

## Отзыв официального оппонента

о диссертации Цыплакова Александра Николаевича

«Релаксация модуля сдвига и тепловые явления в металлических стеклах на основе Pd и Zr», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

по специальности 01.04.07 Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа А.Н. Цыплакова посвящена изучению эволюции физических свойств аморфных сплавов на основе Pd и Zr, в частности, модуля сдвига при нагреве и изотермической выдержке при разных температурах. Как известно, аморфные сплавы (металлические стекла) находятся в термодинамически неравновесном состоянии, и в них происходят процессы, направленные на уменьшение свободной энергии. Эти процессы могут идти в пределах аморфного состояния (тогда их называют релаксационными) или с образованием кристаллических фаз (кристаллизация). Скорость релаксационных процессов зависит от внешних параметров, в частности, от температуры. Аморфные сплавы обладают уникальным сочетанием физических свойств (механических, магнитных, электрических, физико-химических и др.). Большинство этих свойств являются структурно-чувствительными, и структурная релаксация влияет на такие свойства металлических стекол, как механические (упругость, неупругость, вязкоупругость и т.д.), электрические, магнитные и другие. Поэтому поиск общих закономерностей структурной релаксации металлических стекол представляется чрезвычайно важным. Интенсивные исследования этой проблемы были начаты в более тридцати лет назад, однако, и в настоящее время не существует единой точки зрения на механизмы структурной релаксации. Существенным достижением последних лет являются данные о структуре аморфных фаз, полученные с помощью самых современных прямых методов исследования структуры и ее эволюции, в частности, нанолучевой дифракции, высокоразрешающей электронной микроскопии, EXAFS спектроскопии с использованием синхротронного излучения и др.. Альтернативным способом изучения структуры аморфных сплавов является анализ данных, полученных путем исследования структурно-чувствительных свойств. Сопоставление полученных экспериментальных результатов с существующими теориями позволяет пролить свет на конкретные механизмы и определить количественные и качественные характеристики структуры аморфных сплавов и процессов в них протекающих. В силу этого, **актуальность** темы диссертационной работы А.Н. Цыплакова, посвященной изучению релаксации модуля сдвига и связанным с ней тепловым явлениями, а также

разработке представлений о механизме структурной релаксации в металлических стеклах, не вызывает сомнений.

Диссертация А.Н. Цыплакова состоит из введения, 3-х глав, общих выводов по работе и списка литературы.

В **первой** главе диссертации дан краткий обзор состояния проблемы и очерчен основной круг нерешенных задач. Хотя, информация, содержащаяся в этой главе, изложена весьма конспективно, диссертант, с моей точки зрения, правильно расставил акценты и верно сформулировал те направления работы, которые необходимы для создания физической картины обсуждаемой проблемы. Среди теоретических подходов описания релаксации металлических стекол основное внимание уделено межузельной теории.

Во **второй** главе приведено описание методик, использованных в работе для получения образцов и исследования их структуры и свойств. Тщательный анализ возможностей каждого используемого метода не дает никаких оснований сомневаться в надежности и **достоверности** полученных результатов.

**Новые результаты**, полученные диссертантом, приведены в главе 3, в разделах которой последовательно и логично представлены данные, касающиеся изменения модуля сдвига и внутреннего трения в металлических стеклах на основе Zr и Pd вблизи температуры стеклования и при комнатной температуре после термообработки, а также определения спектра энергий активации структурной релаксации после термообработок.

Основные **научные результаты**, полученные диссертации, можно сформулировать следующим образом.

1. Впервые обнаружен гистерезис модуля сдвига и внутреннего трения, возникающий при термоциклировании от комнатной температуры до температур выше температуры стеклования. Показано, что этот гистерезис связан с большим временем релаксации, значительно превышающим максвелловское время релаксации. В рамках межузельной теории гистерезис интерпретирован как обусловленный снижением или ростом концентрации дефектов (типа межузельных гантелей), в зависимости от соотношения между текущей концентрацией дефектов и их концентрацией в состоянии метастабильного равновесия.

2. Предложен способ, позволяющий рассчитать величину модуля сдвига металлического стекла при комнатной температуре после сложной термообработки при высоких температурах.

3. На примере металлического стекла  $Pd_{41.25}Cu_{41.25}P_{17.5}$  показана взаимосвязь релаксации модуля сдвига и тепловых явлений, фиксируемых дифференциальной сканирующей калориметрией.

4. На основе межузельной теории разработан новый метод восстановления энергетических спектров структурной релаксации с использованием калориметрических данных. Установлено, что этот метод дает весьма близкие результаты в сравнении с ранее разработанным методом восстановления спектров структурной релаксации (по данным релаксации модуля сдвига, что подтверждает адекватность применяемого теоретического подхода.

5. Показано, что для всех исследованных металлических стекол теплота структурной релаксации, приходящаяся на один дефект, весьма близка к теоретическому значению энтальпии образования дефекта, рассчитанной в рамках межузельной теории.

6. Автор делает вполне убедительный вывод о том, что межузельная теория дает взаимосогласованное количественное описание релаксации сдвиговой упругости металлических стекол и ее связи с тепловыми явлениями, происходящими при структурной релаксации.

Полученные результаты являются **новыми**, имеющими высокую научную значимость. **Достоверность** этих результатов сомнений не вызывает. Полученные фактические данные о температурной зависимости ключевых характеристик, определяющих механические свойства металлических стекол и условия их использования, свидетельствуют о несомненной **практической значимости** проведенного исследования. Все это объективно подтверждается шестью публикациями диссертанта в ведущих физических журналах, индексируемых базой данных Web of Science. Материалы диссертации надежно **апробированы** – основные результаты работы были доложены на двух международных и одной всероссийской конференциях.

В целом, высоко оценивая диссертацию А.Н. Цыплакова, считаю необходимым сделать следующие замечания:

1. В диссертации очень часто упоминается межузельная теория. Все расчеты концентрации дефектов, зависимости их от температуры и других параметров делаются на ее основе. Однако нигде не сказано, как следует понимать и что такое узел и межузельный дефект в аморфной структуре.

2. В диссертации многие эксперименты выполнены при изменении температуры. Таким образом определена зависимость модуля сдвига и внутреннего трения аморфных сплавов от температуры. При этом нагрев осуществлялся до температур более высоких, чем температура стеклования. Затем образцы охлаждались. На основании определенных при нагреве и охлаждении зависимостей свойств производились расчеты концентрации дефектов и других параметров. При этом всегда считалось, что образцы остаются в некристаллическом состоянии. Однако это далеко не очевидно. Никаких данных по структурному состоянию образцов после

или во время различных термообработок нет. В диссертации следовало бы привести соответствующие структурные данные.

3. С помощью дифференциального сканирующего калориметра в работе определены температуры стеклования, величины тепловых эффектов превращений. Однако скорость нагрева не указана (только в подписи к рис.3.1.6. указано, что скорость была 3 град/мин, а как в остальных случаях?). В то же время известно, что температуры стеклования и особенно температуры кристаллизации являются функцией скорости нагрева. Как соотносятся скорости нагрева при измерении механических свойств и тепловых? Без ответа на этот вопрос корректное обсуждение полученных результатов затруднительно.

4. В работе считалось, что при полной кристаллизации металлического стекла  $Pd_{41.25}Cu_{41.25}P_{17.5}$  образуется только кристаллическая фаза  $Pd_2Cu_2P$ . Поскольку область гомогенности этой фазы невелика, а стехиометрический состав этой фазы и сплава разный, то после полной кристаллизации должны присутствовать и другие фазы.

5. Для вычисления релаксационного вклада модуля сдвига сплава (с.73) металлического стекла  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  использовалось значение характеристического объема релаксации (активационного объема), равное  $8,6 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ , а на странице 74 приведено еще меньшее значение -  $8,2 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ . Однако этот объем существенно меньше объема атома металлов Pd, Cu, Ni и чуть больше объема атома P. Необходимо было пояснить, как физический смысл этого релаксационного объема, та и возможность его быть по размеру меньше атома.

6. В работе имеются также неточности и небрежности в оформлении. Например, на с.82 написано, что методика определения плотности описана в разделе 2.6. Но раздел 2.6. в диссертации вообще отсутствует. Есть раздел 2.5, в котором описана методика дилатометрии. Видимо, диссертант его имеет в виду. Описание методики определения плотности гидростатическим методом вообще отсутствует.

Присутствуют опечатки, но их немного, и в целом диссертация написана логично, хорошим и понятным языком.

Отмеченные замечания не снижают общей положительной оценки работы.

Диссертация А.Н. Цыплакова «Релаксация модуля сдвига и тепловые явления в металлических стеклах на основе Pd и Zr» является законченной научно-квалифицированной работой. Автореферат полностью отражает содержание диссертации, которое соответствует специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

Полагаю, что диссертация А.Н. Цыплакова полностью соответствует требованиям, установленным положением о присуждении ученых степеней Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой

степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждение искомой ученой степени по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».


Официальный оппонент,

доктор физико-математических наук по специальности 01.04.07

«Физика конденсированного состояния»,

заведующий лабораторией структурных исследований

ФГБУН «Институт физики твердого тела РАН»



Аронин Александр Семенович

ФГБУН «Институт физики твердого тела РАН»

Тел.: 8 (496)522-46-89

E-mail: [aronin@issp.ac.ru](mailto:aronin@issp.ac.ru)

Адрес: 142432 п. Черноголовка Московской области, ул. Академика Осипьяна, д. 2, ИФТТ РАН

Подпись А.С.Аронина заверяю

Ученый секретарь ИФТТ РАН

Д.ф.-м.н.

19.10.2016



Г.Е Абросимова