

ОТЗЫВ

ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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

Общая характеристика диссертации и актуальность её темы.

Диссертация Макарова Андрея Сергеевича является цельным и достаточно полным исследованием актуальных проблем в области механических и тепловых свойств металлических стекол (МС). **Актуальность** фундаментальных исследований аморфных сплавов обусловлена их уникальным положением на стыке физики конденсированного состояния, материаловедения и новых технологий. МС представляют собой уникальный класс новых материалов, демонстрирующих высокую твёрдость, большой предел упругости и высокую прочность, приближающуюся к теоретическому пределу и значительно превосходящую прочность кристаллических сплавов. Ключевая особенность МС заключается в том, что их макроскопические свойства критически зависят от кинетики процессов и термодинамики явлений в переохлаждённом жидком состоянии.

Особую ценность МС представляют как модельные системы для проверки общих теорий стеклообразования, релаксации и кристаллизации. В отличие от полимеров и молекулярных жидкостей, они лишены сложных внутримолекулярных ориентационных эффектов, что позволяет изучать «чистую» физику кинетических процессов в неупорядоченной среде. С прикладной точки зрения, фундаментальные исследования напрямую стимулируют прогресс в создании новых сплавов и технологий обработки. Кроме того, понимание кинетики релаксации и физического старения критически важно для прогнозирования долговременной стабильности таких свойств, как вязкость разрушения, которая со временем может резко уменьшаться. Изучение физических изменений вещества при стекловании, физическом старении и релаксации представляет не просто академический интерес, а является необходимым условием для предсказуемого управления функциональными характеристиками некристаллических материалов. В конечном счёте, фундаментальные исследования закладывают научную основу для перехода от эмпирического поиска к расчётному дизайну материалов,

открывая новые возможности для использования МС в аддитивных технологиях, биомедицине, энергетике и других высокотехнологичных областях.

Развитие экспериментальной базы, в частности, применение флеш-калориметрии и методов синхротронного рассеяния, обеспечило получение новых данных о поведении металлических расплавов и стёкол. Однако на сегодняшний день не существует количественной теории, связывающей их релаксационные, тепловые и термодинамические параметры. Опираясь на междоузельную теорию и вводя собственные научно обоснованные гипотезы, соискатель изучил более 40 сплавов, различающихся количеством компонентов и физико-химической природой. Полученные результаты полностью соответствуют Паспорту специальности 1.3.8. – Физика конденсированного состояния.

Таким образом, **актуальность работы** для фундаментальной науки и практического применения МС не вызывает сомнений. Предложенный автором подход позволяет впервые количественно связать кинетические, тепловые и упругие характеристики МС с термодинамическими свойствами их кристаллических аналогов.

Научная новизна работы состоит в следующем:

- установлено равенство модулей сдвига стеклообразного и кристаллического состояний сплавов при отсутствии структурной релаксации; различие модулей сдвига определяет диаупругий эффект и изменение концентрации «дефектов» (упругих диполей);
- продемонстрировано, что данные кинетики концентрации «дефектов» позволяют вычислять изменение энтальпии МС, определять температурную зависимость релаксационного изменения плотности аморфных сплавов; автором предложен подход к расчёту температурной зависимости нерелаксированного модуля сдвига;
- найдена линейная связь между релаксационным объёмом и концентрацией «дефектов» в координатах относительных изменений, что позволило оценить релаксационный объём «дефектов» (его величина оказалась близка к объёму междоузельных гантелей в кристаллах);
- предложена и экспериментально проверена формула для расчёта фрагильности МС, основанная на анализе температурной зависимости модуля сдвига в области переохлаждённой жидкости; фрагильность определяется скоростью генерации «дефектов», что свидетельствует о прямой связи кинетики стеклования с диаупругим эффектом; с использованием фрагильности установлена связь между микроскопической структурой переохлаждённой жидкости, изменением её энтропии и макроскопической вязкостью, что

открывает возможность прогнозирования стабильности стеклообразного состояния относительно кристаллизации при аморфизации;

- рассмотрен новый метод расчёта избыточных термодинамических функций (энтальпии, энтропии и потенциала Гиббса) МС по отношению к кристаллическому состоянию, использующий в качестве источника данных калориметрические измерения разностного теплового потока; предлагаемый подход не требует аппроксимации температурных зависимостей теплоёмкости, получение которых сопряжено со значительными экспериментальными трудностями, особенно в области низких температур и в малой окрестности температуры стеклования; установлена практически полная обусловленность величины избыточной энтальпии упругой энергией дефектов междоузельного типа; показана взаимосвязь избыточной энтропии с вязкостью расплава при температуре стеклования; установлено, что адекватной мерой стеклообразующей способности служит не энтропия смешения сплава, а максимальное значение избыточной энтропии, достигаемое в состоянии переохлаждённой жидкости;
- разработан метод оценки безразмерного параметра структурного порядка МС, основанный на использовании энтропии плавления кристаллического аналога и рассчитанной в данной работе избыточной энтропии относительно кристаллического состояния; параметр порядка эффективно характеризует степень структурного упорядочения стекла и коррелирует со стеклообразующей способностью расплава.

Практическая значимость.

Разработанные автором методы и установленные закономерности имеют непосредственную ценность для материаловедения МС. Предложенные методы расчёта температурной зависимости изменения энтальпии, модуля сдвига, релаксации объёма и хрупкости позволяет прогнозировать ключевые физические характеристики материалов. Введённый на основе избыточной энтропии безразмерный параметр структурного порядка даёт количественную оценку степени неравновесности стекол, а его корреляция с критической скоростью охлаждения расплава открывает возможность экспресс оценки изменения стеклообразующей способности при вариации состава по данным термического анализа. Показано, что стеклообразующая способность возрастает с ростом структурной неупорядоченности в переохлаждённой жидкости, количественной мерой которой выступает максимальная избыточная энтропия. Установленные закономерности изменения избыточных термодинамических функций (энтальпии, энтропии и потенциала Гиббса) в ходе структурной релаксации

создают основу для прогнозирования термической стабильности материалов, что имеет прямое отношение к выбору режимов термической обработки и оценке стабильности свойств МС.

Структура диссертации.

Диссертация и её автореферат оформлены в соответствии с требованиями ГОСТ Р 7.0.11–2011. Диссертация состоит из введения, пяти глав (первая глава – обзор модельных представлений, вторая-пятая главы – оригинальные результаты), заключения, перечня сокращений и условных обозначений, списка первоисточников, содержащего 344 наименования. Объём диссертации составляет 325 страниц, в тексте представлены 74 рисунка и 19 таблиц.

Во **введении** обоснованы актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, определены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, представлены выносимые на защиту положения и применённые методические подходы.

Первая глава представляет собой содержательный обзор литературы, в котором систематизированы современные представления о МС, стеклообразующей способности расплавов, диаупругих релаксациях в кристаллических и аморфных материалах, а также о термодинамических и кинетических моделях структурной релаксации. Рассмотрены теории плавления Линдемана и Борна, междоузельная теория Гранато и её приложение к МС. Заслуживает внимания детальный анализ концепции фрагильности и её корреляций с физическими свойствами, свидетельствующий о глубоком понимании автором рассматриваемой проблематики.

Вторая глава содержит описание изученных сплавов и детальное рассмотрение реализации экспериментальных методов исследования. Особое внимание уделено оригинальной установке для прецизионного *in situ* измерения модуля сдвига методом электромагнитно-акустического преобразования (приведены конструктивные особенности, принцип измерений и процедура калибровки). Подробно описаны методики измерений сдвиговой вязкости, а также калориметрических и дилатометрических исследований. Такое сочетание методов обеспечивает многоплановый характер исследования и достоверность полученных данных.

Третья глава посвящена установлению взаимосвязи между температурными коэффициентами модуля сдвига МС и их кристаллических аналогов. На основе анализа данных для 31 сплава показано, что при

отсутствии структурной релаксации температурные коэффициенты модуля сдвига МС и кристаллических аналогов совпадают.

В **четвертой** главе исследуются релаксационные явления в МС. Продемонстрирована линейная связь между интегральной теплотой релаксации и величиной модуля сдвига при комнатной температуре, что подтверждает трактовку избыточной энергии как упругой энергии дефектной подсистемы. Представлен разработанный соискателем метод расчёта температурной зависимости модуля сдвига на основе калориметрических измерений (уравнение 4.20), обеспечивающий точность 7-10 %. Также предложены термодинамические соотношения для вычисления тепловых эффектов (уравнение 4.29) и кинетики релаксации объёма (уравнение 4.32), позволяющие описывать эволюцию релаксационных параметров в едином формализме посредством их связи с диаупругим откликом системы.

В **пятой** главе диссертации содержатся важнейшие результаты, полученные автором. Разработанный соискателем метод позволяет проверить истинность оценки фрагильности (уравнение 5.14) путём сопоставления теоретических расчётов с экспериментальными данными по измерению сдвиговой вязкости 9 различных систем. Кроме того, в этой главе приведены термодинамические соотношения для расчёта избыточных функций (энтальпии, энтропии и потенциала Гиббса) МС (уравнения 5.25-5.27).

Ключевыми результатами работы являются:

- количественное подтверждение упругой природы избыточной энтальпии;
- обусловленность повышенной вязкости высокоэнтропийных МС пониженной избыточной энтропией;
- корреляция безразмерного параметра структурного порядка с критической скоростью охлаждения расплавов;
- возрастание стеклообразующей способности с увеличением структурной неупорядоченности в переохлаждённом жидком состоянии, мерой которой служит максимальная избыточная энтропия МС.

Достоверность и обоснованность выводов диссертационного исследования подтверждаются непротиворечивостью полученных экспериментальных результатов с данными, известными из научной литературы. В частности, экспериментально показано, что вычисленные значения фрагильности и избыточных термодинамических функций находятся в согласии с результатами альтернативных методик. Надёжность экспериментальных данных обусловлена использованием современного оборудования и отработанных измерительных протоколов. Теоретические положения работы базируются на фундаментальных достижениях в

соответствующих областях; математическая обработка результатов выполнена автором на высоком методическом уровне.

Таким образом, на основе вышеизложенного можно сделать вывод, что **достоверность и обоснованность выводов** не вызывает сомнений, а полученные результаты являются **надёжными** и могут служить основой для дальнейших теоретических и прикладных исследований в области физики конденсированного состояния.

Диссертация и её автореферат изложены грамотным научным языком, иллюстрации выполнены на высоком художественном уровне, список использованных источников свидетельствует о тщательной работе с научной литературой. Установленные факты представлены в правильной логической последовательности в форме, доступной для понимания неподготовленным читателем, что явно указывает на навыки преподавательской деятельности соискателя.

Автореферат и публикации в полной мере отражают содержание проведенного исследования.

Полученные автором результаты соответствуют паспорту специальности 1.3.8. – Физика конденсированного состояния (отрасль науки – физико-математические). Отмечу также, что результаты соискателя могут использоваться при создании научной основы для прогнозирования свойств МС и разработки новых стеклообразующих систем. Выводы и рекомендации являются полностью **обоснованными** и базируются на значительном по объёму и корректно обработанном экспериментальном материале.

Основные результаты диссертации изложены в 27 статьях, опубликованных в ведущих отечественных и международных рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК Российской Федерации (РФ). Они также обсуждались на 18 всероссийских и международных конференциях. На проведение исследований, результаты которых отражены в диссертации, были выделены 2 гранта Министерства образования и науки РФ и 2 гранта Российского научного фонда.

Замечания и вопросы по диссертационной работе

Несмотря на высокий научный уровень работы, при ознакомлении с текстом диссертации возникли следующие **вопросы**:

1. При расчёте концентрации «дефектов» $c(T)$ по уравнению (3.16) используется экспериментально определяемый параметр β (сдвиговая восприимчивость).

Вопрос: Может ли предварительная подготовка образца и его химическая

чистота оказывать влияние на значения экспериментально измеряемого параметра?

2. В разделе 5.2.3 показано, что повышенная вязкость высокоэнтропийных МС при температуре стеклования связана с их пониженной избыточной энтропией. Однако в литературе существуют работы, где утверждается, что стабилизирующим фактором для переохлаждённого расплава является высокая величина *энтропии смешения*. **Вопрос:** Не противоречат ли результаты диссертации этому представлению?

3. В диссертации продемонстрирована корреляция параметра структурного порядка ζ с критической скоростью охлаждения R_c . Однако критическая скорость охлаждения R_c для разных сплавов определена в научной литературе с разной степенью точности и разными методами. **Вопрос:** Может ли разброс литературных данных по R_c быть причиной того, что коэффициент корреляции не находится в малой окрестности единицы?

В этом абзаце хочу высказать **замечания и пожелания** диссертанту:

– в разделе 2.2 при описании методики эксперимента по измерению модуля сдвига методом электромагнитно-акустического преобразования необходимо было указать, каким образом обеспечивается воспроизводимое позиционирование образца в измерительных катушках при многократных нагревах;

– избегать в дальнейших работах использования англицизмов типа «верификация» вместо «истинность», «достоверность»;

– внимательно вычитывать текст, так как в диссертации и автореферате содержится ряд досадных описок типа «избыточными термодинамических функциями» (с. 10 диссертации, пункт 7);

Эти пожелания и замечания не влияют на хорошее впечатление от научных содержаний диссертации и её автореферата.

Заключение по диссертационной работе.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа **Макарова Андрея Сергеевича** на тему «Диаупругий эффект и термодинамика релаксационных явлений в металлических стеклах» представляет собой **законченное научно-квалификационное исследование**, выполненное автором самостоятельно на высоком научном уровне. В работе приведены результаты, позволяющие квалифицировать их как научное достижение. Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы. Диссертационная работа полностью соответствует

