

До Спеціалізованої Вченої ради
Д 26.207.03 Інституту проблем матеріалознавства
ім. І.М.Францевича НАН України

ВІДЗИВ
офіційного опонента на дисертаційну роботу
Скачкова Віктора Олексійовича “Науково-технічні основи
формування функціональних властивостей композиційних матеріалів на
основі вуглецю”, представленої до захисту на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук за спеціальністю 05.16.06 – порошкова
металургія і композиційні матеріали

Актуальність теми дисертації.

Міжнародна практика свідчить, що переважна частка інноваційних, проривних розробок (у високотехнологічних галузях більше 80 відсотків) у створенні нової техніки і виробництв базуються на впровадженні нових матеріалів і технологій. Однією з головних задач є створення матеріалів з наперед заданими властивостями на основі дослідження процесів та механізмів формування і еволюції структури та розробка ефективних технологій їх виготовлення. Виходячи з необхідності підвищення експлуатаційних характеристик виробів спеціальної техніки, загального машинобудування, пріоритетним напрямком науково-технічної діяльності слід вважати використання матеріалів, створених на нових засадах, а також енергозберігаючих та ресурсозберігаючих методів виробництва. Надзвичайно перспективними у цьому плані є композиційні матеріали, що дозволяють проектувати і виготовляти конструкції разом із самими матеріалами, властивості яких можуть бути керовані через вплив на властивості наповнювачів та матриць, фізичні та хімічні перетворення при їхній взаємодії, структурну стабільність.

Скачков В.О. зосередив увагу на розробці композиційних матеріалів, які відносяться до різних груп за функціональними властивостями - конструкційних, фрикційних, антифрикційних, електродних, ерозійностійких, - але єднаються за хімічним складом наповнювачів або матриць. Усі ці матеріали мають велике практичне значення у різних галузях використання. У той же час, важлива проблема створення вуглецевих та вуглепластикових матеріалів і виробів з них широкого функціонального призначення з високими, надійно прогнозованими та керованими властивостями і складні технологічні задачі можуть бути ефективно вирішенні лише на підґрунті всебічного глибокого вивчення процесів структуроутворення на всіх стадіях технології, визначення якісного та кількісного взаємозв'язку параметрів макро- і мікроструктури, властивостей компонентів та матеріалів, що виготовляються. Саме тому дане дисертаційне

дослідження, спрямоване на вирішення зазначених проблеми і задач, безумовно актуальним.

Оцінка змісту дисертації.

Дисертація займає 392 сторінки (з 8 додатками), складається з вступу, семи розділів, висновків та списку використаної літератури з 290 найменувань. Основний зміст роботи ретельно і вірно відображені у авторефераті. Дисертація має струнку загальну структуру, логічно побудована і являє собою комплексну роботу, яка містить дослідження від властивостей вихідних компонентів до закономірностей формування структури та властивостей композиційних матеріалів.

У першому розділі виконаний грунтовний аналіз літературних даних, що стосуються структури і властивостей вуглецевих композиційних матеріалів, які визначають галузі їх використання. Проаналізовані різні варіанти технологій виготовлення вуглепластиків та вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів різного призначення. Розглянуті теоретичні підходи до прогнозування та визначення механічних і фізичних властивостей, у тому числі такі, що базуються на статистичній механіці та методах локальних наближень, моделях механічних та статистичних сумішей. На основі ретельного вивчення теоретичних уявлень та експериментальних методів газофазного ущільнення вуглець-вуглецевих композитів, рідиннофазового силіціювання вуглецевих матеріалів визначені основні закономірності процесів, переваги та обмеження існуючих методів. Останнє часто пов'язане, наприклад, з тим, що не враховуються властивості реальної пористої структури. Аргументовані доводи дали можливість показати протиріччя результатів окремих досліджень, виконаних українськими та зарубіжними вченими раніше, недоліки та обмеження існуючих технологій виготовлення виробів та визначити задачі даної роботи. Разом з цим слід звернути увагу на необхідність аналізу результатів більш сучасних досліджень (у розділах 1.5.5. та 1.6 наведені посилання в основному на роботи 70-х років минулого століття, але за останні 40 років суттєво змінились як властивості матеріалів, так і підходи до класифікації.). Також при розгляді областей застосування ВКМ не наведені вітчизняні розробки, а серед проаналізованих закордонних більшість 20-30 річної давнини.

Докладний опис використаних методів і методик досліджень, виконаний у другому розділі, їх різноманітність свідчать про те, що дисертант дотримувався у своїй роботі саме комплексного підходу до досліджень властивостей матеріалів, особливостей та закономірностей процесів, що відбуваються. Використані як традиційні, так і розроблені автором методики досліджень фізичних, теплофізичних, механічних, трибологічних властивостей, ерозійної стійкості, макро- і мікроструктури, порової структури матеріалів. Детально наведені теоретичні методики

розрахунку та прогнозування теплофізичних та триботехнічних характеристик матеріалів.

Найбільший за об'ємом і обсягом результатів досліджень третій розділ роботи присвячений встановленню закономірностей формування структури та властивостей вуглецевих композиційних матеріалів з полімерною матрицею (ВКМ). Аналізуються технологічні схеми виготовлення виробів з ВКМ і обґрунтovується вибір найбільш оптимальних для вирішення задач досліджень, хоча джерела, на які є посилання, могли б бути більш сучасні. Виконано теоретичний аналіз процесів отверднення зв'язника, мікродеформацій, мікронапруг мікро- та макроруйнування композиційного триботехнічного матеріалу при складній схемі навантаження. Базуючись на положеннях мікромеханіки багатокомпонентних неоднорідних тіл розроблено алгоритм розрахунку мікроструктурних напружень, рівня мікроушкоджень та деформаційної анізотропії, що накопичуються. З метою удосконалення процесу полімеризації створено математичну модель, використання якої дозволяє розраховувати температурні параметри отвердіння у автоклаві. У той же час не доведено, чому обрана саме функція (3.30), а не інша, наприклад $B/(t-t)$, яка теж прагне до нуля при нескінченному зростанні часу обробки. Отримані нові цікаві експериментальні результати при дослідженнях структури та властивостей антифрикційних та фрикційних матеріалів. Зазначено (розд. 3.11.1), що збільшення вмісту терморозширеного графіту у ВКМ фрикційного призначення обумовлює зниження коефіцієнту тертя і зростання інтенсивності зносу, але повного пояснення цього факту, на жаль, не наведено. Розроблено вуглець-фторопластові композиційні матеріали, які мають надзвичайно низький коефіцієнт тертя та високу стійкість у кислотах і лугах у широкому інтервалі температур. На основі теоретичних та експериментальних результатів розроблені практичні рекомендації щодо удосконалення процесів автоклавної обробки ВКМ, отримання препрегів, виробів фрикційного та антифрикційного призначення, у тому числі з вуглець-фторопластів.

Четвертий розділ дисертації містить результати комплексних досліджень процесів карбонізації ВКМ, при яких відбуваються складні фізико-хімічні перетворення в матриці, що супроводжуються виділенням газоподібних речовин, термохімічною усадкою, утворенням розвиненої порової структури. Виконано моделювання процесу карбонізації з урахуванням зміни властивостей компонентів в результаті механічних та температурних навантажень. Експериментально визначені параметри термічної усадки, встановлені три температурні діапазони усадки фенолоформальдегідної смоли при нагріванні. Встановлені закономірності зміни порової структури та щільності композиту при карбонізації в залежності від температури процесу.

Логічно здійснено перехід до удосконалення структури карбонізованих вуглецевих композиційних матеріалів, чому присвячений розділ 5. Виконано теоретичний аналіз процесів, які мають місце при просочуванні пористого вуглець-вуглецевого каркасу кремнієм. Моделювання і розрахунки проведені з урахуванням реальної порової структури матеріалу, залишкового тиску вакуумування та карбідоутворення при взаємодії кремнію з вуглецем. Експериментально визначені ступінь просочення, вміст вільного кремнію, основні характеристики отриманих матеріалів – щільність, механічні властивості. Відзначаючи новизну отриманих результатів необхідно звернути увагу на те, що потребує уточнення значення параметрів у (5.17), також бажано конкретизувати склад захисного покриття на волокнах (табл. 5.2, рис. 5.2). Важливими, на мою думку, є результати моделювання процесів осадження піровуглецю, ущільнення пористої структури вуглець-вуглецевого матеріалу у реакторах різного типу, що дає можливість прогнозування властивостей матеріалів, що створюються. На основі отриманих закономірностей запропоновані технологічні схеми та визначені параметри отримання силіційованих ВКМ та ущільнених ВВКМ з високими експлуатаційними характеристиками.

Дослідженням закономірностей формування структури та механічних характеристик піролітичного графіту присвячений розділ 6. Експериментально визначені параметри тонкої структури об'ємного та пластинчатого пірографіту, їх залежність від режимів отримання матеріалів. Встановлені швидкості осадження пірографіту у реакторі, залежності коефіцієнту тертя від напряму площини ковзання. Разом з цим, слід звернути увагу на необхідність більш точного формулювання положень у роботі – рентгеноструктурні параметри не можуть впливати на механічні характеристики матеріалів.

Останній розділ дисертації присвячений розробці схем та параметрів отримання композиційних матеріалів на основі вуглецю, визначеню їх експлуатаційних властивостей. Наведені результати випробувань на ерозійну стійкість у високотемпературному газовому потоці карбонізованих, піроущільнених та силіційованих вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів. Встановлено, що останні мають найбільший опір еrozійному зносу при температурах більше 1500°C . Доведено, що заміна типу зв'язника з наволачної фенолоформальдегідної смоли на резольну дозволяє отримати композиційні матеріали, що можуть з високою ефективністю використовуватись у складі нагрівачів у вакуумних печах. Розроблені рекомендації щодо використання виробів з силіційованого графіту та вуглець-вуглецевих матеріалів.

Наукова новизна результатів.

Серед результатів, які отримані при виконанні досліджень і, безумовно, мають наукову новизну, слід зазначити наступне:

– встановлено вплив основних технологічних параметрів на характеристики вуглепластикових заготовок. В'язкість зв'язуючого й нанесення зв'язуючого визначають вміст матриці в межах 35...40 %. Питоме натягування волокна, залишковий тиск вакуумування, максимальний тиск та температура визначають ступінь ствердіння зв'язуючого в межах 94...96%, щільність заготовок в межах 1240...1350 кг/м³.

– розв'язано проблему підвищення якості заготовок, вузлів та елементів конструкції вуглепластика, що обробляються у автоклавах з аеродинамічним нагрівом. Розроблена математична модель управління температурними режимами процесів полімеризації, у якій враховано теплову інерційність системи і робоче середовище автоклаву і яка адекватно описує процеси, що відбуваються;

– встановлено, що в процесі профілізації пористої структури карбонізованих ВВКМ в проточному термохімічному реакторі в середовищі діоксиду вуглецю при температурі 1030...1130 К ефективний радіус пор, що виходять на поверхню ВВКМ, збільшується в 2,4...2,5 рази, а в об'ємі заготовок - на 25...30% у порівнянні з початковими розмірами пор. Такий профіль пористого простору ВВКМ дозволяє збільшити вміст піровуглецю, що осаджений в ізотермічних умовах ущільнення, з 14% до 19% та підвищити міцність на 7...10%;

– запропоновано механізм гомогенно-гетерогенного процесу ущільнення пористої структури карбонізованих вуглепластиків. В результаті гомогенних процесів утворюються в об'ємі реактора реакційні гази, а також наночастинки технічного вуглецю. Частина реакційних газів, що досягли пористої поверхні, дифундує в пори, інша частина газів розкладається на безпористій поверхні з осадженням твердого осаду - піровуглецю. Реакційні гази, проникаючі в пористу структуру, розкладаються по поверхні пор з осадженням піровуглецю, який заповнює поровий об'єм. Розраховані концентраційні і теплові параметри ущільнення пористих ВВКМ в термохімічних реакторах як в середовищі природного газу, так і зріджених углеводів зі зниженням температури процесу з $1000 \pm 50^{\circ}\text{C}$ до $700 \pm 30^{\circ}\text{C}$.

Новизна результатів вірно відображена у висновках дисертації.

Практична цінність результатів дисертації.

Результати дисертаційного дослідження є важливими і у прикладному плані.

Розроблений комплекс методів алгоритмів і обчислювальних програм забезпечує створення композиційних матеріалів на основі вуглецю із заданими фізико - механічними і триботехнічними властивостями. Розроблена і експериментально перевірена технологія профілізації пористої структури ВВКМ, ущільнення її з газової фази і заповнення вакуумно-компресійним методом розплавом кремнію і водною суспензією на основі фторопласти Ф4. Проведено дослідне відпрацювання процесів силіціювання

ВВКМ, встановлено параметри процесів просочення розплавом кремнію і карбідизації. На «Спосіб виготовлення силіційованого композиційного матеріалу» отримано патент на корисну модель. Розроблені ефективні ВВКМ для елементів нагрівачів і теплових вузлів високотемпературних електровакуумних агрегатів.

Результати роботи пройшли дослідну апробацію і впровадження на ВАТ «Укрграфіт», ДЗ «Вуглекомпозит», УкрНДІТМ, що підтверджено відповідними актами.

Достовірність та обґрунтованість результатів.

Використання комплексу сучасних та взаємодоповнюючих методів вивчення структури й властивостей матеріалів, хороша кореляція теоретичних та експериментальних даних забезпечують високу достовірність отриманих результатів.

Наукові положення, висновки та рекомендації, розвинуті у дисертації, добре обґрунтовані, базуються на глибокому теоретичному аналізі явищ та процесів, що досліджуються, проведенню на сучасному рівні комплексі експериментальних досліджень та практичною реалізацією результатів роботи.

Висновки, що сформульовані в роботі, не суперечать класичним уявленням щодо формування структури та властивостей композиційних матеріалів.

Зауваження до дисертації.

Відзначаючи хороший рівень роботи, наукове та прикладне значення результатів доцільно зробити деякі зауваження:

- на стор. 166 зазначено, що питома теплота реакції отверднення та швидкість отверднення залежать від швидкості нагрівання, що є невірним твердженням, яке є наслідком невірного трактування результатів термічного аналізу;
- не зазначено, результати досліджень яких матеріалів наведені на рис. 3.7, 3.17-3.19, табл. 4.3;
- не доведено, чому «у якості міри отвердіння можна прийняти масовтрати, обумовлені виділенням низькомолекулярних продуктів» (стор. 169);
- на стор. 205, абз. 1 йдеться про зниження маси зразків вуглець-фторопластового матеріалу при витримці у кислотах протягом 1200...1300 годин. А у абз. 2 зазначено, що «при витримці у кислотах протягом 1300 годин зафіковано збільшення маси». Так що ж відбувається?
- у таблицях 2.1 та 2.2 наведені властивості 21 марки волокон та 24 марок тканин і стрічок, але ці властивості не аналізуються та не обґрунтовано вибір матеріалів, які у подальшому використовуються;

- з технологічної схеми отримання гальмівних колодок (стор. 210) не зрозуміло, що ж саме запропоновано автором;
- дисертація суттєво програє через відсутність конкретних режимів отримання матеріалів та виробів, а також оптимізації складу матеріалів;
- бажано використовувати загально прийняту термінологію: не отвердіння, а отверднення; не зв'язуюче або єднальне, а зв'язник; не міра отвердіння, а ступінь отверднення;
- при визначенні властивостей матеріалів та параметрів процесів у багатьох випадках використовуються одиниці виміру, які не відповідають системі СІ.

Але зазначені зауваження не стосуються основних положень, висновків і рекомендацій дисертації, не знижують наукової та практичної цінності виконаної роботи.

Повнота викладу результатів у публікаціях.

За темою дисертації опубліковано 65 робіт у вітчизняних та зарубіжних виданнях, у тому числі 3 монографії (одна особисто), 36 статей, з них 9 у зарубіжних виданнях та таких, що індексуються у наукометричній базі Scopus, новизна технічних рішень підтверджена патентом України на корисну модель. На підставі аналізу опублікованих автором робіт, а також виступів його на міжнародних і всеукраїнських наукових конференціях, можна з упевненістю сказати, що матеріали дисертації достатньо повно висвітлені у статтях та доповідях, пройшли широку апробацію.

Загальний висновок.

Проведений аналіз змісту і основних положень дисертації В.О.Скачкова показує, що робота являє собою завершене дослідження, в ній отримані нові і достовірні результати, які ефективно вирішують наукову і прикладну проблему створення вуглецевих та вуглепластикових матеріалів і виробів з них широкого функціонального призначення з високими, надійно прогнозованими та керованими властивостями, розширяють та поглиблюють існуючі уявлення в області композиційних матеріалів. Наукові і прикладні результати вказують на можливі шляхи керування властивостями нових матеріалів, тому необхідне їх подальше використання у рамках державних і галузевих наукових та прикладних програм.

Дисертація повністю відповідає паспорту спеціальності 05.16.06 – порошкова металургія і композиційні матеріали тому, що в ній досліджуються композиційні матеріали з полімерною та вуглецевою матрицями, вплив градієнта температур на процеси структуроутворення і властивості виробів з композиційних матеріалів, способи формування та властивості анізотропних композиційних матеріалів.

Враховуючи викладене, вважаю, що дана дисертація є завершеною науковою працею, за своїм обсягом, кількістю та якістю публікацій,

науковою та практичною значимістю повністю відповідає вимогам Порядку присудження наукових ступенів, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 №567 (зі змінами) та Положення про спецраду № 1059 від 14.09.2011 (зі змінами) до докторських дисертацій, має бути оцінена позитивно, а її автор, Скачков Віктор Олексійович, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.16.06 – порошкова металургія і композиційні матеріали.

Офіційний опонент,
доктор технічних наук, професор,
завідувач кафедри технології виробництва
Дніпровського національного
університету імені Олеся Гончара

А.Ф.Санін

Підпис проф. Саніна А.Ф. засвідчує.
Проректор з наукової роботи
ДНУ ім. О.Гончара,
д.х.н., професор

С.І.Оковитий

