

Отзыв официального оппонента

на диссертацию ПАВЛЕНКО Александра Сергеевича на тему «Тройные системы, образованные палладием, элементами 11 группы, оловом и индием: эксперимент и термодинамический расчет», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям: 02.00.01 – Неорганическая химия и 02.00.21 – Химия твердого тела

Сплавы на основе благородных металлов, в частности палладия, находят применение в ряде отраслей промышленности, включая микроэлектронику, различные каталитические процессы, получение и очистку водорода. Для достижения необходимых характеристик сплавов используется легирование палладия как благородными, так и непереходными элементами 13–15 групп. В системах, образованных указанными компонентами, образуется большое количество интерметаллических соединений, которые могут существенно влиять на свойства соответствующих сплавов. В то же время свойства таких соединений могут представлять и самостоятельный интерес. Поэтому задача исследования условий появления и стабильности фаз в системах, образованных Pd, благородными и непереходными металлами, а также структуры образующихся при их взаимодействии соединений, т. е. построение фазовых диаграмм соответствующих систем, является весьма актуальной.

Диссертационная работа А.С. Павленко посвящена экспериментальному и расчетному исследованию фазовых равновесий в тройных системах, образованных палладием, металлами 11 группы и низкоплавкими металлами Sn и In. Системы Pd–Ag–Sn и Pd–In–Sn исследованы экспериментально, а для систем Ag–Au–In, Ag–In–Pd, Ag–Pd–Sn, Au–Cu–In и In–Pd–Sn выполнено термодинамическое моделирование фазовых равновесий.

Работа состоит из Введения, Обзора литературы, Экспериментальной части (в которую включен также раздел, посвященный термодинамическому моделированию), Обсуждения результатов, Выводов, Списка использованной литературы и Приложения. Она изложена на 160 страницах текста, содержит 99 рисунков и 41 таблицу (33 в основном тексте и 8 в Приложении). Библиографический список содержит 229 названий.

В обзоре литературы (раздел 2) представлен критический анализ опубликованных данных по исследуемым в настоящей работе тройным и ограничивающим их двойным системам, в том числе фазовым равновесиям, кристаллическим структурам фаз, результатам измерения термодинамических свойств фаз и результаты их термодинамического моделирования. Отдельно

рассмотрены особенности кристаллических структур наиболее богатых Pd соединений с участием In и Sn, поскольку их появление в значительной степени определяет пределы легирования Pd непереходными металлами. Изложены основные характеристики метода термодинамического моделирования фазовых равновесий, получающего в настоящее время все большее распространение при исследовании фазовых равновесий и представлении их результатов. Литературный обзор завершается кратким резюме, в котором формулируются задачи, решение которых было необходимо для достижения поставленной цели работы.

Экспериментальная часть (раздел 3) содержит изложение методик, использованных при выполнении эксперимента, а также при термодинамическом моделировании фазовых равновесий. Сплавы готовились из металлов высокой чистоты. Фактические составы большинства образцов, а также составы присутствующих фаз были подтверждены или установлены с помощью микрорентгеноспектрального анализа (МРСА). Используемые экспериментальные методы (металлография, МРСА, рентгенофазовый анализ) в целом традиционны для исследования фазовых равновесий и позволяют получать достаточно полные и надежные результаты.

В работе экспериментально построены частичные изотермические сечения систем Pd–Ag–Sn и Pd–In–Sn при двух температурах (500° и 800 °С) каждое. Помимо изотермических сечений, для некоторых сплавов методом ДТА/ДСК были установлены и использованы при термодинамическом моделировании температуры фазовых превращений, в первую очередь, плавления. Такие данные получены также для сплавов систем Ag–Au–In, Au–Cu–In и Ag–Pd–In, для которых термодинамическое моделирование выполнялось с преимущественной опорой на литературные результаты.

Автору удалось обойти проблему, возникающую при исследовании кристаллических структур соединений T_3M ($T = Pd, Ag; M = In, Sn$), представляющих собой упорядоченные производные ГЦК-структур Pd и Ag. Из-за исключительной близости факторов рассеяния рентгеновского излучения атомами всех исследуемых металлов их рентгеновские картины оказываются почти идентичными, поскольку интенсивность ожидаемых сверхструктурных линий практически равна нулю. Однако различная степень тетрагонального искажения общей для них условной ГЦТ ячейки или субъячейки, т. е. значения отношения периодов решетки c/a , позволила определять их структуры с достаточной точностью. Также показано, что традиционные металлохимические свойства – электронная концентрация и размерный фактор – дают возможность интерпретировать чередование структур

рассматриваемого типа в системах, образованных палладием, металлами 11 группы и непереходными элементами 13–14 групп.

Полученные экспериментальные результаты были использованы для расчетного исследования фазовых равновесий в системах Ag–Pd, Au–In, Cu–In, In–Sn, Pd–Sn, Ag–Au–In, Ag–In–Pd, Ag–Pd–Sn, Au–Cu–In и Pd–In–Sn. В этой части работы получены усовершенствованные и взаимно согласованные описания двойных систем и параметры моделей тройных систем, которые позволили автору достичь хорошей сходимости с экспериментальными данными как для фазовых границ, так и для термодинамических свойств фаз (где имелись соответствующие данные). Получены также новые результаты, касающиеся выбора экстраполяционных моделей для прогнозирования фазовых границ в тройных системах.

В разделе 4 обсуждаются полученные результаты, как экспериментальные, так и расчетные, в контексте сопоставления данных с полученными ранее результатами исследования аналогичных систем, содержащих, наряду с серебром, другие металлы 11 группы.

Научная новизна работы. Впервые экспериментально построены изотермические сечения систем Ag–Pd–Sn и Pd–In–Sn при температурах 500° и 800 °С. Определена кристаллическая структура обнаруженных тройных интерметаллических соединений. Измерены температуры и теплоты плавления сплавов, принадлежащих пяти тройным системам. Построены усовершенствованные термодинамические модели пяти двойных и новые модели пяти тройных систем, из которых для четырех – впервые.

Научная и практическая значимость полученных результатов состоит в том, что в рецензируемой работе с использованием современных экспериментальных методик получены полные и достоверные сведения о положении фазовых границ в широком интервале температур и составов, а также о кристаллических структурах соединений в исследованных системах. Результаты, полученные при тестировании экстраполяционных моделей, вносят вклад в теорию и практику построения баз термодинамических данных и свойств фаз тройных и многокомпонентных систем. Полученные автором параметры термодинамических моделей ряда двойных и пяти тройных систем могут быть использованы при построении баз данных, описывающих многокомпонентные системы, образованные палладием, металлами 11 группы и непереходными металлами 13–14 групп.

Достоверность экспериментальных данных подтверждается использованием надежных современных экспериментальных методов и внутренней согласованностью представленных результатов. Надежность **результатов расчетов** подтверждается хорошим согласием их как с

собственными, так и с литературными экспериментальными данными, в том числе не использованными в процессе моделирования. Сделанные в работе выводы надежно **обоснованы**.

Работа написана хорошим языком, логично построена.

Материалы диссертации прошли достаточную апробацию. Основные результаты представлены на 3 отечественных, в том числе с международным участием, и на 4 международных конференциях. По теме исследования опубликовано 4 статьи в российских и зарубежных журналах и 8 тезисов докладов.

Имеются некоторые замечания по представленной диссертации:

1. В связи с высокой температурой плавления палладия (более 1500 °С) и сравнительно низкой температурой исследования (500 °С) было бы желательно при обсуждении методики приготовления образцов более подробно осветить выбор времени отжига и процедуры, использованные для контроля достижения равновесия.

2. В системе In–Pd–Sn области гомогенности ограниченного твердого раствора на основе Pd₃Sn и непрерывного твердого раствора Pd₂(In_xSn_{1-x}) направлены по изоконцентрате палладия. Однако, с увеличением содержания In, для твердого раствора на основе Pd₃Sn наблюдается **увеличение** параметра элементарной ячейки (рис.60), а для твердого раствора Pd₂(In_xSn_{1-x}) – **уменьшение** объема ячейки (рис.61 и 68). Как это можно объяснить?

3. На кривых ДСК образца 2 системы In–Pd–Sn (рис.76) при охлаждении наблюдаются два острых пика, что может свидетельствовать о кристаллизации двух фаз. В тексте диссертации это не обсуждается. Учитывали ли это при моделировании фазовых равновесий?

4. Не вполне ясно, насколько обоснован вывод о «наклоне» незначительной области растворимости Ag в Pd₂Sn.

5. В тексте работы имеются жаргонные выражения («изотермический разрез системы»). Речь идет о разрезе фазовой диаграммы системы, а не самой системы) и опечатки: не хватает запятых (стр. 60 «Составы фаз, реализующихся в этих образцах, представлены...», стр. 91 «Однако, как показано в Разделе 2.4, в уже...»); не согласованы окончания (стр. 65 «за счет увеличения концентрации») В списке литературы стехиометрические коэффициенты указаны в верхнем регистре (ссылки 22, 25 и 63).

Приведенные замечания не затрагивают основных результатов и выводов, полученных в работе. Автореферат и указанные публикации полностью отражают содержание диссертации.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальностей 02.00.01 «Неорганическая химия» и 02.00.21 «Химия твердого тела» (по химическим

наукам), 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 ему искомой ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.01 – Неорганическая химия и 02.00.21 – Химия твердого тела.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук,

главный научный сотрудник Федерального Государственного Бюджетного Учреждения Науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН»

КЕЦКО Валерий Александрович

15.06.2022

Контактные данные:

тел.: +7(495)775-65-85; e-mail: ketsko@igic.ras.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 02.00.21 «Химия твердого тела»

Адрес места работы: 119991, Москва, Ленинский просп., д. 31

Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН»

