

## **ВІДЗИВ**

### **офіційного опонента на дисертаційну роботу Матрунчика Дмитра Миколайовича**

**«Розробка захисних епоксикомпозитних покриттів з керованими властивостями для лопаток вхідного направляючого апарату авіадвигунів»,  
представленої на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук  
за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство**

**Актуальність теми дисертаційного дослідження.** Сплави на основі алюмінію широко застосовують в авіабудуванні, автомобілебудування, суднобудуванні та ракетно-космічній техніці завдяки високій питомій міцності, підвищеній жароміцності, технологічності під час формування та переробки виробів, однак схильність до корозії обмежує використання алюмінієвих виробів в агресивних середовищах. Введення модифікаторів структури в більшій мірі направлено на підвищення міцності і не вирішує проблему захисту поверхонь алюмінієвих виробів. Поверхневі шари таких виробів захищені тонкою оксидною плівкою, яка синтезується завдяки високій хімічній активності алюмінію, однак через високу крихкість легко руйнується, що призводить до потрапляння молекул хімічно активних речовин всередину деталі. Найбільш поширеним способом захисту поверхонь від руйнування є застосування спеціальних покриттів, зокрема на полімерній основі, які характеризуються високою технологічністю, міцністю, хімічною стійкістю та адгезійною міцністю до металевої основи. В такому аспекті перспективними є покриття на основі епоксикомпозитів, які завдяки модифікації структури здатні ефективно захищати поверхню алюмінієвих виробів від абразивного впливу та агресивних середовищ. В цьому аспекті виникає необхідність розробки покриттів на основі епоксиолімерних матриць з підвищеною стійкістю до циклічної зміни температур, високою адгезією та ударною в'язкістю, що пов'язано із схильністю таких матеріалів до крихкого руйнування через формування жорсткої структури епоксиолімерної сітки. Вирішення задачі полягає у використанні модифікуючих добавок та фізичних полів, які змінюють структуру надмолекулярних утворень, підвищують гнучкість сегментів макромолекул, підвищують ступінь структурування епоксикомпозитної системи. Тому актуальність роботи полягає у розробці оптимального складу та технології формування багатошарових епоксикомпозитних покриттів з високими фізико-механічними характеристиками, а також стійкими до впливу агресивних та абразивних середовищ і багатоциклічних різких змін температури.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Основні наукові результати роботи отримано в процесі виконання науково-дослідних робіт у Луцькому національному технічному університеті та в рамках держбюджетної теми (номер державної реєстрації: 0117U000630) “Розробка комплексу керованих властивостей багатодолинних напівпровідників та

полімеркомпозитних матеріалів для функціонування в екстремальних умовах експлуатації”.

**Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертації.** В процесі виконання дисертаційної роботи використано класичні та сучасні методи дослідження механічних (адгезійна міцність, залишкові напруження, ударна в'язкість, ударна міцність), фізико-механічних (вміст гель-фракції), теплофізичних (диференціально-термічний та термогравіметричний аналіз) та експлуатаційних (абразивна стійкість, стійкість до циклічної зміни температур, корозійна стійкість, водопоглинання) властивостей епоксикомпозитних матеріалів. Теплофізичні характеристики визначали методом диференціально-термічного аналізу, використовуючи дериватограф «Thermoscan-2». ІЧ-спектри отримано на спектрометрі марки «IRAffinity-1». Дослідження мікроструктури проведено на електронному мікроскопі РЕМ-106И. Оптимізацію складу матеріалу здійснювали з використанням математичного методу багатofакторного планування експерименту та градієнтного спуску по поверхні відгуку. Таким чином, експериментальні результати, наукові положення та висновки, подані в дисертаційній роботі, є достовірними, а їх обґрунтування проведено з необхідною повнотою.

**Наукова новизна.** Вперше встановлено, що введення розчиненого циклогексаном порошку полівінілхлориду в оптимальній кількості, підвищує адгезійну міцність та ударну в'язкість епоксиполімерів за рахунок формування взаємопроникаючих полімерних сіток та утворення додаткових хімічних зв'язків між макромолекулами компонентів.

Доведено, що у випадку взаємодії та насичення поверхні частинок порошку макромолекулами полівінілхлориду порошку титан (IV) оксиду відбувається утворення на поверхні частинок додаткових хімічних зв'язків з активними групами макромолекул полівінілхлориду.

Встановлено, що інтенсивне структурування полімеркомпозитів у тепловому полі необхідно проводити з врахуванням товщини покриттів, що пов'язано з кількістю теплової енергії в об'ємі матеріалу, яка визначає однорідність формування та величину напруженого стану системи.

Визначено оптимальну тривалість ультразвукової обробки композицій, наповнених апретованим порошком титан (IV) оксиду, що підвищує механічні характеристики епоксикомпозитів за рахунок інтенсифікації фізико-хімічних процесів та зниження дефектності структури епоксикомпозитів.

Вперше встановлено, що модифікація структури епоксикомпозитів розчином полівінілхлориду забезпечує підвищення стійкості матеріалу до впливу циклічної зміни температури, що пов'язано з формуванням взаємопроникаючих полімерних сіток матриці, які здатні пружно деформуватись без руйнування хімічних зв'язків.

Доведено, що формування щільної структури епоксикомпозитних покриттів залежить від технологічної послідовності компонування інгредієнтів, яка сприяє утворенню максимальної кількості зв'язків між активними групами компонентів композиції.

**Практична цінність отриманих результатів.** Практичним результатом дисертаційної роботи є розробка багатошарових модифікованих епоксикомпозитних покриттів, які призначені для захисту лопаток вхідного направляючого апарату реактивних авіадвигунів від циклічних перепадів температур, впливу агресивних середовищ та абразивних частинок, що рухаються у потоці. На основі проведених експериментальних досліджень розроблено новий склад та технологію формування епоксикомпозитного матеріалу, який характеризується підвищеною адгезійною та ударною міцністю, стійкістю до впливу факторів навколишнього середовища. Отриманий акт впровадження свідчить про високу ефективність розроблених епоксиолімерних покриттів.

Впровадження розроблених епоксикомпозитних покриттів з високими фізико-механічними та експлуатаційними характеристиками для захисту лопаток вхідного направляючого апарату реактивного двигуна літака від впливу абразивних частинок та корозії проведено на підприємстві ДП «Луцький ремонтний завод «Мотор» м. Луцька. Теоретичні результати роботи впроваджено у навчальному процесі при підготовці студентів і аспірантів Луцького національного технічного університету.

**Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях.** За результатами досліджень опубліковано 17 наукових праць (8 статей у фахових наукових виданнях, з яких 1 включена до міжнародної бази даних Scopus та 7 тез доповідей, що опубліковані в збірниках матеріалів міжнародних та вітчизняних конференцій). За результатами досліджень отримано два патенти України на корисну модель.

Результати дисертаційної роботи достатньо апробовані на Міжнародних науково-практичних та науково-технічних конференціях, що відбулися у містах України (м. Суми, м. Луцьк, м. Херсон, м. Львів та м. Одеса).

Повнота викладених основних результатів дисертаційної роботи у фахових виданнях відповідає встановленим вимогам до даного виду робіт, а автореферат дисертації вірно відображає зміст та основні положення дисертаційної роботи.

**Мова та стиль дисертації.** Дисертаційна робота написана грамотно, державною мовою, поділ на розділи обґрунтований і логічний. Тема та зміст дисертації відповідають паспорту спеціальності 05.02.01 – матеріалознавство.

**Структура та зміст дисертації.** Дисертація складається з анотації, вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел (158 найменувань) та додатків. Загальний обсяг роботи складає 167 сторінок, з яких 126 сторінок друкованого тексту, містить 49 рисунків та 13 таблиць, що повністю відповідає вимогам до обсягу кандидатських дисертацій.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дослідження, встановлено зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, визначено мету і завдання досліджень, вказано об'єкт та предмет дослідження, подано експериментальні та теоретичні методи досліджень механічних, теплофізичних та експлуатаційних властивостей, а також структури розроблених

епоксикомпозитних матеріалів, визначено наукову новизну і практичне значення роботи. Наведено відомості про особистий внесок здобувача, апробацію та публікації основних результатів досліджень.

В першому розділі акцентовано увагу на наукових підходах до захисту алюмінієвих поверхонь у техніці. При цьому вказано, що особливістю деталей, виготовлених з алюмінію і сплавів є наявність на їх поверхні захисної оксидної плівки, утвореної природним шляхом при взаємодії з киснем повітря. Міцність утвореної плівки є недостатня, а тому відбувається її руйнування, що робить неможливим подальший захист деталей з алюмінію та його сплавів від корозії. Наявність оксидної плівки на алюмінієвих сплавах знижує теоретично можливо адгезію лакофарбових покриттів до металу.

В роботі подано детальну характеристику методів поверхневої обробки та зміцнення алюмінієвих сплавів, вказано їх переваги та недоліки. Вказано, що полімерні покриття, зокрема на основі епоксидної смоли, є більш хімічно стійкими порівняно із органічними фарбами та лаками. Приведено області застосування полімерних покриттів та існуючі способи отримання полімерних покриттів на алюмінієвих поверхнях.

Описано вплив апретування на структуру та властивості полімеркомполімеритів. Вказано, що найбільш ефективним способом підвищення термічної стійкості є створення на поверхні наповнювача мало проникного захисного шару, що містить тугоплавкі сполуки, які є стійкими до окиснення. Апрети повинні забезпечувати зниження рівня залишкових напружень (за рахунок зменшення усадки зв'язувача); повне змочування поверхні наповнювача; витіснення з мікротріщин води і повітря; заповнення мікрodefektів в поверхневому шарі наповнювача.

Зроблений аналіз праць в даному напрямку досліджень дозволив встановити, що апретування в технологічному процесі створення полімеркомполімеритів є важливим етапом, оскільки утворений захисний шар повинен знижувати напруження у вершині тріщини та на межі розділу «наповнювач-матриця», передавати механічне навантаження від матриці до наповнювача, зберігати хімічну і мікроструктурну стабільність у робочому інтервалі температур і бути стійким до окиснення. Завданням апретування є також забезпечення оптимальної адгезії матриці до наповнювача, що сприятиме підвищенню фізико-механічних характеристик композитів на основі епоксидних матриць, які вирізняються низькою тріщиностійкістю і крихкістю. Приведені основні компоненти апретуючого складу.

Подано детальну характеристику існуючих методів модифікування полімеркомполімеритних матеріалів. Вказано, що метою модифікації є поліпшення технологічних і експлуатаційних характеристик епоксидних композитних матеріалів, підвищення життєздатності, зниження в'язкості, поліпшення деформаційно-міцнісних властивостей, тепло-, біо- і хімічної стійкості, підвищення діелектричних властивостей, зниження горючості, вдосконалення економічних показників. Приведено аналіз попередніх досліджень полімеркомполімеритних матеріалів, що піддавались модифікації зовнішнім

енергетичним полям. Приведено основні висновки та поставлені завдання, які необхідно було вирішити в роботі.

В другому розділі подана детальна характеристика компонентів полімерної матриці (епоксидна смола марки ЕД-20, твердник ПЕПА), порошкових наповнювачів (титан (IV) оксид, хром (III) оксид, алюміній оксид), апретувальних речовин (полівінілхлорид, полівініловий спирт), розчинників (циклогексанон, ацетон). В роботі використано методи дослідження адгезійної міцності, міцності при стисненні, залишкових напружень, ударної в'язкості, ударної міцності, вмісту гель-фракції, абразивної стійкості, теплостійкості, стійкості до циклічної зміни температур, корозійної стійкості, водопоглинання. Теплофізичні характеристики визначали методом диференціально-термічного аналізу, використовуючи дериватограф «Thermoscan-2». ІЧ-спектри отримано на спектрометрі марки «IRAffinity-1». Дослідження макро- та мікроструктури проведено на металографічному мікроскопі МИМ-10 та на електронному мікроскопі РЕМ-106И. Оптимізацію складу матеріалу здійснювали з використанням математичного методу багатофакторного планування експерименту та градієнтного спуску по поверхні відгуку.

В третьому розділі досліджено вплив теплової енергії на процеси структурування епоксикомпозитних покриттів різної товщини. Визначено, що найвищу ударну в'язкість ( $8,5 \text{ кДж/м}^2$ ) мають епоксиолімери з товщиною зразків 15 мм за умови витримки за температури  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 15 хв, що забезпечує систему оптимальною кількістю теплової енергії. Підвищення тривалості витримки до 25 хв знижує ударну в'язкість у 1,6-2,4 рази, що пов'язано із появою напруженого стану через інтенсивне структурування поверхневих шарів порівняно з центральною частиною. Очевидно, що поверхневі шари отримують надлишкову теплову енергію, яка спричиняє локальне структурування за рахунок підвищення кількості поперечних зшивок між макромолекулами та відповідно знижує рухливість сегментів макромолекул епоксиолімерної сітки.

Поверхня зламу епоксиолімерів структурованих за температури  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 15 хв характеризуються вираженим глибоким рельєфом. Наявність таких площини свідчить про формування однорідної структури, оскільки тривалість процесу структурування є невеликою. Поява ділянок з неоднорідною структурою пов'язана із структуруванням за підвищеної температури ( $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ), яка призводить до формування різнорідних окремих областей.

Для епоксикомпозитів, що містять оптимальну кількість вискодисперсного порошку титан (IV) оксиду, відбувається підвищення адгезійної міцності на 12-15 %, що пояснюється утворенням додаткових зв'язків між реакційноздатними групами на поверхні частинок і гідроксильними групами епоксидної смоли. При цьому міцність епоксикомпозитів при стисканні підвищується на 13-15 %, оскільки дані частинки також виконують армувальну функцію.

Модифікація епоксиолімерної матриці полівінілхлоридом (3 мас. ч.), який розчинений в циклогексаноні (15 мас. ч.), забезпечує підвищення

адгезійної міцності епоксиполімерів на 30 % за рахунок утворення додаткових зв'язків та зниження жорсткості полімерної сітки.

Встановлено доцільність проведенням обробок епоксидних композицій у фізичних полях, що забезпечує підвищення механічних характеристик епоксикомпозитів та зменшує кількість пор, які утворюються в процесі змішування компонентів системи. Обробка ультразвуком забезпечує формування однорідної структури за рахунок руйнування агломератів частинок, які характеризуються високою поверхневою енергією, та інтенсифікацію процесу структурування, оскільки підвищується рухливість сегментів макромолекул епоксидної смоли та твердника.

**Четвертий** розділ містить дослідження впливу компонентів системи на процеси та характер структурування епоксикомпозитів.

Методом математичного планування експерименту визначено оптимальний вміст компонентів (модифікатор, розчинник, наповнювач та твердник), причому встановлено, що найбільш значимими є вміст порошку титан (IV) оксиду та полівінілхлориду.

Встановлено, що активація перебігу фізико-хімічних процесів структурування матриці є найбільш вираженою для епоксикомпозитного матеріалу, що містить модифікатор з додатковою витримкою дрібнодисперсного порошку в апреторі. Це дозволяє отримати композитний матеріал з вищим ступенем структурування.

Ударна міцність епоксикомпозитних покриттів, наповнених порошком титан (IV) оксиду, складає 35-37 Дж. При цьому покриття руйнується крихко з утворенням зони руйнування у вигляді округлої ділянки з повним відшаровуванням покриття в області дії динамічного навантаження. Використання апретованого порошку титан (IV) оксиду дозволяє підвищити ударну міцність епоксикомпозитних покриттів на 15 %, при цьому область руйнування характеризується незначним відшаруванням частини покриття, що вказує на вищу стійкість такого матеріалу до дії динамічного навантаження та кращу адгезію до субстрату.

Ударна міцність двошарових покриттів, які складаються з адгезійного та експлуатаційного шарів складає 55-60 Дж, а область руйнування містить ділянку з локальною пластичною деформацією без відшарування покриття, оскільки зовнішній шар адгезиву здатний поглинати енергію удару без утворення міжповерхневих та об'ємних тріщин, а адгезійний шар виконує незалежну функцію.

В **п'ятому** розділі досліджено вплив технології формування епоксикомпозитних матеріалів на адгезійну міцність та стійкість до динамічних навантажень, що дозволяє опосередковано оцінити ступінь напруженого стану.

Встановлено, що найвищу адгезійну міцність мають двошарові покриття, в яких адгезійний шар містить високодисперсний порошок хром (III) оксиду, а експлуатаційний шар складається з модифікованого епоксиполімерного зв'язувача, наповненого апретованим порошком титан (IV) оксиду. Висока адгезійна міцність двошарових покриттів пояснюється міцними

хімічними зв'язками між компонентами адгезійного шару та поверхнями субстрату і експлуатаційного шару, який містить апретований наповнювач.

Розроблені епоксикомпозитні покриття призначені для захисту лопаток вхідного направляючого апарату реактивних авіаційних двигунів від впливу абразивних потоків, що мають місце під час зльоту або посадки літака та впливу навколишнього середовища (кисень, кислотні оксиди, вода, високі та низькі температури), що спричиняє появу ділянок руйнування на поверхні корпусу лопатки.

Розроблено технологічний процес формування епоксикомпозитних двошарових покриттів, який забезпечує нанесення функціональних шарів методом пневматичного розпилення та інтенсивне структурування прошарків за рахунок впливу теплової енергії.

Розроблені двошарові епоксикомпозитні покриття мають у 2,5 рази вищу зносостійкість до впливу абразивних частинок є стійкими до циклічної зміни температур, оскільки здатні витримувати багаторазові (більше 20 циклів) зміни температур в діапазоні від +120 °C до -25 °C без появи слідів руйнування.

Епоксикомпозитні покриття є доволі стійкими в агресивних середовищах, оскільки містять високодисперсний порошок титан (IV) оксиду, який апретований розчиненням в циклогексаноні полівінілхлоридом.

#### **Зауваження до дисертаційної роботи.**

1. Щодо теми роботи, яка звучить наступним чином: «Розробка захисних епоксикомпозитних покриттів з керованими властивостями для лопаток вхідного направляючого апарату авіадвигунів». Зазначу, що властивості не можуть бути керованими, позаяк вони є як такі у сформованому матеріалі. Властивості можуть бути прогнозовані або наперед задані, за рахунок технології формування чи введення добавок у зв'язувач.

2. Щодо мети роботи, де звучить фраза «...модифікація структури». Зазначу, що структуру не модифікують, модифікують полімер і створюють нову структуру полімеру чи композиту.

3. Щодо наукової новизни роботи. У п.1 написано «...формування взаємопроникаючих полімерних сіток та утворення хімічних зв'язків між макромолекулами компонентів», а п.5 – «...з формуванням гнучких взаємопроникаючих полімерних сіток епоксикомпозиту...». У п. 4.2 автором описано на основі ІЧ-спектрального аналізу, які хімічні зв'язки виникають між компонентами гетерогенних систем. Однак хотілося б знати на основі яких положень чи експериментів здобувач стверджує про формування взаємопроникаючих, тим більше гнучких, полімерних сіток.

4. З п. 2.6 не зрозуміло, як проводили ультразвукову і магнітну обробку. Чому не наведено схему установки для магнітної обробки, не подано її характеристики, зокрема напруженість, частоту та ін.

5. Рис. 5.13 необхідно було розшифрувати і результати ДТ та ТГ аналізу подати у вигляді таблиці, у якій доцільно зазначити температури екзо ефектів, їх піків, закінчення, а також втрати маси. Це було б наочніше і надало б достатню інформацію, у тому числі й для виробників.



6. У меті роботи і п.4 завдань роботи мова йде про фізичні поля (мається на увазі ультразвукове і магнітне поле). Не зрозуміло, чому у основних висновках до роботи автором нічого не згадано про вплив магнітного поля на властивості композитів.

Зауваження, зроблені до дисертаційної роботи, не стосуються кваліфікаційних ознак, не знижують при цьому її наукового рівня і не змінюють позитивної оцінки роботи в цілому.

**Висновок.** Дисертаційна робота Матрунчика Дмитра Миколайовича «Розробка захисних епоксикомпозитних покриттів з керованими властивостями для лопаток вхідного направляючого апарату авіадвигунів» є завершеною науковою працею в галузі матеріалознавства, що стосується розробки епоксикомпозитних матеріалів для формування захисних покриттів корпусних деталей авіаційної техніки від впливу агресивного середовища та атмосферних факторів. В роботі розкрито механізми та характер взаємодії апретованого порошку титан (IV) оксиду з епоксиполімерною матрицею, досліджено фізико-механічні та експлуатаційні властивості розроблених епоксикомпозитних матеріалів, композиції яких оброблено ультразвуком, а також розроблено технологію формування двошарових покриттів. Результати дисертації достатньо апробовані. Автореферат дисертації вірно відображає її основні положення.

Отже, вважаю, що за актуальністю, науковою новизною, практичною цінністю, обґрунтованістю наукових результатів, обсягом проведених експериментальних досліджень дисертаційна робота Матрунчика Дмитра Миколайовича «Розробка захисних епоксикомпозитних покриттів з керованими властивостями для лопаток вхідного направляючого апарату авіадвигунів» відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567, зокрема пунктам 9, 11 і 12, а її автор Матрунчик Дмитро Миколайович заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата технічних наук зі спеціальності 05.02.01 – матеріалознавство.

Офіційний опонент,  
завідувач кафедри транспортних технологій  
Херсонської державної морської академії  
МОН України,  
професор, д.т.н. (за спеціальністю 05.02.01 –  
матеріалознавство)

Підпис А.В.Букетова засвідчую.  
проректор з науково-педагогічної роботи  
к.т.н., доцент



А.В. Букетов

А.П.Бень