

### Отзыв официального оппонента

на диссертацию Кузенова Сергея Ризабековича «Оптимизация ванадиевых сплавов для создания мембран, обладающих высокопроизводительным переносом водорода», представленную к защите в диссертационный совет 75.1.018.01 на базе ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горынина НИЦ «Курчатовский институт» на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17– Материаловедение (технические науки).

- 1. Актуальность темы диссертации.** Тема диссертации, несомненно, актуальна. Основное внимание уделяется анализу кинетики переноса водорода сквозь конструкционные материалы в контексте актуальных задач развития водородной энергетики. Несмотря на богатый экспериментальный материал, накопленный десятилетиями, до сих пор нет ясности в понимании (на современном уровне требований к детализации), например, закономерностей водородного охрупчивания и разрушения конструкционных материалов (что принципиально важно для оценки ресурса безопасности ТВЭЛов), особенностей взаимодействия с изотопами водорода из плазмы в экстремальных условиях эксплуатации материалов. В значительной мере это вызвано использованием различных экспериментальных методик и образцов, имеющих различную микроструктуру, химический состав. Что есть следствие особенностей эксперимента, а что есть общее, характерное именно для условий промышленной эксплуатации материалов? Необходимо привести имеющиеся данные к общему знаменателю, поскольку отсутствие четких теоретических представлений и практических рекомендаций связано с дополнительными затратами на экспериментальные исследования и невозможностью надежно прогнозировать ресурс работоспособности конструкционных материалов в водородосодержащей среде в зависимости от конкретных технологических требований. Кроме того, идет активный поиск новых материалов для различных подсистем энергетических установок с учетом повышенных требований безопасности, для высокопроизводительных мембранных технологий получения и очистки водорода. Что касается мембран, то использование палладия дорого, а альтернативные материалы, например, на основе металлов 5-й группы обладают высокой растворимостью (что отрицательно сказывается на механической стабильности мембран).

НИЦ «Курчатовский институт» ЦНИИ КМ «Прометей»		
ДОУ	Вх. № 3656/14	в ДЕЛО
	«15» 11 2024г.	№ _____
	Осн. 5 л.	подп. _____



ния противоречивы, поле для научного поиска почти безбрежно. Актуальность темы диссертации не вызывает сомнений.

## 2. Научная новизна и основные результаты

- 1) Доказана высокая эффективность железа в качестве легирующего элемента, снижающего растворимость водорода в ванадии. В рабочем диапазоне температур водородное охрупчивание наступает при более высоких давлениях, чем для чистого ванадия.
- 2) Получены оценки константы растворимости водорода в сплавах V-Fe. Определены значения проникающего потока в рабочих диапазонах температур и давлений. Плотность проникающего потока снижается с ростом степени легирования, но остается выше, чем сквозь палладиевую мембрану аналогичной толщины.
- 3) Оценены значения коэффициента диффузии водорода в сплавах V-Fe. Это позволяет не только сравнивать материалы, но и корректно пересчитывать водородопроницаемость на другие геометрические характеристики образцов и элементов реальных конструкций, экономя на экспериментальных затратах.

3. **Степень обоснованности.** Все основные результаты и выводы, представленные в диссертации убедительно аргументированы и строго научно обоснованы. Особое внимание оппонент уделил анализу корректности математической обработки экспериментальных данных. Часто возникают дискуссии, когда оценки, например, коэффициента диффузии отличаются чуть ли не на порядок. Здесь необходимо сравнивать не только экспериментальные методики и их особенности, но и конкретику моделей и алгоритмов для обработки данных. В частности, для уравнения диффузии можно ставить различные граничные условия для поверхностей, обращенных в вакууммируемый объем. Обычно принимают условие равенства нулю приповерхностной концентрации растворенного атомарного водорода. Но можно написать и уравнение материального баланса: диффузионный приток из объема равен квадратичному десорбционному оттоку молекулярного водорода в объем вакууммируемой камеры. Обработка даже одних и тех же экспериментальных кривых приведет, естественно, к различным числовым оценкам (в формально различных краевых задачах), хотя речь идет об одном и том же обозначении коэффициента диффузии  $D$ . В этом контексте констатирую, что диссертант аккуратно и убедительно обосновывал использование конкретных расчетных



схем в конкретных экспериментальных условиях. Это говорит в пользу достоверности числовых оценок.

**4. Практическая значимость работы и рекомендации по использованию.**

Разработаны прототипы высокопроизводительных мембран из сплавов V-Fe. Их производительность в несколько раз выше, чем у мембран из сплавов палладия. Установлен временной ресурс эффективности. Имеется акт о внедрении в производство результатов научных исследований.

Особенно хотелось бы отметить обстоятельный критический анализ научной литературы по теме диссертации. Представленный обзор свидетельствует не только о тщательности выбора и проработки темы, но и о высокой научной квалификации диссертанта. Глава I может послужить основой для публикации.

**5. Апробация работы.** Результаты исследований докладывались и обсуждались на представительных научных форумах, соответствующих тематике диссертации и специальности «Материаловедение».

В частности, будучи членом Международного комитета школы молодых ученых и специалистов имени А.А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» (г. Саров, РФЯЦ-ВНИИЭФ), отмечаю, что доклады диссертанта неоднократно отмечались грамотами в соответствующей секции номинации.

**6. Замечания.** На редакционных замечаниях (как то завершение предложений с формулами (1.7), (1.10) запятыми, отсутствие страницы в списке литературы между стр. 173 и 174, опечатка в автореферате на стр. 7 – глав в диссертации 5) останавливаться не буду, поскольку эти погрешности текста не препятствуют пониманию содержания работы. Остановлюсь лишь на принципиальном моменте теоретического характера. Имеется в виду параграф 4.2.5 «Нефикоподобное» поведение проникающего потока.

В целом те или иные несоответствия в той или иной степени модельных расчетов и экспериментальных данных типичны по самому смыслу понятия модели, неизбежно отражающей лишь часть многогранной действительности. Следует также учитывать и уровень погрешностей измерений. Диссертант скрупулезно фиксирует подобные отклонения по всему тексту диссертации, где это уместно.



В контексте параграфа 4.2.5 приведем сначала цитату из книги А.А. Писарев, И.В. Цветков, Е.Д. Маренков, С.С. Ярмо «Проницаемость водорода через металлы», М.: МИФИ, 2008, стр. 31.

«Важно, что насыщение поверхности, приводящее к прекращению дальнейшего роста проникающего потока, должно происходить при таких высоких давлениях, которые никто из экспериментаторов не использует. Именно поэтому ни в одном из экспериментов насыщения проникновения при увеличении давления не наблюдалось». Таким образом, упоминаемый на стр. 125 диссертации «...казалось бы, удивительный факт...» давно уже не удивителен. Далее диссертант утверждает: «Это невозможно при выполнении закона Фика...». В сноске на стр.125 приводятся рассуждения о невозможности концентрационной зависимости  $D=D(C)$  коэффициента диффузии. Приведу оправдание возможности  $D=D(C)$ , иначе трудно себе представить «разрушительные» последствия: сотни статей и монографий...

Формально в более общих моделях используется градиент химического потенциала. В общем случае он зависит от  $C$ , так что после дифференцирования по пространственной переменной перед градиентом концентрации появится функция, которую можно обозначить  $D(C)$ . Если не вдаваться в детали, то ошибка на стр. 125 видится в следующем.

Записав «правильный» (с приемлемой точностью в очень широком диапазоне) закон Фика  $j=-DC_x$  (формула (4.12)), автор переходит к якобы эквивалентной записи для мембраны (имеется в виду стационарный режим проницаемости):  $j=-D[C_{in}-C_{out}]/L$  ((4.13),  $L$  – толщина). Когда стационарное распределение  $C(x)$  линейное, это справедливо. А если нелинейное? Ведь неизменно (не зависит от  $x$ ) лишь произведение  $D$  на градиент  $C_x$ , а не каждый сомножитель в отдельности. На самом деле в случае  $D=D(C)$  простейшее уравнение диффузии выглядит так (в стационарном режиме производная по времени нулевая):  $(DC_x)_x=0$ . Отсюда  $j=-DC_x=const$  (по времени и пространственной переменной  $x$  на отрезке  $[0,L]$ ). Для поиска стационарного распределения  $C(x)$  остается решить дифференциальное уравнение вида  $D(C)C_x(x)=A=const$ . Например, при линейной зависимости  $D=D_0[1+eC]$  (где  $e<0$ ,  $|e|$  невелико, [...] – термодинамический множитель: Кунин Л.Л., Головин А.М., Суровой Ю.Н., Хохрин В.М. «Проблемы дегазации металлов», Наука: 1972, стр. 196) получаем квадратное уравнение для  $C(x)$ . На входе мембраны больше  $C$ , меньше  $D$ , но больше по модулю



градиент концентрации, но так что плотность проникающего потока атомарного водорода  $j = \text{const}$  по  $x$ . Стационарное распределение  $C(x)$  не линейная, а выпуклая (вниз) функция.

Кратко говоря, необоснованная автоматическая замена градиента  $C$  на разностное отношение  $[C_{\text{in}} - C_{\text{out}}]/L$  и привела диссертанта к неутешительным для закона Фика размышлениям (в рассматриваемом приближении описания диффузии). Они не сформулированы в перечне результатов работы и не связаны с научными достижениями диссертанта. Рецензент привел свои рассуждения в порядке совета диссертанту более тщательно продумать на будущее данный теоретический вопрос.

Несмотря на приведенные замечания, рецензент высоко оценивает научный уровень диссертации.

Выносимые на защиту положения, выводы и результаты работы опубликованы в авторитетных рецензируемых журналах и изданиях, соответствующих тематике диссертации. Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации.

7. **Заключение.** Диссертационная работа Кузенова Сергея Ризабековича «Оптимизация ванадиевых сплавов для создания мембран, обладающих высокопроизводительным переносом водорода» соответствует специальности 2.6.17 «Материаловедение» (технические науки) и требованиям пунктов 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 (в ред. от 25.01.2024 г.) «О порядке присуждения ученых степеней», а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук.

Директор Института прикладных математических исследований  
Федерального исследовательского центра «Карельский научный центр  
Российской академии наук» (185910 Петрозаводск, ул. Пушкинская 11,  
[krcras@karelia.ru](mailto:krcras@karelia.ru), [www.krc.karelia.ru](http://www.krc.karelia.ru)),

д.ф.-м.н., проф. Заика Юрий Васильевич

14 ноября 2024 г.



Подпись *Ю.В. Заика*  
удостоверяю *С.А. Снегирева*  
ИПМИ КарНЦ РАН  
*14 ноября 2024 г.*

Ознакомлен *[Signature]*  
18.11.2024 г.

