

ОТЗЫВ

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

На оппонирование представлена диссертационная работа, выполненная в лаборатории электродных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Работа состоит из введения, основной части, включающей три главы, посвященных методике эксперимента, изложению результатов и их обсуждению, выводов и списка литературы из 111 наименований и содержит 65 рисунков и 12 таблиц на 116 страницах. Имеются ссылки на зарубежные и отечественные источники, а также собственные работы соискателя.

Актуальность темы и направления исследования

Важность развития теоретических подходов к обоснованию оптимальных параметров процессов, а также физико-химических свойств и поведения, как исходных систем, так и продуктов взаимодействий в солевых расплавах обуславливает **актуальность выбранной темы** диссертационной работы. Уже достаточно продолжительное время в мире наблюдается устойчивая тенденция к увеличению масштабов использования алюминия и алюминиевых сплавов. Вместе с тем производство и потребление лигатур Al-Sc достаточно ограничено, как «благодаря» высокой стоимости самого редкого металла, так и по причине его больших потерь в технологии скандийсодержащих сплавов. Отсутствие внутреннего российского промышленного производства лигатуры Al-Sc и очень незначительное в мире наталкивают на необходимость поиска более эффективных технологических решений. Предлагаемый диссертантом подход к разработке технологии электролитического получения сплавов алюминий-скандий и ее реализации как раз и направлен на решение актуальных проблем

энергоэффективности и энергосбережения с реальной возможностью импортозамещения этой продукции.

Получение новых сведений о механизмах электродных реакций, разработка методологических подходов к анализу и интерпретации экспериментальных данных важны для развития теоретических представлений в солевых расплавах легкоплавкого электролита KF/NaF-AlF_3 , а на практике необходимы для определения путей решения имеющихся проблем. Указанные моменты нашли отражение в диссертации Николаева А.Ю. В работе установлены кинетические закономерности и выявлен механизм катодных процессов электровыделения алюминия и скандия, прослежено влияние материала катода и состава электролита на возможность варьирования режимов электрохимических процессов. В результате на основе теоретических представлений предложен способ непрерывного производства лигатур Al-Sc с контролируемым содержанием редкого металла и отсутствием отходов отработанных солей, что особенно важно для замкнутого производства и с экологической точки зрения.

Степень обоснованности научных выводов и практическая ценность работы

Для решения поставленных в работе задач использованы актуальные физико-химические методы анализа и экспериментальное оборудование для исследований электродных процессов, сконструированы и опробованы электрохимические лабораторные установки и оборудование для масштабирования выбранного технологического решения. Для всестороннего изучения электродных процессов диссертант использовал комплекс электрохимических экспериментальных методов: поляризация в стационарных условиях, циклическая хроновольтамперометрия с многократной разверткой потенциала и гальваностатический электролиз. Для анализа исходных составов и полученных сплавов использованы масс-спектрометрия с ИСП, сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным анализом, а также материаловедческие методы, в частности, измерение микротвердости.

Работа производит достаточно хорошее впечатление благодаря своей **цельности** и логичной **завершенности** исследований. Автор достиг поставленной в работе цели, а именно совершил разработку научных основ электролитического способа получения лигатурных сплавов Al-Sc с использованием солевых расплавов на основе легкоплавкого калиевого электролита с добавками Sc_2O_3 . В

результате исследований на крупно лабораторном электролизере с силой тока 100 А апробирован новый энергоэффективный способ получения лигатур Al-Sc с содержанием скандия до 2,5 мас.%, получено 57,9 кг лигатуры. Разработаны рекомендации для опытно-промышленной реализации способа.

Таким образом, **обоснованность** научных положений, выводов и рекомендаций диссертационной работы, базирующихся на фундаментальных представлениях физической химии и электрохимии, не вызывает сомнений и не противоречит известным сведениям в этой области знаний.

Фундаментальное значение работы заключается не только в получении новых данных, но и в экспериментальном подтверждении возможности электролитического получения лигатур Al-Sc с использованием солевых расплавов на основе легкоплавкого калиевого электролита с добавками Sc_2O_3 , из чего вытекает и высокая **практическая ценность** представленной работы.

Достоверность и новизна исследования, полученных результатов и выводов

Достоверность полученных научных результатов работы подтверждается адекватным выбором методов исследования, использованием современного сертифицированного и аттестованного оборудования, а также патентоспособностью и независимой экспертизой опубликованного материала статей при рецензировании.

Среди значимых научных результатов, составляющих **научную новизну** работы, следует выделить уточнение механизма и кинетических параметров процесса электроосаждения алюминия из расплавов при варьировании условий электролиза и состава электролита в системах $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также при введении Sc_2O_3 . Таким образом, впервые диссертантом получены систематические экспериментальные данные по кинетике и механизму совместного электроосаждения алюминия и скандия из расплавов $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$. Представлен весомый вклад в развитие физико-химических представлений об электродных процессах и свойствах фторидных расплавов и их взаимосвязи с основными тепло- и электрохимическими характеристиками – температура плавления, ликвидус, электропроводность и предельный ток, электро-химический потенциал и перенапряжение и др. Экспериментально подтверждена возможность алюмотермического восстановления Sc_2O_3 в расплаве $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ с высоким металлургическим выходом скандия в лигатуру. Оценены доли тока на

восстановление алюминия и скандия при их совместном электровыделении, а также прослежена зависимость конечного состава лигатуры от содержания Sc_2O_3 , в том числе и в условиях непрерывного процесса в укрупненных испытаниях.

Диссертационная работа выполнена в рамках реализации государственного задания Минобрнауки РФ, а также по ФЦП «Разработка энергосберегающего способа получения алюминия, содержащего бор или скандий с использованием расплавленных солей» (соглашение № 14.577.21.0042, 2014-2016 гг.) с экспериментальной отработкой способа получения лигатуры Al-Sc из солевого расплава на крупно лабораторном электролизере.

Основное **содержание работы опробовано** и отражено в 29 печатных работах, в том числе в 11 статьях (реферируемых в системах РИНЦ, Scopus, Web of Science, Chemical Abstracts и проч.), представлено в виде 18 тезисов докладов на научных российских и международных конференциях, а также 4 патентах РФ и 1 международной заявке на изобретение.

Предложения по расширенному использованию

Результаты работы могут быть рекомендованы специалистам, работающим в области электрохимии, 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 на предприятиях и организациях цветной металлургии, занимающихся получением алюминия и его сплавами, таких как ОК РУСАЛ, ОАО «КУМЗ» и др.

По структуре и объему работа соответствует требованиям ВАК Российской Федерации, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Диссертация написана научным языком, хорошо оформлена. В целом представленная работа характеризуется последовательностью изложения и внутренним единством, содержит весь необходимый материал для понимания не только существа, но и деталей исследования. Полученные результаты отвечают поставленным целям и задачам. Автореферат диссертационной работы и опубликованные работы достаточно полно отражают ее содержание.

Вопросы и замечания по содержанию работы

При ознакомлении с диссертацией Николаева А. Ю. возникли следующие замечания и вопросы:

1. Основными задачами исследования диссертант сформулировал следующие положения: «...исследование закономерностей механизма электровыделения алюминия ...» и «...исследование закономерностей механизма совместного электровыделения алюминия и скандия...». В научной новизне работы также озвучено: «...определены закономерностей механизма совместного электровыделения алюминия и скандия...». К сожалению, в выводах работы фундаментальные результаты о механизме и кинетике процессов оказались заключены констатацией наблюдаемых явлений при изменении экспериментальных параметров и условий. В то же время в тексте соответствующих разделов диссертационной работы и автореферата соискатель обстоятельно рассуждает о взаимосвязи выбранных параметров и причинах получения тех или экспериментальных результатов. Таким образом, к сожалению, оказался недостаточно четко сформулирован вывод по данному пункту.

2. Одним из методов исследования заявлено определение кислорода методом карботермического восстановления с использованием газоанализатора LECO ONH836 (стр. 14). В дальнейшем в тексте сведений об использовании данных по содержанию кислорода не приводится. Контролировали ли содержание оксидных фаз этим методом по окончании электрохимических экспериментов?

3. При приготовлении электролитов проводили гидрофторирование для очистки AlF_3 . Какие примеси, кроме оксида алюминия были удалены и какие реакции реализованы?

4. Почему рис. 1.3 не имеет экспериментальных точек? Аналогично содержание в расплаве Na, K, Al на рис. 3.18 и Sc на рис. 3.16, 3.17 дано в виде сплошных кривых без экспериментальных данных. Как контролировали непрерывное изменение содержания элементов?

5. Было бы нагляднее представить количественные зависимости влияния температуры и криолитового модуля на величину предельного тока электровыделения алюминия, чтобы обосновать лучшие параметры для дальнейших исследований.

6. Можно ли на рис. 2.5 и рис. 2.6 второй пик катодного процесса -0.7 В полностью отнести к образованию интерметаллида Al_3Sc ? В этой же области в Главе 1 на рис. 1.23 и рис.1.24 присутствует вторая волна выделения алюминия Al_2 .

7. При описании параметров электролитических испытаний указывается сила тока (6-26 А на стр. 27, 23 А на стр. 60, 10 А стр. 85 диссертации; 26 А стр. 13 автореферата), но нет данных о размерах электродов.

8. Что подразумевается под схожестью структур на рис. 2.13а и 2.13б? Как оценивали размер ИМС Al_3Sc ? Экспериментальных данных о размере частиц в главе 2 диссертации и автореферате не приведено.

9. Верно ли приведены единицы измерения (массовый % или атомный %) содержания элементов для ИМС Al_3Sc (рис. 3.7 и 3.10)?

10. Каким образом рассчитано 92%-ное извлечение скандия в лигатуру (стр. 84)? Согласно экспериментальным данным с различным исходным количеством скандия из таблицы 3.1 максимальное значение выхода скандия составляло 74,8%. Какова причина высокого суммарного извлечения скандия равного 90,45% в укрупненных испытаниях при непрерывном электролизе?

11. Как могут быть использованы данные по системе $LiF-CaF_2-ScF_3$? Где применяется такой состав?

12. В выводах Главы 3 указывается влияние температуры на извлечение скандия. Экспериментальных данных также нет.

13. «Список сокращений и обозначений» не систематизирован по алфавиту и обозначениям величин.

14. На стр. 27 не дописано предложение, изредка встречаются неудачные выражения и жаргонизмы «... Na^+ отрицательнее K^+ ...» или «твердожидкая соль», обозначение величин разными символами на рисунках (сила тока i и j), опечатки, орфографические и пунктуационные ошибки.

Высказанные замечания не снижают общего хорошего впечатления о диссертационной работе, которая представляет собой законченное научное исследование, выполненное по актуальной тематике.

Заключение

С учетом актуальности выбранного направления, научной обоснованности, оригинальности и новизны проведенных исследований, а также теоретического и практического значения для разработки способов получения алюминиевых сплавов и лигатур Al-Sc с использованием легкоплавких электролитов можно сделать вывод, что диссертационная работа Николаева А.Ю. содержит все необходимые квалификационные признаки, соответствующие «Положению о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 20 марта 2021 г. № 426), предъявляемым к диссертациям на соискании учёной степени кандидата наук, а её автор, **Николаев Андрей Юрьевич** заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 2.6.9. – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Официальный оппонент:

Ведущий научный сотрудник
лаборатории гетерогенных процессов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт химии твердого тела Уральского отделения
Российской академии наук,
кандидат химических наук


Подпись

Пасечник Лилия Александровна

« 18 » ноября 2021 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН
(ИХТТ УрО РАН)

Адрес: 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
Тел.: (343) 362-31-08
Электронная почта: pasechnik@ihim.uran.ru

Подпись Л.А. Пасечник удостоверяю
Главный специалист
по персоналу ИХТТ УрО РАН



Левина Светлана Витальевна