

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе
Макарова Андрея Сергеевича «Диаупругий эффект и термодинамика
релаксационных явлений в металлических стеклах», представленной на
соискание ученой степени доктора физико-математических наук по
специальности 1.3.8. – Физика конденсированного состояния

Актуальность темы исследования.

Аморфные металлические сплавы являются материалами с уникальными механическими, антикоррозионными, электрическими и магнитными характеристиками и уже активно используются в электротехнике, радиоэлектронике, биомедицине и других областях. В тоже время, надежных критериев стеклообразующей способности металлических сплавов до сих пор не существует. В этой связи, диссертационная работа Макарова А.С., посвященная анализу и количественному описанию связи между диаупругими релаксациями, тепловыми явлениями, релаксацией объема и избыточными термодинамическими функциями металлических стекол в рамках единого подхода является, несомненно, актуальной. Предложенный автором формализм, базирующийся на учете взаимосвязи свойств кристаллической, жидкой и стеклообразной фаз, позволяет не только корректно интерпретировать экспериментальные данные по релаксации физических свойств металлических стекол, но и прогнозировать их поведение при различных внешних воздействиях. Разработанный энтропийный подход открывает новые возможности для управляемого синтеза сплавов с требуемыми свойствами и является шагом в развитии современной физики конденсированного состояния.

Научная новизна.

В диссертационной работе получен ряд новых, оригинальных и важных с научной точки зрения результатов. В частности:

1. Впервые экспериментально установлен факт совпадения температурных коэффициентов модулей сдвига стеклообразного и кристаллического состояний сплавов при условии отсутствия структурной релаксации.

Данное соответствие указывает на единую природу сдвиговой упругости в обоих структурных состояниях и непосредственно подтверждает основной постулат межузельной теории.

2. Впервые получено уравнение, учитывающее изменение избыточной энтропии стекла и диаупругий эффект, для расчета тепловых эффектов, сопровождающих изохронный нагрев металлических стекол. Экспериментальная верификация показала, что экзотермический процесс ниже температуры стеклования, эндотермический эффект в области стеклования и экзотермический пик кристаллизации количественно описываются единым термодинамическим уравнением.
3. Разработан метод расчета избыточных термодинамических функций (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) металлических стекол в твердом состоянии на основе калориметрических данных.
4. Впервые введен безразмерный параметр структурного порядка для количественной оценки структурного упорядочения в металлических стеклах. Показана его корреляция с критической скоростью охлаждения расплава и критериями стеклообразующей способности, основанными на характеристических температурах. Установлено, что именно избыточная энтропия в состоянии переохлажденной жидкости, а не энтропия смешения, является фактором, определяющим стеклообразующую способность.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Полученные в диссертации результаты позволяют объединить разрозненные экспериментальные данные по релаксации ряда физических свойств металлических стекол в целостную, экспериментально подтвержденную концепцию, а также предложить новые критерии для направленного синтеза и обработки стекол с прогнозируемыми свойствами.

Разработанный автором энтропийный подход и введение безразмерного параметра структурного порядка позволяют количественно оценивать степень структурной упорядоченности металлических стекол и проследивать ее

эволюцию в процессах структурной релаксации.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современного измерительного оборудования и программного обеспечения, корреляцией результатов работы с известными литературными данными, а также их многократной повторяемостью и воспроизводимостью на различном измерительном оборудовании. Дополнительным аргументом в пользу состоятельности работы служат широкая апробация на российских и международных конференциях и публикация основных результатов в 27 статьях в ведущих рецензируемых журналах, входящих в базы данных Web of Science и Scopus.

Структура, объем и основное содержание работы.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы, содержащего 344 наименования. Общий объем работы составляет 325 страниц машинописного текста, иллюстративный материал представлен 74 рисунками и 19 таблицами.

Во **Введении** автором сформулированы актуальность и цель исследования, научная новизна, практическая и теоретическая значимость полученных результатов, и положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена аналитическому обзору актуальной литературы по теме диссертации. Проанализированы эмпирические критерии и параметры стеклообразующей способности металлических расплавов, стратегии легирования, а также особенности стеклования высокоэнтропийных сплавов. Особое внимание уделено диаупругому эффекту и межузельной теории Гранато, которая служит идейной основой диссертации. Автор критически анализирует существующие модели дефектов в металлических стеклах и обосновывает необходимость разработки нового, более общего подхода. Рассмотрены классификации стеклообразователей. По итогам сделанного обзора поставлены задачи исследования.

Во **Второй главе** представлена методология исследования, обоснован выбор и последовательное применение комплекса экспериментальных

подходов для изучения взаимосвязи между диаупругими релаксациями, термическими явлениями, релаксацией объема, хрупкостью и избыточными термодинамическими функциями металлических стекол. В работе изучен широкий круг сплавов – от низкоэнтропийных (на основе Zr, Cu, La) до средне- и высокоэнтропийных (на основе Ti, Zr, Hf, Cu, Ni, Pt, Pd), что обеспечивает репрезентативность результатов. Подробно описан оригинальный метод *in situ* измерения нерелаксированного модуля сдвига с помощью электромагнитно-акустического преобразования. Всего изучено 40 составов, полученных в объемноаморфном и ленточном виде.

Третья глава посвящена экспериментальному исследованию взаимосвязи температурных коэффициентов модуля сдвига металлических стекол и их кристаллических аналогов. Измерения температурных зависимостей нерелаксированного модуля сдвига выполнены при помощи экспериментальной установки, основанной на регистрации резонансной частоты сдвиговых колебаний методом электромагнитно-акустического преобразования. В данной главе впервые проведен количественный анализ диаупругого эффекта в металлических стеклах. Величина угловых коэффициентов в координатах «относительный релаксационный вклад модуля сдвига – концентрация дефектов» прямо указывает на их межузельную природу. В конце главы делается вывод о равенстве в пределах погрешности температурных коэффициентов модуля сдвига для кристаллического и стеклообразного состояний в отсутствие релаксационных процессов.

В **Четвертой главе** представлены результаты комплексного экспериментального и теоретического исследования структурной релаксации, кристаллизации и ряда теплофизических свойств металлических стекол. Автором доказаны следующие утверждения:

- энтальпия релаксации прямо пропорциональна изменению концентрации дефектов в процессе структурной релаксации металлических стекол;
- уравнение (10) автореферата является хорошим инструментом для

прогнозирования температурной зависимости модуля сдвига металлических стекол;

- существует прямая связь между тепловыми потоками и диаупругим откликом в металлических стеклах.

Кроме того, в главе представлен анализ связи между модулем сдвига и релаксацией объема. Показано, что изменение плотности при релаксации и кристаллизации описывается изменением концентрации дефектов межузельного типа.

Пятая глава посвящена исследованию взаимосвязи термодинамики и кинетики релаксации МС. На основе данных по релаксации модуля сдвига разработан метод расчета фрагильности металлических стекол, показано его совпадение с прямыми измерениями вязкости. Предложен метод расчета избыточных термодинамических функций (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) металлических стекол. Введен новый безразмерный параметр структурного порядка, показана его связь со стеклообразующей способностью. Ключевым результатом является установление универсальной роли избыточной энтропии в состоянии переохлажденной жидкости, которая коррелирует с различными критериями стеклообразующей способности.

В **Заключении** представлены 14 выводов, детально резюмирующих основные результаты и положения диссертации.

Соответствие тематики и содержания работы специальности.

Диссертационная работа Макарова Андрея Сергеевича «Диаупругий эффект и термодинамика релаксационных явлений в металлических стеклах» полностью соответствует паспорту специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния: формуле специальности «...теоретическое и экспериментальное исследование природы кристаллических и аморфных, неорганических и органических веществ в твердом и жидком состояниях и изменение их физических свойств при различных внешних воздействиях» и областям исследования п.1-3, 5.

Замечания и вопросы по диссертации:

При знакомстве с работой возникли следующие вопросы и замечания:

1. Для сравнения температурных коэффициентов модуля сдвига металлических стекол и их кристаллических аналогов автор использует формулу (1) автореферата, которая при отсутствии структурной релаксации превращается в уравнение вида $y = a \cdot x$. Однако, ни в автореферате, ни в диссертации не указаны физический смысл и границы применимости формулы.

2. В диссертации лишь фрагментарно в обзоре литературы отражен вопрос релаксации Джохари-Гольдштейна (β -релаксации). Между тем, β -релаксация, как локальный процесс атомной подвижности, активно исследуется в материаловедческих лабораториях всего мира, специализирующихся на вопросах исследования атомных механизмов эволюции аморфных сплавов. Учитывая, что данный вид релаксации связан с пластичностью и стабильностью металлических стекол, ее более детальное рассмотрение в обзоре литературы позволило бы полнее обосновать связь между разрабатываемым в диссертации подходом и современными представлениями о релаксационной динамике неупорядоченных систем.

3. В тексте неоднократно упоминается «релаксированное состояние», которое достигается нагревом до середины интервала переохлажденной жидкости с последующим охлаждением. Однако нигде не указаны точные параметры этого охлаждения (скорость охлаждения, выдержка при максимальной температуре). Эта информация важна для воспроизводимости результатов, учитывая, что скорость охлаждения влияет на конечное структурное состояние стекла.

4. Автором сделан вывод о том, что стеклообразующая способность переохлажденных расплавов повышается с ростом их структурной неупорядоченности. Я не могу согласиться с этим утверждением, т.к. наши исследования показывают, что получить качественную аморфную ленту из «бесструктурного» расплава невозможно.

5. К сожалению, работа не свободна от некоторого технического брака.

Кроме наличия грамматических и лексических ошибок, отмечу использование автором выражений типа «В рамках МТ Гранато рассмотрена роль...», «Рассмотрены классификации стеклообразователей, в том числе по Анжеллу.» и т.п., что сильно затрудняет понимание текста.

Тем не менее, приведенные вопросы и замечания не влияют на общую положительную оценку данной диссертации и не снижают научную и практическую значимость основных результатов, полученных автором.

Результаты исследования прошли достаточную апробацию на российских и международных конференциях, и опубликованы в рецензируемых научных российских и зарубежных журналах, входящих в перечень ВАК для публикации материалов диссертационных работ.

Научные положения и результаты диссертации обоснованы. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Заключение.

Считаю, что диссертационное исследование Макарова Андрея Сергеевича по теме «Диаупругий эффект и термодинамика релаксационных явлений в металлических стеклах» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решена научная проблема, имеющая существенное значение для физики конденсированного состояния. Автором разработана и экспериментально обоснована термодинамическая концепция релаксационных процессов в металлических стеклах и их стеклообразования из расплавов.

По актуальности, научной новизне, объему и значимости полученных результатов диссертационная работа полностью соответствует всем критериям пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, Макаров Андрей Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. «Физика конденсированного состояния».

Выражаю информированное добровольное согласие на автоматизированную и неавтоматизированную обработку персональных данных, предоставляемых для сопровождения аттестационного дела соискателя Макарова Андрея Сергеевича, и даю разрешение на размещение текста отзыва в сети «Интернет».

Сведения об авторе отзыва:

1. Фамилия, имя, отчество: Сидоров Валерий Евгеньевич.
2. Должность: директор, главный научный сотрудник научно-образовательного центра «Расплав» УрГПУ.
3. Ученая степень: доктор физико-математических наук по специальности 01.04.14 – Теплофизика и молекулярная физика.
4. Ученое звание: профессор.
5. Наименование организации: ФГАОУ ВО «Уральский государственный педагогический университет».
6. Почтовый адрес: 620091, г. Екатеринбург, пр. Космонавтов, 26, УрГПУ.
7. Телефон: +7 343 371-03-77.
8. E-mail: sidorov@uspu.ru

Официальный оппонент:
директор НОЦ «Расплав» УрГПУ,
д.ф.-м.н., профессор



Сидоров В.Е.

06.07.2026 г.



Подпись Сидорова В.Е.
заверено. Начальник ОК
Морозова Ю.Ф. Мухоморова