

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Кутуева Руслана Азаевича на тему «Поверхностные свойства двойных и многокомпонентных расплавов на основе легкоплавких металлов», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника.

**Актуальность** Металлы и сплавы находят широкое применение в различных отраслях современной техники, что диктует необходимость всестороннего изучения их свойств. Особенно это относится к исследованиям свойств и процессов, протекающих на границе раздела фаз, важнейшими характеристиками которой являются поверхностное натяжение (ПН) и краевой угол смачивания.

К настоящему времени накоплены экспериментальные данные по температурной зависимости плотности и поверхностного натяжения чистых и металлов, и двойных систем. С каждым годом расширяется арсенал методов исследования свойств поверхности материалов, расширяется температурный интервал исследования физико-химических и поверхностных свойств металлов и сплавов. Для чистых металлов и двухкомпонентных систем получены также уравнения и неравенства, позволяющие определить по температурной и концентрационной зависимости поверхностного натяжения и плотности основные термодинамические свойства поверхности. К ним относятся: избыточная энтропия, адсорбция компонентов (различные варианты Гиббса, Гуггенгейма и Адама, усредненный состав и эффективная толщина поверхностного слоя, молярная и парциально молярная поверхность и т.д.).

Однако использование этих уравнений и неравенств для определения поверхностных свойств расплавов с большим числом компонентов встречало большие трудности и требовало специального рассмотрения. Как правило, при экспериментальных исследованиях зависимости ПН от состава и температуры экспериментаторы ограничиваются сравнением полученных данных с результатами расчета по уравнению Дж. Батлера. Отсутствие методов расчета свойств поверхности многокомпонентных расплавов по концентрационной зависимости ПН существенно затрудняло проведение анализа процессов, протекающих на границе раздела фаз, и тем самым тормозило развитие теории поверхностных явлений в многокомпонентных системах, и использование этих сплавов на практике. В связи с этим разработка вышеуказанных методов расчета по изотермам ПН термодинамических параметров поверхностного

слоя для систем с неограниченным числом компонентов является актуальной задачей.

Важнейшей характеристикой границы раздела фаз, наряду с поверхностным натяжением, является и краевой угол смачивания. Результаты исследования зависимости краевых углов смачивания от температуры необходимы для решения широкого круга научных и прикладных задач. В частности, по температурной зависимости краевого угла смачивания можно найти важные физические величины: критическую температуру смачивания; критическое поверхностное натяжение смачивания; теплоту смачивания жидкостью твердого тела и т.д.

Смачиваемость конструкционных материалов жидкометаллическими расплавами играет весьма важную роль в оценке эффективности использования различных конструкционных материалов, и ее изучение также является актуальной задачей.

Критический анализ экспериментальных данных, имеющихся в научной литературе, показывает, что, несмотря на достаточно большое количество работ, посвященных изучению поверхностных свойств металлов и сплавов, особенности температурной и концентрационной зависимостей поверхностного натяжения, плотности этих расплавов и угла смачивания ими реакторных сталей изучены недостаточно полно.

В связи с этим исследование поверхностных свойств перспективных в плане использования в качестве теплоносителей в высокоэнергетических установках жидких металлов и расплавов, и угла смачивания ими реакторных сталей имеет большое научное и практическое значение. является актуальной задачей.

**Исходя из вышеизложенного следует, что тема докторской диссертации Р. А. Кутуева, посвященной исследованию закономерностей влияния температуры и состава на физико-химические и поверхностные свойства расплавов на основе свинца, висмута, индия, олова, алюминия и цинка, а также влияние этих факторов на смачиваемость ими твердых поверхностей: реакторных сталей, алюминия, меди, титана и сплавов кобальт-вольфрам, кобальт-хром, никель-хром, является актуальной.**

Структура диссертационной работы, в полном соответствии с поставленной целью и решаемыми задачами, построена логично и последовательно. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка обозначений, списка литературы из 347 наименований. Общий объем диссертации составляет 314 страниц.

**Во введении** обоснована актуальность, сформулированы цели, задачи и научная новизна диссертационной работы, перечислены основные положения, выносимые на защиту.

**В главе I** рассмотрены понятия «идеализированная система сравнения», «разделяющая поверхность Гиббса» и «избыточные термодинамические величины». Определены изотермы расстояния между различными положениями разделяющей поверхности Гиббса. Показано, что это расстояние не превышает толщину нескольких атомных слоев. Отсюда автором сделан вывод о том, что ни одна из рассматриваемых поверхностей при изменении состава бинарной системы не выходит за пределы физической границы раздела фаз. В первой главе разработаны также методы вычисления термодинамических параметров поверхностного слоя (усреднённого состава, молярной поверхности и эффективной толщины поверхностного слоя) многокомпонентных расплавов, которые нашли применение при расчетах свойств поверхностного слоя систем с неограниченным числом компонентов.

**В главе II** дается анализ методических особенностей измерения ПН методом лежащей капли и методом максимального давления в капле. При этом подробно рассмотрены основные источники систематических и случайных погрешностей измерения ПН указанными методами.

Автором дается подробный анализ основных факторов, оказывающих влияние на точность измерения ПН методом максимального давления в капле. Выявлено, что большая часть этих факторов действует в сторону уменьшения значения ПН и в совокупности они могут привести к заниженным значениям поверхностного натяжения.

**В третьей** главе диссертационной работы представлены результаты экспериментального изучения ПН, плотности и молярных объемов двойных систем таллий-свинец, индий-олово, индий-таллий, олово-таллий, галлий-висмут и медь-алюминий общей особенностью которых, согласно имеющимся литературным данным, является наличие экстремумов на изотермах ПН. Показано, что изотермы ПН этих систем, за исключением расплавов индий-олово, таллий -свинец и медь-алюминий характеризуются гладкими кривыми. Изотермы ПН двойных систем индий-олово и таллий - свинец, характеризуются пологими минимумами в области средних составов, а на изотермах ПН системы медь-алюминий обнаружена точка перегиба при 0,38 мол. долей алюминия.

Результаты исследования поверхностных свойств четырехкомпонентных систем индий-олово-свинец-висмут и цинк-алюминий-молибден-магний, представлены **в главе 4**. Автором проведен критический

анализ имеющихся в научной литературе экспериментальных данных по ПН тройных и четырехкомпонентных металлических систем. Показано, что, несмотря на важность и актуальность, экспериментаторы не проводят расчеты свойств поверхностного слоя экспериментально изученных тройных и четырехкомпонентных расплавов, что обусловлено отсутствием методов расчета свойств поверхности по изотермам ПН. Как правило, экспериментаторы ограничиваются расчетами состава поверхностного слоя и по уравнению Дж. Батлера.

В четырехкомпонентной системе автором изучена температурная зависимость ПН и плотности 16 расплавов, составы которых лежат на лучевом сечении тетраэдра составов ( $X_{In} : X_{Sn} : X_{Pb} = 1:1:1$ ). На основе полученных данных выявлены особенности концентрационной зависимости ПН в составляющих тройных и четверной системах

По разработанным методам, используя полученные экспериментальные данные, проведены расчеты молярных долей висмута в поверхностном слое, эффективной толщины и молярной поверхности расплавов In-Sn-Pb-Bi.

Показано, что во всей области составов поверхностный слой обогащен атомами висмута. Толщина поверхностного слоя и молярная поверхность линейно зависят от концентрации Bi в поверхностном слое и в объеме расплавов.

В этой главе представлены также экспериментальные данные по температурной зависимости плотности и ПН расплава цинк-алюминий-молибден-магний (сербская бронза).

**Глава 5** посвящена изучению поверхностного натяжения и плотности расплавов на основе свинца. Автором экспериментально определены температурные и концентрационные зависимости ПН и плотности висмутистого свинца, эвтектического расплава свинец-висмут и разбавленных по второму компоненту растворов бинарной системы Pb-Na. На изотермах плотности, поверхностного натяжения и адсорбции натрия в сильно разбавленных расплавах свинец-натрий обнаружены точки перегиба.

**В главе 6 представлены результаты** экспериментального изучения температурной зависимости краевого угла смачивания жидкими металлами и сплавами твердых поверхностей. Автором экспериментально изучено влияние температуры на угол смачивания сербской бронзой, висмутистым свинцом, эвтектическим расплавом свинец-висмут и расплавами алюминий-медь различных концентрации твердых поверхностей, в числе которых и специальные стали, используемые в атомных реакторах. В этой главе

представлены также данные по температурной зависимости краевого угла смачивания цинком и сербской бронзой твердой поверхности вольфрам-кобальтовых сплавов.

**Достоверность и обоснованность научных положений и выводов,** сформулированных в диссертации, обеспечивается применением наиболее точных и надёжных методов измерения свойств поверхности и границ раздела фаз (плотности, поверхностного натяжения и краевого угла смачивания) и использованием современных информационных технологий. Для измерения поверхностного натяжения автором использованы метод максимального давления в капле и метод большой капли, а температурная зависимость краевого угла смачивания жидкими металлами и сплавами твердых поверхностей изучена методом лежащей капли. Морфология капли сербской бронзы и твердой поверхности меди, стали 12Х18Н9Т и алюминия после их взаимодействия исследована автором с помощью растрового электронного микроскопа PHENOMG2. При измерении краевого угла смачивания и ПН методом лежащей капли обработка профиля капли проводилась с использованием современных информационных технологий на базе CorelDraw. При этом применялось программное приложение IMAGEJ. Достоверность результатов измерения поверхностных свойств подтверждается также их согласованностью с данными, полученными другими авторами. Экспериментальные данные, полученные автором, прошли экспертизу в Теплофизическом Центре НИСТ США. Данные диссертационной работы были включены в Базу данных НИСТ и прошли TDE тест и рекомендованы для практического и научного применений.

Результаты, изложенные в диссертационной работе, прошли необходимую апробацию. По теме диссертации опубликованы 60 научных работ, в числе которых 27 статей, опубликованных в журналах, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в международных базах Scopus и Web of Science. Материалы диссертационной работы докладывались на престижных Всероссийских и Международных конференциях и симпозиумах

### **Научная новизна результатов диссертационной работы.**

По мнению оппонента наиболее значимыми из полученных в работе результатов являются следующие:

1. В теоретической части диссертационной работы (гл.1) автором впервые разработаны методы вычисления термодинамических параметров поверхностного слоя многокомпонентных систем по концентрационной зависимости поверхностного натяжения;

2. Автором впервые определена зависимость расстояния между различными положениями разделяющей поверхности от состава экспериментально изученных двойных систем. Показано, что максимальное расстояние между известными положениями разделяющей поверхности Гиббса, не превышает толщину нескольких атомных слоев, т.е. ни одна из рассматриваемых разделяющих поверхностей при изменении состава бинарной системы не выходит за пределы физической границы раздела фаз;

3. По разработанным методам, используя полученные экспериментальные данные, автором определены концентрационные зависимости термодинамических параметров поверхностного слоя исследованных двойных и многокомпонентных расплавов. Выявлены особенности адсорбционных процессов в четырехкомпонентной системе In-Sn-Pb-Bi. Показано, что адсорбционные процессы характеризуются такими явлениями как концентрационная буферность и подавление адсорбции одного компонента другим;

4. В широкой области концентрации экспериментально определены изотермы и политермы ПН и плотности двойных расплавов: Ga-Bi, Pb-Tl, In-Sn, In-Tl, Sn-Tl, Cu-Al. Установлены особенности изотерм и политерм ПН и плотности в этих расплавах. В частности, ПН расплавов индий-олово изучены автором двумя независимыми методами (методом большой капли и методом максимального давления в капле), что позволило убедительно доказать, что изотермы ПН этой системы характеризуются пологим минимумом в области средних составов.

5. Автором впервые экспериментально изучены температурные и концентрационные зависимости поверхностного натяжения и плотности четырехкомпонентной системы In-Sn-Pb-Bi, а также политермы ПН и плотности расплавов сербской бронзы. Выявлены особенности влияния третьего и четвертого компонента на особенности изотерм ПН боковых двойных систем.

6. Экспериментально определены температурные и концентрационные зависимости ПН и плотности свинца, висмута, эвтектического расплава свинец-висмут, висмутистого свинца (Bi – 10,6 мас. %) и разбавленных растворов Pb-Na. Выявлено, что в интервале концентрации натрия от 0,0021 до 0,0024 мол. долей как в режиме нагревания, так и в режиме охлаждения изотермы ПН и плотности характеризуются наличием точки перегиба. Локальными максимумами характеризуются и изотермы адсорбции натрия в этих расплавах.

7. Впервые экспериментально изучены температурные зависимости

краевых углов смачивания жидкими металлами и сплавами (сербской бронзой, цинком, висмутистым свинцом, расплавами алюминий-медь различных концентраций) твердых поверхностей меди, алюминия, сплавов вольфрам – кобальт (W-Co); сталей различных марок (12X18H9T, ЭК-181, ЭП-753А, ЭК-173, ЭП-753ТЮР и ЭК-450; Ni-Cr, Co-Cr, стали 25X18H9C2) и титана. Полученные результаты позволили автору установить закономерности влияния на краевой угол смачивания состава и температуры. В частности, для большинства экспериментально изученных систем впервые установлены пороги смачивания и критические температуры смачивания жидкими металлами и расплавами твердых поверхностей.

Теоретическая и практическая значимость результатов, полученных в работе

Сделанный в работе вывод о том, что ни одна из рассматриваемых разделяющих поверхностей Гиббса при изменении состава бинарной системы не выходит за пределы физической границы раздела фаз, доказывает равнозначность существующих вариантов определения адсорбции (относительная адсорбция Гиббса, N, M и V-варианты адсорбции по Гуггенгейму и Адаму), что имеет научное и практическое значение.

Разработанные автором методы расчета по концентрационной зависимости ПН молярных поверхностей, эффективной толщины и усредненного состава поверхностного слоя многокомпонентных расплавов нашли применение при изучении поверхностных свойств многокомпонентных систем. Эти методы позволяют определить термодинамические параметры поверхностного слоя многокомпонентных систем, что необходимо для анализа процессов, протекающих в поверхностном слое и теоретическом анализе адсорбционных явлений в многокомпонентных растворах.

Результаты расчетов поверхностных свойств многокомпонентных систем и полученные в работе экспериментальные данные по температурной зависимости ПН, плотности жидких металлов и сплавов и угла смачивания ими твердых поверхностей расширяют базу данных по свойствам межфазной границы, что может служить экспериментальной основой для разработки новых теоретических моделей.

Результаты экспериментальных исследований температурной зависимости краевых углов смачивания жидкими расплавами новых реакторных сталей найдут применение при разработке жидкометаллических теплоносителей для ядерных установок. Данные по смачиванию цинком вольфрам-кобальтовыми сплавами могут найти применение при получении микропорошков твердых сплавов.

Результаты исследования поверхностных свойств и угла смачивания расплавами медь-алюминий твердых поверхностей необходимы для решения

целого ряда прикладных задач. В частности, эти расплавы используются в качестве высокотемпературных припоев для пайки титана, нержавеющей сталей и твердых сплавов.

### **Диссертационная работа содержит некоторые недостатки.**

1. Автором впервые определена зависимость расстояния между различными положениями разделяющей поверхности от состава в экспериментально изученных двойных системах. Показано, что максимальное расстояние между известными положениями разделяющей поверхности Гиббса в этих системах, не превышает толщину нескольких атомных слоев. Обобщая полученные результаты автором сделан вывод о том, что ни одна из рассматриваемых разделяющих поверхностей при изменении состава бинарной системы не выходит за пределы физической границы раздела фаз. На наш взгляд было бы целесообразно проверить справедливость этого вывода на бинарных системах со сложными изотермами ПН.

2. Работа не лишена недостатков, связанных с оформлением.

В тексте диссертации встречаются опечатки, стилистические и пунктуационные ошибки.

Некоторые рисунки оформлены неудачно. Например, по рисункам 13 и 14 из автореферата трудно определить критическую температуру смачивания жидким металлом твердых поверхностей. Обусловлено это тем, что автором на этих рисунках обозначены только экспериментальные точки. Следовало эти точки соединить линиями.

На рисунке 9 автореферата вычисленные значения молярной поверхности обозначены точками, что создает впечатление, что это экспериментальные данные. Следовало эту зависимость изображать линией.

3. При изложении 7 пункта (стр.10 автореферата) автор пишет, что «... в интервале концентрации натрия от 0,0021 до 0,0024 мол. долей как в режиме нагревания, так и в режиме охлаждения изотермы и политермы ПН и плотности характеризуются наличием точки перегиба». Однако, как следует из текста автореферата и диссертации, а также из выводов к диссертационной работе, точкой перегиба характеризуется только изотермы этих свойств, т.е. речь может идти только об изотермах.

4. Некоторые пункты раздела «Научная новизна» можно было без ущерба для содержательной части изложить более сжато. Так пункт 1. можно было изложить так «...определена зависимость расстояния между различными положениями разделяющей поверхности от состава экспериментально изученных двойных систем. Показано, что максимальное расстояние между



положениями разделяющей поверхности, соответствующими различным вариантам определения адсорбции по Гиббсу, Гуггенгейму и Адаму (N, M и V-варианты), не превышает толщину нескольких атомных слоев, т.е. ни одна из рассматриваемых поверхностей при изменении состава бинарной системы не выходит за пределы физической границы раздела фаз»

Сделанные замечания не снижают общей оценки научной и практической значимости рассматриваемой диссертационной работы.

### **Заключение**

Диссертационная работа Кутуева Руслана Азаевича «Поверхностные свойства двойных и многокомпонентных расплавов на основе легкоплавких металлов» посвящена исследованию ПН, плотности жидких расплавов и смачивания ими твердых поверхностей. Тема диссертационной работы и ее содержание соответствует Паспорту специальности 1.3.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника.

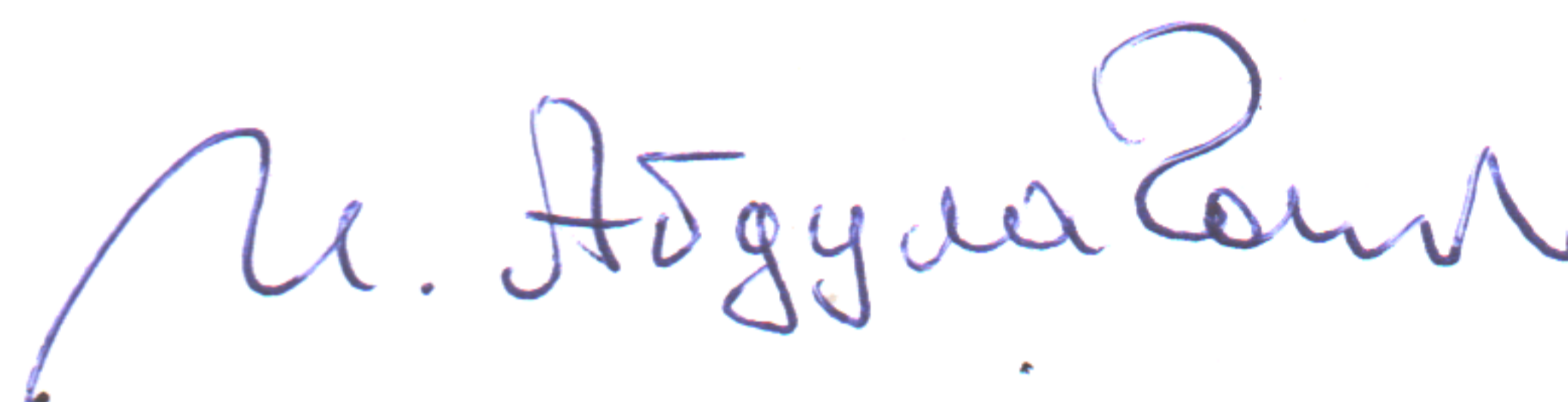
Соискателем выполнены все требования, предъявляемые к публикациям основных результатов, предусмотренные пунктами 11 и 13 Положения о присуждении ученых степеней, и соблюдены требования, установленные пунктом 14 Положения о присуждении ученых степеней. Материалы, представленные в диссертационной работе и в автореферате, идентичны и соответствуют тексту диссертации, размещенной на сайтах организации и в сети «Интернет». Автореферат диссертации полностью отражает ее содержание.

В диссертационной работе отсутствуют материалы, полученные соискателем, без ссылок на соавторов. В работе отсутствуют также научные результаты, полученные другими авторами, без соответствующих ссылок на источники, откуда они заимствованы.

Диссертационная работа Кутуева Руслана Азаевича является законченным научным исследованием, выполненным на высоком научном уровне, в которой получены научные результаты, которые в совокупности можно классифицировать как существенный вклад в теплофизику и теоретическую теплотехнику. Экспериментальные и теоретические результаты, полученные автором, позволяют значительно расширить наши представления о процессах, протекающих на границах раздела многокомпонентной металлической жидкости с вакуумом и различными газовыми средами, а также на межфазных границах твердое тело – металлический расплав.

По актуальности, научной новизне, практической значимости, достоверности полученных результатов и обоснованности выводов диссертационная работа Кутуева Р.А соответствует требованиям п.9-14 Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.13 г. № 842, а ее автор Кутуев Руслан Азаевич заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника.

Официальный оппонент,



03.10.2023 г.

д.т.н. по специальности 01.04.14 «Теплофизика и Молекулярная Физика», профессор Ильмутдин М. Абдулагатов

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Дагестанский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ДГУ»)

И. о. зав. кафедрой физической и органической химии ФГБОУ ВО «ДГУ»

367000, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, д. 43-а, Дагестан, РФ

Тел.: +7(967) 401 0039

E-mail: [ilmutdina@gmail.com](mailto:ilmutdina@gmail.com)



Абдулагатова И.М.  
ЗАВЕРЯЮ  
И.М.А.  
10  
2023 г.