

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Дворецкого Романа Михайловича

«Многоэлементный спектральный анализ авиационных жаропрочных никелевых сплавов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Аналитический контроль элементного состава металлов и сплавов является важной задачей, определяющей качество выпускаемой продукции. Это особенно актуально для анализа новых жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС), разрабатываемых для авиационной и аэрокосмической промышленности. Для анализа таких сплавов ГОСТ и ТУ рекомендованы классические одноэлементные методы - титриметрия, гравиметрия, спектрофотометрия и ААС. Такие методики требуют индивидуальной пробоподготовки, трудоемки и длительны в связи с необходимостью включения в процедуру анализа операций разделения и маскирования мешающих компонентов. Кроме того, методики не учитывают появления новых современных материалов, свойства которых улучшаются за счет применения новых легирующих элементов.

Для решения проблемы высокопрецизионного аналитического контроля сплавов перспективно использование метода АЭС ИСП, обеспечивающего после переведения пробы в раствор одновременное определение большого количества элементов в широком диапазоне концентраций. Для интенсификации процессов пробоподготовки перспективным является вскрытие образцов в автоклаве в сочетании с микроволновым нагревом, позволяющее проводить переведение проб в раствор без потерь летучих компонентов.

Исключить стадию растворения, существенно влияющую на продолжительность анализа, возможно при использовании прямых методов (например, метода атомно-эмиссионной спектрометрии с искровым способом возбуждения (ИАЭС) или рентгенофлуоресцентного анализа (РФА)). Однако применение таких методов для анализа ЖНС сдерживается отсутствием адекватных стандартных образцов, необходимых для градуировки приборов, что особенно важно при прямом анализе. Таким образом, использованный автором комплексный подход, предложенный для анализа ЖНС, обеспечивает как высокие метрологические характеристики, так и экспрессность, а также рентабельность анализа. Решение задач замещения одноэлементных классических методов более производительными многоэлементными, расширение спектра определяемых элементов и круга анализируемых объектов, обеспечение нового качества анализа, в том числе за счет разработки, изготовления и аттестации стандартных образцов

жаропрочных никелевых сплавов нового поколения составляют **актуальность, научную новизну и практическую значимость** диссертационной работы Дворецкого Р.М.

Диссертационная работа изложена на 211 страницах машинописного текста, содержит 29 рисунков и 44 таблицы, 3 приложения. Работа имеет традиционное построение, состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (главы 2 – 8), в которых изложены результаты проведенных исследований и их обсуждение, выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 231 источник и приложения, содержащего 5 свидетельств об аттестации разработанных методик, 6 утвержденных паспортов стандартных образцов, акт-внедрения методик анализа и стандартных образцов ЖНС.

В литературном обзоре дана общая информация о состоянии аналитического контроля ЖНС. Описана история создания жаропрочных сплавов, приведена классификация никелевых сплавов, требования к химическому составу, подчеркнута роль отдельных легирующих элементов, обеспечивающих определенные свойства. Обсуждены тенденции в области легирования и изготовления сплавов, приведены нормативные документы, включающие требования к химическому составу жаропрочных никелевых сплавов. И, наконец, описаны методы, рекомендованные для аналитического контроля ЖНС. В отдельные разделы выделен метод АЭС ИСП, акцентировано внимание на переведении проб в раствор, разработке и созданию стандартных образцов состава жаропрочных никелевых сплавов. Проведенный анализ позволил Дворецкому Р.М. обосновать актуальность темы исследования и выделить нерешенные проблемы многоэлементного анализа ЖНС, выбрать наиболее перспективные методы для комплексного решения существующих задач.

«Экспериментальная часть» состоит из 7 глав, первая из которых посвящена обоснованию общего методического подхода к многоэлементному анализу ЖНС, включающих большое количество легирующих элементов (макроэлементы, микроэлементы, примеси и др.), которые должны быть определены с высокой точностью. Представлена схема общего методического подхода к многоэлементному анализу ЖНС, включающая выбор и предварительную характеристику объектов исследования, а также основные этапы анализа ЖНС методом АЭС ИСП, экспресс-методами ИАЭС или РФА, процедуры разработки СО сплавов типа ВЖМ, ВКНА и др., оценки метрологических характеристик методик, их аттестации. Руководствуясь этой схемой, можно оценить объем проведенных автором исследований и акцентировать внимание на важности отдельных стадий, на которые должно быть обращено внимание

при проведении исследований по разработке комплекса методик анализа ЖНС и создания СО состава.

В третьей главе «Экспериментальной части» представлено подробное описание аналитического и вспомогательного оборудования, стандартных образцов, химических реагентов.

Четвертая глава посвящена исследованию микроволновой пробоподготовки ЖНС, выбору массы навески, состава кислотного раствора, содержащего и не содержащего фтористоводородную кислоту и температуры разложения. Показано, что в зависимости от марки жаропрочного никелевого сплава изменяются состав кислотного раствора, температура и продолжительность выдерживания пробы при конечной температуре. Установлено подавляющее влияние фтористоводородной кислоты на аналитический сигнал РЗЭ. В конце главы приведена схема пробоподготовки, иллюстрирующая условия микроволнового разложения в зависимости от состава никелевого сплава.

Глава пять посвящена исследованию закономерностей анализа ЖНС методом АЭС ИСП. Показано, что выбор аналитических линий осуществлялся с учетом максимального значения интенсивности и отсутствия взаимного наложения линий сопутствующих элементов (рис. 6), выбраны линии, пригодные для определения 25 элементов никелевых сплавов. Рассчитанные автором пределы определения на альтернативных линиях превышают аналогичные значения, полученные на рекомендуемых аналитических линиях для всех элементов ЖНС. Методом математического планирования эксперимента оптимизированы рабочие параметры индуктивно связанной плазмы и продолжительность измерения аналитического сигнала. Обоснован выбор внутреннего стандарта, для коррекции сигнала наиболее эффективными оказались линии In и Sc. Оценены метрологические характеристики разработанных методик по показателю повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и точности, а также правильность определения нормируемых элементов по t-критерию с помощью ГСО никелевых сплавов, высоколегированных никельсодержащих сталей и зарубежных стандартных образцов никелевых сплавов. Установлено отсутствие систематической погрешности между аттестованными и найденными концентрациями элементов. Разработан комплекс 3 методик для определения элементов в сплавах и материалах на никелевой основе. Методики аттестованы, свидетельства об аттестации приведены в приложении.

В главе шесть приведены результаты разработки стандартных образцов состава ЖНС, важные при градуировке приборов для экспресс-анализа монолитных образцов в ходе технологического процесса. Обоснован состав стандартных образцов ЖНС,

диапазон содержаний легирующих элементов в СО на 10-15% шире значений ТУ для верхней и нижней границы. Выбран способ изготовления стандартных образцов, необходимых для ИАЭС и РФА анализа ЖНС.

Глава семь посвящена исследованию и разработке экспресс-методик анализа ЖНС с применением разработанных стандартных образцов. Описаны процедуры подготовки монолитных проб к анализу методом ИАЭС и РФА. Проведена оценка прецизионности и правильности определения элементов в ЖНС методом ИАЭС и РФА по показателю повторяемости, промежуточной погрешности и границы погрешности. Экспресс-методики аттестованы, свидетельства об аттестации 2 методик приведены в приложении.

В главе восемь оценены результаты определения легирующих элементов методом АЭС ИСП в разработанном СО сплава ВЖМ4-ВИ и зарубежном стандартном образце. Проверка правильности определения элементов в разработанном СО не выявила значимых расхождений с аттестованными значениями в зарубежном стандартном образце.

Для оценки возможности градуировки прибора для ИАЭС по разработанному СО ВЖМ4-ВИ результаты определения легирующих элементов были сопоставлены с данными двух базовых заводских градуировок, заложенных в памяти прибора, а также результатами, полученными методом АЭС ИСП. Проверка правильности определения по t -критерию не выявила значимых расхождений результатов. Аналогично, сопоставление результатов определения легирующих элементов методом РФА с использованием градуировки по разработанным СО с данными АЭС ИСП и РФА МФП также не выявило значимых расхождений.

Характеризуя диссертацию Дворецкого Р.М. в целом, можно сделать вывод о том, что им выполнено большое по объему и результативности исследование, относящееся к актуальной области аналитической химии. Диссертант владеет достаточным объемом научно-технической информации, способен планировать и осуществлять экспериментальные исследования, правильно интерпретировать полученные результаты. Научные положения и заключения, сформулированные в диссертации, обоснованы и базируются на большом объеме экспериментальных исследований, выполненных на современном аналитическом оборудовании, поэтому сомнений не вызывают.

Вместе с тем по работе имеется ряд вопросов и замечаний, не влияющих на общую положительную оценку.

1. На мой взгляд, обзор литературы перегружен общей информацией не аналитического характера. Так, в обзор литературы можно было бы не включать такие параграфы, как «Жаропрочные сплавы. История создания и области применения», «Характеристика и классификация жаропрочных никелевых сплавов» и др.

2. Также излишним является включение в главу 6 описания технологии выплавки заготовок СО и их механической обработки, помещение в нее рисунков с литниковыми формами выплавки заготовок, а в раздел «Научная новизна» пункта 1. «Охарактеризованы особенности ЖНС как объекта анализа, сформулированы и обоснованы требования к перечню определяемых элементов, диапазону их содержаний и метрологическим характеристикам».

3. Не ясно, как контролировали полноту растворения проб при микроволновой пробоподготовке? Как определяли степень извлечения элементов?

4. В главе 5 (таблица 20) приведены результаты определения элементов в ГСО и зарубежном СО, однако не приводится уравнение градуировочной функции. Значительное внимание уделяется выбору внутреннего стандарта, однако в диссертации не указано, какой конкретный внутренний стандарт (In или Sc) применялся при определении элементов (Таблица 20).

5. В диссертации имеются ссылки на работы

213. Карачевцев Ф.Н. и соавторы. Получение стандартных образцов для экспресс-анализа жаропрочных никелевых сплавов;

201. Летов А.Ф., Карачевцев Ф.Н. Разработка стандартных образцов никелевых сплавов;

197. Карачевцев Ф.Н. и соавторы. Разработка и применение стандартных образцов перспективных сплавов авиационного назначения.

Чем отличаются СО, описанные в диссертационной работе от разработанных ранее?

6. Имеются замечания и к оформлению автореферата: на стр. 17 автореферата дается ссылка на рис.3, который в автореферате отсутствует, отсутствуют рис. 4 ссылка на него.

Указанные замечания не снижают общего положительного впечатления о работе. Материалы диссертации апробированы на международных и всероссийских конференциях, полученные результаты опубликованы в 15 статьях в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК (2 статьи в журналах, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия).

Выполненное Дворецким Р.М. исследование соответствует паспорту специальности 02.00.02- аналитическая химия по формуле и областям исследований (п.2,4,6,7,9,18,19). На основании вышеизложенного считаю, что диссертация Дворецкого Р.М. «Многоэлементный спектральный анализ авиационных жаропрочных никелевых сплавов», полностью соответствует требованиям п.п. 9-14 "Положения о присуждении учёных степеней", утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013

года № 842 (в редакции Постановления Правительства РФ от 21 апреля 2016 года № 335), предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Диссертация Дворецкого Р.М. является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится новое решение актуальной научной задачи – разработка комплекса АЭС ИСП методик анализа авиационных жаропрочных никелевых сплавов нового поколения с улучшенными метрологическими характеристиками, а также методик для экспресс-анализа монолитных образцов методом ИАЭС и РФА, имеющих важное хозяйственное значение, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности «02.00.02 – аналитическая химия».

Официальный оппонент:

Ермолаева Татьяна Николаевна,
Доктор химических наук, профессор
(специальность 02.00.02 – аналитическая химия),

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Липецкий государственный технический университет», профессор кафедры химии.

398600, г. Липецк, ул. Московская, 30

Телефон: (4742) 328131

E-mail – etn@stu.lipetsk.ru

3.06.2019

Я, Ермолаева Татьяна Николаевна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшей обработкой.



Т.Н.Ермолаева

Подпись д.х.н., проф. Ермолаевой Т.Н. заверяю

Нач. отдела делопроизводства, архива и контроля за исполнением документов ЛГТУ

Алексеева Л.А.

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	Ермолаева Татьяна Николаевна
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.02 - Аналитическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Ученое звание	Профессор
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Липецкий государственный технический университет»
Занимаемая должность	Профессор
Почтовый индекс, адрес	398600, Россия, г. Липецк, ул. Московская, д.30
Телефон	(4742)328131
Адрес электронной почты	etn@stu.lipetsk.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	1. Yakubenko E.V., Voitkova Z.A, Chernikova I.I., Ermolaeva T.N., Microwave Sample Preparation for Detection of Si, V, Cr, Mn, Ni, Cu, and W Using inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry in Engineering Steels // Inorganic Materials, 2015. Vol. 51, No. 14, P. 1368-1372 2. Черникова И.И., Томилина Е.А., Кукина В.А., Ермолаева Т.Н. Оптимизация условий микроволновой пробоподготовки в анализе феррованадия и феррониобия методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2017. Т.83, №2. С.12-17 3. Вячеславов А.В., Бичаев В.Б., Титова А.Д., Рыбин Д.С., Ермолаева Т.Н. Анализ вторичного вольфрамсодержащего сырья для производства твердых сплавов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2017. Т.83, №11. С.21-25 4. Черникова И.И., Кострикина Т.В., Тюмнева К.В., Ермолаева Т.Н. Применение стандартных образцов доменных, сталеплавильных, конвертерных и сварочных плавленных флюсов при разработке методики анализа шлакообразующих смесей методом АЭС ИСП // Стандартные образцы. 2017. №3-4. С.29-40

5. Yakubenko E. V., Tolmachyeva O. V., Chernikova I. I., Ermolaeva T.N. Analysis of Siliceous Refractories by Inductively Coupled Plasm Atomic Emission Spectroscopy in Combination with Microwave Sample Preparation Alloys // Inorganic Materials, 2018. Vol. 54, No. 14, pp. 1392–13
6. Черникова И.И., Остроухова У.А., Ермолаева Т.Н. Микроволновая пробоподготовка в анализе ферровольфрама, силикокальция и ферробора методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2018. Т.84, №2. С.11-17
7. Вячеславов А.В., Малинкина Ю.Ю., Бичаев В.Б., Титова А.Д., Ермолаева Т.Н. Анализ коррозионностойких титановых сплавов, легированных рутением, методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т.84, №5. С.4-19
8. Вячеславов А.В., Цекова В.В., Титова А.Д., Ермолаева Т.Н. Анализ наплавочных материалов из литых твердых сплавов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т.84, №6. С.5-10.
9. Nadezhda A. Karaseva, Bettina Pluhar, Ekaterina A. Beliaeva, Tatyana N. Ermolaeva, Boris Mizaikoff Synthesis and application of molecularly imprinted polymers for trypsin piezoelectric sensors // Sensors and Actuators B. 2019. V. .280, P. 272-279.
10. Вячеславов А.В., Цепкова В.В., Титова А.Д., Рыбин Д.С., Ермолаева Т.Н. Разработка методики анализа вольфрамсодержащего шлама методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т.85. №3. С. 20-25.

Ученый секретарь ФГБОУ ВО «Липецкий государственный
технический университет, к.т.н.

_____/Кирсанов Ф.А./

