ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Трубчениновой А.И. «Коррозия металлических конструкционных материалов в расплаве FLiNaK, содержащем тетрафторид урана», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.9.

Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Общая характеристика работы

Работа выполнена на кафедре редких металлов и наноматериалов Физико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». Диссертация состоит из введения, 4-х глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка используемой нормативной документации и списка использованных источников. Объем диссертации составляет 142 страницы, включая 34 рисунка, 65 таблиц и список использованных источников из 100 наименований.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи работы, объекты исследования, указана научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов исследования, приведены основные положения, выносимые на защиту, даны оценка достоверности полученных результатов, сведения об апробации научной работы, приведена информация о личном вкладе автора и структуре диссертационного исследования.

В первой главе представлен обзор литературных данных, на основании которых автором сделан вывод о том, что несмотря на обилие имеющихся данных, в настоящее время не сформировано единое мнение о выборе оптимального конструкционного материала, устойчивого во фторидных расплавах. Это обусловлено отсутствием единого подхода к получению и анализу экспериментальных данных, а также недостатком сведений по раскрытию механизма процессов коррозии в галогенидных расплавах. Обоснована необходимость проведения детального комплексного исследования процессов коррозии в топливной соли FLiNaK-UF_4.

Во второй главе приведены методики проведения экспериментов, включающие: приготовление солевого расплава для коррозионных испытаний, методы исследования коррозии, данные о металлографических исследованиях, рентгеновском микроанализе и механических испытаниях.

В третьей главе представлены результаты коррозионных изотермических испытаний. Показано, что наименьшую коррозионную стойкость показали материалы

класса аустенитных сталей/сплавов на основе железа. Данные материалы обладают наибольшими значениями скорости коррозии (650 °С – до 356 мкм/год; 750 °С – до 831 мкм/год), подвержены значительной общей коррозии вследствие вытравливания хрома, а также подвержены интенсивным межкристаллитным коррозионным поражениям, которые обусловлены процессом выделения вторых фаз вдоль границ зерен. Никелевые сплавы обладают повышенной коррозионной стойкостью. В сравнении с классом сталей значения скорости коррозии для никелевых сплавов ниже в 2-4 раза. Установлено, что, чем выше содержание хрома в составе никелевого сплава, тем выше скорость его коррозии. При 750°С для всех исследуемых сплавов никелевой группы характерен процесс выделения вторых фаз по границам зерен. Обогащенные более электроотрицательным хромом фазы играют роль микроанодов, которые селективно растворяются и провоцируют развитие межкристаллитной коррозии. Минимальную скорость коррозии показали молибденовые сплавы. Скорость их коррозии не превышает 16 мкм/год. Во всем диапазоне исследуемых температур для данных сплавов характерно сплошное равномерное растравливание.

В четвертой главе приведены результаты длительных коррозионных испытаний в неизотермических условиях и механические характеристики материалов после коррозионных исследований. Показано, что наилучшую коррозионную стойкость показали сплавы молибденовой группы. Они на протяжении 1000 часов экспозиции сохранили минимальные значения скорости коррозии, а также не были подвержены межкристаллитной коррозии. Разрушения данного класса материала в процессе коррозии происходит по сплошному фронту за счет окисления молибдена тетрафторидом урана. Исследовано коррозионное поведение материалов никель-молибденовой группы. Изучение механических характеристик показало, что никелевые сплавы после экспозиции в солевом расплаве обладают лучшими прочностными характеристиками при минимальных пластических показателях, в то время как молибденовые сплавы показывают лучшие пластические характеристики, существенно уступая материалам на основе никеля по прочностным свойствам.

В заключении приведены основные результаты исследований, а автором на основании комплекса проведенных исследований сделан вывод, что необходимым сочетанием показателей коррозионной стойкости и механической прочности для работы в условиях жидкосолевого реактора обладают никелевые сплавы.

По объему и структуре работа соответствует требованиям ВАК Российской Федерации к диссертациям, представляемым на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Актуальность темы

Актуальность темы диссертационной работы не вызывает сомнений, поскольку в ведущих странах мира проводятся работы по созданию жидкосолевых ядерных реакторов, в которых топливо представляет собой композицию из растворенных в несущем расплаве галогенидов делящихся материалов. Перспективным вариантом топливной композиции для жидкосолевого реактора является эвтектическая смесь фторидов щелочных металлов 46,5 LiF-11,5 NaF-42 KF мол. % (FLiNaK). Для реализации технологии жидкосолевого реактора с топливной композицией на основе FLiNaK необходим подбор конструкционных материалов, обладающих высокой коррозионной стойкостью в расплавленных электролитах, термической и радиационной стойкостью, хорошими механическими свойствами и технологичностью.

Научная новизна и теоретическая значимость

Для точной характеристики степени межкристаллитной и равномерности сплошной коррозии предложено использование количественных показателей k- и η-параметров, соответственно.

Предложены схемы протекания коррозионных процессов в сталях и сплавах при выдержке в контакте с расплавом FLiNaK-UF_4.

Практическая значимость работы

Определены количественные характеристики коррозии конструкционных материалов в расплаве FLiNaK-UF4 и их механические свойства после проведения коррозионных испытаний.

Установлено, что по совокупности коррозионных и механических свойств наилучшими характеристиками обладают никелевые сплавы с пониженным содержанием хрома.

Показано, что молибденовые сплавы имеют лучшие показатели по коррозионной стойкости, однако их применение ограничено из-за низкой технологичности.

Результаты проведенных испытаний позволяют обоснованно подойти к оценке ресурса конструкционных материалов для жидкосолевого реактора с топливной композицией на основе FLiNaK.

Достоверность полученных результатов

Результаты, представленные в данном исследовании, обладают высокой степенью достоверности, что подтверждается применением современных методик и инструментальных средств оценки коррозионных свойств материалов, а также воспроизводимостью и сопоставимостью полученных экспериментальных данных.

Публикации и апробация работы

Основные результаты работы, а также разработки по методологии изучения коррозии в расплавленных средах представлены в 13 публикациях, включая тезисы докладов. По теме исследования опубликовано 4 статьи в научных журналах, входящих в международные базы Scopus и Web of Science, из перечня ВАК РФ.

Результаты работы представлены на следующих научных конференциях: VIII, IX, X, XI Международные молодежные научные конференции «Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2021, 2022, 2023, 2024» 8 (г. Екатеринбург); XIX Российская конференция «Физическая химия и электрохимия расплавленных твердых электролитов» (г. Екатеринбург), Третья и Четвертая Всероссийские конференции «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике» (г. Нальчик); XI, XII Научный семинар «Моделирование технологий ядерного топливного цикла» (г. Снежинск), XII Международная конференция по реакторному материаловедению, посвященной 60-летию материаловедческого комплекса АО «ГНЦ НИИАР» (г. Казань), XI Российская конференция «Радиохимия-2025» (г. Красноярск).

Соответствие автореферата содержанию диссертации

Автореферат соответствует содержанию диссертации. В нем представлено содержание работы, показаны научная новизна и практическая значимость исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, обоснованы выводы и заключение.

Оформление диссертации

Диссертация и автореферат хорошо оформлены в соответствии с ГОСТ 7.0.11-2011. Диссертация содержит большое количество графического материала, который выполнен в хорошем качестве. Текст написан ясным и научным языком, в нем практически отсутствуют грамматические неточности.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Подходы, предложенные в диссертации к проведению коррозионных исследований и поиску материалов, устойчивых в расплаве FLiNaK, содержащем тетрафторид урана, могут быть использованы при выполнении научно-исследовательских работ в Институте высокотемпературной электрохимии УРО РАН (г. Екатеринбург), Институте металлургии УРО РАН (г. Екатеринбург), Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева, ФИЦ «Кольский научный центр РАН» (г. Апатиты), АО «Институт реакторных материалов» (г. Заречный Свердловской области), Высокотехнологическом научно-исследовательском институте имени академика А.А. Бочвара (г. Москва).

Замечания по содержанию работы

1. Самым гигроскопичным компонентом эвтектики LiF-NaF-KF является фторид калия. По моему мнению, используемые автором процедуры сушки KF сопровождаются пирогидролизом с образованием KOH. В свою очередь KOH образует твердые растворы с KF, что существенно затрудняет очистку KF от кислорода. Вероятно, лучшим методом получения безводного фторида калия является разложение бифторида калия KHF_2.
2. Основными примесями в эвтектике LiF-NaF-KF являются кислород и влага, поэтому компоненты расплава и расплав для коррозионных испытаний необходимо охарактеризовать, например, методом ИК-спектроскопии на наличие воды и OH^- - группы. Диссертантом приведено содержание кислорода в эвтектике LiF-NaF-KF (табл. 2, стр. 34) и в UF_4 (табл. 4, стр. 40), но не указано, каким методом он определялся.
3. По-моему, для сравнения результатов изотермических и неизотермических режимов необходимо было провести неизотермические испытания при температурах 650 и 750° С в течение 100 часов, т. е. при тех же условиях, что изотермические испытания.
4. Оценивалась ли разница потенциалов между зерном и границей зерна при межкристаллитной коррозии?
5. В какой степени окисления в солевом расплаве находятся продукты коррозии (хром, железо)?
6. В диссертации не обсуждено влияние на коррозию появления на границе раздела материал-расплав комплексов U(III). Это должно привести к уменьшению скорости коррозии за счет образования редокс пары U(IV)/U(III), приводящей к смещению редокс потенциала в положительную область.
7. Вне поле зрения диссертанта осталась последующая коррозия за счет образующихся продуктов коррозии и их взаимодействия с конструкционным материалом.
8. К сожалению, в диссертации не приведены схемы оценки k- и η-параметров, хотя они есть в автореферате.

Высказанные вопросы и замечания не снижают научную и практическую значимость работы. Ряд замечаний являются дискуссионными.

Заключение

Диссертация Трубчениновой А.И. «Коррозия металлических конструкционных материалов в расплаве FLiNaK, содержащем тетрафторид урана» представляет собой

законченную квалификационную работу. В работе выбраны конструкционные материалы, обладающие высокой коррозионной стойкостью в расплаве FLiNaK, термической и радиационной стойкостью, хорошими механическими свойствами. Результаты, полученные диссертантом, имеют научную и практическую ценность. Тема диссертации соответствует паспорту заявленной специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии. Диссертационная работа соответствует пунктам 1, 2 и 5 согласно формуле специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Считаю, что диссертация Трубчениновой А.И. «Коррозия металлических конструкционных материалов в расплаве FLiNaK, содержащем тетрафторид урана» отвечает всем требованиям п. 9-11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление правительства РФ от 24.09.2013 № 842 в действующей редакции), а ее автор Трубченинова Анастасия Ивановна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Официальный оппонент доктор химических наук,
профессор, заведующий лабораторией
высокотемпературной химии и электрохимии
Института химии и технологии редких элементов и
минерального сырья им. И.В. Тананаева
Федеральный исследовательский центр
«Кольский научный центр Российской академии
наук»
Кузнецов Сергей Александрович

Кузнецов С.А.
09.10. 2026 г.

184209 Мурманская обл., г. Апатиты
Академгородок 26а
тел. +78155579730
e-mail: s.kuznetsov@ksc.ru

Подпись Кузнецова С.А. заверяю
Ученый секретарь ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН
кандидат технических наук

Васильева Т.Н.