

HIDROGÉN ELNYELŐDÉSÉNEK ÉS DIFFÚZIÓJÁNAK VIZSGÁLATA FÉMEKBEN

1. BEVEZETÉS

A hidrogén fémekben való elnyelődése régóta ismert jelenség. Az elemi fémek közül elsősorban a palládium az, amelyben a hidrogén oldódása könnyen vizsgálható. A hidrogénnek a *fém*ben való oldhatóságát azonban élesen meg kell különböztetnünk a *fém felületén* végbemenő disszociációra való hajlamától. A hidrogénnel való kölcsönhatás tekintetében jól ismert platina ez utóbbi folyamatban vesz részt, a hidrogént ellenben igen rosszul oldja. A fémeket szobahőmérsékleten vett hidrogén oldhatóság szerint sorba rendezve a következő sorrendet kapjuk: $Pt < Cu < Fe < Ni < Pd < V < Ta < Ti$. Ez a sorrend azonban nincs szoros kapcsolatban a hidrogéntárolásra való gyakorlati alkalmassággal, mivel a hidrogént legjobban oldó fémek olyan gyorsan reagálnak oxigénnel, hogy az ebből fakadó technikai problémák ma nem kezelhetők. A fenti sorrend ugyancsak nem feleltethető meg a hidrogénnek a fémekben való diffúzióját jellemző diffúziós állandók sorrendjének sem.

Elterjedt bemutató kísérlet a középiskolai oktatásban, hogy a levegőbe kivezetett tiszta hidrogéngáz meggyújtható egy platina szálacskaival. A platina felületének a hidrogén reverzibilis megkötésére vonatkozó hajlama a magyarázata annak is, hogy alkalmas reverzibilis hidrogénelektrod készítésére (lásd a korábban tanultakat a pH méréséről és az elektrokémiai potenciálskáláról). A hidrogénnek a fémek felületén végbemenő disszociációjával, illetve oldhatóságával kapcsolatos az is, hogy sok fém alkalmazható különböző folyamatokban hidrogénező katalizátorként (pl. vas az ammóniaszintézis során stb.).

2. A FÉMEKBEN OLDOTT HIDROGÉN RŐL

A fémekben oldott hidrogén tárgyalásakor fontos hangsúlyozni, hogy fennállnak bizonyos alapvető különbségek a gáz és folyadék halmazállapotú rendszerekkel összehasonlítva. Míg a fluid fázisokban a hidrogén molekulárisan oldódik, a fémekben az oldódás előtt a molekulák disszociálnak. Az így keletkezett hidrogénatom elektronja kölcsönhatásba lép a fém delokalizált elektronrendszerével, ami a disszociáció és az oldódás számottevő hajtóereje. Míg a fluid fázisokban oldott hidrogénmolekula nem szenved számottevő deformációt, illetve a közeg ideális esetben mechanikai feszültségtől mentessé válik körülötte, a fémekben oldott hidrogénatomok igen nagy rácsfeszültséget okoznak, és ez a feszültség számos, a fluid fázisokban esetében nem észlelhető jelenséghez vezet.

Az oldott hidrogén –hasonlóan bármely egyéb lehetséges ötvözőelemhez– az esetek túlnyomó részében növeli a fém elektromos ellenállását. A rácsközi hidrogénatomok a vezetési elektronok szórásával hozzájárulnak az elektromos áram áthaladásának akadályozásához. Kis oldott hidrogén koncentráció esetén –azaz: abban a koncentráció-tartományban, ahol a hidrogénatomok mint egymástól kellően távoli, nem kölcsönható szennyező atomok jelentkeznek– az elektromos ellenállás koncentrációfüggése lineáris.

Bizonyos koncentráció felett az oldott hidrogénatomok azonban nem viselkednek egymástól független entitásokként. Ha néhány hidrogénatom egymáshoz közel épül be a rácsba, akkor deformálja maga körül a kristályrácsot, és az így létrejött lazább rácskörnyezetbe egy további hidrogénatom beléptetése már kevesebb energiát igényel, mint a rács egy deformálatlan helyére. Ebből az következik, hogy a hidrogén bizonyos koncentráció felett hajlamos “csoportosulni” a rácsban, és mobilitása, valamint rácsdeformáló hatása miatt egyensúlyi állapotban is mikroszkopikusan egyenetlenül oszlik el a kristályrácsban.

Képzeljünk most el egy hidrogént jól oldó fémlamezt, melyet hidrogéngázzal egyensúlyba hozunk, azaz a kristályrácsba oldott hidrogént juttatunk. Az egyensúly beállítását követően a fémlamezt hajlítsuk meg. Ekkor a fémlemez mechanikai feszültség hatása alá kerül, és az átlagos rácsparaméterek a lemez homorú és domború oldalán megváltoznak. A lecsökkent rácsparaméterekkel jellemezhető homorú oldalról ennek hatására megindul az oldott hidrogén áramlása a domború oldal felé, ahol a kristályrács megnyúlt az eredeti állapothoz képest. A jelenséget felfedezőjéről Gorsky-effektusnak hívják. Tulajdonképpen nincs másról szó, mint a legkisebb kényszer elvének érvényesüléséről egy mechanikai feszültséget is mutató kémiai rendszerben. A jelenség fordítottja is létezik: ha valamilyen módon egyenetlen hidrogéneloszlást hozunk létre egy hidrogénnel töltött fémbe, a fémlemez spontán meghajlik úgy, hogy a hidrogénben gazdagabb tartomány felülete kidomborodik.

A következő példában tekintsünk egy fémlamezt, melyet bizonyos mennyiségű hidrogénnel feltöltünk, és a rendszer egyensúlyba jut. Juttassunk be most további hidrogént, de csak a lemez egyik felén keresztül. A koncentrációk megfelelő megválasztásával előállhat az a helyzet, hogy a többletként utólag bevitt hidrogén olyan rácsdilatációhoz vezet, ami a fém belsejében levő hidrogén számára energetikailag kedvezőbb pozíciókat eredményez a többlet hidrogénnel töltött oldalon. Ennek eredményeként a fém belsejében levő hidrogén abba az irányba kezd el diffundálni, ahol már eleve nagyobb a hidrogén koncentrációja. Ez a jelenséget nevezik “uphill” diffúzióknak. Az uphill diffúzió szigorúan kristályrácsához kötött jelenség. Uphill diffúzió esetén a koncentrációkkal felírt diffúziós egyenletek nem alkalmazhatóak, de természetesen a hidrogén kémiai potenciáljának a rendszer adott pontjának mecha-

nikai állapotát is figyelembe vevő leírása számot tud adni a jelenségről. Az uphill diffúzió és a jól ismert Fick-féle diffúzió egymással versengő ellentétes irányú folyamatok. Míg az uphill diffúzió tranziens jelenség, stacionárius állapotban a Fick-egyenletek írják le a rendszer viselkedését.

A hidrogén fémekben való oldódását megelőzően a fém felületén disszociál, majd az atomos hidrogén oldódik. A bruttó reakcióegyenlet:



A folyamat egyensúlyi állandója:

$$K = \frac{c_H^2}{p_{H_2}} \quad (2)$$

ebből következően az oldhatóság nyomásfüggése:

$$c_H = \sqrt{K p_{H_2}} \quad (3)$$

A fenti egyenlet Sievert-törvényként ismert, a $K^{1/2}$ együtthatót pedig Sievert-konstansnak is hívják. A (3) egyenlet az oldhatóság nyomásfüggését írja le állandó hőmérsékleten a kis koncentrációk tartományában. Nagy hidrogén koncentrációk esetében azonban ettől eltérés tapasztalható, mivel a betölthető pozíciók száma a fémekben véges.

Az oldhatóság hőmérsékletfüggése lényegesen különbözik a molekuláris gázok folyadékokban történő oldódását leíró Henry-törvénytől (lásd: termodinamikai alapkursus). Míg a molekuláris gázok oldhatósága folyadékokban a hőmérséklet növekedtével mindig csökken, a hidrogén oldhatósága a fémek egy részében (Pt, Cu, Fe, Ni) a hőmérséklet emelésének hatására nő, más fémekben (Pd, V, Ta, Ti) pedig csökken (állandó hidrogénnyomás mellett).

3. A HIDROGÉN ÉS A VAS KÖLCSÖNHATÁSA

Szobahőmérsékleten a hidrogén α -vasban való oldhatósága igen kicsi, értéke –a mérés bizonytalanságai miatt kb. fél nagyságrend hibával terhelve– 0,01-0,1 ppm (légköri nyomású hidrogént feltételezve). 1000 K környékén az oldhatóság azonban már mintegy $2 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 / 100 \text{ g vas}$ ($x_H \approx 10^{-4}$).

Az α -vas tércentrált köbös kristályszerkezetéből következően kétféle interstíciós hely áll a hidrogén rendelkezésére: tetraéderes és oktaéderes. Alacsony hőmérsékleten a tetraéderes helyek energetikailag kedvezőbbek, de a hőmérséklet emelésével az entrópiatényező szerepe növekszik, és egyre több oktaéderes hely is betöltődik. A kétféle hely relatív telítettsége a hőmérséklettel és a koncentrációval egyaránt változik. Míg szobahőmérsékleten

az oktaéderes pozíciót elfoglaló hidrogénatomok aránya csak mintegy 2%, ugyanez az arány 1040 K körül már 25%-ra növekszik. Az alacsony hőmérsékletre vonatkozó adatokból a tetraéderes helyekről valamely szomszédos oktaéderes helyre történő átugrásra vonatkozó reakcióhő -22.6 kJmol^{-1} -nak, az átlépést kísérő entrópiaváltozás $6,0 \text{ kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ -nek adódott.

A hidrogén diffúziós állandójának mérése vasban különösen nehéz. Rendkívül gondosan előkészített vasmintákon $8,7-9,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ diffúziós együtthatót lehet mérni $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -on. (Összehasonlításképpen: ez több, mint egy nagyságrenddel nagyobb, mint a fémionok jellemző diffúziós együtthatója ugyanilyen hőmérsékletű híg vizes oldatban.) A mérések nehézségét sok tényező okozza. Egyrészt, a kristályszerkezetre magára jellemző diffúziós együtthatót csak akkor lehet megmérni, ha a minta igen tiszta, viszonylag nagy kristályokból épül fel, jól kilágyított és csapdahelyektől mentes. Másrészt, a minták felületének minősége is kulcsfontosságú. A vas oxigénnel érintkezve azonnal oxidálódik, és a hidrogénnek az oxidos felületen történő átlépése nagymértékben gátolt. (A nehézségek érzékeltetése végett egy példa más területről: a cirkónium-dioxidban a hidrogén 34 nagyságrenddel diffundál lassabban, mint a fém cirkóniumban.)

A hidrogén vasban végbemenő diffúziójának aktiválási energiája viszonylag alacsony, $5,4 \text{ kJmol}^{-1}$. Ez valószínűleg azzal függ össze, hogy két szomszédos tetraéderes hely közötti átugrás során a hidrogénatom alig kerül közelebb a vasatomokhoz, mint egyensúlyi helyzetben.

4. A SZERKEZETI ANYAGOK ÉS A HIDROGÉN

A hidrogén fémekkel való kölcsönhatása egészen más oldaláról mutatkozik meg akkor, ha a szerkezeti anyagok kapcsán vizsgáljuk. Közismert, hogy az elnyelt hidrogén a vasnak és ötvözeteinek elridegedéséhez vezet, ami a szerkezeti anyagok korai fáradását, törését okozhatja. Ez a jelenség magyarázza például azt, hogy vasötvözetből készült szerkezeti anyagokat katódos védelemmel csak korlátozottan lehet megóvni (lásd korábban a katódos védelemről tanultakat), mert a túlzott katódos polarizáció fokozott hidrogénelnyeléshez vezet. Emiatt már a vasgyártás során ügyelni kell arra, hogy a gyártósorról lekerülő félkésztermék (tömb, lemez stb.) hidrogéntartalma minél kisebb legyen.

A vas-hidrogén kölcsönhatásnak egy egészen más szempontú megközelítést tesz szükségessé a zománcipar szükségletei. A zománcozott tárgyakat majdnem kizárólag víztárolásra és vízforralásra használják (zománcozott edények, elektromos vízmelegítők). Amennyiben a zománcreteg bármilyen csekély mértékben megsérül, az a szerkezeti elemek

nagymértékű korróziójához, fokozott hidrogénfejlődéshez, a zománc teljes lepattogzásához, valamint ezeken keresztül a termék biztos tönkremeneteléhez vezet. A fémbe oldott hidrogén a zománcréteg igazi ellensége. Amennyiben ugyanis a fém az oldott hidrogénre nézve túltelítetté válik, a hidrogén buborékok formájában felszabadul, és az anyag tömörsége miatt a légköri nyomás sokszorosával feszíti le a zománcréteget (pikkelyesedés).

A zománcozási eljárások bizonyos alaprétegeknek a munkadarabra történő felvitelével kezdődnek. Ezután égetik rá kb. 800 °C hőmérsékleten a zománczagyot a munkadarabra. A zománczagy vizes alapú szuszpenzió, amelyből ideális esetben a víz az égetőkemence légkörébe távozik. Ez azonban korántsem teljes mértékben így megy végbe, mivel az alkalmazott hőmérsékleten a víz a fémrel reakcióba lép, melynek során hidrogén fejlődik. Az így keletkező hidrogén egy része a fémbe nyelődik el (ami érthető, hiszen a fém felületén keletkezik), és a fémbe marad azt követően is, hogy a megszilárduló üvegszerű állapotú zománc nem engedi tovább távozni a gázokat a fémbe a légkör irányába. Az így "konzervált" hidrogén okozza sokszor a még használatba sem vett zománczott tárgyak zománc-károsodását normál raktározási körülmények között.

A zománczott tárgyakban számottevő mennyiségű hidrogén halmozódhat fel a zománczás során, mégsem mindig történik zománckárosodás. Ennek oka az, hogy az elnyelődött hidrogén nem gázként (azaz nem H₂ molekulák formájában) halmozódik fel, hanem a fémbe található ún. csapdahelyeken atomosan megkötődik. Ha ez a megkötődés irreverzibilis – pontosabban: ha legalább a későbbi alkalmazás hőmérsékletén az, ha nem is a zománczás körülményei között –, akkor az elnyelt hidrogén tartósan immobilizálható. Ehhez az szükséges, hogy a zománczandó anyag kellő koncentrációban tartalmazzon csapdahelyeket. Ez az anyag ötvöztetésével és a megmunkálás megfelelő technológiájával (ötvöztetés, hengerlési hőmérséklet, hűtési sebesség) együtt érhető el. Csapdahely szerepét tölthetik be a szemcsehatárok (különösen karbidos szemcsék esetén), mikroüregek, nemfémes kiválások, diszlokációk, a kristályrács vakanciái és hidrogén megkötésére képes ötvözőelemek atomjai is.

A technológiai utasítások pontos betartása ellenére előfordulhat, hogy a gyártott anyag nem zománczandó megfelelően. A zománczandóság előzetes ellenőrzésére a zománciparban elterjedten alkalmazzák a hidrogén lemezanyagokon mért áttörési idejét. Ebben az eljárásban a fémlemez egyik felét egy elektrokémiai cellában katódként üzemeltetik, és megfelelő adalékolt vizes oldatból hidrogént fejlesztenek rajta. A lemez másik oldalán megjelenő hidrogént felfogják, és egy kapillárisba zárt higanycsepp elmozdulása alapján mérik a

gáztérfogat időfüggését. Ha a vastagság ismeretében normált megjelenési idő egy tapasztalati értéknél nagyobb, a terméket zománczhatónak minősítik.

Jelen mérés során egy hasonló eljárást mutatunk be, melyben mind a hidrogénnel való "töltés", mind a lemez másik oldalán a detektálás elektrokémiai módszerrel történik. A konkrét mérési leírást megelőzően azonban bemutatjuk a diffúziós egyenletek megoldását mérésnél fenálló peremfeltételekkel.

5. A DIFFÚZIÓS EGYENLET MEGOLDÁSA A MÉRÉS FELTÉTELEIVEL

Tekintsük a következő esetet: Vegyünk egy lemezt, melynek vastagságához képest a másik két lineáris mérete elég nagy ahhoz, hogy jó közelítéssel végtelen nagynak tekinthessük. Vezessük be a hidrogént a lemez egyik oldalán úgy, hogy a lemeznek a felülethez igen közeli rétegében a hidrogén koncentrációja állandó legyen. A hidrogén diffundáljon szabadon a lemezen keresztül, de a lemez másik oldalán gondoskodjunk arról, hogy a hidrogén koncentrációja végig zérus maradjon. A lemeznek tehát mindkét lapja áttereszti a hidrogént (transzmisszív határfeltétel), de a határfeltételek eltérőek.

Matematikai formába öntve:

$$C(x,0) = 0 \quad \text{ha } 0 < x < d \quad (4)$$

$$C(0,t) = c^* \quad \text{ha } t > 0 \quad (5)$$

$$C(d,t) = 0 \quad \text{ha } t > 0 \quad (6)$$

ahol d a lemez vastagsága, C a koncentráció és t az idő. Az x helykoordináta a belépő oldalon nulla, és a lemez felületére merőlegesen a kilépő oldal felé növekszik.

E ponton be kell vezetnünk a koncentráció függvényt arra az esetre, ha a stacionárius állapot már beállt. Mivel a tartományban sem forrás, sem nyelő nincs, az anyagtranszport sebessége pedig mindenütt azonos (másképp adott helyen nem lehetne a koncentráció az időtől független), kellően hosszú idő elteltével a tartományban a koncentráció a helykoordináta lineáris függvénye lesz:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} C(x,t) = C_x^\infty = c^* \left(1 - \frac{x}{d} \right) \quad (7)$$

Legyen a mindenkori koncentráció a stacionárius koncentráció és az ettől való eltérés összege:

$$C(x,t) = C_x^\infty + c(x,t) \quad (8)$$

ahol $c(x,t)$ jelöli a stacionárius értéktől való eltérést. A (8) egyenletben megadott összegalakal felírva a Fick II. egyenletet csak az eltérés-függvény deriváltjai maradnak meg:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (9)$$

mivel C_x^∞ nem függvénye az időnek és ezért az idő szerinti deriváltja nulla, másrészt a lineáris helyfüggés miatt a hely szerinti második deriváltja is nulla. Az egyenlet megoldását a következő alakban keressük:

$$c(x,t) = c_x c_t \quad (10)$$

ahol az index azt jelzi, hogy mely változó függvényének tekintem a koncentrációt. Ekkor

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} (c_x c_t) = c_x c_t' \quad \text{és} \quad (11)$$

$$\frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} (c_x c_t) = c_t c_x'' \quad (12)$$

$$c_x c_t' = D c_t c_x'' \quad (13)$$

A vesszős jelölés szokás szerint a függvény saját változója szerinti deriválást jelenti. A két változó szétválasztható, és az egyenlet két oldala csak akkor lehet egyenlő, ha mindkét oldal értéke azonos, változóktól független konstans:

$$\frac{1}{D} \frac{c_t'}{c_t} = \frac{c_x''}{c_x} = -\lambda^2 \quad (14)$$

A jobb oldalon persze $\pm \lambda^2$ is szerepelhetne, akkor azonban a pozitív előjelnél vett megoldás egyre gyorsabb felfutást, exponenciális koncentráció-növekedést határozna meg, ami nincs összhangban a valósággal. Mivel a (14) egyenlet egy-egy oldalán csak az időtől és csak a helytől függő tagok szerepelnek, a parciális differenciálegyenlet így két egyváltozós differenciálegyenletté esik szét. Két úton haladva tovább:

$$\mathbf{a,} \quad \frac{1}{D} \frac{c_t'}{c_t} = -\lambda^2 \quad (15)$$

$$\frac{dc_t}{c_t} = -D\lambda^2 dt \quad (16)$$

$$\ln K + \ln c_t = -D\lambda^2 t \quad (17)$$

$$c_t = K^{-1} \exp(-D\lambda^2 t) \quad (18)$$

Mivel azonban a konstans szorzótényezőt a helytől függő megoldás során veszem figyelembe, itt ezt külön nem szükséges megtenni, így az egyenlet egyszerűsödik:

$$c_t = \exp(-D\lambda^2 t) \quad (19)$$

b, A (14) egyenlet másik része:

$$c_x'' + \lambda^2 c_x = 0 \quad (20)$$

A (20) egyenlet megoldásaként szinusz- és koszinusz-függvény adódhat:

$$c_x = A \sin(\lambda x) + B \cos(\lambda x) \quad (21)$$

A (21) egyenletben megjelenő A és B integrációs konstansok miatt lehet a (19) egyenletet az integrációs állandó elhagyásával kezelni.

A helytől és időtől függő megoldások szorzata tehát:

$$c = (A \sin(\lambda x) + B \cos(\lambda x)) \exp(-\lambda^2 Dt) \quad (22)$$

Mínt hogy λ választása a (14) egyenletben önkényes, és a (9) kiindulási differenciálegyenlet lineáris, így a (22) egyenletben szereplő egyetlen megoldás helyett λ minden választható λ_m értékéhez tartozó megoldást összegeznünk kell:

$$c = \sum_{m=1}^{\infty} (A_m \sin(\lambda_m x) + B_m \cos(\lambda_m x)) \exp(-\lambda_m^2 Dt) \quad (23)$$

λ_m lehetséges értékeit a kezdeti és határfeltételekből tudjuk megadni. Az m indexet célszerű úgy felvenni, hogy értéke nullától vagy egytől az egész számokon keresztül nő (akár végtelenig), és a λ_m értékek egy sorozat tagjai, így λ_m sokszor egész számokkal könnyedén kifejezhető.

E ponton kezdünk foglalkozni a kezdeti és határfeltételekkel. Mivel a stacionárius koncentrációtól való eltérés az $x = 0$ helyen mindig nulla:

$$B_m = 0 \quad (24)$$

A stacionárius koncentrációtól való eltérés a tartomány másik határán is nulla, ez meghatározza a választható λ_m értékeket:

$$\lambda_m d = m\pi \quad (25)$$

ahol m pozitív egész. Ezáltal teljesül ugyanis, hogy a szinuszfüggvények értéke a tartomány felső határán is mindig nulla. Így a keresett függvény alakja:

$$c(x,t) = \sum_{m=1}^{\infty} A_m \sin\left(\frac{m\pi}{d} x\right) \exp\left(-\frac{m^2 \pi^2}{d^2} Dt\right) \quad (26)$$

Most vegyük a c függvény értékét az időmérés kezdetekor ($t=0$): ekkor az exponenciális tag egységnyi, a stacionárius állapotra jellemző függvénytől való eltérés pedig éppen a stacionárius érték (-1)-szerese:

$$c^* \left(\frac{x}{d} - 1 \right) = \sum_{m=1}^{\infty} A_m \sin \left(\frac{m\pi}{d} x \right) \quad (27)$$

Szorozzuk a (27) egyenlet mindkét oldalát egy, a d hosszúságú szakaszon tetszőleges egész számú félperiódust tartalmazó szinuszfüggvénnyel, és integráljunk a tartomány határai között.

Először a bal oldalra végezve el a műveletet:

$$\begin{aligned} L &= \int_0^d c(x,0) \sin \left(\frac{k\pi}{d} x \right) dx = c^* \int_0^d \left(\frac{x}{d} - 1 \right) \sin \left(\frac{k\pi}{d} x \right) dx = \\ &= c^* \left[\frac{1}{d} \int_0^d x \sin \left(\frac{k\pi}{d} x \right) dx - \int_0^d \sin \left(\frac{k\pi}{d} x \right) dx \right] \end{aligned} \quad (28)$$

A szögletes zárójelen belüli első integrál parciálisan integrálható ($h = x$; $g' = \sin(kx\pi/d)$):

$$\begin{aligned} L &= \frac{c^*}{d} \left[\frac{-d}{k\pi} x \cos \left(\frac{k\pi}{d} x \right) \right]_0^d - \frac{c^*}{d} \int_0^d \frac{-d}{k\pi} \cos \left(\frac{k\pi}{d} x \right) dx - c^* \left[\frac{-d}{k\pi} \cos \left(\frac{k\pi}{d} x \right) \right]_0^d = \\ &= \frac{-c^* d}{k\pi} [\cos(k\pi) - 0] + \frac{c^* d}{k^2 \pi^2} \left[\sin \left(\frac{k\pi}{d} x \right) \right]_0^d + \frac{c^* d}{k\pi} [\cos(k\pi) - 1] \end{aligned} \quad (28)$$

Látható, hogy a két koszinuszos tag összege nulla, a szinuszos kifejezés értéke szintén zérus, így csak a konstans marad meg:

$$L = \frac{-c^* d}{k\pi} \quad (29)$$

A (27) egyenlet jobb oldalára is alkalmaznunk kell a megfelelő szinuszfüggvénnyel való szorzást és az integrálást. Itt felhasználjuk azt az összefüggést, hogy az integrandusban található függvények mindegyikének egész számú félperiódusára elvégezve az integrálást

$$\int \sin(kx) \sin(lx) dx = 0, \text{ ha } k \text{ és } l \text{ különbözőek, de az integrál nullától különböző, ha } k = l. \quad (\text{egész félper.})$$

Így:

$$R = \int_0^d \sum_{m=1}^{\infty} A_m \sin \left(\frac{m\pi}{d} x \right) \sin \left(\frac{k\pi}{d} x \right) dx = A_k \int_0^d \sin^2 \left(\frac{k\pi}{d} x \right) dx \quad (30)$$

Átalakítva az integranduszt:

$$R = A_k \int_0^d \sin^2 \left(\frac{k\pi}{d} x \right) dx = A_k \int_0^d \frac{1}{2} \left[1 - \cos \left(\frac{2k\pi}{d} x \right) \right] dx = A_k \frac{d}{2} \quad (31)$$

R és L összehasonlításából kapjuk az A_m szorzótényezőket:

$$A_m = \frac{-2c^*}{k\pi} \quad (32)$$

Ezzel meg is kapjuk mind a stacionárius állapottól való eltérést az idő és a hely függvényében, mind a teljes koncentrációfüggvényt:

$$c(x,t) = - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2c^*}{m\pi} \sin\left(\frac{m\pi}{d}x\right) \exp\left(-\frac{m^2\pi^2}{d^2}Dt\right) \quad (33)$$

$$C(x,t) = c^* \left[1 - \frac{x}{d} - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2}{m\pi} \sin\left(\frac{m\pi}{d}x\right) \exp\left(-\frac{m^2\pi^2}{d^2}Dt\right) \right] \quad (34)$$

Néhány megjegyzés az eredményhez kapcsolódóan:

- A (34) egyenletben számos paraméter szerepel, de nem látszik első látásra, hogy pontosan hány független változó határozza meg a függvény viselkedését. Vezessük be ezért a következő dimenziómentes (redukált) változókat:

$$\text{Redukált koncentráció: } \gamma = c(x,t)/c^* \quad (35)$$

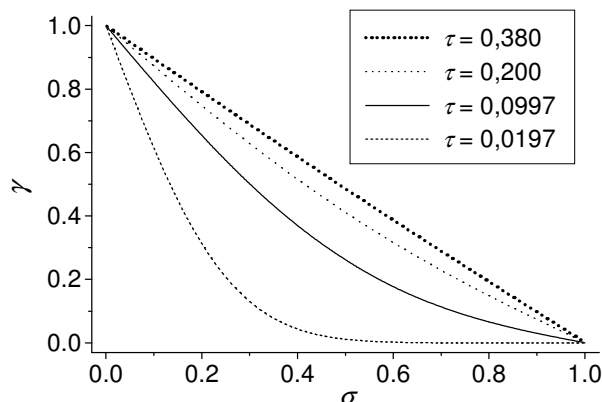
$$\text{Redukált távolság: } \sigma = x/d \quad (36)$$

$$\text{Redukált idő: } \tau = Dt/d^2 \quad (37)$$

Ezekkel a redukált változókkal sokszor lényegesen könnyebb bánni, mint az eredetiekkel (például a logaritmusát is lehet venni bármelyiknek), és használatuk nyilvánvalóvá teszi a valóban független paraméterek számát. Emellett lényegesen különböző esetekben is egyetlen egyesített diagramon lehet a diffúziós mezőben a koncentrációk időbeli vagy térbeli változását ábrázolni. Az átalakított (34) egyenlet tehát:

$$\gamma = 1 - \sigma - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2}{m\pi} \sin(m\pi\sigma) \exp(-m^2\pi^2\tau) \quad (38)$$

A függvény menetére vonatkozóan az 1. ábra nyújt tájékoztatást.



1. ÁBRA:

A redukált hidrogén koncentráció a redukált távolság függvényében a redukált idő néhány értéke mellett

- A (34) egyenletből kiszámítható az $x = d$ helyen a fluxus időbeli alakulása is:

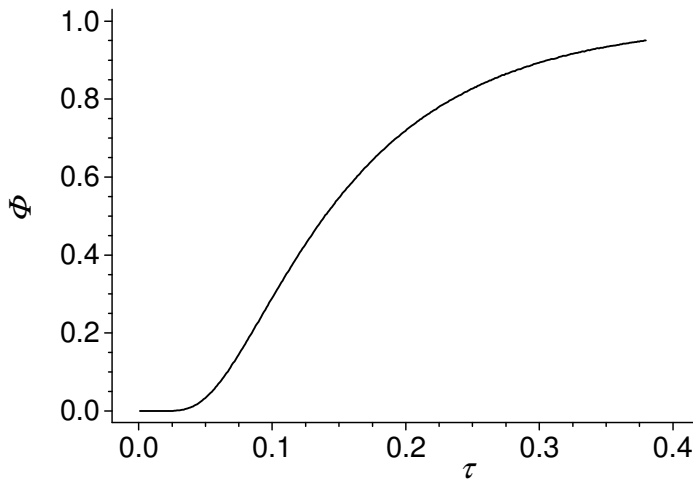
$$J(d, t) = -D \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=d} = \frac{Dc^*}{d} + \frac{2Dc^*}{d} \sum_{m=1}^{\infty} \cos(m\pi) \exp\left(-\frac{m^2 \pi^2}{d^2} Dt\right) =$$

$$= \frac{Dc^*}{d} \left[1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp\left(-\frac{m^2 \pi^2}{d^2} Dt\right) \right] \quad (39)$$

Mivel a fluxus a stacionárius állapot beállása után Dc^*/d , bevezethetjük a redukált fluxust is a vizsgált tartomány végpontján:

$$\phi = \frac{J(d, t)}{\lim_{t \rightarrow \infty} J(d, t)} = 1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp(-m^2 \pi^2 \tau) \quad (40)$$

A redukált fluxus – redukált idő grafikont a 2. ábra mutatja.



2. ÁBRA:

A dimenziómentes kilépőoldali fluxus a redukált idő függvényében (csapdamentes esetre).

A redukált időt természetesen a belépőoldali polarizáció megváltozásától mért időből számítjuk!

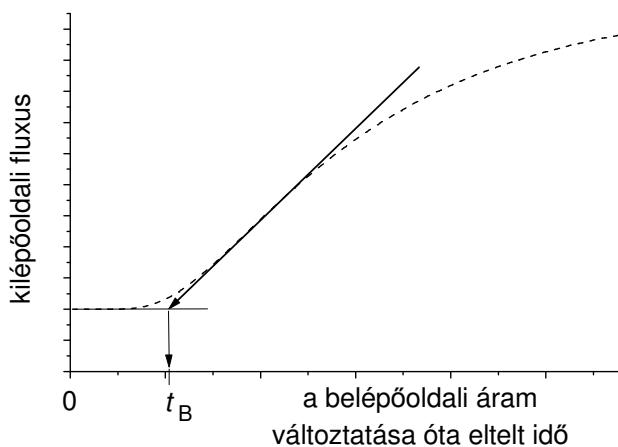
- A kiindulási differenciálegyenlet megoldása egyéb módszerekkel is lehetséges (pl. Laplace-transzformáció), illetve komplex függvények segítségével is kifejezhető.

Kísérleti úton egyedül a kilépő oldali fluxus határozható meg, ezért az elméleti görbe alakjának ismerete kulcsfontosságú a rendszer jellemzése szempontjából. A kilépő oldali fluxus időfüggését számos paraméter módosíthatja. Vékony, illetve inhomogén szerkezetű mintáknál előfordulhat, hogy a hidrogén egyes kristályhatárok mentén gyorsabban diffundál, mint a rácsban, így a kilépő oldalon korábban jelenik meg, mint azt a szabályos kristályrácsban lezajló diffúzió alapján várnánk. Gyakoribb az ellenkező eset, amikor a fémekben található csapdák viszonylag sok hidrogént nyelnek el, így az áttörési idő nagyobb lesz, mint a fémrácsban érvényes diffúziós együtthatóval meghatározott érték. A csapdák miatt a diffúziós együttható meghatározásának hiteles eredményt adó módszere az, hogy két egymást követő görbét veszünk fel úgy, hogy a kilépő oldali fluxus stabilizálódását követően

a belépő oldali áramot megváltoztatjuk. Ha a fémbe levő csapdák már az első szakaszban telítődtek, akkor a második szakaszban mért áttörési idő alapján számolható a diffúziós együttható. Ez a diffúziós együttható nem feltétlenül azonos a megegyező összetételű egykristályban mérhető értékkel, hanem magában foglalja az aktuális mintában található szemcsehatárok, diszlokációk stb. hatását is.

Az áttörési idő (breakthrough time, t_B) értelmezéséhez a 3. ábra nyújt segítséget. A kilépő oldali fluxus inflexiós pontjában húzott érintőnek a metszéspontja az alapvonalal meghatároz egy időpontot, amiből a belépő oldali polarizáció megváltozásának idejét kivonva kapjuk az áttörési időt. Amennyiben csak a diffúzió játszik szerepet a folyamatban, az áttörési időből a diffúziós együttható a következőképpen számítható ki:

$$D = d^2 / (2\pi^2 t_B) \quad (41)$$



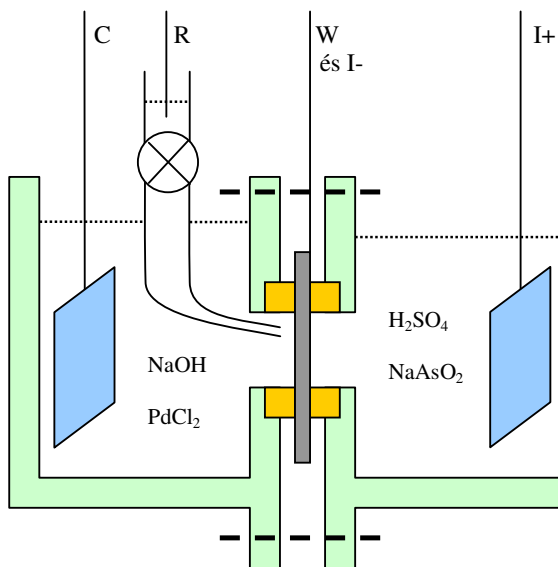
3. ÁBRA:

Az áttörési idő grafikus szemléltetése.

6.A MÉRŐRENDSZER LEÍRÁSA

A hidrogén-áteresztés vizsgálatát a 4. ábrán látható mérőrendszerrel végezzük. A mérőrendszer egy kettős elektrokémiai cellát tartalmaz, melynek két felét a vizsgált anyagból készült lemez választja el egymástól. A vizsgált vaslemezt előzetesen meg kell tisztítani, a kilépő oldalt pedig a tisztítás után vékony palládiumréteggel elektrokémiai úton be kell vonni.

A belépő oldali oldat kísérletünkben kénsavat tartalmaz (koncentráció: 0,1-1 moldm⁻³), melyhez kevés (néhányszor 10⁻⁴ moldm⁻³) NaAsO₂ adalékot adunk. (Meg kell azonban jegyezni, hogy más egyszerű elektrolit is használható, például NaOH vagy Na₂HPO₄ oldat, ha tartalmazza a megfelelő adalékot.) A belépő oldali cellafélben a vizsgált lemezt katódként kapcsoljuk. Az arzén szerepe az, hogy a vas felületén redukálódik, azon vékony



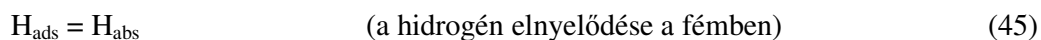
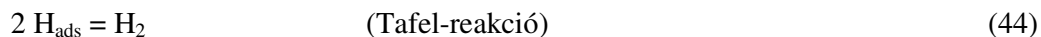
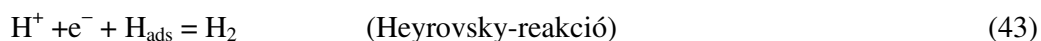
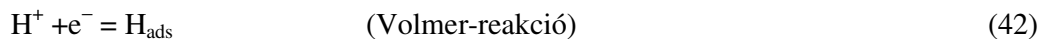
4. ÁBRA:

A kettős elektrokémiai cella sematikus rajza.

Középen a vizsgált fémből készült lemez (permeációs membrán, szürke), körülötte sárga színnel a szilikongumi szigetelés. Zöld szín jelzi a cellát magát, a szaggatott vonal a két félcella rögzítési pontjait mutatja.

A két segédelektrodót kék színnel jeleztük.

filmet képez, melyen a levált és adszorbeált hidrogénatomok az adalék nélküli állapothoz képest nagyon csekély sebességgel rekombinálnak. Másképp megfogalmazva, a köztitermék (H_{ads}) élettartama megnő, illetve megnő a felület köztitermékkel való borítottságának mértéke. Így érhető el, hogy a belépő hidrogén fluxusa kellően nagy legyen. A katódreakciók:



A belépő oldali cellafélben található még egy platina segédelektrod is. A belépő oldali cella kételektrodos, és az elektrodokon egy áramgenerátor segítségével konstans áramot fogunk áthajtani. Az áramgenerátor a kilépőoldali félcella vezérlését ellátó potenciosztáttal integrált egység, mindkettő vezérlését számítógép látja el. A belépőoldali áram átkapcsolása mindig akkor történik, amikor a kilépőoldali áram már megfelelően stabil (kezdeti maradékáram vagy stacionárius hidrogénfluxus).

Amennyiben a belépő oldalon az áram elegendően nagy a fémbe belépő hidrogén fluxusához képest (vagyis igen nagy feleslegben fejlesztünk hidrogént), és a hidrogéngáz fejlődése a Volmer-reakciót követően döntően a Tafel-reakció által történik, akkor a következő egyszerűsített kinetikai egyenleteket írhatjuk fel:

$$v_1 = k_T [c(\text{H}_{\text{ads}})]^2 \quad (\text{Tafel-reakció sebessége}) \quad (47)$$

$$v_2 = k_A c(\text{H}_{\text{ads}}) \quad (\text{a hidrogén elnyelődésének sebessége}) \quad (48)$$

és a két utóbbi egyenletből a köztitermék koncentrációjának kiküszöbölésével adódik, hogy a fémbe a belépő oldal közelében a hidrogén koncentrációja a belépő oldali áram négyzetgyökével arányos. Ezáltal a lemezen átmenő fluxus is a belépő oldali áram négyzetgyökével lesz arányos. Így, bár a belépő oldalon a hidrogénfejlődés sebességét szabályozzuk, a hidrogén átbocsátása szempontjából nem a belépő fluxus, hanem a belépő oldali koncentráció a rögzített paraméter.

A lemez kilépő oldalán azt kell elérni, hogy a lemezen keresztül odajutó hidrogén teljes egészében oxidálódjon. Az áttörő hidrogén oxidációja a vas felületén nem megy végbe 100%-osan, mert a reakcióhoz a vas felülete nem biztosít kedvező kinetikai feltételeket. Ezért a kilépőoldalhoz kis mennyiségű Pd(II) vegyületet adunk, és a minta kilépőoldalát olyan potenciálra hozzuk, hogy a kilépőoldali elektrolitból azon palládium válhasson le, és ezen a hidrogén biztosan oxidálódjon is. Kilépőoldali elektrolitként 3 mol dm^{-3} koncentrációjú NaOH oldatot használunk, amihez Pd^{2+} tartalmú törzsoldatot adagolunk. Az alkalmazott elektrolitban a vas akkor sem oldódik számottevő sebességgel, ha a palládium bevonat nem tökéletes. A kilépő oldalon célszerű háromelektrodos kapcsolást alkalmazni.

Az így felépített áramkört teljes egészében számítógéppel vezérelt potenciosztát kezeli, és ez végzi az adatgyűjtést is. A vezérlő program részleteit a mérőhelyen lehet tanulmányozni. (Így az nem is képezi számonkérés tárgyát, ellentétben a mérés elvével.)

7. A MÉRÉS VÉGREHAJTÁSA

FELADAT: Hidrogén áthatolásának vizsgálata vaslemezen

Diffúziós együttható és csapdahely koncentráció számítása

A kapott adatok, görbék kvalitatív értékelése

1. Tisztítsuk meg a vaslemezt kémcsőkefe és átlátnos tisztítószer, illetve mosószeres fürdőben való ultrahangos rázás segítségével, majd öblítsük desztillált vízzel és etanollal. Ezt követően a lemezt hagyjuk szobahőmérsékleten megszáradni.
2. Szereljük össze a cellát a gyakorlatvezető segítségével. Tegyük az elektródokat a cellába. Töltsük be először a kilépő oldalra a megfelelő oldatot.
3. A gyakorlatvezető segítségével vizsgáljuk meg a minta kilépőoldalát potenciodynamikus görbék felvételével. Állapítsuk meg a minta polarizációjához megfelelő elektródpotenciált. Töltsük fel a belépőoldali félcellát is, és kezdjük meg a kilépő oldal polarizációját állandó potenciálon (mérésindítás).
4. Amikor a kilépőoldali jel megfelelő alapvonalat ad, indítsuk be a hidrogénfejlesztést a belépőoldalon katódos áram beállításával. A konkrét adatokat a helyszínen a gyakorlatvezető adja meg.
5. A kilépő oldali fluxus felfutása és stabilizálódása 1 óránál is hosszabb időt igényel. Ez az időszak alkalmas a gyakorlat mélyebb megértésére és a problémák tisztázására.
6. A kilépő oldali fluxus stabilizálódását követően növeljük meg a belépő oldali áramot, és várjuk meg a második lépcső kialakulását is a kilépő oldalon. A fluxus stabilizálódását követően mérjük újabb és újabb lépcsőket, amennyit a gyakorlat időtartama lehetővé tesz.
7. A mérés végeztével szedjük szét a cellát, rakjuk rendbe a munkahelyet.

8. BEADANDÓ ADATOK, A KIÉRTÉKELÉS MENETE

A gyakorlaton részt vevő minden hallgatótól önálló mérés-kiértékelést várunk el, így mindenkinek önálló jegyzőkönyvet kell készítenie. Az adatokat a mérés elvégzése után a hallgatók e-mailhez csatolva kapják meg. Minden kiküldött adatsor különböző.

A jegyzőkönyvben a beadáskor szerepelnie kell a következő adatoknak:

- az értékeleendő adatfájl pontos neve, a minta felülete és vastagsága
- a kilépő oldali áram időfüggése (ábra; ha szükséges, a kezdeti adatok és a kiugró pontok elhagyásával), az egyes áttörési szakaszok lehetőleg kinagyítva külön-külön is
- az egyes szakaszok végén észlelt és a belépőoldali polarizáció kezdetét megelőzően felvett alapvonal áramértékeinek különbségéből számolt stacionárius fluxusok
- az egyes szakaszokra megállapított áttörési idők
- a második és további szakaszokból az alábbi módszerekkel számolt diffúziós állandók:
 - az áttörési idők alapján
 - az áttörési görbe megfelelő részére való nemlineáris illesztés alapján
 - az adott szakaszra jellemző fluxusváltozás törtrészeinek eléréséhez szükséges idők alapján
(az első szakasz adataiból nincs értelme D számításának!)
- a diffúziós állandó(k) és a stacionárius fluxus(ok) segítségével számolt belépőoldali koncentrációk
- az első két áttörési idő különbségéből és az első szakasz végén észlelt stacionárius fluxusból becsült minimális átlagos csapdahely-koncentráció
- az első alapvonalától számolt állandósult kilépőoldali áramváltozások logaritmusai és a belépőoldali áramok abszolút értékének logaritmusai közötti összefüggés (ábra), a kapott pontokra illesztett egyenes meredeksége, a hidrogén elnyelődésének kinetikájára vonatkozó következtetések
- kvalitatív értékelés: a stacionárius fluxusok stabilitása, az illesztett görbék és a mérési adatok összehasonlítása, a különböző módszerekkel számolt diffúziós együtthatók összehasonlítása, az eltérések vélt oka

A kiértékelés menete:

1. Ábrázoljuk a kilépőoldali áramot a belépő oldal polarizációjának kezdetétől (illetve a második és további lépcsők esetén a belépő oldali áram megváltoztatásától) eltelt idő függvényében a kilépő oldali áram stabilizálódásáig. Az ábrázolást minden szakaszra külön végezzük.

2. Olvassuk le a szakaszok végén a stacionárius áramokat, és képezzük ezen áramok és az első felfutást megelőző alapvonal értékének különbségét. Az így kapott lépcsőmagasságokkal számoljuk ki a stacionárius fluxust minden lépcsőre:

$$J_{st} = \frac{1}{A} \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{I_{st}}{FA} \quad (49)$$

ahol A az oldatokkal érintkező elektródfelület.

3. Az átérésztési görbék inflexiós pontjában érintőt húzva állapítsuk meg az áttörési időket (lásd 3. ábra).

4. A második és további áttörési időkből a (41) képlet segítségével számoljuk ki a diffúziós állandót.

5. A kilépő oldali fluxust egy sorozat összege adja, így nehéz pontosan számolni. Mivel azonban az exponenciális tagban az összegző index négyzete szerepel, a magasabb rendű tagok viszonylag gyorsan lecsengenek. Ezért már az első 4 vagy több tag figyelembe vétele kielégítő eredményt ad az illesztés során. Az illesztéshez az Origin program által felkínált illesztési lehetőséget ajánljuk. A két szakasz végén észlelt stacionárius fluxus 5-95%-a közötti adatokat érdemes használni, és a (39) egyenlet béli összegzésből 4-10 tagot figyelembe venni. Az illesztés meggyorsítása érdekében érdemes a (39) egyenletet a következőképpen átalakítani:

- Mivel az áram és a fluxus között egyenes arányosság áll fenn, illeszthetünk a kapott áram-idő függvényre is, nem kell feltétlenül a fluxust ábrázolni.

- Mivel a kezdeti áram nem nulla, a jobb oldalhoz hozzá kell adni egy I_0 paramétert, ami az alapvonal helyzetét adja meg.

- Mivel a mérés során nem a $t = 0$ időpontban törénik a belépőoldali koncentráció megváltoztatása, a képletben t helyére mindenhol $t-t_0$ kerül, ahol t_0 az áram megváltoztatásának az időpontja.

- Mivel a diffúziós együttható az összegzés előtt álló együtthatóban és az összegzett exponenciális tagokban is szerepel, az együtthatót érdemes ΔI néven összevonni. Így lesz

minden paraméter szerepe egyedi: t_0 az x tengely menti, I_0 az y tengely menti eltolást határozza meg, ΔI a lépcsőmagasságot, D pedig a változás ütemét. A kapott függvény:

$$I(t) = I_0 + \Delta I \left[1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp\left(-\frac{m^2 \pi^2}{d^2} D(t-t_0)\right) \right] \quad (50)$$

Az illesztést igyekezni kell olyan paraméterekkel elindítani, hogy a próbagörbe minél inkább fedje a kísérleti adatokat. Így biztosítható, hogy a kereső algoritmus az eltérésre nézve ne helyi, hanem globális minimumot találjon.

Az illesztett paraméterek közül általában t_0 és I_0 rögzíthető, mert ezeket kellően pontosan ismerjük, ezáltal az illesztés gyorsítható. Megfelelően pontos mérés esetén ΔI is ismertnek vehető.

Fel kell hívni a figyelmet arra, hogy pl. t_0 értékére is illesztve az illeszkedés ugyan javul, de ez nem feltétlenül jelent nagyobb pontosságot a kapott diffúziós együtthatóra nézve. Ha ugyanis a kísérleti görbét a levezetett függvény nem jól írja le, a szisztematikus eltérések miatt az illesztésből származó t_0 nagyban eltérhet a tényleges értéktől, és így az illesztésnek lényegében nincs értelme.

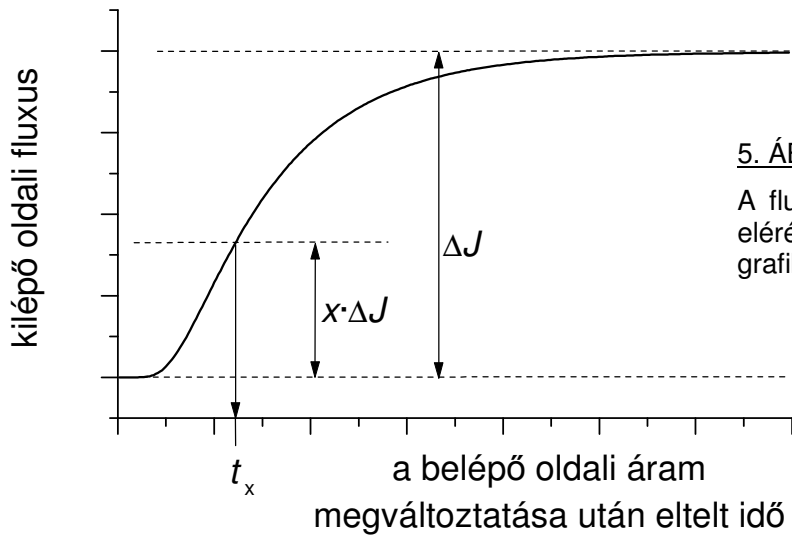
6. A diffúziós együtthatót az adott lépcsőhöz tartozó fluxusváltozás törtrészeinek eléréséhez tartozó időkből is számíthatjuk. Az összefüggés:

$$D = a_x d^2 / t_x \quad (52)$$

ahol x jelenti a fluxusváltozás valamely törtrészét, t_x az ennek eléréséhez szükséges idő (természetesen a belépő oldali áram megváltoztatásától számítva), a_x pedig egy számítással előre meghatározott együttható. Néhány értéket táblázatba foglalunk:

a_x	x
0.10	0.2924
0.15	0.5500
0.30	0.8955

A módszer alkalmazásához az 5. ábra nyújt segítséget.



5. ÁBRA:

A fluxusváltozás törtrészének eléréséhez szükséges idő grafikus szemléltetése.

7. Fick I. törvényének alkalmazásával számítsuk ki a belépő oldali koncentrációt mindkét belépő oldali áramra:

$$c_{be} = J_{st} d / D \quad (50)$$

8. A minimális csapdahely-koncentrációt az első két áttörési idő különbsége és az első szakasz végén leolvasott stacionárius fluxus segítségével számoljuk:

$$c_{cs,min} = J_{st,1} \Delta t_B / d \quad (51)$$

(Azért csak a minimumot tudjuk ilyen módon becsülni, mert a fluxus a stacionárius állapot elérése előtt végig nagyobb, mint stacionárius állapotban, lévén a koncentráció-gradiens végig nagyobb, mint stacionárius esetben. A számolás elhanyagolja a nehezen figyelembe vehető tényezőket, pl. a belépő oldali felület változását és a belépő oldali koncentráció időbeli változását, illetve nem vezetünk be matematikai korrekciót a belépő oldali fluxus elvi időfüggése alapján. Az így kapott mennyiség arányos a csapdahely-koncentrációval, bár az arányossági tényezőt itt önkényesen tekintjük egységnyinek.)

9. A GYAKORLATON VALÓ RÉSZVÉTEL FELTÉTELEI, SZÁMONKÉRÉS

A gyakorlaton csak kellően felkészült hallgatók vehetnek részt. A jelentkező hallgatók felkészültségének ellenőrzése írásbeli beszámolóval történik (lehetőleg az első gyakorlatot megelőzően egységesen; ha ez nem lehetséges, akkor a mérés ideje alatt).

A számonkérés anyaga a jelen összefoglalóban tárgyalt ismeretek összessége, illetve az utalásokkal jelzett korábbi ismeretek. A gyakorlattal kapcsolatos külön fel nem tüntetett legalapvetőbb fizikai-kémiai törvények ugyancsak előfordulhatnak a számonkérésben. (Teszem azt, Nernst-egyenlet vagy hasonlók.)

A gyakorlatok helyszíne az MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet (1121 Budapest, Konkoly-Thege út 29-33., I. épület). A belépéshez előzetes engedély szükséges, így kérem a gyakorlatok időpontjának pontos betartását. A telephelyre való belépéshez a személyi igazolványt mindenki hozza magával!

Konzultációval bármikor állok az érdeklődők rendelkezésére.

Jó munkát kívánok:

Péter László

Telefon: 392-2222 / 36-14

E-mail: lpeter@szfki.hu

Honlap: <http://www.szfki.hu/~lpeter/indexhu.html>

(ez a leírás a honlapról is letölthető)

Utolsó javítás dátuma: 2007. december 18.