

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Кутуева Руслана Азаевича «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

Диссертация А.Р. Кутуева "Поверхностные свойства двойных и многокомпонентных расплавов на основе легкоплавких металлов" посвящена комплексному исследованию поверхностного натяжения и плотности ряда жидкометаллических систем в широких интервалах температур и концентраций, изучению смачиваемости ими твердых поверхностей металлов, сплавов и сталей (в том числе практически важных), а также разработке методов прогнозирования свойств поверхностного слоя многокомпонентных жидких сплавов.

### **Актуальность темы**

Легкоплавкие металлы и сплавы все более широко используются в современных технологиях и, в частности, ядерной энергетике. Как правило, они «работают» в экстремальных условиях, при высоких температурах и больших тепловых напорах, что может приводить к коррозии материалов стенок сосудов, трубопроводов, реакторов и т.п. Теплообмен и коррозия в значительной степени определяются поверхностными свойствами расплава и физико-химическими процессами, протекающими на границе раздела между жидкостью и твердой стенкой. В связи с этим встает задача систематических экспериментальных исследований и прогнозирования поверхностных свойств жидкометаллических систем, применяемых или предлагаемых для применения в различных технологических процессах. Все это делает тему диссертационной работы **актуальной** и имеющей важное научное и практическое значение.

Диссертация состоит из вводной части, где приведена общая характеристика работы, 6 глав, заключения, содержащего основные результаты и выводы, и списка цитируемой литературы. Она изложена на 314 страницах, содержит 18 таблиц и 80 рисунков. Список литературы включает 347 наименований, включая работы автора по теме диссертации.

**В вводной части** обоснована актуальность темы проводимых исследований, сформулирована цель и задачи исследования, обоснована новизна, научная и практическая ценность данной работы, перечислены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** на основе анализа основных положений и понятий теории капиллярности Гиббса разработан метод вычисления расстояний между различными положениями разделяющей поверхности Гиббса и её зависимости от состава расплава; разработан метод определения термодинамических параметров поверхностного слоя (молярная поверхность, эффективная толщина и усредненный состав поверхностного слоя) реальных и идеальных многокомпонентных растворов по данным о концентрационной зависимости поверхностного натяжения.

**Вторая глава** посвящена описанию экспериментальных методов и установок для измерения поверхностного натяжения и плотности расплавов, а также угла смачивания. Для измерений автором использовались известные метод большой капли и метод максимального давления в капле. При этом в конструкцию приборов и методику обработки результатов измерений внесены ряд усовершенствований, позволяющих повысить надежность экспериментальных данных. Проведены оценки погрешностей измерений.

**В третьей главе** представлены результаты измерений поверхностного натяжения и плотности двойных жидкометаллических систем In–Sn, Tl–Pb, In–Tl, Sn–Tl, Ga–Bi, Al–Cu в широких интервалах концентраций и температур. Большинство этих систем ранее неоднократно исследовались. Сравнение полученных Р.А. Кутуевым результатов по поверхностному натяжению (ПН) с литературными данными позволило провести дополнительную апробацию используемых автором методик измерения и обработки результатов. С другой стороны, опубликованные ранее данные по ПН некоторых из перечисленных расплавов носят противоречивый характер. Результаты диссертационной работы позволили уточнить имеющиеся в литературе сведения о поведении концентрационных зависимостей ПН жидких сплавов In–Tl, Sn–Tl, Ga–Bi. На основании полученных данных проведены оценки ряда поверхностных свойств исследованных систем

**Четвертая глава** посвящена исследованию поверхностных свойств многокомпонентных (тройных и четверных) жидкометаллических систем. Проведен обзор литературных данных по ПН этих расплавов. Представлены полученные автором результаты измерений ПН и плотности систем индий–олово–свинец–висмут и цинк–алюминий–молибден–магний. По разработанным автором методам оценены поверхностные свойства изученных расплавов.

**В пятой главе** представлены и обсуждены результаты измерений поверхностных и объемных свойств жидких сплавов на основе свинца. Обнаружены особенности в поведении этих свойств для расплавов свинец–натрий при содержании Na около 0,2 мол. %. Выдвинута гипотеза, что эти особенности связаны с образованием ассоциированных комплексов в объеме и на поверхности расплавов.

**Шестая глава** посвящена экспериментальному исследованию смачиваемости жидкими металлами и их сплавами твердых поверхностей различных материалов, в том числе используемых в энергетике и промышленности сплавов и сталей.

**В заключении** обобщены результаты исследования и сформулированы основные выводы.

### **Научная новизна диссертационной работы**

Разработана методика расчета молярной поверхности, эффективной толщины и усредненного состава поверхностного слоя в многокомпонентных растворах, оценено расстояние между положениями разделяющих поверхностей, соответствующих различным вариантам определения адсорбции по Гиббсу и Гуггенгейму-Адаму, в зависимости от состава двухкомпонентной системы. На конкретных примерах показано, что это расстояние составляет несколько атомных слоев.

Получен большой объем новых, достоверных экспериментальных данных по поверхностным и объемным (плотность, объемный коэффициент теплового расширения) жидких металлов и сплавов в широких интервалах температур и концентраций. Многие результаты получены впервые и на настоящий момент остаются единственными, а большинство остальных данных существенно уточняют имеющиеся в литературе сведения. В частности:

– измерено поверхностное натяжение двухкомпонентных расплавов Ga-Bi, Pb-Tl, In-Sn, Sn-Tl, Cu-Al в широкой области составов и температур. При этом на изотермах систем Pb-Tl, In-Sn обнаружены пологие минимумы в области средних составов. Глубина минимумов уменьшается с ростом температуры. Изотермы поверхностного натяжения системы Cu-Al обладают точкой перегиба;

– измерено поверхностное натяжение растворов четырехкомпонентных систем Zn-Mo-Al-Mg (сербская бронза) и In-Sn-Pb-Bi. В системе In-Sn-Pb-Bi рассмотрены особенности, проявляющиеся на разрезах концентрационного тетраэдра с изменением доли отдельных компонентов. Установлено, что поверхностный слой четырехкомпонентной системы In-Sn-Pb-Bi обогащен висмутом по сравнению с составом жидкой фазы;

– изучена температурная зависимость поверхностного натяжения сплава на основе цинка (более 98%) с добавлением алюминия, молибдена и магния, называемого сербской бронзой;

– исследована зависимость краевых углов смачивания расплавами алюминий-медь, сербской бронзы, цинка, висмутистого свинца подложек из меди, алюминия, титана, некоторых сортов стали, сплавов вольфрам-кобальт, никель-хром, кобальт-хром от температуры.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Экспериментальные данные высокой точности по поверхностному натяжению двойных и многокомпонентных жидких сплавов и разработанный автором диссертации метод определения термодинамических параметров поверхностного слоя могут служить основой для разработки теоретических моделей, описывающих поверхностные свойства этих систем.

Результаты измерений поверхностного натяжения сербской бронзы и висмутистого свинца имеют практическое значение при разработке некоторых промышленных изделий. Результаты измерений зависимости краевых углов от температуры при смачивании расплавами некоторых видов стали могут быть полезны при разработке жидкометаллических теплоносителей для энергетических ядерных установок. Данные по смачиваемости расплавами медь-алюминий поверхностей из сталей, титана, других твердых сплавов находят применение при разработке высокотемпературных припоев.

### **Достоверность**

Достоверность результатов обеспечена:

- использованием хорошо отработанных экспериментальных методов;
- апробацией методик измерения и обработки результатов на ранее многократно изученных другим авторами расплавах;
- детальным анализом погрешностей, введением необходимых поправок;
- использованием высокоточных средств измерений физических параметров;

- хорошей аттестацией образцов;
- совпадением результатов, полученных двумя независимыми методами измерения поверхностного натяжения и плотности.

### **Апробация**

Результаты, полученные соискателем, прошли необходимую апробацию: по теме диссертации опубликованы 60 работ. Из них 27 работ опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в международных базах Scopus и Web of Science. Материалы диссертации докладывались на конференциях, в том числе международных.

**Работа соответствует** паспорту специальности 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника для соискания ученой степени доктора технических наук.

### **Замечания**

1. Из рассмотрения положения разделяющих поверхностей, рассчитываемых при различных определениях адсорбции, делается вывод, что эти поверхности находятся в пределах физических границ раздела фаз. Смысл такого утверждения не ясен, так как реальных геометрических границ раздела фаз не существует.
2. Некоторые выводы недостаточно обоснованы. Примером может служить обсуждение обнаруженного максимума на политерме ПН для расплава четырехкомпонентной системы Zn-Mo-Al-Mg определенного состава. По мнению автора, максимум обусловлен наличием оксидов на поверхности расплава. Никаких аргументов в пользу указанного вывода не приводится. В то же время известно, что очень слабая зависимость ПН от температуры (т.н. явление температурной буферности) нередко встречается в сплавах и объясняется адсорбционно-десорбционными процессами.
3. Автор диссертации обнаружил скачкообразное уменьшение плотности расплава натрий-свинец в интервале концентраций от 0,18 до 0,25 мол. % Na. Плотность расплава при этом падает на 9 %. Этот результат автор объясняет структурными изменениями в расплаве (образованием микрокластеров). При этом не приводятся какие-либо аргументы в пользу этой гипотезы, например, сопоставление с поведением других физических свойств. В частности, для этой системы хорошо изучено поведение электрофизических свойств. Известно, что электросопротивление расплавов натрий-свинец действительно аномально меняется с концентрацией, но эти аномалии наблюдаются совсем в другой области составов (в районе 80 мол. % Na). Нет в работе и сведений о попытках перепроверки полученного результата.
4. В работе встречаются досадные оплошности. Например, на стр. 99 утверждается, что в системе индий-олово минимум на изотерме с ростом температуры смещается в сторону индия, а на стр. 103 - в сторону олова.
5. Автор использует в диссертации термин «температурный коэффициент плотности» (ТКП). В литературе под этим понятием обычно имеется в виду производная от плотности по температуре. Фактически же, как ясно из подписи к рис. 5.7, ТКП – это производная от плотности по температуре, нормированная на плотность, то есть объемный коэффициент теплового расширения.

6. Для большинства исследованных жидкометаллических систем в диссертации приведены концентрационные зависимости мольного объема. Это представляется логичным, поскольку именно степень отклонения измеренного мольного объема от линейной зависимости (т.е., от правила аддитивности) позволяет оценить степень неидеальности жидкометаллической системы. Однако в некоторых случаях автор приводит графики зависимости плотности от концентрации. Такой разнობой в представлении данных представляется непонятным и затрудняет восприятие работы.
7. В диссертации для многих систем приведено сравнение результатов по поверхностному натяжению, полученных автором, с литературными данными. Однако, сравнение данных по плотности, по-видимому, проведено только для системы висмут-свинец (на рис. 5.15). Как видно из рис. 5.15, расхождение результатов автора со справочными данными фактически не превышает случайных погрешностей измерений. Это, конечно, подтверждает надежность экспериментальных установок и методик, использованных автором для измерения плотности, однако, и для других легкоплавких жидких металлов (например, олово, индий, галлий) имеются очень точные литературные данные по плотности и тепловому расширению. Сравнение с ними также было бы очень полезно для оценок погрешностей измерений объемных свойств.
8. В таблице 5.3 и в таблице 5.7 диссертации приведены разные уравнения для температурной зависимости плотности жидкого свинца. Они дают очень разные значения плотности при одной и той же температуре (например, при 600 К, 11750 кг/м<sup>3</sup> и 10655 кг/м<sup>3</sup>, то есть, разница в 10 %). Сравнение с литературными данными показывает, что более точное уравнение приведено в таблице 5.7. Причина появления двух уравнений неясна. Возможно, это результаты обработки данных разных экспериментов? Во всяком случае, пояснений в тексте диссертации по этому вопросу оппонентом не обнаружено.

Отмеченные замечания, которые в основном связаны с интерпретацией полученных результатов и оформлением диссертации, не снижают научной и практической ценности данной работы и не влияют существенным образом на ее в целом общую положительную оценку.

### **Заключение**

1. Диссертационная работа Кутуева Руслана Азаевича посвящена исследованию поверхностных свойств двойных и многокомпонентных расплавов на основе легкоплавких металлов. Тема актуальна и перспективна.

2. Тема диссертационной работы и ее содержание соответствует Паспорту специальности 1.3.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника, а также тематике диссертационного совета 24.2.308.01, по которой диссертационному совету 24.2.308.01 предоставлено право принимать к защите диссертационные работы.

3. Соискателем выполнены все требования к публикациям основных научных результатов диссертации, 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». Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 60 научных работах, из них 27 опубликованы в изданиях, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в международных базах Scopus и Web of Science., а также доложены и опубликованы в материалах ряда всероссийских и Международных конференциях.

4. Диссертационная работа не содержит результатов научных работ, выполненных соискателем ученой степени, без ссылок на соавторов.

Диссертационная работа Кутуева Руслана Азаевича «Поверхностные свойства двойных и многокомпонентных расплавов на основе легкоплавких металлов» является законченным трудом, в котором на основании выполненных автором исследований осуществлено решение научной проблемы поиска закономерностей влияния температуры и состава на физико-химические и поверхностные свойства расплавов на основе свинца, висмута, индия, олова, алюминия и цинка, а также влияния этих факторов на смачиваемость ими твердых поверхностей реакторных сталей, алюминия, меди, титана и сплавов кобальт-вольфрам, кобальт-хром, никель-хром, имеющей важное значение для теплофизики и теоретической теплотехники.

По содержанию, уровню полученных результатов, достоверности основных результатов, по их практическому применению и ее оформлению диссертация соответствует требованиям Положения о присуждении ученых степеней, 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:

доктор физико-математических наук,

главный научный сотрудник лаборатории термодинамики веществ и материалов

ФГБУН ИТ СО РАН

Хайрулин Рашид Амирович

ФГБУН Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН (ИТ СО РАН)

630090, Россия, г. Новосибирск, проспект Академика

Лаврентьева, д. 1, тел.: +7 (383) 335-62-31; электронная почта: [kra@itp.nsc.ru](mailto:kra@itp.nsc.ru)

Хайрулин Р.А. 

«12» 09 2023 г.

Подпись Хайрулина Р.А. удостоверяю.

Ученый секретарь

*ИТ СО РАН, кер-ин*



Макаров М.С.