

Отзыв официального оппонента

о диссертации Марии Александровны. 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

Сплавы на основе палладия, несмотря на высокую стоимость, находят в настоящее время все более широкое применение в качестве катализаторов, в электронной технике, в ювелирных изделиях и стоматологии. Последнее применение связано с их гипоаллергенностью. Более высокая температура плавления палладия, чем золота и меньшая пластичность создают определенные технологические сложности при обработке палладиевых сплавов, для устранения которых в них, кроме золота, вводят и неблагородные компоненты - медь и олово. При этом случае возникают другие проблемы, например, резкого изменения физико-механических характеристик сплавов, вызванных выделением интерметаллических соединений. Следует отметить, что процессы выделения или растворения избыточных фаз реализуются во многих металлических материалах и играют при этом ключевую роль в формировании свойств. Знание основных закономерностей этих процессов позволяет, как создавать новые композиции, так и находить оптимальные условия обработки. Определение указанных закономерностей базируется на знании равновесных фазовых диаграмм, представляющих собой один из наиболее важных источников информации в материаловедении, так как в них содержатся сведения о фазовых превращениях и температурно-концентрационных областях существования фаз которые могут реализоваться в сплавах. Поэтому задача, поставленная в диссертационной работе М.А.Каревой, а именно изучение строения тройных подсистем Pd-Au-Sn и Pd-Cu-Sn . указанной четырехкомпонентной системы Pd-Au-Cu-Sn безусловно является актуальной и практически полезной. При этом область применения полученных результатов не ограничивается только стоматологическими сплавами. Они могут быть использованы и для сплавов палладия других назначений. Следует также обратить внимание, что в работе получен не только графический вид изотермических разрезов указанных тройных систем, но и выполнено их термодинамическое моделирование, что позволяет методами современной расчетной термодинамики проводить как интерполяцию, так и, с достаточной степенью надежности, экстраполяцию границ фазовых областей.

Диссертация построена традиционным способом и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, библиографического списка и приложения.

Во введении обоснованы актуальность и определены задачи исследования, перечислены экспериментальные и расчетные методы, охарактеризована научная новизна, даны сведения об апробации работы и личном вкладе диссертанта.

Литературный обзор состоит из четырех разделов. В первых двух последовательно рассматриваются имеющаяся информация по строению фазовых диаграмм, термодинамическим свойствам и расчетным термодинамическим оценкам систем Pd-Au-Sn и Pd-Cu-Sn и их двойных составляющих Pd-Au, Pd-Sn, Au-Sn, Pd-Cu и Cu-Sn. Третий посвящен описанию кристаллических структур фаз, существующих в двойных системах и упорядочению по типам $L1_2$, B2 и DO_3 в гцк и оцк твердых растворах. А в четвертом изложены общие принципа, так называемого CALPHAD метода, включая методы оценки параметров термодинамических моделей фаз. Представлены способы аппроксимации температурно-концентрационных зависимостей термодинамических свойств упорядоченных и неупорядоченных фаз в рамках модели подрешеток. Дана общая концепция модели ассоциированных растворов. На основании критического анализа литературных данных сформулированы выводы, обосновывающие постановку задач исследования. Библиографический список, относящийся к литературному обзору, включает порядка 150 источников, что свидетельствует о хорошем владении диссертантом предметом исследования. Можно было бы попенять автору диссертации часто очень краткое изложение той или иной проблемы, однако следует понимать необходимость соблюдения рамок диссертации и тот факт, что подробное описание возможно только в объемной монографии.

В третьей главе диссертации М.А.Каревой, озаглавленной “экспериментальная часть”, представлены практически все результаты работы, как результаты экспериментальных исследований, так и результаты термодинамического моделирования. Четвертая глава – “обсуждение результатов”, в большей степени, представляет собой конспективное изложение разделов главы 3. Этот факт можно представить как недостаток диссертации, который с лихвой перекрывается ее достоинствами – большим объемом экспериментальных исследований фазовых равновесий и результатами моделирования CALPHAD методом.

Диссертант исследовал 143 сплава, а именно 8, 68 и 67 для систем Pd-Sn, Pd-Cu-Sn и Pd-Au-Sn соответственно. Они выплавлялись в электродуговой печи MAM1 Buehler в атмосфере аргона. Этот способ выплавки лабораторных образцов на охлаждаемом поддоне с не расходуемым электродом представляется в настоящее время одним из лучших, конкуренцию которому может составить только плавка во взвешенном состоянии. Почему то диссертант предпочел назвать выплавку высокотемпературным

жидкофазным синтезом. Выплавленные образы подвергались длительному отжигу в течении 900 ч при 800°C и 1100 ч при 500°C, что гарантировало достижение равновесного состояния.

Микроструктуру образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе «LEO EVO 50 XVP» (Carl Zeiss). Составы сплавов и составы сосуществующих фаз определяли энергодисперсионным микроанализом с использованием анализатора «Inca Energy 450» (Oxford Instruments). Рентгенографические исследования проводили на дифрактометрах «ДРОН-4» и «STOE STADI P», а дифференциальный термический анализ на DSC Jupiter STA 449 F1» (NETZSCH-GERAETEBAU GmbH). Расшифровку рентгенограмм и индентификацию соединений осуществляли с применением современного математического обеспечения, поставляемого, как правило, вместе с соответствующим оборудованием. Это позволило диссертанту воспользоваться сложными математическими методами, например поиска наилучшего соответствия экспериментальных и рассчитываемых рентгенограмм методом Ритвельда. Вышеизложенное с полной уверенностью позволяет считать полученные в работе М.А.Каревой результаты достоверными, а сделанные на их основе представления и выводы в достаточной степени обоснованными. В результате экспериментальных исследований диссертантом уточнено строение бинарной диаграммы состояний системы Pd-Sb и впервые построены изотермические разрезы при 500 и 800°C тройных систем Pd-Cu-Sn и Pd-Au-Sn при содержании олова до 50% с определением конод и вершин трехфазных равновесий. Найдено существование ранее неизвестных тройных соединений, обозначенных автором как τ_1 (системы Pd-Cu-Sn и Pd-Au-Sn) и τ_2 (системы Pd-Cu-Sn), установлены их области гомогенности и выявлен структурный мотив.

Третий раздел третьей главы посвящен термодинамическому моделированию фазовых равновесий в рассматриваемых системах. В соответствии с методологией, принятой в CALPHAD методе, который реализует программа ThermoCalc, сначала проводится оценка (assessment в публикациях на английском языке) бинарных подсистем, образующую рассматриваемую систему, затем тройные и так далее. Так и диссертант, перед тем как перейти к моделированию трехкомпонентных систем, уточнила термодинамическое описание двойных, а именно Pd-Au, Pd-Cu, Pd-Sn и Cu-Sn. При оценке системы Au-Pd дополнительно были использованы термодинамические данные из

последних публикаций. В системе Cu-Sn была изменена модель описания фазы η -Cu₆Sn₅ со структурой Ni₂In. Модификация расчета системы Cu-Sn заключалась в использовании принятых в настоящее время параметров стабильности для ГЦК-олова. В термодинамическом описании системы Pd-Sn для жидкой фазы применили модель ассоциированной жидкости. Моделирование гцк твердого раствора в обеих тройных системах, при использовании только параметров бинарных растворов, приводило к решениям, указывающим на стабильность областей несмешиваемости, которые не наблюдаются экспериментально. Поэтому оказалось необходимым введение концентрационнозависимых тройных параметров. Для жидкой фазы оценили взаимодействия мономеров меди или золота с ассоциатом PdSn. Для фазы τ_2 предложена модель (Pd,Cu)_{0,75}(Sn)_{0,25}, а для τ_1 (Pd₄Sn,Cu₅) или (Pd₄Sn,Au₅). Феноменологическую модель для τ_1 , не отражающую ее структуру, можно воспринимать только как первое приближение, требующее уточнения в дальнейших работах. Подобный прием принят также для Pd₃Sn – (Pd₂Sn,Au₃) или (Pd₂Sn,Cu₃) и Pd₄Sn – (Pd₃Sn,Au₄) или (Pd₃Sn,Cu₄). Следует обратить внимание, что рассмотренный формальный подход к описанию термодинамических свойств интерметаллидов в литературе практически не используется. Если содержание третьего компонента в бинарном соединении невелико, то, как правило, рассматривается только бинарная “точечная” фаза. Модели для фаз с большими областями гомогенности более сложные.

При моделировании трехкомпонентных систем полученные экспериментально составы находящихся в равновесии фаз в качестве исходных данных использованы лишь частично. Этот факт можно было бы отнести к недостаткам работы. Однако следует понимать, что в данной работе оценка рассматриваемых тройных диаграмм выполнялась впервые, в то время как практика показывает, что первые оценки (assessment) той или иной системы зачастую неоднократно уточняются.

Диссертация М.А. Каревой хорошо оформлена и хорошо изложена. Существенных замечаний к работе, подвергающих сомнению достоверность результатов и сделанных автором выводов нет. Следует сделать несколько замечаний.

- В тексте указано, что сплав ПО2 системы Pd-Sn отжигали при 500 и 800°C, а сплав ПО6 при 800 °C, тогда как по таблице 8 сплав ПО2 отжигали только при 800°C, сплав ПО6 при 500 и 800 °C

- Не очень удачны, на мой взгляд, следующие формулировки: “область твердого раствора в бинарной системе **прерывается** равновесием с участием соединения...” или “фаза, принадлежащая той или иной двойной системе **проникает** в тройную систему ”

- При представлении полученных в результате оптимизации термодинамических свойств соединений применяются как целочисленные, так и дробные (сумма равна единице) стехиометрические соединения.

- В представлении термодинамических свойств Pd_5Sn_7 (стр 131)

$$G^{\text{Pd}_5\text{Sn}_7} = 5/12 \cdot \text{GHSE RPD} + 7/12 \cdot \text{GHSE RSN} + \Delta G^{\text{Pd}_5\text{Sn}_7},$$

величина энергии Гиббса образования $\Delta G^{\text{Pd}_5\text{Sn}_7}$ определена как параметр стабильности.

- В модели ассоциированной жидкости системы Pd–Sn параметр взаимодействия между мономерами Pd_1 и Sn_1 - $L(\text{Pd}_1, \text{Sn}_1)$ принят равным нулю. Автор аргументирует это тем, что концентрации мономеров при равновесии реакции образования ассоциата, близки к нулю. Здесь, по моему мнению, более уместен термин “достаточно малы”. В этом случае вклад $x_{\text{Pd}_1} \cdot x_{\text{Sn}_1} \cdot L(\text{Pd}_1, \text{Sn}_1)$ незначителен и им можно пренебречь, а в слагаемые выражения для избыточной энергии Гиббса, относящиеся к взаимодействию мономеров с ассоциатом нельзя будет рассматривать как “близкие к нулю”

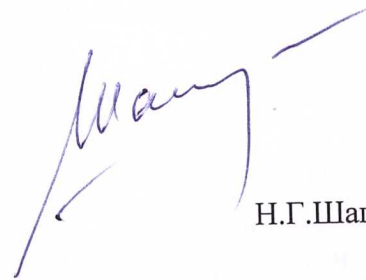
Наконец можно по дискутировать с диссертантом по поводу температур ликвидуса, которые ему не удалось определить при исследовании сплавов методом дифференциальной сканирующей калориметрии. При попытках найти температуры ликвидуса в опытах при охлаждении, например сплавов системы Pd-Cu-Sn, оказалось, что тепловой эффект кристаллизации при охлаждении отмечался на $\sim 90^\circ\text{C}$ ниже, чем тепловой эффект плавления при нагреве. В общем, такой результат ожидаем. Можно обратить внимание автора диссертации, что в некоторых исследованиях, например Zaludova M., Smetana B. и др. “Study of DTA experimental conditions and their influence on obtained data of metallic systems” //Metal 2012, Brno, 23-25. 5. 2012, ...при определении температур ликвидуса и солидуса низколегированной стали, для которой также характерна достаточно узкая двухфазная область при плавлении, в экспериментах при нагреве образца, за измеренную температуру солидуса принимают температуру начала пика плавления, а за измеренную температуру ликвидуса - температуру максимальной мощности поглощения тепла. При этом указывается, что если измеренная температура солидуса слабо зависит от условий эксперимента – величины навески и скорости нагрева, то влияние условий эксперимента на измеренную температуру ликвидуса весьма значительно. Таким образом, для определения истинной температуры ликвидуса необходима экстраполяция на нулевые значения массы навески и скорости нагрева.

Сделанные замечания не затрагивают основных положений и выводов диссертации и не снижают ее научной и практической ценности. Работа представляет собой заметный вклад в фундаментальные знания по равновесиям и свойствам фаз в системах Pd-Cu-Sn и

Pd-Au-Sn, являющихся базовыми для ряда сплавов на основе палладия. Тематика диссертации, поставленные в ней задачи, круг объектов, при исследовании которых достигнута основная цель работы, использованные методы исследования и сделанные выводы полностью соответствуют специальности 02.00.01 - неорганическая химия. Полученные автором результаты с достаточной полнотой освещены в 8 публикациях, включающих 3 статьи в зарубежных научных журналах, одном патенте, а также в 8 тезисах докладов на международных и национальных научных конференциях. Автореферат и публикации по работе в полной мере отражают содержание диссертации.

Диссертационная работа Марии Александровны Каревой "Фазовые равновесия в системах Pd-Cu-Sn и Pd-Au-Sn: экспериментальное исследование и термодинамический расчет" представляет собой законченное научно-квалификационное исследование. Оно полностью соответствует требованиям к кандидатским диссертациям, а ее автор, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия.

Официальный оппонент
старший научный сотрудник,
кандидат химических наук
(специальность 02.00.01 неорганическая химия)
15. 09. 2016



Н.Г. Шапошников

Николай Георгиевич Шапошников
105005, Москва, ул. Радио 23/9, стр. 2
Тел. 8-(495)-777-93-35; e-mail: nicolas-shaposhnikov@rambler.ru
Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина»
Заведующий сектором

Подпись Н.Г. Шапошникова заверяю
Ученый секретарь ФГУП ЦНИИчермет им. И.П. Бардина



Т.П. Москвина