

В диссертационный совет
Д 24.1.045.01 на базе
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института высокотемпературной
электрохимии УрО РАН

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Карфидова Эдуарда Алексеевича на тему
**«Электрохимическая коррозия стали 12Х18Н10Т в расплаве LiCl-KCl,
содержащем трихлориды церия, неодима, лантана»**, представленную на
соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности
2.6.9. – «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии»

Актуальность темы диссертационного исследования. Стратегии НТР РФ (Указ Президента Российской Федерации №642 от 1 декабря 2016 года) отражены в Стратегическом Проекте № 1 «МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ И ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ» ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», который участвует в программе «ПРИОРИТЕТ 2030». Поскольку диссертационное исследование Карфидова Эдуарда Алексеевича направлено на исследование поведения нержавеющей стали как перспективного конструкционного материала в условиях переработки отработавшего ядерного топлива реакторов на быстрых нейтронах, и разработку технологии защиты от коррозии и уменьшения деградации стали в высоко агрессивных солевых расплавах, актуальность темы исследования не вызывает сомнений. Автором изучены характеристики коррозионного взаимодействия при температуре 550 °С стали 12Х18Н10Т с расплавами LiCl-KCl, содержащими хлориды лантана, церия, неодима, урана в различных соотношениях, в зависимости от концентрации введенных добавочно анионов кислорода.

Выявлены факторы, определяющие особенности коррозии в исследуемых условиях, и установлено ингибирующее влияние находящихся в солевом расплаве РЗМ.

Обоснованность выбора методов исследования и достоверность полученных данных. Используемые в диссертационной работе методы исследования выбраны согласно поставленным в работе задачам. В частности, электрохимические испытания осуществляли с использованием методов потенциала разомкнутой цепи, циклической вольтамперометрии и хронопотенциометрии. Скорость коррозии определялась общепринятым методом взвешивания образцов до и после испытаний. Для определения морфологии поверхности и оценки коррозионного воздействия расплава на сталь, а также определения состава и толщины продуктов коррозии использовались такие методы как растровая электронная микроскопия, микрорентгеноспектральный анализ, рентгенофазовый анализ. Также был проведен химический анализ проб солевых расплавов для определения избирательности перехода компонентов стали в расплав в процессе коррозионных испытаний.

Соискатель разработал и создал опытную установку для проведения коррозионных испытаний в расплавленных солях. Единичные аналоги такой установки имеются только на закрытых специализированных предприятиях и не доступны для большинства научных работников, аспирантов и студентов.

Все использованные в работе методы соответствуют современному уровню постановки эксперимента для исследовательских организаций, работающих на мировом уровне в данной области.

Методы и способы подготовки, аттестации исходных компонентов и объектов исследований в полной мере позволяют исключить появление несоответствий и связанных с ними рисков неверной трактовки полученных экспериментальных результатов.

Научная новизна результатов: Получены количественные характеристики и определен характер коррозии стали 12Х18Н10Т в

расплавах LiCl-KCl, содержащих хлориды лантана, церия и неодима, кислородные примеси, а также хлориды урана (+4) и (+3) в различных соотношениях.

Выявлены факторы, определяющие особенности коррозии в исследуемых условиях и конкретизированы механизмы разрушения стали.

Обнаружено изменение механизма деградации исследуемой стали в результате формирования на поверхности слоя $\text{LiCrO}_2/\text{LiFeO}_2$.

Установлено ингибирующее влияние находящихся в солевом расплаве хлоридов РЗМ (LaCl_3 , CeCl_3 , NdCl_3), снижающих деградацию стали 12Х18Н10Т за счет формирования на поверхности стали пассивирующего слоя оксихлоридов редкоземельных металлов.

Обоснованность и достоверность положений и выводов.
Достоверность представленных в работе результатов подтверждается использованием современного оборудования, хорошо отработанных методик эксперимента, взаимной согласованностью экспериментальных данных, полученных различными методами.

Для термодинамического моделирования коррозии стали 12Х18Н10Т в солевых расплавах использовался программный комплекс HSC Chemistry 7.11. Использование готовых программных продуктов для термодинамического моделирования соответствует мировому опыту научных исследований и является частью цифровой трансформации научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ.

Применение данного программного продукта обоснованно, его использование для анализа взаимодействия компонентов стали с хлоридным расплавом и прогнозирования состава образующихся при этом взаимодействии продуктов коррозии показало достаточную эффективность, более того полученные результаты согласуются с экспериментальными данными.

Обоснованность и достоверность научных положений, заключений и выводов автора не вызывает сомнений, они сформулированы на основании системно выполненного исследования.

Выводы и заключения соискателя соответствуют современным представлениям о механизмах электрохимической коррозии и пассивации, а также о влиянии окислительно-восстановительного потенциала среды на скорость и интенсивность коррозионных процессов.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций диссертанта. Диссертационная работа Карфидова Э.А. обладает фундаментальной и прикладной значимостью для современных электрохимических технологий. Автором определены типы коррозии, а также механизмы деградации и разрушения стали 12Х18Н10Т при температуре 550 °С в высоко агрессивных солевых расплавах, содержащих трихлориды церия, неодима, лантана, а также хлориды урана, в зависимости от содержания анионов кислорода. В ходе работы было определено влияние состава солевого расплава и окислительно-восстановительного потенциала среды на скорость коррозии, установлено ингибирующее действие от введения в расплав хлоридов РЗМ (LaCl_3 , CeCl_3 , NdCl_3). Результаты диссертации могут быть востребованы в организациях, входящих в ГК «Росатом».

Работа изложена четко, ясно, в логической последовательности и обладает внутренним единством. Диссертация и автореферат написаны хорошим научным языком, оформлены согласно действующему ГОСТу. Представленный экспериментальный материал проиллюстрирован в достаточной для его полного понимания степени. Содержание автореферата соответствует основным идеям и выводам диссертации. Содержание диссертации в целом отражено в опубликованных работах.

При ознакомлении с диссертационной работой возникли следующие вопросы, а также замечания:

1. Рисунок 1.4. Конструкция экспериментальной установки описана неполно. Следовало бы дать подробные пояснения к каждому ее узлу.

2. Рисунок 1.5. Почему в качестве электрода сравнения использовали молибден, а не платину?

3. Стр. 28. Почему была выбрана концентрация Li_2O до 1 мас. % и не более? Объяснения нет.

4. Стр. 39. Фраза «деградация стали может быть вызвана взаимодействием марганца с углеродом» не находит подтверждения на рис. 1.12д, так как четко видно более термодинамически предпочтительное образование соединения MnTiO_2 .

5. Стр. 41. Никель редко окисляется до NiO при коррозии нержавеющих сталей, обычно образуется соединение Fe_2NiO_4 , что подтверждается и моделированием на рис. 1.13в.

6. Стр. 46. Приведена фраза «толщина и сплошность формируемого оксихлоридного слоя РЗМ остается сопоставимой со значениями, полученными при коррозионной выдержке образцов стали 12Х18Н10Т в эвтектическом расплаве LiCl-KCl ». В то же время в табл. 2.3 для условий только LiCl-KCl в колонках толщин стоят прочерки.

7. Трихлориды РЗМ вводились в солевой расплав как имитаторы хлоридов актиноидов. Было показано их ингибирующее действие при коррозии нержавеющей стали. Можно ли учитывать этот результат как самостоятельное предложение по дополнительному вводу хлоридов РЗМ при переработке ОЯТ или от хлоридов актиноидов можно также ожидать ингибирующее действие?

8. От соотношения трех- и четырехвалентного урана в солевом расплаве очень сильно зависит скорость и характер коррозии. Как можно влиять на это соотношение в реальных условиях (не в модельном расплаве)?

9. Рекомендуется ли по результатам работы внедрить литиевый динамический электрод сравнения для измерения О-В потенциала хлоридных расплавов?

Указанные вопросы и замечания носят дискуссионный характер. Они не являются принципиальными и не снижают общего благоприятного впечатления, которое производит работа.

Заключение

По объему и качеству выполненных исследований, актуальности поставленной цели, новизне, достоверности и научной обоснованности полученных результатов и выводов диссертационная работа Карфидова Эдуарда Алексеевича «Электрохимическая коррозия стали 12Х18Н10Т в расплаве LiCl-KCl, содержащем трихлориды церия, неодима, лантана» является завершенной квалификационной научной работой. В диссертационной работе изучен механизм электрохимической коррозии при температуре 550 °С нержавеющей стали 12Х18Н10Т в модельных солевых (хлоридных) расплавах, содержащих трихлориды церия, неодима, лантана, а также хлориды урана, в зависимости от концентрации анионов кислорода; по результатам исследования предложены подходы к реализации технологий контроля и защиты от коррозии в такой среде. Диссертация удовлетворяет требованиям раздела II «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 с изменениями на 18.03.2023, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.9. – «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии».

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук, Соф Самойлова Ольга Владимировна, старший научный сотрудник кафедры «Материаловедение и физико-химия материалов» ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»,
454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76;

тел.: +7(351)267-93-11; E-mail: samoilovaov@susu.ru

Дата составления отзыва: «16» октября 2023 года.

Подпись Самойловой Ольги Владимировны удостоверяю



ВЕРНО
Ведущий документовед
Т.В. Сапожникова