

## ОТЗЫВ

официального оппонента доктора физико-математических наук, профессора А.И. Рязанова на диссертационную работу Колесника Михаила Юрьевича «Моделирование процессов перелома кинетики окисления и переориентации гидридов в циркониевых оболочках твэлов», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.14.03 – ядерные энергетические установки, включая проектирование, эксплуатацию и вывод из эксплуатации.

Целью работы является развитие моделей окисления и поведения водорода в циркониевых оболочках тепловыделяющих элементов.

Актуальность обусловлена широкой распространенностью использования циркониевых сплавов в качестве основного конструкционного элемента активных зон коммерческих ядерных реакторов на тепловых нейтронах. В процессе эксплуатации циркониевые детали подвергаются окислению и наводороживанию, что приводит к деградации их свойств и ограничению ресурса ядерного топлива.

На скорость окисления циркониевых сплавов влияют множество параметров: химический состав сплава и теплоносителя, режим термомеханической обработки сплава, наличие облучения нейтронами и его интенсивность, температура окисления, наличие кипения. Это усложняет физическое моделирование процесса окисления и на практике для прогнозирования толщины оксидной пленки и скорости окисления пользуются инженерными корреляциями. Настоящая диссертационная работа является актуальной, поскольку развивает физический подход к моделированию процесса окисления и направлена на улучшение коррозионной стойкости циркониевых сплавов и повышение их экономической эффективности. Развитие физических моделей позволяет оптимизировать количество экспериментальных исследований, необходимых для обоснования коррозионной стойкости циркониевых сплавов.

Технология сухого хранения отработавшего ядерного топлива применяется за рубежом и планируется к внедрению в России, поскольку является более экономически выгодной по сравнению с традиционным хранением отработавших ТВС в водной среде. Одним из процессов, вносящих ограничения на режим сухого хранения, является переориентация гидридов в оболочках твэлов. В диссертационном исследовании описана модель переориентации, разработанная автором и реализованная в виде расчетного модуля. Модуль может быть применен для обоснования безопасности режима сухого хранения отработавшего ядерного топлива. Это будет способствовать экспортным поставкам ядерного топлива отечественного производства и внедрению перспективной технологии сухого хранения его на территории России.

**Содержание диссертации.** Диссертация состоит из трех глав.

В **первой главе** приводится обзор предметной области исследования на основе опубликованных литературных источников. Описаны негативные последствия взаимодействия циркониевых элементов с водным теплоносителем в активных зонах реакторов на тепловых нейтронах.

На ранней стадии равномерного окисления толщина оксидной пленки растет по степенному закону от времени, но при достижении критического значения кинетика окисления резко меняется, после чего первая стадия повторяется заново. Скачкообразное изменение скорости роста оксида называют переломом. Считается, что средняя скорость окисления определяется временем до перелома: чем позднее наступает перелом, тем ниже средняя скорость окисления. На основе этого факта автор в дальнейшем сводит моделирование окисления к моделированию условий перелома. Факторы, способствующие задержке перелома, автор относит к факторам, увеличивающим общую коррозионную стойкость металла.

Реакторное облучение существенно увеличивает скорость окисления после перелома и незначительно до перелома. Среди механизмов влияния облучения быстрых частиц на коррозию отмечены: увеличение концентрации вакансий в оксидной пленке и растворимости легирующих добавок в матрице металла при облучении нейтронами, а также радиолитиз атомов воды при облучении  $\gamma$ -квантами.

Окисление циркониевых сплавов в воде сопровождается наводороживанием. При превышении предела растворимости водорода в металле выпадают гидриды, что приводит к деградации механических свойств металла: водородному охрупчиванию, замедленному гидридному растрескиванию и др. Степень водородного охрупчивания зависит не только от концентрации водорода в образце, но также от размера гидридов и их ориентации. При штатной эксплуатации ядерного топлива ориентация гидридов в оболочке твэлов тангенциальная. Однако, в условиях сухого хранения отработавшего ядерного топлива в зависимости от режима хранения (давление газа под оболочкой твэла и сценарий изменения температуры) возможна переориентация гидридов в радиальном направлении. Увеличение доли радиальных гидридов увеличивает степень водородного охрупчивания оболочек твэлов. Известные из литературы физико-корреляционные модели, позволяющих оценивать долю радиальных гидридов в зависимости от условий, описаны в диссертации.

Во **второй главе** представлена модель перелома в кинетике окисления циркониевых сплавов. В основе модели лежит предположение, согласно которому перелом связан с образованием волнистой структуры вблизи границы раздела между металлом и оксидной пленкой. Искривление границы позволяет сбросить сжимающие напряжения, действующие в оксиде и вызванные фазовым переходом. При достижении критического значения деформации на границе металл/оксид возможен отрыв оксидной пленки от металлической подложки, что приведет к растрескиванию всей пленки и перелому в кинетике окисления. Деформация на границе характеризуется отношением амплитуды к длине волны периодической структуры и в диссертации характеризуется параметром  $ka$  ( $k = 2\pi/\lambda$ , где  $\lambda$  – длина волны,  $a$  – амплитуда). Факторы, приводящие к уменьшению параметра  $ka$ , увеличивают время до перелома.

Чтобы определить значение параметра  $ka$  и его зависимость от свойств металла и оксида, автор применил энергетический подход. В результате решения задачи теории упругости найдено, при каком  $ka$  механическая энергия двухслойной системы металл/оксид будет иметь минимум. Анализ решения позволил выявить влияние параметров модели на величину  $ka$  и дать ряд практически значимых рекомендаций, направленных на увеличение коррозионной стойкости сплавов. Правильность решения механической задачи в упругом приближении проверена с помощью эксперимента, проведенного при участии автора.

В дальнейшем развитии модели автор продемонстрировал физическую возможность увеличения длины волны периодической структуры вблизи границы раздела металла и оксида по механизму удвоения. Это приводит к тому, что соотношение между длиной волны и толщиной оксидной пленки сохраняется на разных стадиях окисления, как это наблюдают в экспериментах.

Проведенный фурье-анализ фронта коррозии, выполненный автором, позволил установить преобладание гармоник с удвоенными периодами в Фурье-спектре границы металл/оксид. Этот новый экспериментальный факт согласуется с выводами модели перелома и служит ее подтверждением.

В **третьей главе** описаны модель переориентации гидридов в оболочке твэлов и двухфазная модель аксиального перераспределения водорода в градиентах концентрации и температуры. Обе модели реализованы в виде разработанных расчетных модулей.

Модель переориентации представляет собой дальнейшее развитие подходов, ранее опубликованных в литературе. Гидриды в металле рассматриваются как упорядоченные скопления, или стеки, которые растут за счет нуклеации новых зародышей. На каждом шаге по времени приращение водорода в радиальной и тангенциальной ветках стека относится так же, как частоты нуклеации соответствующих зародышей. Влияние текстуры сплава на ориентацию гидридов учитывается с помощью параметра  $f_{\text{текс}}$ . Его значение определяется на основании анализа полюсных фигур, что позволяет применять модель к различным сплавам и опытным образцам, вырезанным в различных направлениях. Способ, с помощью которого учитывается влияние текстуры сплава на долю радиальных гидридов, является одной из особенностей разработанной модели, которая отличает ее от ранее опубликованных. Другой особенностью является описание кинетики в процессе растворения и преципитации гидридов. Выполнена верификация разработанной модели переориентации гидридов на основе экспериментальных данных и анализа ее неопределенностей.

Двухфазная модель аксиального перераспределения водорода в градиентах концентрации и температуры решает систему диффузионных уравнений диффузии. Описана верификация и анализ неопределенностей. Модель аксиального перераспределения водорода служит для увеличения практической ценности модели переориентации гидридов.

**Научная новизна** при решении задачи моделирования процесса окисления состоит в применении подхода, основанного на минимизации механической энергии. Это позволило

прогнозировать влияние механических свойств циркониевого сплава на его склонность к окислению на основании расчетно-теоретического метода.

В результате анализа Фурье–спектров фотографий границы раздела металла и оксида, доступных в литературе, впервые обнаружено преобладание гармоник с удвоенными периодами в Фурье–спектрах фронтов коррозии на разных стадиях окисления.

Новая модель переориентации гидридов в оболочках твэлов отличается от ранее опубликованных способом учета текстуры образца и описанием кинетики растворения и выпадения гидридов. Модель верифицирована на данных для отечественного сплава Э635 и реализована в виде расчетного модуля, который может быть использован для обоснования безопасности режимов сухого хранения.

**Степень обоснованности работы** заключается в сравнении с результатами экспериментальных исследований. Выводы модели перелома в кинетике окисления подтверждаются результатами эксперимента, моделирующего двухслойную механическую систему и проведенного при участии автора, а также качественно согласуются с результатами коррозионных исследований, известных из литературы. Преобладание гармоник с удвоенными периодами в Фурье–спектрах фронтов коррозии, обнаруженное в ходе исследований при анализе литературных данных, согласуется с результатами расчетно–теоретического исследования. Модель переориентации гидридов прошла верификацию на ряде экспериментов, была проведена оценка неопределенностей расчетного модуля.

**Практическая значимость** обусловлена тем, что на основании выводов модели перелома в кинетике окисления циркониевых сплавов сформулированы рекомендации по их химическому составу термомеханической обработке, направленные на повышение коррозионной стойкости.

Применение модели переориентации гидридов позволяет провести обоснование безопасности режима сухого хранения. Модель реализована в виде расчетного модуля, который вошел в состав топливного кода РТОП–СХ, разработанного в АО «ГНЦ РФ ТРИНИТИ» по заказу АО «ТВЭЛ».

По представленной работе можно сделать следующие **замечания**:

– влияние фактора облучения на процесс окисления описано только в первой главе на основании опубликованных литературных данных, однако модель перелома не учитывает эффекты, вызванные реакторным облучением. Автор неявно полагает, что из двух сплавов более склонный к коррозии без облучений будет более склонен к коррозии и под облучением и не пытается воспроизводить особенности, вызванные радиационными

эффектами под облучением. Это вызывает большие сомнения и требует более детального анализа физических процессов коррозии под облучением потоками быстрых частиц.

– растрескивание оксидной пленки, приводящей к перелому, автор связывает с действием напряжений на границе металл/оксид, однако в литературе приводятся и другие гипотезы о причинах растрескивания оксидных пленок, о которых подробно не сказано в диссертации;

в тексте диссертации и в формулах встречаются опечатки. Например, формула (8) на стр. 38 (содержит «dz», вместо «du»), формула (10) на стр. 38 (пропущен множитель «k»), формула (71) на стр. 82 (пропущен знак «минус»).

Отмеченные недостатки не снижают уровня диссертации. Результаты, полученные в диссертационной работе М.Ю.Колесника, я квалифицирую как важные научные достижения в области моделирования кинетики окисления и переориентации гидридов в циркониевых оболочках твелоов. При этом ясно прослеживаются пути практического использования полученных в диссертационной работе результатов. Считаю, что автор диссертационной работы Колесник Михаил Юрьевич заслуживает присуждения ему степени кандидата технических наук по специальности 05.14.03 – ядерные энергетические установки, включая проектирование, эксплуатацию и вывод из эксплуатации.

**Руководитель отделения Физики Твердого Тела и  
Радиационного Материаловедения Курчатовского  
Ядерно-физического Комплекса  
Национального исследовательского центра  
"Курчатовский институт",  
доктор физ.- мат. наук, профессор**



**А.И.Рязанов**

**Подпись руководителя отделения Физики Твердого Тела и  
Радиационного Материаловедения Курчатовского Ядерно-Физического Комплекса  
Национального исследовательского центра «Курчатовский Институт»  
А. И. Рязанова заверяю.**

**Главный ученый секретарь  
Национального исследовательского центра  
«Курчатовский Институт», кандидат физ.-**



**Э.Ф. Лобанович  
С.Ю. Стремоухов**

Адрес:

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр «Курчатовский Институт» (НИЦ «Курчатовский институт»)  
123182, Россия, г.Москва, пл. Академика Курчатова, д.1  
Телефон: +7 (499) 196-9539  
e-mail: nrcki@nrcki.ru