

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Макарова Андрея Сергеевича
«Диаупругий эффект и термодинамика релаксационных явлений в металлических
стеклах», представленную на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук
по специальности 1.3.8. – Физика конденсированного состояния

АКТУАЛЬНОСТЬ

Исследования процессов формирования металлических стекол (МС) при сверхбыстрой закалке из жидкого состояния и последующей структурной релаксации в твердом аморфном состоянии являются значимой и активно разрабатываемой областью современной физики конденсированного состояния и материаловедения. Особый интерес представляет изучение структурной релаксации – процесса эволюции метастабильного стеклообразного состояния во времени и под воздействием внешних факторов.

Актуальной является нетривиальная задача установления взаимосвязи между природой стеклообразования металлических расплавов, включая определение критериев стеклообразующей способности, и последующими атомными перестройками, протекающими в ходе структурной релаксации уже сформированного стекла. Технология получения металлического стекла путем скоростной закалки расплава, полученного при плавлении кристалла, свидетельствует в пользу глубокой внутренней взаимосвязи структурных особенностей, закладываемых на этапе переохлаждения расплава и последующей релаксационной эволюции стекла, с изменением локального атомного порядка.

Комплексное исследование термодинамики формирования МС и эволюции их структуры является не только фундаментальной задачей, направленной на понимание природы стеклообразного состояния в металлических системах, но и практически значимой проблемой, решение которой открывает путь к созданию новых материалов с уникальным сочетанием служебных свойств. В связи с этим, работа Макарова Андрея Сергеевича «Диаупругий эффект и термодинамика релаксационных явлений в металлических стеклах», посвященная установлению взаимосвязи термодинамических и кинетических аспектов стеклования и дальнейшей структурной релаксации, является безусловно актуальной для современной физики конденсированного состояния и материаловедения.

СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и обширного библиографического списка, включающего 344 наименования. Объем диссертации составляет 325 страниц, в том числе 74 рисунка и 19 таблиц.

Диссертация построена в полном соответствии с требованиями ГОСТ Р 7.0.11-2011 «Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Диссертация и автореферат диссертации».

Введение в полной мере описывает актуальность темы исследования, степень ее разработанности, цели и задачи, научную новизну, теоретическую и практическую значимость работы, методологию и методы исследования, положения, выносимые на защиту, а также степень достоверности и апробацию результатов.

Первая глава представляет собой всесторонний обзор литературы. Автор не просто констатирует существующие факты, а проводит критический анализ современных

представлений о природе стеклообразования, диаупругом эффекте и моделях структурной релаксации. Подробно рассмотрены существующие данные эволюции дефектов межузельного типа от кристалла к расплаву и далее к стеклу. Выводы из обзора логично подводят к постановке задач исследования.

Вторая глава посвящена описанию материалов и методов. Впечатляет репрезентативная выборка из 40 сплавов, обеспечивающая универсальность выводов. Автор приводит описание используемых экспериментальных методов, и основных технических характеристик применяемого в ходе исследования оборудования.

Третья глава является ключевой для обоснования следствий межузельной теории. На основе экспериментальных данных для 31 сплава автор впервые систематически доказывает, что в отсутствие структурной релаксации температурные коэффициенты модуля сдвига стекла и его кристаллического аналога совпадают. Чрезвычайно важным результатом является количественная оценка диаупругого эффекта, позволившая идентифицировать тип дефектов, ответственных за релаксацию модуля сдвига, как дефекты межузельного типа.

Четвертая глава посвящена установлению количественных взаимосвязей между диаупругим и тепловым эффектом. Впервые представлена линейная связь между интегральной теплотой релаксации МС и модулем сдвига при комнатной температуре. Автор предлагает и экспериментально проверяет оригинальные методы расчета тепловых эффектов, возникающих при структурной релаксации и кристаллизации. Проведен анализ связи модуля сдвига с объемной релаксацией, который позволил количественно оценить релаксационный объем дефектов, который оказался близок к таковому для межузельных гантелей в кристаллах.

Пятая глава демонстрирует возможности установленных взаимосвязей для описания кинетических и термодинамических свойств. Автор предлагает метод расчета фрагильности на основе данных по релаксации модуля сдвига, что упрощает диагностику расплавов. Разработан метод расчета избыточных термодинамических функций (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) МС относительно кристаллического состояния. Установлена корреляция между избыточной энтропией и стеклообразующей способностью расплавов, а также предложен безразмерный параметр структурного порядка, который может служить критерием стеклообразующей и, не менее важно, релаксационной способности.

В заключении сформулированы 14 основных выводов, полностью соответствующих поставленным задачам.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА

В диссертационной работе получен ряд принципиально новых научных результатов, наиболее значимыми из которых, на мой взгляд, являются:

– Впервые на обширном экспериментальном материале показано, что в отсутствие структурной релаксации температурные коэффициенты модуля сдвига для стеклообразного и кристаллического состояний сплавов одного химического состава совпадают. И это равенство соблюдается от комнатной температуры до температуры начала структурной релаксации, тогда как его нарушение при нагреве выше этой температуры служит прямым индикатором активации релаксационных процессов, сопровождающихся изменением концентрации дефектов.

- Впервые предложены и экспериментально проверены оригинальные методы, позволяющие рассчитывать температурные зависимости ряда структурно-чувствительных параметров МС. Показано, что кинетика изменения молярной энтальпии при структурной релаксации описывается произведением энтальпии дефектов на изменение их концентрацию. Разработан метод прогнозирования температурной зависимости модуля сдвига, получено соотношение, описывающее кинетику изменения плотности при структурной релаксации и кристаллизации. Предложенные методы базируются на межузельной теории, связывающей релаксационные изменения механических, тепловых и объемных свойств с эволюцией дефектной подсистемы стекла.
- Впервые разработан метод расчета избыточных термодинамических функций (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) МС относительно их кристаллических аналогов, основанный исключительно на калориметрических данных.
- Впервые предложен безразмерный параметр структурного порядка, основанный на избыточной энтропии металлического стекла относительно кристаллического аналога и энтропии плавления кристалла, который количественно характеризует степень структурной упорядоченности некристаллического материала. Параметр обладает высокой чувствительностью к структурному состоянию материала, его химическому составу и термической предыстории образца. Структурная релаксация закономерно приводит к росту параметра порядка, тогда как в состоянии переохлажденной жидкости его значения для исходного и релаксированного состояний совпадают.
- Впервые выявлена корреляция: увеличение структурного порядка (рост параметра) сопровождается ухудшением стеклообразующей способности тогда как уменьшение параметра структурного порядка свидетельствует о большей склонности расплава к стеклообразованию.
- Впервые установлена определяющая роль избыточной энтропии МС относительно кристаллического состояния в формировании их релаксационной способности и стеклообразующей способности. Показано, что сдвиговая вязкость МС при температуре стеклования систематически возрастает с увеличением энтропии смешения. МС с высокой энтропией смешения характеризуются пониженными значениями избыточной энтропии, отсюда более высокой степенью структурной упорядоченности и сниженной релаксационной способностью, проявляющейся в повышенной вязкости и пониженной склонности к структурным перестройкам. Разность энтропий стеклообразного и кристаллического состояний (избыточная энтропия стекла) оказывается пониженной, если структурная неупорядоченность в значительной степени уже «заложена» в решетке кристаллического аналога стекла.
- Впервые показано, что максимальная избыточная энтропия в состоянии переохлажденной жидкости не зависит от термической предыстории образца и характеризует степень структурной неупорядоченности данного стекла. Стеклообразующая способность переохлажденных расплавов повышается с ростом их структурной неупорядоченности, количественной мерой которой выступает величина избыточной энтропии. Предложена физическая интерпретация данной зависимости, связывающая увеличение избыточной энтропии с ростом концентрации дефектов межузельного типа, их кластеризацией и соответствующим увеличением доли областей с икосаэдрическим ближним порядком, которые, как известно, подавляют кристаллизацию и тем самым способствуют стеклообразованию.

ПРАКТИЧЕСКАЯ И ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ

Представленные в диссертации Макарова А.С. результаты обладают несомненной теоретической и практической значимостью. В работе впервые предложена и экспериментально обоснована универсальная количественная модель, описывающая взаимосвязь релаксационных, тепловых и термодинамических явлений в МС. Автор диссертации демонстрирует, что все эти явления могут быть описаны с единых позиций через эволюцию дефектной подсистемы металлического стекла.

Особую теоретическую и практическую ценность представляет разработанный автором метод расчета избыточных термодинамических функций МС непосредственно по калориметрическим данным, без использования полиномиальных аппроксимаций. Диссертация предлагает решение этой проблемы, позволяя определять избыточные термодинамические функции непосредственно из экспериментальных данных, что принципиально упрощает термодинамический анализ МС.

Практическая значимость работы: разработанные автором методы могут быть внедрены в практику исследовательских лабораторий для экспресс-оценки свойств новых сплавов. Предложенный параметр структурного порядка может быть использован для прогнозирования стеклообразующей способности расплавов. Установленная автором корреляция между избыточной энтропией и релаксационной способностью МС имеет прямое прикладное значение для разработки термически стабильных материалов, позволяет формулировать стратегии легирования для подавления нежелательной структурной эволюции. Эта информация критически важна для разработки конструкционных и функциональных материалов с длительным сроком службы.

Результаты диссертации могут быть использованы при создании новых аморфных материалов для различных отраслей, а также внедрены в учебный процесс при реализации образовательных программ по физике конденсированного состояния и материаловедению.

СТЕПЕНЬ ОБОСНОВАННОСТИ НАУЧНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ, ВЫВОДОВ И ДОСТОВЕРНОСТЬ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Достоверность результатов диссертационного исследования обеспечена комплексным очень большим объемом экспериментального материала, применением современных взаимодополняющих экспериментальных методов, калибровкой оборудования по стандартным образцам и аттестованным методикам, а также статистической обработкой данных с оценкой погрешностей измерений. Защищаемые положения подтверждаются их непротиворечивостью фундаментальным принципам термодинамики и физики конденсированного состояния.

Автореферат диссертации полностью отражает основное содержание работы, соответствует всем требованиям, предъявляемым к авторефератам диссертаций на соискание ученой степени доктора наук. Диссертация по своей цели, задачам, содержанию, методам исследования, научной новизне и полученным результатам полностью соответствует паспорту научной специальности 1.3.8. – Физика конденсированного состояния (отрасль науки – физико-математические): пункт 1, 2, 3, 5 и 6. Таким образом, диссертационная работа А.С. Макарова вносит вклад в физику конденсированного состояния, а ее результаты имеют четкую направленность на установление закономерностей, важных для технологий получения и обработки МС.

Основные результаты диссертации прошли широкую апробацию на конференциях, научных школах и семинарах. По теме диссертации опубликовано 27 статей в ведущих

рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и РИНЦ, из которых 14 статей опубликованы в изданиях, отнесенных к первому квартилю реферативной базы данных Scopus. Публикации в полной мере отражают основное содержание диссертации и свидетельствуют о высоком уровне проведенных исследований. Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ, Мин обра, Гранта Президента Российской Федерации.

ЗАМЕЧАНИЯ

Несмотря на высокую оценку работы, в качестве дискуссионных моментов и замечаний можно выделить следующее:

1. В уравнении (4.19), определяющем кинетику изменения молярной энтальпии в процессе структурной релаксации, пределы интегрирования явным образом не заданы, что затрудняет понимание методики расчета интегральной теплоты релаксации по данным ДСК. Несмотря на то, что из контекста работы следует интегрирование в интервале от комнатной до текущей температуры, для простоты восприятия материала целесообразно явно указать нижний и верхний пределы интегрирования.
2. В тексте автореферата указано, что под термином «кристаллический аналог» понимается поликристаллическая структура сплава, образующаяся в результате полной кристаллизации металлического стекла и не претерпевающая последующих фазовых превращений. Однако многие МС кристаллизуются с формированием нескольких фаз с разной T формирования. Представляется обоснованным более подробное рассмотрение данного термина, поскольку корректное восприятие части полученных результатов работы зависит от понимания термина «кристаллический аналог».
3. Модуль сдвига, дилатация измерялась на объемных аморфных образцах (ОМС). Но в таблице исследованных составов указаны и ленты. На лентах видимо модуль сдвига, дилатация не измерялась, только РСА и ДСК? Об этом надо было упомянуть в диссертации.
4. Скорее как предложение - было бы целесообразным в последней главе диссертации, или в отдельном приложении свести в единую таблицу-указать все параметры, определенные в процессе исследований (или по литературным данным) для всех исследованных сплавов (T_g , T_x , T_l , ΔS_{mix} , избыточная энтальпия, энтропия, нерелаксированный и релаксированный модуль сдвига, модуля сдвига для исходного, релаксированного стеклообразного и кристаллического состояний их температурные коэффициенты, их отношения, данные о концентрации дефектов, дилатации (изменения объема) при релаксации и кристаллизации, сдвиговой вязкости в различных состоянии при $T_{ком}$ и T_g , значения хрупкости, параметра структурного порядка). Это было важной базой для дальнейших исследований МС и процессов, проходящих в них.

Данные замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы «Диаупругий эффект и термодинамика релаксационных явлений в металлических стеклах» и не ставят под сомнение обоснованность основных научных положений и выводов диссертации. Диссертационное исследование Макарова А.С. является целостным и завершенным научным трудом, выполненным на высоком методическом уровне, в рамках которого получены новые результаты, представляющие несомненный интерес как для физики конденсированного состояния, так и для практического материаловедения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация Макарова А.С. является законченной научно-квалификационной работой, в которой получены и проанализированы результаты высокого уровня по

установлению фундаментальных закономерностей эволюции релаксационных свойств и термодинамического состояния металлических стекол. В работе впервые осуществлен комплексный анализ, позволяющий количественно описать взаимосвязь между диаупругими релаксациями, тепловыми эффектами, кинетикой релаксации объема, хрупкостью переохлажденного жидкого состояния и избыточными термодинамическими функциями металлических стекол с учетом взаимозависимости свойств кристалла, расплава и стекла. Предложенный энтропийный подход открывает новые возможности для прогнозирования предрасположенности твердого стекла к структурной релаксации и определения стеклообразующей способности расплавов. Работа имеет большое значение для физики конденсированного состояния, физического материаловедения и индустрии аморфных материалов, вносит заметный вклад в решение масштабной научной проблемы установления связи между структурой, термодинамическими характеристиками и физическими свойствами металлических стекол.

Диссертационная работа по своей актуальности, научной новизне, объему и качеству экспериментального материала, глубине теоретического анализа и практической значимости полученных результатов полностью соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям в соответствии с пунктами 9–14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор, Макаров Андрей Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. – Физика конденсированного состояния.

ОФИЦИАЛЬНЫЙ ОППОНЕНТ:

Заведующий лаборатории Физики металлов  Гундеров Дмитрий Валерьевич
Институт физики молекул и кристаллов
– обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного
научного учреждения Уфимского федерального
исследовательского центра Российской академии наук,
доктор физико-математических наук по специальности
01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Почтовый адрес: 450054, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, д. 71.

Эл. почта: dimagun@mail.ru. Тел.: +7-927-635-37-44.

Согласен на включение моих персональных данных в аттестационное дело и их обработку в связи с защитой диссертации Макарова А.С.

Подпись и сведения Д.В. Гундера заверяю:

Ученый секретарь ИФМК УФИЦ РАН

 Бунаков Андрей Анатольевич

23 июля 2026 г.

