

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИМЕТ УрО РАН

академик РАН, профессор,
доктор физико-математических наук



А.А. Ремпель

подпись

«15» ноября 2021 г.

М.П.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Николаева Андрея Юрьевича на тему: «Получение лигатур алюминий-скандий в расплавах $KF-NaF-AlF_3-Sc_2O_3$ », представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.9. – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Скандий используется как легирующая добавка в алюминиевые сплавы для улучшения их коррозионных и механических свойств и как модифицирующая добавка, способствующая измельчению зерна сплава. Скандий вводится в алюминий в виде лигатуры Al-Sc. До настоящего времени высокая стоимость скандиевого сырья ограничивает использование скандий-содержащих сплавов – они применяются, главным образом, в аэрокосмической промышленности. Однако, разработаны способы извлечения скандия из отходов ряда металлургических процессов (например, красных шламов алюминиевого производства). При этом продуктом переработки является оксид скандия. Применение этих технологий потенциально снизит стоимость Sc, позволит расширить области применения алюмоскандиевых сплавов. В представленной диссертации выполнено физико-химическое и электрохимическое обоснование методов получения лигатур алюминий-

скандий во фторидных расплавах именно из оксида скандия – данная работа представляется очень важной и актуальной.

Существующие технологии получения сплавов и лигатур Al-Sc включают алюмотермическое восстановление солей скандия под слоем солевого флюса при температуре около 900°C и выше. В качестве сырья используются относительно дорогой фторид скандия. Помимо этого, существенным недостатком является необходимость периодической замены или регенерации солевого флюса, используемого при получении сплава. Это вызывает невозвратные потери ценного скандий-содержащего компонента и удорожание конечного продукта.

В диссертационной работе Николаева А.Ю. предложен и научно обоснован способ электролитического получения лигатур алюминий-скандий, позволяющий организовать непрерывный технологический процесс производства. Применение легкоплавких расплавов KF-NaF-AlF₃ позволяет существенно снизить температуру процесса – приблизительно до 800°C и использовать в качестве сырья относительно недорогой оксид скандия.

Общая характеристика работы. Диссертационная работа выполнена в лаборатории электродных процессов Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Диссертация изложена на 116 страницах машинописного текста, содержит 65 рисунков и 12 таблиц. Во введении отражены актуальность работы, её цель и задачи исследования, научная новизна и положения, выносимые на защиту. Основному содержанию каждой из трёх глав предшествует анализ литературных источников по рассматриваемой проблеме, из которого закономерно вытекают поставленные цели и решаемые задачи. Отдельные главы между собой логически связаны, хорошо структурированы, каждая заканчивается выводами. В первой главе представлены результаты исследований кинетики электровыделения алюминия из расплавов KF-AlF₃ (с добавками NaF и Al₂O₃), рассмотрены особенности механизма катодных процессов. Во второй главе рассматриваются результаты

исследований по совместному электровыделению алюминия и скандия из расплавов KF-AlF_3 с добавками NaF и Sc_2O_3 . Представлен большой массив экспериментальной электрохимической информации – поляризационных кривых и хроновольтамперограмм на инертных и жидкометаллических электродах. Анализ полученных опытных данных подтверждает положения, сформулированные автором на основе термодинамических расчетов. Третья глава посвящена определению режимов синтеза и синтезу лигатур Al-Sc при электролизе расплавов KF-NaF-AlF_3 с добавками Sc_2O_3 , изучению влияния условий синтеза на структуру Al-Sc лигатур. Также в этой главе дана экономическая оценка предложенной технологии. В заключении проведено обобщение полученных результатов, сформулированы выводы по работе в целом. Список использованной литературы состоит из 111 источников, включая публикации автора по теме диссертации.

По объёму и структуре работа соответствует требованиям ВАК Российской Федерации, предъявляемым к кандидатской диссертациям.

Актуальность темы не вызывает сомнений, поскольку с развитием робототехники, автомобиле- и судостроения, аэрокосмической промышленности резко возрос спрос на сплавы и композиционные материалы на основе алюминия. Востребованными полупродуктами являются алюмо-скандиевые лигатуры, которые применяются для модифицирования существующих и создания новых алюминиевых сплавов.

Наиболее перспективным представляется получение лигатур Al-Sc электролизом расплава KF-AlF_3 с добавками NaF , Al_2O_3 и Sc_2O_3 при $700-800^\circ\text{C}$. Выбранный расплав не гигроскопичен, и для реализации процесса не требуются дорогостоящие ScF_3 и ScCl_3 . Однако данные относительно кинетики и механизма электровыделения как алюминия, так и алюминия со скандием при электролизе данного расплава, необходимые для разработки научных основ технологии, весьма ограничены.

Научная новизна:

Установлены кинетические параметры и уточнен механизм электровыделения алюминия из расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при варьировании состава электролита и условий электролиза. Впервые получены систематические данные по кинетике совместного электровыделения алюминия и скандия из расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ в зависимости от состава расплава и условий электролиза, определены закономерности механизма их совместного электровыделения. Установлены закономерности алюмотермического восстановления Sc_2O_3 в расплаве $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$.

Определены параметры электролитического синтеза лигатур в расплаве KF-NaF-AlF_3 с добавками Sc_2O_3 . Электролизом расплава KF-NaF-AlF_3 с добавками Sc_2O_3 получены Al-Sc лигатуры с содержанием скандия до 2,5 мас.% на жидкометаллическом алюминиевом катоде, а также катодные осадки, содержащие преимущественно фазы интерметаллидного соединения Al_3Sc , на вольфрамовом катоде. Разработан и апробирован на крупнолабораторном электролизере с силой тока 100 А новый энергоэффективный способ получения лигатур Al-Sc с содержанием скандия до 2,5 мас.%. Разработаны рекомендации для опытно-промышленной реализации способа.

Достоверность полученных результатов диссертации подтверждена систематическими работами с использованием современных приборов и методов электрохимических, структурных и металлографических исследований, а также аттестованных методик аналитического контроля.

Публикации. Основное содержание диссертации отражено в 29 печатных работах. Опубликовано 11 статей в журналах из перечня ВАК, в том числе - индексированных в базах данных РИНЦ, Scopus и Web of Science. Имеются многочисленные публикации в материалах отечественных и зарубежных конференций (на которых работа была апробирована), а также 4 патента РФ и 1 международная заявка на изобретение.

Соответствие автореферата содержанию диссертации. Автореферат соответствует содержанию диссертации. В нём раскрыто содержание работы, приведены доказательства научных положений, сформулированы выводы и заключение.

Оформление диссертации. Диссертация оформлена в соответствии с ГОСТ 7.0.11-2011. Диссертация и автореферат диссертации, содержит большое количество оригинальных авторских систематизаций, таблиц и графиков. Графические материалы созданы с применением современных компьютерных программ.

Практическая значимость работы. Полученные научные и научно-технические результаты являются основой для разработки новых ресурсосберегающих электрохимических технологий получения алюминия и лигатур Al-Sc из оксидного сырья. Технологические разработки на основе результатов диссертационной работы успешно апробированы в ООО «РУСАЛ ИТЦ» и показали высокую перспективность.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации. Научные результаты исследования, полученные данные могут быть применены для обоснования новых технологических процессов получения скандия и его сплавов с использованием электролиза расплавов. Также, они могут использоваться как учебно-методические материалы для подготовки специалистов по направлениям «Металлургия цветных и редких металлов» и «Химическая технология», могут быть полезны работникам научно-исследовательских и проектных институтов соответствующего профиля.

Технологическая часть работы содержит значительный объём важной и достоверной экспериментальной информации. Результаты исследований могут быть рекомендованы для использования как на крупных предприятиях алюминиевой промышленности (прежде всего, компании «РУСАЛ»), так и на менее масштабных специализированных металлургических производствах (например, ЗАО «МАСТ» и др.).

Замечания и вопросы по содержанию работы:

1. На с. 16 автореферата даны две некорректные ссылки на литературу. В диссертации эти ссылки верные [37,38] и находятся на с.55. Согласно этим источникам (в частности, известному справочнику Лякишева) диаграммы состояния калий-скандий не исследованы, есть лишь данные компьютерного прогноза. Поэтому выделение интерметаллических соединений (ИМС) K-Sc в этих работах не доказано. На с.58 диссертации снова обсуждается образование интерметаллидов калий-скандий. Расчет энтальпий их образования по модели Миедема дает положительные величины порядка +80 кДж/моль – это делает образование ИМС в такой системе практически невероятным.
2. Не происходило ли окисление вольфрамовой пластины с выделением возгонов трехоксида вольфрама (с. 29 диссертации)? Не влияет ли этот процесс на электрохимические свойства катода?
3. На с.46 диссертации утверждается, что «натрий не участвует в электрохимических процессах, так как он отрицательнее калия». Видимо, речь идет о потенциалах выделения этих металлов. Однако, эти потенциалы достаточно близки, и натрий в некоторой степени может восстанавливаться при электролизе. Калий имеет заметное давление паров (больше, чем натрий) при температурах электролиза. Выделение щелочных металлов может быть во многом обусловлено неравновесными процессами, связанными с их ускоренным удалением из зоны реакции. Как правило, это явление сопровождается треском и появлением небольших язычков пламени фиолетового (калий) или желтого (натрий) цвета по краям графитового тигля с расплавом.
4. Деполяризация при образовании триалюминидов скандия (с.54 диссертации) правильна по порядку величины (0.126 В), однако, не является константой и зависит от температуры.

5. Сколько вольфрама (брутто) содержалось в продукте после электролиза на W-катоде (с. 56 диссертации)? Как катодный осадок отделяли от солей?

6. В процессе электролиза скандий-содержащих расплавов на воздухе – происходило ли образование шламов (например, оксифторидных), что приводит к потерям скандия? По какой причине при проведении процессов не использовали инертную атмосферу (или хотя бы продувку инертным газом).

7. В какой степени происходит выпадение триалюминид скандия на дно тигля при подгрузке порций алюминия и неизбежном при этом охлаждении расплава? Насколько равномерным является распределение выделений ИМС и скандия в целом по высоте и по объему слитка? Нужны ли для полученной лигатуры дополнительные переделы (переплавы) для получения продукта, отвечающего стандартам?

Изложенные вопросы и замечания не влияют на высокую оценку диссертационной работы. Следует отметить системный подход автора к выполнению комплекса научных работ, имеющих большую фундаментальную и очень существенную практическую значимость. В работе решена важная научно-техническая задача – физико-химическое и электрохимическое обоснование получения сплавов скандий-алюминий электролизом фторидных расплавов заданного состава на ряде инертных и жидкометаллических катодов.

Заключение.

Диссертация Николаева А.Ю. «Получение лигатур алюминий-скандий в расплавах $KF-NaF-AlF_3-Sc_2O_3$ » представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполнена и оформлена на высоком научном уровне, обладает внутренним единством, материал изложен грамотно, логично и квалифицированно, выводы и рекомендации достоверны и сомнений не вызывают, научные и технологические результаты имеют фундаментальный характер и безусловную теоретическую и практическую ценность.

Согласно формуле специальности 2.6.9 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии, в работе изучены превращения вещества на

межфазных границах жидкий электрод – солевой расплав и в объеме различных фаз при электроосаждении сплавов алюминий-скандий и способы управления этими процессами. Областью исследования являются теоретические основы электрохимических и химических процессов электролиза сплавов алюминий-скандий (п.1 паспорта специальности), технология электролиза (п.5).

По критериям актуальности, новизны, достоверности полученных соискателем результатов, а также научной и практической значимости работа соответствует требованиям “Положения о порядке присуждения ученых степеней” (Постановление правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 с изменениями постановления Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335). Николаев Андрей Юрьевич заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 2.6.9 - Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Работа обсуждена на Научном собрании ИМЕТ УрО РАН (протокол б/н от 28.10.2021), отзыв одобрен на заседании Учёного совета Института металлургии УрО РАН (протокол № 14 от 12.11.2021 г.).

Заведующий лабораторией
металлургических расплавов
ИМЕТ УрО РАН, доктор
химических наук



подпись

Шубин Алексей
Борисович

« 12 » ноября 2021 г.

Сведения о ведущей организации

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения РАН (ИМЕТ УрО РАН)

Почтовый адрес: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101

E-mail: imet.uran@gmail.com, admin@imet.mplik.ru

Контактные телефоны: (343) 267-91-24, 267-89-51 *Факс:* (343) 232-91-89