

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 дослідження

Дослідження, проведені в дисертаційній роботі Іванченко С. Е., спрямовані на оптимізацію процесу отримання плівок високопродуктивним методом плівкового лиття з товщиною менше одного мікрона, чого раніше даним методом досягнуто не було. Для виконання цієї задачі дисертант пропонує використовувати суспензії на основі нанопорошків з не типовим характером течії та за особливих умов лиття. Використання наноматеріалів у таких композитах може покращити їх експлуатаційні властивості та розширити можливості застосування в різних пристроях, включаючи конденсатори, акумулятори, сонячні батареї, сенсори, дисплеї та ін. Враховуючи прогресуючу тенденцію до мініатюризації в галузі мікроелектроніки, проведені дослідження є корисними та актуальними.

У рамках дисертації проведено важливі дослідження в галузі реології. Автор дисертації підкреслює що більшість робіт в яких проведені реологічні випробування носять фундаментальний характер та мають обмежений зв'язок з виробництвом. Кроком у посиленні цього зв'язку з боку дисертанта є встановлення «параметрів течії» – величин, які можна отримати з реологічних вимірювань і які кількісно характеризують структуру суспензії. оцінки структури суспензій і покращення параметрів лиття має велике перспективне значення у виробництві різноманітних матеріалів з наперед заданими властивостями, де реологію можливо використовувати як метод контролю якості та для прогнозування кінцевих характеристик виробів. Вивчення впливу складу суспензій та реологічних параметрів на структуру та властивості плівок відкриває нові можливості для оптимізації процесів виготовлення таких композитів.

Дисертація Іванченко С. Е. є важливою для розвитку мікроелектроніки, методів створення полімер-керамічних композитів на основі нанопорошків і сприяє розвитку наукових знань у галузі реології та порошкової металургії. Відповідає спеціальності 05.16.06 – порошкова металургія та композиційні матеріали, є актуальною, містить обґрунтовану наукову новизну та має перспективи у контексті практичного застосування.

Результати, що сприяють досягненню поставленої у роботі меті, автор отримав, проводячи дослідження в рамках тем, що виконувалися у відділі Фізико-хімії і технології наноструктурної кераміки та нанокомпозитів Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України при виконанні науково-дослідних державних бюджетних тем та проектів а також міжнародних наукових проектів Європейської комісії та НАТО.

Загальна характеристика роботи

Дисертаційна робота складається із анотації, вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та 6 додатків. Дисертація викладена на 247 сторінках, включає 24 таблиці, 133 рисунки та список використаних джерел із 184 найменувань. Автореферат містить 26 сторінок.

У *вступі* розкрито актуальність обраного напрямку досліджень, суть теми, подано формулювання мети, основних завдань та методів досліджень, визначено наукову новизну отриманих результатів та обґрунтовано їх практичне значення, подано інформацію щодо апробації основних результатів роботи та перелік публікацій по матеріалах дослідження.

В *першому розділі* автор проводить літературний огляд, та на основі 133 джерел встановлює вплив кожного з компонентів суспензії на її властивості, пояснює особливості типів течії та причини їх виникнення, а також показує вплив параметрів процесу плівкового лиття на властивості утворених плівок. Наведені приклади інтерпретації структури суспензії на основі реологічних даних. Описані процеси сушки, збірки багатошарових композитів та термічної обробки.

В *другому розділі* дисертант наводить хімічні компоненти, які використовував для створення суспензій. Було використано нано та мікророзмірний порошок титанату барію (24 та 300 нм відповідно) для створення суспензій для діелектричних шарів, а також суміш порошків нікелю з оксидом нікелю ($d \approx 200$ нм) для шарів провідника. Наведено повний деталізований перелік обладнання, що було використано у дослідженнях, зокрема варто виділити два високоякісних реометра Physica MCR 301 та Rheotest RN 4.1, для визначення реологічних властивостей суспензій, інтерференційний 3D-профілометр Micron-alpha та атомно-силовий мікроскоп Precision Nano Displacement System для аналізу товщини та шорсткості поверхні неспечених плівок, а також скануючі електронні мікроскопи JSM-6450 (JEOL), Gemini SEM (ZEISS) і Tescan Mira 3 (Tescan) для дослідження мікроструктури отриманих зразків. Окрім цього, у розділі наведена методика деагломерації частинок нанопорошків у кульових млинах з виведенням формул для оптимального співвідношення компонентів при розмелі та розрахунок необхідної кількості поверхнево активної речовини для покриття частинок порошку мономолекулярним шаром, що має забезпечити стабільність суспензії та відтворюваність результатів.

В *третьому розділі* окреслено ідею роботи, що базується на класичному матеріалознавчому підході «скла-структура-властивості». В якості елементів «складу» виступають компоненти суспензії: порошок, полімер-зв'язка, пластифікатор та розчинник. «Структуру» описують за допомогою «параметрів течії» до яких увійшли в'язкість, коефіцієнт характеру течії, ступінь тиксотропії та розмір гідрокластерів. Як «властивості» плівки виступили товщина та шорсткість поверхні. В розділі детально описані причини обрання всіх параметрів течії, методи їх розрахунку та можливість оцінки стану структури суспензії за їх допомогою.

У роботі наведено вперше розроблену методику нормування ступеня тиксотропії/реопексії, що базується на рівнянні стандартизованої оцінки, що було модифіковано з врахуванням особливостей обробки даних прямої та зворотної кривих течії. Отриманий таким чином нормований ступінь тиксотропії/реопексії можна застосовувати до кривих течії, що були виміряні за різних умов (різна максимальна швидкість зсуву) та використовувати як чисельний параметр, що характеризує здатність суспензії до утворення структур певного типу.

Також, у розділі наведено методику створення математичної моделі для розрахунку розміру гідрокластерів. У моделі враховано число Пекле, в'язкість, температуру та напруження зсуву що діє на суспензію. Заснована модель на ступеневому рівнянні впливу в'язкості суспензії на число Пекле та поліноміальні залежності впливу температури.

Представлена геометрична модель «ідеальної структури», яка дозволяє оцінити мінімально можливу шорсткість поверхні при використанні частинок різного розміру при щільному та випадковому пакуванню.

Окремо представлено розроблений дисертантом заснований на теорії Флорі програмний алгоритм, що створює 3D модель полімерного ланцюга і дозволяє оцінити його розміри у різних розчинниках та під дією зсувних навантажень. Моделювання відбувається шляхом зміни діапазону випадкових кутів, під якими можуть згинатися мономери ланцюга відносно один одного.

Слід зазначити що для кожної моделі наведені практичні експерименти, що підтверджують їх достовірність.

В *четвертому розділі* досліджені, порівняні та пояснені реологічні властивості дисперсій порошку, пластифікованих та не пластифікованих розчинів полімерів та суспензій для лиття. Акцентовані особливості взаємодії частинок порошку різного розміру з полімерами різної молекулярної маси. Описаний вплив вмісту кожного компонента суспензії на її реологічні властивості та наведена графічна репрезентація структури, що ґрунтується на сукупному аналізі параметрів течії. Встановлені та пояснені точки переходу між тиксотропним та реопексним типом течії, а також між розрідженням та загущенням в залежності від концентрації кожного з компонентів суспензії.

Також показано вплив коефіцієнту характеру течії та нормованого ступеню тиксотропії/реопексії на товщину та шорсткість поверхні плівок (параметри R_a та R_z). Зазначено, що під дією не високої швидкості зсуву ($\dot{\gamma} < 229 \text{ c}^{-1}$) суспензії з реопексним характером течії та не значним загущенням утворюють плівки з товщиною на 13-80% меншою в порівнянні з суспензіями з тиксотропною та псевдопластичною течією. При цьому з псевдопластичні та тиксотропні суспензії утворюють плівки з меншою шорсткістю поверхні. При збільшенні швидкості зсуву ($\dot{\gamma} > 917 \text{ c}^{-1}$) суспензій з реопексним типом течії та не значним загущенням мали нижчі значення шорсткості. Таку поведінку суспензій дисертант пояснює природою використаних для створення реопексних систем полімеру (ПВБ), що має ланцюги полімеру меншої довжини, які флокулюють меншу кількість частинок порошку та утворюють здатні до деформації гідрокластери меншого розміру, з яких під дією зсуву формується більш щільна упаковка і утворюються плівки меншої товщини.

Окремо описаний вплив відстані від леза до носія та швидкість його руху на товщину плівок. На основі реологічних вимірювань суспензій що загущуються під дією зсуву розроблена математична модель, яка прогнозує максимальну швидкість зсуву після якої можливе загущення суспензій різної в'язкості. Модель дозволяє встановити умови лиття, які дозволять отримувати плівки з мінімальною товщиною.

У *п'ятому розділі* описаний та пояснений феномен отримання плівок з меншою товщиною з охолоджених суспензій. Дисертант за допомогою високочутливого реометра проводив вимірювання суспензій з температурою 5, 10, 15 та 20 °C, які показали, що охолоджена суспензія більше розріджується під дією зсуву та після

зняття його дії відновлює в'язкість до менших значень. Також у охолодженій до 5 °С суспензії нанопорошку BaTiO₃ спостерігався перехід від реопексії до тиксотропії. Виходячи з результатів наведених досліджень, зниження товщини пояснено тим, що деформовані під час лиття полімерні молекули зберігають надану зсувом упорядковану структуру протягом часу достатнього для випаровування високолетючого розчинника з тонкого шару плівки. Таким чином відбувається «фіксація» зміненої зсувом структури. Наведено оптичну профілометрію плівки титанату барію (TCS-33) з товщиною 220 нм та шорсткістю поверхні Ra=9 нм та Rz=28 нм.

Наприкінці розділу показана методика збірки діелектричних і провідних шарів у багатошарові композити та описаний режим їх спікання у трубних печах з відновлювальною атмосферою. Наведені мікрофотографії поперечних перерізів спечених та неспечених композитів з шарами різної товщини. Представлено мікрофотографію багатошарового композита з товщиною шарів діелектрика 430 нм, що в 5-10 разів менше ніж у промислових аналогів. Товщина додатково підтверджена елементним аналізом з підсвічуванням на зображенні елементу Ва. Також наведена мікрофотографія спеченого шару титанату барію з товщиною 400 нм та розміром зерен ≈100 нм.

У підсумку слід зазначити, що Сергій Едуардович Іванченко, провівши сукупність наукових досліджень, спираючись на сучасні методи досліджень, технічні засоби, математичні моделі і програмні алгоритми власної розробки, розв'язав поставлені задачі і досяг встановленої в роботі мети – встановив зв'язок між складом, структурою та реологічними характеристиками суспензій на основі нанорозмірних порошоків BaTiO₃ і властивостями утворених з них полімер-керамічних композитів. А також встановив реологічні властивості та параметри процесу плівкового лиття, за яких можливе формування плівок з товщиною менше одного мікрметра та зі значеннями шорсткості поверхні, співмірними з діаметром окремих наночастинок, що будуть придатні для ламінування та спікання.

Наукова новизна отриманих результатів

У своїй дисертації Іванченко С.Е. отримав результати, які мають суттєву **наукову новизну**:

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, пластифікатору, розчиннику 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 ($900-5000 \text{ c}^{-1}$) до суспензій з реопексним типом течії ($T/R_{\text{dgr. n}}$ від $-0,72$ до $-7,06$) та коефіцієнт n близький до одиниці.

5. Вперше досліджено вплив температури суспензії нанопорошку BaTiO_3 на товщину отриманих литтям плівок. Встановлено, що:

- Охолоджена до $5 \text{ }^\circ\text{C}$ суспензія під дією зсуву 500 c^{-1} розріджується на 49% ($430 \text{ мПа}\cdot\text{с}$), що понад в два рази більше ніж розрідження суспензії з температурою $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ($197 \text{ мПа}\cdot\text{с}$). 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 $20 \text{ }^\circ\text{C}$), що свідчить про вповільнення релаксації деформованих полімерів.
- В'язкість суспензії з температурою $5 \text{ }^\circ\text{C}$ після припинення дії зсуву зменшилася на $1,7 \%$, в той час як в'язкість суспензій з вищою температурою зростала (на $3,6\%$ при $20 \text{ }^\circ\text{C}$). Це свідчить про зміну типу течії та збереження молекулами полімеру наданої їм зсувом форми.

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

Практична цінність отриманих результатів.

Роботи проводилися у рамках 13 науково-дослідних робіт з яких 8 українських, 3 Європейської Комісії та 2 проекти НАТО.

Результати дослідження, окрім детально описаного застосування діелектричних шарів з товщиною менше одного мікрметра у багатошарових керамічних конденсаторах, підтверджені чотирма актами використання в яких йдеться про використання результатів роботи у створенні прототипу водневої паливної комірки спільно з лабораторією Керамічних Паливних Комірок відділу №22 ІПМ НАН України. Матеріали роботи використані у навчальному лекційному курсі «Наукові основи створення наноматеріалів» та лабораторних роботах цього курсу що викладається у Навчально-науковому інституті матеріалознавства та зварювання імені Є.О. Патона Національного технічного університету України «Київський Політехнічний Інститут імені Ігоря Сікорського», а також у освітній програмі EU Research and Innovation Programme «Horizon2020» для навчання студентів НТУУ «КПІ» ім. Сікорського та Університету Бірмінгема. Варто зазначити, що лабораторні роботи і освітня програма записані особисто дисертантом у відео-форматі в тому числі і англійською мовою і доступні на платформі YouTube.

Наукові положення, основні результати, висновки і рекомендації, викладені в дисертації, достатньо **обґрунтовані і достовірні**. Вони базуються на застосуванні методів ротаційної віскозиметрії, оптичної профілометрії, оптичної, лазерної гранулометрії, скануючої електронної, трансмісійної електронної, атомно-силової мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії здійснених за допомогою сучасного сертифікованого обладнання. Також застосовувалося сертифіковане програмне забезпечення для аналізу реологічних даних та математичні моделі і програмні алгоритми власної розробки.

Повнота викладу результатів дисертації в опублікованих працях

Основні результати дослідження достатньо апробовані. Вони доповідались на науково-технічних конференціях і опубліковані в 33 роботах, зокрема у 17 збірках матеріалів науково-технічних конференцій, 4 періодичних фахових виданнях України, 6 статей у іноземних періодичних виданнях, 6 розділів у монографіях та. П'ять робіт проіндексовані в наукометричній базі Scopus, дві з яких у виданнях 3го квартилю та 1 другого. Аналіз публікацій дозволяє зробити висновок, що в них в повному об'ємі викладені результати дисертації. Матеріал у роботі викладено логічно і повністю розкриває поставлену в роботі мету.

Відповідність автореферату змісту дисертації

Автореферат дисертації повністю відображає результати дисертаційної роботи, її зміст, ідеї і висновки. У авторефераті розкритий внесок дисертанта в даний науковий напрям, розкриті новизна, теоретичні і практичні значення результатів проведених досліджень.

Зауваження по роботі

1. Зазначено, що по темі роботи опубліковано 28 тез доповідей у збірниках наукових конференцій, однак наведено тільки 17 з них.
2. У роботі декілька разів згадуються достатні або бажані механічні та електричні властивості, однак нема досліджень цих властивостей.
3. Перший розділ дещо переобтяжений. Присутня загальновідома інформація, яку можна було подати у вигляді посиланнями на літературні джерела.
4. У другому розділі бажано було б навести рентгенограми досліджених порошків.
5. У третьому розділі у методі нормування ступеня тиксотропії варто врахувати тривалість дії механічних напружень на суспензію. У моделі розрахунку розміру гідрокластеру викликає певні питання прив'язка зміни числа Пекле від в'язкості. Також до моделі варто було б додати концентраційну залежність вмісту порошку.
6. У четвертому розділі наведено вплив коефіцієнту характеру течії та ступеню тиксотропії на властивості плівок, а вплив розміру гідрокластеру не досліджено.
7. У роботі зустрічаються граматичні помилки, стилістичні неточності і описки, але кількість їх допустима.

Зазначені зауваження не є принциповими і такими, що піддають сумніву результати досліджень. Вони не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи Іванченка С.Е., яка є закінченою науково-дослідницькою роботою, що містить нові теоретичні започаткування для вирішення науково-технічної задачі, наукове обґрунтування та експериментальне підтвердження.

Загальний висновок по роботі

Дисертаційна робота Іванченка Сергія Едуардовича відповідає спеціальності 05.16.06 «Порошкова металургія та композиційні матеріали», за якою вона представлена до захисту. Дисертація має значну наукову цінність, є закінченою науково-дослідною роботою, яка присвячена вирішенню важливої і складної проблеми – дослідженню механізмів структуроутворення суспензій на основі нанопорошку BaTiO_3 при формуванні діелектричних шарів методом плівкового лиття. Ці дослідження мають значне науково-практичне значення адже присвячені формуванню полімер-керамічних композитів з товщиною менше одно мікрметра високопродуктивним методом, що є перспективним для впровадження на виробництві

приладів мікро та наноелектроніки. Дисертаційна робота за актуальністю теми, обґрунтованістю та достовірністю наукових положень, новизною досліджень і практичною цінністю отриманих результатів 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 дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук та вимогам до оформлення дисертації (Наказ МОН України від 03.02.2017. №40), а її автор заслуговує на присудження йому ступеня кандидата технічних наук зі спеціальності 05.16.06. – «порошкова металургія і композиційні матеріали».

Доктор технічних наук, професор,
Завідувач відділу технології структурованих
інструментальних композитів ІНМ НАН України

Є.О. Пашенко

підпис д.т.н., проф. Є.О.Пашенка засвідчую :
учений секретар ІНМ НАН України, к.т.н.

В.В. Смоквина

