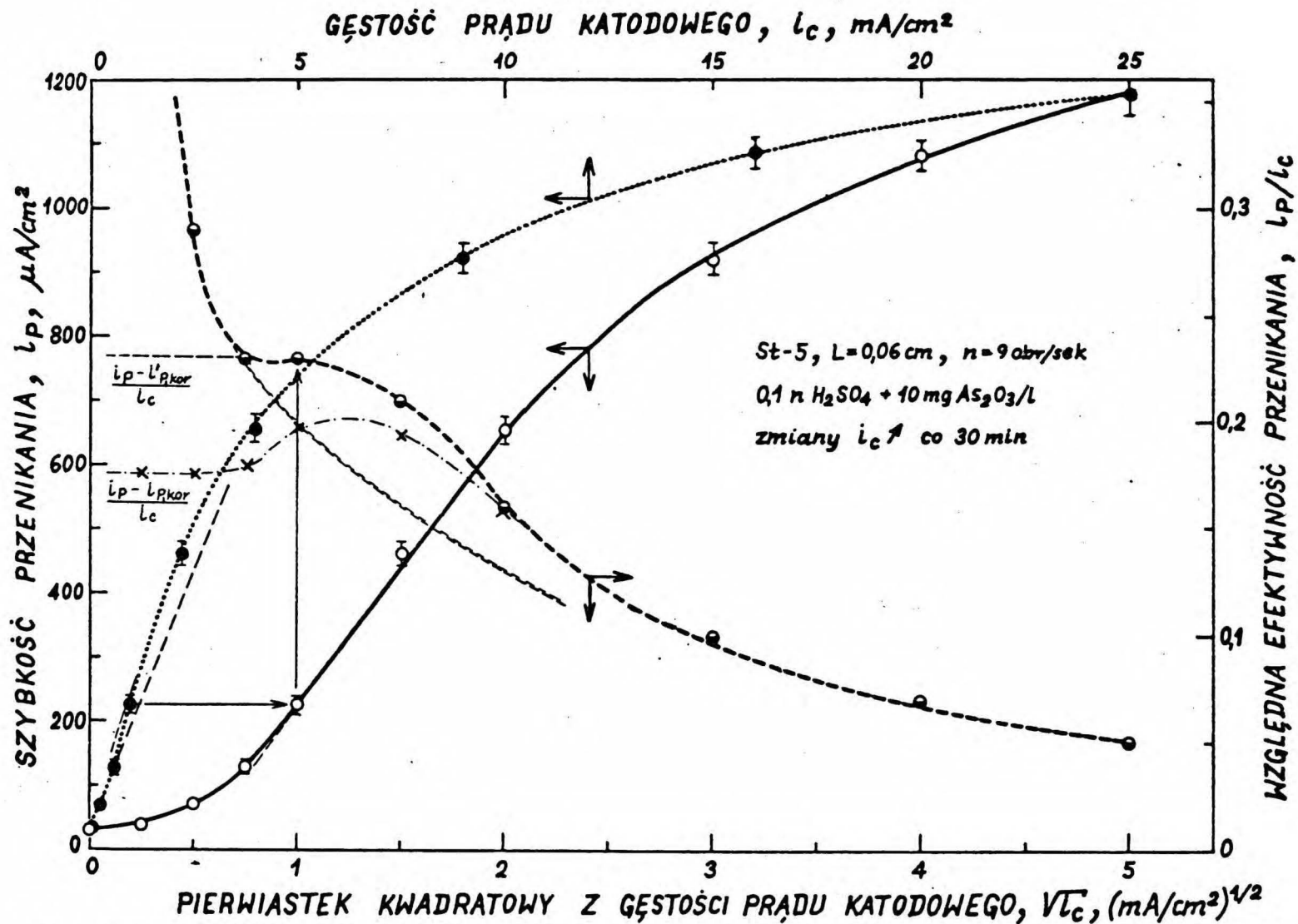
Rys. 25. Zależność szybkości przenikania wodoru wydzielanego z 0,1 n H₂SO₄ od gęstości prądu i jej pierwiastka kwadratowego oraz zależność względnej efektywności przenikania od pierwiastka kwadratowego z gęstości prądu



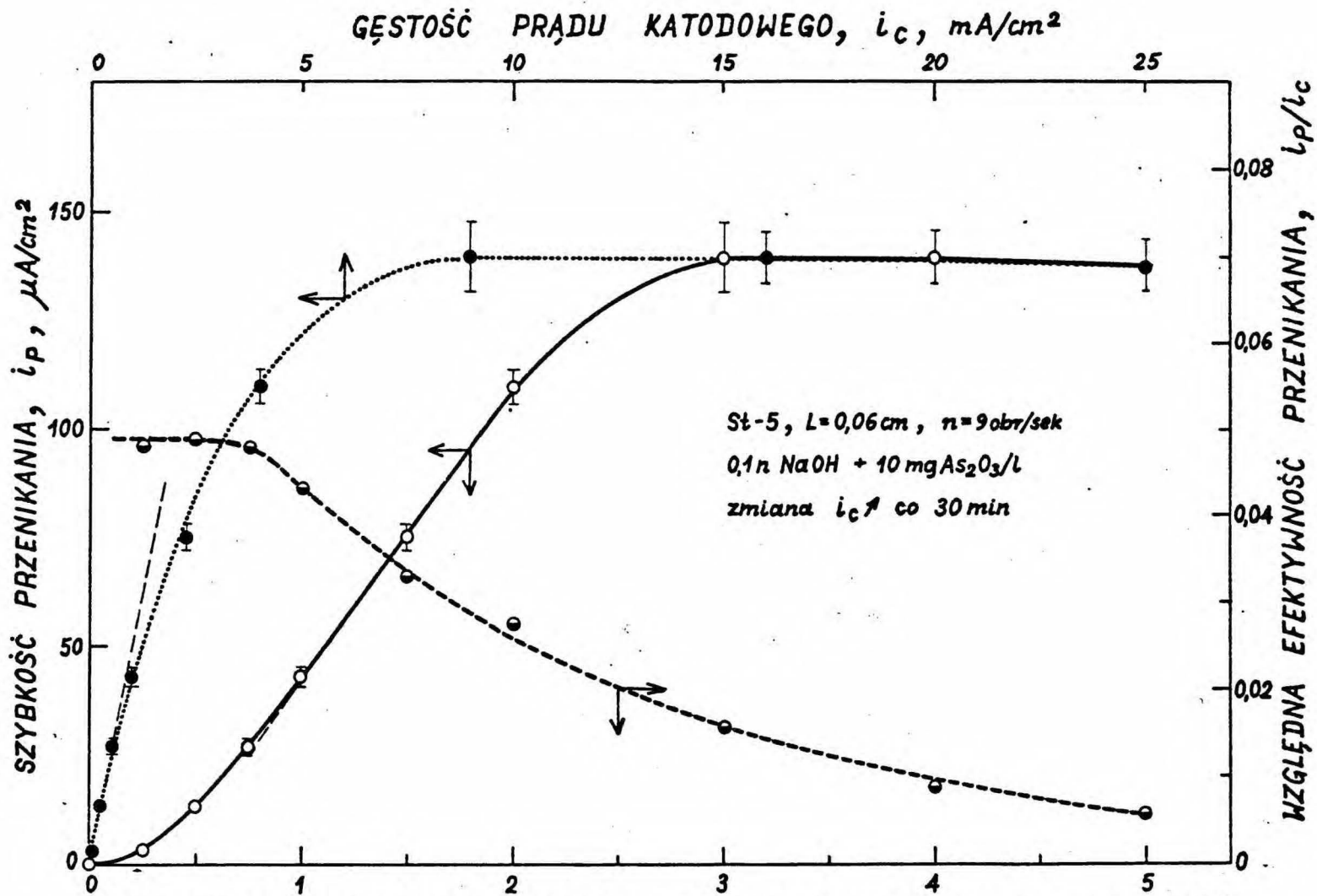
Rys. 26. Zależność szybkości przenikania wodoru wydzielanego z 0,1 n NaOH od gęstości prądu i jej pierwiastka kwadratowego oraz zależność względnej efektywności przenikania od pierwiastka kwadratowego z gęstości prądu



Rys. 27. Zmiany potencjału katody stalowej zachodzące podczas jej galwanostatycznej polaryzacji w roztworach: 0,1 n H_2SO_4 i 0,1 n NaOH

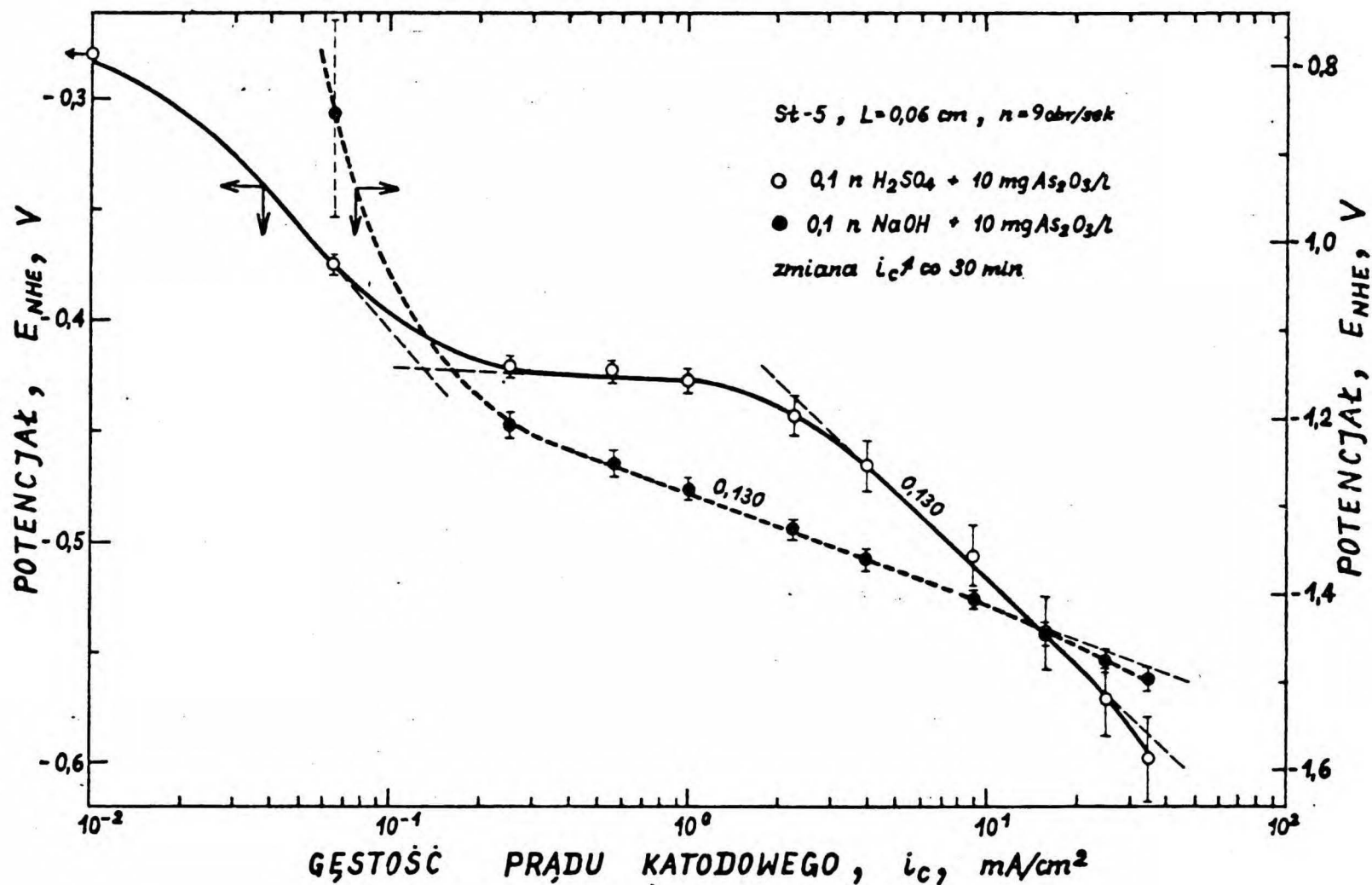


Rys. 28. Zależność szybkości przenikania wodoru wydzielanego z 0,1 n H_2SO_4 + As_2O_3 od gęstości prądu i jej pierwiastka kwadratowego oraz zależność względnej efektywności przenikania od pierwiastka kwadratowego z gęstości prądu

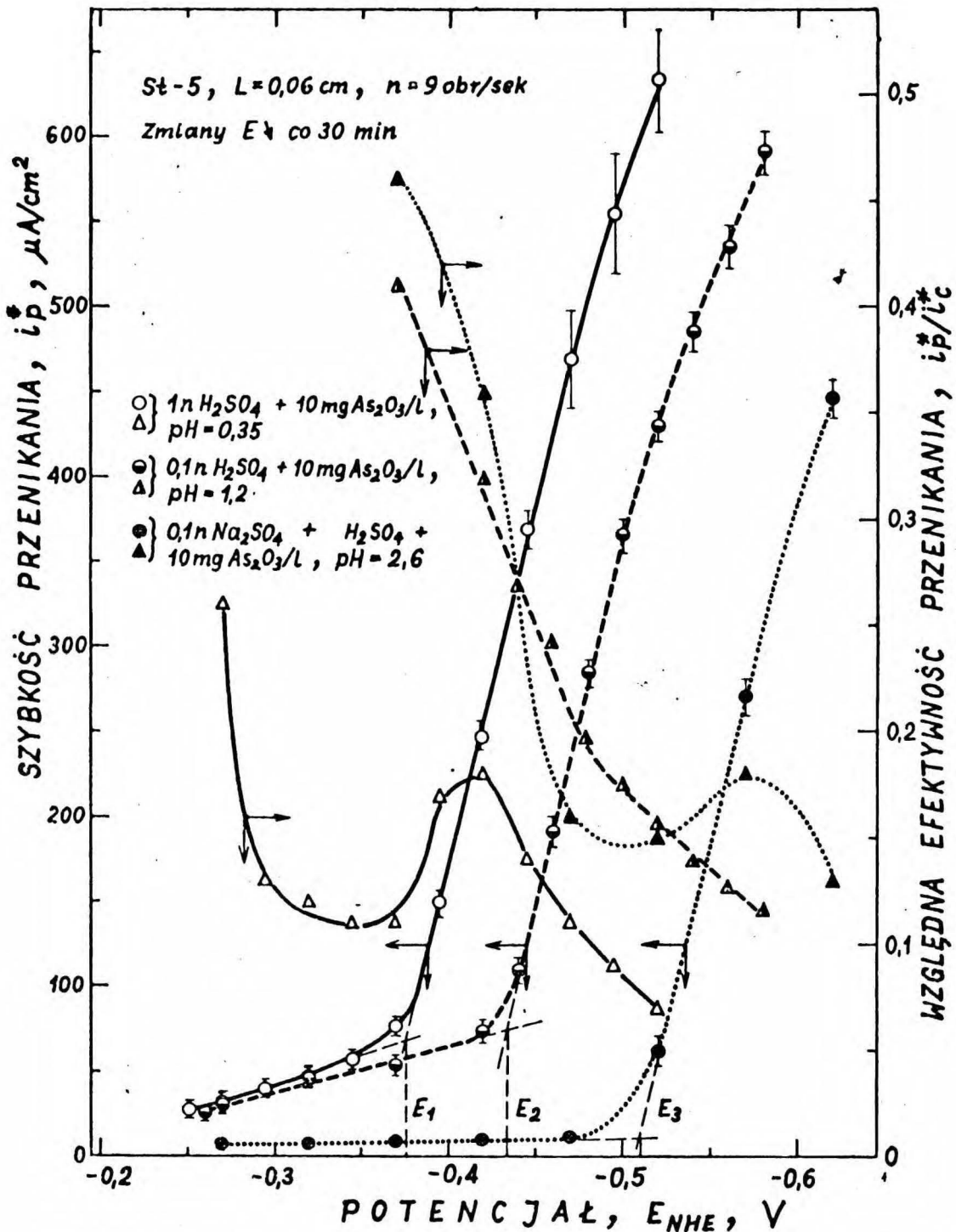


PIERWIASTEK KWADRATOWY Z GĘSTOŚCI PRĄDU KATODOWEGO, $\sqrt{i_c}$, (mA/cm²)^{1/2}

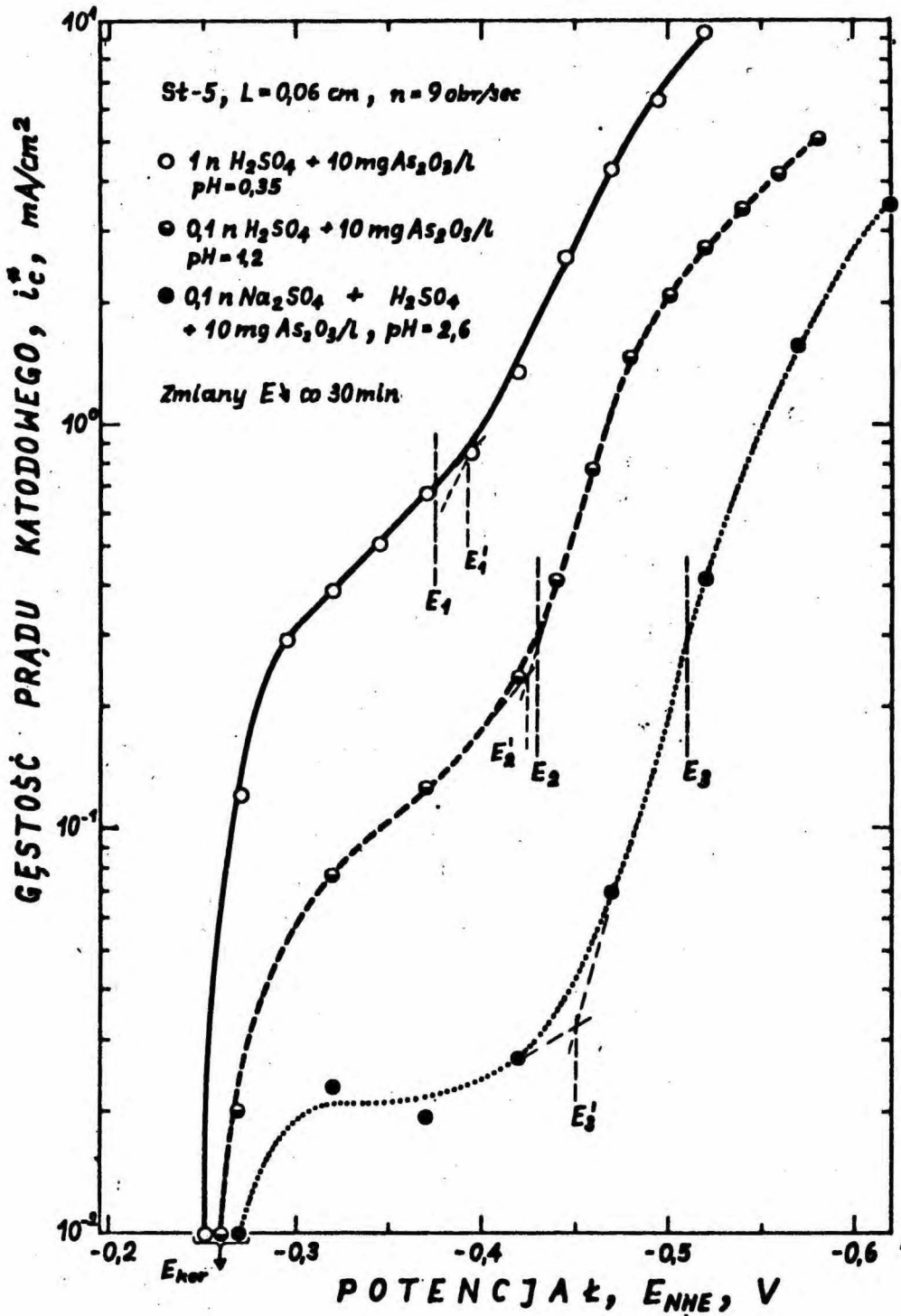
Rys. 29. Zależność szybkości przenikania wodoru wydzielanego z 0,1 n NaOH + As₂O₃ od gęstości prądu i jej pierwiastka kwadratowego oraz zależność względnej efektywności przenikania od pierwiastka kwadratowego z gęstości prądu



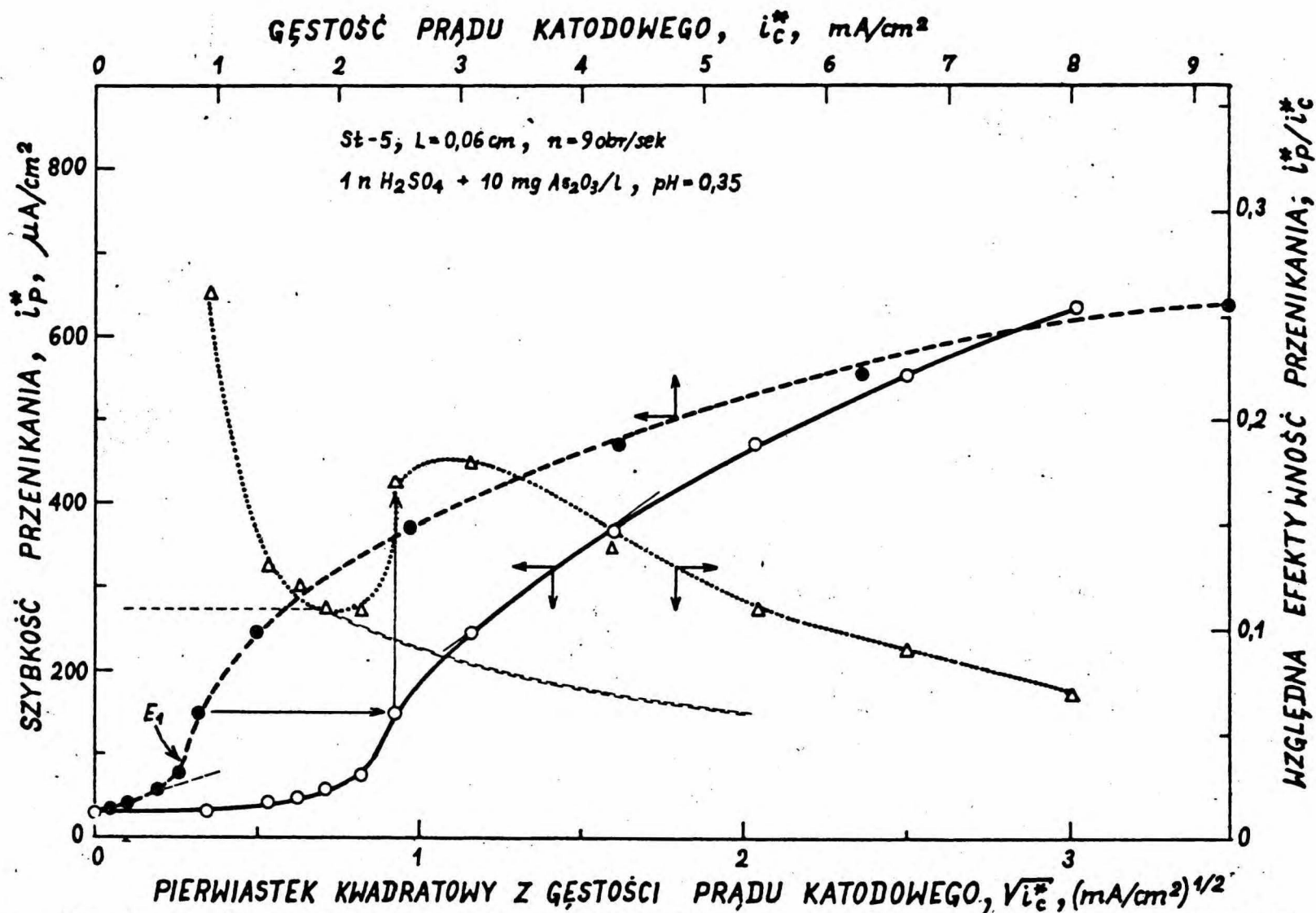
Rys. 30. Zmiany potencjału katody stalowej podczas jej galwanostatycznej polaryzacji w roztworach: 0,1 n H_2SO_4 i 0,1 n NaOH, zawierających As_2O_3



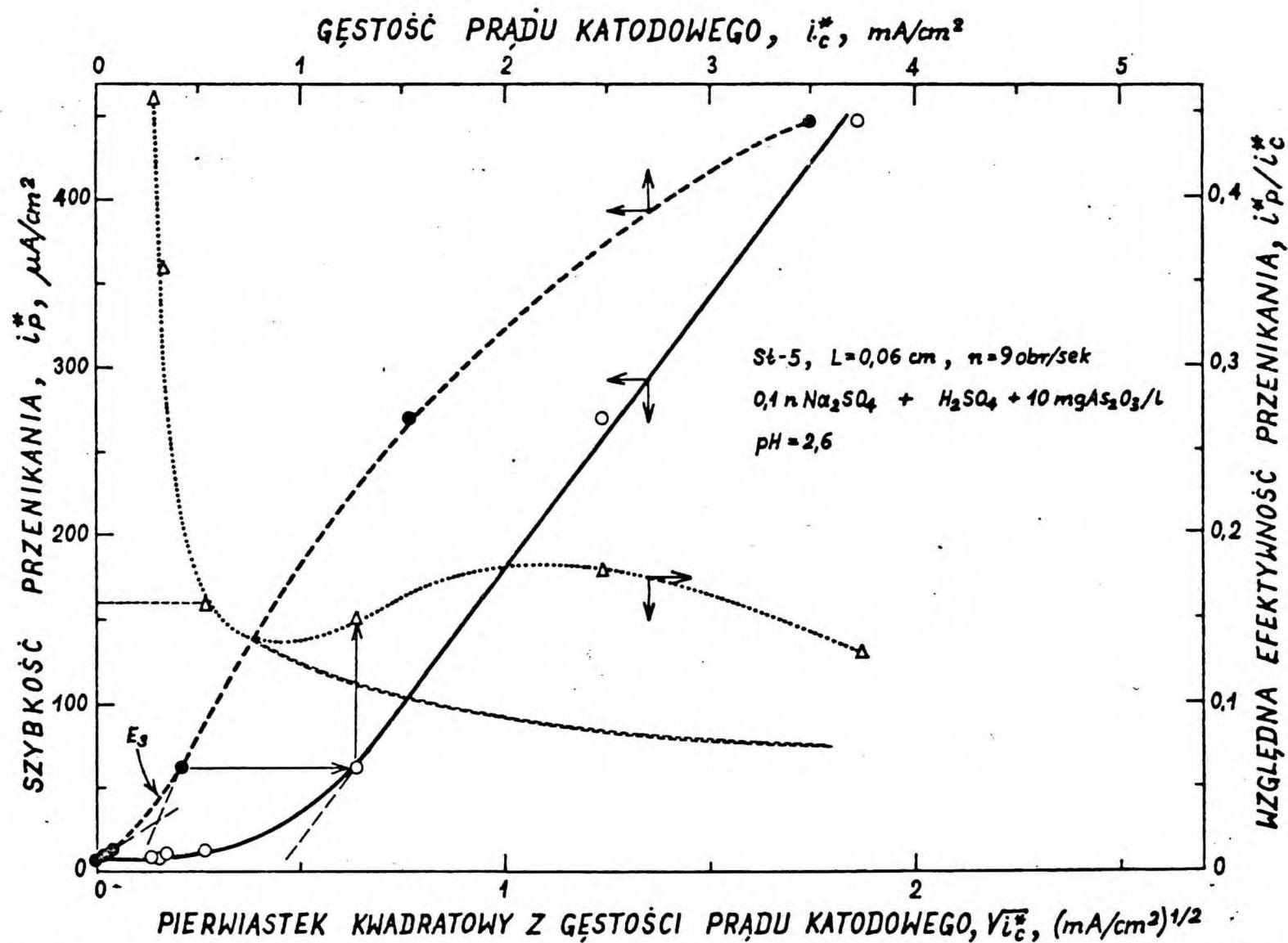
Rys. 31. Wpływ potencjału katody na szybkość przenikania i względną efektywność przenikania wodoru wydzielanego z roztworów kwaśnych zawierających dodatek As_2O_3



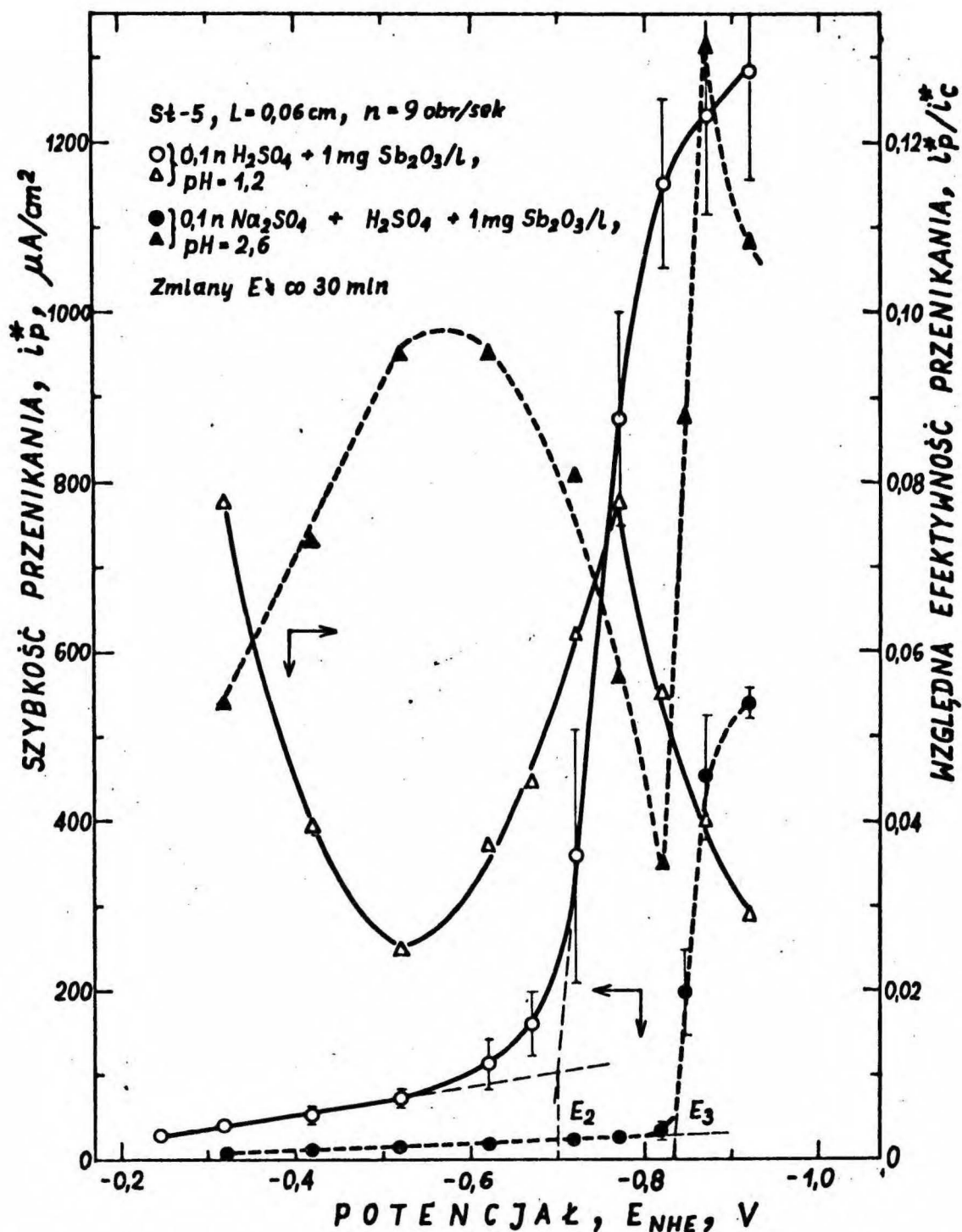
Rys. 32. Zmiany gęstości prądu katodowego zachodzące podczas potencjostatycznej polaryzacji stali w roztworach kwaśnych zawierających dodatek As_2O_3



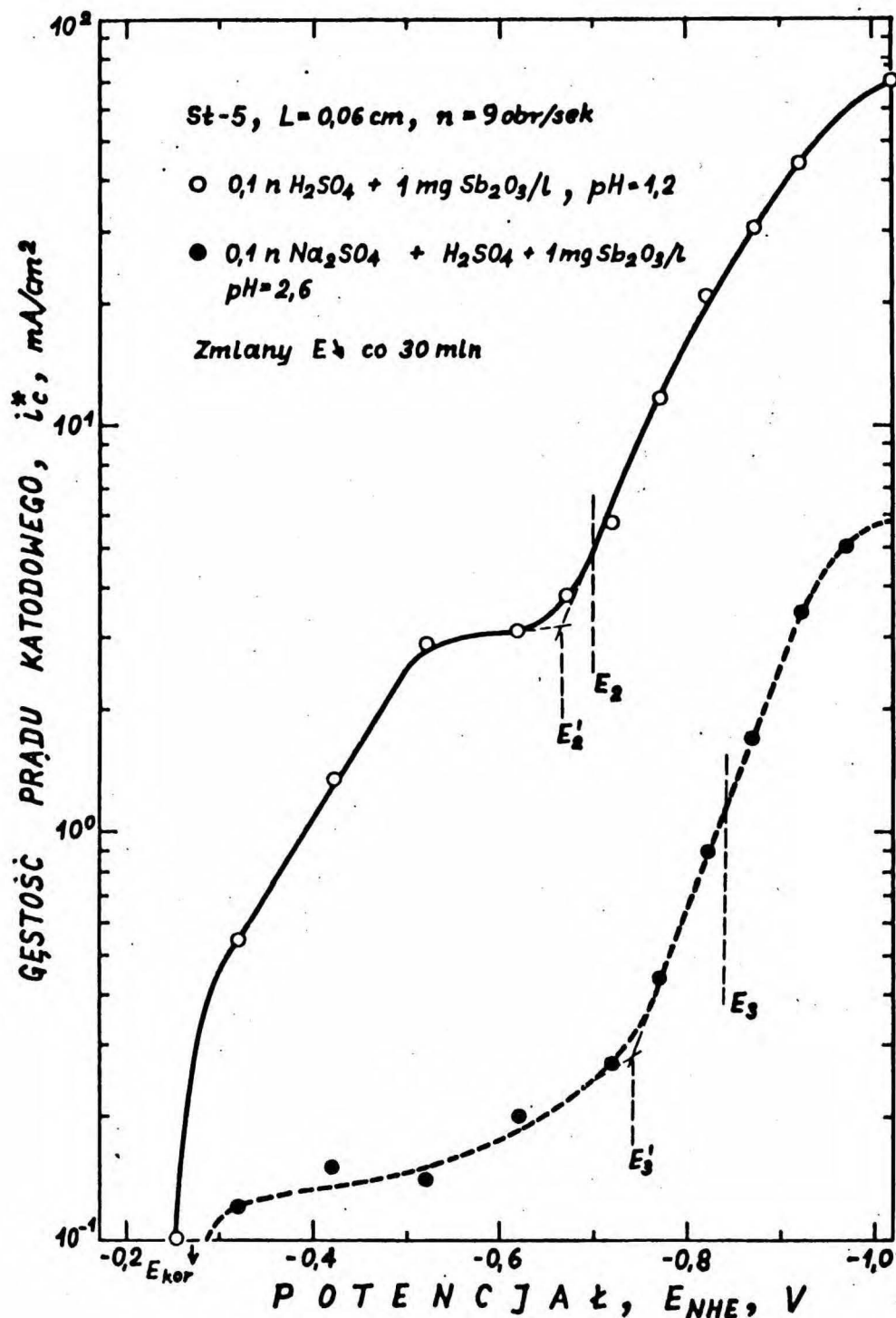
Rys. 33. Szybkość przenikania wodoru wydzielanego z 1n H₂SO₄ + As₂O₃ jako funkcja gęstości prądu i jej pierwiastka kwadratowego oraz względna efektywność przenikania jako funkcja pierwiastka kwadratowego z gęstości prądu



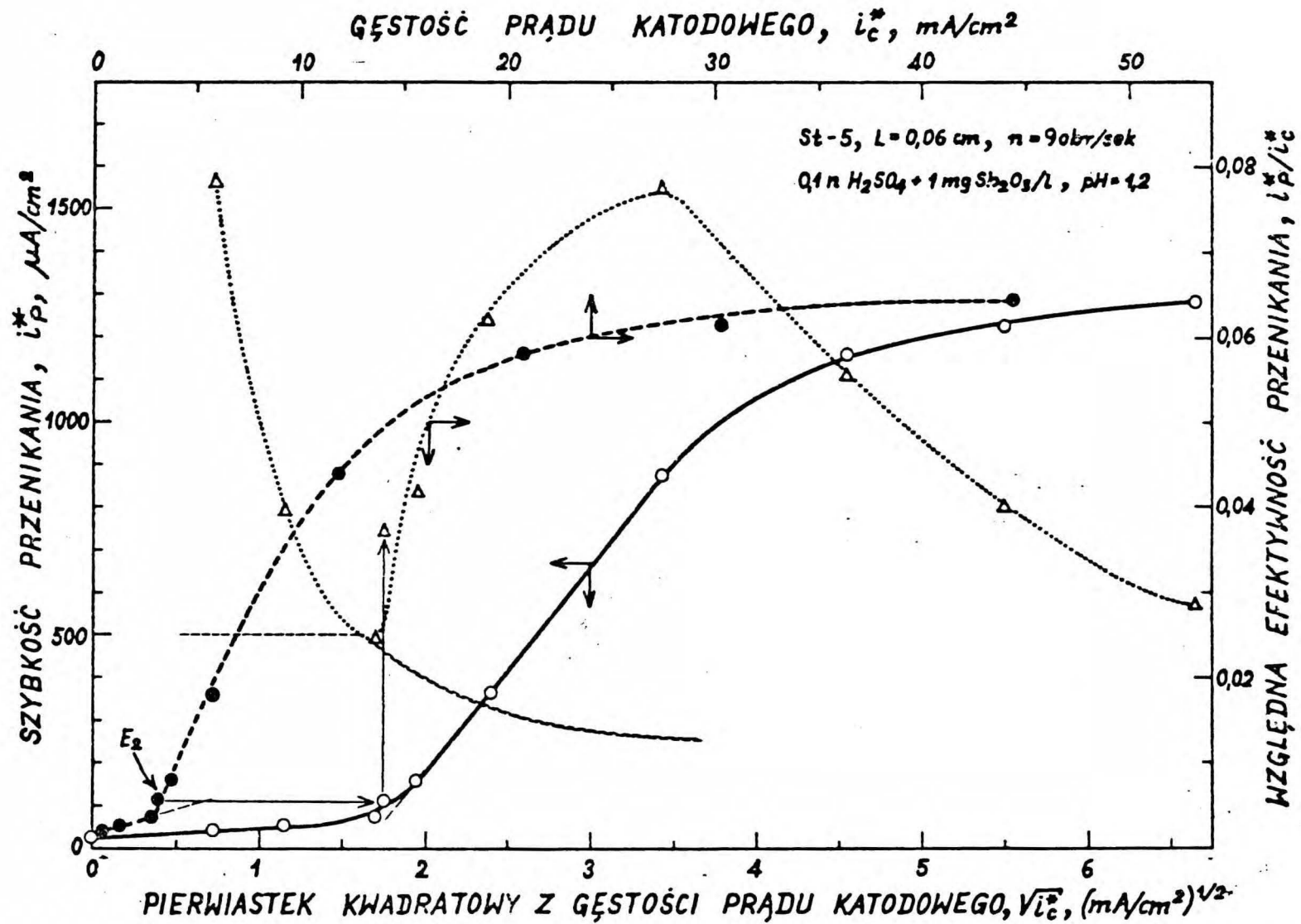
Rys. 35. Szybkość przenikania wodoru wydzielanego z 0,1 n Na_2SO_4 + H_2SO_4 + As_2O_3 jako funkcja gęstości prądu i jej pierwiastka kwadratowego oraz względna efektywność przenikania jako funkcja pierwiastka kwadratowego z gęstości prądu



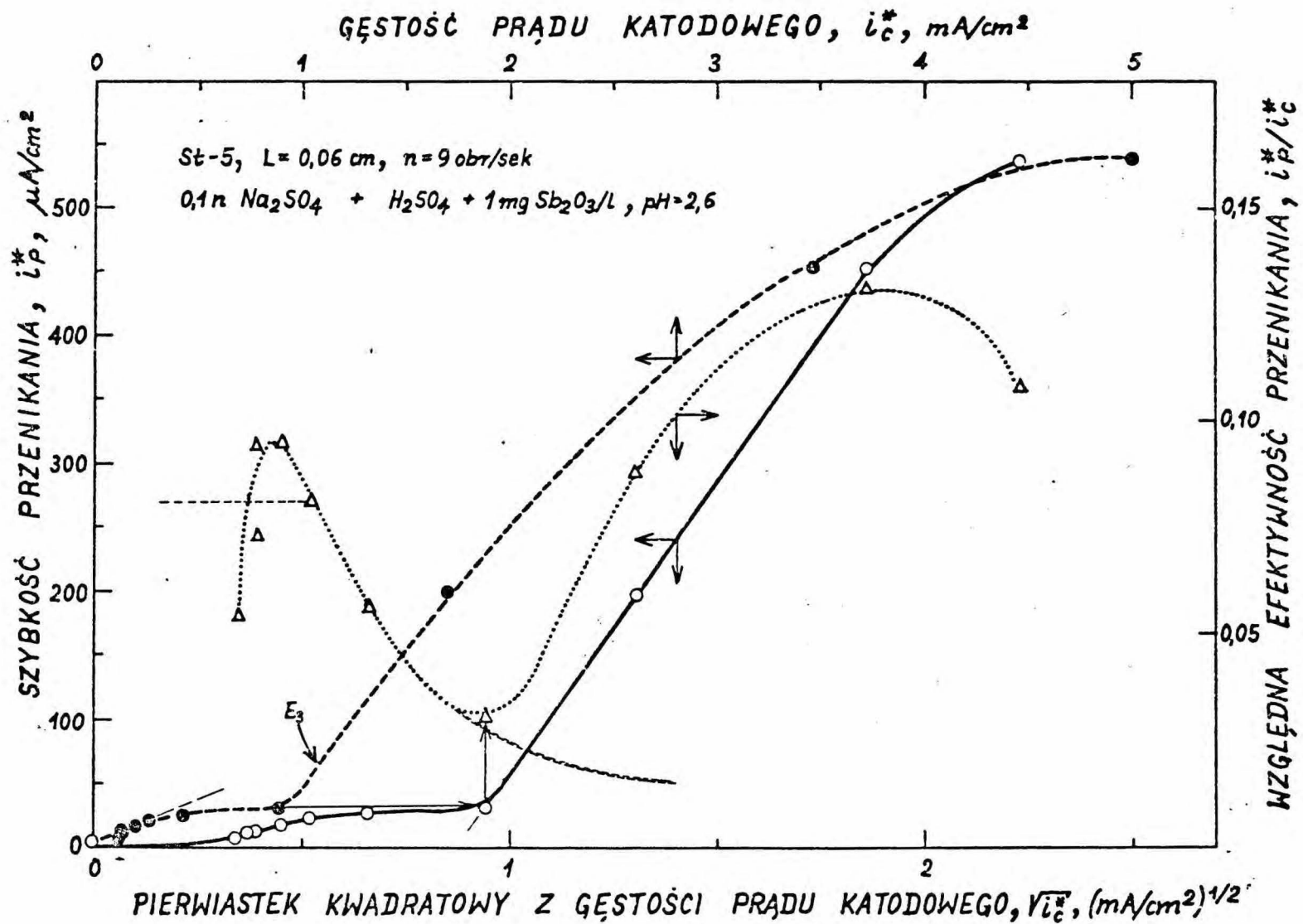
Rys. 36. Wpływ potencjału katody stalowej na szybkość przenikania i względną efektywność przenikania wodoru wydzielanego z roztworów kwaśnych zawierających dodatek Sb_2O_3



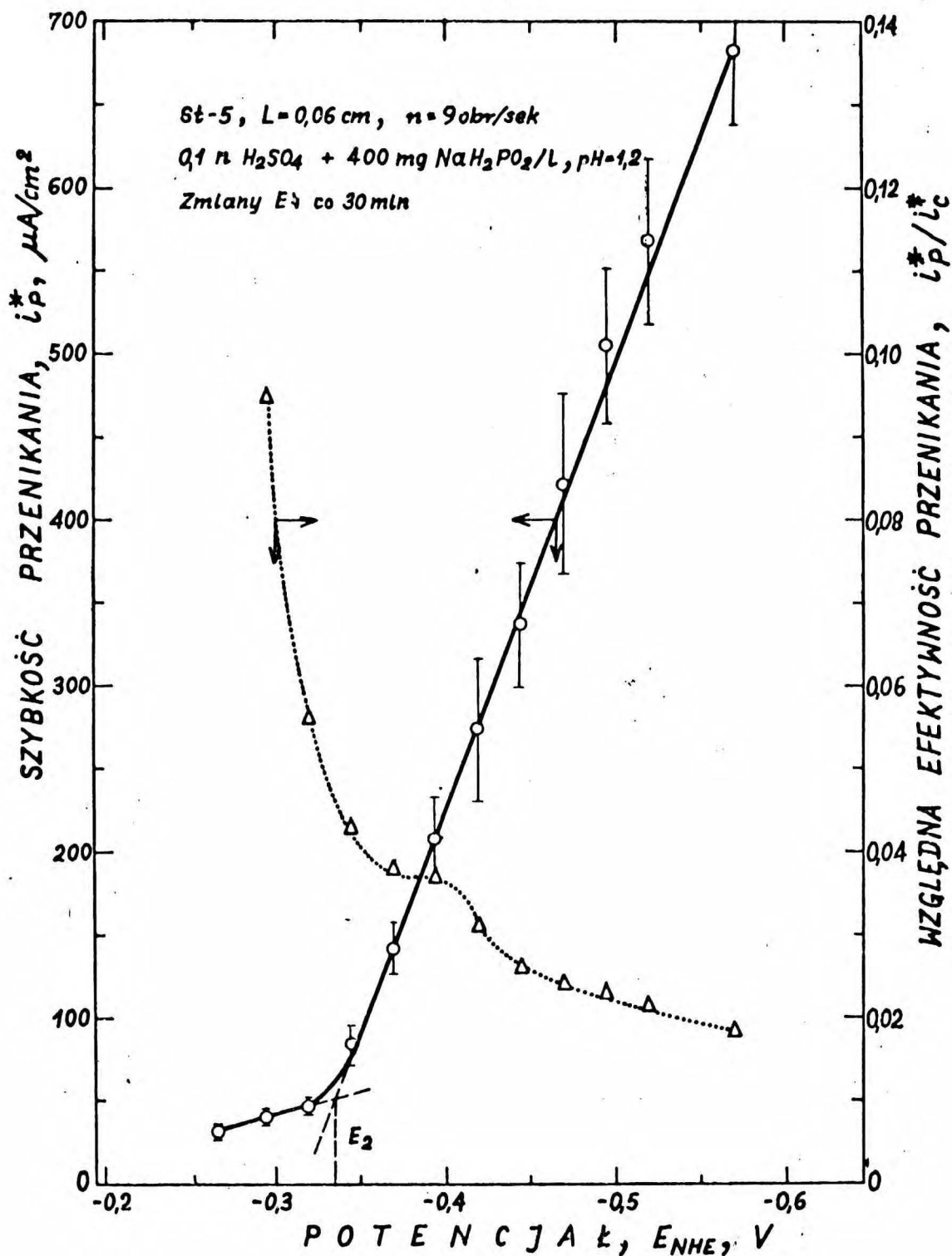
Rys. 37. Zmiany gęstości prądu katodowego zachodzące w czasie potencjostatycznej polaryzacji stali w roztworach kwaśnych zawierających dodatek Sb_2O_3



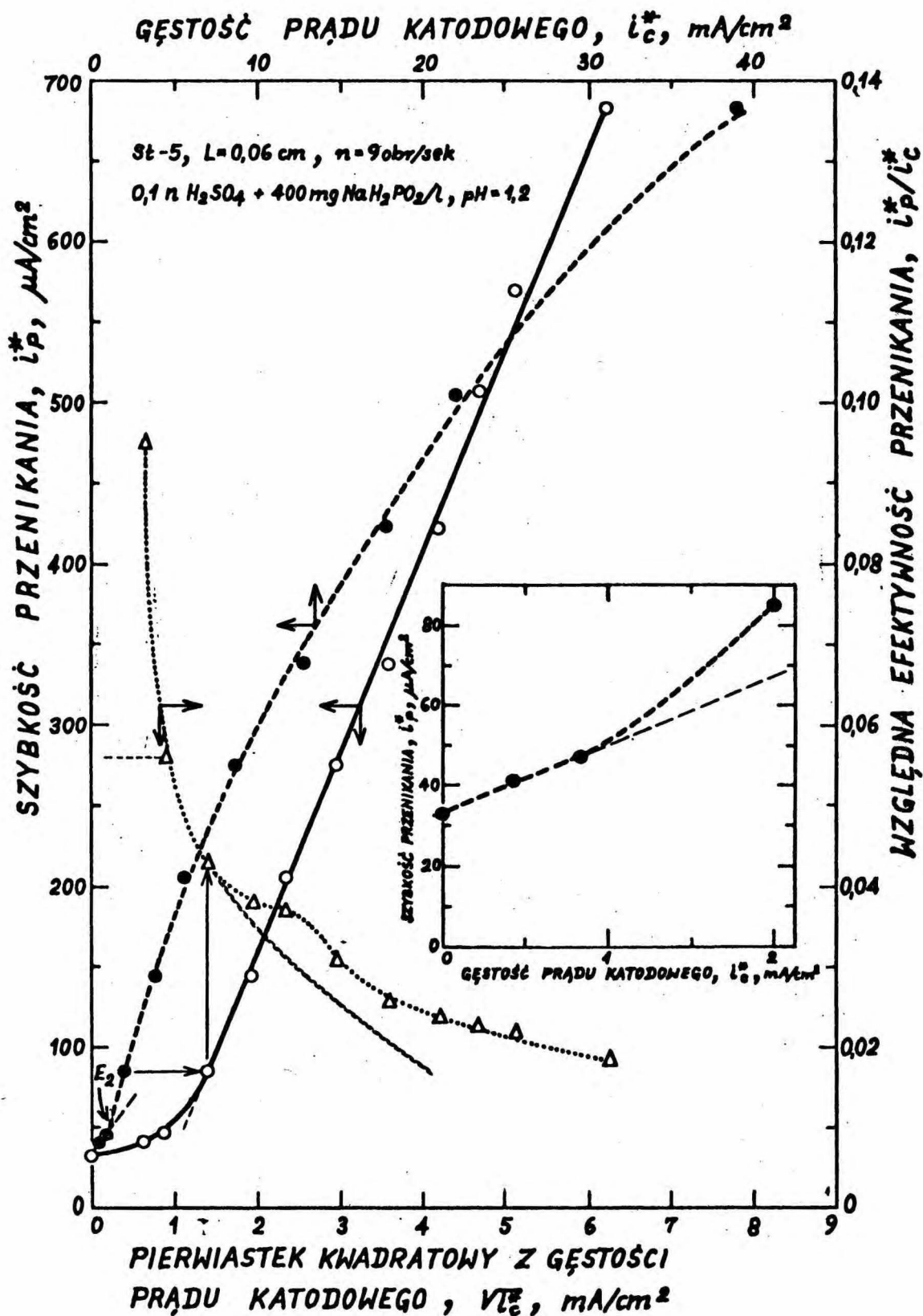
Rys. 38. Szybkość przenikania wodoru wydzielanego z 0,1 n H₂SO₄ + Sb₂O₃ jako funkcja gęstości prądu i jej pierwiastka kwadratowego oraz względna efektywność przenikania jako funkcja pierwiastka kwadratowego z gęstości prądu



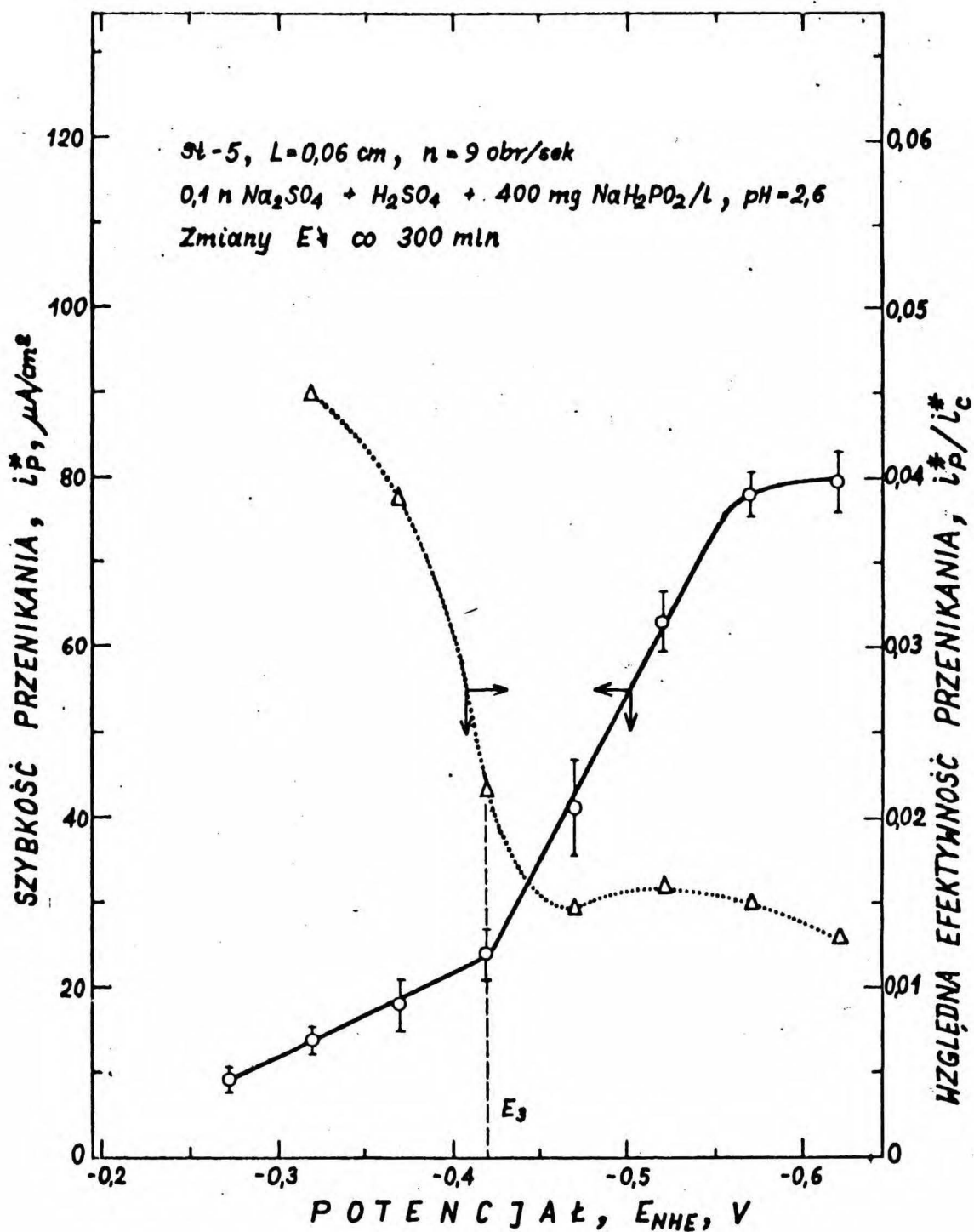
Rys. 39. Szybkość przenikania wodoru wydzielanego z 0,1 n Na₂SO₄ + H₂SO₄ + Sb₂O₃ jako funkcja gęstości prądu i jej pierwiastka kwadratowego oraz względna efektywność przenikania jako funkcja pierwiastka kwadratowego z gęstości prądu



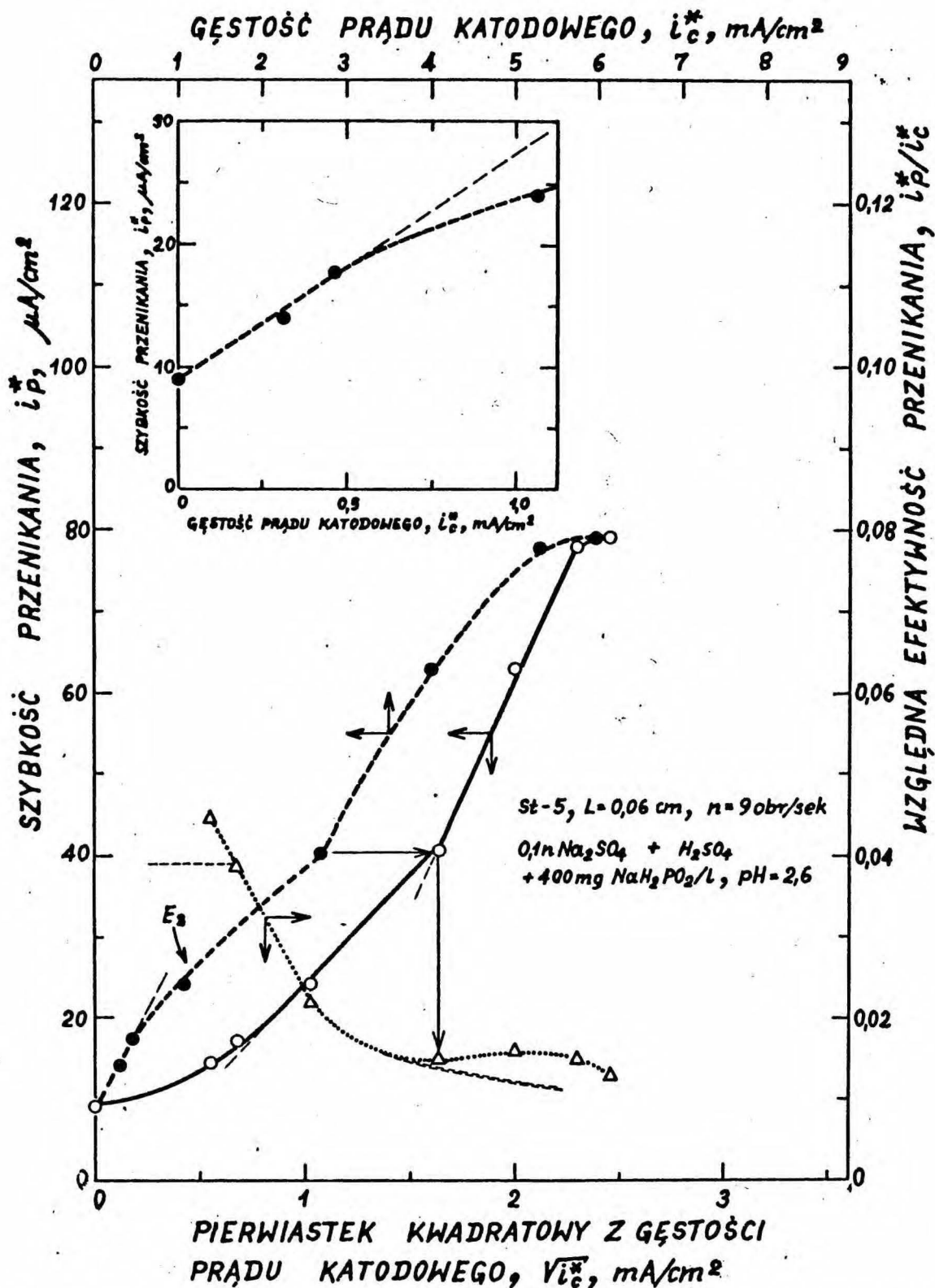
Rys. 40. Wpływ potencjału katody stalowej na szybkość przenikania i względną efektywność przenikania wodoru wydzielanego z $0,1\text{ n H}_2\text{SO}_4$ zawierającego dodatek NaH_2PO_2



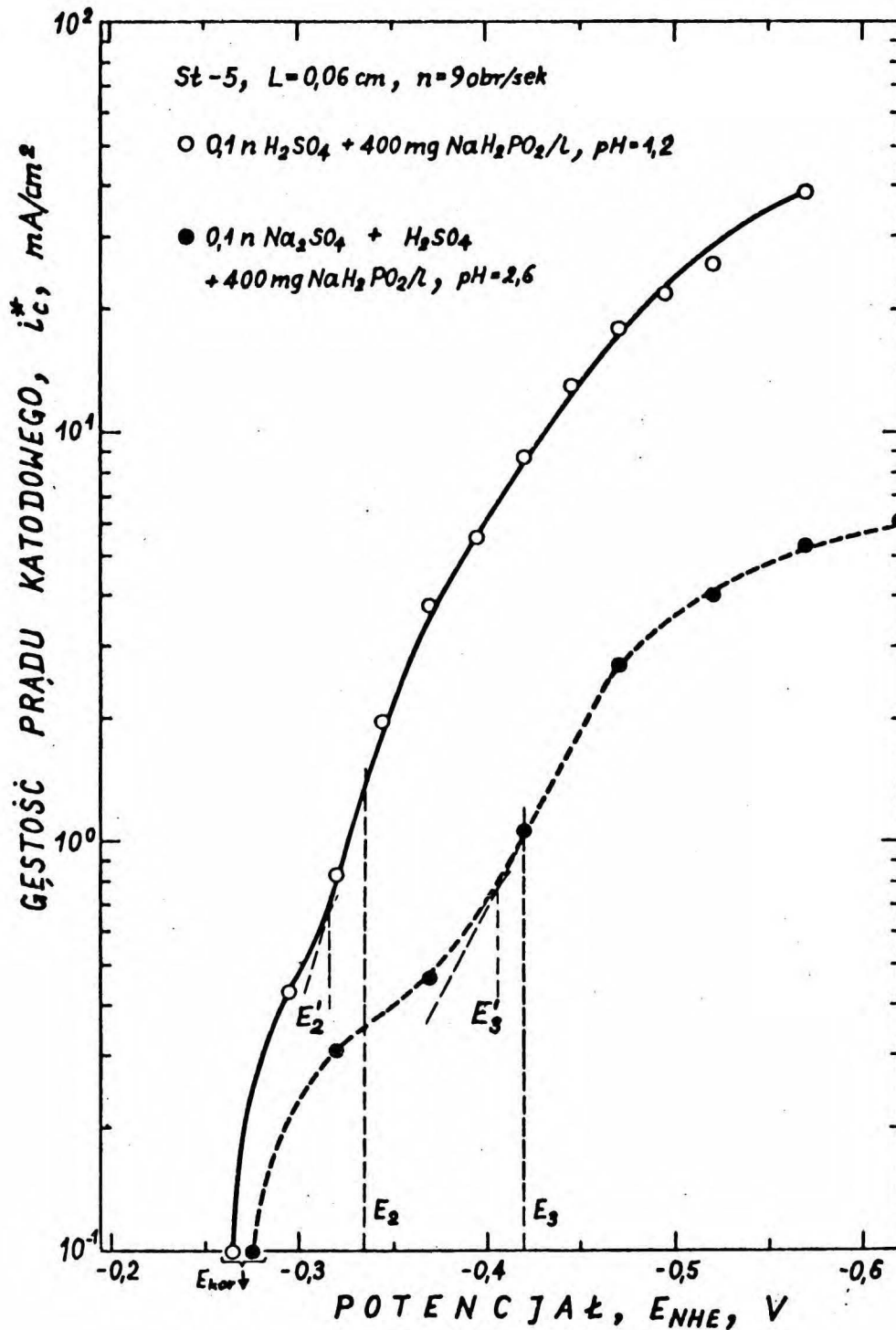
Rys. 41. Szybkość przenikania wodoru wydzielanego z 0,1 n H₂SO₄ + NaH₂PO₂ jako funkcja gęstości prądu i jej pierwiastka kwadratowego oraz względną efektywność przenikania jako funkcja pierwiastka kwadratowego z gęstości prądu



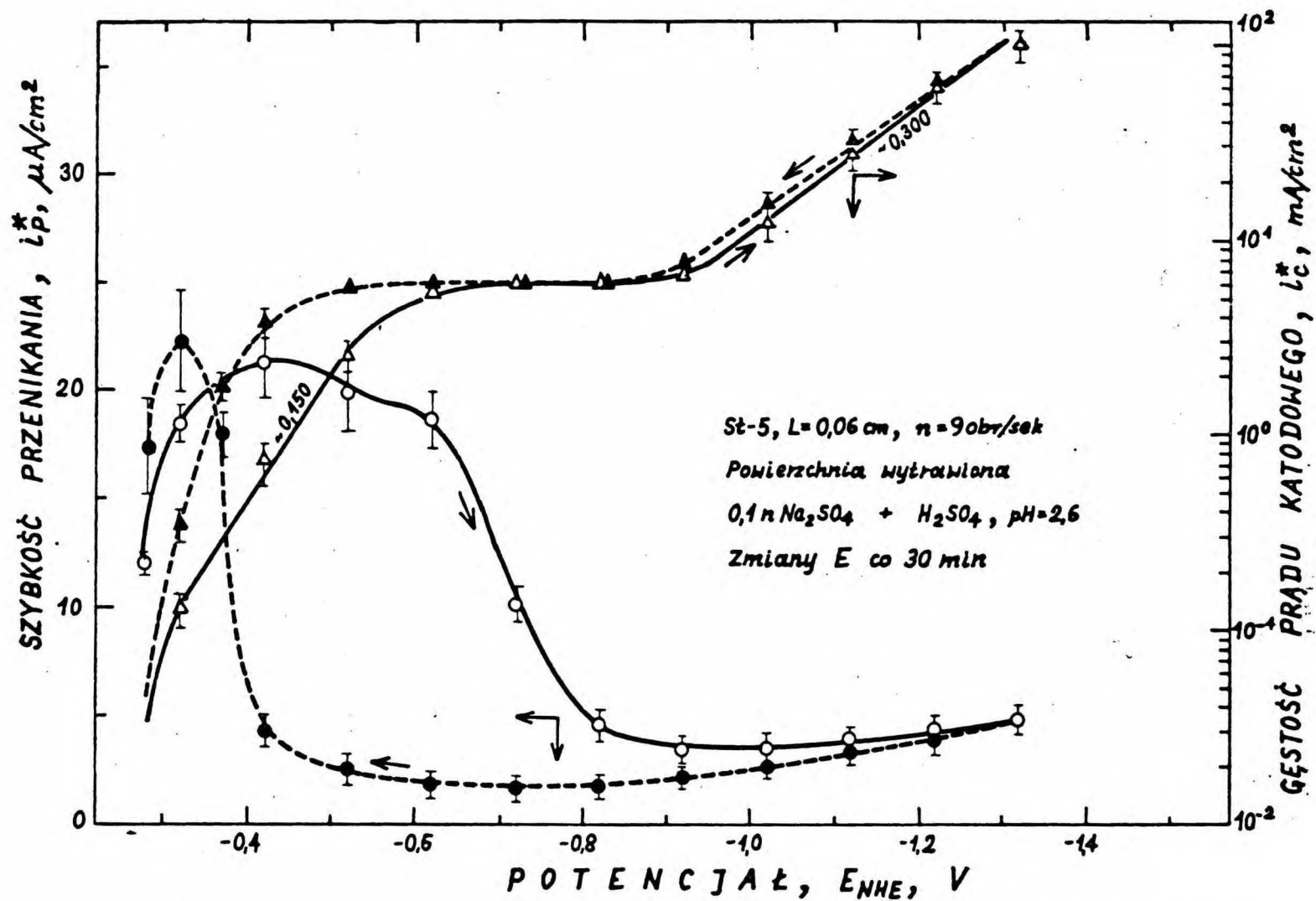
Rys. 42. Wpływ potencjału katody stalowej na szybkość przenikania i względną efektywność przenikania wodoru wydzielanego z $0,1$ n $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_2$



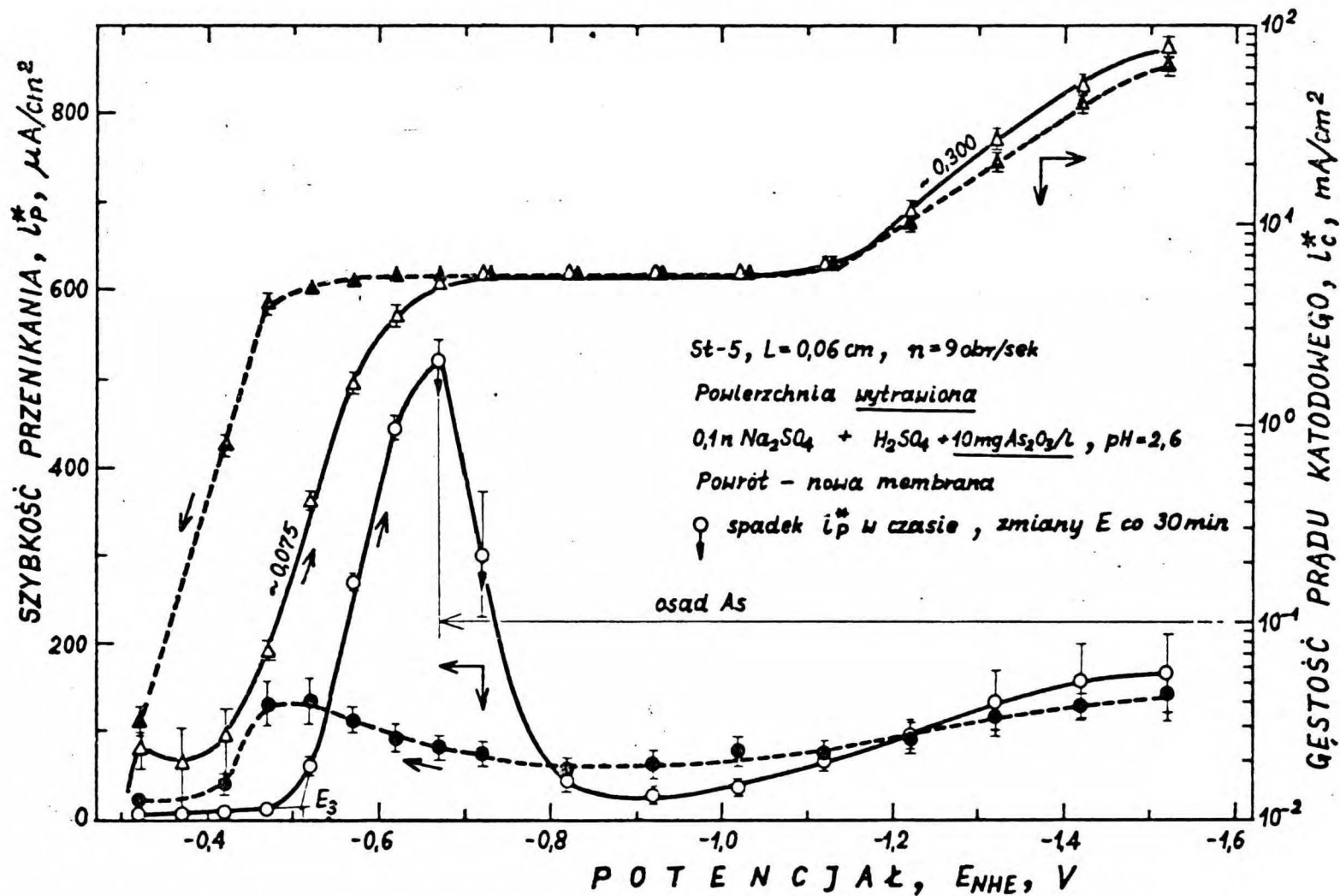
Rys. 43. Szybkość przenikania wodoru wydzielanego z $0,1\text{ n Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_2$ jako funkcja gęstości prądu i jej pierwiastka kwadratowego oraz względna efektywność przenikania jako funkcja pierwiastka kwadratowego z gęstości prądu



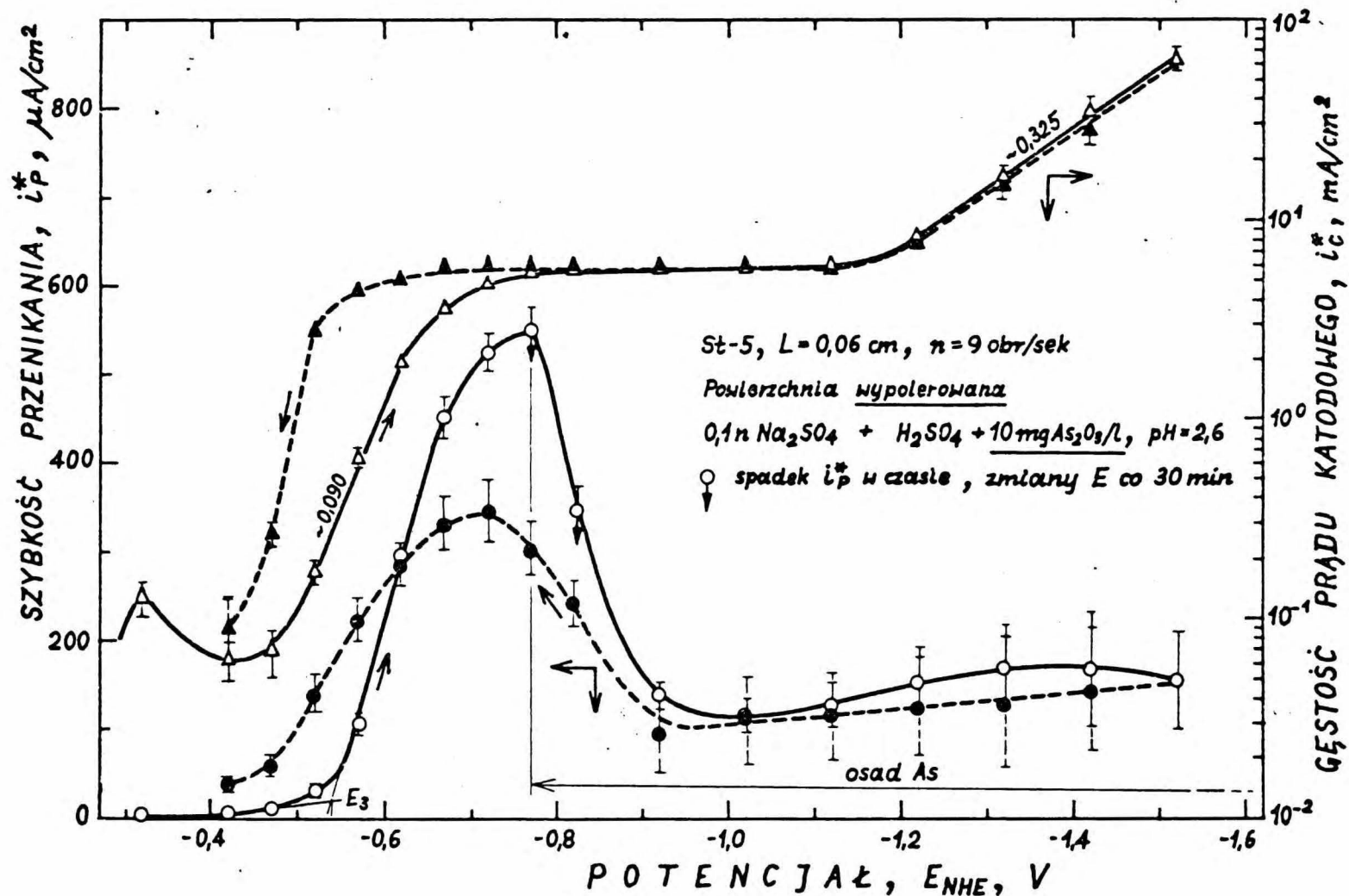
Rys. 44. Zmiany gęstości prądu katodowego zachodzące podczas potencjostatycznej polaryzacji stali w roztworach kwaśnych zawierających dodatek NaH_2PO_2



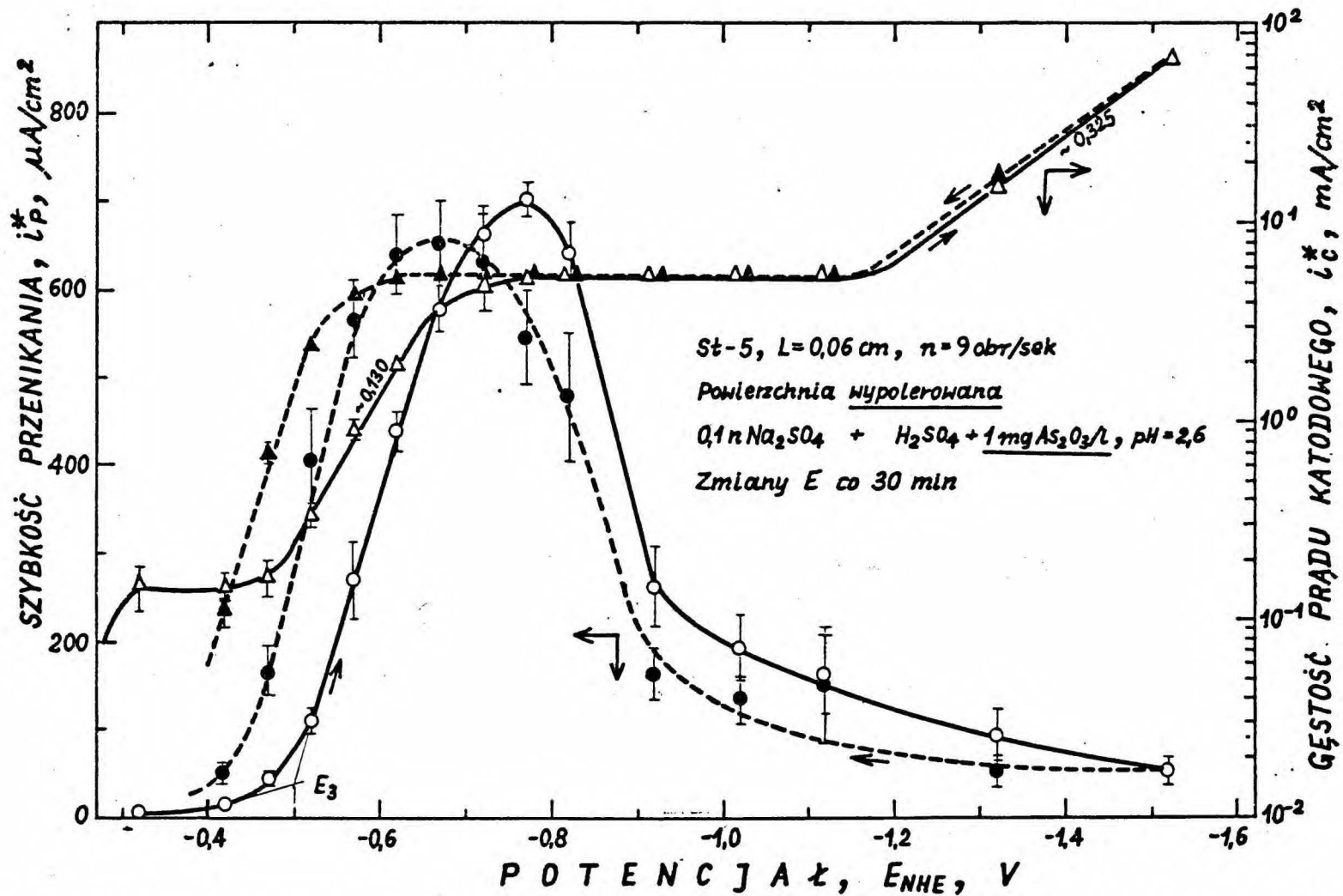
Rys. 45. Wpływ potencjału katody oraz kierunku jego zmian na szybkość przenikania wodoru i gęstość prądu katodowego; elektrolit bez dodatku promotora; powierzchnia stali wytrawiona



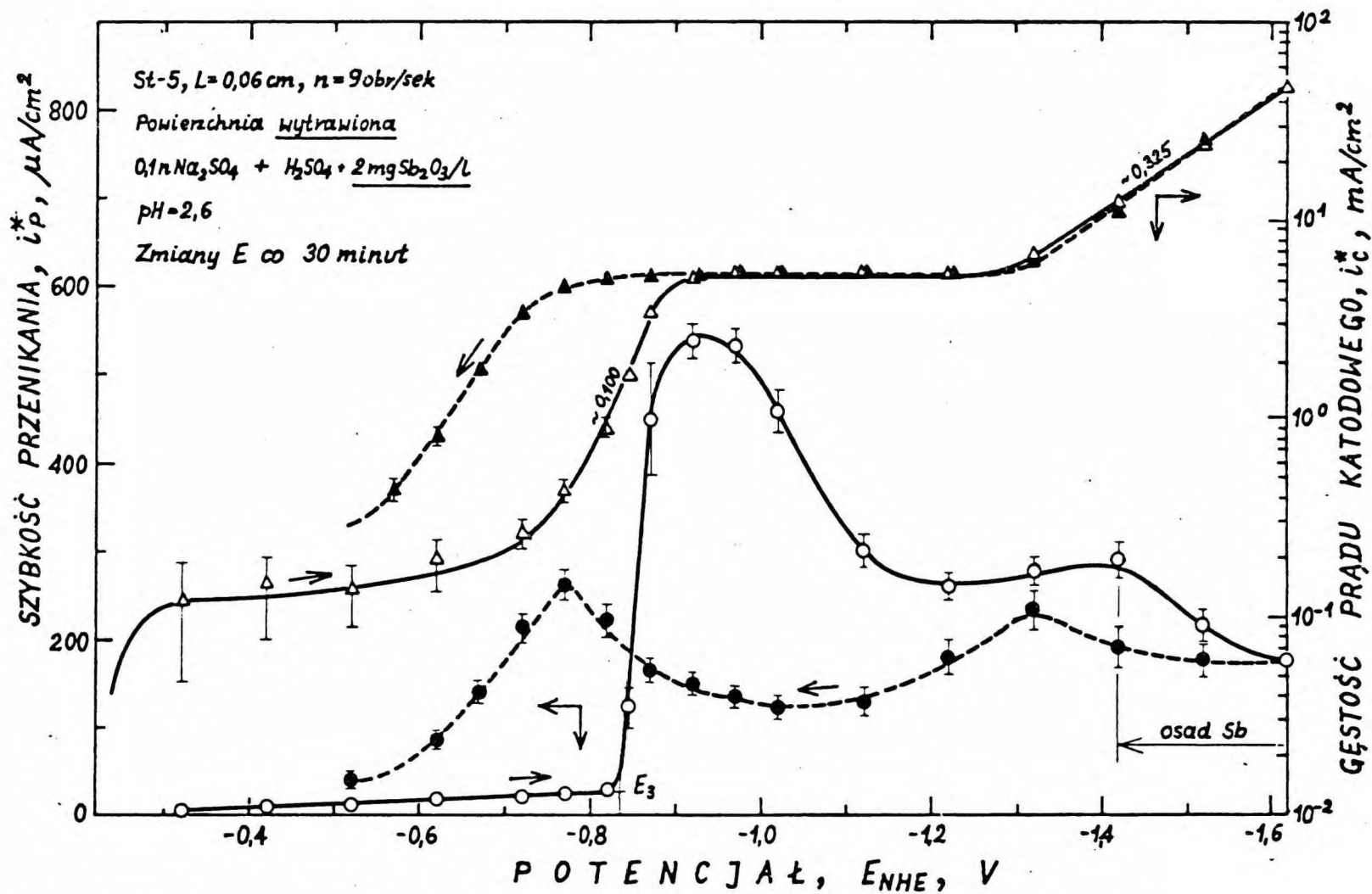
Rys. 46. Wpływ potencjału katody oraz kierunku jego zmian na szybkość przenikania wodoru i gęstość prądu katodowego; elektrolit zawierał 10 mg $\text{As}_2\text{O}_3/\text{l}$; powierzchnia stali wytrawiona



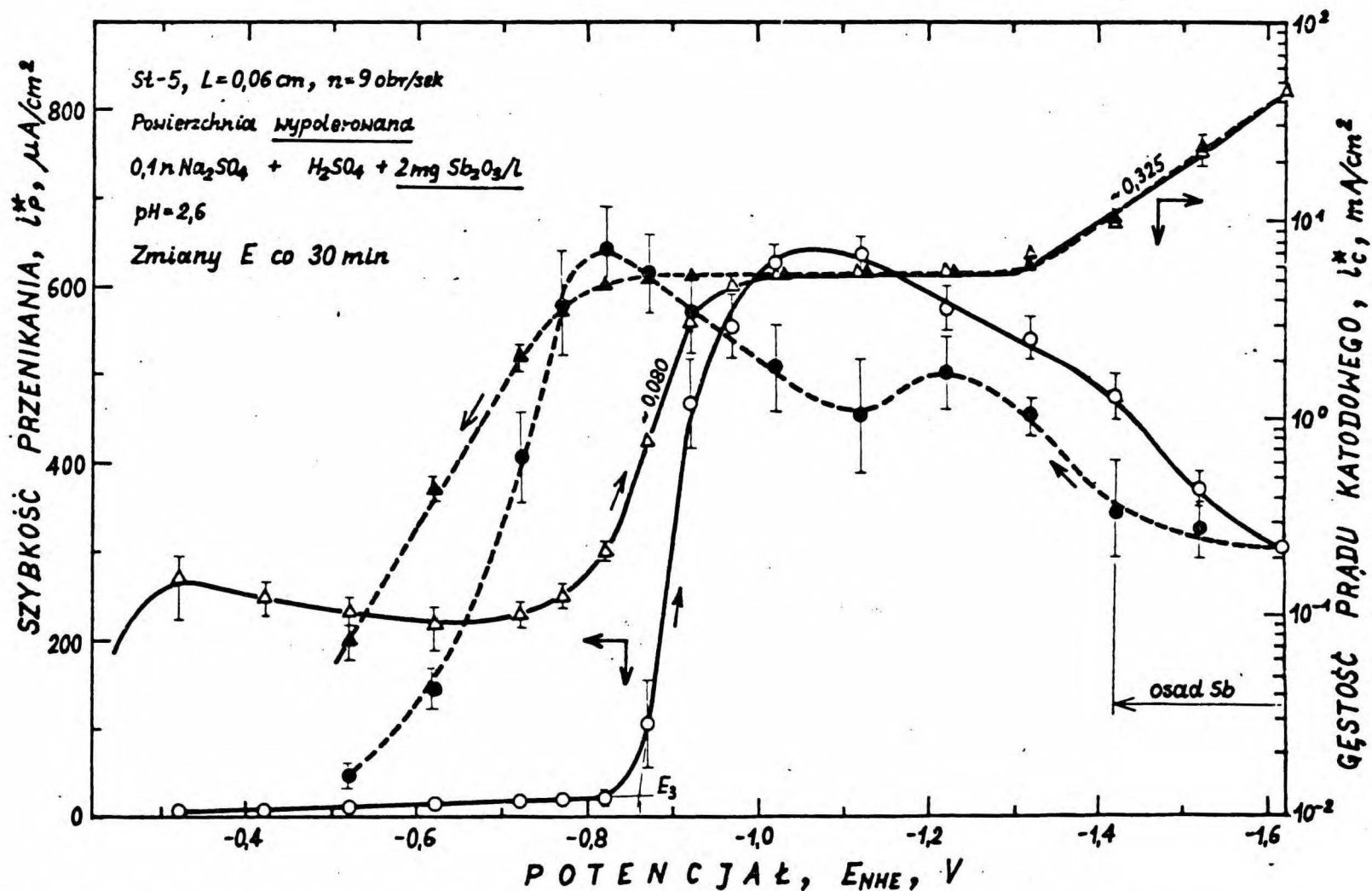
Rys. 47. Wpływ potencjału katody oraz kierunku jego zmian na szybkość przenikania wodoru i gęstość prądu katodowego; elektrolit zawierał $10 \text{ mg As}_2\text{O}_3/\text{l}$; powierzchnia stali wypolerowana



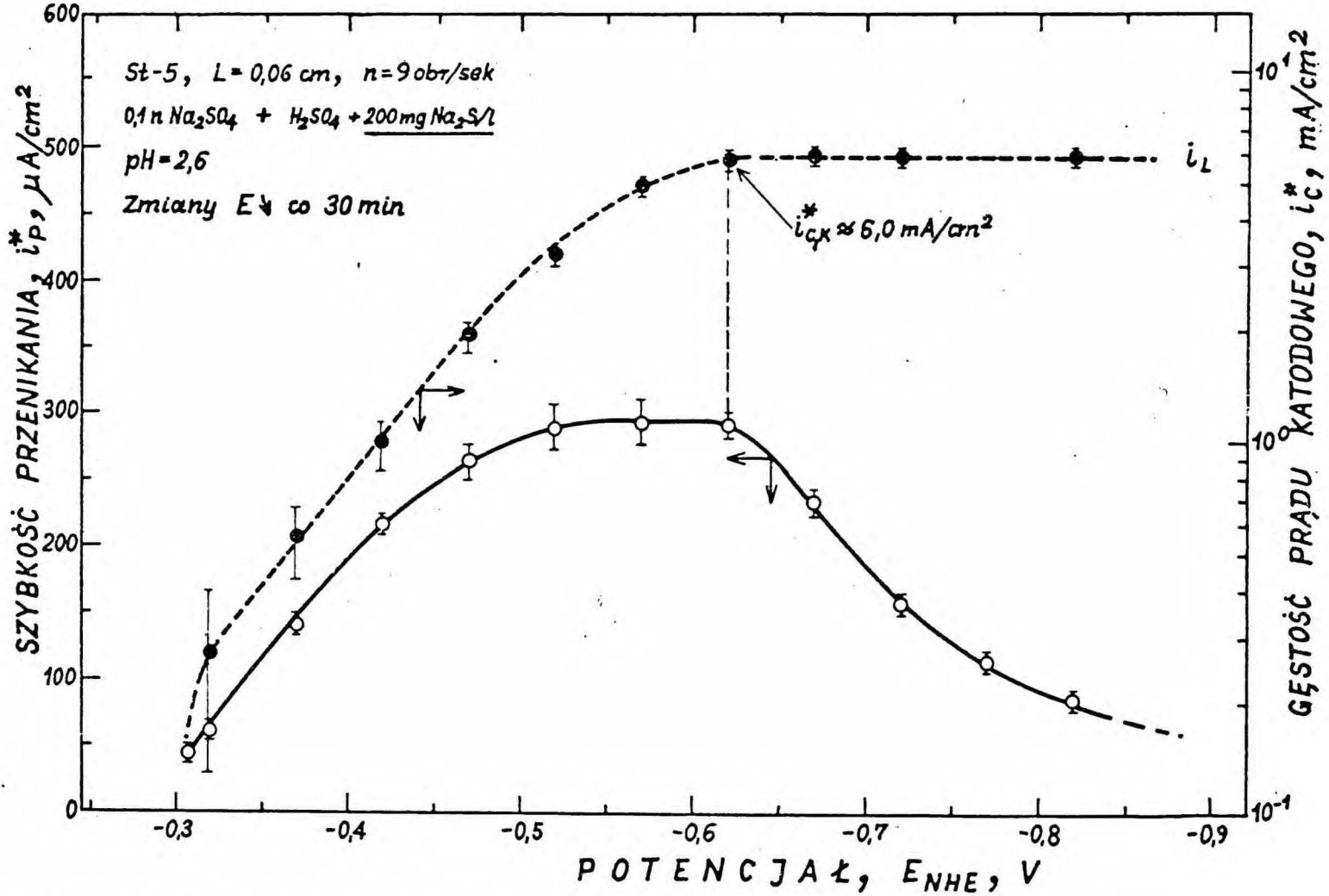
Rys. 48. Wpływ potencjału katody oraz kierunku jego zmian na szybkość przenikania wodoru i gęstość prądu katodowego; elektrolit zawierał 1 mg $\text{As}_2\text{O}_3/\text{l}$; powierzchnia stali wypolerowana



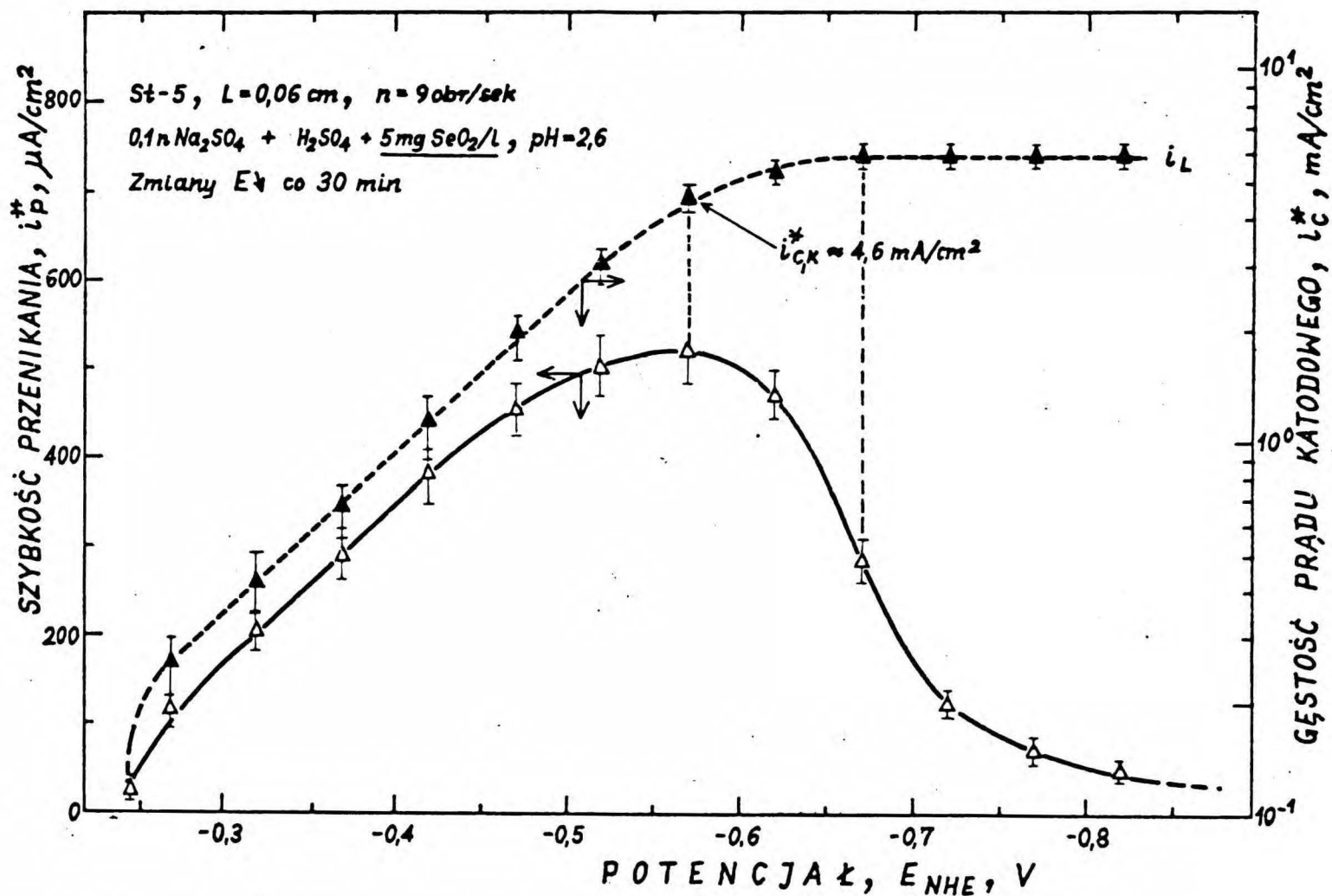
Rys. 49. Wpływ potencjału katody oraz kierunku jego zmian na szybkość przenikania wodoru i gęstość prądu katodowego; elektrolit zawierał $2 \text{ mg Sb}_2\text{O}_3/\text{l}$; powierzchnia stali wytrawiona



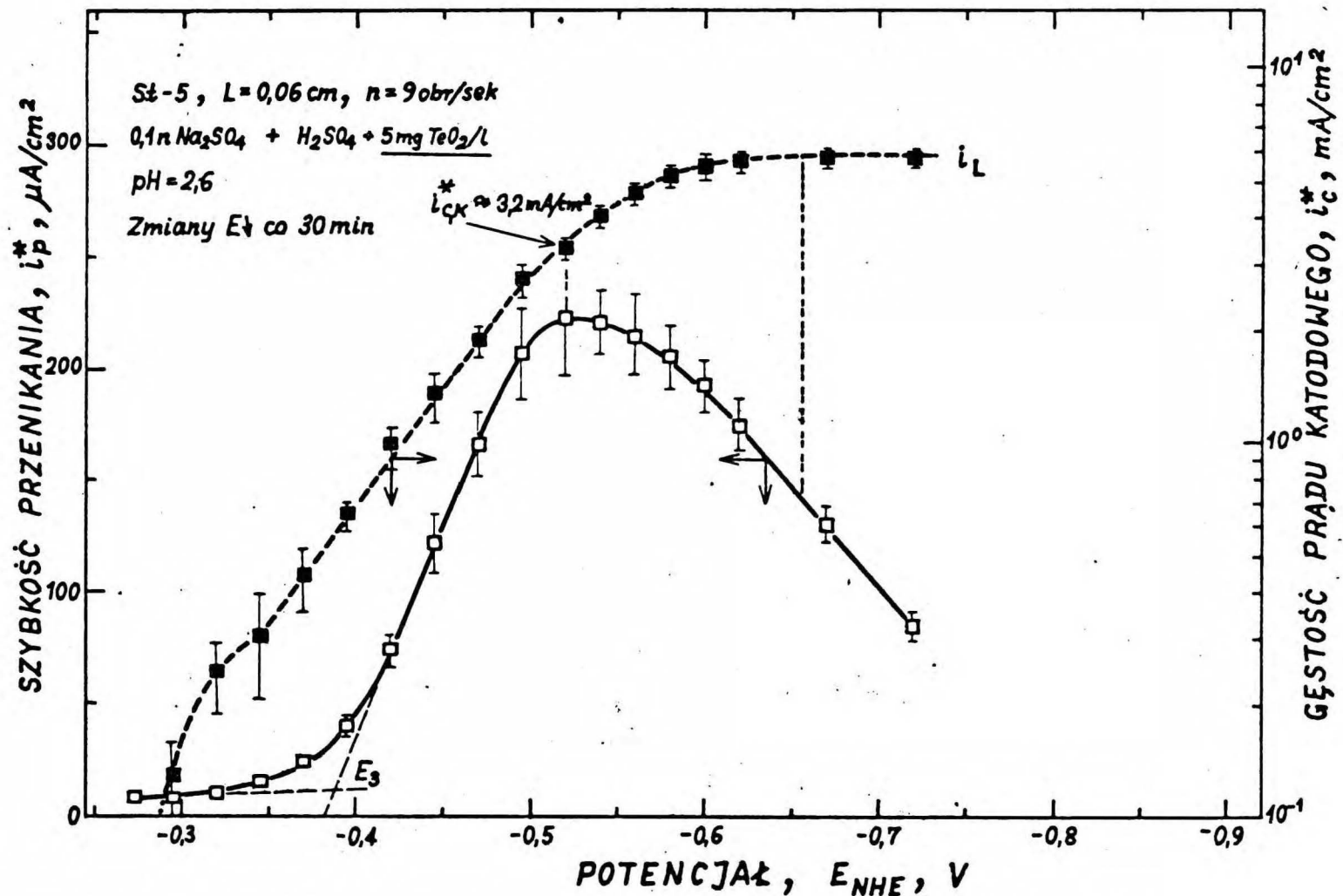
Rys. 50. Wpływ potencjału katody oraz kierunku jego zmian na szybkość przenikania wodoru i gęstość prądu katodowego; elektrolit zawierał $2\text{ mg Sb}_2\text{O}_3/\text{l}$; powierzchnia stali wypolerowana



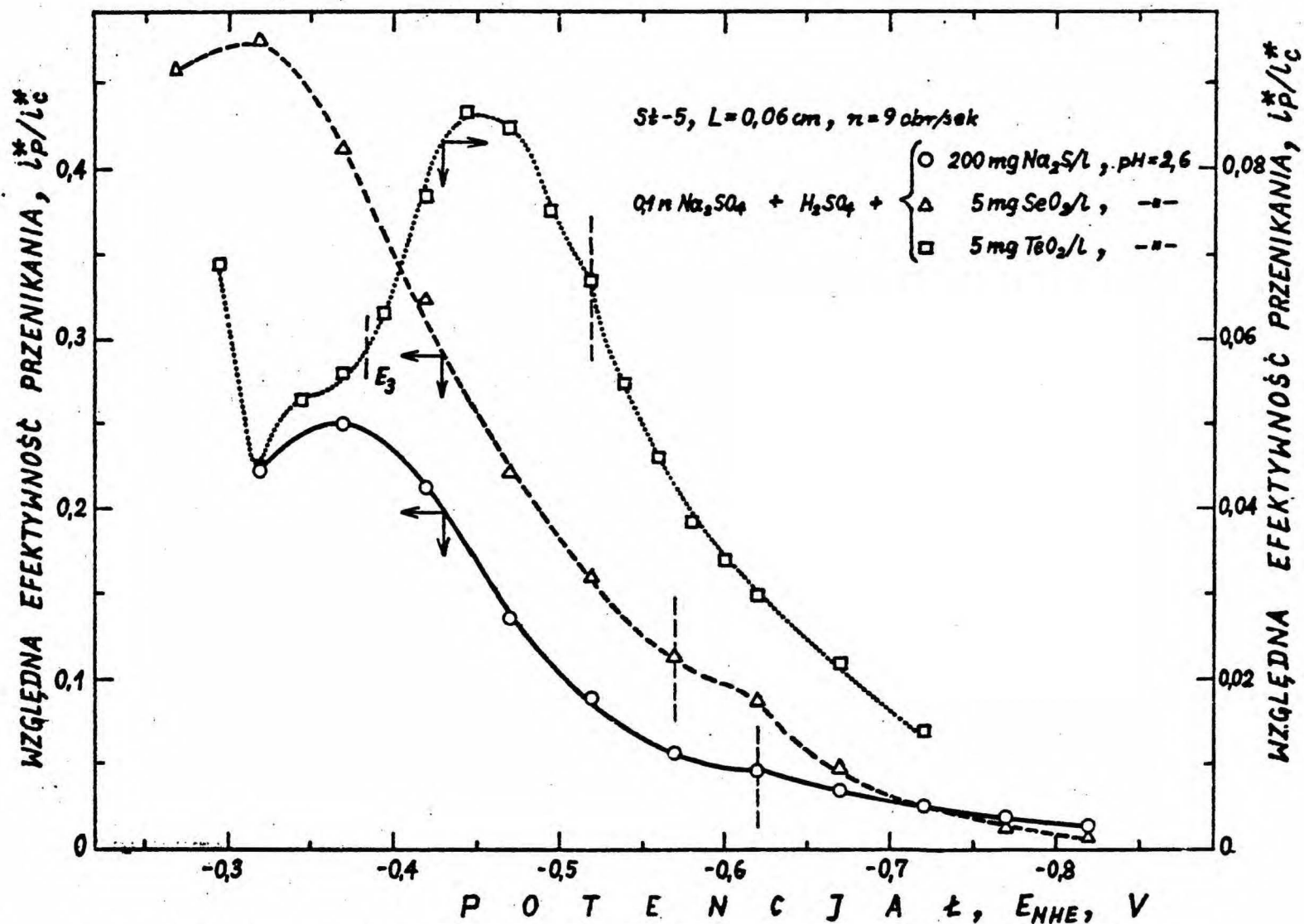
Rys. 51. Wpływ potencjału katody stalowej na szybkość przenikania wodoru i gęstość prądu katodowego; elektrolit zawierał dodatek Na_2S



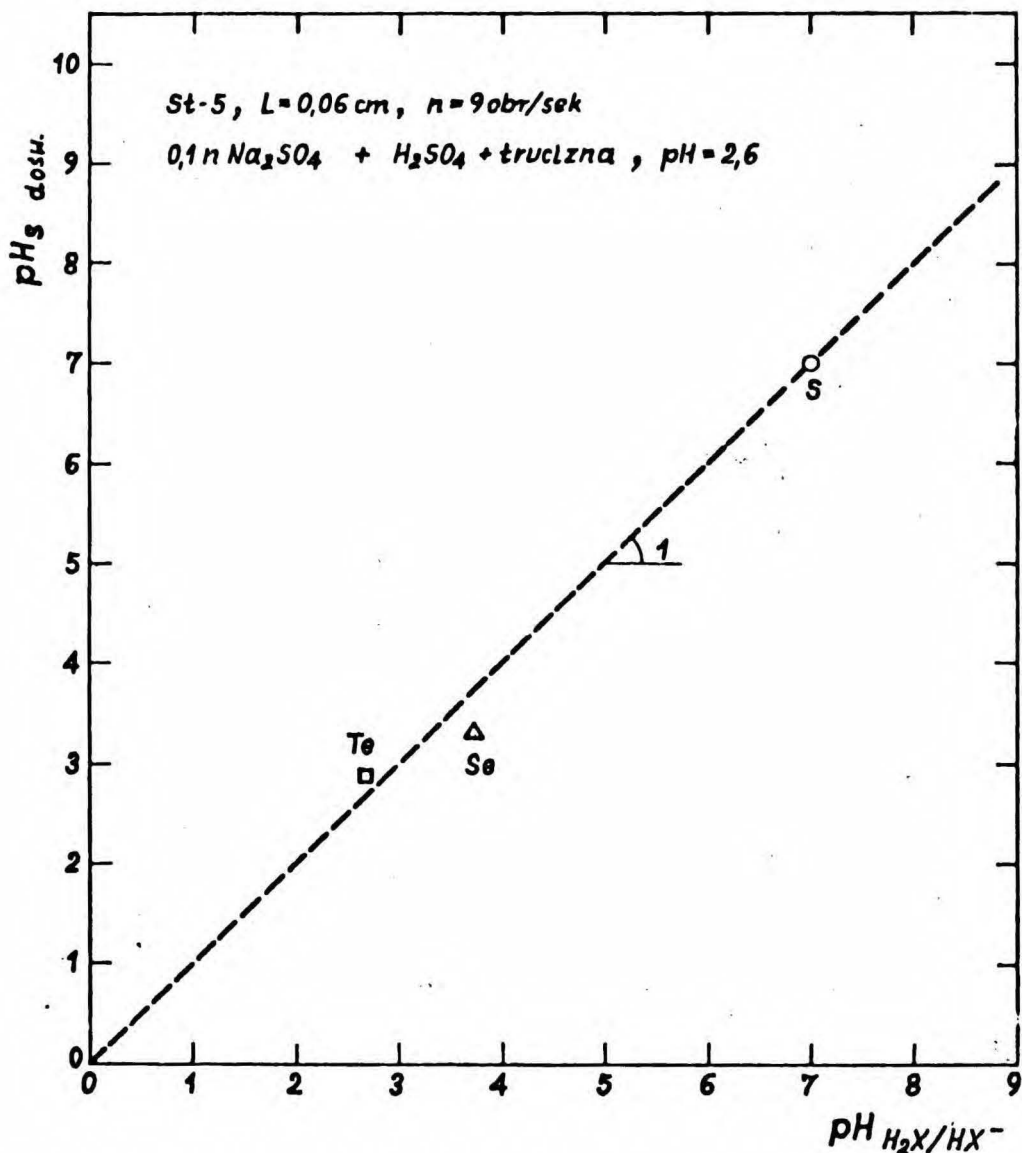
Rys. 52. Wpływ potencjału katody stalowej na szybkość przenikania wodoru i gęstość prądu katodowego; elektrolit zawierał dodatek SeO_2



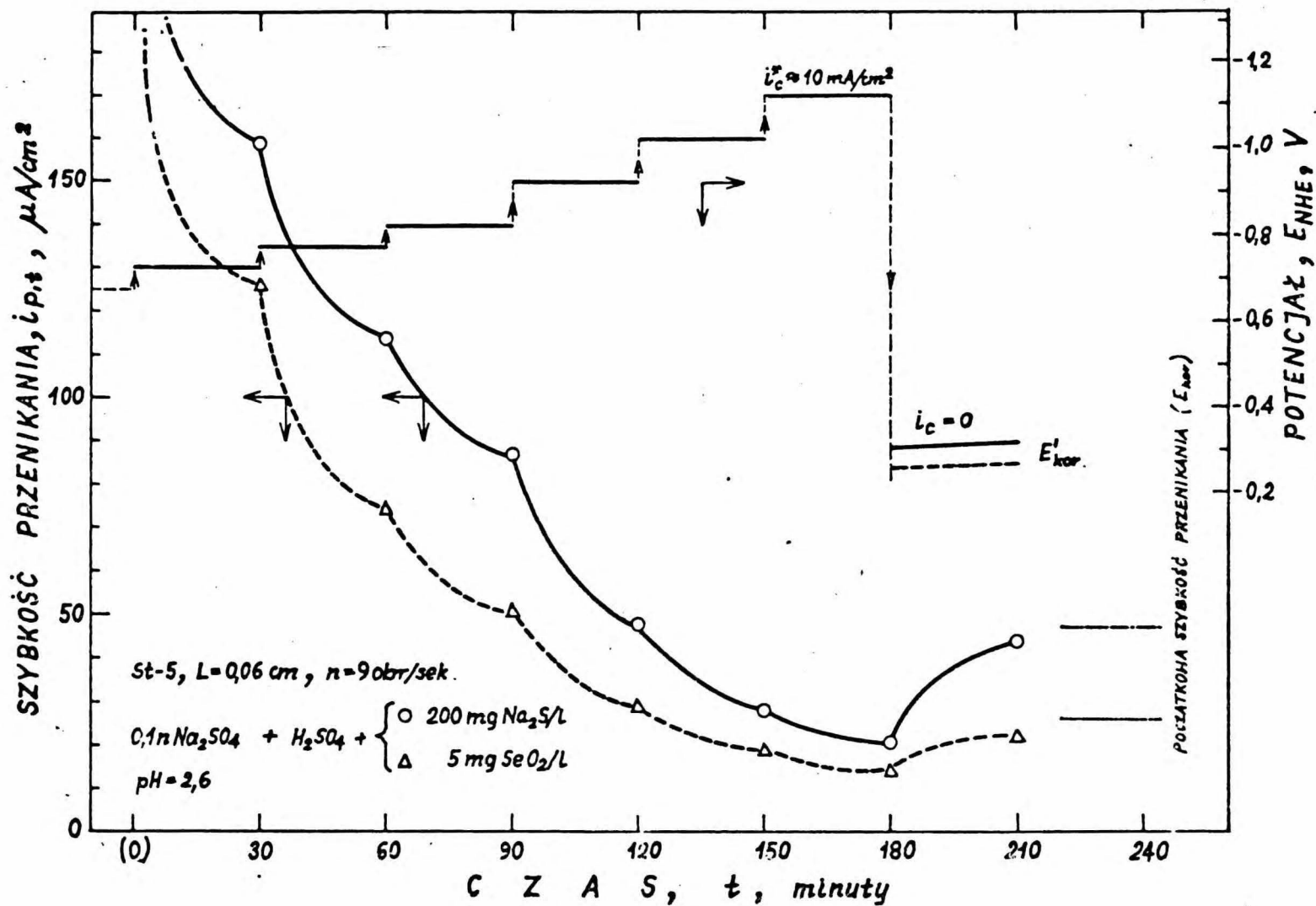
Rys. 53. Wpływ potencjału katody stalowej na szybkość przenikania wodoru i gęstość prądu katodowego; elektrolit zawierał dodatek TeO_2



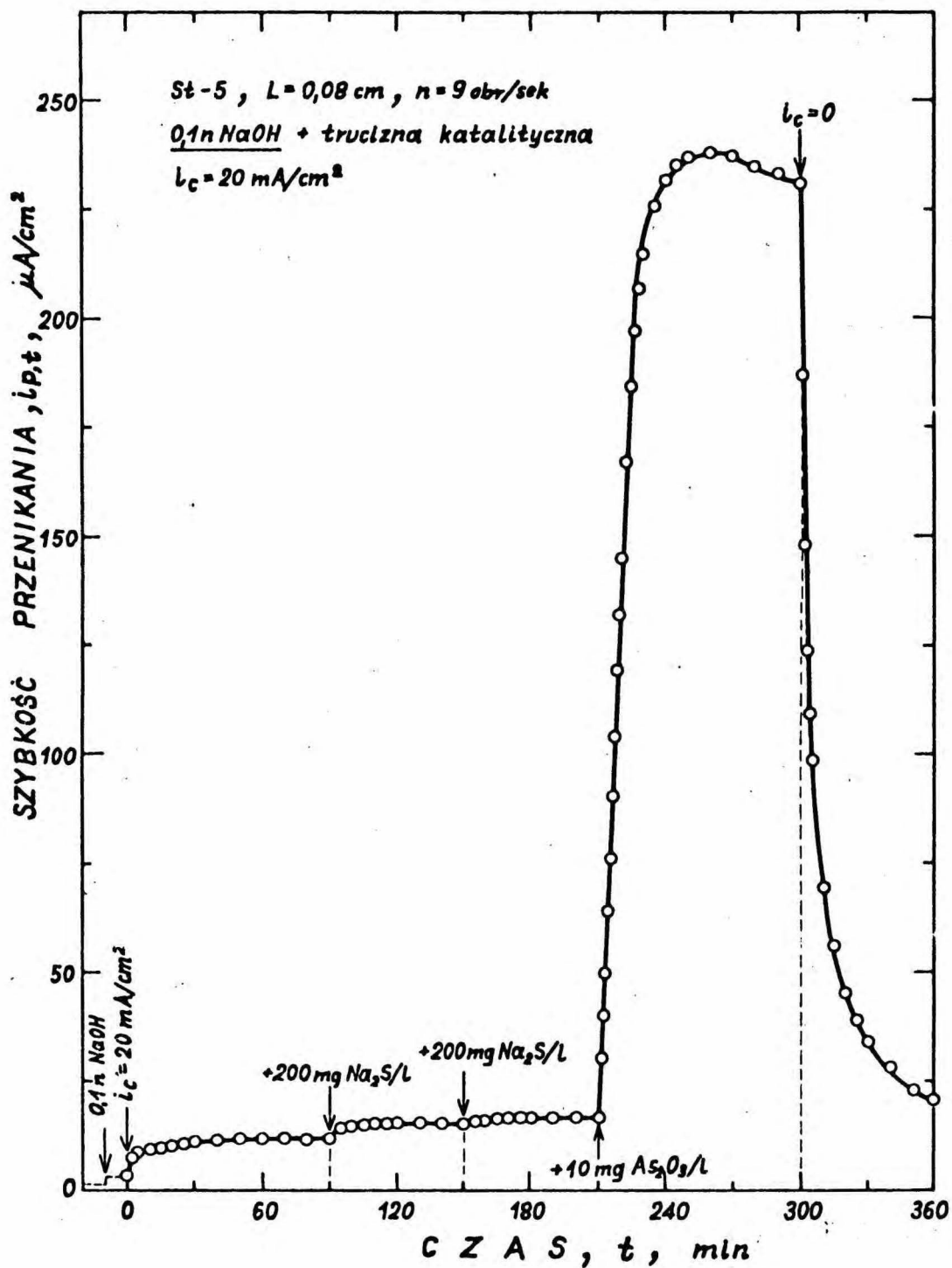
Rys. 54. Zależność względnej efektywności przenikania wodoru, wydzielanego z elektrolitów zawierających dodatek Na_2S , SeO_2 i TeO_2 , od potencjału katody



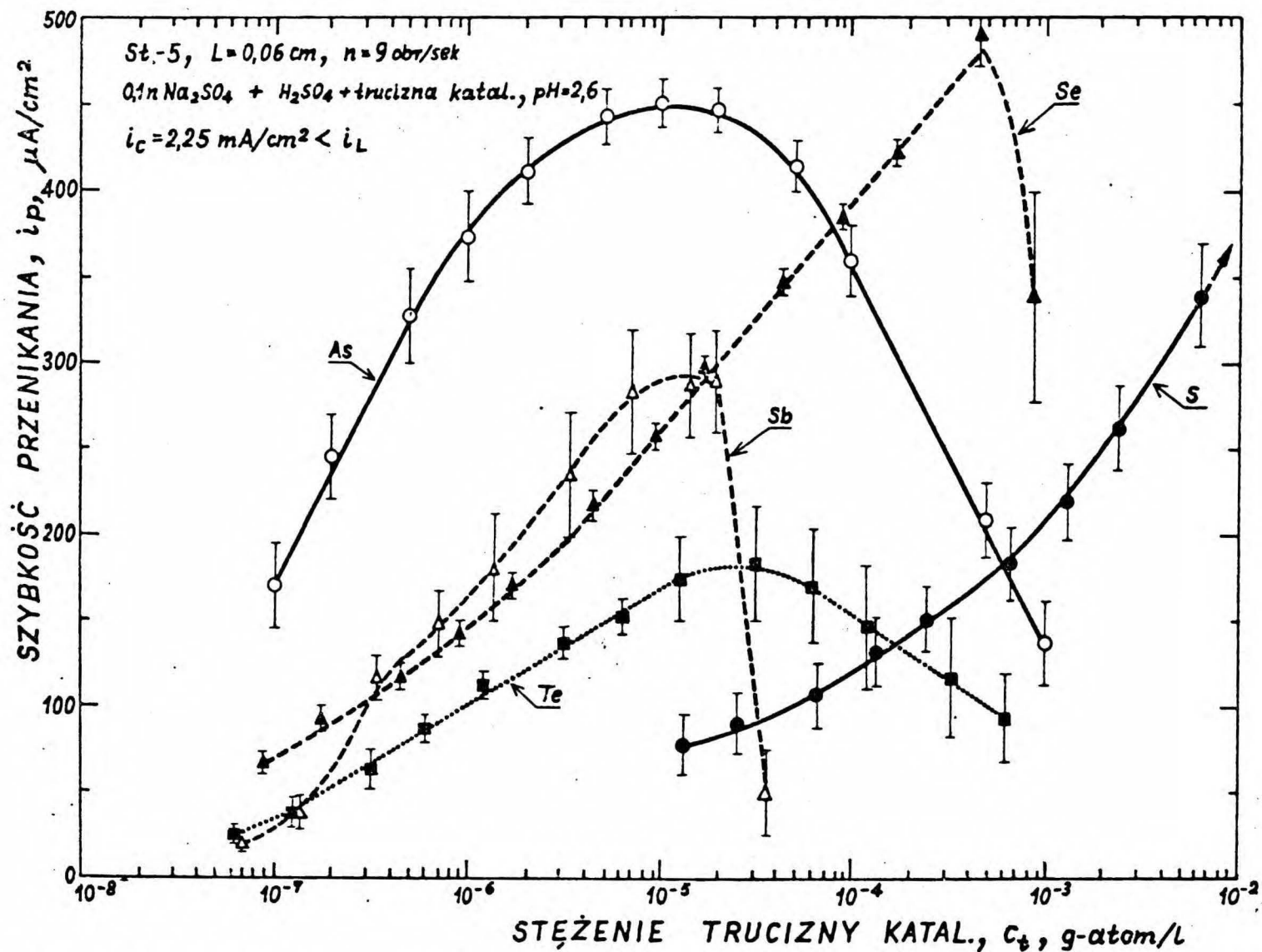
Rys. 55. Korelacja między $\text{pH}_{\text{H}_2\text{X}/\text{HX}^-}$, odpowiadającym granicy obszarów względnej dominacji H_2X i HX^- [100] a $\text{pH}_s \text{ dośw.}$, odpowiadającym maksimum na krzywej: szybkość przenikania wodoru-potencjał



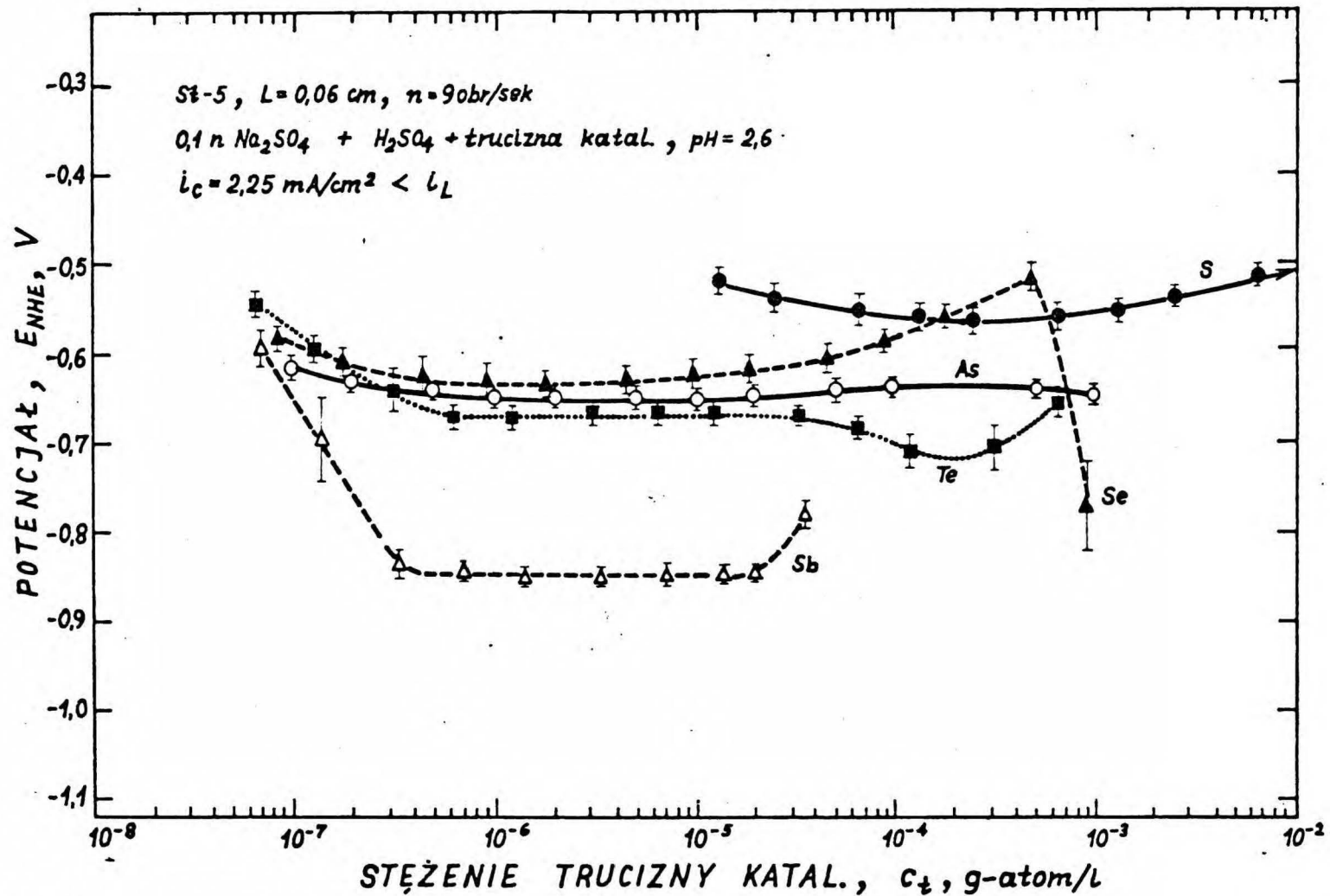
Rys. 56. Spadek szybkości przenikania wodoru w miarę wzrostu stopnia polaryzacji katodowej membran stalowych w elektrolicie zawierającym Na_2S lub SeO_2



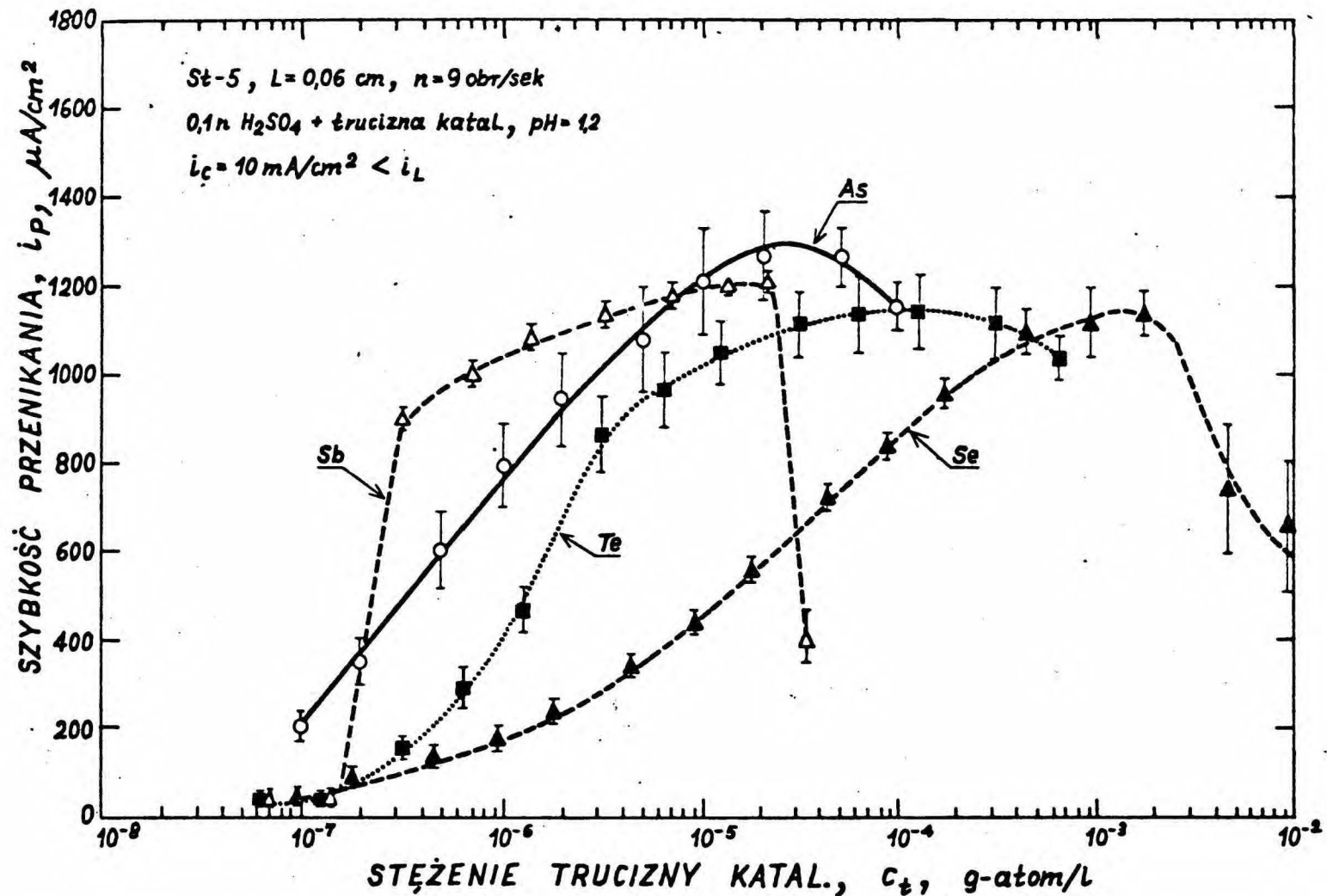
Rys. 57. Zmiany szybkości przenikania wodoru wydzielanego z $0,1n \text{ NaOH}$ w wyniku dodania do elektrolitu Na_2S i As_2O_3



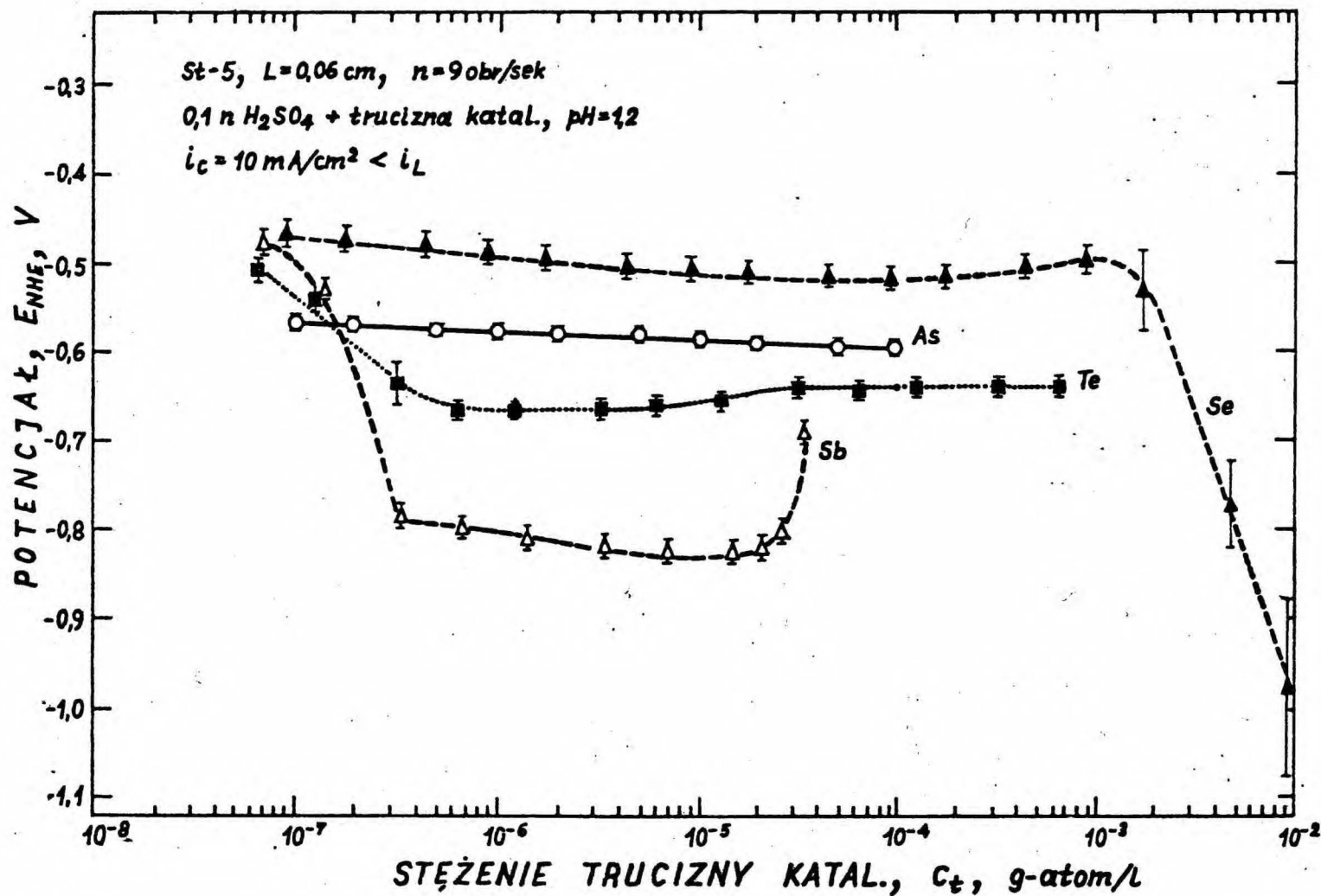
Rys. 58. Wpływ stężenia trucizny katalitycznej na szybkość przenikania wodoru; $\text{pH} = 2,6$; $i_c = 2,25 \text{ mA/cm}^2$; siarka dodana do elektrolitu w postaci Na_2S , pozostałe trucizny w postaci tlenku



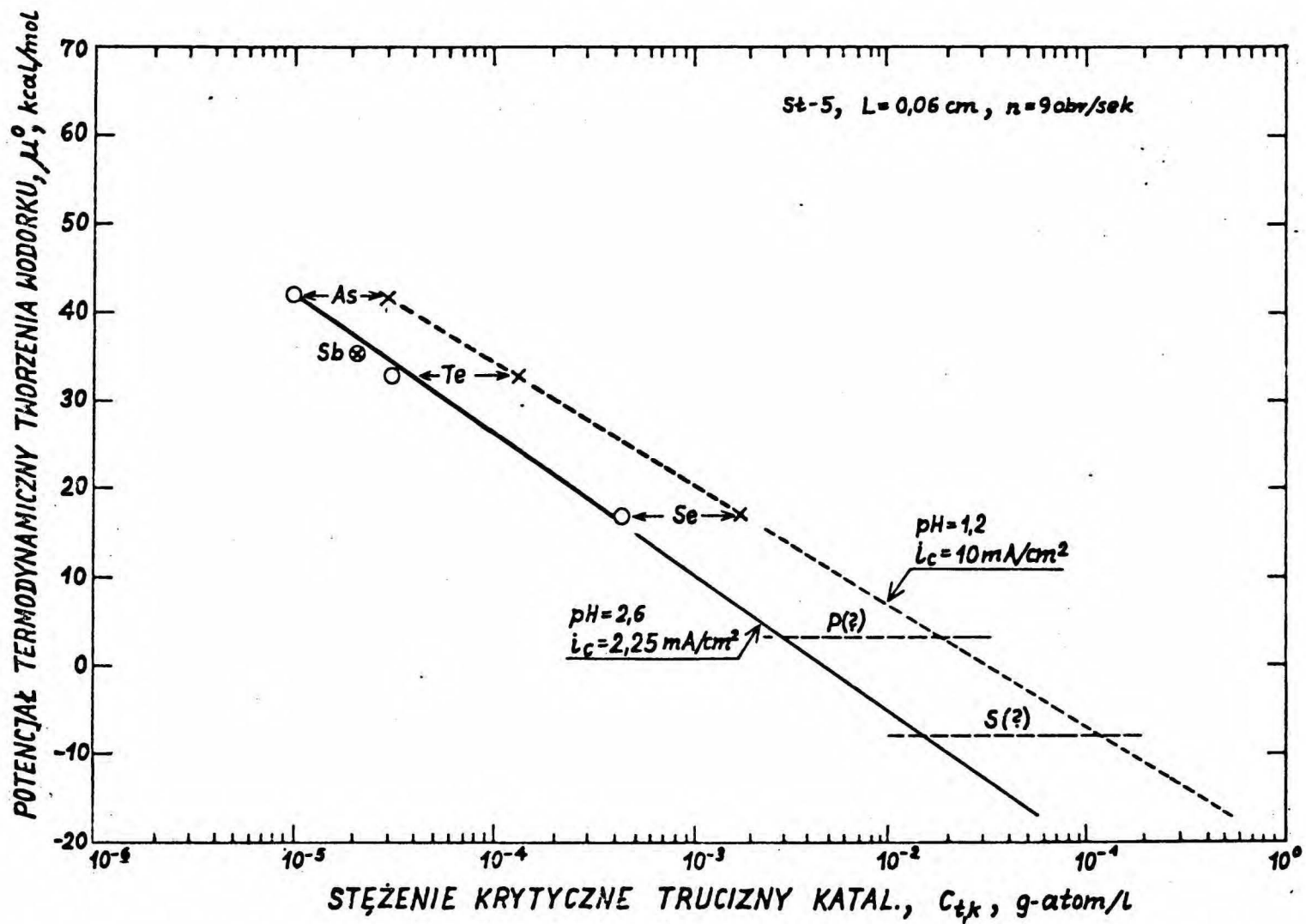
Rys. 59. Wpływ stężenia trucizny katalitycznej na potencjał katody stalowej; $\text{pH} = 2,6$; $i_c = 2,25$ mA/cm²; siarka dodana do elektrolitu w postaci Na_2S ; pozostałe trucizny w postaci tlenku



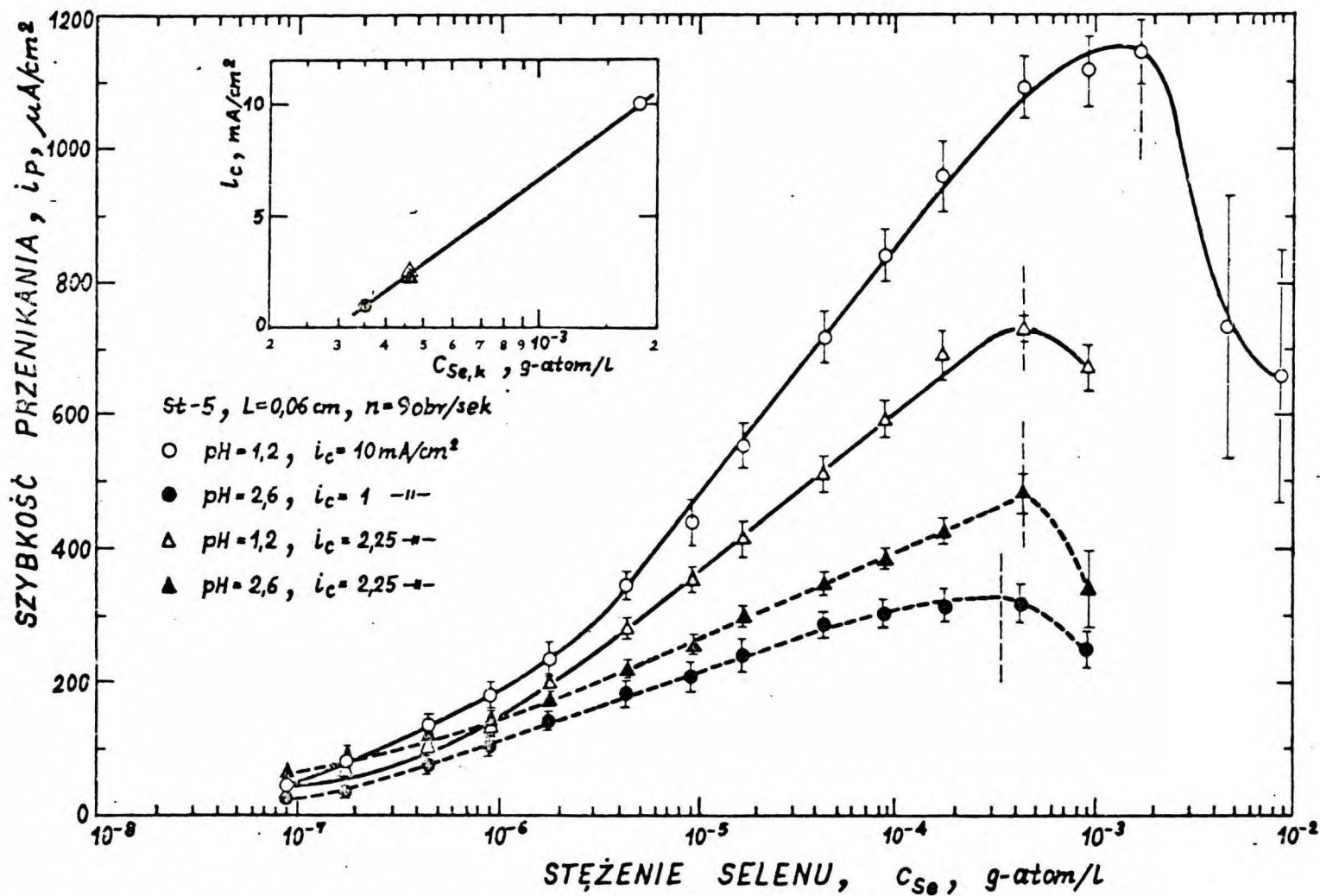
Rys. 60. Wpływ stężenia trucziny katalitycznej na szybkość przenikania wodoru;
 $\text{pH} = 1,2; i_c = 10 \text{ mA/cm}^2$; truczyny dodane do elektrolitu w postaci tlenku



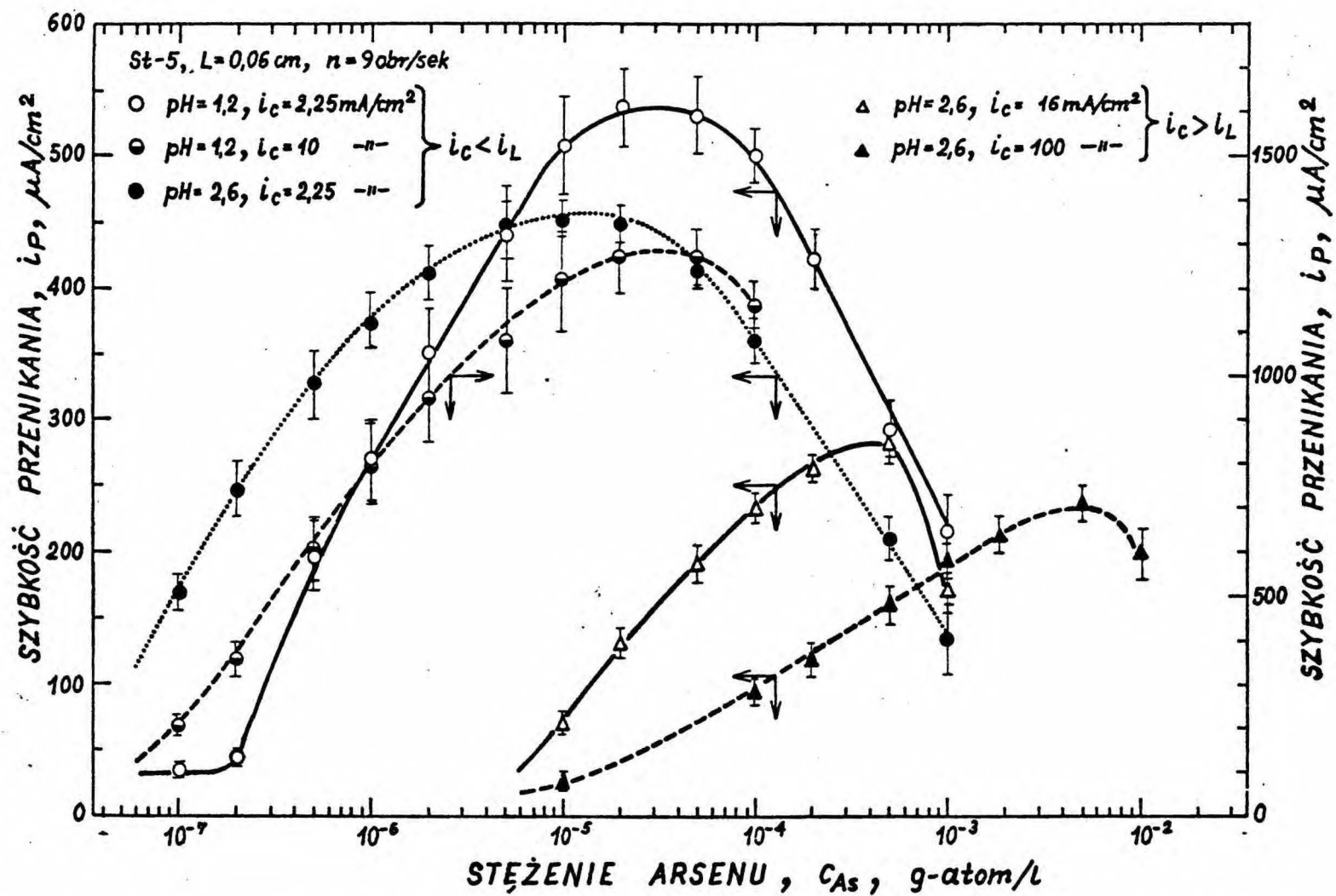
Rys. 61. Wpływ stężenia trucizny katalitycznej na potencjał katody stalowej; $\text{pH} = 1,2$; $i_c = 10\text{ mA/cm}^2$; trucizny dodane do elektrolitu w postaci tlenku



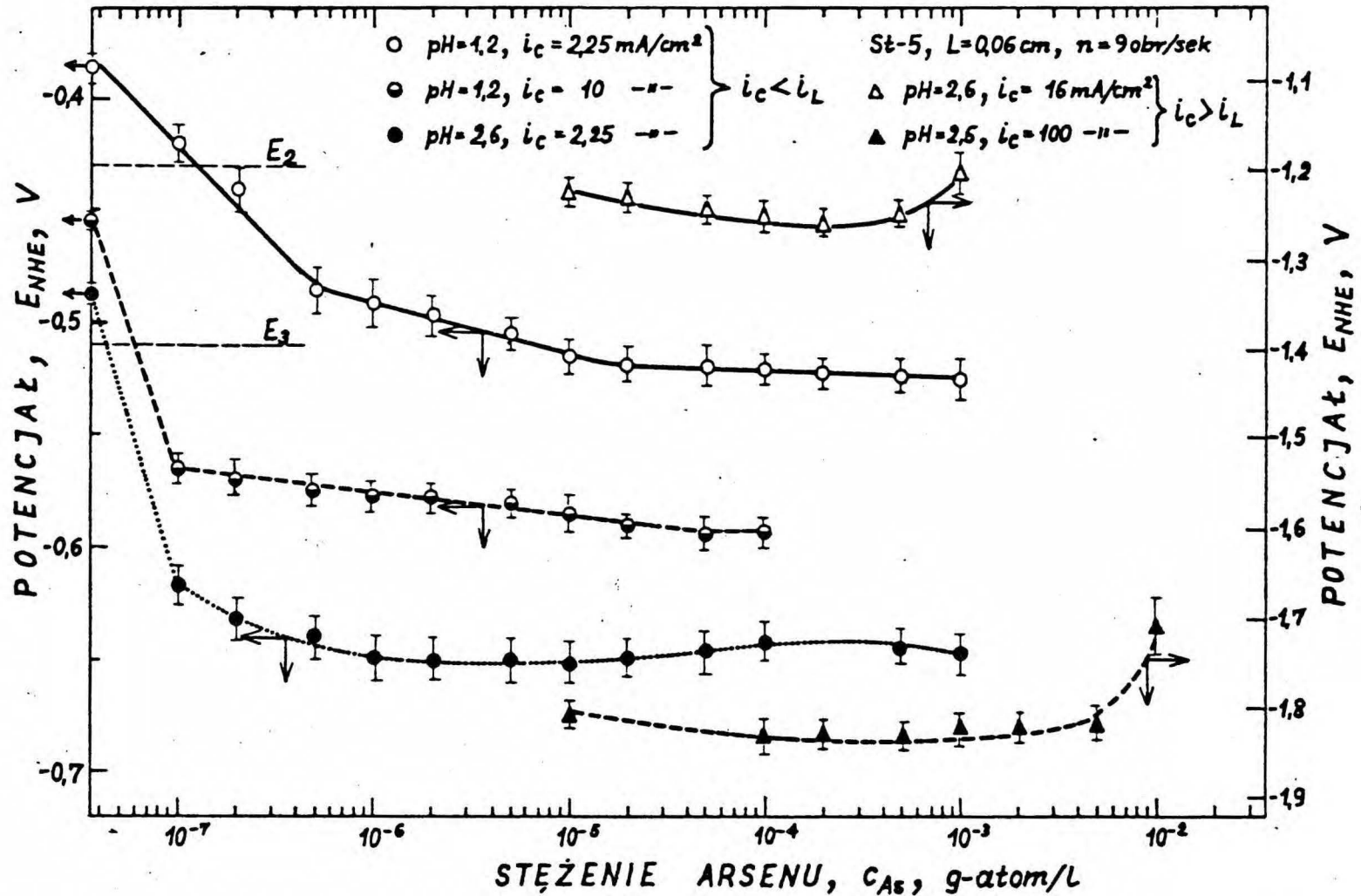
Rys. 62. Korelacja pomiędzy stężeniem krytycznym trucizny katalitycznej w elektrolicie a potencjałem termodynamicznym tworzenia wodoru odpowiedniego pierwiastka



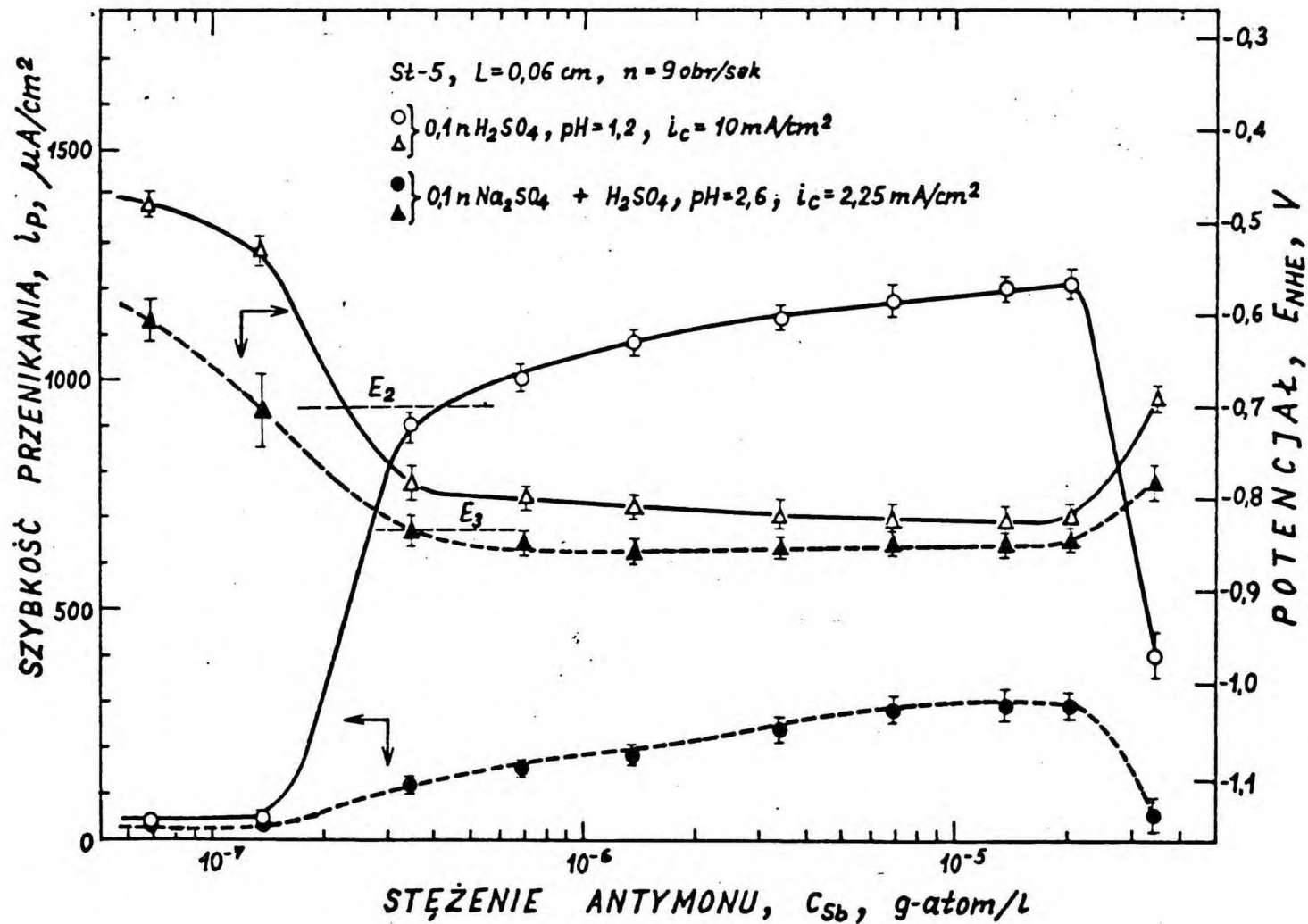
Rys. 63. Zależność szybkości przenikania wodoru od stężenia selenu / SeO_2 / w elektrolicie przy różnych gęstościach prądu katodowego i różnych pH elektrolitu



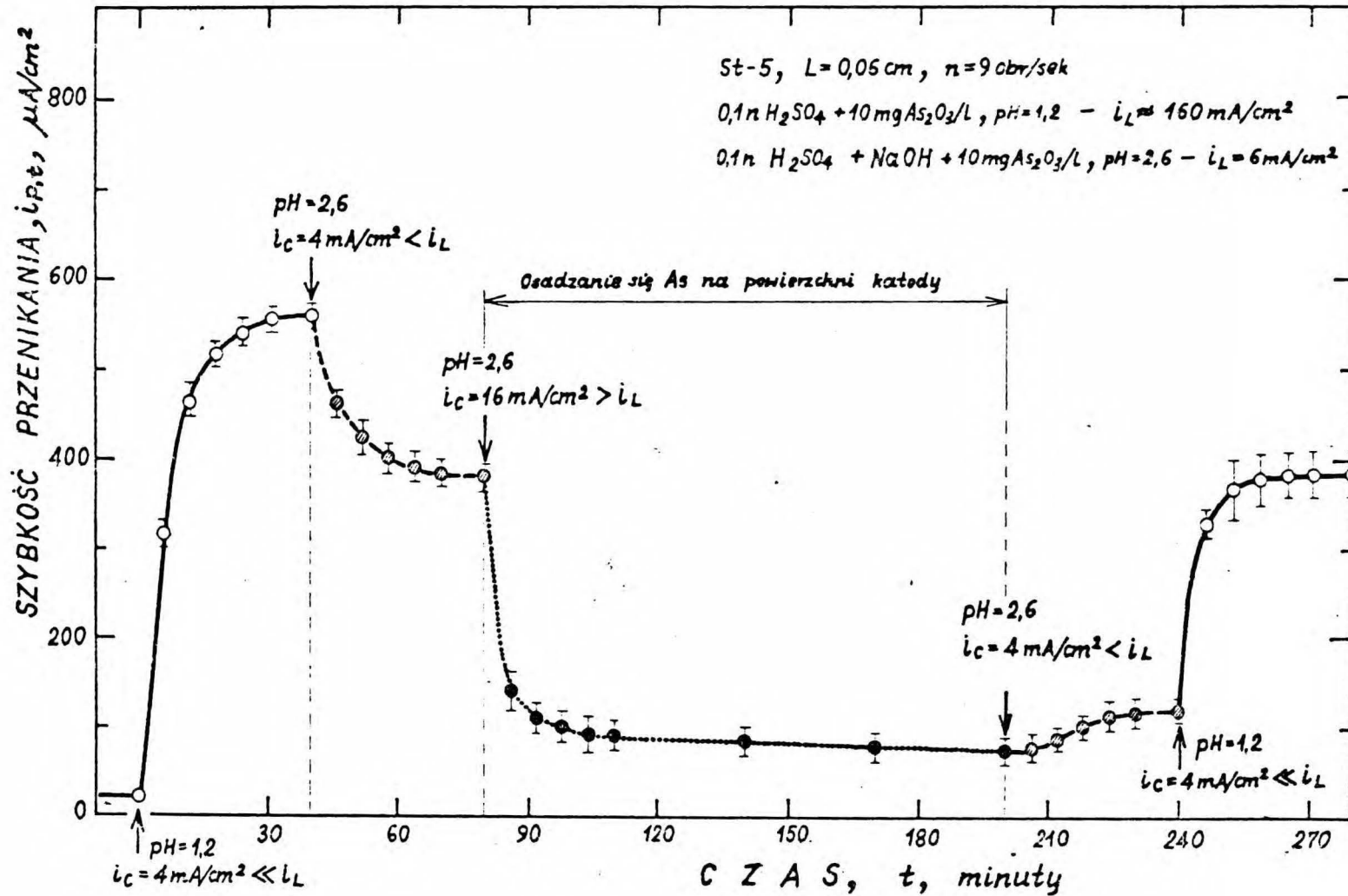
Rys. 64. Zależność szybkości przenikania wodoru od stężenia arsenu $[\text{As}_2\text{O}_3]$ w elektrolizie przy różnych gęstościach prądu katodowego i różnych pH elektrolitu



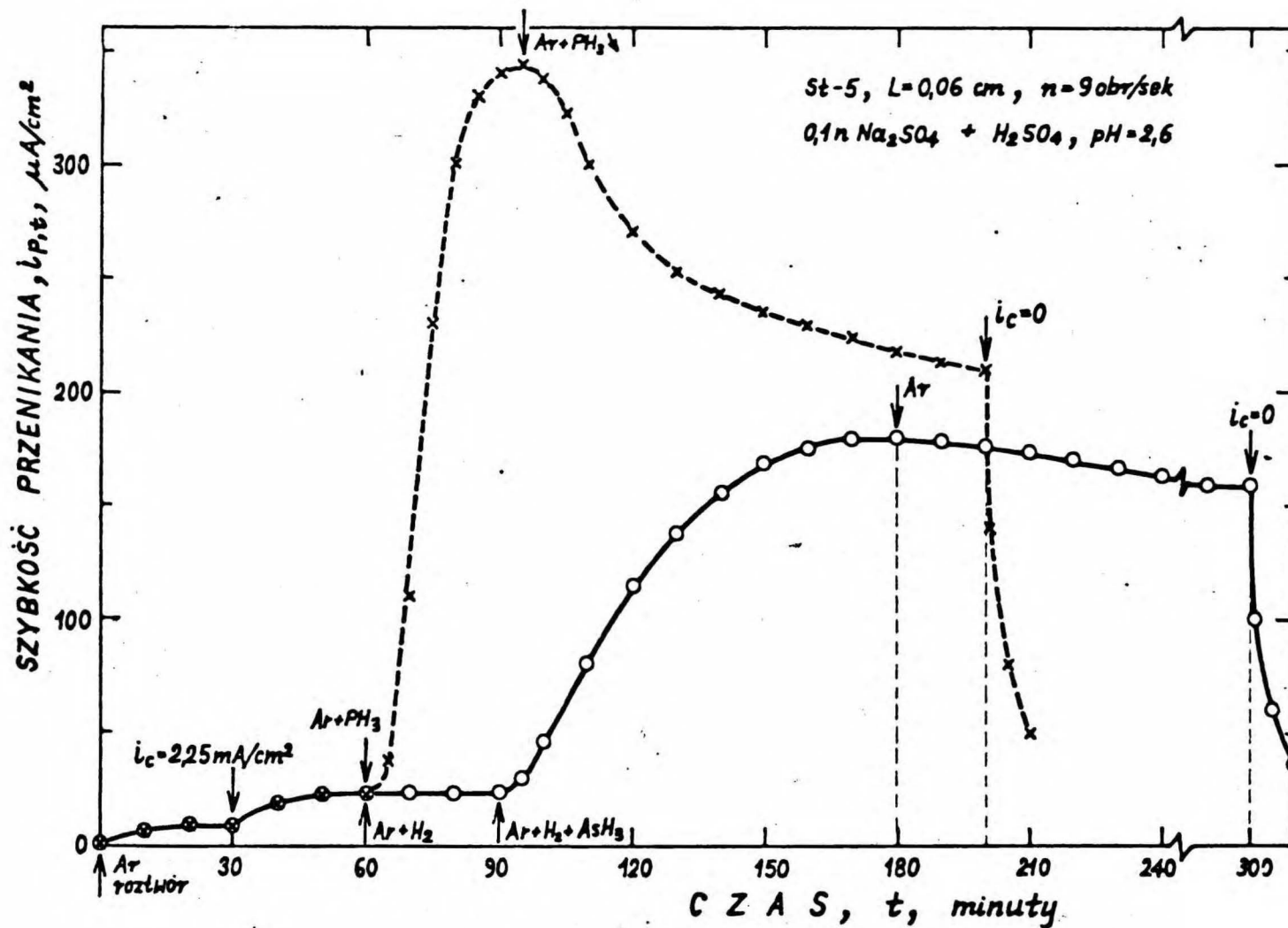
Rys. 65. Zależność potencjału katody stalowej od stężenia arsenu / As_2O_3 / w elektrolicie przy różnych gęstościach prądu katodowego i różnych pH elektrolitu



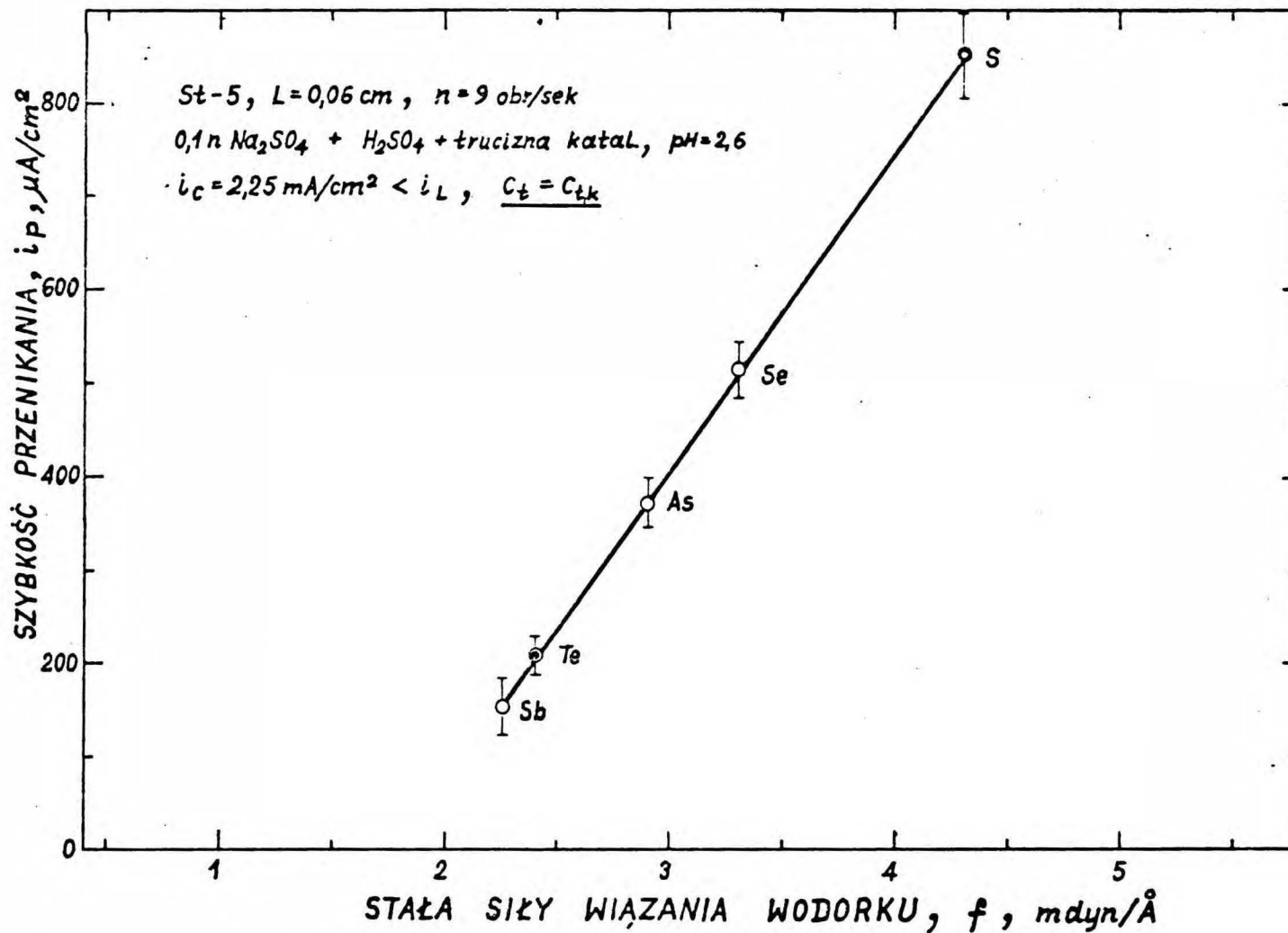
Rys. 66. Wpływ stężenia antymonu / Sb_2O_3 / w elektrolicie na szybkość przenikania wodoru i potencjał katody stalowej



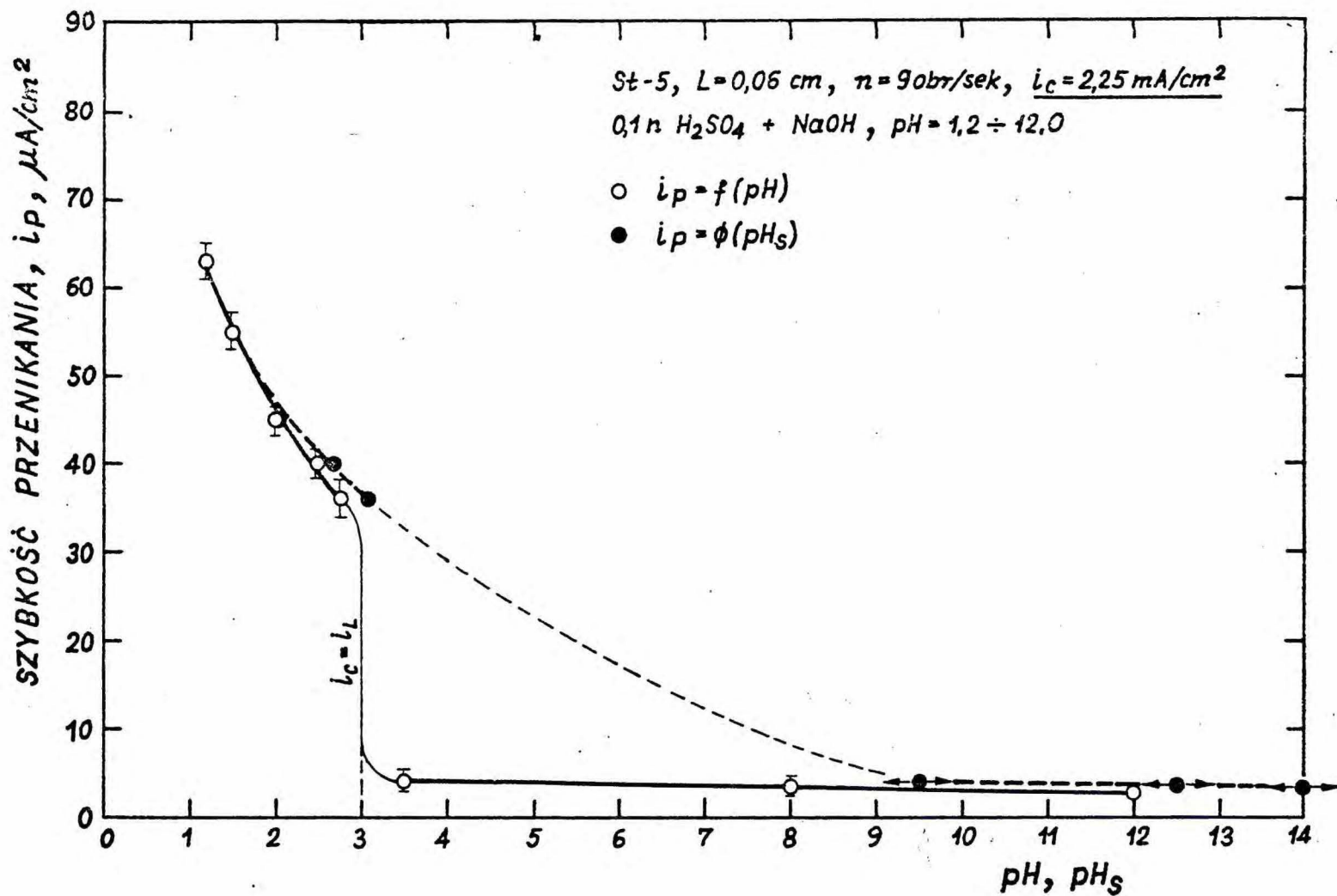
Rys. 67. Wpływ osadu elementarnego As, wytworzonego na powierzchni katody, na szybkość przenikania wodoru wydzielanego z roztworów o różnych pH, przy różnych gęstościach prądu katodowego



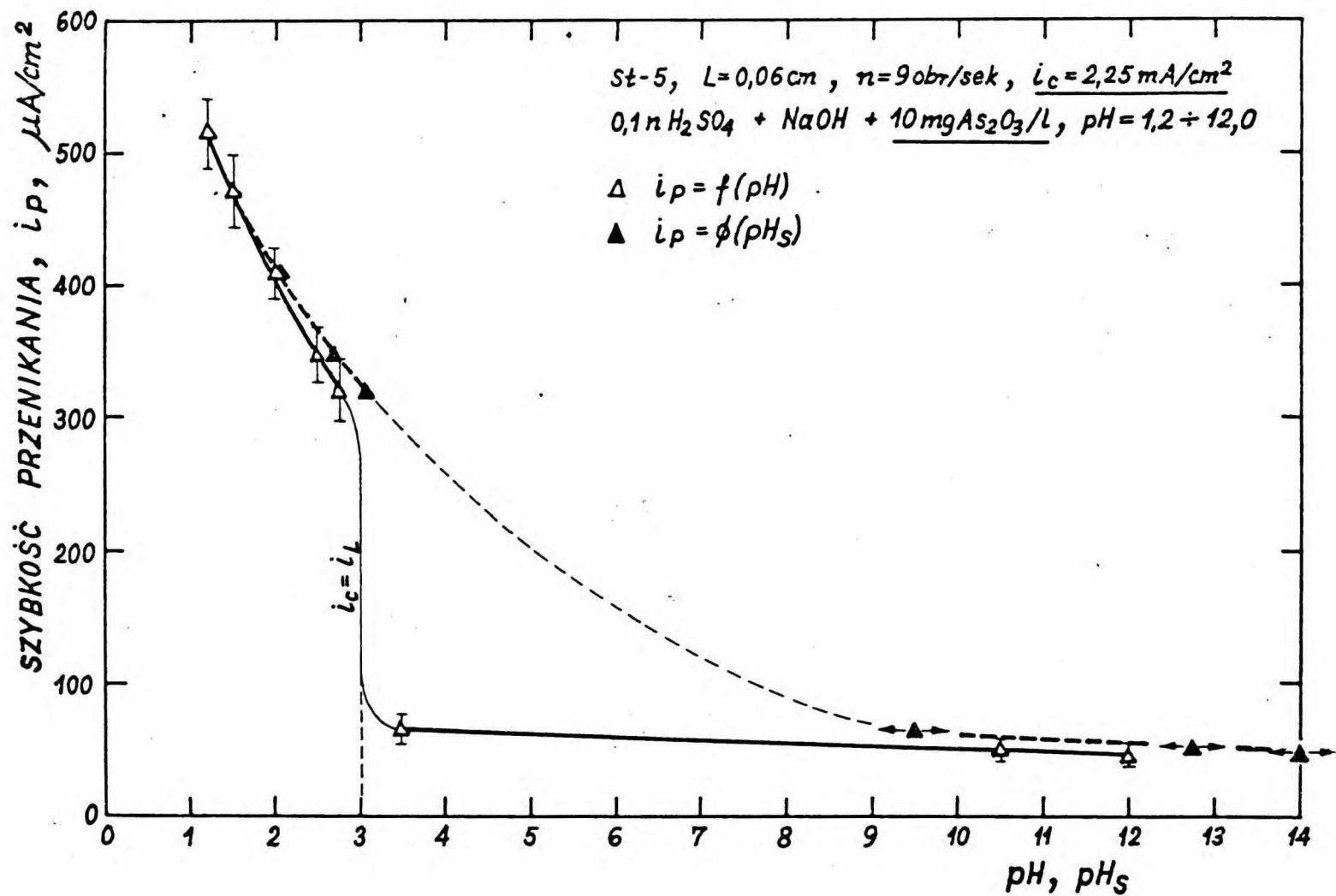
Rys. 68. Wpływ gazowego PH_3 i AsH_3 , przepuszczanych przez elektrolit poddawany elektrolizie, na szybkość przenikania wodoru



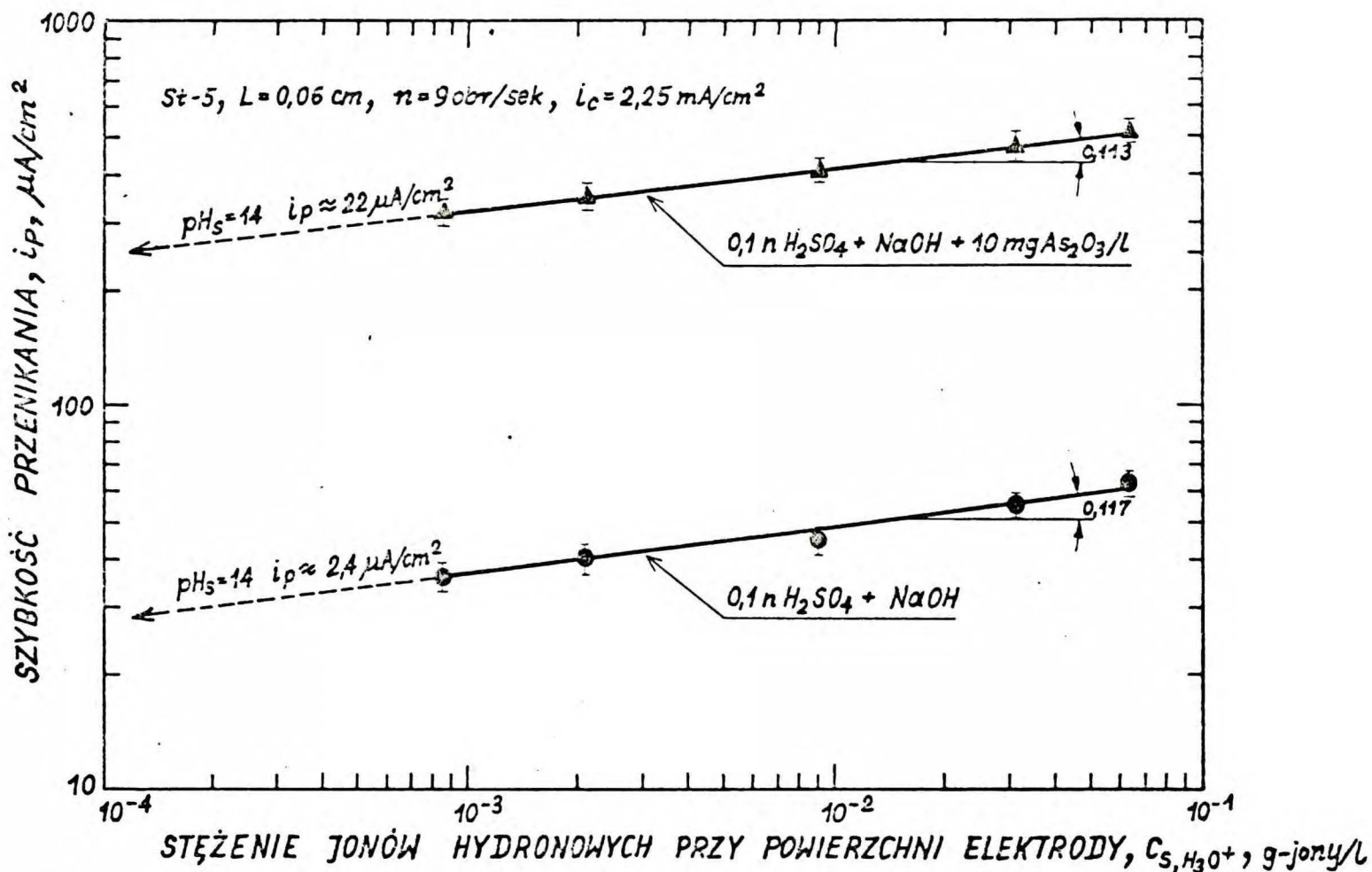
Rys. 69. Szybkość przenikania wodoru, wydzielanego w odpowiednich warunkach, jako funkcja siły wiązania wodoru odpowiedniego pierwiastka



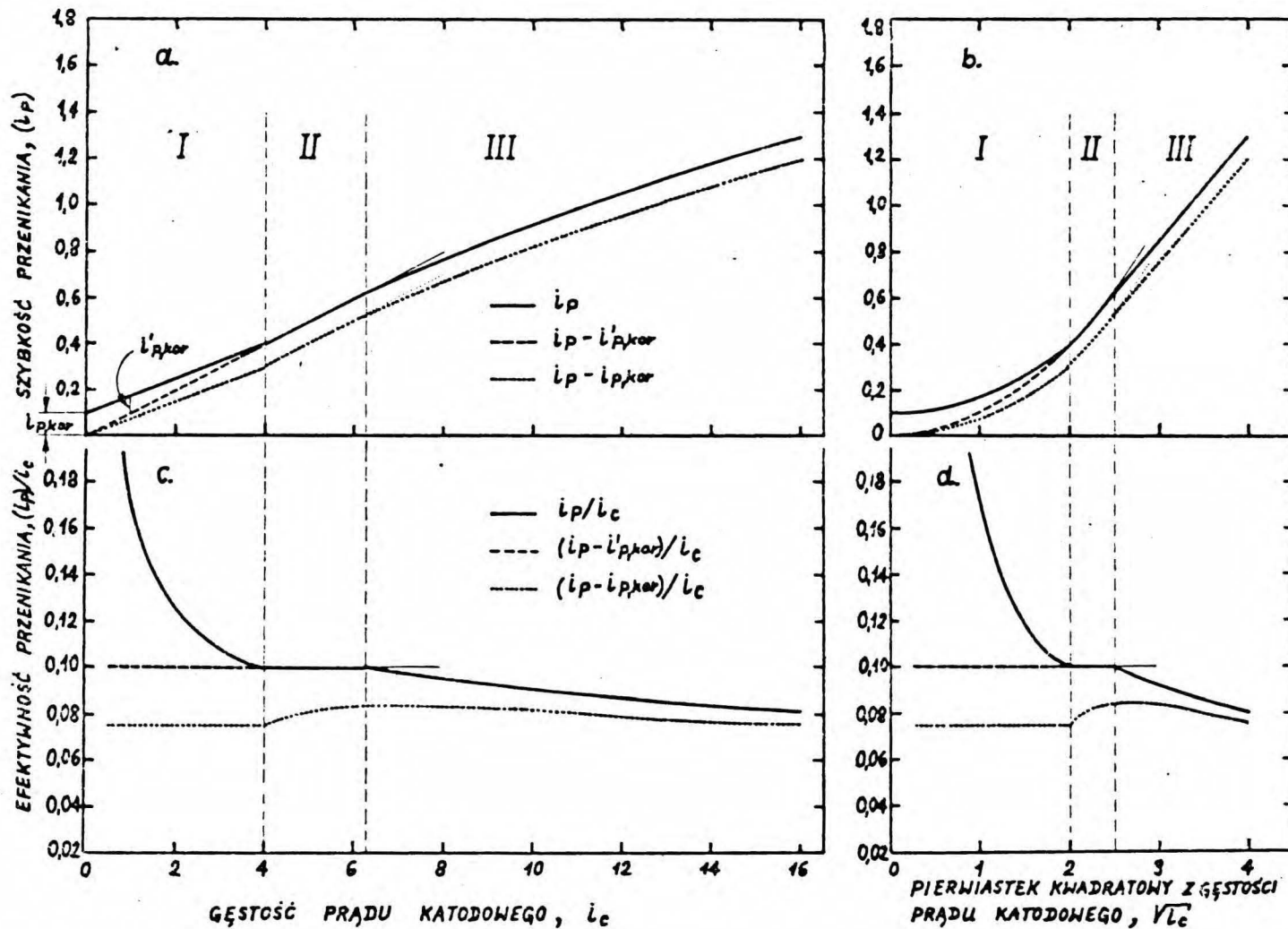
Rys. 70. Zależność szybkości przenikania wodoru od pH elektrolitu w jego głębi /pH/ oraz od pH elektrolitu przy powierzchni katody /pH_s/; elektrolit czysty



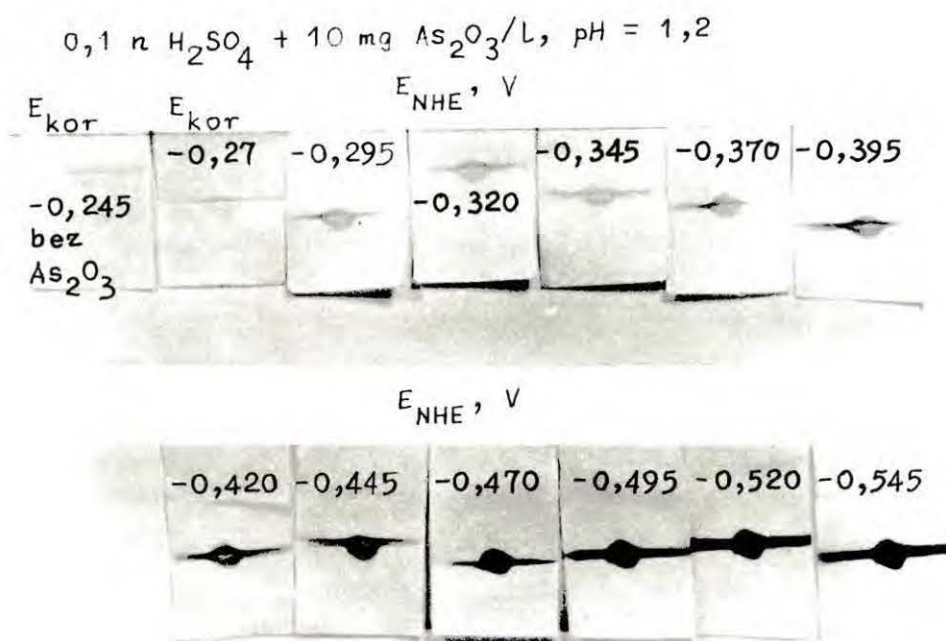
Rys. 71. Zależność szybkości przenikania wodoru od pH elektrolitu w jego głębi /pH/ oraz od pH elektrolitu przy powierzchni katody /pH_s/; elektrolit zawierał As₂O₃



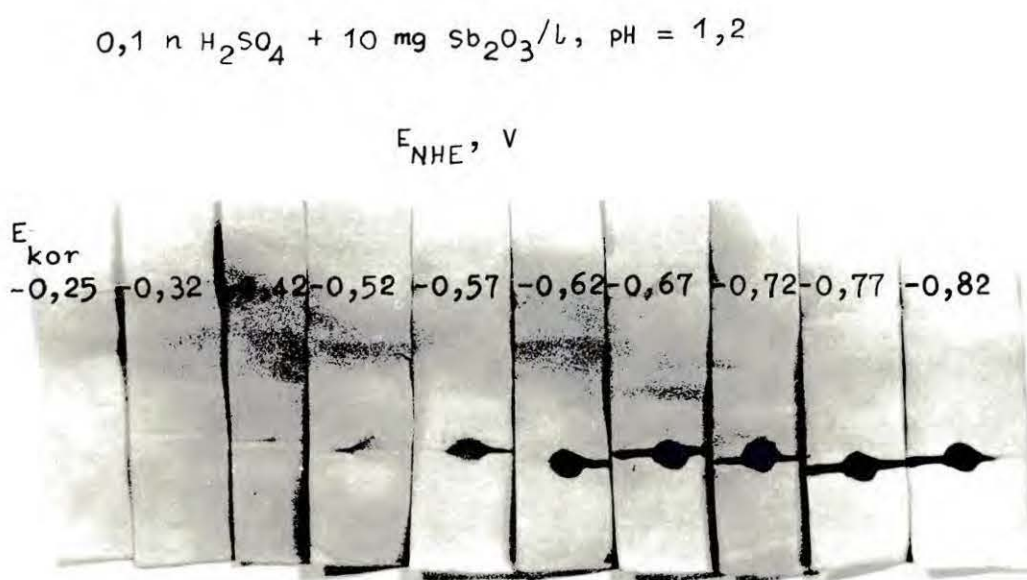
Rys. 72. Wpływ stężenia jonów H_3O^+ przy powierzchni katody na szybkość przenikania wodoru wydzielanego z elektrolitu czystego oraz zawierającego As_2O_3



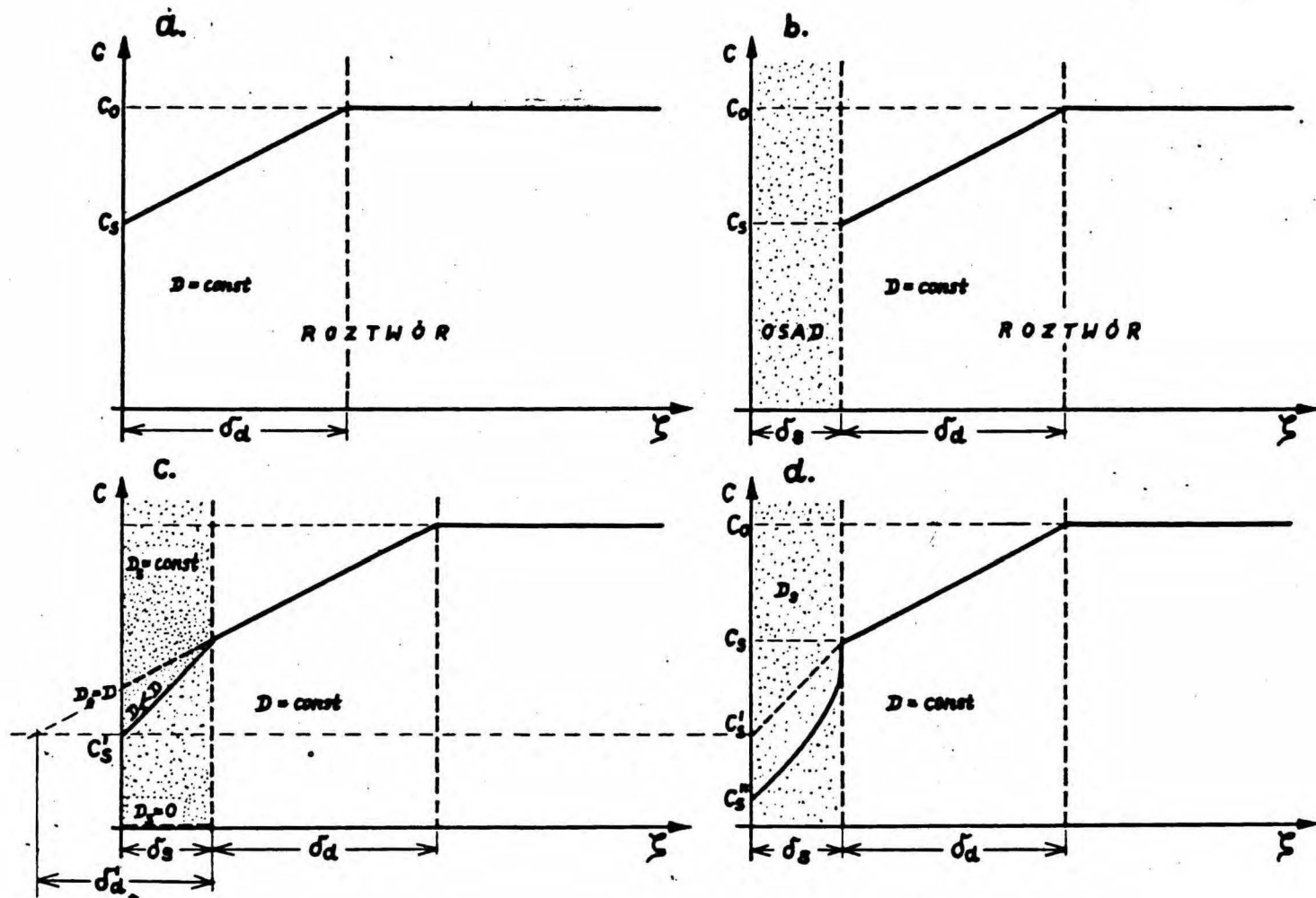
Rys. 73. Przebieg zależności efektywności przenikania, definiowanych w różny sposób, od gęstości prądu katodowego /c/ i od jej pierwiastka kwadratowego /d/ - jako wynik przyjętej zależności szybkości przenikania od gęstości prądu /a/ i od jej pierwiastka kwadratowego /b/



Rys. 74. Wpływ potencjału katody na szybkość wydzielania się gazowego AsH₃ podczas elektrolizy roztworu zawierającego dodatek As₂O₃; szybkość wydzielania AsH₃ jest proporcjonalna do stopnia zaczernienia plamki



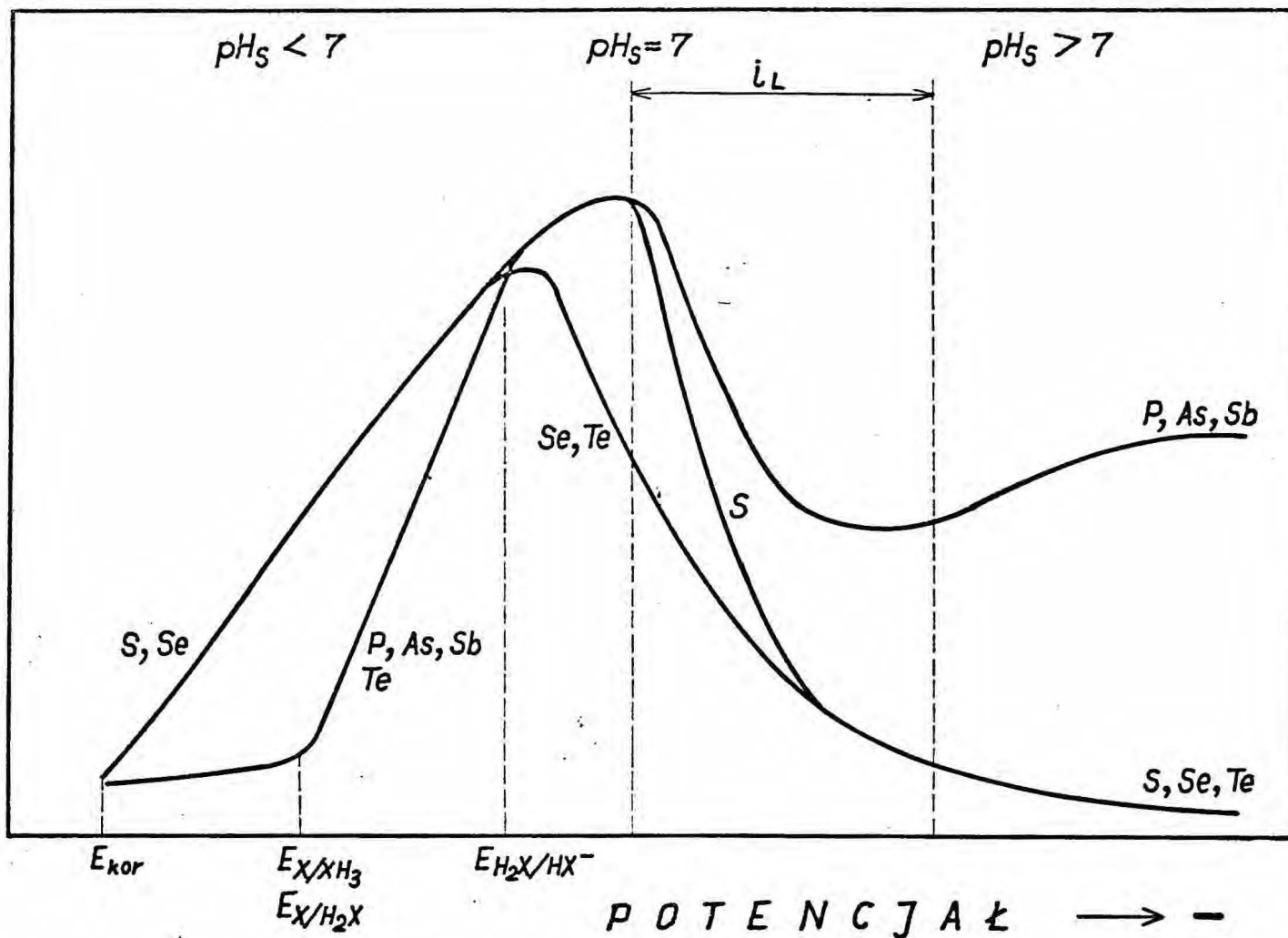
Rys. 75. Wpływ potencjału katody na szybkość wydzielania się gazowego SbH₃ podczas elektrolizy roztworu zawierającego dodatek Sb₂O₃; szybkość wydzielania SbH₃ jest proporcjonalna do stopnia zaczernienia plamki



Rys. 76. Wpływ warstwy porowatego osadu na powierzchni elektrody na stężenie jonów H_3O^+ przy powierzchni litego metalu elektrody podczas wydzielania wodoru w warunkach galwanostatycznych



SZYBKOŚĆ PRZENIKANIA



Rys. 77. Typowe kształty krzywych: szybkość przenikania wodoru-potencjał katody dla różnych promotorów

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.139/76



7000000012767