

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 24.1.045.01 СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 08 декабря 2021 г., № 4
о присуждении **Николаеву Андрею Юрьевичу**, гражданину РФ,
ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Получение лигатур алюминий-скандий в расплавах KF-NaF-AlF₃-Sc₂O₃» по специальности 2.6.9 Технология электрохимических процессов и защита от коррозии принята к защите 29 сентября 2021 г., протокол № 3, диссертационным советом Д 24.1.045.01, созданным на базе ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (ИВТЭ УрО РАН), 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20; приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Николаев Андрей Юрьевич 10 сентября 1981 года рождения в 2004 году окончил ФГАОУ ВПО «Уральский государственный технический университет-УПИ»;

работает младшим научным сотрудником ИВТЭ УрО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории электродных процессов ИВТЭ УрО РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук **Зайков Юрий Павлович**, научный руководитель ИВТЭ УрО РАН.

Официальные оппоненты:

Кушхов Хасби Билялович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической и физической химии Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова;

Пасечник Лилия Александровна, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии соединений рассеянных редких элементов ФГБУН Института химии твердого тела УрО РАН;

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация ФГБУН Институт металлургии Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, в своём положительном отзыве, подписанном Шубиным

Алексеем Борисовичем, доктором технических наук, заведующим лабораторией металлургических расплавов, указала, что диссертантом предложен и научно обоснован способ электролитического получения лигатур алюминий-скандий, позволяющий организовать непрерывный технологический процесс в легкоплавком расплаве KF-NaF-AlF_3 и использовать в качестве сырья относительно недорогой оксид скандия.

Соискатель имеет 84 опубликованные работы, в том числе 29 работ по теме диссертации, из них **11 статей** в рецензируемых научных изданиях (доля авторского права в каждой не менее 40 %). Получено 4 **патента** Российской Федерации и подтверждена 1 международная заявка на изобретение.

Наиболее значимые научные работы:

1. Николаев А.Ю. Вольтамперометрия в расплаве и суспензиях $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ / А.Ю. Николаев, А.С. Ясинский, А.В. Суздальцев, П.В. Поляков, Ю.П. Зайков // Расплавы. – 2017. – № 3. – С. 214-225.

2. Nikolaev A.Yu., Electrowinning of aluminium and scandium from $\text{KF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ melts for the synthesis of Al-Sc master alloys / A.Yu. Nikolaev, A.V. Suzdaltsev, Yu.P. Zaikov // Journal of The Electrochemical Society. – 2019. – V. 166(8). – P. D252-D257.

3. Nikolaev A.Yu. Cathode process in the $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ melts / A.Yu. Nikolaev, A.V. Suzdaltsev, Yu.P. Zaikov // Journal of the Electrochemical Society. – 2019. – V. 166(15). – P. D784-D791.

4. Suzdaltsev A.V. Review-Synthesis of aluminum master alloys in oxide-fluoride melts: A review / A.V. Suzdaltsev, P.S. Pershin, A.A. Filatov, A.Yu. Nikolaev, Yu.P. Zaikov // Journal of the Electrochemical Society. – 2020. – V. 167(10). – № 102503.

На автореферат прислали положительные отзывы:

1. Доктор технических наук Бутрим В.Н., главный металлург АО «Композит», г. Королев. Заданы вопросы:

- Какое количество натрия будет присутствовать в лигатуре в качестве примеси?
- Как изменяется концентрация Sc в Al в зависимости от времени электролиза?
- Насколько изменится продолжительность электролиза при масштабировании технологии до крупнотоннажного производства?

2. Кандидаты технических наук Якорнов С.А., зам. технического директора по металлургии – начальник управления стратегического планирования, и Краюхин С.А., главный специалист управления повышения эффективности производства ОАО «УГМК», г. Верхняя Пышма:

- С чем связан низкий выход алюминия по току (80-82%) на вольфрамовом катоде?
- Почему предпочтение отдано жидкому алюминиевому катоду?
- Какова себестоимость лигатуры, полученной алюмотермическим способом?

3. Доктор технических наук Левашов Е.А., заведующий кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий, директор Научно-учебного центра СВС МИСиС-ИСМАН, г. Москва:

- Почему концентрация Al_2O_3 в расплавах составляла от 0,1 до 5,5 мас. % ?
- Связано ли увеличение отношения $[KF]/[AlF_3]$ с ростом содержанием Al_2O_3 ?
- Почему расплав $LiF-CaF_2$ не фигурирует в задачах исследования?

4. Доктор химических наук Шабанов О.М., профессор кафедры физической и органической химии Дагестанского государственного университета, г. Махачкала:

- Не изучена структура комплексных ионов в исследованных расплавах.
- Нельзя ли интенсифицировать ионный перенос в исследованных расплавах?

5. Доктор химических наук, член-корреспондент НАН Украины Омельчук А.А., заведующий отделом электрохимии и технологии неорганических материалов Института общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, г. Киев. Без вопросов и замечаний.

6. Доктор химических наук Лебедев Владимир Александрович, профессор кафедры «Металлургии цветных металлов» УрФУ, г. Екатеринбург:

- Не использованы термодинамические данные по системе Al-Sc Шубина А.Б.
- Соответствует ли наработанный продукт ТУ на алюминиевые лигатуры?

7. Кандидат технических наук Мочалов Юрий Серафимович, главный технолог проектного направления «Прорыв», АО «ПРОРЫВ», г. Москва:

- На стр. 3 неудачное выражение «электролизное получение».
- Зафиксировано ли появление интерметаллических соединений K-Sc?
- Как производили периодическую выгрузку лигатуры из электролизера на 100 А?

- Какова продолжительность использования электролита, возможна ли корректировка его состава для восстановления работоспособности?

8. Кандидат технических наук Суханов Леонид Петрович, заместитель генерального директора – руководитель Центра ответственности: «Разработка перспективных технологий переработки ОЯТ РБН» АО «ПРОРЫВ», г. Москва:

- На рисунке 6 нет ссылки на первоисточник. Ссылки 37, 38 и 52 не приведены.

- С какой целью алитировали вольфрамовый катод?

- С чем связан рост напряжения электролиза, показанный на рисунке 13?

9. Кандидат химических наук Черник А.А., заведующий кафедрой технологии электрохимических производств и материалов электронной техники Белорусского государственного технологического университета, г. Минск. Без вопросов и замечаний.

Обоснование выбора официальных оппонентов и ведущей организации.

Оппоненты являются признанными специалистами в области высокотемпературной электрохимии (Х.Б. Кушхов), физико-химических процессов синтеза сплавов (Л.А. Пасечник). Ведущая организация Институт металлургии Уральского отделения РАН известна научному сообществу своими исследованиями физико-химических процессов в металлургии.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований

разработан энергоэффективный и ресурсосберегающий способ получения лигатур Al-Sc электролизом с жидким алюминиевым катодом в легкоплавких расплавах KF-NaF-AlF₃ с добавками Al₂O₃ и Sc₂O₃, позволяющий организовать непрерывный технологический процесс;

предложен механизм катодного процесса при электролизе легкоплавких расплавов KF-AlF₃-NaF-Al₂O₃, который учитывает изменение состава прикатодного слоя электролита в результате восстановления комплексных оксифторидных ионов алюминия и диффузионных затруднений при отводе продуктов реакции, что приводит к частичной солевой пассивации катода;

доказана на основе испытаний в укрупненном лабораторном электролизере перспективность использования предложенной технологии для крупнотоннажного производства лигатуры Al-Sc с содержанием скандия от 1,5 до 2.5 мас. %.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что

доказано, что при гальваностатическом электролизе расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ превышение предельной катодной плотности тока выделения алюминия, величина которой ($0,15\text{-}0,7 \text{ А/см}^2$) зависит от температуры расплава, его состава и материала катода, приводит к образованию на катоде твердой оксидно-солевой смеси, экранирующей часть его поверхности, что вызывает значительную поляризацию электрода и восстановление калия совместно с алюминием;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных методов: измерение поляризации в стационарных условиях, циклическая хроновольтамперометрия, гальваностатический электролиз, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, микрорентгеноспектральный анализ, метод карботермического восстановительного плавления образцов электролита в потоке инертного газа с последующим анализом содержания кислорода в отходящих газах методом инфракрасной спектроскопии, определение микротвердости лигатур.

изложены закономерности влияния температуры, состава электролита, материала катода, концентрации Al_2O_3 , Sc_2O_3 на характерные особенности стационарных поляризационных кривых и циклических хроновольтамперограмм электровосстановления алюминия, а также совместного выделения алюминия и скандия (величины предельных токов и токов пиков);

изучены факторы, определяющие эффективность получения алюмоскандиевых лигатур в расплавах $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ (состав электролита, плотность тока, длительность электролиза), и установлено, что при алюмотермическом синтезе максимальное содержание скандия в конечном продукте составляет 0,94 мас.% при степени его извлечения из расплава 17%, электролитический способ позволяет получить лигатуру с концентрацией скандия до 2,5 мас.%, а степень извлечения Sc достигает 90,5%.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

создан укрупненный лабораторный электролизер с жидким алюминиевым катодом, в котором при пропускании тока силой 100 А получено 57,9 кг лигатуры Al-

Sc, содержащей от 1,5 до 2,5 мас.% Sc, что показывает возможность масштабирования разрабатываемой технологии;

определены оптимальный состав электролита и параметры получения лигатур Al-Sc на жидком алюминиевом катоде в расплаве KF-NaF-AlF₃-Sc₂O₃: температура 800°C, катодная плотность тока 0,65 – 1 А/см², содержание NaF – 10 мас.%, Sc₂O₃ – до 8,2 мас.%, мольное отношение ([KF]+[NaF])/[AlF₃] = 1,5.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены на сертифицированном оборудовании (оптический эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo, анализатор кислорода и водорода LECO OH836 (USA), термопарный модуль USB-TC01 (National Instruments, USA), гальваностат-потенциостат AutoLab PGSTAT 302N с программным обеспечением NOVA 1.11 (Metrohm, Netherlands), рентгеновский дифрактометр Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Japan), сканирующий электронный микроскоп JSM-5900LV (Jeol, Japan) с системой волнодисперсионного микроанализа INCA Energy 250, INCA Wave 500 (Oxford Instruments, UK), режущий и шлифовальный станки Struers (Denmark), модульный выпрямитель FlexKraft 12B/1200A (производитель фирма KRAFT POWER CON, Sweden), микротвердомер DuraScan (EmcoTest, Austria) с проведением необходимой калибровки измерительных приборов, что обеспечило хорошую воспроизводимость и согласованность данных;

идея электролитического получения лигатур базируется на обобщении опыта изучения физико-химических свойств низкоплавких электролитов KF-AlF₃ и KF-NaF-AlF₃ с добавками Al₂O₃ и Sc₂O₃ в лаборатории электродных процессов ИВТЭ УрО РАН и применении полученных данных для исследования кинетики электродных процессов в этих расплавах;

установлено совпадение определенных разными методами (с помощью стационарных поляризационных кривых и хроновольтамперометрии) кинетических характеристик электровосстановления алюминия и соответствие их теоретическим принципам и фундаментальным представлениям в области электрометаллургии алюминия.

Личный вклад соискателя состоит в анализе литературных данных, планировании и проведении экспериментов, обработке полученных данных и их интерпретации, подготовке публикаций.

В соответствии с **паспортом специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии** в работе изучены превращения вещества на границе жидкометаллический электрод – оксидно-солевой расплав и способы управления этими процессами при электролитическом синтезе сплавов Al-Sc.

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования специалистам, работающим в области электрохимического получения металлов и их сплавов, в частности, в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институте металлургии и материаловедения РАН им. А.А. Байкова, НИТУ «МИСиС», СПбГТИ(ТУ), а также предприятиям и организациям цветной металлургии, таким как ОК РУСАЛ.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

- Наличие небольшого количества примеси вольфрама в лигатуре, получаемой на вольфрамовом катоде, может быть связано с восстановлением его оксидов, которые образуются при взаимодействии электрода с растворенным в расплаве кислородом воздуха.

- Диссертанту удалось существенно понизить температуру электровосстановления алюминия по сравнению с рабочей температурой промышленных электролизеров. Это открывает возможность применения мало расходуемых анодов. Следовало бы провести исследования в этом направлении, изучив анодные процессы.

Соискатель Николаев А.Ю. ответил на заданные ему в ходе заседания вопросы, согласился с замечанием о перспективности изучения процессов на аноде и привел собственную аргументацию, касающуюся причин появления 0,25 масс% W в алюмо-скандиевой лигатуре (образование интерметаллидов W-Al).

На заседании **8 декабря 2021 г.** диссертационный совет постановил:

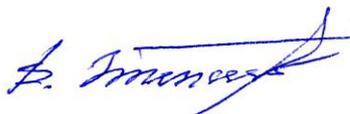
за решение научной задачи, имеющей значение для развития технологии электрохимических производств - разработку способа электролитического получения лигатур Al-Sc в расплавах $KF-NaF-AlF_3-Sc_2O_3$ - присудить Николаеву А.Ю. ученую

степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 4 доктора наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 27 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» - 18, «против» - 0, недействительных бюллетеней – 1.

Заместитель председателя совета

доктор химических наук



Степанов Виктор Петрович

Ученый секретарь совета

кандидат химических наук



Кулик Нина Павловна

10 декабря 2021 г.

Подписи Степанова В.П. и Кулик Н.П. заверяю
Ученый секретарь ИВТЭ УрО РАН к.а.и.



А.О. Кодинцева