

**Отзыв официального оппонента на диссертацию Р.М. Дворецкова
«Многоэлементный спектральный анализ авиационных жаропрочных
никелевых сплавов»,**

**представленную на соискание ученой степени кандидата химических
наук по специальности 02.00.02 - Аналитическая химия**

Развитие разработки и производства новых жаропрочных сплавов, требует эффективного контроля качества сырья, полуфабрикатов и готовых материалов из жаропрочных никелевых сплавов. Целью работы, выполненной соискателем, является исследование и разработка комплекса оптико-спектральных и рентгеноспектральных методов анализа жаропрочных никелевых сплавов нового поколения. Данные материалы имеют сложную композицию, методики определения химического состава и стандартные образцы отсутствуют. Отсюда вытекает актуальная и сложная задача – исследование и разработка методик определения химического состава жаропрочных никелевых сплавов и стандартных образцов для обеспечения контроля качества указанных материалов с требуемыми метрологическими характеристиками.

Для достижения поставленной цели соискатель обоснованно выбрал атомно-эмиссионный анализ с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП), в совокупности с экспрессными методами искровой атомно-эмиссионной спектрометрии и рентгеноспектрального анализа, позволяющими определять нормируемые элементы в широком диапазоне концентраций с необходимой точностью.

Диссертация состоит из введения, восьми глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и трех приложений с информацией об аттестации разработанных методик, стандартных образцов и практическом использовании методик в Испытательном аналитическом центре ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ.

Обзор литературы (Глава 1) состоит из двух логически связанных частей. В первой части (пп. 1.1-1.3) рассмотрено современное состояние аналитического контроля жаропрочных никелевых сплавов, включая, историю создания и применения, классификацию, требования к химическому составу

жаропрочных никелевых сплавов. На основе литературных данных, с учетом возможных предельных отклонений концентраций и тенденций легирования составлен перечень и приведены диапазоны содержаний легирующих элементов, микролегирующих элементов и элементов примесей (Табл. 4), обоснована необходимость системы аналитического контроля всех стадий технологического производства. *Однако представляется целесообразным оценить требования к точности определения содержаний контролируемых элементов в жаропрочных никелевых сплавах исходя из точности нормирования их содержаний в нормативных документах на марки (требуемой точности).*

Вторая часть обзора (п. 1.4) посвящена аналитическому контролю жаропрочных никелевых сплавов. Автором рассмотрены современные методы анализа жаропрочных никелевых сплавов. Показаны перспективы применения методов Атомно-эмиссионной спектроскопии с искровым способом возбуждения и рентгенофлуоресцентного анализа, ограничением которых, как справедливо отмечает соискатель, является необходимость градуировки с использованием стандартных образцов, соответствующих по композиции анализируемым пробам. Особое внимание уделено методу атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП), способам разложения проб жаропрочных никелевых сплавов для анализа АЭС ИСП (табл. 5) и условиям проведения анализа. В обзоре представлены сведения о стандартизованных (Табл. 6) и аттестованных (Табл. 7) методиках анализа, а также о зарубежных стандартах ASTM на методы определения химического состава никелевых сплавов (Табл. 8).

В заключении к главе 1 (п. 1.5) показано, что имеющиеся методики анализа жаропрочных сплавов не удовлетворяют возросшие потребности авиационного материаловедения при определении состава жаропрочных сплавов.

Следует отметить, что литературный обзор выполнен тщательно, в нем отражены основные современные источники информации (как зарубежные, так и отечественные).

Обзор заканчивается постановкой задачи исследования, в которой обоснованно предлагается провести разработку и аттестацию методик АЭС ИСП (в том числе: изучить особенности анализируемых жаропрочных никелевых сплавов, выбрать и исследовать способы подготовки проб для достижения полного растворения без потери определяемых компонентов, исследовать влияние элементов матрицы и возможность устранения или учета влияния мешающих компонентов), разработать стандартные образцы жаропрочных никелевых сплавов, разработать с применением стандартных образцов методы экспресс-контроля состава жаропрочных никелевых сплавов; внедрить разработанные методики в испытательном аналитическом центре ФГУП «ВИАМ».

В главе 2 описан предлагаемый автором общий методический подход к многоэлементному анализу жаропрочных никелевых сплавов (Рисунок. 2): к выбору и предварительной характеристике объектов исследования, в том числе стандартных образцов, для разработки метода АЭС ИСП (п. 2.1), к подготовке проб для анализа (п. 2.2), этапам исследований и разработки методики анализа жаропрочных никелевых сплавов, (п.2.3), к разработке стандартных образцов и их применению для разработки экспрессных методик искрового атомно-эмиссионного и рентгенофлуоресцентного анализа. *Предложенный методический подход представляет собой четкую программу исследований и заслуживает положительной оценки.*

Глава 3 посвящена описанию использованного в исследованиях измерительного, испытательного и вспомогательного оборудования, реактивов и стандартных образцов.

Отмечу, что автор не приводит данных о ГСО растворов элементов и реактивах, применяемых для приготовления модельных и градуировочных растворов (п. 3.2).

Табл. 9 наравне с аттестованными значениями стандартных образцов включает неаттестованные значения, приведенные для информации

(Например, в CRM IMZ-187 содержание кремния 0,011% является ориентировочным, используется в табл. 10 наравне с аттестованными значениями).

Глава 4 посвящена исследованию микроволновой подготовки образцов жаропрочных никелевых сплавов для последующего анализа методом АЭС-ИСП. Автором выбраны составы смесей кислот, температурные и временные режимы. В итоге автор предлагает три основных способа разложения в зависимости от композиции сплава. *Разработанную схему пробоподготовки (Рис. 5), безусловно, можно считать важным элементом научной новизны работы.*

Важным разделом диссертации является исследование и разработка многоэлементного АЭС-ИСП анализа жаропрочных никелевых сплавов (Глава 5). Для данного объекта это исследование является новым, оно выполнено тщательно, а результаты убедительно обоснованы. Автором исследованы матричные и межэлементные влияния при определении состава указанных сплавов, выбраны аналитические линии для определения 25 элементов, свободные от спектральных наложений (Табл. 15), исследованы и выбраны способ построения градуировочной зависимости (п. 5.3), экспериментально выбраны оптимальные линии для внутренней стандартизации (п.5.4), исследованы и оптимизированы условия проведения анализа.

Автором исследованы метрологические характеристики методики АЭС-ИСП для определения элементов в жаропрочных никелевых сплавах (п. 5.5). Показатели повторяемости, промежуточной прецизионности и границы погрешности для 25 элементов были оценены с применением модельных растворов (Табл. 19), а также проведена проверка правильности результатов с применением стандартных образцов отечественного (ГСО) и зарубежного производства (CRM) – (Табл. 20).

Для оценки показателя точности автор применяет модельные растворы, приготовленные из ГСО растворов ионов элементов, погрешность опорного значения модельных растворов не превышает 1,5% отн. Для ряда элементов эта величина может быть соизмерима со случайной погрешно-

стью результатов анализа (табл. 19) и должна быть учтена при расчете показателя точности как составляющая неисключённой систематической погрешности. Проверка правильности разработанной методики для большинства элементов проведена автором по *t*-критерию, который применяют для малых выборок результатов измерений, однако, поскольку показатели точности методики уже определены для всего диапазона концентраций, следовало применять нормативы оперативного контроля правильности (РМГ 76-2014).

По результатам исследований автором разработан комплекс из трех методик определения элементов сплавов на никелевой основе методом АЭС ИСП (Табл. 23). Разработка методик имеет большое практическое значение для обеспечения контроля качества жаропрочных никелевых сплавов.

Автором отмечено (п. 5.6), что эти методики аттестованы с использованием Государственного первичного эталона ГЭТ 196-2011 (ФГУП «ВНИИОФИ»), однако в свидетельствах об аттестации методик (Приложение А) указано, что «аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики измерений», в приложениях к свидетельствам приведены показатели точности, полученные автором. Вероятно, имеется неточность в изложении информации.

Глава 6 посвящена исследованиям, проведенным с целью разработки технологии выплавки, приготовления и аттестации стандартных образцов состава жаропрочных сплавов. Автором исследованы возможности применения для градуировки приборов СО, близких по составу к анализируемым пробам. На примере использования СО «предыдущих поколений» (категории ОСО и СОП) для градуировки атомно-эмиссионного спектрометра с искровым возбуждением спектра ARL 4460 и рентгенофлуоресцентного спектрометра S8 Tiger автор показывает, что для градуировки приборов, указанных выше, необходимо изготовление СО ЖНС строго соответствующих по составу анализируемым пробам, т.е. определенной марке сплава. Автором не рассмотрены возможные различия в структуре образцов для градуировки анализиру-

емых проб и возможность учета влияний третьих элементов при использовании программного обеспечения применяемых спектрометров. Это могло бы упростить задачу планирования состава новых комплектов СО.

Автором спланирован состав 8 комплектов СО для градуировки ИАЭС и РФА спектрометров (Табл. 28) и выбрана оптимальная технология выплавки материалов СО, сходная с получением промышленных сплавов. На примере одного из комплектов (комплект СО ВЖМ5У) описан методический подход к разработке СО. *Учитывая сложность композиции этого комплекта как объекта анализа, применение при аттестации только одного метода анализа – АЭС-ИСП вызывает сомнения.* Установление содержания остальных разработанных комплектов проведено методом межлабораторной аттестации, что является более приемлемым и соответствует международной практике аттестации образцов металлургического производства.

В приложении Б представлены копии паспортов 6 разработанных комплектов СО жаропрочных сплавов.

В главе 7, рассмотрены результаты исследований и разработка экспрессных методик анализа жаропрочных никелевых сплавов: атомно-эмиссионного искрового (п.7.1) и рентгенофлуоресцентного (7.2) методов анализа.

Автором выполнен комплекс исследований по разработке атомно-эмиссионного искрового метода анализа: выбраны оптимальные условия подготовки поверхности образцов (п. 7.1.1), выбраны оптимальные аналитические линии для определения контролируемых элементов (п. 7.1.2, табл. 33), выполнена оценка метрологических характеристик с использованием разработанных автором СО, а также с применением образцов зарубежного производства (CRM) (п. 7.1.3, табл. 34, 35). *Указанный в табл. 34 образец MBH 212X 4007 относится к медно-никелевым сплавам; в таблице имеются опечатки в наименовании зарубежных СО (вместо “МНВ” и “МВН” следует написать “МВН”).*

По аналогичной методической схеме выполнены исследования с целью разработки рентгенофлуоресцентного метода анализа ЖНС (п. 7.2).

По результатам исследований аттестованы 2 методики экспресс-анализа ЖНС.

В главе 8 представлены убедительные результаты внедрения разработанных методик анализа при определении содержания контролируемых элементов на примере анализа пробы сплава ВЖМ-4ВИ (пп. 8.1, 8.2). Также автором показана возможность применения разработанной методики АЭС ИСП для анализа растворов электролитов при электролитической экстракции фаз никелевых сплавов (п.8.3), что позволяет сократить длительность и трудоемкость исследований

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы.

Диссертация написана грамотным языком, оформлена в соответствии с действующими нормативными требованиями. Автореферат отражает содержание диссертации.

Результаты исследований опубликованы в 15 статьях в научных журналах, рекомендованных ВАК, 4 тезисах докладов в материалах конференций. Диссертация отвечает паспорту специальности «аналитическая химия» по формуле и областям исследований (п.п. 2, 4, 6, 18).

Таким образом, в диссертации Р.М. Дворецкова решена научная задача, имеющая важное хозяйственное значение: предложен новый методический подход к многоэлементному анализу жаропрочных никелевых сплавов, исследованы и разработаны методики атомно-эмиссионного анализа с индуктивно-связанной плазмой жаропрочных никелевых сплавов, разработаны и аттестованы стандартные образцы, необходимые для градуировки спектрометров в экспрессных методов анализа, разработаны и аттестованы методики атомно-эмиссионной спектрометрии с искровым способом возбуждения и рентгено-флуоресцентного анализа с улучшенными метрологическими характеристиками.

Диссертация Р.М. Дворецкова соответствует требованиям п.п. 9 - 14 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней»).

Роман Михайлович Дворецков заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02- аналитическая химия.

Официальный оппонент:

Степановских Валерий Васильевич

кандидат технических наук
(специальность 02.00.02 – аналитическая химия)

Закрытое акционерное общество «Институт стандартных образцов»
620057, Россия, г. Екатеринбург, ул. Ульяновская, д.13а
Тел.89122441782

E-mail – vstepanovskikh@gmail.com

3.06.2019

Я, Степановских Валерий Васильевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшей обработкой.

В.В.Степановских

Подпись к.т.н. Степановских Валерия Васильевича заверяю

Зав. канцелярией
ЗАО «ИСО»



С.Ю. Василенко

Сведения об оппоненте
 по диссертационной работе Дворецкова Романа Михайловича на тему:
**«Многоэлементный спектральный анализа авиационных жаропрочных
 никелевых сплавов»**,
 представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
 по специальности 02.00.02 — аналитическая химия

Фамилия Имя Отчество оппонента	Степановских Валерий Васильевич
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.02 - Аналитическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Кандидат технических наук
Ученое звание	-
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Закрытое акционерное общество «Институт стандартных образцов»
Занимаемая должность	Директор
Почтовый индекс, адрес	620057, Россия, г. Екатеринбург, ул. Ульяновская, д.13а
Телефон	+79122441782
Адрес электронной почты	v.stepanovskikh@icrm-ekb.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Степановских В.В. Стандартные образцы чугуна и стали для спектрального анализа, разработанные ЗАО «Институт стандартных образцов». Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017;83(1 р. II):70-77. https://doi.org/10.26896/1028-6861-2018-83-1-II-70-77</p> <p>2. Степановских В.В. Институт стандартных образцов - разработчик и изготовитель стандартных образцов сырья и материалов металлургического производства. Стандартные образцы. 2015;(3):3-9.</p> <p>3. Степановских В.В. Институту стандартных образцов — 55 лет! Разработка и производство стандартных образцов материалов металлургического производства. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018;84(1(II)):14-22. https://doi.org/10.26896/1028-6861-2018-84-1(II)-14-22</p> <p>4. Колпакова Е.К., Хузагалеева Р.К., Степановских В.В. Межлабораторные сравнительные испытания металлургических материалов. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018;84(1(II)):23-27. https://doi.org/10.26896/1028-6861-2018-84-1(II)-23-27</p> <p>5. Степановских В.В., Федорова С.Ф., Колпакова Е.К., Хузагалеева Р.К. Создание и испытания стандартных образцов в современных условиях. Контроль качества продукции – 2016. - №12 – С. 19-22.</p>

6. Шардаков Н.Т., Шавкунова А.Е., Степановских В.В. Рентгенофлуоресцентный анализ литиевоборатных стекол $Li_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot MxOy$ ($M = Al, Si, Ti, V, Mn, Fe$). Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. № 1. С. 33-40.

Зав. канцелярией ЗАО «Институт стандартных образцов»




С.Ю. Василенко