

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора технических наук, профессора Салищева Геннадия Алексеевича на диссертацию 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

Актуальность темы диссертации

Разработка и исследование многокомпонентных материалов представляет собой один из наиболее значимых трендов в современной физике конденсированного состояния. В результате конструирования таких систем формируются структурные состояния, характеризующиеся новым качеством физических свойств. Однако, их прогнозирование и выбор оптимальных составов материалов в условиях отсутствия, как верно отмечает диссертант, адекватной теоретической базы и ограниченности экспериментальных наблюдений – тяжелая рутинная задача, не гарантирующая положительного результата. В связи с этим одной из важнейших задач при исследовании таких материалов является изучение закономерностей структурообразования, что необходимо для построения физически обоснованных моделей, описывающих их строение, для интерпретации и обобщения экспериментальных данных, а также разработки методов прогнозирования. Многокомпонентные металлические сплавы представляют собой материалы широкого круга составов в аморфном или кристаллическом состояниях. Среди аморфных сплавов наибольший интерес вызывает поиск новых металлических стекол. Между тем несмотря на многолетние интенсивные исследования все еще не решена проблема обнаружения составов с высокой стеклообразующей способностью. Для выявления тенденций и признаков, указывающих на физические процессы, определяющие механизм стеклования, необходима систематизация и обобщение накопленной обширной информации.

В сплавах с кристаллической структурой привлекает внимание активно развивающееся направление – материаловедение композиционно сложных материалов, так называемых высокоэнтропийных сплавов. Вместо образования интерметаллических фаз в многокомпонентных сплавах может формироваться однофазный неупорядоченный твердый раствор. Представляет интерес образование однофазных интерметаллических соединений, например, со структурами фаз Лавеса, Гейслера, сигма-фазы и др. Выявление механизмов формирования таких структурных элементов, природы их стабильности требует комплексного подхода, включающего систематическое исследование критериев их образования, физических свойств, релаксационных процессов и многих других аспектов. Таким образом, диссертационное исследование актуально и нацелено на решение важной

задачи выявления закономерностей структурообразования в многокомпонентных металлических системах в аморфном и кристаллическом состояниях на основе комплексного экспериментального изучения их структуры и физических свойств, представляющее значительный фундаментальный и практический интерес.

Степень обоснованности научных положений, выводов, рекомендаций, сформулированных в диссертации

Положения и выводы диссертации базируются на фундаментальных основах физики конденсированного состояния, а также подходах и концепциях к разработке значимых результатов в исследуемой области. Методология исследования включает подробный анализ предмета и объекта исследования, систематизацию результатов анализа научных и практических исследований российских и зарубежных ученых, качественное сравнение и синтез существующих методических подходов, сбор и анализ материала, апробацию подходов при исследовании многокомпонентных сплавов и на практических примерах применения полученных результатов.

В исследовании диссертант корректно использует физические методы научных исследований. Информационно-эмпирическая основа исследования представлена материалами монографических и периодических изданий, эмпирических исследований автора.

Научная достоверность и обоснованность теоретических положений, результатов, выводов, предложений и рекомендаций диссертации определяются аргументированностью, полнотой охвата научных концепций и качественным анализом полученных данных.

Выстроенная автором последовательность и логика в изложении текста диссертации и структурировании материалов исследования позволили добиться целостности при подготовке диссертации и автореферата, а также обеспечить высокую аргументированность выводов и положений. Диссертация целостно построена и ее содержание соответствует заявленной логике исследования. Поставленные проблемы в работе полностью раскрыты и предложены методы их решения.

Достоверность положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Достоверность научных результатов диссертации Упорова С.А. обеспечивается выбранной методологией исследования, результатами анализа современных отечественных и зарубежных научных трудов по исследуемой проблематике, применением физических моделей для интерпретации полученных результатов, их удовлетворительной согласованностью с имеющимися литературными данными, корректно отобранными и примененными методами сбора и обработки статистических данных.

Основные результаты по теме диссертации изложены в 27 статьях, опубликованных в изданиях, рекомендованных ВАК РФ и Аттестационным советом ЮУрГУ, из них 17 опубликованы в журналах, входящих в первый квартиль Q1 базы цитирования Web of Science. Все изложенное позволяет сделать заключение о достоверности положений, выносимых на защиту.

Характеристика структуры и содержания диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 376 страницах, содержит 160 рисунков. Список цитируемой литературы включает 561 источник.

Во **введении** обосновывается актуальность исследований, показаны основные результаты в области материаловедения многокомпонентных металлических систем, обоснованы нерешенные на настоящий момент задачи.

В **первой главе** представлен литературный обзор по многокомпонентным системам, по направлениям актуальным изучаемым в настоящей работе: металлическим стеклам и сложнокомпозиционным (высокоэнтропийным) сплавам. Обсуждаются механизмы стеклообразования в металлических системах и выделяются принципиальные особенности сложнокомпозиционных сплавов. Актуализируются идеи, обозначены основные проблемы, сформулированы ключевые задачи, которые обсуждаются в рамках данной работы.

Вторая глава посвящена особенностям структурообразования и исследованию характеристик электропроводности, теплопроводности, термического расширения, теплоемкости и магнитной восприимчивости в стеклообразующих сплавах семейства Cu-Zr-X. Автор полагает, что формирование смеси метастабильных фаз с высокой степенью дефектности из типичного для стеклообразующих сплавов неравновесного состояния ведет к аномальному поведению электронных транспортных и теплофизических свойств, которое определяется сильным фоновым ангармонизмом. Проведен комплексный анализ полученных свойств в рамках классических моделей физики твердого тела. Выявленная корреляция между степенью ангармоничности и стеклообразующей способностью может рассматриваться, как самостоятельный инструмент анализа стеклообразующих систем. Установлено, что комплексное замещение подобными металлами Cu/Ni и Zr/Ti в случае 4-х компонентного эквивалентного CuNiZrTi не обеспечивает исключительной способности к стеклованию в сравнении с бинарной системой Cu-Zr. Сплав CuNiZrTi в равновесном состоянии является наноструктурированным материалом, что обеспечивает аномальный ход тепло- и электропроводности.

В **третьей главе** исследованы сплавы систем Al-Ce и Al-Ni(Co)-PЗМ. Предполагалось, что особенности электронной структуры бинарных сплавов Al-PЗМ очевидно должны определять специфическое атомное локальное упорядочение и сложную иерархию микроструктуры в аморфной фазе. Действительно показано, что помимо типичного случайного распределения

атомов, имеет место выраженный мезопорядок с существенной долей нанокристаллических включений размером 2-3 нм, а также возможно существование локального порядка масштабом порядка 1-2 координационной сферы. Было предположено, что структурные упорядочения такого рода, вероятно, определяют суперпарамагнитное поведение аморфных сплавов и наблюдаемые сильные отклонения от закона Кюри-Вейсса при низких температурах. Показано, что магнитные состояния индивидуальных атомов ПМ и РЗМ в этих системах не всегда соответствуют ожидаемым теоретическим значениям, типичных для свободных ионов. Для легких РЗМ ряда церий - самарий имеет место вовлечение 4f-электронов в химическое взаимодействие, а для тяжелых РЗМ значения магнитных моментов, напротив близки к теоретическим ожиданиям в силу глубокой локализации 4f-уровня, как было показано на примере серии сплавов Al-Gd-ПМ. В переходных же металлах d-зона расположена достаточно близко к уровню Ферми, предполагается сильная sp-d 130 гибридизация электронов и заполнение d-уровня за счет большого количества свободных электронов от алюминия, что обеспечивает крайне низкие или нулевые магнитные моменты на атомах ПМ. Сильная химическая связь между компонентами обеспечивает формирование широкого разнообразия кристаллических фаз, а также аномальное поведение электронных транспортных свойств в аморфном, кристаллическом и жидком состояниях. Полученные результаты также свидетельствуют о существенно микронеоднородном строении расплавов Al-РЗМ, Al-Ni-РЗМ и Al-Ni-Co-РЗМ при температурах значительно выше точки ликвидус, что также подтверждает гипотезу о развитом локальном порядке для стеклообразующих систем.

В четвертой главе выделены основные особенности, выявленные в ходе анализа двух групп гадолиниевых стеклюющихся сплавов с разной степенью и типом замещения. Частичная замена гадолиния на скандий ведет к существенному снижению реакционной способности системы, что в значительной степени облегчает синтез таких сплавов и обеспечивает их высокую химическую стабильность. Атомистическим моделированием структуры этих расплавов, показано, что основными причинами являются сильное химическое взаимодействие компонентов, особенно в парах со скандием, и роль геометрического фактора, поскольку легирование им приводит к широкой дисперсии межатомных расстояний. Диссертант приходит к выводу, что предполагаемый механизм стеклования в этих системах интерпретируется, как сильная конкуренция множественных и фрустрированных локальных структурных элементов, которые представляют собой некие "зародыши" кристаллических фаз. С целью снижения стоимости сплавов исследовано влияние замены скандия на гадолиний и проанализированы магнитные и магнетокалорические характеристики легированных стекол. Результаты показали, что введение Gd влияет на МКЭ, но совокупные магнетокалорические свойства, а в первую очередь ключевая характеристика ΔSM , в этих системах не выявляют очевидных преимуществ.

Тем не менее, результаты демонстрируют перспективность дальнейшего рассмотрение подобных систем, но с ультрамалыми добавками этого металла.

В пятой главе сформулирован и успешно апробирован простой феноменологический подход к селекции стеклообразующих составов в системах эвтектического типа, основанный на анализе имеющихся фазовых диаграмм. Показано, что сплавы эвтектического “равнофазного” состава и близких композиций демонстрируют наибольший критический размер отливки или более высокий GFA. Метод продемонстрирован на известных бинарных и многокомпонентных системах и показал свою универсальность и удовлетворительное согласие с экспериментальными наблюдениями.

В главе шестой представлены результаты исследований многокомпонентных эквиатомных сплавов: TiZrHfNb и TiZrHfSc, AlCoCrFeNi и AlCoCrFeNiMn, а также еще одна группа сплавов на основе P3M ScGdHo, ScGdTbDyHo, YGdTbDyHo. Показано, что сплавы не демонстрируют необычное поведение, как это ожидалось в ряде работ по так называемым «высокоэнтропийным» материалам. Установлено, что сплав образованный ГПУ элементами TiZrHfS имеет термически стабильный ГПУ твердый раствор, а в TiZrHfNb – ОЦК твердый раствор. В последнем твердый раствор нестабилен при отжиге. В сплавах AlCoCrFeNi и AlCoCrFeNiMn ситуация аналогичная: десятки-сотни часов отжига при температуре $\sim 400^\circ\text{C}$ принципиальным образом меняют структурное состояние материалов. Автор делает верный вывод: произвольное комбинирование разнородных элементов не гарантирует формирование стабильного и однофазного твердого раствора. Между тем, как показано на примере редкоземельной группы, они образуют предельно стабильные растворы. С другой стороны, возможно формирование стабильных интерметаллических соединений, в основном структур типа фаз Лавеса при комбинации металлов различных групп. В работе проанализирован ряд новых соединений этого типа с привлечением методов *ab initio* моделирования и сформулирован вывод о том, что основной механизм стабилизации фаз Лавеса имеет, по всей видимости, топологическую природу, определяемую широкой дисперсией атомных радиусов.

Показано исследованием физических свойств многокомпонентных эквиатомных сплавов, что в ряде случаев такие составы оказывают определяющее значение, например, на характеристики электронного транспорта и магнетизма в случае редкоземельных систем. Установлено, что сплавы из элементов подгрупп титана и ванадия выявляют практически независимую от температуры электрическую проводимость, которая существенным образом изменяется при приложении внешнего давления. Отметим, что такие исследования были выполнены впервые. Автор указывает на перспективные направления дальнейших исследований - сенсоры механической нагрузки и датчики повышенной чувствительности. Другим их

следствием может являться развитие направления низкоразмерных композитных материалов с сильным магнетокалорическим эффектом на базе РЗМ.

Систематизация полученных результатов нашла отражение в корректно сформулированных выводах.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретическая значимость работы заключается в раскрытии диссертантом большого комплекса экспериментальных данных о атомной структуре, микроструктуре, электронных, транспортных, теплофизических и магнитных свойствах для стеклообразующих систем Cu-Zr, Al-Ce и Al-Ni(Co)-РЗМ (РЗМ = 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 так же многокомпонентных эквиатомных сплавов различных классов таких как AlCoCrFeNi, AlCoCrFeNiMn, TiZrHfSc, TiZrHfNb, ScGdHo, ScGdTbDyHo, YGdTbDyHo и интерметаллических соединений со структурой фаз Лавеса. Результаты 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. Обобщение результатов исследования и литературных данных позволило сформулировать феноменологическую модель селекции стеклообразующих составов, универсальную для широкого класса металлических систем.

Практическая значимость работы подтверждается тем, что для класса жаропрочных ВЭС высказано и обосновано предположение о перспективности их применения в качестве сенсорных материалов.

Научная новизна исследования

1. Впервые получены экспериментальные результаты по электрической проводимости, теплопроводности, термическому расширению, удельной теплоемкости и магнитной восприимчивости закаленных кристаллических сплавов Cu-Zr в диапазоне концентраций циркония от 20 до 95 ат. %, а также для эквиатомного CuZrNiTi. Обнаружено, что сплавы с высокой тенденцией к стеклообразованию характеризуются аномально высокими значениями плотности электронных состояний и фонованого ангармонизма, что в свою очередь определяет аномальное поведение их транспортных и теплофизических свойств.
2. Получены комплексные данные об атомной структуре, микроструктуре, теплофизических и магнитных свойствах систем Al-Ce и Al Ni(Co)-РЗМ (РЗМ=Ce,Gd,Tb,Y) в аморфном, кристаллическом и жидком состояниях. Установлено, что аморфная фаза характеризуется сложной структурной организацией, имеет место выраженный мезопорядок с существенной долей нанокристаллических включений размером 2-3 нм; расплавы изученных систем выявляют неоднородное строение даже при температурах значительно

выше точки ликвидус. Показано, что магнитные состояния индивидуальных атомов РЗМ в этих системах не соответствуют ожидаемым теоретическим значениям, типичных для свободных ионов.

3. Для сплавов Al-Gd-ПМ (ПМ = Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Ti, Zr, Mo, Ta) проанализировано влияние переходных металлов на процессы структурообразования и тенденцию к формированию аморфной фазы. Выявлено, что магнитные моменты на атомах ПМ близки к нулевым значениям из-за выраженной *sp-d*-гибридизации электронов и заполнения *d*-уровня, что обеспечивает сильную химическую связь между компонентами и аномально низкую теплопроводность систем.

4. Изучены эффекты комплексного замещения Gd/Sc и Co/Ni/Cu в серии сплавов Gd-Sc-Al-Co(Ni,Cu) на стеклообразование, магнитные и магнетокалорические свойства. Экспериментальными и расчетными методами выявлена специфическая роль скандия в стабилизации аморфного состояния. Показано, что определяющим обстоятельством в формировании аморфной структуры и специфических магнитных и магнетокалорических характеристик в многокомпонентных системах этого типа является геометрический фактор.

5. Предложен и успешно апробирован простой феноменологический подход к поиску 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. Данный метод протестирован на известных бинарных (Al-РЗМ, Al-Ca, Fe-B, Cu-Zr и Ni-Nb) и многокомпонентных (La(Ce)-Co-Al, Ho-Gd-Al и Gd-Co-Al) системах, продемонстрировав свою универсальность и удовлетворительное согласие с опытом с точностью по составу до 1-2 ат. %.

6. Для сплавов группы Кантора AlCoCrFeNi и AlCoCrFeNiMn, а также жаропрочных систем TiZrHfSc, TiZrHfNb изучена фазовая и структурная стабильность, а также спектр физико-химических свойств в широком диапазоне температур и временных экспозиций. Показано, что данные системы представляют собой чрезвычайно лабильные твердые растворы, которые демонстрируют интересные электрические и магнитные свойства.

7. Для класса жаропрочных ВЭС высказано и обосновано предположение о перспективности их применения в качестве высоко линейных сенсоров давления / деформации.

8. Для РЗМ ВЭС ScGdHo, ScGdTbDyHo, YGdTbDyHo выявлена исключительная стабильность однофазного неупорядоченного твердого раствора на основе ГПУ-структуры. Установлено, что в системах формируется комплексный магнитный порядок, имеют место наличие метамагнитных переходов и аномально большой магнетокалорический эффект. Изучено влияние размерных эффектов на МКЭ на примере ультрадисперсных монотектических композитов хром-ванадий- YGdTbDyHo. Эффекты структурного беспорядка и разнородного элементного замещения на

МКЭ проанализированы на примере модельных систем Gd-Sc и $\text{Sn}_{1-x}\text{AxMn}_2$ ($\text{A} = \text{In, Bi, Ga}$).

9. Впервые получены термически стабильные фазы со структурой Лавеса C_{14} в системах TiZrHfNbCoNiAl , $\text{TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAl}$, $\text{TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAlSc}$ и $\text{TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAlBe}$. Показано, что механизм стабилизации фазы Лавеса в этих системах скорее топологический, чем электронный, и определяется широкой дисперсией атомных радиусов; роль конфигурационной энтропии ΔS_{mix} в структурообразовании интерметаллических ВЭС незначительна.

Положительно оценивая диссертацию в целом, ее логику, обоснованность, достоверность, полученные новые научные результаты, теоретическую и эмпирическую базу исследования, следует выделить следующие дискуссионные положения, недостатки и **замечания**:

1. Раздел 2.3.1. Стр. 39 Диссертации. Цитата: «...и четвертая группа – богатые медью составы ($\text{Cu}_{75}\text{Zr}_{25}$, $\text{Cu}_{78.5}\text{Zr}_{21.5}$, $\text{Cu}_{80}\text{Zr}_{20}$), в которых идентифицирован только интерметаллид $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ с гексагональной структурой. Очевидно, что эта фаза существует не только в виде стехиометрического соединения, но и может образовывать твердый раствор». Вопрос: С одной стороны, утверждение, что только присутствует интерметаллид, но с другой, оказывается это соединение может образовывать твердый раствор? И какой? Упорядоченный или неупорядоченный?
2. Раздел 2.3.1. Стр. 40 Диссертации. Цитата: «...однофазная структура обнаружена в составах $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ и $\text{Cu}_{58.8}\text{Zr}_{41.2}$. Поскольку на дифрактограммах $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$, $\text{Cu}_{75}\text{Zr}_{25}$ и $\text{Cu}_{80}\text{Zr}_{20}$ пики примесных фаз отсутствуют, можно предположить, что в этих составах, вероятно, образуется комплексный твердый раствор.» Почему отсутствие пиков примесных фаз свидетельствует об образовании твердого раствора? Твердый раствор вполне может включать какие-либо частицы других фаз.
3. Стр. 62 диссертации. После первой термической обработки (S1) – когда образец нагревался до 1200 К, а затем быстро охлаждался (30 К/мин) до комнатной температуры – в структуре сплава были обнаружены только две фазы. Это орторомбическая и гексагональная кристаллические фазы. Идентичные кристаллические структуры были обнаружены после второго отжига (S2) (нагрев до 870 К с последующим медленным охлаждением со скоростью 3 К/мин). По мнению диссертанта, это свидетельствует о достижении равновесного состояния в сплаве. Между тем выбор температур отжига никак не обоснован. Возможно, что выбранные температуры низкие для проведения отжига, когда процессы диффузии заторможены. В работе не приводятся данные по температурам, например, рекристаллизационного отжига или

плавления, критическим точкам, что затрудняет принять на веру указанное суждение.

4. Стр. 63 диссертации. Касательно особенностей микроструктуры полученных сплавов CuZrNiTi , были получены микроснимки поверхностей слитков закаленных и отожженных образцов, приведенные на рисунке. 2.12. Не приводятся данные о кристаллической структуре фаз на рисунке. Также сообщается о «... высокой дефектности фаз.» Однако в диссертации не приводятся оценки их дефектности и того, что под этим термином понимается.
5. Стр. 298 диссертации. Цитата: «...Гомогенизация образцов была проведена путем вакуумного отжига при температуре 673 К в течение 50 ч. Очевидно, что эти термические условия недостаточны для полной рекристаллизации таких высокотемпературных интерметаллических соединений, но подходят для подтверждения фазовой стабильности при умеренных температурах.» Автор слишком оптимистичен в подтверждении достаточности выбранных условий для гомогенизации. Их обоснование неубедительно, так как выравнивание химического состава, тем более для высокотемпературных фаз возможно только при температурах существенно более высоких, зачастую близких предплавильным.

Заключение

Диссертация Упорова Сергея Александровича «Структурообразование, электронный транспорт и магнитные свойства многокомпонентных металлических систем», представленная на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком уровне. Достижение поставленной в диссертационном исследовании цели сопряжено с решением целого комплекса задач, имеющих фундаментальное и прикладное значение. В диссертации изложен комплекс впервые полученных результатов в исследованиях многокомпонентных систем, представлены научно обоснованные решения физических проблем, имеющей важное фундаментальное и хозяйственное значение.

Диссертация и автореферат соответствуют пунктам Паспорта специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния: 1. Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических и органических соединений как в кристаллическом (моно- и поликристаллы), так и в аморфном состоянии, в том числе композитов и гетероструктур, в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления. 2. Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств упорядоченных и неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы, дисперсные и квантовые системы, системы пониженной размерности.

Автореферат диссертации С. А. Упорова полностью соответствует тексту диссертации, отражает ее основное содержание, имеет логически грамотное

построение и последовательность изложения результатов исследования.
По результатам диссертационного исследования автором опубликовано достаточное количество научных работ. Диссертационная работа соответствует требованиям п.п. 9-11, 13 и 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор, Упоров Сергей Александрович, заслуживает присуждения степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

доктор технических наук, профессор,
ФГАОУ ВО «Белгородский государственный
национальный исследовательский университет»
заведующий лабораторией объемных
наноструктурных материалов
Салищев Геннадий Алексеевич



Контактная информация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Белгородский государственный национальный
исследовательский университет»,
Россия, 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85, Тел: +7(4722) 30-12-11; e-mail:
Info@bsu.edu.ru

«08» сентября 2025 г.

Личную подпись
удостоверяю
Специалист отдела
кадрового обеспечения
Управления
организационного и
кадрового обеспечения «

Салищев Г. А.
Игорь Иванович
08 09 2025 г.

