

ОТЗЫВ

официального оппонента д.т.н. Александра Владимировича Козлова

на диссертационную работу Максима Алексеевича Коваленко

«Высокотемпературная гелиевая дефектоскопия и молекулярно-динамическое моделирование анионодефектных кристаллов диоксида церия», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности

01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

Керамические материалы из класса диоксидов с кристаллической решеткой типа флюорита, широко используются в различных областях техники включая водородную и атомную энергетику. В частности, диоксид урана используется в качестве топлива тепловыделяющих элементов атомных станций. При этом, наряду с основными элементами в керамике часто присутствуют примеси, которые либо вводятся специально, либо образуются в процессе эксплуатации. Диффузия приводит к перераспределению элементов, что отражается на служебных свойствах используемых керамических материалов. Исследования, направленные на выявление закономерностей и описание этих процессов дают важную и полезную для прогнозирования работы керамических материалов информацию.

Работа Коваленко Максима Алексеевича посвящена изучению поведения гелия в поликристаллах диоксида церия с примесью гадолиния в широком диапазоне температур и моделированию взаимодействия гелия с кристаллической матрицей, включая определение характеристик его растворимости и диффузии, **что определяет ее актуальность.**

Структура и содержание работы. Диссертация изложена на 161 страницах. Состоит из введения, 4 глав, заключения, списка цитируемой литературы. Содержит 8 таблиц, 55 рисунков и библиографический список, включающий 107 источников. Материал изложен четко и последовательно, логично структурирован и распределен по главам.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, показана научная новизна и практическая значимость результатов, сформулированы цель работы и положения, выносимые на защиту.

В первой главе кратко рассмотрены и систематизированы основные существующие методы изучения взаимодействия гелия с твердыми телами. Детально описан метод гелиевой спектроскопии, основанный на измерении количества гелия, выходящего из исследуемого образца при термодесорбции. Описана методика изготовления исследуемых образцов, включающая насыщение гелием, а также результаты исследований их микроструктуры, с определением пористости, проведением количественного

химического анализа и рентгенографии. Отмечено, обнаруженное обратимое изменение стехиометрии образцов по кислороду при отжиге в вакууме, а так же чрезвычайно сильное влияние стехиометрии на растворимость и коэффициенты диффузии гелия в керамике.

Во второй главе описан метод молекулярной динамики, использованный для описания трехкомпонентной системы диоксида церия с ионвалентной примесью гадолиния. Рассмотрены основные процедуры метода для моделирования ионных кристаллов, в особенности для моделирования изолированных нанокристаллов в вакууме. Для ускорения расчета сил межчастичного взаимодействия использованы высокопроизводительные графические процессоры семейства ATI Radeon. Реализованы алгоритмы расчета в реальном времени в процессе МД моделирования векторов кристаллической решетки. Поверхности нанокристаллов аппроксимированы формой октаэдра со скосенными вершинами. Отмечена необходимость учитывать поверхностные явления при расчетах объемных макропараметров. Разработан собственный набор потенциалов взаимодействия для моделируемой системы CGO, проведено сравнение с известными наборами потенциалов других авторов, а так же верификация с экспериментальными температурными зависимостями периода решетки и проводимости.

В третьей главе рассмотрена растворимость и диффузия гелия в цериево-гадолиниевой керамике. Приведены экспериментальные результаты по растворимости и диффузии гелия в CGO керамике. Обнаружено и показано чрезвычайно сильное влияние нестехиометрии образцов по кислороду на результаты экспериментов. Для нестехиометрических образцов растворимость гелия уменьшается на четыре порядка, а коэффициенты диффузии наоборот, увеличиваются на четыре порядка, по сравнению со стехиометрическими образцами. Максимально достигнутая величина растворимости гелия составила $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Температурные зависимости растворимости гелия в стехиометрических образцах имеют ступенчатый вид с выходом на плато, что говорит о последовательном заполнении атомами гелия доступных позиций для растворения. Концентрация позиций для растворения гелия, в свою очередь, зависит от температуры образца. С использованием аппарата статистической термодинамики и МД моделирования, показано, что позициями для растворения гелия выступают примесные анионные вакансии, окруженные только ионами церия. Методом МД построены температурные зависимости концентраций вакансий различного типа (по числу ионов примеси в ближайшем окружении), подробно изучено влияние потенциалов взаимодействия и способов распределения примесных ионов Gd в моделируемой системе. Получена энергия образования «свободных» анионных вакансий, равная 0,26 эВ, и

отрицательная энергия растворения атомов гелия в них, равная минус 0,32 эВ. Последняя, в свою очередь, говорит о сильной связи атомов гелия в CGO керамике.

В четвертой главе методами молекулярной динамики рассчитаны масс-транспортные и структурные свойства кристаллов типа флюорит. При этом использовалось несколько наборов потенциалов взаимодействия. В кристаллах CGO показано наличие суперионного перехода, который проявляется слабо из-за высоких скоростей диффузии по примесным анионным вакансиям. Подробно исследованы процессы диффузии ионов на поверхности нанокристаллов. Показано, что при уменьшении температуры в кристаллах чистого диоксида церия у анионов, находящихся на поверхности, вероятность уйти в объем нанокристалла резко уменьшается, а для примесного кристалла CGO, наоборот, возрастает. Катионы на поверхности практически никогда не диффундируют в объем, а диффузия в объеме, в свою очередь, полностью обусловлена движением катионных вакансий. Исследован изотопический эффект при диффузии кислорода, особенностью которого является его рост на поверхности примесных кристаллов при понижении температуры. Изучена морфология поверхности нанокристаллов CGO, при этом обнаружено, что максимум отношения площадей поверхностей типа (100) и (111) наблюдается для нанокристаллов из (6000-12000) ионов, причем для кристаллов с примесью Gd эта величина немного больше, чем для чистого диоксида церия

В заключении перечислены основные результаты, полученные в работе, а также рассмотрены перспективы и рекомендации дальнейшей разработки темы.

Научная новизна диссертационной работы Коваленко Максима Алексеевича заключается в использовании гелиевой дефектоскопии, адаптированной для термодесорбционных исследований диоксидной цериево-гадолиниевой керамики. С использованием этого метода получены характеристики растворимости и диффузии гелия в цериево-гадолиниевой оксидной керамике с субмикрокристаллической структурой, в диапазоне температур (573-1073) К и давлений (0-20) МПа.

Показано, что в нестехиометрических по кислороду образцах растворимость гелия падает на четыре порядка, а коэффициенты диффузии гелия, во столько же раз увеличиваются, по сравнению со стехиометрическими образцами.

Разработан программный комплекс для расчетов характеристик нанокристаллов диоксида церия с примесью гадолиния методом МД. При проведении расчетов для ускорения работы комплекса использованы высокоскоростные графические процессоры.

Разработан оригинальный набор потенциалов. Получены результаты по распределению примесных анионных вакансий в нанокристаллах диоксида церия с примесью гадолиния.

Выделены группы анионных вакансий по числу ионов церия в первом окружении, рассчитаны концентрации этих групп в широком диапазоне температур. Показано, что только анионные вакансии, у которых в первом окружении отсутствуют ионы гадолиния, являются позициями для растворения гелия.

Практическая ценность полученных результатов заключается в демонстрации на примере изучения поликристаллов CGO керамики эффективности метода гелиевой дефектоскопии, который может применяться и к другим сложным керамическим диоксидам, например при исследовании уран-плутониевого топлива.

Разработанный высокоскоростной пакет программ, позволяет методом МД моделировать многокомпонентные ионные нанокристаллы, учитывая возникающую при длительном моделировании прецессию.

Реализованные алгоритмы динамического определения вакансий и аппроксимации поверхности нанокристалла октаэдром с усеченными вершинами, могут быть использованы для изучения процессов, происходящих на поверхностях пленок или в границах зерен, непосредственное экспериментальное исследование которых зачастую невозможно.

Методика и результаты расчетов площадей поверхности нанокристаллов CGO различного типа могут быть использованы для создания и совершенствования современных катализаторов.

Предложенные в диссертационной работе механизмы миграции и накопления гелия могут быть использованы при исследовании распухания - образования газовых пузырьков в смешанном уран-плутониевом топливе, работающем в тепловыделяющих элементах реакторов на быстрых нейтронах.

Обоснованность и достоверность результатов подтверждена соответствием результатов расчетов, выполненных с использованием разработанных моделей МД, экспериментальным результатам, а также удовлетворительным совпадением с ранее опубликованным экспериментальными данными, полученными другими авторами.

Замечания к работе

В качестве замечаний можно отметить следующее:

1 Автор диссертационной работы часто использует сленговые термины, вероятно принятые в узком кругу коллег для сокращенного условного обозначения понятий, но не корректные для использования в научной литературе. Например фраза «...о наличии и

типе дефектов, в которых растворяется гелий...» или «...гелий растворяется в вакансиях» с точки зрения литературного языка выглядит нелепо, так как гелий растворяется в керамике, а сленговый термин говорит о механизме растворения, и полагает, что гелий занимает место вакансии. Последнее также неточно, поскольку атом гелия имеет меньший размер, чем кислородная вакансия. Правильнее говорить об образовании связанного комплекса гелий - вакансия. В радиационной физике при рассмотрении миграции гелия, образующегося в конструкционных материалах при нейтронном облучении за счет трансмутационных реакций, рассматриваются, механизмы миграции одиночного гелия и гелий-вакансационных комплексов ($He-v$). Последние обладают значительно меньшей подвижностью, поскольку энергия миграции $He-v$ комплекса в 3-4 раза больше, чем у одиночного He . Другой пример сленгового термина «Субмикроскопическая структура». Структура – это строение тела, ее можно рассматривать на различных уровнях: макроскопическом, мезоскопическом, субмикроскопическом и т.д., но сама она от этого другой не становится.

2 В ряде случаев используются неточные выражения, которые делают фразу малопонятной, например «**характер** взаимодействия атомов гелия с ионами оксидной керамики» Что значит характер (вспыльчивый? добрый?...), вероятно речь идет о механизме взаимодействия. Другой пример: «Показано, что диффузия гелия...имеет максимум при определенных давлениях насыщения». Диффузия это процесс, а максимум – это наибольшее численное, например, скорости диффузии, или коэффициента диффузии.

3 На рисунке 3.3 по оси ординат отложен $\ln C$ и написана размерность см^{-3} , но это размерность самой концентрации, а не ее логарифма.

4 Во введении степень разработанности темы отражена слабо. Говорится только о ранее проведенных расчетах МД, будто никаких экспериментальных исследований СГО не проводилось.

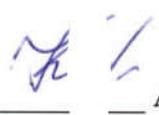
5 В качестве цели работы указано «...изучение процессов...». Изучение является средством достижения цели. То, что указано в «Предмете исследований» больше подходит для цели. В качестве Цели может быть «Установление зависимостей или закономерностей протекания процессов», то есть то, что может быть использовано.

6 При описании задач не согласованы глагольные формы «...решены задачи» - глагол совершенного вида, а «Модифицировать», «Разработать», «Провести» - глаголы несовершенного вида.

Отмеченные замечания являются техническими, не затрагивают основных данных, полученных в работе, и не влияют на ее оценку. Представленная диссертационная работа «Высокотемпературная гелиевая дефектоскопия и молекулярно-динамическое

моделирование анионодефектных кристаллов диоксида церия», является логически завершенным научным трудом, в полной мере удовлетворяющим требованиям п. 9-11 «Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Коваленко Максим Алексеевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника.

Эксперт отдела научно-инновационного развития
АО «Институт реакторных материалов»
доктор технических наук
по специальности 05.16.01-
«Металловедение и термическая обработка
металлов и сплавов»

 /
A.B. Козлов

Акционерное общество «Институт реакторных материалов»
624250, г. Заречный Свердловской области, а/я 29
12.05.2021
Телефон: 8 (34377) 35093
e-mail: kozlov_alv@irmatom.ru

Подпись Козлова А.В. заверяю
И. о. заместителя директора
по научной и инновационной деятельности,
начальник ОНИР



 /
Н.В.Глушкова