

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу
Умерової Сайде Олександрівни
«Формування структури та технологічних властивостей шаруватих
порошкових нанокompозитів методом трафаретного друку»,
яка подана на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за
спеціальністю 05.16.06 – «Порошкова металургія і композиційні матеріали»

Актуальність теми дисертації

Результати сучасних фундаментальних досліджень в галузі фізичного матеріалознавства свідчать про значний прогрес у вивченні властивостей наноматеріалів, встановленні закономірностей поведінки наноструктурних об'єктів, виявленні причин і механізмів значного покращення або якісної відмінності їх фізико-хімічних та фізико-механічних характеристик. В певній мірі це стосується порошкових нанокompозитів, плівок і покриттів на їх основі. Практичний інтерес до консолідованих наноматеріалів обумовлений широким спектром їх можливого використання в машинобудуванні, електроніці, оптиці, медицині тощо. Однією із багатьох привабливих сторін нанодисперсних порошоків є їх розмір, який має першочергове значення в контексті тенденції мініатюризації виробів і приладів різноманітного призначення, що спостерігається останні роки.

Яскравим прикладом нанотехнологічної модернізації є застосування суспензій твердих наночастинок функціональних матеріалів в органічних в'язучих у процесах літографії, зокрема, трафаретного друку. Однак розвитку цього перспективного напрямку заважає невирішеність низки проблем, пов'язаних з особливостями нанопорошків та їх поводження в складі суспензій, насамперед із стабілізацією нанорозмірності і фізико-хімією взаємодії наночастинок з органічними молекулами.

Сьогодні в промислових масштабах використовується технологія трафаретного друку паст на основі мікронних і субмікронних порошоків при виготовленні багатошарових керамічних конденсаторів, елементів сонячних батарей, твердооксидних паливних комірок. В той же час відсутні склади паст із нанопорошків функціональних наноматеріалів та не розроблені технологічні прийоми одержання з них тонких керамічних шарів. Вирішення

цих задач необхідно для створення нових технологій трафаретного друку, які забезпечують подальшу мініатюризацію і високу якість виробів.

Таким чином, дисертаційна робота Умерової С.О., метою якої є розроблення фізико-хімічних принципів формування пластифікованих діелектричних паст на основі нанопорошку BaTiO_3 і одержання тонких і гладких еластичних керамічних відтисків методом трафаретного друку, безсумнівно, **актуальна**.

Дисертація виконана відповідно до тематики досліджень Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України в рамках держбюджетних тем: «Фізико-хімічні основи синтезу з контрольованою швидкістю реакції нанопорошків оксидних сполук, їх самоорганізації в процесах плівкового лиття, струменевого друку та електрофоретичного осадження» (№ держреєстрації 0112U002083, 2012-2014 рр.), «Розроблення дослідно-промислових технологій виготовлення багат шарових конденсаторів та магнеторезисторів нового покоління з використанням наноструктур» (№ держреєстрації 0112U006458, 2012-2013 рр.).

Структура та зміст дисертації

Дисертаційна робота складається із вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел та трьох додатків. Загальний обсяг дисертації – 242 сторінки. Вона містить 111 рисунків, 15 таблиць, 218 найменувань використаних джерел.

У **вступі** автором обґрунтовано актуальність теми дисертації; відбито її зв'язок з тематикою робіт інституту та особистий внесок здобувача; сформульовано мету і задачі досліджень, наукову новизну і практичне значення отриманих результатів; наведено відомості про методи досліджень, апробацію і публікації.

Перший розділ присвячений освітленню стану проблеми. В ньому розглянуті питання, які безпосередньо відносяться до теми дисертації, а саме, сучасні методи літографії, що застосовуються для виготовлення друкованої електроніки, переваги та особливості одного із них – трафаретного друку; реологічні властивості паст для трафаретного друку, явища тиксотропії та реопексії; механізми, що пояснюють поведінку суспензій під час зсуву; склад та характеристики існуючих паст на основі порошку BaTiO_3 , розчинники та в'язучі для їх приготування. Детально описані структурні особливості та властивості етилцелюлози, яка є найпоширенішим в'язучим в складі паст, механізми її пластифікації. Проаналізовано залежності властивостей плівок титанату барію від багатьох параметрів впливу.

Автором критично пророблена велика кількість наукових публікацій і патентів, в першу чергу за останні роки, що дало змогу оцінити стан проблеми і сформулювати задачі дослідження.

На жаль, в цьому розділі іноді приводяться загальновідомі уявлення (наприклад, проілюстровані рис. 1.1-1.3), присутня зайва або неінформативна деталізація (рис. 1.8, 1.9, 1.11-1.14), яка перевантажує в цілому дуже гарний літературний огляд.

В другому розділі наведена характеристика вихідних матеріалів, які використовувались для приготування паст: розчинника (терпінеол), полімерного в'язучого (етилцелюлоза), пластифікатору (дибутилфталат), нанорозмірного наповнювача (порошок BaTiO_3); описані методика приготування паст, задіяне обладнання та методики досліджень.

Заслуговують на увагу здійснена автором оптимізація параметрів друку з залученням повного факторного експерименту, запропонована ним методика оцінки швидкості зсуву пасти, а також комплексний підхід до досліджень, який включав вимірювання реологічних властивостей розчинів та суспензій, вивчення структури та якості відтисків з застосуванням сучасного обладнання.

Третій розділ містить результати досліджень, спрямованих на розроблення складів діелектричних паст для трафаретного друку на основі нанопорошку BaTiO_3 . Змінюючи співвідношення наповнювача, розчинника та в'язучого в складах паст, автор отримав системи, які за даними реологічних випробувань відрізняються за характером структурування. Детальне вивчення їх поведінки дозволило встановити особливості прояву тиксотропії та реопексії в залежності від вихідного складу суспензій, виявити явище аномального поведіння ефективної в'язкості у системах із найбільшим наближенням до твердоподібного стану. Спостережуваним фактам дається обґрунтоване пояснення.

Вивчення впливу реології паст на передачу рисунку під час трафаретного друку дало можливість визначити обставини, які відповідають за якість відтисків. Зокрема, в разі тиксотропних паст вона залежить не лише від ефективної в'язкості пасти, а і від ступеня тиксотропності та величини тиску ракелю. Значна увага в роботі приділена впливу складу, реологічних властивостей паст та технологічних параметрів друку на товщину та шорсткість плівок.

Проведені дослідження дозволили розробити склади паст, що забезпечують формування відтисків товщиною 1,7 та 1,3 мкм і одночасно сформулювати додаткові вимоги для подальшого зменшення їх розмірів та покращення гладкості.

Результати досліджень, які відбиті в четвертому розділі, стосуються пластифікації в'язучого – етилцелюлози з метою вирішення питань формування тонких суцільних керамічних шарів та покращення еластичних властивостей полімеру. З цією метою в двокомпонентний розчин етилцелюлози в терпінеолі додавався пластифікатор – дибутилфталат в інтервалі концентрацій від 0 до 40 мас. %.

Було виявлено, що додавання пластифікатору у відповідній кількості призводить до утворення трикомпонентних розчинів з різним характером течії: реопексним-псевдопластичним-тиксотропним, реопексним-тиксотропним, тиксотропним. Такі ускладнення реології пояснені на основі аналізу структури розчиненого полімеру із залученням уявлень щодо існування структурної сітки із молекулярних зачеплень, зсувна деформація якої провокує витягування ланцюгів, міжмолекулярну асоціацію іонних груп і коагуляцію вільних ланцюгів. При цьому обговорюється вплив розміру молекули полімеру та ступеню її лінійності. Одержані результати враховані автором на наступних етапах роботи.

П'ятий розділ дисертації в певній мірі базується на результатах попередніх досліджень, що знайшли відображення в третьому і четвертому розділах. Він присвячений вивченню реологічних властивостей пластифікованих паст на основі порошку BaTiO_3 . Досліджувані пасти представляли собою суспензію 10 мас. % твердої фази у розчині етилцелюлози із вмістом дибутилфталату, який варіювався в межах від 0 до 40 %.

Автор систематизував пасти із різним вмістом пластифікатору за характером течії; описав найбільш вигодні етапи еволюції структури паст при деформуванні; виявив особливості проходження процесів флокуляції для різних типів паст; показав, що розмір флокул частинок титанату барію з полімером переважно визначається розміром та конформаційним станом молекули етилцелюлози; встановив, що наявність пластифікатору сприяє зменшенню розміру вихідних структурних елементів та кількості нез'язаного порошку BaTiO_3 у недеформованій пасті.

Можна сказати, що цей розділ завершує велику за обсягом і значенням частину роботи, яка претендує на фізико-хімічні основи технології одержання пластифікованих діелектричних паст з використанням нанопорошку титанату барію.

В шостому розділі розглянуті питання придатності до друку досліджуваних паст та якості двошарових конструкцій «провідник-діелектрик». З застосуванням методів скануючої електронної мікроскопії високої роздільної здатності, атомної силової мікроскопії, профілометрії

переконливо показано, що пластифікація полімеру зменшує розмір порошкових агломератів на поверхні висушених плівок паст до 0,7-1 мкм та сприяє формуванню гладких шарів з величиною середнього арифметичного відхилення профілю на рівні розміру однієї частинки BaTiO_3 .

Проаналізовано зв'язок режимів течії паст із якістю відтисків і визначено, що найкраще відповідає умовам одержання тонких суцільних еластичних плівок реопексний-тиксотропний режим. Це цілком узгоджується із даними п'ятого розділу дисертації, а також підтверджується результатами досліджень двошарових об'єктів, в яких висушені керамічні відтиски слугували керамічними підкладками.

Визначено кількісні параметри, якими необхідно керуватись для одержання паст з високою здатністю для трафаретного друку та плівок з високими показниками якості, а саме: ступінь реопексії $1,5 > P > 0,5$ кПа/с, ступінь тиксотропності $T \geq 1,5$ кПа/с.

Даний розділ є логічним завершенням дисертаційної роботи в цілому, оскільки його результати продемонстрували досягнення заявленої в ній мети.

Наукова новизна отриманих результатів

В дисертаційній роботі отримано ряд нових наукових результатів, зокрема:

- запропоновано і реалізовано новий науково-методичний підхід до формування структури і властивостей в'язких суспензій на основі розчинів полімерів, наповнених нанопорошком, пов'язаний із керуванням процесами структурування за рахунок зміни форми молекули полімеру шляхом пластифікації;
- встановлено взаємозв'язок між реологічними властивостями та структуруванням суспензій на основі розчинів етилцелюлози і нанопорошку BaTiO_3 і наступним успадкуванням цієї структури порошковою формовкою;
- виявлено, при якому характері течії суспензії і яким чином здійснюється формування тонкої суцільної структури відтиску пасти на основі нанопорошку BaTiO_3 з мінімальним рельєфом поверхні;
- показано, що для формування плівок товщиною менше 1 мкм і шорсткістю поверхні 20-25 нм із пластифікованих паст на основі порошку BaTiO_3 необхідне створення систем із реопексним-тиксотропним характером течії, які одночасно мають ступінь реопексії $1,5 > P > 0,5$ кПа/с і ступінь тиксотропності $T \geq 1,5$ кПа/с.

Практичне значення отриманих результатів

Автором доведено, що результати дисертаційної роботи можуть бути безпосередньо використані для розроблення нової ефективної технології одержання шаруватих порошкових нанокompозитів на основі титанату барію методом трафаретного друку. Для цього

- розроблені склади пластифікованих діелектричних паст, здатних до трафаретного друку;
- встановлені оптимальні режими трафаретного друку розроблених паст;
- одержані та протестовані керамічні плівки пластифікованих паст на основі нанопорошку BaTiO_3 товщиною менше 1 мкм та шорсткістю поверхні на рівні розміру однієї наночастинки наповнювача;
- розроблений лабораторний технологічний регламент на одержання плівок на основі нанокристалічного BaTiO_3 методом трафаретного друку.

Достовірність і ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій

Основні наукові положення, висновки та рекомендації є достатньо обґрунтованими. Достовірність результатів, що отримані дисертантом, не викликає сумніву. Її підтвердженням є комплексне використання сучасних експериментальних методик, аргументоване залучення відомих наукових уявлень та власних розрахунків автора, перевірка кінцевого результату в умовах промислового виробництва.

Апробація положень і результатів дисертації та повнота їх викладення в роботах, що опубліковані

Матеріали дисертаційної роботи пройшли апробацію на 12 наукових конференціях в Україні і за кордоном і в повній мірі відображені у 17 публікаціях, з яких 3 статті у фахових виданнях України, 3 статті в міжнародних журналах, які входять до наукометричних баз.

Автореферат адекватно і достатньо повно відбиває зміст та основні положення дисертації.

Зауваження

В переважній більшості зауваження мають редакційний характер і стосуються невдалих формулювань, відсутності необхідних роз'яснень або оформлення роботи.

1. На мій погляд, назва роботи звужує її фактичний зміст, оскільки значна частина дисертації присвячена розробленню складів паст, придатних до якісного трафаретного друку.
2. У п.2.2 другого розділу доцільним було б більш змістовно обґрунтувати використання реометру, заснованого саме на принципі Куетта, для вимірювання реологічних властивостей полімерних суспензій із нанопорошком BaTiO_3 . Також потребує більш детального обґрунтування використання методу ротаційної реометрії для імітування процесу трафаретного друку.
3. Виконуючи розрахунки ефективного гідродинамічного радіусу структурних елементів, автору бажано було б прокоментувати, як саме наявність реоексії впливає на зміну розміру флокул за умов поступового зниження напружень зсуву.
4. Не зрозуміло, який спосіб розрахунку кількості розірваних водневих зв'язків запропоновано автором; як було одержано залежності, представлені на рис. 5.19, 5.20 (с. 152).
5. Потребує коментарю посилання на табл. 3.2 (с.81) в контексті залежності міцності сформованих структур від співвідношення порошок/в'язуче у пасті.
6. При формулюванні мети роботи застосовані не зовсім коректні вирази: «шорсткість... на рівні однієї наночастинки», «реологічні принципи». Те ж стосується предмету дослідження – «деформаційні закономірності», «закономірності... що впливають». В цілому предмет дослідження занадто багатословний.
7. П.6 наукової новизни співпадає із п.4 практичної значимості.
8. Дисертацію перевантажено описом загальновідомих речей, ілюстративним матеріалом. Є зауваження до коректності підписів під рисунками (як в тексті дисертації, так і в авторефераті). Бажання автора детально описати деякі рисунки приводить іноді до протиріччів (наприклад, рис.3.25 та 3.26).

Заключення

Зауваження, які відносяться до тексту та оформленню дисертації, не торкаються суті дисертаційної роботи і не знижують її загальної позитивної оцінки. Зміст роботи відповідає паспорту спеціальності 05.16.06 – «Порошкова металургія і композиційні матеріали». Автором отримані нові науково обґрунтовані результати в відповідній галузі науки. Дисертація Умерової С.О. «Формування структури та технологічних властивостей шаруватих порошкових нанокомпозитів методом трафаретного друку» є

завершеною науково-дослідною роботою, в якій розв'язана важлива науково-технічна задача – розроблені фізико-хімічні принципи одержання пластифікованих діелектричних паст на основі нанопорошку BaTiO_3 і створення тонких еластичних керамічних відтисків високої якості для удосконалення існуючої технології виробництва мікроконденсаторів.

Дисертаційна робота цілком відповідає вимогам, що пред'являються до кандидатських дисертацій, а її автор, Умерова Сайде Олександрівна, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.06 – «Порошкова металургія і композиційні матеріали».

Доктор технічних наук, професор,
Заслужений винахідник України,
в.о. директора Донецького
фізико-технічного інституту
ім. О.О. Галкіна НАН України



В.О.Білошенко