

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Хайрулина Андрея Рашидовича «Экспериментальное исследование энтальпии и теплоемкости жидких сплавов щелочных металлов со свинцом и висмутом», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.14 Теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертационная работа Хайрулина А.Р. «Экспериментальное исследование энтальпии и теплоемкости жидких сплавов щелочных металлов со свинцом и висмутом» посвящена экспериментальному исследованию калорических свойств и фазовых равновесий систем щелочных металлов со свинцом и висмутом в жидком и частично твердом состояниях, а также установлению особенностей концентрационных зависимостей теплоемкости и энтальпии расплавов.

Актуальность темы

Сплавы щелочных металлов (ЩМ) со свинцом и висмутом в жидком состоянии проявляют аномальные свойства, которые связывают с возникновением в них ближнего порядка, в котором существенную роль играют ионные связи. Теория таких расплавов еще далека от своего завершения и во многом это связано с отсутствием достоверных данных по ряду структурно чувствительных свойств сплавов в широких интервалах температур и концентраций. К числу недостаточно изученных свойств относится теплоемкость, которая необходима для расчета термодинамических потенциалов и уравнений состояния. Однако, существующие данные по калорическим свойствам малочисленны и зачастую имеют низкую точность. Ряд сплавов, исследованных в диссертации систем, рассматриваются как перспективные теплоносители для атомной энергетики и ряда других отраслей промышленности, поэтому отсутствие данных по теплофизическим свойствам их расплавов затрудняют выяснение возможности их практического применения. Исходя из вышеизложенного тема диссертационной работы является актуальной как для развития теории, так и для практического использования данного класса материалов.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы из 136 наименований и трех приложений. Содержание работы изложено на 144 страницы текста, включая 72 рисунка и 58 таблиц.

Во **введении** Хайрулин А.Р. обосновывает актуальность темы диссертации, формулирует цели и задачи проведенной работы, приводит основные положения, выносимые на защиту, раскрывает научную новизну и практическую ценность работы

Первая глава посвящена обзору литературных данных по свойствам расплавов исследованных систем и их структуре. Приведены существующие данные по концентрационным зависимостям ряда объемных и кинетических свойств, показана недостаточная изученность калорических свойств, которая выражается в отсутствии данных для одних систем или недостаточно подробные или точные измерения для других. Сделан вывод о том, что рентгеновские и нейтронные исследования структуры расплавов щелочных металлов со свинцом и висмутом лишь косвенно подтверждают имеющиеся предположения о наличии в составе расплавов ЩМ–Pb и ЩМ–Bi ассоциированных ионных комплексов различных конфигураций.

Во **второй главе** приведены теоретические основы метода смешения и методика проведения экспериментов, дано описание экспериментальной установки, процедуры приготовления сплавов и подготовки образцов, а также

регистрации и обработки данных. Выполнена детальная оценка неопределенности измерений, которая подтверждена в экспериментах с эталонным материалом калориметрии (лейкосапфир), и составила 0,3...0,5 % для энтальпии и 1...2 % для теплоемкости.

В третьей главе приведены полученные экспериментальные данные по энтальпии и теплоемкости жидких сплавов Li–Pb, Na–Pb, K–Pb, Cs–Pb, Rb–Bi, Cs–Bi, а также чистых Li и Pb в жидком и, для некоторых сплавов, лития и свинца, в твердом состоянии. Определены энтальпии и температуры (методом термического анализа) фазовых превращений. Выполнена аппроксимация первичных данных по энтальпии степенными полиномами от температуры и дифференцированием этих зависимостей рассчитаны политермы теплоемкости. Приведены оценки расширенной неопределенности сглаженных значений калорических свойств.

Четвертая глава посвящена описанию анализа температурных и концентрационных зависимостей калорических свойств исследованных жидких сплавов, а также сопоставлению полученных результатов с имеющимися литературными данными. Показано, что измеренная теплоемкость большинства жидких сплавов превышает аддитивные значения, а на концентрационных зависимостях наблюдаются максимумы. С использованием литературных данных по энтальпии смешения сплавов при комнатной температуре получены концентрационные зависимости энтальпии смешения расплавов систем Rb–Bi и Cs–Bi, на которых наблюдается глубокий минимум. В ряде случаев уточнено положение ликвидуса на существующих фазовых диаграммах систем ЩМ–Pb и ЩМ–Bi.

В заключении сформулированы основные результаты работы.

В приложении к диссертации приведен список основных публикаций автора по теме диссертационной работы, первичные экспериментальные данные по энтальпии исследованных металлов и сплавов, а также данные по их термическому анализу.

Научная новизна диссертационной работы

Получены новые высокоточные экспериментальные данные по энтальпии и теплоемкости сплавов Li–Pb, Na–Pb, K–Pb, Cs–Pb, Rb–Bi, Cs–Bi в широком интервале температур жидкого (24 состава) и твердого (21 состав) состояний. Определены изменения энтальпии при твердофазных превращениях и плавлении, уточнены температуры ликвидуса сплавов. Значительная часть данных по калорическим свойствам была получена впервые, другие существенно уточняют существующие в литературе результаты исследований;

Впервые на основании прямых измерений калорических свойств построены концентрационные зависимости теплоемкости жидких систем Li–Pb, Na–Pb, K–Pb, Cs–Pb, Rb–Bi, Cs–Bi, а также концентрационные зависимости энтальпии смешения жидких систем Rb–Bi и Cs–Bi;

Впервые экспериментально обнаружены максимумы на концентрационных зависимостях теплоемкости жидких систем Cs–Pb, Rb–Bi и Cs–Bi, а также минимумы на концентрационных зависимостях энтальпии смешения жидких систем Rb–Bi и Cs–Bi. Впервые непосредственными измерениями калорических свойств жидких сплавов Na–Pb и K–Pb подтверждено наличие максимумов на концентрационных зависимостях теплоемкости данных жидких систем.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные в диссертационной работе экспериментальные данные и установленные закономерности изменения калорических свойств сплавов систем щелочных металлов со свинцом и висмутом дают основу для верификации

теоретических моделей описывающих структуру и свойства ионно-металлических расплавов.

Разработанные таблицы рекомендуемых данных по калорическим свойствам металлов и сплавов могут быть включены в современные базы данных и использованы для оптимизации составов и технологий производства жидкометаллических теплоносителей, в том числе, в организациях атомной отрасли.

Аттестованная, как методика ГСССД МЭ 282-2025, «Методика экспериментального определения калорических свойств твердых тел и жидкостей в диапазоне температур от 400 К до 2200 К методом массивного изопериболического калориметра» может найти применение в исследовательских лабораториях для повышения точности и производительности измерений энтальпии веществ и материалов.

Степень достоверности результатов

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается использованием надежной и апробированной экспериментальной установки и методики, высокоточных измерительных приборов, чистотой исследуемых металлов, процедурой подготовки образцов, детальным анализом погрешностей измерений, проверкой калориметра и методики на эталонном материале, воспроизводимостью результатов экспериментов, а также их сопоставлением с литературными данными.

Основные замечания по работе

1. При проведении измерений теплоемкости применялись ампулы из стали 12Х18Н10Т. Однако в обсуждении результатов для чистого свинца (стр. 87) Вы связываете расхождение ваших данных по теплоемкости с литературными при высоких температурах (> 1050 К) именно с возможным изменением свойств стали при длительном взаимодействии с расплавом. Использовался какой-либо метод контроля за состоянием ампул после экспериментов (например, металлографический анализ или взвешивание для выявления коррозии) и как вы оцениваете вклад возможного взаимодействия ампулы с образцом в общую неопределенность для сплавов, особенно для систем с литием и натрием?
2. На рисунках 4.6, 4.9, 4.12, 4.15, 4.19 и 4.23 показано, что максимумы на концентрационных зависимостях теплоемкости часто соответствуют стехиометрическим составам ионных комплексов. В то же время отмечается, что для систем Rb-Bi и Cs-Bi положение экстремумов для разных свойств не совпадает в точности (стр. 17, 109). Не могли бы вы подробнее остановиться на возможных причинах этого несовпадения? Связано ли это с различной чувствительностью свойств к изменению структуры, с полидисперсностью цепочек анионов висмута или с тем, что предложенные модели носят слишком упрощенный характер, и для построения адекватной модели нужны данные по парциальным функциям распределения?
3. В разделе 3.1 для лития и свинца приводятся оценки неопределенности теплоемкости (расширенная неопределенность). Для лития она составляет 0,7-1,7% (жидкое состояние), а для свинца — 0,7-1,9%. Однако, например, для сплава Cs50Pb50 неопределенность Ср достигает 0,7-2,3% (Таблица 3.17), а для K50Pb50 — 1,2-5,4% (Таблица 3.14). С чем связан такой заметный рост неопределенности для некоторых сплавов, и не пытались ли вы связать величину неопределенности (или разброс экспериментальных точек) с химической активностью компонентов или с трудностями достижения гомогенности образца?

4. В тексте (стр. 17) отмечается, что величина экстремумов на зависимостях электросопротивления и молярного объема возрастает с уменьшением электроотрицательности щелочного металла, что вы интерпретируете как рост ионности. В то же время, по шкале Полинга, разница в электроотрицательности между Pb и Cs (≈ 1.5) меньше, чем между Pb и Li (≈ 1.8). Согласно классическим представлениям, ионность должна быть максимальной при максимальной разнице электроотрицательностей, то есть у Li—Pb. Чем можно объяснить это противоречие? Почему системы с тяжелыми щелочными металлами (Cs, Rb), у которых разница электроотрицательностей меньше, демонстрируют более сильные аномалии свойств (большее сжатие, больший рост электросопротивления и теплоемкости) по сравнению с системами Li—Pb и Na—Pb?

5. Одним из интереснейших результатов является аномально низкое значение энтропии плавления сплава Cs₅₀Pb₅₀ (Рисунок 4.26), которое Вы объясняете разупорядочением кристаллической решетки на предплавлении (твердофазный переход) и появлением трансляционных степеней свободы при плавлении. Не могли бы вы прокомментировать, насколько это предположение согласуется с данными по плотности или объемным свойствам этого сплава, которые было получено ранее. Исследовали ли вы гистерезис этого твердофазного перехода при охлаждении, чтобы подтвердить его характер?

6. В заключении (пункт 6) указано, что модернизированная методика измерений утверждена как методика ГСССД МЭ 282-2025. Какие именно ключевые модернизации, по вашему мнению, наиболее существенно повлияли на повышение точности и позволили получить достоверные данные для таких химически активных и летучих материалов, как сплавы щелочных металлов?

Сделанные замечания не снижают научной и практической ценности данной работы и не влияют существенным образом на ее в целом общую положительную оценку.

Результаты и выводы диссертации будут полезны для организаций атомной и металлургической промышленности. Целесообразно включение полученных результатов в базы данных по свойствам жидкометаллических теплоносителей для использования в специализированных исследовательских центрах, институтах Минобрнауки РФ и ВУЗов РФ соответствующего профиля.

Автореферат верно отражает содержание, основные положения и выводы диссертационной работы. Результаты диссертации опубликованы в 26 научных работах, в том числе в 12 статьях в журналах из перечня ВАК. Работа докладывалась на 14 отечественных и международных конференциях.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.3.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника (отрасль науки – физико-математические) (пункты 1 и 2 направления исследований).

Диссертация Хайрулина А.Р. является завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований содержатся решения важных задач, вносящих вклад в развитие теплофизики и теоретической теплотехники. В целом, диссертационная работа Хайрулина А.Р. «Экспериментальное исследование энтальпии и теплоемкости жидких сплавов щелочных металлов со свинцом и висмутом» соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор диссертации, Хайрулин Андрей Рашидович, заслуживает присуждения ученой степени

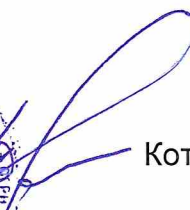
кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника.

Официальный оппонент,
Кандидат физико-математических наук
Старший научный сотрудник
лаборатории неупорядоченных систем
ФГБУН Института металлургии имени
академика Н. А. Ватолина Уральского
отделения Российской академии наук
07.08.2026 г.



Быков Виктор Анатольевич

Подпись Быкова В.А. заверяю
Ученый секретарь ИМЕТ УрО РАН
к.х.н.
07.08.2026 г.



Котенков П.В.

Почтовый адрес: 620016, Екатеринбург, ул. Амудсена, д. 101, ИМЕТ УрО РАН
Телефон: +7 922-602-03-00,
e-mail: wildrobert@gmail.com
Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт металлургии имени академика Н. А. Ватолина
Уральского отделения Российской академии наук

Я, Быков Виктор Анатольевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Хайрулина Андрей Рашидовича, и их дальнейшую обработку.