

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Карпова Вячеслава Викторовича на тему «Электрохимическое поведение и коррозионная активность 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

Создание эффективного технологического процесса невозможно без детальной и достоверной информации об физико-химических свойствах и поведении реагирующих веществ и о механизмах протекающих процессов. Таким образом, **тема работы**, выполненной Карповым Вячеславом Викторовичем, несомненно, является **актуальной**. Актуальность темы работы подтверждается и тем, что она выполнена в соответствии с направлениями Федеральных программ РФ по импортозамещению и созданию новых материалов и тонких технологий, тем более, что в последнее время значительно расширилась сфера применения солевых расплавов качестве сред для проведения химических процессов.

Развитие атомной энергетики в России связано с созданием новых современных атомных реакторов. Поэтому актуальными задачами являются такие, как выбор коррозионностойких и радиационностойких материалов и технологии их получения. Важное место в этом процессе является производство чистого, освобожденного от примесей и главной от гафния циркония для оболочек ТВЭЛ. Существующие в России электрохимические способы, не позволяют достичь необходимого качества, а иодидный способ достаточно дорогой. Приобретение зарубежного циркония или технологии его получения также связано с серьезными трудностями. Как показал опыт французских химиков, наиболее перспективной является технология разделения циркония и гафния с применением хлоралюминатных расплавов. Такая технология в настоящее время внедряется на ЧМЗ Глазов. Однако, ее запуск столкнулся с целым рядом проблем, среди которых является коррозионная активность хлоралюминатных расплавов, выбор коррозионностойкого материала с легирующими элементами, повышающими эту стойкость. Недостаточно был исследован как процесс коррозии, его механизм, а также не отработана система контроля процесса коррозии. Таким образом, **тема работы**, выполненной Карповым Вячеславом Викторовичем, несомненно, является **актуальной**, поскольку она позволит решить только часть, но очень важную задачу для осуществления химической технологии получения чистого тетрахлорида циркония.

### **Анализ степени разработки проблемы исследования.**

Не смотря на то, что многие физико-химические свойства хлоралюминатных расплавов были изучены, но их сведения оказалось недостаточно в использовании в данной конкретной технологии, а также не разработана система контроля коррозионного процесса.



### **Анализ цели работы.**

Цель работы в достаточной мере подтверждена актуальностью исследования и отсутствием цельных систематических данных по коррозионным процессам взаимодействия хлоралюминатных расплавов с материалами оборудования.

Поставленные задачи исследования в достаточной мере характеризуют выбор пути и методы решения задач, поставленных целью исследований.

**Научную новизну и теоретическую значимость работы** можно оценить по таким важным результатам:

На основании электрохимических исследований показано, что коррозионная активность хлоралюминатных расплавов в условиях отсутствия внешних воздействий, например, влажная атмосфера, определяется мольным отношением хлоридов калия и алюминия и определено оптимальное соотношение в интервале от 0,94 до 1,06.

Полученные автором циклические вольтамперограммы и их анализ позволили оценить в результате коррозии концентрации в солевом расплаве d-элементов.

В зависимости от соотношения калия и алюминия в хлоралюминатных расплавах от 0,7 до 1,1 и температур 350-500<sup>0</sup>С определены области растворимости компонентов конструкционных материалов, что в дальнейшем позволило сформулировать основные механизмы коррозионных процессов.

**Практическая значимость работы** заключается в том, что полученные результаты экспериментальных исследований позволяют как выбрать наиболее коррозионностойкие конструкционные материалы для изготовления оборудования, а также разработать и испытать в реальных условиях конструкции датчиков экспресс – контроля соотношения хлоридов калия и алюминия и концентрации циркония в хлоралюминатных расплавах.

**Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации,** обусловлена использованием современных методов и аппаратуры исследований и анализа. Корректная обработка полученных данных и большой объем лабораторных исследований подтверждают достоверность положений и выводов.

По теме диссертации опубликовано 9 печатных работ в журналах, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ. Получен Патент РФ, а также в 7 публикациях, дополняющих основное содержание работы.

**Общая характеристика работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 129 источников, содержит 162 страницы машинописного текста, 93 рисунка, 21 таблицу.

Во введении оценена актуальность темы исследования, степень ее разработки и на основании анализа сформулированы цель и задачи работы

Первая глава содержит обзор литературных данных о строении и свойствах хлоралюминатных расплавах и коррозии конструкционных материалах в солевых расплавах. Критический обзор литературы подтвердил и актуальность темы и задачи исследования.

Во второй главе представлены результаты по коррозионной активности хлоралюминатных расплавов. Потенциометрическими и вольтамперометрическими методами показана возможность создания экспресс способа определения мольного соотношения KCl/AlCl<sub>3</sub>, что легло в дальнейшем в основу сконструированного датчика.



В третьей главе исследована коррозия конструкционных материалов. Определены скорости коррозии и сравнение коррозионной стойкости различных сталей и сплавов, что позволило рекомендовать наиболее подходящие для изготовления аппаратуры.

Четвертая глава посвящена разработке конструкции и испытаниям в реальных условиях датчика для экспрессного контроля соотношения  $KCl/AlCl_3$  в расплаве, что может сигнализировать о степени коррозионных воздействий среды и необходимости корректировки состава солевого расплава и учёта рисков выхода из строя аппаратуры.

Диссертация хорошо логически выстроена, написана грамотным понятным языком и обладает внутренним единством. Материал диссертации оформлен в соответствии с ГОСТ и правилами, установленными ФГАОУ ВО «Уральские федеральные университеты». Автореферат по своему содержанию, соответствует теме 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.

#### **Вопросы:**

1. В чём заключается коррозионная активность хлоралюмината калия в зависимости от соотношения калия и алюминия?
2. Какова роль углерода в коррозии хастеллоя?
3. Как влияет коррозионная активность хлоралюмината калия при добавлении тетрахлорида циркония?
4. Как влияет атмосфера на процесс коррозии хастеллоев в расплаве хлоралюмината калия?
5. Какие способы защиты от коррозии вам известны и какие предлагаете?
6. Насколько устойчив и стабилен ваш датчик и сертифицирован ли он?
7. Какие действия предлагаются по коррекции расплава?

#### **Замечания:**

1. В вводной части диссертации (литературный обзор) совершенно лишним является описание применения расплавленных солей в промышленности, в частности производства алюминия.
2. Недостаточна обоснованность актуальности в получении особо чистого циркония по химической технологии.
3. Не описаны основные причины коррозии материала оборудования УХРЦГ.
4. В частности, значительное (на десятки градусов) расхождение данных работ [12] и [13] на рис. 2 по температурам ликвидуса и составу эвтектики нельзя объяснить влиянием повышенного давления или его отсутствием, как это делает диссертант на стр. 19. В опытах, как отмечают и авторы, испаряется практически только  $ZrCl_4$ . Температура сублимации последнего ( $P = 1$  атм) равна  $333^{\circ}C$ . Эвтектика же и прилегающие к ней области линии ликвидуса солевой системы на рис. 2 находится при значительно более низких температурах, следовательно, давление паров у линии ликвидуса – ниже атмосферного.

Имеющиеся вопросы и замечания носят в большей степени дискуссионный характер и не влияют 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 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, Филатов Евгений Сергеевич  
доктор химических наук,  
главный научный сотрудник лаборатории  
расплавленных солей  
Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
"Институт высокотемпературной  
электрохимии" Уральского  
отделения Российской академии наук

Е.С. Филатов

Адрес: 620066, г. Екатеринбург,  
ул. Академическая, 20,  
Тел.: (343) 3623372  
Электронная почта: [esfilatov@mail.ru](mailto:esfilatov@mail.ru)

Подпись Филатова Е.С. заверяю,  
Начальник отдела кадров ИВТЭ УрО РАН,



С.В. Чупракова