

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Каревой Марии Александровны “Фазовые равновесия в системах Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn: экспериментальное исследование и термодинамический расчет” на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 «Неорганическая химия».

Исследования фазовых равновесий являются одним из основных разделов неорганической химии сплавов, так как они важны при разработке новых материалов. Поскольку экспериментальное изучение фазовых диаграмм весьма трудоемко, применение термодинамических методов расчета привлекает большое внимание. В частности, применение термодинамических расчетов для исследования фазовых равновесий в системах Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn имеет важное практическое значение, учитывая наличие большого числа химических соединений как стехиометрического состава, так и значительных областей гомогенности на базе ряда соединений.

Каревой М.А. проведен обстоятельный обзор имеющихся экспериментальных и расчетных данных о фазовых равновесий 5 бинарных систем и 2-х тройных систем Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn; осуществлен большой объем экспериментальных исследований (68 сплавов для системы Pd–Cu–Sn и 67 сплавов для системы Pd–Au–Sn) с использованием современных методик (РФА, рентгеноструктурного анализа, ДТА), включая применение комплекса компьютерных программ для обработки экспериментальных дифракционных данных. Каревой М.А. на основе термообработок сплавов при 500 и 800 С в течение достаточно продолжительных отжигов (1100 и 900 часов соответственно) с использованием вышеперечисленных методик впервые построены экспериментальные изотермические сечения при 500 и 800 С фазовых диаграмм тройных систем Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn.

Проведение термодинамических расчетов осуществлено с использованием пакета программ Thermo-Calc (версия 5.0) и феноменологических моделей, в которых грубость используемых предположений о виде термодинамических потенциалов диссертант стремился компенсировать привлечением максимальной экспериментальной информации. При термодинамическом моделировании фазовой диаграммы системы Cu–Pd Карева М.А. использовала также литературные данные по результатам квантово-механических расчетов как для ГЦК фазы этой системы, так и стехиометрического соединения CuPd со структурой В2 при 0К (таблица 1 работы [3] - см. по автореферату), что свидетельствует о достаточно высокой научной квалификации диссертанта.

Замечания по автореферату.

1. Стр. 4 автореферата, 2-4 строки сверху и стр.15 1-2 строки сверху. Непонятна фраза “...в системе Pd-Au-Sn двойные соединения γ -Pd_{2-x}Sn и δ -AuSn со структурами Ni₂In и NiAs...образуют единую фазовую область,” Непонятно, каким образом разные структуры химических соединений могут образовывать единую фазовую область.
2. На рис. 1 – 2 и 7 использованы обозначения для однофазных областей внутри концентрационных треугольников путем применения таких же обозначений, которые применяются и для бинарных систем с указанием областей гомогенности для трех химических соединений. Так, например, на рис.7 однофазная область, начинающаяся от химического соединения Pd₂Sn бинарной системы и простирающаяся почти до 75 ат. % Au и

от 33 до 50 ат. % Sn обозначается как γ -Pd_{2-x}Sn. Рационально было бы использовать другую идентификацию этой однофазовой области, например, γ -(Pd,Au)_{2-x}Sn_{1+y}.

3. На стр. 17 автореферата 1-3 строки сверху отмечено, что "...была выбрана модель, позволяющая описать одновременно упорядоченные и неупорядоченные фазы, а также процесс упорядочения (переход II рода)". Обычно для описания фазового перехода 2-го рода при моделировании применяют функционал свободной энергии с внутренней конфигурационной степенью свободы (параметром порядка для структуры B2), которую вычисляют путем решения уравнения состояния, получаемого путем минимизации по внутренней степени свободы при учете выполнения условия локальной стабильности. Однако, как правило, методика CALPHAD не работает с функционалами, зависящими от внутренних степеней свободы.

4. Первопринципные результаты расчетов работы [3] – согласно списка цитируемой литературы в автореферате, и учитывая, что в этой работе проведен расчет для строго стехиометрической фазы CuPd, было целесообразно протестировать, например, по параметрам стабильности чистых компонентов: разностям между энергиями стабильных ГЦК и метастабильных ОЦК - фаз для Cu и Pd путем сравнения с литературными данными других авторов (например, с результатами расчетов Sluter –CALPHAD 2006). Это важно поскольку квантово-механические расчеты для сплавов проводятся при 0К, а экспериментальные термодинамические исследования осуществляются при повышенных температурах, при которых достигается равновесие.

Отмеченные замечания не умаляют достоинств диссертационной работы Карева М.А. В целом полученные результаты свидетельствуют о том, что диссертационная работа Карева М.А. удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор - Карева Мария Александровна заслуживает присвоения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 «Неорганическая химия».

Главный научный сотрудник
Института металлургии и материаловедения
им. А.А.Байкова РАН,
доктор физико – математических наук
21.09.2016

А.Л.Удовский

119991, Москва,
Ленинский проспект, 49
8(499)1359481
udovsky@imet.ac.ru

Подпись главного научного сотрудника Института металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, доктора физико-математических наук Удовского Александра Львовича
заверяю



Ученый секретарь
Института металлургии и
материаловедения им. А.А.Байкова РАН
канд. техн. наук

О.Н. Фомина