

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Хомінич Анастасії Іванівни «Плазмохімічний синтез та будова шарів вуглецевих нанотрубок, призначених для створення композиційних покриттів», яка подана на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство

Актуальність теми дисертаційної роботи

Розвиток сучасної техніки неможливий без застосування новітніх матеріалів, зокрема композиційних. Одним з перспективних напрямків досліджень в цій області є створення композитів (з органічною чи неорганічною матрицею) на основі вуглецевих нанотрубок (ВНТ). Унікальна структура і властивості ВНТ, з врахуванням того, що їх діаметр складає від одиниць до десятків нанометрів, а довжина – від одиниць до сотень мікрон, зумовлюють можливість створення композиційних матеріалів з високими значеннями міцності, електропровідності і деякими специфічними властивостями, зокрема, радіопоглинаючими.

Створення таких матеріалів є складною задачею, що зумовлено рядом проблем, які виникають при введенні нанотрубок в металеву матрицю. Внаслідок великої питомої поверхні ВНТ схильні до утворення агломератів, тобто до нерівномірного розподілу в матриці основного матеріалу. Невисока термічна стабільність вуглецевих нанотрубок не дозволяє очікувати позитивного ефекту від введення ВНТ в розплави металів. При цьому найбільш ймовірними є процеси руйнування нанотрубок і утворення карбідів. Тому задача введення ВНТ в металеву матрицю композиту потребує подальших досліджень.

Іншою стороною гальмування прикладного застосування ВНТ в різних областях техніки є деяке відставання у розумінні фізичних процесів їх синтезу. Найважливішими, як з огляду на практичне використання, так і з точки зору фундаментальних досліджень властивостей нанотрубок, є визначення процесів генерації ВНТ та впливу на них технологічних

параметрів синтезу. Незважаючи на широке розмаїття методів синтезу ВНТ, жоден з них не дозволяє отримувати структури із передбаченою морфологією. Ця задача також потребує подальших досліджень.

У зв'язку з цим, актуальність теми дисертації Хомінич А.І., яка присвячена дослідженню особливостей впливу технологічних параметрів на піролітичний синтез ВНТ визначеної морфології та отриманню композиційних покриттів метал-ВНТ, не викликає сумніву.

Підтвердженням актуальності дисертаційної роботи Хомінич А.І. є також те, що вона виконувалась відповідно до бюджетної тематики Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України за темами: № держреєстрації 0104U000080 “Фазові рівноваги у сплавах з евтектичним, перитектичним та евтектично-перитектичним типами кристалізації” 2006р; № держреєстрації 0107U000077 “Особливості будови, фазові стани та властивості евтектичних сплавів на основі Ti, Fe, Ni і Co, одержаних в рівноважних та нерівноважних умовах” з 2007 р., а також 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 наукових положень, висновків і рекомендацій, їх достовірність та новизна. Обґрунтування та достовірність наукових положень та висновків дисертації забезпечено використанням сучасних експериментальних методів досліджень (растрової електронної мікроскопії, атомно-силової мікроскопії, рентгеноспектрального мікроаналізу, спектроскопії комбінаційного розсіювання світла, гравіметричного кількісного аналізу), 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. У дисертаційній роботі Хомінич А.І. визначено та обґрунтовано ряд положень, висновків, які відзначаються науковою новизною. Запропоновано: нову феноменологічну модель фізичних процесів зародження і зростання вуглецевих нанотрубок в електричних дугових розрядах високого тиску з випаровуванням анодом; розроблено фізико-технологічні основи додавання регульованої по густині та енергії плазмової компоненти робочого газу в зону синтезу ВНТ, для отримання вуглецевих нанотрубок; вперше встановлено пасивуючу роль водню на підкладках з титанових сплавів при проведенні на них процесів синтезу вуглецевих нанотрубок; вперше визначено фізико-технологічні умови рівномірного осадження атомів міді, при утворенні композиційних покриттів, на вуглецевих нанотрубках.

Практична цінність. Результати роботи мають суттєве наукове та практичне значення. Виконання комплексних експериментальних досліджень знайшли практичне застосування в технологічних процесах виготовлення акумуляторів високої ємності, які пройшли ряд випробувань на кафедрі матеріалознавства та новітніх технологій ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”.

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».

Повнота опублікованих результатів дисертації. За темою дисертаційної роботи 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.

Автореферат виконано відповідно до вимог ДАК МОН України. В ньому викладена основна суть проведених наукових досліджень, а також наведені висновки та список основних публікацій. В цілому зміст автореферату дисертаційної роботи адекватно відображає головну суть виконаної роботи.

Оцінка змісту роботи. Дисертаційна робота Хомінич А.І. складається зі вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку літературних посилань та додатків.

У **вступі** наведена загальна характеристика роботи, окреслена її актуальність, наукова новизна та практична цінність, визначені мета та задачі дослідження, перераховані методики досліджень, представлений особистий вклад здобувача, перелік апробації тощо.

У **першому розділі** проаналізовано актуальні проблеми і тенденції застосування композитних матеріалів на основі ВНТ. Докладно розглянуто властивості та будову вуглецевих нанотрубок, подано стисло характеристику існуючих методів їх синтезу. Проаналізовано проблеми синтезу композитів метал-ВНТ. На основі цього автором сформульовано мету та окреслено задачі дослідження.

У **другому розділі** викладено технічні характеристики обладнання, на якому здійснювався синтез вуглецевих наноструктур. Надається характеристика робочих поверхонь для синтезу вуглецевих наноструктур, обґрунтовується вибір матеріалу модельних підкладок та наводиться методика їх підготовки для синтезу. Висвітлюються методики дослідження

структури та морфології отриманих структур, хімічного складу та топографії підкладок.

Використані методики дослідження відповідають сучасному науковому рівню, що свідчить про достовірність отриманих результатів.

У **третьому розділі** представлена запропонована автором феноменологічна модель утворення вуглецевих нанотрубок в плазмі дугового розряду високого тиску з випаровуваним графітовим анодом. Окреслено основні етапи процесів, які відбуваються при взаємодії з навколишнім середовищем наночасток вуглецю у процесі їх руху в плазмі. Сформульовано уявлення щодо впливу іонізованої компоненти вуглецю на процеси зародження та росту ВНТ, що використано при реалізації процесу вирощування вуглецевих наноструктур на промисловій установці іонно-плазмового напилення ННВ-6,6 типу «Булат».

У **четвертому розділі** описано поетапну модернізацію промислової установки ННВ-6,6 з метою здійснення на ній синтезу ВНТ методами CVD та PECVD. Наводяться дані щодо конструювання та виготовлення додаткового обладнання, яке дозволяло здійснити наступні технологічні операції: нагрів підкладок резистивним нагрівачем з метою їх термічного очищення та формування каталітичних центрів (КЦ); іонізація робочого вуглецьвміщуючого та допоміжних газів за допомогою ініціації у вакуумі окремого газового розряду типу Пеннінга, з можливістю бомбардування підкладок іонами газів; напилення захисного підшару на підкладки для запобігання хімічної взаємодії з металом-каталізатором; іонно-плазмове напилення тонкої плівки металу-каталізатору на підкладки з наступним високотемпературним відпалом для її коалесценції з метою формування каталітичних центрів дисоціації вуглецевмісного газу; синтез ВНТ на сформованих каталітичних центрах.

Запропоновано ідею створення на поверхні кожної нанотрубки шару з дифузійного бар'єру з металу (міді), який не утворює карбідів з вуглецем.

Описано конструкцію виготовленого додаткового пристрою-випаровувача для нанесення міді на поверхню ВНТ.

У п'ятому розділі наведено оптимальні параметри і режими синтезу вуглецевих нанотрубок на підкладки різного типу. Надано детальний опис технологічних етапів одержання композиційного покриття мідь-ВНТ в єдиному технологічному циклі. Експериментально визначено технологічні умови синтезу ВНТ методами CVD та PECVD в вакуумі на промисловій установці ННВ-6,6: ефективну товщину плівки каталізатора (~10-15нм, при цьому розміри каталітичних центрів, придатних для росту ВНТ, знаходяться в межах ~5-50 нм), при якій відбувається ефективний синтез ВНТ очікуваної морфології; умови пасивації поверхні кремнію окисом кремнію та нітридом титану для запобігання взаємодії підкладки з матеріалом каталізатора; вплив температури підкладки, тиску ацетилену в вакуумній камері, густини плазмової компоненти на процес синтезу; кількість кисню, необхідного для видалення аморфного шару вуглецю.

Показано, що збільшення інтенсивності плазмового потоку в зоні PECVD-синтезу з 10^{13} до 10^{16} м⁻³ дозволяє зменшити температуру синтезу на ~150°C і збільшити швидкість зростання ВНТ у 8-10 разів.

Вперше на поверхні конструкційних титанових сплавів ВТ1-0 та ВТ6 шляхом гідрування при тиску 10 Па і температурі підкладки 600°-650°C вирощено вуглецеві нанотрубки завдяки сформованому прошарку з гідридних фаз втілення. 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 пасивації поверхні сплаву ВТ1-0 від взаємодії з каталітичними металами оптимальна глибина наводнення приповерхневого шару складає ~200нм.

Експериментальним шляхом розроблено технологічні прийоми створення композиційних покриттів з вуглецевими нанотрубками в єдиному технологічному циклі.

Зауваження по дисертаційній роботі

Окрім викладених вище позитивних якостей рецензованої дисертації Хомінич А.І., роботі притаманні і деякі недоліки, стосовно яких вважаю за доцільне зробити декілька зауважень:

1. Огляд літератури має занадто загальний характер, тобто багато місця відведено питанням, які не відображені в основному змісті дисертації (напр., підрозділ 1.2 Вуглецеві нанотрубки, їх будова та властивості(с.36-44)). У той же час недостатньо висвітлена література з сучасних технологій синтезу композитів метал-ВНТ, отримання яких фактично є метою проведених в роботі експериментальних досліджень.
2. Відсутній опис методики визначення товщини шару окису кремнію на кремнієвій підкладці, хоча на с.127 підрозділу 5.1 порівнюється синтез вуглецевих нанотрубок на підкладках з різною товщиною шару SiO₂.
3. Структура дисертаційної роботи достатньо чітка, логічна та послідовна, але найбільш важливі результати, які були досягнуті експериментальним шляхом, стиснуті в одному розділі 5, який займає 60 сторінок.
4. Автором, у розділі 5, визначено характер розподілу каталітичних центрів росту вуглецевих нанотрубок за розмірами, проте було б вельми інформативним представлення статистичної обробки цих результатів.

Наведені зауваження не торкаються головних висновків та положень дисертації і можуть розглядатись як побажання для подальшого розвитку досліджень. У цілому, дисертаційна робота Хомінич А.І. виконана на високому професійному рівні і добре побудована методично. Автореферат та наукові публікації автора цілком відповідають темі дисертації.

Текст дисертації свідчить про виконання великого обсягу експериментальних робіт, що знайшло відображення у зроблених загальних висновках, кількість яких у дисертації становить 6.

Загальні висновки щодо дисертації

Оцінюючи весь комплекс проведених досліджень, представлених в роботі, слід зазначити, що робота Хомінич А.І. є актуальною і пов'язана із

замовленням та потребами розвитку сучасного матеріалознавства. Дисертація є завершеною науковою працею, при виконанні якої було одержано нові науково обґрунтовані результати, які в сукупності вирішують важливе технічне завдання - отримання композиційних покриттів метал-нанотрубки з передбаченою структурою, а відтак – властивостями. Основні результати дисертаційної роботи достатньо повно опубліковані в наукових фахових і міжнародних виданнях та широко апробовані на вітчизняних та міжнародних конференціях. Автореферат повністю відображає зміст дисертації, основні наукові положення та практичну значимість роботи.

Виходячи з вищенаведеного, вважаю, що представлена дисертаційна робота відповідає всім вимогам паспорту спеціальності 05.02.01 – матеріалознавство, а також вимогам пунктів 9, 11 «Порядку присудження наукових ступенів», а її автор – Хомінич Анастасія Іванівна – заслуговує на присудження їй наукового ступеня **кандидата технічних наук** за спеціальністю **05.02.01 – матеріалознавство**.

Офіційний опонент:

Професор кафедри металознавства

та термічної обробки металів

інженерно-фізичного факультету

Національного технічного

університету України

Київський політехнічний

інститут імені Ігоря Сікорського,

доктор технічних наук, професор



Хижняк В.Г.

Підпис В.Г. Хижняка засвідчую:

Вчений секретар

КПІ імені Ігоря Сікорського

Мельниченко А.А.



Мельниченко А.А.