

Отзыв

на диссертацию Хвостова Сергея Сергеевича « Коррозия стали ЭП-823 в хлоридных расплавах при пирохимической переработке отработавшего ядерного топлива», представленной к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.9. «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии»

Пирохимическая технология переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) основана на использовании расплава солей в качестве рабочей среды. Эта методика позволяет избавиться от больших объемов жидких водных радиоактивных отходов, сократить время выдержки ОЯТ перед переработкой, существенно увеличить скорость переработки ОЯТ и снять ряд экологических проблем, существующих при переработке ОЯТ в настоящее время. Пирохимическая технология подразумевает работы при повышенных температурах, что требует подбора новых жаропрочных конструкционных материалов.

Большинство работ по коррозии металлов в расплавах солей связано с проблемой подбора конструкционного материала устойчивого в этих средах. Специфика работы Хвостова С.С., что наряду с решением этой задачи он одновременно пытается изучить растворимость сплава ЭП-823 в расплаве солей, получаемом при переработке анодных остатков при рафинировании после «мягкого хлорирования» СНУП ОЯТ. Фактически его интересует не столько устойчивость данного сплава, сколько насыщение расплава компонентами этого сплава, что может повлиять на чистоту получаемого регенерируемого топлива (U и Pu). Проблема эта архисложная, но актуальная, так как позволит организовать циклическое использование нитридного уран-плутониевого топлива. Сложность проблемы заключается в том, что сплав ЭП-823 состоит из десятков металлов (стр.15), каждый из которых в той или иной мере может оказать влияние на его коррозионную устойчивость в расплаве солей. Более того, сплав ЭП-823 многофазный и, например, железо, присутствующее в фазе феррита и мартенсита - находится в разных энергетических состояниях и активность их при взаимодействии с расплавом солей будет в этих фазах различна. Отсюда вытекает и различная скорость их коррозии на различных участках поверхности сплава. Аналогичная ситуация и с другими металлами и фазами в сплаве.

Диссертант не ограничивается исследованием коррозионного поведения чистой металлической поверхности, но дополнительно исследует предварительно окисленную поверхность сплава – еще больше усложняя задачу фундаментального исследования коррозии, так как в этом случае коррозия металла идет через слой оксидов и оксихлоридов с той или иной пористостью, да и сами оксиды способны корродировать в расплаве.

коррозии, так как в этом случае коррозия металла идет через слой оксидов и оксихлоридов с той или иной пористостью, да и сами оксиды способны корродировать в расплаве.

Еще одна проблема связана с осаждением на поверхности сплава жидкого металлического свинца, который с одной стороны может экранировать поверхность сплава от взаимодействия с расплавом солей, а с другой стороны сам может служить средой способствующей растворению компонентов сплава.

Изучение этих трех аспектов более чем достаточно при исследовании простейшего электролита $KCl-LiCl$, чтобы наработать материал на кандидатскую диссертацию. Но диссертант этим не ограничивается и пишет в целях работы (стр.4) –«установить закономерности коррозионного поведения стали ЭП-823 в условиях пирохимической переработки СНУП ОЯТ». Дело в том, что реальный расплав при переработке СНУП ОЯТ содержит в своем составе более 50 % хлоридов урана и тория, а также продуктов их деления + определенное количество $PbCl_2$ + раствор металлического свинца + эвтектику $KCl-LiCl$ + кислородсодержащие ионы (в случае использования окисленного сплава) + соединения азота. Модельный расплав, исследованный в диссертации очень далек от реального расплава, как по химическому составу, так и по окислительно-восстановительным и коррозионным способностям. Возникает вопрос об адекватности модели реальному расплаву. Цели работы, который поставил себе автор, слишком амбициозны.

Наиболее ценной составляющей работы Хвостова С.С., на мой взгляд, является разработка и проверка адекватности методики определения количественных характеристик коррозионного процесса модернизированным методом нейтронно-активационного анализа. Любой экспериментатор понимает, что создание действующей новой методики исследования химических процессов много важнее, чем многочисленные исследования по уже разработанным другими исследователями технологиям. Я бы порекомендовал включить эту методику в название работы – ибо это действительно пионерское решение.

В целом работа производит очень хорошее впечатление, за исключением термодинамических расчетов. Эксперименты проведены в чистейших условиях. Достоверность полученных результатов подтверждено использованием аттестованных методик анализа образцов на современном оборудовании и грамотной математической обработкой экспериментальных данных. Накоплен огромный экспериментальный материал представляющий интерес, как с точки зрения фундаментальной науки, так и прикладного приложения в существующей технологии переработки отработанного ядерного топлива.

По тексту диссертации есть несколько замечаний и вопросов:

- 1) Какое время коррозионных испытаний сплава ЭП-823 в расплаве солей необходимо, чтобы надёжно рекомендовать полученные данные для промышленного внедрения в схему переработки СНУП ОЯТ. Заметили ли вы изменение скорости коррозии в ходе ваших коротких испытаний?
- 2) По определению «монокристалл» соли имеет непрерывную кристаллическую решетку, следовательно, он должен иметь четкие грани. Ваш образец на рисунке 1.9 имеет округлые формы.
- 3) Методологически не верно - оценивать среднюю скорость коррозии – это похоже на среднюю температуру в больнице – у вас имеется не только равномерный тип коррозии, а также очаговая и межкристаллитная коррозия, кроме этого вздутие поверхностного слоя образца и частичная экранировка поверхности свинцом.
- 4) Суть вашего нововведения в методику нейтронно-активационного анализа – одновременное введение в образец набора радиоактивных меток из разных изотопов металлов, не происходит ли при этом наложение спектров излучений различных металлов друг на друга? Как вы оцениваете надежность вашей методики?
- 5) Согласно вашим данным в составе стали ЭП-823 (таблица 1.1, стр.15) отсутствует примесь кобальта, откуда в образце возникает изотоп ^{60}Co после облучения в реакторе?
- 6) Ваши образцы погружались в расплав на кварцевых держателях, происходило ли взаимодействие SiO_2 с металлом или расплавом с поступлением ионов кислорода в расплав.
- 7) Стр. 55. Ваше объяснение природы нодульных(узелковых) вздутий существованием неоднородности структуры не понятно чего - подложки или слоя оксидов не конкретно. Можно ли объяснить это явление формированием силицидов железа в этих местах, так как согласно вашим данным концентрации этих элементов в области вздутий повышены.

Имеющиеся замечания не снижают общей положительной оценки работы. По своей актуальности, новизне и качеству результатов, научной и практической значимости диссертационная работа соответствует критериям раздела II «Положения о порядке присуждения ученых степеней (Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 №842 с изменениями от 26.09.2022 г №1690). Считаю, что автор диссертации Хвостов Сергей Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.9. – «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии».

Представленная к защите диссертация является итогом многолетней научной деятельности Хвостова С.С.. Результаты исследований нашли отражение в 3 статьях в рецензируемых журналах из перечня ВАК, 7 тезисов докладов в материалах международных и российских конференций и 1 патенте РФ на изобретения.

Чемезов Олег Владимирович

Доцент кафедры металлургии цветных металлов
Института новых материалов и технологий УрФУ,

Кандидат химических наук

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 17,

тел.+7 (343) 3754611,

e-mail: o.v.chemezov@urfu.ru

/ О.В.Чемезов /

Подпись О.В. Чемезова заверяю,
Ученый секретарь, канд. техн. наук



/ В. А. Морозова /

11.12.2023