

ОТЗЫВ

официального оппонента Буяковой Светланы Петровны
на диссертационную работу Ордина Дмитрия Алексеевича
«Физико-химические основы и технология литейных керамических форм на
основе водно-коллоидного кремнезоля», представленную на соискание
ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 –
«Порошковая металлургия и композиционные материалы»,
и автореферат диссертации

Производство литейных керамических форм имеет большое значение для технологий точного литья по выплавляемым моделям изделий сложной геометрии. К таким изделиям относятся, например, лопатки и фасонные детали реактивных двигателей для авиации, промышленных газотурбинных установок и электростанций на базе газогенераторов.

В большинстве современных производств, специализированных на изготовлении керамических форм для литья, в качестве связующего используется токсичный и пожароопасный гидролизованный этилсиликат, имеющий существенный ряд недостатков. В связи с требованиями автоматизации производства, повышением срока сохранения стабильных свойств, соблюдения норм по защите окружающей среды и техники безопасности, дальнейшие перспективы развития технологии получения литейных керамических форм связаны с заменой гидролизованного этилсилката.

Целью работы Ордина Д.А. является изучение физико-химических основ и разработка технологии литейных керамических форм на основе водно-коллоидного кремнезоля.

Для достижения поставленной цели автором решались следующие задачи:

1. Исследование обезжиривания модельных блоков различными растворителями с обеспечением условий их высокой смачиваемости керамическими суспензиями на основе водно-коллоидных связующих для повышения качества лицевого слоя литейной керамической формы;

2. Определение параметров, влияющих на агрегативную устойчивость керамических суспензий с использованием водно-коллоидного кремнезоля с целью снижения технологических потерь керамических суспензий;

3. Исследование тепловых эффектов плавления, поликонденсации, деструкции, самовоспламенения и горения веществ, входящих в состав выплавляемых моделей, для установления параметров технологии их удаления;

4. Исследование полиморфных превращений диоксида кремния, входящего в состав водно-коллоидных связующих, протекающих при нагреве и охлаждении, для установления параметров обжига керамических форм;

5. Выявление влияния составов литейных керамик для равноосного литья и литья методом направленной кристаллизации, обеспечивающие керамическим формам заданные технические характеристики;

6. Проведение опытно-промышленных испытаний стадий технологии и выполнение технико-экономической оценки технологии литейных керамических форм с использованием водно-коллоидных связующих.

Научная новизна диссертационной работы выражается следующими положениями:

1. Впервые установлено, что для керамических суспензий, содержащих электрокорунд, дистенсиллиманит и водный кремнезоль абсолютная величина дзета-потенциала, отражающая устойчивость коллоидной системы, в наибольшей степени возрастает с уменьшением величины рН, повышением вязкости системы и химически связанных функциональных групп OH^- . Средний размер частиц SiO_2 снижается при увеличении абсорбированных функциональных групп OH^- , величины рН,

концентрации SiO_2 , плотности и электропроводности системы, а также при уменьшении количества функциональных групп CH_x , CO_2 и вязкости.

2. Выявлено, что полиморфные превращения нанодисперсного SiO_2 , с размером частиц 8-15 нм в отличие от микрокристаллического SiO_2 при термической обработке ЛКФ образуют 3 модификации, отличающиеся по температурному диапазону их существования: α -кристобалит при $T = 750-770^\circ\text{C}$, β -тридимит при $T = 850-910^\circ\text{C}$, α -тридимит при $T = 1030-1070^\circ\text{C}$. Установлен качественный и количественный состав кристаллических фаз нанодисперсного SiO_2 в цикле «нагрев-охлаждение».

3. Впервые установлено, что степень деструкции и удаления остатков компонентов выплавляемых моделей в операции прокаливания литейных керамических форм возрастает при проведении высокотемпературного пиролиза в инертной среде с последующим окислением в атмосфере воздуха.

4. На основании статистического анализа характеристик 20 литейных керамик различного состава разработаны математические регрессионные модели, описывающие зависимости прочности, относительного изменения длины, теплового эффекта и изменения массы керамик при нагреве с $T=500$ до 1000°C , усадки от качественного и количественного составов литейных керамических форм.

Диссертационная работа Ордина Д.А. состоит из введения, 5 глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 127 страницах машинописного текста и содержит 69 рисунков и 27 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 105 наименований работ.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, изложены основные положения, определяющие научную новизну и практическую значимость.

В первой главе представлен литературный обзор, в котором рассматриваются способы изготовления литейных керамических форм, их техническая реализация, рассмотрены наиболее широко используемые

огнеупорные и связующие материалы, указаны их преимущества и недостатки, а также специфика использования. Проведён анализ степени изученности и разработанности проблемы. Рассмотрены работы отечественных и зарубежных учёных. Глава завершается формулированием цели и задач диссертационной работы.

Во второй главе представлено описание методик и высокоточного измерительного оборудования, с помощью которых проводились исследования водно-коллоидных кремнезелей, керамических порошков и литейных керамик.

В третьей главе рассмотрены физико-химические основы технологии литейных керамических форм с использованием водно-коллоидных связующих. В начале главы автором приводится исследование взаимодействия керамических суспензий с поверхностью восковых моделей. Восковая модель после извлечения из пресс формы имеет на своей поверхности гидрофобный слой разделительной смазки, который необходимо удалить, для лучшей адгезии суспензии к модели. Взаимодействие керамических суспензий с поверхностью восковых моделей характеризуется параметром смачиваемости. Количественной характеристикой смачивания является краевой угол смачивания (θ). В ходе исследования изучалось влияние различных промывочных растворов на основе спирта (этиловый спирт), этаноламидов синтетических жирных кислот (ТМС) и насыщенных углеводов (Trisol 60, Ranclene) на θ . На основании полученных данных установлено, что гидроксильные группы, этаноламиды синтетических жирных кислот и насыщенные углеводороды, входящие в состав растворителей, способствуют удалению разделительной смазки, что обеспечивает условие смачиваемости ($\theta = 0^\circ$ и $14,28^\circ$) представленных кремнезольных суспензий к модельной массе. Полученные данные позволили предложить способ промывки восковых моделей растворами, содержащими этиловый спирт, воду и кальцинированную соду (Патент РФ №2614944) и способ смачивания восковых моделей, включающий подготовку раствора для смачивания путем

вливания в ёмкость с дистиллированной водой моющего средства, представляющего собой щелочное или кислотное синтетическое поверхностно-активное вещество, промывку полученным раствором восковой модели путем окунания или распыления (Патент РФ №2696614).

В третьей главе уделено особое внимание изучению параметров, влияющих на агрегативную устойчивость керамических суспензий. Автором установлено, что абсолютная величина дзета-потенциала, отражающая устойчивость керамических суспензий, содержащих электрокорунд, дистенсиллиманит и водный кремнезоль, возрастает с уменьшением величины рН, повышением вязкости системы и химически связанных функциональных групп OH^- в указанных диапазонах. Средний размер частиц SiO_2 снижается при увеличении абсорбированных функциональных групп OH^- , величины рН, концентрации SiO_2 , плотности и электропроводности системы, а также при уменьшении количества функциональных групп CH_x , CO_2 и вязкости. Полученные зависимости позволили автору разработать составы водно-коллоидных связующих на основе кремнезольей, которые защищены патентами РФ 2670115, №2670116.

Автором исследованы тепловые эффекты плавления, поликонденсации, деструкции, самовоспламенения и горения веществ, входящих в состав модельной массы Blayson A7-FR/60 (Англия) с целью оптимизации технологического режима прокаливания литейных керамических форм. Автором установлено, что наибольшая потеря массы образца происходит в области температур 205-400 °С на фоне развития экзотермических эффектов окисления при $T=296^\circ\text{C}$ и $T=368^\circ\text{C}$. Самовоспламенение модельной массы в атмосфере воздуха с максимальным экзо-эффектом наблюдается при $T=389^\circ\text{C}$. Процесс выжигания модельной массы фактически заканчивается при $T=400^\circ\text{C}$, в то время как в отсутствие окислителя деструкция начинается при $T=405^\circ\text{C}$ и заканчивается при $T=522^\circ\text{C}$. Окончательное удаление восковой массы достигается при 680-700 °С. Таким образом, результаты исследования режимов температурной обработки позволили автору рекомендовать

выжигать восковые модели из литейных керамических форм при температурах ≥ 750 °С с отводом продуктов окисления и тепла реакции.

В заключительной части главы, автором изучены полиморфные превращения SiO_2 в диапазоне температур 25 – 1200 °С. Для исследования полиморфных превращений SiO_2 , происходящих при прокаливании литейных керамических форм, был проведён рентгенофазовый анализ выделенного из водно-коллоидных связующих SiO_2 со скоростью нагрева и охлаждения 0.5град/с. Установлено, что при нагреве образец сохраняет аморфное состояние вплоть до температуры 70 °С. При нагреве в диапазоне температур от 70 до 750-770 °С основной фазой образца является α -кварц. При 750-770 °С помимо α -кварца появляются отражения α -кристобалита. Появление линий β -тридимита наблюдается при температуре 870-910 °С на фоне полной кристаллизации образца. Отражения рентгеновского луча, соответствующие α -тридимиту появляются при температуре 1050-1070 °С и в дальнейшем, с повышением температуры, доля этой фазы увеличивается. При охлаждении от 1200 °С до 30 °С фазовый состав сохраняется до 300 °С и состоит из α -кристобалита, β -тридимита и α -тридимита. При охлаждении до 200 °С появляются отражения β -кристобалита (образуется из α -кристобалита), наблюдаются следы α -кварца и полностью исчезает α -тридимит. Полиморфные превращения образца SiO_2 при нагреве и охлаждении сопровождаются изменением объема, что создает внутренние механические напряжения, которые могут привести к развитию трещин, повышенной хрупкости и браку литейных керамических форм. Полученные данные позволили автору рекомендовать режимы прокаливания литейных керамических форм при $T = 750-770$ °С - до образования кристаллических фаз α -кристобалита, α и β -тридимита.

В четвертой главе представлены результаты разработки технологии литейных керамических форм. Показаны результаты исследования механических и физико-химических свойств 20 типов литейной керамики на основе водно-коллоидных связующих. Выявлены корреляции между составом

керамических композиций и их технологическими свойствами. Различные комбинации связующих, наполнителей, обсыпочных материалов позволяют получить литейные керамики с широким набором эксплуатационных свойств, на базе которых возможна оптимизация и выбор состава керамики с требуемыми технологическими характеристиками.

В заключительной части главы, автором проанализирован результат регрессионного анализа. Показано, что состав керамики имеет наибольшее количество сильных корреляций с другими свойствами (прочность и разность относительного изменения длины прокаленной литейной керамики). Выявлена явная зависимость между степенью неоднородности состава литейных керамик и их усадкой. Автор отмечает, что полученные зависимости применимы в диапазоне изменения анализируемых параметров и позволяют осуществлять подбор состава керамик, обеспечивающий получение литейных керамических форм с заданными техническими характеристиками как для равноосного литья, так и для литья методом направленной кристаллизации.

В пятой главе представлены технология литейных керамических форм с использованием водно-коллоидных связующих, описание технологической схемы. Приведены данные о расходах и потерях формовочных материалов (керамические суспензии и обсыпочный материал), образующихся при изготовлении литейных керамических форм для равноосного литья и литья методом направленной кристаллизации с использованием водно-коллоидных связующих и гидролизованного этилсиликата на стадии опытно-промышленных испытаний.

Оценка достоверности результатов работы выявила, что они получены на сертифицированном оборудовании с применением современных физико-химических методов исследования. Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, приведенных в диссертационной работе Ордина Д.А., также подтверждается согласованностью с данными, имеющимися в литературе, апробацией на научных конференциях и проверкой в промышленных условиях.

Работа прошла апробацию на всероссийских и международных конференциях. Основные результаты докладывались на Всероссийской конференции «Роль фундаментальных исследований при реализации "Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года"» 2016 год, г. Москва; на Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы порошкового материаловедения» 2018 год, г. Пермь; в центре прикладных исследований Баден-Вюртемберга 2018 год, г. Штутгарт; на научно-техническом семинаре «Перспективные керамические материалы и технология изделий из них» 2019 год, г. Москва.

По материалам диссертационной работы в открытой печати размещено 17 публикаций (в том числе 4 ВАК (1 переводная версия Scopus), 8 РИНЦ, получено 5 патентов).

Автореферат диссертации адекватно отражает ее основное содержание, научную новизну, практическую значимость и выводы. В целом диссертация и автореферат соответствуют требованиям ГОСТ Р 7.0.11-2011 «Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Диссертация и автореферат диссертации. Структура и правила оформления».

Практическая значимость работы заключается в следующем:

1. Установлены величины характеристик (прочность, огнеупорность, коэффициент линейной усадки, коэффициент термического расширения) для 20 видов литейных керамик различного состава, необходимые для разработки технологии производства литейных керамических форм.

2. Разработаны связующие для изготовления керамических форм и технология производства керамических форм для литья по выплавляемым моделям. На изобретения получены патенты №2614944, №2641205, №2670115, №2670116, №2696614.

3. Результаты исследований внедрены на АО «ОДК-Авиадвигатель», г. Пермь, в металлургическом производстве изготовления отливок деталей

перспективных газотурбинных двигателей авиационного и наземного применения.

Материалы диссертационной работы Ордина Д.А. могут найти применение на предприятиях металлургической промышленности, в отраслевых НИИ, в академических вузах профиля порошковой металлургии и композиционных материалов при решении задач, связанных с исследованием физико-химических основ керамических изделий, а также при изучении свойств литейных керамик различного состава.

Результаты могут быть рекомендованы для использования на промышленных предприятиях АО «ОДК-ПМ», ПАО «Протон-ПМ», АО «Новомет-Пермь», ПАО «ОДК-Сатурн» для использования при разработке литейных керамик с заданными техническими характеристиками.

Замечания и вопросы по диссертации:

- 1) Положения, выносимые на защиту, имеют весьма общие формулировки. Так в Положениях 1 и 2 выносятся на защиту результаты экспериментальных исследований без конкретизации их научной новизны. Положение 4 не имеет научной составляющей.
- 2) В диссертации при описании гранулометрического состава порошков используется термин «зерно», под которым имеется ввиду отдельная частица. Однако «зерно» устоявшееся в научной лексике понятие, описывающее структурный элемент консолидированных материалов. Гораздо правильнее для описания порошков было бы использовать термин «частица».
- 3) В таблице 4.2 относительные значения прочности литейных керамик на основе ВСК приведены с точностью до шестого знака после запятой. Столь высокая точность не может быть обеспечена методом определения механических характеристик, используемым в работе. Кроме того, отсутствует доверительный интервал приведённых значений. Это замечание справедливо и для таблицы 4.3.

- 4) Выводы по диссертации не содержат научной точности. Так, например, в выводе 2 констатируется, что выявлены параметры, которые влияют на устойчивость керамических суспензий и средний размер частиц. Имеет смысл привести конкретные параметры и обозначить механизм влияния.

Отмеченные недостатки не могут повлиять на общую положительную оценку диссертационной работы Ордина Д.А., представляющую собой законченное научное исследование, характеризующееся научной новизной и имеющее практическую ценность.

Диссертация Ордина Д.А. «Физико-химические основы и технология литейных керамических форм на основе водно-коллоидного кремнезоля» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой изложены научно обоснованные технологические решения, имеющие существенное значение для отрасли порошковой металлургии и композиционных материалов. По своей актуальности, научной новизне, достоверности и практическому значению диссертационная работа Ордина Д.А. соответствует критериям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, и Порядком присуждения ученых степеней в ПНИПУ, утвержденным приказом ректора ПНИПУ от 09 января 2018 г. № 1-О».

Диссертационная работа Ордина Дмитрия Алексеевича «Физико-химические основы и технология литейных керамических форм на основе водно-коллоидного кремнезоля» соответствует паспорту специальности 05.16.06 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы» - в частях формулы специальности:

1. п. 1 «Изучение закономерностей физико-химических процессов получения дисперсных систем из материалов на основе керамики»;
2. п. 2 «Исследование и моделирование физико-химических процессов синтеза полуфабрикатов и изделий из порошковых и

композиционных материалов с керамической и полимерной матрицей, разработка оборудования и технологических процессов их получения»;

3. п. 5 «Изучение структуры и свойств порошковых материалов и изделий, модифицированных слоев на полуфабрикатах и изделиях, полученных методом порошковой металлургии или другими способами»;

4. п. 6 «Разработка новых и совершенствование существующих технологических процессов производства, контроля и сертификации полуфабрикатов и изделий различного назначения из порошковых и композиционных материалов, а также материалов и изделий с покрытиями и модифицированными слоями».

Автор работы, Ордин Дмитрий Алексеевич, несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

Профессор, доктор технических наук
(01.04.07 – Физика конденсированного
состояния)
Заместитель директора по НР ИФПМ СО
РАН
e-mail: sbuyakova@ispms.ru,
тел.: (3822) 286-851

Светлана Петровна Буюкова

Согласна на обработку персональных данных.

02.12.2020 г.

Своей удостоверяю:
ИФПМ СО РАН

Н.Ю. Матолыгина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН), 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4