

## Отзыв

**официального оппонента к.т.н. Тарасовского Вадима Павловича 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**

На отзыв представлена диссертационная работа объемом 127 страниц машинописного текста, включая 69 рисунков и 27 таблиц. Работа состоит из введения, пяти глав (гл. 1 «Литературный обзор. Анализ технологий и материалов для получения литейных керамических форм. Обоснование цели и задач исследований», гл. 2 «Перечень исследуемых материалов. Методики проведения исследований, изучение характеристик связующих, огнеупорных материалов и литейной керамики», гл. 3 «Физико-химические основы технологии литейных керамических форм с использованием водно-коллоидных связующих», гл. 4 «Исследование механических и физико-химических свойств литейных керамик», гл. 5 «Разработка технологии литейных керамических форм с использованием водно-коллоидных связующих»), выводов, списка цитируемой литературы, содержащего 105 ссылок.

### **1. Актуальность темы диссертационной работы**

С развитием новой авиационной и космической техники роль и значение жаропрочных сплавов непрерывно возрастает для применения их в двигателестроении.

В настоящее время для изготовления деталей авиационных двигателей из жаропрочных сплавов сложной конфигурации применяют технологию литья по выплавляемым моделям (ЛВМ).

Одним из основных элементов этой технологии является оболочковая форма из высокотемпературных керамических материалов.

Огнеупорный керамический материал состоит из огнеупорного порошка (электрокорунд, дистен-силлиманит и др.) и продуктов разложения технологического связующего образующихся при обжиге оболочковой формы. В качестве технологического связующего наиболее широко в настоящее время применяют этилсиликат (ЭТС32 и ЭТС40). Кроме того, в ряде случаев в качестве технологического связующего используют

органические соединения титана (раствор  $\beta$ -хлорэтоксититаната в бензоле), органические соединения циркония, связующее на основе коллоидного кремнезёма, связующие на основе солей хрома (оксихлорид хрома), связующее на основе полимеров фосфатов и др. [Рахманкулов М.М., Парашенко В.М. Технология литья жаропрочных сплавов, Интернет Инжиниринг, Москва, 2000, 463 с.).

ЭТС является токсичным и пожароопасным продуктом, имеет малый срок сохранения стабильных свойств. Процесс твердения ЭТС должен сопровождаться введением ацетона на стадии гидролиза и аммиака на стадии сушки оболочечной формы.

В связи с требованиями автоматизации производства, повышения срока сохранения стабильных свойств, дальнейшие перспективы развития технологии получения ЛВМ связаны с заменой ЭТС на пожаробезопасные, экологичные и обладающие высокой стабильностью водно-коллоидные связующие на основе  $\text{SiO}_2$ .

В связи с этим предложенная к защите диссертационная работа, является своевременной и актуальной.

## **2. Основные результаты, полученные соискателем.**

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

В первой главе проведён литературный обзор для анализа существующих материалов и технологий получения литейных керамических форм, используемых в производстве высокоточных отливок авиационного назначения. Рассмотрены существующие материалы и технологии, используемые при получении литейных керамических форм. Сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

Во второй главе представлено описание исследуемых материалов, рассмотрены методики проведения исследований и изучения характеристик связующих и огнеупорных материалов и литейной керамики.

В третьей главе исследованы химический и дисперсный составы микропорошков и зернистых материалов, характеристики связующих, смачиваемость поверхности восковых моделей керамическими суспензиями; тепловые эффекты плавления, поликонденсации, деструкции, самовоспламенения и горения веществ, входящих в состав выплавляемых моделей.

В третьей главе представлено подробное изучение свойств водно-коллоидных связующих и суспензий, благодаря чему автором установлены параметры, влияющие на абсолютную величину дзета-потенциала, которая отражает устойчивость керамических суспензий, содержащих электрокорунд, дистенсиллиманит и водный кремнезоль.

Автором приводятся данные по фазовому составу связующих материалов в цикле «нагрев-охлаждение» до 1200<sup>0</sup>С. Для исследования полиморфных превращений SiO<sub>2</sub>, происходящих при прокаливании литейных керамических форм, был проведён рентгенофазовый анализ выделенного из водно-коллоидных связующих SiO<sub>2</sub>. Установлено, что при нагреве образец сохраняет аморфное состояние. При нагреве в диапазоне температур от 70 до 750-770<sup>0</sup>С основной фазой образца является α-кварц. При 750-770<sup>0</sup>С помимо α-кварца появляются отражения α-кristобалита. Появление линий β-тридимита наблюдается при температуре 870-910<sup>0</sup>С на фоне полной кристаллизации образца. Отражения рентгеновского луча, соответствующие α-тридимиту появляются при температуре 1050-1070<sup>0</sup>С и в дальнейшем, с повышением температуры, доля этой фазы увеличивается. При охлаждении от 1200<sup>0</sup>С до 30<sup>0</sup>С фазовый состав сохраняется до 300<sup>0</sup>С и состоит из α-кristобалита, β-тридимита и α-тридимита. При охлаждении до 200<sup>0</sup>С появляются отражения β-кristобалита (образуется из α-кristобалита), наблюдаются следы α-кварца и полностью исчезает α-тридимит. Полученные данные позволили автору установить температурные диапазоны существования кристаллических фаз α-кristобалита, α и β-тридимита в связующих материалах.

Представлены данные термогравиметрического анализа образцов водно-коллоидных связующих. В результате ТГА установлено, что скорости потери массы образцов весьма отличаются друг от друга. Так, например, образцы связующих Keycote, Matrixcote, Remasol, Армосил Р и Армосил Н имеют плавную скорость потери массы после 200<sup>0</sup>С, что свидетельствует о схожей температуре выгорания органических веществ. Напротив, образцы связующих ЕПТ, Ludox, Армосил KS, Армосил АМ, Армосил SR и Армосил Л имеют разную скорость потери массы во всем температурном диапазоне. Соответственно такие связующие имеют в своем составе другие органические вещества (ПАВ, пеногасители, смачиватели).

Автором исследованы тепловые эффекты термической деструкции веществ, входящих в состав модельной массы Blayson A7-FR/60, что позволило ему рекомендовать технологический режим прокаливания литейных керамических форм.

В четвертой главе представлены результаты исследования механических и физико-химических свойств 20 типов литейной керамики на основе водно-коллоидных связующих относительно гидролизованного этилсиликата. Выявлены корреляции между составом керамических композиций и их технологическими свойствами. Различные комбинации связующих, наполнителей, обсыпочных материалов позволяют получить составы литейных керамик с широким набором эксплуатационных свойств, на базе которых возможна оптимизация и выбор состава керамики с требуемыми технологическими характеристиками.

Логическим заключением главы является регрессионный анализ набора технических характеристик керамик. 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.

В пятой главе представлены результаты разработки технологии литейных форм с использованием водно-коллоидных связующих. Рассмотрены основные стадии технологического процесса получения форм, расходы и потери формовочных материалов. Приведены данные о расходах и потерях формовочных материалов, 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.

Выводы из диссертационной работы включают 7 пунктов и достаточно полно отражают ее теоретическое и прикладное значение.

Выбор используемых методов исследования и интерпретация полученных результатов указывают на фундаментальную подготовку автора и не вызывают возражений. Основные полученные им результаты носят оригинальный характер.

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.

Автореферат, 17 публикаций (4 в журналах рекомендованных ВАК, 1 переводная версия Scopus), 8 статей в журналах индексируемых в системе РИНЦ, 5 патентов в журналах полностью отражают основное содержание диссертационной работы.

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».

### **3. Научная новизна.**

1. Показано, 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  $\text{OH}^-$ . Средний размер частиц  $\text{SiO}_2$  снижается при увеличении абсорбированных функциональных групп  $\text{OH}^-$ , величины рН, концентрации  $\text{SiO}_2$ , плотности и электропроводности системы, а также при уменьшении количества функциональных групп  $\text{CH}_x$ ,  $\text{CO}_2$  и вязкости.

2. Доказано, что полиморфные превращения нанодисперсного  $\text{SiO}_2$ , с размером частиц 8-15 нм в отличие от микрокристаллического  $\text{SiO}_2$  при термической обработке ЛКФ образуют 3 модификации, отличающиеся по температурному диапазону их существования:  $\alpha$ -кристобалит при  $T = 750\text{-}770^\circ\text{C}$ ,  $\beta$ -тридимит при  $T = 850\text{-}910^\circ\text{C}$ ,  $\alpha$ -тридимит при  $T = 1030\text{-}1070^\circ\text{C}$ . Установлен качественный и количественный состав кристаллических фаз нанодисперсного  $\text{SiO}_2$  в цикле «нагрев-охлаждение».

3. 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. Достоверность полученных результатов.**

Достоверность полученных в диссертационной работе результатов подтверждается проведением большого объема экспериментальных работ и применением современных методов исследования, а также сравнением

полученных данных с данными, имеющимися в отечественной и зарубежной технической литературе; признанием научной общественностью публикаций в научно-технических журналах. Исследования выполнены с использованием современного отечественного и зарубежного аналитического и технологического оборудования. Всё это дает основание считать выводы диссертационной работы обоснованными и достоверными.

## 5. Практическая значимость работы.

На основании проведенных исследований:

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 учебных 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.

## 6. Замечания по диссертационной работе

1. «Установлено, что в результате полиморфных превращений  $\text{SiO}_2$  при нагреве (см. таблицу 3.7) и охлаждении (см. таблицу 3.8) образуются 3 модификации:  $\alpha$ -кристобалит,  $\beta$ -тридимит,  $\alpha$ -тридимит» (стр. 62). В таблицах 3.7. и 3.8. приведены обозначения  $\text{SiO}_2(\text{Cr h})$ ,  $\text{SiO}_2(\text{Tr l})$ ,  $\text{SiO}_2(\text{Tr hx})$ . Как эти обозначения соотносятся друг с другом?

2. В «Таблица 4.2 – Результаты прочности литейных керамик на основе ВКС относительно ГЭТС» приведены численные значения прочности литейных керамик на основе ВКС относительно ГЭТС ( $\sigma$  изг), с точностью

до шестого знака после запятой. В Таблица 4.5 – Результаты определения усадки и разности относительных расширений литейной керамики на основе ВКС относительно ГЭТС приведены численные значения усадки литейных керамик на основе ВКС относительно ГЭТС с точностью до девятого знака. Объясните как Вам удалось достичь такой точности при определении предела прочности при изгибе и линейной усадки?

3. «При исследовании полиморфных превращений кремнезёма, в водно-коллоидных связующих установлено, что при нагреве образец кремнезёма сохраняет аморфное состояние вплоть до температуры 70<sup>0</sup>С. При нагреве в диапазоне температур от 70 до 750-770<sup>0</sup>С основной фазой образца является  $\alpha$ -кварц. При 750-770<sup>0</sup>С помимо  $\alpha$ -кварца появляются отражения  $\alpha$ -кристобалита. Появление линий  $\beta$ -тридимита наблюдается при температуре 870-910<sup>0</sup>С на фоне полной кристаллизации образца. Отражения рентгеновского луча, соответствующие  $\alpha$ -тридимиту появляются при температуре 1050-1070<sup>0</sup>С и в дальнейшем, с повышением температуры, доля этой фазы увеличивается. Полиморфные превращения образца SiO<sub>2</sub> при нагреве и охлаждении сопровождаются изменением объема, что создает внутренние механические напряжения, которые могут привести к развитию трещин, повышенной хрупкости и браку ЛКФ.

Таким образом, результаты исследования термической деструкции модельного состава и термического поведения нанодисперсного кремнезёма позволили рекомендовать прокаливание ЛКФ при T = 750 - 770 0С в присутствии кислорода с отводом продуктов окисления и тепла реакции. При прокаливании ЛКФ в данном температурном диапазоне происходит полное удаление органических составляющих и в литейных формах не происходит зарождение кристаллической фазы кремнезема». Стр. 109. Какое утверждение правильно первое или второе?

4. Раздел «4.6 Исследование термического поведения литейных керамик при прокаливании». «По данным рисунка 4.1 можно заключить, что потеря массы керамического образца на основе электрокорунда при прокаливании до 1600<sup>0</sup>С составила 5,69%. Экзотермические пики отмечены при T = 284,0, 325,1, 435,9 и 1009,0<sup>0</sup>С. Экзотермические эффекты до 435,9<sup>0</sup>С связаны с разложением и горением органических остатков, входящих в состав восковых моделей и ВКС. После 435,9<sup>0</sup>С протекают химические реакции, связанные со спеканием огнеупорных порошков». То же и для комментариев после рис. 4.2. – 4.7. При протекании химических реакций обязательно сопровождается поглощением или выделением тепла. Какие реакции протекают – напишите уравнения этих реакций? Протекании

химических реакций сопровождается поглощением или выделением тепла – почему нет термических эффектов на кривых ДТА?

5. Стр. 63. «Таким образом полиморфные превращения нанодисперсного  $\text{SiO}_2$ , с размером частиц 8-15 нм в отличие от микрокристаллического  $\text{SiO}_2$  при термической обработке ЛКФ образуют 3 модификации, отличающиеся по природе и температурному диапазону их существования:  $\alpha$ -кристобалит при  $T = 750-770^\circ\text{C}$ ,  $\beta$ -тридимит при  $T = 850-910^\circ\text{C}$ ,  $\alpha$ -тридимит при  $T = 1030-1070^\circ\text{C}$ , в то время как микрокристаллический  $\text{SiO}_2$  образует кварц при  $T \leq 870^\circ\text{C}$ , тридимит в диапазоне  $T$  от  $870^\circ\text{C}$  до  $1470^\circ\text{C}$ , кристобалит при  $T \geq 1470 - 1700^\circ\text{C}$ . В книге Ботвинкин В.К., Запорожский А.И. Кварцевое стекло, Стройиздат, Москва, 1965, 258 с. на стр. 28. Приведена диаграмма превращений кремнезёма по Феннеру, в соответствии с которой при низких температурах существует  $\alpha$ -тридимит, а при высоких  $\beta$ -тридимит. По Вашим исследованиям наоборот. Объясните каковы причины этого несоответствия?

6. Ботвинкин В.К., Запорожский А.И. Кварцевое стекло, Стройиздат, Москва, 1965, 258 с. на стр. 28. «тридимит образуется только в присутствии минерализаторов, которыми могут быть посторонние ионы» - стр. 29. Какие посторонние ионы присутствуют в выбранных Вами технологических связующих?

7. Почему для проведения исследований были взяты порошки электрокорунда марки Alodur ZWSK, но не взяты порошки такого же гранулометрического состава, но марок Alodur WSK, Alodur SWSK (порошки отличаются друг от друга формой частиц)?

8. «Технология многослойных ЛКФ с использованием ВКС внедрена в производстве литейно-термического цеха опытного завода АО «ОДК-Авиадвигатель» стр. 102. Есть ли документальное подтверждения этому утверждению?

9. В подразделе «степень разработанности», стр. 6. автор диссертационной работы при упоминании Ф.И.О. учёных внёсших значительный вклад в разработку проблемы ЛФК почему-то не отметил одного из основоположников этого направления Абрамзона И.М. Керамика для авиационных изделий, Оборонгиз, Москва, 1965, 240 с. и Рахманкулова М.М., Парашенко В.М. Технология литья жаропрочных сплавов, Интернет инжиниринг, Москва, 2000, 463 с.; кроме того, при упоминании Ф.И.О. учёных внёсших значительный вклад в разработку проблемы «коллоидной химии кремнезёма», не упоминаются работы Шабановой Н.А., Саркисова П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезёма,



Академкнига, Москва, 2004, 205 с. и Шабановой Н.А., Попова В.В., Саркисова П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов, Академкнига, Москва, 2006, 309 с. Тем более, что в 1982 г. на кафедре коллоидной химии РХТУ им. Д.И.Менделеева, под руководством Шабановой Н.А. впервые в СССР был получен золь диоксида кремния с концентрацией 40 %, для использования в тех же целях, что и в представленной диссертационной работе.

## 7. Заключение

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.

Диссертационная работа 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, установленным Положением 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:

п. 1 «Изучение закономерностей физико-химических процессов получения дисперсных систем из материалов на основе керамики»;

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»;

п. 5 «Изучение структуры и свойств порошковых материалов и изделий, модифицированных слоев на полуфабрикатах и изделиях,

полученных методом порошковой металлургии или другими способами»;  
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».

Тарасовский Вадим Павлович, к.т.н.

Специальность: 05.17.11 – химическая технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов; Лауреат Премии правительства РФ в области науки и техники; Лауреат премии им А.Н. Косыгина; Член Российской Инженерной Академии

Место работы: ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет»;

Должность: ведущий научный сотрудник

Адрес: 115280, г. Москва, ул. Автозаводская, д. 16;

Электронная почта: [tarasvp@mail.ru](mailto:tarasvp@mail.ru);

Тел.: +7 (495)-276-32-72; 8-916-401-75-23

Подпись кандидата технических наук,  
Тарасовского Вадима Павловича заверяю:

