

## ОТЗЫВ

Официального оппонента

о диссертации М.А.Каревой "Фазовые равновесия в системах Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn: экспериментальное исследование и термодинамический расчет",  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – "Неорганическая химия"

Разработка новых и совершенствование существующих конструкционных металлических материалов неразрывно связаны с поисками новых композиций и, как правило, с усложнением их химического состава. Многокомпонентные системы почти всегда содержат различные фазы, сочетание которых и приводит к формированию новых физических и химических свойств. Описание равновесий в многокомпонентных и многофазных системах представляет собой одну из центральных проблем материаловедения. В этой связи диссертационная работа М.А. Каревой, посвященная экспериментальному изучению фазовых равновесий в трехкомпонентных системах Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn до 50 ат.% олова, а также термодинамическим расчетам для этих систем, безусловно, является актуальной.

Системы палладий – медь и палладий – золото, граничные по отношению к изучаемым тройным системам, образуют непрерывный ряд твердых растворов, в то время как сплавы этих элементов с оловом отличает сильное взаимодействие, приводящее к образованию многочисленных интерметаллидных фаз. Изучение диаграмм состояния подобных тройных систем и исследование их термодинамических свойств представляет принципиальный интерес с позиций термодинамики сплавов. Применение сплавов палладия и золота в стоматологии определяет и практическую значимость диссертации

Диссертационная работа может быть условно разделена на две части. Одна – экспериментальная – изучение фазовых равновесий в системах Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn и другая – термодинамическое описание исследованных систем. Каждая из этих частей имеет самостоятельный характер. В диссертации они органически связаны между собой и составляют единое целое.

Изложению результатов работы предпослан обстоятельный литературный обзор, где проведен критический анализ имеющихся в литературе сведений о диаграммах состояния и термодинамических описаниях двойных систем Au–Pd, Au–Sn, Cu–Pd, Cu–Sn и Pd–Sn и проанализированы некоторые имеющиеся результаты изучения тройных система. Обзор свидетельствует о полном владении диссертантом состоянием вопроса. Недостатком обзора является его избыточность – почти треть объема диссертации. Вряд ли стоило так подробно излагать основные положения теории идеальных, регулярных, субрегулярных и ассоциированных растворов, которые хорошо известны. Чрезмерно подробно описание структур типа арсенида никеля – достаточно было бы ограничиться их кратким обзором. Было бы более уместно дать детальный анализ этих структур при обсуждении экспериментальных результатов рентгеноструктурного исследования соответствующих фаз в изучаемых системах.

В методической части работы подробно описаны использованные в работе экспериментальные методики. Все сплавы получали при многократном переплаве. Следует отметить длительность гомогенизирующих отжигов образцов (1100 часов при 500 °С и 900 ч при 800 °С), что, скорее всего, обеспечивало установление равновесия между образующимися фазами. В диссертации использован широкий спектр структурных методов, включая электронную микроскопию, рентгеновские методы фазового, структурного и спектрального химического микроанализа. Использование комплекса взаимодополняющих друг друга методов является подтверждением достоверности и надежности полученных результатов и, кроме того, свидетельствует о высокой квалификации диссертанта в области физико-химического анализа.

Главный результат экспериментальной части работы – построены изотермические сечения диаграмм состояния тройных систем Pd–Au–Sn и Pd–Cu–Sn до 50 ат.% олова при температурах 500°С и 800°С. В работе были изучены структуры 68 сплавов Pd–Cu–Sn и 67 сплавов системы Pd–Au–Sn. Установлены границы фазовых областей, обнаружены неизвестные ранее тройные химические соединения, расшифрованы их структуры и дано полное их кристаллографическое описание. Существенно, что для двухфазных областей диаграмм построены еще и коноды, определяющие составы сосуществующих фаз, что далеко не всегда можно встретить в исследованиях диаграмм состояния многокомпонентных систем. Все эти результаты получены впервые. В литературе имеются сведения только об

изотермическом сечении диаграммы состояния системы Pd–Cu–Sn при 200 °С и содержании олова более 50 ат.%. Тройных соединений в исследованной области составов ранее обнаружено не было.

Дополнительно в работе были уточнены фазовые границы в пограничных двойных системах и получено согласованное их термодинамическое описание, а также определены температуры плавления сплавов в области твердого раствора на основе ГЦК-компонентов (Pd, Cu и Au);

Этот колоссальный по своему объему прямой экспериментальный материал имеет непреходящее научно-справочное значение, что является несомненной заслугой диссертанта. Эти данные будут существовать независимо от последующих теоретических разработок и все последующие исследователи межчастичного взаимодействия в указанных системах и диаграмм состояния более сложных композиций найдут в результатах работы М.А. Каревой свою опору.

Эта часть диссертации не вызывает каких либо принципиальных замечаний. Их можно сделать только по изложению результатов. В диссертации представлены полученные диаграммы для отдельных фазовых равновесий, но нет обобщающих диаграмм, таких, которые необходимы для практического использования. Следовало бы объединить в одну диаграмму рисунки 30а, 31, 33, 35, 39,43,46 и в другую 30б, 48, 49, 51, 53, 56, 57, 63. Кроме того, не рассмотрена и не обсуждается эволюция изменения фазовых границ с температурой от 500°С до 800°С, изменение положения конод. Такие обобщения дали бы ценный материал для анализа свойств изученных систем и возможности интерполяции к промежуточным температурам.

Вторая часть диссертации содержит результаты термодинамических расчетов диаграмм состояния. Конечная цель состояла в построении фазовых границ экспериментально изученных тройных систем. Расчеты фазовых равновесий дают однозначные результаты, если они основаны на данных о термодинамических функциях всех присутствующих в системе фаз. Для рассматриваемых в диссертации тройных систем такие данные практически полностью отсутствуют. Поэтому в диссертации проведены расчеты на основании данных о граничных бинарных системах. Поскольку и для них отсутствуют полные данные о термодинамических функциях, в диссертации решалась так называемая "обратная" задача - проведен их подбор таким образом, чтобы расчет на их основе давал бы возможно более полное соответствие экспериментально изученным диаграммам состояния. Обратная задача, в отличие от прямой – расчета диаграммы по

известным термодинамическим функциям – в термодинамике рассматривается как некорректная, в том смысле, что она может иметь неоднозначное решение – одна и та же диаграмма может быть получена подбором различных зависимостей термодинамических функций от концентрации компонентов и температуры. Тем не менее, такие расчеты нередко дают очень полезные результаты.

Для решения поставленных задач в диссертации использованы различные подходы для описания термодинамических функций: в виде степенных рядов для описания неупорядоченных фаз, теория ассоциированных растворов, в том числе и с учетом взаимодействия ассоциатов по теории регулярных растворов, многоподрешеточные модели для упорядоченных фаз, в том числе и учитывающие межатомные взаимодействия в двух координационных сферах. Применимость каждого из этих подходов могла бы быть подвергнута детальному критическому рассмотрению, но она оправдана конечным результатом: их использование привело к получению расчетных диаграмм полностью адекватных полученным традиционными экспериментальными методами. Существенно, что вычисленные термодинамические функции для бинарных сплавов являются самосогласованными и составляют единую систему данных по всем компонентам и фазам.

Расчеты, проведенные для тройных систем, позволили получить изотермические сечения при 500 и 800°C диаграмм, состояния, общий вид которых соответствует экспериментально изученным, но без количественного согласия. Это обусловлено, необходимостью введения в расчеты параметров, обусловленных тройными и многочастичными взаимодействиями, сведения о которых возможно получить только из прямых экспериментальных определений термодинамических свойств хотя бы для отдельных точек.

Рассматриваемая часть диссертации свидетельствует о высокой степени подготовленности диссертанта и глубоком его понимании методов термодинамики растворов, умении анализировать, формулировать и решать на современном уровне сложные задачи физико-химического анализа.

Диссертация в целом хорошо оформлена и изложена, хотя можно отметить некоторую тяжеловесность отдельных формулировок, например, на стр. 9 автореферата " Несмотря на то, что у двойных фаз  $\gamma$ -Pd<sub>2</sub>-xSn и  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> нет общего температурного интервала существования, результаты настоящего исследования показывают, что эти соединения образуют единую фазовую область". Нередко встречаются искусственные обороты речи, например, выплавка образцов

названа "методом высокотемпературного жидкофазного синтеза в электродуговой печи" или "состав каждой фазы получен в результате обработки методами математической статистики трех измерений состава этой фазы". Подобные примеры можно было бы умножить.

В заключение следует остановиться на проблеме общего характера – терминологии. В тексте диссертации широко используется термин "Термодинамическое моделирование" и упоминаются различные термодинамические модели. При этом указано, что "под термодинамической моделью фазы понимают математическое выражение, представляющее термодинамические свойства фазы как функцию от выбранных переменных (чаще всего – температуры и состава)" (стр. 37). Это означает, что используемое в диссертации понятие "термодинамическая модель" не несет в себе физического смысла. Так, неоднократно упоминаемая в диссертации «модель Редлиха-Кистера», представляет собой не что иное, как предложенное Е.А. Гуггенгеймом почти 80 лет назад\* разложение избыточной энергии Гиббса бинарного раствора в ряд Маклорена по концентрации в окрестности точки  $X_A=X_B$ . Зависимость коэффициентов этого разложения от температуры в свою очередь представлена степенным рядом. Этот подход скорее следовало бы называть "математическим", а не "термодинамическим" моделированием. Распространение такой терминологии обусловлено, по-видимому, сильно возросшей ролью математических методов в расчетах диаграмм состояния, которые начали заслонять собой физическую природу явлений. Следует отметить, однако, что название диссертации и ее выводы содержат более отражающий содержание работы термин "термодинамические расчеты".

Высказанные замечания не влияют на общую оценку диссертации Марии Александровны Каревой, которая может быть только положительной. Выполненная ею работа содержит решение задачи, имеющей значение для развития материаловедения и неорганической химии и по всему своему содержанию, новизне, достоверности, объему и значению полученных результатов полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а сама она, показавшая хорошее владение современными экспериментальными и теоретическими методами физико-химического анализа, безусловно заслуживает

---

\* Е.А. Guggenheim. Trans. Faraday Soc., 1937, v.33, p.151. См. также К. Вагнер. Термодинамика сплавов. 1952, с.61-63.

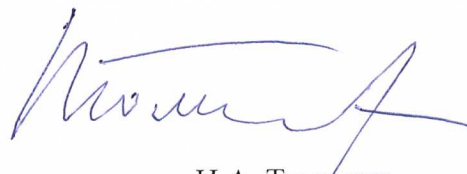
присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности "02.00.01- Неорганическая химия".

Автореферат диссертации отражает ее содержание. Результаты диссертации в достаточной мере отражены в публикациях в научных журналах, в том числе 3 статьи из перечня ВАК, и на международных и национальных конференциях.

Официальный оппонент

Заслуженный деятель науки Российской Федерации,  
профессор, доктор химических наук

06.09.2016



И.А. Томилин

Томилин Игорь Аркадьевич

119049, Москва, Ленинский просп. 4

Тел. 8-(495)-638-45-95

e-mail: [tomilin@misis.ru](mailto:tomilin@misis.ru)

Федеральное государственное автономное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС".

Ведущий эксперт.

