

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора химических наук, профессора

Королевой Марины Юрьевны

на диссертационную работу **Рязановой Анастасии Юрьевны**

на тему: **«Разработка и коллоидно-химические свойства полиметилсилоксановой**

эмульсии для закалки стали», представленную на соискание ученой

степени кандидата технических наук

по научной специальности 1.4.10. Коллоидная химия

Актуальность темы диссертационной работы

Проблема разработки получения водных эмульсий на основе кремнийорганических жидкостей, имеющих широкий спектр областей использования, и изучения их коллоидно-химических и физико-механических свойств занимает одно из центральных мест в области коллоидной химии. Значительное число научных работ посвящено изучению полимерных закалочных сред для термической обработки стали. Применение эмульсий с дисперсной фазой, состоящей из химически инертного полиметилсилоксанового масла (ПМС), стабилизированных поливиниловым спиртом (ПВС), отличающихся более высокой охлаждающей способностью по сравнению с аналогами, будет положительно сказываться на структуре стали при термической обработке изделий и деталей. Для активного внедрения водных эмульсий в качестве закалочных сред необходимы фундаментальные знания и изучение особенностей, характерных для дисперсных систем на основе полиметилсилоксановых масел. Малая изученность использования эмульсионных составов ПМС в качестве закалочной среды подтверждается отсутствием информации по влиянию разбавления и изменению температур в процессе закалки на свойства дисперсной системы. В связи с этим, разработка водной эмульсии полиметилсилоксанового масла, характеризующейся высокой дисперсностью, агрегативно-седиментационной устойчивостью при разбавлении и изменении температуры, несомненно, является *актуальной*.

Решение задач, поставленных в работе Рязановой А.Ю., позволяет расширить сферы использования кремнийорганических жидкостей, дополнить теоретические представления о процессах получения водных эмульсий полиметилсилоксановых масел, а также установить возможность применения эмульсионных составов в качестве закалочных сред в процессе металлообработки сталей.

Общая характеристика работы

На рецензию представлена диссертационная работа и автореферат. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложений. Общий объем диссертационной работы составляет 153 страницы, включающие 15 таблиц, 34 рисунка, список литературы из 135 наименований источников работ отечественных и зарубежных авторов, 6 приложений.

Анализируя **введение**, следует отметить, что соискатель формулирует актуальность проводимых исследований, цель работы, научную новизну, теоретическую и практическую значимость, рассматривает степень разработанности темы исследования и личный вклад автора, описывает методологию и методы исследования, отмечает

положения, выносимые на защиту и достоверность полученных данных. В этом же разделе показана опытно-промышленная апробация результатов исследований.

Первая глава. На основании обзора отечественных и зарубежных литературных источников соискателем отражено современное состояние развития коллоидно-химических закономерностей получения и стабилизации эмульсий, раскрыты подходы к регулированию реологических свойств водополимерных эмульсий. Автором приведены сведения об основных направлениях научных исследований в области применения полимерных закалочных сред для термической обработки стали. Показано, что существующие традиционные среды – вода и масло – обладают существенными недостатками: высокая скорость охлаждения и дефектообразование у первой, пожароопасность и токсичность у второй. Литературный обзор достаточно полно освещает выбранную соискателем тему исследования и завершается выводами, которые выявляют ряд нерешенных проблем для использования эмульсионных составов ПМС в качестве закалочной среды.

Вторая глава посвящена описанию использованных в работе компонентов эмульсии, их основных характеристик, а также методов исследования как самого разработанного состава полиметилсилоксановой эмульсии на водной основе, так и его применения при закалке стальных образцов в сравнении с аналогами. Приведена подробная информация о методах исследования.

Третья глава посвящена изучению коллоидно- и физико-химических свойств ПМС масла, как дисперсной фазы эмульсии включая анализ распределения капель дисперсной фазы по размерам в эмульсиях ПМС по данным динамического лазерного светорассеивания, анализ агрегативной устойчивости эмульсий ПМС по величине ζ -потенциала и определение агрегативно-седиментационной устойчивости эмульсии методом центрифугирования, приведены рецептурно-технологические принципы получения закалочной водополимерной эмульсии на основе ПМС масла.

В четвертой главе соискатель оценивала влияние водной эмульсии ПМС масла на водной основе на закаливаемость улучшаемой стали марки 40Х, включая определение зависимости вязкости эмульсии от температуры как индикатора эффективности закаливаемости, оценку охлаждающей способности по стандарту ISO 9950, анализ физико-механических свойств и структурных особенностей закаленной стали, а также разработку феноменологической модели процессов, протекающих в системе «закалочная эмульсия полиметилсилоксанового масла – сталь», и технологической схемы производства закалочной водной эмульсии на основе ПМС масла.

В заключении представлены обобщенные выводы диссертационного исследования, рекомендации и перспективы дальнейших исследований.

Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

Степень обоснованности и достоверности результатов и выводов

Обоснованность сформулированных научных положений и выводов основывается на основании полученных экспериментальных результатов с использованием обоснованных методов исследования, не противоречат результатам изысканий других

авторов и согласуются с основными научными представлениями в области коллоидной химии, дополняя и развивая общие принципы получения водных эмульсий ПМС масел в качестве дисперсной фазы. **Степень обоснованности** научных положений, выводов и рекомендаций диссертационной работы логично вытекает из теоретически обоснованной рабочей гипотезы (стр. 59 диссертации), методологии ее реализации (глава 2), включая аналитические исследования и комплекс экспериментальных результатов, которые подтверждают базовую идею возможности создания технологии закалочной эмульсии ПМС масла на водной основе.

Полученные результаты исследования используются в учебном процессе при подготовке бакалавров по направлениям «Химическая технология», «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» и «Материаловедение и технологии материалов», магистров по направлениям «Наноматериалы» и «Материаловедение и технологии материалов».

Достоверность научных положений не вызывает сомнений. Она обеспечена использованием современных стандартных методов исследований, реализованных на высокотехнологическом оборудовании, позволяющем выполнять исследования на высоком уровне. Результаты подкреплены теоретическими и экспериментальными исследованиями и промышленными испытаниями, которые не противоречат общепризнанным научным фактам и работам других авторских коллективов.

Диссертационная работа прошла широкую **апробацию**: материалы диссертации изложены в 12 научных публикациях, в том числе 4 статьи в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий и международные реферативные базы данных и системы цитирования, рекомендованные ВАК РФ. Публикации в полном объеме отражают основные положения диссертации, что в сочетании с выступлениями на научных конференциях позволило пройти соискателю апробацию в научно-производственной среде специалистов.

Новизна научных положений, выводов и рекомендации заключается в следующем:

Автором обоснована возможность формирования агрегативно-седиментационно устойчивых водных эмульсий ПМС масел в условиях высокоскоростного эмульгирования методом инверсии фаз. Доказано, что реализация предложенного термокинетического режима: подготовка водного раствора ПВС при $\vartheta_1 = 1000\text{--}1200$ об/мин, $\tau_1 = 10$ мин, $t_1 = 55\text{--}60$ °С с последующим эмульгированием ПМС при $\vartheta_2 = 10000$ об/мин, $\tau_2 = 1$ ч, $t_2 = 30$ °С и скорости введения эмульгатора $\vartheta_3 = 50\text{--}100$ мл/ч обеспечивает получение стабильных эмульсий с воспроизводимой дисперсностью и средним диаметром капель дисперсной фазы ~ 570 нм.

Установлена прямая корреляция между вязкостью ПМС масла и агрегативной устойчивостью его водных эмульсий, стабилизированных поливиниловым спиртом. Выявлено, что данные зависимости подчиняются уравнению Крамера со степенью достоверности аппроксимации $R^2 > 0,95$, при этом постоянство коэффициента Хаггинса позволяет предположить, что гидродинамические условия на границе раздела фаз при

эмульгировании аналогичны. Экспериментально обосновано, что в интервале температур от +10 до +40 °С конформация макромолекул ПВС остается практически одинаковой, что обеспечивает схожесть полимерной оболочки на поверхности капель дисперсной фазы в производственных условиях применения закалочной среды.

Выявлен доминирующий механизм стабилизации исследуемых ПМС эмульсионных систем, заключающийся в формировании прочного структурно-механического барьера макромолекулами ПВС на поверхности капель дисперсной фазы. Стерический характер стабилизации разработанных эмульсий подтверждается низкими значениями электрокинетического потенциала (<10 мВ по абсолютной величине). Показано, что сформированные адсорбционно-сольватные слои обеспечивают высокую агрегативно-седиментационную устойчивость разработанных эмульсий.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в следующем:

Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено решение научной задачи по получению водной эмульсии на основе ПМС масла и поливинилового спирта в качестве высококачественной и управляемой закалочной среды при термической обработке улучшаемых сталей. Предложена феноменологическая модель процессов, протекающих в системе «закалочная эмульсия ПМС масла – сталь», раскрывающая механизм мягкого и управляемого режима охлаждения, базирующегося на формировании адсорбционных слоев, регулирующих теплоотвод в три стадии – пленочное кипение, пузырьковое кипение, конвекция.

Разработан состав и рецептурно-технологические параметры получения водных эмульсий ПМС масла высокоскоростным способом эмульгирования методом инверсии фаз, предназначенных для использования в качестве закалочной среды при термообработке стальных изделий и деталей. Данная технология позволяет получать агрегативно-седиментационно устойчивую однородную эмульсию с субмикронным размером капель, характеризующуюся низкой вязкостью (0,05–0,10 Па·с) в широком диапазоне концентраций дисперсной фазы (15–40 %).

Экспериментально доказано, что температурные условия и механические нагрузки не приводят к разрушению стабилизированных капель дисперсной фазы в эмульсиях. Система демонстрирует высокую устойчивость, предсказуемость реологических характеристик и сохранение структурной целостности в широком интервале концентраций ПМС масла.

Установлены значения, характеризующие эффективность водной эмульсии ПМС масла как закалочной среды, демонстрирующие кинетику охлаждения стали: скорость охлаждения в среде 15–24 °С/с; температура водополимерной среды при закаливании: начало 20 °С, конец 50 °С. Характеристики стали марки 40Х после закалки в разработанной эмульсии: структурные дефекты не обнаружены; прокаливаемость – 20 мм; микроструктура – игольчатый тростит и мартенсит; твердость стали – 44 HRC; относительное удлинение – 17 %; предел текучести – 585 Н/мм²; предел прочности – 910 Н/мм²; относительное сужение – 62 %.

Замечания по содержанию и оформлению диссертационной работы и автореферата

При ознакомлении с материалами диссертации Рязановой Анастасии Юрьевны возникли следующие вопросы и замечания.

1. В разделе 2.2.1 при описании методики измерения вязкости с использованием Rheotest RN4.1 приведено значение градиента среза 400 об/мин. При этом не указано, какой именно шпиндель использовался для измерений. Для понимания, в какой части полной реологической кривой проводился анализ, удобнее пользоваться значениями скорости сдвига, которые в зависимости от типа шпинделя могут варьироваться в широком диапазоне.
2. Чем можно объяснить, что эмульсии с долей дисперсной фазы около 50% проявляют свойства ньютоновских жидкостей в исследованном диапазоне скоростей сдвига? Почему для анализа реологических зависимостей в эмульсионных системах использовалось уравнение Марка-Куна-Хаувинка, чаще применяемое для растворов полимеров, а не традиционные уравнения для эмульсий.
3. Чем можно объяснить, что вязкость эмульсий, представленная на рис. 3.3, меньше у эмульсий с более вязким ПМС-300 и больше у эмульсий с менее вязким ПМС-100?
4. Стр. 64-65: "Агрегативная устойчивость и реологическое поведение термодинамических и кинетических эмульсий сильно отличается." Что подразумевается под термодинамическими и кинетическими эмульсиями. Если речь идет о термодинамической стабильности эмульсий, то как информация о разработанных эмульсиях со средним диаметром капель дисперсной фазы ~570 нм, получаемых при диспергировании (внесении энергии извне), которые "не проявляют видимого расслоения при длительном хранении ... и очень устойчивы к коалесценции" позволяет диссертанту "выдвинуть гипотезу о возможном образовании именно таких (термодинамических) эмульсий".
5. Чем отличаются зависимости, представленные на рис. 3.6 и 3.7? Кроме того, различия в распределениях капель дисперсной фазы по размерам в эмульсиях с разными маслами находятся в пределах погрешности определения, поэтому анализ влияния вязкости масел на эффективность эмульгирования и различия в полидисперсности получаемых эмульсий вряд ли правомерны.
6. Результаты по определению агрегативно-седиментационной устойчивости эмульсий представлены в основном в виде текста, что затрудняет их анализ.

Высказанные замечания и вопросы не влияют на общую положительную оценку диссертации Рязановой А.Ю.

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней

Диссертация Рязановой Анастасии Юрьевны представляет собой самостоятельно выполненную, законченную научно-квалификационную работу на актуальную тему, в которой **содержится решение научной задачи** по получению водной эмуль-

сии на основе полиметилсилоксанового масла и поливинилового спирта в качестве высококачественной и управляемой закалочной среды при закалке сталей, **имеющей значение для развития** соответствующей отрасли знаний – технические науки, содержащую научные результаты, выводы и рекомендации, отличающиеся новизной, а также теоретической и практической значимостью. Диссертация написана грамотным техническим языком, материал изложен в логической последовательности.

Диссертация и автореферат оформлены в соответствии с требованиями ВАК РФ. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

В связи с вышеизложенным считаю, что диссертационная работа на тему **«Разработка и коллоидно-химические свойства полиметилсилоксановой эмульсии для закалки стали»** соответствует критериям пп. 9–14 «Положения о присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции) для диссертаций, предъявленных на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор **Рязанова Анастасия Юрьевна**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 1.4.10. Коллоидная химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор
(специальность 02.00.11 – «Коллоидная химия»),
профессор кафедры наноматериалов
и нанотехнологии ФГБОУ ВО «Российский
химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева»


Королева Марина Юрьевна
«22» июня 2026 г.

Согласна на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку.


Королева Марина Юрьевна
«22» июня 2026 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

Адрес университета: 125047 г. Москва, Миусская площадь, д. 9

Тел.: +7 (495) 495-21-16

E-mail: koroleva.m.i@muctr.ru

Сайт: <https://www.muctr.ru>

