

Отзыв официального оппонента на диссертационную работу Карпова Вячеслава Викторовича «Электрохимическое поведение и коррозионная стойкость хлоралюминатных цирконийсодержащих расплавов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов, 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

### **Актуальность выбранной темы**

Диссертационная работа Карпова Вячеслава Викторовича посвящена тематике, имеющей важное научно-практическое и промышленное значение – поиску коррозионностойких материалов для изготовления аппаратуры процесса разделения хлоридов циркония и гафния в цирконийсодержащих хлоралюминатных расплавах. Кроме того, в настоящее время во многих странах активно разрабатываются электрохимические технологии переработки техногенного сырья в расплавленных солях. Одним из актуальных направлений в этой области исследований является создание технологий переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ). В институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН и ФГАОУ УрФУ в рамках проекта Росатома «Прорыв» разрабатывается технология пирохимической переработки отработанного ядерного топлива реакторов на быстрых нейтронах для замыкания ядерного цикла и создание новой экологически чистой, безопасной и экономичной энергетики. Практическое осуществление данной технологии осложняется высокой коррозионной активностью расплавленных солевых сред, в особенности при повышенных температурах. В этой связи, выбор стойкого к коррозии конструкционного материала вместе с разработкой способов снижения коррозионной активности солевого расплава, имеет особую актуальность для проектирования и реализации особо важных технологических процессов.

### **Обоснованность выбора методов исследования и достоверность**

Для выполнения задач и достижения цели работы диссертантом были сконструированы оригинальные электрохимические ячейки для потенциометрических и вольтамперометрических исследований, подобраны материалы индикаторных электродов и электрода сравнения, разработан метод потенциометрического контроля мольного отношения основных

компонентов расплава  $KCl-AlCl_3$ . Диссертантом использованы современные методы и методики электрохимического анализа, среди которых потенциометрия и циклическая хроновольтамперометрия в широком диапазоне скоростей поляризации. Так как процессы коррозии в расплавленных электролитах являются сложными, многостадийными и многофакторными, диссертантом для получения достоверных данных использованы независимые методы исследования как гравиметрический метод определения скорости коррозии, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, металлографический анализ поверхности сплавов и рентгеновский элементный микроанализ материалов. Большое внимание диссертант уделил препаративной части приготовления хлоралюминатных электролитов, подготовка образцов материалов для коррозионных испытаний. Все это позволило получить объективные результаты и решить поставленные в работе задачи.

Достоверность результатов не вызывает сомнений, поскольку полученные независимыми электрохимическими, гравиметрическими методами и результатами физико-химического анализа данные дополняют друг друга, согласуются между собой. Экспериментальные данные хорошо воспроизводились и соответствовали результатам аналогичных исследований других авторов.

### **Научная новизна результатов**

В ходе выполнения работы диссертантом, впервые получены следующие данные о закономерностях электрохимического поведения и коррозионной активности цирконийсодержащих хлоралюминатных расплавов:

1. Получена градуировочная зависимость, связывающая потенциал алюминиевого индикаторного электрода с концентрациями основных компонентов хлоралюминатного расплава, позволяющего корректировать его состав для снижения коррозионной активности электролита.

2. Установлено влияние кислотно-основных свойств на электрохимическое поведение хлоралюминатного расплава. Показано, что при мольном отношении  $KCl/AlCl_3 > 1$  электрохимически активной частицей являются комплексы  $AlCl_4^-$ , а при мольном отношении  $KCl/AlCl_3 < 1$ , комплексы  $Al_2Cl_7^-$ . При этом потенциалы выделения металлического алюминия из этих ионных форм различаются примерно до 0,6 В.

3. Методом циклической вольтамперометрии исследованы процессы совместного электровосстановления хлоридных комплексов алюминия с хлоридными комплексами ионов никеля, железа, хрома, молибдена, циркония в хлоралюминатном расплаве. Определены потенциалы выделения металлического никеля, железа, хрома, молибдена, а также потенциалы перезаряда между ионами различных степеней окисления железа, хрома, молибдена, циркония. Построены градуировочные зависимости токов пика на циклических вольтамперограммах и концентрацией ионов металлов, которые могут быть использованы для качественной и количественной характеристики коррозионных процессов в хлоралюминатных расплавах материалов, содержащих эти металлы.

4. Диссертантом установлено влияние на растворимость хлоридов d-металлов (Ni, Fe, Cr, Mo, Zr) кислотности (основности) хлоралюминатного расплава и разработаны способы очистки расплава  $KCl-AlCl_3$  от шлаковых продуктов коррозии конструкционных материалов путем изменения мольного отношения  $KCl/AlCl_3$ . Диссертантом показано, что для полного перевода хлоридов элементов конструкционных сталей и сплавов в шлаковую фракцию необходимо поддерживать мольное отношение  $KCl/AlCl_3$  в пределах  $0,8 \div 0,9$ , а для ведения технологических процессов наиболее благоприятным интервалом является мольное отношение  $KCl/AlCl_3 = 0,94 \div 1,06$ . В этом диапазоне в хлоралюминатном расплаве практически отсутствует твердая фаза из хлоридов d-металлов.

5. Диссертантом показано, что в кислых расплавах ( $KCl/AlCl_3 < 1$ ) скорости коррозии различных классов конструкционных материалов (ферритные и ферритно-мартенситные, аустенитные стали, сплавы на никелевой основе) при прочих равных условиях значительно превышают значения скорости коррозии, полученные в хлоралюминатных расплавах с основными свойствами ( $KCl/AlCl_3 > 1$ ). Соискателем дано объяснение этому факту связав окислительно-восстановительные потенциалы расплава со скоростью коррозии исследованных конструкционных материалов.

6. Исследование микроструктуры коррозионного слоя и химический анализ электролита позволило диссертанту выявить, что главными продуктами коррозии являются наиболее электроотрицательные компоненты исследуемых сплавов и подтвердить электрохимическую природу коррозионных процессов.

7. Диссертантом выявлено, что развитие в сталях и жаропрочных сплавах наиболее опасной межкристаллитной коррозии связано с формированием по границам зерен карбидных межкристаллических фаз, приводящие в последующем образованию микрогальванопар с активным

растворением анодных зон, а образования вторичных зернограницных фазовых выделений обуславливает недостаточную коррозионную стойкость при повышенных температурах сплавов «Hastlloy N и Nicrofer 7216».

### **Обоснованность и достоверность положений и выводов**

Результаты, полученные в диссертационной работе Карпова В.В., сделанные выводы и заключения обоснованы и не противоречат фундаментальным представлениям в области электрохимии, термодинамики, химической кинетики, теории и практики коррозионных процессов, согласуется с результатами других авторов в данной области и развивают представления об электрохимических процессах в хлоралюминатных расплавах, механизмов анодных коррозионных процессов, протекающих на электродах из различных конструкционных материалов. Правильность и обоснованность рекомендуемых параметров коррозионных процессов, выбора наиболее коррозионностойкого материала и температурных условий его эксплуатации подтверждается положительными результатами лабораторных испытаний и позволяет решить задачу стабильной работы технологического оборудования установки ректификационного разделения тетрахлоридов циркония и гафния, и других технологий с использованием хлоралюминатного расплава.

### **Значимость для науки и практики выводов**

Результаты исследований развивают представление о коррозионных процессах на различных классах в конструкционных материалах (ферритные, ферритно-мартенситные аустенитные стали, сплавы) в хлоралюминатных расплавах на никелевой основе. При этом в каждой из глав диссертационной работы прослеживаются и практически значимые результаты:

- построены диаграммы «время-температура-осаждение» пользуясь которыми можно прогнозировать структурные изменения в зависимости от условий эксплуатации материала и выдерживать оптимальные режимы.

- рекомендованы конструкционные материалы пригодные для создания аппаратуры для реализации высокотемпературных технологических процессов в хлоралюминатных расплавах.

- разработаны и испытаны на АО «Чепецкий механический завод» конструкции датчиков экспресс - контроля соотношения хлоридов калия и алюминия и концентрации хлорида циркония в хлоралюминатных расплавах.

- предложен способ снижения концентрации коррозионноактивных примесей в хлоралюминатном расплаве путем перевода их в шламовую фракцию с последующим ее отделением.

Полученные Карповым В.В. экспериментальные результаты и сформулированные на основании их анализа выводы соответствуют поставленной в работе цели и задачам. Основное содержание работы опробовано и достаточно полно отражено в 17 печатных работах, в том числе 9 статьях, индексируемых в базе данных Web of Science и Scopus, представлено в виде 7 тезисов докладов на научных российских и международных конференциях, а также 1 патент РФ на изобретение.

Диссертация хорошо структурирована и обладает внутренним единством. Материал диссертации оформлен в соответствии с ГОСТами и правилами, установленными ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». Автореферат по своему содержанию, актуальности, степени разработки темы исследования, цели, задачам, научной новизне, теоретической и практической значимости соответствует диссертации.

Тема диссертации соответствует заявленным специальностям: 2.6.8. Технология редких рассеянных и радиоактивных элементов; 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Согласно формулам специальностей 2.6.8. Технология редких рассеянных и радиоактивных элементов и 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии, в работе изучены электрохимическое поведение хлоралюминатных расплавов, содержащих хлориды d-элементов (никеля, железа, хрома, молибдена и циркония), механизмы коррозионных процессов и способы управления процессами коррозии конструкционных материалов в хлоралюминатных расплавах. Содержание диссертации полностью соответствует специальностям 2.6.8. Технология редких рассеянных и радиоактивных элементов и 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

При ознакомлении с диссертационной работой возникли следующие вопросы, а также замечания по содержанию и оформлению:

1. На катодной ветви циклической вольтамперограммы (рис.28, стр. 60) не наблюдается волна перезаряда  $Zr^{4+}e \leftrightarrow Zr^{3+}$ . Имеющаяся на анодной ветви волна в области потенциалов 1,0÷1,2 В диссертант связывает с процессом перезаряда  $Zr^{3+}e \leftrightarrow Zr^{4+}$ . Возникает вопрос как появляются ионы  $Zr^{3+}$  в хлоралюминатном расплаве? На основании, каких данных утверждается появления волны окисления иона  $Zr^{3+}$  в  $Zr^{4+}$ .

2. В диссертации не приводится значение плотности тока как катодных, так и анодных процессов. Мерой скорости электрохимической реакции является плотность тока. Для оценки величины плотности тока можно было бы диссертанту привести в подрисуночных подписях (рис.24-42) значение площади электрода.

3. На подрисуночных подписях (рис. 28-31) не приводятся значения концентрации  $ZrCl_4$ , содержащийся в хлоралюминатном расплаве.

4. Нет объяснений существенного различия токов пика катодного и анодного процессов (рис. 27), а также потенциалов пиков катодной и анодной волны (рис. 27). Были ли сделаны поправки на IR -компенсацию при съёмке вольтамперограм при высоких скоростях поляризации ( $V > 1,0$  В/с).

5. На рис. 38, 40, 42 нет объяснений волнам появляющимися на вольтамперограммах перед восстановлением комплексного иона  $AlCl_4^-$  и соответствующих волн окисления на анодной ветви. Нам кажется, что появление на катодной ветви этих волн связано с деполяризацией выделения алюминия на электроде из d-металлов (Fe, Mo, Cr) с образованием интерметаллических соединений.

6. Имеется ряд опечаток, неудачно сформулированных предложений, например, отсутствует масштаб тока на рис.13; на странице 62 (рис.31) показана зависимость тока от корня квадратного скорости поляризации, а в тексте плотность тока от скорости развертки потенциала; неудачно составлен текст подписи к рисунку 32 и т.д.

Имеющиеся вопросы и замечания лишь указывают на интерес к работе и возможным направлениям его дальнейшего научного развития, никак не влияя на общее положительное заключение о работе.

## **Заключение**

Диссертационная работа Карпова В.В. представляет собой законченное исследование, выполненное на высоком научном и экспериментальном уровне. Установленные в ней закономерности электрохимического поведения и коррозионных свойств хлоралюминатного расплава от соотношения хлоридов алюминия и калия, концентрации хлоридов циркония, а также от наличия и концентрации хлоридов d-металлов, результаты коррозионных исследований различных классов стали и сплавов в хлоралюминатных расплавах, включая определения скорости механизмов коррозии, изменения структурных свойств, датчиков экспресс-контроля соотношения хлоридов калия и алюминия и концентрации хлорида циркония в хлоралюминатном расплаве вносят значимый вклад при выборе

конструкционных материалов пригодных при создании аппаратуры для реализации высокотемпературных технологических процессов в солевых расплавах.

По объёму, актуальности, новизне, научной и практической значимости диссертационная работа соответствует требованиям пп. 9-11 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а её автор, Карпов Вячеслав Викторович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 2.6.8. Технология редких рассеянных и радиоактивных элементов; 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

### Официальный оппонент

доктор химических наук, профессор,  
заведующий кафедрой неорганической и физической химии  
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет  
им. Х.М. Бербекова»

  
\_\_\_\_\_ Хасби Билялович Кушхов

25.05.2022

360004, Кабардино-Балкарская Республика,  
г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.  
Тел. +7-928-719-67-27  
E-mail: hasbikushchov@yahoo.com

Подпись Кушхова Х.Б. заверяю,  
ученый секретарь КБГУ  
доктор филологических наук, профессор



  
\_\_\_\_\_ И.В. Ашинова

