

«УТВЕРЖДАЮ»

директор ФГБУН

«Институт общей и неорганической химии
им. Н.С.Курнакова Российской Академии наук»
доктор химических наук, профессор РАН

В.К.Иванов

« 8 » сентября 2016 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук о диссертации Каревой Марии Александровны «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

Диссертационная работа Каревой М.А. посвящена экспериментальному исследованию и термодинамическому моделированию фазовых равновесий в трехкомпонентных системах Pd-Cu-Sn и Pd-Au-Sn.

Актуальность темы диссертации определяется тем, что сплавы на основе палладия и золота находят широкое применение в различных областях техники - электронике, стоматологии, при изготовлении ювелирных изделий. В процессах обработки таких сплавов возможно изменение их фазового состава и, соответственно, изменение физико-механических свойств. Поэтому получение информации об областях существования фаз в системах Pd-Cu-Sn и Pd-Au-Sn и их превращениях необходимо для предсказания поведения сплавов в различных условиях. Следует отметить, что литературные данные о фазовых равновесиях в этих системах носят фрагментарный характер, содержат ошибки и не всегда согласуются с правилом фаз Гиббса. В литературе отсутствуют достоверные термодинамические расчеты для этих систем.

Основные научные результаты, их новизна и научная и практическая значимость

Отметим наиболее важные научные результаты, полученные диссертантом.

- Методом высокотемпературного жидкофазного синтеза в атмосфере аргона в электродуговой печи с последующим отжигом образцов приготовлены 68 сплавов системы Pd-Cu-Sn и 67 сплавов системы Pd-Au-Sn. По результатам их исследования комплексом физико-химических методов впервые построены изотермические сечения систем Pd-Cu-Sn и Pd-Au-Sn до 50 ат. % олова при температурах 500 и 800 °С; определены области кристаллизации ряда двойных и тройных соединений.

В системе Pd-Cu-Sn установлено образование ранее неизвестных тройных соединений, состава $Pd_{69}Cu_{14}Sn_{17}$ (фаза τ_1) и $Pd_{48}Cu_{26}Sn_{26}$, (фаза τ_2), определены концентрационные области их существования. В системе Pd-Au-Sn установлено образование соединения, изоструктурного $Pd_{69}Cu_{14}Sn_{17}$.

- В результате исследования рентенограмм соединений установлено, что структура фазы τ_1 основана на объемноцентрированной тетрагональной ячейке структурного типа In. Тройная фаза τ_2 кристаллизуется в ромбической ячейке с пространственной группой $Pnma$, структура принадлежит новому структурному типу Pd_2CuSn .

- Выполнен новый термодинамический расчет двойной системы Au-Pd и получено согласованное термодинамическое описание систем Au-Sn, Cu-Pd, Cu-Sn и Pd-Sn. Получено также термодинамическое описание тройных систем Pd-Au-Sn и Pd-Cu-Sn.

С использованием данных о фазовых равновесиях в системах Pd-Au-Sn и Pd-Cu-Sn разработан и запатентован стоматологический сплав "Палладент-уни".

Достоверность результатов исследований и обоснованность развитых автором положений и выводов

В литературном обзоре представлены данные по фазовым равновесиям в двойных системах Au-Sn, Pd-Cu, Cu-Sn, Pd-Sn, а также по тройным системам Pd-Au-Sn и Pd-Cu-Sn. Подробно описаны структуры образующихся в системах соединений.

Литературный обзор свидетельствует о хорошем знании работ в исследуемой области и высоком уровне теоретической подготовки соискателя. Список использованной литературы включает 168 работы.

При проведении исследований автор использовал комплекс физико-химических методов: энергодисперсионный микроанализ (ЭДМА), рентгенофазовый анализ (РФА), метод Ритвельда, рентгеноструктурный анализ (РСА), дифференциальный термический анализ (ДТА). Для термодинамического моделирования двойных и тройных систем использовалось программное обеспечение Thermo-Calc.

Согласованность данных, полученных различными методами, определила достоверность полученных результатов. Выводы хорошо обоснованы результатами эксперимента.

Достоинства и недостатки по содержанию и оформлению диссертации

Оценивая диссертацию Каревой М.А. в целом, следует сказать, что работа производит очень хорошее впечатление. Выполнен большой объем теоретических и экспериментальных исследований на высоком научном уровне. Диссертация в целом хорошо оформлена.

По работе имеются следующие замечания и вопросы:

1. Состав новых тройных соединений, образующихся в системах Pd-Cu-Sn и Pd-Au-Sn отвечает формулам $Pd_{69}Cu_{14}Sn_{17}$ (фаза τ_1) и $Pd_{48}Cu_{26}Sn_{26}$

(фаза τ_2). Какова химическая природа этих соединений?. Желательно прокомментировать состав соединений с позиций законов стехиометрии.

2. На изотермах фазовых диаграмм очерчены области гомогенности (кристаллизации) двойных и тройных фаз, образующихся в системах. В то же время не обозначены фазы, кристаллизующиеся в промежуточных областях, находящиеся между областями гомогенности.

3. Почему в обозначении фаз, образующихся в тройных системах используются символы двух элементов, тогда как в состав фаз входят три элемента?. Например, фаза Pd_3Sn : в формуле отсутствует Au, а в составе фазы 29,4% Au. (см. таблицу 20, сплав №6).

Общая характеристика диссертационной работы

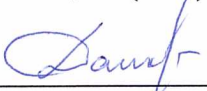
В целом диссертация представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу, в которой решена научная задача по установлению фазовых равновесий в системах, содержащих благородные металлы, имеющая важное значение для получения и применения материалов на основе сплавов благородных металлов. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 - Неорганическая химия. Результаты диссертационного исследования в полной мере отражены в 8 научных публикациях, включая 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК и обсуждены на ряде международных и российских научных конференциях. Автореферат полностью соответствует диссертации.

Работа удовлетворяет всем требованиям, установленным п.9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013г. №842, предъявляемым к кандидатской диссертации, а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия..

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации


Считаем целесообразным ознакомить с результатами диссертационной работы Каревой М.А. специалистов, изучающих фазовые равновесия в многокомпонентных системах в научно-исследовательских институтах Российской академии наук (Институт общей физики, Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова, Институт физического материаловедения СО РАН, и др), а также в Национальном исследовательском технологическом университете МИСИС, МИТХТ им.М.В.Ломоносова, МХТИ им. Д.И.Менделеева, и др. Материалы диссертации могут быть использованы в учебном процессе при чтении спецкурса лекций "Основы физико-химического анализа" в МИТХТ, МХТИ им.Д.И. Менделеева, на Химическом факультете МГУ, на химических факультетах С.-Петербургского, Пермского, Самарского, гос. университетов.

Отзыв подготовил главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской Академии наук (ИОНХ РАН) доктор химических наук, профессор В.П.Данилов. Почтовый адрес: Москва, 119991, Москва, Ленинский пр., 31 ИОНХ РАН.тел.: 8-916-210-54-77, 8 (495) 955-48-51 e-mail: vpdanilov@igic.ras.ru


_____ (В.П.Данилов)

Отзыв заслушан и обсужден на заседании секции "Теоретические основы химической технологии и разработка эффективных химико-технологических процессов" Ученого совета ИОНХ РАН с участием специалистов по неорганической химии 2016 года, протокол № *41 от 04.09.2016г.*

Ученый секретарь секции
кандидат химических наук

 Ю.А.Заходяева