

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ім. І.М. ФРАНЦЕВИЧА



УМЕРОВА САЙДЕ ОЛЕКСАНДРІВНА

УДК 655.335; 62-404.9

**ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ТА ТЕХНОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
ШАРУВАТИХ ПОРОШКОВИХ НАНОКОМПОЗИТІВ МЕТОДОМ
ТРАФАРЕТНОГО ДРУКУ**

Спеціальність 05.16.06 – «Порошкова металургія і композиційні матеріали»

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2016

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, м. Київ.

Науковий керівник:

Член-кореспондент НАН України, доктор технічних наук, професор, заступник директора інституту з наукової роботи **Рагуля Андрій Володимирович**, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, м. Київ.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор, виконуючий обов'язки директора інституту **Білошенко Віктор Олександрович**, Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України, м. Київ.

кандидат технічних наук, професор, професор кафедри «Високотемпературних матеріалів та порошкової металургії» **Степанчук Анатолій Миколайович**, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» МОН України, м. Київ.

Захист відбудеться «16» січня 2017 р. об 11⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.03 Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03680, м. Київ–142, вул. Кржижанівського, 3.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03680, м. Київ – 142, вул. Кржижанівського, 3.

Автореферат розісланий «___» _____ 2016 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради Д 26.207.03
кандидат технічних наук



Хоменко О.В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи обумовлена стрімким розвитком сучасних технологій функціональних керамічних матеріалів і загальним трендом мініатюризації виробів на їх основі. Формування порошкових наноконструкцій з унікальними властивостями можливо шляхом використання нанотехнологій. Найяскравішим представником нанотехнологічної модернізації є процеси літографії, які полягають у нанесенні композиційного матеріалу у вигляді суспензії твердих частинок в органічному в'язучому на плоску підкладку під тиском. Деякі методи літографії використовують явища самосбірки та самоорганізації наночастинок у рідкому середовищі під дією слабких сил Ван-дер-Ваальса. У зв'язку із цим, суттєвого значення набувають процеси структуроутворення в результаті взаємодії компонентів наноконструкції та їх вплив на закони течії або деформації, що є предметом передових фундаментальних реологічних досліджень у світі і має практичне значення для мініатюризації. З метою одержання тонких керамічних шарів, активно розробляються такі методи формування нанопорошків, як струменевий та трафаретний друк. Використовуючи технологію трафаретного друку паст на основі мікронних і субмікронних порошків, в промислових масштабах виготовляють такі пристрої, як багатошарові керамічні конденсатори, елементи сонячних батарей, твердооксидні паливні комірки і т. д. У контексті сучасної тенденції мініатюризації доцільно використовувати робочі суспензії на основі нанорозмірних порошків функціональних матеріалів. Однак подібне економічно обґрунтоване рішення породжує ряд таких проблем, як стабілізація нанорозмірності, необхідність ретельного контролю за якістю підготовки нанопорошку функціонального матеріалу, дотримання чітких співвідношень за кожним із компонентів суспензії і врахування фізико-хімії взаємодії наночастинок з органічними молекулами та її вплив на виникнення різних структурних ефектів за критичних режимів зсувного деформування. Окрім цього, очікувані тонкі сирі шари можуть виявитись занадто жорсткими задля відділення від підкладки та подальшої збірки у багатошаровий наноконструктив. Подібний негативний аспект тенденції мініатюризації обумовлює введення до складу пасти ще одного компоненту – пластифікатору. Аналіз літератури показав, що на сьогоднішній день ще не розроблені склади паст на основі нанопорошків функціональних матеріалів та несформовані тонкі керамічні шари ані методом трафаретного друку, ані методом плівкового лиття. Таким чином, актуальність дисертаційної роботи полягає у вирішенні даної багаторівневої задачі і визначається необхідністю дослідження зв'язку реологія - морфологія для наноконструктив шляхом створення науково-технологічних основ формування стабільних гомогенних суспензій наночастинок в органічному в'язучому, що забезпечують одержання тонких суцільних плівок літографічними методами колоїдного формування. У зв'язку із цим, дана робота присвячена розробленню складів пластифікованих діелектричних паст на основі нанорозмірного BaTiO_3 для одержання еластичних керамічних відтисків завтовшки < 1 мкм та шорсткістю поверхні на рівні однієї

наночастинки BaTiO_3 . Значна увага приділяється впливу реологічних властивостей паст на якість одержаних відтисків.

Зв'язок з науковими програмами і темами.

Дисертаційна робота виконана згідно індивідуального плану роботи аспіранта та планами науково-дослідних державних бюджетних тем та проектів Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України. Результати роботи пов'язані з дослідженнями, в яких автор був одним із виконавців та співавтором: «Фізико-хімічні основи синтезу з контрольованою швидкістю реакції нанопорошків оксидних сполук, їх самоорганізації в процесах плівкового лиття, струменевого друку та електрофоретичного осадження», № державної реєстрації 0112U002083, 2012 – 2014 рр.; «Розроблення дослідно-промислових технологій виготовлення багат шарових керамічних конденсаторів та магнеторезисторів нового покоління з використанням наноструктур (друга черга)», № державної реєстрації 0112U006458, 2012 – 2013 рр..

Метою дисертаційної роботи є розробка фізико-хімічних і реологічних принципів формування пластифікованих діелектричних паст на основі нанопорошку BaTiO_3 і еластичних керамічних відтисків завтовшки < 1 мкм та шорсткістю поверхні на рівні однієї наночастинки BaTiO_3 методом трафаретного друку.

Для досягнення мети поставлені наступні **задачі досліджень**:

1. Розроблення здатної до друку гомогенної суспензії модифікованих ПАР наночастинок BaTiO_3 у органічному в'язучому шляхом підбору оптимального вмісту кожного з компонентів та встановлення впливу їх концентрацій на якість одержаних відтисків.
2. Виявлення оптимальних режимів здійснення трафаретного друку паст на основі нанопорошку BaTiO_3 через дослідження впливу тиску ракелю, швидкостей друку та заповнення на товщину та параметри шорсткості поверхні одержаних відтисків.
3. Покращення еластичності сирих плівок шляхом проведення пластифікації розчину напівжорстколанцюгового полімеру етилцелюлози у розчинникові терпінеолі.
4. Вивчення характеру взаємодії пластифікованих молекул полімеру із наночастинками BaTiO_3 з метою пояснення характеру течії досліджуваних паст та його взаємозв'язок із процесами флокуляції.
5. Встановлення оптимальних реологічних властивостей пластифікованих паст для трафаретного друку, що забезпечують одержання тонких гладких відтисків.
6. Формування методом трафаретного друку еластичних суцільних відтисків товщиною < 1 мкм та шорсткістю поверхні на рівні однієї наночастинки BaTiO_3 .

Об'єктами досліджень були визначені специфічні реологічні властивості пластифікованих паст для трафаретного друку на основі нанопорошку BaTiO_3 та їх вплив на показники якості відтисків, сформованих методом трафаретного друку.

Предметом дослідження були обрані деформаційні закономірності течії паст на основі нанопорошку BaTiO_3 в залежності від концентрації пластифікатору дибутилфталату і процесів структуроутворення як важливі фактори, що впливають на структуру та технологічні властивості шаруватих порошкових нанокомпозитів, сформованих методом трафаретного друку.

Методи досліджень: реологічні властивості вихідних розчинів полімеру та відповідних паст визначались методом ротаційної віскозиметрії; структурні дослідження відтисків паст здійснювались методами СЕМ, СЕМ ВР та ТЕМ за методом двоступеневих реплік; якість друку паст оцінювалась методом оптичної мікроскопії; товщина та параметри шорсткості поверхні відтисків паст вимірювались методом оптичної профілометрії та АСМ.

Наукова новизна

1. Запропоновано новий науково-методичний підхід до формування складу, структури і властивостей в'язких дисперсій на основі нанопорошків і полімерів, пов'язаний із керуванням процесами структурування суспензій під впливом спрямованого потоку за рахунок зміни форми самої молекули полімеру шляхом проведення пластифікації.
2. Проведено системне дослідження типів течії в'язкої суспензії на основі нанорозмірних порошків і розчинів полімерів і встановлено взаємозв'язок між напруженнями зсуву, швидкістю, характером течії та структуруванням суспензії і наступним успадкуванням цієї структури порошковою формовкою у вигляді відтиску трафаретного друку.
3. Експериментально доказано, що саме миттєвий перехід із реопексного типу течії у тиксотропний без проміжного псевдопластичного обумовлює формування тонкої суцільної структури відтиску з мінімальним рельєфом поверхні за рахунок вивільнення окремих флоків за відносно невисоких напружень зсуву внаслідок руйнування структурних зв'язків «полімер – полімер» флуктуаційної сітки одразу у повздовжньому та поперечному напрямках, унеможливаючи розірвання –ОН зв'язків та взаємодій Ван-дер-Ваальса.
4. На основі проведених реологічних досліджень поведінки суспензій нанопорошку титанату барію в розчині етилцелюлози у терпінеолі, вперше розроблені склади пластифікованих паст, які забезпечують формування тонких (менше 1 мкм) гладких (Ra на рівні однієї частинки функціонального матеріалу) керамічних шарів методом трафаретного друку.
5. Встановлено, що для формування плівок нанокристалічного BaTiO_3 із товщиною менше 1 мкм та шорсткістю поверхні 20 – 25 нм потрібно проводити попередню пластифікацію органічного в'язучого з метою створення систем із реопексним – тиксотропним характером течії, які мають ступінь реопексії $1,5 > P > 0,5$ кПа/с і одночасно досить високий ступінь тиксотропності $T \geq 1,5$ кПа/с.
6. Вперше методом трафаретного друку були одержані і охарактеризовані плівки нанокристалічного BaTiO_3 завтовшки 0,7 – 0,9 мкм та шорсткістю поверхні 15 – 20 нм.

Практична значимість роботи

1. Розроблені робочі склади пластифікованих діелектричних паст на основі нанопорошку BaTiO_3 , здатних до трафаретного друку;
2. Розроблена та відпрацьована методика проведення пластифікації органічного в'язучого та приготування паст;
3. Встановлені оптимальні режими здійснення трафаретного друку розроблених паст;
4. Одержані керамічні плівки пластифікованих паст на основі нанопорошку BaTiO_3 товщиною < 1 мкм та шорсткістю поверхні на рівні однієї наночастинки функціонального матеріалу;
5. Розроблений лабораторний технологічний регламент ППМ ім. І.М. Францевича, затверджений 1 вересня 2016 року, на одержання плівок на основі нанокристалічного BaTiO_3 методом трафаретного друку. Характеристики плівок: товщина відтисків $0,7 - 0,9$ мкм; середнє арифметичне відхилення профілю $R_a = 15 - 20$ нм; ексцес профілю $R_{ku} = 2,5 - 3$; максимальна висота профілю $R_z = 30 - 70$ нм; максимальна висота піку $R_p = 30 - 55$ нм; максимальна глибина долини профілю $R_v = -31 - 80$ нм. Результати тестування створених плівок підтверджені актом «оцінки параметрів сирих керамічних шарів мікроконденсаторів на основі нанопорошку BaTiO_3 , отриманих методом трафаретного друку» ТОВ «АгромаТ-Декор» від 6.07.2016 р. та актом «апробації товстопліткових елементів баташарових керамічних конденсаторів на основі нанопорошку BaTiO_3 та пластифікованого органічного зв'язуючого» ТОВ «ЕТОН» від 5.06.2016 р..

Особистий внесок здобувача полягає в участі у постановці мети і задач досліджень; обговоренні отриманих результатів; розробленні складів паст для трафаретного друку шляхом підбору оптимального вмісту кожного з компонентів; підборі оптимальних режимів та безпосередньому здійсненні трафаретного друку паст на основі нанопорошку BaTiO_3 ; дослідженні реології вихідних пластифікованих $0 - 40$ мас. % ДБФ розчинів полімеру та відповідних паст на їх основі; поясненні особливостей нестандартної течії одержаних паст з точки зору гідродинаміки процесу шляхом розроблення модельної суспензії та встановлення зміни розміру структурних елементів вздовж прямої та зворотної кривих течії; виявленні впливу пластифікації на реологію та здатність до друку досліджуваних паст; одержанні плівок пластифікованих паст на основі нанопорошку BaTiO_3 товщиною < 1 мкм та шорсткістю поверхні на рівні однієї наночастинки функціонального матеріалу.

Апробація роботи

Головні результати дисертаційної роботи доповідались на наступних науково-технічних конференціях:

1. Всероссийская молодежная конференция с международным участием «Инновации в материаловедении», 3 – 5 июня 2013 г, Москва, Россия;
2. International conference “Nanomaterials: Application and properties”. Alushta, 16 – 21 of September, 2013; Lviv, 21 – 26 of September, 2014; Lviv, September 13 - 16, 2015, Lviv, Ukraine.

3. 1-st International Conference on Rheology and Modeling of Materials. 7 – 11 of October 2013, Miskolc-Lillafured, Hungary.
4. Наноразмерные системы строения, свойства, технологии 2013. 19 – 23 листопада 2013, Київ, Україна.
5. VIII Всероссийская научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества», 24 – 27 июня 2014 г, г. Иваново, Россия.
6. Powder metallurgy: Its current status and future. April 22-25, 2014, Kiev, Ukraine.
7. 2-nd International research and practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials", August 23-30 2014, Lviv, Ukraine.
8. Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології», 20 – 21 листопада 2014р., Київ, Україна.
9. 2-nd International Conference on Modern Applications of Nanotechnology, 6-8 May, 2015, Minsk, Belarus.
- 10.3-rd International research and practice conference «NANOTECHNOLOGY and NANOMATERIALS NANO-2015» August 26 - 29, 2015, Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine.

Публікації

За матеріалами дисертації опубліковано 17 наукових праць, зокрема 6 статей у спеціалізованих вітчизняних та закордонних періодичних виданнях, 11 тез доповідей у збірниках відповідних наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації

Дисертаційна робота складається із вступу, 6 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та додатків. Викладена на 242 сторінках, включає 15 таблиць, 109 рисунків, 3 додатки, список використаних джерел із 218 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність обраної теми, сформульовані мета, основні завдання, методи дослідження, викладена наукова новизна та практичне значення отриманих результатів, наведено інформацію про апробацію та публікації основних результатів роботи.

У першому розділі здійснено огляд науково-технічної літератури щодо сучасних літографічних методів колоїдного формування порошкових композитів різного функціонального призначення. Визначено, що найбільш економічним та перспективним методом формування тонких (менше 1 мкм) суцільних шарів є технологія трафаретного друку, яка використовується для промислового виготовлення елементів сонячних батарей, твердооксидних паливних комірок, багат шарових керамічних конденсаторів та ін.. Встановлено, що у контексті тенденції мініатюризації доцільно використовувати пасти для трафаретного друку на основі нанорозмірних порошків функціональних матеріалів. Однак подібне економічно обґрунтоване

рішення породжує ряд таких проблем як стабілізація нанорозмірності, необхідності розроблення нових складів паст здатних до трафаретного друку із врахуванням фізико-хімії взаємодії наночастинок із органічним в'язучим та її впливу на виникнення різних структурних ефектів за критичних швидкостей зсуву, що відповідають режимам здійснення процесу друку.

Виходячи із необхідності вирішення даної багаторівневої задачі, зроблено висновки щодо актуальності роботи, сформульовано мету і задачі досліджень.

У **другому розділі описано** вихідні компоненти паст для трафаретного друку на основі нанопорошку BaTiO_3 та методику їх приготування. Вимірювання реологічних властивостей органічного в'язучого та розроблених паст здійснювали методом практичної реометрії із використанням ротаційного віскозиметру «Rheotest RN4.1» фірми Medingen в діапазоні зростаючих напружень зсуву від 1 до 1000 Па із зазором між коаксіальними циліндрами 1,48 мм та температурі 20 °С у вимірювальному вузлі «конус - площина» (рис. 1). За одержаними експериментальними даними були розраховані основні реологічні параметри: ступінь тиксотропності T , ступінь реопексії P , рівноважний ступінь руйнування структури РСРС, ступінь загушення D , межа міцності τ_M . Трафаретний друк паст здійснювався на полімерну плівку розмірами 10x10 см через нейлоновий трафарет з числом меш 151 та 158 за допомогою прецизійного трафаретного принтеру MPS-485 фірми AMI у режимі «заповнення/друк».

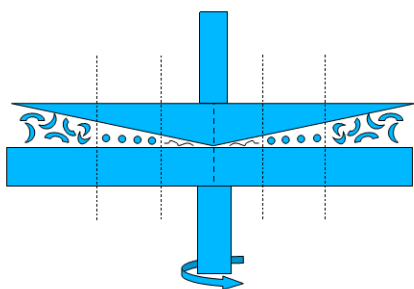


Рис. 1 - Структурування досліджуваної системи у міру збільшення зазору між робочими частинами вузла типу «конус - площина»

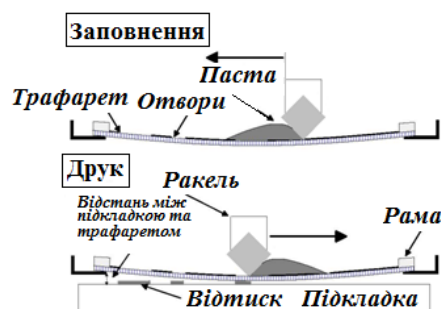


Рис. 2 - Процес трафаретного друку

Встановлення оптимального тиску ракелю відбувалось у межах 0,079 – 0,0965 МПа, швидкості друку 0,056 м/с, швидкості заповнювання – 0,054 м/с та відстанню між підкладкою і трафаретом 3,5 мм. Після нанесення відтиски висувувались протягом 2 год. за температури 70 °С зі швидкістю нагрівання 20 °С/год у сушильній шафі СНОЛ 294/350. Визначення оптимальних швидкостей друку та заповнення відбувалось за повним факторним експериментом для моделі 2 порядку шляхом здійснення трафаретного друку оптимальної за складом та реологією пасти П1.

Візуальна оцінка якості відтисків досліджуваних паст на предмет наявності грубих дефектів за периметром та порушення суцільності

проводилась за допомогою оптичного мікроскопу Bresser Advance ICD 10x-160x.

2D і 3D профілі поверхні, товщина, кількісні та якісні характеристики поверхні відтисків паст визначались за допомогою безконтактного інтерференційного 3D профілографу «Мікрон - альфа» фірми «Мікрон-система».

Електронно-мікроскопічні дослідження структури відтисків паст здійснювались за допомогою атомно-силового мікроскопу серії Dimension 3000 NanoScope IIIa, трансмісійного електронного мікроскопу високої роздільної здатності JEOL JEM-2100F, трансмісійного електронного мікроскопу JEOL JEM-200A (для тонкого дослідження структури поверхні висушених відтисків методом двоступеневих реплік завдяки високій роздільній здатності 2 – 5 нм), скануючого електронного мікроскопу EVO 50 XVP Zeiss, Німеччина (елементний аналіз та аналіз поперечного перетину двошарових об'єктів «провідник - діелектрик») за стандартною методикою.

Третій розділ присвячений розробленню базових складів паст на основі нанопорошку BaTiO_3 шляхом підбору оптимального вмісту кожного з компонентів. Встановлено, що найкращу здатність до трафаретного друку проявляли тиксотропні паста П1 та П6 із низькою ефективною в'язкістю за швидкості зсуву $0,1 \text{ c}^{-1}$ (рис. 3, 4), у той час як високов'язкі реопексні паста П3 та П5 виявились взагалі непридатними для трафаретного друку, формуючи найбільшу кількість дефектних відтисків (рис. 3, 4).

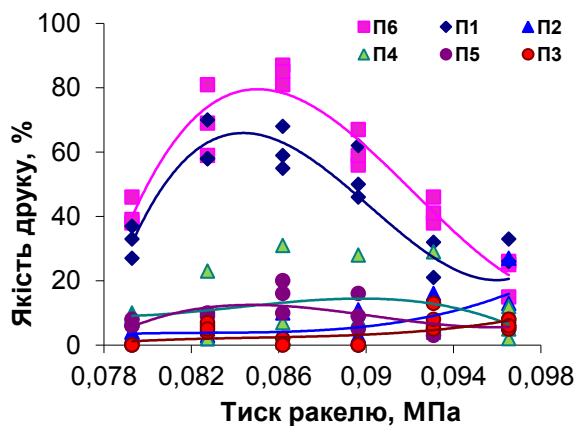


Рис. 3 - Залежність якості друку паст на основі нанопорошку BaTiO_3 від тиску ракелю

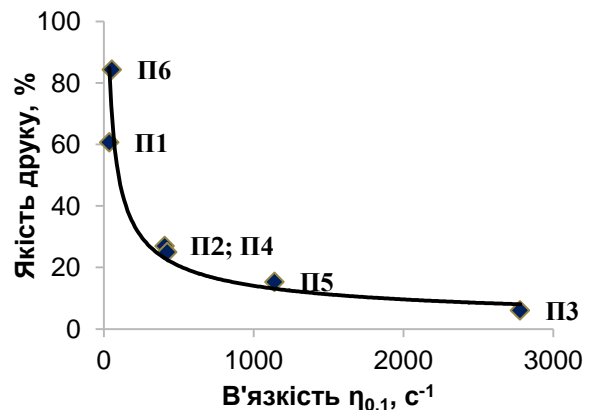
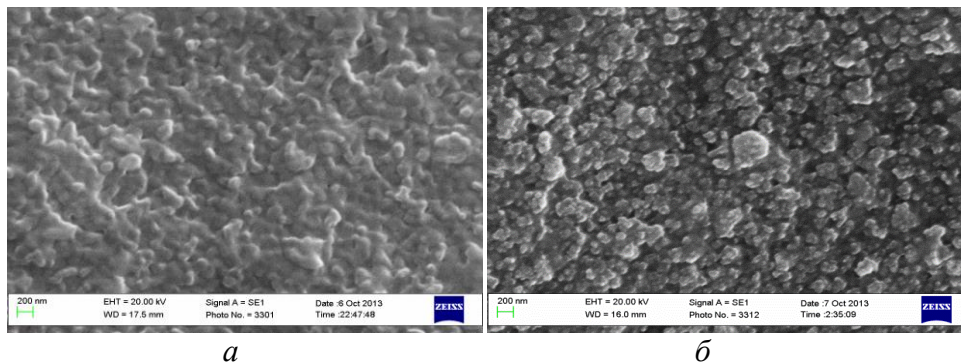


Рис. 4 - Вплив в'язкості діелектричних паст у стані спокою на якість друку на основі нанопорошку BaTiO_3

Згідно даних оптичної профілометрії було виявлено, що підвищення вмісту твердої фази з 10 до 22,56 мас. % обумовлює збільшення товщини та параметру шорсткості R_a одержаних відтисків паст із 1,7 мкм та 55 нм для П1 до 3,3 мкм та 140 нм для П6 відповідно. Виходячи із цього встановлено, що за оптимальних режимів здійснення процесу (тиск ракелю 0,0897 МПа, швидкості заповнювання та друку 0,055 м/с) найкращу здатність до трафаретного друку проявляла тиксотропна паста П1 із 10 мас. % нанопорошку BaTiO_3 . При цьому оптимум за реологічними властивостями встановлений на рівні ефективною

в'язкості за швидкості зсуву $0,1 \text{ с}^{-1}$ $1 - 4 \text{ Па} \cdot \text{с}$ та ступеню тиксотропності $0,6 - 0,9 \text{ МПа/с}$.

Оскільки нанорозмірність та концентрація порошку BaTiO_3 виявились головною, але не достатньою умовою для формування відтисків товщиною менше 1 мкм і шорсткістю поверхні на рівні $20 - 25 \text{ нм}$, зменшення розміру структурних елементів вирішили проводити за рахунок зниження молекулярної маси полімеру. Так, на основі складу П1 розроблена паста Р1, для якої використовувався полімер етилцелюлоза із уявною в'язкістю 10 сПз замість 100 сПз . Виявлено, що сформована система проявляла складний реопексний – псевдопластичний – тиксотропний характер течії, загущення під час зсуву на початковому етапі деформування і здатна формувати відтиски завтовшки $1,3 \text{ мкм}$ та параметром шорсткості поверхні $R_a = 36 \text{ нм}$. Окрім цього, згідно СЕМ досліджень поверхні відтисків встановлено, що на відміну від П1 (рис. 5, а), поверхня Р1 характеризується структурними елементами меншого розміру та відсутністю яскраво виражених полімерних напливів (рис. 5, б). Виходячи із цього зроблений висновок, що зменшення розміру молекули полімеру за рахунок зниження уявної в'язкості полімеру є першим важливим кроком до стоншення відтисків.

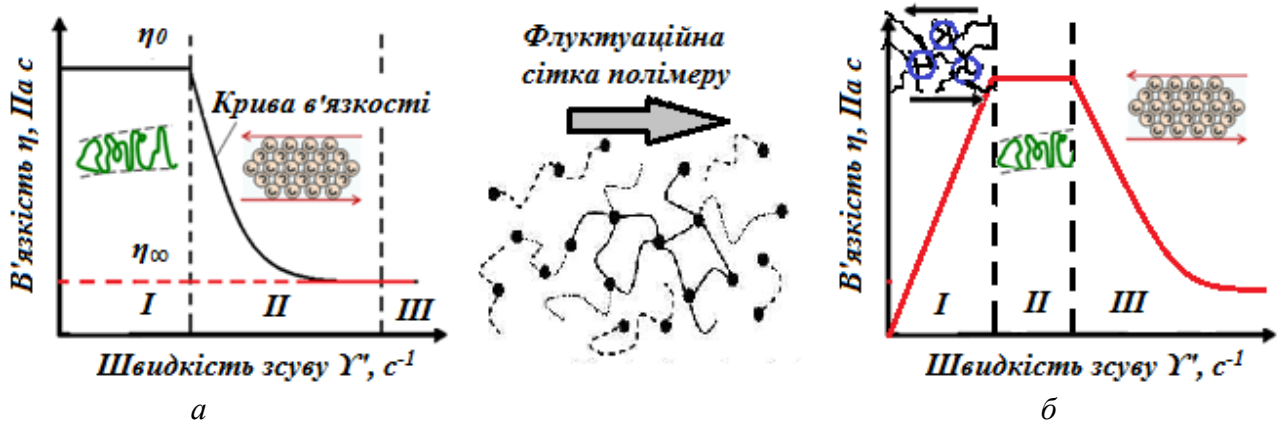


а – П1; б – Р1

Рис. 5 – Мікрофотографії СЕМ поверхні відтисків паст

У четвертому розділі проводиться зміна розміру та форми молекули полімеру шляхом пластифікації органічного в'язучого (розчину полімеру етилцелюлози 10 сПз у розчинникові терпінеолі) додаванням від 0 до 40 мас. \% пластифікатору дибутилфталату. Встановлено, що на відміну від традиційних в'язкопружних розчинів полімерів (рис. 6, а), одержані 19 розчинів етилцелюлози 10 сПз представляли собою аморфно-кристалічні структуровані системи, що загущуються під час зсуву на початковому етапі деформування та характеризуються трьома типами течії: тиксотропним, реопексним – тиксотропним та реопексним – псевдопластичним – тиксотропним. Встановлено, що подібна різноманітність типів течії обумовлена структурними особливостями пластифікованої молекули полімеру, оскільки додавання пластифікатору призводило до зменшення розміру і зміни форми молекули етилцелюлози внаслідок порушення суцільності полімерного тіла. Таким чином, на початковому етапі деформування відбувалась пружна деформація вихідної достатньо міцної флуктуаційної сітки полімеру із молекулярних

переплутувань та зачеплень з подальшим витягуванням і орієнтуванням ланцюгів за напрямком прикладеної сили у лінійній області в'язкопружності та збільшенням вірогідності міжмолекулярної асоціації та коагуляції вільних кінців ланцюгів за більш високих напружень зсуву (рис. 6, б).



а – типовий розчин полімеру; б – розчин етилцелюлози 10 сР у терпінеолі
Рис. 6 – Профілі в'язкості розчинів полімеру

П'ятий розділ присвячений дослідженню реології та гідродинаміки структурування 19 паст, одержаних шляхом додавання 10 мас. % нанопорошку BaTiO_3 у відповідне органічне в'язуче, пластифіковане 0 – 40 мас. % дибутилфталату. Встановлено, що усі досліджувані пасти представляли собою структуровані системи, що проявляють загушення під час зсуву у діапазоні низьких зсувних напружень та наступне розрідження у області високих напружень зсуву. Виявлено, що взаємодія пластифікованих молекул полімеру із наночастинками BaTiO_3 призводила до формування систем із досить відмінним характером течії. Оскільки вихідні розчини полімеру вже представляли собою певні структуровані системи за рахунок формування флуктуаційної сітки, то додавання активних наночастинок BaTiO_3 цілком логічно призвело до зростання ступеню реоексії, ступеню загушення і зміщення початку псевдопластичної течії у область більш високих напружень зсуву у порівнянні із відповідними розчинами за рахунок додаткових процесів флокуляції за механізмом формування полімерних містків між декількома частинками порошку. Показано, що інтенсивність додаткового структурування та розмір флоків переважним чином визначались формою пластифікованої молекули полімеру, яка залежить від кількості пластифікатору, обумовлюючи реоексний – псевдопластичний – тиксотропний, реоексний – тиксотропний та тиксотропний характери течії.

Встановлено, що початковий етап деформування неластифікованої пасти Р1 характеризувався низькими числами критерію Пекле і зростанням ефективної в'язкості системи, впродовж якого відбувалось вивільнення полімерних ланцюгів за рахунок розгортання статистичних клубків внаслідок підвищення вірогідності розірвання –ОН зв'язків та взаємодій Ван-дер-Ваальса; розплутування молекулярних зачеплень флуктуаційної сітки із наступною флокуляцією вільних наночастинок BaTiO_3 , які неprovзаємодіяли із полімером на стадії приготування пасти (рис. 7, 2 етап). При цьому згідно проведених

розрахунків відбувається укрупнення ефективного радіусу структурних елементів майже вдвічі (з 22 нм до 52 нм). Проте подальше підвищення напружень зсуву призводить до початку переходу структури у квазірівноважний стан за рахунок перенапруження та руйнування поперечних структурних зв'язків флуктуаційної сітки (рис. 7, 3 етап), протягом якого процеси руйнування та відновлення взаємно скомпенсовані і структурні складові орієнтуються за напрямком потоку. Проте псевдопластичний режим течії триває недовго і зростаючі зсувні напруження у певний момент обумовлювали збільшення градієнту швидкості зсуву шарів один відносно одного і система поступово переходила у черговий нерівноважний стан, протягом якого відбувалось тиксотропне руйнування структури і зниження ефективної в'язкості внаслідок одночасного руйнування та порушення молекулярного орієнтування (рис. 7, 4 етап). Виявлено, що протягом ділянки розрідження відбувається вивільнення окремих структурних складових (флоків) через руйнування повздовжніх структурних зв'язків та їх рух зі середньою швидкістю несучого градієнтного потоку дисперсійного середовища і обертання у напрямку перпендикулярному руху потоку через різницю його швидкостей. При цьому відбувається зіткнення флоків та їх взаємне екранування, що впливає на швидкість обертання. Остаточне руйнування системи відбувалось за досягнення значення напруження межі міцності, після якого швидкість зсуву починала поступово зменшуватись і в системі розпочинались релаксаційні процеси.

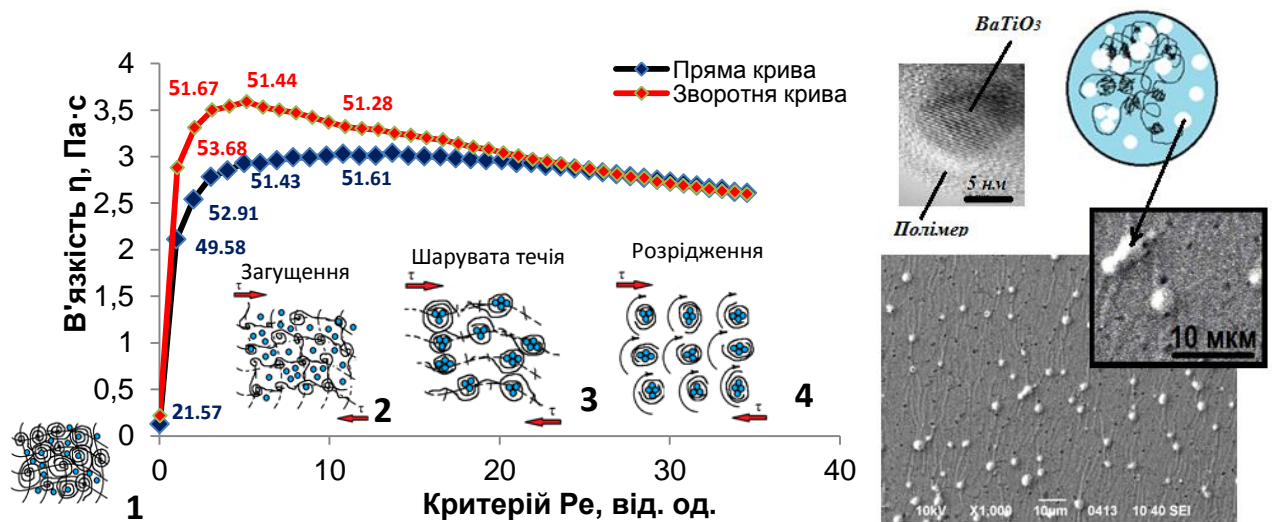


Рис. 7 – Структурні перетворення непластифікованої пасти P1 під впливом зсувних напружень

Виявлено, що наявність пластифікатора обумовила переважне руйнування саме структурних зв'язків «полімер - полімер» через більш високий ступінь взаємодії наночастинок BaTiO_3 із молекулами полімеру на етапі приготування паст, оскільки розрахованих значень енергії, яку необхідно прикласти для порушення вихідної мікроструктури, виявилось недостатньо задля руйнування жодного $-\text{OH}$ зв'язку та взаємодії Ван-дер-Ваальса. Окрім цього, пластифіковані пасти характеризувались набагато меншими значеннями

критерію Пекле, що свідчить про переважання вкладу ентропійних сил по відношенню до гідродинамічних через формування структурних елементів меншого розміру та їх відносно невисокий ступінь укрупнення під дією спрямованого потоку. Згідно мікрофотографіям SEM поверхні вільно вилитої висушеної тиксотропної пасти P2, незначна кількість наночастинок BaTiO_3 неprovзаємодіяла із молекулами полімеру на етапі приготування, через що протягом ділянки загущення відбувалась їх флокуляція вивільненими із флуктуаційної сітки ланцюгами молекули етилцелюлози, що обумовлювала збільшення розміру ефективного радіусу структурних елементів майже у 1,5 рази (рис. 9).

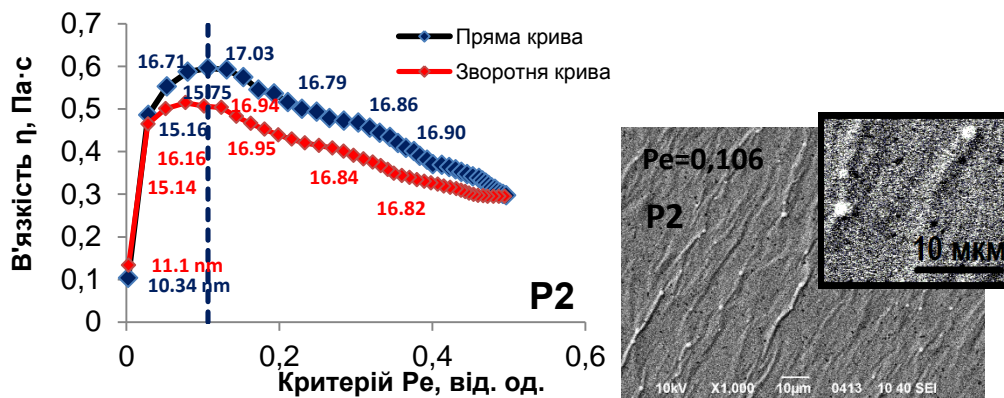


Рис. 9 – Профіль в'язкості та SEM поверхні пластифікованої тиксотропної пасти P2

У випадку реопексної – псевдопластичної – тиксотропної пасти P4 із 5 мас. % дибутилфталату поверхня відповідного вільно вилитого висушеного зразка характеризувалась відсутністю агломератів нанопорошку BaTiO_3 , що свідчило про високий ступінь взаємодії наночастинок із молекулами етилцелюлози на етапі приготування пасти. Проте наявність псевдопластики спричинила формування помітного рельєфу полімеру на поверхні, обумовленого в'язкопружними властивостями системи (рис. 10).

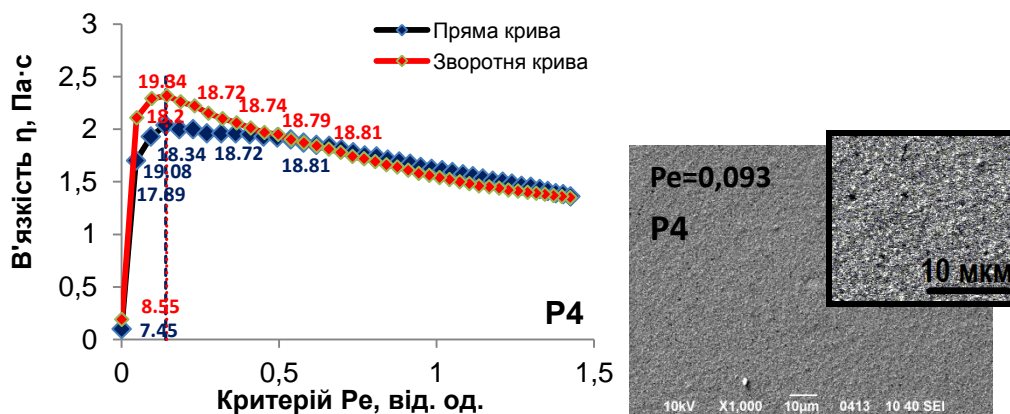


Рис. 10 – Профіль в'язкості та SEM поверхні пластифікованої реопексної – псевдопластичної – тиксотропної пасти P4

На відміну від P2 та P4, зразок реопексної – тиксотропної пасти P16 із 22,5 мас. % дибутилфталату мав суцільну рівномірну поверхню без порошкових агломератів та рельєфу полімеру, що свідчить про повну

флокуляцію наночастинок молекулами полімеру протягом приготування пасти. Таким чином, саме миттєвий перехід із реопексного режиму течії у тиксотропний без проміжного псевдопластичного обумовлює формування тонкої суцільної структури відтиску за рахунок одночасного розірвання структурних зв'язків «полімер - полімер» одночасно у повздовжньому і поперечному напрямках за досягнення максимального напруження загущення та утворення структурних елементів із ефективним радіусом 12,5 нм (1 флокульована наночастинка BaTiO_3 !) і сталості їх розміру протягом усього інтервалу зсувних напружень (рис. 11).

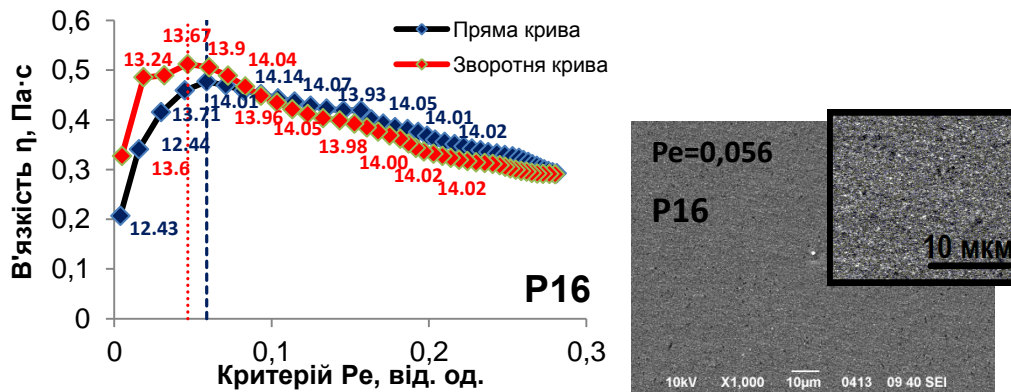


Рис. 11 – Профіль в'язкості та SEM поверхні пластифікованої реопексної – тиксотропної пасти P16

У шостому розділі встановлюється вплив реологічних властивостей на якість відтисків паст, одержаних методом трафаретного друку. Згідно даним TEM дослідження методом двоступеневих реплік поверхні пластифікованих паст із різним характером течії виявлено, що репліка поверхні непластифікованої пасти P1 представляла собою скупчення екстрагованих з вихідної плівки наночастинок BaTiO_3 (рис. 12, а), що однозначно свідчить про недостатню зв'язаність частинок твердої фази із полімерною матрицею. Даний результат цілком підтверджує результати TEM поверхні вільно вилитої висушеної пасти P1 (розділ 5). У свою чергу репліка поверхні тиксотропної пасти P6 характеризувалася наявністю великих ($\sim 10 - 20$ мкм) огранованих ділянок (рис. 12, б). Враховуючи суттєвий внесок структурних зв'язків «полімер - полімер» (розділ 5) у властивості тиксотропних паст та загалом здатність етилцелюлози до впорядкування (розділ 1), припущено, що подібні формування обумовлені процесами самозбірки полімеру, в результаті яких відбувається утворення структури острівкового типу. Примітно, що більшість крупних ділянок складались із своєрідних субзерен, утворених дрібними елементами структури. Виходячи із даної структурної особливості тиксотропної пасти передбачений негативний результат після спікання. Так, подібна структура острівкового типу може призвести до зонального обособлення усадки і наступного руйнування зразка. На відміну від P1 та P6, на репліці поверхні пасти P16 із реопексним – тиксотропним характером течії спостерігався чіткий рельєф без наночастинок BaTiO_3 (рис. 12, в), що безсумнівно свідчить про високий ступінь взаємодії нанопорошку із полімером.

Окрім цього, досліджувана поверхня P16 характеризувалась наявністю регулярних сферичних формувань (флокул) із розміром < 1 мкм.

Таким чином, одержані результати повністю узгоджуються із даними TEM у розділі 5 і наочно демонструють вплив характеру течії на властивості одержаних плівок. Так, виключна тиксотропія свідчить про низьку міцність вихідної структури пасти за рахунок руйнування структурних зв'язків «полімер – полімер» і релаксацію полімерної матриці в цілому, яка виражається у утворенні впорядкованих областей полімеру. У свою чергу, наявність реопексії у випадку пластифікованих паст обумовлює утворення гладкої щільної структури плівок на стадії релаксації за рахунок більш високого ступеня взаємодії наночастинок BaTiO_3 із молекулами етилцелюлози через повне проходження процесів флокуляції. Натомість настання квазірівноважного псевдопластичного режиму течії одразу після ділянки загушення однозначно свідчить про яскраво виражену в'язкопружну природу пасти і неостаточне проходження флокуляції наночастинок молекулами полімеру на стадії приготування пасти. Таким чином, з точки зору здійснення процесу трафаретного друку та одержання тонких суцільних еластичних плівок, доцільно проводити попередню пластифікацію полімеру з метою одержання пластифікованих паст саме із реопексним – тиксотропним характером течії.

Згідно результатам оптичної профілометрії, АСМ та СЕМ ВР відтисків десяти представницьких паст із різним характером течії та двошарових композицій «провідник - діелектрик» на їх основі встановлено, що додавання пластифікатору до складу паст на основі нанопорошку BaTiO_3 безперечно сприяє формуванню тонких ($0,7 - 0,9$ мкм) гладких ($R_a = 20 - 25$ нм) суцільних відтисків за рахунок зменшення розміру структурних елементів. Серед пластифікованих паст найкращу здатність до трафаретного друку проявляли пасти із реопексним характером течії у інтервалі низьких напружень зсуву, утворюючи рівномірні гомогенні плівки із шорсткістю поверхні на рівні однієї наночастинки BaTiO_3 . Проте дослідження відповідних двошарових об'єктів «провідник - діелектрик» показали, що не всі реопексні пасти придатні для подальшої збірки багатошарових композитів. Так, відтиски пасти P13 із $P = 0,01$ кПа/с взагалі недопустимо використовувати у якості керамічної підкладки через різке стоншення і розшарування шару провіднику. Таким чином прояв реопексного характеру течії є головною, але не достатньою умовою для формування якісних керамічних підкладок. Однак проведені дослідження показали, що найкращі показники якості були встановлені саме для реопексної – тиксотропної пасти P16 із $P = 0,76$ кПа/с, що значно перевищує P пасти P13. Виходячи із цього, можна зробити важливий висновок про вирішальний вплив саме ступеню реопексії. Так, згідно одержаним даним, пасти з високою здатністю для трафаретного друку та з високими показниками якості одержаних плівок повинні проявляти реопексний – тиксотропний характер течії, маючи ступінь реопексії $1,5 > P > 0,5$ кПа/с і одночасно досить високий ступінь тиксотропності $T \geq 1,5$ кПа/с.

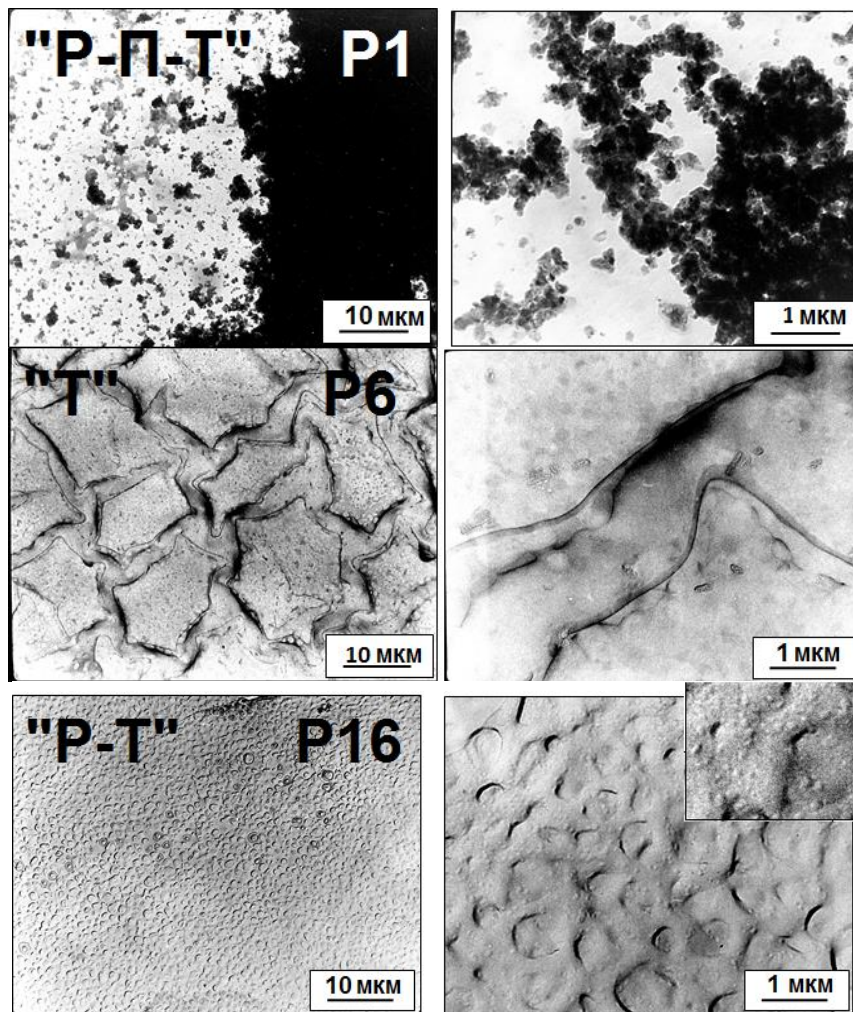


Рис. 11 - Результати TEM дослідження поверхні плівок паст методом двоступневих реплік

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

Дана дисертаційна робота присвячена формуванню структури та властивостей багат шарових нанокомпозитів методом трафаретного друку. У рамках проведених досліджень проведено формування паст на основі нанорозмірного порошку титанату барію, розчину полімеру і пластифікатору за допомогою методів ротаційної віскозиметрії, трафаретного друку, профілометрії і структурних методів дослідження і встановлено зв'язок між напруженнями зсуву, швидкістю та характером течії, структуруванням суспензії і наступним успадкуванням цієї структури порошковою формовкою у вигляді відтиску трафаретного друку. За результатами проведених досліджень можна зробити наступні висновки:

1. На відміну від традиційних паст на основі мікронних та субмікронних порошків, розроблені пластифіковані пасти на основі нанопорошку BaTiO_3 представляли собою структуровані системи, що загущуються під час зсуву на початковому етапі деформування і проявляли тиксотропний, реопексний – псевдопластичний - тиксотропний та реопексний – тиксотропний характер течії.

2. Методами атомно-силової і електронної мікроскопії (методу двоступеневих реплік) вивчено особливості взаємодії наночастинок з пластифікованими молекулами етилцелюлози під впливом деформацій зсуву. Процес структуроутворення в системі наночастинки/полімер/пластифікатор полягає у руйнуванні вихідної флуктуаційної сітки полімеру та вивільненні окремих флокул. При цьому характер течії суспензії визначається міцністю структурних зв'язків «полімер – полімер».
3. За допомогою критерію подібності Пекле проведено оцінку гідродинаміки структурування паст та визначено ефективний радіус елементів структури, за якими встановлено, що саме реопексний – тиксотропний характер течії пасти обумовлює сталість розміру структурного елемента протягом всього інтервалу зсувних напружень.
4. Виявлено, що з метою одержання тонких гладких шарів, пасти повинні проявляти реопексний – тиксотропний характер течії і ступінь реопексії $1,5 > P > 0,5$ кПа/с та одночасно досить високий ступінь тиксотропності $T \geq 1,5$ кПа/с, оскільки виключна тиксотропія обумовлює формування грубої острівкової структури плівки, що може негативно вплинути на подальший процес спікання, а наявність псевдопластичного режиму спричиняє вивільнення окремих флоків лише за більш високих напружень зсуву, внаслідок чого рельєф поверхні відповідних відтисків вирізнятиметься більш грубішою структурою.
5. Встановлені оптимальні режими здійснення трафаретного друку розроблених паст на рівні тиску ракелю 0,0897 МПа, швидкості заповнювання та друку 0,055 м/с, за яких одержані керамічні плівки пластифікованих паст на основі нанокристалічного ВаТіО₃ товщиною < 1 мкм та шорсткістю поверхні на рівні однієї наночастинки функціонального матеріалу.
6. Розроблений лабораторний технологічний регламент ІПМ ім. І.М. Францевича на одержання плівок на основі нанокристалічного ВаТіО₃ методом трафаретного друку. Характеристики плівок: товщина відтисків 0,7 – 0,9 мкм; середнє арифметичне відхилення профілю Ra = 15 – 20 нм; ексцес профілю Rku = 2,5 – 3; максимальна висота профілю Rz = 30 – 70 нм; максимальна висота піку Rp = 30 – 55 нм; максимальна глибина долини профілю Rv = -31 – 80 нм. Результати тестування створених плівок підтверджені відповідними актами про проведення випробувань.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНО В РОБОТАХ:

Статті:

1. **Умерова, С.О.** Особливості реології в'язких паст на основі нанопорошку ВаТіО₃ / С.О. Умерова, І.О. Дуліна, А.В. Рагуля // Наноструктурное материаловедение. – 2013. - № 2. – С. 1 – 9. *Особистий внесок здобувача:* визначення оптимального вмісту вихідних компонентів паст для трафаретного друку на сонові нанопорошку ВаТіО₃ шляхом аналізу

реологічних властивостей паст, а також обробка та аналіз отриманих результатів, підготовка статті до публікації.

2. Dulina, I. Plasticizer effect on rheological behaviour of screen printing pastes based on barium titanate nanopowder / I. Dulina, **S. Umerova**, A. Ragulya // Journal of Physics. – 2015. – Vol. 602. – P. 1 – 5. *Особистий внесок здобувача:* підбір відповідного пластифікатору, проведення пластифікації і встановлення впливу певних концентрацій пластифікатору на структурно-механічні властивості відповідних пластифікованих паст на основі нанопорошку BaTiO₃, обробка та аналіз отриманих результатів, підготовка статті до публікації.
3. **Умерова, С.О.** Вплив пластифікації на реологічні властивості розчинів полімеру / С.О. Умерова, І.О. Дуліна, А.В. Рагуля // Український хімічний журнал. – 2015. – Т. 81, № 1. – С. 62 – 68. *Особистий внесок здобувача:* розроблення методики проведення пластифікації органічного в'язучого та дослідження зміни реологічних властивостей органічного в'язучого паст для трафаретного друку в залежності від концентрації пластифікатору (від 0 до 40 мас. %), обробка та аналіз отриманих результатів, підготовка статті до публікації.
4. **Umerova, S.** Rheology of plasticized polymer solutions / S. Umerova, I. Dulina, A. Ragulya // Épitóanyag - Journal of Silicate Based and Composite Materials. – 2015. - Vol. 67, No. 4. – P. 119 – 125. *Особистий внесок здобувача:* встановлення особливостей структури пластифікованого полімеру ЕЦ у органічному розчинникові терпінеолі у діапазоні концентрації ДБФ від 0 до 40 мас. %, а також виявленні переважного впливу конфірмаційного стану молекули полімеру на характер течії відповідних розчинів; обробка та аналіз отриманих результатів, підготовка статті до публікації.
5. **Umerova, S.** Rheology of plasticized screen printing pastes based on BaTiO₃ nanopowder / S. Umerova, I. Dulina, A. Ragulya, T. Konstantinova, V. Glazunova // Applied Rheology. – 2016. - Vol. 3, No. 3. – P. 1 – 9. *Особистий внесок здобувача:* встановлення особливості реології пластифікованих паст для трафаретного друку на основі нанопорошку BaTiO₃ в залежності від концентрації пластифікатору у діапазоні від 0 до 40 мас. % і виявленні протікання характерних для більшості колоїдних систем процесів флокуляції, в результаті яких структурні елементи системи представляли собою флокули наночастинок BaTiO₃ у молекулі полімеру; обробка та аналіз отриманих результатів, підготовка статті до публікації.
6. **Умерова, С.О.** Трафаретний друк паст на основі нанопорошку BaTiO₃ / С.О. Умерова, І.О. Дуліна, А.В. Рагуля // Кераміка: наука и жизнь. – 2016. - Т. 31, № 2. – С. 31 – 41. *Особистий внесок здобувача:* здійснення трафаретного друку досліджуваних паст за різних параметрів процесу, оцінка зміни товщини та параметрів шорсткості поверхні відтисків паст на основі нанопорошку BaTiO₃ у певних діапазонах тиску ракелю, швидкостей друку

та заповнення методом оптичної профілометрії В результаті автором були встановлені оптимальні параметри трафаретного друку паст, за яких формуються суцільні відтиски із найменшою товщиною та шорсткістю поверхні. Також автором були проведені обробка та аналіз отриманих результатів, підготовка статті до публікації.

Матеріали конференцій:

7. **Умерова, С.А.** Влияние давления ракеля на толщину и параметры рельефа поверхности отпечатков паст на основе нанопорошка BaTiO_3 с разными реологическими свойствами / С.А. Умерова // Всероссийская молодежная конференция с международным участием «Инновации в материаловедении». Москва, 3 – 5 июня 2013 г. Сборник материалов. – Москва, 2013. – С. 342. *Особистий внесок здобувача:* здійснення трафаретного друку паст на основі нанопорошку BaTiO_3 та проведення профілометричних досліджень одержаних відтисків.
8. Dulina, I.O. Barium titanate thin films obtained by screen printing technology / I.O. Dulina, **S.O. Umerova**, A.V. Ragulya // International conference “Nanomaterials: Application and properties”. Alushta, 16 – 21 of September 2013. Proceedings of Conferens. – 2013. - Vol. 1. - P. 01NTF10-1 - 01 NTF 10-3. *Особистий внесок здобувача:* формування плівок на основі нанокристалічного BaTiO_3 методом трафаретного друку.
9. Dulina, I.O. Rheological behavior of screen printing pastes based on Barium Titanate nanopowder / I.O. Dulina, **S.O. Umerova**, A.V. Ragulya // 1-st International Conference on Rheology and Modeling of Materials. Miskolc-Lillafured 7 – 11 of October 2013. Book of abstracts. - Miskolc-Lillafured, Hungary, 2013. - P. 128. *Особистий внесок здобувача:* приготування досліджуваних паст, вимірювання та аналіз їх реологічних властивостей.
10. **Умерова, С.А.** Особенности получения двухслойных объектов «проводник - диэлектрик» методом трафаретной печати / С.А. Умерова, И.А. Дулина, А.В. Рагуля // Наноразмерные системы строения, свойства, технологии 2013. Київ 19 – 23 листопада 2013. Тезисы. – Киев, 2013. - С. 430. *Особистий внесок здобувача:* формування двошарових об'єктів «провідник - діелектрик» методом трафаретного друку та їх профілометричний аналіз.
11. **Umerova, S.A.** The features of plasticizer addition influence on crystallinity degree of the dielectric pastes based on BaTiO_3 nanopowder for screen printing method / S.A. Umerova, I.A. Dulina, A.V. Ragulya // VIII Всероссийская научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества», г. Иваново, Россия, 24 – 27 июня 2014 г. Тезисы докладов. – Иваново, 2014. - С. 118. *Особистий внесок здобувача:* проведення пластифікації паст на основі нанопорошку BaTiO_3 та аналіз відповідних рентгенограм.
12. **Umerova, S.O.** Effect of plasticizer content on the boundary of the bilayer objects “conductor - dielectric” obtained by screen printing method / S.O. Umerova, I.O.

- Dulina, A.V. Ragulya // Powder metallurgy: Its current status and future. April 22-25, 2014, Kiev, Ukraine. Тезиси докладов. – Киев, 2014. - С. 109. *Особистий внесок здобувача*: формування двошарових об'єктів «провідник - діелектрик» методом трафаретного друку та аналіз поперечного перетину відповідних композицій.
13. **Umerova, S.O.** Formation features of thin bilayer objects «conductor - dielectric» obtained by screen printing method / S.O. Umerova, I.O. Dulina, A.V. Ragulya // International conference “Nanomaterials: Application and properties”. Lviv. 21 – 26 of September 2014. Proceedings of Conferens. – 2014. - Vol. 1. - P. 01NTF04-1 - 01 NTF04-6. *Особистий внесок здобувача*: формування двошарових об'єктів «провідник - діелектрик» методом трафаретного друку та встановлення впливу реології паст на основі нанопорошку BaTiO₃ на здатність формувати тонкі суцільні керамічні підкладки задля подальшої збірки у багатошаровий нанокompозит.
 14. **Умерова, С.** Кристалізація етилцелюлози під впливом дибутилфталату та нанопорошку BaTiO₃ / С. Умерова, І. Дуліна, Л. Ключков, А. Рагуля // Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології», 20 – 21 листопада 2014р., Київ. Матеріали. – Київ, НУХТ, 2014. – С. 144 – 145. *Особистий внесок здобувача*: встановлення структурних особливостей пластифікованих молекул полімеру шляхом аналізу рентгенограм відповідних розчинів органічного в'язучого.
 15. **Umerova, S.** Features of clusters formation in the system "polymer-plasticizer-nanopowder" under polymer crystallization conditions / S. Umerova, I. Dulina, L. Klochkov, A. Ragulya // 2-nd International Conference on Modern Applications of Nanotechnology, Minsk, Belarus, 6-8 May 2015. Proceedings of Conferens. – Minsk, 2015. – P. 043-1 – 043-3. *Особистий внесок здобувача*: детальний аналіз кривих течії досліджуваних паст та виявлення їх структурних особливостей протягом всього інтервалу прикладених напружень зсуву.
 16. **Umerova, S.** Rheology and printability of pastes based on BaTiO₃ nanopowder depending on Ethyl Cellulose viscosity / S. Umerova, I. Dulina, A. Ragulya // International conference «Nanomaterials: Application & Properties '2015» Lviv, Ukraine, September 13 - 16, 2015. Proceedings of Conferens. – 2015. - Vol. 2. - P. 02NNSA08-1 - 02NNSA08-4. *Особистий внесок здобувача*: встановлення впливу використання полімеру етилцелюлози із меншою уявною в'язкістю на реологію та здатність до друку відповідної досліджуваної пасти.
 17. **Umerova, S. O.** Plasticized screen printing pastes based on BaTiO₃ nanopowder / S. O. Umerova, A. V. Ragulya // VI Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Физикохимия процессов переработки полимеров», 03 - 07 октября 2016 г, г. Иваново, Россия. Сборник трудов конференции. - С. 92. *Особистий внесок здобувача*: дослідження

реологічних властивостей пластифікованих паст на основі нанопорошку BaTiO_3 .

АНОТАЦІЯ

Умерова С.О. Формування структури та технологічних властивостей шаруватих порошкових нанокompозитів методом трафаретного друку. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.06 – Порошкова металургія і композиційні матеріали. Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 2016.

Встановлено, що на відміну від традиційних паст для трафаретного друку на основі мікронних та субмікронних порошків, пластифіковані пасти на основі нанорозмірного порошку BaTiO_3 представляли собою системи зі складним характером течії, що проявляють явище зростання ефективної в'язкості за низьких напружень зсуву.

В результаті оцінювання гідродинаміки структурування та визначення гідродинамічного радіусу елементів структури виявлено, що характер течії паст обумовлює їх здатність до трафаретного друку. Так, виключна тиксотропія сприяє формуванню грубої острівкової структури плівки, що може негативно вплинути на подальший процес спікання, а наявність псевдопластичного режиму спричиняє вивільнення окремих флоків лише за більш високих напружень зсуву, внаслідок чого рельєф поверхні відповідних відтисків вирізнятиметься більш грубішою структурою.

Показано, що саме миттєвий перехід із реопексного режиму течії у тиксотропний обумовлює формування тонких (0,7 – 0,9 мкм) гладких ($R_a = 15 - 20$ нм) шарів методом трафаретного друку. При цьому ступінь реопексії має дорівнювати $1,5 > P > 0,5$ кПа/с, а ступінь тиксотропності $T \geq 1,5$ кПа/с.

Ключові слова: нанокompозит, суспензія, трафаретний друк, реологія, тиксотропія, реопексія.

АННОТАЦИЯ

Умерова С.А. Формирование структуры и технологических свойств слоистых порошковых нанокompозитов методом трафаретной печати. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы. Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, 2016.

Установлено, что в отличие от традиционных паст для трафаретной печати на основе микронных и субмикронных порошков функциональных материалов, пластифицированные пасты на основе наноразмерного порошка

BaTiO₃ представляли собой системы со сложным характером течения, проявляя явление повышения эффективной вязкости системы при низких напряжениях сдвига. При этом пасты характеризовались «тиксотропным», «реопексным - тиксотропным» и «реопексным – псевдопластичным - тиксотропным» типом течения. Поскольку пластификация полимера этилцеллюлозы приводит к нарушению сплошности полимерного тела за счет разрыва молекулы вдоль 1,4→β гликозидных связей и к изменению формы молекулы в целом, в работе выявлено, что тип течения паст зависит от полноты прохождения процесса пластификации. Основываясь на этом, путем оценки гидродинамики структурирования и расчета значения гидродинамического радиуса элементов структуры и критерия Пекле обнаружено, что самая высокая степень реопексии непластифицированной пасты P1 свидетельствует о низкой степени взаимодействия наночастиц с полимерной матрицей на стадии приготовления пасты, обуславливая дополнительные процессы флокуляции под действием низких напряжений сдвига и интенсивное загущение при сдвиге. В свою очередь исключительная тиксотропность пластифицированных паст также свидетельствует о неполном взаимодействии наночастиц с молекулами полимера и вследствие преобладания вклада структурных связей «полимер - полимер» в характер деформирования, приводит к формированию пленки со структурой островкового типа, что может отрицательно повлиять на дальнейший процесс спекания. Наличие промежуточного псевдопластического режима течения свидетельствует о ярко выраженных вязкоупругих свойствах системы и обуславливает высвобождение отдельных флокков при более высоких напряжениях сдвига, вследствие чего рельеф поверхности соответствующих отпечатков отличался более грубой структурой. Таким образом, было установлено, что характер течения паст обуславливает их способность к трафаретной печати.

В работе показано, что именно мгновенный переход из реопексного режима течения в тиксотропный обуславливает формирование тонких (0,7 – 0,9 мкм) гладких (Ra = 15 – 20 нм) пленок методом трафаретной печати. При этом степень реопексии должна составлять $1,5 > P > 0,5$ кПа/с, а степень тиксотропности $T \geq 1,5$ кПа/с.

Ключевые слова: наноккомпозит, суспензия, трафаретная печать, реология, тиксотропия, реопексия.

ABSTRACT

Umerova S.O. Formation of structure and technological properties of layered powder nanocomposites by screen printing. – Manuscript.

The thesis for candidate degree of technical science on speciality 05.16.06 – Powder metalurgy and composite materials. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of National Academy of Science of Ukraine, Kiev, 2016.

Unlike traditional screen printing pastes based on micron powders, the plasticized pastes based on BaTiO₃ nanopowder have demonstrated complex character of flow with shear thickening phenomenon at the low shear stresses.

According to hydrodynamic approach to pastes shearing it was established that the character of flow determines paste printability. Thus, exceptional thixotropy causes formation of film with island-type structure led to negative result after sintering. Presence of intermediate pseudoplasticity cause releasing of separate floccules at the higher shear stresses resulting in formation of rougher surface of print.

It is shown that the instantaneous transition from rheopexy to thixotropy causes the formation of thin ($0.7 - 0.9 \mu\text{m}$) smooth ($R_a = 15 - 20 \text{ nm}$) films by screen printing. Herewith the rheopexy degree may be about $1.5 > P > 0.5 \text{ kPa/s}$ and thixotropy degree $T \geq 1.5 \text{ kPa/s}$.

Key words: nanocomposite, suspension, screen printing, rheology, thixotropy, rheopexy.

Підписано до друку 28.11.2016 Формат 60×90/16.

Ум.друк.арк. 0,9. Обл.-вид. арк. 0,9

Обл.-вид.л. 0,9. Тираж 100 прим. Зам. № 550

Дільниця оперативної поліграфії Інституту проблем матеріалознавства

ім. І. М. Францевича НАН України.

03680, Київ-142, вул. Кржижанівського, 3.