

Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу **Упорова Сергея Александровича**
«Структурообразование, электронный транспорт и магнитные свойства
многокомпонентных металлических систем», представленную на соискание
ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8.
Физика конденсированного состояния

Работа Упорова Сергея Александровича посвящена актуальной задаче современного физического металловедения – проектированию новых многокомпонентных сплавов с заданными свойствами, в частности определению оптимальных составов и условий получения аморфных сплавов и высокоэнтропийных сплавов. Данная задача носит комплексный характер, включая фундаментальный и практический аспекты, что в свою очередь указывает на **актуальность** данного диссертационного исследования.

Структура и содержание работы

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы, состоящего из 561 наименования. Общий объем диссертации составляет 376 страниц, содержит 160 рисунков. В заключении представлены выводы и перспективы дальнейшей разработки темы исследования.

Первая глава посвящена обзору литературы по вопросам стеклообразования в металлических системах и материаловедения высокоэнтропийных металлических систем. Автор рассматривает основные особенности данных материалов и формулирует основные ключевые задачи, для изучения в данной диссертационной работе.

Во **второй главе** представлено описание экспериментальных данных об электро- и теплопроводности, термическом расширении, теплоемкости и магнитной восприимчивости сплавов $\text{Cu}_{100-x}\text{Zr}_x$ ($x=20-90$) и высокоэнтропийного сплава CuNiZrTi . Изучены микроструктура, кристаллическое строение и фазовый состав закаленных образцов сплавов Cu-Zr и CuNiZrTi . Теоретическое описание полученных экспериментальных данных об электросопротивлении быстрозакаленных кристаллических сплавов Cu-Zr в интервале температур 4–300 К выполнено с помощью модели Блоха–Грюнайзена. Описание экспериментальных данных об удельном сопротивлении потребовало введения значительных ангармонических поправок. Другим проявлением значительной фононной ангармоничности явилось то, что сплавы Cu-Zr демонстрируют сверхнизкую теплопроводность, как результат сильного фонон-фононного рассеяния. Отмечено, что аномальное увеличение ангармонических эффектов приходится на область

составов от 75 до 40 ат. % Zr, которая соответствует стеклообразующим составам. На основании того факта, что для равновесного кристаллического сплава CuZrNiTi фононный вклад в теплопроводность аномально увеличивается с ростом температуры, а это можно объяснить механизмом рассеяния фононов на границах зёрен кристаллитов, который чрезвычайно усилен из-за специфики тонкой мелкозернистой микроструктуры образца (размер зерна порядка 1-2 мкм), высокоэнтропийный сплав CuZrNiTi рассматривали как наноструктурированный материал. Сделан вывод о том, что выявленная для закаленных сплавов CuZr корреляция между степенью ангармоничности и стеклообразующей способностью представляет особый интерес для получения дополнительной информации относительно природы аморфизации металлических материалов, а также может рассматриваться как самостоятельный инструмент анализа стеклообразующих систем.

Третья глава посвящена исследованию особенностей стеклования сплавов группы Al-ПМ-РЗМ. Необходимо было выяснить, какова роль 4f - электронов в структурообразовании сплавов Al-РЗМ, особенно в случае элементов, демонстрирующих нестабильную валентность, например при легировании церием или самарием. Необходимо также было попытаться понять аномальный характер температурных зависимостей таких физических свойств этих систем, как электрическая проводимость и магнитная восприимчивость, поскольку предполагаемое вовлечение 4f -электронов в химическую связь должно существенным образом изменить их электронную структуру. Актуальность данного исследования обусловлена необходимостью разработки новых аморфных сплавов на основе алюминия с высокой стеклообразующей способностью (GFA). Известно, что большинство бинарных аморфных сплавов на основе алюминия не обладают высокой стеклообразующей способностью GFA и имеют низкую термическую стабильность, аморфные образцы для таких систем возможно получить только в виде тонких микронных лент или пленок, что ограничивает область возможных применения таких материалов. С целью изучения влияния эффектов переменной валентности и роли 4f -электронов на структурообразование и физические свойства систем Al-РЗМ был выбран стеклообразующий сплав Al₉₂Ce₈. Изучена микроструктура и фазовый состав как закаленных, так и отожженных (при 573 К в течение 30 мин) образцов. Использовали методы синхротронной рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), измеряли температурные зависимости магнитной восприимчивости в интервале низких температур (3-300 К) и высоких температур (900-1650 К) методом вибрационной магнетометрии (VSM) и методом Фарадея, соответственно. Результаты свидетельствуют о наличии определенного локального химического порядка, предположительно,

с некоторой долей направленных химических связей между атомами церия и алюминия, 4f -электроны зоны вовлечены в химическое взаимодействие. Аналогичные исследования проведены для образцов сплавов систем Al-Ni-PЗМ и Al-Ni(Co)-PЗМ (а, именно для сплавов Al₈₆Ni₈Sm₆, Al₈₆Ni₈Ho₆, Al₈₆Ni₈Gd₆ и Al₈₆Ni₆Co₂Gd₄Y₂). Изучено влияние замены различных редкоземельных и переходных элементов, а также эффекты их взаимного влияния на примере ряда аморфных сплавов системы Al-Ni. Обращает внимание особенность температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ сплавов Al-Ni-PЗМ и Al-Ni-Co-PЗМ в жидком состоянии - увеличение значений χ выше температур $\sim 1673 - 1723$ К, соответствующих точкам плавления соединения Al₂PЗМ. Автор связывает наличие вышеуказанной аномалии с микронеоднородным строением расплава и наличием протекающих в нем структурных превращений, даже при столь высоких перегревах над ликвидусом. Интерпретация полученных экспериментальных данных проведена в рамках теории Ван-Флека. Особенности $\chi(T)$ в сплавах, содержащих 4f-редкоземельные элементы (самарий, европий и иттербий) обусловлены большим поляризационным парамагнитным вкладом (ванфлековский парамагнетизм) и эффектами промежуточной валентности. На примере серии сплавов Al-Gd-ПМ показано, что для тяжелых РЗМ значения магнитных моментов, напротив, близки к теоретическим ожиданиям в силу глубокой локализации 4f-уровня. Напротив, для легких редкоземельных элементов ряда церий - самарий, для которых 4f-зона слабо локализована относительно уровня Ферми, имеет место вовлечение 4f-электронов в химическое взаимодействие. Автор предположил, что поскольку в большинстве ПМ d-зона расположена достаточно близко к уровню Ферми, возникает сильная sp-d-гибридизация электронов и заполнение d-уровня за счет большого количества свободных электронов от алюминия, что обеспечивает крайне низкие или нулевые магнитные моменты атомов ПМ. Сильная химическая связь между компонентами в сплавах Al-ПМ-РЗМ, ведет к формированию разнообразных кристаллических фаз, вызывает аномальное поведение электронных свойств в аморфном, кристаллическом и жидком состояниях. Полученные экспериментальные свидетельства микронеоднородного строения расплавов Al-РЗМ, Al-Ni-РЗМ и Al-Ni-Co-РЗМ при температурах значительно выше точки ликвидус также подтверждает гипотезу о развитом локальном порядке для стеклообразующих систем. Расплавы Al-РЗМ, Al-Ni-РЗМ и Al-Ni-Co-РЗМ обладают довольно устойчивым локальным порядком, что в свою очередь, вероятно, и способствует образованию неупорядоченной (аморфной) структуры в условиях быстрого охлаждения.

В четвертой главе представлены результаты изучения влияния замещения Gd/Sc и Co/Ni/Cu на особенности стеклования сплавов группы Gd-Sc-ПМ-Al.

На первом этапе изучался эффект высокой степени замещения (от 12 до 30 ат. %) на примере серии сплавов Gd-Sc-Al-Co-Ni(Cu), образованных на базе стеклообразующих составов $Gd_{60}Al_{15}Co_{25}$, $Gd_{60}Al_{20}Co(Ni)_{20}$ и $Gd_{60}Al_{25}Co_{15}$ путем комплексного замещения Gd/Sc и Co/Ni/Cu. На втором этапе изучалась система с малой степенью замещения только по редкоземельному компоненту, т.е. Gd/Sc. Причем для систем Gd-Al-Ni и Gd-Al-Co были выбраны составы с большим магнетокалорическим эффектом, чтобы оценить магнитные эффекты от замещения Gd/Sc. Изучены сплавы $Gd_{60}Al_{20}Co_{20}$, $Gd_{60}Al_{15}Co_{25}$, $Gd_{55}Al_{27.5}Co_{17.5}$ и $Gd_{60}Al_{20}Ni_{20}$. В итоге анализировалась роль скандия и формулировались основные положения относительно природы стеклования в системах класса РЗМ-Al-ПМ и их потенциальной функциональности. Скандий широко известен как высокоэффективный модификатор для металлических сплавов, существенно улучшающий их фазовую стабильность и физические свойства, а также способность к формированию аморфного состояния в случае стеклообразующих систем. Магнитные металлические стекла на основе редкоземельных металлов представляют собой уникальную платформу для внутри элементного замещения благодаря химическому сродству лантаноидов, иттрия и скандия. Скандий обычно применяется в качестве легирующей добавки и имеет самый маленький размер атома среди всего семейства, что может существенно повлиять на формирование структуры металлических стекол. Автор проанализировал комплекс термических, магнитных и магнетокалорических свойств модифицированных гадолиниевых стекол, разработанных на базе известных стеклообразующих составов $Gd_{60}Al_{15}Co_{25}$ и $Gd_{60}Al_{20}Co(Ni)_{20}$, а также рассмотрел возможные механизмы, определяющие стеклообразование и аномально высокий GFA в системе Gd-Al-Co. В результате анализа двух групп гадолиниевых стеклующихся сплавов с разной степенью и типом замещения установлено, что замена гадолиния на скандий приводит к существенному снижению реакционной способности системы, что облегчает синтез такого рода редкоземельных сплавов и обеспечивает высокую химическую стабильность готовых сплавов. Оказалось, что даже в случае малых порций скандия в данных сплавах возможно стабилизировать аморфную фазу в формате массивных образцов с критической толщиной более 3-5 мм, т.е. в существенной степени возрастает GFA. Основными причинами являются сильное химическое взаимодействие компонентов, особенно в парах со скандием, и роль геометрического фактора, поскольку легирование этим металлом провоцирует формирование широкой дисперсии межатомных расстояний.

Пятая глава посвящена сравнению подходов для описания и предсказания стеклообразующих систем, определению терминов, базовых характеристик металлических стекол и основных критериев, применяемых для анализа

аморфных материалов. Сформулирован и апробирован феноменологический подход к селекции стеклообразующих составов в системах эвтектического типа, основанный на анализе имеющихся фазовых диаграмм. Предлагаемая стратегия поиска заключается в том, что потенциальный стеклообразующий сплав в своем равновесном кристаллическом состоянии представляет собой смесь эвтектических фаз в равных или почти равных пропорциях, взятых в мольном отношении. Автор на примере известных бинарных (Al-PЗМ, Al-Ca, Fe-B, Cu-Zr и Ni-Nb) и многокомпонентных (La(Ce)-Co-Al, Ho-Gd-Al и Gd-Co-Al) систем показал, что “равнофазный” состав и некоторые составы поблизости демонстрируют наибольший критический размер отливки или более высокий GFA. Автор отмечает, что предстоит большая работа по апробации предложенной идеи и, возможно, введения некоторых дополнений и уточнений в “рецепт” отбора “удачных” составов. Предлагаемая процедура поиска гласформеров требует всесторонней проверки на различных металлических системах с использованием разнообразных экспериментальных и теоретических методов, чтобы стать действительно универсальным, надежным и физически обоснованным инструментом. Например, сегодня имеется множество мощных вычислительных программных комплексов такие как ThermoCalc или FactSage, позволяющие с высокой достоверностью прогнозировать фазовые равновесия в практически любой многокомпонентной системе, а также обладающие массивными базами данных. Применение такого рода инструментов в сочетании с алгоритмами машинного обучения должно помочь исследователю обобщить максимально широкий объем информации и провести полноценное тестирование предложенного алгоритма, что в дальнейшем позволит скорректировать саму процедуру анализа и впоследствии позволит адекватно интерпретировать механизмы стеклообразования в металлических системах.

В шестой главе представлены результаты изучения формирования и термической стабильности неупорядоченных твердых растворов в семействе жаропрочных ВЭС на примере сплавов эквиатомных составов TiZrHfNb и TiZrHfSc, для которых изучены электрические свойства в переменных температура и давление. В различных условиях термической обработки и способа синтеза изучено структурообразование и магнитные свойства сплавов Кантора, таких как AlCoCrFeNi и AlCoCrFeNiMn. Выявлена специфика структурообразования, магнитных и магнетокалорических характеристик редкоземельных твердых растворов на примере сплавов ScGdHo, ScGdTbDyHo и YGdTbDyHo. Исключительной термической структурной и фазовой стабильности, предписываемой этим материалом по причине избыточной энтропии, не обнаружено. Но выбор максимально аффинных металлов позволяет получить предельно стабильные растворы, как мы видим на примере редкоземельной группы ВЭС ScGdHo, ScGdTbDyHo и

Y₂Gd₂Tb₂Dy₂Ho. Обнаружено формирование стабильных интерметаллических соединений, в основном структур типа фаз Лавеса, при комбинации металлов различных групп. Элементное разнообразие более способствует стабилизации фаз с высокой плотностью упаковки, коими и являются структуры Лавеса, чем формированию простого твердого раствора с простой кристаллической решеткой. Эффекты полидисперсности атомного размера, химической активности элементов (электроотрицательности) представляются основной движущей силой в формировании фаз Лавеса, при этом роль энтропии смешения в структурообразовании представляется как второстепенная.

Степень обоснованности, достоверности, научная новизна, практическая и теоретическая значимость положений и выводов, сформулированных в диссертации.

Экспериментальные данные получены с использованием современного оборудования. Они согласуются между собой и с результатами предыдущих исследований лабораторий Института металлургии УрО РАН, так и лабораторий в области тематики диссертации. Полученные результаты не противоречат физическим моделям, признанным в научном сообществе. Достоверность научных положений, вынесенных на защиту, подтверждается публикациями рецензируемых научных журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science.

Результаты диссертационного исследования обладают явной новизной. Впервые обобщены экспериментальные данные и установлены закономерности структурообразования в многокомпонентных металлических системах, формирующих аморфную фазу, неупорядоченный твердый раствор и интерметаллические соединения со структурой фаз Лавеса. Предложен и успешно апробирован простой феноменологический подход к поиску стеклообразующих составов в системах эвтектического типа, основанный на анализе имеющихся фазовых диаграмм. Представлен и проанализирован большой комплекс экспериментальных данных об атомной структуре, микроструктуре, электронных, транспортных, теплофизических и магнитных свойствах для стеклообразующих систем Cu-Zr, Al-Ce и Al-Ni(Co)-PЗМ (PЗМ = Ce, Gd, Tb, Y) и Al-Gd-ПМ (ПМ = Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Ti, Zr, Mo, Ta) и серии сплавов Gd-Sc-Al-Co(Ni, Cu) сложного замещения Gd/Sc и Co/Ni/Cu, а также высокоэнтропийных сплавов различных классов таких как AlCoCrFeNi, AlCoCrFeNiMn, TiZrHfSc, TiZrHfNb, ScGdHo, ScGdTbDyHo, YGdTbDyHo и интерметаллических соединений со структурой фаз Лавеса. Результаты диссертационного исследования восполняют существующие пробелы в общей картине знаний по проблемам структурообразования в многокомпонентных металлических сплавах, а также могут быть востребованы при практическом применении этих материалов. Например, для жаропрочных ВЭС высказано и

обосновано предположение о перспективности применения новых сплавов в качестве сенсорных материалов.

Таким образом, результаты, полученные автором, имеют существенное значение для физики конденсированного состояния и их практического применения. Выводы работы являются полными и непротиворечивыми.

Вопросы и недостатки в содержании и оформлении диссертации.

1. Структурообразование, как правило, предполагает фазовый переход. Стеклование и «расстекловывание» (см. термин на стр. 150) предполагает фазовый переход I рода?
2. В работе определялась температура Кюри (например, гадолиниевых стекол, см. стр. 158), температура фазового перехода II рода. Каким образом этот фазовый переход сказывается на структурообразовании?
3. В чем специфика «core effects» для многокомпонентных металлических систем, формирующих аморфную фазу, неупорядоченный твердый раствор и интерметаллические соединения со структурой фаз Лавеса?
4. «Процесс стеклования в металлической системе предполагается рассматривать как следствие аномально сильной конкуренции фрустрированных зародышей кристаллических фаз, которые присутствуют в большом количестве в жидкой фазе, особенно вблизи точки плавления» (см. стр. 168). Чем особенны фрустрированные зародыши кристаллов?
5. В случае высокоэнтропийных объемно-аморфных сплавов (см. глава 2) какие особенности структурообразования?
6. Поясните физическую природу аномалии Кондо на температурных зависимостях удельного электросопротивления быстрозакаленных кристаллических сплавов Cu-Zr (рис. 2.4 на стр.44). Каким образом данная аномалия связана с особенностями структуры?
7. Чем обусловлено кардинальное отличие характера температурной зависимости магнитная восприимчивость сплавов Al₈₆Ni₈Gd₆ и Al₈₆Ni₈Sm₆ (Рисунок 3.16, стр.99)? Каким образом данное различие связано с особенностями структурообразования?

Заключение по диссертации

Диссертация Упорова Сергея Александровича «Структурообразование, электронный транспорт и магнитные свойства многокомпонентных металлических систем» является законченным научно-исследовательским трудом с научными результатами высокого уровня. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации, а сама диссертация полностью

удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к докторским диссертациям. По результатам диссертационного исследования опубликовано достаточное количество научных работ. Считаю, что автор диссертации, Упоров Сергей Александрович, заслуживает присуждения учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры физики Института фундаментального образования федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

О.М.Чикова

(подпись)

15.09.2025

(дата)

Чикова Ольга Анатольевна

Почтовый адрес организации: 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Контактная информация:

Тел. (343) 375-44-56

E-mail O.A.Chikova@urfu.ru

Подпись Чиковой Ольги Анатольевны ЗАВЕРЯЮ:

УЧЁНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
УРФУ
МОРОЗОВА В.А.

В.А. Морозова

