

## ВІДГУК

офіційного опонента Федоренко Олени Юріївни на дисертаційну роботу Гордєєва Юрія Сергійовича "Легкоплавкі стекла та матеріали на основі свинцевооборотної та свинцевогерманатної систем" подану на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія

### **Актуальність теми дисертації.**

Легкоплавкі стекла та композиційні матеріали на їх основі широко використовуються у виробництві мікроелектронних пристроїв в якості припоїв для спаювання деталей з різних за складом та природою матеріалів, а також для одержання електроізоляційних покриттів. Крім того, наявність легкоплавких стекол з унікальними оптичними характеристиками є умовою вдосконалення оптичних і оптико-електронних приладів космічного, військового та медичного призначення та швидкого розвитку техніки і наукоємних виробництв.

Однак сьогодні можливості вітчизняних виробництв мікроелектронної та оптико-електронної апаратури обмежені через нестачу технологій отримання легкоплавких стекол, які за комплексом функціональних властивостей відповідають зарубіжним аналогам. Так, основним недоліком склоприпоїв є погана узгодженість за ТКЛР з матеріалами, які підлягають збірці. А існуюча оптика, прозора для інфрачервоних променів, відноситься, головним чином, до високовартісних селенідних стекол, використання яких ставить під сумнів рентабельність виробництва.

Вище викладене свідчить, що дослідження, спрямовані на встановлення фізико-хімічних основ отримання легкоплавких стекол та композиційних припоїв на їх основі для потреб мікроелектроніки, а також розробку рецептур і технологічних параметрів виготовлення деталей оптико-електронних приладів, що працюють у видимій і ближній інфрачервоній областях спектра є актуальною науково-практичною задачею сучасного матеріалознавства. Її вирішення потребує використання нових наукових підходів та ідей, реалізація яких дозволить при мінімальних витратах ресурсів і часу отримати матеріали з комплексом необхідних характеристик.

Актуальність теми дисертаційної роботи підтверджена також тим, що здобувач як виконавець проводив дослідження у відповідності з планом науково-дослідної діяльності кафедри хімічних технологій кераміки, скла та будівельних матеріалів ДВНЗ УДХТУ за держбюджетними НДР МОН України: «Наукові основи технології нових скломатеріалів та склопокриттів антикорозійного та електротехнічного призначення» (номер державної реєстрації 0114U002486), «Розробка основ технології виготовлення спеціальних

виробів з радіопрозорії склокераміки» (номер державної реєстрації 0116U001488), «Наукові основи одержання радіопрозорих керамічних матеріалів, оптичного скла та захисних композиційних покриттів спеціального призначення» (номер державної реєстрації 0118U003396), та госпдоговірною темою «Розробка вітчизняного шлікеру для металокерамічного покриття проточної частини турбіни на РД815» (номер державної реєстрації 0116U006898).

**Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.** Обґрунтованість та достовірність наукових результатів і висновків не викликає сумніву, оскільки в роботі дисертантом використані стандартні методи досліджень, сучасні прилади та лабораторне обладнання, а також комплекс взаємодоповнюючих методів фізико-хімічного аналізу. Достовірність отриманих результатів досліджень підтверджено також актами випробувань розроблених легкоплавких композиційних склоприпоїв та безбарвних оптичних стекол в виробничих умовах.

На підставі цього вважаю отримані автором експериментальні результати, наукові положення, висновки та рекомендації є достовірними і обґрунтованими.

#### **Наукова новизна отриманих результатів.**

Наукова новизна результатів роботи переконлива та полягає в тому, що автор на основі виконаних теоретичних та експериментальних досліджень обґрунтував можливість синтезу легкоплавких стекол і композиційних склоприпоїв в оксидних системах  $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  та  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$ , які володіють комплексом спеціальних властивостей і застосовуються в приладобудуванні, електронній та електротехнічній промисловості.

У дисертаційній роботі вперше одержані такі наукові результати:

- встановлено умови склоутворення, області склоутворюючих розплавів та закономірності зміни фізико-хімічних властивостей багатосвинцевих стекол (вміст  $\text{PbO}$  32–56 мол.%) в оксидній системі  $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  в залежності від їх хімічного складу;

- встановлено, що титан(III) оксид, отриманий випалом в атмосфері високого вакууму при температурі  $1450^\circ\text{C}$ , характеризується від'ємним тепловим розширенням в інтервалі температур  $20\text{--}425^\circ\text{C}$  і є стійким до окислення при нагріванні до температури  $620^\circ\text{C}$ ;

- встановлено умови склоутворення та закономірності зміни фізико-хімічних властивостей оптичних стекол в оксидній системі  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$  від їх хімічного складу. Виявлено, що залежно від вмісту основних

склоутворюючих оксидів  $B_2O_3$ ,  $SiO_2$  та  $GeO_2$  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 стекол отриманих в системі  $PbO-B_2O_3-SiO_2-GeO_2$  для зниження вмісту гідроксильних груп та розширення межі пропускання свинцево-германатних стекол в інфрачервоній області спектра до 5,5 мкм.

### **Теоретичне та практичне значення результатів дисертації.**

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 стекол з підвищеним пропусканням інфрачервоних променів в діапазоні довжин хвиль 2,7–5,5 мкм.

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.

Здобувачем проведено успішні дослідно-виробничі випробування в умовах ДП «Ізюмський приладобудівний завод» розробленого безбарвного оптичного скла для оптичних деталей приладів, які працюють у видимій і ближній інфрачервоній областях спектра.

Результати дисертаційної роботи впроваджені в навчальний процес кафедри хімічних технологій кераміки, скла та будівельних матеріалів ДВНЗ УДХТУ при підготовці фахівців за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія.

### **Повнота викладення результатів роботи у наукових працях.**

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 та 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.

**Аналіз основного змісту дисертаційної роботи.** Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг дисертації становить 164 сторінки, з них 28 таблиць, 57 рисунків, списку використаних літературних джерел із 160 найменувань та 5 додатки на 12 сторінках.

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

**Перший розділ** дисертації присвячений аналізу науково-технічної та патентної літератури, що стосується питань одержання легкоплавких стекол з комплексом спеціальних властивостей, які дозволяють використовувати їх в мікроелектроніці для покриття, спаювання та герметизації деталей з різномірних матеріалів, а також для виготовлення оптичних деталей оптико-електронних приладів, які працюють у видимій і ближній інфрачервоній областях спектра. Обґрунтовано вибір базових систем для розробки легкоплавких склоприпоїв та оптичних стекол, а також визначено напрями досліджень для досягнення поставленої мети.

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 у роботі.

**Третій розділ** дисертації присвячений дослідження 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.

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

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

У **шостому розділі** наведено результати виробничих випробувань в умовах НВП ТзОВ «Стеліт» та ДП «Ізюмський приладобудівний завод» розроблених здобувачем складів легкоплавких композиційних склоприпоїв та безбарвних оптичних стекол.

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

В цілому робота написана грамотною технічною мовою у відповідності до прийнятої термінології, викладена в логічній формі та в достатній мірі проілюстрована.

### Зауваження щодо дисертаційної роботи

1. При виборі наповнювачів для виготовлення композиту на основі легкоплавких багатосвинцевих стекол дисертант керувався лише значеннями їх ТКЛР і стабільністю в заданому інтервалі температур. В чому ще полягають переваги сполук  $Ti_2O_3$  і  $PbTiO_3$  як наповнювачів композиційних припоїв (з точки зору міцності спаю) у порівнянні з існуючими на цей час аналогами (наприклад,  $\beta-LiAlSiO_4$ ,  $\beta-LiAlSi_2O_6$ ,  $ZrW_2O_8$ ,  $NaZr_2(PO_4)_3$ )?

2. Автор характеризує дисперсність наповнювачів показниками питомої поверхні порошків. Це ускладнює оцінку розмірів часток, хоча дане питання є уже важливим, враховуючи часткову розчинність  $Ti_2O_3$  в розплаві. Адже від дисперсності наповнювача та ступеня його розчинення залежатимуть функціональні властивості композиційних скло припоїв: зокрема температура розм'якшення, ТКЛР, адгезійні параметри та міцність спаїв.

3. Звертає на себе увагу те, що різниця між ТКЛР скла і  $Ti_2O_3$ , як наповнювача композиційного склоприпою дуже велика. Тому доцільно було б розглянути питання внутрішніх напруг композиту. Крім того, враховуючи, що середні значення ТКЛР спеченого титан(III) оксиду в інтервалі температур 20-520 °C змінюються дуже широкому діапазоні: від  $-340 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup> до  $-1 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup> (табл. 4.1). Чи відомо, як це позначатиметься на міцності спаю в умовах експлуатації?

4. Оцінку в'язкості розплавів автор здійснює за їх текучістю, що є не зовсім коректним, оскільки показники текучості залежать від багатьох факторів, зокрема поверхневого натягу і змочувальної здатності розплаву, а також поруватості поверхні матеріалів, що з'єднуються.

5. При визначенні адитивних коефіцієнтів рівняння регресії (табл. 3.3) залежності «склад – властивості скла» доцільно було б навести пояснення щодо впливу  $B_2O_3$  на температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР), текучість та кут змочування легкоплавкого скла.

6. В дисертації не приведено інформацію щодо економічної ефективності результатів роботи, відсутній порівняльний аналіз власних розробок та існуючих вітчизняних та закордонних аналогів за функціональними властивостями. Це заважає однозначно визначити доцільність впровадження запропонованих автором технічних рішень. Окрім міркувань, продиктованих технологічною необхідністю і економічною доцільністю багатосвинцевих стекол і технологічних рішень, які покращують їх властивості, слід було б також приділити більше уваги питанню екологічності матеріалів і технологій.

Втім вказані зауваження в жодній мірі не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи.

## Висновок


За результатами розгляду дисертаційної роботи Гордєєва Ю.С. "Легкоплавкі стекла та матеріали на основі свинцевоборатної та свинцевогерманатної систем", поданої на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія, вважаю дисертацію завершеною науковою працею, яка вирішує важливу науково-практичну задачу розробки фізико-хімічних основ технології легкоплавких стекел і композиційних склоприпоїв в свинцевоборатній і свинцевогерманатній системах, які володіють комплексом спеціальних властивостей і застосовуються в приладобудуванні, електронній та електротехнічній промисловості.

За актуальністю, об'ємом та методичним рівнем досліджень, ступенем обґрунтованості наукових положень та висновків, науковою новизною та практичною цінністю, рівнем отриманих результатів та висновків, повнотою їх викладення в опублікованих працях, дисертаційна робота відповідає вимогам МОН України до кваліфікаційних наукових праць, а саме Наказу МОН України № 40 від 12 січня 2017 року «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації», та вимогам, передбаченим пунктом 10 Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 6 березня 2019 р. № 167.

Вважаю, що здобувач Гордєєв Юрій Сергійович заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія (галузь знань 16 Хімічна та біоінженерія).

### Офіційний опонент:

професор кафедри технології кераміки,  
вогнетривів, скла та емалей  
Національного технічного університету  
«Харківський політехнічний інститут»,  
доктор технічних наук, професор

  
Олена ФЕДОРЕНКО

Підпис Федоренко О.Ю. засвідчує:

Вчений секретар НТУ «ХП»

Олександр ЗАКОВОРОТНИЙ



*Відгук надіслано  
до секретаря  
ДР 08.078.0001  
21.09.2020р.*

*Голова правління  
секретар  
ДР 08.078.001*

*Коваленко Т.П.*