

Válaszok Kádár Péter bírálatára

Horváth Dávid

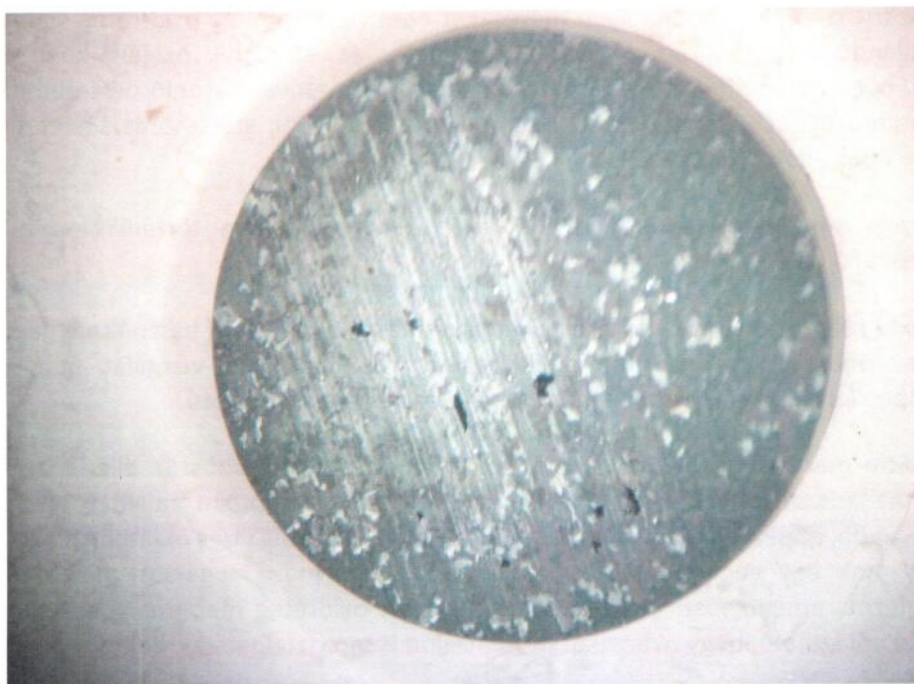
„Többcélú radioizotópos nyomjelzéses módszerek fejlesztése és alkalmazása szorpciós folyamatok vizsgálatára szerkezeti anyagfelületeken ”

című Ph.D. értekezése kapcsán

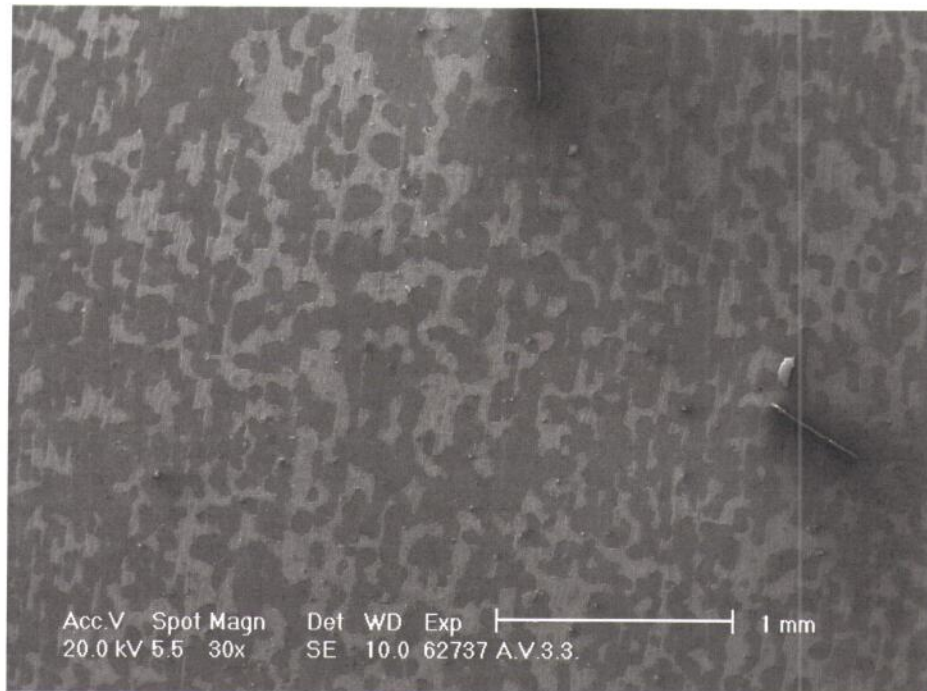
1. A 4.3.1 Oxidrétegekkel borított acélfelületek előállítása fejezetben miért pont a bemutatott paraméterek mellett került kialakításra a felületi oxidréteg?

A megfelelő minták kialakítása során autoklávban 3, míg a kvarc kemencében több, mint 30 minta került kialakításra. A SEM-EDX vizsgálatok alapján lett kiválasztva a második fajta eljárás.

A mérések során számos időtartam és hőmérséklet, valamint argon : vízgőz aránnyal állítottam elő oxidrétegekkel borított felületeket. Argon nélkül, illetve ha a Millipore víz nem lett átbuborékolatással oxigén mentesítve, a mintákon több esetben is vörösesbarnás elszíneződés volt tapasztalható, a kialakult oxid réteg feltehetőleg nem tiszta magnetit fázis. Rövidebb oxidációs idő mellett (kevesebb, mint három óra) a mintafelületét nem borította mindenhol egyenletesen oxid réteg, míg hosszabb behatás eredményeként (öt, illetve hat óra) a lehűtött minta felületéről, ahogy az az alábbi képeken is látszik, az oxid réteg foltokban lepattogzott feltehetőleg a vastagabb réteg, illetve a két fázis eltérő hőtágulási együtthatójának következtében. A hőfokot is változtattam a kísérletek során, azonban alacsonyabb hőmérsékleten nem sikerült kialakítani a megfelelő oxid rétegeket.



Öt óra hőkezelés utáni acélminta fénymikroszkópos felvétele



Öt óra hőkezelés utáni acélminta SEM-EDX felvétele

2. A 4.3.1 fejezetben leírt eljárás során kell-e számítani allotróp átalakulásra, és ha igen az mennyiben befolyásolja a kialakított oxidréteg tulajdonságait?

A kialakított oxid rétegek pontos fázis összetételének vizsgálatára megfelelő eszköz például a Mössbauer spektroszkópia, azonban ilyen méréseket nem végeztem. Az oxid réteg kialakítása során fenntartott állandó argon atmoszférával biztosítható az alacsony oxigén koncentráció, így feltételezhető, hogy az atomerőművek primer körében találhatóval hasonló összetételű oxid réteg keletkezik. A mintákat csak lehűtés után vettem ki az autoklávból, szobahőmérsékleten pedig nem várható a vas-oxidok allotróp átalakulása.

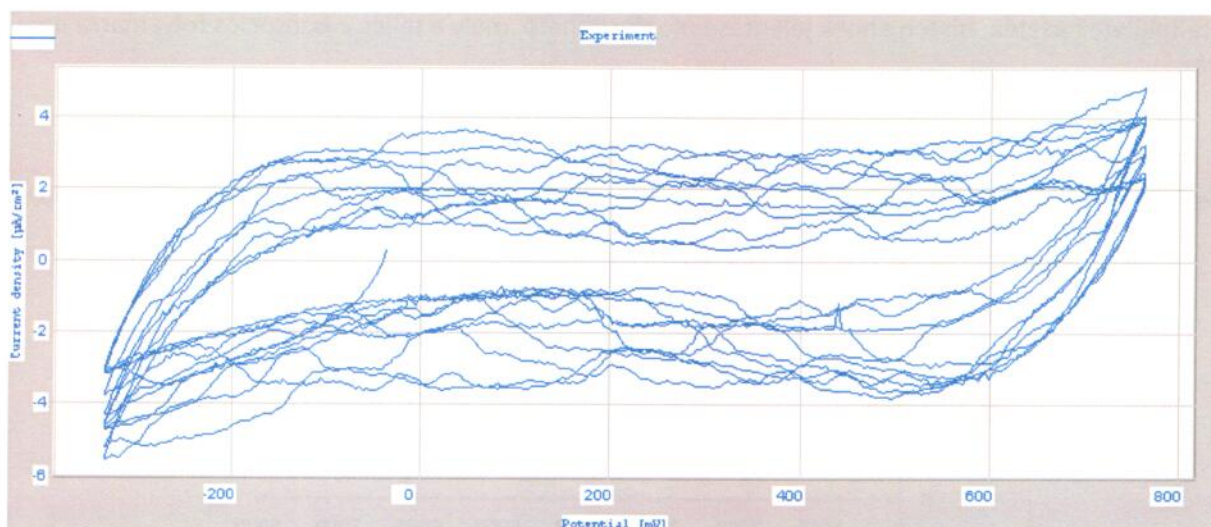
3. Mennyire mondható stabilnak a kialakított oxidréteg, nem történik lepattogzás külső behatásra?

A kialakított oxid réteg stabilitását a mérés előtt vizsgáltam. A mérésnél használnál nagyobb erővel szorítottam le többször egymás után a mintát egy üveglapra. A vizsgálat után a felületen fénymikroszkópos felvételek alapján mechanikai sérülés nem tapasztalható.

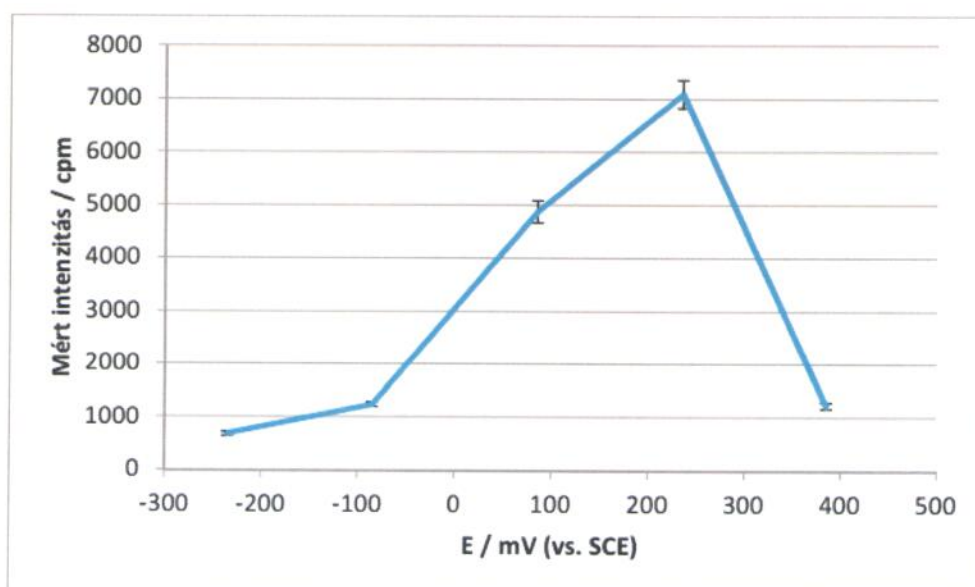
Továbbá az aktív mérések során, míg az adszorpciós fázis tart, többször ellenőriztem a háttér állandóságát. Az adszorpciós lépésben a kristály felemelt állapotban található, a távolsága a detektortól nagyobb, mint a ^{36}Cl béta sugárzásának hatótávolsága híg vizes oldatban. Ekkor, ha mérjük az intenzitást, csak egy végtelen vastag oldatrétegből származó sugárzást detektálunk. Ennek növekedése jelezné, amennyiben a mintáról lepattogzott oxidréteg maradna a detektor felületén, mivel a mérésekből látható, hogy nyitottköri potenciálon is tapasztalható kloridion adszorpció.

4. A ^{36}Cl -tal nyomjelzett kloridionok adszorpciójának vizsgálata során miért pont az adott potenciáltartományt alkalmazta?

Az alábbi ábrán látható voltamogram egy azonos összetételű, de inaktív kloridionokat tartalmazó oldatban készült. Látható, hogy $\sim -250\text{mV}$ vs. SCE értéknél – a platinázott platina felülettel analóg módon, feltehetően - hidrogén gáz képződés játszódik le, ezért lett -235mV értéknél meghatározva az alsó potenciál érték. A disszertációban szereplő 22. ábra alapján a 375mV -nál mérhető adszorpciós csökkenés alapján feltételezhető -, hogy a platinázott platina felülethez hasonlóan – megkezdődik a különböző hidroxidok adszorpciója, ezek szorítják le a felületen megkötődött klorid ionokat. A magasabb potenciál tartományokon nem várható további megkötődés, ezért lett ez a potenciál érték maximumként kiválasztva.



Oxidréteggel borított acélfelület voltamogramja bórsavas ($c = 15\text{ g dm}^{-3}$) modelloldatban (vs. SCE)

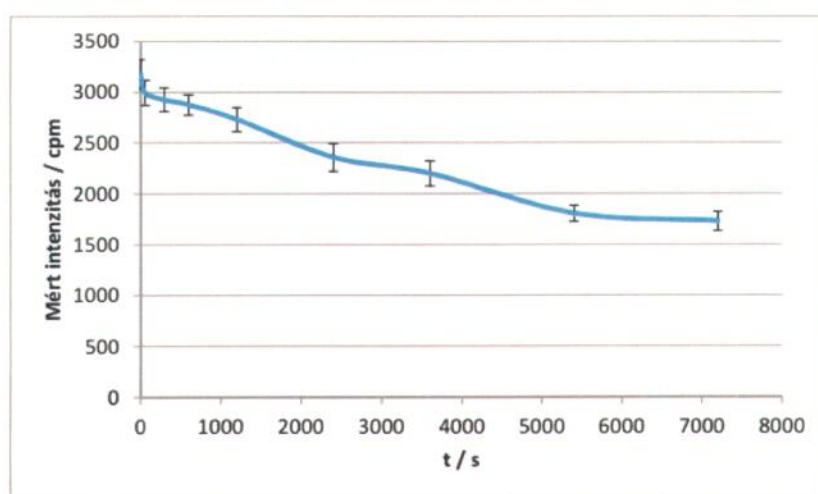


A ^{36}Cl -tal jelzett kloridionok adszorpciójának potenciálfüggése az oxidréteggel borított acélfelületen

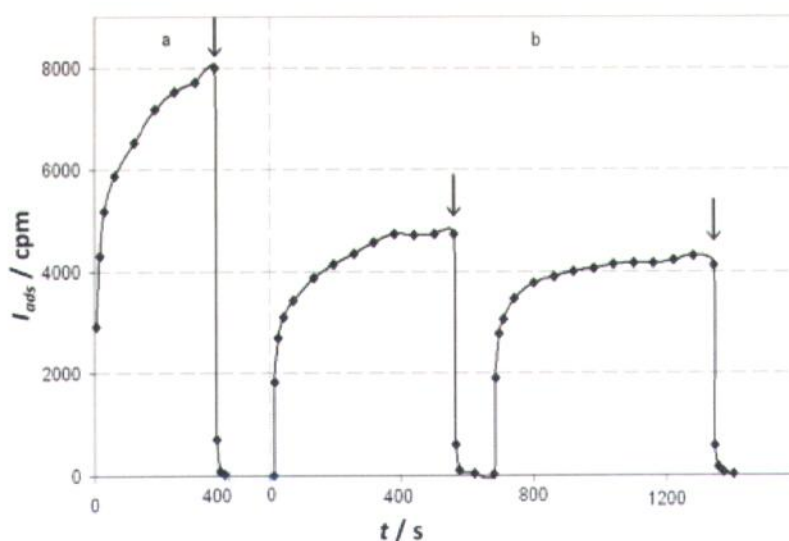
5. A 45.o a szerző a különböző potenciálokon végzett mérések között nem végzett ciklizációt a felület megújításához, magyarázata szerint mivel a megkötődött kloridionokat nem lehet deszorbeálni teljes mértékben. Azonban a 47. o leírtak alapján a kloridionok megkötődése a felületen reverzibilis. Mi az ellentmondás oka?

Az alábbi két ábrán látható a ^{36}Cl -tal jelzett kloridionok adszorpciójának mobilitás vizsgálata az oxidréteggel borított acélfelületen, valamint platinázott platínán. A két ábrán jól látható a különbség, míg a platinázott platina felületről a kloridionok teljes mennyisége eltávolítható a potenciál változtatásával, addig az oxid réteggel borított acélfelület esetében a megkötődött specieszeknek csak ~40% mobilizálható.

A reverzibilis szó használata nem megfelelő a fenti megfontolások alapján oxid réteggel borított acélfelületek esetén, hiszen ennek jelentése megfordítható, mely a teljes adszorpció folyamatára nem igaz.



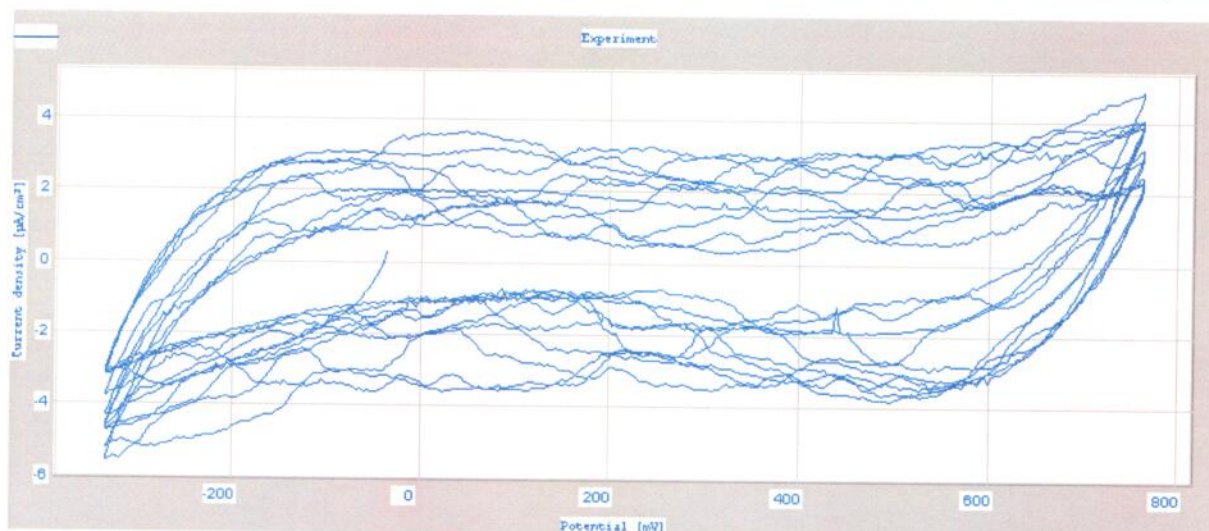
A ^{36}Cl -tal jelzett kloridionok adszorpciójának mobilitás vizsgálata az oxidréteggel borított acélfelületen



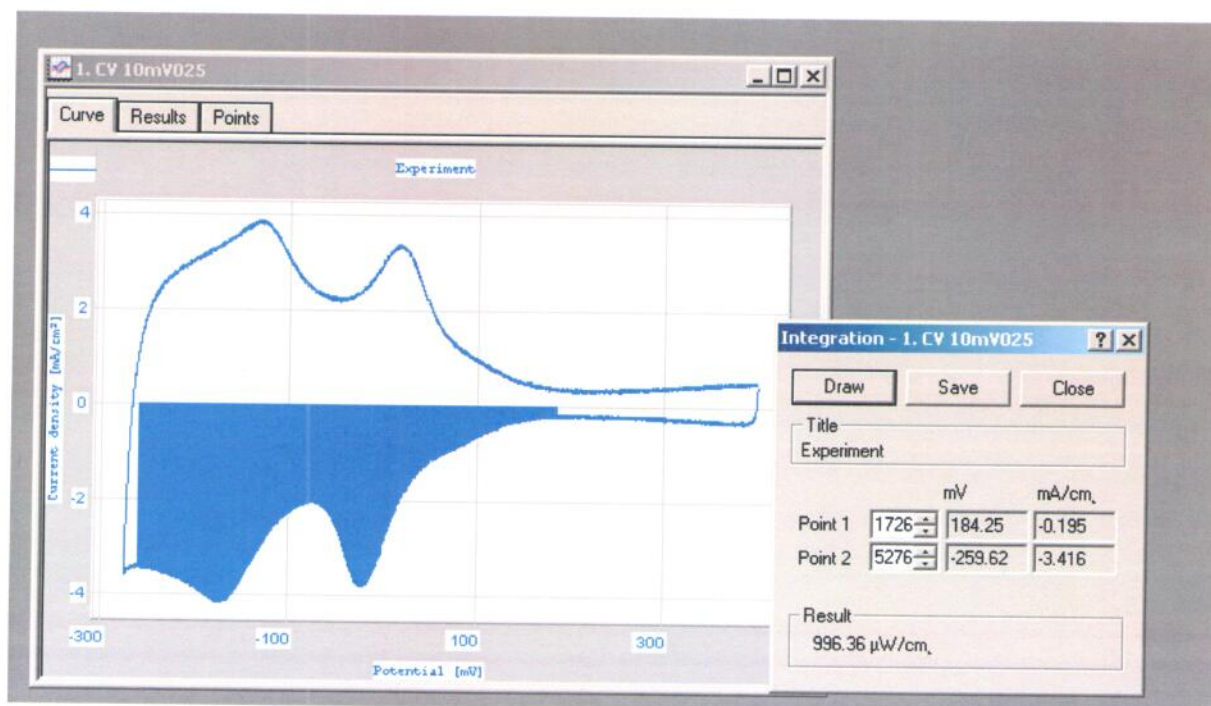
A ^{36}Cl -tal jelzett kloridionok adszorpciójának mobilitás vizsgálata platinázott platina felületen

6. A 48.o a vizsgált felület érdességi tényezőjét a szerző $\gamma=1$ -nek vette és a geometriai felületre történt a maximális felületi borítottság meghatározása. Nem határozható meg az érdességi tényező ciklikus voltammetriával?

Oxidrétegekkel borított acélfelületek esetén nincs a ciklikus voltamogramnak olyan tartománya, mint a nemesfémeknek, melyből számolható lenne a valódi felület nagysága, és a felületi érdességi tényező.



Oxidréteggel borított acélfelület voltamogramja bórsavas ($c = 15 \text{ g dm}^{-3}$) modelloldatban (vs. SCE)



Platinázott platina voltamogramja a hidrogén adszorpció tartománnyal