

## АНОТАЦІЯ

*Гордєєв Ю.С.* Легкоплавкі стекла та матеріали на основі свинцевоборатної та свинцевогерманатної систем. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія (галузь знань 16 Хімічна та біоінженерія). – Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, 2020.

Дисертацію присвячено розробці фізико-хімічних основ технології легкоплавких стекел і композиційних склоприпоїв в оксидних системах  $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$  та  $PbO-B_2O_3-SiO_2-GeO_2$ , які володіють комплексом спеціальних властивостей і застосовуються в приладобудуванні, електронній та електротехнічній промисловостях.

У **вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету, задачі, об'єкт, предмет і методи дослідження, визначено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, охарактеризовано особистий внесок здобувача та апробацію роботи.

**Перший розділ** присвячено аналізу науково-технічної та патентної літератури, що стосується питань одержання легкоплавких стекел і композиційних склоприпоїв з комплексом спеціальних властивостей, які дозволяють використовувати їх в мікроелектроніці для покриття, спаювання та герметизації деталей зі скла, кераміки, металів або сплавів, а також для виготовлення оптичних деталей оптико-електронних приладів, що працюють у видимій і ближній інфрачервоній областях спектра.

За даними аналізу науково-технічної та патентної літератури встановлено, що більшість легкоплавких безлужних склоприпоїв, що володіють низькою температурою розм'якшення ( $<450^\circ C$ ), високою хімічною стійкістю та високими електроізоляційними характеристиками розроблено на основі систем  $PbO-ZnO-B_2O_3$ ,  $PbO-B_2O_3-SiO_2$  та  $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ . Зазначено, що недоліком

існуючих складів легкоплавких стекол є високі значення температурного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР) в межах  $(90-150) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , що майже вдвічі більші за значення ТКЛР матеріалів, що підлягають спаюванню (кераміка ВК-94, ВК-95, сплав 29НК, 42Н, ASTM F30 тощо). Як наслідок, спай, утворений за допомогою таких склоприпоїв, має значні термічні напруги, які сприяють його руйнації. Показано, що перспективним напрямком подолання цих недоліків, є використання склокомпозитів, розроблених на основі скла зазначених систем. При порівняних температурах спаювання, склокомпозит, що являє собою механічну суміш порошків легкоплавкого скла та кристалічного наповнювача з низьким тепловим розширенням, має значно менші значення ТКЛР в межах  $(45-70) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , що дозволяє забезпечити високу механічну міцність спаю.

Крім того показано, що свинцевосилікатні та свинцевогерманатні легкоплавкі стекла володіють унікальними оптичними характеристиками, зокрема, високим показником заломлення та пропусканням електромагнітного випромінювання в широкому спектральному діапазоні (від ближнього ультрафіолетового до середнього інфрачервоного). Дослідження стекол, які прозорі в ближній і середній інфрачервоній областях електромагнітного спектра та характеризуються високим показником заломлення, обумовлено необхідністю розвитку та вдосконалення оптичних і оптико-електронних приладів космічного, авіаційного та медичного призначення.

На підставі аналізу даних науково-технічної та патентної літератури обґрунтовано основні напрямки та задачі досліджень.

У **другому розділі** наведено відомості щодо сировинних матеріалів, параметрів варіння скла, методів виготовлення експериментальних зразків, а також надана характеристика розрахункових та експериментальних методів і засобів досліджень, використаних в роботі.

У **третьому розділі** викладено результати досліджень умов склоутворення та закономірностей зміни фізико-хімічних властивостей стекол в оксидній системі  $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  в залежності від їх хімічного складу.

Експериментальними дослідженнями **вперше** встановлено умови склоутворення, області склоутворюючих розплавів і фізико-хімічні властивості стекел в системі  $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , як основи для одержання металокерамічних спаїв з наступним вмістом компонентів (мол.%):  $\text{PbO}$  30–56,  $\text{ZnO}$  5–20,  $\text{B}_2\text{O}_3$  15–40,  $\text{SiO}_2$  5–25. Узагальнення залежностей основних фізико-хімічних властивостей дослідних стекел від їх хімічного складу виконано за допомогою адитивних формул. Встановлено, що найменшою в'язкістю розплавів дослідних стекел, яка оцінювалась їх текучістю при температурі  $450^\circ\text{C}$  по поверхні алюмооксидної кераміки, характеризуються стекла з дилатометричною температурою розм'якшення не більше  $340^\circ\text{C}$  та з низькою кристалізаційною здатністю.

Досліджено вплив температурно-часових умов варіння скла в платиновому, корундовому та кварцовому тиглях, на фізико-хімічні властивості стекел в оксидній системі  $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  з вмістом 55 мол.%  $\text{PbO}$ . Показано, що скло, яке синтезоване в платиновому тиглі в різних температурно-часових умовах, має стабільні фізико-хімічні характеристики та низьку температуру розм'якшення ( $\sim 380^\circ\text{C}$ ) без слідів кристалізації після термічної обробки. Встановлено, що варіння скла в корундовому та кварцовому тиглях в однакових температурно-часових умовах призводить до зниження ТКЛР та щільності скла та збільшення його температури розм'якшення до  $450\text{--}480^\circ\text{C}$  внаслідок зміни хімічного складу та кристалізації скла при термічній обробці.

У **четвертому розділі** представлено результати досліджень з розробки легкоплавких композиційних склоприпоїв для з'єднання при температурі  $\leq 450^\circ\text{C}$  конструкційних матеріалів з низькими значеннями температурного коефіцієнта лінійного розширення  $((50\text{--}65) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1})$ .

На основі проведених теоретичних та експериментальних досліджень **вперше** встановлено, що зразки титан(III) оксиду, які отримані випалом суміші титан(IV) оксиду та порошку металевого титану в атмосфері високого вакууму при температурі  $1450^\circ\text{C}$ , характеризуються від'ємним тепловим розширенням в інтервалі температур  $20\text{--}425^\circ\text{C}$ . Показано, що в температурному інтервалі  $125\text{--}$

225°C матеріал характеризується найбільшим від'ємним значенням коефіцієнта теплового розширення ( $-340 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ). Методом диференційно-термічного аналізу встановлено, що порошок титан(III) оксиду досить стійкий до окислення при нагріванні до 620°C, при більш високій температурі спостерігається інтенсивне окислення  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  до  $\text{TiO}_2$ .

У розділі досліджено можливість отримання при температурі  $\leq 450^\circ\text{C}$  металокерамічних спаїв між конструкційними матеріалами з низькими значеннями ТКЛР ( $(50-65) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ) з порошкових композицій на основі легкоплавкого скла складу  $55\text{PbO}-5\text{ZnO}-25\text{B}_2\text{O}_3-15\text{SiO}_2$  та кристалічного наповнювача титан(III) оксиду або титанату свинцю. Встановлено, що введення до складу порошкової композиції на основі легкоплавкого скла в якості наповнювача  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  дозволяє знизити ТКЛР склоприпою від  $105 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  до  $1 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , а при введенні в якості наповнювача  $\text{PbTiO}_3$  – до  $53 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  при однакових температурах спаювання. Зазначено, що найбільш перспективним компонентом порошкової композиції на основі легкоплавкого скла є титан(III) оксид, невелика добавка якого (5–8 мас.%) забезпечує найбільшу текучість склоприпою та отримання погодженого за ТКЛР металокерамічного спаю алюмооксидної кераміки ВК–94 зі сплавом "ковар" при температурі 420°C.

**П'ятий розділ** присвячено дослідженням з розробки безбарвних оптичних стекол з підвищеним пропусканням в області спектра від 2,7 до 5,5 мкм.

Для багатокомпонентних стекол в базовій оксидній системі  $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$  експериментально-статистичним методом розроблено нові математичні моделі, які адекватно описують експериментальні дані та дозволяють при розробці нових складів оптичних стекол розраховувати з досить високою точністю їх оптичні сталі, зокрема, показник заломлення  $n_d$ , середню дисперсію ( $n_F - n_C$ ) та коефіцієнт дисперсії  $v_d$ .

Обґрунтовано вибір складів і розроблено фізико-хімічні основи технології безбарвного оптичного скла з підвищеним пропусканням інфрачервоних променів в діапазоні довжин хвиль 2,7–5,5 мкм з відповідним до вимог стандарту фізико-хімічними властивостями та показниками якості.

У шостому розділі наведено результати виробничих випробувань розроблених складів легкоплавких композиційних склоприпоїв з низьким тепловим розширенням і безбарвних оптичних стекол з підвищеним пропусканням інфрачервоних променів в діапазоні довжин хвиль 2,7–5,5 мкм.

У додатках наведено програму для розрахунку оптимального складу скла з заданим комплексом властивостей, акти виробничих випробувань легкоплавкого композиційного склоприпою та безбарвного оптичного скла, акт впровадження матеріалів дисертаційної роботи в навчальний процес та список публікацій за темою дисертації.

Внаслідок проведення дослідження за темою дисертаційної роботи одержано такі наукові результати:

- вперше встановлено умови склоутворення, області склоутворюючих розплавів та закономірності зміни фізико-хімічних властивостей багатосвинцевих стекол (вміст PbO 32–56 мол.%) в оксидній системі PbO–ZnO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> в залежності від їх хімічного складу;

- теоретично обґрунтовано та експериментально доведено можливість отримання легкоплавких композиційних склоприпоїв на основі легкоплавкого скла складу 55PbO–5ZnO–25B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–15SiO<sub>2</sub> та кристалічного наповнювача титан(III) оксиду або титанату свинцю для з'єднання при температурі ≤450°C конструкційних матеріалів зі значеннями ТКЛР ((50–65)·10<sup>-7</sup> K<sup>-1</sup>) та встановлено закономірності зміни їх властивостей в залежності від речовинного складу;

- вперше виявлено, що титан(III) оксид, отриманий випалом в атмосфері високого вакууму при температурі 1450°C, характеризується від'ємним тепловим розширенням в інтервалі температур 20–425°C і є стійким до окислення при нагріванні до температури 620°C;

- встановлено умови склоутворення та закономірності зміни фізико-хімічних властивостей оптичних стекол в оксидній системі PbO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–GeO<sub>2</sub> від їх хімічного складу. Виявлено, що в залежності від вмісту основних склоутворюючих оксидів B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> та GeO<sub>2</sub> межа пропускання дослідних стекол в інфрачервоній області спектра змінюється від 2,7 мкм до 5,5 мкм;

– встановлено ефективність використання добавок фторидів у складі дослідних стекел отриманих в системі  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$  з метою зниження вмісту гідроксильних груп та розширення межі пропускання свинцевогерманатних стекел в інфрачервоній області спектра до 5,5 мкм.

Практичне значення одержаних результатів полягає в розробці нових хімічних і речовинних складів, а також встановленні основних технологічних параметрів отримання легкоплавких композиційних склоприпоїв з низьким тепловим розширенням та безбарвних оптичних стекел з підвищеним пропусканням інфрачервоних променів в діапазоні довжин хвиль 2,7–5,5 мкм.

Розроблені легкоплавкі композиційні склоприпої пройшли успішні виробничі випробування в умовах НВП ТзОВ «Стеліт» в якості припою для герметичного з'єднання алюмооксидної кераміки ВК-94 зі сплавом "ковар" в металокерамічних вузлах. Технічна новизна розробок захищена 2 патентами України на винахід.

В умовах ДП «Ізюмський приладобудівний завод» проведено дослідно-виробничі випробування розробленого безбарвного оптичного скла. Встановлено, що розроблене безбарвне оптичне скло, за основними фізико-хімічними характеристиками відповідає вимогам до оптичних деталей приладів, що працюють у видимій і ближній інфрачервоній областях спектра.

Основні наукові результати дисертаційної роботи опубліковано в 19 наукових публікаціях, у тому числі 8 статтях у журналах і збірниках наукових праць, що входять до переліку фахових видань України за спеціальністю дисертації або у періодичних виданнях іноземних держав (6 – в журналах, що індексуються науково-метричною базою Scopus; 2 статті – у періодичних виданнях країн-членів Європейського Союзу), 2 патентах України на винахід, 9 тезах доповідей.

*Ключові слова:* свинцеве скло, легкоплавке скло, оптичне скло, склоприпой, теплове розширення, температура розм'якшення, показник заломлення, коефіцієнт пропускання, титанат свинцю, титан(III) оксид.

## ABSTRACT

*Hordieiev Yu.S.* Low-melting glasses and materials based on lead-borate and lead-germanate systems. – Qualifying scientific work as a manuscript.

Thesis for a PhD degree in specialty 161 Chemical Technology and Engineering (16 Chemical and bioengineering). – State Higher Education Institution "Ukrainian State University of Chemical Technology", Dnipro, 2020.

The thesis deals with the development of physical-chemical basics of the technology of low-melting glasses and composite solder glasses in the oxide systems  $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  and  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$ , which have a set of properties and are used in the instrument making, electronics and electrical engineering industry.

The **Introduction** substantiates the relevance of dissertation work, formulates the purpose, objectives, object, subject and methods of research, determines the scientific novelty and practical value of the results, and characterizes the personal contribution of the applicant and approbation of the work.

The **First section** is devoted to analysis of the scientific-technical and patent literature relating to the issues of obtaining of low-melting glasses and composite solder glasses with a set of special properties which allow using them in microelectronics for coating, soldering and sealing of the components of glass, ceramics, metals or alloys, as well as for the manufacturing of optical parts of the optoelectronic devices operating in the visible and near-infrared regions of spectrum.

According to the analytical data of the scientific-technical and patent literature, it is found that the most of low-melting alkali-free solder glasses with low softening point ( $<450^\circ\text{C}$ ), high chemical stability and high electrical insulation characteristics are developed on the basis of the systems  $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  and  $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . It is stated that a disadvantage of existing compositions of low-melting glasses is represented by high values of the temperature coefficient of linear expansion (TCLE) within  $(90-150) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , which is almost twice the values of TCLE of materials to be soldered (ceramics VK-94, VK-95, alloy 29-17, 42N, ASTM F30 etc.). As a result, soldered joint formed with the use of such solder glasses has the

considerable thermal stresses contributing to its destruction. It is shown that usage of the promising direction towards overcoming of these deficiencies is the usage of glass composites developed on the basis of glass of the abovementioned systems. At comparable soldering temperatures, glass composite which is a mechanical mixture of powders of low-melting glass and crystalline filler with low thermal expansion has much lower TCLE values in the range of  $(45-70) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  which allows for high mechanical strength of the joint.

In addition, it is shown that lead-silicate and lead-germanate low-melting glasses have the unique optical characteristics, in particular, high refractive index and transmission of electromagnetic radiation in the wide spectral range (from near ultraviolet to medium infrared range). Investigation of glasses with a high refractive index and which are transparent in the near- and mid-infrared regions of the electromagnetic spectrum, caused by the need to improve optical and optoelectronic devices for the space, aviation and medical applications.

On the basis of the analytical data of the scientific-technical and patent literature, the main directions and objectives of research are substantiated.

The **second section** gives the information about raw materials, parameters of glass melting, methods for the manufacturing of experimental samples, as well as the characteristic of computational and experimental methods and tools of research, used in the work.

The **third section** includes the results of studying glass formation conditions and patterns of changes in the physical-chemical properties of glasses in the oxide system  $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  depending on their chemical composition.

With the use of the experimental research, conditions of glass formation, areas of glass-forming melts and physical-chemical properties of glasses in the system  $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  were found **for the first time** as the basis for obtaining metal-to-ceramic seals with the following composition of components (mol. %): PbO 30–56, ZnO 5–20,  $\text{B}_2\text{O}_3$  15–40,  $\text{SiO}_2$  5–25. Generalization of the dependences of the basic physical-chemical properties of experimental glasses on their chemical composition is carried out using the additive formulas. It is found that the lowest viscosity of the melts



of experimental glasses, which was estimated by their fluidity at the temperature of 450°C on the surface of alumina ceramics, is the characteristic feature of glass with the dilatometric softening point  $\leq 340^\circ\text{C}$  and low crystallization.

The influence of temperature and time conditions of glass making in the platinum, corundum and quartz crucibles on the physical-chemical properties of glasses in the oxide system  $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  with the content of 55 mol.% PbO was studied. It is shown that glass synthesized in the platinum crucible in the various temperature and time conditions has stable physical-chemical characteristics and low softening point ( $\sim 380^\circ\text{C}$ ) without any traces of crystallization after heat treatment. It was found that melting of glass in corundum and quartz crucibles in the same temperature and time conditions leads to reduction of TCLE and density of glass and increase in its softening point to 450–480°C due to changes in the chemical composition and crystallization of glass during heat treatment.

The **fourth section** represents the results of research on the development of low-melting composite solder glasses for binding at the temperature of  $\leq 450^\circ\text{C}$  the structural materials with low values of the temperature coefficient of linear expansion ( $(50-65) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ).

On the basis of the theoretical and experimental research it is established **for the first time** that the samples of titanium (III) oxide obtained by firing of the mixture of titanium (IV) oxide and powder of the titanium metal in the high vacuum atmosphere at 1450°C are characterized by the negative thermal expansion in the temperature interval of 20–425°C. It is shown that in the temperature range of 125–225°C the material is characterized by the largest negative value of the coefficient of thermal expansion ( $-340 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ). Using the method of the differential thermal analysis, it is found that titanium (III) oxide powder is quite resistant to oxidation at heating to 620°C; at higher temperatures, intense oxidation of  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  to  $\text{TiO}_2$  is observed.

The section examines the opportunity of obtaining at the temperature of  $\leq 450^\circ\text{C}$  metal-to-ceramic seals between structural materials with low values of TCLE ( $(50-65) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ) of powder compositions based on low-melting glass of the composition  $55\text{PbO-5ZnO-25B}_2\text{O}_3\text{-15SiO}_2$  and crystalline filler of titanium (III)

oxide or lead titanate. It is established that when introducing  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  as a filler to the powder composition based on the low-melting glass allows reducing TCLE of the solder glass from  $105 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  to  $1 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , and when introducing  $\text{PbTiO}_3$  as a filler – to  $53 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  at the same soldering temperatures. It is stated that the most promising component of the powder composition based on low-melting glass is titanium (III) oxide, a small additive of which (5–8 wt.%) provides the highest fluidity of the solder glass and obtaining of metal-to-ceramic seal of alumina ceramics VK–94 with "kovar" alloy with agreeable TCLE at the temperature of  $420^\circ\text{C}$ .

The **fifth section** deals with research on development of colorless optical glasses with high transmission in the spectrum from 2.7 to 5.5  $\mu\text{m}$ .

For multicomponent glasses in the basic oxide system  $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$ , with the use of experimental and statistical method new mathematical models were developed which adequately described the experimental data and allowed calculating with high accuracy, in the course of development of new compositions of optical glasses, their optical constants, in particular, refractive index  $n_d$ , mean dispersion ( $n_F - n_C$ ) and dispersion coefficient  $\nu_d$ .

The choice of compositions is substantiated and physical-chemical fundamentals of technology are developed for colorless optical glass with the increased transmission of infrared rays in the range of wavelengths of 2.7–5.5  $\mu\text{m}$  with the physical and chemical properties and quality indicators complying with the requirements of the standard.

The **sixth section** gives the results of production tests of the developed compositions of low-melting composite solder glasses with low thermal expansion and colorless optical glasses with high transmission of infrared rays in the range of wavelengths of 2.7–5.5  $\mu\text{m}$ .

The **Appendices** include the program for the calculation of the optimal composition of glass with a given set of properties, reports on production tests of low-melting composite solder glass and colorless optical glass, the report about introduction of the dissertation materials into the educational process, and the list of publications on the dissertation topic.

As a result of research on the topic of the dissertation, the following scientific findings were obtained:

- the conditions of glass formation, areas of glass-forming melts and patterns of changes in the physical-chemical properties of high-lead glasses (with PbO content of 32–56 mol.%) in the oxide system  $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  depending on their chemical composition were established for the first time;

- the theoretical substantiation and experimental validation is given for the possibility to obtain low-melting composite solder glasses based on low-melting glass of the composition  $55\text{PbO-5ZnO-25B}_2\text{O}_3\text{-15SiO}_2$  and crystalline filler of titanium (III) oxide or lead titanate for binding at the temperature of  $\leq 450^\circ\text{C}$  the structural materials with TCLE values of  $((50-65) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1})$  and patterns of change of their properties depending on the material composition are established;

- for the first time it was found that titanium (III) oxide, obtained by firing in high vacuum atmosphere at the temperature of  $1450^\circ\text{C}$  is characterized by negative thermal expansion in the temperature range of  $20-425^\circ\text{C}$  and is resistant to oxidation when heated to the temperature of  $620^\circ\text{C}$ ;

- the conditions of glass formation and patterns of change in the physical-chemical properties of optical glasses in the oxide system  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$  on their chemical composition are established. It was found that, depending on the content of the basic glass-forming oxides  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{GeO}_2$  the transmission cutoff of the experimental glasses in the infrared region of spectrum varies from 2.7 to 5.5  $\mu\text{m}$ ;

- the efficiency of using the fluoride additives in the composition of experimental glasses obtained in the system  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$  in order to reduce the content of hydroxyl groups and expand the transmission cutoff of lead-germanate glasses in the infrared region of spectrum to 5.5  $\mu\text{m}$  is established.

The practical significance of the obtained results lies in the development of new chemical and material compositions, as well as establishment of the basic technological parameters of obtaining low-melting composite solder glasses with low thermal expansion and colorless optical glasses with increased transmission of infrared rays in the wavelength range of 2.7–5.5  $\mu\text{m}$ .

The developed low-melting composite solder glasses successfully passed the production tests in the conditions of SPE "Stelit" as a solder for tight connection of alumina ceramics VK-94 with alloy "kovar" in metal-to-ceramic seals. The technical novelty of the developments is protected by 2 patents of Ukraine for inventions.

Research and production tests of the developed colorless optical glass were carried out in the conditions of the State Enterprise "Izyum Instrument-Making Plant". It is found that colorless optical glass by its main physical and chemical characteristics meets the requirements for optical parts of devices operating in the visible and near-infrared regions of spectrum.

The main scientific results of the dissertation were published in 19 scientific papers, including 8 articles in journals and collections of scientific papers included in the list of specialized publications of Ukraine on the topic of dissertation or periodicals of foreign countries (6 papers – in Scopus indexed journals; 2 papers – in the periodicals of member countries of the European Union), 2 patents of Ukraine for inventions, 9 abstracts.

*Keywords:* lead glass, low-melting glass, optical glass, solder glass, thermal expansion, softening point, refractive index, transmission coefficient, lead titanate, titanium (III) oxide.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. [Носенко А. В.], Гордеев Ю. С., Голеус В. И. Отрицательное тепловое расширение оксида титана(III). *Вопросы химии и химической технологии*. 2018. № 1. С. 87-91.

*Здобувачем виконано експериментальні дослідження теплових властивостей титан(III) оксиду.*

2. Голеус В. И., Гордеев Ю. С., [Носенко О. В.] Властивості легкоплавких стекол в системі PbO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. *Питання хімії та хімічної технології*. 2018. № 4. С. 92-96.

*Здобувачем виконано синтез та експериментальні дослідження властивостей легкоплавких стекол в системі PbO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.*

3. Goleus V. I., Hordieiev Yu. S. Calculation of optical constants of glasses in the PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> oxide system. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2018. № 5. С. 92-96.

*Здобувачем виконано пошук і систематизацію даних різних науково-технічних джерел щодо залежності оптичних сталей скла від його хімічного складу, їх математичну обробку та аналіз отриманих даних.*

4. Goleus V. I., Hordieiev Yu. S., [Nosenko A. V.] Low-melting composite glass solders with low thermal expansion. *Functional Materials*. 2019. Vol. 26, No. 2. P. 375-380.

*Здобувачем теоретично обґрунтовано та експериментально доведено можливість отримання легкоплавких композиційних склопріпоїв для з'єднання конструкційних матеріалів з низькими значеннями ТКЛР ((50 – 65)·10<sup>-7</sup> K<sup>-1</sup>).*

5. Goleus V. I., Hordieiev Yu. S., [Nosenko A. V.] Effect of the melting conditions on the properties of glasses in the system PbO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2019. No. 6. P. 47-52.

*Здобувачем встановлено вплив хімічного складу та температурно-часових умов варіння на фізико-хімічні властивості легкоплавких стекол отриманих як в платинових, так і в керамічних тиглях.*

6. Krupych O., Martynyuk-Lototska I., Say A., Boyko V., Goleus V., Hordieiev Y., Vlokh R. Characterization of  $PbO-B_2O_3-GeO_2-La_2O_3$  and  $PbO-B_2O_3-SiO_2-ZnO$  glasses: refractive, acoustic, photo-elastic and acousto-optic properties. *Ukrainian Journal of Physical Optics*. 2020. Vol. 21, No. 1. P. 47-56.

*Здобувачем виконано синтез і експериментальні дослідження термічних властивостей багатосвинцевих стекол.*

7. Голеус В., Димитров Ц., Носенко А, Амелина А., Гордеев Ю. Легкоплавкие стеклокомпозиционные материалы для спаивания с различными металлами и сплавами. *Научни трудове на Русенски университет. Серия 10.1. Химични технологии*. 2015. Т. 54. С. 96-98.

*Здобувачем встановлено області склоутворення та досліджено фізико-хімічні властивості стекол в перерізі системи  $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$  з вмістом 55 мол.%  $PbO$ .*

8. Hordieiev Y., Goleus V., Dimitrov T., Amelina A. Development of optical glass for mid-infrared transmission. *Proceedings of the University of Ruse*. 2018. Vol. 57, Book 10.3. P. 10-13.

*Здобувачем виконано експериментальні дослідження оптичних властивостей стекол в оксидній системі  $PbO-B_2O_3-SiO_2-GeO_2$  та зроблено основні висновки щодо отриманих результатів.*

9. Пат. 115363 Україна, МПК C03C 27/04 (2006.1), C03C 3/074 (2006.01) Легкоплавке скло для спаювання / Носенко О.В., Голеус В.І., Амеліна О.А., Гордеев Ю.С. ; заявник та власник патенту ДВНЗ УДХТУ. – № а 2015 10887 ; заявл. 09.11.15 ; опубл. 25.10.17, Бюл. № 20. 4 с.

*Здобувачем розроблено склади легкоплавких стекол для герметичного з'єднання конструкційних матеріалів з титану або сплаву «ковар» в метало-скляних вузлах.*

10. Пат. 120212 Україна, МПК C03C 27/04 (2006.1), C03C 3/074 (2006.01) Легкоплавкий припій / Голеус В.І., Носенко О.В., Гордеев Ю.С., Амеліна О.А. ; заявник та власник патенту ДВНЗ УДХТУ. – № а 2017 12224 ; заявл. 11.12.17 ; опубл. 25.10.19, Бюл. № 20. 5 с.

*Здобувачем запропоновано склади легкоплавких композиційних склоприпоїв для покриття, герметизації та з'єднання конструкційних матеріалів з широким інтервалом значень ТКЛР.*

11. Гордеев Ю. С., Амелина А. А., Голеус В. И., Носенко А. В. Композиционные материалы на основе стекол системы  $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$  для спаивания с различными металлами. *Хімія та сучасні технології* : матеріали VII міжн. наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених (м. Дніпропетровськ, 27–29 квітня 2015 р.). Дніпропетровськ, 2015. С. 45-46.

*Здобувачем виконано експериментальні дослідження електроізоляційних властивостей легкоплавких композиційних склоприпоїв.*

12. Рубан А. С., Гордеев Ю. С., Носенко О. В., Амелина О. А. Легкоплавкі стекла для спаювання титанових ввідів. *Майбутній науковець – 2016* : матеріали всеукраїнської науково-практичної конференції (м. Северодонецьк, 2 грудня 2016 р.). Северодонецьк, 2016. С. 132-134.

*Здобувачем показано перспективність використання розроблених легкоплавких склоприпоїв для герметичного з'єднання титанових ввідів.*

13. Гордеев Ю. С., Носенко О. В., Голеус В. И., Амелина А. А. Легкоплавкие стеклокомпозиции в широком интервале значений ТКЛР. *Хімія та сучасні технології* : матеріали VIII міжн. наук.-техн. конференції (м. Дніпро, 26–28 квітня 2017 р.). Дніпро, 2017. С. 116-117.

*Здобувачем показано, що на основі композиційної суміші легкоплавкого скла та кристалічного наповнювача титан(III) оксиду або титанату свинцю можуть бути одержані легкоплавкі склоприпої з широким інтервалом значень ТКЛР.*

14. Гордеев Ю. С., Носенко О. В., Голеус В. И. Багатосвинцеві легкоплавкі стекла та склокомпозиції на їх основі. *Хімічні проблеми сьогодення* : матеріали I Міжн. наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених (м. Вінниця, 27–29 березня 2018 р.). Вінниця, 2018. С. 240.

*Здобувачем здійснено обробку та узагальнення результатів досліджень в області багатосвинцевих легкоплавких стекол та композиційних склоприпоїв.*

15. Гордєєв Ю. С., Голеус В. І., Носенко О. В. Вплив  $PbTiO_3$  на термічні властивості легкоплавкого склоприпою. *Фізико-хімічні проблеми технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів* : матеріали міжн. наук.-техн. конференції (м. Дніпро, 10–11 жовтня 2018 р.). Дніпро, 2018. С. 53-54.

*Здобувачем досліджено вплив  $PbTiO_3$  на термічні властивості легкоплавких композиційних склоприпоїв.*

16. Гордєєв Ю. С., Голеус В. І., Носенко О. В. Вплив  $Ti_2O_3$  на термічні властивості склокомпозиційних матеріалів для спаювання. VII Міжн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 11-13 квітня 2018 р.). Київ, 2018. С. 126.

*Здобувачем досліджено вплив  $Ti_2O_3$  на термічні властивості легкоплавких композиційних склоприпоїв.*

17. Гордєєв Ю. С., Голеус В. І. Вплив умов синтезу на властивості легкоплавких стекол. *Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій* : матеріали міжн. наук.-практ. конференції (м. Харків, 7–8 листопада 2019 р.). Харків, 2019. С. 109.

*Здобувачем проведено експериментальні дослідження фізико-хімічних властивостей легкоплавких стекол отриманих в тиглях з різних матеріалів.*

18. Гордєєв Ю. С., Голеус В. І. Оптичне скло для інфрачервоної техніки. *Хімія та сучасні технології* : матеріали IX міжн. наук.-техн. конф. (м. Дніпро, 24–26 квітня 2019 р.). Дніпро, 2019. С. 71-72.

*Здобувачем здійснено узагальнення результатів досліджень щодо зміни оптичних властивостей стекол в оксидній системі  $PbO-B_2O_3-SiO_2-GeO_2$ .*

19. Гордєєв Ю. С., Носенко О. В., Голеус В. І. Хімічна стійкість стекол в системі  $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ . *Хімічні проблеми сьогодення* : матеріали III Міжн. наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених (м. Вінниця, 27–29 березня 2020 р.). Вінниця, 2020. С. 131.

*Здобувачем досліджено водостійкість стекол в системі  $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ .*