ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Пташкиной Евгении Александровны
на тему: «Фазовые равновесия в тройных и четверных системах, образованных Pd, Au, Ag, Cu и In»
по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия»

Несмотря на то, что сплавы на основе палладия с добавлением золота, меди, серебра и индия широко используются в самых различных отраслях промышленности, некоторые сведения в фазовых диаграммах, куда входят эти элементы, до настоящего времени отсутствуют. Так, например, фазовые границы низкотемпературной части бинарной системы Au-Cu до сих пор точно не известны (на фазовых диаграммах обозначаются пунктирными линиями) и параметры кристаллической решетки, например, $AuCu_3$(II) фазы не установлены. Это связано с очень медленной скоростью прохождения диффузионных процессов при низких температурах и близкими факторми рассеяния рентгеновских лучей. То же самое можно сказать и про системы Au-In, Au-Pd, Cu-Pd. Точное знание расположения границ области существования твердых растворов и расположение интерметалидов на фазовых диаграммах является важным для принятия решения о том, какие составы сплавов необходимо использовать и какую термообработку необходимо провести для надежной работы проектируемых изделий, в которых применяются эти сплавы. Наличие неизвестной фазовой границы или неточное ее расположение на фазовой диаграмме может привести к резкому изменению физико-механических характеристик применяемого сплава, что, в свою очередь, может привести к выходу из сторя всего изделия. Поэтому актуальность диссертационной работы не вызывает сомнения.

Научная новизна в представленной работе состоит в следующем: 1) Получены изотермические сечения фазовых диаграм Pd–Cu–In, Pd–Au–In при 500 и 800°C, системы Pd–Ag–In при 800°C, систем Au–Ag–In, Au–Cu–In при

500°С. 2) Установлены фазовые границы ГЦК-твердого раствора и сосуществующих с ним интерметаллических соединений в четырехкомпонентных системах Pd–Au–Ag–In, Pd–Au–Cu–In при 500 и 800°С. 3) Показано, что описание границ ГЦК- твердого раствора в системах Pd–Au–Ag–In, Pd–Au–Cu–In можно получить с помощью аппроксимации коэффициентов распределения компонентов.

Диссертантом была проведена большая работа по сбору литературных данных. В Литературном обзоре подробно представлен актуальный материал по бинарным и тройным фазовым диаграммам на основе палладия, золота, меди, серебра и индия. Сведения по четверным фазовым диаграммам Pd–Au–Cu–In и Pd–Au–Ag–In в литературе практически отсутствуют. Диссертант делает вывод о том, в каких областях фазовых диаграмм требуются уточнения по расположению фазовых границ. Собран материал, описывающий факторы, влияющие на стабильность сверхструктур, и материалриал, отражающий современное состояние по расчетам фазовых границ сплавов аналитическими методами, которые применяются в материаловедении.

Была проведена большая скрупулезная работа по приготовлению и термообработке образцов, было приготовлено около двухсот пятидесяти образцов сплавов для их дальнейшего изучения. В результате исследования этих образцов был проведен микроструктурный, количественный, рентгенофазовый анализ, были определены составы выделевшихся фаз и их кристалограффические структуры, были определены параметры кристаллических решеток. Диссертационная работа показывает, что диссертант освоила работу методов физико-химического анализа и работу на аппаратуре, позволяющей проводить микроструктурный, микрорентгеноспектральный, рентгенофазовый, рентгеноструктурный и дифференциально- термический анализы.

На основе полученных данных по составу выделевшихся фаз в исследуемых образцах были смоделированы фазовые границы ГЦК твердого раствора, α- фазы. Были определены структурные характеристики фаз τ1, τ2,

τ3 в системе Pd–Au–In. Результаты работ были опубликованы в Acta Crystallographica section C-structural chemistry и Journal of Alloys and Compounds и других изданиях.

Диссертантом были освоены аналитические методы моделирования фазовых границ путем подбора параметров, коэффициентов полиномов, позволяющих «привязаться» к существующим экспериментальным точкам. Диссертант в работе вместо метода построения регрессионной зависимости, описывающей доли фаз находящиеся в равновесии как функции, зависящие от состава, использовала параметрическое описание линии середины коноды, что позволило упростить математическое описание. Эта идеология была успешно применена для описание ГЦК- границ твердого раствора в системах Pd–Cu–In, Pd–Ag–In, Pd–Au–In, Pd–Au–Cu–In и Pd–Au–Ag–In.

Следует отметить, что параметры, которые используются в рамках этого метода являются подгоночными и не являются физическими величинами, и из фазовых границ, рассчитанных таким способом, нефозможно получить термодинамические свойства. Но в рамках задачи, которая была поставлена в диссертационной работе, диссертант успешно с ней справилась.

Написанный диссертантом автореферат полностью соответствует диссертационной работе.

Замечания:

1) Из литературы известно, что в системе In-Pd, существует соединение In_7Pd_3, рисунок 8 и табл. 4 на стр. 14. Почему существование этого интерметаллида было исключено из проведенных исследований?

2) Автор ничего не сказала о точности вычиссленных фазовых границ, как расчитанные с помощью аналитического метода фазовые границы ГЦК-растворов согласуются с экспериментальными данными, которые изначально не учитывались в подгоночной процедуре?

3) В системе Pd-Ag-In существует тройная фаза $In(Pd_{1-x}Ag_x)_3$ со структурой Al_3Ti. По результатам обработки образцов диссертантом было

сделано предположение, что эта фаза не достигает области гомогенности с составом $InPd_2Ag$, так как это происходит в системе In-Pd-Cu, ссылаясь на близкие факторы рассеяния рентгеновских лучей атомами палладия, индия и серебра, хотя, диссертант ссылается на других авторов (на стр. 10 автореферата, «в работах [1, 2]») которые утверждают, что, возможно, такое соединение существует. Отсюда возникает вопрос, почему при планировании эксперимента для этой системы не было приготовлено образца с составом – 50 ат. % Pd, – 25 ат. % Ag, – 25 ат. % In, хотя для системы In-Pd-Cu аналогичный такой образец (таблица 8, образец № 27, стр. 49) был предусмотрен? Что нужно сделать, чтобы доказать предположение, что интерметаллид $InPd_2Ag$ не является стабильным?

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Пташкина Евгения Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук наук по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия».

Официальный оппонент:
кандидат физико-математических наук,

НАУЧНЫЙ СОТРУДНИК лаборатории №7 Федерального Государственго Бюджетного Учреждения Науки Института Металлургии и Материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук

Васильев Дмитрий Альбертович 30.10.2019г.

Контактные данные:

тел.: +7 499 135-94-81, e-mail: dvasilyev@imet.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом

защищена диссертация:

01.04.07 - Физика конденсированного состояния

Адрес места работы:

119334 г. Москва, Ленинский пр-т., д. 49,
Институт Металлургии и Материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
лаборатория №7
Тел.: +7 499 135-94-81; e-mail: dvasilyev@imet.ac.ru

Подпись сотрудника ИМЕТ РАН
Д.А. Васильева удостоверяю:

руководитель/кадровый работник Г.А. Корочкина

дата 30.10.2019