

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

Офіційного опонента – члена-кореспондента НАН України, завідувача відділу зварювання пластмас Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, доктора технічних наук, професора Юрженко Максима Володимировича на дисертаційну роботу Сібілева Миколи Львовича «Отримання комбінованих сцинтиляційних елементів методом 3D-друку», подану до захисту у разову спеціалізовану вчену раду Інституту сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 Матеріалознавство в галузі знань 13 Механічна інженерія.

Актуальність обраної теми дисертації.

Розвиток ядерної фізики, фізики високих енергій, медичної діагностики, систем радіаційного контролю та неруйнівного контролю нерозривно пов'язаний із необхідністю створення нових поколінь сцинтиляційних детекторів, які поєднували б високі експлуатаційні характеристики, технологічність виготовлення, економічність виробництва та можливість реалізації складних конструктивних рішень. Традиційні технології виготовлення сцинтиляторів, особливо на основі монокристалічних матеріалів, характеризуються високою енергоємністю, значною тривалістю технологічного циклу, суттєвими втратами вартісної сировини та обмеженими можливостями формування багатокомпонентних просторових структур.

У зв'язку з цим особливої актуальності набувають адитивні технології виробництва, які відкривають принципово нові можливості створення комбінованих детекторів зі складною архітектурою та заданими властивостями. Метод FDM 3D-друку сьогодні розглядається як один із найбільш перспективних напрямів виготовлення полімерних та композиційних виробів, однак його застосування для створення комбінованих сцинтиляторів перебуває лише на етапі становлення. Існуючі дослідження переважно стосуються друку пластмасових органічних сцинтиляторів і практично не охоплюють задачі формування композиційних та багат шарових гетерогенних сцинтиляційних структур, здатних поєднувати сцинтиляційні, світлопровідні, світловідбиваючі та абсорбційні функції.

У цьому контексті дисертаційна робота Сібілева Миколи Львовича є своєчасною та актуальною, оскільки присвячена розробленню наукових засад і технологічних рішень щодо виготовлення комбінованих сцинтиляційних елементів методом FDM 3D-друку із використанням різних функціональних матеріалів. Автором запропоновано комплексний підхід до створення нових матеріалів для адитивного виробництва, досліджено закономірності формування їх структури і властивостей, визначено оптимальні технологічні режими друку та продемонстровано можливість виготовлення широкого спектра детекторів різного функціонального призначення.

Наукову та практичну цінність становить реалізація технології отримання композиційних сцинтиляційних філаментів, створення комбінованих елементів гетерогенних детекторів типу «Шашлик», розроблення нейтрон-чутливих композиційних матеріалів на основі ZnS із борвмісними конверторами. Отримані результати розширюють можливості використання адитивних технологій у галузі сцинтиляційного матеріалознавства та створюють передумови для розроблення нових поколінь детекторів іонізуючого випромінювання.

Актуальність тематики підтверджується тим, що дослідження виконувалися в рамках державних наукових програм ІСМА НАН України,

міжнародної колаборації 3DET за участю CERN, ETH Zurich, HEIG-VD та інших наукових центрів, а також проєктів, спрямованих на створення нових сцинтиляційних матеріалів і детекторів для сучасної експериментальної фізики та прикладних галузей.

Таким чином, тема дисертації повністю відповідає сучасним тенденціям розвитку матеріалознавства, адитивних технологій та сцинтиляційного приладобудування, а результати роботи мають вагоме наукове й прикладне значення.

Загальна характеристика роботи та отриманих у ній результатів

Загальний обсяг кваліфікаційної наукової праці, що подана на рецензію, складається із вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних джерел літератури. Загальний обсяг роботи складає 191 сторінка, з них 141 сторінка основного тексту (вступ, розділи дисертації та висновки). Список використаних джерел літератури містить 217 найменувань. Дисертація містить 15 таблиць, 43 рисунків і 3 додатки. Результати досліджень викладені грамотно з точки зору термінології і доступно для сприйняття.

Аналіз першого розділу

У першому розділі проаналізовано сучасний стан досліджень у галузі сцинтиляційних матеріалів та адитивних технологій. Розглянуто властивості сцинтиляційних матеріалів, використаних в дисертаційній роботі, особливості органічних і неорганічних сцинтиляторів. Розібрано конструкцію та принципи роботи ряду комбінованих детекторів. Проаналізовано технології виготовлення багатошарових детекторів типу «Шашлик», визначено переваги та недоліки цих технологій. Наведено аналіз різних технологій 3D-друку. Обґрунтовано перспективність використання FDM 3D-друку для створення комбінованих детекторів, зокрема композиційних та багатошарових.

Аналіз другого розділу

Другий розділ містить інформацію про обладнання та загальні методи виготовлення експериментальних зразків, що були використані для досліджень. Зокрема, розроблення композиційних матеріалів та технології виготовлення

філаментів для FDM 3D-друку сцинтиляційних елементів; власно 3D-друк; синтез сцинтиляційних матеріалів та конвертору. Наведено описи методів дослідження оптичних та сцинтиляційних властивостей отриманих зразків.

Аналіз третього розділу

У третьому розділі дисертаційної роботи наведено результати розроблення композиційних сцинтиляційних матеріалів та філаментів для виготовлення детекторів методом FDM 3D-друку. Автором досліджено вплив гранулометричного складу, концентрації сцинтиляційного наповнювача, типу полімерного сполучника та режимів друку на оптичні й сцинтиляційні характеристики отриманих виробів. На основі проведених експериментальних досліджень визначено оптимальні склади композиційних матеріалів для реєстрації рентгенівського, α - та β -випромінювання, а також створено сцинтиляційні плівки для рентгенівської візуалізації. Представлені результати переконливо демонструють можливість виготовлення методом FDM 3D-друку композиційних сцинтиляторів із високими функціональними характеристиками, близькими до традиційних сцинтиляційних матеріалів.

Аналіз четвертого розділу

Четвертий розділ присвячено FDM 3D-друку пошарових елементів гетерогенних детекторів (по типу «Шашлик»), який поєднує в єдиному технологічному циклі сумісний друк металевих шарів разом з композиційними світловідбиваючими та полімерними сцинтиляційними матеріалами. Для цього розроблено філаменти з різних матеріалів. Автором запропоновано нові склади філаментів для друку абсорберів на основі композиційних матеріалів та металевих сплавів. В результаті отримано друковані елементи для реєстрації високоенергетичних часток функціонально порівняні з промисловими аналогами.

Аналіз п'ятого розділу

У п'ятому розділі представлено результати практичної реалізації запропонованих технологічних підходів до виготовлення комбінованих сцинтиляційних елементів для реєстрації нейтронів методом FDM 3D-друку.

Порівняно традиційний метод виготовлення з результатами використання адитивних технологій. Проведені експериментальні дослідження підтвердили працездатність отриманих елементів. Досліджено вплив теплофізичних параметрів матеріалів та режимів 3D-друку на геометричні та функціональні властивості отриманих елементів, що є важливим внеском у розвиток матеріалознавчих основ адитивного виготовлення комбінованих сцинтиляційних систем.

Висновки дисертаційної роботи сформульовані автором на підставі одержаних експериментальних результатів і цілком відповідають меті дослідження – розробити нові матеріали та технологічні підходи щодо виготовлення комбінованих сцинтиляційних елементів методом 3D-друку.

Значимість дослідження для науки

Наукова новизна дисертаційної роботи є достатньо високою та полягає у комплексному вирішенні актуальної науково-технічної задачі створення комбінованих сцинтиляційних елементів із використанням адитивних технологій.

До наукових результатів, вперше отриманих автором особисто, відносяться:

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 $T_{пл} = 98\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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..

Практичне значення отриманих результатів

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 сцинтилятора 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 багатошарові 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.

За результатами розробок отримано патент України на корисну модель «Сцинтиляційний модуль гетерогенного детектору, отриманого 3D-друком» №158289 від 16.01.2025 та патент України на винахід «Сцинтиляційний елемент для реєстрації теплових нейтронів» № 130763 від 06.05.2026. Зареєстрована технологія синтезу ZnS:Ag (з додаванням конвертерів та без), державний реєстраційний номер: 0624U000112.

Результати досліджень можуть бути застосовані для виробництва прототипів та дрібносерійних партій детекторів у ФВЕ та фундаментальних дослідженнях, ядерній енергетиці та радіаційній безпеці, медицині та біофізиці, промисловості та неруйнівному контролю, системах радіаційного моніторингу та безпеки, тощо. Використання методів 3D друку дає можливість організації економічно ефективного виробництва комбінованих сцинтиляторів.

Дискусійні положення та зауваження до дисертації

1. На Стор. 67 у тексті *«Отриманий філамент готовий для 3D-друку сцинтиляційних елементів. Для зберігання філаменту його запаковують в плівку, відкачують з неї повітря та запаюють»* є некоректним використання терміну «запаюють» - має бути термін «заварюють».

2. *«Рисунок 2.6. Схематичне передбачуване зображення осадження карборану з розчину на частинках ZnS:Ag»* - це власний рисунок чи має бути посилання на літературне джерело?

3. *«Рисунок 3.6. Профілі загасання фотолюмінесценції 3D-друкованих зразків і неорганічних сцинтиляційних гранул CsI:Tl, GAGG:Ce, GOS:Pr, ZnSe:Al.»* - низька якість рисунків ускладнює їх перегляд.

4. При виготовленні філаменту з використанням частинок наповнювачів (наприклад, порошку вольфраму типу ПВ-1 з розміром гранул близько 2 мкм лускатої форми або 5 мкм – Стор. 121) таких розмірів (для інших наповнювачів 20, 100 і т.д. мкм) чи не виходить з ладу шнек екструдера? Наскільки часто є необхідність його заміни?

5. Стор 122 – *«Очікується, що при випадковому розподілі частинок (рис. 1 b, c) у в'язкому полімері коефіцієнт заповнення буде значно нижчим»*. Ймовірно, тут закралася технічна помилка – здобувач, скоріш за все, посилався на рис. 4.3?!

Зазначені вище зауваження та дискусійні положення не зменшують наукової новизни і практичного значення дисертаційної роботи, не впливають на положення, які виносяться на захист і не знижують її загальної позитивної оцінки.

Відсутність порушень академічної доброчесності

Під час виконання дисертаційної роботи здобувач дотримувався принципів академічної доброчесності. За результатами перевірки та аналізу матеріалів дисертації не було виявлено ознак академічного плагіату, фабрикації, фальсифікації.

Загальний висновок та оцінка дисертації.

Таким чином, вважаю, що за актуальністю теми, ступенем обґрунтованості наукових положень, достовірністю, науковою новизною, теоретичною та практичною значимістю, об'ємом і рівнем отриманих результатів, висновків, сформульованих у дисертації, повнотою їх викладення в опублікованих працях, представлена дисертаційна робота Сібілева Миколи Львовича «Отримання комбінованих сцинтиляційних елементів методом 3D-друку» повністю відповідає всім 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 її автор, Сібілев Микола Львович, заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 Матеріалознавство в галузі знань 13 Механічна інженерія.

Офіційний опонент:

член-кореспондент НАН України,
завідувач відділу зварювання пластмас
Інституту електрозварювання
ім. Є.О. Патона НАН України,
доктор технічних наук, професор



Максим ЮРЖЕНКО