

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Филатова Александра Андреевича на тему «Синтез лигатур Al-Zr при электролизе оксидно-фторидных расплавов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Цирконий играет роль модификатора алюминиевых сплавов, обеспечивая мелкозернистую структуру литых изделий, что определяет их физико-механические свойства. Предварительное получение алюмоциркониевых лигатур важная стадия технологии производства модифицированных сплавов. Имеющиеся в литературе сведения о способах получения таких лигатур относятся к прямому сплавлению компонентов или различным вариантам алюмотермического восстановления цирконийсодержащих солей с использованием различных флюсовых добавок. Таким методам присущи общие недостатки, прежде всего, связанные с многостадийностью процессов, недостаточной управляемостью результата, использованием дорогостоящих компонентов, таких, например, как йодиднорафинированный цирконий.

В этой связи разработка альтернативных методов получения алюмоциркониевых лигатур на основе электрохимических процессов и использования оксида циркония является **практически значимой и актуальной.**

Решение подобных сложных и многофакторных технологических задач требует комплексного изучения свойств, выбранных для реализации процесса расплавленных электролитов. Автор вполне обоснованно уделяет внимание изучению плавкости солевых систем фторидов щелочных металлов и алюминия с добавками оксида циркония и важной для организации технологического процесса характеристике – растворимости оксида циркония в этих электролитах. Автором использованы проверенные и методологически отработанные методы термического анализа и

термического насыщения в сочетании с термогравиметрическим анализом, дифференциальной сканирующей калориметрией, рентгенофазовым анализом.

Задача изучения процессов электровосстановления ионов циркония и алюминия в выбранных электролитах была решена с использованием современной электрохимической аппаратуры и программного обеспечения (потенциостат-гальваностат AutoLab 302N и ПО Nova 1.11). Используемые стационарные и динамические методы исследования позволили получить непротиворечивую картину электродных процессов.

В комплекс исследований полученных сплавов и лигатур были включены аналитические методы определения состава, рентгенофазовый и микрорентгеноспектральный анализ.

Такой многосторонний подход к проблеме позволяет сделать вывод о **надежности и достоверности представленных в работе данных.**

Весьма привлекательна сама идея использования сочетания алюмотермического восстановления соединений циркония с электролитическим превращением как реагента (ZrO_2), так и продукта алюмотермической реакции (Al_2O_3), что позволяет избежать накопления шлаковых продуктов и, фактически, сделать процесс непрерывным. Однако для практического воплощения идеи такого связанного процесса необходимо найти условия достижения требуемой растворимости оксидов алюминия и циркония, параметры используемых электрохимических процессов. Доказательное определение условий реализации предложенного процесса получения алюмо-циркониевой лигатуры составило **научную новизну работы**, а именно установление механизма растворения оксида циркония в фторидных алюминийсодержащих электролитах, детальное изучение закономерностей электрохимического поведения ионов циркония и алюминия, как основы для выбора параметров реализации процесса получения лигатуры, имеющего прямое **практическое значение** и

доказанное в заключительной части работы **практическое применение** для модификации промышленного сплава АК6.

Работу отличает целостный подход к решению главной задачи – разработке научно-технологических основ процесса электролитического получения алюмоциркониевых лигатур. Каждый раздел работы направлен на выявление и систематизацию таких основ, что позволило **сделать обоснованные выводы** как по концептуальным, так и по практическим аспектам исследования. Примером может служить, заслуживающий одобрения, доказательный подход автора к высказанным предположениям о катодных процессах, сделанных на основе циклической вольтамперометрии, путем прямых опытов по электролизу в требуемом потенциостатическом режиме и последующего, доказывающего правоту автора, анализа полученных катодных продуктов.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения, списка цитированной литературы, содержащего 139 ссылок, в том числе и на работы, вышедшие в 2022 году.

На мой взгляд, применительно к данной работе оправдан, выбранный автором, подход включения обзора имеющихся литературных данных и описания применяемых методик в главы с результатами экспериментов, что позволяет составить целостное представление об отдельных частях работы.

В целом работа написана грамотным научным языком и практически свободна от опечаток и неточностей.

Основные результаты работы обсуждены на целом ряде научных конференций различного уровня и опубликованы в 16 научных работах, 14 из которых рекомендованы ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, в том числе 8 статей проиндексированы в международных базах Scopus и Web of Science, получены 2 патента Российской Федерации на изобретения.

В автореферате достаточно полно изложены основные положения диссертационной работы.

Замечания и вопросы по содержанию диссертационной работы

1. Первая глава работы имеет заголовок «Растворимость ZrO_2 в расплавах $KF-NaF-AlF_3$ », хотя значительная ее часть посвящена исследованию плавкости этих и других фторидных и фторидно-оксидных систем. В той же главе приведена Таблица 1.1, из которой только по литературным ссылкам можно выделить данные, полученные автором работы от литературных источников, что затрудняет оценку материала.
2. На основе данных, представленных на рисунках 1.6 и 1.7 рассчитаны скорости растворения, одинаковые для всех концентраций одной температуры, хотя наклоны кривых соответствующим отдельным концентрациям (0,5, 1,0 и 1,5 мас.%) отличаются. Корректен ли такой расчет?
3. Не ясно на основании каких данных говорится о изменении ликвидуса расплавов $KF-NaF-AlF_3$ и $KF-NaF-AlF_3-Al_2O_3$ почти на $80^\circ C$ при мольном соотношении $[NaF]/([KF]+[NaF]) = 0.2$, содержащих ZrO_2 в количестве 0.75 мол.%, без указания содержания Al_2O_3 (стр. 30).
4. В чем причина различия количества участвующих в реакции электронов при замене материала электрода (таблица 2.2)?
5. На каком основании установлено, что скорость процесса выделения циркония лимитируется диффузией (стр.54)?
6. По данным ЦВА при потенциале - 1.4 В выделяется цирконий, а при - 1,6 сплав циркония с алюминием, что противоречит предложению на стр.56:
«Электролиз был проведен в потенциостатическом режиме при потенциалах -1.6 и -1.4 В, соответствующих катодным пикам Zr и Al+Zr на вольтамперограммах».

7. Была ли отмечена разница в свойствах и структуре сплавов и лигатур, полученных алюмотермически и при электролизе расплава?

Высказанные замечания носят непринципиальный характер и не снижают общую положительную оценку диссертации, которая является законченной научно-квалификационной работой, содержит новые научно обоснованные технологические решения задачи получения алюмоциркониевых лигатур, имеющей значение для развития направления получения конструкционных материалов на основе алюминия.

Диссертационная работа соответствует требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней в ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», а ее автор Филатов Александр Андреевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Официальный оппонент
Ребрин Олег Ириархович
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой физико-химических
методов анализа ФГАОУ ВО «Уральский
федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 21
Тел. +7 (922) 131-07-17
E-mail: o.i.rebrin@urfu.ru

25 октября 2022 г.

Подпись Ребрин О.И. заверяю:

Ученый секретарь УрФУ



Морозова В.А.