SZILÁRD/FOLYADÉK HATÁRFELÜLETEK ELMÉLETI LEÍRÁSA, KÍSÉRLETI VIZSGÁLATA ÉS GYAKORLATI SZEREPE

AKADÉMIAI DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Dr. Nagy Gábor a kémiai tudomány kandidátusa

Budapest, 2010

Köszönöm **kedves kollégáim és barátaim,** *Schiller Róbert*, az MTA doktora (MTA KFKI Atomenergia Kutatóintézet) és *Pajkossy Tamás*, az MTA doktora (MTA KK Anyag- és Környezetkémiai Intézet) mindenre kiterjedő segítségét. Munkám során mind szakmailag mind emberileg mindig számíthattam rájuk.

Köszönettel tartozom az MTA KFKI Atomenergia Kutatóintézet **igazgatójának**, *Gadó Jánosnak*, az MTA doktorának, valamint az intézet munkatársainak és dolgozóinak a baráti légkörért és a sok segítségért.

Kutatásaim során egy-egy kérdésre választ keresve **nagyszerű kollégákkal**: *Jordi Marti* (Katalán Műszaki Egyetem), *Guy Denuault* (Southamptoni Egyetem), *Thomas Wandlowski* (Forschunszentrum Jülich) és *Kerner Zsolt* (MTA KFKI AEKI) dolgozhattam együtt hosszabb-rövidebb ideig. Segítségük nélkül az értekezés témakörében megjelent közlemények nem készülhettek volna el. Köszönet mindannyiuknak.

Az értekezésben összefoglalt eredmények nem születhettek volna meg az Európai Unió 5. és 6. Keretprogramja, Országos Tudományos Kutatási Alap, a Tudományos és Technológiai Alapítvány, a Paksi Atomerőmű Zrt., az Országos Atomenergia Hivatal, a Royal Society of Chemistry, az Alexander von Humboldt Alapítvány és a Bolyai János Kutatói Ösztöndíj támogatása nélkül.

Köszönöm drága feleségem, *Hermann Berta* és gyermekeim, *Eszter* és Ágoston mindennapos áldozatvállalását, megértő türelmét és állandó biztatását, valamint édesanyám, *Nagy Jánosné* állandó aggódását.

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS	6
2. A HATÁRFELÜLETEK MIKROSZKÓPIKUS TULAJDONSÁGAI	8
2.1. A HATÁRFELÜLET TULAJDONSÁGAI MD SZIMULÁCIÓKBÓL	
[F1,F2,F3,F4,F7,F18,F20,F23,F29]	8
2.1.1. A határfelületi víz tulajdonságainak molekuladinamikai szimulációjával	
kapcsolatos szakirodalom áttekintése	8
2.1.2. Vizsgálati módszerek	9
2.1.3. Nem tökéletes Pt(100) felületnél lévő határfelületi víz [F3,F4,F7]	11
2.1.4 A C(0001) felületnél lévő határfelületi víz [F18,F20,F23]	17
2.1.5. Alagúteffektus a Pt(100) és C(0001) felületnél lévő határfelületi vízen keresztül	
[F1,F20,F44]	25
2.1.6. Összefoglalás	27
2.2. EGYES ADSZORBEÁLT RÉTEGEK SZERKEZETÉNEK VIZSGÁLATA	
PÁSZTÁZÓ ALAGÚTMIKROSZKÓPIÁVAL [F12.F13.F14.F16.F19.F32]	29
2.2.1. Egyes adszorbeált rétegek szerkezetével kapcsolatos szakirodalom áttekintése	29
2.2.2. Vizsgálati módszerek	30
2.2.3 Az Au(111) H ₂ SO ₄ + Cu ²⁺ + Cl ⁻ elektrokémiai rendszer határfelületi szerkezete	31
$2.2.4$ Az Au(111) felületen lévő Cu-SQ $_{4}^{2-}$ előleválási réteg átalakulásának kinetikája Cu	
Cl ⁻ előleválási rétegre [F32]	. 36
2.2.5. Összefoglalás	38
2.3 INHOMOGÉN FELÜLETRE TÖRTÉNŐ DIFFÚZIÓVEZÉRELT FÉMLEVÁLÁS	
KINETIKÁJA (F5 F6)	39
2 3 1 A diffúzióvezérelt fémleválási folyamatok modellezésével kapcsolatos	
szakirodalom áttekintése	39
2 3 2 Vizsgálati módszer	40
2.3.2. Vilsgatati medszer megalási folyamatok szimulációja	41
2.3.4. Összefoglalás	45
2.4 ATOMREAKTOROK SZERKEZETI ANYAGAINAK KORRÓZIÓS	
TULAIDONSÁGAI [F8 F10 F11 F15 F17 F26 F27 F31]	46
2 4 1 Az atomreaktorok szerkezeti anyagainak korrózióiával kancsolatos szakirodalom	10
áttekintése	46
2 4 2 Vizsgálati módszerek	50
2.4.2. VIIISgatati modszerek internetes korróziója [F8 F10 F11 F15 F17 F26]	50 51
2.4.5 A Zr-1%Nh ötvözet lokális korróziója	57
2.4.5 Az atomreaktorokhan használatos rozsdamentes acélok egyenletes korróziója	
[F27 F31]	68
246 Összefoglalás	
3 A HATÁRFEI ÜLETEKKEL KAPCSOLATOS GYAKORI ATI PROBLÉMÁK 7	
3.1 HASADVÁNYTERMÉKEK ÉS URÁN AKKUMUL ÁCIÓLA ATOMREAKTOROK	0
SZERKEZETI ANYAGAIN [E21 E30]	76
3 1 1 Az akkumulációs folyamatokkal kancsolatos szakirodalom áttekintése	70
3.1.2 Vizsaálati módszerek	70
3.1.2. Vizsgalati mouszerek	
anyagaira történő akkumuláció [F21_F30]	70
anyagana witcho akkumulacio [121, 130]	۶۱ ۵٦
3.2 KORRÓZIÓTERMÉKEK PRIMER KÖRLTRANSZPORTIA (E0)	07 &&
3.2.1 Δ korróziós termék transznortjával kancsolatos szakirodalom áttakintása	
3.2.1. A Konozios ternek transzporgavai kapcsolatos szakilotatom attexintese	00
J.2.2. VIZSZAIAU HIOUSZCIEK	

3.2.3. Korróziós termékek transzportja a Paksi Atomerőmű primer körében [F9]	91	1
3.2.4. Összefoglalás	96	5
3.3. AZ ATOMREAKTOROK PRIMER KÖRI VISZONYAI KÖZÖTT HASZNÁLI	HATÓ	
REFERENCIAELEKTRÓDOK [F22,F24,F25]	97	7
3.3.1. A magas hőmérsékleten használatos referenciaelektródokkal kapcsolatos		
szakirodalom áttekintése	97	7
3.3.2. Vizsgálati módszerek	100)
3.3.3. Néhány magas hőmérsékleten is használható referenciaelektród tesztelése		
[F22,F24, F25]	100)
3.3.4. Összefoglalás	104	1
4. KUTATÁSAIM ÖSSZEFOGLALÁSA	106	
5. PUBLIKÁCIÓS LISTA	110	
5.1. Az értekezésben felhasznált publikációk	110)
5.2. Egyéb publikációk	112	2
5.2.1. Folyóirat publikációk	112	2
5.2.2. Különszám-szerkesztés	112	2
5.2.3. Szabadalmak	113	3
5.2.4. Konferencia kiadványok	113	3
5.2.5. További publikációk	115	5
5.2.6. Konferencia előadások	116	5
6. IRODALOMJEGYZÉK	121	

RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE

rövidítés	angol név	magyarázat
08H18N10T		titánnal stabilizált ausztenites acél, a
		VVER reaktorok egyik szerkezeti
		anyaga
AISI	American Iron and Steel Institute	
BWR	boiling water reactor	forralóvizes reaktor
CA	chronoamperometry	kronoamperometria
CANDU		kanadai gyártmányú, deutériumos
		vízzel moderált atomreaktor
CRUD	Chalk River Unidentified Deposit	primerköri szilárd korróziós
		termékek
CTRW	continous time random walk	folytonos idő-eloszlású bolyongás
CV		ciklikus voltammetria
DTS	distance tunnelling spectroscopy	alagútáram-távolság spektroszkópia
EC-STM	electrochemical scanning tunnelling	elektrokémiai STM
EPBRE	externally pressure balanced	külső nyomáskiegyenlített
	reference electrode	referenciaelektród
EIS		elektrokémiai impedancia
		spektroszkópia
EN	electrochemical noise	elektrokémiai zaj mérése
HOPG	highly oriented pyrolitic graphite	orientált pirolitikus grafit
MD		molekuladinamikai (molekuláris
		dinamikai) szimuláció
NH		a hidrogénhíd-kötések száma
NRA	nuclear reacton analysis	magreakciós analízis
OCP	open circuit potential	nyugalmi potenciál
РМ		pihentető medence
PWR	pressurized water reactor	nyomottvizes atomreaktor
RBS	Rutherford backscattering	Rutherford visszaszórás
<i>R/S</i> módszer	Range/Scatter	az adatok véletlenszerűségét
		vizsgáló módszer
RW	random walk	részecske bolyongásos szimuláció
SCE	saturated calomel electrode	telített kalomel elektród
SEM	scanning electron microscope	pásztázó elektronmikroszkóp
SHE	standard hydrogen electrode	standard hidrogénelektród
STM	scanning tunnelling microscope	pásztázó alagútmikroszkóp
STS	scanning tunnelling spectroscopy	pásztázó alagútspektroszkópia
TLJP	thermal liquid junction potential	hőmérsékletkülönbség miatt
		létrejövő potenciálesés
UPD	underpotential deposition	előleválás
VVER	Vodaa Vodiannee Energititscherski	szovjet típusú nyomottvizes
	Reactor	atomreaktor
YSZ	Yttrium stabilised zirconia	ittriummal stabilizált cirkónium-
		dioxid

1. BEVEZETÉS

Az egymással érintkező szilárd anyagok és folyadékok közötti határfelületek közül különös fontosságúak azok, amelyek fémek, oxidjaik és a víz, illetve az elektrolitoldatok között képződnek. Az itt lejátszódó folyamatok megértése nem lehetséges a határréteg - az ún. elektrokémiai kettősréteg - szerkezetének és elektromos tulajdonságainak ismerete nélkül. Mivel a kettősréteg vastagsága a nanométeres tartományba esik, szerkezetét is az atomi méretekben kell feltérképeznünk az ott bekövetkező jelenségek megértéséhez. Az értekezésemben erre vonatkozó kísérleti, elméleti és numerikus módszereket alkalmazó vizsgálatokról és azok eredményeiről írok. Ezen kutatások nehézsége abból adódott, hogy (a) szilárd/folyadék határfelületek *in situ* vizsgálatára alkalmazható *kísérleti* módszerek száma és teljesítménye korlátozott (a nagyvákuumban működő felületfizikai módszerek általában ilyen esetekben nem alkalmazhatók); (b) a kettősréteg szerkezetét egyszerű *analitikus elméletekkel* nem lehet megfelelően jellemezni; (c) az alkalmas *numerikus módszerek* pedig jelentős számítástechnikai kapacitást igényelnek, még az éppen elfogadható pontosságú közelítések esetén is.

Munkámban az alap- és alkalmazott kutatás szinte szétválaszthatatlanul összekapcsolódik: alapvető anyagtudományi, az atomenergetikában fontos ipari-gyakorlati és tudományosmódszertani problémákra kerestem megoldást. Ez tükröződik kutatási eredményeimben is, melyeket nemzetközi folyóiratokban vagy kutatási jelentésekben közöltem a munka jellegétől függően. Munkám célja minden esetben egy-egy konkrét határfelület tulajdonságainak megismerésére, az ott lejátszódó folyamatok felderítésére irányult, de az eredmények összehasonlítása alapján általános érvényű következtetések levonása is lehetségessé vált. Kutatásaimat öt csoportba sorolom: (i) A folyadék határfelületi tartomány tulajdonságai közül elsősorban a határfelületi víz atomi szerkezetének elméleti és kísérleti meghatározásával foglalkoztam. (ii) Új fázis megjelenése- adszorpció, előleválás, fémleválás révén - alapvetően megváltoztatja a határfelület jellemzőit, amit néhány, a gyakorlat számára is fontos esetben vizsgáltam kísérleti és elméleti módszerekkel. (iii) A szilárd határfelületi tartomány tulajdonságai közül a felületi oxidrétegek sajátságait tanulmányoztam elektrokémiai és Alapkutatás jellegű munkáim felületanalitikai módszerekkel. (iv) során szerzett tapasztalataimat felhasználtam az atomenergetikában felmerülő, a szilárd/folvadék határfelületekkel kapcsolatos korróziós és adszorpciós problémák modellezéséhez is. (v) A kitűzött célok megvalósításához szükség volt a határfelületek tulajdonságainak méréstechnikájában végzett módszerfejlesztésekre is. A feladatokat - lehetőség szerint igyekeztem fogalmilag és módszertanilag is egymáshoz közelíteni, összekapcsolni, megteremteni az alap és az alkalmazott kutatás egységét. Ez a célkitűzés jelenik meg téziseimben is.

A jelenségeket általában mind az elmélet, mind a kísérlet oldaláról igyekeztem megközelíteni, hagyományos és modern módszerek kombinált alkalmazásával. Elméleti munkáimban anyagmérlegeken alapuló modellszámításokat, valamint részecske-bolyongásos és molekuladinamikai szimulációkat végeztem. A kísérleti feladatokhoz a mára már hagyományosnak tekinthető elektrokémiai módszereket alkalmaztam, kiterjesztve nagy nyomású és magas hőmérsékletű viszonyokra is. A határfelületek lokális viszonyainak megismerésére elektrokémiai pásztázó alagútmikroszkópot használtam.

A doktori értekezésben összefoglalt munkám mind alapkutatás jellegű, mind gyakorlati feladatokhoz köthető. Eredményeim tehát közvetve, vagy közvetlenül felhasználhatók voltak a Paksi Atomerőműben felmerült néhány probléma megoldásában. Ez tükröződik a

tézispontokban is, melyek egy része alapkutatási, másik része alkalmazott kutatási eredményeimet foglalja össze. A kísérleti munkámban szerzett tapasztalataim módszerfejlesztési feladatok végrehajtásában is a segítségemre voltak.

Mivel a doktori értekezésemben összefoglalt kutatás viszonylag tág területet ölel fel, külön fejezetekben tárgyalom az egymással szorosan összefüggő eredményeket. Minden fejezet elején röviden összefoglalom az adott témához tartozó szakirodalmi ismereteket, elsősorban célkitűzéseim fényében. Ezután tömören ismertetem a vizsgálati módszereket és a legfontosabb eredményeimet, hivatkozva a témához tartozó közleményeimre, melyeket CD-n mellékelek. Terjedelmi okok miatt csak azon eredményeimet fejtem ki részletesebben, melyek olyan újak, hogy még nem közöltem őket szakfolyóiratokban.

2. A HATÁRFELÜLETEK MIKROSZKÓPIKUS TULAJDONSÁGAI

Munkám célja minden esetben egy-egy konkrét határfelület tulajdonságainak megismerésére, az ott lejátszódó folyamatok felderítésére irányult, de az eredmények összehasonlítása alapján általános érvényű következtetések levonása is lehetségessé vált. A folyadék határfelületi tartomány tulajdonságai közül elsősorban a határfelületi víz szerkezetének meghatározásával foglalkoztam. A szilárd határfelületi tartomány tulajdonságai közül a felületi oxidrétegek sajátságai voltak számomra fontosak, főként a mindennapi életben felmerülő problémák miatt. Új fázis megjelenése– adszorpció, előleválás, fémleválás révén – alapvetően megváltoztatja a határfelület jellemzőit, amit néhány, a gyakorlat számára is fontos esetben vizsgáltam.

2.1. A HATÁRFELÜLET TULAJDONSÁGAI MD SZIMULÁCIÓKBÓL [F1,F2,F3,F4,F7,F18,F20,F23,F29]

Az elektrokémiai kettősréteg* egyik részéről, a folyadék határfelületi tartomány tulajdonságairól egészen a legutóbbi évtizedekig csak makroszkopikus elméletekkel értelmezett ismereteink voltak. Az elmúlt 20 évben – részben az én munkásságomnak is köszönhetően – mikroszkopikus, atomi szintű vizsgálatok, leírási módok eredményeként világossá vált, hogy a határrétegben a folyadék (víz, elektrolitoldat) szerkezete (és emiatt a fizikai-kémiai tulajdonságai) nagymértékben különbözik a tömbfázis jellemzőitől. Kutatásaim során én elsősorban a vízmolekulák dinamikájának, orientációjának, illetve a határfelületi víz szerkezetét jellemző elektromos tulajdonságok megértésére, leírására összpontosítottam.

2.1.1. A határfelületi víz tulajdonságainak molekuladinamikai szimulációjával kapcsolatos szakirodalom áttekintése

A tökéletes egykristály-felületeknél lévő határfelületi víz tulajdonságairól már részletes tudásanyag gyűlt össze a szakirodalomban. [1,2,3,4,5,6,7,8,9,10]. A kutatások kiterjedtek a felületi töltés hatásának vizsgálatára [11,12], amellyel én is foglalkoztam korábbi munkáimban [F38,F40,F41]. Az ionok [13,14,15,16,17] és szerves molekulák szerepét is tanulmányozták [18]. Napvilágot láttak az első elektrontranszferrel kapcsolatos szimulációk is [19,20]. Sokkal kisebb figyelem fordult eddig a nem tökéletes felületeknél lévő víz szerkezetének vizsgálata felé, pedig jól ismert, hogy a felületi hibahelyek milyen jelentős szerepet játszanak a határfelületi folyamatokban [21,22]. Siepmann és Sprik [23] érintette a kérdéskört, amikor a pásztázó alagútmikroszkópiában használt tűk hegye körül kialakuló vízréteg szerkezetét vizsgálta.

A kettősréteg elektromos tulajdonságait is többen modellezték számítógépes szimulációkkal. Aloisi és mtsai. [11] meghatározták az elektrosztatikus potenciálprofilt egy szerkezet nélküli elektromosan töltött modellfelületre merőlegesen a határfelületi vízrétegben, amely oszcillációkat mutat. Spohr [5] mintegy 1,1 V nagyságú dipólus potenciált számított ki MD szimulációk eredményeiből realisztikus Pt(100) felületet mellett. Hasonló eredményre jutottak Foster és munkatársai is [4]. Korábbi szimulációs munkáim során meghatároztam a felületen lévő elektromos töltés hatását az elektrosztatikus potenciálra [F38,F40] és arra az eredményre jutottam, hogy ez erősen oszcillál a víz határfelületi tartományában, míg a tömbfázisban lineárisan változik a felülettől mért távolsággal, ahogy az egy homogén dielektrikum esetében

^{*} A kifejezést tágabb értelemben használom: a határfelületi folyadékfázis lehet tiszta víz is.

elvárható. Philpott és Glosli [12] rámutattak, hogy a magasabb rendű elektromos momentumok is jelentősen hozzájárulnak a felületi potenciálesés nagyságához.

A határfelületi víz szerkezetét alapvetően határozzák meg a molekulák közötti hidrogénhídkötések. Rossky és mtsai. [24] kimutatták, hogy a hidrogénhíd-kötések száma mintegy 25%kal csökken egy modell hidrofób felület közelében. Hasonló eredményekre jutott Spohr [5] is a hidrofil Pt(100) és víz közötti határfelület vizsgálata során. Saját korábbi munkáimban én is ezt a csökkenő tendenciáját figyeltem meg [F38,F40].

A hidrofób felületeknél, illetve a nanopórusokban lévő határfelületi víz tulajdonságait is többen tanulmányozták [24,25,26,27,28]. A szén nanocsövekben lévő víz szerkezetével kapcsolatban is számos publikáció született az elmúlt években [29,30,31,32]. Az eredmények arra utalnak, hogy a fal hatása csak az első két vízrétegre terjed ki a hidrofób felületek esetében is, hasonló módon a hidrofil felületeknél tapasztaltakhoz. A határfelületi víz dielektromos tulajdonságairól azonban sokkal kevesebbet tudunk [33], holott ismeretük nagyon fontos lehet egyes elektrokémiai problémák megértéséhez.

A szimulációk alapján megállapított vízszerkezet kísérleti igazolása nehéz feladat. Csak kevés olyan módszer áll rendelkezésünkre, melyekkel lehetőség nyílik a víz szerkezetének felderítésére. Ezek egyike a pásztázó alagútmikroszkóp (STM), melynek – amint azt korábbi munkáimban megmutattam [F44] – az ún. alagútáram-távolság spektroszkópiai (DTS) üzemmódja alkalmas arra, hogy információt nyerjünk a határfelületi víz szerkezetéről a szilárd fázis felületére merőleges irányban. A módszer segítségével korábban elsősorban fémek és elektrolit oldatok közötti kettősréteget tanulmányozták. Eredményeim hatására az elmúlt években más kutatók is vizsgálták a fémek és víz közötti határfelület szerkezetét DTS mérésekkel. A szakirodalomban fellelhető mérései eredményekről a 3.1. fejezetben számolok be.

A határfelületen keresztül történő alagutazás^{*} leírására javasolt modellek közül az első Sass és Gimzewski [34] nevéhez fűződik, akik azt valószínűsítették, hogy az alagúteffektus során hidratált elektronok keletkezhetnek, és az elektron áthaladása a vízrétegen át rezonancia állapotokon keresztül történik. Ez utóbbi mechanizmust Halbritter és mtsai. tárgyalták részleteiben [35] más lehetséges mechanizmusok felvázolása mellett [36,37]. Lindsay és mtsai. [38] szerint a rezonancia állapotok a határfelületi vízmolekulák lokalizált elektronállapotai. A fenti modellek az alagúteffektus egy dimenziós leírásán alapulnak. Nitzan és mtsai. azonban szimulációk sorozatával megmutatták [39,40,41], hogy az alagutazás leírásakor nagyon fontos figyelembe venni, hogy a folyadékfázis szerkezete három dimenziós. Hasonló leírási módot alkalmazott Schmickler [42], aki a szilárd fázis elektromos tulajdonságait is figyelembe vette az ún. jellium modell segítségével. Ezekben a munkákban a szilárd felületet a szerzők szerkezet nélküli falként írták le; a folyadékfázis két ilyen fal közé zártan helyezkedett el. Nitzan és mtsai. újabb szimulációikban már egy STM tű alakú fém és egy síkfelület közötti vízrétegeken keresztül történő alagutazást is modellezték [43].

2.1.2. Vizsgálati módszerek

Molekuladinamikai vagy más néven molekuláris dinamikai (MD) szimulációkat már több évtizede használnak kondenzált fázisok különböző tulajdonságainak modellezésére. A módszer részletes leírása megtalálható például Allen és Tildesley könyvében [44]. A

^{*} Az elektron alagúteffektussal történő áthaladására az "alagutazás" szót használom.

szimulálandó rendszert atomokból vagy molekulákból építjük fel, és ismertnek tételezzük fel a köztük lévő kölcsönhatásokat, párpotenciálok vagy háromtest-kölcsönhatások formájában. A szimulációk során, a potenciálfüggvény alapján a rendszer összes részecskéjére (atomjaira vagy molekuláira) kiszámítjuk a rájuk ható erőt és a részecskék gyorsulását a Newtonegyenlet alapján, majd megoldjuk a mozgásegyenleteket egy kis Δt nagyságú (1-10 fs nagyságrendű) időlépésre, és a részecskéket elmozdítjuk. Így kapjuk a rendszer Δt idővel későbbi állapotát. A részecskék 3N helykoordinátája által kifeszített q^N fázistérből statisztikus módon mintát veszünk, és a mintán való átlagolással közvetlenül meghatározhatjuk a vizsgált rendszer termodinamika tulajdonságait és szerkezetét. A dinamikai (pl. relaxációs idők, infravörös spektrum) és elektrosztatikus (pl. egy dimenziós potenciálprofil) tulajdonságokat, valamint a hidrogénhidak számát is kiszámíthatjuk viszonylag egyszerű analitikus összefüggések és kritériumok alapján. A lokális elektrosztatikus potenciál és az alagútáram távolságfüggésének meghatározásához azonban numerikus számításokra van szükség.

A szimulációk részletei – párpotenciálok, méretek, részecskeszámok, stb. – a munkámhoz kapcsolódó közleményeinkben [F2,F3,F18,F20] megtalálhatók. Minden esetben kanonikus (állandó N részecske szám, V térfogat és T hőmérséklet mellett) sokaságot tanulmányoztunk. A rendszer két fém falból és a közöttük lévő vízrétegből állt, melyet a felületekkel párhuzamos *xy*-irányokban periodikusnak tételeztünk fel. A részecskéket szimulációs dobozban mozgatjuk, melynek belsejében a víz sűrűsége az adott hőmérséklethez tartozó tömbfázisbeli sűrűségnek felelt meg. A rendszer termikus egyensúlyának beállta (~75 ps) után általában 50 ps egyensúlyi időtartamot analizáltunk.

A lokális elektrosztatikus tulajdonságok meghatározásához szükség van a három dimenziós Poisson-egyenlet,

$$\nabla^2 \chi = -\varepsilon_0 \rho \tag{2.1.2.1}$$

megoldására, amely általában csak numerikus úton lehetséges. Az egyenletben χ az elektrosztatikus potenciál^{*}, ε_0 a vákuum permittivitása és ρ a töltéssűrűség. A differenciálegyenletből χ térbeli eloszlása iteratív úton kiszámítható az ún. véges differencia módszerrel, mivel a sűrűség térbeli eloszlása ismert a szimulációkból. A számítás részletei a [F4] munkámban találhatók.

A víz szerkezete meghatározza a rajta keresztül alagúteffektussal átlépő elektron áthaladásának valószínűségét, ami kiszámítható a szimulációkból nyert vízkonfigurációkból, majd átlagolás után összehasonlítható a pásztázó alagútmikroszkóppal nyert mérések eredményeivel.

A pásztázó alagútmikroszkóp (scanning tunneling microscope – STM) az elektron hullámtermészetéből adódó ún. alagúteffektuson alapul. Ennek lényege, hogy két, egymáshoz nagyon közel lévő, de nem érintkező vezető közötti szigetelő rétegen keresztül is végbemehet elektronátadás, azaz elektromos áram folyhat a két vezető anyag között. Az elektromos áram nagyságát a Schrödinger-egyenlet megoldása adja meg, amely vákuumban az alábbi közelítéssel írható le:

^{*} Az elektrosztatikus potenciált a χ szimbólummal jelölöm, mivel a szokásos ϕ szimbólumot az alagúteffektussal áthaladó elektronra ható potenciálgát jelölésére használom. Egyúttal kifejezésre juttatom, hogy a teljes elektrosztatikus potenciál esése ebben az esetben a felületi potenciált adja meg.

 $i_T \propto \rho_m \rho_T \exp(-\sqrt{\kappa \cdot \phi_t} \cdot \Delta s).$ (2.1.2.2)

Az i_T alagútáram arányos a két vezető felület ρ_m és ρ_T elektronsűrűségével és exponenciálisan függ a köztük lévő ϕ_t téglalap alakú potenciálgát magasságának négyzetgyökétől, valamint a felületek közötti Δs távolságtól. A κ arányossági tényező értéke kb. 1 V⁻¹Å⁻². Amennyiben az egyik vezető ρ_T elektronsűrűséggel hegyes tű alakú, akkor csak a másik vezetőnek, a mérendő mintának a tű hegyéhez legközelebb eső részét "látjuk", azaz az alagútáram nagysága csak a tű alatti terület ρ_m elektronszerkezetétől és elektromos tulajdonságaitól függ. A tűvel pásztázva a felület felett, letapogathatjuk a minta elektronszerkezetét akár atomi felbontásban is. Amennyiben a minta és a tű között szigetelőanyag van, ϕ függ a közeg tulajdonságaitól és emiatt a fém felülettől mért távolságtól: $\phi=\phi(\Delta s)$. Megmérve a felület egy pontja fölött az alagútáram távolságfüggését (DTS), az i_T vs. Δs görbe alakjából következtetni lehet a $\phi(\Delta s)$ függvényre, és ebből a minta és a tű közötti folyadék határfelületi tartomány szerkezetére, melyre kidolgoztunk egy iteratív eljárást, amely a Schrödinger-egyenlet analitikus megoldásán alapszik az aktuális potenciálgátat kis téglalap alakú potenciálgátak sorozatával közelítve [F1].

Az eljárás jelentős egyszerűsítése a problémának, de még megfelelően visszaadja a rendszer jellegzetességeit. Az alagutazó elektron által "érzett" potenciálgát nagyságát úgy határoztuk meg, hogy a folyadékfázis egyes pontjaiban kiszámítottuk, hogy mekkora lenne az elektron energiája, azaz a pontszerűnek tekintett elektront egy adott pozícióba helyezve összegeztük az elektron és a körülötte lévő vízmolekulák kölcsönhatását egy alkalmas – Barnett és mtsai. [45] által kifejlesztett – elektron-víz "pszeudo-potenciált" használva. A háromdimenziós potenciális energia felületből egy dimenziós potenciálgát profilok származtathatók, majd ezek ismeretében meghatározható az alagutazás valószínűségének távolságfüggése egy dimenziós közelítésben a Schrödinger-egyenlet numerikus megoldásával [46]. A DTS mérések eredményeiből hasonló módon határozható meg az alagúteffektusban résztvevő elektron által érzett potenciálgát [F1].

2.1.3. Nem tökéletes Pt(100) felületnél lévő határfelületi víz [F3,F4,F7]

A tökéletes egykristály-felületeknél lévő víz szerkezetéről és azzal kapcsolatos tulajdonságairól már viszonylag sok információ gyűlt össze, többek között molekuladinamikai szimulációk révén is, melyek között korábbi munkáink [F38,F40,F41] is szerepelnek. A nem tökéletes egykristály felületeknél lévő kettősréteg tulajdonságait azonban szinte egyáltalán nem ismerjük. Kutatómunkám célja tehát az volt, hogy MD szimulációk segítségével meghatározzam a hibahelyeket is tartalmazó Pt(100) felület és víz határfelületének jellemzőit. Négyféle hibahelyet választottunk a vizsgálatok tárgyául: (i) ponthibát, (ii) atomi lépcsőt, (iii) könyököt, és (iv) téglalap alakú teraszt. Mindegyik hibahely fajtához a platina atomok két síkja rendelhető hozzá. Minden esetben a felső atomsor folytonossága szakad meg, és az alsó atomsoron folytatódik a felület.

2.1.3.1. A határfelületi víz szerkezete [F3]

A szimulációk eredményei alapján elmondható, hogy a víz határfelületi tartománya a Pt(100) felületen lévő hibahelyek közelében – hasonlóan a tökéletes felületnél észleltekhez – két

rétegből áll. A Pt-falhoz közelebbi, adszorbeált rétegben a vízmolekulák specifikusan kötődnek a felülethez és elkülönülnek a vizes fázistól, míg a második vízréteg már nem teljesen válik el a tömbfázistól. Az adszorbeált rétegben lévő vízmolekulák négyzetes elrendeződése is megmarad, melyet a négyzetes elrendeződésű Pt(100) felület irányítóhatása okoz. Az adszorbeálódott vízmolekulák egy-egy platina atom fölött helyezkednek el.

A ponthibában mindig található vízmolekula, ami azonban csak a közvetlen környezetében lévő víz szerkezetét befolyásolja számottevően, a négyzetes vízszerkezet kis mértékben torzul. Két vízmolekula közelebb kerül a hibahelyhez, és a szomszédos vízmolekulák mozgékonysága megnő, azaz könnyebben hagyják el az adszorbeált vízréteget, ami az egész vízszerkezet megbomlásához vezet. A lépcső közelében lévő víz a lépcsőt alkotó mindkét sík felett két-két rétegből áll, azaz a lépcső teteje fölött lévő második vízréteg a lépcső éle fölött már a tömbfázisú vízzel érintkezik. A lépcső élénél lévő vízmolekulák is egy-egy platina atomhoz kötődnek. Ehhez nagyon hasonló a könyökök környékén lévő víz szerkezete; magukban a könyökökben azonban soha nem található vízmolekula. Környezetükben viszont mindig két vízmolekula található, melyek az alsó sík egy-egy platina atomjához kötődnek. A teraszoknál elhelyezkedő víz is megtartja a négyzetes elrendeződést, szerkezete a sarokatomok körül sem változik, melyek emiatt nyitottak a (011) irányból.

Az adszorbeált vízmolekulák orientációját analizálva megállapítható, hogy a felületi hibahelyek jelenléte miatt létrejöhetnek olyan konfigurációk, amelyek a tökéletesen sík Pt(100) felület esetében nem jelentkeznek.



2.1.3.1.1. ábra: A legfontosabb vízorientációk: (a) és (b) tökéletesen sík Pt(100) felület fölött, (c) ponthibában, (d) lépcső élénél (a – bal oldali ábra). A legfontosabb vízkonfigurációk: (e) (f) (g) lépcső élénél és (h) könyök hibahelynél (b – jobb oldali ábra).

Amint azt a 2.1.3.1.1a ábra (a) és (b) része szemlélteti, a Pt(100) síkon alapvetően kétféle vízorientáció figyelhető meg: a vízmolekulák egy részénél az oxigén kissé közelebb van a felülethez, mint a két hidrogén (a), míg a másik részük esetében az egyik OH kötés elfelé

mutat a felülettől, míg a másik OH kötés párhuzamosan áll (b). A hibahelyben lévő vízmolekula mindkét hidrogénje kifelé mutat (c). A lépcsők élénél lévő víz nagy része az (a) és (b) orientáció szerint helyezkedik el, de léteznek olyan molekulák is, amelyek a (d) orientációt veszik fel, azaz az egyik hidrogén a felület felé fordul. A teraszok sarkánál lévő vízmolekulák orientációi közül a (b) a legvalószínűbb, de megtalálható a (c) elrendeződés is.

Megvizsgálva a lépcsők éleinél lévő vízmolekulák konfigurációját, alapvetően háromféle elrendeződés jöhet létre, amit a 2.1.3.1.1b ábra szemléltet. Az (a) konfiguráció esetében mindkét vízmolekula egy-egy hidrogénje a felülettől elfelé mutat és az alsó lapon lévő molekula hidrogénje szerepel donorként a köztük létrejövő hidrogénhíd-kötésben. A (b) konfigurációban fordított a helyzet. A felső vízmolekula egyik hidrogénje a felület felé mutat donorként szolgálva a hidrogénhíd-kötéshez, míg a másik molekula mindkét hidrogénje kissé elfelé irányul a felülettől. A (c) konfiguráció esetében a vízmolekula majdnem merőlegesen áll a felülethez képeset. A könyök hibahelyek körül minden esetben csak egy fajta konfiguráció figyelhető meg. A 2.1.3.1.1b ábra (d) szemlélteti, hogy könyök maga üres és négy vízmolekula veszi körül, melyek jól meghatározott elrendeződést vesznek fel.

Az eredmények alapján megállapítható, hogy a Pt(111) felületen lévő hibahelyek környékén megváltozik az adszorbeált vízréteg szerkezete. A négyzetes elrendezésben lévő molekulák egy része mozgékonyabbá válik, és így könnyebben elhagyhatja az adszorbeált réteget. Olyan orientációk és konfigurációk is létrejöhetnek, melyek a tökéletes Pt(100) felületnél nem találhatók meg.

2.1.3.2. A határfelületi víz elektrosztatikus tulajdonságai [F4]

Egy elektrokémiai rendszer reaktivitása nagymértékben függ a határfelület elektrosztatikus tulajdonságitól, elsősorban a határfelületen fellépő elektromos potenciál nagyságától és változásaitól. A határfelületi víz szerkezete a χ elektrosztatikus potenciál nagyságát és eloszlását határozza meg. Felmerül a kérdés, hogy a felületi hibahelyek miatti változások a víz szerkezetében miként módosítják a felületi potenciál nagyságát és eloszlását. χ kiszámítása a három dimenziós Poisson-egyenlet megoldásával lehetséges. A potenciál vonatkoztatási pontja a fémfelület: itt $\chi = 0$.

A teljes elektrosztatikus potenciálkülönbség a fém és a folyadék tömbfázisa között gyakorlatilag nem függ a hibahelyek jelenlététől. Minden szimuláció $\Delta \chi = 0.86 \pm 0.1$ V eredményt adott. A potenciál azonban lokálisan nagymértékben változik a hibahelyek környékén, ami a víz lokális szerkezetében bekövetkező változásokra vezethető vissza.



2.1.3.2.1. ábra: A felületi potenciál kétdimenziós térképei ponthiba környékén (a – bal oldali ábra) és könyök hibahely közelében (b – jobb oldali ábra). A világos színárnyalatok jelzik a pozitív potenciálértékeket, míg a sötét színárnyalatok a negatív potenciálokat.

A sík Pt(100) felület fölött a potenciál-eloszlás tükrözi a víz négyzetes elrendeződését. Nagy pozitív és negatív potenciálú helyek váltakoznak periodikusan annak megfelelően, hogy az adott térrész közelében több hidrogén vagy oxigén található. A felületi ponthibában a potenciál nagy negatív értékeket vesz fel (2.1.3.2.1a ábra), a hiba környezetében azonban megmarad a periodikus potenciál-eloszlás, amint azt a felülettel párhuzamos metszet is mutatja. Mivel az adszorbeált vízrétegből ebben az esetben több vízmolekula is hiányzik, az üres adszorpciós helyeken a potenciál értéke közel nulla. A felületre merőleges metszetből jól látszik, hogy a víz szerkezete miatt a potenciál a 0–1 nm-es tartományban oszcillál, a felülettől távolabb azonban felveszi az átlagértéket.

A felületen lévő könyök hibahelyekben a potenciál közel nulla, hiszen ott nem található vízmolekula (2.1.3.2.1b ábra). Mivel a könyök környezetében a potenciált az aktuális vízkonfiguráció határozza meg, a könyököt nagy negatív és pozitív potenciálú térrészek veszik körül, amint azt a vízszintes metszetek is mutatják. A függőleges metszetet megfigyelve látható, hogy a könyök fölött a potenciál a tömbfázisbeli értékhez közelít.

A potenciál a monoatomos lépcsők közelében a sík felületre jellemző periodikus viselkedést mutat, amint azt a 2.1.3.2.2a ábrán látható vízszintes metszetek is szemléltetik. A potenciál a felület élét alkotó Pt_s atomok környékén is periodikusan változik, míg az él alsó rétegét alkotó Pt_u atomoknál közel nulla. Ezt szemléltetik az ábrán megadott függőleges metszetek is. A Pt_u atomok tehát nyitottak az ion adszorpcióra, míg a Pt_s atomok esetében ez nem valószínű.

A potenciál eloszlására a teraszok környezetében is hasonló oszcillációk jellemzők, amint azt a 2.1.3.2.2b ábra szemlélteti. A sarokatomok körül nagy negatív és pozitív potenciálú helyek váltogatják egymást, a (011) irányban azonban a potenciál a tömbfázisbeli értékhez közelít.

dc_87_10



2.1.3.2.2. ábra: A felületi potenciál kétdimenziós térképei lépcső környékén (a – bal oldali ábra) és terasz közelében (b – jobb oldali ábra). A világos színárnyalatok jelzik a pozitív potenciálértékeket, míg a sötét színárnyalatok a negatív potenciálokat.

2.1.3.3. Hidrogénhíd kötések a határfelületi vízben [F7]

Mivel a felületi hibahelyek jelenléte változásokat okozott a határfelületi víz szerkezetében, feltehető, hogy a felülethez közeli vízmolekulák hidrogénhíd-kötéseinek a számát (NH) is befolyásolja a hibahelyek jelenléte. A hidrogénhíd-kötések számának meghatározásához kétféle megközelítést használtunk: (i) a Pálinkás és mtsai. [47] által kidolgozott geometriai definíciót, valamint a Stillinger és Rahman [48] által használt energetikai definíciót. Megjegyzendő, hogy az alkalmazott definíció szerint NH_G mindig kisebb, mint NH_E. Eredményeinket a 2.1.3.3.1. táblázatban foglaltuk össze, a vízmolekulák előfordulására jellemző helyekre megadott átlag értékek formájában.

A víz határfelületi tartományában lévő molekulák – (M) és (A) a 2.1.3.3.1. táblázat jelöléseivel – hidrogénhíd-kötéseinek száma csak kis mértékben csökken a tömbfázisbeli értékekhez képest – összhangban a szakirodalomban közölt eredményekkel. Az adszorbeált rétegben a csökkenés mintegy 15-20%-os, holott a vízmolekulát körülvevő első szomszédok száma kissé nő, ami a vízmolekulák négyzetes elrendeződése miatt van.

Ha a vízmolekula egy pontszerű hibahelyben (P) helyezkedik el, nagyszámú platina atom veszi körül és kicsi a szomszédos vízmolekulák száma. Nem meglepő tehát, hogy a hidrogénhíd-kötések száma is kicsi, mintegy fele az adszorbeált rétegben lévő molekulákhoz (A) rendelhető értéknek. A teraszok sarkánál lévő vízmolekulák (S1) esetében a hidrogénhíd-kötések száma nagyobb, mint a tömbfázisú molekulák esetében (T), amit szintén a víz szerkezete alapján érthetünk meg. Mivel az első szomszédok száma ekkor nagyobb, mint a tömbfázisban, a hidrogénhíd-kötések száma is megnő. Hasonló geometriával írható le a könyök helyek közelében (K) lévő vízmolekulák elrendeződése, így a hidrogénhíd-kötések

Vízmolekula helye	Nvíz	NPt	NH _E	NH _E	NH _G	NH _G
				irodalom		irodalom
Tömbfázis (T)	4,2±0,2	0	3,5±0,2	3,5 [49]	2,7±0,2	2,6[47]
Második réteg (M)	4,4±0,3	1	3,4±0,2	-	2,6±0,2	2,0[5] (63°C)
Adszorbeált réteg (A)	4,4±0,3	14	3,0±0,5	-	2,2±0,4	2,0 [5] (63°C)
Pont hibahely (P)	2,4±0,4	27	1,7±0,4	-	1,1±0,4	-
Sarok hely (S1)	4,9±0,5	8	3,6±0,5	-	2,9±0,2	-
Könyök hely (K)	4,2±0,2	9	3,5±0,5	-	2,5±0,4	-
Sarokhoz az alsó síkon	4,2±0,5	16	2,7±0,3	-	2,0±0,2	-
adszorbeálódott (S2)						
A lépcső éléhez oldalról	4,1±0,8	20	2,5±0,3	-	1,6±0,3	-
adszorbeálódott (L1)						
A lépcső éléhez az alsó	3,2±0,3	17	2,3±0,2	-	1,7±0,4	-
síkon adszorbeálódott (L2)						

száma is viszonylag nagy. Amennyiben a vízmolekula egy sarok atom (S2) vagy egy lépcső közelében van (L2) az alsó atomsíkon, a hidrogénhíd-kötések száma jelentősen csökken. Ugyanez igaz a lépcső oldalánál lévő vízmolekulákra is (L1).

2.1.3.3.1. táblázat: Egy adott helyen lévő vízmolekulát körülvevő első szomszéd molekulák (Nvíz) és platina atomok (NPt) száma (az O-Pt távolság < 0,55 nm), valamint az energetikai (NH_E) és geometria (NH_G) definíció alapján számított hidrogénhíd-kötések száma.



2.1.3.3.1. ábra: A hidrogénhíd-kötések száma a vízmolekulát körülvevő más vízmolekulák (a – bal oldali ábra) és a platina atomok (b – jobb oldali ábra) számának függvényében. A fekete szimbólumok az energetikai definícióból kapott (NH_E), míg a piros szimbólumok a geometriai definícióból kapott (NH_G) értékeket mutatják be.

A hibahelyek szerepét jobban szemléltethetjük, ha ábrázoljuk a hidrogénhíd-kötések számát (NH) a szomszédos vízmolekulák (Nvíz) és a platina atomok (NPt) számának függvényében. Amint az a 2.1.3.3.1a ábrán látható, NH növekszik Nvíz növekedésével, bár van olyan eset (K és S2), amikor ugyanahhoz az Nvíz értékhez a hozzá tartozó NH értékeiben mintegy 30%-os eltérés tapasztalható. A platina atomok számának növekedésével NH értéke először nem változik jelentősen, majd csökkenő tendenciát mutat (2.3.3.1b ábra). Egyértelmű tehát, hogy a hidrogénhidak-számát elsősorban geometriai tényezők határozzák meg. Minél több vízmolekula vesz körül adott vízmolekulát, annál nagyobb lesz NH értéke. A környező platina atomok számának növekedésével pedig általában csökken NH. Természetesen egyéb tényezők is befolyásolják NH aktuális értékét: ide tartozik például a platina irányító hatása, valamint a víz lokális szerkezetében tapasztalható eltérések is.

A platina irányító hatásának – azaz az erős platina-víz kölcsönhatásnak – érdekes következményei lehetnek. Megvizsgálva a vízmolekulákból alkotott párok energiáját, azt tapasztaltam, hogy a lépcsők éleinek környezetében találhatók olyan molekulapárok is, melyeknek pozitív az összenergiájuk. Mivel ez sem a tömbfázisban, sem a sík Pt(100) felület közelében nem fordul elő, egyértelmű, hogy a diszlokáció jelenléte és az erős platina-víz kölcsönhatás hozza létre ezt a stabil, de kedvezőtlen energiájú konfigurációt, melyben a két vízmolekula mindkét hidrogénje a másik molekula oxigénjének irányába mutat. Természetesen, izolált molekulapárok nem fordulhatnak elő ilyen konfigurációban; a felület geometriája, a platina irányító hatása és a hidrogénhíd-kötések kialakulása stabilizálja a pozitív energiájú molekulapárt a folyadékfázisban.

2.1.4 A C(0001) felületnél lévő határfelületi víz [F18,F20,F23]

Mivel a Pt(100) felület a hidrofil felületek modelljének tekinthető, fontosnak tartottam a szimulációkat kiterjeszteni egy hidrofób felület közelében lévő víz tulajdonságainak meghatározására is. Így közvetlenül összehasonlíthatók a kétféle felületnél lévő határfelületi víz tulajdonságai és megállapítható a felület hidrofilicitásának szerepe. Szimulációinkkal a C(0001) víz határfelület tulajdonságait modelleztük, mivel az orientált pirolitikus grafit (highly oriented pyrolitic graphite – HOPG) C(0001) síkja a hidrofób felületek modelljének tekinthető.

2.1.4.1. A víz rétegződése két közeli grafitfelület között [F18]

A szén nanocsövek felfedezésével szinte egy időben merült fel a kérdés, hogy milyen tulajdonságai lehetnek a különböző folyadékoknak a nanocsövek belsejében, hiszen a rendelkezésükre álló térfogat nagyon kicsi, nem alakulhat ki tömbfázis a folyadék belsejében. Hasonló jellegű rendszernek tekinthető a két, egymáshoz közeli szén felület közé, mint csatornába zárt víz is, bár itt a folyadékra ható kényszererők más irányúak, hiszen ebben az esetben a folyadék végtelennek tekinthető a C(0001) felületekkel párhuzamos irányban. Az első kérdés, melyre kutatásainkkal választ kívántunk kapni, hogy miként változik a víz szerkezete, ha szisztematikusan változtatjuk a szénfelületek közötti távolságot. A szimulációkat négy rendszerre végeztük el, melyekben a két felület közötti távolság $\Delta z_{CC} = 0,7$ nm, 0,9 nm, 1,2 nm és 1,5 nm volt. A víz sűrűségét úgy választottuk meg, hogy stabil fázisok alakuljanak ki (a részletekért lásd F18). Ekkor a 0,7 nm-es szeparációhoz tartozó átlagsűrűség $\rho_{\text{átl}}=0,63$ g/cm³. A 0,9 nm-es szeparációhoz két, termodinamikailag stabil fázis is tartozik $\rho_{\text{átl}}=0,14$ g/cm³ és $\rho_{\text{átl}}=0,63$ g/cm³ sűrűségekkel. $\Delta z_{CC}=1,2$ nm esetén $\rho_{\text{átl}}=0,93$ g/cm³. Az 1,5 nm-es szeparáció esetén pedig $\rho_{\text{átl}}=0,75$ g/cm³. Ezekben az esetekben tehát nem várható, hogy a víz belsejében kialakulnak a tömbfázisra jellemző tulajdonságok.

A folyadékfázis szerkezetéről a legátfogóbb információt a víznek a C(0001) felületre merőleges sűrűségprofilja nyújtja. A 2.1.4.1.1. ábrán a vízmolekulák oxigénjeinek sűrűségprofiljai láthatók a négy szimulált rendszerre.



2.1.4.1.1. ábra: A víz oxigénjeinek sűrűségprofiljai a C(0001) felületekre merőlegesen. A két szén felület közötti távolság 0,7 nm (a – bal felső ábra), 0,9 nm (b – jobb felső ábra). 1,2 nm (c – bal alsó ábra) és 1,5 nm (d – jobb alsó ábra)

Ha a két szénfelület között csak 0,7 nm a távolság, a köztük lévő víz mozgékonysága olyan kicsi, hogy inkább szilárd halmazállapotúnak tekinthető, holott az NVT szimulációkban a hőmérsékletet 298 K-en, azaz szobahőmérsékleten tartottuk. A 2.4.1.1a ábrán látható oxigén sűrűségprofil egy felhasadt csúcsot tartalmaz, azaz a víz átmenetet képez a monoréteg és a kettős réteg között. A $\Delta z_{CC} = 0,9$ nm szeparációhoz két termodinamikailag stabil fázis is tartozik. A 2.1.4.1.1b ábra mutatja, hogy a kisebb sűrűségű fázisban (folytonos vonal) a vízmolekulák gáz-szerűen kitöltik a rendelkezésre álló teret (bár a felületek közelében kissé nő a sűrűség), míg a nagyobb sűrűségű fázisban egy-egy vízréteg alakul ki a felületekre

adszorbeálódva (szaggatott vonal). Az 1,2 nm-es szeparációjú csatorna esetében 3 jól elkülönülő vízréteg – két adszorbeálódott és egy középső – alakul ki (2.1.4.1.1c ábra), míg $\Delta z_{CC} = 1,5$ nm távolságnál a középső réteg kissé szétterül, és kettős csúcs jelenik meg a sűrűségprofilon (2.1.4.1.1d ábra). A réteges vízszerkezet kialakulásában két hatás játszik szerepet. A C(0001) síkok korlátozzák a vízmolekulák mozgását a felületekre merőleges irányban, míg a vízmolekulák hidrogénhíd kötések számának (NH) maximalizálására törekednek, amit mutat, hogy NH a felületek szeparációjától függetlenül 3,5 és 3,8 között van, kivéve azt az esetet, amikor a Δz_{CC} =0,9 nm-es csatornában kis sűrűségű víz van. Ekkor a hidrogénhíd-kötések száma 2,6-2,8.

A vízmolekulák orientációját nagymértékben befolyásolja a csatorna vastagsága. A legkisebb 0,7 nm-es szeparáció esetén a molekulák HOH síkja párhuzamos a C(0001) felületekkel. A nagyobb szeparációknál a felületre adszorbeálódott vízrétegekre kétfajta orientáció a jellemző: a molekulák egy résznek dipólus momentuma 50°, illetve 100°-ot zár be a felületi normálissal, azaz egy részükben a HOH sík majdnem párhuzamos a felületekkel, a két hidrogénnel kissé a felület irányába fordulva, míg a többi molekulában az egyik OH-kötés a felülettől elfelé mutat, a másik párhuzamos a felülettel. A csatorna közepében lévő vízmolekuláknak is van preferenciális orientációjuk, az egyik OH-kötés Δz_{CC} =1,2 nm esetén a felületek felé mutat, míg Δz_{CC} =1,5 nm esetén a felülettől elfelé irányul. Ez biztosítja az optimális hidrogénhidas szerkezetet.

2.1.4.2. A C(0001) felületnél lévő határfelületi víz tulajdonságai [F20,F23]

A fentiekben tárgyalt esetekben a szénfalak közötti csatorna olyan szűk volt, hogy nem alakulhatott ki vizes tömbfázis a rendszer belsejében. Várható, hogy a felületi vízrétegek szerkezetében és egyéb tulajdonságaiban is változások történnek, ha a két fal között olyan nagy távolság van, hogy a csatorna közepében a víz a tömbfázishoz hasonló tulajdonságokkal rendelkezik. Amint azt a 2.4.2.1. ábra szemlélteti, a $\Delta z_{CC} = 3,2$ nm esetében már kialakul a tömbfázis a folyadék belsejében, hiszen a víz sűrűsége megfelel a szobahőmérsékletű értéknek.



2.1.4.2.1. ábra: Oxigén és hidrogén sűrűségprofilok és a felületi potenciál profilja a C(0001) felületekre merőlegesen.

A sűrűségprofilok alakja arra enged következtetni, hogy a víz határfelületi tartománya két rétegből áll, hasonlóan a Pt(100) víz határfelülethez. A C(0001) felületnél lévő adszorbeált vízréteg (A) teljesen elkülönül a vizes fázistól, míg a második vízrétegből (M) folytonos az átmenet a tömbfázis (T) felé. A hidrogén és oxigén sűrűségprofilok csúcsainak helye és magassága közötti kis eltérések azt mutatják, hogy az adszorbeált rétegben a vízmolekulák hidrogénjei kissé közelebb vannak a felülethez, mint az oxigének, míg a második vízrétegben a vízmolekulák orientációja olyan, hogy a hidrogének egy része a tömbfázis felé mutat.

A víz orientációs eloszlását pontosabban szemléltetik a molekulákra jellemző vektorok és a felületek normálisa által bezárt szögek. A 4.1.2.2.2. ábrán láthatók a különböző vízrétegekre jellemző szögeloszlások valószínűségei a szögek koszinuszának függvényében.



2.1.4.2.2. *ábra:* Vízmolekulák orientációs eloszlása a felület normálisához képest az adszorbeálódott rétegben (A – fekete vonal) a második vízrétegben (M – piros vonal) és a tömbfázisban (T – zöld vonal). A θ_{μ} szög a vízmolekula dipólusmomentum-vektora és a felületi normális által bezárt szög (a –bal oldali ábra), míg a θ_{OH} szög a vízmolekula egyik OH-vektora és a felületi normális által bezárt szög (b –jobb oldali ábra).

A tömbfázisban (T) az eloszlások egyenletesek, nem található jellegzetes orientáció. Az adszorbeált rétegben lévő (A) vízmolekulák orientációjának eloszlása azonban nem egyenletes. A molekulák nagy valószínűséggel két különböző elrendezést vesznek fel. Az első fajta vízmolekulák mindkét hidrogénjükkel kismértékben a C(0001) felület felé mutatnak, mivel $\theta_{\mu} \approx 100^{\circ}$ és $\theta_{OH} \approx 100^{\circ}$. A másik jellemző orientációban a vízmolekulák egyik OH-kötése a második vízréteg felé mutat, míg a másik OH-kötés kismértékben a felület felé

fordul, mivel $\theta_{\mu} \approx 60^{\circ}$, $\theta_{OH1} \approx 100^{\circ}$ és $\theta_{OH2} \approx 0^{\circ}$. A második vízréteghez (M) is hozzárendelhetők jellemző orientációk. Az egyik esetben a vízmolekulák egyik OH-kötése az adszorbeált vízréteg felé mutat, míg a másik OH-kötés kismértékben a tömbfázis felé áll, mivel $\theta_{\mu} \approx 140^{\circ}$, $\theta_{OH1} \approx 180^{\circ}$ és $\theta_{OH2} \approx 75^{\circ}$. A másik jellemző elrendeződésben a vízmolekula dipólusvektora és a két OH-vektor is a tömbfázis felé mutat, mivel $\theta_{\mu} \rightarrow 0^{\circ}$ és $\theta_{OH} \approx 75^{\circ}$. A molekulákhoz azért rendelhetők hozzá jellegzetes orientációk a határfelületi tartományban, mert a víz igyekszik a hidrogénhidas szerkezetét megtartani. Ezt igazolja, hogy a hidrogénhídkötések száma nem csökken jelentősen sem az adszorbeálódott, sem a második vízrétegben. A tömbfázisban NH = 3,55±0,05, az adszorbeálódott rétegben NH = 3,2±0,3, míg a második vízrétegben NH = 3,5±0,1.

Az elektrosztatikus potenciál menete eltér a határfelületi tartományban a tömbfázisbeli jellegtől. Amint az a 2.1.4.2.1. ábrán is látható, a felületi potenciálprofilon nagy mértékű ingadozások jelentkeznek mind az adszorbeálódott, mind a második vízrétegben, míg a potenciál egy állandó érték körül fluktuál a tömbfázisban. Az egyes rétegekhez tartozó potenciáleséseket a 2.1.4.2.1. táblázatban foglaltam össze. A teljes felületi potenciálesés - 0,28 V, ami mintegy 1,15 V-tal negatívabb a Pt(100) felületnél kapott értéknél. A határfelületi vízréteg orientációjának változásai tehát nagymértékben befolyásolják a felületi potenciál nagyságát.

A potenciálingadozások megléte előre vetíti, hogy a víz relatív permittivitása is megváltozik a kettősrétegben. A 2.1.4.2.1. táblázatban adtam meg az egyes rétegekhez tartozó értékeket. A tömbfázisban számított $\varepsilon \approx 35$ lényegesen kisebb, mint a kísérleti érték. A határfelület második vízrétegében is hasonló nagyságú ε számítható. Az adszorbeálódott rétegben azonban $\varepsilon \approx 170$ (nagy hibával terhelten), ami lényegesen nagyobb, mint a tömbfázishoz tartozó érték. Ez az eredmény éles ellentétben van a hidrofil Pt(100) esetében kapott $\varepsilon \approx 3$ értékkel [F38]; a felület hidrofobicitása tehát alapvetően befolyásolja az adszorbeálódott vízréteg dielektromos sajátságait. A relatív permittivitás ismeretében egyszerűen megbecsülhető egy kapacitásérték a határfelületi vízet, mint dielektrikumot határoló két képzeletbeli fegyverzet között. Amint azt a 2.1.4.2.1. táblázatban közölt értékek is mutatják, az adszorbeálódott rétegre jellemző kapacitásérték meglehetősen nagy, míg a második rétegre már jóval kisebb kapacitás adódik. A teljesség kedvéért kiszámítottuk a tömbfázis és a teljes rendszer kapacitását is; ezek az értékek azonban nem hasonlíthatók össze kísérleti eredményekkel.

Vízréteg	molekulák %-a	Δχ / V	E	$C/\mu \text{Fcm}^{-2}$	τ / ps
adszorbeálódott	22,8	0,17	172±95	631	25,1
második réteg	17,0	-0,16	30±8	110	3,4
Tömbfázis	60,2	$-0,28\pm0,04$	35±5	19	7,1
Teljes	100		85±25	29	21,8
tömbfázis [50]			66±2		5,0
kísérleti tömbfázis [51]			80		9,3

2.1.4.2.1. *táblázat:* A víz dielektromos és elektrosztatikus tulajdonságai a határfelület különböző tartományaiban és a tömbfázisban.

A sztatikus dielektromos tulajdonságok mellett a vízmolekulák viselkedésére jellemzőek a dinamikus dielektromos sajátságok is, melyeket a teljes dipólusmomentum τ relaxációs idejével, az ún. transzverzális relaxációs idővel [52] lehet leírni. A 2.1.4.2.1. táblázatban megadott értékek alapján elmondható, hogy míg a víz relaxációja hasonló időtartamú a

tömbfázisban és a második vízrétegben, az adszorbeálódott vízrétegben lényegesen nagyobb a relaxációs idő, azaz a dipólusvektorok hosszabb ideig maradnak egy adott irányban.

Az eredmények azt mutatják, hogy a fém felület hidrofilicitása csak a határfelületi vízmolekulák orientációját befolyásolja, a kettősréteg vastagságát nem. Az orientáció változása határozza meg a víz határfelületi tartományának (di)elektromos tulajdonságaiban tapasztalható eltéréseket.

2.1.4.3. A C(0001) felületnél lévő határfelületi víz tulajdonságainak hőmérsékletfüggése [F29]

Mint az doktori értekezésem több későbbi fejezetéből is kiviláglik, számos gyakorlati probléma miatt nagyon fontos lehet a magas hőmérsékleteken végbemenő elektrokémiai folyamatok részletes leírása, amihez szükség lenne a szilárd folyadék határfelület tulajdonságainak ismeretére. A forráspont és a kritikus pont közötti hőmérséklettartományról azonban nagyon kevés adatunk és eredményünk van. A kettősréteg tulajdonságainak részletesebb megismeréséhez vezető első lépésként szimulációimat kiterjesztettük a 20 – 320 °C hőmérséklet-tartományra. Konvencionális MD szimulációkat végeztünk az NVT sokaságon. A víz sűrűsége a tömbfázisban az adott hőmérsékleten a fázisegyensúlyhoz tartozó sűrűség-értékekhez volt igazítva. A szimulációk legfontosabb paramétereit a 2.4.3.1. táblázat tartalmazza. Megjegyzendő, hogy a stabilitás érdekében változtatni kellett a Berendsen-féle időállandót, ami a hőmérséklet-szabályozás visszacsatolását határozza meg, valamint a vízmolekulák oxigénjeinek és hidrogénjeinek parciális töltését, azaz magasabb hőmérsékleten az eredményeket.

t/°C	T / K	N _{víz}	ρ _{elm} / gcm ⁻³	$ ho_{tf}$ / gcm ⁻³	q _{ox} / a.u.	τ /s	Δχ / V
25	298	1089	1,000	$1,028\pm0,051$	-0,82	10^{-14}	$-0,28\pm0,04$
55	328	1040	0,985	0,991±0,027	-0,82	10^{-14}	$-0,34\pm0,02$
90	363	1000	0,962	0,958±0,030	-0,82	$3 \cdot 10^{-14}$	$-0,42\pm0,02$
127	400	975	0,935	0,944±0,026	-0,82	10^{-13}	$-0,45\pm0,02$
160	433	950	0,910	0,923±0,024	-0,82	$3 \cdot 10^{-14}$	$-0,53\pm0,02$
200	473	900	0,863	0,882±0,019	-0,82	10^{-13}	-0,43±0,01
150	523	850	0,800	0,831±0,022	-0,82	10^{-14}	$-0,50\pm0,01$
280	553	770	0,750	0,755±0,013	-0,78	$5 \cdot 10^{-13}$	$-0,45\pm0,01$
322	595	680	0,666	0,669±0,015	-0,78	10^{-14}	$-0,45\pm0,01$
363	633	550	0,526	0,534±0,015	-0,78	10^{-14}	$-0,32\pm0,01$

2.1.4.3.1. táblázat: A szimulációk fontosabb paraméterei: N_{viz} a szimulációs dobozban lévő vízmolekulák száma, ϱ_{elm} az elméleti sűrűség, ϱ_{tf} a szimulációs doboz belsejében lévő sűrűség, q_{ox} a víz oxigénjének parciális töltése, τ a Berendsen-féle időállandó. A táblázat tartalmazza az eredményül kapott $\Delta l\gamma$ felületi potenciálesés értékeket is (lásd 2.4.3.2b ábra).

A hőmérséklet növekedésével várható, hogy módosul a víz határfelületi tartományának szerkezete. Ezt legjobban a sűrűségprofilok ábrázolásával lehet érzékeltetni. Amint az a 2.1.4.3.1. ábrán látható, mind az oxigén-, mind a hidrogén sűrűségprofilok jelentősen változnak a hőmérséklet növekedésével. Míg szobahőmérsékleten két határfelületi vízréteg található C(0001) felület mellett a 0,2-0,45 nm illetve a 0,45-0,7 nm tartományban, addig a kritikus pont felé közelítve már csak az adszorbeált réteg sűrűsége tér el a tömbfázis sűrűségétől, a második vízréteg eltűnik. Ez magyarázható egyrészt a molekulák

hőmozgásának növekedésével, másrészt a tömbfázis sűrűségének csökkenésével is. Ha a vizes fázis belsejében kisebb a sűrűség, akkor a második vízréteg könnyebben egyesülhet a tömbfázissal.



2.1.4.3.1. *ábra:* Oxigén (a – bal oldali ábra) és hidrogén (b – jobb oldali ábra) sűrűségprofilok a C(0001) felületre merőlegesen különböző hőmérsékletre.

A határfelületi víz szerkezetéről további információt nyújt a vízmolekulák orientációs eloszlásának vizsgálata. A 2.1.4.3.2. és 2.1.4.3.3. ábrák szemléltetik az adszorbeálódott és a második vízrétegre jellemző θ_{OH} és θ_{μ} szögek eloszlásának valószínűségét a szögek koszinuszának függvényében. Látható, hogy a hőmérséklet növekedésével egyre csökken a jellegzetes vízorientációk valószínűsége. Az adszorbeálódott vízrétegben, ha kevésbé jól definiáltan is, de megmarad az előző fejezetben bemutatott két jellemző vízorientáció: θ_{OH} eloszlásában megtalálható a két jellemző csúcs ($\theta_{OH} \approx 100^{\circ}$ és $\theta_{OH} \approx 0^{\circ}$), míg θ_{μ} eloszlásában a két csúcs összemosódik, a maximumnál $\theta_{\mu} \approx 70^{\circ}$. Mindez jól magyarázható a hőmozgás növekedésével. A második rétegben magas hőmérsékleteken már teljesen homogének a szögeloszlások, azaz a vízmolekulák a tömbfázisra jellemző egyenletes eloszlást mutatnak a tér minden irányában. Az észleletek teljes összhangban vannak a sűrűségprofilok analíziséből levonható következtetésekkel.



2.1.4.3.2. ábra: A vízmolekulák orientációs eloszlása a felület normálisához képest az adszorbeálódott rétegben (a –bal oldali ábra) és a második vízrétegben (b –jobb oldali ábra). A θ_{OH} szög a vízmolekula egyik OH-vektora és a felületi normális által bezárt szög.



2.1.4.3.3. ábra: A vízmolekulák orientációs eloszlása a felület normálisához képest az adszorbeálódott rétegben (a –bal oldali ábra) és a második vízrétegben (b –jobb oldali ábra). A θ_{μ} szög a vízmolekula dipólusvektora és a felületi normális által bezárt szög.



2.1.4.3.4. ábra: Felületi potenciálprofilok hőmérsékletfüggése a C(0001) felületre merőlegesen (a – bal oldali ábra). A teljes felületi potenciál esés a hőmérséklet függvényében (b – jobb oldali ábra); a potenciálértékek hibáit a potenciálprofilok nagy távolságoknál (tömbfázisban) történt átlagolásából nyertem.

Mivel a határfelületi víz szerkezete változik a hőmérséklet függvényében, várható, hogy elektromos tulajdonságait is befolyásolja a hőmérséklet. A 2.1.4.3.4a ábrán a felületi potenciál profilok láthatók különböző hőmérsékleteken. Az adszorbeált rétegben a felületi potenciál minden hőmérsékleten nagy oszcillációkat mutat, a második vízréteg fokozatos "eltűnésével" együtt a potenciálprofil alakja is változik, magas hőmérsékleten a potenciál már a felülettől 0,6 nm távolságra felveszi a tömbfázishoz tartozó értéket. A kettősréteg magas hőmérsékleteken már csak az adszorbeált rétegből áll. A teljes felületi potenciálesés (2.1.4.3.4b ábra) a hőmérséklet növekedésével először csökken, majd a víz forráspontja fölött lényegében állandósul. Figyelemre méltó, hogy a változás mintegy -0,2 V a szobahőmérsékleten és a 322 °C-on kapott értékek között; azaz a teljes potenciálesés nem csökken, hanem nő a hőmérséklet növekedésével. Ennek a jelenségnek fontos szerepe lehet a magas hőmérsékletű elektrokémiai folyamatokban.

A szimulációk eredményei alapján megállapítható, hogy a hőmérséklet növekedésének hatására – a tömbfázis sűrűségétől függően – alapvetően módosulhat a víz határfelületi

tartományának szerkezete és a felületi potenciálesés nagysága. A felületre adszorbeálódott vízréteg tulajdonságai azonban nem változnak lényegesen.

2.1.5. Alagúteffektus a Pt(100) és C(0001) felületnél lévő határfelületi vízen keresztül [F1,F20,F44]

A molekuladinamikai szimulációk eredményeinek ellenőrzésére csak kevés lehetőség nyílik, hiszen kevés olyan kísérleti eljárás áll rendelkezésünkre, amellyel információt lehet nyerni a kettősréteg szerkezetéről. A pásztázó alagútmikroszkóp segítségével leképezhető a határfelület atomi felbontásban és a mérések közvetlenül összevethetők a szimulációk eredményeivel. Az STM topografikus, vagy állandó áramú üzemmódjaiban a felületen kialakuló rendezett rétegek laterális szerkezetét lehet meghatározni, míg az ún. alagútáram távolság spektroszkópiai (DTS) mérésekkel a rétegeknek a felületre merőleges szerkezetéről nyerhető információ.



2.1.5.1. ábra: Átlagos potenciálgát profil Pt(100) felületre merőlegesen Pt-atomok fölött – folytonos vonal, két Pt-atom között hídpozícióban – pontozott vonal és, négy Pt-atom közötti négyfogású adszorpciós helyen – szaggatott vonal (a – bal oldali ábra). Az alagutazás valószínűségének számított profiljai Pt(100) felületre merőlegesen (fekete vonalak) összehasonlítva méréseim eredményével (piros vonal) (b – jobb oldali ábra)

A DTS mérések és a MD szimulációk összehasonlításának lehetősége azon az ötleten alapszik, hogy a határfelületi vízrétegen keresztül alagúteffektus révén átjutó elektron áthaladásának valószínűsége függ a víz lokális szerkezetétől. Az összehasonlítást a 2.1.2. fejezetben vázolt módszerünk segítségével végeztük. Először kiszámítottuk a határfelületi víz jelenlétéből fakadó potenciálgátat, melyet az alagutazó elektron érez. Ezután a felületre merőleges irányú, egy dimenziós potenciálgát profilokat határoztuk meg. Végezetül, a Schrödinger-egyenlet megoldásával megkaptuk az alagutazás valószínűségének egy dimenziós profilját, ami közvetlenül összehasonlítható a mérésekkel, hiszen az alagútáram arányos az elektron áthaladásának valószínűségével. Bár a fentiekben vázolt módszer nagyfokú egyszerűsítéseket tartalmaz, az eredmények alapján elmondható, hogy meglepően jó közelítését adja a valóságnak.

A Pt(100) víz határfelület esetére számított potenciálgát profilok a 2.1.5.1a ábrán láthatók. Mivel az adszorbeált rétegben a víz négyzetes szerkezetű, azaz a vízmolekulák a Pt-atomok felett találhatók, a potenciálgát profilok nagy eltérést mutatnak az egyes adszorpciós helyek fölött. A Pt atomok fölött az adszorbeált rétegben ($z\approx0,2$ nm) nagyon nagy a potenciálgát (folytonos vonal), amit a vízmolekulák jelenléte okoz. A második vízréteg jelenléte miatt is jelentkezik egy mintegy 10 eV nagyságú csúcs (z=0,57 nm) a görbén, sőt egy harmadik csúcs

is megjelenik 0,9 nm-nél, amihez nem rendelhető hozzá határfelületi vízréteg. A két platina atom közötti hídpozíció fölött már jóval kisebb az adszorbeált réteg hatása, hiszen a potenciálgát profilon (pontozott vonal) lévő csúcs "csak" 8 eV nagyságú. A második vízréteg hatása kb. 6 eV magasságú csúcsként jelentkezik 0,62 nm-nél. A négy platina atom közötti négyfogásos adszorpciós hely fölött a potenciálgát profilon nem jelentkezik csúcs az adszorbeált rétegnek megfelelő távolságnál, mivel itt nem találhatók vízmolekulák. Az első csúcs a felülettől 0,47 nm távolságra jelentkezik, ami a második vízréteg finomszerkezetével magyarázható. A görbék alapján arra következtethetünk, hogy az elektron alagutazása erősen gátolt a Pt-atomok fölött, viszont a négyfogásos adszorpciós hely fölött megnő az alagutazás valószínűsége, még a vákuumban történő alagutazáshoz képest is. A határfelületi víz szerkezete tehát jelentősen befolyásolja az alagúteffektust.

A potenciálgát profilokból kiszámítottuk az elektron alagutazásának valószínűségét a felületre merőlegesen. Amint az a 2.1.5.1b ábrán látszik, az alagutazás valószínűsége a Pt-atomok fölött drasztikusan csökken a felülettől távolodva (szaggatott vonal), a csökkenés exponenciális jellegű a két Pt-atom közötti hídpozíciók fölött (pontozott vonal), míg a valószínűség lassabban csökken a négy platina atom közötti négyfogású adszorpciós hely fölött (pontvonal). Ez utóbbi esetben kis távolságoknál a valószínűség lokálisan növekszik is, ami az adszorbeált vízréteg szerkezetével magyarázható. A felülettől távol, a tömbfázisban, exponenciális jellegű csökkenés tapasztalható, ami egy homogén dielektrikum esetében el is várható. Ha a potenciálgát profilok átlagából számítjuk ki az alagutazás valószínűségét, akkor a folytonos vonallal jelölt görbét kapjuk. Ezt összehasonlítva a méréseim egy jellemző eredményével [F44] (piros vonal) nagyon jónak mondható egyezést tapasztalhatunk, ami arra enged következtetni, hogy a szimulációkból kapott határfelületi vízszerkezet jól írja le a valóságot, azaz a MD szimuláció ebben az esetben alkalmas eszköz a határfelületi víz realisztikus modellezésére.



2.1.5.2. ábra: Potenciálgát profil C(0001) felületre merőlegesen C-atomok fölött és hat C-atom között (a – bal oldali ábra) és az alagutazás valószínűségének profiljai a C(0001) felületre merőlegesen (b – jobb oldali ábra). A fekete szimbólummal jelölt vonalak a szimulációból, míg a piros vonalak a mérésekből kapott eredmények.

A számításokat elvégeztük a C(0001) | víz határfelületre is. A potenciálgát profilok a 2.1.5.2a ábrán láthatóak a C-atomok fölött (fekete vonal) illetve a hat szénatom közötti háromfogású adszorpciós hely fölött (piros vonal). Itt nem tapasztalható nagy különbség a két görbe között, ami azt mutatja, hogy a víznek nincsen olyan merev szerkezete a határfelületi tartományban, mint a Pt(100) határfelületnél. A különálló adszorbeált réteg jelenléte azonban itt is megfigyelhető, melynél a potenciálgát magassága 0,55 eV, ami több mint egy nagyságrenddel kisebb, mint a Pt(100) | víz határfelületre számított értékek. A második vízréteg jelenléte már

csak kismértékű változásokat okoz a potenciálgát profilokban; a második csúcs nagysága 0,2 eV, ami jó közelítéssel visszaadja a mérésekből számított potenciálgát nagyságát (2.1.5.2. ábra).

A számítások eredményei [F20] közvetlenül összehasonlíthatók méréseink [F1] eredményeivel. Amint az a 2.1.5.2b ábrán látható, mind a mérések, mind a számítások azt mutatják, hogy az adszorbeált vízrétegben a potenciálgát megnő a tömbfázishoz képest (fekete és kék görbék), a csúcsok magassága azonban majd egy nagyságrenddel eltér. Ez magyarázza, hogy az alagutazás valószínűségének profiljai csak hasonlóságot mutatnak. Míg a számított (fekete vonal) görbéken a kezdeti lineáris csökkenés után egy váll figyelhető meg a második vízréteg hatásaként, addig ez a mért görbén (türkizkék vonal) nem jelentkezik. A mérésekkel tehát nem volt a második vízréteg jelenléte kimutatható. Mindazonáltal, a mérések és a számítások közötti hasonlóság alapján valószínűsíthető, hogy a szimulációk eredményei realisztikusnak tekinthetők, azaz a módszer alkalmas C(0001) víz határfelület leírására.

2.1.6. Összefoglalás

Pt(100) víz határfelülettel kapcsolatos korábbi А munkáim folytatásaképpen, molekuladinamikai szimulációk segítségével kimutattam, hogy a nem tökéletesen sík platina felület mellett lévő határfelületi víz szerkezetét, elektromos és dinamikai tulajdonságait befolyásolják a fém felületén lévő egyenetlenségek. Részletesen vizsgáltam a platina (100) felületén lévő különböző hibahelyek – ponthiba, lépcső és könyök – hatását, és megállapítottam, hogy a kettősrétegben a víz szerkezete és így az elektromos potenciál eloszlása is függ ezek típusától. Az adszorbeált vízmolekulák orientációja és a hidrogénhídkötések száma is megváltozik a hibahelyek környezetében. Eredményeim is bizonyítják, hogy az elektrokémiai folyamatok részletes mechanizmusának megértéséhez fontos a felületi egyenetlenségek jellegének és eloszlásának pontos ismerete.

A Pt(100), mint hidrofil felület hat a kettősrétegben lévő vízmolekulákra. Egy modell értékű hidrofób felületet választva szintén molekuladinamikai szimulációk segítségével határoztam meg szobahőmérsékleten a grafit C(0001) felületénél lévő határfelületi víz szerkezetét és elektromos tulajdonságait. Eredményeimet összehasonlítva korábbi munkáimmal megállapítottam, hogy a felület hidrofobicitása és hidrofilicitása nem befolyásolja a kettősréteg vastagságát: a víz határfelületi tartománya ebben az esetben is két rétegből áll hasonlóan az általam korábban vizsgált Pt(100) víz határfelület szerkezetéhez. A vízmolekulák orientációja azonban a HOPG felület melletti adszorbeált rétegben a Pt(100) felületnél megfigyelhető szerkezettől eltérő, ami nem tükröződik a hidrogénhíd kötések számában. A felületi potenciál értéke viszont nagymértékben eltér a két fajta felületnél.

Ugyancsak molekuladinamikai szimulációkkal mutattam ki a C(0001) víz határfelület esetére, hogy milyen hatással van a hőmérséklet változása a folyadék határfelületi tartomány szerkezetére, elektrosztatikai és dinamikai tulajdonságaira. A vizsgálatokat a 20 - 320 °C tartományra terjesztettem ki az adott hőmérsékleten, a fázisegyensúlyhoz tartozó sűrűségekre. A szimulációk alapján elmondható, hogy a hőmérséklet növekedésével folytonos változások figyelhetők meg a kettősréteg szerkezetében és elektromos tulajdonságaiban. A hőmérséklet növekedésével csökken a határfelületi tartomány vastagsága, mivel a felülettől távolabb lévő vízréteg fokozatosan "összeolvad" a tömbfázissal, és a víz határfelületi tartományát csak az adszorbeált réteg alkotja. A felületre adszorbeálódott vízréteg tulajdonságai azonban nem változnak lényegesen.

A Schrödinger-egyenlet közelítő megoldásával kiszámítottam, hogy milyen módon befolyásolja a határfelületi vízréteg jelenléte a rajta keresztül alagutazó elektronok által létrehozott alagútáramot. A Pt(100) víz határfelület esetén az alagúteffektus nagyságát meghatározó potenciálgát – a határfelületi víz szerkezetének megfelelően – erős helvfüggést mutat. A platina atomok fölött nagy a potenciálgát értéke, a hídpozícióban lévő adszorpciós helyek fölött a gát kisebb, míg a platina atomok közötti négyfogású adszorpciós helyen az elektron nem érez potenciálgátat. Ennek megfelelően, az alagútáram távolságfüggése nagymértékben változik a különböző adszorpciós helyek fölött. Ha az alagútáram átlagolt távolságfüggését összevetjük méréseim eredményeivel, jó kvalitatív egyezést tapasztalhatunk. A C(0001) víz határfelület esetén az alagútáram-távolságfüggése nagyon hasonló a különböző adszorpciós helyek fölött. A potenciálgát itt is maximumos görbét ad, de a maximum értéke csak néhány tized eV, azaz az alagútáram távolságfüggése kevésbé meredeken csökkenő görbe, mint a Pt(100) víz rendszer esetében. A szimulációkból kapott eredmények ebben az esetben is kvalitatív egyezést mutatnak méréseim eredményeivel. A mért és a számított alagútáram-távolság görbék összehasonlítása tehát arra enged következtetni, hogy a MD szimulációk eredményei jól írják le a valóságot, tehát a határfelületi víz réteges szerkezetű.

2.2. EGYES ADSZORBEÁLT RÉTEGEK SZERKEZETÉNEK VIZSGÁLATA PÁSZTÁZÓ ALAGÚTMIKROSZKÓPIÁVAL [F12,F13,F14,F16,F19,F32]

Az elmúlt két évtized áttörést hozott a határfelületeken adszorbeálódott ionos vagy molekuláris rétegek szerkezetének megértésében. Néhány új kísérleti módszer megjelenésével lehetőség nyílt a szerkezet megismerésére atomi méretekben is. A feladat azonban távolról sem egyszerű. Még a legegyszerűbb, legtöbbet tanulmányozott határfelületek esetében is csak hosszadalmas munkával lehet eredményt elérni. A vizsgálatokat ezért olyan rendszereken érdemes kezdeni, melyek modellértékűek. Ilyen például az arany és a kénsavoldat határfelülete, amely viszonylag jól ismert, és tanulmányozása során jól definiált körülményeket lehet teremteni.

A pásztázó alagútmikroszkóp (scanning tunnelling microscope – STM) megjelenésével új távlatok nyíltak a határfelület megismerésében, mivel lehetségessé vált a felület szerkezetének a leképezése [53]. A módszer segítségével a határfelület szerkezetéről két módon nyerhető információ. A konvencionális pásztázó üzemmódokban a felület laterális (a szilárd felülettel párhuzamos), xy-irányú szerkezete határozható meg, míg a harmadik dimenzióbeli, a felületre merőleges, z-irányú szerkezetről csak közvetett információt lehet nyerni. Mivel az STM a pásztázó üzemmódokban egyszerre detektálja a felületről származó elektromos és geometriai információt. ezek szétválasztása nem mindig egyszerű; az eredmények könnyen félreértelmezhetők. Ezért is van fontos szerepük a felület elektromos állapotát vizsgáló spektroszkópiai üzemmódoknak (scanning tunneling spectroscopy - STS). Amint azt a 2. fejezetben már bemutattam, korábbi vizsgálataim [F1,F44] igazolták, hogy az ún. alagútáramtávolság spektroszkópia (distance tunnelling spectroscopy - DTS) információt szolgáltat a határfelületi víz szerkezetéről a felületre merőleges irányban is. Munkám során azt a célt tűztem ki, hogy megmutassam, a DTS mérések révén elektrolit oldatok határfelületi szerkezete is megismerhető.

A mérések olyan elektrokémiai rendszeren – Au(111) $|0.5 \text{ mol/dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cu}^{2+} + (\text{Cl}^-) -$ történtek, amelyben a kettősréteg szerkezete jelentősen változik a fém elektromos potenciáljának változtatásával. A Cu/Cu²⁺ egyensúlyi potenciáltól pozitív irányban (i) először réz-előleválás tartománya következik, majd (ii) az ún. kettősréteg-tartományban rendezetlen (hidrogén)szulfát adszorpció van, ami (iii) egy adott potenciálon fázisátmenet révén rendezett réteget alkot, (iv) végül (nagy pozitív potenciálokon) az arany oxidálódik.

2.2.1. Egyes adszorbeált rétegek szerkezetével kapcsolatos szakirodalom áttekintése

Az Au(111) $|H_2SO_4 + Cu^{2+} + (Cl^{-})$ elektrokémiai rendszer(ek) számos tulajdonsága már jól ismert a szakirodalomból [54]. Több szerző is leírta, hogy az arany elektródpotenciáljának változtatásával a kettősréteg szerkezete jelentősen változik [55,56,57].

Az Au(111) felületen létrejövő előleválási (underpotential deposition – UPD) réteget számos módszerrel tanulmányozták. Közéjük tartoznak (i) a klasszikus elektrokémiai technikák, mint pl. a voltammetria [58,59,60] és kronokulometria [61], (ii) *in situ* technikák, mint pl. az STM [62,63,64] és az atomerő mikroszkóp (AFM) [65,66], infravörös (FTIR) [67,68] és Röntgen abszorpciós spektroszkópia [69,70], felületi röntgenszórás (SXS) [71,72], elektrokémiai kvarckristály mikromérleg (electrochemical quartz crystal microbalance – EQCM) [73,74] és

(iii) *ex situ* UHV-technikák (LEED, RHEED, AES, XPS...) [75,76,77]. A réz előleválása két lépésben játszódik le. Először a rendezetlen réz- és (hidrogén)szulfát-ionokból álló adszorbeált réteg alakul át rendezett két dimenziós adszorbeált réteggé, melynek a szerkezete^{*} ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° [56,57,64,65,66,73,78]. A részlegesen töltött rézionok az aranyatomokhoz képest kommenzurábilis hatszöges, méhkas-szerű elrendeződést vesznek fel az arany atomok közötti háromfogású adszorpciós helyhez kötődve, ami az aranyatomok felületi sűrűségéhez képest 2/3-os borítottságot jelent. A hatszögek középpontjában, a réz síkja fölött találhatók a szulfát-ionok[†] [73] (C_{3v} – szimmetria, 1/3 borítottság [61]). A potenciált negatív irányba változtatva a réteg átalakul egy pszeudomorf Cu(1 x 1) monoréteggé, melyben a rézatomok az aranyatomok közötti helyek fölött találhatók. Az anionok fajtája befolyásolja az előleválási folyamatot [78,79,80,81,82]. Klorid-ionok jelenlétében az előleválási réteg szerkezete átalakul, kettős elrendeződés jön létre, melyben a halogenid-ionok a réz UPD-réteg tetejére adszorbeálódnak, kvázi hexagonális, inkommerzurábilis "(5 x 5)"-ös rétegeket alkotva [56,57,58,83].

A vizsgálatokhoz választott Au(111) $| 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM Cu}^{2+}$ elektrokémiai rendszerben – megfelelően pozitív potenciálokon – a szulfát-ionok rendezett ($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$)R19.1° adszorbeált réteget hoznak létre az Au(111) felületén [84,85,86,87] melyben hidroxónium [84,87] és/vagy vízmolekulák is találhatók [85,88]. Infravörös spektroszkópiai eredmények alapján elmondható, hogy a szulfátrétegnek C_{3v} szimmetriája van; egy szulfát-ion három oxigénnel kapcsolódik az Au(111) felülethez [88,89].

Munkánk során azt az ismert jelenséget használtuk ki, hogy a kettősréteg jelenléte alapvetően befolyásolhatja az elektron alagutazásának valószínűségét, így az STM információt szolgáltathat a folyadék határfelületi tartományának szerkezetéről a felületre merőleges irányban is [90]. Az első ilyen típusú mérést elektrokémiai rendszerben Siegenthaler és mtsai. végezték [91] kimutatva, hogy a fém és a tű közötti potenciálgát nagyságát jelentősen csökkenti az oldatfázis jelenléte. A szerzők az alagútáram távolságfüggésére exponenciális összefüggést találtak érvényesnek. Más szerzők is hasonló tendenciát tapasztaltak; a potenciálgát magasságára 0,4-1,2 eV [92], 1,0 eV [93], 1,2 és 1,5 eV [94], valamint 0,95 eV [95] adódott. Lindsay és mtsai. vetették fel először, hogy az alagútáram-távolság karakterisztikák jellemzőek lehetnek a kettősréteg szerkezetére [96]. Kang és mtsai. nem-exponenciális alagútáram karakterisztikákat mértek Au(111) és HOPG elektródokon [97]. Az itt felsorolt példák egyértelműen rámutatnak arra, hogy a módszer alkalmas a folyadék határfelületi tartomány vizsgálatára, és valószínűsíthető, hogy a kettős réteg szerkezetéről is szolgáltat információt.

2.2.2. Vizsgálati módszerek

A méréseket Molecular Imaging Pico-SPM típusú elektrokémiai pásztázó alagútmikroszkóppal (EC-STM) végeztük. Mind az elektrokémiai méréstechnika [98], mind a pásztázó alagútmikroszkópia elméleti alapjai [90] jól ismertek (lásd 2.1.2. fejezet).

^{*} A (K x K)R α jelölés azt jelenti, hogy a felületi réteg irányultsága α szöggel elfordul a fémfelület fő kristálytani irányaihoz képest és periodicitása K-szorosa a fémfelület periodicitásának.

[†] A szulfát-ionok protonáltsági fokáról nincs információnk, ezért a továbbiakban a hidrogénszulfát ionok helyett is a szulfát-ion elnevezést használom a szövegben

Az alagútáram-távolság spektroszkópia használata során felmerül a tű és a minta közötti abszolút távolság kérdése. A DTS mérések mindig relatív mérések, azaz a felület és a tű közötti távolságot nem ismerjük *a priori*. Közelítő meghatározására kétféle lehetőségünk van: (i) Topografikus méréseket végzünk különböző alagútáram-értékek mellett és meghatározzuk, hogy a tű mennyire torzítja a felületről kapott képet. Ezzel a módszerrel meghatározható, hogy melyik az alagútáram-tartomány, ahol a tű már fizikai érintkezésbe kerül a felülettel. (ii) Kalibrációt végzünk, melynek során meghatározzuk a két atom érintkezésekor fellépő minimális ellenálláshoz (ami egy adott elméleti ellenállásérték, $R_0 = h/2e^2 = 12.9 \text{ k}\Omega$) tartozó látszólagos tű-minta távolságot. Ennek a módszernek az a hátránya, hogy csak egy adott mérésen belül érvényes és tönkreteheti a tűt.

A rendszer elektrokémiai tulajdonságait ciklikus voltammetriával (CV) jellemeztük, majd egy adott potenciálon pásztázó üzemmódban atomi felbontású STM képet készítettünk a felület aktuális állapotáról. Ezután végeztük el a DTS méréseket a felület különböző pontjai fölött. A további részleteket közleményeink tartalmazzák [F14,F16].

2.2.3. Az Au(111) | $H_2SO_4 + Cu^{2+} + Cl^-$ elektrokémiai rendszer határfelületi szerkezete



2.2.3.1. ábra: Az Au(111) | 0.05 M H_2SO_4 + 1 mM Cu^{2+} elektrokémiai rendszer ciklikus voltammogramja (10 mV/s) és az egyes tartományokhoz tartozó jellemző pásztázó alagútmikroszkópos felvételek.

A 2.2.3.1. ábra szemlélteti, hogy milyen változatos az Au(111) $|H_2SO_4 + Cu^{2+}$ elektrokémiai rendszer. A ciklikus voltammogram alapján öt potenciáltartományt különböztethetünk meg, ahol – amint az a mellékelt STM képek alapján is elmondható – más és más a határfelület szerkezete. A réz leválása előtti, a legnegatívabb I. potenciáltartományban Cu-(1 x 1) UPD réteg található a felületen. A P1/P1´ és P2/P2´ csúcspárok közötti II. tartományban Cu-($\sqrt{3}$ x $\sqrt{3}$)R30° UPD fázis képződik. A III. tartományban a tiszta Au(111)-(1 x 1) felület figyelhető

meg az STM képeken; bár a felületen már vannak gyengén adszorbeálódott szulfát-ionok. A P3/P3' csúcspárnál fázisátalakulás játszódik le és a IV. tartományban ($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$)R19,1° rendezett réteg formájában szulfát-ionok és vízmolekulák/hidroxónium-ionok találhatók. A P4/P4' csúcspár az arany felületi oxidációját/redukcióját jelzi.



2.2.3.2. ábra: Az Au(111) | $H_2SO_4 + Cu^{2+} + Cl^-$ elektrokémiai rendszer ciklikus voltammogramja és az egyes tartományokhoz tartozó jellemző pásztázó alagútmikroszkópos kép, valamint az UPD réteg modellje.

Kis mennyiségű klorid-ion hozzáadására az I. és II. potenciáltartományban megváltozik a felület képe, amint azt a 2.2.3.2. ábra is mutatja. A voltammogramon eltolódnak a P1/P1'és P2/P2' csúcspárok. Munkám során sikerült olyan nagy felbontású STM képeket készíteni, melyek láttatják az UPD rétegek szerkezetének részleteit is. Az I. tartományban (a P1/P1² csúcspárnál negatívabb potenciálokon) hexagonálisan rendezett Cu-Cl kettős UPD réteg keletkezik. Pozitívabb potenciálokon, a II. tartományban is hasonló szerkezetű réteg jön létre. Mindkét esetben megfigyelhető, hogy az atomi hexagonális elrendeződés mellett jelen van egy nagyobb rácsállandójú hexagonális periodicitás is, amelynek tisztán elektronszerkezeti okai vannak. Ez, az ún. Moiré-féle periodicitás azért jön létre, mert az adszorbeált réteg és az alapfelület periodicitása között kis különbségek vannak a rácsállandóban, és a felső réteg egy el is fordulhat az meghatározott alapréteghez képest. Így szögben a felület elektronszerkezetében hosszú távú moduláció jön létre, és ezt képezi le az STM. A mérések alapján kidolgozható a II. tartományban megfigyelhető réz-klorid UPD réteg modellje, melyet szintén a 2.2.3.2. ábrán mutatok be.

2.2.3.1. Az alagútáram távolságfüggése az Au(111)/ H_2 SO₄ + Cu²⁺ határfelületen [F12,F14,F19]

Munkám fő célkitűzése az volt, hogy megállapítsam: alkalmas-e az alagútáram-távolság spektroszkópia (DTS) az elektrokémiai kettősréteg szerkezetével kapcsolatos következtetések

levonására. A mérések eredményei alapján következtetéseket vontam le a határfelület tulajdonságaival kapcsolatban.



2.2.3.1.1. ábra: Az alagútáram (i_T) és a belőle számított potenciálgát (ϕ) távolságfüggése a III. potenciáltartományban Au(111) (a – bal oldali ábra), illetve az V. potenciáltartományban oxidált arany (b – jobb oldali ábra) felületre merőlegesen. Az ábrákon látható a felület topografikus képe és az adszorbeált réteg szerkezetének modellje laterális irányú metszetben (nagy szürke kör – arany, kis szürke kör – kén, fekete kör – oxigén, fehér kör – hidrogén).

A legegyszerűbb DTS karakterisztikákat a III. és V. potenciáltartományban (2.2.3.1. ábra) mértük. Amint azt a 2.2.3.1.1. ábra is illusztrálja, az alagútáram exponenciálisan függ a tűminta távolságtól. Kiszámítva a potenciálgát távolságfüggését, a ϕ vs. Δs görbére egy vízszintes vonal adódott, azaz a potenciálgát konstans értéket vesz fel. Az $i_{\rm T}$ távolságfüggését a (2.1.2.1.) egyenlet alapján exponenciális függvénnyel illesztve $\phi_{\rm rect} = 1.1 \pm 0.1$ eV adódott, míg nagy távolságoknál a számított potenciálgát távolságfüggéséből $\phi_{\Delta s \to \infty} \approx 1.1$ eV olvasható le. Hasonló eredményeket kaptunk az oxidált aranyfelületre is az V. tartományban. Mivel ismert, hogy egyik esetben sincs rendezett adszorbeált réteg a felületen – amint azt a 2.2.3.1.1. ábrán bemutatott modellek is szemléltetik –, a mérések jól tükrözik, hogy a kettősréteg folyadék határfelületi tartománya rendezetlen.

A rendezett ($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$)R19.1° szulfát adszorbeált réteg jelenlétében (IV. tartomány) mért DTS görbéken töréspont és nem-exponenciális szakaszok jelenléte figyelhetők meg (2.2.3.1.2a ábra) Így a számított potenciálgát-profil sem vízszintes vonal; a törésponthoz egy csúcs rendelhető hozzá a $\Delta s \approx 0.17 \pm 0.03$ nm távolságnál, továbbá, ϕ gyorsan növekszik, ahogy Δs $\rightarrow 0$. A DTS karakterisztika nagy távolságnál exponenciális jellegű, amiből a (2.1.2.1.) egyenlet alapján $\phi_{rect} = 1.0 \pm 0.2$ eV és $\phi_{\Delta s \to \infty} \approx 1.0$ eV olvasható le a potenciálgát távolságfüggéséről. A II. tartományban, ahol a jól ismert Cu-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° UPD réteg borítja a felületet az alagútáram távolságfüggése lépcsős jellegű (2.2.3.1.2b ábra). A számított potenciálgát-profilon csúcs jelenik meg a $\Delta s \approx 0.16 \pm 0.04$ nm távolságnál és ϕ gyorsan növekszik, ahogy $\Delta s \rightarrow 0$. Nagy tű-minta távolságok esetén a DTS görbe exponenciális

jellegű, amiből $\phi_{\text{rect}} = 0.8 \pm 0.2 \text{ eV}$ számítható, és $\phi_{\Delta s \to \infty} \approx 0.8 \text{ eV}$ becsülhető. Elmondhatjuk tehát, hogy a DTS görbék alakja összefüggésben van a rendezett felületi réteg jelenlétével, és a mérések eredményei összhangban vannak a határfelület szerkezetéről meglévő ismereteinkkel. A Cu- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30° UPD rétegben a Cu atomok hatszögletes elrendezésben 2/3 monoréteg (monolayer - ML) borítottságban találhatók az Au(111) felületén, a szulfátionok 1/3 ML borítottságban, a Cu-atomok által körülvett hexagonális centrumokban adszorbeálódnak. Röntgen diffrakciós mérések alapján az egyes atomsíkok közötti távolság: Au-Cu = 0.23 ± 0.05 nm, Cu-S = 0.15 ± 0.01 nm és S-O = 0.16 ± 0.01 nm [71]. Ha az atomsíkok közötti távolságokat összehasonlítjuk méréseim eredményeivel, jó egyezést találunk: a potenciálgát-profilon a $\Delta s \rightarrow 0$ távolságnál jelentkező potenciálgát-növekedés a Cu-ionok síkjához köthető, míg a 0.16 ± 0.04 nm távolságnál lévő csúcs a szulfát-ionok kén atomjainak a helyzetét mutatja. Mivel a ($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$)R19.1° szulfát réteg szerkezetének jellemző távolságairól kevesebb információ áll rendelkezésünkre, feltételezzük, hogy a SO_4^{δ} ion távolsága az Au(111) felülettől hasonló, mint a Cu-UPD rétegben. Ha potenciálgát növekedését a $\Delta s \rightarrow 0$ távolságnál a tű és az Au(111) felület közötti érintkezésnek tulajdonítjuk, akkor a potenciálgát-profilon 0.17 ± 0.03 nm távolságnál megjelenő csúcsot a szulfát-ionok jelenlétéhez rendelhetjük hozzá.

A fenti meggondolások alapján kijelenthető, hogy a DTS módszer nem csak jelzi a határfelületi rendezettséget, de eltérő kettősréteg-szerkezetekhez eltérő DTS görbe mérhető, azaz a módszer érzékeny a folyadék határfelületi tartomány szerkezetére. Meg kell azonban jegyezni, hogy az alagútáram-távolságfüggésének értelmezésére, azaz a potenciálgát-profilok kiszámítására alkalmazott egy dimenziós értékelési módszer egy nagyon leegyszerűsített eljárás, így csak közelítésnek tekinthető.



2.2.3.1.2. ábra: Az alagútáram (i_T) és a belőle számított potenciálgát (ϕ) távolságfüggése Au(111) felületre a IV. potenciáltartományban adszorbeálódott $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ R19.1° szulfát réteg (a – bal oldali ábra), illetve a II. potenciáltartományban előlevált $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30° réz-szulfát-UPD réteg (b – jobb oldali ábra) fölött. Az ábrákon látható a felület topografikus képe és az adszorbeált réteg szerkezetének modellje laterális irányú metszetben (nagy szürke kör – arany, kis szürke kör – kén,

sötétszürke kör – réz, fekete kör – oxigén, fehér kör – hidrogén). A nyilak a töréspontok és lépcsők helyét jelzik.

A felülettől távol a potenciálgát értéke kb. 1 eV (a Cu-UPD réteg jelenléte esetén 0,8 eV, de a mérések hibája miatt ez nem tekinthető szignifikáns eltérésnek), függetlenül a kettősréteg szerkezetétől.

2.2.3.2. Az alagútáram távolságfüggése az Au(111) / $H_2SO_4 + Cu^{2+} + Cl$ határfelületen [F13,F16]

A fentiekben levont következtetések alátámasztására további kísérleteket végeztünk. Amint az már a 2.2.3. fejezetben bemutatásra került, klorid-ionok hozzáadása hatására az Au(111) $|H_2SO_4 + Cu^{2+}$ elektrokémiai rendszerben megváltozik a réz előleválási réteg szerkezete. A 2.2.3.2.1. ábrán látható, hogy az alagútáram távolságfüggése az eddigiektől eltérő jellegzetességeket mutat mind a I., mind a II. potenciáltartományokban (lásd 2.2.3.2. ábra). A II. tartományban a görbe (2.2.3.2.1b ábra) nagy távolságoknál exponenciális jellegű. A tűt a felület felé közelítve az áram hirtelen 100 nA-re (a maximálisan mérhető értékre) ugrik, ahogy $\Delta s \rightarrow 0$. Ennek megfelelően, a számított potenciálgát-profilban is ugrás van ha $\Delta s \rightarrow 0$. A potenciálgát jóval kisebb, mint 1 eV a $0 < \Delta s < 0.2$ nm tartományban. Nagy távolságnál $\phi_{\Delta s \rightarrow \infty} \approx 0.9$ eV, ami megegyezik a DTS görbe exponenciális szakaszából számított $\phi_{rect} = 0.8 \pm 0.2$ eV értékkel. Az I. potenciáltartományban is hasonló görbék nyerhetők (2.2.3.2.1a ábra). A DTS görbén nagy ugrás tapasztalható a $\Delta s \approx 0.17 \pm 0.05$ nm távolságnál és i_T meredeken növekszik, ahogy $\Delta s \rightarrow 0$. Ennek megfelelően, nagy csúcs figyelhető meg a $\Delta s \approx 0.17$ nm-nél, majd kisebb távolságoknál a potenciálgát nagyon kicsi lesz, végül ismét jelentősen növekszik, ahogy $\Delta s \rightarrow 0$. Nagyobb távolságoknál $\phi_{\Delta s \rightarrow \infty}, \approx 1$ eV.



2.2.3.2.1. ábra: Az alagútáram (i_T) és a belőle számított potenciálgát (ϕ) távolságfüggése Au(111) felületre az I. potenciáltartományban előlevált réz-klorid-UPD réteg (a – bal oldali ábra), illetve a II. potenciáltartományban előlevált réz-klorid-UPD réteg (b – jobb oldali ábra) fölött. Az ábrákon látható a felület topografikus képe és az adszorbeált réteg szerkezetének modellje laterális irányú

metszetben (szürke kör – arany atom, fekete kör – réz, sötétszürke kör – klór). A nyilak a töréspontok és lépcsők helyét jelzik. A kérdőjel és a mellette lévő nyíl arra utal, hogy az I. potenciáltartományban egyes klorid-ionok elhagyhatják a réteget, csökkenhet a klorid borítottsága.

Ismert, hogy Cu-Cl-UPD két rétegű szerkezetű [55,56,57]: Az Au(111) felületén monorétegnyi réz található, és ennek a tetején helyezkednek el a szintén monoréteget alkotó klorid-ionok. Az I. és II. potenciáltartományban kialakuló UPD szerkezetek között mindössze annyi a különbség, hogy az I. tartományban a klorid-ionok kissé lazábban helyezkednek el a rétegben, a borítottságuk nem teljesen monoréteg. A szerkezetbeli különbségek jól tükröződnek a DTS mérésekben is. Mivel a klorid-réteg meglehetősen kompakt és a réz gyakorlatilag atomos formában van a felületen, az alagútáram ugrásszerű növekedése a tű és a klorid-réteg közötti kontaktussal magyarázható. Összhangban a kis szerkezetbeli eltéréssel, az I. tartományban az áramugrás nem olyan nagy, mint a II. tartományban, mivel itt a klorid-réteg nem olyan tömör. A két potenciálgát-csúcs közötti $\Delta s \approx 0.17$ nm távolság a réz és klór rétegek közötti távolsággal azonosítható.

Az alagútáram-távolság spektroszkópia tehát alkalmas a folyadék határfelületi tartomány szerkezetének vizsgálatára. Az eltérő szerkezetű felületi rétegek eltérő DTS görbéket eredményeznek. A számított potenciálgát-profilok összefüggésbe hozhatók a határfelület szerkezetére jellemző távolságokkal. Mivel az arany felülettől távol a potenciálgát értéke – hasonlóan a 2.2.3.1. fejezetben megadott értékekhez – az itt tárgyalt esetekben is 1 eV körüli értéknek adódik, elmondható, hogy a kettősréteg diffúz tartománya nem rendelkezik stabil szerkezettel, az alagutazó elektronra a folyadék molekulái minden potenciáltartományban ugyanolyan módon hatnak.

2.2.4. Az Au(111) felületen lévő Cu-SO₄²⁻ előleválási réteg átalakulásának kinetikája Cu-Cl⁻ előleválási rétegre [F32]

Mint a 2.2.3. fejezetben láttuk, szulfát-ionokat tartalmazó réz előleválási réteg szerkezete megváltozik, ha az oldathoz klorid-ionokat adunk. A szulfát-ionok klorid-ionokra cserélődnek és réz-klorid előleválási réteg alakul ki. A felületi átrendeződési folyamat kinetikája megfelelő körülmények között – nyomon követhető pásztázó alagútmikroszkóppal. Mivel a réz-szulfát-UPD réteg pillanatszerű gyorsasággal létrejön a felületen a nagy ionkoncentráció miatt, az Au(111) elektród potenciálját ugrásszerűen változtatva az UPD potenciáltartományába először a réz-szulfát-UPD réteg jön létre, majd az oldatban lévő klorid-ionok fokozatosan cserélik le a szulfát-ionokat. Ezt mutatja be a 2.2.4.1. ábra. A felületen először kis gócokban keletkezik a réz-klorid-UPD fázis, majd a szigetek növekednek és egybeolvadnak. Elegendően nagy klorid-ion koncentráció és elegendően hosszú idők esetén a teljes felületet a réz-klorid-UPD fázis borítja.


2.2.4.1. ábra: Morfológiai változások az Au(111) felületén lévő UPD rétegben a potenciálugrás hatására. A négy STM kép balról jobbra haladva egymás után készült. Felület: 100 nm x 100 nm,E=0,15 V vs. Cu/Cu²⁺ $i_T = 1$ nA , $E_{bias}=-0,13$ V. Két kép elkészítése között 240 s telt el.



2.2.4.2. ábra: A szulfát és a klorid tartalmú Cu-UPD fázisok együttes jelenlétében készült STM kép (a – bal oldali ábra): felület 12 nm x 12 nm, E=0.15 V vs. Cu/Cu²⁺ $i_T = 1$ nA , $E_{bias}=-0.13$ V. A felületi réz-szulfát-UPD réteg aránya a potenciálugrás után eltelt idő függvényében (b – jobb oldali ábra).

Méréseinkkel kimutattuk, hogy az átrendeződés sebessége függ a klorid-ionok koncentrációjától és az elektródpotenciáltól. A felületen egyszerre jelen van a két fajta előleválási réteg; fázishatáruk alakja tükrözi az alapfém hexagonális szimmetriáját. A 2.2.4.2a ábrán nagy felbontásban látható a felület a kicserélődési folyamat alatt. Jól megkülönböztethető a sötétebb réz-szulfát-UPD fázis a világosabb réz-klorid-UPD fázistól. Megfigyelhető a fázisok szerkezete is. A fázishatárokra jellemző a hexagonális Au(111) felület irányító hatása, megjelennek a 60°, illetve 120°-os szögek.

A kicserélődési folyamat viszonylag egyszerű kinetikát követ (2.2.4.2b ábra). A réz-szulfát UPD fázis nagysága monoton csökken. Az időfüggés exponenciális jellegű, ami elsőrendű folyamat lejátszódására utal. Több párhuzamos mérés eredményei is mutatja, hogy a reprodukálhatóság jónak mondható. Megfigyelhető, hogy minél pozitívabb az elektródpotenciál, annál lassabb a folyamat. Nagyobb klorid-ion koncentrációk esetén – ahogy az várható is – gyorsabban játszódik le a kicserélődés.

Megfigyelhető továbbá, hogy a felületen lévő lépcsők és más diszlokációk gyorsítják a folyamatot. Az STM tű jelenléte is hatással van a kicserélődésre. A pásztázási terület alatt minden esetben gyorsabban megy végbe a folyamat, mint a környező területeken. Ez magyarázható a tű és a minta közötti feszültség lokális hatásával.

Munkámmal rámutattam, hogy pásztázó alagútmikroszkóp segítségével lehetővé válik a felületi adszorbeált rétegek szerkezetének meghatározása, valamint kialakulásuk és átalakulásuk is nyomon követhető.

2.2.5. Összefoglalás

A pásztázó alagútmikroszkóp megjelenésével lehetségessé vált a határfelület szerkezetének leképezése. Megmutattam, hogy az alagútáram távolságfüggéséből következtetni lehet a szilárd felületnél lévő folyadék határfelületi tartomány szerkezetében bekövetkező változásokra. A méréseket olyan elektrokémiai rendszeren – Au(111) 0.5 mol/dm³ H₂SO₄ + Cu²⁺ + (Cl⁻) – végeztem, amelyben a kettősréteg szerkezete jelentősen változik a fém elektromos potenciáljának változtatásával. Amennyiben az Au(111) felületre rendezetlen módon adszorbeálódnak a szulfát-ionok, az alagútáram távolságfüggése exponenciálisan lecsengő görbe, amelyből egyenletes, kb. 1 eV nagyságú potenciálgát jelenlétére lehet következtetni. Azokon a potenciálokon azonban, ahol rendezett adszorbeált réteg van jelen, az alagútáram távolságfüggésének alakja már nem egyetlen exponenciális. Ha az Au(111) felületen adszorbeált szulfát réteg rendezett, az alagútáram távolságfüggésének alakja jelzi az adszorpció tényét; a görbén töréspontok figyelhetők meg. A töréspontok helye (a felülettől mért relatív távolságuk) összefüggésbe hozható az adszorbeált réteg vastagságával. Szulfátion tartalmú oldatban a réz előleválási tartományában mért alagútáram távolságfüggés alakja két rétegű rendezett szerkezet jelenlétére enged következtetni. Ha az oldat klorid ionokat is tartalmaz, akkor az alagútáram távolságfüggésének alakja ismét megváltozik, ami igazolja, hogy az előleválási réteg szerkezete módosul.

Az anion-kicserélődési folyamat kinetikája – megfelelő körülmények között – nyomon követhető pásztázó alagútmikroszkóppal. Az átrendeződés sebessége függ a klorid-ionok koncentrációjától és az elektródpotenciáltól. A felületen egyszerre jelen lehet a két fajta előleválási réteg; fázishatáruk alakja tükrözi az alapfém hexagonális szimmetriáját.

Kutatásaimmal megmutattam, hogy a pásztázó alagútmikroszkópia nemcsak a felület két dimenziós képét adja meg, de alkalmas a folyadék határfelületi tartomány három dimenziós szerkezetének leképezésére is. A különböző határfelületi rendszereken végzett méréseim alapján egységes kép alakult ki a módszer alkalmazhatóságáról. A pásztázó alagútmikroszkóp a szokásos – topografikus vagy állandó áramú – üzemmódjában alkalmas a felületi struktúrák laterális szerkezetének meghatározására. Az úgynevezett alagútáram távolság-spektroszkópiai üzemmódban pedig azok vertikális, a szilárd felületre merőleges szerkezetéről ad információt. A kétfajta mérésből kapott eredmények együttes értelmezése révén alakítható ki a három dimenziós kép a folyadék határfelületi tartomány szerkezetéről.

2.3. INHOMOGÉN FELÜLETRE TÖRTÉNŐ DIFFÚZIÓVEZÉRELT FÉMLEVÁLÁS KINETIKÁJA [F5,F6]

A diffúzióvezérelt^{*} elektrokémiai folyamatok a határfelületi jelenségek egyik fontos csoportját alkotják. Leírásukban – a kísérleti munka mellett – egyre nagyobb szerepet játszanak a numerikus szimulációs módszerek, mivel a folyamatok bonyolultsága általában nem teszi lehetővé analitikus egyenletek levezetését. A problémakör egy érdekes és a gyakorlat számára is fontos kérdése, hogy milyen kinetikával játszódik le fémleválás nem homogén felületű elektródok felületére. Ezen belül is, fontosnak tartottuk a diffúzióvezérelt fémleválás kinetikájának meghatározását olyan esetekre, mikor a felületen aktív helyek jönnek létre, és a folyamatok ezeken mennek végbe. Mivel ekkor a geometria változik az időben, a határfelületen folyó áramot nem minden esetben lehet analitikus alakban megadni. A kinetika leírásához numerikus módszerek használatára van szükség. A feladat megoldásához a korábbi munkáim során [F42,F43] már használt részecske-bolyongásos (Random Walk) szimulációs módszert választottuk. A számításokat négyzetesen periodikus geometriájú felületekre végeztük el.

2.3.1. A diffúzióvezérelt fémleválási folyamatok modellezésével kapcsolatos szakirodalom áttekintése

A fémleválási folyamatokat a felületen átfolyó elektromos áram időfüggésének megfigyelésével lehet egyszerűen nyomon követni. A kinetika leírására számos elméleti modell született az elmúlt évtizedekben. Az alapesetet, a sík fémfelületre történő leválást a Cottrell-egyenlet írja le [98]. Abyaneh több különböző típusú levált réteg esetére is megadta az elméleti áram-idő görbék analitikus alakját [99]. Megmutatta emellett, hogy a folyamatokat le lehet írni a Fick-törvény egy módosított változatával; a megoldás azonban általában olyan bonyolult, hogy az összefüggést nem lehet zárt alakban megadni [100]. Bosco és mtsai. modellt dolgoztak ki a félgömb alakú fémleválásra, mely rövid és közepes időkre jól írja le a kísérleti eredményeket, a koncentrációfüggést azonban nem adja meg helyesen [101]. Scharifker és mtsai. [102] a félgömbi diffúzióra a lineáris diffúzióból származtatott modellt dolgoztak ki, amit Sluyters és mtsai. [103] fejlesztettek tovább. Bobbert és mtsai. [104] rekurzív formulát adtak meg az áramtranziensre. Több kísérleti eredmény is arra utal [105,106,107], hogy a fenti modellek csak bizonyos körülmények között írják le megfelelően a jelenségeket.

A számítógépek sebességének növekedésével egyre több lehetőség nyílik az egyre bonyolultabb geometriájú diffúzióvezérelt fémleválási folyamatok numerikus modellezésére. A módszerek közül említést érdemel az ún. véges differencia [108] és véges elem [109] módszer, de a jelenségek vizsgálatára legáltalánosabban az ún. részecske-bolyongásos szimulációt alkalmazzák. A szakirodalomban Monte Carlo eljárásnak is nevezett algoritmussal már számos fémleválási folyamatot modelleztek [110,111,112]: többek között dendrites (vagy fraktális) [113,114,115,F42,F43] illetve többrétegű leválási folyamatokat [116,117] is. A szimulációkat a véges számítástechnikai kapacitás miatt érdemes a rendszer szimmetriáját kihasználva egy vagy két dimenzióban végezni.

^{*} A diffúziós folyamatok által meghatározott reakciókat nevezem diffúzióvezérelt reakciónak. Ekkor a határfelületi töltésátlépési folyamat sebessége olyan nagy, hogy a reakció sebességét a kiindulási anyagoknak a felület felé, vagy a végtermékeknek felülettől elfelé irányuló diffúziója szabja meg.

2.3.2. Vizsgálati módszer

A részecske-bolyongásos szimulációs módszer elméleti alapjai egyszerűek [118]. A részecskéket a Brown-mozgásnak megfelelően egységnyi időközönként egységnyi utat megtéve véletlenszerűen mozgatjuk őket egészen addig, míg valamelyik részecske el nem éri a fémfelületet, ahol megtörténik a töltésátlépés. A reagált részecskéket megszámolva és a bolyongási idő szerint csoportosítva meghatározható a töltés-idő, és ez által az áram-idő összefüggés.

Téglatest alakú szimulációs dobozt alkalmaztunk, melynek egyik határoló lapján (z=0) jelöltük ki az elektrokémiailag aktív felületet. A dobozba véletlenszerűen helyeztük el a részecskéket. Minden időlépésben minden részecske egységnyi utat tesz meg véletlenszerűen a tér három irányának egyikében. Periodikus határfeltételt alkalmaztunk az aktív felület síkjával párhuzamos xy-irányokban. A z-irányban mindkét felületnél reflektív határfeltételt alkalmaztunk az aktív hely kivételével, ahol a részecske azonnal elreagált, ami töltésátlépést jelent. Fémleválási folyamatok modellezésékor az elreagált részecske megnöveli az új fázis térfogatát. Félgömb alakú fémleválás esetén a részecske "beleolvad" a félgömbbe, aminek ez által kis mértékben nő a térfogata, azaz a sugara.

A szimulációkat dimenziómentes formában végeztük, azaz a rendszerre jellemző mennyiségeket normáltuk, egységnyi lépéshosszat és lépésközt tételeztünk fel. A lokális koncentrációt a tömbfázis koncentrációjával, míg a levált részecskék térfogatát a szilárd fázis sűrűségével normáltuk. Egyetlen egy, dimenziómentes változókkal elvégzett szimuláció tehát egész görbesereget határoz meg, melyeket (i) az anyagi minőség, (ii) a diffúziós állandó, (iii) a doboz valódi mérete és (iv) a tömbfázisbeli koncentráció ismeretében lehet előállítani. A szimulációk további részletei megtalálhatók az [F5] közleményünkben. A változókat dimenziómentes formába az alábbi összefüggések szerint lehet átszámítani:

$$X = \frac{x}{\Delta l}; Y = \frac{y}{\Delta l}; Z = \frac{z}{\Delta l}; R = \frac{r}{\Delta l}$$
(2.3.2.1)

ahol *x*, *y* és *z* a dimenzióval rendelkező távolságok, *r* az elektród középpontjától mért távolság és Δl az ugrás hossza. A dimenziómentes időt az alábbi egyenlet definiálja:

$$T = \frac{t}{\Delta t} \tag{2.3.2.2}$$

ahol t az idő és Δt az egységnyi idő. Az idő és a távolság viszonya adja meg a D diffúziós állandót az Einstein-Smoluchowski egyenlet szerint:

$$D = \frac{\Delta l^2}{6\Delta t} \tag{2.3.2.3}$$

A részecskék dimenziómentes koncentrációja megadható, mint:

$$P = \frac{\text{a részecskék száma a szimulációs dobozban}}{\text{a doboz dimenziómentes térfogata}} = \frac{N_0}{X_{box}Y_{box}Z_{box}}$$
(2.3.2.4)

ahol X_{box} , Y_{box} és Z_{box} a szimulációs doboz dimenzió mentes méretei. Növekvő félgömb szimulációja esetén a szilárd és a folyadék fázis paraméterei között az alábbi egyenlettel lehet kapcsolatot teremteni:

$$G = \frac{c_b M}{P\rho} \tag{2.3.2.5}$$

ahol, c_b a tömbfázis koncentrációja, M a móltömeg és ρ a szilárd fázis sűrűsége. A G paraméter a fémleválás mértékére jellemző, mivel segítségével megadható, hogy egy részecske leválása mennyire növeli meg a szilárd fázis térfogatát. A felületen lévő aktív helyek sűrűségét az

$$N_n = \frac{1}{X_{box} Y_{box}} \tag{2.3.2.6}$$

egyenlettel lehet megadni.

2.3.3. Diffúzióvezérelt fémleválási folyamatok szimulációja

Munkám fő célkitűzése olyan szimulációs eljárás kidolgozása volt, amely általánosan alkalmazható időfüggő fémleválási folyamatok modellezésére. A módszer tesztelését olyan elektrokémiai folyamatok szimulációjával végeztük, amelyekre ismert a fémleválást kísérő áram időfüggése. Ilyenek például a diffúzióvezérelt redukciós reakciók félgömb, illetve korong alakú elektródokon, valamint fémleválás (növekvő) félgömb elektród felületére. Ezek a rendszerek az elektrokémiában elterjedten használatos mikroelektródok viselkedését modellezik. Ezután meghatároztuk a diffúzióvezérelt fémleválás kinetikáját négyzetes elrendezésű gócpontokat tartalmazó sík felületre, amely a gyakorlat számára is érdekes lehet, hiszen a leválási folyamatok általában a felületek aktív helyein kezdődnek. A szimulációkat dimenziómentes formában végeztük, ami megkönnyíti, hogy egy eredményt elektrokémiai rendszerek egész sorozatának leírására is felhasználjunk.





2.3.3.1.1. ábra: Állandó sugarú félgömb alakú elektródon végbemenő diffúzióvezérelt redukciós folyamat (a – bal oldali ábra), valamint növekvő sugarú félgömb elektródon történő diffúzióvezérelt fémleválási folyamat (b – jobb oldali ábra) szimulációjának eredményei. A 2.3.3.1.1a ábrán a szimulált áram időfüggése (bal oldali tengely), valamint a reagált részecskék

számának időfüggése (jobb oldali tengely) látható. A 2.3.3.1.1b ábrán a szimulált áram időfüggése (bal oldali tengely), valamint a növekvő félgömb sugarának időfüggése (jobb oldali tengely) látható. Az ábrákon folytonos vonallal feltüntettem az elméleti áram-idő görbéket is.

Terjedelmi korlátok miatt értekezésemben csak nagyon röviden ismertetem a tesztrendszerekre vonatkozó eredményeket. Mivel a munka célja ebben az esetben az volt, hogy a szimulációs eljárást ellenőrizzük, az eredményeket összehasonlítottuk a szakirodalomból ismert analitikus megoldásokkal [98]. Amint az a 2.3.3.1.1. ábrán is látható, a szimulált és a (2.3.3.1.1)-(2.3.3.1.3) egyenletekkel megadott dimenziómentesített elméleti áram-idő görbék jó egyezést mutatnak az R_h sugarú félgömb alakú elektródokon történő redukciós és fémleválási folyamatok esetében is. A szimulációs program tehát eredményesen használható a folyamatok modellezésére.

$$I(T) = \frac{\mathrm{d}N_{reac}}{\mathrm{d}T} = 2\sqrt{\frac{\pi}{6}} P R_h^2 T^{-1/2} + \frac{\pi}{3} P R_h$$
(2.3.3.1.1)

$$I(T) = \pi \left(\frac{P}{3}\right)^{3/2} \sqrt{G} \sqrt{T}$$
 (2.3.3.1.2)

$$R_h = \sqrt[3]{\frac{3}{2\pi}N_{reacs}G}$$
(2.3.3.1.3)

Az eljárást teszteltük olyan esetekre is, amikor az áram-idő görbék egymáshoz nagyon hasonló alakúak. Diffúzióvezérelt redukciós folyamatot modellezve félgömb és korong alakú elektródokon (a két legfontosabb mikroelektród típus) azt tapasztaltuk, hogy a kapott áram-idő görbék jól egyeznek az egyenletek által megadott időfüggéssel, valamint megfelelő átskálázás után egymással fedésbe hozhatók. A szimulációs eljárás tehát elég érzékeny ahhoz, hogy még nagyon hasonló esetekre is egymástól jól megkülönböztethető eredményeket adjon.

2.3.3.2. Diffúzióvezérelt fémleválás kinetikája négyzetes elrendezésű felületi gócpontokra [F6]

A részecske-bolyongásos szimulációs módszer három dimenziós változata több számítási időt igényel, mint a véges differencia, vagy véges elem módszerek, és a számítások is sokkal hosszabb ideig tartanak. A módszerben azonban unikális lehetőségek rejlenek, hiszen olyan elektrokémiai rendszerek szimulációjára is lehetőség van, amelyek más módszerekkel nem írhatók le. Ilyen például a négyzetes felületi gócpontokra történő fémleválás modellezése is, amelyet módszerünkkel egyszerűen és hatékonyan lehet végrehajtani. A folyamat során a gócok félgömb alakban növekednek.



2.3.3.2.1. ábra: A szimulált áramtranziensek (a – bal oldali ábra) különböző G értékek mellett, és normalizált szimulált áramtranziensek (b – jobb oldali ábra) különböző X dobozméretek mellett.

A szimulációk során két paramétert változattunk szisztematikusan. A *G* paraméter a félgömb növekedésének ütemét szabályozza, míg az X_{box} dobozhossz az aktív helyek sűrűségét adja meg. Amint az a 2.3.3.2.1. ábrán látható, rövid időkre az áram a (2.3.3.1.1) egyenletnek megfelelően növekszik az időben, hiszen ekkor az aktív helyek még nincsenek egymásra hatással a diffúziós folyamaton keresztül. Az idő előrehaladtával a diffúziós frontok nőnek és egy idő után átlapolnak. Hosszú időre lényegében sík félig határolt diffúziónak tekinthető a folyamat. Ekkor a Cottrell-egyenlet lesz érvényes [98], melynek dimenziómentes alakja:

$$I(T) = \frac{PX_{box}^2}{\sqrt{6\pi T}}$$
(2.3.3.2.1)

A fémleválási folyamatra tehát egy maximumos áramtranziens lesz jellemző. Ha ábrázoljuk a csúcsáramokat (I_{peak}) a szimulációs paraméterek függvényében (2.3.3.2.2. ábrák), egyszerű összefüggéseket kapunk.

$$I_{_{peak}}^{sim} \propto G^{1/3} \propto c_b^{\frac{1}{3}}$$
 (2.3.3.2.2)

$$I_{peak}^{sim} \propto \frac{1}{X_{box}} \propto \sqrt{N_n}$$
(2.3.3.2.3)



2.3.3.2.2. ábra: A csúcshelyek és a csúcshelyhez tartozó időpontok függése a szimulációk paramétereitől: G paraméter (a – bal oldali ábra), az X szimulációs doboz (b – jobb oldali ábra)

Ezek az összefüggések megteremtik a lehetőségét a szimulációk eredményeinek összeskálázása, azaz egy olyan empirikus egyenlet megadására, amely egységesen leírja a teljes paraméterteret és az áram időfüggését a teljes időtartományban:

$$i(\tau) = K \left\{ p_1 \sqrt{\tau} \exp(-p_3 \tau) + \frac{p_2}{\sqrt{\tau}} [1 - \exp(-p_3 \tau)] \right\}$$
(2.3.3.2.4)

ahol

$$K = nFD_{\sqrt{\frac{6}{\pi}}} \frac{1}{\sqrt{n_n}} \left(\frac{c_b^4 M}{\rho}\right)^{1/3}$$
(2.3.3.2.5)

$$\tau = Dn_n \sqrt{\frac{c_b M}{\rho}} t \tag{2.3.3.2.6}$$

A valódi változókat tartalmazó egyenletekben n_n az aktív helyek sűrűsége, n a reakcióban átlépő elektronok száma és F a Faraday-állandó. (2.3.3.2.4) kifejezi, hogy az áram kezdetben növekszik a félgömbi diffúzió értelmében, majd hosszú időkre $t^{-1/2}$ alakú időfüggést vesz fel. A p_1 , p_2 , és p_3 paraméterek értékei illesztéssel határozhatók meg dimenziómentes alakban, és a fenti egyenletek alapján áttranszformálhatók dimenziókkal rendelkező változók formájába.

Amint az a 2.3.3.2.3b ábrán látható, a szimulációk eredményei normálhatók és a (2.3.3.2.4) egyenlet jól illeszkedik a számolt áram-idő görbékre. A (2.3.3.2.4)-(2.3.3.2.6) egyenletek tehát megteremtik annak a lehetőségét, hogy a szimulációk és a mérések eredményei összehasonlíthatók legyenek. Lehetőséget nyújtanak arra is, hogy kísérleti eredmények alapján meghatározzuk a felületi aktív helyek sűrűségét és az elektroaktív részecskék diffúziós állandóját egyetlen egy kronoamperometriás mérés alapján.

Gunawardena és mtsai. [102], valamint Bobbert és mtsai. [104] is kidolgoztak olyan közelítéseket, melyek leírják a teljes áramtranzienst. Mindkét elmélet a felületi aktív helyek véletlenszerű elrendeződését tételezi fel, ami nem tekinthető teljesen azonosnak az általunk szimulált esettel, az aktív helyek négyzetes elrendeződésével.

A szimulációkból kapott áramtranziensek és az elméleti görbék összehasonlításából (2.3.3.2.3a ábra), látható, hogy Gunawardena és mtsai. közelítése jól egyezik a szimulált görbékkel, ha a félgömb növekedési üteme nem túl nagy (G<0,02), mivel ekkor érvényesek a közelítés feltételei. A Bobbart-féle közelítés pedig nagy G értékek (G > 0.1) esetében ad jó egyezést, amit szintén a közelítés feltevései alapján érthetünk meg. Az a tény, hogy szimulációim eredményei jól leírhatók analitikus közelítésekkel, megnyugtatóan bizonyítja, hogy a szimulációs módszer megfelelő alapokon nyugszik.



2.3.3.2.3. ábra: A szimulációk eredményeinek összehasonlítása Gunawardena [102] (pontozott vonal) és Bobbert [104] (szaggatott vonal) közelítésével (a – bal oldali ábra), valamint az összes szimuláció összeskálázásával kapott empirikus egyenlet (b –jobb oldali ábra).

2.3.4. Összefoglalás

Részecske-bolyongásos (Random Walk) szimulációs módszer segítségével diffúzióvezérelt fémleválást modelleztem inhomogén felületekre. Meghatároztam a fémleválás kinetikáját, és azt, hogy a folyamat során mérhető áram milyen paraméterektől függ. Dimenziómentes szimulációs program kidolgozásával és futtatásával egy lépésben egy teljes paramétersereg hatását tudtam vizsgálni. Gömbszimmetrikus diffúzió esetére megmutattam, hogy a szimulációk eredményei megegyeznek az analitikus megoldással. Négyzetesen szimmetrikus kezdeti leválási gócokat feltételezve meghatároztam a diffúzióvezérelt fémleválási áramok időfüggését. Kimutattam, hogy a kinetika csak a gócok sűrűségétől és az elemi szimulációs lépésben levált anyagmennyiség mértékétől (azaz a tömbfázisbeli koncentráció és a szilárd fázis sűrűségének viszonyától) függ. A kapott áram-idő görbék maximumos lefutásúak. Rövid idők esetén az áram az egyes kezdeti leválási gócokon végbemenő független folyamatok során átment töltések összességéből adódik. Hosszú idők esetén azonban a diffúziós frontok átlapolnak és sík félig határolt diffúziónak megfelelő áram kapható. Az áram maximális értéke négyzetgyökösen függ a felületi góc-sűrűségtől és köbgyökösen az oldatbeli részecskék koncentrációjától. A maximális áramhoz tartozó idő fordítottan arányos a góc-sűrűséggel és az oldatbeli részecskék koncentrációjának reciprok négyzetgyökével.

A szimulációk eredményeinek felhasználásával empirikus egyenletet alkottam, melyre az összes eredmény normálható, így alkalmas a kísérleti megfigyelések értelmezésére a megfelelő átskálázások elvégzése után.

2.4. ATOMREAKTOROK SZERKEZETI ANYAGAINAK KORRÓZIÓS TULAJDONSÁGAI [F8,F10,F11,F15,F17,F26,F27,F31]

Mivel a nyomottvizes atomerőművek primer és szekunder körében magas hőmérsékletű és nagy nyomású vizes fázis érintkezik fémes szilárd anyagokkal, a határfelületükön végbemenő degradációs folyamatok befolyásolják a reaktorok biztonságát és élettartamát. A primer kör legfontosabb szerkezeti anyagai a rozsdamentes acélok, melyek a csővezetékek és gőzfejlesztők anyagai, valamint a cirkóniumötvözetek, melyek a fűtőelemek burkolatát alkotják. A rozsdamentes acélok korrózióállósága az atomrektorok üzemidő-hosszabbításának egyik fontos kérdése. A cirkóniumötvözetek korrózióállósága pedig első rendű fontosságú kérdés, ha a fűtőelemeket megnövelt teljesítménnyel, vagy hosszabb ideig kívánják használni. nyomottvizes reaktorokban (VVER) Az szovjet típusú használt fűtőelemek burkolatanyagaként Zr-1%Nb ötvözetet alkalmaznak, míg a nyugati típusú nyomottvizes reaktorokban (PWR) Zircaloy-4 a burkolatanyag. A csövek és gőzfejlesztők szerkezeti anyagaként a PWR-ekben AISI 316, illetve AISI 304 acélt használnak, míg a VVER-ekben 08H18N10T rozsdamentes acélt alkalmaznak. Munkám során elsősorban a rozsdamentes acélok és a cirkóniumötvözetek korróziójával kapcsolatos kutatásokat végeztem.

2.4.1. Az atomreaktorok szerkezeti anyagainak korróziójával kapcsolatos szakirodalom áttekintése

Az ilyen irányú kutatások eredményeit elsősorban a fontos szakmai szervezetek, kutatóintézetek – sokszor csak belső használatra szánt – kiadványaiban találhatjuk meg. Többek között a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség (NAÜ), az OECD Halden Reaktor Projekt, a Brit Atomenergia Hivatal Harwell Laboratóriuma, és az amerikai Electric Power Research Institute (EPRI) is számos kiadványt szentelt a kutatások ismertetésének.

2.4.1.1. Cirkóniumötvözetek korróziója

Mivel a nyomottvizes reaktorok fűtőelemeinek burkolatanyagaként különböző cirkóniumötvözetek használatosak, ezek korróziós tulajdonságairól sok ismeret gyűlt össze az elmúlt fél évszázadban. Az információ nagy része azonban nem, vagy nem könnyen hozzáférhető – főleg a szovjet reaktorokban használt 1% Nb-tartalmú cirkóniumötvözetről van kevés részletekbe menő ismeretünk, bár Geraszimov [119] és Kritsky [120] könyveikben jó összefoglalását adják a témakörnek. Értekezésemben csak a legfontosabb tudnivalókat foglalom össze, az egyenletes és lokális korrózióval, valamint a feszültségkorrózióval kapcsolatos szakirodalmat egy megjelenés alatt álló összefoglaló könyvfejezetben [F26] foglaltam össze.

tömeg%	Zircaloy-2	Zircaloy-4
Sn	1,20-1,70	1,20-1,70
Fe	0,07 - 0,20	0,18-0,24
Cr	0,05 - 0,15	0,07 - 0,13
Ni	0,03 - 0,08	-
0	≈ 0,13	≈ 0,11

2.4.1.1.1. táblázat: A Zircaloy ötvözetek ötvözőinek koncentrációja (tömeg%-ban) [121]

Az Egyesült Államokban és Nyugat-Európában kifejlesztett könnyűvizes PWR-ekben a Zircaloy néven ismert cirkóniumötvözeteket használják. Ezek ötvözőanyagként főleg ónt,

kisebb mennyiségben vasat, krómot és nikkelt tartalmaznak. Összetételüket a 2.4.1.1.1. táblázatban adom meg.

A fentiektől eltérően a szovjet VVER típusú reaktorokban a Zr-1%Nb ötvözetet (jelölése az orosz szabvány szerint E110), míg a kanadai nehézvizes CANDU típusú reaktorokban a Zr-2.5%Nb ötvözetet alkalmazzák.

Mivel a cirkóniumnak nagy az affinitása az oxigénhez, levegőn azonnal felületi oxidréteg keletkezik, ami akár már mínusz 200 °C hőmérsékleten is megjelenik [122]. A felületi natív oxid vastagsága 2–5 nm [123][124]. A cirkónium további oxidációja csak magasabb hőmérsékleten, oxidáló közeg jelenlétében megy végbe.

Mind a Zircaloy-2, mind a Zircaloy-4 egyenletes korrózióját részletesen tanulmányozták ez elmúlt évtizedek során. Az oxidációs folyamatot – amennyiben sugárzás nem éri az anyagot – két időbeli szakaszra oszthatjuk. Az oxidációval járó tömegnövekedés kezdetben egyre lassul az idő előrehaladtával, majd egy átmeneti pont után a tömegnövekedés sebessége állandóvá válik [125], a folyamat kinetikája látszólagosan elsőrendű lesz. A korrózió kinetikája és mechanizmusa függ a keletkező oxidréteg mikroszerkezetétől. Az átmenet előtt a felületet borító oxid tömör, jól záró réteget alkot [126]. Az oxidréteg növekedésével a kezdeti tetragonális fázis átalakul monoklin fázissá, amely porózusabb; repedések jelennek meg benne. A folyadékfázis képes behatolni a pórusokba, és új oxidációs ciklus indul [127] tetragonális fázis növekedésével. Ez a változás jellemző a kinetikában tapasztalható átmenetre, mely után kvázi-lineáris kinetika figyelhető meg [128].

A Zr-Nb ötvözetek egyenletes korróziójának kinetikája jelentősen különbözik a Zircaloy ötvözetek oxidációjának kinetikájától. A kísérletek alapján elmondható, hogy a korrózió kinetikájában végig nem-lineáris időfüggés tapasztalható, azaz nem tapasztalható átmenet a lineáris kinetikába [119][129][130][131]. Egy másik fontos különbség, hogy a Zr-Nb ötvözetek érzékenyebbek az oldott oxigén jelenlétére, mint a Zircaloy ötvözetek, azaz azonos körülmények között vastagabb oxidréteg képződik rajtuk ebben az esetben.

A cirkóniumötvözetek lokális korróziója két módon is végbemehet. Az ötvözetek hajlamosak a jól ismert lyukkorrózióra, de csak abban az esetben, ha olyan oldattal érintkeznek, mely tartalmaz agresszív anyagokat, például halogenid-ionokat, oxigént, acetát-ionokat. A korróziónak ez a formája atomerőművekben általában nem fordul elő, hiszen jól kézben tartott üzemvitel esetén ilyen anyagokat a hűtőközeg csak nagyon kis koncentrációban tartalmaz. A lyukadás megindulásához számos feltételnek kell teljesülnie: (i) szükség van agresszív ionok jelenlétére, szerepet játszik (ii) a fémek felületén lévő oxidréteg vastagsága, (iii) a diszlokációk és (iv) helyi galvánelemek, valamint (v) a cirkóniumelektród potenciáljának az oldat potenciáljához képest megfelelően pozitív $E > E_p$ értéken kell lennie (ahol E_p a lyukadási potenciál).

A halogenid-ionok lyukkorróziót okozó hatása függ az ion fajtájától és az oldatbeli koncentrációjuktól is [132,133,134]. A legújabb kutatások szerint a halogenid-ionok beépülhetnek a felületi passzív oxidrétegbe is [135]. A hőmérséklet hatásával kapcsolatban ellentmondásos eredmények láttak napvilágot a szakirodalomban. Jangg [140] szerint E_p csökken növekvő hőmérséklettel, hasonló módon a rozsdamentes acélokon, alumíniumon és titánon észleltekhez, Palit és Gadiyar [134] szerint viszont E_p nő a növekvő hőmérséklettel, Malik viszont nem talált hőmérsékletfüggést a 300-373 K tartományban [136]. A pH is befolyásolja a lyukkorróziót: növekedésével a savas tartományon belül E_p először nem

változik, majd a lúgos tartomány felé közeledve egyre nő, míg nagy pH értékeknél, azaz lúgos közegben nem tapasztalható lyukkorrózió [134].

Fontos tudnunk, hogy a lyukak képződése statisztikus folyamat, azaz két egyforma mintán sem mindig ugyanaz játszódik le, ugyanabban az időpillanatban. A lyukak megjelenése nem azonnal történik, megfigyelhető egy indukciós periódus. Az indukciós idő is jellemző a folyamatra, bár összetett módon függ a fém potenciáljától és a felületi oxidréteg vastagságától [137]. Zircaloy-4 esetén az indukciós idő nagyon eltérő értékeket is felvehet a másodpercek, illetve órák tartományában. Minél vastagabb a felületi oxidréteg, annál nagyobb indukciós időkre lehet számítani. A potenciál növelésével viszont csökken az indukciós idő. Mindkét tendencia érthető, hiszen nagyobb potenciálokon gyorsabb lyukadás várható, míg a vastagabb oxidréteg ellenállóbb az agresszív ionokkal szemben.

A szakirodalomban számos inhibitor ismert, melyek a lyukkorrózió mértékét jelentősen csökkenthetik. Leginkább bizonyos anionok tekinthetők jó inhibitoroknak, aminek az oka az, hogy ezek ugyanabban a potenciáltartományban adszorbeálódnak jól a fém felületére, mint a lyukkorrózióért felelős halogenid-ionok, és így leszorítják őket onnét [138]. Az inhibitor koncentrációjának azonban általában nagyobbnak kell lennie, mint az agresszív ionok koncentrációjának [133]. A radiolízis hatására keletkező hidrogén-peroxid azonban rontja az anionok inhibiáló hatását [139].

A cirkónium ötvözőinek is szerepe lehet a lyukkorróziós hatások mérséklésében. A kis mennyiségű ötvözők jelenlétének általában nincs hatásuk a lyukadási potenciálra [140], míg nagyobb mennyiségű Ti és Nb ötvözők kedvező irányba tolják el E_p értékét [140]. Az ötvözők hatásának kérdése számunka nem lényeges, hiszen vizsgálatainkat csak a Zr-1%Nb ötvözeten végezzük.

A lokális korrózió egy másik, speciális formája a cirkóniumötvözetek úgynevezett noduláris, csomós korróziója. Az anyag felületén fehér, lencse alakú pöttyök formájában vastag oxidréteg jelenik meg. A csomók idővel egyre nagyobbak lesznek, és végül egymással érintkezve teljesen oxidált réteget alkotnak. Létrejöttük nagyon sok tényező függvénye, egyértelmű magyarázat még a mai napig sem létezik a jelenségre [141,142,143,144]. Kuwae és mtsai. [145] szerint a cirkónium oxidációja során keletkező hidrogén a cirkónium-oxid rossz áteresztő-képessége miatt gáz formájában felgyűlhet a fém/oxid határfelületen és ez felrepesztheti a vékony oxidréteget, ami a csomós korrózió megindulásához vezet. Cheng és Adamson szerint [146] a felületi oxidrétegben lévő oxigén mennyisége a döntő tényező. Az ötvöző szemcsék környékén nem-sztöchiometrikus oxidréteg alakul ki, míg a szemcséktől távol ZrO₂ keletkezik, amely felrepedezik, és azon a helyen lehetőség nyílik a további oxidációra.

Általánosan megfigyelhető, hogy reaktorokban, radioaktív sugárzás hatására a korrózió sebessége nagyobb lesz a laboratóriumban mérhető sebességhez képest. Zircaloy ötvözetek esetében az első átmenet mellett sugárzás hatására egy második átmenet is bekövetkezik, ami után a korrózió sebessége jelentősen gyorsul, és a fűtőelemek hosszú használta után (nagyon nagy kiégések mellett) az oxidréteg vastagabbá válhat, mint az atomerőművet ellenőrző hatóság által engedélyezett maximális érték. A korrózió gyorsulása úgy magyarázható, hogy a radioaktív bomlás során felszabaduló hőt nem jól vezeti a felületi oxidréteg, így a fém/oxid határfelület egyre jobban felmelegszik, ami a korrózió gyorsulását okozza [147].

A nióbiumtartalmú cirkóniumötvözetek esetében a második átmenet sem figyelhető meg. A Zr-2.5%Nb ötvözeten vékonyabb oxidrétegek keletkeznek azonos kiégések mellett, mint a Zircaloy ötvözeteken [148]. A Zr-1%Nb esetén a szakirodalomban egymásnak ellentmondó adatok jelentek meg. Dalgraad [149] szerint a Zr-1%Nb korróziója gyorsabb a Zircaloy korróziójánál. Tsykanov és mtsai. szerint [150] Zr-1%Nb felületén viszonylag vastag oxidrétegek keletkeznek a VK-50 reaktor körülményei között. A VVER440 reaktorokban azonban vékony oxidrétegeket figyeltek meg a Zr-1%Nb felületén [151], azaz – orosz szerzők szerint – a működő nyomottvizes reaktorok körülményei között a cirkónium-nióbium ötvözetek korrózióállósága jobb, mint a Zircaloy ötvözeteké [152]. Ugyanerre a következtetésre jutottak a Framatome kutatási programjának résztvevői is [153].

2.4.1.2. Az atomreaktorokban használt rozsdamentes acélok korróziója

A rozsdamentes acélok korróziójával kapcsolatos szakirodalom szinte átláthatatlan, hiszen hatalmas mennyiségű cikk, tanulmány, könyv jelent meg a témakörben. Még az atomreaktorok szerkezeti anyagaiként használt ausztenites acélokról is jelentős mennyiségű ismeretanyag halmozódott fel az elmúlt évtizedekben.

A rozsdamentes acélokon végbemenő korróziós folyamatokat nagy vonalakban már jól ismerjük (lásd pl. [154] és [155]). A szakterületen Heusler és mtsainak. [156], Lorenz és mtsainak. [157] Hubbard és mtsainak. [158], Newman és mtsainak. [159], Marcus és mtsainak. [160], Schultze és mtsainak. [161] valamint Macdonald és mtsainak. [162] munkái tekinthetők irányadónak. A korrózió mechanizmusáról számos elképzelés látott napvilágot. Bockris [163] egy konszekutív disszociációs mechanizmust javasolt, míg Heusler [164] katalitikus folyamatként írta le az oxidációt. Lorentz és mtsai. [165] valamint Keddam, Mattos és Takenouti [166] rámutattak, hogy különböző adszorbeált intermedierek lehetnek a felületen, ami egy komplex oxidációs mechanizmus kialakulásához vezethet. Ma és mtsai. [167] egy nagyon komplikált reakciósémát találtak érvényesnek, melyben helyet kaptak mind a Bockris által, mind a Heusler által felírt reakcióutak.

Az acélok felületét borító passzív oxidfilm stabilitásával és reaktivitásával kapcsolatos ismereteket Schultze és Lohrengel foglalta össze [168]. Az oxidréteg vizsgálatára számos elektrokémiai és foto-elektrokémiai módszer is alkalmas. A mérési eredmények értelmezésére kidolgozott legegyszerűbb elmélet dielektrikumnak tekinti az oxidréteget. Mivel ismert, hogy a felületi oxid *n*-típusú félvezető [169], ez a megközelítés nem adhat valós eredményeket. A határfelület kapacitásának mérésével, az ún. Mott-Schottky ábrázolásmód segítségével meghatározható az oxidrétegben lévő hibahelyek sűrűsége és az ún. "flat-band" potenciál [170]. Jobb közelítést lehet kapni, ha a réteget egy nem-ideális dielektrikumnak tekintjük, és figyelembe vesszük a dielektromos relaxációt is [171]. Az oxidfilmen mérhető elektrokémiai impedancia spektrumot Göhr és mtsai. [172] az ún. Young-impedancia segítségével írták le. Nagyon jó leírási módnak tekinthető a Macdonald-féle [162] ponthiba modell (point defect model – PDF), amely az oxidrétegen keresztül végbemenő töltésvándorlást tárgyalja részletesen. Ezt fejlesztették tovább Bojinov és mtsai. [173], akik mind az ionos, mind az elektromos töltésvándorlást is figyelembe vették az ún. kevert vezetési modellben (mixed conduction model).

Az irodalomban nincs teljes egyetértés az acélok passzivációs kinetikáját tekintve. Kirchheim és mtsai. [174], valamint Godec és mtsai [175] a passzivációs folyamatot egy vékony film keletkezéseként, majd az ezt követő diffúzió vezérelte fémoldódásként írják le. Song és mtsai. szerint viszont [176] a felületen először vas tartalmú só képződik, majd ez alatt keletkezik a

passzív oxidréteg nukleációs mechanizmussal. A vas tartalmú só lehet vas-hidroxid, [177], vas-oxid [178] vagy az oldatban jelenlévő anion sója [174],[179].

A Szovjetunióban használt ausztenites rozsdamentes acélok korróziójáról Geraszimov és mtsai. adtak átfogó képet [180]. Megállapították, hogy az AISI 304 és a szovjet VVER-ekben alkalmazott titánnal stabilizált 08H18N10T acélok (névleges összetétel: 18% Cr, 10% Ni és 1% Ti) korróziós viselkedése nagyon hasonló [181], mindkét acél korrózióállóságát nagyon jónak minősítették. Felhívták azonban a figyelmet arra, hogy ezek az acélok érzékenyek a kristályközi korrózióra és így a feszültségkorróziós törésre is [119]. Varga és mtsai. átfogó kutatási programot indítottak a Paksi Atomerőmű gőzfejlesztő csövei korróziós állapotának felmérésére [182,183] és kimutatták, hogy a csövek primer oldali felületének szerkezete nagymértékben függ a csövek előéletétől. Az anyag korróziós tulajdonságait nagymértékben befolyásolják az oldatban lévő anionok, melyek hatását ugyancsak Varga és mtsai. [184] vizsgálták ruténiummal ötvözött ausztenites acélon. Macák és mtsai. [169] korróziós méréseket végeztek magas hőmérsékletű KOH oldatban, vizsgálva a klorid-ionok hatását is.

2.4.2. Vizsgálati módszerek

A korróziós folyamatok felderítése számos kísérleti módszert használtunk. A korrózió alapvetően elektrokémiai okokra vezethető vissza, ezért hagyományos és modernnek tekinthető elektrokémiai módszereket alkalmaztunk a folyamatok kinetikájának és mechanizmusának meghatározására. A legfontosabb mérési eljárások közé tartozik a ciklikus voltammetria (CV), az elektrokémiai impedancia spektroszkópia (EIS), a kronoamperometria (CA) és az elektrokémiai zaj mérése (EN). Az elektrokémiai méréseket szobahőmérsékleten $(20 \,^{\circ}\mathrm{C}), \text{egy}$ szokásos háromelektródos elektrokémiai üvegcellában végeztük. Α munkaelektród volt a Zr-1%Nb vagy a rozsdamentes acél minta. Referenciaelektródként telített kalomel elektródot (SCE) használtunk, míg ellenelektródként platinahálót alkalmaztunk. Az oldatokat REWA-HQ5 tisztított vízből készítettük. A mérőedényeket carosavval (tömény kénsav és hidrogén-peroxid 3:1 arányú elegye) tisztítottuk, majd REWA-HQ5 tisztított vízzel öblítettük át. A kísérletekhez általában 8 g/dm³ bórsav és 5 mg/dm³ KOH tartalmú oldatot használtunk, melyet a továbbiakban "reaktorvíznek" nevezek. A mérések előtt az oldatokat oxigénmentesítés céljából nitrogénnel buborékoltattuk át; az oxigén hatásának vizsgálatára oxigénes átbuborékoltatást végeztünk.

A felületi oxidrétegek tulajdonságainak jellemzésére foto-elektrokémiai vizsgálatokat végeztünk a nagyműszeres analitikai módszerek alkalmazása mellett. Ez utóbbiak közé tartozik a pásztázó elektronmikroszkóp – SEM, a pásztázó alagútmikroszkóp –STM, a Rutherford visszaszórás – RBS, és a magreakciós analízis – NRA. A felületekről illetve keresztmetszeti csiszolatokról optikai mikroszkópos méréseket is készítettünk. Az oxidáció során bekövetkező tömegnövekedést analitikai mérleggel mértük.

Terjedelmi korlátok miatt nem ismertetem részletesen az egyes módszereket, mivel ezek jól ismertek, legtöbbjük tankönyvi anyag. Egyedül a magas hőmérsékletű elektrokémiai mérésekről szólok részletesebben, mivel ebben az esetben módszer és eszközfejlesztésre is szükség volt.

A paksi reaktorok primer körében uralkodó viszonyokhoz hasonló körülményeket teremtve méréseket végeztünk 290 °C-on PARR 4532 típusú autoklávban egy normál három elektródos elektrokémiai cellához hasonló elrendezésben. A munkaelektród 1 cm hosszú, 9 mm átmérőjű félbevágott Zr-1%Nb csődarab vagy 2 cm átmérőjű rozsdamentes acél korong volt,

referenciaelektródként Ni/NiO töltetű ittriumstabilizált cirkónium-dioxid membránelektródot (YSZ) illetve külső ezüst/ezüst-klorid elektródot (lásd 8. fejezet), míg ellenelektródként platinalemezt használtunk. Az eredményeket az YSZ referenciaelektród potenciálskáláján adjuk meg. A méréseket AUTOLAB PGSTAT30 potenciosztáttal végeztük. A kísérleteket reaktorvízben végeztük, az oldatokat oxigénmentesítés céljából argonnal buborékoltattuk át.

2.4.3. A Zr-1%Nb ötvözet egyenletes korróziója [F8,F10,F11,F15,F17,F26]

Az elmúlt évek során részletes kutatómunkát folytattam a Zr-1%Nb ötvözet korróziós tulajdonságaival kapcsolatban. Az eredmények megerősítették a korábbi vizsgálatok tapasztalatait, és számos új ismeretet szolgáltattak a korróziós folyamat mechanizmusával kapcsolatban. A munka első fázisában oxidációs kísérletekre került sor a primerköri viszonyokhoz hasonló körülmények között, majd elektrokémiai vizsgálatokat végeztünk. A mintákat kémiai maratással készítettük elő az ASTM G2M eljárás szerint. Egy részüket további oxidálás nélkül használtuk fel a mérésekhez. Mivel a Paksi Atomerőmű gyakorlatában nagyrészt olyan fűtőelemek vannak használatban, illetve tárolás alatt, melyek burkolatának a felülete oxidálódott, ezért a minták másik részét különböző időtartamokig oxidáltuk, majd felületanalitikai módszerekkel vizsgáltuk az oxidréteg tulajdonságait.

2.4.3.1. Az oxidáció kinetikája

Az oxidáció kinetikájának meghatározásához megmértük az oxidréteg vastagságát négy módszer alkalmazásával. Legegyszerűbben tömegmérésből lehet következtetni az oxidréteg vastagságára: a tömegnövekedés megfeleltethető az oxidréteg vastagság-változásának, ha feltételezzük, hogy sztöchiometrikus ZrO₂ keletkezik egyenletes vastagságban. Direkt módszernek tekinthető a pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) is: az oxidált mintákból keresztmetszeti csiszolatot készítve a SEM felvételeken közvetlenül, elfogadható pontossággal leolvasható az oxidréteg vastagsága. Az oxidréteg vastagságának meghatározása lehetséges még magreakciós analízissel (NRA) is. A mintát protonnyalábbal bombázva a felületi rétegben ¹⁶O(d,p)¹⁷O^{*} magreakció megy végbe rezonancia körülmények között (azaz meghatározott nyalábenergia mellett), melynek során γ-fotonok keletkeznek. Ennek mennyiségét mérve az oxigén mennyiségére lehet következtetni, amelyből - egyenletes és homogén ZrO2 réteget feltételezve - számítható a rétegvastagság. Az általunk használt negyedik módszer a Rutherford visszaszórás (RBS) volt. A mérések kiértékelése ebben az esetben is homogén és sztöchiometrikus oxidréteg feltételezésével történt. Így összehasonlíthatóvá válnak a különböző módszerekkel nyert eredmények.

A 2.4.3.1.1. ábrán láthatók a különböző felületanalitikai eljárásokkal és a tömegmérésből kapott S oxidréteg-vastagság értékeket. Az ábra alapján elmondható, hogy a magreakciós analízisből és a Rutherford visszaszórásból kapott vastagságok jól egyeznek. Ennél valamivel nagyobb értékeket kaptunk tömegmérésből, illetve a keresztmetszeti csiszolatok pásztázó elektronmikroszkópos felvételeiből, melyek szintén jól egyeznek egymással. A 2.4.3.1.1. ábrán berajzolt piros vonal szerint az oxidréteg S vastagsága arányos az oxidációs idő köbgyökével:

$$S = K \cdot t^{1/3}.$$
 (2.4.3.1.1)

ahol *K* a sebességi állandó. Méréseink szerint $K \approx 0.4 \,\mu\text{m}\cdot\text{nap}^{-1/3}$.

dc_87_10



2.4.3.1.1. ábra: A tömegmérésből (fekete négyzet), a pásztázó elektronmikroszkópos (világoskék háromszög), a magreakciós analízisből (kék háromszög) és a Rutherford visszaszórásból (zöld kör) kapott rétegvastagság-értékek az oxidációs idő függvényében. A piros görbe a $S = 0,4 \cdot t^{1/3}$ egyenletnek felel meg.

Ezt a köbgyökös kinetikát más kutatók mérései is valószínűsítik [185]. Eredményeink arra engednek következtetni – összhangban a szakirodalomban található következtetésekkel –, hogy a Zr-1%Nb ötvözet oxidációja során, a vizsgálataink időtartamán belül nincs átmenet a köbgyökös kinetikából a lineáris kinetikába.



2.4.3.1.2. ábra: A maximális fotoáram nagysága az oxidációs idő köbgyökének függvényében (b – jobb oldali ábra)

A rétegvastagság rutinszerű meghatározására – akár a korróziós folyamat lejátszódása közben is – alkalmazhatók elektrokémiai és foto-elektrokémiai módszerek is. Az oxidált Zr-1%Nb-ot fehér fénnyel megvilágítva fotoáram mérhető a pozitív potenciáltartományban [F15]. A mérésekből meg lehet határozni a maximális fotoáram nagyságát, melynek oxidációs idő függését a 2.4.3.1.2. ábra szemlélteti.

Az ábra alapján megállapítható, hogy a fotoáram nagysága függ az oxidációs időtől, azaz a felületi oxidréteg *S* vastagságától. Diffúzió vezérelte kinetikát feltételezve az összefüggést a (2.4.3.1.2) egyenlet írja le:

$$S = \frac{1}{\kappa} \ln \frac{I_{\text{max}}^0}{I_{\text{max}}}$$
(2.4.3.1.2)

ahol I_{max}^0 egy referencia állapothoz tartozó maximális fotoáram és κ az anyagra jellemző arányossági tényező. A rétegvastagság tehát meghatározható foto-elektrokémiai mérésekből, ha kalibráció révén ismerjük I_{max}^0 és κ értékét.

2.4.3.2. Az oxidáció in situ vizsgálata



2.4.3.2.1. ábra: Oxidálatlan (a – bal oldali ábra) és 30 napig oxidált (b – jobb oldali ábra) Zr-1%Nb impedancia spektrumai 20 °C, 110 °C, 200 °C és 290 °C-on Bode-reprezentációban.

Az oxidréteg vastagságát elektrokémiai impedancia spektroszkópiával (EIS) meg lehet határozni. Ennek a módszernek az a nagy előnye, hogy *in situ*, azaz az oxidációs folyamat alatt is alkalmazható, sőt, az oxidáció mechanizmusáról is felvilágosítást adhat. EIS méréseket végeztünk magas hőmérsékleten az autoklávos oxidáció során, illetve, a hőmérséklet függvényében felfűtéskor és lehűléskor. A mért impedancia spektrumokat a 2.4.3.2.1. ábrán mutatjuk be az oxidálatlan és a 30 napig oxidált mintákra.

Az oxidálatlan Zr-1%Nb impedanciaspektruma egyszerű képet mutat. A görbék leírhatók egy $-R_s - (R_p//CPE)$ helyettesítő áramkörrel, ahol R_s az oldat soros ellenállása, R_p egy második ellenállás a *CPE* állandó fázisú elemmel párhuzamosan, ahol $Z_{CPE}(\omega) = \sigma^{-1}(i\omega)^{-\alpha}$. σ az ún. CPE együttható, α a *CPE* kitevő, ω a mérés körfrekvenciája és i az imaginárius egység. Oxidálatlan fém elektródok esetén általában az $-(R_p//CPE)$ párhuzamos elemeket a kettősréteg tulajdonságaihoz szokták rendelni: R_p a határfelületi töltésátlépés ellenállása, míg *CPE* a kettősréteg "frekvenciafüggő kapacitása". A méréseinkből kapott σ CPE együttható hőmérsékletfüggése azonban arra enged következtetni, hogy az $-(R_p//CPE)$ párhuzamos

elemek a fém felületén lévő natív oxidréteg tulajdonságaihoz rendelhetők hozzá; a natív oxidrétegen keresztül lejátszódó töltésvándorlást jellemzik.



2.4.3.2.2.. ábra: A CPE paraméterek (a – bal oldali ábra), valamint R_{ax} és τ_{ox} (b – jobb oldali ábra) függése a rétegyastagságtól, azaz az oxidációs időtől.

Az oxidált Zr-1%Nb impedancia spektrumai más képet mutatnak. A nagyfrekvenciás, 10–10000 Hz tartományban jelentkező változásokat egyértelműen a felületi oxidréteghez lehet kötni. Leírására szintén alkalmas az $-(R_{ox}//CPE_{ox})$ – párhuzamos elemekből álló helyettesítő kör.

Vizsgáljuk meg, miként függenek a helyettesítő kör paraméterei az oxidációs időtől, azaz a rétegvastagságtól. Amint azt a 2.4.3.2.2. bal oldali ábrán láthatjuk a CPE elem σ_{ox} együtthatója csökken az oxidáció előrehaladtával, míg az α_{ox} CPE kitevő nem változik.

A 2.4.3.2.2a ábra mutatja, hogy R_{ox} növekszik az oxidációs idő előrehaladtával, míg a két elem kombinációjából kapott τ_{ox} relaxációs idő állandó. τ_{ox} a (2.4.3.2.1.) egyenlettel definiálható:

$$\tau_{ox} = (\sigma_{ox} R_{ox})^{1/\alpha}$$
(2.4.3.2.1)

A szakirodalomban általánosan elfogadott módon R_{ox} az oxidrétegen keresztüli töltésvándorlás ellenállása, míg a CPE_{ox} elem az oxidréteg veszteséges kapacitása. R_{ox} -nak 2.4.3.2.2b ábrán látható növekedése érthető, hiszen egy vastagabb rétegnek nagyobb az ellenállása. Ha az oxidot dielektrikumnak lehetne tekinteni, akkor a σ_{ox} CPE együtthatóból az *S* rétegvastagságot lehetne meghatározni:

$$\sigma_{ox} = \mathcal{E}_0 \frac{A}{S} \tag{2.4.3.2.2}$$

ahol $\varepsilon \approx 21-31$, az oxid relatív permittivitása, ε_0 a vákuum permittivitása, A az oxidréteg felülete. Ebben a megközelítésben σ_{ox} tehát fordítottan arányos a rétegvastagsággal, azaz csökken a rétegvastagság növekedésével, ami összhangban van a 2.4.3.2.2b ábrán tapasztaltakkal. A (2.4.3.2.2) egyenlet alapján a számítást elvégezve azonban kb. egy nagyságrenddel kisebb rétegvastagság-érték adódik, mint a többi mérésből. A felületi oxidréteg tehát nem tekinthető dielektrikumnak.



2.4.3.2.3. ábra: Az $-(R_{ax} | | CPE_{ax})$ – és a (2.4.1.2.4) egyenlettel definiált τ_{ax} relaxációs idő hőmérsékletfüggése.

Megvizsgáltuk az $-(R_{ox})/(CPE_{ox})$ helyettesítő kör paramétereinek hőmérsékletfüggését. A 2.4.3.2.3. ábrán látható, hogy R_{ox} csökken a hőmérséklet növekedésével, ami aktivált folyamatok lejátszódására utal. σ_{ox} hőmérsékletfüggése arra enged következtetni, hogy a CPE elem nem az oxidréteg kapacitását írja le, hanem az oxidrétegen keresztülvándorló töltésekhez rendelhető hozzá. Ezt támasztja alá az is, hogy a (2.4.3.2.1) egyenlettel definiált τ_{ox} relaxációs idő a rétegvastagságtól és a mérés hőmérsékletétől független, az oxidréteg transzporttulajdonságaira jellemző állandó, azaz R_{ox} és σ_{ox} összecsatolt, nem választható szét.

A fentiek alapján valószínűsíthető, hogy az $-(R_{ox}//CPE_{ox})$ - helyettesítő kör az oxid rétegben végbemenő töltéstranszporthoz rendelhető hozzá. A folyamatot elméleti oldalról jól írja le a Scher és Lax által kifejlesztett [186] ún. folytonos időeloszlású bolyongás (angol rövidítéssel CTRW) modell, amely a töltéshordozók diszperzív diffúzióját tételezi fel. A részecskék egy rácson bolyonganak, egy elemi elmozdulás, azaz rácspontról rácspontra ugrás között azonban nem minden esetben azonos idő telik el, mint a közönséges diffúzió esetén. A modell kulcsmennyisége a részecskék várakozási idejének $\psi(t)$ eloszlása. Megmutatható, hogy az elmélet bizonyos körülmények között CPE viselkedést jósol az anyagtranszport áramára [187].

Méréseinket összehasonlítva a modell alapján felírható egyenletekkel azt találtuk, hogy a cirkónium-oxidban diffundáló töltéshordozók várakozási idejének eloszlása az alábbi egyenlettel adható meg a frekvencia tartományban:

$$\widetilde{\psi}(i\omega) = \left[1 + \frac{i\omega\vartheta}{1 + (i\omega\tau)^{\alpha}}\right]^{-1}$$
(2.4.3.2.3)

A transzportfolyamatot tehát két időállandó, τ és ϑ jellemzi, amiből arra következtethetünk, hogy a töltésátmenet két fajta töltéshordozó mozgása révén valósul meg. A (2.4.3.2.3)

egyenletből meghatározható \mathcal{G} , ami az DC vezetést jellemzi, és kapcsolatban van a makroszkopikusan mérhető R_{ox} ellenállással:

$$R_{ox} = \frac{kT}{egnl^2} \mathcal{G}$$
(2.4.3.2.4)

ahol k a Boltzmann-állandó, T az abszolút hőmérséklet, e az elektron töltése, g a mintára jellemző geometriai tényező, n a töltéssűrűség, míg l a bolyongó részecske ugrásának hossza.

A másik időállandó, τ a másik fajta töltéshordozó átlagos várakozási idejét adja meg:

$$\langle t_{nf} \rangle = (1 - \alpha) \cdot \tau. \tag{2.4.3.2.5}$$

A fenti meggondolások alapján megállapítható, hogy a Zr-1%Nb magas hőmérsékletű korróziója során a határfelületi folyamatok sebességét az oxidrétegben lejátszódó töltéshordozó-vándorlás szabja meg a vizsgált frekvenciatartományban.

2.4.3.3. Az oxidréteg tulajdonságai



2.4.3.3.1. ábra: Oxigén mélységi eloszlása RBS mérésekből 2, 7, 14 és 28 napig oxidált Zr-1%Nb mintákban. A méréseket Battistig Gábor (MTA MFA) készítette. (A 170-es csatornaszám körüli csúcs az oxigén rezonanciacsúcsa).

Az oxidréteg szerkezetéről részletesebb információ is nyerhető Rutherford visszaszórással. Ez a módszer nem csak az oxidréteg vastagságáról ad felvilágosítást, de segítségével meg lehet határozni az oxigén mennyiségének mélységi eloszlását a felületi rétegben, amiből következtetni lehet az oxidfázis szerkezetére. A 2.4.3.3.1. ábrán látható mérésekből az oxigén

mélységi eloszlására következtethetünk. A minta külső felülete a 460-as csatornaszámhoz rendelhető hozzá. Minél mélyebbről szóródnak vissza a He-ionok, annál kisebb csatornaszámnál detektálhatjuk őket. A beütésszám csökken, ha oxigéntartalmú rétegből történik a visszaszóródás. Jól látható, hogy a módszer alkalmas az oxidáció nyomon követésére; az oxidációs idő előrehaladtával egyre vastagszik az oxidréteg. A külső felületen sztöchiometrikus ZrO_2 található. Az oxid belsejében, a fém tömbfázis felé haladva fokozatosan csökken az oxigéntartalom; nem-sztöchiometrikus α -ZrO_x (x<2) fázis alakul ki. Az oxidációs idő növekedésével mind a sztöchiometrikus, mind a nem-sztöchiometrikus fázis vastagsága nő. Az oxidréteg tehát kettős szerkezetű: ZrO_2 és α -ZrO_x fázisokból áll.

Vizsgálataink során a következő kép alakult ki a Zr-1%Nb primer köri körülmények között végbemenő egyenletes korróziójáról: Az oxidáció előrehaladtával egyre növekvő vastagságú egyenletes, védő oxidréteg alakul ki a felületen, melynek van sztöchiometrikus és nemsztöchiometrikus része a folyadék fázistól a fém felé haladva. A korróziós folyamat sebességmeghatározó lépése az oxidrétegen keresztül történő ionvándorlás.

2.4.4. A Zr-1%Nb ötvözet lokális korróziója

A tapasztalatok szerint az atomreaktorok normál üzemi körülményei között a Zr-1%Nb ötvözet lokális korróziója gyakorlatilag nem jelentkezik, mivel a primer köri hűtővíz összetételét szigorúan ellenőrzik és szabályozzák. Üzemzavarok esetén azonban agresszív ionok juthatnak a primer kör vagy pihentető medence hűtővizébe és ez lyukkorrózió megindulásához vezethet. Ezért tartottam fontosnak kutatásaink kiterjesztését a lokális korróziós folyamatokra is.

2.4.4.1. Cirkóniumötvözetek lokális korróziós hajlamának meghatározása szobahőmérsékleten

Régóta ismert, hogy a lyukkorrózió *in situ* detektálásra alkalmas az ún. elektrokémiai zajmérés (EN). A fémek felületén lejátszódó lokális korróziós folyamatok nyomon követhetők az elektromos mennyiségek fluktuációjának megfigyelésével. Árammentes körülmények között, ha egy pontban korróziós reakció (fémoldódás, vagy oxidáció) zajlik, akkor a potenciál fluktuál; konstans potenciál (potenciosztatikus körülmények) esetén áramerősség-fluktuációt figyelhetünk meg.

A lokális korróziós jelenségek nyomon követésének másik elterjedt módszere az ún. kronoamperometria (CA), azaz áram-idő görbék felvétele egy adott elektródpotenciál mellett. A mérési eljárás lényege, hogy az elektród potenciálját egy előre meghatározott kiindulási értéken tartjuk, ahol biztos nem következik be lyukadás, majd a stacionárius állapot beállta után lépcsőszerűen megváltoztatjuk a potenciált és mérjük az elektródon átfolyó elektromos áramot. Az áram időbeli lefutása jellemző a felületen lejátszódó folyamatokra. Az időben csökkenő áram passzív felület kialakulására utal, míg a kezdeti csökkenés utáni növekedés a lyukkorrózió megindulására és növekvő lyukak jelenlétére utal. Az áramgörbén jelentkező pozitív "tüskék" instabil lyukak keletkezését és begyógyulását jelzik.

A cirkóniumfelület és a rajta végbemenő folyamatok általános jellemzését ciklikus voltammetriás (CV) módszerrel végeztük. A felvett áram-feszültség görbe alakjából, a görbéken megjelenő áramcsúcsok nagyságából és ezek koncentráció- illetve sebességfüggéséből tudunk következtetni a felületi folyamatok fajtájára. A lokális korróziós

folyamatok lejátszódását nagyon jellegzetes áram-feszültség karakterisztika jelzi, melynek alakjából meg lehet állapítani a lyukkorrózióra jellemző E_p lyukadási potenciált.

Az elektrokémiai mérések paramétereit a 2.4.4.1.1. táblázatban foglaltam össze. A kísérleteket úgy végeztük, hogy kezdetben a minta csak reaktorvízzel érintkezett. A rendszer stabilizációja után az oldathoz hozzáadagoltunk kis mennyiségű, 100–500 µl, a mérendő anyagot 10–100 mmol/dm³ koncentrációban tartalmazó oldatot, és regisztráltuk az áramfeszültség görbéket. Az elektrokémiai mérések befejezése után a minták felületét optikai mikroszkóppal (OM) is megvizsgáltuk.

minta	oldat	Ion	koncentráció mmol/dm ³	módszer	megjegyzés
		-	-		
passzivált	reaktorvíz	Klorid	0 – 1		
Zr-1%Nb cső		Jodid	0 - 2	CV,	
				CA,	
autoklávban		-	-	EN,	
oxidált	reaktorvíz	Klorid	0 - 10	OM	O ₂ -nel telített
Zr-1%Nb cső					reaktorvízben <i>is</i>
		Jodid	0 - 10		O ₂ -nel telített
					reaktorvízben <i>is</i>

2.4.4.1.1. táblázat: Az elektrokémiai mérések körülményei

Elsőként a mintákon reaktorvízben mért potenciálzaj-görbéket analizáltuk Fouriertranszformációval. Mivel az így nyerhető teljesítményspektrumok alapján elmondható, hogy a mérések minden esetben nagyon hasonló eredményre vezettek, függetlenül a halogenid-ionok jelenlététől és minőségétől, terjedelmi okok miatt az ábrák közlésétől eltekintek. A spektrum frekvenciafüggésére inverz négyzetes összefüggést találtunk érvényesnek. A potenciálzajok analízise alapján elmondható, hogy a polarizálatlan mintákon a kísérletek körülményei között (szobahőmérsékleten, oxigénmentes közegben) nem figyelhető meg változás akkor sem, ha a lyukkorrózió megjelenik pozitív potenciálokon. Az oxidált felületű Zr-1%Nb mintákon kisebb amplitúdójú zaj detektálható, ami a felület jobb ellenálló-képességére utal.

Amint azt már ismertettük, a lyukkorróziós folyamat időbeli lefutására jellemzőek az adott potenciálon mért áramtranziensek, azaz az áram időbeli változása. A kronoamperometriás mérések alapján következtetni lehet a lyukak stabilitására és a lyukképződési folyamat előrehaladására.

A kémiailag polírozott mintákat reaktorvízbe mártva a kronoamperometriás mérések általában a várt jellegzetességeket mutatják, azaz egy kezdeti áramcsúcs után lecsengő áram-idő görbét lehet mérni: a felületen egy nagyon gyors passziváció játszódik le, majd nagyon kis mértékű, állandó sebességű anódos oxidációs folyamat történik. Reaktorvízben lokális korróziónak nyoma sincs.

dc_87_10



2.4.4.1.1. ábra: Áramtranziensek kémiailag polírozott Zr-1%Nb mintán klorid-ionok (a – bal oldali ábra) és jodid-ionok (b – jobb oldali ábra) jelenlétében. A potenciálugrás -500 mV-ról történt, a végső potenciálokat feltüntettük az ábrákon.



2.4.4.1.2. ábra: Áramtranziensek oxidált Zr-1%Nb mintán klorid-ionok (a – bal oldali ábra) és jodid-ionok (b – jobb oldali ábra) jelenlétében. A potenciálugrás -500 mV-ról történt, a végső potenciálokat feltüntettük az ábrákon.

A halogenid-ionok hozzáadása után mért áramtranziensek jól jelzik az anódos polarizáció hatására meginduló lyukkorróziós folyamatot a kémiailag polírozott Zr-1%Nb mintákon (2.4.4.1.1. ábra). Negatív, illetve kis pozitív potenciálokon az áramtranziensek hasonló alakúak a tiszta reaktorvízben mért görbékhez. Ahogy a fém potenciálja elér egy kritikus értéket, az áram a kezdeti csökkenés után monoton növekszik. Ez mutatja, hogy létrejöttek a felületen a lyukak, melyek stabilak, illetve az időben növekednek. A 2.4.4.1.1b ábrán instabil lyukak keletkezése is megfigyelhető. Jodid-iont tartalmazó oldatban +300 mV-on az áramtranziens kezdetben erősen zajos, ami lyukak keletkezését és begyógyulását jelenti, majd egy idő után az áram monoton csökken, azaz a lyukak begyógyultak és a lokális korróziós folyamat megállt. A potenciált még mintegy 300 mV-tal kellett tovább növelni, hogy a stabil lyukak megjelenjenek. A jodid-ionok hozzáadásakor mérhető áramok egy nagyságrenddel kisebbek, mint a klorid-ionok esetében, azaz a lokális korrózió sebessége lényegesen kisebb.

Az oxidált felületű mintákon kapott mérési eredmények eltérő sajátosságokat mutatnak. Az áramtranzienseken csak kis mértékben jelenik meg a stabil lyukak képződésére jellemző, az időben növekvő áram. A stabil lyukak növekedésének sebessége tehát sokkal kisebb, mint a kémiailag polírozott minták esetében. Ezért elsősorban instabil lyukak képződése

valószínűsíthető, azaz a képződött lyukak begyógyulnak és a lokális folyamatok blokkolódnak. Ez az elképzelés összhangban van azzal, hogy optikai mikroszkóppal sem figyelhetők meg egyértelműen lyukak a felületen. A 2.4.4.1.2. ábrán nagyítva is bemutatjuk az áram-idő tranzienseket két potenciálra. A kis potenciálértékeknél mért görbe sima lefutású, míg a nagyobb potenciálokon mért görbéken kis frekvenciájú ingadozások figyelhetők meg, melyeket az instabil lyukak megjelenése és begyógyulása okozhat. Mivel az áramtranzienseken a nagyon kis frekvenciájú zajok köthetők a lyukadási folyamathoz, nincs értelme a teljesítményspektrumok kiszámításának. Ha az oldatot oxigénnel telítjük, nem változik meg alapvetően a lokális korróziós folyamatok jellege. Megfigyelhető ugyan az áramok kismértékű időbeli növekedése, ami stabil lyukak kialakulását jelzi, de ez utóbbi folyamat azonban csak nagyon csekély mértékű, azaz főleg instabil lyukak kialakulása a jellemző.



2.4.4.1.3. ábra: Ion-beadagolás utáni potenciálváltozás oxidált Zr-1%Nb mintán oxigénnel telített reaktorvízben klorid-ionok (a – bal oldali ábra) és jodid-ionok (b – jobb oldali ábra) jelenlétében. A klorid-ion tartalmat feltüntettük az ábrákon.

Mivel oxigénnel telített oldatban elképzelhetőnek tartottuk a lokális korróziós folyamatok megindulását nyugalmi potenciálon is (azaz a fémet egyszerűen az oldatba merítve), megvizsgáltuk, hogy miként változik az oxidált Zr-1%Nb potenciálja különböző mennyiségű agresszív ion beadagolására. A 2.4.4.1.3a ábrán látható, hogy lokális korrózióra utaló potenciálingadozás csak nagy mennyiségű klorid-ion hatására figyelhető meg: 10 mmol/dm³ klorid-ion koncentráció esetén a potenciálgörbe zajos lesz, a lyukak képződésére és begyógyulására jellemző potenciáltüskék figyelhetők meg. Ebben az esetben tehát már anélkül megindul a lyukadási folyamat, hogy a fémet elektromosan polarizáltuk volna. Ezt a jelenség jodid-ionok hozzáadásakor nem volt megfigyelhető.

A lokális korróziós folyamatok detektálására irányuló szobahőmérsékletű méréseink alapján elmondható, hogy szobahőmérsékleten és oxigénmentes közegben a Zr-1%Nb-ot reaktorvízbe merítve nem figyelhető meg lyukkorrózió, még agresszív ionok jelenlétében sem, ugyanis a potenciálzajban fedezhetők fel lvukadásra utaló csúcsok. illetve nem а teljesítményspektrumok minden esetben nagyon hasonló alakúak és diffúzióvezérelt potenciálfluktuációkat valószínűsítenek. A fémet polarizálva, pozitív potenciálokon a kémiailag polírozott Zr-1%Nb felületén stabil lyukképződés indul meg mind klorid-, mind jodid-ionok hatására, amit az áram-idő görbék folytonosan növekvő trendje jelez.

A ciklikus voltammogramokon klorid-ionok adagolására drasztikus változások figyelhetők meg egy koncentrációhatár fölött. Amint az a 2.4.4.1.4. ábrán is látható az áram az anódos

(pozitív potenciál) tartományban több nagyságrenddel megnő és jellegzetes áramhurok figyelhető meg. Szintén jellemző, hogy az áram nagy pozitív potenciálokon zajos lesz. A 0,3 mmol/dm³ klorid-ion tartalmú oldatban mért CV iskolapéldája a lokális korróziós folyamatokra jellemző görbének. Az ábrákról leolvasható az E_p lyukadási potenciál (a görbe lefutó szakasza extrapolációjának és a vízszintes tengelynek a metszéspontja), ezek értékeit a 2.4.4.1.2. táblázatban adjuk meg.



2.4.4.1.4. ábra: Nem-oxidált Zr-1%Nb elektrokémiai viselkedése klorid-ion (a – bal oldali ábra) és jodid-ion hozzáadására (b – jobb oldali ábra). A potenciálváltozás sebessége 10 mV/s.



2.4.4.1.5. ábra: Nem-oxidált Zr-1%Nb felülete a klorid-ionos lyukkorróziós kísérletek után három különböző helyen 30x nagyításban

A lokális korróziós folyamatok csak egy bizonyos küszöbkoncentráció fölött indulnak meg (az általunk vizsgált potenciáltartományban), pedig a szakirodalom szerint a lyukadási potenciál folytonos függvénye a klorid-ion koncentrációjának.

A lyukkorrózió okozta elváltozások megfigyelhetők optikai mikroszkóppal is. A felületen helyenként stabil lyukak jelennek meg, amint azt a 2.4.4.1.5. ábra is mutatja. A lyukak nem homogén módon oszlanak el a felületen, hanem helyenként lyukcsoportok képződnek, általában egy vonal mentén. Az ábrák igazolják, hogy klorid-ionok jelenlétében stabil lyukképződés figyelhető meg a felületen, amint azt az elektrokémiai vizsgálatok is kimutatták.

Jodid-ion hozzáadására, amint az a 2.4.4.1.4b ábrán látható, a fentiekben leírtakhoz nagyon hasonló jelenségek figyelhetők meg. A lyukkorrózió csak egy küszöbkoncentráció fölött indul meg. A ciklikus voltammogramon az áram az anódos (pozitív potenciál) tartományban több nagyságrenddel megnő és szintén megfigyelhető a jellegzetes áramhurok; az áram nagysága

azonban lényegesen kisebb, mint klorid-ionok estében. Ugyancsak jellemző, hogy az áram nagy pozitív potenciálokon zajos lesz. A mért minimális ionkoncentráció és a lyukadási potenciál átlagértékeit a 2.4.4.1.2. táblázat tartalmazza.



2.4.4.1.6. ábra: Nem-oxidált Zr-1%Nb felülete a jodid-ionos lyukkorróziós kísérletek után három különböző helyen 30x nagyításban

Az optikai mikroszkópos vizsgálatok alapján megállapítható, hogy a Zr-1%Nb felületén a jodid-ionos kísérletek után szintén stabil lyukak találhatók (2.4.4.1.6. ábra) bár nem olyan nagy számban, mint a klorid-ionok esetében. A lyukak eloszlása is különbözik, méretük is kisebb, mint a klorid-ionok hatására létrejövő lyukaké. A sorba rendeződés általában nem figyelhető meg. Az elektrokémiai kísérletek és az optikai mikroszkópos megfigyelések ebben az esetben is összhangban vannak.



2.4.4.1.7. *ábra:* Oxidált Zr-1%Nb elektrokémiai viselkedése klorid-ion (a – bal oldali ábra) és jodid-ion hozzáadására (b – jobb oldali ábra). A pásztázási sebesség 10 mV/s.

Az oxidált felületű Zr-1%Nb viselkedése eltérő sajátságokat mutat. Amint az a 2.4.4.1.7a ábrán is látható klorid-ionok adagolásakor ebben az esetben is megfigyelhető, hogy létezik egy minimális koncentráció, amely alatt nem megy végbe a folyamat, de már nagyon kis koncentrációk (≈5 µmol/dm³) esetén is bekövetkezik a lyukadás: az oxidált felület tehát érzékenyebb lokális korrózióra, mint a nem-oxidált. A lyukadási potenciál értéke kissé negatívabb, mint a polírozott mintán mért érték. A minimális ionkoncentráció és a lyukadási potenciál átlagértékeit a 2.4.4.1.2. táblázat tartalmazza.

Az eddig leírtakból az következne, hogy az oxidált Zr-1%Nb-nak rosszabbak a lokális korróziós sajátságai, mint a kémiailag polírozott felületű anyagnak. A lyukképződési folyamat azonban az oxidált mintán nagyon gyorsan meg is állhat, a lyukak begyógyulhatnak. Általában csak az első ciklusban figyelhető meg a lyukadás, a második ciklusban azonban

már nem történik lyukképződés; a lokális korróziós folyamat blokkolódik. Ez a jelenség minden esetben megfigyelhető; az oxidréteg képes begyógyulni.

Oxidált mintán a lyukadási potenciál értékeit különböző klorid-ion koncentrációk mellett meghatározva (2.4.4.1.7a. ábra) meglepő eredményre jutottunk. Méréseink alapján nem mondható el, hogy E_p függene a koncentrációtól, ami ellentétes a szakirodalomban közöltekkel. A klorid-ion koncentráció több mint két nagyságrendű növekedése mellett is $E_p \approx 0.22$ V vs. SCE. Ez az érték tehát alsó korlátot jelent, azaz ha az oxidált Zr-1% Nb potenciálja ennél az értéknél negatívabb, akkor az adott hőmérsékleten, oxigénmentes közegben nem következik be lyukkorrózió.

Jodid-ionok jelenlétében is végbemegy lokális korrózió az oxidált Zr-1%Nb-on. Amint az a 2.4.4.1.7b ábrán is látható ebben az esetben megfigyelhető az áram-feszültség görbe jellegzetes megváltozása. A lyukadás már kisebb koncentrációk mellett megjelenik, mint a polírozott mintákon, és a lyukadási potenciál értéke is negatívabb (lásd 2.4.4.1.2. táblázat). A lokális korróziót jelző áram értékei azonban nagyon kicsik, azaz csak csekély mértékű a folyamat. Hasonlóan a klorid-ionok adagolásakor tapasztaltakhoz az oxidált mintán nagyon gyorsan meg is állhat a lyukak képződése, ezek begyógyulhatnak. Amint azt a 2.4.4.1.7b ábra szemlélteti, az első ciklusban megfigyelhető a lyukadás, a második ciklusban azonban már nem történik lyukképződés; a lokális korróziós folyamat blokkolódik. Ez a jelenség minden esetben megfigyelhető; sőt további jodid-ion adagolásakor sem kezdődik újra a lyukadás, azaz az oxidréteg képes begyógyulni és ellenállni a jodid-ionok hatásának.

Az oxidált minta felületén, a fent tárgyaltaknak megfelelően, nem látszanak lyukak az optikai mikroszkóp alatt. A felületen a megmunkálás nyomai mellett helyenként kis sötét foltok mutatkoznak, azonban ezeket nem tudjuk egyértelműen lyukaknak tekinteni.

Az oxidált Zr-1%Nb lokális korróziójáról kialakult kép nem változik alapvetően, ha a reaktorvíz oxigénnel telített. A lyukkorrózió csak viszonylag nagy (5-10 mmol/dm³) koncentrációk mellett indul meg, a folyamat csak csekély mértékű és instabil lyukak képződése a jellemző. A lyukadási potenciálra vonatkozó becsléseket a 2.4.4.1.2. táblázat tartalmazza. Eredményeink nem támasztják alá azokat a feltételezéseket, hogy oxigén jelenlétében már az agresszív ionok nagyon kis koncentrációja mellett is megindul a lokális korrózió.

	gáztartalom	c_{min} / mmol·dm ⁻³	E_p / V vs. SCE
polírozott + KCl		$1,1 \pm 0,8$	$0,29 \pm 0,06$
polírozott + KI	N ₂ -nel telített	$3,9 \pm 2,5$	$0,\!80\pm0,\!09$
oxidált + KCl	reaktorvíz	$0,08 \pm 0,03$	$0,21 \pm 0,01$
oxidált + KI		(1)	(0,05)
oxidált + KCl	O ₂ -nel telített	(10)	(0,25)
oxidált + KI	reaktorvíz	(10)	(0,4)

2.4.2.2. táblázat: A c_{min} minimális koncentrációk és az E_p lyukadási potenciál átlagértékei

Munkánk révén egységes kép alakult ki a szobahőmérsékletű Zr-1%Nb lyukkorróziós hajlamáról. A jelenség létrejöttéhez szükség van agresszív ionokra, melyek képesek adszorbeálódni a felületen. Amennyiben az ionok jelenlétében a fém elektromos potenciálja a folyadékfázis potenciáljához képest megfelelő tartományba kerül, megindulhat a lyukak képződése. Kémiailag polírozott Zr-1%Nb esetén a lyukak stabilizálódhatnak és növekedhetnek, míg oxidált felületű Zr-1%Nb esetén legtöbbször begyógyulnak és leáll a

folyamat. A felületi oxidréteg tehát jól gátolja a stabil lyukak kialakulását. A lyukak képződéséhez szükséges ionkoncentráció és potenciál kisebb, ha klorid-ionok vannak a közegben, mintha jodid-ionok, azaz a klorid-ion agresszívebb, mint a jodid-ion. Az oldat oxigéntartalma nem változtatja meg alapvetően a lokális korróziós folyamatok jellegét. Az oxigén jelenléte kis ionkoncentrációk mellett mintha gátolná a lokális korróziós folyamatok megindulását, amit a felületen kialakuló védő oxidréteg jelenléte magyaráz. Nagy mennyiségű (10 mmol) klorid-ion hatására azonban már anélkül is megindulhat a lyukadási folyamat, hogy a fémet elektromosan polarizáltuk volna. Ez az eredmény felhívja a figyelmet, hogy fontos mérni az atomreaktorok primer körének hűtővizében a klorid-ion tartalmat (még a pihentető medencében is), bár az oxidált felületű fűtőelem-pálcákon még relatíve nagy klorid-ion koncentrációk esetében is csak instabil lyukak megjelenése várható, a pálcalyukadás valószínűsége elenyészően kicsi.

2.4.4.2. Cirkóniumötvözetek lokális korróziós hajlamának meghatározása magas hőmérsékleten

A 2.4.4.1. fejezetben leírtakhoz hasonló méréseket végeztünk magas hőmérsékleten, 290 °Con: egyfelől két Zr-1%Nb minta között potenciálzajt mértünk, másrészt kronoamperometriás – adott potenciálon az áram időfüggése – vizsgálatokkal detektáltuk a lokális korróziós folyamatokat. A cirkóniumfelület és a rajta végbemenő folyamatok általános jellemzésére ciklikus voltammetriát használtunk.

A kísérleteket (a szobahőmérsékletű mérésekhez hasonlóan) úgy végeztük, hogy kezdetben a minta csak reaktorvízzel érintkezett. A rendszer stabilizációja után az oldathoz hozzáadagoltunk kis mennyiségű, 1–5 ml, a klorid- vagy jodid-iont 10–100 mmol/dm³ koncentrációban tartalmazó oldatot, és regisztráltuk az áram-feszültség görbéket. A mérések paramétereit a 2.4.4.2.1. táblázatban foglaltuk össze. Egy-egy kísérletsorozat több hétig tartott, hiszen a hőmérséklet beállítása után néhány napig oxidáltuk a mintákat, ezután kezdhettük el először a halogenid-ionoktól mentes oldatban történő méréseket, majd ezek ismétlését különböző halogenid-ion koncentrációk mellett.

minta	oldat	ion	koncentráció mmol/dm ³	módszer	megjegyzés
Zr-1%Nb cső	reaktorvíz	-	-	CV, CA,	5 sorozat
		klorid	0-0,02		4 sorozat
		jodid	0-0,02	EN, OM	3 sorozat

2.4.4.2.1. táblázat: A magas hőmérsékletű elektrokémiai mérések körülményei

A szobahőmérsékletű mérésekhez hasonlóan a mért potenciálzajok teljesítményspektrumai minden esetben teljesen azonos lefutásúak. Ez alapján valószínűsíthető, hogy a polarizálatlan mintákon a kísérletek körülményei között (magas hőmérsékleten, oxigénmentes közegben) nem játszódik le lyukképződés, még akkor sem, ha a lyukkorrózió megjelenik pozitív potenciálokon.

Egy adott potenciálon mért áramtranziensek jellemzőek a lyukkorróziós folyamat időbeli lefutására. A kronoamperometriás mérések alapján következtetni lehet a lyukak stabilitására és a lyukképződési folyamat előrehaladására. Klorid-ionok hozzáadására (2.4.4.2.1a. ábra) már viszonylag kis pozitív potenciálokon is megváltozik az áramtranziensek jellege: az áramok jelentősen megnőnek, és zajosabbak lesznek, ami lyukképződésre utal. Nagy pozitív

potenciálokon pedig nem állnak be egy stacionárius értékre, hanem folytonosan növekednek. Ez jelzi, hogy ekkor folytonossá válik a lyukak növekedése. Jodid-ionok jelenlétében szintén változik az áramtranziensek jellege (2.4.4.2.1b. ábra): nagy pozitív potenciálokon a zajos, de stacionáriusnak tűnő áram időről-időre hirtelen megnő, majd hosszabb-rövidebb idő után hirtelen lecsökken. Az áram ilyen ingadozása az instabil lyukak képződését jelzi, azaz a felületen keletkező lyukak egy ideig aktívak, majd begyógyulnak, és a lyukadás megáll. Az áramtranziensek jellegzetességei alapján becsülhetjük az E_p korróziós potenciál értékét, ami klorid-ionok esetében 0,97±0,18 V, jodid-ionokra 0,98±0,45 V (az Ni/NiO töltetű ittriumstabilizált cirkónium-dioxid membránelektródhoz képest). Az így kapott értékek lényegesen magasabbak a ciklikus voltammogramokból meghatározott adatoknál, és szórásuk is nagy. Ennek oka a mérések végrehajtásában keresendő. Mivel a lyukadás egy adott potenciálhoz rendelhető lyukképződés csak pozitívabb potenciálokon észlelhető, hiszen ennél a módszernél a potenciál az időben lineárisan változik. Lényeges azonban leszögezni, hogy a lyukkorrózió csak nagy pozitív potenciálokon játszódik le mérhető sebességgel.



2.4.4.2.1. ábra: Áramtranziensek Zr-1%Nb mintán reaktorvízben 300 °C-on (a – bal oldali ábra) 4 μmol/dm³ KCl, (b – jobb oldali ábra) 2 μmol/dm³ KI jelenlétében. A potenciálugrások nagyságát az ábrán tüntettük fel.

A lokális korróziós folyamatok detektálására irányuló magas hőmérsékletű méréseink alapján megállapítható, hogy 290 °C-on oxigénmentes közegben a Zr-1%Nb-ot reaktorvízbe merítve nem figyelhető meg lyukkorrózió, még klorid-ionok jelenlétében sem, ugyanis а csúcsok. potenciálzajban nem fedezhetők fel lyukadásra utaló illetve а teljesítményspektrumok minden esetben nagyon hasonló alakúak. Jodid-ionok jelenlétében a potenciál időfüggésében azonban olyan csúcsok jelennek meg, melyek jelezhetik instabil lyukak képződését. A teljesítményspektrumok viszont ebben az esetben sem utalnak lokális folyamatok jelenlétére. A fémet polarizálva, nagy pozitív potenciálokon jelentkezik lokális korrózió: klorid-ionok jelenlétében a Zr-1%Nb felületén stabil lyukképződés indul meg, amit az áram-idő görbék folytonosan növekvő trendje jelez; jodid-ionok jelenlétében azonban az instabil lyukak kialakulása a jellemző.

A reaktorvízhez 290°C-on (nyomás alatt) klorid-iont tartalmazó oldatot adagolva a ciklikus voltammogramokon megfigyelhetők a lokális korróziós folyamatokra utaló jelek. Amint azt a 2.4.4.2.2a. ábra is mutatja, már nagyon kis klorid koncentrációk esetén is megindul a lyukadás pozitív potenciálokon. Általában csak az első potenciálciklus során látszik a jelenség, a második ciklusra már passziválódik a felület. Ezt a tendenciát már a szobahőmérsékletű méréseknél is megfigyeltük az oxidált felületű mintákon. Kisebb mértékben (kisebb áramokkal), de hasonló effektust tapasztaltunk a jodid-ionok adagolásának hatására is. A

ciklikus voltammogramokon csak nagyon kis mértékű lyukadásra utaló jel van az első ciklus során, a második ciklusra azonban a felület már passziválódik. Szintén általánosan megfigyelhető jelenség volt az is, hogy az agresszív ion koncentrációjának növelésével mintha blokkolódna a lyukkorrózió, a ciklikus voltammogramokon nem figyelhető meg lyukadásra utaló jel.



2.4.4.2.2. ábra: Zr-1%Nb ciklikus voltammogramja 10 mV/s pásztázási sebességgel, reaktorvízben 300°C-on (a – bal oldali ábra) KCl adagolása után, (b – jobb oldali ábra) KI adagolása után

Az eredmények arra utalnak, hogy a lokális korróziós folyamatok csak egy bizonyos küszöbkoncentráció fölött – de a mikromólos koncentrációtartományban – indulnak meg magas hőmérsékleten is (az általunk vizsgált potenciáltartományban). A nagyon alacsony koncentrációértékek felhívják a figyelmet a halogenid-ionok primer köri jelenlétének veszélyére.



2.4.4.2.3. ábra: Zr-1%Nb felülete a 300°C-os klorid-ionos lyukkorróziós kísérletek után három (a – bal), (b – középső) és (c – jobb) különböző helyen 120x-os nagyításban

A Zr-1%Nb mintákat optikai mikroszkóppal megvizsgálva azt tapasztaltuk, hogy a felületen alapvetően egyenletes oxidréteg van (2.4.4.2.3a. ábra). Egy-egy pontban azonban megtalálhatók a lokális korrózió nyomai lyukak (2.4.4.2.3b. ábra) illetve fehér foltok (2.4.4.2.3c. ábra) formájában. A mikroszkópos megfigyelések tehát megerősítik, hogy lyukkorrózió lejátszódik klorid-ionok hatására. A fehér, szabálytalan alakú foltok csomós (noduláris) korrózióra utalhatnak.



2.4.4.2.4. ábra: Zr-1%Nb felülete a 300°C-os jodid-ionos lyukkorróziós kísérletek után három (a – bal), (b – középső) és (c – jobb) különböző helyen 30x-os nagyításban

Részben hasonló jellegzetességek figyelhetők meg a jodid-ionos kezelés hatására is. Amint azt a 2.4.4.2.4. ábrák mutatják, a felületre alapvetően az egyenletes oxidréteg jelenléte a jellemző (2.4.4.2.4a. ábra), de helyenként fehér foltok jelentek meg a felületen, ami szintén csomós korrózió utalhat. Ebben az esetben a fehér foltok mérete és száma meghaladja a klorid-ionok esetében tapasztaltakat.

A lyukkorróziós kísérletek általános tanulsága szerint a lyukadási folyamat erősen statisztikus jellegű, a megismételt mérések eredményei jelentősen szórnak, amint azt a 2.4.4.2.2. táblázatban közölt eredmények is mutatják. A mérések szerint a Zr-1%Nb nyugalmi potenciálja a -0,1 - 0 V tartományban van a YSZ elektródhoz képest, a kapott E_p lyukadási potenciál értékek tehát jóval pozitívabbak, mint a fém potenciálja polarizálatlan állapotban, így spontán lyukképződéstől nem kell tartani. Hasonlóan a szobahőmérsékletű mérésekhez elmondható, hogy a klorid-ionok agresszívebbek, mint a jodid ionok, mivel a lyukadási potenciál értéke jóval nagyobb a jodid-ionok jelenlétében.

ion	$c_{min}/\mu mol \cdot dm^{-3}$	E_p / V vs. YSZ
Cl	$2,8 \pm 1,1$	$0,36 \pm 0,46$
Г	$3,0 \pm 1,0$	$0,85 \pm 0,18$

2.4.4.2.2. táblázat: A c_{min} minimális koncentrációk és az E_p lyukadási potenciál átlagértékei 290°C-on.

Összefoglalva eredményeinket megállapítható, hogy 290 °C-on oxigénmentes reaktorvízben a Zr-1%Nb-on nem figyelhető meg lyukkorrózió, még agresszív ionok jelenlétében sem. Ennek oka, hogy a cirkónium potenciálja a mérések során olyan értékekre állt be, ami az adott körülmények között kizárja a lyukadást. Egyedül a jodid-ionok adagolása során tapasztaltunk olyan potenciálingadozást, ami esetlegesen lyukkorrózióra utalhat. A lokális korrózió csak pozitív potenciálokon és csak egy adott koncentráció határérték felett indul meg. A küszöbkoncentrációk az 5 µmol/dm³ tartományban vannak, ami jóval alacsonyabb, mint a szobahőmérsékletű mérések esetén (ld. fent). Klorid-ionok jelenlétében a Zr-1%Nb felületén lehetséges stabil lyukképződés is, jodid-ionok jelenlétében azonban az instabil lyukak kialakulása a jellemző. A lyukak képződése mellett fehér foltok keletkezése is megfigyelhető a Zr-1%Nb felületén, ami noduláris korrózióra utal. A klorid-ion magas hőmérsékleten is veszélyesebb lyukkorróziós ágens, mint a jodid-ion.

2.4.5. Az atomreaktorokban használatos rozsdamentes acélok egyenletes korróziója [F27,F31]

Munkám célja a nyomottvizes atomreaktorokban használatos 08H18N10T, AISI 304 és AISI 316 rozsdamentes acélok összehasonlító vizsgálata volt elsősorban a felületen levegőn kialakuló vékony védő oxidrétegek stabilitásának szempontjából. A mintákat csiszolással és polírozással készítettük elő az ASTM G5-95 és G1-03 szabványokban foglaltak szerint. Több fajta elektrokémiai mérési módszert is használtunk; a méréseket a hőmérséklet függvényében végeztük a 20-70 °C, illetve a 20-290 °C hőmérséklet-tartományban. Egy acélmintát egy éven keresztül besugároztunk a Budapesti Kutatóreaktorban (a fluens kb. 3x10²⁰ neutron/cm² volt), hogy információt nyerjünk a neutronsugárzás hatásáról is. A mérések körülményeiről és részleteiről a [F27] közleményünkben számolunk be. A munkát nemzetközi együttműködésben végeztük, az EU 6. keretprogramja által támogatott PERFECT projekt keretében.

2.4.5.1. Szobahőmérsékletű mérések

A mintákat 0,5 mol/dm³ kénsav-oldatba merítve a nyugalmi potenciál (open circuit potential – OCP) a stacionárius értéket csak órák alatt éri el. A potenciálok átlagértékeit a 2.4.5.1.1. táblázatban összegeztem.

	Nyugalmi po	Nyugalmi potenciál – OCP	
	kísérletek száma	OCP / mV	$Q / C \cdot cm^{-2}$
AISI 304	4	-476±5	0.0850
AISI 316L	4	-405±6	0.0082
08H18N10T	15	-348±26	0.0001
Besugárzott	1	-405	0.0013
08H18N10T		(-340 kontroll)	

2.4.5.1.1. táblázat: A nyugalmi potenciálok átlagértékei, valamint a ciklikus voltammogramokon megjelenő passzivációs csúcsokhoz rendelhető töltések.

A mért OCP értékek alapján az alább sort lehet felállítani:

AISI $304 < besugárzott 08H18N10T \approx AISI 316L < nem besugárzott 08H18N10T (2.4.5.1.1)$

Mivel a mérések körülményi között a katódos részfolyamat a hidrogénfejlődés, míg az anódos részfolyamat az ötvözet oxidációja, a (2.4.5.1.1.) sorozat egyben jellemzi az acélok korrózióállóságát is, azaz a mérések körülményei között a legkevésbé az AISI304 acél korrózióálló, míg a legjobb tulajdonságokat a besugározatlan 08H18N10T acél mutatja. A neutronsugárzás azonban gyengíti a korrózióállóságot, mivel az OCP 65 mV-tal eltolódott a negatív irányba.

Ciklikus voltammetriával az elektrokémiai rendszer általános jellemzését lehet elvégezni. A 2.4.5.1.1. ábrán látható, hogy mindhárom acél esetében hasonló voltammogramokat kaptunk. Nagy negatív potenciálokon katódos áramokat regisztrálhatunk; hidrogénfejlődés játszódik le. Az OCP-től pozitív irányban passzivációs csúcs figyelhető meg, majd a nagyobb pozitív potenciálokon az anódos áram lecsökken és állandósul. Az OCP és a passzivációs csúcs három potenciáltartományt definiál: I – hidrogénfejlődés, II – aktív tartomány és III – passzív

tartomány. Látható, hogy az AISI 304 acél esetében a legnagyobb a passzivációs csúcs, míg a besugározatlan 08H18N10T acél esetében szinte meg sem jelenik. A csúcsokhoz tartozó töltésértékeket a 2.4.5.1.1. táblázat tartalmazza. A nagyobb passzivációs csúcs fokozottabb oxidációt jelent, azaz az AISI 304 acél felületén a kezdeti védő oxidréteg kevésbé volt jelen, vagy negatív potenciálokon redukálódott, míg a kis passzivációs csúcs arra utal, hogy a 08H18N10T acél esetében a védő oxidréteg nagyon ellenálló. A csúcsokhoz rendelhető töltések alapján felállítható stabilitási sor megegyezik az OCP alapján kapott sorral, amit a (2.4.5.1.1) kifejezés ír le. (Hasonló következtetésre juthatunk a kronoamperometriás mérések alapján is – lásd később)



2.4.5.1.1. ábra: AISI 304, AISI 316L, 08H18N10T és besugárzott (irradiated) 08H18N10T ciklikus voltammogramjai 0,5 mol/dm³ kénsav oldatban 0.1 V/s potenciál változási sebesség mellett. Minden acélhoz három potenciáltartomány definiálható: I – hidrogénfejlődés, II – aktív tartomány, és III – passzív tartomány. A belső ábrán a -0.4 V – 0 V potenciáltartomány látható kinagyítva.

A határfelület tulajdonságairól pontosabb képet nyerhetünk az elektrokémiai impedancia spektroszkópia segítségével. Mivel korábbi vizsgálataink alapján valószínűsíthetjük (2.4.3.2 fejezet), hogy a 0.1 Hz és 10 kHz tartományban a spektrum a felületi oxidréteg tulajdonságaihoz rendelhető hozzá, méréseinket ebben a frekvenciatartományban végeztük. (A vas oldódásának kinetikája az alacsonyabb frekvenciatartományban jelentkezik). Terjedelmi okok miatt a spektrumok közlésétől eltekintek. Az EIS eredmények értelmezése azonban nem egyszerű feladat, mivel a mérések leírása a határfelületi folyamatok *a priori* ismerete nélkül csak nagy óvatossággal lehetséges. Mivel első lépésként csak a különböző acélfajták összehasonlítását kívántuk elvégezni a spektrumokat egy egyszerű $-R_s-(R_p||CPE)$ -helyettesítő kör segítségével értelmeztük, ahol R_s az oldat ellenállása, R_p a párhuzamos ellenállás és *CPE* az ún. konstans fázisú elem, amelyet a $Z_{CPE} = \sigma^{-1}(i\omega)^{-\alpha}$ egyenlet definiál,

melyben *i* az imaginárius egység, ω a frekvencia, σ az ún. CPE együttható és α a CPE kitevő (vö. 2.4.3.2. fejezet). A CPE elem jelenléte összefüggésbe hozható a határfelületi töltésvándorlással, vagy töltéstárolással. A spektrumok illesztéséből kapott paraméterek potenciálfüggését a 2.4.5.1.2. ábra szemlélteti.



2.4.5.1.2. ábra: Az $-R_s-(R_p||CPE)$ ekvivalens kör illesztett σ és α (a – bal oldali ábra), illetve R_p (b – jobb oldali ábra) paraméterei a potenciál függvényében a három acélfajtára. A bal oldali ábrán az üres szimbólumok a CPE kitevők, míg a teli szimbólumok a CPE együtthatók. Az ábrán jeleztem a párhuzamos mérések alapján nyert értékek szórásait is.

Az R_p párhuzamos ellenállás hasonló értékeket vesz fel mindhárom acélfajtára. A negatív potenciáltartományban R_p exponenciálisan függ az elektródpotenciáltól, míg a pozitív potenciáltartományban állandónak tekinthető. Hagyományosan R_p az R_{ct} , határfelületi töltésátlépési ellenállással azonosítható. Ennek alapján elmondható, hogy negatív potenciálokon (az I. és II. tartományokban) R_p a katódos hidrogénfejlődési folyamat sebességét adja meg, míg pozitív potenciálokon az oxidréteg R_{ox} ellenállásával azonosítható.

A CPE kitevő (2.4.5.1.2a ábra) állandónak tekinthető a teljes potenciáltartományban, míg a CPE együttható eltérő viselkedést mutat az egyes acélfajtákra a -600 mV – 0 V potenciáltartományban: σ megegyezik mindhárom anyagra 0 V-nál pozitívabb potenciálokon a passzív (III) tartományban, ahol nem mutat potenciálfüggést. Az AISI 304 acélra kapott CPE együttható maximuma van -300 mV közelében, és hasonló trend észlelhető a AISI 316 acél esetében is. A 08H18N10T acél esetében σ konstansnak tekinthető az egész potenciáltartományban. A trendek alapján arra a következetésre lehet jutni, hogy a CPE együttható a III. potenciáltartományban mindhárom acélfajtánál a felületi oxidréteg tulajdonságaihoz rendelhető hozzá. Az I. és II. tartományban azonban σ eltérő eredetű. A 08H18N10T acél esetében σ nem változik, így valószínűsíthető, hogy a felületi oxidréteg még negatív potenciálokon is stabil. A másik két acélfajta esetében a CPE együttható potenciáldik és σ a határfelületi töltéstárolásra lesz jellemző. Mivel az irodalomból ismert, hogy a passziváció kezdő lépéseként adszorpció történik a felületre [174,179], feltehető, hogy σ potenciálfüggése ezen adszorpcióhoz rendelhető hozzá.



2.4.5.1.3. ábra: Az $-R_s-(R_p \parallel CPE)$ ekvivalens kör illesztett σ és α (a – bal oldali ábra), illetve R_p (b – jobb oldali ábra) paraméterei a potenciál függvényében besugárzott (irradiated) és nembesugárzott (non-irradiated) 08H18N10T acél esetében. A bal oldali ábrán az üres szimbólumok a CPE kitevők, míg a teli szimbólumok a CPE együtthatók. Az ábrán jeleztem a párhuzamos mérések alapján nyert értékek szórásait is.

A neutron-besugárzás hatását az acél korróziós tulajdonságaira a 2.4.5.1.3. ábra alapján lehet megérteni. A párhuzamos ellenállás értékeiben a besugárzás nem eredményez változást, azaz a hidrogénfejlődés kinetikája és az oxidréteg ellenállása nem változik. A CPE kitevő értékeiben sincsenek eltérések. A besugárzott minta CPE együtthatója azonban jelentősen változik a II. és III. tartományban. Mivel közismert, hogy neutronsugárzás hatására az anyagokban megnő a hibahelyek mennyisége, kézenfekvő, hogy a σ értékében bekövetkezett változásokat a megnövekedett hibahely-számmal hozzuk összefüggésbe. Ez arra enged következtetni, hogy a CPE együttható a felületi oxidrétegben lévő töltéstranszporttal kapcsolatos, hiszen a Macdonald-féle ponthiba modell szerint [162] a töltések szállítása a hibahelyeken történik.



2.4.5.1.4. ábra: Nem besugárzott (a –bal oldali ábra) és besugárzott 08H18N10T acélon (b – jobb oldali ábra) végzett kronoamperometriás mérések eredményei 0,5 mol/dm³ kénsav oldatban. A kezdeti potenciál -0,5 V.

A fenti eredmények azt sugallják, hogy elképzelhetők különbségek a passzivációs folyamat kinetikájában mind a különböző acélfajták között, mind a neutron-besugárzás eredményeképpen. Ennek vizsgálatára kronoamperometriás méréseket végeztünk, azaz a potenciált lépcsőszerűen változtattuk egy nagy negatív kezdeti értékről abba a tartománya,

ahol már lejátszódik a passziváció. A méréseket a 2.4.5.1.4. ábra szemlélteti a 08H18N10T esetére. A másik két acélfajtán is hasonló eredmények nyerhetők.



2.4.5.1.5 ábra: Az áramtranziensek első 60 másodpercéhez tartozó töltések a potenciál függvényében (négyzet – nem besugárzott 08H18N10T acél, kör – besugárzott 08H18N10T acél, háromszög – AISI 304 acél).

A potenciálugrás hatására az áram ugrásszerűen megnő, majd először lassabban, később gyorsan csökken, az áramtranziensek alakja tehát bonyolult kinetikára enged következtetni. Ha a töltésmennyiségeket tekintjük (2.4.5.1.5 ábra) látható, hogy a II. potenciáltartományban az AISI 304 acél sokkal nagyobb mértékben oldódik, mint a 08H18N10T acél. A neutronbesugárzás hatására is töltésnövekedés tapasztalható a nem besugárzott mintához képest, azaz ekkor a felületi oxidréteg kevésbé stabil. A passzív potenciáltartományba történő potenciálugrások esetében azonban már sokkal kisebbek a különbségek, azaz a passzív oxidréteg gyors kialakulása mindegyik minta esetében gátolta a vas oldódását.

2.4.5.2. Hőmérsékletfüggő mérések

A határfelületi folyamatok részleteiről további információ nyerhető, ha a méréseket elvégezzük a hőmérséklet változtatásával is. Első lépésként a szobahőmérsékletű EIS méréseket ismételtük meg a 20-70 °C hőmérséklettartományban. Mivel a spektrumok jellege alapvetően nem változott meg, értekezésemben csak az $-R_s-(R_p || CPE)$ – ekvivalens kör illesztésének eredményeit mutatom be a 6.5.2.1. ábrán.

A CPE kitevő értéke (2.4.5.2.1b ábra) lényegében nem változik a hőmérséklet növekedésével, csak az I. tartományban, nagy negatív potenciálokon lesz $\alpha \approx 1$ magasabb hőmérsékleten. Itt a CPE elem tiszta kapacitív viselkedést mutat. A CPE együttható (2.4.5.2.1a ábra) a III. tartományban (passzív felület) lényegében nem függ a hőmérséklettől. Az I. és II. potenciáltartományokban azonban jelentősen változik a hőmérséklet növekedésével: a σ -*E* görbe maximumos lesz, azaz az AISI 304 acélon kapott eredményekhez hasonló
potenciálfüggés tapasztalható. Ez arra enged következtetni, hogy a hőmérséklet növekedésével a 08H18N10T acél felületén lévő oxidréteg védőképessége gyengül, az oxid legalább részben redukálódik. A párhuzamos ellenállás (2.4.5.2.1c ábra) potenciálfüggése nem változik meg a hőmérséklet növekedésével. A III. tartományban, azaz passzív felület esetén, R_p kis mértékben csökken a hőmérséklet növekedésével, a sebességet meghatározó folyamat aktiválási energiája kicsi. Az I. és II. tartományokban azonban több nagyságrendes csökkenés tapasztalható, azaz a hidrogénfejlődés sebessége jelentősen nő a hőmérséklet emelkedésével.



2.4.5.2.1. ábra: Az $-R_s-(R_p|ICPE)$ ekvivalens kör elemeinek három dimenziós ábrázolása a hőmérséklet és a potenciál függvényében a 08H18N10T acélra: CPE együttható – bal oldali (a) ábra, CPE kitevő – középső (b) ábra, R_p – jobb oldali (c) ábra. A jobb ábrázolhatóság miatt a 2.4.5.2.1c ábrán a hőmérséklet tengely irányát megcseréltem. (Az eredményeket az SCE elektród skáláján adtam meg. A referenciaelektród potenciálja az adott hőmérsékleten értendő.)



2.4.5.2.2. ábra: 08H18N10T acél ciklikus voltammogramjai 0,1 mol/dm³ nátrium-szulfát és 1 mM kénsav oldatban 0.1 V/s potenciálváltozási sebesség mellett a négy hőmérsékleten a 20-255 °C tartományban átszámolva az SCE skálára. (A referenciaelektród potenciálja az adott hőmérsékleten értendő, lásd 8. fejezet.)

Méréseinket kiterjesztettük magasabb hőmérsékletekre is, hiszen az atomreaktorok primer körében közel 300 °C és az ennek megfelelő majdnem 100 bar-os nyomás uralkodik. Ilyen

körülmények között az elektrokémiai méréseket autoklávban kell végezni, ami jelentős méréstechnikai kihívást jelent. Mivel az autokláv teste rozsdamentes acélból van a vizsgálatokat nem a viszonylag tömény 0,5 mol/dm³-es kénsavoldatban, hanem 0,1 mol/dm³ nátrium-szulfát és 1 mM kénsav oldat elegyében végeztük.

Amint azt a 2.4.5.2.2. ábra szemlélteti a 08H18N10T acél ciklikus voltammogramja jelentősen változik a hőmérséklet növekedésével. Két fontos tendencia is megfigyelhető a voltammogramon: új csúcspár jelenik meg, és jelentősen szűkül a passzív potenciáltartomány. A -0.5 V - 1 V közötti tartományban megjelenő P1/P1' csúcspár az acél passzivációjához, illetve az oxidréteg redukciójához rendelhető, alátámasztva azt a fentiekben leírt megfigyelést, hogy a felületi oxidréteg stabilitása csökken a hőmérséklet növekedésével. Míg szobahőmérsékleten mintegy 2 V-ot ölel fel az a potenciáltartomány, ahol az acél felülete passzív, addig magas hőmérsékleteken ez az intervallum csak mintegy 0,5 V.

Az elektrokémiai impedancia spektroszkópiás méréseket is elvégeztük a 20-300 °C tartományban. A nyilvánvaló méréstechnikai nehézségek miatt a spektrumok zajosabbak és nehezebben értelmezhetők, jellegük azonban nem változik a szobahőmérsékletű görbékhez viszonyítva, azaz új határfelületi töltésátlépéssel járó folyamatok nem jelennek meg magas hőmérsékleten sem. Áttekintve az $-R_s-(R_p|ICPE)$ – ekvivalens kör illesztésének eredményeit ugyanolyan tendenciákat figyelhetünk meg, mint a 20-70 °C-os tartományban végzett mérések eredményeinél (2.4.5.2.1. ábra).



2.4.5.2.3. ábra: Az $-R_s-(R_p \parallel CPE)$ – ekvivalens kör illesztett paraméterei négy hőmérsékleten a 20-300 °C tartományban 0,1 mol/dm³ nátrium-szulfát és 1 mM kénsav oldatban: CPE együttható – bal oldali (a) ábra, CPE kitevő – középső (b) ábra, R_b – jobb oldali (c) ábra.

A CPE kitevő értéke (2.4.5.2.3b ábra) lényegében nem változik a hőmérséklet növekedésével, nagy negatív potenciálokon azonban α jelentős csökkenése tapasztalható (ellentétben a forráspont alatti mérések eredményeivel). A CPE együttható (2.4.5.2.3a ábra) a III tartományban (passzív felület) csak kevéssé függ a hőmérséklettől. Az I és II potenciáltartományokban azonban jelentősen – mintegy két nagyságrendet – változik a hőmérséklet növekedésével: a σ -*E* görbe maximumos lesz, és a maximum a negatív potenciálok irányába tolódik el mintegy 0,5 V-tal. A párhuzamos ellenállás (2.4.5.2.3c ábra) potenciálfüggése nem változik meg a hőmérséklet növekedésével. A III tartományban, azaz

passzív felület esetén, R_p nem változik a hőmérséklet növekedésével, és az I és II tartományokban sem tapasztalható lényeges hőmérsékletfüggés. Hangsúlyozni kell azonban még egyszer, hogy az autoklávos mérések során jelentős méréstechnikai nehézségekkel kell szembenézni, ezért az eredmények csak kvalitatív következtetések levonására alkalmasak.

Az eredményeket összesítve megállapítható, hogy a vizsgált acélfajták közül méréseink körülményei között a VVER reaktorokban alkalmazott 08H18N10T acél korróziós tulajdonságai a legjobbak; ez az acélfajta áll ellent leginkább a primer körben uralkodó extrém körülményeknek. A 08H18N10T acélt nehezen redukálható passzív oxidréteg borítja. A passziváció kinetikája bonyolult, több lépéses folyamat.

2.4.6. Összefoglalás

Munkám során a VVER reaktorokban használt fűtőelemek burkolatanyagaként alkalmazott Zr-1%Nb, valamint az atomreaktorok szerkezeti anyagaként használt AISI 316L, AISI 304 és 08H18N10T rozsdamentes acélok korróziós tulajdonságait vizsgáltam.

Autoklávos oxidációs kísérletsorozat alapján meghatároztam a Zr-1%Nb egyenletes oxidációjának kinetikáját és a felületi oxidréteg felépítését. Megállapítottam, hogy magas hőmérsékletű *in situ* elektrokémai mérések segítségével nyomon követhető az oxidréteg növekedése, melyet egy, az oxidréteg elektrokémiai viselkedését modellező elmélet segítségével írtam le. Vizsgálataim révén egységes kép alakult ki a Zr-1%Nb primer köri körülmények között végbemenő egyenletes korróziójáról. Az oxidáció előrehaladtával egyre növekvő vastagságú védő oxidréteg alakul ki a felületen, melynek van sztöchiometrikus és nem-sztöchiometrikus része a folyadék fázistól a fém felé haladva. A korróziós folyamat sebesség-meghatározó lépése az oxidrétegen keresztül történő ionvándorlás.

Az egyenletes korróziós folyamatok megismerése után meghatároztam, hogy milyen körülmények között mehet végbe lyukkorrózió fémes, illetve oxidált felületű Zr-1%Nb-on a VVER atomreaktorok primerköri hőhordozójához hasonló összetételű oldatban. Megállapítottam, hogy a lokális korróziós folyamatok bekövetkezéséhez agresszív ionok jelenlétére van szükség. Szobahőmérsékletű és magas hőmérsékletű autoklávos elektrokémiai vizsgálatok alapján meghatároztam a klorid- és jodid-ionok lokális korróziós hatását. A jelenség szobahőmérsékleten, oxigén és klorid-ionok jelenlétében már nyugalmi potenciálon is jelentkezhet. Magas hőmérsékleten, oxigénmentes primerköri hőhordozóban azonban csak anódos polarizáció hatására indul meg a folyamat. Oxidált felületű Zr-1%Nb-on csak instabil lyukképződés volt megfigyelhető, míg a nem-oxidált ötvözet felületén keletkező lyukak az időben növekednek.

A nyomottvizes reaktorok fontos szerkezeti anyagai az ausztenites acélok is, melyek korróziós tulajdonságai döntően befolyásolják a reaktorok élettartamát. Kénsavoldatban végzett elektrokémiai mérések alapján összehasonlítottam az AISI 316, AISI 304 és a 08H18N10T, valamint neutronokkal nagy dózisban besugárzott 08H18N10T rozsdamentes acélok korrózióállóságát, a levegőn kialakuló felületi oxidréteg védőképességét és a felület passzivációjának kinetikáját. Meghatároztam, hogy a hőmérsékletnek és a neutron-besugárzásnak milyen hatása van a rozsdamentes acélokon levegőn kialakuló felületi oxidréteg elektrokémiai tulajdonságaira. A mérések eredményei alapján arra a következtetésre jutottam, hogy a VVER reaktorokban – köztük a Paksi Atomerőmű primer körében is – alkalmazott 08H18N10T rozsdamentes acél korrózió-állósága a legjobb a három acélfajta közül.

3. A HATÁRFELÜLETEKKEL KAPCSOLATOS GYAKORLATI PROBLÉMÁK

Alapkutatás jellegű munkáim során szerzett tapasztalataimat felhasználtam az atomenergetikában felmerülő, a szilárd folyadék határfelületekkel kapcsolatos problémák megoldásához is. A kitűzött célok megvalósításához szükség volt a határfelületek tulajdonságainak méréstechnikájában végzett módszerfejlesztésekre is. A sokszor egymástól meglehetősen távolinak tűnő feladatokat igyekeztem fogalmilag és módszertanilag is egymáshoz közelíteni, összekapcsolni, megteremteni az alap és az alkalmazott kutatás egységét.

3.1. HASADVÁNYTERMÉKEK ÉS URÁN AKKUMULÁCIÓJA ATOMREAKTOROK SZERKEZETI ANYAGAIN [F21,F30]

A Paksi Atomerőmű üzemelése során – elsősorban az utóbbi néhány évben – korróziós okok miatt számos fűtőelem-kazettán szennyeződés rakódott le. A 2003. áprilisi üzemzavart követően a 2. blokki pihentető medencében tárolt fűtőelemeket további szennyeződés érte, hiszen hónapokig egy közös víztérben voltak az 1. aknában található sérült fűtőelemekkel. Felmerült, hogy mindkét említett felületi szennyezés problémát jelenthet a fűtőelemek későbbi tárolása során: a korróziós lerakódás a hűtési körülményekre lehet kedvezőtlen hatással, a hasadási termékek sugárvédelmi szempontból jelenthetnek gondot. Nem zárható ki, hogy mindkét lerakódástípus további korróziós jelenségek kialakulásához, vagy a meglévő folyamatok felgyorsulásához is vezethet. A fenti meggondolások miatt fontos ismerni a hasadványtermékek átlagos mennyiségét a lerakódással terhelt kazetták felületén. A kérdés megválaszolására számításokat végeztünk, melyek révén a pihentető medence és a primer kör hűtővizének aktivitás-koncentrációi alapján megbecsülhető a felületi szennyeződés mértéke. A valós folyadékfázisú adatokból kiindulva az adott gyakorlati problémára elfogadható pontosságú választ lehetett adni.

3.1.1. Az akkumulációs folyamatokkal kapcsolatos szakirodalom áttekintése

A szakirodalomban egyrészt a normál üzemi körülmények között a primer körben megtalálható izotópok (korróziós termékek) adszorpciójára vonatkozó adatok találhatók, másrészt többen vizsgálták különböző baleseti viszonyok mellett a sérült kazettákból kikerülő anyag transzportját és szorpcióját is.

3.1.1.1. Szobahőmérsékletű vizsgálatok

A korróziós termékek közül Varga Kálmán és mtsai. ⁶⁰Co [188] ^{110m}Ag [189], ⁵¹Cr és ⁵⁴Mn adszorpcióját tanulmányozták [190] ausztenites rozsdamentes acél mintákon (08N18N10T) és szénacélon (melynek felülete magnetittel borított) radioaktív nyomjelzéssel és XPS analízissel a minta elektródpotenciáljának függvényében. Azt találták, hogy az ezüst mennyiségének kevesebb, mint a fele mobilis (gyorsan lecserélhető), a többi erősen kötött (60 óra alatt sem cserélődik le). A kobalt-ionok adszorpciója erősen pH-függő a kobalt-ionok hidrolízise (hidroxi-komplex képzése) miatt. A króm elsősorban Cr(OH)₃ formájában kötődik a felületre, ezért a folyamat erősen pH-függő. Feltehető viszont, hogy ausztenites acélon Mn(II)

adszorbeálódik, a szénacél felületén viszont MnO_2 a korróziós termékek (oxidok) katalitikus hatásának következtében.

Az elmúlt években hasadási termékek adszorpciójával foglalkozó cikkek is megjelentek a szakirodalomban. Fujii és mtsai. [191] reaktorban besugárzott UO₂ pasztillát tömény salétromsavban oldottak fel, majd 3 mol/dm³ savkoncentrációra hígítottak. Az így kapott oldatban háromféle acélmintát (AISI304L, AISI316, 310Nb), cirkóniumot, titánt és Ti-5Ta ötvözetet áztattak 313K-en 170 órán át. A felületeken hat nuklidot sikerült gamma-spektrometriával kimutatni: ⁹⁹Mo, ¹³¹I, ¹³²Te, ¹⁴⁰La, ¹⁴³Ce, ²³⁹Np. A paksi pihentető medencében uralkodó körülményeket modellező mérést végeztek a BME Nukleáris Technikai Intézetében [192]. A pihentető medencéből vett oldatmintában áztattak magnetites felületű acél és egyik oldalán magnetittel borított cirkónium mintákat 6 órán, illetve 10 napon át. Az oldatban mért alfa-aktivitás változása alapján meghatározták a transzuránok megoszlását az oldat és a fémfelület között.

Fontosak az oxid szuszpenzión végzett fém-ion adszorpciós vizsgálatok is, hiszen egyrészt a szerkezeti anyagok felülete mindig oxiddal borított, másrészt az aktivitás egy részét oxidrészecskék szállítják a felületre. Rommel 95 °C-on ausztenites acél korróziós termékein vizsgálta a kobalt adszorpcióját és azt találta, hogy az oldatfázis és a felület közötti megoszlási együttható (*K*) logaritmusa lineárisan nő a pH-val pH=3,5 és 7,2 között [193], azaz lúgos irányban nő az adszorpció. Music és Ristic amorf vas(III)-oxidon, hematit és magnetit szuszpenzión vizsgálta számos nyomelem és radionuklid adszorpcióját és összefoglalta az ezzel kapcsolatos korábbi irodalmat [194]. Megállapították, hogy az egyértékű ionok (pl. a cézium és rubídium) általában nem-specifikusan kötődnek a felületre, adszorpciójuk kevéssé pH-függő. Ezüst-ionok amorf vas(III)-oxidra és hematitra specifikusan kötődnek. A kétértékű ionok adszorpciója erősen pH-függő, mértéke erősen növekszik az oldat lúgosításával és hidrolízis-termékek keletkezésével. A háromértékű kationok erősen hidrolizálnak és hajlamosak többmagvú hidroxo-komplexeket képezni. Adszorpciójuk leírható H⁺/Me³⁺ ioncsereként, azonban a folyamat sztöchiometriája sok esetben kérdéses.

Missana és munkatársai vizsgálták gondosan előállított és elemzett magnetit-szuszpenzión urán(VI)-ionok adszorpcióját szobahőmérsékleten [195]. Az urán akkumulációiát meglehetősen lassú folyamatnak találták. Hosszú idők (3 hónap) esetében nagy mértékű leválás tapasztalható, ami az uranil-ionok redukciójával és újra-leválásával magyarázható [196], bár korábbi méréseik szerint kolloid magnetiten néhány óra elegendő az egyensúly beállásához. Az adszorpció mértéke független az oldat ionerősségétől, ami azt mutatja, hogy belsőszférás komplex jön létre a felületen. Lineáris összefüggést találtak az adszorbeált anyagmennyiség (amivel arányos a felületi borítottság) és az egyensúlyi oldatkoncentráció között a kis koncentrációtartományokban. Mikromólos oldatkoncentrációk fölött kezdődik a felület telítődése. Ez egyféle felületi kötőhelyre utal, az adszorpció Langmuir-izotermával írható le. Az uranil-ionokat a vas(II)-ionok redukálják vas-oxid katalizátor jelenlétében (oxigén és széndioxid-mentes közegben) és rosszul oldódó urán-dioxid válik ki a felületen [197]. E folyamat sebességét az Fe-OFeOH felületi komplex képződése szabja meg. Az adszorpció szempontjából fontos az anion minősége is, mivel komplexképződési folyamatok is befolyásolhatják az adszorpciót. Waite munkatársaival röntgen-abszorpciós (EXAFS) adatok alapján rámutatott arra is, hogy a felületi komplexek összetétele nem azonos az oldatban az adott körülmények között domináns komplexekével [198]. Míg növekvő uranilkoncentráció esetén az oldatban többmagvú komplexek képződnek, addig a felületen továbbra is az egymagvúak a jellemzőek.

3.1.1.2. Magas hőmérsékletű vizsgálatok

Míg a szobahőmérsékletű mérések többé-kevésbé egyensúlyi adszorpciós-deszorpciós viselkedést mutatnak és a szerzők a megoszlás jellemzésére törekednek, addig magas hőmérsékleten általában a leválás (depozíció) sebességét lehet meghatározni. Több ilyen eredményt publikáltak Lister és mtsai. [199,200]. Reaktorban besugárzott Inconel-600 mintából származó 51Cr, 59Fe és 60Co kioldódását, transzportját és leválását követték. Azt találták, hogy az oldat kobalt-tartalma – a hőmérséklet függvényében – közel arányosan változik a vastartalmával, ez utóbbit pedig a magnetit oldhatósága szabja meg. Az leválási együttható "végső" (hosszú időkre vonatkozó) értéke jól egyezik más mérések eredményeivel [201], a kibocsátási együttható azonban egy nagyságrenddel nagyobbnak adódott. Az eredmények úgy tűnik, erősen függnek a kísérleti körülményektől: Lister 1975-ös cikkében modellezi magas hőmérsékletű hurokban rozsdamentes acélon végzett méréseit [202]. Megállapítja, hogy a ⁶⁰Co leválási és visszaoldódási sebességét a körülményektől függően az acélfelület korróziójának (kristályosodás) sebessége illetve a szilárd-fázisú diffúzió szabja meg. (Szénacélon, ahol gyorsabb a korrózió, az aktiválódás sebessége diffúziókontrolált.) a mérésekben a rendszer izoterm volt. Amennyiben a rendszerben Ezekben hőmérsékletkülönbségek vannak, az oldat túltelítődésének és kiválások keletkezésének is fontos szerepe van [203].

Áramló oldatos hurokban, magas hőmérsékleten, lúgos, hidrogéntartalmú oldatban vizsgálták ⁶⁰Co megkötődését fűtött Zircaloy-4 felületeken [204]. A mérések alapján megállapították, hogy a hőfluxusnak és a felület érdességének viszonylag csekély hatása van a leválásra (maximum egy kettes faktornyi), szemben a felületi oxidréteg típusával: fehér cirkónium-oxid filmre (12µm vastag) két nagyságrenddel gyorsabban leválik a kobalt, mint feketére (0,75µm vastag). Az oldott részecskék viselkedésétől eltérően a szilárd CRUD részecskék felületi magtapadását azonban számos tényező befolyásolja: a transzport és a hidrodinamikai erők mellett fontos szerepe van a részecske és a felület közötti Coulomb-erőnek is [205], ugyanis a felületi oxidréteg mentén és a szuszpendált (kolloid) részecskék körül is kettősréteg alakul ki.

3.1.2. Vizsgálati módszerek

A Paksi Atomerőmű primer körére és pihentető medencéjére vonatkozó számítások integrális becsléseken és anyagmérlegeken alapulnak. A 2. blokkról egy egyszerűsített modellt készítettünk (3.1.2.1. ábra), melyben tekintetbe vettük a forrás helyét, a felületek anyagi minőségét, a hűtőközeg áramlásának irányát és a mintavételi helyeket. A jobb áttekinthetőség kedvéért a számítások elvét az eredmények ismertetésével együtt közlöm a következő alfejezetben.



3.1.2.1. ábra: A 2. blokk számításainkhoz használt modellje. A sárga pontok az állandó mintavételi helyeket, míg a narancssárga pontok az alkalmi mintavételi helyeket jelölik.

3.1.3. A Paksi Atomerőmű primer körének és pihentető medencéjének szerkezeti anyagaira történő akkumuláció [F21, F30]

A Paksi Atomerőműben 2003-ban fűtőelem-kötegeket tisztítottak a 2. blokk pihentető medencéjéhez csatlakozó ún. 1. aknába helyezett mosató tartályban. Itt nem részletezendő okok miatt a művelet során üzemzavar történt és a fűtőelemekből hasadványtermékek jutottak az 1. akna és a pihentető medence hűtővizébe. Munkánkkal arra a kérdésre kívántunk választ adni, hogy milyen mértékű lehetett a hasadványtermékek és az urán akkumulációja a pihentető medence és a primer kör szerkezetei anyagainak, valamint a fűtőelem-kazettáknak a felületén.

3.1.3.1. A rendelkezésre álló mérési adatok áttekintése

Az izotóp-kikerülés után a számos mérést végeztek rendszeres időközönként, vagy meghatározott időpontokban. Ezek közül legfontosabbak a hűtőközeg aktivitás-koncentrációi és a kéményen keresztüli kibocsátás adatai. További adatok állnak rendelkezésre a felületekről történt mintavételezésekből is. A szerkezeti anyagok és fűtőelemek felületén levált anyagmennyiségek becsléséhez a pihentető medence, az 1. akna és a primer kör vizében lévő aktivitáskoncentráció-adatokat tudjuk felhasználni. Ezeket γ -sugárzó és α -sugárzó izotópokra mérték. Az urán anyagmennyiség-koncentrációját is rendszeresen mérték ICP-MS módszerrel. Emellett a Pécsi Tudományegyetemen is végeztek fluoreszcencián alapuló uránkoncentráció meghatározásokat.

A rendelkezésünkre álló hűtőközeg-aktivitásadatokat az alábbi módon csoportosíthatjuk:

- Az üzemzavar bekövetkezte után folyamatosan mért izotópok:

 - γ-sugárzó izotópok: ¹⁴¹Ce, ¹⁴⁴Ce, ¹³⁷Cs, ¹³⁴Cs, ⁹⁵Nb, ⁹⁵Zr, ⁶⁰Co, ⁵⁴Mn α-sugárzó izotópok: ²³⁸Pu-f, ^{239,240}Pu-f, ²⁴⁴Cm-f, ²⁴²Cm-f, ²⁴¹Am-f, ²³⁸Pu-d, ^{239,240}Pu-d, ²⁴⁴Cm-d, ²⁴²Cm-d; ahol d a diszperz, lebegő anyagra, míg f a mintavevő szűrőjén lévő anyagra utal.
- Az üzemzavar elején, hosszabb-rövidebb ideig mért izotópok: 0
 - γ -sugárzó izotópok: ²³¹Np, ^{110m}Ag, ^{131m}Te, ¹²²Sb, ^{112m}Cd, ¹⁴⁰La, ¹⁴⁰Ba, ¹³⁶Cs, ⁹²Sr, ¹⁰⁶Ru, ¹³³I, ¹³²I, ¹³¹I, ⁹⁷Nb, ⁵⁸Co, ^{99m}Tc, ⁹⁹Mo, ^{58m}Kr, ¹³³Xe, ^{131m}Xe, ⁴¹Ar
 - α-sugárzó izotópok: ²³⁴U-f, ²³⁸U-f

 \cap

- Az átrakó medencében 2004 márciusa, a 2. blokki zóna berakása után mért izotópok:

 - γ-sugárzó izotópok: ¹⁴¹Ce, ¹⁴⁴Ce, ¹³⁷Cs, ¹³⁴Cs, ⁹⁵Nb, ⁹⁵Zr, ⁵⁸Co, ⁶⁰Co, ⁵⁴Mn, ^{110m}Ag α-sugárzó izotópok: ²³⁸Pu-f, ^{239,240}Pu-f, ²⁴⁴Cm-f, ²⁴²Cm-f, ²⁴¹Am-f, ²³⁸Pu-d, ^{239,240}Pu-d, ²⁴⁴Cm-d, ²⁴²Cm-d, (²³⁴U-f, ²³⁸U-f néhány mérési pont)

239,240Pu jelzés arra utal, hogy a mérésből a két izotóp mennyisége csak együttesen határozható meg.

A méréseket általában napi gyakorisággal végezték. Az első, általunk felhasznált mérés 2003. április 11.-én, az utolsó 2004. szeptember 15.-én történt.

Az 3.1.3.1.1. ábrán bemutatom a hűtőfolyadék szennyezettségének időbeli változását. Olyan izotópokat választottam, melyekről sok mérési adat áll rendelkezésre és az időfüggés mutatja az összes izotópra megállapítható általános tendenciákat. Az üzemzavar utáni másfél éves időszakban számos műveletet végeztek a primer körben, és a pihentető medencében, melyek közül a szűrők be- és kikapcsolását, valamint az 1. akna és a pihentető medence szétválasztásának időpontját külön is jeleztem az ábrákon. Az 1. akna leválasztása után már nem kerülhetett radioaktív anyag a pihentető medencébe.



3.1.3.1.1. ábra: A ¹³⁷Cs aktivitáskoncentrációjának (a – bal oldali ábra) és az urán koncentrációjának (b - jobb oldali ábra) időbeli változása a pihentető medencében

Az (aktivitás)koncentrációkat vizsgálva megállapítható, hogy a rendelkezésünkre álló adatok két nagy csoportra oszthatók. Az első csoportba azok az izotópok tartoznak, melyekre az (aktivitás)koncentrációk az üzemzavar után közvetlenül nagy értékek, majd a későbbiekben csökkenő tendenciát mutatnak. Ebbe a csoportba leginkább a γ-sugárzó izotópok tartoznak. Az izotópok másik csoportja esetén, melybe leginkább az α -sugárzó izotópok (köztük az urán) tartoznak, a fentiektől eltérő tendencia érvényesül. Esetükben a kezdeti kikerülés kicsi

volt, és emiatt jelentős szerepe van a hosszú idejű kikerülésnek. Az (aktivitás)koncentráció csökkenése 200 nap után arra enged következtetni, hogy ekkor már a forrás erőssége jelentősen lecsökkent. A pihentető medence és az 1. akna szétválasztása után a szűrésnek köszönhetően gyorsan csökken az aktivitás a pihentető medencében, majd a szűrő kikapcsolása után az aktivitás általában enyhén növekszik és magasabb értékre áll be.

3.1.3.2. Integrális becslések

Integrális becslések révén azt határoztuk meg, hogy mekkora lehet az üzemzavar során kikerülő aktív anyag felső korlátja és mennyi anyag kötődött meg az ioncserélőkön, szűrőkön. A szilárd felületen lerakódó aktív anyag mennyiségének becslésében felső korlátot kapunk, ha feltesszük, hogy minden, a sérült fűtőelemekből kikerült anyag azonnal leválik a pihentető medencében lévő fűtőelemek felületére, és onnét nem tud leoldódni. Ez természetesen irreális feltételezés, de itt a cél csak egy felső korlát becslése volt. A számítások alapján megállapítottuk, hogy a felületek szennyezettsége szempontjából csak az urán, plutónium, cézium és cérium mennyisége lehet fontos az összes többi elem mennyisége bizonyosan elhanyagolható.

A pihentető medencéből és az 1. aknából kiszűrt aktív anyag mennyisége egy t időpontban integrálással határozható meg, mivel ismerjük a szűrő s_D hatásfokát, a szűrő v_D forgalmát, valamint az átáramló anyag λ_A bomlási állandóját és $a_l(A_i)$ aktivitását a hűtővízben:

$$N_D(A_i, t) = \frac{1}{\lambda_{A_i} N_A} \int_0^t s_D v_D a_I(A_i) e^{-\lambda(t-t')} dt^{\gamma}$$
(3.1.3.2.1)

Az így számított értékeket az 3.1.3.2.1. táblázat tartalmazza. Megállapítható, hogy a γ izotópokból viszonylag csekély mennyiség található a szűrőn. Kimagaslóan a legtöbb anyagot a céziumból kötötte meg a szűrő, a többi izotóp mennyisége nagyságrendekkel kisebb. Az α izotópok jóval nagyobb mennyiségét kötötte meg a szűrő, aminek a 99%-át az urán teszi ki. A többi izotóp közül jelentősebb mennyisége csak a plutóniumnak van. A kiszűrt anyagok mennyiségének elemzése arra enged következtetni, hogy a szűrőkön mintegy 4 kg üzemzavari állapotú üzemanyagnak megfelelő anyag kötődött meg a radioaktivitás forrásának elszeparálásáig (a pihentető medence és az 1. akna szétválasztásáig).

	m_D / g
Cs134	1.28E+00
Cs137	2.37E+01
Ce144	1.24E+00
Pu239,Pu240	1.60E+02
Pu238	1.75E+00
Urán*	3.65E+03

* koncentráció méréséből

3.1.3.2.1. táblázat: A kiszűrt izotópok mennyiségei a pihentető medence leválasztásakor

3.1.3.3. Anyagmérlegek

Anyagmérlegek segítségével határoztuk meg a pihentető medence és a primer kör felületén akkumulálódott hasadványtermékek és urán mennyiségét. Valamely radioaktív anyag teljes mennyisége *t* pillanatban

$$N(t) = N_D(t) + N_I(t) + N_s(t_k), \qquad (3.1.3.3.1)$$

ahol N_D a szűrőn megkötött, N_s a pihentető medence és az 1. akna szerkezeti anyagain t pillanatig adszorbeált vagy kiült anyagmennyiséget jelenti, N_l pedig az oldatban t pillanatban jelenlévő anyagmennyiséggel egyenlő, ami felírható, mint $N_l = V \cdot a_l / (\lambda N_A)$.

Az idő előrehaladtával N értékét csökkenti a radioaktív bomlás:

$$N(t) = \frac{1}{\lambda} \sum_{1}^{t/\Delta t} N(t') e^{-\lambda(t-t')} \Delta t$$
(3.1.3.3.2)

Az (5.3.3.1) egyenlet jobb oldalán álló mennyiségek közül N_l közvetlenül mérhető, N_D számítható. A szűrőn megkötött anyag mennyiségének kiszámításához általában tekintetbe kell venni, hogy a radioaktív bomlás előrehalad a szűrés után is. A megkötött radioaktív anyag mennyiségét tehát egy az (5.3.3.2)-höz hasonló konvolúció adja meg; ami diszkrét alakjában a következőképpen írható fel:

$$N_D(t) = s_D v_D \sum_{1}^{t/\Delta t} a_l(t') e^{-\lambda(t-t')} \Delta t$$
(3.1.3.3.3)

Ha az összes kikerült N anyagmennyiségre becslést tudunk tenni, úgy a keresett N_s kiszámítható (3.1.3.3.2) és (3.1.3.3.3) behelyettesítésével. Erre azonban nincs lehetőségünk *a priori*, mert N ismeretlen. Ezért a vizsgálandó rendszer egyéb sajátságait is figyelembe véve végezzük a számításokat.

Az 1. akna és a pihentető medence szétválasztása utáni állapotot azért érdemes tanulmányozni, mert ekkor biztosan nincs forrás a pihentető medencében. Az aktivitás változása a szűrő működésének és a felületek és a vizes fázis közötti anyagcserének az eredménye. Az aktivitásgörbéknek (3.1.3.1.1. ábra) két alapvető jellegzetességük van:

- A pihentető medence leválasztása után az aktivitás gyorsan, több nagyságrendet csökken a szűrés hatására.
- A szűrő leállítása után az aktivitás kisebb-nagyobb mértékben nő és az esetek nagy részében beáll egy végső értékre, vagy akörül oszcillál. Néhány izotópnál a hosszú idejű növekedés folyamatos.

Ezek a megfigyelések arra engednek következtetni, hogy a szűrő hamar – kb. két-három nap alatt – eltávolítja a vizes fázisból az aktív anyag zömét, és a további működése során a szerkezeti anyagok ill. a fűtőelemek felületéről is eltávolítja az aktivitás egy részét. A szűrő kikapcsolása után az aktivitás addig növekszik, amíg egyensúly nem áll be a felület és az oldat között. Alkalmazva az (3.1.3.3.1) – (3.1.3.3.3) mérlegegyenleteket erre az esetre, a pihentető medence és az 1. akna szétválasztáskor t_k időpontban

$$N(t_k) = N_l(t_k) + N_s(t_k) + N_D(t)$$
(3.1.3.3.4)

mennyiségű izotóp van a pihentető medencében, részben a szerkezeti anyagokon, részben a medence vizében.

A pihentető medence vizét a szétválasztás után csak mintegy két hónapig tisztították. A szűrő beindítása és leállítása között $N_D(t_v)-N_D(t_k)$ anyagmennyiség kerül a szűrőre. Ekkor az anyagmérleg az alábbi alakban írható fel egy t_v időpontra tudván, hogy a pihentető medence és a szűrő alkotta rendszerben az összes anyagmennyiség állandó (nincsen forrás):

$$N(t_k) = N(t_v) = N_I(t_v) + N_s(t_v) + N_D(t_v).$$
(3.1.3.3.5)

Az (3.1.3.3.4) és (3.1.3.3.5) egyenletekben a radioaktív bomlástól eltekintünk, mivel az izotópok felezési ideje nagyon nagy.

Amennyiben a szűrő kikapcsolása után mért aktivitás már nem változik az időben, feltehetjük, hogy beállt az egyensúly a felületek és a vizes fázis között. Ekkor egy adott izotóp megoszlását a két fázis között egy megoszlási hányadossal jellemezhetjük (feltételezve, hogy az adszorpciós izoterma lineáris szakaszán vagyunk, ami kis koncentrációknál jó közelítés):

$$K = \frac{\Gamma_s}{c_l} = \frac{N_s / F}{N_l / V}.$$
 (3.1.3.3.6)

A fenti definíciót kihasználva K kifejezhetővé válik a mért aktivitásokkal, ha az (3.1.3.3.3) egyenlet eredményeit behelyettesítjük (3.1.3.3.5)-be és (3.1.3.3.6)-be, feltételezve, hogy egyensúly volt a kezdeti állapotban az 1. akna és a pihentető medence szétválasztásakor, valamint a végállapotban is:

$$K = \frac{V}{F} \left(\frac{N_D(t_v) - N_D(t_k)}{N_I(t_k) - N_I(t_v)} - 1 \right),$$
(3.1.3.3.7)

azaz a megoszlási hányados kifejezhető a szűrőn kiszűrt anyagmennyiségnek és az oldatban lévő anyagmennyiség változásának hányadosával. Az egyenletben már minden változó ismert. Látható, hogy *K* értéke függ a vizes fázis térfogatának, valamint a szerkezeti anyagok és fűtőelem-kazetták felületének nagyságától is; alkalmazása más rendszerekre csak azonos körülmények között (hőmérséklet, pH, stb.) lehetséges.

	$a_l(t_k)$	$a_l(t_v)$	ΔN_D	K	$m_s(t_k)$	$m_s(t_v)$
	Bq/dm ³	Bq/dm ³	mol	М	G	g
Ce141	1.88E+02	8.90E+01	9.87E-10	0.15	1.80E-05	9.72E-08
Ce144	2.68E+06	7.51E+05	1.52E-04	0.13	3.79E-02	6.37E-03
Cs134	5.88E+04	7.41E+03	1.33E-05	0.17	1.97E-03	2.05E-04
Cs137	8.54E+04	1.14E+04	3.09E-04	0.19	4.04E-02	5.30E-03
Zr95	2.07E+03	4.40E+02	2.19E-08	0.09	1.72E-05	3.74E-07
Nb95	1.49E+03	1.51E+02	6.12E-09	0.04	1.89E-05	3.06E-08

3.1.3.3.1. táblázat: A γ -sugárzó, hosszú felezési idejű izotópok megoszlási hányadosa és a felületeken lévő $m_s(t_k)$ és $m_s(t_k)$ anyagmennyiségek.

dc_87_10

	$a_l(t_k)$	$a_l(t_v)$	ΔN_D	K	$m_s(t_k)$	$m_s(t_v)$
	Bq/dm ³	Bq/dm ³	mol	m	G	g
Urán*			0.459732	5.05	1.99E+02	9.02E+01
Pu239,Pu240	1.41E+03	3.49E+02	4.58E-03	0.26	1.25E+00	3.08E-01
Pu238	2.45E+03	3.31E+02	2.54E-05	0.19	5.72E-03	7.68E-04
Am241	3.87E+02	2.90E+01	8.92E-05	0.92	2.22E-02	1.67E-03
Cm244	2.32E+03	6.29E+02	7.26E-06	0.35	2.22E-03	5.88E-04
Cm242	6.91E+03	1.41E+03	3.29E-07	0.18	1.98E-04	1.66E-05

* koncentráció méréséből

3.1.3.3.2. táblázat: Az α -sugárzó, hosszú felezési idejű izotópok megoszlási hányadosa és a felületeken lévő $m_s(t_k)$ és $m_s(t_k)$ anyagmennyiségek.

A számítások alapján megállapíthatjuk, hogy a pihentető medencében lévő felületeken csak nagyon kis mennyiségű γ -sugárzó izotóp található (3.1.3.3.1. táblázat). Az α -sugárzó izotópok mennyisége viszont nagyságrendekkel nagyobb (3.1.3.3.2. táblázat), mint a γ -sugárzó izotópoké, de – a mérésekből számolható izotópok közül – a legnagyobb érték, a ^{239,240}Pu esetében is csak kb. 1,3 g volt az 1. akna és a pihentető medence szétválasztásakor. Az urán esetében a megoszlási hányados értékére egy nagyságrenddel nagyobb számot kaptunk, mint a többi izotóp esetében, ami azt mutatja, hogy az urán erősen kötődik a felületekre. A pihentető medence és az 1. akna szétválasztásakor mintegy 200 g urán volt a felületeken, amit a későbbi szűréssel kb. 90 g-ra csökkentettek.

A 2. blokk újraindításához olyan kazettákat is felhasználtak, melyek az elszennyeződött pihentető medencéből kerültek a zónába, így a kazetták felületén lévő aktív anyag is bekerült a reaktoraknába. A primer kör felületén lévő sugárzó anyag mennyiségének becslését két időpontra végeztük el: (i) 2004. augusztus 15., azaz a 2. blokk indítása előtti állapot, (ii) 2004. szeptember 1., amikor a 2. blokk teljesítménye 97% volt.

	2004.08.15.
	m_s/g
Ce141	2.23E-08
Ce144	4.79E-05
Cs134	1.01E-04
Cs137	4.87E-03
Zr95	2.12E-07
Nb95	6.16E-08

3.1.3.3.3. táblázat: A 2. blokk primer körének felületi y-szennyezettsége

A megfelelő megoszlási hányadosokat ismerve (a 3.1.3.3.1 és 3.1.3.3.2. táblázatokból) az (3.1.3.3.6) egyenlet alapján kiszámolható, hogy mennyi aktív anyag volt a kazetták felületén a zónában. Ehhez feltételezzük, hogy a rendszer egyensúlyban van. Az eredményeket az 3.1.3.3.3. és 3.1.3.3.4. táblázatok tartalmazzák a γ - és α -izotópokra, illetve az uránra.

dc_87_10

	2004.08.15	2004.09.01	
	m_s/g	m_s/g	
Pu239,Pu240	3.60E-03	2.88E-04	
Pu238	1.24E-05	6.76E-07	
Am241	5.62E-05	1.32E-05	
Cm244	6.01E-06	7.78E-08	
Cm242	2.66E-07	7.46E-08	
Urán*	4.96E+00	1.24E-01	

* koncentráció méréséből

3.1.3.3.4. táblázat: A 2. blokk primer körének felületi a-szennyezettsége

Az eredmények alapján kijelenthető, hogy a primer kör teljes felületén csak uránból volt jelentősebb mennyiség a 2. blokk indításakor – az indítás előtt mintegy 5 g, míg a 97%-os teljesítmény elérése után kb. 0,13 g. Mivel a primer kör teljes felületének kb. 25 %-t teszik ki a fűtőelemek, felületükön kb. 1,25 g üzemanyagnak megfelelő mennyiségű anyag lehetett a blokk indítása előtt, ami jelentősen – kb. 0,03 grammra – lecsökkent az indítás végére. Az indítási műveletek során a felületi urán túlnyomó többsége kikerült a rendszerből, a víztisztító kiszűrte.

Eredményeink összhangban vannak a blokk indítása során mért jódaktivitásokból számolt felületi szennyezettség-értékekkel, melyek szerint a zónában lévő összes urán szennyező mennyisége tizedgrammokban mérhető.

3.1.3.4. A számítási eredmények összehasonlítása irodalmi adatokkal és mérési eredményekkel

Az 3.1.3.4.1. és 3.1.3.4.2. diagramokon összefoglalóan ábrázolom a pihentető medencében lévő friss kazettákon ill. szerkezeti anyagokon mért felületi aktivitásokból kapott (mért – zöld téglalapok), az általunk számított (számított – piros téglalapok) és a szakirodalmi adatok alapján becsült (irodalmi – kék téglalapok) felületi anyagmennyiségeket külön a pihentető medencében és a 2. blokk zónájában lévő felületekre. (Az általunk számított értékeket az acél-és cirkóniumfelületek arányával skáláztuk át.)

A kazettákra tett összehasonlítások szerint (3.1.3.4.1. ábra) a mérésekből származó és az általunk számított anyagmennyiségek között elég jelentős eltérések vannak. A pihentető medencében lévő kazettákra számításaink nagyobb értékeket adtak a mérésekből kapott adatoknál, míg a 2. blokk zónájára számított mennyiségeknél inkább fordított a helyzet. A szakirodalmi adatok alapján becsült értékek közül a ¹³⁷Cs mennyisége kisebb az általunk számított értéknél, de a kűrium mennyisége nagyobbnak adódott. Meg kell jegyezni, hogy friss fűtőelemek – melyek felületén aktivitásmérést el lehetett végezni – a pihentető medencében voltak, és nem a 2. blokk primer körében.

Ha az acélfelületekre számított felületi anyagmennyiségeket hasonlítjuk össze a mérések eredményeivel (3.1.3.4.2. ábra), akkor is nagy eltéréseket tapasztalunk. A mért felületi aktivitások a 2. blokki acélfelületekre vonatkoztatva többnyire nagyobb értékeket adnak az általunk számított anyagmennyiségeknél. A pihentető medence esetében fordított a tendencia.

Meg kell jegyezni, hogy a felületi aktivitás mérését a paksi kollégák mind időben (két alkalommal), mind térben (a PM bizonyos helyein) csak nagyon korlátozottan tudták elvégezni, ezért ezek az eredmények nem tekinthetők átlagosnak és reprezentatívnak.



3.1.3.4.1. ábra: A pihentető medencében lévő friss kazetták felületi aktivitásaiból származó (mért – zöld téglalapok), az általunk számított (számított – piros téglalapok) és a szakirodalmi adatok alapján becsült (irodalmi – kék téglalapok) felületi anyagmennyiségek összehasonlítása a pihentető medencében (a –bal oldali ábra) és a 2. blokk zónájában (b – jobb oldali ábra) lévő kazettákra



3.1.3.4.2. ábra: A pihentető medence felületi aktivitásaiból származó (mért – zöld téglalapok), az általunk számított (számított – piros téglalapok) és a szakirodalmi adatok alapján becsült (irodalmi – kék téglalapok) felületi anyagmennyiségek összehasonlítása a pihentető medence (a – bal oldali ábra) és 2. blokk primer körének (b – jobb oldali ábra) acélfelületeire

Munkánk révén tehát sikerült adatokat nyerni a 2. blokkban lévő kazetták felületi szennyezettségeivel kapcsolatban. Elmondható, hogy egy kazetták felületére grammyi mennyiségű anyag vált ki az üzemzavar során kikerült üzemanyagból és hasadási termékekből, melynek túlnyomó része urán. Becsléseink szerint a 2. blokk pihentető medencéjében és annak hűtőkörében a felületeken 2005-ben kb. 90 g urán és 0,3 g plutónium lehetett. Ez, a felületarányokat és a felületek eltérő anyagi minőségét figyelembe véve kazettánként átlagosan mintegy 0,1 g uránnak és 0,00034 g plutóniumnak felel meg. A 2. blokk primer körében lévő felületeken összességében kb. 0,13 g urán volt becsülhető a blokk újraindítása után. Az üzemzavar során kiszabadult anyagokat a szűrők kb. 99%-ban megkötötték.

3.1.4. Összefoglalás

Az atomerőművek primer körében jelenlévő aktív korróziós- és hasadványtermékek sugárvédelmi szempontok miatt alapvetően befolyásolják a reaktor működését. A Paksi Atomerőműben 2003-ban bekövetkezett kazettasérülések miatt a szokásosnál jóval nagyobb mennyiségű aktív anyag került a pihentető medence és így a primer kör hűtővizébe is. Kutatásaimmal sikerült becslést adni az üzemzavar hatásairól. A primer körben illetve a pihentető medencében mérhető folyadékfázisbeli aktivitások alapján, modellszámítások segítségével meghatároztam, hogy mennyi hasadványtermék illetve urán válhatott le a blokk szerkezeti anyagaira, illetve az üzemanyag-kazettákra. Integrális becslések alapján elmondható, hogy a felületek szennyezettsége szempontjából csak az urán, plutónium, cézium és cérium mennyisége lehet fontos. A kiszűrt anyagok mennyiségének elemzése arra enged következtetni, hogy a szűrőkön minimum 4 kg üzemzavari állapotú üzemanyagnak megfelelő anyag kötődött meg a radioaktivitás forrásának elszeparálásáig. Anyagmérlegeken alapuló számításokkal sikerült meghatároznom több izotópra a felületek és a hűtővíz közötti egyensúlyi megoszlási hányadost, ami a pihentető medencében uralkodó körülmények között tekinthető érvényesnek. Ennek alapján kiszámoltam a felületeken lévő anyagmennyiségeket. A szűrők (ioncserélők) az aktív anyag túlnyomó többségét (>99%) megkötötték. A 2. blokk zónájában lévő felületeken a blokk első újraindítása után összességében kb. 0,13 g urán volt becsülhető. Ez az érték jó egyezést mutat az indítás során keletkezett jód aktivitásából számított urán mennyiségével. Elmondható tehát, hogy a számítások révén nyert eredmények alapján, a megoszlási hányadosok ismeretében, elfogadható becslés adható a felületeken lévő hasadványtermékek és urán mennyiségére egyedül a hűtőközeg aktivitáskoncentrációjának ismeretében.

3.2. KORRÓZIÓTERMÉKEK PRIMER KÖRI TRANSZPORTJA [F9]

Az atomerőművek primer körében lejátszódó korróziós folyamatok révén szilárd korróziós termék kerülhet a hűtőközegbe. A CRUD*-nak is nevezett részecskék megjelenése több okból is problémát jelent. Egyrészt a CRUD egyik fő forrása a primer köri aktivitástranszportnak, ami sugárvédelmi szempontból okoz gondot, másrészt bekerülhet a zónába, ahol – mint azt a Paksi Atomerőműben történtek is alátámasztják – lerakódhat és kiszűrődhet a fűtőelem-kötegben, ezáltal leszűkítve a hűtőközeg áramlásának útját, ami túlmelegedéshez vezethet.

Kutatásaimat ezen a területen a Paksi Atomerőmű blokkjainak primer köreire összpontosítottam. Munkámat a következő főbb kérdések motiválták. (i) A primer körben észlelt CRUD mennyisége rendkívüli-e, jelent-e ez járulékos veszélyforrást? (ii) Milyen mértékben köti meg a zóna és milyenben a gőzfejlesztő a korróziós termékeket? (iii) Vannake kimutatható anomáliák a primer kör működésében, eltér-e az átlagostól bármelyik vizsgált kampány valamilyen jellegzetes, kvantitatív mutatója? A kérdések megválaszolására új adatelemzési eljárásokat dolgoztunk ki, számításokat végeztünk az inaktív és aktív korróziós termékek keletkezésére és transzportjára, valamint matematikai statisztikai vizsgálatok segítségével korrelációt kerestünk a blokk működése és a vízkémiai paraméterek között.

3.2.1. A korróziós termék transzportjával kapcsolatos szakirodalom áttekintése

A vízzel hűtött és moderált reaktorok egyik legkényesebb problémája a korróziós termékek keletkezése, transzportja és lerakódása [206,207]. Bár az ezzel járó fémveszteség rendszerint kevés (rendszerint néhány µm/év), a mobil korróziós termékek főként lerakódások következtében mégis kedvezőtlenül befolyásolják a reaktor működését alapvetően a következő okok miatt: (i) a fűtőelemek termikus ellenállása nő, ezért a burkolat és a fűtőanyag hőmérséklete nő, (ii) a hidraulikus ellenállás megnő, ezért a hűtőközeg áramlása gátolttá válik, (iii) radioaktív korróziós termékek kerülnek ki a zónából. A jelenséggel számos közlemény foglalkozik, túlnyomó többségük kutatási jelentés formájában, melyekhez csak nehezen, vagy egyáltalán nem lehet hozzájutni. Az alábbiakban a fellelhető szakirodalom összefoglalását végzem el, elsősorban a CRUD transzportjára és lerakódására koncentrálva.

A rozsdamentes acélok korróziójával kapcsolatos szakirodalom részletesebb ismertetésére a 2.4.1.2. fejezetben került sor. A korróziós termékek keletkezési sebessége a szerkezeti anyagok jellemzőin (összetételén, metallurgiai állapotán) kívül elsősorban a hűtőközeg kémiai összetételétől függ (elsősorban pH, oxigén-, klorid-tartalom) [208,209,210]. A magas hőmérsékletű korrózióban két diffúziós folyamat is szerepet játszik: az anionok (pl. oxigén) diffúziója a vékony, felületi, jól tapadó oxidrétegen keresztül a fém-oxid határig, és az oldható fémionok diffúziója az oxidréteg pórusain át az oxid-víz határfelületig. A 3.2.1.1. táblázatban összefoglalóan ismertetem a nyomottvizes atomerőművek primer körében várhatóan keletkező korróziós termékek összmennyiségét.

A korróziós termékek elszabadulását keletkezésük helyéről két lényeges paraméter szabályozza: a hűtőközeg pH-ja és áramlási sebessége [211,212,213]. Alacsony pH és redukálószerek jelenléte rendszerint növeli az oldhatóságot, így a korróziós folyamatban

^{*} A CRUD mozaikszó. A "Chalk River Unidentified Deposits" rövidítése, mivel a jelenségre először a kanadai Chalk River atomerőműben figyeltek fel. Ma már a "Corrosion Related Unidetntified Deposit" értelemben használják.

keletkezett fémionok inkább oldatban maradnak. A nagy áramlási sebesség elragadja az ionokat, így csökken annak a valószínűsége, hogy a korróziós termékek keletkezésük helyén csapódjanak ki. A keletkezési helyükről eltávozó korróziós termékek különféle fizikai-kémiai állapotban lehetnek, a homogén oldattól a kolloid állapoton át a makroszkopikus szemcsékig [214]. A transzport becsült sebességeit is a 3.2.1.1. táblázatban adtam meg.

acélfajta	körülmények	korrózió-	korróziós termék	számított
-		sebesség	transzport	korrózió-sebesség a
		-	-	paksi primer körben
				kg/év
08H18N10T	300 °C, víz	0.01-0.02	-	44-88
	10000 óra alatt	g [·] m ^{2·} nap ⁻¹		
	290 °C, víz gáz	0.003-0.006	-	13-26
	elegy	g [·] m ^{2·} nap ⁻¹		
	10000 óra			
	300 °C, 1000 óra	-	$0.001 \text{ g}^{-1}\text{m}^{2}\text{nap}^{-1}$	4.4
	Novovoronyezh	-	$0.012 \text{ g}^{-1}\text{m}^{2}\text{nap}^{-1}$	53
	BWR	-	$0.003 \text{ g}^{-}\text{m}^{2}\text{nap}^{-1}$	13
AISI 304,	600 °C-on	-	$0.01-0.02 \text{ g}^{-}\text{m}^{2}\text{nap}^{-1}$	44-88
AISI 347				
08H18N10T	általában	0.0001-0.001	-	8-80
		mm/év		
	a kigázosítóban	0.00025-	-	26-58
		0.00055		
		g [·] m ^{2·} óra ⁻¹		
	5000 óra	$0.054 \text{ g} \text{m}^2 \text{ ora}^-$	-	58
		1		
	1000 MW PWR		34 kg/év	
	257 MW PWR		13-27 kg/év	

3.2.1.1.táblázat: Rozsdamentes acélok korróziós sebessége, a CRUD transzportjának sebessége az [215] irodalom alapján, valamint az adatokból becsült korróziósebesség a Paksi Atomerőműben.

A mobilis korróziós termékek a fűtőelemek burkolatán leválhatnak [216,217]. Gyakori eset, hogy a szilárd részecskék lerakódása jelentősebb, mint a túltelített, homogén oldatból történő leválás. A részecskék kiválása az áramlás okozta elektromos potenciálkülönbségtől és valószínűleg a termikus és radioaktív fluxustól is függ, bár az utóbbi paraméterek hatása bizonytalan. Egyes ionos formájú korróziós termékek homogén oldatból történő lerakódásának alapvető oka az ún. retrográd oldékonyság – azaz az oldhatóság csökkenése növekvő hőmérséklet esetén, hiszen figyelembe kell venni, hogy a fűtőelem felületi hőmérséklete a legmagasabb mindazon felületek közül, amellyel a hűtőközeg érintkezik [218]. Az oldékonysági viszonyok azonban nemcsak itt játszanak lényeges szerepet, hanem a zónán kívüli lerakódási folyamatokban is.

Amíg a korróziós termékek a zónában tartózkodnak, a neutron-besugárzás hatására felaktiválódnak [219,220,221]. Ebből a szempontból jelentős a különbség a régebbi és az újabb, a keleti és a nyugati típusú erőművek között, mert az ötvözőanyagként kobaltot tartalmazó szerkezeti anyagok aránya más és más. Az általános trend olyan ötvözetek használata, amelyek nem vagy alig tartalmaznak kobaltot, hiszen a hosszú élettartamú ⁶⁰Coból származik az aktivitás számottevő része (bár rövidebb élettartamú radioaktív Co-izotóp nikkelből is keletkezik). Úgy tűnik, hogy a felaktivált korróziós termékek nyomottvizes

reaktorokban elsősorban újraoldódással szabadulnak el a fűtőelemek felületéről, a nagyobb részecskék leszakadása az áramlás hatására valószínűleg kevésbé jelentős. A vas alapú oxidációs termékek oldékonysága nyomottvizes reaktor-körülmények között növekvő pH-val csökken. Magasabb pH értékeknél (szobahőmérsékleten 10-11 között) az oldékonyságnak azonban minimuma van; kb. 200 °C-ig csökken, majd magasabb hőmérsékleteken ismét emelkedik.

Az oldható korróziós termékek, a kolloid-szuszpenziók és a makroszkopikus részecskék a hűtőközeg áramlásával kijutnak a zónából, és kiválhatnak a zónán kívüli szerkezeti elemek oxidálódott felületén [222,223]. A felületi oxidrétegbe is történhet beépülés a szilárd fázisban zajló diffúzióval ill. az oxidréteg pórusaiban zajló folyadék-diffúzióval.

3.2.2. Vizsgálati módszerek

A CRUD keletkezésével, vándorlásával és lerakódásával kapcsolatos vizsgálatokat modellszámítások segítségével végeztük.



3.2.2.1. ábra: A primer kör egyszerűsített áramlási modellje. Z – zóna, G – gőzfejlesztő, V – víztisztító. A TV20, TV61 és TV75 rövidítések mintavételi helyeket jelölnek.

A korróziós termékek mennyiségének meghatározásához a primer körre egy egyszerűsített áramlási modellt dolgoztunk ki, melynek részleteit az [F9] közleményben ismertetjük. A primer kör egyszerűsített áramlási modelljét a 3.2.2.1. ábrán mutatom be. Zónának tekintjük a reaktortartályt és szerkezeti elemeit, köztük a fűtőelem-kazettákat is, mivel a vízkémiai mérések alapján nincs lehetőség ezek szétválasztására. Az innét kiáramló folyadék a gőzfejlesztőkbe kerül. A hat gőzfejlesztőt egyetlen egységnek tekintem. Ezután az áramlás megoszlik, nagyobb része a főkeringető szivattyún áthaladva közvetlenül visszatér a zónába, jóval kisebb része pedig a mellékáramkörű tisztítón halad át. A modell segítségével közelítő

számításokat végeztünk (1) a korróziós termékek keletkezésnek a kinetikájára, majd (2) az aktivitás növekedésének kinetikájára. A számítások egyszerű anyag- és aktivitásmérlegeken alapulnak. A könnyebb érthetőség kedvéért a modell részleteit az eredmények ismertetésével együtt mutatom be.

A korróziós termékek megjelenésének determinisztikus voltát az ún. R/S módszer segítségével vizsgáltuk. Meghatároztuk, hogy a mért értékek véletlenszerűen következnek-e egymásra, hasonlatosan ahhoz, ahogyan egy szabadon bolyongó részecske változtatja a helyét, vagy determinisztikus törvényeknek engedelmeskednek, akár csak egy folyadék részecske, amely együtt mozog egy határozott irányban áramló folyadékkal.

Az R/S eljárás egy időfüggő adatsor elemzésén alapul [224,225]. Tekintsünk egy mérési sorozatot, és válasszunk ki abból egy τ időtartamú szakaszt. Ebben a szakaszban a mérési adatok legnagyobb különbségét jelöljük *R*-rel (az angol range szóból), az adatok szórását pedig *S*-sel (scatter). Képezzük az *R/S* hányadosokat, és vizsgáljuk őket, mint a τ időtartam függvényét. Általában igaz lesz, hogy az eredmények a következő alakban adhatók meg,

$$\frac{R}{S} \propto \tau^{\alpha} , \qquad (3.2.2.1)$$

vagyis kettős logaritmusos ábrázolásban egy α meredekségű egyenest kapunk. A keresett információ ez a meredekség: ha $\alpha = 1$ és $\alpha = -1$ akkor a folyamat determinisztikus viselkedést mutat, viszont ha $\alpha = 1/2$, a folyamat véletlenszerű. A közbeeső értékek kvalitatív felvilágosítást adnak a véletlenszerűség mértékéről.

A vízkémiai paraméterek és korróziós termékek mennyisége közötti összefüggés meghatározására korrelációanalízist végeztünk. Két sokaság korrelációs együtthatóját úgy kaphatjuk meg, hogy a két adathalmaz kovarianciáját elosztjuk az adatok szórásának szorzatával. A korrelációs együttható jelzi, hogy a két halmaz adatai együtt változnak-e: az egyik adathalmaz nagyobb értékei a másik halmaz nagyobb értékeinek felelnek-e meg (pozitív korreláció), vagy az egyik halmaz kisebb értékei a másik halmaz nagyobb értékeinek felelnek-e meg (negatív korreláció). Ha a két halmaz adatai között nincsen kapcsolat, a korreláció értéke nulla közelében lesz.

A korrelációs együttható számolása csak arra ad felvilágosítást, hogy két halmaz adatai együtt változnak-e, azaz egyidejű események hatását tükrözi. Amennyiben egy esemény hatása különböző időpontokban jelentkezik a két adathalmazon, akkor ezek keresztkorrelációs függvényét kell kiszámítani, amely megadja azt is, hogy milyen időkéséssel jelentkezik az egyik mennyiség hatása (vagy az azon jelentkező hatás) a másik mennyiségen. Természetesen a korrelációszámítás eredményei alapján sem lehet biztosan kijelenteni, hogy két mennyiség között ok-okozati összefüggés van, az analízis csak a kölcsönhatás lehetőségét tárja fel.

3.2.3. Korróziós termékek transzportja a Paksi Atomerőmű primer körében [F9]

Első lépésként meghatároztuk, hogy mennyi korróziós termék lehet jelen a Paksi Atomerőmű primer köreiben, mennyire tekinthető determinisztikusnak a primer kör, és milyen a korreláció a vízkémiai paraméterek és a korróziós termékek mennyisége között. A korróziós termékek mennyiségét a teljes kampányra határoztuk meg. A korróziós termékek koncentrációja és a

vízkémiai paraméterek közötti korrelációk vizsgálatát a teljesítményüzem (a blokk stacionárius működése) alatt mért adatok alapján végeztük el, mivel az indulás és leállás során végzett mérések száma nem elégséges a korrelációs vizsgálatokhoz.

3.2.3.1. A rendelkezésre álló adatok áttekintése

A feladat megoldásához a PA Rt. igen nagy számú, jól áttekinthető, sok évre visszanyúló és mind a négy blokkra kiterjedő üzemeltetési, vízkémiai és reaktorfizikai adatokat bocsátott rendelkezésünkre.

- A primer kör hűtőközegének kémiai adatai: bórsav-, kálium-, nátrium-, lítium-, ammónia-, hidrazin-, hidrogén-, oxigén- és kloridion-tartalom, valamint a szobahőmérsékletű pH értékei.
- A hűtőközegben mért korróziós termékek (Fe, Cr, Ni, Co) koncentrációi kampányonként.
- A hűtőközegben megtalálható aktív anyagok aktivitásai a kampányok során, valamint állás közben.
- Aktív anyagok aktivitásértékei a leállások során a hat hűtőhurok falain négy pontban. A primerköri hőhordozóban lévő lebegő szennyeződések szemcseméret-eloszlása a leállások és a visszaindulások során 1997-ben és 1998-ban, valamint a blokkok üzeme során is 1999-ben.
- A primerköri kémiai mérések mintavevő-pontjai, a mérendő paraméterek és azok határértéke, valamint a mérések gyakorisága.
- Mind a négy blokk kampányai során a zóna nyomásesése, a by-pass értéke, a belépő és a kilépő hőmérsékletek hurkonként (ezekből származtatott átlagértékek és a zónán jelentkező hőmérsékletkülönbség), a zónába belépő anyagáram nagysága és a by-pass értékével számolt zónaforgalom, a mellékáramkörök forgalma.

3.2.3.2. A primer körben felhalmozódott korróziós termék mennyisége

A CRUD transzportját leíró modell alapvető egyszerűsítése abban áll, hogy feltesszük, számottevő mennyiségű korróziós termék csak a gőzgenerátorokban (egyetlen egységgel modellezzük) keletkezik. A gőzgenerátor nagy felülete elfogadhatóvá teszi ezt a feltevést. A termékek megjelennek a gőzgenerátoron kívül a reaktortartályban és szerkezeti elemeiben is (modellünkben a zónában) is, és a mellékáramkörben is. Ezt a tényt az alábbi mérlegegyenlet írja le,

$$\frac{dN_g}{dt} + \frac{dN_z}{dt} + \frac{dN_m}{dt} = Q \quad . \tag{3.2.3.2.1}$$

ahol N az anyagmennyiség (oldott és/vagy lebegő) a gőzfejlesztőben, a zónában és a víztisztító mellékáramkörében, valamint Q a képződés sebessége, a forrástag. Mivel a zónában és a mellékáramkörben elhanyagoljuk a korróziót, oda termék csak áramlás útján juthat be, vagyis fennáll az alábbi két összefüggés,

$$\frac{dN_z}{dt} = \kappa [(v - v_m)c_g + v_m c_m]$$
(3.2.3.2.2)
$$\frac{dN_m}{dt} = \kappa v_m c_m$$
(3.2.3.2.3)

$$\frac{ddv_m}{dt} = \kappa_m v_m c_m, \qquad (3.2.3.2.3)$$

ahol v a térfogati áramlási sebesség a főkörben és v_m a mellékáramkörben, κ a szűrési hatásfok a zónában és κ_m a mellékáramkörben, valamint c_g a koncentráció a gőzfejlesztőben és c_m a mellékáramkörben. A (3.2.3.2.1)-(3.2.3.2.3) differenciálegyenlet-rendszer egy másodrendű differenciálegyenletre vezet, melynek megoldása számunka csak hosszú időkre fontos, azaz a t $\rightarrow\infty$ aszimptotikus viselkedés a lényeges. Végtelen hosszú időre extrapolálva a megoldásokat, azt látjuk, hogy $c_g \rightarrow 0$, és $N_z \cong Qt$, vagyis az alkalmazott közelítés szerint a kampány vége felé már gyakorlatilag minden korróziós termék a zónában gyűlik fel. A gőzfejlesztőben és a mellékáramkörben a kezdeti, tranziens szakaszban kell csak a korróziós termék kiválásával számolnunk.

Nem elemeztük a primer köri mérési eredmények és a fenti számítások alapján a korróziós termékek keletkezésének részletes dinamikáját. Meghatároztuk azonban közvetlenül a mérési eredményekből a korróziós termékeknek a zónában felszaporodó mennyiségét az idő függvényében minden kampányra, és a kampányok különböző hosszúságú szakaszaira. A (3.2.3.2.2) egyenletet integrálva *t* szerint, a zónába kerülő anyag mennyiségét közelítőleg a (3.2.3.2.4) kifejezés adja meg, amennyiben elhanyagoljuk v_m áramlási sebességet *v* mellett (a számértékek ezt jogossá teszik),

$$N_z(t) \cong \kappa v \int_0^t c_g(t) dt \cong \kappa v \sum_0^t c_g(t) \Delta t$$
(3.2.3.2.4)

Mivel $c_g(t)$ a mért koncentráció, nem kell mást tenni, mint a mérési eredményeket a megfelelő időtartamokkal megszorozva rendre összeadni valamely *t* időpontig, az eredményt pedig megszorozni az ismert *v* áramlási sebességgel és κ szűrési hatásfokkal. Így nyerjük a zónában *t* pillanatig bekerült korróziós termék mennyiségét. Az egyedüli ismeretlen mennyiség itt κ . Számításaink során feltettük, hogy κ =1. Ez pesszimista becslést jelent a zóna elszennyeződése szempontjából. A (3.2.3.2.4) szerint számított Fe, Cr és Ni tömegeket blokkonként és kampányonként külön-külön mutatja a 3.2.3.2.1. ábra. Látható, hogy az értékek elemenként, egy kampányra számítva, általában 5 és 10 kg közé esnek.



3.2.3.2.1. ábra: A Paksi Atomerőmű primer köreiben lévő korróziós termékek számított mennyisége.

A korróziós termékek teljes mennyisége tehát általában nem haladta meg elemenként és kampányonként a 10 kg-ot. Ez semmiképpen sem több annál, mint amennyi az irodalom szerint az elkerülhetetlen, általános korróziónak tulajdonítható (lásd 3.2.2.1. táblázat). Elmondható tehát, hogy a Paksi Atomerőmű primer köreiben a korróziós termékek

mennyisége nem nagyobb, mint amit egy helyesen vezetett primer körben az irodalmi ismereteink alapján várható volt.

3.2.3.3. A korróziós termékek megjelenésének determinisztikus jellege

A koncentráció-idő adatsorok R/S elemzését a (3.2.2.1.) egyenlet felhasználásával elvégezve minden blokkra, minden kampány teljesítményüzemére és minden elemre, megkaptuk az α iránytangens értékeit. Értekezésemben terjedelmi okok miatt nem közlöm α értékeit részletesen (ezek [F9] közleményünkben megtalálhatók), csak a legfontosabb következtetésekről számolok be. Illusztrációként bemutatom a korróziós termékek koncentrációjára számolt R/S értékek időfüggését a 13. és a 15. kampány során.

A vizsgált R/S görbék meredeksége logaritmikus ábrázolásban az esetek túlnyomó többségében $\cong 1$. Ez arra mutat, hogy a folyamatok nem véletlenszerűek, a zóna fizikai és kémiai paraméterei a jól kézben tartott üzemvitel mellett meglehetősen szigorú determinisztikus törvények szerint egy irányban változnak. Igaz ez külön-külön mind a kampányok első 40 napjára, mind az azt követő időszakra, hasonlóan a kampány teljes, átlagos viselkedésére is. Egyedül a 13. kampány adataiból kapott meredekség mutat szignifikáns eltérést ($\alpha=0,67$), azaz ebben az esetben véletlen folyamatok is befolyásolták a korróziós termékek koncentrációjának alakulását a kampány során. További részletek a [F9] közleményünkben találhatók.



3.2.3.3.1. ábra: R/S értékek a 13. és 15. kampány adataira.

3.2.3.4. A vízkémiai paraméterek és a korróziós termékek mennyisége közötti korreláció

A hűtőközegben lévő korróziós termékek mennyisége és az üzemviteli paraméterek közötti összefüggések kvantitatív elemzése korrelációanalízis révén lehetséges. A számításokat természetesen csak olyan mennyiségek korrelációjára végeztük, melyekről feltehető, hogy kölcsönhatásban állnak egymással, vagy az egyik mennyiség változása hatással lehet a másik mennyiségre. Vizsgáltuk, hogy a különböző üzemi paramétereknek milyen hatása van a korróziós termékek koncentrációjára. Emellett korrelációt kerestünk az aktív és az inaktív

korróziós termékek mennyisége között is, mivel ez információt szolgáltathat a blokkban lejátszódó transzportfolyamatokról.

A számított korrelációs koefficiensek alapján nehéz korrelációra utaló jeleket felfedezni az üzemi paraméterek és a korróziós termékek koncentrációja között a kampányok teljesítményüzemi során. Még az egyébként teljesen korrelált bórsav és kálium koncentrációja között is csak 0,5-0,7 a korrelációs koefficiens értéke. Ez világosan mutatja, hogy a bórsav koncentrációjának változását nem azonnal követi a káliumkoncentráció változása, mivel a kálilúg kivonása a rendszerből csak késéssel történik az ioncserélő véges kapacitása miatt. Ez is felhívja a figyelmet arra, hogy nagyon körültekintően kell eljárni a korrelációs koefficiensek értelmezése során. Általánosságban azonban elmondható, hogy ezzel a módszerrel nem található szoros korreláció az üzemi paraméterek és a korróziós termékek mennyisége között. A különböző korróziós termékek (vas-nikkel, vas-króm) között a kampányok többségében kimutatható egy bizonyos fokú korreláció. Bizonyos kampányok esetén azonban a korreláció mértéke az átlagosnál kisebbnek adódik. A mérések bizonytalansága és az adatbázis összeállításának módja nem ad lehetőséget arra, hogy a számítások eredményeiből a fentieknél mélyebb következtetéseket is levonjunk.

Az adatsorok közötti összefüggések további vizsgálatára kiszámítottuk az üzemi paraméterek termékek koncentrációjának korróziós keresztkorrelációs függvényeit és а а teljesítményüzemekben mért adatsorokra. A kapott görbék időfüggésének vizsgálatából következtetni lehet arra, hogy megjelenik-e az üzemi paraméterek hatása a korróziós mennyiségének változásában, milyen időkéséssel termékek és ez történik. А keresztkorrelációs függvény abszolút értéke csak relatív információt hordoz; csak az azonos mennyiségek különböző kampányokhoz kiszámított függvényei hasonlíthatók össze, és a különböző adatpárokon kapott keresztkorrelációknak csak az alakját vethetjük egybe.

A vízüzemi paraméterek és a korróziós termékek koncentrációja közötti keresztkorrelációs függvényeket kampányonként összehasonlítva nagy általánosságban elmondható, hogy az adott időfelbontásban korrelációs csúcsok nem jelentkeznek. A függvények monoton lefutása arra enged következtetni, hogy a kampányok során a vízüzemi paraméterek ingadozásához nem rendelhető hozzá egy hosszabb idő után jelentkező változás a korróziós termékek koncentrációjában. Ez egyértelműen jelzi, hogy a blokkok üzemmenete során nem történtek olyan vízüzemi változások, amelyek a korróziós termékek mennyiségének néhány napnál hosszabb idejű megváltozásával jártak volna.

Kiszámítva a korróziós termékek egymáshoz viszonyított korrelációját, az általános kép a fentiekhez hasonlónak mondható. Két olyan kampány is volt azonban, hogy korrelációs csúcsok jelennek meg a Ni-⁵⁸Co, Co-⁵⁸Co, Fe-⁵⁹Fe, Cr-⁵¹Cr, és a Fe-Ni között számolt függvényekben. A korrelációs idő mintegy 40 napnak adódik egységesen, néhány helyen azonban 80 nap környékén is megjelenik csúcs. A többi kampány során hasonló jelenség nem figyelhető meg; a görbék lefutása monoton. A csúcsok jelenléte arra utal, hogy a korróziós termékek koncentrációjának menetében olyan perturbáció jelent meg, melyet az aktív anyagok mennyiségének változásában kb. 40 napos késéssel tudtunk észlelni. Hasonló módon elmondható, hogy a hűtőközegben lévő vas koncentrációjában bekövetkezett perturbációt a nikkel koncentrációja mintegy 40 nap után követte.

3.2.4. Összefoglalás

Modellszámítások segítségével sikerült becslést adnom arra, hogy a Paksi Atomerőmű különböző blokkjainak primer körében az 1993-2000 közötti időszakban évente mennyi mobilis korróziós termék keletkezhetett és milyen mértékű lerakódások voltak valószínűsíthetők a zónában lévő üzemanyag-kazettákon. Számítások segítségével megállapítottam, hogy a primer köri vízkémia változásai nem voltak korrelációban a korróziós termékek mennyiségében bekövetkezett változásokkal.

A korróziós termékek koncentrációja a kampányok elején mindig nagy volt, majd monoton csökkent a kampány során. A koncentrációk abszolút értékei sehol nem utaltak jelentős korrózióra. A csőfalak aktivitásából megítélhetően a kirakódás nem nőtt jelentős mértékben a blokk öregedésével. A korróziós termékek teljes mennyisége nem haladta meg elemenként és kampányonként a 10 kg-ot. Ez semmiképpen sem több annál, mint amennyi az irodalom szerint az elkerülhetetlen, általános korróziónak tulajdonítható. A reaktortartály és a benne lévő szerkezeti elemek szűrési hatásfoka nagy, vagyis hosszabb idők alatt a korróziós termékek túlnyomó része itt, a zónában kötődik meg. Statisztikai elemzéseim szerint a zóna a kampányok teljesítményüzemei során szigorúan determinisztikus módon viselkedett, a véletlen ingadozások hatása a mért adatokra csekély. A korróziós termékek koncentrációja között sem mutatható ki korreláció.

Eredményeim szerint tehát megállapítható, hogy az általam kidolgozott modell alkalmasnak bizonyult a primer köri korróziós termékek transzportjának leírására. Az adott időszakban a Paksi Atomerőmű tervszerű üzemeltetése során nem történtek olyan jelenségek, melyek alapján fokozott korróziós termék felhalmozódása lett volna várható.

3.3. AZ ATOMREAKTOROK PRIMER KÖRI VISZONYAI KÖZÖTT HASZNÁLHATÓ REFERENCIAELEKTRÓDOK [F22,F24,F25]

Az atomreaktorok biztonságos üzemeltetését elősegítené, ha közvetlenül a primer körben is követhető lenne a szerkezeti anyagok elektródpotenciálja. Az ehhez szükséges referenciaelektródoknak meg kell felelniük a primer kör támasztotta szélsőséges követelményeknek, azaz bírniuk kell a magas hőmérsékletet, a nagy nyomást és a sugárzást. Az ilyen referenciaelektródok használata lehetővé teszi a primer kör rozsdamentes acél részein fellépő, a sugárzás hatására felgyorsuló korrózió monitorozását. Az említett korróziós folyamotok hajlamossá tehetik a szerkezeti anyagot a feszültségkorróziós törésre. A referenciaelektródhoz viszonyított korróziós potenciál mérésével különbséget lehet tenni azon állapotok között, amikor a feszültségkorróziós törés valószínűsége nagy (erősen anódos korróziós potenciál), illetve amikor ez a veszély nem nagy (kis anódos korróziós potenciálértékek).

A munkát nemzetközi együttműködésben végeztük, az EU 5. keretprogramja által támogatott LIRES – Light water reactor refence electrodes – projekt keretében. A feladat elsősorban a referenciaelektródok laboratóriumi tesztelése és az eredmények értékelése volt. Ennek előkészítéseként irodalmi áttekintést végeztünk, felépítettük és alkalmassá tettük a rendelkezésünkre álló mérőberendezést a tervezett mérésekre, mérőszoftvert fejlesztettünk ki, és elvégeztük a projektben tervezett méréseket. Munkánk eredményeképpen kiválasztásra kerültek azok az elektródtípusok, melyek alkalmasak a feladatra. Az eredmények egyéb munkáink számára is hasznosíthatók voltak (lásd 6. fejezet), hiszen ilyen magas hőmérsékleten működő referenciaelektród korábban nem állt rendelkezésünkre.

3.3.1. A magas hőmérsékleten használatos referenciaelektródokkal kapcsolatos szakirodalom áttekintése

Az elektrokémiai mérések tárgya a fém/oldat határfelület, annak szerkezete, összetétele és az ott végbemenő folyamatok. A szokásosan mért és/vagy szabályozott két mennyiség a potenciál és az áram. E kettő közül az egyiket külső áramkör (potenciosztát vagy galvanosztát) segítségével szabályozzuk valamilyen program szerint. A potenciálméréshez szükséges stabil "alappont" a referenciaelektród. A magas hőmérsékletű mérésekhez használható referenciaelektródok két csoportra oszthatók.

3.3.1.1. Belső referenciaelektródok

A belső referenciaelektródok olyan elektródok, melyekben a potenciálérzékelő, aktív rész nyomása és hőmérséklete megegyezik a vizsgálandó rendszerével. Számos konstrukció ismert szobahőmérsékletű mérésekhez. Előnyük, hogy elvileg jól definiáltak, de a szokásos referenciaelektródok nem viselik el 200 °C fölötti hőmérsékletet. Irreverzibilis, magas hőmérsékleten lezajló bomlásuk megváltoztatja az elektród potenciálját, így eltorzítja a méréseket, különösen hosszabb idő után. Tovább csökkenti a pontosságot a valós rendszerekben a referenciaelektród elektrolitja és a vizsgálandó rendszer között fellépő diffúziós potenciál.

A belső Ag/AgCl referenciaelektródok egyik első alkalmazásáról Sugimoto és Soma [226] cikkében olvashatunk. Az elektród potenciálja 250 °C-ig a Nernst-törvénynek megfelelően változott, és magas hőmérsékleten jó stabilitást és tartósságot mutatott az ismételt kísérletek

során. Az elmúlt évek további fejlesztéseinek eredményeként sikerült olyan elektródot kialakítani, amelynek az élettartama a forralóvizes reaktorok (BWR) csőrendszerében közel két év [227]. Az atomerőművek primer körében lévő hidrogén jelenléte az ezüstön keverékpotenciál kialakulásához vezet, ami pontatlanságot okoz [228]. Az USA-ban és Svédországban végzett kísérletek azonban azt mutatják, hogy 25-200 ppb hidrogénszint már nincs szignifikáns hatással az Ag/AgCl elektródra [229]. Az AgCl oldhatóságát a hőmérséklet függvényében Linke publikálta [230].

Szerves és szervetlen polimer elektrolitot tartalmazó Ag/AgCl referenciaelektródokról, amely magas hőmérsékleten stabil epoxidot, alumínium-oxid port és 0,1M KCl-oldatot tartalmazott, elősző Hettiarachchi és MacDonald írt [231]. Az elektród működését nem befolyásolja sem az oxidatív (levegő) vagy reduktív (hidrogén) atmoszféra, sem a pH. Használható belső elektródként is. Az irodalomban található olyan cikk is [231], amely egy polimer elektrolit alapú referenciaelektród stabil működését mutatja be 280 °C-on több mint 40 órán át. Az elektród egy újabb változatát fejlesztette ki Jayawera [232]. A polimer tartalmú keveréket alumínium-oxid, vagy cirkónium csőbe töltötték, amelynek az egyik végében foglalt helyet az Ag/AgCl elem. Az elektród potenciálját stabilnak találták 275 °C-on.

Szervetlen polimer elektrolitot tartalmazó elektródot is bemutatott Jayawera [232]. Az elektród belső elektrolitja szervetlen polimer gél. Ha a polimer mátrix nagy mennyiségű kötött vizet tartalmaz (mint a polimerizált nátrium-szilikátban) és nagy mennyiségű klorid-ion van jelen a vezetőképesség biztosítására, akkor az elektród gyors és stabil válasz ad 300 °C-ig.

Bár a fenti elektródok jó tulajdonságokat mutatnak, nukleáris alkalmazásokban – klorid-ion és ezüst tartalmuk miatt – nem jöhetnek szóba.

A hidrogén elektródok közül MacDonald és társai [233] palládium-hidrid elektródot használtak pH mérésre különböző összetételű lítium-hidroxid – bórsav pufferoldatokban 275 °C hőmérsékleten. A palládium-hidrid elektród pH-érzékeny viselkedést mutatott a technikailag érdekes, 5 és 13 közötti pH tartományban. Az elektródot gyakran újra kell tölteni hidrogénnel, ehhez speciális felépítésű elektród és elektronika szükséges [234]. A fenti probléma megoldására a következő ötlet született [235]: elektródként platinamembránt használva, ezt a száraz, elektrolittal nem érintkező oldala felől megfelelő parciális nyomású hidrogénnel megnyomva, a Pd/H arány a megfelelő tartományban tarható. A palládiumot megfelelően ötvözve a hidrogén-átjárhatóság jobb, mint а tiszta palládiumé [236,237,238,239].

Ittriunmal stabilizált cirkónium-dioxid falú fém/fém-oxid elektródokat (YSZ) már alkalmaznak magas hőmérsékletű pH-mérésre geotermikus fluidumokban, nukleáris reaktor hűtőközegében és más oldatokban [240,241,242]. Használatának előnyei: hosszú távú stabilitás, nincs diffúziós potenciál, közvetlen termodinamikai kapcsolat a standard hidrogénelektróddal, nincs interferencia a környezet redox komponenseivel. Referenciaelektródként állandó pH mellett lehet alkalmazni. Fontos szempont a hosszú távú stabilitása: két kísérletsorozatban vizsgálták a cirkónium-oxid és az Ag/AgCl elektród közötti potenciál időbeli változását. Mindkét esetben megbízható, állandó értéket kaptak. MacDonald és munkatársai szerint [243] a cirkónium-dioxid elektród elsődleges pH elektród, azaz nem szükséges kalibrálni, az egyensúlyi potenciálja csak a belső redoxpár egyensúlyi potenciáljától függ egy adott vízaktivitás és pH mellett.

A fém/fém-oxid elektródok közül említést érdemel a volfrám/volfrám-oxid elektród. Sokszor ugyanis olyan elektródra van szükség, amely szilárd, oldhatatlan, a potenciálja lényegében független az elektrolit koncentrációjától és hőmérsékletétől, és amelyhez nem szükséges sóhidat alkalmazni. [244] Több fém/fémoxid elektród (Au/Au₂O, Pt/PtO:PtO₂, Mo/MoO₃, W/WO₂, Cr/Cr₂O₃, stb.) működését vizsgálták erősen korrozív rendszerekben (nátriumhidroxid-, foszforsav- és kénsavoldatban, valamint óleumban). Kriksunov és MacDonald [245] szerint a volfrám/volfrám-oxid elektródnak több előnye is van az ittrium stabilizált cirkónium-oxid membrán elektródal szemben: A fém elektród mechanikailag ellenállóbb, robusztusabb, mint a membrán elektród. Az elektród előállítása sokkal egyszerűbb. Nincs szükség belső referencia-reakcióra, szemben az YSZ membrán elektróddal [246].

3.3.1.2. A külső referenciaelektródok

A külső referenciaelektródok olyan elektródok, amelyekben az elektroaktív rész a magas hőmérsékletű rendszeren kívül, alacsonyabb hőmérsékleten helyezkedik el és nem izoterm (hűtött) elektrolithíddal csatlakozik ahhoz. Ennek megfelelően ezek az elektródok alapjában véve nem egyensúlyi rendszerek a nem izoterm hídban fellépő potenciálesés miatt. Ebben az esetben az elérhető pontosságot a nem izoterm elektrolithídban fellépő potenciálesés (thermal liquid junction potential – TLJP) stabilitása szabja meg. Ezen elektródoknál a legnagyobb probléma a hosszú távú stabilitással van, ugyanis az elektrolit potenciált meghatározó ionjai (pl. Ag/AgCl esetén a klorid-ionok) fokozatosan kidiffundálnak az elektrolithídon keresztül.

A nukleáris reaktorokban legsikeresebben használt külső referenciaelektród a külső, nyomáskiegyenlített Ag/AgCl referenciaelektród (EPBRE – externally pressure balanced reference electrode). Ez az elektród kalibrálható belső Ag/AgCl elektródhoz képest. A kalibráció során a diffúziós potenciál kiküszöbölhető az EPBRE belső oldatával megegyező koncentrációjú (0,1M) kálium-klorid oldat alkalmazásával. A tipikus kalibrációs görbe egyenlete a következő polinomiális alakban írható fel [247]:

$$E_{SHT(T)} = E_{obs} + D_0 + D_1 \Delta T + D_2 \Delta T^2 + D_3 \Delta T^3$$
(3.3.1.2.1)

ahol $E_{SHT(T)}$ a keresett potenciál a SHE skálán, *T* hőmérsékleten; E_{obs} a EPBRE-vel szemben mért potenciál; és $\Delta T = T - 298,15$ K. Ez a típusú korreláció érvényes 400 °C-ig.

Az EPBRE pontossága bizonytalan a TLJP következtében. Továbbá az a feltevés, hogy a TLJP kicsi, csak akkor érvényes, ha a belső és külső referenciaelektród hőmérséklete között kicsi a különbség. A hőmérsékletkülönbség növekedtével a TLJP gyorsan nő. Ugyanakkor az EPBRE jelentős előnye a stabilitása és egyszerűbb ellenőrizhetősége, javíthatósága. Ideális a potenciál mérésére olyan rendszerekben, ahol a mérsékelt pontosság elfogadható (pl.: korróziós és oldhatósági kutatások esetén).

Danielson [248] egy olyan külső referenciaelektród-konstrukciót publikált, amely teljes belső nyomás mellett a környezet hőmérsékletén működött, és sikeresen alkalmazták a nukleáris, a kőolaj feldolgozó és a geotermikus iparban is. Ugyanakkor az elektród élettartama a rendszer nyomásának és annak ingadozásának mértékétől függött. A fenti elektród továbbfejlesztett változatában [249] ezüsttel bevont titán csövet használtak az ezüst huzal helyett, és egy kisméretű folyadékkromatográfiás szivattyúval folyamatosan friss kálium-klorid oldatot pumpáltak a referenciaelektródba (0-90 ml/h áramlási sebességgel). Így a fellépő áramlási potenciál az elektrolit koncentrációjának és az áramlás sebességének megfelelő megválasztásával elhanyagolhatóan kicsivé tehető.

A magas hőmérsékletű és nagy nyomású elektrokémiai korróziós mérések terén szükség van egy pontos referenciaelektródra, ehhez pedig a referencia-elektrolitoldat aktivitási együtthatóinak és – külső referencia rendszer használata esetén – a TLJP pontos ismerete szükséges. A magas hőmérsékletű külső referenciaelektród rendszerek elektrokémiáját nagyon sok szerző, széleskörűen tárgyalja. [250,251,252,253]

3.3.2. Vizsgálati módszerek

A magas hőmérsékletű elektrokémiai mérésekhez szükség van egy nyomásálló, termosztálható edényre (autoklávra) a megfelelő elektromos átvezetésekkel, valamint elektrokémiai mérőműszerekre. Méréseinkhez a korábban már ismertetett (lásd 2.4.2. fejezet) PARR 4542 típusú, 2 liter űrtartalmú autoklávot használtuk.

A mérési feladat legfontosabb része az elektródok stabilitásának vizsgálata volt. Egyszerre három elektródot vizsgáltunk, melyek potenciálját két stabilnak gondolt nagy felületű elektródhoz – egy 2 cm átmérőjű Pt-korongelektródhoz és az autokláv házához – képest mértük Keithley 192 típusú voltmérővel. A mérési idő egy-egy ponton kb. 15 másodperc. Mivel az elektródok belső ellenállása nagy, könnyen felszednek elektromos eredetű zajt a környezetből. A zajszint csökkentése érdekében – a különböző árnyékolási technikák használata mellett – szoftveres átlagolási eljárásokat használtunk.

A fentieken túl elektrokémiai impedancia méréseket és ciklikus voltammetriás méréseket is végeztünk. Ezekhez Autolab PGSTAT30 típusú, beépített frekvencia analizátorral rendelkező potenciosztátot használtunk. Mivel e készülék munkaelektródja a felépítéséből adódóan virtuális földpotenciálon van, a mérések idejére az autoklávot az elektromos hálózattól függetlenítettük.

3.3.3. Néhány magas hőmérsékleten is használható referenciaelektród tesztelése [F22,F24, F25]

Munkánk során három fajta referenciaelektródot teszteltünk Terjedelmi okok miatt jelen dolgozatban csak vázlatosan ismertetem az elektródokat, és csak a legfontosabb a mérései eredményeket közlöm.

Külső Ag/AgCl elektród: Az Ag/AgCl, a tulajdonképpeni potenciálszenzor a magas hőmérsékletű és nagynyomású térrel összeköttetésben álló, nagynyomású, ám alacsony hőmérsékletű, hűtött térben helyezkedik el. A cseh NRI által kialakított konstrukcióban az összeköttetést a hideg- és melegtér között egy azbeszt szálakkal töltött zafír kapilláris biztosítja. Ez kellőképpen ellenáll az extrém körülményeknek. Ugyanakkor a kapilláris igen törékeny, védeni kell az ütésektől és egyéb mechanikai behatásoktól, valamint a hirtelen hőmérsékletváltozásoktól. A hossza nem lehet akármekkora, ami korlátja lehet egy esetleges reaktorbeli alkalmazásnak. A külső térrészt vízhűtés tartja 50 °C alatti hőmérsékleten.

Pt-Ir elektród: A svéd Studsvik AB által kifejlesztett elektródban platina-irídium ötvözet található. Potenciálját egy adott hőmérsékleten az oldatban, illetve a felületen található redox párok koncentrációja határozza meg. (PWR körülmények között elsősorban az oldott hidrogén koncentrációja és a hidrogén-ion koncentráció, azaz a pH a potenciál-meghatározó.) Az irídium ötvözés a platina mechanikai tulajdonságait javítja. Ugyanakkor az irídium a neutronfluxus hatására erősen felaktiválódik, ezért reaktorbeli alkalmazáshoz a hasonló

elektrokémiai és mechanikai viselkedésű ródiummal kell helyettesíteni. Hangsúlyozni kell, hogy ez csak egy kvázi-referenciaelektród, ami csak állandó pH mellett alkalmazható.

Palládium(platina) kettőselektród: A Studsvik AB elektródjához hasonlóan a finn VTT palládium elektródja is kvázi-referenciaelektród, ami kihasználja a palládium nagyfokú hidrogénabszorpciós képességét. A palládiumon hidrogént fejlesztve a fém hidrogénnel tölthető. Ha a fémben közel állandó hidrogénkoncentráció tartható, akkor az elektród potenciálját az oldat pH-ja határozza meg, de nem érzékeny az oldat hidrogéntartalmára. A laboratóriumi teszteléshez egyszerű platina és palládium huzalból álló modellt készítettek. A 2 cm hosszú elektródfémekhez ponthegesztéssel egy-egy rozsdamentes acélból készült, teflon zsugorcsővel szigetelt vezetéket kapcsoltak. Az elektród folyamatos töltése külső, földfüggetlen áramforrás segítségével valósítható meg. Állandó kis áramot (kb. 32 μA) áthajtva a két elektród között a palládiumon folyamatosan fejleszthető hidrogén és közben használható referenciaelektródként.



3.3.3.1. Hosszú idejű teszt 300°C-on

3.3.3.1.1. ábra: A hosszú idejű teszt eredményei. Elektródpotenciálok a Pt-korongelektródhoz képest (a – bal oldali ábra), és az autokláv házához (GND) képest (b – jobb oldali ábra). A mérés közben kétszer le kellett állni, egyszer áramszünet miatt, másodszor pedig a mért potenciálok hirtelen megváltozása és nagy zaja miatt, amit a kontaktusok bizonytalanná válása okozott. A kísérletet a szigetelések cseréje után folytattuk.

A tesztet három hónapig végeztük a LIRES konzorcium által meghatározott körülmények között. A mért görbék összehasonlítása alapján látható (3.3.3.1.1. ábra), hogy a három vizsgált elektród potenciálja mind a Pt-korongelektródhoz, mind az autokláv házához képest mérve hasonlóképpen viselkedik: az adott elektródra mért potenciálok mintegy 30-50 mV-tal térnek el egymástól. Bár a mérések alapján csak az elektródok relatív viselkedése adható meg, elmondhatjuk, hogy az elektródok közül a Pt-Ir elektród adja a legjobb stabilitást, míg a Pd-elektród és a hozzá tartozó Pt ellenelektród potenciálja az idő előre haladásával jelentősen változik. A szakirodalmi ismeretek alapján az Ag/AgCl viselkedésével kapcsolatban azt vártuk, hogy stabil lesz a mérések körülményi között. Az elektródon tapasztalható kezdeti zajt az elektród potenciálja stabilizálódik. A potenciál értéke (690±10 mV a Pt-korong referenciához képest, ill. 650±10 mV az autokláv házához képest) jó közelítéssel megfelel a várakozásoknak. Az állandónak tekinthető potenciálértékek alapján megállapíthatjuk, hogy a vonatkozási elektródként használt Pt-korong, valamint az autokláv házának a potenciálja állandó volt a mérés alatt.

A Pt-Ir elektród bizonyult a legjobb konstrukciónak. Az elektród potenciálja stabil és kicsi az ingadozása. Az elektródpotenciál értéke -50±20 mV az autokláv házához képest, és 0±5 mV a Pt-korongelektródhoz képest. Fontos megjegyezni, hogy a Pt-Ir elektród szigetelése (ami a konstrukció kritikus pontja) nem mutatott tömítetlenséget a kísérlet során.

A Pd(Pt) kettőselektród potenciálja nem bizonyult stabilnak a hosszú idejű teszt során. Mind a Pd elektród, mind a Pt ellenelektród potenciálja erősen változik. A potenciálváltozások iránya ellentétes, ami arra enged következtetni, hogy az aktív Pd elektród ellenállása nő a kísérlet előrehaladtával, lévén az elektródon átfolyó áram állandó. Az újbóli felfűtés esetén viszont az elektródpotenciálok hasonló értékről indulnak, azaz a jelenség az aktív Pd elektród konstrukciós sajátsága és a Pd elektród hidrogénfelvételével lehet kapcsolatban. Elképzelhető, hogy jelentősen megnövelt polarizációs áram alkalmazása esetén az elektródpotenciál hamarabb stabilizálódik. (Viszont ekkor az oldat hidrogén tartalma változhat.)

3.3.3.2. Lehűlési görbék

Fontos külön is megvizsgálni az elektródpotenciálok változását a rendszer felfűtése és lehűlése során. Mivel a felfűtések nem egyenletes módon történtek, az alábbiakban csak a lehűlések során mért elektródpotenciál-értékeket ábrázoltam a hőmérséklet függvényében. Az ábrázoláshoz kiválasztottuk az azonos bemért hidrogéntartalom mellett végzett méréseket a reprodukálhatóság megállapítására. Emellett az oxigént tartalmazó oldatban történt mérést is feltüntettük, hogy az oxigén jelenlétének hatását is érzékeltessem. Az eredmények a 3.3.3.2.1.- 3.3.3.2.3. ábrákon láthatók.



3.3.3.2.1. ábra: Az Ag/AgCl elektród potenciálja a Pt-korongelektródhoz, az autokláv házához és az Ag/AgCl elektród potenciáljához képest a hőmérséklet függvényében az autokláv lehűlése közben



3.3.3.2.2. ábra: A Pd(Pt) elektródok potenciálja a Pt-korongelektródhoz, az autokláv házához és az Ag/AgCl elektród potenciáljához képest a hőmérséklet függvényében az autokláv lehűlése közben



3.3.3.2.3. ábra: A PtIr elektród potenciálja a Pt-korongelektródhoz, az autokláv házához és az Ag/AgCl elektród potenciáljához képest a hőmérséklet függvényében az autokláv lehűlése közben

Az Ag/AgCl (3.3.3.2.1. ábra) és a Pd(Pt) kettőselektród Pd elektródjának potenciálja (3.3.3.2.2. ábra) monoton változik a hőmérséklettel, a hőmérséklet növekedésével egyre pozitívabb lesz. A Pt-Ir elektród potenciálja azonban minimumos görbével jellemezhető (3.3.3.2.3. ábra). Az ábrák összehasonlítása világossá teszi, hogy a hőmérsékletváltozás során a Pt-korongelektród potenciálja is jelentős mértékben és nem egyenletesen változik, hiszen a Pt-korongelektródhoz képest mért görbék az Ag/AgCl és a Pd elektród esetén is "ugrásokat" tartalmaznak, ellentétben az autokláv házához viszonyított mérésekkel, ahol a görbék lefutása

sima. Az oxigén jelenlétének hatásáról megállapítható, hogy az oxigénes közegben mért görbék csak a Pt-Ir elektród esetében utalnak az oxigén zavaró hatására, a másik két elektród esetében nem lehet arra következtetni, hogy az oxigén befolyásolja az elektródpotenciált. Az eredmények azt mutatják, hogy az elektródpotenciálok csak kis mértékben változnak 200-250 °C fölött, így az általunk vizsgált hőmérséklettartományban (300 °C körül) a kismértékű hőmérsékletingadozás nem befolyásolja számottevően a mérést.

Mivel a külső Ag/AgCl elektródról ismert, hogy megfelelő referenciaelektród a méréseink körülményei között is, az eredmények kvantitatív értelmezéséhez a mért potenciálokat átkonvertáltuk az Ag/AgCl elektródra viszonyítva (3.3.3.2.2. és 3.3.3.2.3. ábrák). Az Ag/AgCl elektród és a standard hidrogénelektród közötti összefüggés viszont megadható a (3.3.1.2.1.) polinom kifejezéssel, így mérések átszámíthatók a standard hidrogén elektród skálájára is, melyet az [F22] közleményünkben írok le részleteiben. A paraméterek értékei megtalálhatók a [233] közleményben.

Az elmélet oldaláról közelítve, számítások segítségével megadható a PtIr elektród, mint hidrogénelektród potenciálja az Ag/AgCl elektródhoz képest, amit a 3.3.3.2.3. ábrán látható összekötött pontok ("calculated") jelenítenek meg. Mért és a számított görbék összehasonlítása alapján csak az mondható el, hogy a görbék hasonló trendet követnek, mivel mind két görbe monoton csökken a hőmérséklet növekedésével. Mind a számított, mind a mért potenciál értéke kb. -800 mV 300 °C-on. Míg a számított görbe majdnem egyenes, a mért görbe kis hőmérsékleteken gyorsan csökken, majd 150 °C fölött csak kis mértékben változik. A mérések és a számítások eredményei közötti különbség jelzi, hogy kísérleti körülményeink miatt nem lehetséges az elmélet és a gyakorlat közvetlen összehasonlítása. A jelentősnek mondható eltérést az okozza, hogy autoklávos rendszerünkben nem tudtuk a hidrogénkoncentrációt megfelelően szabályozni.

A Pd(Pt) elektródról feltételezhetjük, hogy stacionárius állapotban volt a lehűlési teszt során, ezért az elektródpotenciált felírhatjuk az Erdey-Grúz-Volmer egyenlet segítségével, feltételezve, hogy stacionárius állapotban a palládiumon a hidrogénfejlődés a fő folyamat, mert a hidrogén abszorpciója már nagyon lassú. Az elméleti meggondolások részletei a [F22] cikkemben találhatók meg. Bár a számítások eredményei a méréseket nem teljesen reprodukálják, az egyezés – amint azt a 3.3.3.2.2. ábra is mutatja – nagyon jónak mondható, különösen magasabb hőmérsékleteken, ha a katódos folyamat sebességi állandójára $k_R^0 = 0,01$ s⁻¹, az aktiválási szabadentalpiára $\Delta G^0 = 60$ kJ/mol, és az átlépési tényezőre $\alpha = 0,5$ értékeket tételezünk fel. A Pd(Pt) kettőselektród tehát az elméleti elvárásoknak megfelelően viselkedik magas hőmérsékleten.

3.3.4. Összefoglalás

Autoklávos tesztmérések eredményei alapján megállapítottam, hogy több fajta referenciaelektród is használható magas hőmérsékletű elektrokémiai mérésekben az atomreaktorok primer köri viszonyaihoz hasonló körülmények között. A tesztek során (i) külső ezüst/ezüstklorid, (ii) platina-iridium és (iii) palládium/hidrogén vizsgálatára került sor. A mérések arra engedtek következtetni, hogy mindegyik elektród használható referencia-elektródként hosszabb-rövidebb ideig. Az elektródok stabilitási sorrendjére a

Pt-Ir > Ag/AgCl > Pd/H

sor adódott: a legreprodukálhatóbban és a leghosszabb ideig tehát a Pt-Ir elektród alkalmazható. Ezeket a tapasztalatokat magas hőmérsékletű elektrokémiai méréseink során messzemenően tudtuk kamatoztatni (lásd 2.4. fejezet).

4. KUTATÁSAIM ÖSSZEFOGLALÁSA

Értekezésemben az elmúlt tíz évben végzett kutatásaim legfontosabb eredményeiről számolok be. Munkám célkitűzései kötődnek a fémek, fémoxidok és a víz illetve elektrolitoldatok között kialakuló kettősréteg megismeréséhez. Vizsgálataim egy-egy konkrét határfelületen lejátszódó folyamatok felderítésére irányultak, de az eredmények összehasonlítása alapján általános érvényű következtetések levonása is lehetségessé vált. Kutatásaimat öt csoportba sorolom: (i) A folyadék határfelületi tartomány tulajdonságai közül elsősorban a határfelületi víz atomi szerkezetének elméleti és kísérleti meghatározásával foglalkoztam. (ii) Új fázis megjelenése – adszorpció, előleválás, fémleválás révén – alapvetően megváltoztatja a határfelület jellemzőit, amit néhány, a gyakorlat számára is fontos esetben vizsgáltam kísérleti és elméleti módszerekkel. (iii) A szilárd határfelületi tartomány tulajdonságai közül a felületi oxidrétegek sajátságait tanulmányoztam elektrokémiai és felületanalitikai módszerekkel. (iv) Alapkutatás jellegű munkáim során szerzett tapasztalataimat felhasználtam az atomenergetikában felmerülő, a szilárd/folyadék határfelületekkel kapcsolatos korróziós és adszorpciós problémák modellezéséhez is. (v) A kitűzött célok megvalósításához szükség volt a határfelületek tulajdonságainak méréstechnikájában végzett módszerfejlesztésekre is. A egymáshoz igyekeztem fogalmilag és módszertanilag is feladatokat közelíteni. összekapcsolni, megteremteni az alap és az alkalmazott kutatás egységét. Ez a célkitűzés jelenik meg téziseimben is.

A jelenségeket általában mind az elmélet, mind a kísérlet oldaláról igyekeztem megközelíteni, hagyományos és modern módszerek kombinált alkalmazásával. Elméleti munkáimban anyagmérlegeken alapuló modellszámításokat, valamint részecske-bolyongásos és molekuladinamikai szimulációkat végeztem. A kísérleti feladatokhoz a mára már hagyományosnak tekinthető elektrokémiai módszereket alkalmaztam, kiterjesztve nagy nyomású és magas hőmérsékletű viszonyokra is. A határfelületek lokális viszonyainak megismerésére elektrokémiai pásztázó alagútmikroszkópot használtam.

(*i*) A folyadék határfelületi tartomány tulajdonságait alapvetően befolyásolhatják a felületi inhomogenitások. Molekuladinamikai szimulációk segítségével kimutattam hogy a nem tökéletes egykristály platina felület mellett lévő határfelületi víz szerkezetét, elektromos és dinamikai tulajdonságait hogyan befolyásolják a fém felületén lévő egyenetlenségek. Részletesen vizsgáltam a platina (100) felületén lévő különböző hibahelyek – ponthiba, lépcső, terasz és könyök – hatását, és megállapítottam, hogy a kettősrétegben a víz szerkezete és így az elektromos potenciál eloszlása is függ ezek típusától. Az adszorbeált vízmolekulák orientációja és a hidrogénhíd-kötések száma is megváltozik a hibahelyek környezetében. Eredményeim felhívják a figyelmet arra, hogy az elektrokémiai folyamatok részletes mechanizmusának megértéséhez fontos a felületi egyenetlenségek jellegének és eloszlásának pontos ismerete.

A Pt(100), mint hidrofil felület hat a kettősrétegben lévő vízmolekulákra. Egy modell értékű hidrofób felületet választva szintén molekuladinamikai szimulációk segítségével határoztam meg szobahőmérsékleten a C(0001) felületénél lévő határfelületi víz szerkezetét és elektromos tulajdonságait Eredményeimet összehasonlítva korábbi munkáimmal megállapítottam, hogy a felület hidrofobicitása és hidrofilicitása nem befolyásolja a kettősréteg vastagságát: a víz határfelületi tartománya ebben az esetben is két rétegből áll, hasonlóan az általam korábban vizsgált Pt(100) víz határfelület szerkezetéhez. A víz orientációja a HOPG felület melletti adszorbeált rétegben olyan, hogy a molekulák hidrogénjei vannak közelebb a grafit felületéhez, míg a Pt(100) felületnél lévő víz

molekuláinak az oxigénjei mutatnak a platinafelület felé. Ez a különbség azonban nem tükröződik a hidrogénhíd-kötések számában. Az orientáció változása határozza meg az eltéréseket a víz határfelületi tartományának elektromos tulajdonságaiban.

Molekuladinamikai szimulációkkal kimutattam a C(0001) víz határfelület esetére, hogy milyen hatással van a hőmérséklet változása a 20 - 320 °C tartományban a folyadék határfelületi tartomány szerkezetére, elektromos tulajdonságaira. A szimulációk alapján elmondható, hogy a hőmérséklet növekedésével folytonos változások figyelhetők meg a kettősréteg szerkezetében és elektromos tulajdonságaiban, csökken a határfelületi tartomány vastagsága, mivel a felülettől távolabb lévő vízréteg fokozatosan "összeolvad" a tömbfázissal, és a víz határfelületi tartományát csak adszorbeált réteg alkotja, melynek szerkezete azonban nem változik lényegesen a hőmérséklettel. A víz határfelületi tartomány elektromos tulajdonságai monoton változnak a hőmérséklet függvényében, a felületi potenciál egyre negatívabb lesz.

A folyadék határfelületi tartományról kapott elméleti eredményeimet összehasonlítottam korábbi kísérleti munkám eredményeivel is. A Schrödinger-egyenlet közelítő megoldásával kiszámítottam, hogy milyen módon befolyásolja a határfelületi vízréteg jelenléte a rajta keresztül alagúteffektussal átjutó (alagutazó) elektronok által létrehozott alagútáramot. A számítás alapja az, hogy a felületre merőlegesen a potenciálgátat vékony négyzetes potenciálgátak sorozatának tekintem, és analitikusan megoldom minden potenciálgát-egységre a Schrödinger-egyenletet a hullámfüggvény folytonosságát, mint peremfeltételt kihasználva. Az így kapott alagútáram-távolság függést összevetettem korábbi pásztázó alagútmikroszkópos mérési eredményeimmel a hidrofil Pt(100) víz és a hidrofób C(0001) víz esetére. A mérések és a számítások mindkét esetben jó kvalitatív egyezést mutattak; azaz mindkét módszerrel kapott eredmény szerint a határfelületi víz réteges szerkezetű.

(*ii*) Új fázis megjelenése– adszorpció, előleválás, fémleválás révén – alapvetően megváltoztatja a határfelület jellemzőit. Pásztázó alagútmikroszkópia meghatároztam, hogy az Au(111) felületnél lévő folyadék határfelületi tartomány szerkezetében bekövetkező változások miként befolyásolják az alagútáram távolságfüggését. A kísérleteket olyan elektrokémiai rendszeren – Au(111) $|0.5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + \text{Cu}^{2+} + (\text{Cl}^-) - végeztem, amelyben a kettősréteg szerkezete jelentősen változik a fém elektromos potenciáljának változtatásával. Meghatároztam, hogy az Au(111) felületre adszorbeálódó szulfát réteg, valamint a Cu-SO₄²⁻/Cl⁻ előlevált réteg miként befolyásolja az alagútáram távolságfüggését, azaz az adszorbeált réteg szerkezete hogyan tükröződik a mérésekben. Az eredményekből arra következtettem, hogy az alagútáram távolságfüggésének alakja és lefutása összefüggésben van a kettősrétegben az adszorpció illetve előleválás miatt megjelenő rendezettséggel. Bizonyos körülmények között az adszorbeált réteg átrendeződése is nyomon követhető pásztázó alagútmikroszkóppal, a folyamat kinetikáját is sikerült meghatároznom.$

A diffúzióvezérelt fémleválási folyamatok során is megjelenik új fázis a határfelületen. Leírásukban – a kísérleti munka mellett – egyre nagyobb szerepet játszanak a numerikus szimulációs módszerek, mivel a folyamatok bonyolultsága általában nem teszi lehetővé analitikus egyenletek levezetését. Részecske-bolyongásos (random walk) szimulációs módszer segítségével diffúzióvezérelt fémleválást modelleztem sík, de inhomogén módon aktív felületekre. Az inhomogenitást négyzetesen periodikusan elhelyezett aktív gócokkal: a folyamat során növekvő félgömbökkel modelleztem. Megállapítottam a fémleválás időfüggését, és azt, hogy a folyamat során mérhető áramtranziens milyen paraméterektől

függ. A potenciálugrást követő áram-idő görbék maximumos lefutásúak: kezdetben az áramerősség nő, mivel ekkor a fémleválás során keletkező növekvő félgömbökhöz történő diffúzió dominál, majd egy maximumon keresztül a síkhoz történő félig határolt diffúzió határáramához tart. A szimulációk eredményeinek felhasználásával egy empirikus egyenletet alkottam, melyre az összes eredmény normálható, így alkalmas a kísérleti megfigyelések értelmezésére a megfelelő átskálázások elvégzése után.

(*iii*) A szilárd határfelületi tartomány tulajdonságainak változásai fontos szerepet játszanak az atomreaktorokban használt fűtőelemek burkolatanyagaként alkalmazott Zr-1%Nb, valamint az atomreaktorok szerkezeti anyagaként használt AISI 316, AISI 304 és 08H18N10T rozsdamentes acélok korróziója során.

Autoklávos kísérletsorozatban meghatároztam a Zr-1%Nb-on magas hőmérsékleten kialakuló egyenletes oxidréteg vastagodásának sebességét és a felületi oxidréteg felépítését. A felületen egyenletes oxidréteg keletkezik, amely a kezelési idő előrehaladtával vastagszik az idő köbgyökével arányosan. A Zr-1%Nb ötvözetet borító oxidréteg külső, a folyadékfázis felé eső része sztöchiometrikus, ZrO₂ összetételű, míg a fémes fázis irányában csökken az oxigéntartalom egy változó összetételű nem-sztöchiometrikus α -ZrO_x (x<2) fázisban. Magas hőmérsékletű *in situ* elektrokémai mérések segítségével nyomon követhető volt az oxidréteg növekedése. Az impedancia spektrumok jól mutatják a határfelületi folyamatok hőmérsékletfüggését és a korróziós folyamat időbeli előrehaladását. A spektrumok illesztésével meghatároztam, hogy mely paraméterek rendelhetők a felületi oxidréteg tulajdonságaihoz. Az oxidrétegben folyó töltéstranszport leírására időállandó-eloszlást feltételező részecske-bolyongáson alapuló modellt alkalmaztam.

Az egyenletes korróziós folyamatok megismerése után meghatároztam, hogy milyen körülmények között mehet végbe lyukkorrózió nem-oxidált, illetve oxidált felületű Zr-1%Nbon a VVER atomreaktorok primerköri hűtőközegéhez hasonló összetételű oldatban. Szobahőmérsékletű és magas hőmérsékletű autoklávos elektrokémiai vizsgálatok alapján megállapítottam a klorid- és jodid-ionok lokális korróziós hatását. A lyukkorróziós folyamatok megjelenéséhez megfelelően pozitív elektródpotenciál szükséges. Nem-oxidált Zr-1%Nb esetén, szobahőmérsékleten, oxigénmentes oldatban a lyukak állandósulhatnak, vagy folyamatosan növekedhetnek, míg oxidált felületű Zr-1%Nb esetén legtöbbször begyógyulnak és leáll a folyamat. A magas hőmérsékletű, autoklávos korróziós vizsgálatok eredményei hasonló következtetések levonására adnak lehetőséget.

A nyomottvizes reaktorok fontos szerkezeti anyagai az ausztenites acélok is. Kénsavoldatban végzett elektrokémiai mérések alapján összehasonlítottam az AISI 316, AISI 304 és a 08H18N10T, valamint neutronokkal nagy dózisban besugárzott 08H18N10T rozsdamentes acélok korrózióállóságát, a felületi oxidréteg védőképességét és a felület passzivációjának kinetikáját. Meghatároztam, hogy a hőmérsékletnek és a neutron-besugárzásnak milyen hatása van a rozsdamentes acélokon kialakuló felületi oxidréteg elektrokémiai tulajdonságaira. A mérések eredményei alapján arra a következtetésre jutottam, hogy a VVER reaktorokban – köztük a Paksi Atomerőmű primer körében is – alkalmazott 08H18N10T rozsdamentes acél kiváló korrózió-állóságú.

(*iv*) Az atomenergetika gyakorlatában is gyakran felmerülnek a szilárd/folyadék határfelületekkel kapcsolatos problémák. A szerkezeti anyagok korrózióján túl gondot jelentenek például a primer kör szilárd felületeire akkumulálódó aktív korróziós- és hasadványtermékek, mivel sugárvédelmi szempontok miatt alapvetően befolyásolják a reaktor
működését. Kutatásaimmal sikerült becslést adni a Paksi Atomerőműben 2003-ban bekövetkezett üzemzavar hatásairól, és meghatározni egyes ionos formájú hasadványtermékek akkumulációjának mértékét a primer köri szerkezeti anyagok és az üzemanyag-kazetták felületén. A számításaim révén nyert megoszlási hányadosok ismeretében elfogadható becslés adható a felületeken lévő hasadási termékek és urán mennyiségére, egyedül a hűtőközeg aktivitáskoncentrációjának ismeretében.

A hasadványtermékek jelenlétéhez hasonlóan a primer körben lévő felaktiválódott korróziós termékek is okozhatnak sugárvédelmi problémákat Modellszámítások segítségével becsültem meg, hogy a Paksi Atomerőmű különböző blokkjainak primer körében az 1993-2000 közötti időszakban évente mennyi mobilis korróziós termék keletkezhetett. Megállapítottam, hogy a reaktortartály és a benne lévő szerkezeti elemek szűrési hatásfoka nagy, vagyis hosszabb idő alatt a korróziós termékek túlnyomó része a zónában kötődik meg. Statisztikai elemzéseim szerint a zóna a kampányok teljesítményüzemei során szigorúan determinisztikus módon viselkedett, a véletlen ingadozások hatása a mért adatokra csekély. A korróziós termékek mennyisége és a vízüzemi paraméterek között korreláció nem mutatható ki és nem találtam korrelációt az egyes korróziós termékek koncentrációja között sem. Eredményeim alapján kijelenthető volt, hogy az adott időszakban a Paksi Atomerőmű tervszerű üzemeltetése során nem történtek olyan jelenségek, melyek alapján fokozott korróziós termék felhalmozódása lett volna várható.

(v) Méréstechnikai módszerfejlesztés révén magas hőmérsékleten is alkalmazható referenciaelektródok használatát vezettem be laboratóriumunkban. Autoklávos tesztmérések eredményei alapján megállapítottam, hogy több fajta referencia-elektród is használható magas hőmérsékletű elektrokémiai mérésekben az atomreaktorok primer köri viszonyaihoz hasonló körülmények között. A tesztek során (i) külső ezüst/ezüst-klorid, (ii) platina-iridium és (iii) palládium/hidrogén elektród vizsgálatára került sor; eredményeim szerint ezek mindegyike alkalmazható referencia-elektródként hosszabb-rövidebb ideig az atomreaktorok primer körének körülményei között. Az elektródok stabilitási sorrendjére a Pt-Ir > Ag/AgCl > Pd/H sor adódott. Ezeket a tapasztalatokat magas hőmérsékletű elektrokémiai méréseink során messzemenően tudtuk kamatoztatni.

Ugyancsak módszerfejlesztésnek tekinthető, hogy kutatásaimmal megmutattam, hogy a pásztázó alagútmikroszkópia alkalmas a folyadék határfelületi tartomány háromdimenziós szerkezetének leképezésére. A különböző elektrokémai rendszereken végzett méréseimmel bizonyítottam a módszer alkalmazhatóságát: Míg a pásztázó alagútmikroszkóp a szokásos – topografikus vagy állandó áramú – üzemmódjában alkalmas a felületi struktúrák laterális szerkezetének meghatározására, az úgynevezett alagútáram távolság-spektroszkópiai üzemmódban azok vertikális, a szilárd felületre merőleges szerkezetéről ad információt. A kétfajta mérésből kapott eredmények együttes értelmezése révén háromdimenziós kép alakítható ki a folyadék határfelületi tartomány atomi léptékű szerkezetéről.

Eredményeimmel – reményeim szerint – választ tudtam adni az elektrokémiai kettősréteg tulajdonságaival kapcsolatos nyitott kérdések egy részére, valamint hozzájárultam több átfogó elméleti és gyakorlati probléma megoldásához is.

5. PUBLIKÁCIÓS LISTA

5.1. Az értekezésben felhasznált publikációk

- F1. Gabor Nagy: Water structure the graphite(0001) surface by STM measurements. J. Electroanal. Chem., 409, 19-23 (1996), IF=1.832
- F2. G. Nagy and G. Denuault: Electron Tunnelling At Pt(100)/Water Interface, J. Electroanal. Chem., 437, 37-44 (1997), IF=1.59
- F3. G. Nagy and G. Denuault: MD Simulation of Water at Imperfect Platinum Surfaces: Structure, J. Eletroanal. Chem., 433(1-2), 153-159 (1997), IF=1.59
- F4. G. Nagy and G. Denuault: MD Simulation of Water at Imperfect Platinum Surfaces: Electrostatics, J. Electroanal. Chem., 433(1-2), 161-166 (1997), IF=1.59
- F5. G. Nagy and G. Denuault: Three Dimensional Random Walk Simulation of Diffusion Controlled Electrode Processes: a Hemisphere, a Disk and a Growing Hemisphere, J. Electroanal. Chem., 433(1-2), 167-173 (1997), IF=1.59
- F6. G. Nagy and G. Denuault: Three Dimensional Random Walk Simulation of Diffusion Controlled Electrode Processes: Array of Growing Hemispheres, J. Electroanal. Chem., 433(1-2), 175-180 (1997), IF=1.59
- F7. G. Nagy and G. Denuault: MD Simulation of Water at Imperfect Platinum Surfaces: Hydrogen Bonding, J. Electroanal. Chem., 450 (1998) 159-164, IF=1,76
- F8. Gabor Nagy, Gábor Battistig, Anna Csordás-Tóth, Zsolt Kerner and Tamás Pajkossy: Oxide layers of Zr-1%Nb under PWR primary circuit conditions, J. Nucl. Mater., 297(1), 62-68 (2001), IF=1.366
- F9. G. Nagy, P. Tilky, Á. Horváth, T. Pintér and R. Schiller: Kinetic and Statistical Analysis of observations on Primary Circuit Water Chemistry in VVER Power Plant, Nuclear Technology, 136(3), 331-341 (2001), IF=0,421
- F10. Gabor Nagy, Zsolt Kerner and Tamás Pajkossy: In-situ electrochemical impedance spectroscopy of Zr-1%Nb under VVER primary circuit conditions, J. Nucl. Mater., 300(2-3), 230-236 (2002), IF=1.73
- F11. Gabor Nagy and Robert Schiller: Dispersive Charge Carrier Mobility in a Surface Oxide Layer, Phys. Chem. Chem. Phys, 4(5), 791-794 (2002), IF=1.838
- F12. Gabor Nagy, Dirk Mayer and Thomas Wandlowski: Distance Tunnelling Characteristics of Solid/Liquid Interfaces: Au(111)/Cu2+/H2SO4, PhysChemComm 5(17), 112-116 (2002), IF=new
- F13. Gabor Nagy: Excursion to the nanoworld: the double layer, Humboldt Kosmos, 80 (2002)
- F14. Gabor Nagy and Thomas Wandlowski: Double Layer Properties from Distance Tunnelling Spectroscopy, Z. Phys. Chem., 217, 587-605 (2003), IF=0.636
- F15. J. Balog, G. Nagy and R. Schiller: Study of Corrosion of Nuclear Fuel Cladding by Photoelectrochemical Response, Radiat. Phys. Chem., 67, 321-323 (2003), IF=0.693
- F16. G. Nagy and Th. Wandlowski: Double Layer Properties of Au(111)/H₂SO₄ (Cl) + Cu²⁺ from Distance Tunnelling Spectroscopy, Langmuir, 19, 10271-10280 (2003), IF=3.098
- F17. Robert Schiller, János Balog and Gabor Nagy: Continuous time random walk theory of interfering diffusion and chemical reaction with an application to electrochemical impedance spectra of oxidized Zr-1%Nb, J. Chem. Phys. 123, 094704 (2005) IF=3.138. Schiller, R., Balog, J. and Nagy, G. 2008 Erratum: "Continuous time random-walk theory of interfering diffusion and chemical reaction with an application to electrochemical impedance spectra of oxidized Zr1%Nb" [J. Chem. Phys. 123, 094704 (2005)], J. Chem. Phys. 129 (2008) 119901 IF=4.086 (2007)

- F18. M.C. Gordillo, G. Nagy, and J. Marti: Structure of water nanoconfined between hydrophobic surfaces, J. Chem. Phys., 123, 054707 (2005) IF=3.138
- F19. Nagy Gábor: Pásztázó alagút-mikroszkópia. Pillantás az atomok és molekulák világába, Természet Világa, 136, I. különszám, 64. old. HU ISSN 004-3717 (2005)
- F20. J. Marti, G. Nagy, M.C. Gordillo, and E. Guardia: Molecular simulation of liquid water confined inside graphite channels, J. Chem. Phys. 124, 094703 (2006) IF=3.138 (2005)
- F21. Nagy, G., Horváth, Á., Kerner, Zs, Schiller, R. Pintér, T.and Patek, G: Aftermath of a non-nuclear incident: Estimation of the active deposit in the primary circuit of a nuclear reactor Indian Journal of Radiation Research, 3(2-3) 78-82 (2006)
- F22. Zs. Kerner, J. Balog and G. Nagy: Testing of high temperature reference electrodes for light water reactor applications, Corr. Sci. 48, 1899-1911 (2006), IF=1.922 (2005)
- F23. J. Marti, G. Nagy, E. Guardia, M. C. Gordillo: Molecular Dynamics Simulation of Liquid Water Confined Inside Graphite Channels: Dielectric and Dynamical Properties, J. Phys. Chem. B, 110, 23987-23997 (2006) IF=4.033 (2005)
- F24. R.-W. Bosch, Z. Kerner, G. Nagy, D. Feron, M. Navas, W. Bogaerts, D. Karnik, T. Dorsch, R. Killan, M. Ullberg, A. Molander, K. Makela, T. Saario: LIRES: a European-sponsored research project to develop light water reactor referebce electrodes, in EFC Greenbook 49 "Electrochemistry in Light Water Reactors: Focus on Reference Electrodes, Measurements, Corrosion and Tribocorrosion Issues", ed. R.-W- Bosch, Woodhead Publishing, Cambridge UK, pp: 43-72 (2007)
- F25. Gabor Nagy, Zsolt Kerner, János Balog and Robert Schiller: High temperature electrochemical impedance spectroscopy of metals related to light water reactor corrosion, in EFC Greenbook 49 "Electrochemistry in Light Water Reactors: Focus on Reference Electrodes, Measurements, Corrosion and Tribocorrosion Issues", ed. R.-W-Bosch, Woodhead Publishing, Cambridge UK, 2007
- F26. Nagy Gábor: Cirkóniumötvözetek és korróziójuk atomerőművekben. "A Kémia Újabb Eredményei", szerk. L. Wojnárovits, Akadémiai Kiadó, 2007
- F27. Zsolt Kerner, Ákos Horváth and Gabor Nagy: Comparative electrochemical study of 08H18N10T, AISI 304 and AISI 316L stainless steels, Electrochimica Acta, 52, 7529-7537 (2007) IF=2.848
- F28. G. Nagy, A. Somogyi, G. Patek, T. Pintér and R.Schiller: Estimation of the amount of surface contamination of a water cooled nuclear reactor by cooling water analysis, Annals of Nucl Energy, 34, 496–500 (2007) IF=0.442
- F29. G. Nagy, M.C. Gordillo, E. Guardia, J. Marti: Liquid water confined in carbon nanochannels at high temperatures, J. Phys. Chem B **111**, 12524-12530 (2007) IF=4.086
- F30. G. Nagy, A. Somogyi, G. Patek, T. Pintér, R. Schiller: Estimation of the amount of surface contamination of a water cooled nuclear reactor by cooling water analysis Annals of Nucl Energy, 34, 496–500 (2007) IF=0.442
- F31. G. Nagy, Zs. Kerner, R. Schiller: Interpretation of EIS data on passive steel surfaces in aqueous sulfuric acid solution in terms of carrier migration and recombination, Eletrochim. Acta 53, 1737-1742 (2007) IF=2.848
- F32. Ilya V Pobelov, Gabor Nagy, Thomas Wandlowski: Structure transitions between copper–sulphate and copper–chloride UPD phases on Au(111), J. Chem. Sci., 121(5) 745-756 (2009) IF=1.032 (2007)

5.2. Egyéb publikációk

5.2.1. Folyóirat publikációk

- F33. G. Liptay, G. Nagy, A. Borbely-Kuszmann: Thermoanalytical study of picoline complexes Thermochimica Acta, 93, 225 (1985), IF=0.729
- F34. G. Liptay, G. Nagy, A. Borbely-Kuszmann: Studies on transition-metal picoline complexes I. Preparation and thermoanalytical investigations. J. Thermal Anal., 32, 91 (1987), IF=0.526
- F35. Gabor Nagy and Robert Schiller: Photoelectrochemical production of atomic hydrogen at tugsten bronze/aqueous solution interface. J. Electrochem. Soc., 135(12), 3022 (1988), IF=1.536
- F36. Cs. Ducso, G. Nagy and R. Schiller: Non-linear phenomena in semiconductor photoelectrochemistry. IEEE Transactions on Electrical Insulation, 23(4), 541 (1988), IF=0.409
- F37. G. Nagy and R. Schiller: Hydrogen in tungsten bronzes: Mechanism of hydrogen intercalation. Int. J. Hydrogen Energy, 14(8), 567 (1989), IF=0.709
- F38. G. Nagy and K. Heinzinger: A molecular dynamics simulation of electrified platinum/water interface. J. Electroanal. Chem., 296, 549 (1990), IF=2.262
- F39. Zdenek Slanina and Gabor Nagy: A classification and evaluation of 99 isomerizations among 54 water-dimer (H,D,T)-isotopomers. Chem. Phys. Letters 177(6), 521 (1991), IF=2.404
- F40. G. Nagy and K. Heinzinger: A molecular dynamics study of water monolayers on platinum walls. J. Electroanal. Chem., 327, 25 (1992), IF=2.202
- F41. Gabor Nagy, Karl Heinzinger and Eckhard Spohr: Modelling Water at Platinum Surfaces. Faraday Discussions, 94, 307 (1992), IF=2.374(1993)
- F42. S.A. Martemyanov, G. Nagy, T. Pajkossy and L. Nyikos: Diffusion to Fractal Surfaces -VI. Kinetics of Hydrodynamical Systems. Acta Chimica Hungarica - Models in Chemistry, 131(1), 93-101 (1994), IF=0.111(1995)
- F43. T. Pajkossy, A.P. Borossy, A. Imre, S.A. Martemyanov, G. Nagy, R. Schiller and L. Nyikos: Diffusion kinetics at fractal electrodes. J. Electroanal. Chem. 366, 69 (1994), IF=2.02
- F44. Gabor Nagy: Structure of Platinum/water interface as reflected by STM measurements. Electrochimica Acta, 40(10), 1417-1420, 1995, IF=1.377
- F45. T. Bandyophadyay, G. Nagy and R. Schiller: Energy Distribution of Slow Electrons in a Hard-Sphere Liquid. Radiation Physics and Chemistry, 47(3), 337-339 (1995), IF=0.643
- F46. L. Wojnárovits and Gabor Nagy: Professor Schiller's 70th birthday, Radiat. Phys. Chem., 74, 123 (2005) IF=0.725
- F47. Schiller, R. and Nagy, G: Excess electron kinetics by dispersive conductivity: a proposition, Radiat. Phys. Chem. **76**, 1248-1250 (2007) IF=0.934
- F48. R. Répánszki, Zs. Kerner, G. Nagy: Adsorption of fission products on stainless steel and zirconium, *Adsorption* **13**, 201-204 (2007) IF=0.88

5.2.2. Különszám-szerkesztés

Radiation Physics and Chemistry, Vol. 74, Iss. 3-4, Pages 123-260 (October-November 2005) Professor Robert Schiller's 70th Birthday Edited by G. Nagy

5.2.3. Szabadalmak

G. Nagy, T. Pajkossy, R. Schiller, J. Mándics, P. Tilky, I. Buglyó, Cs. Fetzer, L. Matus: Sensing probe, Hungarian patent P93 00335, 1993

5.2.4. Konferencia kiadványok

- K1. G. Nagy and R. Schiller: Photoeffect on sodium tunsten bronze. Proceedings of the 6th "Tihany" Symposium on Radiation Chemistry, Akademiai, 209. old., Budapest, 1987
- K2. G. Nagy and K. Heinzinger: Computer simulation of electrified water/platinum interfaces. Conference Record of the 10th International Conference on Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids, szerk. P. Atten and R. Tobazon, 228. old., Grenoble, 1990
- K3. G. Nagy: Molecular Dynamics Simulations of Water at Platinum Surfaces. Proceedings on the Second Autumn School on Reactor Physics, KFKI AEKI, pp. 147-152, 1995
- K4. Gabor Nagy, Zsolt Kerner, Ákos Horváth and Tamás Pajkossy: Corrosion of zirconium alloys at conditions of nuclear reactor primary circuits, 7th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research, Budapest, Hungary, May 28-31, 2000, Proceedings, CDrom, No. 5
- K5. R.W. Bosch, G. Nagy, D. Feron, M.L. Castaño, W. Bogaerts, D. Kárník, R. Kilian, A. Molander, K. Mäkelä, Development of Light Water Reactor (LWR) Reference Electrodes, Mid-Term Symposium On Shared-Cost And Concerted Actions FISA 2001 Eu Research In Reactor Safety Ec, ISBN 92-894-3455-4, 2001
- K6. G. Nagy, J. Balog, Zs. Kerner, and R. Schiller: Hydrothermal Growth and Electrochemical Investigation of Zirconium Oxide, 4th Workshop on LWR Coolant Water Radiolysis and Electrochemistry, 26 April, Avignon, France, Cd-Book, ISBN 2-7272-0219-0, 2002
- K7. R.W. Bosch, G. Nagy, D. Feron, M. Navas, W. Bogaerts, D. Kárník, R. Kilian, A. Molander, K. Mäkelä, Development of Light Water Reactor (LWR) Reference Electrodes, Proceedings of Conclusion Symposium On Shared-Cost And Concerted Actions FISA 2003 Eu Research In Reactor Safety Ec, p 142-147, ISBN 92-894-7803-9, 2003
- K8. G. Nagy, J. Balog, G. Battistig, A. Pintér-Csordás, Zs. Kerner, T. Pajkossy and R. Schiller: Hydrothermal Growth and Investigation of Oxide Layer on Zr-1%Nb, Proceedings of EUROCORR 2003, Budapest, Hungary, No. 355, 2003
- K9. R.W. Bosch, G. Nagy, D. Feron, M. Navas, W. Bogaerts, D. Kárník, R. Kilian, A. Molander, K. Mäkelä: Actual status of the LIRES-project: Development of Light Water Reactor Reference Electrodes, Proceedings of EUROCORR 2003, Budapest, Hungary, No. CD book 128, 2003
- K10. Gabor Nagy, Zsolt Kerner, János Balog and Robert Schiller: High Temperature Electrochemistry Related to Light Water Reactor Corrosion, Proceedings of EUROCORR 2004, Nice, France, CD Book No. 97, ISBN 2-9516844-1-X, 2004
- K11. G.Nagy, J. Balog, Zs. Kerner, A.Horvath, G.Battistig and Robert Schiller: Materials testing and corrosion investigations at KFKI AEKI Materials Department, Proceedings of the Enlarged Halden Programme Group Meeting, Sandefjord, Norway, 9-14 May, 2004, CD-Book F1.5
- K12. Gabor Nagy, János Balog, Zsolt Kerner, Ákos Horvath and Robert Schiller: Materials Testing and Corrosion Investigations at KFKI AEKI Materials Department, Proceedings of the IAEA Technical Meeting on Reactor Core Internals Behaviour and Technology

for Repair and Replacement in Nuclear Power Plants of Nuclear Power, Erlangen, Germany, 6-8 October, 2004

- K13. R.W. Bosch, G. Nagy, D. Feron, M. Navas, W. Bogaerts, D. Kárník, T. Dorsch, A. Molander, K. Mäkelä: Results of the LIRES Round Robin test on high temperature reference electrodes for LWR applications, Proceedings of EUROCORR 2004, Nice, France, CD Book No. 334, ISBN 2-9516844-1-X, 2004
- K14. G. Nagy, Á Horváth, A. Somogyi, R. Schiller, T. Pintér, G. Patek: Fission product deposition on the surfaces of fuel elements and structural materials, Proceedings of the "Őszi Radiokémiai Napok", ed. Á. Vincze, p 13 and p 43, ISBN:963931949X (2005)
- K15. G. Nagy, Á. Horváth, Zs. Kerner, R. Schiller, T. Pintér, G. Patek: The amount of active deposit on the surfaces of the primary circuit of a water cooled nuclear reactor after a non-nuclear incident, Trombay Symposium on Radiation & Photochemistry (TSRP-2006) Volume I. Invited Talks, p. 1, ISBN No: 81-88513-19-9, 2006
- K16. Akos Horváth, Zsolt Kerner, János Balog, Ferenc Gillemot, Gabor Nagy: Electrochemical study of the surface oxidation of 08H18N10T, AISI 304 and 316 stainless steels, Proceedings of SFEN (French Nuclear Energy Society) 6th Symposium on « Contribution of Materials Investigations to Improve the Safety and Performance of LWRs », Fontevraud, France, Proceedings, A082-T03, 2006
- K17. Zsolt Kerner, János Balog, Ákos Horváth, András Somogyi and Gabor Nagy: Temperature dependent corrosion properties of 08H18N10T, AISI 304 and AISI 316 stainless steels, Manuscripts of EUROCORR 2006, CD Book WP4.
- K18. A Somogyi, M. Kunstár, Zs. Kerner, R. Répánszki, R.Schiller, G. Nagy, G. Patek and T. Pintér: Deposition of Fission Products and Uranium, Released from a Non-nuclear Incident, on the Surfaces of Fuel Elements and Structural Materials, Proceedings of the International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, Jeju Island, Korea, 2006
- K19. Réka Répánszki, Zsolt Kerner, Gabor Nagy: Adsorption of fission products and uranium on structural materials of Nuclear Power Plants, Abstracts of the "Öszi Radiokémiai Napok 2006", p. 28, ISBN 963 9319 62 7, 2006
- K20. András Somogyi, Réka Répánszki, Zsolt Kerner, Gabor Nagy: Susceptibility of Zr1%Nb towards localized corrosion, Abstracts of the "Őszi Radiokémiai Napok 2006", p. 29, ISBN 963 9319 62 7, 2006
- K21. R. Répánszki, Zs. Kerner, G. Nagy: Adsorption of fission products on stainless steel and zirconium, 9th international conference of Fundamentals of Adsorption, Giardini Naxos, Italy, 2007, proceeding
- K22. R. Répánszki, Zs. Kerner, G. Nagy: Adsorption of fission products on stainless steel and zirconium; IAEA Technical Meeting on Water chemistry of NPP's 2007, Moscow, Russia, Book of Abstracts, p17; Proceedings (on CD)
- K23. András Somogyi, Zsolt Kerner, János Balog and Gabor Nagy: Local corrosion behaviour of Zr-1% Nb cladding in VVER primary coolants under ambient conditions and at high temperature, Eurocorr-2007, Freiburg im Breisgau, Germany, Sep 9-13, 2007, proceeding (on CD)
- K24. R, Répánszki, Z. Kerner, G. Nagy: Adsorption of iodide and ceasium on zirconium and stainless steel, 1st Regional Symposium on Electrochemistry of South-East Europe, May 4-8, 2008, Rovinj, Croatia, Abstract Book O-2-24
- K25. A. Somogyi, Z. Kerner, J. Balog, G. Nagy, A. Horváth: Electrochemical methods to investigate local corrosion behavior of Zr-1%Nb, 1st Regional Symposium on Electrochemistry of South-East Europe, May 4-8, 2008, Rovinj, Croatia, Abstract Book O-2-38

- K26. G. Nagy, J. Balog, Z. Kerner, R. Schiller: Electrode impedance and bulk conductivity in terms of reaction limited diffusion, 1st Regional Symposium on Electrochemistry of South-East Europe, May 4-8, 2008, Rovinj, Croatia, Abstract Book O-1-05
- K27. R. Répánszki, Z. Kerner, G. Nagy: Adsorption of fission products on structural materials from the primary circuit, 59th Annual Meeting of International Society of Electrochemistry, September 7-12, 2008, Seville, Spain, Abstract Book s03-P-046
- K28. A. Somogyi, Z. Kerner, Á. Horváth: Simulation and experiments on the corrosion mechanism of Zr under VVER circumstances, EUROCORR 2008, September 7-11, 2008, Edinburgh, United Kingdom, Book of Abstracts, N3, Page 563

5.2.5. További publikációk

- J1. G. Liptay, A. Borbely-Kuszmann, G. Nagy: Thermoanalytische Untersuchungen von Pycolin-Halogenid Komplexen und Ubergangenmetalle. Thermische Analysenverfahren in Industrie und Forschung 3. Wissenschaftliche Beitrage der Friedrich Schiller Universitat Jena, 99. old., Jena, 1985
- J2. Schiller Róbert, Nagy Gábor, Hidrogén Tároló és Konvertáló Anyagok Előállítása és Vizsgálata. Kutatási jelentés, OKKFT G-4-3.5-01. program, KFKI, 1988
- J3. T. Pajkossy, G. Nagy, L. Nyikos and R. Schiller, BEFAST II. Report for the IAEA 4667/R1/RB, KFKI, 1988
- J4. Ézsöl György, Nagy Gábor, Baranyai Gábor, Windberg Péter, Szabados László, Gyorsjelentés a Fűtőelemkazetta Eltömődésének Kísérleti Vizsgálatára Végzett Mérésekről, kutatási jelentés, KFKI AEKI, 1997
- J5. Nagy Gábor, Schiller Róbert: Új Tisztítási Technológia Véleményezése, kutatási jelentés, KFKI AEKI, 1999
- J6. Nagy Gábor, Schiller Róbert: A Kémiai Dekontamináció Hatásainak Vizsgálata Ausztenites Acélfelületek Korróziós Viselkedésére c. Jelentés Véleményezése, kutatási jelentés, KFKI AEKI, 1999
- J7. Maróti László, Nagy Gábor, A BNFL Gyártmányú Fűtőelem-köteg Bevezető Tesztkazettáinak Lovisaa-i, Besugárzása és az Eredmények Hazai Alkalmazhatósága, kutatási jelentés, KFKI AEKI, 1999
- J8. Ézsöl György, Horváth Ákos, Nagy Gábor, Nyikos Lajos, Schiller Róbert: Primerköri Lerakódások és a Vízüzem Kritikai Vizsgálata, kutatási jelentés, KFKI AEKI, 1999
- J9. David Martel, Gabor Nagy and Alexander Kuhn: Preparation and characterization of electrode surface modified with multilayers of Polyoxometalate. http://www.nanosurf.ch/app_10.htm, 2000
- J10. Schiller Róbert, Nagy Gábor: Az AMDA belső dekontaminálás előkészítésének biztonsági elemzéséről, Szakvélemény, KFKI AEKI, 2003
- J11. G. Nagy and Zs. Kerner: LIRES High Temperature Reference Electrodes Report of the High Temperature Operational Tests, WP3.1, KFKI AEKI 2004
- J12. Horváth Ákos, Kerner Zsolt, Nagy Gábor, Schiller Róbert: Átlagos aktivitás és anyagmennyiség meghatározása lerakódással terhelt kazetták felületén, kutatási jelentés AEKI-ASZL-2004-258-01/03, KFKI AEKI, 2004
- J13. Hózer Zoltán, Szabó Emese, Farkas István, Perneczky László, Házi Gábor, Nagy Gábor: A sérült kazetták tároló tokjaiból várható aktivitás-kikerülés becslése, Szakvélemény AEKI-FRL-2005-747-00/03-M1, KFKI AEKI, 2005
- J14. Kerner Zsolt, Matus Lajos, Nagy Gábor, Török Szabina, Varga Kálmán: Aktinidák, hasadási termék nuklidok, korróziós termékek és urán akkumulációja, kutatási jelentés AEKI-ASZL-2005-265-01/01, MTA KFKI AEKI, 2005

- J15. Horváth Ákos, Nagy Gábor, Schiller Róbert: Fűtőelem-burkolatok lokális korróziós és feszültségkorróziós viselkedése, kutatási jelentés, AEKI-ASZL-2005-254-01/01, MTA KFKI AEKI, 2005
- J16. Gadó János, Hózer Zoltán, Keresztúri András, Maróti László, Nagy Gábor, Somfai Barbara, Vértes Péter: A PM üzemzavarok elemzésének kiinduló adatai, kutatási jelentés, AEKI-FRL-2005-729-01/01, MTA KFKI AEKI, 2005
- J17. Somogyi András, Kerner Zsolt, Répánszki Réka, Nagy Gábor: Fűtőelem-burkolatok lokális korróziós és feszültségkorróziós viselkedése, kutatási jelentés, AEKI-ASZL-254-01/01, MTA KFKI AEKI, 2006

5.2.6. Konferencia előadások

- E1. Liptay Gyorgy, Petrik-Brandt Edit, **Nagy Gábor**: Atmenetifém-pikolin-halogenidek termikus tulajdonsagainak vizsg lata. XVII. Dunantuli Analitikai Konferencia, P,cs, 1983 augusztus 22-24.
- E2. **G. Liptay,** A. Borbely-Kuszmann, G. Nagy: Thermoanalytische Untersuchungen von Pycolin-Halogenid Komplexen und Ubergangenmetalle. Thermische Analysenverfahren in Industrie und Forschung, Jena, DDR, 11-17 October 1984.
- E3. G. Liptay, **G. Nagy**, A. Borbely-Kuszmann, V. Izvekov: Investigation of transitionmetal picoline halide complexes by derivatograph. 5th Symposium on Photochemical and Thermal Reactions, Veszprem, Hungary, 16-18 April 1985.
- E4. Izvekov Vladiszlav, Nagy Gábor, Liptay György: Mangánpikolin-halogenidek termikus bomlástermékeinek távoli infravörös vizsgálata. XX. Komplexkémiai Kollokvium, Kaposvár, 1985 május 27-29
- E5. **G. Liptay**, G. Nagy, A. Borbely-Kuszmann: Thermoanalytical study of picoline complexes. 8th International Conference on Thermal Analysis, Bratislava, Czechoslovakia 19-23 August 1985
- E6. **G. Nagy** and R. Schiller: Photoeffect on sodium tunsten bronze. 6th "Tihany" Symposium on Radiation Chemistry, Balatonszeplak, Hungary, 21-26 September 1986.
- E7. Cs. Ducso, G. Nagy and R. Schiller: Non-linear phenomena in semiconductor photoelectrochemistry. 9th International Conference on Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids, Salford, UK, 24-27 July 1987
- E8. Csaba Ducso, Gabor Nagy, Lajos Nyikos, Tamas Pajkossy and **Robert Schiller**: XIIIth International Conference on Photochemistry, Budapest, Hungary, 9-14 August 1987.
- E9. **G. Nagy** and K. Heinzinger: A molecular dynamics simulation of electrified platinum/water interface. 41th Meeting of International Society of Electrochemistry, Prague, Czechoslovakia, 20-25 August 1990. Proceedings I Mo-51.
- E10. **G. Nagy** and K. Heinzinger: Computer simulation of electrified water/platinum interfaces. 10th International Conference on Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids. Grenoble, France, 10-14 September 1990.
- E11. **Gabor Nagy**: Vibrations of bulk and interfacial water from computer simulation. 33rd IUPAC Congress, Budapest, Hungary, 17-22 August 1991. Book of Abstracts 72. old.
- E12. Vértes, A, Nagy, G., Balázs, L. and Schiller, R: Photoelectrochemistry and current noise at hydrogen tungsten bronze electrodes Symp. Radiat. and Photochemistry, BARC, Trombay, Bombay, p. 9, 1992
- E13. **Gabor Nagy**, Karl Heinzinger and Eckhard Spohr: Modelling Water at Platinum Surfaces. Faraday Discusson No: 94 Newcastle upon Tyne, Great Britain, 7-9 September 1992.
- E14. **Gabor Nagy**: Vibrational Dephasing in Bulk and Interfacial Water. 13th General Conference of the Condensed Matter Division of the European Physical Society

Regensburg, B.R.D., 29 March - 2 April 1993, Europhysics Conference Abstracts Vol. 17A, 1521. old

- E15. **Gabor Nagy**: MD simulation of water in an STM arrangement. Nanoscale Probes of the Solid/liquid interface. NATO Andvanced Study Institute School. Sophia Antipolis, France, 10-20 July 1993
- E16. **Gabor Nagy**: Study of HOPG-water and Pt-water Interfaces with STM and MD simulations. 6th International Fischer Symposium on Nanotechniques in Electrochemistry, Karlsruhe, FRG, 13-16 June, 1994.
- E17. **Gabor Nagy**: Structure of water at solid surfaces as reflected by STM measurements. IUVSTA Workshop: Surface Science and Electrochemistry. San Benedetto del Tronto, Italy, 12-16 September 1994.
- E18. T. Bandyophadyay, G. Nagy and **R. Schiller**: Energy Distribution of Slow Electrons in a Hard-Sphere Liquid. 8th "Tihany" Symposium on Radiation Chemistry, Balatonsz, plak, Hungary, 3-8 September, 1994
- E19. **Gabor Nagy**: Water structure the graphite(0001) surface by STM measurements. Snowdonia Conference on Electrified Interfaces, Harlech, Wales, 17-21, July, 1995
- E20. Gabor Nagy: Structure of water at metallic surfaces as reflected by STM measurements. 20 Years Computer Simulation of Electrolyte Solutions, Workshop, Mainz, Germany, 29-30, September 1995
- E21. **G. Nagy** and G. Denuault: Electron Tunnelling At Pt(100)/Water Interface, 47th Meeting of International Society of Electrochemistry, Balatonfured, Hungary, 1-6 September 1996. Book of Abstract, P1b-2
- E22. G. Nagy and G. Denuault: Molecular Dynamics Simulation of Imperfect Pt(100)/water Interfaces, The 1997 Joint International Meeting of The electrochemical Society and The International Society of Electrochemistry, Paris, France, August 31 - September 5, 1997, Meeting Abstracts, Vol. 97-2, No. 836, p. 969
- E23. D. Martel, G. Nagy and A. Kuhn: Preparation and characterization of electrode surfaces modified with multilayers of polyoxometalate. International conference on "New Trends in Electroanalytical Chemistry", Seoul, Korea, September 10-12, 1998, Book of Abstracts, p. 30.
- E24. G. Nagy and G. Denuault: Three Dimensional Random Walk Simulations of Diffusion Controlled Electrode Processes. 50th ISE Meeting, Pavia, Italy, September 5-10, 1999, Meeting Abstracts, CDrom, No. 393
- E25. Gabor Nagy, Zsolt Kerner, Ákos Horváth and Tamás Pajkossy: Corrosion of zirconium alloys at conditions of nuclear reactor primary circuits, 7th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research, Budapest, Hungary, May 28-31, 2000, Proceedings, CDrom, No. 5
- E26. Zsolt Kerner, Tamás Pajkossy and Gabor Nagy: High Temperature Electrochemical Impedance Spectroscopy of Zr1%Nb Oxidised in VVER Environment, 5th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy, Marileva, Italy, June 17-22, 2001
- E27. G. Nagy, P. Tilky, Á. Horváth, T. Pintér and R. Schiller: Kinetic and Statistical Analysis of observations on Primary Circuit Water Chemistry in VVER Power Plant, 5th International Seminar on Primary and Secondary Side Water Chemistry of Nuclear Power Plants, Eger, Hunagry, September 17-20, 2001
- E28. R.W. Bosch, G. Nagy, D. Feron, M.L. Castaño, W. Bogaerts, D. Kárník, R. Kilian, A. Molander, K. Mäkelä, Development of Light Water Reactor (LWR) Reference Electrodes, Mid-Term Symposium On Shared-Cost And Concerted Actions FISA 2001 -Eu Research In Reactor Safety Ec, Luxembourg 12 - 14 November 2001

- E29. Gabor Nagy, Thomas Wandlowski, Distance Tunnelling Spectroscopy of Solid/Liquid Interfaces: Au(111)/Cu²⁺/H₂SO₄, 68th AGEF Seminar, Jülich, Germany, 22 January 2002
- E30. **Gabor Nagy** and Thomas Wandlowski: Distance Tunnelling Characteristics of Solid/Liquid Interfaces: Au(111)/Cu2+/H2SO4, Faraday Discussion 121, 15-17 April 2002, Belin, Germany
- E31. G. Nagy, J. Balog, Zs. Kerner, and **R. Schiller**: Hydrothermal Growth and Electrochemical Investigation of Zirconium Oxide, 4th Workshop on LWR Coolant Water Radiolysis and Electrochemistry, 26 April 2002, Avignon, France
- E32. D. Mayer, K. Ataka, G. Nagy, **Th. Wandlowski**, P. Lilie, A. Otto: Pattern Formation and Electrochemical Etching During Selective Oxidation/Reduction of Gold Electrodes, 201st Meeting of The Electrochemical Society, Centennial Meeting, May 12-17 2002, Philadelphia, PA, USA, Meeting Abstracts Vol. 2002-1, No. 1349
- E33. G. Nagy, T. Wandlowski: Distance tunneling spectroscopy of solid/liquid interfaces, 53rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Düsseldorf, Germany, 15 - 20 September 2002
- E34. S. Van Dyck, R.W. Bosch (SCK CEN), G. Nagy, D. Feron, M. Navas, W. Bogaerts, D. Kárník, R. Kilian, A. Molander, K. Mäkelä: LIRES: A European Sponsored Research Project to Develop Light Water Reactor Reference Electrodes, 11th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems Water Reactors, August 10-14, 2003, Stevenson, Washington, USA
- E35. R. Schiller, J. Balog and G. Nagy: Dispersive Transport and Chemical Kinetics of Charge Carriers in Metal Oxides Miller Conference, Bialowieza, Poland, 6-12 September 2003
- E36. G. Nagy, J. Balog, G. Battistig, A. Pintér-Csordás, Zs. Kerner, T. Pajkossy and R. Schiller: Hydrothermal Growth and Investigation of Oxide Layer on Zr-1%Nb, EUROCORR 2003, Budapest, Hungary, 28 September 2 October, 2003
- E37. R.W. Bosch, G. Nagy, D. Feron, M. Navas, W. Bogaerts, D. Kárník, R. Kilian, A. Molander, K. Mäkelä: Actual status of the LIRES-project: Development of Light Water Reactor Reference Electrodes, EUROCORR 2003, Budapest, Hungary, 28 September 2 October, 2003
- E38. **Nagy G.,** Balog J., Battistig G., Csordás-Tóth A., Kerner Zs., Pajkossy T. és Schiller R. (KFKI AEKI): Zr1%Nb ötvözet korróziója, Őszi Radiokémiai Napok 2003, Balatonföldvár,. október 8-10, 2003
- E39. R.W. Bosch, G. Nagy, D. Feron, M. Navas, W. Bogaerts, D. Kárník, R. Kilian, A. Molander, K. Mäkelä, Development of Light Water Reactor (LWR) Reference Electrodes, Conclusion Symposium On Shared-Cost And Concerted Actions FISA 2003 Eu Research In Reactor Safety Ec, Luxembourg 10 13 November 2003
- E40. Gabor Nagy, Ilya Pobelov, Thomas Wandlowski: Distance Tunnelling Spectroscopy on Solid/Liquid Interfaces: Au(111)/Cu2+/H2SO4+Cl-, 1st Euregio Workshop and 68th -AGEF Seminar "Modern Trends in Interfacial Electrochemistry – Theory meets Experiment", 6-7 May 2004, Rolduc Abbey, Kerkrade, the Netherlands
- E41. G.Nagy, J. Balog, Zs. Kerner, **A.Horvath**, G.Battistig and Robert Schiller: Materials testing and corrosion investigations at KFKI AEKI Materials Department, Enlarged Halden Programme Group Meeting, Sandefjord, Norway, 9-14 May, 2004
- E42. **J.Marti**, G.Nagy, M.C.Gordillo, E.Guardia: Molecular Dynamics Simulations of Liquid Water Confined in Graphite, DISCOMB04 "Disorder, Complexity and Biology", Varanasi, India, 12 to 15 July, 2004

- E43. **Gabor Nagy**, Zsolt Kerner, János Balog and Robert Schiller: High Temperature Electrochemistry Related to Light Water Reactor Corrosion, Proceedings of EUROCORR 2004, Nice, France, 12-16 September, 2004
- E44. R.W. Bosch, G. Nagy, D. Feron, M. Navas, W. Bogaerts, D. Kárník, T. Dorsch, A. Molander, K. Mäkelä: Results of the LIRES Round Robin test on high temperature reference electrodes for LWR applications, EUROCORR 2004, Nice, France, 12-16 September, 2004
- E45. .Z. Kerner, G. Nagy, J. Balog, R.-W. Bosch: Testing of Light Water Reactor Reference Electrodes in the framework of LIRES EU5 project, International Society of Electrochemistry – 55th Annual Meeting – Thessaloniki – 19-24 September 2004
- E46. **Gabor Nagy**, János Balog, Zsolt Kerner, Ákos Horvath and Robert Schiller: Materials Testing and Corrosion Investigations at KFKI AEKI Materials Department, IAEA Technical Meeting on Reactor Core Internals Behaviour and Technology for Repair and Replacement in Nuclear Power Plants of Nuclear Power, Erlangen, Germany, 6-8 October, 2004
- E47. **Ilya Pobelov**, Gabor Nagy, Thomas Wandlowski: Distance Tunneling Spectroscopy Under Imaging Control: Au(111) | Cu²⁺ | H₂SO₄ + Cl⁻, Joint Workshop "Towards Molecular Electronics", November 26-27, Ulm, Germany, 2004
- E48. **R.W. Bosch** et al: Overview of EC-project LIRES, Seminar on High Temperature Electrochemistry in Light Water Reactors, 30 November 2004, Leuven, Belgium
- E49. **G. Nagy**, J. Balog, Zs. Kerner, R. Schiller: Hydrothermal Growth and Investigation of the Oxide Layer on Zr-1%Nb Cladding, Seminar on High Temperature Electrochemistry in Light Water Reactors, 30 November 2004, Leuven, Belgium
- E50. **Gabor Nagy**, Ákos Horváth, Zsolt Kerner, Robert Schiller, András Somogyi, Tamás Pintér, Gábor Patek: Average activity and amount of deposit on the surfaces of fuel elements and structural materials, The 6th International Seminar on Primary and Secondary Side Water Chemistry of Nuclear Power Plants organised by Paks Nuclear Power Plant Co. Ltd. Budapest, 16-19 May, 2005.
- E51. Zsolt Kerner, János Balog, Ákos Horváth and Gabor Nagy: Electrochemical behaviour of 08H18N10T, AISI 304 and AISI 316 stainless steels, PASSIVITY-9, Paris, France, 27 June - 1 July 2005
- E52. G. Nagy, Á Horváth, A. Somogyi, R. Schiller, T. Pintér, G. Patek: Fission product deposition on the surfaces of fuel elements and structural materials, Őszi Radiokémiai Napok, Mátraháza, 12-14 October, 2005
- E53. G. Nagy, Á. Horváth, Zs. Kerner, R. Schiller, T. Pintér, G. Patek: The amount of active deposit on the surfaces of the primary circuit of a water cooled nuclear reactor after a non-nuclear incident Trombay Symposium on Radiation & Photochemistry (TSRP-2006), 2006
- E54. **Zs. Kerner,** J. Balog, Á. Horváth, G. Nagy: Comparative EIS of 08H18N10T, AISI 304 and AISI 316 stainless steels, 39th Heyrovský Discussion & 7th International Symposium on EIS, Třešť, Czech Republic, June 4-8, 2006
- E55. **R. Schiller,** G. Nagy: Continuous time random walk and diffusion impedance, 39th Heyrovský Discussion & 7th International Symposium on EIS, Třešť, Czech Republic, June 4-8, 2006
- E56. Zsolt Kerner, János Balog, Ákos Horváth and **Gabor Nagy:** Comparative electrochemical study of 08H18N10T, AISI 304 and AISI 316 stainless steels, International conference on Electrochemical Methods in Corrosion Research EMCR2006, Dourdan, France, 18-23 June, 2006
- E57. Akos Horváth, Zsolt Kerner, János Balog, Ferenc Gillemot, Gabor Nagy: Electrochemical study of the surface oxidation of 08H18N10T, AISI 304 and 316

stainless steels, SFEN (French Nuclear Energy Society) 6th Symposium on « Contribution of Materials Investigations to Improve the Safety and Performance of LWRs », Fontevraud, France, 18-22 September, 2006

- E58. M.C. Gordillo, J. Martí, **E. Guàrdia**, G. Nagy: Water Confined in Narrow Slit Graphite Channels, European/Japanese Molecular Liquids Group Meeting, EMGL2006, Barcelona, Spain, September 3-7, 2006
- E59. Zsolt Kerner, János Balog, Ákos Horváth, András Somogyi and Gabor Nagy: Temperature dependent corrosion properties of 08H18N10T, AISI 304 and AISI 316 stainless steels, EUROCORR 2006, Maastricht, The Netherlands, 24-28 September, 2006
- E60. **Zsolt Kerner**, János Balog, Gabor Nagy: EIS and CV measurements on noble metals and stainless steels up to 300 °C, ISE meeting 2006, 27. August 1. September, Edinburgh, UK
- E61. Réka Répánszki, Zsolt Kerner and Gabor Nagy: Investigation of the adsorption of fission products on iron, stainless steel and Zr by EQCM, ISE meeting 2006, 27. August 1. September, Edinburgh, UK
- E62. **Robert Schiller,** R., Nagy, G., Hayward, J. and Maisonnier, D: Radiation Chemical and Plasma Chemical Processes for Hydrogen Production from Water, 24th SOFT, September 11-15, 2006, Warsaw, Poland
- E63. Schiller, R. and Nagy, G: Excess electron kinetics by dispersive conductivity: a proposition, 11th Tihany Symposium on Radiation Chemistry, August 26-31, 2006 Eger, Hungary
- E64. A Somogyi, M. Kunstár, Zs. Kerner, R. Répánszki, R.Schiller, G. Nagy, G. Patek and T. Pintér: Deposition of Fission Products and Uranium, Released from a Non-nuclear Incident, on the Surfaces of Fuel Elements and Structural Materials, International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, Oct. 22-26, 2006, Jeju Island, Korea.
- E65. R. Répánszki, Zs. Kerner , G. Nagy: Adsorption of fission products on stainless steel and zirconium, 9th international conference of Fundamentals of Adsorption, Giardini Naxos, Italy, 2007, proceedings
- E66. R. Répánszki, Zs. Kerner, G. Nagy: Adsorption of fission products on stainless steel and zirconium; IAEA Technical Meeting on Water chemistry of NPP's 2007, Moscow, Russia, Book of Abstracts, p17; Proceedings (on CD)
- E67. András Somogyi, Zsolt Kerner, János Balog and Gabor Nagy: Local corrosion behaviour of Zr-1% Nb cladding in VVER primary coolants under ambient conditions and at high temperature, Eurocorr-2007, Freiburg im Breisgau, Germany, Sep 9-13, 2007, proceeding (on CD)
- E68. Répánszki, Z. Kerner, G. Nagy: Adsorption of iodide and ceasium on zirconium and stainless steel, 1st Regional Symposium on Electrochemistry of South-East Europe, May 4-8, 2008, Rovinj, Croatia, Abstract Book O-2-24
- E69. Somogyi, Z. Kerner, J. Balog, G. Nagy, A. Horváth: Electrochemical methods to investigate local corrosion behavior of Zr-1%Nb, 1st Regional Symposium on Electrochemistry of South-East Europe, May 4-8, 2008, Rovinj, Croatia, Abstract Book O-2-38
- E70. G. Nagy, J. Balog, Z. Kerner, R. Schiller: Electrode impedance and bulk conductivity in terms of reaction limited diffusion, 1st Regional Symposium on Electrochemistry of South-East Europe, May 4-8, 2008, Rovinj, Croatia, Abstract Book O-1-05
- E71. R. Répánszki, Z. Kerner, G. Nagy: Adsorption of fission products on structural materials from the primary circuit, 59th Annual Meeting of International Society of Electrochemistry, September 7-12, 2008, Seville, Spain, Abstract Books 03-P-046

E72. A. Somogyi, Z. Kerner, Á. Horváth: Simulation and experiments on the corrosion mechanism of Zr under VVER circumstances, EUROCORR 2008, September 7-11, 2008, Edinburgh, United Kingdom, Book of Abstracts, N3, Page 563

6. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] K. Heinzinger and E. Spohr, *Electrochim. Acta*, 33,1211 (1988)
- [2] N.G. Parsonage and D. Nicholson, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 82, 1521 (1986)
- [3] C.Y. Lee, J.A. McCammon, P.J. Rossky, J. Chem. Phys., 80, 4448 (1984)
- [4] K. Foster, K. Raghavan and M. Berkowitz, Chem. Phys. Lett., 162, 32 (1989)
- [5] E. Spohr, J. Phys. Chem., 93, 6171 (1989)
- [6] J. Hautmann, J.W. Halley and Y.-J. Rhee, J. Chem. Phys., 91, 467 (1989)
- [7] S.-B. Zhu and M.R. Philpott, J. Chem. Phys., 100, 6961 (1994)
- [8] D.A. Rose, I. Benjamin, Chem. Phys. Lett., 234, 209 (1995)
- [9] D.L. Price, J.W. Halley, J. Chem. Phys., 102, 6603 (1995)
- [10] J. Boecker, Z. Gurskii, K. Heinzinger, J. Phys. Chem. 100, 14969 (1996)
- [11] G. Aloisi, M.L. Foresti and R. Guidelli, J. Chem. Phys., 91, 5592 (1989)
- [12] M.R. Philpott, J.N. Glosli, J. Electroanal. Chem., 409, 65 (1996)
- [13] K.J. Schweighofer, X.F. Xia, M.L. Berkowitz, *Langmuir*, **12**, 3747 (1996)
- [14] J. Seitz-Beywl, M. Poxleitner and K. Heinzinger, Z. Naturforsch. A, 46, 876 (1991)
- [15] J.N. Glosli and M.R. Philpott, J. Chem. Phys., 96, 6962 (1992)
- [16]S.-B. Zhu, Surf. Sci., 329, 276 (1995)
- [17]E. Spohr, G. Toth, K. Heinzinger, Electrochimica Acta 41, 2131 (1996
- [18] M.R. Philpott, J.N. Glosli, Chem. Phys., 198, 53 (1995)
- [19] H. Sellers, J. Chem. Phys., 101, 5201 (1994)
- [20] B.B. Smith and J.W. Halley, J. Chem. Phys., 101, 10915 (1994)
- [21] J.O'M. Bockris and A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, U.S.A., 1977
- [22] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochemical Phase Formation and Growth*, VCH Verlag, Weinheim, Germany, 1996
- [23] J.I. Siepmann and M. Sprik, J. Chem. Phys., 102, 511 (1995)
- [24] C.Y. Lee, J.A. McCammon and P.J. Rossky, J. Chem. Phys., 80, 4448, 1984
- [25] A. Pertsin; M. Grunze, J. Phys. Chem. B, 108, 1357-1364 (2004)
- [26] Y. Leng and P.T. Cummings. Phys. Rev. Lett. 94, 026101 (2005)
- [27] A. Striolo, A. A. Chialvo, P.T. Cummings, K.E. Gubbins, *Langmuir*, 19, 8583 (2003)
- [28] A. Striolo, K.E. Gubbins, A. A. Chialvo and P.T. Cummings, Mol. Phys., 102, 243 (2004)
- [29] T. Werder, J.H. Walther, R.L. Jaffe, T. Halicioglu, F. Noca and P. Koumoutsakos, Nano Lett., 1, 697 (2001)
- [30] J.H. Walther, R.L. Jaffe, T. Halicioglu and P. Koumoutsakos, J. Phys. Chem. B, 105, 9980 (2001)
- [31] M.C. Gordillo, J. Martí, Chem. Phys. Lett., 329, 341 (2000)
- [32] J. Martí, M.C. Gordillo, Phys. Rev. E, 64, 021504 (2001)
- [33] S. Senapati, A. Chandra, J. Phys. Chem. B 105, 5106-5109 (2001)
- [34] J.K. Sass and J.K. Gimzewski, J. Electroanal. Chem., 308, 333 (1991)
- [35] J. Halbritter, G. Repphun, S. Vinzelberg, G. Staikov, W. Lorenz, *Electrochimica Acta*, 40, 1385 (1995)
- [36] R. Berthe and J. Halbritter, *Phys. Rev.* B, 43, 6880 (1991)
- [37] G. Repphun, J. Halbritter, J. Vac. Sci. Technol. A, 13, 1693 (1995)

- [38] S.M. Lindsay, T.W. Jing, J. Pan, D. Lampner, A. Vaught, J.P. Lewis and O.F. Sankey, NATO ASI SERIES on Nanoscale Probes of the Solid/Liquid Interface, Vol. 288. p. 25. (eds. A.A. Gewirth and H. Siegenthaler) Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1995
- [39] A. Mosyak and A. Nitzan, J. Chem. Phys, 104, 1549 (1996)
- [40] I. Benjamin, D. Evans and A. Nitzan, J. Chem. Phys., 106, 6647-6654 (1997)
- [41] U. Peskin, A. Edlund, I. Bar-On, M. Galperin, A. Nitzan, J. Chem. Phys., 111, 7558-7566 (1999)
- [42] W. Schmickler, Surf. Sci. 335, 416 (1995)
- [43] M. Galperin, A. Nitzan and I. Benjamin, J. Phys. Chem. A, 106, 10790-10796 (2002)
- [44] M.P. Allen, D.J. Tildesley: Computer Simulation of Liquids, Clarendon Press, Oxford, 1989
- [45] R.N. Barnett, U. Landmann, C.L. Cleveland: J. Chem. Phys., 88, 4421 (1988)
- [46] Y. Ando, T. Itoh: J. Appl. Phys., 61, 1497 (1984)
- [47] G. Pálinkás and K. Heinzinger In Interactions of Water in Ionic and Nonionic Hydrates; Ed.: K. Kleeberg, Springer Verlag, Heidelberg, 1987
- [48] F.H. Stillinger and A. Rahman, J. Chem. Phys., 57, 1281 (1972)
- [49] A.G. Kalinichev and J.D. Bass, Chem. Phys. Letters, 231, 301 (1994)
- [50] Martí, J.; Padró, J.A.; Guárdia, E.: J.Mol.Liq., 62, 17 (1994)
- [51] Neumann, M. J. Chem. Phys., 85, 1567 (1986).
- [52] J. Hubbard and L. Onsager: J. Chem. Phys, 68, 1649 (1978)
- [53] Kolb, D. M. Surf. Sci., 500, 722 (2002)
- [54] Schneeweiss, M. A.; Kolb, D. M. Liu, D.; Mandler, D.: Can. J. Chem. 75, 1703 (1997)
- [55] Magnussen, O. M.; Hageböck, J.; Hotlos, J.; Behm, R. J.: Faraday Discuss., 94, 329 (1992)
- [56] Batina, N.; Will, T.; Kolb, D. M.: Faraday Discuss.: 94, 93 (1992)
- [57] Matsumoto, H.; Inukai, J.; Ito, I. J.: Electroanal. Chem.: 379, 223 (1994)
- [58] Schultze, J.W.; Dickertmann, D. Farad. Symp., 12, 36 (1977), Surface Sci. 54, 489 (1976)
- [59] Hölzle, M.H.; Zwing, V.; Kolb, D.M. Electrochim. Acta, 40, 1237 (1995)
- [60] Omar, I.H.; Pauling, H.P.; Jüttner, K. J. Electrochem. Soc., 140, 2187 (1993)
- [61] Shi, Z.; Lipkowski, J. J. Electroanal. Chem., 364, 289 (1994)
- [62] Magnussen, O.M.; Hotlos, J.; Nichols, R.J.; Kolb, D.M.; Behm, R.J. *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 2929 (1990)
- [63] Hachiya, T.; Honbo, H.; Itaya, K. J. Electroanal. Chem., 315, 275 (1991)
- [64] Will, T.; Dietterle, M.; Kolb, D.M. in *Nanoscale Probes of Solid/Liquid Interfaces* (eds. Gewirth, A.A.; Siegenthaler, H.), NATO ASI Series E, Vol. 288, Kluwer, pp. 137. 1995
- [65] Manne, S.; Hansma, P.K.; Massie, J.; Elings, V.B.; Gewirth, A.A. Science, 251, 183 (1991)
- [66] Ikemiya, N.; Miyaoka, S.; Hara, S. Surf. Sci., 311, L641 (1994)
- [67] Ataka, K.; Nishina, G.; Cai, W.B.; Sun, S.G.; Osawa, M. Electrochem. Commun. 2, 417 (2000)
- [68] Parry, D.B.; Samant, M.G.; Seki, H.; Philpott, M.R. Langmuir, 9, 1878 (1993)
- [69] Blum, L.; Abruna, H.D.; White, J.; Gordon, J.G.; Borges, G.; Samant, M.G.; Melroy, O.R. J. Chem. Phys., 85, 6732 (1986)
- [70] Melroy, O.R.; Samant, M.J.; Borges, J.L.; Gordon, J.G.; Blum, L.; White, J.H.; Arabelli, M.J.; Millan, McM.; Abruna, H.D. *Langmuir* 4, 728 (1988)
- [71] Toney, M.F.; Howard, J.N.; Richer, J.; Borges, G.L.; Gordon, J.G.; Melroy, O.R.; Phys. Rev. Lett. 75, 4472 (1995)
- [72] Gordon, J.G.; Melroy, O.R.; Toney, M.F. Electrochim. Acta, 40, 3 (1995)

- 73 Borges, G.L.; Kanazawa, K.K.; Gordon, J.G.; Ashley, K.; Richer, J. J. Electroanal. Chem., **364**, 281 (1994)
- [74] Uchida, H.; Hiei, M.; Watanabe, M. J. Electroanal. Chem., 452, 97 (1998)
- [75] Kolb, D.M. Z. Phys. Chem. NF, 154, 179 (1987)
- [76] Nakai, Y.; Zei, M.S.; Kolb, D.M.; Lehmpfuhl, G. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 88, 340 (1984)
- [77] Zhang, J.; Sung, Y.E.; Rikvold, P.A. A.Wieckowski, J. Chem. Phys., 104, 5699 (1996)
- [78] Horanyi, G.; Rizmayer, E.M.; Joo, P. J. Electroanal. Chem., 152, 211 (1983)
- [79] Zei, M.S.; Qiao, G.; Lehmpfuhl, G.; Kolb, D.M. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 91, 349 (1987)
- [80] Michaelis, R. PhD thesis, Freie Universität, Berlin, 1991.
- [81] Shi, Z.; Wu, S.; Lipkowski, J. *Electrochim. Acta*, **40**, 9 (1995)
- [82] Herrero, E.; Buller, L.J.; Abruna, H.D. Chem. Rev., 101, 1897 (2001)
- [83] Wu, S.; Lipkowski, J.; Tyliszczak, T.; Hitchcock, A. Progr. Surf. Sci., 50, 227 (1995)
- [84] Edens, G. J.; Gao, X.; Weaver, M. J. J. Electroanal. Chem., 375, 357 (1994)
- [85] Inukai, J.; Sugita, S.; Itaya, K. J. Electroanal. Chem., 403, 159 (1996)
- [86] Dretschkow, Th.; Wandlowski, Th. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 101, 749 (1997)
- [87] Cuesta, A.; Kleinert, M.; Kolb, D.M. Phys. Chem. Chem. Phys., 2, 5684 (2000)
- [88] Ataka, K.; Osawa, M. Langmuir, 14, 951 (1998)
- [89] Shingaya, Y.; Ito, M. Electrochim. Acta, 44, 745 (1998)
- [90] Scanning Probe *Microscopy and Spectroscopy*; Bonnell, D. A., Ed.; Wiley: New York, 2001.
- [91] M. Bingelli, D. Carnal, R. Nyffenegger, H. Siegenthaler, R. Christoph and H. Rohrer: J. Vac. Sci. Technol. B, 9, 1985 (1991)
- [92] Nagani, Y.; Hayasi, T.; Yamada, T.; Itaya, K.: Jpn. J. Appl. Phys.: 35, 720 (1996)
- [93] Vinzelberg, S. Ph.D. Thesis, University of Karlsruhe, Karlsruhe, Germany, 1995.
- [94] Engelmann, G. E.; Ziegler, J. C.; Kolb, D. M: Surf. Sci.: 401, L420 (1998)
- [95] Song, M. B.; Jang, J. M.; Bae, S. E.; Lee, C. W.: Langmuir: 18, 2780 (2002)
- [96] J. Pan, T.W. Wing and S.M. Lindsay: J. Phys. Chem., 98, 4205 (1994), valamint A. Vaught, T.W. Jing and S.M. Lindsay: Chem. Phys. Lett., 236, 306 (1995)
- [97] Hahn, J. R.; Hong, Y. A.; Kang, H. Appl. Phys. A: 66, S467 (1998), valamint Hong, Y. A.; Hahn, J. R.; Kang, H. J. Chem. Phys: 108, 4367 (1998)
- [98] A.J. Bard és L. Faulkner: *Electrochemical Methods fundamentals and applications*, John Wiley and Sons, New York, 1980
- [99] M.Y. Abyaneh: J. Electroanal. Chem., 387, 29 (1995)
- [100] M.Y. Abyaneh, M. Fleischmann: J. Electrochem. Soc., 138, 2491 (1991)
- [101] E. Bosco, . Rangarajan: J. Electroanal. Chem., 134, 213 (1982)
- [102] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, B.R. Scharifker: J. Electroanal. Chem., 138, 225 (1982), valamint B.R. Scharifker, G.J. Hills: Electrochim. Acta, 28, 879 (1983)
- [103] M. Sluyters-Rehbach, J.H.O.J. Wijenberg, E. Bosco, J.H. Sluyters: J. Electroanal. Chem., 236, 1 (1987)
- [104] P.A. Bobbert, M.M. Wind, J. Vlieger: *Physica* 146A, 69 (1987)
- [105] N.V. Ngac, O. Vittori, G. Quarin: J. Electroanal. Chem., 167, 227 (1984)
- [106] G. Gunawardena, G. Hills, I. Monenegro, B.R. Scharifker: *Electrochim. Acta*, 23, 693 (1978)
- [107]Y. Sugimoto: *Studies of CdTe electrodeposition*, Ph.D. Thesis, University of Southampton, 1993
- [108] D. Britz: Digital Simulation in Electrochemistry, 2. ed., Springer Verlag, Berlin, 1988

- [109] B. Speiser: *Electroanal. Chem.*, **19**, 1 (1996)
- [110] D.Y. Li, J.A. Szpunar: J. Electronic. Mat., 22, 653 (1993)
- [111] N. Fanelli, S. Zális. L. Pospisil: J. Electroanal. Chem., 288, 263 (1990)
- [112] B. Aurian-Blajeri, M. Kramer, M. Tomkiewicz: J. Phys. Chem. 91, 600 (1987)
- [113] R.G. Barradas, T.J. VanderNoot: J. Electroanal Chem., 176, 151 (1984)
- [114] R.F. Voss, M. Tomiewicz, J. Electrochem. Soc., 132, 371 (1985)
- [115] N. Fanelli, S. Zális, L. Pospisil: J. Electroanal. Chem., 262, 35 (1989)
- [116] R.D. Armstrong, S.J. Churchouse: J. Electroanal. Chem., 167, 265 (1984)
- [117] E.V. Albano, H.O. Martin, R.C. Salvarezza, M.E. vela, A.J. Arvia: J. Electrochem. Soc. 137, 117 (1990)
- [118] Faraday Discussions of the Chemical Society, no. 83, Brownian Motion, 1987
- [119] V.V. Geraszimov, A. Sz. Monahov: A nukleáris technika anyagai, Műszaki, Budapest, 1981
- [120] V.G. Kritsky: Water Chemistry and Corrosion of Nuclear Power Plant Structural Materials, Americal Nuclear Society, la grange park, Illinois, USA, 1999
- [121] ASTM B353 szabvány, American Society for Testing and Materials
- [122] C-S. Zhang, B.J.Flinn, I.V. Mitchell, P.R. Norton: Surf. Sci, 245, 373 (1991)
- [123] R. L Tapping: J. Nucl. Mater., 107, 373 (1982)
- [124] Y. Hatano, M. Sugisaki: J. Nucl. Sci. and Techn., 33, 829 (1996)
- [125] E. Hillner, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 633, 211 (1977).
- [126] B. Cox, "Oxidation of Zirconium and Its Alloys", Advances in Corrosion Science and Technology, vol. 5, Plenum Press, 1986
- [127] B. Griggs, H.P.Maffei, D.W. Shannon: J. Electrochem. Soc. 109, 665 (1962)
- [128] H. Göhr, J. Schiller, H. Ruhmann, F. Garzarolli: ASTM-STP-1295, 181-202 (1996)
- [129] Influence of water chemistry on fuel cladding behaviour, IAEA-TECDOC-927, 1997
- [130] V.F. Urbanic, B. Cox, G.J. Field, G J: Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 939, 189-205 (1987)
- [131] J.J. Vermoyal, A. Hammou, L. Dessemond, A. Frichet: *Electrochim. Acta*, 47, 2679 (2002)
- [132] Ya. M. Kolotyrkin, V. A. Gil'man: Dokl. Akad. Nauk SSSR, 137, 642 (1961)
- [133] D.R. Kittel, A. Bronson: Corrosion-NACE, 40, 9 (1984)
- [134] G.C. Palit, H.S. Gadiyar: Corrosion-NACE, 43, 140 (1987)
- [135] A.K. Satpati, S.V. Phadnis, R.I. Sundaresan: Corr. Sci., 47, 1445 (2005)
- [136] F. Malik: Surf. Coat. Technol., 43/44, 511 (1990)
- [137] G. Mankowski, Y. Roques, F. Dabasi: Mat. Sci. Forum, 44/45, 279 (1989)
- [138] H.A. El Shayeb, F.M. El Wahab, E.A. Abd Elk Meguid: Bull. Electrochem. 10, 371 (1994)
- [139] G. Bellanger, J.J. Rameau: J. Mat. Sci., 35, 1759 (2000)
- [140] G. Jangg, R.T. Webster, M. Simon: Werkst. Und Korr., 38, 266 (1978)
- [141] B. Cox, Y.-M. Wong, C. Quon: J. Nucl. Mater., 223, 321 (1995)
- [142] R.M. Kruger, R.B. Adamson, S.S. Brenner: J. Nucl. Mater., 189, 193 (1992)
- [143] R. Sumerling, A. Garlick, A. Stuttard, J.M. Hartog, F.W. Trowse, P. Sims: Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 681, 107 (1979)
- [144] A. Garlick, R. Sumerling, G.L. Shires: J. British Nucl. Energy Soc., 16, 77 (1977)
- [145] R. Kuwae, K. Sato, E. Higashinakagawa, J. Kawashima and S. Nakamura: J. Nucl. Mater., 119, 229 (1983)
- [146] B. Cheng and R. B. Adamson, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 939, 387 (1987)

- [147] H. Stehle, W. Kaden, R. Manzel: Nucl. Eng. Des. 33, 155 (1975)
- [148] V.F: Urbanic, B. Cox: Can. Metall. Quart., 24, 189 (1985)
- [149] S.B. Dalgraad: "Long term corrosion and hydriding of Zircaloy-4 fuel clad in commercial pressurised water reactors with forced corrective heat transfer", 149th Metting of the Electrochemical Society, Washington D.C., 1976
- [150] V.K. Tsykanov et al.: Atomnaya Energiya, 56, 131 (1984)
- [151] T. Planman, M. Vaittinen, J. Moiso: "Corrosion behaviour and oxide characterisation of surface treated Zr-1%Nb fuel cladding tubes", IWGFPT/34, IAEA, Vienna, 249. old., 1990
- [152] A. Smirnov, B. Kanashov, V. Ovchinnikov, V. Smirnov, A. Petuhov, A. Panjushkin, Eu. Bek, R. Terasvita: "Study of behaviour of VVER 440 fuel rods of higher fuel burnup under transient conditions", *Enlarged halden Programme Group Meeting*, Lillehammer, Norway, 1998
- [153] J.P. Mardon, D. Charquet, J. Senevat: "Development of zirconium alloys for fuel rod cladding", Proc. of ANS Int. Topical Mtg. on Light Water Reactor Fuel Performance, West Palm Beach, American Nuclear Society, La Grange Park, USA, 643-649 old., 1994
- [154] Corrosion Mechanisms, ed. F. Mansfeld, Marcel Dekker, Inc., New York, 1987
- [155] D.D. Macdonald and M.C.H. McKubre: Corrosion of Materials, in Impedance Spectroscopy, ed. J.R. Macdonald, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1987
- [156] K.E. Heusler: J. Chim. Phys. 88,1675 (1991) és a benne lévő hivatkozások, Corr. Sci. 39, 1177 (1997) és a benne lévő hivatkozások
- [157] W.J. Lorenz and K.E. Heusler in *Corrosion Mechanisms*, F. Mansfeld ed., M. Dekker, Inc. New York, 1987
- [158] D.A. Harrington, A. Wieckowski, S.D. Rosasco, G.N. Salaita and A.T. Hubbard: Langmuir, 1, 232 (1985); D.G. Frank, V.K.F. Chia, M.R. Schneider and A.T. Hubbard: Langmuir, 3, 860 (1987)
- [159] R.C. Newman: Corrosion, 57, 1030 (2001) és a benne lévő hivatkozások
- [160] P. Marcus: J. Chim. Phys. 88, 1697 (1991) és a benne lévő hivatkozások
- [161] Haisch T, Mittemeijer EJ, Schultze JW: Mater. Corros, 53, 740 (2002)
- [162] D.D. Macdonald: Pure Appl. Chem., 71, 951 (1999)
- [163] J. O'M. Bockris, D. Drazic and A.R. Despic: Electrochim. Acta, 4, 325 (1961)
- [164] K.E. Heusler, G.H. Cartledge: J. Electrochem. Soc., 108, 731 (1961)
- [165] H. Schweickert, W.J. Lorenz and H. Friedburg: J. Electrochem. Soc., 127, 1693 (1980)
- [166] M. Keddam, O.R. Mattos, H. Takenouti: J. Electrochem. Soc., 128, 257 (1981)
- [167] H. Ma, G. Li, S. Chen, S. Zhao, X. Cheng: Corr. Sci., 44, 1177 (2002)
- [168] J.W. Schultze, M.M. Lohrengel: *Electrochim. Acta*, **45**, 2499 (2000)
- [169] J. Macák, P. Sajdl, P. Kucera, R. Novotny, J. Vosta: *Electrochim. Acta*, **51**, 3566 (2006)
- [170] M.J. Carmezim, A.M. Simoes, M.F. Montemor, M. Da Cunha Belo: Corr. Sci., 47, 581 (2005)
- [171] M.M. Lohrengel: Mat. Sci. Eng. R11, 243 (1993)
- [172] H. Göhr, J. Schaller, C.-A- Schiller: Electrochim. Acta, 38, 1961 (1993)
- [173] M. Bojinov, G. Fabricius, P. Kinnunen, T. Laitinen, K. Makela, T. Saario, and G. Sundholm, J. Electroanal. Chem., 504, 29 (2001)
- [174] R. Kirchheim, K. Maier and G. Tölg: J. Electrochem. Soc., 128, 1027 (1981)
- [175] R. Godec, A. Petek, V. Dolecek: Corrosion, NACE, 56, 694 (2000)
- [176] G. Song, C.-N- Cho, S.-H. Chen: Corr. Sci., 47, 323 (2005)
- [177] G.T. Burstein, D.H. Davies: J. Electrochem. Soc., 128, 33 (1981)

- [178] M. Nagayama, M. Cohen: J. Electrochem. Soc., 9, 781 (1962)
- [179] J. Häfele, B. Heine, R. Kirchheim: Z. Metallkd., 83, 395 (1992)
- [180] V.V: Gerasimov: Korrozia reaktornyh materialov, Atomizdat, Moszkva, 1980
- [181] V.V: Gerasimov, V.V. Gerasimova: *Korrozionnoe rastreskivanie austenitnyh nerzavusih stalej*, Matallurgia, Moszkva, 1976
- [182] Varga K, Nemeth Z, Szabo A, et al., Journal of Nuclear Materials 348, 181 (2006)
- [183] Homonnay Z, Kuzmann E, Varga K, et al.: Journal of Nuclear Materials 348, 191 (2006)
- [184] K. Varga, P. Baradlai, W.O. Barnard, G. Mayburg, P. Halmos and J.H. Potgeiter: *Electrochim. Acta*, 42(1), 25 (1997)
- [185] Waterside corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants, IAEA-TECDOC-996, 1998
- [186] (a) H.Scher and M.Lax, *Phys. Rev. B*, 7, 4491 (1973); (b) H.Scher and M.Lax, *Phys. Rev. B*, 7, 4502 (1973)
- [187] (a) A.Compte, *Phys. Rev. E*, **53**, 4191 (1996); (b) J.Bisquert and A. Compte, *J. Electroanal. Chem.*, **499**, 112 (2001)
- [188] G. Hirschberg, P. Baradlai, K. Varga, G. Myburg, J. Schunk, P. Tilky, P. Stoddart: J. Nucl. Mater. 265, 273 (1999)
- [189] K. Varga, G. Hirschberg, Z. Németh, G. Myburg, J. Schunk, P. Tilky, J. Nucl. Mater. 289, 231 (2001)
- [190] K. Varga, P. Baradlai, G. Hirschberg, Z. Német, J. Somlai, M. Varga: Accumulation of racioactive corrosion products on austenitic stainless steels in the primary circuit of VVER-type nuclear reactor Part II. ⁵¹Cr and ⁵⁴Mn, 3rd International Seminar on Primary and secoundary side water chemistry of nuclear power plants, Balatonfüred, Hungary, 16-20 September 1997.
- [191] T. Fujii, H. Yamana, K. Takamiya, M. Watanabe, H. Moriyama:, *J. Radioanal. and Nucl. Chem.*, **253**, 199 (2002)
- [192]Vajda Nóra, Molnár Zsuzsa, Szatmáry Zoltán: Kiégett kazetták burkolatának szorpciós tulajdonságai, Kutatási részjelentés (szerződés szám: PA Rt. 45000), BME Nukleáris Technikai Intézet, 2004.
- [193] H. Rommel: Kernenergie 21, 49 (1978)
- [194] S. Musić, M. Ristić:, J. Radioanal. and Nucl. Chem., Articles, 120, 289 (1988)
- [195] T. Missana, M. García-Gutiérrez, V. Fernandez:, Geochimica et Cosmochimica Acta, 67, 2543 (2003)
- [196] T. Missana, C. Maffiotteb, M. García-Gutiérrez: *Journal of Colloid and Interface Science*, 261, 154 (2003)
- [197] E. Liger, L. Charlet, P.V. Cappellen: Geochimica et Cosmochimica Acta, 63, 2939 (1999)
- [198] T.D. Waite, J.A. Davis, T.E. Payne, G.A. Waychunas, N. Xu: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 5465 (1994)
- [199] D.H. Lister:, Nucl. Sci. and Eng. 58, 239 (1975)
- [200] D.H. Lister, S.A. Kushneriuk, R.H. Campbell, Nucl. Sci. and Eng. 85, 221 (1983)
- [201] J. Pattison, G.N. Walton: The Distribution of Radioactive Materials in a Circuit, AERE-R-3661, U.K. Atomic Energy Authority, Harwell (1961)
- [202] D.H. Lister:, Nucl. Sci. and Eng. 59, 406 (1976)
- [203] D.H. Lister:, Nucl. Energy, 32, 103 (1993)
- [204] D.H. Lister: The behaviour of dissolved cobalt in cores of water-coold reactors, *Water Chemitry II*, BNES, 1980, Paper 39

- [205] A.J.G. Maroto, M.A. Blesa, S.I. Passaggio, A.E. Regazzoni: Colloidal interactions on the deposition of magnetite particles on the fuel elements surface, *Water Chemitry II*, BNES, 1980, Paper 36
- [206] V.V. Geraszimov: Atomerőművek vízüzeme. Műszaki, Budapest, 1981.
- [207] W.E. Berry: Survey of corrosion product generation, transport, and deposition in light water nuclear reactors; EPRI NP-522
- [208] P.I. Andresen: Corrosion-NACE, 36, 409 (1980)
- [209] R. Battino: Chem. Reviews, 66, 395 (1966)
- [210] R.A. Rapp: Corrosion-NACE, 42 568 (1986)
- [211] D.H. Lister: Water Chem. Nucl. React. Sys. 2, 87 (1986)
- [212] V.I. Pashevich: Teploehnergetika-USSR., 11, 13 (1984)
- [213] C.J. Wood: PWR primary water chemistry guidelines: revision 1; EPRI NP-5960-SR
- [214] E. Matijevic: Properties of colloidal corrosion products and their effects on nuclear plants; EPRI NP-2606
- [215] V.V. Gerasimov, A.Y. Kasparovitch and O.Y. Martinova, Atomerőművek vízkémiája, Műszaki, Budapest (1981)
- [216] M. Antila: Detection and replacement of crud accumulating fuel assemblies at the Loviisa-2 reactor; Hoeglund,-R. (ed.) *Reactor physics calculations in the Nordic countries.* p. 203-214, 1995
- [217] K-H. Wiening: Claddig crud deposition, water chemistry effects; *Halden report* HWR-479 (1996)
- [218] D.F. Taylor: J. Electrochem. Soc., 125, 808 (1978)
- [219] O.A. Koryakin: Radioactive corrosion product transport in a pressurized water experimental loop; Egorov,-Yu.A. (ed.). Radiation safety and shielding of NPP. Radiatsionnaya bezopasnost' i zashchita AEhS. Moscow. *Ehnergoizdat*. 1982. p. 27-33.
- [220] K. Ishigure: Nuclear-Technology, 50(2), 169 (1980)
- [221] J. Roesmer: Estimations of activity inventories in primary circuits of PWRs. *Water Chemistry I*, BNES, 1978, paper 20.
- [222] C.A. Bergmann: Primary-side deposits on PWR steam-generator tubes; EPRI-NP--2968
- [223] O.A. Koryakin, "Radioactive corrosion product transport in a pressurized water experimental loop", Radiation_safety and shielding of NPP. *Radiatsionnaya bezopasnost' i zashchita AES.*, Egorov,-Yu.A. (ed.), p. 27-33, Moscow, Energoizdat. (1982).
- [224] H.E. Hurst, R.P. Black, Y.M. Simaika: *Long Term Storage: An Experimental Study*, Constable, London, (1965)
- [225] (15) B.B. Mandelbrot, The Fractal Geometry of Nature, Freeman, San Francisco, (1983)
- [226] K. Sugimoto and S. Soma, Corrosion Engineering Japan, 31, 574 (1982)
- [227] W.R.Kassen and D.Cubicciotti, *Corrosion*, **90**, paper 485, NACE International, Houston, TX
- [228] M. E. Indig, Corrosion, 46, 680 (1990)
- [229] W.R.Kassen and D.Cubicciotti, "Proposed guidelines for implementing ECP measurements in boiling water reactors", *Corrosion 90*, paper 485, NACE International, Houston, TX
- [230]W. F. Linke, "Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds", 4th ed. Washington, DC: American Chemical Society, 1958, p. 1.
- [231]S. Hettiarachchi and D. D. Macdonald, J. Electrochem. Soc., 134, 1307 (1987)
- [232] P. Jayawera, "Stable Solid State Reference Electrode for High Temperature Water Chemistry", *Corrosion 95*, paper 445, NACE International, Houston, Texas.

- [233] D. D. Macdonald, Paul Wentreek, and Arthur C. Scott, J. Electrochemical Society, 127, 1745 (1980)
- [234ł Z. Nagy and R. M. Yonco, J. Electrochemical Society, 133, 2232 (1986)
- [235]D. D. Macdonald, Corrosion, 34, 75 (1978)
- [236]J.B.Hunter, Platinum Met. Rev., 4, 130 (1960)
- [237]F.J.Ackerman and G.J.Koskinas, J. Chem. Eng. Data, 17, 51 (1972)
- [238]D.Fort and I.R.Harris, J. Less-Common Met., 41, 313 (1975)
- [239]A.M.Polcaro, P.F.Ricci and A.Viola, Ann. Chim., 66, 711 (1976)
- [240]Navas M; Gomez Briceno M D, Nucl. Eng. Des., 168, 183-189 (1997)
- [241]L. W. Niedrach, J. Electrochemical Society, 129, 1445 (1982)
- [242]R.S.Greeley, W.T.Smith, R.W.Stoughton, M.H.Lietzke, J. Phys. Chem., 64, 652 (1960)
- [243]D. D. Macdonald, Samson Hettiarachchi, Herking Song, Kari Makela, Rob Emerson, and Mordehai Ben-Haim, *Journal of Solution Chemistry*, 21, 849 (1992)
- [244]Richard L. Every and William P. Banks, Corrosion, 23, 151 (1967)
- [245]D.D.Macdonald, P.Butler, and D.Owen, J. Phys. Chem., 77, 2474 (1973)
- [246] M. Ashraf-Khorassani and R. D. Braun, Corrosion, 43, 32 (1987)
- [247]D. D. Macdonald, A. C. Scott, and Paul Wentrcek, J. Electrochemical Society, **126**, 1618 (1979)
- [248]M. J. Danielson, Corrosion, 35, 200 (1979)
- [249]M. J. Danielson, *Corrosion*, **39**; 2002 (1983)
- [250]W F Bogaerts and C Bettendorf, "High-Temperature Electrochemistry and Corrosion", EPRI report NP-5863, May 1988, Electric Power Research Institute 3412 Hillview Avenue, Palo Alto California 94304
- [251] A.A.Seys, A.A.Van Haute, and T.Fujii, Proc. Int. Conf. High Temperature-High pressure electrochemistry in aqueous solutions, NACE-4 (1976) p.467
- [252]A.S.Mckie, Proc. Int. Conf. High Temperature-High pressure electrochemistry in aqueous solutions, NACE-4 (1976) p.325
- [253] D.D.Macdonald, Modern Aspects of Electrochemistry, ed. B.E.Conway and J.O'.M.Bockris, Plenum Publ., New York, Vol.11 (1975) p.141