

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИМЕТ РАН

Чл.-корр. В.С. Комлев

«16» мая 2019 г.

Отзыв ведущей организации

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова

Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

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

Жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС) уже много лет находятся в сфере внимания ученых и конструкторов, работающих в области создания авиационной и аэрокосмической техники. Эти сплавы обладают не только уникальной жаропрочностью, но и способностью приобретать новые свойства в зависимости от количества и содержания легирующих элементов. По мере расширения перечня этих элементов, содержания которых строго регламентированы, создавались (в нашей стране и за рубежом) соответствующие методы аналитического контроля. Но по мере увеличения многокомпонентности и повышения требований к точности и чувствительности анализа возникла необходимость создания новых аналитических методов контроля современных композиций ЖНС, в которых содержится до 15 легирующих элементов. Решению этой сложной и более

чем актуальной задачи посвящена кандидатская диссертация Р.М.Дворецкова.

Диссертация состоит из введения, восьми глав, выводов и приложений.

Первая глава представляет собой критический литературный обзор состояния проблемы. Обзор начинается с характеристики ЖНС. Соискатель демонстрирует знание областей применения ЖНС, их классификации и, главное, требований к химическому составу (Таблица 1). Далее автор проводит важное обобщение химического состава ЖНС шести поколений отечественных марок сплавов (Таблица 3). Единственное замечание соискателю по данному разделу относится к Таблице 4, где в диапазоне содержаний обоснованно указаны верхние границы легирующих элементов и без каких-либо объяснений - нижние границы во многих случаях на уровне тысячных и десятитысячных долей процента. Определение таких малых содержаний требует специальных методик анализа и, самое главное, мало оправдано.

Раздел 1.4 посвящен современным методам анализа ЖНС. Автор демонстрирует хорошее знание возможностей современных оптико-спектральных и рентгеноспектральных методов анализа и обоснованно приходит к выводу, что наиболее пригоден для многоэлементного анализа ЖНС атомно-эмиссионный метод с индуктивно связанной плазмой. Однако для этого нужно решать проблемы пробоподготовки, среди которых справедливо выделено использование замкнутых систем (автоклавы). Соискатель отмечает необходимость выбора оптимальных спектральных линий, снижение матричного влияния, установление эффективных параметров спектрометра. Таким образом, сформулирован **новый методический подход** для АЭС - ИСП анализа ЖНС.

Отдельный интерес представляет обобщенная информация (Таблицы 6 и 7) о стандартизованных и аттестованных методиках анализа ЖНС, которая способствует выявлению нерешенных задач и правильному планированию работы.

Отдельный раздел работы отражает состояние дел с наличием стандартных образцов состава, необходимых для анализа ЖНС.

Таким образом, соискателю удалось представить полноценный обзор имеющейся информации по проблеме аналитического контроля ЖНС. Обзор и постановка задачи исследования выполнены на высоком научно-техническом уровне.

Во второй главе изложен общий методический подход к выполненным исследованиям и разработкам. Этот подход включает: выбор конкретных объектов исследования, пробоподготовку, гармонизированную с методом конечного определения - АЭС ИСП, оценку метрологических характеристик, создание стандартных образцов и методик анализа с улучшенными метрологическими характеристиками. Дополнительный этап – разработка методов экспресс-контроля производства ЖНС методами искрового атомно-эмиссионного анализа и рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Таким образом, общий подход охватывает весь жизненный цикл процессов, формирующих методики анализа и приводящих к достижению поставленной цели.

В третьей главе дана характеристика оборудования, реактивов и стандартных образцов, использованных при выполнении работы. Следует отметить, что в распоряжении соискателя были самые современные приборы мирового уровня – атомно-эмиссионный спектрометр Varian 730 ES, рентгеновский спектрометр Bruker S Turbo, система микроволнового разложения проб MARS 5, атомно-эмиссионный спектрометр ARL 4460, рентгенофлуоресцентный спектрометр S8 Tiger, большой перечень необходимых реактивов и стандартных образцов. Все это создавало предпосылки для успешного выполнения исследований.

Глава 4 посвящена микроволновой пробоподготовке, гармонизированной с методом конечного определения – АЭС ИСП. Автор показал, что микроволновая пробоподготовка – наиболее пригодный способ для решения поставленной задачи. При этом пробоподготовка

индивидуализирована применительно к ЖНС, что потребовало целый ряд методических решений. В работе научно обоснован выбор состава растворителей, температурные и временные режимы. Схема пробоподготовки удачно обобщена на Рис.5.

Глава 5 посвящена основному аналитическому методу исследования АЭС ИСП применительно к анализу ЖНС. В начале диссертации автор справедливо отмечал, что актуальность работы обусловлена, в первую очередь, увеличением легирующих элементов, т.е. повышением многокомпонентности сплавов. Таким образом, речь шла о необходимости определения всех легирующих элементов с высокой точностью, при этом задача определения малых содержаний и микропримесей представлялась второстепенной.

К сожалению, автор попытался эти две задачи объединить в одну, что вряд ли целесообразно. Поэтому мы рассмотрим, каким образом решалась главная задача – одновременное и высокоточное определение легирующих элементов. С этой целью соискателем исследованы матричные и межэлементные влияния на определение целевых компонентов ЖНС, выбраны аналитические линии элементов ЖНС, оптимальные параметры плазмы, время измерения и способ построения градуировочной зависимости. Отдельного одобрения заслуживает раздел по выбору и исследованию внутреннего стандарта. Результаты оценки правильности определения легирующих элементов путем их сравнения с паспортами стандартных образцов обобщены в Таблице 20. Таким образом, основная цель работы достигнута – весь перечень легирующих элементов определен разработанным методом с необходимой точностью.

Итак, в соответствии с поставленной задачей разработаны и аттестованы три методики определения легирующих элементов в ЖНС (включая ранее не определявшихся рений и рутений) с улучшенными метрологическими характеристиками.

Но соискатель пошел дальше – он решил дополнительно разработать и применить экспрессные методы аналитического контроля непосредственно в ходе технологического процесса производства ЖНС. Для достижения этой цели соискатель выбрал два метода – атомно-эмиссионный с искровым источником возбуждения и рентгенофлуоресцентный. В принципе для поставленной задачи пригодны оба метода при одном условии – необходимо использовать стандартные образцы, строго идентичные составу пробы. Поэтому соискатель решил еще одну важную задачу – разработку, изготовление и аттестацию таких стандартных образцов. Эти исследования описаны в Главе 6 и включают планирование состава стандартных образцов, разработку технологии их выплавки, механическую обработку, оценку однородности и аттестацию, включая межлабораторные сличительные испытания и привязку к Государственному первичному эталону.

В Главе 7 успешно продемонстрировано применение разработанных экспресс-методов анализа с использованием созданных автором адекватных стандартных образцов состава и аттестованных методик анализа.

В Главе 8 приведены примеры внедрения в опытное производство и практику работы Испытательного центра ВИАМ разработанных методик с улучшенными метрологическими характеристиками.

Выводы по диссертации сформулированы обоснованно, лаконично, с охватом наиболее важных результатов работы.

По материалам диссертации **опубликовано 15 статей в рецензируемых журналах, входящих в Перечень ВАК**, и 4 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Все разделы работы выполнены на высоком научно-экспериментальном уровне, тщательно написаны.

К работе есть ряд **замечаний**, из которых отметим следующие.

1. Не доказана полнота растворения образцов для полного извлечения определяемых элементов: рутения, кремния, РЗЭ

2. Не очень понятен выбор способа построения градуировочного графика при использовании метода АЭС –ИСП.
3. Как достигались улучшенные метрологические характеристики определения элементов искровым эмиссионным методом?
4. Для получения устойчивых растворов легкогидролизующихся элементов соискатель применял фториды. При отсутствии инертных систем распыления плазменного спектрометра необходимо использовать другие комплексообразующие реагенты. Соискателю следует продолжить работу в дальнейшем, чтобы расширить возможности применения разработанных методик
5. В качестве рекомендации: в обозримом будущем для аттестации результатов определения элементов в новых стандартных образцах необходимо привлечь несколько независимых лабораторий.

Все замечания не влияют на общую положительную оценку диссертации в целом и, скорее, являются пожеланиями соискателю ученой степени на будущее.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, диссертация Р.М.Дворецкова является законченной научно-исследовательской квалификационной работой, в которой дано новое решение актуальной научной задачи, имеющей хозяйственное значение. Диссертация выполнена на высоком научно- экспериментальном уровне, сделанные замечания не затрагивают главное существо работы и не влияют на ее общую положительную оценку.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.02-аналитическая химия по формуле и областям исследований (п. 2, 4, 6, 18). Таким образом, по актуальности, научной новизне, объему выполненных исследований, практической значимости полученных результатов

представленная диссертационная работа соответствует критериям, установленным п.9 и п.14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2014 №842, предъявляемым к диссертации на соискание ученой степени, а ее автор Р.М.Дворецков заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02-аналитическая химия.

Доклад Дворецкова Р.М. по диссертационной работе заслушан и обсуждён на расширенном коллоквиуме Аналитической лаборатории и Лаборатории диагностики материалов. За предложенное заключение проголосовали единогласно. (Протокол №3 от 15 мая 2019 г.).

Председатель коллоквиума заведующий
Аналитической лабораторией ИМЕТ РАН,
доктор технических наук



Казенас Е.К.

Учёный секретарь коллоквиума
Ведущий научный сотрудник
Аналитической лаборатории ИМЕТ РАН,
кандидат химических наук



Волченкова В.А.

Сведения о ведущей организации

по кандидатской диссертации на тему «Многоэлементный спектральный анализ авиационных жаропрочных никелевых сплавов» по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Полное наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук

Сокращенное наименование организации: ИМЕТ РАН

Место нахождения: г. Москва

Почтовый адрес: 119334, г. Москва, Ленинский пр., д. 49

Телефон: +7 (499) 135-87-01

Адрес электронной почты: imet@imet.ac.ru

Адрес официального сайта в сети «Интернет»: <http://www.imet.ac.ru/>

Сведения о лице, составившем отзыв:

ФИО: Волченкова Валентина Анатольевна

Ученая степень: кандидат химических наук

Отрасль науки: химия

Шифр и наименование специальности: 02.00.02 – аналитическая химия

Ученое звание: старший научный сотрудник

Должность: ведущий научный сотрудник

Телефон: +7 (499) 135 94 75

Адрес электронной почты: volch.v.a@mail.ru

Почтовый адрес: 119334, г. Москва, Ленинский пр., д. 49, лаборатория аналитическая

Научные публикации структурного подразделения по специальности характеризуемой диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15):

1. Volchenkova V. A., Kazenas E. K., Andreeva N. A., Penkina T. N., Fomina A. A., Grigorovich K. V., Alpatov A. V., Sprygin G. S. Development of the method for quantitative determination of impurities content in heat-resistant welded nickel alloys using the atomic-emission spectrometry with inductively coupled plasma // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2018. – Т. 1134. – №. 1. – С. 012068.
2. Volchenkova V.A., Kazenas E.K., Ovchinnikova O.A., Penkina T.N, Smirnova V.B., Fomina A.A. Development of express methods for determination of contents of rare earth elements in magnesium alloys. Metalurgija, Zagreb, Srpanj-Rujan, 57(2018) 3,123, 190
3. Andreeva N.A., Anuchkin S.N., Volchenkova V.A., Kazenas E.K., Penkina T.N. and Fomina A.A. Development of phase analysis methods of impurity elements in alloys based on iron and nickel. New Materials 3 IOP Publishing IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 347 (2018) 012003

4. Shikina N. D., Tagirov B. R., Bychkova Ya. V., Volchenkova V. A. Hydrolysis and Complex Formation of Zr and Hf in Aqueous Solutions of HClO_4 , HCl , and NaOH in Equilibrium with Baddeleyite (Zr and Hf) $\text{O}_2(\text{cr})$ at 250°C . Russian Journal of Physical Chemistry. November 2018. 92(11):2159-2164
5. Анучкин С.Н., Казенас Е.К., Волченкова В.А., Андреева Н.А., Пенкина Т.Н. Исследование форм существования циркония в расплавах никеля, содержащих экзогенные оксидные тугоплавкие наночастицы. "Inorganic Materials, Applied Research" №3, 2018, p.546-550.
6. Кнотыко А.В., Евдокимов П.В., Фадеева И.В., Фомин А.С., Баринов С.М., Волченкова В.А., Фомина А.А. Исследование брүштитового цемента на основе альфа-трикальцийфосфата и его композита с полилактидным каркасом. М. Интерконтакт наука. Перспективные материалы. 2018. №7. с. 26-32.
7. Фадеева И.В., Фомин А.С., Давыдова Г.А., Филиппов Я.Ю., Шапошников М.Е., Волченкова В.А., Селезнева И.И., Баринов С.М. Пористая керамика из замещенных трикальцийфосфатов для восстановления костной ткани. Наука и технология. «Материаловедение» 2018, №9, стр. 43-48.
8. Burctev V.T., Anuchkin S.N., Kazenas E.K., Volchenkova V.A., Andreeva N.A., Penkina T.N. The form of the existence of Al in Fe–Sn melts with exogenous nanoparticles of refractory. Inorganic Materials: Applied Research. 2017. T. 8. № 5, pp. 479-483.
9. Анучкин С.Н., Казенас Е.К., Волченкова В.А., Андреева Н.А., Пенкина Т.Н. Исследование форм существования циркония в расплавах никеля, содержащих экзогенные оксидные тугоплавкие наночастицы. Физика и химия обработки материалов. 2017, № 5, с. 63-69.
10. В.Т. Бурцев, С.Н. Анучкин, Е.К. Казенас, В.А. Волченкова, Н.А. Андреева, Т.Н. Пенкина. Формы существования алюминия в расплавах Fe–Sn, содержащих экзогенные наночастицы тугоплавких металлов. Физика и химия обработки материалов. 2016, №4, с.78-82.

Согласен на размещение сведений в сети «Интернет» на сайте ФГБУН «ИОНХ РАН».

Дата: 19 апреля 2019 г.

Подпись: Волченкова

Подпись Волченковой В.А. заверяю.

Ученый секретарь ИМЕТ РАН

Фомина О.Н.



(Handwritten signature of O.N. Fomina)