

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

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ІВАНЧЕНКО СЕРГІЙ ЕДУАРДОВИЧ

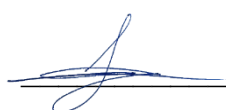
УДК 666.651.4; 532.133; 532.135; 62-404.8; 62-416; 62-419.5

ДИСЕРТАЦІЯ
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

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



С.Е. Іванченко

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник: **Рагуля Андрій Володимирович**, академік НАН України,
доктор технічних наук, професор

Київ – 2023

АНОТАЦІЯ

Іванченко С.Е. Реологічні властивості та структуроутворення суспензій на основі нанопорошку BaTiO_3 при формуванні діелектричних шарів методом плівкового лиття. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

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/ропексії 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/ропексії, коефіцієнт n , ефективна в'язкість та розмір гідрокластерів) та властивостями (товщиною і шорсткістю поверхні) отриманих з них плівок. Встановлено діапазон складу кожного компонента, 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 $5\text{ }^\circ\text{C}$ 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 $\dot{\gamma}=800 \text{ c}^{-1}$) з реопексним типом течії ($T/R_{dgr\ norm}$ 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 c^{-1} . За допомогою встановлених закономірностей були сформовані плівки з порошків ВаТіО₃ та Ні/НіО 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. – Qualifying scientific work on the manuscript rights.

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 (Ra) 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), rheopexic 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 $\dot{\gamma}=800 \text{ s}^{-1}$) 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.

СПИСОК НАУКОВИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

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 BaTiO₃ 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 BaTiO₃. 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, 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**)
3. Vasylyv B.D., Podhurska V.Y., Ostash O.P., Polishko I.O., Brodnikovs'kyi E.M., **Ivanchenko S.E.**, Vasyl'ev 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 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., Brodnikovskyi 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 *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, 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 (ZrO_2) та аноду (ZrO_2/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 $BaTiO_3$ // 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. *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. 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 $BaTiO_3$ 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. *Особистий внесок здобувача*: створення суспензій, реологічний аналіз, формування та аналіз властивостей тонких плівок $BaTiO_3$, 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 BaTiO_3 // Наноструктурное Материаловедение. — 2012. — № 1. — С. 37–45, ISSN:1996-9988, *Особистий внесок здобувача*: дослідження впливу тривалості розмелу та типу ПАР на розмір частинок BaTiO_3 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 багат шарових композитів. (**закордонне періодичне видання**)

10. **Ivanchenko S. E.**, Dulina I. O., Nikulin A. G., Kyрpal 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. / Багат шарові структури на основі товстих плівок для низькотемпературної (600 °С) паливної комірки // Фундаментальні аспекти відновлювано-водневої енергетики і паливно-комірчаних технологій / за загальною редакцією Ю.М. Солоніна. — К.: «КІМ». 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-комірчаних технологій за загальною редакцією Ю.М. Солоніна. - К.: «КІМ». 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 ($600^\circ C$) fuel cell // Hydrog. based energy storage status Recent Dev. / Yartys V., Solonin Y., Zavaliy 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., Lysynenko 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., Zavaliy 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–Si₃N₄–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-s2.0-127545520&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-Lozynskyy 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)

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. **Іванченко С.Е.** Оцінка структури суспензій за допомогою реологічних параметрів // 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. *Особистий внесок здобувача*: Розробка методу нормування ступеню тиксотропії/реопексії (заочна участь).
2. **Ivanchenko S.** Development of rheology-related suspension structure parameters // Конференція - Нетворкінг Європейського Керамічного Товариства “3rd YCN Workshop”, 19-21 квітня 2023 р.; Університет Авейру, Авейру, Португалія. *Особистий внесок здобувача*: Розробка комплексу реологічних параметрів, що дозволить оцінити структуру суспензії та її зміну під дією зсувних навантажень (усна доповідь англійською мовою).
3. **Ivanchenko S.**, Ragulya A. Hydroclusters size estimation in the colloid suspension // VIIIth International Samsonov Conference “Materials Science of Refractory Compounds” (MSRC-2022), 24-27 травня 2022 р.; НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського», Київ, Україна. *Особистий внесок здобувача*:

- Розрахунок розміру структурних елементів суспензії за допомогою модифікованого для колоїдних розчинів рівняння вільної енергії Гіббса для процесу утворення зародків з газової фази. Розробка програмного алгоритму, заснованого на теорії Флорі, для створення 3Д моделі довголанцюгових молекул полімеру та оцінка їх лінійних розмірів за різних умов (якість розчинника та зсув) (*усна доповідь англійською мовою*).
4. **Ivanchenko S., Umerova S., Baranovskiy D., Ragulya A.** Multilayer devices from thin films obtained by tape casting // International Symposium Nanomaterials, Microstructure and Properties: TRAMP19, Abstracts book, 7-9 листопада 2019 р.; Університет Кадді Аяд, Марракеш, Марокко. Р. - 64. *Особистий внесок здобувача:* створення суспензій, реологічний аналіз, формування тонких плівок BaTiO₃, Ni/NiO та CFO для пристроїв мікроелектроніки методом плівкового лиття. Збірка багатошарових композитів (*постер та усна доповідь англійською мовою*).
 5. **Ivanchenko S., Umerova S., Baranovskiy D., Ragulya A.** Multilayer composites from thin films obtained by Tape Casting // 7th Shaping Conference, Shaping 7 Book of Abstracts, 11-13 вересня 2019 року, Університет Авейру, Авейру, Португалія. *Особистий внесок здобувача:* створення суспензій, реологічний аналіз, формування тонких плівок BaTiO₃ методом плівкового лиття. Збірка багатошарових композитів (*усна доповідь англійською мовою*).
 6. **Ivanchenko S., Umerova S., Baranovskiy D., Ragulya A.** Thin films for multilayer devices by tape casting method // Twenty-first Annual Conference YUCOMAT 2019 Eleventh World Round Table Conference on Sintering WRTCS 2019 Programme and The Book of Abstracts, 2-6 вересня 2019 р.; Херцег-Нові, Чорногорія. *Особистий внесок здобувача:* створення тонких плівок BaTiO₃ методом плівкового лиття (*усна доповідь англійською мовою*).
 7. **Ivanchenko S. E.,** Multi layer composites by tape casting and screen printing // Конференція - Нетворкінг "Реальність і перспективи матеріалознавства 2019", 27 червня, 2019 р.; Урочище "Бурлівщина", Переяслав, Україна. *Особистий внесок здобувача:* створення тонких плівок BaTiO₃, ZrO₂, ZrO₂/NiO, NASICON методом плівкового лиття та трафаретного друку (*усна доповідь англійською мовою*).
 8. **Ivanchenko S. E.,** From films to devices. Tape casting experience // Конференція - Нетворкінг Європейського Керамічного Товариства "1st YCN Workshop", 2-4 жовтня 2018 р., Смоленіце, Словачія; *Особистий внесок здобувача:*

створення тонких плівок BaTiO₃ методом плівкового лиття (*усна доповідь англійською мовою*).

9. **Ivanchenko S.**, Umerova S., Ragulya A. Thin films from cooled suspensions by Tape Casting // VI International Conference: “Nanotechnology and Nanomaterials” NANO-2018 p; 27–30 серпня 2018 р., КНУ ім. Т. Шевченка, Київ, Україна. – Р. 203. *Особистий внесок здобувача: створення тонких плівок BaTiO₃ з охолоджених суспензій методом плівкового лиття (усна доповідь англійською мовою).*
10. **Іванченко С.Е.**, Полішко І.О. Створення плівок аноду та електроліту для водневих паливних комірок методом плівкового лиття // Науково-практична конференція «Відновлювана та воднева енергетика – 2018». Матеріали науково-практичної конференції; 18 травня 2018 р; НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського», Київ, Україна. – С. 132-135. *Особистий внесок здобувача: створення плівок аноду та електроліту для водневих паливних комірок методом плівкового лиття (заочна участь).*
11. **Ivanchenko S.**, Umerova S., Baranovskiy D., Ragulya A. Obtaining BaTiO₃ ceramic tapes with thickness less than 500 nm by tape casting method from previously cooled suspension // 12th conference for young scientists in ceramics, 18-21 жовтня 2017 р.; Нові Сад, Сербія. – Р. 108. *Особистий внесок здобувача: створення суспензій, реологічний аналіз, формування тонких плівок BaTiO₃ методом плівкового лиття з попередньо охолоджених суспензій (заочна участь).*
12. **Ivanchenko S.**, Umerova S., Baranovskiy D., Ragulya A. Obtaining of BaTiO₃ ceramic tapes with thickness of 400 nm by tape casting // E-MRS 2017 Fall Meeting, 18-21 вересня 2017 р.; Варшава, Польща. – Symposium D., Р. 64. (D.P2.9.). *Особистий внесок здобувача: створення суспензій, реологічний аналіз, формування тонких плівок BaTiO₃ методом плівкового лиття з попередньо охолоджених суспензій (заочна участь).*
13. **Ivanchenko S.**, Polishko I. Creation of suspensions and obtaining of ceramic tapes for fuel cells by tape casting method // IX International conference in chemistry Kyiv-Toulouse (ІСКТ-9), 4-9 червня 2017 р.; КНУ ім. Т. Шевченка, Київ, Україна. – Р. 210. *Особистий внесок здобувача: створення суспензій та формування плівок аноду та електроліту для водневих паливних комірок методом плівкового лиття (постер).*
14. **Ivanchenko S. E.**, Polishko I.O., Baranovsky D.I., Brodnikovskiy Y.M., Vasylyev O.D., Ragulya A.V. Creation of defect-free ceramic tapes for solid oxide fuel cell

- by tape casting method // V International research and practice conference: "Nanotechnology and Nanomaterials" NANO-2017, 23–26 серпня 2017 р.; Чернівці, Україна. – Р. 58. *Особистий внесок здобувача*: створення суспензій, реологічний аналіз, формування плівок аноду та електроліту для водневих паливних комірок методом плівкового лиття (*постер*).
15. **Ivanchenko S.E.**, Dulina I.O., Nikulin A.G., Kyrpal R.O., Umerova S.O., Ragulya A.V. Tape Casting of ferroelectric thin films based on BaTiO₃ nanopowders. Effect of components on the rheology of suspensions for casting and properties of the films // 2nd International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" NANO-2014, 27-30 серпня 2015 р.; ЛНУ ім. І. Франка, Львів, Україна. – Р. 174. *Особистий внесок здобувача*: створення суспензій, реологічний аналіз, формування плівок BaTiO₃ методом плівкового лиття та дослідження їх властивостей (*постер*).
16. **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 // 3-rd International Conference Nanomaterials: Applications and Properties-2013 (NAP-2013), 16–21 вересня 2013 р.; Алушта, АР Крим, Україна. *Особистий внесок здобувача*: створення суспензій, реологічний аналіз, формування плівок BaTiO₃ методом плівкового лиття та дослідження їх властивостей (*заочна участь*).
17. **Іванченко С.Е.**, Дуліна І.О., Умерова С.О., Нікулін А.Г., Кирпаль Р.О., Рагуля А.В. Дослідження впливу реологічних властивостей суспензій та технологічних параметрів процесу плівкового лиття на товщину та шорсткість наноструктурованих плівок BaTiO₃ // 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. – С. 6-21. *Особистий внесок здобувача*: створення суспензій, реологічний аналіз, формування плівок BaTiO₃ методом плівкового лиття та дослідження їх властивостей (*постер*).

ЗМІСТ

ЗМІСТ	14
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ	17
ВСТУП.....	19
1. РОЗДІЛ 1 СУЧАСНИЙ СТАН ТЕХНОЛОГІЇ ПЛІВКОВОГО ЛИТТЯ ТА ЇЇ РОЗВИТОК (Огляд літератури).....	29
1.1 Базові складові компоненти суспензій для плівкового лиття та їх вплив на структуру та властивості суспензії.....	32
1.1.1 Порошки.....	33
1.1.2 Поверхнево активні речовини.....	36
1.1.3 Розчинники.....	37
1.1.4 Полімери-зв'язка	39
1.1.5 Пластифікатори	41
1.1.6 Співвідношення компонентів та їх вплив на властивості суспензії ...	43
1.2 Механічна дія на рідину. Напруження зсуву та швидкість зсуву.....	49
1.3 Реологічні дослідження та типи течії.....	55
1.3.1 Ньютонівські рідини	57
1.3.2 Неньютонівські рідини	58
1.3.2.1 Рідини, що розріджуються	59
1.3.2.1.1 Псевдопластичні рідини	60
1.3.2.1.2 Тиксотропні рідини.....	61
1.3.2.2 Рідини, що загущуються під дією зсуву	62
1.3.2.2.1 Дилатантні рідини.....	62
1.3.2.2.2 Реопексні рідини	63
1.3.2.3 Бінгамівські рідини	64
1.3.3 Моделювання кривих течії. Модель Power Law.	65
1.3.4 Ступінь тиксотропії/реопексії.....	65
1.3.5 Інтерпретація реологічних досліджень. Зв'язок між характером течії та структурою суспензії	66
1.4 Вплив параметрів процесу плівкового лиття на властивості плівок	74
1.4.1 Відстань між лезом та носієм.....	74
1.4.2 Швидкість руху носія.....	79
1.4.3 Вплив температури	82
1.5 Кінцева обробка плівок.....	87
1.5.1 Процес сушки	87
1.5.1.1 Дефекти поверхні, що виникають під час сушки та методи їх усунення	88
1.5.2 Збірка багатошарових об'єктів. Ламінування.	91
1.5.3 Термічна обробка	95
1.5.3.1 Відпал допоміжних компонентів.....	95
1.5.3.2 Спікання	96
1.6 Висновки до розділу 1	97
2. РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ	99
2.1 Об'єкти дослідження.....	99
2.1.1 Порошки.....	99

2.1.2 Поверхнево-активні речовини	103
2.1.3 Розчинники	104
2.1.4 Полімери	106
2.2 Обладнання та методи	107
2.3 Співвідношення компонентів та заповнення барабану.....	114
2.3.1 Співвідношення тіл для розмелу та порошку	115
2.3.2 Кількість рідини для мокрого розмелу	117
2.3.3 Швидкість обертання барабану та час розмелу	119
2.3.4 Створення розчину полімеру	120
2.4 Розрахунок вмісту ПАР	120
2.5 Максимальна концентрація твердої фази. Розрахунок відстані між поверхнями частинок в дисперсії за рівнянням Вудкока	123
2.6 Висновки до розділу 2	125
3. РОЗДІЛ 3 ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ТЕЧІЇ ТА РОЗРОБКА	
МАТЕМАТИЧНИХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ АНАЛІЗУ СТРУКТУРИ СУСПЕНЗІЙ	126
3.1 Моделювання в'язкості за допомогою закону Оствальда-де Вейле.....	127
3.2 Розрахунок нормованого ступеня тиксотропії/реопексії.....	129
3.3 Розрахунок розміру гідрокластерів за допомогою критерію подібності	134
3.4 Геометрична модель поверхні плівки утвореної з частинок твердої фази	140
3.5 Програмний алгоритм для оцінки лінійних розмірів полімерних ланцюгів	142
3.6 Аналіз структури суспензії за допомогою розроблених моделей.....	144
3.7 Висновки до розділу 3	149
4. РОЗДІЛ 4 ЗВ'ЯЗОК МІЖ СКЛАДОМ СУСПЕНЗІЇ, ЇЇ СТРУКТУРОЮ ТА	
ВЛАСТИВОСТЯМИ ПЛІВОК.....	150
4.1 Реологічні дослідження суспензій на основі мікро та нанопорошків з полімерами різного типу	150
4.2 Вплив компонентів суспензії на її реологічні властивості	156
4.2.1 Вплив вмісту полімеру-зв'язки на реологічні властивості суспензій	156
4.2.2 Вплив вмісту пластифікатору на реологічні властивості суспензій.	161
4.2.3 Вплив вмісту розчиннику на реологічні властивості суспензій	165
4.2.4 Вплив вмісту порошку на реологічні властивості суспензій	167
4.2.5 Вплив розміру порошку на реологічні властивості суспензій	169
4.3 Зв'язок між реологічними властивостями суспензії та властивостями плівок.....	171
4.3.1 Вплив ступеня тиксотропії/реопексії на властивості плівок.....	171
4.3.1 Вплив коефіцієнту n на властивості плівок.....	177
4.3.2 Вплив в'язкості суспензії на товщину плівок	181
4.3.1 Вплив розміру порошку та товщину плівок.....	183
4.4 Вплив параметрів процесу лиття на властивості плівок.....	184
4.4.1 Відстані від леза до носія	184
4.4.2 Вплив швидкості руху носія	186
4.5 Висновки до розділу 4	187
5. РОЗДІЛ 5 ОТРИМАННЯ ПЛІВОК З ТОВЩИНОЮ МЕНШЕ 1 МКМ.....	191

5.1 Вплив температура суспензій на властивості плівок	192
5.2 Дослідження зміни характеру течії та швидкості відновлення в'язкості суспензій після дії механічного зсуву	199
5.2.1 Моделювання процесу лиття за допомогою реометра. Зони зсуву ..	199
5.2.2 Дослідження часу відновлення в'язкості після тривалої дії зсувних напружень	201
5.2.3 Суспензія діелектрика на основі порошку BaTiO ₃	202
5.2.4 Суспензія провідника на основі порошку Ni\NiO.	208
5.3 Створення плівок з товщиною менше одного мікрона	213
5.4 Формування та дослідження багатошарових композитів	217
5.5 Висновки до розділу 5	222
ВИСНОВКИ	224
ПРИМІТКА	229
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	230
ДОДАТОК А	248
ДОДАТОК Б	249
ДОДАТОК В	254
ДОДАТОК Г	255
ДОДАТОК Д	256
ДОДАТОК Е	257

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ

MLCC – Multi-layer Ceramic Capacitor (багатошаровий керамічний конденсатор);

SOFC – Solid-oxide fuel cells (твердооксидні паливні комірки);

OLED – Organic light-emitting diode (органічний світлодіод);

Tape Casting – метод плівкового лиття;

TCS – умовне позначення суспензій для плівкового лиття (Tape Casting Suspension)

TCA – умовне позначення суспензій для лиття шару аноду водневої паливної комірки (Tape Casted Anode)

BS – умовне позначення розчинів полімеру (Binder Solution)

ПВБ – полівінілбутираль;

ДБФ – дибутилфталат;

МЕК – метилетилкетон;

ЕЦ – етилцелюлоза;

EtOH – етанол;

ІПС – ізопропанол;

АСМ – атомно-силова мікроскопія;

ПАР – поверхнево-активна речовина;

Re – критерій Пекле, від. од.;

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія;

АСМ – атомно-силова мікроскопія

ТЕМ – трансмісійна електронна мікроскопія;

H – відстань між лезом та носієм, мкм;

v – швидкість руху носія, м/хв;

h – товщина плівки, мкм

η – ефективна в'язкість, мПа·с;

$\eta(\dot{\gamma}=800 \text{ c}^{-1})$ – ефективна в'язкість під дією швидкості зсуву 800 c^{-1} , мПа;

γ – швидкість зсуву с^{-1}

τ – напруження зсуву, Па;

зсув, зсувні напруження – механічна дія на рідину, яка виникає під час реологічних вимірювань або нанесення суспензії методом плівкового лиття. Компонентами механічного зсуву є γ та τ ;

n – коефіцієнт, що описує характер течії, від. од.;

T/R_{dgr} – ступінь тиксотропії/реопексії, $\text{мПа}\cdot\text{с}$;

$T/R_{\text{dgr } n}$ – нормований ступінь тиксотропії/реопексії, від. од.;

T – температура, $^{\circ}\text{C}$;

t – час відновлення в'язкості, с;

K – стала Больцмана ($1,3806\cdot 10^{-23}$ Дж/К);

N_A – число Авогадро ($6,02\cdot 10^{23}$);

$S_{\text{пит}}$ – питома площа поверхні, $\text{м}^2/\text{г}$;

N – кількість мономерів у полімері;

l – довжина мономеру, нм;

M – молекулярна маса полімеру, г/моль;

2-D – двомірний профіль поверхні;

3-D – тримірний профіль поверхні;

R_a – середнє арифметичне відхилення профілю, нм;

R_z – максимальна висота профілю, нм;

R_p – максимальна висота піку, нм;

R_v – максимальна глибина долини профілю, нм;

R_{ku} – ексцес профілю поверхні, від. од.;

R_{ms} – середньоквадратичне відхилення профілю шорсткості, нм;

R_q – середнє квадратичне відхилення профілю, нм;

R_t – загальна висота поверхні, нм;

ВСТУП

Актуальність роботи обумовлена стрімким зростанням галузей застосування багатошарових пристроїв, що створює великий попит на плівки та тонкі шари різних матеріалів.

За даними маркетингових досліджень ринок багатошарових керамічних конденсаторів оцінюється у 9,6 мільярдів доларів США на 2018 рік та прогнозується ріст до \$12,32 мільярдів у 2025 році та до \$16,67 мільярдів до 2027 року [1]. Найбільшими компаніями на ринку є Eyang Holdings Group, Future Electronics, Kyocera Corporation, Samsung Electro-Mechanics, Murata Manufacturing, Taiyo Yuden, TDK Corporation, Vishay Intertechnology, Walsin Technology Corporation, та Yageo Corporation. Відділи дослідження та розробок цих провідних компаній розробляють способи зменшення товщини та збільшення кількості діелектричних шарів у конденсаторах, адже це є найефективнішими шляхом збільшення їх ємності [2]. Станом на 2023 рік товщина діелектричного шару на основі титанату барію у конденсаторах промислового виробництва наближається до 2-3 мкм [2]. Для отримання шарів з найменшою товщиною часто застосовують методи хімічного осадження з парової фази (англ. Chemical vapor deposition, CVD). Обладнання для цього методу є складним і дороговартісним, а найвища продуктивність складає близько 100 см² покриття на хвилину з товщиною близько 2 мкм [3].

Метод плівкового лиття дозволяє отримати високоякісні, плоскі аркуші великої площі з суміші порошків будь-яких матеріалів або їх сумішей та розчину полімеру-зв'язки. Продуктивність методу – до декількох метрів плівок у хвилину з шириною до пів метру і товщиною від 5 до 3000 мкм [4]. Вони використовуються як елементи багатошарових керамічних конденсаторів (MLCC), водневих паливних комірок (SOFC), літій-іонних акумуляторів, сонячних батарей, OLED-дисплеїв та ін. В контексті тенденції до мініатюризації, адаптація цього високопродуктивного методу до виробництва плівок з товщиною менше 1 мікрометру є актуальною задачею, адже плівки, отримані зі

спечених порошків мають ряд переваг над покриттями отриманими осадженням [5, 6].

Використання нанопорошків замість мікропорошків дозволило зменшити товщину і шорсткість плівок, а також збільшити їх щільність [7] завдяки щільнішій упаковці нанокластерів, утворених молекулами полімеру та частинками [8]. Плівки на основі нанопорошків здатні досягати високої щільності при нижчих температурах спікання [9], а можливість зберегти нанорозмір зерен, при вірно підбраному режимі, дозволяє отримати покращені електричні [10–12], та оптичні властивості [13]. Станом на 2023 рік мінімальна товщина шарів створених методом плівкового лиття складає 2-5 мкм [14, 15]. Для подолання цієї межі необхідно ретельно дослідити процес структуроутворення суспензії та обрати оптимальні параметри процесу лиття. Оскільки у методах колоїдного формування використовуються рідкі суспензії, для впровадження всіх переваг нанопорошків важливо враховувати особливості течії рідких систем, що містять високоактивні частинки з розвиненою поверхнею. Диспергування нанорозмірних порошків BaTiO_3 в розчиннику є складною проблемою, вирішення якої є необхідним для приготування стабільних суспензій, які знайдуть своє застосування в процесах виготовлення керамічних плівок [15–24]. Через значні відмінності у структурі, реологічна поведінка таких суспензій значно відрізняється від характеру течії систем на основі мікропорошків, а приготування потребує більш ретельного підбору компонентів та їх співвідношення [25].

За даними ScienceDirect з 1999 по 2022 роки за темою «плівкове лиття» було опубліковано 16847 робіт. Про актуальність методу говорить експоненціальне зростання кількості робіт, особливо після 2017 року що збігається з загальносвітовим трендом збільшення попиту на мікроелектроніку. Подібна ситуація з роботами, де досліджуються нанопорошки (22333 роботи) та реологія (64885). Кількість робіт про реологію у плівковому литті майже в 80 разів менше, ніж окремих робіт за цими темами, що говорить про обмежене застосування реологічних методів для аналізу структури суспензій та покращення результатів роботи методу. За запитом, що об'єднує теми «Таре

Casting nanopowders Rheology» за аналогічний період було опубліковано лише 86 робіт з піковим значенням у 2021 році (10 робіт). Це вказує на зростання інтересу на перехресті цих тем, але обмежену кількість проведених досліджень (рис. 1).

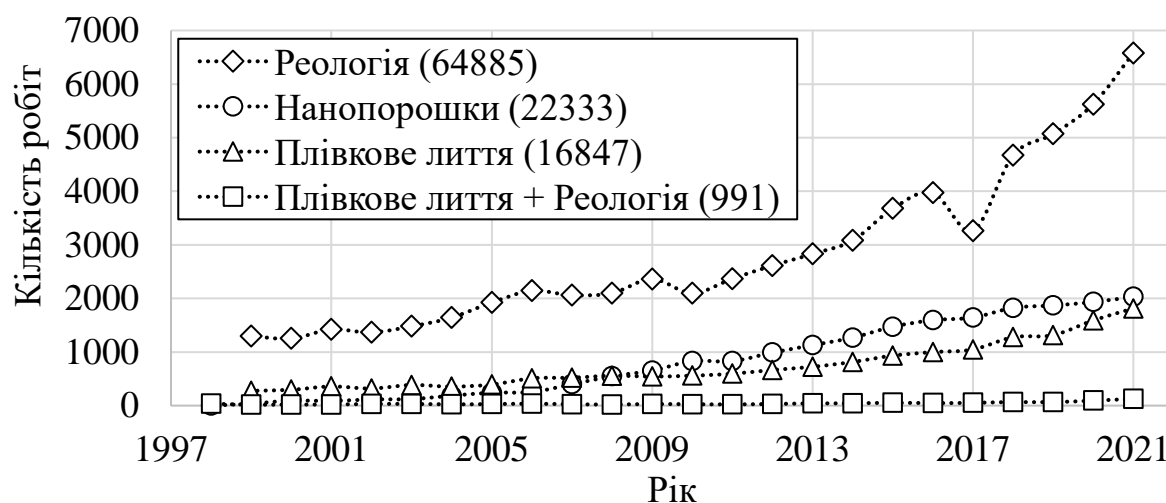


Рисунок 1 – Кількість робіт по досліджуваним темам за останні роки

Реологічний характер течії суспензії дозволяє оцінити структуру суспензії, яка визначає кінцеві властивості та якість кінцевого виробу. У наявних літературних джерелах існує обмежений набір параметрів, що характеризують структуру суспензії. Для її якісної оцінки 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 унеможливорює поглиблений аналіз структури суспензії, що значною мірою визначає якість кінцевої плівки. Майже відсутні дані щодо отримання плівок з суспензій, що загущуються під дією зсуву (т.з. дилатантні та реопексні системи). 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. Однак, у жодній з наявних робіт не розглядають зміну температури суспензії як інструменту впливу на тип течії та властивості плівок.

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 не проводилося з суспензій особливого складу, з нехарактерним для традиційного процесу типом течії та з використанням зміни температури суспензії як інструменту для впливу на властивості плівки. Особлива увага була приділена реологічним дослідженням, що були використані для не прямого спостереження за формуванням та зміною структури рідкої суспензії.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та 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» П-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).

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

Для досягнення мети поставлені **основні задачі:**

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 (полімер-зв'язка, пластифікатор, розчинник, порошок) та їх реологічними властивостями і структурою.
3. Встановлення залежності між параметрами течії 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 модельні об'єкти багатошарових керамічних конденсаторів. Відпал, спікання та дослідження мікроструктури отриманого композиту.

Об'єкти дослідження – закономірності течії і структуроутворення суспензій на основі нанопорошків BaTiO_3 та властивості утворених методом плівкового лиття полімерно-керамічних композитів.

Предмети дослідження – 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 (виражений через параметри течії) на товщину, шорсткість та мікроструктуру сформованих методом плівкового лиття полімерно-керамічних композитів.

Методи дослідження. 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, пластифікатора, розчинника та порошку) та їх структурою ґрунтуючись на розроблених параметрах течії (нормований ступінь тиксотропії/реопексії, коефіцієнт, що описує характер течії (коефіцієнт n), ефективна в'язкість, розмір гідрокластерів).

4. Вперше встановлено залежність товщини та шорсткості плівки від коефіцієнту n та нормованого ступеню тиксотропії/реопексії. Так, для отримання плівок з товщиною менше одного мікрметра методом плівкового лиття слід застосовувати високу швидкість зсуву ($900\text{-}5000\text{ с}^{-1}$) 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 с^{-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 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 BaTiO_3 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 проєкту “Відпрацювання режимів виготовлення керамічної паливної комірки методом стрічкового лиття (0116U004336)” 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, додаток Д).

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 на кафедрі високотемпературних матеріалів та порошкової металургії Інституту матеріалознавства та зварювання ім. Є.О. Патона при НТУУ «КПІ» ім. Сікорського (акти використання від 02.04.2023, додаток В та Г).

5. Викладені в даній роботі дослідження стали основою для створення відео лекції «Tape Casting» для програми EU Research and Innovation Programme «Horizon2020», проєкту “Teaching Fuel Cell and Hydrogen Science and Engineering Across Europe within Horizon 2020” (EU contract ID: 779730; TeachHy; 2017-2022) (<https://cordis.europa.eu/project/id/779730>; www.teachy.eu), що використовується для навчання студентів у НТУУ «КПІ» ім. Сікорського та Університеті Бірмінгема (Бірмінгем, Великобританія) (акт використання від 5.06.2023, додаток Е).

Особистий внесок здобувача полягає в участі у постановці мети та задач досліджень; проведенні літературного пошуку; розробленні складів суспензій, методики приготування та встановлені параметрів процесу плівкового лиття;

приготуванні суспензій та проведення їх реологічних досліджень; розробці параметрів течії, що описують структуру суспензії; розробці математичних моделей та програмних алгоритмів для оцінка розміру та форми структурних елементів суспензій; формування об'єктів методом плівкового лиття; розробці та застосуванні попереднього охолодження суспензії для досягнення меншої товщини плівки при її формуванні методом плівкового лиття; поясненні вповільнення релаксації в'язкості охолоджених суспензій що дозволяє отримувати тонкі плівки, що за кімнатної температури не формують суцільну плівку під дією високої швидкості зсуву; одержанні плівок титанату барію товщиною менше мікрона та з шорсткістю поверхні близькою до діаметру однієї наночастинки; характеристикації 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 характеристикації багатошарових композитів; приготуванні проб для скануючої електронної мікроскопії; обговоренні отриманих результатів.

Участь у постановці мети та задач досліджень спільно із науковим керівником д.т.н. А.В. Рагулею. Реологічні дослідження на високочутливому реометрі Physica MCR 301 (Anton Paar) були виконані разом з к.т.н. С. О. Умеровою (ІПМ, відділ № 8, Інститут Йозефа Штефана, відділ F5 – Фізика твердого тіла). Режими спікання багатошарових зразків були розроблені спільно з Д.І. Барановським (ІПМ, відділ № 48). Спікання багатошарових композитів у відновлюваній атмосфері, дослідження мікроструктури методами скануючої електронної мікроскопії (SEM) та елементний аналіз (EDX) виконані разом з доктором С.Д. Шкапіном (Інститут Йозефа Штефана, відділ K9 - Дослідження сучасних матеріалів). Дані експериментів, методи їх обробки та придатність розроблених моделей обговорено з науковим керівником д.т.н. А.В. Рагулею.

Апробація результатів досліджень. 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 (ІСКТ-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.

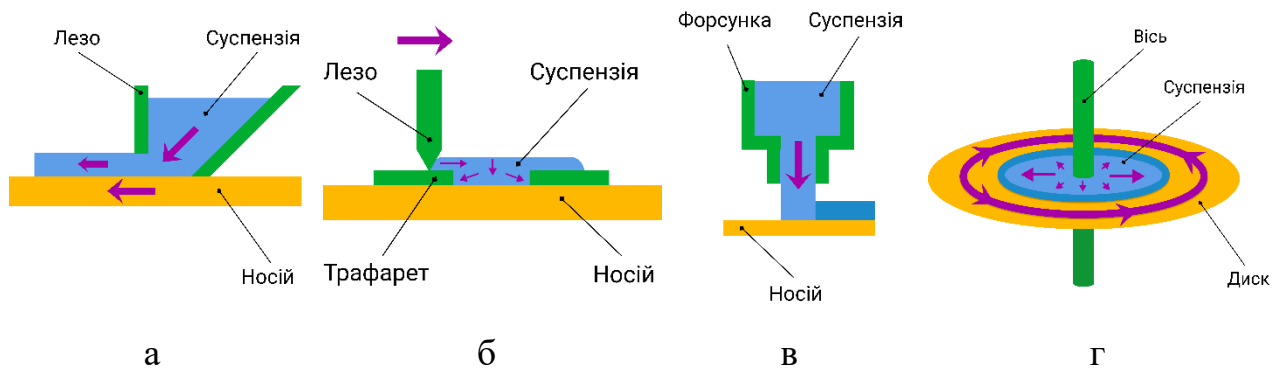
Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 44 наукові праці, зокрема 16 статей у спеціалізованих вітчизняних та закордонних періодичних виданнях та 28 тез доповідей у збірниках відповідних наукових конференцій.

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.

1. РОЗДІЛ 1 СУЧАСНИЙ СТАН ТЕХНОЛОГІЇ ПЛІВКОВОГО ЛИТТЯ ТА ЇЇ РОЗВИТОК (Огляд літератури)

Методи колоїдного формування, або колоїдна обробка (colloidal processing) — це методи консолідації розподілених в рідині частинок, що характеризуються високою щільністю та однорідною мікроструктурою зразків, яка утворюється завдяки контролю взаємодії між частинками в суспензії. Ці колоїдні методи перевершують звичні методи сухої обробки по можливості контролю щільності та мікроструктури неспечених та спечених тіл [26].

Більшість процесів формування можна описати як примусове пропускання рідини через отвір з визначеним поперечним січенням на певній швидкості. Геометрія отвору та швидкість руху рідини руху буде визначати швидкість зсуву та напруження зсуву, що буде діяти на суспензію (механічний зсув). Чим менше отвір, та чим вище швидкість руху суспензії через нього, тим більший зсув буде діяти на суспензію. У методах нанесення за допомогою зсуву використовуються чорнила, суспензії або пасти що складаються з частинок твердої фази, рідкого дисперсantu та допоміжних матеріалів (ПАВ, зв'язка, пластифікатор і т. д.). До цих методів можна віднести Tape Casting (Плівкове Лиття), Screen Printing (Трафаретний Друк), Dip Coating, 3D друк методами Robocasting та Direct Ink Writing і т. п.. Виключенням є методи, де на суспензію діють відцентровими силами (Spin Coating) або силою гравітації, у яких суспензія не проходить через отвір, однак принцип нанесення залишається тим самим (рис. 1, табл. .1).



а – Tape Casting (Плівкове Лиття), б – Screen Printing (Трафаретний Друк),
 в – Robocasting, Direct Ink Writing, г – Spin Coating

Рисунок 1 – Методи формування з суспензій

Таблиця 1 – Порівняльна характеристика методів колоїдного формування за допомогою зсуву

Назва методу	Спосіб формування об'єкту	Спосіб впливу
Плівкове лиття (Tape Casting)	Пропускання суспензії через отвір прямокутної форми за допомогою руху носія або леза	Відстань від леза до носія, швидкість руху носія, тиск стовпу суспензії в резервуарі, склад суспензії (в'язкість, тип течії), розмір частинок та їх розподіл за розміром.
Трафаретний друк (Screen Printing)	Продавлювання суспензії лезом через сітку-трафарет на носій	Тиск леза, швидкість руху леза, параметри трафарету (товщина, розмір комірок та ін.), склад суспензії (в'язкість, тип течії), розмір частинок та їх розподіл за розміром.
Spin Coating	Нанесення суспензії за допомогою відцентрової сили на носій, що обертається	Швидкість обертання диску (відцентрова сила), склад суспензії (в'язкість, тип течії), розмір частинок та їх розподіл за розміром.
Robocasting	Продавлювання пасти через форсунку	Діаметр форсунки, тиск на поршень, склад суспензії (в'язкість, тип течії), розмір частинок та їх розподіл за розміром.

Плівкове лиття вперше застосовувалося як метод масового виробництва багатшарових конденсаторів. Потреба у розробці нової технології виникла через брак матеріалів для виготовлення слюдяних конденсаторів [27]. Впровадження даного процесу в промислових масштабах стало одним з найбільших технологічних досягнень тих часів та забезпечило значне прискорення розвитку галузі виробництва мікроелектроніки [28]. Як і багато

сучасних технологій, плівкове лиття почало свій шлях з військових лабораторій, а саме з лабораторії військ зв'язку форту Монмут, Нью Джерсі, США. Там з 1943 по 1945 роки Гленн Хауатт з колегами займалися розробкою першої машини для плівкового лиття [4]. Гленн Хауатт вважається "батьком" технології, оскільки він опублікував перші публікації та патент 1952 року, що описують цей процес [29]. У 1967 році Стетсон і Гюрк методом плівкового лиття створили підкладки з глинозему (Al_2O_3), які використовувались у тонкоплівкових мікросхемах, пристроях та інтегральних мікросхемах. В той же час, Шварц та Кіркпатрік спільно з корпорацією ІВМ за допомогою процесу плівкового лиття розробляли багатошарові композити для використання в комп'ютерах. У 1970-х роках після успішної розробки ряду продуктів, з'явилася низка нових застосувань для технології плівкового лиття. Товщина перших плівок, що були отримані за допомогою цієї технології, сягала декількох міліметрів, і тільки в 1996 році, через 50 років після розробки, в лабораторіях Японії були отримані перші плівки з товщиною 5 мкм [4].

Не зважаючи на успіхи у розумінні процесів структуроутворення в залежності від складу суспензій та їх реологічних особливостей, у опублікованих роботах відсутня інформація про можливість отримання плівок товщиною близько чи менше мікрона навіть на сучасному обладнанні. Зазвичай, найтонші плівки для масового виготовлення яких використовують плівкове лиття мають товщину близько 5-50 мкм [30]. Отримання тонших плівок можливе шляхом оптимізації параметрів лиття та складу суспензій, що для нього використовуються. Для того щоб оптимізувати склад суспензії потрібно перш за все приділити увагу ролі кожного компоненту та його взаємодії з іншими складовими.

Існує кілька підходів, які дозволяють отримувати тонкі плівки методом плівкового лиття. В їх основі лежить підбір оптимального складу суспензії, умов лиття та вплив зовнішніх факторів під час процесу [4, 31, 32].

1.1 Базові складові компоненти суспензій для плівкового лиття та їх вплив на структуру та властивості суспензії

Оптимальний склад суспензії це термодинамічно сумісні компоненти у певному співвідношенні, що поєднані згідно чітко витриманої методики приготування суспензії [33]. Найбільшу увагу потрібно приділяти порошку, оскільки він визначає всі функціональні властивості спеченої плівки. Інші компоненти відіграють роль тимчасових добавок, необхідних для формування плівки, і в більшості випадків будуть видалятися на стадіях сушки, відпалу та спіканню [4].

Склад суспензії визначає структуру як самої суспензії, так і плівки, яка буде з неї сформована. Кількість та тип компонентів застосованих для приготування суспензії, визначає форму та властивості структурних елементів. Структурними елементами є частинки твердої фази, їх агломерати та клубки ланцюгових молекул полімерів, а також їх поєднання – флокули та гідрокластери. Взаємодія між структурними елементами, об'єднання, деформація, тертя між ними, та здатність до руйнування та відновлення визначають в'язкість та тип течії суспензії. Характер течії на пряму залежить від складу суспензії: кількості порошку, розчинника, ПАР, зв'язки, пластифікатору та інших добавок. Властивості плівки, що буде отримана під час лиття, визначаються зсувом, який регулюється параметрами процесу (зазором леза, швидкістю руху носія, висотою стовпа суспензії в резервуарі, шириною леза тощо) та типом течії суспензії, на яку буде діяти зсув [4, 34, 35].

Отже, склад суспензії та параметри процесу визначають кінцеві властивості плівки – товщину, шорсткість, щільність, механічну міцність та наявність впорядкованої структури.

Суспензія для плівкового лиття зазвичай містить три основних компонента: порошок функціональної фази, рідке середовище (вода або органічний розчинник) та добавки (полімер-зв'язка, пластифікатор, ПАР, тощо). Вірно підібраний розчинник в комбінації з ПАР забезпечує стабільність порошкової дисперсії та запобігає агломерації порошку. Окрім цього, він має

розчиняти полімер, та пластифікатор. Роль цих двох компонентів, це створення міцної та гнучкої полімерної матриці, що буде утримувати частинки порошку після сушки та видалення розчинника та дозволить формувати з неспечених плівок виробу потрібної форми. Тип та співвідношення компонентів суспензії визначають характер течії суспензії (реологічні властивості) та сильно впливають на кінцеві властивості плівки. Всі компоненти суспензії, окрім порошку, є тимчасовими та потрібні для формування плівки, тоді як порошок визначає функціональне призначення спеченого зразка (окрім композитних матеріалів, в яких полімерна зв'язка має функціональне призначення, наприклад, гнучка електроніка [36]).

Суспензія створюється шляхом змішування порошку функціональної твердої фази та розчину полімеру. Для покращення дисперсності порошку, поширеною практикою є рідка деагломерація в кульових млинах з додаванням поверхнево активних речовин (ПАР). Після деагломерації до порошку додають зв'язку, що зазвичай являє собою рідкий розчин полімеру в органічних розчинниках. Отриману таким чином суспензію (після усунення бульбашок повітря шляхом деаерації) поміщають у резервуар перед лезом філь'єри [35]. Плівки створюють шляхом пропускання суспензії через отвір утворений лезом філь'єри та носієм для плівки. Пропускання може бути здійснено за рахунок руху або носія або леза [4]. Усі тимчасові компоненти видаляються з плівки в процесах сушіння, відпалу та спікання [34]. Отримані плівки обрізають до потрібної форми, збирають у багатошарові композити та піддають термообробці (відпал та спікання) [31].

1.1.1 Порошки

Порошок є основним компонентом суспензії. Це єдиний інгредієнт, який визначає властивості кінцевого матеріалу [27]. Кількість порошку, його щільність, розмір, форма, питома поверхня та електромагнітні властивості сильно впливають на властивості суспензії та отриманої з неї плівки. Порошок визначає функціональне призначення плівки, характер течії та в'язкість суспензії,

механічну міцність, щільність та шорсткість поверхні плівки. Механічні характеристики кінцевих виробів тісно пов'язані з хімічними властивостями порошку, його рівномірним розподілом у системі, морфологією твердої фази, щільністю матеріалу та наявністю структурних дефектів [4].

Великі частинки погіршують шорсткість поверхні плівки, що є небажаним, особливо для використання плівок у багат шарових пристроях. Оскільки наявність агломератів є небажаною з тієї ж причини, для забезпечення колоїдної стійкості суспензії використовують добавки, що стабілізують систему стерично або електростатично [37]. Отже, ключовим фактором для отримання якісної плівки є добре диспергований порошок з мінімальною кількістю агломератів.

Застосування нанопорошку є перспективним через унікальні властивості плівок, що сформовані з нанорозмірних частинок. Скупчення ізольованих наночастинок з розмірами менше 20 нм демонструють фізичні властивості, які можуть відрізнитися від їх об'ємних аналогів. Ці відмінності іноді мають вирішальне значення, оскільки вони сильно впливають на бажані або очікувані властивості нанокompозиту. Розмірний ефект має значний вплив на магнітні, діелектричні, електричні, оптичні, термодинамічні, термомеханічні, а також на структурні властивості матеріалів [38].

Зі зменшенням розміру частинок відношення поверхня/об'єм збільшується, тому властивості поверхні стають вирішальними. Залежність співвідношення поверхня/об'єм є функцією розміру. У цьому контексті важливо розуміти, що, наприклад, частинки розміром 5 нм складаються лише з кількох тисяч атомів або елементарних осередків і мають приблизно 40% своїх атомів на поверхні. Частинки розміром 100 нм містять близько 10⁷ атомів або елементарних комірок, і лише 1% їх атомів знаходиться на поверхні. Отже, чим менші частинки, тим важливішими будуть властивості поверхні, що впливають на міжфазні властивості, схильність до агломерації, а також, фізичні властивості частинок [38]. В той же час, висока питома поверхня та схильність до агломерації викликають численні ускладнення при приготуванні суспензій [25]. Залежно від умов синтезу та хімії поверхні наночастинки мають тенденцію утворювати м'які

або тверді агломерати. Існує дискусія щодо термінів які слід використовувати для їх опису [39]. В даній роботі буде використовуватися термін "м'які агломерати" для скупчення частинок, які нещільно зв'язані між собою в результаті дій сил Ван дер Ваальса, які спостерігаються у всіх дисперсних системах. Такі скупчення можуть бути зруйновані не значною механічною дією, наприклад розмелом в кульових млинах, ультра звуковою обробкою суспензії або силами зсуву, що створюють градієнти механічних напружень [38]. Термін «Тверді агломерати» буде використовуватися для опису скупчень жорстко зв'язаних частинок, що міцно з'єдналися між собою під час синтезу, вирощування чи спікання. Тверді агломерати дуже важко зруйнувати механічно. Для зменшення їх кількості використовують високоенергетичне подрібнення або ж седиментаційне розділення та фільтрацію [32].

На рисунку 1.2 показано вплив збільшення кількості порошку в дисперсії на її в'язкість з роботи [40].

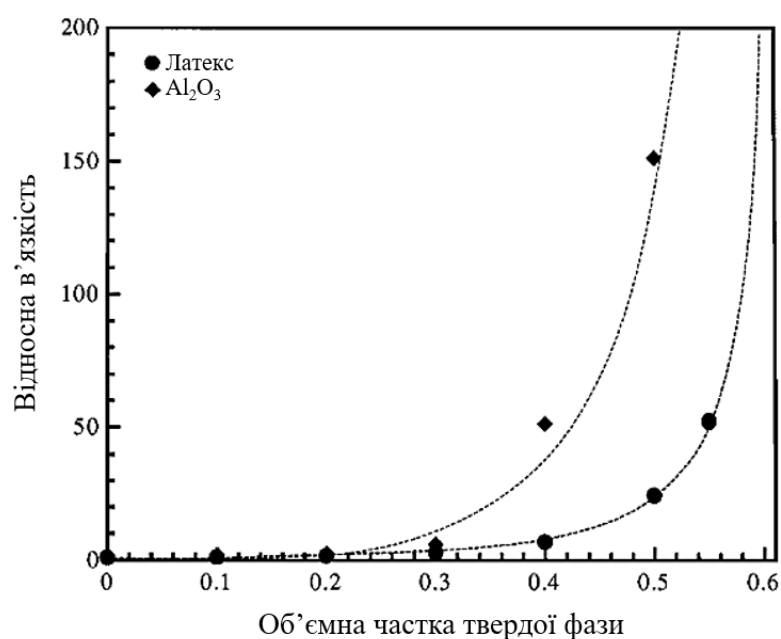


Рисунок 1.2 – Вплив вмісту твердої фази на в'язкість дисперсії [40]

Збільшення в'язкості зі збільшенням вмісту частинок найчастіше виникає внаслідок збільшення контактів тертя між поверхнями частинок. Цей ефект значно посилюється при використанні нанопорошків, в яких питома площа

поверхні, в порівнянні з мікропорошками є значно більшою [41]. З цих причин склад суспензій для методів колоїдного формування на основі традиційних мікропорошків не завжди доцільно застосовувати для створення суспензій на основі нанопорошків.

1.1.2 Поверхнево активні речовини

Для використання всіх переваг нанопорошків важливо попередньо відокремити частинки одна від іншої та запобігти повторній агломерації, використовуючи спеціальну поверхнево-активну речовину. Найкращі результати показує модифікація поверхні кожної частинки порошку мономолекулярним шаром ПАР [32]. Така модифікація дозволяє створити на поверхні частинок сили відштовхування, які можуть подолати сили притягання Ван дер Ваальса.

Поверхнево-активні речовини (ПАР або сурфактант) - це сполуки, що знижують поверхневий натяг (або міжфазовий натяг) на границі розділу фаз. Поверхнево-активні речовини можуть діяти як стабілізатори, змочувачі, емульгатори, піноутворювачі та дисперсанти [42]. ПАР визначає стабільність та однорідність суспензії, а також опосередковано впливає на параметри шорсткості та механічну міцність плівок

Основна мета застосування поверхнево-активних речовин це зменшення поверхні і поверхневого натягу і стабілізації інтерфейсу. Вони широко застосовуються для підвищення змочувальних властивостей рідких середовищ, а також для стабілізації дисперсій та емульсій.

У роботі [43] був досліджений вплив кількості ПАР (% від маси порошку) на в'язкість дисперсії частинок оксиду цирконію в залежності від дії на неї механічних навантажень (швидкості зсуву), рис. 1.3.

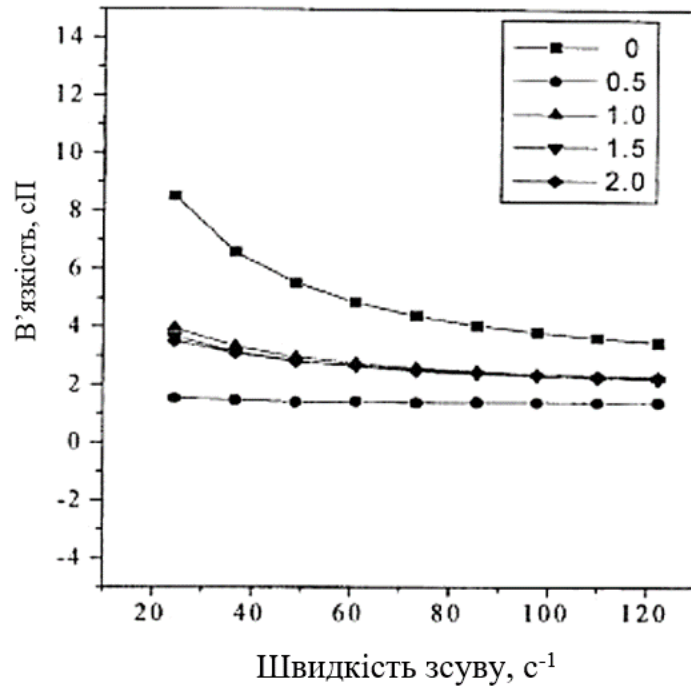


Рисунок 1.3 – вплив кількості ПАР (фосфатний ефір) на в'язкість порошкової дисперсії оксиду цирконію [43]

Електростатичне або стеричне відштовхування, що виникає між поверхнями частинок, що модифіковані ПАР зменшують тертя між ними. Це приводить до зниження в'язкості дисперсії. Однак надмірне додавання ПАР може викликати повторну зміну заряду поверхні, внаслідок утворення ще одного мономолекулярного шару сурфактанту на вже існуючому. В цьому випадку може спостерігатися агломерація частинок [40].

1.1.3 Розчинники

Розчинник - це рідке середовище, що використовується для утворення стійкої дисперсії частинок і розчинення тимчасових компонентів [4]. Розчинник також впливає на екологічність та продуктивність процесу (швидкість випаровування), а його кількість дозволяє регулювати відстань між поверхнями частинок, в'язкість та характер течії суспензії [32]. Розчинник важливий на кінцевому етапі формування плівки адже визначає конкуренцію між двома основними процесами що протікають в плівці під час її висушування. Це

швидкість випаровування розчинника з поверхні плівки та швидкість дифузії розчинника через об'єм плівки до її поверхні. Порушення балансу між цими процесами може призводити до появи дефектів у плівці. Дифузія розчинника через плівку обмежує швидкість сушіння [4].

Розчинник також має бути сумісним з обраною поверхнево-активною речовиною та іншими додатковими компонентами суспензії. Тут грає роль багато чинників, в тому числі вартість, екологічність, точка кипіння і т.д. [44]. Як розчинник зазвичай використовують воду або органічні рідини. З причин економічності, безпеки та захисту екології, спостерігається тенденція до використання водних систем [35]. Натомість, до переваг органічних розчинників можна віднести їх здатність до розчинення широкого спектру сполучних речовин та високу швидкість випаровування (що означає високу продуктивність виробництва) [4, 45]. За деякими винятками, критерієм за яким рідина є відповідним розчинником для певного сполучного це подібність їх хімічних структур в типі функціональних групи (переважно за їх полярністю) та/або наявність відповідних груп для створення водневих зв'язків [32]. Для розчинення різноманітних інгредієнтів, у складних системах, можуть використовуватися суміші розчинників [35]. Розчинність полімеру, як правило, більше в спеціально оптимізованій системі змішаних розчинників, ніж у будь-якому окремо взятому чистому розчиннику. Розчинники обирають таким чином, щоб вони утворювали азеотропну суміш. Азеотропні суміші розчинників застосовуються для того, щоб уникнути окремого випаровування одного з розчинників під час сушіння плівок.

Керамічні частинки додають в рідке середовище перш ніж зв'язку, тому що зв'язка збільшує в'язкість і може перешкодити досягненню високо диспергованого стану [37].

Приклад того, як різні розчинники та ПАР впливають на в'язкість порошкової дисперсії представлено у роботі [43], рис. 1.4.

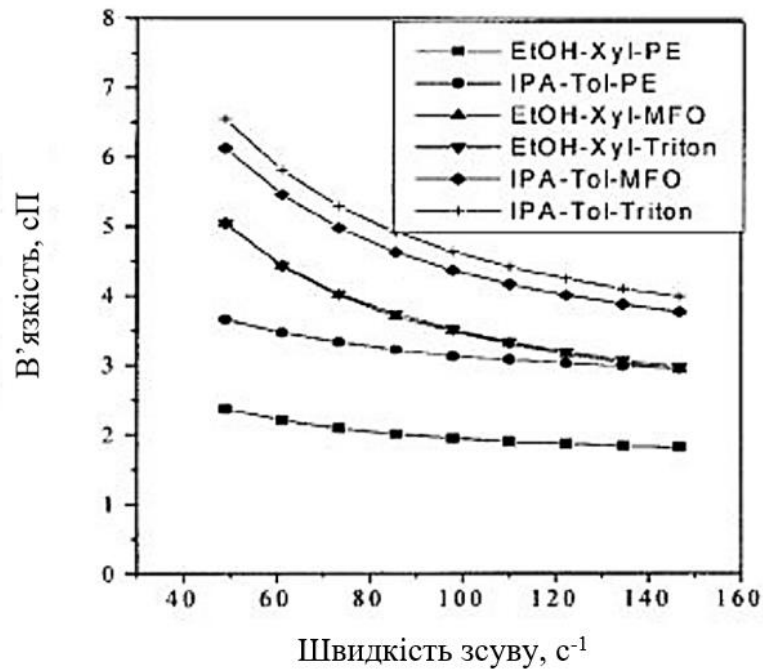


Рисунок 1.4 – Вплив розчинників різного типу на в'язкість порошкової дисперсії [43]

Розчинник слід підбирати не лише за здатністю до розчинення полімеру-зв'язки, а і за взаємодією з частинками. Різні розчинники мають різний заряд і по різному взаємодіють з зарядом поверхні частинок. Неправильний підбір розчинника може привести до агломерації частинок та підвищення в'язкості дисперсії. Змінити заряд поверхні частинок можна за допомогою ПАР [40].

1.1.4 Полімери-зв'язка

Вибір відповідного полімеру [46–48] та додавання термодинамічно сумісного пластифікатора є важливим для створення міцної і гнучкої полімерної матриці, наповненої частинками [49], яка забезпечує гнучкість і механічну міцність неспеченої плівки. Зв'язка утворює єдину безперервну фазу в суспензії (полімерну матрицю), визначає в'язкість та тип течії системи [45], надає їй здатність до течії, утримання заданої форми а також пластичності, міцності та подальшої здатності до ламінування неспеченої плівки.

Полімерні зв'язки складаються з невеликих субодиниць (мономерів), які визначають загальний характер макромолекул. Введення спеціальних коротких бічних груп у відповідні місця полімерного ланцюга визначає розчинність, полярність, температуру склування та здатність полімеру приєднуватися до частинок порошку. Сполучна речовина має розчинятись у розчиннику та пластифікаторі, мати хорошу адгезію до поверхні частинок, стабілізувати дисперсію (за допомогою стеричного відштовхування), забезпечувати бажану в'язкість і характер течії суспензії, надавати суспензії здатність до утворення плівки, створювати безперервну фазу, яка утримує частинки, забезпечувати бажані механічні властивості неспеченої плівки, не залишати домішок після відпалу (вуглецю) [35]. Іноді сполучна речовина може мати функціональне призначення, і не видаляється з плівки.

Для використання у суспензії слід розчинити полімер-зв'язку (сполучне) у обраному розчиннику. Основні процеси, що відбуваються у суспензії з полімерною зв'язкою, це стерична стабілізація та місткова флокуляція [27, 50]. На відміну від дисперсій твердих часток, полімерні розчини можуть знаходитися у термодинамічній рівновазі і бути стабільними. Для приготування розчину сполучного в умовах лабораторії зазвичай застосовується магнітна мішалка. На виробництві у промислових масштабах використовують великі контейнери з мішалками або кульові млини.

Вплив кількості полімеру-зв'язки у суспензії на її в'язкість наведений у роботі [47], рис. 1.5.

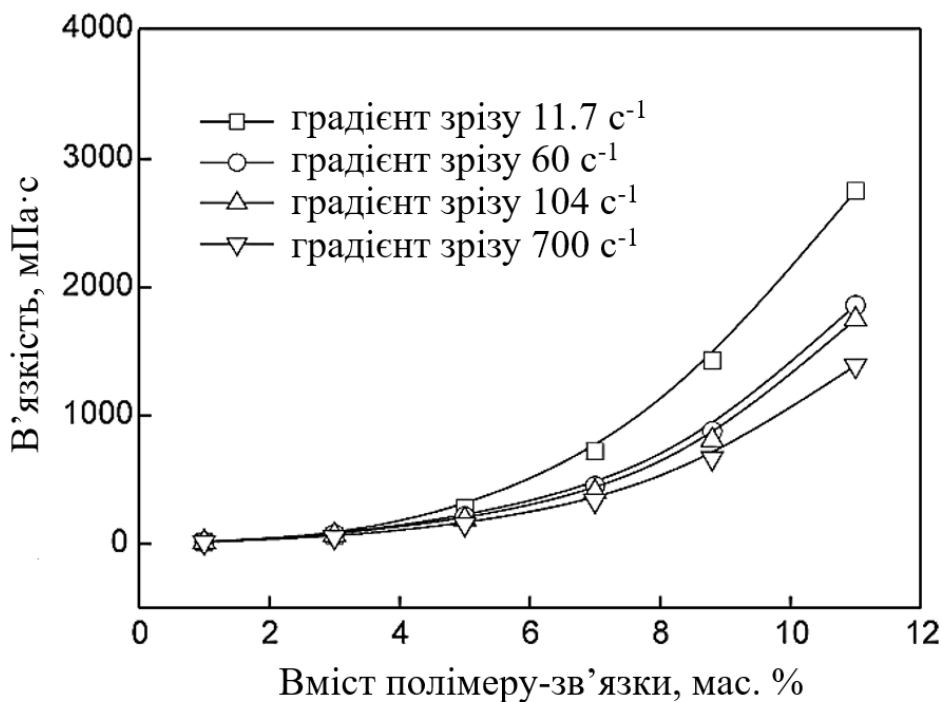


Рисунок 1.5 – Залежність в'язкості суспензії частинок ВаТіО₃ від вмісту полімеру-зв'язки [47]

Збільшення вмісту полімеру-зв'язки підвищує в'язкість суспензії через збільшення кількості молекул-полімерних ланцюгів, що зчіплюються між собою формуючи сітку. Високий вміст полімеру забезпечує високі механічні властивості плівки, однак, разом з тим сприяє збільшенню її товщини (через збільшення в'язкості) та пористості (після видалення полімеру на стадії відпалу).

1.1.5 Пластифікатори

Пластифікатори це добавки, що збільшують пластичність або зменшують в'язкість матеріалу. Це або рідини з низькою летючістю, або тверді речовини. Вони зменшують сили притягання між полімерними ланцюгами, що робить їх більш гнучкими. Пластифікатор змінює температуру склування полімеру (T_g) та надає дисперсії твердих частинок змащувальний ефект. Пластифікатор визначає в'язкість і характер течії суспензії, механічні властивості неспеченої плівки, здатність плівки до ламінування (збірки в багатошарові об'єкти). Пластифікатор

необхідний для надання полімерної матриці бажаних механічних властивостей [27].

На основі принципу роботи, виділяють дві групи пластифікаторів [4]:

1. Пластифікатори першого типу, також відомі як модифікатори T_g , внутрішні пластифікатори або розчинники зв'язки. Перший тип пластифікатора - це хімічна речовина, яка може змінити температуру склування (T_g) за рахунок скорочення довжини та часткового розчинення полімерного ланцюга. Релаксія обох цих механізмів пластифікації має подібний результат - збільшення еластичності плівки. Оскільки T_g стає нижчим, часто значно нижче кімнатної температури, полімерний ланцюг краще здатний розтягнутись або переорієнтуватися без руйнування.

2. Пластифікатори другого типу, також відомі як зовнішні пластифікатори або лубриканти. Пластифікатор другого працює як мастило в полімерній матриці плівки. Він діє між полімерними ланцюгами, що покращує їх рухливість в висушеній плівці та запобігає «зшиванню» ланцюгів. Така підвищена рухливість ланцюгів приводить до збільшення міцності плівки на розрив, а також зменшує межу текучості матриці.

Використання обох типів пластифікаторів не тільки дозволяє полімеру текти, але також сприяє його постійному руху в матриці, що дозволяє обійти збільшення жорсткості полімеру, яке спостерігається перед розривом. Плівки, виготовлені з високими концентраціями пластифікаторів обох типів мають глиноподібну консистенцію і легко деформуються та формуються [4].

У роботі [51] наведено вплив співвідношення полімеру-зв'язки полівінілбутиралю до пластифікатору дибутилфталату на в'язкість суспензії. Зі збільшенням кількості пластифікатору молекулярна маса полімерної системи знижується, через що спостерігається і зниження в'язкості (рис. 1.6).

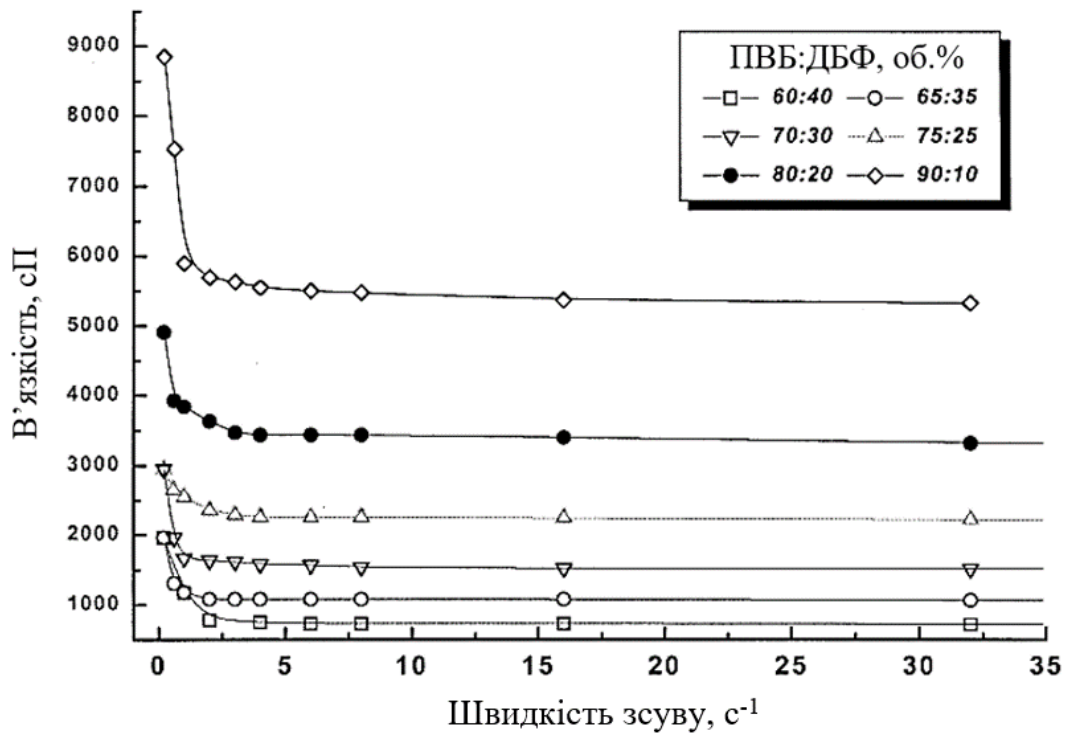


Рисунок 1.6 – Залежність в'язкості суспензії від швидкості зсуву при різному співвідношенні полімеру-зв'язки до пластифікатору [51]

Пластифікатор надає плівці еластичності, однак надмірне його застосування може привести до часткового виходу пластифікатору на поверхню плівки (явище «випотівання» пластифікатору) та надлишкової пористості плівки [4].

1.1.6 Співвідношення компонентів та їх вплив на властивості суспензії

Плівкове лиття є складним процесом, і традиційні експериментальні підходи зміни одного параметру за раз можуть бути ускладнені через велику кількість змінних [52]. Для високих значень щільності енергії сприятливою є однорідна і щільна мікроструктура з невеликим розміром зерна. Враховуючи складність плівкового лиття, Юн з співавторами [53, 54] здійснювали планування експериментів з систематичним варіюванням параметрів процесу для вивчення впливу окремих параметрів процесу на кінцеву мікроструктуру плівок. Автори досліджували різні технологічні змінні, такі як тип порошків, дисперсантів,

сполучного, розчинників та пластифікатору. Хоча всі змінні процесу мали помітний вплив на властивості суспензії та щільність неспеченої плівки, не всі параметри мали значний вплив на мікроструктуру, за винятком відмінностей порошоків твердої фази. Крім того, для досягнення тонкої мікроструктури у порошках BaTiO_3 , системи на основі органічних розчинників є більш сприятливими, ніж системи на водній основі. В основному це пов'язано з тим, що системи на водній основі вимивають Ba^{2+} , що, як було доведено, сприяє аномальному росту зерна в системі [52–54].

Вміст порошку в суспензії сильно варіюється. Традиційним підходом до підвищення діелектричної проникності є підвищення концентрації керамічного порошку в композиті. Однак висока концентрація кераміки (> 50 об. %) різко знижує адгезію в композиті, що буде викликати труднощі в процесі виробництва і знижуватиме надійність вбудованих конденсаторів [55]. На думку авторів роботи [37], високий вміст частинок в суспензії є бажаним, однак використання дрібних частинок та значна кількість зв'язки обмежує концентрацію твердої фази. Типовою для методу плівкового лиття є концентрація частинок 20-35 об. %, а розміри частинок, що використовують для суспензій, зазвичай значно менше 1 мкм в діаметрі [37]. Мюке зі співавторами [56], натомість продемонстрували, що концентрація твердої фази не впливає на щільність неспеченої плівки, якщо керамічна суспензія стабільна і добре диспергована [57]. Опосередковано ця гіпотеза підтверджується літературними даними з таблиці 1.2, згідно з якими, придатні до використання плівки отримували в широкому діапазоні вмісту твердої фази.

Автори роботи [15] зазначають, що для стабілізації частинок BaTiO_3 розміром близько 200 нм необхідно використовувати як ПАР складні ефіри фосфорної кислоти з довгими вуглецевими ланцюгами. В той час, як для стабілізації частинок розміром близько 50 нм потрібні ПАР з меншою довжиною ланцюгів. З таблиці 1.2 видно, що поширеною практикою є додавання в порошок дисперсію 5 мас. % ПАР від маси порошку. При умові, що відома питома поверхня порошку та посадкова площа молекули ПАР, можливо розрахувати точну кількість сурфактанту, що знадобиться для модифікації

поверхні частинок порошку мономолекулярним шаром ПАР та надійної стабілізації дисперсії.

В роботі [58] автори досліджували вплив вмісту полімеру-зв'язки та пластифікатору на механічні властивості та щільність плівок на основі Al_2O_3 , отриманих методом плівкового лиття. З результатів роботи можна зробити висновок, що для досягнення високої щільності, у плівках подібного складу, кількість пластифікатору не повинна перевищувати масову частку зв'язки у суспензії. Автори роботи зазначають, що за таких умов їм вдалося досягти 64% від теоретичної щільності для неспечених плівок та наблизитися до 100% після спікання (рис. 1.7) [58]. Збільшувати кількість полімеру та пластифікатору слід, у разі, якщо пріоритетними властивостями плівки є її механічні характеристики. При чому, збільшення кількості зв'язки сприяє підвищенню міцності на розрив, а пластифікатору – на лінійне видовження.

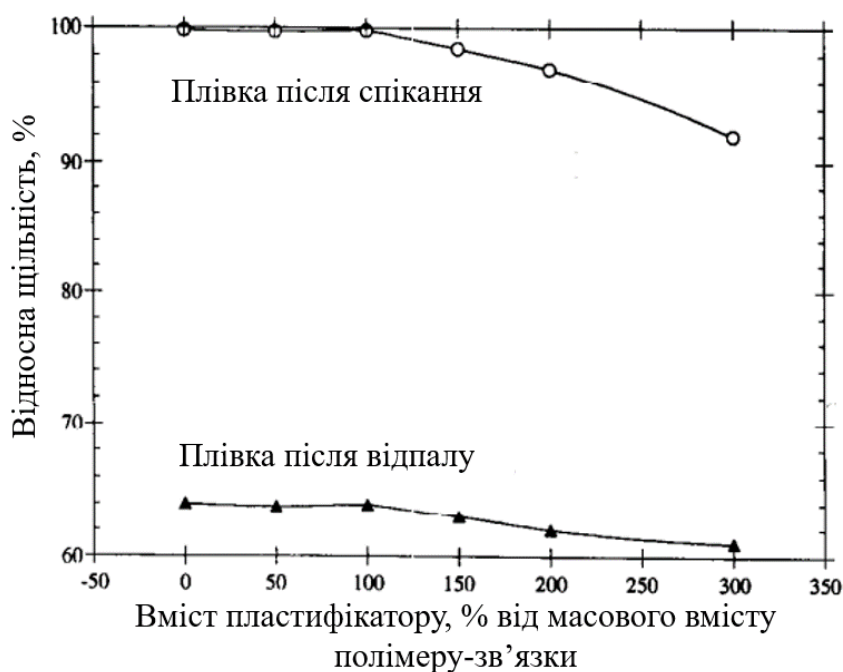


Рисунок 1.7 – Вплив співвідношення пластифікатору до полімеру зв'язки (7 мас. %) на щільність відпаленої та спеченої плівки [58]

Автори роботи [51] досліджували вплив молекулярної маси полімерів на реологію суспензії та властивості плівок на основі титанату цирконату свинцю

(PZT). Автори стверджують що оптимальним є співвідношення ПВБ до ДБФ 75 ± 25 об.% адже суспензія такого складу мала найнижчу в'язкість, а плівка з неї найвище значення щільності до спікання (рис. 1.8 та 1.9).

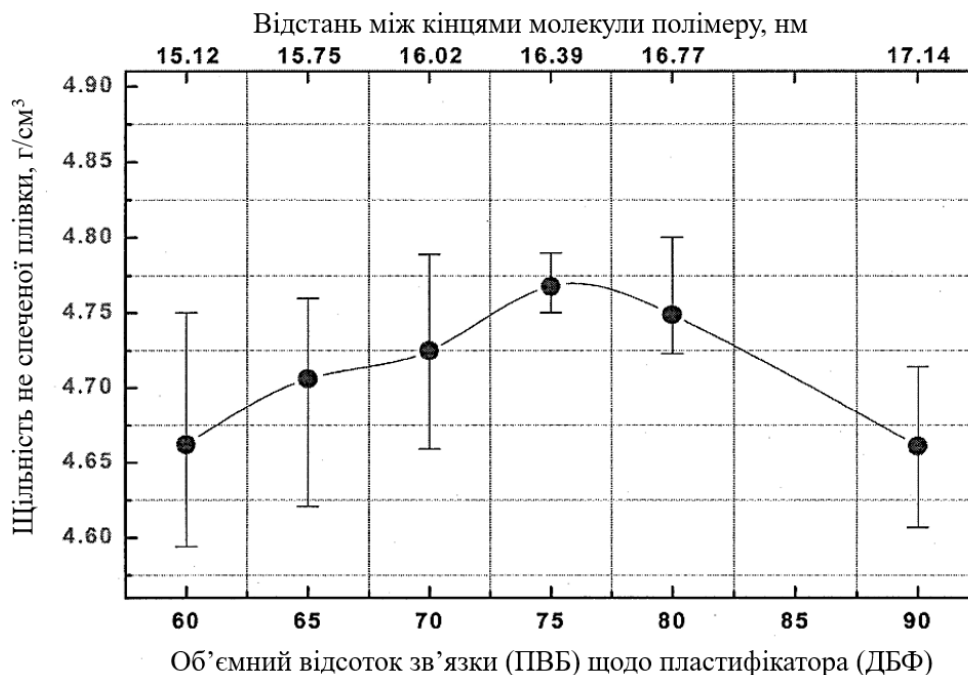


Рисунок 1.8 – вплив співвідношення полімеру-зв'язки до пластифікатора на щільність неспеченої плівки [51]

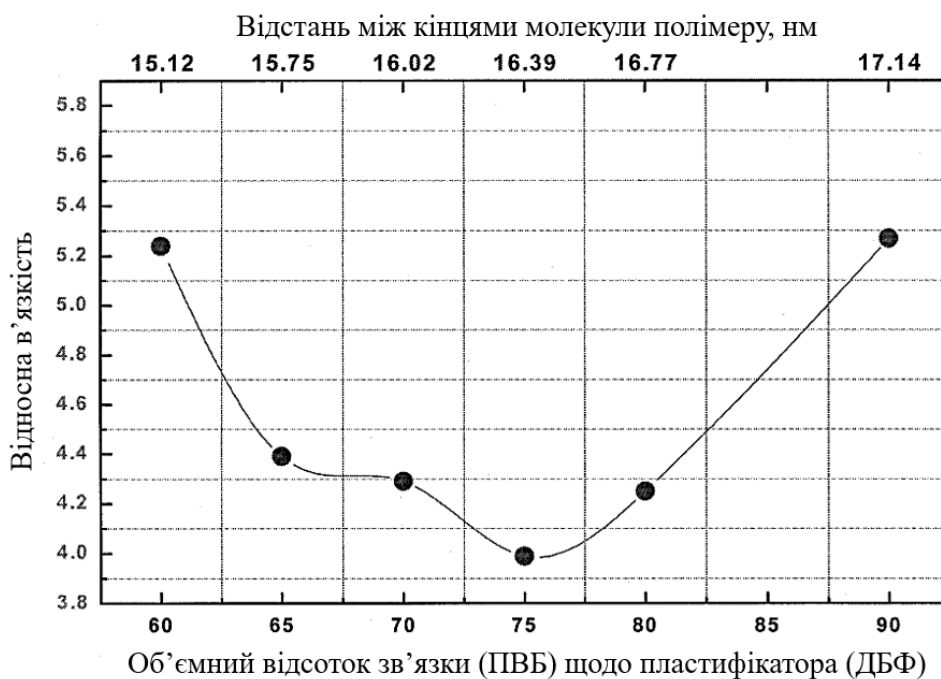


Рисунок 1.9 – вплив співвідношення полімеру-зв'язки до пластифікатора на в'язкість суспензії [51]

Автори роботи [53] провели дослідження впливу різних компонентів на властивості суспензії та отриманої з них плівки (рис. 1.10).

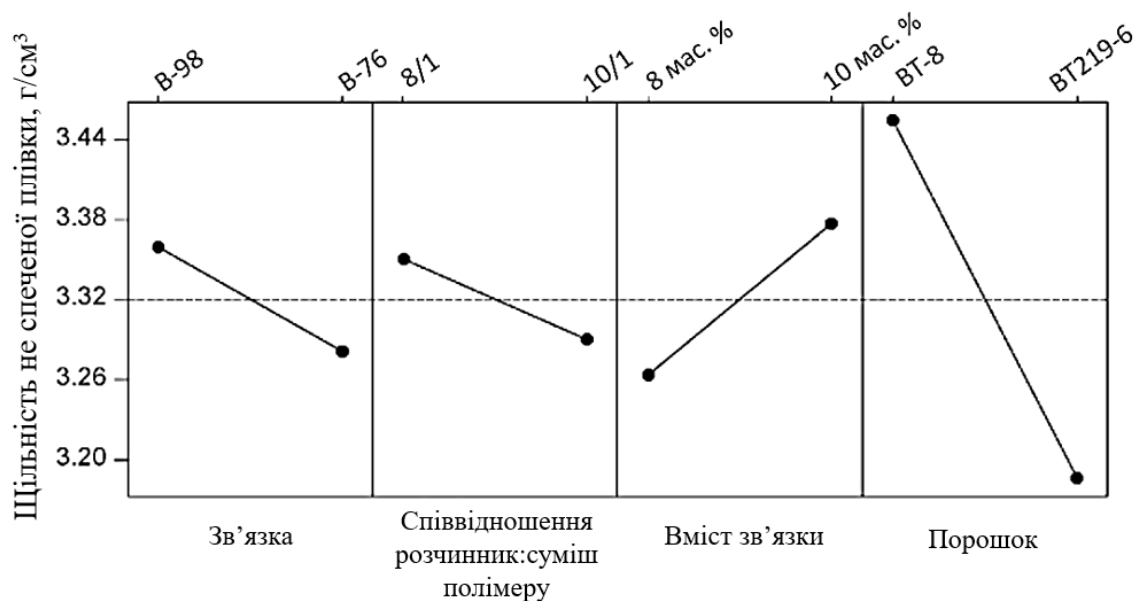


Рисунок 1.10 – Вплив компонентів суспензії на щільність плівок [53]

Автори дослідження зазначають, що оптимальною була суспензія, виготовлена з порошку BT-8 (розмір частинок 240 нм, питома поверхня 8.50 м²/г) зі зв'язкою B-98 (молекулярна маса 55 000) у співвідношення розчинник/зв'язка 10/1 при вмісті зв'язки 10 мас. % від вмісту порошку. На думку авторів роботи, ця комбінація є найбільш сприятливою через малий розмір частинок BaTiO₃ та їх рівномірний розподіл, більш високе значення T_g (температура склування) зв'язки B-98 та меншу молекулярну масу, що забезпечує низьку в'язкість суспензії, більш високе співвідношення розчинника до зв'язки та покращує дисперсність суспензії, що має забезпечити високі показники щільності після спікання (рис. 1.10) та оптимальні діелектричні властивості.

У таблиці 1.2 наведено склад суспензій на основі мікро та нанопорошків, що досліджувалися для встановлення типового складу та впливу компонентів суспензій на їх властивості.

Таблиця 1.2 – Літературні дані щодо складу та властивостей суспензій для півкового лиття

Порошок	Розмір частинок, нм	Вміст	Розчинник	Вміст	Дисперсанти	Вміст	Зв'язка	Вміст	Пластифікатор	Вміст	Тип течії	Поширення
BaTiO ₃	880	25 об.%; 34-50 об.%; % 2-бутанол:етанол (МЕК:ЕОН);	72:28 об.%; трихлоретилен: етанол та 66:34 об.%; % 2-бутанол:етанол (МЕК:ЕОН);	2-10 мг на 1г порошку		0,3-0,4 мас.%; Фосфорний ефір КФ 1001	Розчин полівинілбутирало та акрилу	0,3 мас.%;			Псевдопластичний (ГЗ: <100 с-1), Ньютонавський (ГЗ: >100 с-1)	[61]
BaTiO ₃ (НРВТ-1, Fuji Titanium Industry Co., Ltd.)	600	45 об.%;	Дистильована вода, полікарбонатний амоній (РСА: Сепіа D-305, Чікью Уаши Со., Ltd.)	11 мас.%; 1,25 мас.%; 20 мас.%;	Тіон х-100; Фосфорний ефір КФ 1001	0,8 мас.%;	Полівинілбутирало (ПВБ, Vitvar V98 Monsanto)	3,2-3,4 мас.%;	Поїттилен-дібутилфталат	1,25-1,4 мас.%; 1,25-1,4;	Тиско-проний	[60]
BaTiO ₃	30	61-62 мас.%;	Трихлоретилен етанол (72/28 мас.%)	68 мас.%;	фосфорний ефір (Вукоста С213 СЕСА, France)	0,8 мас.%;	Розчин полівинілбутирало (ПВБ, Vitvar V98 Monsanto)	2-7%	дифталат (ДВР, Aldrich Chemical).	від 0 до 300 мас.%; (від маси зв'язки).	Псевдопластичний	[59]
Al ₂ O ₃			Трихлоретилен етанол	Співвідношення розчинник: розчинник – 5:1			Полівинілбутирало (ПВБ, VM-S та VL-S Sekisui, Японія)	21 г	Діоктил фталат	25 мас.%; від маси розчину	Псевдопластичний	[45]
BaTiO ₃ (НРВТ(Fuji, Японія)	650 (питома поверхня 3.17 м ² /г)		Суміш 60:40 (мас.%) толуол:етанол				Розчини ПВБ, В-76 (90,000–120,000 MW), В-79 (50,000–80,000 MW), та В-98 (40,000–70,000 MW) (VUTVAR, Solvita Inc., St Louis, MO, США)					[47]
BaTiO ₃ (НРВ-1000 та НРВ-1200 TPL Inc., США).	50 та 200	~2,5-40 мас.%;	Етанол, 1-метоксиг-2-пропанол (>99%, Fluka, Switzerland)		фосфорний ефір	~5 мас.%; від маси порошку	Полівинілбутирало (ПВБ, Vitvar, США)	~20 мас.%;	Діоктил фталат (DOP, Fluka, Switzerland)	(9:2:1 суспензія /PVB/DOP) ~10 мас.%;		[15]
BaTiO ₃ VT-8 (Cabot Performance Materials, Boyertown, PA) та VT 219-6 (Ferro Electronic Materials, Penn Yan, NY	240 (питома поверхня 8,50 м ² /г) та 1380 (питома поверхня 2,84 м ² /г)	46-56 мас.%;	60-40 (мас.%) толуол:етанол	Співвідношення розчинник до розчинника полімеру 8/1 або 10/1, 37-47 мас.%;	Модифікований поліметил метакрилат, MW=35,000		Полівинілбутирало (PVB) В-98 (MW=55,000) та В-76 (MW=105,000), (Solvita, St. Louis, MO)	8, 10 мас.%; 6-7,3 мас.%;	Діоктил фталат	40 мас.%; від розчину ПВБ		[53, 54]

1.2 Механічна дія на рідину. Напруження зсуву та швидкість зсуву

В машинах для плівкового лиття реалізовано простий процес покриття підкладки (носія) рідкою суспензією [4, 62]. Більшість машин для плівкового лиття являють собою видовжений стіл з двома барабанами для носія з протилежних сторін та філь'єрою, в яку поміщають суспензію (рис. 1.11).

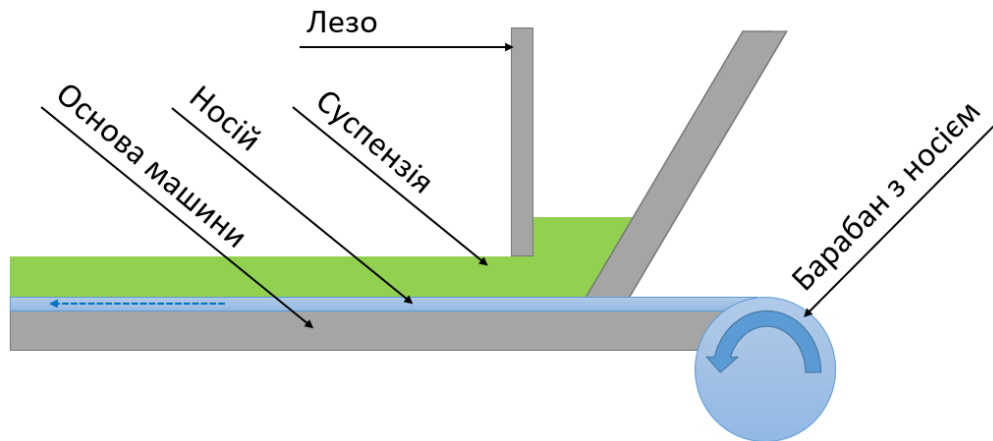


Рисунок 1.11 - Схематичне зображення процесу плівкового лиття з використанням нерухомого леза та рухомої підкладки

Як носії зазвичай використовують сталеві пояси, алюмінієву фольгу, полімерні плівки типу Mylar або інші плоскі гнучкі носії. Звичайною практикою є нанесення на робочу сторону носія ліофобного покриття для легкого відділення вилитих плівок. Для рівномірного розподілу рідкої суспензії на носій використовують спеціальну філь'єру, що складається з леза та резервуару для суспензії, який знаходиться за ним. Філь'єра встановлюється безпосередньо на носій, а суспензія заливається в резервуар. Носій починає рухатися, намотуючись з одного барабану на інший, і рідка суспензія наноситься на нього, під час проходження під лезом, рис. 1.12.

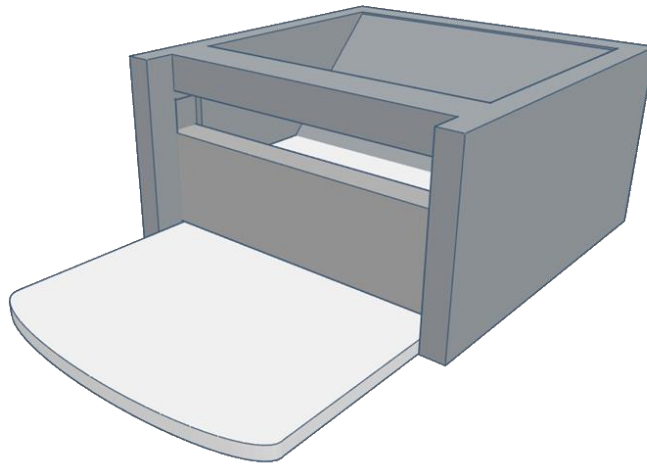
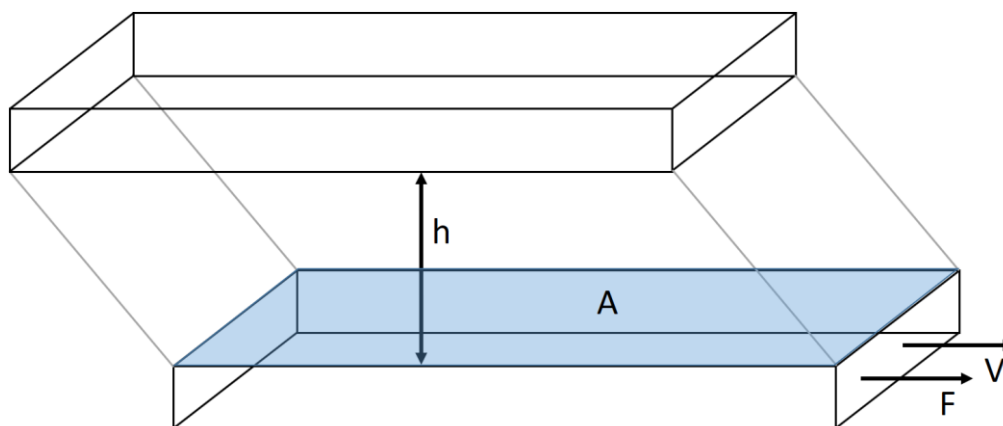


Рисунок 1.12 – Схематичне зображення філь’єри для плівкового лиття

Після нанесення розчинник випаровується, нанесене покриття висихає, утворюючи гнучку плівку, що складається з наповненої твердими частинками полімерної матриці [4].

Дві основні компоненти механічного зсуву, що діють на суспензію під час процесу лиття: це напруження зсуву та швидкість зсуву. Зміна параметрів лиття, таких як відстань від леза до носія та швидкість руху носія визначають механічний зсув що діє на суспензію. Для розрахунку впливу цих параметрів на процес лиття були розроблені математичні моделі що, ґрунтувались на простому рівнянні Ньютона, яке описує систему з двох розташованих паралельно пластин, одна з яких рухається. Якщо прийняти нижню пластину за носій а верхню – за лезо, ця модель може бути застосована для спрощеного моделювання процесу плівкового лиття, (рис. 1.13)



h – відстань між пластинами; F – сила прикладена до пластини що рухається; V – швидкість руху пластини; A – площа пластини

Рисунок 1.13 – Модель двох паралельних пластин, одна з яких рухається

Також на значення швидкості зсуву буде впливати тиск стовпа суспензії в резервуарі філь'єри, довжина каналу та леза, і тертя суспензії об стінки. На практиці, вкладом цих явищ в загальну швидкість зсуву нехтують або ж намагаються усунути. До прикладу: можливо усунути вплив тиску стовпу суспензії при використанні філь'єр з двома лезами або системи неперервної подачі суспензії [4].

Визначення швидкості зсуву, що буде діяти на суспензію в процесі її нанесення є важливою задачею, адже дозволяє планувати реологічні дослідження та моделювати поведінку суспензії математичними засобами. Дослідження залежності напруження зсуву від швидкості зсуву або навпаки, та застосування моделей течії рідин дозволяє визначити не тільки в'язкість рідини, але і її зміну в залежності від прикладених навантажень.

Напруження зсуву – це компонент напруження, копланарний поперечному перетину матеріалу. Зсувне напруження виникає з компонента вектору сили, паралельного поперечному перетину матеріалу. Напруження зсуву (τ) – це сила зсуву F , поділена на площу прикладення зсуву A .

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (1.1)$$

Швидкість зсуву ($\dot{\gamma}$) – це швидкість, з якою на певний матеріал діє прогресуюча деформація зсуву.

$$\dot{\gamma} = \frac{V}{h} \quad (1.2)$$

Якщо для реологічних досліджень використовується ротаційний віскозиметр або реометр з вимірювальною системою циліндр-циліндр або конус-пластина, V – це швидкість обертання ротора, а h – відстань від ротора до нерухомої частини. У методах колоїдного формування: V – це швидкість носія або леза, а h – відстань між носієм і лезом.

У роботі [63] наведено діапазон швидкостей зсуву, що характеризує механічні навантаження на рідини, типові для різних процесів та методів нанесення рис. 1.14.

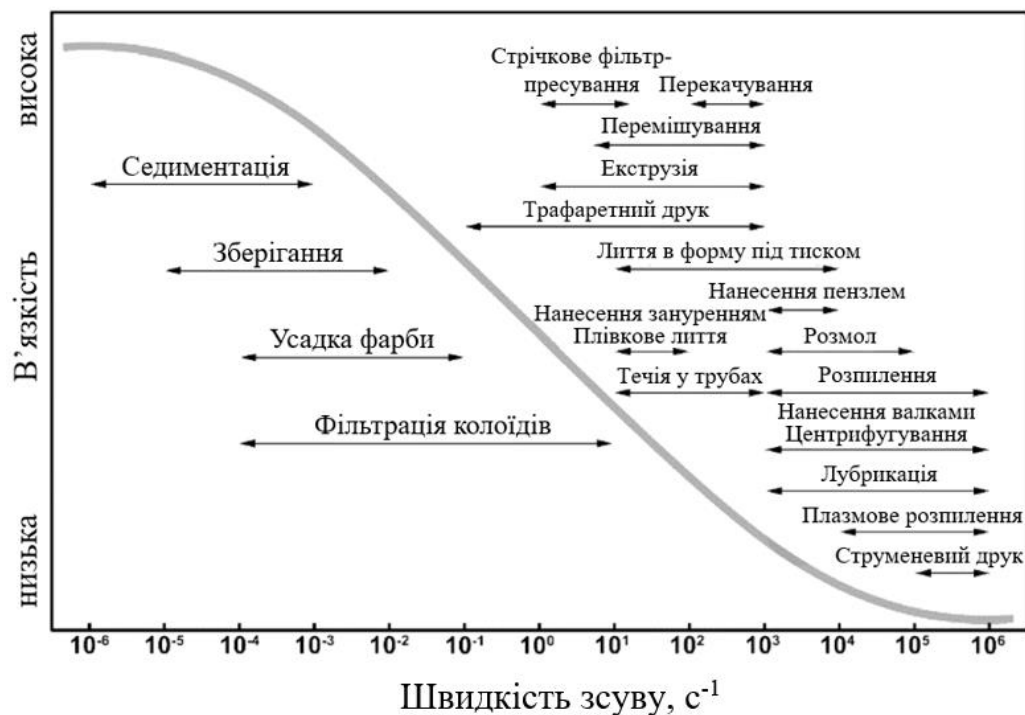


Рисунок 1.14 – Типові значення швидкості зсуву, що діє на рідини в різних процесах та методах нанесення [63]

Як видно з рис. 1.14 типовий для плівкового лиття робочий діапазон швидкості зсуву складає $10 - 100 \text{ c}^{-1}$. У методах, що дозволяють отримувати плівки з товщиною порядку декількох мікрон (наприклад центрифугування) робочий діапазон швидкості зсуву починається з 1000 c^{-1} . Можна припустити, що збільшення швидкості зсуву та використання суспензій з низькою в'язкістю дозволить отримувати методом плівкового лиття плівки з меншою товщиною. Збільшити швидкість зсуву можна при використанні високої швидкості руху носія та зменшенні відстані від леза до носія. Придатні для лиття під дією високої швидкості зсуву суспензії низької в'язкості можна створити ретельним підбором їх компонентів та характеристикацією за допомогою реологічних досліджень.

Зі значень швидкості зсуву та напруження зсуву можливо вираховувати в'язкість, значення та характер зміни якої вказує на структурні зміни у суспензії. В'язкість рідини - це міра її стійкості до деформації при заданій швидкості. Ефективна в'язкість (η) - це напруження зсуву, яке діє на рідину, поділене на швидкість зсуву.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad 1.3$$

Взаємодія між компонентами суспензії визначає її структуру та властивості, що в свою чергу визначає в'язкість та особливості її течії. У роботі [45] автори досліджували вплив в'язкості на товщину плівок, отриманих з суспензії частинок титанату барію у розчині зв'язки полівінілбутираль-толуол/етанол (рис. 1.15).

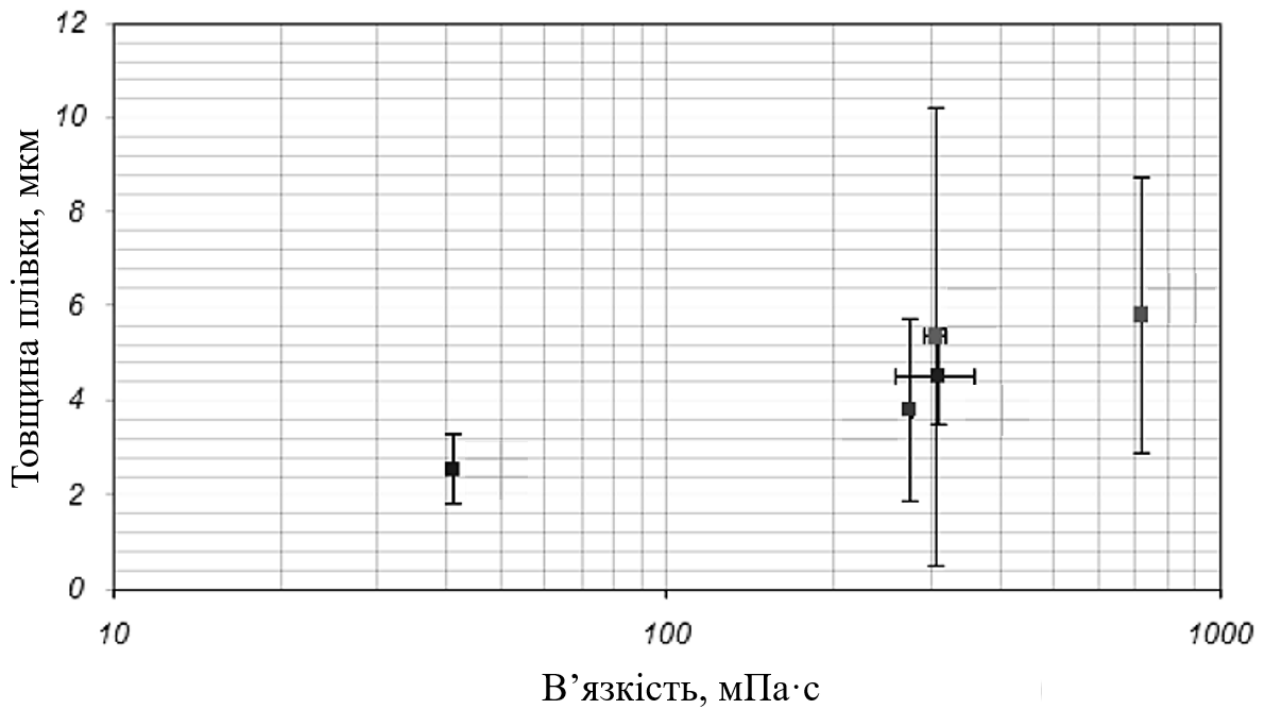


Рисунок 1.15 – Залежність товщини плівки від в'язкості суспензії [45]

Відповідно до даних, що наводять автори [45], зростання в'язкості на порядок приводило до зростання товщини плівки, приблизно у три рази. Слід зазначити, що хоча зростання товщини плівки з підвищенням в'язкості є постулатом, який згадується у фундаментальних працях по технології плівкового лиття [4, 27, 31, 35, 64], існує обмежена кількість подібних практичних досліджень. Часто у проаналізованих роботах не існує чітко вираженої залежності між в'язкістю суспензії та товщиною плівки. Більшість суспензій для плівкового лиття є не ньютонівськими рідинами, отже, їх в'язкість не є постійною і залежить від прикладених механічних навантажень [45]. Пов'язано це з особливостями структури суспензії і діючого на неї механічного зсуву, який залежить від параметрів процесу та налаштувань машини для лиття. В'язкість може збільшуватися, зменшуватися або ж лишатися не змінною. Характер зміни та відновлення в'язкості під дією механічних навантажень визначає тип течії суспензії. Описом різних типів течії та поясненням фізичної природи їх виникнення займається наука реологія.

1.3 Реологічні дослідження та типи течії

Термін «реологія» ввів американський учений Юджин Бінгам, якому належать важливі дослідження реології рідин і дисперсних систем. Офіційно термін «реологія» прийнятий на 3-му симпозиумі з пластичності (1929, США), однак, окремі положення реології як науки були встановлені задовго до цього [65]. Реологія це наука про текучість і деформацію суцільних середовищ або ж це розділ механіки, що вивчає закономірності деформації й плинність матеріальних систем під дією зовнішніх навантажень [65, 66]. Реологія є потужним науковим інструментом для оцінки взаємодії між компонентами і стану структури суспензії, які неможливо дослідити безпосередньо [67]. При проведенні стандартних тестів з контролю якості, надзвичайно важливою є повна реологічна характеристика суспензії, оскільки вона охоплює не тільки зміну в'язкості а і характер течії, що дозволяє отримати інформацію щодо взаємодії твердої фази та інших компонентів суспензії [27]. У плівковому литті реологічний характер течії, а також поведінка суспензії під час процесу лиття, мають надзвичайно важливе значення, оскільки ці характеристики значною мірою впливають з структури, а отже властивостей, та допомагають передбачити якість кінцевого виробу [27]. Реологічні дослідження проводять прикладанням механічної дії до суспензії та вимірюванням її відгуку на цю дію, що полягає у заміні в'язкості в залежності від інтенсивності навантаження та тривалості його дії.

Початкові реологічні властивості надаються суспензії на стадії приготування та залежать від її складу та методики приготування. На стадії лиття, реологічні властивості будуть змінюватися в залежності від прикладених механічних навантажень та тривалості їх дії.

Найбільш поширеним методом вимірювання в'язкості та реологічного характеру течії є прикладання зсувних напружень до рідини, що знаходиться у циліндрі за допомогою ротора що обертається. Обертальні випробування поділяються на дві категорії: з контрольованою швидкістю зсуву та з контрольованим напруженням зсуву [27]. Залежності напруження зсуву від

швидкості зсуву (або в обернених координатах) називають кривими течії. Залежності напруження зсуву або швидкості зсуву від в'язкості називають кривими в'язкості.

Пряма та зворотна крива течії (або в'язкості) відповідає вимірюванню зі збільшенням і зменшенням напруження зсуву (або швидкості зсуву) під час вимірювання, відповідно. Іншими словами, щоб визначити характер течії суспензії, її необхідно переміщувати певний час з поступовим збільшенням, а потім зі зменшенням інтенсивності. За зміною напруження зсуву та швидкості зсуву (що реєструються реометром) будуються обидві криві течії. Розбіжність цих кривих та характер їх вигину дозволяє робити висновки про тип течії, структуру суспензії та її зміну при прикладенні до суспензії механічних навантажень.

Усі рідини можна розділити на дві категорії класифікуючи за зміною в'язкості при дії на них зсувних напружень:

- Ньютонівські (в'язкість не змінюється із застосуванням зсуву)
- Неньютонівський (в'язкість змінюється зі застосуванням зсуву)

Неньютонові рідини, в свою чергу, можна розділити на декілька підкатегорій за наступними критеріями:

- Властивістю загущуватися (т.з. дилатансія) чи розріджуватися (псевдопластика) під дією зсуву в залежності від інтенсивності зсуву
- Властивістю загущуватися (реопексія) чи розріджуватися (тиксотропія) під дією зсуву в залежності від тривалості прикладання зсуву
- Властивістю починати течію лише після подолання певної межі текучості (бінгаміські рідини)

Якщо на графіку в координатах залежності напруження зсуву від швидкості зсуву крива течії має вигин вгору і зворотна крива збігається з прямою, рідину з таким типом течії називають рідиною що розріджується під дією зсуву, або псевдопластичною рідиною. Якщо існує розбіжність між прямою і зворотною кривими течії, і зворотна крива знаходиться нижче прямої, то такі

рідини називають тиксотропними. Якщо крива течії має вигин вниз і зворотна крива збігається з прямою, рідину з таким типом течії називають рідиною що загущується під дією зсуву. Досить часто такі рідини також називають дилатантними, проте дилатансія - це лише один із трьох механізмів загущення під дією зсуву (інші два механізми це утворення гідро-кластерів та перехід безлад-порядок) [41]. Ще одна поширена неточність - називати неньютонівськими виключно рідини що згущуються під дією зсуву, забуваючи що рідини що розріджуються також є неньютонівськими. Якщо між кривими що згущуються під дією зсуву існує розбіжність, і зворотна крива знаходиться вище прямої, то такі рідини називають реопексними. Ступені тиксотропії та реопексії можуть бути чисельно представлені площею гістерезису між прямою та зворотною кривими течії [68]. Розбіжність між прямою та зворотною кривими течії вказують на наявність структури у суспензії, що може руйнуватися та відновлюватися під дією зсуву та після його зняття.

Типи кривих течії представлені на рисунку 1.16.

1.3.1 Ньютонівські рідини

У ньютонівських рідинах, при постійній температурі і тиску, залежність між швидкістю зсуву і напруженням зсуву є лінійною. Тобто під дією простого зсуву в'язкість є постійною і не залежить від швидкості зсуву. Ньютонівські рідини зазвичай складаються з невеликих ізотропних (симетричних за формою та властивостями) молекул, які не орієнтуються в потоці. Більшість рідин з низькою молекулярною масою, розчини низькомолекулярних неорганічних солей, розплавлені метали, солі та гази виявляють ньютонівські властивості. Низькоконцентровані порошкові дисперсії та розведені розчини полімеру-зв'язки можуть мати ньютонівський характер течії. Прикладами ньютонівських рідини є вода, органічні розчинники, мед, бензин, моторна олива [69].

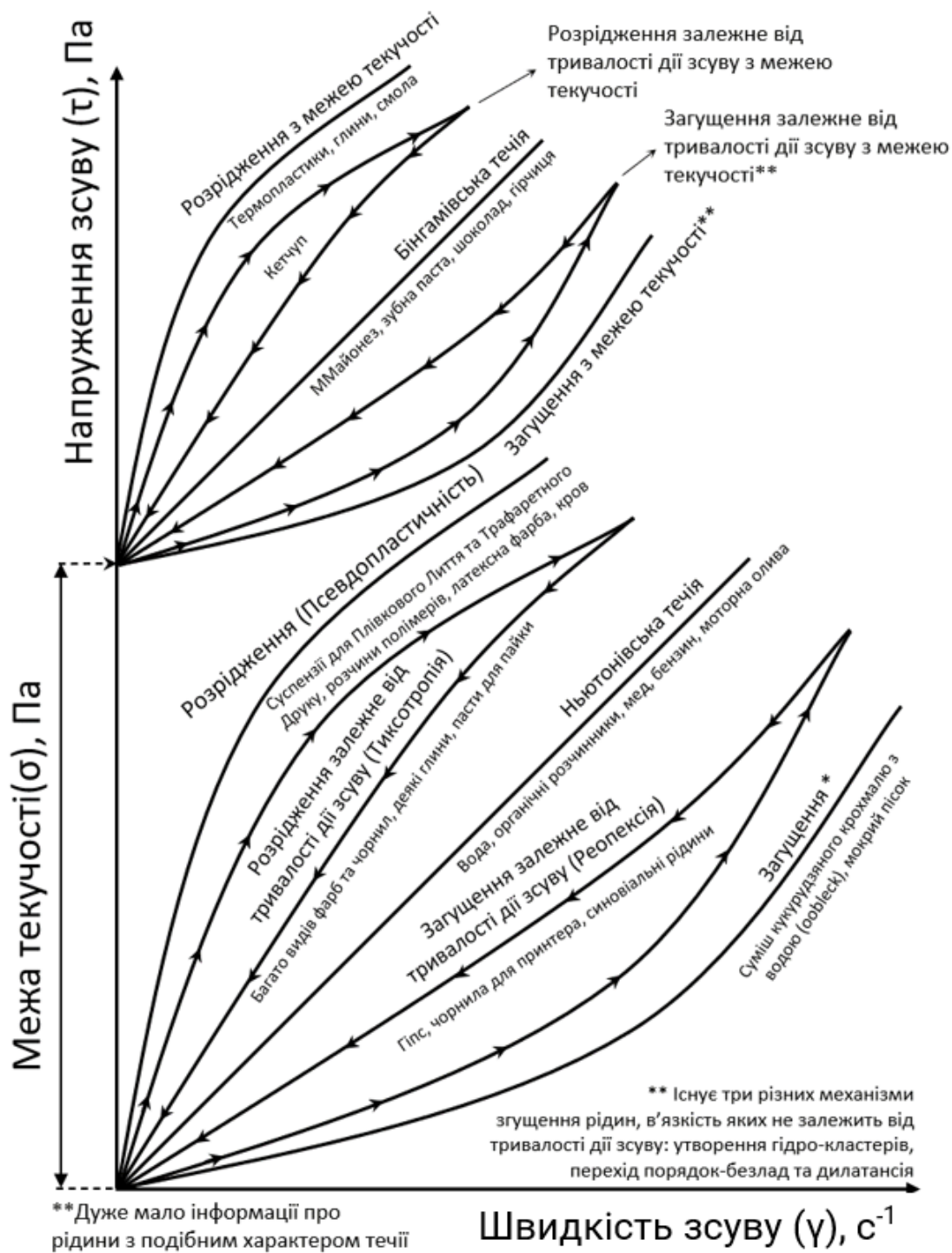


Рисунок 1.16 – Криві течії різних типів

1.3.2 Неньютонівські рідини

Рідини, що мають характер течії, відмінний від ньютонівського, відносяться до категорії неньютонівських рідин. Багато речовин промислового значення, на зразок пін, емульсій, полімерних розчинів, дисперсій та суспензій,

не відповідають ньютонівському постулату про лінійну залежність між (τ) та ($\dot{\gamma}$) під дією простого зсуву. Відповідно, ці речовини називають неньютонівськими, нелінійними, складними або реологічно складними рідинами [27].

1.3.2.1 Рідини, що розріджуються

В суспензіях частинок порошку твердої фази, змішаних з розчином полімеру-зв'язки, збільшення кількості полімеру-зв'язки зазвичай приводить до встановлення псевдопластичного типу течії [4, 27, 70], а при подальшому збільшенні – тиксотропного [68, 71]. Згідно з багатьма дослідженнями типу течії розчинів полімеру-зв'язки та природі полімерних ланцюгів виникнення типу течії з розрідженням під дією зсуву пов'язано зі здатністю полімерних ланцюгів деформуватися, видовжуватися, а їх структурної сітки руйнуватися під дією механічних навантажень [27, 70, 72–74]. Основним фактором виникнення розрідження (псевдопластичний тип течії) багато дослідників вважають деформацію, розмотування та орієнтацію полімерних клубків у напрямку прикладання зсуву [27]. Основним фактором виникнення розрідження з залежністю від часу (тиксотропний тип течії) вважають руйнування та повторне утворення структурної сітки, утвореної з великої кількості клубків полімерів у суспензіях з високою концентрацією полімеру-зв'язки [68, 71]. Розмір структурних елементів суспензій з подібним типом течії буде переважно визначатися саме формою клубків полімерів.

Суспензій, що розріджуються під дією зсуву є найбільш поширеними у методах створення плівок для галузі мікроелектроніки, розрахунок розміру структурних елементів та прогнозування зміни їх розміру під дією зсуву та інших факторів є важливою задачею, адже дозволить впливати на структуру та, в підсумку, на властивості подібних плівок.

1.3.2.1.1 Псевдопластичні рідини

Розрідження під дією зсуву - це характер течії рідини, при якому її в'язкість зменшується зі збільшенням зсувного напруження. Рідини, що розріджуються під дією зсуву не залежно від тривалості дії зсуву, називаються псевдопластичними. У таких рідин зменшення в'язкості зумовлено їх внутрішньою структурою. Псевдопластичність характерна для слабо флокульованих суспензій.

У стані спокою, анізотропні частинки і довгі нитчасті молекули незв'язаного полімеру утворюють заплутані сферичні структури. Ці структури зчіплюються між собою краями ланцюгів молекул. Утворюються хаотичні конструкції, що протидіють течії і є причиною високої в'язкості суспензії [106]. Під час лиття, через дію зсуву, анізотропні частинки орієнтуються у напрямку лиття, клубки полімерних ланцюгів розтягуються, м'які агломерати та кластери розпадаються. Сильна деформація супроводжується розривом зв'язків між молекулами. Оскільки окремі молекули створюють менший опір в потоці, ніж заплутані конструкції, результатом є зменшення в'язкості при збільшенні швидкості зсуву [75]. На думку авторів робіт [32, 76], механізм, що лежить в основі цього ефекту, також може бути описаний як вивільнення рідини, що потрапила в агломеровані флокули. Це трапляється, коли напруження зсуву є достатньою для їх руйнування.

Псевдопластичний тип течії традиційно вважається найкращим для процесу плівкового лиття [4, 34, 35, 77, 78] адже в'язкість суспензії з подібним характером течі знижується під дією механічних навантажень. Відразу після проходження під лезом зсувні напруження зникають і в'язкість суспензії знову збільшується, сповільнюючи седиментацію частинок [32] та обмежуючи бічне розтікання [4]. Таким чином, значною мірою зберігається геометрична форма плівки та зменшується її товщина [78]. Збільшена в'язкість суспензії у стані спокою також підвищує час придатності суспензії, доки вона знаходиться на зберіганні, через підвищену стійкість до седиментації.

Прикладами рідин із цим характером течії є клеї, шампуні, розчини та розплави полімерів, суспензії для плівкового лиття та трафаретного друку, латексна фарба та кров.

1.3.2.1.2 Тиксотропні рідини

У тиксотропних матеріалів внутрішня структура руйнується під дією зсуву та повністю відновлюється після певного періоду спокою. Цей характер течії найчастіше є результатом дії слабких сил притягання між структурними елементами суспензії (частинками порошку, клубками полімерних ланцюгів або їх комбінаціями). Вони спричинять утворення флокул, з яких будується просторова мережа частинок. Однак зв'язки між структурними елементами є досить слабкими, і легко розриваються під дією механічних напружень, що виникають під час лиття. Результатом є розпад мережі на окремі флокули, які продовжують зменшуватися в розмірах при збільшенні швидкості зсуву. Зниження швидкості зсуву може спричинити повторний ріст флокул. Повна зупинка течії приведе до відновлення мережі [50, 68, 71]. Відзначено [79] що тиксотропія може бути двох видів: заснована на стабільності суспензії, що характеризується розпадом і відновленням структурної мережі, і заснована на в'язкості, що відображає розпад і відновлення окремих агломератів колоїдних частинок.

Багато видів фарб та чорнил, деякі глини, пасти для пайки та кетчуп є рідинами з тиксотропним характером течії.

Не всі рідини, що розріджуються та мають залежність від часу дії зсуву є тиксотропними. У так званих «нетиксотропних» матеріалів структури також руйнується при зсуві, але в'язкість не відновлюється до початкового значення навіть після періоду перебування у спокої. Це означає, що структура не відновлюється повністю. Типовою рідиною, що виявляє є таку поведінку, є йогурт. Після перемішування в'язкість йогурту залишається меншою, ніж початкова [80].

Незважаючи на велику кількість досліджень тиксотропії [50, 68, 81–84], мало відомо про механізм відновних процесів, їх енергетику та кінетику. Незрозуміло, які дисперсії можуть відновлювати свою структуру, в якій мірі і за який період. Існують прогалини у дослідженнях структурних перетворень на мікрорівні з визначенням кількісних правил, що регулюють взаємодію мікрооб'єктів під дією зовнішніх сил [79].

1.3.2.2 Рідини, що загущуються під дією зсуву

1.3.2.2.1 Дилатантні рідини

Згущення під дією зсуву зумовлене насамперед утворенням контактів тертя між частинками твердої фази. Рідини, що загущуються під дією зсувних напружень стали відомими серед популяризаторів науки через їх унікальну здатність залишатися рідкими при повільному перемішуванні та майже миттєво набувати в'язкості твердого тіла після різкого збільшення напруження зсуву (наприклад удару). Ця особливість дозволяє бігти по поверхні рідини, яку до цього можна було легко перемішати пальцем. В науково популярній літературі досить часто рідини з таким характером течії називають не ньютонівськими, що є неточністю. В багатьох наукових літературних джерелах можна зустріти назву «дилатантні рідини», однак автори роботи [41] вказують на те, що відомі три різні механізми що спричиняють згущення рідини під дією зсуву (з незалежним від часу дії зсуву збільшенням в'язкості), і дилатансія це лише один з них:

1. Утворення гідро-кластерів, коли частинки суспензії під дією напруження зсуву консолідуються в кластери. Ця перестановка приводить до витягування з порожнин між частинками рідини, яка діяла як лубрикант. Це збільшує тертя між частинками, і як наслідок, в'язкість.

2. Перехід порядок-безлад, коли структура рідини, що тече, змінюється з упорядкованих шарів на хаотичну структуру, через що також зростає тертя між частинками.

3. Третій механізм - це дилатансія, коли об'єм ущільнених твердих частинок збільшується внаслідок дії зсуву, це приводить до зіткнення границь

частинок і може спричинити додаткові напруження від тертя частинок твердої фази між собою [41]. Причини нестабільності дилатантного режиму течії були визначені не повністю, а наявні пояснення не є вичерпними [79].

Автори роботи [67] припускають, що у всіх суспензіях за певних умов може спостерігатися загушення під дією зсуву, очевидно мова йде про високі значення швидкості зсуву.

Суміш кукурудзяного крохмалю і води (Oobleck) та вологий пісок є прикладами матеріалів, що згущуються під дією зсуву.

1.3.2.2 Реопексні рідини

Рідини, що згущуються під дією зсуву залежно від часу дії зсуву є реопексними. Загушення є оборотним. В'язкість збільшується при перемішуванні і повертається до початкових значень з певним запізненням з поступовим зменшенням навантаження або після періоду спокою. Це явище у суспензіях з розміром частинок більше мікрону зустрічається рідко, але його можна спостерігати в суспензіях з високим вмістом твердої фази [80]. Цей тип течії є найменш дослідженим, існує багато припущень щодо природи його виникнення. Згідно з Єфремовим [79], збільшення зсуву приводить до переходу частинок у стан менш щільної упаковки і всмоктування рідини до пор, що сформувалися. При цьому відбувається збільшення об'єму та дисипація енергії системи. Масалова [85] асоціює реопексію в з пружною деформацією і релаксацією під дією не великого зсуву. У полімерних суспензіях, що заповнені керамічними наночастинками, розрахунок ефективних гідродинамічних радіусів структурних елементів дозволив зробити висновок, що реопексія викликана збільшенням розмірів флокул після зняття дії зсуву [86].

У деяких випадках вчені можуть спостерігати не справжню реопексію в суспензіях з високо летючими розчинниками, які випаровуються під час випробувань. В такому випадку, випаровування розчинника є причиною

збільшення в'язкості зворотної кривої течії, а не структурні перетворення досліджуваної рідини.

Прийнято вважати, що характер течії рідин, що загущуються під зсувом, не є бажаним у плівковому литтях, оскільки використання рідин з таким типом течії може призвести до збільшення товщини плівки або до стрибкоподібного зростання в'язкості, що навіть може становити потенційну небезпеку для обладнання [4]. Гіпсові пасти, чорнило для принтера та синовіальна рідина мають реопексний характер течії.

1.3.2.3 Бінгамівські рідини

Пластичні Бінгамівські рідини є в'язкопластичними матеріалами, які при низьких зсувних напруженнях, що діють на них, подібні до твердих тіл, але починають текти як в'язкі рідини коли напруження перевищують певне порогове значення [87]. Це значення називають межею текучості. Якщо рідина демонструє ньютонівський характер течії після подолання межі текучості, її називають істинно бінгамівською рідиною. Теоретично, після подолання межі текучості, рідина може мати будь-який тип течії. Такі рідини називають за їх типом течії з приставкою «бінгамівсько-» або додають «з межею текучості» в кінці. Фізичний сенс такого характеру течії полягає в тому, що рідина містить частинки (наприклад, глини) або великі молекули (наприклад, полімери), які взаємодіють і створюють слабку тверду структуру, яку іноді називають «не справжнє тіло» (false body). Для руйнування цієї структури необхідне певне напруження зсуву. Після того, як структура руйнується, частинки починають рухатися разом з рідиною. Якщо напруження зняти, частинки знову з'єднуються в «не справжнє тіло». Майонез, зубна паста, шоколад і гірчиця є прикладами рідин з бінгамівським характером течії.

Експерти у галузі плівкового лиття зазначають, що не існує загального правила, як приготувати суспензію, що буде мати характер течії який відповідатиме попередньо обраній реологічній моделі. На практиці все навпаки

- проведення реологічних досліджень та їх аналіз дозволить обрати модель, яка матиме найкращу відповідність результатам експерименту [27].

Для того, щоб досягти кращих результатів необхідно використовувати додаткові інструменти впливу на властивості суспензій та плівок. Для цього необхідно детально встановити вплив складу суспензій та параметрів лиття на структуру та властивості плівок.

1.3.3 Моделювання кривих течії. Модель Power Law.

Найбільш широко поширеною моделлю для опису реологічних кривих течії є модель Power Law, або ступенева залежність. Рівняння ступеневої залежності для кривих течії має вигляд:

$$\tau = K\gamma^n \quad (1.4)$$

де τ – напруження зсуву; K – коефіцієнт консистенції течії; γ – швидкість зсуву; n – коефіцієнт, що описує характер течії.

В цій моделі коефіцієнт консистенції течії опосередковано вказує на в'язкість суспензії, однак порівнювати суспензії за цим коефіцієнтом є доцільним, лише якщо їх коефіцієнти n є близькими. Коефіцієнт n описує зміну в'язкості суспензії під дією зсуву. Якщо $n > 1$ то рідина загущується під дією зсуву (т.з. дилатантна або реопексна рідина), якщо $n < 1$ то рідина розріджується (псевдопластична або тиксотропна рідина), якщо $n = 0$ то рідина Ньютонівська [88].

1.3.4 Ступінь тиксотропії/реопексії

Іншим параметром, що дозволяє опосередковано оцінити структуру суспензії є ступінь тиксотропії/реопексії. Ян Мевіс [50, 68, 84] ввів поняття та запропонував метод обчислення ступеня тиксотропії/реопексії шляхом визначення площі гістерезису між прямою та зворотною кривими течії.

Розбіжність між прямою та зворотною кривою течії вказує на те, що після певної тривалості дії зсувних напружень на суспензію, її в'язкість змінюється та повертається до початкових значень не одразу після припинення дії зсуву, а через певний час. Ян Мевіс припускає, що цей за цей час відбувається поступове відновлення структури суспензії, що зазнала змін внаслідок дії зсуву. Якщо пряма крива течії вище зворотної, то в'язкість суспензії знизилася під дією зсуву і тип течії вважають тиксотропним. Цей тип течії пов'язують з наявністю у структурі суспензії розгалуженої полімерної мережі, що складається з клубків полімерних ланцюгів, зчеплених між собою. Зсув руйнує ці зв'язки і для відновлення структури необхідний певний час після припинення дії зсуву [50, 68, 71]. Якщо пряма крива течії знаходиться нижче зворотної, то в'язкість суспензії підвищилася під дією зсуву і тип течії вважають реопексним. Цей тип течії переважно спостерігається у суспензій з високим вмістом твердої фази та низьким вмістом полімеру-зв'язки і є мало дослідженим. Дослідники найчастіше пов'язують його зі збільшенням об'єму структурних елементів (агломератів та кластерів частинок) внаслідок дії зсуву та збільшенням тертя між їх поверхнями [79, 80, 85, 86]. Внаслідок такої взаємодії утворюється структура, що складається з груп об'єднаних частинок, що створюють супротив течії, і сприяють зростанню в'язкості суспензії.

1.3.5 Інтерпретація реологічних досліджень. Зв'язок між характером течії та структурою суспензії

Для кращого розуміння процесу плівкового лиття критично необхідним є аналіз структури суспензій, її зміна під час процесу лиття та при сушці. Саме структура суспензії буде визначати властивості плівки, як до, так і після спікання. Основними структурними одиницями суспензії є частинки твердої фази, їх агломерати, клубки молекул полімерів та їх поєднання. Дослідження мікроструктури полімерів за допомогою прямих методів, наприклад, мікроскопії, потребує спеціального складного обладнання та значно обмежений. Структура суспензії динамічно змінюється під дією зсувних напружень, що

виникають в процесі лиття. Оцінити структуру не прямим методами можна за допомогою реології. Перша спроба пояснити структуру суспензій була зроблена Хоффманом, використовуючи методи реометрії та розсіювання світла [89–91]. Хоффман продемонстрував, що для деяких суспензій полімерних частинок дифракційна картина, яка свідчить про упорядковані, гексагонально упаковані шари, з'являється перед початком згущення. Хоффман припустив, що ці упорядковані шари утворюються та рухаються один під одним при низькій швидкості зсуву, що приводить до розрідження. Вищі швидкості зсуву переважають сили відштовхування між частинками і в'язкість збільшується. Проте, у інших дисперсіях упорядкована структура формується перед згущенням [92]. Подальші моделювання та експерименти показали, що зворотне згущення під дією зсуву (реопексія) виникає внаслідок утворення гідрокластерів - тимчасових агрегатів частинок, що утворюються внаслідок дії гідродинамічних сил, які долають відштовхувальні сили між частинками під дією зсуву. Ланцюги гідрокластерів формуються, коли їх кількість збільшується зі зростанням швидкості зсуву, що приводить до формування більших агрегатів, які можуть заблокувати потік [93]. Перехід від упорядкованої течії до неупорядкованої спостерігався не завжди, але він може відбуватися в деяких системах перед утворенням гідрокластерів. Краще розуміння цього механізму дало змогу розробити модель для передбачення критичних механічних навантажень, при досягненні яких відбувається згущення [94]. В сучасній літературі існує декілька робіт зі схематичними зображеннями структур суспензій, які дозволяють краще зрозуміти принципи їх формування та вплив на реологічні характеристики.

Компанія Malvern Instruments Limited у своїх навчальних матеріалах наводить приклад впливу зсуву на структурні елементи суспензії різного типу, за якого відбувається розрідження, рис. 1.17.

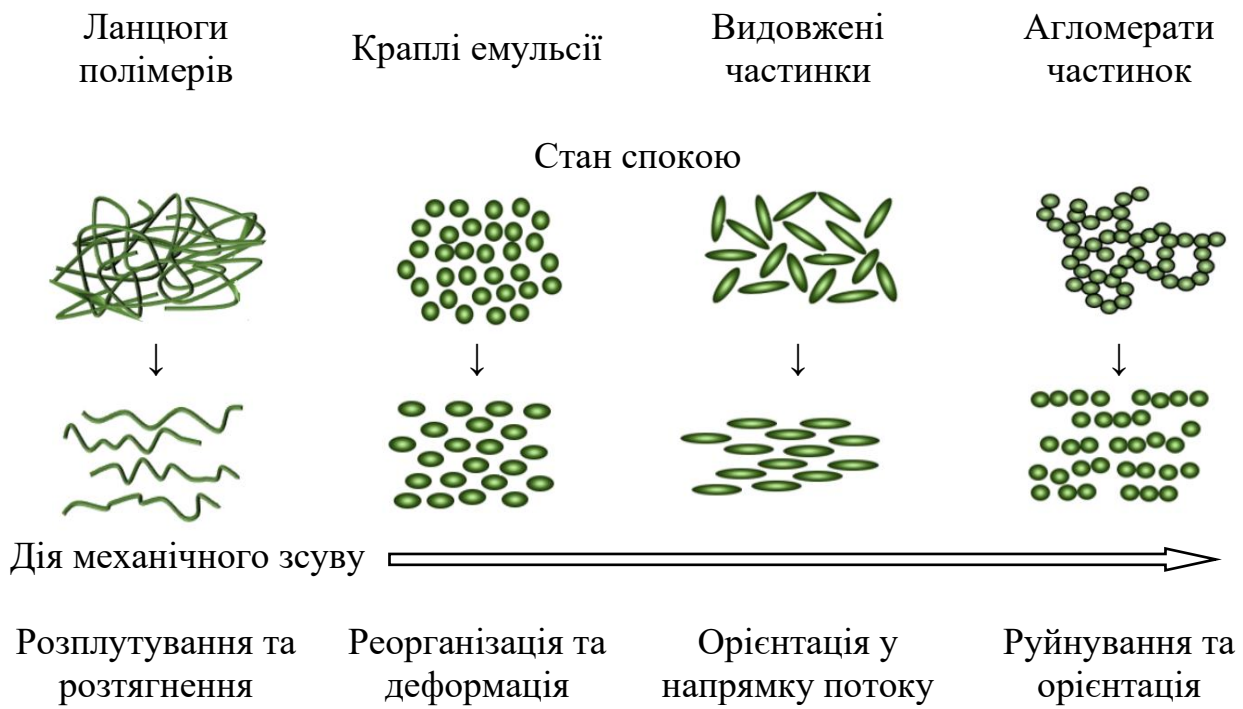


Рисунок 1.17 – Зміна структури суспензій, що розріджуються під дією зсуву

У роботі [95] наведена схема структури дисперсії частинок з тиксотропним типом течії, рис. 1.18.

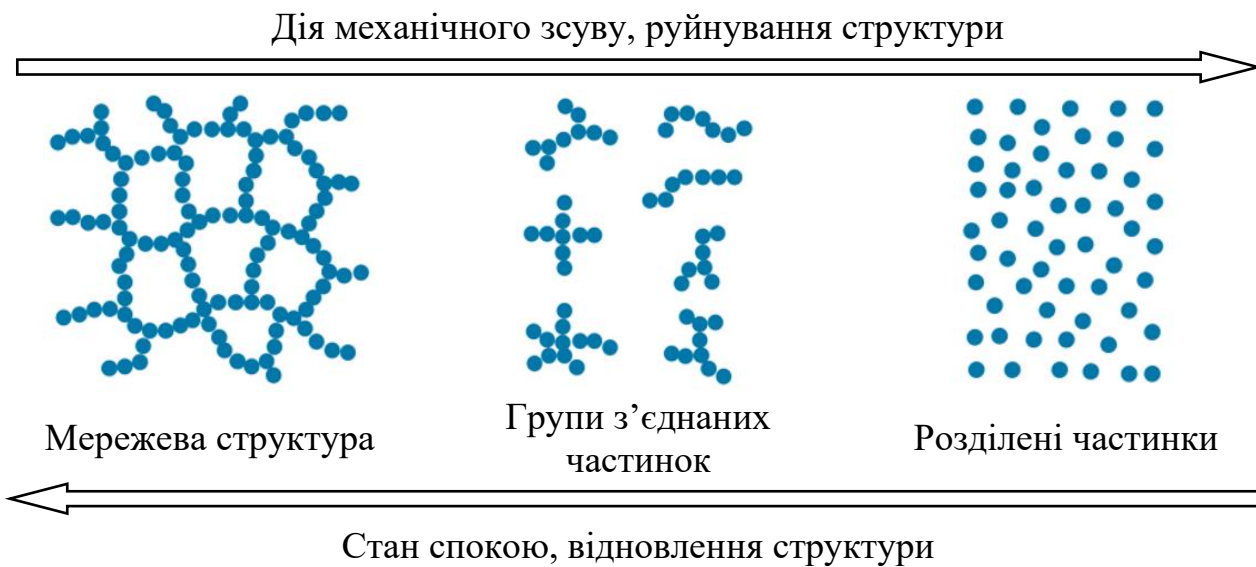
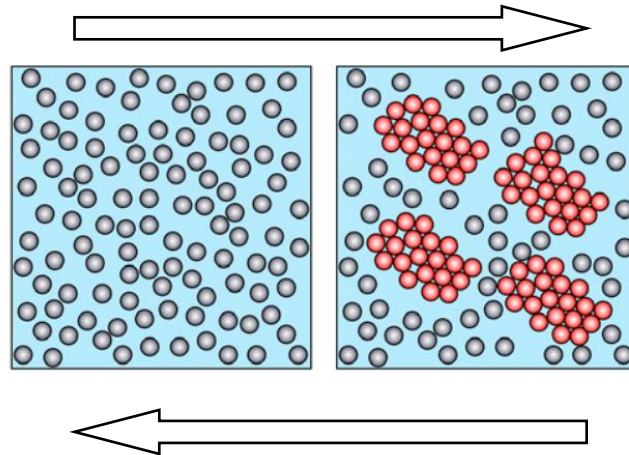


Рисунок 1.18 – Схематичне зображення зміни структури дисперсії з тиксотропним типом течії

У роботі [96] наведена схема структури дисперсії частинок з реопексним характером течії, що викликаний формуванням з окремих частинок гідрокластерів, коли механічний зсув переважає силу відштовхування між частинками, рис. 1.19.

Дія механічного зсуву, утворення гідрокластерів



Стан спокою, розпад гідрокластерів

Рисунок 1.19 – Схематичне зображення структури реопексної суспензії

Автори роботи [97], базуючись на реологічних дослідженнях, наводять можливу схему структури синовіальної рідини, що має реопексний характер течії і загущувалися з часом під дією постійного зсуву (рис. 1.20). Виникнення реопексії автори роботи пояснюють агломерацією протеїнів у мережу навколо високомолекулярних ланцюгів гіалуронової кислоти, через що виникає більш сплутана структура. Це дослідження є цікавим, адже досліджена рідина містить структурні елементи подібні до частинок порошку (протеїни) та молекул-полімеру зв'язки (ланцюги гіалуронової кислоти), звідки впливає можлива подібність структури до суспензій, що використовуються у технології плівкового лиття.

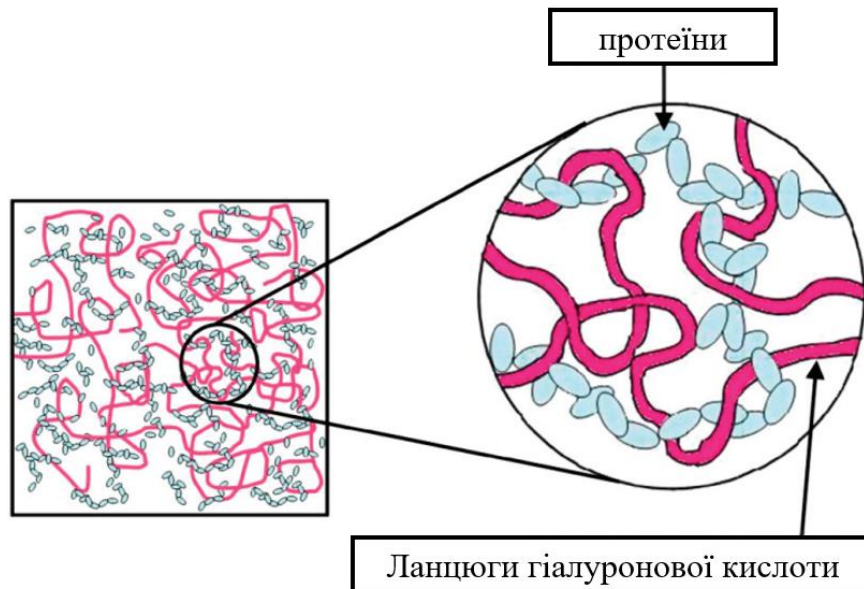


Рисунок 1.20 – Схематичне зображення структури синовіальної рідини з реопексним характером течії [98]

Випадок змінного характеру течії наведений у роботі [99]. Автори спостерігали розрідження 20 мас. % суспензії наночастинок кремнезему (з 20 до 5 Па·с) при не великій швидкості зсуву (до 100 c^{-1}) та загущення з 5 до 80 Па·с при збільшенні швидкості зсуву до 200 c^{-1} . Подальше збільшення зсуву до 400 c^{-1} викликало повторне розрідження суспензії з 80 до 40 Па·с. У роботі [100] першу ділянку розрідження цієї суспензії автори пояснюють організацією рівномірно розподілених частинок під дією зсуву у видовжені в напрямку потоку агломерати. Загущення зі збільшенням зсуву автори обох робіт пов'язують з утворенням з видовжених агломератів більших гідрокластерів, розподіл яких є менш впорядкованим і заважає течії. Розрідження під дією високої швидкості зсуву автори [101] пояснюють тим, що зсув починає переважати над механізмом загущення, рис. 1.21.

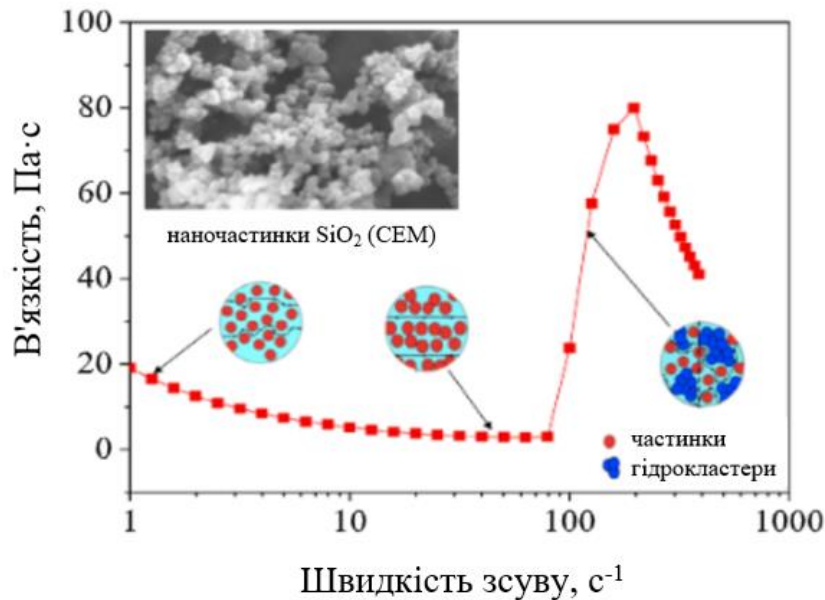


Рисунок 1.21 – Зміна структури суспензії наночастинок під дією механічного зсуву [101, 102]

Схему структури суспензії що містить частинки кремнезему та вуглецеві нанотрубки наводять автори роботи [103]. Ця система під дією зсуву проходить два етапи зміни структури. Перший знижує в'язкість системи через формування видовжених, направлених у напрямку течії агломератів частинок, що формують впорядковану шарувату структуру. Другий етап виникає при досягненні критичної швидкості зсуву, після якої шарувата структура втрачає впорядкованість і частинки формують крупні гідрокластери, що частково блокують течію і збільшують в'язкість системи (рис. 1.22).

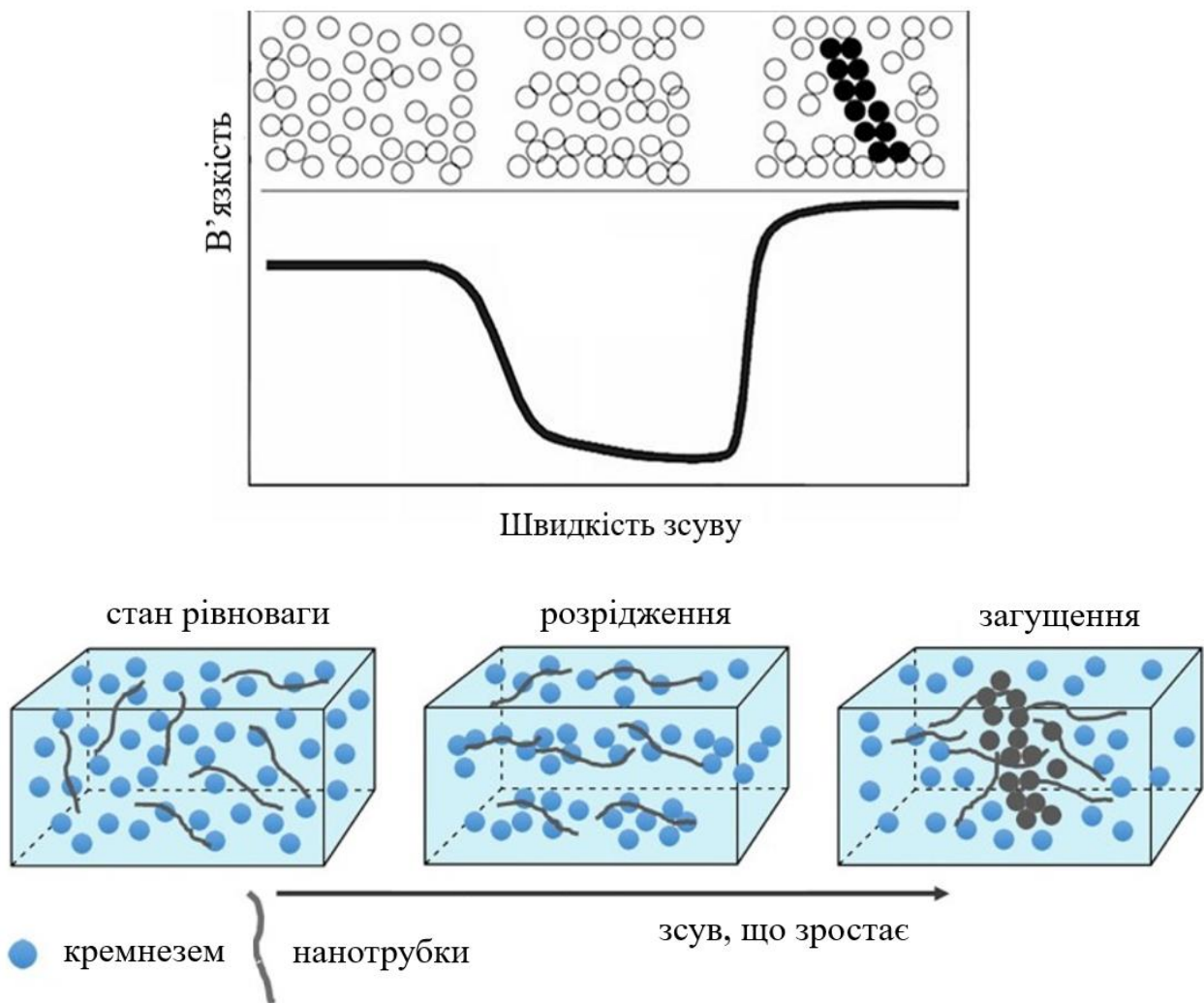


Рисунок 1.22 – Зв'язок між кривою в'язкості та структурою суспензії [103]

З наведених вище, доступних в літературі інтерпретацій структур рідин, можна зробити висновок, що однакові суспензії можуть як загущуватися, так і розріджуватися під дією зсуву, або навіть змінювати характер течії по чергово. В'язкість визначається площею частинок у поперечному перерізі потоку рідини, що блокують цей потік. Найнижча в'язкість спостерігається у випадках, коли структурні елементи суспензії розташовані так, що їх площа поперечного перерізу є мінімальною (видовжені частинки, або агломерати, що направлені у напрямку течії та розташовані на одній лінії). Найвища в'язкість спостерігається коли компоненти суспензії формують структури, що перешкоджають течії (крупні агломерати або об'єднання полімерних клубків).

За допомогою наведених схем структури суспензії можливо умовно оцінити її в'язкість, якщо провести лінію у напрямку течії, що буде оминати

елементи, як продемонстровано на рисунку 1.21. Чим коротше та чим менше вигинів буде мати ця лінія, тим менше в'язкість суспензії.

У більшості робіт для спрощення моделювання представлені дисперсії сферичних частинок. В наявній літературі бракує моделей рідин, що містять ланцюги полімерів, хоча у більшості суспензій для методів колоїдного формування саме полімерна складова має вирішальний вплив на структуру та характер течії. Також, майже відсутні реалістичні моделі суспензій де представлені полімерні ланцюги разом з частинками твердої фази у відповідних пропорціях розміру, та з врахуванням їх концентрацій. З цього випливає потреба в аналізі та встановленні зв'язку між структурою, властивостями та складом реальних багатокомпонентних суспензій, що використовуються в промисловості. Створення достовірних моделей елементів суспензій дозволить краще розуміти зміну їх структури під дією механічного зсуву та подальше формування структури виробу, що буде мати вирішальний вплив на його властивості.

Існує декілька теорій, що можна використати для аналізу лінійних розмірів структурних одиниць суспензії, однак більшість з них носять теоретичний характер, та містять низку змінних що складно або взагалі не можливо отримати з практичних досліджень. Наявних прикладних рівнянь не достатньо для детального аналізу структури суспензій, а інформація щодо них розрізнена. Звідси випливає задача, щодо пошуку і об'єднання теорій, які можна застосувати для обробки експериментальних даних та доповнити їх математичними моделями та програмними алгоритмами для отримання практичних даних про динамічну структуру суспензій. Подібний аналіз дозволить краще розуміти, що відбувається зі структурою суспензії на різних етапах лиття. В поєднанні з реологічними дослідженнями такий підхід дозволить обирати оптимальні режими процесу лиття для отримання високоякісних плівок з низькою шорсткістю поверхні, товщиною та високою щільністю.

1.4 Вплив параметрів процесу плівкового лиття на властивості плівок

Існує декілька основних параметрів процесу плівкового лиття, що досліджені у наукових роботах та мають вплив на властивості плівок. Це відстань від леза до носія, швидкість руху носія, тиск стовпа суспензії в резервуарі філь'єри, ширина леза та тертя, як між елементами суспензії, так і об стінки філь'єри (рис. 1.24).

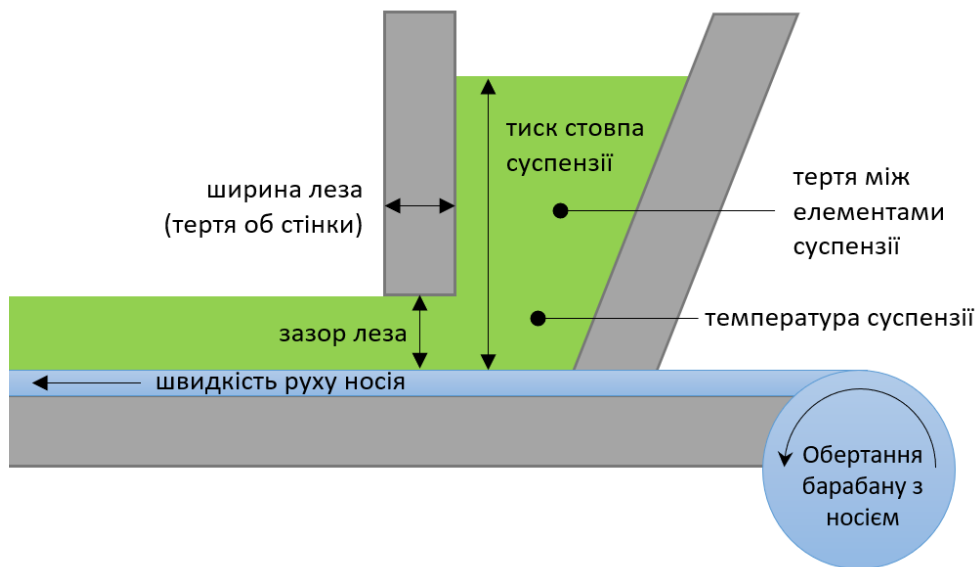


Рисунок 1.23 – Параметри лиття, що впливають на властивості плівок

1.4.1 Відстань між лезом та носієм

Якщо тиск стовпу суспензії в резервуарі є постійним, збільшення відстані від леза до носія приводить до збільшення кількості суспензії, що потрапляє під лезо, внаслідок чого товщина плівки збільшується. При збільшенні швидкості руху носія, сила, що переносить суспензію під лезо (сила витягування), починає переважати. Збільшення товщини плівки, спричинене збільшенням зазору леза, проявляється меншою мірою зі збільшенням швидкості руху носія (рис. 1.24). Найбільша розбіжність між даними спостерігалася для великих значень відстані від леза до носія. Зміна відстані між лезом та носієм впливає на товщину плівки не лінійно [27].

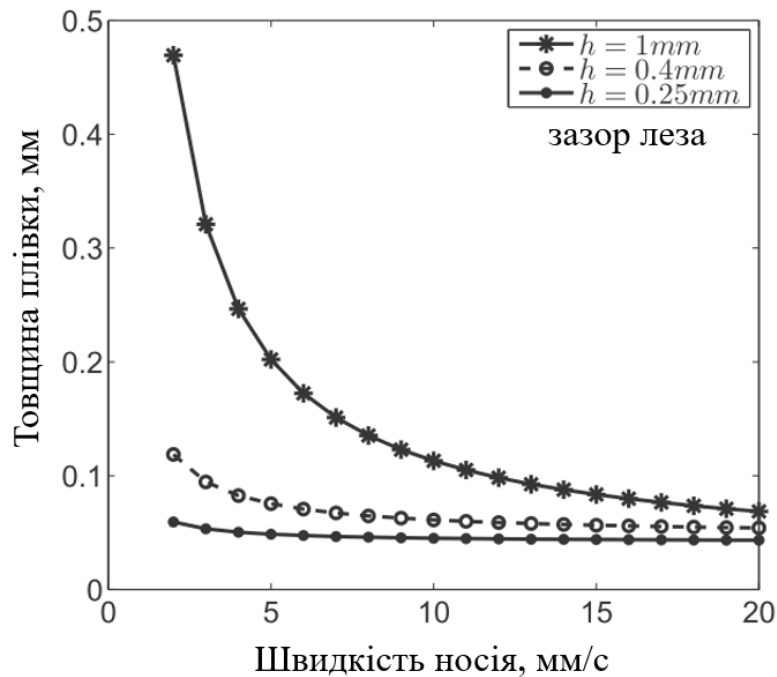


Рисунок 1.24 – Результати моделювання впливу швидкості руху носія на товщину плівки при різній висоті зазору леза [27]

Збільшення висоти зазору леза зменшує напруження зсув і швидкість зсуву, що діють на суспензію. У суспензій, що мають псевдопластичний характер течії, зменшення зсувних напружень підвищує їх в'язкість (тертя в суспензії), але зменшує тертя об лезо, вплив якого на товщину плівки має більший ефект, ніж підвищення в'язкості. Таким чином, співвідношення товщини плівки до висоти зазору леза збільшується. Тому, на практиці, збільшення висоти зазору леза на 10% може збільшити товщину плівки на 15% [4].

У роботі [104] досліджували вплив швидкості руху носія та висоти зазору леза на товщину плівок, отриманих на лабораторній литтєвій машині з пластифікованих і неластифікованих суспензій. Товщина висушеної плівки h_1 , зростала зі збільшенням висоти зазору філь'єри h_0 . Співвідношення $h_1:h_0$ коливалося від 0,367 (для $h_0 = 150$ мкм) до 0,268 (для $h_0 = 500$ мкм), що дозволяє припустити, що товсті плівки зазнають більшого ступеня консолідації під час сушіння. Вміст пластифікатора не мав значного впливу на товщину висушеної плівки рис. 1.25 [104].

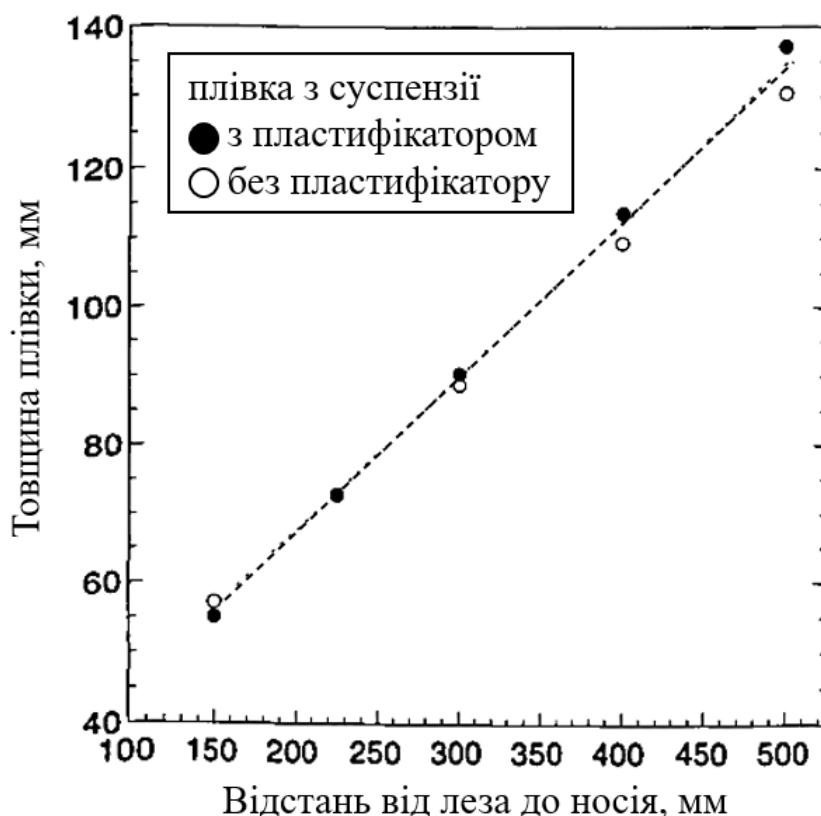


Рисунок 1.25 – Залежність товщини плівки від відстані між лезом та носієм для плівок отриманих з пластифікованої та не пластифікованої суспензії [104]

Цікаве спостереження про вплив відстані від леза до носія наведено у роботі [105], де досліджувався вплив параметрів лиття на товщину плівки. На рис. 1.26 та 1.27 автори демонструють, що існує максимальна товщина плівки для певної швидкості руху носія. При малій відстані від леза до носія товщина плівки значно залежить від цієї відстані, особливо при низькій швидкості руху носія. Але після збільшення до певного значення зазору товщина перестав залежати від нього і змінюється більше завдяки швидкості руху носія.

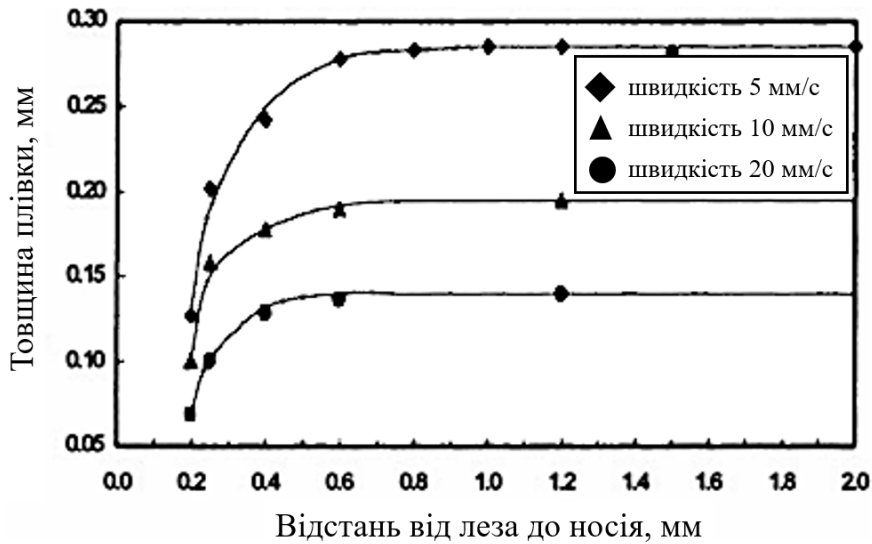


Рисунок 1.26 – Залежність товщини плівки від відстані між лезом та носієм при різній швидкості руху носія [105]

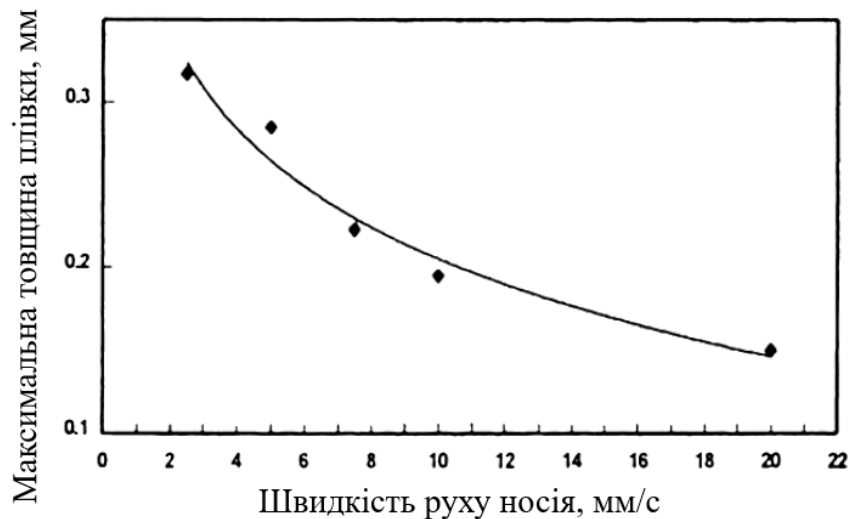


Рисунок 1.27 – Залежність максимальної товщини плівки від швидкості руху носія [105]

Автори роботи [105] зазначають, що існує гранична товщина, яка може бути досягнута, навіть при дуже високій швидкості лиття, при незмінному тиску стовпа суспензії в резервуарі та в'язкості суспензії.

У роботі [104] автори визначали вплив відстані від леза до носія на вміст твердої фази у висушеній плівці. Вміст твердих речовин збільшувався зі збільшенням зазору та, відповідно, товщини плівки (рис. 1.28).

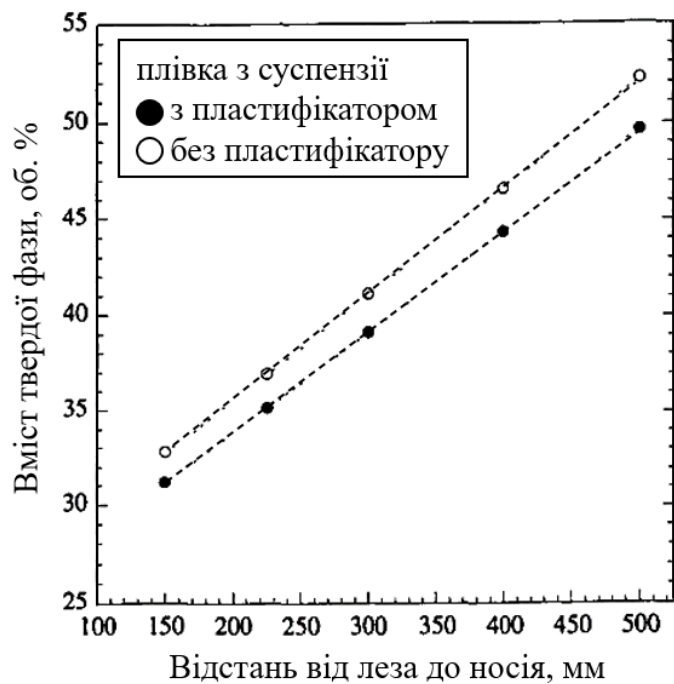


Рисунок 1.28 – Залежність вмісту твердої фази у плівці від відстані між лезом та носієм для плівок отриманих з пластифікованої та не пластифікованої суспензії [104]

Непластифіковані плівки мали дещо вищий вміст твердих речовин при однаковому значенні зазору. Об'ємна частка в плівках, отриманих при висоті зазору 150 мкм, була досить низькою ($\phi \approx 0,32$). Більші значення ($\phi \approx 0,51$) спостерігалися у плівках, отриманих з більшою висотою зазору філь'єри (500 мкм).

У роботі [106] досліджувався вплив відстані між лезом та носієм на товщину плівки електроліту на основі порошку оксиду цирконію стабілізованого ітрієм (8YSz), рис. 1.29. Суспензія мала в'язкість 8360 мПа·с ($\gamma=9,17 \text{ с}^{-1}$) та містила 48 мас. % порошку, 4 мас. % полімеру-зв'язки, 46 мас. % розчиннику та 2 мас. % пластифікатору. Швидкість руху носія складала 0,55 м/хв.

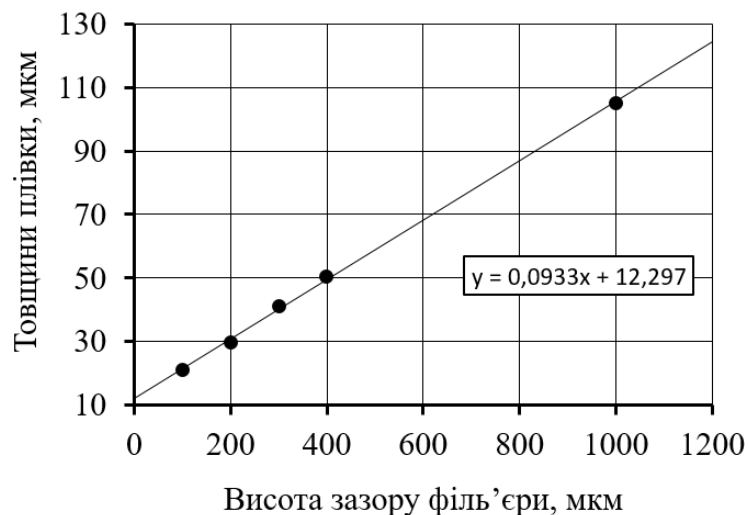


Рисунок 1.29 – Вплив відстані між лезом та носієм на товщину плівки

В діапазоні відстані лезо–носій від 100 до 1000 мкм товщина плівки складала 10-20 % від значення відстані і носила лінійний характер.

1.4.2 Швидкість руху носія

Автори роботи [27] зазначають, що товщина плівки зменшується гіперболічно зі збільшенням швидкості руху носія і підтверджують це як практичними дослідженнями, так і аналітичними моделям (стаціонарною та квазістаціонарною) (рис. 1.30).

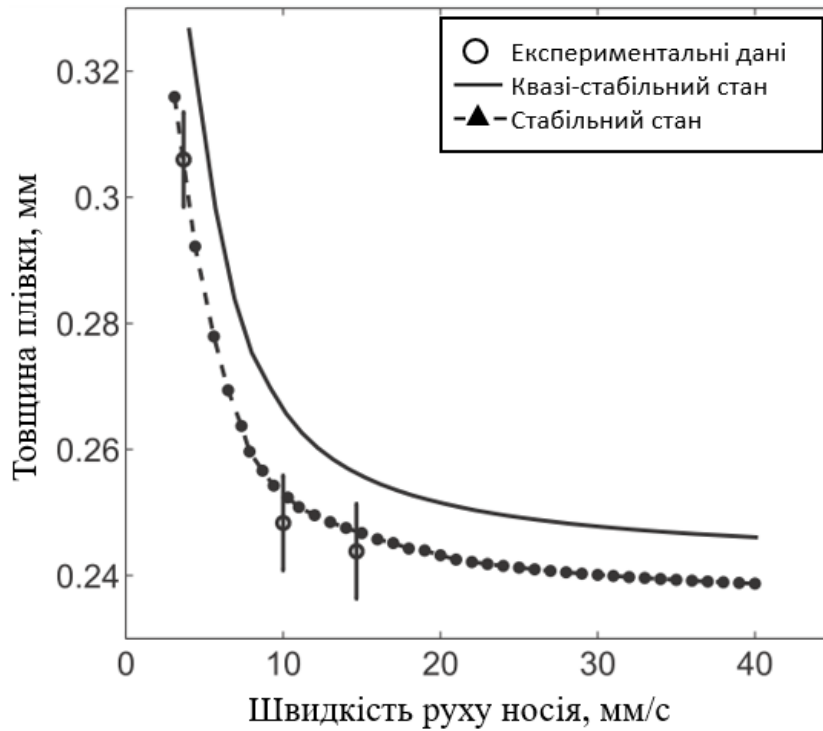


Рисунок 1.30 - вплив швидкості руху носія на товщину плівки при відстані між лезом та носієм 1 мм. Наведено теоретичні моделі і реальні дані експерименту [27]

Автори роботи пояснюють це тим, що сила, яка рухає суспензію в напрямку леза і збільшується зі збільшенням швидкості руху носія, починає переважати силу тиску суспензії в резервуарі, що приводить до нанесення більшої кількості суспензії на підкладку.

Також, у роботі [27] запровадили поняття «критична швидкість» – це швидкість, з якою носій повинен рухатися щоб перевищити межу текучості суспензії (рис. 1.31).

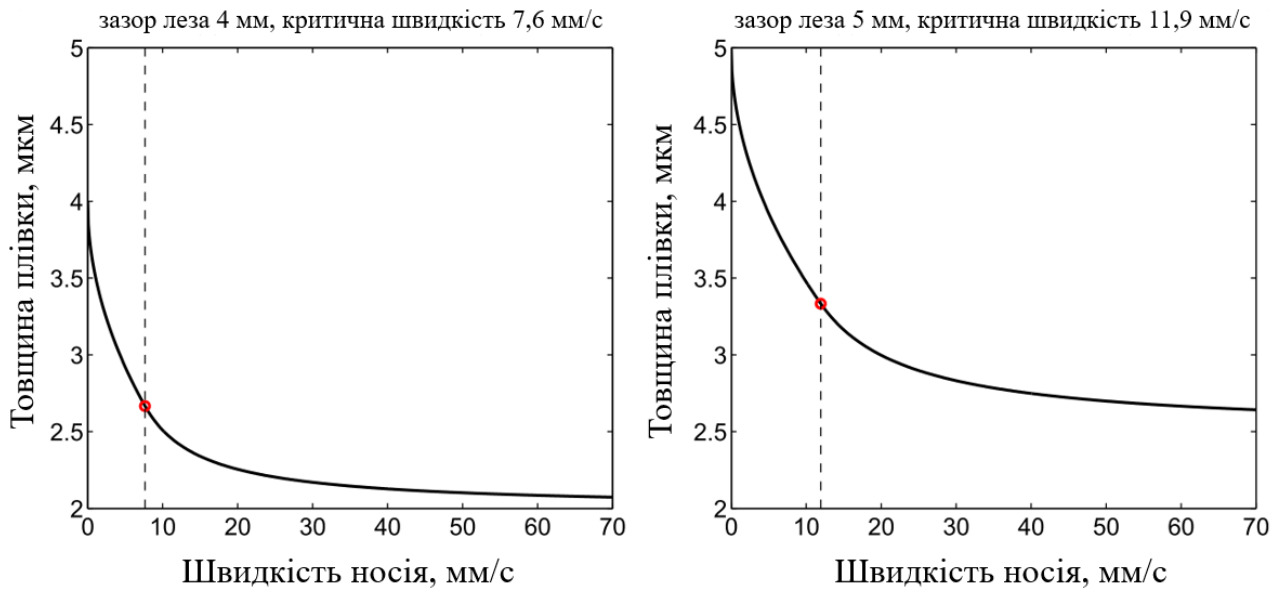


Рисунок 1.31 - Залежність товщини плівки від швидкості руху носія [27]

У роботі [105] автори спостерігали експоненційне зменшення товщини плівки зі збільшенням швидкості лиття для різних відстаней між лезом та носієм (рис. 1.32). Зазначається, що зміна зазору між лезом та носієм не приводила до пропорційної зміни товщини плівки.

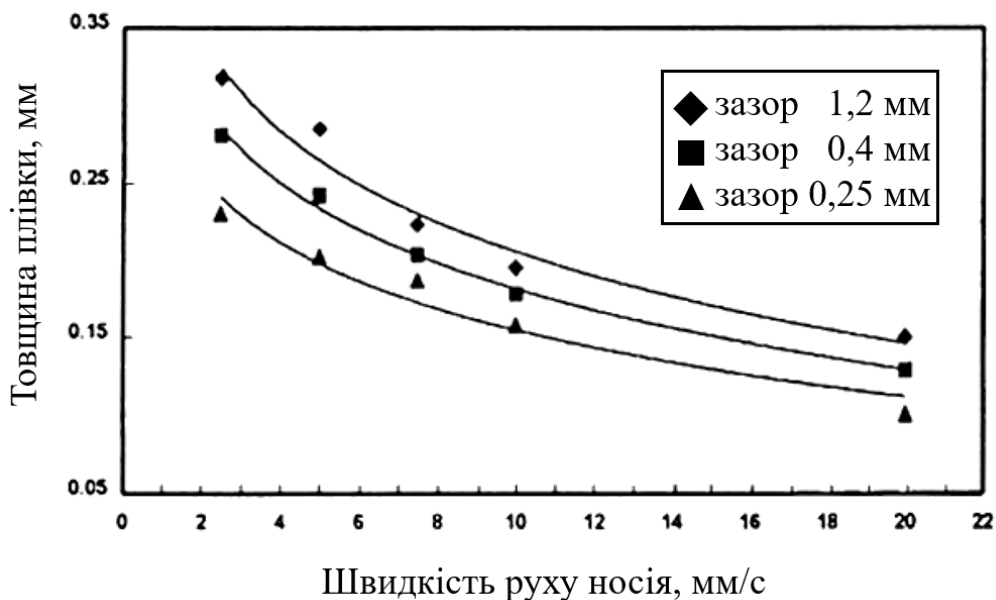


Рисунок 1.32 – Залежність товщини плівки від швидкості руху носія при різній відстані від леза до носія [105]

У роботі [107] досліджувався вплив швидкості зсуву (що, відповідно до рівняння Ньютона про рух паралельних пластин, об'єднує вплив швидкості руху носія і відстані між лезом та носієм) на товщину плівок електролітів на основі порошків оксиду цирконію (8YSz) та анодів на основі суміші порошків 8YSz та NiO для водневих паливних комірок (рис. Рисунок 1.33).

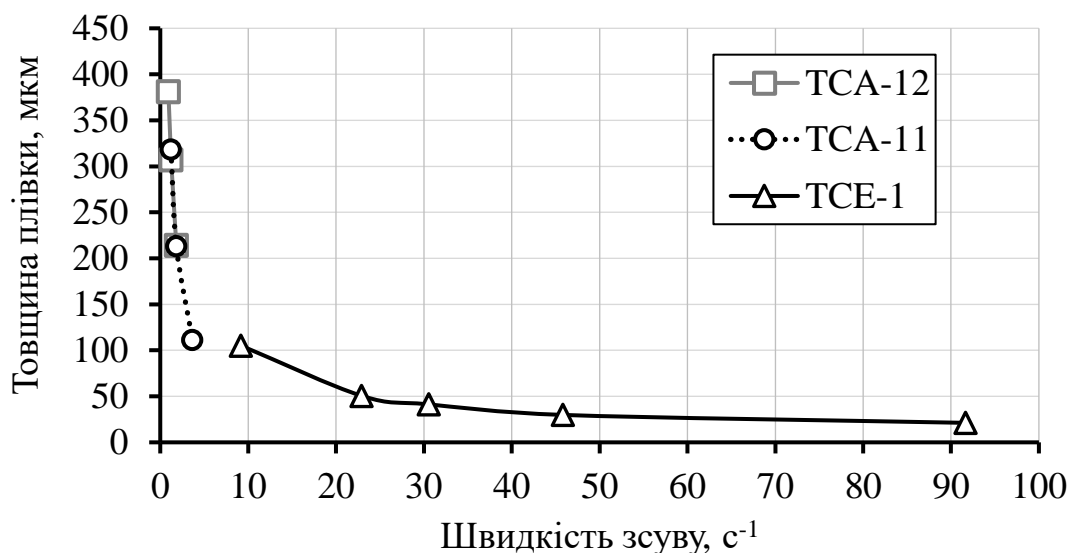


Рисунок 1.33 – Залежність товщини плівки від швидкості зсуву для суспензій з різною в'язкістю. В'язкість ($\gamma=4 \text{ с}^{-1}$): TCA-12 11500 мПа·с, TCA-11 13800 мПа·с, TCE-1 9210 мПа·с

1.4.3 Вплив температури

На ряду з визначеною складом суспензії реології та параметрами процесу лиття, температура суспензії під час лиття - ще один важливий параметр, який впливає на властивості плівки. Вплив температури на реологічні особливості течії суспензій досліджувався в декількох роботах [108], більшість з яких носила фундаментальний характер без прив'язки до процесу отримання плівок. Лише кілька робіт присвячені впливу температури на властивості плівок. Сіл з колегами [78] описав вплив температури навколишнього середовища на зміну в'язкості суспензій для плівкового лиття (рис. 1.34).

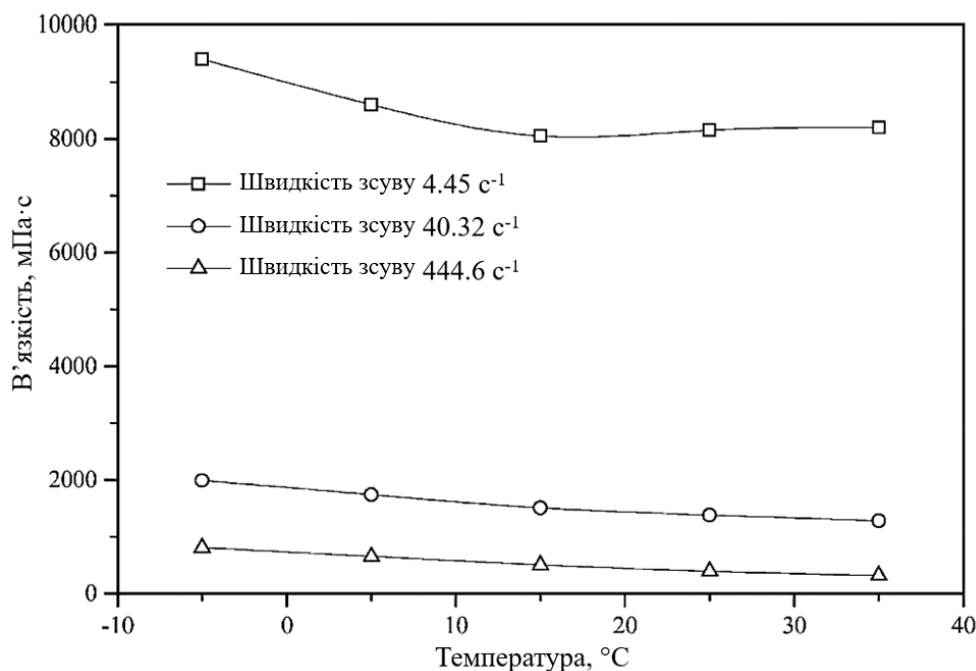


Рисунок 1.34 – Вплив температури на в'язкість суспензії для плівкового лиття [78]

Він зауважив, що суспензія для плівкового лиття демонструє значне зниження в'язкості з підвищенням температури (близько 35–60% при збільшенні від 5 до 35 °С), особливо при помірній і високій швидкості зсуву.

Для встановлення компоненту суспензії, що є найбільш чутливим до зміни температура автори роботи [78] окрім стандартної суспензії що містить порошок, дисперсант, зв'язку і пластифікатор готували суспензії без полімеру-зв'язки, без пластифікатору та лише з порошком, дисперсантом та ПАР. Автори зробили висновок, що зв'язка (ПВБ) відіграє ключову роль у зміні в'язкості суспензії при зміні її температури. Вінілі мають рухливу структуру через зв'язки вуглець-вуглець (які можуть обертатися), що може приводити до скручування та викривлення молекул. Таким чином, просторова довжина молекули може бути набагато меншою, ніж її фактична довжина [109]. Об'єм, що займає молекула зв'язки може бути змінений при дії на суспензію зсувних напружень [109]. Молекули мають тенденцію вирівнюватися в потоці таким чином, щоб зменшити супротив до течії (псевдопластичність). Вища температура може зробити

молекулу більш еластичною (обертання вуглець-вуглецевих зв'язків) і може полегшити вирівнювання молекул (особливо при високих значеннях швидкості зсуву), що приводить до зниження в'язкості з підвищенням температури. Пластифікатор типу ПЕГ має тенденцію утворювати органічні містки між частинками [77], які руйнуються при високих значеннях швидкості зсуву. Автори роботи [78] підтверджують це тим, що суспензія, яка містить пластифікатор (тобто типова суспензія для плівкового лиття, але без зв'язки), демонструє найсильніше розрідження під дією зсуву.

В підсумку автори роботи [78] зазначають, що температура навколишнього середовища має значний вплив на в'язкість суспензії для плівкового лиття і рекомендують враховувати коливання цього параметру для отримання плівок з однаковими, повторюваними характеристиками.

У роботі [63] автори досліджували вплив температури на течію води та низьков'язких розчинів сахаридів у воді (20 мас. %) під дією високої швидкості зсуву за допомогою новітнього методу мікрофлюїдної реології (рис. Рисунок 1.35).

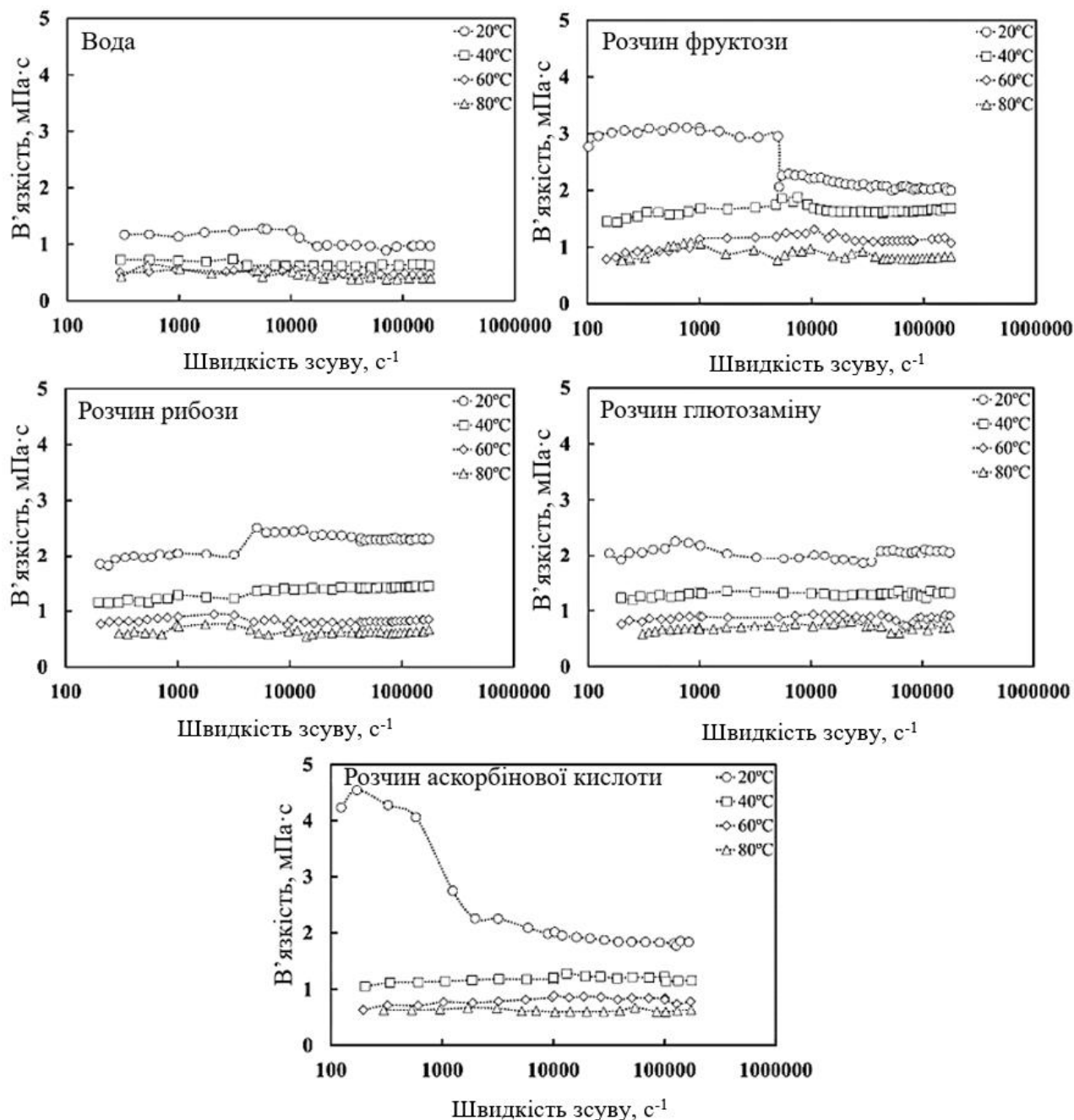


Рисунок 1.35 – Залежність в'язкості від швидкості зсуву при різних температурах [63]

Цікавий приклад використання низької температури як інструменту для отримання пористих плівок (метод Freeze Casting), описано Софі [110]. В цій роботі плівки, отримані з суспензій на водній основі піддають охолодженню одразу після лиття. У плівках починається кристалізація та ріст кристалів із залишків рідкої фази, що утворюють розгалужену високопористу структуру.

Проте, жодна з вище згаданих робіт не розглядає зміну температури як інструмент впливу на товщину та властивості поверхні плівок під час процесу лиття. Подібні методики не висвітлені в доступній літературі і потребують поглибленого вивчення адже дозволяють змінювати властивості плівки без зміни хімічного складу суспензії.

Типові параметри процесу лиття та характеристики суспензій і плівок, що з них отримані наведені у таблиці 1.3.

Таблиця 1.3 – Зв'язок між в'язкістю суспензій, параметрами процесу лиття та товщиною плівок

В'язкість суспензії, Па·с	Відстань між лезом і носієм, мкм	Швидкість руху носія, м/хв	Швидкість зсуву, с ⁻¹	Температура, °С	Товщина плівки, мкм	Джерело
	100–500	2,4				[111]
					35–65	[112]
					16–50	[113]
	800–2000					[114]
	600–700					[115]
1200–2800	20–2000	0,3–0,5				[116]
1,5–7,65		0,5–3	150–200		10–1000, 500–1300	[117]
		0,1–1				[118]
0,0005–0,0045			500–100000	20–80		[63]
9500–8000			4.45	-5–35		[78]
2000–1500			40	-5–35		[78]
800–200			444	-5–35		[78]
Мат. модель	4000	0–4,2			4–2,1	[119]
Мат. модель	5000	0–4,2			5–2,7	[119]
	1200	0,12–1,2			340–100	[105]
	400	0,12–1,2			290–150	[105]
	250	0,12–1,2			240–130	[105]
	200–1200	0,3–1,2			280–125	[105]
	1000	0,3–2,4			305–250	[27]
Мат. модель	1000–250	0,12–1,2			480–50	[27]
0,040–0,3–0,7					2,3–5–6	[45]

1.5 Кінцева обробка плівок

1.5.1 Процес сушки

Після того, як суспензія у вигляді плоского покриття-плівки залишає резервуар, розчинник починає випаровуватися, йде процес висихання. Плівки зазвичай висушують на повітрі з можливим додатковим нагріванням для прискорення процесу. Процес висушування плівки після лиття є одностороннім, чим відрізняється від інших процесів формування кераміки. Після того, як суспензія нанесена на підкладку тонким і рівномірним шаром, всі розчинники видаляються через верхній шар плівки (рис. 1.36). Можна виділити два основні процеси що протікають в плівці під час її висушування. Це швидкість випаровування розчинника з поверхні плівки та швидкість дифузії розчинника через об'єм плівки до її поверхні. З цих двох процесів, саме дифузія розчинника через плівку обмежує швидкість сушіння. Обидва процеси можна регулювати різними способами. Випаровування розчинника з поверхні плівки можна регулювати шляхом зміни типу розчинника, концентрації насиченого пару в області над плівкою (закрита чи вентилявана камера) та температури сушки. Швидкість дифузії через тіло плівки можна регулювати змінюючи концентрацію зв'язки, розмір частинок, та температуру плівки [4, 35][35].

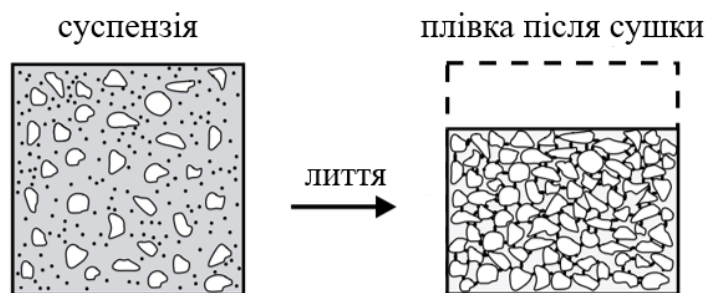


Рисунок 1.36 – Схематичне зображення ущільнення та усадки плівки в процесі сушки

Під час випаровування розчинника, дисперговані частинки збираються разом, утворюючи щільний шар. Для отримання високої щільності плівки, бажано, щоб розподіл розмірів частинок порошку був підібраний таким чином,

щоб досягти найбільш щільної упаковки. Тоді дрібні частинки заповнюють простір в проміжках між більшими частинками [4].

1.5.1.1 Дефекти поверхні, що виникають під час сушки та методи їх усунення

Є декілька основних причин виникнення дефектів поверхні плівки. Розбіжність між швидкістю випаровування розчинника з поверхні плівки і швидкістю дифузії розчинника через її об'єм призводить до формування «кірки» на поверхні плівки. Запобігти виникненню таких дефектів можна регулюванням швидкості випаровування розчинника (підбором розчинників з різною летючістю) та зміною температури сушіння або швидкості руху через зону сушіння [4].

У роботі [120] викривлення країв плівки автори пояснюють залишковою агломерацією порошку, коли дисперсійний помол був не достатньо якісний.

Тріщини та розриви у плівці виникають внаслідок конкуренції сил зв'язку між частинками (усадка плівки) і силою адгезії сполучної речовини (зв'язки) до носія. Якщо зв'язок між частинками сильніше за адгезію до носія, то плівка в процесі сушки відділиться від носія без зовнішнього втручання. Якщо переважає адгезія, то плівка руйнується. Запобігти цьому можна збільшенням кількості сполучної речовини (посиленням полімерної матриці), додаванням пластифікатору першого типу (для пом'якшення полімерної матриці, збільшення здатності до розтягування), додаванням пластифікатору другого типу (що буде працювати як мастило та зменшуватиме внутрішні напруження) [4].

Бульбашки, агломерати порошку, шматочки не розчиненої зв'язки, частинки пилу та інші чужорідні об'єкти можуть бути точками зародження дефектів. Запобігти потраплянню подібних об'єктів в об'єм плівки можна використанням процедури деаерації суспензії (зменшення кількості бульбашок), проведенням деагломерації в присутності ПАР (усунення крупних агломератів), ретельним розчиненням зв'язки без перевищення її концентрації в розчині





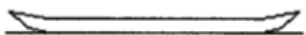



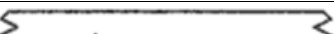
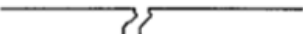
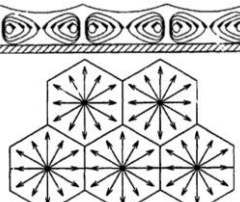
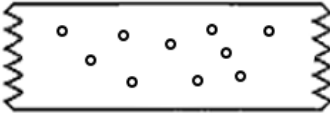
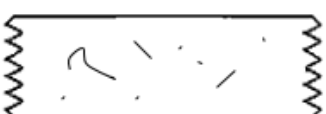
(усунення не розчинених скупчень полімеру), фільтрацією та роботою в чистому приміщенні (зменшення пилу) [35].

Нерівномірність товщини по ширині плівки та подряпини при литті тонких плівок виникають при використанні неякісних, нерівних носіїв та лез з високою шорсткістю поверхні. Усувається використанням носія і леза з гладкою плоскою поверхнею [4].

Комірки Бенарда. Це феномен самоорганізації в упорядковані конвективні комірки в формі циліндричних стержнів або розгалужених шестикутних структур в шарі в'язкої рідини з вертикальним градієнтом температури. У шестикутних комірки рідина піднімається в центрі і опускається по краях клітини. Зазвичай, це явище спостерігається в товстих шарах плівок або в системах з несумісними компонентами, наприклад з розчинником, що не відповідає обраній зв'язці чи пластифікатору. Усунути цей дефект можна шляхом підбору термодинамічно сумісних компонентів або зменшенням вертикального градієнту температур (наприклад, використовуючи нагрів нижньої частини литтвової машини) [4, 34, 35, 121].

Найбільш поширені дефекти плівок, причини їх виникнення та методи усунення представлені у таблиці 1.4.

Таблиця 1.4 – Дефекти, що можуть утворитися у плівках під час сушки

Назва	Вигляд	Причина	Методи усунення
Нерівно-товщинність		Дефекти носія, леза, неоднорідність суспензії	Використання якісного обладнання та ретельний процес приготування суспензії
Вигин країв		Залишкова агломерація порошку, коли	Якісний дисперсійний помол
Вигин всієї плівки			
«Крила чайки»			
Вигин країв з відділенням від носія			
Зворотній вигин			
«Рейки»		Усадка плівки під час сушки і сильна адгезія до носія	Зменшення вмісту розчинника, збільшення вмісту полімеру-зв'язки
Центральне розтріскування			
Розтріскування «воронячі лапки»			
Поперечний розрив			
Комірки Бенара		Вертикальний градієнт температур (особливо при великій товщині плівки), не сумісний розчинник	Термостатування, підбір сумісного розчинника, зменшення товщини шару суспензії
Округлі отвори		Бульбашки повітря (зазвичай у високов'язких суспензіях)	Деаерація, зниження в'язкості суспензії
Сторонні включення		Потрапляння пилу та інших сторонніх частинок у суспензію або на поверхню плівки	Приготування суспензії та формування плівок у спеціальних «чистих кімнатах»

1.5.2 Збірка багат шарових об'єктів. Ламінування.

Багат шарові композити, такі як SOFC і MLCC, складаються з шарів різного матеріалу. Деякі машини для лиття пристосовані для лиття наступного шару поверх вже створеної плівки. Таким чином можливо створити багат шаровий або градієнтний композит. Такий метод має суттєві недоліки через розчинення нижнього шару верхнім, що призводить до нерівної лінії контакту між шарами та утворенням додаткових дефектів поверхні через накопичення нерівностей. Інший метод це створення пакету з висушених плівок із використанням ізостатичного ламінування (рівномірним розподілом тиску по поверхням зразків за допомогою рідини під тиском) (рис. 1.37). Цей процес має ряд переваг:

1. Шари не знаходяться в контакті з розчинником
2. Ізостатичний тиск може збільшити щільність шарів
3. Плівки можна розм'якшити нагріванням під час процесу, що забезпечує більш щільний контакт між шарами

Процедура збірки багат шарового композиту включає розрізання висушених плівок до потрібної форми, попередню збірку пакету на жорсткій підкладці у вакуумному апараті та ізостатичне пресування у водному середовищі з витримкою пакету під високим тиском з нагріванням.

В роботі [48] зазначається, що електричні та механічні властивості, як неспеченої плівки, так і кінцевого виробу, тісно пов'язані з декількома технологічними аспектами процесу ламінування, такими як тиск, температура та час витримки [122, 123]. Зокрема, зміна тиску в процесі ламінування суттєво впливає на еволюцію пор та на фінальну мікроструктуру [122]. Крім того, вибір сполучної речовини є дуже важливим фактором виготовлення багат шарових об'єктів [124], оскільки сильно впливає на упаковку частинок під час формування та механічні властивості неспеченої плівки [58].



Рисунок 1.37 - Збірка плівок аноду та електроліту одержаних плівковим литтям в заготовку паливного елемента холодним ізостатичним ламінуванням.

У роботі [48] автори досліджували вплив молекулярної маси полімеру-зв'язки та параметрів процесу багатошарової збірки на щільність плівок. Вони зазначили, що деформація розтягу полімерної плівки залежить від частки упорядкованих та неупорядкованих структур в плівці, які утворюють орієнтовані і аморфні області [125]. Ступінь неупорядкованих ділянок утворених ланцюгами ПВБ в плівці збільшувалася при використанні зв'язки з високою молекулярною масою. Більш високий ступінь заплутаності довших молекул ПВБ, обумовлений ентропійними факторами [126] може означати, що зв'язка з високою молекулярною масою, більш сприятлива до орієнтації вздовж напрямку прикладеного навантаження. Це явище, добре відоме у формуванні полімерних плівок [127]. Також, довголанцюгові полімери, що містяться у суспензіях, дозволяють частинкам порошку переміщуватися та перегруповуватися всередині плівки. Цей рух може мати позитивний вплив на однорідність мікроструктури, що є необхідним для досягнення високої густини виробу [128].

Плівки, в яких використовувався низькомолекулярна зв'язка (30 000 г/моль), мали щільність 54% від теоретичної. Ті плівки, в яких використовувався

високомолекулярна зв'язка (90 000 г/моль), мали щільність 49% від теоретичної. Відносна щільність спечених плівок показала залежність від тиску ламінування і молекулярної маси зв'язки. Відносна щільність спечених плівок збільшувалася при збільшенні молекулярної маси зв'язки та тиску ламінування. Збільшення щільності більшою мірою залежало від тиску ламінування, ніж від молекулярної маси зв'язки, щільність плівки значно підвищувалася при більш високих тисках [48].

Неспечені плівки ламінувалися під тиском, що перевищує 78 МПа. Відносні щільності плівок виготовлених з використанням низькомолекулярної та високомолекулярної зв'язки, а також з їх суміші були подібними. Найбільше значення > 92% спостерігалось для плівки, виготовленої з високомолекулярної зв'язки. Було підтверджено, що тиск ламінування 78 МПа був критичною точкою для досягнення високої щільності та зменшення дефектів при ламінуванні [48].

Таким чином, автори роботи [48] показали, що щільність неспечених плівок більшою мірою залежить від тиску ламінування, ніж від молекулярної маси зв'язки. З наведених вище результатів, можна зробити висновок, що найкращих результатів можна досягти використовуючи зв'язку з великою довжиною ланцюга і ламінування при тисках вище 78 Мпа. Зміна молекулярної маси ПВБ має незначний вплив на щільність плівки [122, 123, 129]. Також очевидно, що тиск ламінування є домінуючим фактором у процесі еволюції пор [48].

Порівнюючи мікроструктуру спечених плівок, автори роботи [48] зазначають, що мікроструктура спеченого тіла, приготованого з високомолекулярною зв'язкою, є дещо щільнішою, ніж структура утворена у плівці з низькомолекулярною зв'язкою, при однакових умовах ламінування. Це вказує на те, що молекулярна маса зв'язки також впливає на мікроструктуру спеченого тіла, навіть якщо її вклад у процеси консолідації та спікання не значний. Ці результати узгоджуються зі спостереженнями про розподіл розміру пор і щільність спеченого тіла [48].

Молекулярна маса зв'язки матеріалу суттєво впливає на деформація розтягу литих плівок. Найвища деформація розтягу з міцністю на розрив

≈ 17 МПа в роботі [48] була досягнута для плівки, приготованої із застосуванням високомолекулярної зв'язки.

У роботі [130] досліджували вплив тиску при ламінуванні та шорсткості поверхні зразків на міцність з'єднання. Автори проводили ламінування плавленого кремнезему (кварцеве скло) з використанням розчину NaOH 5 моль/л при кімнатній температурі протягом 20 хв з ізостатичним тиском та без нього. Ізостатичний тиск 300 МПа сприяв утворенню міцних зв'язків між шарами. Шорсткість зразків складала 13,4 нм. З'єднання під тиском привело до збільшення міцності на зсув на $\sim 40\%$ (з 12,3 МПа до 17,73 МПа). Ще більш значний ефект (збільшення на 70%) було зафіксовано для зразка з більшою шорсткістю поверхні 0,10 мкм, де міцність на зсув становила 15,21 МПа. Аналіз інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є та SEM показали, що прикладений тиск сприяє утворенню міцного зв'язку. На відміну від з'єднання без тиску, з'єднання, виготовлені під тиском, зберігали свою цілісність після впливу при 1000 °С.

Отже, автори роботи [130] зазначають що висока шорсткість поверхні, в їх експерименті, сприяла покращенню міцності з'єднання шарів між собою. Однак слід враховувати, що ламінування проводилося в присутності лугу між шарами зразку, та могла частково розчиняти поверхню. Висока шорсткість поверхні могла збільшити кількість речовини зразка, що була розчинена, внаслідок збільшення площі контакту лугу з поверхнею зразка.

Ця інформація може бути корисна для ламінування шарів отриманих плівковим литтям, особливо для суспензій, що мають надлишок пластифікатору, який при стисненні може вийти на межу розділу шарів та частково розчинити їх полімерну складову, тим самим покращуючи міцність з'єднання.

З вище наведеної інформації можна зробити висновок, що для отримання надійно з'єднаних багатошарових композитів з високою щільністю слід в складі суспензії використовувати високомолекулярну зв'язку та проводити процес ламінування при високому тиску.

1.5.3 Термічна обробка

1.5.3.1 Відпал допоміжних компонентів

Коли багатошаровий композит зібраний, щоб використовувати його як пристрій, або підготувати для подальшої обробки, необхідно виконати дві заключні процедури відпалу та спікання. Відпал - це процедура видалення тимчасових компонентів зі плівки або зібраного багатошарового композиту. Зазвичай відпал проводиться в печах з багатоступінчатим регулюванням температури. Температура відпалу залежить від зв'язки, що використовувалася, і може бути встановлена термогравіметричним аналізом (TGA), що показує зміну маси зразка зі зміною температури або часу витримки при певній температурі. Відпал і спікання можуть проводитися в різних газових атмосферах (відновлювальній, окисній, інертній) або у вакуумі [34].

Автори роботи [131] рекомендують використовувати низьку швидкість піролізу ПВБ, що вбереже зразок від руйнування протягом відпалу.

Для досягнення повного вигорання зв'язки, бажано щоб до суспензії було додано найменшу допустиму масу цієї добавки. Декілька досліджень з покращення якості плівок були проведені на вдосконалених системах зв'язка-розчинник із зниженим вмістом зв'язки [77, 132]. Однак цей підхід, очікувано, викликає певні проблеми з механічними властивостями плівок, через зниження їх міцності, що в кінцевому підсумку може призвести до утворення дефектів у багатошарових об'єктах. Ламінована, обтиснена плівка, яка має щільну структурну упаковку, повинна мати достатньо високу міцність, яку можна контролювати вмістом і розподілом зв'язки [48].

Автори роботи [133] зазначають, що локалізація зв'язки в певній точці плівки призводить до утворення пор в плівках після її вигорання. Зразки із залишковою пористістю не можуть бути спечені до теоретичної щільності, а отже, для отримання повністю ущільненого зразка, потрібен контроль мікроструктури неспеченої плівки.

1.5.3.2 Спiкання

Спiкання - це термiчний процес, в процесi якого сусiднi частинки порошку об'єднуються у щiльне тiло (рис. 1.38).

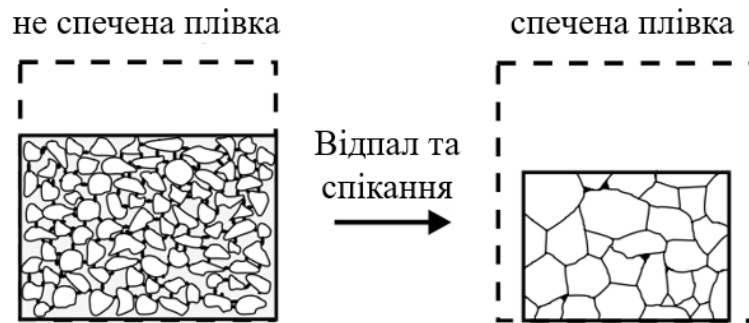


Рисунок 1.38 – Схематичне зображення зміни структури та розмірів пiвкки в процесах вiдпалу та спiкання

Спiкання багатошарових об'єктiв може бути завданням великої складності, оскiльки матерiали, що об'єднанi в композит можуть ущiльнюватися рiзною мiрою та з рiзною швидкiстю, можуть мати рiзний коефiцiєнт теплового розширення та швидкiсть росту зерна. Вiдмiнностi у фiзичних властивостях зразкiв можуть призвести до скручування, розшарування та розтрiскування зразкiв. Запобiгти утворенню дефектiв, певною мiрою, дозволяє особливий режим спiкання. Метод дилатометрiї (DIL) дозволяє отримати данi про змiну об'єму зразку зi змiною температури та допомагає встановити режим спiкання. Регулюючи температуру, швидкiсть нагрiву та час витримки пiд час спiкання можна контролювати розмір зерна i щiльнiсть спеченого тiла. Інший пiдхiд – використання модифiкованих порошокiв або обмежене додавання матерiалу одних шарiв в iнший для вирiвнювання коефiцiєнтiв термiчного розширення та швидкостi спiкання [34].

1.6 Висновки до розділу 1

В проаналізованих роботах вміст твердої фази варіюється від декількох масових відсотків до більше ніж 60 масових відсотків. Вміст ПАР в більшості робіт знаходиться в межах 5 мас. % від маси порошку. Кількість зв'язки та пластифікатору підбирають відштовхуючись від кількості порошку і бажаних механічних властивостей плівки. Концентрація зв'язки рідко перевищує 10 мас. % суспензії, а масова частка пластифікатору становить від 20 до 100% від маси зв'язки. Вміст розчинника встановлюють залежно від вмісту зв'язки та пластифікатору, зазвичай він перевищує їх масову частку від 5 до 8 разів та сильно залежить від молекулярної маси зв'язки. Як видно з наведених в таблиці 1.2 даних, склад суспензій може сильно варіюватися в залежності від мети дослідження та галузі застосування плівок. 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. %. Слід зауважити, що з 9 проаналізованих робіт, лише у двох досліджуються нанопорошки.

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 30 об.% відсотків; вміст ПАР \approx 0,5 % від маси порошку; системи розчинників на основі етанолу та ізопропанолу; вміст полімеру зв'язки не більше 5 мас. % від складу суспензії; співвідношення полімер-зв'язка : пластифікатор близьке до 1 : 0,75.

Слід зазначити що дані щодо оптимального складу суспензій сильно варіюються, є розрізненими та іноді суперечливими. Це можна пояснити різними властивостями порошоків, допоміжних компонентів та складністю багатоконпонентних 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.

З проаналізованих даних можна зробити висновок що 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 проаналізованих робіт також 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 (рис. 1.39).

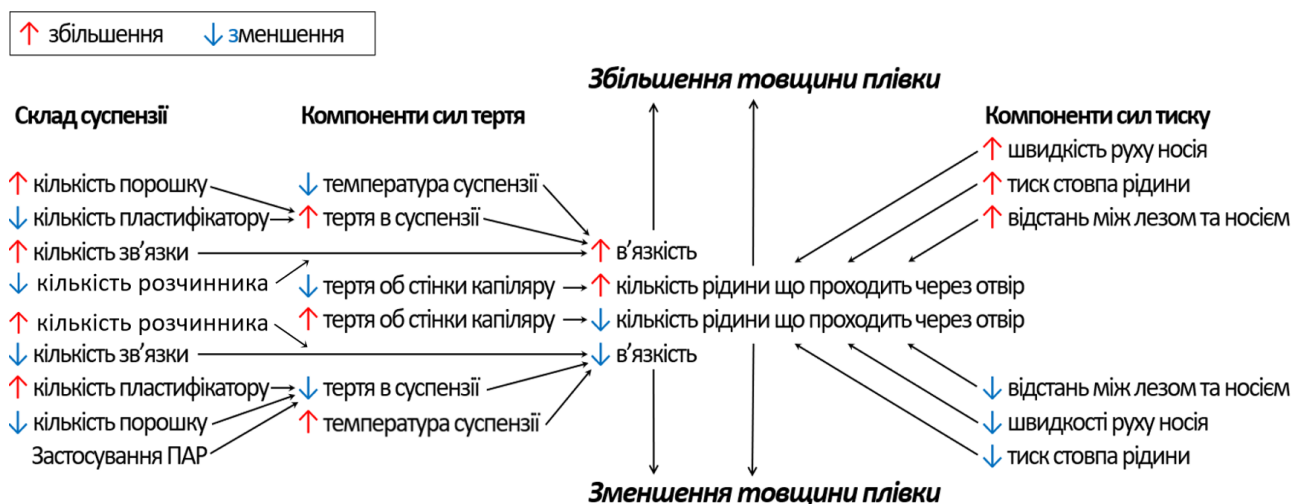


Рисунок 1.39 – Вплив складу суспензії та параметрів лиття на товщину плівок

При цьому не знайдено досліджень з визначенням максимально доцільної для використання у процесі лиття значення швидкості зсуву, хоча існують підстави для припущення, що дія занадто високої швидкості зсуву може привести до загущення суспензії та підвищення товщини плівки. Слід зазначити, що майже відсутні роботи, де комплексно проаналізовано вплив реологічних властивостей суспензій, що описують її структуру, на властивості плівок.

У розділі наведені результати з опублікованих робіт [33, 106, 107, 134].

2. РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

2.1 Об'єкти дослідження

2.1.1 Порошки

Титанат барію (BaTiO_3) - це матеріал з перовскітною структурою (рис. 2.1), який має високі діелектричні, п'єзоелектричні та сегнетоелектричні властивості з широким застосуванням у багатошаровій електроніці. Через високі значення діелектричної проникності, обґрунтованим є його застосування як матеріал для діелектричних шарів багатошарових керамічних конденсаторів (БШКК) (Multi-Layer Ceramic Capacitor (MLCC)).

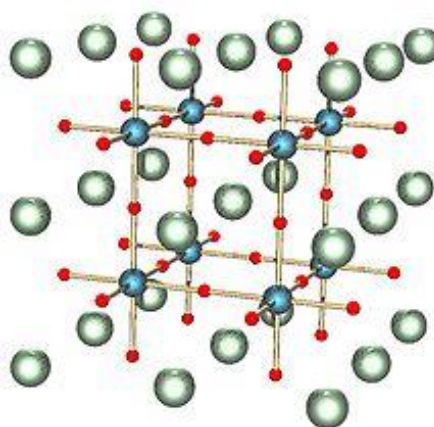
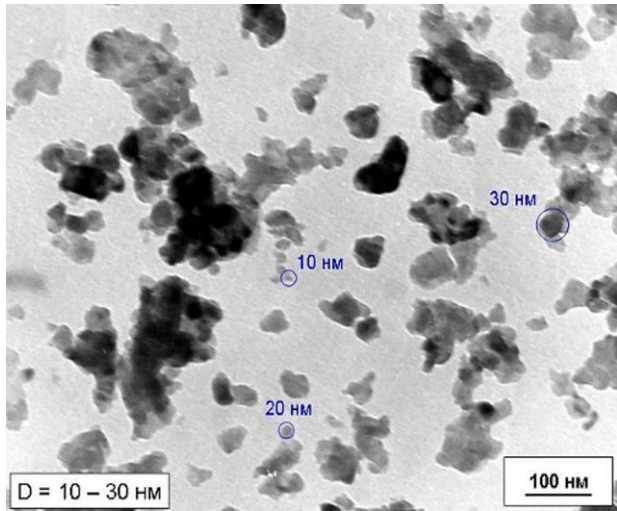
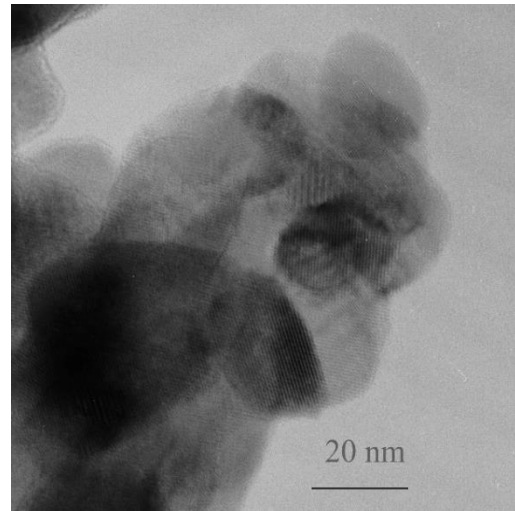


Рисунок 2.1 – Структура кубічного BaTiO_3 . Червоні сфери - оксидні центри, сині - катіони Ti^{4+} , зелені - Ba^{2+} .

Для створення суспензії та шарів композитів з діелектричними властивостями використовували нанорозмірний порошок BaTiO_3 (NanoTechCenter LLC, Україна) з розміром частинок 25-30 нм. Питома поверхня порошку складає $25 \text{ м}^2/\text{г}$ (БЕТ), середній діаметр пор $18,7 \text{ нм}$, кристалічність: кубічна (XRD), густина: $5,85 \text{ г}/\text{см}^3$. Мікроструктура порошку представлена на рис. 2.2. Гранулометричний склад порошку представлений на рис. 2.3. Хімічний склад порошку BaTiO_3 представлений у табл. 2.1.



а



б

Рисунок 2.2 – Структура нанопорошку BaTiO₃ (ТЕМ)

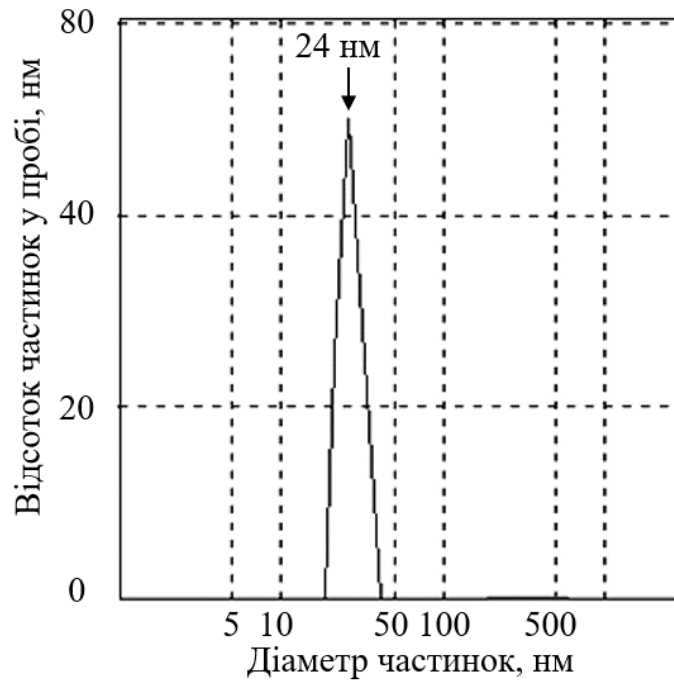


Рисунок 2.3 – Гранулометричний склад порошку BaTiO₃ (лазерна гранулометрія)

Таблиця 2.1 – Хімічний склад нанопорошку титанату барію (NanoTechCenter LLC, Україна)

Елемент	Вміст, %	Похибка, %
Ba	81,710	0,221
Ti	15,900	0,196
V	1,579	0,126
Mn	0,364	0,031
Sr	0,355	0,005
Sn	0,080	0,007
Zn	0,012	0,002

Для встановлення впливу розміру порошку на властивості суспензій і створених з них плівок та для виготовлення контрольних зразків використовували субмікронний порошок ТВ E540N (Ferro corp., США) з розміром частинок 0,5-0,7 мкм та питомою поверхнею 7,5 м²/г. Мікроструктура порошку представлена на рисунку 2.4.

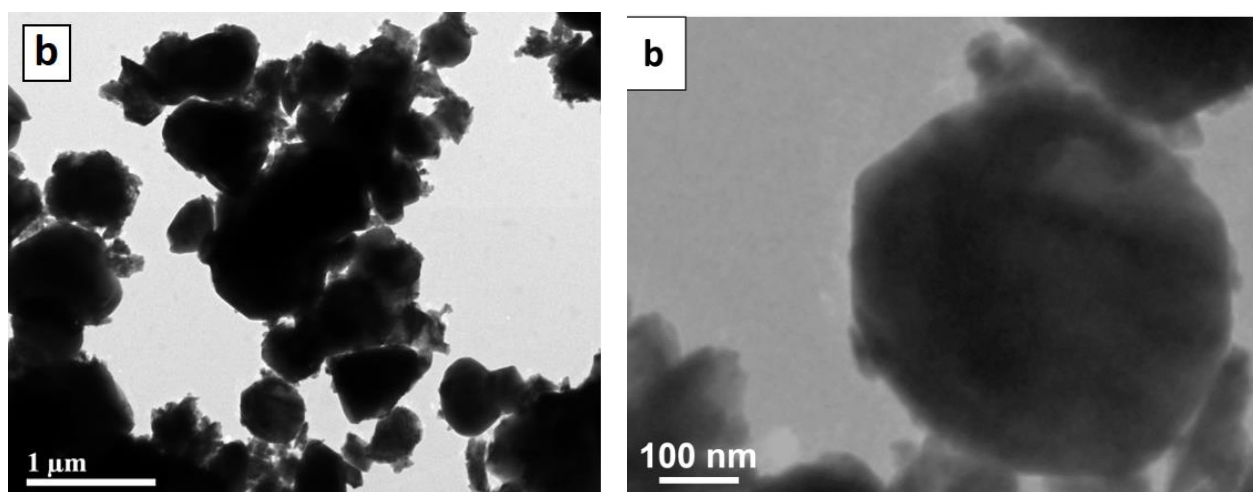


Рисунок 2.4 – Структура субмікронного порошку BaTiO₃ (ТЕМ)

Хімічний склад порошку представлений у табл. 2.2.

Таблиця 2.2 – Хімічний склад субмікронного порошку титанату барію ТВ E540N (Ferro corp., США)

Елемент	Вміст, %	Похибка, %
Ba	83,194	0,256
Ti	12,899	0,223
V	1,607	0,142
Mn	0,350	0,037
Sr	0,116	0,004
Sn	0,077	0,008
Zn	0,013	0,003

Для створення суспензії та шарів провідника використовували суміш нанопорошків Ni/NiO (NanoTechCenter LLC, Україна) з питомою поверхнею 2,5 м²/г. Мікроструктура порошку представлена на рисунку 2.5.

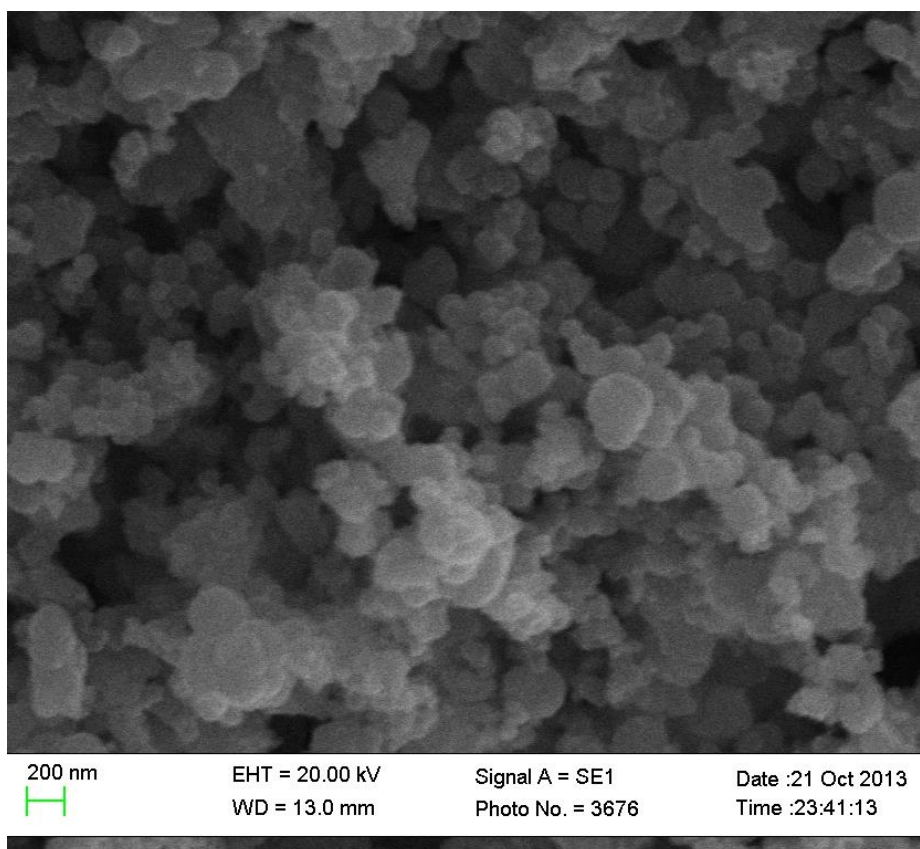


Рисунок 2.5 – Структура суміші порошків Ni/NiO (SEM)

Також для перевірки розробленого методу нормування ступеню тиксотропії/реопексії була створена суспензія на основі порошку Si_3N_4 (Neomat, Латвія) з розміром частинок 200–500 нм.

Порошок оксиду цирконію стабілізованого 8 молярними відсотками ітрію 8YSZ (NOVITECH, Україна) з розміром частинок 70-80 нм і питомою поверхнею $10 \text{ м}^2/\text{г}$ та суміш порошків 8YSZ – NiO у співвідношенні 40:60, були використані для створення шарів аноду та електроліту водневих паливних комірок, на яких перевірялася здатність плівок до ламінування. Порошок NiO (Metals Kingdom Industry Limited, Китай) мав розмір частинок 30-150 нм. Розмір частинок порошків, що використовувалися в роботі представлено у табл. 2.3.

Таблиця 2.3 – Розмір частинок порошків

Порошок	Розмір, нм				
	СЕМ	Лазерна гранулометрія	БЕТ (ASAP)	ТЕМ	XRD
BaTiO_3 (NTC)	10-30	20-25	38	26	15,6
BaTiO_3 (Ferro)				300-700	
Суміш порошків Ni/NiO (NTC)	100-400				
Si_3N_4	200–500				
8YSZ	70-80				
NiO (MKIL)	30-150				

2.1.2 Поверхнево-активні речовини

Для одержання стабільних дисперсій порошку та для запобігання повторної агломерації, застосовували мокрий розмел в присутності ПАР. Кінцевою метою було створення мономолекулярного шару на всій відкритій поверхні частинок для досягнення стабілізації за електростатичним механізмом. Як ПАР використовували Пропандіол-1,3 (Merck GmbH, Німеччина) (рис. 2.6).

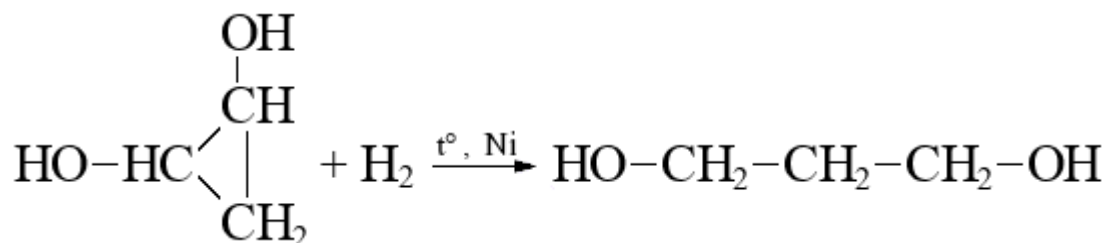
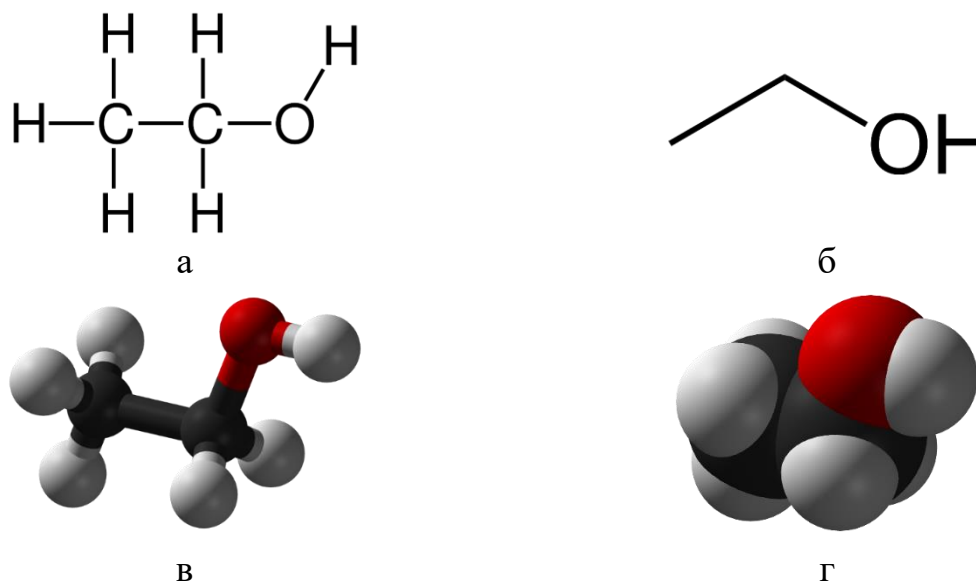


Рисунок 2.6 – Структурна формула пропандіолу-1,3

Кількість ПАР обиралася таким чином, щоб покрити поверхню кожної частинки мономолекулярним шаром ПАР.

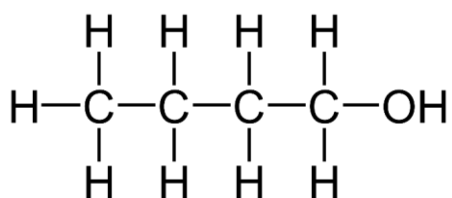
2.1.3 Розчинники

Як розчинники та середовище для мокрого розмелу для приготування сумішей полімерів використовували етанол (рис. 2.7), 1-бутанол (рис. 2.8) та ізопропанол (рис. 2.9).

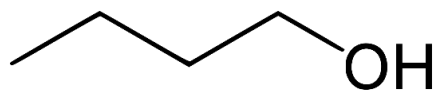


а - повна структурна формула, б - скелетна формула, в – паличкова модель, г – просторово заповнена модель

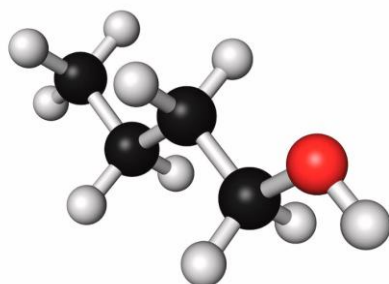
Рисунок 2.7 – Схематичне зображення хімічної структури етанолу (C₂H₅OH)



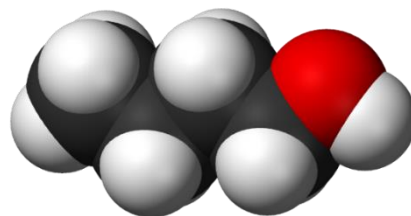
а



б



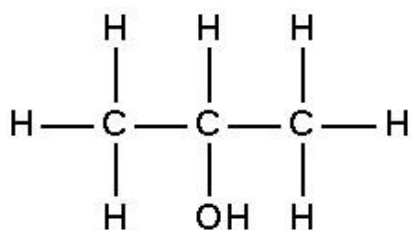
в



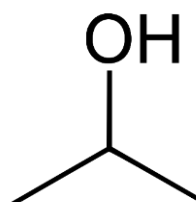
г

а - повна структурна формула, б - скелетна формула, в – паличкова модель, г – просторово заповнена модель

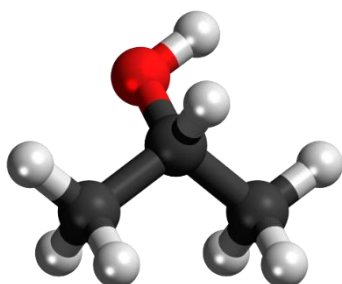
Рисунок 2.8 – Схематичне зображення хімічної структури 1-бутанолу ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$)



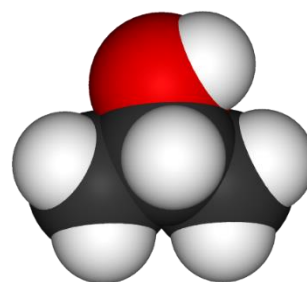
а



б



в



г

а - повна структурна формула, б -скелетна формула, в - паличкова модель
г - просторово заповнена модель

Рисунок 2.9 – Схематичне зображення хімічної структури ізопропанолу ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$)

2.1.4 Полімери

Як полімер-зв'язку використовували порошкоподібний полівінілбутираль (ПВБ) Movital (Kuraray GmbH, Японія) марок В-98 та В75Н з молекулярною масою 40 000 та 100 000 відповідно (рис. 2.10) та етилцелюлозу (ЕЦ), з в'язкістю 100 сПз у 5% толуол/етанолі 80:20 (літ.) (Merck GmbH, Німеччина) (рис. 2.11). Дибутилфталат (Merck GmbH, Німеччина) використовували як пластифікатор (рис. 2.12).

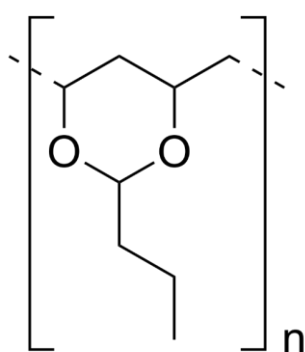


Рисунок 2.10 – Схематичне зображення хімічної структури полівінілбутиралу

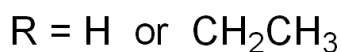
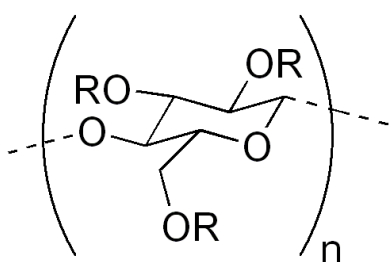
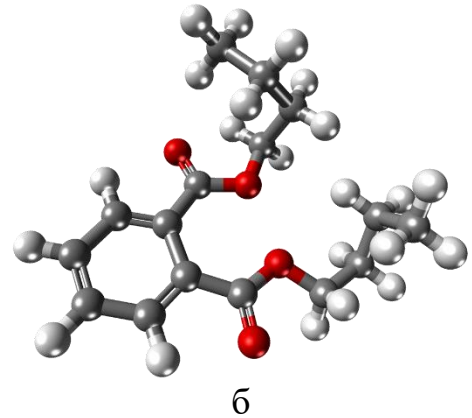
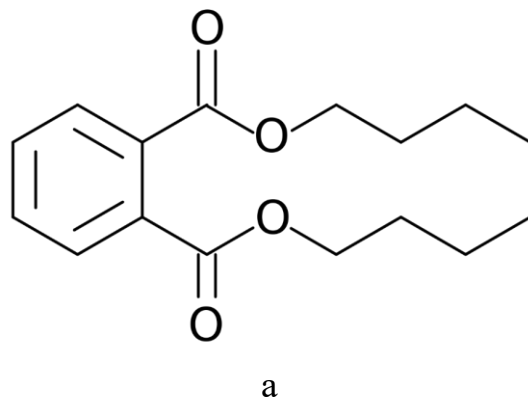


Рисунок 2.11 – Схематичне зображення хімічної структури етилцелюлози



а - схематичне зображення, б - паличкова модель

Рисунок 2.12 – Хімічна структура дибутилфталату

2.2 Обладнання та методи

Розподіл частинок порошоків за розміром визначали за допомогою лазерного гранулометра Zetasizer 1000 HS (Malvern Panalytical, Велика Британія), рис. 2.13, а. Питому поверхню порошоків визначали за допомогою адсорбційного аналізатора ASAP 2000 (Micromeritics, США) методом БЕТ, розмір пор визначався методом ВЈН, рис. 2.13, б. Хімічний аналіз порошоків проводили на установці EXPERT 3L (ІНАМ Україна), рис. 2.13, в.



а



б



в

а – лазерний гранулометр Zetasizer 1000 HS, б – адсорбційний аналізатор ASAP 2000, в – хімічний аналізатор EXPERT 3L

Рисунок 2.13 – Обладнання для аналізу властивостей порошоків

Приготування та пластифікацію полімерних розчинів здійснювали розчиненням порошкоподібних полімерів в органічних розчинниках при постійному перемішуванні та нагріванні на магнітній мішалці RCT basic (ІКА, Німеччина). Пластифікатор додавали до розчину після повного розчинення полімеру (рис. 2.14, а). 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 (рис. 2.14, б).



а



б

а – магнітна мішалка RCT basic, б – планетарний млин Pulverisette 6

Рисунок 2.14 – Обладнання для приготування суспензій

Реологічні дослідження створених суспензій проводили на ротаційному віскозиметрі Rheotest RN 4.1 (Rheotest Medingen GmbH, Німеччина), рис. 2.15, а. Застосовувалися вимірювальні системи Н1 (30 мл.) та Н3 (5 мл.) типу циліндр-циліндр з моментом інерції $40 \cdot 10^{-6}$ та $10 \cdot 10^{-6}$ кг·м² відповідно. Система Н1 може забезпечити швидкість зсуву від 0,2 до 2000 с⁻¹ з діапазоном вимірювання в'язкості

1-5·10⁶ мПа·с при об'ємі зразка 50 мл. Система Н3 може забезпечити швидкість зсуву від 0,1 до 1000 с⁻¹ з діапазоном вимірювання в'язкості 10-10·10⁸

мПа·с при об'ємі зразка 5 мл. Зазор між ротором та циліндром – 1 мм для обох систем.

Для забезпечення стабільної температури суспензій, що вимірювалися, та задля встановлення впливу нагрівання і охолодження на реологічні властивості суспензії був використаний термостат Ministat 125 (Hauber, Німеччина), рис. 2.15, б. При дослідженні впливу температури на характер течії суспензії, вимірювання проводилися в діапазоні температур від 0 до 50 °С з паузою 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 (Anton Paar, Німеччина), що може забезпечити швидкість зсуву від 0,01 до 8000 с⁻¹ з діапазоном вимірювання в'язкості 10⁻⁶-1010 Па·с при об'ємі зразка до 1 мл із вбудованим термостатом, рис. 2.15, в.

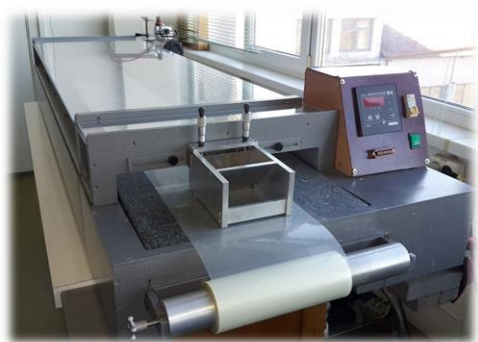


а – реометр Rheotest RN 4.1, б - термостат Ministat 125, в – реометр Physica MCR 301

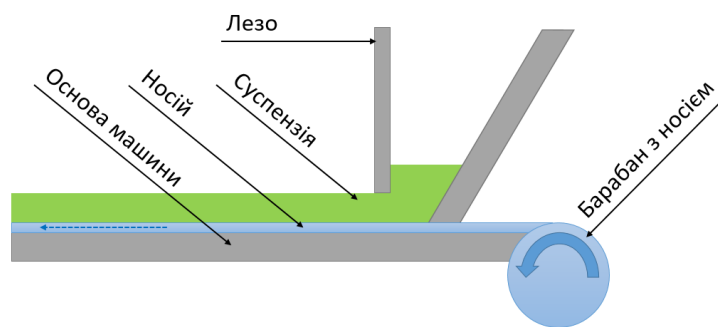
Рисунок 2.15 – Обладнання для реологічних досліджень:

Для аналізу реологічних даних використовували офіційне програмне забезпечення Rheotest Systemsoftware RN 4.0 2000 v.2-3.34 (Medigen GmbH), Rheoplus/32 v.3.40 (Anton Paar) та власноруч розроблені алгоритми.

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, рис. 2.16, а. Регулювання зазору філь'єри між лезом та носієм проводили за допомогою мікрогвинтів з точністю 10 мкм, рис. 2.16, б. Як носій була використана поліетилентерефталатна плівка із силіконовим антиадгезійним покриттям «Майлар» (DuPont, США). Сушку проводили за кімнатної температури в камері литтвової машини.



а



б

а – литтвовая машина TTS-1200, б – схематичне зображення філь'єри

Рисунок 2.16 – Обладнання для плівкового лиття

2D та 3D поверхневі профілі, товщину та параметри шорсткості R_a та 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) (рис. 2.17, а) та атомно-силового мікроскопа Precision Nano Displacement System (PNDS) (Radiant Technologies, США) (рис, 2.17, б). Параметри шорсткості розраховували по 20 базовим лініям довжиною 200 мкм (інтерференційний 3D-профілометр) або 50 мкм (атомно-силовий мікроскоп), які розташовували перпендикулярно до напрямку лиття.



а

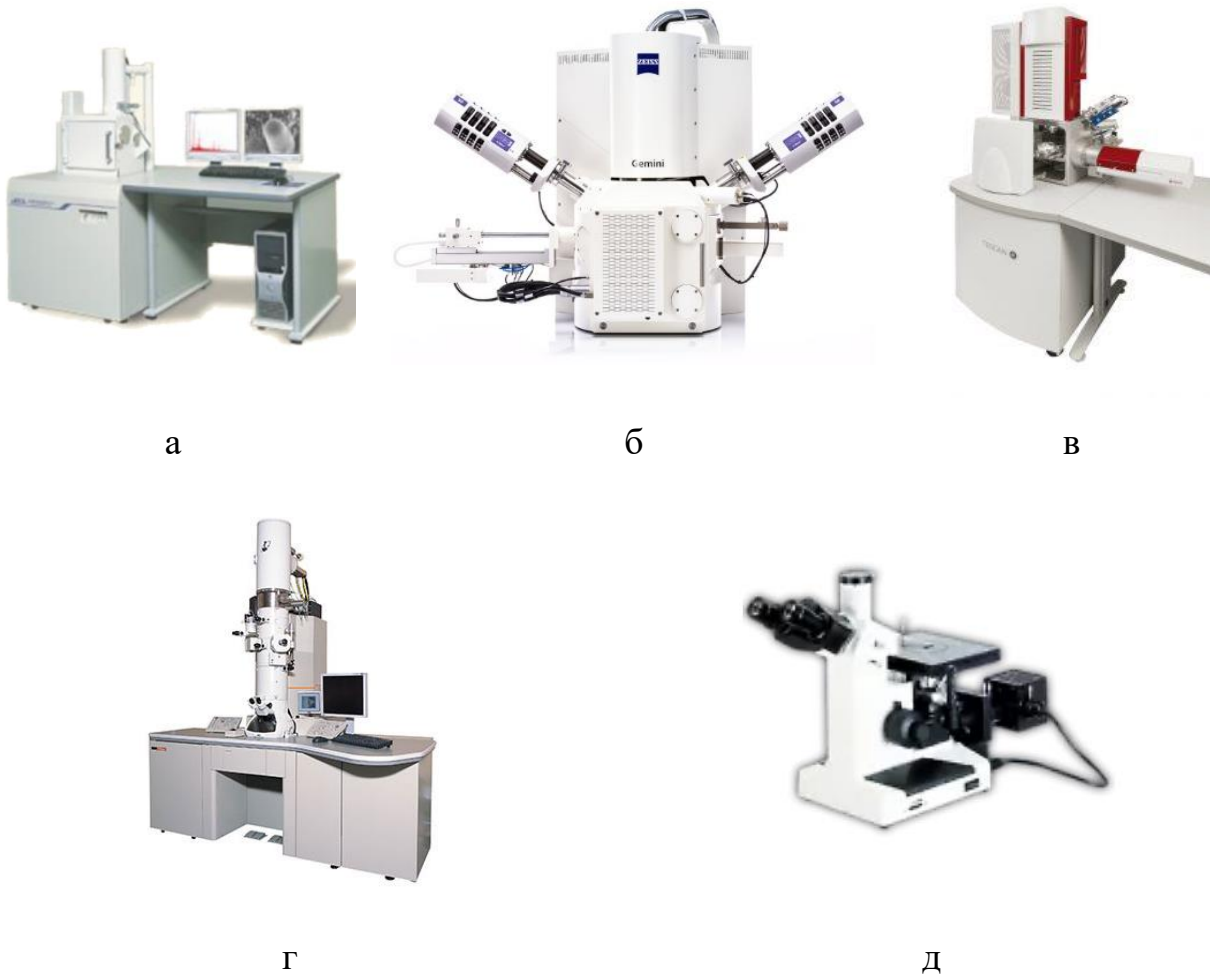


б

а - інтерференційний 3D-профілометр Micron-alpha, б - атомно-силовий мікроскоп Precision Nano Displacement System

Рисунок 2.17 – Обладнання для дослідження поверхні плівок

Для визначення розмірів та морфології порошків і отримання мікрофотографій структури плівок та багатошарових композитів та були використані скануючі електронні мікроскопи JSM-6450 (JEOL, Японія) (рис. 2.18, а), Gemini SEM (ZEISS, Німеччина) (рис. 2.18, б), Tescan Mira 3 (Tescan, Чеська республіка) (рис. 2.18, в), трансмісійний електронний мікроскоп JEM 2100F (JEOL, Японія) (рис. 2.18, г) та оптичний мікроскоп XJL-17AT (ULAB, Україна) (рис. 2.18, д). Для визначення мікроелементного складу використовували енергодисперсійний спектрометр Oxford X-max 80 mm. Підготовку препаратів порошків до мікроскопічних досліджень проводили за допомогою ультразвукового диспергування 5% мас. суспензії порошку в ацетоні у диспергаторі УЗДН-А. Еластичні зразки неспечених плівок та композитів охолоджували в рідкому азоті та ламали для дослідження поперечного перерізу. Для досліджень за допомогою СЕМ, діелектричні зразки попередньо покривали шаром Au-Pd та Со товщиною 20 нм за допомогою установки Gatan 682 PECS.



а – СЕМ JSM-6450 , б – СЕМ Gemini, в – Tescan Mira 3, г – ТЕМ JEM 2100F,
 д – оптичний мікроскоп XJL-17AT

Рисунок 2.18 – Обладнання для аналізу мікроструктури

Багатошаровий композит створювали за допомогою вакуумної пакувальної машини Jumbo 30 (Henkelman, Голандія) (рис. 2.19, а). Неспечені плівки обрізали разом з підкладкою до потрібного розміру прикладали одна до одної сторонами з підкладкою на зовні. Після ламінування одну з підкладок знімали і повторювали процес з наступним шаром плівки. Заламінований 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 °C (рис. 2.19, б).



а



б

а - вакуумна пакувальна машина Jumbo 30, б – ламінатор PL-4008PC

Рисунок 2.19 – Обладнання для створення багатошарових зразків

Для спікання зразків на повітрі або у відновлювальній атмосфері в потоці газової суміші ($Ar-H$ 95-5%) використовували трубну піч (рис. 2.20) з максимальною швидкістю нагрівання $10\text{ }^{\circ}C$ на хвилину.



Рисунок 2.20 – Обладнання для спікання

Приготування суспензії для плівкового лиття можна розділити на 3 етапи: приготування дисперсії частинок порошку, створення розчину полімеру та змішування дисперсії з розчином полімеру. Послідовність створення суспензії для плівкового лиття представлена на рисунку 2.21.

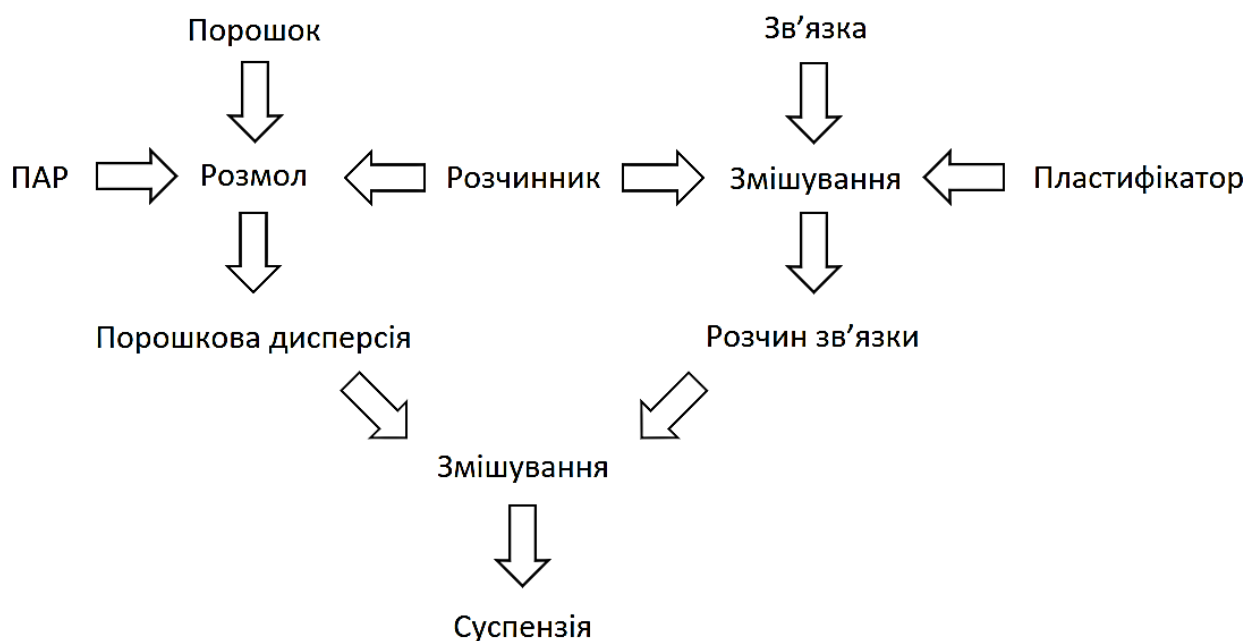


Рисунок 2.21 – Схема приготування суспензії для плівкового лиття

Першим етапом приготування суспензії для плівкового лиття було створення дисперсії частинок BaTiO_3 у планетарному млині. Для цього в барабан вносили наважку порошку та розчинник з додаванням поверхнево активної речовини. Склад суспензій, що використовувалися в роботі наданий в додатку А.

2.3 Співвідношення компонентів та заповнення барабану

Критеріями оптимального розмелу є таке співвідношення речовин у барабані, швидкість та тривалість його обертання, які забезпечують отримання частинок меншого розміру з високою питомою поверхнею за менший час.

Автори робіт [135–137] зазначають, що максимальна ефективність розмелу у кульовому млині досягається при його заповненні від 35 до 50%. Порошком

повинно бути заповнено 80-120 % об'єму між кульками [135, 136]. Згідно з [138] рідина для мокрого розмелу повинна покривати верхній шар кульок, що поміщені у барабан. Оптимальна кількість поверхнево активної речовини згідно з [138–141] варіюється у межах 0,1–5 мас.% від загальної наважки порошку.

Як розмельні тіла використовували спеціально підібраний набір кульок, сформований згідно з [137], де зазначено, що найприйнятніше співвідношення діаметрів куль становить – 4:2:1, а співвідношення за масою 10:3:1.

2.3.1 Співвідношення тіл для розмелу та порошку

Співвідношення кульок до порошку є однією з найбільш важливих змінних у процесі подрібнення у кульових млинах. Поширеною практикою є визначення співвідношення маси порошку та кульок в залежності від об'єму барабану [135, 136]. Автори зазначають, що максимальна ефективність розмелу у кульовому млині досягається при 35-40 % заповненню барабану розмельними тілами [135]. Згідно з [136] оптимальним є заповнення барабану на 45 % його об'єму, тоді тіла для розмелу виконують максимально можливу роботу. Прийmemo за основу середнє значення з двох джерел – 40 %. Тоді:

$$V_{b+h} = 0,40V_j \quad (2.1)$$

де V_{b+h} – об'єм, що займають в барабані кульки та пустоти між ними; V_j – об'єм барабану.

Для досягнення ефективного розмелу, порошком повинно бути заповнено 80-110 % об'єму порожнин між кулями [135], або 110-120 % згідно з [136]. Прийmemo за основу середнє значення з двох джерел, тобто 100 %. Тоді:

$$V_p = V_h \quad (2.2)$$

де V_p – об'єм що займає в барабані порошок; V_h – об'єм пустот між кульками.

Враховуючи, що упаковка куль не є щільною, близько 40 % від заповненого об'єму є пустим [135]. Наведене авторами приблизне число 40 % очевидно впливає з коефіцієнту випадкового не щільного пакування сфер, що складає 0,59. Тоді коефіцієнт порожнин між сферами складає 0,41. Звідси:

$$V_h = 0,41V_{b+h} \quad (2.3)$$

$$V_b = 0,59V_{b+h} \quad (2.4)$$

$$V_p = 0,41 \cdot 0,40V_j = 0,164V_j \quad (2.5)$$

$$V_b = 0,59 \cdot 0,40V_j = 0,236V_j \quad (2.6)$$

де V_b – сумарний об'єм що займають кульки.

З цього випливає, що частинки мають займати 16,4 %, а сумарний об'єм кульок, без врахування пустот між ними – 23,6 % від об'єму млина. Для розрахунку слід використовувати насипну щільність порошку, адже неможливо заповнити простір між кульками порошком абсолютно щільно. Тоді загальна маса порошку m_p та кульок m_b складає:

$$m_p = \rho_{pb} 0,164V_j \quad (2.7)$$

$$m_b = \rho_b 0,236V_j \quad (2.8)$$

де ρ_{pb} – насипна щільність порошку; ρ_b – щільність кульок.

У роботах [139, 142] зазначають, що відношення маси кульок до маси порошку залежить від типу млина та розміру барабану і може змінюватися від 1:1 [143] аж до 1000:1 [144]. Дуже високі співвідношення, як 1000:1 або 220:1, зазвичай використовуються у особливих випадках, коли необхідно збільшити швидкість процесу або досягти специфічних властивостей [145]. Для високоенергетичних млинів співвідношення може змінюватися від 4:1 до 30:1. Найбільш поширеним співвідношенням маси кульок до порошку при розмелі у невеликих об'ємах є 10:1, якщо щільність кульок та порошку близька [139, 142].

Виходячи з наведених вище рівнянь можна розрахувати співвідношення маси кульок до маси порошку при 40 % заповненні барабану, коли порошок займає весь об'єм між кульками, коефіцієнт упаковки яких складає 0,59:

$$\frac{m_b}{m_p} = \frac{\rho_b 0,236 V_j}{\rho_{pb} 0,164 V_j} = 1,44 \frac{\rho_b}{\rho_{pb}} \quad (2.9)$$

$$m_b = m_p \cdot 1,44 \frac{\rho_b}{\rho_{pb}} \quad (2.10)$$

де m_b – маса кульок; m_p – маса частинок.

Отже, для розмелу порошку титанату барію з щільністю 6,02 г/см³ та насипною щільністю 1,2 г/см³ кульками з оксиду цирконію з щільністю 6,1 г/см³ приймаємо співвідношенням мас кульок до порошку 7,315:1.

2.3.2 Кількість рідини для мокрого розмелу

Слід зазначити, що дані щодо вмісту рідини для розмелу у кульових млинах, які доступні у науковій літературі, є досить обмеженими і часто не конкретними. Так, виробник планетарних млинів Pulverisette (Fritch, Німеччина) в інструкції для млинів дають наступну рекомендацію: суміш кульок, порошку та рідини для розмелу за консистенцією має нагадувати моторне масло. За таких умов розмел є оптимальним, зазначає виробник [146].

У роботі [137] А. М. Степанчук за даними Г. С. Ходакова наводить вплив кількості води на процес розмелювання кварцового піску при різній тривалості процесу. Критерієм якості розмелу виступала питома поверхня частинок кварцового піску. Найвищі значення питомої поверхні спостерігалися при вмісті води 0,6 % від об'єму порошку при короткій тривалості розмелу (4 та 6 хв) та при 80 % за збільшеної тривалості розмелу (8 та 16 хв) [137]. Також автор зазначає, що падіння якості розмелу в наслідок утворення коагуляційних структур не спостерігається при використанні органічних розчинників (Етанол, Ацетон, Бензол). Автор пояснює це меншим поверхневим натягом органічних

розчинників та робить висновок, що вплив капілярних сил на процес коагуляції є вирішальним [137].

З вище наведеного можна зробити висновок що оптимальний вміст рідини складає 80% від об'єму частинок твердої фази. Отже, якщо використати раніше виведене рівняння ((2.5) для оптимального об'єму частинок, тоді об'єм рідини для розмелу V_l :

$$V_l = 0,8V_p = 0,8(0,164V_j) \quad (2.11)$$

$$V_l = 0,1312V_j \quad (2.12)$$

Згідно з [138] рідина для мокрого розмелу повинна покривати верхній шар кульок, що поміщені у барабан. Наблизитися до таких умов можливо, якщо заповнити рідиною об'єм між вільно насипаними частинками порошку:

$$V_l = 0,164V_j \cdot \left(1 - \frac{\rho_{pb}}{\rho_p}\right) \quad (2.13)$$

$$m_l = \rho_l \cdot 0,164V_j \cdot \left(1 - \frac{\rho_{pb}}{\rho_p}\right) \quad (2.14)$$

де ρ_b – щільність рідини.

Для розмелу нанопорошку титанату барію з розміром частинок 25-30 нм, щільністю 6,02 г/см³ та насипною щільністю 1,2 г/см³ у етанолі з щільністю 0,789 г/см³ оптимальним співвідношенням мас рідини до порошку буде 0,527:1.

Щоб перевірити виведене рівняння, прирівняємо його до рівняння, що впливає з даних щодо оптимального розмелу за Ходаковим та Степанчуком:

$$V_l = 0,164V_j \cdot \left(1 - \frac{\rho_{pb}}{\rho_p}\right) = 0,1312V_j \quad (2.15)$$

$$0,164 \cdot \left(1 - \frac{\rho_{pb}}{\rho_p}\right) = 0,1312 \quad (2.16)$$

$$1 - \frac{\rho_{pb}}{\rho_p} = 0,8 \quad (2.17)$$

$$\frac{\rho_{pb}}{\rho_p} = 0,2 \quad (2.18)$$

Рівняння є тотожними, якщо насипна щільність порошку складає 20 % від щільності компактного тіла:

$$\frac{\rho_p^{*0,2}}{\rho_p} = 0,2 \quad (2.19)$$

$$\frac{\rho_p}{\rho_p} = 1 \quad (2.20)$$

З вище наведеного прикладу, насипна щільність 1,2 г/см³ титанату барію складає 19,93 % від його компактної щільності 6,02 г/см³. Таким чином виведене рівняння (2.13) цілком підтверджується експериментальними даними щодо оптимальної кількості рідини для розмелу наведеного Степанчуком [137] та дає можливість врахувати насипну щільність порошку, що збільшує точність розрахунків.

2.3.3 Швидкість обертання барабану та час розмелу

Оптимальна швидкість планетарних млинів залежить від співвідношення швидкості обертання барабану та диску-основи. У сучасних планетарних млинах з електронними контролерами це співвідношення встановлюється автоматично. За рекомендаціями виробника планетарних млинів Pulverisette (Fritch, Німеччина) оптимальна швидкість складає 450 об/хв для мокрого розмелу порошоків оксидів з розміром частинок менше 300 мкм [146]. Загалом, збільшення швидкості дозволяє отримати кращу якість розмелу за менший час, однак тривалий розмел при високій швидкості призводить до перегріву та випаровування розчинника. Уникнути перегріву можна, якщо періодично зупиняти процес розмелу для охолодження.

Необхідний час залежить від типу використовуваного млина, налаштувань млина, інтенсивності подрібнення, співвідношення кульок до порошку та температури подрібнення. Необхідний час необхідно визначити для кожної комбінації вищевказаних параметрів і для конкретної порошкової системи, що

розглядається. Варто враховувати, що рівень забруднення збільшується і утворюються деякі небажані фази, якщо порошок подрібнюється набагато довше, ніж потрібно, особливо в реакційноздатних металах, таких як титан і цирконій [147]. Тому бажано, щоб порошок подрібнювався не більше необхідного часу. Як загальне правило, коротший час застосовують для високих значень співвідношення кульок до порошку і довший для низьких [139].

В цій роботі обрана тривалість деагломераційного розмелу та змішування дисперсії з розчином зв'язки складала одну годину чотирма серіями по 15 хвилин з паузою між серіями 10-15 хвилин для охолодження барабану. Швидкість обертання барабану встановили на 450 об/хв.

2.3.4 Створення розчину полімеру

Приготування та пластифікацію полімерних розчинів здійснювали розчиненням порошкоподібних полімерів в органічних розчинниках при постійному перемішуванні та нагріванні на магнітній мішалці. Тривалість розчинення варіювалася в залежності від типу та концентрації полімеру зв'язки та складала від 20 до 60 хвилин. Пластифікатор додавали до розчину після повного розчинення полімеру, ступінь розчинення оцінювали візуально. Тривалість пластифікації тривала 30 хвилин. Температура нагрівання під час розчинення та пластифікації полімеру складала 30-40 °С.

Після завершення процесу змішування, розмельні тіла відокремлювали за допомогою сита, а суспензію поміщали в герметичні пластикові колби для подальшого реологічного аналізу.

2.4 Розрахунок вмісту ПАР

Для досягнення найкращого результату при мокрому розмелі, поверхню частинок порошку слід вкрити мономолекулярним шаром поверхнево активної речовини. У роботі [138] зазначають, що для частинок розміром 1–10 мкм такого ефекту можна досягти при використанні 0,1–0,5 % ПАР від маси порошку [140].

Для точного розрахунку необхідної кількості ПАР необхідно знати площу посадки її молекули, молекулярну масу та питому поверхню частинок порошку. Питому поверхню (SSA) можна визначити експериментально або математично, з допущенням, що частинки сферичні і якщо відомий їх діаметр.

$$SSA = \frac{S_{sp}}{m_{sp}} \quad (2.21)$$

де S_{sp} – площа поверхні однієї частинки; m_{sp} – маса однієї частинки.

$$S_{sp} = 4\pi r_p^2 \quad (2.22)$$

де r_p – радіус частинки.

$$m_{sp} = \rho_p V_{sp} \quad (2.23)$$

де ρ_p – щільність матеріалу частинок; V_{sp} – об'єм однієї частинки.

Якщо прийняти, що частинки однакові та сферичні:

$$V_{sp} = \frac{4}{3}\pi r_p^3 \quad (2.24)$$

$$m_{sp} = \frac{4}{3}\pi r_p^3 \rho_p \quad (2.25)$$

Тоді:

$$SSA = \frac{4\pi r_p^2}{\frac{4}{3}\pi r_p^3 \rho_p} = \frac{3}{r_p \rho_p} \quad (2.26)$$

Якщо радіус частинки вимірюється в нанометрах, а щільність у г/см^3 , то для обчислення питомої поверхні у $\text{м}^2/\text{г}$ формула набуває вигляду:

$$SSA = \frac{3000}{r_p \rho_p} \quad (2.27)$$

Маса ПАР (m_{surf}), що необхідна для деагломерації 1 граму частинок визначається за формулою:

$$m_{surf} = v_{surf} M_{surf} \quad (2.28)$$

де v_{surf} – кількість речовини (моль) ПАР; M_{surf} – молекулярна маса ПАР.

$$v_{surf} = \frac{N_{surf}}{N_A} \quad (2.29)$$

де N_{surf} – кількість молекул ПАВ необхідних для покривання поверхні 1 граму частинок з питомою поверхнею SSA ; N_A – число Авогадро ($6,02214076 \cdot 10^{23}$).

$$N_{surf} = \frac{SSA}{MLA} \quad (2.30)$$

де MLA – площа посадки однієї молекули.

Отже:

$$m_{surf} = \frac{\frac{SSA}{MLA}}{N_A} M_{surf} = \frac{SSA M_{surf}}{MLA N_A} \quad (2.31)$$

Отже, маса ПАР у грамах, необхідна для помолу порошку масою m_p :

$$m_{surf} = m_p \frac{SSA M_{surf}}{MLA N_A} \quad (2.32)$$

або, якщо відсутні експериментальні дані щодо питомої площі поверхні частинок:

$$m_{surf} = m_p \frac{\frac{3000}{r_p \rho_p} M_{surf}}{MLA N_A} = m_p \frac{3000 M_{surf}}{r_p \rho_p MLA N_A} \quad (2.33)$$

Отже, для покриття мономолекулярним шаром ПАР 1 граму частинок титанату барію з розміром 30 нм і щільністю необхідно 0,022 грама 1,3-пропандіолу з молекулярною масою 76,0944 та площею посадки молекули, $2,16 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{г}$.

2.5 Максимальна концентрація твердої фази. Розрахунок відстані між поверхнями частинок в дисперсії за рівнянням Вудкока

Отримати попередню оцінку граничної концентрації твердої фази у порошковій дисперсії можливо за допомогою простих математичних моделей. Відстань між частинками у суспензії або ж – відстань розділення між поверхнями (Surface-to-Surface separation distance (SSD)), h можна розрахувати за допомогою рівняння Вудкока [67, 120]:

$$\frac{h}{d} = \left(\frac{1}{3\pi\varphi} + \frac{5}{6} \right)^{1/2} - 1 \quad (2.34)$$

де d – це діаметр частинок; φ – вміст твердої фази в суспензії.

Це рівняння дозволяє приблизно оцінити відстань між поверхнями частинок у суспензії, за умови що частинки сферичні, однакового розміру, не утворюють агломерати та рівномірно розподіляються по об'єму.

Таблиця 2.4 – Відстань між поверхнями частинок різного розміру у суспензіях з різною концентрацією за рівнянням Вудкока

Вміст твердої фази, φ	Розмір частинок, d , нм											
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	500	1000
	Відстань між поверхнями частинок h , нм											
0,01	23,8	47,7	71,5	95,3	119,1	143,0	166,8	190,6	214,5	238,3	1191,4	2382,8
0,02	14,8	29,6	44,3	59,1	73,9	88,7	103,4	118,2	133,0	147,8	738,8	1477,6
0,03	10,9	21,8	32,7	43,6	54,5	65,4	76,3	87,2	98,1	109,0	545,2	1090,5
0,04	8,7	17,3	26,0	34,7	43,4	52,0	60,7	69,4	78,0	86,7	433,5	867,1
0,05	7,2	14,4	21,6	28,8	36,0	43,1	50,3	57,5	64,7	71,9	359,6	719,1
0,06	6,1	12,3	18,4	24,5	30,6	36,8	42,9	49,0	55,2	61,3	306,5	613,0
0,07	5,3	10,7	16,0	21,3	26,6	32,0	37,3	42,6	47,9	53,3	266,3	532,7
0,08	4,7	9,4	14,1	18,8	23,5	28,2	32,9	37,6	42,3	47,0	234,8	469,6
0,09	4,2	8,4	12,6	16,7	20,9	25,1	29,3	33,5	37,7	41,9	209,3	418,5
0,1	3,8	7,5	11,3	15,1	18,8	22,6	26,3	30,1	33,9	37,6	188,2	376,4
0,2	1,7	3,4	5,0	6,7	8,4	10,1	11,7	13,4	15,1	16,8	83,9	167,8
0,3	0,9	1,8	2,7	3,6	4,5	5,4	6,3	7,2	8,1	9,0	44,8	89,5
0,4	0,5	1,0	1,4	1,9	2,4	2,9	3,4	3,9	4,3	4,8	24,1	48,1
0,5	0,2	0,5	0,7	0,9	1,1	1,4	1,6	1,8	2,0	2,3	11,3	22,5
0,6	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,3	0,4	0,4	0,5	0,5	2,5	5,1
0,7	-0,1	-0,2	-0,2	-0,3	-0,4	-0,5	-0,5	-0,6	-0,7	-0,8	-3,8	-7,6

З таблиці 2.4 видно, що у суспензій, що складаються з частинок менше 100 нм, при концентрації твердої фази 50-60% може спостерігатися агломерація частинок, адже вони наближуються на відстань дії сил Ван Дер Ваальса (~0,3–0,6 нм) та водневих зв'язків (табл. 2.5).

Таблиця 2.5 – Відстань дії сил, що діють між частинками

Назва	Відстань дії (нм)	Сила (кДж/моль)
Сила Ван дер Ваальса	0,3-0,6	0,4-4,0
Водневі зв'язки	0,3	12-30
Іонна взаємодія	0,25	20
Гідрофобна взаємодія	змінюється	<40

Згідно з рівнянням, всі розглянуті суспензії при концентрації частинок більше 70% будуть наближатися на відстань прямого контакту, що може приводити до тертя та, як наслідок, до загушення під дією зсуву.

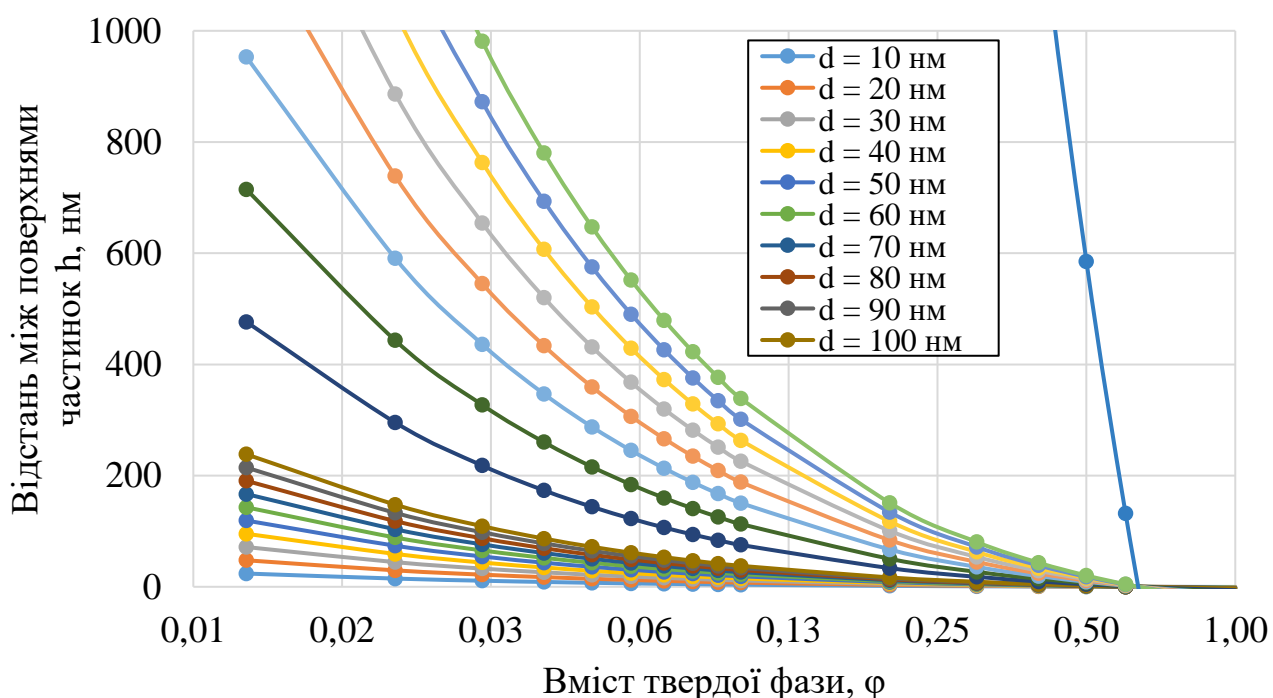


Рисунок 2.22 – Залежність відстані між поверхнями частинок від їх концентрації в суспензії для частинок різного розміру згідно рівняння Вудкока

Отже, вміст порошку BaTiO_3 з розміром частинок 30 нм у порошковій дисперсії, що буде використана для створення суспензії не має перевищувати 50 об. %. Використання більшої кількості порошку може викликати агломерацію частинок, що призведе до порушення цілісності, підвищення пористості та шорсткості поверхні плівок.

В теорії заклинювання (jamming theory), порогом заклинювання, при досягненні якого суспензія входить в режим ускладненої течії, вважається 56 об. % твердої фази [148–152].

2.6 Висновки до розділу 2

Описані компоненти, що використовувалися для створення суспензій для плівкового лиття. Представлено обладнання використане для створення, характеристики та контролю якості суспензій та утворених з них полімер-керамічних композитів. Описано методикку створення дисперсій порошку та розчинів полімерів для приготування суспензій для плівкового лиття.

На основі літературних даних, були виведені рівняння співвідношення компонентів у барабані для мокрого розмелу порошоків. Рівняння враховують насипну та компакту щільність порошку та кульок а також об'єм барабану.

Були виведені рівняння для модифікації поверхні частинок порошку мономолекулярним шаром ПАВ. Рівняння враховують молекулярну масу та площу посадки молекули ПАВ а також масу, розмір та щільність частинок порошку.

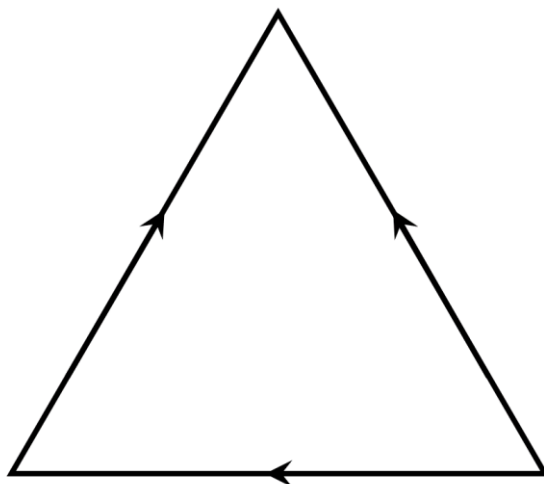
За допомогою рівняння Вудкока було показана можливість розрахунку відстані між поверхнею частинок у дисперсії при відомому розмірі і концентрації та встановлена максимальна концентрація твердої фази у суспензії.

3. РОЗДІЛ 3 ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ТЕЧІЇ ТА РОЗРОБКА МАТЕМАТИЧНИХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ АНАЛІЗУ СТРУКТУРИ СУСПЕНЗІЙ

Для опису процесу отримання плівок в контексті трикутника склад-структура-властивості розглянуто властивості висушених неспечених плівок (параметри шорсткості поверхні R_a , R_z та товщина плівок), показники що описують структуру суспензій (в'язкість, коефіцієнт n , нормований ступінь тиксотропії/реопексії, розмір структурних елементів (гідрокластерів)) та склад суспензій (вміст порошку, розчиннику, полімеру-зв'язки, пластифікатору) (рис. 3.1). Для цього був встановлений вплив складу на параметри течії, що описують структуру суспензії та вплив цих параметрів на товщину та шорсткість плівок.

Властивості плівки

товщина
шорсткість поверхні (R_a та R_z)



Структура суспензії

в'язкість
коефіцієнт n
нормований ступінь тиксотропії/реопексії
розмір структурних елементів (гідрокластерів)

Склад суспензії

вміст порошку
вміст розчиннику
вміст полімеру-зв'язки
вміст пластифікатору

Рисунок 3.1 – Зв'язок складу, структури суспензії та властивостей плівок

Аналіз структури суспензії прямими методами потребує спеціалізованого складного обладнання і є досить ускладненим, а у випадку аналізу динамічної зміни структури під дією механічних навантажень майже неможливим. Однак при використанні реологічних методів можливо обчислити параметри, що опосередковано вказують на зміну структури суспензії. В наявній літературі опис таких параметрів є досить обмеженим і часто обмежується лише показниками в'язкості та констатацією типу характеру течії без її чисельного вираження. Критерій в'язкості необхідно доповнити іншими параметрами течії, що будуть описувати зв'язок складу зі структурою суспензії та пов'язані з нею бажані властивості як суспензій так і утворених з них плівок.

В цій роботі обрано існуючі, модифіковано та виведено нові параметри течії суспензій, що характеризують їх властивості (в'язкість та характер течії), структуру (ступінь тиксотропії/реопексії та розмір структурних елементів) та властивості утворених з суспензій плівок (параметри шорсткості поверхні R_a , R_z та товщина). Комплексний аналіз залежності між складом суспензій та запропонованими критеріями якості дозволив провести оптимізацію складу.

3.1 Моделювання в'язкості за допомогою закону Оствальда-де Вейле

Традиційні підходи до формулювання складу суспензії для отримання тонких плівок передбачає створення суспензій з низькою в'язкістю [4, 31, 35]. Однак більшість суспензій для плівкового є не ньютонівськими рідинами, отже їх в'язкість залежить від впливу механічних напружень. За таких умов оцінка в'язкості окремої суспензії має бути прив'язана до певної швидкості зсуву чи напруження зсуву за дії якого була зафіксована в'язкість. Ускладнює порівняння суспензій за критерієм в'язкості і обмеження обладнання що не завжди в змозі забезпечити необхідну швидкість зсуву при вимірюванні високо в'язких суспензій та не достатня чутливість при вимірюванні низько в'язких. З цього випливає задача оцінки та порівняння в'язкості суспензій, що сильно відрізняються за складом і структурою та криві течії яких були отримані за різних умов.

Порівняння за параметром в'язкості ускладнене, адже необхідно враховувати швидкість зсуву, що діяла на суспензію під час реологічних досліджень. Якщо криві течії суспензій були зняті за різних умов, виникає задача певного нормування динамічної в'язкості. Закон Оствальда-де Вейле що впливає з моделі ньютонів та степеневій залежності Power law був використаний для оцінки та моделювання в'язкості рідин, властивості яких виходять за вимірний діапазон обладнання.

$$\eta = \frac{K\dot{\gamma}^n}{\dot{\gamma}} = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (3.1)$$

Для його використання потрібно мати дані реологічних досліджень кривих течій та обчислити їх коефіцієнти, що описують консистенцію та характер течії. Тоді буде можливо змоделювати динамічну в'язкість суспензії при заданій швидкості зсуву. На рисунку 3.2 показано порівняння експериментальних даних, середньої (середнє арифметичне в'язкості значень в'язкості прямої та зворотної кривих течії), медіанної (середнє від медіан значень в'язкості прямої та зворотної кривих течії) та ефективної в'язкості суспензій для плівкового лиття розрахованої за наведеним вище законом.



Рисунок 3.2 – Порівняння різних параметрів оцінки в'язкості

З рисунку 3.2 видно, що запропонований метод моделювання показує значення в'язкості найбільш близькі до експериментальних, отже його можливо використовувати при порівнянні суспензій, криві течії яких були зняті за різних умов (наприклад, різна максимальна швидкість зсуву).

3.2 Розрахунок нормованого ступеня тиксотропії/реопексії

Поняття ступеня тиксотропії та реопексії вперше введено Яном Мевісом [50, 68, 84] та може бути обчислено при аналізі прямої та зворотної кривої течії. Визначення ступеня тиксотропії та реопексії T/R_{dgr} проводили шляхом обчислення площі гістерезису між прямою та зворотною кривими течії. Для цього площу під прямою кривою (A_{ffc}) віднімали від площі під зворотною кривою течії (A_{rfc}). Площу обчислювали методом інтегрування трапеціями, що утворені сусідніми значеннями швидкості зсуву Sr та напруження зсуву Ss , рис. 3.3.

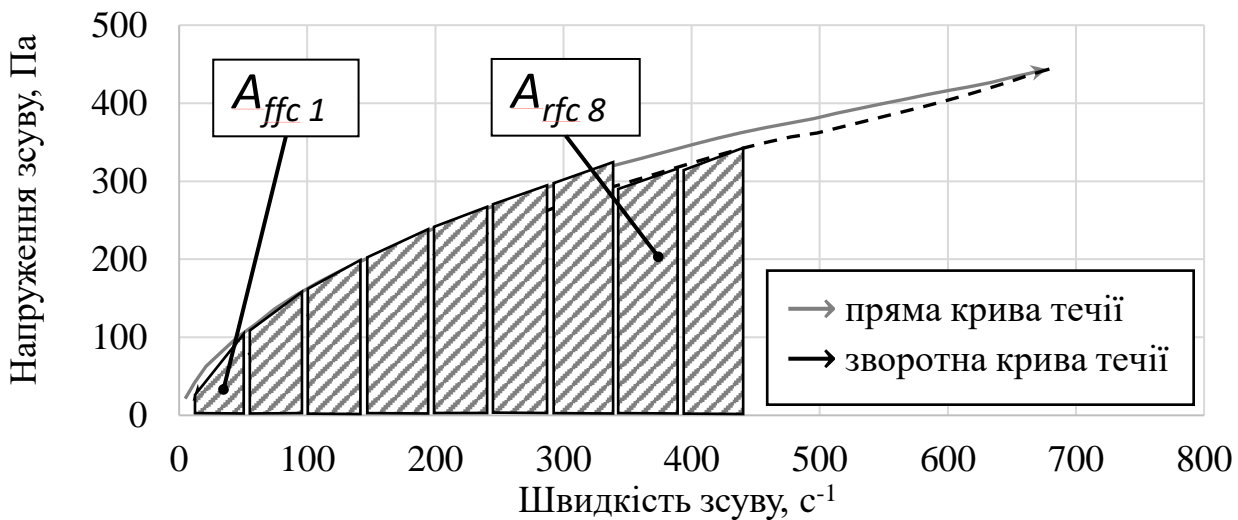


Рисунок 3.3 – Обчислення площі під кривими методом інтегрування трапеціями

Площа під кривою буде дорівнювати сумі площі цих трапецій $A_{ffc\ n}$ для прямої кривої та $A_{rfc\ n}$ для зворотної кривої (рівняння (3.4) та (3.5)). Рівняння відрізняються через зворотний порядок значень у зворотній кривій (рівняння (3.2) та (3.3)). Різниця площі під прямою кривою A_{ffc} течії та площею під зворотною кривою течії A_{rfc} буде визначати ступінь тиксотропії суспензії (якщо значення додатне) або реопексії (якщо значення від’ємне) (рівняння (3.6)).

$$A_{ffc\ n} = \frac{S_{ffc\ n-1} + S_{ffc\ n}}{2} \cdot |S_{rffc\ n-1} - S_{rffc\ n}| \quad (3.2)$$

$$A_{rfc\ n} = \frac{S_{rfc\ n} + S_{rfc\ n+1}}{2} \cdot |S_{rfc\ n} - S_{rfc\ n+1}| \quad (3.3)$$

$$A_{ffc} = \sum_{n_1}^{n_{max}} A_{ffc\ n} \quad (3.4)$$

$$A_{rfc} = \sum_{n_1}^{n_{max}} A_{rfc\ n} \quad (3.5)$$

$$A_{fc} = T/R_{dgr} = A_{ffc} - A_{rfc} \quad (3.6)$$

де $A_{ffc\ n}$ та $A_{rfc\ n}$ — значення площі трапеції під прямою та зворотною кривими течії з номером n відповідно; $S_{ffc\ n-1}$ та $S_{rfc\ n}$ — значення напружень зсуву прямої

та зворотної кривих течії, що відповідають лівому верхньому куту трапеції з номером n , відповідно; $S_{s_{ffc\ n}}$ та $S_{s_{ffc\ n+1}}$ — значення напружень зсуву прямої та зворотної кривих течії, що відповідають правому верхньому куту трапеції з номером n , відповідно. $S_{r_{ffc\ n-1}}$ та $S_{r_{ffc\ n}}$ — значення швидкості зсуву прямої та зворотної кривих течії, що відповідають лівому нижньому куту трапеції з номером n , відповідно; $S_{r_{ffc\ n}}$ та $S_{r_{ffc\ n+1}}$ — значення швидкості зсуву прямої та зворотної кривих течії, що відповідають правому нижньому куту трапеції з номером n , відповідно. Як $S_{s_{ffc0}}$, $S_{s_{r_{fc0}}}$, $S_{r_{ffc0}}$, $S_{r_{r_{fc0}}}$, використовуються початкові, задані при реологічних вимірюваннях значення або мінімальні, округлені до меншого, експериментально зафіксовані значення відповідних величин.

Такий метод обчислення є більш точним, ніж метод визначення площі під кривими з використанням апроксимаційних рівнянь поліному сьомого ступеня, особливо для кривих течії, що мають різку зміну нахилу.

Результати обчислень були верифіковані за допомогою програмного забезпечення Rheoplus/32 v.3.40 (Anton Paar).

Ступінь тиксотропії, обчислений таким методом залежить від умов проведення експерименту. Наприклад, площа гістерезису між кривими, знятими при задаванні високих значень максимальної швидкості зсуву буде більше ніж у аналогічної суспензії, криві течії якої знімали при задаванні меншого значення максимальної швидкості зсуву. За таких умов ступінь тиксотропії/реопексії не можна вважати достовірною мірою структурованості суспензії.

Отже, існує необхідність введення нормованого значення ступеня тиксотропії/реопексії для порівняння суспензій, дані щодо кривих течії яких були отримані за різних умов експерименту. Для цього пропонується ввести поняття нормованого ступеня тиксотропії/реопексії $T/R_{dgr\ norm}$, що обчислюється за допомогою рівняння стандартизованої оцінки:

$$A = \frac{x - \mu}{\sigma} \quad (3.7)$$

де A — стандартизована величина; x — нестандартизована величина;

μ — середнє значення; σ — стандартне відхилення.

Для застосування цього рівняння, його необхідно модифікувати з врахуванням особливостей прямих та зворотних кривих течії. Відмінності від базового рівняння полягають у використанні середнього арифметичного від медіани значень площ трапецій прямої та зворотної кривої замість середнього арифметичного всіх значень. Використання медіан дозволить зменшити похибку від випадкових флуктуацій даних. Аналогічно обчислюється стандартне відхилення – як середнє арифметичне стандартних відхилень значень площ трапецій прямої та зворотної кривої:

$$T/R_{dgr\ norm.} = \frac{A_{ffc} \frac{\tilde{x}_{ffc} + \tilde{x}_{rfc}}{2}}{\frac{\sigma_{ffc} + \sigma_{rfc}}{2}} - \frac{A_{rfc} \frac{\tilde{x}_{ffc} + \tilde{x}_{rfc}}{2}}{\frac{\sigma_{ffc} + \sigma_{rfc}}{2}} \quad (3.8)$$

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

Для перевірки описаного вище підходу до нормування були проведені вимірювання кривих в'язкості тиксотропних суспензій з максимальною швидкістю зсуву 200, 500 та 800 с⁻¹ (рис. 3.4). Час між вимірюваннями, необхідний для відновлення структури суспензії складав одну годину.

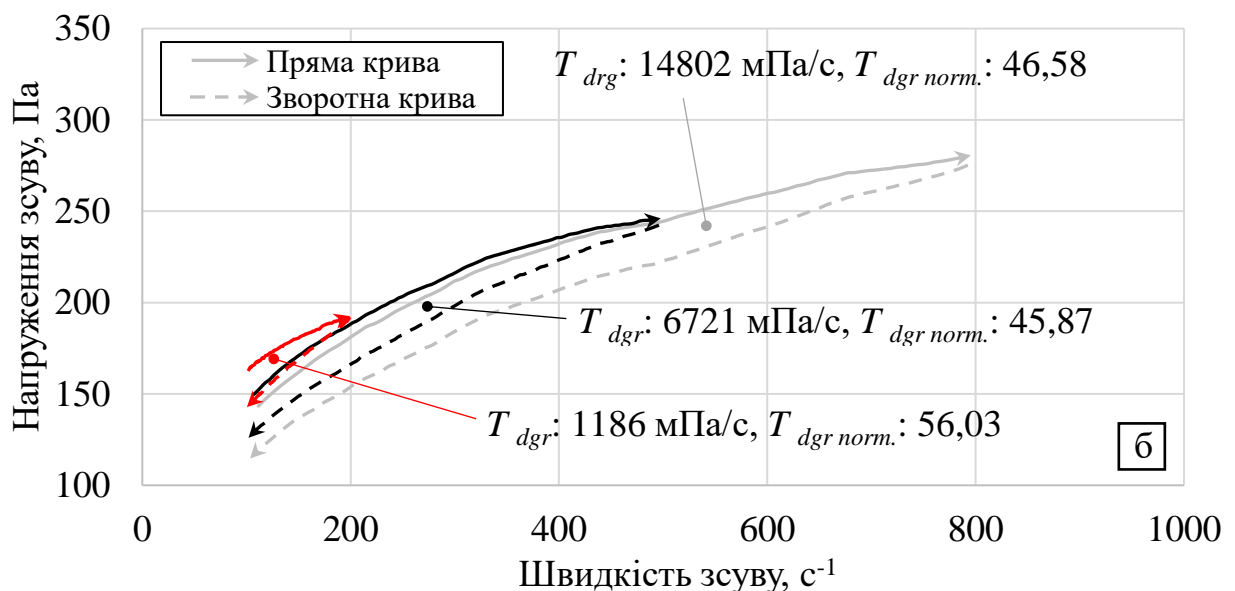
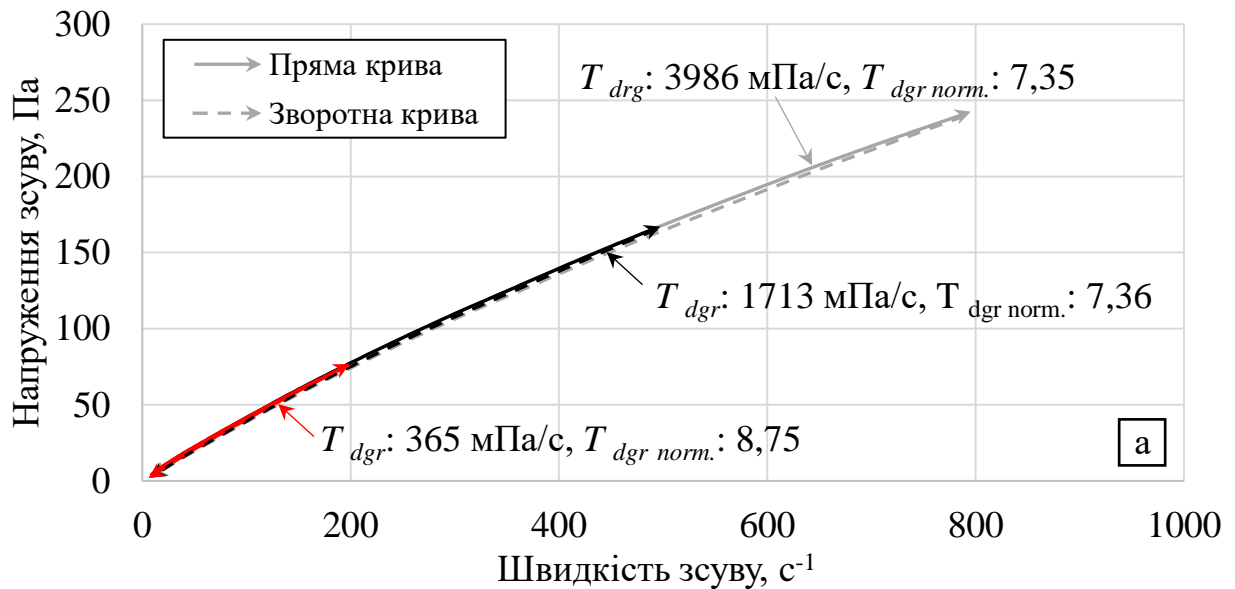


Рисунок 3.4 – Залежність напруження зсуву від швидкості зсуву для суспензій з різною максимальною швидкістю зсуву

Як видно з рисунку, через те, що вимірювання здійснювалися за різних умов, ступінь тиксотропії відрізнявся в 11-12 разів. Відхилення нормованого ступеня тиксотропії склало 16-19 %. Найбільше відхилення спостерігається у першому досліді (максимальна швидкість зсуву 200 с^{-1}), це можна пояснити непорушеною структурою суспензії що перебувала у стані спокою тривалий час.

Отже, нормовану величину $T/R_{dgr\ norm.}$ можна використовувати для порівняння між собою суспензій, криві течій яких були зняті за різних умов та вважати одним з показників міри їх структурованості.

3.3 Розрахунок розміру гідрокластерів за допомогою критерію подібності

Для детального опису процесу зміни структури суспензії під дією механічного зсуву можна розрахувати розмір структурних елементів (флокул, агломератів або гідрокластерів), що складаються з частинок твердої фази, їх агломератів та полімерних ланцюгів. Ці елементи утворюються або руйнуються під час прикладання механічних навантажень. Для оцінки розміру таких структур можливо створити математичні моделі, що будуть пов'язані з в'язкістю суспензії та фізико-хімічними властивостями її компонентів. Якщо застосувати ці моделі до кривих течії, отриманих при дослідженні властивостей суспензії в реометрі, можливо простежити динаміку зміни структури суспензії при прикладанні зсувних навантажень та встановити оптимальний режим лиття для отримання якісних плівок з низькою товщиною та шорсткістю поверхні.

Для створення математичної моделі за основу взято формулу для розрахунку числа Пекле Pe згідно з роботами [108, 153]:

$$Pe = \frac{\tau a^3}{k_b T} \quad (3.9)$$

де τ - напруження зсуву; a - гідродинамічний радіус частинки; $k_b T$ - теплова енергія.

Число Пекле — це безрозмірне число, що визначається співвідношенням адвекції частинок до дифузії [153]. Адвекція описує рух деякої кількості речовини через об'ємний переріз рідини. Таким чином, число Пекле вказує на механізм транспорту частинок суспензії: якщо $Pe < 1$ то переважає дифузійний потік, коли частинки переміщуються з областей з вищою концентрацією до

областей з нижчою; якщо $Re > 1$ то частинки рухаються через прикладений до суспензії механічний зсув [154].

Порівнюючи суспензію-відповідник (дисперсію частинок з відомим радіусом у розчиннику) та суспензію для плівкового лиття (з полімером-зв'язкою та пластифікатором) можливо оцінити гідродинамічний радіус структурних елементів (флокул) суспензії для лиття, що являють собою клубки полімеру з приєднаними до них частинками порошку. Детальна методологія цього розрахунку представлена у роботі [108].

З метою виведення рівняння для розрахунку розміру гідрокластерстерів для суспензій з різною температурою проведено серію реологічних експериментів. Як модельна суспензія виступала дисперсія наночастинок $BaTiO_3$ розміром 26 нм при концентрації 21,36 мас. % у ізопропіловому спирті за різних температур. Для встановлення характеру зміни числа Пекле від температури були побудовані залежності числа Пекле від в'язкості для дисперсій нанопорошку з температурою 5, 10, 15 та 20 °C (рис. 3.5).

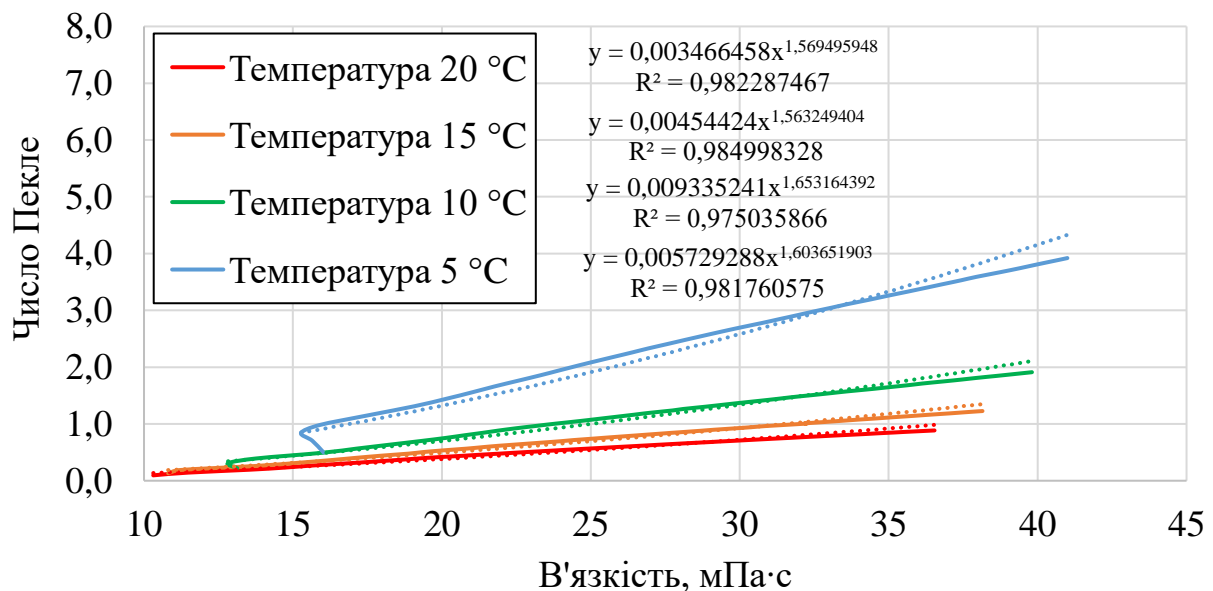


Рисунок 3.5 – Залежність числа Пекле від в'язкості для суспензій частинок розміром 26 нм при концентрації 21,36 мас. % у ізопропіловому спирті за різних температур

Для встановлення впливу температури на характер зміни числа Пекле, залежність числа Пекла від в'язкості для кожної температури була описана ступеневим рівнянням (з коефіцієнтами детермінованості $R^2 > 0,975$):

$$Pe = A\eta^B \quad (3.10)$$

де A і B – коефіцієнти рівняння ступеневої апроксимації залежності числа Пекле від в'язкості суспензій.

Таблиця 3.1 – Коефіцієнти рівнянь ступеневої апроксимації залежностей числа Пекле від в'язкості при різних температурах дисперсії

Температура, °C	Коефіцієнт А	Коефіцієнт В
20	0,003466458	1,569495948
15	0,00454424	1,563249404
10	0,005729288	1,603651903
5	0,009335241	1,653164392

Залежність коефіцієнтів A та B від температури з високими коефіцієнтами детермінованості ($R^2=1$) можливо описати поліноміальними рівняннями 3го ступеня (рис. 3.6).

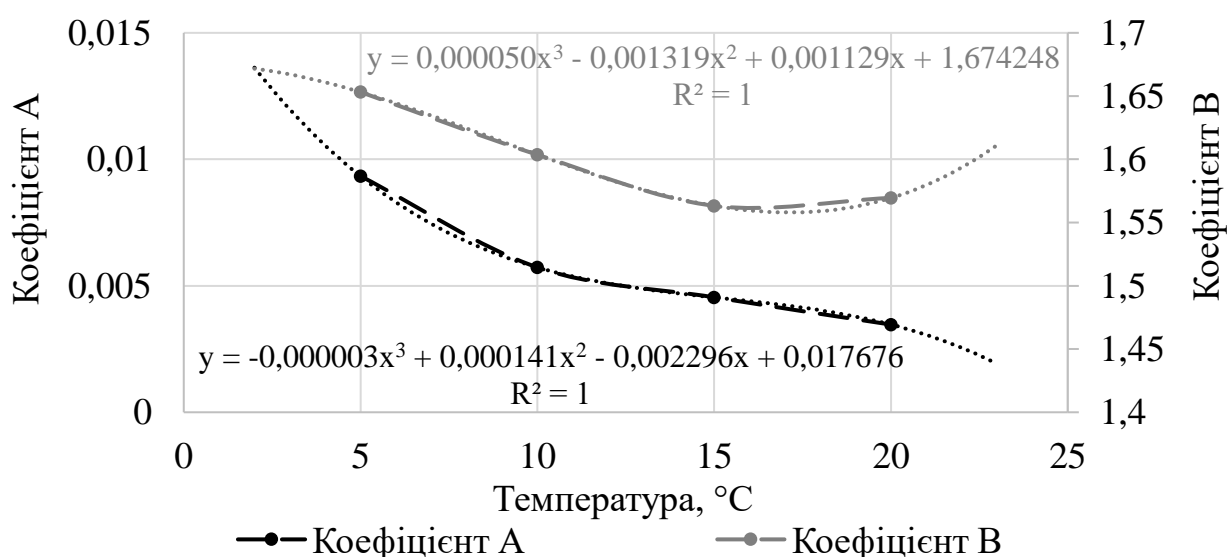


Рисунок 3.6 – Залежність коефіцієнтів апроксимації A та B (з рівнянь залежності числа Пекле від в'язкості) від температури

$$A = C_1T^3 + C_2T^2 + C_3T + C_4 \quad (3.11)$$

$$B = D_1T^3 + D_2T^2 + D_3T + D_4 \quad (3.12)$$

де C і D – коефіцієнти рівняння поліноміальної апроксимації залежності коефіцієнтів A і B від температури відповідно.

На основі отриманих даних можливо створити математичну модель на основі ступеневого рівняння, що буде описувати зміну числа Пекле зі зміною в'язкості та температури:

$$Pe = (C_1T^3 + C_2T^2 + C_3T + C_4)\eta^{(D_1T^3 + D_2T^2 + D_3T + D_4)} \quad (3.13)$$

Радіус гідрокластеру з рівняння числа Пекле:

$$a = \sqrt[3]{\frac{k_b T Pe}{\tau}} \quad (3.14)$$

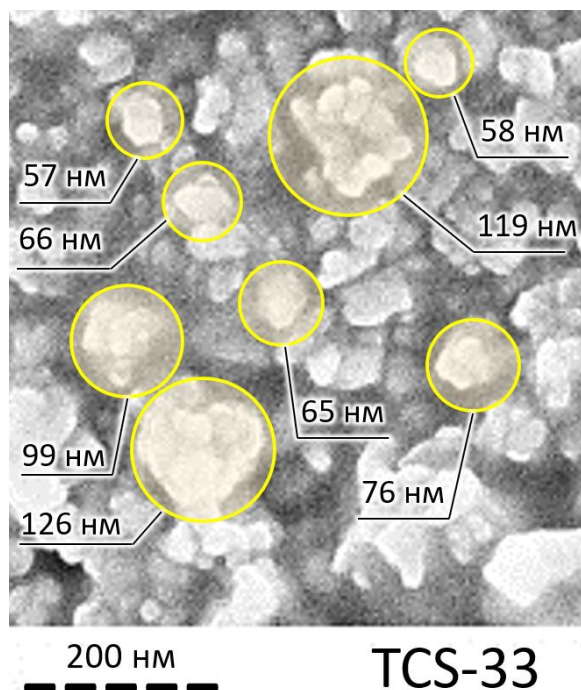
Тоді, математична модель для розрахунку радіусу гідрокластеру з критерію подібності для суспензій, що містять частинки розміром 26 нм при концентрації ≈ 21 мас. % за температур від 5 до 20 °С, набуває вигляду:

$$a = \sqrt[3]{\frac{k_b T (C_1T^3 + C_2T^2 + C_3T + C_4)\eta^{(D_1T^3 + D_2T^2 + D_3T + D_4)}}{\tau}} \quad (3.15)$$

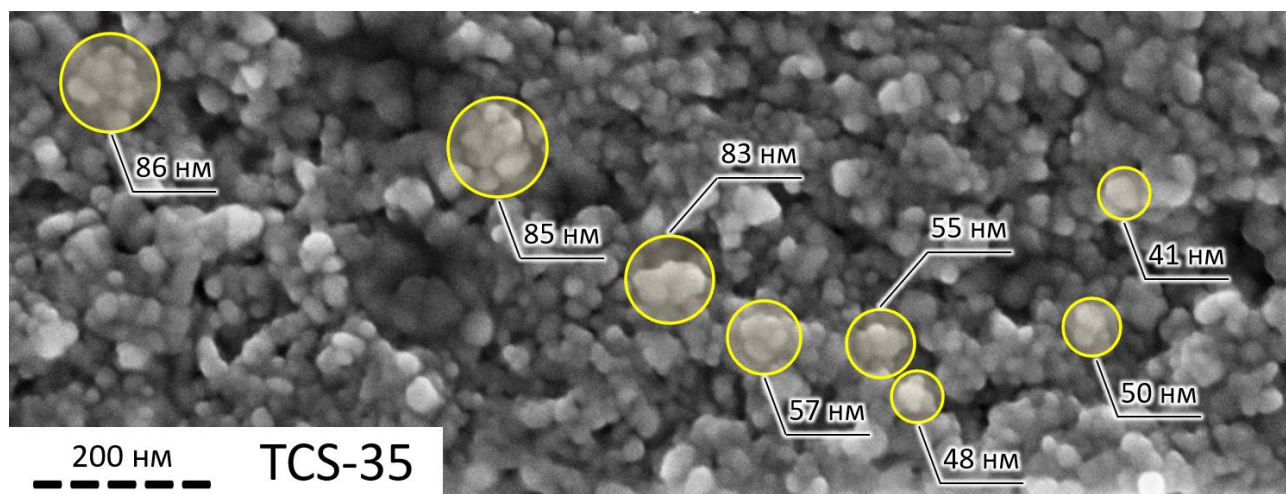
Перевірку розробленої моделі провели на зразках неспечених плівок, для створення яких використали суспензії TCS-33 та TCS-35, що містили 19,92 мас. % нанопорошку ВаТіО₃. Плівки охолодили у рідкому азоті та зламали для подальшого дослідження поперечного перерізу методом СЕМ. Досліджувалися ділянки плівок, на яких можливо спостерігати розділені агломерати. Ґрунтуючись на реологічних дослідженнях суспензії TCS-33 розроблена модель показала, що мінімальний розмір гідрокластерів має становити 53 нм, середній – 68 нм, а максимальний – 121 нм (прикладена

швидкість зсуву: $68-1000 \text{ c}^{-1}$). Температура суспензії при литті складала $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Плівка була отримана при відстані від леза філь'єри до носія 100 мкм , а швидкість руху носія складала $0,55 \text{ м/хв}$, що відповідає швидкості зсуву $\gamma \approx 92 \text{ c}^{-1}$. Розроблена модель показує, що очікуваний розмір гідрокластерів під дією такого зсуву становить 110 нм . Типова ділянка мікроструктури плівки представлена на рис.

Рисунок 3.7 а. Відповідно до розробленої моделі, мінімальний розмір гідрокластерів у суспензії TCS-35 становить 67 нм , середній – 110 нм , а максимальний – 477 нм (прикладена швидкість зсуву: $6-800 \text{ c}^{-1}$). Температура суспензії при литті складала $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Плівка була отримана при відстані від леза філь'єри до носія 2 мкм , а швидкість руху носія складала $0,55 \text{ м/хв}$, що відповідає швидкості зсуву $\gamma \approx 4600 \text{ c}^{-1}$. Оскільки такі швидкості зсуву виходить за межі вимірювального обладнання, до даних було застосовано прогнозування за допомогою ступеневої апроксимації, яке показало, що очікуваний розмір гідрокластерів під дією такого зсуву становить 40 нм . Типова ділянка мікроструктури плівки представлена на рис. 3.7 б.



а



б

Рисунок 3.7 – Поперечний переріз плівок TCS-33 (а) та TCS-35 (б) (SEM)

З рис. 3.7 видно, що розмір агломератів відповідає діапазону розмірів гідрокластерів суспензії TCS-33 розрахованому за допомогою розробленої моделі (52-121 нм) та близький до передбаченого (40 нм) для суспензії TCS-35 під дією високої швидкості зсуву. Отже, модель можна застосовувати до експериментальних даних реологічних вимірювань для обчислення розміру структурних елементів суспензій що містять подібний порошок у близькій концентрації.

3.4 Геометрична модель поверхні плівки утвореної з частинок твердої фази

Критерієм якості для оптимізації складу суспензій може бути шорсткість поверхні суспензії виражена параметрами R_a та R_z , оскільки низька шорсткість поверхні є критично важливим фактором при створенні багатошарових композитів. Модель 2D профілю поверхні з найменшою можливою шорсткістю за припущення що частинки порошку сферичні та щільно упаковані ($\phi=0,74$), представлений на рис. 3.8 (а). Для визначення параметру R_a западини на поверхні інвертують у піки та визначають середню висоту між новоутвореним профілем шорсткості та його середньою лінією [155, 156] рис. 3.8 (б). У представлений моделі, оскільки частинки є сферичними та однаковими і висота піків дорівнює глибині западин, то $R_a = d_p/8$. Параметр R_z обчислюється як сума висоти найвищого піку R_p та глибини найбільшої западини R_v [157] рис. 3.8 (в). Для представленої моделі поверхні $R_z = d_p/2$.

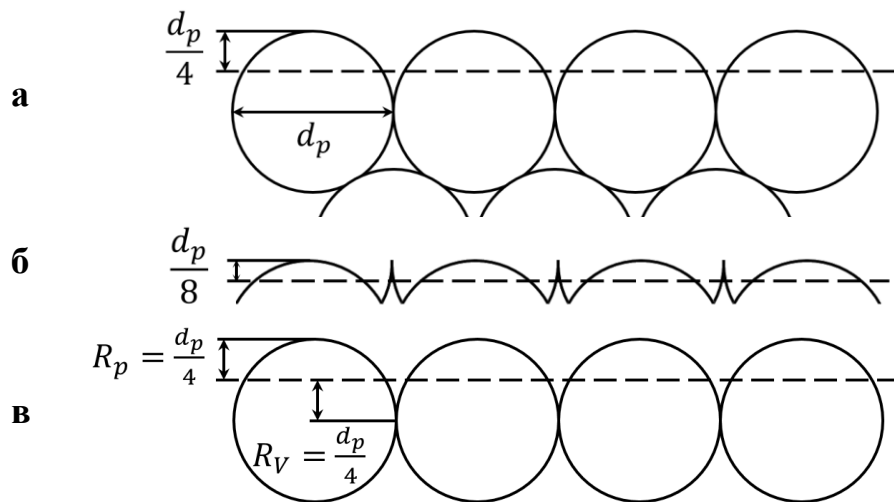


Рисунок 3.8 – Схематичне зображення поверхні утвореної щільно упакованими сферичними частинками

Якщо припустити не щільне пакування сфер, сусідні центри яких знаходяться під кутом 45° один відносно одного ($\phi=0,68$) (рис. 3.9), то найглибша

западина профілю – e , а центральна лінія профілю проходить на відстані $e/2$ від найвищої точки профілю.

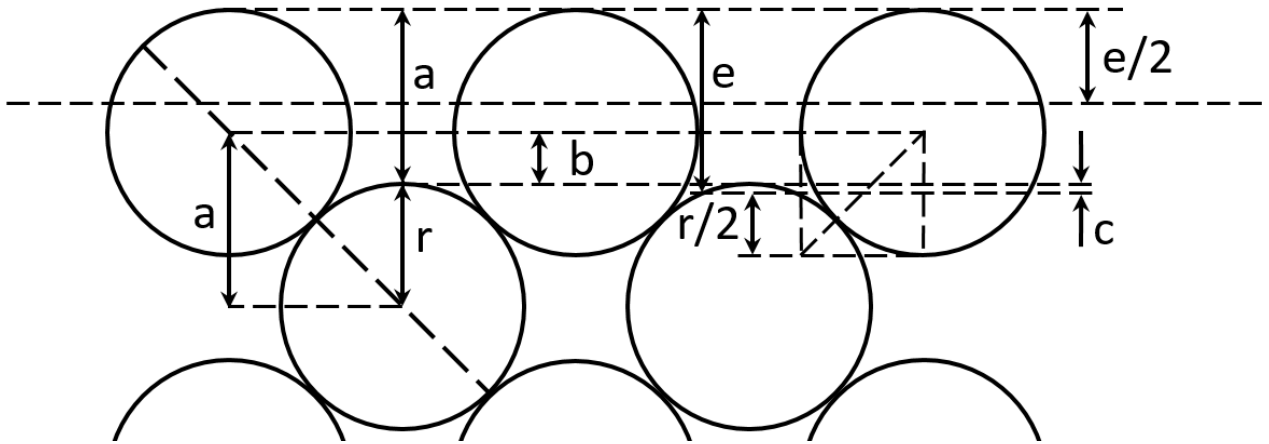


Рисунок 3.9 – Схематичне зображення поверхні утвореної не щільно упакованими сферичними частинками

Вирахувати значення e можливо геометрично:

$$(2r)^2 = 2a^2 \quad (3.16)$$

$$a = r\sqrt{2} \quad (3.17)$$

$$b = a - r = r\sqrt{2} - r \quad (3.18)$$

$$c = \frac{r}{2} - b \quad (3.19)$$

$$c = \frac{r}{2} - r\sqrt{2} + r \quad (3.20)$$

$$c = r\left(\frac{3}{2} - \sqrt{2}\right) \quad (3.21)$$

$$e = a + c \quad (3.22)$$

$$e = r\sqrt{2} + r\left(\frac{3}{2} - \sqrt{2}\right) \quad (3.23)$$

$$e = \frac{3}{2}r = \frac{3}{4}d_p \quad (3.24)$$

Отже, для не щільного пакування частинок $Ra = e/4 = \frac{3}{16}d_p$, $Rz = e = \frac{3}{4}d_p$.

Якщо прийняти діаметр наночастинок титанату барію, що використовується у цій роботі, рівним 30 нм, то мінімально досяжна шорсткість $R_a = 3,75$ нм, $R_z = 15$ нм для щільної упаковки, або $R_a = 5,625$ нм, $R_z = 22,5$ нм для не щільної. Отримані рівняння можна застосувати для оцінки якості поверхні плівок, в контексті того, наскільки експериментальні значення близькі до теоретично можливих. Розроблена модель використовували для оцінки шорсткості поверхні у роботах [158, 159].

3.5 Програмний алгоритм для оцінки лінійних розмірів полімерних ланцюгів

З метою оцінки лінійних розмірів полімерних ланцюгів був розроблений програмний алгоритм. Алгоритм дозволяє побудувати тривимірну модель полімерного ланцюга, що складається з заданої кількості мономерів та визначити лінійні розміри його проєкцій. Алгоритм заснований на моделі Флорі для реального полімеру, в якій описано зв'язок між певними лінійними розмірами полімерних клубків [126, 160–163]. Ці величини, це відстань між кінцями полімерного ланцюга r , довжина мономера l та довжина контуру ланцюга L .

Так, для ідеального стрижнеподібного полімерного ланцюга, Флорі наводить співвідношення:

$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = Nl = L, \quad (3.25)$$

де $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ – середньоквадратична відстань між кінцями полімеру.

В цій моделі, відстань між кінцями полімеру дорівнює довжині контуру, адже полімер розтягнутий та ідеально жорсткий.

У моделі Флорі для реального полімерного ланцюга наводиться вираз пропорційності між кількістю мономерів та відстанню між кінцями ланцюга:

$$r \propto N^{3/5} \quad (3.26)$$

Цей вираз пропорційності є апроксимацією для реального полімерного ланцюга, що розчинений в «хорошому» розчиннику. Професор Марк Тіббіт у своїх лекціях для Федеральної вищої технічної школи Цюриха [164] вивів модифікований вираз для опису полімерного ланцюга у «поганому» розчиннику:

$$r \propto N^{1/3} \quad (3.27)$$

Для застосування цих рівнянь на практиці необхідно знати кількість мономерів у полімері (N), що фактично є ступенем полімеризації DP (Degree of polymerization).

У розробленій моделі, для спрощення обрахунку, приймаються умови, що ланцюг полімеру складається з мономерів які моделюються як жорсткі стрижні однакової довжини, що згинаються під випадковими кутами (у визначених діапазонах) один відносно одного і можуть перетинатися. Для роботи алгоритму, як вхідні дані, необхідно ввести кількість мономерів в ланцюзі (n), та їх довжину (l). Також є можливість задати діапазони кутів, в межах яких будуть обиратися випадкові значення для моделювання згину ланцюга. Мініміально та максимально можливий кут між мономерами можна задати в діапазоні від 0 до 360° між осями X та Z (площина, вид зверху) та $0 - 180^\circ$ між осями X , Z та Y (вертикаль, вид збоку). Такий підхід розширює модель Флорі для реального полімеру та дозволяє моделювання полімеру у розчинниках різної спорідненості, та під дією зсувних напружень, що можуть розмотувати та розтягувати клубки полімерів. Стадії розробки та програмний код алгоритму наведено в додатку Б.

Для верифікації результатів була використана модель Флорі для реального полімеру:

$$r \propto N^{\frac{3}{5}} \quad (3.28)$$

у вигляді:

$$r = N^{\frac{3}{5}} l \quad (3.29)$$

де N – кількість мономерів в ланцюзі; l – довжина мономерів.

Випадкові значення, обраховані алгоритмом для ланцюгів з 1000 мономерів та довжиною 40 нм є близькими до значень обрахованих за допомогою моделі Флорі для реального ланцюга, за умови випадкового розподілу кутів згину полімеру в діапазоні від 0 до 310° між осями X та Z та 0 – 155° між осями X, Z та Y. Якщо граничне значення кутів знаходиться в діапазоні від 0 до 360° між осями X та Z та 0 – 180° між осями X, Z та Y, то значення отримані розробленим алгоритмом ближче до тих, які можна отримати з модифікованої моделі Флорі [164] для реального ланцюга у «поганому» розчиннику:

$$r \propto N^{1/3} \quad (3.30)$$

у вигляді:

$$r = N^{1/3} l \quad (3.31)$$

Таким чином, зміну діапазону вибору випадкового кута можна використовувати для моделювання хімічної взаємодії між полімером та розчинником. Подальше зменшення максимального кута між мономерами можна також використати як інструмент моделювання дії зсувних навантажень на розчин полімеру чи суспензію з полімерною матрицею під час лиття.

3.6 Аналіз структури суспензії за допомогою розроблених моделей

Суспензії з низькою в'язкістю (з низьким вмістом полімерів та високим вмістом розчинника) мають тенденцію до загущення, що викликано тертям між частинками твердої фази та їх агломерацією під дією зсуву. Висока в'язкість характерна для суспензій з високим вмістом високомолекулярного полімеру-зв'язки. Такі суспензії мають тенденцію до розрідження під дією зсуву через руйнування полімерної мережі та наступну деформацію та видовження клубків полімерів в напрямку дії зсувних напружень.

Відсутність чи наявність розгалуженої структури, що розповсюджена по всьому об'єму суспензії, дозволяє визначити показник ступеня тиксотропії/реопексії. Якщо ступінь тиксотропії/реопексії відмінний від нуля, то суспензія має структуру, що або руйнується або формується під дією зсуву. Цей процес є оборотним та потребує певного часу, на що вказує гістерезис між прямою та зворотною кривими течії (рис. 3.10).

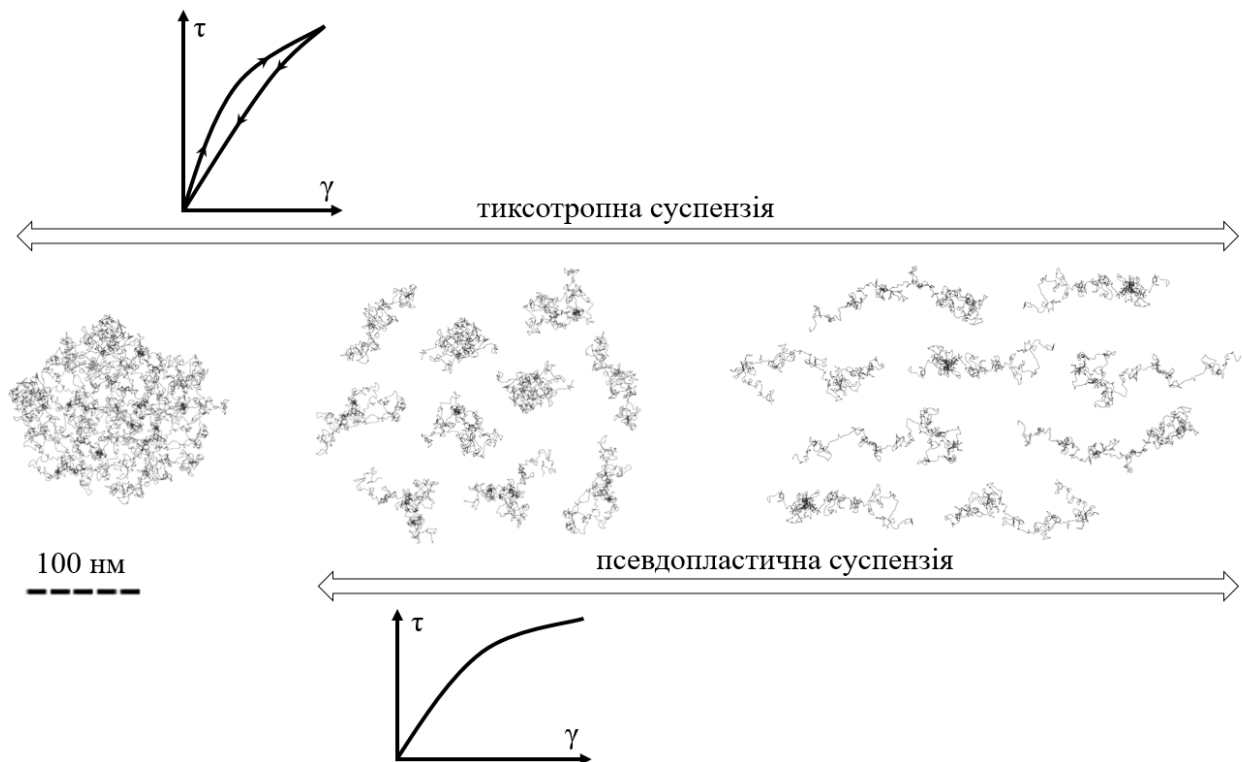


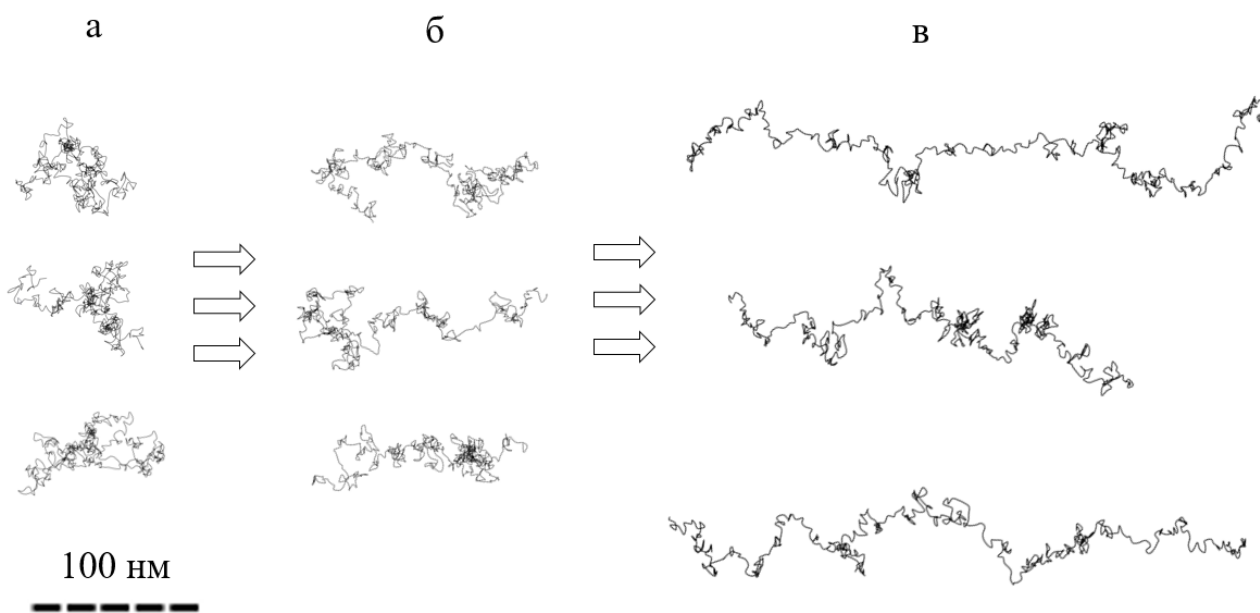
Рисунок 3.10 – Модель структури полімерної сітки суспензії з тиксотропним типом течії та розділення полімерних клубків під дією зсуву

Тиксотропні системи з високою вірогідністю мають розгалужену та сплутану полімерну сітку в якій об'єднані клубки полімеру-зв'язки з приєднаними до них частинками твердої фази. Нормований ступінь тиксотропії/реопексії дозволяє зробити висновок не тільки про наявність полімерної сітки, а і опосередковано судити про ступінь її розгалуженості та сплутаності

Для оцінки лінійних розмірів та деформації було проведено моделювання полімерних клубків за допомогою вище описаного алгоритму власної розробки,

що створює 3D модель полімеру з заданої кількості мономерів певної довжини та випадковим кутом згину між ними. Зсув моделювався зміною (зменшенням) діапазону вибірки випадкових кутів (0-360, 0-330 та 0-300° відповідно). Об'єктом моделювання була молекула (ланцюг) полімеру полівінілбутираль ($C_8H_{14}O_2$)_n з молекулярною масою 70 000 та ступенем полімеризації (кількістю мономерів) 527. Довжина мономеру згідно з [165] складає 2,5 нм. Відстань між кінцями полімеру з рівняння Флорі складає 107 нм.

Близький до нуля ступінь тиксотропії/реопексії (без гістерезису між прямою та зворотною кривою течії) спостерігається або у ньютонівських рідни, де відсутня взаємодія між елементами їх структури (дисперсії з низьким вмістом твердої фази або розбавлені розчини полімерів) або у суспензій з що розріджуються внаслідок деформації та орієнтування їх структурних елементів у напрямку зсуву (псевдопластичний тип течії) (рис. 3.11).



Діапазон випадкових кутів між мономерами:

0-360° (а), 0-330° (б), 0-300° (в)

Рисунок 3.11 – Моделювання деформації полімерних клубків ПВБ під дією зсуву

Від’ємний ступінь тиксотропії/реопексії вказує на реопексний тип течії, природа виникнення якого достеменно не встановлена. Існують припущення, що такий тип течії виникає внаслідок збільшення об’єму структурних елементів суспензій, що приводить до зменшення шару рідкого середовища навколо них та до підвищення тертя між їх поверхнями. До збільшення об’єму може привести не щільне пакування частинок твердої фази в агломерати під дією зсуву.

В літературі існує обмежена кількість інтерпретації структури суспензії, що впливає з реологічних даних. Різні типи течії можуть спостерігатися як у суспензій, у складі яких переважає тверда фаза (рис. 3.12, а), так і полімерна складова (рис. 3.12, б).

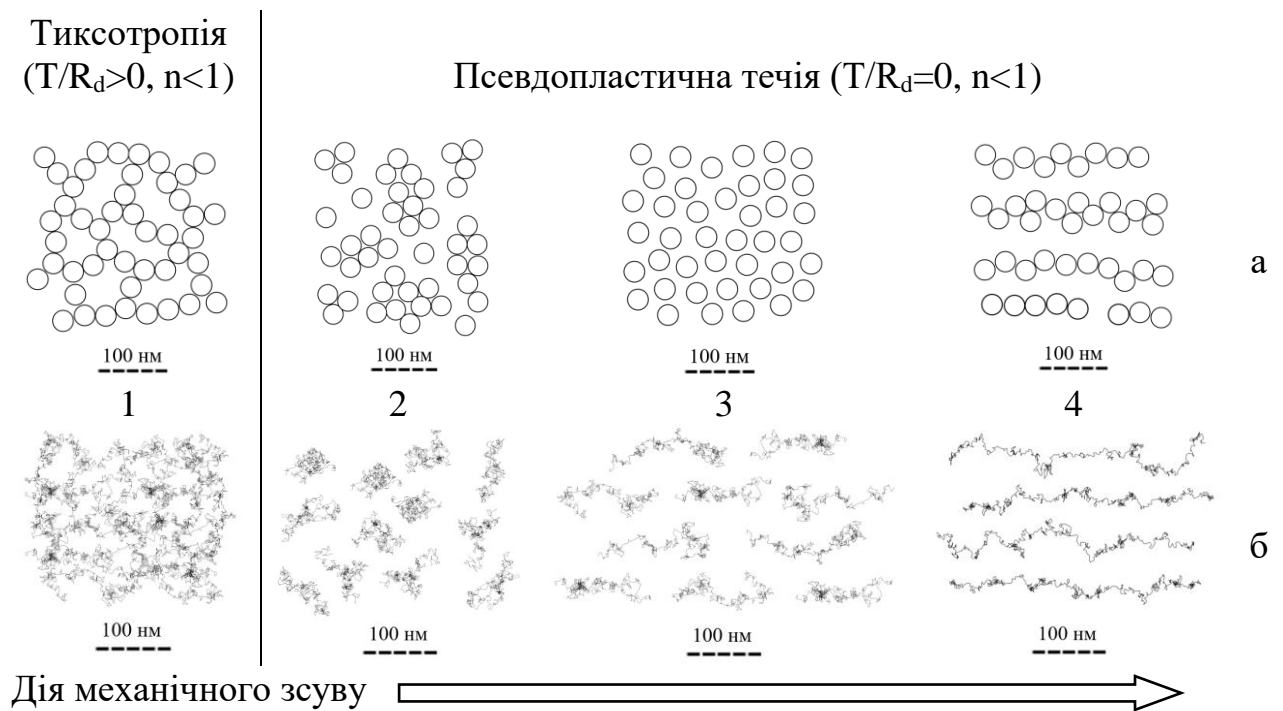


Рисунок 3.12 – Структура суспензій в яких переважає порошкова (а) та полімерна складова (б), що розріджуються під дією зсуву

Загущення під дією зсуву та Реопексія ($T/R_d \leq 0$, $n > 1$)

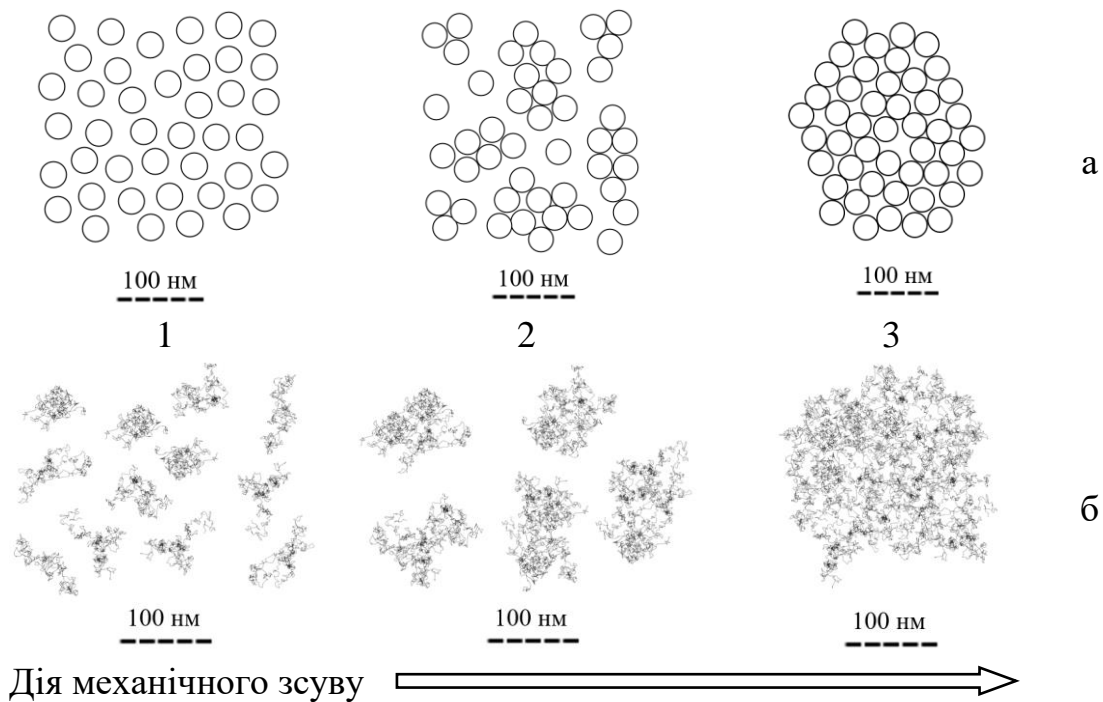


Рисунок 3.13 – Структура суспензій в яких переважає порошкова (а) та полімерна складова (б), що загущуються під дією зсуву

В залежності від прикладеного механічного навантаження, що виникає під час процесу нанесення плівки на носі або при реологічних дослідженнях, можна виділити декілька структурних станів суспензій, що розріджуються під його дією. Перший стан структури тиксотропних суспензій обох типів – це розгалужена мережа, що на другій стадії, при збільшенні зсуву, руйнується на окремі кластери без орієнтації. У суспензій, де переважає тверда фаза, на третій стадії структура утворена частинками розділяється на окремі частинки, а на четвертій формує орієнтовані видовжені структури і переходить в режим течії шарами. У суспензій, де переважають полімерні молекули, що на третій стадії деформуються, а на четвертій розмотуються у напрямку дії прикладеного зсуву. Суспензії з псевдопластичним типом течії, на відміну від тиксотропних суспензій не мають розгалуженої мережі, тому стадії зміни їх структури починаються з другої стадії.

На рис. 3.14 представлена модель структури реальної суспензії для плівкового лиття зі сферичними частинками порошку та ланцюгами полімеру.

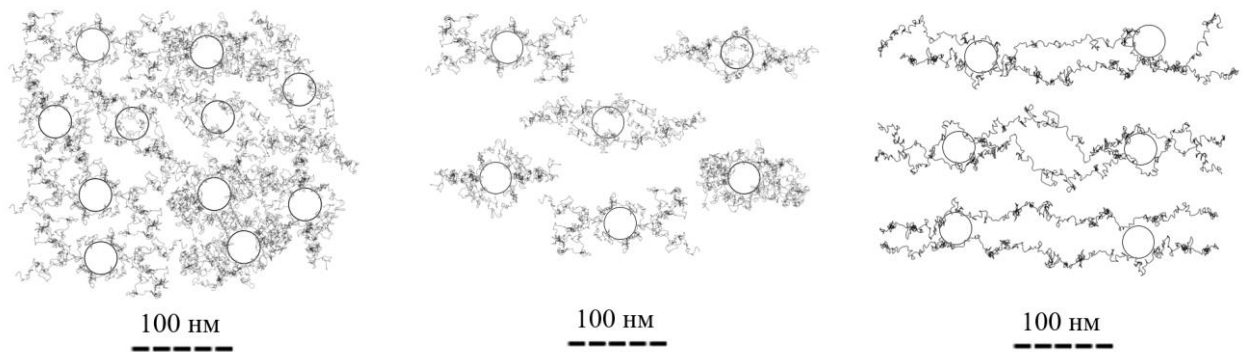


Рисунок 3.14 – Модель структури суспензії з частинками твердої фази, що флокульовані полімерами

3.7 Висновки до розділу 3

Зі ступеневих рівнянь, що описують криві течії був виділений коефіцієнт n , що характеризує розрідження або загушення суспензій. До ступеня тиксотропії/реопексії, що є площею гістерезису між прямою та зворотною кривими течії була застосована спеціальна методика нормування, що враховує особливості кривих течії. Розроблений нормований ступінь тиксотропії/реопексії показав майже однакове значення при аналізі кривих течії однієї суспензії, що була знята із прикладенням різної максимальної швидкості зсуву. Отже розроблений параметр може бути використаний для визначення наявності чи відсутності у складі суспензії розгалуженої структури, та опосередковано оцінити її розгалуженість/щільність. Для оцінки розміру гідрокластерів був застосований метод розрахунку заснований на обчисленні числа Пекле модельних суспензій наночастинок за різних температур як критерій подібності. Була створена математична модель, що враховує напруження зсуву, в'язкість та температуру суспензії і дозволяє обчислити розмір гідрокластерів при застосуванні до експериментальних даних кривих течій. Результати, що обговорюються у розділі 3, загадуються у наступних опублікованих роботах [158, 159].

4. РОЗДІЛ 4 ЗВ'ЯЗОК МІЖ СКЛАДОМ СУСПЕНЗІЇ, ЇЇ СТРУКТУРОЮ ТА ВЛАСТИВОСТЯМИ ПЛІВОК

4.1 Реологічні дослідження суспензій на основі мікро та нанопорошків з полімерами різного типу

Для встановлення впливу складу суспензії та розміру частинок на властивості плівок три суспензії на основі порошків титанату барію формували за однакових умов. Вміст твердої фази та полімеру-зв'язки становив 21 та 3 мас. % відповідно. Співвідношення зв'язки до пластифікатору становило 1:1 (табл. 4.1).

Таблиця 4.1 – Склад суспензій

Компонент	TCS-32	TCS-33	TCS-34	TCSC-1
Порошок	BaTiO ₃ (nano)	BaTiO ₃ (nano)	BaTiO ₃ (micro)	Ni/NiO
Розчинник	IPA	IPA	IPA	IPA
Зв'язка	ЕЦ сР100	PVB B75H	ЕЦ сР100	ЕЦ сР100
Пластифікатор	DBP	DBP	DBP	DBP

Для висвітлення взаємодії між окремими компонентами суспензії було досліджено реологічні властивості наступних систем: модельної суспензії частинок твердої фази у розчиннику, пластифікованого та непластифікованого розчину полімеру та суспензії для плівкового лиття.

Криві в'язкості суспензії, що складається з наночастинок титанату барію та довголанцюгових молекул полімеру етилцелюлози представлена на рис. 4.1.

Модельна суспензія, що складається з наночастинок BaTiO₃, диспергованих у розчиннику з співвідношенням, як у кінцевій суспензії, має низьку в'язкість і загущувалася під дією зсуву, очевидно через тертя частинок між собою. Зі збільшенням швидкості зсуву між частинками зменшується шар рідини, через що посилюється тертя.

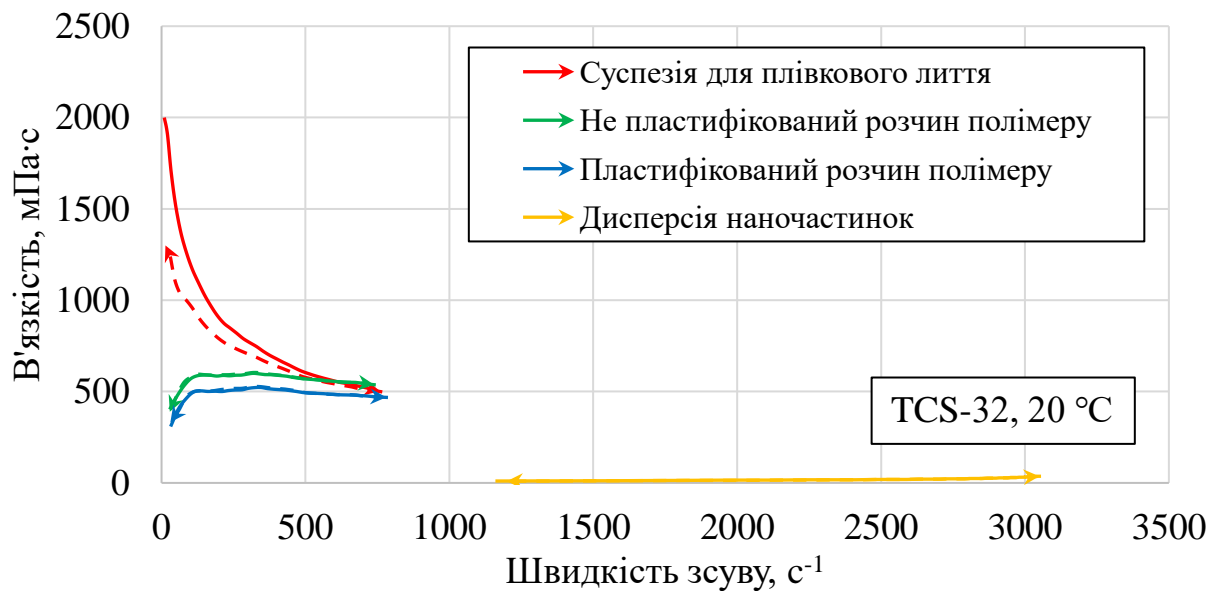


Рисунок 4.1 – Криві в'язкості суспензії TCS-32 та її компонентів при температурі 20 °C

Як непластифіковані, так і пластифіковані розчини полімеру мають майже ньютонівський характер течії. Загущення в діапазоні низьких напружень зсуву можна пояснити особливостями вимірювальної системи. Додавання пластифікатора дещо знижує в'язкість, що можна пояснити реалізацією молекулярного механізму пластифікації, коли пластифікатор вбудовується у полімерні ланцюги, розм'якшує і розриває їх, зменшуючи довжину ланцюга. Додавання наночастинок до пластифікованого розчину зв'язки утворює високов'язку суспензію з тиксотропним характером течії. Як присутність тиксотропії, так і стрибок в'язкості вказують на утворення полімерної мережі та формування композиційної структури частинок із полімерною зв'язкою. Довгі полімерні ланцюги мають набагато більший розмір, ніж наночастинки і можуть одночасно флокулювати декілька одночасно за допомогою механізму утворення полімерних містків. Полімери з високою молекулярною масою більш схильні до флокуляції завдяки утворенню полімерних містків [33], і суспензії на основі нанопорошків, швидше за все, формують структуру за цим механізмом [34]. Значне збільшення в'язкості можна пояснити протидією течії через значне збільшення площі компонентів суспензії (полімерні молекули та зв'язані з ними

частинки) у поперечному січенні потоку рідини. В'язкість усіх досліджених рідин збільшується приблизно у 2 рази зі зниженням температури з 20 до 5 °С (табл. 4.2).

Таблиця 4.2 – Реологічні характеристики суспензії TCS-32 та її компонентів

Назва суспензії	T, °C	T/R dgr. n	n	η ($\dot{\gamma}=800$ 1/c), мПа·с	Середній діаметр гідрокластерів, нм
TCS-32	20	6,21	0,68	541	112
BS-32 по Р		-0,29	1,04	581	97
BS-32 5% ЕЦ IPA+DBP		-0,57	1,05	505	92
TCS nano model		1,28	2,51	4,4	26
TCS-32	5	1,19	0,71	1168	187
BS-32 по Р		-0,16	0,95	1561	166
BS-32 5% ЕЦ IPA+DBP		-0,28	0,95	1397	157
TCS nano model		0,73	2,10	7,8	26

Суспензія TCS-33 містить наночастинки та полімерний розчин на основі полімеру-зв'язки ПВБ, що демонструє нижчу в'язкість, ніж його аналог на основі етилцелюлози, через нижчу молекулярної масу ПВБ (коротший полімерний ланцюг) (рис. 4.2).

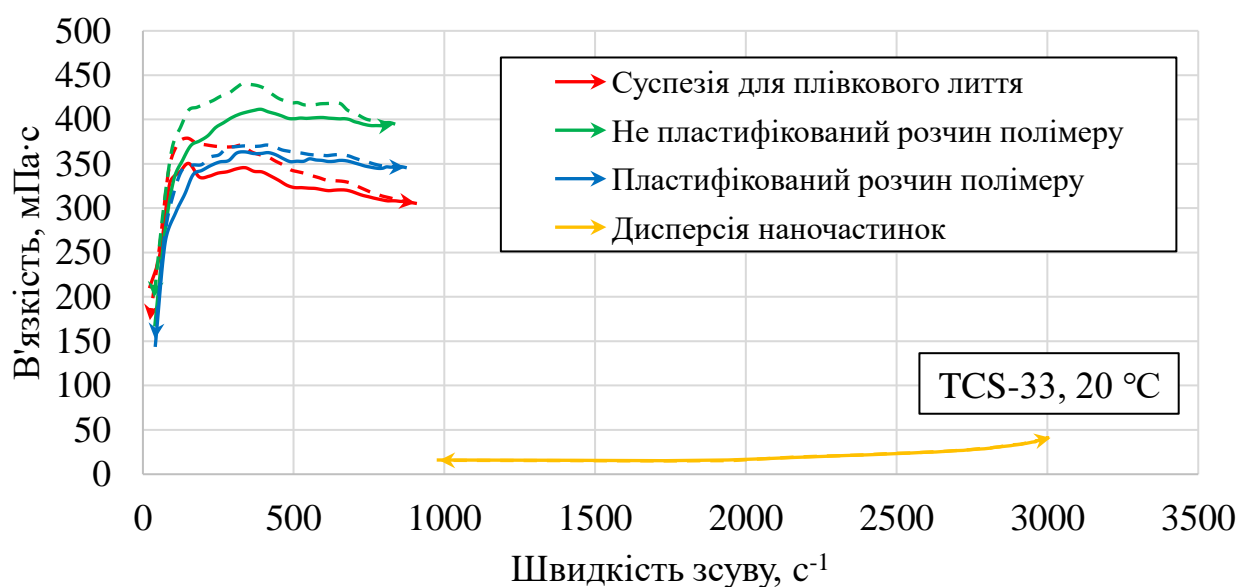


Рисунок 4.2 – Криві в'язкості суспензії TCS-33 та її компонентів при температурі 20 °C

Реопексію можна пояснити утворенням клубків полімерних ланцюгів. Розгалужена полімерна сітка не утворюється і клубки у розчині мають поведінку подібну до твердих частинок. Після додавання пластифікатору ступінь реопексії зменшується, очевидно через ефект змащування відповідно до другого механізму пластифікації, результатом якого є зниження тертя між полімерними клубками. На відміну від TCS-32, додавання наночастинок BaTiO_3 приводить до майже дворазового зниження в'язкості та підвищення ступеня реопексії. Високий ступінь реопексії може бути викликаний фрикційними контактами між частинками на додачу до взаємодії між клубками полімерів [32]. Можна припустити, що цей характер течії з'являється через те, що ПВБ має коротші полімерні ланцюги, ніж етилцелюлоза, які флокулюють окремі частинки BaTiO_3 або групи частинок без утворення розгалужених полімерних містків. Натомість, кінці молекул огортають поверхню частинок. Це пояснює зниження в'язкості між пластифікованим полімерним розчином та суспензією для лиття. Інші реологічні властивості компонентів системи TCS-33 (табл. 4.3) поведуться подібно до TCS-32.

Таблиця 4.3 – Таблиця 3 - Реологічні характеристики суспензії TCS-33 та її компонентів

Назва суспензії	T, °C	T/R dgr. n	n	η ($\gamma=800$ 1/c), мПа·с	Середній діаметр гідрокластерів, нм
TCS-33	20	-7,06	1,08	215	205
BS-33no_p		-4,58	1,13	436	85
BS-33p B75+IPA		-2,22	1,13	373	81
TCS nano model		1,28	2,51	4,4	26
TCS-33	5	-0,08	0,93	502	526
BS-33no p		0,39	0,98	1023	132
BS-33p B75+IPA		-0,21	1,02	1085	135
TCS nano model		0,73	2,10	7,8	26

Суспензія TCS-34 утворена з мікро частинок порошку титанату барію ($\approx 0,5$ мкм) Помічено, що криві в'язкості суспензії TCS-34 мають схожість із кривими в'язкості суспензії TCS-33 (рис. 4.3).

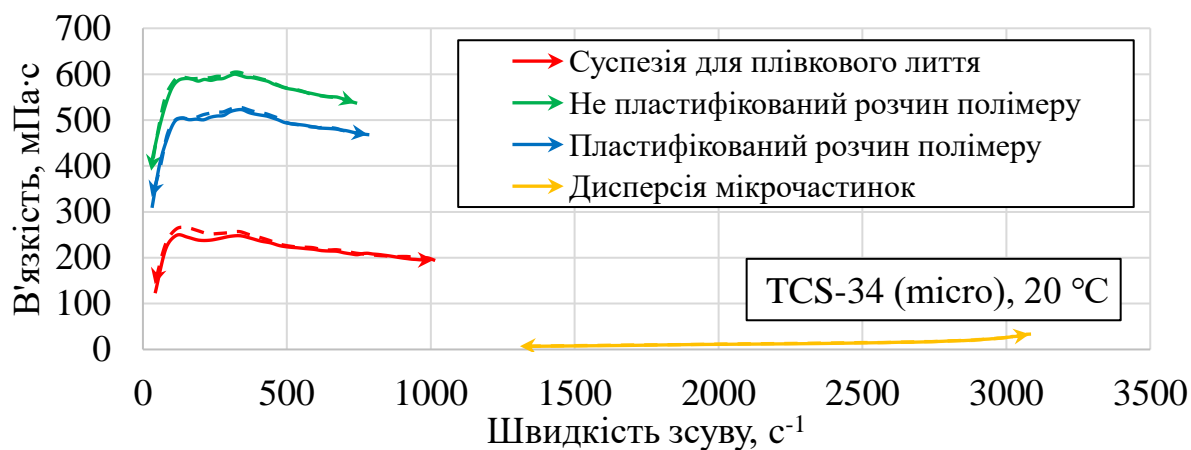


Рисунок 4.3 – Криві в'язкості суспензії TCS-34 на основі мікропорошку та її компонентів при температурі 20 °С

Ці суспензії створені на основі різних полімерів і складаються з частинок BaTiO_3 різних розмірів, проте їх криві течії схожі навіть у двох піках у першій половині кривих, що може вказувати на подібний механізм взаємодії між компонентами системи. В обох випадках додавання частинок твердої фази приводить до зниження в'язкості та до виникнення реопексного типу течії (табл. 4.4). У цьому випадку співвідношення розмірів полімерних ланцюгів до діаметру частинок може бути поясненням подібності кривих течії. Можна зробити припущення, що полімер з меншою довжиною ланцюга та наночастинками створюють флокулу, яка поводить себе в потоці, як флокула, створена довголанцюговим полімером з мікрочастинками.

Таблиця 4.4 – Реологічні характеристики суспензії TCS-34 та її компонентів

Назва суспензії	T, °C	T/R dgr. n	n	$\eta_m (\dot{\gamma}=800 \text{ l/c}),$ мПа·с	Середній діаметр гідрокластерів, нм
TCS-34	20	-2,2	0,98	214	1394
BS-32 no P		-0,29	1,04	581	97
BS-32 5% ЕЦ IPA+DBP		-0,57	1,05	505	92
TCS micro model		-1,4	2,93	2,02	554
TCS-34	5	4,53	0,79	530	2174
BS-32 no P		-0,16	0,95	1561	166
BS-32 5% ЕЦ IPA+DBP		-0,28	0,95	1397	157
TCS micro model		1,1	2,4	5,13	550

З досліджених суспензій були отримані плівки. Відстань між лезом та носієм була встановлена на висоту 100 мкм від носія, швидкість руху носія становила 0,55 м/хв, що відповідає швидкості зсуву 92 с^{-1} , лабораторію термостатували до $10 \text{ }^\circ\text{C}$. Параметри товщини та шорсткості всіх плівок були виміряні у чотирьох точках кожного зразка (табл. 4.5). 2D та 3D профілі литих плівок, показані на рис. 4.4.

Таблиця 4.5 – Умови лиття та властивості плівок

Назва суспензії	Товщина плівки h , мкм	Параметр шорсткості Ra , нм	Параметр шорсткості Rz , нм
TCS-32	4,94	22,17	35,90
TCS-33	5,21	24,95	54,43
TCS-34	4,85	44,25	124,25

Дані таблиці вказують на незначну різницю в товщині плівок (табл. 4.5). Однак розмір частинок має великий вплив на шорсткість поверхні. Плівки, сформовані з суспензії TCS-34, що складається з мікропорошків, мають параметр Ra в двічі і Rz в тричі більше, ніж інші плівки на основі нанопорошків. Не зважаючи на найвищу в'язкість серед трьох досліджених суспензій, найкращі показники товщини та шорсткості мала суспензія на основі нанопорошків та довголанцюгового полімеру. Ця суспензія мала тиксотропний характер течії та найнижчий коефіцієнт n , що свідчить про найбільшу здатність до розрідження під дією зсуву. Такий набір реологічних характеристик співпадає з рекомендованими у літературі при литті товстих плівок.

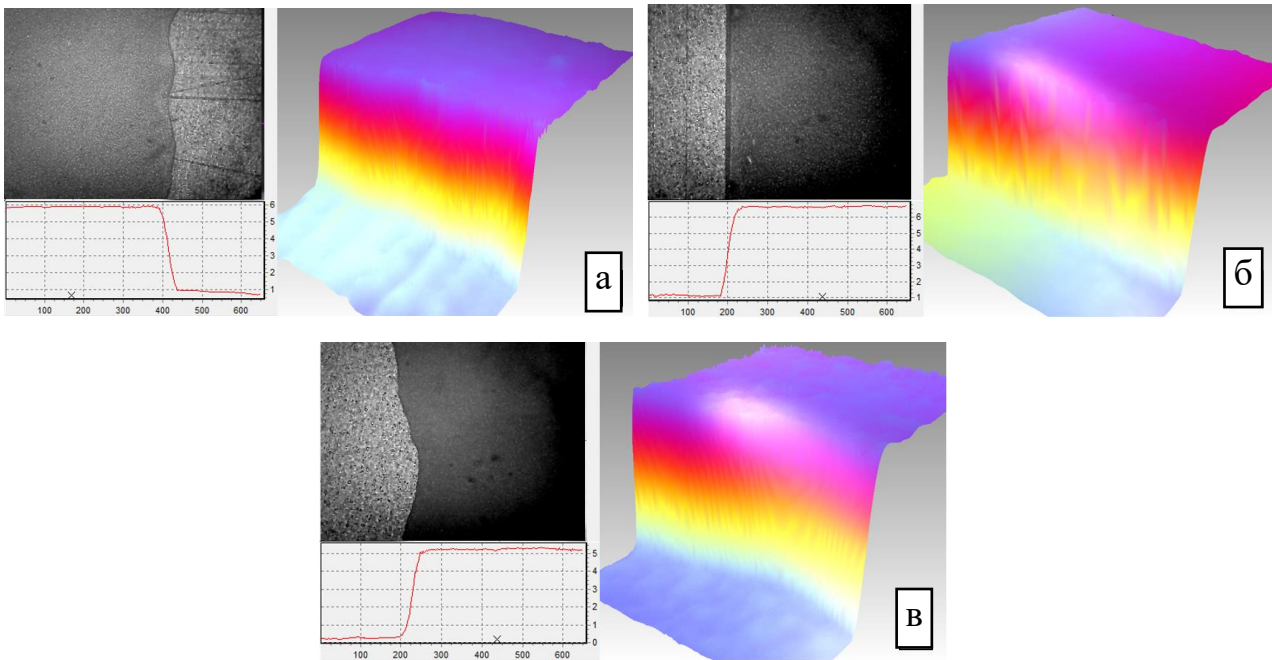


Рисунок 4.4 – 2D та 3D профілі плівок, сформованих з суспензій TCS-32 (а), TCS-33 (б) та TCS-34 (в)

4.2 Вплив компонентів суспензії на її реологічні властивості

Для дослідження впливу ролі окремого компоненту суспензії на параметри течії були відібрані групи суспензій в яких є відмінність у вмісті досліджуваного компоненту, а інші змінюються у меншій мірі. Оцінювався вплив зміни окремих компонентів на ступінь тиксотропії/реоексії, коефіцієнт n , в'язкість та розмір гідрокластерів.

4.2.1 Вплив вмісту полімеру-зв'язки на реологічні властивості суспензій

Для визначення впливу вмісту полімеру-зв'язки на реологічні властивості суспензій було відібрано дві групи суспензій, перша з яких мала у своєму складі пластифікатор, що здатен вбудовуватися в ланцюги полімерів, зменшуючи їх довжину та створювати лубрикаційний ефект, коли вміст пластифікатору високий. У другій групі, (табл. 4.6).

Таблиця 4.6 – Склад суспензій для дослідження впливу зміни полімеру-зв'язки на параметри течії

	вміст компонента, мас. %			
	порошок (BaTiO ₃ nano)	розчинник (бутанол)	полімер-зв'язка (ПВБ)	пластифікатор (ДБФ)
Група суспензій 1	23,12-30	53,84-67,48	1,39-13,64	5,36-7,63
Група суспензій 2	17,65-31,59	66,35-76,79	1,58-5,29	0

Проведені дослідження показують, що суспензії, що досліджувалися мали тиксотропний характер течії при вмісті в них полімеру-зв'язки до 5 мас. %. Це свідчить про утворення розгалуженої полімерної сітки. Системи з вмістом полімеру-зв'язки 5 мас. % не мали чітко окресленого гістерезису між кривими течій, що свідчить про ньютонівський або бінгамівський характер течії з відсутністю розгалуженої структури і взаємодії між структурними елементами. Це означає, що збільшення вмісту полімеру сприяє утворенню розділених в об'ємі згорнутих полімерних клубків-флокул, що за характером взаємодії в потоці більш подібні до твердих частинок, ніж до полімерних ланцюгів, рис. 4.5, а. Таку поведінку можна пояснити перенасиченням розчину, що не дозволяє молекулам розгорнутися.

При зростанні вмісту полімеру-зв'язки до 6,5 мас. % спостерігалось зростання коефіцієнту n , що свідчить про зчеплення та зростання тертя між полімерними клубками, подібно до концентрованих суспензій твердих частинок. Подальше збільшення концентрації полімеру-зв'язки приводило до зміни характеру течії з близького до ньютонівського на реопексний.

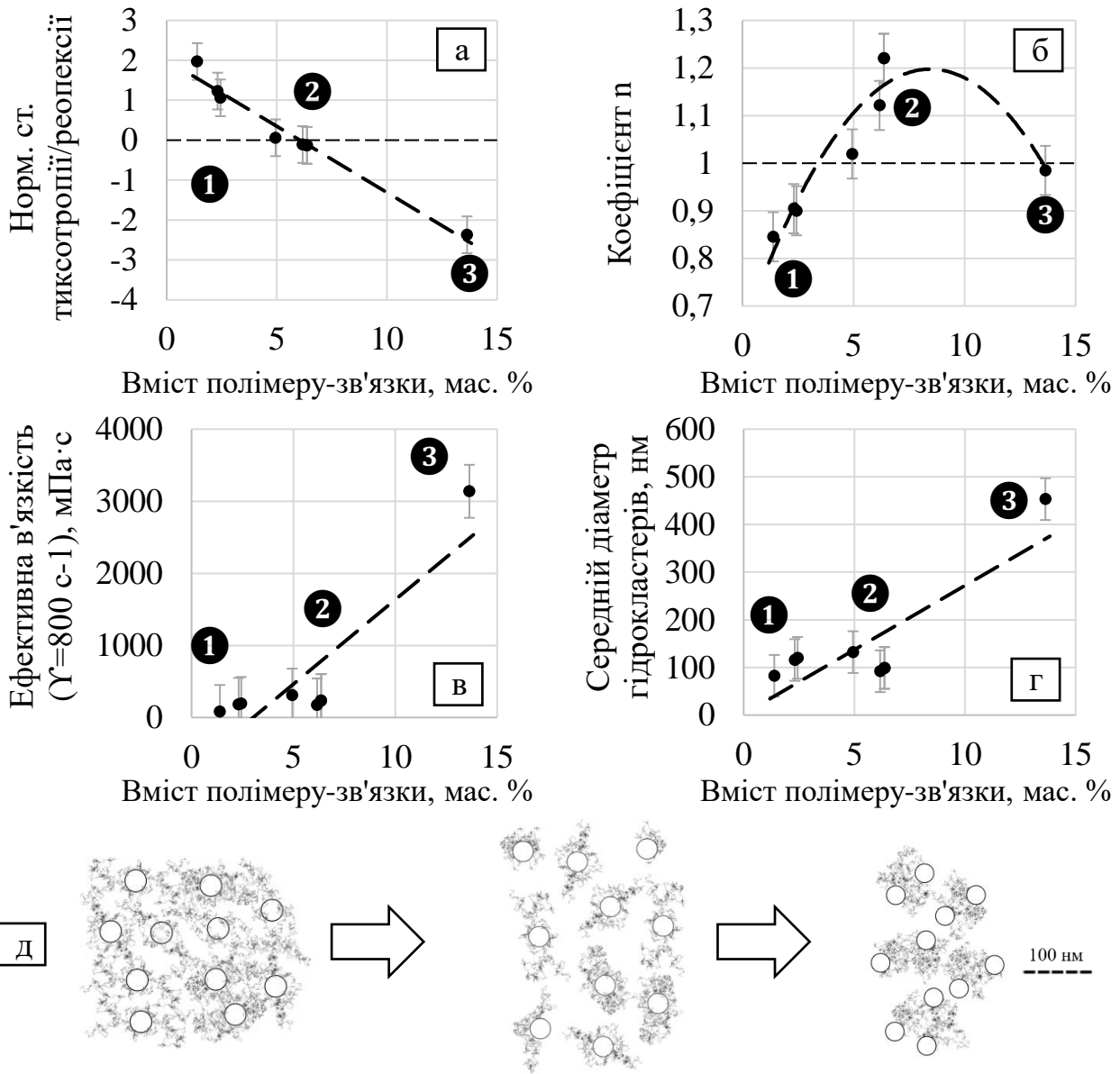


Рисунок 4.5 – Вплив вмісту полімеру-зв'язки на ступінь тиксотропії/реопексії (а), коefіцієнт n (б), в'язкість (в), розмір гідрокластерів (г) та репрезентація структури (д) суспензії

При концентрації 13,64 мас. % суспензія мала чітко окреслений реопексний характер, що свідчить про утворення з полімерних клубків структур, подібних до агломератів твердих частинок, що мають здатність до відновлення після руйнування. Однак коefіцієнт n є близьким до одиниці, що свідчить про відсутність загушення під дією зсуву. Можна припустити, що це відбувається через значну перевагу об'ємного вмісту полімеру над вмістом порошку (12 проти 4 об. %, відповідно), що приводить до зменшення тертя між окремими

флокулами, більша частина поверхні яких утворена полімерними ланцюгами а не частинками керамічного порошку, рис. 4.5, б. Реопексний характер полімерних суспензій при низькому зсуві також спостерігався у роботі [86].

Зміна в'язкості при такій зміні концентрації склала від 80 до 3000 мПа·с. Розрахунковий діаметр гідрокластерів змінився з 80 до 450 нм, що на фоні посилення тиксотропної течії свідчить про формування агломератів утворених з полімерних клубків, рис. 4.5, в, г.

Для суспензій з масовим вмістом нанопорошку близько 26 % та розчиннику близько 60 %, точкою переходу між тиксотропним та реопексним типом течії можна вважати концентрацію 5 мас. % полімеру-зв'язки (ПВБ 75К). Оперуючи розробленими параметрами течії можливо створити умовну цифрову модель структури суспензії при різному вмісті полімеру-зв'язки, рис. 4.5, д.

У суспензій, зі збільшеним вмістом розчинника ($\approx 70\%$, група 2) спостерігалися схожі тенденції до зміни параметрів течії.

За низького вмісту полімеру-зв'язки (1,5 мас. %), параметри течії вказують на наявність розгалуженої структури, скоріше за все утвореної розгорнутими полімерними ланцюгами. Про це свідчить високий ступінь тиксотропії ($T/R_{dn}=3-4$), рис. 4.6, а. Низький коефіцієнт n ($n=0,6-0,65$) свідчить про значну здатність суспензії до розрідження (рис. 4.6, б). Можна припустити, що при руйнуванні розгалуженої структури полімерні ланцюги роз'єднуються, деформуються та орієнтуються у напрямку течії. Через низький опір течії, що чинять ланцюги в такому стані спостерігається низька в'язкість (≈ 170 мПа·с), рис. 4.6, в. Розрахований за допомогою створеної моделі розмір гідрокластерів становить 150-200 нм, рис. 4.6, г. Згідно з цифровою моделлю ланцюгів ПВБ (рис. 3.11) такі кластери можуть складатися з декількох молекул полімеру.

При збільшенні вмісту полімеру-зв'язки до 3 мас. % коефіцієнт тиксотропії зменшується майже до нуля, що свідчить про зникнення розгалуженої мережі, а коефіцієнт n збільшився ($n=0,7-0,9$). Оскільки спостерігається збільшення в'язкості, можна припустити збільшення клубків полімерів. Розрахунок розміру гідрокластерів показав наявність як великих гідрокластерів (270 нм), так і дрібних (120 нм).

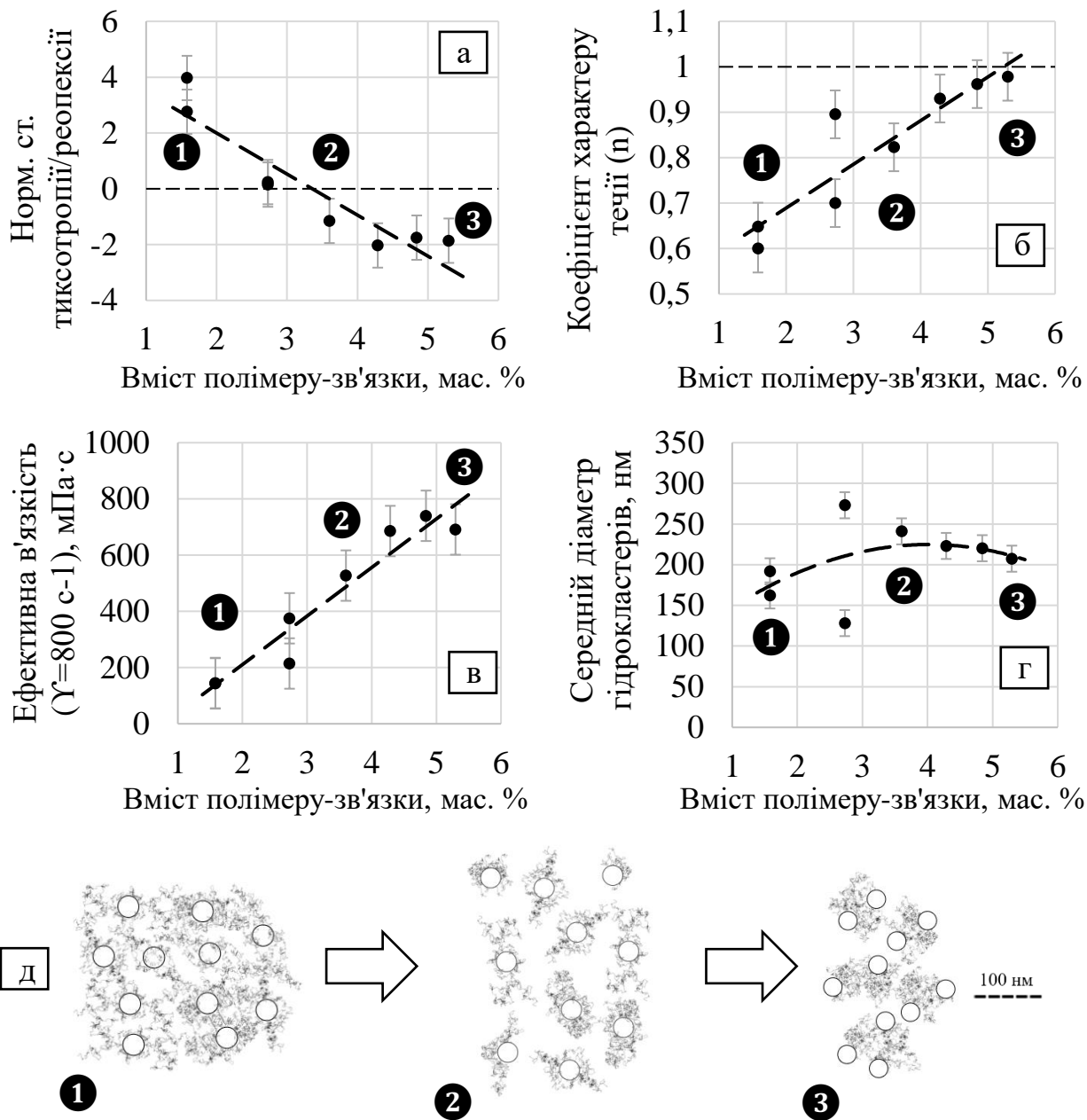


Рисунок 4.6 – Вплив вмісту полімеру-зв'язки на ступінь тиксотропії/реопексії (а), коефіцієнт n (б), в'язкість (в), розмір гідрокластерів (г) та репрезентація структури (д) суспензії

Якщо врахувати, що значення коефіцієнту n залишаються нижче одиниці, можна припустити наявність у системі кластерів анізотропної форми, що під дією зсуву орієнтуються або деформуються у напрямку течії. Поясненням того, що точка тиксотропно-реопексного переходу змістилася з 6 до 3 мас. %

полімеру-зв'язки у порівнянні з попередньою групою суспензій, може бути відсутність пластифікатору у другій групі суспензій (більша довжина ланцюгів).

Подальше підвищення вмісту полімеру-зв'язки приводить до виникнення тиксотропного характеру течії, що свідчить про агрегацію структурних елементів (клубків полімерних молекул з приєднаними частинками). Коефіцієнт n наближається до одиниці, що свідчить про низьку реакцію структури на прикладений зсув. В контексті цього, збільшення в'язкості (до 700 мПа·с) може свідчити про утворення пористої агломератної структури що збільшує супротив течії, але повністю не блокує його. Можна припустити, що така структура утворилася після збільшення вмісту полімеру-зв'язки до 4 мас. %, адже зміни досліджуваних параметрів течії після подальшого збільшення концентрації є не суттєвими.

З загального аналізу всіх інших суспензій можна виділити тенденцію до загущення у систем з високим вмістом полімеру-зв'язки. При чому, суспензії у яких вміст пластифікатору переважає вміст полімеру зв'язки та вміст розчинника менше 65 мас. % теж мають тенденцію до загущення. Це можна пояснити зменшенням розміру полімерних ланцюгів внаслідок пластифікації та збільшення питомої поверхні, що приводить до збільшення тертя у суспензії. Зменшення відстані між поверхнями гідрокластерів при зменшенні вмісту розчинника також посилює цей ефект. Найбільше розрідження спостерігається у суспензій з вмістом полімеру-зв'язки менше 4 мас. %, співвідношенням полімеру-зв'язки до пластифікатору 1:1 та при вмісті розчиннику ≈ 70 мас. %.

4.2.2 Вплив вмісту пластифікатору на реологічні властивості суспензій

Для визначення впливу вмісту пластифікатору на реологічні властивості суспензій було відібрано дві групи суспензій, у яких концентрація пластифікатору змінювалася від нуля до 7,63 та 8,13 мас. %. В першій групі співвідношення порошку до полімеру-зв'язки складало 10 до 1 (структура та характер течії визначається в більшій мірі частинками твердої фази), у другій групі таке

співвідношення була ближче до 3:1 (структура визначається ланцюгами полімеру), табл. 4.7.

Таблиця 4.7 – Склад суспензій для дослідження впливу зміни пластифікатору на параметри течії

	вміст компонента, мас. %			
	порошок (BaTiO ₃ nano)	розчинник (бутанол)	полімер- зв'язка (ПВБ)	пластифікатор (ДБФ)
Група суспензій 1	23,12-27,28	66,59-69,57	2,31-2,73	0-7,63
Група суспензій 2	14,78-17,65	72,43-76,79	4,44-5,30	0-8,13

Збільшення вмісту пластифікатору у складі суспензії першої групи приводить до підвищення ступеня тиксотропії. Підвищення ступеня тиксотропії можна пояснити розділенням ланцюгів полімеру на менші частини (пластифікація першого типу) з кращим розподілом у об'ємі суспензії, що є достатнім для формування розгалуженої сітки.

Зменшення в'язкості при утворенні розгалуженої сітки, про наявність якої свідчить підвищення ступеня тиксотропії можна пояснити паралельною дією двох типів пластифікації (розчинення та розділення молекул полімеру зв'язки та лубрикаційна дія у середовищі розчинника між структурними елементами суспензії). Дана ситуація свідчить про різницю у ступені перешкоджанні течії при наявності розгалуженої структури утвореної частинками твердої фази (або клубками полімеру, що при високих концентраціях діють подібно до частинок порошку) та структури утвореної зчепленими полімерними ланцюгами, рис. 4.7.

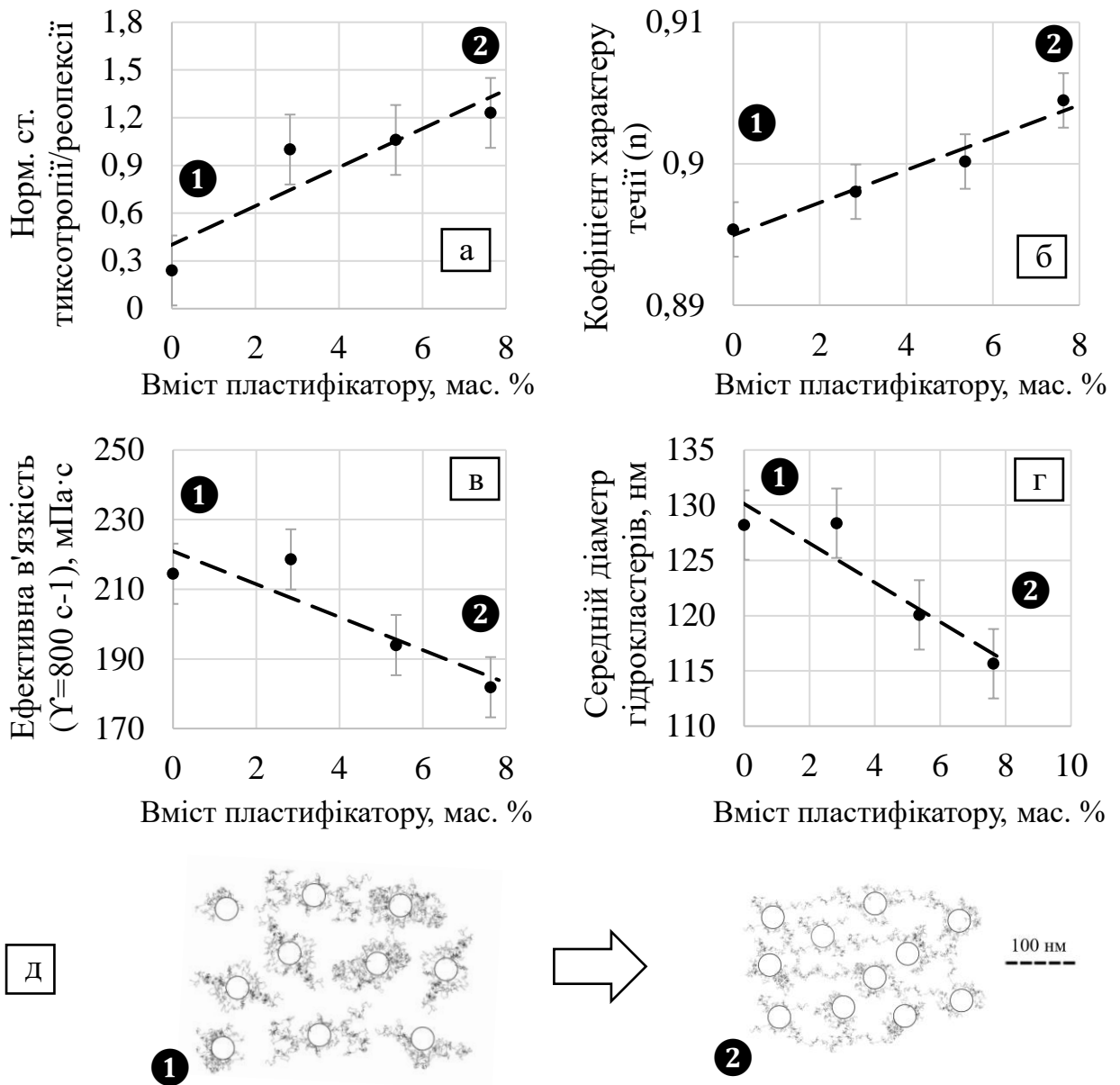


Рисунок 4.7 – Вплив вмісту пластифікатору на ступінь тиксотропії/реопексії (а), коефіцієнт n (б), в'язкість (в), розмір гідрокластерів (г) та репрезентація структури (д) суспензії

Друга група суспензій відрізнялася від першої збільшеним вмістом полімеру-зв'язки. Характер залежностей зберігався, але весь спектр суспензій мав реопексний характер течії, рис. 4.8. Це можна пояснити перенасиченням розчину і наявністю у об'ємі суспензії великої кількості згорнутих полімерних клубків, що за характером взаємодії нагадують концентровану дисперсію твердих частинок. Збільшення вмісту пластифікатору приводить до зменшення ступеня реопексії та зменшення в'язкості, що можна пояснити проходженням

пластифікації першого типу, частковим розчиненням та розділенням полімерних клубків.

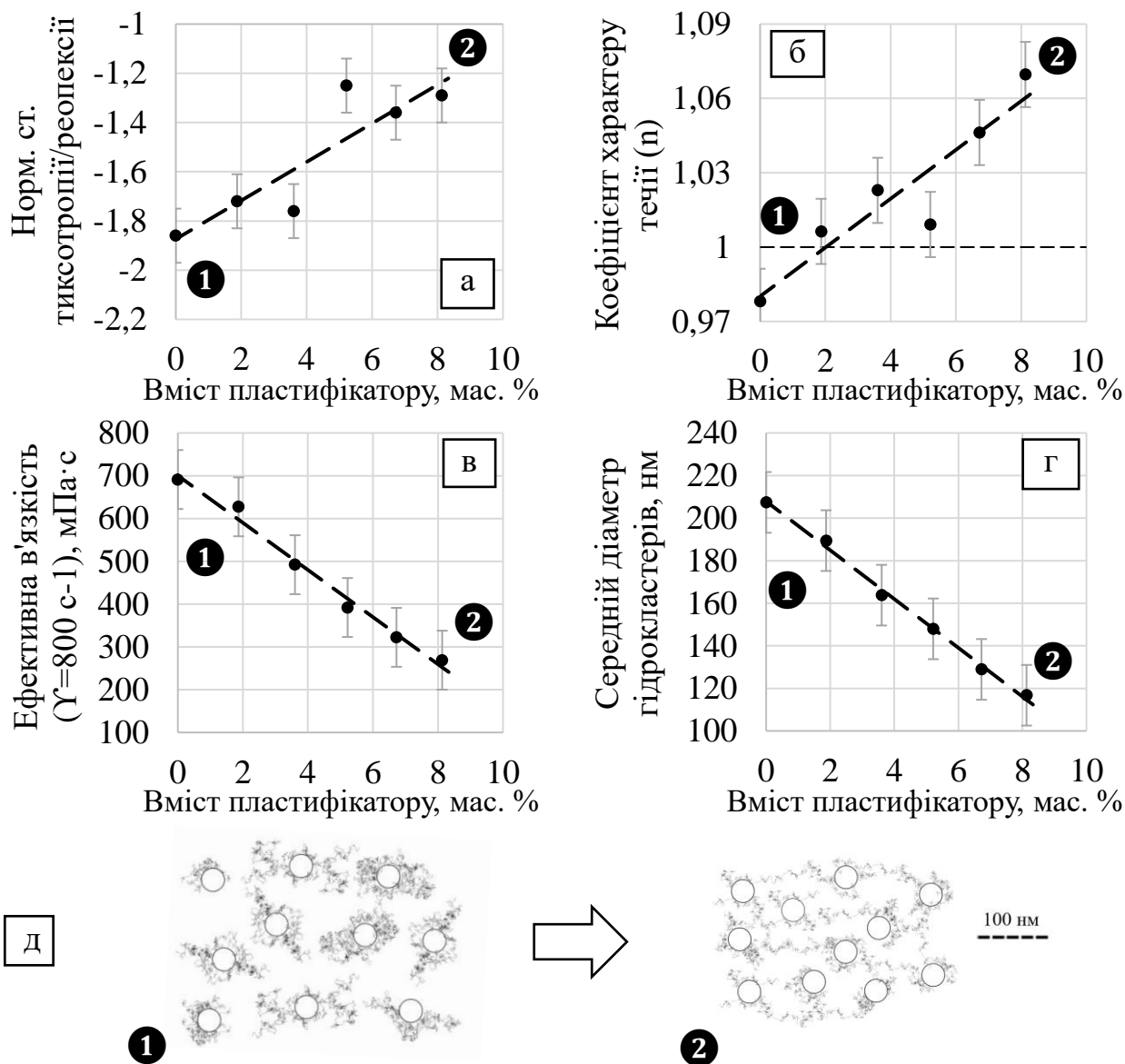


Рисунок 4.8 – Вплив вмісту пластифікатору на ступінь тиксотропії/реопексії (а), коефіцієнт n (б), в'язкість (в), розмір гідрокластерів (г) та репрезентація структури (д) суспензії

Це підтверджується лінійним зменшенням розрахункового розміру гідрокластерів. Збільшення коефіцієнту n свідчить про можливе посилення тертя між полімерними клубками, число яких збільшилося.

Загальний аналіз інших суспензій показав, що низька в'язкість спостерігається у суспензій з високим вмістом пластифікатору, особливо, якщо його вміст переважає вміст полімеру зв'язки. Високий вміст пластифікатору

дозволяє зменшити в'язкість за умови вмісту порошку ≤ 30 мас. % навіть при низькому вмісті розчинника. Помічено, що при однаковому масовому вмісті порошку менший діаметр гідрокластерів спостерігається при меншому вмісті полімеру-зв'язки та більшому вмісті пластифікатору. Це можна пояснити дією на довголанцюгові полімери пластифікатору першого типу, що вбудовується в ланцюги полімеру, що зменшує їх довжину. Можна припустити, що суспензії з більшим вмістом пластифікатору мають більшу кількість клубів полімеру меншого розміру, що, впливає з розрахованого зменшення діаметру гідрокластерів.

4.2.3 Вплив вмісту розчиннику на реологічні властивості суспензій

Таблиця 4.8 – Склад суспензій для дослідження впливу зміни розчиннику на параметри течії

	вміст компонента, мас. %			
	порошок (BaTiO ₃ nano)	розчинник (етанол)	полімер- зв'язка (ПВБ)	пластифікатор (ДБФ)
Група суспензій 1	29,72-31,1	51,65-66,87	0,74-5,83	0,78-11,66

Збільшення вмісту розчинника приводить до зникнення розгалуженої полімерної мережі, можливо через збільшення відстані між молекулами. Очікувано, зменшується в'язкість. Розділені молекули легше деформуються та орієнтуються у потоці під дією зсуву, на що вказує зменшення коефіцієнту n . Збільшення розміру гідрокластерів в цьому дослідженні пов'язаний скоріше зі зменшенням вмісту пластифікатору, ніж зі збільшенням вмісту розчиннику, рис. 4.9.

Слід зазначити, що молекули полімеру-зв'язки при взаємодії з різними розчинниками займають різну конформацію. Це пов'язано з різницею хімічної взаємодії між розчинниками різної полярності і молекулами полімеру. Таким чином, використання різних розчинників є потужним інструментом для керуванням типу течії суспензії, рис. 4.10.

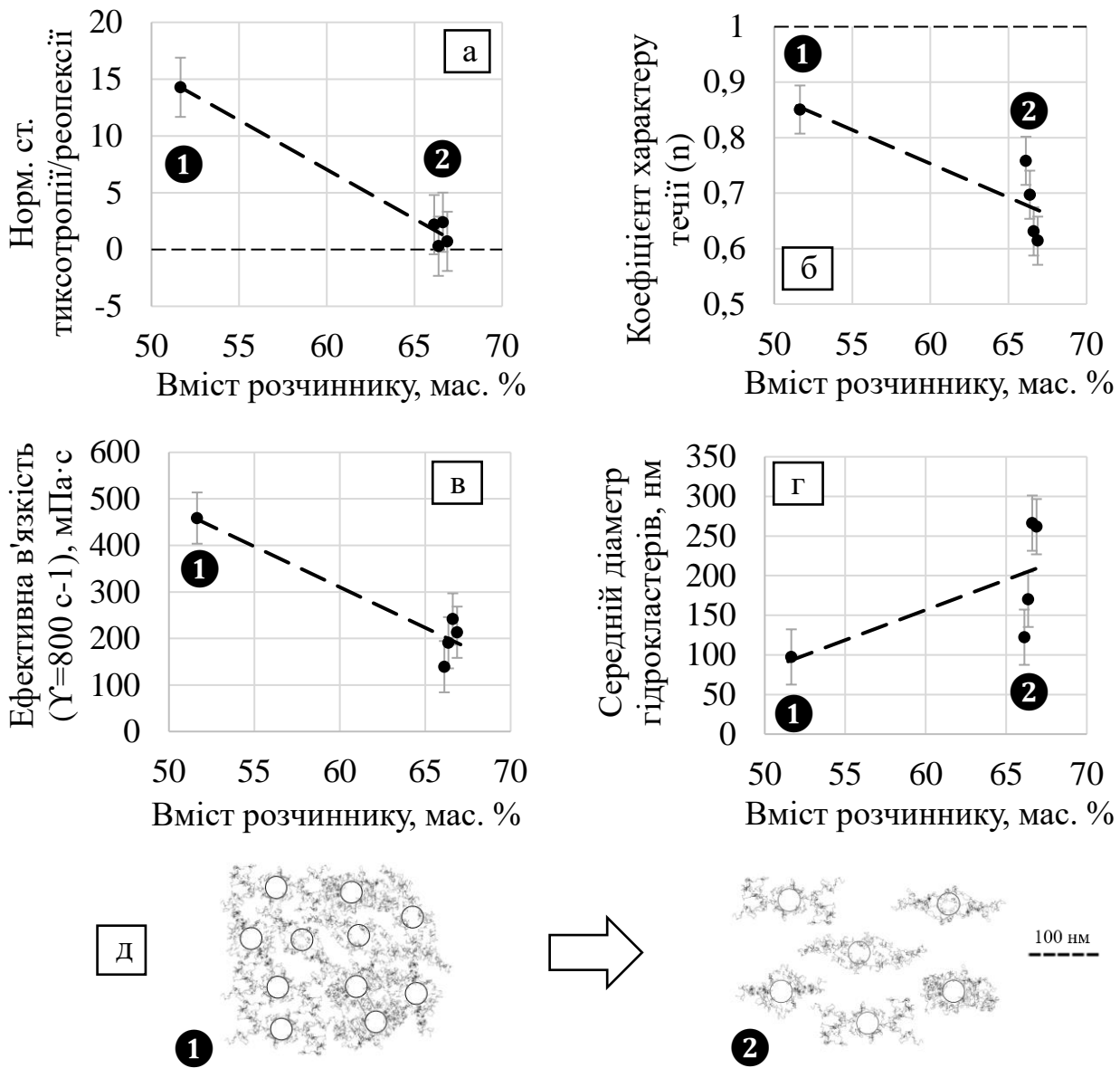


Рисунок 4.9 – Вплив вмісту розчинника на ступінь тиксотропії/реопексії (а), коефіцієнт n (б), в'язкість (в), розмір гідрокластерів (г) та репрезентація структури (д) суспензії

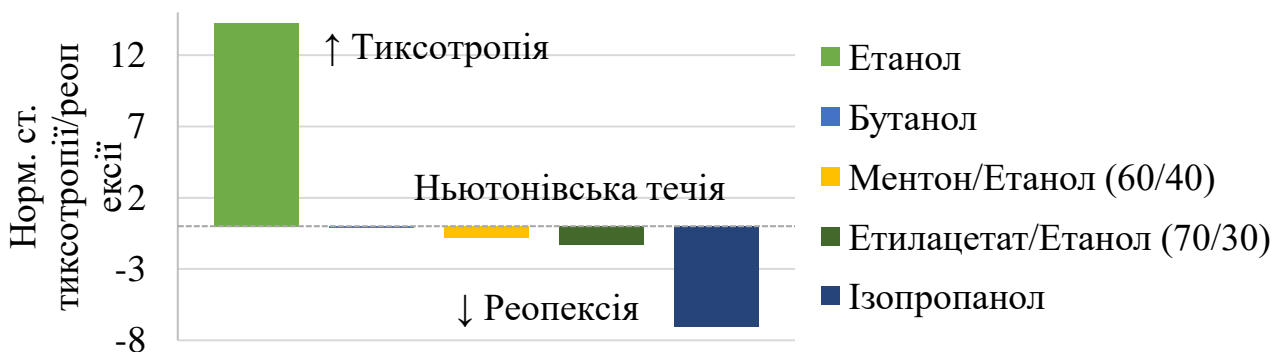


Рисунок 4.10 – Вплив типу розчинника на ступінь тиксотропії/реопексії

4.2.4 Вплив вмісту порошку на реологічні властивості суспензій

Таблиця 4.9 – Склад суспензій для дослідження впливу зміни порошку на параметри течії

	вміст компоненту, мас. %			
	порошок (BaTiO ₃ nano)	розчинник (етанол)	полімер- зв'язка (ПВБ)	пластифікатор (ДБФ)
Група суспензій 1	14,78-31,59	64,22-75,78	1,58-5,30	0-8,13

У суспензій наночастинок, при збільшенні вмісту порошку з 15 до 21 мас. % спостерігалось збільшення ступеня реопексії (рис. 4.11) у точках 1 та 2. В'язкість суспензій при цьому збільшувалася, що свідчить про збільшення розміру структурних елементів. Коефіцієнт n знижувався з 1.08 до 0.96, що свідчить про поступове зменшення тертя. Збільшення в'язкості з поступовим зменшенням тертя можна пояснити зменшенням питомої поверхні через утворення великих агломератів, що перешкоджали течії та з чого випливає збільшення ступеня реопексії. Згідно з розробленою математичною моделлю, розмір гідрокластерів збільшився до ≈ 230 нм. Подальше збільшення вмісту порошку зменшувало ступінь реопексії, який досяг нульових значень при вмісті порошку 25 мас. %. В точці 3 нормований ступінь тиксотропії/реопексії дорівнює нулю а коефіцієнт n варіюється від 0,8 до 1. Параметри течії з $n = 1$ притаманні ньютонівським рідинам, з чого можна зробити висновок, що структура суспензії являє собою сукупність з'єднаних полімерними ланцюгами агломератів, що майже не взаємодіють між собою. 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 зменшило їх площу поперечного перерізу та дозволило структурі перейти до режиму пошарової течії. Про це свідчить зменшення коефіцієнту n до 0,9. Можна припустити, що саме збільшення розміру гідрокластерів привело до їх орієнтації в потоці, в той час як прикладений зсув був не достатнім для орієнтації гідрокластерів меншого розміру (т.з. «ефект вітрила»). Значну розбіжність у коефіцієнті n (1–0,8) при вмісті порошку 25%

(мас.) можна пояснити тим, що не всі кластери були деформовані та орієнтовані у напрямку течії.

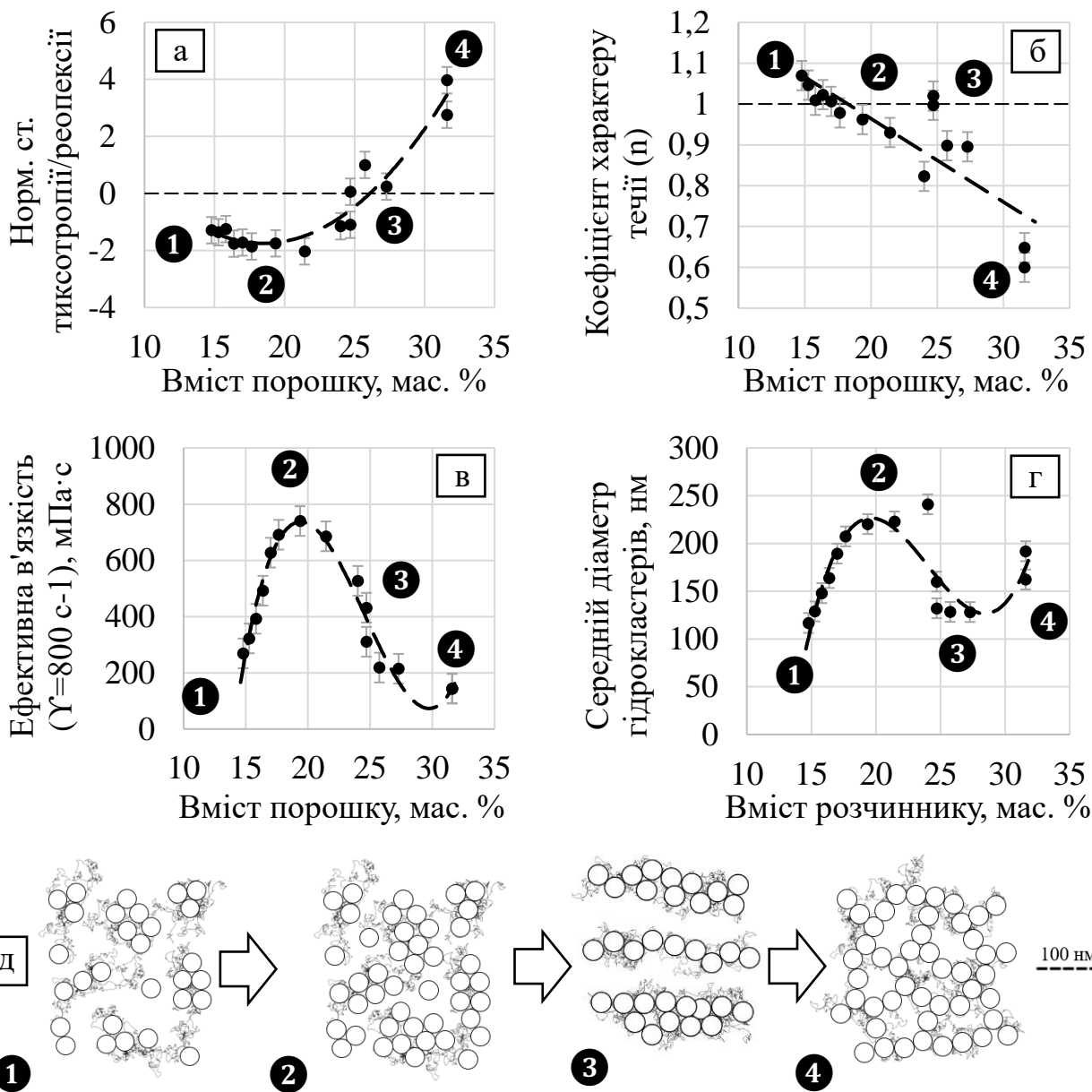


Рисунок 4.11 – Вплив вмісту порошку на ступінь тиксотропії/реопексії (а), коефіцієнт n (б), в'язкість (в) та розмір гідрокластерів (г)

Збільшення вмісту порошку до 31% (мас.) привело до переходу від ньютонівської течії до тиксотропної, очевидно через об'єднання видовжених гідрокластерів і утворення розгалуженої мережі, про що свідчить зростання нормованого ступеня тиксотропії до 4 та значне зменшення коефіцієнта n до 0,6 (точка 4). Структура суспензії в цій точці є подібною до гелю з слабкими

зв'язками між видовженими кластерами, що легко руйнується і деформуються під дією зсуву та відновлює попередній стан, коли суспензія перебуває у стані спокою. Певне зростання в'язкості спостерігається через те, що утворена структура суспензії подібна до високопористого тіла, через яке ускладнена течія. Опосередковано на це вказує і збільшення розрахункового розміру гідрокластеру, що вказує на певне збільшення площі, що займають частинки у поперечному перерізі потоку через утворення розгалуженої структури.

4.2.5 Вплив розміру порошку на реологічні властивості суспензій

Дослідження дисперсій, що відрізнялися розміром частинок (26 нм та 550 нм) показали, що вони мають схильність до загущення, що, очевидно викликано тертям між частинками під дією зсуву. Дисперсія наночастинок має більшу в'язкість через більшу питому площу поверхні частинок, а отже, більшу кількість контактів тертя (рис. 4.12). Суспензія на основі нанопорошку, що містила полімер-зв'язку мала чітко окреслений тиксотропний характер течії, що вказує на проходження процесу флокуляції частинок довголанцюговими молекулами полімеру та утворенням розгалуженої сітки зі зчеплених молекул (табл. 4.10). Значна здатність до розрідження говорить про те, що утворена розгалужена мережа легко руйнується під дією зсуву, а розділені клубки полімеру з приєднаними частинками деформуються та орієнтуються у напрямку течії. Суспензія на основі мікропорошку мала значно нижчу в'язкість та значно вищий коефіцієнт n , що вказує на те, що довжина полімерних молекул не є достатньою для флокуляції частинок і утворення полімерної сітки. Не значна реоексія суспензії вказує на те, що характер течії в більшій мірі визначається взаємодією між частинками, ніж між молекулами полімеру.

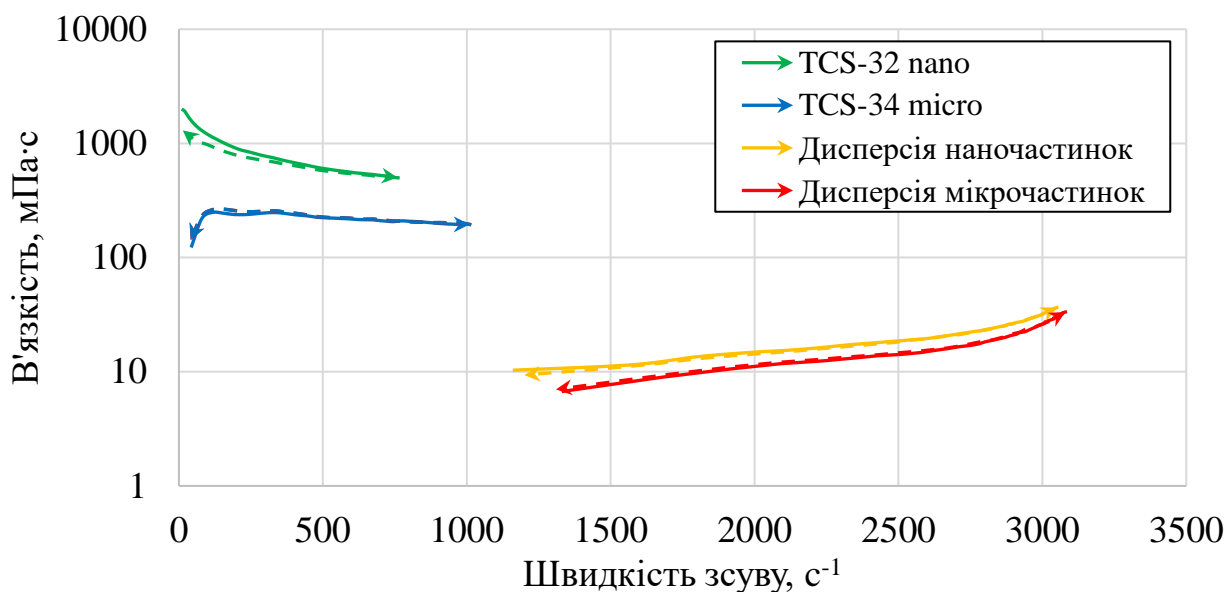


Рисунок 4.12 – Криві течії суспензій для плівкового лиття та дисперсій на основі нано та мікропорошків.

Цікавим є той факт, що дисперсія наночастинок виявляє тиксотропний тип течії у лівій частині кривої в'язкості, що вказує на формування з частинок розгалуженої структури, що зі зростанням зсуву руйнується і відбувається загущення (табл. 4.10).

Таблиця 4.10 – Реологічні властивості суспензій для плівкового лиття та дисперсій на основі нано та мікропорошків.

Назва суспензії	T, °C	T/R dgr. n	n	η_m ($\gamma=800$ 1/c), мПа·с	Середній діаметр гідрокластерів, нм
TCS-32 nano	20	6,21	0,68	541,17	114
TCS-34 micro		-2,2	0,98	214,03	1395
Дисперсія наночастинок		1,28	2,51	4,37	26
Дисперсія мікрочастинок		-1,4	2,93	2,018	554

4.3 Зв'язок між реологічними властивостями суспензії та властивостями плівок

4.3.1 Вплив ступеня тиксотропії/реопексії на властивості плівок

Зазвичай, системи що загущуються під дією мають реопексний характер течії, а ті що розріджуються - тиксотропний. Якщо на кривій течії відсутній гістерезис між прямою та зворотною кривими, то рідини що загущуються називають дилатантними, а ті що розріджуються – псевдопластичними. Ступінь тиксотропії/реопексії є параметром, пов'язаним з коефіцієнтом n суспензії, тому, для того щоб виділити його вплив на товщину та шорсткість плівок, були співставлені характеристики суспензій, плівки з яких були отримані за однакових умов (відстань від леза до носія, швидкість руху носія та температура суспензії) та з мінімально можливим відхиленням коефіцієнту n . На рис. 4.13 представлені реологічні властивості усіх досліджених суспензій.

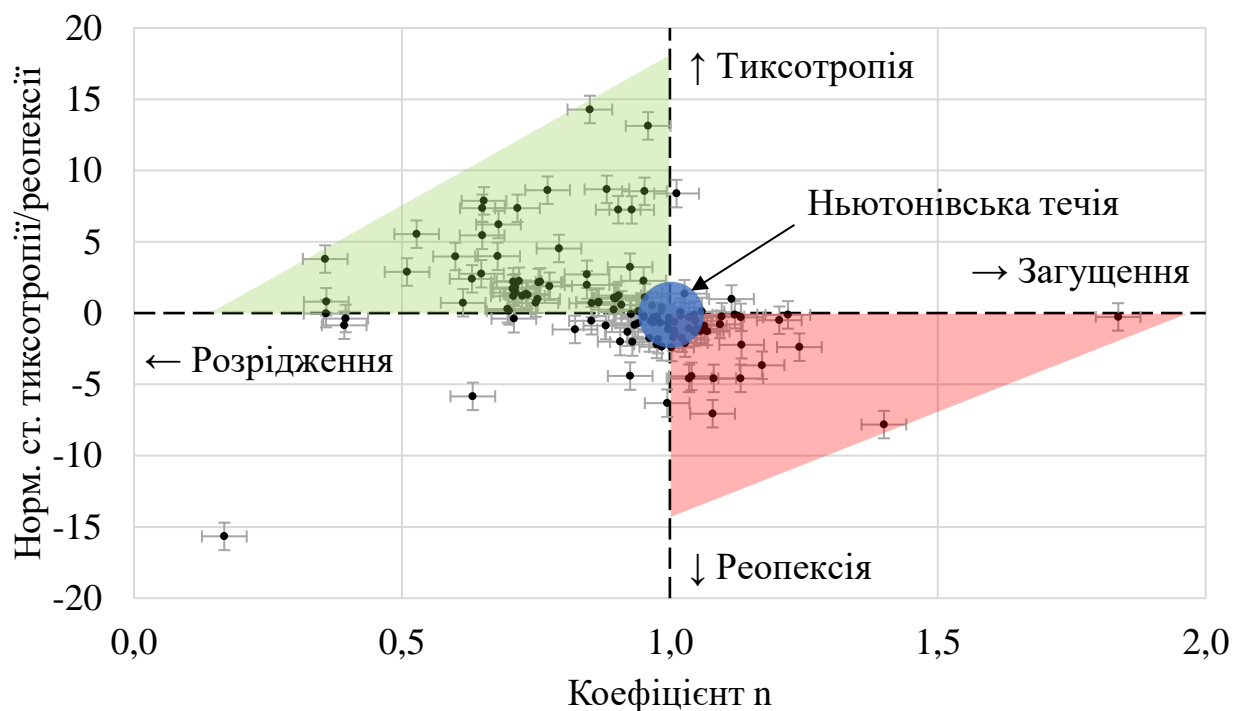


Рисунок 4.13 – Зв'язок між коефіцієнтом n та ступенем тиксотропії/реопексії

Менша товщина плівок спостерігалася у суспензій з реопексним або близьким до ньютонівського характером течії, рис. 4.14.

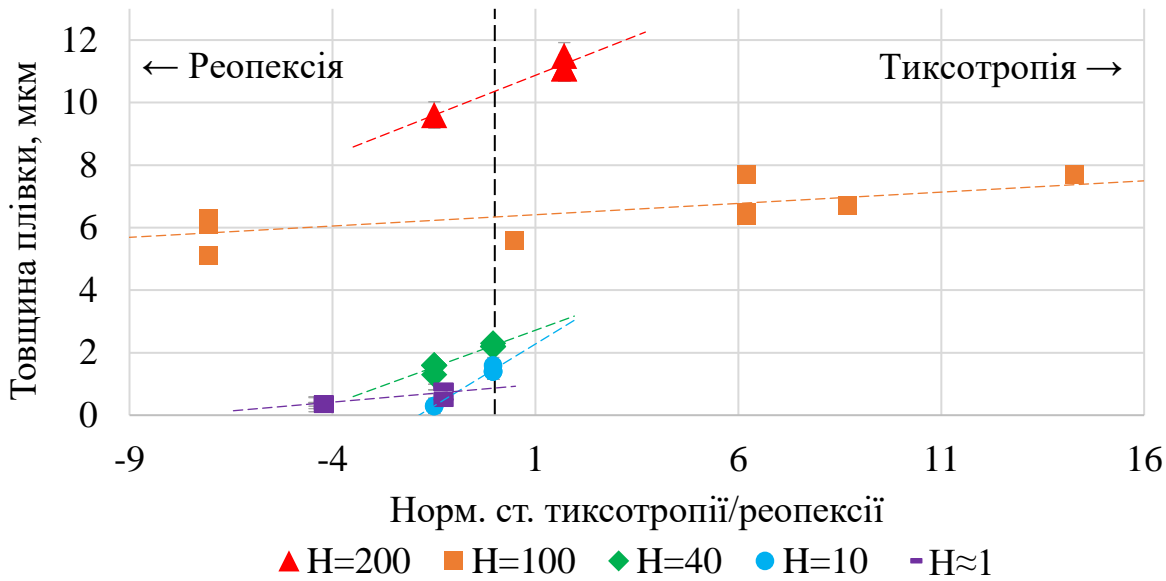


Рисунок 4.14 – Вплив ступеня тиксотропії/реопексії суспензій на товщину утворених з них плівок

При зміні нормованого коефіцієнту тиксотропії/реопексії на 3,2 одиниці (з 1,71 до -1,49), що відповідає переходу від тиксотропного ($n=0,71$) до реопексного характеру течії ($n=1,1$), товщина плівки зменшувалася на 12,73% (з 11 до 9,6 мкм при $N=200$, $V=0,55$ м/хв, $\gamma=46$ с⁻¹) та на 15,38% (з 6,5 до 5,5 мкм при $N=100$, $V=0,55$ м/хв, $\gamma=92$ с⁻¹). При меншій відстані від леза до носія, зміна нормованого коефіцієнту тиксотропії/реопексії на 1,5 одиниці (з 0 до -1,5), що відповідає переходу від псевдопластичного ($n=0,36$) до реопексного ($n=1,1$) характеру течії, товщина плівки зменшувалася на 31,82% (з 2,2 до 1,5 мкм при $N=40$, $V=0,55$ м/хв, $\gamma=229$ с⁻¹) та на 83,33% (з 1,5 до 0,25 мкм при $N=10$, $V=0,55$ м/хв, $\gamma=917$ с⁻¹). При зміні T/R_{nd} на 2,95 одиниці (з -1,49 до -4,44), що відповідає посиленню реопексного характеру течії (n в межах 1,01-1,04), товщина плівки зменшувалася на 50% (з 0,7 до 0,353 мкм при $N\approx 1$, $V=0,55$ м/хв, $\gamma\approx 9167$ с⁻¹). Вплив параметру структури R/T_{dn} на товщину плівки посилювався зі зменшенням відстані від леза до носія (збільшенням швидкості зсуву), рис. 4.15.

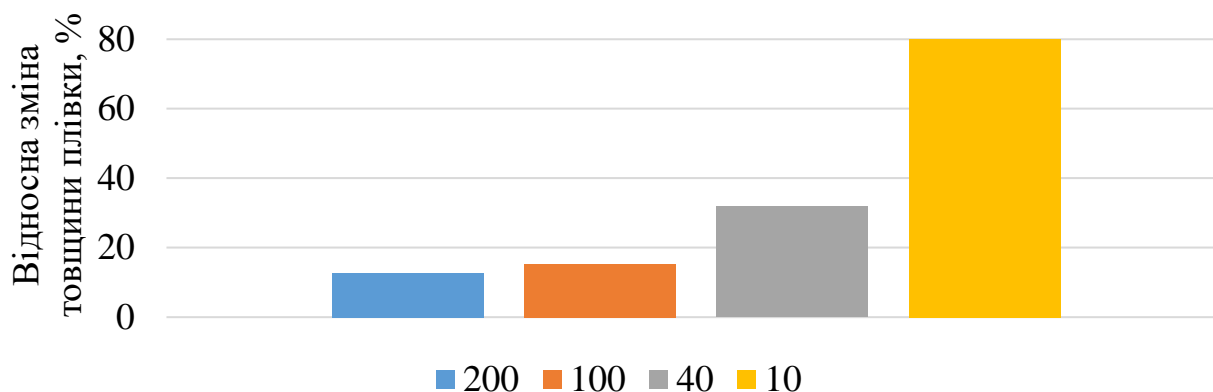


Рисунок 4.15 – Вплив коефіцієнту тиксотропії/реопексії на товщину плівки при різній відстані від леза до носія

Менші значення параметрів шорсткості спостерігалися у плівок отриманих з суспензій що розріджувалися або мали тиксотропний характер течії при відстані між лезом і носієм від 40 до 200 мікрон.

Дослідження шорсткості полімерно-керамічних композитів проводилося за методикою представленою в попередніх роботах [158, 159], що застосовувалася для визначення шорсткості зносостійкої ALON кераміки. Досліджувалися 20 ліній довжиною 200 мкм на поверхні зразку, що розташовані перпендикулярно до напрямку обробки (тертя контртілом у випадку ALON кераміки та напрямку лиття у випадку полімерно-керамічних композитів).

Збільшення нормованого коефіцієнту тиксотропії/реопексії з -1,49 до 1,71 (на 3,2 одиниці) при режимі лиття $H=200$ мкм та $V=0,55$ м/хв ($\gamma=46$ с⁻¹) дозволило покращити шорсткість плівки (R_z) на 96% (з 1,5 до 0,06 мкм). За режиму лиття $H=100$ та 40 мкм, $V=0,55$ м/хв ($\gamma=92$ та 229 с⁻¹) при зміні T/R_{dn} з -7,06 до 6,21 (перехід від реопексного характеру течії з $n=1,08$ до тиксотропного з $n=0,68$) та при зменшенні H до 40 мкм, при зміні T/R_{dn} з -1,49 до -0,04 (перехід від реопексного характеру течії з $n=1,08$ до псевдопластичного з $n=0,38$) шорсткість поверхні плівки (R_z) знизилася на 55,56 та 45,45% (0,09 до 0,04 та 0,11 до 0,06 мкм відповідно).

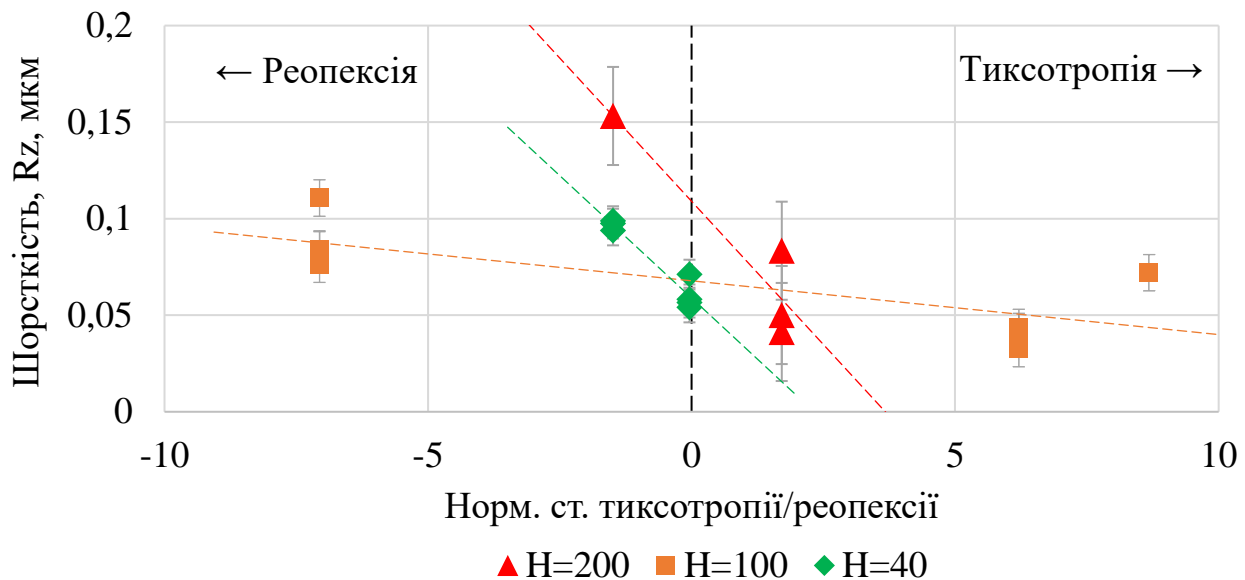


Рисунок 4.16 – Вплив коефіцієнту тиксотропії/реопексії суспензій на параметр шорсткості поверхні Rz утворених з них плівок при відстані від леза до носія 200, 100 та 40 мкм

При зменшенні відстані між лезом і носієм до 10 та 1 мкм (збільшенні швидкості зсуву до 917 та 9167 с⁻¹ відповідно) характер залежностей змінювався і менша шорсткість спостерігалася у плівок утворених з суспензій з реопексним характером течії.

Зменшення нормованого коефіцієнту тиксотропії/реопексії з 0,04 до -1,49 (на 1,53 одиниці), що відповідає переходу від псевдопластичного характеру течії (n=0,36) до реопексного з n=1,01, при режимі лиття H=10 мкм та V=0,55 м/хв ($\gamma=917$ с⁻¹) дозволило покращити шорсткість плівки (Rz) на 57,14% (з 0,07 до 0,03 мкм). За режиму лиття H≈1 мкм, V=0,55 м/хв ($\gamma\approx 9167$ с⁻¹) при зміні T/R_{dn} з -1,49 до -4,44 (з n=1,01 до n=1,04) шорсткість поверхні плівки (Rz) знизилася на 50% (з 0,08 до 0,04 мкм).

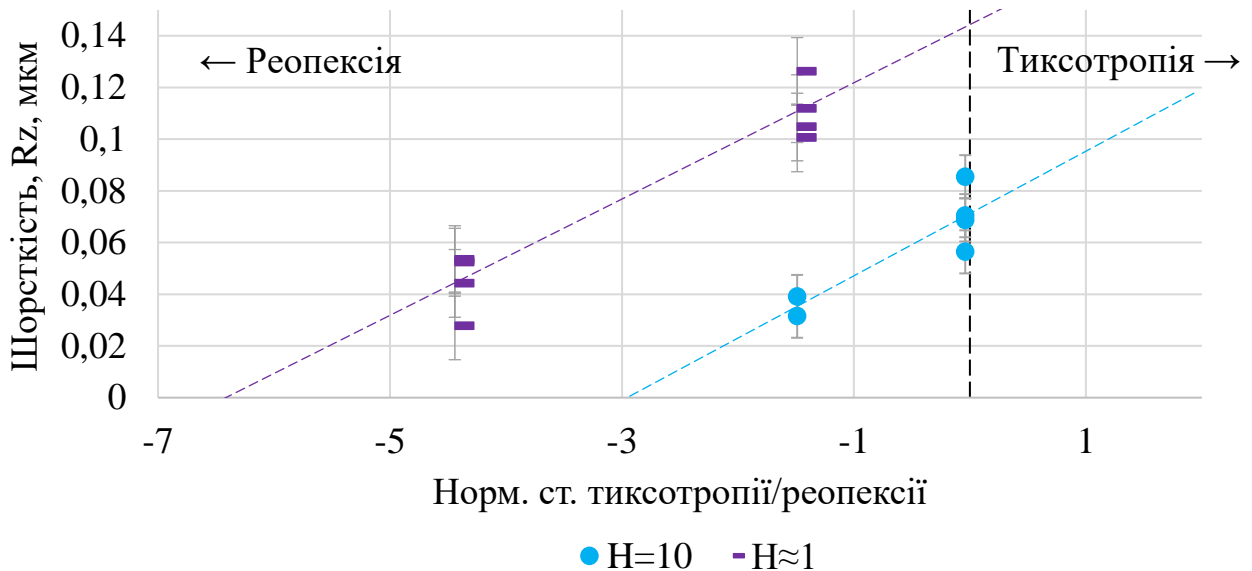


Рисунок 4.17 – Вплив коефіцієнту тиксотропії/реопексії суспензій на параметр шорсткості поверхні Rz утворених з них плівок при відстані від леза до носія 40 та 1 мкм

Подібний характер мали й залежності параметру шорсткості Ra від коефіцієнту тиксотропії/реопексії.

Збільшення нормованого коефіцієнту тиксотропії/реопексії з -1,49 до 1,71 (на 3,2 одиниці), що відповідає реопексно-тиксотропному переходу (n з 1,01 до 0,71), при режимі лиття $H=200$ мкм та $V=0,55$ м/хв ($\gamma=46$ с⁻¹) дозволило покращити шорсткість плівки (Ra) на 84% (з 0,25 до 0,04 мкм). За режиму лиття $H=100$ мкм, $V=0,55$ м/хв ($\gamma=92$ с⁻¹) при зміні T/R_{dn} з -7,06 до 6,21 (перехід від реопексного характеру течії з $n=1,08$ до тиксотропного з $n=0,68$) шорсткість поверхні плівки знизилася на 48,89% (з 0,045 до 0,023 мкм). За режиму лиття $H=40$ мкм, $V=0,55$ м/хв ($\gamma=229$ с⁻¹) при зміні T/R_{dn} з -0,04 до 1,45 (перехід від реопексного характеру течії з $n=1,01$ до тиксотропного з $n=0,36$) шорсткість поверхні плівки знизилася на 35,29% (з 0,034 до 0,022 мкм), рис. 4.18.

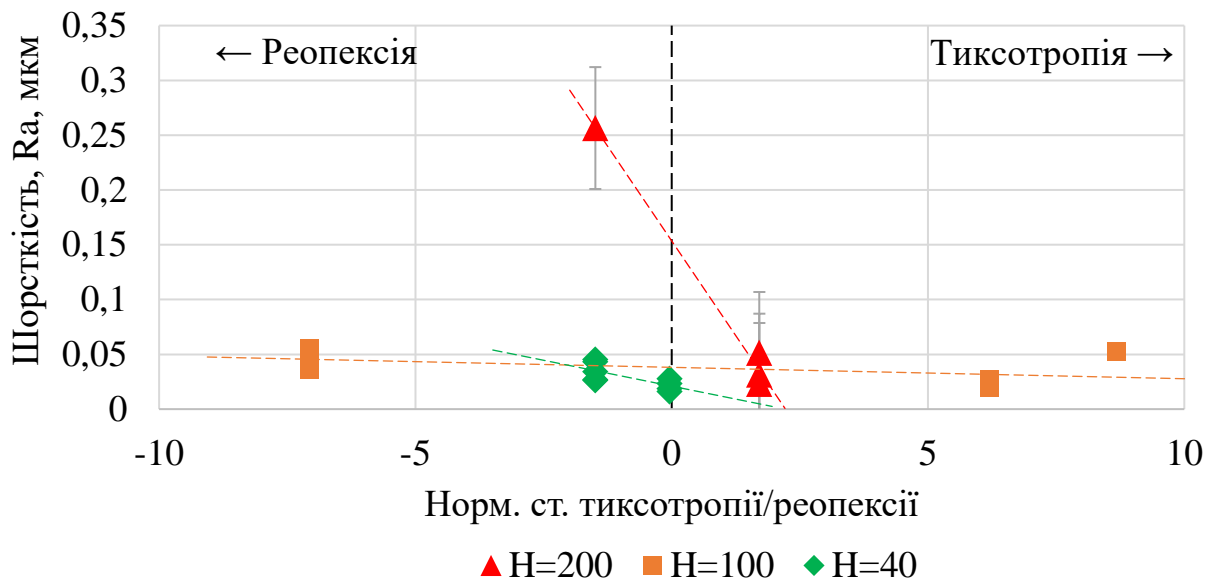


Рисунок 4.18 – Вплив коефіцієнту тиксотропії/реопексії суспензій на параметр шорсткості поверхні Rz утворених з них плівок при відстані від леза до носія 200, 100 та 40 мкм

При зменшенні відстані між лезом та носієм (10 мкм та нижче) вплив коефіцієнту тиксотропії/реопексії на параметр шорсткості Ra також змінився, подібно до зміни характеру залежностей між T/R_{dn} та Rz.

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), рис 4.19.

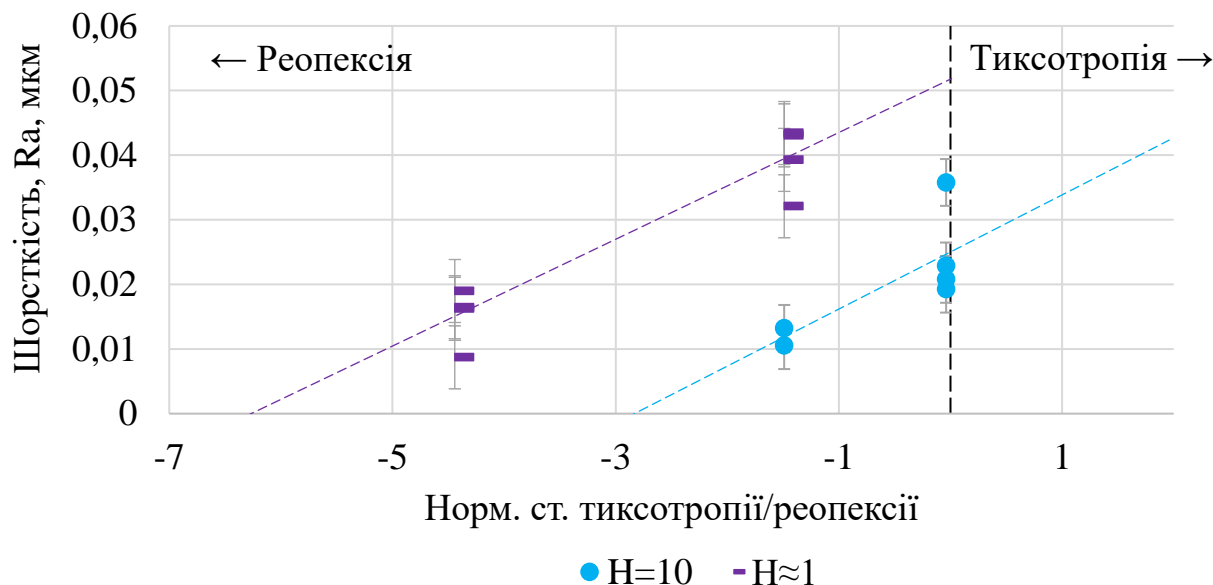


Рисунок 4.19 – Вплив коефіцієнту тиксотропії/реопексії суспензій на параметр шорсткості поверхні Rz утворених з них плівок при відстані від леза до носія 40 та 1 мкм

4.3.1 Вплив коефіцієнту n на властивості плівок

Вплив коефіцієнту n важко відокремити від впливу ступеня тиксотропії/реопексії, однак можливо розглянути випадок з подібними за складом суспензіями TCS-36 та TCS-33, коефіцієнти n яких сильно відрізняються через використання різного полімеру-зв'язки (етилцеллюлози та ПВБ відповідно).

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. 4.20.

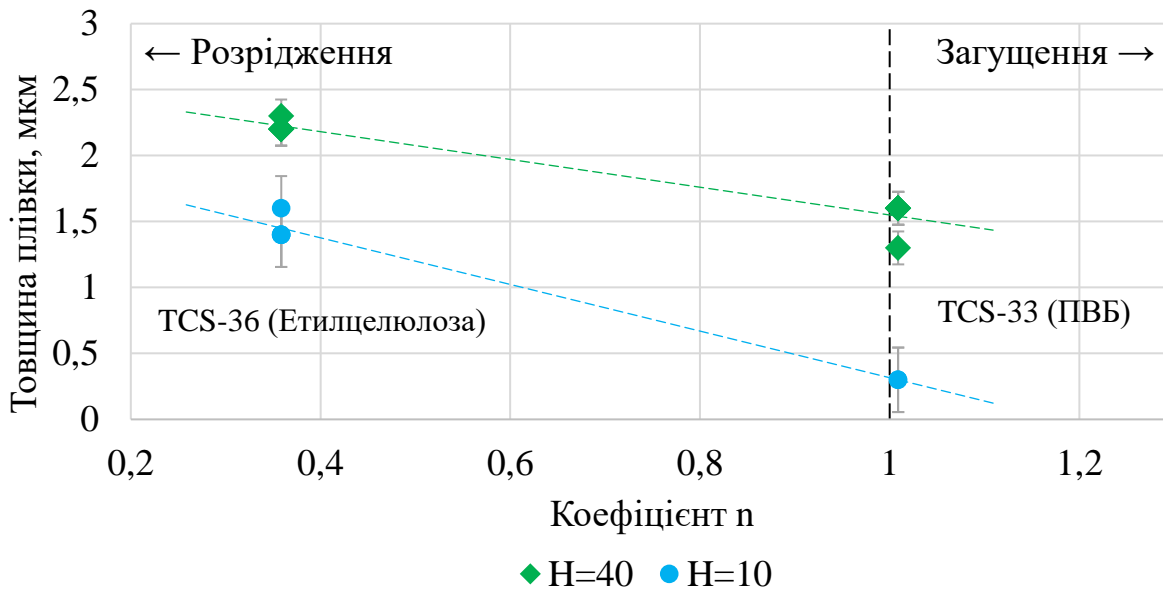


Рисунок 4.20 – Вплив коефіцієнту n суспензій на товщину утворених з них плівок при відстані від леза до носія 40 та 10 мкм

Вплив коефіцієнту n суспензій на параметри шорсткості поверхні утворених з них плівок носить характер подібний до впливу на ці параметри коефіцієнту тиксотропії/реопексії. 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 Rz на 46% меншим (зниження з 0,11 до 0,06 мкм) в порівнянні з суспензіями з реопексним характером течії ($n=1,01$; $T/R_{dn}=-1,49$), рис. 4.21. Параметр Ra знижується на 30% (з 0,03 до 0,021 мкм), рис. 4.22.

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 50% (з 0,07 до 0,035 мкм) шорсткістю утворюють суспензії реопексним характером течії, рис. 4.21. Параметр Ra знижується на 52% (з 0,025 до 0,012 мкм), рис. 4.22.

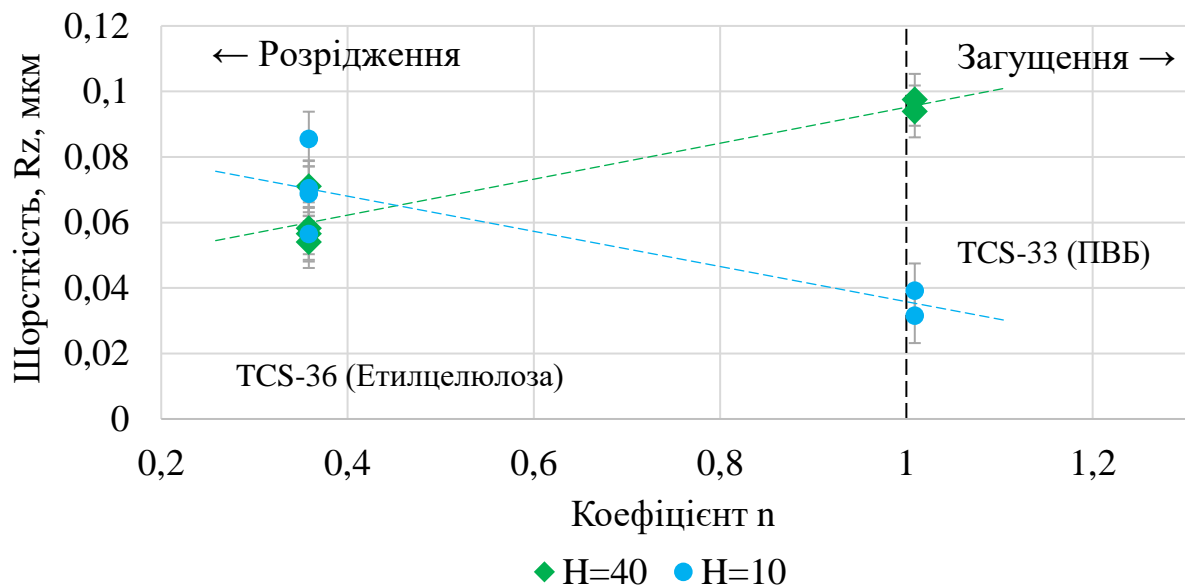


Рисунок 4.21 – Вплив коефіцієнту n суспензій на параметр шорсткості поверхні Rz утворених з них плівок при відстані від леза до носія 40 та 10 мкм

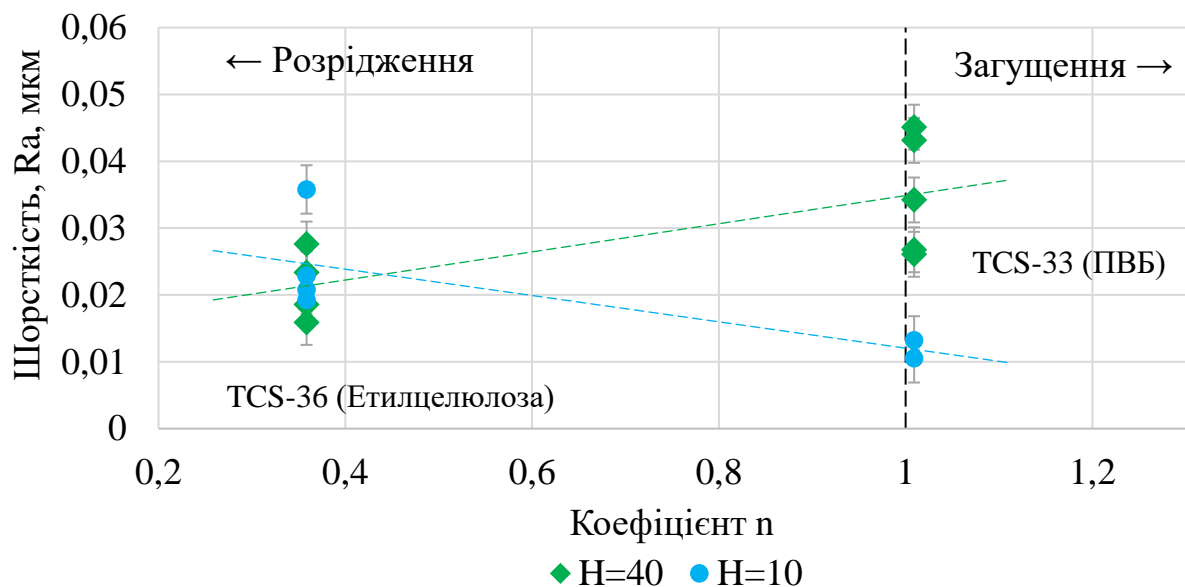


Рисунок 4.22 – Вплив коефіцієнту n суспензій на параметр шорсткості поверхні Ra утворених з них плівок при відстані від леза до носія 40 та 10 мкм

Можна припустити, що різниця у товщині та шорсткості плівок впливає з упаковки структурних елементів суспензії, розмір, форма та кількість яких змінюються під дією механічного зсуву.

Близький до ньютонівського коефіцієнту n говорить про слабку взаємодію між елементами суспензії, а наявність реопексії вказує на те, що взаємодія

визначається в більшій мірі тертям, ніж деформацією структурних елементів, отже роль полімерної складової у характері течії не є визначальною. Не значне загушення суспензій може бути спричинене тертям між структурними елементами (частинками та їх агломератами), що свідчить про їх високу питому поверхню у об'ємі суспензії. Це в свою чергу може бути свідченням кращого розділення частинок та їх агломератів, а також меншої флокуляції цих структурних елементів полімерними ланцюгами. Такий висновок узгоджується з 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 низькому зсуві ($H=40$ мкм, $V=0,55$ м/хв, $\gamma=229$ с⁻¹), структурні елементи псевдопластичної суспензії, характер течії якої визначається в більшій мірі полімерною складовою, здатні деформуватися і утворювати поверхню плівки з меншою шорсткістю. 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.

При зменшенні відстані між лезом та носієм, швидкість зсуву що діє на суспензію зростає ($H=10$ мкм, $V=0,55$ м/хв, $\gamma=916$ с⁻¹). Можна припустити, що більший зсув є достатнім для того щоб 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, яка виникає внаслідок тертя, коли велика кількість дрібних елементів попередньо зруйнованих зсувом агломератів відновлює попередню структуру.

Досліджені суспензії з реопексним типом течії демонструють не значне 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 елементів. Для суспензій, що досліджувалися в цій роботі поріг швидкості зсуву складав близько 916 c^{-1} .

4.3.2 Вплив в'язкості суспензії на товщину плівок

Для встановлення залежності між в'язкістю суспензії та товщиною плівок отриманих литтям можливо створити математичну модель на основі експериментальних даних. Експериментальні залежності можливо описати ступеневими рівняннями з коефіцієнтами детермінованості від 0,88 до 0,96, рис. 4.23.

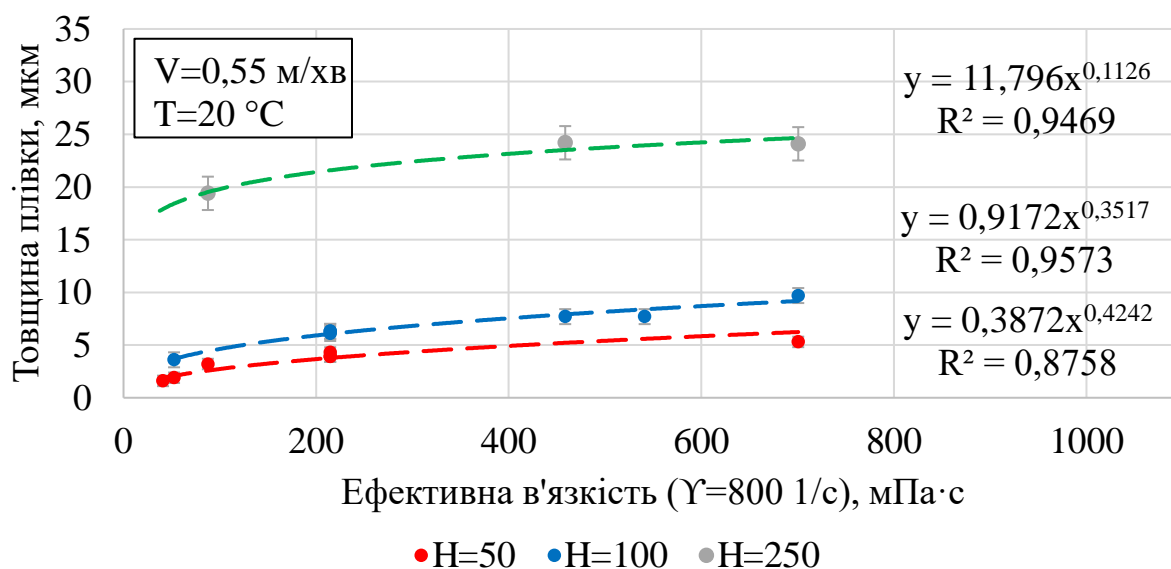


Рисунок 4.23 – Залежність товщини плівки від ефективної в'язкості суспензії

Для створення математичної моделі встановлено залежність коефіцієнтів ступеневих рівнянь від відстані між лезом та носієм. Залежність коефіцієнту А носить експоненціальний, а коефіцієнту В – лінійний характер з коефіцієнтами детермінованості $R^2 = 1$, рис. 4.24.

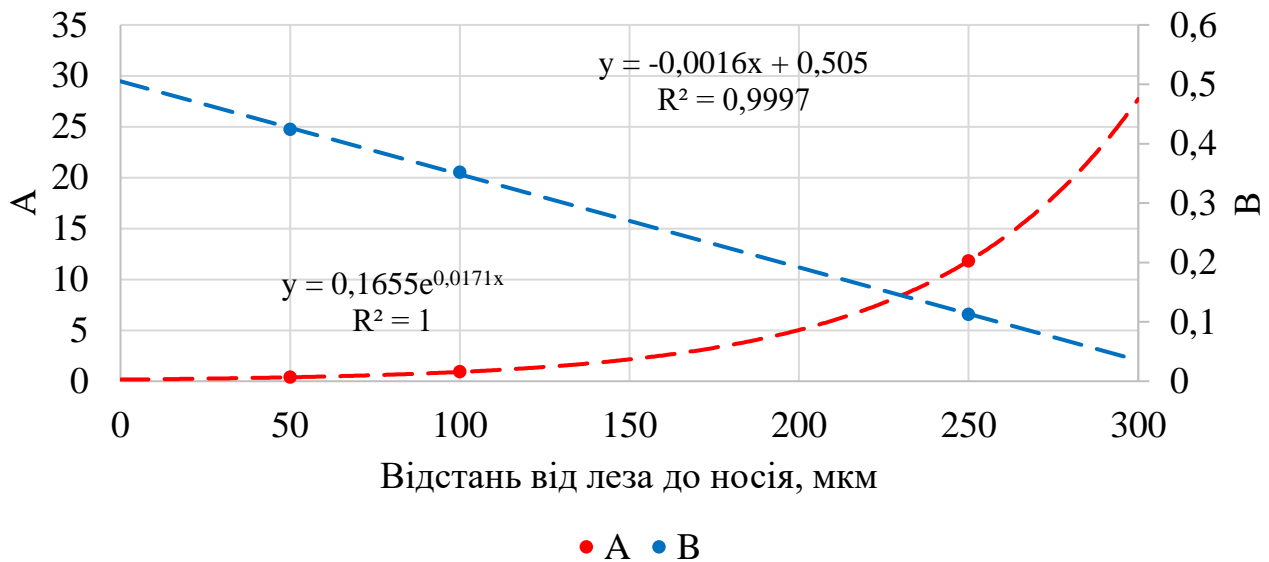


Рисунок 4.24 – Залежність коефіцієнтів А і В від відстані між лезом та носієм

Розроблена модель показує, що вплив в'язкості суспензії на товщину плівки посилюється зі зменшенням відстані між лезом та носієм. Також можна зауважити, що використання суспензії з низькою в'язкістю не є достатньою умовою для формування плівок з низькою товщиною. Вирішальний вплив на зміну товщини плівки має відстань між лезом та носієм, рис. 4.25.

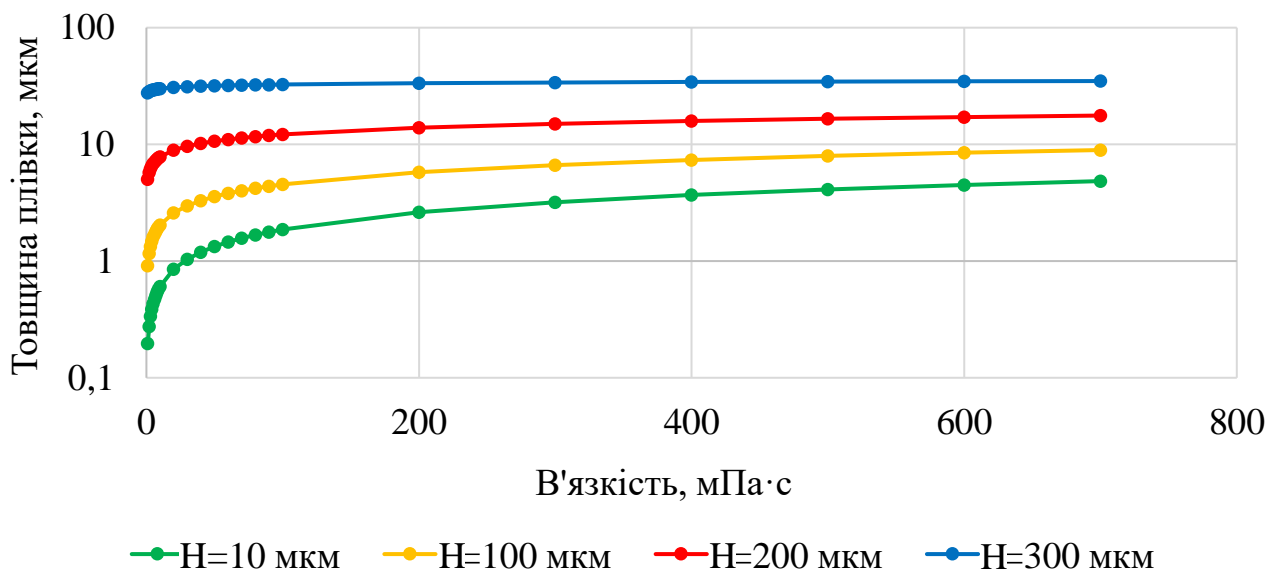


Рисунок 4.25 – Математична модель залежності товщини плівки від в'язкості суспензії при різній відстані від леза до носія

Розроблену модель можна представити у вигляді рівняння (4.1), що дозволить прогнозувати товщину плівки якщо відома її в'язкість при $\gamma=800 \text{ c}^{-1}$ та відстань між лезом та носієм. Модель передбачає фіксовану швидкість руху носія 0,55 м/хв.

$$h = 0,1655e^{0,0171H}\eta^{-0,0016H+0,505} \quad (4.1)$$

4.3.1 Вплив розміру порошку та товщину плівок

Дослідження товщини плівок показало, що суспензії на основі нанопорошків дозволяють створити плівки меншої товщини при дії на суспензію високої швидкості зсуву. За умов лиття $H=40 \text{ мкм}$, $V=0,55 \text{ м/хв}$, $\gamma=229 \text{ c}^{-1}$, виграш у товщині при використанні суспензій на основі нанопорошків складає близько 60%. За умов лиття $H=10-20 \text{ мкм}$, $V=0,55 \text{ м/хв}$, $\gamma=916-458 \text{ c}^{-1}$, плівки з нанопорошку були майже в 4 рази тонше, рис. 4.26. За низької швидкості зсуву ($\gamma=92 \text{ c}^{-1}$ і менше), різниця в товщині не була значною.

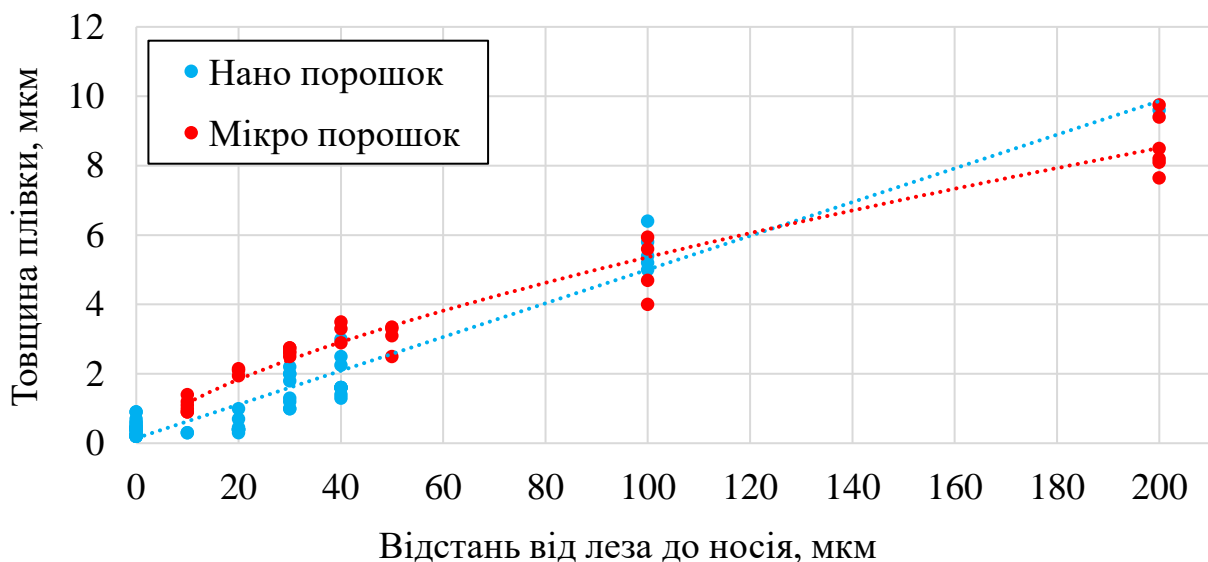


Рисунок 4.26 – Залежність товщини плівки від відстані між лезом та носієм

Пояснити таку поведінку можна тим, що під дією високого швидкості зсуву наночастинки здатні створювати структури з більш щільною упаковкою.

4.4 Вплив параметрів процесу лиття на властивості плівок

4.4.1 Відстані від леза до носія

Вирішальним параметром що впливає на товщину плівки у процесі плівкового лиття це механічний зсув, що залежить від відстані між лезом та носієм та швидкості носія. Для досягнення мінімальної товщини плівки слід прикласти до суспензії під час лиття високу швидкість зсуву. Однак, прикладання високого зсуву до суспензій наночастинок може привести до загущення. Для визначення порогового значення швидкості зсуву, після якої починається загущення суспензії були досліджені 11 суспензій у яких спостерігалось підвищення в'язкості при реологічних дослідженнях. Більшість з цих суспензій були або сильно розбавленими, з низьким вмістом полімерів або дисперсіями частинок у розчиннику та мали низьку в'язкість. Залежність між швидкістю зсуву, після досягнення якого починається загущення, та в'язкістю у цей момент носить близький до логарифмічного характер з коефіцієнтом детермінованості 0,94. Ця залежність може бути використана для моделювання граничної швидкості зсуву для суспензій більшої в'язкості (рис. 4.27).

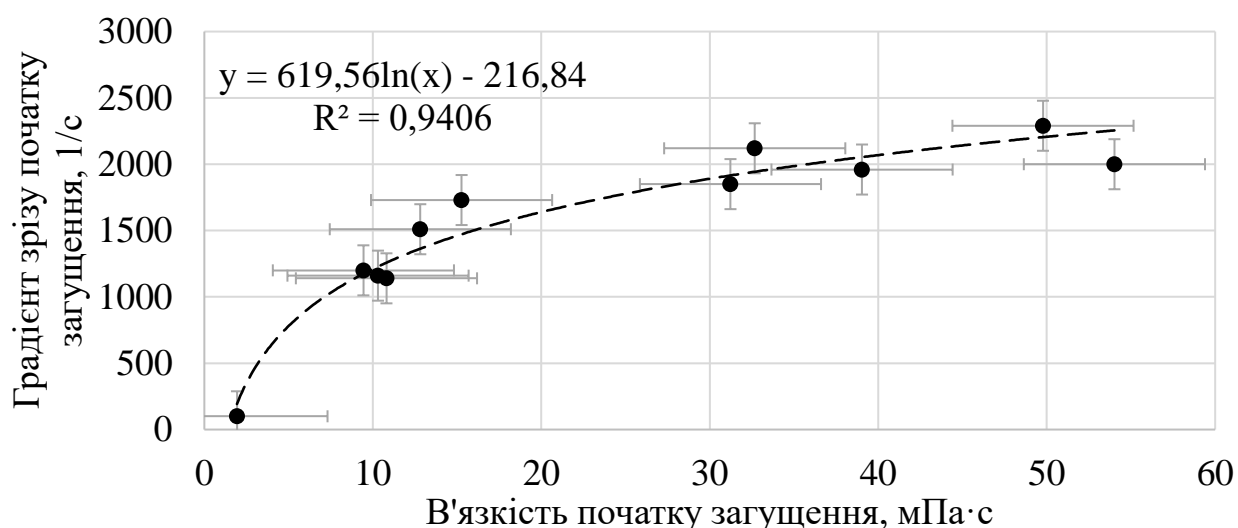


Рисунок 4.27 – Залежність між швидкістю зсуву, після досягнення якої починається загушення, та в'язкістю суспензії

Якщо прийняти швидкість руху носія за 0,55 м/хв (максимальна швидкість руху носія машини для плівкового лиття ТТС-1200), то можливо за допомогою отриманої залежності обчислити мінімальну відстань між лезом та носієм, після досягнення якої починається загушення суспензії (рис. 4.28). Застосування цієї моделі дозволить розрахувати мінімальну відстань між лезом та носієм для суспензій більшої в'язкості.

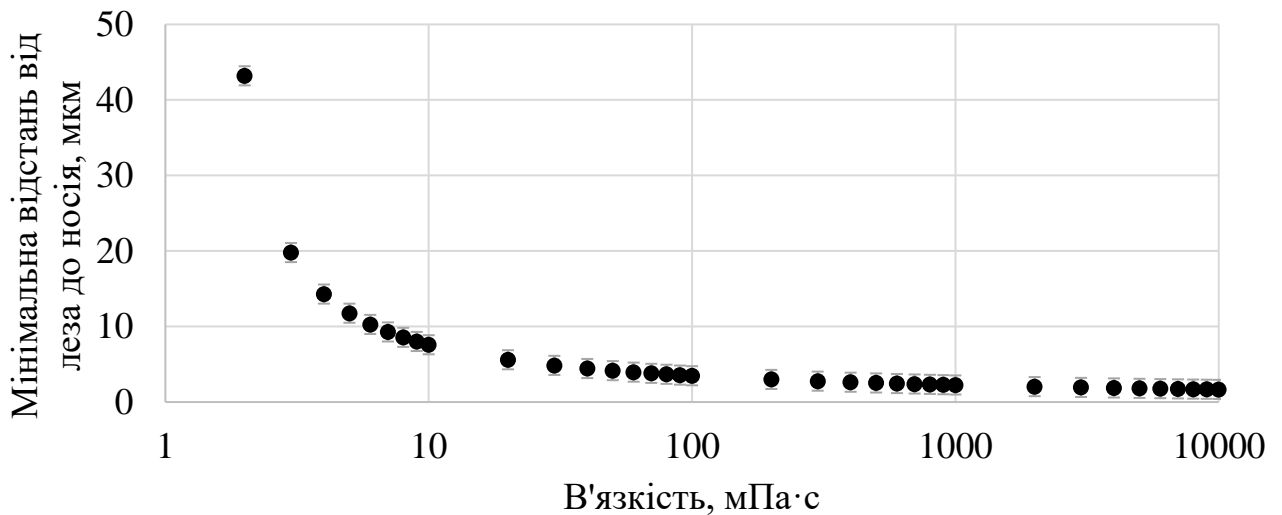


Рисунок 4.28 – Залежність між в'язкістю суспензії та мінімальною відстанню між лезом та носієм, після якої починається загушення

Відповідно до розробленої моделі, для більшості реальних суспензій для плівкового лиття (в'язкість >100 мПа·с) відстань між лезом та носієм не слід встановлювати нижче ніж 3,5 для в'язкості ≈ 100 мПа·с та 1,7 мкм для в'язкості ≈ 10000 мПа·с при швидкості руху носія 0,55 м/хв для машини ТТС-1200 (відповідає швидкості зсуву 2619 с^{-1} та 5392 с^{-1} відповідно). Слід зазначити, що створена математична модель буде вірною для суспензій, що містять наночастинки в концентрації близько 21 мас. %, оскільки тертя між частинками є однією з основних причин загушення під дією зсуву.

Можна зробити припущення, що в'язкість суспензії не буде вирішальним фактором для отримання тонких плівок. Значно важливішу роль буде відігравати зміна структури суспензії (розмір та форма структурних елементів) під дією зсуву.

4.4.2 Вплив швидкості руху носія

При литті низьков'язких суспензій ($\eta_{m \gamma=800 \text{ с}^{-1}} = 52,5 \text{ мПа}\cdot\text{с}$) підвищення швидкості руху носія дозволило знизити товщину плівки на 47% (з 3,6 до 1,9 мкм) при зміні швидкості з 0,11 до 0,55 і відстані від леза до носія 50 мкм. Для відстані 100 мкм товщина знизалася на 44% (з 6,4 до 3,6 мкм) та для 250 мкм на 29% (з 31,2 до 22,3 мкм), рис. 4.29.

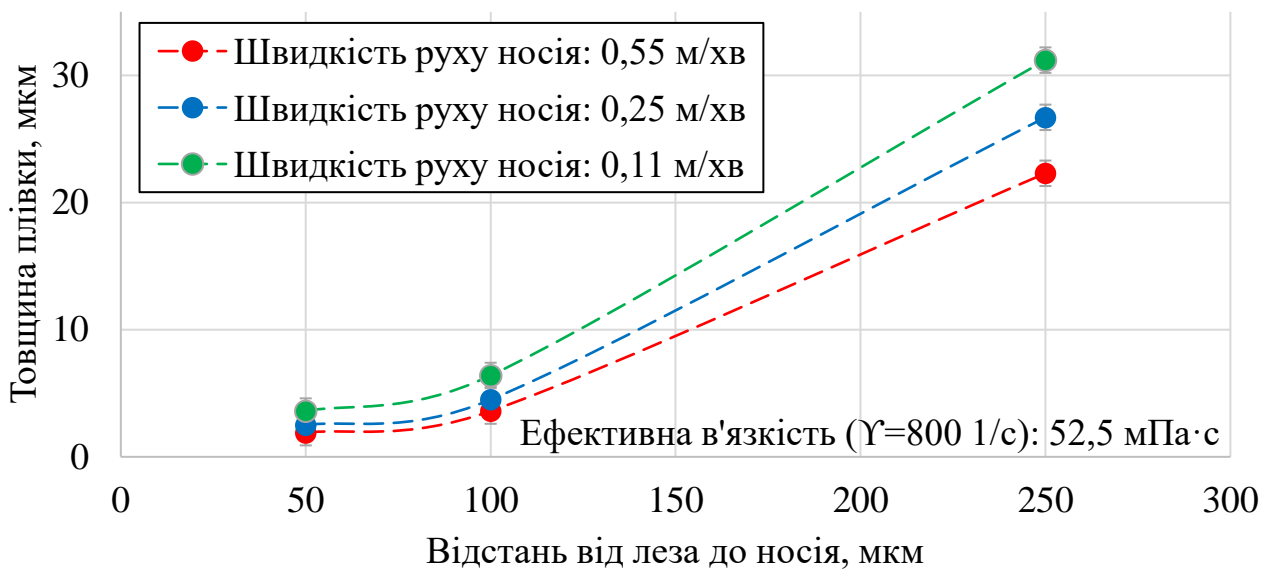


Рисунок 4.29 – Вплив швидкості руху носія на товщину плівки при різних відстані від леза до носія за використання низьков'язких суспензій

При литті високов'язких суспензій ($\eta_{m (\gamma=800 \text{ с}^{-1})} = 700,7 \text{ мПа}\cdot\text{с}$) підвищення швидкості руху носія дозволило знизити товщину плівки лише на 9% (з 5,8 до 5,3 мкм) при зміні швидкості з 0,11 до 0,55 і відстані від леза до носія 50 мкм. Для відстані 100 мкм товщина навпаки збільшилася на 9% (з 8,9 до 9,7 мкм). Для відстані між лезом та носієм 250 мкм, при підвищенні швидкості руху носія, зміни в товщині плівки не було зафіксовано (24,1 мкм), рис. 4.30.

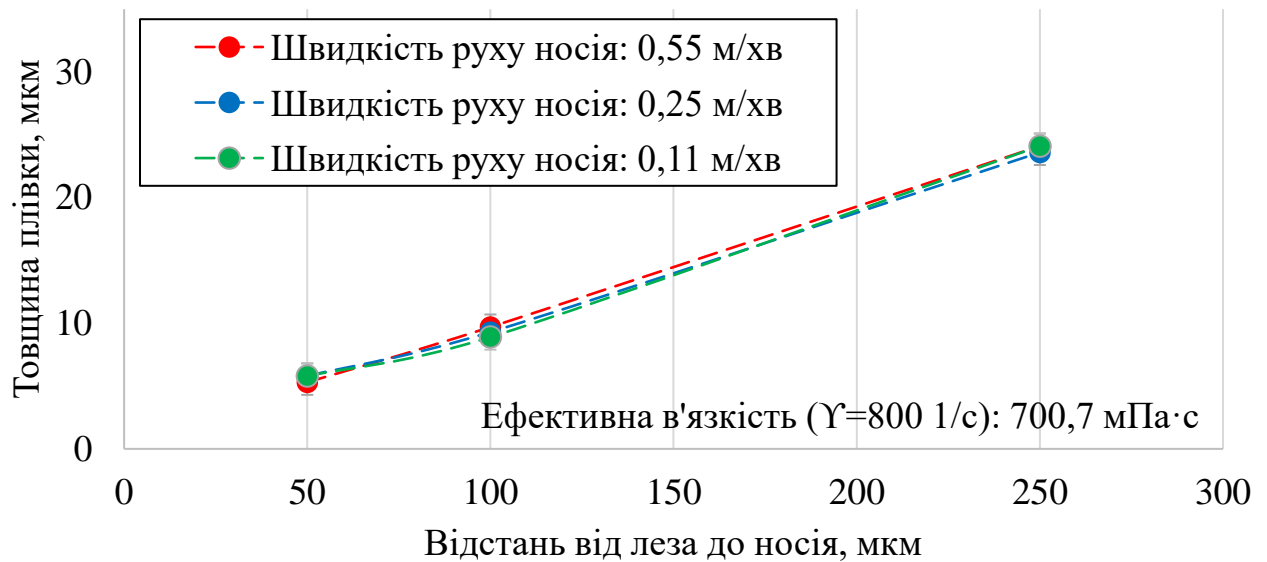


Рисунок 4.30 – Вплив швидкості руху носія на товщину плівки при різних відстані від леза до носія за використання високов'язких суспензій

Отже, у рамках проведених експериментів, швидкість руху носія більше впливала на товщину плівок, якщо суспензії, створені для їх лиття, мали низьку в'язкість (<100 мПа·с). Високов'язкі суспензії (≈ 700 мПа·с) майже не реагували на зміну швидкості носія, особливо, коли відстань від леза до носія велика (250 мкм). Пояснити це можна низькою швидкістю зсуву, що діє на суспензію, коли відстань від леза до носія велика, а зміна швидкості носія не може компенсувати збільшення відстані. Можна зробити висновок, що не зважаючи на рівноцінне значення швидкості руху носія та відстані від леза до носія у рівнянні Ньютона для швидкості зсуву, на практиці вплив відстані від леза до носія має значно більший вплив на товщину плівки. Пояснити це можна дією змінних, що не враховані в рівнянні Ньютона, наприклад – геометрією каналу, що утворює лезо зі стінками філь'єри та носієм а також тертям суспензії об стінки філь'єри та леза [4].

4.5 Висновки до розділу 4

Суспензії на основі наночастинок у поєднанні з довголанцюговими молекулами полімеру виявляли сильний тиксотропний характер течії, високу

в'язкість та здатність до розрідження під дією зсуву. Використання полімеру-зв'язки з меншою довжиною молекул привело до зниження в'язкості суспензій і наближенню характеру течії до Ньютонівського. Збільшення вмісту полімеру-зв'язки приводило до зміни характеру течії з тиксотропного до реопексного і з розрідження під зсувом до загушення. Точка переходу спостерігалася при масовому вмісті полімеру-зв'язки 3-5 %.

Збільшення вмісту пластифікатору приводило до посилення тиксотропії (або зменшення реопексії) та наближення до ньютонівської реакції на зсув або не значного загушення під дією зсуву (при вмісті пластифікатору більше 7 мас. %).

Тип розчинника має вирішальний вплив на конформацію 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.

Суспензії з вмістом нанопорошку до 20 мас. % мали реопексний характер течії зі схильністю до загушення. При вмісті порошку близько 25 мас. % суспензії мали характер течії, що наближався до ньютонівського. Суспензії з вмістом порошку більше 25 мас. % виявляли тиксотропний характер течії з розрідженням під дією зсуву. Дослідження впливу розміру частинок порошку на характер течії показали, що суспензії на основі нанопорошків більше схильні до тиксотропного характеру течії. Суспензії на основі мікропорошків виявляють реопексний характер течії при однаковому масовому співвідношенні компонентів.

Використання суспензій з реопексним характером течії з не значним загушенням (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. Натомість, 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 40 мкм і більше (при $V=0,55$ м/хв, $\gamma < 229$ с⁻¹). Використання суспензій з таким типом течії відповідає рекомендаціям класичної теорії процесу

плівкового лиття [4, 35, 166] у якому зазвичай використовується подібна відстань між лезом і носієм для виготовлення товстих плівок.

При зменшенні відстані від леза до носія до 10 мкм і менше (при $V=0,55$ м/хв, $\gamma > 917$ с⁻¹) нижчі значення шорсткості поверхні (на 50-57% для Rz та 50-55% Ra) вдалося отримати з суспензій з реопексним типом течії та не значним загущенням ($T/R_{dn} = -1,49$ та $-6,21$; $n=1,01-1,04$).

Отже, для отримання плівок з товщиною менше 2 мкм слід використовувати суспензії з реопексними типом течії і коефіцієнтом n близьким до одиниці. Для отримання плівок з більшою товщиною слід використовувати тиксотропні суспензії, що розріджуються ($n < 1$).

Аналіз суспензій, що загущувалися під дією зсуву дозволив розробити математичну модель, яка прогнозує швидкість зсуву при якій відбудеться загущення суспензій різної в'язкості. Для суспензій з в'язкістю ≈ 100 мПа·с швидкість зсуву під час лиття не слід встановлювати вище 2619 с⁻¹, для в'язкості ≈ 10000 мПа·с – $\gamma \leq 5392$ с⁻¹ (відповідає відстані між лезом та носієм 3,5 мкм та 1,7 мкм при швидкості руху носія 0,55 м/хв для машини ТТС-1200).

При литті низьков'язких суспензій ($\eta_{m(\gamma=800 \text{ с}^{-1})} = 52,5$ мПа·с) підвищення швидкості руху носія дозволило знизити товщину плівки на 47% (при зміні швидкості з 0,11 до 0,55 м/хв і відстані від леза до носія 50 мкм). При збільшенні відстані до 100 мкм товщина знизилася на 44%, при 250 мкм на 29%. При литті високов'язких суспензій ($\eta_{m(\gamma=800 \text{ с}^{-1})} = 700,7$ мПа·с) підвищення швидкості руху носія дозволило знизити товщину плівки лише на 9% (при зміні швидкості з 0,11 до 0,55 і відстані від леза до носія 50 мкм). Для відстані 100 мкм товщина навпаки збільшилася на 9%. Для відстані між лезом та носієм 250 мкм при підвищенні швидкості руху носія зміни в товщині плівки не було зафіксовано.

Плівки з найменшою товщиною (600 нм і менше) та шорсткістю (Ra 17 нм і менше) вдалося отримати з суспензій реопексним характером 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). В'язкість таких суспензій складала від 215 до 1018 мПа·с під дією швидкості зсуву 800 с⁻¹. Близькі значення також вдалося отримати при охолодженні до 5 °С

тиксотропної суспензії ($T/R_{dgr. n} = 3,98$) з сильним розрідженням ($n = 0,68$) та в'язкістю $1036 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ під дією швидкості зсуву 800 с^{-1} .

Вміст порошку в цих 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. 4.11).

Таблиця 4.11 – Склад суспензій з яких були отримані плівки з найменшою товщиною та шорсткістю поверхні

Назва суспензії	Вміст ВаТіО ₃ , мас. %	Розчинник	Вміст, мас. %	Полімер-зв'язка	Вміст, мас. %	Пластифікатор	Вміст, мас. %
TCS-22	37,5	Ментон/ Етанол (60/40)	60,66	ПВБ (b 75)/Butvar (45 К) (25/75)	6,82	ДБФ	5,68
TCS-27e	23,42	Етанол	66,04	ПВБ (b 75)/Butvar (45 К) (25/75)	4,68	ДБФ	5,15
TCS-32	19,92	Ізопропанол	72,98	Етилцелюлоза	3,38	ДБФ	3,38
TCS-33	19,92	Ізопропанол	72,98	ПВБ (b 75)	3,38	ДБФ	3,38
TCS-35	19,92	Ізопропанол	72,98	Етилцелюлоза	3,38	ДБФ	3,38
TCS-36	19,93	Бутанол	73,03	Етилцелюлоза	3,38	ДБФ	3,38

Результати, що обговорюються у розділі 4, загадуються у наступних опублікованих роботах [7, 33, 172, 106, 107, 134, 167–171].

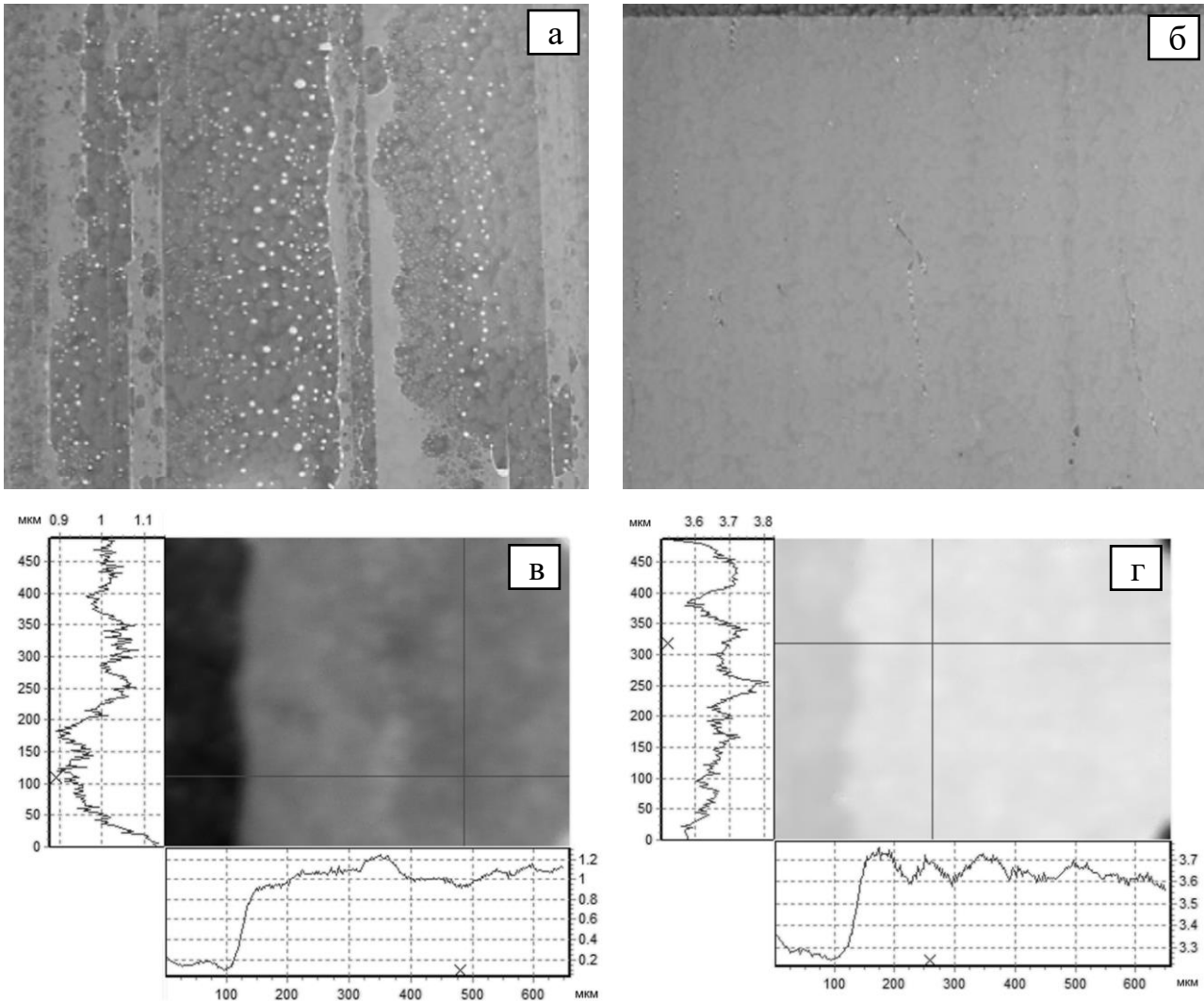
5. РОЗДІЛ 5 ОТРИМАННЯ ПЛІВОК З ТОВЩИНОЮ МЕНШЕ 1 МКМ

Експерименти проводилися з метою виявлення факторів, які дозволяють отримувати більш якісні плівки та визначення мінімально можливої товщини плівки, яку можна отримати при застосуванні методу Tape Casting. Для отримання мінімальної товщини лезо філь'єри було опущене в найнижче положення, фактично лиття проводилося при закритій філь'єрі. Швидкість руху носія складала 0,55 м/хв. Лиття проводилося на ліофобну сторону носія. З метою виявлення впливу температури на властивості плівок, для лиття використали суспензію TCS-27 з температурою 25 °С та з суспензії охолодженої до температури 5 °С.

На початку лиття обидві суспензії наносилися на носій тонким рівномірним шаром, однак суспензія з температурою 25 °С через деякий час почала збиратися в краплі, руйнуючи поверхню плівки (рис. 5.1, а). Охолоджена суспензія залишалася в стані рівномірної тонкої плівки аж до повного висихання на повітрі (рис. 5.1, б).

Частина суспензії, що під час лиття довше перебувала в резервуарі філь'єри при кімнатній температурі і нагрілася, виявляла поведінку подібну до суспензії кімнатної температури і також почала збиратися в краплі.

Отримані дані показують, що попереднє охолодження суспензії не тільки дозволило отримати суцільну плівку на ліофобній поверхні носія без зміни хімічного складу, а і зменшило товщину та шорсткість плівки в порівнянні з окремими суцільними ділянками плівки отриманої з суспензії з температурою 25 °С. Більшу товщину суцільних ділянок плівки отриманої з суспензії з температурою 25 °С можна пояснити релаксацією деформованих зсувом полімерних ланцюгів з утворенням окремих острівців плівки, що мали більшу товщину.



а – фрагментована плівка отримана з суспензії з температурою 25 °С та її 2-D профіль. Параметри шорсткості плівки: $Rz=0.1107$ мкм, $Ra=0.04336$ мкм
 б – ділянка плівки отримана з суспензії з температурою 5°С та її 2-D профіль. Параметри шорсткості плівки: $Rz=0.08589$ мкм, $Ra=0.02474$ мкм.

Рисунок 5.1 – Фотографії ділянок плівок отриманих з суспензії TCS-27 з різною температурою та їх 2-D профілі

5.1 Вплив температура суспензій на властивості плівок

Під час проведення експерименту з лиття суспензій з різною температурою було встановлено що плівки отримані з охолоджених суспензій мають меншу товщину та шорсткість поверхні. Цей випадок є аномальним, адже з охолодженням збільшується в'язкість. В багатьох роботах зазначається, що низька в'язкість є однією із заporук отримання тонких плівок [4, 27, 34, 35, 173].

Зафіксований феномен отримання тонших плівок з охолоджених суспензій

потребує поглибленого дослідження, адже потенційно дозволить отримувати плівки з товщиною менше одного мікрона без зміни хімічного складу суспензії.

Розроблена модель оцінки розміру гідрокластеру дозволила розрахувати розмір гідрокластерів у модельних суспензіях нанопорошку BaTiO_3 за різних температур (рис. 5.2).

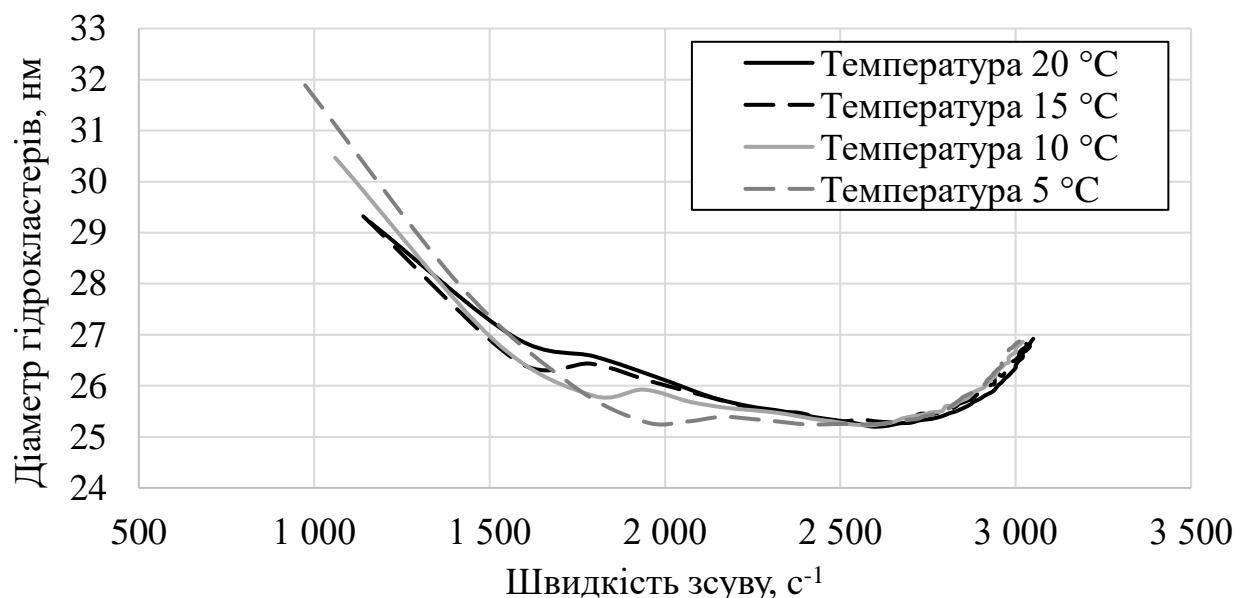


Рисунок 5.2 – Залежність діаметру гідрокластеру від швидкості зсуву для модельних суспензій нанопорошку BaTiO_3 з різною температурою

З рисунку 5.2 видно, що мінімальний розрахунковий розмір гідрокластерів у модельних суспензіях різної температури спостерігається при швидкості зсуву в діапазоні від 2000 до 2630 с^{-1} . Що, при максимальній швидкості руху носія литтвової машини ТТС-1200 0,55 м/хв, відповідає висоті зазору леза 4,6-3,5 мкм відповідно. Важливо зазначити, що у охолоджених суспензій розрахунковий мінімальний розмір гідрокластерів спостерігався за меншої швидкості зсуву.

Також, за допомогою створеної математично моделі, можливо провести моделювання розміру гідрокластеру для суспензій з різною в'язкістю. Для моделювання були обрані значення в'язкості 10, 100, 1000 та 10000 $\text{мПа}\cdot\text{с}$ і відповідні ним значення напруження зсуву при швидкості зсуву 1000 с^{-1} (1, 10,

100 та 100 Па відповідно). Модель буде найбільш точно для суспензії частинок розміром 26 нм при концентрації ≈ 21 мас. % за температур від 5 до 20 °С.

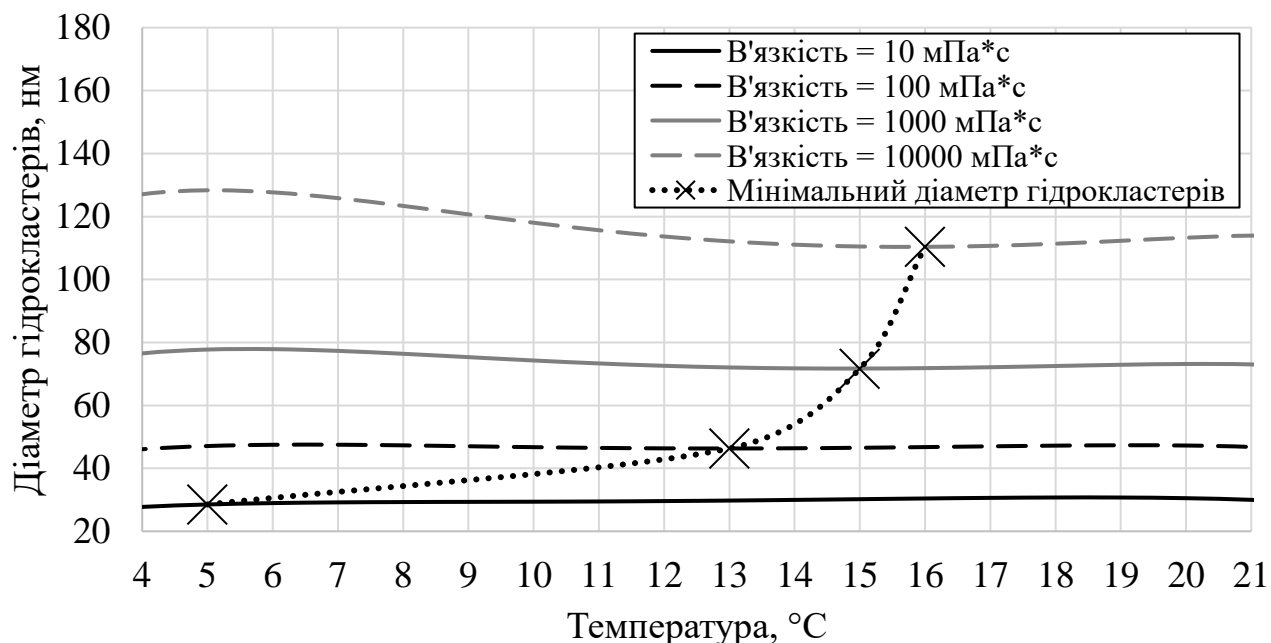


Рисунок 5.3 – Моделювання залежність розміру гідрокластеру від температури суспензії з розміром частинок 26 нм при різних в'язкості

Згідно наведеної моделі, мінімальний розмір гідрокластеру зменшується зі зменшенням в'язкості суспензії та спостерігається у низько в'язких суспензіях при нижчій температурі.

З метою перевірки впливу температури суспензії на її реологічні властивості та властивості отриманих литтям плівок було проведено серію експериментів з лиття суспензій з різною температурою. Аналіз параметрів течії суспензій показав, що зі зменшенням температури зменшується ступінь реоексії і знижується тенденція до загущення під дією зсуву, рис. 5.4.

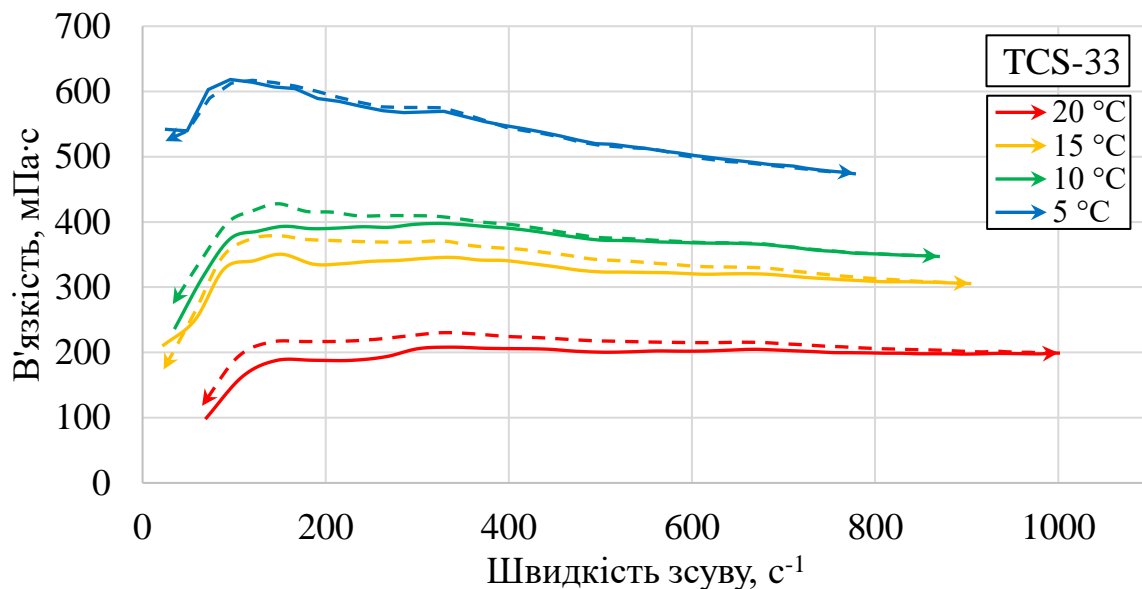


Рисунок 5.4 – Залежність в'язкості від швидкості зсуву для суспензії ВаТіО₃ TCS-33 з різною температурою

Зменшення ступеня реопексії може вказувати на перехід від розгалуженої агломератної структури до окремих гідрокластерів, що є дещо більшими за розміром, але менше контактують між собою, на що вказує зменшення коефіцієнту n (табл. 5.1). З цього пояснення також можна зробити висновок, що з суспензії з якою відбулася така структурна зміна можливо створити плівку меншої товщини через кращу упаковку гідрокластерів.

Таблиця 5.1 – Параметри течії суспензії TCS-33

Температура суспензії, °C	Норм. ст. т/р	Коефіцієнт n	Ефективна в'язкість ($\dot{\gamma}=800$ 1/с), мПа·с	Середній діаметр гідрокластерів, нм
20	-7,06	1,079	215	68
15	-4,44	1,040	332	80
10	-1,49	1,009	375	84

Можливо, зменшення температури суспензії зменшує мобільність частинок у більш в'язкому, за знижених температур, розчині полімеру, що запобігає їх активній взаємодії, яка приводить до утворення розгалужених структур агломератів, характерних для реопексних суспензій.

Дослідження плівок, отриманих з суспензії TCS-33 показали повторювану тенденцію до зменшення товщини плівок, що були отримані з охолоджених суспензій (рис. 5.5).

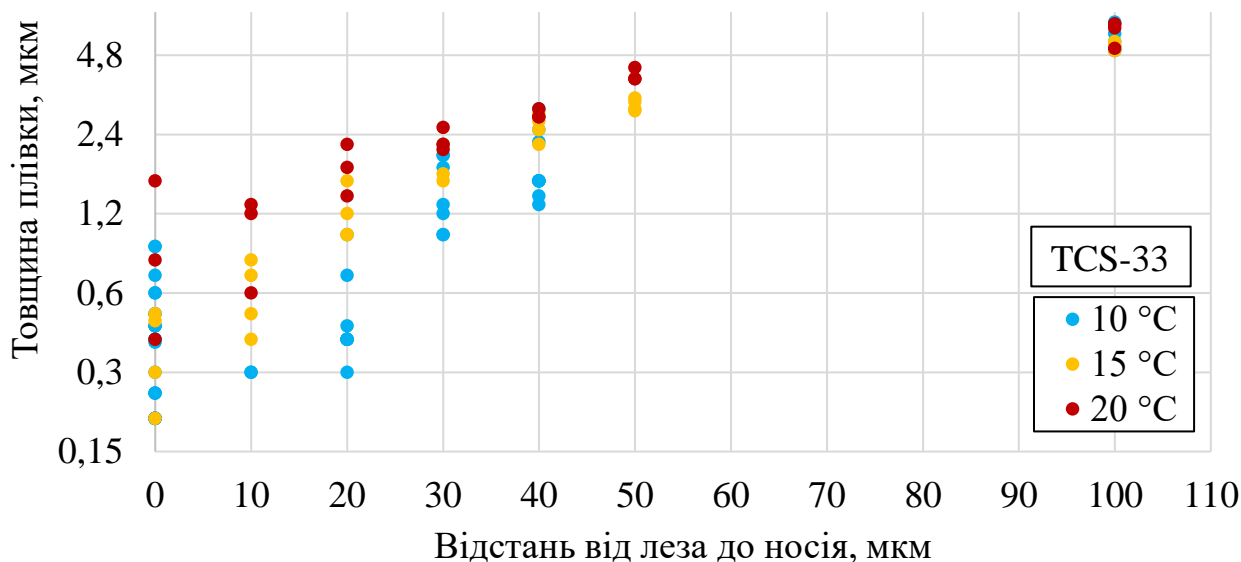


Рисунок 5.5 – Залежність товщини плівки від відстані між носієм та лезом філь'єри (швидкість руху носія – 0,55 м/хв) та використанні для лиття плівок суспензій різної температури

Пояснити зменшення товщини плівки можливо зміною структури від розгалуженої сітки агломератів, що характерна для реопексних систем, до майже ньютоніської течії, яка характеризується утворенням окремих гідрокластерів, що майже не взаємодіють між собою. Логічно припустити, що розділені гідрокластери можуть утворювати структури з більш щільною упаковкою у висушеній плівці.

Для подальшого вивчення впливу температури на властивості плівок та пояснення феномену отримання тонких плівок з охолоджених суспензій було обрано суспензію TCS-32 через її здатність до розрідження та тиксотропний характер течії, що вказує на наявність структури полімерної мережі та низькі параметри шорсткості поверхні сформованих плівок. Вивчення кривих течії суспензії при різних температурах показало більш ніж подвійне збільшення

в'язкості, значне зниження ступеня тиксотропії та збільшення максимального напруження зсуву в діапазоні температур від 20 до 5 °С (рис. 5.6).

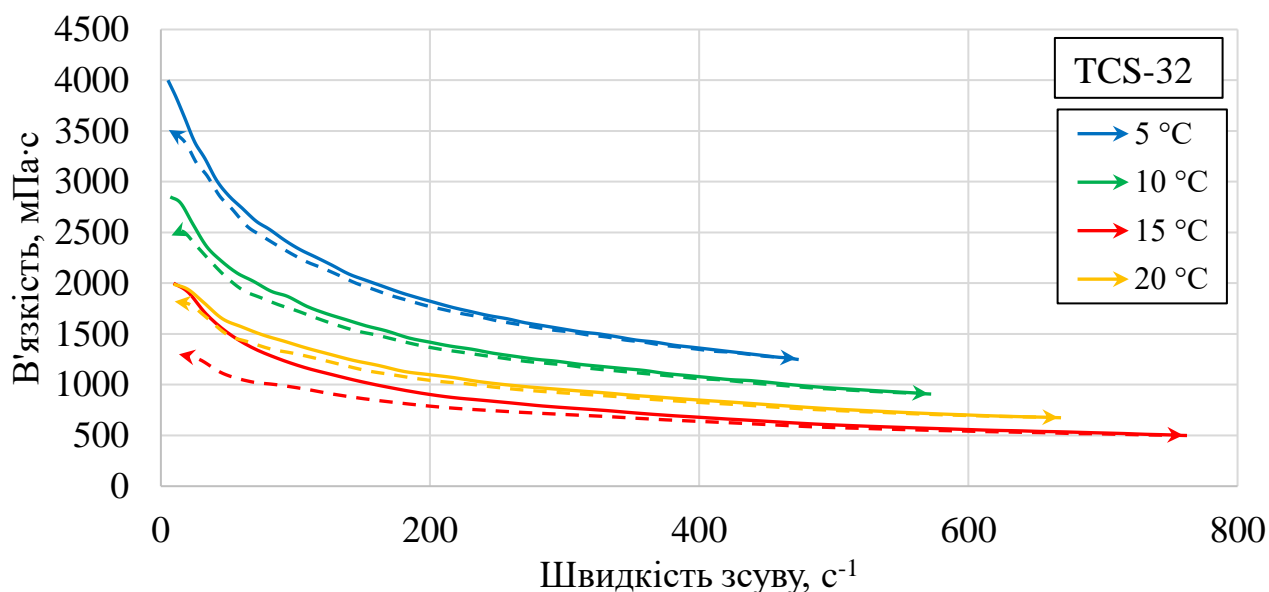


Рисунок 5.6 – Залежність в'язкості від швидкості зсуву для суспензії ВаТіО₃ TCS-32 з різною температурою

У суспензії TCS-33 з охолодженням зменшується ступінь тиксотропії. Також збільшується коефіцієнт n (табл. 5.2).

Таблиця 5.2 – Параметри течії суспензії TCS-32

Температура суспензії, °С	Норм. ст. т/р	Коефіцієнт n	Ефективна в'язкість ($\dot{\gamma}=800$ 1/с), мПа·с	Середній діаметр гідрокластерів, нм
20	6,21	0,680	541	114
15	2,19	0,708	679	124
10	1,71	0,707	891	150
5	1,19	0,708	1168	187

Якщо співставити реологічні зміни що відбуваються у суспензії TCS-32 та 33 з охолодженням, то можна зауважити тенденцію до зміни характеру течії до ньютоніського. Ступінь тиксотропії та реопексії зменшується з охолодженням, а коефіцієнт n наближається до одиниці. Це може вказувати на зменшення

взаємодії між структурними елементами суспензії через підвищення в'язкості середовища в якому вони рухаються.

Для аналізу впливу температури суспензії на властивості плівки було запропоновано ряд експериментів з литтям. Лиття плівок із суспензії TCS-32 проводилося за рівних умов із зміною лише температури суспензії. У першій послідовності експериментів, зазор лева встановлювався на 200 мкм, а швидкість носія становила 0,55 м/хв, що відповідає швидкості зсуву 46 с^{-1} . Суспензії розділили на чотири рівні частини по 5 мл і термостатували до встановленої температури 20, 15, 10 і 5 °С. Було отримано чотири фрагменти плівки розмірами приблизно 10x10 см. Параметри товщини та шорсткості вимірювали оптичним профілометром у трьох різних точках кожного фрагмента. Результат показує поступове зменшення товщини плівки зі зниженням температури (рис. 5.7).

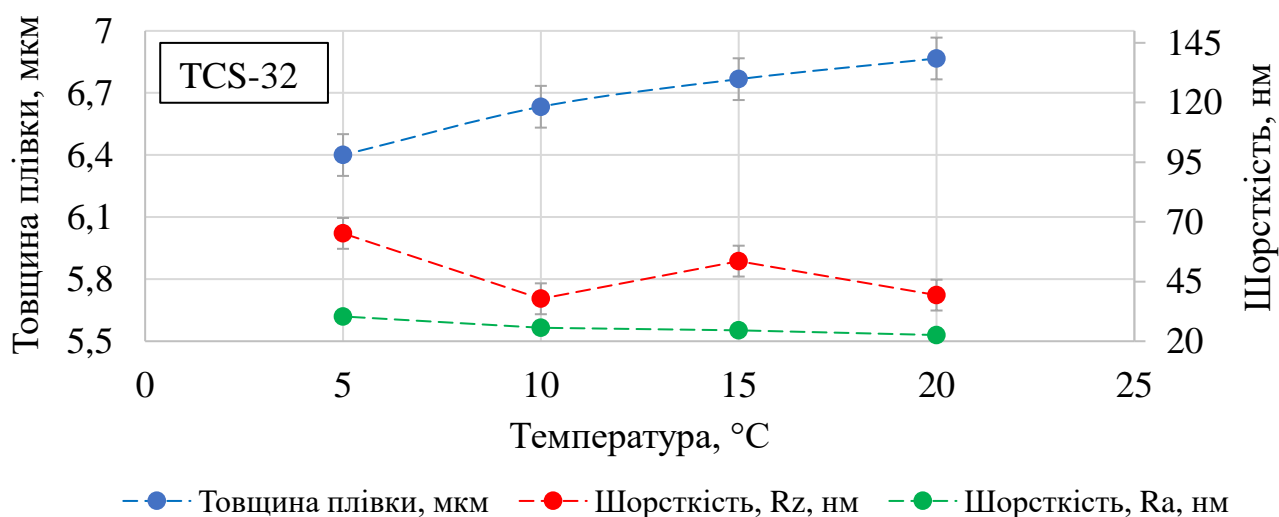


Рисунок 5.7 – Залежність товщини плівки та параметрів шорсткості від температури суспензії TCS-32

Також, зі зменшенням температури змінюється шорсткість поверхні плівок. Параметри шорсткості збільшуються, що можна пояснити формуванням гідрокластерів більшого розміру, що менше деформуються під дією зсувних напружень, що підтверджується зростанням коефіцієнту n і мають меншу тенденцію до утворення розгалужених мереж частинок. Зменшення товщини

можна пояснити тим, що окремі гідрокластери упаковуються в більш щільну упаковку ніж розгалужена пориста структура.

5.2 Дослідження зміни характеру течії та швидкості відновлення в'язкості суспензій після дії механічного зсуву

Суспензії на основі наночастинок мають тенденцію до різкої і складної зміни характеру течії. У процесі лиття, суспензія проходить через зазор між рухомою підкладкою та лезом, що закріплено нерухомо. Під час цього процесу на суспензію діють механічні напруження. Ці напруження можуть бути представлені напруженням зсуву та швидкістю зсуву.

5.2.1 Моделювання процесу лиття за допомогою реометра. Зони зсуву

Швидкість зсуву для рідин, що протікають між двома паралельними пластинами, одна з яких рухається зі сталою швидкістю, а інша нерухома (рух Куетта) визначається рівнянням (5.1), [174]:

$$\gamma = \frac{v}{h} \quad (5.1)$$

де γ - швидкість зсуву, s^{-1} ; v - швидкість переміщення пластини, м/с; h - зазор між паралельними пластинами, м.

Відповідно до рівняння (5.1), приймаючи нерухоме лезо і рухому підкладку за дві паралельні пластини, зменшення висоти зазору леза до мінімальних значень приведе до значного зростання швидкості зсуву.

Для пояснення впливу дії зсувних напружень на структуру суспензії під час плівкового лиття, процес був умовно розділений на 4 зони дії зсувних напружень (рис. 5.8).

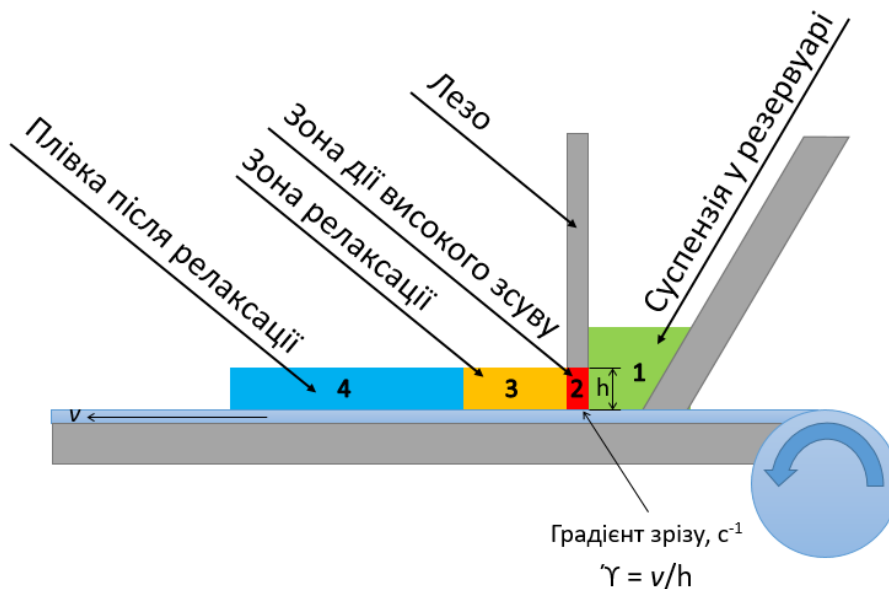


Рисунок 5.8 – Різні зони зсуву в процесі плівкового лиття

Перша зона представляє суспензію у стані спокою, доки вона знаходиться в резервуарі. Для отримання даних про в'язкість суспензії в цій зоні, зсув, що створює реометр, і який діє на суспензію, встановлюється на мінімально можливе значення. Після реєстрації даних про в'язкість суспензії у стані, близькому до стану спокою, реометр програмується на створення швидкості зсуву, значення якої будуть відповідати механічним напруженням, які діють на суспензію під час реального процесу лиття. Ця друга зона моделює безпосередній процес проходження суспензії під лезом філь'єри, під час якого механічні напруженні максимальні.

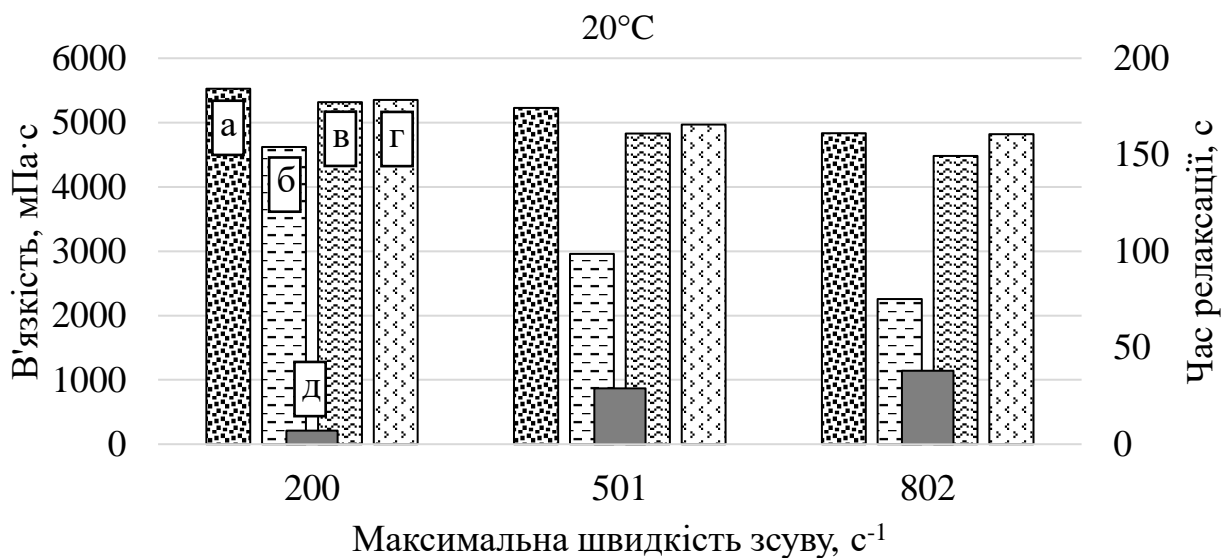
В реальному процесі лиття, після проходження під лезом, суспензія починає відновити початкову структуру, порушену внаслідок дії механічних напружень. В третій та четвертій зоні швидкість обертання ротору реометра знову встановлюється на мінімально можливе значення для дослідження процесів відновлення структури та релаксації напружень, що виникли в суспензії під дією значних механічних напружень у другій зоні.

Хоча третя та четверта зона вимірюються при однакових умовах, аналізуючи дані в'язкості суспензії, отримані в результаті випробувань відновлення структури, чітко можна виділити дві зони релаксації: швидку (3) і

повільну (4). В третій зоні, одразу після зняття дії зсуву, зміна в'язкості відбувається швидко, аж поки не стабілізується на певному значенні. В четвертій зоні суспензія знаходиться у стані відновленої структури, коливання в'язкості не спостерігаються, або ж не є значними. В реальному процесі лиття ця зона відповідає початку процесу сушки, коли лиття закінчено і отримана плівка перебуває у спокої.

5.2.2 Дослідження часу відновлення в'язкості після тривалої дії зсувних напружень

Для підтвердження висунутої гіпотези і дослідження часу релаксації в'язкості була створена модельна суспензія на основі низько летючого розчинника – терпінеолу, що дозволило проводити тривалі тести відновлення структури з покроковим збільшенням максимальної швидкості зсуву. Використання низько летючого розчинника дозволяє уникнути похибки експерименту, що пов'язана з випаровуванням розчиннику під час проведення експерименту. Аналіз даних проводився за допомогою спеціально розробленого програмного алгоритму. Як видно з рис. 5.9, збільшення максимальної швидкості зсуву, що діє на суспензію в другій зоні, приводить до значного збільшення часу релаксації.



а – середня в'язкість при низькому $\dot{\gamma}$; б – середня в'язкість при високому $\dot{\gamma}$; в – середня в'язкість після зняття дії зсуву; г – середня в'язкість після релаксації; д – час релаксації

Рисунок 5.9 – Тести відновлення структури з покроковим збільшенням максимальної швидкості зсуву для модельної суспензії TCS-37-2 при 20 °С

5.2.3 Суспензія діелектрика на основі порошку BaTiO₃

Для підтвердження отриманих даних, суспензії, що були обрані для створення шарів багат шарового конденсатору, були досліджені за допомогою високоточного реометру Physica MCR 301 (Anton Paar).

З отриманих кривих течії видно, що суспензія нанопорошку BaTiO₃ демонструє реопексний характер течії при всіх температурах (рис. 5.10). Це видно з негативних значень площі гістерезису, розрахованих за допомогою програмного забезпечення RHEOPLUS (табл. 5.3). Значення площі гістерезису кривої течії поступово зменшується із зниженням температури суспензії. Можна зробити припущення, що при охолодженні суспензії структура полімерних частинок стає більш упорядкованою внаслідок дії зсуву. Це можна пояснити зменшенням дезорієнтуючого фактору, викликаного броунівським рухом. Цікавою властивістю суспензії є здатність до розрідження, що є не звичним для

реопексних систем. Можливим поясненням є руйнування кластерної реопексної структури і орієнтація у напрямку зсуву її компонентів, що одразу відновлюються у попередню структуру після припинення дії зсуву.

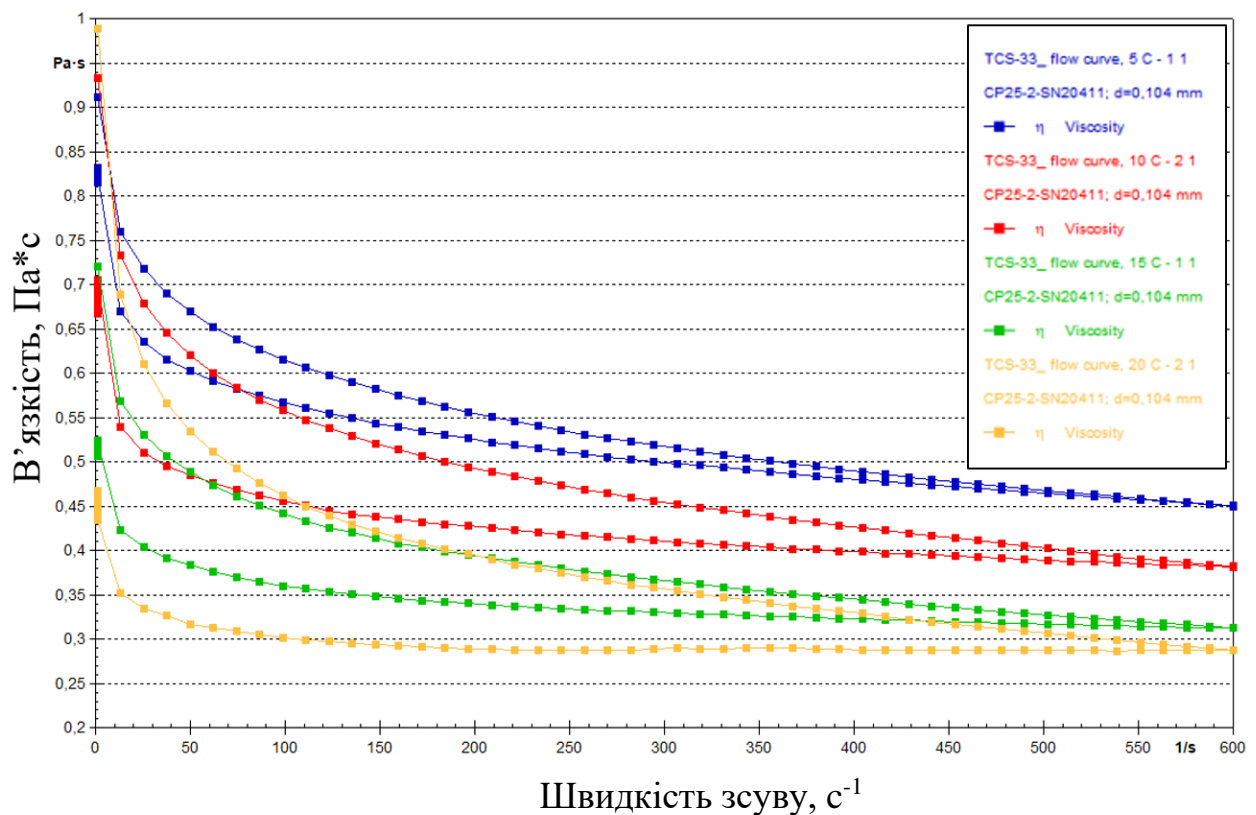
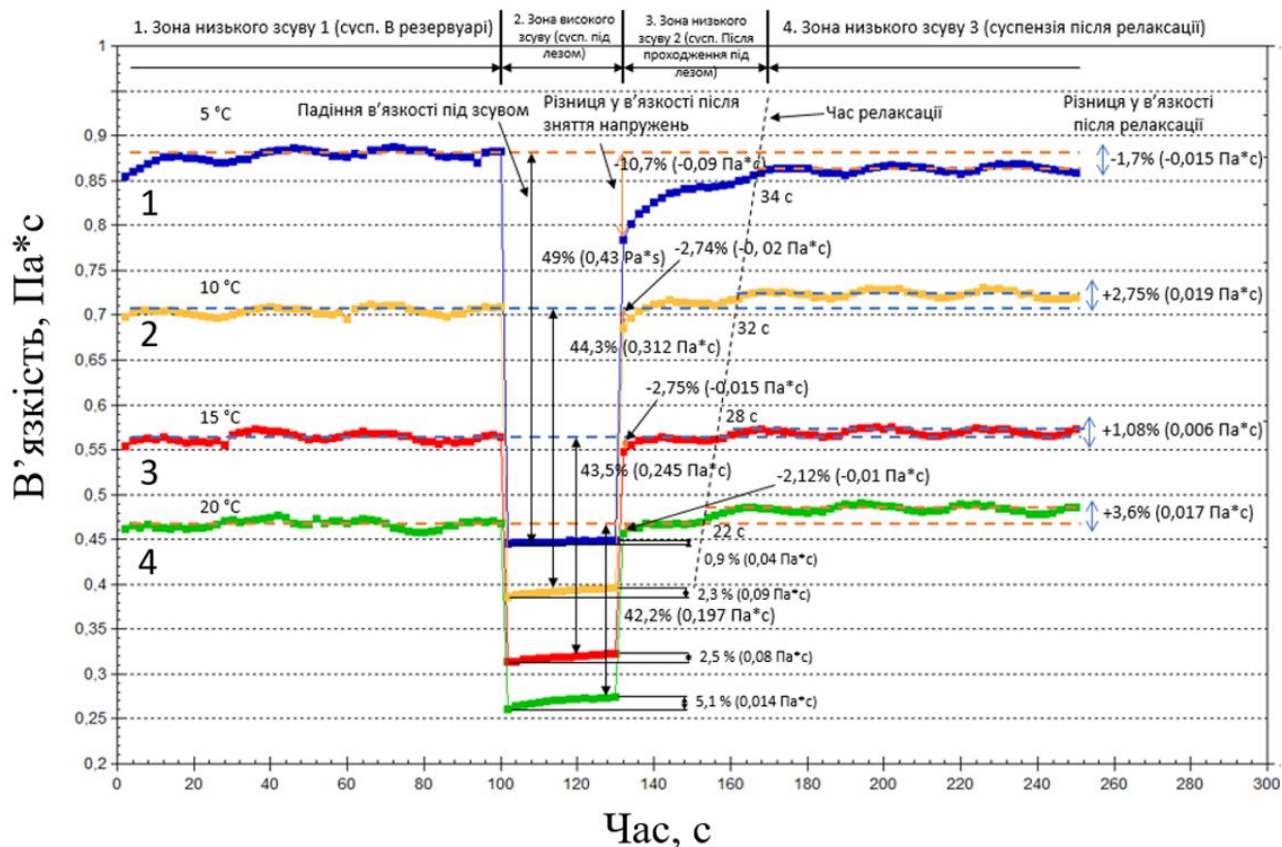


Рисунок 5.10 – Криві течії суспензії ВаТіО₃ (ТСS-33) з різними температурами

Для перевірки висунутих припущень та моделювання реального процесу лиття, до суспензії на основі нанопорошку ВаТіО₃ було застосовано стрибкоподібну зміну швидкості зсуву (тест відновлення структури). Швидкість зсуву при моделюванні стану спокою складала 1 с⁻¹ (1, 3 та 4 зони) та 500 с⁻¹ у 2й зоні, де моделюється проходження суспензії під лезом філь'єри (рис. 5.11).



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

Рисунок 5.11 – Тест відновлення структури суспензії на основі нанопорошку BaTiO_3 (TCS-33) (низький зсув – 1 c^{-1} , високий зсув – 500 c^{-1})

У другій зоні (з високим зсувом) охоложені суспензії демонструють більший спад в'язкості порівняно з початковою в'язкістю в першій зоні (з низьким зсувом). Значення падіння в'язкості під дією зсуву для суспензії з температурою 5 °C вище в 2,18 рази ніж для суспензії з температурою 20 °C (5 °C – 49% (0,43 Па·с); 20 °C – 42,2% (0,2 Па·с)) (рис. 5.12).

Всі досліджувані суспензії показали здатність до поступового збільшення в'язкості навіть при дії високого зсуву. Така поведінка може вказувати на реопексний характер течії суспензій. Тенденція до збільшення в'язкості під дією високого зсуву послаблюється із зниженням температури суспензії. Суспензія з температурою 5 °C демонструє збільшення в'язкості при зсуві лише на 0,9%. Суспензії з температурою 10 15 та 20 °C відновлювали в'язкість одразу після

зняття дії зсуву до попередніх значень, однак через певний час дещо загущувалися.

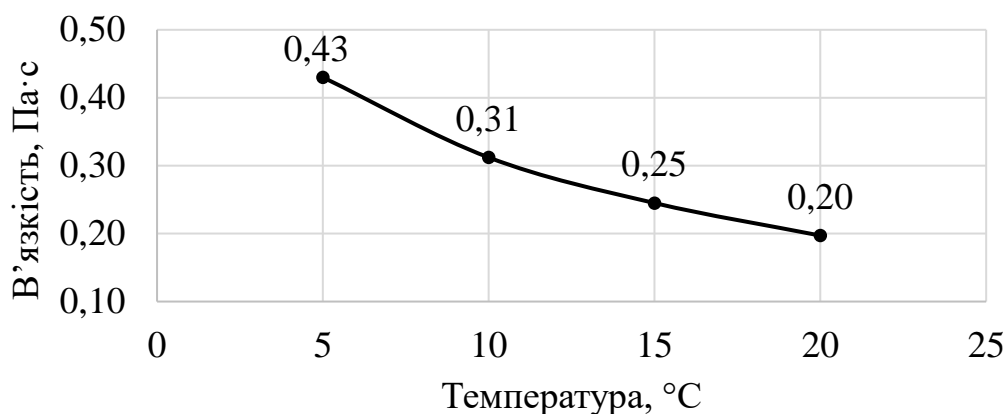


Рисунок 5.12 – падіння в'язкості під дією зсуву (зона 2) для суспензії ВаТіО₃ (ТCS-33) при різних температурах

Цей час релаксації складав від 22 до 32 секунд для суспензій з температурою 20 та 10 °C відповідно. Автори роботи [78] зазначають, що зв'язка (ПВБ) відіграє ключову роль у зміні в'язкості суспензії при зміні її температури. З наведених в роботі даних видно, що в'язкість суспензії без зв'язки не залежить від температури (при середніх (40 с⁻¹) і високих (450 с⁻¹) значеннях швидкості зсуву) на відміну від суспензії зі зв'язкою. Автори роботи [78] пояснюють, що вініли мають рухливу структуру через вуглець-вуглецеві зв'язки (що можуть обертатися), що може приводити до скручування та викривлення молекул. Таким чином, просторова довжина молекули може бути набагато меншою, ніж її фактична довжина. Об'єм, що займає молекула зв'язки може бути змінений при дії на суспензію зсувних напружень [109]. Молекули мають тенденцію вирівнюватися в потоці таким чином, щоб зменшити супротив до течії (псевдопластичність, тиксотропія). Вища температура може зробити молекулу більш еластичною (обертання вуглець-вуглецевих зв'язків) і може полегшити вирівнювання молекул (особливо при високих значеннях швидкості зсуву), що приводить до зниження в'язкості і прискорює релаксацію. Залежність часу релаксації в третій зоні від температури представлена на рис. 5.13.

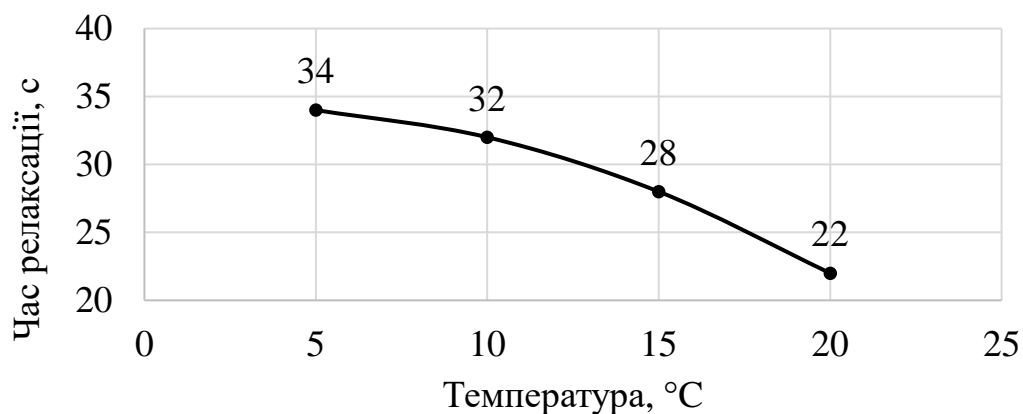


Рисунок 5.13 – Залежність часу релаксації в третій зоні від температури суспензії TCS-33

Отже, температура є фактором, що значно впливає на час відновлення структури суспензій після дії зсуву. У суспензії з температурою 5 °C час стабілізації в'язкості склав 34 с, при чому, після стабілізації в'язкість була дещо нижчою (на 8%) ніж до дії зсуву на суспензію (рис. 5.14).

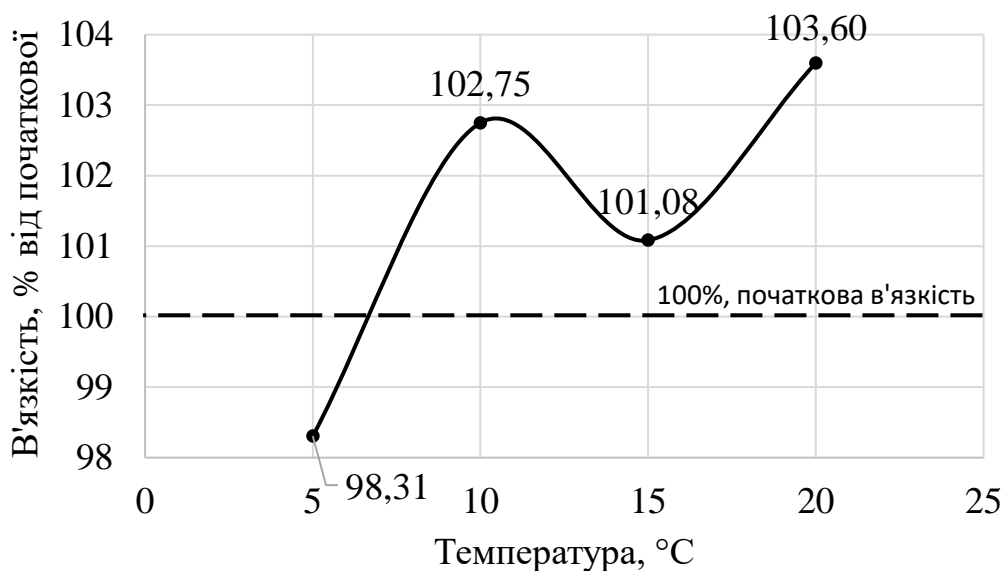


Рисунок 5.14 – Відсоток відновлення початкової в'язкості після зсуву та релаксації (зона 4) для суспензії BaTiO₃ (TCS-33) при різних температурах

Можна сказати, що тип течії такої суспензії змінився з реопексного на тиксотропний, чого не було зафіксовано при вимірюванні кривих в'язкості. Це

можна пояснити зміною характеру прикладання зсуву. При вимірювання кривих в'язкості швидкість зсуву наростає поступово, а у тестах відновлення структури – стрибкоподібно. Така зміна характеру течії вказує на зміну структури, що відбулася під дією зсуву в охолодженій суспензії. Можливо, збільшення часу релаксації, що було зафіксовано при охолодженні, дозволило деформувати структурні елементи суспензії у анізотропні за формою кластери, що орієнтуються у напрямку дії зсуву. Цим можна пояснити зафіксоване розрідження та зникнення тиксотропії.

Так, формування видовженого кластера, орієнтованого у напрямку лиття плівки було зафіксовано при дослідженні мікроструктури плівки утвореної з суспензії TCS-35 під дією високої швидкості зсуву $\gamma \approx 5000 \text{ c}^{-1}$, рис. 5.15.

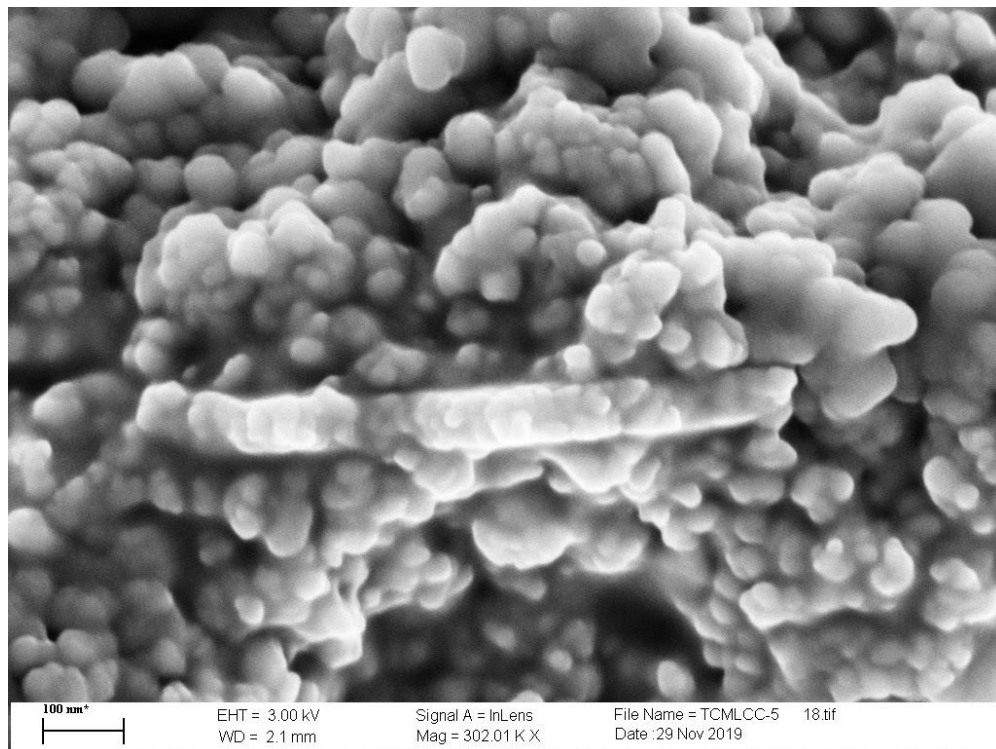


Рисунок 5.15 – Поперечний переріз неспеченої плівки TCS-35

З проведених досліджень випливає, що характер течії суспензії був змінений внаслідок охолодження і дії зсуву. Це також означає можливість впливу на структуру суспензії за допомогою попереднього охолодження без зміни хімічного складу.

Таблиця 5.3 – Результати тестів на відновлення структури суспензії TCS-33

Температура суспензії, °С	20	15	10	5
Середня в'язкість при $\dot{\gamma}=1 \text{ c}^{-1}$, Па·с	0,467	0,563	0,704	0,878
Середня в'язкість при $\dot{\gamma}=500 \text{ c}^{-1}$, Па·с	0,270	0,318	0,392	0,447
Падіння в'язкості, Па·с	0,197	0,245	0,312	0,430
Падіння в'язкості, %	42,2	43,5	44,3	49,0
Зміна в'язкості під дією зсуву, Па·с	0,014	0,008	0,009	0,004
Зміна в'язкості під дією зсуву, %	5,1	2,5	2,3	0,9
В'язкість після зняття зсуву, $\dot{\gamma}=1 \text{ c}^{-1}$, Па·с	0,457	0,548	0,685	0,784
Зміна в'язкості після зняття зсуву, Па·с	-0,010	-0,015	-0,019	-0,093
Зміна в'язкості після зняття зсуву, %	-2,1	-2,7	-2,7	-10,7
Час релаксації, с	22	28	32	34
Середня в'язкість після релаксації, $\dot{\gamma}=1 \text{ c}^{-1}$, Па·с	0,484	0,570	0,724	0,863
Різниця у в'язкості після релаксації, Па·с	0,017	0,006	0,019	-0,015
Різниця у в'язкості після релаксації, %	3,6	1,1	2,7	-1,7
Площа гістерезису кривої течії, Па/с	-8698	-4551	-4403	-2240

Охолоджена суспензія демонструє більший спад в'язкості за зміну характеру течії при дії зсуву. Є підстави стверджувати, що структура охолодженої суспензії, створена під дією зсуву, є більш упорядкованою, адже в'язкість охолодженої суспензії набагато нижча від початкової в'язкості після виходу зсуву і залишається нижчою після релаксації. При використанні охолодженої суспензії у методі плівкового лиття її довший час релаксації може бути достатнім для випаровування розчинника з щойно утвореної плівки. Випаровування розчинника збільшує в'язкість і зменшує внутрішній рух компонентів суспензії. Оскільки площа поверхні плівки, і, відповідно, площа випаровування є великою, можна висунути припущення, що впорядковану структуру, створену під зсувом, можна зберегти в щойно отриманій тонкій плівці завдяки тривалому часу релаксації та використанню високо летючих розчинників.

5.2.4 Суспензія провідника на основі порошку Ni/NiO.

Суспензія на основі суміші порошоків Ni/NiO відрізняється від суспензії на основі нанопорошків BaTiO₃ більшим розміром частинок порошку та меншою

довжиною ланцюгів полімеру (молекулярною масою), що використовується як зв'язка. Реологічні властивості суспензій також значно відрізняються.

Усі суспензії Ni/NiO з різними температурами демонструють реопексний характер течії, на який вказує негативне значення площі гістерезису кривих течії (зворотна крива розташована над прямою) (рис. 5.16). Залежність площі гістерезису кривої течії від температури суспензії не є лінійною. Найменша зона гістерезису (що може вказувати на більш упорядковану структуру) спостерігається при 15 і 5 °C (табл. 5.4).

З тестів відновлення структури суспензії TCSC-1 з різною температурою видно поведінку подібну до реакції на зсув суспензій BaTiO₃. Охолоджена суспензія демонструє більший спад в'язкості при дії на неї механічних напружень (рис. 5.17).

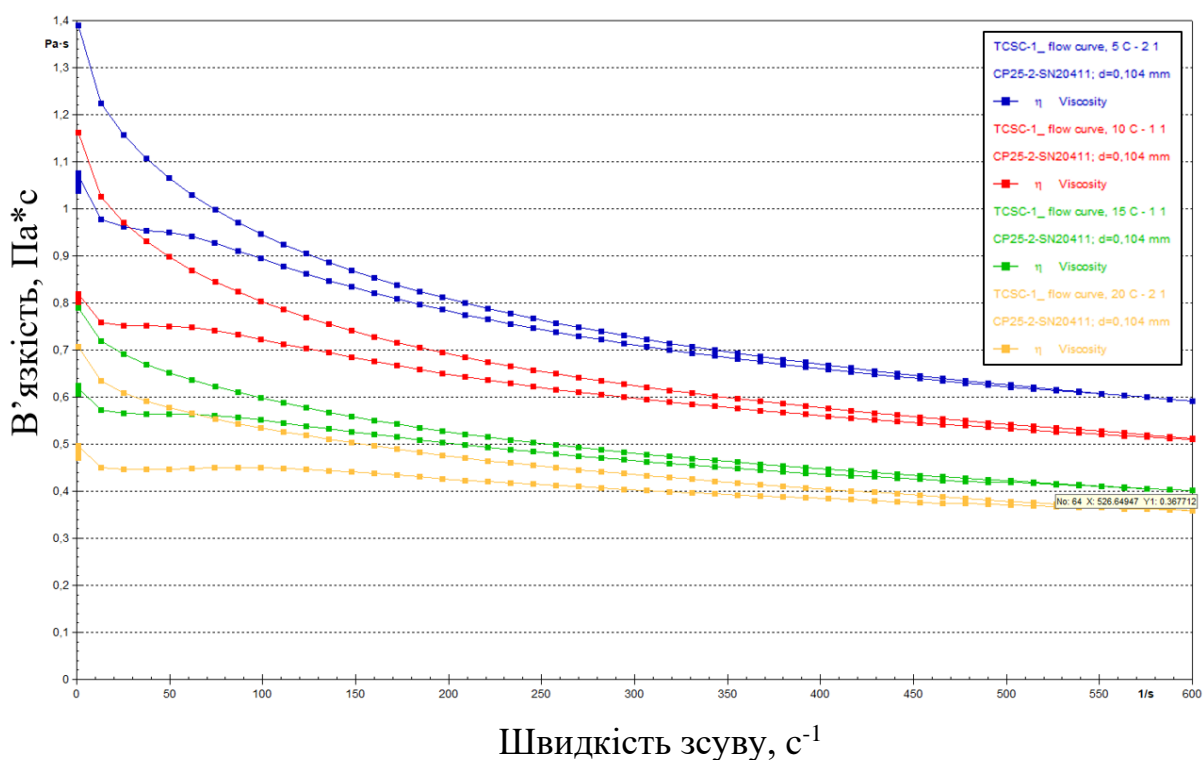
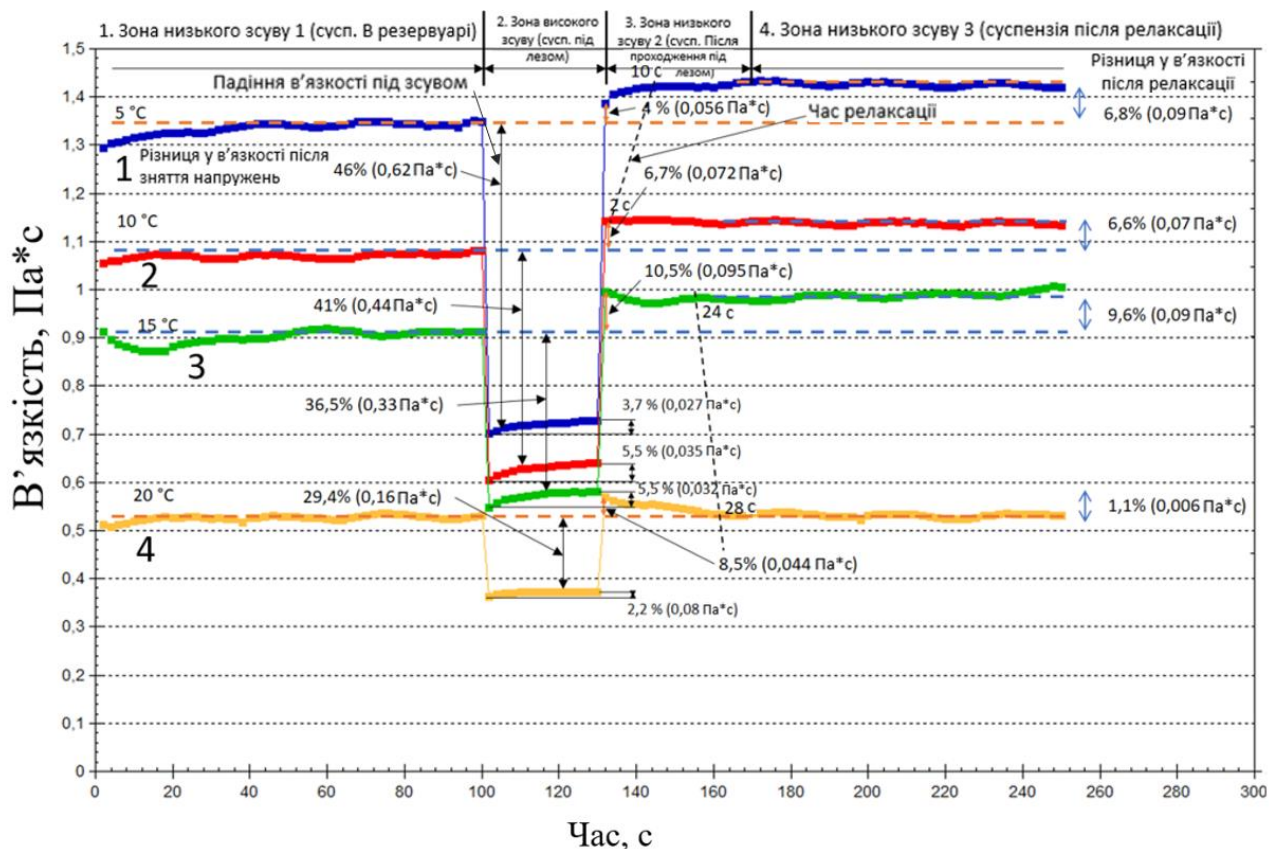


Рисунок 5.16 – Криві течії суспензії Ni/NiO (TCSC-1) з різними температурами



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

Рисунок 5.17 – Тест відновлення структури суспензії на основі суміші порошоків Ni\NiO (TCSC-1) (низький зсув – 1 c^{-1} , високий зсув – 500 c^{-1})

З рис. 5.18 видно, що при всіх температурах, відразу після зняття дії зсуву, значення в'язкості суспензії Ni\NiO перевищували початкові. Тенденція збільшення в'язкості посилюється з підвищенням температури суспензії і досягають пікових значень при 15 °C.

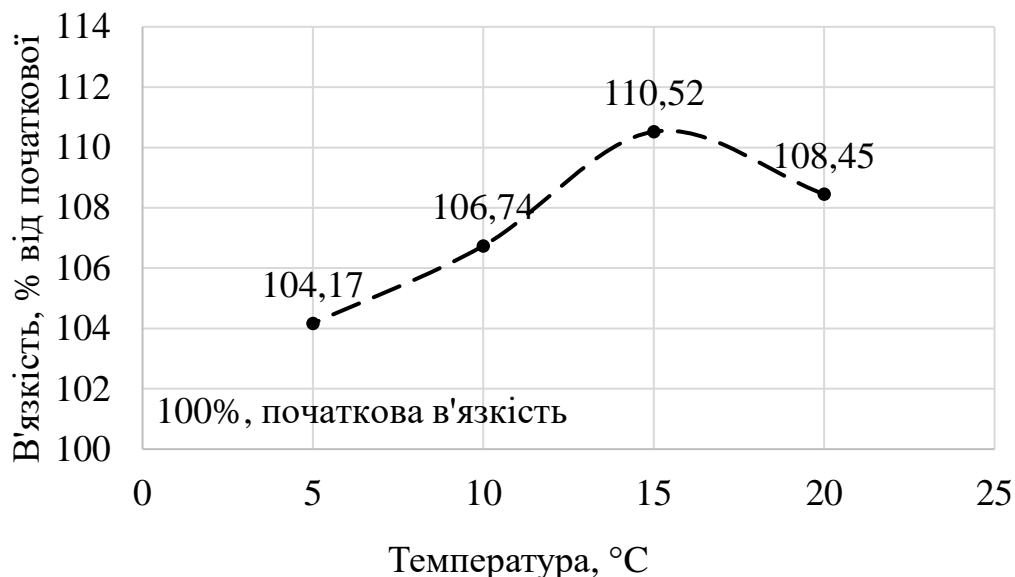


Рисунок 5.18 – Відсоток відновлення в'язкості після зсуву (зона 3) для суспензії Ni/NiO (TCSC-1) при різних температурах

Цікаве спостереження можна зробити з аналізу часу релаксації, необхідного суспензії для стабілізації в'язкості після зсуву. З рис. 5.19 видно, що суспензія з температурою 10 °С демонструє стабільну в'язкість майже відразу після дії зсуву без будь-якого значного періоду релаксації. Цей пік може стосуватися зміни механізму релаксації суспензії, що відбувається при цій температурі.

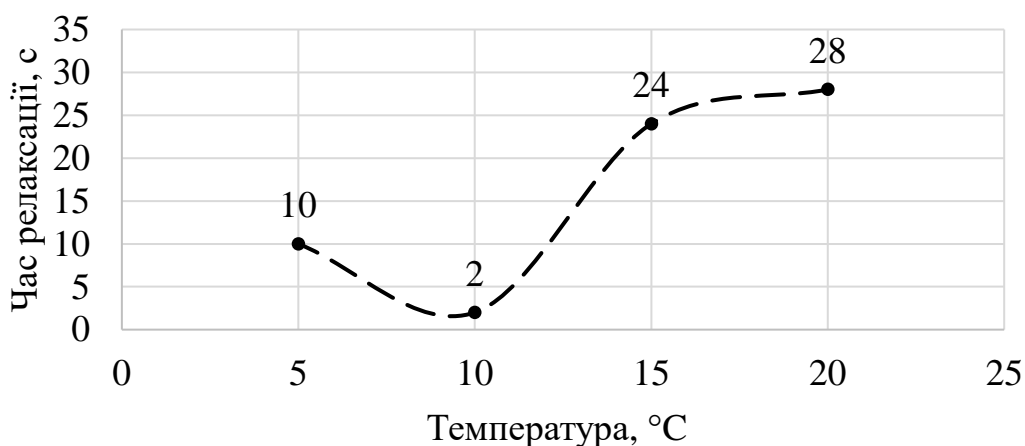


Рисунок 5.19 – Залежність часу релаксації в третій зоні від температури суспензії Ni/NiO (TCSC-1)

В'язкість усіх суспензій з різною температурою у зоні релаксації також перевищує початкову. Але чіткої залежності відсотка збільшення в'язкості від температури після зняття дії зсуву та релаксації не спостерігається. Можна помітити, що в'язкість суспензії з температурою 20 °С майже відновлюється до початкових значень. Це може статися через швидше відновлення структури через збільшену рухливість компонентів суспензії при вищій температурі (рис. 5.20).

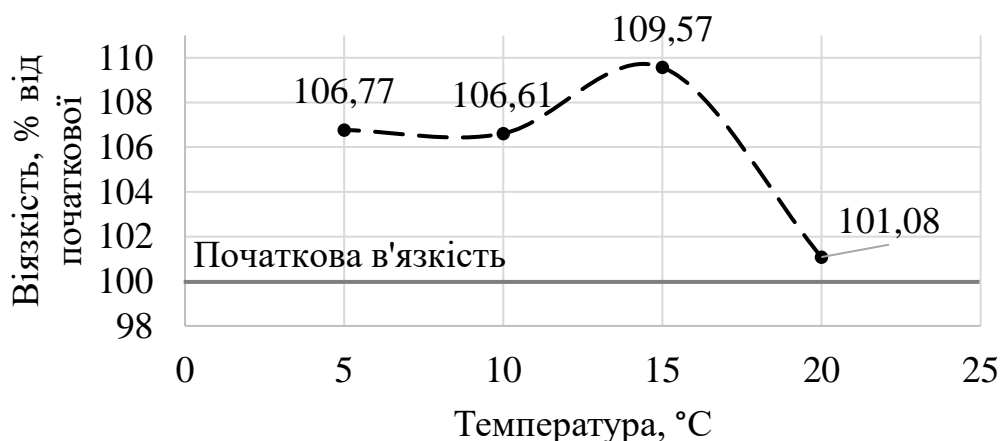


Рисунок 5.20 – Відновлення початкової в'язкості після дії зсуву та релаксації (зона 4) для суспензії Ni/NiO (TCSC-1) при різних температурах

Таблиця 5.4 – Результати тестів на відновлення структури суспензії TCSC-1

Температура суспензії, °С	20	15	10	5
Середня в'язкість при $\gamma=1 \text{ c}^{-1}$, Па·с	0,526	0,901	1,068	1,334
Середня в'язкість при $\gamma=500 \text{ c}^{-1}$, Па·с	0,371	0,572	0,629	0,719
Падіння в'язкості, Па·с	0,155	0,329	0,439	0,615
Падіння в'язкості, %	29,4	36,5	41,1	46,1
Зміна в'язкості під дією зсуву, Па·с	0,008	0,032	0,035	0,027
Зміна в'язкості під дією зсуву, %	2,2	5,5	5,5	3,7
В'язкість після зняття зсуву, $\gamma=1 \text{ c}^{-1}$, Па·с	0,570	0,996	1,140	1,390
Зміна в'язкості після зняття зсуву, Па * с	0,044	0,095	0,072	0,056
Зміна в'язкості після зняття зсуву, %	8,5	10,5	6,7	4,2
Час релаксації, с	28	24	2	10
Середня в'язкість після релаксації, $\gamma=1 \text{ c}^{-1}$, Па·с	0,531	0,987	1,139	1,425
Різниця у в'язкості після релаксації, Па·с	0,006	0,086	0,071	0,090
Різниця у в'язкості після релаксації, %	1,1	9,6	6,6	6,8
Площа гістерезису кривої течії, Па/с	-4220	-2228	-3937	-2260

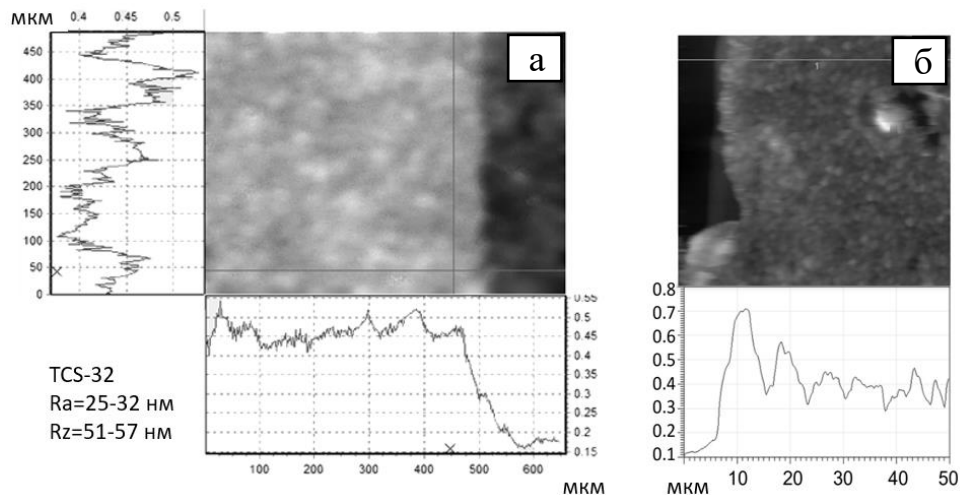
5.3 Створення плівок з товщиною менше одного мікрона

Для досягнення товщини плівки нижче одного мікрона до суспензії застосовували дію високого зсуву при температурах 25 і 5 °С. Ці дві температури були обрані, щоб чітко показати різницю між властивостями плівок, отриманих із суспензій кімнатної температури та з охолодженої суспензії. Крім того, важливо встановити закономірності течії суспензії зі значною різницею температур при різних швидкостях зсуву. Зазор леза встановлювали на висоту 20 мкм, швидкість носія становила 0,55 м/хв, що дорівнює швидкості зсуву 423,33 с⁻¹. За цих режимів отримали дві плівки при температурі 5 і 25 °С відповідно. Товщина плівки, отриманої із попередньо охолодженої суспензії, була майже вдвічі нижчою (690 нм для суспензії при 5 °С проти 1210 нм для суспензії при 25 °С). Параметр шорсткості поверхні Ra тоншої плівки також зменшився до значень співставних з розміром однієї наночастинки порошку. Для досягнення мінімально можливої товщини плівки, зазор леза філь'єри встановлювали на нуль. У цьому випадку рідка суспензія внаслідок дії капілярних сил піднімає все філь'єру під час лиття. Для досягнення більшого напруження зсуву на філь'єру встановлювали додаткову вагу. Лиття суспензії TCS-32 з температурою 5 °С проводили за нижче зазначених умов. (табл. 5.5).

Таблиця 5.5 – Умови лиття та властивості отриманих плівок

Зазор леза, мкм	Швидкість носія, м/хв	Градiєнт зсуву, с ⁻¹	Температура суспензії T, °С	Товщина плівки h, мкм	Параметр шорсткості Ra, нм	Параметр шорсткості Rz, нм	Гiдродинамiчний рaдіус флокул a ₂ , нм
20	0,55	423.33	25	1,21	45,8	189,8	60,76
			5	0,69	26,0	121,7	38,80
0		→ ∞	25	0,52	29,8	115,4	36,91
			5	0,27	24,0	71,5	22,87

Товщина плівок близько 300 нм підтверджується оптичною профілометрією та атомно-силовою мікроскопією (рис. 5.21).



а, б – 2D профілі плівок TCS-33 та TCS-32 відповідно, оптична профілометрія; в – 2D профіль плівки TCS-32, атомно-силової мікроскопії

Рисунок 5.21 – 2D-профілі неспечених плівок, отриманих з попередньо охолоджених суспензій

Мікроструктура неспеченої плівки представлена на рис. 5.22.

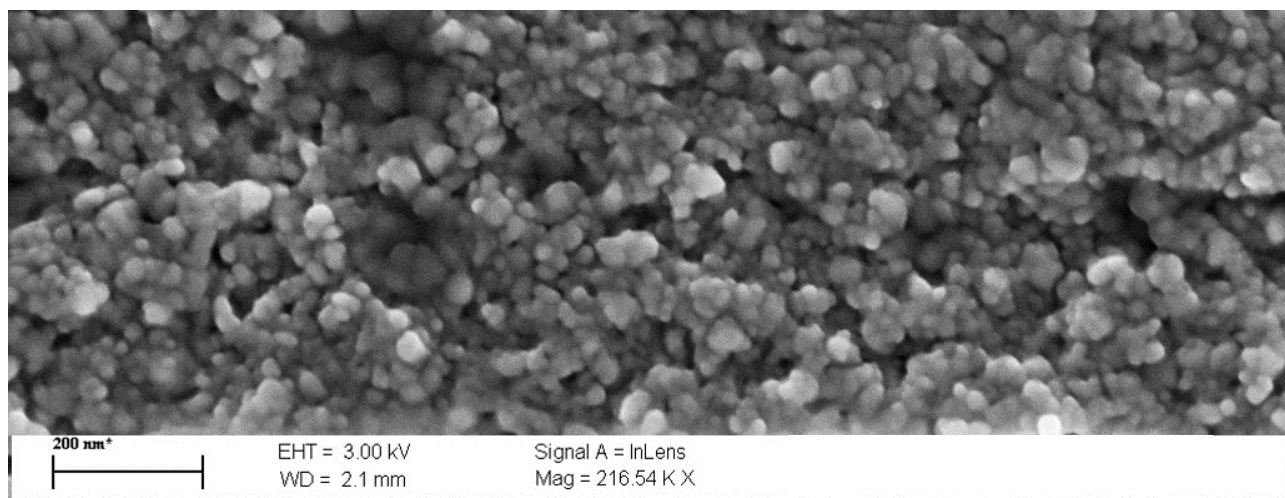
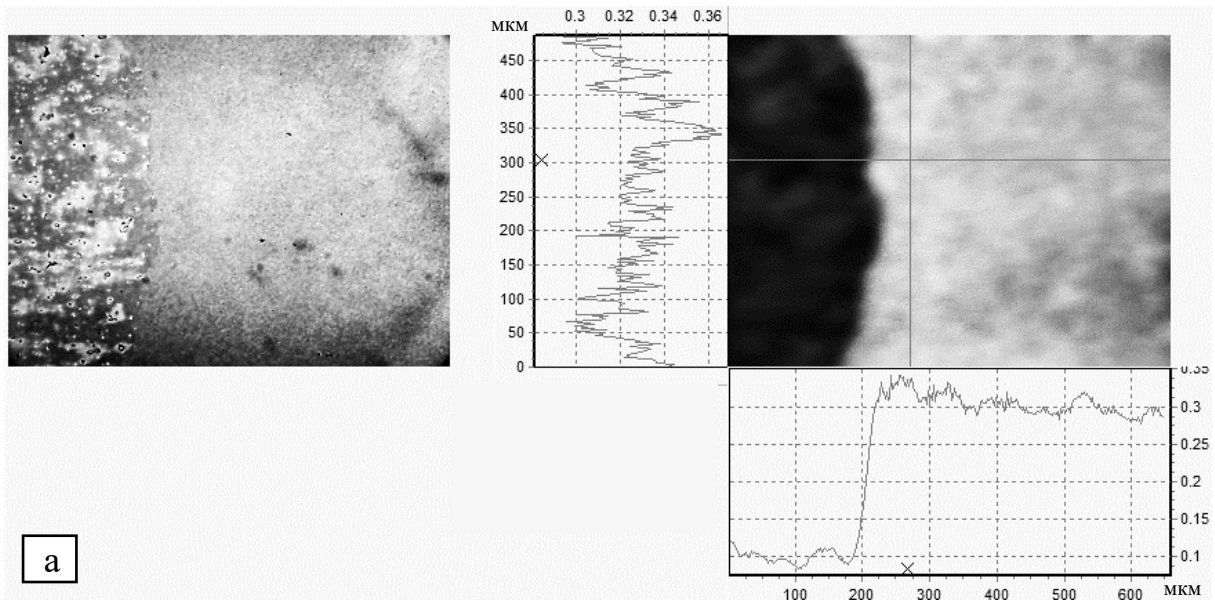


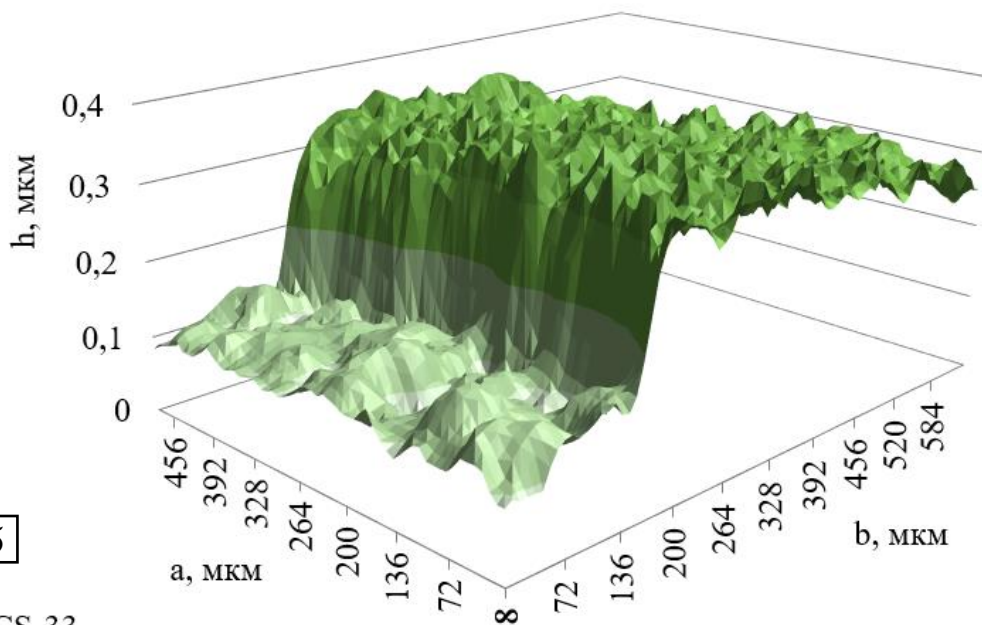
Рисунок 5.22 – Мікроструктура (СЕМ) поперечного перерізу неспеченої плівки TCS-35 (злам)

Найнижчої товщини та шорсткості поверхні плівки вдалося досягти при використанні охолодженої суспензії TCS-33 (з реопексним характером течії). Товщина складала ≈ 220 нм (рис. 5.23), а параметри шорсткості: Ra 9 нм та Rz 28 нм (рис. 5.24). Слід зазначити, що згідно розробленої геометричної моделі

«ідеальної поверхні» мінімально досяжна шорсткість для поверхні утвореної частинками розміром 26 нм складає: $R_a = 3,75$ нм, $R_z = 15$ нм для щільної упаковки, або $R_a = 5,625$ нм, $R_z = 22,5$ нм для не щільної. Для порівняння, найнижча шорсткість зносостійкої ALON кераміки, що була досліджена за аналогічним методом в попередніх роботах [158, 159] склала $R_a 83$ нм, $R_z 374$ нм для контр тіла ZrO_2 у статичному режимі обробки.



а



б

TCS-33

Рисунок 5.23 – 2D (а) та 3D (б) профілі плівки утвореної з суспензії TCS-33

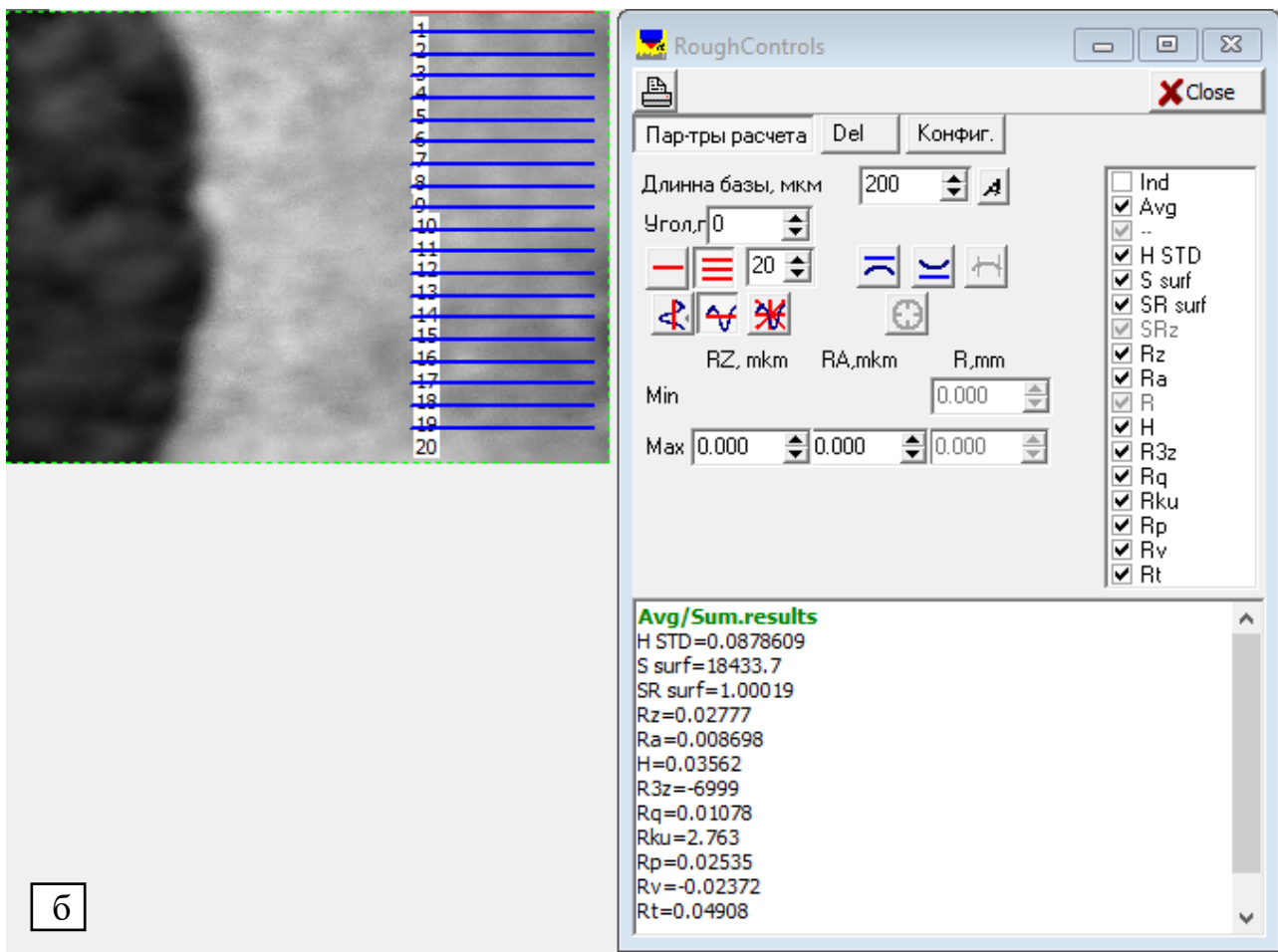
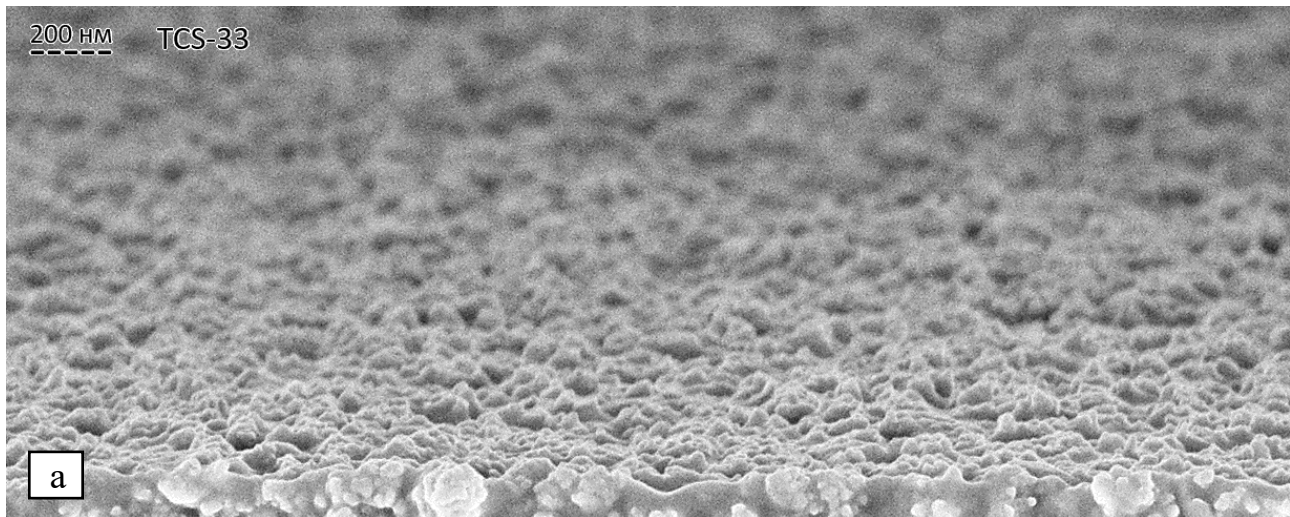


Рисунок 5.24 – Мікрофотографія, вид збоку (а) та параметри шорсткості поверхні неспеченої плівки утвореної з суспензії TCS-33 (б)

Проведений експеримент підтверджує попередні дослідження, коли був помічений і описаний ефект зменшення товщини плівки із зниженням температури суспензії [7]. Можна висловити припущення, що така поведінка відбувається внаслідок зміни внутрішньої структури суспензії, що відбувається під дією значного зсуву. Довголанцюгові полімерні молекули, як правило, формують флокульовану структуру, що утворюється навколо наночастинок BaTiO_3 . Флокули можуть бути оборотно зруйновані під дією сильного зсуву завдяки дії гідродинамічних сил. Подібний вплив високої швидкості зсуву на флокульовану структуру може привести до розрідження суспензії. У той же час спостерігається зменшення розміру флокул, що відповідає зменшенню опору системи до прикладених напружень [50].

При високому зсуві молекулярні ланцюги можуть розтягуватися і вирівнюватися в напрямку лиття [175], подібно до ефекту орієнтації, який спостерігається у суспензіях з видовженими частинками [176–181]. Під час процесу плівкового лиття, використання у складі суспензії сильно летючого розчинника приводить до значного збільшення в'язкості через його випаровування, коли суспензія нанесена на носій тонким шаром. Можна припустити, що фіксація деформованої зсувом структури відбувається майже миттєво, через дуже низьку товщину шару суспензії. Утворення плівки із суспензії з більш впорядкованою внаслідок дії зсуву структурою приводить до зменшення товщини та шорсткості поверхні плівки. Зафіксоване явище може бути використано за основу для нового методу формування тонких плівок, який передбачає попереднє охолодження суспензії перед литтям.

5.4 Формування та дослідження багат шарових композитів

Встановлено, що складні колоїдні системи на основі нанопорошку та розчину пластифікованого полімеру в діапазоні температур від 15 до 5 °C виявляють аномальну поведінку під дією високої швидкості зсуву. Зниження температури дозволяє досягнути тимчасової зміни характеру течії суспензії без зміни хімічного складу, при дії на суспензію значних напружень зсуву в процесі

формування тонких шарів (швидкість зсуву $>1000 \text{ c}^{-1}$). Запропоноване теоретичне пояснення що базується на комбінації механізмів дії механічних напружень на молекули полімеру-зв'язки та швидкому випаровуванні розчинника зі поверхні сформованої тонкої плівки. Відомо, що висока швидкість зсуву і напруження зсуву під час плівкового лиття спричиняють ефект орієнтування, який можна використовувати для створення впорядкованої структури видовжених частинок твердої фази в напрямку лиття. Високі зсувні напруження також здатні деформувати та розмотувати клубки довголанцюгових полімерів. Сформована таким чином структура полімерних молекул та з'єднаних з ними частинками нанопорошку сприяє зниженню товщини плівок та зменшенню їх шорсткості. Охолодження суспензії дозволяє знизити броунівський рух, мобільність полімерних молекул та вповільнити релаксацію системи на певний час, протягом якого відбувається випаровування розчинника з тонкого шару нанесеної плівки та збільшення в'язкості сформованого рідкого шару. Процес інтенсивного випаровування розчинника дозволяє підтримувати низьку температуру поверхні плівки. Таким чином відбувається фіксація полімерних ланцюгів в розгорнутому стані. Практичне використання цього феномену дозволило отримувати композитні полімер-керамічні плівки зі значеннями шорсткості поверхні близькими до діаметру однієї наночастинки порошку та товщиною менше 1 мкм (до 300 нм).

Методом плівкового лиття з нанопорошків BaTiO_3 та суміші порошків Ni/NiO були сформовані плівки з товщиною 10, 5, 1,2 та 0,5 мкм. Застосування спеціально розробленої технології охолодження суспензій перед литтям дозволило створити плівки з товщиною менше мікрона та шорсткістю поверхні близькою до діаметра однієї наночастинки порошку ($R_a = 15\text{-}35 \text{ нм}$). З отриманих плівок методом ізостатичного ламінування були зібрані модельні об'єкти багат шарових керамічних конденсаторів. Плівки були обрізані до необхідних розмірів, зібрані в багат шарову конструкцію, запаковані у герметичний пакет у вакуумній машині, нагріті до $80 \text{ }^\circ\text{C}$ та піддані дії тиску 55 МПа у воді задля рівномірного розподілу тиску, рис. 5.25. Така технологія дозволяє досягти

щільного прилягання шарів один до одного та збільшити щільність всього композиту.



Рисунок 5.25 – Зібрані у пакет плівки BaTiO_3 та Ni/NiO у машині холодного ізостатичного ламінування.

У попередніх роботах [106, 107] було встановлено, що для уникнення деламінації між шарами, ламінування краще виконувати кількома кроками, додаючи до упаковки по одній плівці рис. 5.26.

Покроковий підхід до ламінування дозволяє запобігти деламінації пакету після згинання і скручування та до потенційного зниження вірогідності деламінації під час спікання багатошарових зразків.

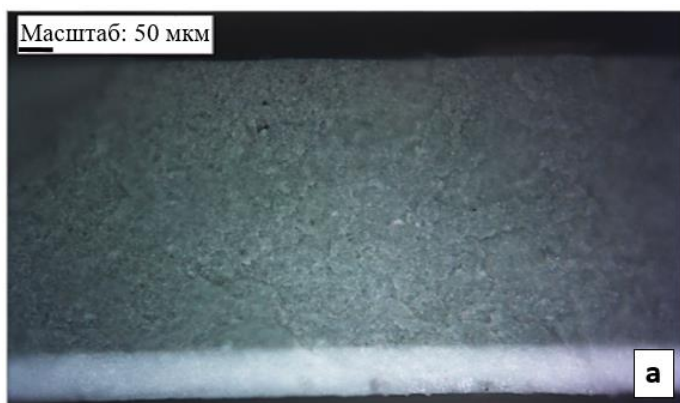
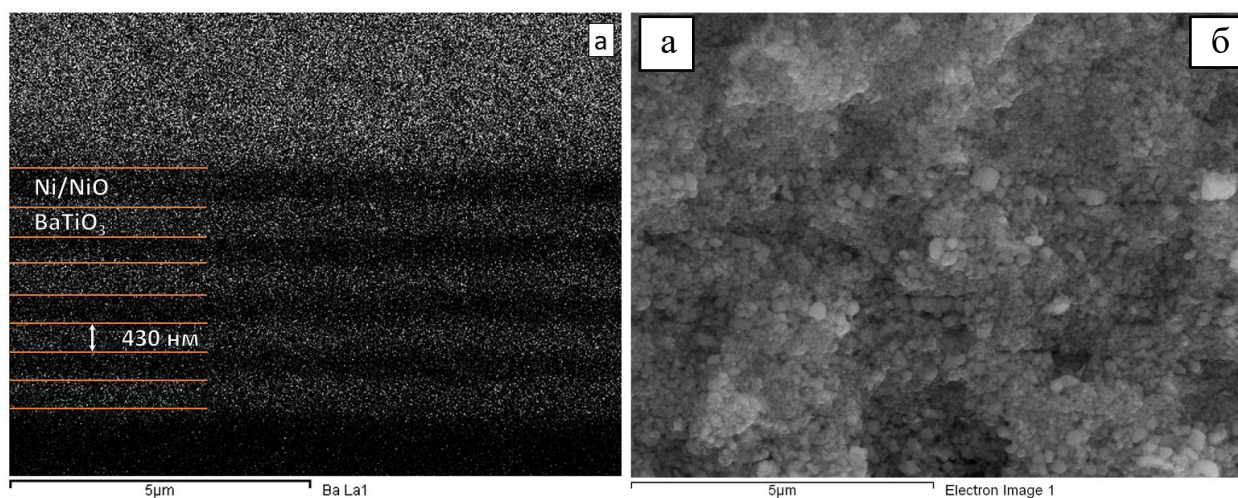


Рисунок 5.26 – Поперечний розріз неспеченої багатошарового композиту ламінованого поетапно (а) та за один прохід (б), після згинання та скручування.

Зразки отриманих неспечених багатошарових композитів були охолоджені в рідкому азоті та зламані для подальших досліджень мікроструктури поперечного перерізу.

Під час дослідження за допомогою скануючого електронного мікроскопа високої роздільної здатності ZEISS Gemini був проведений елементний аналіз для підтвердження товщини та хімічного складу шарів. Дослідження показали, що отриманий багатошаровий композит з товщиною шарів менше 500 нм, має рівномірний розподіл товщини та без ознак деламінації між шарами (рис. 5.27).



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

Рисунок 5.27 – Мікроструктура поперечного перерізу отриманого неспеченого багатошарового композиту.

Спикання зразків проводили у трубній печі з відновлювальною атмосферою в потоці газової суміші (Ar-H₂ 95-5%). Спикання проводилося за максимальної температури 1200 °С. Нагрів тривав 19 г 40 хв з 1 годиною витримки на 300 °С для відпалу допоміжних компонентів. Мікроструктура поперечного перерізу багатошарового композиту Ni-BaTiO₃ з товщиною діелектричного шару 10 мкм представлена на рис. 5.28.

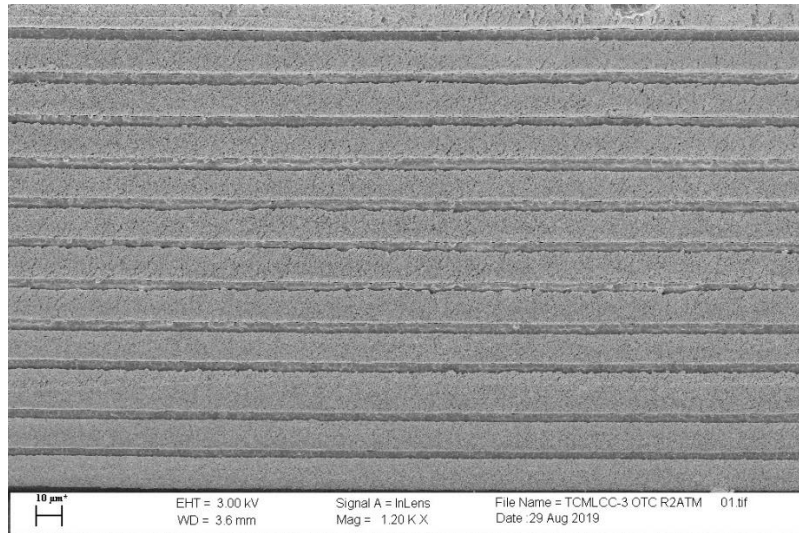


Рисунок 5.28 – СЕМ мікроскопія поперечного перерізу (зламу) спеченого багатошарового композиту Ni-BaTiO₃ з товщиною діелектричного шару 10 мкм.

Композит з товщиною діелектричного шару 5,5 мкм та елементний аналіз шарів представлено на рис. 5.29.

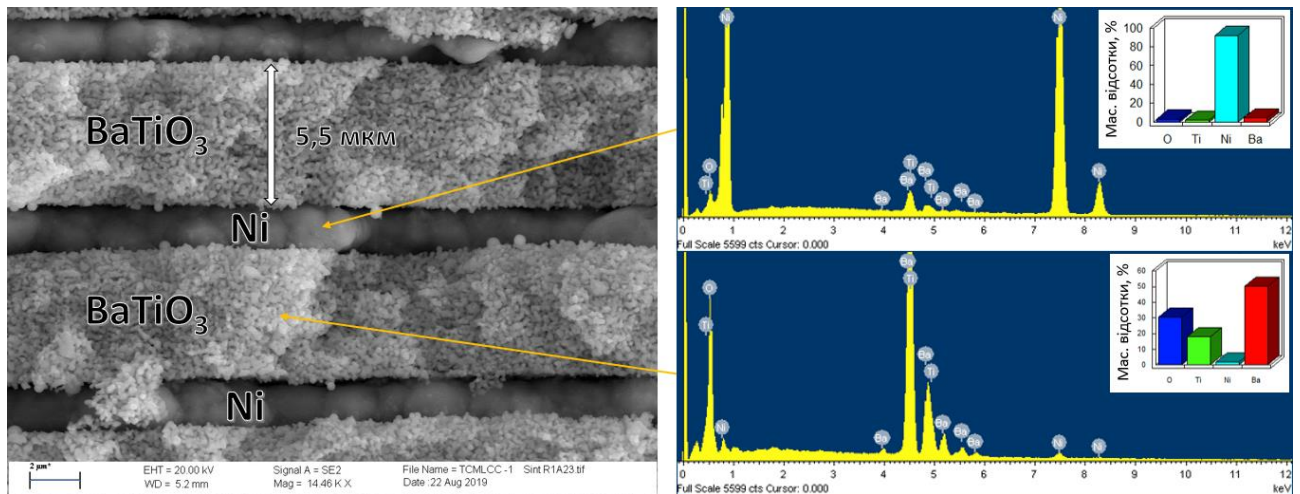


Рисунок 5.29 – СЕМ мікроскопія поперечного перерізу (зламу) спеченого багатошарового композиту Ni-BaTiO₃ з товщиною діелектричних шарів 5,5 мкм та елементний аналіз (EDX) шарів.

Фотографія композиту з товщиною шарів 430 нм та його поперечний переріз представлено на рис. 5.30

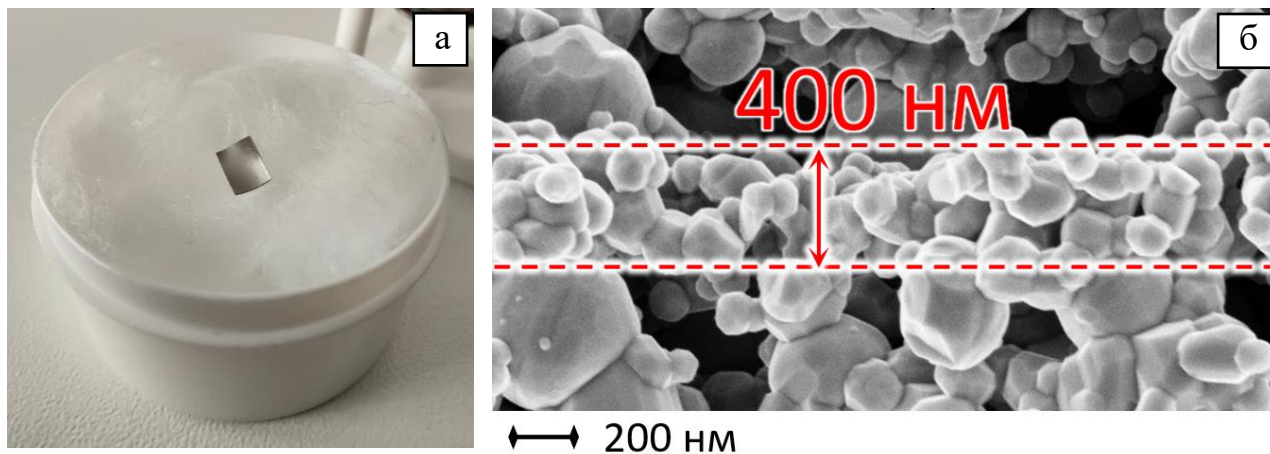


Рисунок 5.30 – Фотографія (а) та СЕМ мікроскопія поперечного перерізу (зламу, б) спеченого багатошарового композиту Ni-BaTiO₃. Товщина шару BaTiO₃ складає ≈ 400 нм, розмір зерен ≈ 50 -100 нм.

5.5 Висновки до розділу 5

Мінімальний розрахунковий розмір гідрокластерів у модельних суспензіях спостерігається при швидкості зсуву в діапазоні від 2000 до 2630 с⁻¹. Що, при максимальній швидкості руху носія литврової машини ТТС-1200 0,55 м/хв, відповідає висоті зазору леза 4,6-3,5 мкм відповідно. Подальше підвищення швидкості зсуву може призвести до загушення суспензії та збільшення товщини плівки. У охолоджених суспензій розрахунковий мінімальний розмір гідрокластерів спостерігався за меншої швидкості зсуву.

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

Тести відновлення структури суспензії на основі нанопорошків показали, що охолодження суспензії приводить до зміни типу течії з реопексного на тиксотропний, підвищенню часу відновлення в'язкості (34 с при 5 °С і 22 с при

20 °C) та зменшенню в'язкості після дії зсуву на 1,7%, тоді як у суспензій з температурою 10, 15 та 20 °C в'язкість збільшувалася.

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 ($T/R_{dn} = -0,08$, $n = 0,93$). Можливість отримання тонких плівок з охолоджених суспензій можна пояснити зміною структури суспензії через деформацію гідрокластерів під дією високого зсуву та фіксацією отриманої нової, більш впорядкованої структури через збільшення часу релаксації в'язкості при знижених температурах та швидкого випаровування розчинника з тонкого шару нанесеної плівки.

З суспензій на основі порошків діелектрику ($BaTiO_3$) та провідника (Ni/NiO) з було отримано плівки з яких методом холодного ізостатичного пресування ($T = 80$ °C, $P = 55$ МПа) були зібрані багатошарові композити товщиною з товщиною діелектричного шару 10, 5,5 та 0,43 мкм. Отримані композити були спечені за температури 1200 °C. Товщина спеченого шару $BaTiO_3$ склала ≈ 400 нм з розміром зерна $\approx 50-100$ нм.

Результати, що обговорюються у розділі 5, загадуються у наступних опублікованих роботах [7, 12, 184, 33, 106, 107, 134, 167, 168, 182, 183].

ВИСНОВКИ

Модифіковано та виведено нові параметри течії, що характеризують структуру суспензій (ступінь тиксотропії/реопексії та розмір структурних елементів). Для визначення ефективної в'язкості був застосований закон Оствальда-де Вейле. Такий підхід дозволив порівнювати в'язкість суспензій, виміряних за різних умов. Показано, що індекс степеневого закону n можна використовувати для опису здатності суспензії до розрідження або згущення під дією зсуву. За його допомогою можливо передбачити деформацію або орієнтацію структурних елементів. Ступінь тиксотропії та реопексії, що свідчить про наявність або відсутність у суспензії розгалуженої структури був розрахований за допомогою інтегрування трапеціями площ під прямою та зворотною кривими течії. Для порівняння гістерезисів, утворених кривими течії і виміряних за різних умов, був розроблений особливий метод нормування. Нормування дозволяє використовувати ступінь T/R як кількісний параметр оцінки структури. Розроблено модель визначення розміру структурних елементів суспензії на основі числа Пекле. Число Пекле було розраховано для модельних суспензій частинок із відомим розміром і побудовано модель, що дозволяє визначити розмір елементів структури та враховує напруження зсуву, в'язкість і температуру суспензії. Виведені параметри були застосовані для аналізу змін структури суспензії в залежності від її складу та під дією зсуву.

Проведено аналіз впливу складу суспензій на їх параметри течії, що характеризують структуру, та вплив цих параметрів на властивості плівок (параметри шорсткості поверхні R_a , R_z та товщину). Збільшення вмісту полімеру-зв'язку приводить до загущення суспензій. Тиксотропний тип течії спостерігається у суспензій з вмістом полімеру-зв'язки (ПВБ) до 3-5 мас.%. Коефіцієнт n вказує на розрідження при вмісті полімеру-зв'язки до 5 мас.%. У суспензій з вмістом зв'язки більше 5 мас. % спостерігалось загущення під дією зсуву та виникнення реопексного характеру течії. Збільшення вмісту пластифікатору приводить до зменшення в'язкості, зростання ступеня тиксотропії/реопексії та коефіцієнту n . Збільшення вмісту розчинника приводить

до зменшення в'язкості, зменшення ступеня тиксотропії та посилення розрідження під дією зсуву. При вмісті порошку до 25 мас. % у досліджених суспензій спостерігався реопексний тип течії, при підвищенні вмісту спостерігалось виникнення та посилення тиксотропного типу течії. Загущення ($n > 1$) спостерігалось при вмісті порошку до 17 мас. %, подальше збільшення вмісту порошку приводило до посилення розрідження під дією зсуву. В'язкість при збільшенні вмісту порошку змінювалася не лінійно. В'язкість збільшувалася зі збільшенням вмісту порошку та досягла максимуму при вмісті порошку 20 мас. %. З подальшим підвищенням в'язкість зменшувалася.

Зі зниженням ступеня тиксотропії/реопексії суспензій, товщина плівок, отриманих з них зменшувалася. Менша шорсткість поверхні плівок спостерігалася навпаки, при збільшенні ступеня тиксотропії при не високій швидкості зсуву, що діяв на суспензію. При підвищенні швидкості зсуву ($\dot{\gamma} > 1000 \text{ c}^{-1}$) характер залежності змінювався і менша шорсткість спостерігалася у плівок отриманих з суспензій з реопексним характером течії. Менша товщина плівок спостерігалася у суспензій з коефіцієнтом n близьким до одиниці. При не високій швидкості зсуву, що діє на суспензію ($\dot{\gamma} \approx 200 \text{ c}^{-1}$) менша шорсткість спостерігалася у суспензії що розріджується, але при підвищенні швидкості зсуву ($\dot{\gamma} > 1000 \text{ c}^{-1}$) найменшу шорсткість вдалося отримати з суспензій з близьким до ньютонівського характером течії.

При дослідженні впливу параметрів лиття на властивості плівок підтверджено, що підвищення швидкості зсуву, якого можна досягти зменшенням відстані між лезом і носієм та підвищенням швидкості руху носія, знижує товщину плівки. Показано, що в'язкість суспензії не є вирішальним фактором для отримання тонких плівок, а скоріше характеристикою, що опосередковано вказує на структурні зміни. Зміну в'язкості слід розглядати в комплексі з іншими параметрами течії (коефіцієнт n та ступінь тиксотропії/реопексії) що дозволить оцінити розмір та форма структурних елементів під дією зсуву. В контексті цього, важливим параметром є відстань від леза до носія, адже вона суттєво впливає на швидкість зсуву, що діє на суспензію під час процесу лиття. Аналіз суспензій, що загущувалися під дією зсуву

дозволив розробити математичну модель, яка прогнозує швидкість зсуву при якому відбудеться загушення суспензій різної в'язкості. Для суспензій з в'язкістю ≈ 100 мПа·с швидкість зсуву під час лиття не слід встановлювати вище 2619 с^{-1} , для в'язкості ≈ 10000 мПа·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).

При литті низьков'язких суспензій ($\eta_m (\gamma=800 \text{ с}^{-1})=52,5$ мПа·с) підвищення швидкості руху носія дозволило знизити товщину плівки на 47% (при зміні швидкості з 0,11 до 0,55 м/хв і відстані від леза до носія 50 мкм). При збільшенні відстані до 100 мкм товщина знизалася на 44%, при 250 мкм на 29%. При литті високов'язких суспензій ($\eta_m (\gamma=800 \text{ с}^{-1})=700,7$ мПа·с) підвищення швидкості руху носія дозволило знизити товщину плівки лише на 9% (при зміні швидкості з 0,11 до 0,55 і відстані від леза до носія 50 мкм). Для відстані 100 мкм товщина навпаки збільшилася на 9%. Для відстані між лезом та носієм 250 мкм при підвищенні швидкості руху носія зміни в товщині плівки не було зафіксовано.

Встановлено, що для отримання тонких плівок (< 2 мкм) з низькою шорсткістю поверхні слід під час лиття застосовувати значні механічні навантаження ($\gamma=900 \text{ с}^{-1}$ і більше) та використовувати суспензії на основі нанопорошків з реопексним типом течії та коефіцієнтом n близьким до одиниці. Для отримання плівок з низькою шорсткістю, але більшої товщини слід використовувати тиксотропні системи з $n < 1$.

Встановлено що зменшення температури суспензії дозволяє отримувати методом Tarse Casting плівки з товщиною менше одного мікрметра. Проведені дослідження вказують, що одним з основних факторів, що впливає на формування тонких плівок за зниженої температури суспензії є збільшення часу відновлення в'язкості після дії значних зсувних напружень. Висунуто припущення, що під дією високих напружень зсуву молекули полімерів з приєднаними частинками порошку деформуються у напрямку лиття, подібно до ефекту орієнтації, який спостерігається в суспензіях з видовженими частинками твердої фази. Завдяки швидкому випаровуванню розчинника з шару плівки товщиною менше мікрона, фіксація нової, більш впорядкованої структури

полімеру з наночастинками відбувається через короткий час після виходу суспензії з під леза філь'єри, що дозволяє зменшити товщину плівки та шорсткість її поверхні. Для товстих плівок, зниження температури з 20 до 5 °C дозволило зменшити товщину плівки з 7 до 6 мкм при інших рівних параметрах процесу. У тонких плівках, отриманих при дії підвищених швидкостях зсуву, попереднє охолодження дозволило отримати плівки зі зменшеною вдвічі товщиною (з 0,52 до 0,27 мкм). Також, плівки з охолоджених суспензій демонструють зменшення параметрів шорсткості поверхні Rz та Ra до двох разів.

Плівки з найменшою товщиною (600 нм і менше) та шорсткістю (Ra 17 нм і менше) вдалося отримати з суспензій реопексним характером 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). В'язкість таких суспензій складала від 215 до 1018 мПа·с під дією швидкості зсуву 800 c^{-1} . Близькі значення також вдалося отримати при охолодженні до 5 °C тиксотропної суспензії ($T/R_{dgr. n} = 3,98$) з сильним розрідженням ($n = 0,68$) та в'язкістю 1036 мПа·с під дією швидкості зсуву 800 c^{-1} . Вміст порошку в цих 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. %.

Тести відновлення структури суспензії на основі нанопорошків показали, що охолодження суспензії приводить до зміни типу течії з реопексного на тиксотропний, підвищенню часу відновлення в'язкості (34 с при 5 °C і 22 с при 20 °C) та зменшенню в'язкості після дії зсуву на 1,7%, на відміну від суспензій з більшою температурою, в'язкість яких збільшувалася.

Найнижчої товщини та шорсткості поверхні плівки ($h \approx 220 \text{ нм}$, $Ra = 9 \text{ нм}$, $Rz = 28 \text{ нм}$) вдалося досягти при використанні охолодженої суспензії TCS-33 з близьким до ньютонівського характером течії ($T/R_{dn} = -0,08$; $n = 0,93$). Можливість отримання тонких плівок з охолоджених суспензій можна пояснити зміною структури суспензії через деформацію гідрокластерів під дією високого зсуву та фіксацією отриманої нової, більш впорядкованої структури через збільшення часу релаксації в'язкості при знижених температурах та швидкого випаровування розчинника з тонкого шару нанесеної плівки.

З суспензій на основі порошків діелектрику (BaTiO_3) та провідника (Ni/NiO) з було отримано плівки з яких методом холодного ізостатичного пресування ($T=80\text{ }^\circ\text{C}$, $P=55\text{ МПа}$) були зібрані багатошарові композити товщиною з товщиною діелектричного шару 10, 5,5 та 0,43 мкм. Отримані композити були спечені за температури $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Товщина спеченого шару склала $\approx 400\text{ нм}$, розмір зерен – 50-100 нм.

ПРИМІТКА

Автор висловлює щирю подяку науковому керівнику Рагулі Андрію Володимировичу за постановку цілі та завдань роботи, наукові настанови, всебічну підтримку, віру та терпіння; Умеровій Сайде Олександрівні за допомогу з реологічними дослідженнями та за навчання роботі на оптичному профілометрі; Дмитру Івановичу Барановському за допомогу у встановленні режимів спікання зразків та консультації з математичного аспекту роботи; Тищенко Надії Іванівні, Дуліній Ірині Олексіївні та Коваленко Ользі Анатоліївні за консультації з хімічного аспекту роботи; Колесніченку Валерію Григоровичу за консультації з фізичного аспекту роботи; Штерну Михайлу Борисовичу за консультації з питань реології та математичних моделей; Лубинець Тетяні Федорівні за дослідження питомої поверхні нанопорошків; Познію Анатолію Павловичу за консультації з принципів роботи елементів мікроелектроніки; Пацюю Віктору Івановичу та Широкову Олександрю Володимировичу за допомогу у налаштуванні, модифікації та ремонті обладнання; Жигоцькому Олександрю Григоровичу, Загорному Максиму Микитовичу та Нікуліну Артему Григоровичу за допомогу в опануванні методу плівкового лиття та дружню підтримку; Томілі Тамарі Василівні, Бородянській Ганні Юліївні, Замулі Марині Валеріївні, усім колегам у відділі №48 та всім співробітникам ІПМ НАН України, що допомагали, консультували, радили та підтримували.

Подяка офіційним опонентам Сапронову Олександрю Олександровичу та Пашенко Євгенію Олександровичу, голові секції спеціалізованої вченої ради Д 26.207.03 Баглюку Геннадію Анатолійовичу, членам спеціалізованої комісії Штерну Михайлу Борисовичу, Рудю Віктору Дмитровичу та Михайлову Олегу Володимировичу за їх час, увагу та ретельний розгляд представленої на захист роботи.

Подяка вченому секретарю секції спеціалізованої вченої ради Д 26.207.03 Радченко Олександрю Кузьмічу та колишнім секретарям спеціалізованих вчених рад Дуднік Олені Вікторівні та Хоменко Олені Вікторівні а також Згалату-Лозинському Остапу Броніславовичу та Дерев'янку Олександрю Васильовичу за допомогу в оформленні роботи та супровідних документів.

Подяка співробітникам Лабораторії Керамічних Паливних Комірок відділу №22 ІПМ НАН України Бродніковському Єгору Миколайовичу та Полішку Ігорю Олександровичу за плідну співпрацю, підтримку та обмін досвідом.

Подяка співробітникам Інституту Йозефа Штефана (Словенія, Любляна) відділів F5 – Фізика твердого тіла Здравко Кутняку та Олександрю Матавжу за доступ та навчання роботі з атомно силовим мікроскопом; K9 - Дослідження сучасних матеріалів Матьяжу Шпрайцеру, Сречо Давору Шкапіну, Мар'єті Мачек Кржманц, Сільво Жупанчичу та Дам'яну Венгусту за доступ до обладнання, підготовку та дослідження мікроструктури зразків, допомогу у спіканні зразків у відновлюваній атмосфері; K5 – Електрокераміка Барбарі Маліч та Даньелі Кушчер за доступ до високоточного реометру. А також всім іншим співробітникам інституту за гостинність та допомогу у дослідженнях.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Global Multi-Layer Ceramic Capacitor Market Size Report, 2025 / San Francisco : 2019. — 145 P.
2. Laadjal K. Multilayer Ceramic Capacitors: An Overview of Failure Mechanisms, Perspectives, and Challenges / K. Laadjal, A. J. M. Cardoso // Electronics. — 2023. — Vol. 12, № 6.
3. Nagai Y. 1.5 Minute-synthesis of continuous graphene films by chemical vapor deposition on Cu foils rolled in three dimensions / Y. Nagai, H. Sugime, S. Noda // Chem. Eng. Sci. — 2019. — Vol. 201. — P. 319–324.
4. Mistler R. E. Tape casting : theory and practice / R. E. Mistler, E. R. Twiname. — American Ceramic Society, 2000. — 298 P. — ISBN 9781574980295.
5. Randall M. Thin film MLCC / M. Randall, D. Skamser, T. Kinard, et al. — 2007.
6. Polotai A. V Preparation and size effect in pure nanocrystalline barium titanate ceramics / A. V Polotai, A. V Ragulya, C. A. Randall // Ferroelectrics. — 2003. — Vol. 288, № 1. — P. 93–102.
7. Іванченко С. Е. Отримання тонких суцільних керамічних плівок на основі нанопорошку BaTiO₃ методом плівкового лиття / С. Е. Іванченко, С. О. Умерова, Д. І. Барановський, А. В. Рагуля // Кераміка наука і життя. — 2016. — Vol. 4, № 33. — С. 55–66.
8. Umerova S. Shear Thickening of BaTiO₃ Nanoparticles-Filled Non-Newtonian Polymer Suspensions / S. Umerova, A. Ragulya // Rheol open access. — 2017. — Vol. 1, № 1. — P. 6.
9. Ragulya A. V. Non-isothermal sintering of barium titanate nano-powders of different origination / A. V. Ragulya, A. V. Polotay. — Gordon and Breach Science Publishers InP., 2001.
10. Tsurumi T. Size effect of barium titanate and computer-aided design of multilayered ceramic capacitors / T. Tsurumi, T. Hoshina, H. Takeda, et al. — 2009.
11. Choi S. H. Effect of the dispersibility of BaTiO₃ nanoparticles in BaTiO₃/polyimide composites on the dielectric properties / S. H. Choi, I. D. Kim,

- J. M. Hong, et al. // *Mater. Lett.* — 2007. — Vol. 61, № 11–12. — P. 2478–2481.
12. Polishko I. Tape casted SOFC based on Ukrainian 8YSZ powder / I. Polishko, S. Ivanchenko, R. Horda, et al. — Elsevier Ltd, 2019.
 13. Kolesnichenko V. G. Spark Plasma Sintering of Magnesium Fluoride Nanopowders / V. G. Kolesnichenko, M. V. Zamula, Y. V. Yurchenko, et al. // *Powder Metall. Met. Ceram.* — 2019. — Vol. 58, № 7–8. — P. 406–415.
 14. Sakabe Y. Ceramics for ultra-thin dielectric layer of multilayer ceramic capacitors / Y. Sakabe, N. Wada, J. Ikeda, Y. Hamaji // *IEEE Int. Symp. Appl. Ferroelectr.* — 1998. — P. 565–569.
 15. Chu L. W. Dispersion of nano-sized BaTiO₃ powders in nonaqueous suspension with phosphate ester and their applications for MLCC / L. W. Chu, K. N. Prakash, M. T. Tsai, I. N. Lin // *J. Eur. Ceram. SoP.* — 2008. — Vol. 28, № 6. — P. 1205–1212.
 16. Shen Z.-G. Dispersion of nanosized aqueous suspensions of barium titanate with ammonium polyacrylate / Z.-G. Shen, J.-F. Chen, H. Zou, J. Yun // *J. Colloid Interface Sci.* — 2004. — Vol. 275, № 1. — P. 158–164.
 17. Yuanling S.- The maximum solid loading and viscosity estimation of ultra-fine BaTiO₃ aqueous suspensions / S.- Yuanling, L.- Xiaolin, P.- Jianfeng // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* — 2004. — Vol. 247, № 1–3. — P. 27–34.
 18. Bergstrm L. Colloidal processing of a very fine BaTiO₃ powder—effect of particle interactions on the suspension properties, consolidation, and sintering behavior / L. Bergstrm, K. Shinozaki, H. Tomiyama, N. Mizutani // *J. Am. Ceram. SoP.* — 1997. — Vol. 80, № 2. — P. 291–300.
 19. Natoli A. Colloidal processing of macroporous TiO₂ materials for photocatalytic water treatment / A. Natoli, A. Cabeza, Á. G. De La Torre, et al. // *J. Am. Ceram. SoP.* — 2012. — Vol. 95, № 2. — P. 502–508.
 20. Paik U. Influence of solids concentration on the isoelectric point of aqueous barium titanate / U. Paik, V. A. Hackley // *J. Am. Ceram. SoP.* — 2000. — Vol. 83, № 10. — P. 2381–2384.
 21. Paik U. The effect of electrostatic repulsive forces on the stability of BaTiO₃ particles suspended in non-aqueous media / U. Paik, V. A. Hackley, S.-P. Choi,

- Y.-G. Jung // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* — 1998. — Vol. 135, № 1–3. — P. 77–88.
22. Wang X. Dispersion of barium titanate with polyaspartic acid in aqueous media / X. Wang, B. I. Lee, L. Mann // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* — 2002. — Vol. 202, № 1. — P. 71–80.
23. Jean J.-H. Effects of solids loading, pH, and polyelectrolyte addition on the stabilization of concentrated aqueous BaTiO₃ suspensions / J.-H. Jean, H.-R. Wang // *J. Am. Ceram. SoP.* — 2000. — Vol. 83, № 2. — P. 277–280.
24. Tseng W. J. Effect of dispersants on rheological behavior of BaTiO₃ powders in ethanol--isopropanol mixtures / W. J. Tseng, P.-L. Lin // *Mater. Chem. Phys.* — 2003. — Vol. 80, № 1. — P. 232–238.
25. Liang Y. A general procedure to functionalize agglomerating nanoparticles demonstrated on nanodiamond / Y. Liang, M. Ozawa, A. Krueger // *ACS Nano.* — 2009. — Vol. 3, № 8. — P. 2288–2296.
26. Hiroya A. Chapter 4 - Control of Nanostructure of Materials / A. Hiroya, Y. Miyamoto, M. Umetsu, et al. // *Nanoparticle Technol. Handb.* (Third Ed. / Naito M., Yokoyama T., Hosokawa K., Nogi K. — Elsevier, 2018. — P. 169–253.
27. Jabbari M. Ceramic tape casting: A review of current methods and trends with emphasis on rheological behaviour and flow analysis / M. Jabbari, R. Bulatova, A. I. Y. Tok, et al. // *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* — 2016. — Vol. 212. — P. 39–61.
28. Parker G. *Encyclopedia of materials: science and technology* / G. Parker // *Encycl. Mater. Sci. Technol.* — Elsevier, 2001. — P. 3703–3707.
29. Method of producing high dielectric high insulation ceramic plates / G. N. Howatt; assignee Google Patents. — assigned 52.
30. Bensebaa F. *Nanoparticle Assembling and System Integration* / F. Bensebaa // *Interface Sci. Technol.* — Elsevier, 2013. — P. 185–277.
31. Rahaman M. N. *Ceramic processing and sintering* / M. N. Rahaman. — CRC Press, 2017. — 875 P. — ISBN 1351990578.
32. Cahn R. W. *Materials science and technology : a comprehensive treatment.* Vol. 17A, Processing of ceramics, Part 1 / R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, R. J.

- Brook. — VCH, 1996. — ISBN 3527268308.
33. Ivanchenko S. E. Formulation and rheology of tape casting suspensions based on BaTiO₃ nanopowders / S. E. Ivanchenko, I. O. Dulina, S. O. Umerova, et al. // Springer ProP. Phys. — Springer Science and Business Media, LLC, 2015. — P. 193–202.
 34. Rahaman M. N. Ceramic processing / M. N. Rahaman. — 2017. — ISBN 9781420007046.
 35. Brook R. J. Materials Science and Technology, Processing of Ceramics / R. J. Brook ; Cahn R. W., Haasen P., Kramer E. J. — Wiley-VCH, 1995. — 405 P.
 36. Klier J. Evolution of functional polymer colloids for coatings and other applications / J. Klier, J. Bohling, M. Keefe // AIChE J. — 2016. — Vol. 62, № 7. — P. 2238–2247.
 37. Francis L. F. Dispersion and Solution Processes / L. F. Francis, P. P. Roberts. — Elsevier, 2016.
 38. Hanemann T. Polymer-nanoparticle composites: From synthesis to modern applications / T. Hanemann, D. V. Szabó // Materials (Basel). — 2010. — Vol. 3, № 6. — P. 3468–3517.
 39. Nichols G. A review of the terms agglomerate and aggregate with a recommendation for nomenclature used in powder and particle characterization / G. Nichols, S. Byard, M. J. Bloxham, et al. // J. Pharm. Sci. — 2002. — Vol. 91, № 10. — P. 2103–2109.
 40. Lewis J. A. Colloidal Processing of Ceramics / J. A. Lewis // J. Am. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 83, № 10. — P. 2341–2359.
 41. Brown E. The role of dilation and confining stresses in shear thickening of dense suspensions / E. Brown, H. M. Jaeger // J. Rheol. (N. Y. N. Y). — 2012. — Vol. 56, № 4. — P. 875–923.
 42. Rosen M. J. Surfactants and interfacial phenomena / M. J. Rosen, J. T. Kunjappu. — John Wiley & Sons, 2012.
 43. Kumari K. G. V. Dispersion and rheological studies of Y-PSZ tape casting slurry / K. G. V. Kumari, K. Sasidharan, M. Sapna, R. Natarajan // Bull. Mater. Sci. — 2005. — Vol. 28, № 2. — P. 103–108.

44. Francis L. F. *Materials processing : a unified approach to processing of metals, ceramics and polymers* / L. F. Francis, B. J. H. Stadler, P. P. Roberts. — ISBN 9780123851338.
45. Nava Quintero R. J. *The thickness of BaTiO₃ tape castings as function of the slip system* / R. J. Nava Quintero, S. Guillemet, J. A. Aguilar-Garib, et al. // *J. Ceram. Process. Res.* — 2012. — Vol. 13, № 2. — P. 101–104.
46. Robertson P. G. *Influence of Particle Size and Polymer–Filler Coupling on Viscoelastic Glass Transition of Particle-Reinforced Polymers* / P. G. Robertson, P. J. Lin, M. Rackaitis, P. M. Roland // *Macromolecules.* — 2008. — Vol. 41, № 7. — P. 2727–2731.
47. Cho P. W. *Effects of PVB on the gelation behavior of BaTiO₃-based dielectric particles and glass suspension* / P. W. Cho, Y. S. Cho, J. G. Yeo, et al. // *J. Eur. Ceram. SoP.* — 2003. — Vol. 23, № 13. — P. 2315–2322.
48. Cho Y. S. *Effect of molecular mass of poly(vinyl butyral) and lamination pressure on the pore evolution and microstructure of BaTiO₃ laminates* / Y. S. Cho, J. G. Yeo, Y. G. Jung, et al. // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2003. — Vol. 362, № 1–2. — P. 174–180.
49. Otsubo Y. *Effect of polymer adsorption on the rheological behavior of silica suspensions* / Y. Otsubo // *J. Colloid Interface Sci.* — 1986. — Vol. 112, № 2. — P. 380–386.
50. Mewis J. *Thixotropy - a general review* / J. Mewis // *J. Nonnewton. Fluid Mech.* — 1979. — Vol. 6, № 1. — P. 1–20.
51. Song J. K. *Effect of polymer molecular weight variations on PZT slip for tape casting* / J. K. Song, W. S. Um, H. S. Lee, et al. // *J. Eur. Ceram. SoP.* — 2000. — Vol. 20, № 6. — P. 685–688.
52. Veerapandiyan V. *Strategies to Improve the Energy Storage Properties of Perovskite Lead-Free Relaxor Ferroelectrics: A Review* / V. Veerapandiyan, F. Benes, T. Gindel, M. Deluca // *Materials (Basel).* — 2020. — Vol. 13, № 24. — P. 47.
53. Yoon D. H. *Processing of barium titanate tapes with different binders for MLCC applications-Part I: Optimization using design of experiments* / D. H. Yoon, B. I.

- Lee // *J. Eur. Ceram. SoP.* — 2004. — Vol. 24, № 5. — P. 739–752.
54. Yoon D. H. Processing of barium titanate tapes with different binders for MLCC applications-Part II: Comparison of the properties / D. H. Yoon, B. I. Lee // *J. Eur. Ceram. SoP.* — 2004. — Vol. 24, № 5. — P. 753–761.
55. Rao Y. S, Ogitani, P. Kohl, CP Wong: Novel Polymer-Ceramic Nanocomposite Based on High Dielectric Constant Epoxy Formula for Embedded Capacitor Application / Y. Rao // *J. Appl. Polym. Sci.* — Vol. 83. — P. 1084–1090.
56. Mücke R. High-precision green densities of thick films and their correlation with powder, ink, and film properties / R. Mücke, O. Büchler, N. H. Menzler, et al. // *J. Eur. Ceram. SoP.* — 2014. — Vol. 34, № 15. — P. 3897–3916.
57. Marani D. Influence of hydroxyl content of binders on rheological properties of cerium--gadolinium oxide (CGO) screen printing inks / D. Marani, P. Gadea, J. Hjelm, et al. // *J. Eur. Ceram. SoP.* — 2015. — Vol. 35, № 5. — P. 1495–1504.
58. Descamps M. Tape-casting: Relationship between organic constituents and the physical and mechanical properties of tapes / M. Descamps, G. Ringuet, D. Leger, B. Thierry // *J. Eur. Ceram. SoP.* — 1995. — Vol. 15, № 4. — P. 357–362.
59. Vinothini V. Optimization of barium titanate nanopowder slip for tape casting / V. Vinothini, P. Singh, M. Balasubramanian // *J. Mater. Sci.* 2006 4121. — 2006. — Vol. 41, № 21. — P. 7082–7087.
60. Iwata N. Determination of optimum slurry evaluation method for the prediction of BaTiO₃ green sheet density / N. Iwata, T. Mori // <https://doi.org/10.1080/21870764.2020.1718859>. — 2020. — Vol. 8, № 1. — P. 183–192.
61. Chartier T. Dispersion properties of BaTiO₃ tape-casting slurries / T. Chartier, E. Jorge, P. Boch // *J. Eur. Ceram. SoP.* — 1993. — Vol. 11, № 5. — P. 387–393.
62. Hellebrand H. Tape Casting / H. Hellebrand // *Mater. Sci. Technol.* — Weinheim, Germany : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
63. Carnicer V. Microfluidic rheology: A new approach to measure viscosity of ceramic suspensions at extremely high shear rates / V. Carnicer, P. Alcázar, M.

- J. Orts, et al. // *Open Ceram.* — 2021. — Vol. 5. — P. 100052.
64. Twiname E. R. *Tape Casting and Lamination* / E. R. Twiname // *Encycl. Mater. Tech. Ceram. Glas.* / Pomeroy M. — Elsevier, 2021. — P. 189–194.
65. Tanner R. I. *Rheology : an historical perspective* / R. I. Tanner, K. Walters. — Elsevier, 1998. — 255 P. — ISBN 9780080540573.
66. Ashton E. *The Society of Rheology* / E. Ashton, E. P. Bingham // *J. Rheol.* (N. Y. N. Y). — 1929. — Vol. 1, № 1. — P. 93–95.
67. Barnes H. A. *An introduction to rheology* / H. A. Barnes, J. F. Hutton, K. Walters ; Walters K. — Elsevier, 1989. — 210 P. — ISBN 0444871403.
68. Mewis J. *Thixotropy* / J. Mewis, N. J. Wagner // *Adv. Colloid Interface Sci.* — 2009. — Vol. 147–148. — P. 214–227.
69. *Viscosity of Newtonian and Non-Newtonian Fluids* / .
70. Jabbari M. *Numerical modeling of fluid flow in the tape casting process* / M. Jabbari, J. Hattel. — 2011. — ISBN 9780735409569.
71. Barnes H. A. *Thixotropy - A review* / H. A. Barnes. — Elsevier, 1997.
72. *Understanding Rheology of Structured Fluids* / 2013.
73. Schurz J. *Rheology of polymer solutions of the network type* / J. Schurz // *Prog. Polym. Sci.* — 1991. — Vol. 16, № 1. — P. 1–53.
74. Hossain M. Z. *Dispersion and rheology of nanofluids with various concentrations of organic modified nanoparticles: Modifier and solvent effects* / M. Z. Hossain, D. Hojo, A. Yoko, et al. // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* — 2019. — Vol. 583.
75. *Internal structures of samples and shear-thinning behavior* [Электронный ресурс]: Anton Paar Wiki – Режим доступа: <https://wiki.anton-paar.com/en/basics-of-thixotropy/> – Заголовок з екрану / .
76. Blum J. B. *Influence of Glass Additions on Particle-Size-Distribution Effects in Tape Casting of BaTiO₃* / J. B. Blum, R. J. Mackinnon // *J. Am. Ceram. SoP.* — 1985. — Vol. 68, № 9. — P. C--233.
77. Moreno R. *The role of slip additives in tape casting technology. II: Binders and plasticizers* / R. Moreno // *Am. Ceram. SoP. Bull.* — 1992. — Vol. 71, № 11. — P. 1647–1657.

78. Seal A. Influence of ambient temperature on the rheological properties of alumina tape casting slurry / A. Seal, D. Chattopadhyay, A. Das Sharma, et al. // *J. Eur. Ceram. SoP.* — 2004. — Vol. 24, № 8. — P. 2275–2283.
79. Efremov I. F. The Dilatancy of Colloidal Structures and Polymer Solutions / I. F. Efremov // *Russ. Chem. Rev.* — 1982. — Vol. 51, № 2. — P. 160–177.
80. Basics of thixotropy [Электронный ресурс]: Anton Paar Wiki – Режим доступа: <https://wiki.anton-paar.com/en/basics-of-thixotropy/> – Заголовок з екрану. / .
81. Rebinder P. A. *Advances in Colloid Chemistry* / P. A. Rebinder, G. I. Fuks. — Nauka, Moscow, 1973.
82. Abduragimova L. A. Serb Ser bina, NN / L. A. Abduragimova, P. A. Rehbinder // *Kolloidn. Zh.* — 1955. — Vol. 17, № 2. — P. 184.
83. Efremov I. Periodic Colloidal Structures / I. Efremov, J. Bikerman // *J. Electrochem. SoP.* — 1973. — Vol. 120, № 6. — P. 185.
84. Dullaert K. Thixotropy: Build-up and breakdown curves during flow / K. Dullaert, J. Mewis // *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*. — 2005. — Vol. 49, № 6. — P. 1213–1230.
85. Masalova I. Rheopexy in highly concentrated emulsions / I. Masalova, M. Taylor, E. Kharatiyan, A. Y. Malkin // *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*. — 2005. — Vol. 49, № 4. — P. 839–849.
86. Umerova S. Coexistence of Rheopexy and Dilatancy in Polymer Suspensions Filled with Ceramic Nanoparticles / S. Umerova, A. Ragulya // *Rheol. Open Access.* — 2017. — Vol. 1, № 2. — P. 1–3.
87. Bingham E. P. An investigation of the laws of plastic flow / E. P. Bingham // *Bull. Bur. Stand.* — 1916. — Vol. 13, № 2. — P. 309.
88. Björn A. Rheological characterization / A. Björn, P. S. de La Monja, A. Karlsson, et al. // *Biogas / Sunil Kumar.* — Rijeka : InTech Croatia, 2012. — P. 63–76.
89. Hoffman R. L. Discontinuous and dilatant viscosity behavior in concentrated suspensions. II. Theory and experimental tests / R. L. Hoffman // *J. Colloid Interface Sci.* — 1974. — Vol. 46, № 3. — P. 491–506.
90. Hoffman R. L. Interrelationships of particle structure and flow in concentrated

- suspensions / R. L. Hoffman // *MRS Bull.* — 1991. — Vol. 16, № 8. — P. 32–37.
91. Hoffman R. L. Explanations for the cause of shear thickening in concentrated colloidal suspensions / R. L. Hoffman // *J. Rheol.* (N. Y. N. Y). — 1998. — Vol. 42, № 1. — P. 111–123.
92. Bender J. Reversible shear thickening in monodisperse and bidisperse colloidal dispersions / J. Bender, N. J. Wagner // *J. Rheol.* (N. Y. N. Y). — 1996. — Vol. 40, № 5. — P. 899–916.
93. Egres R. G. Rheo-SANS investigation of acicular-precipitated calcium carbonate colloidal suspensions through the shear thickening transition / R. G. Egres, F. Nettekheim, N. J. Wagner // *J. Rheol.* (N. Y. N. Y). — 2006. — Vol. 50, № 5. — P. 685–709.
94. Maranzano B. J. The effects of interparticle interactions and particle size on reversible shear thickening: Hard-sphere colloidal dispersions / B. J. Maranzano, N. J. Wagner // *J. Rheol.* (N. Y. N. Y). — 2001. — Vol. 45, № 5. — P. 1205–1222.
95. Zhao B. Structural Kinetics Model to Describe the Thixotropic Behavior of Cathode Slurry for Lithium-Ion Batteries / B. Zhao, Y. Gao, J. Ren, D. Yin // *J. Electron. Mater.* — 2021. — Vol. 50, № 12. — P. 6818–6827.
96. Ding J. Review on shear thickening fluids and applications / J. Ding, P. Tracey, W. Li, et al. // *Aust. Inst. Innov. Mater. - Pap.* — 2013. — Vol. 2, № 4. — P. 161–173.
97. Oates K. M. N. Rheopexy of synovial fluid and protein aggregation / K. M. N. Oates, W. E. Krause, R. L. Jones, R. H. Colby // *J. R. SoP. Interface.* — 2006. — Vol. 3, № 6. — P. 167–174.
98. Oates K. M. N. Rheopexy of synovial fluid and protein aggregation / K. M. N. Oates, W. E. Krause, R. L. Jones, R. H. Colby // *J. R. SoP. Interface.* — 2006. — Vol. 3, № 6. — P. 167–174.
99. Sun L. Low velocity impact performance of fiber-reinforced polymer impregnated with shear thickening fluid / L. Sun, M. Wei, J. Zhu // *Polym. Test.* — 2021. — Vol. 96. — P. 107095.

100. Wei M. Shear thickening fluids and their applications / M. Wei, K. Lin, L. Sun // Mater. Des. — 2022. — Vol. 216. — P. 110570.
101. Sun L. Low velocity impact performance of fiber-reinforced polymer impregnated with shear thickening fluid / L. Sun, M. Wei, J. Zhu // Polym. Test. — 2021. — Vol. 96. — P. 107095.
102. Wei M. Shear thickening fluids and their applications / M. Wei, K. Lin, L. Sun // Mater. Des. — 2022. — Vol. 216. — P. 110570.
103. Gürgen S. Shear thickening fluids in protective applications: A review / S. Gürgen, M. P. Kuşhan, W. Li // Prog. Polym. Sci. — 2017. — Vol. 75. — P. 48–72.
104. Lewis J. A. Rheological Property and Stress Development during Drying of Tape-Cast Ceramic Layers / J. A. Lewis, K. A. Blackman, A. L. Ogden, et al. // J. Am. Ceram. Soc. — 1996. — Vol. 79, № 12. — P. 3225–3234.
105. Tok A. I. Y. Tape casting of high dielectric ceramic composite substrates for microelectronics application / A. I. Y. Tok, F. Y. P. Boey, K. A. Khor // J. Mater. Process. Technol. — 1999. — Vol. 89–90. — P. 508–512.
106. Іванченко С. Е. Створення плівок анода та електроліту для водневих паливних комірок методом плівкового лиття / С. Е. Іванченко, І. О. Полішко, Д. І. Барановський та ін. // Современные проблемы физического материаловедения. — 2017. — Вып. 26. — С. 183–191.
107. Ivanchenko S. E. Tape Casting of anode and electrolyte layers for solid oxide fuel cells / S. E. Ivanchenko, I. O. Polishko, D. I. Baranovskyi, et al. // Електричні контакти та електроди (збірник Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича). — 2018. — Vol. 1, № 1. — P. 65–72.
108. Umerova S. O. Temperature dependent rheology of plasticized polymer suspensions filled with ceramic nanoparticles / S. O. Umerova, A. V. Ragulya // Appl. Rheol. — 2018. — Vol. 28, № 4. — P. 1–13.
109. Phelps G. W. Ceramic Processing Before Firing / G. W. Phelps, M. G. McLaren, G. Y. Onoda Jr, L. L. Hench. — Wiley, New York, 1978.
110. Sofie S. W. Fabrication of Functionally Graded and Aligned Porosity in Thin

Ceramic Substrates With the Novel Freeze Tape-Casting Process / S. W. Sofie // J. Am. Ceram. SoP. — 2007. — Vol. 90, № 7. — P. 2024–2031.

111. Pat. CN106892562A A kind of Ce that sandwich-like is prepared with the tape casting : The method of YAG microcrystalline glass - Google Patents / W. Xiang, X. Liang, R. Xiang; assigned 16.
112. Pat. CN106867042A The tape casting prepares nano-cellulose/chitosan/polyvinyl alcohol composite membrane and its application in biological antibiotic film - Google Patents / Q. Li, W. Zhou, P. Li, et al.; assigned 17.
113. Pat. CN107501683A A kind of manufacture method of the film manufactured by inorganic mineral powder with the tape casting - Google Patents / J. Cai, R. Li, P. Cai Li; assigned 17.
114. Pat. CN105884376A Method for preparing silicon-nitride ceramic substrate through silicon-powder tape casting - Google Patents / R. Huang, S. Ye, Y. Wu, H. Lin; assigned 16.
115. Pat. CN110357625A A method of potassium-sodium niobate texture crystalline ceramics is prepared based on the tape casting - Google Patents / X. Wu, Q. Lu, J. Lin, et al.; assigned 19.
116. Pat. CN109928670A A kind of water-based tape casting preparation method of sheet FeSiAl electromagnetism interference flexible film - Google Patents / Lei Chenglong, Wu Yang; assigned 19.
117. Pat. CN105481368A Aluminum nitride ceramic tape casting slurry, ceramic substrate, and preparation methods as well as application of aluminum nitride ceramic tape casting slurry and ceramic substrate - Google Patents / Guo Jian, white lock, Song Haiyan, Wang Xue; assigned 15.
118. Pat. US7947213B2 Method of making a textured electrolyte sheet for a fuel cell device - Google Patents / M. E. Badding, J. L. Brown, S. M. Garner, et al.; assigned 03.
119. Ring T. Model of tape casting bingham plastic and newtonian fluids / T. Ring. — 1987.
120. Isobe T. Preparation of Al₂O₃ Sheets from Nanosized Particles by Aqueous Tape

- Casting / T. Isobe, Y. Hotta, K. Watari // *J. Am. Ceram. SoP.* — 2007. — Vol. 90, № 11. — P. 3720–3724.
121. Eltawahni H. A. Tape Casting and Lamination / H. A. Eltawahni, K. Y. Benyounis, E. R. E. R. Twiname, R. E. R. E. Mistler // Elsevier. — P. 9083–9088.
122. Tavernor A. W. Improved compaction in multilayer capacitor fabrication / A. W. Tavernor, H.-P. Li, A. J. Bell, R. Stevens // *J. Eur. Ceram. SoP.* — 1999. — Vol. 19, № 9. — P. 1691–1695.
123. Doreau F. Mechanical and lamination properties of alumina green tapes obtained by aqueous tape-casting / F. Doreau, G. Tari, M. Guedes, et al. // *J. Eur. Ceram. SoP.* — 1999. — Vol. 19, № 16. — P. 2867–2873.
124. Beek G. P. der Binder distribution in green ceramic foils / G. P. der Beek, U. Gontermann-Gehl, E. Krafczyk // *J. Eur. Ceram. SoP.* — 1995. — Vol. 15, № 8. — P. 741–758.
125. Schweizer K. S. Order-disorder transitions of conjugated polymers in solution / K. S. Schweizer // *Chem. Phys. Lett.* — 1986. — Vol. 125, № 2. — P. 118–122.
126. Flory P. J. Principles of polymer chemistry / P. J. Flory. — Cornell University Press, 1953.
127. Masoumi A. Design of strain-rate-controlled dies for the die drawing of polymer sheet / A. Masoumi, G. Craggs // *J. Mater. Process. Technol.* — 1997. — Vol. 72, № 3. — P. 407–412.
128. Chang J. P. Centrifugal consolidation of Al₂O₃ and Al₂O₃/ZrO₂ composite slurries vs interparticle potentials: particle packing and mass segregation / J. P. Chang, B. V. Velamakanni, F. F. Lange, D. S. Pearson // *J. Am. Ceram. SoP.* — 1991. — Vol. 74, № 9. — P. 2201–2204.
129. Ryu B. Effect of added organics on mechanical properties of alumina green sheets prepared by Doctor blade method / B. Ryu, M. Takahasi, S. Suzuki // *J. Ceram. SoP. Japan.* — 1992. — Vol. 100, № 1160. — P. 422–425.
130. Ke D. Cold joining of fused silica: Bonding pressure and surface roughness effects / D. Ke, P. Tatarko, N. Luo, et al. // *Mater. Lett.* — 2021. — Vol. 282. — P. 128836.

131. Yan M. F. Ceramic substrates and packages for electronic applications / M. F. Yan. — Amer Ceramic Society, 1989.
132. Yates J. D. The effect of plaster composition and binder concentration on strain mismatch and deformation of slip-cast green bodies / J. D. Yates, S. J. Lombardo // Mater. Sci. Eng. A. — 2002. — Vol. 337, № 1–2. — P. 297–305.
133. Kang K.-M. Pore evolution and microstructure with heating profile in BaTiO₃-based Ni-MLCCs with Y5V specification / K.-M. Kang, Y.-G. Jung, U. Paik, J.-H. Kim // Mater. Res. Bull. — 2003. — Vol. 38, № 4. — P. 555–565.
134. Ivanchenko S. Chap. 15 - BaTiO₃ films for multilayer devices by tape casting / S. Ivanchenko, S. Umerova, D. Baranovskyi, et al. // OAJ Mater. Devices. — 2022. — Vol. 5, № 2. — P. 437–466.
135. Austin L. G. Process engineering of size reduction: ball milling / L. G. Austin, R. R. Klimpel, P. T. Luckie. — New York : Society of Mining Engineers of American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, 1984.
136. Кипарисов Р. Р. Оборудование предприятий порошковой металлургии / Р. Р. Кипарисов, О. В. Падалко. — Москва : Металлургия, 1988.
137. Степанчук А. М. Теоретичні та технологічні основи отримання порошків металів, сплавів та тугоплавких сполук: Підручник / А. М. Степанчук. — К.: ІВЦ «Видавництво «Політехніка», 2006. — 410 Р.
138. Либенсон Г. А. Основы порошковой металлургии / Г. А. Либенсон. — Москва : Металлургия, 1987.
139. Suryanarayana P. Mechanical alloying and milling / P. Suryanarayana. — CRC Press, 2019. — 488 P. — ISBN 978-0367393861.
140. Либенсон Г. А. Процессы порошковой металлургии / Г. А. Либенсон, В. Ю. Лопатин, Г. В. Комарницкий. — Москва : МИСиС, 2001. — 368 P.
141. Zhang Y. F. Prediction of the amount of PCA for mechanical milling / Y. F. Zhang, L. Lu, S. M. Yap // J. Mater. Process. Technol. — 1999. — Vol. 89–90. — P. 260–265.
142. Vasamsetti S. Optimization of milling parameters of planetary ball mill for synthesizing nano particles / S. Vasamsetti, L. Dumpala, V. V Subbarao // Int J Mech Eng Technol. — 2018. — Vol. 9, № 11. — P. 1579–1589.

143. Chin Z. H. Amorphization of Ni-Si-C Ternary Alloy Powder by Mechanical Alloying / Z. H. Chin, T. P. Perng // Mater. Sci. Forum. — 1997. — Vol. 235–238, № PART 1. — P. 121–126.
144. Umemoto M. Ball Milling of Fullerene and Mechanical Alloying of Fullerene-Metal Systems / M. Umemoto, Z. G. Liu, K. Masuyama, K. Tsuchiya // J. Metastable Nanocrystalline Mater. — 1999. — Vol. 2–6. — P. 93–102.
145. Kis-Varga M. Phase transitions in Cu-Sb systems induced by ball milling / M. Kis-Varga, D. L. Beke // Mater. Sci. Forum. — 1996. — Vol. 225–227, № PART 1. — P. 465–470.
146. Планетарные мельницы полное описание [Электронный ресурс]: elementum.kz – Режим доступа: <http://elementum.kz/planetary-mill-full-description> – Заголовок з екрану – Дата перегляду: 29.04.2021. / .
147. Suryanarayana P. Does a disordered γ -TiAl phase exist in mechanically alloyed TiAl powders? / P. Suryanarayana // Intermetallics. — 1995. — Vol. 3, № 2. — P. 153–160.
148. Melrose J. R. “Contact networks” in continuously shear thickening colloids / J. R. Melrose, R. P. Ball // J. Rheol. (N. Y. N. Y). — 2004. — Vol. 48, № 5. — P. 961–978.
149. Cates M. E. Jamming, force chains, and fragile matter / M. E. Cates, J. P. Wittmer, J. P. Bouchaud, P. Claudin // Phys. Rev. Lett. — 1998. — Vol. 81, № 9. — P. 1841–1844.
150. Peters I. R. Direct observation of dynamic shear jamming in dense suspensions / I. R. Peters, S. Majumdar, H. M. Jaeger // Nature. — 2016. — Vol. 532, № 7598.
151. Grebenkov D. S. Flow, ordering, and jamming of sheared granular suspensions / D. S. Grebenkov, M. P. Ciamarra, M. Nicodemi, A. Coniglio // Phys. Rev. Lett. — 2008. — Vol. 100, № 7.
152. Farr R. S. Kinetic theory of jamming in hard-sphere startup flows / R. S. Farr, J. R. Melrose, R. P. Ball // Phys. Rev. E - Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top. — 1997. — Vol. 55, № 6. — P. 7203–7211.
153. Cheng X. Imaging the microscopic structure of shear thinning and thickening colloidal suspensions / X. Cheng, J. H. McCoy, J. N. Israelachvili, I. Cohen //

Science (80-.). — 2011. — Vol. 333, № 6047. — P. 1276–1279.

154. Abbott S. The Abbott Guide to Rheology / S. Abbott. — Ipswich : 2018. — 63 P.
155. Pino A. Method of measure of roughness of paper based in the analysis of the texture of speckle pattern / A. Pino, J. Pladellorens, J. Colom, et al. // <https://doi.org/10.1117/12.869655>. — 2010. — Vol. 7387, № 13. — P. 560–566.
156. Macdonald D. A. The application of focus variation microscopy for lithic use-wear quantification / D. A. Macdonald // J. Archaeol. Sci. — 2014. — Vol. 48, № 1. — P. 26–33.
157. Asghari Mooneghi S. Surface Roughness Evaluation of Textile Fabrics: A Literature Review / S. Asghari Mooneghi, S. Saharkhiz, S. Mohammad Hosseini Varkiani // <https://doi.org/10.1177/155892501400900201>. — 2014. — Vol. 9, № 2. — P. 1–18.
158. Zgalat-Lozynskyy O. Deformation Treatment in Spark Plasma Sintering Equipment and Properties of AlON-based Ceramic / O. Zgalat-Lozynskyy, N. Tischenko, O. Shirokov, et al. // J. Mater. Eng. Perform. — 2022. — Vol. 31, № 3. — P. 2575 – 2582.
159. Zgalat-Lozynskyy O. B. Tribological Properties of ZrN–Si₃N₄–TiN Composites Consolidated by Spark Plasma Sintering / O. B. Zgalat-Lozynskyy, L. I. Ieremenko, I. V Tkachenko, et al. // Powder Metall. Met. Ceram. — 2022. — Vol. 60, № 9–10 (541). — P. 95–107.
160. Annable T. Network formation and its consequences for the physical behaviour of associating polymers in solution / T. Annable, R. Buscall, R. Ettelaie. — Elsevier Science B.V., 1996.
161. Su W.-F. Polymer Size and Polymer Solutions / W.-F. Su // PrinP. Polym. Des. Synth. — Springer, Berlin, Heidelberg, 2013. — P. 9–26.
162. Yamakawa H. Helical wormlike chains in polymer solutions / H. Yamakawa, T. Yoshizaki. — Springer, 2016. — 511 P. — ISBN 978-3-662-48714-3.
163. Flory P. J. The configuration of real polymer chains / P. J. Flory // J. Chem. Phys. — 1949. — Vol. 17, № 3. — P. 303–310.
164. Tibbitt M. (ETH Z. Macromolecular Engineering - Networks and Gels -

- Introduction / M. (ETH Z. Tibbitt. — 2019.
165. Roiter Y. AFM Single Molecule Experiments at the Solid–Liquid Interface: In Situ Conformation of Adsorbed Flexible Polyelectrolyte Chains / Y. Roiter, S. Minko // *J. Am. Chem. SoP.* — 2005. — Vol. 127, № 45. — P. 15688–15689.
 166. Rahaman M. N. Sintering of ceramics / M. N. Rahaman. — Michigan : Taylor & Francis, 2008. — 388 P. — ISBN 0849372860.
 167. Іванченко С. Е. Реологічні властивості та плівкоутворююча здатність полімерних суспензій на основі нанопорошку BaTiO₃ / С. Е. Іванченко, С. О. Умерова, І. О. Дуліна та ін. // *Кераміка наука і життя.* — 2016. — Вип. 4, № 33. — С. 39–54.
 168. Загорний М. М. Формування композиційних плівок із нанопорошку BaTiO₃ / М. М. Загорний, О. Г. Жигоцький, С. Е. Іванченко та ін. // *Наноструктурное Материаловедение.* — 2012. — № 1. — С. 37–45.
 169. Ivanchenko S. E. The Influence of Slip Characteristics and Casting Parameters on the Thickness of Thin Films Obtained by Tape Casting / S. E. Ivanchenko, I. O. Dulina, A. G. Nikulin, et al. // *ProP. Int. Conf. Nanomater. Appl. Prop.* — 2013. — Vol. 2, № 1. — P. 1–4.
 170. Vasylyiv B. D. Influence of the Working Media of Fuel Cells on the Structure and Physicomechanical Characteristics of Ceramics of the ZrO₂–Y₂O₃–NiO System / B. D. Vasylyiv, V. Y. Podhurska, O. P. Ostash, et al. // *Mater. Sci.* — 2020. — Vol. 56, № 1. — P. 15–21.
 171. Vasylyev O. D. From powder to power: Ukrainian way / O. D. Vasylyev, Y. M. Brodnikovskiyi, M. M. Brychevskiyi, et al. // *SF J Mater. Chem Eng.* — 2018. — Vol. 1, № 1. — P. 1001.
 172. Полішко І. О. Розроблення режимів виготовлення аноду та електроліту керамічної паливної комірки методом стрічкового лиття / І. О. Полішко, Є. М. Бродніковський, Н. О. Лисуненко та ін. // *Фундаментальні аспекти відновлювано-водневої енергетики і паливно-комірчаних технологій / за загальною редакцією Ю.М. Солоніна.* - К. «KIM». — 2018. — С. 184–189.
 173. Mistler R. E. Tape casting of ceramics / R. E. Mistler, D. J. Shanefield, R. B. Runk // *Ceram. Process. before firing.* — 1978. — P. 411–448.

174. Heller J. P. An Unmixing Demonstration / J. P. Heller // *Am. J. Phys.* — 1960. — Vol. 28, № 4. — P. 348–353.
175. Martín-Gómez A. Active Brownian Filamentous Polymers under Shear Flow / A. Martín-Gómez, G. Gompper, R. Winkler // *Polymers (Basel)*. — 2018. — Vol. 10, № 8. — P. 837.
176. Walton R. L. Tailoring Particle Alignment and Grain Orientation during Tape Casting and Templated Grain Growth / R. L. Walton, M. D. Vaudin, A. Hofer, et al. // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2018. — P. jace.16144.
177. Moriana A. D. Lead-free textured piezoceramics using tape casting: A review - ScienceDirect / A. D. Moriana, S. Zhang. — Chinese Ceramic Society, 2018.
178. Uchino K. Multilayer Technologies for Piezoceramic Materials / K. Uchino // *Adv. Piezoelectric Mater.* — Elsevier, 2017. — P. 423–451.
179. Min D. Enhanced Microwave Absorption Properties of Oriented Carbonyl Iron/Carbon Black Composite Induced by Shear Force / D. Min, W. Zhou, Y. Qing, et al. // *J. Electron. Mater.* — 2017. — Vol. 46, № 8. — P. 4903–4911.
180. Brennhaugen D. E. Texturing of lead free piezoelectric ceramics / D. E. Brennhaugen, T. Grande, I. Astri, B. Haugen. — Trondheim : 2013. — 55 P.
181. Diaz J. A. Thermal expansion of self-organized and shear-oriented cellulose nanocrystal films / J. A. Diaz, X. Wu, A. Martini, et al. // *Biomacromolecules*. — 2013. — Vol. 14, № 8. — P. 2900–2908.
182. Білоус А. Г. Багатошарові структури на основі товстих плівок для низькотемпературної (600 °C) паливної комірки / А. Г. Білоус, О. І. В'юнов, О. З. Янчевський, et al. // *Фундаментальні аспекти відновлювано-водневої енергетики і паливно-комірчанних технологій / за загальною редакцією Ю.М. Солоніна. - К. «КІМ».* — 2018. — С. 190–195.
183. V'yunov O. Structural, impedance and electron-microscopic studies of multilayer systems for low-temperature (600° C) fuel cell / O. V'yunov, L. Kovalenko, O. Yanchevskii, et al. // *Hydrog. based energy storage status Recent Dev. / Yartys V., Solonin Y., Zavaliiy I.* — Lviv : Prostir-M., 2021. — P. 222–228.
184. Brodnikovskiy Y. Development of tape casting technique regimes for

manufacturing of solid oxide fuel cells / Y. Brodnikovskiy, O. Vasylyev, I. Polishko, et al. // Hydrog. based energy storage status Recent Dev. / Yartys V., Solonin Y., Zavalii I. — Lviv : Publishing office «Prostir-M», 2021. — P. 229–237.

ДОДАТОК А

СКЛАД ТА ВЛАСТИВОСТІ СУСПЕНЗІЙ ЩО ДОСЛІДЖУВАЛИСЯ У РОБОТІ

Назва суспензії	Температура, °C	Норм. ст. тиксотропії/реоексії	Коефіцієнт характеру течії (n)	Ефективна в'язкість (γ=800 с/1), мПа·с	Середній діаметр гідрокластерів, нм	Вміст порошку, мас. %	Розчинник	Вміст розчинника, мас. %	Вміст ПАР, мас. %	Полімер-зв'язка	Вміст полімеру-зв'язки, мас. %	Пластифікатор	Вміст пластифікатору, мас. %
TCS-1	20	3,22	0,93	62	39	30,00	Ментол/Етанол (60/40)	62,15	0,85	ПВБ b75	7,00	-	-
TCS-2	20	14,28	0,85	459	97	30,00	Етанол	51,65	0,85	ПВБ b75	5,83	ДБФ	11,67
TCS-3	20	8,62	0,78	701	144	30,00	Етанол	65,65	0,85	ПВБ b75	3,50	-	-
TCS-4	20	0,5	0,97	41	34	30,00	Етанол	59,15	0,85	Butvar 45K	6,67	ДБФ	3,33
	20	8,38	1,01	52	36	30,00	Етанол	59,15	0,85	Butvar 45K	6,67	ДБФ	3,33
TCS-5	20	-2,11	1,03	38	33	30,00	Етанол	62,48	0,85	ПВБ b75	3,33	ПЕГ	3,33
TCS-6	20	-4,42	0,93	52	36	30,00	Етилацетат/Етанол (70/30)	51,65	0,85	ПВБ b75	5,83	ДБФ	11,67
TCS-7	20	8,68	0,88	88	45	30,00	Ментол/Етанол (60/40)	51,65	0,85	ПВБ b75	5,83	ДБФ	11,67
TCS-10	20	-1,34	0,92	81	72	30,00	Етилацетат/Етанол (70/30)	59,15	0,85	ПВБb75/Butvar45K (25/75)	6,67	ДБФ	9,13
TCS-14	20	-0,13	1,22	234	99	30,00	Бутанол	56,42	0,85	ПВБb75/Butvar45K (25/75)	6,36	ДБФ	6,36
TCS-15	20	-0,8	1,09	396	138	30,00	Ментол/Етанол (60/40)	56,42	0,85	ПВБb75/Butvar45K (25/75)	6,36	ДБФ	6,36
	20	-0,11	1,12	174	92	29,07	Бутанол	54,68	0,82	ПВБb75/Butvar45K (25/75)	6,17	ДБФ	9,25
TCS-22	20	-4,58	1,04	359	134	37,50	Ментол/Етанол (60/40)	60,66	0,71	ПВБb75/Butvar45K (25/75)	6,82	ДБФ	5,68
TCS-23	20	-1,1	1,00	432	160	24,70	Бутанол	64,22	0,70	ПВБb75/Butvar45K (25/75)	4,94	ДБФ	5,43
TCS-24	20	0,06	1,02	311	132	24,70	Бутанол	64,22	0,70	ПВБb75/Butvar45K (25/75)	4,94	ДБФ	5,43
TCS-25	20	-2,37	0,98	3138	453	25,00	Бутанол	53,84	0,71	ПВБb75/Butvar45K (25/75)	13,64	ДБФ	6,82
	20	3,79	0,36	179	1756	31,59	Етанол	67,14	0,48	ПВБb75/Butvar45K (25/75)	0,79	-	-
	20	0,72	0,61	213	262	31,10	Етанол	66,87	0,47	ПВБb75/Butvar45K (25/75)	0,78	ДБФ	0,78
	20	2,4	0,63	242	266	30,63	Етанол	66,61	0,46	ПВБb75/Butvar45K (25/75)	0,77	ДБФ	1,53
	20	0,29	0,70	191	170	30,16	Етанол	66,36	0,46	ПВБb75/Butvar45K (25/75)	0,75	ДБФ	2,26
	20	2,19	0,76	139	122	29,72	Етанол	66,12	0,45	ПВБb75/Butvar45K (25/75)	0,74	ДБФ	2,97
	20	2,76	0,65	143	162	31,59	Бутанол	66,35	0,48	ПВБb75/Butvar45K (25/75)	1,58	-	0,00
	20	1,97	0,85	83	82	27,74	Бутанол	64,35	0,42	ПВБb75/Butvar45K (25/75)	1,39	ДБФ	6,10
	20	0,24	0,90	214	128	27,28	Бутанол	69,57	0,41	ПВБb75/Butvar45K (25/75)	2,73	-	0,00
	20	1	0,90	219	128	25,74	Бутанол	68,47	0,39	ПВБb75/Butvar45K (25/75)	2,57	ДБФ	2,83
	20	1,06	0,90	194	120	24,36	Бутанол	67,48	0,37	ПВБb75/Butvar45K (25/75)	2,44	ДБФ	5,36
	20	1,23	0,90	182	116	23,12	Бутанол	66,59	0,35	ПВБb75/Butvar45K (25/75)	2,31	ДБФ	7,63
	20	-1,15	0,82	527	241	24,01	Бутанол	72,03	0,36	ПВБb75/Butvar45K (25/75)	3,60	-	-
	20	-2,03	0,93	686	223	21,44	Бутанол	73,95	0,32	ПВБb75/Butvar45K (25/75)	4,29	-	-
	20	-1,75	0,96	740	220	19,36	Бутанол	75,51	0,29	ПВБb75/Butvar45K (25/75)	4,84	-	-
	20	-1,86	0,98	691	207	17,65	Бутанол	76,79	0,27	ПВБb75/Butvar45K (25/75)	5,30	-	-
	20	-1,72	1,01	627	189	16,99	Бутанол	75,78	0,26	ПВБb75/Butvar45K (25/75)	5,10	ДБФ	1,87
	20	-1,76	1,02	492	164	16,38	Бутанол	74,86	0,25	ПВБb75/Butvar45K (25/75)	4,91	ДБФ	3,60
	20	-1,25	1,01	392	148	15,81	Бутанол	73,99	0,24	ПВБb75/Butvar45K (25/75)	4,74	ДБФ	5,22
	20	-1,36	1,05	322	129	15,28	Бутанол	73,18	0,23	ПВБb75/Butvar45K (25/75)	4,58	ДБФ	6,72
	20	-1,29	1,07	269	117	14,78	Бутанол	72,43	0,22	ПВБb75/Butvar45K (25/75)	4,43	ДБФ	8,13
TCS-27	20	-5,84	0,63	5814	4241	23,42	Етанол	66,04	0,70	ПВБb75/Butvar45K (25/75)	4,68	ДБФ	5,15
	5	1,19	0,71	1168	187	19,92	Ізопропанол	72,98	0,34	Етицеллолоза	3,38	ДБФ	3,38
TCS-32	10	1,71	0,71	891	150	19,92	Ізопропанол	72,98	0,34	Етицеллолоза	3,38	ДБФ	3,38
	15	2,19	0,71	679	124	19,92	Ізопропанол	72,98	0,34	Етицеллолоза	3,38	ДБФ	3,38
	20	6,21	0,68	541	114	19,92	Ізопропанол	72,98	0,34	Етицеллолоза	3,38	ДБФ	3,38
	5	-0,08	0,93	501	100	19,92	Ізопропанол	72,98	0,34	ПВБ b75	3,38	ДБФ	3,38
TCS-33	10	-1,49	1,01	375	84	19,92	Ізопропанол	72,98	0,34	ПВБ b75	3,38	ДБФ	3,38
	15	-4,44	1,04	332	80	19,92	Ізопропанол	72,98	0,34	ПВБ b75	3,38	ДБФ	3,38
	20	-7,06	1,08	215	68	19,92	Ізопропанол	72,98	0,34	ПВБ b75	3,38	ДБФ	3,38
	25	-7,82	1,40	123	26	19,92	Ізопропанол	72,98	0,34	ПВБ b75	3,38	ДБФ	3,38
TCS-35	5	3,98	0,68	1036	178	19,92	Ізопропанол	72,98	0,34	Етицеллолоза	3,38	ДБФ	3,38
TCS-36	10	-0,04	0,36	4251	6061	19,93	Бутанол	73,03	0,28	Етицеллолоза	3,38	ДБФ	3,38
	5	4,53	0,79	530	2174	19,98	Ізопропанол	73,22	0,02	Етицеллолоза	3,39	ДБФ	3,39
TCS-34 F	10	2,72	0,85	391	1813	19,98	Ізопропанол	73,22	0,02	Етицеллолоза	3,39	ДБФ	3,39
	15	1,06	0,90	290	1550	19,98	Ізопропанол	73,22	0,02	Етицеллолоза	3,39	ДБФ	3,39
	20	-2,2	0,98	214	1395	19,98	Ізопропанол	73,22	0,02	Етицеллолоза	3,39	ДБФ	3,39
	5	0,77	0,87	903	2638	18,29	Ізопропанол	75,45	0,05	Етицеллолоза	3,10	ДБФ	3,10
TCS-1	10	0,58	0,91	686	2180	18,29	Ізопропанол	75,45	0,05	Етицеллолоза	3,10	ДБФ	3,10
	15	1,09	0,95	515	1834	18,29	Ізопропанол	75,45	0,05	Етицеллолоза	3,10	ДБФ	3,10
	20	1,36	1,03	379	1612	18,29	Ізопропанол	75,45	0,05	Етицеллолоза	3,10	ДБФ	3,10
	25	0,99	1,12	311	1464	18,29	Ізопропанол	75,45	0,05	Етицеллолоза	3,10	ДБФ	3,10
	5	-0,16	0,95	1561	166	0	Ізопропанол	95,15	0,45	Етицеллолоза	4,40	-	-
BS-32	20	-0,29	1,04	581	97	0	Ізопропанол	95,15	0,45	Етицеллолоза	4,40	-	-
	5	-0,28	0,95	1397	157	0	Ізопропанол	91,13	0,43	Етицеллолоза	4,22	ДБФ	4,22
	20	-0,57	1,05	505	92	0	Ізопропанол	91,13	0,43	Етицеллолоза	4,22	ДБФ	4,22
	5	0,39	0,98	1023	132	0	Ізопропанол	95,15	0,45	ПВБ b75	4,40	-	-
BS-33	20	-4,58	1,13	436	85	0	Ізопропанол	95,15	0,45	ПВБ b75	4,40	-	-
	5	-0,21	1,02	1085	135	0	Ізопропанол	91,13	0,43	ПВБ b75	4,22	ДБФ	4,22
	20	-2,22	1,13	373	81	0	Ізопропанол	91,13	0,43	ПВБ b75	4,22	ДБФ	4,22
TCS-32 nano m	5	0,73	2,10	8	26	21,36	Ізопропанол	78,27	0,37	-	-	-	-
	20	1,28	2,51	4	26	21,36	Ізопропанол	78,27	0,37	-	-	-	-
	5	1,1	2,40	5	549	21,44	Ізопропанол	78,54	0,02	-	-	-	-
TCS-34 micro m	20	-1,4	2,93	2	554	21,44	Ізопропанол	78,54	0,02	-	-	-	-

ДОДАТОК Б

РОЗРОБКА ПРОГРАМНОГО АЛГОРИТМУ ДЛЯ ОЦІНКИ ЛІНІЙНИХ РОЗМІРІВ ПОЛІМЕРНИХ ЛАНЦЮГІВ

Алгоритм розроблений за допомогою Microsoft Excel.

Перши кроком в процесі моделювання є визначення випадкового кута φ_1 (в заданих межах 0-360) між віссю X та Z за допомогою функції RANDBETWEEN, що повертає рівномірно розподілене випадкове число.

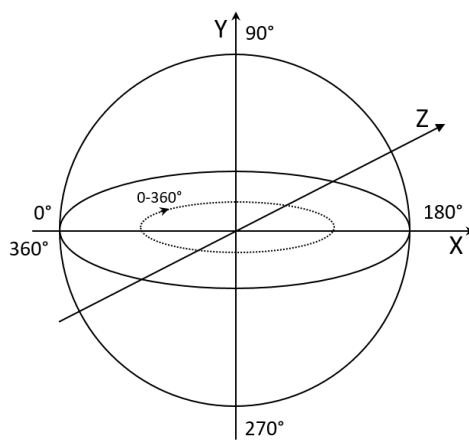


Рисунок 1 – Визначення випадкового кута φ_1 (0-360) між віссю X та Z

Далі, визначається допустимий кут між осями X, Z та Y. Значення цього куту у вибраній системі координат буде залежати від того, в якій півсфері знаходиться кут між осями X та Z. Для визначення можливого кута було застосовано набір логічних команд:

```
=IF(OR(AND(D36>=0;D36<=90);AND(D36>=270;D36<=360));  
IF(RANDBETWEEN($J$3;$J$4)<=$J$4/2;  
RANDBETWEEN(360-($J$4/2);360); RANDBETWEEN(0;$J$4/2));  
IF(RANDBETWEEN($J$3;$J$4)<=$J$4/2;  
RANDBETWEEN(180-($J$4/2);180);RANDBETWEEN(180;180+($J$4/2))))
```

де φ_1 це градус повороту мономеру відносно осі X та Z (φ_1),

φ_2 це мінімальний кут між X,Z та Y,

φ_3 це максимальний кут між X, Z та Y

Набір команд визначає початкове положення вектору, вздовж якого буде направлено модель мономеру, та, залежно від цього, обирає діапазон допустимих випадкових значень для кута між осями X, Z та Y. Складність команди пов'язана з обраною системою координат, а саме з її лівою напівсферою. На відміну від правої напівсфери, де кут можна задати простим діапазоном чисел, в лівій напівсфері необхідно використовувати два діапазони 270-360° та 0-90°.

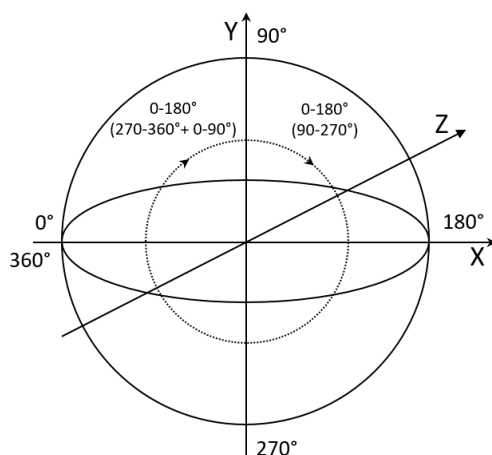


Рисунок 2 – Визначення випадкового кута φ_2 (0-180) між віссю X та Z

Після визначення кутів вектору, вздовж якого буде направлено модель мономеру, алгоритм обчислює довжину його проєкцій на три координатних осі.

Довжина проєкції (p_y) на вісь Y визначається за допомогою формули:

$$p_y = \text{SIN}(\varphi_2 * \frac{\pi}{180}) * l \quad (1)$$

Код формули:

$$=\text{SIN}(\text{C36} * \text{PI}() / 180) * \text{D3}$$

Довжина проекції (p_x) на вісь X визначається як катет трикутника, за допомогою формули:

$$p_x = \cos\left(\varphi_1 * \frac{\pi}{180}\right) * \sqrt{l^2 - p_y^2} * (-1) \quad (2)$$

Код формули:

$$=\cos(D36*\pi()/180)*\sqrt{(\$D\$3^2)-(G36^2)}*-1$$

де $\$D\3 – довжина мономеру (l)

Множник (-1) потрібен для того щоб проекції мономерів, що мають кут від 0 до 90 та від 270 до 360 приймали від'ємні значення відповідно до обраної системи координат (знаходилися з ліва від центру) (рис. 3.).

аналогічно визначається довжина проекції (p_z) на вісь Z:

$$p_z = \sin\left(\varphi_1 * \frac{\pi}{180}\right) * \sqrt{l^2 - p_y^2} \quad (3)$$

Код формули:

$$=\sin(D36*\pi()/180)*\sqrt{(\$D\$3^2)-(G36^2)}$$

Довжина проекції (p_z) на вісь Z визначається за допомогою формули:

$$p_z = \cos\left(\varphi_1 * \frac{\pi}{180}\right) * l * (-1) \quad (4)$$

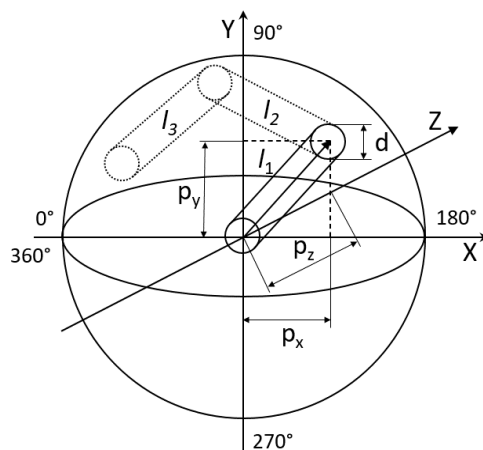


Рисунок 3 – Схематичне зображення покрокової побудови молекули полімеру

Кількість ітерацій (n) проведення наведених вище розрахунків відповідає заданій кількості мономерів у ланцюзі полімеру. Для побудови моделі у 3D просторі, починаючи з нульових координат, значення довжин проекцій послідовно додаються з кожною наступною ітерацією. Таким чином отримуємо набір координат моделі полімерного клубка:

$$\begin{aligned}
 x_1 &= 0 + p_{x1}, x_n = p_{x(n-1)} + p_{xn} \\
 y_1 &= 0 + p_{y1}, y_n = p_{y(n-1)} + p_{yn} \\
 z_1 &= 0 + p_{z1}, z_n = p_{z(n-1)} + p_{zn}
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

Визначення лінійних розмірів проекції всього ланцюга L на кожную вісь обраховується за формулою:

$$L_x = x_{max} + |x_{min}| \tag{6}$$

де x_{max} це максимальна координата клубка по осі x ; x_{min} це мінімальна координата клубка по осі x .

Код формули:

$$=\text{MAX}(K36:K1036)+\text{ABS}(\text{MIN}(K36:K1036))$$

Аналогічні розрахунки проводяться для кожної осі. Умовний діаметр ланцюга визначається середнім арифметичним значенням сум проекції лінійних розмірів на кожну вісь. Усереднений діаметр клубка розраховується як середнє арифметичне лінійних вимірів по всім осям.

ДОДАТОК В

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор Навчально-наукового інституту матеріалознавства та зварювання імені Є.О. Патона КПІ імені Ігоря Сікорського, доктор фіз.-мат. наук, старший дослідник



 Ігор ВЛАДИМИРСЬКИЙ
« 2 » травня 2023 р.

АКТ

використання результатів кандидатської дисертації Іванченка Сергія Едуардовича на тему: «ВИВЧЕННЯ РЕОЛОГІЧНИХ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ТЕЧІЇ І СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ СУСПЕНЗІЙ НА ОСНОВІ НАНОПОРОШКІВ BaTiO_3 ДЛЯ ОТРИМАННЯ ПОЛІМЕРНО-КЕРАМІЧНИХ КОМПОЗИТІВ МЕТОДОМ ПЛІВКОВОГО ЛИТТЯ», що представлена на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук зі спеціальності 05.16.06 – порошкова металургія та композиційні матеріали

Даний акт складено про те, що результати дисертаційної роботи Іванченка С.Е. на тему «Вивчення реологічних закономірностей течії і структуроутворення суспензій на основі нанопорошків BaTiO_3 для отримання полімерно-керамічних композитів методом плівкового лиття» використовуються у навчальному процесі на кафедрі високотемпературних матеріалів та порошкової металургії Навчально-наукового інституту матеріалознавства та зварювання імені Є.О. Патона Національного технічного університету України «Київський Політехнічний Інститут імені Ігоря Сікорського». Викладачі кафедри використовують при проведенні практичних занять з дисципліни «Наукові основи створення наноматеріалів» наступні відеоматеріали що містять результати, отримані в дисертації Іванченка С.Е.:

- Створення керамічних плівок методами колоїдного формування (<https://youtu.be/akLVwJpqJNg>). Тривалість 36:02 хв.
- Реологічні дослідження (<https://youtu.be/PzpZChYeqZ0>). Тривалість 46:09 хв.
- Приготування суспензій нанопорошків для використання у методах колоїдного формування (https://youtu.be/4D_WhjL7HUg). Тривалість 32:07 хв.
- Створення багатошарових нанокомпозитів (<https://youtu.be/HuupFvCc3VQ>). Тривалість 13:49 хв.
- 3D Друк відео лабораторна робота (https://youtu.be/qa6hf7t_cbg). Тривалість 25:15 хв.
- Автоматичне формування списку літератури за допомогою Mendeley (<https://youtu.be/KhncvPIOnY4>). Тривалість 11:11 хв.

Вклад здобувача Іванченко С. Е. полягає у плануванні, проведенні експериментів, запису, коментуванні, монтажі та завантаженні відео на платформу Youtube.

Використання зазначених результатів підвищує рівень подання програмних матеріалів для підготовки бакалаврів і магістрів за спеціальністю 132 «Матеріалознавство».

Завідувач кафедри високотемпературних матеріалів та порошкової металургії,
Навчально-наукового інституту матеріалознавства та зварювання імені Є.О. Патона
КПІ імені Ігоря Сікорського, д.т.н. професор



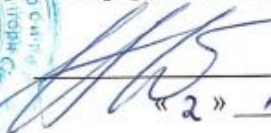
Юрій БОГОМОЛ

ДОДАТОК Г

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор Навчально-наукового інституту
матеріалознавства та зварювання
імені Є.О. Патона КПІ імені Ігоря Сікорського,
доктор фіз.-мат. наук, старший дослідник



 Ігор ВЛАДИМИРСЬКИЙ
« 2 » травня 2023 р.

АКТ

використання результатів кандидатської дисертації Іванченка Сергія Едуардовича на тему: «ВИВЧЕННЯ РЕОЛОГІЧНИХ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ТЕЧІЇ І СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ СУСПЕНЗІЙ НА ОСНОВІ НАНОПОРОШКІВ BaTiO_3 ДЛЯ ОТРИМАННЯ ПОЛІМЕРНО-КЕРАМІЧНИХ КОМПОЗИТИВ МЕТОДОМ ПЛІВКОВОГО ЛИТТЯ», що представлена на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук зі спеціальності 05.16.06 – порошкова металургія та композиційні матеріали

Даний акт складено про те, що результати дисертаційної роботи Іванченка С.Е. на тему «Вивчення реологічних закономірностей течії і структуроутворення суспензій на основі нанопорошків BaTiO_3 для отримання полімерно-керамічних композитів методом плівкового лиття» використовуються у навчальному процесі на кафедрі високотемпературних матеріалів та порошкової металургії Навчально-наукового інституту матеріалознавства та зварювання імені Є.О. Патона Національного технічного університету України «Київський Політехнічний Інститут імені Ігоря Сікорського». Викладачі кафедри використовують при читанні лекцій з дисципліни «Наукові основи створення наноматеріалів» наступні результати, отримані в дисертації Іванченка С.Е.:

- використання реологічних параметрів течії для опису структури суспензії;
- встановлення залежності між вмістом компонентів суспензій та їх реологічними властивостями і структурою;
- встановлення залежності між параметрами течії суспензій та властивостями утворених з них плівок;
- визначення впливу умов лиття на властивості плівок;
- формування методом плівкового лиття полімер-керамічних композитів на основі нанопорошку BaTiO_3 (діелектрик) з товщиною менше 1 мікрметра та шорсткістю поверхні близькою до розміру однієї наночастинки порошку;
- методика створення багатошарових керамічних композитів.

Використання зазначених результатів підвищує рівень подання програмних матеріалів для підготовки бакалаврів і магістрів за спеціальністю 132 «Матеріалознавство».

Завідувач кафедри високотемпературних
матеріалів та порошкової металургії,
Навчально-наукового інституту матеріалознавства
та зварювання імені Є.О. Патона
КПІ імені Ігоря Сікорського, д.т.н. професор

Юрій БОГОМОЛ

ДОДАТОК Д

ЗАТВЕРДЖУЮ

в.о. директора Інституту Проблем
Матеріалознавства ім. І.М. Францевича
НАН України, член-кор. НАН України
д.т.н. професор.



Геннадій БАГЛЮК

«5 червня» 2023 р.

АКТ

використання результатів кандидатської дисертації Іванченка Сергія Едуардовича на тему: «Вивчення реологічних закономірностей течії і структуроутворення суспензій на основі нанопорошків BaTiO_3 для отримання полімерно-керамічних композитів методом плівкового лиття», що представлена на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук зі спеціальності 05.16.06 – порошкова металургія та композиційні матеріали

Даний акт складено про те, що результати дисертаційної роботи Іванченка С.Е. на тему «Вивчення реологічних закономірностей течії і структуроутворення суспензій на основі нанопорошків BaTiO_3 для отримання полімерно-керамічних композитів методом плівкового лиття» використовувалися у науково-дослідній роботі «Відпрацювання режимів виготовлення керамічної паливної комірки методом стрічкового лиття (0116U004336)», в якій Іванченко С.Е. був одним з відповідальних виконавців.

Встановлені у дисертаційній роботі Іванченка С.Е. принципи формулювання складу суспензії та відпрацьовані режими її лиття були застосовані для створення плівок аноду та електроліту для подальшого їх застосування при виготовленні дослідних зразків керамічних паливних комірок. Результати проведених випробувань даних керамічних паливних комірок на їхні електричні властивості показали, що розроблена КПК має вищі характеристики ефективності роботи в порівнянні з її комерційним аналогом: максимальні значення питомої потужності – 4.2 Вт/см^2 та 2.8 мВт/см^2 , відповідно. Це є надзвичайно важливим результатом, який надає перспективу для подальшого розвитку та впровадження технології стрічкового литва для виготовлення керамічних паливних комірок в Україні.

Завідувач лабораторії Керамічних Паливних Комірок
Інституту Проблем Матеріалознавства ім. І.М.
Францевича НАН України, к.т.н.

Сгор БРОДНІКОВСЬКИЙ

ДОДАТОК Е

ЗАТВЕРДЖУЮ

в.о. директора Інституту Проблем
Матеріалознавства ім. І.М. Францевича
ІАН України, член-кор. НАН України



д.т.н., професор

ім. І.М. ФРАНЦЕВИЧА

Ідентифікаційний код 05416930

Геннадій БАГЛЮК

5 червня 2023 р.

АКТ

використання результатів кандидатської дисертації Іванченка Сергія Едуардовича на тему: «ВИВЧЕННЯ РЕОЛОГІЧНИХ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ТЕЧІЇ І СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ СУСПЕНЗІЙ НА ОСНОВІ НАНОПОРОШКІВ BaTiO_3 ДЛЯ ОТРИМАННЯ ПОЛІМЕРНО-КЕРАМІЧНИХ КОМПЗИТИВ МЕТОДОМ ПЛІВКОВОГО ЛИТТЯ», що представлена на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук зі спеціальності 05.16.06 – порошкова металургія та композиційні матеріали

Даний акт складено про те, що результати дисертаційної роботи Іванченка С.Е. на тему «Вивчення реологічних закономірностей течії і структуроутворення суспензій на основі нанопорошків BaTiO_3 для отримання полімерно-керамічних композитів методом плівкового лиття» використовуються у міжнародному проекті Європейського союзу програми «Горизонт 2020» «Навчання паливно-комірчаній та водневій науці і техніці в Європі в рамках програми Горизонт 2020» (EU contract ID: 779730; TeacHy; 2017-2022) (<https://cordis.europa.eu/project/id/779730>; <http://www.teachy.eu>). У рамках проекту Іванченко С.Е. створив відео-лекцію «Tape Casting», що використовується у вигляді учбових відео матеріалів для навчання студентів Національного технічного університету України «Київського політехнічного інституту ім. Ігоря Сікорського» (Київ, Україна, <https://imz.kpi.ua/uk/487-teaching-fuel-cell-and-hydrogen-science-and-engineering-across-europe-within-horizon-2020.html>) та в Університеті Бірмінггема (Бірмінгем, Великобританія). У відео-лекції Іванченка С.Е. викладені наступні результати, отримані в дисертації:

- вплив вмісту та типу компонентів суспензій на їх реологічні властивості;
- зв'язок між реологічними властивостями суспензій та їх структурою;
- визначення впливу умов лиття на властивості плівок;
- методика створення багатошарових керамічних композитів;
- формування методом плівкового лиття полімер-керамічних композитів з товщиною менше 1 мікрметра.

Вклад здобувача Іванченко С. Е. полягає у записі, закадровому озвучуванні (англійською мовою), монтажі відео та підготовці тестових завдань для оцінювання знань студентів. Використання підготовлених Іванченко С.Е. лекційного матеріалу надає можливість перевести навчання студентів за освітнім курсом на інноваційний підхід у освіті такий як «перевернуте навчання», коли основна частина навчання відбувається за самостійної роботи студентом на дистанційному режимі (відео-лекції/тести), а на семінарах з лекторами обговорюються питання, що виникли в процесі самостійної роботи.

Провідний науковий співробітник
відділу № 22 д. фіз.-мат. наук, науковий керівник
проекту «Teaching Fuel Cell and Hydrogen Science and
Engineering Across Europe within Horizon 2020»
з української сторони

Олександр ВАСИЛЬСВ