

Голові разової спеціалізованої вченої ради
Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України,
доктору технічних наук, професору, в.о. провідного
наукового співробітника відділу технології
вирощування монокристалів Інституту
сцинтиляційних матеріалів НАН України
Сідлецькому Олегу Цезаревичу

ВІДГУК

Рецензента кандидат технічних наук наукового співробітника відділу
гетероструктурованих матеріалів ІСМА НАН України Лазарева Ігоря
Вікторовича на дисертаційну роботу Сібілєва Миколи Львовича «Отримання
комбінованих сцинтиляційних елементів методом 3D-друку», що подається на
здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 –
Матеріалознавство

1. Обґрунтування вибору теми дослідження та її зв'язок із науковими програмами.

Сучасні системи реєстрації іонізуючого випромінювання висувають до
сцинтиляційних елементів не лише вимоги щодо високої ефективності, але й
щодо можливості поєднання в одному виробі матеріалів з різним
функціональним призначенням. Особливо це актуально для багат шарових і
гетерогенних детекторів, конструкція яких традиційно потребує виготовлення
окремих компонентів, їх механічної обробки та подальшого складання. Такий
підхід обмежує конструкційну гнучкість і ускладнює швидке виготовлення
дослідних зразків.

У цьому сенсі обраний Сібілєвим М.Л. напрям дослідження є актуальним
і добре відповідає сучасній тенденції переходу від адитивного виготовлення
окремих конструкційних деталей до прямого формування функціональних

виробів. Принциповою рисою дисертації є використання FDM 3D-друку не як допоміжної операції, а як основи єдиного технологічного циклу створення сцинтиляційних, світловідбивних, світлопровідних та абсорбційних елементів.

Робота виконувалась в Інституті сцинтиляційних матеріалів НАН України в межах тематичних науково-дослідних робіт та міжнародної співпраці. Це підтверджує практичну затребуваність поставленої задачі та її відповідність науковому профілю установи.

2. Мета, наукове завдання, об'єкт, предмет та методи дослідження.

Метою роботи визначено розроблення вихідних матеріалів і технологічних підходів для виготовлення комбінованих сцинтиляторів із застосуванням FDM 3D-друку. Для її досягнення автор послідовно вирішує задачі створення композиційних сцинтиляційних і абсорбційних філаментів, виготовлення тонкошарових та багатошарових елементів, а також встановлення зв'язку між складом матеріалу, параметрами друку та функціональними характеристиками готового виробу.

Об'єкт і предмет дослідження сформульовані відповідно до поставленої мети. Методичний комплекс включає екструзійне формування філаментів, FDM 3D-друк, спектрометричні та сцинтиляційні вимірювання, визначення просторової роздільної здатності, ICP-MS з лазерною абляцією, метод співпадінь, а також математичне моделювання теплофізичних процесів з експериментальною перевіркою. Поєднання технологічних, структурних і функціональних методів є доречним для матеріалознавчого характеру роботи.

3. Загальна характеристика дисертації та зміст її основних розділів.

Дисертація складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел та трьох додатків. Загальний обсяг становить 191 сторінку, з яких 141 сторінка припадає на основний текст. Список літератури містить 217 найменувань; у роботі наведено 15 таблиць і 47 рисунків.

Перший розділ формує науковий контекст дослідження: розглянуто неорганічні, пластмасові, композиційні та комбіновані сцинтилятори, конструктивні принципи детекторів і стан використання адитивних технологій. Важливо, що огляд підводить до конкретної матеріалознавчої проблеми – необхідності створення придатних до FDM матеріалів, здатних забезпечити потрібні функціональні властивості.

Другий розділ має методичний характер. У ньому систематизовано способи підготовки компонентів, екструзії філаментів, 3D-друку та методи дослідження отриманих матеріалів і виробів. Така побудова дозволяє надалі розглядати результати не ізольовано, а у зв'язку з технологічними умовами їх одержання.

У третьому розділі вперше досліджено 3D-друк композиційними сцинтиляційними матеріалами на основі гранул неорганічних сцинтиляторів ZnSe:Al, GOS:Pr, GAGG:Ce, CsI:Tl та ZnS:Ag у термопластичних матрицях. Встановлено вплив дисперсності та концентрації наповнювача, товщини зразка і складу полімерного середовища на характеристики надрукованих сцинтиляторів. Для різних видів випромінювання отримано відносний світловий вихід друкованих зразків: до 72 % для рентгенівського, 94 % для α - та 98 % для β -випромінювання; для плівок рентгенівської візуалізації досягнуто просторової роздільної здатності до 3,35 пар ліній/мм.

Четвертий розділ розширює підхід від окремого композиційного сцинтилятора до багатоматеріального детекторного елемента. Розроблено абсорбційні матеріали з високим вмістом вольфраму та металевий філамент на основі евтектичного сплаву Bi–Pb–Sn. Вперше показано можливість сумісного формування сцинтиляційного, світловідбивного та металевого абсорбційного шарів у межах одного технологічного циклу та виготовлено елемент детектора типу «Шашлик».

У п'ятому розділі розглянуто розробку нейтрончутливих матеріалів для 3D-друку багат шарових детекторів. Одержано новий сцинтиляційний матеріал ZnS:Ag/карборан, а для FDM-друку використано композицію ZnS:Ag/B₂O₃ у полістирольній матриці. Окремим важливим результатом є аналіз теплофізики пошарового формування: автор пов'язує якість виробу з часом перебування шару вище температури склування полістиролу та визначає для дослідженої пари матеріалів оптимальний інтервал 35–45 с.

4. Наукова новизна отриманих результатів.

Наукова новизна роботи полягає насамперед у системному матеріалознавчому обґрунтуванні FDM-друку комбінованих сцинтиляційних елементів. На відміну від підходу, за якого друкується лише полімерна сцинтиляційна деталь, у дисертації розглядається сумісність різних за природою та функцією матеріалів у межах створення одного виробу.

1. Виявлено закономірності впливу на сцинтиляційні параметри 3D-друкованих зразків: гранулометричного складу та концентрації сцинтиляційного наповнювача, типу термопластичного сполучного середовища, а також товщини зразків. Відпрацьовано методи визначення оптимального складу сцинтиляційних філаментів на основі розроблених композиційних матеріалів з ZnSe:Al, GOS:Pr, GAGG:Ce, CsI:Tl і ZnS:Ag в якості сцинтиляційного наповнювача та PS і PMMA в якості термопластичного сполучного середовища. Це дозволило методом FDM 3D-друку створювати сцинтилятори для реєстрації рентгенівського, α - та β -випромінювання із відносними світловими виходами до 72 %, 94 % та 98 % відповідно по відношенню до монокристалу, а також плівки для рентгенівської візуалізації з просторовою розділовою здатністю до 3,35 пар ліній на мм.

2. Досліджено вплив складу металевих сплавів на основі Bi, Pb, Sn та Cd на процес FDM 3D-друку та властивості абсорберів гетерогенних детекторів. Показано, що легкоплавкий евтектичний сплав Bi–Pb–Sn (52 %, 32 %, 16 %)

дозволяє друкувати абсорбційні шари сумісно з полімерними та композиційними матеріалами на основі PS в єдиному технологічному циклі завдяки температурі плавлення сплаву ($98\text{ }^{\circ}\text{C}$) нижчій за температуру склування PS. Абсорбційні властивості надрукованих шарів забезпечуються високою густиною сплаву ($\rho = 9,7\text{ г/см}^3$) та радіаційною довжиною ($X_0 = 0,63\text{ см}$).

3. Встановлено залежність ефективності реєстрації теплових нейтронів від складу розробленого сцинтиляційного матеріалу ZnS:Ag/карборан, який виготовлено методом осадження конвертору нейтронів на гранули люмінофору з розчину. Показано, що при вмісті 14 мас.% карборану досягається максимум ефективності реєстрації в окремому шарі, що складає 49 %.

4. Визначено закономірності зв'язку між теплофізичними характеристиками матеріалів, режимами друку та функціональними і геометричними властивостями надрукованих багатошарових комбінованих сцинтиляційних елементів. На прикладі пари матеріалів (композиційний матеріал ZnS:Ag/B₂O₃ та PS) відпрацьовано метод визначення оптимального режиму 3D-друку. Встановлено єдиний параметр, який характеризує сукупність теплофізичних показників друку та обумовлює властивості надрукованих елементів – це час протягом якого температура шару, що друкується, перевищує температуру склування PS.

5. Обґрунтованість та достовірність результатів.

Представлені висновки спираються на значний обсяг експериментального матеріалу та отримані з використанням взаємодоповнювальних методів. Позитивною рисою є те, що автор не обмежується демонстрацією можливості друку, а проводить функціональні випробування створених елементів, зіставляє їх характеристики з традиційними методами виробництва та доповнює експеримент математичним моделюванням. Це дає підстави вважати основні наукові положення достатньо обґрунтованими.

6. Особистий внесок здобувача та рівень його наукової підготовки.

Зміст дисертації свідчить про володіння здобувачем широким колом питань на стику матеріалознавства сцинтиляторів, полімерних композицій, адитивних технологій та методів детектування випромінювання. Автор брав участь в одержанні та обробці експериментальних результатів, їх обговоренні й підготовці публікацій; постановка задач та інтерпретація результатів здійснювались у співпраці з науковим керівником. Обсяг виконаної роботи відповідає рівню самостійного кваліфікаційного дослідження.

7. Практичне значення отриманих результатів.

Практична цінність дисертації визначається створенням набору матеріалів і технологічних прийомів, які можуть бути безпосередньо використані для виробництва детекторів різного призначення.

1. Запропоновано та реалізовано використання FDM 3D-друку для створення комбінованих сцинтиляційних елементів у єдиному технологічному циклі з використанням матеріалів різного функціонального призначення (сцинтиляційні, світлопровідні, світловідбиваючі та абсорбційні) і різної природи (термопластичні полімери, композиційні матеріали, металеві сплави).

2. В ході роботи розроблено філаменти для використання у створенні сцинтиляційних елементів методом FDM 3D друку, наступного складу:

- композиційні матеріали на основі гранул неорганічних сцинтиляторів (CsI:Tl, GAGG:Ce, GOS:Pr, ZnSe:Al, ZnS:Ag), диспергованих в матриці термопластичних полімерів (PS, PMMA) для друку детекторів α -, β - та рентгенівського випромінювання;

- композиційний матеріал на основі порошку сцинтилятору з конвертором (ZnS:Ag/B₂O₃), диспергованого в матрицю PS, для друку детекторів реєстрації теплових нейтронів;

- композиційний матеріал на основі порошку вольфраму, диспергованого в матрицю термопластичного полімеру (TPU) з високими показниками ρ та Z_{eff} для друку абсорбційних шарів гетерогенних детекторів;
- сплав металів (Bi–Pb–Sn) з високими показниками ρ та Z_{eff} , та температурою плавлення нижчою за температуру склування PS, для друку абсорбційних шарів гетерогенних детекторів.

3. Показано, що сцинтилятори, надруковані розробленими композиційними філаментами, забезпечують сцинтиляційні параметри співставні з детекторами, створеними традиційними методами:

- світловий вихід при реєстрації рентгенівського випромінювання - 72 % відносно монокристалічних сцинтиляторів;
- світловий вихід при реєстрації α -випромінювання – 94 % відносно монокристалу;
- світловий вихід при реєстрації β -випромінювання – 98 % відносно монокристалу;
- просторова роздільна здатність тонкошарових плівок рентгенівської візуалізації – до 3,35 пар ліній на мм, що складає до 87 % відносно відомих композиційних зразків.

Метод є економічно доцільним завдяки практично безвідходному процесу та використанню у виробництві залишків виготовлення детекторів з монокристалів, чи взагалі порошкоподібних матеріалів (наприклад, отриманих методом твердофазного синтезу чи сплавлення без стадії вирощування монокристалу).

4. На основі нового сцинтиляційного матеріалу ZnS:Ag/карборан створено сцинтиляційні елементи для реєстрації теплових нейтронів, які продемонстрували ефективність реєстрації теплових нейтронів на рівні 85 %, що перевищує відомі аналоги. Методом FDM 3D друку створено багат шарові сцинтиляційні елементи на основі ZnS:Ag/B₂O₃ для реєстрації теплових

нейтронів. Виготовлені елементи мають ефективність реєстрації до 68 %, і не поступаються відомим аналогам.

5. Розроблено технологічні підходи, які можуть бути використані для 3D-друку різними матеріалами в єдиному циклі конструкційно складних сцинтиляторів, включаючи тонкі плівки, пошарові структури, у тому числі з інтегрованими абсорберами та світловодами. Використання FDM 3D друку для виготовлення комбінованих сцинтиляційних детекторів дозволяє підвищити ефективність виробництва завдяки автоматизації, швидкості та уникненню трудомістких процесів, притаманних традиційним методам створення детекторів.

Практичну спрямованість підтверджують патент України на корисну модель № 158289 від 16.01.2025, патент України на винахід № 130763 від 06.05.2026 та зареєстрована технологія синтезу ZnS:Ag. Одержані результати можуть бути корисними для швидкого прототипування і дрібносерійного виготовлення детекторних елементів для фізики високих енергій, радіаційного контролю, неруйнівного контролю та суміжних напрямів.

8. Використання та апробація результатів роботи.

Дослідження виконувались у межах тематичних планів науково-дослідних робіт Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України в рамках держбюджетних тем «Розробка методів отримання композитних сцинтиляторів» (шифр: «Композит» 2017-2021 рр., номер держреєстрації № 0117U000988), «3D-друк детекторів частинок на основі пластикових сцинтиляторів» (шифр: «Філамент», грантова №IZURZ2_224819, 2024-2026 рр.), «Багатокомпонентні сцинтиляційні елементи для системи радіаційної безпеки АЕС» (шифр: «Елемент», № держреєстрації № 0123U100989) за договором № 4.9/23-П від 02.01.2023.

Основні результати доповідались на міжнародних наукових заходах, що забезпечило їх фахове обговорення.

9. Повнота викладення результатів у публікаціях.

За темою дисертації опубліковано 13 наукових робіт: 5 статей у міжнародних виданнях, що індексуються у Scopus, 1 патент України на винахід, 1 патент України на корисну модель та 6 тез доповідей на міжнародних науково-технічних конференціях. Тематика публікацій охоплює основні напрями дисертації, тому результати, винесені на захист, належною мірою апробовані та оприлюднені.

10. Дискусійні положення та зауваження до дисертації.

1. В переліку умовних позначень відсутні скорочення неорганічних сцинтиляційних речовин, використаних для створення композиційних матеріалів.

2. Всюди по тексті дисертації (стор 27, 141, 158) вказано , що оптимальний вміст карборану 14 мас.% при цьому у висновках п. 6 на сторінці 162 - 14 об.% карборану.

3. В переліку методів детектування нейтронів відсутня інформація про застосування органічних сцинтиляційних матеріалів, хоча вони широко застосовуються на даний час у виробництві твердотільних детекторів.

4. Як еталон використовували композиційні зразки на основі GOS:Pr (розмір гранул (1-5) мкм), розміром (60×40×0,10) мм в органічній полісилоксановій матриці при цьому друковані зразки мають товщину від 0,15 мм до 0,3 мм. Було б коректно порівнювати зразки однієї товщини, тобто друкувати зразки товщиною від 0.1 мм.

5. Встановлений критерій оптимального друку через час перебування шару вище температури склування полістиролу є цікавим і практично корисним. Разом з тим його придатність продемонстровано лише для конкретної пари матеріалів. Бажано уточнити межі застосовності цього критерію та можливість перенесення запропонованого підходу на інші полімерні матриці з відмінними ї температурними характеристиками.

Наведені зауваження мають переважно дискусійний характер, окреслюють напрями подальшого розвитку дослідження і не ставлять під сумнів достовірність основних результатів, наукову новизну та практичну цінність дисертації.

11. Дотримання принципів академічної доброчесності.

За результатами ознайомлення з дисертаційною роботою підстав вважати, що здобувачем порушено принципи академічної доброчесності, не встановлено. Запозичені положення та результати інших авторів супроводжуються відповідними посиланнями.

12. Відповідність змісту дисертації спеціальності.

За предметом дослідження, використаними методами, характером встановлених закономірностей і практичною спрямованістю дисертаційна робота відповідає спеціальності 132 – Матеріалознавство галузі знань 13 – Механічна інженерія. Основний зміст роботи безпосередньо пов'язаний зі створенням, технологією одержання та дослідженням структури і функціональних властивостей нових композиційних та комбінованих матеріалів.

13. Загальний висновок та рекомендація дисертації до захисту.

Дисертаційна робота Сибілева Миколи Львовича «Отримання комбінованих сцинтиляційних елементів методом 3D-друку» є завершеною кваліфікаційною науковою працею, в якій отримано нові науково обґрунтовані результати у сфері матеріалознавства сцинтиляційних композицій та адитивних технологій. Поставлена мета досягнута, сформульовані завдання в цілому вирішені, а одержані результати мають як наукове, так і прикладне значення.

За актуальністю теми, рівнем наукової новизни, обґрунтованістю та достовірністю результатів, практичним значенням, повнотою оприлюднення основних положень і загальним рівнем виконання дисертація відповідає вимогам «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування

рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44, а Сібілев Микола Львович заслуговує на присудження ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 – Матеріалознавство галузі знань 13 – Механічна інженерія.

Рецензент

кандидат технічних наук наукового
співробітника відділу
гетероструктурованих матеріалів ІСМА
НАН України

Ігор ЛАЗАРЄВ

Підпис І.Лазарева засвідчую

Учений секретар ІСМА НАН України
к.т.н., ст. досл.

Юрій ДАЦЬКО