ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Трубчениновой Анастасии Ивановны на тему: «Коррозия металлических конструкционных материалов в расплаве FLiNaK, содержащем тетрафторид урана», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Актуальность работы.

В связи с переходом в мире к технологиям атомной энергетики IV поколения, обеспечивающим замыкание ядерного топливного цикла и минимизацию экологической нагрузки на окружающую среду, связанную с продолжительным хранением радиоактивных отходов, актуальным становятся вопрос создания жидкосолевых ядерных реакторов (ЖСР) для сжигания минорных актинидов. Устойчивое функционирование ЖСР невозможно без наличия соответствующих высокотемпературных коррозионностойких конструкционных материалов. Фторидная смесь FLiNaK, считающаяся альтернативой расплавам на основе FLiBe, является перспективной технологической средой для применения в качестве топливной соли в ЖСР. Фторидные расплавы чрезвычайно агрессивны по отношению к большинству металлов, поэтому обоснованный выбор конструкционного материала с приемлемыми коррозионными характеристиками для применения в ЖСР является актуальной задачей.

Диссертационная работа Трубчениновой А.И. посвящена исследованию коррозионных процессов с участием сталей/сплавов на основе железа, никеля и молибдена в контакте расплавленной смесью FLiNaK+UF_4.

Тематика исследований полностью соответствует стратегическим приоритетам развития атомной энергетики России в части замыкания ядерного топливного цикла, а также одному из ключевых направлений исследований государственной корпорации по атомной энергии «Росатом».

Обоснованность выбора методов исследования. Соответствие экспериментальных методик современному состоянию экспериментальных возможностей.

При решении поставленных экспериментальных задач в работе использованы общепринятые в современной мировой коррозиологии методические подходы, сочетающие гравиметрические исследования с контролем морфологических изменений образцов

конструкционных материалов. Выполненный контроль выхода компонентов конструкционных материалов в солевую среду по изменению химического состава расплава позволяет независимым методом количественно оценить происходящие коррозионные процессы. Применяемые методы анализа образцов конструкционных материалов: металлография (оптическая и электронная микроскопия) в сочетании с микрорентгеноспектральным анализом (МРСА), реализованы на современном оборудовании исследовательского класса.

Достоверность полученных данных и объективность оценки погрешностей.

Достоверность полученных результатов подтверждается применением современных и независимых физико-химических методов анализа (СЭМ, МРСА, рентгеноспектральный флуоресцентный анализ). Использование сочетания методик изотермических и неизотермических испытаний позволяет комплексно и объективно оценить коррозионную стойкость исследуемых материалов, а унификация условий экспериментов с материалами различных классов обеспечивает сопоставимость полученных экспериментальных данных.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций диссертанта.

В работе определены количественные характеристики коррозии сталей/сплавов на основе железа (12Х18Н10Т, 06ХН28МДТ, SS 316L), никелевых сплавов (ХН62М-ВИ, Hastelloy® B-3®, Hastelloy® HYBRID BC1®), молибденовых сплавов (МВ10, МВ30) в расплаве FLiNaK+UF_4 (6,6 мас.%) при 650 и 750 °С. По результатам 100-часовых испытаний выбраны наиболее коррозионностойкие сплавы и исследованы в неизотермических экспериментах продолжительностью 1000 часов при 650 °С. Получены коррозионные характеристики для молибденовых сплавов МВ10 и МВ30 в расплаве FLiNaK+UF_4, которые ранее были ограниченно представлены в литературе.

В настоящее время в Российской Федерации отсутствуют принятые общенациональные стандарты проведения коррозионных испытаний конструкционных материалов в расплавленных солях. Впервые для количественной оценки степени межкристаллитной и равномерности сплошной коррозии металлических конструкционных материалов в рассплавленных солях диссертантом предложено и реализовано на практике использование количественных показателей k- и η-параметров.

В ходе коррозионных исследований проведены испытания конструкционных материалов как в изотермических, так и в неизотермических условиях, что способствует возможности сопоставления результатов и корректной оценке коррозионной стойкости

материалов в расплаве $FLiNaK+UF_4$ (6,6 мас.%). Предложенные схемы коррозионных процессов для изучаемых группах сталей и сплавов при взаимодействии с расплавом $FLiNaK+UF_4$ соответствуют современным коррозионным представлениям.

Практическая значимость работы выражается в рекомендациях о перспективности использования групп сталей/сплавов на основе железа, никеля и молибдена в качестве конструкционных материалов для эксплуатации в контакте с расплавом $FLiNaK+UF_4$, что может быть использовано при обосновании безопасного функционирования жидкосолевых ядерных реакторов с применением расплава FLiNaK.

Замечания и вопросы по содержанию диссертационной работы:

1. В тексте автореферата и диссертации многократно говорится об исследованиях «в системе $FLiNaK+UF_4$». Фактически исследования выполнены для состава с одной концентрацией добавки $FLiNaK+UF_4$ (6,6 мас.%).
   Чем обусловлен выбор концентрации тетрафторида урана?
2. В таблице 5 диссертации указан «примесный состав расплава $FLiNaK+UF_4$».
   Солевая смесь, применяемая во всех сериях исследований со всеми марками материалов, изготавливалась единоразово?
   Контролировалось ли соотношение U(IV)/U(III) в приготовленном расплаве или окислительно-восстановительный потенциал соли до испытаний?
   Как могли повлиять выявленные примеси на результаты коррозионных испытаний?
3. В тексте диссертации (стр. 35) содержится ссылка на отсутствующий в свободном доступе отчёт о НИОКР: «Допустимые концентрации микрокомпонентов определены в ходе работы, где было оценено влияние примесных компонентов на коррозию материалов [89], а также приняты во внимание аппаратурные возможности аналитических методов.»
   Что являлось критерием допустимых концентраций микрокомпонентов в приготавливаемой для испытаний смеси FLiNaK?
4. Для оценки коррозионных процессов диссертантом используются k- и η-параметры.

   Стр. 45. «Минимально допустимое количество измеренных трещин – не менее 10 штук. В случае недостаточного количества трещин на протяженности поверхности в 1000 мкм, длина исследуемой поверхности была увеличена.»

   Сколько независимых полей зрения (анализа) шлифа поперечного сечения для каждого образца использовали для расчёта k-параметра, и как оценивали влияние выбора участка на итоговое значение параметра? Как учитывается в расчёте наличие

нескольких образцов в параллели (3 шт.) для выполненных гравиметрических экспериментов?

Стр. 47. «В случае, если полученное значение η-параметра находится в диапазоне от 0 до 0,4 [доли], считали, что коррозионные разрушения имеют сплошной неравномерный характер. Если же значение η-параметра попадает в интервал от 0,5 до 1,0 [доли], то поверхность подвержена сплошному равномерному коррозионному разрушению.»

На чём основан выбор интервалов η-параметра при классификации типа коррозионного поражения? Как диссертант интерпретирует тип коррозионных разрушений материала для интервала η-параметра 0,4-0,5 [доли]?

5. Каким образом был зарегистрирован факт выделения вторых фах по границам зерен, предшествующий процессу коррозии (стр. 75, 78)?
6. Измеряли ли температурный градиент и температуру в зоне выдержки образцов (650 °С) в ячейке для неизотермических испытаний? Какой материал подвеса для образцов использовали в неизотермических испытаниях?
7. Как соотносятся приведенные на стр. 99 рассуждения о «численном моделировании процесса массопереноса» с условиями проведенных неизотермических испытаний (геометрия ячейки, количество и взаимное расположение образцов, температурный режим и т.д.)?
8. Для сплавов МВ10, МВ30 (стр. 93), «Сплошное растравливание происходит за счет протекания процесса коррозии по всей поверхности материала, обусловленное вытравливанием молибдена при взаимодействии с окисляющим компонентом расплава – тетрафторидом урана».

   О какой химической реакции идет речь?

9. Механические испытания (стр. 48).

   Согласно п. 4.2.1 ГОСТ 1497-2023: «Испытания проводят на двух образцах, если иное количество не предусмотрено в нормативных документах на металлопродукцию».

   Какое количество образцов после коррозионных испытаний подвергалось механическим испытаниям, какая относительная погрешность величин, приведенных в таблице 65?

Отмеченные замечания не носят принципиального характера и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы, представленной к защите.

Текст диссертации логично изложен, поставленные цели и задачи достигнуты в ходе реализации работы. Автореферат полно отражает суть представленной к защите диссертационной работы.

Тематика диссертации соответствует направлениям исследований «1. Теоретические основы электрохимических и химических процессов коррозии, электроосаждения, электросинтеза, электролиза и процессов, протекающих в химических источниках электрической энергии» и «5. Структура, защитные, механические, декоративные и другие свойства коррозионно-стойких материалов и защитных покрытий» паспорта научной специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на 8 всероссийских конференциях. Основные научные результаты диссертации опубликованы в 4 статьях в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Заключение

Диссертация Трубчениновой А.И. представляет собой законченную научную квалификационную работу.

Трубчениновой А.И. решена задача в области исследования высокотемпературных коррозионных процессов с участием расплавленных солей: установлены закономерности коррозионного поведения нескольких групп сплавов, основой которых является железо, никель и молибден, в расплаве FLiNaK с добавкой тетрафторида урана при изотермических и неизотермических испытаниях. Для этого проведено сопоставление скоростей коррозии, полученных на основании гравиметрического и химического анализов, с изменением морфологии коррозионных повреждений, изучено изменение микроструктуры и механических свойств. Для количественного описания межкристаллитных поражений и равномерности сплошной коррозии в расплавах использованы k- и η-параметры. Их применение позволило сопоставить результаты испытаний различных классов материалов, объективно подходить к сравнению их коррозионной стойкости и прогнозам устойчивости. Выполнена комплексная оценка и систематизация наблюдаемых количественных коррозионных характеристик и морфологических изменений материалов, изложены схемы механизмов коррозии, а также сформулированы рекомендации по перспективности исследованных материалов для применения в ЖСР, топливной солью в котором является расплав FLiNaK.

Диссертационная работа Трубчениновой Анастасии Ивановны «Коррозия металлических конструкционных материалов в расплаве FLiNaK, содержащем тетрафторид урана» удовлетворяет требованиям п. 9-11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 в действующей редакции), а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Официальный оппонент,

Дедюхин Александр Евгеньевич,

кандидат химических наук, заведующий лабораторией коррозии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук

620066, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Академическая, стр. 20
Телефон: +7(343) 374 59 04
E-mail: dedyukhin@ihte.ru

Подпись А.Е. Дедюхина удостоверяю

Ученый секретарь ИВТЭ УрО РАН,
кандидат химических наук А.О. Кодинцева

10.11.2026