

Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу **Михайлова Дмитрия Вячеславовича** «Физико-химические основы синтеза, структура и свойства высокоэнтروпийных интерметаллических соединений», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Работа Михайлова Дмитрия Вячеславовича посвящена актуальной задаче физической химии интерметаллических соединений – высокоэнтропийных интерметаллических соединений (ВЭИС). ВЭИС – интерметаллиды, одна или более подрешёток структуры которых представляют собой систему с высоким значением конфигурационной энтропии смешения. Данная задача предполагает изучение физико-химических основ синтеза и применения высокоэнтропийных интерметаллидов, что указывает на **актуальность** данного диссертационного исследования.

Структура и содержание работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы, состоящего из 226 наименований. Общий объем диссертации составляет 152 страниц, включая 54 рисунка и 19 таблиц.

Первая глава посвящена обзору литературы по вопросам химического материаловедения высокоэнтропийных интерметаллидных систем. Автор рассматривает основные особенности данных материалов и формулирует основные ключевые задачи, для изучения в данной диссертационной работе. В частности, указано, что основная проблемы – априорное определение стереохимического состава ВЭИС и разработка надежных методов их синтеза.

Во **второй главе** представлено описание методологии исследования высокоэнтропийных интерметаллических соединений, включающей методы синтеза, исследования структуры и состава, а также изучения технологических свойств. Описаны разработанные методики расплавного синтеза образцов ВЭИС из чистых металлов, для чего использовали индукционные печи, вакуумная печь, дуговая печь, а также печи сопротивления. Подготовка материала для выплавки некоторых образцов включала перемалывание в высокоэнергетической мельнице. Образцы покрытий на основе ряда ВЭИС получены методом детонационного напыления. Порошки для реализации этого метода были получены в ходе перемалывания слитков в высокоэнергетической мельнице. Микроструктура и фазовый состав полученных образцов изучались традиционными методами металлографии, с использованием рентгеновского дифрактометра, сканирующего электронного микроскопа с функцией EDS-анализа. Технологические свойства полученных ВЭИС изучали посредством измерения микротвердости по Викерсу (микротвердомер FM-800), износостойкости и изучение жаростойкости –

прироста массы в ходе высокотемпературного окисления (дериwатограф Q-1500). Магнитные свойства ВЭИС изучали с использованием виwрационного магнитометра CFS-9T-CVTI. Моделирование процессов кристаллизации и термообработки ВЭИС выполнено с помощью ПО Thermo-Calc.

Третья глава посвящена описанию методики синтеза, результатов исследования микроструктуры и фазового состава различных типов высокоэнтропийных интерметаллидов, включая алюминиды, алюминиды-титаниды, системы на основе цинка, станниды, системы на основе меди и р-элементов, сплавы Гейслера, а также системы (VCrNiFe)(TiNb) и (FeNiCoCrMn)(MoCr). Впервые синтезированы ряд ВЭИС (станниды, ВЭИС с подрешёткой на основе цинка, ВЭИС с подрешёткой на основе меди), принадлежащих в том числе структурным типам, ВЭИС для которых ранее получены не были. Впервые синтезированы также ВЭИС, в которых высокоэнтропийную подрешётку образуют р-элементы. Обращает внимание разработанная методика расплавного синтеза соединения (NiCoFeCuMn)Zn₃ с D82-структурой (Cu₅Zn₈-тип, пространственная группа I43m), когда проблеме создает существенное различие температур кипения цинка ($T_{\text{кип}} = 907\text{ }^{\circ}\text{C}$) и других компонентов. Применили постепенный нагрев стехиометрической смеси от 350 до 850 $^{\circ}\text{C}$ со скоростью 4 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ с выдержкой при 850 $^{\circ}\text{C}$ в течение 15 минут в закрытой системе, предполагая, что образование расплава цинка с постепенным растворением других элементов снижает летучесть цинка. Предложены новые критерии стабильности ВЭИС на основе статистической обработки, полученных в работе и литературных экспериментальных данных. Так как синтезированы и изучены высокоэнтропийные материалы на основе нескольких групп элементов: переходные металлы (d-элементы) на основе элементов подгруппы железа (сплав Кантора и т.п.); тугоплавкие d-элементы; благородные d-металлы; легкие металлы, к этой группе относятся металлы различных электронных конфигураций; редкоземельные элементы (в основном f-элементы) и металлы объединены в эти группы по критериям подобия электронных оболочек, близости атомных радиусов и значений электроотрицательности, то предложили рассчитать квадратов отклонения от базовых с учетом концентрации компонентов для двух параметров: разности электроотрицательностей (по Полингу) и отношения радиусов атомов, образующих подрешётку b (образованную одним элементом) и атомов, образующих многокомпонентную подрешётку a. Расчет выполнен как для составов, которые сформировали однофазные образцы, так и для составов, когда были получены полифазные образцы. Оказалось, что параметр, отражающий соотношение радиусов, позволяет вполне надёжно разделить системы, образующие однофазные ВЭИС от систем, в которых это не наблюдается. Но имеющиеся экспериментальные данные не позволили

оценить аналогичную границу для второго параметра (разность электроотрицательностей), что автор связывает с особенностями имеющегося массива экспериментальных данных.

Четвертая глава посвящена исследованию сегрегации элементов в ВЭИС. Микросегрегация изучалась на примере систем $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Al}$, $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Zn}_3$, $(\text{FeCoNiCuMn})(\text{AlTi})$, $(\text{FeCoNiCuMn})_3(\text{AlTi})$ и $(\text{VCrNiFe})(\text{TiNb})$. Необходимо было выяснить, как может протекать сегрегация элементов в ВЭИС. Химические особенности элементов, образующих структуру ВЭИС могут обуславливать как сегрегацию, сопровождающуюся выделением дополнительных фаз (вероятно, интерметаллических), так и микросегрегацию, вызывающую колебания химического состава в рамках единой твёрдорастворной структуры. На примере $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Al}$ показано, что режим охлаждения оказывает существенное влияние на микроструктуру ВЭИС. Медленное охлаждение способствует подавлению сегрегации и формированию более однородной микроструктуры, в то время как закаливание в воде приводит к уменьшению размеров сегрегированных областей. Отжиг при 600°C не оказывает значительного влияния на распределение элементов. Применялись классические методы металлографии: РФА и EDS-картирование. Результаты моделирования процессов кристаллизации и термообработки $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Al}$ с помощью ПО Thermo-Calc показали, что неравновесная кристаллизация сама по себе может приводить к сегрегации элементов в формирующейся структуре ВЭИС. Моделирование диффузии при 600°C продемонстрировало, что неоднородность распределения элементов остается стабильной даже после длительного отжига, что согласуется с экспериментальными данными.

Пятая глава посвящена изучению микротвёрдости ВЭИС и покрытий на их основе, магнитных свойств и жаростойкости полученных ВЭИС. Обращает внимание результат изучения микротвердости, поперечных сечений образцов с детонационными покрытиями $(\text{NiCoFeCuMn})\text{Zn}_3$, $(\text{NbTaVNiTIFe})\text{Al}_3$ и $(\text{Fe}_{20}\text{Co}_{23.9}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{15})(\text{Al}_{20}\text{Ti}_{1.1})$, $[(\text{Fe}_{20}\text{Co}_{23.9}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{15})(\text{Al}_{20}\text{Ti}_{1.1})]_{98.5}\text{B}_{1.5}$

Изучена жаростойкость ВЭИС-алюминид $(\text{TiZrNbHfTa})\text{Al}_3$. Этот ВЭИС-алюминид продемонстрировал высокую стойкость к окислению без признаков пест-окисления при $750-900^\circ\text{C}$, что значительно выше, чем у его низкоэнтропийных аналогов, и близко к жаростойкому сплаву из фехраля.

С целью выяснения влияния химического состава, степени упорядоченности и микроструктуры на величину намагниченности насыщения, коэрцитивной силы и характер магнитного упорядочения проведены измерения полевых и температурных зависимостей намагниченности. Изучение намагниченности ВЭИС $\text{Co}_2(\text{FeMnNiCuTi})\text{Al}$, $(\text{CoFeNiCuV})_2\text{MnAl}$ и $\text{Co}_3(\text{FeMnNiCu})\text{Al}$ показало, что значения намагниченности насыщения для $\text{Co}_3(\text{FeMnNiCu})\text{Al}$ и $\text{Co}_2(\text{FeMnNiCuTi})\text{Al}$

превышают значения, характерные для большинства традиционных сплавов Гейслера. Для образцов $(\text{CoFeNiCuV})_2\text{MnAl}$ и $\text{Co}_3(\text{FeMnNiCu})\text{Al}$ наблюдалось расхождение между температурными зависимостями намагниченности в режиме охлаждения, полученными без поля (ОБП) и в поле (ОВП) (бифуркация), что может быть связано с сосуществованием магнитно-неоднородных состояний. Литые образцы $(\text{NiCoFeCuMn})_3(\text{AlTi})$, FeNiCrV-TiNb и $(\text{FeNiCoCrMn})(\text{MoCr})$ легко намагничивались до насыщения с низкой коэрцитивной силой, что указывает на их мягкое магнитное поведение. Известно, что намагниченность насыщения в основном определяется химическим составом, в то время как на величину коэрцитивной силы влияют особенности микроструктуры. Автор предполагает, что отжиг может повлиять как на намагниченность насыщения, так и на коэрцитивную силу, регулируя сегрегацию элементов и кристаллическую структуру ВЭИС $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Al}$ и $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Zn}_3$. $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Al}$ проявляет выраженное ферромагнитное поведение при низкой температуре (5 К), при комнатной температуре (300 К) они демонстрируют парамагнитные или антиферромагнитные свойства. Отсутствие бифуркации (расхождение кривых ОБП и ОВП) указывает на отсутствие магнитно-неоднородных состояний в этих материалах.

Методом ДСК/ТГА изучена температурная стабильность образцов $(\text{NbTaVNiTIFe})\text{Al}_3$ и $(\text{NiCoFeCuMn})\text{Zn}_3$ в температурном диапазоне от комнатной температуры до 900 °С. ВЭИС $(\text{NbTaVNiTIFe})\text{Al}_3$ не показал признаков фазовых переходов, но для $(\text{NiCoFeCuMn})\text{Zn}_3$ при температуре около 837 °С были зафиксированы эндотермический и экзотермические пики, что автор связал с плавлением образца.

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 в области тематики диссертации. 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 разработаны и синтезированы образцы новых высокоэнтропийных интерметаллидов различных составов. Впервые получены высокоэнтропийные соединения (интерметаллиды), в которых высокоэнтропийную подрешётку образуют р-элементы. Получены и изучены высокоэнтропийные интерметаллиды новых структурных типов (прототипы: Cu_5Zn_8 (D_{82}), Co_3Sn_2 (D_{88}), FeCr (D_{86}), Co_2MnAl (L_{21}), MgZn_2 (C_{14}), TaAl_3

(D0₂₂)). Показано, что ключевыми условиями для стабилизации высокоэнтропийных интерметаллидов (ВЭИС) помимо высокой конфигурационной энтропии смешения является средняя разница электроотрицательностей элементов, образующих разные подрешётки ВЭИС, и среднее отношение металлических радиусов элементов, образующих разные подрешётки. Эти значения не должны критически отличаться от аналогичных параметров для реально существующих низкоэнтропийных интерметаллических структур. Совокупность перечисленных факторов позволяет подавлять образование простых твердых растворов и способствует формированию многокомпонентных интерметаллических фаз. Результаты диссертационного исследования восполняют существующие пробелы в общей картине знаний по проблемам синтеза ВЭИС, а также могут быть востребованы при практическом применении этих материалов.

Таким образом, результаты, полученные автором, имеют существенное значение для физической химии материалов и их практического применения. Выводы работы являются полными и непротиворечивыми.

Вопросы и недостатки в содержании и оформлении диссертации.

1. В чем специфика подходов к синтезу различных ВЭИС? Как можно оценить ΔS_{conf} многокомпонентных подрешёток? Влияет ли ΔS_{conf} на стабилизацию ВЭИС?
2. В главах 3-5 представлены результаты изучения фазового состава, микроструктуры и свойств ВЭИС. Каким образом проводился отбор образцов для металлографического исследования? Какой ГОСТ использовался при проведении измерений микротвердости? Сколько «образцов на точку» исследовано?
3. Какова специфика определения фазового состава ВЭИС методом РФА? Идентификация фаз выполнена по каким базам данных, с помощью какого ПО, т.е. каким методом?
4. Опишите условия кристаллизации литых образцов: укажите массу образца, температурный градиент в тигле, режим охлаждения, оцените скорость движения фронта кристаллизации.
5. Какова связь химического состава, степени упорядоченности и микроструктуры ВЭИС с величинами намагниченности насыщения, коэрцитивной силы и характером магнитного упорядочения?

Заключение по диссертации

Диссертация Михайлова Дмитрия Вячеславовича «Физико-химические основы синтеза, структура и свойства высокоэнтропийных интерметаллических соединений», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, является законченным научно-исследовательским трудом с

оригинальными научными результатами высокого уровня. Результаты работы носят не только фундаментальный, но и прикладной характер в активно-развивающемся научном направлении, связанном с высокоэнтропийными системами.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4 Физическая химия. Автореферат отражает содержание диссертации, а сама диссертация полностью удовлетворяет требованиям пп. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

По результатам диссертационного исследования опубликовано достаточное количество научных работ. Считаю, что автор диссертации, Михайлов Дмитрий Вячеславович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

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»

Оппонент
(подпись)

01.12.2025
(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.

01 ДЕК 2025

