

УТВЕРЖДАЮ:

Директор

Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института химии твердого тела
Уральского отделения РАН, д.х.н.

М.В. Кузнецов

24 октября 2018 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

Косова Ярослава Игоревича

«Разработка технологии получения лигатуры алюминий-эрбий
алюминотермическим восстановлением хлоридно-фторидных расплавов»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 05.16.02 - Metallurgy of black, colored and rare metals

Алюминиевые сплавы являются одним из основных материалов конструкций изделий космической, авиационной, транспортной и строительной техники. Высокие эксплуатационные характеристики этих сплавов и меньшая плотность по сравнению со сталями и сплавами титана дают им значительные преимущества. Однако требования современной техники к качеству и комплексу эксплуатационных свойств сплавов растут, а существенное изменение этих характеристик невозможно без использования и разработки новых составов, легированных РЗМ, и технологий изготовления полуфабрикатов. Одним из перспективных легирующих металлов является эрбий, образующий интерметаллическое соединение (ИМС) Al_3Er когерентного с матрицей сплава. Отсутствие энерго- и ресурсоэффективной технологии получения лигатуры («мастер» сплава) алюминий-эрбий делает постановку темы актуальной, а принятый метод для изучения получения лигатуры

высокотемпературным обменным процессом в солевых хлоридно-фторидных расплавах – надёжным. В диссертационной работе Косова Я.И. обоснована отечественная технология получения лигатуры алюминий-эрбий восстановлением соединений эрбия алюминием в среде хлоридно-фторидных расплавов.

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и библиографического списка литературы, включающего 148 наименований. Текст работы изложен на 153 страницах, содержит 37 таблиц и 74 рисунка. Диссертация хорошо оформлена.

Анализ содержания подтверждает соответствие темы работы Косова Я.И. п.4 «Термодинамика и кинетика металлургических процессов», п.7 «Тепло- и массоперенос в низко- и высокотемпературных процессах» и п.17 «Материало- и энергосбережение при получении металлов и сплавов» паспорта специальности 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов».

В диссертации подробно раскрыты научные положения, вынесенные на защиту, предложенные решения новы и обоснованы. Структура диссертации обладает внутренним единством, работа написана хорошим техническим языком, качественно оформлена и включает достаточный объем иллюстративного материала. Автореферат диссертации достаточно полно отражает выполненные исследования и полученные результаты. Основное содержание работы достаточно полно изложено в опубликованных работах и апробировано на пяти российских, одной зарубежной (Германия) конференции, а также получены медаль Международной выставки изобретений (Женева, 2018 г.) и приз (Гонконг).

Научная новизна диссертации Косова Я.И. определяется следующими положениями:

1. Определена термодинамическая возможность получения лигатуры алюминий-эрбий алюминотермическим восстановлением эрбия в системах $\text{ErF}_3\text{-NaF-KCl-Al}$, $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF-KCl-Al}$ с учетом образования комплексных соединений NaErF_4 , KErF_4 , K_3ErF_6 , $\text{KEr}_3\text{F}_{10}$ и интерметаллического соединения Al_3Er ;
2. Установлены особенности образования фаз комплексных соединений NaErF_4 и

- $\text{KEr}_3\text{Cl}_{10}$ в хлоридно-фторидных расплавах на основе солевых систем, содержащих ErF_3 , NaF , KCl и Er_2O_3 , Al_2O_3 , NaF , KCl соответственно;
3. Исследовано влияние технологических факторов на извлечение эрбия в алюминиевую основу в процессе алюминотермического восстановления хлоридно-фторидных расплавов;
 4. Определены рациональные технологические параметры, обеспечивающие получение лигатуры алюминий-эрбий алюминотермическим восстановлением хлоридно-фторидных расплавов при использовании флюсов, содержащих ErF_3 и Er_2O_3 , с выходом эрбия в лигатуру 92.5 и 71% соответственно;
 5. Выявлено влияние содержания эрбия в лигатуре на морфологию элементов структуры и микротвердость отдельных областей полученных лигатур.

Обоснованность и достоверность научных положений, результатов и выводов в диссертации подтверждается использованием современных методов исследований и обработки данных, отраслевых и стандартных методик, соответствием современным представлениям о физико-химической сущности алюминотермического восстановления хлоридно-фторидных расплавов для получения лигатур, а также соответствием известным тенденциям развития исследований в области легирования алюминиевых сплавов. С учётом опубликованных работ, обсуждения результатов исследований на конференциях различного уровня их достоверность и обоснованность не вызывает сомнений.

Практическая значимость диссертационной работы Косова Я.И. заключается в разработке технологических схем получения лигатуры алюминий-эрбий методом алюминотермического восстановления хлоридно-фторидных солевых расплавов, содержащих фторид и оксид эрбия в качестве компонентов флюсов. Технология включает три стадии: (1) – синтез фторэрбиатов щелочных металлов (прекурсоров) при плавлении солевой смеси; (2) – алюминотермическое восстановление прекурсоров в хлоридно-фторидных расплавах с получением лигатуры Al-Er ; (3) – литье полученной лигатуры. Выполнено технико-экономическое сравнение предлагаемой технологии синтеза лигатуры алюминий-эрбий из оксида эрбия с имеющимися зарубежными технологиями производства Al-Er лигатуры прямым

сплавлением металлического эрбия с алюминием. Рассчитано, что себестоимость лигатуры из оксида эрбия ниже себестоимости лигатуры полученной из металлического эрбия на 437-819 тыс. руб/т. Предложенный способ запатентован (Патент РФ № 2654222 от 17.05.2018 г.) и позволяет получать лигатуру с различным содержанием эрбия с равномерным распределением ИМС по объёму слитка.

Результаты работы рекомендованы к использованию на предприятиях по производству алюминиевых лигатур и в организации для разработки ТЗ получения предложенной лигатуры и других РЗМ лигатур.

При анализе диссертационной работы Я.И. Косова возникли следующие **вопросы, замечания и рекомендации:**

1. Определенные сомнения вызывают температурные зависимости энергии Гиббса в связи со значительным (в 8 раз: -40 и -322 кДж/моль) расхождением с имеющимися литературными значениями энтальпий образования ИМС Al_3Er . Диссертант по аналогии с ИМС Al_3Sc выбрал максимальное значение. Однако различие в значениях стандартных ЭДС гальванических цепей расплавленных хлоридов $ScCl_3$ и $ErCl_3$ существенно отличается (2.375 и 2.589 В при 800°С соответственно).
2. Рассчитанная себестоимость лигатуры, полученной из оксида эрбия, на 50% ниже по расходу материалов, чем при синтезе с использованием металла. Следовательно, возникает вопрос: нельзя ли использовать промежуточные в технологии богатые по эрбию концентраты?
3. Потребители некоторых алюминиевых сплавов предъявляют жесткие требования к содержанию в них щелочных металлов (натрий, калий) и водорода (вводится с алюминием). Содержание натрия составляет 0.006% (табл. №3.10). Поскольку к кальцию менее жесткие требования по содержанию в сплавах, не целесообразнее ли использовать солевую эвтектику из фторида и хлорида кальция ($T_{эвт.}=650^{\circ}C$)?
4. При обсуждении легкоплавкости хлоридных солевых систем по сравнению со фторидными (стр. 50) целесообразно было привести систему $AlCl_3-ErCl_3-KCl$, имеющую эвтектики при температурах 245 (E_1), 248 (E_2) и 114 (E_3).

5. В настоящее время более широко начали применять инъекционный способ получения лигатур и алюминиевых сплавов (ОАО КУМЗ), позволяющий вводить в расплав технологический порошок, содержащий несколько нужных ингредиентов для многокомпонентного сплава. Насколько возможным будет использование инъекционного метода для получения алюминий-эрбиевых сплавов?
6. Из работы остался не решенным вопрос регенерации отработанного богатого эрбием солевого расплава.
7. Термин «упругость» пара отошел в прошлое. Используется - давление пара.

Отмеченные замечания носят частный характер и направлены больше на желание способствовать продвижению работы Косова Ярослава Игоревича в технологию производства специальных алюминиевых сплавов. Эти замечания не влияют на общую положительную оценку представленной диссертационной работы, выполненной, по нашему мнению, на высоком научном уровне.

Рассмотрение диссертационной работы по существу позволяет сделать **заключение**, что диссертация Косова Я.И. «Разработка технологии получения лигатуры алюминий-эрбий алюминотермическим восстановлением хлоридно-фторидных расплавов» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая в полной мере соответствует паспорту заявленной специальности 05.16.02 - «Металлургия черных, цветных и редких металлов». Диссертация содержит оригинальные результаты и по актуальности, научной новизне, практической значимости отвечает критериям Положения о присуждении учёных степеней (п.9-п.14), утверждённого постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 г. №335), а её автор Косов Ярослав Игоревич заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02- «Металлургия черных, цветных и редких металлов».

Отзыв на диссертацию Косова Я.И был представлен и обсужден на заседании лаборатории химии гетерогенных процессов (протокол № 15 от 4 октября 2018) и открытом заседании секции по физической химии Ученого совета ФГБУН Институт химии твёрдого тела Уральского отделения РАН (Протокол №31 от 24 октября 2018).

Отзыв подготовлен главным научным сотрудником Лаборатории химии гетерогенных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии твердого тела УрО РАН (ИХТТ УрО РАН), доктором химических наук, профессором, заслуженным деятелем науки и техники РФ Яценко Сергеем Павловичем.

Яценко Сергей Павлович

главный научный сотрудник, доктор химических наук (по специальности 02.00.04 – Физическая химия), профессор, заслуженный деятель науки и техники РФ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела УрО РАН (ИХТТ УрО РАН)
620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Телефон: +7 (343) 354-53-14

e-mail: yatsenko@ihim.uran.ru

Лаборатория химии гетерогенных процессов

Бамбуров Виталий Григорьевич

председатель секции Ученого совета, член-корр. РАН

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела УрО РАН (ИХТТ УрО РАН)
620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Телефон: +7 (343) 3754-59-52

e-mail: bam@ihim.uran.ru

Лаборатория соединений РЗЭ

Учёный секретарь секции Учёного совета,

с.н.с, к.х.н.

Подписи Яценко С.П., Бамбурова В.Г., Богдановой Е.А. заверяю

Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН, д.х.н. Т.А. Денисова

