



**Pannon Egyetem
Országos Tudományos Diákköri
Konferencia
2013**



**Agresszív anionok adszorpciójának vizsgálata magnetittel
borított ipari ausztenites korrózióálló acélfelületen in-situ
radioizotópos nyomjelzéstechnikával**

Dezső György – vegyészmérnök hallgató (4. évf.)

Nagy Dániel- vegyészmérnök hallgató (4. évf.)

Témavezető: Horváth Dávid - PhD hallgató

Pannon Egyetem, Mérnöki kar, Radiokémiai és Radioökológiai Intézet

Kivonat

Agresszív anionok adszorpciójának vizsgálata magnetittel borított ipari ausztenites korrózióálló acélfelületen in-situ radioizotópos nyomjelzéstechnikával

*Készítette: Dezső György, Nagy Dániel
Mérnöki kar, Radiokémiai és Radioökológiai Intézet*

Témavezető: Horváth Dávid

Az ipari fémfelületeken végbemenő kloridion okozta korrózió mechanizmusának megismerésével már több kutatás foglalkozott, azonban a megkötődés folyamata mind a mai napig nem ismert pontosan. A határfelületi rétegben lejátszódó folyamatok vizsgálatában nagy múltra tekint vissza a nyomjelzéses módszerek alkalmazása, hiszen megfelelő cellakialakítással a módszer kombinálható elektrokémiai mérésekkel, valamint segítségével az egyensúlyi állapot megzavarása nélkül végezhetünk vizsgálatokat. Jelen kutatás célja a mechanizmus pontosabb megismerése, melyhez az in-situ radioizotópos nyomjelzéses „vékony rés” módszer intézetünkben továbbfejlesztett változatát használtuk.

A módszer eredeti változatát optikai minőségben polírozott, jól definiált felületek vizsgálatára dolgozták ki. Segítségével szimultán vizsgálható mind az anyag-, mind a töltéstranszport mértéke. Az eredeti módszerrel is több hasznos információhoz jutottak, azonban csak kis érdekességi tényezőjű acélfelületeken lehet vele méréseket végezni. Az elmúlt években elvégzett módszerfejlesztésnek köszönhetően azonban lehetőség nyílik porózus felületi rétegű minták vizsgálatára is.

A jelen munka során az alábbi részlépéseket végeztük el:

1. A módszer alapösszefüggéseinek átgondolásával, a vizsgálandó felület paramétereinek optimalítása matematikai számítások segítségével.
2. A Paksi Atomerőműben is alkalmazott ausztenites korrózióálló acélfelület megfelelő előkészítése
3. A megfelelően kezelt, optikai minőségűre polírozott felületekre a meghatározott paraméterekkel rendelkező magnetitréteg leválasztása, a leválasztási paraméterek optimalizálása

A fentiekben vázolt számításoknak és felület előkészítéseknek köszönhetően elérhetővé válik a kloridionok adszorpciójának mérése magnetittel borított acélfelületeken. A méréseknek köszönhetően újabb, pontosabb információkat szerezhetünk a korrózió mechanizmusáról, ajánlásokat tehetünk rendszer specifikusan az optimális műveleti paraméterekre, melyek mellett a kloridionok koncentrációja a felületen minimálisra csökkenthető.

Kulcsszavak: kloridion, szorpció, elektródsüllyesztés, módszerfejlesztés, oxidréteg

Tartalomjegyzék

1.	Bevezetés	1
2.	Irodalmi áttekintés	1
2.1	Radioizotópos nyomjelzéstechnika történeti áttekintése	1
2.2	Laboratóriumi vizsgálati módszerek	2
2.2.1	Ex situ módszerek	3
2.2.2	In situ módszerek	3
2.3	A porózus felületi réteggel rendelkező mintákra érvényes összefüggések.....	7
2.4	Elektromos kettősréteg modell.....	11
2.5	Az ausztenites acél összetétele és védő oxidrétegének kialakulása	13
2.6	Az ausztenites acél korróziós tulajdonságai.....	14
3.	Kísérleti rész	16
3.1	Felhasznált anyagok, eszközök	16
3.2	Az mérési paraméterek optimalálása $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cl-36}$ rendszerre	17
3.3	Porózus oxidréteg leválasztása ausztenites acél felületére.....	22
3.3.1	Az ausztenites korrozióálló acélminta előkészítése.....	22
3.3.2	A porózus oxidréteg leválasztása.....	23
3.3.3	A leválasztott oxidréteg vizsgálata	25
3.4	Mérési eredmények	31
4.	Összefoglalás	35
5.	Irodalomjegyzék	37
6.	Alkalmazott jelölések, fizikai mennyiségek	39

1. Bevezetés

Az iparban legszélesebb körben felhasznált rozsdamentes acélfajta az ausztenites, hiszen nagy korrózióálló képessége mellett további kedvező tulajdonságokkal rendelkezik, mint például a hegeszthetőség, nyújthatóság és a megfelelő szívósság. Viszont bizonyos agresszív anionok (pl.: klorid) nagyobb koncentrációja esetén helyi korróziós károsodást szenvedhet. Gondolatkísérletként a paksi atomerőmű gőzfejlesztőit emelném ki: A primer- és szekunder kör közötti kapcsolatot a gőzfejlesztők adják és egy korrózió okozta lyukadás (cracking) esetén nem csak üzemidő, azaz profitkieséssel kellene számolni, hanem nagymértékű kontaminációval is ott, ahová más esetben nem juthat el radioaktív anyag. A probléma mélyebb megértése érdekében. 2010-ben „Többcélú radioizotópos nyomjelzéses módszerek fejlesztése és alkalmazása kontaminációs és korróziós folyamatok vizsgálatára szerkezeti anyagfelületeken” tárgyú kutatás-fejlesztési megállapodás kötött a Pannon Egyetem Radiokémiai és Radioökológiai Intézete, valamint az MVM Paksi Atomerőmű Zrt. között. A fenti kutatásba TDK hallgatókként 2011-ben kapcsolódtunk be.

2. Irodalmi áttekintés

2.1 Radioizotópos nyomjelzéstechnika történeti áttekintése

A radioizotópos nyomjelzés alapelveinek kidolgozása *Hevesy György* nevéhez fűződik (1913). Feltevése volt, hogy ha egy vegyület valamelyik atomját annak sugárzó izotópjával helyettesítjük, akkor a kapott radioaktívan jelzett anyag kémiaileg és biológiailag az eredeti, nem sugárzó vegyülettel azonosan viselkedik. A vizsgált jelenséget a radioaktív indikátor nem befolyásolja, de arról folyamatosan közvetlen információt nyújt. 1943-ban nyerte el a kémiai Nobel díjat az "Izotópok indikátorként történő felhasználása a kémiai folyamatokban" című tanulmányaért.

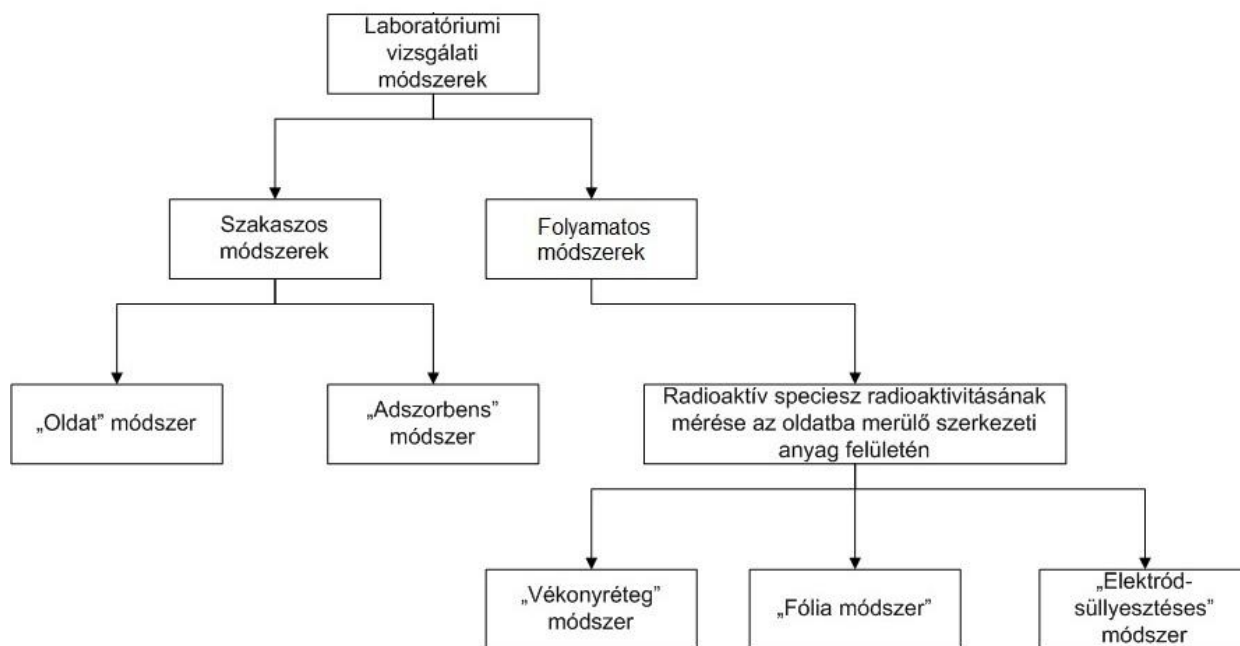
Az első gyakorlati megvalósítás *Joliot-Curie*-hez köthető (1930), aki a szilárd/folyadék határfelületeket vizsgálta - polóniumot választott le elektrokémiai úton - később ebből az ötletéből fejlődött ki a továbbiakban bemutatásra kerülő "fólia" módszer

(2.2.3.1-es fejezet). Az 1950-es évekre a radioizotópos nyomjelzéstechnika jelentősen fejlődött az *Aniansson* által kidolgozott vékonyréteg-elv hatására és sok laboratórium vizsgálati eszközévé vált szorpciós (korróziós, kontaminációs, elektrokatalitikus stb.) folyamatok vizsgálatára.

Mára viszont kevesebb, mint 10 helyen használják az in-situ radioizotópos nyomjelzéses módszereket az elektroszorpciós kutatásokban [1,2]. Ezek között van intézetünk is, ahol a "fólia" és "elektrodsüllyesztéses" in-situ módszereket használjuk kiegészítve voltammetriás mérésekkel, hiszen az elektrokémiával kombinált radioizotópos módszerek segítségével egyszerre mérhető nemcsak a felületen adszorbeálódó jelzett specieszek mennyisége, hanem ezzel párhuzamosan az átfolyt töltés mennyiség is. A kombinált technika tehát egyedülálló lehetőséget biztosít számunkra a vizsgált ion és felület között létrejövő kötés vizsgálatában.

2.2 Laboratóriumi vizsgálati módszerek

A vizsgálati eljárások közül mi a laboratóriumi vizsgálatokkal foglalkoztunk, melyek kifejlesztésekor alapvető szempont volt, hogy a kísérletekben használt szerkezeti anyagok eredeti tulajdonságai ne módosuljanak a vizsgálatok alatt. Ennek a követelménynek eleget tesznek az 1. ábrán látható laboratóriumi módszerek, melyeket aszerint osztottuk fel, hogy szakaszosan vagy folyamatosan történik a mérés.



1. ábra
A vizsgálati eljárások módszertani csoportosítása [3]

2.2.1 Ex situ módszerek

Laboratóriumokban főként szakaszosan működő ex-situ módszereket használnak, ahol mérés folyamán nem detektálják folyamatosan a szilárd/folyadék határfelületet, hanem a szorpciós eljárás folyamán az adszorbenst a kontamináló oldatba merítve, majd onnan kiemelve mérik a felületére adszorbeálódott nuklidok radioaktivitását ("adszorbens" módszer), vagy a kontamináló oldatminta intenzitását mérik a mintafelület bemerítése előtt és kivétele után ("oldat" módszer) [3].

2.2.2 In situ módszerek

A szorpciós vizsgálatokra alkalmazható nyomjelzéses technikák módszertani szempontból legkorszerűbb csoportját képezik az általunk is használt in-situ eljárások, melyek az Aniansson által kidolgozott [4] "vékonyréteg" elvre épülnek. Az elv lényege, hogy megfelelő mérőcella kialakítás esetén az oldatháttérből érkező sugárzás mértéke elhanyagolható, és a detektor a teljes rendszer (a vizsgált felület és vele érintkező oldat) összaktivitását méri. Ezeknek a vizsgálati módszereknek a segítségével az adszorbeátum

felületi többletkoncentrációja (radioaktivitása) folyamatosan, az oldatba merülő elektród felületén közvetlenül mérhető, majd a kapott eredményekből számolható az adszorbeálódott specieszek mennyisége is. További előny, hogy a folyamat ellenőrzött körülmények között, a szilád/folyadék határfelületi jelenségek zavarása nélkül egyensúlyi állapotban zajlik.

Az in-situ módszerek alapösszefüggései tiszta bétasugárzó izotópokra lettek kidolgozva, melyek száma ugyan csekély - mindössze 13 - azonban sok, kémiai szempontból fontos radionuklid tartozik ide (H-3, C-14, P-32, S-35, Cl-36 stb). A metodikai és méréstechnikai fejlesztések révén olyan in-situ nyomjelzéses módszereket dolgoztak ki, amelyek a hagyományos elektrokémiai vizsgálatokkal (pl.: voltammetria) kombinálva lehetővé teszik különféle fémek felületi tulajdonságainak komplex vizsgálatát. A módszer főbb előnyei a következők [5]:

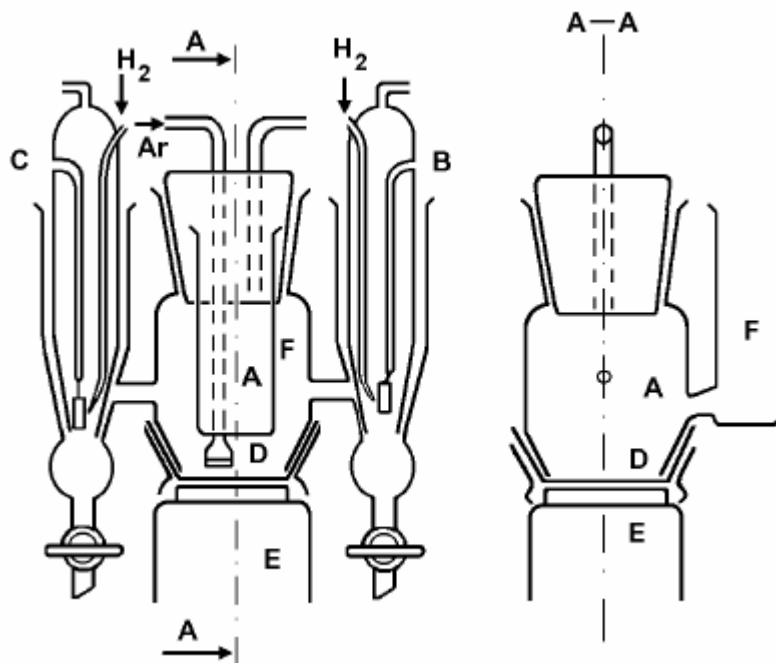
- Molekula specifikus
- Nagyon érzékeny (a kimutathatósági határ: $1 > \Theta \geq 2 \cdot 10^{-6}$ monoréteg, Θ : felületi borítottság [-])
- A felületen végbemenő változásokról közvetlen információkat kapunk
- A legtöbb elektrokémiai kutatásokban alkalmazott anyagfajta nyomjelzése megoldható
- Elektrokémiai módszerekkel kiegészítve határfelületeken lejátszódó anyagtranszport és töltésátlépés folyamatok vizsgálatában is alkalmazható

Kutatásunk során az in-situ "Elektód-süllyesztéses" technikát használjuk, mely a "vékonyréteg" és "fólia" módszer előnyös tulajdonságait ötvözve született meg.

2.2.3.1. Fólia módszer

A módszer lényege, hogy a radionuklidokat tartalmazó oldatot és a detektort egy vékony fémfólia, vagy egy vékony fóliára felvitt adszorbens réteg választja el egymástól.

A módszer az évtizedek alatt rengeteg változtatáson, finomításon esett át. Elsőként *Blomgren* és *Bockris* [6], valamint *Wroblowa* és *Green* [7] publikálta a fejlesztéseket, de nem mehetünk el szó nélkül *Horányi* [8] mellett sem, aki az 1970-es években megalkotta a fólia módszer napjainkig használt, fejlett, széleskörűen alkalmazható verzióját (3. ábra).



2. ábra

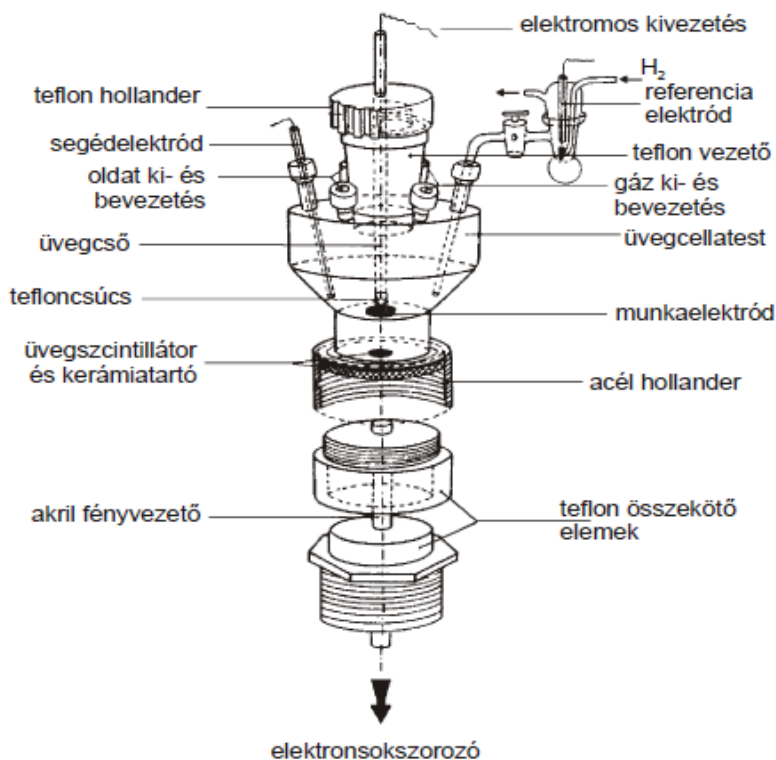
Horányi által a fólia-módszeres mérésekhez használt cella vázlata
 A – központi elektródtér, B – referenciaelektrod, C – segédelektrod,
 D – munkaelektrod, E – detektor, F – pH mérésére alkalmas cellatér

A cella kialakításában a detektor és a központi elektródtér között csupán egy vékony adszorbenssel bevont fólia található, ez alkotja a mérőcella központi elektródját. Ezzel az elrendezéssel a detektor és a munkaelektrod elválasztható, az elektród könnyen cserélhető, a mérések viszonylag egyszerűen és gyorsan kivitelezhetők. A módszer alkalmazása esetén nincs szükség sötétkamrára, és a manuális tevékenység is minimálisra redukálódik.

A módszer hátránya, hogy ipari eredetű minták csak porszerű formában vizsgálhatók, az adszorbensként használt anyag vastagsága a legnagyobb korlátja a módszernek. Ennek elég vékonynak kell lennie, hogy a sugárzás áthatoljon rajta, de elég vastagnak, hogy a fölötte található oldat súlyát elbírja. Ezenkívül fontos, hogy a nehezen kötődő speciesek, illetve kis fajlagos aktivitással rendelkező ionok esetén az elektród felületét durvítsuk. Mindezek ellenére a módszer sokrétűen alkalmazható polimer filmek, festék és műanyagfelületek, porszerű fémek illetve fém-oxidok vizsgálatára. [9]

2.2.3.2. Az elektródsüllyesztéses módszer

A vékonyréteg elven alapuló in-situ eljárások másik alcsoportja az úgynevezett elektródsüllyesztéses módszer. A technikát 1966-ban *Kazarinov* és munkatársai [10] dolgozták ki, majd a 70-es évek elején továbbfejlesztették, így lehetővé vált, hogy kis érdekességi tényezőjű fémek felületén is vizsgálják az adszorpciós folyamatokat.



3. ábra

. Az „elektródsüllyesztéses” technika „vékonyrés” változatához kifejlesztett radioelektrokémiai cella vázlata

Az elektródsüllyesztéses technika a fólia és a vékonyréteg módszer előnyös tulajdonságait próbálja egyesíteni, megalkotói szerint mind β^- , mind kis energiájú γ -sugárzó izotópokkal történő nyomjelzés esetén alkalmazható sima és nagy durvasági tényezőjű felületek szorpciós sajátságainak vizsgálatára. A publikációk, és mérési eredmények alapján azonban úgy tűnik, hogy az eredeti eljárás alkalmazhatósága nehézkes, méréstechnikája nem kidolgozott. Ennek orvoslására 1987-ben *Krauskopf* és *Wieckowski* [11] új eljárást dolgoztak ki, mely a vékonyrés eljárás néven vált ismertté. A legfőbb módosítás, hogy a központi cellatér alját képező membrán helyett optikai minőségűre polírozott üvegscintillátort

használtak, ezáltal az eljárás kiválóan alkalmazhatóvá vált jól definiált, poli- és egykristály fémfelületeken bekövetkező szorpciós folyamatok vizsgálatára. Megemlítendő azonban, hogy a mennyiségi kiértékeléshez felhasznált összefüggések újragondolása néhány vonatkozásban elkerülhetetlennek látszik.

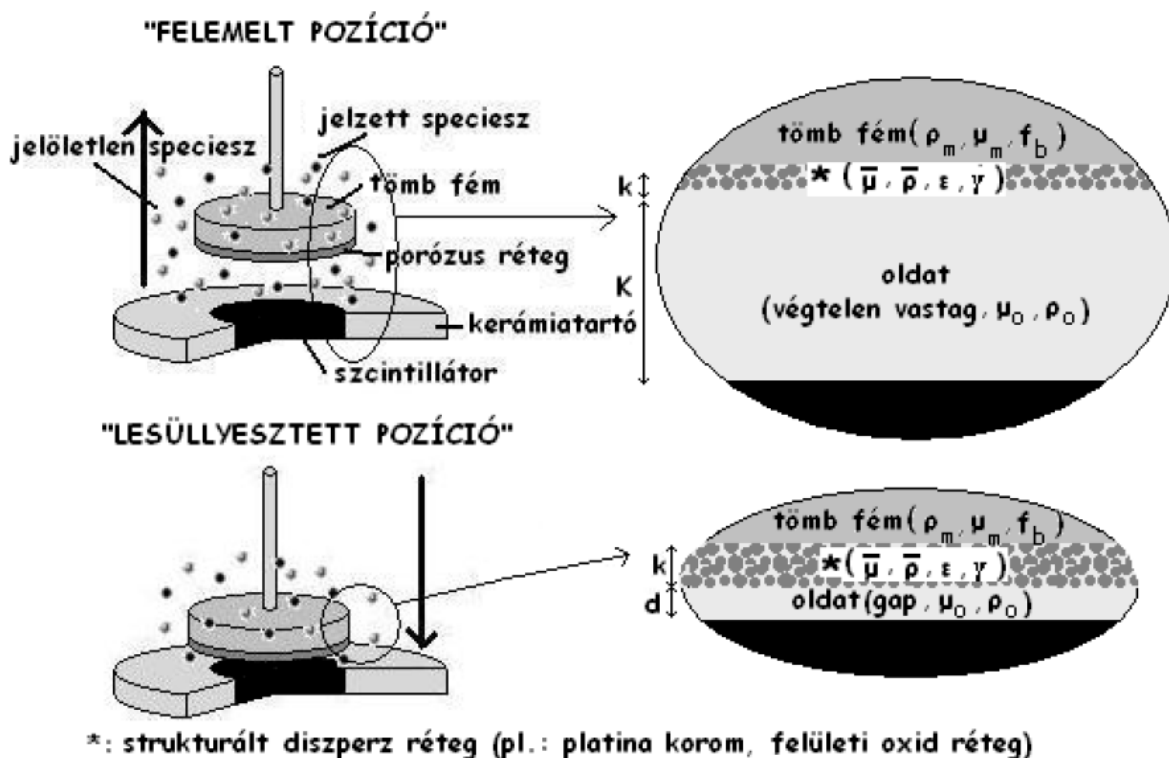
A 4. ábra a „vékonyrés” technika *Varga* és munkatársai [12] által mérés- és alkalmazástechnikai szempontból továbbfejlesztett verzióját mutatja. A mérőrendszer központi eleme a párhuzamosan végezhető radiokémiai és elektrokémiai mérésekhez kifejlesztett üveg-teflon-auszténites acél mérőcella. A referencia elektród ún. referencia hidrogénelektrod (RHE); a segédelektrod minősége a mérési feladattól függ, általában platina- vagy aranyhuzal. A cella kerámia aljába került beépítésre optikai minőségű csiszolatként a Li-üveg szcintillátor (vastagsága az egyes kerámiatartókban 1–4 mm). Referencia és kiegészítő vizsgálatokhoz hasonlóan kialakított 0,1–5 mm vastagságú β^- plasztik, illetve szilícium félvezető detektorok is felhasználhatók. A vizsgálati metodika fontosabb lépései a következők. Az elektród felhúzott állapotában a szcintillátor csak az oldatból származó β^- részecskéket érzékeli. Az elektródfelületen adszorbeálódott specieszek által kibocsátott sugárzás ugyanis nem detektálható, mivel az elektród és a szcintillátor közötti távolság meghaladja a sugárzás hatótávolságát, azaz a sugárzás elnyelődik, mielőtt elérné a detektort. Az elektródot lenyomva a cella aljára a szorpciós folyamat „befagyasztható”, s ekkor az adszorbeált specieszek által emittált intenzitás, valamint az elektród és a szcintillátor között maradt csekély oldatfilmből származó intenzitás összege kerül detektálásra. Ez utóbbi úgynevezett résintenzitás olyan paramétereknél külön is meghatározható, amelyeknél nem következik be a vizsgált anyagfajta megkötődése. Ezt a gondolatmenetet követve a teljes intenzitás értékekből rendre kivonva a résintenzitás értékét, a különböző paraméterek függvényében számolhatók a szorpciós intenzitások. Az oldatháttér árnyékolásának mértéke, amely az elektród leszorításával érhető el, az ún. kiszorítási tényezővel jellemezhető.

2.3 A porózus felületi réteggel rendelkező mintákra érvényes összefüggések

A módszer eredeti változatát polírozott kompakt fémfelületek tanulmányozására dolgozták ki. Ez a tény nagymértékben korlátozza alkalmazhatóságát mind a vizsgálható jelzett specieszek, mind az ipari jelentőségű fémes szerkezeti anyagok vonatkozásában. Az

említett mérés technikai fejlesztéssel egyszerre oldható meg mindkét probléma. A megnövelt felületen mérhetőek a kis fajlagos aktivitású specieszek, valamint a levezetett egyenleteknek köszönhetően munkaelektrodként használhatunk porózus felületi szerkezetű ipari mintákat is, például magnetittel borított acélt is.

A munkaelektrod két eltérő pozíciójában - felemelt (adszorpciós) és lesüllyesztett (mérési) – detektálható intenzitás adatok a következőképpen értelmezhetők.



4. ábra

A munkaelektrod két mérési pozíciója

Az elektrod felemelt állapotában adszorbeálódnak a jelzett specieszek, ekkor az elektrod, figyelembe véve a sugárzás hatótávolságát, végtelen távol van a detektortól, tehát a mért intenzitás nem más, mint a végtelen vastag oldatréteg intenzitása (I_{sol}).

Tehát

$$I_{up} = I_{sol} = \alpha q I_0 \frac{c}{\mu_{sol} \rho_{sol}} \quad (1)$$

α - a nukleáris detektálás geometriájára és hatásfokára jellemző arányossági tényező [cpm Bq⁻¹],
 q - a detektor geometriai felülete [cm²],
 I_0 - a jelzett speciesz fajlagos aktivitás [Bq mol⁻¹],
 c - a jelzett speciesz kémiai koncentrációja az oldatfázisban [mol cm⁻³],
 μ_o - a híg vizes oldat tömegabszorpciós együtthatója [cm² g⁻¹],
 ρ_o - a híg vizes oldat sűrűsége [g*cm⁻³].

Leszorított állapotban az elektród és a szcintillátor közti rés intenzitásának (I_{gap}), az elektród felületére adszorbeálódott specieszek intenzitásának (I_{ads}), valamint a diszperz fázisban jelenlévő oldat intenzitásának (I_{disp}) összege a detektor által mért intenzitás.

$$I_{down} = I_{gap} + I_{disp} + I_{ads} \quad (2)$$

Az eltérő forrásokból induló β -részecskék különböző fázisokban nyelődnek el, illetve szóródnak.

A gap intenzitása, tekintve, hogy a diszperz fázis határáról visszaverődik a sugárzás, ami bizonyos mértékben elnyelődik a d vastagságú folyadékrétegben, a következő.

$$I_{gap} = \alpha q I_0 c \int_0^d \exp(-\mu_o \rho_o y) dy + \alpha q I_0 c \int_0^d \exp(-\mu_o \rho_o y) dy (f_b - 1) \exp(-\mu_o \rho_o d) \quad (3)$$

ahol,

d – a gap vastagság [cm]

f_b - a telítési visszaszóródási faktor [-]

Integrálás, és az összevonások elvégzése után a résintenzitás értékére a következő egyenletet kapjuk:

$$I_{gap} = \alpha q I_0 c \frac{1}{\mu_o \rho_o} [1 - \exp(-\mu_o \rho_o d)] [1 + (f_b - 1) \exp(-\mu_o \rho_o d)] \quad (4)$$

A diszperz fázisban jelen levő oldat intenzitásának meghatározásához tételezzük fel, hogy a diszperz fázis qdx térfogatában ϵqdx térfogatú folyadékfázisban $c\epsilon qdx$ mólnyi adszorptívum van, valamint elfogadva a tényt, hogy a diszperz fázisban emittált sugárzás elnyelődést

szenvet magában a diszperz fázisban, a részben található oldatban, valamint visszaszóródik a tömb fázisból, az egyenlet az alábbi módon írható fel.

$$I_{disp} = \alpha q I_0 c \varepsilon \int_0^k \exp(-\bar{\mu} \bar{\rho} z) dz \exp(-\mu_o \rho_o d) + \alpha q I_0 c \varepsilon \int_0^k \exp(-\bar{\mu} \bar{\rho} z) dz (f_b - 1) \exp(-\bar{\mu} \bar{\rho} k) \exp(-\mu_o \rho_o d) \quad (5)$$

ahol

ε : porozitás [-];

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

ρ_m : a diszpergált fém sűrűsége [g cm^{-3}];

$\bar{\mu}$: a strukturált diszperz rendszer átlagos tömegabszorpciós együtthatója [$\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$];

μ_m : a diszpergált fém tömegabszorpciós együtthatója [$\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$];

k : a strukturált diszperz rendszer vastagsága [cm]

A fenti egyenlet integrálása és összevonása után a diszperz fázis intenzitásának értéke a következő egyenlettel számolható.

$$I_{disp} = \alpha q I_0 c \varepsilon \frac{1}{\bar{\mu} \bar{\rho}} [1 - \exp(-\bar{\mu} \bar{\rho} k)] [1 + (f_b - 1) \exp(-\bar{\mu} \bar{\rho} k)] \exp(-\mu_o \rho_o d) \quad (6)$$

Az adszorbeálódott specieszek által emittált intenzitás (I_{ads}) meghatározásához tételezzük fel, hogy ha az adszorbens felületén Γ felületi többlettel kötődnek meg a specieszek, akkor a vizsgált elemi térfogatban levő $(1-\varepsilon)\rho_m q dx$ mennyiségű és a_s fajlagos felületű porózus réteg $(1-\varepsilon)a_s \rho_m \Gamma q dx$ adszorptívumot hordoz.

$$I_{ads} = \alpha q I_0 (1 - \varepsilon) a_s \rho_m \Gamma \int_0^k \exp(-\bar{\mu} \bar{\rho} x) dx \exp(-\mu_o \rho_o d) + \alpha q I_0 (1 - \varepsilon) a_s \rho_m \Gamma \int_0^k \exp(-\bar{\mu} \bar{\rho} x) dx (f_b - 1) \exp(-\bar{\mu} \bar{\rho} k) \exp(-\mu_o \rho_o d) \quad (7)$$

ahol

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

Integrálás és összevonás után

$$I_{ads} = \alpha q I_0 (1 - \varepsilon) a_s \rho_m \Gamma \frac{1}{\bar{\mu} \rho} [1 - \exp(-\bar{\mu} \rho k)] [1 + (f_b - 1) \exp(-\bar{\mu} \rho k)] \exp(-\mu_o \rho_o d) \quad (8)$$

Ha a sugárzás hatótávolságához képest a résben lévő oldatréteg elhanyagolható vastagságú, akkor

$$\mu_o \rho_o d \ll 1, \text{ így } \exp(-\mu_o \rho_o d) \approx 1 - \mu_o \rho_o d$$

A fenti összefüggést alkalmazva a (4), (6), (8) egyenletek tovább egyszerűsödnek

$$I_{gap} = \alpha q I_0 c d [1 + (f_b - 1)(1 - \mu_o \rho_o d)] \quad (9)$$

$$I_{disp} = \alpha q I_0 c \varepsilon \frac{1}{\bar{\mu} \rho} [1 - \exp(-\bar{\mu} \rho k)] [1 + (f_b - 1) \exp(-\bar{\mu} \rho k)] (1 - \mu_o \rho_o d) \quad (10)$$

$$I_{ads} = \alpha q I_0 (1 - \varepsilon) a_s \rho_m \Gamma \frac{1}{\bar{\mu} \rho} [1 - \exp(-\bar{\mu} \rho k)] [1 + (f_b - 1) \exp(-\bar{\mu} \rho k)] (1 - \mu_o \rho_o d) \quad (11)$$

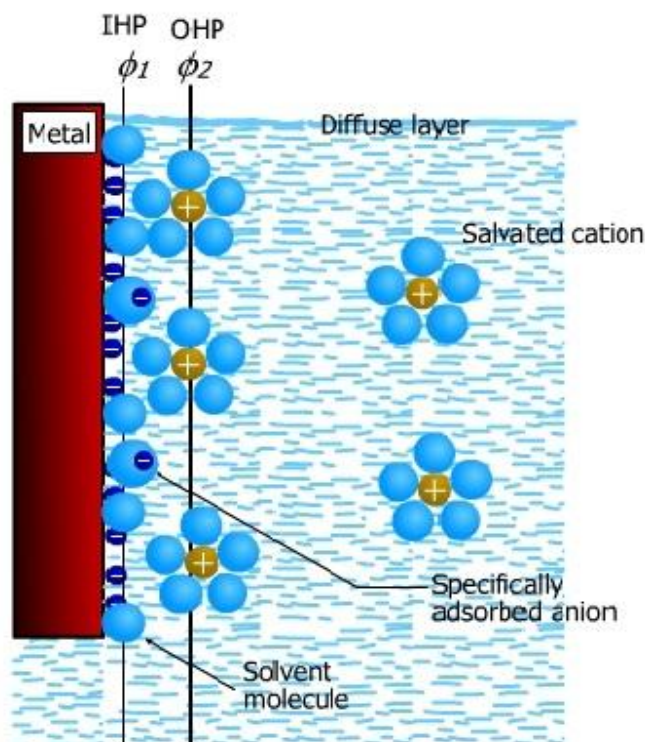
A fenti megfontolások alapján az adott fém/elektrolit rendszer vizsgálatát megelőzően alapvető feladatunk a mérési paraméterek optimalizálása. Keressük a diszperz réteg vastagságának és porozitásának azon értékét, ahol a hasznos jel/háttér arány maximális. A háttérzaj a diszperz fázisból és a résből származik, míg a hasznos jel az adszorbeálódott specieszek által emittált intenzitás. A résből származó zaj mértékét a rés d vastagsága befolyásolja egyedül, könnyen belátható, hogy d értékének csökkentésével csökken a zaj mértéke is. A porózus szerkezetből származó jelek mértéke függ a réteg homogenitásától, szemcseméretétől, vastagságától és a porozitásától. Emellett figyelembe kell venni a sugárzás maximális energiáját, azaz a hatótávolságát. A fentiekből adódóan a k és ε értékének meghatározásához rendszer-specifikusan kell vizsgálnunk az I_{ads} , I_{sol} , I_{disp} értékét.

2.4 Elektromos kettősréteg modell

Különböző fázisok érintkezésekor - mint a szilárd elektród és egy folyékony elektrolit - olyan határfelületi réteg jön létre, melyen a feldúsuló specieszek vizsgálatában nagy szerepe van a radioizotópos nyomjelzéstechnikának. A heterogén rendszeren végbemenő anyag-, és

töltéstranszportot leíró első modell *Helmholtz*-tól származik (1853) [13, 14, 15]. A modell lényege, hogy két elektromosan vezető fázis érintkezésekor a töltések átrendeződnek és egy elektromos kettősréteg jön létre a határfelületen. Ez a modell még egy merev kettősréteget feltételezett és nem számolt a hőmozgással, amit *Gouy* és *Chapman* (1910) épített bele a modellbe. Később *Stern* (1924), majd *Grahame* (1947) tökéletesítette a modellt és küszöbölt ki annak hibáit. Utóbbi már három rétegről beszélt (2. ábra):

- Az elektród felületéhez legközelebb található *belső Helmholtz rétegről* (IHP), amelyben specifikusan [9] adszorbeált anionok helyezkednek el és rövid hatótávolságú erők érvényesülnek a határfelületi fázis és az ionok között.
- Egy *külső Helmholtz rétegről* (OHP), ahol szolvátburokkal rendelkező nemspecifikusan [9] adszorbeált ionok találhatóak és nagy hatótávolságú elektrosztatikus erők lépnek fel közöttük.
- Majd egy az elektród felületétől távolabb eső *diffúz rétegről* (diffuse layer), amelyben a nemspecifikusan adszorbeált ionok elhelyezkedését már csak a hőmozgás és az elektromos tér határozza meg.



5. ábra
A kettősréteg modell sematikus ábrázolása

2.5 Az ausztenites acél összetétele és védő oxidrétegének kialakulása

Az orosz nyomottvizes típusú (VVER) reaktorokban - mint a paksi atomerőműben - szerkezeti anyagként nagy mennyiségű korrózióálló ausztenites acélt használtak fel, melynek szigorú követelményeknek kell megfelelnie:

- Mechanikai szilárdságának megfelelőnek kell lennie, amit képes megtartani üzemi körülmények között is (nagy nyomás, magas hőmérséklet, nagy sugárzási terek).
- Jó hővezetőnek kell lennie, hogy ne alakulhassanak ki termikus feszültségek a berendezésen belül, valamint
- ellen kell állnia a korróziós, eróziós behatásoknak is.

Vizsgálatainkat 08X18H10T típusú acél mintákon végezzük, mely megegyezik az erőműben található gőzfejlesztők hőátadó csöveinek típusával. Ennek összetételét a következő táblázatban foglaltuk össze:

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

1. táblázat
08X18H10T típusú acél összetétele [16]

A szakirodalom szerint az ausztenites korrózióálló acélok felületén üzemi körülmények között általában kettős oxid-réteg alakul ki [17]. A védő oxidréteg alsó része egy tömör, a felülethez erősen tapadó, zárt réteg, mely az alapfémből közvetlen oxidáció folytán keletkezik. A lejátszódó reakciót Schickor reakciónak [13] nevezzük.

A felső oxid réteg ezzel szemben nem az alapfém átalakulása folyamán jön létre, hanem a hőhordozóban keringő korróziós szemcsék rakódnak ki a felületre, összetétele szerint pedig olyan vegyes oxidokat tartalmaz, amelyekben a magnetitben lévő +2, illetve +3 oxidációs számú vasat króm, nikkel vagy kobalt helyettesítheti.

2.6 Az ausztenites acél korróziós tulajdonságai

A különböző berendezések és szerkezeti anyagok felületén tapasztalható korróziós elváltozások megoszlása szerint beszélhetünk egyenletes korrózióról, helyi korrózióról, metallurgiai eredetű korrózióról, valamint mechanikai hatásokkal együtt járó korrózióról.

Az általunk vizsgált ausztenites acélnak *egyenletes* korrózióval szemben nagyon jó az ellenálló képessége, hiszen a felületén létrejön a korábban tárgyalt passzív védőréteg, mely nagymértékben lelassítja a felület egyenletes elvékonyodását. Korábban elvégzett vizsgálatok [18] bizonyították, hogy statikus körülmények mellett 280-350°C közötti hőmérsékletű vízben a korrózióálló ausztenites acélok korróziós sebessége 0,8-4,0 $\mu\text{m}/\text{év}$. Az egyenletes korrózió egyik típusa a *magas hőmérsékletű korrózió*, mely 250°C felett játszódik le. Erre a típusra is jellemző a közel azonos mértékű fémveszteség, amit a felületen keletkező fémoxidok okoznak.

Sokkal veszélyesebb típus a lokális korrózió, ami ott mehet végbe, ahol az áramlás sebessége alacsony, ezért lehetőség van az agresszív ionok feldúsulására. Ennek a típusnak a hatása nem az acél egész felületére, csupán annak egy elhanyagolhatóan kis felületelemére összpontosul. Ebben a pontban fellépő jelentős keresztmetszet csökkenés pedig a berendezés mechanikai szilárdságát rontja, ezáltal lyukadást, törést okozhat. A helyi korrózió egyik típusa a *réskorrozio* [13,19,20], mely magába foglal minden olyan korróziós típust, amely nehezen hozzáférhető felületeken fordul elő. Ilyen felületek lehetnek szegecseknél, hegesztéseknél, erózió okozta sérüléseknél. Kialakulásához több feltétel szükséges:

- A felületen lévő rés ne legyen túl kicsi, hogy a folyadék be tudjon hatolni, de ne legyen túl nagy se, hiszen akkor a folyamat alapját adó gátolt diffúzió nem jön létre és a kloridionok sem tudnak feldúsulni.
- Az áramlási sebesség kis mértékű legyen, ami az agresszív ionoknak lehetőséget ad a feldúsulására.
- Az oldatban (hőátadó közegben) lévő agresszív ionok (kloridion) jelenléte.

A réskorroziohoz hasonló folyamat a *lyukkorrozio* [13,19,20], más néven pitting, mely egy éles határvonalú, kis felületű, de mélyre hatoló korróziós károsodás. Különbőség a réskorroziohoz képest, hogy nagyobb kloridion koncentráció szükséges a folyamat megindulásához és csak bizonyos fémekre jellemző. Kialakulása olyan helyen történhet, ahol

a passzív réteg megsérült, letört. Ebben a pontban elkezdődhet az agresszív ionok megkötődése, ami folytán egy aktív-passzív lokálem alakul ki. A korrózió sebességét nagymértékben meghatározza az oldatban lévő kloridion koncentráció, a szerkezeti inhomogenitások, valamint a hőmérséklet emelkedése.

Az ausztenites acélokra jellemző még a *kristályközi korrózió* [13,19,20], ami a metallurgiai eredetű korróziós folyamatok csoportjába tartozik és a heterogén kristályszerkezetű anyagokban következhet be. Kialakulására többféle elmélet is létezik [21-24]. A legtöbb elmélet szerint az acél készítése során, annak visszahűtésekor 550-650°C-on tartott hőmérsékleten az acélból új fázis (pl.: króm-karbid) válhat ki, mely nagyobb mennyiségű krómot tartalmaz, mint a környező területek. Ezek Cr_{23}C_6 tartalmú szemcsék, melyek határfelületén krómban szegényebb rétegek jönnek létre, amik kevésbé állnak ellen a korróziónak. Más elképzelések szerint pedig pont az újonnan kialakult fázis (pl.: vaskarbid) tartalmaz kevesebb krómot, ami miatt innen indulhat ki a korróziós folyamat.

A következő tárgyalt típus a mechanikai hatásokkal együtt járó *feszültségkorrózió* [13,19,20]. A feszültségkorrózióhoz nem csak egy korróziós közeg jelenléte szükséges, hanem a szerkezeti anyag mechanikai igénybevétele is. Nagysága függhet a mechanikai feszültség mértékétől, a fém szerkezetétől, a megmunkálás során fellépő hatásoktól és a hőhordozó összetételétől. Nagy veszélyt jelent emiatt, ha a magas hőmérsékletű oxigént tartalmazó vizes oldatban feszültségkorróziós aktivátorok (pl.: kloridion) vannak jelen, amik a csővezetékek, berendezések gyors tönkremenetelét okozhatják. A jelenség magyarázatára ez esetben is több elmélet született [21,25,27], a feszültség-szorpciós és az anódos vagy aktív utas mechanizmus. A *feszültség szorpciós* mechanizmus szerint a kloridionok kemisorpcióval kötődnek a fématomokhoz, amiknek emiatt gyengül az egymáshoz való kötőerejük. A fellazított fémes kötés ellenállása pedig kisebb a mechanikai igénybevételekkel szemben. Az *anódos* mechanizmus esetén a létrejött repedések csúcseinál anódos fémoldódás történik, amit az anionok feldúsulása tovább gyorsít. Irodalmi adatok igazolják [18,22,23], hogy olyan specifikus hatások, mint a köszörülés, gázadszorpció, nagyenergiájú radioaktív- vagy töltött részecskékkel történő besugárzás következményeként az ausztenit fázis átalakulhat ferritű vagy martenzitű, ami nemcsak az ausztenites acél jó korróziós tulajdonságát, hanem mechanikai ellenálló képességét is lerontja.

A fenti felsorolásból kiderül, hogy a korábbi kutatások már foglalkoztak a korróziót okozó agresszív anionok megkötődésével a szerkezeti anyagok felületén, viszont továbbra is több helytállónak tűnő vélemény létezik egy-egy szorpciós mechanizmus magyarázatára. Emiatt fontos az általunk használt radioizotópos nyomjelzéstechnika metodikájának optimalizálása, hogy nagy érdekességi tényezőjű, porózus oxid rétegekkel borított ipari acélfelületeken végbemenő megkötődési folyamatok vizsgálatára tudjuk használni, ezáltal a szorpciós jelenségek pontos magyarázatára tudjunk választ szolgáltatni.

3. Kísérleti rész

3.1 Felhasznált anyagok, eszközök

A Cl-36-tal jelzett kloridionok (ARC Inc., U.S.A., moláris aktivitás: $1 \cdot 10^{10}$ Bq mol⁻¹, $c = 2 \cdot 10^{-4}$ mol dm⁻³, $E_{\beta\max} = 714$ keV) adszorpciójának vizsgálatát 15 g dm⁻³-es H₃BO₃ oldatban végeztük. A sugárzás intenzitásának detektálására 5mm vastag Li-üveg szcintillátort, 16 dinódás fotoelektronsokszorozót, valamint ORTEC[®] DSPEC LFTM (Ametek Inc., U.S.A.) típusú sokcsatornás analizátort használtunk. A stabil nagyfeszültséget (U=1850 V) egy Thorn-EMI PM28B típusú tápegység szolgáltatta.

A mérések során a vizsgált mintafelületet munkaelektrodként kapcsoltuk a rendszerbe, míg referencia elektrodként referencia hidrogén elektródot (RHE), segédelektrodként pedig platina huzalt alkalmaztunk.

Az oldatok készítéshez nagy tisztaságú vizet (Millipore Simplicity) használtunk, oxigénmentesítésre pedig nagy tisztaságú argon gázt (tisztaság: 99,999%, Messer, Magyarország). A mérések szobahőmérsékleten, normál légköri nyomáson történtek a 3.3 fejezetben leírt módon elkészített, magnetittel borított acélon.

A leválasztott magnetitrétegek felületének morfológiai vizsgálatára pásztázó elektronmikroszkópot, míg összetételének megállapításához energia diszperzív röntgen készüléket használtunk. (PHILIPS XL 30 ESEM).

3.2 Az mérési paraméterek optimalálása $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cl-36}$ rendszerre

A paraméterek vizsgálatát a tömegabszorpciós együttható értékének definiálásával kezdtük. A szakirodalomban az együttható számolásának két módját említik, mindkettő elemek tömegabszorpciós együtthatójának számolásához használatos.

Az egyik a kis rendszámú elemek ($Z < 13$) esetén alkalmazható, mivel itt a tömegabszorpciós együttható nem függ az anyagi minőségtől.

$$\mu = \frac{35Z}{ME_{\max}^{1,14}} \quad (12)$$

Ahol a

Z – abszorbens rendszáma [-]

M – abszorbens relatív atomtömege [-]

$E_{\max}$ – sugárzás maximális energiája [MeV]

A másik a nagy rendszámú ($Z > 13$) elemek tömegabszorpciós együtthatójának számításához alkalmazható.

$$\mu = \frac{7,7Z^{0,31}}{E_{\max}^{1,14}} \quad (13)$$

Azonban a kutatásunk alapját képező magnetit nem elem, hanem vegyület, ebből adódóan a képletek csak kisebb módosításokkal alkalmazhatók. Mivel a magnetit vasból és oxigénből áll, amiknek a tömegabszorpciós együtthatóját különböző módon kell számolni, úgy döntöttünk, hogy a vas és az oxigén tömegabszorpciós együtthatóinak értékét súlyozzuk az összegképletben szereplő együtthatókkal, valamint figyelembe véve, hogy a diszperz fázisban jelen levő magnetit molekulák szerkezetét alkotó ionok méretükkel arányosan töltik ki a teret, az adott ionok ionrádiuszának köbével.

A számolást az alábbi adatokkal végeztem el.

Ion	Ionsugár (pm)
Fe ²⁺	76
Fe ³⁺	64
O ²⁻	140

Mivel egy diszperz rendszert alkot a porózus magnetit és a víz ezért egy átlagos tömegabszorpciós együttható jellemzi a rendszert.

$$\bar{\mu} = \varepsilon \mu_{\text{víz}} + (1 - \varepsilon) \mu_{\text{magnetit}} \quad (14)$$

Fontos paraméter a sugárzás hatótávolsága az adott közegben (víz+magnetit), aminek számításához szükséges a közeg átlagos sűrűsége.

$$\bar{\rho} = \varepsilon \rho_{\text{víz}} + (1 - \varepsilon) \rho_{\text{magnetit}} \quad (15)$$

$$\text{hatótáv} = - \frac{\ln(0,0001)}{\bar{\mu} \bar{\rho}} \quad (16)$$

A SEM-EDX felvételek, valamint előzetes tapasztalatok alapján a porozitás értékét 0,7-nek vehetjük.

A fenti képletek alapján elvégzett számítások eredményeit a 2. táblázat tartalmazza:

	E_{max} (MeV)	Víz		Vas			Magnetit		
		μ	hatótáv (cm)	μ	$\bar{\mu}$	hatótáv (cm)	μ	$\bar{\mu}$	hatótáv (cm)
Cl-36	0,714	28,55	0,323	31,04	29,3	0,1027	17,02	25,09	0,1624

2. táblázat
Magnetit/Cl-36 rendszerre érvényes számolt paraméterek

A későbbi számításokhoz elengedhetetlen a telítési visszaszóródási faktor (f_b) meghatározása az adott rendszerre. Ezen számítás elvégzéséhez a szakirodalomban két empirikus képlet áll rendelkezésre.

$$f_b = 2 - \exp(-0.025 * Z) \quad (17)$$

$$f_b = 0.289 * Z^{1/3} + 0.58 \quad (18)$$

A telítési visszaszóródási faktor számítása esetén is ugyanaz a probléma áll fenn, mint a tömegabszorpciós együttható számításánál, nevezetesen, hogy a magnetit nem elem, tehát nincs rendszáma (Z). A problémát úgy oldottuk meg, hogy a vas és az oxigén rendszámát súlyoztuk az összegképletben szereplő együtthatókkal, majd az így kapott Z értéket behelyettesítettük a fenti egyenletekbe és a kapott eredményeket átlagoltuk.

Az így kapott értékeket a következő táblázat tartalmazza

(17)	1,325
(18)	1,303
átlag	1,314

x. táblázat a különböző összefüggésekkel számolt telítési visszaszórási együttható értékek

Amennyiben a mérés során konstans, csak az anyagi minőségtől függő tényezőket egy-egy közös állandóba vonjuk össze, a hasznos jel/háttér (zaj) viszony az alábbi összefüggéssel írható le:

$$\frac{I_{ads}}{I_{disp} + I_{gap}} = \frac{a_s \rho_m \Gamma}{c} \cdot \frac{\varphi}{\psi + \omega} \quad (19)$$

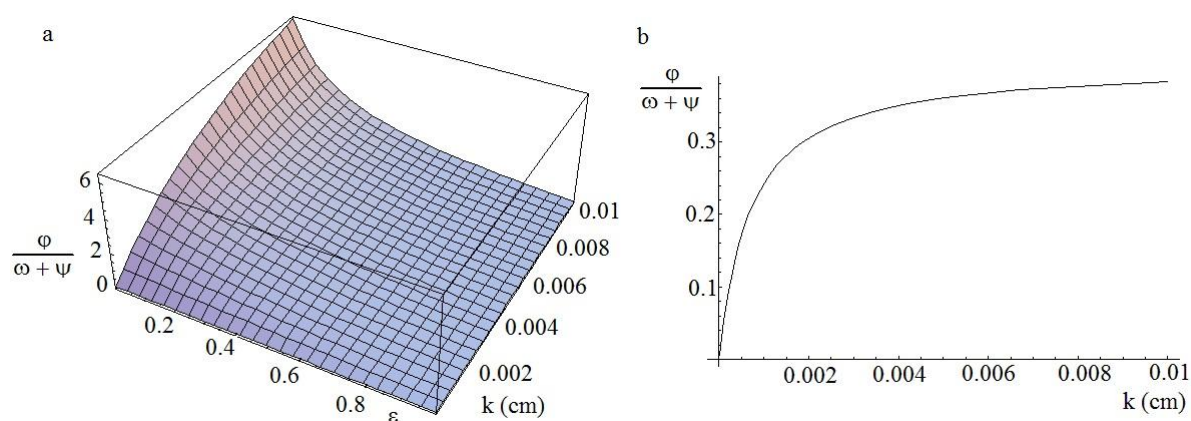
ahol

$$\varphi = (1 - \varepsilon) \frac{1}{\bar{\mu} \rho} [1 - \exp(-\bar{\mu} \rho k)] [1 + (f_b - 1) \exp(-\bar{\mu} \rho k)] (1 - \mu_o \rho_o d) \quad (20)$$

$$\psi = \varepsilon \frac{1}{\bar{\mu} \rho} [1 - \exp(-\bar{\mu} \rho k)] [1 + (f_b - 1) \exp(-\bar{\mu} \rho k)] (1 - \mu_o \rho_o d) \quad (21)$$

$$\omega = d [1 + (f_b - 1) (1 - \mu_o \rho_o d)] \quad (22)$$

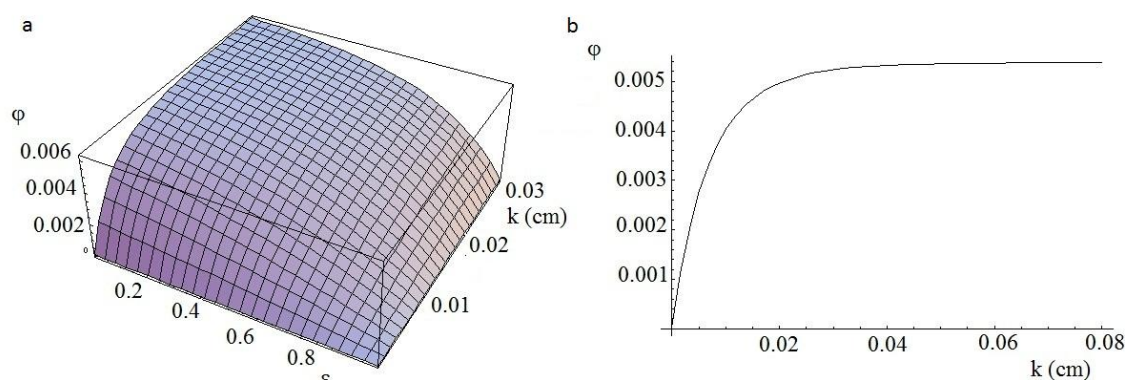
Könnyen belátható, hogy a (17) egyenlet bal oldalán szereplő hányados maximuma állandó Γ érték mellett, azon k és ε értékeknél található, ahol $\varphi/(\psi+\omega)$ függvénynek maximuma van. A továbbiakban ez utóbbi függvényt vizsgáljuk.



6. ábra

Az 'a' ábrán $\varphi/(\psi+\omega)$ hányados értéke a rétegvastagság (k) és a porozitás (ε) függvényében, illetve csak a rétegvastagság (k) függvényében a 'b' ábrán ($\varepsilon = 0,7$ -es értéknél)

A 6.a ábrán látható a hányados a porozitás és a rétegvastagság függvényében, míg a b. ábrán 0,7-es porozitás érték esetén a rétegvastagság függvényében. A $\varphi/(\psi+\omega)$ hányados mellett fontos még figyelembe venni a hasznos jel mértékét, melyet a φ értéke határoz meg jelen esetben, ezt is a hányadossal azonos paraméterek függvényében ábrázoltuk a 7. ábrán.



7. ábra

A φ értéke a rétegvastagság (k) és a porozitás (ε) függvényében az 'a' ábrán, illetve csak a rétegvastagság (k) függvényében a 'b' ábrán ($\varepsilon = 0,7$ -es értéknél)

A hasznos jel mértéket vizsgálva a rétegvastagság függvényében, a görbén két részt különböztethetünk meg egymástól, melyeket az ábrán megjelöltünk. Az 1-essel jelölt részen a mért intenzitás és a leválasztott rétegvastagság között lineáris a függvénykapcsolat, ennek segítségével az egyenletek tovább egyszerűsíthetők. Ha ebben a tartományban dolgozunk, a $\bar{\mu}\bar{\rho}k \ll 1$ és így $\exp(-\bar{\mu}\bar{\rho}k) \approx 1 - \bar{\mu}\bar{\rho}k$ helyettesítés megtehető, valamint bevezetve γ érdességi tényezőt ($\gamma = (1 - \varepsilon)\rho_m a_s k$), a (10), (11) egyenletek tovább egyszerűsíthetők:

$$I_{disp} = \alpha q I_0 c \varepsilon k [1 + (f_b - 1)(1 - \bar{\mu}\bar{\rho}k)](1 - \mu_o \rho_o d) \quad (23)$$

$$I_{ads} = \alpha q I_0 \mathcal{H} [1 + (f_b - 1)(1 - \bar{\mu}\bar{\rho}k)](1 - \mu_o \rho_o d) \quad (24)$$

A (9), (21), (22) egyenleteket felhasználva a felületi többletet az alábbi összefüggéssel számolhatjuk:

$$\Gamma = \frac{I_{ads}}{I_{disp} + I_{gap}} \cdot \frac{c}{\gamma} \cdot \frac{\psi' + \omega'}{\varphi'} \quad (25)$$

ahol

$$\varphi' = [1 + (f_b - 1)(1 - \bar{\mu}\bar{\rho}k)](1 - \mu_o \rho_o d) \quad (26)$$

$$\psi' = \varepsilon k [1 + (f_b - 1)(1 - \bar{\mu}\bar{\rho}k)](1 - \mu_o \rho_o d) \quad (27)$$

$$\omega' = d [1 + (f_b - 1)(1 - \mu_o \rho_o d)] \quad (28)$$

A leválasztási paramétereket célszerű ebben a tartományban megválasztani. Egyrészt ekkor az egyensúly beálltához szükséges idő kevés, a diffúziós gátlás még nem érvényesül nagymértékben. Másrészt az egyenletek érvényességének igazolásához használt platinázott platina rendszerek vastagsága is ebbe a tartományba esett, így a mért adatokat összevethetjük egy széles körben tanulmányozott folyamat – kloridionok adszorpciója platinán – eredményeivel.

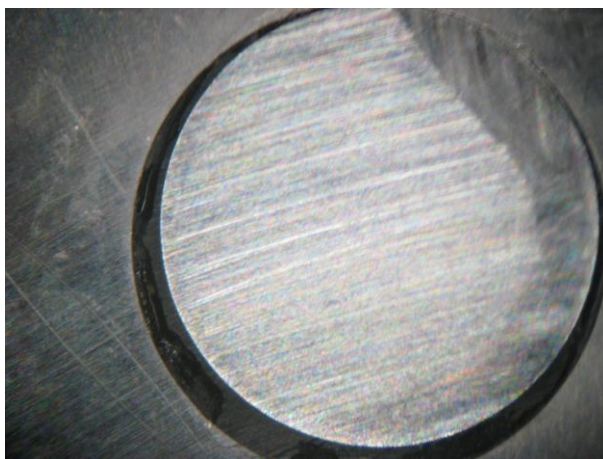
3.3 Porózus oxidréteg leválasztása ausztenites acél felületére

Korábbi fejezetben (2.5.) már említettük, hogy a paksi atomerőmű primer körében az ausztenites acélfelületen normál vízüzem alatt kettős oxidréteg alakul ki, ami főként magnetitet tartalmaz. A magnetit kristályszerkezeti szempontból spinellként is felírható, ahol a különböző oxidációs számú vasionokat más fémionok helyettesíthetik (Pl.: a Fe^{2+} Ni^{2+} -re, míg a Fe^{3+} Cr^{3+} -ra cserélődhet ki). A kísérleteink során használt minta felületére is porózus magnetitréteg került leválasztásra, ami az EDX vizsgálat szerint főként vasból és oxigénből áll (3.3.3-as fejezet). A felület fázisösszetételéről a dolgozat leadásának határidejéig még nem készült analitikai vizsgálat, ezért a következőkben csak általánosan a felületre leválasztott oxidréteggént fogunk hivatkozni a kialakított rétegre.

3.3.1 Az ausztenites korrozióálló acélminta előkészítése

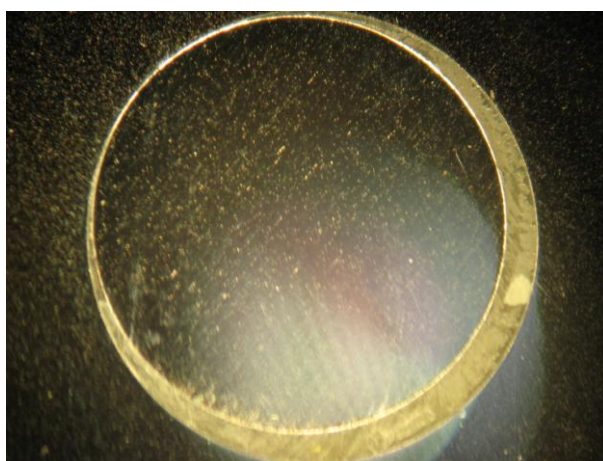
Ahhoz, hogy vizsgálni tudjuk a kloridon szorpciót porózus oxidréteggel bevont ausztenites acélfelületen, szükséges volt az említett réteg leválasztása a fémfelületre. Az MVM Paksi Atomerőmű Zrt. az atomerőmű gőzfejlesztőiben is használt (08X18H10T) típusú acélmintákat bocsátott rendelkezésünkre, 10 mm átmérőjű rudak formájában. Első lépésben az acélrudat 3 mm vastagságú acélkorongokra vágtuk szikraforgácsolós technikával, majd a felületet, amelyre a magnetites felületi réteget leválasztjuk, előkezeltük a következő módon:

- Első lépésben egyre kisebb szemcseméretű csiszolópapírokkal (P240 ➔ P1200) tettük homogén édességűvé a felületet (8. ábra), majd
- políroztuk különböző szemcseméretű gyémántpaszták felhasználásával (9. ábra).



8. ábra

Az acélminta felülete P240-es csiszolópapírral történő csiszolás után
(fénymikroszkópos kép)



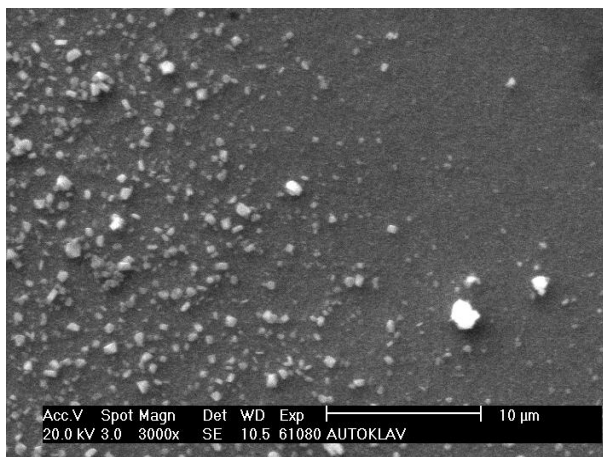
9. ábra

Az acélminta felülete polírozás után fénymikroszkópos felvételen

3.3.2 A porózus oxidréteg leválasztása

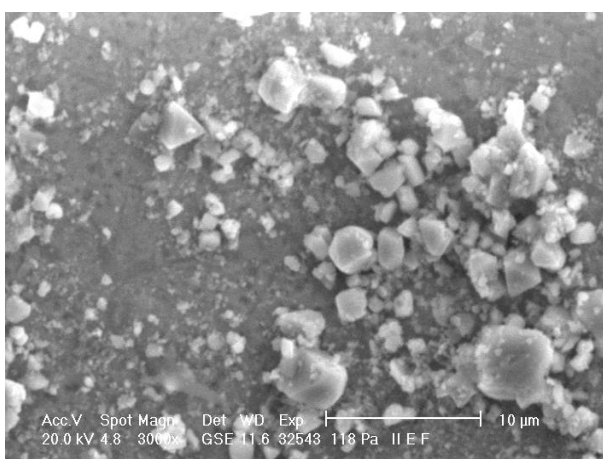
A minta előkészítés után az acélkorongok felületére az oxidréteg leválasztás a KFKI Energiatudományi Kutatóközpont Laboratóriumában történt. Első kísérletként a mintákat autoklávba helyeztük 6 hétre 300°C hőmérsékleten. Az így készült minták elektronmikroszkópos felvétele látható a 10. ábrán. A felvételekből látszik, hogy a felületen lévő szemcsék egymástól távol helyezkednek el, nem alkotnak összefüggő réteget, azaz kis mértékű a valódi felület növekedése. A 11. ábrán összehasonlításként a Paksi atomerőmű 4. blokkjának nem dekontaminált gőzfejlesztőjének a SEM felvétele látható. A két képet összevetve jól látható, hogy az autoklávban készült minták felülete hasonlít az ipari

mintákhoz, azonban a valódi felület növekedése minimális, és egyéb paraméterek sem felelnek meg a nyomjelzés kívánalmainak, így ezt az eljárást elvetettük.



10. ábra

Autoklávban kezelt minta felületéről készült SEM felvétel 3000-szeres nagyításban



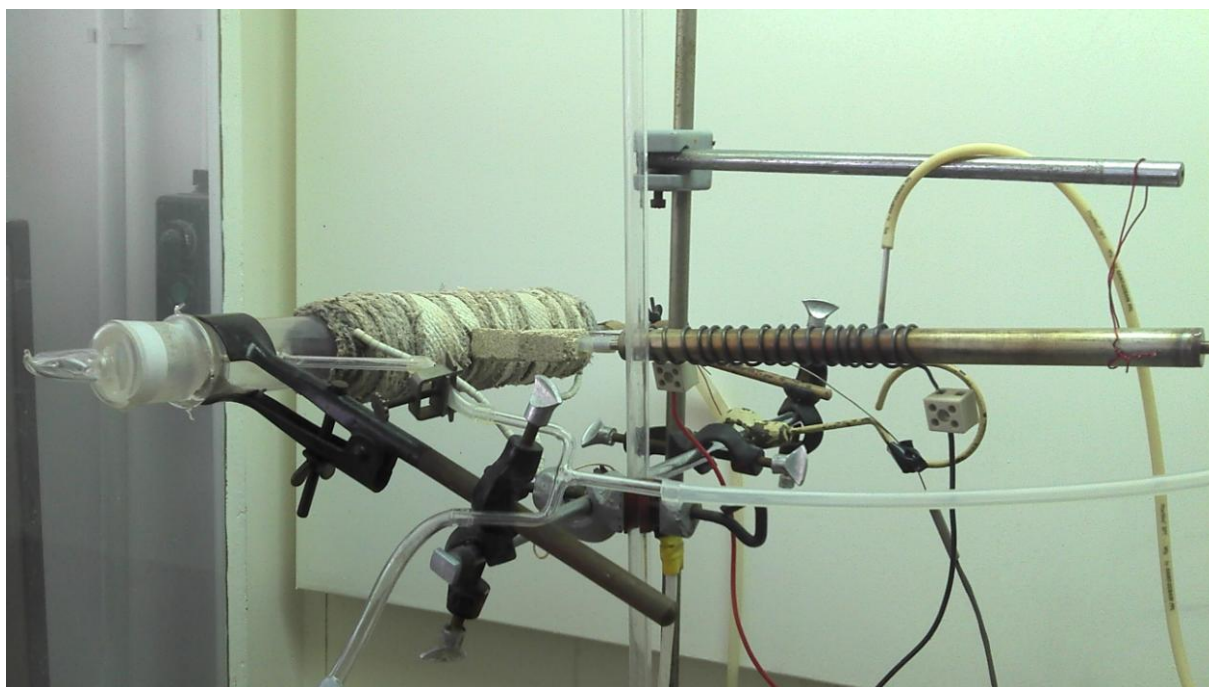
11. ábra

4. blokki gőzfejlesztőből származó magnetittel borított hőátadó cső minta SEM felvétele 3000-szeres nagyításban

A leválasztott felületi rétegnek a következő tulajdonságokkal kell rendelkeznie:

- Jó tapadás, hogy leszorított pozícióban a felület ép maradjon és a detektoron ne maradjanak olyan letöredezett magnetit részecskék, melyek felületén az adszorbeálódott, jelzett specieszek meghamisíthatnák a mérési eredményeket.
- Homogén leválasztás, hogy a réteg egyenetlenségei ne befolyásolják a minta és a detektor közti távolságot, azaz minimális legyen a gap vastagság
- Jó reprodukálhatóság.

Az fenti megfontolásoknak optimálisnak tűnő kipróbált magnetit leválasztási módszer működési elve, hogy egy kvarc kemencében (12. ábra) magas hőmérsékleten (5-600°C) folyamatos argon/vízgőz áramban kezeljük a mintákat. Az acélminták egy elektromos fűtőterében helyezkednek el, ami azbeszttel van szigetelve, hogy a magas hőmérsékletet biztosítani lehessen. Az előmelegített vízgőz az argon árammal együtt jut a kvarc csőbe, majd a kilépő (maradék) vízgőz/argon elegy a cső végén távozik, ahol megfelelő hűtés mellett lekondenzáltatva a mennyisége meghatározható. Az elektromos fűtőterbe egyszerre több acélmintát is betehetünk, így a leválasztás párhuzamosan is folyhat, viszont nem minden esetben biztosítható a minták felületi rétegének azonossága. A leválasztás sikeressége függhet egyrészt az előkészítéstől, amely manuális volta miatt hibát rejthet magában, másrészt attól hogy nem pont ugyanolyan argon/vízgőz áram éri a mintákat. Továbbá az eljárással még nincsenek konkrét tapasztalataink, ezért egyéb, eddig előttünk ismeretlen paraméterek is befolyásolhatták az eredményt.



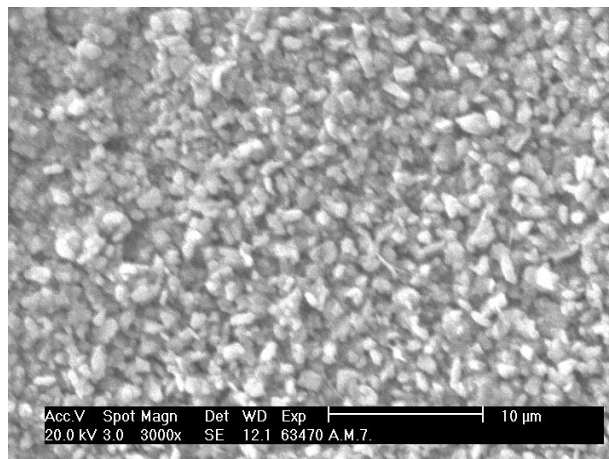
12. ábra
Az oxidréteg leválasztáshoz használt berendezés

3.3.3 A leválasztott oxidréteg vizsgálata

A leválasztási folyamat 600°C-on és 3 órán keresztül tartott, aminek végeztével a fűtőtérből kivett minta felülete szemmel láthatóan megváltozott, hiszen a korábbi polírozott

felület sötét színűvé változott. A SEM felvételein (13. ábra) pedig jól látszanak a kialakult szemcsék az egész felületen. A felület kémia összetételének vizsgálatához energia diszperzív röntgen (EDX) analitikai eszközt használtunk, amely kimutatta, hogy nagyobb mennyiségű oxigén is van a felületen (14. ábra), ami a kialakult oxidréteg jelenlétét bizonyítja.

Mondhatjuk, hogy ezzel a módszerrel már sikerült homogén oxidréteget leválasztani és reprodukálni is tudtuk az eredményeket, viszont problémaként jelentkezett, hogy a felületi réteg a visszahűtés után felhólyagzott és mechanikailag instabillá vált (15. és 16. ábrák). Azt a következtetést tudtuk levonni, hogy az ausztenites acél és az oxidréteg hőtágulási együtthatójának különbsége a probléma forrása, tehát az ausztenites acél nagyobb hőtágulása miatt az újonnan leválasztott felületi rétegre olyan nyomófeszültség hatott, ami a felhólyagzást, majd lepattogzást eredményezte.



13. ábra

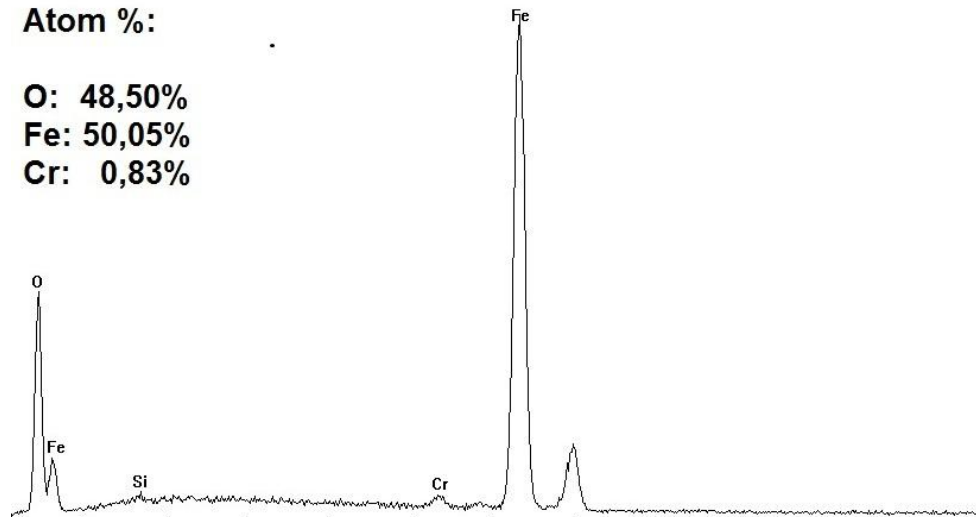
A leválasztott szemcsék frontális SEM felvételen 3000-szeres nagyításban

Atom %:

O: 48,50%

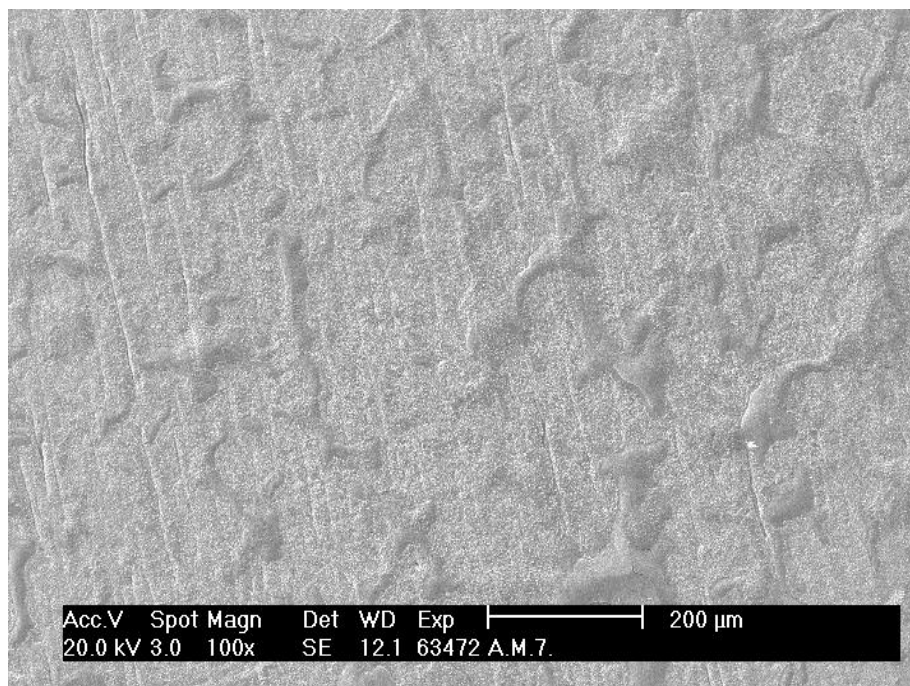
Fe: 50,05%

Cr: 0,83%



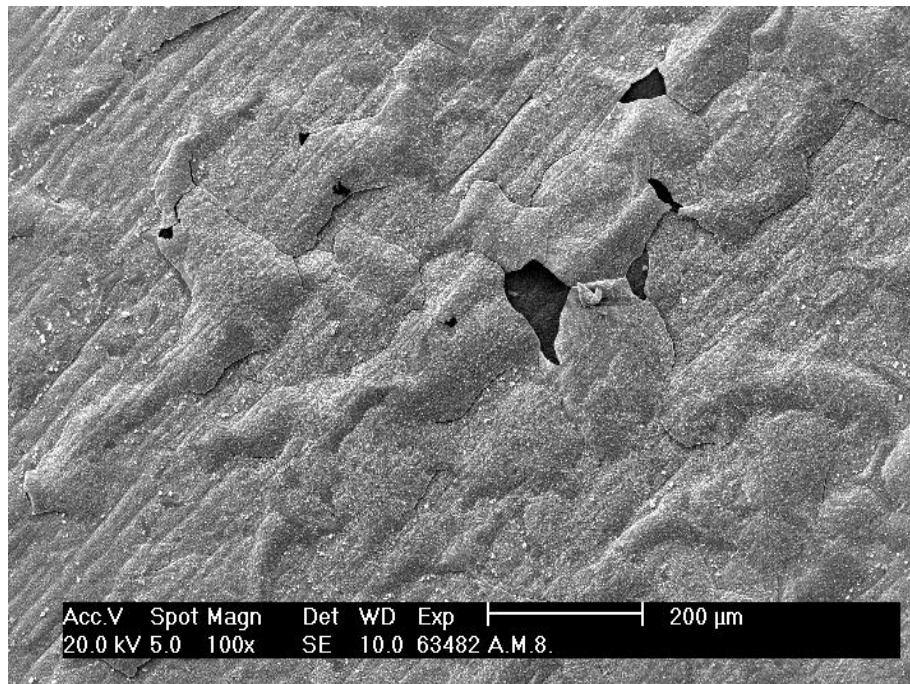
14. ábra

A leválasztott oxidréteg kémiai összetétele (EDX spektruma)



15. ábra

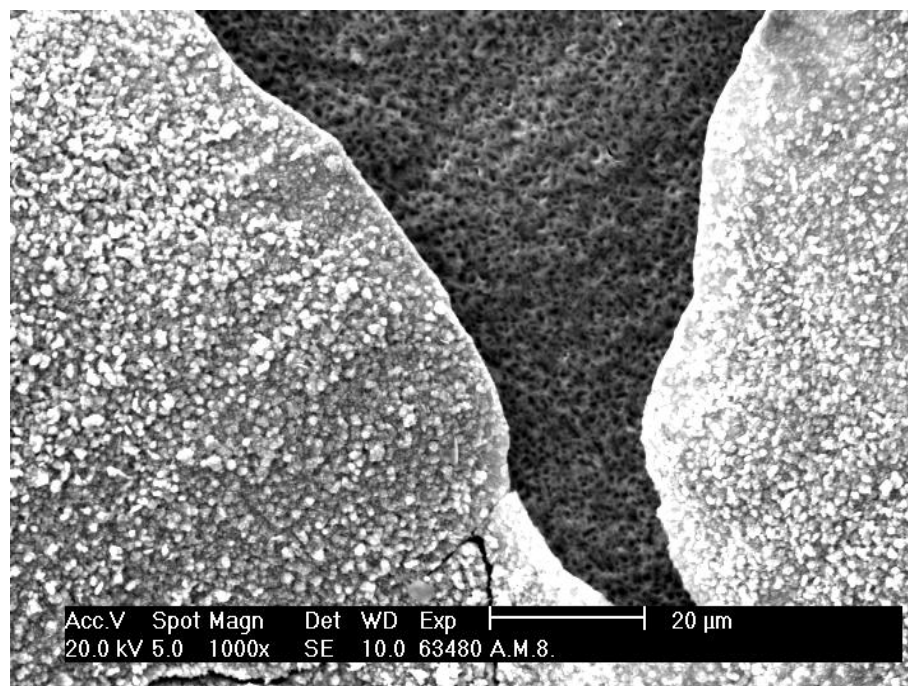
A leválasztott oxidréteg felhólyagzása SEM felvétel 100-szoros nagyítás



16. ábra

A leválasztott oxidréteg lepattogzása SEM felvétel 100-szoros nagyítás

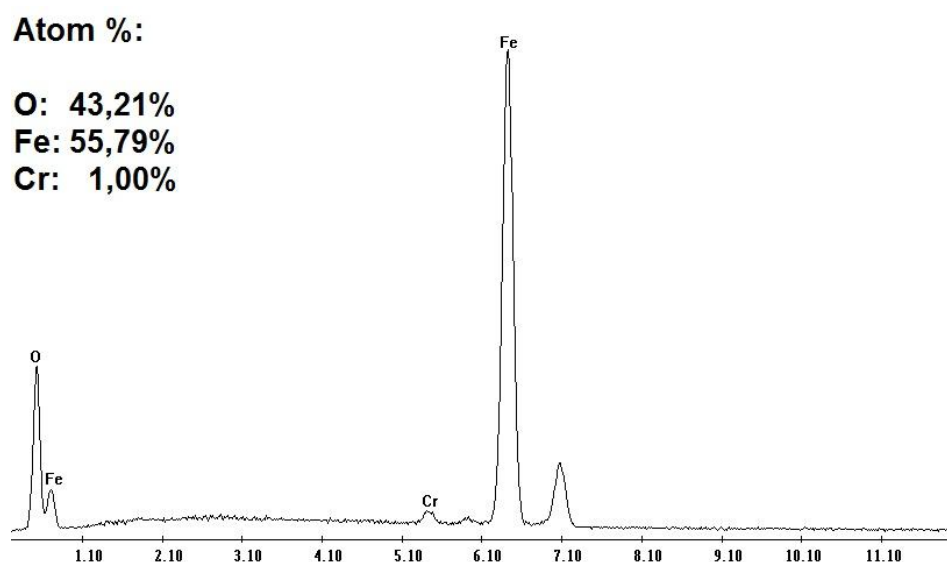
Az elektronmikroszkópos vizsgálat közben a felület 1000-szeres nagyításánál már jól látható a lepattogzott felső porózus oxidréteg alatti - a paksi atomerőműben létrejövő kettős oxidréteghez hasonló - alsó réteg. A SEM felvételen is látható, hogy ez az alsó réteg kevésbé porózus, valamint sokkal jobban tapad az alatta lévő ausztenites acélfelülethez.



17. ábra

A felső, lepattogzott oxid réteg alatt egy kompaktabb alsó réteg látható a SEM felvétel 1000-szeres nagyításánál

Ahhoz, hogy pontosabb információt nyerjünk az alsó réteg kémiai összetételéről, elkészítettük ennek is az EDX spektrumát:

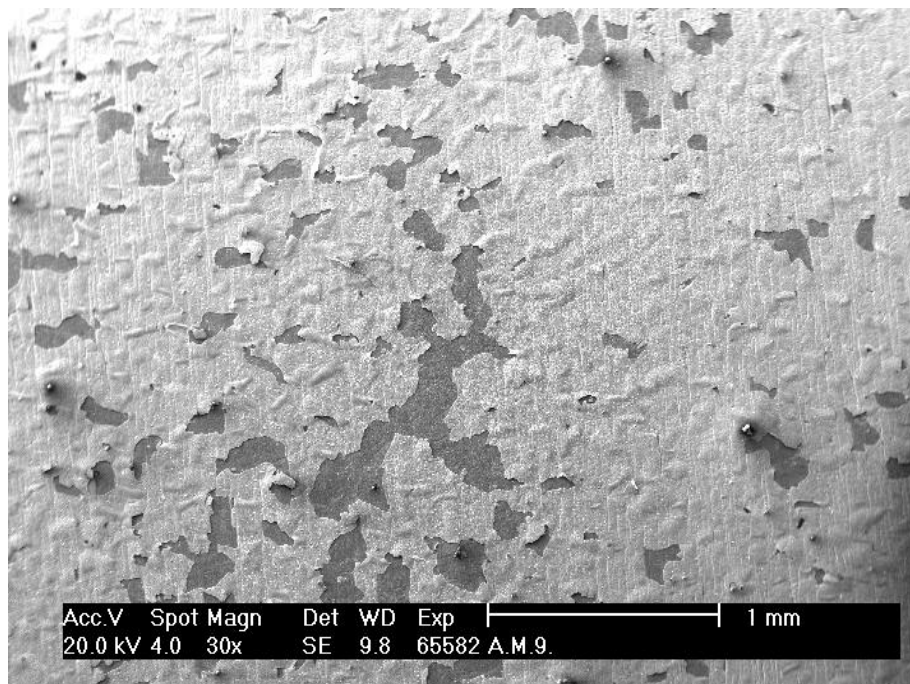


18. ábra

Az alsó réteg EDX spektruma

A spektrumon látható, hogy az alsó réteg is tartalmaz nagy mennyiségű oxigént, tehát itt is valamilyen oxid réteg alakult ki.

Kíváncsiak voltunk továbbá arra is, hogy a leválasztott felső oxidréteg teljesen instabil-e, ezért a mérés menetét szimulálva egy összeszerelt, de oldattal nem töltött mérőcellába többször lenyomtuk a mintát, mintha az elektród éppen lesüllyesztett állapotban lenne. Többszöri próba után újból elektronmikroszkóppal vizsgáltuk a felületet, aminek az eredménye a 19. ábrán látható.



19. ábra

A felületi oxidréteg mechanikai stabilitás próbájának eredménye SEM felvételen 30-szoros nagyításban

A fenti képen látható, hogy a mechanikai igénybevétel hatására a felső felületi réteg több helyen lepattogzott, ezzel szabaddá téve az alatta elhelyezkedő kompakt oxidréteget, valamint az ausztenites acélt. Tanulásként leszűrtük, hogy a leválasztás módszerének paraméterei még optimalásra szorulnak a megfelelően homogén és jól tapadó réteg elérése végett, viszont úgy döntöttünk, hogy megpróbáljuk a nyomjelzett Cl-36 izotóppal a mérést,

- hiszen az ausztenites acélon korábbi kutatások eredményeként csak elhanyagolható kloridion megkötődést tapasztaltak [26], ezért a mérési eredményeket nem fogja zavarni a szabaddá vált ausztenites acélfelület.

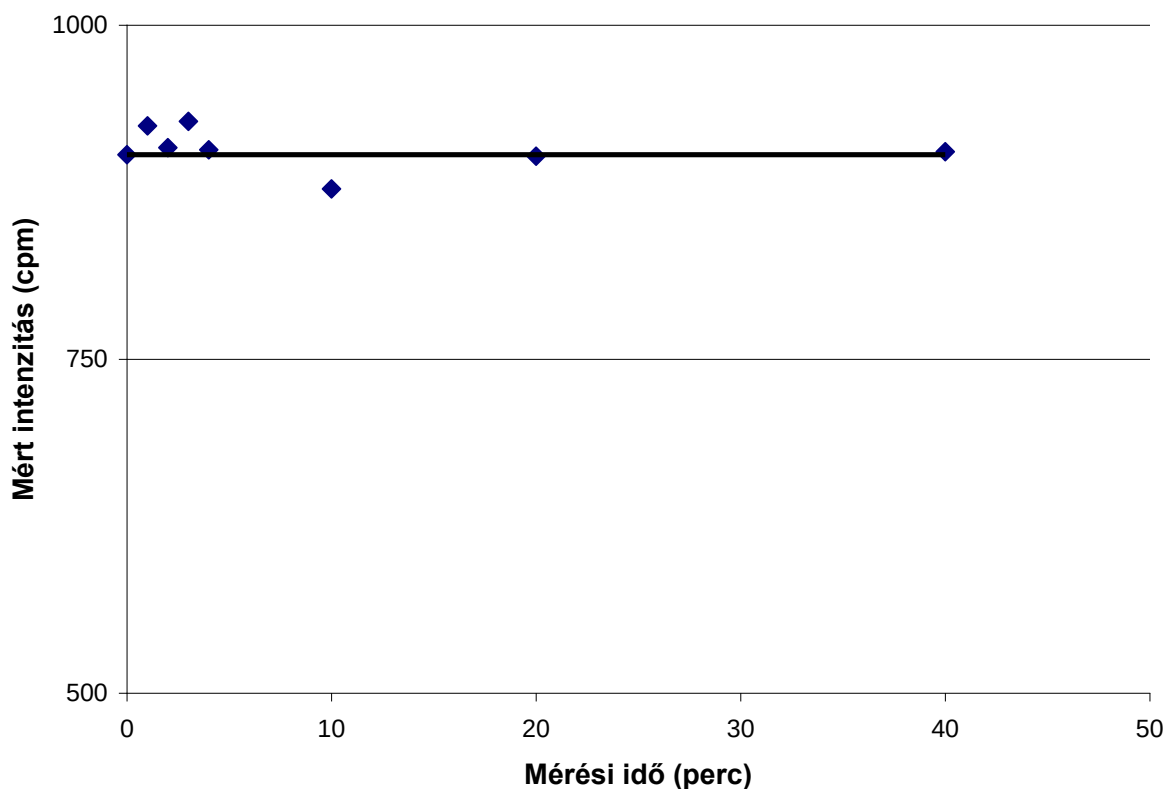
- Továbbá az adszorbens felületén láthatóan nagy mennyiségben megmaradt a oxidréteg (ami valószínűleg magnetitréteg), ezért ha nem is kapunk pontos adatokat a kloridion szorpcióról, a radioizotópos nyomjelzéstechnika nagy érzékenysége révén (2.4.2-es fejezet) biztosan detektálni tudjuk a jelzett specieszek által kibocsátott intenzitásnövekményt.

3.4 Mérési eredmények

Az adszorpciós vizsgálatot a 4. ábrán látható cellában végeztük. A cellát feltöltöttük 15 g dm^{-3} -es H_3BO_3 oldattal, és még a nyomjelzett izotóp hozzáadása előtt megmértük a környezeti háttérét. Ezután adtuk hozzá a Cl-36-tal jelzett HCl oldatot, majd mértük a minta felhúzott állapotában az oldatháttér értékét (I_{sol}). A következő lépésben adszorpció mentes állapotban, a mintát leszorítva a cella aljára, a detektor felülethez detektáltuk a résintenzitást (I_{gap}). Mindkét értéket a mérés folyamán többször is megmértük, ugyanis ezen értékek mutatják, hogy a mérés mennyire reprodukálható. A mintafelület SEM felvételei alapján (16. és 19. ábrák) félő volt, hogy a felületen megkötődött oxidréteg a mérés során, amikor leszorítottuk a mintát, letöredezik az acél felületéről, a detektor felületére hullik, és emiatt a rajta adszorbeálódott aktív specieszekből többlet jelet detektálunk, ami meghamisítja a mért eredményeket.

A mérést nyitottköri potenciálon végeztük, melynek értéke a kísérleti körülmények között $E=620 \text{ mV vs. RHE}$. A mérés során a mintát eltávolítottuk a detektor felületétől, majd különböző időtartamok után - mialatt a jelzett specieszek adszorpciója megtörténik - ismételten leszorítottuk a detektorhoz, és ebben a pozícióban mértük a megkötődésből eredő intenzitás növekményt. Valamennyi mérés 1 percre tartott, és háromszor ismételtük meg, a három mért eredmény átlagát vettük figyelembe a mérési eredmények kiértékelésekor.

Mint ismeretes a radioaktív bomlás ugyan számszerűsíthető, az aktivitás megadja a másodpercenkénti bomlások számát, ugyanakkor figyelembe kell venni annak statisztikus ingadozást. Ezen megfontolások mellett mért eredmények láthatók a 20. ábrán, a mért I_{ads} értékeket ábrázoltuk a mérési idő függvényében, háttér korrekció nélkül.



20. ábra

A jelzett kloridionok megkötődésének időfüggése nyitottkörü potenciálon

Az ábrán behúzott fekete vonal az adszorpció mentes állapot intenzitás értékét, a rés intenzitást (I_{gap}) mutatja. Mint látható, a vizsgált minta felületén a nyitottkörü potenciál értéken nem tapasztalható a jelzett kloridionok adszorpciója a 15 g dm^{-3} -es H_3BO_3 oldatban 40 perc alatt. A vizsgált mintafelületet további 24 órán keresztül az oldatban hagytuk, majd másnap ismételten mértük I_{ads} , valamint I_{sol} értékét, és a fentiekkel a bomlás statisztikus jellegén belül megegyező értékeket detektáltunk. Az a minimális felületi többletkoncentráció, mely a kimutathatósági határ felső korlátja az irodalmi adatokból, a dolgozatban szereplő rendszer specifikus paraméterekből, valamint a (22)-es egyenletből meghatározható. Irodalmi adatok alapján a kloridionok szoros illeszkedését és monoréteg borítottságot feltételezve a maximális felületi többlet kb. $2,7 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ [15].

A mérések során detektált rés intenzitás értéke 900 cpm, így a megkötődés értékének pontos meghatározásához minimálisan 450 cpm többlet intenzitást kellene érzékelni.

A dolgozat 22-es egyenletét átrendezve:

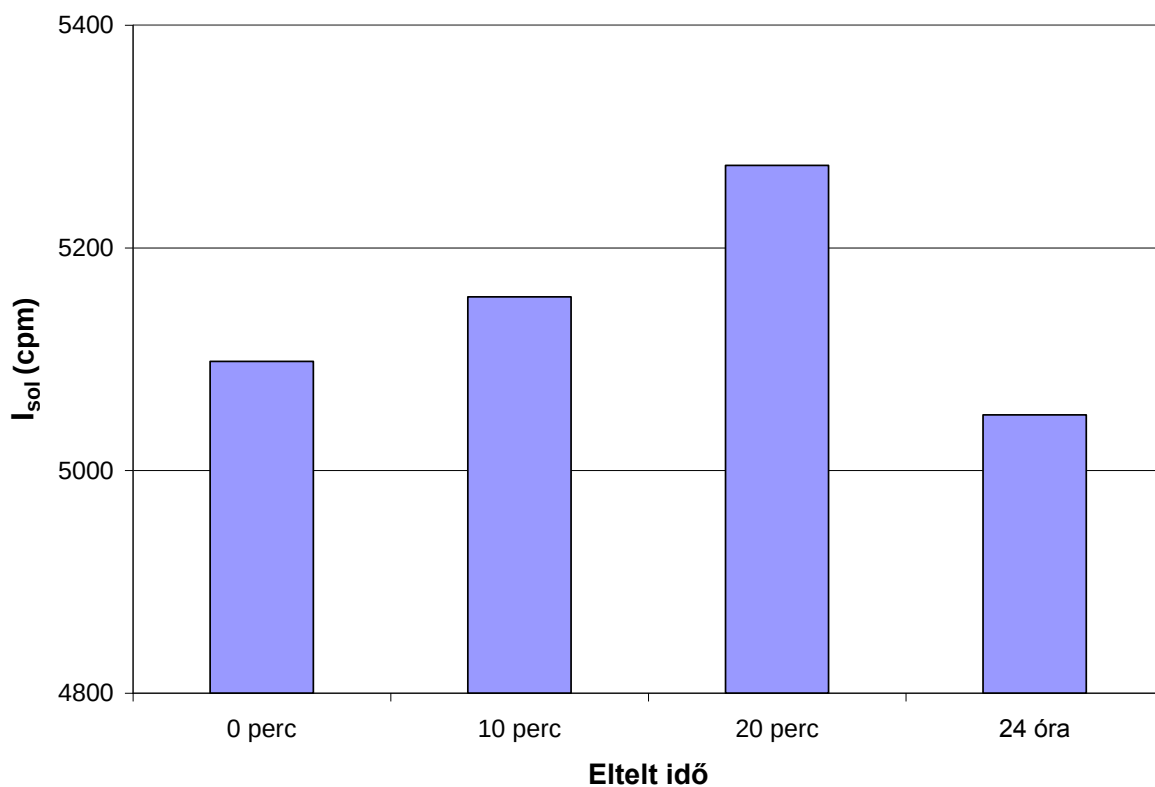
$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{\alpha q I_0 \gamma [1 + (f_b - 1)(1 - \bar{\mu} \bar{\rho} k)] (1 - \mu_o \rho_o d)}{I_{ads}} = \frac{9 \text{cpm Bq}^{-1} \cdot 0,785 \text{cm}^2 \cdot 8,4 \cdot 10^9 \text{ Bq/mol} \cdot 10}{450 \text{cpm}} \cdot \frac{[1 + (1,314 - 1) \cdot (1 - 17,02 \text{cm}^2 \text{g}^{-1} \cdot 5,15 \text{gcm}^{-3} \cdot 0,0001 \text{cm})] (1 - 28,55 \text{cm}^2 \text{g}^{-1} \cdot 1 \text{gcm}^{-3} \cdot 0,002 \text{cm})}{450 \text{cpm}}$$

(29)

A fenti összefüggésből adódik $\Gamma = 7,584 \cdot 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ ami 0,28 monoréteg borítottságnak felel meg.

A fenti számpolás és a mérési eredmények alapján kijelenthetjük, hogy az oxidréteggel borított ausztenites acélfelületen nyitottköri potenciálon a klorid ionok megkötődésének mértéke kevesebb, mint $7,584 \cdot 10^{-11} \text{ mol/cm}^2$, hiszen az adszorpcióból származó intenzitás növekmény, kevesebb, mint 45 cpm.

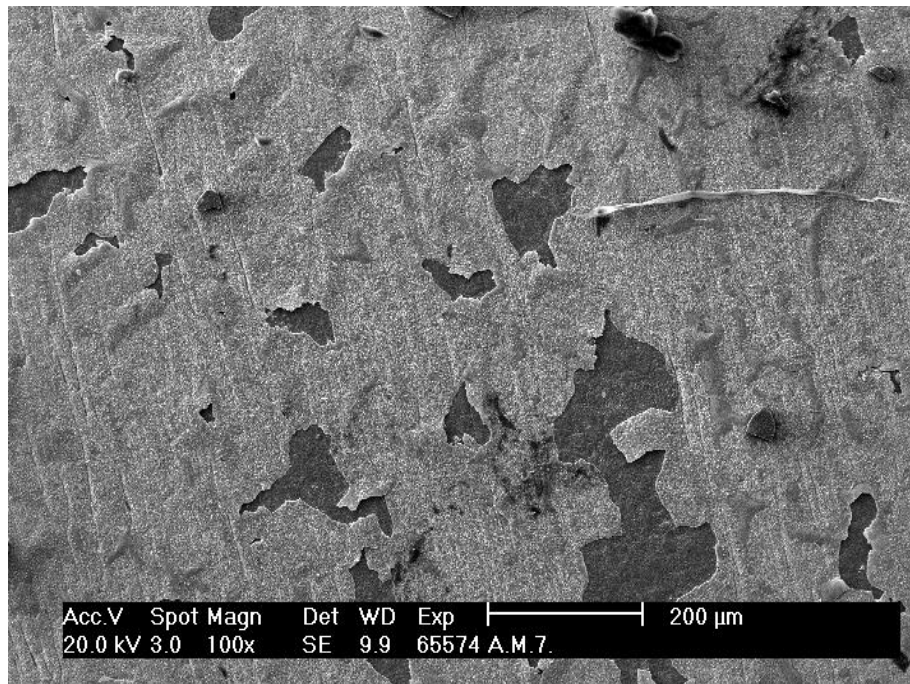
A mérés során az oldatháttér értéke is állandó maradt (21. ábra), azonban ebből nem lehet megállapítani, hogy a mérés során a mintafelület oxidrétege mekkora mértékben töredezett le a felületről. A felületváltozás mértékének megállapításához újabb SEM vizsgálatokra lenne szükség, azonban a vizsgált minta mérés utáni állapotban - mivel esetlegesen aktív anyag található a felületén - a műszerbe nem helyezhető, csak megfelelő dekontaminálási eljárás után. Ez kémiai vegyszerekkel, valamint mechanikai eljárásokkal elérhető, azonban ezután már kérdéses, hogy marad-e oxidréteg a felületen.



21. ábra

Mért oldat háttér intenzitás értéke az eltelt idő függvényében

A fenti megfontolások miatt az egyik, azonos körülmények között készült mintát inaktív oldatban a méréshez is használt körülményeknek tettük ki, és erről készítettünk elektronmikroszkópos felvételeket a vizsgálat előtt (15., 16. és 19. ábrák) és után (22. ábra).



22. ábra

Acél felületre leválasztott magnetit SEM felvétele, 100-szoros nagyításban mérés után

4. Összefoglalás

Tudományos kutatásunk eredményeképpen kijelenthetjük, hogy a tömegabszorpciós együttható és a hatótáv értékének meghatározásával sikerült a rétegvastagság és a porozitás azon értékeit definiálni, amelyekkel optimálhattuk a leválasztott porózus oxidréteg paramétereit.

Kísérleteinket az MVM Paksi Atomerőmű Zrt.-től kapott 08X18H10T típusú ausztenites korrózióálló acélmintán végeztük a megfelelő felületkezelési eljárások alkalmazása után.

A megfelelően előkészített felületekre a KFKI Energiatudományi Központjának munkatársai leválasztották az optimálás során meghatározott paraméterekkel rendelkező oxidréteget. Az így előkészített mintákat SEM-EDX berendezéssel vizsgáltuk meg mind a mérést megelőzően, mind azt követően. Ezen mérések alapján megállapítható, hogy a vizsgált felület, habár még nem tökéletes a méréshez megfelelő.

Az elvégzett nyomjelzéses mérések alapján megállapítható, hogy a vizsgált oxidréteggel borított ausztenites korrózióálló acélfelületen 15 g dm^{-3} -es H_3BO_3 oldatban nyitottkörü potenciál értéken szobahőmérsékleten a kloridionok (Cl^- -36-tal jelezve) feldúsulása 24 óra elteltével sem mutatható ki. Az eredmények alapján megállapítható, hogy a primerkörü felületeken lokális korróziós elváltozások nem várhatók a kloridion megkötődéssel összefüggésben. Csak általános korróziós hatásokról beszélhetünk normál üzemmenet mellett, melyet a korábban a gőzfejlesztőből kivágott hőátadó csőminták felületének elemzése is alátámaszt.

A kutatás során az elektród süllyesztéses módszer porózus felületekre kidolgozott változatát használtuk, és bebizonyítottuk, hogy segítségével porózus oxidrétegekkel borított ipari minták is vizsgálhatók adszorpció, korrózió vonatkozásban.

Azonban az elvégzett mérések további kérdéseket vetnek fel. A folyamat teljes körű megértéséhez szükséges a továbbiakban a kloridionok adszorpciójának potenciál, valamint esetlegesen hőmérséklet függésének vizsgálata. Habár a mérésekhez használható oxidréteggel borított acélmintákat sikerült előállítanunk, szükséges a leválasztási paramétereket finomítani, esetlegesen a leválasztás után egy következő lépésben az oxidréteget jobban fixálni, hogy a nyomjelzéses mérés során a lehető legkevesebb anyag váljon le a felületről. Terveink között szerepel még a leválasztott kompakt alsó és porózus felső oxidréteg fázisösszetételének vizsgálata, amelynek eredményeképpen bebizonyítható, hogy valóban magnetitréteget sikerült leválasztani.

5. Irodalomjegyzék

- [1] E. Krauskopf, A. Wieckowski in *Frontiers of electrochemistry*, J. Lipkowski and R. P. Ross (eds.), Vol. 1, p. 65. VCH Publishers. New York, (1990)
- [2] G. Horanyi in: *Interfacial Electrochemistry*, Ed. A. Wieckowski, Marcel Dekker Inc., New York (1999) p. 477.
- [3] K. Varga , G. Hirschberg, P. Baradlai, M. Nagy: E. Matijevic (Ed.), in *Surface and ColloidSci.* (Ed. by E. Matijevic), Plenum, New York Vol. 16 pp. 341-392. (2001)
- [4] G. Aniansson: *J. Phys. Chem.* 55, 1286 (1951)
- [5] Varga K.: *Kémiai Közlemények* 83, 77 (1996)
- [6] E. A. Blomgren, J. O'M. Bockris: *Nature* 186, 305 (1960)
- [7] H. Wroblowa, M. Green: *Electrochim. Acta* 8, 679 (1963)
- [8] G. Horányi, J. Solt, F. Nagy: *J. Electroanal. Chem.* 31, 87 (1971)
- [9] Horányi Gy.: *Magyar Kémiai Folyóirat* 12, 546 (1988)
- [10] V. E. Kazarinov, G. J. Tysyachnaya, and V. E. Andreev: *J. Electroanal. Chem*, 65, 391 (1975)
- [11] E. K. Krauskopf, K. Chan and A. Wieckowski: *J. Phys. Chem*, 91, 2327 (1987)
- [12] G. Hirschberg, Z. Németh, K. Varga: *J. Electroanal. Chem.* 456, 171 (1998)
- [13] Salamon T.: *Korróziós alapismeretek*, Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém, 2002.
- [14] Buják R.: *Elektroszorpciós jelenségek vizsgálata platina elektródon (Doktori értekezés)*, (2006)
- [15] H. L. F. von Helmholtz, *Ann. Physik.* 89, 211 (1853); *Ann. Phys. Chem.* 7, 337 (1879)
- [16] EQUIST 2001 A szabványos acélok adatbázisa, SACIT Acéltanácsadó Kft, Budapest, (2001)
- [17] *Kémiai dekontamináció hatásainak vizsgálata ausztenites acélfelületek korróziós viselkedésére*, Kutatási jelentés, Veszprémi Egyetem, (1998)
- [18] V. V. Geraszimov, A. Sz. Monahov: *A nukleáris technika anyagai*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, (1981)

- [19] Dr. Bárder I.: Korrózió Oktatási segédlet, Miskolc Egyetemi K. (1999)
- [20] Pierre R. Roberge: Handbook of Corrosion Engineering , The McGraw-Hill Companies (2000)
- [21] Nagyné Szabó A.: Korróziós jelenségek komplex értelmezése atomerőművi gőzfejlesztőkben (Doktori értekezés), (2006)
- [22] Gőzfejlesztő hőátadó csövekben bekövetkező fázisátalakulás mértékének, metallográfiai és korróziós hatásainak elemzése, Kutatási jelentés, Veszprémi Egyetem, 2001.
- [23] Verő J., Káldor M.: Vasötvözetek fémtana, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1980.
- [24] Kósa Somogyi I.: Az atomreaktorok szerkezeti anyagainak korróziója, Tankönyvkiadó Budapest, 1962.
- [25] A.Philip, D. E. Schweitzer: Corrosion engineering handbook, Marcel Dekker, New York, 1996.
- [26] K. Varga, P. Baradlai, W. O. Barnard, G. Myburg, P. Halmos, J. H. Potgieter: Electrochimica Acta, vol. 42, no. 1, 25-37 (1997)
- [27] Boros I.: Nyomottvízes atomerőművek vízüzeme - primer kör (előadás vázlat)

6. Alkalmazott jelölések, fizikai mennyiségek

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

d : a munkaelektrod és a detektor közti rés (gap) vastagsága [cm]

E_{max} : a sugárzás maximális energiája [MeV]

f_b : telítési visszaszórási tényező [-]

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

I_{ads} : a diszperz fázison szorbeálódott spevieszekből eredő intenzitás [cpm]

I_{disp} : a diszperz fázisban lévő oldatból eredő intenzitás [cpm]

I_{down} : lesüllyesztett állapotban mérhető intenzitás [cpm]

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

I_{sol} : a végtelen vastag oldatfázisból származó intenzitás [cpm]

I_{up} : felemelt állapotban mérhető intenzitás [cpm]

k : a strukturált diszperz rendszer vastagsága [cm]

M : az abszorbens relatív atomtömege [-]

q : a detektor geometriai felülete [cm^2]

Z : az abszorbens rendszáma [-]

α : a nukleáris detektálás geometriájára és hatásfokra jellemző arányossági tényező [cpm Bq^{-1}]

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

ε : orozitás [-]

$\bar{\mu}$: a strukturált diszperz rendszer átlagos tömegabszorpciós együtthatója [$\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$]

μ_0 : a híg vizes oldat tömegabszorpciós együtthatója [$\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$]

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

ρ_0 : oldat sűrűsége [g cm^{-3}]

Θ : felületi borítottság [-]