

**Többcélú radioizotópos nyomjelzéses
módszerek fejlesztése és alkalmazása
szorpciós folyamatok vizsgálatára szerkezeti
anyagfelületeken**

Doktori (PhD) értekezés

DOI:10.18136/PE.2017.665

Pannon Egyetem

Kémiai és Környezettudományi Doktori Iskola

Készítette:

Horváth Dávid

okleveles vegyész

Témavezető:

Dr. Kovács Tibor

egyetemi docens

Pannon Egyetem Radiokémiai és Radioökológiai Intézet

Veszprém

2017

**Többcélú radioizotópos nyomjelzéses módszerek fejlesztése és alkalmazása
szorpciós folyamatok vizsgálatára szerkezeti anyagfelületeken**

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

Írta:
Horváth Dávid

Készült a Pannon Egyetem
Kémiai és Környezettudományi doktori iskolája keretében

Témavezető: Dr. Kovács Tibor

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

.....
(aláírás)

A jelölt a doktori szigorlaton %-ot ért el,

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve:..... igen /nem

.....
(aláírás)

Bíráló neve:..... igen /nem

.....
(aláírás)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján %-ot ért el.

Veszprém,

.....
a Bíráló Bizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

.....
Az EDHT elnöke

Kivonat

Az in-situ radioizotópos nyomjelzéses úgynevezett „vékonyrés” módszer segítségével széleskörűen vizsgálhatók a szilárd/folyadék határfelületen lejátszódó töltés-, és anyagtranszport folyamatok. Azonban az elmúlt évtizedekben megalkotott és számos tekintetben tovább fejlesztett metodika nem alkalmas sem a kis fajlagos aktivitású jelzett specieszek, sem a porózus, nagy érdekességi tényezőjű felületek vizsgálatára. Továbbá a mai napig nem létezik olyan in-situ radioizotópos nyomjelzéses eljárás, mellyel az alfasugárzó izotópok felületi szorpciós jelenségei vizsgálhatók.

Az eredeti módszer alapösszefüggéseinek újra gondolásával és kiterjesztésével egy olyan eljárás készült, mely segítségével a módszer alkalmazhatósága kiterjed kis fajlagos aktivitású jelzett specieszekkel történő nyomjelzéses vizsgálatokra, valamint nagy érdekességi tényezőjű, iparilag fontos felületekre is.

A továbbfejlesztett módszer segítségével a dolgozatban bemutatásra kerül a ^{36}Cl -tal jelzett kloridionok adszorpciójának idő-, és potenciálfüggése nagy érdekességi tényezőjű, oxiddal borított ausztenites acélfelületeken. Továbbá egy eljárás, mellyel rövid idő alatt lehet tömör, kis szemcseméret-eloszlású, nagy porozitású, duplex szerkezetű oxidréteget kialakítani ausztenites acélfelületeken, mely megfelel a nyomjelzéses vizsgálatok kívánalmainak.

A disszertáció záró részében bemutatásra kerülnek egy új, alfasugárzó izotópokkal történő in-situ radioizotópos nyomjelzéses módszer alapjai. A szerző leír egy olyan kombinált többlépéses savas feltárást, mely segítségével a nyomjelzéses módszer validálásához szükséges nagy tisztaságú, és nagy aktivitás koncentrációjú, tiszta alfasugárzó ^{210}Po forrás állítható elő. Az így készített forrás segítségével a szerző igazolja a módszer alkalmazhatóságát.

Abstract

The so called 'thin gap' in-situ radiotracer method is widely used to determine the charge and mass transport processes on the solid/liquid interface. However, the currently used method is inappropriate to investigate isotopes with low specific activity or surfaces with high surface roughness. Furthermore, there are no methods available to measure the sorption processes of alpha emitters.

In the dissertation the author describes the development of the thin gap method to eliminate the limitations of the technique. With the new method the measurement of the chloride ions (labelled with ^{36}Cl) on oxide covered steel samples are also described. In the final part the basis of a new method for the sorption measurement of alpha emitters in aqueous solutions on compact samples is discussed.

Auszug

Die sogenannte „thin-gap“ in-situ spurenanalytische Methode ist weitverbreitet um den Transportprozess von Ladung und Masse an der Grenzfläche fest/flüssig zu bestimmen. Allerdings ist die derzeit verwendete Methode ungeeignet, um Isotope mit geringer spezifischer Aktivität oder Oberflächen mit hoher Oberflächenrauheit zu untersuchen. Darüber hinaus existieren keine Methoden, um die Sorptionsvorgänge von Alpha-Strahlern zu messen.

In der Dissertation beschreibt der Autor die Weiterentwicklung der „thin-gap“-Methode, um Einschränkungen der Technik zu beseitigen. Mit der neuen Methode ist die Messung der Chloridionen (gekennzeichnet mit ^{36}Cl) an mit Oxid bedeckten Proben aus Stahl ebenfalls beschrieben. Im letzten Teil ist die Basis eines neuen Verfahrens für die Sorptionsmessungen von Alpha-Strahlern in wässrigen Lösungen auf kompakten Proben diskutiert.

Tartalomjegyzék

1. Alkalmazott jelölések, fizikai mennyiségek.....	1
2. Bevezetés, célkitűzések.....	2
3. Irodalmi áttekintés	3
3.1. A radioizotópos nyomjelzéstechnika	3
3.2. In-situ nyomjelzéses eljárások	4
3.2.1. A fólia módszer	6
3.2.2. Az elektródsüllyesztéses módszer	8
3.2.3. A vékonyrés módszer	9
3.3. Alfa sugárzás kölcsönhatása az anyaggal	12
3.4. Béta-sugárzások fontosabb kölcsönhatásai az anyaggal	13
3.5. A vékonyrés módszer mérés technikai alapelvei tiszta bétasugárzó izotópokra	14
3.6. A vékonyrés módszer alkalmazhatóságának korlátai	17
3.7. Ausztenites korrózióálló acélok	19
3.7.1. Ausztenites acélok felületi tulajdonságai	19
3.7.2. Ausztenites acélok korróziós tulajdonságai.....	21
3.7.3. Ausztenites acélokon a felületi oxidréteg kialakulása, kialakítása	24
4. Kísérleti rész	25
4.1. Felhasznált anyagok, eszközök és eljárások	25
4.2. Az in-situ radioizotópos nyomjelzéses „vékonyrés” technika továbbfejlesztése porózus elektródok vizsgálatára.....	26
4.2.1. Porózus rétegekkel borított kompakt elektródfelületek vizsgálatára kidolgozott összefüggések	26
4.2.2. Az alapösszefüggések optimalálása Pt/ ³⁶ Cl rendszerre	30
4.2.3. Az összefüggések validálása porózus platina rétegekkel borított platina felületek – ³⁶ Cl-tal jelzett kloridionok rendszerén	36
4.3. Kloridionok adszorpciójának vizsgálata oxidrétegekkel borított acélfelületeken.....	37
4.3.1. Oxidrétegekkel borított acélfelületek előállítása	37

4.3.2.	^{36}Cl -tal nyomjelzett kloridionok adszorpciójának vizsgálata oxidréteggel borított ausztenites acélfelületeken.....	44
4.4.	Radioizotópos nyomjelzéses módszer fejlesztése alfa-sugárzó izotópok felületi jelenségeinek vizsgálatára	49
4.4.1.	Megfelelő cella kialakítás kidolgozása alfa-sugárzókkal történő nyomjelzéses módszerhez	49
4.4.2.	Kalibráló forrás készítése a kialakított módszer validálásához.....	53
4.4.3.	Alfasugárzó izotópokkal történő nyomjelzéses vizsgálatokhoz kialakított cella validálása	58
5.	Összefoglalás	61
6.	Hivatkozások	63
7.	A doktori (PhD) értekezés tézisei.....	72
7.1.	Az in-situ vékonyrés módszer alapösszefüggéseinek továbbfejlesztése	72
7.2.	^{36}Cl -tal nyomjelzett kloridionok adszorpciójának vizsgálata oxidrétegekkel borított acélfelületeken	73
7.3.	Nyomjelzéses módszer kidolgozása alfasugárzó izotópokkal történő vizsgálatokhoz	74
8.	Doctoral (PhD theses)	75
8.1.	The further development of the in-situ ‘thin gap’ radiotracer method.	75
8.2.	Adsorption measurement of chloride ions (labelled with ^{36}Cl) on oxide covered steel samples.....	76
8.3.	Development of a new radiotracer method for the investigation of alpha emitters.....	77
9.	Az értekezés alapját képező tudományos közlemények.....	78
9.1.	Nemzetközi folyóiratban megjelent saját publikációk	78
9.2.	Idegen nyelvű előadások	78
9.3.	Magyar nyelvű előadások	78
9.4.	Posztterek.....	79
10.	Köszönetnyilvánítás	80

1. Alkalmazott jelölések, fizikai mennyiségek

A : relatív atomtömeg [u]

a_s : a strukturált diszperz réteg fajlagos felülete [$\text{cm}^2 \text{ g}^{-1}$]

c : a jelzett speciesz kémiai koncentrációja az oldatfázisban [mol cm^{-3}]

d : a munkaelektrod és a detektor közti rés vastagsága leszorított állapotban [cm]

E : potenciál [mV]

$E_{\beta, \max}$: a béta sugárzás maximális energiája [MeV]

f_b : telítési visszaszórási tényező [-]

I_0 : a jelzett speciesz fajlagos aktivitása [Bq mol^{-1}]

I_{ads} : a felületen adszorbeálódott jelzett specieszek detektált intenzitása [cpm]

I_{disp} : a diszperz fázisból származó sugárzás detektált intenzitása [cpm]

I_{gap} : a résből származó detektált intenzitás [cpm]

I_{sol} : felemelt állapotban mérve a végtelen vastag oldatréteg detektált intenzitása [cpm]

k : a strukturált diszperz rendszer vastagsága [cm]

K : az oldatfázis vastagsága felemelt állapotban [cm]

M : az abszorbens relatív atomtömege [-]

q : a detektor geometriai felülete [cm^2]

R : a vizsgált sugárzás hatótávolsága az adott közegben [cm]

V : térfogat [cm^3]

Z : az abszorbens rendszáma [-]

α : a detektált intenzitás és az abszolút aktivitás közötti arányossági tényező (detektálási hatásfok) [cpm Bq^{-1}]

ε : porozitás [-]

γ : az elektródfelület érdességi tényezője [-]

Γ : felületi többletkoncentráció [mol cm^{-2}]

μ : tömegabszorpciós együttható [$\text{cm}^2 \text{ g}^{-1}$]

ρ : sűrűség [g cm^{-3}]

2. Bevezetés, célkitűzések

Az in-situ radioizotópos nyomjelzéses elektródsüllyesztéses-, és továbbfejlesztett változata a vékonyrés módszer széles körben alkalmazható a szilárd-folyadék határfelületeken lejátszódó anyag- és töltés transzport folyamatok vizsgálatára. A módszereket azonban jól definiált, kis érdeességi tényezőjű ($\gamma < 2$) kompakt fém felületekre dolgozták ki, így használhatóságuk korlátozott iparilag fontos folyamatok vizsgálatára. A jelenlegi eljárás nem alkalmas például alacsony fajlagos aktivitású izotópok (^{36}Cl -tal jelzett kloridionok), illetve nagy érdeességi tényezőjű felületek (platinázott platina, oxidrétegekkel borított acél) vizsgálatára. A jelenlegi eljárásokkal csak tiszta béta-, illetve kis energiájú gammasugárzó izotópok vizsgálhatók, míg az atomerőművi folyamatokban fontos alfasugárzók nem.

Az elvégzett módszerfejlesztések célja a vizsgálható rendszerek körének kibővítése több irányba. Az eredeti összefüggéseket átdolgozva, és kiterjesztve porózus felületekre olyan, korábban radioizotópos módszerekkel nem vizsgálható jelenségeket is tanulmányozhattunk, mint például a különböző jelzett specieszek (^{35}S -tel jelzett $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$, ^{36}Cl -tal jelzett Cl^-) adszorpciója nagy érdeességi tényezőjű nemesfém elektródokon, vagy a korróziós szempontból is fontos kloridionok adszorpciójának és deszorpciójának vizsgálata oxidrétegekkel borított acélfelületeken. Továbbá a mérőrendszer újra gondolásával, megfelelő félvezető detektorok segítségével olyan módszerhez juthatunk, mellyel vizsgálhatóvá válnak a különböző alfa-sugárzó izotópok adszorpciós folyamatai akár nemesfém, akár szerkezetianyag-felületeken.

A doktori értekezés főbb célkitűzései:

- A „vékonyrés” módszer eredeti összefüggéseit kiterjesztve a módszer alkalmazhatósági körét kibővíteni porózus felületek vizsgálatára
- A továbbfejlesztett módszer segítségével a korróziós szempontból fontos klorid ionok adszorpcióját vizsgálni oxidréteggel borított acélfelületeken
- Új mérési eljárást fejleszteni, mely segítségével hosszabb távon vizsgálhatóvá válnak az alfasugárzó izotópok nyomjelzéses módszerrel

3. Irodalmi áttekintés

3.1. A radioizotópos nyomjelzéstechnika

A szilárd/folyadék határfelületi rendszerben az anyag és töltés transzport jelenségek vizsgálatára számos eszköz áll a kutatók rendelkezésére. IR-, Raman-spektroszkópia, elektrokémiai kvarckristály mikromérleg, ellipszometria, atomerő-mikroszkópia, és ide tartoznak a különböző nyomjelzéstechnikai eljárások is [1–4]. A radioizotópos nyomjelzéstechnika alapjainak kidolgozása magyar tudós, Hevesy György nevéhez köthető, aki 1943-ban Kémiai Nobel-díjat kapott a „radioaktív izotópok indikátorként való alkalmazásáért a kémiai kutatásban”.

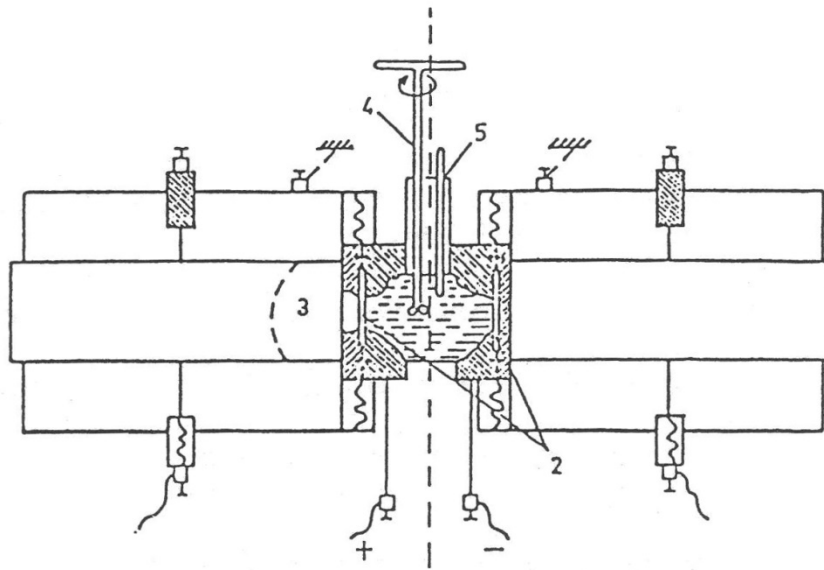
A nyomjelzéstechnika azóta a tudományok számos területén széleskörű alkalmazásra tett szert. Legnagyobb mértékben az orvosi alkalmazások fejlődtek az elmúlt évtizedekben, de a felületi jelenségek vizsgálatára is több módszert dolgoztak ki kutatók. Az elektrokémiai gyakorlatban az első in-situ nyomjelzéses módszer kidolgozása Joliot [5] nevéhez fűződik az 1930-as években. A technika főbb jellemzői:

- Molekula specifikus,
- Nagy érzékenységű,
- A legtöbb gyakorlati jelentőségű anyag nyomjelzése megoldható,
- Megfelelő módszerrel a vizsgált felület anyaga, kristálytani orientációja nem jelent akadályt

A felületi jelenségek izotópos nyomjelzésen alapuló vizsgálatára napjainkban alkalmazott módszerek alapelvét Aniansson [6, 7] dolgozta ki az 1950-es évek elején. Valamennyi eljárás az úgynevezett vékonyréteg elven alapul, mely kimondja, hogy megfelelő cella kialakítás mellett, amennyiben a jelzett specieszek feldúsulnak a vizsgált felületen, az adszorpcióval arányos intenzitás növekmény mérhető alacsony oldatháttér mellett.

3.2. In-situ nyomjelzéses eljárások

Az évtizedek során különböző nyomjelzéses módszert dolgoztak ki a szilárd/folyadék határfelület vizsgálatára. Ezeket a módszereket attól függően, hogy szakaszosan, az egyensúlyt megbontva, vagy pedig folyamatosan az elektrokémiai egyensúly megzavarása nélkül szolgáltatnak információt a felületi jelenségekről, két csoportba sorolhatjuk: ex-situ és in-situ módszerek. Napjainkban a felületi jelenségek vizsgálatára az úgynevezett in-situ módszereket alkalmazzák a kutatás számos területén. Az első in-situ módszert Joliot [5] dolgozta ki a különböző radionuklidokkal jelzett ionok elektrodepozíciójának vizsgálatára (1. ábra). A berendezésben az oldat és a detektor közt egy vékony aranylemez helyezkedett el, amelyen mérték az elektrodepozíció során levált különböző nyomjelzett fémek mennyiségét és a leválasztás paramétereit.



1. ábra Joliot mérőberendezése 1: üvegcella, 2: fém fólia, 3: ionizációs kamra, 4: keverő, 5: sóhíd [2]

Aniansson az általa kidolgozott elrendezésben egy oldat fölé helyezett Geiger-Müller számlálót, melyet vékony fóliával borított. Az oldatban különböző radionuklidokkal nyomjelzett felületaktív anyagokat kevert el, és ezek adszorpcióját vizsgálta a fóliákon. A nyomjelzésre főként tiszta béta-sugárzó izotópokat használt, melyek száma ugyan csekély, mindösszesen tizenhárom ilyen

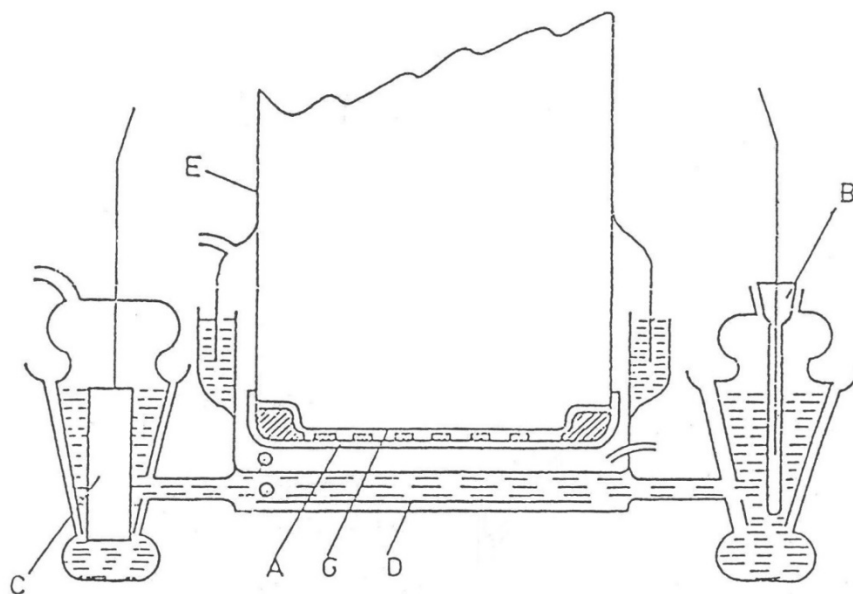
izotópot ismerünk, azonban segítségükkel számos molekula nyomjelzése megoldható (pl.: ^3H [8, 9], ^{14}C [9–12], ^{35}S [13–21], ^{36}Cl [13, 21–26]), így mind a mai napig a legtöbb nyomjelzéses módszer ezen izotópok mérésén alapszik. Az elmúlt évtizedekben azonban egyre nagyobb igény mutatkozik más típusú sugárzásokkal történő nyomjelzéses vizsgálatokra a szilárd-folyadék határfelületen. Így az eredeti alapösszefüggéseket kiterjesztették kis energiájú gamma, valamint kevert béta- és gamma-sugárzó izotópok mérésére is. (pl.: ^{51}Cr [23, 27, 28], ^{60}Co [29–31], $^{110\text{m}}\text{Ag}$ [32, 33], ^{65}Zn [28, 34])

Az in-situ mérési módszereket a cella kialakítás alapján három különböző csoportba sorolhatjuk. A vékonyréteg módszer esetén a detektor előtt folyamatosan áramló oldat tartalmazza az izotópokat [35], a fólia módszer esetében a detektort egy megfelelően kialakított vékony fólia választja el a vizsgált oldattól, és ezen a felületen mérik az adszorpciós folyamatokat. Az elektródsüllyesztéses (illetve modern változata a vékonyrés) módszer esetén a vizsgálandó felületet szorítják a detektorhoz a méréshez, miután a felemelt pozícióban megtörtént a jelzett specieszek adszorpciója.

A vékonyréteg módszer esetén hátrányként jelentkezik, hogy a mérések során egy összetett rendszer szennyeződik a nyomjelzésre használt izotópokkal, mely dekontaminálása bonyolult, a berendezés elemeinek rendszeres cseréje pedig költséges, így ezt az eljárást napjainkban már nem használják. A másik két módszer alkalmazása azonban mind a mai napig folyamatos néhány kutatólaboratóriumban. Széles elterjedésüknek gátat szab a megfelelő laboratóriumok alacsony száma, és a nyílt radioaktív izotópokkal végzett munka összetettsége és költsége.

3.2.1. A fólia módszer

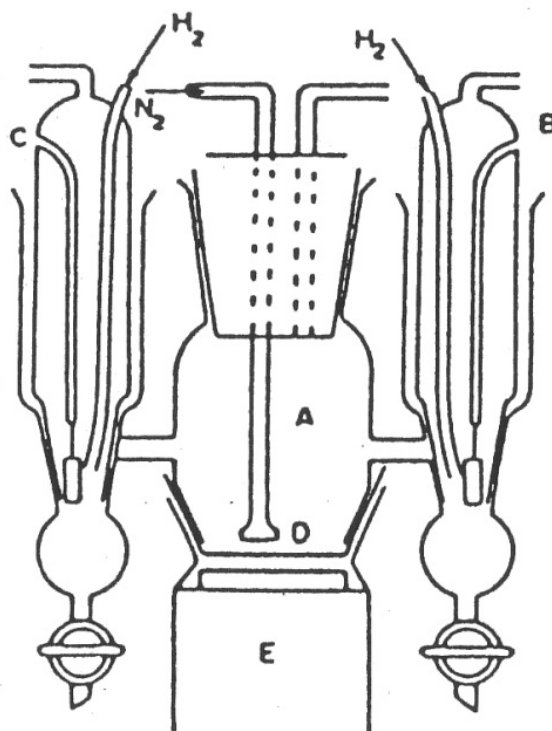
A fólia módszer a legrégebben használt in-situ radioizotópos nyomjelzéses eljárás. Joliot technikája is ebbe a csoportba sorolható, akárcsak az Aniansson által közölt megoldás. Az évtizedek során az alapelveket újra gondolva számos kutatócsoport fejlesztette tovább a módszert: Blomgren és Bockris [36]; Wroblowa és Green [37]. Az utóbbi szerzőpáros megoldása látható a 2. ábrán. Az elrendezésben a jelentős újítás a nyomjelzéssel párhuzamosan végezhető elektrokémiai mérések lehetősége. Az elrendezésben Anianssonhoz hasonlóan az aranyfóliával borított gázátáramlásos detektort felülről közelítették az oldat felé, majd merítették abba, és ennek a felületén mérték a szorpciós folyamatokat.



2. ábra Wroblowa és Green által használt mérőberendezés. A: aranyfólia; B: referencia elektród; C: segédelektrod; D: jelzett oldat; E: detektor; G: detektor ablak [2]

A fólia módszer modern, napjainkban is használt változatát Horányi György dolgozta ki, majd tökéletesítette tovább [25, 26, 38]. A kombinált radio-, és elektrokémiai cella vázlata a 3. ábrán látható. A mérőcella egy háromelektrodos elektrokémiai cella, melynek az aljára rögzíthető a mérési feladatoknak megfelelő vizsgálandó felület. Végeztek méréseket fóliára vákuumporlasztott nemesfém

felületeken, megfelelően vékonyra hengerelt különböző fémlemezeken, festékeken, bevonatokon, valamint aranyozott fóliákat használva, arra rétegzett különböző pormintákon is. A módszer alapján készítettek olyan kialakítású cellát is, melynél a fólia helyére kvarckristály mikromérleget helyezve párhuzamos QCM-nyomjelzéses mérések váltak elvégezhetővé [39].



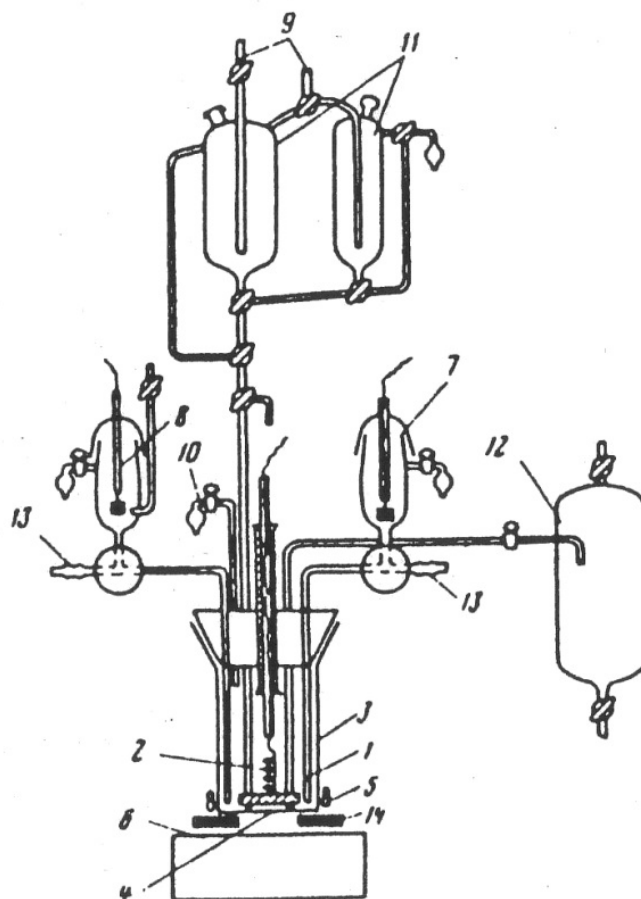
3. ábra Horányi által megalkotott cella elrendezés A: központi elektródtér; B: referenciaelektrod; C: segédelektrod; D: fólia; E: detektor [3]

A fólia módszer esetén a kritikus paraméter maga a fólia, melynek két fontos feltételnek kell megfelelnie. Az elhelyezéséből fakadóan kellően vastagnak kell lennie, hogy elbírja a ránehezedő oldat súlyát, ugyanakkor kellően vékonynak is, hogy rajta keresztül jutva a sugárzás a túloldalán elhelyezett detektorban detektálásra kerüljön. Valamint, a mérések során számolni kell egy állandó oldatháttérrel, így kis valódi felület (alacsony érdességi tényező) mellett alacsony fajlagos aktivitású specieszek vizsgálata során a módszer érzékenysége nem kielégítő.

3.2.2. Az elektródsüllyesztéses módszer

Az előbb említett hátrányok, nevezetesen a magas oldatháttér, és az ebből adódóan nem kielégítő pontosság kis érdességi tényezőjű felületek esetén, arra ösztönözte a kutatókat, hogy újabb módszereket dolgozzanak ki Aniansson vékonyréteg elve alapján.

Az első megoldást Kazarinov publikálta 1975-ben [40]. Az eredeti elrendezés - mely a szerzők szerint a vékonyréteg és a fólia módszer előnyös tulajdonságait ötvözi - látható a 4. ábrán. A cella alját egy gázátáramlásos detektor alkotja, melyet a detektor ablakaként szolgáló fólia választ el az oldattól.



4. ábra Kazarinov féle mérőcella, melynek főbb részei: 1: munkaelektrod; 3: cella test; 6: detektor; 7: segéd elektrod; 8: referencia elektrod [3]

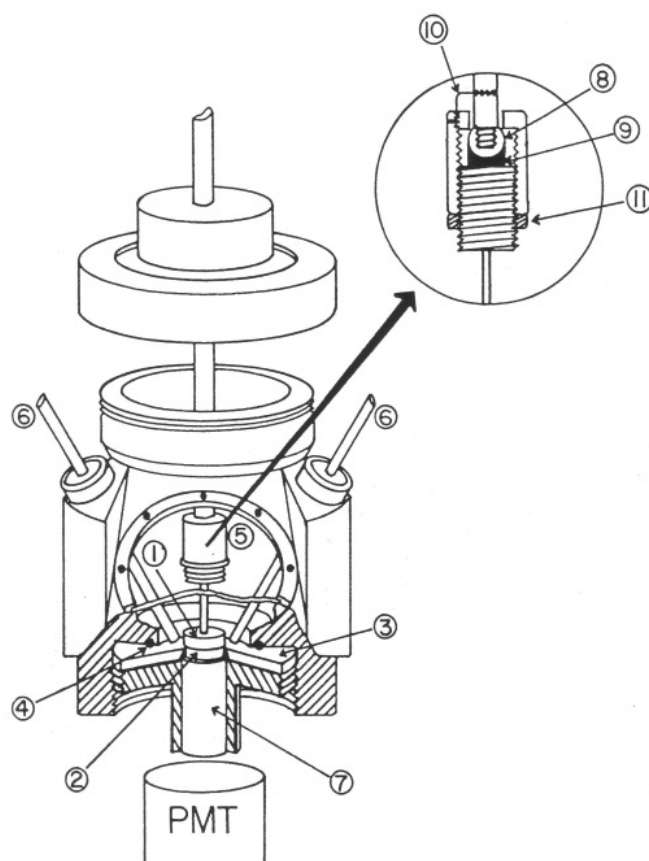
A mérés során a munkaelektrodként csatlakoztatott mintát mozgatjuk. Felemelt állapotban a vizsgált felület és a detektor közötti oldatréteg nagyobb, mint a vizsgált sugárzás hatótávolsága az adott közegben, így a minta felületén megkötődött specieszekből származó sugárzás nem éri el a detektort, az csak egy állandó, a sugárzásra jellemző vastagságú oldatréteget lát.

Felemelt állapotban történik a nyomjelzett molekulák adszorpciója a megadott időtartamig, majd a munkaelektrodot leszorítjuk a detektorhoz, így köztük csak egy minimális (~10 mikrométer vastag) oldatréteg marad.

Ebben a helyzetben egyrészt feltételezzük, hogy a vékony oldatréteg és a tömbfázis között nincs keveredés, így a szorpciós folyamatokat befagyaszthatjuk, másrészt még kis energiájú sugárzások detektálása is lehetséges nagy hatásfokkal alacsony oldatháttér mellett. Leszorított állapotban a mért intenzitásnak négy forrása lehetséges: a minta felületén megkötődött specieszek, a minta és a detektor közt maradt oldatréteg, a detektor felületén megkötődött izotópok, valamint a vizsgált minta fölött maradt oldatréteg. Megfelelő anyagválasztás, és minta kialakítás esetén az utóbbi két forrást kizárhatjuk, így az adszorpció mentes és adszorpció mellett mért értékekből a felületi többletkoncentráció meghatározható.

3.2.3. A vékonyrés módszer

Az elektródsüllyesztéses módszert az elmúlt negyven évben számos kutatócsoport fejlesztette tovább, ebben elévülhetetlen eredményeket ért el Wieckowski és kutatócsoportja [10, 41]. A legfőbb újítása a gázátáramlásos detektor cseréje optikai minőségben csiszolt szcintillátorra (5. ábra). A módosítás hatására a hasonló minőségben felületkezelt minták esetén a rés vastagsága 1-2 mikrométerre csökkent, így az eljárás érzékenysége egy nagyságrenddel növekedett. Innentől a módszerre a korábbi kialakítástól megkülönböztetve, mint „vékonyrés” módszer hivatkoznak a szakirodalomban több helyen. A fejlesztésnek köszönhetően megnyílt az út a kis érdeességi tényezőjű, jól definiált egy-, és polikristályos fémfelületeken lejátszódó adszorpciós-deszorpciós folyamatok és egyéb határfelületi jelenségek vizsgálatára.



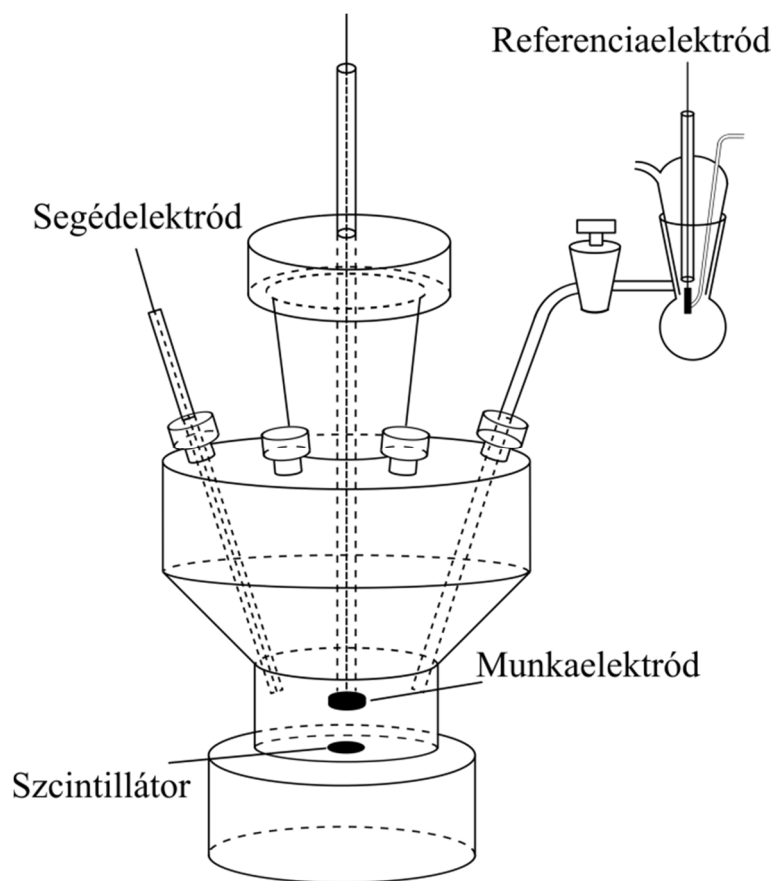
5. ábra Wieckowski-féle vékonyrész rendszer főbb részei: 1: vizsgálandó minta;
2: szcintillátor; 7: optikai csatoló; PMT: fotoelektron sokszorozó cső [2]

A vizsgálatok pontosításához elengedhetetlen szükség volt az összefüggések további fejlesztésére, melyek Hirschberg és Kolics nevéhez fűződnek, illetve ezzel párhuzamosan mutatta be Varga új cella konstrukcióját, melyet a mai napig is változatlan formában használunk a nyomjelzéses vizsgálatokhoz [16, 42, 43]. A kombinált radio-, és elektrokémiai mérésekhez használt cella vázlata látható a 6. ábrán.

A mérőeszköz központi eleme az üveg-teflon-ausztenites acél cella, melynek aljára kerül a kerámia tartóba helyezett, megfelelő minőségben polírozott üveg, vagy béta-plasztik szcintillátor. Kiegészítő mérésekhez szilícium félvezető detektor is beépíthető a cellába. Az elektrokémiai mérésekhez segédelektrodként a mérési kívánalmaknak megfelelően arany-, vagy platina szál használható, míg referencia

elektrodként telített kalomel (SCE), vagy referencia hidrogén elektród (RHE) alkalmazása lehetséges.

A vizsgálandó felületről egy centiméter átmérőjű korong alakú mintát alakítunk ki, és ezt kötjük a rendszerbe munkaelektrodként. A mérés során a korábban ismertetett elektródsüllyesztéses eljáráshoz hasonlóan a mintát először felemelt állapotba állítjuk, ahol megtörténik a jelzett specieszek adszorpciója, miközben az oldatháttér mérhető a detektorral. Ezután a vizsgált mintát leszorítjuk a detektor felületére és mérjük a felületen megkötődött specieszek által kibocsátott sugárzás mennyiségét. A felületi többlet-koncentráció a mért adatokból meghatározható.



6. ábra Varga és munkatársai által a „vékonyrés” módszerhez kifejlesztett, a Pannon egyetem Radiokémiai és Radioökológiai Intézetében használt radio-elektrokémiai cella

3.3. Alfa sugárzás kölcsönhatása az anyaggal

A disszertációban bemutatott nyomjelzéses módszerfejlesztésekhez mind alfa-, mind béta-sugárzó izotópokat is használtam. A levezetett összefüggések megértéséhez ismernünk kell a két sugárzás főbb kölcsönhatásait az anyaggal.

Az alfa részecske kölcsönhatása az anyaggal a héj elektronokon keresztül a Coulomb-erők segítségével megy végbe. Az alfa részecskék az anyagon áthaladva elsősorban annak elektronjaival lépnek kölcsönhatásba, miközben folyamatosan energiát veszítenek. Az egyes reakciók során energiájuk kis hányadát veszítik el, pályájuk ezért csak kis mértékben módosul, egyenessel közelíthető. A pályája végén az alfa részecske elektronokkal egyesülve semleges hélium atommá alakul.

Az alfa-részecskékre jellemző a hatótávolság, mely levegőben néhány centiméter, folyadékokban és szilárd anyagokban pedig néhányszor tíz mikrométer nagyságrendű, arányos a részecskék energiájával. A hatótávolságot meghatározhatjuk kísérleti úton, de elméleti számításokkal is. Első lépésként az (1) empirikus összefüggéssel a részecske energiájából (E) kiszámítjuk hatótávolságát levegőben [72]:

$$R_{levegő} = 0,3E_{\alpha}^{3/2}, \text{ ha } E_{\alpha} \sim 4-8 \text{ MeV} \quad (1)$$

Ebből pedig a Bragg-Kleeman szabállyal az ismert sűrűségek segítségével meghatározható az adott részecske hatótávolsága a vizsgált közegben [72]:

$$R_x = R_{levegő} \frac{\rho_{levegő}}{\rho_x} \sqrt{\frac{A_x}{A_{levegő}}} \quad (2)$$

x az adott anyagra, $levegő$ a levegőre vonatkozó értékek.

R : a vizsgált sugárzás hatótávolság az adott közegben [cm]

ρ : sűrűség [g cm⁻³]

A : relatív atomtömeg [u]

3.4. Béta-sugárzások fontosabb kölcsönhatásai az anyaggal

A béta sugárzás az anyaggal kölcsönhatásba lépve folyamatosan veszít energiájából, a részecskék elnyelődését a lineáris abszorpciós együtthatóval jellemezhetjük, mely első megközelítésben függ a közeg anyagi minőségétől. Azonban, ha helyette bevezetjük a tömegabszorpciós együtthatót, melynek értéke kis rendszámú anyagokra -, ahol $M/Z \approx 0,5$, például a különböző híg vizes oldatok ilyen tulajdonságúak- anyagi minőségtől független összefüggést kapunk, melynek értékét tapasztalati képlettel meghatározhatjuk [44]:

$$\mu = \frac{35Z}{ME_{\beta,max}^{1,14}} \quad (3)$$

μ : tömegabszorpciós együttható [$\text{cm}^2 \text{ g}^{-1}$]

Z : az abszorbens rendszáma [-]

M : az abszorbens relatív atomtömege [-]

$E_{\beta,max}$: a béta sugárzás maximális energiája [MeV]

A különböző, magasabb rendszámú fémek esetén azonban a tömegabszorpciós együttható függ az anyagi minőségtől is. A nagy rendszámú abszorbensekre ($Z > 13$) is létezik megfelelő tapasztalati képlet a tömegabszorpciós együttható kiszámítására [44]:

$$\mu = \frac{7,7 Z^{0,31}}{E_{\beta,max}^{1,14}} \quad (4)$$

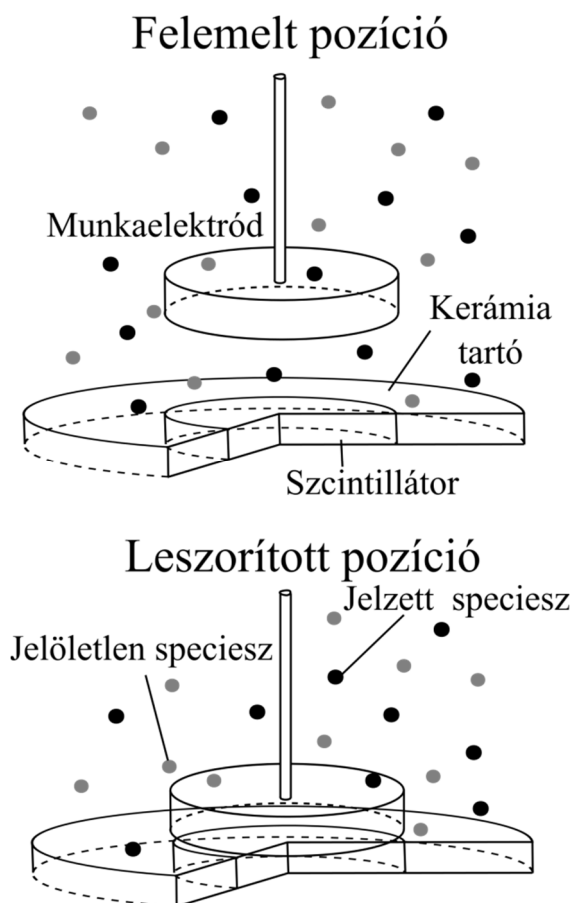
A fenti összefüggésekkel meghatározható ismert béta sugárzások esetén a tömegabszorpciós együttható, mely segítségével a rétegvastagságok és sűrűségek ismeretében számolható az anyagon való áthaladás során az intenzitáscsökkenés.

A β -részecskék az anyagon áthaladva kis tömegük miatt a kölcsönhatások során jelentős eltérülést szenvedhetnek. A jelenség különösen nagy rendszámú abszorbensek esetén jelentős, továbbá függ a részecske energiájától és a beesés szögétől is. Figyelembevétele mérés technikai szempontból fontos. A visszaszórás mértéke a szóró felület vastagságával nő, és egy anyagi minőségre és béta energiára jellemző értéknél az úgynevezett telítési visszaszórási tényezőnél (f_b) maximumot ér el. Értékére léteznek empirikus összefüggések, azonban ezek csak $E_{\beta,max} > 700$

keV érték felett mutatnak jó egyezést a kísérletileg meghatározott adatokkal, így a disszertációban valamennyi esetben a mérési úton meghatározott értékeket használok [16].

3.5. A vékonyrés módszer mérés technikai alapelvei tiszta béta-sugárzó izotópokra

A „vékonyrés” módszer Varga és munkatársai által kidolgozott változatát [44] napjainkig kizárólag sima, kis érdességi tényezőjű ($\gamma < 2$) fémfelületek vizsgálatára alkalmazták. A mérések során az elektródot két különböző pozícióba állítjuk, így különböző paraméterek mellett különböző sugárzási tereket mérhetünk a detektorral (7. ábra).



7. ábra Mérés során a detektor két különböző pozíciója

Ha a munkaelektrodot felemeljük oly mértékben, hogy a távolság közte és a detektor között nagyobb legyen, mint amekkora a vizsgált bétasugárzás hatótávolsága az adott közegben, akkor csak egy állandó oldatháttér intenzitást mérünk, hiszen a vizsgált felületen adszorbeálódott specieszektől származó sugárzás nem éri el a detektort. Az ilyenkor detektálható intenzitást az alábbi egyenlettel írhatjuk le [44]:

$$I_{sol} = \alpha q I_0 \frac{c}{\mu_{sol} \rho_{sol}} \quad (5)$$

I_{sol} : felemelt állapotban mérve a végtelen vastag oldatréteg detektált intenzitása [cpm]

α : a detektált intenzitás és az abszolút aktivitás közötti arányossági tényező (detektálási hatásfok) [cpm Bq⁻¹]

q : a detektor geometriai felülete [cm²]

I_0 : a jelzett speciesz fajlagos aktivitása [Bq mol⁻¹]

c : a jelzett speciesz kémiai koncentrációja az oldatfázisban [mol cm⁻³]

μ_{sol} : a bétasugárzás tömegabszorpciós együtthatója híg vizes oldatban [cm² g⁻¹]

ρ_{sol} : a híg vizes oldat sűrűsége [g cm⁻³]

Adszorpciós méréshez a munkaelektrodot leszorítjuk a detektor felületéhez, ilyenkor csak egy vékony oldatréteg marad a két felület között. Optikai minőségben polírozott felületeket alkalmazva a detektor és a munkaelektrod távolsága néhány mikrométer. A leszorított állapotot figyelembe véve feltételezzük, hogy keveredés a rés és az oldat között a cella kialakítás miatt nem lehetséges, így a szorpciós folyamatokat ebben a pozícióban befagyaszthatjuk. Ilyenkor a detektált intenzitásnak négy forrása lehetséges: az oldatrésből származó sugárzás (I_{gap}), a vizsgált minta felületén megkötődött specieszek (I_{ads}), a detektor felületén adszorbeálódott izotópok, illetve a munkaelektrod felett maradt oldatból származó sugárzás. Azonban ez utóbbi két forrás megfelelő detektor anyagválasztással és minta vastagsággal elhanyagolható. A leszorított pozícióban mérhető intenzitás egyes komponenseit az alábbi összefüggések írják le [44]:

$$I_{gap} = \alpha q I_0 \frac{c}{\mu_{sol} \rho_{sol}} [1 - \exp(-\mu_{sol} \rho_{sol} d)] [1 + (f_b - 1) \exp(-\mu'_{sol} \rho_{sol} d)] \quad (6)$$

$$I_{ads} = \alpha q I_0 \gamma \Gamma [\exp(-\mu_{sol} \rho_{sol} d) + (f_b - 1) \exp(-\mu'_{sol} \rho_{sol} d)] \quad (7)$$

I_{gap} : a résből származó detektált intenzitás [cpm]

I_{ads} : a felületen adszorbeálódott jelzett specieszek detektált intenzitása [cpm]

γ : az elektródfelület érdességi tényezője [-]

f_b : telítési viasszaszórési tényező [-]

Γ : felületi többletkoncentráció [mol cm⁻²]

μ'_{sol} : a viasszaszórótt bétasugárzás tömegabszorpciós együtthatója híg vizes oldatban [cm g⁻¹]

d : a detektor és a munkaelektrod közti oldatréteg vastagsága [cm]

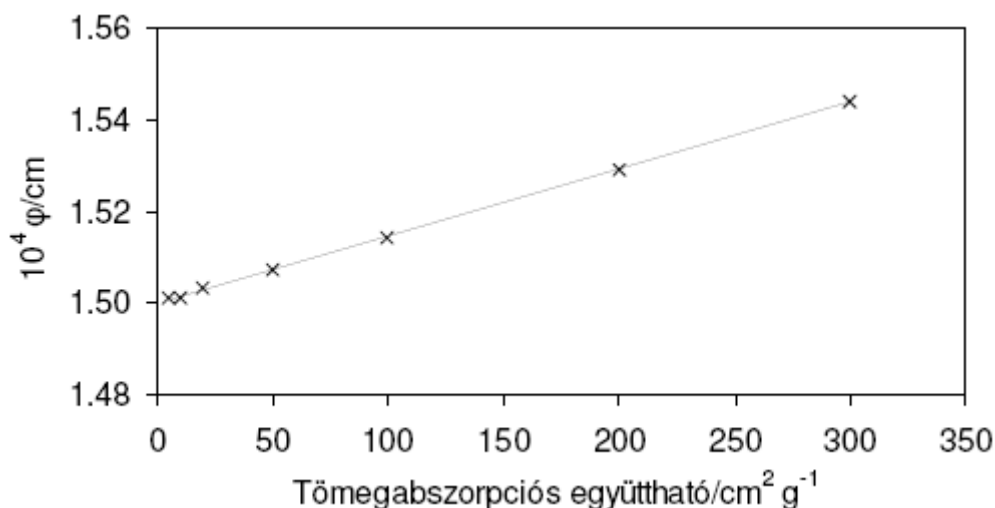
A mérések során, amennyiben $E_{\beta, max} > 155$ keV, a másodlagos fékezési röntgensugárzás elhanyagolható és ebben az esetben $\mu'_{sol} = \mu_{sol}$ egyszerűsítés megtehető [16]. Továbbá lezorított állapotban feltételezzük, hogy $d = 1,5 \mu m$, így az $\exp(-\mu_{sol} \rho_{sol} d) = 1 - \mu_{sol} \rho_{sol} d$ egyszerűsítés megtehető, a (7) egyenlet tovább egyszerűsödik:

$$I_{ads} = \alpha q I_0 \gamma \Gamma f_b (1 - \mu_{sol} \rho_{sol} d) \quad (8)$$

Így a felületi többletkoncentráció meghatározható az alábbi összefüggéssel:

$$\Gamma = \frac{I_{ads} c}{I_{gap} \gamma} * \frac{d(f_b - f_b \mu_{sol} \rho_{sol} d + \mu_{sol} \rho_{sol} d)}{f_b (1 - \mu_{sol} \rho_{sol} d)} \quad (9)$$

Kolics észrevette, hogyha a (9) egyenlet második felét φ -vel jelöljük, és ezt ábrázoljuk a tömegabszorpciós együttható függvényében, akkor annak értéke csak minimális mértékben függ a tömegabszorpciós együtthatótól, és lényegében megegyezik a rés vastagságával, melyet a 8. ábra szemléltet.



8.ábra ϕ értékének függése a tömegabszorpciós együtthatótól [44]

Ezeket figyelembe véve a felületi többletkoncentráció az alábbi egyenlettel meghatározható a mérési adatokból:

$$\Gamma = \frac{I_{ads}cd}{I_{gap}\gamma} \quad (10)$$

A fenti számításokban számos egyszerűsítés és közelítés található, azonban gyakorlati mérésekkel igazolható, hogy azokkal 10-15%-os hibahatáron belül jól korrelálnak.

3.6.A vékonyrés módszer alkalmazhatóságának korlátai

A vékonyrés módszert egykristály felületére és polikristályos felületekre dolgozták ki, ahol a mintafelületek érdességi tényezője alacsony ($\gamma < 1,2$), illetve a detektor felületet is optikai minőségben polírozzák, így érhető el az alacsony háttérhez szükséges kis rés méret ($d < 2 \mu\text{m}$). A módszer tökéletesen alkalmas jól definiált felületeken végbemenő anyag és töltés transzportok vizsgálatára híg vizes oldatokban, amennyiben a nyomjelzésre használt izotóp megfelelően magas fajlagos aktivitásban elérhető. Azonban alacsony fajlagos aktivitású izotópokkal történő nyomjelzéses vizsgálatokra a módszer jelenlegi kialakításában nem megfelelő, továbbá porózus felületi réteggel rendelkező minták esetén a sugárzási tereket a jelenlegi egyenletek nem képesek megfelelően leírni.

A határokat szemlélítve vizsgáljuk meg a ^{36}Cl -tal jelzett kloridionok adszorpcióját polikristályos arany és platina felületek esetére. Az elérhető ^{36}Cl -tal jelzett kloridionok fajlagos aktivitása $2 \cdot 10^{10} \text{ Bq mol}^{-1}$. A vékonyrés módszerhez használt cellában a vizsgálható minták felülete $q = 0,785 \text{ cm}^2$, a jellemző felületi érdességi tényező értéke pedig $\gamma = 1,2$. Ha a (8) egyenletet a korábbi megfontolásoknak megfelelően egyszerűsítjük, átrendezzük a felületi többletkoncentrációra és a fenti értékeket behelyettesítjük, híg vizes oldatok esetén:

$$\Gamma = \frac{I_{ads}}{\alpha q I_0 \gamma f_b} = 4 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2} \quad (11)$$

adódik kimutathatósági határnak. Figyelembe véve, hogy szoros illeszkedés esetén monorétegnyi kloridion felületi többletkoncentrációja $\Gamma = 2,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ [45], a vékonyrés módszerrel minimálisan detektálható mennyiség 0,15 monoréteg. Szakirodalmi adatok alapján híg vizes oldatban ($5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} > c_{\text{Cl}} > 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) a felületen megkötődött klorid ionok mennyisége arany felület esetén nagyobb [46, 47], míg platina felület esetén kisebb [45, 46], mint 0,15 monoréteg. Ez alapján megállapítható, hogy a klorid ionok adszorpciója kis érdességi tényezőjű platina felületen a vékonyrés radioizotópos nyomjelzéses módszerrel nem vizsgálható. Hasonló megállapítás igaz számos más, alacsony fajlagos aktivitású jelzett speciesz esetén is.

Valamint a jelenleg kidolgozott módszer nem alkalmas alfa-sugárzókkal történő nyomjelzéses vizsgálatokra, illetve nem mérhetők a felületi többletkoncentráció értékek porózus, nagy érdességi tényezőjű felületeken, mint például platinázott platina, vagy különböző oxidrétegekkel borított ipari felületek.

3.7. Ausztenites korrózióálló acélok

3.7.1. Ausztenites acélok felületi tulajdonságai

A disszertáció második része a porózus oxidrétegekkel borított acélfelületeken mutatja be a korróziós szempontból fontos klorid ionok adszorpcióját, így mindenképpen említést kell tenni a vizsgálatokhoz használt acélfelület főbb jellemzőiről, illetve az azon kialakuló, valamint kialakítható oxidrétegek főbb tulajdonságairól.

Nyomottvizes atomerőművekben a primerköri szerkezeti anyagként elterjedten használják a különböző ausztenites korrózióálló acélokat [48, 49]. Megfelelő a hővezető képességük, így nem alakulnak ki a rendszerben termikus feszültségek, mechanikai szilárdságuk még az alkalmazott magas hőmérsékleteken is kiváló, illetve a korróziós és eróziós ellenállóképességük megfelelő.

A szovjet VVER típusú atomerőművekben a gőzfejlesztő csövekhez, valamint a reaktor tartály plattírozására is 08H18N10T típusú Ti-al ötvöztött ausztenites acél használják, mely összetételében megfelel az AISI321, illetve a DIN 1.4541-es szabványoknak (1. táblázat). Az atomerőművekben normál bórsavas vízüzemet feltételezve az ausztenites acélfelületeken az egyenletes korrózió mértéke csekély, annak nagymértékben ellenáll. Szakirodalmi adatok alapján agresszív ionokat nem tartalmazó vízben pH 4-10 közötti tartományban passzívan viselkednek, a korróziós termékekből egy úgynevezett duplex védő oxidréteg alakul ki, mely megakadályozza a fém oldódását [50, 51]. A korróziós sebesség mértéke 0,8-4,0 mikrométer/év tartományba esik [52].

Cr% = 17-19	Ni% = 9-11	Mn% = 1-2	C% = 0-0,08
Si% = 0-0,08	Ti% = 5*C%	S% = 0-0,02	P% = 0-0,035
Mo% = 0-0,5	V% = 0-0,1	Al% = 0-0,1	Cu% = 0-0,3
W% = 0-0,2	Co% = 0-0,1	Pb% = 0-0,15	Fe% = maradék

1. táblázat A 08H18N10T típusú ausztenites korrózióálló acél összetétele [53]

A felületen kialakuló védő oxidréteg vastagsága üzemidőtől függően akár 10-12 μm is lehet. Az alsó oxidréteg tömör, zárt felületű és szorosan tapad a fémhez,

az alapfémből közvetlenül oxidációval keletkezik a Schickor reakció szerint [54]. Összetételét tekintve egy vas-króm-nikkel inverzspinell (vas-nikkel-kromit), ami a tömb fémhez képest krómban gazdagabb, míg vasban és nikkelben szegényebb. A felső réteg főként magnetitet tartalmaz redukív vízüzem esetén, esetleg kisebb mértékben hematitot. A magnetit $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ spinellnek felel meg, melyben a kétértékű vas iont kétértékű nikkel, kobalt, cink, illetve egyéb fémionok, míg a háromértékű vasiont háromértékű krómion helyettesítheti. Ezzel magyarázható az oxidrétegben található különböző vegyes oxidok jelenléte. Összetételben az alapfémhez képest jelentős arányban tartalmaz nikkelt, míg krómot, és egyéb ötvözőket kisebb mértékben. A két oxidréteg eltérő krómtartalmát a króm kémiai viselkedése okozza. Egyrészt diffúziója lényegesen lassabb folyamat, így a felső oxidrétegbe lassabban diffundál. Másrészt a primerköri hőhordozóban a króm oldhatósága csekély, s mivel a felső oxidréteg jelentős részét a hőhordozóból kivált anyagok alkotják, ezzel is magyarázható az alacsonyabb krómtartalom [55, 56].

3.7.2. Ausztenites acélokon a felületi oxidréteg kialakulása, kialakítása

Mint az a 3.7.1. fejezetben olvasható, az ausztenites acélok felületén redukív vízüzem mellett egy védő, kettős oxidréteg alakul ki, mely az üzemelési paraméterek mellett jó védőréteget képez, és megakadályozza a felületek nagymértékű korróziós károsodását.

Az üzemidő függvényében, mérési adatok alapján különböző vastagságú oxidrétegek alakulnak ki az acélfelületeken. 6000 óra üzemidő után kb. 1,6 mikrométer, míg 22000 üzemóra után 2,5-3 mikrométer vastagságú oxidrétegeket mértek [66, 67].

Dekontaminációs kísérletekhez autoklávokban is előállítottak oxidrétegeket ausztenites acélokra primerköri modell oldatokban. Itt a kialakult oxidréteg vastagsága 1080 óra után átlagosan 0,5 mikrométer volt. Feszültségkorróziós vizsgálatokhoz ugyancsak autoklávban alakítottak ki oxidrétegeket ausztenites acélfelületekre. Ezen kísérletek során a 800 órás kezelés végén 0,2-0,5 mikrométer vastag, egybe függő oxidrétegeket mértek [63].

3.7.3. Ausztenites acélok korróziós tulajdonságai

Normál vízüzem mellett tehát a felületen egy kettős oxidréteg alakul ki ausztenites korrózióálló acélok esetén, mely az általános korrózió ellenáll. Azonban az ilyen típusú acélok esetén számolni kell a lokális korrózió különböző formáinak, úgymint lyuk-, rés-, feszültség-, és kristályközi korrózió kialakulásával [57, 58]. A lokális korrózió esetén az általános korrózióhoz sokkal nagyobb veszélye van a használati tárgyak tönkremenetelének már kis mennyiségű korrodált fém esetén is, így a korrózió ezen megjelenési formái rejtik magukban az igazi kockázatot.

Réskorrózióról beszélünk, ha a rendszer áramlási szempontból valamely nehezen hozzáférhető helyén az oldott komponensek bedúsulása, a csökkent mértékű diffúzió miatt, korróziós károk keletkeznek. A réskorrózió egyik feltétele a megfelelő méretű rés, mely előfordulhat szegecsekkel, hegesztési varratoknál, a fém saját lerakódott oxidációs termékei alatt, vagy bármely más résnél, illetve lyuknál. Ha túl kicsi a rés mérete a folyadék nem hatol bele, míg túl nagy résméretek esetén a diffúzió nem eléggé gátolt. Korróziós szempontból, főleg agresszív, a védő oxidréteg újra kialakulását gátló ionok feldúsulása esetén a rés viselkedik anódként, míg a továbbra is passzív fém felület katódként, ezáltal is kedvezőtlenül befolyásolva a korróziós folyamatokat. A résben található kis mennyiségű oxigén gyors fogyását a diffúzió már nem tudja pótolni, így a hidrogén ionok feldúsulásával egy időben a rés megsavanyodik, mely szintén megakadályozza a rés passziválódását. Ez a pH csökkenés tovább gyorsítja a fém oldódását a résben, azaz felszaporodnak a kationok. Az elektroneutralitás fenntartása érdekében a résbe anionok diffundálnak, majd ott feldúsulnak. A klorid ionok jó példaként szolgálnak a fenti folyamatokra, hiszen szimultán gyorsítják a fém oldódását és megakadályozzák a rés passziválódását, azaz a korrózió sebességét nagymértékben növelik. A résben tehát egy idő után agresszív, savas pH-jú, nagy sűrűségű, nagy mennyiségű agresszív ionot tartalmazó oldat jön létre egy autokatalitikus folyamat eredményeként.

Egy másik veszélyes lokális korróziós típus acélok esetén a lyukkorrózió, vagy más néven pittingesedés [59–61]. Mechanizmusa hasonló a réskorrózióhoz, azonban itt nem szükséges a rés jelenléte, viszont kialakulásához elengedhetetlenek a lyukkorrózióra hajlamosító halogenidionok, mely nem előfeltétele a réskorrózió kialakulásának. A különböző ötvözeteket lyukkorróziós szempontból két különböző, az adott anyagra jellemző értékkel jellemezhetjük. Az egyik az úgynevezett kritikus pittingpotenciál, mely elektrokémiai mérésekkel meghatározható, és azt a potenciál értéket jelöli, mely fölött megindul a lyukak képződése. A másik paraméter az úgynevezett kritikus védőpotenciál, mely érték alatt a pittingek növekedése teljesen megáll. A két potenciál érték között ugyan új lyukak a felületen már nem keletkeznek, azonban a már meglévők tovább növekednek. A pittingek kialakulása a passzívréteg lokális megomlásával kezdődik. Ekkor a felületen egy kisméretű aktív hely, azaz anód alakul ki, míg a védő oxidréteggel borított nagy felület viselkedik katódként. Ezek után a pittingesedés a réskorróziónál leírt mechanizmus szerint játszódik le, a lyukkorrózió saját maga alakítja ki a rést. A lyukakban kialakuló agresszív oldat sűrűsége nagyobb, mint az oldat főtömegé, ezzel magyarázható, hogy pittingek kialakulása vízszintes felületeken lefelé a leggyakoribb, alulról felfelé növvő pittingeket ritkán találunk. Függőleges felületeken az agresszív oldat szintén kifolyhat a lyukból, és a lyuk alatt egy újabb pitting növekedését indíthatja be [62]. Ezzel magyarázható a függőleges felületen egymás alatt sorban elhelyezkedő lyukak kialakulása.

A különböző szerkezeti anyagokban gyártás és megmunkálás közben belső feszültségek maradhatnak, továbbá használat közben az igénybevételek és változó hőmérsékletek hatására további feszültségek ébredhetnek, melyek közül korróziós szempontból a húzófeszültségek veszélyesek. Ha az ilyen feszültségek korróziós károsodással párosulnak, úgynevezett feszültségkorróziós kifáradásról vagy törésről beszélünk [63, 64]. A feszültségkorrózió elsősorban az ötvözet anyagi minőségétől, szerkezetétől, a közeg összetételétől, valamint a feszültség nagyságától függ, a károsodás több tényező együttes jelenlétét követeli meg. Valamennyi esetben található egy minimális, úgynevezett küszöbfeszültség, mely érték alatt a feszültségkorróziós törés hosszú idő alatt sem következik be. Ennél

nagyobb feszültségek esetén a tönkremenetelhez szükséges idő a húzófeszültség nagyságával csökken. A feszültségkorrózió mechanizmusára kétféle elmélet létezik. Az anódos mechanizmus szerint a repedés csúcsában a mechanikai deformáció védő oxidréteg mentes friss felületeket hoz létre, ahol a fém anódosan oldódik, míg a felület többi része többé-kevésbé passzív állapotban a katód szerepét tölti be. Ezt az elméletet támasztja alá a feszültségkorróziós potenciál-intervallum. A potenciál-intervallum felett már a rés csúcsa is passziválódik, megáll a korrózió továbbterjedése, míg negatívabb potenciálok a teljes repedés aktív állapotban marad, és pitting szerű korróziós károsodás tapasztalható. Még negatívabb potenciálok a teljes fémfelület katódosan védetté válik. A másik elmélet az úgynevezett feszültség-szorpciós mechanizmus, mely szerint a repedések csúcsában a klorid-ionok kemisorpciója fellazítja a fémek közötti kötéseket, így húzófeszültségek fellépése esetén ezekben a pontokban terjed tovább a repedés. Ezt az elképzelést erősíti, hogy csak megfelelő fém-oldat párok esetén lép fel a feszültségkorróziós károsodás.

Az ausztenites korrózióálló acéloknál a szelektív korróziós károsodások közül számolni kell a kristályközi korrózió megjelenésével is [65]. A pontos mechanizmust a mai napig vitatják, abban azonban egyetért mindenki, hogy a 450-650°C tartományban az acélok lehűtése közben a szennyező anyagok a kristályfelületeken feldúsulnak (pl.: karbid, ferrit), és ezek a részek a tömbfémhez képest anódként vagy katódként viselkedve idézik elő a fém korrózióját. A felületen feldúsuló krómkarbid szemcsék kialakulásával párhuzamosan a felület közeli rétegekben csökken a krómtartalom, így ezek kevésbé állnak ellen a korróziónak, anódként viselkednek. Egy másik elmélet szerint a felületen kialakuló szennyeződés (pl.: vaskarbid) szegényebb krómban a tömbfémhez képest, tehát ezek a szemcsék fognak a kristályhatáron anódosan korrodálni. Akár a határfelületek szegényednek el krómban, akár a kristály felületek között alakulnak ki vaskarbid, vagy egyéb anódosan viselkedő szennyeződések, mindkét esetben kedvezőtlenül alakul az anód/katód felületarány, azaz gyors korróziós jelenségekkel kell számolnunk. A fentiekén túl a kristályhatárok lecsökkent korróziós ellenállását a különböző fázisátalakulások eltérő térfogatából adódó mechanikai feszültségek is magyarázhatják. Ilyen például acéloknál a $\gamma \rightarrow \alpha$

átalakulás, melyet jelentékeny térfogat csökkenés kísér. Bármely fenti elméletet is fogadjuk el, a legjobb védekezési módszer a kristályközi korrózióval szemben a megfelelő ötvöző elemek használata, mely ausztenites rozsdamentes acélok esetén a titán vagy a nióbium.

Mint a fenti összefoglalásból is jól látható a széleskörűen elterjedt ausztenites acél szerkezeti anyagok esetében lényeges ismerni a felületen feldúsuló agresszív anionok adszorpciós/deszorpciós tulajdonságait, hiszen azok feldúsulása a lokális korróziós károsodások kialakulását okozhatják, mely a fém gyors tönkremeneteléhez vezet. Ezért is kiemelkedően fontos a nyomjelzéses módszer fejlesztése olyan irányba, mellyel vizsgálhatóvá válnak az agresszív anionok szilárd/oldat határfelületen lejátszódó reakciói porózus oxidrétegekkel borított ipari felületeken.

4. Kísérleti rész

4.1. Felhasznált anyagok, eszközök és eljárások

A klorid adszorpció vizsgálatához az oxidrétegekkel borított 08X18H10T típusú acélfelületeket (korong alakú, 10 mm átmérőjű, 4 mm vastagságú) laboratóriumi körülmények között Budapesten, a Magyar Tudományos Akadémia Energiatudományi Kutatóközpontjában állítottam elő. A minták morfológiai vizsgálata pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM), míg a felületi oxidréteg összetételének meghatározása energia diszperzív röntgennel (EDX) PHILIPS XL 30 ESEM típusú készüléken történt.

Az acélfelületeken kialakított oxidrétegek oldódásának vizsgálatára a nyomjelzéses mérés körülményeit szimulálva oldódási vizsgálatokat végeztem. A minták összetételének elemzése SpectroflameModula E típusú induktív csatolású plazma – optikai emissziós spektrométer (ICP-OES) készülékkel történt.

A ^{36}Cl izotóp által kibocsátott sugárzás detektálása 5 mm vastag Li-üveg szcintillátorral, 16 dinódás fotoelektron sokszorozó csővel (PMT), valamint ORTEC DSPEC LF (AMTEK Inc., USA) sokcsatornás analizátorral történt. A szükséges nagyfeszültség ($U = 1850\text{ V}$) előállításához egy Thorn-EMI PM28B típusú nagyfeszültségű tápegységet használtam.

Az elektrokémiai és a nyomjelzéses mérések során a potenciálok beállítása a megfelelő értékre EF435 típusú potenciosztáttal és hozzá tartozó függvénygenerátorral történt. A mérések során referenciaelektrodként egy telített kalomel elektród (SCE) szolgált, a disszertációban szereplő potenciál értékek ennek függvényében szerepelnek. A segédelektroód szerepét a megfelelően kapcsolt platina huzal látta el.

Az alfasugárzó izotópok nyomjelzéses vizsgálatára kialakított üvegcellát a Csonka és Fiai Kft. készítette el. A mérésekhez használt Passzívált Ionimplantált Planár Szilícium (PIPS) detektor Canberra típusú volt, melyet egy Tennelec TC 256 alfa spektrométerhez csatlakoztattam, ami egy Tennelec Tennebin 3 típusú NIM BIN modulban kapott helyet.

A cella kalibrálásához használt ^{210}Po forrásokat és oldatot laboratóriumi körülmények között savas feltárással és spontán depozícióval állítottam elő porított uránércből. A források hevítéssel történő tisztításához használt üvegcellát szintén a Csonka és Fiai Kft. készítette el.

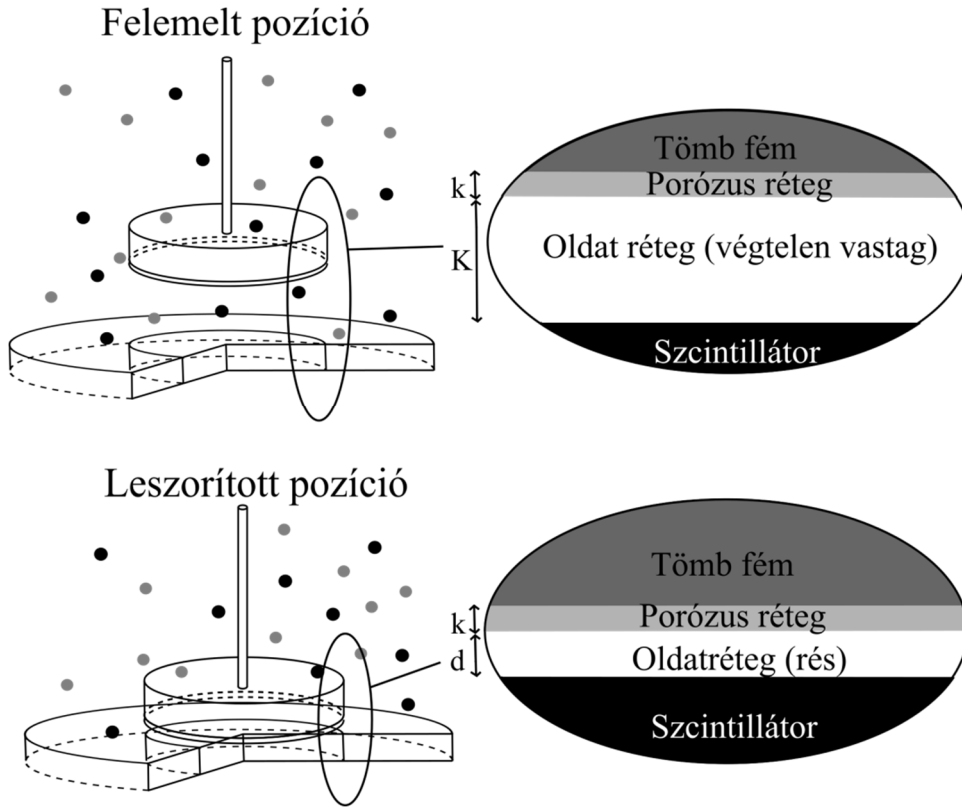
A nyomjelzéses mérések során használt oldatok készítéséhez analitikai tisztaságú vegyszereket, valamint Millipore Simplicity készülékkel előállított nagytisztaságú vizet használtam. A ^{36}Cl izotóppal nyomjelzett kloridion tartalmú oldat koncentrációja a mérések során $c = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ -es, míg fajlagos aktivitása $I_0 = 1 \cdot 10^{10} \text{ Bq mol}^{-1}$ volt. A mérések alatt a cellán illetve az oldaton folyamatosan nagy tisztaságú argont buborékolttam keresztül, hogy a rendszert oxigénmentes állapotban tartsam.

4.2. Az in-situ radioizotópos nyomjelzéses „vékonyrés” technika továbbfejlesztése porózus elektródok vizsgálatára

4.2.1. Porózus rétegekkel borított kompakt elektródfelületek vizsgálatára kidolgozott összefüggések

A „vékonyrés” módszer eredeti változatát jól definiált, kis érdességi tényezőjű ($\gamma < 2$) felületek vizsgálatára dolgozták ki, így azzal sem a porózus rétegekkel borított felületek, sem a kis fajlagos aktivitású izotópok adszorpciós tulajdonságai nem vizsgálhatók. Az eredeti módszerre érvényes összefüggéseket részletesen tárgyaltam a 3.5 fejezetben. A kutatás-fejlesztés célja az eredeti cella kialakítást használva az alapösszefüggések újragondolása, hogy segítségükkel a vizsgálható rendszerek körét ki lehessen terjeszteni.

A munkaelektrodát az eredeti módszerhez hasonlóan a mérés során két különböző pozícióba állítjuk be, ahogy az a 9. ábrán látható.



9. ábra A mérés során alkalmazott két pozíció, a különböző rétegekkel

Felemelt pozícióban a távolság a munkaelektrod és a detektor között nagyobb, mint a sugárzás hatótávolsága az adott közegben, így csak a végtelen vastag oldatrétegből származó konstans háttérrel mérjük (I_{sol}), miközben megtörténik a jelzett specieszek adszorpciója. A mért intenzitás értéke megegyezik a kis érdességi tényezőjű munkaelektrod mellett mérhetővel:

$$I_{sol} = \alpha q I_0 \int_0^K c \exp(-\mu_{sol} \rho_{sol} x) dx \quad (12)$$

α : a detektált intenzitás és az abszolút aktivitás közötti arányossági tényező (detektálási hatásfok) [cpm Bq^{-1}]

q : a detektor geometriai felülete [cm^2]

I_0 : a jelzett speciesz fajlagos aktivitása [Bq mol^{-1}]

c : a jelzett speciesz kémiai koncentrációja az oldatban [mol cm^{-3}]

μ_{sol} : a híg vizes oldat tömegabszorpciós együtthatója [$\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$]

ρ_{sol} : a híg vizes oldat sűrűsége [g cm^{-3}]

K : az oldatfázis vastagsága felemelt állapotban (végtelen vastag) [cm]

Mivel $\mu_{sol}\rho_{sol}K \gg 1$ így $1 - \exp[-\mu_{sol}\rho_{sol}K] \approx 1$ egyszerűsítés megtehető, mellyel integrálás után:

$$I_{sol} = \alpha q I_0 \frac{c}{\mu_{sol}\rho_{sol}} \quad (13)$$

Leszorított állapotban a mérhető intenzitásnak három forrása lehetséges, amennyiben megfelelő anyagválasztással a detektor felületén történő adszorpciót, illetve kellően vastag munkaelektrod használatával az oldat tömbfázisából érkező sugárzást elimináljuk.

1. A munkaelektrod és a detektor közötti résben (gap) maradt oldatból származó intenzitás, feltételezve hogy a bétarészecskék visszaszóródnak a diszperz fázisból és elnyelődnek a d vastagságú oldatban. Továbbá a diszperz fázis telítési visszaszórási tényezője megegyezik a tömb fáziséval azonos anyagminőség esetén az alábbi összefüggéssel írható le:

$$I_{gap} = \alpha q I_0 c \int_0^d \exp(-\mu_{sol}\rho_{sol}x) dx + \alpha q I_0 c \int_0^d \exp(-\mu_{sol}\rho_{sol}x) dx (f_b - 1) \exp(-\mu_{sol}\rho_{sol}d) \quad (14)$$

d : a munkaelektrod és a detektor közti rés vastagsága leszorított állapotban [cm]

f_b : telítési visszaszórási tényező [-]

Integrálás és összevonás után:

$$I_{gap} = \alpha q I_0 \frac{c}{\mu_{sol}\rho_{sol}} [1 - \exp(-\mu_{sol}\rho_{sol}d)] [1 + (f_b - 1) \exp(-\mu_{sol}\rho_{sol}d)] \quad (15)$$

2. A diszperz fázisban jelen lévő oldatból eredő intenzitást (I_{disp}) az alábbi egyenlettel írhatjuk le, ha feltételezzük, hogy a diszperz fázis qdx térfogatában ϵqdx térfogatú oldatban $c\epsilon qdx$ mólnyi adszorptívum van. Feltéve, hogy a sugárzás elnyelődik a diszperz fázisban, valamint a résben, illetve visszaszóródik a tömbfázisból.

$$I_{disp} = \alpha q I_0 c \epsilon \int_0^k \exp(-\bar{\mu}\bar{\rho}x) dx \exp(-\mu_{sol}\rho_{sol}d) + \alpha q I_0 c \epsilon \int_0^k \exp(-\bar{\mu}\bar{\rho}x) dx (f_b - 1) \exp(-\bar{\mu}\bar{\rho}k) \exp(-\mu_{sol}\rho_{sol}d) \quad (16)$$

ε : porozitás [-]

$\bar{\rho}$: a strukturált diszperz rendszer átlagos sűrűsége [g cm⁻³]

ρ_m : a diszpergált fém sűrűsége [g cm⁻³]

$$\bar{\rho} = \varepsilon \rho_{sol} + (1 - \varepsilon) \rho_m$$

$\bar{\mu}$: a strukturált diszperz rendszer átlagos tömegabszorpciós együtthatója [cm² g⁻¹]

μ_m : a diszpergált fém tömegabszorpciós együtthatója [cm² g⁻¹]

$$\bar{\mu} = \varepsilon \mu_{sol} + (1 - \varepsilon) \mu_m$$

k : a strukturált diszperz rendszer vastagsága [cm]

Integrálás és összevonás után:

$$I_{disp} = \frac{\alpha q I_0 c \varepsilon \frac{1}{\bar{\mu} \bar{\rho}} [1 - \exp(-\bar{\mu} \bar{\rho} k)]}{* [1 + (f_b - 1) \exp(-\bar{\mu} \bar{\rho} k)] \exp(-\mu_{sol} \rho_{sol} d)} \quad (17)$$

3. Amennyiben elfogadjuk, hogy a specieszek Γ felületi többletkoncentrációjai mennyiségben kötődnek a porózus adszorbens felületén, akkor a vizsgált elemi térfogatban az $(1 - \varepsilon) \rho_m q dx$ mennyiségű, a_s fajlagos felületű porózus réteg $(1 - \varepsilon) a_s \rho_m \Gamma q dx$ adszorptívumot hordoz. A porózus felületen adszorbeált specieszek által kibocsátott sugárzás elnyelődik magában a diszperz fázisban, valamint a részben, illetve visszaszóródik a tömb fázisból, így a detektálható intenzitás (I_{ads}) leírható az alábbi összefüggéssel:

$$I_{ads} = \alpha q I_0 (1 - \varepsilon) a_s \rho_m \Gamma \int_0^k \exp(-\bar{\mu} \bar{\rho} x) dx \exp(-\mu_{sol} \rho_{sol} d) + \alpha q I_0 (1 - \varepsilon) a_s \rho_m \Gamma \int_0^k \exp(-\bar{\mu} \bar{\rho} x) dx (f_b - 1) \exp(-\bar{\mu} \bar{\rho} k) \exp(-\mu_{sol} \rho_{sol} d) \quad (18)$$

a_s : a strukturált diszperz réteg fajlagos felülete [cm² g⁻¹]

Γ : felületi többletkoncentráció [mol cm⁻²]

Integrálás és összevonások után:

$$I_{ads} = \frac{\alpha q I_0 (1 - \varepsilon) a_s \rho_m \Gamma \frac{1}{\bar{\mu} \bar{\rho}} [1 - \exp(-\bar{\mu} \bar{\rho} k)]}{* [1 + (f_b - 1) \exp(-\bar{\mu} \bar{\rho} k)] \exp(-\mu_{sol} \rho_{sol} d)} \quad (19)$$

Ha az oldatréteg (gap) vastagsága a résben elhanyagolható a sugárzás hatótávolságához képest, akkor $\mu_{sol}\rho_{sol}d \ll 1$, így $\exp(-\mu_{sol}\rho_{sol}d) \approx 1 - \mu_{sol}\rho_{sol}d$ kifejezéssel megfelelő pontossággal közelíthető, azaz a fenti összefüggések egyszerűsödnek:

$$I_{gap} = \alpha q I_0 c d [1 + (f_b - 1)(1 - \mu_{sol}\rho_{sol}d)] \quad (20)$$

$$I_{disp} = \alpha q I_0 c \varepsilon \frac{1}{\bar{\mu}\bar{\rho}} [1 - \exp(-\bar{\mu}\bar{\rho}k)] * [1 + (f_b - 1)\exp(-\bar{\mu}\bar{\rho}k)](1 - \mu_{sol}\rho_{sol}d) \quad (21)$$

$$I_{ads} = \alpha q I_0 (1 - \varepsilon) a_s \rho_m \Gamma \frac{1}{\bar{\mu}\bar{\rho}} [1 - \exp(-\bar{\mu}\bar{\rho}k)] * [1 + (f_b - 1)\exp(-\bar{\mu}\bar{\rho}k)](1 - \mu_{sol}\rho_{sol}d) \quad (22)$$

Ha szorpció tapasztalható a diszperz réteg felületén, melynek vastagsága kisebb, mint a sugárzás hatótávolsága adott közegben, akkor leszorított állapotban:

$$I_{down} = \alpha q I_0 \left\{ \begin{aligned} &cd[1 + (f_b - 1)(1 - \mu_{sol}\rho_{sol}d)] + \\ &+ c\varepsilon \frac{1}{\bar{\mu}\bar{\rho}} [1 - \exp(-\bar{\mu}\bar{\rho}k)] * \\ &* [1 + (f_b - 1)\exp(-\bar{\mu}\bar{\rho}k)](1 - \mu_{sol}\rho_{sol}d) + \\ &+ (1 - \varepsilon) a_s \rho_m \Gamma \frac{1}{\bar{\mu}\bar{\rho}} [1 - \exp(-\bar{\mu}\bar{\rho}k)] * \\ &* [1 + (f_b - 1)\exp(-\bar{\mu}\bar{\rho}k)](1 - \mu_{sol}\rho_{sol}d) \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Amennyiben $k \rightarrow 0$, akkor $\varepsilon \rightarrow 0$, $\bar{\mu} \rightarrow \mu$, és $\bar{\rho} \rightarrow \rho$, ekkor a (20), (22) egyenletek megegyeznek az eredeti vékonyrés módszer összefüggéseivel (6), (8).

4.2.2. Az alapösszefüggések optimalálása Pt/³⁶Cl rendszerre

A fent levezetett összefüggések segítségével keressük a diszperz réteg k vastagságának optimális értékét, azaz a maximális jel/zaj arányt. A jel a felületen megkötődött specieszektől származik, mértéke a porózus réteg paramétereitől függ. A háttérzajnak két forrása van. A résben maradt oldatból eredő sugárzás csak a rés vastagságától függ, míg a porózus rétegben lévő oldatból érkező sugárzás mértékét

a diszperz fázis befolyásolja. A porózus réteg esetén fontos a réteg vastagsága, porozitása, homogenitása, valamint szemcsemérete. Továbbá figyelembe kell venni a sugárzás maximális energiáját, ezen keresztül a hatótávolságát. A rétegvastagság optimális értékének meghatározásához vizsgáljuk I_{ads} , I_{disp} és I_{gap} értékét. Az optimális értéket a platinázott platina – ^{36}Cl -tal jelzett kloridionok híg vizes oldatának rendszerére keressük, mivel ez a rendszer jól ismert, részletesen kutatott, így segítségével az alapösszefüggések validálása megvalósítható. A fejezet további részében bemutatásra kerülő valamennyi érték erre a rendszerre vonatkozik, és a 2. táblázatban összefoglalva megtalálható.

μ_{sol}	μ_{Pt}	ρ_{sol}	ρ_{Pt}	ε	$E_{\beta,max}$
28,55 cm ² g ⁻¹	43,63 cm ² g ⁻¹	1,00 g cm ⁻³	21,45 g cm ⁻³	0,7	714
$\bar{\mu}$	$\bar{\rho}$	f_b	$R_{v\acute{e}z}$	R_{disp}	
33,07 cm ² g ⁻¹	7,135 g cm ⁻³	1,62	3220 μm	390 μm	

2. táblázat A ^{36}Cl -tal jelzett kloridionok híg vizes oldata és platinázott platina alkotta rendszerre érvényes adatok [16]

Első megközelítésben a detektor és a munkaelektrod között maradt oldatréteg vastagságát $d = 0,003$ centiméterben, azaz 30 mikrométerben maximalizáltuk. Ez az érték kisebb, mint a ^{36}Cl béta sugárzásának vízben becsült hatótávolságának század része. Ekkor a rés végtelen vékonynak tekinthető, benne a sugárzás abszorpciója lineáris kapcsolatban van a megtett úttal. Továbbá feltételeztük, hogy az elektrokémiai úton leválasztott platinaréteg porozitása $\varepsilon = 0,7$ [68].

Ezen peremfeltételek mellett a hasznos jel/háttérzaj arány az alábbi összefüggéssel írható le, figyelembe véve, hogy $\alpha q I_0$, mind a nevezőben, mind a számlálóban megtalálható, így egyszerűsíthetünk vele:

$$\frac{I_{ads}}{I_{disp}+I_{gap}} = \frac{a_s \rho_m \Gamma}{c} * \frac{\varphi}{\psi+\omega} \quad (24)$$

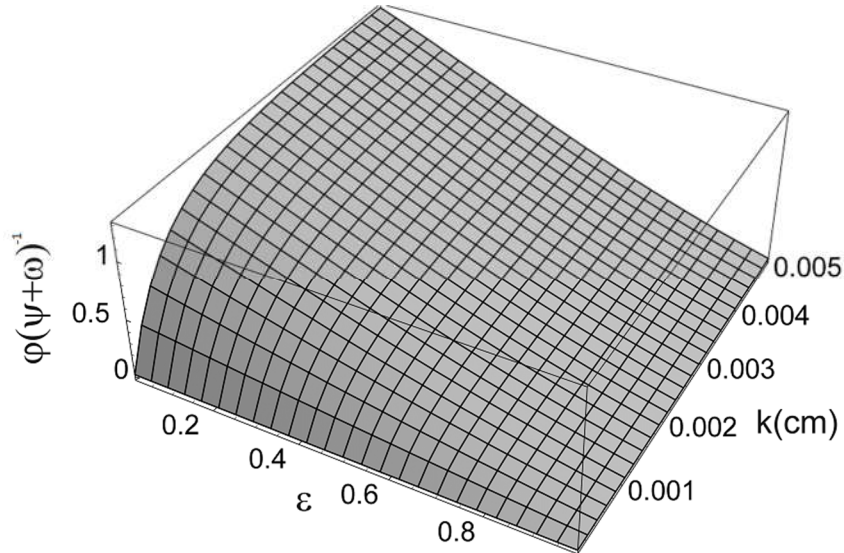
$$\omega = d[1 + (f_b - 1)(1 - \mu_{sol} \rho_{sol} d)] \quad (25)$$

$$\psi = \varepsilon \frac{1}{\bar{\mu} \bar{\rho}} [1 - \exp(-\bar{\mu} \bar{\rho} k)] [1 + (f_b - 1) \exp(-\bar{\mu} \bar{\rho} k)] (1 - \mu_{sol} \rho_{sol} d) \quad (26)$$

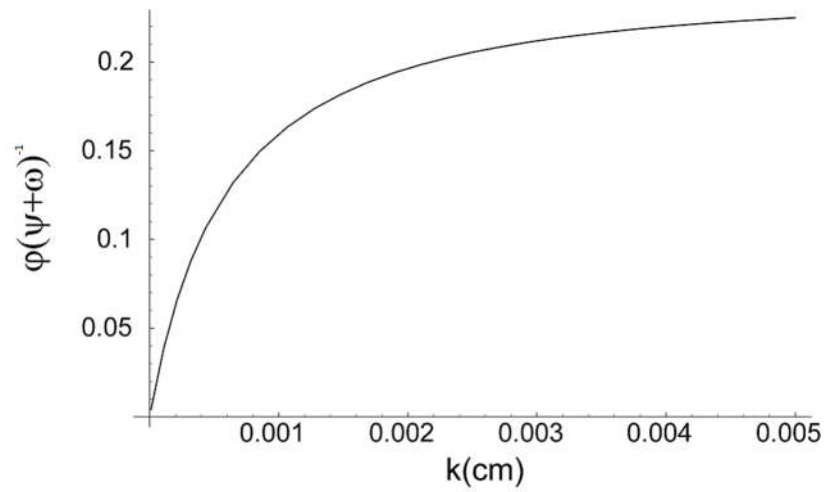
$$\varphi = (1 - \varepsilon) \frac{1}{\bar{\mu} \bar{\rho}} [1 - \exp(-\bar{\mu} \bar{\rho} k)] [1 + (f_b - 1) \exp(-\bar{\mu} \bar{\rho} k)] (1 - \mu_{sol} \rho_{sol} d) \quad (27)$$

φ , ψ , ω függvények a mérés során állandóak, az anyagi minőségtől, a porózus réteg paramétereitől és a rés vastagságától függenek, mértékegységük centiméter, így hányadosuk mértékegység nélküli mennyiség. A (24) egyenletből belátható, hogy a keresett maximum azon ε és k változóknál található, ahol a $\varphi / (\psi + \omega)$ függvénynek maximuma van adott egyensúlyi Γ érték mellett. A továbbiakban vizsgáljuk a $\varphi / (\psi + \omega)$ hányadost valamint φ -t, ε és k változóknál, valamint $\varepsilon = 0,7$ esetében k változónál (10-13. ábra).

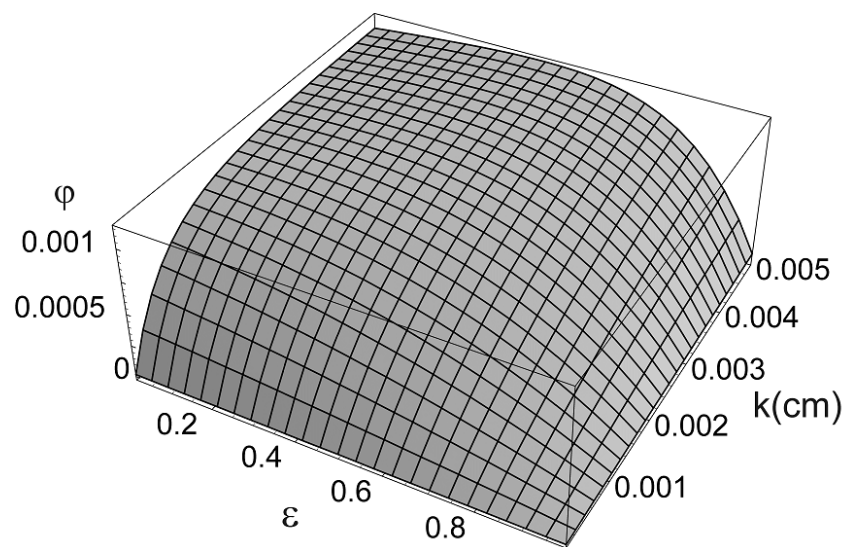
Figyelembe véve, hogy a hasznos jel/háttérzaj hányados maximuma azon ε és k értékeknél található, ahol a $\varphi / (\psi + \omega)$ hányadosnak maximuma van, vizsgáljuk a 13. ábrán látható φ vs. k függvény lineáris, és nem lineáris részét.



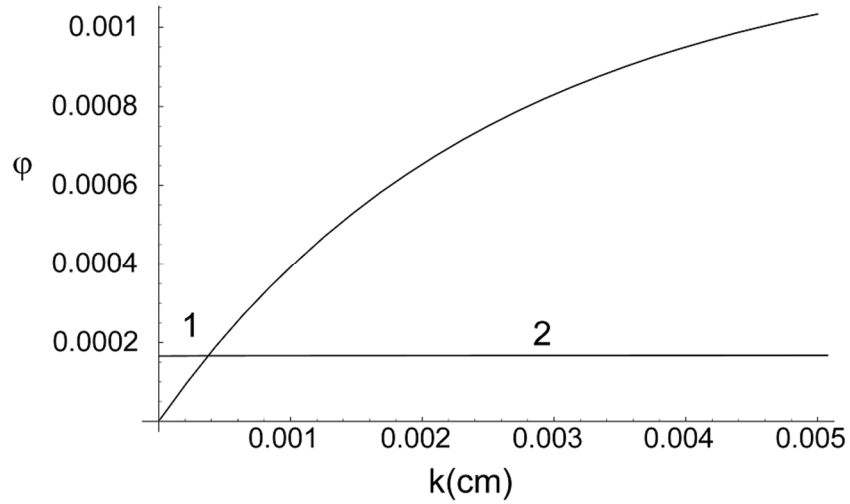
10. ábra $\varphi/(\psi+\omega)$ hányados a porozitás (ε) és a rétegvastagság (k) függvényében



11. ábra $\phi/(\psi+\omega)$ hányados a rétegvastagság (k) függvényében ($\varepsilon = 0,7$)



12. ábra ϕ értéke a porozitás (ε) és a rétegvastagság (k) függvényében



13. ábra φ értéke a rétegvastagság (k) függvényében ($\varepsilon = 0,7$)

A 13. ábra első részén a porózus réteg végtelen vékonynak tekinthető, a φ vs. k függvény egyenessel közelíthető, azaz a detektálható intenzitás és a porózus réteg vastagsága között az összefüggés lineárisnak tekinthető. A „végtelen vékony” réteg felső tartománya 4 mikrométer, mely a tapasztalati adatoknak megfelelően megegyezik a sugárzás adott közegbeli hatótávolságának század részével. Ebben a tartományban dolgozva, a $\bar{\mu}\bar{\rho}k \ll 1$ és így az $\exp(-\bar{\mu}\bar{\rho}k) \approx 1 - \bar{\mu}\bar{\rho}k$ helyettesítés megtehető, illetve bevezetve γ érdességi tényezőt, ahol $\gamma = (1 - \varepsilon)\rho_m a_s k$ a (21), (22), (26), (27) egyenletek tovább egyszerűsödnek:

$$I_{disp} = \alpha q I_0 c \varepsilon k [1 + (f_b - 1)(1 - \bar{\mu}\bar{\rho}k)](1 - \mu_{sol}\rho_{sol}d) \quad (28)$$

$$I_{ads} = \alpha q I_0 \gamma \Gamma [1 + (f_b - 1)(1 - \bar{\mu}\bar{\rho}k)](1 - \mu_{sol}\rho_{sol}d) \quad (29)$$

$$\psi' = \varepsilon k [1 + (f_b - 1)(1 - \bar{\mu}\bar{\rho}k)](1 - \mu_{sol}\rho_{sol}d) \quad (30)$$

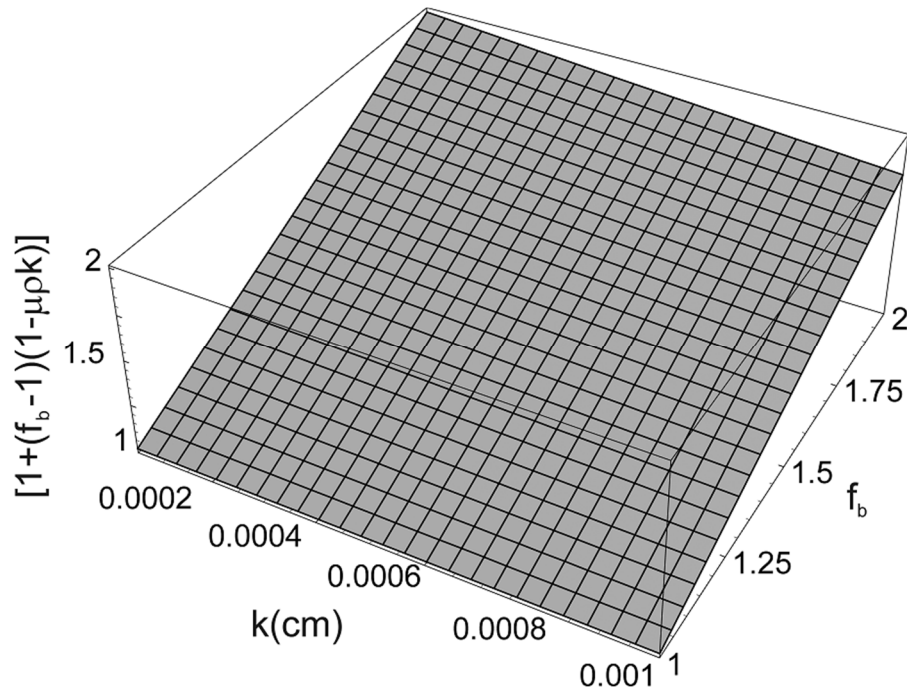
$$\varphi' = [1 + (f_b - 1)(1 - \bar{\mu}\bar{\rho}k)](1 - \mu_{sol}\rho_{sol}d) \quad (31)$$

$$\Gamma = \frac{I_{ads}}{I_{disp} + I_{gap}} \frac{c}{\gamma} \frac{\psi' + \omega}{\varphi'} \quad (32)$$

A fenti (32) egyenlet segítségével a felületi többletkoncentráció már meghatározható, azonban a számtalan paraméter miatt használata nehézkes, hosszadalmas. A paraméterek hatásának tematikus vizsgálatával az egyenlet tovább egyszerűsíthető. Átírva az alábbi formába a (32) egyenletet:

$$\Gamma = \frac{I_{ads}}{I_{disp}+I_{gap}} \frac{c}{\gamma} \left(\varepsilon k + \frac{d[1+(f_b-1)(1-\mu_{sol}\rho_{sol}d)]}{[1+(f_b-1)(1-\bar{\mu}\bar{\rho}k)](1-\mu_{sol}\rho_{sol}d)} \right) \quad (33)$$

Látható, hogy az egyenlet első két tagja megegyezik a (9) egyenlettel, ha figyelembe vesszük, hogy kis érdességi tényezőjű felületek vizsgálata esetén a háttér a résből származó intenzitással egyezik meg, míg porózus felületeknél a pórusokban maradt oldatból eredő sugárzást is figyelembe kell vennünk. A két összefüggés (9), (33) közötti különbséget megérthetjük, ha megvizsgáljuk a (33) egyenlet harmadik tagjában található $[1 + (f_b - 1)(1 - \bar{\mu}\bar{\rho}k)]$ összefüggést a porózus réteg vastagsága és a telítési visszaszórási tényező függvényében a 14. ábrán.



14. ábra $[1 + (f_b - 1)(1 - \bar{\mu}\bar{\rho}k)]$ értéke a rétegvastagság (k) és a telítési visszaszórási tényező (f_b) függvényében

Könnyen belátható, hogy a telítési visszaszórási tényező teljes tartományában, azaz egy és kettő között, a vizsgált összefüggés lényegében megegyezik f_b értékével. Az $[1 + (f_b - 1)(1 - \bar{\mu}\bar{\rho}k)]$ kifejezés függése a rétegvastagságtól a végtelen vékony tartományban kevesebb, mint 5%. Ezen megfontolásokat, valamint Kolics megállapításait [44] figyelembe véve a (33) egyenletet tovább egyszerűsíthetjük:

$$\Gamma = \frac{I_{ads}}{I_{disp} + I_{gap}} \frac{c}{\gamma} (\varepsilon k + d) \quad (34)$$

Ezzel az összefüggéssel a mért adatokból a felületi többletkoncentráció meghatározható a rés és a pórus térfogat vastagságának ismeretében.

$(\varepsilon k + d)$ meghatározásához írjuk fel (13) valamint (20) és (28) hányadosát:

$$\frac{I_{gap} + I_{disp}}{I_{sol}} = \frac{\mu_{sol}\rho_{sol}[d\{1 + (f_b - 1)(1 - \mu_{sol}\rho_{sol}d)\} + \varepsilon k[1 + (f_b - 1)(1 - \bar{\mu}\bar{\rho}k)](1 - \mu_{sol}\rho_{sol}d)]}{\varepsilon k[1 + (f_b - 1)(1 - \bar{\mu}\bar{\rho}k)](1 - \mu_{sol}\rho_{sol}d)} \quad (35)$$

Figyelembe véve, hogy a végtelen vékony réteg esetén a rés vastagsága 30 mikrométernél, míg a porózus réteg vastagsága 4 mikrométernél kisebb, a korábban tett egyszerűsítések alapján kiszámolható, hogy ha a zárójeles kifejezést: $[d\{1 + (f_b - 1)(1 - \mu_{sol}\rho_{sol}d)\} + \varepsilon k[1 + (f_b - 1)(1 - \bar{\mu}\bar{\rho}k)](1 - \mu_{sol}\rho_{sol}d)]$ kicseréljük $f_b(\varepsilon k + d)$ -re kevesebb, mint 10% hibát ejtünk. Azon mérési sorozatoknál, ahol k és d értéke kisebb, mint e felső határ, a hiba tovább csökken. Ezen megállapításokkal az $(\varepsilon k + d)$ értéke a mért és ismert adatokból az alábbi összefüggéssel jó közelítéssel, egyszerűen számolható:

$$(\varepsilon k + d) = \frac{I_{gap} + I_{disp}}{I_{sol} f_b \mu_{sol} \rho_{sol}} \quad (36)$$

4.2.3. Az összefüggések validálása porózus platina rétegekkel borított platina felületek – ^{36}Cl -tal jelzett kloridionok rendszerén

A levezetett összefüggések validálását a porózus platina rétegekkel borított platina felületek – ^{36}Cl -tal jelzett kloridionok híg vizes oldatára Berkesi Kata kolléganőm végezte el, részletes leírása az ő disszertációjának részét képezi [69].

4.3.Kloridionok adszorpciójának vizsgálata oxidrétegekkel borított acélfelületeken

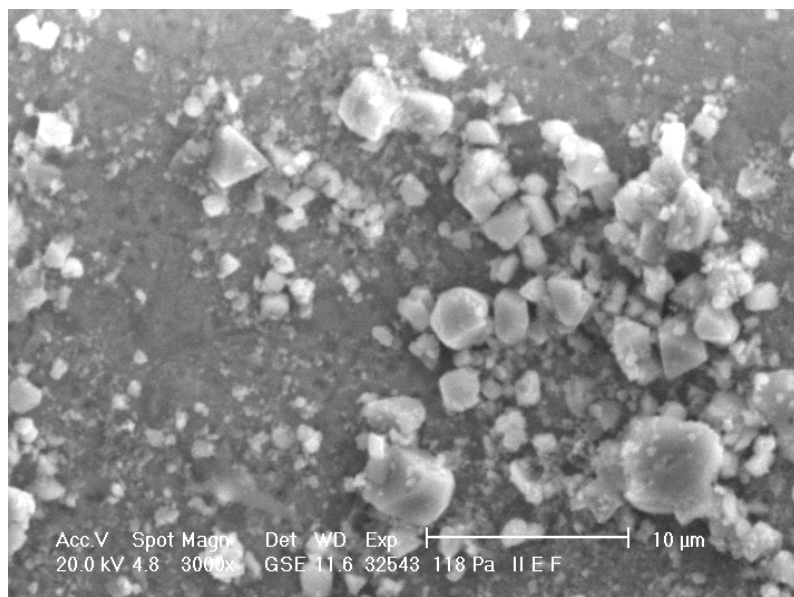
Disszertációm témája és fő célkitűzése az eredeti vékonyrés módszer továbbfejlesztése mellett az újonnan kidolgozott mérési módszerek alkalmazása ipari jelentőségű folyamatok tanulmányozására. A következő fejezetben szeretném bemutatni az oxidrétegekkel borított acélfelületeken történő ^{36}Cl -tal jelzett kloridionok megkötődésének vizsgálatát. A vizsgálatokhoz szükséges acélfelületeket Budapesten a Magyar Tudományos Akadémia Energiatudományi Kutatóközpontjában állítottam elő, a felületanalitikai méréseket a Pannon Egyetem Mérnöki Kar Anyagmérnöki Intézetében végezték el, míg a nyomjelzéses vizsgálatokra a Pannon Egyetem Radiokémiai és Radioökológiai Intézetében került sor.

4.3.1. Oxidrétegekkel borított acélfelületek előállítása

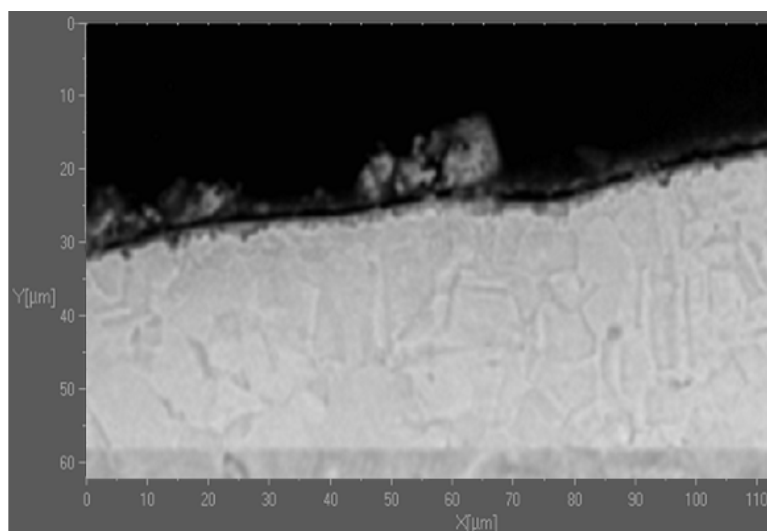
Az orosz VVER-440 típusú atomerőművekben a primerkör felületének nagy hányadát, a reaktor tartály belső plattírozását, valamint a gőzfejlesztő csöveket is 08H18N10T típusú ausztenites korrózióálló acélból készítik, mely összetételét tekintve megfelel az AISI 321-es típusnak. A 18% krómot, valamint 10% nikkelt tartalmazó rozsdamentes acél ötvözet különlegessége, hogy a maximum 0,08%-ban jelenlevő szénnek az ötszörösét tartalmazza titánból (1. táblázat). Az anyagválasztás oka a jó ellenálló képesség még magas hőmérsékleten is az általános korrózióval szemben, azonban agresszív ionok jelenlétében, mint például Cl^- ez a típusú acél érzékeny a lokális korróziós károsodásokra.

A szakirodalmi adatok alapján, ahogy az a 3.7.1 pontban is említésre kerül, atomerőművekben normál üzemmenet mellett az ausztenites acélfelületeken egy kettős szerkezetű védő oxidréteg alakul ki. A tanszéken számos témában vizsgálták már a Paksi Atomerőműből származó gőzfejlesztő csövek felületén a korróziós és felületi tulajdonságokat, így első körben e mintafelületek alkalmazhatóságát vizsgáltam a nyomjelzéses módszerekhez. Egy, a Paksi Atomerőmű negyedik blokkjából származó, nem dekontaminált gőzfejlesztő cső SEM felvétele látható a 15-16. ábrán. Megállapítható, hogy a minta felületén az oxidréteg nem összefüggő,

a kristályok méreteloszlása a 0,5 – 5 mikrométer tartományban változik, a valódi felületnövekmény nem jelentős, így az ilyen felületi morfológiával rendelkező minták nem felelnek meg a nyomjelzés kívánalmainak. Továbbá a gőzfejlesztő csövek eredetüknél fogva hengeres kialakításúak, így a mérésnek megfelelő, kellően sík minták kialakításakor a felületi oxidréteg nagymértékű károsodást szenvedhet.



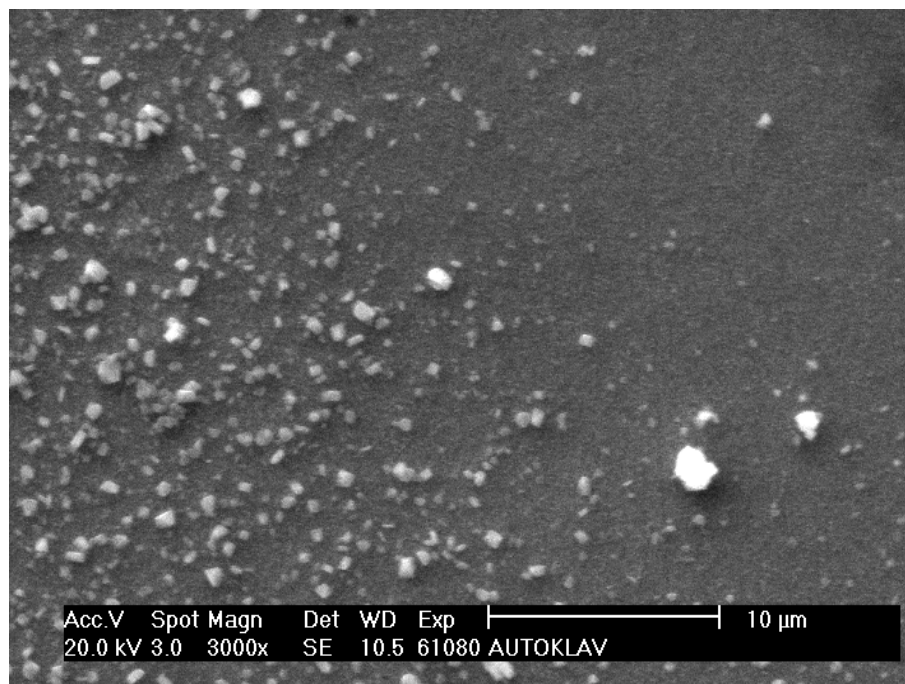
15. ábra a Paksi atomerőmű 4-es blokk 2-es gőzfejlesztőjéből származó hűtőadó acélcső minta felületi SEM felvétele (X = 3000) [70]



16. ábra a Paksi atomerőmű 4-es blokk 2-es gőzfejlesztőjéből származó hűtőadó acélcső minta keresztmetszeti SEM felvétele (X = 3000) [70]

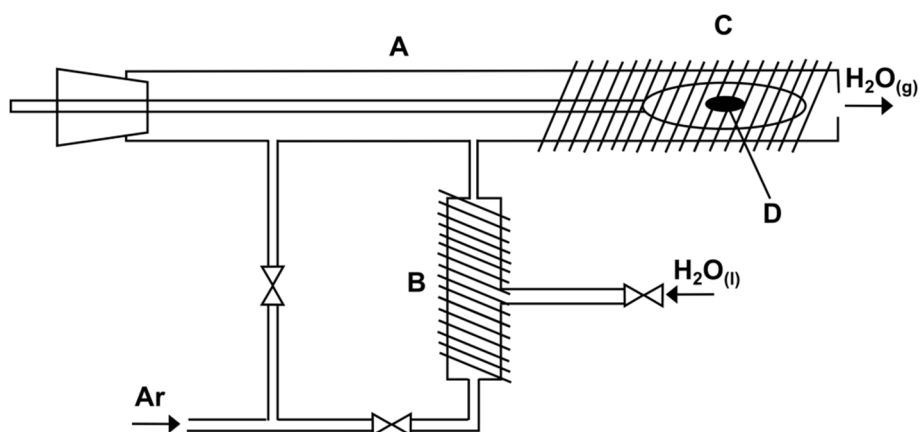
A fenti megfontolások miatt a minták előállítását laboratóriumban végeztem. A felhasznált acélt 10 milliméter átmérőjű rúd formájában a Paksi Atomerőmű bocsátotta a rendelkezésünkre, az atomerőműben is használt összetétellel megegyező anyagból. A rudakat szikraforgácsolással 4 milliméter vastag korongokra szeleteltem, majd az így kapott minták felületét több lépésben, egyre finomabb csiszolópapírral (P120 - P1200), majd egyre kisebb szemcseméretű (6 – 0,25 mikrométer) gyémánt pasztával políroztam optikai minőségűre [71]. Az így nyert megfelelően sík, homogén felületű mintákat használtam valamennyi további esetben az oxidrétegek kialakításánál, miután más felületkezelési eljárásokat is kipróbálva ez bizonyult a legmegfelelőbbnek.

Számtalan hivatkozás található a szakirodalomban különböző mérésekhez, oxiddal borított acélfelületek előállítására autoklávban 300°C körüli hőmérsékleten oxigénmentes vízben [63]. Így első lépésként én is ezzel az eljárással próbálkoztam. A fent leírt módon előállított acél korongokat helyeztem egy autoklávba, oxigénmentes vízbe, 300°C hőmérsékletre, 1080 órára. Az így nyert mintáról készült SEM felvétel látható a 17. ábrán. A Paksi mintával nagyon hasonló morfológiával rendelkező felületi oxidréteg látható a képen. Az oxid kristályok elszórtan találhatóak, jelentős a méreteloszlásuk, nem alkotnak összefüggő réteget, azaz a valódi felület növekmény nem elegendő a kis fajlagos aktivitású ^{36}Cl izotópokkal nyomjelzett specieszek felületi adszorpciójának vizsgálatához. Azonban megjegyzendő, hogy nagyobb fajlagos aktivitású izotópokkal, például ^{35}S -tel történő nyomjelzéshez az ilyen módon előállított minták tökéletesek, hiszen morfológiájuk analóg az ipari mintákkal.



17. ábra Az autoklávban készült oxiddal borított acél minta felületi SEM felvétele
($X = 3000$; $T = 300^{\circ}\text{C}$, $t = 1080\text{h}$)

A következő lépésben a fenti módon polírozott mintákat egy kvarckemencébe helyeztem, melynek sematikus képe a 18. ábrán látható.



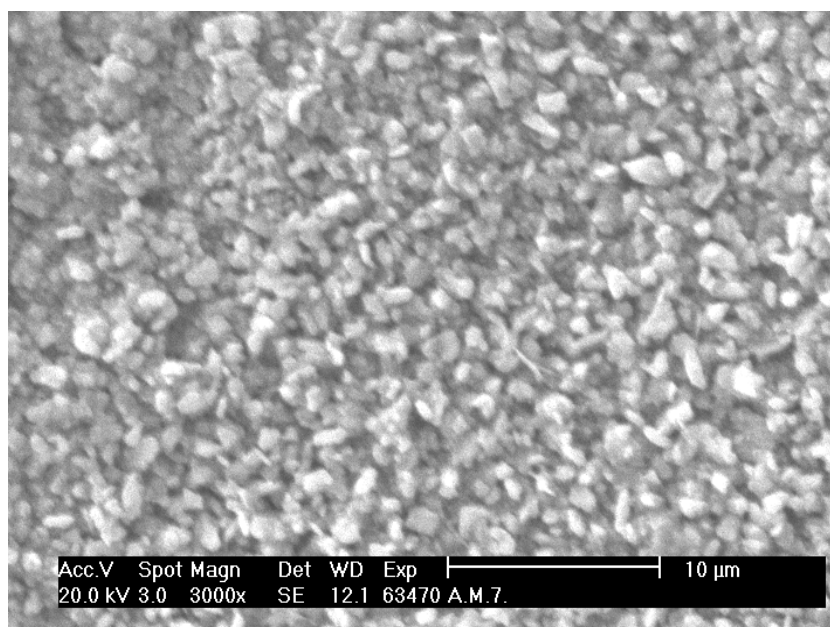
18. ábra Az oxidrétegek kialakításához használt berendezés A: kvarckemence,
B: segédkemence elektromos fűtéssel, C: a kvarckemence elektromos fűtése,
D: mintatartó

A készülék központi eleme maga a kvarckemence, mely elektromos fűtéssel van ellátva, ennek a közepén helyezkedik el az acélkorong a mintatartóban. A kemence első részén a mérés során folyamatosan argon gázt vezettem be, mely az állandó, megfelelő áramlás mellett a rendszer oxigénmentesítését is szolgálta a készülék központi részében. A segédkemencét az ábrán B betűvel jelöltem, mely szintén elektromos fűtéssel van ellátva. Feladata a perisztaltikus pumpával pontos mennyiségben adagolt víz elpárologtatása volt, így csak gőz juthatott a mintára. Az egyenletes és folyamatos áramlást ezen a részen is argongáz biztosította. A mérések során számos időtartam és hőmérséklet, valamint argon : vízgőz aránnyal állítottam elő oxidrétegekkel borított felületeket. Argon nélkül, illetve ha a Millipore víz nem lett átbuborékoltatással oxigén mentesítve, a mintákon több esetben is vöröses-barnás elszíneződés volt tapasztalható, a kialakult oxid réteg feltehetőleg nem tiszta magnetit fázis. A minta tartóban ugyan elfér egyszerre több acélkorong is, azonban ilyenkor a mintafelületek nem lettek homogének, az áramlási iránnyal nem teljesen párhuzamosan behelyezett felület miatt, így minden esetben egyszerre csak egy mintán alakítottam ki oxid réteget. Rövidebb oxidációs idő mellett a mintafelületét nem borította mindenhol egyenletesen oxid réteg, míg hosszabb behatás eredményeként a lehűtött minta felületéről az oxid réteg foltokban lepattogzott feltehetőleg a vastagabb réteg, illetve a két fázis eltérő hőtágulási együtthatójának következtében. A hőfokot is változtattam a kísérletek során, azonban alacsonyabb hőmérsékleten nem sikerült kialakítani a megfelelő oxid rétegeket. Így, a felületanalitikai vizsgálatok után az alábbi optimális paraméterekkel történő előállítás került kiválasztásra, melyekkel a továbbiakban több mintát is előállítottam.

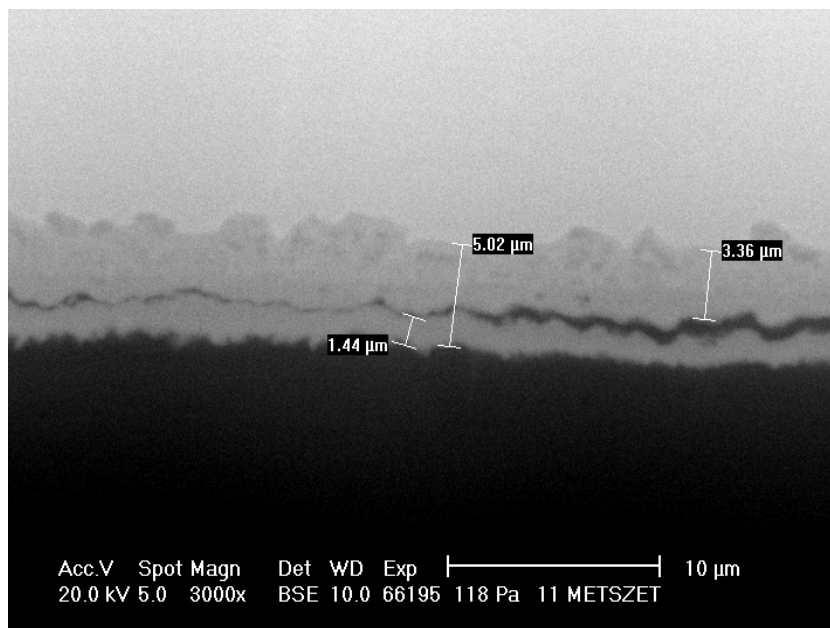
A felületi oxidréteg kialakításához első lépésben az összeszerelt készüléken és a nagy tisztaságú, Millipore vízen is argont buborékolattam át egy órán keresztül a tökéletes oxigén mentesítésért. Ezután a készülék központi részét még gőz betáplálás nélkül 900 °C-ra hevítettem a mintával. Egy óra elteltével a hőmérsékletet lecsökkentettem 600°C-ra, majd elindítottam a segédkemence felfűtése után a gőz betáplálást és állandó, 1:5 argon-vízgőz áramban tartottam a mintát további négy órán keresztül. Ezután a víz betáplálást és a fűtést is

kikapcsoltam, és a mintát folyamatos argon áramban hűtöttem le szobahőmérsékletre.

Az elkészült mintákról frontális és keresztmetszeti csiszolati SEM felvételeket készítettem, valamint EDX analízissel vizsgáltam a felületi oxidréteg összetételét. Az egyik mintáról készült SEM felvételek láthatók a 19-20. ábrákon. A képek alapján elmondható, hogy az eljárás továbbfejlesztése és a paraméterek optimalálása után homogén eloszlású, kristályos oxidréteget sikerült kialakítani a megfelelően előkészített acélfelületeken. Az oxidréteg szemcséi nem nagyobbak 2 mikrométernél, a teljes felületet befedik, így elérhető a megfelelően nagy valódi felület, mely elengedhetetlen a radioizotópos nyomjelzéses vizsgálatokhoz, kis fajlagos aktivitású specieszek esetén. A mintafelületek polírozásának eredményeként biztosítható, hogy a mérés során a rés vastagsága a lehetőségekhez mérten minimális legyen, azaz a vizsgált felület, ahogy a méréseknél is látszik a tovább fejlesztett módszer „végtelen vékony” tartományába essen. A keresztmetszeti csiszolat SEM felvételén (20. ábra) jól látható, hogy a 4 óra alatt kialakult kettős oxidréteg vastagsága körülbelül 5 mikrométer.



19. ábra Laboratóriumban előállított oxidréteggel borított ausztenites acélfelület felületi SEM felvétele (X = 3000)



20. ábra Laboratóriumban előállított oxidréteggel borított ausztenites acélfelület keresztmetszeti SEM felvétele (X = 3000)

Az EDX pontanalízis során a gerjesztő elektronnyaláb egy körülbelül 1,5 mikrométer sugarú gömbtérfogatot gerjeszt, azaz a felső oxidréteg vizsgálata során az alsó oxidréteg összetétele meghamisítaná a mérést, így a felső oxidrétegre vonatkozó adatok nem a csiszolaton, hanem a felületi SEM felvételen készültek. A tömbfémre és az alsó oxidrétegre vonatkozó összetételek a keresztmetszeti csiszolaton kerültek analízisre. Mivel a keresztmetszeti csiszolati mintakészítéshez epoxigyantát használtam, így a szén és oxigén tartalom eredmények nem relevánsak, ezért a fő ötvöző anyagok mennyiségét gyűjtöttem ki az elemzésből, és ezeket normáltam, hogy összetételük összehasonlítható legyen. Az eredményeket a 3. táblázat tartalmazza, melyből látható, hogy az alsó oxidrétegben a tömbfémhez képest a króm és a nikkel kis mértékben feldúsul, míg a felső oxidrétegben az ötvözők aránya a vashoz képest alacsonyabb, mint a tömbi fázisban. Látható, hogy az elméleti részben leírtaktól eltérően a felső oxidrétegben nem tapasztalható nikkel feldúsulás. Ennek oka, hogy a mintakészítés során a minta nem érintkezik oldat fázissal, így onnan a nikkel kirakódás nem várható.

	felső oxidréteg	alsó oxidréteg	tömbfém
Cr	11,6	19,1	18,0
Fe	83,9	68,9	70,4
Ni	4,5	12,0	11,6

3. táblázat a duplex oxidréteg és a tömbfém tömegszázalékos összetétele EDX analízis alapján

Mérés során fontos a mintafelület állandósága, ezért a nyomjelzéses módszerrel azonos oldatban, de nem jelzett izotóppal modelleztem a kísérleti körülményeket. 50 milliliter, bórsavat ($c = 15 \text{ g dm}^{-3}$) és sósavat ($c = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) tartalmazó oldatba helyeztem a mintákat és a mérés során is alkalmazott potenciálokat állítottam be. $E = -235 \text{ mV}$ -tól $+465 \text{ mV}$ -ig (vs. SCE) 100 mV-os lépésekkel haladtam, és minden egyes potenciál értéknél mintát vettem az oldatból 30 perc várakozás után, majd a kivett mintával megegyező mennyiségű ($V = 0,5 \text{ cm}^3$) alapoldattal pótoltam a hiányzó részt. Az így vett mintákat az alapoldattal együtt ICP-OES módszerrel elemeztem oldott vastartalomra. A mérési eredmények alapján elmondható, hogy a felületi oxidréteg szignifikáns oldódása nem tapasztalható a fenti körülmények között a mérési időtartam alatt.

4.3.2. ^{36}Cl -tal nyomjelzett kloridionok adszorpciójának vizsgálata oxidréteggel borított ausztenites acélfelületeken.

Az előző pontban leírt módszerrel előállított minták közül kettőn vizsgáltam a ^{36}Cl -tal nyomjelzett kloridionok megkötődését radioizotópos nyomjelzéses módszerrel. A két mintán mért intenzitás értékek ugyan kis mértékben különböztek, azonban a görbék lefutásai hasonló trendet mutattak.

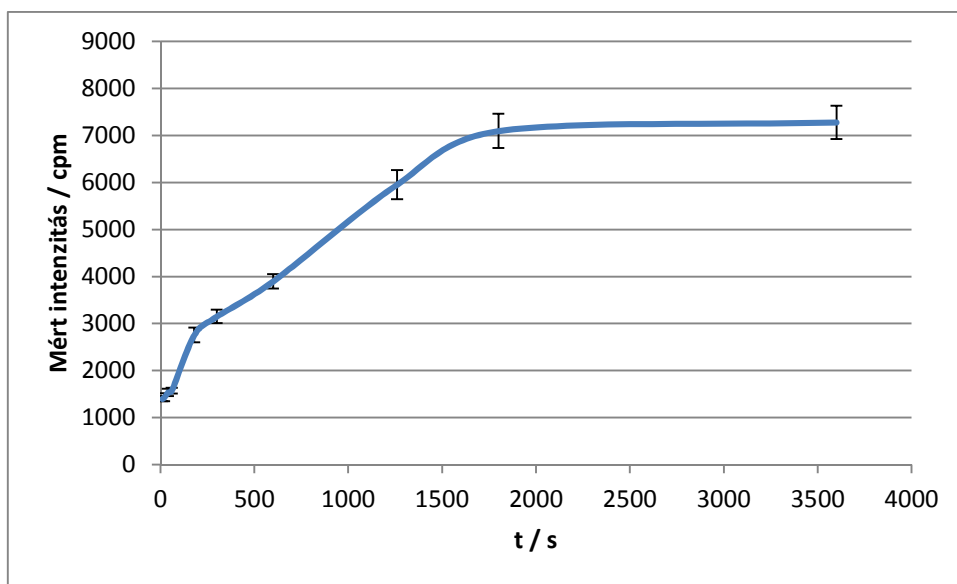
A mérések során a mintát felemelt pozícióban tartottam az előre meghatározott időtartamig, hogy megtörténjen az adszorpció, majd leszorítottam a detektor felületére és mértem a megkötődött specieszekből származó sugárzást. Leszorított állapotban feltételezem, hogy a rés és a tömbi oldat fázis között nincs keveredés, azaz a szorpciós folyamatok ilyen módon befagyaszthatók.

A különböző potenciálokon végzett mérések között a potenciált egy lépésben növeltem, köztük nem végeztem ciklizációt a felületek megújításához, ahogy azt jól definiált nemesfém elektródok esetén szokás. Ennek oka, hogy az oxiddal borított acélfelületekről - ahogy a fejezet végén a mobilitás vizsgálatból is látható, - a potenciál nagymértékű csökkentésével a megkötődött kloridionokat nem lehet deszorbeáltatni teljes mértékben. Azaz a felület megújítása nem érhető el. Minden potenciál értéken az adott időtartamok letelte után háromszor egy percre mértem a szcintillációs detektorral, majd a mérési eredményeket átlagoltam, és az így kapott átlagokat fogadtam el mérési eredményként. Amennyiben valamelyik mérési eredmény eltérést mutatott, abban az esetben azt a mérést ismételtam.

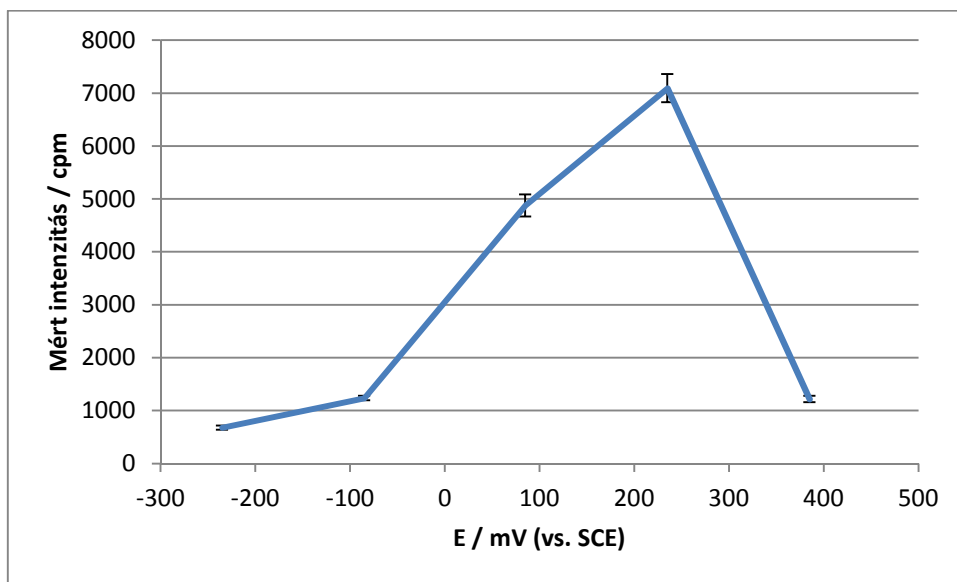
Mindkét felületen elvégeztem az adszorpció vizsgálatát $E = -235, -85, 85, 235$ és 385 mV (vs. SCE) potenciálon. Valamennyi potenciál értéknél mértem a specieszek adszorpciójának időfüggését is $10, 20, 40, 60, 180, 300, 600, 1200, 1800$ és 3600 másodperc után. Ezen kívül a számolásokhoz meghatároztam a háttér, a rés ($I_{gap} + I_{disp}$) és az oldatháttér (I_{sol}) értékét is.

A 21. ábrán látható a jelzett kloridionok adszorpciójának időfüggése $E = 235$ mV (vs. SCE) potenciálértéken. A mérések alapján elmondható, hogy a vizsgált oxidréteggel borított acélfelületen minden potenciál értéken a szorpciós egyensúly eléréséhez 1800 másodperc elegendő.

A 22. ábrán látható a jelzett kloridionok adszorpciójának potenciál függése. A mérések alapján elmondható, hogy a kloridionok adszorpciójának maximuma $E = 235$ mV (vs. SCE) mérési pontnál található, ennél nagyobb potenciál értéken a jelzett specieszek a felületről részben deszorbeálódnak.

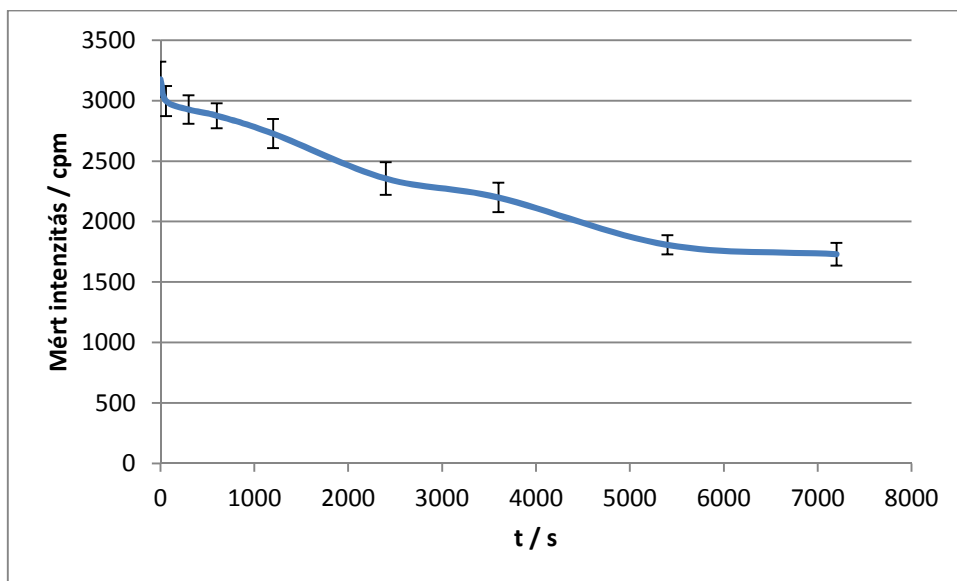


21. ábra A ^{36}Cl -tal jelzett kloridionok adszorpciójának időfüggése az oxidréteggel borított acélfelületen ($E = 235 \text{ mV vs. SCE}$)



22. ábra A ^{36}Cl -tal jelzett kloridionok adszorpciójának potenciálfüggése az oxidréteggel borított acélfelületen

A mérések végén a potenciált $E = 85$ mV-ról (vs. SCE) az adszorpciós egyensúly elérése után $E = -235$ mV-ra (vs. SCE) állítva vizsgáltam a kloridionok mobilizálhatóságát. Az eredmények alapján (23. ábra) elmondható, hogy a kloridionok megkötődése a felületen reverzibilis, és részben újra mobilizálhatóak a rendszer paramétereinek megváltoztatásával.



23. ábra A ^{36}Cl -tal jelzett kloridionok adszorpciójának mobilitás vizsgálata az oxidréteggel borított acélfelületen

μ_{sol}	$\mu_{acél}$	ρ_{sol}	ρ_{Pt}	ε	$E_{\beta, max}$
$28,55 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$	$30,98 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$	$1,00 \text{ g cm}^{-3}$	8 g cm^{-3}	0,7	714 keV
$\bar{\mu}$	$\bar{\rho}$	f_b	$R_{víz}$	R_{disp}	
$29,23 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$	$3,1 \text{ g cm}^{-3}$	1,48	3220 μm	1000 μm	

4. táblázat A ^{36}Cl -tal jelzett kloridionok híg vizes oldata és az oxidréteggel borított acél alkotta rendszerre érvényes adatok [16]

Az ausztenites acél – oxid - ^{36}Cl -tal jelzett kloridionok híg vizes rendszerére érvényes adatokat a 4. táblázat tartalmazza. Ezen paraméterek és a mért adatok alapján meghatározható a kloridionok felületi többletkoncentrációja a (34), (36) egyenletek segítségével. Mért adatok: $I_{sol} = 6479 \pm 357$ cpm; $I_{gap} + I_{disp} = 502 \pm 87$ cpm; $I_{ads,max} = 7095 \pm 268$ cpm. A rendszerre érvényes számolt paraméterek: $f_b = 1,48$, $\mu_o = 28,55 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$, $\rho_o = 1 \text{ g cm}^{-3}$, $c = 2 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$.

A (34) egyenletben egyetlen ismeretlen marad, mely a vizsgált felület érdességi tényezője (γ). A SEM felvételek alapján a minta valódi felülete nem határozható meg, így γ értéke sem számolható, azonban az adszorpciót viszonyíthatjuk $\gamma = 1$ esetére, azaz a geometriai felületre. A mért maximális felületi borítottság esetére:

$$(\varepsilon k + d) = 0,00206 \text{ cm} \quad (37)$$

$$\Gamma_{max} = 4,7 * 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2} \quad (38)$$

4.4. Radioizotópos nyomjelzéses módszer fejlesztése alfa-sugárzó izotópok felületi jelenségeinek vizsgálatára

Habár Aniansson eredeti kutatásában [7] a lehetségesen vizsgálható izotópok körébe sorolta az alfa-sugárzó izotópokat is, azok vizsgálatára használható in-situ nyomjelzéses módszert nem fejlesztettek ki. Az alfa-sugárzást kibocsátó izotópok száma jelentős a nagy rendszámú anyagok között, és az atomenergetikai iparban nagy mennyiségben fordulnak elő. Normál üzemi körülmények között a környezetüktől hermetikusan elzárva találhatók a fűtőanyag pálcákban, azonban inhermetikusság esetén a primer körbe, illetve komolyabb nukleáris balesetek esetén a környezetbe is kikerülhetnek, ezért fontos ismerni a különböző szilárd felületeken lejátszódó adszorpciós-deszorpciós folyamataikat a dekontaminációs technológiák fejlesztéséhez.

4.4.1. Megfelelő cella kialakítás kidolgozása alfa-sugárzókkal történő nyomjelzéses módszerhez

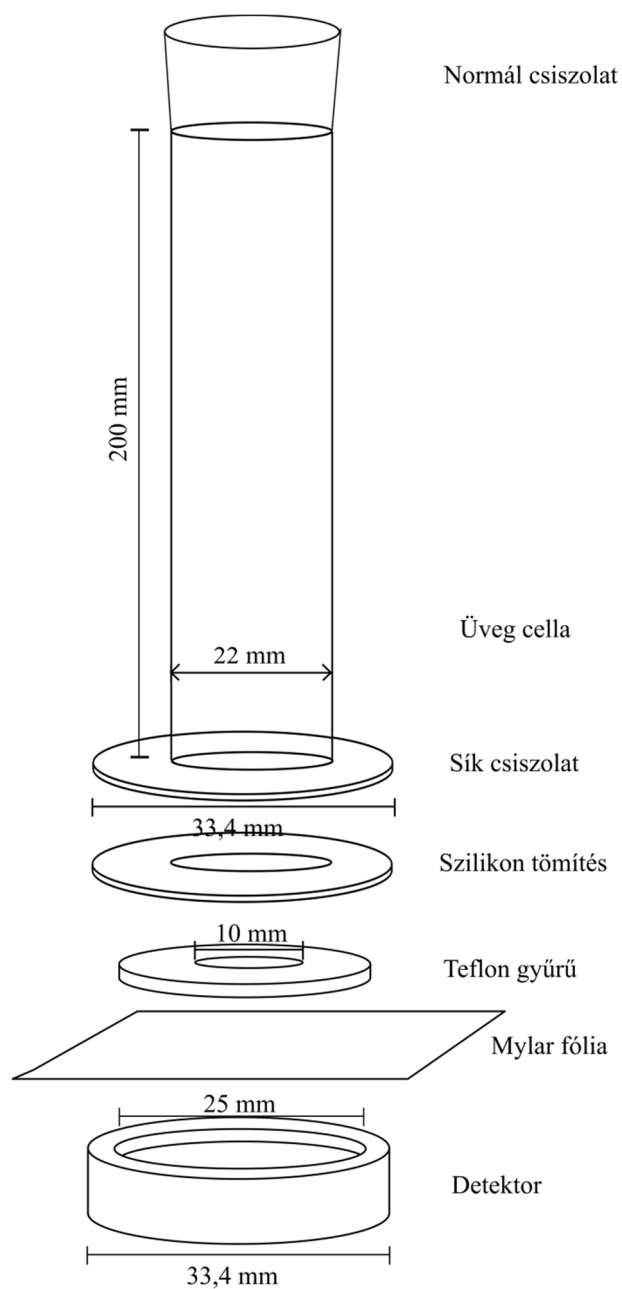
Az alfa-sugárzás mérésére használt detektorok széles köre elérhető napjainkban [72]. A teljesség igénye nélkül: gáz ionizációs detektorok, folyadék szcintillációs technikák (LSC), szilárd szcintillátor anyagok, illetve a Passzívált Ionimplantált Planár Szilícium (PIPS) és egyéb félvezető detektorok. Ezek közül a technikák közül egyedül az LSC módszerrel lehetséges a vizsgálat folyadék fázisban, a többi módszer főként vákuumban történő mérésre szolgál. A vákuum kamrák használata nem meglepő, ha belegondolunk, hogy az alfa-sugárzás hatótávolsága még levegőben sem több mint néhány centiméter, folyadékokban és szilárd anyagokban mindössze néhányszor tíz mikrométer nagyságrendű. Ez a limitáló tényező azonban nagymértékben elősegíti olyan cella kialakítást, melyben Aniansson vékonyréteg elve érvényesül, hiszen a folyadékokban szinte bármilyen cellakialakítás mellett a háttérzaj mértéke alfasugárzó izotópokat használva minimális. Így csak azt kell biztosítanunk, hogy a megkötődött specieszekből származó sugárzás detektálásra kerüljön. Figyelembe véve, hogy a vékonyrés módszer esetén optikai minőségben polírozott, kis érdességi tényezőjű mintafelületeket, valamint detektort használva leszorított állapotban a két felület között maradt rés távolsága csekély, mindössze 1-2 mikrométer, így ez az

elrendezés megfelelőnek tűnik alfa sugárzókkal történő nyomjelzés esetén a szilárd-folyadék határfelületen lejátszódó jelenségek vizsgálatára. Az egyes detektor típusok jellemzőit vizsgálva első körben két típusra szűkítettem a használható rendszerek körét: a szcintillációs kristályra, valamint a PIPS detektorra.

A szcintillációs kristályok közül a CsI(Tl)-ot választottam. Ez a detektor fényre és folyadékra érzékeny, azonban megfelelő kialakítás mellett a vékonyrés módszer jelenleg is használt cellájában további átalakítások nélkül alkalmazható. A mérések alapján azonban a mérő rendszer energia szelektivitása nagymértékben elmaradt a másik kialakított mérési elrendezéshez képest, továbbá a kristály hosszabb távon már a levegő nedvességétől is degradálódásnak indult, így használatát a továbbiakban elvetettem.

A PIPS detektorok közül egy Canberra típusút választottam, és ezt használtam a mérések során végig. A detektort egy Tennelec TC 256 típusú alfa spektrométerhez csatlakoztattam, melyet megbontva az elektromos csatlakozásokat a modulon kívülre vezettem, így csatlakoztattam a detektort a jelfeldolgozó egységhez (25. ábra). A PIPS detektor gyártói leírások alapján folyadékra és részben fényre is érzékeny, viszonylag szűk hőmérséklet tartományban alkalmazható, viszont a passzív felületnek köszönhetően mechanikai ellenállása megfelelő és esetleges elszennyezés esetén dekontaminálható.

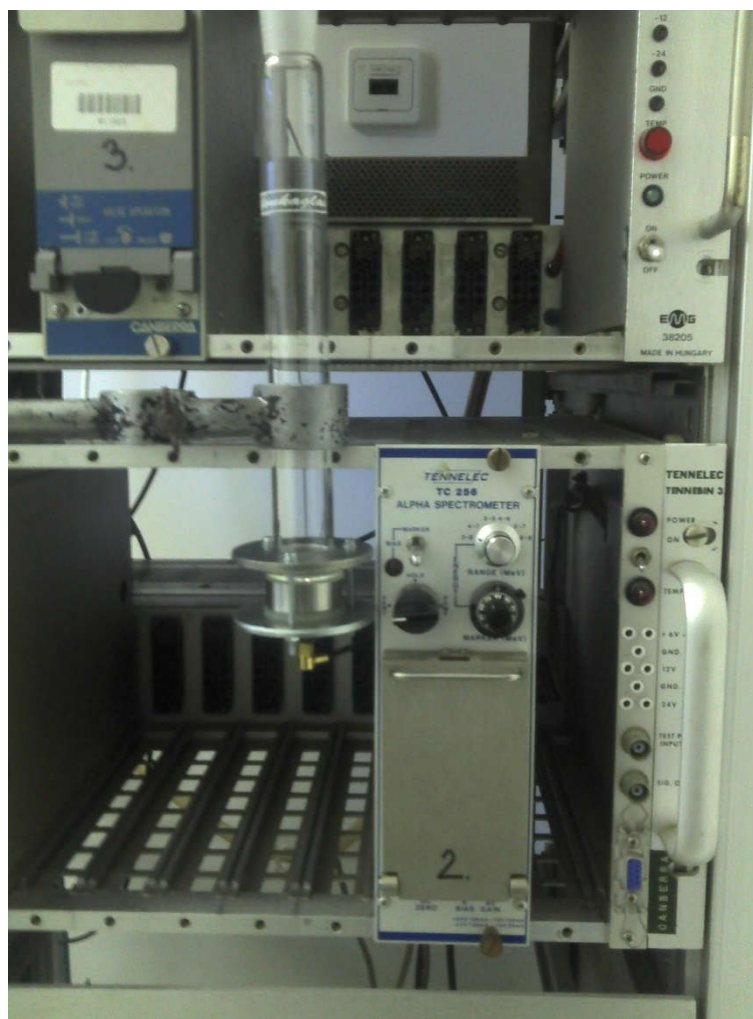
A mérésekhez szükséges volt egy új cellakialakítás megtervezése, mely megfelel a nyomjelzéses mérések kritériumainak. Az elő kísérletekhez egy egyszerűsített cellát terveztem, és gyártattam le a Csonka és Fiai Kft.-vel. A cella vázlatos rajza látható a 24. ábrán.



24. ábra A PIPS detektoros alfa-mérésekhez tervezett üvegcella vázlatos rajza

A cella aljába került elhelyezésre a 33,4 mm külső átmérővel, valamint 25 milliméter átmérőjű hasznos felülettel rendelkező PIPS detektor, a cella többi részének méretezése ehhez történt. A detektort minden méréshez - megakadályozandó a szennyezését jelzett specieszekkel, valamint érintkezését folyadékkal – egy 2 mikrométer vastag Mylar fóliával borítottam. Erre került egy teflon gyűrű, melynek belső átmérője 10 milliméter, külső átmérője pedig 25 milliméter, így a detektor felület mérés során nem használt részét teljes mértékben

lefed, azaz minimálisra csökkenti a háttér zaj mértékét. A teflon gyűrű fölé egy szilikon gumi került, mely megfelelő tömítést biztosít az üvegcella sík csiszolata és a detektor között, valamint leszorítja a teflon gyűrűt is a detektor felülethez, így alátoldat nem kerülhetett. A teljes szerkezetet egy speciálisan kialakított acél tartóval szorítottam össze. Az összeszerelt és csatlakoztatott mérőberendezés látható a 25. ábrán.



25. ábra Az összeszerelt cella az elektronikai jelfeldolgozó egységgel

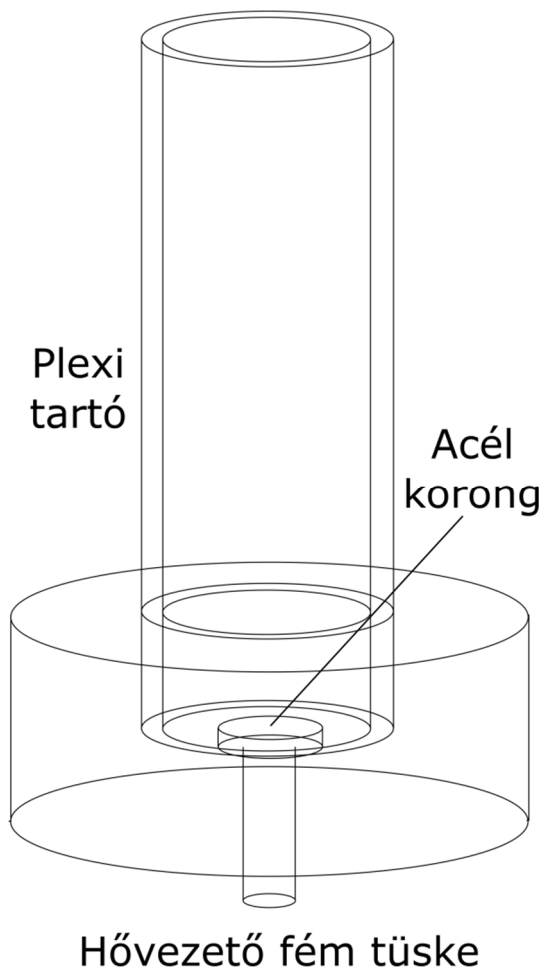
4.4.2. Kalibráló forrás készítése a kialakított módszer validálásához

A módszer validálásához egy tiszta alfa-sugárzó izotópra van szükség, mely kellően nagy fajlagos aktivitással (rövid felezési idővel) rendelkezik, és nagy tisztaságban hozzáférhető. A fenti paraméterek függvényében a választás a ^{210}Po izotópra esett. A ^{210}Po a ^{238}U bomlási sorában található, a ^{210}Bi -ből keletkezik béta-bomlással. Tiszta alfa-sugárzó, felezési ideje 138 nap, bomlásával ^{206}Pb keletkezik, mely stabil izotóp, így nem zavarja a mérést. Kellően idős urán kőzetből nagy mennyiségben kinyerhető több lépéses savas feltárással. A ^{210}Po méréséhez számos feltárási módszert dolgoztak ki [73], ezek közül választottam a Pannon Egyetem Radiokémiai és Radioökológiai Intézetében már régebb óta használt többlépéses savas feltárási eljárás [74] alap lépéseit többféle sav illetve savkeverék módszeres végig próbálásával.

A módszer során első lépésként az uránérc mintát porítottam megfelelő szemcseméretűre, hogy ezzel is elősegítsem a minél gyorsabb és teljesebb oldódási folyamatot. A megfelelő feltárási kiválasztásához a porított uránérc mintából 0,5 grammokat mértem 100 milliliteres Erlenmeyer-lombikba, majd ehhez adtam a különböző savak, savkeverékek 30 milliliternyi mennyiségét. Az oldatokat bepároltam 2-3 milliliterre 150°C -on, majd ismételtam a lépéseket még kétszer. Ezután, amennyiben nitrát ionokat is tartalmazott a feltáráshoz használt oldat, - mely zavarja a polónium ionok spontán depozícióját – ismételtam a fenti lépéseket 30 milliliter tömény sósavval. Utolsó bepárlási sorozatként valamennyi esetben 30 milliliter Millipore vizet használtam a sósav koncentráció csökkentésére. Az így nyert oldatokat egy 100 milliliteres mérőlombikba mostam, melyet jelre töltöttem.

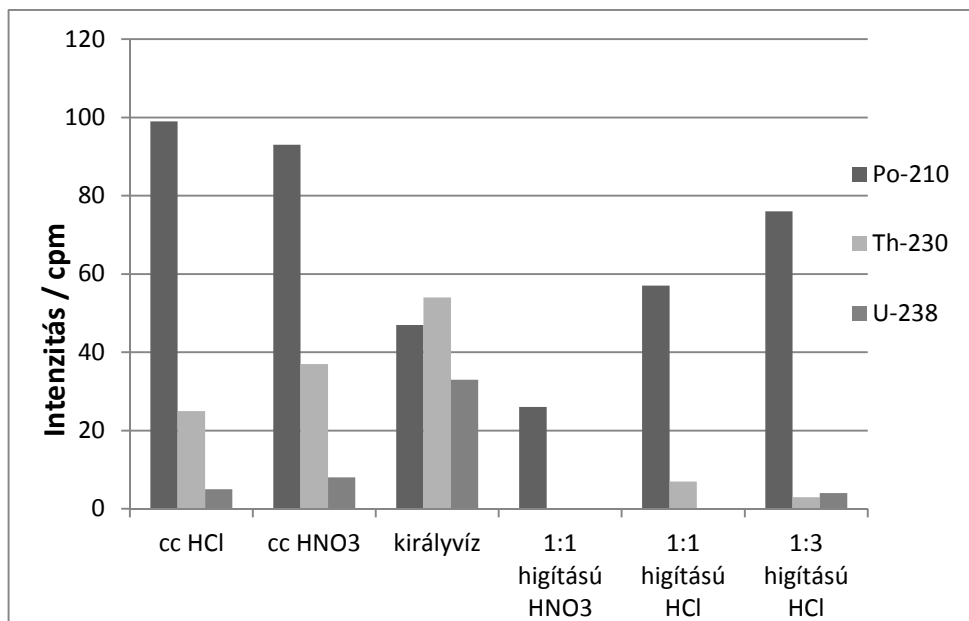
Az alfa-sugárzás önabszorpciója miatt fontos a megfelelő mintafelületek kialakítása, ehhez polónium esetében a spontán depozíciós eljárás használt széleskörűen [73, 74], mely során a Po(IV) ionok híg savas oldatból magas nikkel tartalmú acélfelületekre spontán leválnak. A 26. ábrán látható mintatartóba helyeztem a magas nikkel tartalmú saválló acélkorongot, melyet a védőfólia eltávolítása után a felületen maradt zsír és ragasztó nyomok eltávolítása érdekében abszolút alkohollal tisztítottam.

A cella szivárgásmentes összeállítása után a mintatartóba öntöttem 50 ml-t az elkészült törzsoldatokból, majd a Fe(III)ionok redukálására hozzáadtam 0,5g aszkorbinsavat.



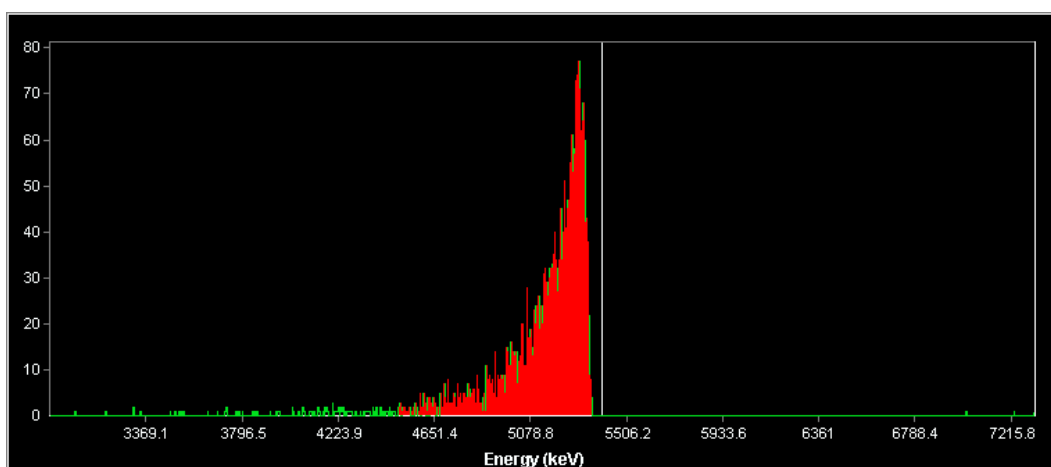
26. ábra A spontán depozíciós készülék vázlatos rajza

A leválasztást 80°C-os vízfürdőben végeztem folyamatos kevertetéssel. Három óra letelte után a termosztátot lekapcsoltam, a cellát szétszedtem és az acél korongot Millipore vízzel öblítettem, majd levegőn hagytam megszáradni. Ezután valamennyi mintát hagyományos alfa-spektrometriás módszerrel PIPS detektorral mértem. A mérési eredmények a 27. ábrán láthatóak. Megállapítható, hogy a legnagyobb tisztaságban 1:1 hígítású salétromsavval tárható fel a polónium, azonban sokkal nagyobb mennyiségű ^{210}Po nyerhető ki 1:3 hígítású sósavval még mindig csekély mennyiségű zavaró ^{230}Th és ^{238}U mellett, így ezt az eljárást választottam a továbbiakban.



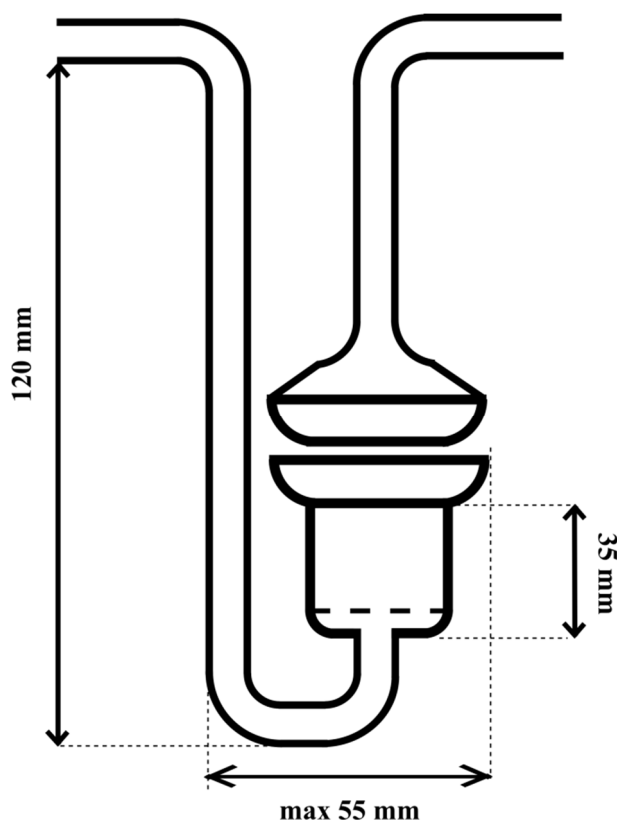
27. ábra A különböző savakkal, savkeverékekkel feltárt minták alfa-spektrometriás mérési eredményei

A nagyobb polónium mennyiség eléréséhez 5 gramm uránércet mértem be, és 1:3 hígítású sósavval a fentiekben leírt módszerrel nyertem ki belőle a polóniumot. Az így nyert alfa-forrás spektruma látható a 28. ábrán. A spektrumon jól látható, hogy a csúcs nem szimmetrikus, eltolódás tapasztalható a kisebb energiák felé, melyet valószínűleg a minta önabszorpciója okoz. Így, habár a minta aktivitása kellően nagy, körülbelül 150 Bq, tisztasága nem megfelelő, további tisztítást igényel.



28. ábra A spontán depozíciós eljárással nyert ^{210}Po minta alfa-spektruma tisztítás előtt

Irodalmi hivatkozások és saját tapasztalatok alapján is a mintakészítés során fontos, hogy elkerüljük a szárazra párolást, hiszen magasabb hőmérsékleteken a polónium a felületekről eldiffundál [73]. Ezt a tapasztalati tényt használják ki számos esetben, amennyiben a cél polóniummal szennyezett felületek dekontaminálása, például bizmut-ólom hűtésű reaktorok szerkezeti anyagainak esetében [75]. A kifűtéses vizsgálatokhoz szintén a Csonka és Fiai Kft. közreműködésével terveztem és gyártattam le egy speciális üvegcellát mely a 29. ábrán látható.



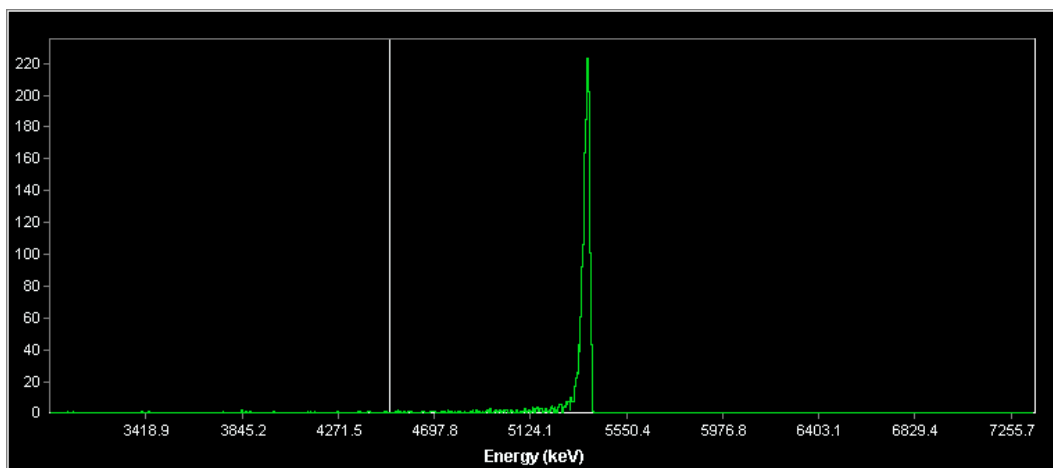
29. ábra A kifűtéses vizsgálatokhoz használt üvegcella vázlatos rajza

A cella középső része egy gömb csiszolattal zárható, ide kerül a kifűtésre szánt acélkorong, felületén a spontán depozíciós módszerrel leválasztott polóniummal. A cellát ezután a 30. ábrán látható fűtő berendezésbe helyeztem, rajta folyamatos argonáramlást biztosítva. A kivezetésére egy gázmosó palackban 1:3 hígítású sósavat töltöttem, míg ez után egy kriogén csapdát szereltem az esetlegesen elpárolgó polónium által okozott kontamináció megakadályozására.



30. ábra A kifűtéshez használt berendezés

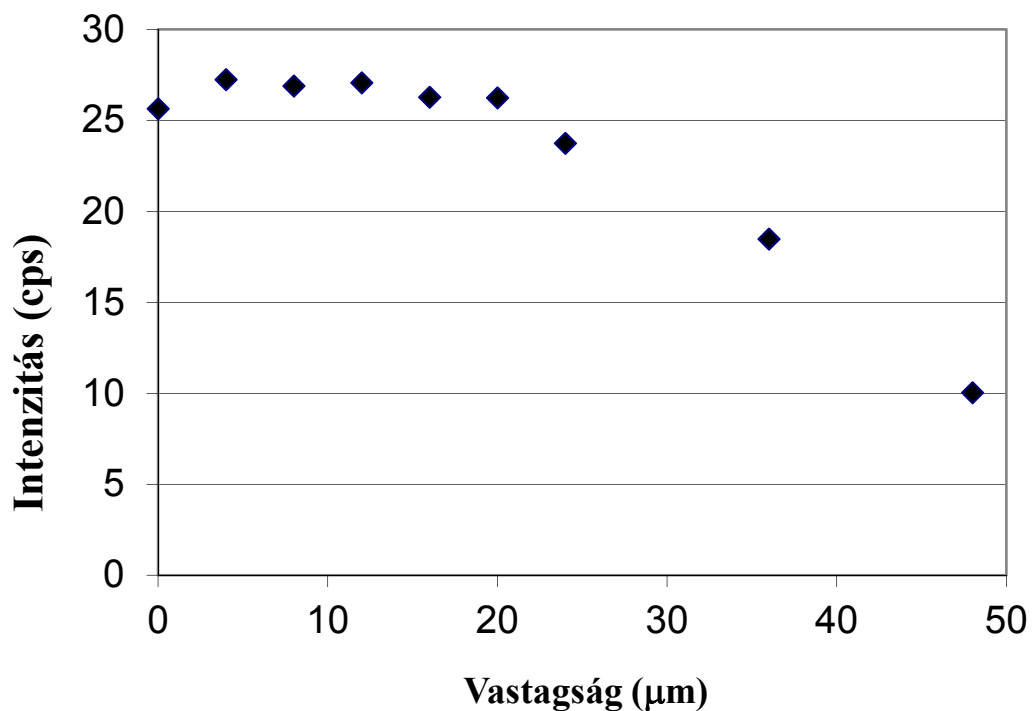
A mintákat 200, 300 és 400°C-on hőkezelttem, valamennyi esetben a kívánt hőmérséklet elérésétől számított hatvan percig. Irodalmi adatok alapján ezen a hőmérsékleten a polónium elpárolgásával még nem kell számolni [75], azonban más szennyezők a felületről eltávolíthatók. Minden hőmérsékleten történő hőkezelés után a rendszert még összeszerelt állapotban hagytam szobahőmérsékletűre hűlni, majd szétszerelés után hagyományos PIPS detektoros alfa spektrometriával követtem nyomon a változásokat. A polónium aktivitása a kísérletek során nagymértékben nem változott egyik hőmérsékleten sem, azonban 400°C-on a spektrum alak jelentős változását tapasztaltam, a mérés során túszerű csúcsalakot regisztráltam, ez látható a 31. ábrán.



31. ábra A spontán depozíciós eljárással nyert ^{210}Po minta alfa-spektruma hevítéssel történő tisztítás után

4.4.3. Alfasugárzó izotópokkal történő nyomjelzéses vizsgálatokhoz kialakított cella validálása

Az előkísérletekhez a fenti eljárással készült polónium forrást használtam. A PIPS detektort beszereltem a Tennelec típusú alfa kamrába, majd a megfelelő mintatartóba helyeztem a forrást és a háttér felvétele után mértem a spektrumot. Ezek után a minta és a detektor közé 2 mikrométer vastag Mylar fóliákat rétegeztem, melyek sűrűsége és átlagos atomtömege hasonló a vízhez, így a sugárzások híg vizes oldatokban történő elnyelődését jól modellezi [16]. A különböző rétegvastagságban elhelyezett fóliákkal is felvettem a forrás spektrumát, illetve mértem az összbeütés számot, így határozva meg a sugárzás hatótávolságát. A mérési eredmények a 32. ábrán láthatóak.



32. ábra A detektor és a forrás közé különböző vastagságban elhelyezett Mylar fóliák abszorpciójának hatása

A mérések alapján megállapítható, hogy 24 mikrométer vastag Mylar fólia mellett a detektált sugárzás intenzitás 8%-kal, 36 mikrométernél pedig 30%-kal csökken. 50 mikrométer vastagság felett a forrásból érkező sugárzás teljes mértékben elnyelődik a Mylar fóliában, azaz:

1. A minta felemelt állapotában detektálható I_{sol} -hoz tartozó intenzitás érték egy hozzávetőlegesen 50 mikrométer vastag oldatból származik.
2. Optikai minőségben polírozott mintafelületek esetén számba véve, hogy ekkor irodalmi hivatkozások és saját korábbi mérések alapján a rés vastagsága kisebb, mint 2 mikrométer, valamint a PIPS detektor védelmére egy 2 mikrométer vastagságú Mylar fóliát használva, a felületen megkötődött specieszekből származó, és a detektor irányába induló sugárzások detektálásra kerülnek.
3. Ha sikerül a rés vastagságát 20 mikrométer alatt tartani, a felületen megkötődött specieszekből származó sugárzás megfelelő orientáltságú aránya teljes mértékben detektálásra kerül. Itt jegyezném meg, hogy a

mérések alapján a laboratóriumi körülmények között előállított oxidréteggel borított minták esetén a rés + diszperz fázis vastagsága ebbe a tartományba esik, míg platinázott platina felületek esetén, ennél kisebb érték, azaz a módszerrel még porózus felületi réteggel rendelkező minták is vizsgálhatók.

4. Amennyiben a rés vastagsága nagyobb, mint 50 mikrométer a felületi adszorpciós-deszorpciós jelenségek nem vizsgálhatók a kifejlesztett nyomjelzéses módszerrel.

A fenti kalibrálás mellett az elméleti részben bemutatott számítások segítségével is meghatároztam az alfasugárzó ^{210}Po hatótávolságát híg vizes oldatokra. A polónium alfaenergiája $E = 5,307 \text{ MeV}$, melyet behelyettesítve az (1) egyenletbe:

$$R_{\text{levegő}} = 0,3 * 5,307^{3/2} = 3,7 \text{ cm} \quad (39)$$

Melyből a sugárzás hatótávolsága híg vizes oldatban, figyelembe véve, hogy $A_{\text{víz}} = 18 \text{ u}$, $\rho_{\text{víz}} = 1 \text{ g cm}^{-3}$, $A_{\text{levegő}} = 14,4 \text{ u}$, $\rho_{\text{levegő}} = 1,2 * 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$, valamint felhasználva (2) egyenletet:

$$R_x = 3,7 \text{ cm} * \frac{1,2 * 10^{-3} \text{ cm}^{-3}}{1 \text{ g cm}^{-3}} \sqrt{\frac{18 \text{ u}}{14,4 \text{ u}}} = 0,005 \text{ cm} \quad (40)$$

Jól látható, hogy mind az elméleti, mind a kísérleti úton meghatározott hatótávolságok jó egyezést mutatnak, azaz a Mylar fólia valóban használható a híg vizes oldatok modellezésére alfasugárzó izotópok esetén.

Végül a fenti minták felületéről a polóniumot 0,1 mólós sósavval leoldottam és bepároltam 1 cm^3 -re, hogy a kialakított cellát oldattal is validálhassam. A bepárolt mintából mértem be $0,5 \text{ cm}^3$ -t az összeszerelt cellába és mértem az oldatból származó jelintenzitást. Ezt követően az oldatot $0,5 \text{ cm}^3$ Millipore vízzel hígítottam és ismételten mértem az oldatból származó intenzitást. A két mérés összehasonlításából megállapítható, hogy amennyiben az oldat aktivitás koncentrációja a felére csökken, a mért intenzitás érték is jó közelítéssel a felére csökken.

5. Összefoglalás

Az elektrokémiai méréssel kombinált in-situ radioizotópos nyomjelzéses úgynevezett vékonyréteg módszert széles körben alkalmazzák a szilárd/folyadék határfelületeken lejátszódó anyag- és töltéstranszport folyamatok vizsgálatára jól definiált, kis érdességi tényezőjű ($\gamma < 2$) kompakt fémfelületeken. Azonban a módszer jelen formájában nem alkalmas nagy érdességi tényezőjű ($\gamma > 10$) kompakt fém felületek, vagy kis fajlagos aktivitású specieszek vizsgálatára. Az eredeti módszer tovább fejlesztésével egyszerre lehet eliminálni mindkét limitáló tényezőt, ha az eredeti összefüggések alapján olyan új egyenleteket dolgozunk ki, melyekkel leírhatók porózus felületi rétegekkel borított kompakt fém elektródokon lejátszódó adszorpciós folyamatok esetén a sugárzási terek. Ezzel a módszerfejlesztéssel vizsgálhatóvá válnak olyan iparilag fontos rendszerek, mint például a platinázott platina, vagy a különböző porózus oxidrétegekkel borított acélok, illetve olyan alacsony fajlagos aktivitású izotópok felületi szorpciós sajátságait is vizsgálhatjuk, mint például a ^{36}Cl -tal jelzett kloridionok, melyekre korábban a mérési módszer nem volt alkalmas.

Továbbá a módszer elrendezését és Aniansson vékonyréteg elvét alapul véve megfelelő detektorválasztással és cella kialakítással olyan mérési módszer fejleszthető ki, mely segítségével a korábban in-situ körülmények között nem vizsgált alfa-sugárzó izotópok szilárd/folyadék határfelületi folyamataira kereshetünk válaszokat.

A disszertáció első részében az eredetileg jól definiált, kis érdességi tényezőjű ($\gamma < 2$) felületekre kidolgozott, úgynevezett vékonyréteg módszer alapösszefüggéseit fejlesztettem tovább porózus felületi réteggel rendelkező, nagy érdességi tényezőjű ($\gamma > 10$) mintákkal történő nyomjelzéses vizsgálatokhoz. A levezetett összefüggéseket optimalám a széles körben kutatott ^{36}Cl -tal nyomjelzett kloridionok híg vizes oldata / platinázott platina rendszerre. A levezetések eredményeként olyan új összefüggéseket kaptam, melyek segítségével más porózus felületi rétegekkel rendelkező mintákon is vizsgálhatóvá váltak a különböző tiszta bétasugárzó izotópokkal nyomjelzett specieszek felületi jelenségei. A

módszerfejlesztés további előnye, hogy a mérések során a felületi többletkoncentráció meghatározásának pontossága egy nagyságrenddel növekszik kis érdességi tényezőjű mintákhoz képest. A levezetett összefüggések validálása során korábban nyomjelzéses módszerekkel nem vizsgálható rendszerek fontos paramétereit sikerült meghatározni.

A második részben leírtam egy oxidnövesztési eljárást ausztenites korrózióálló acélfelületekre, mely módszerrel 4 óra alatt tömör, jól tapadó, összefüggő és strukturált, porózus oxidréteg alakítható ki. Felületanalitikai eljárásokkal vizsgálva a felületeket megállapítottam, hogy a kialakított réteg a mérési körülmények között nem oldódik és felépítésénél fogva alkalmas radioizotópos nyomjelzéses mérésekhez.

Bemutattam a továbbfejlesztett vékonyrész módszer alkalmazhatóságát ipari jelentőségű folyamatra, vizsgáltam a ^{36}Cl -tal jelzett kloridionok híg vizes oldata / oxidrétegekkel borított ausztenites korrózióálló acélok rendszer adszorpciós és deszorpciós tulajdonságait. A mérések alapján megállapítottam, hogy a jelzett kloridionok potenciálfüggő reverzibilis adszorpciója vizsgálható a porózus oxiddal borított acélfelületeken a továbbfejlesztett módszer segítségével.

A disszertáció harmadik részében bemutattam egy eljárást, mellyel uránkőzetből többletcsős savas feltárással, majd hevítéses tisztítással, nagy tisztaságú és nagy aktivitású polónium források készíthetők, mely tulajdonságai alkalmassá teszik radioizotópos nyomjelzéses módszerek validálásához szilárd és oldat formában is.

Bemutattam egy olyan új radioizotópos nyomjelzéses eljárás alapjait, mely alfasugárzó izotópokkal nyomjelzett specieszek szilárd/folyadék határfelületi jelenségeinek vizsgálatára alkalmas. Továbbá igazoltam, hogy a kialakított új mérőberendezés megfelel az Aniansson által leírt vékonyréteg elvnek, benne alacsony oldatháttér mellett vizsgálhatók kis érdességi tényezőjű jól definiált felületek mellett olyan porózus felületi réteggel rendelkező minták is, melyek esetén a rés és a diszperz fázis együttes vastagsága nem nagyobb 20 mikrométernél.

6. Hivatkozások

- [1] J.O.M. Bockris, B.E. Conway, E.B. Yeager, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Plenum Press, 1985.
- [2] J. Lipkowski, P.N. Ross, *Frontiers of Electrochemistry, Structure of Electrified Interfaces*, Wiley, 1993.
- [3] E. Matijevic, *Surface and Colloid Science*, Springer US, 2001.
- [4] J. Sobkowski, Application of radiometric methods to the study of electrosorption and electrode reaction of solid electrodes, *Nukleonika*. 43 (1998) 399–414.
- [5] F. Joliot-Curie, étude électrochimique des radioéléments, *J. Chim. Phys.* 27 (1930) 119.
- [6] G. Aniansson, O. Lamm, A Radioactive Method for Measuring the Adsorption of Dissolved Substances on Liquid Surfaces, *Nature*. 165 (1950) 357–358. doi:10.1038/165357a0.
- [7] G. Aniansson, The Radioactive Measurement of the Adsorption of Dissolved Substances on Liquid Surfaces and an Application to “Impurities” in Dodecyl Sodium Sulfate Solutions., *J. Phys. Chem.* 55 (1951) 1286–1299. doi:10.1021/j150491a002.
- [8] A. Wieckowski, The Direct Radiometric Study of Electrosorption of Tritium Labeled Compounds, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 252. doi:10.1149/1.2134189.
- [9] A. Więckowski, J. Sobkowski, Comparative study of adsorption and oxidation of formic acid and methanol on platinized electrodes in acidic solution, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 63 (1975) 365–377. doi:10.1016/S0022-0728(75)80308-1.

- [10] E.K. Krauskopf, K. Chan, A. Wieckowski, In situ radiochemical characterization of adsorbates at smooth electrode surfaces, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 2327–2332. doi:10.1021/j100293a024.
- [11] J. Sobkowski, Application of radiometric methods to the study of electrosorption and electrode reaction on solid electrodes, *Nukleonika*. 31 (1998) 399–414.
- [12] M.S. McGovern, P. Waszczuk, A. Wieckowski, Stability of carbon monoxide adsorbed on nanoparticle Pt and Pt/Ru electrodes in sulfuric acid media, *Electrochim. Acta*. 51 (2006) 1194–1198. doi:10.1016/j.electacta.2005.06.010.
- [13] G. Horányi, M. Wasberg, Study of the equilibrium underpotential deposition of copper and the accompanying anion adsorption on rhodized electrodes in the course of cyclic voltammetric measurements, *J. Electroanal. Chem.* 413 (1996) 161–164. doi:10.1016/0022-0728(96)04621-9.
- [14] P. Joó, G. Horányi, Radiotracer Study of the Specific Adsorption of Anions on Metal Oxides in Acid Media: An Experimental Approach., *J. Colloid Interface Sci.* 223 (2000) 308–310. doi:10.1006/jcis.1999.6678.
- [15] G. Horanyi, Radiotracer studies of adsorption/sorption phenomena at electrode surfaces., in: A. Wieckowski (Ed.), *Interfacial Electrochem.*, Marcel Dekker Inc., 1999: p. 477.
- [16] G. Hirschberg, Z. Németh, K. Varga, A detailed study of the reliability of some crucial parameters used in the in-situ radiotracer sorption studies, *J. Electroanal. Chem.* 456 (1998) 171–191. doi:10.1016/S0022-0728(98)00207-1.
- [17] A. Wieckowski, A. Kolics, Comments on “On the calculation of surface concentration from the measurement by the radiotracer ‘electrode lowering’ technique” by D. Poskus, *J. Electroanal. Chem.* 464 (1999) 118–122. doi:10.1016/S0022-0728(98)00462-8.

- [18] A. Kolics, A. Wieckowski, Adsorption of Bisulfate and Sulfate Anions on a Pt(111) Electrode, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 2588–2595. doi:10.1021/jp003536f.
- [19] R. Buják, K. Varga, In situ radiotracer and voltammetric study of the formation of surface adlayers in the course of Cr(VI) reduction on polycrystalline and (111) oriented platinum, *Electrochim. Acta.* 52 (2006) 332–341. doi:10.1016/j.electacta.2006.05.012.
- [20] V.S. Bagotzky, Y.B. Vassilyev, J. Weber, J.N. Pirtskhalava, Adsorption of anions on smooth platinum electrodes, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 27 (1970) 31–46. doi:10.1016/S0022-0728(70)80200-5.
- [21] G. Horányi, Investigation of the specific adsorption of HSO_4^- (SO_4^{2-}) and Cl^- ions on Co and Fe by radiotracer technique in the course of corrosion of the metals in perchlorate media, *Corros. Sci.* 46 (2004) 1741–1749. doi:10.1016/j.corsci.2003.11.002.
- [22] H. Angerstein-Kozłowska, B.E. Conway, B. Barnett, J. Mozota, The role of ion adsorption in surface oxide formation and reduction at noble metals: General features of the surface process, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 100 (1979) 417–446. doi:10.1016/S0022-0728(79)80176-X.
- [23] K. Varga, I. Szalóki, L. Gáncs, R. Marczona, Novel application of an in situ radiotracer method for the study of the formation of surface adlayers in the course of Cr(VI) reduction on a gold electrode, *J. Electroanal. Chem.* 524-525 (2002) 168–175. doi:10.1016/S0022-0728(02)00726-X.
- [24] G. Horányi, E.M. Rizmayer, Radiotracer study of the adsorption of Cl^- ions in the course of monolayer oxide film formation at platinized platinum electrodes, *Electrochim. Acta.* 30 (1985) 923–926. doi:10.1016/0013-4686(85)80150-X.

- [25] G. Horányi, J. Solt, F. Nagy, Investigation of adsorption phenomena on platinized platinum electrodes by tracer methods, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 31 (1971) 87–93. doi:10.1016/S0022-0728(71)80045-1.
- [26] G. Horányi, J. Solt, F. Nagy, Investigation of adsorption phenomena on platinized platinum electrodes by tracer methods, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 31 (1971) 95–102. doi:10.1016/S0022-0728(71)80046-3.
- [27] R. Buják, K. Varga, On the applicability of radionuclides emitting low energy X-rays for in situ radiotracer adsorption studies, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 275 (2008) 181–191. doi:10.1007/s10967-007-6957-x.
- [28] L. Gáncs, A.S. Besing, R. Buják, A. Kolics, Z. Németh, A. Wieckowski, Interaction of Chromate with Aluminum in NaCl Solutions, *Electrochem. Solid-State Lett.* 5 (2002) B16. doi:10.1149/1.1455823.
- [29] A. Kolics, K. Varga, Coupled in situ radiochemical and electrochemical study of cobalt accumulation on polycrystalline gold, *Electrochim. Acta.* 40 (1995) 1835–1844. doi:10.1016/0013-4686(95)00131-W.
- [30] M.H. Kurbatov, G.B. Wood, J.D. Kurbatov, Isothermal Adsorption of Cobalt from Dilute Solutions., *J. Phys. Chem.* 55 (1951) 1170–1182. doi:10.1021/j150490a007.
- [31] K. Varga, G. Hirschberg, Z. Németh, G. Myburg, J. Schunk, P. Tilky, Accumulation of radioactive corrosion products on steel surfaces of VVER-type nuclear reactors. II. ^{60}Co , *J. Nucl. Mater.* 298 (2001) 231–238. doi:10.1016/S0022-3115(01)00658-4.
- [32] K. Varga, *Radiotracer Studies of Interfaces*, Elsevier Science, Amsterdam, 2004.

- [33] G. Hirschberg, P. Baradlai, K. Varga, G. Myburg, J. Schunk, P. Tilky, et al., Accumulation of radioactive corrosion products on steel surfaces of VVER type nuclear reactors. I. 110mAg, J. Nucl. Mater. 265 (1999) 273–284. doi:10.1016/S0022-3115(98)00656-4.
- [34] I. Szalóki, K. Varga, R. Van Grieken, Application of energy dispersive X-ray spectrometry for quantitative evaluation of sorption phenomena at solid–liquid interfaces, Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc. 55 (2000) 1031–1038. doi:10.1016/S0584-8547(00)00175-0.
- [35] J.A. Kafalas, H.C. Gatos, Apparatus for the Direct Measurement of Adsorption on Solid Surfaces from Liquids, Rev. Sci. Instrum. 29 (1958) 47. doi:10.1063/1.1716002.
- [36] E.A. BLOMGREN, J.O. BOCKRIS, Simultaneous Measurement of Adsorption and Electrodekinetic Parameters at Metal Surfaces, Nature. 187 (1960) 504–504. doi:10.1038/187504a0.
- [37] H. Wroblowa, M. Green, Adsorption of organic compounds at the metal/solution interface: Thiourea on gold electrodes, Electrochim. Acta. 8 (1963) 679–692. doi:10.1016/0013-4686(63)85013-6.
- [38] A. Kolics, G. Horányi, Potentialities of a version of the radiotracer “foil” (Joliot) method for sorption studies based on the measurements of X-radiation, Appl. Radiat. Isot. 47 (1996) 551–561. doi:10.1016/0969-8043(96)00009-7.
- [39] R. Répánszki, Zs. Kerner, Kinetics of fission products accumulation on structural materials, J. Radioanal. Nucl. Chem. 288 (2011) 729–733. doi:10.1007/s10967-011-1020-3.
- [40] V. Kazarinov, On the reasons for the discrepancies in the data on methanol adsorption on platinum, J. Electroanal. Chem. 65 (1975) 391–400. doi:10.1016/0368-1874(75)85131-8.

- [41] M.E. Gamboa-Aldeco, K. Franaszczuk, A. Wieckowski, *The Handbook of Surface Imaging and Visualization*, Taylor & Francis, 1995.
- [42] K. Varga, G. Hirschberg, P. Baradlai, M. Nagy, Combined Application of Radiochemical and Electrochemical Methods for the Investigation of Solid/Liquid Interfaces, in: E. Matijevic (Ed.), *Surf. Colloid Sci.*, Springer US, Boston, MA, 2001: pp. 341–393. doi:10.1007/978-1-4615-1223-3_3.
- [43] A. Kolics, G. Horányi, Some considerations about the applicability of the in situ radiotracer “foil” method for the study of accumulation processes on compact stainless steel electrodes—II. Measurement of induced X-radiation, *Electrochim. Acta.* 40 (1995) 2465–2475. doi:10.1016/0013-4686(95)00135-2.
- [44] A. Kolics, *Radiotracer Studies of Interfaces*, Elsevier Science, 2004.
- [45] J.O. Bockris, M. Gamboa-Aldeco, M. Szklarczyk, Ionic adsorption at the solid—solution interphase using three in situ methods, *J. Electroanal. Chem.* 339 (1992) 355–400. doi:10.1016/0022-0728(92)80463-E.
- [46] A. Kolics, A.E. Thomas, A. Wieckowski, ³⁶Cl labelling and electrochemical study of chloride adsorption on a gold electrode from perchloric acid media, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 3727. doi:10.1039/ft9969203727.
- [47] X.C. Jiang, Piezoelectric Response to Specific Adsorption of Chloride Ions on Gold Electrode, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 3804. doi:10.1149/1.2086305.
- [48] V. V Gerasimov, A.S. Monahov, V. Gábor, V. Károly, *A nukleáris technika anyagai*, Műszaki K., 1981.
- [49] T.H. Margulova, *Atomerőművek*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1977.

- [50] E. Schuster, K.H. Neeb, W. Ahlfanger, R. Henkelmann, R.T. Jarnstrom, Analyses of primary side oxide layers on steam generator tubes from PWRs and radiochemical issues on the contamination of primary circuits, *J. Nucl. Mater.* 152 (1988) 1–8. doi:10.1016/0022-3115(88)90133-X.
- [51] J. Kysela, M. Zmítko, V.A. Yurmanov, V.F. Tiapkov, Primary coolant chemistry in VVER units, *Nucl. Eng. Des.* 160 (1996) 185–192. doi:10.1016/0029-5493(95)01096-3.
- [52] D.H. Lister, Understanding and mitigating corrosion in nuclear reactor systems, in: *Nucl. Corros. Sci. Eng.*, Elsevier, 2012: pp. 57–74. doi:10.1533/9780857095343.1.57.
- [53] A.N. Szabó, *Korróziós jelenségek komplex értelmezése atomerőművi gőzfejlesztőkben*, Veszprémi Egyetem, 2006.
- [54] T. Salamon, *Korróziós alapismeretek*, Veszprémi Egyetem Kiadó, Veszprém, 2002.
- [55] *Water Chemistry of WWER Nuclear Power Plants*, 2008.
- [56] Z. Homonnay, E. Kuzmann, K. Varga, Z. Németh, A. Szabó, K. Radó, et al., Comprehensive investigation of the corrosion state of the heat exchanger tubes of steam generators. Part II. Chemical composition and structure of tube surfaces, *J. Nucl. Mater.* 348 (2006) 191–204. doi:10.1016/j.jnucmat.2005.09.013.
- [57] J. Dévay, *Fémek korróziója és korrózióvédelme*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1979.
- [58] J.N. Wanklyn, P.J. Jones, The aqueous corrosion of reactor metals, *J. Nucl. Mater.* 6 (1962) 291–329. doi:10.1016/0022-3115(62)90006-5.

- [59] J. Izquierdo, L. Martín-Ruiz, B.M. Fernández-Pérez, R. Rodríguez-Raposo, J.J. Santana, R.M. Souto, Scanning microelectrochemical characterization of the effect of polarization on the localized corrosion of 304 stainless steel in chloride solution, *J. Electroanal. Chem.* 728 (2014) 148–157. doi:10.1016/j.jelechem.2014.06.009.
- [60] G. LÜ, H. CHENG, C. XU, Z. HE, Effect of Strain and Chloride Concentration on Pitting Susceptibility for Type 304 Austenitic Stainless Steel*, *Chinese J. Chem. Eng.* 16 (2008) 314–319. doi:10.1016/S1004-9541(08)60080-4.
- [61] L. Freire, M.J. Carmezim, M.G.S. Ferreira, M.F. Montemor, The electrochemical behaviour of stainless steel AISI 304 in alkaline solutions with different pH in the presence of chlorides, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 5280–5289. doi:10.1016/j.electacta.2011.02.094.
- [62] K. Wu, W.S. Jung, J.W. Byeon, In-situ monitoring of pitting corrosion on vertically positioned 304 stainless steel by analyzing acoustic-emission energy parameter, *Corros. Sci.* (2015). doi:10.1016/j.corsci.2015.12.010.
- [63] D. Féron, E. Herms, B. Tanguy, Behavior of stainless steels in pressurized water reactor primary circuits, *J. Nucl. Mater.* 427 (2012) 364–377. doi:10.1016/j.jnucmat.2012.03.034.
- [64] P. Lorenzetto, M. Hélie, A. Molander, Stress corrosion cracking of AISI 316LN stainless steel in ITER primary water conditions, *J. Nucl. Mater.* 233-237 (1996) 1387–1392. doi:10.1016/S0022-3115(96)00140-7.
- [65] A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, F. Viejo, M. Carboneras, R. Arrabal, Influence of Ti, C and N concentration on the intergranular corrosion behaviour of AISI 316Ti and 321 stainless steels, *Acta Mater.* 55 (2007) 2239–2251. doi:10.1016/j.actamat.2006.11.021.
- [66] K. Varga, *Kémiai dekontamináció hatásainak vizsgálata ausztenites acélfelületek korróziós viselkedésére*, Veszprém, 1998.

- [67] K. Varga, Z. Németh, A. Szabó, K. Radó, D. Oravetz, Z. Homonnay, et al., Comprehensive investigation of the corrosion state of the heat exchanger tubes of steam generators. Part I. General corrosion state and morphology, *J. Nucl. Mater.* 348 (2006) 181–190. doi:10.1016/j.jnucmat.2005.09.012.
- [68] I. Bakos, G. Horányi, Influence of deposition potential on the voltammetric behaviour of potentiostatically formed platinized electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 397 (1995) 105–110. doi:10.1016/0022-0728(95)04123-4.
- [69] K. Berkesi, Radioaktív kontamináció vizsgálata sima és megnövelt felületű nemesfém elektródokon, Pannon Egyetem, 2014.
- [70] B. Baja, K. Varga, N.A. Szabó, Z. Németh, P. Kádár, D. Oravetz, et al., Long-term trends in the corrosion state and surface properties of the stainless steel tubes of steam generators decontaminated chemically in VVER-type nuclear reactors, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2831–2839. doi:10.1016/j.corsci.2009.08.007.
- [71] Buhler Ltd., Buehler Sum-Met - The Science Behind Materials Preparation, Buhler Ltd., 2004.
- [72] D. Bódizs, Atommagsugárzások mérés technikái, Typotex, 2006.
- [73] K.M. Matthews, C.K. Kim, P. Martin, Determination of ^{210}Po in environmental materials: A review of analytical methodology, *Appl. Radiat. Isot.* 65 (2007) 267–279. doi:10.1016/j.apradiso.2006.09.005.
- [74] T. Kovács, J. Somlai, K. Nagy, G. Szeiler, ^{210}Po and ^{210}Pb concentration of cigarettes traded in Hungary and their estimated dose contribution due to smoking, *Radiat. Meas.* 42 (2007) 1737–1741. doi:10.1016/j.radmeas.2007.07.006.
- [75] T. Miura, T. Obara, H. Sekimoto, Removal of polonium from stainless steel surface contaminated by neutron irradiated lead-bismuth eutectic, *Prog. Nucl. Energy.* 47 (2005) 624–631. doi:10.1016/j.pnucene.2005.05.065.

7. A doktori (PhD) értekezés tézisei

A kutatómunka eredményei az alábbi tézispontokban foglalhatók össze:

7.1. Az in-situ vékonyrész módszer alapösszefüggéseinek továbbfejlesztése

Az eredeti vékonyrész eljárás alapösszefüggéseit továbbfejlesztve egy olyan módszert írtam le, mellyel – korábban in-situ radioizotópos nyomjelzéses módszerrel nem vizsgálható rendszerek, – kis fajlagos aktivitású radioizotópokkal jelzett ionok (pl.: ^{36}Cl -tal jelzett kloridionok), valamint porózus, nagy érdességi tényezőjű kompakt fémfelületek (platinázott platina, oxidréteggel borított acél) váltak vizsgálhatóvá.

7.2. ^{36}Cl -tal nyomjelzett kloridionok adszorpciójának vizsgálata oxidrétegekkel borított acélfelületeken

- a) Olyan eljárást fejlesztettem ki, mely segítségével laboratóriumi körülmények között lehet ausztenites korrózióálló acélfelületekre rövid idő alatt, jól tapadó, kis szemcseméret eloszlású, porózus, duplex oxidréteget növesztetni, mely minta alkalmas in-situ radioizotópos nyomjelzéses vizsgálatokhoz. Az optikai és felületanalitikai vizsgálatok alapján a réteg főbb jellemzői megegyeznek a normál, atomerőműi körülmények között évek alatt kialakuló oxidrétegekkel.
- b) A továbbfejlesztett módszerrel vizsgáltam a laboratóriumi körülmények között előállított, porózus oxidréteggel borított ausztenites acélfelületeken a ^{36}Cl -tal jelzett kloridionok adszorpciójának idő-, és potenciál függését bórsavas modelloldatban. A mért értékekből meghatároztam a felületi többletkoncentráció maximális értékét a geometriai felületre vonatkozóan.

7.3. Nyomjelzéses módszer kidolgozása alfasugárzó izotópokkal történő vizsgálatokhoz

- a) Kidolgoztam egy olyan új radioizotópos nyomjelzéses eljárás alapjait, mely segítségével vizsgálhatóak a szilárd/folyadék határfelületen az alfasugárzó izotópok szorpciós folyamatai. A mérések alapján elmondható, hogy PIPS detektorok segítségével az Aniansson által leírt vékonyréteg elvnek megfelelő rendszer készíthető alfasugárzással történő nyomjelzéses vizsgálatokhoz.

- b) A doktori munka során megalkottam egy olyan kombinált savas feltárást, mely segítségével porított urán kőzetekből a ^{210}Po alacsony szennyező koncentráció mellett kinyerhető. Továbbá egy olyan kifűtési módszert, mellyel a spontán depozícióval készített ^{210}Po források tovább tisztíthatók. Az így készített nagy tisztaságú, tisztán alfasugárzó ^{210}Po források megfelelőek a kialakított nyomjelzéses módszer validálásához.

8. Doctoral (PhD theses)

8.1. The further development of the in-situ 'thin gap' radiotracer method

With the further development of the original 'thin gap' radiotracer method I describe a new technique with which the investigation of species with low specific activity (e.g.: chloride ions labelled with ^{36}Cl) or surfaces with high roughness factor (platinum black, or oxide covered steel samples) are possible.

8.2. Adsorption measurement of chloride ions (labelled with ^{36}Cl) on oxide covered steel samples

- a) The development of a new technique to prepare oxide layers on austenitic stainless steel samples in laboratories is also presented. With this method a well-structured, porous, duplex type oxide layer with small particle size distribution can be grown on the polished steel sample that is appropriate for the radiotracer measurements. The main parameters of the oxide layers are identical with the surface layers of steel samples originated from nuclear power plants based on surface analytical and optical measurements.
- b) With the further developed so called “thin gap” in-situ radiotracer method the time and potential dependence of chloride ions (labelled with ^{36}Cl) were measured on the so prepared oxide covered austenitic steel samples. From the data the surface excess maximum of the adsorbed chloride ions are determined for the geometrical surface ($\gamma = 1$).

8.3. Development of a new radiotracer method for the investigation of alpha emitters

- a) The basis of a new in-situ radiotracer method for the investigation of adsorption processes with alpha emitters on the solid/liquid interface is also described in the dissertation. After preliminary studies it can be concluded that with a PIPS detector a suitable cell can be designed which meets the theoretical basis of the thin layer principle of Aniansson.
- b) I developed a new combined acid leaching method with which a ^{210}Po source with low level of impurities can be prepared for uranium ores. With the described spontaneous deposition and bake out steps the source can be purified further more. The so prepared pure ^{210}Po sources are suitable for the validation of the developed radiotracer method described in the previous paragraph.

9. Az értekezés alapját képező tudományos közlemények

9.1. Nemzetközi folyóiratban megjelent saját publikációk

1. **Dávid Horváth**, Kata Berkesi, Kálmán Varga, László Péter, Tibor Kovács, Renáta Buják, Tamás Pintér: Development and application of the in situ radiotracer thin gap method for the investigation of corrosion processes. I. Adaptation of the thin gap method for the application of porous surfaces. *Electrochimica acta* 109 (2013) 468-474
2. **Dávid Horváth**, Gergő Bátor, Tibor Kovács: Preliminary study of the applicability of the thin gap method on alpha emitters. *Applied radiation and isotopes* 107 (2016) 247-251

9.2. Idegen nyelvű előadások

3. **Dávid Horváth**, Kálmán Varga, Kata Berkesi, Tamás Pintér: „Novel application of an in-situ radiotracer method in the field of nuclear corrosion”, NPC 2012 , Paris, France, 23-27. 09. 2012.
4. **Dávid Horváth**, Zsolt Kerner, Tibor Kovács, Kálmán Varga, Tamás Pintér: Investigation of chloride adsorption on oxide covered steel samples with radiotracer method, RSE-SEE, Ljubljana, Slovenia, May 26-30, 2013

9.3. Magyar nyelvű előadások

5. **Horváth Dávid**: „Többcélú radioizotópos nyomjelzéses módszerek fejlesztése és alkalmazása szorpciós folyamatok vizsgálatára szerkezeti anyagfelületeken”, Az MTA Radiokémiai bizottság Izotópalkalmazási munkabizottsági ülés, Veszprém, 2011. május 11.

6. **Horváth Dávid**, Berkesi Kata, Varga Kálmán, Pintér Tamás: „Az elektródsüllyesztéses módszer továbbfejlesztése porózus szerkezeti anyagfelületek vizsgálatára”, Elektrokémiai Munkabizottsági Ülés, Budapest, 2011. május 30.
7. **Horváth Dávid**, Berkesi Kata, Varga Kálmán, Pintér Tamás: „Az In-situ radioizotópos nyomjelzéses elektródsüllyesztéses módszer továbbfejlesztése porózus fém-elektrodok vizsgálatára”, Őszi Radiokémiai Napok, Sopron, 2011. október 26-28.
8. **Horváth Dávid**, Kerner Zsolt, Kovács Tibor, Varga Kálmán, Pintér Tamás: „A radioizotópos nyomjelzéses technika alkalmazása agresszív anionok megkötődésének vizsgálatára magnetittel borított ausztenites korrózióálló acélfelületeken” Őszi Radiokémiai Napok, Siófok, Magyarország, 2012. október 8-10.
9. **Horváth Dávid**, Kovács Tibor: Urán adszorpció mechanizmusának vizsgálata radioizotópos nyomjelzéssel, Őszi Radiokémiai Napok, Eger, 2013. október 16-18.
10. **Horváth Dávid**, Kovács Tibor: Nagytisztaságú ^{210}Po forrás előállítása, nyomjelzéses módszer kalibrálásához, Tavaszi Szél 2014, Debrecen, Magyarország, 2014. március 21-23.

9.4. Poszterek

11. **Dávid Horváth**, Kata Berkesi, Kálmán Varga, Tamás Pintér: Novel application of an in-situ radiotracer method for study of the formation of surface adlayers on porous metal surfaces, ELCAT 2011, Alicante, Spain, 14.11.-17.11.2011.

10. Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet szeretném kifejezni Dr. Varga Kálmánnak és dr. Kovács Tibornak, akik a témavezetőim voltak a disszertáció készítése alatt.

Szintén szeretnék köszönetet mondani dr. Kerner Zsoltnak és Dr. Péter Lászlónak, akik sokat segítettek szakmailag a felület kialakításban és a korróziós vizsgálatokban.

Köszönet illeti dr. Buják Renátát és dr. Berkesi Katát, akik a tanszéken közvetlen kollégaként az elmúlt években számtalanszor segítettek és bátorítottak a munkámban.

Szeretném továbbá megköszönni a segítséget, valamint az együtt töltött felejthetetlen szabadidős programokat a tanszék valamennyi alkalmazottjának, akikkel együtt dolgozhattam az elmúlt nyolc év során.

Köszönöm családomnak az eddig tett számtalan erőfeszítést, hogy eljuthattam idáig.

Végül feleségemnek, Lázár Ildikónak szeretnék megköszönni minden bátorítást, segítséget, megértést és legfőképp szeretet, amit kaptam és kapok tőle.