

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИСЭ СО РАН,

д.ф.-м.н.

И.В. Романченко

27 » января 2025 г.



ОТЗЫВ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук (ИСЭ СО РАН) на диссертационную работу Мальгина Андрея Геннадьевича «Высокотемпературное окисление и охрупчивание сплава Zr-1%Nb в водяном паре», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.1 - «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

Соискатель Мальгин А.Г. в своей диссертационной работе представляет результаты исследований высокотемпературного окисления и охрупчивания сплава Zr-1%Nb в водяном паре применительно к проектной аварии с потерей теплоносителя (LOCA - Loss of Coolant Accident), которая возможна при эксплуатации ядерных реакторов на тепловых нейтронах. Таким образом, диссертационная работа связана с обеспечением безопасности реакторных установок в аварийных ситуациях, что является приоритетным и актуальным для атомной отрасли.

Диссертация состоит из введения с описанием общей характеристики работы, шести глав, основных выводов, списка использованной литературы и приложений с актом внедрения и практического использования результатов. Полный текст диссертации изложен на 184 страницах, библиография включает 182 наименований. Автореферат диссертации изложен на 24 страницах.

Во введении дана общая характеристика работы, приведено обоснование актуальности темы, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость результатов работы, изложены основные положения, выносимые на защиту и перечислены публикации автора диссертации.

Глава 1 содержит аналитический обзор опубликованной информации по теме диссертации. В обзоре проанализировано достаточно представительное количество статей и других материалов, включая публикации последних лет. Продемонстрировано владение информацией о высокотемпературном окислении (ВТО) сплавов циркония, применительно к проектной аварии LOCA. Диссертант акцентировал внимание на проявлении раннего линейного окисления, свойственного оболочкам из стандартного сплава Zr-1%Nb на основе электролитического циркония, в отличие от сплава на основе циркониевой губки, который такое поведение не проявляет. Данные, изложенные в обзоре, позволили автору сформулировать цель и задачи диссертационного исследования.

В главе 2 описаны материалы исследования, которыми послужили тонкостенные трубы из сплавов Zr-1%Nb различных вариантов по шихтовому составу, легированию и разновидности применяемого циркония, а также зарубежный сплав Zircaloy-4.

Представлены методы испытаний и исследования, используемые в работе, включая изготовление образцов для испытаний в исходном и предварительно наводороженном состояниях, испытания на высокотемпературное окисление в среде водяного пара, микроструктурные исследования, механические испытания на диаметрально сжатие при температурах 20 °С и 135 °С, определение содержания водорода в исследованных образцах.

В главе 3 автором изложены результаты развития и верификации методики ВТО в среде водяного пара. Итогом развития методики стала её корректировка в части обеспечения при температуре 1200 °С на установке У127 равномерности окисления и наводороживания образцов длиной до 30 мм. Увеличение в 4 раза потока пара и использование двухступенчатого нагрева до температуры окисления позволило предотвратить недопустимые перегрев и неравномерность наводороживания образцов. Верификация методики заключалась в сопоставлении результатов по кинетике ВТО, микроструктуре, остаточной пластичности и содержанию водорода, полученных в данной работе на образцах из сплава Zircaloy-4, с аналогичными результатами для этого сплава в других лабораториях. Показано хорошее совпадение полученных в работе данных с опубликованными, что свидетельствует о применимости используемых методов испытаний и исследований, позволяющих получать достоверные и воспроизводимые результаты.

Глава 4 посвящена изучению влияния шихтовой циркониевой основы слитков сплава Zr-1%Nb на проявление эффекта линейного окисления при ВТО образцов оболочечных труб. Наибольший интерес в этой главе представляют результаты выполненных экспериментов на образцах из сплавов Zr-1%Nb, изготовленных с использованием в качестве циркониевой основы разных видов циркония – по 100 % электролитического, губчатого или йодидного. Полученные данные показали, что раннее линейное окисление свойственно только образцам из сплава на основе электролитического порошка циркония и связано с наличием в нём остаточной примеси фтора в количестве порядка 5 ppm. На образцах из сплавов на основе йодидного или губчатого циркония линейного окисления не зафиксировано, при этом содержание фтора в этих материалах составляет менее 1 ppm. В заключительной части главы приведены результаты исследований структуры оксидных плёнок на образцах из сплавов Zr-1%Nb, выявившие взаимосвязь концентрации пор в оксиде с развитием линейного окисления при 1000 °С. Оценочная концентрация микропор, при которой развивается линейное окисление, составляет $6 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-3}$.

В главе 5 приведены результаты исследований по влиянию на линейное окисление удаления остаточной примеси фтора из слитка сплава Zr-1%Nb на тройной шихте, а также влияния качества механической обработки поверхности труб на коррозионную стойкость при ВТО. Показано, что устранить негативное поведение примеси фтора в условиях ВТО с проявлением раннего линейного окисления сплава Zr-1%Nb на основе электролитического циркония можно за счёт её удаления до уровня менее 1 ppm при выплавке слитка. Так применение для этой цели дополнительных переплавов слитка и оптимизация их режимов обеспечивают поведение труб при ВТО, сопоставимое со сплавом на основе циркониевой губки. Кроме того, удаление загрязненного фтором и другими примесями слоя поверхностного металла труб из сплава Zr-1%Nb, независимо от его циркониевой основы, дополнительно способствует увеличению их коррозионной стойкости при ВТО в водяном паре.

В главе 6 представлены результаты экспериментального подтверждения положительного поведения при ВТО без проявления линейного окисления сплавов типа Zr-1%Nb, применяемых для оболочек твэлов. Представлены результаты испытаний при температурах от 800 до 1200 °С в водяном паре на образцах труб в исходном и предварительно наводороженном до 800 ppm состояниях из трёх сплавов Zr-1%Nb(опт) и Zr-1%Nb(M) на основе губки, и сплава Zr-1%Nb на стандартной тройной шихте с удалением из слитка фтора. На основании полученных данных по кинетике высокотемпературного окисления, содержанию водорода и остаточной пластичности при 135 °С для сплавов построены обобщённые диаграммы охрупчивания для интервалов температур 950-1050 °С и 1050-1200 °С. По этим диаграммам предложены оценочные зависимости длительности и степени окисления от температуры и содержания водорода, при которых уровень остаточной пластичности превышает требуемые 2 %. Полученные в работе данные могут быть использованы для разработки критерия охрупчивания при ВТО сплавов типа Zr-1%Nb для обоснования их применения в качестве оболочечных труб твэлов.

В заключении приведены основные выводы по диссертационной работе.

Актуальность диссертационной работы

Для обоснованного применения циркониевого сплава в качестве материала оболочки твэла в водо-водяном энергетическом реакторе на тепловых нейтронах важным фактором является его стойкость в проектной аварии с потерей теплоносителя LOCA, которая определяется посредством испытаний на высокотемпературное окисление при температурах до 1200 °С в потоке перегретого водяного пара. При этом сплав после данных испытаний должен удовлетворять установленным требованиям по остаточной пластичности не менее 2 % для образца оболочки в испытаниях на диаметрально сжатие при температуре 135 °С. В случае проявления сплавом линейного окисления происходит образование растрескивающейся и осыпающейся оксидной плёнки, что в свою очередь приводит к интенсивному наводороживанию и недопустимому охрупчиванию оболочки. Такое поведение при определённых температурах проектной аварии LOCA наблюдается для сплава Zr-1%Nb в стандартном исполнении с использованием в шихте электролитического циркония. Этот факт затрудняет лицензирование сплава для применения в качестве оболочки твэла.

Поэтому диссертационная работа Мальгина А.Г., посвящённая выявлению и устранению причин линейного окисления при ВТО сплава Zr-1%Nb, безусловно является актуальной.

Научная новизна результатов исследований

Для образцов труб из сплавов Zr-1%Nb, изготовленных на отдельной основе из трёх видов циркония (по 100 %) - электролитического, губчатого или йодидного, впервые определены различия в закономерностях кинетики окисления, поглощения водорода и охрупчивания в водяном паре при 1000 °С.

Впервые экспериментально показано ключевое влияние остаточной примеси фтора в количестве до 5 ppm на проявление раннего линейного окисления в паре при 1000 °С сплава Zr-1%Nb на шихтовой основе из электролитического циркония. При содержании в сплаве фтора менее 1 ppm эффект линейного окисления отсутствует.

Впервые в водяном паре при 1000 °С для сплава Zr-1%Nb выявлено различие в преимущественной диффузии кислорода, протекающей либо с образованием толстых растрескивающихся и осыпающихся оксидных пленок при наличии в сплаве остаточных примесей, либо с ростом подокисного слоя α -Zr(O) до полного заполнения сечения трубчатого образца при отсутствии (или удалении) этих примесей.

В водяном паре при температурах от 800 до 1200 °С впервые получены кинетики окисления для модификаций сплава Zr-1%Nb, содержащих фтор менее 1 ppm, и установлено обобщенное влияние водорода на остаточную пластичность этих сплавов с определением пороговой степени окисления, соответствующей хрупко-вязкому переходу.

Практическая значимость

Практическое использование результатов работы Мальгина А.Г. заключается:

- во внедрении в техническую документацию для её применения на АО ЧМЗ требования по содержанию примеси фтора менее 1 ppm в слитках и оболочечных трубах из сплавов типа Zr-1%Nb на основе губки;

- в применении в технологии производства оболочечных труб увеличенного съема шлифовкой снаружи и травлением изнутри (по 15-20 мкм на диаметр) для удаления поверхностного металла, загрязненного фтором и другими примесями.

Достоверность результатов диссертации обеспечена её выполнением на современном оборудовании с использованием аттестованных методик, представительностью объёма экспериментов, воспроизводимостью результатов и их согласованностью с известными данными по проблеме.

Рекомендации по использованию результатов и выводов, приведенных в диссертации

Результаты диссертационной работы А.Г. Мальгина рекомендуются к использованию в организациях АО «ТВЭЛ» (поставщик топлива) и АО ЧМЗ (производитель циркониевого проката) для изготовления слитков и труб из сплава Э110 (Zr-1%Nb) без проявления линейного высокотемпературного окисления. Представленные в работе научные результаты могут быть интегрированы в учебный процесс высших учебных заведений для подготовки специалистов в области атомной энергетики.

Апробация работы. Материалы диссертации достаточно полно представлены на научных конференциях разного уровня.

Публикации. Основные положения работы, полученные результаты и выводы достаточно полно отражены в 10 статьях, опубликованных в научно-технических журналах и изданиях, рекомендованных ВАК, или входящих в международную базу данных цитирования Scopus. Общее число публикаций - 29.

Личный вклад автора. Персональный вклад автора отражен в выносимых на защиту положениях, а вклад диссертанта в полученные результаты, после проведения семинара и знакомства с диссертационной работой, является определяющим.

Соответствие паспорту специальности. Диссертационная работа соответствует следующим пунктам паспорта научной специальности 2.6.1. - Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов:

1. Изучение взаимосвязи химического и фазового составов (характеризуемых различными типами диаграмм, в том числе диаграммами состояния) с физическими, механическими, химическими и другими свойствами сплавов.

4. Теоретические и экспериментальные исследования термических, термоупругих, термопластических, термохимических, термомагнитных, радиационных, акустических и других воздействий на изменение структуры и свойств металлов и сплавов, их моделирование и прогнозирование.

5. Теоретические и экспериментальные исследования механизмов деформации, влияния фазового состава и структуры на зарождение и распространение трещин при различных видах внешних воздействий, их моделирование и прогнозирование.

8. Исследование работоспособности металлов и сплавов в различных условиях, выбор и рекомендация наиболее экономичных и надежных металлических материалов для конкретных технических назначений с целью сокращения металлоемкости, увеличения ресурса работы, повышения уровня заданных физических и химических характеристик деталей машин, механизмов, приборов и конструкций.

В целом диссертация представляет собой цельную, завершённую работу, написанную грамотным научно-техническим языком. Работа хорошо структурирована, отличается логикой изложения и четкой взаимосвязью её отдельных частей.

По результатам представленной работы необходимо сделать несколько замечаний:

1. Из текста диссертационной работы не ясно как согласуются результаты высокотемпературных испытаний сплава Zr-1%Nb, полученные на разных экспериментальных установках У127 и ЛОКА345.

2. Известно, что в процессе выплавки слитков происходит удаление легколетучих примесей. Однако автор делает основной акцент только на примесь фтора.

3. В главе 4 представлены данные по исследованию структуры оксидных пленок сплавов Zr1Nb-Э, Zr1Nb(Гфр) и Zr1Nb-Г с определением концентрации пор после ВТО. Однако в главе 5 такие данные для образцов из сплава Zr-1%Nb на основе электролитического порошка с применением дополнительных переплавов слитка отсутствуют.

4. На основании полученных значений удельного привеса определялась эквивалентная степень окисления ECR и расчетная степень окисления ECR-CP согласно формулам (2.2) и (2.3). Эти формулы содержат численные коэффициенты (2.3 - коэффициент А, зависящий от геометрии образца трубы). Из текста диссертационной работы не ясно, как подбирались эти коэффициенты.

5. В Гл. 3 проведена корректировка методики испытаний на высокотемпературное окисление в среде водяного пара образцов труб из циркониевых сплавов на установке У127, чтобы обеспечивать при температуре 1200 °С достижение равномерного окисления и наводороживания образцов длиной до 30 мм; затем идет сравнение с результатами работ других авторов. Не понятна корректность такого сравнения, если в ранее опубликованных статьях такая коррекция методики испытаний не проводилась.

6. В гл. 4 на стр.132 концентрация микропор в образцах после ВТО определена на основании подсчета количества пор в различных участках оксидной пленки на микроизображениях, полученных методом ПЭМ анализа; использовали формулу (4.5), в которую входит параметр t – толщина исследуемого образца. Из текста не ясно, какая толщина имеется в виду: фольги или исходного образца, и каким образом она определялась.

Сделанные замечания не влияют на положительную оценку диссертационной работы Мальгина А.Г., выполненной на достаточном научно-техническом уровне. В работе получены новые результаты, имеющие научную и практическую значимость, их достоверность не вызывает сомнений. Цель работы достигнута, задачи решены, а положения, выносимые на защиту, экспериментально доказаны.

Диссертационная работа Мальгина А.Г. «Высокотемпературное окисление и охрупчивание сплава Zr-1%Nb в водяном паре» удовлетворяет требованиям «Положений о порядке присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС», предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор диссертации Мальгин Андрей Геннадьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.1 «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов».


Диссертация обсуждена и одобрена на экспертном научном семинаре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук (ИСЭ СО РАН) (протокол № 1 от 23.01.2025 г.), на котором присутствовало 17 специалистов (в том числе 3 доктора и 5 кандидатов наук) в области металловедения, термической обработки металлов и сплавов, физики плазмы, пучков заряженных частиц и их применения.

Полное название организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук (ИСЭ СО РАН)

Адрес: 634055, г. Томск, пр-т Академический 2/3, тел.: +7(3822)491544, факс: +7(3822)492410 E-mail: contact@hcei.tsc.ru, адрес в интернете: <https://www.hcei.tsc.ru>

Отзыв составил:

Главный научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники ИСЭ СО РАН, д.ф.-м.н., доцент Иванов Юрий Федорович
634055, г. Томск, пр. Академический 2/3, ИСЭ СО РАН,
тел.: +7(3822)491713, E-mail: Yu.F.Ivanov@opee.hcei.tsc.ru

 Ю.Ф. Иванов

Подпись Иванова Ю.Ф. удостоверяю,
Заместитель директора по НР ИСЭ СО РАН, к.ф.-м.н.,
634055, г. Томск, пр. Академический 2/3,
ИСЭ СО РАН, тел.: +7(3822)491706,
E-mail: batrakov@lve.hcei.tsc.ru



 А.В. Батраков