

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



ІВАНЧЕНКО СЕРГІЙ ЕДУАРДОВИЧ

УДК 666.651.4; 532.133; 532.135; 62-404.8; 62-416; 62-419.5

**РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ
СУСПЕНЗІЙ НА ОСНОВІ НАНОПОРОШКУ BaTiO_3 ПРИ ФОРМУВАННІ
ДИЕЛЕКТРИЧНИХ ШАРІВ МЕТОДОМ ПЛІВКОВОГО ЛИТТЯ**

Спеціальність 05.16.06 – «Порошкова металургія та композиційні матеріали»

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2023

Дисертацією є рукопис.

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

Науковий керівник: Академік НАН України, доктор технічних наук, професор, заступник директора інституту з наукової роботи Рагуля Андрій Володимирович, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, доцент Сапронов Олександр Олександрович, професор кафедри транспортних технологій та механічної інженерії Херсонської державної морської академії

доктор технічних наук, професор Євгеній Олександрович Пащенко, завідувач відділу технологій формування структурованих інструментальних композитів Інституту надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України

Захист відбудеться 11 жовтня 2023 р. об 11 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.03 Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03142, м. Київ–142, вул. Омеляна Пріцака (Кржижановського), 3.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03142, м. Київ–142, вул. Омеляна Пріцака (Кржижановського), 3.

Автореферат розісланий 7 вересня 2023 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради Д 26.207.03
доктор технічних наук


Олександр РАДЧЕНКО

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи обумовлена стрімким зростанням галузей застосування багат шарових пристроїв, що створює великий попит на плівки та тонкі шари різних матеріалів. Метод плівкового лиття дозволяє формувати порошкові композити з суміші порошку і розчину полімеру-зв'язки. Продуктивність методу – до декількох метрів плівок у хвилину з шириною до пів метра і товщиною від 5 до 3000 мкм. Вони використовуються як елементи багат шарових керамічних конденсаторів (MLCC), водневих паливних комірок (SOFC), літій-іонних акумуляторів, сонячних батарей, OLED-дисплеїв та ін. У контексті тенденції до мініатюризації, адаптація цього високопродуктивного методу до виробництва полімер-керамічних композитів з товщиною менше одного мікрметра є актуальною задачею, адже плівки, отримані зі спечених порошків мають ряд переваг над покриттями, отриманими більш складними та високо вартісними методами осадження.

Використання нанопорошків замість мікропорошків дозволило зменшити товщину і шорсткість плівок, а також збільшити їх щільність завдяки щільнішому пакуванню нанокластерів, утворених молекулами полімеру та частинками. Плівки на основі нанопорошків здатні досягати високої щільності при нижчих температурах спікання, а можливість зберегти нанорозмір зерен при вірно підбраному режимі, дозволяє отримати покращені електричні та оптичні властивості. Станом на 2023 рік мінімальна товщина шарів, створених методом плівкового лиття, складає 2-5 мкм. Для подолання цієї межі необхідно ретельно дослідити процес структуроутворення суспензії та обрати оптимальні параметри процесу лиття.

Оскільки у методах колоїдного формування застосовують рідкі суспензії, для використання всіх переваг нанопорошків важливо враховувати особливості течії рідких систем, що містять ці високоактивні частинки з розвиненою поверхнею. Через значні відмінності у структурі, реологічна поведінка таких суспензій сильно відрізняється від характеру течії систем на основі мікропорошків, а приготування потребує більш ретельного підбору компонентів та їх співвідношення.

Реологічний характер течії суспензії можливо використати для непрямой оцінки структури суспензії, яка визначає кінцеві властивості та якість кінцевого виробу. У наявних літературних джерелах існує обмежений набір параметрів, що характеризують структуру суспензії. Слід дослідити наявні параметри та модифікувати або розробити нові, що дозволять кількісно описати зміни структури суспензії під дією зсувних напружень, що виникають у процесі лиття. В багатьох роботах дослідники спираються лише на в'язкість суспензії, без врахування характеру її зміни під дією механічних навантажень. Поширеним є аналіз реологічних кривих течій суспензій без розгляду зворотних кривих, що робить неможливим відділення псевдопластичного характеру течії від тиксотропного, а дилатантного від реопексного. Такий підхід унеможлиблює поглиблений аналіз структури суспензії, що значною мірою визначає якість кінцевої плівки. Також, обмеженими є дані щодо використання для отримання плівок суспензій, що загущуються під дією зсуву (диталатантні та реопексні системи). У досліджених роботах не виявлено фактів використання зміни температури суспензії як інструменту впливу на товщину та шорсткість поверхні плівок.

Встановлення зв'язку між складом та параметрами течії дозволить проектувати структуру майбутніх плівок ще на стадії приготування суспензії. Оцінка впливу параметрів течії на властивості плівок дозволить підібрати оптимальні умови лиття. Зміна температури суспензії також може бути

інструментом, що дозволить впливати на характер течії суспензії без зміни її хімічного складу та отримувати шари з поліпшеними властивостями.

Дана робота присвячена дослідженню впливу складу суспензій нанопорошків BaTiO_3 на параметри їх течії (що описують структуру) та на властивості утворених з них плівок. Для отримання плівок з товщиною менше 500 нм, що в 10 разів перевершує можливості методу, лиття проводилося з суспензій особливого складу, з нехарактерним для традиційного процесу типом течії та з використанням зміни температури суспензії як інструменту впливу на властивості плівки. Особлива увага була приділена реологічним дослідженням, що були використані для непрямого спостереження за формуванням та зміною структури рідкої суспензії.

Зв'язок з науковими програмами і темами

Дисертаційна робота виконана відповідно до індивідуального плану роботи аспіранта, планів науково-дослідних державних бюджетних тем та проєктів Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України. Результати роботи пов'язані з дослідженнями, в яких автор був одним із виконавців та співавтором: «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 багатошарових 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).

Метою дисертаційної роботи є встановлення зв'язку між складом, структурою та реологічними характеристиками суспензій на основі нанорозмірних порошоків BaTiO_3 і властивостями утворених з них полімер-керамічних композитів. Встановлення реологічних властивостей та параметрів процесу плівкового лиття, за яких можливе формування плівок з товщиною менше одного мікрметра та зі значеннями шорсткості поверхні, співмірними з діаметром окремих наночастинок, придатних для ламінування та спікання.

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

1. Пошук, модифікація та розробка параметрів течії суспензії, що ґрунтуються на її реологічних властивостях і кількісно характеризують структуру.
2. Встановлення залежності між вмістом компонентів суспензій (порошок, полімер-зв'язка, пластифікатор, розчинник) та їх реологічними властивостями і структурою.

3. Встановлення залежності між параметрами течії суспензій та властивостями утворених з них плівок

4. Визначення впливу умов лиття (швидкість руху носія, відстань від леза до носія) на властивості плівок. Встановлення граничної швидкості зсуву.

5. Встановлення можливості впливу на структуру та властивості плівок зміною температури суспензії.

6. Формування методом плівкового лиття полімер-керамічних композитів на основі нанопорошку BaTiO_3 (діелектрик) з товщиною менше одного мікрметра та шорсткістю поверхні близькою до розміру однієї наночастинки порошку.

7. Формування методом плівкового лиття полімер-керамічних композитів на основі суміші порошків Ni/NiO (провідник). Ламінування створених плівок у модельний об'єкт багатошарового керамічного конденсатору. Відпал, спікання та дослідження мікроструктури отриманого композиту.

Об'єктами досліджень були закономірності течії і структуроутворення суспензій на основі нанопорошків BaTiO_3 та властивості утворених методом плівкового лиття полімерно-керамічних композитів.

Предметом дослідження були обрані залежності швидкість зсуву – напруження зсуву (криві течії), швидкість зсуву – в'язкість (криві в'язкості) та тести відновлення структури досліджуваних рідин при зміні їх структури через зміну складу, температури, інтенсивності та тривалості дії механічних навантажень. Також оцінювався вплив зміни структури суспензії (вираженої через параметри течії) на товщину, шорсткість та мікроструктуру сформованих методом плівкового лиття полімерно-керамічних композитів.

Методи досліджень: реологічні дослідження здійснювали методом ротаційної віскозиметрії. Плівки формували методом плівкового лиття. Товщину та шорсткість плівок визначали методами оптичної профілометрії та АСМ. Дослідження мікроструктури зразків проводили методами оптичної мікроскопії, СЕМ, ТЕМ. Оцінка розміру та форми структурних елементів суспензій (гідрокластерів та молекул полімерів) проводилася за допомогою математичних моделей та програмних алгоритмів власної розробки.

Наукова новизна одержаних результатів.

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 BaTiO_3 (вміст полімеру-зв'язки, пластифікатору, 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 високий 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 °С 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 °С (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 °С), що свідчить про вповільнення релаксації деформованих полімерів.
- В'язкість суспензії з температурою 5 °С після припинення дії зсуву зменшилася на 1,7 %, в той час як в'язкість суспензій з вищою температурою зростала (на 3,6% при 20 °С). 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 Ra 9-30 нм та товщиною від 200 до 500 нм що в 5-10 разів менше промислових аналогів.

Практичне значення одержаних результатів.

1. Вперше з отриманих методом плівкового лиття шарів BaTiO₃ та Ni/NiO товщиною 430 нм сформований та спечений багатошаровий композит. Товщина спеченого шару діелектрика склала 400 нм, а розмір зерен 50-100 нм.

2. Встановлені закономірності впливу режиму лиття та складу суспензії на її структуру та властивості плівок були застосовані для створення шарів діелектрика у моделі багатошарового керамічного конденсатора в рамках спільних проєктів відділу №48 ІПМ НАН України та НАТО.

3. Створені плівки аноду та електроліту для прототипу водневої паливної комірки у рамках спільних проєктів з лабораторією Керамічних Паливних Комірок (відділ №22 ІПМ НАН України). Прототип успішно пройшов випробування та мав питому потужність на 50% вищу за комерційні аналоги (акт використання від 5.06.2023).

4. Викладені в даній роботі дослідження стали основою для створення відео лабораторних робіт та учбового матеріалу що увійшли до лекційного курсу «Наукові основи створення наноматеріалів», який викладається у Навчально-науковому інституті матеріалознавства та зварювання імені Є.О. Патона Національного технічного університету України «Київський Політехнічний Інститут імені Ігоря Сікорського» (акти використання від 02.04.2023).

5. Викладені в даній роботі дослідження стали основою для створення відео лекції «Tape Casting» для освітньої програми EU Research and Innovation Programme «Horizon2020», проєкту “Teaching Fuel Cell and Hydrogen Science and Engineering Across Europe within Horizon 2020” (TeacHy 2017-2022), що використовується для навчання студентів у НТУУ «КПІ» ім. Сікорського та Університеті Бірмінгема (Бірмінгем, Великобританія) (акт використання від 5.06.2023).

Особистий внесок здобувача полягає в участі у постановці мети та задач досліджень; проведенні літературного пошуку; розробленні складів суспензій, методики приготування та встановленні параметрів процесу плівкового лиття; приготуванні суспензій та проведення їх реологічних досліджень; пошуку та розробці нових параметрів течії, що описують структуру суспензії; розробці математичних моделей та програмних алгоритмів для оцінки розміру та форми структурних елементів суспензій; дослідженні реологічних властивостей суспензій за різних температур; розробці та застосуванні попереднього охолодження суспензії для досягнення меншої товщини плівки при її формуванні методом плівкового лиття; дослідженні зміни часу релаксації в'язкості при зміні температури за

допомогою тестів відновлення структури; одержанні плівок титанату барію товщиною менше мікрона та з шорсткістю поверхні близькою до діаметру однієї наночастинки; характеристики плівок за допомогою оптичної мікроскопії, оптичної профілометрії, атомно силової мікроскопії; одержанні плівок на основі порошку Ni/NiO та формуванні багатошарового композиту з шарами BaTiO₃-Ni/NiO методом холодного ізостатичного пресування; відпалі, спіканні та характеристики багатошарових композитів; приготуванні проб для скануючої електронної мікроскопії; обговоренні отриманих результатів.

Апробація результатів дисертації.

Головні результати дисертаційної роботи доповідались і обговорювалися на 17 науково-технічних конференціях: Міжнародна науково-практична конференція «Теоретичні і експериментальні дослідження в сучасних технологіях матеріалознавства та машинобудування» TERMM-2023 5 травня 2023 р., Луцький національний технічний університет, Луцьк, Україна; Конференція - Нетворкінг Європейського Керамічного Товариства "YCN Workshop" 19-21 квітня 2023р., Університет Авейру, Авейру, Португалія; 2-4 жовтня 2018 р., Смоленіце, Словачія; VIIIth International Samsonov Conference "Materials Science of Refractory Compounds" (MSRC-2022), 24-27 травня 2022р.; НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського», Київ, Україна; Конференція - Нетворкінг "Реальність і перспективи матеріалознавства" 25-26 червня, 2021 р.; 27 червня, 2019 р.; 27 червня, 2017 р., Урочище "Бурлівщина", Переяслав, Україна; International Symposium Nanomaterials, Microstructure and Properties: TRAMP19, 7-9 листопада 2019 р.; Університет Кадді Аяд, Марракеш, Марокко.; YUCOMAT & WRTCS 2019, 2-6 вересня 2019 р.; Херцег-Нові, Чорногорія.; 7th Shaping Conference, 11-13 вересня 2019 р., Університет Авейру, Авейру, Португалія.; International Conference: "Nanotechnology and Nanomaterials" NANO (27-30 серпня 2018, КНУ ім. Т. Шевченка, Київ, Україна; 23-26 серпня 2017 р., Чернівці, Україна; 26-29 серпня 2015 р., ЛНУ ім. І. Франка, Львів, Україна; 12th conference for young scientists in ceramics, 18-21 жовтня 2017 Нові Сад, Сербія; E-MRS 2017 Fall Meeting, 18-21 вересня 2017 р.; Варшава, Польща; IX International conference in chemistry Kyiv-Toulouse ICTT-9, 4-9 червня 2017 р.; КНУ ім. Т. Шевченка, Київ, Україна; IV Международная научная конференция «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии» НАНСИС-2013, 19-22 листопада 2013 р.; Інститут металофізики ім Г. Курдюмова НАН України, Київ, Україна.

Публікації. 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.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та 6 додатків. Викладена на 247 сторінках, включає 24 таблиці, 133 рисунки та список використаних джерел із 184 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано вибір та актуальність 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 проведений аналіз робіт присвячених впливу вмісту та типу компонентів суспензії для плівкового лиття на властивості суспензій та плівок, що були з них отримані. Діапазон вмісту окремих компонентів суспензій: порошок 2,5 – 62 мас. %; полімер-зв'язка 0,3 – 20 мас. %; пластифікатор 1,25 – 25 мас. %; розчинник 11 – 68 мас. %. З аналізу літературних даних можна виділити окремі рекомендації, що можуть стати основою для формулювання складу суспензії за

критерієм найнижчої в'язкості суспензії та найбільшої щільності неспечених плівок: вміст порошку у складі суспензії не має перевищувати 50 об.%; вміст ПАР $\approx 0,5\%$ від маси порошку; системи розчинників на основі етанолу та ізопропанолу; вміст полімеру зв'язки не більше 5 мас. % складу суспензії; співвідношення полімер-зв'язка : пластифікатор близьке до 1 : 0,75. Дані щодо оптимального складу суспензій сильно варіюються, є розрізненими та іноді суперечливими. Це можна пояснити різними властивостями порошоків і допоміжних компонентів, а також складністю багатокомпонентних систем, якими є суспензії для плівкового лиття. Численні взаємодії між їх складовими значно ускладнюють виокремлення впливу окремих компонентів на властивості суспензій та плівок. Таким чином, постає задача систематизації впливу складу суспензій на їх структуру та вплив структури на властивості як суспензій так і утворених з них плівок.

Звичною для процесу лиття є відстань між лезом і носієм, що знаходиться у межах від 200 до 5000 мкм, а швидкість руху носія змінюється від 0,1 до 2,4 м/хв. З суспензій в'язкістю від 1,5 до 2800 Па·с отримують плівки товщиною від 10 до 1300 мкм. З аналізу робіт випливає, що для отримання плівок з низькою товщиною слід використовувати низьков'язкі суспензії, встановлювати малу відстань від леза до носія та високу швидкість руху носія, тобто піддавати суспензію дії високої швидкості зсуву. При цьому не знайдено досліджень з визначенням максимально доцільного для використання у процесі лиття значення швидкості зсуву, хоча існують підстави для припущення, що дія занадто високої швидкості зсуву може призвести до загущення суспензії та підвищення товщини плівки. Майже відсутні роботи, де комплексно проаналізовано вплив реологічних властивостей суспензій, що описують її структуру, на властивості плівок. Систематизований вплив складу суспензій та параметрів процесу лиття на товщину плівок представлений на рис. 1.

У **другому розділі** описані матеріали та методи використані у роботі. Представлений огляд основних компонентів суспензій а також обладнання, що було використано для аналізу об'єктів дослідження. У роботі використовували нано (середній розмір 24 нм, питома поверхня 25 м²/г) та мікро (середній розмір 300 нм, питома поверхня 2,5 м²/г) порошки ВаТіО₃, як ПАР використовували Пропандіол-1,3; розчинників – етанол, 1-бутанол, та ізопропанол; полімерів-зв'язок – полівінілбутираль (ПВБ) та етилцелюлозу (EtCl); пластифікатор – дибутілфталат. Розподіл частинок порошоків за розміром визначали за допомогою лазерного гранулометра Zetasizer 1000 HS (Malvern Panalytical, Велика Британія). Питому поверхню порошоків визначали за допомогою адсорбційного аналізатора

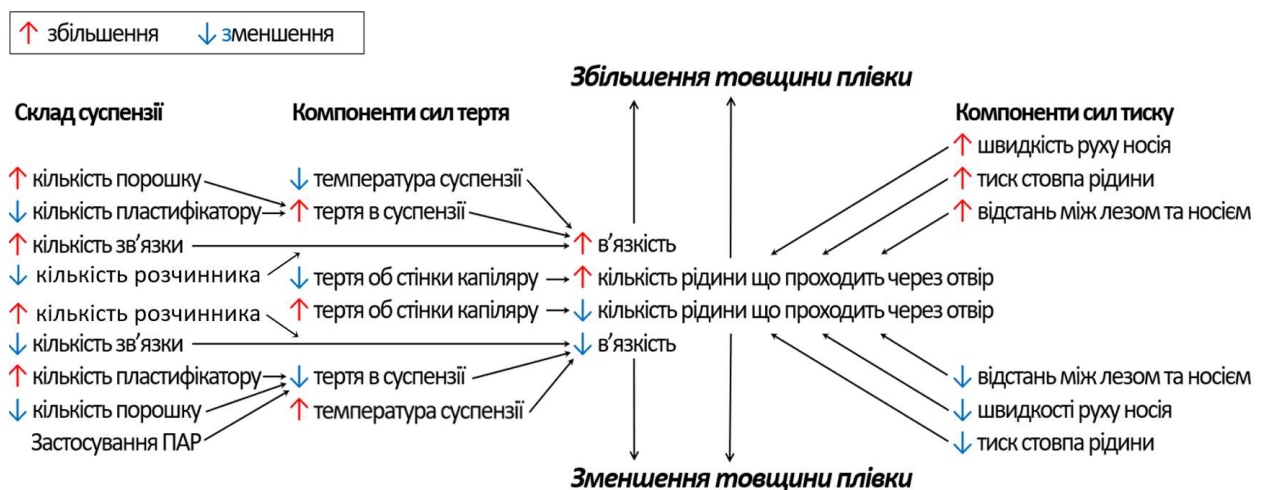


Рисунок 1 – Вплив складу суспензії та параметрів лиття на товщину плівок

ASAP 2000 (Micromeritics, США) методом БЕТ. Приготування та пластифікацію полімерних розчинів здійснювали розчиненням порошкоподібних полімерів в органічних розчинниках на магнітній мішалці RCT basic (ІКА, Німеччина). Пластифікатор додавали до розчину після повного розчинення полімеру. Для початкової деагломерації порошку з розчином ПАР та змішування порошкової дисперсії з пластифікованим розчином полімеру використовували планетарний млин Pulverisette 6 (Fritsch, Німеччина). Барабан та розмельні тіла млина виготовлені з оксиду цирконію. Реологічні дослідження створених суспензій проводили на ротаційному віскозиметрі Rheotest RN 4.1 (Rheotest Medingen GmbH, Німеччина). Вимірювання здійснювали за допомогою вимірювальних систем циліндр-циліндр з зазором між циліндрами – 1 мм. Для забезпечення стабільної температури суспензій та встановлення впливу нагрівання і охолодження на її реологічні властивості був використаний термостат Ministat 125 (Hauber, Німеччина). Вимірювання проводили в діапазоні температур від 0 до 50 °С з інтервалом між вимірюваннями для стабілізації температури та відновлення в'язкості. Для реологічних досліджень, що вимагали високої точності вимірювання при низьких швидкостях зсуву, використовували високочутливий реометр Physica MCR 301 (Антон Паар, Німеччина) із вбудованим термостатом. Плівки з суспензій формували на литтвовій машині TTS-1200 (Richard E. Mistler, Inc, США) з максимальною швидкістю носія 55 см/хв та можливістю її плавного регулювання. Регулювання відстані між лезом та носієм проводили за допомогою мікрогвинтів з точністю 10 мкм. Як носій була використана поліетилентерефталатна плівка із силіконовим антиадгезійним покриттям «Майлар» (DuPont, США). Сушку проводили за кімнатної температури в камері литтвової машини. Схема процесу плівкового лиття представлена на рисунку 2. 2D та 3D поверхневі профілі, товщину та параметри шорсткості (R_a , R_z , R_q , H , R_p , R_v , R_{ku}) сирих плівок визначали за допомогою безконтактного інтерференційного 3D-профілометра Micron-alpha (Micron-System, Україна) та атомно-силового мікроскопа Precision Nano Displacement System (PNDS) (Radiant Technologies, США). Параметри шорсткості розраховували по 20 базових лініях довжиною 200 мкм (інтерференційний 3D-профілометр) або 50 мкм (атомно-силовий мікроскоп), які розташовували перпендикулярно до напрямку лиття. Для визначення розмірів та морфології порошоків і отримання мікрофотографій структури плівок та багатошарових композитів були використані скануючі електронні мікроскопи JSM-6450 (JEOL, Японія), Gemini SEM (ZEISS, Німеччина), Tescan Mira 3 (Tescan, Чеська республіка), трансмісійний електронний мікроскоп JEM 2100F (JEOL, Японія) та оптичний мікроскоп XJL-17AT (ULAB, Україна). Для визначення мікроелементного складу

використовували енергодисперсійний спектрометр Oxford X-max 80 mm. Щоб дослідити поперечний переріз, неспечені плівки та багатошарові композити охолоджували в рідкому азоті та ламали. Для досліджень за допомогою SEM, діелектричні зразки попередньо покривали шаром Au-Pd та Co товщиною 20 нм за допомогою установки Gatan 682 PECS. Для

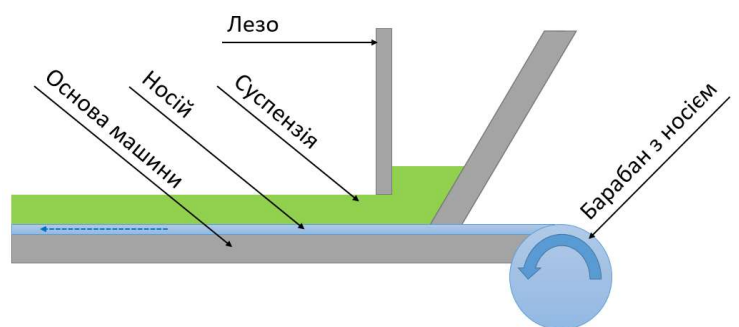


Рисунок 2 - Схематичне зображення процесу плівкового лиття з використанням нерухомого леза та рухомої підкладки

створення багатошарового композиту неспечені плівки обрізали разом з підкладкою до потрібного розміру, прикладали одна до одної сторонами з підкладкою назовні та фіксувати у антистатичному пакеті за допомогою вакуумної пакувальної машини Jumbo 30 (Henkelman, Голандія). Зібраний пакет ущільнювали методом ізостатичного пресування у воді за допомогою ізостатичного ламінатора PTC Isostatic Laminator Model IL-4008PC (Pacific Trinetics Corp, США) з максимальним тиском 8000 psi (55 МПа) та можливістю нагріву до 80 °С. Після пресування одну з підкладок знімали і повторювали процес з наступним шаром плівки. Спінання зразків проводили у трубчастій печі в потоці газової суміші (Ar-H 95-5%) протягом 19 г 40 хв, максимальна температура становила 1200 °С (з 1 годиною витримки при 300 °С для відпалу допоміжних полімерів). Схема приготування суспензії для плівкового лиття представлена на рисунку 3. На основі літературних даних, були виведені рівняння співвідношення кількості порошку, кульок та рідини у барабані для мокрого розмелу порошоків. Рівняння враховують масу, насипну та компакту густину порошку та кульок, густину рідини а також об'єм барабану. Було виведено рівняння для модифікації поверхні частинок порошку мономолекулярним шаром ПАВ. Рівняння враховує молекулярну масу (M_{surf}) та площу посадки молекули ПАВ (MLA), а також масу (m_p) та питому поверхню (SSA) частинок порошку (рівняння 1).

У **третьому розділі** проведений пошук, розробка та модифікація параметрів течії суспензії, що можуть бути використані для опису її структури. Для визначення в'язкості суспензій під дією певної швидкості зсуву був використаний закон Оствальда-де Вейле, що дозволяє порівнювати рідини, в'язкість яких не може бути виміряна за однакових умов через обмеження обладнання. Кожна експериментально отримана крива течії була описана моделлю Power Law (ступенева залежність). З використаних ступеневих рівнянь був виділений коефіцієнт що описує характер течії (n), і вказує на розрідження або загущення суспензій (рівняння 2). Коефіцієнт n використаний як один з параметрів течії, що кількісно описує структуру суспензій. Ступінь тиксотропії/реопексії (площа між прямою та зворотною кривими течії) розраховували за допомогою інтегрування трапеціями. До отриманих даних була застосована спеціально розроблена методика нормування, заснована на модифікованому рівнянні стандартизованої оцінки, що враховує особливості кривих течії (рівняння 3). При аналізі кривих течій суспензій, що були виміряні із прикладенням різної максимальної швидкості зсуву, значення ступеню тиксотропії розрахованого за стандартною методикою (T_{dgr}) відрізнялися більше ніж на порядок. Розроблений нормований ступінь тиксотропії ($T_{dgr\ norm}$) мав

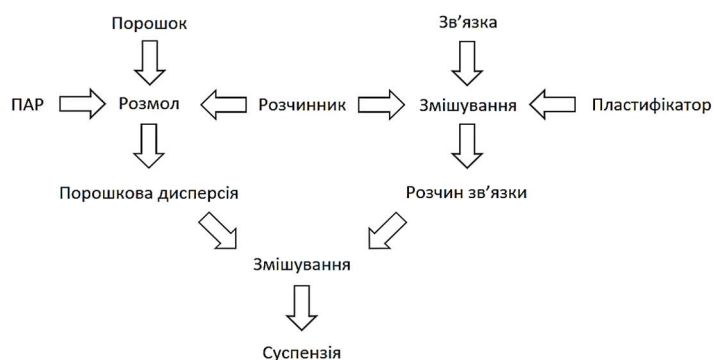


Рисунок 3 – Схема приготування суспензії для плівкового лиття

$$m_{surf} = m_p \frac{SSA M_{surf}}{MLA N_A} \quad (1)$$

$$\tau = K\gamma^n; \quad \eta = \frac{\tau}{\gamma}; \quad \eta = K\gamma^{n-1} \quad (2)$$

де τ – напруження зсуву, K – коефіцієнт що описує консистенцію течії, γ – швидкість зсуву, n – коефіцієнт що описує характер течії

майже однакове значення (рис. 4), що говорить про можливість його використання для визначення наявності чи відсутності у складі суспензії розгалуженої структури та опосередкованої оцінки її розгалуженості, на відміну від стандартного ступеню тиксотропії/реопексії, що дозволяє лише порівняти між собою суспензії, які були охарактеризовані за однакових умов. Для оцінки розміру гідрокластерів та його зміни під дією швидкості зсуву був застосований метод розрахунку, що заснований на використанні числа Пекле як критерія подібності, обрахований для дисперсій наночастинок у розчиннику за різних температур. Для створення математичної моделі за основу взято формулу для розрахунку числа Пекле (Pe), з якої був виражений радіус частинок (рівняння 4). Для встановлення впливу температури на характер зміни Pe , залежність Pe від в'язкості для кожної температури була описана ступеневим рівнянням (з коефіцієнтами детермінованості $R^2 > 0,975$) (рівняння 5). Вплив температури на коефіцієнти А і В ступеневого рівняння був описаний поліноміальними рівняннями 3го ступеню ($R^2 = 1$). Коефіцієнти С становили: -0,000003; 0,000141; -0,002296; 0,017676. Коефіцієнти D становили: 0,000050; -0,001319; 0,001129; 1,674248 відповідно. Створена при об'єднанні рівнянь модель враховує напруження зсуву, в'язкість та температуру суспензії і дозволяє обчислити розмір гідрокластерів при застосуванні до експериментальних даних кривих течії (рівняння 6). Математичну модель доцільно застосовувати для розрахунку радіусу гідрокластерів суспензій, що містять частинки розміром 24 нм при концентрації ≈ 21 мас. % за температур від 5 до 20 °С. Грунтуючись на реологічних даних суспензії TCS-33 (Tape Casting Suspension №33), розроблена модель передбачала формування гідрокластерів розміром від 53 до 121 нм, що було підтверджено дослідженням мікроструктури поперечного перерізу неспечених плівок (рис. 5).

У **четвертому розділі** встановлений вплив складу на структуру та реологічні властивості суспензій і їх вплив на властивості сформованих плівок.

$$T/R_{dgr\ norm} = \frac{A_{ffc} - \frac{\tilde{x}_{ffc} + \tilde{x}_{rfc}}{2}}{\frac{\sigma_{ffc} + \sigma_{rfc}}{2}} - \frac{A_{rfc} - \frac{\tilde{x}_{ffc} + \tilde{x}_{rfc}}{2}}{\frac{\sigma_{ffc} + \sigma_{rfc}}{2}} \quad (3)$$

де A_{ffc} та A_{rfc} – площа під прямою та зворотною кривою течії, \tilde{x}_{ffc} та \tilde{x}_{rfc} – медіани значень площ трапецій прямої та зворотної кривої; σ_{ffc} та σ_{rfc} – стандартні відхилення значень площ трапецій під прямою та зворотною кривими течії

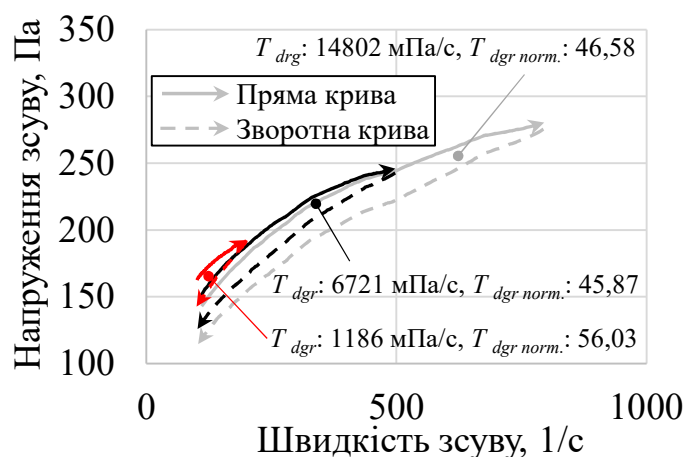


Рисунок 4 – Залежність напруження зсуву від швидкості зсуву для суспензій з різною максимальною швидкістю зсуву

$$Pe = \frac{\tau a^3}{k_b T}; \quad a = \sqrt[3]{\frac{k_b T Pe}{\tau}} \quad (4)$$

де τ - напруження зсуву, a - гідродинамічний радіус частинки, k_b - константа Больцмана, T – температура суспензії

$$Pe = A \eta^B \quad (5)$$

де А і В – коефіцієнти рівняння ступеневої апроксимації залежності Pe від в'язкості суспензій.

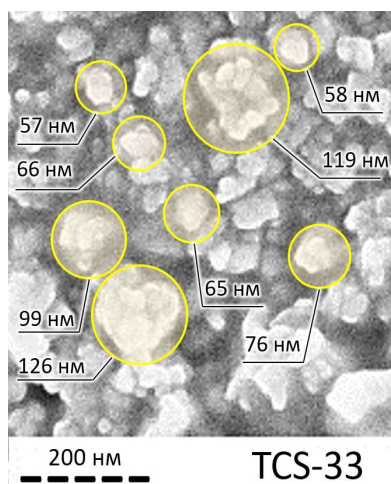


Рисунок 5 – розмір структурних елементів суспензії TCS-33

розгалуженої структури але зі збільшенням розміру структурних елементів (рис. 6, г). Це свідчить про перенасичення системи полімером, що заважає ланцюгам розгорнутися і сформувати розгалужену мережу. Подальше збільшення вмісту полімеру-зв'язки приводило до загущення (рис. 6, в), зміни характеру течії з тиксотропного до реопексного (рис. 6, а) зі зменшенням здатності до розрідження (рис. 6, б). Це можна пояснити збільшенням в об'ємі суспензії кількості згорнутих через перенасичення полімерних клубків, що за характером взаємодії в потоці більш подібні до твердих частинок.

Вплив вмісту пластифікатору. Збільшення вмісту пластифікатору приводило до посилення тиксотропії (або зменшення реопексії) (рис. 7, а) та до наближення до ньютонівського типу течії або незначного загущення під дією зсуву (при вмісті пластифікатору більше 7 мас. % (6,5 об. %)), рис. 7, б. Підвищення ступеню тиксотропії можна пояснити розділенням ланцюгів полімеру на менші частини (рис. 7, г) (пластифікація першого типу) з кращим розподілом у об'ємі суспензії, що є достатнім для формування розгалуженої сітки. Зменшення в'язкості (рис. 7, в) при утворенні розгалуженої сітки (про наявність якої свідчить підвищення ступеню тиксотропії) можна пояснити паралельною дією обох типів пластифікації: розчинення та розділення молекул полімеру зв'язки та змащувальна дія у середовищі розчинника між структурними елементами суспензії.

Вплив вмісту розчинника. Тип розчинника має вирішальний вплив на форму полімерних ланцюгів у розчині та на характер течії суспензії. При використанні етанолу, збільшення його вмісту приводило до зниження тиксотропії (при вмісті $\approx 67\%$) та посилення здатності до розрідження під дією зсуву (рис. 8 а, б). Це можна пояснити зникненням розгалуженої полімерної мережі через збільшення відстані між молекулами, що в свою чергу приводить до зменшення в'язкості (рис. 8, в). Розділені молекули легше деформуються та орієнтуються у потоці під дією зсуву, на що вказує зменшення коефіцієнту n (рис. 8, б). Збільшення розміру гідрокластерів скоріше пов'язане зі зменшенням вмісту пластифікатору, ніж зі збільшенням вмісту розчинника (рис. 8, г).

Вплив вмісту порошку. У суспензій наночастинок, при збільшенні вмісту порошку з 15 до 21 мас. % (з 2,4 до 3,4 об. %) спостерігалось збільшення ступеню реопексії (рис. 9, а). В'язкість суспензій при цьому збільшувалася, що свідчить про збільшення розміру структурних елементів (рис. 9, в).

$$a = \sqrt[3]{\frac{k_b T (C_1 T^3 + C_2 T^2 + C_3 T + C_4) \eta^{(D_1 T^3 + D_2 T^2 + D_3 T + D_4)}}{\tau}} \quad (6)$$

де η – в'язкість суспензії під дією відповідної швидкості зсуву, C і D – коефіцієнти рівняння поліноміальної апроксимації.

Вплив вмісту полімеру-зв'язки. Суспензії з вмістом полімеру-зв'язки менше 3 мас. % (2,6 об. %) мали тиксотропний характер течії. Це свідчить про утворення розгалуженої полімерної сітки (рис. 6, а). Системи з вмістом полімеру-зв'язки близько 3 мас. % не мали яскраво вираженого гістерезису на кривих течії, а коефіцієнт $n < 1$ (рис. 6, б), що свідчить про псевдопластичний характер течії з відсутністю

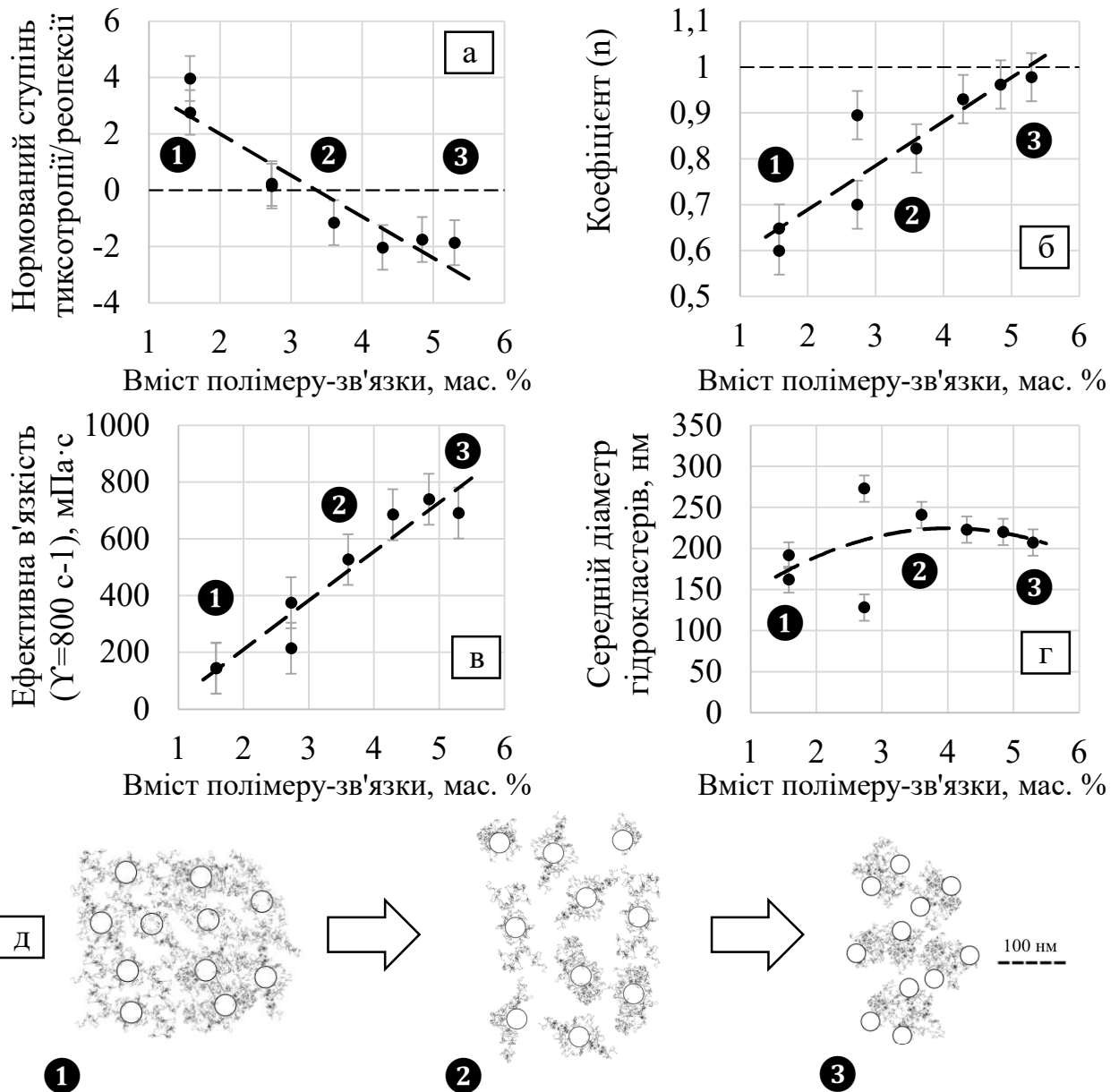


Рисунок 6 – Вплив вмісту полімеру-зв'язки на ступінь тиксотропії/реопексії (а), коефіцієнт n (б), в'язкість (в), розмір гідрокластерів (г) схематична структури суспензії (д). Склад суспензій: ПВБ:1,6-5,3; ВаТіО₃≈24; бутанол≈71; ДБФ=0 мас. %

Коефіцієнт n знижувався з 1.08 до 0.96, що свідчить про поступове зменшення тертя (рис. 9, б). Збільшення в'язкості з поступовим зменшенням тертя можна пояснити зменшенням питомої поверхні через утворення великих агломератів, що перешкоджали течії. Згідно з розробленою математичною моделлю, розмір гідрокластерів збільшився до ≈ 230 нм (рис. 9, г). Подальше збільшення вмісту порошку зменшувало ступінь реопексії, який досяг нульових значень при вмісті порошку 25 мас. % (4,5 об. %), рис. 9, а. Подальше зменшення в'язкості і розрахункового розміру гідрокластерів може свідчити не стільки про фактичне зменшення розміру, скільки про їх деформацію під дією зсуву та орієнтацію у напрямку потоку, що зменшує їх площу поперечного перерізу. Про це свідчить зменшення коефіцієнту n (рис. 9, б). З цього припущення також випливає пояснення зменшення ступеню реопексії (рис. 9, а) – видовжені гідрокластери менше взаємодіють між собою та переходять до режиму пошарової течії. Можна припустити, що саме збільшення розміру гідрокластерів (рис. 9, г) привело до їх орієнтації в потоці, в той час як прикладений зсув був не достатнім для орієнтації

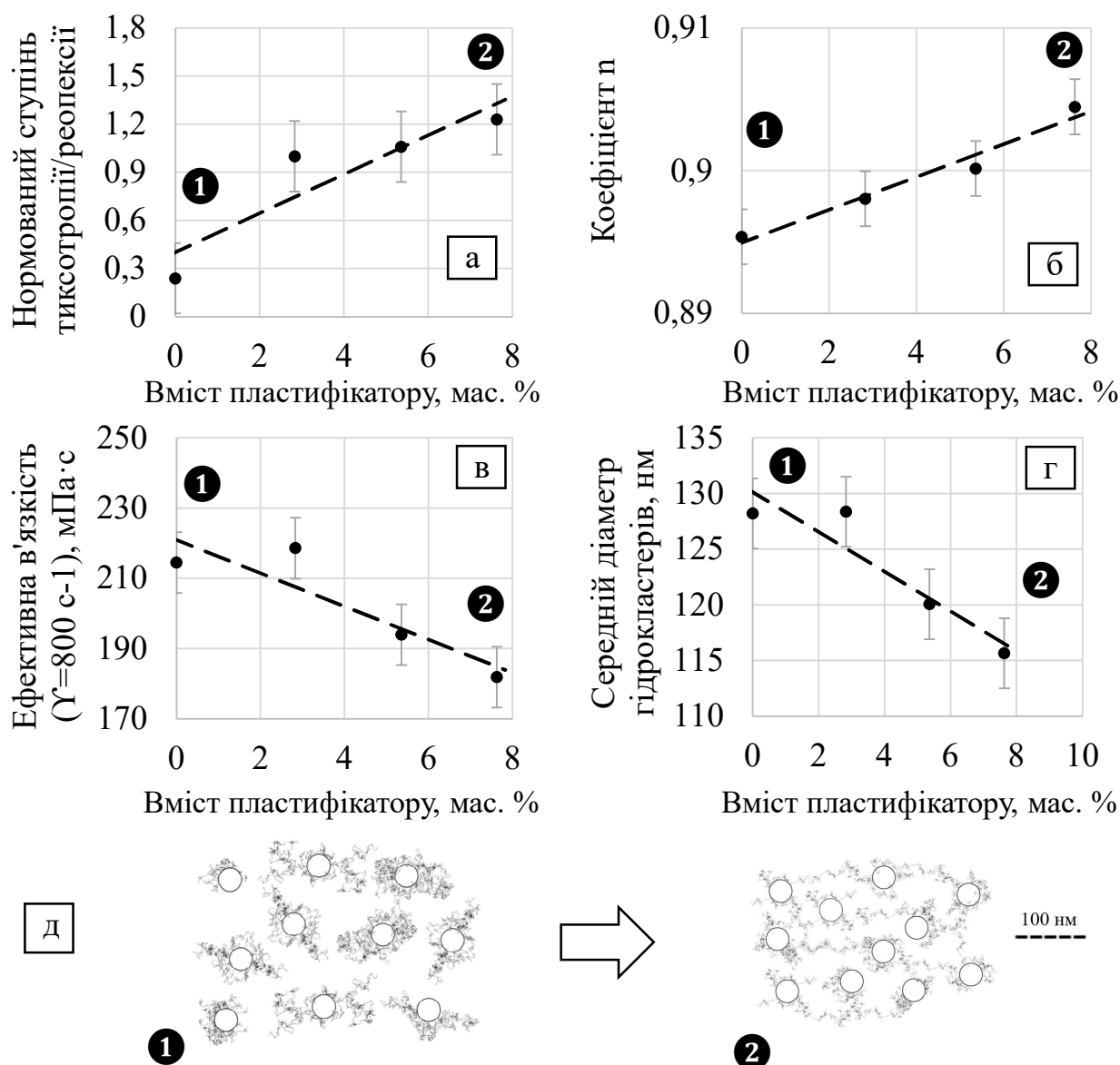


Рисунок 7 – Вплив вмісту пластифікатору на ступінь тиксотропії/реопексії (а), коефіцієнт характеру течії (б), в'язкість (в), розмір гідрокластерів (г) та схематична структура суспензії (д). Склад суспензій: ДБФ:0-7,6; ВаТіО₃≈25; ПВБ≈2,5; бутанол≈68; мас. %

гідрокластерів меншого розміру. Подальше збільшення вмісту порошку до 31 мас. % (5,6 об. %) привело до об'єднання видовжених гідрокластерів і утворення розгалуженої мережі, про що свідчить зростання ступеню тиксотропії та зменшення коефіцієнту n, характерне для мереж зі слабкими зв'язками, які легко руйнуються. Зростання в'язкості (рис. 9, в) пов'язано з утворенням структури, подібної до пористого тіла, що перешкоджає течії.

Вплив ступеню тиксотропії/реопексії на властивості плівок. Використання суспензій з реопексним характером течії з незначним загущенням (T/R_{dn} від -1,49 до -7,06; $n=1,01-1,08$) дозволило отримати плівки з товщиною на 13-80% меншою ніж при використанні суспензій з тиксотропним та псевдопластичним характером течії, рис. 10. Суспензії з псевдопластичним та тиксотропним характером течії ($T/R_{dn}=0-6,21$; $n=0,36-0,71$) утворювали плівки з меншою шорсткістю поверхні (на 43-96% для Rz та 35-84% Ra) при відстані між лезом та носієм (H) від 200 до 40 мкм (при швидкості руху носія $V=0,55$ м/хв, швидкість зсуву γ від 57 до 229 с⁻¹ відповідно), рис. 11, а. Використання суспензій з таким типом течії відповідає рекомендаціям класичної теорії процесу плівкового лиття у якому зазвичай

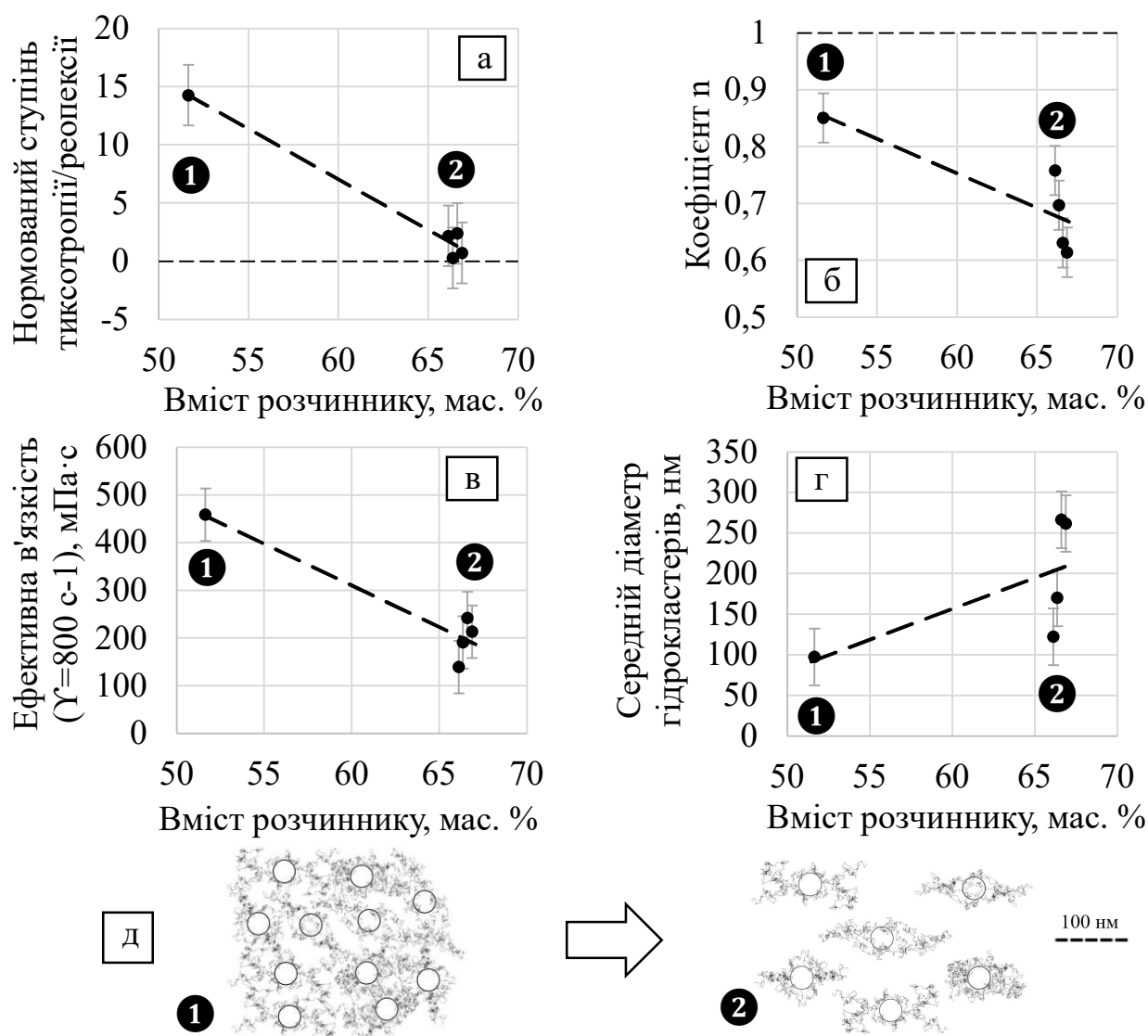


Рисунок 8 – Вплив вмісту розчинника на ступінь тиксотропії/реопексії (а), коефіцієнт n (б), в'язкість (в), розмір гідрокластерів (г) та репрезентація структури (д) суспензії. Склад суспензій: етанол: 51-67; ВаТiО₃≈30; ПВБ≈5; ДБФ≈11 мас. %

використовується подібна відстань між лезом і носієм для виготовлення товстих плівок. При зменшенні відстані між лезом та носієм (10 мкм та нижче) вплив ступеню тиксотропії/реопексії на параметри шорсткості змінився, рис. 11, б. За режиму лиття $H=10$ мкм, $V=0,55$ м/хв ($\gamma=917$ с⁻¹) при зміні T/R_{dn} з $-0,04$ до $-1,49$ (перехід від тиксотропного характеру течії з $n=0,36$ до реопексного з $n=1,01$) шорсткість поверхні плівки знизилася на 50% (з $0,024$ до $0,012$ мкм). За режиму лиття $H\approx 1$ мкм, $V=0,55$ м/хв ($\gamma=9167$ с⁻¹) при зміні T/R_{dn} з $-1,49$ до $-4,44$ (посилення реопексного характеру течії з $n=1,01-1,04$) шорсткість поверхні плівки знизилася на 55,56% (з $0,036$ до $0,016$ мкм).

Вплив коефіцієнту n на властивості плівок. За режиму лиття $H=40$ та 10 мкм, $V=0,55$ м/хв ($\gamma=229$ та 917 с⁻¹) при збільшенні n з $0,36$ до $1-1,01$ (перехід від псевдопластичного характеру течії з T/R_{dn} з $0,04$ та $-0,04$ до реопексного з T/R_{dn} - $1,49$) товщина плівки знизилася на 29% (з $2,25$ до $1,6$ мкм) для відстані між лезом і носієм 40 мкм та на 71% (з $1,4$ до $0,4$ мкм) для відстані між лезом і носієм 10 мкм, рис. 12, а. Близький до ньютонівського коефіцієнту n говорить про слабку взаємодію між елементами суспензії, а наявність реопексії вказує на те, що взаємодія

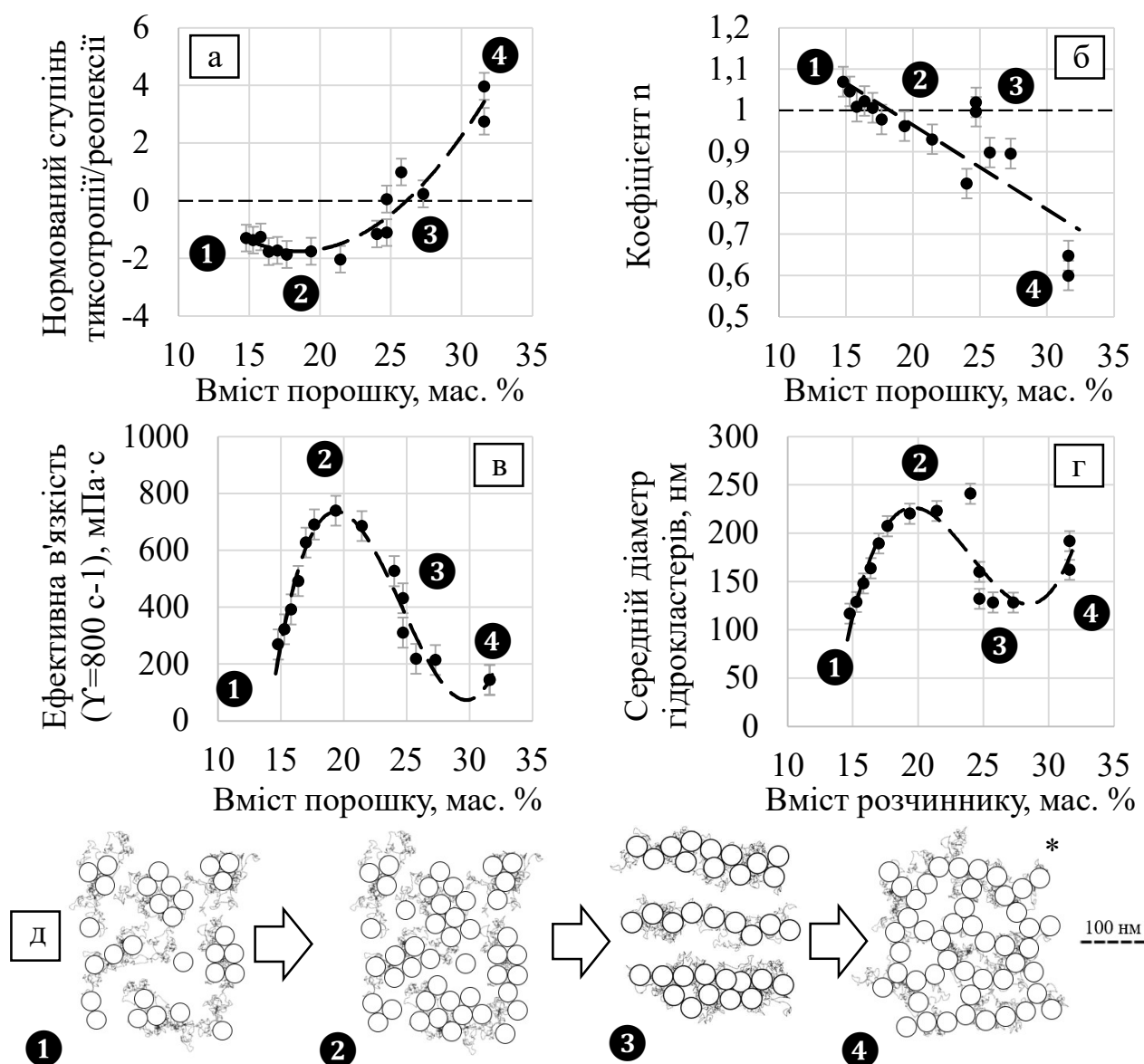


Рисунок 9 – Вплив вмісту порошку на ступінь тиксотропії/реопексії (а), коефіцієнт n (б), в'язкість (в), розмір гідрокластерів (г) та схематична структура суспензії (д). Склад суспензій: ВаТіО₃:14-32; ПВБ \approx 3; етанол \approx 70; ДБФ \approx 4 мас. %. *тиксотропна структура показана у стані спокою

визначається в більшій мірі тертям, ніж деформацією структурних елементів, отже роль полімерної складової у характері течії не є визначальною. Незначне загущення суспензій ($n > 1$) може бути спричинене тертям між структурними елементами (частинками та їх агломератами), через їх високу питому поверхню. Це є свідченням кращого розділення частинок та їх агломератів, а також меншої флокуляції цих структурних елементів полімерними ланцюгами. Такий висновок узгоджується з

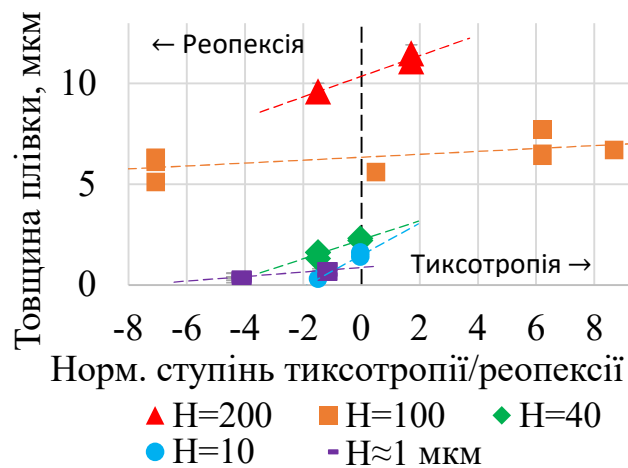


Рисунок 10 – Вплив ступеню тиксотропії/реопексії на товщину плівок

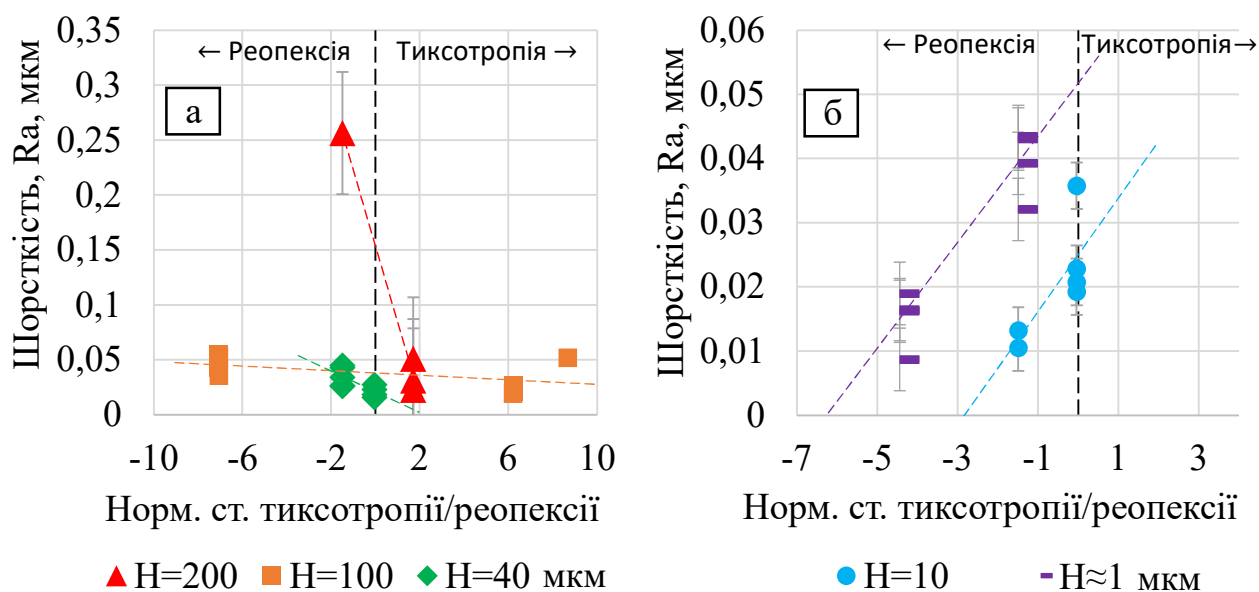


Рисунок 11 – Вплив нормованого ступеню тиксотропії/реопексії суспензій на параметр шорсткості поверхні R_a утворених з них плівок

природою використаних полімерів, адже для створення суспензії з реопексним характером течії був використаний полімер ПВБ, що має меншу довжину ланцюга, ніж етилцелюлоза, що була використана для створення суспензії з псевдопластичним характером течії. Логічно припустити, що ланцюги полімеру меншої довжини флокулюють меншу кількість частинок порошку та утворюють структурні елементи меншого розміру, з яких можливо отримати більш щільну упаковку і як наслідок – меншу товщину плівки. При відстані від леза до носія 40 мкм ($V=0,55$ м/хв, $\gamma=229$ с⁻¹) суспензії з псевдопластичним характером течії ($n=0,36$; $T/R_{dn}=-0,04$) утворюють плівки з параметром шорсткості R_a на 30% меншим (зниження з 0,03 до 0,021 мкм) в порівнянні з суспензіями з реопексним характером течії ($n=1,01$; $T/R_{dn}=-1,49$). При зменшенні відстані між лезом та носієм до 10 мкм ($V=0,55$ м/хв, $\gamma=917$ с⁻¹) тенденція змінюється і плівки з меншою на 52% (з 0,025 до 0,012 мкм) шорсткістю утворюють суспензії реопексним характером течії, рис. 12, б. При дії низької швидкості зсуву ($\gamma < 229$ с⁻¹) структурні елементи псевдопластичної суспензії, характер течії якої визначається в більшій мірі полімерною складовою, здатні деформуватися і утворювати поверхню плівки з меншою шорсткістю, що узгоджується з традиційними підходами до методу плівкового лиття. Елементи суспензії з реопексним характером течії, який в більшій мірі обумовлений взаємодією між частинками та їх агломератами, не руйнуються під дією низького зсуву і не деформуються, як елементи псевдопластичної суспензії. Збільшена швидкість зсуву $\gamma \geq 917$ с⁻¹ є достатньою для того, щоб деформувати та зруйнувати структурні елементи реопексної системи. З кривих течії реопексних суспензій можна припустити, що збільшення зсуву приводить до зменшення розміру та збільшення кількості структурних елементів. Це впливає зі збільшеної в'язкості зворотної кривої течії ($T/R_{dn} < 0$), яка виникає внаслідок тертя, коли велика кількість дрібних, зруйнованих зсувом агломератів відновлює попередню структуру. Досліджені суспензії з реопексним типом течії демонструють незначне збільшення в'язкості під дією зсуву (n не більше 1,1), однак дозволяють отримувати плівки з меншою товщиною (на 80%) та шорсткістю поверхні (на 50%), якщо режим лиття створює достатню швидкість зсуву для руйнування структурних

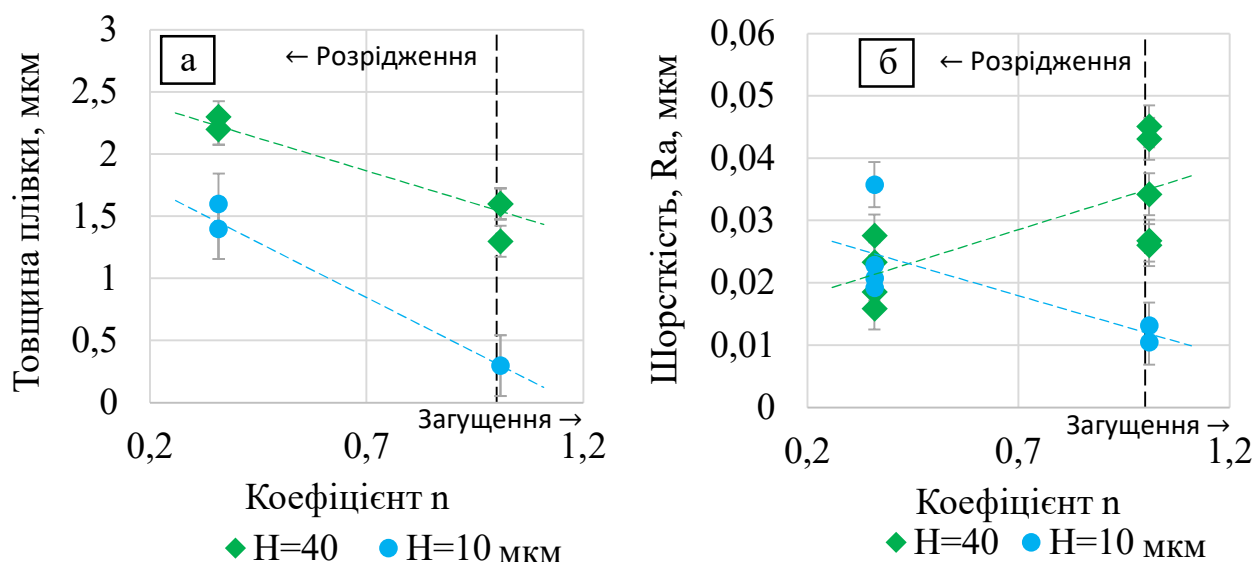


Рисунок 12 – Вплив коефіцієнту n суспензій на товщину (а) та шорсткість поверхні R_a (б) утворених з них плівок

елементів. Для суспензій, що досліджувалися в цій роботі, поріг швидкості зсуву складав близько 916 с^{-1} . Аналіз суспензій, що загущувалися під дією зсуву дозволив розробити математичну модель, яка прогнозує граничну швидкість зсуву при якій відбудеться загушення суспензій різної в'язкості. Для суспензій з в'язкістю $\approx 100 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ швидкість зсуву під час лиття не слід встановлювати вище 2619 с^{-1} , для в'язкості $\approx 10000 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ – $\gamma \leq 5392 \text{ с}^{-1}$ (відповідає відстані між лезом та носієм 3,5 мкм та 1,7 мкм відповідно, при швидкості руху носія 0,55 м/хв для машини ТТС-1200). Плівки з найменшою товщиною (600 нм і менше) та шорсткістю (R_a 17 нм і менше) вдалося отримати з суспензій з реопексним характером течії ($T/R_{\text{dgr. } n}$ від -0,72 до -7,06) та з n від 0,94 до 1,08. В'язкість таких суспензій складала від 215 до 1018 $\text{мПа}\cdot\text{с}$ ($\gamma = 800 \text{ с}^{-1}$). Близькі за характеристиками товщини та шорсткості плівки також вдалося отримати при охолодженні до 5°C тиксотропної суспензії ($T/R_{\text{dgr. } n} = 3,98$) з сильним розрідженням ($n = 0,68$) та в'язкістю 1036 $\text{мПа}\cdot\text{с}$ ($\gamma = 800 \text{ с}^{-1}$). Вміст порошку в наведених суспензіях варіювався від 19,9 до 37,5; розчиннику від 66 до 73; полімеру-зв'язки від 3,4 до 6,8; пластифікатору від 3,4 до 5,7 мас. % (табл. 1). Мікроструктура неспеченої плівки TCS-35 представлена на рис. 13.

У **п'ятому розділі** описано умови лиття що застосовувалися для отримання плівок товщиною менше одного мікрону та з шорсткістю поверхні близькою до

Таблиця 1 – Склад та реологічні властивості суспензій, з яких були отримані плівки з найменшою товщиною та шорсткістю поверхні

Назва суспензії	Склад						Структура				Властивості			
	Вміст нанопорошку BaTiO_3 , мас. %	Розчинник	Вміст розчиннику, мас. %	Полімер-зв'язка	Вміст полімеру-зв'язки, мас. %	Пластифікатор	Вміст пластифікатору, мас. %	Температура, $^\circ\text{C}$	Норм. ст. тиксотропії/реопексії	Коефіцієнт характеру течії (n)	Ефективна в'язкість ($\gamma = 800 \text{ с}^{-1}$), $\text{мПа}\cdot\text{с}$	Товщина плівки, мкм	Шорсткість, R_z , мкм	Шорсткість, R_a , мкм
TCS-22	37,50	Ментон/Етанол (60/40)	60,66	ПВБ b75/Butvar (25/75)	6,82	ДБФ	5,68	20	-4,58	1,04	359	3,5	0,098	0,031
TCS-27	23,42	Етанол	66,04	ПВБ b75	4,68		5,15	5	-5,84	0,63	5814	0,4	0,086	0,027
TCS-32	19,92	Ізопропанол	72,98		Етилцелюлоза		3,38	3,38	5	1,19	0,71	1168	0,25	0,092
TCS-33				15	-4,44				1,04	332	0,2	0,028	0,009	
TCS-35		Ізопропанол		10	-1,49				1,01	375	0,2	0,046	0,018	
				15	1,28				0,73	625	1	0,059	0,021	
TCS-36	19,93	Бутанол	73,03	Етилцелюлоза	3,38	3,38	5	3,98	0,68	1036	0,2	0,079	0,029	
								10	-0,04	0,36	4251	0,45	0,070	0,021

лінійних розмірів однієї наночастинки.

Попереднє охолодження суспензії дозволило отримати суцільну плівку на ліофобній поверхні носія без зміни хімічного складу, і зменшило товщину та шорсткість плівки ($T=5^{\circ}\text{C}$, $h=350$ нм, $Rz=0.08589$ мкм, $Ra=0.02474$ мкм) (рис. 14, б) в порівнянні з окремими суцільними ділянками фрагментованої плівки отриманої з суспензії з температурою близькою до кімнатної за аналогічних умов ($T=25^{\circ}\text{C}$, $h=600$ нм, $Rz=0.1107$ мкм, $Ra=0.04336$ мкм), рис. 14, а.

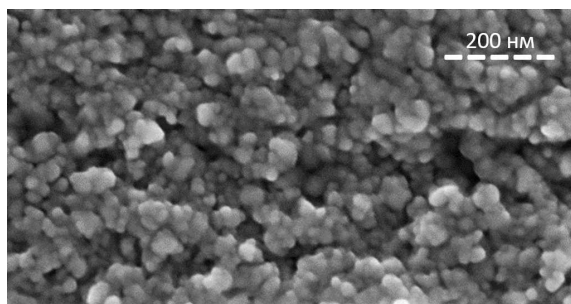
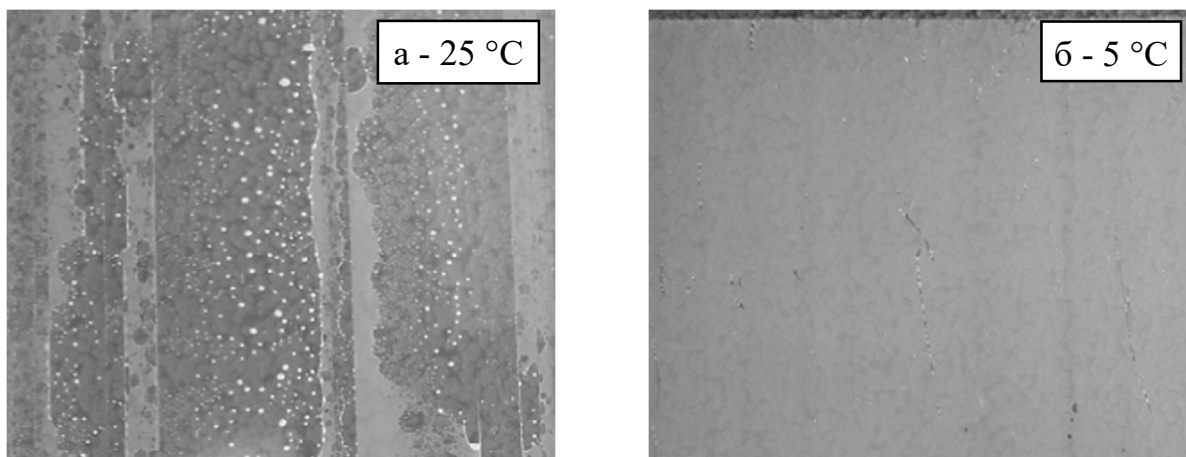


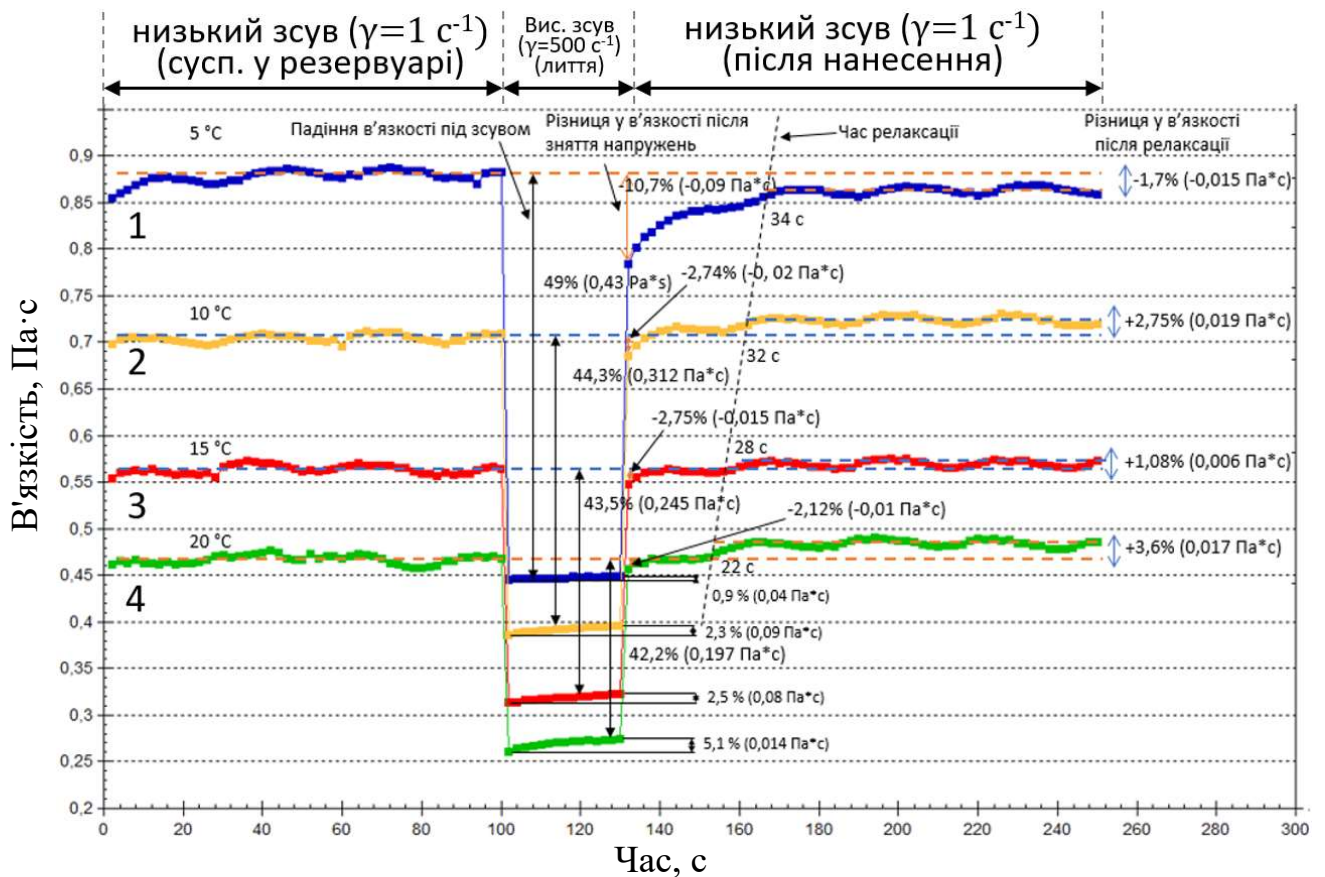
Рисунок 13 – Мікроструктура (SEM) поперечного перерізу плівки TCS-35 (злам)



а – фрагментована плівка отримана з суспензії з температурою 25°C
б – плівки отримана з суспензії з температурою 5°C

Рисунок 14 – Фотографії ділянок плівок отриманих з суспензії TCS-27 з різною температурою

Для дослідження впливу температури на характер течії та відновлення в'язкості суспензії після зсуву застосований високоточний реометр Physica MCR 301. Встановлено, що охолоджена до 5°C суспензія під дією зсуву 500 c^{-1} розріджується на 49% ($0,430\text{ Па}\cdot\text{c}$), що понад в два рази більше ніж розрідження, якого досягає за аналогічних умов суспензія з температурою 20°C ($0,197\text{ Па}\cdot\text{c}$), рис. 15. Охолоджена суспензія демонструє найнижче відносне відновлення в'язкості ($-10,7\%$ проти $-2,12\%$ у суспензії з температурою 20°C) та найбільший час відновлення в'язкості (34 c проти 22 c у суспензії з температурою 20°C). В'язкість охолодженої суспензії зменшилася після дії зсуву, а суспензії з вищою температурою демонстрували загущення. Це означає перехід від реопексного за кімнатної температури типу течії до тиксотропного при охолодженні, що вказує на структурні зміни у суспензії. З суспензій, що мають бажані параметри течії можливо отримати плівки з низькою товщиною та шорсткістю поверхні за умов попереднього охолодження до 5°C та дії на них високої ($\gamma \leq 5392\text{ c}^{-1}$) швидкості зсуву. Це пояснюється зниженою внаслідок охолодження релаксацією деформованого в процесі лиття під високим зсувом полімеру, що відбувається повільніше ніж підвищення в'язкості внаслідок випаровування розчинника з нанесеної тонкої плівки. В результаті полімер «фіксується» у деформованому, впорядкованому зсувом стані, що дозволяє зберегти суцільність плівки та зменшити



Температура суспензії: 1 – 5 °C, 2 – 10 °C, 3 – 15 °C, 4 – 20 °C

Рисунок 15 – Тест відновлення структури суспензії на основі нанопорошку ВаТіО₃ (TCS-33) (низький зсув – 1 с⁻¹, високий зсув – 500 с⁻¹)

її товщину. Найнижчої товщини та шорсткості поверхні плівки ($h \approx 220$ нм, $R_a = 9$ нм та $R_z = 28$ нм) вдалося досягти при використанні охолодженої суспензії TCS-33 з близьким до ньютонівського характером течії ($T/R_{dn} = -0,08$, $n = 0,93$), рис. 16.

З суспензій на основі порошоків діелектрику (ВаТіО₃) та провідника (суміш порошоків Ni/NiO) отримано плівки товщиною менше одного мікрона (≈ 430 нм) з яких був сформований багатошаровий композит, рис. 17. Збірка багатошарового композиту проводилася методом холодного ізостатичного пресування за $T = 80$ °C та тиску 55 МПа.

Спінання багатошарових композитів проводили у трубчастій печі з відновлювальною атмосферою в потоці газової суміші (Ar-N 95-5%). Час спікання склав 19 г 40 хв, максимальна температура – 1200 °C (з 1 годиною витримки при 300 °C для відпалу допоміжних компонентів).

Дослідження мікроструктури поперечного перерізу багатошарового композиту Ni-ВаТіО₃ показали, що товщина спеченого шару ВаТіО₃ складає ≈ 400 нанометрів з розміром зерна 50-100 нанометрів (рис. 18).

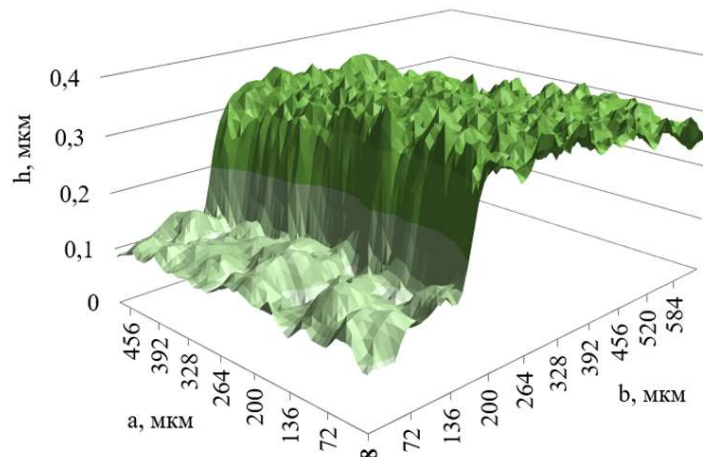
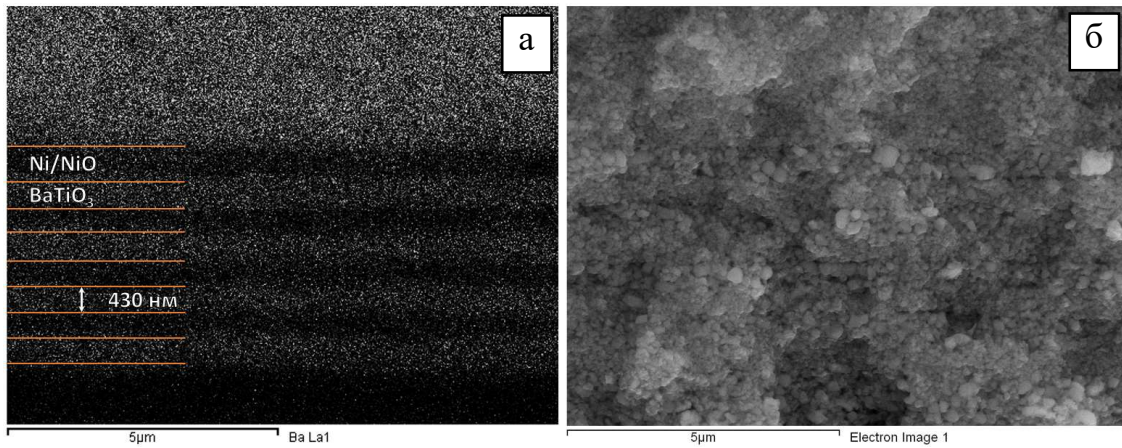


Рисунок 16 – 3D профіль плівки утвореної з суспензії TCS-33



а – елементний аналіз, білими крапками позначений елемент Ва;
б – електронна фотографія

Рисунок 17 – Елементний аналіз (а) та мікроструктура (б) поперечного перерізу неспеченого багатошарового композиту (СЕМ).

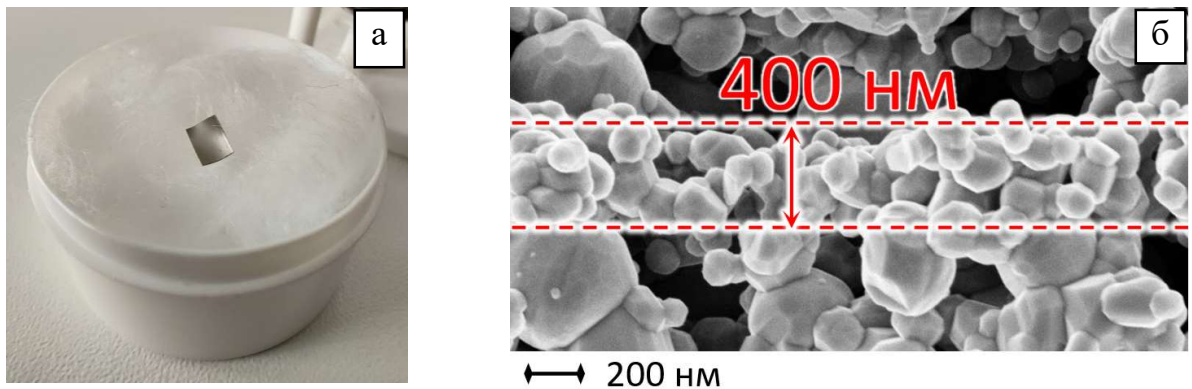


Рисунок 18 – Спечений у відновній атмосфері Н-Аг зразок багатошарового композиту (а) та мікроструктура його поперечного перерізу (б)

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ ПО РОБОТІ

Із застосуванням комплексу сучасних експериментальних методів та обладнання встановлено, що плівковим литтям можливо отримувати полімерно-керамічні композити товщиною менше мікрона і шорсткістю поверхні $Ra < 17$ нм при використанні не типових для цього методу реопексних суспензій на основі нанопорошків, на які під час лиття діє висока швидкість зсуву ($\gamma \approx 1000-5000 \text{ с}^{-1}$), а їх температура знижена до $5-10 \text{ }^\circ\text{C}$. Опис структури за допомогою розроблених реологічних параметрів течії дозволив встановити вплив складу суспензій на процес їх структуроутворення та властивості отриманих литтям плівок.

За результатами проведених досліджень можна зробити наступні висновки:

1. Встановлено, що кількісно оцінити структуру суспензій призначених для створення полімер-керамічних композитів можливо непрямыми методами за допомогою таких реологічних параметрів як: ефективна в'язкість, розрахована за рівнянням Оствальда-де Вейле, коефіцієнт, що описує характер течії (n) з моделі Power Law, ступінь тиксотропії/реопексії та розмір гідрокластерів. До ступеню тиксотропії/реопексії був застосований, вперше розроблений, метод нормування, що заснований на модифікованому рівнянні стандартизованої оцінки, в якому враховані особливості обробки даних кривих течії. Нормування дозволило

використовувати ступінь тиксотропії/реопексії як кількісний параметр оцінки розгалуженої структури та порівнювати суспензії, криві течії яких, були виміряні за прикладання різної максимальної швидкості зсуву. Вперше створена математична модель для оцінки розміру гідрокластерів суспензії, що враховує число Пекле, в'язкість, прикладене напруження зсуву та температуру суспензії та дозволяє оцінити динамічну зміну розміру структурних елементів суспензії під дією зсуву.

2. Досліджено вплив вмісту компонентів суспензії на її структуру, описану параметрами течії (нормований ступінь тиксотропії/реопексії, коефіцієнт n , ефективна в'язкість, розмір гідрокластерів). Встановлено зв'язок між структурою суспензії та властивостями плівок (товщина та шорсткість).

- Показано, що для отримання плівок з низькою товщиною (600 нм і менше) та шорсткістю (R_a 17 нм і менше) слід використовувати суспензії на основі нанопорошків $BaTiO_3$ з в'язкістю 200-1000 мПа·с (при $\dot{\gamma}=800$ с⁻¹), реопексним типом течії ($T/R_{dgr. n}$ від -0,72 до -7,06) та з коефіцієнтом n близьким до одиниці (n від 0,94 до 1,08).
- Склад суспензій з бажаними для отримання тонких плівок реологічними властивостями складає: порошок від 19,9 до 37,5; розчинник від 66 до 73; полімер-зв'язка від 3,4 до 6,8; пластифікатор від 3,4 до 5,7 мас. %.
- Встановлено, що найменша товщина та шорсткість спостерігається у плівок отриманих із застосуванням під час лиття швидкості зсуву $\dot{\gamma} \geq 917$ с⁻¹. Гранична швидкість зсуву, після якої можливе не бажане загущення суспензій і зростання товщини плівки, відповідно до розробленої математичної моделі становить 5392 с⁻¹.

3. Вперше, за допомогою тестів відновлення структури, зафіксовано та пояснено феномен отримання плівок меншої товщини з охолоджених суспензій. В порівнянні з суспензією кімнатної температури, охолоджена до 5 °С суспензія під дією зсуву розріджується більше, відновлює в'язкість до значень менших за початкові та потребує довшого часу її відновлення. Це вказує на можливість дією механічного зсуву змінювати структуру суспензії, яка може зберігатися певний час, достатній для випаровування розчинника з тонкого шару плівки та «фіксації» новоутвореної, впорядкованої зсувом, структури у полімер-керамічному композиті, що знижує його товщину.

4. Методом плівкового лиття отримані полімер-керамічні композити на основі нанопорошку $BaTiO_3$ та суміші порошків Ni/NiO з товщиною менше одного мікрметра і шорсткістю поверхні близькою до діаметру однієї наночастинки. З отриманих плівок методом холодного ізостатичного пресування отримано багат шаровий композит з товщиною шарів 430 нм, що перевершує промислові аналоги у 5-10 разів. Після спікання при 1200 °С шари $BaTiO_3$ мали товщину 400 нанометрів та розмір зерен 50-100 нанометрів.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті:

1. **Ivanchenko S. E.**, Dulina I. O., Umerova S. O., Nikulin A. G., Ragulya A. V. / Formulation and rheology of tape casting suspensions based on $BaTiO_3$ nanopowders // Springer Proc. Phys. — Springer Science and Business Media, LLC — 2015. — Vol. 167. — P. 193–202. ISSN:09308989, 1867-4941; ISBN:978-331918542-2, 978-3-319-18543-9; DOI:10.1007/978-3-319-18543-9_11, link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-18543-9_11 *Особистий внесок здобувача:* створення та реологічний аналіз суспензій нанопорошків $BaTiO_3$. Визначення впливу типу та концентрації компонентів суспензії на в'язкість та характер течії суспензій. Дослідження

впливу складу суспензії на товщину та шорсткість поверхні плівок. Обробка даних і написання статті. (глава у монографії, Scopus)

2. Ivanchenko S., Umerova S., Baranovskyi D., Kovalenko O., Ragulya A. / Chap. 15 - BaTiO₃ films for multilayer devices by tape casting // OAJ Mater. Devices. — 2022. — Vol. 5, № 2, P. 437-466, ISBN:9798583096497, ISSN:2495-3911, DOI:10.23647/ca.md20201707, <http://caip.co-ac.com/index.php/materialsanddevices/article/view/117/79>.

Особистий внесок здобувача: створення суспензій, реологічний аналіз, формування та аналіз властивостей тонких плівок BaTiO₃, та Ni/NiO, методом плівкового лиття шляхом застосування охолодження суспензій. Збірка багатошарових композитів. Обробка даних і написання статті. (глава у монографії та в електронному журналі, Scopus)

3. Vasylyiv B.D., Podhurska V.Y., Ostash O.P., Polishko I.O., Brodnikovs'kyi E.M., **Ivanchenko S.E.**, Vasylyev O.D. / Influence of the Working Media of Fuel Cells on the Structure and Physicomechanical Characteristics of Ceramics of the ZrO₂-Y₂O₃-NiO System // Materials Science, 2020. Vol. 56, P. 15–21, (2020). ISSN:1068-820X <https://doi.org/10.1007/s11003-020-00391-4>

Особистий внесок здобувача: створення суспензій, формування плівок електроліту (8YSZ) та аноду (NiO/8YSZ) для водневої паливної комірки методом плівкового лиття. Участь в обробці даних і обговоренні статті. (закордонне періодичне видання, Scopus, Q3)

4. Polishko I., **Ivanchenko S.**, Horda R., Brodnikovskiy Ye, Lysunenko N., Kovalenko, L. / Tape casted SOFC based on Ukrainian 8YSZ powder // Materials Today: Proceedings, Vol. 6, P. 237–241, 2019. DOI:10.1016/j.matpr.2018.10.100, [sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214785318323952](https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214785318323952)

Особистий внесок здобувача: створення суспензій, формування плівок електроліту (ZrO₂) та аноду (ZrO₂/NiO) для водневої паливної комірки методом плівкового лиття. Збірка багатошарових композитів. Участь в обробці даних, обговоренні і написанні статті. (закордонне періодичне видання, Scopus)

5. **Ivanchenko S. E.**, Polishko I. O., Baranovskyi D. I., Brodnikovskiy Ye. M., Vasylyev O. D., Ragulya A. V. / Tape Casting of anode and electrolyte layers for solid oxide fuel cells. // Електричні контакти та електроди (збірник Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича). 2018. Вип. 1, №. 1. С. 65–72. ISSN:2311-0627, [researchgate.net/publication/332320879_Tape_Casting_of_anode_and_electrolyte_layers_for_solid_oxide_fuel_cells](https://www.researchgate.net/publication/332320879_Tape_Casting_of_anode_and_electrolyte_layers_for_solid_oxide_fuel_cells).

Особистий внесок здобувача: створення суспензій, реологічний аналіз, формування плівок електроліту (ZrO₂) та аноду (ZrO₂/NiO) для водневої паливної комірки методом плівкового лиття. Аналіз впливу градієнту зрізу, що виникає під час лиття, та в'язкості суспензії на товщину плівок. Визначення впливу методу збірки багатошарових композитів на їх стійкість до розшарування. Обробка даних і написання статті. (періодичне фахове видання)

6. **Іванченко С. Е.**, Умерова С. О., Дуліна І. О., Барановський Д. І., Рагуля, А. В. / Реологічні властивості та плівкоутворююча здатність полімерних суспензій на основі нанопорошку BaTiO₃ // Кераміка наука і життя. — 2016. — Вип. 4, № 33. — С. 39–54. ISSN 2521-6694 (print), ISSN 2521-6708 (online), DOI:10.26909/csl.4.2016.4, [ceramic-journal.org.ua/index.php/csl/article/view/50/45](https://www.ceramic-journal.org.ua/index.php/csl/article/view/50/45).

Особистий внесок здобувача: створення та реологічний аналіз суспензій нанопорошків BaTiO₃. Визначення впливу типу та концентрації компонентів суспензії на в'язкість та характер течії суспензій. Обробка даних і написання статті. (періодичне фахове видання)

7. **Іванченко С. Е.**, Умерова С. О., Барановський Д. І., Рагуля, А. В. Отримання тонких суцільних керамічних плівок на основі нанопорошку BaTiO₃ методом плівкового лиття // Кераміка наука і життя. — 2016. — Вип. 4, № 33. — С. 55–66. ISSN 2521-6694 (print), ISSN 2521-6708 (online), DOI: 10.26909/csl.4.2016.5, [ceramic-journal.org.ua/index.php/csl/article/view/51/46](https://www.ceramic-journal.org.ua/index.php/csl/article/view/51/46).

Особистий внесок здобувача: створення суспензій, реологічний аналіз, формування та аналіз властивостей тонких плівок BaTiO₃, методом плівкового лиття шляхом застосування охолодження суспензій. Вимірювання крайового кута змочування. Аналіз поверхні отриманих зразків методами оптичної профілометрії та мікроскопії. Обробка даних і написання статті. (періодичне фахове видання)

8. Загорний М. М., Жигоцький О. Г., **Іванченко С. Е.**, Нікулін А. Г., Рагуля А. В. / Формування композиційних плівок із нанопорошку BaTiO₃ // Наноструктурное Материаловедение. — 2012. — № 1. — С. 37–45, ISSN:1996-9988, *Особистий внесок здобувача:* дослідження впливу тривалості розмелу та типу ПАР на розмір частинок BaTiO₃ та в'язкість суспензій для плівкового лиття на їх основі. Аналіз впливу в'язкості суспензії та

- відстані від леза до носія на товщину та густину плівок. Участь в обробці даних, обговоренні і написанні статті. **(періодичне фахове видання)**
9. Vasylyev O. D., Brodnikovskiy Y. M., Brychevskiy M. M., Polishko I. O., **Ivanchenko S. E.**, Vereshchak V. G. From powder to power: Ukrainian way // SF Journal of Material and Chemical Engineering — 2018. Vol. 1, № 1. P. 1001, ISSN:2643-8100, scienceforecastoa.com/Articles/SJMCE-V1-E1-1001.pdf. *Особистий внесок здобувача*: створення суспензій, формування плівок електроліту (ZrO_2) та аноду (ZrO_2/NiO) для водневої паливної комірки методом плівкового лиття. Збірка багатошарових композитів. **(закордонне періодичне видання)**
10. **Ivanchenko S. E.**, Dulina I. O., Nikulin A. G., Kyrpal R. O., Umerova, S. O., Ragulya A. V. / The Influence of Slip Characteristics and Casting Parameters on the Thickness of Thin Films Obtained by Tape Casting // Proc. Int. Conf. Nanomater. Appl. Prop. — 2013. — Vol. 2, № 1. — С. 1–4, 2304-1862/2013/2(1)01NTF31(4) nap.sumdu.edu.ua/index.php/nap/nap2013/paper/download/1181/569 *Особистий внесок здобувача*: створення та реологічний аналіз суспензій нанопорошків $BaTiO_3$. Визначення впливу типу та концентрації компонентів суспензії на в'язкість та характер течії суспензій. Дослідження впливу зміни параметрів процесу лиття на товщину та шорсткість поверхні плівок. Обробка даних і написання статті.
11. Білоус А. Г., В'юнов О. І., Янчевський О. З., Коваленко Л. Л., Солопан С. О., Васильєв О. Д., Рагуля А. В., Бродніковський Є. М., Полішко І. О., Бродніковський Д. М., Лисуненко Н. О., Бродніковська І. В., **Іванченко С. Е.**, Барановський Д. І. / Багатошарові структури на основі товстих плівок для низькотемпературної ($600\text{ }^\circ\text{C}$) паливної комірки // Фундаментальні аспекти відновлювано-водневої енергетики і паливно-комірчанних технологій / за загальною редакцією Ю.М. Солоніна. — К.: «KIM». 2018. С. 190–195, ISBN:978-617-628-070-5, materials.kiev.ua/Hydrogen/Book_printVer.pdf. *Особистий внесок здобувача*: створення суспензій, формування плівок електроліту (ZrO_2) та аноду (ZrO_2/NiO) для водневої паливної комірки методом плівкового лиття. Збірка багатошарових композитів. Участь в обробці даних і обговоренні статті. **(розділ у монографії)**
12. Полішко І. О. Бродніковський Є. М., Лисуненко Н. О., Бродніковський Д. М., Бродніковська І. В., **Іванченко С. Е.**, Барановський Д. І., Бричевський М. М., Васильєв О. Д., Рагуля А. В., Білоус А. Г., В'юнов О. І., Янчевський, О. З. Коваленко Л. Л., Солопан С. О. / Розроблення режимів виготовлення аноду та електроліту керамічної паливної комірки методом стрічкового лиття // Фундаментальні аспекти відновлювано-водневої енергетики і паливно-комірчанних технологій за загальною редакцією Ю.М. Солоніна. - К.: «KIM». 2018. С. 184–189, ISBN:978-617-628-070-5, materials.kiev.ua/Hydrogen/Book_printVer.pdf. *Особистий внесок здобувача*: створення суспензій, формування плівок електроліту (ZrO_2) та аноду (ZrO_2/NiO) для водневої паливної комірки методом плівкового лиття. Участь в обробці даних і обговоренні статті. **(монографія)**
13. V'yunov O., Kovalenko L., Yanchevskii O., Polishko I., **Ivanchenko S.**, Lysunenko N., Brodnikovskiy D., Chedryk V., Brodnikovska I., Vasylyev O. / Structural, impedance and electron-microscopic studies of multilayer systems for low-temperature ($600\text{ }^\circ\text{C}$) fuel cell // Hydrog. based energy storage status Recent Dev. / Yartys V., Solonin Y., Zavaliiy I. — Lviv : Prostir-M., 2021. — P. 222–228. ISBN: 978-617-8055-08-0 http://www.materials.kiev.ua/Hydrogen_2019-2021/Hydrogen_2021.pdf *Особистий внесок здобувача*: створення суспензій, формування плівок електроліту ($ZrO_2-Y_2O_3$) для водневої паливної комірки методом плівкового лиття. Участь в обробці даних і обговоренні статті. **(розділ у монографії)**
14. Brodnikovskiy Y., Vasylyev O., Polishko I., Lysunenko N., Kovalenko L., **Ivanchenko S.**, Brodnikovskiy D., Chedryk V., Brodnikovska I., Horda R., Smyrnova-Zamkova M., Marek I., Myslyvchenko O., Ragulya A., Orlyk S., Belous A., Vereshchak V., Nosyk A. / Development of tape casting technique regimes for manufacturing of solid oxide fuel cells // Hydrog. based energy storage status Recent Dev. / Yartys V., Solonin Y., Zavaliiy I. — Lviv : Prostir-M., 2021. — P. 229–237. ISBN: 978-617-8055-08-0 http://www.materials.kiev.ua/Hydrogen_2019-2021/Hydrogen_2021.pdf *Особистий внесок здобувача*: створення суспензій, формування плівок електроліту (8YSZ) та аноду ($NiO/8YSZ$) для водневої паливної комірки методом плівкового лиття. Участь в обробці даних і обговоренні статті. **(розділ у монографії)**
15. Zgalat-Lozynskyy O. B., Ieremenko L. I., Tkachenko I. V., **Ivanchenko S. E.**, Zelinskiy A. V., Shpakova G. V., Ragulya A. V. / Tribological Properties of $ZrN-Si_3N_4-TiN$ Composites Consolidated by Spark Plasma Sintering // Powder Metall. Met. Ceram. — 2022. — Vol. 60, № 9–

- 10 (541). — P. 95–107. ISSN:10681302, DOI:10.1007/s11106-022-00272-2. scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-5127545520&origin=resultslist&sort=plf-f. *Особистий внесок здобувача*: створення 2D та 3D профілів поверхні зразків та визначення шорсткості. Участь в обробці даних і обговоренні статті. (закордонне періодичне видання, Scopus, Q3)
16. Zgalat-Lozynsky O., Tischenko N., Shirokov O., **Ivanchenko S.**, Tkachenko I., Grinkevych K., Ragulya A. / Deformation Treatment in Spark Plasma Sintering Equipment and Properties of AlON-based Ceramic // J. Mater. Eng. Perform. — 2022. — Vol. 31, № 3. — P. 2575 – 2582. ISSN:10599495, DOI:10.1007/s11665-021-06381-0. scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85118677405&origin=resultslist&sort=plf-f *Особистий внесок здобувача*: створення 2D та 3D профілів поверхні зразків та визначення шорсткості. Участь в обробці даних і обговоренні статті. (закордонне періодичне видання, Scopus, Q2)

АНОТАЦІЯ

Іванченко С.Е. Реологічні властивості та структуроутворення суспензій на основі нанопорошку ВаТіО₃ при формуванні діелектричних шарів методом плівкового лиття. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.06 – порошкова металургія та композиційні матеріали. Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 2023.

Застосовано ряд нових методичних підходів до аналізу зміни структури суспензії під дією зсуву. Розроблено метод нормування ступеню тиксотропії/репексії та математичну модель для розрахунку розміру гідрокластерів. Встановлено залежності між складом суспензії (вміст порошку, полімеру-зв'язки, пластифікатору та розчиннику) та розробленими параметрами течії, що описують її структуру. Встановлено залежність між параметрами течії суспензій (нормований ступінь тиксотропії/репексії, коефіцієнт n , ефективна в'язкість та розмір гідрокластерів) та властивостями (товщиною і шорсткістю поверхні) отриманих з них плівок. Встановлено діапазон складу кожного компоненту, що дозволяє отримати суспензії з бажаними параметрами течії, які утворюють плівки з низькою товщиною та шорсткістю поверхні. Для встановлення оптимальних режимів лиття розроблені математичні моделі залежності товщини плівки від в'язкості суспензії та для розрахунку граничної швидкості зсуву, після досягнення якої починається загущення суспензії. Встановлено залежність між температурою суспензії та властивостями плівок. Вперше зафіксовано та використано феномен отримання плівок нижчої товщини з охолоджених суспензій. Встановлено, що охолоджена до 5 °С суспензія під дією зсуву розріджується більше, відновлює в'язкість до значень менших за початкові та має більший час її відновлення. Це вказує на здатність до деформації структурних елементів, що може зберігатися тривалий час та до перебудови структури суспензії внаслідок охолодження та дії зсуву. Встановлено, що для отримання плівок з шорсткістю поверхні (R_a) до 15 нанометрів та товщиною 500-200 нанометрів методом плівкового лиття (що в 5-10 разів менше товщини промислових аналогів) слід застосовувати суспензії в'язкістю 200-1000 мПа·с (при $\gamma=800 \text{ с}^{-1}$) з репексним типом течії ($T/R_{dgr \text{ norm}}$ від -0,72 до -7,06), коефіцієнтом n близьким до одиниці (n від 0,94 до 1,08), охолоджувати їх до 5-10 °С та піддавати швидкості зсуву від 917 до 5392 с^{-1} . За допомогою встановлених закономірностей були сформовані плівки з порошків ВаТіО₃ та Ni/NiO товщиною 430 нм, з яких методом ізостатичного пресування був зібраний багатошаровий композит. Після спікання при температурі 1200 °С, був отриманий композит з щільними шарами ВаТіО₃ товщиною 400 нм і розміром зерен 50-100 нм.

Ключові слова: плівкове лиття, нанопорошки, суспензія, механічний зсув, реологія, тиксотропія, реопексія, полімери, температура, тонкі плівки, багатошарові об'єкти.

SUMMARY

Ivanchenko S.E. Rheological properties and structuring of BaTiO₃ nanopowder-based suspensions during the formation of dielectric layers by tape casting method. – Manuscript.

The thesis for the candidate degree of technical sciences with the specialty 05.16.06 - powder metallurgy and composite materials. Frantsevich Institute for Problems in Materials Science of The National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2023.

This study applies several new systematic approaches to analyze the change in suspension structure under shear. A method for normalizing the thixotropy/rheopexy degree and a mathematical model for calculating hydrocluster size has been developed. Dependencies between suspension composition (powder, binder polymer, plasticizer, and solvent content) and flow parameters describing the structure were established. Relationships between suspension flow parameters (normalized thixotropy/rheopexy degree, flow behavior index, effective viscosity, and hydrocluster size) and tape properties (thickness and surface roughness) were established. The study determined the composition range of each suspension component to obtain the desired flow parameters, enabling the casting of tapes with low thicknesses and surface roughness. Mathematical models were developed to establish the dependence of suspension viscosity on tape thickness and for the shear thickening limit shear rate to determine casting regimes. The relationship between suspension temperature and tape properties was established. For the first time observed and used the phenomenon of obtaining thinner tapes from cooled suspensions. It was found that suspensions cooled to 5 °C exhibited stronger shear-thinning, restored viscosity to lower than initial values, and had a longer viscosity recovery time. This indicates the ability of structural elements to deform, preserve a new shape for a prolonged time, and the ability to rebuild the structure of the suspension through cooling and shear action. The study established that to obtain films with a surface roughness (R_a) lower than 15 nm and a thickness of 500-200 nm using the tape casting method (5-10 times less than the thickness of tapes produced by this method in the industry), rheoplectic suspensions (with a $T/R_{dgr\ norm}$ ranging from -0.72 to -7.06), with flow behavior index of approximately 1 (n ranging from 0.94 to 1.08) and a viscosity of 200-1000 mPa·s (at $\dot{\gamma}=800\ s^{-1}$) should be used. These suspensions should be cooled down to 5-10 °C and subjected to a shear rate ranging from 900 to 5392 s⁻¹ during casting. Based on the established principles, tapes with a thickness of 430 nm were cast using BaTiO₃ and Ni/NiO powders, and a multilayer composite was formed using the isostatic pressing method. After sintering at 1200 °C, a composite with 400 nm thick, dense layers of BaTiO₃ and a grain size of 50-100 nm was obtained.

Key words: tape casting, nanopowders, suspension, mechanical shear, rheology, thixotropy, rheopexy, polymers, temperature, thin films, multilayer objects.

Підписано до друку 06.09.2023 р. Формат 60x90¹/16
Ум. друк. арк.0,9. Обл-вид. арк 0,9
Наклад 100 прим. Замовлення № 112-2303337
Віддруковано в поліграфії "КПІ-принт"
03056, м. Київ, просп. Берестейський, 31
Тел.: +38 (068) 308 88 75
<https://kpi-print.com.ua> e-mail: kpi@kpi-print.com.ua