



ВНИИНМ
РОСАТОМ

ОРГАНИЗАЦИЯ АО «ТВЭЛ»

**Акционерное общество
«Высокотехнологический научно-
исследовательский институт
неорганических материалов имени
академика А.А. Бочвара»
(АО «ВНИИНМ»)**

ул. Рогова, д. 5а, Москва, 123098
Телефон: (499) 190-89-99,
E-mail: vniinm@rosatom.ru
ОКПО 07625329, ОГРН 5087746697198
ИНН 7734598490, КПП 775050001

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор
АО «ВНИИНМ»,
кандидат химических наук

Л.А. Карпюк

2024 г.



НИЦ «Курчатовский институт»- ЦНИИ КМ «Прометей»	
ДОУ	Вх. № 3603/17 в ДЕЛО
	«12» 11 2024г. №
	Осн. 5 л.
	Прил. - л. подп. —

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Кузенова Сергея Ризабековича «Оптимизация ванадиевых сплавов для создания мембран, обладающих высокопроизводительным переносом водорода», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности: 2.6.17 – Материаловедение.

1. Актуальность темы работы.

Проблема создания высокопроизводительных мембран, обладающих 100% селективностью к водороду, цена которых будет существенно ниже цены существующих на рынке палладиевых мембран, является одной из актуальнейших для водородно-мембранных технологий. В этом контексте, перспективным направлением является разработка новых мембранных материалов и здесь ОЦК сплавы ванадия представляются наиболее перспективными благодаря рекордной скорости транскристаллического переноса водорода в этих сплавах.

2. Новизна исследования.

В экспериментальном исследовании, проведённом в диссертационной работе найдены основные термодинамические и кинетические параметры системы «водород – ОЦК-сплавы V-Fe», отвечающие за перенос водорода. Был обнаружен ряд важных эффектов, которые не могут быть описаны современными квантово-химическими и физико-статистическими моделями и которые, таким образом, указывают на необходимость корректировки этих моделей для описания систем «водород – ОЦК сплавы V-Fe».

3. Обоснованность и достоверность научных положений и выводов.

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, обеспечивается и подтверждается:

- последовательностью выполнения задач для достижения цели работы: экспериментальное исследование равновесных систем водород - ОЦК сплавы V-

Fe, экспериментальное исследование неравновесных систем «водород – ОЦК сплавы V-Fe» мембранным методом с учетом кинетики процессов на поверхности, определение термостабильности мембран из ОЦК-сплавов ванадия с каталитическим покрытием из палладия;

- обоснованностью применения стандартных методов для исследования равновесия и переноса водорода в исследуемых ОЦК сплавах V-Fe, применением высокотехнологичных измерительных приборов, позволяющих с высокой точностью проводить измерения;

- корректным использованием современных положений физики конденсированного состояния и физической химии для описания процессов растворимости и переноса водорода в исследуемых ОЦК сплавах V-Fe;

- верификацией полученных результатов по известным справочным и литературным данным, посвященным изучению систем «водород-металлы»;

- положительным результатом внедрения и апробации результатов диссертационного исследования.

4. Значимость для науки и практики результатов, полученных соискателем.

В диссертационной работе впервые проведено систематическое исследование растворимости и переноса водорода в ОЦК сплавах V-Fe. Созданы и исследованы образцы мембран из ОЦК-сплавов V-Fe, которые являются *прототипами мембран для практических применений*. Удельная производительность испытанных мембранных образцов существенно превышает производительность используемых в настоящее время мембран на основе сплавов палладия для получения особо чистого водорода. Определены условия работы мембран из ОЦК сплавов ванадия, в которых их производительность остаётся существенно выше производительности палладиевых мембран в течении не менее 18 000 часов.

5. Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Представленные в диссертационной работе образцы мембран обладают 100% селективностью к водороду и имеют высокую производительность. В связи с этим целесообразным представляется использовать мембраны из ОЦК-сплавов V-Fe в технологиях очистки водорода до уровня особо чистого водорода (99,99999%). Потребителями таких мембран могут быть компании по производству особо чистого водорода (ООО НПК «Наука», др.) а также компании использующие особо чистый водород, прежде всего предприятия полупроводниковой промышленности (АО «Ангстрем», др.).

6. Общая оценка диссертационной работы.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав и заключения. Полный объем диссертации 188 страниц с 68 рисунками и 7 таблицами. Список литературы содержит 147 наименований.

В первой главе приведен обзор литературы по теме диссертации, состоящий из нескольких разделов, посвященных описанию растворимости и переноса водорода в фазе его твердого раствора в чистом ванадии и ванадиевых сплавах.

Во второй главе подробно описана методика экспериментальных исследований, выполненных в работе.

Приводятся характеристики образцов из сплавов V-Fe, полученные с использованием современных методов исследования микроструктуры и состава материала. Подробно описаны многофункциональный экспериментальный стенд и процедуры проведения экспериментов по исследованию растворимости и переноса водорода. Описанная последовательность выполнения экспериментальных процедур в дальнейшем может служить руководством для эксплуатации водородопроницаемых мембран из ванадиевых сплавов.

Третья глава посвящена экспериментальному исследованию равновесных систем «водород – ОЦК сплавы V-Fe» с различным содержанием легирующего элемента (от 0 до 13 ат. %), в широком диапазоне давлений (от 10^{-5} до 1,3 МПа) и концентраций растворенного водорода в интервале температур 250-450 °С. Особое внимание автор диссертации уделяет специфике поведения равновесных систем «водород – ОЦК сплавы V-Fe» и их отличию от системы «водород – ванадий», например, расширением выполнения закона Сивертса на область высоких концентраций растворенного водорода. Из экспериментальных данных автором были найдены значения константы растворимости водорода в сплавах ванадия с различным содержанием железа и определены их зависимости от температуры и содержания легирующего элемента.

В четвертой главе описано исследование переноса водорода в ОЦК сплавах V-Fe. Для экспериментального исследования применялся мембранный метод. Для анализа экспериментальных результатов использована математическая модель, учитывающая особенности транспорта водорода через многослойные мембраны с учетом ассоциативно-диссоциативных процессов на их поверхности. С помощью этой модели по экспериментальным данным были найдены значения коэффициентов диффузии и констант переноса водорода в сплавах V-Fe, значения энергии активации диффузии водорода, которые, как оказалось, растут с ростом степени легирования ванадия железом. Важно отметить, что в представляющем практический интерес температурном диапазоне (300-450 °С), значения коэффициентов диффузии водорода в исследованных сплавах близки к коэффициентам его диффузии в чистом ванадии, который обладает рекордной водородопроницаемостью среди всех металлов. Найдены основные параметры, отвечающие за транскристаллический перенос водорода в ОЦК сплавах V-Fe.

На основании результатов, представленных в третьей и четвертой главах, автор определил оптимальное содержание легирующего элемента, при котором, с одной стороны, не происходит разрушения мембраны из-за водородного охрупчивания ее материала (ОЦК сплавов V-Fe) при давлении водорода до 0,6 МПа, с другой стороны производительность мембран из этих сплавов остается кратно выше, чем производительность палладиевых мембран аналогичной толщины. На основании этих результатов сделан вывод, что ОЦК сплавы V-Fe являются наиболее перспективным материалом для создания высокопроизводительных мембран, селективных по водороду.

В пятой главе описано исследование термостабильности мембран из ОЦК-сплавов ванадия, покрытых микронными слоями палладия, предназначенными для катализа ассоциативно-диссоциативных процессов на поверхности и защиты материала мембраны от коррозии.

С помощью современных методов материаловедческого анализа (электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия и Оже-спектроскопия) подробно исследована морфология и элементный состав палладиевого покрытия до и после долговременных испытаний (18 000 часов). На основании полученных данных автор заключает, что основной причиной ограниченной термостабильности мембран из ванадия и его сплавов с палладиевым покрытием является процесс взаимной диффузии палладия и материала мембраны.

На основе долговременных испытаний определен температурный диапазон, при работе в котором мембраны из ванадия и его сплавов с палладиевым покрытием сохраняют достаточно высокую производительность (более высокую, чем у мембран из палладия и его сплавов).

Полученные в диссертации результаты представлены последовательно и не имеют логических противоречий. Чтение диссертации существенно облегчает наличие предметного указателя и списка литературы.

Вместе с тем, работа имеет некоторые недочеты и упущения.

1. В пункте 1.4.2 первой главы приведена эмпирически найденная температурная зависимость вероятности диссоциативного прилипания молекул водорода к палладию в случае «пассивации палладия углеродными пленками». Не вполне понятен термин «пассивация», это образование на металле монослоя углерода или некой графитоподобной структуры? Открытым вопросом является влияние термической обработки металла на вероятность диссоциативного прилипания молекул водорода.

2. В пункте 2.1 второй главы непонятен выбор формы объекта исследования, поскольку в установке Сивертса, как правило, растворимость водорода исследуют на образцах в виде порошка, при этом отсутствие каталитического покрытия значительно расширяет диапазон температур измерения растворимости водорода в исследуемых образцах в виде порошка.

3. В пункте 3.2.2 третьей главы термины «междоузлия» и «октапоры» употребляются как синонимы, что противоречит современным представлениям кристаллохимии.

4. Пятая глава диссертационной работы производит впечатление незавершенного исследования.

7. Заключение.

В целом, полученные в диссертационной работе результаты имеют важное теоретическое и практическое значение. Текст автореферата полностью отражает содержание диссертации.

Диссертация «Оптимизация ванадиевых сплавов для создания мембран, обладающих высокопроизводительным переносом водорода» является научно-квалификационной работой, в которой определяются основные параметры, отвечающие за транскристаллический перенос водорода в исследуемых сплавах. На основании полученных соискателем экспериментальных данных делается хорошо обоснованный и важный вывод, что ОЦК-сплавы V-Fe являются перспективным материалом для водородопроницаемых мембран. В работе

испытаны образцы мембран из ОЦК-сплавов замещения V-Fe, которые представляют собою прототипы мембран для практического использования.

Работа соответствует критериям, предъявляемым в отношении кандидатских диссертаций, которые установлены пунктами 9-14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждены постановлением правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842), а её автор Кузенов Сергей Ризабекович несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17. – Материаловедение.

Отзыв на диссертацию заслушан и единогласно одобрен на расширенном заседании научно-технического совета Научно-исследовательского отделения разработки технологии и оборудования специальных неядерных материалов и изотопной продукции АО «ВНИИНМ» (П-230), **Протокол № 14/2024 от 28.10.2024.**

Отзыв подготовили:

Главный научный сотрудник,
доктор физ.-мат. наук по специальности 1.3.8.
«Физика конденсированного состояния»,
профессор

В. Чернов
28.10.2024

Вячеслав Михайлович Чернов

Главный эксперт,
канд. хим. наук по специальности 2.6.8.
«Технология редких, рассеянных
и радиоактивных элементов»

А. Семенов
28.10.2024

Александр Александрович Семенов

Авторы отзыва согласны на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Председатель НТС отделения П-230,
Директор отделения, канд. техн. наук

А. Лизунов
28.10.24

Алексей Владимирович Лизунов

Акционерное общество «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара,
Научно-исследовательское отделение разработки технологии и оборудования специальных неядерных материалов и изотопной продукции
123098, Москва, ул. Рогова, д. 5а,
Телефон: (499) 190-89-99, e-mail: vniinm@rosatom.ru
www.vniinm.ru.

Ученый секретарь АО «ВНИИНМ»,
канд. эконом. наук

М. Поздеев

Михаил Васильевич Поздеев

Семенов Александр Александрович
(499) 190-89-99 доб. 80-59



Михаил Васильевич Поздеев
15.11.2024.