

T-49202 OTKA pályázat

Fém/elektrolitoldatok határfelülete magas hőmérsékleten

ZÁRÓJELENTÉS

1. Bevezetés

Korábbi, magas hőmérsékletű korrózióval kapcsolatos munkáink során több esetben azt tapasztaltuk, hogy csak az elektrokémiai jelenségek hőmérsékletfüggésének ismeretében lehetett leírni a határfelületen lejátszódó folyamatokat. Többször is szembekerültünk azzal a problémával, hogy a mért elektrokémiai jel változása a hőmérséklet változtatásával nem volt értelmezhető az elektrokémia ismert módszereivel. Ez, és az irodalom alapján szerzett hasonló tapasztalat arra mutat, hogy fontos lenne az elektrokémiai kettősrétegben lejátszódó viszonyok és folyamatok meghatározása a 20-300 °C hőmérséklet-tartományban, és ezen keresztül az alapvető elektrokémiai jelenségek hőmérsékletfüggésének konzisztens modellezése.

Célkitűzésünket magas hőmérsékletű elektrokémiai rendszerek vizsgálatával kívántuk megvalósítani; elektrokémiai mérések, analitikus számítások és számítógépes szimulációk segítségével. Azt vártuk, hogy az eredmények, az elektrokémiai jelenségek elméleti leírásán keresztül hozzájárulnak a gyakorlat számára is fontos magas hőmérsékletű elektrokémiai (elsősorban korróziós) folyamatok mechanizmusának tisztázáshoz. Így lehetőség nyílik ezen jelenségeknek a jelenleginél pontosabb előrejelzésére.

Az elektrokémiai rendszerek tulajdonságainak hőmérsékletfüggésére irányuló munkánkat kísérleti és elméleti részre bontottuk. Az elméleti részben olyan rendszereket kívántunk vizsgálni, melyek elég egyszerűek és alapvető fontosságú eredményeket szolgáltatnak a kísérleti rész eredményeinek megértéséhez:

- *Hidrofil fém/víz határfelület modellezése a hőmérséklet függvényében 20-300 °C tartományban*
- *Hidrofób anyag/víz határfelület modellezése a hőmérséklet függvényében 20-300 °C tartományban*
- *Korrodálódó fém/víz határfelület modellezése a hőmérséklet függvényében 20-300 °C tartományban*
- *Határfelületi reakciók hőmérsékletfüggésének modellezése*

A kísérleti részben jól ismert elektrokémiai rendszerek jellemzését kívántuk elvégezni. Olyan kísérleti körülményeket hoztunk létre, hogy a fém/elektrolit határfelületen végbemenő sok fajta folyamat közül csak egy legyen a sebesség-meghatározó, azaz a mért elektródáram egyszerűen értelmezhető legyen:

- *Folyadékfázisú diffúzió által vezérelt folyamatok hőmérsékletfüggése*
- *A kettősréteg-kapacitás hőmérsékletfüggése*
- *Határfelületi reakció sebességének hőmérsékletfüggése*
- *Hidrogén szilárd fázisú diffúziójának hőmérsékletfüggése*
- *Fémek felületi oxidrétegének hőmérsékletfüggő elektromos tulajdonságai*

A munkatervet úgy építettük fel, hogy az egyszerű rendszerektől haladjunk az egyre bonyolultabbak felé, azaz az aktuális mérések értelmezéséhez szükségesek az előző részfeladatokban szerzett ismeretek.

A fent vázolt feladatok elvégzéséhez rendelkezésünkre állt a szükséges eszközök nagy része, de jelentős fejlesztési munkára is szükség volt a kísérletek és szimulációk elvégzéséhez.

A kutatómunka során néhány ponton eltértünk az eredeti munkatervtől. Ezt elsősorban az kezdeti eredmények tükrében tettük meg, de figyelembe vettük a KFKI Atomenergia Kutatóintézet prioritásait is.

A kísérletekben nem csak nemesfémeket, de rozsdamentes acélokat is mértünk. Elsőként a kettősréteg tulajdonságainak hőmérsékletfüggését vizsgáltuk. A különböző hőmérsékleteken végzett MD szimulációk hosszabb időt igényelnek a tervezettnél. A Zr-1%Nb ötvözeteken végbemenő lokális korróziós folyamatok területén is végeztünk kísérleti munkát. Szuperkritikus autokláv építését kezdtük meg. Az MD szimulációinkat kiterjesztettük szuperkritikus körülmények közé. A lokális határfelületi jelenségek megértéséhez és leírásához determinisztikus, véges elemes modellezési munkát kezdtünk, mivel ez a módszer alkalmasnak tűnik a felületi elemi folyamatok leírására is.

2. Magas hőmérsékletű elektrokémiai mérések a 20-300 °C hőmérséklet-tartományban

2.1. Kísérleti körülmények

A kísérletekhez egy 2 dm³ térfogatú PARR gyártmányú autoklávot nyolc elektromos átvezetéssel szereltünk fel. Az átvezetésekhez teflon zsugorcsővel szigetelt acél, később cirkónium vezetékeket használtunk. Tapasztalataink szerint a teflon zsugorcső 300 °C-ig megfelelően stabil, de néhány hét alatt repedések jelennek meg rajta ezen a hőmérsékleten. Az oldattal érintkező cirkóniumfelületen viszonylag gyorsan vastag félvezető oxidréteg nő, ami jelentősen csökkenti a teflonszigetelés sérüléseinél fellépő nem kívánt elektrokémiai folyamatok sebességét, áramát. Kialakítottuk a mintatartókat hat minta párhuzamos mérésére. Az elektródfémeket egy vele azonos anyagi minőségű huzaldarab közbeiktatásával ponthegeztéssel csatlakoztattuk és rögzítettük az acél- illetve cirkóniumvezeték végéhez. A hegesztési pontokat teflon zsugorcsővel szigeteltük. Építettünk egy átbuborékolató rendszert, mellyel üzem közben, magas hőmérsékleten és nyomáson is lehetőség nyílt az autoklávban lévő oldat átbuborékolatására, és ezzel az oxigén- és hidrogéntartalmának szabályozására. Egy visszafolyós hűtő és egy back-pressure szelep segítségével biztosítottuk a beadagolt gáz fölöslegének távozását. A kísérletek során a nyomást iners gáz (5.0 tisztaságú argon) segítségével végig a víz tenziója fölött tartottuk, ezzel elkerülve az oldat forrását. Később a gázbevezető rendszert kiegészítettük egy 10 cm³-es oldattartállyal. Ebből az autoklávba bejuttatott oldat segítségével üzem közben változtathatjuk az elektródfémekkel érintkező oldat összetételét. Az autokláv acél falából származó korróziós termékek szennyező hatásának csökkentésére egy titán illetve egy teflon béléscsövet készítettünk.

Üzembe állítottunk egy második autoklávot is rozsdamentes acél és cirkóniumminták hosszú távú (több hónapos) magas hőmérsékletű kezeléséhez, oxidréteg hidrotermális növesztéséhez. A mintákat különböző oldatokat tartalmazó zárt acéltokokban helyeztük az autoklávba, így párhuzamosan végezhetünk kezeléseket különböző körülmények között. Az oxidrétegeket később ex-situ szobahőmérsékleten vizsgáltuk.

Az autoklávos mérések közben számos technikai probléma merült fel: az autokláv anyagának korróziója, az elektromos vezetékek szigetelésének sérülése, a ponthegeztések (kontaktusok) lokális korróziója, szivárgások, stb. Ezeket nagyrészt sikerült kiküszöbölni, illetve visszaszorítani. Egy tényező azonban nem hagyható figyelmen kívül: az acélból készült autokláv tartály és egyéb szerkezeti részei (mintatartó, hőmérők, stb.) érintkeznek az elektrolitoldattal, így maguk is elektródok. Az autokláv külső fala a fűtőtest védőföldelése miatt földpotenciálon van. Továbbá a visszafolyós hűtőhöz és az AgCl-elektrod külső házának hűtéséhez (PVC csövön) odavezetett csapvízen keresztül a vízvezetékrendszerhez is földelődik az autokláv. A méréseinkhez használt AUTOLAB PGSTAT30 típusú potenciosztát munkaelektrodja a felépítéséből adódóan szintén földpotenciálon van (pontosabban virtuális földponton). Ebből adódóan a potenciosztát által mért áram egy része nem a munkaelektrodon, hanem az autokláv házában folyik át. Ezt a problémát teljesen csak földfüggetlen potenciosztát használatával lehetne kiküszöbölni. Mivel ilyen eszköz nem áll rendelkezésünkre, szükségmegoldásként a mérések idejére leválasztottuk az autoklávot az elektromos hálózatról, így azt tettük földfüggetlenné. (A vízcsövön keresztül való földelés a tapasztalat szerint nem okozott jelentős hibát.) Ez az eljárás azt eredményezte, hogy egy-egy mérés időtartama alatt az autokláv 5-10 °C-ot hűlt, hosszabb mérésekre (pl. kisfrekvenciás

impedanciamérésekre) nem volt lehetőségünk. A nyitottkörü potenciálok mérésére egy nagy pontosságú, földfüggetlen Keithley voltmérőt használtunk, így ott ez a probléma nem jelentkezett.

2.2. Referenciaelektród

A magas hőmérsékletű elektrokémiai mérések egyik kritikus pontja a megfelelő referenciaelektród kiválasztása. Három hónapig teszteltünk egy ittriummal stabilizált ZrO_2 kerámia membránelektrodot (YSZ), és egy külső, zafírból készült Lugin-kapillárisal ellátott ezüst/ezüst-klorid ($Ag/AgCl$) elektrod működését a 20–300 °C tartományban. A potenciálskála meghatározásához készítettünk egy hidrogén harangelektrodot. A hidrogént in-situ vízbontással állítottuk elő egy másik, térben elválasztott platinaelektrodon, hogy a vonatkoztatási hidrogénelektrod környezetében biztosítsuk az autokláv többi részével azonos oldatösszetételt és pH-t. Egy teflon tömbbe Y alakú furatot készítettünk. A száraiba alulról két platinahuzalt vezetünk, az egyiket a furat tetejéig, a másikat csak az elágazás alatti részbe. A teflontömböt fejjel lefelé rögzítettük az autoklávban. A rövidebb platinaelektrodot katódosan elpolarizálva (az autokláv más részén elhelyezett, nagyméretű platinalemez-ellenelektrodhoz képest) hidrogént fejlesztettünk. Ezzel félig megtöltöttük a furatot. Az ellenelektrodon fejlődött oxigént argon átbuborékolatásával távolítottuk el az autoklávból. Vonatkoztatási hidrogénelektrodként a másik platinahuzalt használtuk. Ennek potenciálja néhány óra után stabilizálódott, majd napokig állandó maradt.

A referenciaelektrodok potenciálját állandó nyomáson meghatároztuk a hidrogénelektrodhoz képest. Tapasztalataink szerint az YSZ elektrod a 150 °C fölötti hőmérsékleteken stabil és állandó referenciapotenciál-értéket szolgáltat, alacsonyabb hőmérsékleteken a nagy ellenállása miatt bizonytalanul mérhető. Az $Ag/AgCl$ elektrod az egész hőmérséklet-tartományban jól használható. Azonban felfűtés közben alacsony nyomáson, illetve nyomáscsökkenés hatására az oldott gázokból gázbuborékok képződnek az elektrod testét alkotó 1 mm átmérőjű kapillárisban és megszakítják a kontaktust.

A magas hőmérsékletű mérésekhez elsősorban az YSZ referenciát használtuk, majd az adatokat hidrogénskálára (RHE) számítottuk.

2.3. Nemesfémek és elektrolitoldatok határfelülete a 20-300 °C hőmérséklet-tartományban

Három hónapon keresztül mértük 8 g/kg bórsav + 5 mg/kg KOH oldatában (amely hasonló a Paksi atomerőmű primerkörü oldatösszetételéhez), négy hőmérsékleten (20, 100, 200, 300 °C) polikristályos arany, és platina elektrodok nyitottkörü potenciáljának (OCP) stabilitását, valamint EIS méréseket végeztünk az OCP-n. Az aranyelektrod ± 10 mV-os tartományban stabilnak bizonyult a vizsgálat ideje alatt. A Pt-elektrod potenciálja monoton változott kb. 50 mV-ot. Véleményünk szerint a változások az oldat oxigéntartalmával lehetnek összefüggésben, ekkor ugyanis még nem állt rendelkezésünkre az átbuborékolató rendszer. Az OCP-n mért EIS spektrumok valószínűleg a felületi oxidrétegről adnak információt.

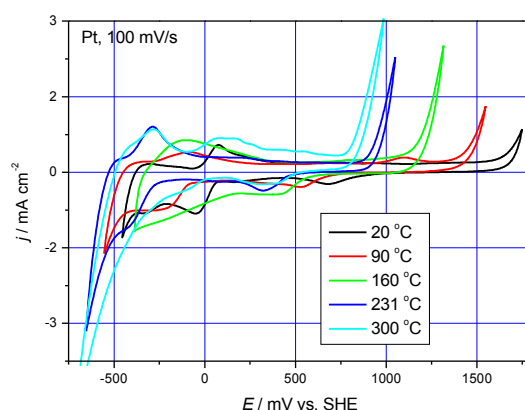
In-situ ciklikus voltammetriás méréseket végeztünk polikristályos arany és platina elektrodokon a kettősréteg hőmérsékletfüggő tulajdonságainak megismerésére, illetve a

határfelületi hidrogén- és oxigénfejlődési kinetika hőmérsékletfüggésének vizsgálatára savas nátrium-szulfát-oldatban és borsavas oldatban a 20-300 °C hőmérséklet-tartományban.

Felvettük a polikristályos arany és platina ciklikus voltammogramjait 20, 105, 180, 255 °C-on állandó 80 bar nyomáson. 0,001 mol/dm³ kénsav + 0,1 mol/dm³ Na₂SO₄ vizes oldatában. Megállapítottuk, hogy a hőmérséklet növekedésével szűkül a voltammogrammon a kettősréteg tartomány, kisebb anódos potenciálokon kezdődik az arany oxidációja és az oxigénfejlődés az elektródokon. A hidrogénfejlődés menetét a hőmérséklet csak kis mértékben befolyásolja.

Savas nátrium-szulfát-oldatban végzett kísérletek során az autokláv acél részeinek korrózióját és a szulfát-ionok redukcióját tapasztaltuk. Az oldat az idő előrehaladtával egyre szennyezettebbé vált.

Példaként bemutatjuk a platinaelektrod ciklikus voltammogramjának hőmérsékletfüggését:

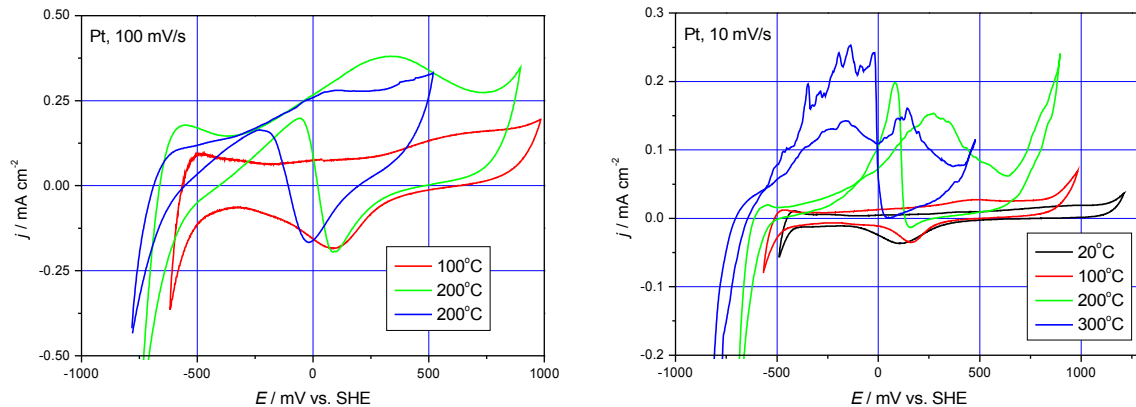


1. ábra Pt-elektrod ciklikus voltammogramja savas nátrium-szulfát-oldatban a 20-300 °C hőmérséklet-tartományban.

A méréseket elvégeztük 20 g/l borsavat és 15 mg/l kálium-hidroxidot tartalmazó oldatban is. A borsav az adott körülmények között stabil, azonban különböző oligomer-anionokat képez. Szakirodalmi adatok alapján számolva a megadott összetételű oldat szobahőmérsékleten enyhén savas (pH=5,0), 200 °C-on semleges (pH=5,7), magasabb hőmérsékleten lúgos, 300 °C-on pH=6,3. Vezetőképessége másfél nagyságrendet változik az említett hőmérséklet-tartományban, és még 300 °C-on is csak 400 μS/cm. A gyenge vezetőképesség hatásának kiküszöbölésére IR-kompenzációt alkalmaztunk.

Megállapítottuk, hogy a hőmérséklet – és ezzel együtt a pH – növekedésével a hidrogén-skálán anódos irányba tolódnak el a voltammogrammok. A víz stabilitási tartománya szűkül. Példaként ismét a platinaelektrodon kapott görbéket mutatjuk be. Megfigyelhető, hogy a platina elektródot 200 °C felett katódos irányban polarizálva a platina-oxid redukciója után egy anódos csúcs jelenik meg jól reprodukálhatóan. Ez arra mutat, hogy anódos potenciálok az oldat valamely komponensének oxidációja zajlik, ezt a felületi oxidképződés blokkolja. Az oxid redukciója után ismét megindul ez a folyamat. Az oxidálódó komponens

elsősorban diffúzióval jut a felülethez. Lassú pásztázás esetében az elektród blokkolt állapotának időtartama alatt a felület közelében kiegyenlítődik – s ezzel megnő – a koncentrációja. A blokkolás megszűnésekor nagy anódos áramot kapunk. E komponens lehet az oldott hidrogén, ami a hidrogén-referenciaelektrodból folyamatosan oldódik és az oldat kibuborékolatása során nem sikerül maradéktalanul eltávolítani. De lehet valamilyen szennyeződés is. A jelenségben szerepe lehet a közel semleges oldatban fellépő lokális pH-változásnak is. Ennek eldöntése további vizsgálatokat igényel.



2. *ábra* Pt-elektrod ciklikus voltammogramja kálium-hidroxidot tartalmazó oldatban a 20-300 °C hőmérséklet-tartományban.

2.4. Rozsdamentes acél (AISI316) és elektrolitoldatok határfelülete a 20-300 °C hőmérséklet-tartományban

Vizsgálatuk különböző rozsdamentes acélokon lejátszódó határfelületi folyamatok kinetikáját és mechanizmusát:

Három hónapon keresztül mértük 8 g/kg bórsav + 5 mg/kg KOH oldatában (amely hasonló a Paksi atomerőmű primerköri oldatösszetételéhez), négy hőmérsékleten (20, 100, 200, 300 °C) AISI316 rozsdamentes acél elektródok nyitottköri potenciáljának (OCP) stabilitását, valamint EIS méréseket végeztünk az OCP-n. A rozsdamentes acél potenciálja monoton változott kb. 80 mV-ot. Véleményünk szerint a változások az oldat oxigéntartalmával lehetnek összefüggésben, ekkor ugyanis még nem állt rendelkezésünkre az átbuborékolató rendszer. Az OCP-n mért EIS spektrumok nagyon hasonlóak a korábbi, platina és Zr-1%Nb elektródokon kapott mérési eredményeinkhez; az EIS ebben az esetben valószínűleg a felületi oxidrétegről ad információt.

Felvettük a rozsdamentes acél ciklikus voltammogramjait 20, 105, 180, 255 °C-on állandó 80 bar nyomáson. 0,001 mol/dm³ kénsav + 0,1 mol/dm³ Na₂SO₄ vizes oldatában. Megállapítottuk, hogy rozsdamentes acélon a hőmérséklet növekedésével a passzivációs csúcs jelentősen megnövekedik, azaz magasabb hőmérsékleten könnyebb aktív állapotba hozni az acélt. A transzpasszív oldódás kezdeti potenciálja kb. 300 mV-ot tolódik el katódosan.

A 10-80 °C közötti hőmérséklet-tartományban 0,5 mol/dm³ kénsav oldatban elektrokémiai impedancia spektroszkópiás (EIS) méréseket végeztünk. Az eredmények azt mutatják, hogy 1 Hz – 10 kHz frekvenciatartományban a módszerrel a felületi oxidréteg tulajdonságairól lehet információt kapni. Az impedancia spektrum jól leírható egy $R_s-CPE||R_p$ helyettesítő körrel. A CPE-koefficiens potenciálfüggése maximumot mutat az OCP közelében és a maximum értéke növekszik a hőmérséklet növekedésével. A passzív tartományban azonban nincs értékelhető hőmérsékletfüggés, itt a CPE koefficiens az oxidréteg sajátosságait tükrözi. A CPE exponens nem függ számottevően sem a potenciáltól, sem a hőmérséklettől. A töltésátlépési ellenállás csökken a hőmérséklettel, és független a potenciáltól a passzív tartományban. Mindezen eredmények arra mutatnak, hogy az EIS jól használható a határfelületi folyamatok és a felületi oxidréteg tulajdonságainak leírására. Az eredmények részletes elemzését is elvégeztük a később ismertetendő reakciógátolt migráció elmélete segítségével.

További potenciálfüggő EIS méréseket végeztünk a 08H18N10T acélon a 100-300 °C tartományban 1 mmol/dm³ kénsavat tartalmazó nátrium-szulfát oldatban. A kapott spektrumok hasonló tendenciákat mutattak, mint a korábbi, 1 bar nyomáson végzett 20 – 80 °C-os méréseink esetében. Negatív potenciálokra a felületet borító oxidréteg vékonyodik, vagy teljesen redukálódik, míg pozitív potenciálokra stabil passzív réteg van a felületen. Az OCP környékén azt tapasztaltuk, hogy az oxidréteg védőképessége egyre csökken a hőmérséklet növekedésével.

Összehasonlítottuk az AISI304, az AISI316 és a 08H18NT10 rozsdamentes acélok korróziós tulajdonságait 300°C-on több hónapos autoklávus méréseinkkel 8 g/kg bórsav +5 mg/kg KOH oldatában (amely hasonló a Paksi atomerőmű primerköri oldatösszetételéhez). Monitoroztuk az elektródok nyitottköri potenciálját (OCP) és elektrokémiai impedancia spektroszkópiás (EIS) méréseket végeztünk az OCP-n. A kapott spektrumok nagyon hasonlítanak korábbi mérési eredményeinkhez; az EIS a felületi oxidrétegben lejátszódó elektrokémiai folyamatok kinetikájáról ad információt. Az AISI316 és a 08H18NT10 acélokon kialakuló passzív réteg még a hidrogén-ionok redukációs potenciáltartományában is megmarad, csak a frissen készített minták polarizációs görbéjén figyelhető meg passzivációs csúcs. Az AISI 304 acélon kialakuló védőréteg könnyebben redukálható.

2.5. Zr-1%Nb ötvözet és elektrolitoldatok határfelülete a 20-300 °C hőmérséklet-tartományban

Méréssorozatot indítottunk a Zr-1%Nb ötvözet lokális korróziós tulajdonságainak meghatározására. Szobahőmérsékleten, konvencionális elektrokémiai cellában és 300 °C-on, autoklávban végeztük a vizsgálatokat. Megállapítottuk, hogy agresszív ionok jelenlétében a Zr-1%Nb ötvözetben is végbemehetnek lokális korróziós folyamatok, meghatároztuk a klorid- és jodid-ionok lokális korróziós hatását. A jelenség szobahőmérsékleten, oxigén és klorid-ionok jelenlétében már nyitottköri potenciálon is jelentkezhet. Magas hőmérsékleten, oxigénmentes oldatban azonban csak anódos polarizáció hatására indul meg a folyamat. Kémiaileg polírozott felületen stabil pitképződés figyelhető meg, ha a felületet vastag, hidrotermálisan kialakuló oxidréteg borítja, akkor elsősorban instabil pitek keletkeznek és a lokális korróziós folyamatok nagyságrendekkel lassabbak. 300 °C-on a kritikus lyukképződési koncentráció 3 nagyságrenddel kisebb, mint 20 °C-on.

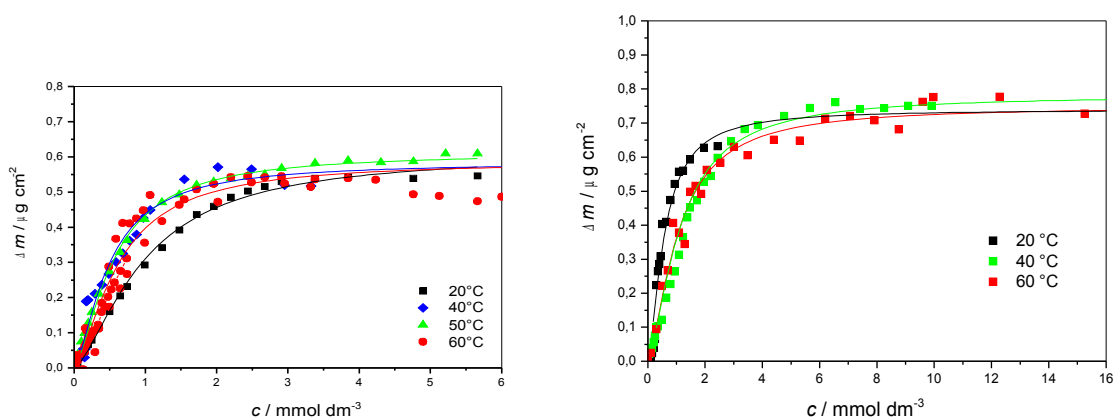
A vizsgálatokat kiegészítettük Zr1%Nb minták különböző összetételű, klorid-, illetve jodid-tartalmú oldatokban hosszú ideig (hónapokig) való kezelésével. A lokális korróziós károsodást optikai és elektronmikroszkópos vizsgálatokkal detektáltuk, valamint polarizációs görbe felvételével meghatároztuk a lyukkorróziót jellemző mennyiségeket, a kritikus pitképződési potenciált és a kritikus pitképződési koncentrációt. A kísérletet megismételtük a BNC reaktorában kb. 1dpa neutronsugárzásnak kitett mintákon is.

Az eredmények alapján megállapítottuk, hogy a besugárzott minták ellenállása a lyukkorrózióval szemben megnőtt, ami arra utal, hogy az oxidréteg ezeken a mintákon jobban véd, az agresszív ionokkal szemben ellenállóbb.

A lokális korróziós folyamatok és a mechanikai feszültség együttes hatásának megértésére hosszú időtartamú, három hónapos autoklávus korróziós kísérleteket végeztünk klorid-, jodid- és szulfát-ionokat tartalmazó 8 g/kg bórsav +5 mg/kg KOH vizes oldatában. Cső alakú Zr-1%Nb mintákat belülről a palást irányában feszítettük meg kúpos titán rúd beillesztésével, ami a cső hossz tengelyével párhuzamosan változó nagyságú belső feszültséget eredményez. A kísérlet után a mintákat optikai mikroszkópos és elektronmikroszkópos vizsgálatoknak vetettük alá. Az eredmények értékelése még folyamatban van, de az már elmondható, hogy a minták felületén jelentkező repedések nem köthetők egyértelműen a mechanikai feszültség jelenlétéhez.

2.6. Adszorpciós folyamatok hőmérsékletfüggése a 20 – 80 °C hőmérséklet-tartományban

Vizsgáltuk adszorpciós folyamatok hőmérsékletfüggését is. Elektrokémiai kvarckristály mikromérleg alkalmazásával határoztuk meg különböző ionok (Ce^{3+} , Ce^{4+} , Cs^+ , UO_2^{2+} , I^- , valamint borát-, nitrát- és perklorát-ionok) adszorpciójának mértékét, adszorpciós izotermáját a 20 – 80 °C tartományban acél és cirkónium felületén. Kiegészítő méréseket végeztünk arany felületen is. A vizsgált ionra nézve 10 mmol/dm³, bórsavra 8 g/l, kálium-hidroxidra 5 mg/l koncentrációjú oldatokat használtunk az adszorpciós kísérletekben.



3. ábra Jodid- (bal oldali ábra) és cézium-ionok (jobb oldali ábra) adszorpciója cirkóniumon bórsavas alapoldatból.

Tapasztalataink alapján elmondható, hogy a jodid-, a cézium-, a cérium(III)- és az uranil-ionok reverzibilisen kötődnek a vizsgált cirkónium és acél felületekre. A kapott adatok Langmuir-izotermával jól leírhatók. A maximális borítottság egy monoréteg körüli, ugyanakkor acél felületen minden vizsgált ion nagyobb mennyiségben adszorbeálódik, mint a cirkónium felületeken. A vizsgált hőmérséklet-tartományban számottevő hőmérsékletfüggést nem találtunk.

Az adszorpció és deszorpció kinetikáját a rezgőkvarcos mikromérleghez illesztett átfolyó cellában vizsgáltuk. Megállapítottuk, acél és cirkónium felületeken hogy a Ce^{3+} , Cs^+ és I^- adszorpciója és deszorpciója gyors, időálló, néhány másodperc. (Az adszorpció folyamat sebességi együtthatójára 11 és 34 $dm^3 mol^{-1} s^{-1}$ közötti értékeket kaptunk a különböző rendszerekre.) A Ce^{4+} -ionok irreverzibilisen kötődnek az említett anyagokon.

Megkíséreltük az adszorpció folyamatokat 100 °C feletti hőmérsékleteken autoklávban elektrokémiai mérésekkel nyomon követni, azonban a kapott eredményekből nem lehetett egyértelmű következtetéseket levonni.

Ellenőrzésképpen cézium- és cérium-ionok adszorpcióját vizsgáltuk γ -spektroszkópiával cirkóniumon (Zr2.5%Nb) és rozsdamentes acélon (OX18H10T), hiszen a γ -spektroszkópia közvetlenül megmutatja, hogy az adott ionok megtalálhatóak-e a felületen. A vizsgálatokat ^{134}Cs illetve ^{141}Ce izotópokkal jelzett bórsavas oldatban végezzük a maximális adszorpció mennyiségének meghatározása céljából.

A cériumot illetve céziumot tartalmazó törzsoldatokat a laboratóriumunkban készítettük. A vizsgált elemek radioaktív izotópjait inaktív vegyületek besugárzásával állítottuk elő a 10 MW-os Budapesti Kutatóreaktor egyik függőleges, forgatható besugárzó csatornájában (17/2 pozíció). A besugárzás időtartama cérium esetében 24, cézium esetében pedig 10 óra volt.

Az eredmények alapján megállapítható, hogy az ionok bórsavas oldatból Zr2.5%Nb és OX18H10T rozsdamentes acélfelületen is megkötődnek. Az adszorbeálódó mennyiség közel azonos a két fém esetén és kissé növekszik a hőmérséklettel a 20-60°C tartományban. Mindkét fémen közelítőleg egy monorétegnyi anyag kötődik meg, ami desztillált vizes mosással csak részlegesen és lassan (több óra alatt) távolítható el. Acélfelületről gyorsabb a deszorpció. Dekontamináló oldattal a megkötődött anyag nagy része (>96%) 30 perc alatt lemosható.

Ugyancsak ellenőrzésképpen, uranil-ionok adszorpcióját vizsgáltuk rozsdamentes acél és cirkónium-felületen tömeg-spektroszkópiával. Négy különböző hőmérsékleten (20, 40, 60 és 80 °C-on) 2-2 cirkónium és acél mintát áztattunk az oldatban 7 napig („adszorpció kísérlet”). Áztatás után a mintákat desztillált vízzel leöblítettük, majd megszáritottuk. Az azonos hőmérsékleten áztatott minták egyikét egy hétig áztattuk szobahőmérsékletű, uránt nem tartalmazó bórsavoldatban („deszorpció kísérlet”). Az egyes minták felületi urántartalmát lézer-plazma ionizációs tömegspektrometriás analízissel határoztuk meg.

Az eredménye azt mutatják, hogy a bórsavas telített UO_2 oldatból adszorbeálódó urán mennyisége hőmérsékletfüggő. OX18H10T acélfelület esetében a megkötődő mennyiség egyértelműen csökken a hőmérséklet emelésével. A legnagyobb felületi borítottságot cirkónium-ötvözet esetében is 20° C-on kaptuk, azonban a magasabb hőmérsékletű kísérletek

adatai szórnak. Rozsdamentes acélon a cirkóniumon mérhető mennyiség 2-3-szorosa adszorbeálódik. 1 hetes bórsavas áztatással az adszorbeált anyag nagy része eltávolítható. Az alacsony mintaszámmal elvégzett kísérletek ennél messzebb menő következtetések levonására nem alkalmasak, pontosabb és megbízhatóbb eredményeket egy lényegesen nagyobb mintapopuláción elvégzett kísérletsorozat szolgáltathat.

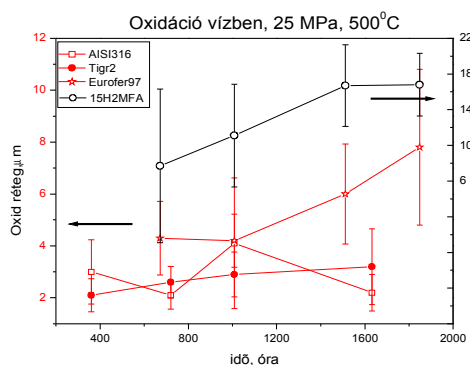
3. Fém/folyadék határfelület vizsgálata szuperkritikus vízben

Az AEKI kutatási profiljába illeszkedő feladatok közé tartozik egyes szerkezeti anyagok tulajdonságainak megismerése a szuperkritikus víz körülményei között. Ilyen mérésekre elsősorban a IV. generációs atomreaktorok kifejlesztésével kapcsolatos alapkutatási feladatok megoldásához van szükség, hiszen nagyon fontos azt tudni, hogy milyen szerkezeti anyagok bírják a szuperkritikus víz által meghatározott körülményeket. Kézenfekvőnek tűnt tehát méréseinket erre a területre is kiterjeszteni. A vizsgálható hőmérséklet-tartomány megnövelése érdekében új, kisméretű autoklávot építettünk, melyben szuperkritikus hőmérsékleti viszonyok között is végezhető korróziós tesztek.

25 MPa nyomás és 500 °C hőmérséklet eléréséhez saját fejlesztésű kísérleti eszközt építettünk. Az eszközhöz csatlakozó vezetéken keresztül oldat áramoltatható a korróziós kísérlet alatt, ez biztosítja az állandó kémiai környezetet. Teszteket végeztünk Eurofer97 és 15H2MFA típusú acélmintákon – amik egy jövőbeni reaktor tartályának anyaga lehet –, majd az ismert jó korrózióállóságú AISI 316 és Titán Gr.2 anyagokat vizsgáltuk. A kísérletek során a minták tömegnövekedését, és az oxidréteg optikai mikroszkópos értékelését végeztük el.

A 15H2MFA anyag jó mechanikai tulajdonságaival tűnik ki, de kevésbé korrózióálló, mint a többi vizsgált ötvözet. 1800 órányi oxidálás után kb. 18 µm oxidréteget tudtunk megállapítani a metallográfiai csiszolatokon. Az Eurofer97 nevű anyag a fűzős reaktorok számára kifejlesztett, mechanikai ötvözéssel készített ferrites acél, 9% krómtartalommal. A jó mechanikai tulajdonságok mellett a korrózióállósága 500 °C-on nem különösebben jó, 1800 óra oxidálást követően 8 µm rétegvastagságot találtunk.

A második tesztsorozatban vizsgált rozsdamentes acélon (AISI 316) és a titán ötvözeteten is 2-3 µm oxidréteget figyeltünk meg kb. 1600 óra oxidálás után. A rozsdamentes acél minta felületén egyes helyeken lényegesen vastagabb réteget találtunk, amely az átlagvastagságot is befolyásolta. Ezek a lokálisan vastagabb rétegek valamely hibahelyen képződhettek, utalva az anyagban lévő zárványra, amely felszínre került a mintaelőkészítés során.



4. ábra A korróziós vizsgálatok eredményei szuperkritikus vízben, néhány vizsgált anyag típusra.

A korróziósebesség, és a felületen képződő réteg vastagságának kérdése mellett valószínűleg lényeges lesz annak az ismerete, hogy a különböző sók, oxidok hogyan oldódnak szuperkritikus nyomású vízben. Egy egyszerű rendszerben modelleztük az oldhatóságot és megállapítottuk, hogy mivel a szuperkritikus víz rossz oldószer, a sók kiválására éppen a zóna közepén lehet számítani, ahol a szub-szuperkritikus átmenet történik. Az elemzések eredményét jövőbeli kísérletek tervezéséhez akarjuk felhasználni.

A korróziós kísérletek eredményei is hozzásegítették az AEKI-t, hogy sikerrel pályázzon – konzorciumi tagként – az EU 6. keretprogramon belül kísérleti reaktorok infrastruktúra fejlesztési programjában. Az MTR-I3 projektben az AEKI vezeti a szuperkritikus besugázó hurok fejlesztést. A projektben partnereink a finn VTT és a karlsruhei JRC ITU (Institute for Transuranium Elements) intézetek.

4. Analitikus számítások és számítógépes szimulációk a határfelületek leírására

4.1. A passzív állapotú acélmintákon mért impedancia spektrumok értelmezése a reakció limitált migráció elmélet segítségével

Kidolgoztuk a *reakció gátolt diffúzió* elméletét, az eredményeket alkalmaztuk a vizes oldatokban, magas hőmérsékleten kialakuló fém-oxid rétegek elektród impedanciájára, majd kiterjesztettük további, elektrokémiai módszerekkel vizsgálható, reakciókinetikai problémákra is. Az elmélet a folytonos időeloszlású bolyongás (continuous time random walk – CTRW) ismert módszerén alapszik [H. Scher and M. Lax, Phys. Rev. B **7**, 4491, 4502 (1973)].

Valamely közeg elektromos vezetőképességét vagy ellenállását (admittanciáját vagy impedanciáját) a töltéshordozók sűrűségének és mozgékonyságának a szorzata szabja meg. Ez a szorzat általában függ a közegre adott mérő feszültség frekvenciájától. Ennek az egyik, általában tekintett oka a mozgékonyság frekvencia függésében áll. Az általunk kidolgozott eljárás a frekvencia vagy idő függést olyan kémiai reakcióknak tulajdonítja, amelyek megváltoztatják a töltéssűrűséget. Az ilyen jelenséget nevezük reakció gátolt diffúzióknak. A CTRW elmélet legfontosabb kiinduló függvénye a várakozási időeloszlás, az a $\psi(t)dt$ mennyiség, amely megadja annak a valószínűségét, hogy egy töltéshordozó elmozdul t és $t + dt$ időpontok között. Felfogásunk szerint a reakció gátolt diffúzió esetén fennáll a $\psi(t) = \psi_D(t)\psi_C(t)$ összefüggés, ahol a szorzat első tagja a kémiai reakciótól mentes diffúzióra vonatkozó függvény, a második tag pedig a kémiai kinetikából származtatható. Ugyanakkor a töltéshordozók elmozdulását kémiai reakció esetén is $\psi_D(t)$ szabja meg. Kinetikailag elsőrendű reakciók esetén $\psi_C(t) = \exp(-k_1 t)$; kinetikailag másodrendű esetben pedig – egymással egyenlő, c_0 kezdeti koncentrációjú reaktánsok mellett – $\psi_C(t) = (1 + k_2 c_0 t)^{-1}$. Itt k_1 és k_2 a kinetikai koefficienseket jelöli. Feltettük, hogy a reakciótól nem háborított diffúzió a klasszikus, Einstein-Smoluchowski törvényt követi, ennek a $\psi_D(t) = \exp(-t/\tau_D)$ függvény felel meg. A CTRW elmélet szokásos eljárása nem az idő, hanem a frekvencia függvényében fejezi ki végezetül a diffúziót.

A CTRW elmélet értelmében a μ mozgékonyúságra azaz a $D = \mu k_B T / ze$ diffúzió állandóra (ahol k_B a Boltzmann állandó, T az abszolút hőmérséklet, e az elemi töltés és z ezek száma) $\psi_1(t)$ segítségével az alábbi kifejezést nyerjük:

$$D_C(\omega) = D_0 \frac{\tau}{\tau_D} \frac{1 + i\omega \tau_D}{1 + i\omega \tau} = \frac{l_{rms}^2 \tau}{6\tau_D^2} \left\{ \frac{1 + \omega^2 \tau \tau_D}{1 + \omega^2 \tau^2} + i \frac{\omega (\tau_D - \tau)}{1 + \omega^2 \tau^2} \right\} = D_C' + iD_C'' \quad (1)$$

Itt l_{rms}^2 a bolyongás négyzetes közepes úthossza, ω a körfrekvencia, $i = \sqrt{-1}$ és $1/\tau = 1/\tau_D + k_{1C}$.

Az elméletet elsősorban saját elektród impedancia méréseink: vizes oldatba merülő, magas hőmérsékleten, hidrotermális úton oxidált fémek elektród impedanciájának értelmezésére használtuk. Az elektród impedancia kísérleti meghatározásai és elméletei általában a frekvencia térre vonatkoznak, ezért számításaink eredményei közvetlenül összehasonlíthatóak voltak méréseinkkel.

Ezek a rétegek sokkal vastagabbak, mint a félvezető tulajdonságú oxid és víz határfelülete mentén kialakuló, elektromosan árnyékoló Debye réteg. Ezért természetesnek látszott azt feltételeznünk, hogy az oxid belsejében kizárólag diffúziós mozgást végeznek a töltéshordozók, migrációjuktól eltekinthetünk. Az Y_W diffúziós admittancia Warburg szerint így adható meg:

$$Y_W = \sigma (iD\omega)^{1/2} , \quad (2)$$

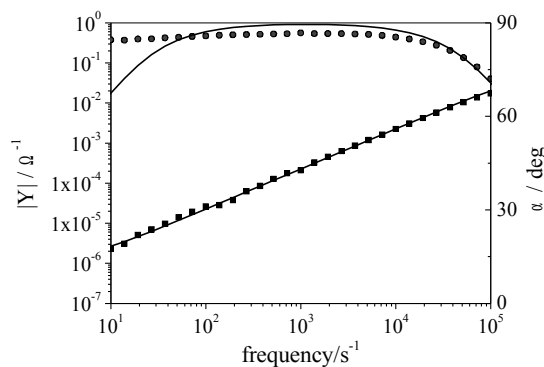
ahol $\sigma = \sqrt{2}c(ze)^2/k_B T$, és c a töltéshordozók koncentrációja. Az (1) és (2) kifejezés egyesítésével a reakció gátolt diffúzió esetére alkalmazott Warburg impedanciához jutunk, amelynek ez az alakja:

$$Y_{dr} = b \left(i\omega \tau \frac{1 + i\omega \tau_D}{1 + i\omega \tau} \right)^{1/2} , \quad (3)$$

$$\text{és } b = [c(ne)^2 / \sqrt{2}k_B T] (l_{rms} / \tau_D) .$$

Ezt a kifejezést alkalmaztuk a hidrotermálisan oxidált Zr mintákon mért impedanciák értelmezésére. Három paramétert, b , τ_c és τ_D határoztunk meg a (3) egyenlet illesztése útján.

Egy jellegzetes illesztett görbepárt, $|Y_{dr}|$ és α frekvencia függését, az 1. ábrán mutatjuk be.



5. *ábra* Az admittancia abszolút értéke és fázisszöge a frekvencia függvényében, 0,5 mol/dm³ Na₂SO₃ elektrolitba merített Zr/Zr-oxid elektródon mérve 0,7 V (SCE) mellett; az oxid 20 héten át tartó hidrotermális kezelés során növekedett, vastagsága kb. 2μm, felülete 1 cm².

Az illesztés sikere arra mutat, hogy elfogadhatónak tekinthetjük a közelítésünket: az észlelt admittancia leírható egyedül a reakció gátolt diffúzióról számot adó függvény segítségével. Ezt az is alátámasztja, hogy az illesztett paraméterek nem függenek sem az

elektródpotenciáltól, sem az oldat koncentrációjától, sem a hidrotermális kezelés idejétől (tehát az oxidréteg vastagságától). Értékük $b = 7,5 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$, $\tau \cong \tau_C = 8 \times 10^{-6} \text{s}$, $\tau_D = 0,1 \text{s}$.

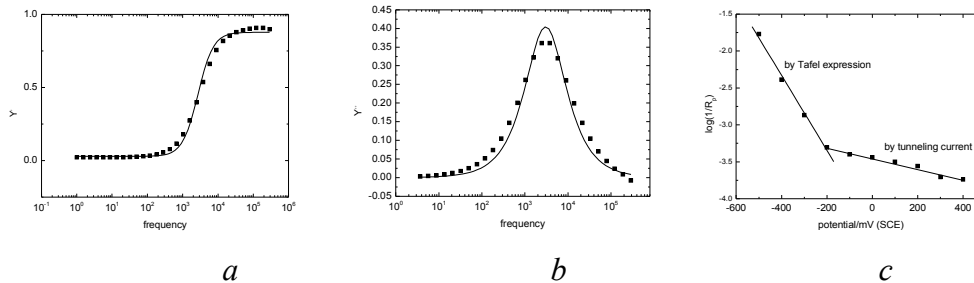
Ellenkező a helyzet a rozsdamentes acél mintákkal annyiban, hogy ott az oxidréteg annyira vékony, hogy abba a külső elektromos tér akadály nélkül behatol, az oxidban a töltéshordozók mozgása tehát konduktív, azt a külső elektromos tér hozza létre, és e mellett a folyamat mellett a diffúzió elhanyagolható. A konduktív admittancia általánosan érvényes (4) kifejezését (ahol l a rétegvastagság):

$$1/Z = Y = ec\mu / l \quad (4)$$

egyesítve az (1) egyenlettel, és tekintetbe véve az Einstein-Smoluchowski összefüggést, a reakció-gátolt diffúzió esetére alkalmazott konduktív admittancia kifejezéséhez jutunk:

$$\frac{1}{Z_{mr}} = Y_{mr} = \frac{ec}{l} \mu_0 \frac{\tau}{\tau_D} \left(\frac{1 + i\omega \tau_D}{1 + i\omega \tau} \right) \quad (5)$$

A méréseket egy $-R_s - (Z_{mr} || R_p)$ helyettesítő kör segítségével értelmeztük. A görbék illesztése során R_s elhanyagolhatóan kicsinek bizonyult, a feszültség függvényében egyedül R_p változott, míg a frekvencia függést Z_{mr} írta le. Az illesztések, mint a 2. ábra mutatja, elfogadhatóaknak tekinthetők. A Faraday folyamatot leíró R_p elem feszültség függését és a két időállandó illesztett értékét az oxidréteg tulajdonságai szempontjából diszkutáltuk.



6. ábra Reakció gátolt konduktív admittancia valós (a) és képzetes (b) része 0,5 mol/dm³ kénsavba merített passzív acélon mérve -500 mV(SCE) mellett, valamint R_p (c) az elektród potenciál függvényében

Kiterjesztettük a reakció gátolt diffúzió elméletét olyan homogén töltéstranszport folyamatokra is, amelyekben a töltéshordozók fény vagy ionizáló sugárzások hatására keletkeznek, pillanatszerű megvilágítás alatt vagy stacionárius körülmények között. A mérendő mennyiség ilyen esetben a megvilágított fázis egészének vezetőképessége az idő vagy a frekvencia függvényében. A stacionárius vezetőképességet az (5) egyenlethez hasonló kifejezés adja meg a mérő frekvencia függvényében, tartalmazza azonban a besugárzás viszonyait leíró mennyiségeket is.

Pillanatnyi megvilágítás vagy besugárzás esetében a természetes változó nem az idő. Tekintsünk például egy fotokatódot, amelyből egy fény villanás elektronokat injektál egy

szigetelő folyadékba. Az elektronok a külső U feszültség hatására megindulnak az l távolságban lévő anód felé, amelyet t_f pillanatban érnek el; ez az időpont, az u.n. repülési idő, jól mérhető az áram-idő görbén. A repülési időt a (6) egyenletből lehet meghatározni.

$$l = \mu_0 \frac{U}{l} \left[\eta t_f + (1 - \eta) \tau (1 - e^{-t_f/\tau}) \right] \quad (6)$$

Itt μ_0 a reakciótól meg nem zavart töltéshordozó mozgékonyosság, és $\eta = \tau_c / (\tau_c + \tau_D)$, az időállandókat tartalmazó hányados. A fenti implicit egyenletet könnyebben kezelhető, közelítő alakra lehet hozni:

$$\frac{U}{l^2} t_f = \frac{1}{\mu_0} + \frac{\tau_D}{\mu_0} k'_s c_s \quad , \quad (7)$$

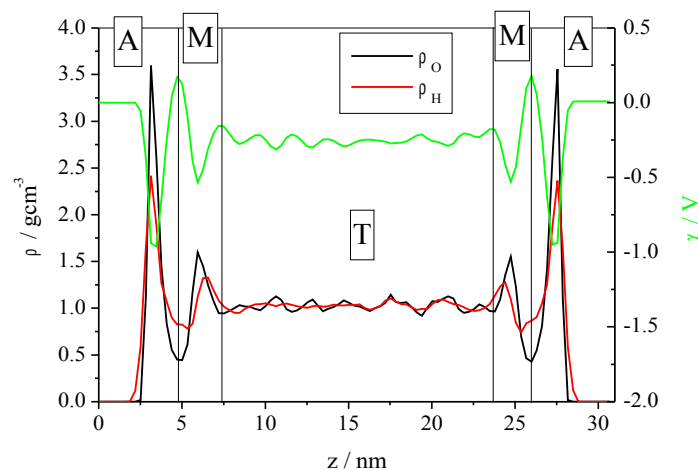
amelyből a fizikailag fontos paraméterek közvetlenül meghatározhatók.

Korábbi munkáink során, a védő oxid rétegeket fotokatódként használva, a fotoáramok vizsgálatából tudtunk a rétegek tulajdonságaira következtetni. További kutatásaink során a fenti kifejezéseket kívánjuk majd hasonló irányban hasznosítani.

4.2. A határfelületi víz tulajdonságainak molekuladinamikai szimulációja

A kettősréteg tulajdonságainak részletesebb megismerésére molekuláris dinamikai (MD) szimulációkat végeztünk.

Elsőként a HOPG/víz határfelületet szimuláltuk szobahőmérsékleten. Az eredmények arra mutatnak, hogy két jól definiált vízréteg alkotja a kettősréteget. Amint azt az alábbi is ábra szemlélteti, a $\Delta z_{CC} = 3,2$ nm esetében már kialakul a tömbfázis a folyadék belsejében, hiszen a víz sűrűsége megfelel a szobahőmérsékletű értéknek.

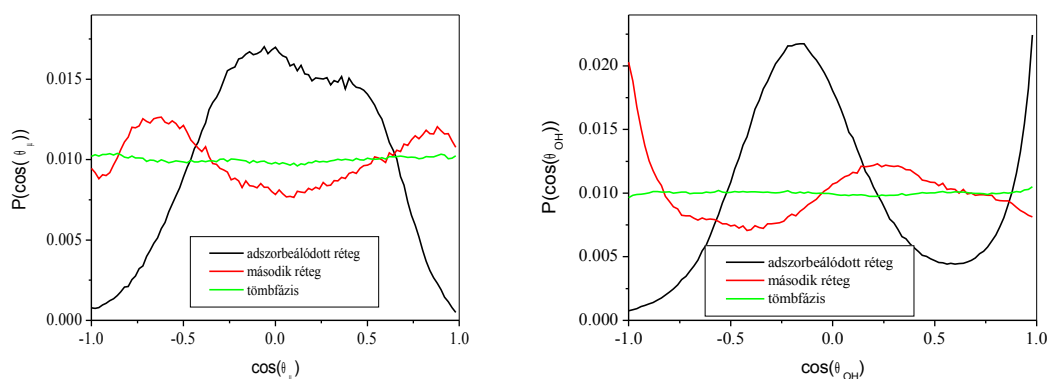


7. ábra Oxigén és hidrogén sűrűségprofilok és a felületi potenciál profilja a C(0001) felületekre merőlegesen.

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

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

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



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

A tömbfázisban (T) az eloszlások egyenletesek, nem található jellegzetes orientáció. Az adszorbeált rétegben lévő (A) vízmolekulák orientációjának eloszlása azonban nem egyenletes. A molekulák nagy valószínűséggel két különböző elrendezést vesznek fel. Az első fajta vízmolekulák mindkét hidrogénjükkel kismértékben a C(0001) felület felé mutatnak, mivel $\theta_\mu \approx 100^\circ$ és $\theta_{OH} \approx 100^\circ$. A másik jellemző orientációban a vízmolekulák egyik OH-kötése a második vízréteg felé mutat, míg a másik OH-kötés kismértékben a felület felé fordul, mivel $\theta_\mu \approx 60^\circ$, $\theta_{OH1} \approx 100^\circ$ és $\theta_{OH2} \approx 0^\circ$. A második vízréteghez (M) is

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

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

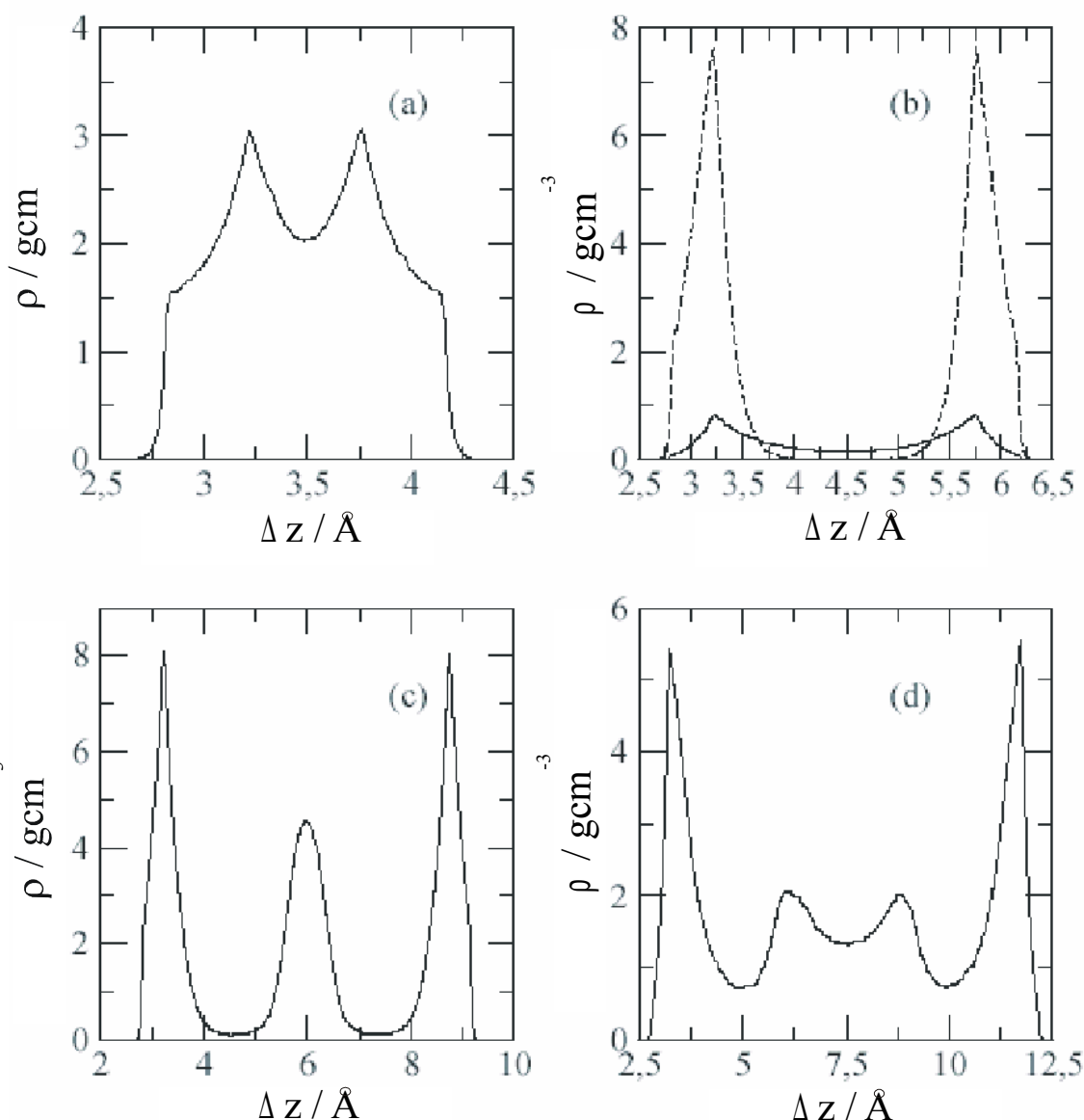
Vízréteg	molekulák %-a	$\Delta\chi / V$	ϵ	$C / \mu\text{Fcm}^{-2}$	τ / ps
adszorbeálódott	22,8	0,17	172 ± 95	631	25,1
második réteg	17,0	-0,16	30 ± 8	110	3,4
Tömbfázis	60,2	$-0,28 \pm 0,04$	35 ± 5	19	7,1
Teljes	100		85 ± 25	29	21,8
tömbfázis			66 ± 2		5,0
<i>Kísérleti adat</i> tömbfázisra			80		9,3

Táblázat: A víz dielektromos és elektrosztatikus tulajdonságai a határfelület különböző tartományaiban és a tömbfázisban.

A sztatikus dielektromos tulajdonságok mellett a vízmolekulák viselkedésére jellemzőek a dinamikus dielektromos sajátságok is, melyeket a teljes dipólusmomentum τ relaxációs idejével, az ún. transzverzális relaxációs idővel lehet leírni. A táblázatban megadott értékek alapján elmondható, hogy míg a víz relaxációja hasonló időtartamú a tömbfázisban és a második vízrétegben, az adszorbeálódott vízrétegben lényegesen nagyobb a relaxációs idő, azaz a dipólusvektorok hosszabb ideig maradnak egy adott irányban.

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

Következő lépésként megvizsgáltuk, hogy miként módosul a határfelület, ha a víz nanométer méretű csatornában, pórusokban van. A szimulációkat négy rendszerre végeztük el, melyekben a két felület közötti távolság $\Delta z_{CC} = 0,7$ nm, 0,9 nm, 1,2 nm és 1,5 nm volt. A víz sűrűségét úgy választottuk meg, hogy stabil fázisok alakuljanak ki. Ekkor a 0,7 nm-es szeparációhoz tartozó átlagsűrűség $\rho_{\text{át}}=0,63$ g/cm³. A 0,9 nm-es szeparációhoz két, termodinamikailag stabil fázis is tartozik $\rho_{\text{át}}=0,14$ g/cm³ és $\rho_{\text{át}}=0,63$ g/cm³ sűrűségekkel. $\Delta z_{CC}=1,2$ nm esetén $\rho_{\text{át}}=0,93$ g/cm³. Az 1,5 nm-es szeparáció esetén pedig $\rho_{\text{át}}=0,75$ g/cm³. Ezekben az esetekben tehát nem várható, hogy a víz belsejében kialakulnak a tömbfázisra jellemző tulajdonságok.



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

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

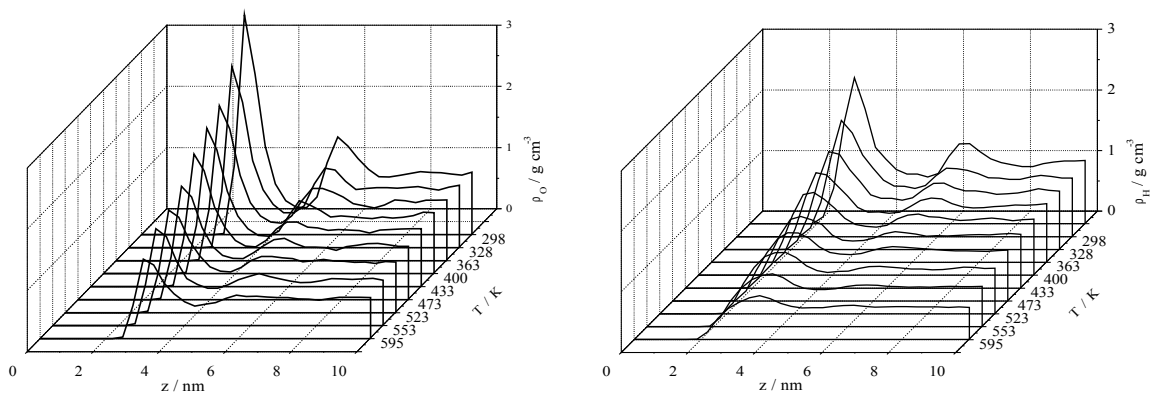
Ha a két szénfelület között csak 0,7 nm a távolság, a köztük lévő víz mozgékonyága olyan kicsi, hogy inkább szilárd halmazállapotúnak tekinthető, holott az NVT szimulációkban a hőmérsékletet 298 K-en, azaz szobahőmérsékleten tartottuk. Az oxigén sűrűségprofil egy felhasadt csúcsot tartalmaz, azaz a víz átmenetet képez a monoréteg és a kettős réteg között. A $\Delta z_{CC} = 0,9$ nm szeparációhoz két termodinamikailag stabil fázis is tartozik. A kisebb sűrűségű fázisban (folytonos vonal) a vízmolekulák gáz-szerűen kitöltik a rendelkezésre álló teret (bár a felületek közelében kissé nő a sűrűség), míg a nagyobb sűrűségű fázisban egy-egy vízréteg alakul ki a felületekre adszorbeálódva (szaggatott vonal). Az 1,2 nm-es szeparációjú csatorna esetében 3 jól elkülönülő vízréteg – két adszorbeálódott és egy középső – alakul ki, míg $\Delta z_{CC} = 1,5$ nm távolságnál a középső réteg kissé szétterül, és kettős csúcs jelenik meg a sűrűségprofilon. A réteges vízszerkezet kialakulásában két hatás játszik szerepet. A C(0001) síkok korlátozzák a vízmolekulák mozgását a felületekre merőleges irányban, míg a vízmolekulák hidrogénhid kötések számának (NH) maximalizálására törekednek, amit mutat, hogy NH a felületek szeparációjától függetlenül 3,5 és 3,8 között van, kivéve azt az esetet, amikor a $\Delta z_{CC}=0,9$ nm-es csatornában kis sűrűségű víz van. Ekkor a hidrogénhid-kötések száma 2,6-2,8.

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

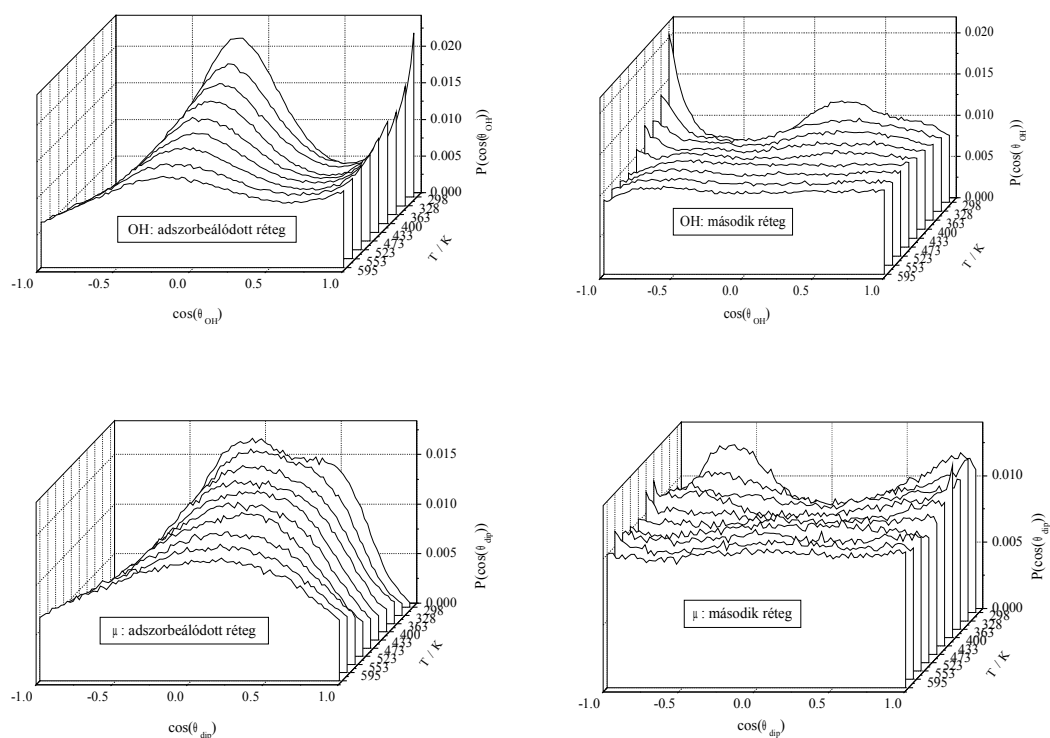
A hőmérséklet hatását vizsgálva a szimulációkat kiterjesztettük a 20 – 320 °C hőmérséklet-tartományra az NVT sokaságon. A víz sűrűsége a tömbfázisban az adott hőmérsékleten a fázisegyensúlyhoz tartozó sűrűség-értékekhez volt igazítva.

A szimulációk eredményei alapján megállapítható, hogy a hőmérséklet növekedésének hatására alapvetően módosulhat a víz határfelületi tartományának szerkezete. Ezt legjobban a sűrűségprofilok ábrázolásával lehet érzékeltetni. Amint az az alábbi ábrán látható, mind az oxigén-, mind a hidrogén sűrűségprofilok jelentősen változnak a hőmérséklet növekedésével.

Míg szobahőmérsékleten két határfelületi vízréteg található C(0001) felület mellett a 0,2-0,45 nm illetve a 0,45-0,7 nm tartományban, addig a kritikus pont felé közelítve már csak az adszorbeált réteg sűrűsége tér el a tömbfázis sűrűségétől, a második vízréteg eltűnik. Ez magyarázható egyrészt a molekulák hőmozgásának növekedésével, másrészt a tömbfázis sűrűségének csökkenésével is. Ha a vizes fázis belsejében kisebb a sűrűség, akkor a második vízréteg könnyebben egyesülhet a tömbfázissal.



10. ábra Oxigén (bal oldali ábra) és hidrogén (jobb oldali ábra) sűrűségprofilok a C(0001) felületre merőlegesen különböző hőmérsékletre.

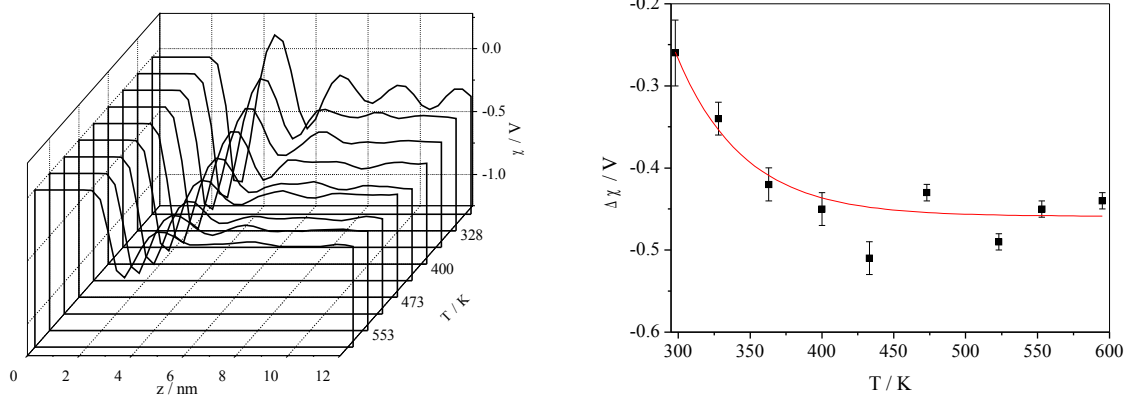


11. ábra A vízmolekulák orientációs eloszlása a felület normálisához képest az adszorbeálódott rétegben és a második vízrétegben.

A határfelületi víz szerkezetéről további információt nyújt a vízmolekulák orientációs eloszlásának vizsgálata. A következő ábrák szemléltetik az adszorbeálódott és a második vízrétegre jellemző θ_{OH} és θ_{μ} szögek eloszlásának valószínűségét a szögek koszinuszának függvényében. Látható, hogy a hőmérséklet növekedésével egyre csökken a jellegzetes

vízorientációk valószínűsége. Mindez jól magyarázható a hőmozgás növekedésével. A második rétegben magas hőmérsékleteken már teljesen homogének a szögeloszlások, azaz a vízmolekulák a tömbfázisra jellemző egyenletes eloszlást mutatnak a tér minden irányában.

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



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

A szimulációk eredményei alapján megállapítható, hogy a hőmérséklet növekedésének hatására – a tömbfázis sűrűségétől függően – alapvetően módosulhat a víz határfelületi tartományának szerkezete és a felületi potenciálesés nagysága. A felületre adszorbeálódott vízréteg tulajdonságai azonban nem változnak lényegesen.

A munka logikus folytatásként az MD szimulációinkat kiterjesztettük szuperkritikus körülmények közém hiszen méréseink hőmérséklet-tartományát is megnöveltük. A munkát számos gyakorlati probléma nehezíti, de az első eredmények biztatóak.

4.3. A határfelületek tulajdonságainak determinisztikus modellezése

A lokális határfelületi jelenségek megértéséhez és leírásához determinisztikus, véges elemes modellezési munkát kezdtünk. Szakirodalmi tapasztalatok alapján a COMSOL nevű programcsomag használatát kezdtük meg, melyet a fizika és a kémia számos területén már sikeresen alkalmaztak. A programcsomag segítségével bonyolult differenciál egyenletek oldhatók meg változatos peremfeltételekkel. Esetünkben a határfelületi folyamatokat leíró kinetikai egyenletek és a tömbfázisban lejátszódó jelenségeket leíró diffúziós, migrációs egyenletek együttes megoldásáról van szó, bonyolult kémiai rendszerek és határfelületi geometriák mellett.

A feszültségkorrózió az egyik öregedési mechanizmus a mechanikai terhelésnek kitett szerkezeti anyagok esetében. A jelenséget inicializáló rés, repedés megjelenése után a repedés terjedését a repedés csúcsában érvényes elektrokémiai kinetika és a felületi réteg stabilitása határozza meg. A kis méretek és a résben kialakuló összetett kémiai, elektrokémiai folyamatok miatt a numerikus szimuláció alkalmazása fontos kiegészítő eszköz.

A modellezés során feltételezzük, hogy az anyag felületén már létezik egy adott mélységű hibahely (repedés), annak kialakulását nem vizsgáljuk. Figyelembe vesszük az áramló közegben lejátszódó (és általunk ismert) homogén kémiai reakciókat, a fém/folyadék határfelületen lejátszódó elektrokémiai reakciókat. Az általános tömeg és töltés-megmaradási törvényeket alkalmazzuk az adott geometriára, feltételezve különböző kémiai és elektrokémiai reakciókat a rendszerben. A munka célja a repedés terjedéséhez szükséges feltételek vizsgálata a burkolat körül áramló közeg és a burkolatot érő mechanikai terhelés paramétereinek függvényében. A szimuláció validálását néhány alapszintű feladaton végeztük el, és az eredményeket korábbi kísérletek eredményeivel, illetve a szakirodalomban található adatokkal hasonlítottuk össze.

5. Összefoglalás

Mivel számos esetben csak az elektrokémiai jelenségek hőmérsékletfüggésének ismeretében lehetett leírni a határfelületen lejátszódó folyamatokat, munkánk során célul tűztük ki az elektrokémiai kettősrétegben lejátszódó viszonyok és folyamatok meghatározását egy széles hőmérséklet-tartományban. Célkitűzésünket magas hőmérsékletű elektrokémiai rendszerek vizsgálatával kívántuk megvalósítani; elektrokémiai mérések, analitikus számítások és számítógépes szimulációk segítségével. Azt vártuk, hogy az eredmények, az elektrokémiai jelenségek elméleti leírásán keresztül hozzájárulnak a gyakorlat számára is fontos magas hőmérsékletű elektrokémiai (elsősorban korróziós) folyamatok mechanizmusának tisztázáshoz.

A kutatómunka során néhány ponton eltértünk az eredeti munkatervtől. Ezt elsősorban az kezdeti eredmények tükrében tettük meg, de figyelembe vettük a KFKI Atomenergia Kutatóintézet prioritásait is.

1. A kísérleti munka elvégzéséhez nagy volumenű műszer-fejlesztésre volt szükség.

Megépítettünk a hőmérsékletfüggő mérésekhez szükséges autoklávhoz egy átbuborékolató rendszert, mellyel üzem közben, magas hőmérsékleten is lehetőség van az autoklávban lévő oldat oxigén- és hidrogéntartalmának szabályozására. Kialakítottuk a mintatartókat; jelenleg hét minta párhuzamos mérésére van lehetőség. Olyan beadagoló rendszert is építettünk, mellyel üzem közben, magas hőmérsékleten is lehetőség van kis mennyiségű oldatot juttatni az autoklávba. Üzembe állítottunk egy második autoklávot is, mellyel elsősorban hosszú távú, több hónapos korróziós méréseket végeztünk.

Az elektrokémiai mérésekben kulcsfontosságú a megfelelő referenciaelektród. Három hónapig teszteltünk egy új, ittrium stabilizált ZrO₂ membránelektród (YSZ) referencia-elektrodot és ellenőriztük a külső ezüst/ezüst-klorid (Ag/AgCl) referencia-elektród működését a 20 – 300 °C tartományban. Tapasztalataink szerint az YSZ elektród a 150 °C fölötti hőmérsékleteken stabil és állandó referenciapotenciál-értéket szolgáltat. Az Ag/AgCl elektród az egész hőmérséklet-tartományban jól használható. Megterveztünk és megépítettünk egy magas hőmérsékleten is használható hidrogén-harangelektrodot. Ezzel az eddig használt referenciaelektrodjaink hidrogénskálán mérhető potenciálját kívántuk meghatározni.

Szuperkritikus vízben történt méréseinkhez megterveztünk és megépítettünk egy 25 MPa nyomás és 500°C hőmérséklet elérését lehetővé tevő kísérleti eszközt. Az autoklávhoz csatlakozó vezetéken keresztül oldat áramoltatható a kísérletek alatt, ami biztosítja az állandó kémiai környezetet.

2. Számos kísérletsorozatot végeztünk el a határfelületi folyamatok hőmérsékletfüggésének megfigyelésére.

A kísérletekben nemesfémeket és az atomreaktorokban is használatos szerkezeti anyagokat (cirkónium-ötvözetek, rozsdamentes acélok) vizsgáltunk.

Kiterjedt méréseket végeztünk polikristályos arany és platina elektródokon a kettősréteg hőmérsékletfüggő tulajdonságainak megismerésére, illetve a határfelületi hidrogén- és oxigénfejlődési kinetika hőmérsékletfüggésének vizsgálatára. Megállapítottuk, hogy a hőmérséklet – és ezzel együtt a pH – növekedésével a hidrogén-skálán anódos irányba tolódnak el a folyamatok. A hőmérséklet növekedésével szűkül a kettősréteg-tartomány, kisebb anódos potenciálokra kezdődik az arany oxidációja és az oxigénfejlődés az elektródokon. A hidrogénfejlődés menetét a hőmérséklet csak kis mértékben befolyásolja. Megfigyelhető, hogy a platina elektródot 200 °C felett katódos irányban polarizálva a platina-oxid redukciója után egy anódos csúcs jelenik meg jól reprodukálhatóan. Ez arra mutat, hogy anódos potenciálokra az oldat valamely komponensének oxidációja zajlik, ezt a felületi oxidképződés blokkolja. Az oxid redukciója után ismét megindul ez a folyamat. Az oxidálódó komponens elsősorban diffúzióval jut a felülethez.

Vizsgálatuk különböző rozsdamentes acélokra lejárásodó határfelületi folyamatok kinetikáját és mechanizmusát. Megállapítottuk, hogy a hőmérséklet növekedésével a passzívációs csúcs jelentősen megnövekedik, azaz magasabb hőmérsékleten könnyebb aktív állapotba hozni az acélt. A transzpasszív oldódás kezdeti potenciálja kb. 300 mV-ot tolódik el katódosan. Negatív potenciálokra a felületet borító oxidréteg vékonyodik, vagy teljesen redukálódik, míg pozitív potenciálokra stabil passzív réteg van a felületen. Az OCP környékén azt tapasztaltuk, hogy az oxidréteg védőképessége egyre csökken a hőmérséklet növekedésével. Az eredmények részletes elemzését is elvégeztük a reakciógátolt migráció elmélete segítségével. Eredményeink azt mutatják, hogy különböző acéltípusok magas hőmérsékletű korrózióállósága jól összehasonlítható az elvégzett elektrokémiai mérésekkel.

A méréseket kiterjesztve szuperkritikus – 25 MPa nyomás és 500 °C – körülmények közé meghatároztuk néhány rozsdamentes acéltípus korrózióállóságát. Az acélfelületeken néhány száz órás kezelés után a 10 mikron nagyságrendjébe eső oxidréteg keletkezik. Egyes minták korróziója azonban nem egyenletes, a minták felületén egyes helyeken lényegesen vastagabb réteget találtunk, amely az átlagvastagságot is befolyásolta. Ezek a lokálisan vastagabb rétegek valamely hibahelyen képződhetnek, utalva az anyagban lévő zárványra, amely felszínre került a mintaelőkészítés során.

Méréssorozatot indítottunk a Zr-1%Nb ötvözet lokális korróziós tulajdonságainak meghatározására is. Megállapítottuk, hogy agresszív ionok jelenlétében a Zr-1%Nb ötvözetben is végbemehetnek lokális korróziós folyamatok, meghatároztuk a klorid- és jodid-ionok lokális korróziós hatását. A jelenség szobahőmérsékleten, oxigén és klorid-ionok jelenlétében már nyitottköri potenciálon is jelentkezik. Magas hőmérsékleten, oxigénmentes oldatban azonban csak anódos polarizáció hatására indul meg a folyamat. Kémiaileg polírozott felületen stabil pitképződés figyelhető meg, ha a felületet vastag, hidrotermálisan kialakuló oxidréteg borítja, akkor elsősorban instabil piték keletkeznek és a lokális korróziós folyamatok nagyságrendekkel lassabbak. 300 °C-on a kritikus lyukképződési koncentráció 3

nagyságrenddel kisebb, mint 20 °C-on. Megállapítottuk továbbá, hogy radioaktív sugárzásnak kitett minták ellenállása a lyukkorrózióval szemben megnőtt, ami arra utal, hogy az oxidréteg ezeken a mintákon jobban véd, az agresszív ionokkal szemben ellenállóbb.

Vizsgáltuk különböző kationok és anionok adszorpciós folyamatok hőmérsékletfüggését is, elsősorban elektrokémiai kvarckristály mikromérleg alkalmazásával a 20 – 80 °C-os hőmérséklet-tartományban. Tapasztalataink alapján elmondható, hogy a jodid-, a cézium-, a cérium(III)- és az uranyl-ionok reverzibilisen kötődnek a vizsgált cirkónium és acél felületekre. A kapott adatok Langmuir-izotermával jól leírhatók. A maximális borítottság egy monoréteg körüli, ugyanakkor acél felületen minden vizsgált ion nagyobb mennyiségben adszorbeálódik, mint a cirkónium felületeken. A vizsgált hőmérséklet-tartományban számottevő hőmérsékletfüggést nem találtunk. Megkíséreltük az adszorpciós folyamatokat 100 °C feletti hőmérsékleteken autoklávban elektrokémiai mérésekkel nyomon követni, azonban a kapott eredményekből nem lehetett egyértelmű következtetéseket levonni, ezen a területen még további kutatómunkára van szükség.

Méréseink alapján megállapítható, hogy egy széles hőmérséklet-tartományban a fémfelületeken lejátszódó elektrokémiai folyamatoknak csak a kinetikája változik a hőmérséklet növekedésével, új elektrokémiai folyamatokat csak ritkán figyelhettünk meg.

3. A kísérleti eredmények jobb megértését segítették elő elméleti kutatásaink.

A kettősréteg tulajdonságainak részletesebb megismerésére MD-szimulációkat végeztünk a 20 – 320 °C hőmérséklet-tartományban. A szimulációk eredményei alapján megállapítható, hogy a hőmérséklet növekedésének hatására alapvetően módosulhat a víz határfelületi tartományának szerkezete. Míg szobahőmérsékleten két határfelületi vízréteg található a C(0001) felület mellett, addig a kritikus pont felé közelítve már csak az adszorbeált réteg sűrűsége tér el a tömbfázis sűrűségétől, a második vízréteg eltűnik. Ez magyarázható egyrészt a molekulák hőmozgásának növekedésével, másrészt a tömbfázis sűrűségének csökkenésével is. Ha a vizes fázis belsejében kisebb a sűrűség, akkor a második vízréteg könnyebben egyesülhet a tömbfázissal. A hőmérséklet növekedésével a kettősrétegben változik a vízmolekulák orientációs eloszlása, egyre csökken a jellegzetes vízorientációk valószínűsége. Mindez jól magyarázható a hőmozgás növekedésével. A második rétegben magas hőmérsékleteken már teljesen homogének a szögeloszlások, azaz a vízmolekulák a tömbfázisra jellemző egyenletes eloszlást mutatnak a tér minden irányában. A kettősréteg elektromos tulajdonságait is befolyásolja a hőmérséklet. Az adszorbeált rétegben a felületi potenciál minden hőmérsékleten nagy oszcillációkat mutat, a második vízréteg fokozatos „eltűnésével” együtt a potenciálprofil alakja is változik, magas hőmérsékleten a potenciál már a felülettől 0,6 nm távolságra felveszi a tömbfázishoz tartozó értéket. A teljes felületi potenciálesés a hőmérséklet növekedésével először csökken, majd a víz forráspontja fölött lényegében állandósul. Figyelemre méltó, hogy a változás mintegy -0,2 V teljes hőmérséklet-tartományra; azaz a teljes potenciálesés nem csökken, hanem nő a hőmérséklet növekedésével. Ennek a jelenségnek fontos szerepe lehet a magas hőmérsékletű elektrokémiai folyamatokban.

A fémek felületén létrejövő passzív oxidrétegeknek az elektrokémiai jelenségekre gyakorolt hatását az általunk kidolgozott *reakció gátolt diffúzió* elméletével kívántuk leírni. Az eredményeket alkalmaztuk a vizes oldatokban, magas hőmérsékleten kialakuló fém-oxid rétegek elektród impedanciájának megértésére, majd kiterjesztettük további, elektrokémiai módszerekkel vizsgálható, reakciókinetikai problémákra is. A modellt alkalmaztuk a hidrotermálisan oxidált Zr mintákon mért impedanciák értelmezésére. A mérések leírhatók a reakció gátolt diffúzióról számot adó függvény segítségével, és az illesztett paraméterek nem függenek sem az elektródpotenciáltól, sem az oldat koncentrációjától, sem a hidrotermális kezelés idejétől (tehát az oxidréteg vastagságától). Eltérő a helyzet a rozsdamentes acél mintákkal annyiban, hogy ott az oxidréteg annyira vékony, hogy abba a külső elektromos tér akadály nélkül behatol, az oxidban a töltéshordozók mozgása tehát konduktív, azt a külső elektromos tér hozza létre, és e mellett a folyamat mellett a diffúzió elhanyagolható. Kiterjesztettük a reakció gátolt diffúzió elméletét olyan homogén töltéstranszport folyamatokra is, amelyekben a töltéshordozók fény vagy ionizáló sugárzások hatására keletkeznek, pillanatszerű megvilágítás alatt vagy stacionárius körülmények között.

A lokális határfelületi jelenségek megértéséhez és leírásához determinisztikus, véges elemes modellezési munkát kezdtünk. A kis méretek és a határfelületen kialakuló összetett kémiai, elektrokémiai folyamatok miatt a numerikus szimuláció alkalmazása fontos kiegészítő eszköz. A szimulációk validálását néhány alapszintű feladaton végeztük el, és az eredményeket korábbi kísérletek eredményeivel, illetve a szakirodalomban található adatokkal hasonlítottuk össze.

Munkánk legfontosabb eredményének az tekinthető, hogy sikerült egy teljesen új átfogó kutatási területet meghonosítanunk, amely már eddig is számos fontos megfigyelést tett lehetővé. Az elektrokémiai jelenségek általában csak kvantitatív változásokon mennek keresztül: szűkül a kettősréteg-tartomány, gyorsabbak lesznek a folyamatok, megnő a hőmozgás szerepe, csökken a védő oxidréteg ellenálló-képessége. Az általánosan elfogadott elektrokémiai elméletek alkalmazhatósága nem kérdőjeleződött meg, de a hőmérsékletfüggő mérések új elmélet kidolgozását is lehetővé tették, mellyel egységesen leírható a felületi passzív oxidrétegek viselkedése.

Munkánkat azonban nem minden esetben tudtuk az eredeti terveknek megfelelően végrehajtani és eredményeink több új kutatási irányt is kijelöltek, melyekhez részben már hozzá is kezdtünk. További méréseket elsősorban a magas hőmérsékletű adszorpció, a feszültség-korrózió és a szuperkritikus körülmények között végbemenő határfelületi folyamatok területén tartunk szükségesnek. Elméleti modellezést pedig elsősorban determinisztikus, véges elemes szimulációk segítségével szükséges végezni.