

До спеціалізованої вченої ради Д 26.207.03  
при Інституті проблем матеріалознавства  
ім. І.М. Францевича НАН України,  
вул. Кржижанівського, 3, м. Київ-142, 03680

## ВІДГУК

офіційного опонента

на дисертацію Хомінич Анастасії Іванівни

**«ПЛАЗМОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ТА БУДОВА ШАРІВ ВУГЛЕЦЕВИХ  
НАНОТРУБОК, ПРИЗНАЧЕНИХ ДЛЯ СТВОРЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ  
ПОКРИТТІВ»**, представлену на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за  
спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство

### **Актуальність теми дослідження**

Розвиток технологій сучасного машинобудування потребує розробки нових конструкційних матеріалів, які могли б одночасно забезпечити достатній рівень міцності та малу вагу виробів. Дослідження останніх років дозволяють виділити вуглецеві нанотрубки (ВНТ) як найбільш перспективні об'єкти, які дозволяють створювати матеріали з принципово новими властивостями.

На сьогоднішній день основною проблемою, яка перешкоджає інтенсивному використанню вуглецевих наноматеріалів, являється недосконалість існуючих технологій синтезу таких структур. Незважаючи на різноманіття сучасних методів отримання, проблема спрямованого синтезу ВНТ із заданою структурою та морфологією на заданих підкладках залишається недостатньо вивченою. Це вимагає проведення відповідних досліджень щодо впливу параметрів синтезу на будову та властивості ВНТ.

Аналіз літературних джерел показав, що в переважній більшості публікацій, присвячених створенню композитних сумішей з ВНТ, головна увага приділяється композитам з полімерною матрицею, в той час як досліджень по металоматричним композитам, незважаючи на їх перспективність, небагато. Це пояснюється складністю отримання таких композитів. Для створення композитів метал-ВНТ переважно використовуються методи порошкової металургії, основною слабкою ланкою яких є проблема агломерації ВНТ при введенні їх до складу порошків металів. Тобто задача сегрегації ВНТ в об'ємі композитів є однією з найпроблемніших технологічних операцій, яка потребує вирішення.

При створенні композитів метал-ВНТ необхідно виконати цілий ряд принципів науково-технічних завдань, пов'язаних із питаннями рівномірності розподілу наноструктур в об'ємі основного матеріалу, запобігання їх окислення, уникнення деструкції ВНТ під час механічної активації і нагрівання, забезпечення утворення міцних зв'язків між зміцнювачем та матрицею тощо. Ці операції переважним чином є багатостадійними, трудомісткими і потребують значних витрат часу. У зв'язку з цим, актуальним завданням є спрощення технології отримання композитів метал-ВНТ. Ще одним актуальним, але невирішеним, є питання отримання зміцнюючих покриттів на поверхнях конструкційних матеріалів і деталей механізмів. Тому, з точки зору пошуку нових можливих шляхів створення таких покриттів, дослідження процесів синтезу шарів ВНТ безпосередньо на поверхнях металів та сплавів та подальше заповнення їх металами можна вважати доцільними і достатньо актуальними. Представлена дисертаційна робота являє собою один з етапів заповнення прогалини знань в цій області.

Підтвердженням актуальності дисертаційної роботи Хомінич А.І. є також те, що вона виконувалась відповідно до відомчої тематики Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України за темами "Фазові рівноваги у сплавах з евтектичним, перитектичним та евтектично-перитектичним типами кристалізації" № держреєстрації 0104U000080, 2006р; "Особливості будови, фазові стани та властивості евтектичних сплавів на основі Ti, Fe, Ni і

Со, одержаних в рівноважних та нерівноважних умовах” № держреєстрації 0107U000077 з 2007 р. та цільовими науково-технічними програмами:

«Створення композиційних матеріалів з високотемпературною зносостійкістю для зміцнення робочих лопаток авіаційних газотурбінних двигунів з метою подовження їх терміну експлуатації», РК № 0113U002667 з 2013 р.; «Фазові рівноваги в багатокомпонентних евтектичних сплавах на основі Al, Co, Ni та Ti, перспективних для використання в енергетиці та машинобудуванні», РК № 0115U003007 з 2015 р.

### **Ступінь обґрунтованості основних наукових положень, висновків і рекомендацій**

Обґрунтування основних результатів та висновків дисертаційної роботи проведено з необхідною повнотою на основі аналізу експериментального матеріалу, одержаного з використанням сучасного обладнання та застосуванням сучасних методів дослідження. Для отримання вуглецевих нанотрубок та бар'єрних покриттів на поверхні ВНТ використано методи: спеціально розробленого каталітичного синтезу з додаванням та без додавання плазмової компоненти; термічного випаровування матеріалу. Для визначення морфології, топографії та елементного складу об'єктів дослідження використано методи: растрової електронної мікроскопії; атомно-силової мікроскопії; рентгеноспектрального мікроаналізу; спектроскопії комбінаційного розсіювання світла. Для визначення ваги плівок використано метод гравіметричного кількісного аналізу.

У цілому одержані в роботі наукові положення, висновки та рекомендації достовірні, що підтверджується відповідністю сталим науковим поглядам та узгодженістю із результатами, опублікованими в монографіях, періодичних виданнях вітчизняних та зарубіжних вчених. Експерименти проведені на атестованому обладнанні з використанням перевірених вимірювальних приладів, що підтверджує достовірність отриманих результатів.

Отримані автором наукові результати є логічними, не суперечать фундаментальним фізичним закономірностям і підтверджуються достатньою апробацією основних положень та висновків на міжнародних і всеукраїнських науково-технічних конференціях та семінарах.

### **Наукова новизна отриманих результатів**

Виходячи з актуальності задачі на базі аналізу науково-технічної та патентної літератури дисертант поставила за мету встановлення закономірностей впливу регульованої плазмової компоненти на плазмохімічний синтез структурованого вуглецю на металевих та неметалевих підкладках з метою отримання композиційних покриттів та сформулювала завдання досліджень. Отримані результати дослідження є новими, оскільки розроблено фізико-технологічні основи додавання регульованої по густині та енергії плазмової компоненти робочого газу в зону синтезу ВНТ в межах концентрацій електронної компоненти  $10^{13}$ - $10^{16}$  м<sup>-3</sup> і енергій іонів 0,5-10 eV, для отримання вуглецевих нанотрубок. Показано, що в діапазоні проведених досліджень збільшення густини плазми в зоні CVD-синтезу з  $10^{13}$  до  $10^{15}$  м<sup>-3</sup> дозволяє зменшити температуру синтезу на ~150°C і збільшити швидкість зростання ВНТ у ~8-10 разів. Висота шару ВНТ при цьому збільшується з ~2 мкм до ~11 мкм. Вперше встановлено пасивуючу роль водню на підкладках з титанових сплавів на проведення на них процесів синтезу вуглецевих нанотрубок. Показано, що збільшення глибини наводненого шару поверхні сплаву ВТ1-0 з ~100 нм до ~200 нм дозволяє збільшити кількість ВНТ на одиницю площі в ~25 разів. Показано, що для ефективної деактивації поверхні сплаву ВТ1-0 щодо його взаємодії з каталітичними матеріалами, необхідна глибина наводнення його приповерхневого шару складає ~200нм. Запропоновано нову модель фізичних процесів по зародженню і зростанню вуглецевих нанотрубок в дугових розрядах високого тиску ( $2\cdot 5\cdot 10^4$  Па) з випаровуванням анодом. Ґрунтуючись на даних експериментів і розрахунків авторів численних робіт по цьому способу синтезу, показано,

що визначальну роль в формуванні нанотрубок відіграє вуглецева наночастка, генерована анодом, допованим металом-каталізатором, на яку в процесі дрейфу через розрядний проміжок осаджуються плазмові і нейтральні компоненти суміші продуктів випаровування аноду, а саме: іонізовані, збуджені, нейтральні компоненти вуглецю та металу-каталізатору, а також важливу роль молекул буферного газу в охолодженні цієї первинної двохкомпонентної наночастинки. Вперше визначено фізико-технічні умови рівномірного осадження атомів міді при утворенні композиційних покриттів на вуглецевих нанотрубках: показано, що температура, яку набуває підкладка під час осадження потоку міді, достатня для вільної дифузії і рівномірного розподілу атомів міді по підкладці та по поверхні ВНТ. Довжина вільної дифузії атомів міді, які осаджуються з парової фази на поверхню ВНТ, перевищує довжину кола перерізу кожної трубки, завдяки чому покриття трубок міддю є рівномірним по довжині та їх діаметру.

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

Результати роботи мають суттєве наукове та практичне значення.

Для промислової установки ННВ-6,6 типу «Булат» розроблено додаткові модулі, які дозволяють створювати композиційні покриття з вуглецевими нанотрубками в єдиному технологічному циклі шляхом: попереднього очищення поверхні підкладок в розряді Пеннінга; пасивації поверхні кремнію нітридом титану; нанесення на підкладку плівки металу-каталізатору (Fe чи Ni) товщиною ~5-15 нм; відпалу плівки металу-каталізатору з метою її коагуляції та формування каталітичних центрів; PECVD-синтезу вуглецевих наноструктур на сформованих каталітичних центрах; нанесення на поверхню ВНТ та підкладки бар'єрного шару міді шляхом випаровування з алундового тигля (Патент України на винахід №103869, Бюлетень №22, 25.11.2013р., Акт застосування результатів досліджень від 13.02.2018р.).

Для кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» розроблено технічні рекомендації щодо синтезу ВНТ заданої морфології і розподілу по поверхні на титанових сплавах VT1-0. За результатами випробувань оцінено здатність до накопичення електричного заряду та виміряно його величину для різних структурних станів зразків з ВНТ. Було встановлено, що ємність зразків складала 45-50 Ф/г, що вище на 12-15% за середні показники для електродів, виготовлених на основі карбонізованих вуглецевих матеріалів. (Акт застосування результатів досліджень від 29.01.18 р., Патент України на винахід №115944, Бюлетень №1, 10.01.2018, Акт застосування результатів досліджень від 13.02.18 р.). Це відкриває перспективи використання таких ВНТ-структур, як надзвичайно ефективних накопичувачів заряду для акумуляторів високої ємності і суперконденсаторів.

Отримані здобувачем науково-практичні результати використовуються в процесі підготовки фахівців у галузі знань 13 «Механічна інженерія» спеціальності 131 «Прикладна механіка» спеціалізації «Тертя та зношування в машинах» на кафедрі машинознавства Національного авіаційного університету при виконанні лабораторних робіт з курсу «Теорія будови рідкого, аморфного та кристалічного стану речовини» (Акт використання в учбовому процесі від 28.02.2018р.).

### **Ступінь опублікування і апробації результатів роботи**

По матеріалах, викладених в дисертації Хомінич А.І., опубліковано 27 робіт, зокрема, 7 статей у фахових вітчизняних та закордонних періодичних виданнях, з яких 2 статті у виданнях, що входять до міжнародної наукометричної бази даних Scopus, тези 17-ти доповідей на науково-технічних конференціях, а також 3 патенти України на винаходи, що є достатнім для ознайомлення наукової громадськості зі змістом роботи.

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

## **Оцінка структури, змісту і завершеності дисертації**

Дисертаційна робота Хомінич А.І. складається зі вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел з 235 найменувань. Повний обсяг дисертації складає 210 аркуші, включає 11 таблиць, 80 рисунків та 3 додатки.

У **вступі** обґрунтовано актуальність та перспективність обраного напрямку досліджень, сформульовано мету і задачі досліджень, визначено наукову новизну та практичну значимість одержаних результатів, приведені основні наукові положення, які виносяться на захист.

У **першому розділі** дисертації представлено огляд літературних джерел, в якому описані будова та типи вуглецевих нанотрубок та нановолокон, розглянуто сучасні способи синтезу ВНТ: методи дугового розпилення, лазерного випаровування, метод хімічного осадження з парової фази. Виділено переваги та недоліки даних методів. Проведено аналіз літературних даних про вплив різних параметрів синтезу на будову та властивості ВНТ, оцінені перспективи їх практичного використання. Детально описані структура та властивості вуглецевих нанотрубок. Розглянуто питання, які стосуються отримання композиційних металоматричних матеріалів з ВНТ.

На основі літературного огляду сформульовані мета дисертаційної роботи та задачі досліджень.

**Другий розділ** присвячено опису технологічного обладнання, на якому проводився синтез вуглецевих структур, методики підготовки підкладок до синтезу та методів дослідження та аналізу отриманих наноструктур.

В **третьому розділі** проаналізовано існуючі моделі механізмів росту вуглецевих нанотрубок в дуговому розряді високого тиску з випаровуванням анодом. Показано, що ці уявлення іноді суперечать цілому ряду експериментальних результатів синтезу трубок в таких розрядах, через що їх не можна застосовувати безпосередньо при розробці технологій формування наноструктурного вуглецю.

На основі аналізу літературних даних експериментів і розрахунків автором запропоновано власну феноменологічну модель динаміки протікання фізико-хімічних процесів в плазмі дугового розряду з випаровуванням анодом, згідно з якою вважається, що основну роль в механізмі зародження та росту одностінних вуглецевих нанотрубок відіграють не каталітичні, а вуглецеві наночастинки. Тому дисертант виділяє основні етапи, що відбуваються послідовно у часі:

- дугове випаровування допованого металом графітового аноду та вибухоподібний викид продуктів випаровування у вигляді переважно твердих часток;
- взаємодія з навколишнім простором наночасток вуглецю, що рухаються в плазмі, чи то емітованих з аноду, чи тих, що виникли в результаті конденсації компонент плазми, призводить до додаткового нагрівання таких негативно заряджених наночасток і утворення з них ансамблів (з вуглецю і каталізатора);
- переміщення такого ансамблю атомів вуглецю та металу завдяки турбулентності плазмового потоку в область знижених температур об'єму розряду, та відведення тепла від них переважно за рахунок зіткнень з атомами буферного газу;
- відтіснення атомів допуючого металу всередину наночастинки фронтом кристалізації вуглецю, що твердне, зосередження атомів каталізатора в центрі частинки, що охолоджується, і зростання вуглецевої нанотрубки від центру наночастинки до периферії ансамблю.

**Четвертий розділ** присвячено опису поетапної розробки методики синтезу вуглецевих нанотрубок в вакуумі на базі промислової установки іонно-плазмового напилення ННВ-6,6 типу «Булат». Дисертантом, з метою виявлення впливу плазмової компоненти на процеси формування ВНТ та вилучення небажаної крапельної фази, було сконструйовано, виготовлено та апробовано блок магнітної сепарації плазми.

З метою зменшення впливу плазми, що проявляється в утворенні надмірної кількості аморфного та алмазоподібного вуглецю на підкладках, а також розділення впливу параметрів плазми від інших фізичних процесів на поверхні підкладок було спроектовано та виготовлено джерело іонів вуглецю на основі розрядної комірки типу Пеннінга. Також дисертант, з метою регулювання густини плазмового потоку в межах  $10^{16}$ – $10^{13}$  м<sup>-3</sup>, доповнив комірку Пеннінга системою електростатичного керування плазмовим потоком, яка розташовується між джерелом плазми та столиком зі зразками. Для регулювання температури підкладок була виготовлена конструкція столика з резистивним нагрівачем, яка дозволяє нагрівати підкладки в межах температур від 20 до 1200°C, а також регулювати енергію іонів на підкладці шляхом подачі потенціалу зміщення на столик.

Для запобігання взаємодії матеріалу матриці та ВНТ автором було запропоновано ідею створення на поверхні кожної нанотрубки шару з дифузійного бар'єру з металу, який не утворює карбідів з вуглецем. В якості такого металу було обрано мідь. Для нанесення міді на шар ВНТ було виготовлено додатковий пристрій-випаровувач.

У п'ятому розділі представлено матеріали по лабораторній технології отримання ВНТ на промисловій установці ННВ-6,6-І1 типу «Булат». Експериментально визначено технологічні умови синтезу ВНТ контрольованої морфології методами CVD та PECVD в вакуумі: ефективну товщину плівки каталізатору, при якій відбувається синтез ВНТ керованої морфології; умови пасивації поверхні кремнію окисом кремнію або нітридом титану для запобігання взаємодії підкладки з матеріалом каталізатора; вплив робочої температури підкладок для реалізації процесу синтезу ВНТ, тиску ацетилену в зоні синтезу, складу та енергії плазмової компоненти.

Викладено результати комплексу виконаних робіт по отриманню на поверхні підкладки композиту метал-ВНТ, де моделлю металевої матриці з заданими характеристиками виступає мідь.

Розроблено та реалізовано технологічну модель отримання в єдиному циклі композиційних покриттів ВНТ з металічною матрицею, яка включає етапи:

- 1) попереднє очищення поверхні підкладок в розряді Пеннінга;
- 2) пасивація поверхні кремнієвих підкладок плівкою нітриду титану, що наносився методом КІБ (конденсація і іонне бомбардування);
- 3) нанесення на пасивовану підкладку плівки металу-каталізатору з вакуумно-дугового розряду (Fe чи Ni) товщиною 5-15 нм;
- 4) відпал отриманої плівки металу-каталізатору при температурі ~850-900°C упродовж 5-15 хв. з метою її коагуляції та формування каталітичних центрів;
- 5) CVD і PECVD-синтезу вуглецевих нанотрубок на сформованих каталітичних центрів;
- 6) нанесення на поверхню ВНТ та підкладки бар'єрного шару міді шляхом випаровування її з алундового тигля.

Розроблені фізико-технологічні засади отримання композитів метал-ВНТ в єдиному технологічному циклі дозволяють вирішити проблему агрегації ВНТ та дають можливість отримувати рівномірне заповнення металом простору між нанотрубками.

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

1. Розділ 2, С. 61-66. Не наведено методи дослідження властивостей покриттів.
2. На відміну від існуючих моделей зародження та росту трубок у дуговому розряді, де первинною є нанокрапля конденсованого пару металевого каталізатора, автор пропонує: Розділ 3, с. 73 «що основну роль в механізмі зародження та росту одностінних вуглецевих нанотрубок при дуговому розряді з високими тисками буферного газу відіграють не каталітичні, а вуглецеві наночастинки». Але підтвердження цього механізму, або теоретичного, або експериментального в роботі не існує, хоч автор і відмічає у п.1 наукової новизни, що «Запропоновано нову феноменологічну модель фізичних процесів по зародженню і зростанню вуглецевих нанотрубок...».

3. В підрозділі 5.2, на с. 148 є такий абзац «Приведений спосіб синтезу ВНТ безпосередньо на поверхні титану дозволяє в подальшому формувати на цій поверхні композитні покриття із заданими фізико-механічними та хімічними властивостями, де компонентою із зміцнюючими та хімічними характеристиками виступають синтезовані ВНТ». Але це є абсолютно безпідставним, тому що у роботі не наведено ніяких даних про композитні покриття, а тим паче із заданими фізико-механічними та хімічними властивостями, де компонентою із зміцнюючими та хімічними характеристиками виступають синтезовані ВНТ.

4. В завершенні підрозділу 5.5 (с. 170-171) присутній такий абзац: «Застосування запропонованої технологічної моделі отримання композитів метал-ВНТ в єдиному технологічному циклі дозволяє вирішити проблему агрегації ВНТ та дає можливість отримувати рівномірне заповнення металом простору між нанотрубками». До того ж у загальних висновках п.7 (с. 175) вказано: «Вперше вирішено задачу отримання композиційних покриттів з вуглецевими нанотрубками...», але ніяких властивостей покриттів у роботі не наведено.

5. Не вказано обсяг статистичної вибірки, інтервал довірчої ймовірності і похибка, тому важко оцінювати результати численних експериментальних досліджень тоді можна говорити про оптимізацію чогось (розділ 5, С. 125, 167).

6. Не уникнув автор технічного браку в тексті та нечітких формулювань. Мають місце друкарські помилки та помилки у оформленні роботи (таблиць, рисунків та форматуванні тексту).

### ЗАГАЛЬНИЙ ВИСНОВОК ПО РОБОТІ

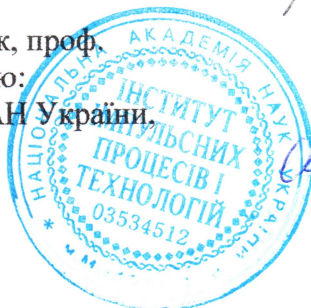
Висловлені зауваження не знижують цінності основних наукових результатів роботи та її практичного значення і не являються принциповими по відношенню до її головних висновків. Наукова новизна роботи, її зміст та висновки відповідають паспорту спеціальності 05.02.01 – матеріалознавство.

Вважаю, що дисертаційна робота Хомінич А.І. «Плазмохімічний синтез та будова шарів вуглецевих нанотрубок, призначених для створення композиційних покриттів», за обсягом експериментальних даних, їх узагальненню, актуальністю, науковою новизною та практичною цінністю отриманих результатів відповідає вимогам пунктів 9, 11 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника» до кандидатських дисертацій, а її автор Хомінич А.І. заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство.

Офіційний опонент,  
головний науковий співробітник  
відділу імпульсної обробки дисперсних систем  
Інституту імпульсних процесів  
і технологій НАН України,  
доктор техн. наук, проф.

О.М. Сизоненко

Підпис доктора техн. наук, проф.  
Сизоненко О.М. засвідчую:  
Вчений секретар ІПТ НАН України,  
кандидат технічних наук



А.В. Сінчук