

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Іванченка Сергія Едуардовича

«Реологічні властивості та структуроутворення

суспензій на основі нанопорошку BaTiO_3 при формуванні діелектричних шарів методом плівкового лиття», представленої на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.06 – «Порошкова металургія та композиційні матеріали».

Актуальність теми дисертації.

Створення нових функціональних матеріалів і енергозберігаючих технологій їх формування є актуальною задачею для сучасного матеріалознавства та відіграє важливу роль у розвитку багатьох високотехнологічних галузей промисловості. Тому, все більш суттєвого значення набувають дослідження процесів структуроутворення полімер-керамічних виробів, вивчення законів течії або деформації, що є предметом передових фундаментальних реологічних досліджень у світі і має практичне значення при створенні електронних пристроїв, зокрема багатошарових конденсаторів, елементів сонячних батарей, паливних комірок та ін. Враховуючи вище наведене, одним із компонентів для формування нових полімер-керамічних композитів здобувачем обрано порошки BaTiO_3 . Вибір BaTiO_3 пов'язаний з його унікальними електрофізичними властивостями (високі значення діелектричної проникності та п'єзоелектричні властивості), що є досить ефективним при створенні нового покоління електронних пристроїв. Дослідження реологічних особливостей суспензій на основі різнодисперсних добавок створює умови для визначення методів попередження агрегації нанодобавок, що впливає на формування однорідних полімер-керамічних структур і є важливим при їх практичному застосуванні. Тому, поглиблене вивчення структуроутворення суспензій на основі нанодобавок дозволяє вивчити вплив різноманітних факторів на їхню структуру, що важливо при розробці нових матеріалів, у тому числі тонких полімер-керамічних плівок.

Таким чином дисертаційна робота Іванченко Сергія Едуардовича присвячена дослідженню реологічних властивостей та процесів структуроутворення функціональних полімер-керамічних композитів методом плівкового лиття є безсумнівно актуальною, відповідає спеціальності 05.16.06 – порошкова металургія та композиційні матеріали, і містить наукову і практичну складові.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Основні наукові результати дисертації отримано в процесі виконання планових науково-дослідних робіт, які є частиною дослідження держбюджетних тем та проєктів Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України: «Вплив електричних і магнітних полів на формування наноструктурних матеріалів функціонального призначення методами іскроплазмового спікання і колоїдної самозбірки» III-3-18 (0118U003201), «Розробка адитивних технологій та консолідація керамічних нанокompatитів під впливом зовнішніх електромагнітних полів» II-1-20 (0120U100665), «Кінетичні закономірності ущільнення і структуроутворення ансамблів наночастинок в процесах колоїдного формування під впливом зовнішніх полів» III-2-15 (0115U002109), «Формування структури та властивостей багат шарових нанокompatитів функціонального призначення методами плівкового лиття та трафаретного друку» I-1-19 (0119U103386), «Керамічна паливна комірка для літальних апаратів» II-19-16 (B), «Порівняльне дослідження впливу структури аноду на ефективність роботи керамічної паливної комірки» II-6-17 (0117U006187), «Структурно-оптимізовані електроди керамічної паливної комірки» (0119U100554), «Відпрацювання режимів виготовлення керамічної паливної комірки методом стрічкового лиття» (0116U004336) та з міжнародними науковими проєктами: NATO Sfp 982831 Capacitor Miniaturization, Project of European Commission 778072 ENGIMA H2020-MSCA-RISE-2017, Project of European Commission 872631 MELON H2020-MSCA-RISE-2019, European Higher Training Network in Fuel Cells and Hydrogen (FCH-04-3-2017 H2020), NATO SPS Programme Grant G5980 FRAPCOM (2023).

Автор дисертації брав безпосередню участь у виконанні вказаних тем і проєктів як виконавець і співавтор.

Ступінь достовірності і обґрунтованості результатів наукових досліджень.

Достовірність наукових результатів дисертаційної роботи забезпечується використанням перевіреного й атестованого обладнання та сучасних методів досліджень. Комплексний підхід, у якому здобувач з науковим керівником поєднали дослідження впливу технологічних умов формування полімер-керамічних композитів і тонких функціональних плівок на їх основі та використання широкого комплексу незалежних методів досліджень структури, у тому числі математичних методів (що корелюють з практичними результатами дослідження), дали змогу співставити і проаналізувати широкий набір експериментальних даних, що дозволяє стверджувати про достовірність

отриманих результатів. Обґрунтованість висновків підтверджується основними положеннями дисертації, що побудовані на аналізі як теоретичних положень, математичних розрахунків і експериментальних фактів, які в більшості випадків добре узгоджуються між собою та результатами робіт інших учених у галузі порошкової металургії та композиційних матеріалів.

Апробація наведених у дисертаційній роботі результатів є достатньою.

Основні результати досліджень доповідались і обговорювались на: IV Международной научной конференции «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии» НАНСИС– 2013 (м. Київ, Україна, 2013 р.); 3-rd International Conference Nanomaterials: Applications and Properties-2013 (NAP-2013), (м. Алушта, АР Крим, Україна, 2013 р.); International Conference: “Nanotechnology and Nanomaterials” NANO (м. Львів, Україна, 2015 р.; м. Чернівці, Україна, 2017 р.; м. Київ, Україна, 2018 р.); IX International conference in chemistry Kyiv-Toulouse ICKT- 9 (м. Київ, Україна 2017 р.); 12-th conference for young scientists in ceramics (Нові Сад, Сербія, 2017 р.); E-MRS 2017 Fall Meeting (м. Варшава, Польща, 2017 р.); конференції – Нетворкінг Європейського Керамічного Товариства “YCN Workshop” (м. Смоленіце, Словачія, 2018 р., м. Авейру, Португалія 2023р.); конференції - Нетворкінг "Реальність і перспективи матеріалознавства" (м. Переяслав, Україна, 2017 р., 2019 р., 2021 р.); International Symposium Nanomaterials, Microstructure and Properties: TRAMP19 (м. Марракеш, Марокко, 2019 р.); YUCOMAT & WRTCS 2019 (м. Херцег-Нові, Чорногорія, 2019 р.); 7-th Shaping Conference (м. Авейру, Португалія, 2019 р.); VIII-th International Samsonov Conference “Materials Science of Refractory Compounds” (MSRC-2022) (м. Київ, Україна, 2022 р.); міжнародній науково-практичній конференції «Теоретичні і експериментальні дослідження в сучасних технологіях матеріалознавства та машинобудування» TERMM-2023 (м. Луцьк, 2023 р.).

Загальна характеристика роботи.

Дисертаційна робота викладена на 257 сторінках, складається із вступу, п'яти розділів, основних висновків, списку використаної літератури з 184 найменувань та додатків, містять 133 рисунки.

Основні результати дисертаційної роботи висвітлені в 33 наукових працях, включаючи 5 статей у міжнародних журналах, які входять до наукометричної бази даних Scopus, 4 статті у фахових виданнях України, 1 стаття у закордонному фаховому виданні, 6 розділів монографій (деякі з них індексуються у наукометричній базі даних Scopus), 17 тез доповідей на наукових конференціях різного рівня.

У вступі проаналізовано тенденцію споживання полімер-керамічних плівок промисловістю, а також прогнозування їх попиту до 2027 року, що вказує на актуальність представленого дослідження. Представлена динаміка зміни методологічних підходів до отримання мінімального шару функціональних полімер-керамічних композитних плівок, необхідних для виробництва багатошарових пристроїв різного спрямування, зокрема конденсаторів та паливних комірок. При цьому автором проаналізовано ряд проблем та можливі шляхи їх вирішення при виборі способу отримання кінцевих виробів. На основі наведених у вступі положень здобувачем обґрунтовано актуальність проблеми, визначено мету і завдання досліджень, представлено наукову новизну та практичну значущість отриманих результатів.

У першому розділі здобувачем виконаний аналіз способів процесу плівкового лиття полімер-керамічних матеріалів. Проведений аналіз впливу дисперсності порошків та їх схильність до агломерування, а також основні недоліки пов'язані з цим явищем, які виникають у процесі формування тонких функціональних плівок. Представлений метод, який нівелює процес агломерування нанопорошків у суспензіях, що передбачає застосування поверхнево-активних речовин, здатних впливати на процеси структуроутворення, а, отже, і кінцеві властивості виробів. Також представлена характеристика впливу вмісту полімер-зв'язок на реологічні, морфологічні властивості плівок. Проведений комплексний аналіз впливу технологічних режимів процесу плівкового лиття, а також показана можливість моделювання поведінки суспензії математичними засобами (з використанням числа Пекле в якості критерія подібності), що дозволяє спрямовано керувати реологічними властивостями суспензії, її структурою, що у кінцевому випадку впливає на сформовані матеріали. На підставі проведеного аналізу, зроблено висновок про доцільність досліджень, спрямованих на пошук інгредієнтів суспензій та технологічних режимів формування виробів у вигляді тонких плівок, які можливо використовувати у багатьох високотехнологічних галузях промисловості.

Другий розділ. Обґрунтовано вибір інгредієнтів для формування полімер-керамічних композитних плівок, серед яких використано: полімерну зв'язку (порошкоподібний полівінілбутираль, етилцелюлозу), пластифікування яких проводили з використанням дибутилфталату; для приготування сумішей полімерів використовували розчинники, зокрема: етанол, ізопропанол, 1-бутанол; для поліпшення властивостей полімер-керамічних композитів використовували добавки, зокрема: титанат барію (BaTiO_3) з питомою площею поверхні $7,5 \text{ м}^2/\text{г}$ і $25 \text{ м}^2/\text{г}$, суміш нанопорошків

Ni/NiO з питомою площею поверхні $2,5 \text{ м}^2/\text{г}$; поверхнево-активна речовина – пропандіол-1,3. Наведена методологія досліджень структури полімер-керамічних композитних плівок з використанням високотехнологічного обладнання (скануючий електронний мікроскопи JSM-6450, Gemini SEM, Tescan Mira 3, трансмісійний електронний мікроскоп JEM 2100F та оптичний мікроскоп XJL-17AT), морфології наповнювачів (лазерний гранулометр Zetasizer 1000 HS, адсорбційний аналізатор ASAP 2000), реологічних властивостей (ротаційний віскозиметр Rheotest RN 4.1, високочутливий реометр Physica MCR 301). Додатково здобувачем наведено значну кількість пристроїв і обладнання, що використано у процесі формування полімер-керамічних композитних матеріалів (магнітна мішалка, планетарний млин, литтєва машина TTS-1200, вакуумна пакувальна машина Jumbo 30, ламінатор PTC Isostatic Laminator Model PL-4008PC). Додатково здобувачем використано математичні методи для визначення співвідношення інгредієнтів при формуванні порошкових сумішей, а також для модифікації поверхні частинок порошку мономолекулярним шаром поверхнево активних речовин, для забезпечення необхідної відстані між поверхнею частинок у дисперсії при відомому розмірі і концентрації. Також встановлена максимальна концентрація твердої фази у суспензії.

Третій розділ. Здобувачем підібраний ряд реологічних параметрів течії (ефективна в'язкість, коефіцієнт характеру течії, ступінь тиксотропії/реопексії) за допомогою яких можливо оцінити структуру суспензії не прямим методом – аналізуючи криві течії отримані методом ротаційної віскозиметрії. Вагомим є розроблення математичної моделі (яка враховує напруження зсуву, в'язкість та температуру суспензії) з визначення розміру структурних елементів суспензій і практичне підтвердження результатів дослідження у вигляді встановлених розмірів гідрокластерів за допомогою скануючої електронної мікроскопії. Отримані результати дослідження дають можливість застосовувати математичну модель для обчислення розміру структурних елементів суспензій, а це у свою чергу дозволяє створювати нові полімер-керамічні композитні матеріали з наперед заданими властивостями.

Четвертий розділ. Розділ присвячений питанням визначення раціонального вмісту інгредієнтів та їх впливу на структуру і реологічні властивості суспензій, а також властивості сформованих полімер-керамічних плівок. Автором представлена зміна характеру течії суспензії, а також висунуто припущення про зміну структурної будови полімеру при зміні вмісту полімерної зв'язки (від 1 мас. % до 6 мас. %). При цьому показано, що перенасичення суспензії полімер-зв'язкою (понад 3 мас. %) забезпечує

загущення, переходу з тиксотропного до реопексного характеру течії, зміні розмірів структурних елементів, що впливає на властивості сформованих плівок. Аналогічний комплекс експериментальних досліджень проведений автором з метою визначення впливу пластифікатора, розчинників, порошків. Заслугує уваги представлений зв'язок між коефіцієнтом, що описує характер течії (n) та ступенем тиксотропії/реопексії та співставлення даних параметрів з товщиною утворених плівок. Регулювання даних параметрів дозволяє створити полімер-керамічні плівки необхідної товщини. Таким чином, автором показано, що для отримання плівок з товщиною менше 2 мкм слід використовувати суспензії з реопексним типом течії і коефіцієнтом n близьким до одиниці. Для отримання плівок з більшою товщиною слід використовувати тиксотропні суспензії, що розріджуються і коефіцієнтом $n < 1$. Розроблена математична модель, яка враховує швидкість зсуву, при якому відбудеться загущення суспензій різної в'язкості. Це дозволяє регулювати товщину плівки і її шорсткість, що є досить вагомим в умовах промислового виготовлення полімер-керамічних виробів.

П'ятий розділ. Автором розроблені технологічні підходи (положення леза філь'єри, швидкість руху носія), що дозволяють отримати полімер-керамічні плівки мінімальної товщини. Встановлено структурні зміни суспензії (перехід з реопексного за кімнатної температури типу течії до тиксотропного при охолодженні). Показано, що охолодження суспензії до 5°C впливає на релаксаційні процеси полімеру, а дія високої швидкості зсуву ($\dot{\gamma} \leq 5392 \text{ c}^{-1}$) – забезпечує впорядкування структури полімеру, що дозволяє зберегти суцільність плівки при зменшенні її товщини. При цьому автором доведено можливість зміни характеру течії, а отже і структури суспензії (температурний вплив + дія зсуву) без зміни хімічного складу. Додатково автором підібраний температурно-часовий режим спікання композитів у трубчастій печі з відновлювальною атмосферою в потоці газової суміші.

Наукова новизна дисертації повністю обґрунтована результатами досліджень, наведеними автором у роботі:

1. Вперше розроблено метод нормування ступеню тиксотропії/реопексії для кількісної оцінки структури порошкових суспензій. Метод нормування базується на використанні модифікованого рівняння стандартизованої оцінки з врахуванням особливостей обробки даних кривих течій.

2. Вперше створена та підтверджена на практиці математична модель для оцінки розміру структурних елементів суспензії (гідрокластерів), що враховує число Пекле, температуру, в'язкість суспензії та напруження зсуву, яке діє на неї.

3. Вперше встановлено залежність між складом суспензій на основі нанопорошку BaTiO₃ (вміст полімеру-зв'язки, пластифікатора, розчинника та порошку) та їх структурою ґрунтуючись на розроблених параметрах течії (нормований ступінь тиксотропії/реопексії, коефіцієнт що описує характер течії (коефіцієнт n), ефективна в'язкість, розмір гідрокластерів).

4. Вперше встановлено залежність товщини та шорсткості плівки від коефіцієнту n та нормованого ступеню тиксотропії/реопексії. Так, для отримання плівок з товщиною менше одного мікрметра методом плівкового лиття слід застосовувати високу швидкість зсуву (900-5000 с⁻¹) до суспензій з реопексним типом течії ($T/R_{dgr. n}$ від -0,72 до -7,06) та коефіцієнт n близький до одиниці.

5. Вперше досліджено вплив температури суспензії нанопорошку BaTiO₃ на товщину отриманих литтям плівок. Встановлено, що:

- Охолоджена до 5°C суспензія під дією зсуву 500 с⁻¹ розріджується на 49% (430 мПа·с), що понад в два рази більше ніж розрідження суспензії з температурою 20°C (197 мПа·с). Це свідчить про значну деформацію полімерних ланцюгів.

- Охолоджена суспензія має більший час відновлення в'язкості після зняття дії зсуву (34 с проти 22 с у суспензії з температурою 20°C), що свідчить про вповільнення релаксації деформованих полімерів.

- В'язкість суспензії з температурою 5 °C після припинення дії зсуву зменшилася на 1,7 %, в той час як в'язкість суспензій з вищою температурою зростала (на 3,6% при 20°C). Це свідчить про зміну типу течії та збереження молекулами полімеру наданої їм зсувом форми.

6. Вперше зафіксовано та використано феномен зменшення товщини полімеркерамічних композитів при використанні у методі плівкового лиття охолоджених суспензій, що дозволило отримати плівки з шорсткістю поверхні Ra 9-30 нм та товщиною від 200 до 500 нм що в 5-10 разів менше промислових аналогів.

Відповідність автореферату змісту дисертації

Автореферат повністю відображає результати дисертаційної роботи.

Практична цінність роботи.

На основі проведених досліджень і отриманих результатів встановлено раціональний вміст інгредієнтів суспензії та технологічний режим лиття при формуванні полімер-керамічних композитних плівок діелектрика у моделі

багатошарового керамічного конденсатору. Додатково, встановлено раціональний вміст інгредієнтів суспензії та технологічний режим лиття при формуванні полімер-керамічних композитних плівок призначених для створення плівок аноду та електроліту у прототипі водневої паливної комірки.

В рамках лабораторних досліджень (Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України) проведено випробовування розроблених керамічних паливних комірок на електричні властивості. Показано, що розроблені паливні комірки характеризуються вищими значеннями електричних властивостей, порівняно з комерційними аналогами, зокрема значення питомої потужності (Вт/см^2) є більшими у 2 рази, що є актуальним при виготовленні даних пристроїв на території України у промислових масштабах.

Додатково нові матеріали і технології їх формування впроваджено в навчальному процесі для підготовки бакалаврів і магістрів спеціальності 132 Матеріалознавство, підтвердженням чого є два акти впровадження. Отже, матеріали дисертаційної роботи впроваджено на кафедрі високотемпературних матеріалів та порошкової металургії Навчально-наукового інституту матеріалознавства та зварювання імені Є.О. Патона Національного технічного університету України «Київський політехнічний Інститут імені Ігоря Сікорського». Розроблені матеріали дозволяють досить ефективно засвоїти передбачені освітньо-професійною програмою програмні результати навчання, позаяк містять візуальний супровід у вигляді лекційного матеріалу з відкритим доступом.

Внаслідок аналізу дисертаційної роботи і автореферату виникли деякі питання і зауваження:

1. Сторінка 33. Зазначено, що введений у суспензію порошок є єдиним компонентом, що визначає властивості кінцевого матеріалу. Відповідно з'являється питання, чи впливає на властивості кінцевого матеріалу полімерна зв'язка, її активність до адгезійної взаємодії з різнорідними порошками? Яка його роль у процесі формування суспензії?

2. У дисертаційній роботі (ст.28) і авторефераті (ст.7) зазначено: За матеріалами дисертації опубліковано 44 наукові праці, зокрема 16 статей у спеціалізованих вітчизняних та закордонних періодичних виданнях та 28 тез доповідей у збірниках відповідних наукових конференцій. Проте як у рефераті, так і в дисертаційній роботі зазначено 33 публікації. Напевно доречно було б зазначити, що загальна кількість публікацій 44, зокрема за темою дисертації опубліковано 33 публікації.

3. П. 4.2.1. (ст. 156). Автором зазначено, що для визначення впливу вмісту полімеру-зв'язки на реологічні властивості суспензій було відібрано дві групи суспензій. Перша група охарактеризована, тоді як друга група лишається поза увагою, при цьому наведено посилання на таблицю 4.6. За таблицею 4.6. встановлена відсутність пластифікатора дибутилфталату у 2-ій групі. Потім автор характеризує дві групи суспензії, аналізуючи вплив полімер-зв'язки і порошку BaTiO_3 , залишаючи поза увагою вплив пластифікатора. Чи розглядав автор вплив пластифікатора на характер течії і структуру при формуванні суспензій у цьому пункті?

4. Потребує пояснення вибору полімер-зв'язки. Яку полімер-зв'язку автор рекомендує для формування провідного шару? І яку полімер-зв'язку автор рекомендує для формування діелектричного шару багатошарових композитів?

5. Дисертаційна робота виконана у рамках держбюджетної теми «Кінетичні закономірності ущільнення і структуроутворення ансамблів наночастинок в процесах колоїдного формування під впливом зовнішніх полів» III-2-15 (0115U002109). Чи досліджував автор вплив зовнішніх енергетичних полів на структурні особливості суспензії?

6. Бажано було б у дисертаційній роботі представити порівняльну характеристику електрофізичних характеристик відомих і розроблених кінцевих керамічних виробів (конденсаторів, паливних комірок). А також представити порівняння по вартості цих виробів.

7. У дисертаційній роботі зустрічаються певні помилки, зокрема: ст. 99. Рис. 2.1. «Структура кубічного BaTiO_3 » – помилка в назві хімічного елемента. «Структура кубічного BaTiO_3 »; ст. 135. «гідрокластерстерів» – «гідрокластерів»; ст. 29, 122, 125, «ПАВ» – «ПАР» і т.д.

Представлені зауваження не стосуються кваліфікаційних ознак, не знижують при цьому наукового рівня роботи, а також не впливають на загальну позитивну оцінку здобувача і його дисертаційної роботи.

Загальний висновок по роботі:

Дисертація Іванченка Сергія Едуардовича є самостійно виконаною і завершеною працею, у якій отримані науково обґрунтовані результати, що дають змогу вирішити науково-технічну задачу створення нових полімер-керамічних тонких діелектричних шарів (від 10 мкм до 400 нм), отриманих методом плівкового лиття для створення високотехнологічних пристроїв. Результати дисертації достатньо апробовані. Автореферат дисертації адекватно відображає її основні положення.

Отже, вважаю, що за актуальністю, науковою новизною, обсягом проведених експериментальних досліджень, науковою та практичною значимістю робота Іванченка Сергія Едуардовича «Реологічні властивості та структуроутворення суспензій на основі нанопорошку BaTiO_3 при формуванні діелектричних шарів методом плівкового лиття» відповідає встановленим вимогам п. 9, 10 «Порядку присудження наукових ступенів» затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567 (зі змінами), що висуваються до кандидатських дисертацій, а її автор заслуговує присудження йому ступеня кандидата технічних наук зі спеціальності 05.16.06. – «порошкова металургія і композиційні матеріали».

Офіційний опонент,
професор кафедри транспортних
технологій та механічної інженерії
Херсонської державної морської академії,
доктор технічних наук, доцент



Олександр САПРОНОВ

Підпис О.О. Сапронова засвідчую:
проректор з науково-педагогічної роботи
Херсонської державної морської академії
Кандидат технічних наук, професор



Андрій БЕНЬ