

## Отзыв

официального оппонента доктора физико-математических наук, профессора  
Попеля Петра Станиславовича  
о диссертации Кутуева Руслана Азаевича  
«Поверхностные свойства двойных и многокомпонентных расплавов на  
основе легкоплавких металлов», представленной на соискание ученой  
степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.14 –  
теплофизика и теоретическая теплотехника

Рецензируемая работа посвящена экспериментальному определению свойств межфазных границ металлических расплавов с газовой и кристаллической фазами. Основное отличие от работ предшественников связано с расширением круга исследованных систем на многокомпонентные сплавы.

К защите представлен обширный оригинальный материал по температурным и концентрационным зависимостям поверхностного натяжения расплавов десяти бинарных и двух четырехкомпонентных систем. Он дополнен данными о смачиваемости некоторыми из них твердых поверхностей алюминия, меди, титана, ряда сталей, а также тугоплавких сплавов на основе вольфрама, никеля и кобальта. Имея в виду исключительную трудоемкость изучения межфазных свойств сплавов вообще, а многокомпонентных – в особенности, объем проведенных измерений представляется мне вполне соответствующим требованиям к докторским диссертациям экспериментальной направленности.

**Актуальность** темы диссертации связана со следующими обстоятельствами. Во-первых, как справедливо отмечает диссертант, в настоящее время идет активный поиск новых жидкометаллических теплоносителей для ядерных и термоядерных реакторов. Цель этой деятельности – замена пожароопасного жидкого натрия другими металлами и их многокомпонентными сплавами, которые, обладая той же эффективностью, исключали бы возможность самовоспламенения. Во-вторых, в течение последних лет ученые пытаются разработать составы, пригодные для замены классических припоев олово-свинец сплавами, не содержащими вредного для здоровья свинца. С этой целью в 2005-2015 годах из средств Европейского Содружества финансировался международный научный проект “Lead-free Solders” (бессвинцовые припой). Двигаясь в указанных направлениях, исследователи постепенно усложняли состав рассматриваемых сплавов, пытаясь объединить основные эксплуатационные требования с рядом дополнительных свойств. В результате среди этих объектов появились четырех- и даже пятикомпонентные системы. И, наконец, в научном плане в последнее время интерес ученых привлекают так называемые высокоэнтропийные сплавы, содержащие близкие концентрации 4-5 элементов. Большинство реакций с участием подобных систем протекает на их фазовых границах, поэтому сведения о состоянии этих границ

необходимы для решения как научных, так и технических вопросов.

Появление данной работы было подготовлено исследованиями поверхностных явлений в расплавах, которые в течение многих лет проводились в КБГУ им. Бербекова и в ЧИГУ им. Л.Н. Толстого под руководством С.Н. Задумкина, Х.Б. Хоконова, Б.Б. Алчагирова, Х.И. Ибрагимова, Р.Х. Дадашева и В.С. Саввина. Ими были созданы установки для измерения поверхностного натяжения (ПН), плотности и краевых углов смачивания, использованные Р.А.Кутуевым. Он выполнил детальный анализ погрешностей, возникающих при измерениях ПН методом максимального давления в капле и плотности методом ареометра и уточнил их доверительные интервалы. На основании полученных результатов диссертант пришел к выводу о том, что данный метод является наиболее точным тензиометрическим методом и поэтому использовал именно его для измерения поверхностного натяжения систем, температура плавления которых допускала это использование. Краевые углы смачивания, а также поверхностное натяжение и плотность более тугоплавких расплавов измерялись им на существенно модернизированной установке, реализующей метод большой капли с телевизионной регистрацией ее профиля и его автоматической обработкой с использованием современных алгоритмов. В некоторых случаях (расплавы индий-олово) им для проверки и уточнения результатов были использованы оба метода тензиометрии.

Дополнительно к перечисленным основным измерениям, Р.А.Кутуев исследовал структуру поверхностей закристаллизовавшихся образцов до и после воздействия на них жидкого сплава методами рентгенофазового анализа, атомно-силовой и растровой электронной микроскопии.

В ходе выполнения работы он проявил высокое мастерство, тщательно подготавливая каждый эксперимент и прибегая там, где это требовалось для повышения точности результатов, к многократному повторению опытов. В результате **достоверность** полученных им данных, на мой взгляд, не вызывают сомнения. Думается, что большая их часть может быть рекомендована к использованию в качестве справочного материала.

Результаты, полученные соискателем, прошли необходимую **апробацию**: по теме диссертации опубликованы 60 работ. Из них около 30 работ опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в международных базах Web of Science и Scopus.

Переход Р.А.Кутуева к исследованию многокомпонентных сплавов потребовал решения ряда теоретических вопросов, не возникавших при анализе бинарных систем. Прежде всего, диссертант с сотрудниками показали, что, с изменением состава бинарной системы, положение разделяющей поверхности, соответствующее различным способам определения адсорбции, не удаляется от физической границы раздела фаз на расстояние, превышающее 1-2 Å (ранее предполагалось, что разделяющая поверхность Гиббса ( $\Gamma_i=0$ ) при изменении состава расплава может существенно отдаляться от этой границы). Таким образом, при любом

способе определения адсорбции разделяющая поверхность не выходит за пределы физической границы раздела фаз.

Кроме того, в системах, содержащих три и более компонентов, существует не одна, а несколько траекторий изменения состава, каждой из которых соответствует своя концентрационная зависимость поверхностного натяжения. Используя эти зависимости, как показал диссертант, удается получить систему дифференциальных уравнений для определения состава поверхностного слоя. Эта же система уравнений, дополненная выражением для молярной поверхности, позволила ему найти зависимость молярной поверхности и эффективной толщины поверхностного слоя от состава жидкой фазы, используя экспериментально найденные концентрационные и температурные зависимости поверхностного натяжения и приняв определенную модель указанного слоя. Это заметно расширило объем информации, извлекаемой из каждого эксперимента.

Диссертант провел критический анализ результатов тензиометрических опытов, которые были выполнены в основном после появления исчерпывающего обзора Р.Х.Дадашева, опубликованного в 2007 г. В случае обнаружения противоречивых экспериментальных данных по температурным и концентрационным зависимостям ПН некоторых бинарных систем, он проводил повторные экспериментальные исследования. Так ему удалось подтвердить наличие минимума на изотермах поверхностного натяжения расплавов олово-индий вблизи экваторного состава, уточнить положение подобного минимума на изотермах системы таллий-свинец. Однако наличие минимума поверхностного натяжения на изотермах расплавов In-Tl, Sn-Tl и Sn-Bi было опровергнуто. Из двух ранее зафиксированных точек перегиба на изотерме ПН расплавов Al-Cu в опытах Р.А.Кутуева подтвердилась только одна.

Решение наиболее трудной задачи исследования о зависимости поверхностного натяжения от состава четырехкомпонентной системы In-Sn-Pb-Bi привычными методами с последовательной вариацией концентраций каждого из компонентов потребовало бы проведения нереально трудоемких экспериментов. Поэтому диссертант использовал для этой цели сравнительно недавно разработанный и прошедший надежную апробацию в работе Р.У.Гойтемирова метод математического планирования эксперимента. Для его реализации были нужны надежные данные по свойствам боковых двойных систем In-Sn, In-Pb, In-Bi, Sn-Pb, Sn-Bi, Pb-Bi, а также тройных систем In-Sn-Pb, In-Sn-Bi и Sn-Pb-Bi. Для получения этих данных он провел систематические измерения их поверхностного натяжения с использованием наиболее точного метода измерения поверхностного натяжения – метода максимального давления в капле. Получив необходимые данные, он по результатам всего 17 опытов со сплавами различных концентраций рассчитал значения коэффициентов полинома, аппроксимирующего изотермы ПН четырехкомпонентной системы и, используя дополнительные данные, полученные в этих же опытах, смог проверить адекватность полученных

уравнений.

Одним из наиболее важных результатов этого расчета Р.А.Кутуева было подтверждение гипотезы Р.Х.Дадашева о том, что закономерности изменения с составом поверхностного натяжения многокомпонентной системы можно объяснить, исходя из особенностей изотерм составляющих ее двойных систем.

Еще один важный результат состоит в том, что по мере увеличения концентрации в расплаве четвертого компонента (висмута или свинца) рельеф изотермических поверхностей соответствующих тройных систем выравнивается, т.е. поведение расплава приближается к поведению идеального раствора. Интенсивность этого процесса определяется содержанием дополнительного компонента не в объеме расплава, как считалось ранее, а в поверхностном слое.

Проведенные диссертантом расчеты адсорбции компонентов в этой системе показали, что во всей области составов поверхностный слой четырехкомпонентных расплавов обогащён атомами висмута, т. е. висмут на всех расплавах этой системы адсорбируется положительно. Обнаружены и явления концентрационной буферности, т.е. независимости поверхностного натяжения от концентрации отдельных компонентов, а также тенденция к подавлению адсорбции одного из компонентов (олова) адсорбцией более поверхностно активного свинца. Подчеркивается, что подобные особенности могут быть предсказаны значениями адсорбции компонентов в боковых двойных системах.

В отдельную главу работы Р.А.Кутуев вынес результаты исследования поверхностного натяжения расплавов на основе свинца, рассматриваемых в качестве перспективных теплоносителей для ядерных реакторов. Эти опыты потребовали существенного расширения температурного интервала измерений. Поэтому они проводились методами большой и лежащей капли. Диссертант обратил внимание на большой разброс имеющихся в литературе данных по этим свойствам и предположительно связал его с повышенной окисляемостью свинца и возможностью десорбции ранее адсорбированного кислорода при высоких температурах. Проведенные в работе опыты подтвердили эффект резкого уменьшения поверхностного натяжения расплавов Pb-Na в области малых концентраций второго компонента (около 0.2 ат.%), что позволило Р.А.Кутуеву однозначно связать его с протеканием упомянутых выше сложных адсорбционных процессов. Конкретный характер этих процессов, по мнению диссертанта, может быть связан с формированием в разбавленных жидких металлических растворах специфических группировок (микрочластеров) атомов основного компонента вокруг примесных атомов натрия.

В качестве замечания укажу на то, что природа аномальной чувствительности теплофизических свойств жидких металлов к небольшим (порядка 0.01-0.1 ат.%) примесям других элементов активно изучается в течение последнего полувека, в том числе и в коллективе автора данного

отзыва. Существование знакопеременных экстремумов на изотермах свойств в указанной области составов подтверждено результатами многих опытов. Авторы этих исследований перешли от чисто качественного объяснения данного эффекта процессами кластерообразования к расчету параметров примесных кластеров. По положениям экстремумов на начальных участках изотерм свойств было предложено определять оптимальные концентрации примесей при микролегировании и модифицировании ими сплавов на основе различных элементов. Поэтому оппонент согласен с мнением диссертанта о том, что «...для выявления причин появления этих осцилляций необходимы дальнейшие исследования» (с.203).

Отмечу, что наличие знакопеременных примесных эффектов противоречит представлению диссертанта о том, что снижение поверхностного натяжения олова при введении первых порций индия свидетельствует о наличии минимума на изотерме поверхностного натяжения системы Sn-In вблизи эквипомного состава (стр.95). Это ни в коей мере не ставит под сомнение достоверность минимума на изотерме ПН, приведенной на рис.3.1 и полученной без подобной экстраполяции.

И, наконец, завершающую главу диссертации Р.А.Кутуев посвятил результатам экспериментальных исследований смачивания различных твердых металлических поверхностей расплавами сербской бронзы и висмутистого цинка. Вследствие того, что контактные углы смачивания в существенной мере зависят от чистоты, шероховатости и прочих обычно не контролируемых свойств смачиваемой поверхности, эти результаты имеют ограниченную применимость к прогнозам для других жидкостей и поверхностей, что ни в коей мере не ставит под сомнение их практическую ценность и необходимость подобных измерений для каждого конкретного случая. В частности, для большинства из рассматриваемых в диссертации 14 сочетаний расплав-подложка продемонстрирована отчетливая корреляция смачиваемости с температурной зависимостью поверхностного натяжения расплава на границе с газом, а также существование порогов смачиваемости, при которых отмечается быстрое уменьшение контактного угла. Микроскопические исследования примыкающих к межфазной границе участков твердых поверхностей показало образование в этой зоне структурных образований различных форм.

Таким образом, наиболее значимыми из полученных автором работы результатов являются следующие:

1. Показано, что максимальное расстояние между обсуждаемыми в литературе положениями разделяющей поверхности Гиббса не превышает толщины нескольких атомных слоев, т.е. ни одна из разделяющих поверхностей при изменении состава бинарной системы не выходит за пределы физической границы раздела фаз;

2. Впервые разработаны методы вычисления свойств поверхностного слоя многокомпонентных систем и 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 при этих процессах возможны концентрационная буферность и подавление адсорбции одного компонента другим. Экспериментально изучены политермы ПН и плотности расплавов сербской бронзы.

3. Экспериментально определены изотермы и политермы ПН и плотности двойных расплавов: Ga-Bi, Pb-Tl, In-Sn, In-Tl, Sn-Tl, Cu-Al.

4. 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 точками перегиба. Локальными максимумами характеризуются и изотермы адсорбции натрия в этих расплавах.

5. 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. Для большинства экспериментально изученных систем впервые установлены пороги смачивания и критические температуры смачивания жидкими металлами и расплавами твердых поверхностей.

Результаты, полученные в диссертационной работе, имеют большое научное и практическое значение. В частности, вывод о равнозначности различных вариантов определения адсорбции (относительная адсорбция Гиббса, N, M и V-варианты адсорбции по Гуггенгейму и Адаму) дает основание для использования, в зависимости от удобства решения поставленной задачи, любого из рассмотренных вариантов определения адсорбции.

Разработанные в диссертации методы определения молярной поверхности, эффективной толщины и усредненного состава поверхностного слоя по концентрационной зависимости поверхностного натяжения нашли применение при расчетах термодинамических параметров поверхностного слоя и теоретическом анализе адсорбционных процессов в многокомпонентных растворах.

Полученные диссертантом экспериментальные данные по политермам поверхностного натяжения, плотности металлов и сплавов и угла смачивания

ими твердых поверхностей существенно расширяют базу данных по свойствам межфазной границы, что может служить основой для разработки новых теоретических моделей этой границы.

Как отмечено в работе, данные по поверхностному натяжению и плотности расплавов сербской бронзы и висмутистого свинца могут быть использованы на заводе «Электроцинк» (г. Владикавказ). Данные по температурной зависимости краевых углов смачивания расплавами Pb – 10,6% Bi новых реакторных сталей могут найти применение при разработке тяжелых жидкометаллических теплоносителей.

Разумеется, в столь объемном исследовании не исключены и определенные недостатки, которые рецензент считает своим долгом отметить в отзыве. Большинство из них касается излишней подробности в изложении экспериментальных результатов, в частности включения в главу 5 таблиц с результатами отдельных опытов, которые даже в кандидатских диссертациях обычно включаются только в Приложения. Это же касается и некоторых выводов, среди которых встречаются и весьма тривиальные, например, на стр.262: «Таким образом, наличие даже в небольших количествах поверхностно-активных примесей в жидких металлах и в паровой фазе может существенно повлиять на закономерности смачивания жидкими металлами твердых поверхностей» или далее, на стр.274 «... температурная зависимость ПН свинца, висмута, висмутистого свинца, эвтектического сплава свинец-висмут линейная с отрицательным температурным коэффициентом». Иногда в выводы диссертант включает тезисы, которые в тексте диссертации носили только предположительный характер. Так, на стр.275 он однозначно связывает аномалии изотерм поверхностного натяжения растворов натрия в свинце с «...формированием в поверхностном слое и объеме этих расплавов квазихимических соединений», тогда как в тексте соответствующей главы 5 он пишет, что «наличие экстремумов на зависимости плотности... при отсутствии на диаграмме состояния...химических соединений, *на наш взгляд*, обусловлено образованием в расплавах микрокластеров, т.е. *установлением ближней упорядоченности атомов*». На рис.6.14 размеры экспериментальных точек настолько малы, что не удастся различить, какому парциальному давлению кислорода соответствует каждая приведенная на нем кривая.

В качестве рекомендации можно отметить, что диссертант ограничился расчетами поверхностных свойств расплавов в рамках модели поверхностного слоя, в котором его плотность составляет 95% плотности объемной фазы. Было бы интересно провести эти расчеты при других значениях этого параметра, т.е. определить зависимость получаемых результатов от соотношения плотностей поверхностного слоя и объемной фазы.

Отмеченные недостатки касаются в основном оформления работы и не затрагивают ее сущности.

Подводя итог своему анализу, отмечу, что диссертация Кутуева Руслана

Азаевича на тему «Поверхностные свойства двойных и многокомпонентных расплавов на основе легкоплавких металлов» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором экспериментальных исследований свойств межфазных границ металлических расплавов с газовой и кристаллической фазами сформулированы важные теоретические положения о строении и энергетическом состоянии этих границ, что имеет важное значение для теплофизики.

По своим актуальности, новизне, научно-практической значимости диссертация Р.А.Кутуева на тему «Поверхностные свойства двойных и многокомпонентных расплавов на основе легкоплавких металлов» соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, согласно пп.9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в редакции Постановлений Правительства РФ от 21.04.2016 № 335, от 01.10.2018 № 1168), а ее автор Кутуев Руслан Азаевич достоин присуждения искомой ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника.

Содержание автореферата соответствует основным положениям диссертации.

Профессор кафедры физики, технологии  
и методики обучения физике и технологии  
Института математики, физики, информатики  
ФГБОУ ВО Уральский государственный  
педагогический университет,  
доктор физико-математических наук,  
профессор

620017, г.Екатеринбург, пр.Космонавтов, 26.  
Тел.: 8-922-204-44-22, e-mail: pspopel@mail.ru



Попель П.С.

10.09.2023

Подпись:   
Заведующий ОК УрФУ   
  
