

В І Д З И В

офіційного опонента на дисертаційну роботу Букетової Наталії Миколаївни «Розробка фулереновмісних епоксикомпозитів з мікродисперсними наповнювачами для захисних покриттів з підвищеними експлуатаційними характеристиками», поданої на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство

АКТУАЛЬНІСТЬ ТЕМИ ДИСЕРТАЦІЇ

Дисертаційна робота присвячена розробці захисних композитних покриттів на основі епоксидних олігомерів для покращення антикорозійних властивостей та підвищення гідроабразивної зносостійкості поверхонь технологічного устаткування. Епоксидні олігомери вирізняються розвинутою сировинною базою, технологічністю в процесі формування покриттів складного профілю, високими фізико-механічними та експлуатаційними характеристиками. Введення функціональних наповнювачів та модифікаторів дозволяє значно підвищити теплофізичні характеристики епоксиполімерів, знизити здатність до крихкого руйнування, підвищити адгезійну міцність, підвищити довговічність та надійність покриттів шляхом покращення експлуатаційних властивостей.

Використання нанорозмірних дисперсних наповнювачів забезпечує модифікацію просторової сітки епоксидного полімеру, яка вирізняється вищим ступенем структурування за умови використання наповнювача в невеликій кількості. Введення до складу епоксикомпозитів нанодисперсного порошку фулерену сприяє формуванню додаткових фізико-хімічних вузлів за рахунок здатності молекул із замкнутою поверхнею приєднувати вільні електрони. Це перетворює їх на активні окиснювачі, які здатні до взаємодії з функціональними групами макромолекул епоксидної смоли та утворення нових хімічних зв'язків.

З метою підвищення експлуатаційних характеристик необхідно використовувати наповнювачі, що є стійкими до впливу зовнішніх факторів та здатні утворювати з епоксидною матрицею хімічні зв'язки. В даному випадку доцільним є застосування мінеральних наповнювачів, які вирізняються низькою собівартістю, що дозволить здешевити покриття на основі епоксикомпозитів. Тому доцільним є введення до складу епоксиполімерів відходів металургійного та зварювального виробництва, продуктів згорання з теплових електростанцій та котелень. За необхідності додаткової обробки дані матеріали є чудовими дисперсними наповнювачами, які покращують адгезійну та когезійну міцність епоксикомпозитів, а також вирішують проблему утилізації відходів. В даному випадку це дозволяє покращити економічну та екологічну ситуацію за умови максимального використання даних наповнювачів.

Тому оптимізація складу, дослідження структури, фізико-механічних та експлуатаційних властивостей епоксикомпозитних покриттів наповнених нанорозмірними та дрібнодисперсними мінеральними наповнювачами дозволить здешевити виробу та сприятиме утилізації відходів виробництва, що є актуальною науковою та практичною задачею на даний час в галузі полімеркомпозитного матеріалознавства.

СТУПІНЬ ОБГРУНТОВАНOSTІ НАУКОВИХ ПОЛОЖЕНЬ, ВИСНОВКІВ І РЕКОМЕНДАЦІЙ

Поставлені задачі вирішувались з використанням експериментально-теоретичних методів дослідження адгезійної міцності, залишкових напружень, фізико-механічних характеристик, корозійної стійкості (імпедансна спектроскопія) і гідроабразивної зносостійкості, теплофізичних характеристик (диференціально-термічний та термогравіметричний аналіз). В роботі використано сучасні методи дослідження структури (металографічний мікроскоп моделі XJL-17AT, растровий електронний мікроскоп, ІЧ-спектрометр «IRAffinity-1»). Оптимізація складу епоксикомпозитів виконувалась методом багатofакторного планування експерименту.

Достовірність наукових положень, висновків та рекомендацій підтверджена порівняльними лабораторними та виробничими випробуваннями, результати яких оброблялись з використанням методів комп'ютерної та статистичної обробки.

Таким чином, наукові положення, висновки і рекомендації, сформульовані в дисертації, є достовірними, а їх обґрунтування проведено з необхідною повнотою.

НАУКОВА НОВИЗНА ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

Новизна результатів дисертаційної роботи полягає у встановленні впливу синтезованого модифікатора на структуроутворення епоксидного полімеру з підвищенням фізико-механічних характеристик матеріалу.

Досліджено механізм та динаміку руйнування епоксикомпозитів наповнених нанодисперсним порошком фулерену, а також визначено оптимальний вміст даного наповнювача, за якого відбувається зміна конформаційного набору макромолекул та топологічної структури композиту.

Встановлено закономірності впливу порошку пічної сажі на структуроутворення епоксикомпозитів з підвищенням адгезійної міцності за рахунок взаємодії активних груп на поверхні з макромолекулами епоксидної матриці.

Обґрунтовано доцільність застосування відходів промислового виробництва, що забезпечує підвищення механічних характеристик за рахунок

активації фізико-хімічних процесів міжфазової взаємодії під час формування епоксикомпозитів за одночасного здешевлення виробів та утилізації відходів.

ПРАКТИЧНЕ ЗНАЧЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

На основі експериментальних досліджень і аналізу отриманих результатів розроблено нові полімеркомпозитні матеріали та покриття для захисту технологічного устаткування від впливу агресивного та гідроабразивного середовища в умовах дії динамічних навантажень. Отримані матеріали мають переваги над відомими аналогами, що робить їх перспективними в плані застосування в якості захисних покриттів з метою підвищення експлуатаційних характеристик або продовження терміну експлуатації обладнання після проведення ремонтних робіт з відновлення покриття.

Виробничі випробування на підприємстві ТОВ «ОСП Корпорація ВАТРА» підтвердили доцільність впровадження захисних покриттів, що дозволило підвищити фізико-механічні характеристики у 2,1 рази, антикорозійну стійкість у 1,8 рази та гідроабразивну стійкість у 2,4 рази. В результаті міжремонтний ресурс експлуатації деталей збільшився у 3,4 рази.

РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО ВИКОРИСТАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Результати дисертаційної роботи можна рекомендувати до впровадження на підприємствах машинобудівної, хімічної та нафтогазопереробної галузі як захисні покриття поверхонь технологічного устаткування від впливу агресивного та гідроабразивного середовища.

Результати роботи рекомендовано використовувати в навчальному процесі для дисциплін «Матеріалознавство і технології конструкційних матеріалів», «Композиційні матеріали», «Неметалеві матеріали», «Триботехнічні матеріали» при підготовці фахівців за спеціальністю 132 – матеріалознавство.

ПОВНОТА ВИКЛАДУ РЕЗУЛЬТАТІВ В ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЯХ

Результати дисертації достатньо викладені автором у 25 наукових працях: з них 12 статей у фахових виданнях України та закордонних виданнях. Автореферат дисертації вірно відображає основні положення дисертаційної роботи.

Результати дисертації апробовані на міжнародних наукових, науково-технічних та науково-практичних конференціях, що відбулися у містах Херсоні, Львові, Варна, Любліні, Миколаєві, Тернополі, Сумах.

ОЦІНКА ЗМІСТУ ДИСЕРТАЦІЇ

Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, основних висновків, списку використаних джерел і додатків. Загальний обсяг дисертації становить 187 сторінок, з них 148 сторінок машинописного тексту, включаючи 49 рисунків, 31 таблицю та 119 найменувань зі списку використаних джерел.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дослідження, встановлено зв'язок роботи з науковими програмами, визначено мету і завдання досліджень, вказано об'єкт та предмет дослідження, представлено експериментально-теоретичні методи досліджень механічних, теплофізичних та експлуатаційних властивостей та структури розроблених матеріалів, визначено наукову новизну і практичне значення роботи. Вказано особистий внесок автора, подано дані про апробацію і публікацію результатів досліджень, визначено структуру і обсяг дисертації.

В першому розділі приведено характеристику епоксидних олігомерів, враховуючи їх структуру, області застосування, технологію отримання, зовнішній вигляд, переваги та недоліки, технічні характеристики. Подано аналіз технологій формування полімеркомпозитів наповнених нанорозмірними частинками, що забезпечує підвищення експлуатаційних характеристик технологічного устаткування за одночасного зниження собівартості виготовлення та спрощення технології формування покриттів. Класичні технології передбачають отримання покриттів з підвищенням окремих характеристик, що обмежує область використання, оскільки необхідно забезпечити покращення комплексу властивостей. При цьому важливо забезпечити рівномірний розподіл нанорозмірного наповнювача в об'ємі матриці, який здатний підвищувати дефектність системи в результаті агрегації частинок. Тому в більшості технологій присутній вплив зовнішніх фізичних полів, які забезпечують рівномірний розподіл частинок та активізують процеси структурування.

У другому розділі подано характеристику компонентів полімерної матриці та порошкових наповнювачів, їх морфологічні характеристики та хімічний склад, технологію формування експериментальних зразків і методики досліджень, вибір яких обґрунтовано умовами експлуатації корозійно- та зносостійких полімеркомпозитів.

В роботі використано методи дослідження міжфазної взаємодії під час структурування композитів, адгезійної міцності, залишкових напружень, фізико-механічних та теплофізичних характеристик, корозійної стійкості та гідроабразивної зносостійкості з використанням методу багатофакторного планування експерименту. Структурні дослідження проведено з використанням оптичного мікроскопа XJL-17AT, який обладнаний камерою 130 UMD (1,3 Mega Pixels). Природу хімічних зв'язків встановлювали з використанням інфрачервоного спектрофотометра «IRAffiniti-1» (Японія), хвильові числа визначали за допомогою комп'ютерної програми IRsolution, що дозволило провести ідентифікацію зв'язків в полімеркомпозитній системі.

Проведено ряд досліджень теплофізичних властивостей із визначенням теплостійкості (за Мартенсом) та термічного коефіцієнту лінійного розширення. Термічні перетворення досліджували методами термогравіметричного та диференціально термічного аналізу, використовуючи дериватограф «Thermoscan-2».

Враховуючи умови експлуатації виробів корозійну стійкість покриттів досліджували у лабораторних умовах шляхом вимірювання опору та ємності з допомогою приладу RCL-метр типу E7-22. Відносну стійкість полімеркомпозитів до впливу гідроабразиву визначали за методикою випробувань матеріалів на газоабразивне зношування з допомогою відцентрового прискорювача.

Оптимізацію складу полімеркомпозитів проведено методом активного експерименту з використанням ортогонального центрального композиційного планування.

У третьому розділі проведено дослідження впливу модифікатора та нанодисперсного наповнювача на властивості епоксидної матриці. Встановлено, що введення до складу полімеру модифікатора у кількості 0,1 мас.ч. призводить до утворення екстремуму, що вказує про взаємодію реакційноздатних груп полімеру, твердника та модифікатора між собою за рахунок активації процесів хімічної взаємодії на межі поділу фаз. За результатами ЕПР-спектроскопії можна стверджувати, що вміст гель-фракції у даній матриці є найвищий. Це вказує на покращений ступінь структурування системи і формування просторової сітки фізичних і хімічних зв'язків. Методом оптичної мікроскопії встановлено, що на фрактограмі зламу модифікованої епоксиолімерної матриці присутня пелюсткоподібна структура, що вказує рівномірний розподіл напружень у об'ємі матриці.

Оскільки епоксидні олігомери містять значну кількість реакційноздатних груп, є доцільним використовувати наповнювачі різної природи та дисперсності, які здатні взаємодіяти з полімерною матрицею. Введення нанодисперсного порошку фулерену, який вирізняється наявністю вільних електронів, робить його активним окиснювачем, що призводить до підвищення адгезійної міцності системи за умови оптимального вмісту порошку. Визначено, що із зростанням температури термічний коефіцієнт лінійного розширення зростає, що вказує на підвищення внутрішньої енергії та рухливості сегментів макромолекул епоксидного полімеру. Найменшу зміну розмірів зафіксовано для епоксикомпозитів із вмістом фулерену 0,01 мас.ч. З допомогою методів дослідження структури встановлено, що процес термічної деструкції епоксикомпозитів відбувається у три етапи з граничною температурою 740 К.

Аналіз поверхні зламу нанопоповнених епоксикомпозитів дає можливість стверджувати про здатність системи до релаксації, що зумовлює в'язкий характер руйнування матеріалу.

В четвертому розділі приведено дослідження фізико-механічних та теплофізичних властивостей епоксикомпозитів наповнених мікродисперсними мінеральними порошками, які здатні покращити властивості та здешевити виробу. На початковому етапі визначено оптимальний вміст пічної сажі, конвертерного та зварювального шлаку шляхом дослідження їх впливу на адгезійну міцність та залишкові напруження. Встановлено, що максимальний вміст пічної сажі складає 25 мас.ч., за якого відбувається утворення екстремуму через формування щільної просторової сітки полімеру. За умови подальшого підвищення кількості порошку відбувається формування дефектної структури з нерівномірним розподілом частинок в об'ємі полімерної матриці. Незначна кількість даного наповнювача зумовлює формування впорядкованої структури полімеру навколо частинок, що підтверджено підвищенням величини руйнівного напруження при згинанні. Однак з економічної точки доцільним є використання максимально можливого вмісту наповнювача, який забезпечує здешевлення виробів. Поверхня зламу епоксикомпозитів з оптимальним вмістом порошку пічної сажі характеризується однорідною топологією поверхні зламу, що свідчить про в'язкий стан системи та дозволяє уникнути руйнування покриття в процесі експлуатації.

Оптимальний вміст порошків конвертерного та зварювального шлаку складає 40 мас.ч. Підвищення показників адгезійної міцності вказує на взаємодію сегментів макромолекул епоксидної матриці з активними групами на поверхні частинок. Підвищення вмісту даних наповнювачів призводить до підвищення в'язкості композиції та погіршення змочуваності частинок. Аналіз поверхні зламу епоксикомпозитів з вмістом порошків конвертерного та зварювального шлаку в кількості 20 мас.ч. дозволяє стверджувати про формування матеріалу з термодинамічно та кінетично врівноваженою структурою.

У п'ятому розділі приведено результати оптимізації складу епоксикомпозитного матеріалу наповненого частинками фулерену та порошками відходів промисловості методами математичної статистики, які дозволяють адекватно оцінити одночасний вплив декількох наповнювачів різної дисперсності з врахуванням технологічних факторів формування епоксикомпозитних покриттів. В процесі експерименту вивчено вплив фулерену і конверторного шлаку (покриття ПКМ 1) та фулерену і зварювального шлаку (покриття ПКМ 2) на теплофізичні та механічні характеристики розроблених покриттів. Отримані поліноміальні рівняння регресії пов'язують залежні і незалежні змінні, після чого математичну модель оптимізували з одночасним врахуванням вибраних показників фізико-механічних та теплофізичних властивостей епоксикомпозитів. При оптимізації комбінацію експериментальних факторів визначали за відгуками шляхом максимізації кожного з них. Встановлено, що найвищу корозійну стійкість мають епоксикомпозити наповнені фулереном та конверторним шлаком за оптимального вмісту, оскільки різна дисперсність частинок зумовлює ущільнення матриці, яка є перешкодою для проникнення агресивного середовища. Епоксикомпозити

наповнені порошками фулерену та зварювального шламу характеризуються підвищеною зносостійкістю, що пояснюється підвищенням когезійної міцності.

Запропоновано режими формування епоксикомпозитів, які характеризуються підвищеними показниками надійності захисних покриттів для деталей технологічного устаткування. Розроблені покриття складаються з адгезійного та поверхневого шару, які наносять методом пневматичного розпилення.

Автореферат дисертації вірно відображає її основні положення.

ЗАУВАЖЕННЯ ДО ДИСЕРТАЦІЇ

1. В літературному огляді подана детальна характеристика епоксидних смол, твердників та модифікаторів, яку доцільно представити у другому розділі за умови, що дані речовини використовуються у дисертаційній роботі.

2. Завдання дисертаційної роботи під порядковими номерами 2 та 3 мають аналогічний зміст, тому їх доцільно було б об'єднати.

3. З аналізу результатів рис. 3.1 не зрозуміло, чому у випадку зменшення залишкових напружень в системі відбувається симбатне зниження адгезійної міцності.

4. Не вдалим є використання терміну нанокompозитний матеріал (ст. 68), оскільки в даному випадку доцільно застосовувати словосполучення «нанопоповнений композит».

5. У випадку введення наночастинок порошку фулерену (ст. 70) в оптимальній кількості не зрозумілим є пояснення отримання екстремуму за рахунок механізму пластифікуючої дії наночастинок на структуру композиту.

6. В роботі необхідно було б крім ударної в'язкості додатково дослідити ударну міцність розроблених матеріалів, оскільки дана характеристика визначає стійкість покриттів до динамічних навантажень.

7. При оформленні роботи зустрічаються не коректні терміни «летючих речовин» (ст. 22), «частками наповнювачів» (ст. 23), «сталених зразків» (ст. 40), «скипання компонентів» (ст. 111).

8. В процесі оптимізації складу епоксикомпозитних покриттів ПКП-1 та ПКП-2 як додатковий фактор доцільно було б включити вміст модифікатора, оскільки його оптимальний вміст може змінитися у випадку введення нано- та дрібнодисперсних наповнювачів.

9. В п'ятому розділі приведено детальний вміст компонентів та технологію формування захисних покриттів, однак дана інформація потребує захисту інтелектуальної власності.

10. В списку літературних джерел відсутні посилання на власні публікації, а також частина джерел є застарілими.

Зауваження, які зроблені до дисертаційної роботи не стосуються кваліфікаційних ознак і не знижують при цьому її наукового рівня.

ЗАКЛЮЧНА ОЦІНКА ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

Дисертація Букетової Наталії Миколаївни є завершеною працею, в якій отримані науково обґрунтовані результати, що дають змогу вирішити наукову задачу – встановлення основних закономірностей впливу нано- та мікродисперсних наповнювачів на експлуатаційні характеристики епоксидних матеріалів, що дозволить створювати на їх основі покриття для захисту технологічного устаткування від корозії та дії гідроабразиву. Результати дисертації достатньо апробовані. Автореферат дисертації вірно відображає її основні положення.

Отже, вважаю, що за актуальністю, науковою новизною, обсягом проведених експериментальних досліджень, їх науковою та практичною значимістю робота Букетової Наталії Миколаївни «Розробка фулереновмісних епоксикомпозитів з мікродисперсними наповнювачами для захисних покриттів з підвищеними експлуатаційними характеристиками» 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 заслуговує на присудження йому наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство.

Офіційний опонент:

к.т.н., доцент кафедри
матеріалознавства

Луцького національного технічного університету

ПІДПИС ЗАСВІДЧУЮ:
Учений секретар
ЛУЦЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО
ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
доц. А.Земко

Кашицький В.П.

