

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Ильиной Влады Николаевны на тему:

«Композиты с нанокремнеземными наполнителями для заделки трещин в стальных конструкциях», представленной на соискание ученой степени

кандидата технических наук по специальности

2.6.17. – «Материаловедение» (технические науки)

1. Актуальность темы выполненной работы

Ежегодное увеличение протяженности трубопроводных сетей на территории Российской Федерации неминуемо приводит к росту объема ремонтных работ, оперативное выполнение которых невозможно без применения новых технологий, исключающих вырезку дефектных участков металла с обязательным прерыванием процесса перекачки углеводородов.

На сегодняшний день полимерные композиционные материалы нашли широкое применение в различных сферах промышленности, в том числе в нефтегазовой отрасли, где они применяются в качестве ремонтных материалов для заделки трещиноподобных дефектов. При введении в полость трещины жидкого композиционного материала формирование его структуры происходит в локальном объеме, композит скрепляет берега трещины, ограничивая ее возможное раскрытие.

Область применения полимерных композитов напрямую влияет на требования, предъявляемые к их физико-механическим свойствам. Наполнители, взаимодействуя с матрицей, могут изменять ее исходную структуру, за счет чего композит приобретает отличные от матрицы характеристики. Это обеспечивает возможность создавать композиционные материалы с заданными физико-механическими свойствами. В работе предложено использовать углеродные наноматериалы (фуллерены, углеродные нанотрубки и графен) в качестве наполнителей композитов на основе эпоксидной смолы. Основное отличие нано- от микроразмерных – это значительная площадь их удельной поверхности, которая позволяет изменять физико-механические свойства композитов при введении небольшого количества нанонаполнителя.

В связи с вышеизложенным, диссертационная работа Ильиной В.Н., посвященная разработке композиционных материалов на основе эпоксидной смолы с углеродными нанонаполнителями для заделки трещин в стальных конструкциях, является актуальной и обладает практической значимостью. Актуальность проведенных исследований также подтверждается их выполнением в рамках гранта в форме субсидий в области науки из бюджета Республики Башкортостан для государственной поддержки молодых ученых.

2. Достоверность и степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций

Соискатель провела анализ отечественной и зарубежной литературы в области использования полимерных композитов при проведении ремонтных работ на металлоконструкциях. Для обеспечения достоверности результатов использованы современные методы исследования, которые позволили провести комплексную оценку свойств разработанных композитов. Экспериментальные исследования проведены на оборудовании высокого класса точности, прошедшем государственную поверку. Полученные в ходе исследования данные обрабатывались с использованием методов теории ошибок эксперимента и математической статистики.

3. Научная новизна диссертации

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что соискателем разработаны составы композиционных материалов на основе эпоксидной смолы ЭД-20 с углеродными нанонаполнителями (фуллеренами, графеном и углеродными нанотрубками) и разбавителем (керосином, содержащим наноразмерные частицы оксида железа), предназначенные для заделки трещин в стальных конструкциях. Даны рекомендации по применению разработанных композитов к конкретным условиям эксплуатации. Получены экспериментальные данные, свидетельствующие о взаимосвязи между поверхностной энергией композиционных материалов, их твердостью и адгезионной прочностью соединения композита с металлом. Показано, что чем больше поверхностная энергия композита, тем выше значения адгезионной прочности.

4. Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая ценность диссертационной работы состоит в установлении особенностей влияния углеродных нанонаполнителей на строение и физико-механические свойства композиционных материалов на основе эпоксидной смолы, используемых для заделки трещин.

Практическая значимость работы подтверждается тем, что разработанный состав композита был использован для заделки трещиноподобных дефектов в материале станины турбокомпрессора на одном из заводов ПАО «НК «Роснефть», что подтверждается справкой о внедрении. В работе отмечено, что за время эксплуатации, прошедшее после ремонта, дальнейшего развития трещиноподобных дефектов не выявлено.

Результаты диссертационной работы также используются в учебном процессе в ФГБОУ ВО «УГНТУ».

5. Оценка содержания диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы, включающего 207 наименований, изложена на 153 страницах, содержит 85 рисунков, 19 таблиц и 2 приложения.

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цели и задачи исследования, обозначены основные положения, выносимые на защиту, показана научная новизна, указана теоретическая и практическая значимость результатов работы.

В первой главе приведен литературный обзор зарубежных и отечественных публикаций, посвященных проведению ремонтных работ на металлоконструкциях, в том числе с использованием композиционных материалов. Соискатель обобщил передовой опыт в данном направлении, а также в области разработки и осуществлении экспериментальных исследований композитов на эпоксидной основе с различными наполнителями.

Во второй главе приведены сведения об объектах и методах исследования. В качестве объекта исследования соискателем были выбраны композиты на основе эпоксидной смолы ЭД-20 с отвердителем ПЭПА, углеродными нанонаполнителями (графеном, углеродными нанотрубками и фуллеренами), а также разбавителем (керосином, содержащим наноразмерные частицы оксида железа Fe_2O_3). Описаны методы исследований, а также указано оборудование, на котором данные эксперименты были проведены.

В третьей главе представлено описание проведенных полных факторных экспериментов, направленных на разработку оптимального состава композиционного материала, обеспечивающего живучесть объекта с заделанной трещиной. Соискателем получены уравнения регрессии, которые позволили ей определить влияние компонентов композиционного материала (наполнителя, разбавителя и отвердителя) на адгезионную прочность его соединения с металлом при сдвиге.

На основании полученных экспериментальных данных и анализа характера разрушения соединения «композит - металл» были выбраны рациональные составы композиционных материалов для дальнейшего исследования.

Четвертая глава посвящена исследованию влияния наноразмерных углеродных наполнителей на структуру эпоксидных композитов. Было проведено фрактографическое исследование изломов образцов, полученных при приложении растягивающей нагрузки. Это позволило оценить характер разрушения. При анализе результатов, с целью интерпретации полученных данных, соискателем эффективно использовались результаты, полученные различными исследователями.

Пятая глава посвящена экспериментальным исследованиям физико-механических свойств разработанных композитов. На основании полученных данных о свойствах композиционных материалов даны рекомендации по их использованию для заделки трещиноподобных дефектов в зависимости от условий эксплуатации объекта, подвергающегося ремонту.

Соискатель, основываясь на результатах экспериментов, отмечает, что наблюдается высокая степень корреляции изменения номограмм поверхностной энергии, твердости композитов, а также адгезионной прочности соединения композиционного материала с металлом.

В данной главе также приведены сведения о внедрении полученных результатов. Разработанный композит был использован для заделки трещиноподобных дефектов в материале станины турбокомпрессора. Отмечается, что после проведенного ремонта оборудование прошло процедуру экспертизы промышленной безопасности. За несколько лет, прошедших после ремонта, дальнейшего развития трещиноподобных дефектов выявлено не было.

В шестой главе приведены исследования трубного образца со стресс-коррозионными трещинами, расположенными в области продольного сварного шва. Соискателем выполнен анализ распределения поверхностной энергии на фрагменте трубопровода, поскольку область трещины обладает минимальной поверхностной энергией.

Далее в работе представлены результаты экспериментальных исследований, посвященных заделке разветвленной трещины, естественного происхождения, композиционным материалом и изучение степени заполнения им полости трещины. Соискателем применен оригинальный подход с целью доказательства попадания полимерного композита в полости трещины.

В заключении соискатель сформулировала шесть выводов, которые вытекают из текста диссертации и указывают на то, что поставленная цель достигнута, а сформулированные задачи решены.

6. Оценка содержания и оформления автореферата

Диссертация и автореферат оформлены в соответствии с требованиями, предъявляемыми к кандидатским диссертациям. Автореферат диссертации полностью соответствует ее содержанию, отражает основные результаты, полученные в диссертационной работе.

7. Апробация и публикации по работе

Основные результаты диссертации отражены в 13 научных работах, в том числе опубликовано 3 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Министерства науки и высшего образования РФ. Материалы диссертационной работы неоднократно апробированы на всероссийских и международных конференциях.

8. Замечания

1. Ряд использованных в работе формулировок вызывает замечания. Так, в цели работы говорится об «обеспечении высокой степени восстановления несущей способности стальных конструкций»; однако количественные оценки степени восстановления несущей способности в работе не проводились. В качестве 4-й задачи исследований (стр. 7 текста диссертации) постулируется «исследование трубного образца со стресс коррозионными трещинами...»; однако если объект исследований указан, что является их предметом? На стр. 8 текста диссертации указано: «Установлена взаимосвязь между поверхностной энергией композитов,

модифицированных нанокремнеземными наполнителями, твердостью и адгезионной прочностью соединения композиционного материала с металлом: чем выше энергия поверхности, тем больше влияние соответствующей сингонии наполнителя на ее твердость и адгезионную прочность»; остается непонятным, на чью твердость и адгезионную прочность влияет сингония наполнителя? На стр. 9 диссертации в качестве защищаемого положения указаны «результаты исследования степени заполнения композитом полости разветвленной трещины в стальном образце, вырезанном из дефектного участка магистрального газопровода». Формулировку следует считать не совсем удачной, поскольку не очевидно, что является результатом исследования степени заполнения?

2. На стр. 45 автор справедливо отмечает, что формирование полимерного композита на основе эпоксидной смолы происходит за счет протекания реакции отверждения путем добавления соответствующего компонента. Однако далее, в частности на стр. 50, процесс изготовления композиционного материала именуется как «полимеризация». Далее по тексту диссертации данный термин использован еще много раз. Так все-таки, по мнению автора, какой процесс при этом протекал?

3. На стр. 49 диссертации указано, что: «в качестве разбавителя в работе использовалась магнитная жидкость на основе керосина, которая содержит магнитные частицы Fe_2O_3 размером от 5 до 30 нм». Однако нигде в работе не обсуждается возможная роль этих наночастиц в формировании структуры и свойств композитов на эпоксидной основе, модифицированных углеродными нанонаполнителями, тем более что далее на стр. 50 для данного типа частиц обсуждается возможность адсорбции слоя ПАВ.

4. При планировании составов нанокompозитов содержание фуллеренов (стр. 60-61) и графена (стр. 69) было принято в количестве 0.5 и 5 мас. %, в то время как для УНТ (стр. 75) оно было меньше на порядок: 0.05 мас. % и 0.5 мас. %. Во-первых, в работе не обоснована причина столь существенного уменьшения содержания нанонаполнителя. Во-вторых, в предлагаемых автором оптимальных составах композитов в итоге содержание нанонаполнителя отличается на 2 порядка, что затрудняет последующее восприятие полученных результатов анализа структуры и свойств.

5. На стр. 86 автор справедливо указывает, что «добавление углеродных нанонаполнителей в эпоксидную смолу приводит к формированию бóльшего количества пор, по сравнению с отвержденной эпоксидной смолой без наполнителей». Данный факт известен, равно как и то, что пористость, величину которой в работе не оценивали, может оказывать существенное влияние на деформационно-прочностные свойства, наравне с нанонаполнителями. К сожалению, данный факт в работе не получил должного рассмотрения и обсуждения.

6. При описании механизмов разрушения эпоксидных нанокompозитов ряд использованных трактовок являются дискуссионными:

- стр. 85 «Наблюдаются также локальные области, свидетельствующие о течении материала в процессе его разрушения». На каком основании делается такое заключение?

- стр. 86. «Добавление графена в композиционный материал приводит к образованию слоистой структуры». Если это действительно так, какова природа такого расслоения?

- стр. 86. «Механизмом упрочнения такого композита является то, что энергия трещины при ее раскрытии расходуется на преодоление сил трения между слоями композиционного материала». Что автор в данном случае вкладывает в понятие прочность?

- стр. 86. «Добавление в качестве наполнителя УНТ приводит к получению волокнистого композиционного материала». Что автор вкладывает в понятие волокнистый, особенно с учетом того, что содержание УНТ не превышает 0.05 мас. %?

- стр. 86. «Нанотрубки, закрепившись в стенах трещины, препятствуют раскрытию ее берегов». В данном случае непонятно, в какой момент и каким образом УНТ закрепляются на берегах трещины, если до начала испытаний трещин в композите еще не было?

- стр. 89. «Агломераты фуллеренов являются местами задержки фронта трещины, вынуждая его огибать себя». Агломерат представляет собой скопление не связанных между собой частиц. Не совсем понятно, каким образом он способен задерживать рост трещины?

- стр. 90. «Аналогичные процессы происходят при микролегировании сталей [187, 190]: огибание частиц дислокациями по механизму Орована». Цитируемый механизм характерен для развития пластической деформации, в то время как рост трещины составляет процесс разрушения.

7. Ряд предложенных автором трактовок не всегда является очевидными либо понятными.

- «высокая модифицирующая способность нанонаполнителей определяется значительной площадью их удельной поверхности, что дает возможность при относительно небольшой концентрации частиц гарантированно перекрывать суммарную площадь границ раздела между матрицей и дисперсной фазой» (стр. 5);

- «В результате увеличения размера агломератов, их адсорбционная способность уменьшается в связи с уменьшением удельной поверхности» (стр. 95);

- «По логике вещей значения твердости материалов должны изменяться симбатно значениям прочности, однако этого не наблюдается, что наводит на мысль об определяющем влиянии поверхностных структур, образующихся при модифицировании эпоксидно-диановой смолы углеродными наполнителями различной морфологии, на твердость композитов» (стр. 102). Прежде всего хотелось бы понять, что в данном случае подразумевается под «поверхностными структурами»?

- наконец, еще больше вопросов вызывает формулировка, представленная на стр. 105: «Полученные в ходе исследований, значения поверхностной энергии композиционных материалов служат подтверждением того, что на их поверхности формируются специфические структуры, которые непосредственно влияют на твердость образцов: влияние соответствующей сингонии наполнителя на твердость композита растет по мере повышения поверхностной энергии. При этом наблюдается корреляция с номограммами твердости и адгезионной прочности соединения композита с металлом при отрыве». Если проследить связь поверхностной энергии с адгезией можно, то как автор может объяснить ее возможную связь с твердостью?

Указанные замечания носят, скорее, частный характер, связаны с желанием автора предложить объяснение всех наблюдавшихся эффектов, на затрагивают сути защищаемых положений и выводов, а также не снижают практической ценности исследований, направленных на разработку композиционных материалов для ремонта объектов трубопроводного транспорта с трещиноподобными дефектами.

9. Заключение

Диссертационная работа Ильиной В.Н. на тему «Композиты с нанокремнекислотными наполнителями для заделки трещин в стальных конструкциях» обладает научной новизной и практической значимостью, отвечает критериям, утвержденным Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 (п. 9-14) «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Министерства образования и науки РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Она является завершенной научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные технические решения, имеющие существенное значение для развития страны, связанные с созданием композитов на основе эпоксидной смолы с нанокремнекислотными наполнителями для заделки трещиноподобных дефектов в стальных конструкциях и обеспечением живучести оборудования нефтегазовой отрасли при эксплуатации его с трещинами, заделанными композитом.

Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.17. – «Материаловедение» (технические науки), пункту 1 «Разработка новых металлических, неметаллических и композиционных материалов, в том числе капиллярно-пористых, с заданным комплексом свойств путем установления фундаментальных закономерностей влияния дисперсности, состава, структуры, технологии, а также эксплуатационных и иных факторов на функциональные свойства материалов. Теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры металлических, неметаллических материалов и композитов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и долговечности деталей, изделий, машин и конструкций (химической, нефтехимической, энергетической, машиностроительной, легкой, текстильной, строительной)».

На основании вышеизложенного считаю, что Ильина Влада Николаевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17. – «Материаловедение» (технические науки).

Официальный оппонент,
доктор технических наук (специальность: 01.02.04 – Механика деформируемого твердого тела), заведующий лабораторией механики полимерных композиционных материалов ФГБУН «Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук», профессор, профессор РАН

Панин Сергей Викторович
«07» 02 2024 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук»
634055, г. Томск, просп. Академический, 2/4
Тел.: +7 (3822) 49-18-81; e-mail: svp@ispms.ru

Согласен с включением моих персональных данных в документы, связанные с работой Диссертационного совета и их дальнейшую обработку

Подпись Панина С.В. заверяю,
Ученый секретарь ИФПМ СО РАН
к.ф.-м.н.



Н.Ю. Матолыгина