

ЗАКЛЮЧЕНИЕ диссертационного совета Д 002.060.03

на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова

Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

по диссертации Пуховой Ольги Евгеньевны

на соискание ученой степени кандидата технических наук

аттестационное дело № ____

Решение диссертационного совета от 15.06.2023 протокол № 3-23

О присуждении Пуховой Ольге Евгеньевне, гражданке РФ, ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация Пуховой О.Е.. на тему «Рафинирование платины и платинородиевых сплавов методом индукционной плавки с гарнисажом из порошка глинозема» в виде рукописи по специальности 2.6.2 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов» принята к защите 06 апреля 2023 года, протокол № 2-23 диссертационным советом Д 002.060.03 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский проспект, д.49.

Соискатель, Пухова Ольга Евгеньевна, 1983 года рождения, в 2007 году окончила Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева и присуждена квалификация инженер по специальности «Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники». С 2015 года по 2019 год – аспирант Института Перспективных материалов и технологий НИУ МИЭТ.

В настоящее время является начальником Испытательной лаборатории АО «НПК «Суперметалл» и ассистентом (по совместительству) Института Перспективных материалов и технологий НИУ МИЭТ.

Диссертация выполнена в Институте Перспективных материалов и технологий НИУ МИЭТ.

Научный руководитель: проектор по научной работе, директор Института перспективных материалов технологий НИУ МИЭТ, доктор технических наук, профессор Гаврилов Сергей Александрович.

Официальные оппоненты:

•**Бажин Павел Михайлович**, гражданство РФ, доктор технических наук, заместитель директора по научной работе. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН). Адрес 142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Осипьяна, д.8., тел.: 8-49652-46555, e-mail: bazhin@ism.ac.ru

•**Кабанова Елизавета Генриховна**, гражданство РФ, кандидат химических наук, доцент Химического факультета. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ). Адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет, тел.: +7 (495) 939-16-71, e-mail: admin@service017.chem.msu.ru

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация **Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (МИСИС)**. Адрес: 119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4, стр. 1, тел.: +7 495 955-00-32, e-mail: kancela@misis.ru

В своем положительном заключении о диссертации, составленным и подписанным заведующим кафедры цветных металлов и золота (ЦМЗ) д.т.н. профессором Тарасовым Вадимом Петровичем и ученым секретарем кафедры ЦМЗ, старшим преподавателем Чукиной Евгенией Валерьевной и утвержденном проректором по науке и инновациям НИТУ МИСИС д.т.н., профессором Филоновым Михаилом Рудольфовичем; указала, что диссертационная работа по актуальности темы, научной новизне, практической значимости, содержанию и объему проведенных исследований **отвечает требованиям** «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Ведущая организация делает соискателю следующие замечания:

1. По работе в целом. В тексте диссертации встречаются опечатки и неточности в использовании знаков препинания.
2. По Главе 1. На стр. 15 в таблице 1.2 не приведены такие характеристики для платины, как модуль упругости предел прочности, хотя в тексте этот показатель сравнивается с пределом прочности платинородиевых сплавов.
3. На стр. 17 В предложении «Платинородиевые сплавы используются в качестве основного технологического узла процесса выработки стекловолокна ...» все таки «платинородиевые сплавы используются в качестве материала для основного технологического узла процесса выработки стекловолокна ...».

4. По Главе 2. На стр. 57-58 необходимо было уточнить, как отбирают пробы порошков Al_2O_3 для анализа после сокращения материала квартованием.
5. По Главе 3. На стр. 79 «окисление примеси описывается следующими уравнениями», а приведены два одинаковых уравнения.
6. На стр. 84 в таблице 3.1 представлены временные параметры рафинирования без интервалов. Какие возможны отклонения?
7. При оптимизации параметров процесса пирометаллургического рафинирования не исследовано влияние скорости подачи кислорода на расплав, которая может влиять на скорость рафинирования.
8. В работе не представлены исследования рафинирования других примесей, которые могут содержаться в платиновых металлах.
9. Рекомендуется в дальнейшем изучить влияние примесей, которые могут содержаться в платиновых металлах и их сплавах, на скорость рафинирования меди, также провести исследование пирометаллургического рафинирования в порошках глинозема с размером частиц менее 50 мкм.

Официальными оппонентами были сделаны следующие замечания:

д.т.н. **Бажиным Павлом Михайловичем:**

1. По работе в целом:

В тексте диссертации встречаются грамматические и стилистические ошибки (стр. 19, 22, 40, 46, 54 (рис. 2.2), 57, 71, 76, 93, 97, 109, 113, 115, 124, 131, 137), а также нечеткие формулировки из-за опечаток и пропущенных слов (стр. 11, 12, 13, 26, 32, 35, 57, 59, 107, 121).

Трудны для восприятия слишком мелкие надписи на рисунках, к примеру, рис.: 1.6, 1.9, 3.11, 3.32, 3.34. Рисунки, на которых показаны экспериментальные образцы, необходимо было привести с масштабным маркером.

2. По Введению:

Выражение «с уменьшением концентрации меди в расплаве скорость рафинирования уменьшается по гиперболе» не совсем корректно. Вероятно, автор имел в виду, что уменьшение скорости рафинирования с уменьшением концентрации меди происходит нелинейно. Такое же выражение встречается на странице 144 «Основные результаты и выводы».

3. По Главе 2:

На странице 55 в таблице 2.3 приведены данные по расчету состава шихты для приготовления модельных сплавов. Не понятно, почему была выбрана такая масса модельного сплава (1050 г) и как при такой массе было получено содержание примеси меди 0,05 масс.%. Вопрос по массе модельных сплавов относится и к таблице 3.8 раздела 3.7.1 главы 3.

На странице 58 раздела 2.3.3 следовало бы указать, в чем проводили автоклавное растворение измельченного гарнисажного слоя.

На страницах 61-62 раздела 2.3.3.1 «Разработка унифицированной методики атомно-эмиссионного анализа для нестандартных платинородиевых сплавов» приводится повторяющаяся информация о спектрометрах и использованных электродах. Абзац «Средствами измерения и вспомогательными устройствами...» из текста можно было бы удалить.

4. По Главе 3:

В разделе 3.3.2 Определение необходимого числа циклов очистки сплава от примеси меди (страницы 89-90) автор отмечает, что для исследования были выбраны образцы вторичного сырья сплава PtRh90-10, содержащие 0,034 масс. % Cu и 0,046 масс. % Cu, содержание других примесей в которых было ниже предела обнаружения. В то же время отмечается (страницы 51, 78), что метод окислительного рафинирования в порошке глинозема применяется для очистки платины и платинородиевых сплавов от таких примесей, как Fe, Ni, Sn, Mo, Co и ряда других, причем очистка от этих примесей протекает значительно легче, чем от меди. В этом разделе было бы целесообразно привести результаты исследования образца, загрязненного другими примесями, и показать, как быстро в отличие от меди, достигается требуемый уровень чистоты по другим примесям.

Методологическая избыточность при исследовании гарнисажного слоя. Можно было ограничиться результатами метода РФА и не использовать метод комбинационного рассеяния и ИК-спектроскопию (раздел 3.4 Исследование структуры и свойств гарнисажного слоя).

В разделе 3.7.2 изучено влияние дисперсности и насыпной плотности порошка на скорость очистки. В качестве объекта исследования выбраны порошки на основе Al_2O_3 двух типов: Порошок № 1 (212-250 мкм) и Порошок № 2 (75-116 мкм). Необходимо дать пояснение, почему выбраны именно эти интервалы дисперсности порошков. Также не ясно, почему для приготовления смеси порошков выбрано соотношение 1 к 1, и каким образом изменится скорость очистки, если будет другое соотношение.

к.х.н. Кабановой Елизаветой Генриховной:

1. Предварительное исследование рафинирующего порошка глинозема показало содержание в нем оксидов железа и кремния. Изучалась ли возможность загрязнения платиновых сплавов примесями из рафинирующего порошка?

2. В работе установлено, что при увеличении насыпной плотности рафинирующего порошка уменьшается содержания платины в гарнисажном слое. Однако, причины этого эффекта в работе не обсуждаются.

3. Не указаны характеристики рафинирующего порошка, используемого при исследовании необходимого числа циклов очистки в зависимости от начального содержания меди (раздел 3.3.2), и при расчете коэффициентов диффузии (раздел 3.3.3). Как показано далее, эти параметры зависят от насыпной плотности порошка. Также в работе не указан расход рафинирующего порошка за каждый цикл очистки.

4. В разделе 3.3.4 при изучении влияния объема расплава на скорость рафинирования следовало бы пояснить, почему сокращается время расплавления объекта большей массой под действием индукционного нагрева с одинаковой силой тока.

Также имеется заметное количество опечаток и неточностей, например в табл. 1.2 приведена неверная температура для сплава PtRh70-30 – 2293 К, что на 60 К выше температуры плавления родия; на странице 79 написано «окисление примеси описывается следующими уравнениями», а приведены два одинаковых уравнения. Также следует отметить неверное использование терминов: в работе метод рентгенофазового анализа, с помощью которого определялся фазовый состав рафинирующего порошка и гарнисажного слоя, автором называется рентгеноструктурным фазовым анализом, хотя расшифровка структур в работе не проводилось.

Официальные оппоненты отмечают, что приведенные замечания являются дискуссионными и не снижают **положительную оценку и высокую значимость** выполненных исследований.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их компетенцией, наличием публикаций и достижений в области металлургии стали и способностью определить научную и практическую значимость представленной диссертационной работы.

На автореферат поступило **11** отзывов. Все отзывы положительные, в некоторых имеются замечания и рекомендации.

Отзыв заместителя генерального директора по научно-методической и инновационной деятельности АО «Иркутский научно-исследовательский институт благородных и редких металлов и алмазов», г. Иркутск, д.т.н., профессора **Войлошникова Григория Ивановича**

Не вполне корректно указана научная новизна. В представленном виде ей отвечает лишь п.6. В то же время положения, выносимые на защиту, прекрасно отвечают критериям научной новизны, хотя они могут быть представлены более обобщенно.

Отзыв начальника отдела АО «Уральского электромеханического завода», г. Екатеринбург, к.т.н. **Капленко Максим Владимирович**

- не исследовано влияние скорости подачи кислорода на скорость рафинирования;
- в автореферате отсутствует пояснение, почему для исследования выбрано рафинирование именно от примеси меди.

Отзыв заведующего лабораторией химии гетерогенных процессов Федерального Государственного Бюджетного Учреждения науки Института химии твердого тела Уральского Отделения Российской академии наук (ФГБУН Институт твердого тела УрО РАН), главного научного сотрудника д.т.н. **Сабирзянова Наиля Аделевича**

Каков удельный расход гарнисажа?

Для гарнисажных каналов предусмотрена регенерация?

Отзыв доцента, профессора кафедры химии и технологии кристаллов Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, г. Москва, д.х.н. **Петровой Ольги Борисовны**

Не точное наименование рентгенофазового анализа в таблице 2 (стр. 8), анализ назван «рентгеноспектральным фазовым анализом». Однако этот недостаток является скорее технической опечаткой и не снижает общей положительной оценки работы.

Отзыв заведующего химической лабораторией ГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москвы, д.х.н. **Филиппова Михаила Николаевича**

Замечания отсутствуют, однако имеется пожелание:

Результаты исследований связанные с разработкой универсальной дуговой атомно-эмиссионной методики, желательно было бы в автореферате представить подробнее.

Отзыв главного специалиста ПАО «ОДК-Сатурн», г. Рыбинска к.т.н. **Новиковой Ольги Валентиновны**

1. В автореферате было бы целесообразно представить информацию об экономическом эффекте от внедрения предлагаемой технологии.

Отзыв генерального директора к.т.н., заслуженного изобретателя **Ермакова Александра Владимировича** и научного консультанта к.т.н. **Лобанова Владимира Геннадьевича** АО «Уралинтех», доцента кафедры МЦМ ФГАОУ ВО «УрФу им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург

1. При использовании предложенного метода часть платины и родия переходит в шлаковую фазу. Каким образом можно перерабатывать подобные отходы?

2. Не вызывает сомнения, что эффективность предложенного метода удаления меди из сплавов платины во многом определяется свойствами шлакообразующего флюса. Чем ограничен выбор в этом качестве только порошка Al_2O_3 .

3. Большое влияние на скорость окислительной обработки в предложенной технологии оказывает площадь поверхности исходного сплава PtRh, содержащего Cu. Представляется ли возможным начинать проводить окислительную обработку исходной шихты еще в твердом состоянии с последующим расплавлением для увеличения степени очистки? Такой вариант рафинирования позволяет на первом этапе увеличить поверхность взаимодействия металла с кислородом и возможно ускорить окисление примесей.

Отзыв д.т.н., **Рутковского Александра Леонидовича** профессора кафедры металлургии цветных металлов и автоматизации металлургических процессов и к.т.н. **Болотаевой Индиры Исламовны** доцента кафедры информационных технологий и систем ФГБОУ ВО «Северо-Кавказского горно-металлургического института (государственного технологического университета), республика Северная Осетия-Алания, г. Владикавказ.

1. В автореферате не показаны химические реакции происходящие при окислительном рафинировании.

2. В работе не приведены материальные балансы химических реакций и хорошо бы указать погрешности измерений и точность полученных данных.

В отзывах заместителя технического директора АО Московского Завода по Обработке Специальных Сплавов «МЗСС», к.т.н. **Чепеленко Виктора Николаевича**, специалиста по технической документации НПП «Уралтехнология», г. Екатеринбург, к.х.н. **Чичерской Анны Леонидовны**, доцента кафедры химии и технологии редких элементов Института тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова ФГБОУ МИРЭА – Российского технологического университета к.х.н. **Фесик Елены Валерьевны**

Замечания отсутствуют.

На все критические замечания даны исчерпывающие и подробные ответы (см. стенограмму).

Соискатель имеет 14 работ, в том числе 3 статьи в российских научных журналах (из перечня ВАК), 2 статьи в зарубежных индексируемых научных журналах и 8 тезисов докладов на всероссийских и международных научных конференциях. Опубликованные работы в достаточной степени отражают содержание диссертации.

Наиболее значимые публикации по теме диссертационной работы:

1. Пухова О.Е. Пирометаллургическое рафинирование PtRh сплава от примесей меди. В сборнике: Микроэлектроника и информатика - 2017. Материалы научно-технической конференции. Сборник статей. 2017. С. 158-164.

2. Пухова О.Е. «Исследование процесса пирометаллургической очистки платиновых металлов от меди». - «Физика и химия обработки материалов». 2018, №1, с.83-87.

3. Пухова О.Е., Васекина Т.Ф. Унифицированная методика определения массовых долей примесей в платинородиевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии. - «Заводская лаборатория. Диагностика материалов». 2018, Том 84. №4, с.22-26.

4. Pukhova O.E., Gavrilov S.A., Levchenko S.D., Shilyaeva Y.I. «Mechanism of oxidative refining of platinum group metals at the temperature gradient». 2019 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElConRuS). - p.:1956-1959.

5. Пухова О.Е., Левченко С.Д. «Особенности окислительного рафинирования платинородиевых сплавов от примесей». - «Расплавы». 2020, - №2, с.176-186.

6. Pukhova O. E. Modeling the parameters of powder material for the pyrometallurgical refining of platinum alloys. / Levchenko S. D. and Shilyaeva Y. I. Journal of Physics: Conference Series 1347 (2019) 012107.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

1. разработана, аттестована и внедрена в лаборатории АО «НПК «Суперметалл» оригинальная методика определения примесей в нестандартных платинородиевых сплавах с содержанием от 0,1 до 36 масс.% Rh методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым возбуждением спектра с улучшенными метрологическими характеристиками, позволяющая сократить продолжительность анализа до двух часов, уменьшить количество трудоемких и энергозатратных операций и расход платины и родия по сравнению другими методами анализа.

2. В результате исследования метода окислительного рафинирования, реализованного в АО «НПК «Суперметалл» установлен механизм извлечения примеси меди из рафинируемого расплава в гарнисаж: диффузия примесного компонента (меди) в окислительной среде идет по вакансионному механизму и подчиняется основным законам диффузии».

3. Исследованный механизм диффузии меди в гарнисажный слой с использованием комплекса современных методов диагностики состава и структуры материалов характеризуется тем, что:

3.1 Концентрация меди снижается от числа циклов плавки со сменным гарнисажем. При этом с уменьшением концентрации меди в расплаве скорость рафинирования уменьшается по гиперболе.

3.2 Рассчитанные коэффициенты диффузии меди из расплава платинородиевого сплава на каждом цикле пирометаллургической очистки в зависимости от числа циклов показали, что коэффициент диффузии Cu уменьшается за счет уменьшения потока диффундирующего элемента - Cu.

3.3 В процессе рафинирования платинородиевых сплавов происходит окисление меди до оксида меди, который не улетучивается при высоких температурах, а переходит в гарнисажный слой, где происходит его взаимодействие с порошком Al_2O_3 с образованием соединений типа $CuAlO_2$ и $CuAl_2O_4$.

4. При уменьшении размера частиц и росте насыпной плотности порошка скорость рафинирования возрастает, за счет увеличения эффективной поверхности (площади поверхности соприкосновения расплава и порошка, которая увеличивает скорость реакции), а также за счет увеличения количества пустот между частицами и более быстрого спекания частиц Al_2O_3 меньшего размера.

5. Впервые установлено, что при увеличении содержания родия с 0,22 до 20,00 масс. % в рафинируемом сплаве, скорость очистки возрастает в два раза, за счет увеличения разности температур (градиента) между расплавом и рафинирующим порошком на 144 градуса, а также увеличением степени смачиваемости порошка - уменьшение краевого угла на ~ 10 градусов для сплава PtRh80-20 по сравнению с Pt.

разработана технологическая схема промышленного рафинирования платиновых сплавов и внедрена в АО «НПК «Суперметалл», при которой сроки переработки вторичного сырья платиновых металлов сократились более чем на 30 %.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что: установлено влияние насыпной плотности рафинирующего порошка (увеличение реакционной площади) на скорость рафинирования.

Показано, что при увеличении содержания родия в исходном сырье растет скорость рафинирования, что обусловлено увеличением градиента температур в печи и смачиваемости рафинирующего порошка расплавом.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что: была разработана методика контроля чистоты примесей в нестандартных платинородиевых сплавах с содержанием от 0,1 до 36 масс.% Rh методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым возбуждением спектра с улучшенными метрологическими характеристиками на всех этапах рафинирования.

Установлены коэффициенты излучательной способности Pt и сплавов PtRh90-10, PtRh80-20, необходимые для точного (менее 5 отн. %) определения температуры расплава в процессе рафинирования с применением инфракрасного высокотемпературного пирометра MLG 225 Laborant.

Разработаны уравнения для предварительного расчета количества циклов рафинирования для сплавов PtRh90-10, PtRh80-20 в зависимости от содержания примеси меди в них, что позволяет прогнозировать производственный процесс и алгоритм действий для повышения эффективности реализации рафинирования платины и платинородиевых сплавов методом индукционной плавки с гарнисажом из порошка глинозема.

На основе разработанных методик и полученных экспериментальных результатов предложены рекомендации по насыпной плотности и размеру частиц рафинирующего порошка, по предварительной очистке высокородиевых сплавов и предварительному расчету количества циклов очистки, а также по периодическому контролю температуры расплава в процессе рафинирования с применением методики высокоточного определения температуры при помощи ИК-пирометра. Сроки переработки вторичного сырья Pt и PtRh сплавов, содержащих примеси меди пирометаллургическим рафинированием, сократились на 30 % в производстве АО «НПК «Суперметалл» (акт внедрения).

Оценка достоверности полученных результатов исследования выявила, что:

- результаты экспериментальных исследований получены автором в результате большого объема проведенных исследований с использованием современных и классических методов и методик;

- для экспериментальных работ использовали сертифицированное оборудование, современные методы физико-химического анализа: химического, спектрального, оптической и электронной микроскопии.

Личный вклад соискателя состоит в постановке целей и задач исследования, планировании и проведении экспериментов, включая обработку и анализ полученных результатов, обработку исходной информации по литературному обзору, формулирование выводов, рекомендаций и подготовку основных публикаций по выполненной работе, в апробации результатов работы на российских и международных конференциях.

Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.2 - «Металлургия черных, цветных и редких металлов» в пунктах 4, 7, 9, 17, 23 формулы специальности.

Диссертационный совет пришел к выводу, что диссертация Пуховой О.Е.. представляет собой научно-квалифицированную работу, которая по своему теоретическому, методическому и экспериментальному уровню, представленной научной новизне полученных результатов, теоретической и практической значимости соответствует критериям п.9. «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям.

На заседании 15 июня 2023 г. диссертационный совет принял решение присудить Пуховой Ольге Евгеньевне ученую степень кандидата технических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 8 докторов наук по специальности 2.6.2 - «Металлургия черных, цветных и редких металлов», участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени - 18, против присуждения ученой степени - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Председатель диссертационного
совета Д 002.060.03, академик



К.В. Григорович

Ученый секретарь диссертационного
совета Д 002.060.03, к.т.н.



Т.Н. Ветчинкина

«15» июня 2023 г.

Подписи К.В. Григоровича и Т.Н. Ветчинкиной удостоверяю:

ученый секретарь ИМЕТ РАН

к.т.н.



О.Н. Фомина

