

Válasz

Dr. Láng Győzőnek, az MTA Doktorának opponensi bírálatára

Mindenekelőtt szeretném megköszönni Dr. Láng Győzőnek, hogy doktori disszertációmról és a hozzá vezető munkáról rendkívül kedvező véleménnyel van. Nagy öröm olvasni, hogy munkám nagy részét úttörő jellegűnek tekinti és nagyra értékeli. Véleménye igazolja, hogy munkámmal jó úton jártam és a tudományos közvélemény számára fontos feladatokkal foglalkoztam.

Nagyon köszönöm bírálómnak, hogy értekezésemet alaposan áttanulmányozta és számos észrevételt, kérdést tett fel. Bírálóm észrevételeinek egy része a dolgozat szerkesztésével és a sajtóhibákkal kapcsolatos, melyekkel egyetértek és természetesen elfogadom őket. Néhány megjegyzésére az alábbiakban tételesen is válaszolok. Bírálóm számos kérdést is feltett munkámmal kapcsolatban, melyek azt mutatják, hogy alaposan áttanulmányozta munkámat és nagy érdeklődést tanúsít iránta. Kérdéseire és megjegyzéseire az alábbiakban próbálok megfelelő választ adni.

10. oldal

A (2.1.2.1) egyenlet hibás.

Igen, ε_0 a nevezőben van.

19. oldal, 2.1.4.2.1. ábra

Nem teljesen világos, hogyan értendők a g/cm³-ben megadott hidrogén és oxigén sűrűség-profilok?

A sűrűségprofilok az oxigén lokális sűrűségét adják meg. Meghatározásukkor az oxigének tömegközéppontjaihoz rendeltem a tömegüket és átlagoltam a felülettel párhuzamosan egy adott kis – tipikusan 10^{-6} nm^3 – térfogatelemben.

35. oldal

Az Au(111)/H₂SO₄+Cu₂+Cl rendszerben mi a Cu⁺-ionok szerepe?

Ez a rendszer kiválóan alkalmas demonstrációs célokra. Az elektródpotenciál függvényében egymástól eltérő határfelületi folyamatok játszódhatnak le, illetve különböző határfelületi struktúrák alakulnak ki. A rézionok egy adott potenciáltartományban előleválási réteget hoznak létre, egyébként a szulfát- illetve a kloridionak ellenionjaként van szerepük.

37. oldal

"Az STM tű jelenléte hatással van a kicserélődésre. ... Ez magyarázható a tű és a minta közöt-ti feszültség lokális hatásaival."

Milyen szerepe lehet itt a két kettősréteg kölcsönhatásának?

Az elektrokémiai STM mérések során a tű olyan közel kerül a felülethez, hogy a két kettősréteg átlapol. Ilyen esetben biztosak lehetünk benne, hogy megváltoznak a lokális elektrosztatikus viszonyok, illetve a kettősrétegekben lévő molekulák orientációi is. Ezt egy korábbi, nem publikált, szimulációm is alátámasztja. Mindemellett a tű hegye és az adszorbeált molekulák közötti lokális rövid távú kölcsönhatás is lényeges szerepet játszik. Mindezek a hatások elősegíthetik azt, hogy a kicserélődési folyamat kinetikája az STM tű közelében lokálisan eltér a felület többi részén tapasztalhatóaktól. Azaz, az egymás közelében kialakuló két kettősréteg eredő potenciáltere eltér a perturbálatlan rétegtől.

59. oldal

Az ábrákon nincs megadva, hogy milyen referenciaelektrodot használt.

Dolgozatomban nem részleteztem a referenciaelektrod típusát, amely áramkulcson keresztül kapcsolt kalomel elektrod volt platina segédreferenciával. Ez az elrendezés megakadályozza az anionok bejutását a mérőcellába, de lehetővé teszi a gyors elektrokémiai méréseket is.

59. oldal

Volt-e lehetőség a rendszerben I₂ keletkezésére?

illetve

63. oldal (+62. oldal 2.4.4.1.7.b ábra)

A megfigyelések szerint a 2. voltammetriás ciklusban nem figyelhető meg a védőréteg lyuka-dása. Mi lehet ennek az oka? Mi lehet a keletkező I₂ szerepe? Történtek-e vizsgálatok forgó korongelektrodon?

Bírálom rámutat egy nagyon fontos kérdésre, amely még mind a mai napig nincs teljesen tisztázva a szakirodalomban. A jó nagyon fontos elem az atomenergetikában, hiszen a maghasadás hasadási terméke. Normál körülmények között azonban csak a reaktor fűtőelemének belsejében található meg, a burkolat falán keresztül nem tud kijutni a hűtőközegbe. Hatása mindemellett nem elhanyagolható, hiszen jól ismert az ún. jó által indukált feszültségkorróziós törés (IISCC) jelensége. Üzemzavari körülmények között azonban a jó kikerülhet (és a paksi üzemzavar során ki is került) a primerköri hűtőközegbe és lokális korróziós folyamatokat indíthat el. Az IISCC jelenségét leíró modellek alapján feltételezhető (amint azt F26 publikációmban foglaltam össze), hogy cirkóniumon kialakult felületi védő oxidréteg repedéseibe behatoló jó (vagy közvetlenül a Γ) reakcióba lép ZrI_4 keletkezése közben, ami a cirkónium oldódásához, és így lokális korrózióhoz vezet. A Nernst-egyenlet alapján – az adott mérési körülmények között – elképzelhető jó keletkezése E (vs. SCE) > 0,63 V esetén, bár a ciklikus voltammogramokon nem tapasztaltunk a folyamathoz tartozó csúcsot, ami arra utal, hogy a folyamat kinetikailag gátolt. A második voltammetriás ciklusban valószínűleg azért nem figyelhető meg a védőréteg lyukadása, mert az adott potenciáltartományban nem történik stabil lyukképződés; a keletkezett lyukak passzíválódnak és újabb lyukak keletkezésére nincs lehetőség a tömör oxidrétegben.

Méréseket forgó korongelektrodon nem végeztünk, de ez a munka folytatása lehetne.

67. oldal

Hogyan értendő hogy "a lyukadási potenciál értéke jóval nagyobb"? (Nyilván úgy, hogy pozitívabb ...)

Igen, bírálom jól érti, a lyukadási potenciál értéke pozitívabb lett.

69. oldal

Megbecsülték-e a korróziósebesség értékét stacionárius állapotban, pl. a Tafel-merekségek alapján?

A korróziósebesség értékét nem becsültük meg stacionárius állapotban a Tafel-merekségek alapján, mivel stacionárius polarizációs görbéket nem vettünk fel, csak CV-eket. A korrózió sebessége olyan kicsi, hogy a ciklikus voltammogramok alapján nem lehetett pontos számolást végezni az alkalmazott polarizációváltoztatási sebességek mellett.

97. oldal

Mit kell érteni azon, hogy "a szerkezeti anyagok elektrodpotenciálja"?

A „szerkezeti anyagok elektródpotenciálja” kifejezés alatt általában az értendő, hogy mekkora elektromos potenciálkülönbség mérhető a szerkezeti anyag fém és egy referenciaelektród között. Ez a definíció akkor is érvényes, ha a fémen áram halad át, ám akkor a felülethez közel kell elhelyeznünk a referenciaelektródot, az ún IR hiba elkerülése végett.

Atomreaktori szövegkörnyezetben a helyzet egy kicsit bonyolultabb, mert a reaktorban több különböző fém van beépítve; ezek egymással fémes kapcsolatban vannak, és földeltek. Ha mindegyik fém iners, nem korrodeálódó, akkor a referenciaelektródhoz képest mért potenciálkülönbség az oldat redoxpotenciálja lenne (persze, ez is változhat egy nagy berendezésben helyről helyre, hiszen az oldat összetétele eltérő lehet). Korróziós folyamatok esetén egyes fémrészek anódos, mások katódos helyek, emiatt a kettősréteg oldatfelőli része már nem ekvipotenciális, a fém és a referenciaelektród közötti potenciálkülönbség ennek megfelelően helyről helyre változik. Bonyolítja a helyzetet, hogy e felületrészek között áram folyik az oldatban, IR esések lépnek fel, ami a mért potenciál értékeit torzítja.

Még egyszer szeretném megköszönni bírálómnak a gondos munkát és nagyon pozitív véleményét.

Dr. Nagy Gábor