

ОТЗЫВ

ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Зангиняна Ашота Артуровича «Структурные особенности и физико-химические свойства диэлектрических стеклообразных покрытий на основе $\text{LiPO}_3\text{-NaF-R}_2\text{O}_3$ (R-Al, B, Fe) систем», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 «Неорганическая химия»

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, основных выводов, списка использованной литературы из 204 наименований, изложена на 133 страницах, содержит 62 рисунка. Диссертация написана на русском языке.

Развитие науки, техники и приборов, работающих при экстремальных условиях, невозможно без создания принципиально новых стеклообразных материалов на основе ранее неисследованных систем с уникальными свойствами и значительно более широким диапазоном изменения физико-химических свойств, которые при всем прочем были бы доступными. Диэлектрические покрытия и эмалирование занимают особое место в области приборостроения. В связи с этим диссертационная работа по изучению новых стеклообразующих систем, предназначенных для разработки припоев и покрытий весьма актуальна.

Целью данной работы является исследование стеклообразования, физико-химических свойств и строение стекол систем $\text{LiPO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NaF}$, $\text{LiPO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$, $\text{LiPO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NaF}$, которые могут использоваться для создания диэлектрического покрытия на подложках из алюминия и его сплавов, для создания вакуумплотных спаев и защитных покрытий на специальных датчиках давления и температуры, работающих в условиях высоких температур и радиации.

Железосодержащие стекла могут быть перспективными основами для новых магнитных материалов, которые возможно будут использоваться в спинтронике.

Введение включает актуальность работы, цель и задачи исследования, научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

В первой главе приведен обзор литературных данных по состоянию исследований в области синтеза и разработки диэлектрического покрытия на подложках из алюминия и его сплавов, для создания вакуумплотных спаев и защитных покрытий работающих в условиях высоких температур и радиации.

Обсуждаются современные представления о формировании структуры щелочных фосфатных стекол, содержащих различные ионы.

На основе данных литературного обзора, предметом исследования выбраны стекла новых систем $\text{LiPO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NaF}$, $\text{LiPO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$, $\text{LiPO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NaF}$.

Изучены области стеклообразования и физико-химические свойства (плотность, мольный объем, ТКЛР, температура начала деформации) стекол этих систем и сделаны предположения о наиболее вероятных структурных изменениях в изученных стеклах, образование концевых группировок: P-O-Na , P-O-Li , P-F и т.д.

Современными химико-аналитическими и физико-химическими методами (ДТА, ИКС, РФА) исследованы координационные изменения и особенности образования пространственной структуры синтезированных стекол.

Химико-аналитическим методом определялась химическая устойчивость стекол. Магнитная проницаемость стекол измерялась методом магнитных весов Фарадея.

Третья глава посвящена строению и физико-химическим свойствам стекол. С применением комплекса указанных методов исследования диссертантом обстоятельно изучены состав-структура-свойства изученных стёкол, впервые изучены диаграмма стеклообразования тройных систем $\text{LiPO}_3\text{-NaF-R}_2\text{O}_3$ (R-Al , B , Fe), в которых выявлены поля кристаллизации соединений, легкоплавкие двойные и тройные эвтектики, а также области стёкол устойчивых к кристаллизации. На основании характера изменения дилатометрических и дериватографических кривых стекол с фосфатноборатной основой, сделано предположение об их ликвационном характере строения. Что связано с уменьшением концентрации Li_2O и как следствие к появлению трудносовместимых структурных групп BO_3 и PO_4 . Решены проблемы увеличения химической устойчивости практических составов стекол с помощью введения малых концентраций соответствующих компонентов (ZrO_2 , CaO , MgO , Co_2O_3 , ZnO и CuO) без ущерба основных свойств.

В четвёртой главе представлены результаты разработок материалов для решения практических задач:

- 1- Разработка состава диэлектрического покрытия на подложках из алюминия и его сплавов.
- 2- Разработка материала для вакуумплотного соединения датчика давления и защитного радиационно-устойчивого покрытия для датчика температуры.

Показано, что, как и в стеклах силикатных, боратных, боросиликатных и других систем, так и в фосфатных стеклах при введении Fe_2O_3 в определенных

соотношениях компонентов, могут возникнуть обменные взаимодействия, приводящие к появлению ферромагнетизма, что может быть интересно для создания структур с определенными магнитными свойствами для электроники.

Для железосодержащей системы с помощью рентгенофазового анализа закристаллизованных образцов установлено, что причиной магнитных свойств в этих стеклах являются структурные мотивы литиевого феррошпинеля LiFe_2O_8 и магнетита Fe_3O_4 , присутствующие в ближнем порядке их строения.

Разработаны и даны конкретные рекомендации по технологическим параметрам применения практических составов стекол и композиций, предлагаемых в качестве

Выявлено, что большинство стекол, не содержащих оксид железа, способны флюоресцировать при облучении короткими ультрафиолетовыми лучами, которые тоже могут быть интересными для использования в ряде областей науки и техники.

Из вышесказанного следует, что диссертационная работа А. А. Зангиняна «Структурные особенности и физико-химические свойства диэлектрических стеклообразных покрытий на основе $\text{LiPO}_3\text{-NaF-R}_2\text{O}_3$ (R-Al, B, Fe) систем» является ценным завершённым исследованием, имеющим большое научное и практическое значение.

По работе имеются следующие замечания:

1. Не приведено ни одной таблицы, только графики, а ведь значения свойств, приведенных в таблицах, могли бы служить как справочный материал.
2. Не изучены электрические свойства стекол при температурах спаивания, учитывая, что при высоких температурах может проявляться как катионная, так и анионная проводимость (по фтору и по щелочному металлу).
3. Известно, что Al_2O_3 считается условным стеклообразователем и не понятно, чем объясняется более широкая область стеклообразования в железосодержащей системе по сравнению с системой Al_2O_3 .

Однако указанные замечания не снижают значительность выполненных исследований и обоснованных выводов. Диссертационная работа выполнена на высоком уровне результаты интерпретированы с современных позиций и представляют определённый практический интерес. Материалы диссертации достаточно полно отражены в публикациях и обсуждены на конференциях.

Диссертационная работа выполнена в соответствии требованиям ВАК РА по пунктам 6, 7, 10, 11 и 13, представляет научно-обоснованное исследование, которое имеет важное практическое и теоретическое значение, а его автор Ашот Артурович Зангинян заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01.- Неорганическая химия.

Старший научный сотрудник ИОНХ НАН РА,

к.х.н

Е.В. Кумкумаджян

Подпись подтверждаю

Ученый секретарь ИОНХ НАН РА

к.т.н



Г.Г. Манукян

08.09. 2022