



POLSKA AKADEMIA NAUK
INSTYTUT CHEMII FIZYCZNEJ

Tadeusz Zakroczymski

WNIKANIE I TRANSPORT WODORU
W ŻELAZIE I JEGO STOPACH

Warszawa 1990

POLSKA AKADEMIA NAUK
INSTYTUT CHEMII FIZYCZNEJ

H-21-7
K-9-175

Tadeusz Zakroczyński

WNIKANIE I TRANSPORT WODORU
W ŻELAZIE I JEGO STOPACH

H.

Warszawa 1990

H N 120/

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.281/1990



70000000002126



B 281/90

WDN. Zam. 152/90 n. 120 egz.

Panu Profesorowi Michałowi Świątowskiemu

- mojemu Nauczycielowi

S P I S T R E S C I

1. WSTĘP	1
2. ZAKRES I CEL PRACY	4
3. PRZENIKANIE WODORU Z ELEKTROLITU PRZEZ METALOWĄ MEMBRANĘ .	5
3.1. Matematyczny opis procesu przenikania	7
3.1.1. Przenikanie ustalone	7
3.1.2. Przenikanie nieustalone	9
3.2. Analiza doświadczalnych krzywych przenikania	22
3.3. Zakłócone przenikanie wodoru	34
3.3.1. Zmienny współczynnik dyfuzji	34
3.3.2. Wpływ pułapkowania	35
3.3.3. Efekty powierzchniowe	39
4. BADANIA DOŚWIADCZALNE	43
4.1. Metodyka pomiarów	43
4.2. Pierwsze ładowanie membrany wodorem	44
4.2.1. Krzywe wzrostu szybkości przenikania	44
4.2.2. Wpływ gęstości prądu katodowego	48
4.3. Długotrwałe ładowanie wodorem	49
4.3.1. Stopniowy spadek i wzrost szybkości przenikania ..	51
4.3.2. Wpływ grubości membrany	56
4.3.3. Wpływ gęstości prądu katodowego	60
4.3.4. Całkowita desorpcja wodoru	61
4.3.5. Zmiany zachodzące na powierzchni katody	62
4.3.6. Zmiany zachodzące wewnątrz membrany	65
4.4. Wpływ mechanicznego odkształcania metalu na przenikanie wodoru	66
5. DYSKUSJA	71
5.1. Przenikanie wodoru przez świeże membrany	71
5.2. Aktywacja powierzchni katody	73
5.3. Model wnikania a sposób ładowania wodorem	78
5.4. Wpływ pokrycia Pd	79
5.5. Rola pułapek w procesie przenikania	82
5.6. Transport wodoru w odkształcanym metalu	86
6. STRESZCZENIE I WNIOSKI	88
S p i s s y m b o l i	91
L i t e r a t u r a	93
S u m m a r y a n d c o n c l u s i o n s	99

1. WSTĘP

Niszczenie metali spowodowane wodorem (kruchość wodorowa, korozja wodorowa) jest często spotykanym przypadkiem korozji. Wynika to z występowania różnorodnych źródeł wodoru oraz materiałów metalicznych podatnych na jego działanie. W celu opracowania skutecznych sposobów zapobiegania korozji wodorowej niezbędne jest poznanie natury oddziaływania wodoru na metale.

Oddziaływanie wodoru na metale jest zjawiskiem złożonym. Można jednak wydzielić dwie główne grupy najważniejszych zagadnień. Pierwsza obejmuje szeroko rozumiany proces wnikania wodoru do metalu z otaczającego go środowiska (faza gazowa, roztwór elektrolitu). Od przebiegu tego procesu zależy w głównej mierze ilość (stężenie) pochłoniętego wodoru, a więc i efekty jego szkodliwego działania. Druga grupa zagadnień dotyczy zachowania się wodoru we wnętrzu metalu. Do tej grupy należy między innymi transport wodoru w fazie metalicznej. Jest on szczególnie ważny, gdyż nie tylko wpływa na przebieg korozji wodorowej, lecz także odzwierciedla poniekąd jej skutki. Ze względów praktycznych najwięcej uwagi poświęca się oddziaływaniu wodoru pochodzącego z roztworów wodnych na żelazo i jego stopy. Wodór wydzielany na drodze elektrochemicznej jest najczęściej spotykanym źródłem wnikającego wodoru, zaś stopy żelaza dominują w technice.

Wnikanie wodoru zależy od wielu czynników charakteryzujących powierzchnię metalu jak i otaczający go roztwór. Tak więc z jednej strony ważną rolę odgrywa skład chemiczny oraz sposób obróbki cieplnej lub mechanicznej metalu. Z drugiej strony najważniejsze czynniki środowiskowe to potencjał elektrodowy, gęstość prądu wydzielania wodoru oraz skład roztworu (w tym zwłaszcza jego pH i obecność substancji przyspieszających lub hamujących wnikanie). Wpływowi tych różnorodnych czynników na intensywność wnikania wodoru do metali poświęcono wiele prac zarówno o charakterze poznawczym (wyjaśnienie mechanizmu wnikania) jak i praktycznym (zapobieganie wnikaniu). Ich wyniki są zebrane i omówione w kilku pracach monograficznych [1-6].

Powszechnie uważa się, że wnikanie wodoru zachodzi poprzez stadium jego adsorpcji na powierzchni metalu [7,8]:
$$MH_{ads} \rightarrow MH_{abs}$$
, gdzie MH_{ads} oznacza atom wodoru zaadsorbowany,

zaś MH_{abs} wodoru zaabsorbowany. W praktyce często się zdarza, że tak stopień pokrycia powierzchni metalu wodorem jak i sam proces przejścia wodoru do wnętrza metalu są determinowane przebiegiem procesów powierzchniowych. Przy tym działają bardzo złożone, wręcz niemożliwe do ilościowego ujęcia zjawiska adsorpcyjne, katalityczne itp. Ponadto warunki na granicy faz metal/roztwór mogą się zmieniać w czasie, czy to pod wpływem nawodorowywania, czy też korozji metalu. Z tych względów wnikanie wodoru do metalu może być bardzo skomplikowany i trudny do wyjaśnienia przebieg.

Nie mniej złożony może być także transport wodoru wewnątrz fazy metalicznej, głównie z powodu tzw. pułapkowania, czyli zatrzymywania wodoru przez różne defekty struktury metalu. Działają tu zarówno defekty istniejące pierwotnie i związane z rodzajem materiału, jak i te powstające pod wpływem wodoru w czasie nawodorowywania. W wyniku pułapkowania szybkość poruszania się wodoru, wyrażona tzw. efektywnym współczynnikiem dyfuzji, maleje [9-11]. Są jednak również sugestie, że niektóre pułapki mogą w pewnych warunkach ułatwiać przemieszczanie się wodoru w metalu. Odnosi się to zwłaszcza do poruszających się dyslokacji w odkształcanym plastycznie metalu, przenoszących wodór w postaci tzw. atmosfer Cottrell'a [12]. Mimo, że hipoteza ta została rozwinięta w teoretyczny model kruchości wodorowej [13,14] i potwierdzona pewnymi doświadczeniami [15-17], jest w sprzeczności z innymi badaniami [18-21].

Procesom wnikania i transportu wodoru poświęcono wiele prac. Jednak ze względu na skomplikowany charakter tych procesów, jak i ich wzajemne powiązania, trudno jest uwzględnić wszystkie czynniki wpływające w istotny sposób na obserwowane wyniki pomiarów. Tym można wytłumaczyć rozbieżności wyników doświadczalnych, ich różną interpretację, jak i omyłki spotykane w literaturze. Tak więc na przykład, doświadczalnie określone wartości współczynnika dyfuzji wodoru w żelazie w temperaturach zbliżonych do pokojowej różnią się między sobą znacznie, zależnie od metody pomiarowej, i są zarazem niższe od odpowiednich wartości wyznaczonych przez ekstrapolację danych wysokotemperaturowych [9,10,22]. Doświadczalne wartości współczynnika dyfuzji były określane głównie na podstawie pomiarów absorpcji, desorpcji lub przenikania wodoru przez próbki w kształcie membran. Ponieważ w tego rodzaju

pomiarach mierzony sygnał może odzwierciedlać nie tylko transport wodoru w metalu, lecz także kinetykę przechodzenia wodoru przez granicę faz metal/otoczenie, więc przyczyną zaniżonych wartości współczynnika dyfuzji mogło być zarówno pułapowanie wodoru przez defekty struktury, jak również procesy powierzchniowe.

Inny aspekt dotyczy obserwowanych czasami spadków szybkości przenikania wodoru przez membranę, pomimo utrzymywania pozornie tych samych warunków nawodorowywania. Z jednej strony zjawisko to można wytłumaczyć przekroczeniem pewnego, krytycznego stężenia wodoru rozpuszczonego w sieci metalu, dzięki czemu mogą powstawać i rozwijać się mikroszczeliny czy też mikropory wypełnione wodorem cząsteczkowym [23-25]. Zarodkowanie pęcherzy może być jednak w znacznym stopniu utrudnione, jak to ma miejsce w membranach z żelaza wysokiej czystości w stanie wyżarzonym [26,27], względnie w membranach przygotowanych w ten sposób, by strumień dyfundującego wodoru był skierowany wzdłuż warstw wtrąceń niemetalicznych [28]. W takich wypadkach ewentualny spadek szybkości przenikania jest raczej spowodowany zmianą warunków na granicy faz metal/otoczenie, wpływających na wnikanie wodoru. Mogą tu odgrywać rolę takie czynniki, jak na przykład zmniejszenie aktywności substancji przyspieszających wnikanie, wzrost pH roztworu przy powierzchni katody czy też jej blokowanie przez osad elementarnej postaci promotora (Sb, As, Se) [29,30].

Przykładem omyłki spowodowanej . przypuszczalnie nieuwzględnieniem efektu cieplnego, wywołanego prądem polaryzacji wejściowej strony membrany [20,21], na mierzony prąd jonizacji atomów wodoru wychodzących drugą stroną membrany, było rzekome doświadczalne potwierdzenie przyspieszania transportu wodoru w niklu przez dyslokacje [17].

2. ZAKRES I CEL PRACY

Niniejsza praca stanowi systematyczne opracowanie niektórych badań autora nad procesami wnikania i transportu wodoru do i przez żelazo i jego stopy podczas katodowej polaryzacji w wodnych elektrolitach. Celem tych badań było wytiśnienie pewnych obserwacji poczynionych przez autora, jak również wyjaśnienie przyczyn rozbieżności zanotowanych w literaturze na temat przenikania wodoru przez membrany żelazne i stalowe. Podano też uogólnienie spostrzeżeń i wniosków wynikających z tych badań.

W odniesieniu do wnikania wodoru rozpatrzono następujące aspekty tego procesu:

- aktywacja powierzchni katody dla wnikającego wodoru,
- wpływ rodzaju polaryzacji (stały prąd lub potencjał),
- wpływ pokrycia powierzchni palladem.

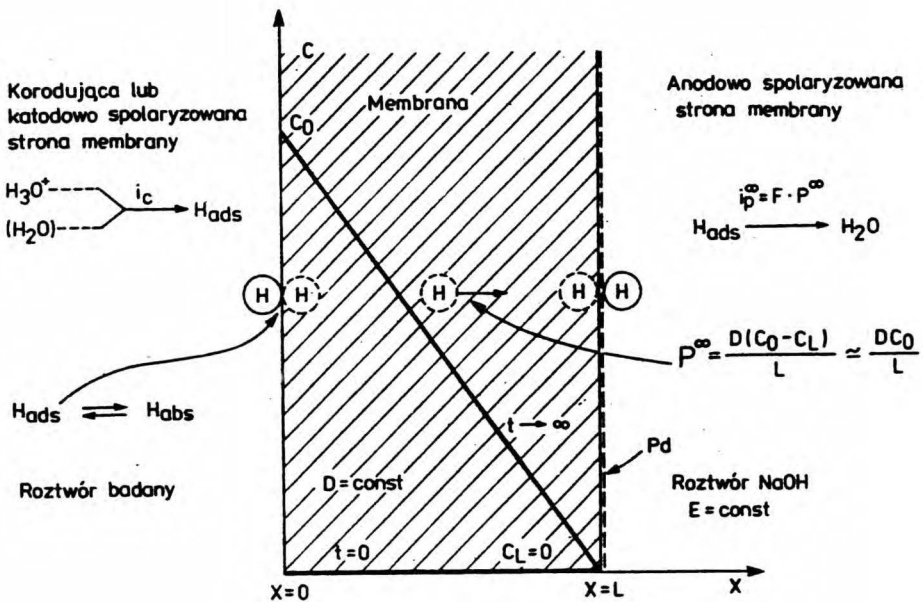
Natomiast w odniesieniu do transportu wodoru główną uwagę poświęcono następującym problemom:

- poprawne wyznaczenie współczynnika dyfuzji sieciowej,
- wpływ pułapowania wodoru,
- rzekomy transport wodoru przez dyslokacje.

Badania doświadczalne potwierdziły, że niejednokrotnie nie ma możliwości pełnej kontroli przebiegu omawianych procesów. Wobec tego tym większego znaczenia nabiera właściwe zaplanowanie doświadczeń i umiejętne stosowanie dostępnych metod pomiarowych. Większość informacji doświadczalnych uzyskano dzięki pomiarom szybkości przenikania wodoru przez cienkie membrany. Metoda ta, zresztą bardzo rozpowszechniona, również wymaga spełnienia określonych warunków oraz, co jest nie mniej ważne, właściwej interpretacji uzyskanych wyników. Wydaje się, że do tych spraw nie zawsze przywiązuje się należyta waga. Dlatego uznano za celowe poświęcić początkową część pracy analizie matematycznej procesu przenikania wodoru przez membranę. Na podstawie tej analizy zaproponowano prosty sposób określania modelu wnikania i desorpcji wodoru oraz jego współczynnika dyfuzji i stężenia w metalu.

3. PRZENIKANIE WODORU Z ELEKTROLITU PRZEZ METALOWĄ MEMBRANĘ

W metodzie będącej przedmiotem tej pracy jedna (wejściowa) strona metalowej membrany jest w kontakcie ze źródłem wodoru, mianowicie z wodnym roztworem elektrolitu, z którego wydziela się wodór, bądź to w wyniku samorzutnej korozji z depolaryzacją wodorową, bądź też w wyniku katodowej polaryzacji wymuszonej za pomocą zewnętrznego źródła prądu (Rys. 3.1)*). Zwykle większość wydzielającego się wodoru uchodzi na zewnątrz roztworu, jednak pewna jego część może wnikać do membrany, migrować w jej wnętrzu i wychodzić jej drugą (wyjściową) stroną.



Rys. 3.1. Schemat ilustrujący przenikanie wodoru przez membranę (stan ustalony).

*) Spis stosowanych symboli podano na str. 91.

Przenikanie wodoru można więc traktować jako proces składający się z trzech zasadniczych stadiów:

- 1) wnikania wodoru do membrany,
- 2) przejścia (transportu) wodoru przez membranę,
- 3) wychodzenia wodoru z membrany.

W warunkach stałego przepływu wodoru przez membranę szybkości wszystkich stadiów są jednakowe i równe szybkości stadium najwolniejszego. Stosując zatem metodę przenikania do badania któregośkolwiek z wymienionych stadiów należałoby zapewnić takie warunki, w których pozostałe stadia biegiłyby znacznie szybciej niż stadium badane.

W celu przyspieszenia wychodzenia wodoru z membrany, które zwykle nie stanowi celu badań, dawniej stosowano technikę desorpcji próżniowej. Począwszy od lat 80-tych stosuje się powszechnie technikę elektrochemiczną, zaproponowaną przez Devanathana i Stachurskiego [31], polegająca na elektrochemicznej jonizacji (utlenieniu) wychodzącego wodoru przy stałym, dostatecznie wysokim potencjale elektrodowym wyjściowej strony membrany w roztworze alkalicznym (Rys. 3.1). Mierzone natężenie prądu anodowego jest miarą szybkości przenikania. W wypadku membran żelaznych (stalowych) powierzchnię wyjściową pokrywa się uprzednio cienką warstwą palladu. Ma to na celu, po pierwsze, uniemożliwienie reakcji metalu z roztworem (anodowej pasywacji), z czym wiązałyby się dodatkowy przepływ prądu - a więc pozorne zwiększenie szybkości przenikania. Po drugie, chodzi o przyspieszenie elektrochemicznej jonizacji atomów wodoru i tym samym o uniemożliwienie ich desorpcji na drodze chemicznej - czemu odpowiadałoby pozorne zmniejszenie szybkości przenikania. Elektrochemiczny sposób pomiaru jest nie tylko wygodny ale i nadzwyczaj dokładny. Zmianom gęstości prądu $1 \times 10^{-3} \text{ A/m}^2$, które można łatwo zmierzyć, odpowiadają zmiany strumienia przenikającego wodoru $1,04 \times 10^{-8} \text{ mol H/m}^2 \text{ s}$.

Przejście wodoru przez membranę można przyspieszyć stosując, zależnie od rodzaju metalu (ściślej od współczynnika dyfuzji wodoru), dostatecznie cienką membranę. Taka sytuacja byłaby korzystna przy badaniu procesu wnikania, gdyż jakiegokolwiek jego zmiany powodowałyby natychmiastową zmianę mierzonej szybkości przenikania. Zwykle jednak stosuje się membrany o takich

grubościach, dla których szybkość przenikania zależy zarówno od przebiegu wnikania jak i transportu wodoru w membranie. Z jednej strony jest to cenne, gdyż umożliwia wykorzystanie jednej metody pomiarowej do badania tych dwóch różnych procesów. Z drugiej zaś stanowi wadę, gdyż uzyskane wyniki mogą być niejednoznaczne.

3.1. Matematyczny opis procesu przenikania

Jeśli grubość L membrany jest stosunkowo mała w porównaniu z jej pozostałymi wymiarami i transport wodoru we wnętrzu membrany odbywa się przez dyfuzję w kierunku prostopadłym do płaszczyzny membrany, wówczas do opisu przenikania można wykorzystać równanie dyfuzji jednokierunkowej

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad /3.1/$$

gdzie: C - stężenie wodoru w dowolnym miejscu i czasie, mol H/m^3 ;

D - współczynnik dyfuzji wodoru, m^2/s ;

X - odległość, m;

t - czas, s.

Rozwiązanie tego równania jest możliwe przy założeniu określonych warunków brzegowych. Metody rozwiązywania są opisane w fundamentalnych pracach Barrera [32] i Cranka [33], jak również w książce Carslawa i Jeagera [34] traktującej o przewodzeniu ciepła. Poniżej przedstawiono rozwiązania niektórych prostych przypadków, które mogą być zrealizowane w praktyce. Zakłada się spełnienie następujących warunków głównych:

$$L = \text{const} \quad /3.2/$$

$$D = \text{const} \quad /3.3/$$

$$C = 0 \text{ dla } X = L \text{ i dla każdego } t \text{ (} C_L = 0 \text{)} \quad /3.4/$$

Inne warunki brzegowe odnoszą się do konkretnych przypadków przenikania i zostaną podane przy ich omawianiu.

3.1.1. Przenikanie ustalone

W stanie ustalonym $\partial C / \partial t = 0$, więc równanie /3.1/ upraszcza

się do postaci

$$D \frac{\delta C^2}{\delta X^2} = 0 \quad /3.5/$$

Jeśli stężenie wodoru w membranie tuż pod jej powierzchnią wejściową jest stałe (Rys. 3.1), tzn.

$$C = C_0 \quad \text{dla } X = 0 \quad \text{i dla każdego } t \quad /3.6/$$

wówczas szybkość przenikania, tzn ilość wodoru przechodząca w jednostkowym czasie przez jednostkowy przekrój membrany, wyraża wzór

$$P^\infty = \frac{DC_0}{L} \quad /3.7/$$

Stosując technikę elektrochemiczną wygodniej jest wyrażać szybkość przenikania w jednostkach gęstości prądu, oznaczając ją symbolem i_p

$$i_p^\infty = zFP^\infty = \frac{zFDC_0}{L} \quad /3.8/$$

gdzie liczba jonowa $z = 1$, F - stała Faradaya.

Rozkład stężenia wodoru w membranie opisuje równanie

$$C = C_0 \left(1 - \frac{X}{L}\right) \quad /3.9/$$

Podczas gdy współczynnik dyfuzji D charakteryzuje transport wodoru w metalu, stężenie C_0 związane jest z wnikaniem. Gdyby w czasie pomiaru warunki nawodorowywania i/lub transportu zmieniły się, wówczas zmieniłaby się odpowiednio także szybkość przenikania. Jeśli przy tym zachodziłaby pewność co do stałości D , wówczas zmiany i_p^∞ można by interpretować jako zmiany szybkości wnikania wodoru. Odwrotnie, jeśli stężenie C_0 można by uważać za stałe, wówczas zmiany i_p^∞ wskazywałyby na zmianę D . Zwykle jednak obydwie wielkości C_0 i D są nieznane, jak również nie ma pewności co do ich stałości. Dlatego przydatność równań /3.7/ i /3.8/ jest

ograniczona.

3.1.2. Przenikanie nieustalone

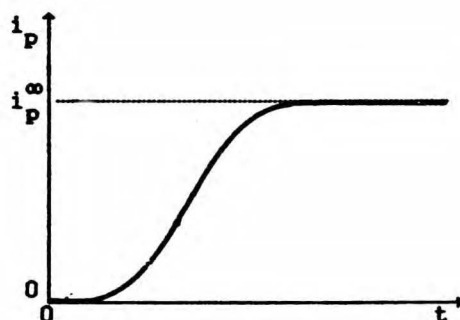
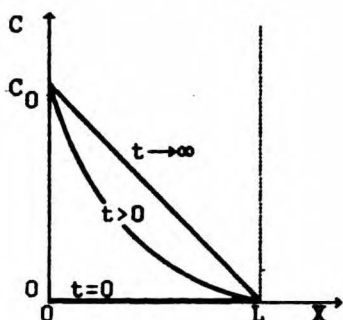
A. Wzrost szybkości przenikania

Przypadek A.1. W tym najczęściej rozpatrywanym przypadku, po doprowadzeniu wodoru do jednej strony odgazowanej membrany, jego stężenie pod powierzchnią wejściową gwałtownie wzrasta do pewnej wartości i dalej pozostaje niezmiennie. Wyrażają to następujące warunki brzegowe:

$$C = 0 \text{ dla } 0 < X < L, \quad t = 0 \quad /3.10/$$

$$C = C_0 \text{ dla } X = 0, \quad t > 0 \quad /3.11/$$

Zmiany gradientu stężenia i szybkości przenikania ilustrują poniższe schematy:



Po scałkowaniu równania /3.1/ otrzymuje się następujące wyrażenie określające stężenie wodoru w dowolnym miejscu i w dowolnym czasie:

$$C = C_0 \left\{ 1 - \frac{X}{L} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{1}{n} \sin \frac{n\pi X}{L} \exp \left\{ -n^2 \pi^2 \tau \right\} \right] \right\} \quad /3.12/$$

gdzie tzw. czas zredukowany $\tau = Dt/L^2$ jest parametrem bezwymiarowym.

Szybkość przenikania jest równa szybkości, z jaką wodór opuszcza membranę jej stroną wyjściową

$$i_p = -FD(\delta C/\delta X)_{X=L} \quad /3.13/$$

Po zróżniczkowaniu równania /3.12/ i wstawieniu wyniku do równania /3.13/ otrzymuje się następującą zależność:

$$\frac{i_p}{i_p^\infty} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left[-n^2 \pi^2 \tau \right] \quad /3.14/$$

McBreen i inni [35] podali inne, równoważne rozwiązanie tego przypadku

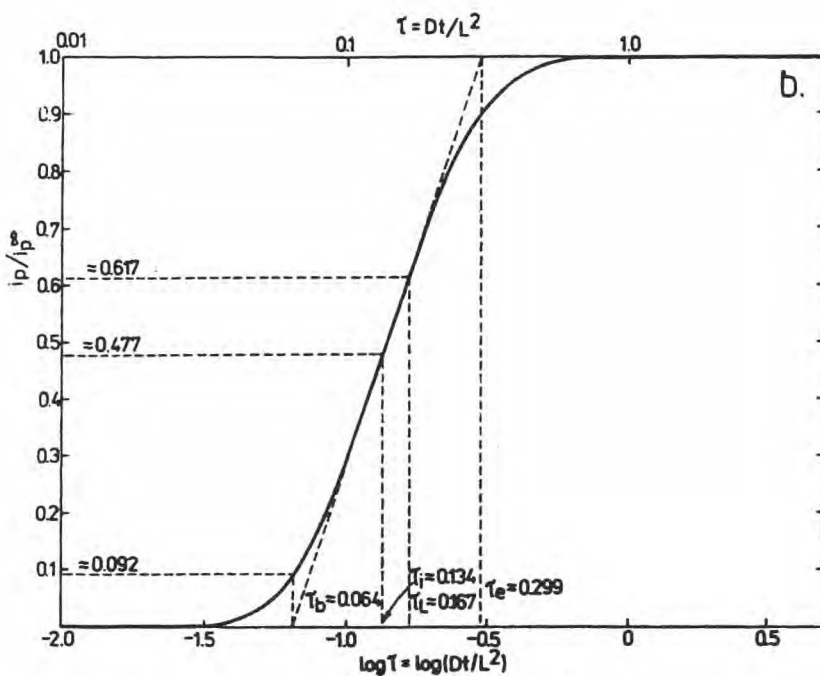
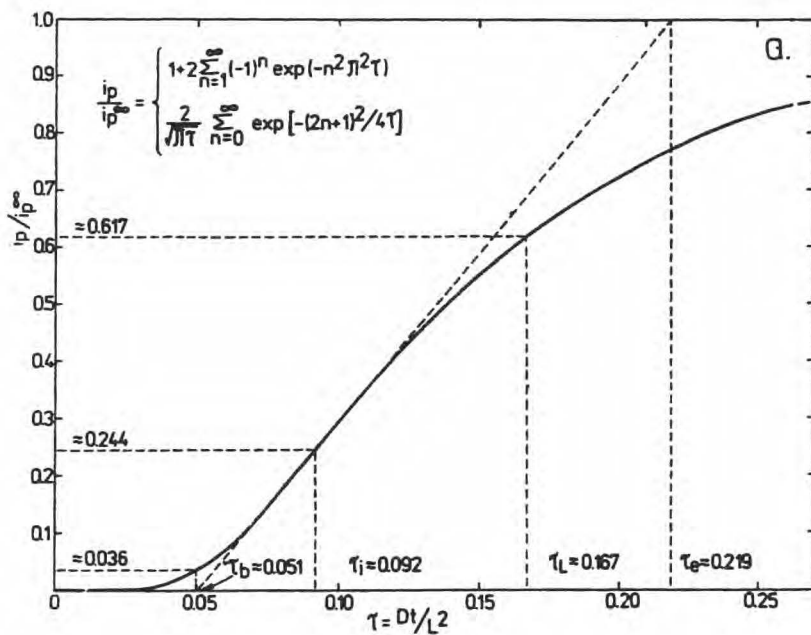
$$\frac{i_p}{i_p^\infty} = \frac{2}{(\pi\tau)^{1/2}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{(2n+1)^2}{4\tau} \right] \quad /3.15/$$

Równania /3.14/ i /3.15/ opisują tzw. znormalizowaną (zredukowaną) krzywą wzrostu szybkości przenikania. Jej przebieg przedstawiono na Rys. 3.2a. Zaznaczono na nim wartości parametru τ i odpowiadające im wartości względnej szybkości przenikania (i_p/i_p^∞) określające następujące punkty charakterystyczne:

- punkt przegięcia krzywej o odciętej τ_i ;
- punkt przecięcia z osią τ prostej stycznej do krzywej przenikania w jej punkcie przegięcia, wyznaczający tzw. czas przebiccia τ_b ;
- punkt przecięcia tejże prostej z prostą $(i_p/i_p^\infty) = 1$, wyznaczający czas τ_e ;
- punkt o odciętej $\tau_L = 1/8 \cong 0,125$.

Czas zredukowany τ_L odpowiada tzw. czasowi opóźnienia t_L , związanemu z technikami pomiarowymi pozwalającymi określać nie szybkość przenikania, lecz ilość wodoru przenikniętego przez membranę. Po osiągnięciu stanu ustalonego ilość przenikniętego wodoru jest liniową funkcją czasu, której wartość zerowa określa właśnie czas opóźnienia

$$t_L = \frac{L^2}{8D} \quad /3.16/$$



Rys. 3.2. Znormalizowane krzywe wzrostu szybkości przenikania, przypadki A.1 i A.2; a - liniowa, b - logarytmiczna skala τ .

z którego można obliczyć D . Metoda czasu opóźnienia, podana po raz pierwszy przez Daynesa [36] i następnie przez Barrera [37], była i jest często stosowanym sposobem wyznaczania współczynnika dyfuzji wodoru w metalach.

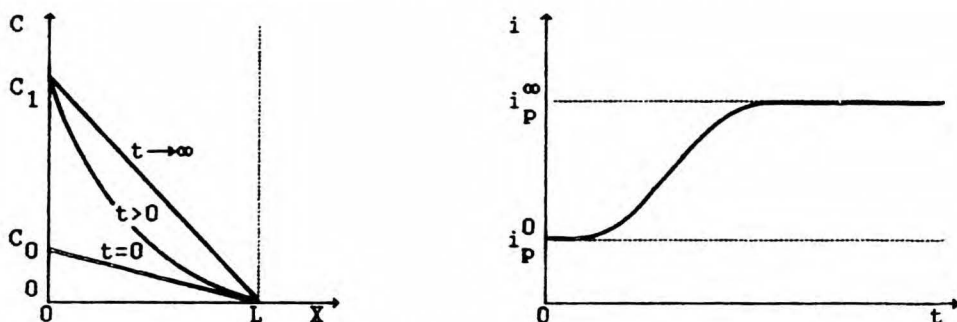
Należy zauważyć, że wartości współrzędnych punktów charakterystycznych związanych z kształtem krzywej, a więc punktów odpowiadających τ_b , τ_i i τ_e , zależą od skali τ (liniowa lub logarytmiczna) - Rys. 3.2b Nie dotyczy to innych punktów krzywej, w tym punktu odpowiadającemu τ_L , dla których określonej wartości τ odpowiada, niezależnie od rodzaju osi odciętych, określona wartość (i_p/i_p^∞) .

Przypadek A.2. W stanie początkowym wodor przenika przez membranę ze stałą szybkością i_p^0 i w wyniku zmiany warunków nawodorowywania szybkość przenikania wzrasta do nowej wartości i_p^∞ . Oto warunki brzegowe

$$C = C_0 \left(1 - \frac{X}{L}\right) \quad \text{dla } 0 < X < L, \quad t = 0 \quad /3.17/$$

$$C = C_1 \quad \text{dla } X = 0, \quad t > 0 \quad /3.18/$$

i schematyczne zmiany stężenia i szybkości przenikania



Krzywą wzrostu szybkości przenikania opisują równania

$$\frac{i_p - i_p^0}{i_p^\infty - i_p^0} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp[-n^2 \pi^2 \tau] \quad /3.19/$$

i równoważne mu

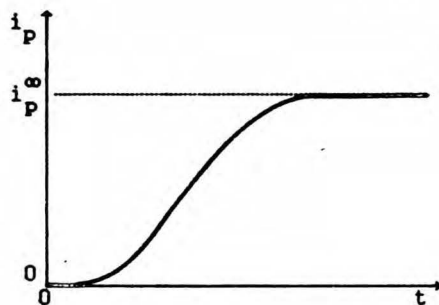
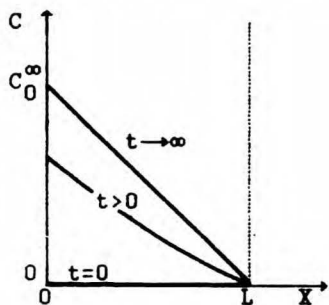
$$\frac{i_p - i_p^0}{i_p^\infty - i_p^0} = \frac{2}{(\pi\tau)^{1/2}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2}{4\tau}\right] \quad /3.20/$$

Wykresy tych równań są więc takie same jak wykresy równań /3.14/ i /3.15/ - Rys. 3.2a i 3.2b.

Dwa następne przypadki charakteryzują się tym, że zamiast warunków /3.11/ lub /3.18/, wyrażających stałość stężenia wodoru przy powierzchni wejściowej, spełnione są warunki wyrażające stałość strumienia wnikającego wodoru.

Przypadek A.3. Początkowo membrana nie zawiera wodoru (warunek /3.10/). Po doprowadzeniu wodoru do powierzchni wejściowej membrany wnika do niej stały strumień wodoru

$$j = j_0 = \frac{DC_0^\infty}{L} \quad \text{dla } X = 0, \quad t > 0 \quad /3.21/$$



Stężenie wodoru jest następującą funkcją czasu zredukowanego i odległości od powierzchni wejściowej [34,38]:

$$C = C_0^\infty \left(1 - \frac{X}{L}\right) - \frac{8C_0^\infty}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2} \sin \frac{2n+1}{2L} \pi(L-X) \cdot \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 \tau}{4}\right] \quad /3.22/$$

Stężenie wodoru w membranie przy powierzchni wejściowej zmienia się od $C = 0$ dla $t = 0$ do $C = C_0^\infty$ dla $t \rightarrow \infty$.

Znormalizowaną krzywą szybkości przenikania opisują równania

$$\frac{i_p}{i_p^\infty} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 \tau}{4}\right] \quad /3.23/$$

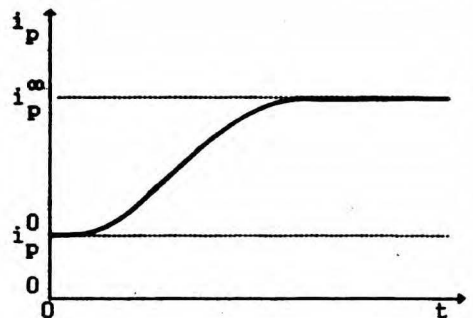
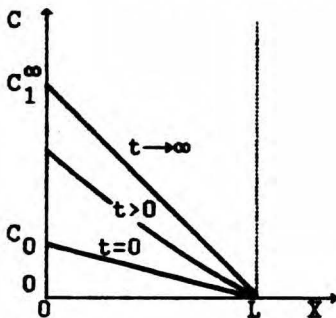
i równoważne mu

$$\frac{i_p}{i_p^\infty} = 2 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \frac{2n+1}{2\tau^{1/2}} \quad /3.24/$$

których wykresy przedstawiono na Rys. 3.3a i 3.3b.

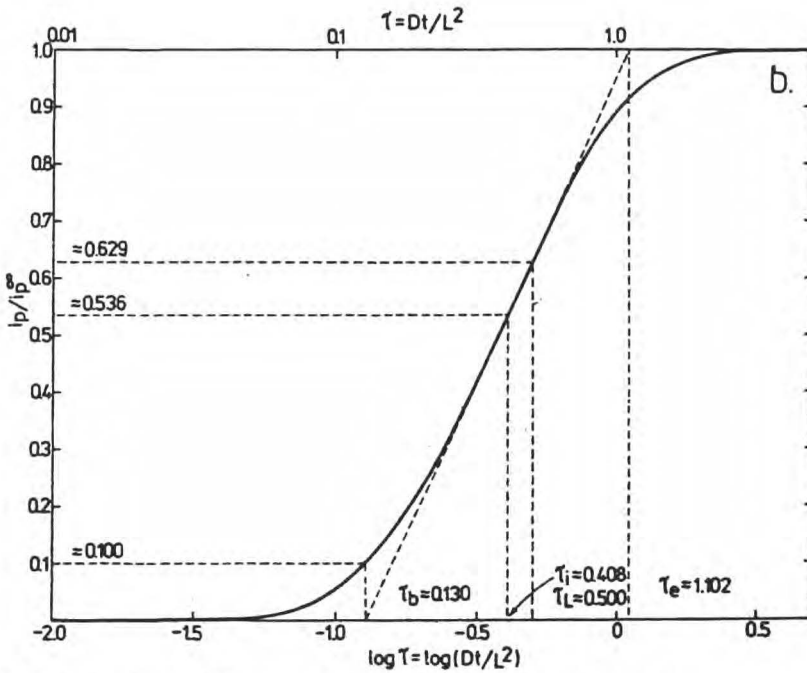
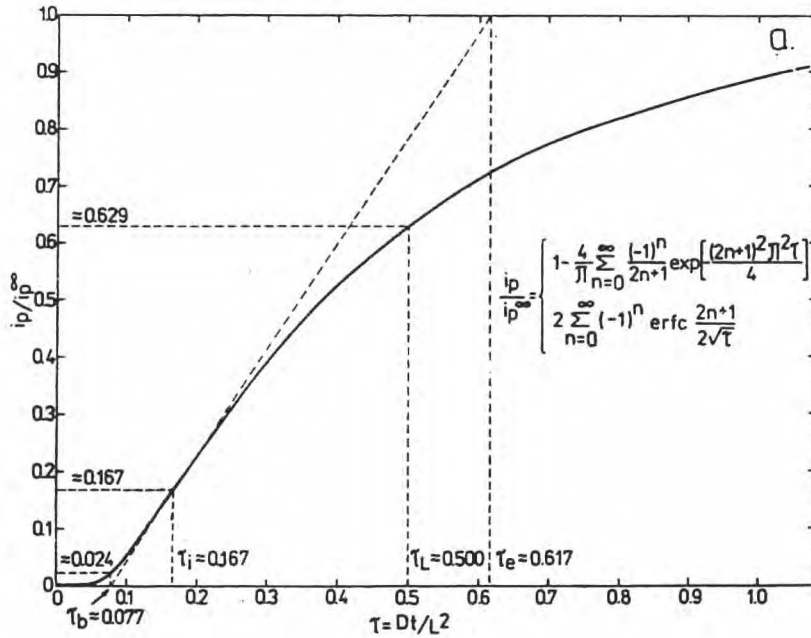
Przypadek A.4. Początkowo przenika przez membranę stały strumień wodoru $j_0 = i_p^0$; spełniony jest warunek /3.17/. W odpowiedzi na zmianę warunków nawodorowywania strumień wnikającego wodoru wzrasta gwałtownie do nowej wartości

$$j = j_1 = \frac{DC_1^\infty}{L} \quad \text{dla } X = 0, \quad t > 0 \quad /3.25/$$



Znormalizowaną krzywą wzrostu szybkości przenikania opisują równania

$$\frac{i_p - i_p^0}{i_p^\infty - i_p^0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 \tau}{4}\right] \quad /3.26/$$



Rys. 3.3. Znormalizowane krzywe wzrostu szybkości przenikania, przypadek A.3 i A.4; a - liniowa, b - logarytmiczna skala τ .

lub

$$\frac{i_p - i_p^0}{i_p^\infty - i_p^0} = 2 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \frac{2n+1}{2\tau^{1/2}} \quad /3.27/$$

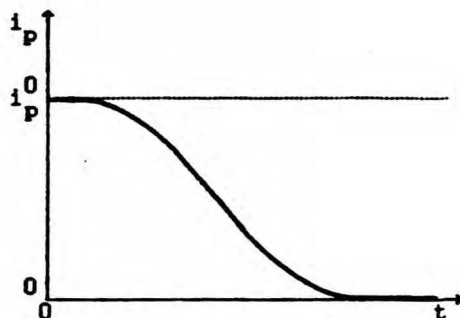
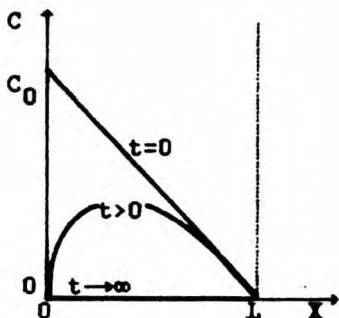
Wykresy ostatnich równań są takie same jak równań /3.23/ i /3.24/
- Rys. 3.3a i 3.3b.

B. Spadek szybkości przenikania (desorpcja)

Początkowo przez membranę przenika stały strumień wodoru i_p^0 i spełniony jest warunek /3.17/. W pewnym momencie doprowadzanie wodoru do wejściowej strony membrany zostaje wstrzymane lub zmniejszone i w wyniku tego mierzona szybkość przenikania maleje. Można wyróżnić cztery przypadki. W dwóch pierwszych przyjmuje się, że zarówno strona wyjściowa jak i pierwotna strona wejściowa są doskonale przepuszczalne dla wodoru wychodzącego z membrany.

Przypadek B.1. Ten najczęściej badany przypadek dotyczy całkowitej desorpcji wodoru z membrany jej dwiema stronami. Spełniony jest warunek

$$C = 0 \text{ dla } X = 0, t > 0 \quad /3.28/$$



Rozwiązanie równania /3.1/ prowadzi do zależności

$$\frac{i_p}{i_p^0} = -2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left[-n^2 \pi^2 \tau \right] \quad /3.29/$$

lub [35]

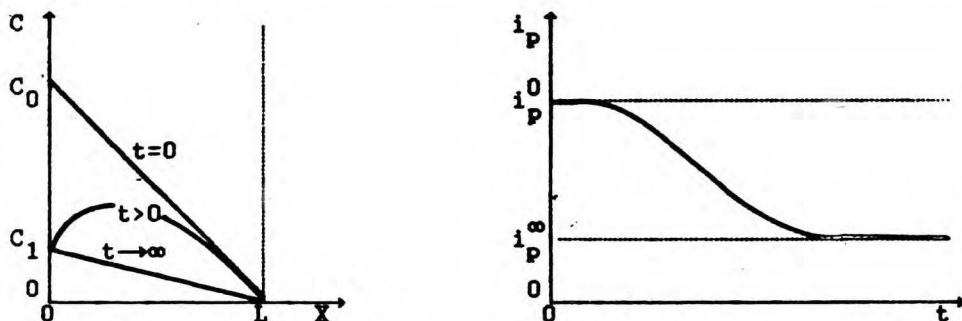
$$\frac{i_p}{i_0} = 1 - \frac{2}{(\pi\tau)^{1/2}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2}{4\tau}\right] \quad /3.30/$$

Wykresy znormalizowanych krzywych spadku szybkości przenikania wyrażonych powyższymi równaniami, wraz z punktami charakterystycznymi, przedstawiono na Rys 3.4a i 3.4b (logarytmiczna skala τ).

Nanis i Namboodhiri [39] wykazali, że w tym wypadku wyjściową stroną membrany ($X = L$) powinno wychodzić $1/3$, zaś stroną wejściową ($X = 0$) $2/3$ całkowitej ilości wodoru obecnego w membranie przed desorpcją.

Przypadek B.2. W wyniku zmiany warunków nawodorowywania stężenie wodoru przy powierzchni wejściowej spada nagle do wartości $C_1 < C_0$.

$$C = C_1 \text{ dla } X = 0, t > 0 \quad /3.31/$$



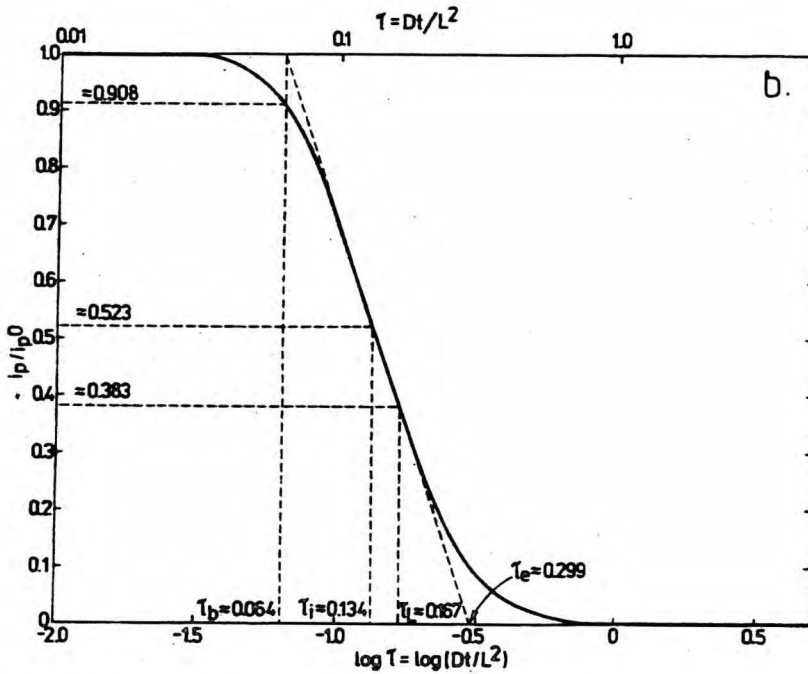
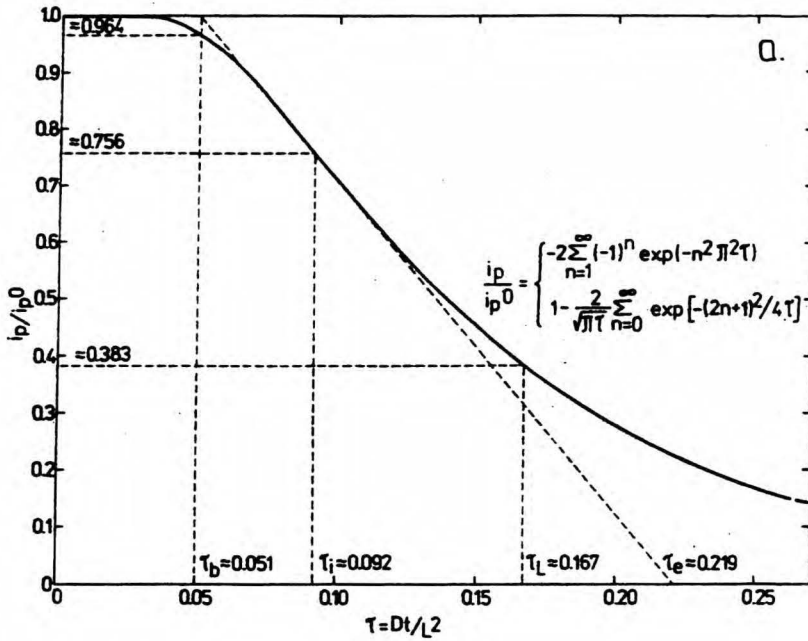
Równania znormalizowanych krzywych spadku

$$\frac{i_p - i_p^\infty}{i_0 - i_p^\infty} = -2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left[-n^2 \pi^2 \tau\right] \quad /3.32/$$

i

$$\frac{i_p - i_p^\infty}{i_0 - i_p^\infty} = 1 - \frac{2}{(\pi\tau)^{1/2}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2}{4\tau}\right] \quad /3.33/$$





Rys. 3.4. Znormalizowane krzywe spadku szybkości przenikania; przypadek B.1 i B.2; a - liniowa, b - logarytmiczna skala τ .

Ich wykresy odpowiadają wykresom równań /3.29/ i /3.30/ przedstawionych na Rys. 3.4a i 3.4b.

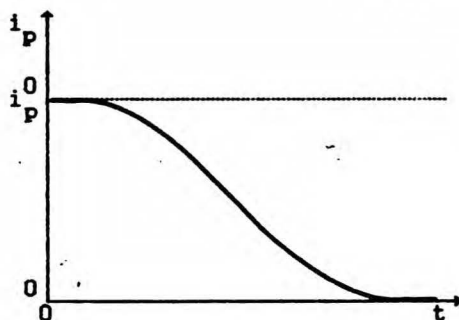
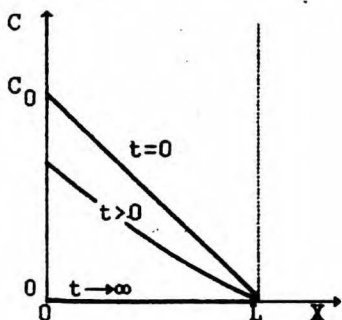
Przez analogię do przypadku B.1 można sądzić, że strona wyjściowa uchodzi tylko 1/3 całkowitej ilości wodoru zdesorbowanego z membrany do chwili ustalenia się nowego przepływu.

Dwa następne przypadki mają miejsce, gdy strona wejściowa membrany ($X = 0$) jest nieprzepuszczalna dla wychodzącego wodoru i wobec tego może on uchodzić z membrany tylko jej stroną wyjściową ($X = L$). Zatem oprócz warunku /3.17/ dochodzi warunek

$$\delta C / \delta X = 0 \text{ dla } X = 0, t > 0 \quad /3.34/$$

Przypadek B.3. Desorpcja całkowita; strumień wnikającego wodoru spada nagle z $j^0 = i_p^0$ do zera.

$$j = 0 \text{ dla } X = 0, t > 0 \quad /3.35/$$

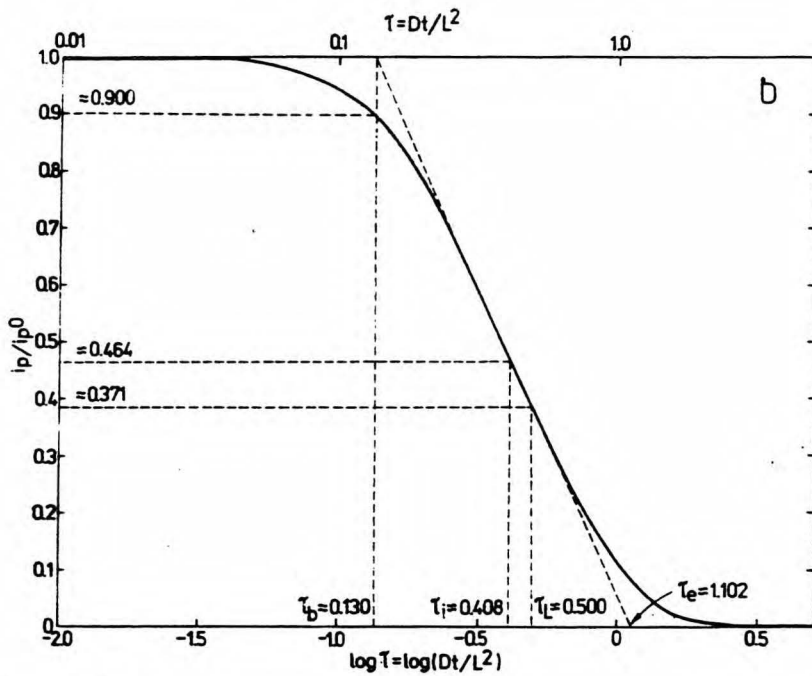
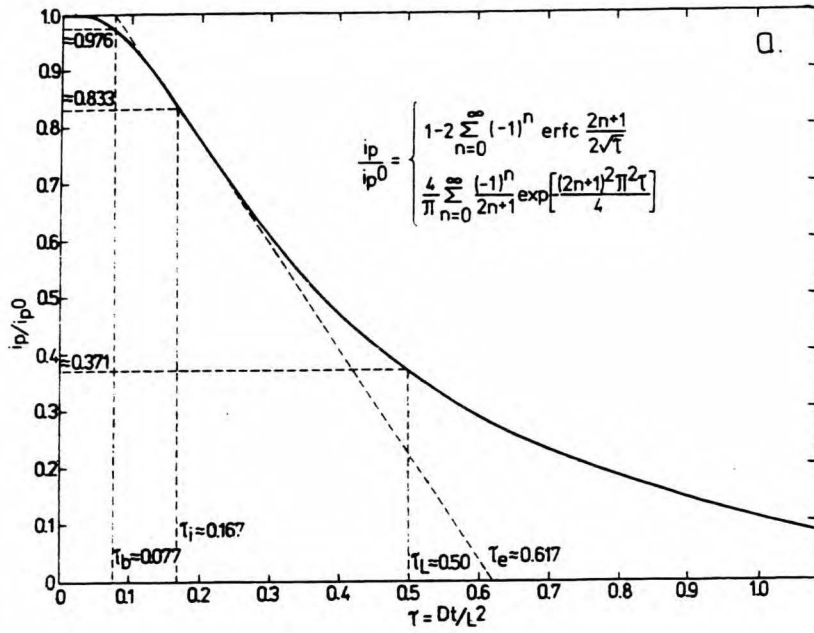


Znormalizowaną krzywą spadku szybkości przenikania

$$\frac{i_p}{i_p^0} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp \left[- \frac{(2n+1)^2 \pi^2 \tau}{4} \right] \quad /3.36/$$

lub wyrażoną równaniem

$$\frac{i_p}{i_p^0} = 1 - 2 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \frac{2n+1}{2\tau^{1/2}} \quad /3.37/$$

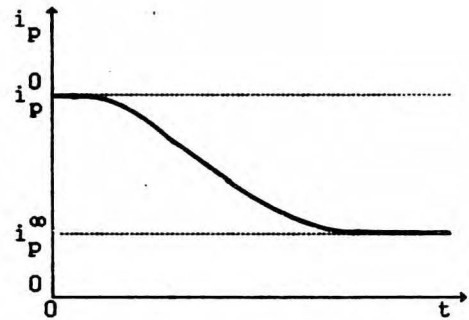
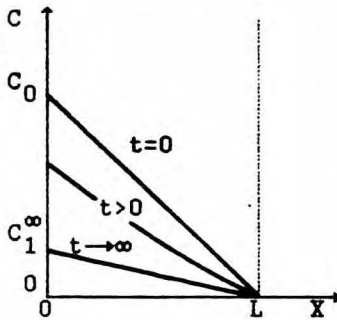


Rys. 3.5. Znormalizowane krzywe spadku szybkości przenikania; przypadek B.3 i B.4; a - liniowa, b - logarytmiczna skala τ .

przedstawiają wykresy na Rys. 3.5a i 3.5b.

Przypadek B.4. Częściowy spadek szybkości przenikania. Strumień wnikającego wodoru spada nagle z początkowej wartości $j^0 = i_p^0$ do nowej wartości j_1 .

$$j = j_1 = \frac{DC_1^\infty}{L} \quad \text{dla } X = 0, \quad t > 0 \quad /3.38/$$



Oto równania opisujące ten przypadek

$$\frac{i_p - i_p^\infty}{i_0 - i_p^\infty} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp \left[- \frac{(2n+1)^2 \pi^2 \tau}{4} \right] \quad /3.39/$$

$$\frac{i_p - i_p^\infty}{i_0 - i_p^\infty} = 1 - 2 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \frac{2n+1}{2\tau^{1/2}} \quad /3.40/$$

Ich wykresy są identyczne z wykresami równań /3.38/ i /3.37/ - Rys. 3.5a i 3.5b.

Przedstawione przypadki opisujące przejściowy stan wzrostu i spadku szybkości przenikania można podzielić na dwie grupy. Grupę pierwszą (A.1, A.2, B.1, B.2) charakteryzuje stałe stężenie wodoru w membranie tuż pod jej powierzchnią wejściową, zaś grupę drugą (A.3, A.4, B.3, B.4) stały strumień wnikającego wodoru. Według niektórych badaczy [38,40] taki podział odpowiada dwom różnym sposobom elektrochemicznego wprowadzania wodoru do metalu. Tak więc podczas katodowej polaryzacji przy stałym potencjale

($E = \text{const}$) powinno być stałe stężenie wodoru przy powierzchni wejściowej ($C_0 = \text{const}$), natomiast polaryzacja stałym prądem katodowym ($i_c = \text{const}$) powinna zapewnić stały strumień wnikającego wodoru ($j_0 = \text{const}$).

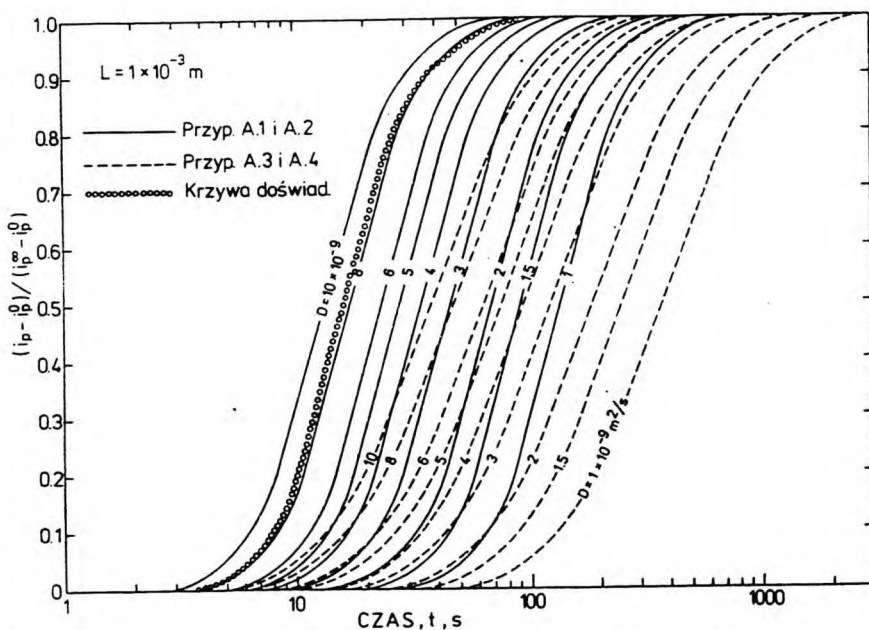
3.2. Analiza doświadczalnych krzywych przenikania

Doświadczalne zależności szybkości przenikania od czasu ($i_p = f(t)$) zawierają informacje o współczynniku dyfuzji, stężeniu i sposobie wnikania lub desorpcji wodoru. Uzyskanie tych informacji sprowadza się do znalezienia takiej krzywej teoretycznej (spośród wielu możliwych), która pokrywałaby się z krzywą doświadczalną. W tym celu można przekształcić krzywą doświadczalną w odpowiednią postać znormalizowaną (i_p/i_p^∞ , $(i_p - i_p^0)/(i_p^\infty - i_p^0)$ - wzrost; i_p/i_p^0 , $(i_p - i_p^\infty)/(i_p^0 - i_p^\infty)$ - spadek) i porównać ją z wykresami krzywych teoretycznych określonych dla danej grubości membrany, możliwych przypadków wzrostu lub spadku przenikania i szeregu wartości współczynnika dyfuzji.

Na przykład na Rys.3.6 porównano znormalizowaną krzywą doświadczalną wzrostu szybkości przenikania, uzyskaną w wyniku nagłego zwiększenia katodowej polaryzacji membrany żelaznej w roztworze NaOH, z dwiema grupami krzywych standardowych dla $L = 1 \times 10^{-3}$ m, $D = 1 \times 10^{-9} + 1 \times 10^{-8}$ m²/s i obejmujących przypadki A.1, A.2, A.3 i A.4. Jak można sądzić, w tym wypadku przenikanie wodoru zachodzi stosownie do przypadku A.2, a współczynnik dyfuzji można oszacować na około 8×10^{-9} m²/s. Takie dopasowywanie krzywych jest dość uciążliwe i nie było powszechnie stosowane. Zastosowanie w tym celu komputera może je jednak znacznie ułatwić i przyspieszyć.

W wielu dotychczasowych pracach stosowano uproszczoną metodę, przyjmując z góry określony przypadek wzrostu lub spadku szybkości przenikania (najczęściej A.1 lub B.1) i wykonując obliczenia dla jednego, wybranego czasu. Taki sposób może jednak prowadzić do błędnych wyników. Znacznie bezpieczniej jest zanalizować kilka, możliwie odległych punktów krzywej przenikania. W szczególności można skorzystać z podanych na Rys. 3.2 - 3.5 wartości współrzędnych punktów charakterystycznych, odpowiadających czasem zredukowanym τ_b , τ_i , τ_e (pamiętając o tym, czy oś czasu jest

liniowa czy logarytmiczna). Często korzysta się z czasu opóźnienia τ_L oraz z czasu $\tau_{0,5}$, odpowiadającemu połowie wzrostu lub spadku i_p . Wartości punktów charakterystycznych zestawiono w Tabeli 3.1.



Rys. 3.8. Porównanie przykładowej krzywej doświadczalnej wzrostu szybkości przenikania z wiązkami krzywych teoretycznych.

W celu wyznaczenia czasów t_b i t_i wystarczy wykreślić prostą styczną do krzywej $i_p = f(t)$ w jej punkcie przegięcia, dzięki czemu nie trzeba znać dalszego przebiegu krzywej. Jest to korzystne w wypadku wolnych zmian i_p , uwarunkowanych małą wartością D względnie dużą wartością L . Natomiast wyznaczenie czasów t_L , $t_{0,5}$, t_e lub też każdego innego, odpowiadającego określonej wartości względnej szybkości przenikania, wymaga znajomości wartości i_p^∞ , czyli praktycznie całego przebiegu krzywej przenikania.

Znając czas t , odpowiadający danemu punktowi krzywej przenikania o znanej wartości parametru τ , można obliczyć współczynnik dyfuzji ze wzoru

Tabela 3.1

Współrzędne charakterystycznych punktów znormalizowanych krzywych szybkości przenikania (stan nieustalony)

I. Liniowa skala czasu

$\tau = Dt/L^2$	τ_b	τ_i	τ_e	τ_L	$\tau_{0,5}$
Przyp.					
<u>A.1, A.2</u> τ	0,051	0,092	0,219	0,167	0,138
i_p/i_p^∞	0,036	0,244	1,000	0,617	0,500
<u>A.3, A.4</u> τ	0,077	0,167	0,617	0,500	0,379
$(i_p - i_p^0)/(i_p^\infty - i_p^0)$	0,024	0,167	1,000	0,628	0,500
<hr/>					
<u>B.1, B.2</u> τ	0,051	0,092	0,219	0,167	0,138
i_p/i_p^0	0,964	0,756	0,000	0,383	0,500
<u>B.3, B.4</u> τ	0,077	0,167	0,617	0,500	0,379
$(i_p - i_p^0)/(i_p^\infty - i_p^0)$	0,976	0,833	0,000	0,371	0,500

II. Logarytmiczna skala czasu

$\tau = Dt/L^2$	τ_b	τ_i	τ_e	τ_L	$\tau_{0,5}$
Przyp.					
<u>A.1, A.2</u> τ	0,064	0,134	0,299	0,167	0,138
i_p/i_p^∞	0,092	0,477	1,000	0,617	0,500
<u>A.3, A.4</u> τ	0,130	0,408	1,102	0,500	0,379
$(i_p - i_p^0)/(i_p^\infty - i_p^0)$	0,100	0,536	1,000	0,628	0,500
<hr/>					
<u>B.1, B.2</u> τ	0,064	0,134	0,299	0,167	0,138
i_p/i_p^0	0,908	0,523	0,000	0,383	0,500
<u>B.3, B.4</u> τ	0,130	0,408	1,102	0,500	0,379
$(i_p - i_p^0)/(i_p^\infty - i_p^0)$	0,900	0,464	0,000	0,371	0,500

$$D = \frac{L^2 \tau}{t}$$

/3.41/

Analizę krzywych szybkości przenikania można przeprowadzić jeszcze w inny sposób wykorzystując fakt, że równania krzywych znormalizowanych mają postać szeregów zbieżnych. Można oczekiwać, że w pewnych przedziałach czasu (lub τ), pierwszy człon odpowiednich równań będzie wystarczająco dokładnie opisywał przenikanie. Na Rys. 3.7a cienkimi, ciągłymi liniami przedstawiono przebiegi krzywych wzrostu szybkości przenikania określonych równaniami pełnymi /3.14, 3.15, 3.19, 3.20, 3.23, 3.24, 3.26 i 3.27/ oraz przebiegi odpowiadające pierwszym członom tych równań. Analogiczne porównanie dla krzywych spadku szybkości przenikania (równania /3.29, 3.30, 3.32, 3.33, 3.36, 3.37, 3.39 i 3.40/) przedstawiono na Rys. 3.7b. Jak widać, w pewnych przedziałach czasu (lub τ) pierwszy człon równań można z powodzeniem stosować zamiast ich pełnej formy. Z kolei równania uproszczone można przekształcić do takich postaci, które w odpowiednich układach współrzędnych byłyby wyrażone liniami prostymi, a więc łatwiej do analizy.

Uproszczone równania dyfuzji (przenikania), zakresy ich stosowania oraz sposoby ich wyrównywania przedstawiono w Tabelach 3.2 (wzrost) i 3.3 (spadek). Jak widać, nachylenie (B) odpowiednich prostych oraz ich punkt przecięcia się z osią rzędnych (A) są związane ze współczynnikiem dyfuzji (D), całkowitą zmianą szybkości przenikania (i_p^∞ , i_p^0 , $|i_p^\infty - i_p^0|$) oraz z określonym przypadkiem przenikania. Stąd obliczenie D i i_p^∞ względnie i_p^0 jest proste - odpowiednie wzory są podane w Tabelach 3.2 i 3.3. Z kolei porównując zmiany i_p obliczone dla różnych przypadków ze zmianami rzeczywistymi można określić właściwy przypadek wzrostu lub spadku szybkości przenikania.

Powyższa metoda analizy ma jeszcze tę cenną zaletę, że ujawnia ewentualne zakłócenia procesu przenikania, gdyż wówczas odpowiednie zależności nie są prostoliniowe. Potwierdzenie zakłóceń na podstawie krzywych przenikania w układach współrzędnych $i_p - t$, względnie $i_p - \log t$, a więc na krzywych w kształcie litery s, nie jest tak oczywiste.

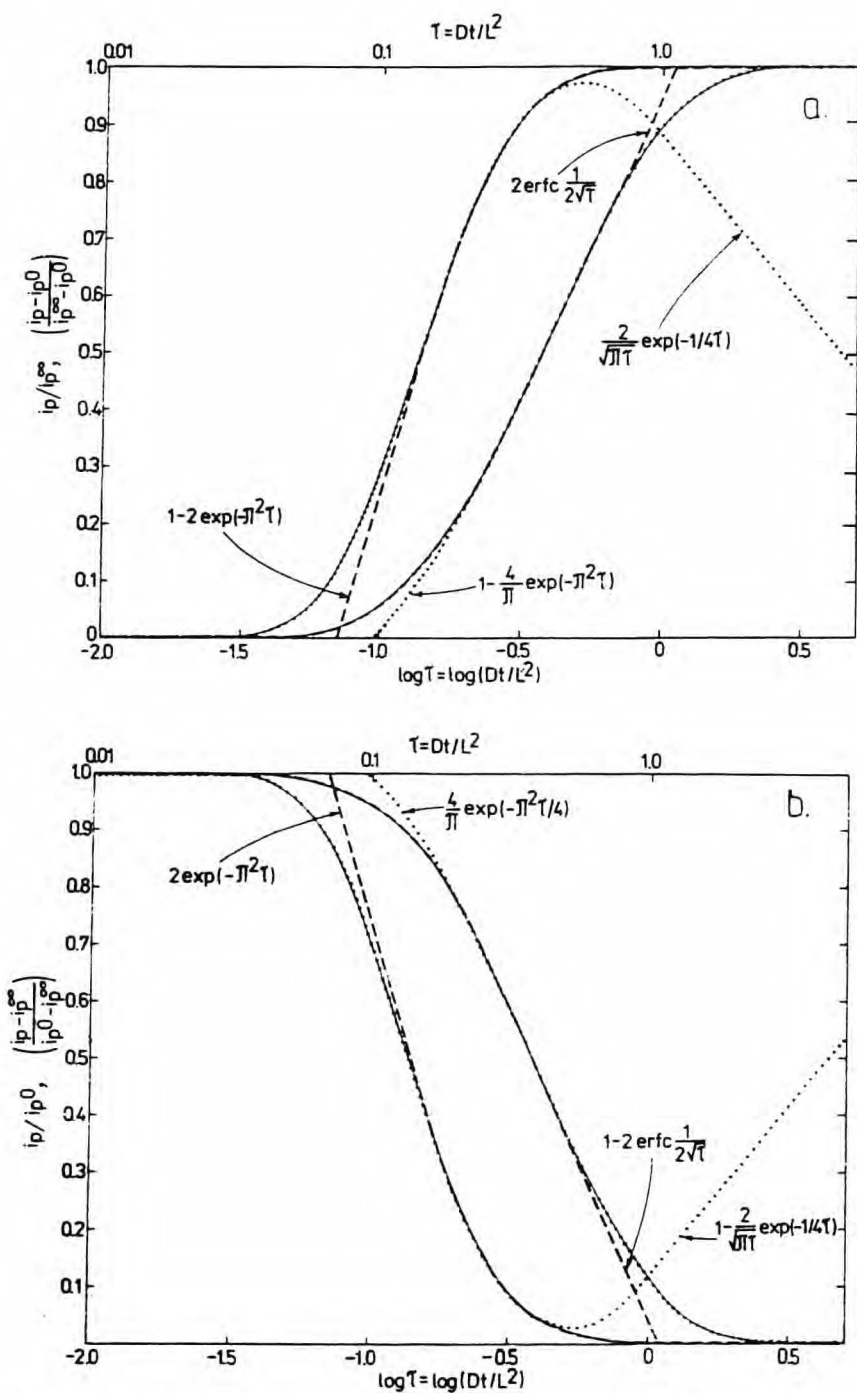


Fig. 3.7. Znormalizowane krzywe wzrostu (a) i spadku (b) szybkości przenikania wyrażone pełną formą, odpowiednich równań (linie ciągłe, cienkie) oraz ich pierwszymi członami.

Wreszcie znając współczynnik dyfuzji wodoru i szybkość przenikania w stanie ustalonym, można dla tego stanu określić stężenie wodoru tuż pod powierzchnią wejściową membrany (równanie /3.8/) oraz w jej przekroju (równanie /3.9/).

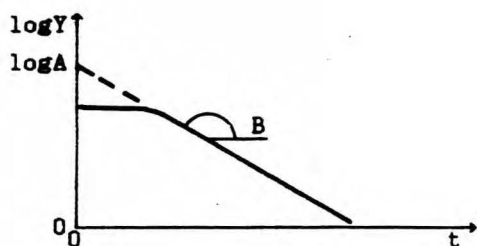
Tabela 3.2

Wyrównanie krzywych wzrostu szybkości przenikania wyrażonych równaniami:

1. Przypadek A.1 i A.2

$$\left. \begin{array}{l} \frac{i_p}{i_p^\infty} \\ \frac{i_p - i_p^0}{i_p^\infty - i_p^0} \end{array} \right\} = 1 - 2 \exp\left[-\frac{\pi^2 Dt}{L^2}\right] > 0,3 \quad (Dt/L^2) > 0,1$$

$\log Y = \log A + Bt$



	$0 \rightarrow i_p^\infty$	$i_p^0 \rightarrow i_p^\infty$
Y	$i_p^\infty - i_p$	$i_p^\infty - i_p$
A	$2i_p^\infty$	$2(i_p^\infty - i_p^0)$
B	$-\frac{\pi^2 \log e D}{L^2}$	

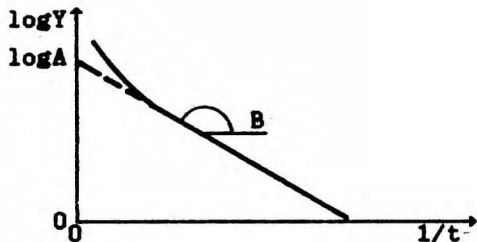
$$D = -\frac{BL^2}{\pi^2 \log e} \cong -0,233BL^2$$

$$\left. \begin{array}{l} i_p^\infty \\ i_p^\infty - i_p^0 \end{array} \right\} = A/2$$

2. Przypadek A.1 i A.2

$$\left. \begin{array}{l} \frac{i_p}{i_p^\infty} \\ \frac{i_p - i_p^0}{i_p^\infty - i_p^0} \end{array} \right\} = \frac{2L}{(\pi Dt)^{1/2}} \exp\left[-\frac{L^2}{4Dt}\right] < 0,98 \quad (Dt/L^2) < 0,4$$

$\log Y = \log A + B(1/t)$



	$0 \rightarrow i_p^\infty$	$i_p^0 \rightarrow i_p^\infty$
Y	$i_p t^{1/2}$	$(i_p - i_p^0) t^{1/2}$
A	$\frac{2i_p^\infty L}{(\pi D)^{1/2}}$	$\frac{2(i_p^\infty - i_p^0)L}{(\pi D)^{1/2}}$
B	$-\frac{L^2 \log e}{4D}$	

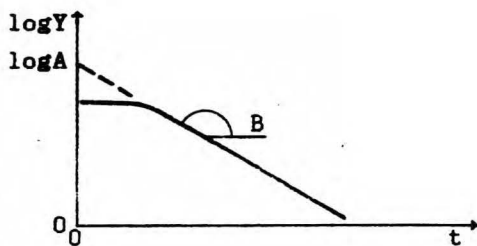
$$D = -\frac{L^2 \log e}{4B} \approx -0,109L^2/B$$

$$\left. \begin{array}{l} i_p^\infty \\ i_p^\infty - i_p^0 \end{array} \right\} = \frac{A(\pi D)^{1/2}}{2L}$$

3. Przypadek A.3 i A.4

$$\left. \begin{array}{l} \frac{i_p}{i_p^\infty} \\ \frac{i_p - i_p^0}{i_p^\infty - i_p^0} \end{array} \right\} = 1 - \frac{4}{\pi} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{4L^2}\right) > 0,2 \quad (Dt/L^2) > 0,2$$

$\log Y = \log A + Bt$



/	$0 \rightarrow i_p^\infty$	$i_p^0 \rightarrow i_p^\infty$
Y	$i_p^\infty - i_p$	$i_p^\infty - i_p$
A	$\frac{4i_p^\infty}{\pi}$	$\frac{4(i_p^\infty - i_p^0)}{\pi}$
B	$-\frac{\pi^2 \log e D}{4L^2}$	

$$D = -\frac{4BL^2}{\pi^2 \log e} \cong -0,933BL^2$$

$$\left. \begin{array}{l} i_p^\infty \\ i_p^\infty - i_p^0 \end{array} \right\} = \pi A/4$$

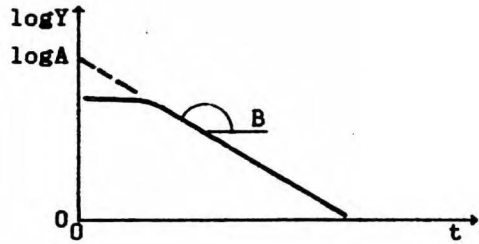
Tabela 3.3

Wyrównanie krzywych spadku szybkości przenikania wyrażonych równaniami:

1. Przypadek B.1 i B.2

$$\left. \begin{array}{l} \frac{i_p}{i_p^0} \\ \frac{i_p - i_p^\infty}{i_p^0 - i_p^\infty} \end{array} \right\} = 2 \exp\left(-\frac{\pi^2 D t}{L^2}\right) < 0,7 \quad (Dt/L^2) > 0,1$$

$\log Y = \log A + Bt$



/	$i_p^0 \rightarrow 0$	$i_p^0 \rightarrow i_p^\infty$
Y	i_p	$i_p - i_p^\infty$
A	$2i_p^0$	$2(i_p^0 - i_p^\infty)$
B	$-\frac{\pi^2 \log e D}{L^2}$	

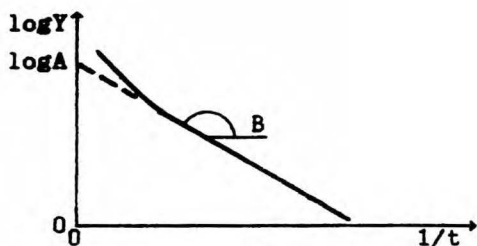
$$D = -\frac{BL^2}{\pi^2 \log e} \cong -0,233BL^2$$

$$\left. \begin{array}{l} i_p^0 \\ i_p^0 - i_p^\infty \end{array} \right\} = A/2$$

2. Przypadek B1 i B2

$$\left. \begin{array}{l} \frac{i_p^0}{i_p} \\ \frac{i_p^0 - i_p^\infty}{i_p^0 - i_p^\infty} \end{array} \right\} = 1 - \frac{2L}{(\pi Dt)^{1/2}} \exp\left[-\frac{L^2}{4Dt}\right] > 0,04 \quad (Dt/L^2) < 0,4$$

$\log Y = \log A + B(1/t)$



	$i_p^0 \rightarrow 0$	$i_p^0 \rightarrow i_p^\infty$
γ	$(i_p^0 - i_p)t^{1/2}$	$(i_p^0 - i_p)t^{1/2}$
A	$\frac{2i_p^0 L}{(\pi D)^{1/2}}$	$\frac{2(i_p^0 - i_p^\infty)L}{(\pi D)^{1/2}}$
B	$-\frac{L^2 \log e}{4D}$	

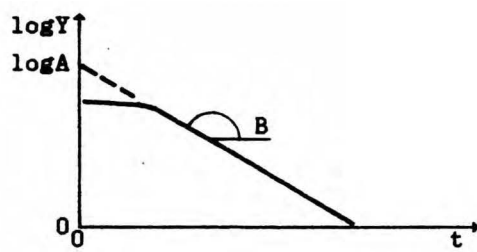
$$D = -\frac{L^2 \log e}{4B} \cong -0,109L^2/B$$

$$\left. \begin{array}{l} i_p^0 \\ i_p^0 - i_p^\infty \end{array} \right\} = \frac{A(\pi D)^{1/2}}{2L}$$

3. Przypadek B.3 i B.4

$$\left. \begin{array}{l} \frac{i_p^0}{i_p} \\ \frac{i_p - i_p^\infty}{i_p^0 - i_p^\infty} \end{array} \right\} = \frac{4}{\pi} \exp\left[-\frac{\pi^2 Dt}{4L^2}\right] < 0,8 \quad (Dt/L^2) > 0,2$$

$\log Y = \log A + Bt$



	$i_p^0 \rightarrow 0$	$i_p^0 \rightarrow i_p^\infty$
Y	i_p	$i_p - i_p^\infty$
A	$\frac{4i_p^0}{\pi}$	$\frac{4(i_p^0 - i_p^\infty)}{\pi}$
B	$-\frac{\pi^2 \log_e D}{4L^2}$	

$$D = -\frac{4BL^2}{\pi^2 \log_e} \cong -0,933BL^2$$

$$\left. \begin{array}{l} i_p^0 \\ i_p^0 - i_p^\infty \end{array} \right\} = \pi A/4$$

3.3. Zakłócone przenikanie wodoru

Niektóre warunki określające omówione wyżej przypadki przenikania nie zawsze mogą być spełnione. Odnosi się to zwłaszcza do warunku stałego współczynnika dyfuzji wodoru /3.3/ oraz warunków wyrażających natychmiastowe zmiany stężenia wodoru w membranie przy jej powierzchni wejściowej /3.11, 3.18, 3.28, 3.31/, względnie strumienia wnikającego wodoru /3.21, 3.25, 3.35, 3.38/.

Niespełnienie warunku stałości D może wynikać z dwóch głównych powodów. Po pierwsze, rzeczywisty współczynnik dyfuzji sieciowej może być funkcją stężenia wodoru. Po drugie, może zachodzić wiązanie wodoru z różnego rodzaju pułapkami i wówczas określany doświadczalnie, tzw. efektywny współczynnik dyfuzji, nie jest stały. Nie można wykluczyć wystąpienia tych obydwu efektów jednocześnie.

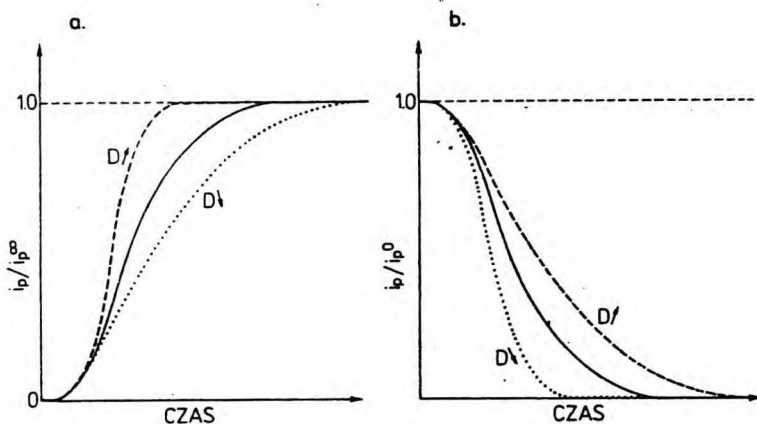
Z kolei, niespełnienie pozostałych, wymienionych wyżej warunków, może być spowodowane procesami zachodzącymi na powierzchni wejściowej membrany, wpływającymi na wnikanie wodoru i charakteryzującymi się stosunkowo małymi szybkościami (w porównaniu z szybkością transportu wodoru w membranie).

Poniżej omówiono krótko wpływ czynników zakłócających przebieg krzywych szybkości przenikania.

3.3.1. Zmienny współczynnik dyfuzji

Jeśli D rośnie ze wzrostem stężenia wodoru, wówczas doświadczalna krzywa wzrostu szybkości przenikania powinna wyprzedzać krzywą standardową określoną dla stałej i tak dobranej wartości D , że w początkowym okresie krzywe te pokrywają się. Jeśli zaś D maleje ze wzrostem stężenia, wówczas krzywa doświadczalna powinna być opóźniona względem odpowiedniej krzywej standardowej (Rys. 3.8a). Odwrotnie będzie w przypadku spadku szybkości przenikania (Rys. 3.8b).

Obserwując tego rodzaju różnice w przebiegu doświadczalnych i teoretycznych krzywych przenikania, Namboodhiri i Nanis [41] wyrazili pogląd, że współczynnik dyfuzji wodoru w żelazie Armco rośnie ze wzrostem stężenia.



Rys. 3.8. Schemat ilustrujący wpływ zmiennego współczynnika dyfuzji wodoru na przebieg znormalizowanych krzywych szybkości przenikania.

3.3.2. Wpływ pułapkowania

Od czasu, gdy Darken i Smith [42] wysunęli sugestię, że opóźnienie transportu wodoru w zdeformowanym żelazie jest wynikiem oddziaływania wodoru z wadami strukturalnymi odgrywającymi rolę pułapek, zjawisko to zostało doświadczalnie udokumentowane i w pewnym stopniu wyjaśnione [43-50].

Jednokierunkową dyfuzję wodoru przez membranę zawierającą pułapki opisują ogólne równania podane przez McNabba i Fostera [43]

$$\frac{\delta C}{\delta t} + N \frac{\delta n}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} \quad /3.42/$$

$$\frac{\delta n}{\delta t} = kC(1-n) - pn \quad /3.43/$$

gdzie: C - stężenie wodoru dyfuzyjnego (sieciovego);
 N - liczba pułapek wodoru;
 n - ułamek pułapek zajętych;
 D - współczynnik dyfuzji wodoru, gdy nie ma pułapek (współczynnik dyfuzji sieciowej);

k - współczynnik pułapkowania, wyrażający prawdopodobieństwo przejścia wodoru z miejsca w sieci metalu do pułapki;

p - współczynnik uwalniania wodoru z pułapek, charakteryzujący przejście odwrotne.

Równania /3.42/ i /3.43/ można przekształcić do postaci bezwymiarowych [43]

$$\frac{\delta u}{\delta \tau} + \frac{\delta w}{\delta \tau} = \frac{\delta^2 u}{\delta x^2} \quad /3.44/$$

$$\frac{\delta w}{\delta \tau} = \lambda u - \nu w - \mu w \quad /3.45/$$

w których nowe zmienne są zdefiniowane w następujący sposób: $u = C/C_0$ (względne stężenie wodoru dyfuzyjnego), $w = nN/C_0$ (względne stężenie zajętych pułapek), $x = X/L$ (względna odległość), przy czym C_0 oznacza stężenie wodoru tuż pod powierzchnią wejściową membrany ($X = 0$). Parametry λ i ν są związane ze współczynnikiem pułapkowania: $\lambda = NkL^2/D$, $\nu = kC_0L^2/D$, zaś parametr μ ze współczynnikiem uwalniania wodoru z pułapek: $\mu = pL^2/D$. Powyższe parametry kontrolują równoczesną dyfuzję i pułapkowanie wodoru. W szczególności, jeśli wszystkie trzy równają się zeru, wówczas równania /3.44/ i /3.45/ redukują się do postaci opisującej zwykłą dyfuzję sieciową. Jeśli $\mu = 0$, wówczas ma miejsce pułapkowanie nieodwracalne lub reakcja chemiczna.

Ogólne rozwiązanie równań /3.44/ i /3.45/ nie jest możliwe. Są natomiast dostępne rozwiązania szczególne oraz numeryczne. Oriani [44] podał, że przy założeniu lokalnej równowagi pomiędzy wodorem w pułapkach i w sieci metalu oraz dla niskiego stopnia zapełnienia pułapek, przenikanie wodoru może być opisane równaniami dyfuzji, w których w miejsce współczynnika dyfuzji sieciowej D wchodzi efektywny współczynnik dyfuzji D_{eff} opisany równaniem

$$D_{\text{eff}} = D \left(1 + \frac{N}{N_L} \right)^{-1} \quad /3.46/$$

w którym N_L oznacza stężenie miejsc wodoru w sieci, zaś K stała

równowagi reakcji pułapkowania

$$K = \exp(-E_b/RT) = = N_L k/p \quad /3.47/$$

gdzie E_b - energia wiązania wodoru z pułapkami.

Zakładając również odwracalność pułapkowania, McNabb i Foster [43] podali rozwiązanie równań /3.44/ i /3.45/ w odniesieniu do czasu opóźnienia, przy zachowaniu warunków brzegowych jak dla przypadku A.1

$$t_T = t_L \left[1 + \frac{3\alpha}{\beta} + \frac{6\alpha}{\beta^2} - \frac{6\alpha}{3\beta^3} (1 + \beta) \ln(1 + \beta) \right] \quad /3.48/$$

gdzie: $t_L = L^2/6D$ (czas opóźnienia w przypadku zwykłej dyfuzji sieciowej),

$$\alpha = \lambda/\mu = Nk/p$$

$$\beta = \nu/\mu = C_0 k/p = n(1 - n)$$

Parametry α i β można także wyrazić następująco [44]:

$$\alpha = \frac{N}{N_L} \exp(-E_b/RT) \quad /3.49/$$

$$\beta = \frac{C_0}{N_L} \exp(-E_b/RT) \quad /3.50/$$

Jeśli przyjmie się, że w obecności pułapek, pomiędzy D_{eff} a t_T , zachodzi analogiczny związek jak dla dyfuzji sieciowej (równanie /3.16/), wówczas

$$D_{\text{eff}} = D \left[1 + \frac{3\alpha}{\beta} + \frac{6\alpha}{\beta^2} - \frac{6\alpha}{3\beta^3} (1 + \beta) \ln(1 + \beta) \right]^{-1} \quad /3.51/$$

Równanie to ma dwa graniczne przypadki [45,48-50]:

a) mały stopień zapełnienia pułapek ($\beta \ll 1$, $n \ll 1$)

$$D_{\text{eff}} = D(1 + \alpha)^{-1} \quad /3.52/$$

W tych warunkach efektywny współczynnik dyfuzji nie zależy od stężenia wodoru w sieci metalu, a zatem nie powinien również zależeć od warunków nawodorowywania. Ponadto, jeśli $\alpha \ll 1$ (tzn.

jeśli N , R_p , względnie stosunek k/p są dostatecznie małe), wówczas $D_{\text{eff}} \cong D$, a zatem krzywa szybkości przenikania nie wykaże pułapkowania. Można także zauważyć, że równanie /3.52/ jest równoważne równaniu /3.46/.

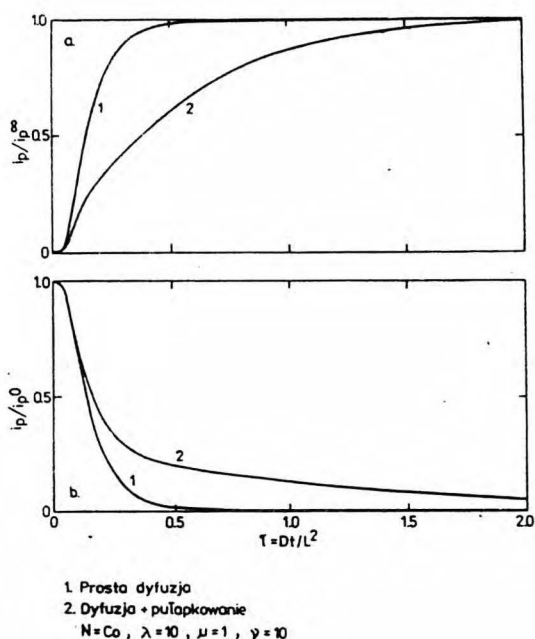
b) duże zapełnienie pułapek ($\beta \gg 1$, $n \cong 1$)

$$D_{\text{eff}} = D \left(1 + \frac{3N}{C_0} \right)^{-1} \quad /3.53/$$

W tym wypadku stężenie wodoru sieciowego ma znaczenie. Jednak gdy $C_0 \gg N$, pułapkowanie także się nie ujawni.

Caskey i Pillinger [51] zastosowali przybliżoną metodę różnic skończonych w celu rozwiązania równania /3.44/ i określili wartości względnych stężeń (u) i (w) jako funkcję czasu i miejsca w membranie oraz podali przebieg krzywych wzrostu i spadku szybkości przenikania dla różnych wartości parametrów charakteryzujących pułapkowanie. Ponadto założono, że pułapkowanie nie wpływa na szybkość przenikania w stanie ustalonym, oraz że przenikanie pod nieobecność pułapek opisują równania /3.14/ (wzrost, p. A.1) lub /3.29/ (spadek, p. B.1). Pułapkowanie zawsze opóźnia osiągnięcie stanu ustalonego. Efekt ten jest tym większy, im większy jest stosunek k/p oraz większa gęstość pułapek N . Jako przykład, zaczerpnięty z pracy [51], podano krzywe wzrostu (Rys. 3.9a) i spadku (rys. 3.9b) szybkości przenikania dla zwykłej dyfuzji oraz gdy towarzyszy jej pułapkowanie określone podanymi wartościami parametrów λ , μ i ν . Współczynnik dyfuzji określony na podstawie równań zwykłej dyfuzji będzie zawsze w przypadku pułapkowania pozornie mniejszy. Przy tym jego wartość może zależeć nie tylko od miejsca na krzywej, dla którego wykonano obliczenie, ale także od tego, czy rozpatruje się krzywą wzrostu czy też spadku szybkości przenikania.

Lokalna równowaga pomiędzy wodorem w sieci i w pułapkach może nie być zachowana. Wówczas pułapkowanie będzie wpływać na szybkość przenikania także poprzez zmianę stężenia wodoru, w szczególności stężenia przy wejściowej powierzchni membrany (C_0). Ten efekt, jako związany przede wszystkim z procesami powierzchniowymi, jest omówiony niżej.

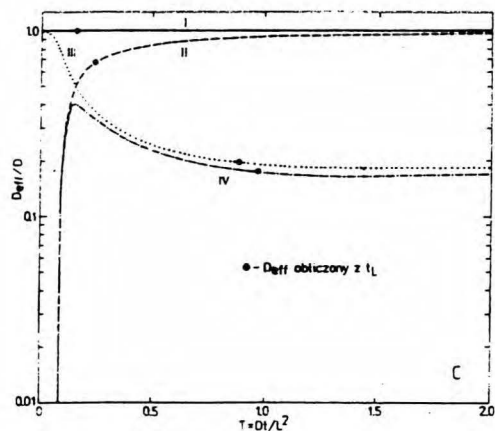
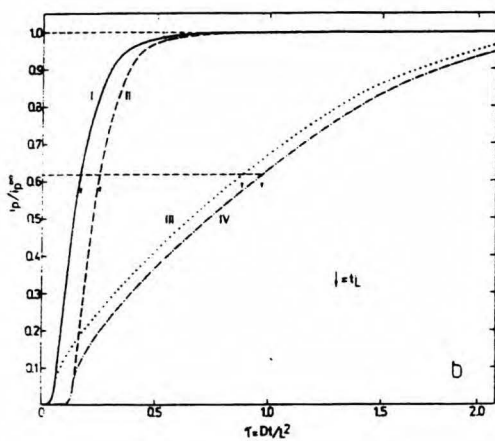
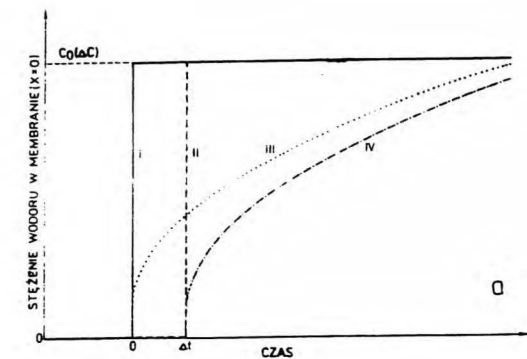


Rys. 3.8. Wpływ pułapkowania na przebieg krzywych wzrostu (a) i spadku (b) szybkości przenikania [51].

3.3.3. Efekty powierzchniowe

Efekty powierzchniowe mają swe źródło w powolności procesów wpływających na wnikanie wodoru. W wypadku powierzchni żelaznej (stalowej), stykającej się z elektrolitem, procesy te są na tyle złożone, że jedynie można przeprowadzić przybliżoną analizę tego zjawiska. Dla ilustracji zostanie rozpatrzony wpływ efektów powierzchniowych na przebieg krzywej wzrostu szybkości przenikania dla przypadku A.1. Spośród wielu możliwych sytuacji można wyróżnić następujące:

I. Procesy powierzchniowe są szybkie w porównaniu z dyfuzją - spełniony jest warunek /3.11/. Zmianę stężenia wyraża krzywa I na Rys. 3.10a. Odpowiada jej standardowa krzywa wzrostu szybkości przenikania (Rys. 3.10b) oraz stała wartość współczynnika dyfuzji (Rys. 3.10c).



Rys.3.10. Schematyczny wpływ procesów powierzchniowych na: ustalanie się stężenia wodoru w membranie przy jej powierzchni wejściowej (a), krzywe wzrostu szybkości przenikania (b) i efektywny (obliczony) współczynnik dyfuzji (c).

II. W początkowym okresie (Δt) wodór nie wnika do membrany pomimo rozpoczęcia jej ładowania. Taka sytuacja może mieć na przykład miejsce, gdy w tym czasie zachodzi elektrochemiczne usuwanie (redukcja) warstewki tlenkowej z powierzchni metalu i wodór albo się jeszcze nie wydzielił, albo nie ma kontaktu z litym metalem. Temu przypadkowi odpowiadają odpowiednie krzywe na Rys. 3.10a-c. Współczynnik dyfuzji obliczony na podstawie równania /3.14/ lub /3.15/ (D_{eff}) jest pozornie mniejszy, zwłaszcza jeśli jest wyznaczany z początkowej części krzywej przenikania.

III. Stężenie wodoru zmienia się niedostatecznie szybko. To może być również związane z redukcją powierzchniowej warstwy tlenkowej. Inną przyczyną, to zmieniające się w czasie warunki nawodorowywania, na przykład związane ze wzrostem aktywności substancji przyspieszających wnikanie wodoru. Zmiany stężenia, szybkości przenikania i efektywnego współczynnika dyfuzji ilustrują odpowiednie krzywe III na Rys. 3.10a-c. W tym wypadku, odwrotnie jak w poprzednim, obliczenie współczynnika dyfuzji na podstawie początkowej części krzywej przenikania daje wartości zbliżone do wartości rzeczywistej.

IV. Kombinacja przypadków II i III. W ogóle nie można wyznaczyć poprawnie współczynnika dyfuzji. Stosunkowo najlepszy wynik uzyskuje się na podstawie środkowej części krzywej.

Poza wyżej rozpatrzonymi przypadkami można sobie wyobrazić dalsze, w których szybkość przenikania będzie jeszcze bardziej złożoną funkcją czasu. Tak na przykład Wu [52] przeprowadził matematyczną analizę wzrostu szybkości przenikania przy założeniu, że stężenie wodoru przy wejściowej stronie membrany zmienia się od C_0 w stanie początkowym do C_0^∞ w stanie ustalonym zgodnie z następującym wyrażeniem:

$$C = C_0^\infty \left[\left(\frac{C_0}{C_0^\infty} - 1 \right) \exp(-Bt) + 1 \right] \quad /3.54/$$

gdzie B jest stałą proporcjonalności. W tym wypadku znormalizowana szybkość przenikania (i_p/i_p^∞) zależy nie tylko od czasu zredukowanego τ , lecz także od następująco zdefiniowanych parametrów $\lambda = C_0/C_0^\infty$ oraz $\rho = BL^2/D\pi^2$ i w zależności od ich

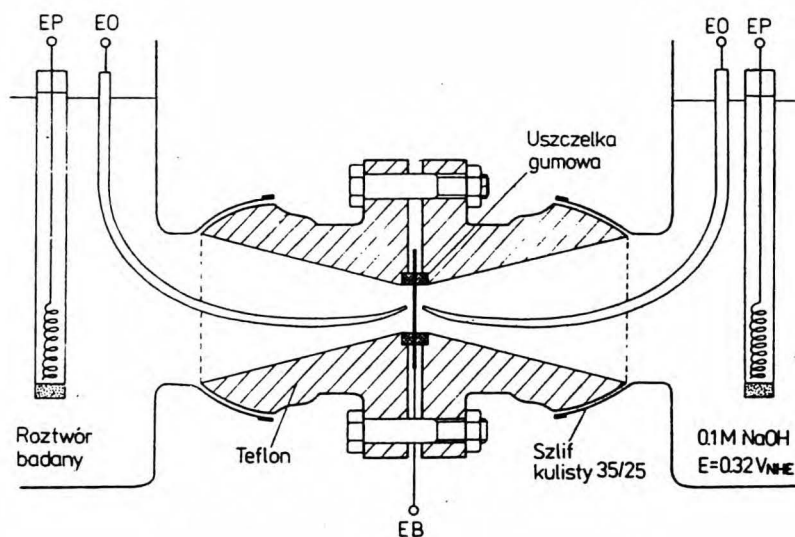
wartości może mieć skomplikowany przebieg.

Reasumując, wpływ każdego z omówionych czynników zakłócających przenikanie wodoru (zmienne D , pułapkowanie i przypadkowe zmiany C_0) może być bardzo złożony i zarazem jakościowo podobny - a więc trudny do rozróżnienia i oceny. Przypisywanie z góry wyłącznej roli jednemu z zakłóceń, nawet jeśli można mu dopasować model matematyczny, może nie być zgodne z rzeczywistością. Stąd wynika potrzeba przeprowadzenia pomiarów w taki sposób, by czynniki zakłócające nie ujawniały się, lub co najwyżej, ujawniały się tylko jeden z nich, będący przedmiotem zainteresowania. Na przykład określając współczynnik dyfuzji wodoru należałoby zapewnić takie warunki doświadczalne, w których pułapkowanie oraz procesy powierzchniowe nie kontrolowałyby szybkości przenikania.

4. BADANIA DOŚWIADCZALNE

4.1. Metodyka pomiarów

W większości badań omówionych poniżej zastosowano membrany z bardzo czystego żelaza (Puratronic 99,998%, Johnson Matthey Chemicals Ltd.) o następujących zawartościach zanieczyszczeń: Pb - 1 ppm, Al, Ca, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Si i Ag - mniej niż 1 ppm każdego z tych pierwiastków. Dostarczony materiał miał postać płytek o wymiarach 50x50x1 mm, z których odcinano membrany o grubości 1 mm. Cieńsze (0,6 i 0,2 mm) membrany uzyskiwano przez walcowanie. Wszystkie membrany wyżarzano w próżni ($\approx 5 \times 10^{-3}$ mmHg) w temperaturze około 1150 K w ciągu 1 h, po czym studzono je powoli wraz z piecem. Po takiej obróbce mikrostruktura żelaza we wszystkich membranach, niezależnie od ich grubości, była zbliżona - większość ziaren miała wymiary 50-200 μm i nie obserwowano ich uprzywilejowanego ukierunkowania. Część badań przeprowadzono na membranach pokrytych obustronnie palladem oraz na membranach z żelaza Armco, austenitycznej stali typu 18/8 oraz palladu.



Rys. 4.1. Połączenie membrany z naczynkami elektrolitycznymi.

Membrana była umieszczona między dwoma łączącymi elementami wykonanymi z polimetakrylanu metylu (Perspex) lub z policztero-fluoroetylenem (Teflon), połączonymi za pomocą szlifów kulistych z naczynkami elektrolitycznymi (Rys. 4.1). Powierzchnia czynna membrany wynosiła $0,5 \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

Konstrukcja i wyposażenie naczynek elektrolitycznych pozwalały na przeprowadzenie pomiarów w różnorodnych warunkach panujących na granicy faz metal/elektrolit. Ponadto możliwość połączenia układu pomiarowego z maszyną rozciągającą umożliwiało pomiar szybkości przenikania wodoru przez odkształcane membrany.

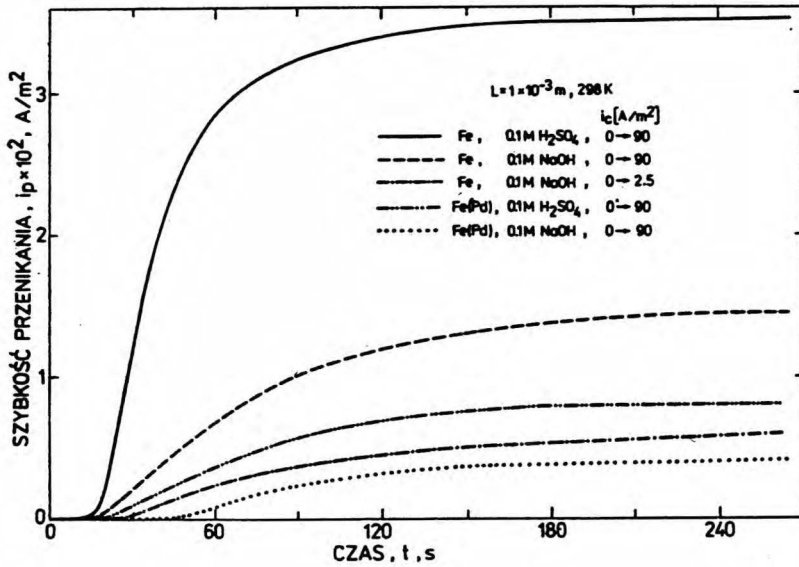
Strona wejściowa membran, niekiedy pokryta cienką (około $0,1 \mu\text{m}$) warstwą Pd, była w kontakcie z elektrolitem, z którego zachodziło wydzielanie wodoru. Strona wyjściowa membran żelaznych i stalowych była zawsze pokryta palladem i utrzymywana w kontakcie z $0,1\text{M NaOH}$ przy stałym potencjale $0,150 \text{ V}$ względem elektrody $\text{Hg/HgO}/0,1\text{M NaOH}$ ($\approx 0,32 \text{ V}_{\text{NEW}}$). Palladowanie membran żelaznych i stalowych przeprowadzano w wodnym roztworze ($0,8\text{g PdCl}_2 + 60\text{g NaOH}$)/l stosując prąd o gęstości 200 A/m^2 w czasie pierwszych 30 s i 100 A/m^2 w czasie następnych 270 s [53].

Pomiary przeprowadzono w roztworach sporządzanych z odczynników cz.d.a. i z wody dwukrotnie destylowanej. Roztwory były odpowietrzane za pomocą argonu. Temperatura pomiarów wynosiła $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.2. Pierwsze ładowanie membrany wodorem

4.2.1. Krzywe wzrostu szybkości przenikania

Na Rys. 4.2 przedstawiono zmiany szybkości przenikania wodoru obserwowane po zetknięciu wejściowej strony membrany żelaznej z roztworem i jej jednoczesnym spolaryzowaniu prądem katodowym o stałej gęstości. W zależności od pH roztworu, gęstości prądu oraz od tego, czy powierzchnia wejściowa była powierzchnią litego metalu (Fe) czy też była (tak jak strona wyjściowa) popalladowana (Fe(Pd)), szybkość przenikania zarówno w stanie nieustalonym jak i po osiągnięciu stanu ustalonego była różna. Wzrost prądu katodowego oraz zmniejszenie pH zwiększa, podczas gdy obecność warstewki Pd zmniejsza przenikanie.



Rys. 4.2. Krzywe szybkości przenikania wodoru podczas pierwszego ładowania membran żelaznych.

W celu porównania poszczególnych krzywych $i_p = f(t)$ przekształcono je w krzywe znormalizowane $i_p/i_p^\infty = \phi(t)$ (Rys. 4.3). Krzywe te różnią się między sobą znacznie - na przykład czas opóźnienia t_L zmienia się od około 40 do około 100 s. Stąd wynikają różne wartości obliczonego współczynnika dyfuzji wodoru. Ponadto okazuje się, że obliczony współczynnik dyfuzji nie tylko zależy od warunków nawodorowywania, lecz także zmienia się w czasie, o czym świadczą wartości D obliczone przy założeniu, że przenikanie zachodzi zgodnie z przypadkiem A.1 (Rys. 4.4). Inne, lecz również zmienne w czasie wartości D otrzymuje się zakładając przypadek A.3. Zatem żaden z tych przypadków nie był spełniony. Tak więc na podstawie pierwszej krzywej wzrostu szybkości przenikania nie można jednoznacznie określić ani modelu wnikania wodoru, ani tym bardziej jego współczynnika dyfuzji i stężenia w żelazie. Wartości współczynnika dyfuzji odpowiadające krzywom na Rys. 4.4 można jedynie traktować jako przybliżone. Są one

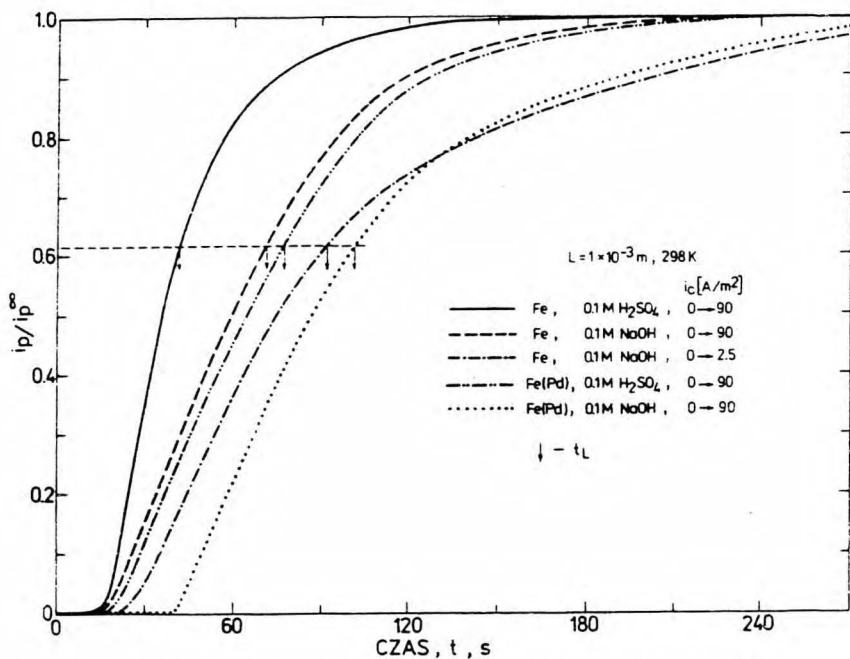
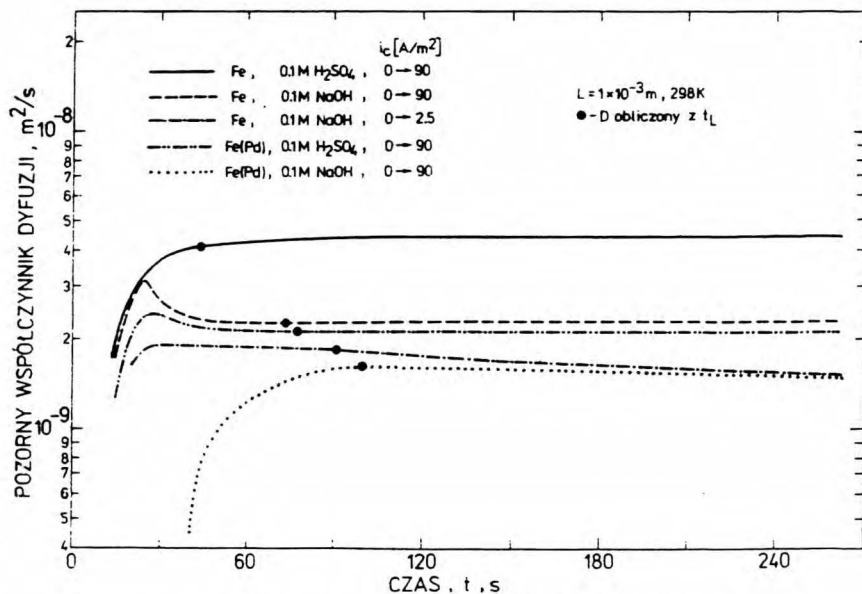


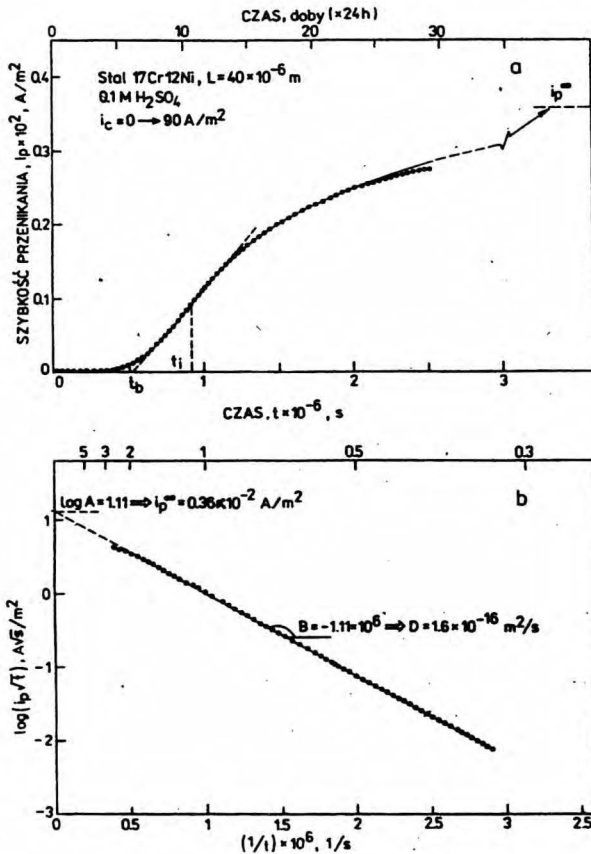
Fig. 4.3. Znormalizowane krzywe szybkości przenikania z Rys. 4.2.



Rys. 4.4. Wartości pozornego współczynnika dyfuzji wodoru w żelazie obliczone przy założeniu modelu wnikanja jak w przypadku A.1.

kilkakrotnie niższe od wartości D spotykanych w literaturze dla dyfuzji sieciowej wodoru w czystym żelazie [54-58].

W celu porównania żelaza z metalem charakteryzującym się znacznie mniejszym współczynnikiem dyfuzji wodoru, zbadano jego przenikanie przez membrany ze stali austenitycznej (17Cr12Ni) podczas ich pierwszego ładowania w roztworze H_2SO_4 .



Rys. 4.5. Krzywa wzrostu szybkości przenikania (a) i jej postać wyprostowana (b); stal austenityczna.

Doświadczalną krzywą wzrostu szybkości przenikania, przedstawia Rys. 4.5a. Zwraca uwagę długi czas pomiaru, mimo stosunkowo małej grubości membrany. Osiągnięcie stanu ustalonego było praktycznie niemożliwe. Dlatego nie można krzywej doświadczalnej przekształcić w krzywą znormalizowaną $i_p/i_p^\infty = \phi(t)$.

Można jednak z krzywej $i_p = f(t)$ wyznaczyć czas przebiecia $t_b = (0,51 \pm 0,02) \times 10^6$ s oraz czas odpowiadający punktowi przecięcia krzywej $t_i = (0,92 \pm 0,04) \times 10^6$ s. Obliczone na ich podstawie wartości współczynnika dyfuzji wynoszą odpowiednio:

$D_b = (1,60 \pm 0,06) \times 10^{-16}$ m²/s, $D_i = (1,60 \pm 0,07) \times 10^{-16}$ m²/s - przy założeniu, że przenikanie wodoru przebiega zgodnie z przypadkiem A.1, oraz

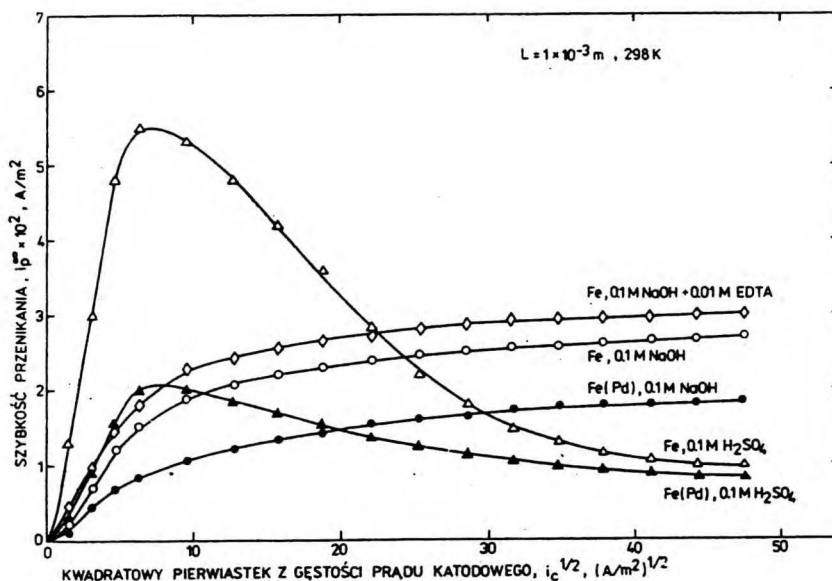
$D_b = (2,42 \pm 0,09) \times 10^{-16}$ m²/s, $D_i = (2,90 \pm 0,13) \times 10^{-16}$ m²/s - przy założeniu przypadku A.3.

Zgodność obliczonych wartości D_b i D_i dla przypadku A.1 pozwala sądzić, że właśnie ten przypadek miał miejsce. Potwierdza to również prostoliniowa zależność $\log i_p t^{1/2} - 1/t$ (Rys. 4.5b), właściwa dla przypadku A.1 (Tabela 3.2). Z nachylenia prostej na Rys. 4.5b otrzymuje się także wartość $D = 1,6 \times 10^{-16}$ m²/s, zaś z przecięcia się tej prostej z osią rzędnych można określić ustaloną szybkość przenikania $i_p^\infty = 0,36 \times 10^{-2}$ A/m². Tak więc w tym wypadku analiza nawet niecałej krzywej wzrostu szybkości przenikania podczas pierwszego ładowania prowadzi do jednoznacznych wyników. Wyznaczona wartość współczynnika dyfuzji jest zgodna z danymi literaturowymi [60-62].

4.2.2. Wpływ gęstości prądu katodowego

Złożony przebieg przenikania wodoru przez żelazo w początkowym okresie polaryzacji ilustrują także obserwowane zależności ustalonej szybkości przenikania od kwadratowego pierwiastka z gęstości prądu katodowego (Rys. 4.6). Ta sama membrana była polaryzowana kolejno coraz to większym prądem przez około 3 minuty, zgodnie z zaznaczonymi punktami. W roztworze zasadowym szybkość przenikania wzrasta ze wzrostem gęstości prądu katodowego do około 400 A/m², lecz dalszy wzrost polaryzacji nie zwiększa przenikania. Przy tym dodatek związku kompleksotwórczego, EDTA^{*}), do roztworu podstawowego zwiększa, podczas gdy powierzchniowa warstewka Pd zmniejsza szybkość przenikania. W roztworze kwaśnym zahamowanie wzrostu szybkości przenikania ma

^{*}) EDTA (Disodium Dihydrogen Ethylene Diaminetetraacetate) - sól dwusodowa kwasu etylenodwuaminoczworoctowego. Związek ten tworzy z wieloma metalami wielowartościowymi rozpuszczalne w wodzie, trwałe kompleksy chelatowe.



rys. 4.6. Zależność szybkości przenikania od kwadratowego pierwiastka z gęstości prądu katodowego dla nowych membran.

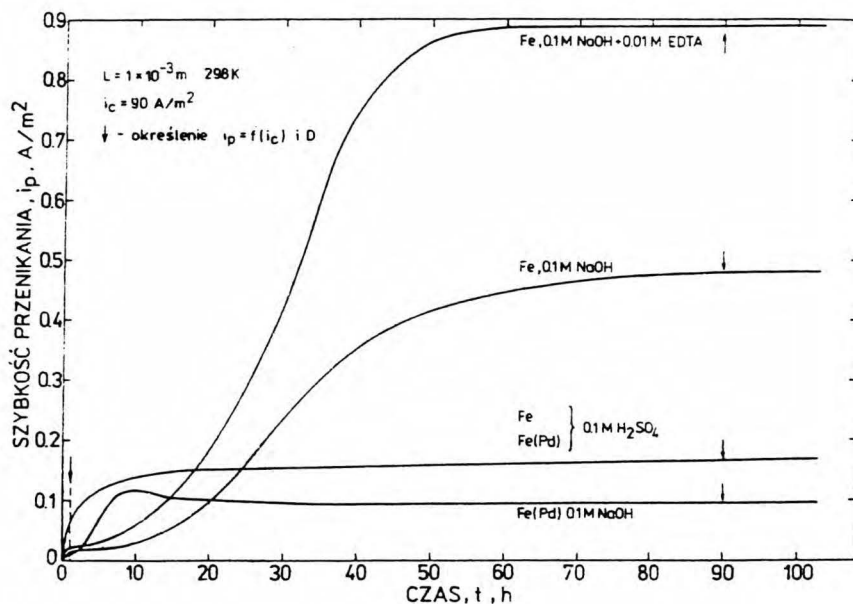
niejsze już przy polaryzacji prądem o gęstości około 40 A/m^2 , po czym przenikanie maleje. Pokrycie wejściowej powierzchni membrany palladem również i w tym wypadku zmniejsza przenikanie, lecz efekt ten zanika przy większych gęstościach prądu (a więc po odpowiednio dłuższym czasie polaryzacji).

W obydwu roztworach prostoliniowa zależność i_p^∞ od $i_c^{1/2}$ obowiązuje tylko dla stosunkowo niewielkiej polaryzacji - do około 40 A/m^2 . Przy większych gęstościach prądu katodowego wnikanie wodoru do żelaza przestaje być kontrolowane szybkością wydzielania wodoru.

4.3. Długotrwałe ładowanie wodorem

Dane literaturowe dotyczące przenikania wodoru przez żelazo wskazują, że zwykle było ono mierzone w stosunkowo krótkich okresach, porównywalnych z czasem potrzebnym na osiągnięcie ustalonej dyfuzji wodoru we wnętrzu membrany (minuty). Badając

oddziaływanie wodoru na mechanicznie odkształcany metal (p. 4.4), obserwowano przenikanie wodoru w znacznie dłuższym okresie (kilka dni) i stwierdzono, że stan osiągnięty po kilku (Rys.4.2), a nawet kilkudziesięciu minutach katodowej polaryzacji nie jest trwały. Jeżeli katodowe ładowanie metalu jest kontynuowane, wówczas ma miejsce stopniowy wzrost szybkości przenikania (Rys. 4.7).



Rys. 4.7. Zmiany szybkości przenikania wodoru w czasie długotrwałej polaryzacji.

Po kilkudziesięciu godzinach nieprzerwanej polaryzacji szybkość przenikania wzrasta kilkadziesiąt razy w wypadku roztworu alkalicznego oraz kilka razy w roztworze kwaśnym. Szczególnie intensywnie wnika wodór z roztworu NaOH zawierającego dodatek EDTA. Ponownie zwraca uwagę hamujący efekt warstewki Pd na przenikanie wodoru wydzielanego z roztworu zasadowego oraz brak tego efektu w wypadku roztworu kwaśnego.

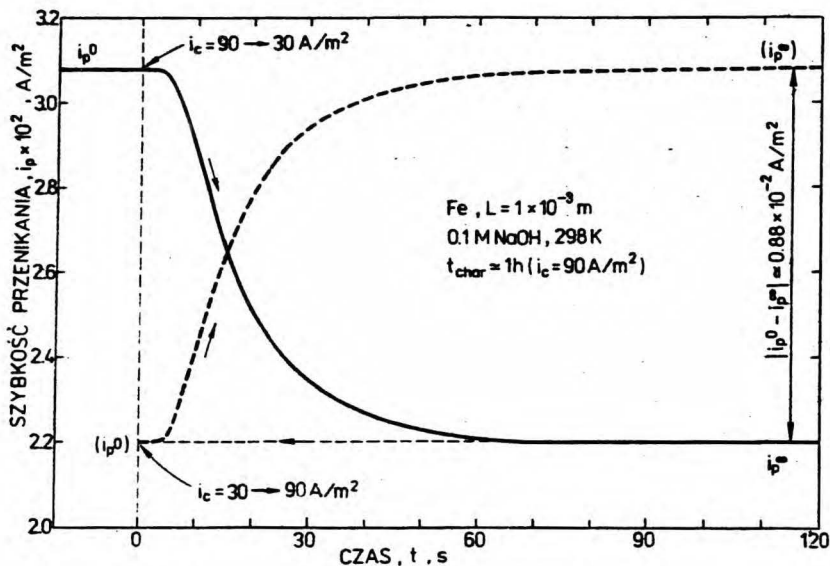
4.3.1. Stopniowy spadek i wzrost szybkości przenikania

W celu określenia modelu wnikania wodoru i jego współczynnika dyfuzji w membranach poddanych dłuższej polaryzacji, zmierzono zmiany szybkości przenikania wywołane nagłym spadkiem gęstości prądu katodowego z 90 do 30 A/m² i ponownym jej wzrostem do pierwotnej wartości 90 A/m². Na Rys. 4.8 podano przykładowo krzywe spadku i wzrostu szybkości przenikania przez membranę Fe polaryzowaną w roztworze NaOH w czasie 1 godziny. Na uwagę zasługuje fakt, iż w tego rodzaju pomiarach membrana zachowywała się w sposób odwracalny - wielokrotnym, cyklicznym zmianom i_c odpowiadały te same krzywe i_p .

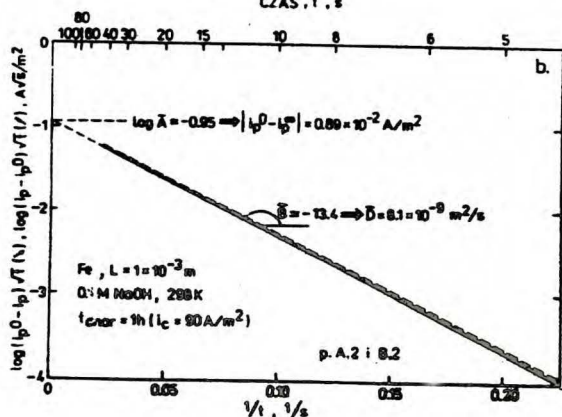
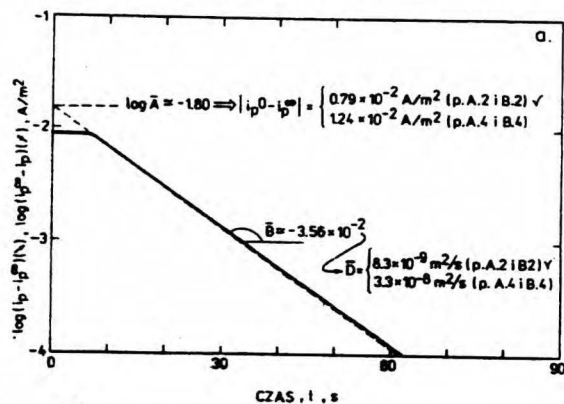
Analizę krzywych wzrostu i spadku szybkości przenikania przedstawiono na Rys. 4.9, wykorzystując w tym celu podaną wcześniej metodę wyrównywania krzywych (Tabela 3.2 i 3.3). W odpowiednich układach współrzędnych krzywe spadku i wzrostu szybkości przenikania są przedstawione prostymi o niemal identycznych nachyleniach. Zatem transport wodoru w membranie podczas desorpcji i ponownej absorpcji wodoru można scharakteryzować stałym współczynnikiem. Ze średniego nachylenia \bar{B} prostych na Rys. 4.9.a wynikają dwie wartości współczynnika dyfuzji \bar{D} : jedna obliczona dla przypadków A.2 i B.2, zaś druga dla A.4 i B.4. Natomiast ze średniego nachylenia prostych na Rys. 4.9.b wynika jedna wartość \bar{D} uwzględniająca przypadki A.2 i B.2. Porównanie obliczonych wartości \bar{D} wskazuje, że spadek i wzrost szybkości przenikania odpowiadały przypadkom A.2 i B.2, nie zaś A.4 i B.4. Wynika to również z porównania bezwzględnych wartości zmian szybkości przenikania $|i_p^0 - i_p^\infty|$, obliczonych na podstawie przecięcia się odpowiednich prostych z osiami rzędnymi (Rys. 4.9) ze zmianami rzeczywistymi (Rys. 4.8).

Pomiar wykonany dla membrany o innej grubości (Rys. 4.10 i 4.11) także wskazuje na model wnikania zakładający stały współczynnik dyfuzji i niezmiennie stężenie wodoru pod wejściową powierzchnią membrany.

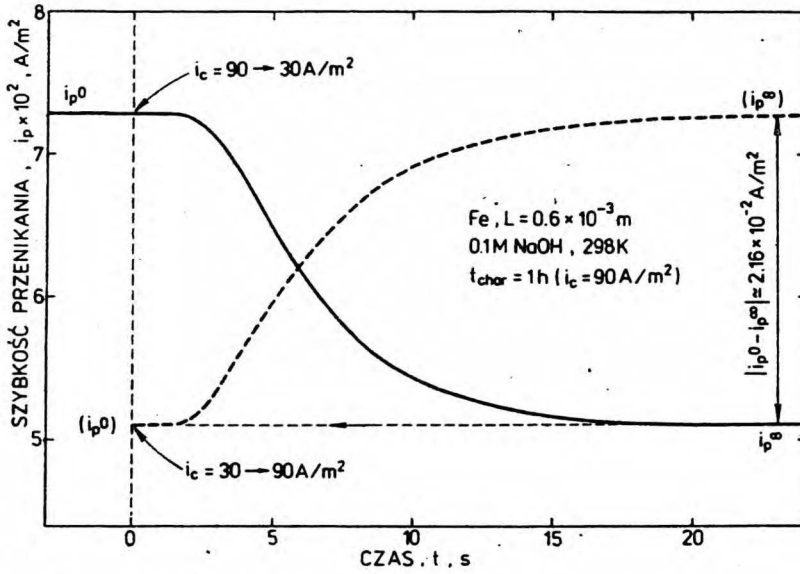
Taki sam charakter zmian szybkości przenikania obserwowano dla membran żelaznych (Fe) ładowanych w roztworze NaOH z dodatkiem EDTA, jak również w roztworze H₂SO₄. Natomiast dla membran z popalladowaną stroną wejściową (Fe(Pd)) zmiany szybkości



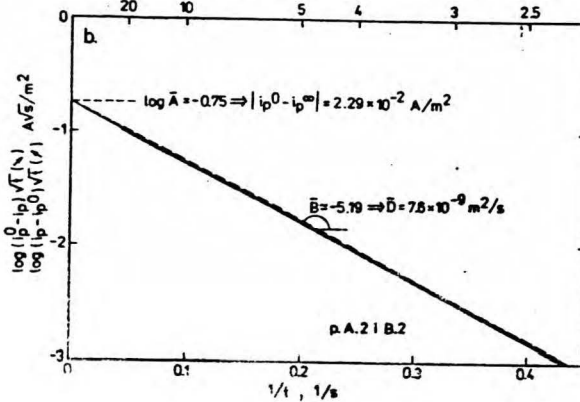
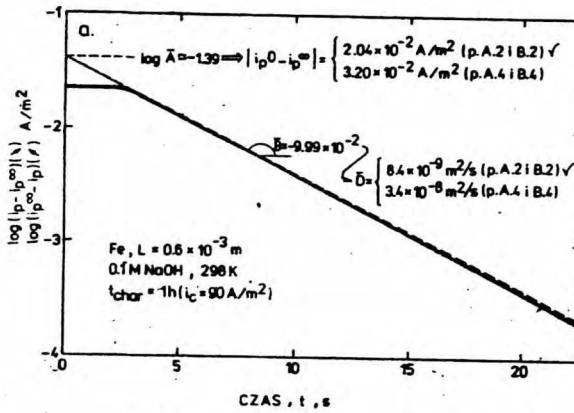
Rys. 4.8. Krzywe spadku i wzrostu szybkości przenikania spowodowane nagłym spadkiem i wzrostem prądu katodowego; membrana wstępnie polaryzowana w czasie 1 h, $L = 1$ mm.



Rys. 4.8. Wyrównanie krzywych spadku i wzrostu szybkości przenikania z Rys. 4.8.

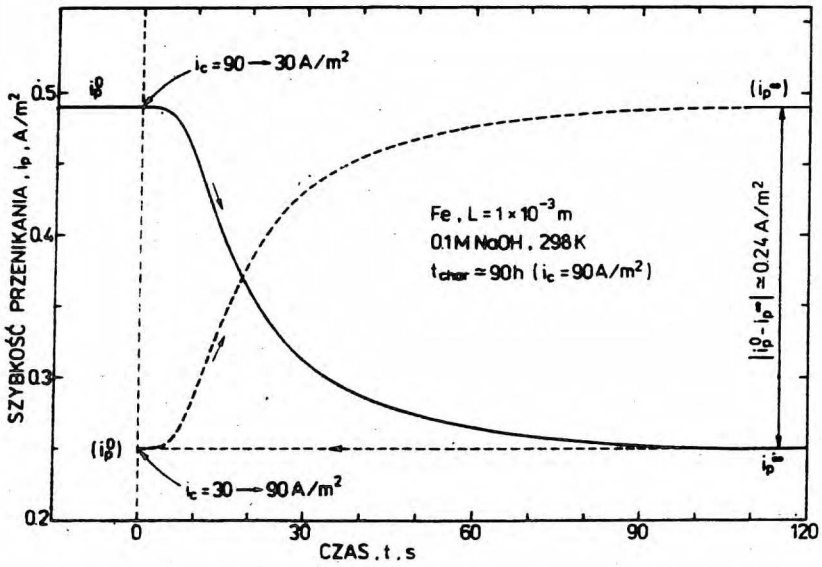


Rys. 4.10. Jak Rys. 4.8, lecz dla $L = 0,6 \text{ mm}$.

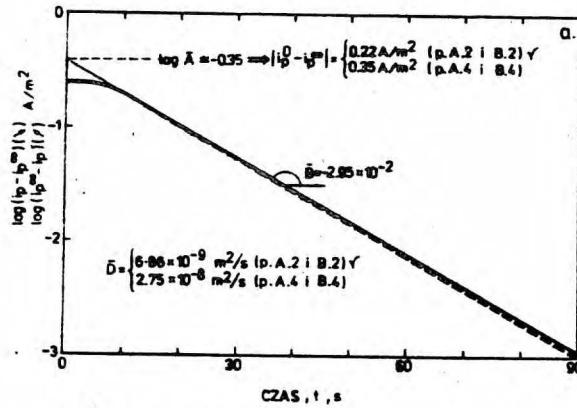


Rys. 4.11.

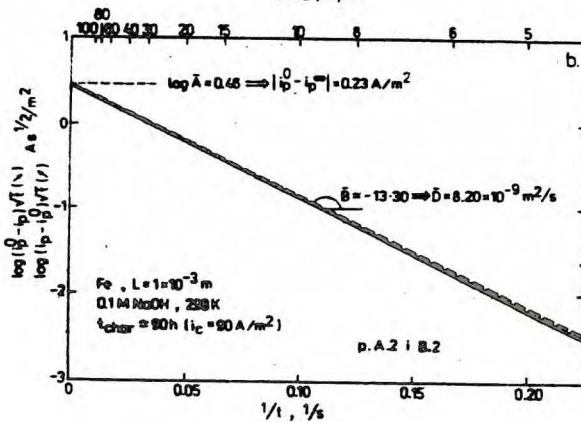
Wyrównanie krzywych spadku i wzrostu szybkości przenikania z Rys. 4.10.



Rys. 4.12. Jak Rys. 4.8, lecz membrana wstępnie polaryzowana w czasie 90 h.



Rys.4.13.

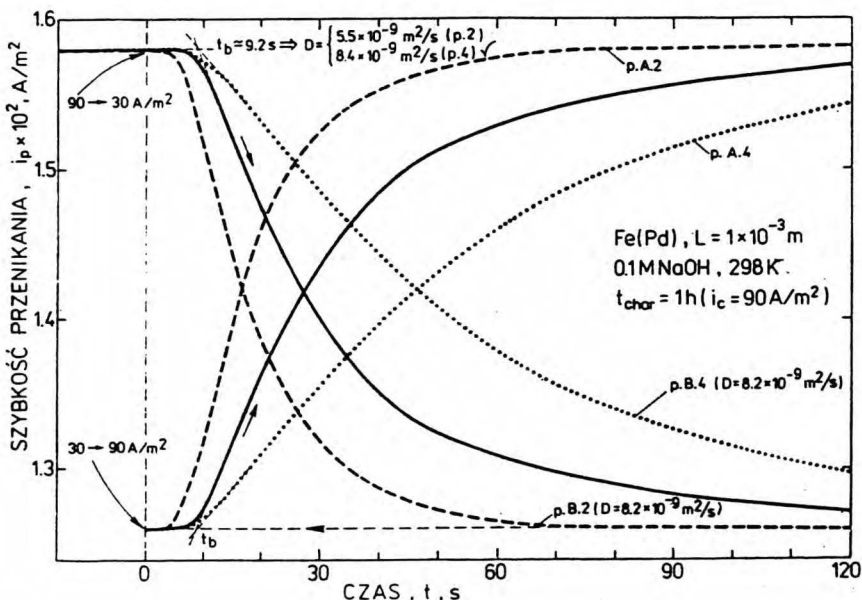


Wyrównanie krzywych spadku i wzrostu szybkości przenikania z Rys. 4.12.

przenikania nie odpowiadały żadnemu z rozpatrywanych przypadków.

Po około 90 godzinach ciągłej polaryzacji membran ponownie zbadano ich przenikalność dla wodoru w stanie nieustalonym. Jak wynika z przykładowych krzywych przenikania obserwowanych w roztworze NaOH (Rys. 4.12) oraz z ich analizy (Rys. 4.13), także i w tym wypadku spadek i wzrost szybkości przenikania odpowiadają odpowiednio przypadkom B.2 i A.2. Tak samo zachowywały się membrany Fe w roztworze NaOH z dodatkiem EDTA i w roztworze H_2SO_4 , a także membrana Fe(Pd) w roztworze H_2SO_4 . Wyznaczone wartości współczynnika dyfuzji \bar{D} zawierały się w przedziale $7,2 + 8,5 \times 10^{-9} m^2/s$. Natomiast w dalszym ciągu zmiany szybkości przenikania przez membranę Fe(Pd) ładowaną w roztworze NaOH nie pasowały do żadnego z omówionych przypadków.

Przebieg nieustalonego przenikania wodoru przez popalladowaną membranę Fe(Pd) zanalizowano na Rys. 4.14.



Rys. 4.14. Krzywe spadku i wzrostu szybkości przenikania przez popalladowaną membranę (linie ciągłe) oraz ich analiza.

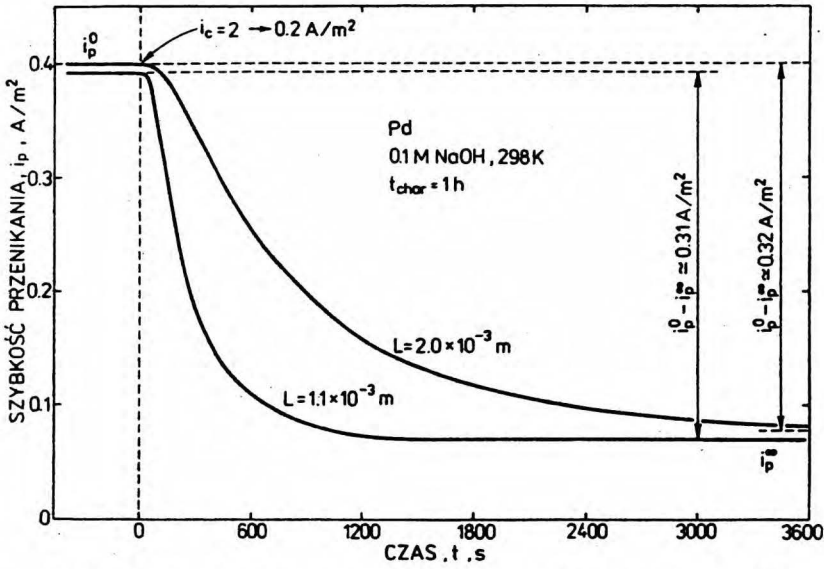
Linie ciągłe przedstawiają doświadczalne krzywe spadku i wzrostu i_p . Linie przerywane wyrażają zmiany i_p obliczone dla przypadków

A.2 i B.2 oraz dla stałej wartości $D = 8,2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, wyznaczonej uprzednio dla membran Fe z niepalladowaną stroną wejściową. Linie kropkowane odpowiadają zmianom i_p obliczonym dla przypadków A.4 i B.4 i tejże samej wartości D. Krzywe doświadczalne leżą pomiędzy krzywymi opisującymi dwa różne modele wnikania: model zakładający stałe stężenie wodoru pod powierzchnią wejściową (p.A.2 i B.2) oraz model oparty na stałym strumieniu wnikającego wodoru (p.A.4 i B.4). Jednak w czasie pierwszych kilku sekund po zmianie gęstości prądu katodowego, szybkość przenikania zmienia się stosownie do przypadków A.4 i B.4. Potwierdza to również współczynnik dyfuzji obliczony na podstawie czasu przebiccia t_b , a więc wyznaczonego z początkowego przebiegu krzywych (Rys. 4.14).

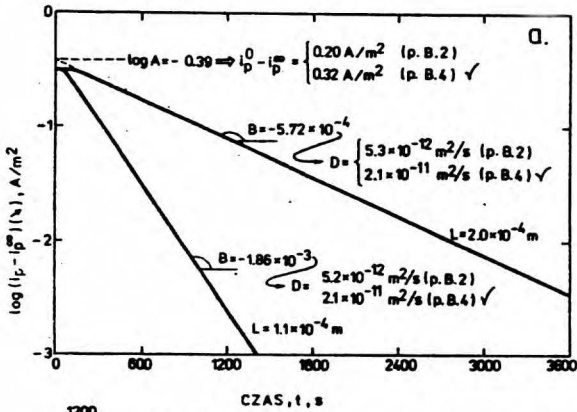
Na koniec zbadano przenikanie wodoru w stanie nieustalonym przez membrany palladowe. Na Rys. 4.15 przedstawiono jako przykład krzywe spadku szybkości przenikania zarejestrowane po zmianie gęstości prądu katodowego z 2 do 0,2 A/m², zaś na Rys. 4.16 ich analizę. Jak można zauważyć, zmiany szybkości przenikania odpowiadają przypadkowi B.4 (Rys. 4.16a), natomiast nie pasują do przypadku B.2 (Rys. 4.16b). Wyznaczone wartości D nie zależą od grubości membrany i są dość zgodne z danymi literaturowymi [9,38,40,63,64]. Do takich samych wyników prowadzi analiza krzywych wzrostu obserwowanych po zmianie gęstości prądu katodowego do wartości pierwotnej. Tak więc, katodowa polaryzacja palladu prądem o stałej gęstości zapewnia stały strumień wnikającego wodoru. Należy dodać, że dla i_c większych od około 10 A/m² obserwowano anomalie w przebiegu krzywych przenikania, spowodowane tworzeniem się wodorku palladu (fazy B).

4.3.2. Wpływ grubości membrany

Zarówno dla membran żelaznych (Fe) jak i popalladowanych (Fe(Pd)) obserwowano odwrotną proporcjonalność pomiędzy ustaloną szybkością przenikania a grubością membrany (Rys. 4.17 i 4.18). Tego rodzaju zależność także wskazuje na model wnikania zakładający stały współczynnik dyfuzji i stałe stężenie wodoru w żelazie pod wejściową powierzchnią membrany. Znając współczynnik dyfuzji i szybkość przenikania określono stężenie wodoru pod

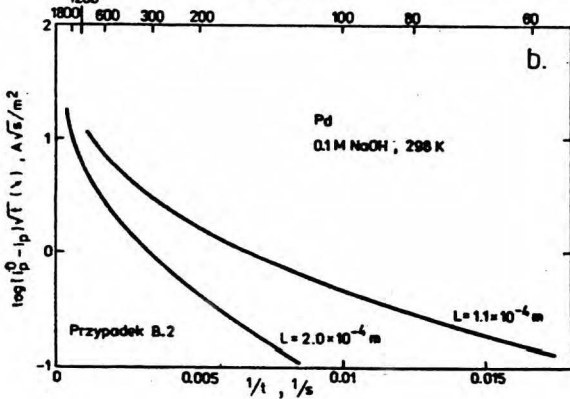


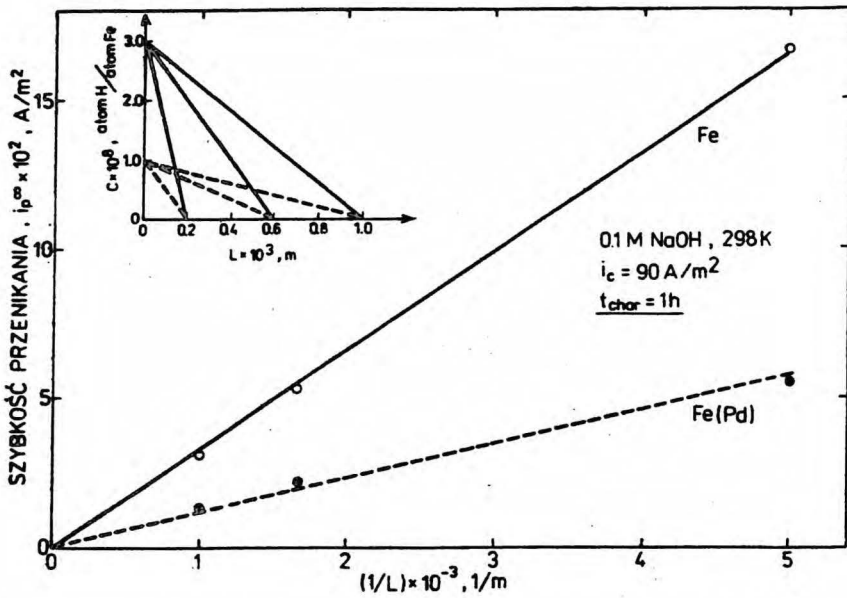
Rys. 4.15. Krzywe spadku szybkości przenikania przez membrany Pd.



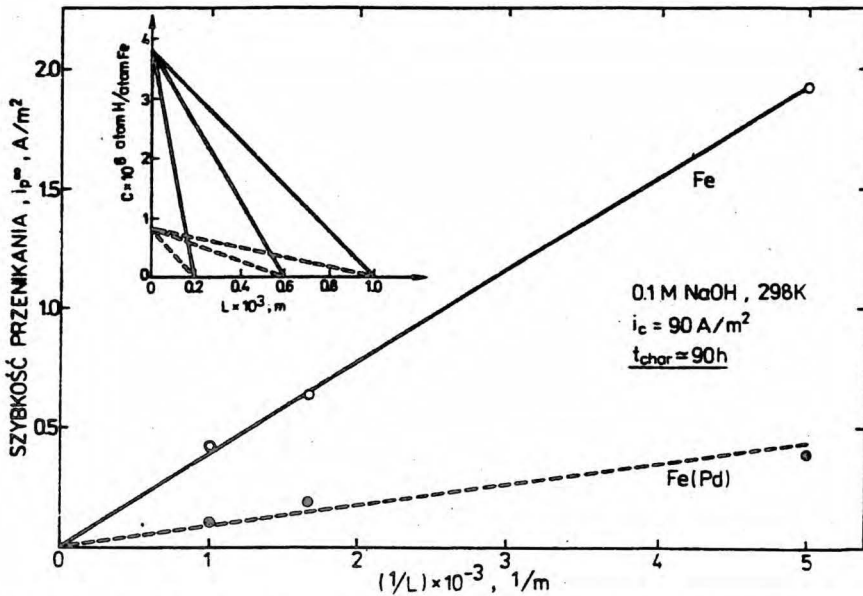
Rys. 4.16.

Analiza krzywych spadku szybkości przenikania z Rys. 4.15.



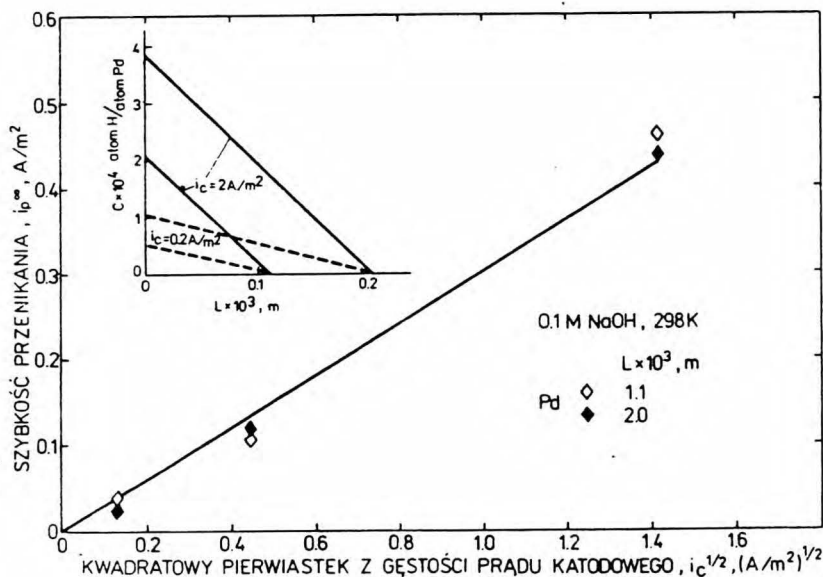


Rys. 4.17. Wpływ grubości membrany na przenikanie wodoru i rozkład jego stężenia w membranach Fe i Fe(Pd) w stanie ustalonym; czas ładowania 1 h.



Rys. 4.18. Jak na Rys. 4.17, lecz czas ładowania 90 h.

powierzchnią wejściową membrany (równanie /3.8/) oraz w jej przekroju (równanie /3.9/). W odniesieniu do membran Fe(Pd), obliczone w ten sposób stężenie przy powierzchni wejściowej jest w istocie stężeniem wodoru w żelazie tuż pod jego powierzchnią stykającą się z warstwą palladu. Ponieważ jest ono mniejsze niż odpowiednie stężenie dla membran Fe, więc uwzględniając dużą rozpuszczalność wodoru w Pd (por. niżej dane na Rys. 4.19) można sądzić, że na granicy Pd i Fe ma miejsce duży spadek stężenia wodoru.



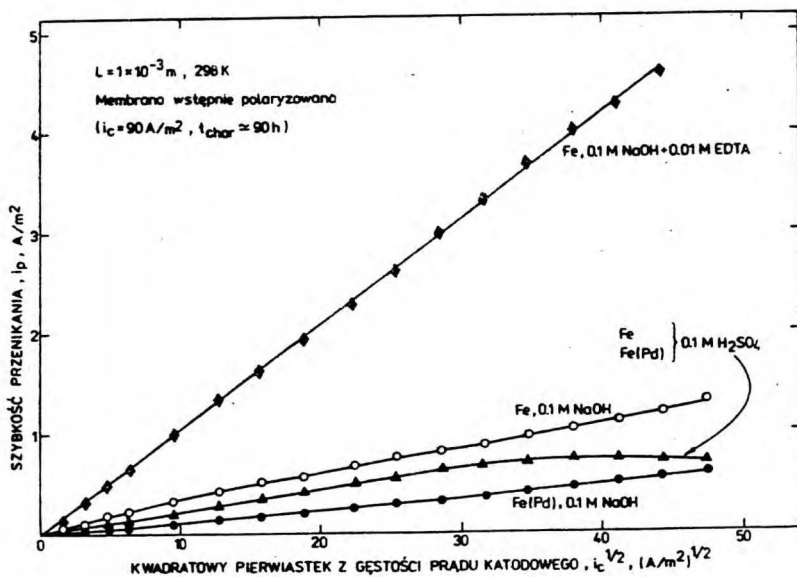
Rys. 4.19. Wpływ gęstości prądu katodowego i grubości membrany Pd na przenikanie i rozkład stężenia wodoru.

W odróżnieniu od membran Fe i Fe(Pd) szybkość przenikania przez membrany palladowe nie zależała od ich grubości (w danych warunkach), o czym świadczą dane przedstawione wcześniej (Rys. 4.15) oraz na Rys. 4.19, podającym zarazem wpływ gęstości prądu katodowego. Takie zachowanie się membran wskazuje jednoznacznie, że podczas katodowej polaryzacji palladu prądem o stałej gęstości wnika do metalu stały strumień wodoru. W stanie ustalonym stężenie wodoru pod powierzchnią wejściową rośnie zarówno ze wzrostem

polaryzacji jak i ze wzrostem grubości membrany, przy zachowaniu stałego gradientu stężenia w membranie (Rys. 4.19). Stężenia wodoru obliczone na podstawie określonego wcześniej współczynnika dyfuzji (Rys. 4.16) są znacznie wyższe niż w membranach Fe, pomimo mniejszych gęstości prądu katodowego.

4.3.3. Wpływ gęstości prądu katodowego

Wpływ gęstości prądu katodowego na szybkość przenikania wodoru przez membrany Fe i Fe(Pd) poddane długiej polaryzacji katodowej przedstawiono na Rys. 4.20.



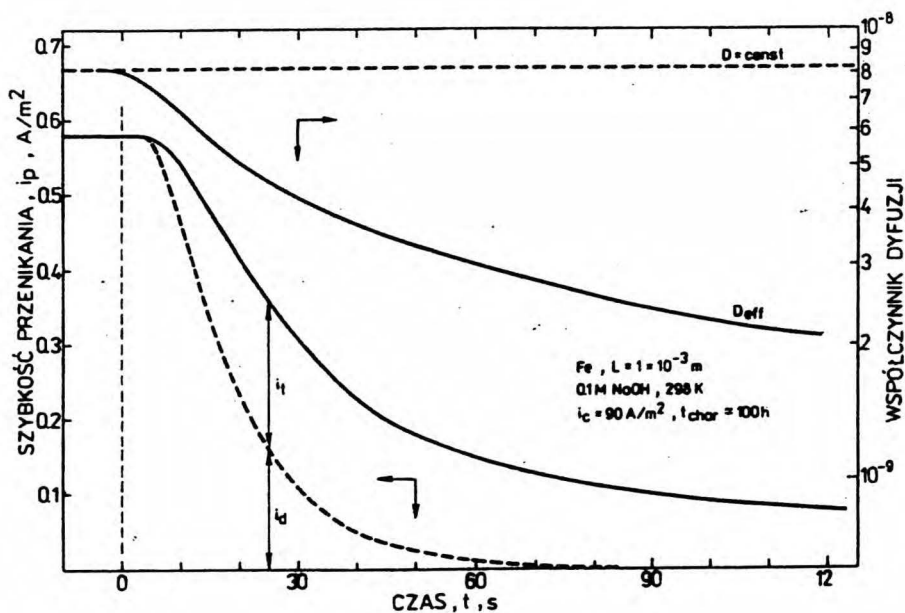
Rys. 4.20. Wpływ gęstości prądu katodowego na przenikanie wodoru przez długo polaryzowane membrany.

W roztworze NaOH szybkość przenikania jest liniową funkcją kwadratowego pierwiastka z gęstości prądu katodowego w całym jej badanym zakresie, tzn. aż do 2250 A/m^2 . Natomiast w roztworze H_2SO_4 dla $i_c > 1600 \text{ A/m}^2$ przenikanie wodoru przestaje być zależne od prądu polaryzacji. W roztworze H_2SO_4 nie ma ponadto różnicy w zachowaniu się membran Fe i Fe(Pd). W roztworze NaOH obecność

wartewki Pd na powierzchni membrany hamuje, natomiast obecność EDTA w roztworze silnie przyspiesza przenikanie wodoru. W tym ostatnim wypadku szybkość przenikania osiąga wartość prawie 5 A/m^2 , co odpowiada iloczynowi ($i_p^\infty \cdot L$) = $3,1 \times 10^{18}$ atom H/m \cdot s lub stężeniu $C_0 \cong 4,8 \times 10^{-5}$ atom H/atom Fe.

4.3.4. Całkowita desorpcja wodoru

Dobra zgodność krzywych częściowego spadku i wzrostu szybkości przenikania z modelami zakładającymi stałość współczynnika dyfuzji sugeruje, że w tych pomiarach pułapkowanie wodoru nie zachodziło, albo, co jest bardziej prawdopodobne, nie ujawniało się. W celu wyjaśnienia tego problemu zbadano spadek szybkości przenikania po całkowitym usunięciu źródła wodoru przy wejściowej stronie membrany (jednoczesne usunięcie elektrolitu i przerwanie polaryzacji katodowej).



Rys. 4.21. Przykład całkowitej desorpcji wodoru z membrany.

Na Rys. 4.21 podano przykładowo przebieg desorpcji wodoru z membrany ładowanej w roztworze NaOH. Efektywny współczynnik

dyfuzji obliczony z krzywej spadku szybkości przenikania przy założeniu, że obowiązuje przypadek B.1 nie jest jednak stały - maleje w czasie. Ponieważ nie ma powodów by sądzić, że współczynnik dyfuzji, wyznaczony wcześniej w pomiarach częściowej desorpcji i absorpcji, jest obecnie inny, więc krzywa spadku szybkości przenikania wyraża sumaryczną szybkość desorpcji wodoru rozpuszczonego w sieci metalu jak i wodoru pochodzącego z pułapek. Przyjmując, że w stanie ustalonym (początkowym) szybkość przenikania była w głównej mierze określona dyfuzją wodoru w sieci metalu ($D = 8,2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$), można przedstawić hipotetyczny przebieg desorpcji wodoru dyfuzyjnego (i_d , linia przerywana). Różnica ($i_p - i_d$) określa szybkość desorpcji wodoru pochodzącego formalnie z pułapek (i_t).

4.3.5. Zmiany zachodzące na powierzchni katody

Roztwór NaOH

Elipsometryczne badania powierzchni próbek żelaznych wykazały [65], że katodowa polaryzacja wywołuje duże zmiany parametrów optycznych Δ i Ψ^* , tym większe, im większa była gęstość prądu i dłuższy czas polaryzacji. Wskazuje to na tworzenie się na katodzie warstewki powierzchniowej. W roztworze zawierającym dodatek EDTA zmiany parametru Δ , związanego z grubością warstwy, były mniejsze niż odpowiednie zmiany Δ w roztworze bez EDTA. Próbki pokryte palladem wykazywały stosunkowo małe zmiany obydwu parametrów Δ i Ψ .

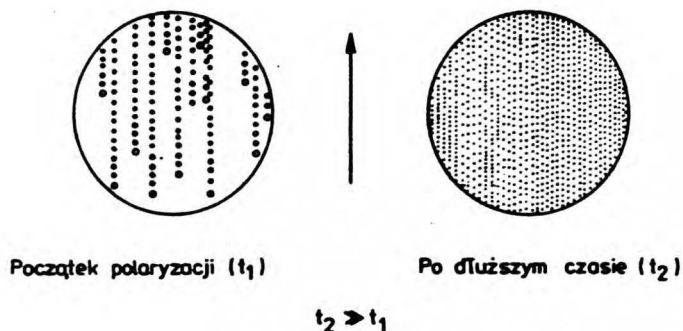
Po kilkunastu godzinach polaryzacji, na powierzchni membran żelaznych w roztworze NaOH bez dodatku EDTA, można już dostrzec gołym okiem charakterystyczny nalot, którego barwa, z początku żółta, zmienia się z czasem w ciemnobrunatną. W roztworze zawierającym EDTA, jak również w wypadku membran pokrytych palladem, pokrywanie się powierzchni katody tego rodzaju nalotem jest znacznie mniej intensywne.

*) Są to wielkości mierzone w elipsometrii i określające zmiany polaryzacji monochromatycznej wiązki światła, spowodowane jej odbiciem od badanej powierzchni. Δ oznacza względne przesunięcie fazowe, zaś $\text{tg}\Psi$ względną zmianę amplitudy. Na podstawie zmian Δ i Ψ można uzyskać informacje o własnościach optycznych i grubości warstwy powierzchniowej.

Obserwacje optyczne i za pomocą mikroskopu skaningowego, wykonane po wyjęciu membran, wykazały, że utworzona na powierzchni katody warstewka ma bardzo rozdrobnioną, porowatą strukturę. Grubość warstewki można oszacować na kilkaset nanometrów.

Bardzo charakterystyczne są zmiany w przebiegu procesu wydzielania wodoru. W początkowym okresie polaryzacji wydzielanie pęcherzyków gazowego wodoru zachodzi w nielicznych miejscach katody. W miarę upływu czasu liczba ich rośnie i po kilkudziesięciu godzinach cała powierzchnia jest omywana bardzo małymi pęcherzykami wydzielającego się wodoru (Rys. 4.22). Przy tym występuje wyraźna zależność między rozwojem tego procesu a rejestrowaną szybkością przenikania wodoru (rys. 3.7).

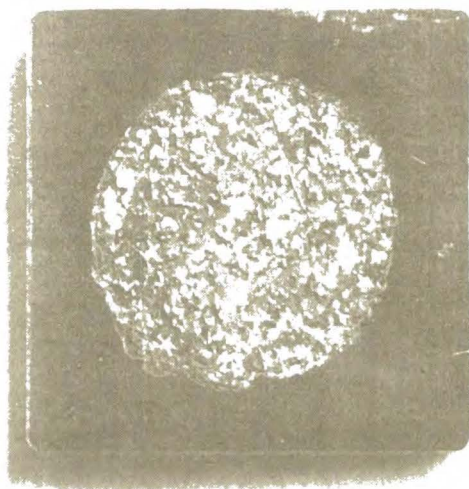
$$j_c = \text{const.}$$



Rys. 4.22. Schemat ilustrujący wydzielanie pęcherzyków gazowego wodoru na katodzie w roztworze NaOH.

Roztwór H_2SO_4

W tym roztworze nie obserwowano tak wyraźnej zmiany w charakterze wydzielania się pęcherzyków gazowego wodoru ani też tworzenia osadu powierzchniowego. Natomiast stwierdzono, że pomimo katodowej polaryzacji, powierzchnia membran żelaznych ulega wytrawianiu (rozpuszczaniu). Po kilkudziesięciu godzinach wyraźnie widać ziarnistą strukturę metalu (Rys. 4.23). Taki sam proces, tyle że zachodzący z pewnym opóźnieniem, obserwowano w wypadku membran pokrytych palladem.



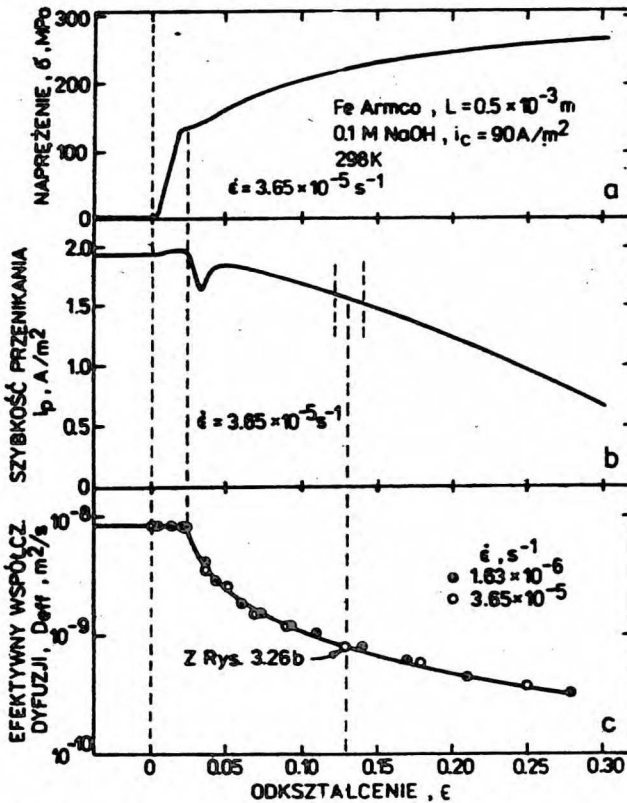
Rys. 4.23. Wytrawiona powierzchnia katody Fe po około 90 h polaryzacji katodowej w roztworze H_2SO_4 ; $i_c = 90 \text{ A/m}^2$; powiększenie 7 razy.

4.3.6. Zmiany zachodzące wewnątrz membrany

Badane żelazo wykazywało dużą odporność na niszczące działanie wodoru. Katodowe nasycanie membran o grubości 1 mm w warunkach, w których szybkość przenikania nie była większa niż około 1 A/m^2 , nie powodowało widocznych zmian w mikrostrukturze metalu. W warunkach nasycania umożliwiających odpowiednio większy strumień przenikającego wodoru (duże gęstości prądu katodowego, obecność EDTA w roztworze - Rys. 4.20), a więc i większe stężenie wodoru, wewnątrz membrany, a zwłaszcza pod jej powierzchnią wejściową tworzyły się nieliczne, pojedyncze pęcherze. W trakcie nawodorowywania liczba pęcherzy wodorowych praktycznie nie wzrastała, natomiast zwiększały się ich wymiary. Ponieważ pęcherze te zajmowały tylko niewielką część przekroju membrany, więc praktycznie nie hamowały strumienia przenikającego wodoru.

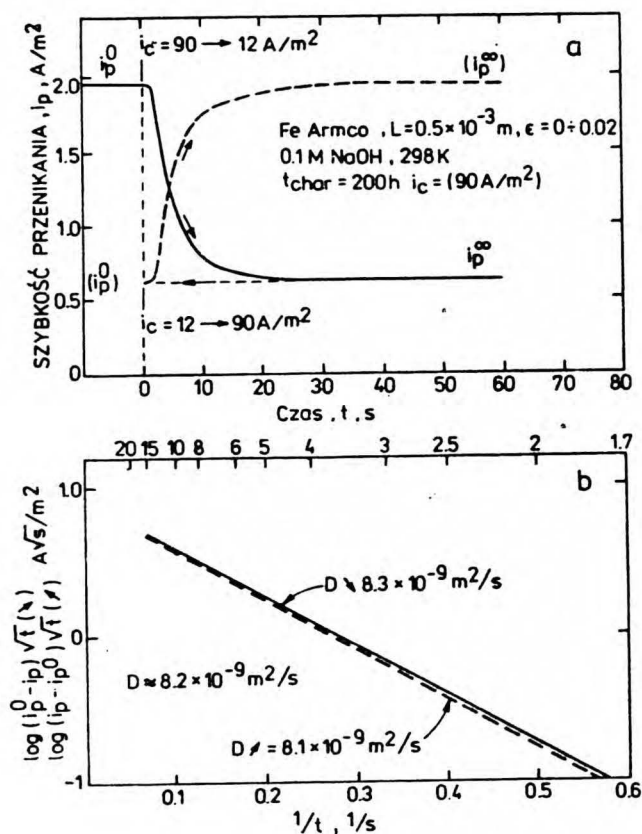
4.4. Wpływ mechanicznego odkształcania metalu na przenikanie wodoru

W tych doświadczeniach wejściowa strona membrany z żelaza Armco była najpierw wstępnie polaryzowana katodowo prądem o gęstości 90 A/m^2 w roztworze NaOH. Po kilku dniach, gdy szybkość przenikania ustaliła się, membranę zaczęto rozciągać w przybliżeniu jednoosiowo ze stałą prędkością za pomocą specjalnej maszyny, rejestrując jednocześnie zmiany obciążenia i szybkości przenikania. Ponadto w celu określenia współczynnika dyfuzji wodoru, co pewien czas zmieniano nagle gęstość prądu katodowego z 90 do 12 A/m^2 i po osiągnięciu nowego stanu ustalonego ponownie wracano do gęstości 90 A/m^2 .



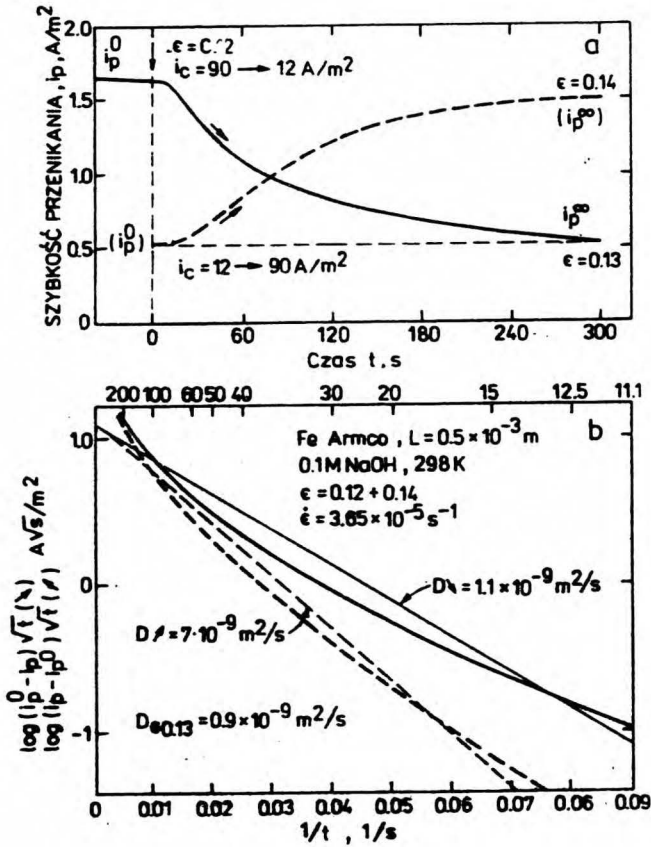
Rys. 4.24. Zmiany naprężenia nominalnego (a), quasi-stacjonarnej szybkości przenikania (b) oraz efektywnego współczynnika dyfuzji wodoru (c) podczas rozciągania membran z żelaza Armco.

Zmiany naprężenia nominalnego, tzn. odniesionego do początkowego przekroju membrany, oraz *quasi*-ustalonej szybkości przenikania, spowodowane rozciąganiem membran, przedstawiono odpowiednio na Rys. 4.24a i 4.24b. W obszarze odkształceń sprężystych szybkość przenikania nieznacznie wzrasta. Po osiągnięciu granicy plastyczności obserwuje się nagły, przejściowy spadek i następnie wzrost szybkości przenikania, przy czym efekty te zależą od szybkości odkształcania. Następnie w miarę postępującego odkształcania szybkość przenikania monotonicznie maleje.



Rys. 4.25. Krzywe spadku i wzrostu szybkości przenikania (a) oraz ich analiza (b); membrany nieodkształcone i odkształcane sprężysto.

Przykłady krzywych spadku i wzrostu szybkości przenikania spowodowanych odpowiednią zmianą prądu katodowego oraz analizę tych krzywych przedstawiono na Rys. 4.25 i 4.26. Dla membran nieodkształconych ($\epsilon = 0$) jak i odkształconych sprężycie ($\epsilon < 0,02$) krzywe przenikania są powtarzalne i zgodne z przebiegami przewidywanymi przez przypadki B.2 i A.2 (Rys. 4.25, Tabela 3.2 i 3.3). To wskazuje, że w danych warunkach przenikanie wodoru jest kontrolowane jego dyfuzją charakteryzującą się stałym współczynnikiem ($D \approx 8,2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$).

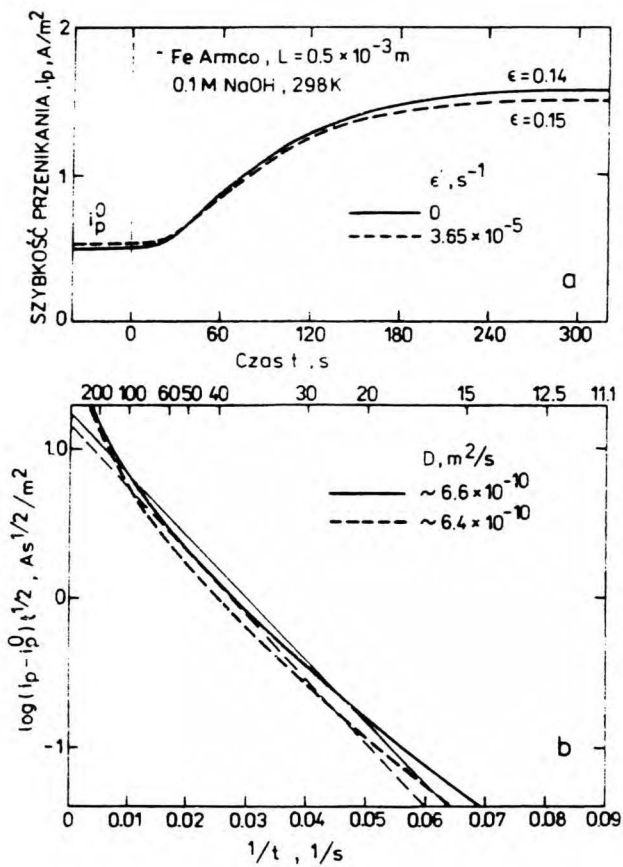


Rys. 4.26. Krzywe spadku i wzrostu szybkości przenikania (a) oraz ich analiza (b); membrany odkształcane plastycznie.

Natomiast dla membran odkształcanych plastycznie ($\epsilon > 0,02$) obserwuje się spowolnienie spadku i wzrostu szybkości przenikania, tym większe im większe jest odkształcenie. Dla przykładu na Rys. 4.26 podano zmiany szybkości przenikania obserwowane podczas rozciągania membran w przedziale $\epsilon = 0,12+0,14$. Krzywym przenikania nie można obecnie przypisać żadnego z omówionych wcześniej przypadków przenikania (Tabela 3.2 i 3.3). Na podstawie średniego nachylenia krzywych na Rys. 4.26b (cienkie linie), określono w przybliżeniu efektywny współczynnik dyfuzji dla spadku (D_{\downarrow}) oraz dla postępującego po nim wzrostu (D_{\uparrow}) szybkości przenikania. Z kolei obliczono średnią wartość z D_{\downarrow} i D_{\uparrow} i przypisano ją średniej wartości ϵ . Uzyskane w ten sposób średnie wartości efektywnego współczynnika dyfuzji przedstawiono jako funkcję odkształcenia na Rys. 4.24c.

W miarę odkształcania membran wzrastał czas potrzebny do osiągnięcia nowego stanu ustalonego - od około 30 s dla $\epsilon \leq 0,02$ do około 900 s dla $\epsilon = 0,25$. Natomiast czas, po którym osiągano najwyższą wartość naprężenia (tzn. doraźną wytrzymałość na rozciąganie), wynosił w przybliżeniu 2 godziny (dla szybkości odkształcania $\dot{\epsilon} = 3,85 \times 10^{-5}$ 1/s) lub około 48 h ($\dot{\epsilon} = 1,63 \times 10^{-6}$ 1/s). Dlatego ta sama membrana mogła być użyta w kilkunastu cyklach.

Na Rys. 4.24c podano wartości efektywnego współczynnika dyfuzji dla dwóch różnych szybkości odkształcania. Odkształcanie sprężyste nie wpływa na dyfuzję wodoru, natomiast odkształcanie plastyczne zmniejsza szybkość dyfuzji. Przy tym zmniejszenie to jest zależne od stopnia odkształcenia metalu, natomiast nie zależy od szybkości odkształcania. To sugeruje, że sam fakt dynamicznego odkształcania metalu może nie mieć wpływu na transport wodoru. Potwierdzają to doświadczenia, których wyniki przedstawiono na Rys. 4.27. Podano na nim krzywe wzrostu szybkości przenikania dla dwóch membran odkształconych do $\epsilon = 0,14$, z których tylko jedna była odkształcana dalej do $\epsilon = 0,15$. Krzywe szybkości przenikania, jak i wynikające z nich przybliżone wartości współczynnika dyfuzji są praktycznie takie same dla obydwu membran.



Rys. 4.27. Krzywe wzrostu szybkości przenikania (a) i ich analiza (b); membrany wstępnie odkształcone ($\epsilon_0 = 0,14$); tylko jedna z membran była rozciągana w czasie pomiaru.

5. Dyskusja

Przedstawione fakty doświadczalne potwierdzają złożoność procesu przenikania wodoru przez żelazne membrany podczas ich katodowej polaryzacji w wodnych roztworach. Szybkość przenikania jest uzależniona od przebiegu procesów wnikania wodoru do i transportu wodoru w metalu. Tylko w szczególnych warunkach procesy te przebiegają w sposób kontrolowany, tzn. wnikanie jest określone szybkością dostarczania wodoru do powierzchni metalu, zaś transport odbywa się przez dyfuzję charakteryzującą się stałym współczynnikiem. Natomiast zwykle przenikanie wodoru jest komplikowane przez procesy powierzchniowe, determinujące kinetykę przechodzenia wodoru przez granicę faz roztwór/metal, jak i pułapkowanie wodoru wpływające na jego transport w metalu. Przy tym rola procesów powierzchniowych i pułapkowania może się zmieniać w trakcie nawodorowywania metalu.

5.1. Przenikanie wodoru przez świeże membrany

W pierwszym okresie nawodorowywania, począwszy od zetknięcia wejściowej powierzchni membrany z roztworem i jej katodowego spolaryzowania, wzrost przenikania wodoru nie daje się opisać prostym modelem (p. A.1), a osiągnięte wartości *quasi*-ustalonej szybkości przenikania są stosunkowo małe. Świadczyć to może zarówno o złożonym procesie wnikania jak i o pułapkowaniu wodoru.

Złożony przebieg wnikania ($H_{ads} \rightarrow H_{abs}$) może mieć kilka przyczyn. Jednak przede wszystkim należy uwzględnić fakt, że powierzchnia membran żelaznych stykając się uprzednio z powietrzem jest pokryta warstwą tlenkową. Po rozpoczęciu polaryzacji, w pierwszej chwili przypuszczalnie całość, a następnie coraz to mniejsza część narzuconego prądu katodowego są zużywane na redukcję warstwy, nie zaś na wytworzenie atomów wodoru. W rezultacie nie osiąga się odpowiedniej zmiany stężenia wodoru pod powierzchnią wejściową membrany - warunek brzegowy /3.11/, przypadek I na Rys. 3.10a. Czas trwania katodowej redukcji warstewki tlenkowej na żelazie, prądem o gęstości kilku A/m^2 , można oszacować na kilka sekund w roztworze kwaśnym [86], oraz na kilka minut w roztworze alkalicznym [87]. Przy polaryzacji prądem

o gęstości kilkudziesięciu A/m^2 można oczekiwać znacznie szybszego przebiegu redukcji. Zatem w wypadku roztworu kwaśnego i stosunkowo dużego prądu katodowego wpływ obecności warstwy tlenkowej powinien się przejawiać głównie jako początkowe opóźnienie wnikania, a więc i szybkości przenikania wodoru - przypadek II na Rys. 3.10a-c. Natomiast w wypadku roztworu alkalicznego można oczekiwać przebiegu uwzględniającego opóźnienie wnikania wraz z powolnym wzrostem stężenia wodoru w metalu przy powierzchni wejściowej - przypadek IV na Rys. 3.10a-c.

Przebiegi doświadczalnych krzywych szybkości przenikania (Rys. 4.2. i 4.3) i wynikające z nich zmiany pozornego współczynnika dyfuzji wodoru (Rys. 4.4), w odniesieniu do membran Fe potwierdzają powyższe rozumowanie. Obecność warstewki Pd na wejściowej stronie membrany także powoduje opóźnienie krzywych wzrostu szybkości przenikania i to nawet w większym stopniu niż warstwa tlenkowa na żelazie (Rys. 4.3). Co więcej, szybkość przenikania w stanie ustalonym przez membrany Fe(Pd) jest mniejsza niż przez membrany Fe (Rys. 4.2). Mechanizm działania warstewki Pd na wnikanie wodoru jest jednak różny od działania warstwy tlenkowej i zostanie omówiony w dalszej części dyskusji (p. 5.4).

Oprócz czynników natury powierzchniowej, nie można wykluczyć wpływu pułapkowania, zdolnego także opóźnić przechodzenie wodoru przez membranę. Jednak z uwagi na wysoką czystość stosowanego żelaza (a więc względnie niedużą liczbę potencjalnych pułapek) i stosunkowo małe stężenie rozpuszczonego wodoru można przypuszczać, że w omawianych pomiarach pułapkowanie zakłócało przenikanie wodoru w znacznie mniejszym stopniu niż procesy powierzchniowe.

Zakłócenia procesu przenikania wodoru przez membrany żelazne ujawniają się tak wyraźnie, gdyż dyfuzja wodoru w tym metalu jest nadzwyczaj szybka i wobec tego nie ona determinuje kinetykę przenikania. Przykładem membrany, przez którą przenikanie wodoru przebiega bez zakłóceń, a analiza krzywej pierwszego wzrostu szybkości przenikania daje jednoznaczne wyniki, jest membrana ze stali austenitycznej (Rys. 4.5). Z jednej strony, dyfuzja wodoru w tym materiale jest tak powolna, że ewentualne efekty powierzchniowe nie są w stanie na nią wpłynąć. Z drugiej strony, pułapkowanie wodoru, w tym zwłaszcza polegające na tworzeniu faz

wodorkowych [61,68-71], także się nie ujawnia ze względu na stosunkowo dużą (w porównaniu z Fe- α) siecią (międzywęziową) rozpuszczalnością wodoru w materiale o strukturze austenitycznej (na zastosowanie równanie /3.53/).

5.2. Aktywacja powierzchni katody

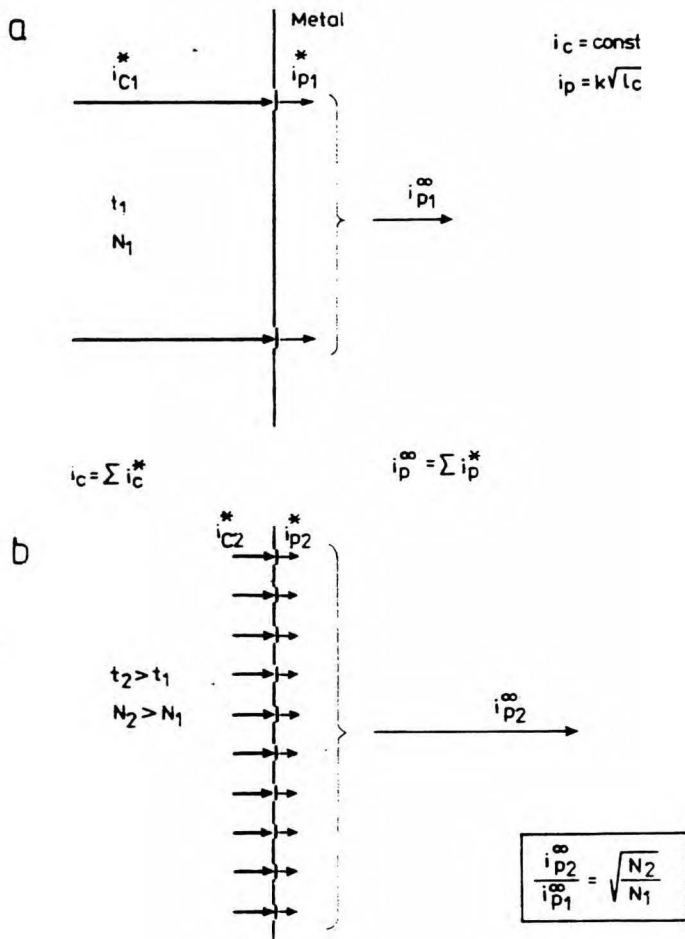
Katodowa polaryzacja nie pozostaje bez wpływu na stan wejściowej powierzchni membrany i tym samym na przebieg wnikania, a więc i na szybkość przenikania wodoru.

Po około godzinnej polaryzacji, w odpowiedzi na skokowe zmiany prądu katodowego, szybkość przenikania zmienia się tak, jak przewidują przypadki A.2 (wzrost) i B.2 (spadek) - Rys. 4.8-4.13'. Wobec tego skokowym zmianom gęstości prądu musiały odpowiadać skokowe zmiany stężenia wodoru pod powierzchnią membrany (warunek /3.18/ i /3.31/). Świadczy to, że wnikanie wodoru, rozumiane jako przejście od zaadsorbowanych atomów wodoru na powierzchni do wodoru zaabsorbowanego w metalu pod powierzchnią, przebiega bardzo szybko - czyli proces ten jest w kinetycznej równowadze: $H_{ads} \rightleftharpoons H_{abs}$. Warto nadmienić, że czas potrzebny na tego rodzaju uaktywnienie powierzchni może być różny w zależności od rodzaju elektrolitu, prądu polaryzacji oraz rodzaju metalu. Na przykład, żelazo Arcco wymaga dłuższego czasu [72] niż omawiane tu żelazo wysokiej czystości.

Mimo że po kilkudziesięciominutowej polaryzacji katodowej stężenie wodoru przy powierzchni wejściowej nadąża za zmianami prądu katodowego, to w dalszym ciągu jest ono stosunkowo małe, zwłaszcza w roztworze NaOH. Jednak w wyniku dalszej polaryzacji katodowej wódór wnika do metalu coraz intensywniej, pomimo stałej gęstości prądu wydzielania (Rys. 4.7). Istotę tej dalszej aktywacji powierzchni dla wnikającego wodoru można wyjaśnić analizując zależności szybkości przenikania od gęstości prądu katodowego (Rys. 4.8 i 4.20), obserwowane zmiany powierzchni katody (Rys. 4.22 i 4.23) oraz powiązanie procesu wnikania z procesem wydzielania wodoru.

Po pierwsze wydaje się, że miejsca na powierzchni litego metalu, na których zachodzi wydzielanie wodoru są potencjalnymi miejscami wnikania wodoru do fazy metalicznej. Po drugie,

polaryzacja katody prądem o stałej gęstości odniesionej do powierzchni geometrycznej wyraża średnią szybkość wydzielenia wodoru, nie zaś intensywność tego procesu w danym miejscu. Wreszcie po trzeciej, powszechnie jest wiadome, co również potwierdzają wyniki tej pracy, że z wyjątkiem bardzo małych i bardzo dużych polaryzacji, szybkość przenikania w stanie ustalonym jest proporcjonalna do kwadratowego pierwiastka z gęstości prądu [8,29.73-77]. Zatem efektywność wnikania wyrażona stosunkiem (i_p/i_c) maleje ze wzrostem i_c . Dalsze rozważania uzupełniają schematy na Rys. 5.1).



Rys. 5.1. Schemat ilustrujący wpływ rzeczywistej gęstości prądu katodowego na mierzoną szybkość przenikania.

Początkowo (t_1) liczba miejsc aktywnych (N_1), tzn. miejsc na których zachodzi wydzielanie i wnikanie wodoru jest stosunkowo niewielka, lokalna gęstość prądu katodowego (i_{c1}^*) wysoka i efektywność wnikania stosunkowo niska. Tylko niewielka część wydzielanego wodoru wnika do metalu i w efekcie mierzona szybkość przenikania (i_{p1}^∞) jest względnie mała (Rys. 5.1a i 4.2). Ponadto już przy niezbyt dużej polaryzacji zostaje osiągnięta krytyczna wartość lokalnej gęstości prądu, po przekroczeniu której szybkość przenikania nie zwiększa się (Rys. 4.8). Oznacza to, że szybkość wnikania przestaje być zależna od szybkości dostarczania atomów wodoru, gdyż jest ograniczona "przepustowością" miejsc aktywnych.

W wyniku długotrwałej polaryzacji ($t_2 > t_1$) liczba miejsc aktywnych znacznie wzrasta ($N_2 > N_1$). Zatem lokalna gęstość prądu katodowego (i_{c2}^*) staje się znacznie mniejsza, a efektywność wnikania większa i ostatecznie mierzona szybkość przenikania (i_{p2}^∞) jest również większa (Rys. 5.1b i 4.7). W roztworze H_2SO_4 szybkość przenikania przestaje wzrastać dopiero po przekroczeniu gęstości prądu około $1000 A/m^2$, natomiast w roztworze NaOH nie osiąga się krytycznej gęstości prądu nawet po narzuceniu prądu o gęstości $2250 A/m^2$ (Rys. 4.20).

Jeżeli się przyjmie, że wszystkie miejsca aktywne są równocenne, wówczas pomiędzy mierzoną szybkością przenikania a liczbą miejsc aktywnych powinna zachodzić następująca zależność

$$i_{p2}^\infty / i_{p1}^\infty = (N_2 / N_1)^{1/2} \quad /5.1/$$

gdzie indeksy 1 i 2 oznaczają różne stany powierzchni. Na tej podstawie można oszacować wzrost liczby miejsc aktywnych porównując wartości i_p^∞ na Rys. 4.2 i 4.7. Tak więc, na przykład, po 90 h polaryzacji membran Fe w roztworze NaOH liczba miejsc aktywnych wzrosła około 1000 razy, podczas gdy w roztworze H_2SO_4 tylko około 25 razy. Odpowiednio tyle samo razy zmniejszyła się lokalna gęstość prądu. Jeśli więc w przypadku nowych membran, zakres prostoliniowej zależności $i_p^\infty = f(i_c)^{1/2}$ kończył się przy gęstości prądu około $40 A/m^2$ (Rys. 4.6) - to w aktywowanych membranach w NaOH powinien się kończyć odpowiednio przy około $40000 A/m^2$, a w H_2SO_4 przy około $1000 A/m^2$. Przewidywaną wartość krytycznej gęstości prądu w roztworze H_2SO_4 potwierdzają dane

doświadczalne (Rys. 4.20). Natomiast ze względu na bardzo wysoką wartość oszacowanej w ten sposób krytycznej gęstości prądu w roztworze NaOH, jej doświadczalne potwierdzenie jest praktycznie niemożliwe.

Wzrost liczby miejsc aktywnych jest niewątpliwie związany z obserwowanymi zmianami powierzchni katody, opisanymi w p. 4.3.5. W zależności od rodzaju elektrolitu dominują inne procesy.

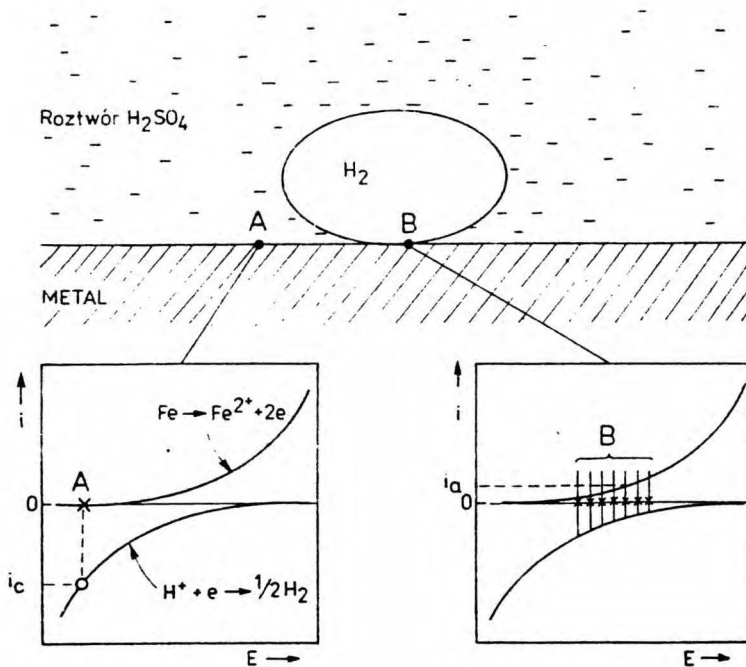
Roztwór NaOH

W wyniku długotrwałego nawodorowywania żelaza wytwarza się na nim porowata warstwa o bardzo rozwiniętej powierzchni. W jej obecności adsorpcja tworzących się atomów wodoru i następnie ich wnikanie do wnętrza metalu może zachodzić w bardzo wielu miejscach elektrody, dzięki czemu zwiększa się efektywność procesu wnikania.

Można przypuszczać, że warstwa ta jest wynikiem dezintegracji przypowierzchniowych warstw metalu i składa się z elementarnego żelaza Fe^0 i produktów jego reakcji z wodą, tzn. związków typu $Fe_x(OH)_y$. Przy tym $Fe_x(OH)_y$ dominuje w zewnętrznej (od strony roztworu), natomiast Fe^0 w wewnętrznej części warstwy. W obecności EDTA, mającego zdolność silnego wiązania tlenków żelaza, utlenione związki Fe zostają całkowicie usunięte z warstwy powierzchniowej. Powoduje to tym większą aktywację powierzchni i w konsekwencji dalszy wzrost szybkości przenikania wodoru (Rys. 4.7).

Roztwór kwaśny H_2SO_4

W tym roztworze rozwinięcie powierzchni żelaza, a więc i wzrost liczby miejsc aktywnych, jest głównie wynikiem rozpuszczania (wytrawiania) powierzchni metalu. Zachodzi pytanie dlaczego, pomimo narzucenia stosunkowo dużego prądu katodowego, żelazo się rozpuszczało? Jest to niewątpliwie związane z przejściowym blokowaniem coraz to innych miejsc na powierzchni katody przez pęcherzyki gazowego wodoru. Odrywają się one od powierzchni metalu dopiero gdy osiągną pewną wielkość, a więc po pewnym czasie od chwili ich zarodkowania, dzięki czemu skutecznie tłumią katodową ochronę zablokowanych miejsc, a zarazem niezupełnie chronią te miejsca przed działaniem agresywnego roztworu. Mechanizm tego zjawiska przedstawiono schematycznie na Rys. 5.2.



Rys. 5.2. Schemat ilustrujący możliwość lokalnego rozpuszczania metalu katody na granicy faz metal-roztwór-gaz.

Można przypuszczać, że podobnie jak to ma miejsce w korozji lokalnej (wzery, szczeliny) [78,78], warunki elektrochemiczne w głębi wąskiej przestrzeni pomiędzy powierzchnią metalu a pęcherzykiem wodoru (p. B) mogą się znacznie różnić od warunków na odkrytej powierzchni katody (p. A). W p. A metal jest spolaryzowany tylko narzuconym prądem katodowym o gęstości i_c i na miejsce tylko wydzielanie wodoru. W p. B, mimo zewnętrznej polaryzacji, potencjał elektrodowy może się przesunąć w kierunku anodowym na tyle, że obok wydzielania wodoru możliwe jest także rozpuszczanie metalu z szybkością i_a , zależną od lokalnego potencjału. Można przypuszczać, że efekt ten będzie tym większy im niższe pH elektrolitu i przyłożona polaryzacja oraz będzie

zależał od rozmiarów i kształtu pęcherzyka H_2 . Podczas katodowej polaryzacji żelaza prądem o gęstości 90 A/m^2 w $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ rozpuszczanie metalu jest trudno stwierdzić nawet po kilku godzinach polaryzacji, ale po kilku dniach efekt ten jest widoczny gołym okiem (Rys. 4.23).

Oprócz powyższej interpretacji efektu korozji w warunkach katodowej polaryzacji nie można wykluczyć także innej możliwości, a mianowicie chemicznego (bez wymiany elektronów) oddziaływania wody na żelazo.

Jak można zauważyć, aktywacja powierzchni katody dla wnikającego wodoru może być bardziej efektywna w roztworze zasadowym niż w roztworze kwaśnym. Wobec tego, dla tej samej gęstości prądu katodowego, po dostatecznie długim czasie szybkość przenikania wodoru wydzielanego z roztworu zasadowego może być większa niż wodoru wydzielanego z roztworu kwaśnego (Rys. 4.7, 4.20). W dostępnej literaturze tego rodzaju zachowania się membran żelaznych dotychczas nie zanotowano. Doniesienia literaturowe wskazują na znaczne powolniejsze przenikanie wodoru wydzielanego z roztworów zasadowych niż z kwaśnych [8,29,30,80,81]. Można jednak sądzić, że dane literaturowe zostały uzyskane w stosunkowo krótkotrwałych pomiarach, w których powierzchnia membran nie została dostatecznie zaktywowana.

5.3. Model wnikania a sposób ładowania wodorem

Zgodnie z sugestiami niektórych badaczy [38,40], katodowa polaryzacja membran prądem o stałej gęstości powinna zapewnić stały strumień wnikającego wodoru. Wobec tego zmiany szybkości przenikania wywołane nagłą zmianą gęstości prądu katodowego powinny odpowiadać przypadkom A.4 lub B.4, zaś szybkość przenikania w stanie ustalonym nie powinna zależeć od grubości membrany. Wyniki doświadczeń przedstawionych w p. 4.3.1 i 4.3.2 wskazują, że tak zachowują się membrany Pd, nawodorowywane w zakresie stężeń wodoru odpowiadających fazie α .

Natomiast w odniesieniu do zaktywowanych membran Fe, nieustalone przenikanie odpowiada przypadkom A.2 i B.2, zakładającym stałe stężenie wodoru pod powierzchnią wejściową

membrany. Przypadki te potwierdza także odwrotna proporcjonalność pomiędzy ustaloną szybkością przenikania a grubością membrany.

Dla membran z popalladowaną powierzchnią wejściową Fe(Pd) przenikanie nieustalone początkowo przebiega stosownie do p. A.4 względnie B.4 (tak jak dla Pd), po czym zbliża się do p. A.2 względnie B.2 (tak jak dla Fe). Szybkość przenikania w stanie ustalonym jest także liniową funkcją odwrotności grubości membrany. Ponieważ przepływ ustalony przez membrany Fe(Pd) jest kontrolowany dyfuzją wodoru w warstwie żelaza (por. niżej p. 5.4), więc stężenie wodoru w tej warstwie, przy popalladowanej powierzchni wejściowej, osiąga tę samą wartość, niezależnie od grubości membrany

W tym miejscu należy stwierdzić, że w przypadku katodowej polaryzacji Pd, Fe czy też stali w roztworach NaOH i H_2SO_4 , rodzaj polaryzacji ($i_c = \text{const}$ lub $E = \text{const}$) nie ma znaczenia, gdyż skokowej zmianie prądu odpowiada równie szybko zmiana potencjału katody do nowej, praktycznie stałej wartości. Zatem formalnie spełnione są jednocześnie warunki dla obydwu modeli wnikania i wobec tego o tym, który z nich zachodzi decyduje inny czynnik. Wyniki niniejszej pracy wskazują, że czynnikiem tym jest rodzaj metalu. Dla żelaza obowiązuje model oparty na stałym stężeniu (p. A.2, B.2), zaś dla palladu model zakładający stały strumień wnikającego wodoru (p. A.4, B.4). Cienka warstewka palladu w membranach Fe(Pd) jest w stanie narzucić właściwy sobie model tylko przez krótki czas.

5.4. Wpływ pokrycia Pd

Badając przenikanie wodoru przez membrany żelazne lub stalowe metodą elektrochemiczną, powierzchnię wyjściową membran pokrywa się cienką warstwą palladu, która zapobiegając korozji żelaza zarazem ułatwia jonizację atomów wodoru. Jeśli celem pomiarów jest transport wodoru we wnętrzu membrany, wówczas należy także dążyć do wyeliminowania wpływu efektów powierzchniowych na wnikanie. Według danych literaturowych, można to osiągnąć palladując również wejściową stronę membrany [81-83]. Ponieważ wyniki niniejszej pracy wskazują na stosunkowo złożone przenikanie wodoru przez popalladowane membrany, rola warstewki Pd w procesie przenikania

wynaga wyjaśnienia. W tym celu należy rozpatrzyć przenikanie przez membranę trójwarstwową Pd-Fe-Pd, tak w stanie nieustalonym jak i ustalonym.

Przepływ nieustalony

Jako kryterium czasu trwania stanu nieustalonego można przyjąć czas zredukowany $\tau_e = Dt_e/L^2$, z którego można obliczyć t_e . Dla warstewki Pd: $\tau_e = 1,102$ (Rys. 3.3b), $L_{Pd} = 1 \times 10^{-7}$ m, $D_{Pd} = 2,1 \times 10^{-11}$ m²/s - stąd $t_e = 5,2 \times 10^{-4}$ s. Natomiast dla warstwy Fe: $\tau_e = 0,299$ (Rys. 3.2b), $L_{Fe} = 1 \times 10^{-3}$ m, $D_{Fe} = 8,2 \times 10^{-8}$ m²/s - stąd $t_e = 38$ s. Zatem gradient stężenia w warstwie Pd powinien ustalać się około 7×10^4 razy szybciej niż w warstwie Fe. Popalladowanie nie powinno więc wpływać na czas ustalania się szybkości przenikania i tym samym na wyznaczony współczynnik dyfuzji.

Tymczasem przebiegi doświadczalnych krzywych nieustalonego przenikania (Rys. 4.2, 4.3, 4.14) wskazują, że warstewka Pd wyraźnie opóźnia osiągnięcie stanu ustalonego. Bliższa analiza krzywych na Rys. 4.14 prowadzi do wniosku, że po nagłej zmianie prądu ładowania wodorem jego stężenie w żelazie (na granicy z Pd) nie jest stałe. Z początku efekt ten jest taki, że przenikanie wodoru przebiega zgodnie z modelami A.4 względnie B.4 - a więc właściwymi dla membran Pd. Można więc przypuszczać, że w tym okresie zarówno stężenie wodoru w palladzie jak i w żelazie zmieniało się analogicznie jak wyrażone równaniem /3.22/. Po kilku sekundach w warstwie Pd został osiągnięty stan ustalony, wobec czego stężenie wodoru w żelazie przy powierzchni z Pd również się ustaliło. Od tego momentu przenikanie wodoru zachodzi w sposób zbliżony do modelu A.2, względnie B.2 - a więc tak, jak to ma miejsce w przypadku membran żelaznych bez pokrycia Pd.

Tak więc w czasie kilku pierwszych sekund po zmianie prądu katodowego inne procesy, znacznie wolniejsze niż dyfuzja wodoru w warstewce Pd, kontrolowały przenikanie wodoru przez membranę. Wydaje się, że procesami tymi były tworzenie i rozkład wodoru palladu (fazy β). W ten sposób warstewka Pd na wejściowej powierzchni membrany odgrywa rolę swego rodzaju magazynu (buforu), który napełniając lub opróżniając się wpływa na strumień przenikającego wodoru.

Powyzszą sugestie potwierdza zresztą fakt, że w odróżnieniu od warstewki Pd na wejściowej stronie membran żelaznych, warstewka Pd na stronie wyjściowej w żadnym z wykonanych w niniejszej pracy pomiarów nie kontrolowała przenikania wodoru. W tej warstwie stężenie wodoru jest bowiem bardzo małe (przy samej powierzchni wyjściowej praktycznie zerowe) i wodor tworzy wyłącznie roztwór stały (faza α). W tych warunkach odgrywa rolę tylko dyfuzja, która zgodnie z przewidywaniem jest zbyt szybka by kontrolować przenikanie.

Przepływ ustalony

Szybkość przenikania wodoru przez membranę Pd-Fe-Pd w stanie ustalonym jest proporcjonalna do następującego wyrażenia [84]:

$$i_p^\infty = \left(\frac{L_{Fe}}{D_{Fe} S_{Fe}} + \frac{2L_{Pd}}{D_{Pd} S_{Pd}} \right)^{-1} \quad /4.1/$$

gdzie: L_{Fe} - grubość warstwy żelaza,

L_{Pd} - grubość pokrycia palladowego,

D_{Fe} - współczynnik dyfuzji sieciowej wodoru w żelazie,

D_{Pd} - współczynnik dyfuzji sieciowej wodoru w palladzie,

S_{Fe} - równowagowa rozpuszczalność wodoru w żelazie pod ciśnieniem 1 atm,

S_{Pd} - równowagowa rozpuszczalność wodoru w palladzie pod ciśnieniem 1 atm.

Uwzględniając odpowiednie dane liczbowe L i D oraz przyjmując, że stosunek $(S_{Pd}/S_{Fe}) \cong 1,4 \times 10^6$ [85,86], dochodzi się do wniosku, że udział warstwy Fe w kontrolowaniu ustalonego przenikania powinien być około $1,8 \times 10^7$ razy większy od udziału warstw Pd, a więc dominujący. Tak też jest w istocie, czego doświadczalnym potwierdzeniem jest spełnienie liniowej zależności ustalonej szybkości przenikania od odwrotności grubości membran, tak dla membran bez pokrycia Pd jak i popalladowanych (Rys. 4.17 i 4.18).

Wprawdzie przepływ wodoru przez warstwę Pd nie kontroluje ustalonego przepływu wodoru przez całą membranę, to jednak warstwa Pd może wpływać na przenikanie w inny sposób. Jak można zauważyć, szybkość przenikania przez membrany popalladowane była w

porównywalnych warunkach kilka razy mniejsza niż przez membrany żelazne (Rys. 4.2, 4.6, 4.7, 4.17, 4.18). Oznacza to, że stężenie wodoru w żelazie pod powierzchnią zetknięcia z warstwą Pd musiało być odpowiednio mniejsze od stężenia wodoru pod powierzchnią żelaza stykającego się bezpośrednio z roztworem. Uwzględniając dużą rozpuszczalność wodoru w palladzie można oczekiwać znacznego gradientu stężenia wodoru na granicy Pd i Fe w popalladowanych membranach.

Reasumując, pokrycie wejściowej strony membran żelaznych palladem może modyfikować przenikanie wodoru tak w stanie nieustalonym jak i ustalonym. Jeśli więc transport wodoru określa się na podstawie przenikania w stanie nieustalonym, a warunki nawodorowywania umożliwiają tworzenie wodorku palladu, to pokrycie żelaza palladem może nie być skutecznym sposobem uniknięcia efektów powierzchniowych. Z kolei przenikanie w stanie ustalonym informuje nie tyle o transporcie, ile o wnikaniu wodoru do metalu stykającego się z roztworem. Jeśli więc celem pomiarów szybkości przenikania jest zbadanie wnikanie wodoru do żelaza (lub innego metalu), to oczywiście nie należy go pokrywać palladem.

Powyższe rozważania nie dotyczą popalladowanych membran nawodorowywanych przez dłuższy czas w roztworze kwaśnym. Ponieważ warstwa Pd nie jest zupełnie szczelna, więc nie zapobiega całkowicie reakcji żelaza (podłoża) z agresywnym roztworem (w tym także podczas katodowej polaryzacji - Rys. 5.2). W efekcie zachodzi usuwanie pokrycia Pd i membrana zachowuje się jak membrana żelazna. To tłumaczy brak różnic w szybkości przenikania przez membrany Fe i Fe(Pd) po dłuższej polaryzacji w roztworze H_2SO_4 (Rys. 4.6 i 4.7).

5.5. Rola pułapek w procesie przenikania

Jak podano w p. 4.3.6, tylko w wyjątkowo sprzyjających warunkach nasycania (zaktywowana powierzchnia metalu i duża gęstość prądu), zapewniających duży przepływ, a więc i duże stężenie wodoru, w membranach z czystego żelaza tworzą się nieliczne pęcherze wodorowe. Świadczy to o stosunkowo dużej odporności badanego materiału na niszczące działanie wodoru.

Nasycaenie wodorem w łagodniejszych warunkach nie powodowało widocznych zmian w strukturze metalu. Mimo to także miało miejsce pułapkowanie wodoru, o czym świadczy powolny spadek szybkości przenikania rejestrowanej podczas całkowitej desorpcji wodoru z membrany (Rys. 4.21). W tych warunkach główną rolę pułapek odgrywały dyslokacje, ale nie można wykluczyć działania także innych defektów struktury (granice ziaren, wtrącenia obcych atomów). Tego rodzaju pułapki mają charakter pułapek wysycających się [11,50], gdyż mogą związać skończoną ilość wodoru, oraz charakter pułapek odwracalnych [47], gdyż mogą wiązać lub uwalniać wodór zależnie od warunków. Te właściwości pułapek przesadzają o ich wpływie na przenikanie wodoru.

Przenikanie ustalone

Jeśli zachodzi równowaga pomiędzy wodorem w sieci a wodorem w pułapkach, to ich obecność nie powinna mieć wpływu na szybkość przenikania [43]. Kunnick i Johnson [81] obserwowali taką samą szybkość przenikania wodoru w stanie ustalonym przez membrany z żelaza strefowo oczyszczanego i wyżarzonego, jak i plastycznie odkształconego. Można sądzić, że również w większości doświadczeń niniejszej pracy szybkość przenikania w stanie ustalonym była kontrolowana w głównej mierze szybkością dyfuzji i stężeniem wodoru w sieci metalu przy powierzchni wejściowej membrany.

Jednak takie zachowanie może mieć miejsce, gdy gęstość pułapek jest stosunkowo niewielka. Można sądzić, że tak właśnie było w pomiarach przenikania wodoru przez wyżarzone i nie odkształcane membrany z badanego żelaza, w których gęstość dyslokacji można oszacować na około $10^7/\text{cm}^2$ [87]. W membranach plastycznie odkształconych gęstość dyslokacji wzrasta o kilka rzędów wielkości [87], jak również tworzą się mikroszczeliny i mikropory. W rezultacie *quasi*-ustalona szybkość przenikania przez odkształcane membrany maleje (Rys. 4.24b).

Przenikanie nieustalone

Także w stanie nieustalonym pułapkowanie może, lecz niekoniecznie musi, zakłócać transport wodoru. Zależy to od typu doświadczenia.

Podczas pierwszego ładowania membran wodorem ma miejsce

zapełnianie pułapek i wobec tego krzywa wzrostu szybkości przenikania powinna być opóźniona. Tak też jest w istocie - Rys. 4.2 i 4.3. Jednakże opóźnienie w dochodzeniu do stanu ustalonego może być również spowodowane przez efekty powierzchniowe. Zatem na podstawie przebiegu krzywej pierwszego wzrostu szybkości przenikania nie można rozróżnić tych dwóch różnych efektów.

Jest interesujące, że pułapkowanie wodoru nie ujawnia się w pomiarach częściowego spadku lub wzrostu szybkości przenikania przez membrany z uaktywnioną powierzchnią wejściową (p.4.3.1). Szybkość przenikania jest kontrolowana wyłącznie dyfuzją wodoru, dzięki czemu można wyznaczyć jej rzeczywisty współczynnik.

Takie zachowanie się żelaza można wyjaśnić w następujący sposób: Podczas stopniowego wzrostu lub spadku szybkości przenikania pułapki zachowują się w sposób odwracalny i są prawie wysyczone - na zastosowanie równanie /3.53/. Stężenie rozpuszczonego wodoru przy powierzchni wejściowej membrany zmienia się od C_0 do C_0^* , jednak wartości obydwu tych stężeń są wciąż na tyle wysokie, że zarówno $C_0 \gg N$ jak i $C_0^* \gg N$ (gdzie N jest gęstością pułapek). W tych warunkach osiągnięcie nowej równowagi pomiędzy wodorem w sieci i w pułapkach odbywa się bez wyraźnego zubożenia względnie wzbogacenia strumienia wodoru dyfuzyjnego. Także z równania /3.53/ wynika, że w tych warunkach czas opóźnienia - a więc i kształt całej krzywej szybkości przenikania powinien odpowiadać zwykłej dyfuzji sieciowej.

Efekt pułapkowania ujawnia się natomiast wyraźnie podczas zupełnej desorpcji wodoru z membrany (Rys. 4.21). Można przypuszczać, że najpierw przestaje być spełniony warunek $C_0 \gg N$, co oznacza zmniejszenie efektywnego współczynnika dyfuzji wodoru (równanie /3.53/), czyli opóźnienie desorpcji. Następnie przechodzi się w obszar przejściowy, w którym zachodzi opróżnianie pułapek, co stosownie do równania /3.51/ ma jeszcze większy wpływ na krzywą spadku szybkości przenikania. W końcu, gdy już tylko niewielka część pułapek jest zapełniona, opóźnienie krzywej spadku szybkości przenikania przestaje być zależne od stężenia rozpuszczonego wodoru i zaczyna być kontrolowane parametrem α (tzn. N i E_b) - równanie /3.52/.

Krzywa spadku szybkości przenikania wyraża sumaryczną

szybkość desorpcji wodoru rozpuszczonego w sieci i pochodzącego z pułapek. Nie można więc na jej podstawie określić poprawnie współczynnika dyfuzji sieciowej wodoru - stosując równania dyfuzji /3.29/ lub /3.30/ (tzn. p.B.1) otrzymuje się znacznie zaniżone wartości (krzywa D_{eff} na Rys. 4.21). Natomiast znając rzeczywistą wartość współczynnika dyfuzji (np. wyznaczoną w pomiarach stopniowego wzrostu lub spadku szybkości przenikania), można określić szybkość desorpcji wodoru pochodzącego formalnie z pułapek (i_t), odejmując od mierzonej szybkości przenikania (i_p) obliczoną szybkość desorpcji wodoru dyfuzyjnego (i_d) - Rys. 4.21. Wobec tego pole pomiędzy krzywymi i_p a i_d odpowiada ilości wodoru związanego pierwotnie z pułapkami i zdesorbowanego wyjściową stroną membrany.

Na podstawie Rys. 4.21 można stwierdzić, że pomimo stosunkowo dużej szybkości przenikania w chwili rozpoczęcia desorpcji, ilość wodoru w pułapkach jest współmierna z ilością wodoru rozpuszczonego w sieci. To świadczy o stosunkowo niewielkiej gęstości pułapek w badanym żelazie. Nasycając wodorem w zbliżonych warunkach odmienny materiał, mianowicie stop amorfny $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$ stwierdzono, że ilość wodoru związanego z pułapkami jest kilka razy większa niż wodoru dyfuzyjnego [88].

W omawianym doświadczeniu (p. 4.3.4), wódór opuszcza membranę także jej pierwotną stroną wejściową. Jeśli się przyjmie, że przed rozpoczęciem desorpcji rozkład stężenia wodoru związanego z pułapkami jest liniowy, tak jak wodoru dyfuzyjnego (warunek /3.17/), oraz że obie strony membrany są jednakowo przepuszczalne dla wodoru opuszczającego membranę, wówczas można oczekiwać, że stroną wyjściową zdesorbuje tylko 1/3 całkowitej ilości wodoru pochodzącego z pułapek. Jednakże te założenia mogą nie być spełnione. Po pierwsze wydaje się, że rozkład stężenia wodoru związanego z pułapkami nie jest liniowy, lecz raczej stężenie to w pobliżu powierzchni wejściowej jest podwyższone i wobec tego stroną wejściową powinno zdesorbować więcej niż 2/3 ilości związanego wodoru. Z drugiej jednak strony można sądzić, że warunki dla desorpcji wodoru z membrany jej pierwotną stroną wejściową, będącą w czasie desorpcji w kontakcie z powietrzem, są mniej korzystne niż specjalnie dobrane warunki elektrochemiczne na stronie wyjściowej. Ponieważ efekty wywołane tymi czynnikami

przynajmniej częściowo się znoszą, więc określenie ilości wodoru w pułapkach na podstawie zależności właściwych dla przypadku B.1 może nie być obarczone dużym błędem.

5.6. Transport wodoru w odkształcanym metalu

Odształcanie żelaza w obszarze sprężystym ($\epsilon < 0,02$) nie ma istotnego wpływu na transport wodoru - efektywny współczynnik dyfuzji nie zmienia się (Rys. 4.24c, 4.25). Natomiast niewielki wzrost *quasi*-ustalonej szybkości przenikania (Rys. 4.24b) można wytłumaczyć większą rozpuszczalnością wodoru w naprężonej sieci metalu [89,90].

Znacznie bardziej skomplikowana sytuacja jest podczas odkształcania plastycznego, któremu towarzyszy wzrost gęstości dyslokacji, jak również powstawanie mikroporów, szczelin itp. pułapek wodoru. Oddziaływanie wodoru z dyslokacjami jest bardzo obficie udokumentowane w literaturze, ale dane są rozbieżne [11,91,92]. Jednym ze spornych zagadnień było w ostatnich latach przenoszenie wodoru przez poruszające się dyslokacje. Idea takiego transportu, wysunięta po raz pierwszy przez Bastien i Azou [12], została rozwinięta w teoretyczny model kruchości wodorowej [13,14,93]. Zgodnie z tym modelem, w miejscach rozładowania dyslokacji przenoszących wodór (wtrącenia, luki, granice ziaren), miałyby dochodzić do znacznego przesycenia wodorem, prowadzącego w efekcie do lokalnego niszczenia metalu. Jednakże inne teoretyczne rozważania wskazują, że przesycenie spowodowane transportem wodoru przez dyslokacje jest zaniedbywalne [18,19]. Niektóre literaturowe dane doświadczalne zdają się podtrzymywać ideę transportu wodoru przez dyslokacje [15-17,94-96], podczas gdy inne mu przeczą [20,21,97,98].

Wyżej podane wyniki pomiarów szybkości przenikania przez membrany żelazne w ściśle kontrolowanych warunkach (p. 4.4) wskazują, że zarówno *quasi*-ustalona szybkość przenikania (Rys. 4.24b) jak i efektywny współczynnik dyfuzji, wyznaczony na podstawie krzywych stopniowego wzrostu i spadku szybkości przenikania (Rys. 4.24c), nie tylko nie wzrastają, lecz silnie maleją w wyniku plastycznego odkształcania metalu. Przy tym efektywny współczynnik dyfuzji nie zależy od szybkości

odkształcania, lecz od stopnia odkształcenia - a więc od gęstości pułapek. Z kolei brak różnic w przebiegu krzywych wzrostu szybkości przenikania przez membrany wstępnie odkształcone, z których tylko jedna była w dalszym ciągu odkształcana (Rys. 4.27) wskazuje, że samo odkształcanie plastyczne nie wpływa na transport wodoru.

Powyższe wyniki, wskazując jednoznacznie na hamowanie transportu wodoru, spowodowane głównie jego pułapkowaniem przez wytworzone podczas plastycznej deformacji mikropory, nie potwierdzają, ale i definitywnie jeszcze nie wykluczają przypuszczenia, że dyslokacje mogą przyspieszać transport wodoru. Można bowiem sądzić, że ze względu na wyjątkowo wysoką dyfuzyjność wodoru w sieci żelaza, transport wodoru trudno jest przyspieszyć, natomiast łatwo opóźnić. Zatem ewentualne przenoszenie wodoru przez dyslokacje, w przeciwieństwie do pułapkowania, po prostu się nie ujawnia.

Zgodnie z sugestią Hirtha i Johnsona [19], można było natomiast oczekiwać doświadczalnego potwierdzenia przyspieszania transportu przez dyslokacje w takich materiałach jak Ni czy też stal chromowo-niklowa, charakteryzujących się znacznie mniejszymi współczynnikami dyfuzji. Wcześniej Latanision i Kurkela [17] donieśli wprawdzie o wyjątkowo wysokim wzroście efektywnego współczynnika dyfuzji wodoru w niklu (z około 10^{-14} m²/s do około 10^{-9} m²/s), wywołanym plastycznym odkształcaniem, lecz wiarygodność tych doświadczeń była zakwestionowana [20,21]. Wyniki dokładnych pomiarów szybkości przenikania wodoru przez rozciągane membrany z Ni i stali austenitycznej (17Cr12Ni), opisane dokładnie w pracy [98], także nie potwierdzają przyspieszania transportu wodoru przez poruszające się dyslokacje. Wyniki tych pomiarów są tym bardziej przekonujące, że w przeciwieństwie do żelaza, pułapkowanie wodoru w tych materiałach praktycznie nie ujawniało się.

Tak więc, pomimo zastosowania próbek różnych metali i różnych szybkości odkształcania, w żadnym z wykonanych doświadczeń nie zaobserwowano oznak przyspieszającego wpływu odkształcania plastycznego na transport wodoru. Wobec tego nasuwa się wniosek, że hipoteza przyspieszania transportu wodoru przez dyslokacje podczas plastycznego odkształcania metalu jest błędna.

6. STRESZCZENIE I WNIOSKI

W celu wyjaśnienia przyczyn rozbieżności zanotowanych w literaturze na temat wyników elektrochemicznych pomiarów przenikania wodoru przez membrany żelazne i stalowe, przeprowadzono matematyczną analizę tego procesu i wykonano kilka obszernych serii doświadczeń w ściśle kontrolowanych warunkach. Na podstawie analizy szybkości przenikania w stanie nieustalonym zaproponowano prosty sposób opracowania danych doświadczalnych, pozwalający określić model wnikania lub desorpcji wodoru, jego współczynnik dyfuzji i stężenie w metalu, oraz umożliwiający ustalenie czynników zakłócających przenikanie. Do większości doświadczeń użyto membran z żelaza o wysokiej czystości (99.998% Fe), do pozostałych - żelaza typu Armco w różnych stanach obróbki plastycznej. Elektrolitem wodnym, z którego wydzielano wodór katodowo, był albo 0,1 M H_2SO_4 , albo 0,1 M NaOH. Wyjściową stronę membran pokrywano cienką warstwą palladu i polaryzowano ją w roztworze 0,1 M NaOH do stałego potencjału 0,32 V_{NEW}, co zapewniało spontaniczną jonizację uchodzącego z membrany wodoru bez żadnych mierzalnych opóźnień. W niektórych doświadczeniach pokrywano palladem także wejściową stronę membrany, a w innych poddano badaniom sam pallad. Wszystkie pomiary wykonano w temperaturze 25 ± 1 °C.

Oto zestawienie głównych wyników i wniosków:

1. Najważniejszym czynnikiem determinującym szybkość przepływu wodoru przez membranę z żelaza o wysokiej czystości jest stan jej powierzchni wejściowej, szczególnie zaś obecność lub nieobecność pasywującej warstwy tlenkowej, mającej zdolność hamowania adsorpcji atomów wodoru na powierzchni metalu.

Jeśli katodowe wydzielanie wodoru odbywa się w roztworze kwaśnym (0,1 M H_2SO_4), wtedy warstwa tlenkowa zostaje stosunkowo szybko usunięta i proces wnikania wodoru ulega wkrótce przyspieszeniu. Natomiast w roztworze zasadowym (0,1 M NaOH) redukcja warstwy tlenkowej i jej usuwanie z powierzchni katody może trwać znacznie dłużej. Dlatego w krótkotrwałych pomiarach

membrany żelazne polaryzowane katodowo w 0,1 M NaOH wykazują zawsze mniejsze szybkości przenikania niż membrany polaryzowane taką samą gęstością prądu w 0,1 M H₂SO₄.

2. Po dostatecznie długim czasie katodowej polaryzacji warstwa tlenkowa zostaje usunięta i na katodzie wytwarza się nowa warstwa o rozwiniętej i aktywnej powierzchni, co w konsekwencji prowadzi do znacznie bardziej intensywnego wnikania wodoru. Szybkość przenikania jest w tych warunkach proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z katodowej gęstości prądu (przeliczonej w stosunku do geometrycznej powierzchni katody), a więc zależna od szybkości dostarczania atomów wodoru. Ścisła proporcjonalność (liniowość) występowała aż do najwyższych gęstości prądu jakie się dawały z używanego źródła prądu odbierać, czyli do 2250 A/m².

3. Wprowadzenie do roztworu 0,1 M NaOH niewielkiej ilości związku kompleksotwórczego EDTA powoduje dalsze zwiększenie szybkości przenikania wodoru. Wynika to stąd, iż w obecności EDTA, mającego zdolność silnego kompleksowania jonów żelaza i zapobiegania tworzeniu tlenków żelaza, na powierzchni membrany wytwarza się warstwa żelaza o bardzo wysoko rozwiniętej i bardzo aktywnej, bo całkowicie wolnej od tlenków strukturze i powierzchni. W jej obecności stosunkowo duży procent wytworzonych atomów wodoru może ulegać absorpcji i dyfuzji przez lity metal.

4. Ze względu na wyjątkowo wysoki współczynnik dyfuzji wodoru w żelazie, szybkość przenikania jest zwykle zacięta przez powolne procesy powierzchniowe bądź to przez pułapkowanie. Te czynniki zacięcające nie ujawniają się w pomiarach częściowego wzrostu lub spadku przenikania wodoru przez membrany ze zaktywowaną powierzchnią wejściową. Dzięki temu można poprawnie określić zarówno model wnikania jak i współczynnik dyfuzji sieciowej wodoru.

5. Podczas katodowej polaryzacji zaktywowanych membran żelaznych lub stalowych prądem o stałej gęstości stężenie wodoru pod powierzchnią wejściową jest stałe, a ustalona szybkość przenikania jest odwrotnie proporcjonalna do grubości membrany.

Natomiast w przypadku membran z palladu, polaryzowanych w zakresie stężeń wodoru odpowiadających fazie α , strumień wnikającego wodoru jest stały, a ustalona szybkość przenikania nie zależy od grubości membrany. Jeżeli jednak warunki wodorowania powodują tworzenie się fazy β (wodorku palladu), wówczas obserwuje się anomalie w przebiegu przenikania. Dlatego pokrycie wejściowej strony membrany warstwą palladu może nie być skutecznym sposobem uniknięcia zakłócających procesów powierzchniowych w membranach żelaznych i stalowych.

6. Pomiary przenikania wodoru przez plastycznie odkształcane membrany z żelaza typu Arnco, jak również przez membrany nikłowe i z austenitycznej stali chromownikłowej wykazały, że poruszające się dyslokacje nie mają zdolności przenoszenia mierzalnych ilości wodoru.

S p i s s y m b o l i

- A - wyraz wolny w uproszczonych równaniach nieustalonego przenikania, po ich wyprostowaniu w odpowiednim układzie współrzędnych (Tab. 3.2 i 3.3)
- B - współczynnik w uproszczonych równaniach nieustalonego przenikania, po ich wyprostowaniu w odpowiednim układzie współrzędnych (Tab. 3.2 i 3.3)
- E_b - energia wiązania wodoru z pułapkami
- C - stężenie wodoru rozpuszczonego w sieci metalu
- C_0 - stężenie wodoru w sieci, tuż pod powierzchnią wejściową membrany ($X = 0$)
- C_L - stężenie wodoru w sieci, tuż pod powierzchnią wyjściową membrany ($X = L$)
- D - współczynnik dyfuzji sieciowej wodoru
- D_{eff} - efektywny współczynnik dyfuzji wodoru
- F - stała Faradaya
- i_c - gęstość prądu katodowego
- i_p - szybkość przenikania wodoru wyrażona w jednostkach gęstości prądu
- i_p^0 - szybkość przenikania w stanie początkowym ($t = 0$)
- i_p^∞ - szybkość przenikania w stanie ustalonym lub *quasi*-ustalonym ($t \rightarrow \infty$)
- K - stała równowagi reakcji pułapkowania
- k - współczynnik pułapkowania
- L - grubość membrany
- MH_{ads} - atom wodoru zaadsorbowany na powierzchni metalu
- MH_{abs} - wodór zaabsorbowany w metalu
- N - liczba pułapek wodoru
- N_L - stężenie miejsc wodoru w sieci
- n - ułamek zajętych pułapek wodoru
- n - liczba całkowita (0,1,2,...) w równaniach nieustalonego przenikania

- P - szybkość przenikania wodoru
- P^{∞} - szybkość przenikania w stanie ustalonym
- p - współczynnik uwalniania wodoru z pułapek
- t - czas
- t_b - czas przebiccia
- t_i - czas odpowiadający przegięciu krzywej szybkości przenikania
- t_L - czas opóźnienia w przypadku dyfuzji sieciowej niezaburzonej
- t_T - czas opóźnienia w przypadku pułapkowania wodoru
- u - względne stężenie wodoru dyfuzyjnego ($u = C/C_0$)
- w - względne stężenie zajętych pułapek ($w = nN/C_0$)
- X - odległość
- x - odległość względna ($x = X/L$)
- z - liczba jonowa

- α - parametr ($\alpha = \lambda/\mu$)
- β - parametr ($\beta = \nu/\mu$)
- λ - parametr związany z pułapkowaniem ($\lambda = NkL^2/D$)
- ν - parametr związany z pułapkowaniem ($\nu = kC_0L^2/D$)
- μ - parametr związany z uwalnianiem wodoru z pułapek ($\mu = pL^2/D$)
- τ - czas zredukowany ($\tau = Dt/L^2$)
- τ_b - zredukowany czas przebiccia
- τ_L - zredukowany czas opóźnienia
- τ_i - czas zredukowany odpowiadający przegięciu krzywej szybkości przenikania
- τ_e - czas zredukowany odpowiadający przecięciu się stycznej do krzywej przenikania, w jej punkcie przegięcia, z prostą ($i_p/i_p^{\infty} = 1$ lub $(i_p/i_p^0) = 0$)

L i t e r a t u r a

1. J.McBreen i M.A.Genshaw, Proc. of Conf. on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking (R.W.Staehle, A.J.Forty i D.van Rooyen, eds.), str. 51, NACE, Houston (1968).
2. R.D.McCright i R.W.Staehle, Proc. of Conf. on Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys (R.W.Staehle, J.Hochman, R.D.McCright i J.E.Slater, eds.), str. 306, NACE, Houston (1977).
3. J.O'M.Bockris, Proc. of Conf. on Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys (R.W.Staehle, J.Hochman, R.D.McCright i J.E.Slater, eds.), str. 286, NACE, Houston (1977)..
4. P.K.Subramanyan, Electrochemical Aspects of Hydrogen in Metals, w "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", Vol. 4, Electrochemical Materials Science (J.O'M.Bockris, B.E.Conway, E.Yeager i R.W.White, eds.), str. 411, Plenum Press (1981).
5. T.Zakroczyński, Elektrochemiczne aspekty wnikania wodoru z roztworów wodnych do żelaza i stali, w "Wodorowe i korozyjne niszczenie metali" (praca zbiorowa pod redakcją J.Flisa), str. 30, PWN, Warszawa (1979).
6. T.Zakroczyński, Entry of Hydrogen into Iron Alloys from the Liquid Phase, w "Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys" (R.A.Oriani, J.P.Hirth i M.Śmiałowski, eds.), str. 215, Noyes Publications (1985).
7. J.O'M.Bockris i R.Thacker, Technical Report No.3, Office of Naval Research, Contract No. NR 551 (22) NR 036-028 (1959).
8. J.O'M.Bockris, J.McBreen i L.Nanis, J. Electrochem. Soc., 112, 1025 (1965).
9. J.Völkl i J.Alefeld, "Diffusion in Solids, Recent Developments", (A.S.Nowick i J.J.Burton eds.), Academic Press (1975).
10. K.Kiuchi i R.B.McLellan, Acta Metall., 31, 961 (1983).

11. P. Kędzierzawski, Hydrogen Trapping in Iron and Iron Alloys, w "Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys" (R.A. Oriani, J.P. Hirth i M. Śmiałowski, eds.), str. 271, Noyes Publications (1985).
12. P. Bastien i P. Azou, C. R. Acad. Sci., Paris, 232, 1845 (1951).
13. J.K. Tien, A.W. Thompson, I.H. Bernstein i R.J. Richards, Metall. Trans., 7A, 821 (1976).
14. J.K. Tien, S.V. Nair i R.R. Jensen, "Effect of Hydrogen on Behavior of Materials" (I.H. Bernstein i A.W. Thompson, eds.), TMS-AIME, Warrendale, Pennsylvania, 1981.
15. J.A. Donovan, Metall. Trans., 7A, 1677 (1976).
16. H.R. Louthan, G.R. Caskey, J.A. Donovan i D.E. Raul, Mater. Sci. Eng., 10, 357 (1972).
17. M. Kurkela i R.M. Latanision, Scripta Metall., 13, 927 (1979).
18. H.H. Johnson i J.P. Hirth, Metall. Trans., 7A, 1543 (1976).
19. J.P. Hirth i H.H. Johnson, "Atomistics of Fracture" (R.M. Latanision i J.R. Pickens, eds.), str. 771, Plenum Press, New York (1984).
20. R. Otsuka i M. Isaji, Scripta Metall., 15, 1153 (1981).
21. R.W. Lin i H.H. Johnson, Scripta Metall., 18, 1091 (1982).
22. Th. Heumann i E. Domke, Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, Jü1-Conf-6, Vol II, str. 492, KFA-Jülich (1972).
23. W. Beck, J.O'M. Bockris, J. McBreen i L. Nanis, Proc. Roy. Soc., A280, 220 (1966).
24. J.O'M. Bockris i P.K. Subramanyan, J. Electrochem. Soc., 118, 1114 (1971).
25. W. Raczyński, Rozpuszczalność i dyfuzja wodoru w żelazie i stali, w "Wodorowe i korozyjne niszczenie metali" (praca zbiorowa pod redakcją J. Flisa), str. 59, PWN, Warszawa (1979).
26. W. Raczyński, Prace Symp. Korrozja pod naprężeniem i wodorodnoje ochrupczowanie, str. 85, Dresden (1975).
27. A. Kufudakis i W. Raczyński, Czech. J. Phys., B.26, 1360 (1976).
28. M. Śmiałowski, Proc. of Conf. on Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys (R.W. Staehle, J. Hochman, R.D. McCright i J.E. Slater, eds.), str. 405, NACE, Houston (1977).
29. T. Zakroczyński, Z. Szklarska-Śmiałowska i M. Śmiałowski, Werkst. Korros., 26, 617 (1975).

30. T.Zakroczyński, Z.Szklarska-Smiałowska i M.Smiałowski, *Werkst. Korros.*, **27**, 625 (1975).
31. M.A.V.Devanathan i Z.Stachurski, *Proc. Roy. Soc.*, **A290**, 90 (1960).
32. R.M.Barrer, "Diffusion Through and in Solids", Cambridge Univ. Press (1941).
33. J.Crank, "The Mathematics of Diffusion", Clarendon Press, Oxford (1975).
34. H.S.Carslaw i J.C.Jaeger, "Conduction of Heat in Solids", Oxford Univ. Press (1959).
35. J.McBreen, L.Nanis i W.Beck, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1218 (1966).
36. H.A.Daynes, *Proc. Roy. Soc.*, **A97**, 286 (1920).
37. R.M.Barrer, *Trans. Farad. Soc.*, **36**, 1235 (1940).
38. N.Boes i H.Zuchner, *J. Less-Common Metals*, **49**, 223 (1976).
39. L.Nanis i T.K.G.Namboodhiri, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 691 (1972).
40. J.G.Early, *Acta Metall.*, **26**, 1215 (1978).
41. T.K.G.Namboodhiri i L.Nanis, *Acta Metall.*, **21**, 663 (1973).
42. L.S.Darken i R.P.Smith, *Corrosion*, **5**, 1 (1949).
43. A.McNabb i P.K.Foster, *Trans. TMS-AIME*, **227**, 618 (1963).
44. R.A.Oriani, *Acta Metall.*, **18**, 147 (1970).
45. A.J.Kumnick i H.H.Johnson, *Metall. Trans.*, **5**, 1199 (1974).
46. M.Koiwa, *Acta Metall.*, **22**, 1259 (1974).
47. G.M.Pressouyre i I.M.Bernstein, *Metall. Trans. A*, **9A**, 1571 (1978).
48. H.H.Johnson, N.Quick i A.J.Kumnick, *Scripta Metall.*, **13**, 67 (1979).
49. A.J.Kumnick i H.H.Johnson, *Acta Metall.*, **28**, 33 (1980).
50. H.H.Johnson i R.W.Lin, "Hydrogen Effects in Metals" (I.M.Bernstein i A.W.Thompson eds.), str. 3, TMS, Warrendale, PA (1981).
51. G.R.Caskey i W.L.Pillinger, *Metall. Trans.*, **A**, **6A**, 467 (1975).
52. E.Wu, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2126 (1987).
53. J.Fischer i D.E.Weimer, "Precious Metal Plating", str. 217, R.Draper Ltd., Teddington, England (1964).
54. M.A.V.Devanathan i Z.Stachurski, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 619 (1964).

55. W.Beck, J.O'M.Bockris, J.McBreen i L.Nanis, Proc. Roy. Soc., A290, 220 (1966).
56. T.P.Radhakrishnan i L.L.Shreir, Electrochim. Acta, 12, 889 (1967).
57. J.L.Dillard i S.Talbot-Besnard, Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris), Ser. C, 269, 1173 (1969).
58. W.Raczyński i S.Talbot-Besnard, Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris), Ser. C, 269, 1253 (1969).
59. J.L.Dillard, Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris), Ser. C, 270, 669 (1969).
60. Y.Sakamoto i H.Katayama, Third International Congress on Hydrogen in Metals, Paris, Pergamon Press, str. 359 (1962).
61. T.Zakroczyński, Z.Szklarska-Śniałowska i M.Śniałowski, Corrosion, 39, 207 (1983).
62. G.R.Caskey, Jr., Hydrogen Effects in Stainless Steel, w "Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys" (R.A.Oriani, J.P.Hirth i M.Śniałowski, eds.), str. 822, Noyes Publications (1985).
63. H.Zuchner, Z.Naturf. (A)25, 1490 (1970).
64. M.Fullenwider, J. Electrochem. Soc., 122, 648 (1975).
65. T.Zakroczyński i Z.Szklarska-Śniałowska, J. Electrochem. Soc., 132, 2548 (1985).
66. T.Zakroczyński, praca doktorska, Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa (1975).
67. Z.Szklarska-Śniałowska, T.Zakroczyński i C.J.Fan, J. Electrochem. Soc., 132, 2543 (1985).
68. K.Kanachi, Transactions ISIJ, 18, 485 (1978).
69. A.Szumer i A.Janko, XI International Congress of Crystallography, Collected Abstracts 06. 3-7, str. 178, Warsaw (1978).
70. A.Szumer i A.Janko, Corrosion, 35, 461 (1979).
71. A.Szumer i A.Janko, Proc. X Conf. on Appl. Crystallogr. (Z.Bojarski i T.Bold, eds.), Kozubnik, Poland, str. 452 (1980)
72. T.Zakroczyński, Scripta Metall., 19, 521 (1985).
73. M.Bodenstein, Z. Elektrochem., 28, 517 (1922).
74. W.Raczyński, Arch. Hutnictwa, 3, 59 (1958).

75. T.P.Radhakrishnan i L.L.Shreir, *Electrochim. Acta*, **11**, 1007 (1966).
76. V.Breger i E.Gileadi, *Electrochim. Acta*, **16**, 177 (1971).
77. C.D.Kim i B.E.Wilde, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 202 (1971).
78. B.G.Ateya i H.W.Pickering, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1018 (1975).
79. B.G.Ateya i H.W.Pickering, "Hydrogen in Metals" (I.M.Bernstein i A.W.Thompson, eds.), str. 207, ASM, Ohio, (1974).
80. M.A.V.Devanathan, Z.Stachurski i W.Beck, *J.Electrochem. Soc.*, **110**, 886 (1963).
81. A.J.Kunnick i H.H.Johnson, *Metall. Trans.*, **6A**, 1087 (1975).
82. G.M.Pressouyre, Ph.D. Thesis, Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, PA (1977); cyt. również w [94].
83. W.Raczyński, *J. Less-Common Metals*, **101**, 383 (1984).
84. J.A.Barrie, J.D.Levine, A.S.Michaels i P.Wong, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 869 (1963).
85. O.N.Salmon, R.L.Favreau, R.E.Patterson i D.Randall, US AEC Report KAPL-1036, U.S.Atomic Energy Commission, April (1954).
86. R.A.Oriani, *Proceedings of the Symposium on Stress Corrosion*, Columbus, Ohio, September (1967).
87. C.S.Barrett i T.B.Massalski, "Structure of Metals", str. 389, McGraw-Hill (1966).
88. T.Zakroczyński i J.Flis, *Corrosion*, **45**, 908 (1989).
89. W.Beck, J.O'M.Bockris, J.McBreen i L.Nanis, *Proc. Roy. Soc.*, **A290**, 220 (1966).
90. J.O'M.Bockris, W.Beck, M.A.Genshaw, P.K.Subramanyan i F.S.Williams, *Acta Metall.*, **19**, 1209 (1971).
91. J.P.Hirth, *Metall. Trans.*, **11A**, 861 (1980).
92. J.P.Hirth, Hydrogen-Defect Interaction, w "Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys" (R.A.Oriani, J.P.Hirth i M.Śmiałowski, eds.), str. 131, Noyes Publications (1985).
93. S.V.Nair, R.R.Jensen i J.K.Tien, *Metall. Trans.*, **14A**, 385 (1983).
94. C.Hwang i I.M.Bernstein, *Third International Congress on Hydrogen in Metals*, Paris, str. 525, Pergamon Press (1982).
95. I.M.Bernstein i A.W.Thompson, "Advanced Techniques for Characterizing Hydrogen in Metals", str. 89, TMS-AIME, Warrendale, Pennsylvania (1982).

96. B.J.Berkowitz, M.Kurkela i R.M.Latanision, Third International Conference on the Effect of Hydrogen on Behavior of Materials, August 1980, Jackson Lake Lodge, Moran, Wyoming (A.W.Thompson i I.M.Bernstein, eds.), New York, Metallurgical Society of AIME (1981).
97. M.Kurkela, G.S.Frankel, R.M.Latanision, S.Suresh i R.O.Ritchie, Scripta Metall., 16, 455 (1982).
98. B.J.Berkowitz i F.H.Heubaum, "Atomistics of Fracture" (R.M.Latanision i J.R.Pickens, eds.), str. 823, Plenum Press, New York (1984).
99. T.Zakroczynski, Corrosion, 41, 485 (1985).

Summary and Conclusions

ENTRY AND TRANSPORT OF HYDROGEN IN IRON AND ITS ALLOYS

A mathematical analysis of hydrogen permeation through a membrane and a number of various experiments under strictly controlled conditions were performed to explain the literature discrepancies concerning results of hydrogen permeation measurements on iron and steels.

On the basis of an analysis of the non-stationary flow of hydrogen, a simple method for determination of a model of hydrogen entry, hydrogen diffusivity, and hydrogen concentrations was proposed. This method also allows to identify disturbances of hydrogen permeation.

The high purity (99.998%) iron membranes were used in the majority of experiments, while the Armco iron membranes, under various plastic deformation state, in the others. The base electrolyte was aqueous 0.1 M NaOH or 0.1 M H₂SO₄. The output surface of each membrane was coated with a thin layer of Pd and anodically polarized in 0.1 M NaOH at a constant potential 0.32 V_{NHE}. This procedure ensures spontaneous ionization of emerging hydrogen atoms without any measurable delay. Some experiments were performed in the presence of a Pd layer on the input side and on palladium membranes. All experiments were carried out at 25 ± 1 °C.

The main results and conclusions are as follows:

1. The most important factor which determines the hydrogen permeation rate through the high purity iron membrane is a state of its entry surface, especially the presence or the absence of a passive oxide film, hindering the adsorption of hydrogen atoms on the metal surface.
2. As a result of a prolonged cathodic polarization the oxide film is removed and some alien layer is formed on the cathode surface. Because of its porosity the working surface of the cathode increased and became more active, i.e., more prone to hydrogen absorption. Under existing conditions, over the whole

range of the applied charging currents (up to 2250 A/m^2), the permeation rate of hydrogen was proportional to the square root of the current density (in regard to geometrical area), i.e., it was controlled by the rate at which the hydrogen atoms are supplied to the metal surface.

3. An addition of EDTA (disodium dihydrogen ethylene diaminetetraacetate) to 0.1 M NaOH causes a substantial increase of hydrogen permeation. In the presence of EDTA, which possesses ability to form soluble complexes with iron ions, the surface layer is even more active, being evidently free of any iron oxides.

4. Because of exceptionally very high hydrogen diffusivity in iron, the hydrogen permeation rate is usually impeded by slow surface processes and/or hydrogen trapping. These disturbing factors are not disclosed in successive decay or build up transients recorded on activated iron membranes. This makes possible to determine correctly both the model of hydrogen entry and the coefficient of hydrogen lattice diffusion.

5. During cathodic polarization of the activated iron membranes at a constant current density the hydrogen concentration just beneath the entry side of the membrane is constant and the steady-state permeation rate is inversely proportional to the membrane thickness.

Unlike for iron, in the case of palladium membranes polarized cathodically in the range of hydrogen concentrations corresponding to the α -phase, a hydrogen flux into the membrane is constant and the steady-state permeation rate does not depend on the membrane thickness. However, anomalies of permeation are observed when charging conditions allow formation of the β -phase (palladium hydride). Therefore, the palladium coating of the entry side may be ineffective way to avoid surface processes disturbing permeability of iron and steel membranes.

6. Electrochemical measurements of the permeation rate of hydrogen through Armco iron, nickel, and austenitic stainless steel subjected to simultaneous straining and hydrogen charging have revealed that moving dislocations do not transport measurable amounts of hydrogen.



B 221/90

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.281/1990



7000000002126