

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки

ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ  
И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ  
им. А.А. Байкова  
Российской академии наук  
(ИМЕТ РАН)

119334, Москва, Ленинский пр., 49  
Тел. (499) 135-20-60, факс: 135-86-80  
E-mail: [imet@imet.ac.ru](mailto:imet@imet.ac.ru) <http://www.imet.ac.ru>  
ОКПО 02698772, ОГРН 1027700298702  
ИНН/КПП 7736045483/773601001

29.03.2019 № 12202 - 145-2115/10  
Ha № 19-211 от 25.02.19

Г

Г

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИМЕТ РАН  
Чл.-корр. В.С. Комлев

«29» марта 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 А.В. Вячеславова

«Новые подходы к анализу вторичного вольфрамсодержащего сырья,  
сплавов на основе титана и кобальта методом атомно-эмиссионной  
спектрометрии с индуктивно связанной плазмой»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по  
специальности 02.00.02. - аналитическая химия

Диссертация А.В. Вячеславова посвящена исследованию и разработке  
методик количественного определения макро- и микрокомпонентов в  
сплавах на основе титана, в наплавочных материалах на основе кобальта и  
вторичном вольфрамсодержащем сырье для производства твердых сплавов.

Для этих целей соискатель использовал ставший уже классическим  
метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

(АЭС-ИСП), который является в настоящее время одним из наиболее распространенным методом многоэлементного анализа. Огромным достоинством метода является возможность проведения анализа без твердых стандартных образцов состава, что особенно актуально при исследовании вторичного вольфрамсодержащего сырья.

Из-за истощения сырьевой базы при производстве различных типов вольфрамсодержащих твердых сплавов все шире применяется вторичное вольфрамсодержащее сырье (лом, отходы, пылевидный шлам), имеющее неоднородный состав и содержащее ценные компоненты в широком интервале концентраций, а также нежелательные примеси, что затрудняет его использование в производстве без полной информации о его химическом составе. Задачи анализа вторичного вольфрамсодержащего сырья усложняются в связи с отсутствием стандартных образцов состава, особенностями пробоотбора, необходимостью усреднения, гомогенизации и оптимизации размера минимальной представительной лабораторной пробы. Целью работы является изучение условий анализа вторичного вольфрамсодержащего сырья, наплавочных материалов на основе кобальта и конструкционных материалов на основе титана методом АЭС-ИСП после микроволновой пробоподготовки. Несмотря на широкий набор методов аналитического контроля многие проблемы в этой области остаются нерешенными или решенными неудовлетворительно - это касается перечня определяемых компонентов и точности анализа. Изучаемые материалы - достаточно сложные объекты исследования не только из-за трудностей переведения образцов в раствор и получения устойчивых растворов высоких концентраций легко гидролизующихся матричных элементов, но и в плане влияния основных компонентов на АЭС с ИСП определение примесных элементов. Поэтому кандидатскую диссертацию А.В. Вячеслава по разработке новых методических подходов к анализу вторичного вольфрамсодержащего сырья, наплавочных материалов на основе кобальта и конструкционных материалов на

основе титана методом АЭС-ИСП для одновременного определения содержаний элементов в широком диапазоне концентраций с улучшенными метрологическими характеристиками следует **признать актуальной**.

Диссертационная работа изложена на 114 страницах печатного текста, включает 5 рисунков, 30 таблиц. Состоит из введения, обзора литературы, глав экспериментальной части, выводов, библиографического списка, включающего 105 ссылок на работы, приложения, включающего 4 акта апробации и 1 акт внедрения.

Рассмотрим эти разделы работы.

**Введение** посвящено вопросам актуальности работы, ее целям и задачам. Соискатель **обосновывает использование метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой**, который является в настоящее время одним из наиболее распространенным методом многоэлементного анализа объектов различной природы вследствие высокой чувствительности, экспрессности, а также доступности нового поколения аналитического оборудования. Недостаток метода - необходимость переведения образцов в раствор, становится преимуществом, так как при растворении твердых образцов исследуемых материалов в минеральных кислотах нивелируется влияние структуры и неоднородности проб, а также упрощается градуировка спектральной аппаратуры по модельным растворам, состав которых можно максимально приблизить к составу анализируемых объектов, что особенно важно при отсутствии стандартных образцов состава.

В качестве объектов исследования выбраны: вторичное вольфрамсодержащее сырье после регенерации для производства твердых сплавов (ВСТС), вольфрамсодержащий пылевидный шлам твердых сплавов (ВСШТС), наплавочные материалы из литых твердых сплавов на основе кобальта (НМ) и опытные марки коррозионностойких титановых сплавов, легированных рутением, которые находятся в стадии разработки. Получение

вольфрама из отходов является важной составляющей восполнения дефицита редких металлов. НМ используются для повышения срока службы деталей машин и механизмов в качестве покрытий рабочих поверхностей. Титановые сплавы, характеризующиеся высокой прочностью и коррозионной стойкостью, находят применение в авиа- и судостроении и многих других отраслях. При выборе определяемых элементов соискатель руководствовался нормативными документами, регламентирующими состав исследуемых материалов, а также требованиями технологов и разработчиков твердых вольфрамсодержащих сплавов и сплавов на основе титана.

**Разработка методик определения Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ta в ВСТС и Ti, Cr, Fe, Co, Ni, W в ВСШТС, методик определения Si, Cr, Mn, Fe, Ni, W в наплавочных материалах и Al, Si, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Ru в титановых сплавах в широком диапазоне концентраций от  $10^{-2}$  до  $n \cdot 10$  массовых долей процента в многокомпонентных и неоднородных образцах, каковыми являются исследуемые материалы, является актуальной задачей.**

**В первой главе обоснована проблема выбора объектов исследования:** вторичного вольфрамсодержащего сырья, конструкционных и функциональных материалов на основе титана и кобальта как объектов аналитического контроля. В этом разделе охарактеризованы области применения вольфрама и новых сплавов на основе титана и кобальта в промышленности. Основное содержание главы посвящено обзору литературы существующих методов анализа. Представлены возможности и ограничения гравиметрии, потенциометрии, спектрофотометрии, атомно-абсорбционной, атомно-эмиссионной и рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Подробно рассмотрены способы пробоподготовки к анализу. Показаны потенциальные возможности применения и преимущества атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в анализе исследуемых материалов. Диссертантом обоснована необходимость включения в методики анализа ВВС **процедур пробоотбора, что является очевидным достоинством соискателя и выгодно**

**отличает его работу.** Обычно этот этап работы, имеющий существенное значение и в значительной степени влияющий на результаты анализа, не рассматривается.

Следует отметить рациональный объем и структуру представленной информации. Первая глава представляет собой всестороннее описание состояния и проблем анализа исследуемых материалов. А.В. Вячеславовым использованы современные литературные источники, проведено обобщение и критическое рассмотрение этой информации, что позволило автору четко и обоснованно сформировать задачи диссертационного исследования.

**В экспериментальной второй главе** обобщена исчерпывающая информация о методах, приборах и объектах исследования, представлен спектр использованных соискателем современных методов анализа и набор аппаратуры лучших зарубежных и российских фирм: атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой «Optima 7300 DV» (Perkin Elmer Instruments, США); рентгенофлуоресцентный волнодисперсионный спектрометр «Спектросан Макс-GV» (НПО «Спектрон», Россия) лабораторная микроволновая система «SpeedWave FOUR» (Berghof Products, Германия) для разложения проб; аналитические весы HR-60 (AnD, Япония).

**Третья глава** - основной раздел диссертации, посвящена описанию методических особенностей и изучению условий анализа вторичного вольфрамсодержащего сырья (ВВС) методом АЭС-ИСП.

Обоснованы основные этапы формирования генеральной пробы, характеризующей партию анализируемого вторичного сырья, т.е. представительную пробу.

Изучаемые материалы - достаточно сложные объекты исследования не только из-за трудностей переведения образцов в раствор, но и получения устойчивых растворов легко гидролизующихся элементов: W, Zr, Nb, Ta.

Соискателем разработаны новые экспрессные способы пробоподготовки с использованием замкнутой микроволновой системы «SpeedWave FOUR». Представлены различные схемы переведения образцов в раствор. Исследовано влияние качественного и количественного состава реакционных смесей на полноту растворения проб в автоклавах с микроволновым нагревом. Установлены температурно-временные режимы, исключаящие разгерметизацию автоклавов и потерю летучих аналитов при разложении проб.

Для обеспечения высоких метрологических показателей анализа ВВС методом АЭС-ИСП обоснованы рабочие параметры спектрометра, выбраны аналитические линии для определения компонентов и оценены потенциальные мешающие влияния как матричных элементов на определение примесей, так и примесей на определение вольфрама. Установлены пределы обнаружения определяемых элементов ( $C_{\min}$ ) и оценены нижние границы определяемых содержаний ( $C_n$ ). Изучено влияние матричных и сопутствующих элементов на аналитические сигналы определяемых элементов и способы его учета. Этот материал очень трудоемок и заслуживает специального одобрения. Использование внутреннего стандарта (раствора скандия) при определении высоких концентраций элементов позволило в среднем снизить относительное стандартное отклонение с 0,03 до 0,004.

**В четвертой главе** изучены особенности анализа наплавочных материалов на основе кобальта и коррозионностойких титановых сплавов, легированных рутением, методом АЭС-ИСП. Изучены оптимальные способы пробоподготовки, обеспечивающие устойчивость и стабильность растворов для определения аналитов, установлены условия определения нормируемых элементов в концентрационных диапазонах, регламентируемых нормативными документами. Выбраны аналитические линии для определения элементов, обоснованы способы градуировки спектрометра. Оптимизированы условия измерения аналитических сигналов определяемых элементов: устойчивость

состояния плазмы оценивалась по отношению интенсивностей ионной и атомной линий магния. Проведена оценка спектрального влияния элемента основы (Ti) и легирующих элементов (Al, V, Mo) титановых сплавов на аналитические сигналы линий микролегирующих элементов и примесей.

**В пятой главе** представлена разработка и метрологическая аттестация методик анализа вторичного вольфрамсодержащего сырья (ВСТС и ВСШТС), промышленно выпускаемых НМ на основе кобальта и коррозионностойких сплавов на основе титана, легированных рутением, методом АЭС-ИСП.

На основе проведенных исследований разработаны методики анализа вторичного вольфрамсодержащего сырья. Выбраны схемы анализа, приведены достигнутые улучшенные метрологические характеристики определения элементов.

Разработаны методики определения Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ta в вторичном вольфрамсодержащем сырье для производства твердых сплавов после регенерации и Ti, Cr, Fe, Co, Ni, W в вольфрамсодержащем шламе. Вследствие отсутствия стандартных образцов состава вторичного вольфрамсодержащего сырья для оценки правильности определения Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ta в ВСТС применяли метод «введено-найдено», а для ВСШТС - метод добавок. Правильность определения W в ВСШТС контролировали, используя СО ферровольфрама Ф18 с аттестованным значением W (74,3±0,1) % масс. Разработанные АЭС-ИСП методики позволяют определять все нормируемые элементов в ВСШТС и ВСТС. Приведены достигнутые улучшенные метрологические характеристики определения элементов. Относительное стандартное отклонение результатов анализа, полученных по разработанным методикам, составляет для целевых и легирующих компонентов (1,0 – 20,0 % масс) не более 8 %, для примесей (0,01 – 1,0 % масс) - не более 3 %.

В этой же главе представлены методики определения Si, Cr, Mn, Fe, Ni, W

в наплавочных материалах и Al, Si, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Ru в титановых сплавах. Проверка правильности определения нормируемых элементов в наплавочных материалах и титановых сплавах с применением стандартных образцов состава не выявила систематической погрешности. Разработанная методика анализа состава наплавочных материалов на основе кобальта (на примере наплавов из сплава Пр-ВЗК, Пр-ВЗК-Р и ЦН-2) методом АЭС-ИСП после разложения проб в автоклавах с нагревом в микроволновом поле при повышенных температурах и давлении характеризуется высокими метрологическими характеристиками, экспрессностью и экономичностью анализа, за счет сокращения времени анализа по сравнению с одноэлементными методами и снижением объема применяемых реактивов.

Методики разработаны с учетом требований отечественных и международных стандартов, прошли метрологическую аттестацию. Информация о возможностях методик (перечень определяемых компонентов, метрологические характеристики) удачно размещены в таблицах. Приведен большой экспериментальный материал по контролю правильности полученных результатов.

По своей новизне, надежности аттестации данный раздел работы заслуживает самой высокой оценки.

Главу 5 завершает краткий раздел по применению разработанных методик для анализа реальных производственных образцов ВСШТС и ВСТС, предоставленных ООО «Вириал» (Россия). Использование разработанных АЭС-ИСП методик позволяет осуществлять определение всех нормируемых элементов в широком интервале концентраций (от  $n \cdot 10^{-2}$  до десятков % масс) в ВСШТС и ВСТС с высокой воспроизводимостью и правильностью.

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

По материалам диссертации **опубликовано 4 статьи в рецензируемых**



**журналах, входящих в Перечень ВАК**, и 6 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

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

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

1. Перевод и удержание в растворе рутения является достаточно сложной задачей. Для доказательства правильности разработанной методики при определении рутения в коррозионностойких титановых сплавах соискатель использовал методы «введено-найдено» и варьирования навески. Контроль правильности результатов определения рутения осуществляли нахождением содержания определяемого компонента в анализируемом материале после добавления соответствующей аликвотной части стандартного раствора рутения к навеске СО титановых сплавов ВТ-22, 36, 55, 783, 957. Однако этот способ позволяет контролировать правильность инструментального АЭС-ИСП определения рутения, но не полноту переведения элемента в раствор. Доказать полноту переведения рутения в раствор можно проведя предварительную операцию сплавления образцов или используя независимый метод определения рутения без вскрытия образцов: РФА, АЭС или спектрометрию с тлеющим разрядом.

2. Не указано каким образом поддерживалась устойчивость растворов Zr, Nb, Ta, W после разбавления стандартных растворов 1 г/дм<sup>3</sup> дистиллированной водой или раствора титана с концентрацией 800 мкг/см<sup>3</sup>. Помимо фторид ионов не описаны другие реагенты, применяемые для удержания в растворе легко гидролизующихся элементов, коими являются большинство определяемых элементов. Это открыло бы перспективы широкого использования новых методик, разработанных соискателем, в лабораториях, не имеющих инертных систем подачи проб в плазменных спектрометрах.

3. Не корректен приведенный способ визуальной оценки полноты

растворения проб: в раствор перешло 60-80% исходной пробы (наблюдается наличие частиц образца); в раствор перешло 80-90% исходной пробы (наблюдается незначительное количество частиц исходной пробы и/или возможен гидролиз вольфрама); в раствор перешло 100% пробы, раствор стабилен. Не всегда надежен визуальный контроль полноты растворения пробы коррозионностойких титановых сплавов, легированных рутением, по изменению окраски титана в зависимости от степени его окисления.

4. Непонятно, почему для повышения безопасности работы было предложено заменить в составе реакционной смеси HF на  $\text{NH}_4\text{F}$ . Кроме того, квалификация чистоты  $\text{NH}_4\text{F}$  значительно хуже HF.

5. Не учтено влияние изменений концентрации матричных компонентов на изменение градуировочных графиков определяемых примесных элементов (Для получения уравнения градуировочной функции, диссертант использовал модельные растворы, содержащие возрастающие концентрации определяемых элементов, а также реагенты, применяемые при пробоподготовке и матричный компонент W в максимальной концентрации, характерной для объекта анализа»).

6. Ранее отмечалось, что главным практическим итогом работы являются методики анализа, эти методики аттестованы. Но для их широкого применения желательна их стандартизация.

Кроме того, в автореферате и диссертации присутствуют некорректные выражения или неточности, например, непонятно связывание сложности аналитического контроля ВВС с его многокомпонентностью, нестехиометричностью и высокой неоднородностью; допущено преувеличение пределов обнаружения элементов (на уровне  $10^{-5}$  масс. %) в реальных образцах без предварительного отделения матрицы; не дано толкование: «целевые компоненты» или «удобная аналитическая форма элемента»; вместо конкретных цифр оптического разрешения спектрометра для всех длин волн (кроме 200 нм) представлено выражение: «режим высокого разрешения» и

другие.

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

Одним из этапов аналитического контроля является пробоотбор. Диссертантом прослеживается логическая цепочка процедуры пробоподготовки в связи с пробоотбором проб для анализа. Это большое достоинство представленной работы.

Разработаны и метрологически аттестованы методики анализа вторичного вольфрамсодержащего сырья, НМ на основе кобальта и коррозионностойких титановых сплавов, легированных рутением, методом АЭС-ИСП с автоклавной микроволновой пробоподготовкой.

Диссертация написана технически грамотным языком, оформлена в соответствии с действующими нормативами. **Автореферат отражает содержание диссертации.**

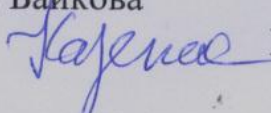
## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

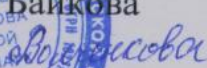
Диссертация А.В. Вячеславова является научно-квалификационной работой, в которой комплекс выполненных автором исследований можно квалифицировать как **решение актуальной научной задачи** в области аналитической химии, имеющей важное хозяйственное значение. Разработанные методики **апробированы и внедрены** в практику работы Центра коллективного пользования научным оборудованием «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей».

Выполненное А.В. Вячеславовым исследование соответствует паспорту специальности 02.00.02- аналитическая химия по формуле и областям исследований (п. 2, 4, 6, 7, 9, 18, 19). 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 А.В. Вячеславов достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02- аналитическая химия.

Доклад Вячеславова А.В. по диссертационной работе заслушан и обсуждён на расширенном коллоквиуме Аналитической лаборатории и лаборатории диагностики материалов. За предложенное заключение проголосовали единогласно. Протокол №1 от 20 марта 2019 г.

Председатель коллоквиума  
Академик академии проблем качества  
доктор технических наук,  
Заведующий аналитической лабораторией  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Институт металлургии и  
материаловедения им. А.А. Байкова  
Российской академии наук  Казенас Евгений Константинович

Учёный секретарь коллоквиума  
кандидат химических наук  
ведущий научный сотрудник  
аналитической лабораторией  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Институт металлургии и  
материаловедения им. А.А. Байкова  
Российской академии наук  Волченкова Валентина Анатольевна

**Рабочий адрес:** 119334 Москва, Ленинский пр., д.49  
ИМЕТ РАН, Аналитическая лаборатория  
Тел: 8-499-135-86-71, 8-499-135-94-75  
e-mail: [ekazenas@imet.ac.ru](mailto:ekazenas@imet.ac.ru), [volch.v.a@mail.ru](mailto:volch.v.a@mail.ru)