

PRACA DOKTORSKA

-g-175
-p-315
-p-303



**Polska Akademia Nauk
Instytut Chemii Fizycznej**

Zofia Wolarek

**WNIKANIE, TRANSPORT I ABSORPCJA
WODORU PRZEZ AZOTOWANE
ŻELAZO**

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem
prof. dr hab. Tadeusza Zakroczymskiego
w ramach Międzynarodowych Studiów
Doktoranckich w IChF PAN

Warszawa 2007

h. 10. 20

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.406/08



<http://rcin.org.pl>



B. 406/08

Pracę tę dedykuję mojej Mamie i pamięci mojego Taty

Składam serdeczne podziękowania mojemu Promotorowi pracy, Panu Profesorowi Tadeuszowi Zakroczymskiemu za wskazanie interesującej tematyki, opiekę naukową, za dyskusje, liczne podpowiedzi i zbliżanie mnie do rozwiązania problemu.

Dziękuję moim Koleżankom i Kolegom z Zakładu Elektrochemii, Korozji i Fizykochemii Powierzchni IChF PAN za wspaniałą atmosferę pracy i bezinteresowną pomoc.

Wszystkim bliskim mi osobom dziękuję za wiarę, miłość i przyjaźń.

Spis treści

1. WSTĘP	6
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA	8
2.1. Azotowanie	8
2.1.1. Ogólna charakterystyka procesu	8
2.1.2. Azotowanie jarzeniowe	9
2.1.3. Układ Fe-N	11
2.1.4. Tworzenie i budowa warstw azotowanych na żelazie ...	14
2.1.5. Właściwości warstw azotowanych i ich zastosowanie ..	15
2.2. Wodór w żelazie (stali)	17
2.2.1. Wnikanie wodoru	17
2.2.1. Formy wodoru w żelazie	19
2.2.3. Wodór w azotowanym żelazie	21
2.2.4. Oznaczanie wodoru	24
2.3. Elektrochemiczna metoda przenikania i desorpcji wodoru	26
2.3.1. Przenikanie wodoru przez membranę	26
2.3.2. Desorpcja wodoru z membrany	30
3. CEL PRACY	33
4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	34
4.1. Materiał badany i azotowanie	34
4.2. Pomiary przenikania i desorpcji wodoru	36
4.2.1. Układ pomiarowy	36
4.2.2. Metodyka pomiarów	38

5. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA	39
5.1. Transport wodoru - wyniki	39
5.1.2. Nieazotowane podłoże Fe	39
5.1.2. Azotowana strefa dyfuzyjna	42
5.1.3. Warstwa azotków i strefa dyfuzyjna	46
5.2. Transport wodoru - dyskusja	49
5.2.1. Dyfuzja wodoru w nieazotowanym żelazie	49
5.2.2. Dyfuzja wodoru w warstwie azotków	50
5.2.3. Dyfuzja wodoru w azotowanej strefie dyfuzyjnej	52
5.3. Transport wodoru - wnioski	57
5.4. Absorpcja wodoru - wyniki	59
5.4.1. Nieazotowane podłoże Fe	59
5.4.2. Azotowana strefa dyfuzyjna	61
5.4.3. Warstwa azotków	66
5.5. Absorpcja wodoru - dyskusja	68
5.5.1. Absorpcja wodoru przez nieazotowane żelazo	68
5.5.2. Absorpcja wodoru przez azotowaną strefę dyfuzyjną ..	71
5.5.3. Absorpcja wodoru przez warstwę azotków	74
5.6. Absorpcja wodoru - wnioski	76
5.7. Warstwa azotowana a ochrona metalu przed korozją wodorową	77
6. PODSUMOWANIE	79
Symbole	81
LITERATURA	84
Lista publikacji	90

1. WSTĘP

Wraz z rozwojem techniki wzrastało i nadal wzrasta zapotrzebowanie na materiały o określonych właściwościach użytkowych. Rozwojowi tzw. materiałów podłożowych, głównie metalowych, towarzyszy od wielu lat dążność do zapewnienia możliwie najlepszych właściwości ich powierzchni. Przy tym, z jednej strony, chodzi o odpowiednie właściwości mechaniczne, optyczne czy chemiczne, z drugiej zaś o odporność na działanie określonych środowisk. Modyfikacją powierzchni materiałów podłożowych zajmuje się inżynieria powierzchni, obejmująca naukowe i techniczne aspekty kształtowania i wytwarzania tzw. warstw powierzchniowych. Warstwy powierzchniowe na przedmiotach metalowych mogą być wytworzone pod ich powierzchnią (tzw. warstwy wewnętrzne lub wierzchnie) lub na ich powierzchni (tzw. warstwy zewnętrzne lub powłoki). W celu ich wytworzenia wykorzystuje się różne zjawiska fizyczne, chemiczne, cieplne oraz ich kombinacje [1-3].

Przykładem szeroko stosowanej obróbki cieplno-chemicznej jest azotowanie, podczas którego warstwę wierzchnią przedmiotów wykonanych na ogół z żelaza i jego stopów wzbogaca się dyfuzyjnie azotem. Najważniejszą z właściwości warstw azotowanych jest ich wysoka twardość, warunkująca wysoką odporność na zużycie ślizgowe, ściernie i erozyjne. Wprawdzie uzyskanie korzystnych właściwości mechanicznych pozostaje głównym celem azotowania, to jednak od wielu lat obserwuje się tendencję takiego kształtowania warstw azotowanych, by odznaczały się one również odpornością na korozję, nie mniejszą od odporności materiału podłożowego. W odniesieniu do materiałów o niezbyt wysokiej odporności na korozję (żelazo, stale niskostopowe), warstwy azotowane zwykle hamują niepożądane oddziaływanie środowiska [4-8]. Jednak na przykład w przypadku stali chromowo-niklowych, z natury odpornych na korozję, azotowanie może nie być korzystne. W tym wypadku spadek odporności na korozję wynika głównie ze zubożenia w chrom osnowy stali wokół wydzieleni azotków chromu, wytworzonych podczas azotowania [10,11].

Myśląc o korozji metali i stopów, zwykle ma się na uwadze korozję elektrochemiczną typu „anodowego”, tzn. proces rozpuszczania (roztwarzania) metalu. Nie mniej poważnym zagrożeniem dla materiałów metalowych jest korozja wodorowa, przejawiająca się spadkiem plastyczności i wytrzymałości metalu pod wpływem zaabsorbowanego wodoru. Nie ulega wątpliwości, że najlepszym sposobem zapobiegania korozji wodorowej byłoby uniemożliwienie, a przynajmniej ograniczenie

wnikania wodoru z otaczającego środowiska w głąb metalu. Azotowana warstwa wierzchnia, stojąca na drodze wnikającego wodoru, wydaje się predestynowana do tego zadania.

Z uwagi na złożoną strukturę azotowanych warstw wierzchnich, ich oddziaływanie z wodorem nie jest jeszcze dostatecznie poznane, a dane literaturowe są stosunkowo nieliczne i często rozbieżne. Zachodzi potrzeba szczegółowego zbadania jak wódór wnika do warstwy azotowanej, którędy i jak szybko się w niej porusza, oraz w jakiej formie, w jakich ilościach i w jakich miejscach warstwy się lokuje. Innymi słowy, chodzi o ilościową ocenę procesu wnikania wodoru oraz określenie rzeczywistych dróg transportu (dyfuzji), współczynnika dyfuzji, rozpuszczalności i pułapkowania wodoru w warstwie, a ściślej w jej różnych strefach. Te zagadnienia w odniesieniu do azotowanego jarzeniowo żelaza są przedmiotem tej pracy.

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

2.1. Azotowanie

2.1.1. Ogólna charakterystyka procesu

Azotowanie jest obróbką cieplno-chemiczną, polegającą na dyfuzyjnym wzbogaceniu azotem wierzchniej warstwy przedmiotów metalowych, najczęściej stalowych lub żeliwnych. Najważniejszą z właściwości warstw azotowanych jest ich wysoka twardość, zachowywana nawet do temperatury 500-600 °C. Warstwy azotowane wykazują również wysoką odporność na ścieranie, zmęczenie, erozję kawitacyjną, jak również często, ale nie zawsze, na korozję. W procesie azotowania zazwyczaj zostaje zachowana pierwotna struktura, a więc i właściwości podłoża (rdzenia) przedmiotu. Również wymiary przedmiotu po azotowaniu pozostają praktycznie bez zmian, gdyż nieznaczne zmiany objętości samej warstwy azotowanej, wobec jej niewielkiej grubości, nie mają większego znaczenia.

Ze względu na rodzaj źródła azotu i sposób jego wprowadzania do metalu rozróżnia się azotowanie:

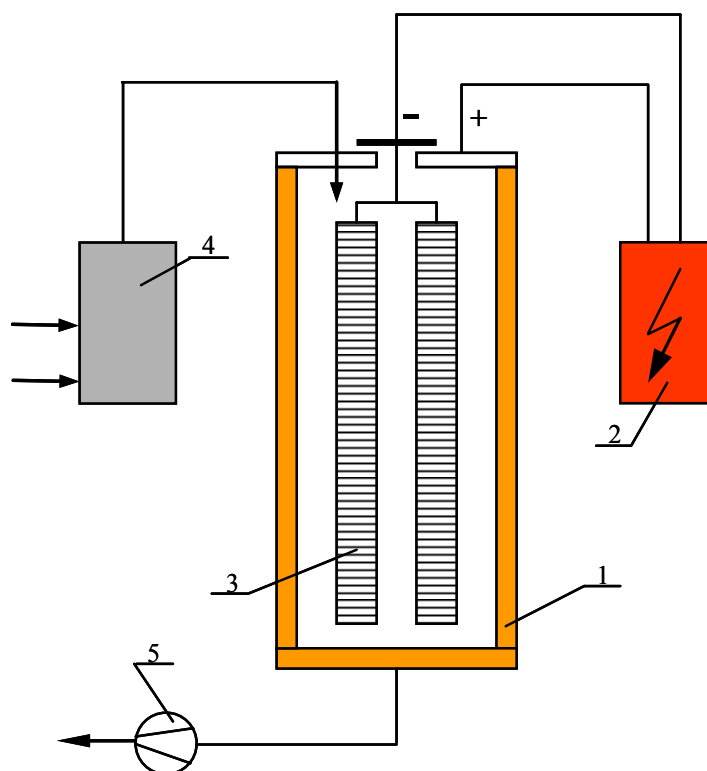
- gazowe, w atmosferze zdysocjowanego amoniaku;
- jarzeniowe (plazmowe, jonowe), w atmosferze zawierającej azot ulegający jonizacji podczas wyładowania jarzeniowego;
- kąpielowe, w stopionych solach zawierających cyjanki.

Azotowanie powierzchni metali ma swoją prehistorię. Próby uszlachetniania żelaza i stali przez wprowadzanie w warstwę powierzchniową pierwiastków utwardzających miały miejsce w Egipcie i w Indiach już ok. 2000-1500 lat p.n.e. Natomiast około 100 lat p.n.e. do ulepszania stali zastosowano w Chinach ziarna soi, bogate w węgiel i azot, którymi – spalając soję – nasycano rozgrzaną do czerwoności powierzchnię stali [12]. W czasach nowożytnych, pierwsze opracowania i próby stosowania azotowania sięgają lat 20-tych ubiegłego stulecia. Obejmowały one najpierw azotowanie gazowe w atmosferze amoniaku i następnie azotowanie w solach stopionych zawierających cyjanki [13]. Od lat 30-tych ubiegłego wieku datuje się zainteresowanie azotowaniem jarzeniowym [14], z powodzeniem stosowanym podczas drugiej wojny światowej, m.in. do zwiększenia trwałości luf działowych. Intensywny rozwój techniki azotowania jarzeniowego nastąpił jednak dopiero po 1970 roku. Technologia ta ze względu na szereg zalet zastąpiła w znacznym stopniu tradycyjne procesy azotowania

gazowego i obecnie jest szeroko stosowana w celu polepszenia właściwości użytkowych różnorodnych elementów stosowanych w urządzeniach współczesnej techniki (samoloty, samochody, łożyska, maszyny włókiennicze, części turbin, narzędzia). Ponieważ w niniejszej pracy stosowano azotowanie jarzeniowe, zostanie ono szerzej omówione w następnym punkcie.

2.1.2. Azotowanie jarzeniowe

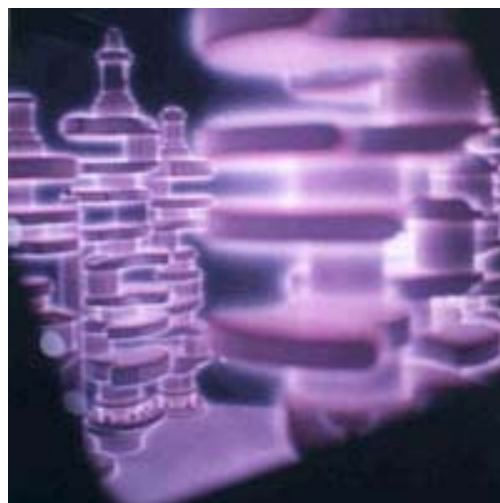
Azotowanie jarzeniowe, określane również jako plazmowe lub jonowe, polega na wprowadzeniu do metalu aktywnych cząstek azotu uzyskanych przez jonizację odpowiedniej atmosfery reaktywnej w wyniku wyładowania jarzeniowego.



Rys. 1. Schemat urządzenia do azotowania jarzeniowego: 1 - komora, 2 - zasilacz elektryczny, 3 - wsad, 4 - dozownik gazów, 5 - pompa próżniowa [15].

Typowe urządzenie do azotowania jarzeniowego przedstawiono schematycznie na Rys. 1 [15]. Składa się ono z komory roboczej, zasilacza elektrycznego (napięciowego), układu dozującego odpowiednie gazy oraz pompy próżniowej utrzymującej w komorze próżnię dynamiczną. Azotowane przedmioty podłączone do

ujemnego bieguna zasilacza stanowią katodę, a anodą są ścianki komory. Przy odpowiednio wysokim napięciu, między elektrodami przepływa prąd i wokół powierzchni obrabianych przedmiotów powstaje silnie zjonizowana strefa, tzw. poświata katodowa (Rys. 2). Wytworzone w tej strefie jony i wysokoenergetyczne cząstki bombardują powierzchnię przedmiotu, a ponadto nagrzewając ją do odpowiedniej temperatury stwarzają dogodne warunki do wnikania azotu do wnętrza metalu. W warunkach wyładowania jarzeniowego zachodzi również rozpylanie powierzchni metalu, obejmujące oczyszczanie powierzchni z tlenków i tym samym podwyższające jej aktywność dla absorpcji azotu.



Rys. 2. Poświata katodowa na azotowanych wałach korbowych [16].

Ze względu na złożony skład i właściwości zjonizowanego gazu (plazmy), mechanizm azotowania nie jest dostatecznie wyjaśniony. Największą rolę w tworzeniu warstwy odgrywają azot atomowy i jony N^+ i N_2^+ [17]. Aktywne jony azotu mogą reagować z wybijanymi atomami metalu tworząc odpowiednie azotki, np. w wypadku żelaza FeN i Fe_2N [18,19]. Po kondensacji na powierzchni katody, azotki te ulegają rozkładowi na niższe azotki żelaza, stając się źródłem aktywnego azotu, który dyfunduje w głąb metalu. Inne wyjaśnienie mechanizmu azotowania jarzeniowego kładzie nacisk na wytwarzanie pod wpływem bombardowania jonami defektów w postaci wakansów i szczelin, które mogłyby ułatwiać dyfuzję azotu do wnętrza metalu [20,21].

Z powodu niepełnej znajomości mechanizmu, azotowaniu jarzeniowemu można by dołączyć etykietkę „alchemicznego rzemiosła” („alchemical mystery” [13]). Mimo to, w obecnym stanie wiedzy i praktyce przemysłowej proces azotowania jest stosunkowo łatwo kontrolowany i pozwala na otrzymywanie warstw o określonej grubości, strukturze i właściwościach. W tym celu reguluje się następujące parametry procesu [22-25]:

- skład chemiczny gazu reaktywnego (zwykle 5 ÷ 80% H₂, reszta N₂),
- przepływ i ciśnienie gazu w komorze (od 100 do 13000 Pa),
- temperaturę powierzchni wsadu (400 ÷ 590 °C),
- napięcie i prąd między elektrodami,
- czas procesu (zwykle od kilku do kilkunastu godzin).

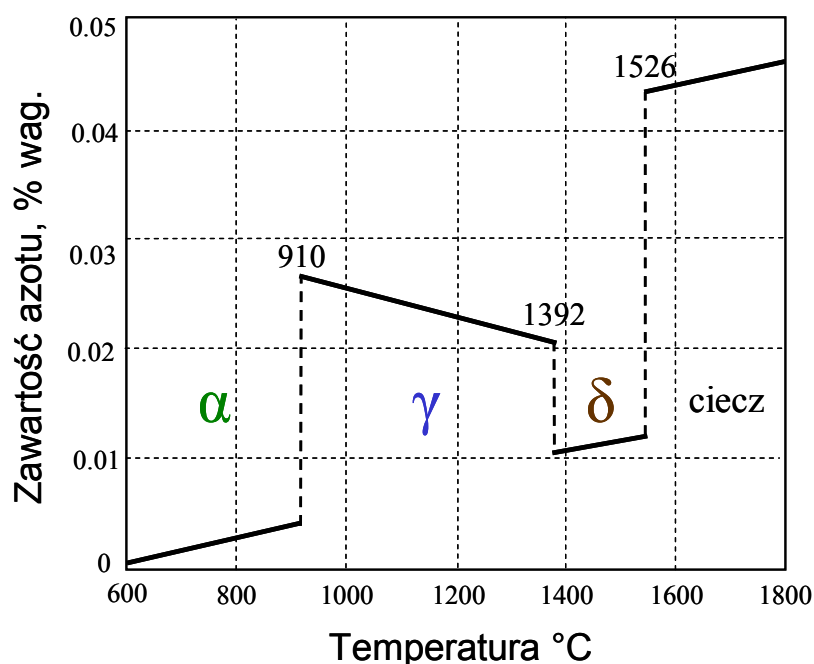
Oprócz możliwości uzyskiwania w sposób kontrolowany pożądaných warstw wierzchnich, azotowanie jarzeniowe ma jeszcze inne zalety w porównaniu do konwencjonalnej metody azotowania gazowego w atmosferze amoniaku. Ze względu na umiarkowane temperatury procesu, zostaje zachowana struktura i właściwości rdzenia przedmiotu, celowo uzyskane odpowiednią obróbką ulepszenia cieplnego poprzedzającą azotowanie. Szybsze nagrzewanie się samego wsadu i aktywacja jego powierzchni oznacza skrócenie czasu procesu, a więc i oszczędność energii. Wreszcie można obrabiać różne rodzaje stali oraz wykonane z nich przedmioty o skomplikowanych kształtach, np. wały korbowe (Rys. 2). Coraz większe znaczenie azotowania jarzeniowego w technice związane jest również z jego łatwą i efektywną modyfikacją, np. węgloazotowanie, tleno-węglo-azotowanie czy też wytwarzanie warstw kompozytowych [15].

2.1.3. Układ Fe-N

Rozpuszczalność azotu w żelazie α w normalnych warunkach ciśnienia i temperatury jest niezmiernie mała - około 0.004 % wag. i zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury - Rys. 3 [26]. W punkcie przemiany wewnętrznie centrowanej sieci żelaza α w ściennie centrowaną sieć żelaza γ , tj. w temperaturze 910 °C, następuje nagły wzrost rozpuszczalności. W obszarze żelaza γ rozpuszczalność azotu maleje, w punkcie przemiany żelaza γ w żelazo δ (1392 °C) gwałtownie spada, a następnie znowu zwiększa

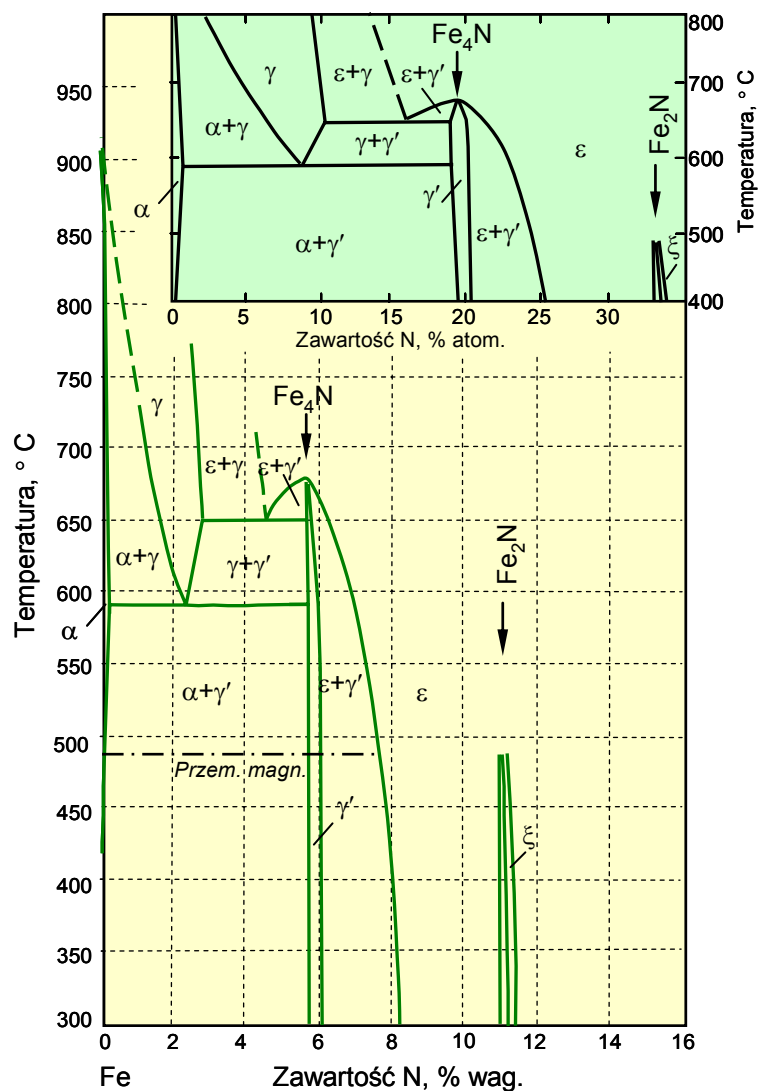
się w miarę wzrostu temperatury aż do punktu topnienia (1526 °C). W stopionym żelazie rozpuszczalność azotu jest znacznie większa niż w stanie stałym.

W stałej temperaturze rozpuszczalność azotu we wszystkich odmianach alotropowych żelaza wzrasta proporcjonalnie do kwadratowego pierwiastka z cząstkowego ciśnienia gazowego azotu (prawo Sievertsa). To wskazuje, że azot rozpuszcza się w żelazie w postaci atomowej, a jego absorpcję poprzedza dysocjacja dwuatomowych cząsteczek azotu.



Rys. 3. Rozpuszczalność azotu w żelazie pod ciśnieniem normalnym [26].

W warunkach azotowania aktywność azotu (lub jego aktywnych cząstek) jest na tyle wysoka, że oprócz azotu rozpuszczonego w sieci krystalicznej metalu, tworzą się również różnorodne fazy. Przedstawiany w literaturze układ Fe-N (Rys. 4) odnosi się do nasycania żelaza azotem atomowym pochodzącym z rozkładu amoniaku, co wskazuje, że nie jest to układ równowagi w ścisłym tego słowa znaczeniu, lecz układ odpowiadający określonym warunkom nasycania. Zgodnie z tym układem, w azotowanym żelazie można spodziewać się obecności następujących faz [27-29]:



Rys. 4 Wykres równowagi metastabilnej stopów Fe-N [26,30].

- Faza α - ferryt azotowy, roztwór stały azotu w żelazie α . Azot zajmuje luki oktaedryczne w komórce krystalograficznej Fe- α . Rozpuszczalność azotu w żelazie α w temperaturze eutektoidalnej nie przekracza 0.11% wag. i wraz z obniżaniem temperatury maleje do 0.004% w temperaturze pokojowej.
- Faza γ - austenit azotowy, roztwór stały azotu w żelazie γ . Azot umieszcza się w lukach oktaedrycznych, a maksymalna rozpuszczalność azotu w tej fazie wynosi 2.8% wag. W temperaturze 590°C faza γ ulega rozpadowi eutektoidalnemu na fazy α i γ' . Przy dużych przechłodzeniach dochodzi do przemiany martenzytycznej fazy γ . Martenzyt azotowy (faza α') stanowi przesycony roztwór stały azotu w Fe- α o heksagonalnej, przestrzennie centrowanej sieci krystalograficznej. W trakcie

podgrzewania martenzytu azotowego początkowo z fazy α' wydziela się metastabilna faza α'' o wzorze Fe_{16}N_2 , a w dalszej kolejności tworzy się bardziej stabilny azotek Fe_4N .

- Faza γ' - roztwór stały na bazie azotku Fe_4N . W temperaturze 590°C rozpuszcza on w sobie $5.30 \div 5.75\%$ wag. N.
- Faza ε - roztwór stały na bazie azotku $\text{Fe}_{2.3}\text{N}$, w zakresie stężeń azotu $4.50 \div 11.0\%$ wag. Roztwór ma budowę układu heksagonalnego zwartego. Atomy azotu rozmieszczone są w lukach oktaedrycznych, tworząc podukład krystalograficzny typu grafitu. W temperaturze 650°C faza ε ulega rozpadowi eutektoidalnemu na fazy γ i γ' . Zawartość azotu w eutektoidzie wynosi 4.5% ;
- Faza ξ , która ma budowę Fe_2N o układzie rombowym, a atomy azotu zajmują co drugą lukę oktaedryczną. Rozpuszczalność azotu w fazie ξ wynosi $11.07 \div 11.18\%$ N.

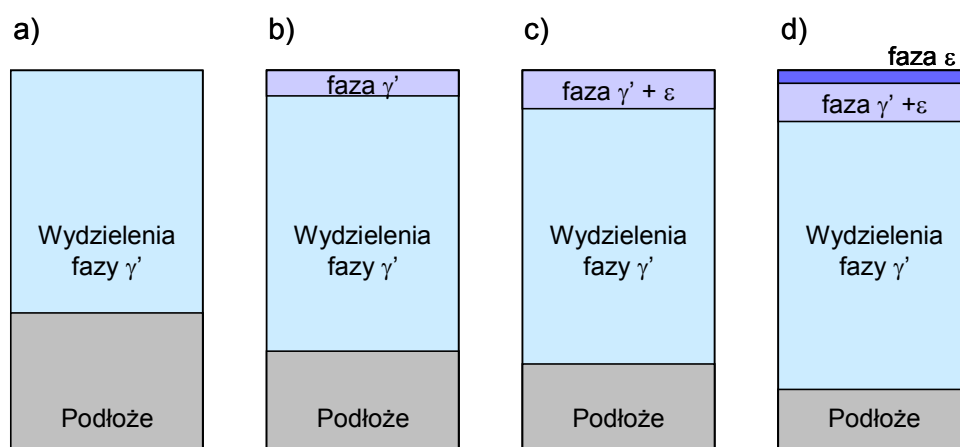
2.1.4. Tworzenie i budowa warstw azotowanych na żelazie

Kolejność tworzenia omówionych wyżej faz oraz budowa uzyskiwanych warstw na żelazie zależą w głównej mierze od aktywności azotu i temperatury procesu. Początkowo tworzy się warstwa nienasyconego roztworu α , który po pewnym czasie osiąga stan przesylenia, a jego przekryształizowanie prowadzi do powstania fazy γ' . Najczęściej pierwsze kryształy fazy γ' powstają na powierzchni i tam też tworzy się i z czasem powiększa swoją grubość warstwa fazy γ' . Po osiągnięciu przez roztwór γ' stanu nasycenia azotem, na powierzchni tworzą się zarodki heksagonalnej fazy ε . Z kolei podczas chłodzenia, w wyniku rozpadu roztworów stałych α , γ' i ε , powstają obszary dwufazowe $\alpha + \gamma'$ i $\varepsilon + \gamma'$. Przy bardzo powolnym chłodzeniu, w żelazie i w stalach niskostopowych z fazy α na granicach ziaren wydziela się azotek żelaza γ' - Fe_4N , przyjmujący postać charakterystycznych drobnych (igłowych) wydzieleni, czego nie stwierdza się w stopach zawierających dużą ilość składników stopowych [27,31].

W zależności od parametrów azotowania żelaza można uzyskać następujące rodzaje warstw (Rys. 5a):

- a) wydzielenia fazy γ' w osnowie metalu (warstwa azotowania wewnętrznego),
- b) faza γ' i jej wydzielenia,

- c) mieszanina faz ϵ i γ' i wydzielenia fazy γ' ,
 d) faza ϵ , mieszanina faz ϵ i γ' oraz wydzielenia fazy γ' .



Rys. 5. Schematyczne przedstawienie rodzajów warstw tworzących się na żelazie.

W warstwach azotowanych typu c-d, w szczególności typu d (Rys. 5), wyróżnia się często dwie podstawowe strefy:

- Zewnętrzną strefę związków, w której kolejno od powierzchni występują odpowiednie azotki żelaza ϵ (Fe_{2-3}N), $\epsilon+\gamma'$, i γ' (Fe_4N). Przy trawieniu strefa ta nie ujawnia swej budowy ziarnistej, dlatego też nazywana jest strefą białą.
- Strefę azotowania wewnętrznego, utwardzoną wydzieleniami azotków typu γ' , zwykle po granicach ziaren. Strefa ta nazywana bywa strefą dyfuzyjną lub strefą ciemną.

2.1.5. Właściwości warstw azotowanych i ich zastosowanie

Ponieważ omówione wyżej rodzaje azotowanych warstw wierzchnich mają różny skład chemiczny i strukturę, mają również różne właściwości i wynikające z nich zastosowania.

Warstwy azotowane z zewnętrzną strefą związków o strukturze ϵ są mało ciągliwe, jednak decydują o odporności na ścieranie i korozję [32]. Kwalifikują się do pracy w warunkach tarcia, gdy nie występują naciski dynamiczne. Warstwy azotowane o zewnętrznej warstwie γ' charakteryzują się również wysoką odpornością na ścieranie, nieco mniejszą od warstw z fazą ϵ , ale wykazują dodatkowo znaczną ciągliwość.

Warstwy bez strefy zewnętrznej, czyli warstwy ze strefą dyfuzyjną charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami zmęczeniowymi, są przydatne do pracy w warunkach silnych obciążeń dynamicznych. Ich ciągliwość znacznie przewyższa inne rodzaje warstw azotowanych [22].

Azotowanie jarzeniowe jest szeroko stosowane w takich gałęziach przemysłu, jak przemysł samochodowy, lotniczy, okrętowy, maszyn budowlanych oraz przemysł narzędziowy. Azotowanie jonowe okazało się szczególnie korzystną metodą utwardzania ślimaków i cylindrów wtryskarek, śrub pociągowych przekładni kulowo-tocznych, łoż obrabiarek, części skrzyń biegów, kół zębatych przekładni. Azotowaniu jonowemu poddaje się również wały korbowe silników, których obróbka cieplna natrafia na szereg trudności ze względu na rodzaj obciążeń i skłonność do zmiany wymiarów spowodowaną złożoną geometrią i stanem naprężeń pochodzących z procesu wytwarzania. W przemyśle narzędziowym azotowanie jonowe narzędzi do pracy na gorąco zwiększa nawet trzykrotnie ich trwałość, szczególnie takich detali, jak matryce kuźnicze, stemple, formy do odlewania ciśnieniowego oraz przetwórstwa tworzyw sztucznych. Azotowaniu jonowemu poddaje się szeroki asortyment narzędzi skrawających, takich jak frezy, przeciągacze, rozwiertaki, wiertła, gwintowniki itp.

2.2. Wodór w żelazie (stali)

Badając wnikanie, transport i absorpcję wodoru przez azotowane żelazo należy przede wszystkim scharakteryzować te procesy w odniesieniu do samego żelaza i jego stopów (stali). Zagadnieniom tym poświęcono ogromną liczbę prac, a wiele cennych informacji zawierają materiały konferencji [33-40] oraz opracowania monograficzne [41-43]. Mimo to, badanie oddziaływania wodoru z żelazem i stalami stanowi w dalszym ciągu wyzwanie dla badaczy. Główną przyczyną tego stanu są zarówno wielorakie aspekty badań nad wodorem (metaloznawcze, wytrzymałościowe, elektrochemiczne, korozyjne, katalityczne itp.), jak również pod wieloma względami wyjątkowe właściwości układu żelazo-wodór.

2.2.1. Wnikanie wodoru

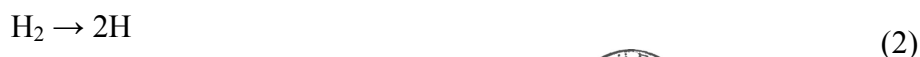
Powszechnie uważa się, że aby wodór mógł wniknąć do wnętrza metalu, musi przedtem zaadsorbować się na jego powierzchni. Wobec tego wnikanie wodoru można wyrazić równaniem



gdzie: MH_{ads} oznacza atom wodoru zaadsorbowany na powierzchni, zaś MH_{abs} wodór zaabsorbowany tuż pod powierzchnią metalu. W zależności od rodzaju źródła (środowiska), z którego pochodzi wodór, adsorpcja atomów wodoru jest wynikiem różnych procesów.

Wodór pochodzący z fazy gazowej

W normalnych warunkach temperatury i ciśnienia, wodór występuje w postaci dwuatomowych cząsteczek, które ze względu na stosunkowo znaczne rozmiary nie mogą wnikać do metalu. Wnikanie wodoru z fazy gazowej musi być poprzedzone dysocjacją jego cząsteczek



Potwierdza to pierwiastkowa zależność rozpuszczalności wodoru od jego ciśnienia (prawo Sievertsa). Reakcja (2) jest jednak wysoce endotermiczna (436 kJ/mol H₂) i wobec tego znaczny stopień rozkładu cząsteczek wodoru na atomy i ich adsorpcję na powierzchni można osiągnąć w dostatecznie wysokich temperaturach i ciśnieniach [44], albo doprowadzając do wyładowań elektrycznych w rozrzedzonym wodorze cząsteczkowym. Mimo to, z obecnością atomowego wodoru trzeba się liczyć także w normalnych warunkach ciśnienia i temperatury. Wynika to ze zdolności cząsteczek H₂ oraz innych gazów zawierających w cząsteczce wodór do tzw. dysocjacyjnej chemisorpcji [45-47]. Mianowicie siły chemisorpcyjnego oddziaływania cząsteczek H₂, H₂O, H₂S (a przypuszczalnie także NH₃, PH₃, AsH₃) z powierzchnią metali przejściowych (Fe, Cr, Ni, Mo, W) przewyżniają wzajemne przyciąganie się atomów w cząsteczkach, czego rezultatem jest odszczepianie atomów wodoru i ich adsorpcja na powierzchni metalu



gdzie X = O, S, N, P, As. Zaadsorbowane atomy wodoru mogą ewentualnie wnikać do wnętrza metalu.

Powyższy sposób nawodorowania jest prawdopodobnie główną przyczyną kruchości stali o wysokiej wytrzymałości w środowiskach zawierających siarkowodór oraz wodę. Ma to miejsce m.in. w przemyśle gazu ziemnego i ropy naftowej.

Wodór wydzielany elektrolitycznie

W praktyce znacznie większe znaczenie ma wnikanie wodoru wydzielanego elektrolitycznie z roztworów wodnych. Atomy wodoru adsorbujące się na powierzchni metalu są produktem reakcji rozładowania jonów wodorowych (roztwory kwaśne)



lub cząsteczek wody (roztwory obojętne i zasadowe)



Zwykle większość zaadsorbowanych atomów wodoru ulega desorpcji chemicznej lub elektrochemicznej i wytworzone cząsteczki H_2 rozpuszczają się w roztworze lub uchodzą z niego w postaci gazowych pęcherzyków. Część zaadsorbowanych atomów wodoru może jednak wnikać do metalu stosownie do równania (1) i dalej migrować w jego wnętrzu.

Nawodorowanie metali wodorem wydzielanym elektrolitycznie ma miejsce zarówno w warunkach wymuszonej katodowej polaryzacji metalu z zewnętrznego źródła prądu, na przykład podczas nakładania powłok galwanicznych czy katodowej ochrony, jak również w warunkach samorzutnej korozji metalu, której towarzyszy reakcja wydzielania wodoru, na przykład podczas wytrawiania metalu w kwasach. Wnikanie wodoru jest zwykle tym bardziej intensywne im niższe jest pH roztworu i większa gęstość prądu katodowego (lub korozyjnego). Duży wpływ ma obecność w układzie wodorków niektórych pierwiastków grup VA i VIA układu okresowego (AsH_3 , PH_3 , H_2S , H_2Se), znacznie przyspieszających wnikanie [48-50] - tzw. promotory wnikania. Oddziaływanie tych substancji jest zawsze możliwe, gdyż P i S stanowią częste zanieczyszczenia stali, a As bywa obecny w technicznych produktach chemicznych.

Intensywność wnikania wodoru można oceniać ilościowo w różny sposób, jednak najbardziej właściwe wydaje się podanie, jakie jest stężenie wodoru rozpuszczonego w metalu tuż pod jego powierzchnią, C_0 . Stężenie to bowiem w dużym stopniu decyduje o dalszym zachowaniu się wodoru w głębi metalu, a więc i o skutkach oddziaływania wodoru na metal. Zatem zmniejszenie stężenia C_0 byłoby niewątpliwie najbardziej racjonalnym sposobem zapobiegania korozji wodorowej. W praktyce można to zrealizować albo przez odpowiednią modyfikację czynników charakteryzujących środowisko (jak wspomniano wyżej), albo przez odpowiednią modyfikację powierzchni, względnie przypowierzchniowych warstw metalu. W szczególności rolę przeszkody dla wnikania wodoru mogą spełniać warstwy azotowane.

2.2.2. Formy wodoru w żelazie

Atomy wodoru, które wniknęły pod powierzchnię metalu, mogą dalej migrować i lokować się w jego wnętrzu. Okazuje się, że zarówno transport jak i absorpcja wodoru w głębi metalu, w szczególności w żelazie i jego stopach, są złożone. Główną przyczyną

tego jest fakt, iż w niskich i umiarkowanych temperaturach, wodór może występować w kilku formach (postaciach) [51].

Podstawową, zdefiniowaną formą wodoru w metalu jest wodór stanowiący składnik roztworu stałego, czyli atomy lub jony wodoru rozmieszczone w lukach międzywęzłowych sieci krystalicznej metalu. Ponieważ tylko w tej postaci wodór porusza się w metalu zgodnie z prawami dyfuzji, jest on często określany mianem wodoru „dyfuzyjnego” i dalej będzie oznaczany symbolem H_d .

Jest charakterystyczne, że o ile wyniki pomiarów rozpuszczalności, a także dyfuzyjności wodoru w żelazie i jego stopach na osnowie żelaza α , w temperaturach wysokich (>300 °C) są na ogół zgodne, o tyle w temperaturach średnich i niskich (<150 °C) obserwuje się znaczne rozbieżności [52,53]. Z jednej strony, rozpuszczalność równowagowa wodoru w żelazie α , ekstrapolowana z danych w temperaturach wysokich, jest w normalnych warunkach znikoma, około 5×10^{-4} ppm, natomiast w praktyce uzyskuje się stężenia dochodzące do 100 ppm. Z drugiej strony, wartości współczynnika dyfuzji wodoru w temperaturze pokojowej, wynikające z ekstrapolacji danych w wysokich temperaturach są nadzwyczaj wysokie, rzędu 10^{-4} cm^2/s , natomiast wartości uzyskiwane doświadczalnie są z reguły znacznie niższe i leżą w szerokim zakresie 10^{-5} - 10^{-9} cm^2/s .

Powyższe niezgodności zostały w znacznym stopniu wyjaśnione i obecnie wiadomo, że główną przyczyną obserwowanych anomalii w rozpuszczalności i dyfuzyjności wodoru w żelazie i jego stopach jest to, że oprócz zajmowania miejsc w lukach międzywęzłowych, pochłonięty wodór może być wiązany przez różnego rodzaju defekty struktury, jak dyslokacje, granice ziaren, granice międzyfazowe [54-57]. W stopach żelaza zawierających takie pierwiastki jak nikiel i chrom, dodatkowo mogą tworzyć się fazy wodorkowe [58-63], które również można traktować jako swego rodzaju pułapki wodoru. Te formy wodoru jako silniej związane z metalem są z reguły mniej „ruchliwe” niż wodór rozpuszczony w sieci i dlatego dalej będą określane wspólnym mianem wodoru „pułapkowanego” (oznaczenie H_t). W odniesieniu do żelaza i jego stopów, dyslokacje, granice ziaren jak również ewentualnie nietrwale fazy wodorkowe można traktować w warunkach normalnych ciśnienia i temperatury jako pułapki odwracalne, tzn. uwalniające wodór po usunięciu jego źródła.

Wreszcie w warunkach silnego nawodorowania, zwłaszcza gdy metal zawiera wtrącenia niemetaliczne (zanieczyszczenia), tworzą się pęcherze wodorowe i szczeliny,

wypełnione wodorem cząsteczkowym pod wysokim ciśnieniem. Tę formę wodoru można traktować w warunkach normalnych jako wodór pułapkowany nieodwracalnie, gdyż jego usunięcie wymaga wygrzania metalu w dostatecznie wysokiej temperaturze.

2.2.3. Wodór w azotowanym żelazie

Wszystkie wymienione wyżej formy wodoru mają rację bytu również w żelazie azotowanym. Sytuacja jest jednak tym bardziej skomplikowana, im bardziej złożoną budowę ma azotowane żelazo (Rys. 5). Można oczekiwać, że rozpuszczalność i szybkość poruszania się wodoru dyfuzyjnego oraz pułapkowanie wodoru w każdej z azotowanych warstw żelaza mogą być krańcowo odmienne od tych obserwowanych dla żelaza nieazotowanego.

Literatura na temat zachowania się i oddziaływania wodoru z azotowanym żelazem i stalami nie jest zbyt obszerna, a dostępne informacje wydają się mieć różną wagę. Konkretnie dane, na przykład te w odniesieniu do transportu wodoru, różnią się zależnie od zastosowanej metody pomiarowej oraz, w nie mniejszym stopniu, od sposobu analizy wyników pomiarów.

Bruzzoni i inni [64] zbadali przenikanie wodoru z fazy gazowej przez membrany ze stali AISI 4140 (C 0.4 % wag.) azotowane jarzeniowo z jednej strony w mieszaninie zawierającej azot i wodór w różnych proporcjach. W zależności od składu mieszaniny, azotowanie prowadziło do wytworzenia zewnętrznej warstwy azotków o grubości $\sim 1 \mu\text{m}$ lub $7-8 \mu\text{m}$, oraz wewnętrznej strefy dyfuzyjnej odpowiednio o grubości $\sim 50 \mu\text{m}$ lub $100-150 \mu\text{m}$. Stwierdzono, że im silniejsze azotowanie, tym mniejsze przenikanie wodoru w stanie ustalonym jak i nieustalonym. Dla membrany z $50 \mu\text{m}$ warstwą azotków i $100-150 \mu\text{m}$ strefą dyfuzyjną, efektywny współczynnik dyfuzji, wyznaczony metodą czasu opóźnienia (time lag) z krzywej wzrostu przenikania, wynosił $0.053-0.19 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$, podczas gdy dla nieazotowanych membran był 30-10 razy większy - $1.7-1.9 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ (w 30°C). Łunarska i Michalski [65] stwierdzili zmniejszenie efektywnego współczynnika dyfuzji wodoru w łagodnie azotowanych membranach żelaza Armco ($\sim 200 \mu\text{m}$ strefa dyfuzyjna), natomiast nie obserwowali tego efektu dla membran silnie azotowanych, z $6-7 \mu\text{m}$ warstwą azotków i $\sim 700 \mu\text{m}$ strefą dyfuzyjną. Warto zauważyć, że jakkolwiek obserwowane efekty przypisuje się łącznemu oddziaływaniu warstwy azotków i strefy dyfuzyjnej na przenikanie wodoru, to jednak

wartości efektywnego współczynnika dyfuzji odnoszą się do całej membrany, obejmującej również jej nieazotowaną część.

Bardziej realne podejście do badania transportu wodoru w azotowanych próbkach zastosowali Fassini inni [66], rozpatrując model membrany dwuwarstwowej. W tym wypadku płaskie próbki stali X-65 (0.11% wag. C) o grubości 1 mm były implantowane z jednej strony azotem do głębokości 1400 Å. Średnie stężenie azotu w uzyskanej warstwie wynosiło około 25 % wag. Na podstawie pomiarów przenikania wodoru określono efektywny współczynnik dyfuzji wodoru dla całej membrany ($5.6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$), a następnie współczynnik dyfuzji wodoru w modyfikowanej warstwie ($5.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$) i w niezmodyfikowanym podłożu ($1.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$).

W innej pracy [67], badano tę samą stal typu X-65 poddaną azotowaniu jonowemu w mieszaninie azotu i wodoru, prowadzącemu do wytworzenia warstwy wierzchniej składającej się z zewnętrznej warstwy azotków ($\sim 5 \mu\text{m}$) i wewnętrznej strefy dyfuzyjnej ($\sim 550 \mu\text{m}$). Pomiarzy przenikania wodoru doprowadziły autorów do następujących wartości współczynnika dyfuzji wodoru: warstwa azotków - $1.26 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, strefa dyfuzyjna - $4.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ i podłoże - $3.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

W omówionych wyżej pracach [64-67] azotowane próbki, pracujące jako membrany w pomiarach przenikania wodoru, były wykonane z walcowanej blachy. W tego rodzaju membranach, przenikający strumień wodoru był zorientowany prostopadle do rozwalcowanych zanieczyszczeń i wtrąceń niemetalicznych, które stanowiły przeszkodę dla transportu i były miejscami, w których łatwo tworzyły się pęcherze i inne nieciągłości w metalu, akumulujące wodór cząsteczkowy [68]. Ponadto, uzyskane wartości współczynników dyfuzji określono na podstawie analizy krzywych pierwszego wzrostu szybkości przenikania, na których przebieg mogły mieć wpływ powolne procesy powierzchniowe (wpływające na wnikanie wodoru) oraz pułapkowanie wodoru (wpływające na transport wodoru). Stąd podane w pracach [64-67] wartości współczynnika dyfuzji wodoru, zwłaszcza te dla nieazotowanego podłoża, są prawdopodobnie zaniżone. Zagadnienie to zostanie bliżej omówione w p. 2.3.1.

Powyższe czynniki zakłócające przenikanie, dzięki odpowiednio dobranym warunkom doświadczalnym, nie odgrywały znaczącej roli w pomiarach w pracy [69], poświęconej oddziaływaniu wodoru z azotowanym jarzeniowo żelazem Armco. Ponadto w tych badaniach zastosowano model membrany trójwarstwowej, uwzględniający zewnętrzną warstwę związków, wewnętrzną strefę dyfuzyjną oraz nieazotowane podłoże

żelaza. Pomiarzy szybkości przenikania wodoru przez specjalnie przygotowane membrany trójwarstwowe o różnej grubości (obejmujące warstwę związków (8-10 μm), strefę dyfuzyjną (0.45-0.50 μm) i odpowiednią część nieazotowanego podłoża), oraz przez membrany dwuwarstwowe o różnej grubości (obejmujące strefę dyfuzyjną oraz odpowiednią część azotowanego podłoża) pozwoliły określić współczynniki dyfuzji wodoru w każdej z warstw (stref). Współczynnik dyfuzji w warstwie związków wyniósł $4.1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, w strefie dyfuzyjnej $6.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, a w niezmienionym podłożu Fe $7.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Warto podkreślić, że wartości współczynników dyfuzji określono nie na podstawie krzywych pierwszego wzrostu przenikania, lecz na podstawie krzywych częściowego wzrostu i spadku szybkości przenikania. Dlatego w odniesieniu do nieazotowanego podłoża Fe, uzyskaną wartość współczynnika dyfuzji można traktować jako wartość rzeczywistego współczynnika dyfuzji sieciowej wodoru w żelazie. Natomiast ze względu na złożoną strukturę warstwy azotków jak i strefy dyfuzyjnej, wyznaczone wartości współczynników dyfuzji charakteryzują średnią szybkość transportu wodoru w poszczególnych obszarach azotowanej próbki.

Podejście zastosowane w pracy [69] wykorzystano do oceny wpływu innych rodzajów azotowania żelaza Armco na absorpcję wodoru [70]. Okazało się, że węglo-azotowanie, a szczególnie tleno-węglo-azotowanie i tleno-siarko-azotowanie hamują absorpcję wodoru przez podłoże Fe w znacznie większym stopniu niż samo azotowanie.

Powyższe dane, z jednym wyjątkiem w pracy [65], wskazują na znacznie wolniejszy transport wodoru w azotowanej warstwie wierzchniej, a zwłaszcza w jej zewnętrznej warstwie azotków, natomiast nie wnikają głębiej w sam mechanizm transportu (dyfuzji wodoru). Szczególnie intrygujący, zwłaszcza z punktu widzenia poznawczego, wydaje się mechanizm dyfuzji w azotowanej strefie dyfuzyjnej, w której wydzielenia azotków Fe_4N są rozłożone nierównomiernie.

Stosunkowo jeszcze mniej pewnych i porównywalnych informacji można znaleźć na temat absorpcji wodoru w azotowanym żelazie. Dane uzyskiwane z pomiarów przenikania informują w zasadzie o stężeniu (ilości) wodoru przenikającego przez membranę. Ponieważ jednak stężenie to zazwyczaj określa się korzystając z równania na szybkość przenikania w stanie ustalonym (I prawo Ficka), wynik obliczenia zależy od podstawionej wartości współczynnika dyfuzji wodoru, która nie zawsze jest oczywista. Przymuszalnie z tego powodu niektóre dane wskazują na zwiększoną absorpcję wodoru przez warstwę azotowaną, traktowaną jako całość [66], a zwłaszcza przez zewnętrzną

warstwę azotków [67], podczas gdy inne wskazują na mniejszą rozpuszczalność wodoru w azotowanej warstwie [71,69,70]. W pracy [65], obok pomiarów przenikania wodoru przez membrany, zastosowano również metodę ekstrakcji próżniowej w temperaturze 427 °C. Silnie azotowane próbki żelaza Armco, z zewnętrzną warstwą azotków, pochłaniały niemal dwa razy więcej wodoru niż próbki nieazotowane. Zdaniem autorów [65], zwiększona akumulacja wodoru ma miejsce w warstwie azotków oraz na granicach wydzielenia azotków w strefie dyfuzyjnej.

Powyższy, krótki przegląd danych na temat zachowania się wodoru w azotowanym żelazie potwierdza złożony charakter procesów wnikania, transportu i absorpcji wodoru. Wskazuje również na konieczność przeprowadzenia bardziej systematycznych i tak przeprowadzonych badań, by ich wyniki mogłyby być porównywalne i w miarę możliwości jednoznacznie interpretowane. Ten aspekt zostanie uwzględniony przy formułowaniu celu pracy.

2.2.4. Oznaczanie wodoru

W niniejszej pracy przez oznaczanie wodoru w metalu należy rozumieć scharakteryzowanie transportu i absorpcji wodoru, ściślej podanie, jak szybko i którą drogą wódór się porusza oraz w jakich ilościach i w jakich miejscach metalu się lokuje. Ze względu na występowanie wodoru w różnych formach, zadanie to nawet w odniesieniu do nieazotowanego żelaza może być trudne i niejednoznaczne. W wypadku azotowanego żelaza zagadnienie jest tym bardziej złożone.

W odniesieniu do transportu wodoru w żelazie trudno jest wyznaczyć rzeczywisty współczynnik dyfuzji wodoru (dyfuzyjnego), gdyż wobec wyjątkowo szybkiej dyfuzji sieciowej, pułapkowanie względnie uwalnianie wodoru z pułapek łatwo zakłóca jego dyfuzję. Stąd właśnie wynikają zaniżone wartości określanego doświadczalnie, tzw. efektywnego współczynnika dyfuzji wodoru. Po drugie, drogi dyfuzji wodoru w metalu mogą nie być drogami prostymi, o takiej samej długości. Tak jest np. w stalach ferrytyczno-austenitycznych (dupleks), w których wódór przemieszcza się praktycznie tylko przez osnowę ferrytu i omija ziarna austenitu [72]. Można przypuszczać, że w azotowanym żelazie wydzielenia azotków, analogicznie do ziaren austenitu, mogą również stanowić przeszkodę dla transportu wodoru.

Nie mniej złożone są zagadnienia dotyczące absorpcji poszczególnych form wodoru w metalu. Z jednej strony, wódór dyfuzyjny, jako poruszający się w żelazie

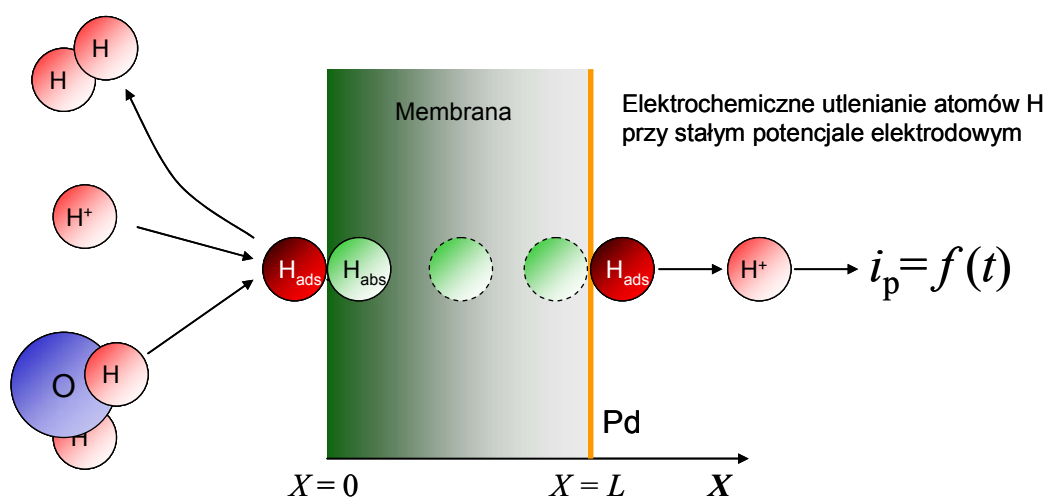
bardzo szybko, może opuścić metal w stosunkowo krótkim czasie po zatrzymaniu nawodorowania, zanim zacznie być analizowany. Z drugiej strony, wodór pułapkowany nieodwracalnie może nie być w ogóle zidentyfikowany. Zatem zachodzi pytanie, jakiej formie, czy ściślej, jakim formom odpowiada oznaczony wodór?

Wydaje się, że stosunkowo najmniej trudności sprawia oznaczenie ilości wodoru pułapkowanego nieodwracalnie, bowiem nie ma potrzeby niezwłocznej analizy wodoru i można wykorzystać na przykład metodę gorącej ekstrakcji i wolumetryczny pomiar zdesorbowanego wodoru (jak np. w pracy [65]). Jednakże o wiele większe znaczenie poznawcze jak i praktyczne ma rozróżnienie i ilościowe oznaczenie wodoru dyfuzyjnego i pułapkowanego odwracalnie w normalnych warunkach ciśnienia i temperatury. Odnośne informacje można uzyskać stosując elektrochemiczną technikę przenikania wodoru przez membranę [73-75] oraz dostosowując tę technikę do elektrochemicznej desorpcji wodoru z dwóch stron membrany [76,77]. Ponieważ w niniejszej pracy techniki te były intensywnie wykorzystane, w następnym rozdziale podano ich krótki opis.

2.3. Elektrochemiczna metoda przenikania i desorpcji wodoru

2.3.1. Przenikanie wodoru przez membranę

W klasycznej metodzie przenikania wodoru [73], jedna, tzw. wejściowa ($X = 0$) strona próbki metalu w postaci cienkiej membrany jest w kontakcie ze źródłem wodoru, np. z wodnym roztworem elektrolitu, z którego zachodzi wydzielanie wodoru w wyniku wymuszonej katodowej polaryzacji bądź samorzutnej korozji metalu (Rys. 6). W tym wypadku, jak już wspomniano w p. 2.2.1, większa część wydzielającego się wodoru, a ściślej atomów H_{ads} , zaadsorbowanych na powierzchni metalu w wyniku pierwszego stadium reakcji wydzielania wodoru, desorbuje na drodze chemicznej lub elektrochemicznej i uchodzi na zewnątrz w postaci cząsteczkowej H_2 . Pozostała część atomów H_{ads} wnika do membrany stosownie do równania (1), migruje w jej wnętrzu i wychodzi jej drugą, wyjściową stroną ($X = L$), gdzie jest natychmiast elektrochemicznie utleniana przy stałym, anodowym potencjale elektrodowym w roztworze alkalicznym. Mierzony prąd anodowy, a właściwie jego gęstość i_p , jest miarą szybkości przenikania wodoru.

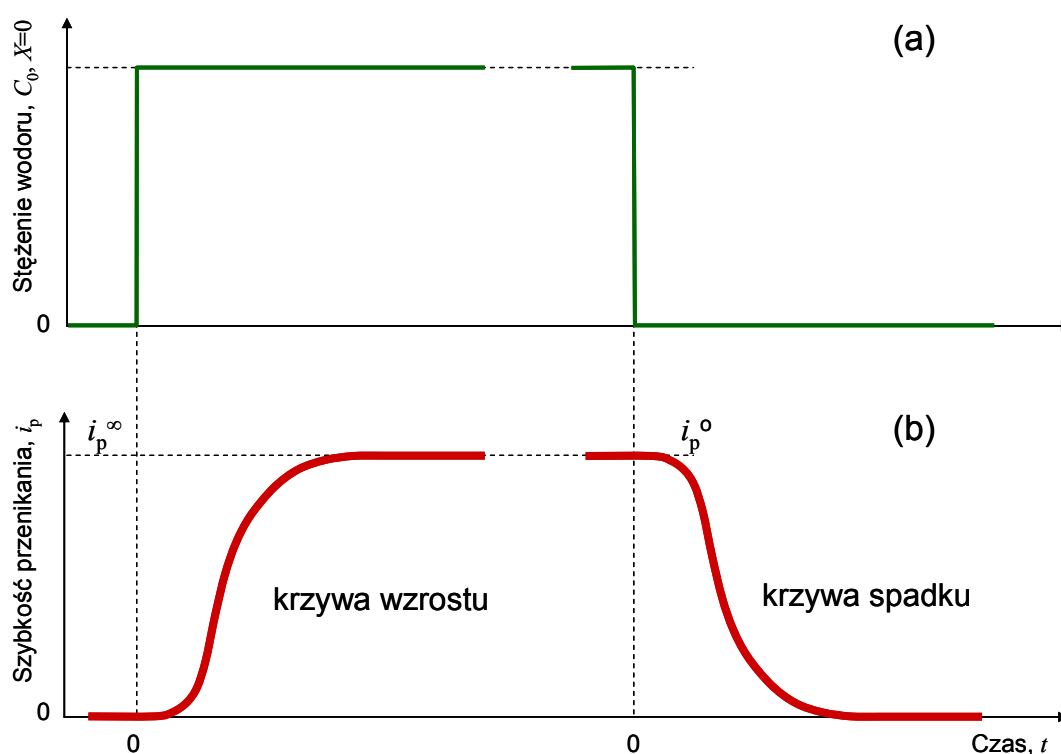


Rys. 6. Elektrochemiczna metoda pomiaru szybkości przenikania wodoru przez metalową membranę.

W wypadku żelaza i stali, wyjściową stronę membrany pokrywa się zwykle elektrolitycznie cienką warstwą palladu w celu obniżenia prądu anodowego roztwarzania metalu oraz przyspieszenia elektrochemicznej jonizacji atomów wodoru. Metoda

elektrochemiczna jest niezwykle czuła - gęstości prądu przenikania $i_p = 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ odpowiada strumień przenikającego wodoru około $1 \times 10^{-11} \text{ mol H}/\text{cm}^2\text{s}$. Ponieważ w metodzie elektrochemicznej pokrycie wyjściowej powierzchni membrany zaadsorbowanym wodorem jest praktycznie zerowe, jest spełniony dogodny warunek brzegowy zerowego stężenia wodoru rozpuszczonego w metalu tuż pod powierzchnią wyjściową ($C_L = 0$).

W powszechnym wykorzystywaniu metody zwykle zakłada się, że czynniki kontrolujące wnikanie wodoru są ustalone i mierzona szybkość przenikania jest kontrolowana dyfuzją sieciową wodoru o stałym współczynniku D . W takim wypadku, oraz przy spełnieniu jeszcze innych warunków, jest możliwy względnie prosty opis matematyczny procesu. Jeśli drogi dyfuzji wodoru przez membranę są równe jej grubości L , wówczas nagły wzrost stężenia rozpuszczonego wodoru pod powierzchnią wejściową membrany od zera do C_0 (Rys. 7a) powoduje w odpowiedzi zmiany szybkości przenikania, odpowiadające tzw. krzywej pierwszego wzrostu, opisane następującym równaniem [78]



Rys. 7. Schematyczne przedstawienie modelowych krzywych wzrostu i spadku szybkości przenikania (b) w odpowiedzi na nagłą zmianę stężenia wodoru przy wejściowej stronie membrany (a). Strumień przenikającego wodoru jest kontrolowany tylko dyfuzją wodoru; mają zastosowanie równania (7) i (8).

$$\frac{i_p}{i_p^\infty} = \frac{2L}{\sqrt{\pi Dt}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 L^2}{4Dt}\right) \quad (7)$$

gdzie: i_p jest mierzona szybkością przenikania w czasie t , zaś i_p^∞ ustaloną szybkością przenikania ($t \rightarrow \infty$). Z kolei, po usunięciu źródła wodoru z powierzchni wejściowej, gdy stężenie C_0 spada gwałtownie do zera, rejestruje się tzw. krzywą całkowitego spadku szybkości przenikania, opisaną równaniem

$$\frac{i_p}{i_p^0} = 1 - \frac{2L}{\sqrt{\pi Dt}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 L^2}{4Dt}\right) \quad (8)$$

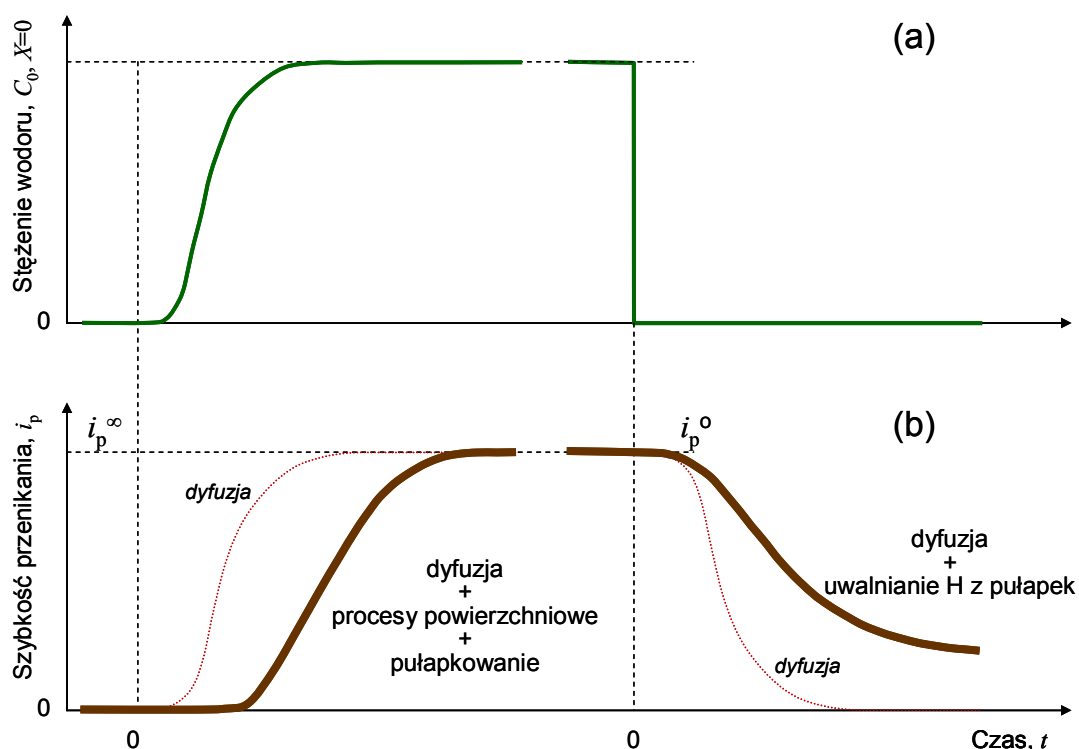
gdzie: i_p^0 jest ustaloną szybkością przenikania w stanie początkowym, przed usunięciem źródła wodoru. Zwykle $i_p^0 = i_p^\infty$. Krzywe wzrostu i spadku szybkości przenikania przedstawiono schematycznie na Rys. 1b. Dopasowanie równań (7) lub (8) do doświadczalnych krzywych wzrostu lub spadku szybkości przenikania prowadzi do wyznaczenia wartości współczynnika dyfuzji wodoru D .

W stanie ustalonym szybkość przenikania wodoru przez membranę opisuje równanie

$$i_p^\infty = \frac{FDC_0}{L} \quad (9)$$

gdzie F jest stałą Faradaya. Znając D , można z powyższego równania obliczyć stężenie C_0 , charakteryzujące intensywność wnikania wodoru do metalu.

W praktyce powyższy model przenikania wodoru kontrolowanego wyłącznie jego dyfuzją w membranie nie zawsze jest spełniony. Tak jest z reguły w wypadku żelaza i wielu jego stopów (stali), w których, jak już podkreślono, wodór porusza się nadzwyczaj szybko, rozpuszcza bardzo słabo i jest silnie pułapkowany. Wobec tego przenikanie wodoru przez membranę może być łatwo zakłócone przez wolniejsze procesy powierzchniowe, wpływające na wnikanie (warunek szybkiej zmiany C_0 nie jest spełniony), oraz przez pułapkowanie względnie uwalnianie wodoru z pułapek we wnętrzu membrany (wpływające na transport wodoru) - Rys. 8.



Rys. 8. Schematyczne przedstawienie realnych krzywych wzrostu i spadku szybkości przenikania (b) w odpowiedzi na nagłą zmianę warunków nawodorowywania przy wejściowej stronie membrany (a). Strumień przenikającego wodoru nie jest kontrolowany wyłącznie dyfuzją wodoru; równania (7) i (8) nie mają zastosowania.

Ma to zwłaszcza miejsce podczas pierwszego ładowania membrany wodorem oraz podczas całkowitej desorpcji wodoru z membrany. W tym wypadku doświadczalne krzywe wzrostu i spadku szybkości przenikania są opóźnione w stosunku do krzywych modelowych (Rys. 8) i nie można dokładnie dopasować do nich równań (7) i (8). Dlatego współczynnik dyfuzji pochodzący z krzywych doświadczalnych, zresztą zależny od sposobu wyznaczania (wybrany punkt na krzywej, dopasowanie równań (7) i (8) do całej krzywej lub jej części), należy traktować jako tzw. współczynnik efektywny (pozorny). Jest on zawsze mniejszy od rzeczywistego współczynnika dyfuzji sieciowej. Wskutek tego stężenie wodoru C_0 obliczone z równania (9) będzie większe od rzeczywistego stężenia wodoru rozpuszczonego w sieci metalu, czyli wodoru dyfuzyjnego.

Okazuje się jednak [79], że w wyniku dostatecznie długiego i ciągłego elektrolitycznego wodorowania żelaza, jego powierzchnia ulega swego rodzaju aktywacji, a pułapki wypełniają się wodorem. W tym stanie nagłe, ale niezbyt duże zmiany gęstości prądu katodowego i_c wywołują szybkie i na tyle nieduże zmiany

stężenia wodoru przy powierzchni wejściowej C_0 , że ani wolne procesy powierzchniowe ani pułapkowanie, względnie uwalnianie wodoru z pułapek, nie ujawniają się w przebiegu krzywych szybkości przenikania. Krzywą częściowego wzrostu opisuje równanie analogiczne do równania (7)

$$\frac{i_p - i_p^0}{i_p^\infty - i_p^0} = \frac{2L}{\sqrt{\pi Dt}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 L^2}{4Dt}\right) \quad (10)$$

a krzywą częściowego spadku, równanie analogiczne do równania (8)

$$\frac{i_p - i_p^\infty}{i_p^0 - i_p^\infty} = 1 - \frac{2L}{\sqrt{\pi Dt}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 L^2}{4Dt}\right) \quad (11)$$

gdzie: i_p^0 jest ustaloną szybkością przenikania w stanie początkowym, przed zmianą i_c ($t = 0$), zaś i_p^∞ nową ustaloną szybkością przenikania ($t \rightarrow \infty$). W tych warunkach dopasowanie równań (10) i (11) prowadzi do wyznaczenia rzeczywistego współczynnika dyfuzji wodoru, a następnie z równania (9), stężenia wodoru dyfuzyjnego pod powierzchnią wejściową membrany C_0 .

Spełnienie warunku $D = \text{const}$ oznacza zarazem, że w stanie ustalonym stężenie wodoru dyfuzyjnego w membranie zmienia się liniowo z odległością (głębokością) X od strony wejściowej membrany

$$C = C_0 \left(1 - \frac{X}{L}\right) \quad (12)$$

2.3.2. Desorpcja wodoru z membrany

Po usunięciu źródła wodoru od strony wejściowej membrany, tzn. dla $C_0 = 0$, następuje desorpcja wodoru stroną wyjściową ($X = L$) jak i pierwotną stroną wejściową ($X = 0$). Desorpcję wodoru dyfuzyjnego stroną wyjściową opisuje równanie analogiczne do równania (8)

$$\frac{i_{\text{Hd,L}}}{i_p^0} = 1 - \frac{2L}{\sqrt{\pi Dt}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 L^2}{4Dt}\right) \quad (13)$$

gdzie: $i_p^0 = i_p^\infty$ jest szybkością przenikania wodoru przed rozpoczęciem desorpcji, a $i_{\text{Hd,L}}$ mierzoną szybkością desorpcji. Szybkość desorpcji wodoru dyfuzyjnego stroną wyjściową $i_{\text{Hd,0}}$ opisuje równanie [80,81]

$$\frac{i_{\text{Hd,0}}}{i_p^0} = -1 + \frac{L}{\sqrt{\pi Dt}} \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2 L^2}{Dt}\right) + \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{(n+1)^2 L^2}{Dt}\right) \right\} \quad (14)$$

Scalkowanie równań (13) i (14) po czasie w zakresie od $t = 0$ do $t \rightarrow \infty$ prowadzi do określenia ilości wodoru dyfuzyjnego, zdesorbowanego z membrany jej stroną wyjściową ($X = L$)

$$q_{\text{Hd,L}} = \frac{i_p^0 L^2}{6DF} = \frac{C_0 L}{6} \quad (15)$$

oraz pierwotną stroną wyjściową ($X = 0$)

$$q_{\text{Hd,0}} = \frac{i_p^0 L^2}{3DF} = \frac{C_0 L}{3} \quad (16)$$

Stąd całkowita zawartość wodoru dyfuzyjnego w membranie przed desorpcją wynosi

$$q_{\text{Hd}} = q_{\text{Hd,L}} + q_{\text{Hd,0}} = \frac{i_p^0 L^2}{2DF} = \frac{C_0 L}{2} \quad (17)$$

Do takiego samego wyrażenia na q_{Hd} można dojść także z równania (12) opisującego liniowy gradient stężenia wodoru w membranie przed desorpcją. Z równań (15), (16) i (17) wynika, że w modelu desorpcji kontrolowanej wyłącznie dyfuzją wodoru wewnątrz

membrany, stroną wyjściową membrany uchodzi 1/3, zaś stroną wejściową 2/3 całkowitej ilości wodoru dyfuzyjnego.

Podobnie jak w wypadku przenikania, obecność wodoru związanego z pułapkami wpływa również na przebieg desorpcji. W odniesieniu do desorpcji wodoru stroną wyjściową membrany wpływ pułapek ilustruje Rys. 8b - mierzona szybkość desorpcji jest wyższa i desorpcja trwa dłużej niżby to wynikało tylko z obecności wodoru dyfuzyjnego. Tego samego rodzaju efekty obserwuje się w odniesieniu do desorpcji stroną wejściową membrany. Dlatego szybkości desorpcji wodoru z membrany zawierającej wodór związany z pułapkami nie mogą być opisane równaniami (13) i (14). Jednak znając rzeczywisty współczynnik dyfuzji wodoru D (wyznaczony np. na podstawie krzywych częściowego wzrostu lub spadku szybkości przenikania) oraz szybkość przenikania wodoru przez membranę w momencie rozpoczęcia desorpcji ($i_p^0 = i_p^\infty$), można na podstawie równań (13) i (14) odtworzyć przebieg desorpcji wodoru dyfuzyjnego. Następnie porównując odtworzone krzywe desorpcji z krzywymi rzeczywistymi można wnioskować o szybkości desorpcji i ilości wodoru pochodzącego z pułapek.

Elektrochemiczna metoda pomiaru szybkości przenikania wodoru przez membranę oraz jej adaptacja do pomiaru szybkości desorpcji wodoru z obydwu stron membrany były z powodzeniem stosowane w Zakładzie Elektrochemii, Korozji i Fizykochemii Powierzchni nie tylko do badania układów jednorodnych, takich jak układ żelazo-wodór [77], ale również do badania oddziaływania wodoru z materiałami złożonymi, takimi jak stale modyfikowane powierzchniowo [82] czy też dwufazowe stale ferrytyczno-austenityczne [72,83]. Zbadanie oddziaływania wodoru z azotowanymi warstwami wierzchnimi na żelazie jest kolejnym przykładem wykorzystania tych połączonych metod.

3. CEL PRACY

Celem pracy było udzielenie odpowiedzi na zasadnicze i nadal aktualne pytania, dotyczące zachowania się wodoru w każdej z warstw (stref) azotowanego żelaza:

- jak intensywnie wodór wnika?
- jakimi drogami i jak szybko się porusza?
- w jakiej formie (czyli gdzie) i w jakich ilościach wodór się gromadzi?

W kategoriach ilościowych i w odniesieniu do danych warunków ładowania wodorem, odpowiedzi na powyższe pytania sprowadzają się do określenia:

- stężenia wodoru rozpuszczonego (dyfuzyjnego) pod powierzchnią danej warstwy (strefy),
- rzeczywistych długości dróg dyfuzji wodoru,
- rzeczywistych współczynników dyfuzji wodoru,
- ilości (stężeń) wodoru dyfuzyjnego i związanego z pułapkami,
- rozmieszczenia wodoru dyfuzyjnego i pułapkowanego.

Jak można oczekiwać na podstawie informacji podanych w części literaturowej, badanie zachowania się wodoru w azotowanym żelazie musi być złożone, jak również może być niejednoznaczne, z co najmniej dwóch obiektywnych powodów. Pierwszy, to złożona (wielofazowa, wielowarstwowa) struktura azotowanego żelaza. Drugi powód, to z zasady trudne śledzenie zachowania się wodoru, nawet w samym żelazie. Dlatego dla realizacji postawionych celów, ważne znacznie ma odpowiednia metodyka badań oraz właściwa analiza wyników pomiarów.

4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4.1 Materiał badany i azotowanie

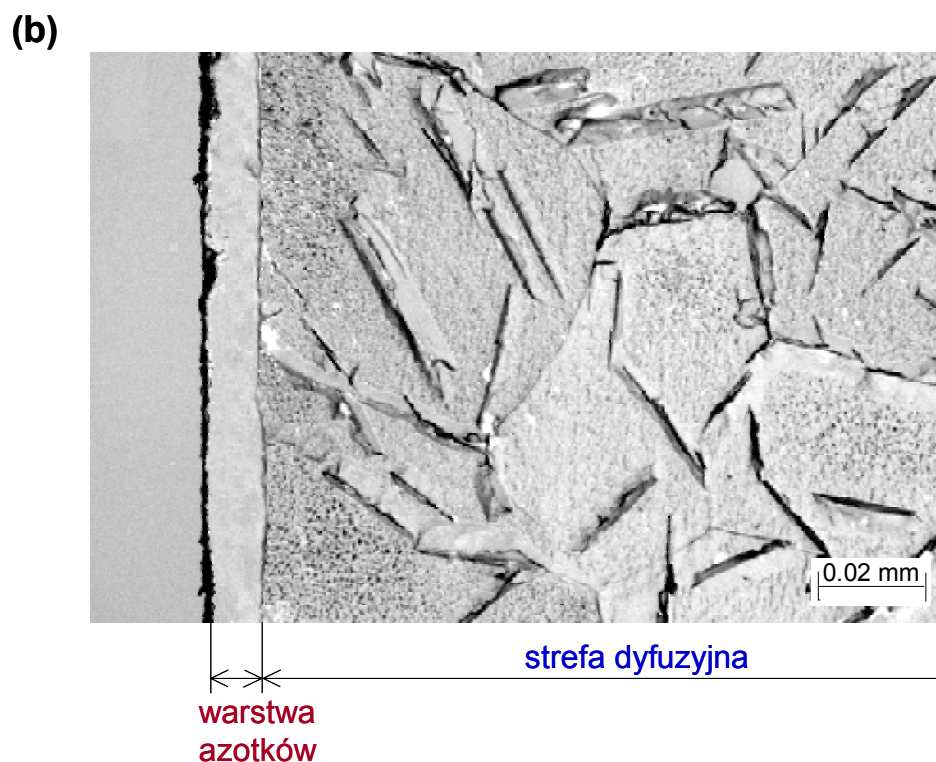
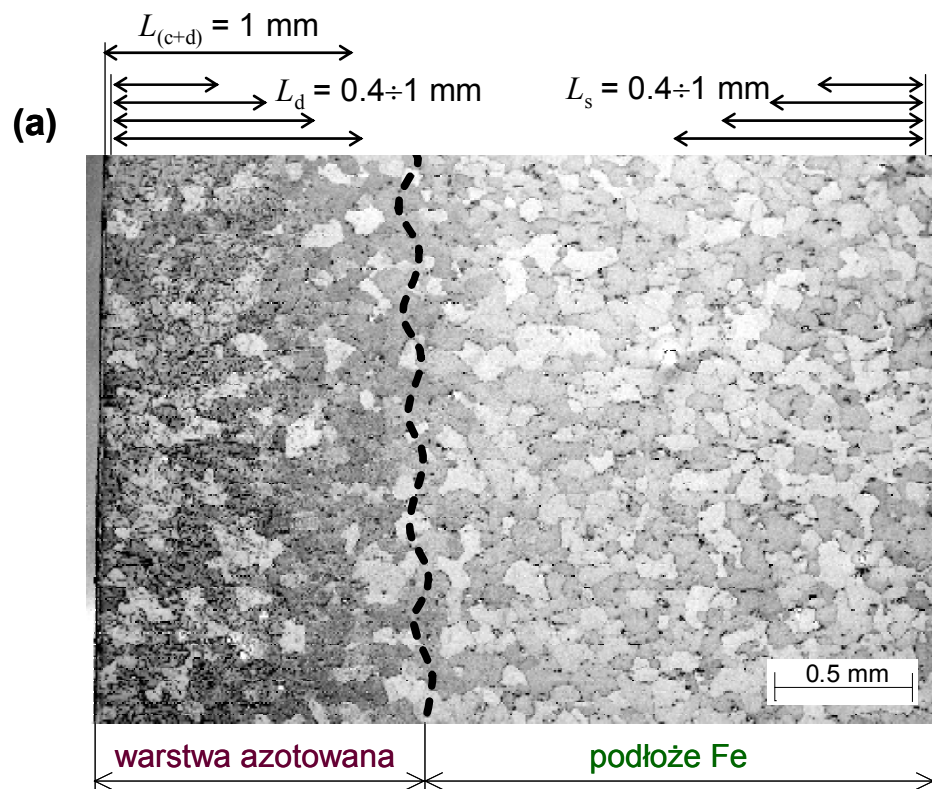
Materiałem wyjściowym było handlowe żelazo Armco o składzie chemicznym podanym w Tabeli 1. Dostarczone żelazo było w postaci ciągnionego na gorąco pręta o średnicy 20 mm. Z pręta wtoczono, prostopadle do jego osi, krążki o grubości 3 mm. Płaskie powierzchnie krążków oszlifowano na szybkoobrotowej szlifierce wyposażonej w drobnoziarnistą tarczę.

Tabela 1
Skład chemiczny żelaza Armco, % wag.

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Al.	Fe
0.031	0.12	0.01	0.008	0.015	0.01	0.01	0.02	0.03	reszta

Próbki po odtłuszczeniu acetonem w czyszczarce ultradźwiękowej umieszczono w komorze do azotowania (Rys. 1) i poddano z jednej strony azotowaniu jarzeniowemu w mieszaninie przepływających gazów o składzie 80% obj. N₂ i 20% obj. H₂, pod ciśnieniem 670 Pa, w temperaturze 540 °C, w czasie 6 godzin. Po zakończeniu azotowania próbki chłodzono wolno razem z komorą.

W wyniku azotowania jarzeniowego uzyskano zmodyfikowaną warstwę wierzchnią o grubości około 1.3 mm i złożonej budowie (Rys. 9a). Warstwa ta składała się z cienkiej, około 10 μm zewnętrznej warstwy azotków Fe₂₋₃N (faza ε) i Fe₄N (faza γ') oraz znacznie grubszej, wewnętrznej strefy dyfuzyjnej przesyconego roztworu azotu w ferrycie, wraz z charakterystycznymi igłowymi wydzieleniami azotku Fe₄N (Rys. 9b). Otrzymana warstwa odpowiadała warstwie przedstawionej schematycznie na Rys. 5c. Niezmodyfikowane podłoże Fe miało typową ziarnistą strukturę ferrytu.



Rys. 9. Struktura całej azotowanej próbki (a), części azotowanej warstwy (b), oraz sposób przygotowania membran do badań przenikania i desorpcji wodoru (a).

Przez odpowiednie zeszlifowanie azotowanych próbek, zgodnie ze schematem na Rys. 9a, przygotowano następujące rodzaje membran przeznaczonych do badań przenikania i desorpcji wodoru techniką elektrochemiczną:

- Membrany jednowarstwowe o grubościach $L_s = 0.4, 0.6, 0.8$ i 1.0 mm, obejmujące tylko nieazotowane podłoże Fe.
- Membrany jednowarstwowe o grubościach $L_d = 0.4, 0.6, 0.8$ i 1.0 mm, obejmujące różne części strefy dyfuzyjnej. W tym wypadku, warstwa azotków została całkowicie usunięta i próbka była zeszlifowana z drugiej strony do odpowiedniej głębokości. Warto podkreślić, że membrany te różniły się nie tylko grubością, ale także strukturą. Membrana o grubości $L_d = 1$ mm obejmowała niemal całą strefę dyfuzyjną, zaś membrany o $L_d < 1$ mm część strefy dyfuzyjnej, tym bliższą warstwie azotków, im cieńsza membrana. Uwzględniając strukturę strefy dyfuzyjnej jest oczywiste, że im cieńsza membrana tym większe było stężenie wydzielen Fe_4N .
- Membrana dwuwarstwowa o grubości $L_{(c+d)} = 1$ mm, obejmująca warstwę azotków i większą część strefy dyfuzyjnej.

4.2. Pomiary przenikania i desorpcji wodoru

4.2.1. Układ pomiarowy

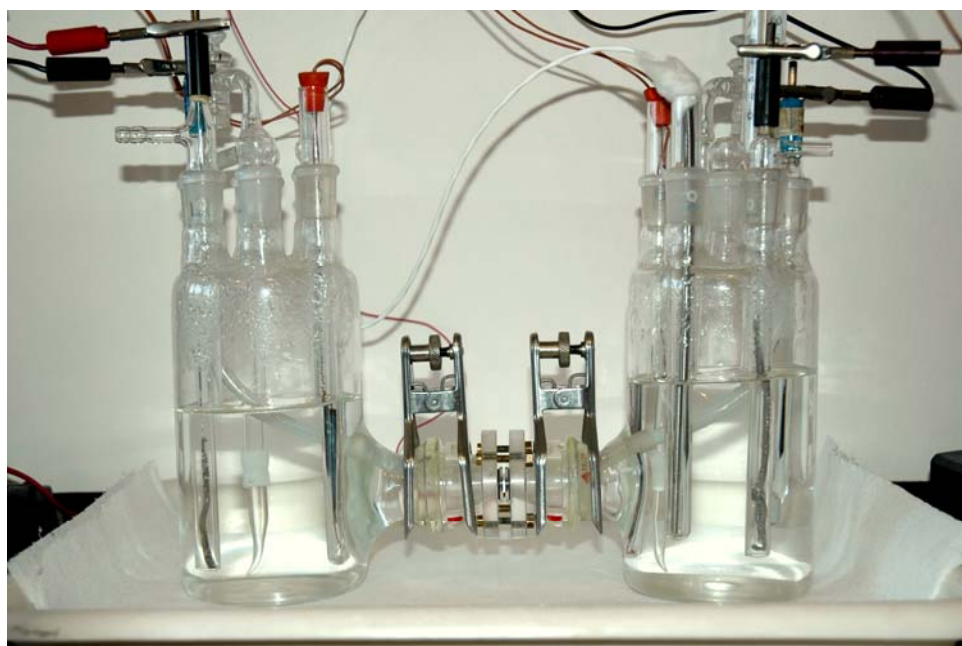
Układ pomiarowy składał się z dwóch naczynek elektrochemicznych rozdzielonych badaną membraną, zamontowaną w specjalnym uchwycie wykonanym z pleksiglasu (Rys. 10). W ten sposób jedna strona membrany pracowała jako elektroda badana w jednym naczynku, zaś strona przeciwna była elektrodą badaną drugiego naczynka. Powierzchnia czynna membrany po każdej stronie wynosiła 0.5 cm^2 . W obydwu naczynkach stosowano 0.1 M NaOH przygotowany ze stałego $NaOH$ cz.d.a. i wody destylowanej. Elektrodami pomocniczymi były siatki platynowe, a elektrodami odniesienia elektrody $Hg|HgO|0.1 \text{ M NaOH}$.

Naczynko po lewej stronie służyło najpierw do wprowadzania wodoru do membrany jej stroną wejściową ($X = 0$), a następnie do elektrochemicznej detekcji wodoru desorbującego z membrany tą samą stroną, po zakończeniu ładowania wodorem. W tym celu naczynko było podłączone najpierw do galwanostatu, wymuszającego stały przepływ prądu, a następnie do potencjostatu, który utrzymywał stały potencjał strony

wejściowej membrany $0.15 \text{ V}_{\text{Hg|HgO|}0.1 \text{ M NaOH}}$, tj. $\sim 0.32 \text{ V}$ względem normalnej elektrody wodorowej. W zależności od rodzaju zamontowanej membrany, jej wejściowa strona odpowiadała powierzchniom: warstwy azotków, azotowanej strefy dyfuzyjnej lub nieazotowanego podłoża Fe.

Naczynko po prawej stronie, z wyjściową stroną membrany ($X = L$), służyło tylko do elektrochemicznej detekcji wodoru opuszczającego membranę. Dlatego strona wyjściowa była przez cały czas utrzymywana za pomocą potencjostatu przy stałym potencjale elektrodowym $0.15 \text{ V}_{\text{Hg|HgO|}0.1 \text{ M NaOH}}$. W celu przyspieszenia jonizacji atomów wodoru wychodzących z membrany, jej stronę wyjściową pokrywano elektrolitycznie cienką ($\sim 1 \mu\text{m}$) warstwą palladu.

Wszystkie pomiary przeprowadzono w temperaturze $30 \text{ }^\circ\text{C}$, a roztwory w naczynkach elektrochemicznych były odpowietrzane argonem.



Rys. 10. Naczynka elektrochemiczne połączone z badaną membraną za pomocą specjalnego uchwytu

4.2.2. Metodyka pomiarów

Pełny cykl pomiarów wykonanych dla każdej membrany składał się z kilku etapów. Po ustaleniu się prądu tła na wyjściowej stronie membrany, zwykle na poziomie około $0.05 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, wejściową stronę membranę polaryzowano katodowo stałym prądem o gęstości $i_c = 20 \text{ mA}/\text{cm}^2$ i rejestrowano jednocześnie prąd anodowy na stronie wyjściowej, będący miarą przenikającego strumienia wodoru. W ten sposób otrzymano krzywą pierwszego wzrostu szybkości przenikania.

W etapie drugim, po 24 h nieprzerwanej polaryzacji katodowej, gdy szybkość przenikania była już ustalona, zarejestrowano krzywe częściowego spadku i wzrostu szybkości przenikania wywołane nagłym zmniejszeniem prądu katodowego z gęstości $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$ do $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ i ponownym jego zwiększeniem do pierwotnej wartości $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Krzywe częściowego spadku i wzrostu szybkości przenikania stanowiły podstawę do wyznaczenia rzeczywistych wartości współczynnika dyfuzji i długości dróg dyfuzji (transportu) wodoru w membranach.

W ostatnim etapie, po tym jak szybkość przenikania wróciła do poziomu przed zmianą prądu ładowania, wyłączano prąd katodowy i stronę wejściową membrany natychmiast polaryzowano przy takim samym potencjale jak stronę wyjściową, to jest $0.150 \text{ V}_{\text{Hg}|\text{HgO}}|0.1 \text{ M NaOH}$. Od tego momentu rejestrowano prądy anodowe z obydwu stron membrany. Po odjęciu od nich tzw. prądów tła [77] otrzymywano krzywe szybkości desorpcji wodoru z obydwu stron membrany, stanowiące podstawę opisu absorpcji wodoru.

Dla każdego rodzaju membran wykonano 3-4 cykle pomiarowe; podane dalej wyniki są średnią arytmetyczną.

5. WYNIKI BADAŃ I Dyskusja

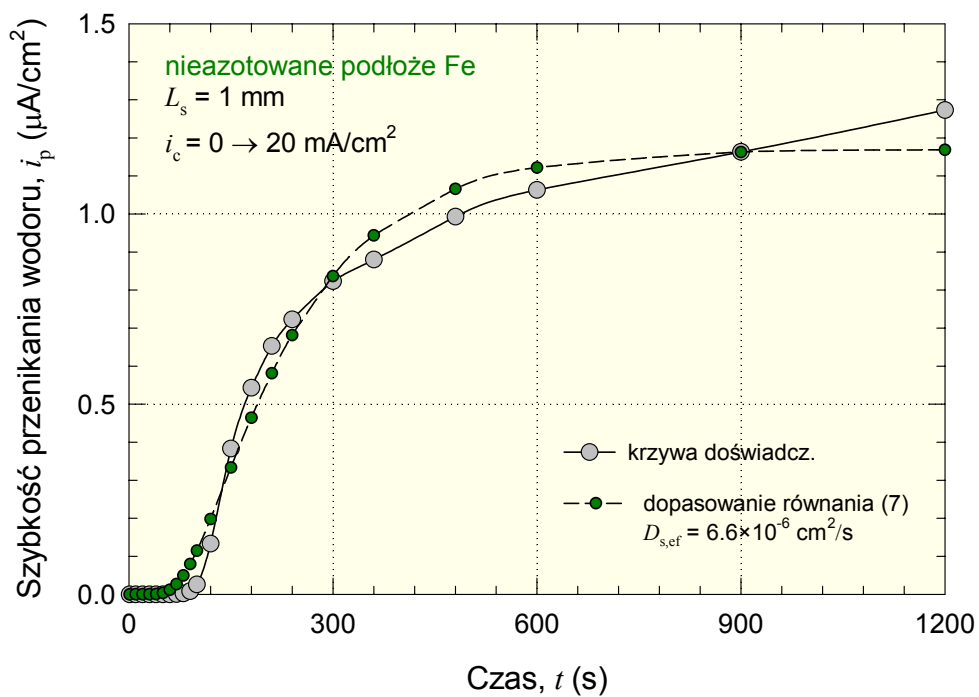
Stosownie do celu pracy, jej zakres obejmuje trzy główne zagadnienia. Pierwsze dotyczy wnikania, drugie transportu, a trzecie pochłaniania (absorpcji) wodoru. Ze względu na złożoną strukturę azotowanych membran, wszystkie te zagadnienia są skomplikowane a zarazem wzajemnie powiązane. Ponadto, jak już wspomniano wcześniej (p. 2.3.2), kluczem do scharakteryzowania wnikania i absorpcji wodoru jest wyznaczenie rzeczywistego współczynnika dyfuzji wodoru. Dlatego w dalszej części pracy najpierw zostaną przedstawione i przedyskutowane wyniki pomiarów przenikania wodoru w stanie nieustalonym, a więc informujące o przebiegu transportu wodoru, a następnie te odnoszące się do jego absorpcji.

5.1. Transport wodoru - wyniki

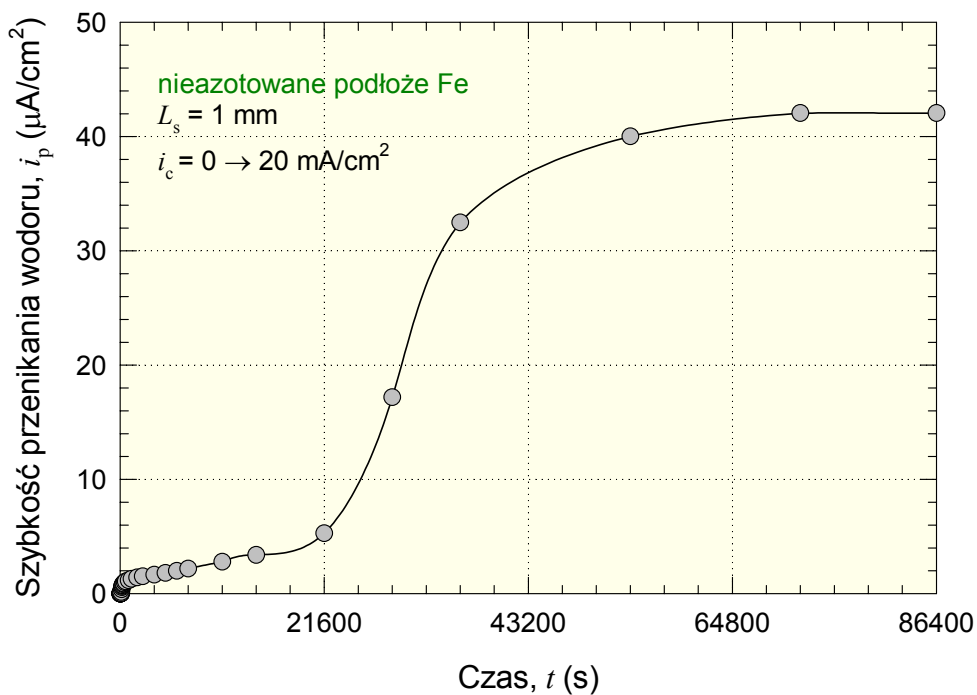
5.1.1. Nieazotowane podłoże Fe

Zmiany przenikania wodoru przez membranę z nieazotowanego podłoża Fe o grubości $L_s = 1$ mm, podczas pierwszych 20 minut katodowego ładowania wodorem przedstawiono na Rys. 11. Jakkolwiek krzywa pierwszego wzrostu szybkości przenikania ma kształt litery „s”, charakterystyczny dla przenikania kontrolowanego dyfuzją, to jednak dopasowanie równania (7) do krzywej doświadczalnej nie jest zadowalające. Wobec tego współczynnik dyfuzji wynikający z procedury dopasowania należy traktować jako współczynnik efektywny, $D_{s,ef}$.

Przenikanie wodoru obserwowane po początkowym okresie ładowania wynosiło zaledwie około $1.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Rys. 11) i nie było ustalone. Podczas pierwszych 6 godzin szybkość przenikania zwiększyła się do około $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Rys. 12), a następnie strumień przenikającego wodoru szybko wzrastał i po 24 h osiągnął stosunkowo bardzo wysoką wartość około $42 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. W wyniku długotrwałej katodowej polaryzacji wejściowej powierzchni membrany żelaznej, szybkość przenikania wzrosła około 35 razy (w porównaniu z szybkością obserwowaną po 20 minutach polaryzacji).

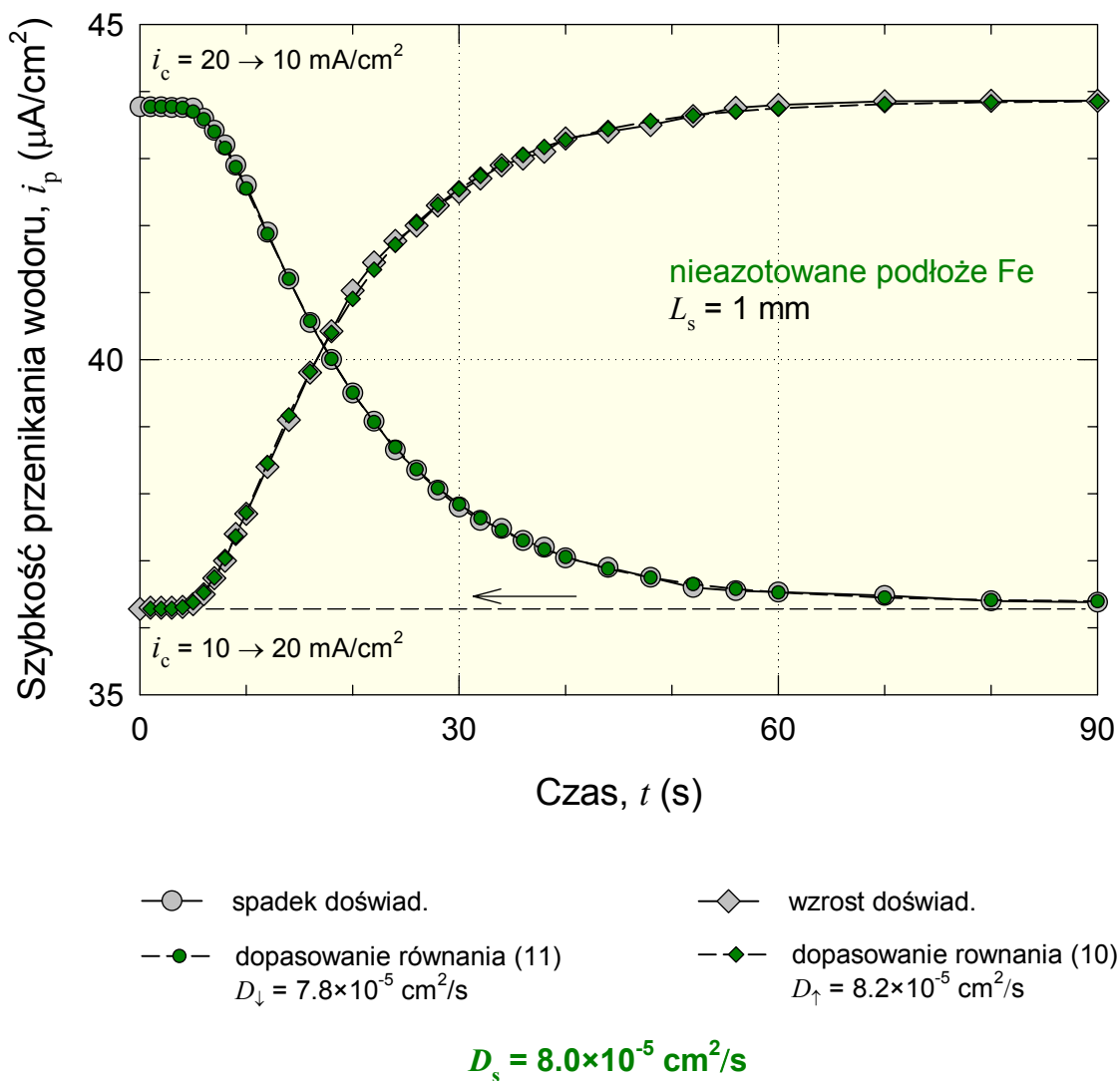


Rys. 11. Doświadczalna krzywa pierwszego wzrostu szybkości przenikania oraz dopasowanie do niej modelowego równania (7) dla membrany z nieazotowanego podłoża próbki.



Rys. 12. Zmiany przenikania wodoru w czasie długotrwałego katodowego ładowania wodorem membrany z nieazotowanego podłoża próbki.

Zarejestrowane dla tego stanu, tzn. po 24 h nieprzerwanej polaryzacji, doświadczalne krzywe częściowego spadku i wzrostu szybkości przenikania oraz najlepsze dopasowanie odpowiednich równań (11) i (10) przedstawiono na Rys. 13.



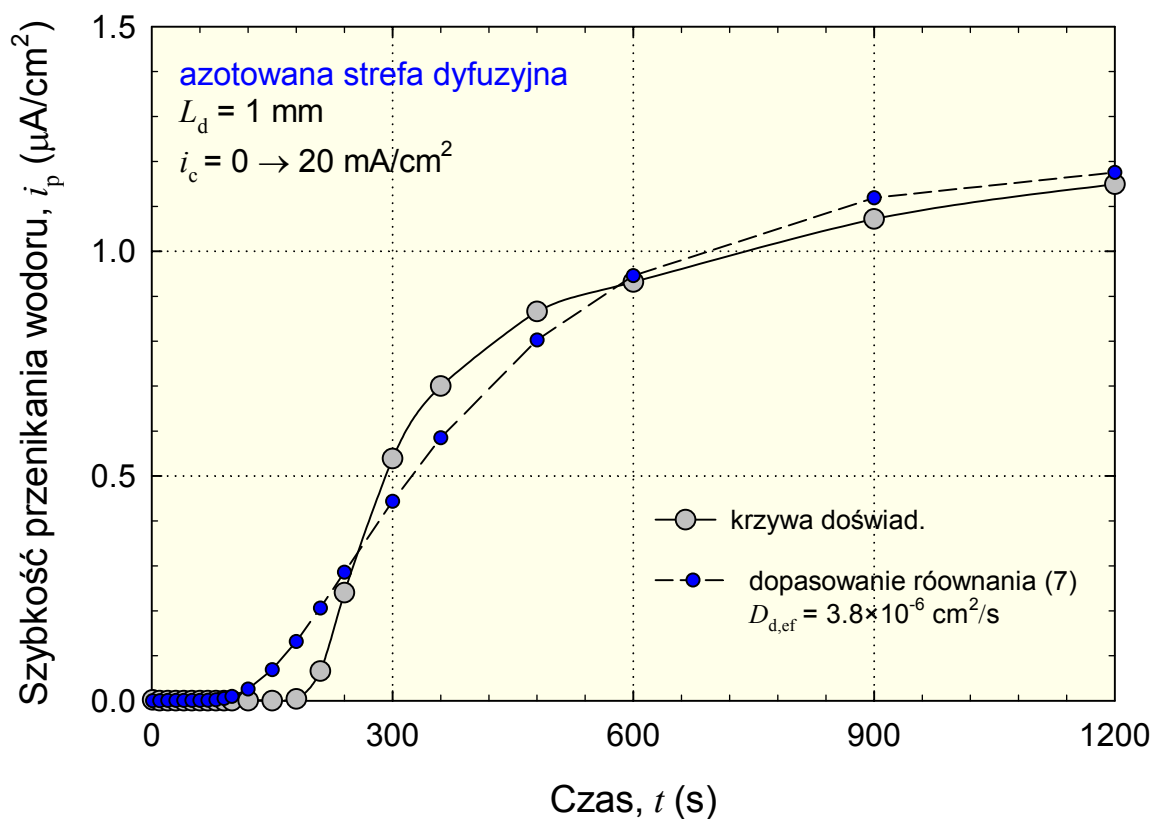
Rys. 13. Doświadczalne krzywe częściowego spadku i wzrostu szybkości przenikania oraz dopasowanie do nich modelowych równań (11) i (10) dla membrany z nieazotowanego podłoża próbki, uprzednio ładowanej nieprzerwanie wodorem przez 24 h.

Jak widać, tym razem zarówno krzywą częściowego spadku jak i wzrostu szybkości przenikania bardzo dobrze opisują modelowe równania przenikania kontrolowanego dyfuzją. Współczynnik dyfuzji wynikający z dopasowania równania (11) do krzywej spadku wynosi $D_{\downarrow} = 7.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, a z dopasowania równania (10) do krzywej wzrostu $D_{\uparrow} = 8.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Wartość średnia $D_s = 8.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ jest około 12

razy większa od wartości $D_{s,ef}$, wyznaczonej z krzywej pierwszego ładowania (Rys. 11). Ponadto analiza krzywych częściowego spadku i wzrostu szybkości przenikania uzyskanych dla membran o innych grubościach prowadzi do praktycznie takiej samej wartości $D_s \approx 8.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

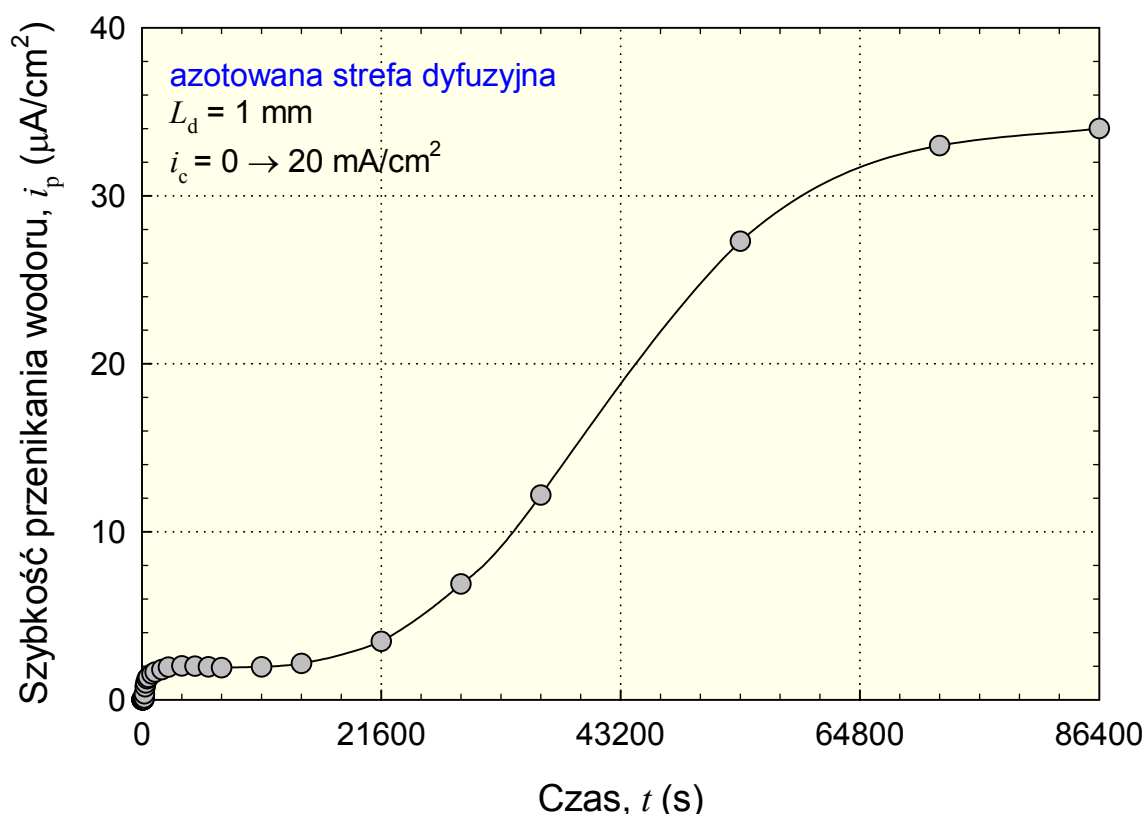
5.1.2. Azotowana strefa dyfuzyjna

Przenikanie wodoru w początkowym okresie ładowania wodorem membrany o grubości $L_d = 1 \text{ mm}$, obejmującej niemal całą strefę dyfuzyjną azotowanej próbki, ilustruje Rys. 14. Krzywa pierwszego wzrostu szybkości przenikania jest podobna do analogicznej krzywej dla membrany z nieazotowanego żelaza (Rys. 11). Dopasowanie równania modelowego (7) do krzywej doświadczalnej jest również niezadowalające, zaś efektywny współczynnik dyfuzji, $D_{d,ef}$, wynikający z procedury dopasowania jest około 2 razy mniejszy niż $D_{s,ef}$ dla membrany z nieazotowanego żelaza.



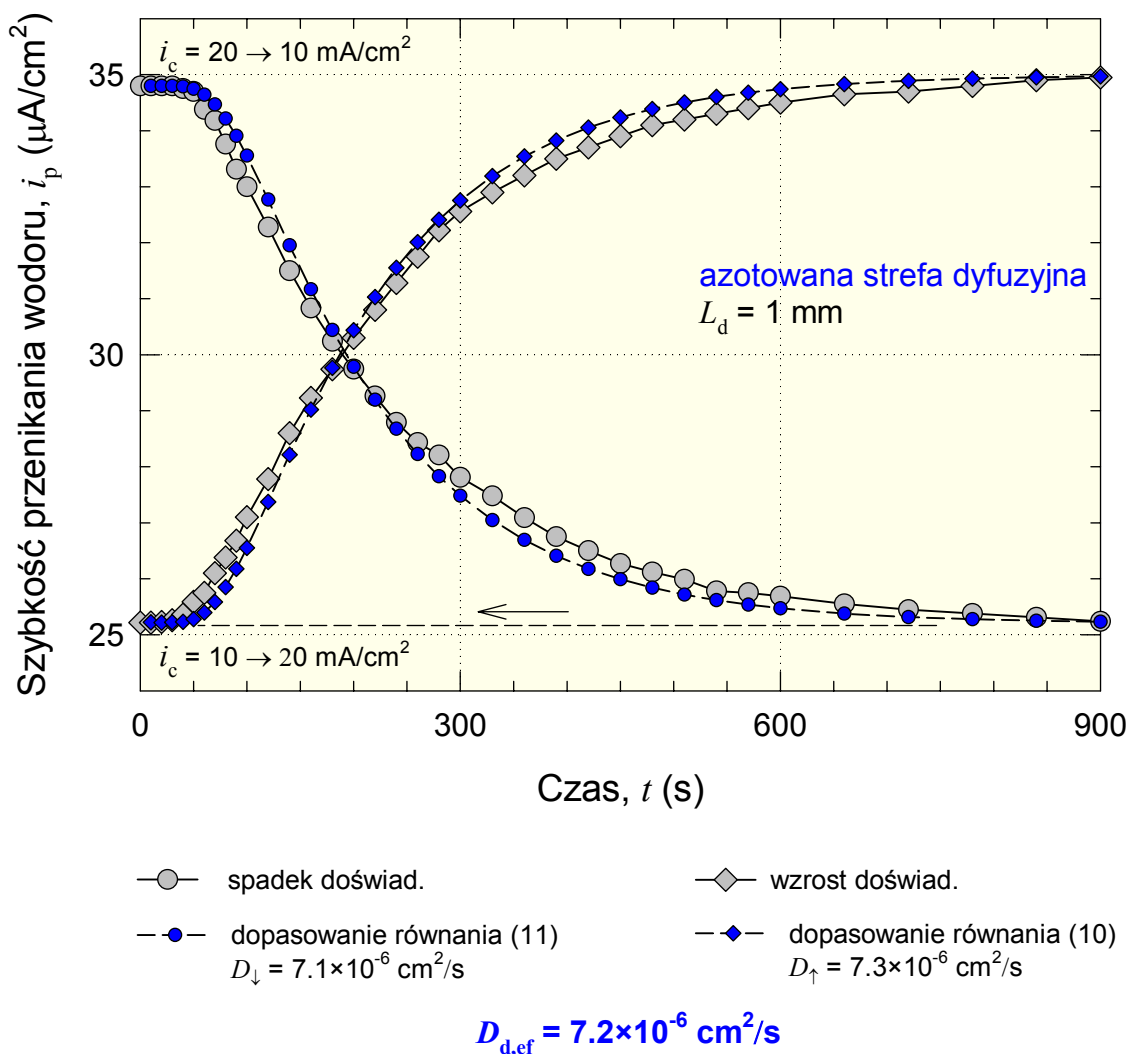
Rys. 14. Doświadczalna krzywa pierwszego wzrostu szybkości przenikania oraz dopasowanie do niej modelowego równania (7) dla membrany obejmującej niemal całą strefę dyfuzyjną azotowanej próbki.

Wpływ długotrwałej katodowej polaryzacji wejściowej strony membrany na szybkość przenikania był podobny do tego, jaki obserwowano dla nieazotowanego żelaza. Również tym razem szybkość przenikania silnie wzrosła (Rys. 15), ale w nieco mniejszym stopniu - około 30 razy w porównaniu z szybkością obserwowaną po pierwszych 20 minutach polaryzacji.



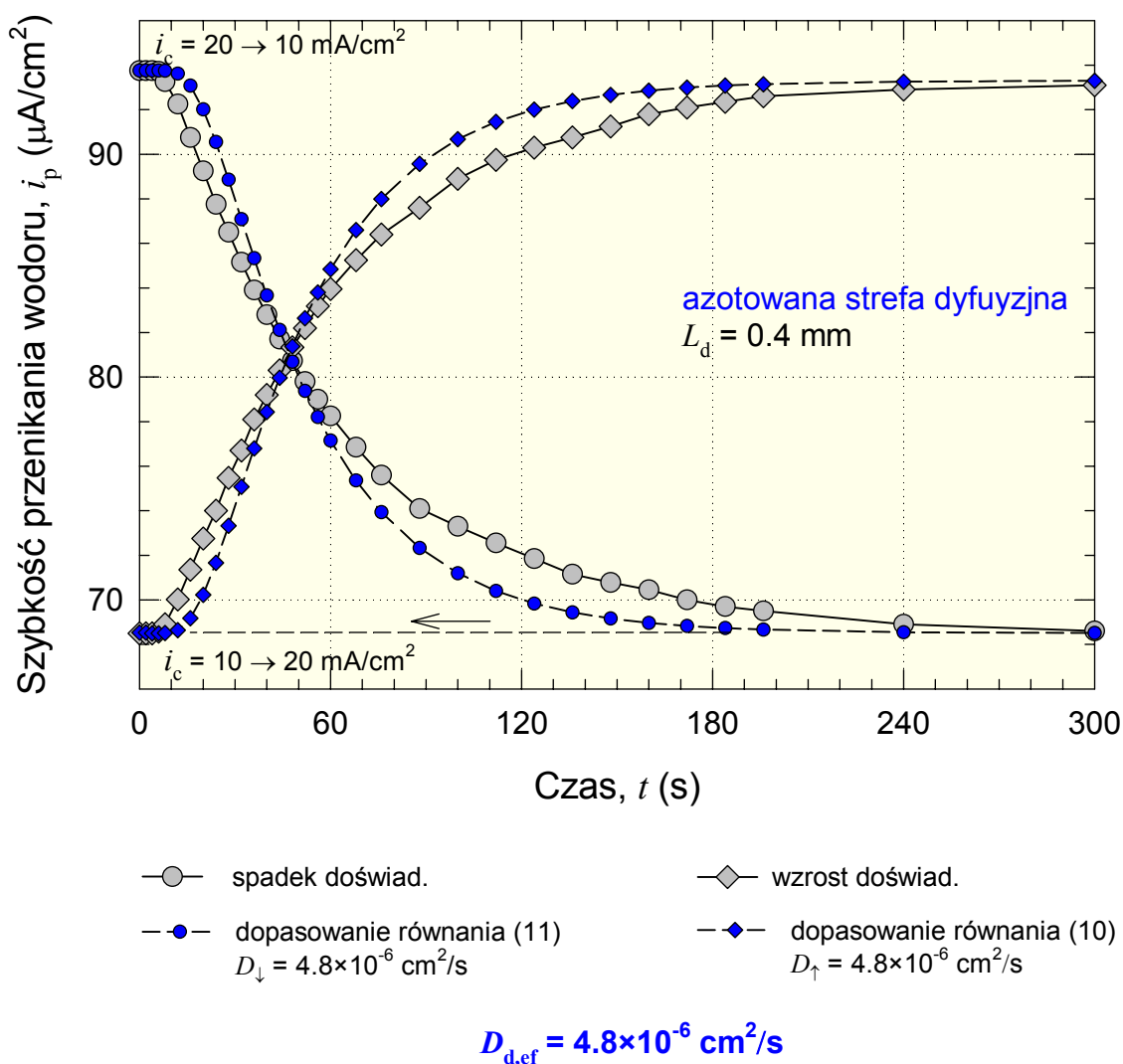
Rys. 15. Zmiany przenikania wodoru w czasie długotrwałego katodowego ładowania wodorem membrany obejmującej niemal całą strefę dyfuzyjną azotowanej próbki.

Krzywe częściowego spadku i wzrostu szybkości przenikania przedstawiono na Rys. 16. Tym razem dopasowanie równań (11) i (10) do odpowiednich krzywych doświadczalnych nie jest tak zadowalające, jak w przypadku nieazotowanego żelaza (Rys. 13). Wobec tego wyznaczony współczynnik dyfuzji należy dalej traktować jako współczynnik efektywny, $D_{d,ef}$. Wprawdzie jego średnia wartość z krzywych spadku i wzrostu $D_{d,ef} = 7.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ jest niemal dwukrotnie większa od wartości wynikającej z krzywej pierwszego wzrostu (Rys. 14), ale zarazem jest około 11 razy mniejsza od wartości D_s dla nieazotowanego żelaza (Rys. 13).



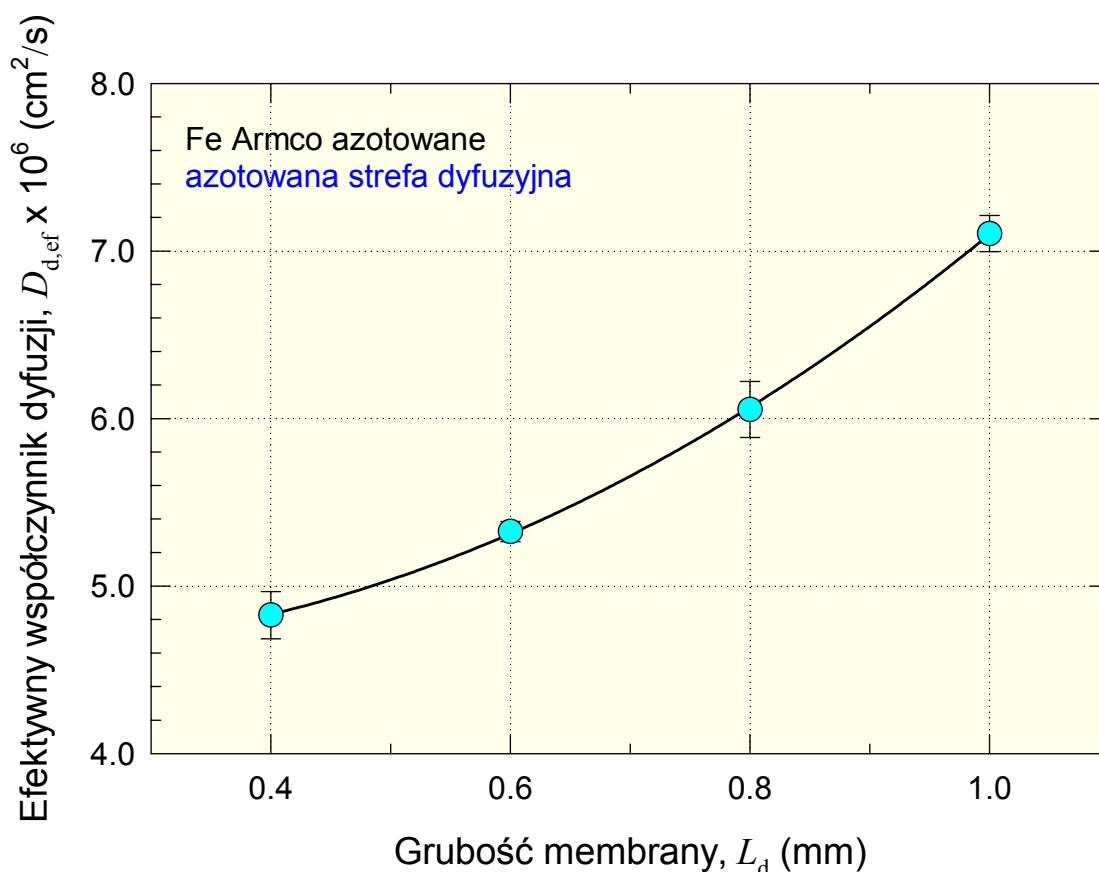
Rys. 16. Doświadczalne krzywe częściowego spadku i wzrostu szybkości przenikania oraz dopasowanie do nich modelowych równań (11) i (10) dla membrany obejmującej niemal całą strefę dyfuzyjną azotowanej próbki.

Jeszcze mniejszą zgodność doświadczalnych krzywych częściowego spadku i wzrostu szybkości przenikania z dopasowaniem odpowiednich równań modelowych oraz jeszcze mniejszą wartość efektywnego współczynnika dyfuzji $D_{d,ef} = 4.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ uzyskano dla membrany o grubości $L_d = 0.4 \text{ mm}$, a więc membrany obejmującej część azotowanej strefy dyfuzyjnej bliższą warstwie azotków (Rys. 17).



Rys. 17. Doświadczalne krzywe częściowego spadku i wzrostu szybkości przenikania oraz dopasowanie do nich modelowych równań (11) i (10) dla membrany obejmującej część strefy dyfuzyjnej azotowanej próbki.

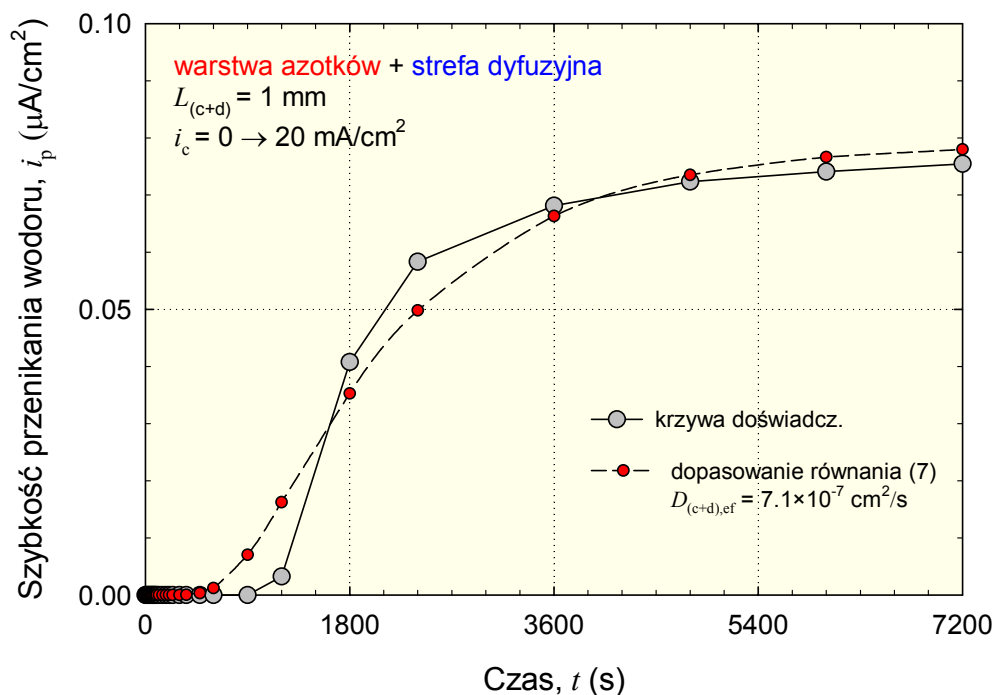
Wartości efektywnego współczynnika dyfuzji wodoru $D_{d,ef}$, określone w analogiczny sposób dla pozostałych badanych membran, obejmujących inne części azotowanej strefy dyfuzyjnej azotowanej próbki, przedstawiono na Rys. 18. Można zauważyć, że im cieńsza membrana, tym niższa wartość efektywnego współczynnika dyfuzji $D_{d,ef}$. Wartości $D_{d,ef}$ są od 11 do 16 razy mniejsze od wartości D_s .



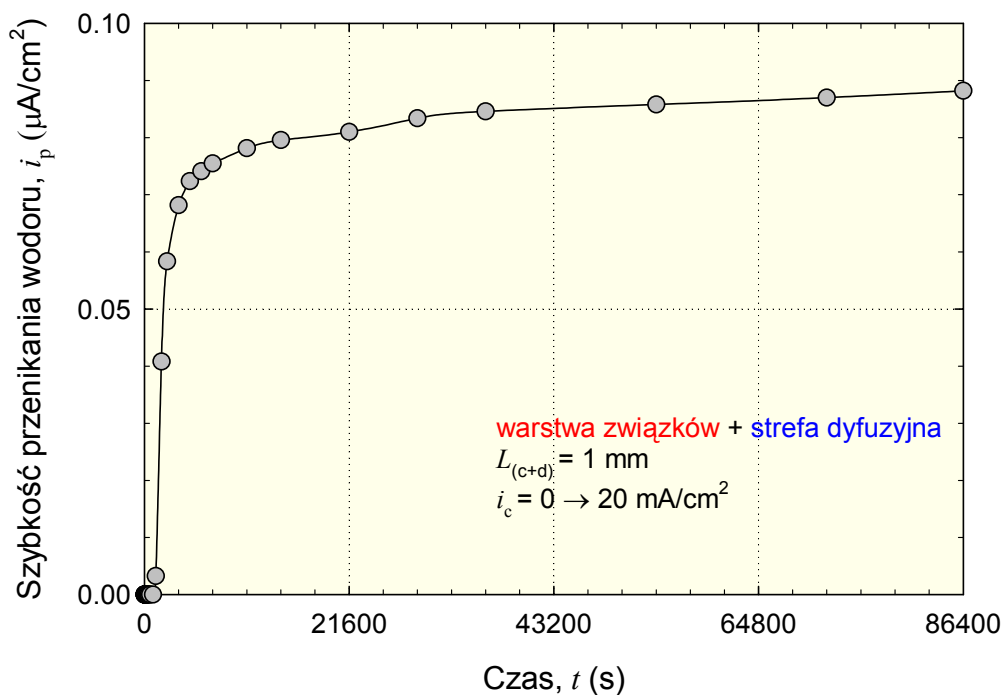
Rys. 18. Zależność efektywnego współczynnika dyfuzji wodoru od grubości membrany. Różna grubość odpowiada zarazem różnym częściom strefy dyfuzyjnej azotowanej próbki.

5.1.3. Warstwa azotków i strefa dyfuzyjna

Przenikanie wodoru w początkowym okresie ładowania membrany o grubości $L_{(c+d)} = 1 \text{ mm}$, obejmującej warstwę azotków i niemal całą strefę dyfuzyjną azotowanej próbki, ilustruje Rys. 19. Zwraca uwagę stosunkowo długi czas ustalania się szybkości przenikania i stąd stosunkowo niski efektywny współczynnik dyfuzji $D_{(c+d),ef} = 7.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. Szybkość przenikania jest stosunkowo mała, i co jeszcze bardziej znamienne, w odróżnieniu do membran z nieazotowanego żelaza i azotowanej strefy dyfuzyjnej, nie obserwuje się znacznego wzrostu przenikania w wyniku długotrwałej katodowej polaryzacji wejściowej strony membrany, czyli zewnętrznej powierzchni warstwy azotków (Rys. 20).

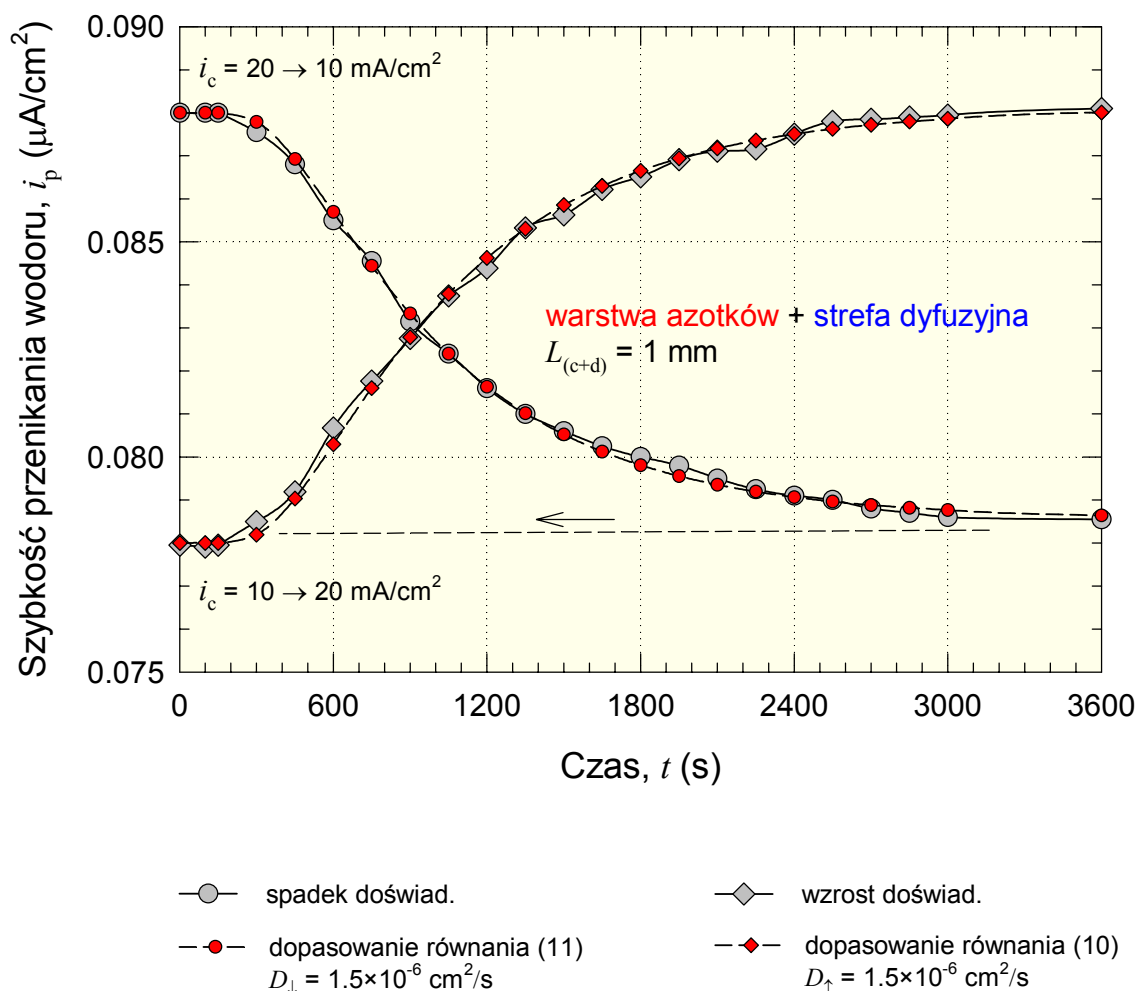


Rys. 19. Doświadczalna krzywa pierwszego wzrostu szybkości przenikania oraz dopasowanie do niej modelowego równania (7) dla membrany obejmującej warstwę azotków i niemal całą strefę dyfuzyjną azotowanej próbki.



Rys. 20. Zmiany przenikania wodoru w czasie długotrwałego katodowego ładowania wodorem membrany obejmującej strefę azotków i niemal całą strefę dyfuzyjną azotowanej próbki.

Krzywe częściowego spadku i wzrostu szybkości przenikania zarejestrowane dla membrany o grubości $L_{(c+d)} = 1$ mm, obejmującej warstwę związków i warstwę dyfuzyjną są pokazane na (Rys. 21). Dopasowanie równań (11) i (10) do odpowiednich krzywych jest wprawdzie dość dobre, to jednak z uwagi na złożoną budowę membrany, wyznaczony współczynnik dyfuzji należy traktować również jako współczynnik efektywny. Jego wartość $D_{(c+d),ef} = 1.5 \times 10^{-6}$ cm²/s jest wprawdzie ponad dwukrotnie większa od wartości uzyskanej na podstawie krzywej pierwszego wzrostu szybkości przenikania (Rys. 19), ale zarazem jest około 53 razy mniejsza od wartości D_s dla nieazotowanego żelaza.



Rys. 21. Doświadczalne krzywe częściowego spadku i wzrostu szybkości przenikania oraz dopasowanie do nich modelowych równań (11) i (10) dla membrany obejmującej warstwę azotków i niemal całą strefę dyfuzyjną azotowanej próbki.

5.2. Transport wodoru - dyskusja

5.2.1. Dyfuzja wodoru w nieazotowanym żelazie

Brak zgodności doświadczalnej krzywej pierwszego wzrostu szybkości przenikania z krzywą wynikającą z formalnego dopasowania równania (7) (Rys. 11) wskazuje, że w tych warunkach przenikanie wodoru nie było kontrolowane wyłącznie jego dyfuzją wewnątrz membrany. Nie ulega wątpliwości, że w początkowym okresie ładowania na przenikanie wodoru wpływały pośrednio powolne procesy powierzchniowe oraz wypełnianie pułapek wodorem. Na znaczący wpływ procesów powierzchniowych, zwłaszcza tuż po rozpoczęciu polaryzacji, wskazuje stosunkowo długi czas przebiccia - około 100 s. Można sądzić, że tuż po katodowym spolaryzowaniu wejściowej strony membrany zachodziła przede wszystkim redukcja warstwy tlenkowej i wydzielanie wodoru nie odpowiadało narzuconemu prądowi katodowemu. W efekcie wnikiwanie wodoru było opóźnione, czyli warunek nagłego wzrostu stężenia wodoru pod powierzchnią membrany do stałej wartości C_0 nie był spełniony. Oprócz tego wypełnianie pułapek wodorem musiało spowalniać strumień wodoru mierzony na wyjściowej stronie membrany. W tej sytuacji modelowe równanie (7) nie mogło opisywać zadowalająco zmian szybkości przenikania, a wyznaczony formalnie efektywny współczynnik dyfuzji odzwierciedla nie tyle szybkość dyfuzji, ile szybkość zmian stężenia C_0 oraz szybkość wypełniania wodorem potencjalnych pułapek.

Całkiem odmienny obraz przedstawiają sobą krzywe częściowego spadku i wzrostu szybkości przenikania dla membran po 24 h polaryzacji katodowej. Bardzo dobra zgodność krzywych doświadczalnych z krzywymi modelowymi (Rys. 13) oznacza, że tym razem były spełnione warunki, przy których równania (10) i (11) są słuszne. W szczególności oznacza to, że transport wodoru w membranie był kontrolowany dyfuzją wodoru, charakteryzującą się stałym współczynnikiem dyfuzji D_s , oraz że drogi dyfuzji miały taką samą długość. Uzyskana wartość współczynnika dyfuzji wodoru D_s jest zgodna z danymi literaturowymi dyfuzji sieciowej wodoru w żelazie α w temperaturze pokojowej [84-89]. Wobec tego można również stwierdzić, że w nieazotowanym żelazie drogi dyfuzji wodoru przez membranę były równe jej grubości L_s .

Obserwowana zgodność krzywych doświadczalnych i modelowych wskazuje ponadto na dwa dalsze aspekty zjawiska. Po pierwsze, długotrwała katodowa polaryzacja

na tyle uaktywniała powierzchnię żelaza na wnikanie wodoru, że zmiana prądu katodowego pociągała za sobą praktycznie natychmiastową zmianę stężenia wodoru rozpuszczonego pod powierzchnią membrany C_0 . To potwierdza, że w tym stanie wnikanie wodoru można traktować jako proces szybki, czyli quasi-równowagowy. Po drugie, zmiana prądu katodowego (ale nie jego przerwanie), mimo towarzyszącej mu zmiany C_0 , ani nie uruchamiała znaczącego wzrostu pułapkowania (po wzroście i_c), ani też znaczącego uwalniania wodoru przez już obsadzone pułapki (po spadku i_c). To z kolei wskazuje na swego rodzaju nieodwracalność, czy też powolne osiągnięcie równowagi pomiędzy wodorem rozpuszczonym w sieci metalu, a wodorem związanym z pułapkami.

5.2.2. Dyfuzja wodoru w warstwie azotków

Przygotowanie membrany składającej się tylko z warstwy związków nie było możliwe, dlatego w tym wypadku współczynnik dyfuzji może być wyznaczony pośrednio. Mianowicie można przyjąć, że pomiędzy warstwą azotków a strefą dyfuzyjną nie ma znaczącej bariery dla przenikającego wodoru (Rys. 9), tzn. jest zachowana ciągłość stężenia wodoru. W stanie ustalonym ten sam strumień wodoru przepływa przez całą membranę jak i przez jej poszczególne warstwy. Zatem szybkość przenikania wodoru i_p^∞ przez membranę składającą się z warstwy azotków i strefy dyfuzyjnej, $L_{(c+d)}$, można wyrazić następującym równaniem:

$$i_p^\infty = \frac{D_{(c+d),ef} C_{c,0} F}{L_{(c+d)}} = \frac{D_c (C_{c,0} - C_{c/d}) F}{L_c} = \frac{D_{d,ef} C_{c/d} F}{L_d} \quad (18)$$

gdzie: L_c jest grubością warstwy azotków, L_d grubością strefy dyfuzyjnej, $C_{c,0}$ stężeniem wodoru w warstwie azotków pod jej powierzchnią zewnętrzną (tzn. pod wejściową stroną membrany), $C_{c/d}$ stężeniem wodoru na granicy warstwy azotków ze strefą dyfuzyjną, a D_c współczynnikiem dyfuzji wodoru w warstwie azotków. Po uwzględnieniu, że w stanie ustalonym, całkowity spadek stężenia wodoru w membranie jest sumą spadków stężenia w poszczególnych jej warstwach

$$C_{c,0} = (C_{c,0} - C_{c/d}) + C_{c/d} \quad (19)$$

z równania (18) wynika zależność:

$$\frac{L_{(c+d)}}{D_{(c+d),ef}} = \frac{L_c}{D_c} + \frac{L_d}{D_{d,ef}} \quad (20)$$

Dla membrany o grubości $L_{(c+d)} = 1$ mm, warstwa azotków miała grubość $L_c \approx 0.01$ mm, a strefa dyfuzyjna $L_d \approx 0.99$ mm. Transport wodoru przez całą membranę był ilościowo scharakteryzowany przez efektywny współczynnik dyfuzji $D_{(c+d),ef} = 1.5 \times 10^{-6}$ cm²/s (Rys. 21). Z kolei można przyjąć, że efektywny współczynnik dyfuzji wodoru $D_{d,ef} = 7.2 \times 10^{-6}$ cm²/s, określony wcześniej dla membrany $L_d = 1$ mm (Rys. 16), charakteryzował transport wodoru przez strefę dyfuzyjną. Podstawiając te wartości do równania (20) otrzymuje się wartość współczynnika dyfuzji wodoru w warstwie azotków $D_c = 1.9 \times 10^{-8}$ cm²/s. Wynika z tego, że dyfuzja wodoru w warstwie azotków jest ponad 4000 razy wolniejsza niż w nieazotowanym żelazie. Otrzymana wartość D_c jest porównywalna do wartości uzyskanej wcześniej [69], jednak znacznie wyższa niż inne dane podawane w literaturze [66,67].

Jedną z przyczyn zmniejszenia szybkości dyfuzji wodoru w warstwie azotków, w porównaniu z szybkością dyfuzji w żelazie, jest niewątpliwie odmienna struktura tych materiałów. Warstwa azotków składała się głównie z fazy γ' (Fe₄N) o sieci regularnej ściennie-centrowanej (face centered cubic, (fcc)), podczas gdy faza ferrytu posiada sieć regularną przestrzennie-centrowaną (body centered cubic (bcc)). Ponieważ w żelazie średnie odległości pomiędzy węzłami w sieci fcc są większe niż w sieci bcc, luki w sieci fcc są większe, natomiast „kanały” pomiędzy lukami ciaśniejsze [41,52]. Zatem sieć fcc jest dogodna dla rozpuszczania wodoru, ale nie pomaga w jego poruszaniu się. W tym miejscu nasuwa się analogia pomiędzy zachowaniem się wodoru w żelazie (słaba rozpuszczalność, nadzwyczaj szybka dyfuzja), a jego zachowaniem w niklu lub stalach austenitycznych (dobra rozpuszczalność, wolna dyfuzja) [90].

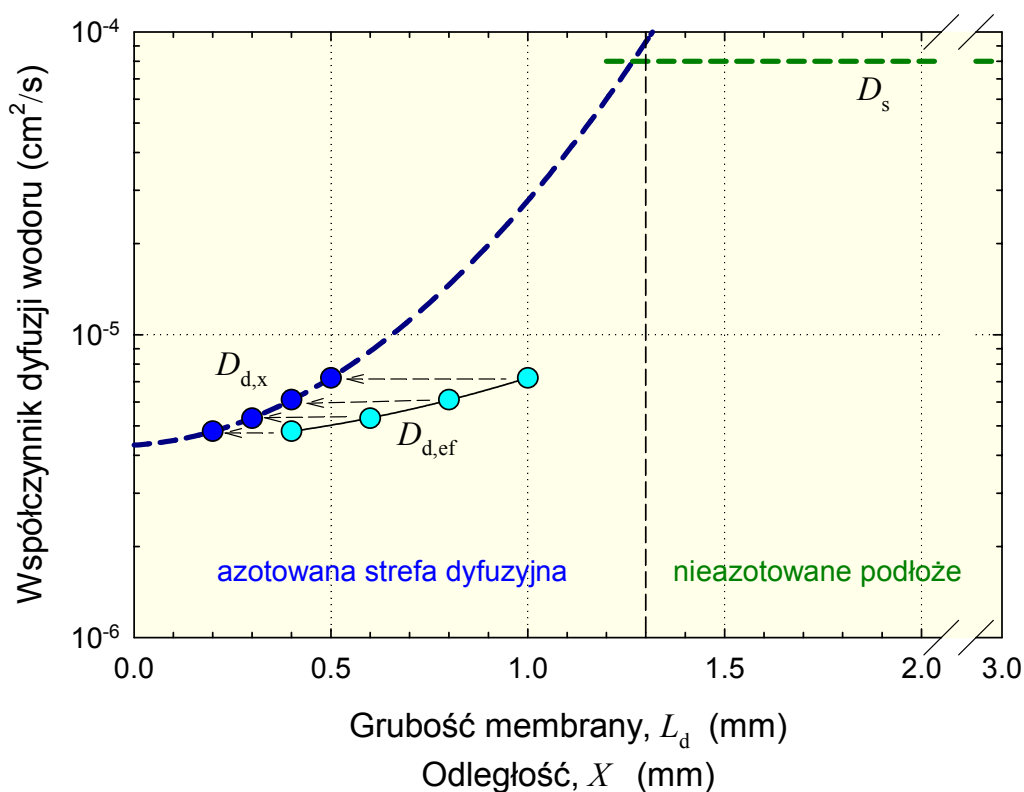
Jak podano wcześniej, wytworzona warstwa azotków nie była jednorodna; obok przeważającej fazy γ' zawierała również fazę ϵ w zewnętrznej części warstwy (Rys. 5c). Wobec tego wyznaczoną wartość D_c należy traktować jako charakterystyczną dla całej warstwy azotków.

5.2.3. Dyfuzja wodoru w azotowanej strefie dyfuzyjnej

Podobnie jak to miało miejsce w wypadku membran z nieazotowanego żelaza (Rys. 11), również dla membrany obejmującej strefę dyfuzyjną brak było zgodności doświadczalnej krzywej pierwszego wzrostu szybkości przenikania z krzywą wynikającą z formalnego dopasowania równania (7) (Rys. 14). Ponieważ zachowanie tych dwóch rodzajów membran było bardzo podobne, więc można sądzić, że i tym razem powolne procesy powierzchniowe oraz pułapkowanie wodoru zakłócały przebieg przenikania wodoru w początkowym okresie ładowania i uniemożliwiały wyznaczenie rzeczywistego współczynnika dyfuzji.

Jednakże w przeciwieństwie do membran z nieazotowanego żelaza, również krzywe częściowego spadku i wzrostu szybkości przenikania sugerują złożone, niezgodne z dyfuzją przenikanie wodoru (Rys. 16 i Rys. 17). Taki wniosek okazał się jednak niesłuszny. Jeśli uwzględni się złożoną, niejednorodną strukturę strefy dyfuzyjnej, można zaproponować następujące podejście rozwiązania tej kwestii. Otóż jest znamienne, że efektywny współczynnik dyfuzji $D_{d,ef}$, charakteryzujący transport wodoru przez daną membranę, wzrasta ze wzrostem jej grubości L (Rys. 18). Biorąc pod uwagę nierównomierne rozmieszczenie wydzielen azotków w strefie dyfuzyjnej i sposób przygotowania z niej membran (Rys. 9a) jest oczywiste, że im grubsza membrana, tym mniejsza, średnia gęstość wydzielen azotków w membranie. Wobec tego efektywny współczynnik dyfuzji $D_{d,ef}$ można traktować jako charakterystyczny dla miejsca w strefie dyfuzyjnej w odległości $X = L_d/2$ od skraju tej strefy. W ten sposób określono współczynnik dyfuzji $D_{d,x}$ w danym miejscu strefy dyfuzyjnej - Rys. 22.

Otrzymaną zależność $D_{d,x}$ od X można ekstrapolować w kierunku mniejszej i większej odległości w strefie dyfuzyjnej, mierzony od azotowanej strony próbki (Rys. 22). Z jednej strony, przecięcie ekstrapolowanej krzywej z osią rzędnych wyznacza wartość współczynnika dyfuzji wodoru w azotowanej strefie dyfuzyjnej przy jej granicy z warstwą azotków - $D_{d,0} \approx 4.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Wartość ta jest około 20 razy mniejsza od wartości współczynnika dyfuzji sieciowej wodoru w żelazie. Z drugiej strony, przecięcie się ekstrapolowanej zależności z prostą odpowiadającą współczynnikowi dyfuzji wodoru w nieazotowanym podłożu D_s , powinno wyznaczyć zasięg azotowania, czyli grubość strefy dyfuzyjnej. Rzeczywiście, wyznaczona w ten sposób grubość strefy dyfuzyjnej, około 1.3 mm (Rys. 22), dobrze koreluje z obrazem przekroju azotowanej próbki (Rys. 9a).



Rys. 22. Efektywny współczynnik dyfuzji $D_{d,ef}$ dla danej membrany o grubości L_d , obejmującej odpowiednią część azotowanej strefy dyfuzyjnej, oraz współczynnik dyfuzji woduru w strefie dyfuzyjnej $D_{d,x}$ w odległości X .

Jakkolwiek współczynnik dyfuzji woduru $D_{d,x}$, przypisany danemu miejscu w strefie dyfuzyjnej, charakteryzuje transport wodoru w tej strefie poprawniej niż współczynnik efektywny $D_{d,ef}$, zależny od grubości membrany, to jednak wprost nie wyjaśnia roli wydzielenia azotków w transporcie wodoru. Ogólnie biorąc, obserwowana niezgodność doświadczalnych krzywych szybkości przenikania z krzywymi uzyskanymi w wyniku dopasowania modelowych równań (11) i (10) (Rys. 16 i Rys. 17) wskazuje, że transport wodoru w strefie dyfuzyjnej był zakłócony. Przyczyną tej niezgodności mogłoby być pułapkowanie (krzywa wzrostu) względnie uwalnianie wodoru z pułapek (krzywa spadku). Jednak jak wykazano wcześniej [77,79] i na co również wskazują wyniki niniejszej pracy (Rys. 13), pułapkowanie i uwalnianie wodoru z pułapek nie uwidaczniały się na krzywych częściowego spadku i wzrostu szybkości przenikania. Co więcej, doświadczalne krzywe spadku i wzrostu szybkości przenikania na Rys. 16 i Rys. 17 są względem siebie symetryczne, podczas gdy tego rodzaju symetrii nie powinno być, gdyby odgrywały rolę pułapki wodoru [91]. Nie wykluczając pułapkowania, przyczynę

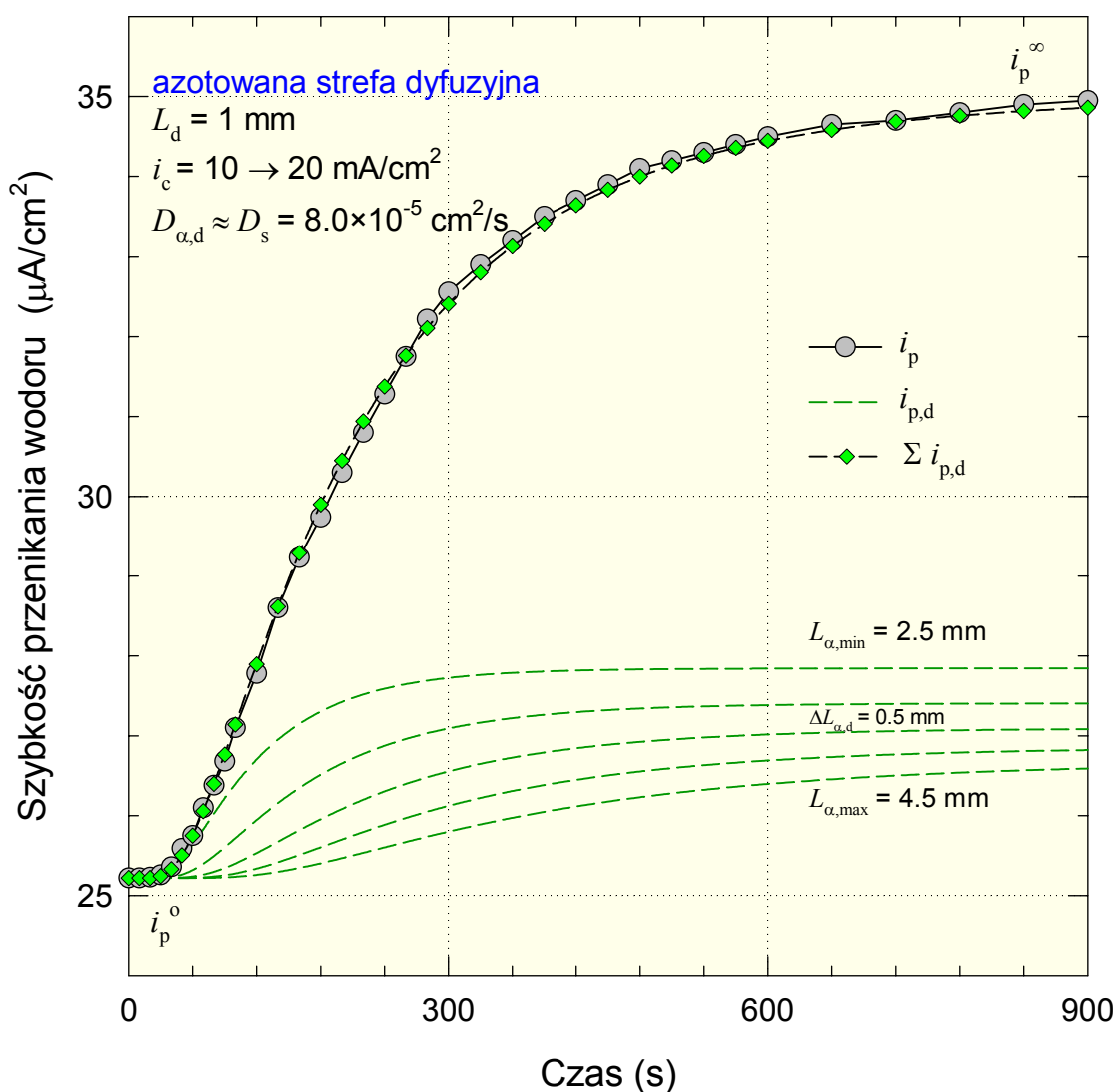
niedopasowania równań modelowych (11) i (10) do doświadczalnych krzywych przenikania należy szukać również gdzie indziej.

Rozpatrując transport wodoru w azotowanej strefie dyfuzyjnej trzeba wziąć pod uwagę jej dwufazowy charakter, tzn. obecność wydzieleni azotków Fe_4N w osnowie ferrytu. Dalej można sądzić, że współczynnik dyfuzji wodoru w samych wydzieleniach azotków będzie stosunkowo niski, zbliżony do współczynnika dyfuzji wodoru w zewnętrznej warstwie azotków (D_c). Z drugiej strony, słaba rozpuszczalność azotu w fazie ferrytu w temperaturze pokojowej (około 0.004%) sugeruje, że współczynnik dyfuzji wodoru w tej fazie strefy dyfuzyjnej, oznaczany dalej jako $D_{\alpha,d}$, jest zbliżony do współczynnika dyfuzji wodoru w nieazotowanym podłożu (D_s). Ponieważ stosunek D_s/D_c wynosi ponad 4000, wódór powinien dyfundować przede wszystkim przez osnowę ferrytu omijając wydzielenia azotków.

W tym miejscu można zastosować podejście zaproponowane już wcześniej [72] w celu scharakteryzowania transportu wodoru w dwufazowej stali ferrytyczno-austenitycznej. Mianowicie, biorąc pod uwagę wydłużony kształt i anizotropię wydzieleni Fe_4N (Rys. 9), jest oczywiste, że drogi transportu (dyfuzji) wodoru przez fazę ferrytu ($L_{\alpha,d}$) muszą być dłuższe niż grubość membrany i mogą mieć różne długości. Wobec tego doświadczalne krzywe spadku lub wzrostu szybkości przenikania mogą być analizowane w świetle dyfuzji sieciowej wodoru przez ferryt ($D_{\alpha,d} \approx D_s$), w którym rzeczywiste drogi dyfuzji $L_{\alpha,d}$ mieszczą się w zakresie od najkrótszej drogi $L_{\alpha,min}$ do najdłuższej drogi $L_{\alpha,max}$.

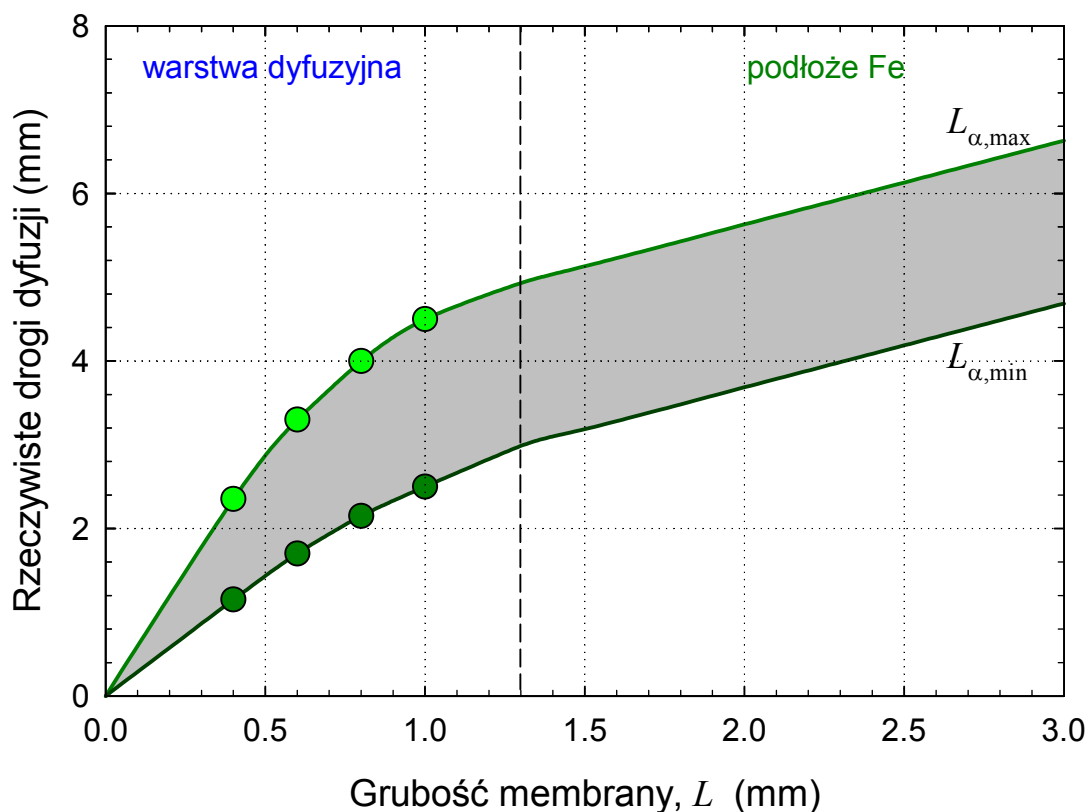
W tym celu należy wybrać k cząstkowych dróg $L_{\alpha,d}$ i pamiętając, że szybkość przenikania w stanie ustalonym jest odwrotnie proporcjonalna do grubości membrany, a więc i do długości drogi dyfuzji, całkowitą zmianę szybkości przenikania $\Delta i_p^\infty = i_p^\infty - i_p^0$ można podzielić na cząstkowe udziały $\Delta i_{p,i}^\infty$ dla każdej z dróg. Następnie korzystając z modelowych równań nieustalonego przenikania (11) lub (10) można odtworzyć cząstkowy przebieg szybkości przenikania dla każdej z dróg $i_{p,i} = f(t)$. Jeśli drogi $L_{\alpha,min}$ i $L_{\alpha,max}$ wybrano poprawnie, suma cząstkowych szybkości przenikania $\sum i_{p,i}^\infty$ powinna się pokrywać z doświadczalną krzywą szybkości przenikania i_p . Zwykle powyższą procedurę powtarza się wybierając inny zakres $L_{\alpha,d}$, aż do osiągnięcia zadowalającej zgodności.

Jako przykład, na Rys. 23 zanalizowano krzywą częściowego wzrostu szybkości przenikania dla membrany $L_d = 1$ mm, przedstawioną wcześniej na Rys. 16. W tym wypadku, metodą prób i błędów wybrano 5 dróg dyfuzji różniących się o 0.05 mm od wartości $L_{\alpha,\min} = 2.5$ mm do wartości $L_{\alpha,\max} = 4.5$ mm. Zadowalająca zgodność pomiędzy doświadczalną krzywą wzrostu szybkości przenikania a sumą częściowych wzrostów szybkości przenikania potwierdza poprawność wybranych wartości $L_{\alpha,\min}$ i $L_{\alpha,\max}$. Zatem w membranie o grubości 1 mm rzeczywiste drogi dyfuzji są znacznie dłuższe i leżą w przedziale od 2.5 mm do 4.5 mm.



Rys. 23. Analiza krzywej częściowego wzrostu szybkości przenikania przez membranę obejmującą niemal całą strefę dyfuzyjną azotowanej próbki.

Powyższą procedurę zastosowano do wyznaczenia rzeczywistych dróg dyfuzji w pozostałych membranach o grubościach $L_d = 0.4, 0.6$ i 0.8 mm, obejmujących różne części azotowanej strefy dyfuzyjnej. Uzyskane wartości $L_{\alpha,\min}$ i $L_{\alpha,\max}$ jako funkcję grubości membrany pokazuje Rys. 24. Otrzymaną zależność można rozciągnąć na całą strefę dyfuzyjną i dalej na membrany grubsze, obejmujące całą strefę dyfuzyjną oraz nieazotowane podłoże. Ponieważ w nieazotowanym podłożu dyfuzja wodoru przebiega po najkrótszej drodze, więc dla membran grubszych od strefy dyfuzyjnej rzeczywiste drogi dyfuzji zwiększają się o tyle, o ile zwiększa się grubość membrany, a różnica pomiędzy $L_{\alpha,\min}$ i $L_{\alpha,\max}$ pozostaje stała. Pomijając udział cienkiej, wierzchniej warstwy azotków (L_c) w całkowitej grubości membrany (L), rzeczywiste długości dróg dyfuzji w membranie odpowiadają zaciemnionemu obszarowi na Rys. 24.



Rys. 24. Zależność rzeczywistych długości dróg dyfuzji wodoru w azotowanych membranach od grubości membrany.

5.3. Transport wodoru - wnioski

- Na podstawie analizy częściowego spadku lub wzrostu szybkości przenikania dla membran przygotowanych z azotowanego żelaza można określić rzeczywisty współczynnik dyfuzji wodoru i rzeczywiste długości dróg dyfuzji w każdej warstwie azotowanego żelaza.
- W nieazotowanym podłożu Fe, transport wodoru charakteryzuje się stałym współczynnikiem dyfuzji oraz drogami dyfuzji o jednakowej długości równej grubości membrany.
- Współczynnik dyfuzji wodoru w warstwie azotków jest ponad 4000 razy mniejszy niż w nieazotowanym żelazie. Dlatego warstwa związku, pomimo niewielkiej grubości, skutecznie zmniejsza strumień przenikającego wodoru.
- Transport wodoru w azotowanej warstwie dyfuzyjnej odbywa się głównie przez osnowę ferrytu i można go scharakteryzować współczynnikiem dyfuzji zbliżonym do wartości właściwej dla nieazotowanego podłoża Fe. Ponieważ jednak dyfundujący wodór omija wydzielania azotków, rzeczywiste drogi dyfuzji wydłużają się.
- Rzeczywiste drogi dyfuzji w azotowanej warstwie dyfuzyjnej mają różne długości, dlatego nie można uzyskać dobrego dopasowania równań modelowych do doświadczalnych krzywych częściowego spadku lub wzrostu szybkości przenikania.

Wyznaczone wartości odpowiednich dróg i współczynników dyfuzji dla różnych membran i warstw (stref) azotowanego żelaza zestawiono w Tabeli 3.

Tabela 2

Rzeczywiste długości dróg dyfuzji oraz efektywny i rzeczywisty współczynnik dyfuzji dla membran i różnych warstw (stref) azotanego żelaza Armco.

	Grubość membrany, L (mm)	Rzeczywista długość dróg dyfuzji (mm)	Efektywny współczynnik dyfuzji (cm^2/s)	Rzeczywisty współczynnik dyfuzji (cm^2/s)
Warstwa azotków	-	$L_c = 0.01$	-	$D_c = 1.9 \times 10^{-8}$
Azotowana strefa dyfuzyjna	$L_d = 0.4$ 0.6 0.8 1.0	$L_{\alpha,d} = 1.15 \div 2.35$ 1.70 \div 3.30 2.15 \div 4.00 2.50 \div 4.50	$D_{d,ef} = 4.8 \times 10^{-6}$ 5.3×10^{-6} 6.1×10^{-6} 7.2×10^{-6}	$D_{\alpha,d} \approx D_s$ $= 8.0 \times 10^{-5}$
Nieazotowane podłoże Fe	$L_s = 0.4$ 0.6 0.8 1.0	$L_s = 0.4$ 0.6 0.8 1.0	$D_{s,ef} = D_s$	$D_s = 8.0 \times 10^{-5}$

5.4. Absorpcja wodoru -wyniki

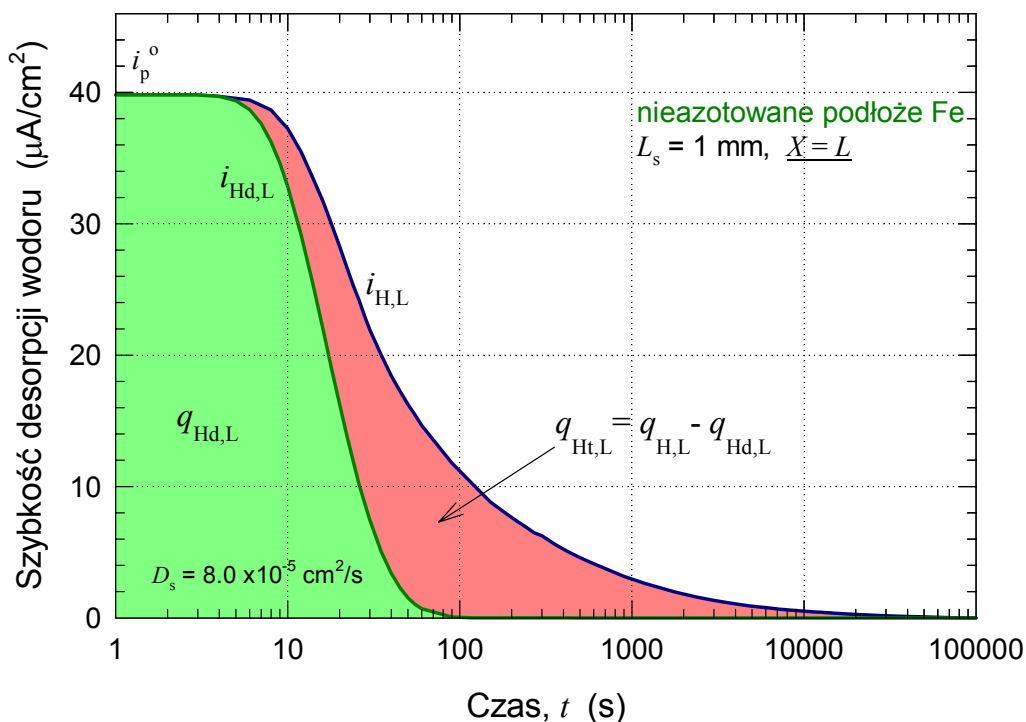
Oprócz transportu wodoru, innym ważnym procesem charakteryzującym zachowanie się wodoru w metalu jest jego absorpcja. W odniesieniu do azotowanego żelaza w danych warunkach ładowania, proces ten może być w przybliżeniu opisany przez całkowite ilości (stężenia) wodoru zaabsorbowanego w poszczególnych warstwach (strefach). Z kolei, na całkowitą ilość wodoru w danej warstwie składa się tzw. wodór dyfuzyjny rozmieszczony w lukach międzywęzłowych, jako składnik stałego roztworu międzywęzłowego oraz tzw. wodór pułapkowany, związany z różnego rodzaju defektami struktury. Przeprowadzone pomiary desorpcji wodoru miały na celu rozróżnienie tych dwóch form zaabsorbowanego wodoru.

5.4.1. Nieazotowane podłoże Fe

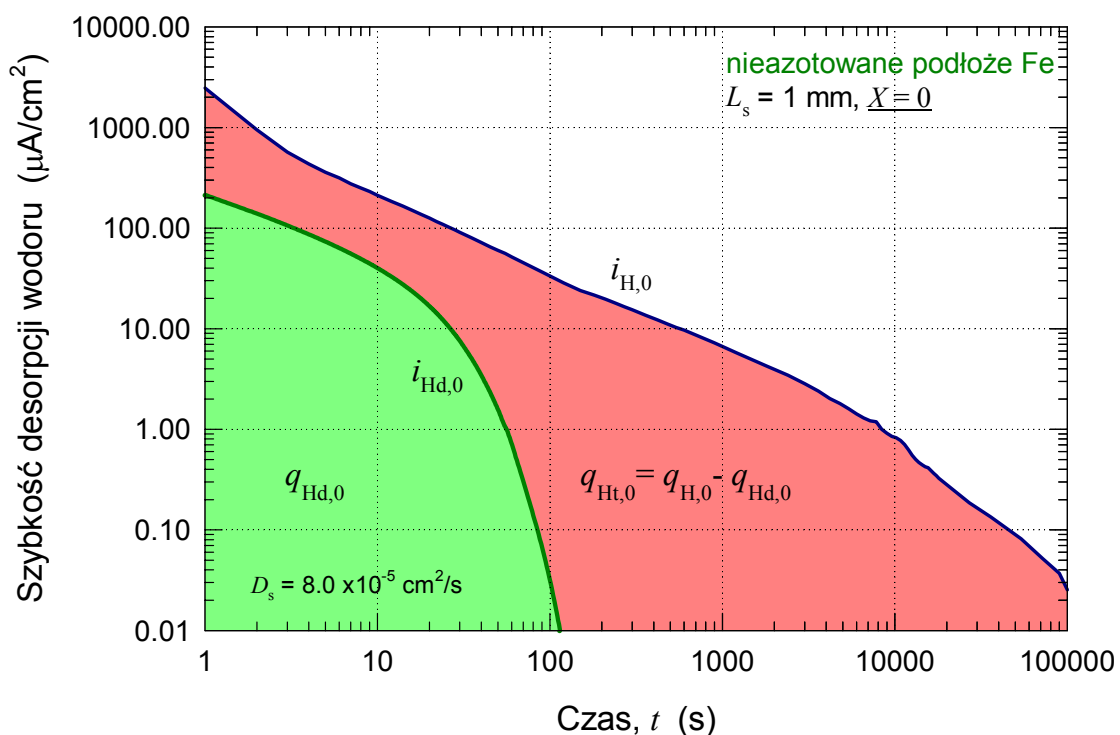
Przebieg i analizę szybkości desorpcji wodoru wyjściową ($X=L$) stroną membrany o grubości $L_s = 1$ mm, przygotowanej z nieazotowanego podłoża azotowanej próbki, przedstawiono na Rys. 25. Zmierzona szybkość desorpcji $i_{H,L}$ (krzywa granatowa) obejmuje szybkość desorpcji wodoru dyfuzyjnego ($i_{Hd,L}$) oraz szybkość desorpcji wodoru pochodzącego z pułapek ($i_{Ht,L}$). Ponieważ wodór dyfuzyjny porusza się w metalu zgodnie z prawami dyfuzji, jego szybkość desorpcji $i_{Hd,L}$ opisuje podane wcześniej równanie (13). Na podstawie tego równania, znając już współczynnik dyfuzji wodoru D_s , można dla danej wartości i_p^o odtworzyć szybkość desorpcji wodoru dyfuzyjnego $i_{Hd,L}$ (linia zielona).

Pola powierzchni pod krzywymi $i_{H,L}$ i $i_{Hd,L}$ odpowiadają odpowiednio sumarycznej ilości wodoru $q_{H,L}$ i ilości wodoru dyfuzyjnego $q_{Hd,L}$, które opuściły membranę jej stroną wyjściową. Odejmując ilość wodoru dyfuzyjnego $q_{Hd,L}$ od całkowitej ilości wodoru $q_{H,L}$, otrzymuje się ilość wodoru pochodzącego z pułapek $q_{Ht,L}$.

Analogiczne podejście zastosowano w celu analizy szybkości desorpcji wodoru $i_{H,0}$, czyli pierwotnie wejściową stroną membrany ($X=0$) - Rys. 26. W tym wypadku przebieg desorpcji wodoru dyfuzyjnego $i_{Hd,0}$ odtworzono korzystając z równania (14). Scałkowanie krzywych $i_{H,0}$ i $i_{Hd,0}$ prowadzi do całkowitej ilości wodoru $q_{H,0}$ i ilości wodoru dyfuzyjnego $q_{Hd,0}$, a różnica ($q_{H,0} - q_{Hd,0}$) daje ilość wodoru pochodzącego z pułapek i opuszczającego membranę stroną wejściową $q_{Ht,0}$.



Rys. 25. Analiza desorpcji wodoru wyjściową ($X=L$) stroną membrany przygotowanej z nieazotowanego podłoża azotowanej próbki.



Rys. 26. Analiza desorpcji wodoru wejściową ($X=0$) stroną membrany przygotowanej z nieazotowanego podłoża azotowanej próbki.

Sumując ilości różnych form wodoru określonych dla poszczególnych stron membrany, otrzymuje się całkowite ilości odpowiednich form wodoru w membranie: $q_{Hd} = q_{Hd,L} + q_{Hd,0}$ oraz $q_{Ht} = q_{Ht,L} + q_{Ht,0}$. Suma ($q_{Hd} + q_{Ht}$) daje całkowitą zawartość wodoru w membranie tuż przed rozpoczęciem desorpcji. Liczbowe wartości poszczególnych form wodoru, również te określone dla membran o innych grubościach, zestawiono w Tabeli 3.

Tabela 3

Ilości wodoru dyfuzyjnego (q_{Hd}), wodoru pułapkowanego (q_{Ht}) oraz ich suma (q_H) w nawodorowanych membranach z nieazotowanego podłoża Fe, z podziałem na wódor desorbujący wyjściową ($X=L$) i wejściową ($X=0$) stroną membrany.

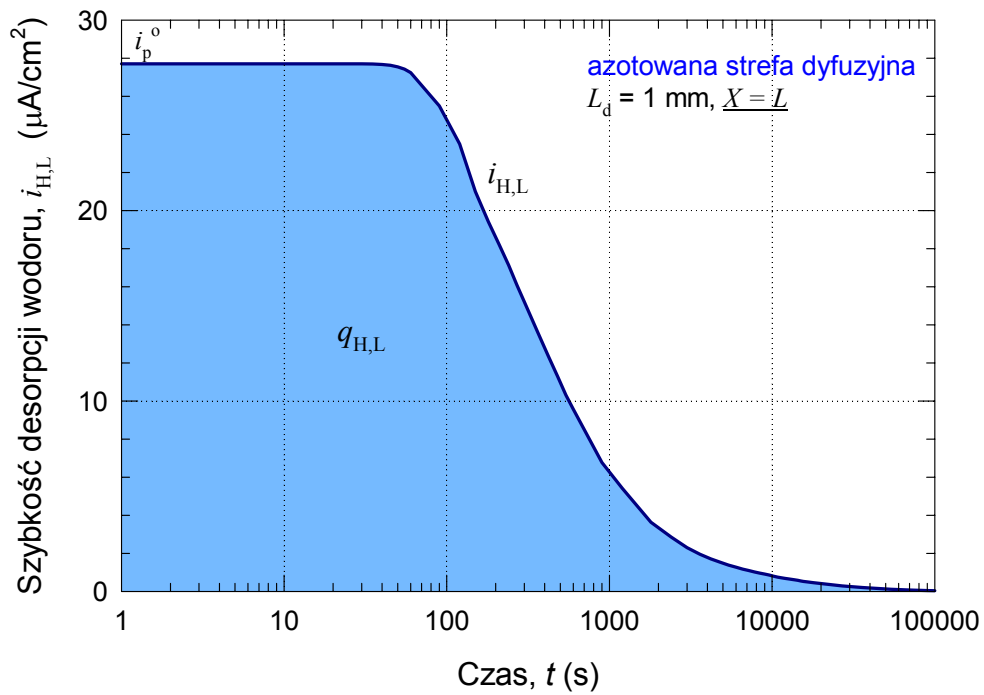
Grubość membrany, L_s (mm)	Zawartość wodoru, $q \times 10^8$ (mol/cm ²)					
	$q_{H,L}$		$q_{Hd,L}$		$q_{Ht,L}$	
0.4	$q_{H,L}$	4.0	$q_{Hd,L}$	0.23	$q_{Ht,L}$	3.8
	$q_{H,0}$	30.7	$q_{Hd,0}$	0.47	$q_{Ht,0}$	30.2
	q_H	34.7	q_{Hd}	0.70	q_{Ht}	34.0
0.6	$q_{H,L}$	7.4	$q_{Hd,L}$	0.37	$q_{Ht,L}$	7.0
	$q_{H,0}$	39.9	$q_{Hd,0}$	0.74	$q_{Ht,0}$	39.2
	q_H	47.3	q_{Hd}	1.10	q_{Ht}	46.2
0.8	$q_{H,L}$	7.4	$q_{Hd,L}$	0.47	$q_{Ht,L}$	6.9
	$q_{H,0}$	44.6	$q_{Hd,0}$	0.93	$q_{Ht,0}$	43.7
	q_H	52.0	q_{Hd}	1.40	q_{Ht}	50.6
1.0	$q_{H,L}$	14.2	$q_{Hd,L}$	0.65	$q_{Ht,L}$	13.5
	$q_{H,0}$	51.3	$q_{Hd,0}$	1.30	$q_{Ht,0}$	50.0
	q_H	65.5	q_{Hd}	1.95	q_{Ht}	63.5

5.4.2. Azotowana strefa dyfuzyjna

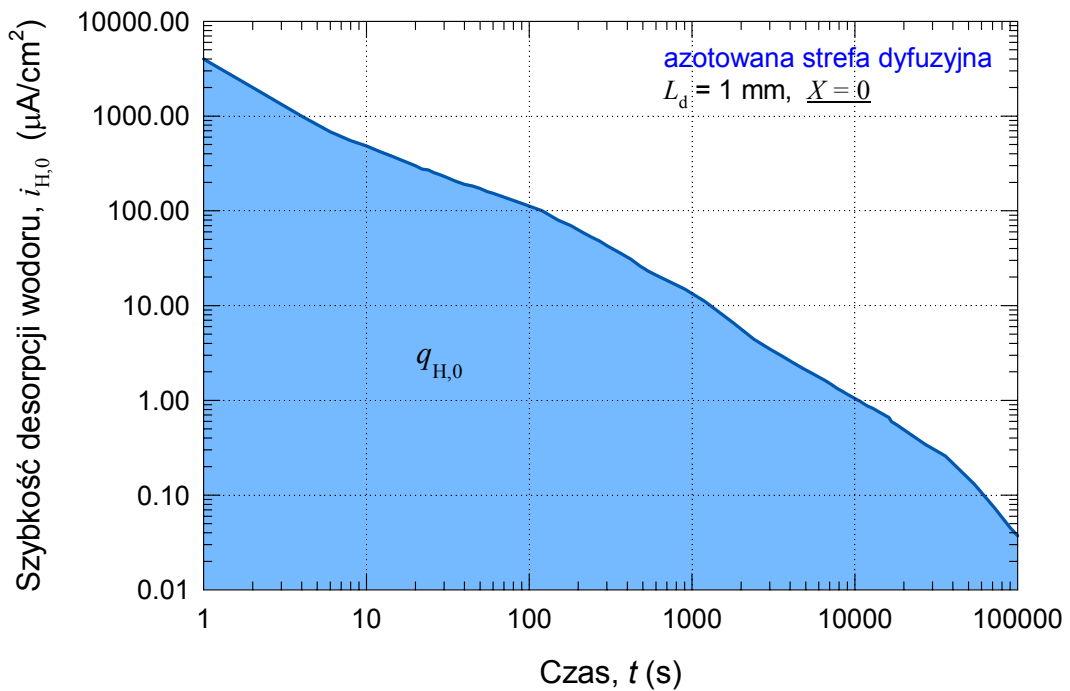
Jako przykład, poniżej przedstawiono analizę szybkości desorpcji wodoru z obydwu stron nawodorowanej membrany o grubości $L_d = 1$ mm, obejmującej niemal całą strefę dyfuzyjną azotowanej próbki.

Rys. 27 przedstawia zarejestrowaną szybkość desorpcji wodoru $i_{H,L}$ wyjściową stroną membrany ($X=L$), zaś Rys. 28 szybkość desorpcji $i_{H,0}$ wejściową stroną membrany ($X=0$). Pola powierzchni pod krzywymi $i_{H,L}$ i $i_{H,0}$ wyznaczają odpowiednie

ilości $q_{H,L}$ i $q_{H,0}$, zaś ich suma daje całkowitą zawartość wodoru q_H w nawodorowanej membranie (Tabela 4).



Rys. 27. Desorpcja wodoru wyjściową ($X = L$) stroną membrany przygotowanej ze strefy dyfuzyjnej azotowanej próbki.



Rys. 28. Desorpcja wodoru wejściową ($X = 0$) stroną membrany przygotowanej ze strefy dyfuzyjnej azotowanej próbki.

Ponieważ tym razem rzeczywiste drogi dyfuzji w membranie zawierającej wydzielenia azotków są różnej długości ($L_{\alpha,d}$), procedura rozdzielania wodoru dyfuzyjnego od wodoru pułapkowanego, opierająca się na wykorzystaniu równań (13) i (14), nie może być zastosowana. Jak wcześniej wykazano, konsekwencją różnych wartości $L_{\alpha,d}$ jest zależność efektywnego współczynnika dyfuzji wodoru $D_{d,ef}$ od grubości membrany L (Rys. 22, Tabela 2). Ten współczynnik dyfuzji charakteryzuje daną membranę jako całość. Z kolei zależność $D_{d,ef}$ od L pozwala określić współczynnik dyfuzji $D_{d,x}$, przypisany danemu miejscu w membranie. Biorąc pod uwagę zależność $D_{d,ef} - L$ i $D_{d,x} - X$ (Rys. 22), można zaproponować następujący sposób określenia ilości wodoru dyfuzyjnego, a stąd i ilość wodoru związanego z pułapkami.

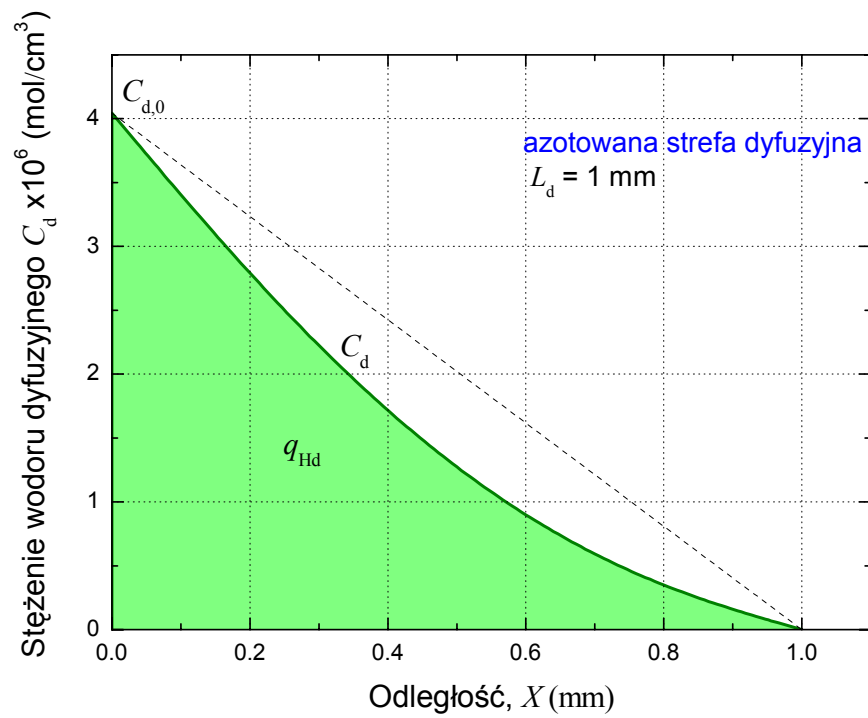
Otóż w stanie ustalonym, szybkość przenikania wodoru i_p^∞ przez azotowaną warstwę dyfuzyjną o grubości $L = L_d$ jest wyrażona przez pierwsze prawo Ficka:

$$i_p^\infty = F \frac{D_{d,ef} C_{d,0}}{L_d} \quad (21)$$

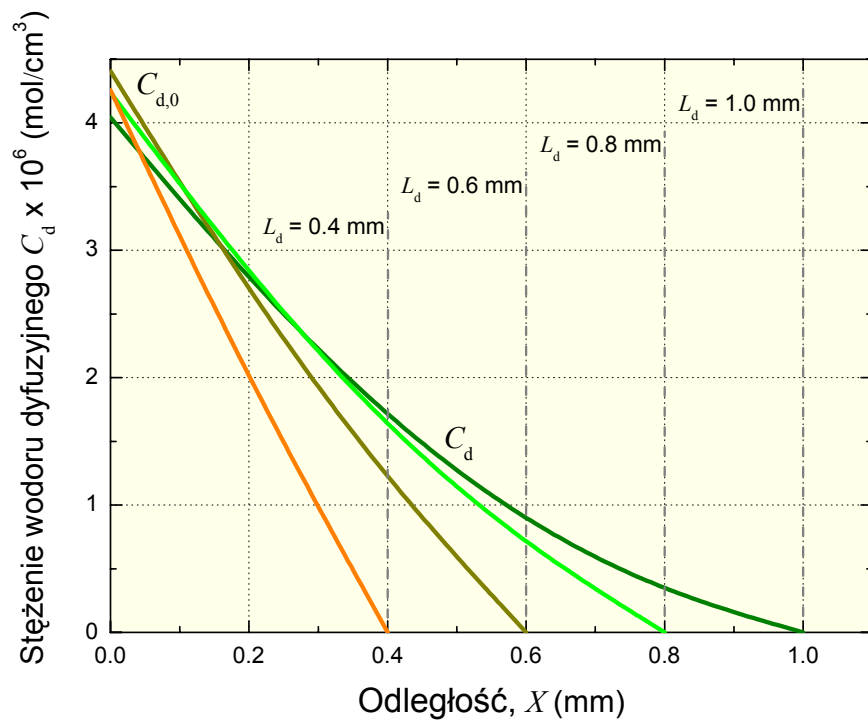
gdzie $C_{d,0}$ jest stężeniem wodoru w membranie przy jej stronie wejściowej. Znając określone doświadczalnie wartości i_p^∞ i $D_{d,ef}$, można obliczyć stężenie wodoru $C_{d,0}$ dla każdej z membran. Aby obliczyć rzeczywiste stężenia wodoru wewnątrz membrany w odległości X od powierzchni, membranę można „podzielić” na k części o grubości $L_{d,i}$ (gdzie $i = 1, 2, 3, \dots k$), a następnie każdej cząstkowej membranie przypisać odpowiednią wartość $D_{d,x}$. Ponieważ w stanie ustalonym jest zachowana ciągłość strumienia wodoru, szybkość przenikania dla cząstkowej membrany i można wyrazić równaniem

$$i_p^\infty = \frac{D_{d,x} (C_{d,i-1} - C_{d,i}) F}{L_{d,i}} \quad (22)$$

gdzie $C_{d,i-1}$ i $C_{d,i}$ są stężeniami wodoru po stronie wejściowej i wyjściowej i -tej membrany. Korzystając z równań (21) i (22) można obliczyć stężenie wodoru C_d wewnątrz membrany. Na Rys. 29 pokazano gradient stężenia wodoru obliczony dla membrany o grubości $L = 1$ mm. W przeciwieństwie do liniowego spadku stężenia w membranie z nieazotowanej części próbki, w membranie obejmującej strefę dyfuzyjną jest on wypukły, co zarazem odzwierciedla obserwowaną zależność $D_{d,x}$ od X (Rys. 22).



Rys. 29. Gradient stężenia wodoru dyfuzyjnego w azotowanej warstwie dyfuzyjnej



Rys. 30. Gradient stężenia wodoru dyfuzyjnego w membranach o różnej grubości obejmujących różne obszary azotowanej warstwy dyfuzyjnej

Pole powierzchni pod krzywą $C_d - X$ określa ilość wodoru dyfuzyjnego q_{Hd} . Odejmując q_{Hd} od całkowitej ilości wodoru q_H , otrzymuje się ilość wodoru pułapkowanego q_{Ht} . W ten sposób określono stężenie wodoru i jego ilość w pozostałych membranach o innej grubości, a zatem i o innej strukturze - Rys. 30. Warto zauważyć, że im cieńsza membrana, a co za tym idzie mniej zróżnicowana struktura i mniejszy przedział wartości $D_{d,x}$, tym mniej wypukły gradient stężenia wodoru. Wartości q_H , q_{Hd} , i q_{Ht} dla wszystkich badanych membran przygotowanych ze strefy dyfuzyjnej azotowanych próbek zestawiono w Tabeli 4.

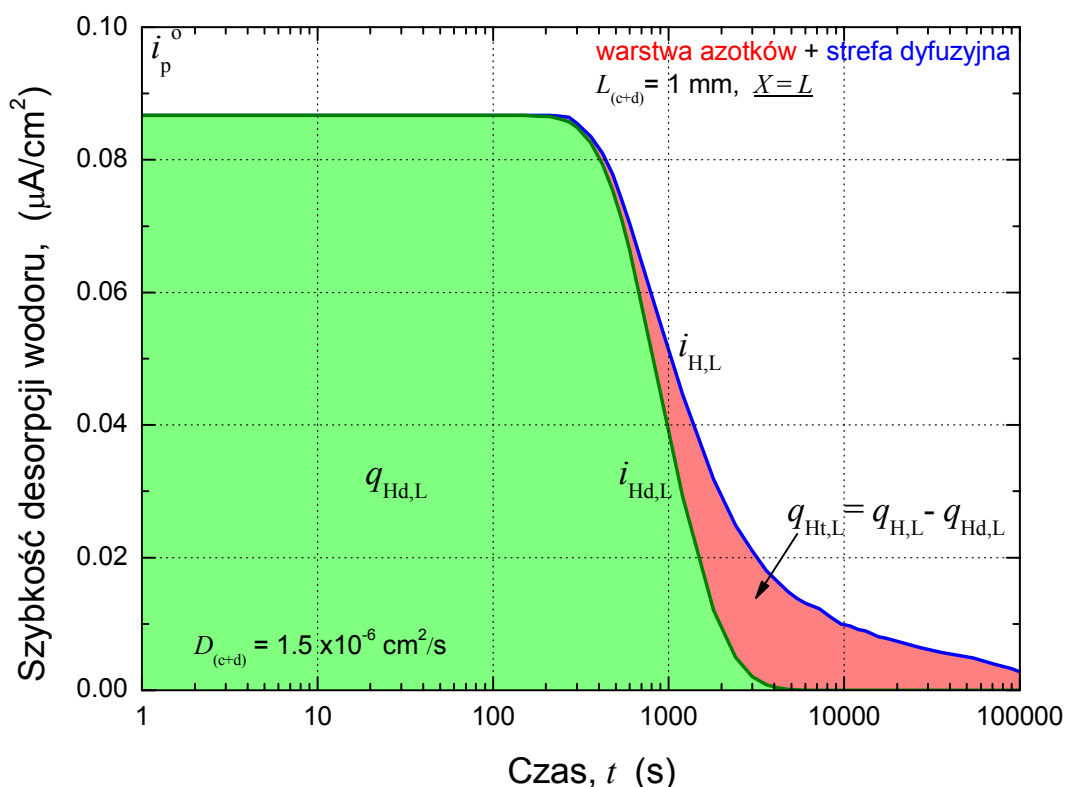
Tabela 4

Ilości wodoru dyfuzyjnego (q_{Hd}), wodoru pułapkowanego (q_{Ht}) oraz ich suma (q_H) w nawodorowanych membranach obejmujących różne części azotowanej strefy dyfuzyjnej, z podziałem na wodór desorbujący wyjściową ($X = L$) i wejściową ($X = 0$) stroną membrany.

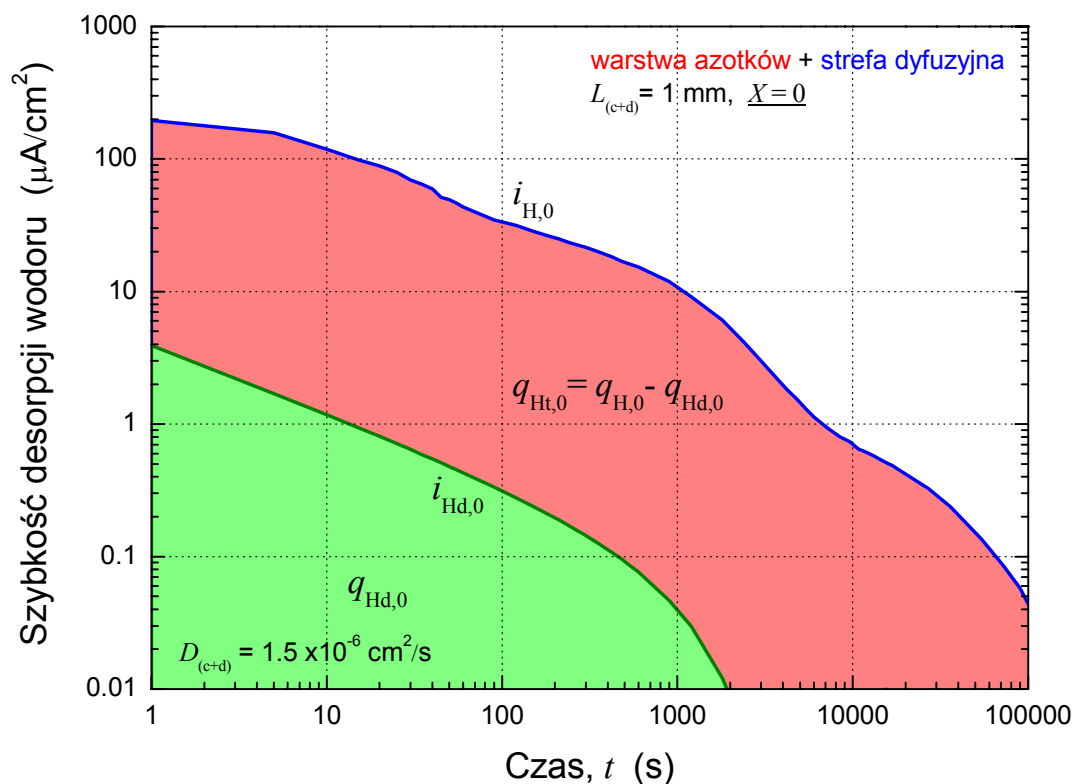
Grubość membrany, L_d (mm)	Zawartość wodoru, $q \times 10^8$ (mol/cm ²)					
	0.4	$q_{H,L}$	23.4	q_{Hd}	8.2	q_{Ht}
$q_{H,0}$		62.2				
q_H		85.6				
0.6	$q_{H,L}$	29.9	q_{Hd}	12.1	q_{Ht}	93.0
	$q_{H,0}$	75.2				
	q_H	105.1				
0.8	$q_{H,L}$	35.9	q_{Hd}	14.4	q_{Ht}	108.5
	$q_{H,0}$	87.0				
	q_H	122.9				
1.0	$q_{H,L}$	38.8	q_{Hd}	15.2	q_{Ht}	134.0
	$q_{H,0}$	110.4				
	q_H	149.2				

5.4.3. Warstwa azotków

Przygotowanie membrany składającej się tylko z azotowanej warstwy azotków było niemożliwe. Jednak informacje na temat absorpcji wodoru w tej warstwie, podobnie jak to miało miejsce w przypadku transportu wodoru, można uzyskać pośrednio, analizując desorpcję wodoru z membrany obejmującej całą warstwę azotków i znaczną część strefy dyfuzyjnej azotowanej próbki. Analizę szybkości desorpcji wodoru ze złożonej membrany o grubości $L_{(c+d)} = 1$ mm przedstawiono na Rys. 31 (desorpcja stroną wyjściową) i Rys. 32 (desorpcja stroną wejściową). Znając efektywny współczynnik dyfuzji wodoru dla tej membrany, $D_{(c+d)} = 1.5 \times 10^{-6}$ cm²/s (Rys. 21), można na podstawie równań (13) i (14) odtworzyć szybkość desorpcji wodoru dyfuzyjnego $i_{Hd,L}$ (Rys. 31) i $i_{Hd,0}$ (Rys. 32). Z kolei całkując krzywe szybkości desorpcji można określić ilości odpowiednich form wodoru w membranie (Tabela 5).



Rys. 31. Analiza desorpcji wodoru wyjściową ($X=L$) stroną membrany obejmującej warstwę azotków i znaczną część strefy dyfuzyjnej azotowanej próbki.



Rys. 32. Analiza desorpcji wodoru wejściową ($X = 0$) stroną membrany obejmującej warstwę azotków i znaczną część strefy dyfuzyjnej azotowanej próbki.

Tabela 5

Ilości wodoru dyfuzyjnego (q_{Hd}), wodoru pułpowanego (q_{Ht}) oraz ich suma (q_H) w nawodorowanych membranach obejmujących warstwę azotków i znaczną część strefy dyfuzyjnej, z podziałem na wodór desorbujący wyjściową ($X = L$) i wejściową ($X = 0$) stroną membrany.

Grubość membrany, $L_{(c+d)}$ (mm)	Zawartość wodoru, $q \times 10^8$ (mol/cm ²)					
	1.0	$q_{H,L}$	0.8	$q_{Hd,L}$	0.10	$q_{Ht,L}$
$q_{H,0}$		64.6	$q_{Hd,0}$	0.20	$q_{Ht,0}$	64.4
q_H		65.4	q_{Hd}	0.29	q_{Ht}	65.1

5.5. Absorpcja wodoru - dyskusja

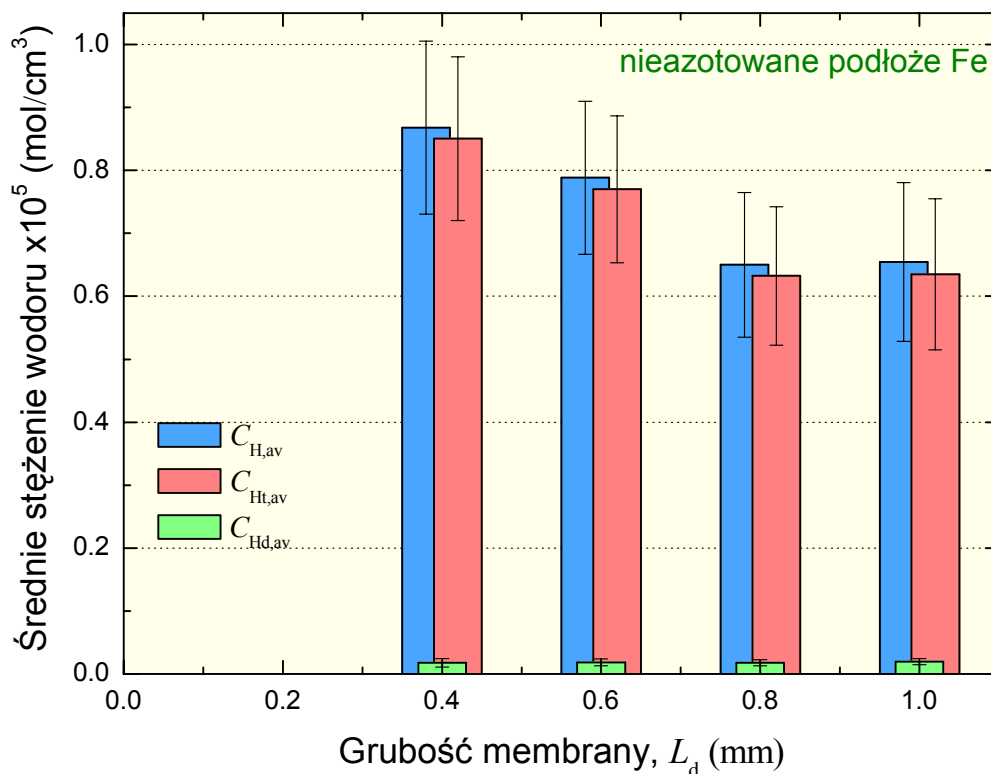
5.5.1. Absorpcja wodoru przez nieazotowane żelazo

Pomimo dość łagodnych warunków ładowania membran wodorem (środowisko alkaliczne, umiarkowana gęstość prądu katodowego), wodór pochodzący z pułapek stanowił większość (~98%) całkowitej ilości pochłoniętego wodoru (Tabela 3). Ponieważ wodór ten był pułapkowany odwracalnie w temperaturze pokojowej, można sądzić, że pułapkami wodoru były głównie takie defekty strukturalne jak dyslokacje, granice ziaren i wtrącenia niemetaliczne. Nie obserwowano obecności mikropęcherzy zawierających wodór cząsteczkowy, który zresztą w normalnych warunkach temperatury i ciśnienia zachowuje się jak wodór pułapkowany nieodwracalnie.

Z Tabeli 3 wynika, że stroną wyjściową membrany zdesorbowała $1/3$ ($q_{Hd,L}$), natomiast stroną wejściową $2/3$ ($q_{Hd,0}$) całkowitej ilości wodoru dyfuzyjnego (q_{Hd}). Jest to oczywiste, gdyż szybkości desorpcji wodoru dyfuzyjnego odtwarzano korzystając z modelowych równań (13) i (14). Równania te mają zastosowanie, gdy początkowy gradient stężenia wodoru w membranie jest liniowy, tzn. gdy współczynnik dyfuzji wodoru jest stały, niezależny od stężenia. Odnośnie wodoru pułapkowanego, jego ilość opuszczająca membranę stroną wejściową stanowi ponad $2/3$ całkowitej ilości wodoru pułapkowanego, a ponadto im cieńsza membrana, tym większy stosunek $q_{Ht,0}/q_{Ht}$. Dla membrany $L_s = 1\text{mm}$, $q_{Ht,0}/q_{Ht} \approx 0.79$, a dla $L_s = 0.4\text{mm}$, $q_{Ht,0}/q_{Ht} \approx 0.89$. Stąd wynika, że zapęszczanie pułapek wodorem zachodziło głównie w obszarze membrany przy jej stronie wejściowej, gdzie stężenie wodoru dyfuzyjnego było dostatecznie wysokie. Ta obserwacja jest poniekąd zgodna z poglądem, że pułapkowanie zachodzi wtedy, gdy stężenie wodoru rozpuszczonego w sieci metalu przekroczy pewną, krytyczną wartość [92].

Wyznaczone ilości różnych form wodoru (q_{Hd} , q_{Ht} i q_H), wyrażone w molach H na jednostkę powierzchni membrany (Tabela 3), charakteryzują raczej daną membranę niż sam materiał membrany. Dzieląc te wielkości przez grubość membrany otrzymuje się średnie stężenia $C_{Hd,av}$, $C_{Ht,av}$ i $C_{H,av}$ (Rys. 33), które są bardziej porównywalne i charakterystyczne dla materiału membrany. Jak widać na Rys. 33, stężenie wodoru dyfuzyjnego jest stosunkowo niskie i praktycznie niezależne od grubości membrany, podczas gdy stężenie wodoru pułapkowanego jest dużo wyższe i maleje wraz z

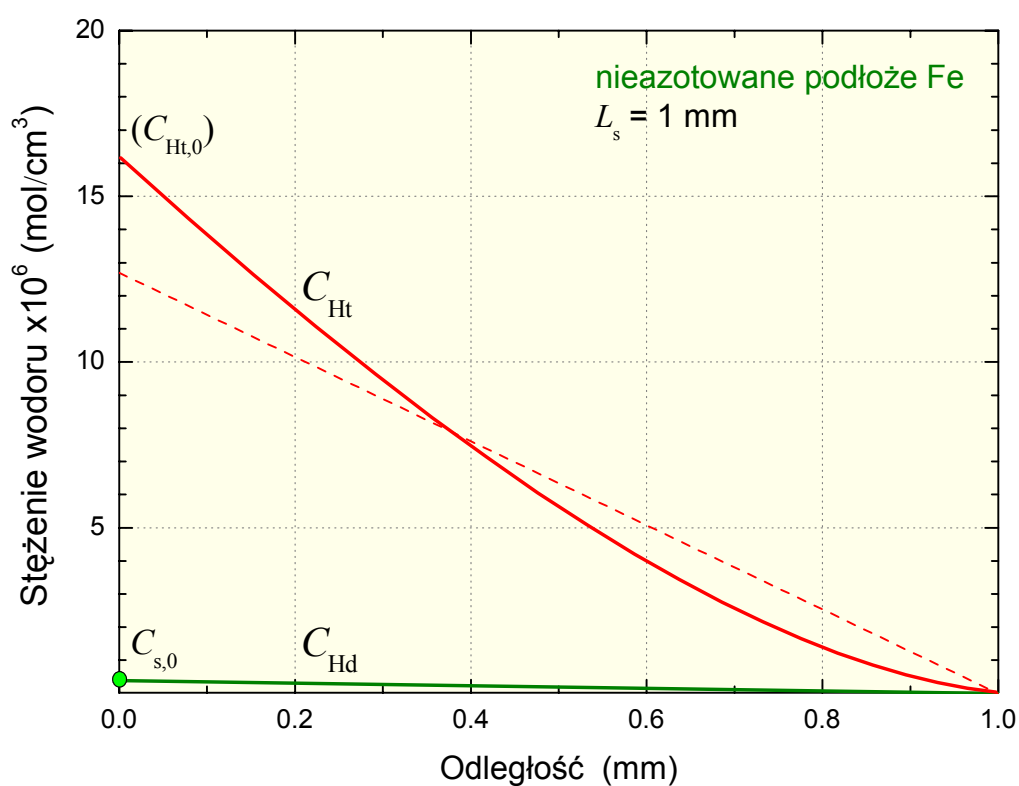
grubością membrany. To również wskazuje na uprzywilejowane pułapkowanie wodoru w pobliżu powierzchni wejściowej membrany.



Rys. 33. Średnie stężenie wodoru dyfuzyjnego ($C_{Hd,av}$), wodoru pułapkowanego ($C_{Ht,av}$) oraz ich suma ($C_{H,av}$) w funkcji grubości membran wykonanych z nieazotowanego podłoża próbki.

Powyższe rozważania można dalej rozwinąć. Mianowicie dla danej szybkości przenikania w stanie ustalonym, można przedstawić jak zmienia się stężenie poszczególnych form wodoru wewnątrz membrany. Dla przykładu, na Rys. 34 przedstawiono odpowiednie gradienty stężeń w membranie o grubości $L_s = 1$ mm. Stężenie wodoru dyfuzyjnego pod powierzchnią wejściową membrany ($C_{s,0}$), obliczone za pomocą równania (9) lub równania (17), wynosi 0.39 mol H/cm^3 . Stężenie to spada liniowo do zera przy powierzchni wyjściowej membrany, zgodnie z równaniem (12). Zmiany stężenia wodoru pułapkowanego można przedstawić jedynie w przybliżeniu. Mianowicie, gdyby założyć, że pułapki były wypełnione wodorem proporcjonalnie do stężenia wodoru dyfuzyjnego, wówczas stężenie wodoru pułapkowanego zmieniłoby się liniowo zgodnie z prostą przerywaną na Rys. 34. Przy tym stężenie wodoru

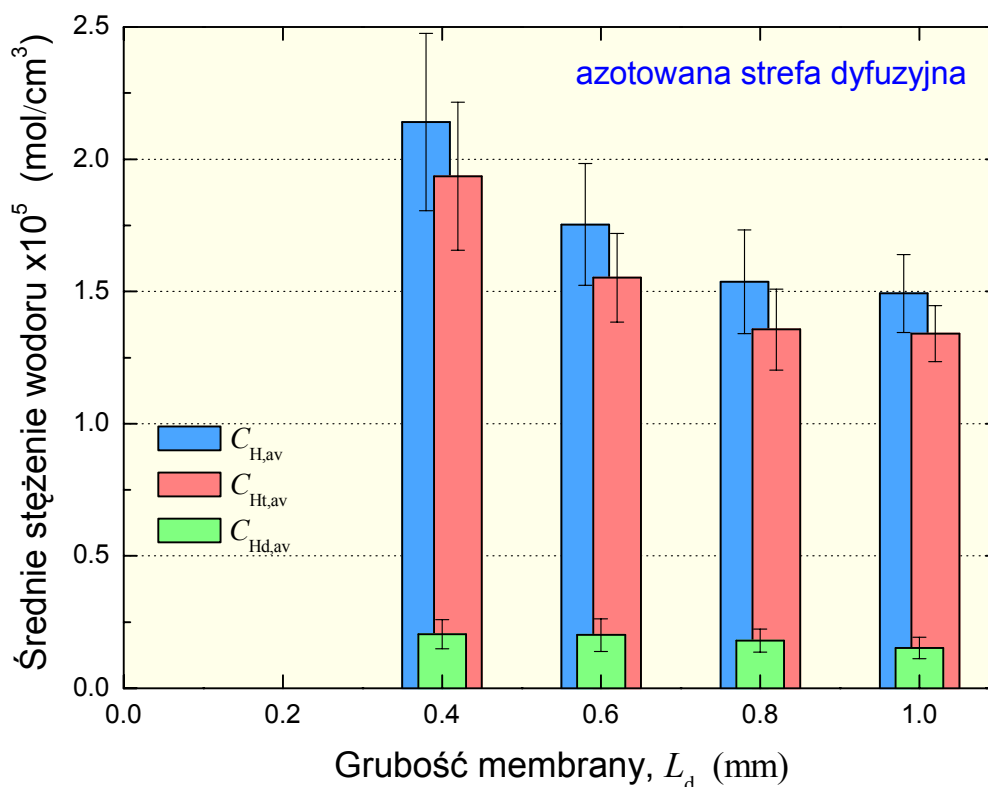
pułapkowanego przy powierzchni wejściowej $C_{Ht,0}$ można określić za pomocą równania (17), znając wartość q_{Ht} . Ponieważ jednak stroną wejściową membrany zdesorbowało około 79% całkowitej ilości wodoru pułapkowanego, wobec tego rzeczywisty gradient stężenia tego wodoru jest inny. Dokładne przedstawienie tego gradientu nie jest możliwe, gdyż przede wszystkim nie jest znana wartość stężenia $C_{Ht,0}$. Można jednak przyjąć w przybliżeniu, że stężenie wodoru pułapkowanego reprezentuje krzywa ciągła, której przebieg również wskazuje na uprzywilejowane pułapkowanie wodoru przy powierzchni wejściowej membrany.



Rys. 34. Stężenie wodoru dyfuzyjnego C_{Hd} i pułapkowanego C_{Ht} w membranie z nieazotowanego żelaza, po 24 h katodowej polaryzacji w roztworze 0.1M NaOH prądem o gęstości $i_c = 20 \text{ mA/cm}^2$.

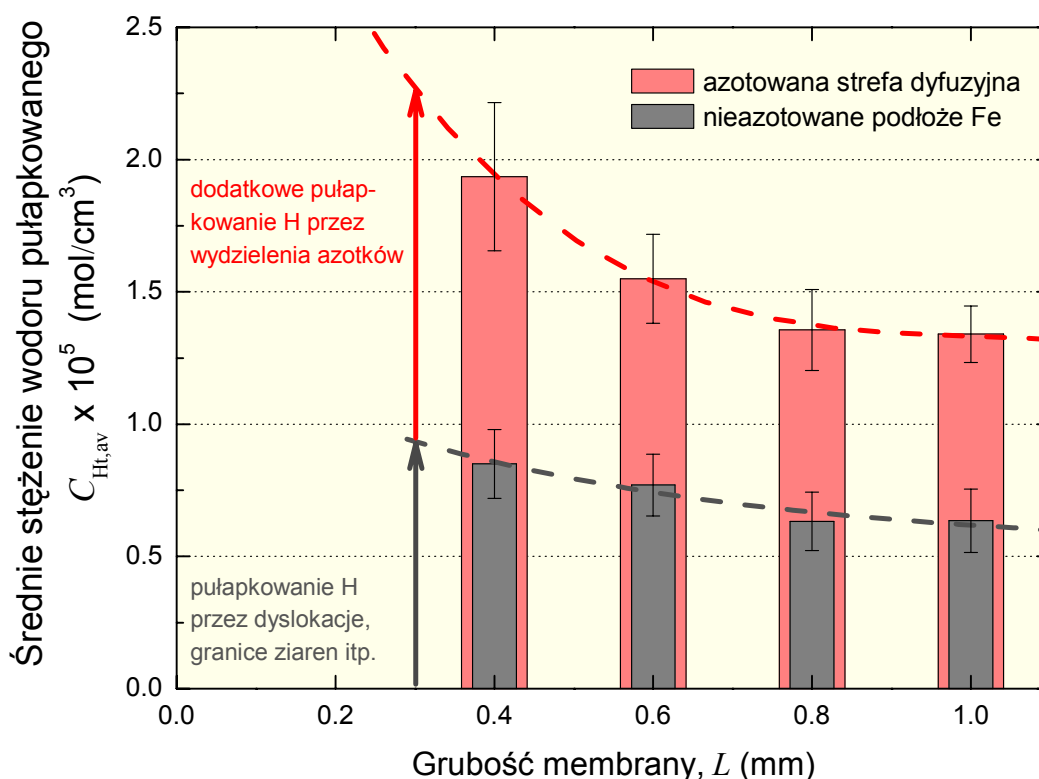
5.5.2. Absorpcja wodoru przez azotowaną strefę dyfuzyjną

Średnie stężenia wodoru $C_{Hd,av}$, $C_{Ht,av}$, i $C_{H,av}$ w membranach strefy dyfuzyjnej, otrzymane w wyniku przeliczenia odpowiednich ilości wodoru q_{Hd} , q_{Ht} i q_H , przedstawiono na Rys. 35. Ogólnie biorąc, stężenia te są znacznie większe niż odpowiednie stężenia wodoru w membranach z nieazotowanego podłoża (Rys. 33). Ponadto, im cieńsza membrana, tym wyższe stężenie wodoru pułapkowanego. Biorąc pod uwagę mikrostrukturę azotowanej strefy dyfuzyjnej, w której stężenie wydzieleni azotków Fe_4N malało wraz z głębokością w membranie, można sądzić, że wydzielenia azotków były dodatkowymi, efektywnymi pułapkami wodoru. Ponieważ rozpuszczalność wodoru w azotkach żelaza jest znikoma [69,93], zatem można przypuszczać, że pułapkami wodoru były w istocie nie tyle same wydzielenia azotków, ile ich granice z osnową ferrytu. To przypuszczenie jest zgodne z obserwacją [94] wskazującą na pułpkowanie wodoru przez granice azotku glinu z ferrytem w azotowanych stopach Fe-Al.



Rys. 35. Średnie stężenie wodoru dyfuzyjnego ($C_{Hd,av}$), wodoru pułapkowanego ($C_{Ht,av}$) oraz ich suma ($C_{H,av}$) w funkcji grubości membran wykonanych ze strefy dyfuzyjnej azotowanych próbek.

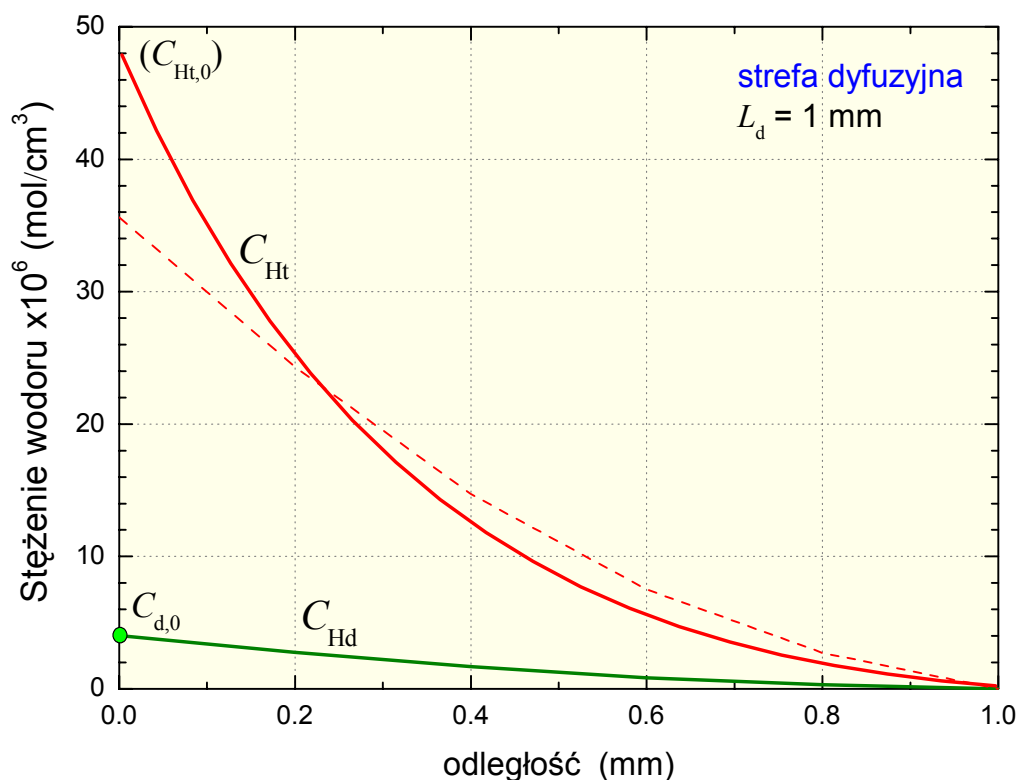
Zwiększone pułapkowanie wodoru spowodowane obecnością wydzieleni azotków w strefie dyfuzyjnej można oszacować ilościowo przez porównanie z pułapkowaniem wodoru w nieazotowanym podłożu Fe - Rys. 36. Poziom, który wyznacza przerywana linia szara odnosi się do wodoru odwracalnie pułpkowanego przez typowe pułapki wodoru, takie jak dyslokacje, granice ziaren i wtrącenia niemetaliczne. Z kolei linia czerwona wyznacza poziom wynikający z dodatkowego pułpkowania wodoru przez wydzielenia azotków a ściślej przez ich granice z osnową ferrytu.



Rys. 36. Porównanie pułpkowania wodoru w membranach z nieazotowanego podłoża Fe z pułpkowaniem wodoru w membranach obejmujących części azotowanej strefy dyfuzyjnej.

Stężenia wodoru dyfuzyjnego wewnątrz membran, przedstawione na Rys. 30, można uzupełnić stężeniem wodoru pułpkowanego, postępując podobnie jak w wypadku membran z nieazotowanego podłoża Fe (Rys. 34). Odpowiednie gradienty stężeń dla membrany o grubości $L_d = 1$ mm przedstawiono na Rys. 37. Krzywa przerywana przedstawia stężenie wodoru pułpkowanego, gdyby pułapki zapełniały się

wodorem proporcjonalnie do stężenia wodoru dyfuzyjnego. Ponieważ, jak wynika z danych w Tabeli 4, stroną wejściową membrany zdesorbowało około 75% całkowitej ilości wodoru pułapkowanego, więc bliższy rzeczywistości jest gradient stężenia przedstawiony linią ciągłą.



Rys. 37. Stężenie wodoru dyfuzyjnego C_{Hd} i pułapkowanego C_{Ht} w membranie obejmującej azotowaną strefę dyfuzyjną, po 24 h katodowej polaryzacji w roztworze 0.1M NaOH prądem o gęstości $i_c = 20 \text{ mA/cm}^2$.

Stężenie $C_{d,0}$ w azotowanej strefie dyfuzyjnej (Rys. 37) jest około jeden rząd wielkości wyższe niż stężenie $C_{s,0}$ w nieazotowanym żelazie (Rys. 34). Oznacza to, że atomy azotu nie stanowią konkurencji dla atomów wodoru zajmujących luki międzywęzłowe w osnowie ferrytu. Jest to zrozumiałe, gdyż rozpuszczalność azotu w ferrycie (zresztą podobnie jak i wodoru) w temperaturze pokojowej jest niezmiernie mała (około 0.004 % [30,95]) i większość luk międzywęzłowych jest nadal niezajętych i dostępnych dla wodoru. Jednak to nie wyjaśnia zwiększonej rozpuszczalności wodoru w strefie dyfuzyjnej. Można raczej sądzić, że większa rozpuszczalność wodoru w

azotowanej strefie dyfuzyjnej, w porównaniu z rozpuszczalnością w żelazie, wynika z mniejszego efektywnego współczynnika dyfuzji wodoru (ściślej dłuższych dróg dyfuzji). Można przypuszczać, że wolniejszy efektywny transport wodoru przez membranę, oznaczający dłuższy czas przebywania wodoru w membranie, ma wpływ na równowagę dynamiczną pomiędzy atomami wodoru zaadsorbowanymi na powierzchni i atomami wodoru zaabsorbowanymi tuż pod powierzchnią metalu.

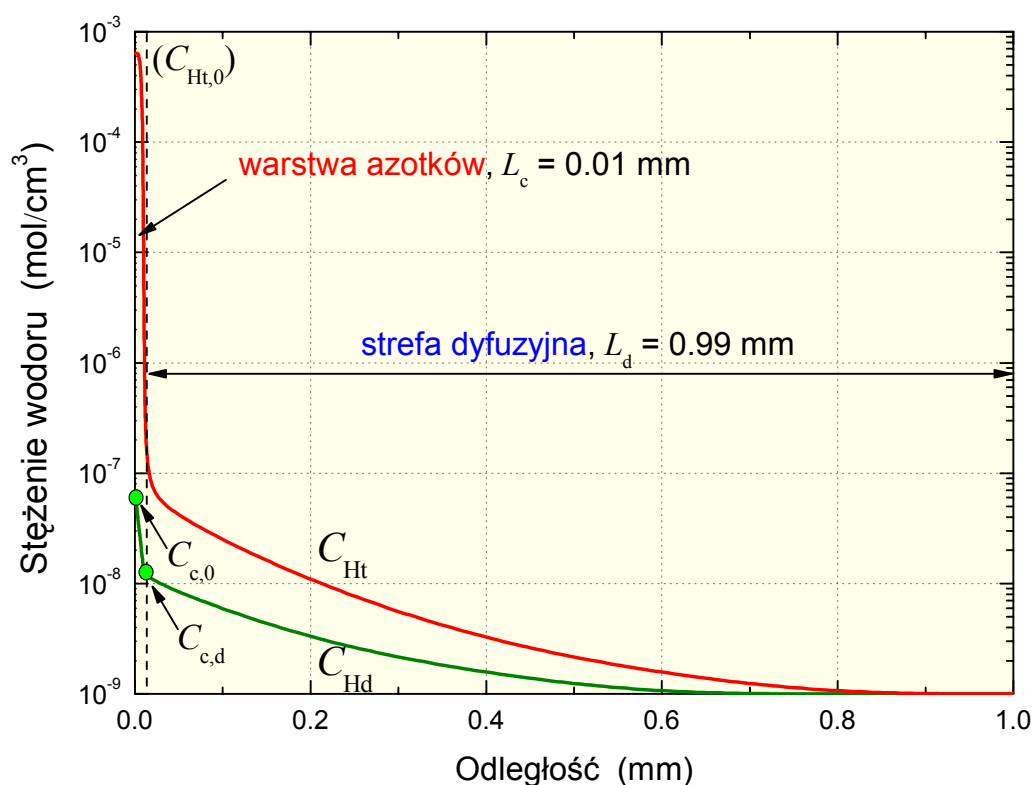
5.5.3. Absorpcja wodoru przez warstwę azotków

Wyznaczone ilości wodoru w złożonej membranie obejmującej całą warstwę azotków i znaczną część strefy dyfuzyjnej (Tabela 5) odnoszą się do całej membrany. Jednak proporcje poszczególnych ilości wodoru pośrednio informują o absorpcji wodoru w warstwie azotków. Przede wszystkim stosunek q_{Ht}/q_H wynosił 99.5%, czyli pochłonięty wodór był praktycznie tylko wodorem pułapkowanym. Z kolei stosunek $q_{Ht,0}/q_{H,0}$ wynosił niemal 0.99, co oznacza, że wodór pułapkowany pochodził głównie z warstwy azotków. Uwzględniając grubość tej warstwy $L_c \approx 10 \mu\text{m}$, otrzymuje się średnie stężenie wodoru pułapkowanego $C_{Ht,av} = 6.4 \times 10^{-4} \text{ mol H/cm}^3$. Stężenie to jest około 33 razy większe od średniego stężenia wodoru pułapkowanego w azotowanej strefie dyfuzyjnej i około 80 razy większe od średniego stężenia wodoru pułapkowanego w nieazotowanym podłożu Fe (w odniesieniu do membrany o grubości 0.4 mm, obejmującej część strefy dyfuzyjnej bliższą warstwie azotków). Można więc stwierdzić, że warstwa azotków jest bardzo chłonna dla wodoru.

Powyższe dane dotyczące absorpcji wodoru oraz uzyskane wcześniej dane odnośnie transportu wodoru w warstwie azotków i strefie dyfuzyjnej pozwalają na określenie stężenia wodoru dyfuzyjnego i pułapkowanego wewnątrz złożonej membrany obejmującej warstwę azotków i azotowaną strefę dyfuzyjną. Rys. 38 przedstawia odpowiednie stężenia w membranie o grubości $L_{(c+d)} = 1 \text{ mm}$. Ponieważ wartości stężeń wodoru obejmowały zakres kilku rzędów wielkości, przedstawiono je w skali logarytmicznej oraz umownie przyjęto stężenie $1 \times 10^{-9} \text{ mol H/cm}^3$ jako odpowiadające zeru. Rysunek ten dobrze oddaje utrudnione wnikanie wodoru do warstwy azotków a zarazem silne pułapkowanie wodoru w tej warstwie.

Rozpuszczalność wodoru dyfuzyjnego w warstwie azotków, wyrażona stężeniem $C_{c,0}$ (Rys. 38), jest znacznie mniejsza niż rozpuszczalność wodoru w żelazie (ferrycie) - stężenie $C_{s,0}$ (Rys. 34). Wydaje się to zrozumiałe uwzględniając fakt, że powierzchnia

warstwy azotków, w odróżnieniu do powierzchni żelaza, nie ulegała aktywacji w wyniku długotrwałej polaryzacji katodowej (porównanie Rys. 12 i Rys. 20). Poza tym, znaczne stężenie azotu w warstwie azotków [30,95] raczej nie sprzyja konkurencyjnemu rozpuszczaniu atomów wodoru w sieci azotku.



Rys. 38. Stężenie wodoru dyfuzyjnego C_{Hd} i pułapkowanego C_{Ht} w membranie obejmującej warstwę azotków i azotowaną strefę dyfuzyjną, po 24 h katodowej polaryzacji w roztworze 0.1M NaOH prądem o gęstości $i_c = 20 \text{ mA/cm}^2$.

Mniejsze rozpuszczanie wodoru (dyfuzyjnego) w warstwie azotków jest poniekąd sprzeczne ze zwiększonym pochłanianiem wodoru przez warstwę azotków, sugerowanym w pracach [66,67] i wiązanym z większą rozpuszczalnością sieciową wodoru w fazie γ' (Fe_4N), posiadającą sieć regularną ściennie-centrowaną, w porównaniu z rozpuszczalnością wodoru w ferrycie o sieci regularnej przestrzennie-centrowanej. Jednak w pracach [66,67] nie ma wyraźnego rozróżnienia wodoru dyfuzyjnego od wodoru pułapkowanego, a zwiększone pochłanianie wodoru wiązane

jest również z porowatą strukturą warstwy azotków [96]. Rolę struktury azotowanej warstwy doceniają również autorzy pracy [65]. Wyniki tej pracy wyraźnie wskazują, że przyczynę silnego pochłaniania wodoru w warstwie azotków należy upatrywać w pułapkowaniu uwarunkowanym porowatą strukturą warstwy.

Sprawą otwartą pozostaje nadal natura pułapek wodoru w warstwie azotków. Można jedynie sadzić, że są to pułapki przytrzymujące wodór stosunkowo silnie, skoro na jego uwolnienie potrzeba było około 100 000 s (~28 h) - Rys. 31 i Rys. 32. Dla porównania, oszacowany czas potrzebny do desorpcji wodoru z warstwy azotków ($L_c = 10 \mu\text{m}$), gdyby desorpcja była kontrolowana szybkością dyfuzji wodoru w warstwie ($D_c = 1.9 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$), wynosił ~32 s. To również dobitnie wskazuje, że oznaczony wodór nie może być wodorem dyfuzyjnym (rozpuszczonym w sieci azotku Fe_4N), lecz wodorem pułapkowanym.

5.6. Absorpcja wodoru - wnioski

- Azotowanie jarzeniowe żelaza wpływa silnie a zarazem w różny sposób na wnikanie, rozpuszczalność sieciową i pułapkowanie wodoru.
- Wnikanie wodoru do warstwy azotków jest znacznie mniej intensywne niż wnikanie do żelaza.
- Wodór zaabsorbowany w każdej z warstw jest głównie w postaci wodoru pułapkowanego.
- Wydzielenia azotków w strefie dyfuzyjnej, a ściślej ich granice z ferrytem, stanowią dodatkowe (obok dyslokacji, granic ziaren) odwracalne pułapki wodoru.
- Szczególnie silne pułapkowanie wodoru ma miejsce w warstwie azotków i jest przypuszczalnie związane z porowatą strukturą warstwy.

5.7. Warstwa azotowana a ochrona metalu przed korozją wodorową

We wstępie niniejszej pracy zasugerowano, że azotowana warstwa wierzchnia na metalu wydaje się predestynowana do jego ochrony przed niszczącym działaniem wodoru, gdyż powinna utrudniać absorpcję wodoru przez metal podłoża. Ogólnie biorąc, w działaniu warstwy wierzchniej można wyróżnić dwa efekty: tzw. efekt powierzchniowy (katalityczny) i efekt barierowy (transportowy) [97,98,69,70]. Efekt powierzchniowy polega na tym, że wnikanie wodoru do warstwy wierzchniej jest mniej intensywne niż do właściwego metalu. Drugi efekt, efekt barierowy polega na utrudnianiu transportu wodoru przez warstwę. Efekt ten jest tym większy im warstwa jest grubsza i im transport wodoru w warstwie jest wolniejszy w porównaniu z transportem w danym metalu. Wyniki uzyskane w niniejszej pracy pozwalają ilościowo ocenić te dwa efekty.

Jak wspomniano w p. 2.3.1, miarą intensywności wnikania wodoru, w takich samych warunkach nawodorowywania metalu, może być stężenie wodoru dyfuzyjnego (czyli rozpuszczalność wodoru) tuż pod powierzchnią wejściową danej membrany, C_0 . W odniesieniu do membrany z nieazotowanego żelaza jest to wartość $C_{s,0}$, a dla membrany pokrytej azotowaną warstwą, stężenie wodoru pod powierzchnią warstwy azotków $C_{c,0}$. Stosunek $C_{s,0}/C_{c,0}$ można uważać za ilościową miarę efektu powierzchniowego. Z kolei efekt barierowy można scharakteryzować stosunkiem stężenia wodoru dyfuzyjnego pod powierzchnią warstwy azotków $C_{c,0}$ do stężenia wodoru dyfuzyjnego na granicy tej warstwy ze strefą dyfuzyjną $C_{c,d}$. Efekt całkowity wyraża iloraz $C_{s,0}/C_{c,d}$. Obliczone wartości odpowiednich stężeń i ich ilorazów dla membran o grubości 1 mm podano w Tabeli 6.

Jak widać, wodór wnika do warstwy azotków około 6.5 raza mniej intensywnie niż do żelaza. a następnie stężenie wodoru docierającego do strefy dyfuzyjnej spada jeszcze około 4.6 raza. W rezultacie warstwa powoduje około 30-krotne zmniejszenie stężenia wodoru w podłożu żelaza. Dzięki temu warstwa azotków może spełniać skuteczną przeszkodę dla absorpcji wodoru przez azotowane elementy i tym samym chronić je przed niszczącym działaniem wodoru. Warunkiem jest oczywiście trwałość warstwy azotków w określonym środowisku. W tym miejscu warto dodać, że jeszcze bardziej skuteczne są modyfikowane warstwy azotowane, uzyskiwane w procesach węglo-, tleno- i tleno-siarko-azotowania [82].

Tabela 6

Efekt katalityczny, barierowy i całkowity hamowania absorpcji wodoru przez warstwę azotowaną na żelazie. Warunki ładowania membran wodorem: 0.1 M NaOH, $i_c = 20$ mA

Efekt powierzchniowy	$C_{s,0}$	$C_{c,0}$	$C_{s,0}/C_{c,0}$
	(mol/cm ³)		
	3.9×10^{-7}	6.0×10^{-8}	6.5
Efekt barierowy	$C_{c,0}$	$C_{c,d}$	$C_{c,0}/C_{c,d}$
	(mol/cm ³)		
	6.0×10^{-8}	1.3×10^{-8}	4.6
Efekt całkowity			$C_{s,0}/C_{c,d}$
			(mol/cm ³)
			29.9

W tych ostatnich rozważaniach skupiono uwagę na wodorze dyfuzyjnym, natomiast pominięto wodór pułapkowy przez warstwę azotków, mimo że jego ilość, w porównaniu z ilością wodoru w strumieniu wodoru dyfuzyjnego jest znacznie większa. Wydaje się jednak, że wodór ten jako praktycznie unieruchomiony, dopóki nie niszczy samej warstwy, nie stanowi zagrożenia dla metalu podłoża.

6. PODSUMOWANIE

Przedmiotem pracy było oddziaływanie wodoru z azotowanym żelazem, a ściślej z jego różnymi warstwami (strefami). Azotowane jarzeniowo próbki żelaza Armco posiadały zmodyfikowaną warstwę wierzchnią składającą się z cienkiej, około 10 μm zewnętrznej warstwy azotków Fe_{2-3}N (faza ϵ) i Fe_4N (faza γ') oraz znacznie grubszej, około 1.3 mm, wewnętrznej strefy dyfuzyjnej przesyconego roztworu azotu w ferrycie, wraz z charakterystycznymi wydzieleniami azotku Fe_4N . Zbadano przebieg procesów wnikania, transportu i pułapkowania wodoru w odniesieniu do każdej z tych warstw oraz w odniesieniu do nieazotowanego podłoża Fe.

W tym celu przygotowano membrany o różnej grubości, obejmujące różne części azotowanej próbki i zastosowano elektrochemiczną metodę pomiaru szybkości przenikania wodoru przez jednostronnie ładowaną membranę i następnie, po przerwaniu ładowania, elektrochemiczną metodę pomiaru szybkości desorpcji wodoru z obydwu stron membrany. Wodór wprowadzano do membrany polaryzując katodowo jej stronę wejściową stałym prądem.

Szczegółowa analiza krzywych częściowego wzrostu lub spadku szybkości przenikania, zarejestrowanych po nagłym wzroście lub spadku prądu katodowego, pozwoliła określić rzeczywisty współczynnik dyfuzji i rzeczywiste długości dróg dyfuzji wodoru w każdej z warstw azotowanego żelaza.

W nieazotowanym podłożu Fe, transport wodoru charakteryzuje się stałym współczynnikiem dyfuzji oraz drogami dyfuzji o jednakowej długości równej grubości membrany.

W azotowanej strefie dyfuzyjnej, transport wodoru zachodzi głównie przez osnowę ferrytu, praktycznie z taką samą szybkością jak w nieazotowanym żelazie. Ponieważ jednak na przeszkodzie stoją wydzielenia azotków, które wodór musi omijać, rzeczywiste drogi dyfuzji są różnej długości i są dłuższe od grubości membrany. To wyjaśnia, dlaczego tzw. efektywny współczynnik dyfuzji, wyznaczony na podstawie modelowych równań przenikania (zakładających pełną kontrolę dyfuzyjną i przyjmujący grubość membrany za długość dróg dyfuzji), jest mniejszy od rzeczywistego.

W wierzchniej warstwie azotków wodór porusza się około 4000 razy wolniej niż w nieazotowanym żelazie.

Znajomość rzeczywistych współczynników oraz rzeczywistych dróg dyfuzji wodoru w poszczególnych warstwach azotowanych próbek pozwoliła zanalizować krzywe szybkości desorpcji wodoru z obydwu stron membrany po przerwaniu ładowania wodorem. Analiza ta doprowadziła do rozróżnienia i do ilościowego oznaczenia ilości wodoru dyfuzyjnego (rozpuszczonego w sieci metalu) od wodoru związanego z pułapkami.

Wodór pochłonięty przez każdą z azotowanych warstw, podobnie jak i przez nieazotowane podłoże Fe, był głównie w postaci wodoru pułapkowanego. W azotowanej strefie dyfuzyjnej wydzielenia azotków, a ściślej ich granice z osnową ferrytu były dodatkowymi (obok dyslokacji i granic ziaren) efektywnymi pułapkami wodoru. Szczególnie chłonna dla wodoru była wierzchnia warstwa azotków, co prawdopodobnie wynika z jej porowatej struktury.

Mimo wysokiej skłonności warstwy azotków do pułapkowania wodoru, wnikanie wodoru do tej warstwy jest stosunkowo niskie, czyli rozpuszczalność wodoru dyfuzyjnego jest mała (efekt powierzchniowy). To w połączeniu z małą ruchliwość wodoru (efekt barierowy) powoduje, że warstwa azotków, pomimo stosunkowo niewielkiej grubości silnie hamuje absorpcję wodoru przez metal podłoża. Dlatego, azotowanie żelaza prowadzone w warunkach umożliwiających tworzenie wierzchniej warstwy azotków może być skutecznym sposobem zapobiegania korozji wodorowej.

Symbole

C	stężenie wodoru
C_0	stężenie wodoru pod powierzchnią wejściową metalu/membrany ($X = 0$)
C_L	stężenie wodoru pod powierzchnią wyjściową membrany ($X = L$)
$C_{c,0}$	stężenie wodoru pod powierzchnią wejściową membrany z warstwą azotków
$C_{c,d}$	stężenie wodoru na granicy warstwy azotków ze strefą dyfuzyjną
$C_{d,0}$	stężenie wodoru pod powierzchnią wejściową membrany przygotowanej z azotowanej strefy dyfuzyjnej azotowanej próbki
C_d	stężenie wodoru w membranie przygotowanej z azotowanej strefy dyfuzyjnej azotowanej próbki
$C_{d,i}$	stężenie wodoru w przekroju membrany przygotowanej z azotowanej warstwy dyfuzyjnej
C_s	stężenie wodoru w nieazotowanym podłożu Fe
$C_{s,0}$	stężenie wodoru pod powierzchnią wejściową membrany z nieazotowanego podłoża Fe
$C_{Hd,av}$	średnie stężenie wodoru dyfuzyjnego
$C_{Ht,av}$	średnie stężenie wodoru pułapkowanego
$C_{H,av}$	średnie stężenie wodoru ($C_{Hd,av} + C_{Ht,av}$)
D	współczynnik dyfuzji wodoru
D_c	współczynnik dyfuzji wodoru w azotowanej warstwie związków
D_s	współczynnik dyfuzji wodoru w nieazotowanym podłożu żelaza
D_{\downarrow}	współczynnik dyfuzji wodoru obliczony z częściowego spadku szybkości przenikania
D_{\uparrow}	współczynnik dyfuzji wodoru obliczony z częściowego wzrostu szybkości przenikania

- $D_{d,ef}$ efektywny współczynnik dyfuzji wodoru dla membrany przygotowanej z azotowanej strefy dyfuzyjnej
- $D_{d,x}$ współczynnik dyfuzji wodoru w przekroju membrany przygotowanej z azotowanej warstwy dyfuzyjnej
- $D_{\alpha,d}$ współczynnik dyfuzji wodoru w ferrycie w azotowanej warstwie dyfuzyjnej
- $D_{(c+d),ef}$ efektywny współczynnik dyfuzji wodoru dla membrany obejmującej warstwę azotków i azotowaną strefę dyfuzyjną
- $D_{s,ef}$ efektywny współczynnik dyfuzji wodoru dla membrany przygotowanej z nieazotowanego podłoża
- H_d formalne oznaczenie wodoru dyfuzyjnego
- H_t formalne oznaczenie wodoru pułapkowanego
- i_c gęstość prądu katodowego
- i_p szybkość przenikania wodoru
- i_p^0 początkowa szybkość przenikania wodoru
- i_p^∞ szybkość przenikania wodoru w stanie ustalonym
- $i_{H,L}$ szybkość desorpcji wodoru wyjściową stroną membrany ($X = L$)
- $i_{Hd,L}$ szybkość desorpcji wodoru dyfuzyjnego wyjściową stroną membrany
- $i_{Ht,L}$ szybkość desorpcji wodoru pułapkowanego wyjściową stroną membrany
- $i_{H,0}$ szybkość desorpcji wodoru wejściową stroną membrany ($X = 0$)
- $i_{Hd,0}$ szybkość desorpcji wodoru dyfuzyjnego wejściową stroną membrany
- $i_{Ht,0}$ szybkość desorpcji wodoru pułapkowanego wejściową stroną membrany
- k liczba naturalna
- L grubość membrany
- L_c grubość wierzchniej warstwy azotków
- L_s grubość membrany przygotowanej z nieazotowanego podłoża Fe

L_d	grubość membrany przygotowanej z azotowanej strefy dyfuzyjnej
$L_{(c+d)}$	grubość membrany obejmującej warstwę azotków i część strefy dyfuzyjnej
$L_{\alpha,\min}$	najkrótsza droga dyfuzji przez ferryt w membranie przygotowanej z azotowanej strefy dyfuzyjnej
$L_{\alpha,\max}$	najdłuższa droga dyfuzji przez ferryt w membranie przygotowanej z azotowanej strefy dyfuzyjnej
$L_{d,i}$	grubość cząstkowej membrany
$L_{\alpha,d}$	długość drogi dyfuzji wodoru w ferrycie w azotowanej warstwie dyfuzyjnej
MH_{ads}	atom wodoru zaadsorbowany na powierzchni metalu
MH_{abs}	atom wodoru zaabsorbowany tuż pod powierzchnią metalu
$q_{H,L}$	ilość wodoru desorbująca wyjściową stroną membrany ($X = L$)
$q_{Hd,L}$	ilość wodoru dyfuzyjnego desorbująca wyjściową stroną membrany
$q_{Ht,L}$	ilość wodoru pułapkowanego desorbująca wyjściową stroną membrany
$q_{H,0}$	ilość wodoru desorbująca wejściową stroną membrany ($X = 0$)
$q_{Hd,0}$	ilość wodoru dyfuzyjnego desorbująca wejściową stroną membrany
$q_{Ht,0}$	ilość wodoru pułapkowanego desorbująca wejściową stroną membrany
q_{Hd}	całkowita ilość wodoru dyfuzyjnego, ($q_{Hd,L} + q_{Hd,0}$)
q_{Ht}	całkowita ilość wodoru pułapkowanego, ($q_{Ht,L} + q_{Ht,0}$)
q_H	całkowita ilość wodoru w membranie, ($q_{Hd} + q_{Ht}$)
t	czas
X	odległość

LITERATURA

1. T. Burakowski, *Przegląd Mechaniczny*, **13**, 5 (1989).
2. T. Burakowski, T. Wierzchoń, „Inżynieria powierzchni metali”, WNT, Warszawa, (1995). Wydanie angielskie: Burakowski T., Wierzchoń T., „Surface Engineering of Metals”, CRC Press, Boca Raton, New York, USA (1999).
3. L.A. Dobrzański, „Metalowe materiały inżynierskie”, WNT, Warszawa (2004).
4. P. Süry, *Br. Corros. J.*, **13**, 31 (1979).
5. J. Iwanow, J. Senatorski, J. Tacikowski, *Inżynieria Powierzchni*, (2003).
6. J. Michalski, E. Lunarska, J. Tacikowski, J. Tymowski, T.N. Tarfa, P. Wach, A. Dudek, *Problemy Mashinostroeniya i Avtomatizatsii*, **1**, 93 (2004).
7. J. Trojanowski, T. Wierzchoń, H. Kobus, R. Szypulski, *Inżynieria Powierzchni*, **1**, 3 (1999).
8. J. Flis, *Ochrona przed Korozją*, **48**, 86 (2005).
9. S.D. Chyou, H.C. Shih, *Corrosion*, **47**, 31 (1991).
10. Z. I. Zhang and T. Bell, *Surf. Engng.*, **1**, 131 (1985).
11. J. Flis, J. Mańkowski and E. Roliński, *Surf. Engng.*, **5**, 151 (1989).
12. T. Bell, Surface engineering: past, present and future. „Surface Engineering”, vol. 6, nr 1, s. 31-40 (1990).
13. D. Pye, „Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing”, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, p. 1 (2003).
14. B. Berghaus, Patenty niemieckie: DRP 668 639 (1932), DRP 851 540 (1939).
15. T. Burakowski, T. Wierzchoń, „Inżynieria powierzchni metali”, WNT, Warszawa, s. 470 (1995).
16. www.nitrex.com.
17. I.A. Michajlov. Issledovanie gazovoj sredy v obrazovaniju diffuzionnych sloev pri ionnom azotirovanii, Dissertacija, M.V.T.U. im. Baumana, (1970).
18. K. Keller, *HTM* **26**(2) 120 (1971).

19. B. Edenhofer, *Heat. Treat. Met.* **1**, 23 (1974).
20. H. Strack, *J. Appl. Phys.* **34**, 2405 (1963).
21. C. K. Jones and W. S. Martin, *Met. Prog.* **85**, 95 (1964).
22. S. Kowalski, Z. Łataś, Z. Rogalski, T. Sobusiak, I. Trojanowski, „Obróbka cieplna metali”, Tom 3, str. 147-161, IMP, Warszawa (1987).
23. T. Burakowski, E. Roliński, T. Wierzchoń, „Inżynieria powierzchni metali”, WPW, (1992).
24. L. A. Dobrzański „Metaloznawstwo i obróbka cieplna”, Wyd. II. Wydawnictwo Szkolne i Pedagogiczne, (1986).
25. T. Wierzchoń, M. Trzaska, B. Ważyńska, A. J. Michalski, A. Borkowski „Ćwiczenia laboratoryjne z inżynierii powierzchni”, str.82, (1996).
26. T. Malkiewicz, „Metaloznawstwo stopów żelaza”, Wyd. II. PWN, (1976).
27. J.L. Gjulihandanow, T.W. Budzynowski, „Nawęglanie, węgloazotowanie, azotowanie stali”, str. 178 (2003).
28. K.H. Jack, *Proc. Heat Treatment*, **73**, 39 (1973).
29. D.H. Jack, K.H. Jack, *Mat. Sci. and Eng.*, **11**, 1 (1973).
30. M. Hansen, K. Anderko, „Constitution of binary alloys”, McGraw Hill Book Co., New York/Toronto (1958).
31. J. Smolik, J. Walkowicz, K. Miernik, T. Szubrycht, Materiały z III Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej „Inżynieria Powierzchni”, Radom-Kazimierz Dolny, str. 340-343, (2000).
32. H. Leda „Współczesne materiały konstrukcyjne i narzędziowe”, str.179, Wyd. I. WPP, (1996).
33. R.W. Staehle, A.J. Forty, D.van Rooyen, eds., *Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking*, NACE-1, Houston, (1969).
34. I.M. Bernstein A.W. Thompson, eds., *Hydrogen in Metals*, ASM, Metals Park, Ohio (1974).

35. A.W. Thompson, I.M. Bernstein, eds., *Effect of Hydrogen on Behavior of Materials*, TMS-AIME, New York (1976).
36. R.W. Staehle, J. Hochman, R.D. McCright, J.E. Slater, eds., *Stress Corrosion Cracking Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys*, NACE-5, (1977).
37. *Hydrogen in Metals*, Paris, (1977), Pergamon, Oxford (1978).
38. R.Gibala, R.F. Hehemann, eds., *Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking*, ASM (1984).
39. R.P. Gangloff, M.B. Ives, eds., *Environment-Induced Cracking of Metals*, NACE-10, Houston (1990).
40. A.W. Thompson, R.N. Moody, eds., *Hydrogen Effects in Materials*, TMS, Moran, Wyoming (1994).
41. M. Śmiałowski, „Wodór w stali”, WNT, Warszawa (1961); „Hydrogen in Steel”, Pergamon, Oxford (1962).
42. J. Flis (red.) „Wodorowe i korozyjne niszczenie metali”, PWN, Warszawa (1978); J. Flis, ed „Corrosion of Metals and Hydrogen-Related Phenomena”, Elsevier, Amsterdam, PWN, Warszawa (1991).
43. R.A. Oriani, J.P. Hirth, M. Smialowski, eds., „Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys”, Noyes Publications (1985).
44. B. Baranowski, S.M. Filipek, *Polish J. Chem.*, **79**, 789 (2005).
45. D.O. Hayward, B.M.W. Trapnell, „Chemisorption”, Butterworths (1964).
46. H. Inai, C. Kemball, *Proc. Roy. Soc.*, **A302**, 399 (1968).
47. P. Marcus, J. Oudar, in „Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys”, R.A., J.P. Hirth, M. Smialowski, eds., Noyes Publications, p. 36 (1985).
48. J.F. Newman, L.L. Shreir, *Corros. Sci.*, **9**, 631 (1969).
49. T. Zakroczymski, Z. Szklarska-Smialowska, M. Smialowski, *Werkst. Korros.*, **26**, 617 (1975).
50. T. Zakroczymski, Z. Szklarska-Smialowska, M. Smialowski, *Werkst. Korros.*, **27**, 625 (1975).

51. M. Smialowski, in: R.W. Staehle, J. Hochmann, R.D. McCright, J.E. Slater (Eds.), Proc. Intern. Conf. on SCC and HE of Iron Base Alloys, NACE-5, p. 405 (1997).
52. G. Alefeld, J. Volkl eds., „Hydrogen in Metals, Topics in Applied Physics”, Vol. 28, Springer-Verlag (1978).
53. K. Kiuchi, R. B. McLellan, *Acta Metall.*, **31**, 961, (1983).
54. L.S. Darken, R.P. Smith, *Corrosion*, **5**, 1 (1949).
55. R.A. Oriani, *Acta Met.*, **18**, 147 (1970).
56. R. Kirchheim, *Acta Met.*, **30**, 1069 (1982).
57. A. McNabb, P.K. Foster, *Trans. Met. Soc. AIME*, **227**, 618 (1963).
58. K. Kamachi, *Transactions ISIJ*, **18**, 485 (1978).
59. A. Szummer, in „Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys”, R.A. Oriani, J.P. Hirth, M. Smialowski, eds., Noyes Publications, p. 512 (1985).
60. A. Szummer, A. Janko, *Corrosion*, **35**, 461 (1979).
61. A. Szummer, A. Janko, XI International Congress of Crystallography, Collected Abstracts 06. 3-7, Warsaw (1978).
62. A. Szummer, A. Janko, Proc. Conf. on Appl. Crystallogr., Vol II, 691, Kozubnik (1979); Proc. X Conf. on Appl. Crystallogr., 452, Kozubnik (1980).
63. A. Szummer, E. Jezierska, K. Lublinska, *J. Alloys and Compounds*, **293-295**, 356 (1999).
64. P. Bruzzoni, S.P. Brühl, J. A. B. Gomez, L. Nosei, M. Ortiz, J. N. Feugeas, *Surf. Coat. Tech.*, **110**, 13 (1998).
65. E. Lunarska, J. Michalski, *Mater. Corros.*, **51**, 841 (2000).
66. F.D. Fassini, M.A. Zampronio, P.E.V. de Miranda, *Corros.Sci.*, **35**, 549 (1993).
67. J. Lesage, D. Chicot, O. Bartier, M. A. Zampronio P. E. V. Miranda, *Mat. Sci. Eng.*, A 282, 203 (2000).

68. M. Smialowski, in „Proceedings of the Conference on Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys”, NACE-5, Houston, str.405 (1977).
69. T. Zakroczymski, N. Lukomski, J. Flis, *J.Electrochem.Soc.*, **140**, 3578 (1993).
70. T. Zakroczymski, N. Lukomski, J. Flis, *Corros. Sci.*, **37**, 811 (1995).
71. A.M. Brass, J. Chene, J.C. Pivin, *J. Mater. Sci.*, **24**, 1693 (1989).
72. E. Owczarek, T. Zakroczymski, *Acta Mater.* **48**, 3059 (2000).
73. M.A.V. Devanathan, Z. Stachurski, *Proc. Roy. Soc.*, **A270**, 90 (1962).
74. N. Boes, H. Züchner, *J. Less-common Met.*, **49**, 223 (1976).
75. B.G. Pound, in J’OM. Bockris, B.E. Conway, R.E. White (Eds.), „Modern Aspects of Electrochemistry”, No. 25, Plenum Press, New York, p. 63 (1993).
76. L. Nanis, T.K.G. Nambodhiri, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 691 (1972).
77. T. Zakroczymski, *J. Electroanal. Chem.*, **475**, 82 (1999).
78. J. McBreen, L. Nanis, W. Beck, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1218 (1966).
79. T. Zakroczymski, Z. Szklarska-Smialowska, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2548 (1985).
80. L. Nanis, T.K.G. Nambodhiri, *J. Electrochem. Soc.* **119**, 691 (1972).
81. T. Zakroczymski, *J. Electroanal. Chem.* **475**, 82 (1999).
82. T. Zakroczymski, J. Flis, N. Lukomski, J. Mankowski, *Acta Materialia*, **49**, 1929 (2001).
83. T. Zakroczymski, E. Owczarek, *Acta Materialia*, **50**, 2701 (2002).
84. M. A. V. Devanathan, Z. Stachurski, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 619, (1964).
85. W. Beck, J.O’M. Bockris, J. McBreen, L. Nanis, *Proc. Roy. Soc. A* **290**, 220 (1966).
86. T. P. Radhakrishnan, L. L. Shreir, *Electrochem. Acta*, **12**, 889, (1967).
87. J.L. Dillard, S. Talbot-Besnard, *Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris), Ser. C* **269**, 1173 (1969).

88. W. Raczyński, S. Talbot-Besnard, *Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris)*, Ser. C **269**, 1253 (1969).
89. N. R. Quick, H. H. Johnson, *Acta Metall.*, **26**, 903 (1978).
90. G.R. Caskey, Jr., in „Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys”, R.A. Oriani, J.P. Hirth, M. Smialowski, eds., Noyes Publications, p. 822(1985).
91. Jr GR Caskey, WL. Pillinger *Metall Trans.*, **A6**, 467, (1975).
92. JO’M Bockris, PK. Subramanyan, *J. Electrochem Soc.*, **118**:1114, (1971).
93. D.H. Jack, *Acta Metal.*, **24**, 137 (1976).
94. H.H. Podgórski, R.A. Oriani, *Met. Trans.*, **3**, 2055 (1972).
95. Chatterjee-Fischer R, Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen, Nitrieren und Nitrocarburieren, Expert Verlag, 7032 Sindelfingen (1986).
96. S.D. Chyou, H.C. Shih, *Mater. Sci. Eng.*, **A129**, 109 (1990).
97. I. Matsushima, H.H. Uhlig, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 555 (1966).
98. S.S. Chatterjee, B.G. Ateya, H.W. Pickering, *Met. Trans. A*, **9**, 389 (1978).

Lista publikacji

1. Z. Wolarek, T. Zakroczymski
„Wpływ azotu na dyfuzję wodoru w żelazie”
Ochrona przed korozją, Wydanie specjalne „Korozja 2002”, 470-474 (2002).
2. Z. Wolarek, T. Zakroczymski
„Analiza wodoru dyfuzyjnego w azotowanym żelazie”
Ochrona przed korozją, **11A**, 236-240 (2002).
3. T. Zakroczymski, Z. Wolarek
„Pułapkowanie wodoru w azotowanym żelazie”
Ochrona przed korozją, **11A**, 231-235 (2002).
4. Z. Wolarek, T. Zakroczymski
„Absorption and trapping of hydrogen by plasma nitrided iron”
MSCHS 2003, „Advances in Corrosion Science and Application”, *Proceedings*,
101-105, Zakopane, Poland, September 9-13 (2003).
5. Z. Wolarek and T. Zakroczymski
„Hydrogen transport in plasma nitrided iron”
Acta Materialia, **52**, 2637-2643 (2004).
6. Z. Wolarek and T. Zakroczymski
„Characterisation of hydrogen transport in nitrided iron”
4th Kurt Schwabe Corrosion symposium „Mechanisms of Corrosion and
Corrosion Prevention”, *Proceedings*, 408-415, Espoo, Finland, June 13-17
(2004).
7. Z. Wolarek, T. Zakroczymski
„The effect of plasma nitriding on the mobility of hydrogen in iron”
Corrosion 2005, International Conference Science & Economy – New
Challenges, Warszawa, 08-10 czerwiec 2005, *Proceedings*, Surface Engineering,
2A Vol. I, p. 195-199 (2005).
8. Z. Wolarek, T. Zakroczymski
„The effect of nitrogen on hydrogen transport in iron”
Вестник Национального Технического Университета „ХПИ”, p. 31-35,
Charków (2005).
9. Z. Wolarek, T. Zakroczymski
„Hydrogen absorption in plasma-nitrided iron”
Acta Materialia, **54**, 1525-1532 (2006).

Wyniki niniejszej pracy były prezentowane na 3 konferencjach krajowych i 4 konferencjach międzynarodowych.

B. 406/08



Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.406/08



80000000196860