

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Павленко Александра Сергеевича

на тему «**Тройные системы, образованные палладием, элементами 11 группы, оловом и индием: эксперимент и термодинамический расчет**»

по специальностям

02.00.01 – Неорганическая химия и 02.00.21 – Химия твердого тела

Диссертационная работа Павленко А.С. посвящена экспериментальному и расчетно-теоретическому изучению фазовых равновесий в двух- и трехкомпонентных системах, образованных палладием, серебром, золотом, медью, индием и оловом.

Актуальность работы определяется необходимостью развития научных основ создания новых функциональных материалов с использованием современного аппарата неорганической и физической химии.

Объекты исследования – сплавы на основе палладия с добавками металлов 11 группы, индия и олова – представляют интерес как композиции для разработки новых материалов для зубопротезной практики и в качестве ювелирных сплавов. Выбор оптимальных составов литейных и припойных сплавов на основе палладия, разработка технологических схем производства из них конкретных изделий базируются на сведениях об изо- и политермических сечениях, позволяющих прогнозировать последовательность и условия фазовых превращений. С повышением компонентности системы существенно возрастают временные и материальные затраты на экспериментальное изучение фазовых диаграмм, поэтому в современном материаловедении активно применяются методы термодинамического моделирования. Качество и прогнозирующая способность таких моделей зависят от достоверности экспериментальных данных, использованных при параметризации моделей. По-

этому возможность проведения эксперимента и расчетов в рамках одного научного коллектива позволяет грамотно спланировать синтетические работы и гарантировать адекватность предлагаемых термодинамических моделей.

Анализ содержания работы. Диссертационная работа имеет традиционную структуру, включающую шесть разделов («Введение», «Литературный обзор», «Экспериментальная часть», «Обсуждение результатов», «Выводы», «Список литературы») и Приложение. Диссертация изложена на 160 страницах, включает 41 таблицу и 99 рисунков. В списке литературы 229 ссылок на работы российских и зарубежных авторов; из них около 1/3 – ссылки на работы, вышедшие после 2000 года, что также можно рассматривать как косвенное свидетельство актуальности и востребованности тематики работы.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Приведены сведения об апробации работы, публикациях, структуре и объеме диссертации.

Обзор литературы состоит из 4-х разделов. В первом и втором разделах рассмотрены сведения о двух- и трехкомпонентных системах, соответственно; приведен критический анализ имеющихся литературных данных по фазовым равновесиям, термодинамическим свойствам и результатам термодинамического моделирования. Третий раздел посвящен рассмотрению особенностей структур соединений T_3M ($T = Pd, Ag; M = Sn, In$) в системах Pd–Sn, Pd–In, Ag–In. В 4-м разделе приведена информация о методах термодинамического моделирования, способах параметризации моделей и программных средствах для решения прямой и обратной задач термодинамики.

В завершение обзора литературы сформулированы выводы о степени изученности объектов исследования и перечислены задачи, которые необходимо решить в рамках диссертационной работы.

В главе *«Экспериментальная часть»* описана методика эксперимента

(1-й раздел) и представлены экспериментальные данные о фазовых равновесиях в системах Ag–Pd–Sn и In–Pd–Sn при температурах 500 и 800°C (2-й раздел). Третий раздел главы посвящен результатам термоаналитических исследований сплавов систем Ag–Au–In, Ag–In–Pd, Ag–Pd–Sn, Au–Cu–In и In–Pd–Sn. В 4-м разделе приведены результаты реоптимизации двухкомпонентных систем Au–In, Cu–In и In–Sn, Ag–Pd и термодинамического моделирования систем Ag–In–Pd, Ag–Pd–Sn и Pd–In–Sn.

При выполнении экспериментальной части работы использован комплекс физико-химических методов – электронная микроскопия, микрорентгеноспектральный, рентгенофазовый и дифференциально-термический анализ. Представительный набор инструментальных методов с взаимно подтверждающими данными гарантирует получение достоверных сведений об изучаемых объектах.

Литературные данные, дополненные результатами экспериментальных исследований фазовых диаграмм, позволили провести полноценное термодинамическое моделирование фазовых равновесий в изучаемых системах. При построении моделей автор использовал общепринятую сейчас идеологию CALPHAD (последовательное восхождение от систем малой размерности к многокомпонентным) и программное обеспечение Thermocalc. При использовании подхода CALPHAD особое внимание уделяется качеству моделей одно- и двухкомпонентных систем, так как первые отвечают за параметры стабильности компонентов, а вторые – за надежность оценок бинарных параметров взаимодействия, используемых далее в системах большей компонентности. По результатам анализа литературы автором диссертационной работы был сделан вывод о необходимости рекомпиляции систем Au–In, Cu–In, In–Sn и Ag–Pd, поэтому несмотря на наличие аналогичных публикаций, полученные результаты следует считать новыми.

В главе «Обсуждение результатов» в достаточно сжатой форме описаны особенности изученных фазовых диаграмм, проведено их сопоставление

для металлов-аналогов. Одним из интересных фактов, обнаруженных автором, является различное поведение золота и серебра в системах с Pd–Au–In(Sn) и Pd–Ag–In(Sn). Автором высказано предположение, что в системах с золотом электронная концентрация оказывается, по существу, единственным фактором, определяющим структуру. К сожалению, в рамках диссертационного исследования не удалось получить ответа на вопрос, в чем причина наблюдаемого различия в поведении Au и Ag, имеющих однотипное электронное строение и практически одинаковые размеры атомов. По-видимому, этот вопрос заслуживает последующего более детального изучения.

В целом, полученные результаты, проведенный автором критический анализ собственных и литературных данных позволяет сделать вывод о высоком уровне профессиональной подготовки диссертанта, который одинаково хорошо владеет как экспериментальными, так и расчетными методами изучения фазовых равновесий.

Научная и практическая значимость. Если обобщить результаты работы, проделанной диссертантом, то следует, в первую очередь, подчеркнуть значительный объем экспериментальных исследований, среди которых *наиболее значимыми и новыми* представляются следующие:

- построение изотермических сечений фазовых диаграмм систем Ag–Pd–Sn и In–Pd–Sn при 800 и 500°C;
- определение структуры тройных фаз в изученных системах;
- определение температуры фазовых переходов и энтальпии плавления сплавов тройных систем Ag–Au–In, Ag–In–Pd, Ag–Pd–Sn и Pd–In–Sn.

Из результатов расчетной части работы особо следует отметить:

- построение термодинамических моделей и расчет изо- и политермических сечений фазовых диаграмм систем Ag–Au–In, Ag–In–Pd, Ag–Pd–Sn, Au–Cu–In и Pd–In–Sn;
- моделирование системы Ag–Pd и реоптимизацию систем Au–In, In–Pd, In–Sn и Pd–Sn с использованием единых параметров стабильности

компонентов и идентичных структурных моделей фаз переменного состава.

Комплексный подход к проведению эксперимента и обработке результатов, сопоставление полученных данных с имеющимися в литературе, использование современных расчетных методов и программного обеспечения при моделировании фазовых равновесий определяют **достоверность полученных результатов и обоснованность выводов**, сделанных на их основе.

Практическая значимость работы обусловлена возможностью использования полученных данных для оптимизации условий получения и эксплуатации функциональных металлических сплавов на основе палладия. Бинарные параметры межчастичных взаимодействий, как и свойства виртуальных граничных членов в модели подрешеток могут быть независимо использованы при моделировании других систем, содержащих серебро, золото, медь, палладий, индий и олово.

Результаты работы могут быть также использованы в образовательном процессе по направлениям подготовки «Химия», «Химия, физика и механика материалов» и «Фундаментальная и прикладная химия».

Диссертация написана логично, хорошо оформлена, иллюстративный материал вполне информативен.

По тексту работы возникают некоторые **вопросы и замечания**:

1. из текста диссертации не вполне понятен принцип выбора составов сплавов при изучении фазовых превращений. Так, например, почему при исследовании диаграммы Ag–Pd–Sn при 500 и 800 С использовались образцы не одних и тех же составов и чем обусловлено более равномерное покрытие составов при 500 С;
2. при проведении термоаналитических измерений автор приводит ДТА/ДСК кривые исследованных образцов, что требует пояснения, так как методы ДТА и ДСК различаются по способу измерения сигнала и в приборе STA 449F1 Jupiter есть отдельные съемные держа-

тели образцов ТГ-ДСК и ТГ-ДТА;

3. многие термоаналитические кривые имеют плохо разрешенные пики, по-видимому, заявленная точность определения температур фазовых переходов в 1 °С явно завышена. В случае увеличения погрешностей более обоснованно выглядели бы и заключения о хорошем согласии рассчитанных границ фазовых равновесий и измеренных температурах фазовых превращений; для ряда образцов наблюдается скорее качественное, чем количественное соответствие (что неудивительно для таких сложных систем);
4. при оценке адекватности термодинамических моделей диссертант в большей степени ориентируется на воспроизведение фазовых равновесий нежели термодинамических свойств, что требует дополнительных комментариев, так как восстановление поверхностей энергий Гиббса фаз из условий фазовых равновесий относится к математически некорректной задаче;
5. в качестве рекомендации на будущее можно посоветовать разделять результаты работы и выводы, сделанные на основе полученных результатов.

Диссертанту не удалось избежать некоторых неточностей (опечаток) в тексте диссертации, однако, их количество невелико и не осложняет восприятие текста. Приведенные замечания не отражаются на общей положительной оценке диссертации, которую можно рассматривать как научно-квалификационную работу, в которой представлено решение задачи получения достоверных экспериментальных данных и построения термодинамических моделей двух и трехкомпонентных металлических систем, необходимых для прогнозирования процессов, протекающих при получении и эксплуатации сплавов, содержащих палладий, элементы 11 группы, олово и индий.

Текст автореферата соответствует содержанию диссертации. Работа прошла хорошую апробацию. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в

российских и зарубежных журналах; работа представлялась на 7-и Всероссийских и международных конференциях.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспортам специальности 02.00.01 – Неорганическая химия (п. 1 и 5) и 02.00.21 – Химия твердого тела (п.2, 3 и 7) (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. Работа оформлена согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Павленко Александр Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.01 – Неорганическая химия и 02.00.21 – Химия твердого тела.

Официальный оппонент –
профессор кафедры физической химии
химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова,
доктор химических наук, доцент

Успенская Ирина Александровна

16.06.2022

Контактные данные:

тел.: 7(495)9392280, e-mail: ira@td.chem.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защита диссертация: 02.00.04 – Физическая химия

111991, г. Москва, Ленинские Горы, д.1, стр.3
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»

Тел. (495)-9393571, e-mail: dekanat@chem.msu.ru

