

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію

**УМЕРОВОЇ САЙДЕ ОЛЕКСАНДРІВНИ “Формування структури та технологічних властивостей шаруватих порошкових нанокompозитів методом графаретного друку”**, представлену на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.06 – Порошкова металургія і композиційні матеріали.

### Актуальність теми дисертації

В сучасній науці і техніці все більше застосування знаходять порошкові нанокompозити та нанотехнології. Їх застосування дозволяє створювати унікальні матеріали та вироби з них з властивостями, які не можливо або важко отримати з використанням композитів з більш грубо дисперсних порошоків. Це унікальний набір таких властивостей як підвищена твердість, зносостійкість, високі антифрикційні властивості, низька тепло- та електропровідність, каталітичні властивості та багато інших спеціальних властивостей. Використання нанодисперсних вихідних порошоків та застосування нанотехнологій виготовлення виробів з них розробки фізико-хімічних, термодинамічних та технологічних основ цих процесів, які мають свої особливості у порівнянні з процесами отримання виробів з більш грубо дисперсних вихідних порошоків. У цьому відношенні є показовими досліджувані в роботі Умерової С.О. процеси літографії – нанесення покриттів мікронної товщини з використанням суспензій нанодисперсних частинок функціонального матеріалу у органічному в'язучому. Ці процеси є предметом передових фундаментальних реологічних досліджень у світі і мають значне практичне значення для мініатюризації та технологічних процесів створення нанокompозитів. Тому робота Умерової С.О. є досить актуальною.

Підтвердженням актуальності дисертаційної роботи Умерової С.О. є також те, що вона виконувалась у межах науково-дослідних державних



бюджетних тем та проектів Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України. Умерова С.О. була одним із виконавців та співавтором держбюджетних науково-дослідних робіт: “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.

### **Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, їх достовірність і новизна**

Обґрунтування основних результатів та висновків дисертаційної роботи проведено з необхідною повнотою на основі аналізу експериментального матеріалу, одержаного з використанням сучасного обладнання, застосуванням сучасних експериментальних методів та методик, включаючи металографічний, електронно-мікроскопічний аналізи, комплексний аналіз властивостей тонких наноструктурованих плівок трафаретного друку, використанням фундаментальних законів фізики твердого тіла, фізичної та колоїдної хімії, порошкової металургії.

У цілому одержані в роботі наукові положення, висновки та рекомендації достовірні, що підтверджується, зокрема, розробленим технологічним регламентом одержання плівок на основі нанокристалічного  $\text{BaTiO}_3$  методом трафаретного друку та актами випробування розроблених матеріалів при отриманні продукції з них. Останні показують, що використання розроблених в роботі матеріалів та рекомендації по їх застосуванню дозволяють отримувати покриття (плівки), зокрема при виробництві полімерних конденсаторів для мікроелектроніки з наперед заданими властивостями. Такі плівки мають



товщину меншу за 1 мкм та шорсткістю, яка не перевищує розмір однієї наночастинки  $\text{BaTiO}_3$ .

Кожен розділ роботи закінчується висновками, формулюванням наукових положень та практичних рекомендацій, що в певній мірі обґрунтовані.

### **Новизна досліджень та отриманих результатів**

Виходячи з актуальності задачі, дисертант поставила мету розробити фізико-хімічні і реологічні принципи формування пластифікованих діелектричних паст на основі нанопорошку  $\text{BaTiO}_3$  і еластичних керамічних відтисків завтовшки  $< 1$  мкм та шорсткістю поверхні на рівні однієї наночастинки  $\text{BaTiO}_3$  методом трафаретного друку.

Для досягнення поставленої мети автор на базі аналізу науково-технічної та патентної літератури вибрав основні напрямки досліджень. При цьому були запропоновані склади полімерних паст на основі нанопорошків  $\text{BaTiO}_3$ , закономірності отримання з них тонких плівок методом трафаретного друку.

З використанням сучасних методів визначення реологічних властивостей вихідних розчинів полімеру та відповідних паст з використанням зокрема ротатійної віскозиметрії, структурних досліджень відтисків за методами СЕМ, СЕМ ВР та ТЕМ, оптичної мікроскопії та профілеметрії і АСМ встановлено взаємозв'язок між напруженнями зсуву, швидкістю, характером течії та структуруванням суспензії і наступним успадкуванням цієї структури порошковою формовкою у вигляді відтиску трафаретного друку.

Запропоновано та пояснено механізм формування тонкої суцільної структури відтиску з мінімальним рельєфом поверхні, згідно якому відповідальним за цей процес є миттєвий перехід характеру течії пасти від реопексного типу у тиксотропний без проміжного псевдопластичного за рахунок вивільнення окремих флоків через руйнування структурних зв'язків «полімер – полімер, унеможливаючи розірвання – ОН зв'язків та взаємодій Ван-дер-Ваальса.



Унаслідок проведених досліджень реологічних процесів та встановлення механізму формування керамічних шарів методом трафаретного друку з суспензій нанопорошку титанату барію та розчину етилцелюлози у терпінеолі, вперше розроблені склади пластифікованих паст, які забезпечують їх формування з заданою товщиною та шорсткістю.

Як наслідок запропоновані технологічні засади, які науково обґрунтовуються, та вперше методом трафаретного друку були одержані і охарактеризовані плівки нанокристалічного  $\text{BaTiO}_3$  товщиною меншою за 1 мкм та шорсткістю поверхні не більше ніж 20 нм.

### **Значення результатів роботи для науки і практики**

Результати роботи мають суттєве наукове та практичне значення. В науковому плані в роботі отримано розвиток наукового підходу до розробки нових наноконпозиційних матеріалів, при якому вибір вихідних матеріалів та їх кількість відбувається не емпіричним шляхом, а на основі розуміння закономірностей утворення макро- та мікроструктури цих матеріалів та взаємозв'язку цих структур з необхідним комплексом реологічних властивостей, необхідних для формування тонких плівок з керамічних матеріалів методом трафаретного друку з використанням полімерних суспензій керамічних матеріалів.

У практичному плані автором запропонований технологічний регламент на одержання плівок методом трафаретного друку на основі нанокристалічного  $\text{BaTiO}_3$ , який апробований на виробництві при отриманні керамічних шарів мікроконденсаторів та товстопліткових елементів багат шарових керамічних конденсаторів з заданими властивостями.



## Повнота опублікованих результатів дисертації

За темою дисертаційної роботи Умерова С.О. опублікувала 17 наукових робіт, в тому числі – 6 статей у фахових виданнях, 11 тез доповідей на науково-технічних конференціях, семінарах, симпозіумах, що є достатнім для ознайомлення наукової громадськості зі змістом роботи.

Зміст автореферату в основному відображає основні результати, положення й підсумкові висновки і відповідає змісту дисертаційній роботі.

## Оцінка змісту роботи

Дисертаційна робота Умерової С.О. складається з вступу, шести розділів, основних висновків, списку цитованих джерел з 218 найменувань та 3 додатків. Повний обсяг дисертації складає 242 сторінки, включає 15 таблиць та 109 рисунків.

У вступі автор визначила актуальність досліджень по розвитку теоретичних та технологічних основ отримання тонких плівок методом трафаретного друку з керамічних матеріалів з використанням нанопорошків кераміки з  $\text{BaTiO}_3$  з встановленням закономірностей зв'язку їх властивостей з фазовим складом, структурою та реологічними властивостями паст. Сформулювала мету та задачі дослідження, обґрунтувала наукову новизну і практичне значення передбачуваних результатів.

У першому розділі автором виконано аналіз теоретичних та експериментальних досліджень в області отримання тонкоплівкових порошкових композицій методом літографічного друку з використанням колоїдів. Як наслідок показано, одним з перспективних методів отримання плівкових шарів товщиною менше за 1 мкм є отримання їх за допомогою трафаретного друку з використанням паст з композицій, які складаються з



нанорозмірних порошків функціонального матеріалу та полімерного в'язучого. Виявлено, що для визначення оптимальних умов отримання плівок з заданими властивостями необхідне встановлення закономірностей фізико-хімічних процесів на яких базуються їх формування на всіх етапах створення матеріалу з використанням трафаретного друку.

В першому розділі також багато уваги приділяється характеристиці розчинів полімерів та їх реологічним характеристикам, які впливають на формування властивостей плівок під час трафаретного друку.

У наслідок аналізу літературних даних ставляться задачі роботи та визначаються методи досліджень.

**У другому розділі** надається характеристика вихідних матеріалів – нанопорошків  $\text{BaTiO}_3$  і органічної зв'язки та методика приготування з них паст. Викладені методики та характеристики обладнання для вимірювання та розрахунку їх реологічних властивостей, таких як тиксотропність, ступінь реопексії, рівноважний ступінь руйнування структури, ступінь загушення, межі міцності.

Надається характеристика обладнанню для трафаретного друку, яке використовувалось в роботі. Приводиться характеристика умов за яких визначались оптимальні умови трафаретного друку – тиск ракелю, швидкість друку, швидкість заповнення, відстань між підкладкою та трафаретом.

Висвітлюються методики оцінки якості відтисків та їх структури при трафаретному друці. Це оптична мікроскопія, безконтактна інтерференційна 3D профілографія, атомно-силова мікроскопія, трансмісійна електронна мікроскопія, скануюча електронна мікроскопія.

Використані методики дослідження відповідають сучасному рівню, що може свідчити про достовірність отриманих результатів.

**У третьому розділі** викладені результати визначення оптимального складу паст з суміші нанопорошку  $\text{BaTiO}_3$  та етилцелюлози і терпіонелу взяті у



різних співвідношеннях. Згідно реологічних досліджень та вивчення якості та шорсткості відбитків був встановлений оптимальний склад паст (П1, П6), які вміщували ВаТіО<sub>3</sub>, ЕЦ та терпіонелу 10,0; 3,0; 87 % та 22,56; 1,83 і 75,6% відповідно. При цьому за визначеними реологічними властивостями перевага надається пасті з вмістом ВаТіО<sub>3</sub>, ЕЦ та терпіонелу 10,0; 3,0; 87 %.

Викладені результати аналізу отриманих даних з точки зору фізико-хімії природи властивостей паст та властивостей відбитків, у результаті якого зроблено висновок, що основний вплив на властивості плівок має нанорозмірність та концентрація ВаТіО<sub>3</sub> і уявна в'язкість полімеру, яку необхідно зменшувати. Тому в розділі також викладені дослідження отримання пасти (Р1) з використанням оптимізованого в роботі полімеру етилцелюлози з меншою уявною в'язкістю (10 сПз) та вивчення її реологічних властивостей, які показують, що зменшення в'язкості сприяє отриманню плівок товщиною 1,3 мкм та шорсткістю  $R_a = 36$  нм.

На базі аналізу результатів викладених в розділі дисертант робить висновок про необхідність та актуальність проведення робіт по зменшенню розміру молекул полімеру за рахунок зменшення його уявної в'язкості.

У четвертому розділі наводяться дані про результати досліджень можливості зміни розміру та форми молекул полімеру у розчині етилцелюлози у терпінеолі шляхом додавання пластифікатора дибутилфталату (ДБФ). Результати реологічних досліджень таких пластифікованих розчинів дозволили дисертанту стверджувати, що досліджені системи представляють собою аморфно-кристалічні структури здатні до згущування. Це зумовлює характер їх течії під дією зсувних напружень – тиксотропним, реопексним – тиксотропним та реопексним – псевдопластичним – тиксотропним залежно від вмісту пластифікатора та умов течії.

В розділі викладені запропоновані автором уявлення про механізм зменшення розміру і форми молекул етилцелюлози за рахунок порушення їх



суцільності і утворення додаткових вільних ланцюгів здатних до міжмолекулярної взаємодії та взаємодії з твердими частинками.

**В п'ятому розділі** викладені результати дослідження впливу кількості пластифікатору дибутилфталату на реологію та гідродинаміку структуроутворення паст з 10% нанопорошку  $\text{BaTiO}_3$ , органічного в'язучого та дибутилфталату, які показують, що наявність в пастах  $\text{BaTiO}_3$  приводить до зростання ступеню реопексії, ступеню загущення і зміщення початку псевдопластичної течії у область більш високих напружень зсуву у порівнянні із чистими розчинами полімеру. Викладені уявлення автора щодо причин природи цих явищ, згідно яких при додаванні у розчини частинок  $\text{BaTiO}_3$  відбуваються додаткові процеси флокуляції. Ці процеси визначаються формою пластифікованої молекули полімеру, яка, у свою чергу, залежить від кількості пластифікатору.

На базі аналізу отриманих результатів дисертант стверджує, що досліджені пасти є структурованими системами, які згущуються на початку дії зсувних напружень при їх течії і у подальшому, при збільшенні зсувних напружень, розріджуються. Останнє і визначає реопексний – псевдопластичний – тиксотропний, реопексний – тиксотропний та тиксотропний характеру течії паст залежно від кількості пластифікатору.

Ці твердження автор підтверджує розрахунками числа Пекле, енергетичних параметрів та розрахунку середнього розміру глобул, які утворюються та руйнуються при течії паст.

В розділі викладені уявлення автора про механізм характеру течії паст, згідно яким відповідальними за них є структурні зв'язки та взаємодії Ван-дер-Ваальса.

Наведені результати вивчення за допомогою мікрофотографій СЕМ поверхонь плівок з досліджених паст, які узгоджуються з викладеними уявленнями про їх формування у випадку різного характеру течії паст.



У шостому розділі викладені результати вивчення впливу реологічних властивостей паст різного складу на якість відтисків при трафаретному друці за допомогою ТЕМ. Згідно цим результатам якість поверхні у повній мірі узгоджується з уявленнями автора про вплив на неї характеру течії паст.

В розділі приведені обґрунтування використання паст для формування якісних відтисків при трафаретному друці з реопексним - тиксотропним характером течії, що дозволяє отримувати тонкі плівки товщиною 0,7 – 0,9 мкм та шорсткістю поверхні  $R_a = 20 - 25$  нм. При цьому обов'язковою умовою є уведення до складу паст пластифікатору. Останнє, в основному, зумовлюється зменшенням розміру структурних елементів.

В розділі також викладені дані про те, що при низьких значеннях напружень зсуву для формування якісних плівок найбільш придатні пасті з реопексним характером течії. Але задля подальшого використання їх для формування двошарових плівок типу провідник-діелектрик вирішальним є саме ступінь реопексії, оскільки занадто низький ступінь реопексії може призвести до виникнення розшарування.

В розділі робиться висновок, що найбільш універсальними з вивчених паст є пасті з реопексним - тиксотропним характером течії при ступені реопексії у межах 0,5 – 1,5 кПа/с та тиксотропності  $T \geq 1,5$  кПа/с.

#### **По дисертаційній роботі можна висловити наступні зауваження:**

1. При визначенні терміну Пекле йде мова про співвідношення швидкості зсуву та швидкості дифузії. Не зрозуміло про яку “швидкість дифузії” йде мова. Приводяться дві формули для визначення критерію Пекле, але не розкривається сутність величин, що входять до них, не вказуються їх розмірності.
2. Бажано було б надати більш повну характеристику вихідних матеріалів. Щодо порошку  $BaTiO_3$ , то це його питома поверхня, її морфологія. Рисунок 2.1 таку інформацію не несе, це конгломерати частинок



порошку. У подальшому дисертант пояснює отримані результати (розділ 3) пояснюючи їх високою активністю порошку. Але у чому полягає висока активність не порошку не пояснюється.

3. Невідомо з використанням яких даних розраховувались (визначались) значення характеристик (величин) наведені в таблицях 4.1, 5.1, 5.2. Ці дані бажано б було при вести і обґрунтувати у тексті роботи.
4. В роботі відмічається, що для встановлення природи укрупнення структурних елементів паст був запропонований розрахунок вірогідності розірвання під час деформування водневих зв'язків та взаємодій Ван-дер-Ваальса. Наводяться результати розрахунків (рис. 5.19). Ця методика має певне практичне значення. Але вихідні дані та сама методика розрахунків в роботі не приводиться.
5. З тексту дисертаційної роботи не ясно як визначалось укрупнення структурних елементів у 1,2 (2) рази для паст P4, P7, P15, P17.
6. В роботі відмічається, що при пластифікації системи PP1 відбувається утворення тривимірної структури, яка визначається станом пластифікованої молекули ЕЦ. Останнє пояснюється утворенням дрібних кристалічних зон, які виконують роль дисперсно-зміцнюючої фази. Але ці уявлення не у достатній мірі обґрунтовуються і не підтверджуються експериментальними даними .
7. При дослідженнях неластифікованої пасти P1 відмічається (стор. 128), що зростання ефективної в'язкості у області дії низьких напружень зумовлюється зворотною деформацією вихідної сітки полімеру за рахунок часткового розгортання полімерних клубків та флокул. Ці ствердження не підтверджуються структурними та іншими методами дослідження. Це зауваження також відноситься і до інших пояснень властивостей паст з використанням уявлень про їх структуру.
8. В пункті 5.1.2 відмічається, що взаємодія наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  з пластифікованим ДБФ розчинами ЕЦ приводить до певного характеру течії паст. Але яка взаємодія має місце в роботі не вказується. В той же



час знання механізму взаємодії дає можливість управляти процесом і створювати пасти з наперед заданим характером течії. У цьому ж пункті (і взагалі у роботі) розглядаються тільки зсувні напруження. Але при течії через канали трафаретної сітки можуть виникати і інші, нехтування якими бажано було б обґрунтувати.

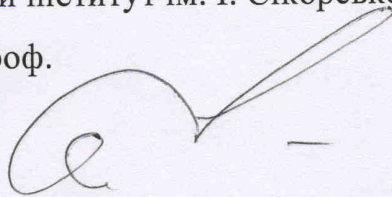
9. У висновках до розділу 5 відмічається, що структурні елементи паст представляють флокули наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  з полімером. У тексті дисертації відсутні доказові дані про це. Бажано було б у першому наближенні навести схему флокул.
10. При оперуванні значеннями в'язкості, зсувних напружень вказуються величини з великою точністю (стор. 119, в'язкість – 2,11; 1,56 Па.с, зсувні напруження – 732 Па) з посиланнями на рис. 4.7 та інші, з яких такі точні значення величин встановити важко.
11. В роботі якість друку визначається за допомогою характеристик поверхні відтисків. В той же час функціональні властивості плівок багато у чому залежать від об'ємних характеристик – щільності, пористості, розподілу пористості і багато іншого, характерного для порошкових матеріалів. Як справедливо відмічає в роботі дисертант, при спіканні плівок залежно від їх вихідної структури, можливе уособлення усадки, що приводить до нерівномірного розподілу щільності в об'ємі і, як наслідок, до зміни функціональних властивостей. Бажано було б навести дані про структуру кінцевих (спечених) плівок.
12. При описі обладнання, яке використовувалось при дослідженні надається рекламна інформація про нього. В той час яка сутність та методика визначення характеристик відсутня (наприклад Реометр, стор. 58). Не вказуються також похибки вимірювання, що утруднює аналіз отриманих результатів. При описі трафаретного друку не вказується розмір отворів трафарету, його товщина, яка визначає розміри потоку течії пасти.



## Загальні висновки стосовно дисертації

Висловлені зауваження не знижують наукове та практичне значення роботи у цілому. Вважаю, що дисертаційна робота Умерової С.О. “Формування структури та технологічних властивостей шаруватих порошкових нанокompозитів методом трафаретного друку”, за обсягом експериментальних даних і теоретичних узагальнень, актуальністю та науковою новизною та практичною цінністю отриманих результатів відповідає вимогам пунктів 9, 11 “Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника” до кандидатських дисертацій, а її автор – Умерова С.О. заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.06 – Порошкова металургія і композиційні матеріали.

Офіційний опонент,  
 професор кафедри “Високотемпературних  
 матеріалів та порошкової металургії”,  
 Національного технічного університету України  
 “Київський політехнічний інститут ім. І. Сікорського”  
 к.т.н., проф.



Степанчук А.М.

Підпис проф. Степанчука А.М. засвідчую:

Вчений секретар  
 Національного технічного університету України  
 “Київський політехнічний інститут ім. І. Сікорського”,  
 канд. філ. наук, доцент



 Мельниченко А. А.