

# ОБЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ

## GENERAL ISSUES

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2016. Т. 19, № 2. С. 133–143.  
ISSN 1609–3577. DOI: 10.17073/1609–3577–2016–2–133–143

УДК 621.315.6

## А НЕ ПОРА ЛИ ВЕРНУТЬСЯ К $T_g$ ТАММАНА?

© 2016 г. В. С. Минаев<sup>1,2</sup>, Н. М. Парфёнов<sup>3</sup>, С. П. Тимошенко<sup>2</sup>,  
В. П. Васильев<sup>4</sup>, В. В. Калугин<sup>2</sup>, Д. Ж. Мукимов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>НИИ Материаловедения,  
проезд 4806, д. 4, стр. 2, Зеленоград, Москва, 124460, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет «МИЭТ»,  
пл. Шокина, д. 1, Зеленоград, Москва, 124498, Россия

<sup>3</sup>Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),  
Волоколамское шоссе, д. 4, Москва, 125993, Россия,

<sup>4</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
Ленинские горы, Москва, 119234, Россия

На основе анализа многочисленных экспериментальных данных показано, что общепринятая сегодня температура стеклования  $T_g$  таковой не является. Она возникла в результате заимствования у Г. Таммана обозначения  $T_g$ , соответствующего температуре превращения вязкотекучей жидкости в твердое хрупкое стеклообразное состояние, и использования его вместо обозначения  $T_w$ . Последнее соответствовало у Г. Таммана температуре изгиба на зависимости «свойство—температура» для стеклообразующего вещества, расположенной выше  $T_g$  Таммана. На основании применения полимерно–полиморфоидных представлений о строении стеклообразующего вещества раскрыта физико–химическая сущность температуры изгиба  $T_w$  (общепринятой сегодня  $T_g$ ), являющейся температурой реверса направления взаимопревращения нанофрагментов структуры (полиморфоидов) высоко– и низкотемпературной полиморфных модификаций, сосуществующих в стеклообразующем веществе. Открытие в последние десятилетия предэндотермического эффекта, расположенного, как и  $T_g$  Таммана, ниже общепринятой  $T_g$ , подтверждает истинность  $T_g$  Таммана, характеризующей увеличением удельной теплоемкости нагреваемого стекла.

**Ключевые слова:** температура стеклования, температура изгиба зависимости «свойство—температура», предэндотермический эффект, предэкзотермический эффект

### Введение

Температура стеклования  $T_g$  в стеклообразующем веществе и ее положение на кривой зависимости «свойство—температура» — одна из важнейших и в то же время одна из самых запутанных проблем в теории и практике стеклования [1].

Первым серьезным исследователем  $T_g$  был, по–видимому, Густав Тамман (1926) [2, 3]. Тамман не применял термина «температура стеклования». Его определения  $T_g$  следующие:

- температура перехода переохлажденной вязкотекучей жидкости в хрупкое состояние (он называл это состояние стеклообразным);
- температура затвердевания стекла.

Таким образом,  $T_g$  по Тамману, — температура перехода вязкотекучей жидкости в твердое хрупкое стеклообразное состояние.

«Сейчас трудно установить, — пишет О. В. Мазурин [4, С. 24], кто первый, использовав предложенный Тамманом символ  $T_g$ , вложил в него совершенно новое содержание. Но это новое определение  $T_g$  получило самое широкое признание, а о таммановском уже почти никто не вспоминает (единственное, пожалуй, исключение — вузовский учебник [5]).»

Одним из авторов нового содержания обозначения  $T_g$  как температуры стеклования был, по мнению авторов работы [6], О. Lindig [7]. Он использовал  $T_g$  для обозначения температуры внутри интервала стеклования, соответствующей пересечению

**Минаев Виктор Семёнович**<sup>1,2</sup> — доктор хим. наук, профессор, главный научный сотрудник, e-mail: victor.minaev33@yandex.ru, **Парфёнов Николай Миронович**<sup>3</sup> — кандидат техн. наук, доцент, старший научный сотрудник, e-mail: sedennik@mail.ru, **Тимошенко Сергей Петрович**<sup>2</sup> — доктор техн. наук, профессор, зав. кафедрой, e-mail: spt@miee.ru, **Васильев Валерий Петрович**<sup>4</sup> — доктор хим. наук, ведущий научный сотрудник; **Калугин Виктор Владимирович**<sup>2</sup> — доктор техн. наук, профессор, e-mail: viktor118@mail.ru, **Мукимов Дамир Жамилович**<sup>1</sup> — инженер–конструктор.

касательных на зависимости «свойство—температура».

Имеются также и другие точки зрения на местоположение и физико-химический смысл температуры стеклования  $T_g$ . Так, А. Винтер-Кляйн [8, 9] температурой стеклования называет начало интервала стеклования, а J. E. Shelby [10] — конец этого интервала. Какая из этих точек зрения (включая и точку зрения Таммана) наиболее объективна? Ответу на этот вопрос посвящена данная работа.

### Характеристические температуры и интервал превращения (стеклования) Таммана. «Опровержение» Таммана

Густав Тамман ввел в обращение также обозначение  $T_w$  ( $T_{w(T)}$ ), которое соответствовало температуре перегиба на кривой «свойство — температура» охлаждаемого расплава (индекс «w» от нем. *windung* — изгиб). Температура  $T_g$  у Таммана расположена несколько ниже  $T_w$ . Он не выявил физико-химической причины возникновения перегиба кривой «свойство — температура». Это, по-видимому, и является (наряду с близостью положения температур  $T_w$  и  $T_g$ ) главной причиной замены впоследствии обозначения  $T_w$  на  $T_g$ .

На рис. 1 даны два примера положения величин  $T_g$  и  $T_w$  для стеклообразных салицина и бруцина [3].

Кроме того, Г. Тамман дает определение температуры  $T_f$  — температуры, при которой появляются первые признаки жидкого состояния, начинают тянуться первые нити [3].

Между температурами  $T_g$  и  $T_f$  лежит «интервал превращения» или «перехода» (рис. 2) [3]. Г. Тамман не вводит термин «интервал стеклования», хотя очевидно, что если стеклообразующий материал охлаждается, то, конечно, этот интервал может быть назван «интервал стеклования» — интервал, в котором совершается процесс стеклования, что и было принято в дальнейшем научном сообществе [4, С. 24].

Возможно, Г. Тамман опасался того, что после введения термина «интервал стеклования» необходимо ввести и термин «температура стеклования». А здесь возникает вопрос: какую именно температуру в этом интервале называть температурой стеклования (начальную, конечную, серединную)? Ведь фактически любая температура в интервале  $T_f$ — $T_g$  является температурой какой-то части процесса стеклования. Не предвидел ли он создания путаницы в этом вопросе?

Конечную температуру процесса превращения жидкости в стекло Г. Тамман называет  $T_g$  (индекс «g» от нем. *glas* — стекло). Поэтому логично эту температуру называть также температурой стеклования, естественно, во избежание путаницы, добавляя фамилию Таммана ( $T_{g(T)}$ ).

Большое внимание Г. Тамман уделяет изменению физических свойств в температурном интервале раз-

мягчения стекла или, как сейчас принято говорить, в интервале стеклования  $T_f$ — $T_{g(T)}$ . Эти изменения приведены на рис. 2 [3], в котором впоследствии автор работы [5] М. В. Артамонова, полностью разделяющая взгляды Г. Таммана, отметила штриховыми линиями и римскими цифрами области, выделенные Тамма-

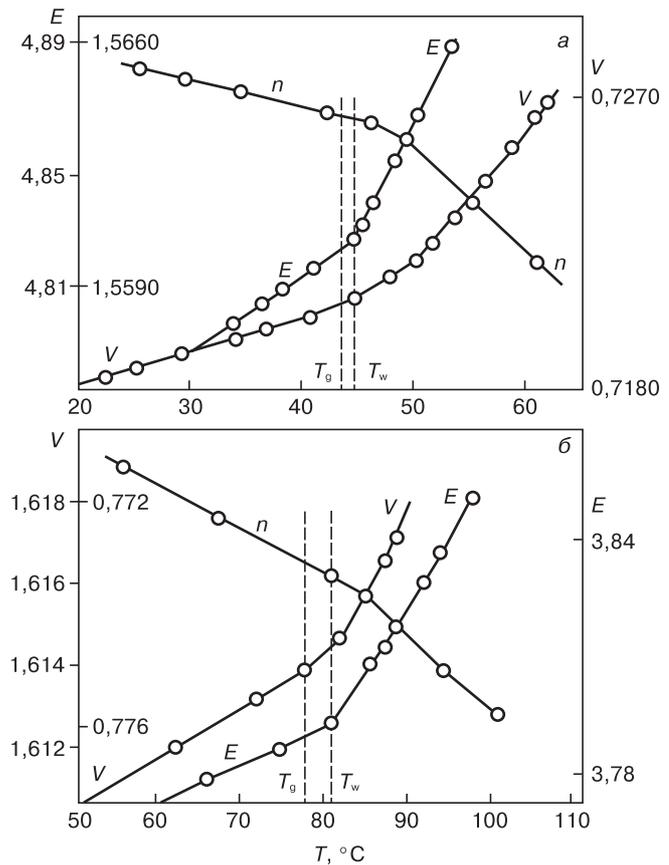


Рис. 1. Зависимости «свойство—температура» для стеклообразующих салицина (а) и бруцина (б):  $E$  — диэлектрическая постоянная;  $V$  — удельный объем;  $n$  — коэффициент преломления. Пунктир — положение температуры  $T_g$  [3]

Fig. 1. Dependence «property—temperature» for glass-forming salicin (a) and brucin (b):  $E$  is the dielectric constant;  $V$  is the specific volume;  $n$  is the refractive index. The dotted line is the temperature position  $T_g$  [3]

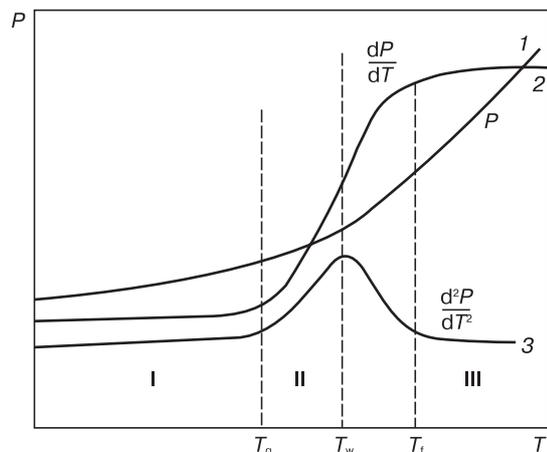


Рис. 2. Температурные зависимости физических свойств в интервале размягчения [3, 5]

Fig. 2. Temperature dependences of physical properties in the softening interval [3, 5]

ном: I — стекло (при  $T < T_g$ ); II — вязкотекучее состояние ( $T_g < T < T_f$ ); III — жидкость ( $T > T_f$ ). Кроме того, она внесла обозначения  $T_g$  и  $T_f$ , приводимые Г. Тамманом в тексте его монографии [3].

Свойства стекол по характеру изменения в интервале размягчения (стеклования) Г. Тамман делил на три группы. К первой группе относятся свойства  $P$ , характеризующие функцию состояния веществ (внутренняя энергия  $E$ , мольный объем  $V$ , энтальпия  $H$ , энтропия  $S$ ) и кинетические свойства (вязкость  $\eta$  и удельное сопротивление  $\rho$ ). В интервале стеклования кривая зависимости «свойство—температура» имеет закругленный перегиб (см. рис. 2, кривая 1), соответствующий наиболее резкому изменению свойств первой группы. Кривая 2 характеризует температурную зависимость свойств второй группы (см. рис. 2). Свойства второй группы (коэффициенты термического расширения — линейный и объемный, теплоемкость) представляют собой первую производную по температуре  $dP/dT$  от свойств первой группы. Из рис. 2 видно, что в интервале стеклования первая производная  $dP/dT$  имеет точку перегиба при температуре  $T_w$ . Третья группа включает свойства (теплопроводность, диэлектрические потери), которые являются вторыми производными по температуре от функций состояния (см. рис. 2, кривая 3). Температурная зависимость  $d^2P/d^2T$  имеет максимум или минимум в точке  $T_w$ .

Температура  $T_{w(T)}$  находится выше  $T_{g(T)}$  «в области высоковязкого состояния» [3, С. 25] и соответствует вязкости  $\eta = 3 \cdot 10^{13}$  пуаз;  $T_{g(T)}$  является границей между жидким (вязкотекучим) и твердым состоянием.

Согласно Г. Тамману [3, С. 37, 49], при температуре, отвечающей началу размягчения (т. е. при  $T_{g(T)}$ ), когда начинается быстрое возрастание теплоемкости, должно наступить молекулярное движение, которое требует затраты энергии. В интервале размягчения может произойти разъединение молекул друг от друга, связанное с затратой нового количества энергии. Следовательно,  $T_{g(T)}$  связана с эндотермическим эффектом.

Как уже было сказано выше, фактически О. Lindig [7] «опроверг» Таммана: аннулировал таммановские  $T_g$  и  $T_w$  и последнюю обозначил как  $T_g$ . Таким образом, он вольно или невольно сократил интервал стеклования примерно вдвое, отрезав от него наиболее высоковязкую часть. Причиной такой «новации» явилось, по-видимому, отсутствие у Г. Таммана объяснения физико-химического смысла перегиба на зависимости «свойство—температура» и относительная близость  $T_w$  и  $T_{g(T)}$ . Таким образом, О. Lindig фактически объединил таммановские  $T_g$  и  $T_w$ , взяв у первой название и обозначение, а у второй — место ее температурного положения.

Впрочем, и до О. Lindig обозначение  $T_g$  применяли вместо температуры перегиба  $T_{w(T)}$  авторы работ [11, 12].

### Факты и доводы в пользу точки зрения Таммана

И все же полностью дезавуировать позицию Г. Таммана, связанную с его  $T_{g(T)}$  и  $T_{w(T)}$ , не удалось.

В 1933 г. П. П. Кобеко [13] был близок к данным Г. Таммана. В частности, П. П. Кобеко говорил о верхнем ( $T_f$ ) и нижнем ( $T_g$ ) пределах интервала размягчения и называл  $T_g$  температурой застеклования. Выше этой температуры происходит увеличение теплоемкости, связанное с поглощением добавочного количества тепла, «идущего на размягчение комплексов».

Вслед за Г. Тамманом J. E. Shelby [10] определяет  $T_g$  как температуру, при которой переохлажденная жидкость переходит в твердое состояние или (напротив) при которой твердое тело переходит в вязкотекучее состояние.

На основании рассмотрения многочисленных экспериментальных данных А. Винтер-Клайн сделала заключение, что в области вязкости  $10^{16}$ — $10^{14}$  Па · с кривая вязкости претерпевает излом, соответствующий переходу вязкотекучей жидкости в твердое состояние [8, 9]. Она фактически определила вязкость стеклообразующего вещества при  $T_{g(T)}$  [3] и выявила, что «область трансформации», т. е. таммановский «интервал размягчения», или современный «интервал стеклования», лежит в пределах  $10^7$ — $10^{14}$  Па · с. Авторы работы [14] приводят для этого интервала значения  $10^{10}$ — $10^{15}$  Па · с, работы [15] —  $10^8$ — $10^{15}$  Па · с, т. е. при  $T_{g(T)}$  вязкость составляет  $\sim 10^{14}$ — $10^{15}$  Па · с.

Вязкость, характерная для середины области трансформации (стеклования), по данным работы [9], составляет  $10^{12}$  Па · с, что близко к данным Г. Таммана для  $T_{w(T)}$  ( $3 \cdot 10^{12}$  Па · с) [3]. Это еще раз подтверждает неправомерность замены  $T_{w(T)}$  на  $T_g$ .

Почти совпадает с  $T_w$  и «современная»  $T_g$ , характеризующая вязкостью  $\sim 10^{12}$ — $10^{13}$  Па · с [16, 17], т. е. она также расположена в середине интервала размягчения (стеклования). Чтобы вязкотекучая жидкость с вязкостью  $10^{12}$  Па · с застекловалась, нужно дополнительное охлаждение и увеличение вязкости на  $\sim 2$ — $3$  порядка величины. Отсюда также следует вывод, что «современная»  $T_g$  [16, 17] на самом деле таковой не является, а действительной температурой застеклования, температурой превращения вязкотекучей жидкости в стеклообразное состояние, является  $T_{g(T)}$ , характеризующая вязкостью  $\sim 10^{14}$ — $10^{15}$  Па · с.

Обозначение  $T_g$  (не по Г. Тамману) и его расшифровка — температура стеклования, здравствуют и сегодня, вызывая противоречия с объективными экспериментальными данными. Главное из этих противоречий то, что процесс стеклования продолжается и ниже этой «температуры стеклования». Более того, при этой  $T_g$  заканчивается «первичное» и начинается «вторичное» стеклование [4], температура окончания которого не выявлена. Кроме того, утверждается, что

ниже  $T_g$  находится стекло [16], т. е. получается, что при вторичном стекловании продолжается процесс стеклования не вязкотекучей жидкости, как у Г. Таммана [3], а процесс стеклования стекла, структура которого заморожена, т. е. не зависит от температуры и не меняется во времени [4, С. 20]. Таким образом, принимая во внимание перечисленные противоречия, очевидно, что нововведенная  $T_g$  не является температурой стеклования.

Выявленные противоречия полностью устраняются, если в качестве  $T_g$  принять таммановскую температуру превращения вязкотекучей жидкости в твердое хрупкое стеклообразное состояние [3].

А. А. Аппен [18] практически полностью согласен с Г. Тамманом по обсуждаемому вопросу. Он считает, что нижней границей области размягчения стекла в условиях нагревания следует считать температуру начала исчезновения хрупкости  $T_h$ . Верхней границей считают температуру, при которой исчезают последние признаки твердого состояния, например остаточная способность к обратным деформациям при малых нагрузках (температура текучести  $T_f$ ).

Отличие от Г. Таммана здесь только в том, что вместо  $T_{g(T)}$  он употребляет собственное обозначение  $T_h$ . И еще в том, что таммановскую температуру  $T_f$ , при которой появляются первые признаки жидкого состояния, он заменяет на температуру, при которой исчезают последние признаки твердого состояния.

Точку зрения Г. Таммана на процесс размягчения стекла весьма аргументированно поддерживает С. В. Немилов [15, 19] (хотя нужно отметить, что в цитируемых работах он не ссылается на Г. Таммана). При нагревании стекла в области температур, при которых вязкость составляет  $10^{15}$  Па·с и меньше, в стекле наблюдается существенное изменение: происходит резкое возрастание теплоемкости и коэффициента термического расширения, увеличивается интенсивность колебательных движений и свободный объем, необходимый для перемещения атомов, а свободная энергия активации вязкого течения  $E_\eta^*$ , требуемая для перемещения атомов, уменьшается. И, наоборот, при переходе от вязкотекучего состояния в твердое стеклообразное  $E_\eta^*$  возрастает. Значение  $E_\eta^*$  при вязкости  $10^{15}$  Па·с у простых веществ прибли-

жается к энергии разрыва химических связей, которые образуют стеклообразный каркас (табл. 1) [19].

Таким образом, можно сделать вывод, что при нагревании стекла при вязкости  $10^{15}$  Па·с стеклообразный каркас получает дополнительное количество тепла (эндоэффект) и начинает разрушаться — стекло размягчается. При охлаждении вязкотекучего вещества при этой вязкости разорванные химические связи восстанавливаются и образуется твердое хрупкое стекло, характеризующееся в момент образования (как и в момент разрушения каркаса) температурой стеклования  $T_{g(T)}$ .

На рис. 3 приведена температурная зависимость вязкости стекла состава  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$  [15]. При низких температурах до размягчения вязкость меняется незначительно (участок ab). Наиболее резкое падение вязкости при нагревании происходит в области  $(10^{15}—10^8) \pm 1$  Па·с (участок bc), затем крутизна линии уменьшается (участок cde). Область вязкости  $10^{15}—10^8$  Па·с характеризует «интервал размягчения» стекла в терминологии, сохранившейся со времени Г. Таммана, или «интервал стеклования» в современной терминологии.

Ряд исследователей, признавших новую  $T_g$ , расположенную на месте  $T_{w(T)}$ , не могут выйти из-под

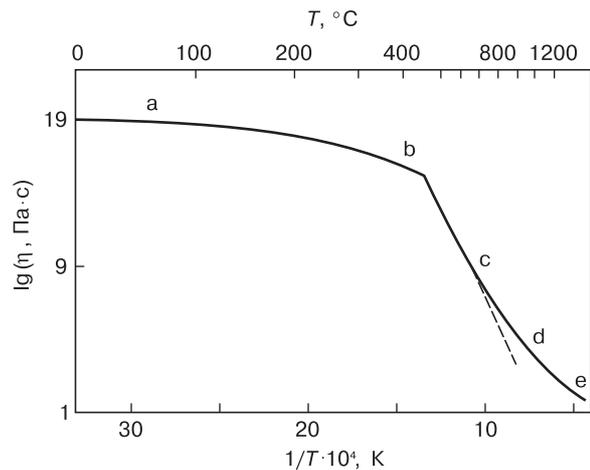


Рис. 3. Температурная зависимость вязкости стекла состава  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$  [15]

Fig. 3. Temperature dependence of the glass viscosity of the composition  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$  [15]

Таблица 1

**Значение свободных энергий активации вязкого течения  $E_\eta^*$  при переходе в хрупкое состояние в сопоставлении с энергиями химических связей  $E_d$  для простых стекол в ккал/моль [19]**  
 [The value of the free activation energies of the viscous flow  $E_\eta^*$  upon transition to a fragile state in comparison with the energies of the  $E_d$  chemical bonds for simple glasses in kcal/mole [19]]

Параметр	Вещество						
	Se	$\text{As}_2\text{S}_3$	$\text{As}_2\text{Se}_3$	$\text{GeSe}_2$ (экстрап.)	$\text{SiO}_2$	$\text{GeO}_2$	$\text{BeF}_2$
$E_\eta^*$ , ккал/моль	$31 \pm 1$	$47 \pm 1$	$45 \pm 2$	$52 \pm 1$	$114 \pm 10$	$73 \pm 4$	$55 \pm 3$
$E_d$ , ккал/моль	41	61	$43 \pm 3$	$52 \pm 3$	$110 \pm 5$	$82 \pm 3$	$89 \pm 1$
$\Delta\%E_d$	24,5	23	4,5	0	2,5	11	38

влияния идей Г. Таммана, касающихся предложенной им  $T_{g(T)}$ . Не исключено, что кто-то из этих исследователей не был знаком с концепцией  $T_{g(T)}$ , но полученные экспериментальные данные привели их к выводам, аналогичным таммановским.

В работе [20] В. В. Голубков исследовал особенности структуры стеклообразующего  $B_2O_3$  и ее изменения путем изучения температурных и временных зависимостей интенсивности рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами (РМУ). Как следует из рис. 4 [20], интенсивность рассеяния под углом  $400'$  образцов  $B_2O_3$  уменьшается линейно при понижении температуры до  $250^\circ C$ , «не замечая» находящуюся выше этой температуры  $T_g$ . В случае «сухого» (без примеси  $H_2O$ ) образца в интервале температур  $240-260^\circ C$  происходит изгиб кривой зависимости интенсивности от температуры, т. е. до температуры  $\sim 250^\circ C$  «образец остается в состоянии переохлажденной жидкости». Ниже этой температуры структура замораживается, достигая особого состояния, при котором структурные перестройки невозможны. Температуру, при которой достигается это состояние, обозначают как  $T_{\Pi}$ .

При увеличении содержания воды в стеклообразующем  $B_2O_3$  одновременно с понижением  $T_g$  наблюдается и понижение  $T_{\Pi}$ , так что для всех образцов выполняется правило  $T_g - T_{\Pi} \approx 50^\circ C$ . «В интервале  $T_{\Pi} \pm 10^\circ C$  происходит переход от состояния переохлажденной жидкости к новому состоянию, которое можно назвать твердым или стеклообразным в полном смысле этого слова» [20].

Как здесь не вспомнить Г. Таммана,  $T_{g(T)}$  которого — температура превращения вязкотекучей жидкости в твердое хрупкое стеклообразное состояние [3]. И находится она также ниже  $T_g$ , принятой, вопреки Тамману, и заменившей его  $T_{w(T)}$ , расположенную в области вязкотекучей жидкости. Таким образом,

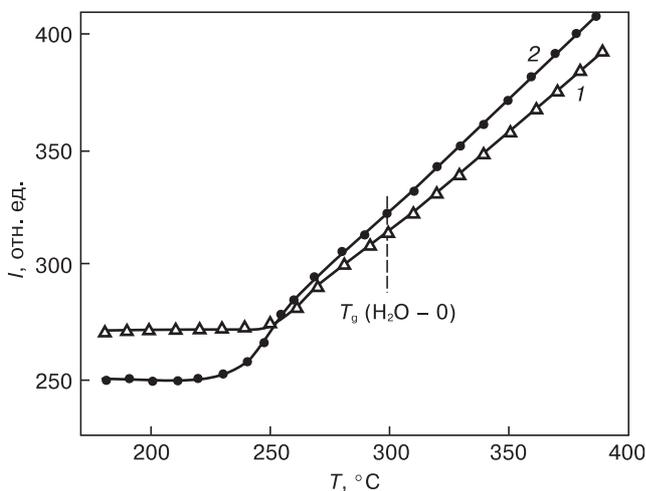


Рис. 4. Зависимости интенсивности малоуглового рассеяния  $I$  от температуры для «сухих» (отсутствие  $H_2O$ ) образцов  $B_2O_3$  в состоянии равновесия при углах рассеяния  $400'$  (1) и  $40'$  (2) [20]

Fig. 4. Dependences of the intensity of small-angle scattering  $I$  on temperature for «dry» (absence of  $H_2O$ ) samples of  $B_2O_3$  in an equilibrium state at scattering angles  $400'$  (1) and  $40'$  (2) [20]

фактически  $T_{\Pi}$  В. В. Голубкова — это аналог  $T_{g(T)}$ , полностью подтверждающий обоснованность применения последней.

Сделанные в работе [20] выводы были позднее распространены на натриевооборотные [21] и натриевоборосиликатные [22] стекла.

Так, J. E. Shelby считал, что температурный интервал между пределами, один из которых соответствует энтальпии равновесной жидкости, а другой — энтальпии вещества в замороженном твердом состоянии, называется областью перехода в стеклообразное состояние [10]. Его определение  $T_g$  почти идентично определению  $T_{g(T)}$  — температуре перехода в стеклообразное состояние или, напротив, температуре, при которой твердое тело переходит в вязкотекучее состояние.

Область стеклообразования у М. А. Popescu [23] расположена между температурой  $T_f$ , разделяющей жидкое и пластическое состояние, и  $T_1$  — температурой витрификации, при которой стекло становится твердым и хрупким (*solid and fragile*). Область стеклообразования у М. А. Popescu практически аналогична области размягчения у Г. Таммана [3], а его температура  $T_1$  идентична по физическому смыслу  $T_{g(T)}$ .

Формально признали нововведенную  $T_g$  и авторы работы [6], но, как и в работе [23], разместили ее в середине области стеклования  $T_a - T_b$ . Здесь  $T_a$  — наименьшая температура равновесной жидкости;  $T_b$  — температура, при которой жидкость становится твердым стеклом, т. е. фактически повторяется формулировка Г. Таммана о температуре превращения вязкотекучей жидкости в твердое хрупкое стеклообразное состояние.

Данные работ [5, 6, 9, 15, 18, 19, 21—23] неопровержимо доказывают истинность температуры стеклования  $T_{g(T)}$  и неправомерность замены  $T_{w(T)}$  на  $T_g$ .

### Полимерно-полиморфоидное строение стеклообразующего вещества и природа перегиба на зависимости «свойство—температура»

Аннулирование таммановских понятий  $T_{g(T)}$  и  $T_{w(T)}$  и замена  $T_{w(T)}$  на  $T_g$  не вызвали серьезного сопротивления научного сообщества по причине отсутствия информации о физико-химической природе перегиба при  $T_w$  на зависимости «температура—свойство» охлаждаемого расплава. Этот вопрос был решен только в конце 1990-х — начале 2000-х годов в рамках концепции полимерно-полиморфоидного строения стеклообразующего вещества [24—26], одновременно была показана неправомерность замены  $T_{w(T)}$  на  $T_g$ .

Ниже приведены некоторые положения данной концепции, а также анализ физико-химической природы указанного перегиба.

Процесс образования стеклообразного вещества — это процесс возникновения, взаимопревращения

и сополимеризации нанофрагментов структуры различных полиморфных модификаций (полиморфоидов) простых и/или сложных кристаллических веществ в неупорядоченную (на уровне дальнего упорядочения) полимерно–полиморфоидную структуру (сетку, клубок цепочек, лент и т. д.) стекла.

Полиморфоид — фрагмент кристаллической структуры, состоящий из группы атомов, соединенных между собой химическими связями по правилам стереометрического упорядочения, свойственного одной из кристаллических полиморфных модификаций (ПМ) вещества, и не обладающий трансляционной симметрией кристалла. В полиморфоиде нет дальнего порядка даже минимальной протяженности: двух соседствующих элементарных ячеек структуры вещества, способных взаимотранслироваться.

Структура и свойства стекла определяются концентрационным соотношением полиморфоидов (КСП) различных ПМ, присущим данному стеклу и зависящим от состояния исходного вещества, условий получения и обработки стеклообразующего материала.

Важнейшим фактором, влияющим на процесс стеклования, является структура стеклообразующего вещества и в первую очередь структура жидкости (расплава), которая в процессе охлаждения превращается в стекло.

Согласно работе [27], расплав селена несколько выше температуры плавления (217 °С) содержит 40 % мономера Se<sub>8</sub> (в виде нанофрагментов (полиморфоидов)) моноклинной низкотемпературной ПМ (НТПМ), а при 427 °С — 25 %. Остальное приходится на гексагональную высокотемпературную ПМ (ВТПМ), путем плавления которой и образуется расплав.

Наличие нанофрагментов структуры (полиморфоидов) ВТПМ и НТПМ констатируется для распла-

ва серы [16] и SiO<sub>2</sub> [28], на основе анализа, проведенного в работе [29], а также для H<sub>2</sub>O [30] и BeCl<sub>2</sub> [31] на основе анализа, проведенного в работе [32, 33].

При охлаждении стеклообразующий расплав, состоящий из полиморфоидов ВТПМ и НТПМ, проходит последовательно область стабильности ВТПМ (от температуры плавления  $T_m$  до температуры превращения  $T_{tr}$  ВТПМ ↔ НТПМ) и затем область стабильности НТПМ  $T_{tr}—T_{g(T)}$  (рис. 5) [25]. В первой области проходит процесс сополимеризации полиморфоидов ВТПМ и НТПМ и одновременно процесс деполимеризации полиморфоидов НТПМ и превращение их в полиморфоиды ВТПМ. В результате растет КСП ВТПМ : НТПМ, определяющее наклон кривой на зависимости «свойство—температура».

Граница областей стабильности кристаллических ВТПМ и НТПМ характеризуется температурой  $T_{tr}$  и пороговой энтальпией превращения ВТПМ ↔ НТПМ  $H_{tr}$  [25]. Для стеклообразующего расплава также характерны пороговые энтальпия и температура превращения полиморфоидов ВТПМ ↔ НТПМ. При пересечении этой температуры расплав при охлаждении попадает в область стабильности полиморфоидов НТПМ и нестабильности полиморфоидов ВТПМ. В этот момент совершается реверс направления взаимопревращения полиморфоидов ВТПМ ↔ НТПМ. Теперь сополимеризация расплава сопровождается разложением полиморфоидов ВТПМ и превращением их в полиморфоиды НТПМ. Уменьшается КСП ВТПМ : НТПМ, наклон кривой на зависимости «свойство—температура» испытывает перегиб [25]. Температуру этого перегиба Г. Тамман [3] обозначил как  $T_{w(T)}$ . Последующие исследователи, в частности [7, 11, 12], отбросили температуру стеклования  $T_{g(T)}$  и поставили его символ  $T_g$  вместо  $T_{w(T)}$ , создав в области исследования стекло-

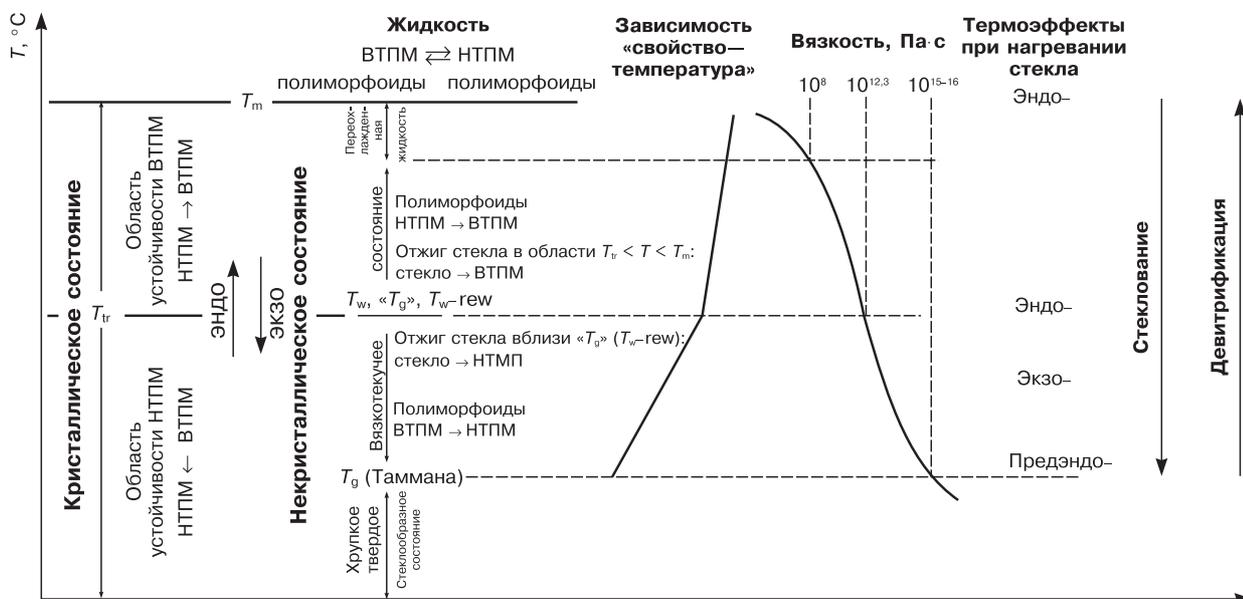


Рис. 5. Обобщенная схема релаксационных процессов в конденсированном стеклообразующем веществе [25]

Fig. 5. General scheme of relaxation processes in a condensed glass-forming substance [25]

вания концептуальный артефакт, более половины столетия тормозящий эти исследования.

Мы надеемся, что в результате анализа перечисленных выше работ, а также после работ М. В. Артамоновой [5], М. А. Popescu [23], L. Landa и др. [6] и серии работ В. С. Минаева [24, 26, 33, 34], говорящих в пользу точки зрения Г. Таммана, а также данной работы, раскрывающей физико-химический смысл перегиба на кривой зависимости «свойства—температура», этот артефакт будет забыт научным сообществом, а температуре перегиба ( $T_w$ ,  $T_g$ ) на зависимости «свойства—температура» будет присвоено обозначение  $T_{w-rev}$ , символизирующее пионерную роль Г. Таммана в установлении этого перегиба и его физико-химической природы.

Температура  $T_g$ , или  $T_{w-rev}$ , определяется обычно путем дифференциально-термического анализа (ДТА) или дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), чаще всего при нагревании образца. Поскольку в нагреваемом стекле, кроме полиморфоидов НТПМ, содержатся полиморфоиды ВТПМ, обладающие большей энтальпией, то энтальпия стекла всегда больше энтальпии кристаллической НТПМ. Поэтому порогового значения  $H_{thr}$  энтальпия стекла достигает при меньшей температуре, чем кристаллическая НТПМ (табл. 2) [34].

Таким образом, как уже отмечалось в работе [35], между кристаллическим, жидким и стеклообразным состояниями осуществляется генетическая взаимосвязь. Температура взаимопревращения ВТПМ ↔ НТПМ в кристаллическом веществе ( $T_{tr}$ ) тесно связана с температурой реверса направления взаимопревращения полиморфоидов различных ПМ в высоковязком стеклообразующем веществе  $T_{w-rev}(T_w)$  и является ее предтечей (*precursor*).

Ниже температуры  $T_{w-rev}$  продолжается сополимеризация стеклообразующего расплава и превращение полиморфоидов ВТПМ → НТПМ, вплоть до  $T_{g(T)}$  (вязкость  $\eta \sim 10^{13-15}$  Па · с), при которой расплав превращается в твердое и хрупкое стеклообразующее вещество [3, 9, 13].

**$T_g$  Таммана и предэндотермический эффект**

Как уже было сказано выше, Г. Тамман [3] и другие авторы [8, 9, 15] наблюдали при нагревании стекла при  $T_{g(T)}$  ( $\eta = 10^{15}$  Па · с), расположенной ниже  $T_{w(T)}$  («современной»  $T_g$ ), резкое возрастание теплоемкости и изменение ряда других свойств стеклообразующего вещества.

Эти явления характерны и для открытого в 80-х годах прошлого столетия в стекле предэндотермического (предэндотермы, эндотермического предпика, суб- $T_g$ -пика или «теневого» пика [36, 37, 38], находящегося по данным [38], на 10—70 °С ниже температуры «современной»  $T_g$ , т. е.  $T_{w(T)}$ .

Наличие в стекле предэндотермического еще раз подтверждает тот факт, что истинной температурой

стеклования — температурой взаимопревращения стеклообразующей жидкости и стекла — является именно температура  $T_{g(T)}$ . При нагревании стекла предэндотермический эффект предшествует экзотермическому эффекту (превращение полиморфоидов ВТПМ в полиморфоиды НТПМ) и последующему эндотермическому превращению полиморфоидов НТПМ → ВТПМ при температуре  $T_{w-rev}$  ( $T_{w(T)}$ , или «современная»  $T_g$ ) в стеклообразующем веществе (см. рис. 5) [25].

Предэндотермический эффект наблюдался в стекле  $B_2O_3$  [36], стеклообразующих системах Ge—Se, As—Se, Ge—As—Se [38], а также по данным [39], в металлических, силикатных, фосфатных стеклах и стеклообразной воде.

Авторы работы [36], одними из первых обнаружившие предэндотермический пик, провели эксперименты по сканирующей калориметрии нагреваемых образцов стеклообразующего  $B_2O_3$ , предварительно отожженных в течение различных отрезков времени ниже  $T_g = 583$  К: 1 ч, 3 ч, 10 ч, 30 ч. Отжиг проводили при температуре  $T_{отж} = 460$  К (рис. 6). При отжиге менее 2 ч, например при  $t_{отж} = 1$  ч, наблюдался пик теплоемкости образ-

Таблица 2

**Общепринятая сегодня  $T_g$  (или  $T_{w-rev}$ ) и  $T_{tr}$  [34]**  
[Generally accepted  $T_g$  (or  $T_{w-rev}$ ) and  $T_{tr}$  [34]]

Вещество	$T_g$ (или $T_{w-rev}$ ), °С	$T_{tr}$ , °С
GeS <sub>2</sub>	495	497
GeSe <sub>2</sub>	370	Кристаллизация из стекла НТПМ — 325, ВТПМ — 425
P <sub>4</sub> Se <sub>4</sub>	180	192
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	175	175—180
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	380	> 378 (активная стадия)

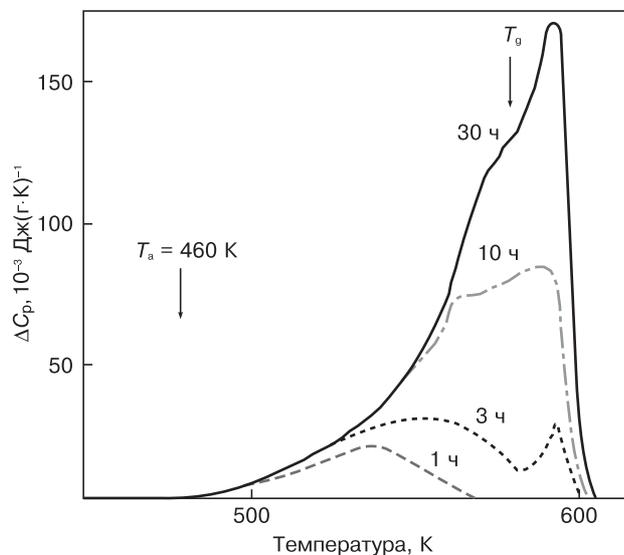


Рис. 6. Зависимости теплоемкости  $\Delta C_p$  стекла  $B_2O_3$  от времени отжига  $t_a$  при температуре отжига  $T_a = 460$  К [36]

Fig. 6. Dependences of the heat capacity  $\Delta C_p$  of glass  $B_2O_3$  on the annealing time  $t_a$  at the annealing temperature  $T_a = 460$  K [36]

ца  $\Delta C_p$ , появляющийся вблизи температуры отжига  $T_a = 460$  К и исчезающий ниже  $T_g$ . При отжиге при  $t_{отж} = 1$  ч пред- $T_g$ -пик увеличивается, и на него накладывается эндотермический пик  $T_g$ , увеличивающийся с увеличением времени отжига. Как уже было сказано выше [25], этот пик отражает процесс превращения накопленных в результате отжига полиморфоеидов НТПМ в полиморфоеиды ВТПМ, обладающие большей теплоемкостью. Чем дольше идет отжиг стекла при  $T_a = 460$  К (3 ч, 10 ч, 30 ч), тем большее количество полиморфоеидов НТПМ накапливается в стекле. И соответственно, тем большее количество тепла поглощается при прохождении температуры «современной»  $T_g$ , или температуры реверса  $T_{w-rev}$  [25], полиморфоеидов НТПМ  $\leftrightarrow$  ВТПМ.

Рост теплоемкости здесь аналогичен росту теплоемкости селена при увеличении его выдержки после синтеза при температуре ниже  $T_g$  в эксперименте R. V. Stephens [40], в котором, в соответствии с концепцией полимерно-полиморфоеидного строения стекла, также протекает превращение полиморфоеидов НТПМ (моноклинная модификация) в полиморфоеиды ВТПМ (гексагональная модификация) [41].

На рис. 7 [38] показаны результаты модулированной дифференциальной сканирующей калориметрии (МДСК) образца халькогенидного стекла  $As_{37,5}Se_{62,5}$ , старевшего (после закалки в воду) в течение 8 лет и обновленного путем нагревания выше  $T_g$  и последующего охлаждения.

Старевший 8 лет образец характеризуется эндотермическим предпиком с максимумом  $\sim 120$  °С, с последующим экзотермическим пиком с максимумом  $\sim 145$  °С и эндотермическим пиком  $T_g(T_{w-rev})$  при 171 °С). Авторы работы [38] относят появление эндотермического пика к уплотнению эластичной части сетки стекла в процессе долгосрочного старения, а пред- $T_g$ -экзотерму — к наномасштабному фазовому разделению в стекле.

С точки зрения концепции полимерно-полиморфоеидного строения стекла эндотермический пик фиксирует процессы, связанные с  $T_{g(T)}$ , при которой наблюдается усиление молекулярного движения, разъединение части молекул друг от друга и увеличение теплоемкости [3].

В работе [42] приведен ряд критериев, обуславливающих появление и поведение пред- $T_g$ -пика. Автор работы [42] не объясняет физико-химической сущности механизма действия перечисленных критериев. Ниже мы перечисляем некоторые из этих критериев и в скобках показываем с позиций концепции полимерно-полиморфоеидного строения стеклообразующего вещества причины возникающих в стекле явлений в результате указанных в критериях действий:

а) для наблюдения пред- $T_g$ -пика необходим отжиг стекла (в результате отжига стекла ниже  $T_g$  ( $T_w$ ,  $T_{w-rev}$ )) протекает экзотермическая реакция превращения полиморфоеидов ВТПМ  $\rightarrow$  НТПМ, ко-

торая при отсутствии отжига нейтрализует пред- $T_g$ -эндозэффект);

б) увеличение времени отжига  $t_{отж}$  при фиксированной температуре отжига  $T_{отж}$  увеличивает высоту, область и температуру пред- $T_g$ -пика (чем больше время отжига, тем меньше остается полиморфоеидов ВТПМ, нейтрализующих при нагреве пред- $T_g$ -эффект своим экзотермическим превращением ниже  $T_g$  в полиморфоеиды НТПМ);

в) повышение  $T_{отж}$  при фиксированном  $t_{отж}$  увеличивает высоту и размеры пред- $T_g$ -пика (чем выше температура отжига, тем активнее протекает ниже  $T_g$  превращение полиморфоеидов ВТПМ  $\rightarrow$  НТПМ) и тем меньше в стекле остается полиморфоеидов ВТПМ, которые в процессе последующего нагревания и размягчения стекла, протекающего с эндозэффектом, нейтрализуют его экзотермической реакцией превращения ВТПМ  $\rightarrow$  НТПМ);

г) стекло не кристаллизуется быстро в области пред- $T_g$ -пика (здесь вследствие низкой температуры слишком медленно идет процесс превращения полиморфоеидов ВТПМ  $\rightarrow$  НТПМ, приводящий в конечном итоге к кристаллизации НТПМ);

д) пред- $T_g$ -пик отсутствует, если образец более чем на 0,2 % закристаллизован (ниже  $T_g$  в стекле закристаллизованы полиморфоеиды НТПМ, которые при последующем нагревании стекла инициируют процесс дальнейшего превращения полиморфоеидов ВТПМ  $\rightarrow$  НТПМ, который протекает с экзозэффектом, нейтрализующим предэндозэффект размягчения стекла).

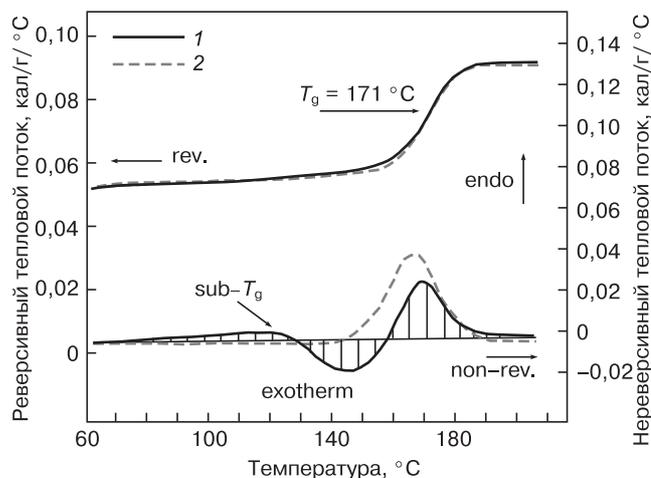


Рис. 7. Модулированная дифференциальная сканирующая калориметрия стекла  $As_{37,5}Se_{62,5}$ , старевшего в лабораторных условиях в течение 8 лет (1) и после обновления (2) путем нагрева выше  $T_g$  с последующим охлаждением [38]:

«rev» — реверсивный тепловой поток; «non-rev» — не-реверсивный тепловой поток; «sub- $T_g$ » — пред- $T_g$ ; «exoterma» — экзотермический эффект; «endo» — эндотермический эффект

Fig. 7. Modulated differential scanning calorimetry of  $As_{37,5}Se_{62,5}$  glass, aged in the laboratory for 8 years (1) and after renewal (2) by heating above  $T_g$  followed by cooling [38]: «rev» — reversible heat flow; «non-rev» — non-reversible heat flow; «sub- $T_g$ » is pre- $T_g$ ; «exoterma» — exothermic effect; «endo» — endothermic effect

Пред- $T_g$ -экзотерма (*pre- $T_g$  exotherm*) связана с закалкой стекла с сохранением в нем большого количества полиморфоидов ВТПМ, стабильных только выше общепринятой (нетаммановской)  $T_g$ . При медленном нагреве в процессе сканирования эти полиморфоиды превращаются в полиморфоиды стабильной здесь низкотемпературной полиморфной модификации с выделением избыточного тепла (экзоэффект). В достаточно медленно охлаждаемом «обновленном» стекле большая часть полиморфоидов ВТПМ превращаются в полиморфоиды НТПМ в процессе медленного охлаждения, и поэтому при сканировании тепло практически не выделяется — экзоэффект отсутствует.

Как видно из рис. 6 [36] и рис. 7 [38] в зависимости от условий изготовления образцов стекла (скорости закалки, температуры и времени отжига, скорости сканирования при нагревании) на кривой ДСК стекла могут наблюдаться следующие эффекты:

– все три характеристических эффекта (пред- $T_g$ -эндотерма, пред- $T_g$ -экзотерма и  $T_g$ -эндотерма (см. рис. 7, кривая, соответствующая образцу после старения (после закалки в воду) в течение 8 лет);

– два первых из них (см. рис. 6, кривая, соответствующая отжигу в течение 3 ч);

– только пред- $T_g$ -эндотерма (см. рис. 6, кривая, соответствующая отжигу в течение 1 ч);

– только  $T_g$ -эндотерма, а точнее  $T_{w-rev}$ -эндотерма — эндотерма превращения полиморфоидов НТПМ в полиморфоиды ВТПМ, характеризующая «обновленное» стекло, т. е. стекло, нагретое выше  $T_g(T_{w-rev})$  и затем охлажденное ниже пред- $T_g$  (см. рис. 7, кривая, соответствующая образцу, обновленному путем нагревания выше  $T_g$  и последующего охлаждения).

### Заключение

Показано, что  $T_{g(T)}$  — температура перехода вязкотекучей жидкости в твердое хрупкое стеклообразное состояние. В процессе нагревания стекла при этой температуре начинается быстрое возрастание удельной теплоемкости. Температура  $T_f$  Таммана — температура, при которой в стекле появляются первые признаки жидкого состояния. Между температурами  $T_g$  и  $T_f$  у Г. Таммана находится «интервал превращения» или «перехода». В посттаммановский период этот интервал получил название «область трансформации (стеклования)» и, по усредненным данным, находится в пределах вязкости  $10^7$ – $10^{10}$ – $10^{14}$ – $10^{15}$  Па · с. Таким образом,  $T_{g(T)}$  характеризуется вязкостью  $\sim 10^{14}$ – $10^{15}$  Па · с. Приведены дополнительные факты, подтверждающие правоту Г. Таммана.

Кроме того, Г. Тамман ввел и температуру  $T_w$  — температуру перегиба кривой зависимости «свойство—температура», характеризующую вязкостью  $3 \cdot 10^{12}$  Па · с. Величина  $T_w$  выше, чем  $T_{g(T)}$ , и близка к температуре «середины области трансформации», лежащей при  $\sim 10^{12}$  Па · с.

К середине XX века  $T_{g(T)}$  и  $T_{w(T)}$  были забыты, а обозначение  $T_g$  заменило  $T_{w(T)}$ , представленную как температуру внутри интервала стеклования, соответствующую пересечению касательных на зависимости «свойство—температура». Новая «современная»  $T_g$  характеризуется вязкостью  $\sim 10^{12}$  Па · с, что на два—три порядка меньше вязкости при  $T_{g(T)}$ .

Ряд исследователей формально признает нововведенную  $T_g$ , но фиксирует, кроме нее, расположенную ниже температуру превращения вязкотекучей жидкости в твердое хрупкое стеклообразное состояние.

Начиная с 80-х годов прошлого столетия активно исследуется так называемый предэндотермический предпик, суб- $T_g$ -пик), расположенный на 10—70 °С ниже «современной»  $T_g$ , т. е. в области  $T_{g(T)}$ , и по своей физико-химической природе (увеличение теплоемкости нагреваемого стекла), идентичный  $T_{g(T)}$ .

### Библиографический список

1. Rao, K. J. Structural Chemistry of Glasses / K. J. Rao. – North Holland : Elsevier, 2002. – 584 p. DOI: 10.1016/B978-0-08-043958-7.50034-0
2. Tamman, G. Die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten / G. Tamman, W. Hesse // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1926. – Bd. 156. – S. 245—257. DOI:10.1002/zaac.19261560121
3. Тамман, Г. Стеклообразное состояние / Г. Тамман. – Л. : М. : ОНТИ. Главная редакция общехимической литературы, 1935. – 136 с.
4. Мазурин, О. В. Стеклование / О. В. Мазурин. – Л. : Наука, 1986. – 158 с.
5. Артамонова, М. В. Стеклообразное состояние / В кн.: Химическая технология стекла и ситаллов / М. В. Артамонова. – М. : Стройиздат, 1983. – С. 9—16.
6. Landa, L. Uncommon description of common glasses. V. 1: Fundamentals of the united theory of glasses formation and glass transition / L. Landa, K. Landa, S. Thomsen. – St. Petersburg: Yanus Publishing House, 2004. – 136 p.
7. Lindig, O. In dem Buch: Beiträge Zur Angewandten Glasforschung. Hrsg. E. Schott / O. Lindig. – Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 1959. – 361 s. (S. 209—220).
8. Winter-Klein, A. Evolution de la viscosité du verre en fonction de la temperature / A. Winter-Klein // Verres et refractaires. – 1953. – V. 7, N 4. – P. 217—227.
9. Винтер-Клайн, А. Структура и физические свойства стекла / В кн.: Стеклообразное состояние. Труды 4-го Всесоюзного совещания / А. Винтер-Клайн. – М.–Л. : Наука, 1965. – С. 45—54.
10. Shelby, J. E. Introduction to glass science and technology / J. E. Shelby. – Cambridge (UK): Royal Society of Chemistry, 1997. – 244 p.
11. Jones, G. O. Glass / G. O. Jones. – London: Methuen Publishing, 1956. – 119 p.
12. Кобеко, П. П. Аморфные вещества / П. П. Кобеко. – М.–Л. : Изд-во Академии наук, 1952. – 432 с.
13. Кобеко, П. П. Аморфное состояние / П. П. Кобеко. – Л.–М. : Техничко-экономическое изд-во, 1933. – 88 с.
14. Мазурин, О. В. Особенности стеклообразного состояния и строения оксидных стекол. Учебное пособие / О. В. Мазурин, Н. И. Минько. – М. : МИСИ, БТИСМ, 1983. – 123 с.
15. Немилов, С. В. Вязкость стекол и их расплавов / В кн.: Физико-химические основы производства оптического стекла / С. В. Немилов. – Л.: Химия, 1976. – С. 235—250.
16. Rawson, H. Inorganic glass-forming systems / H. Rawson. – London ; New York: Academic Press, 1967. – 312 p.
17. Feltz, A. Amorphe and glasartige anorganische Festkörper / A. Feltz. – Berlin: Akademie-Verlag, 1983. – 460 s.
18. Аппен, А. А. Химия стекла / А. А. Аппен. – Ленинград : Химия, 1974. – 352 с.
19. Немилов, С. В. Вязкость и структура стекла / В кн.: Стеклообразное состояние. Труды четвертого Всесоюзного совещания / Немилов С. В. – М.–Л. : Наука, 1965. – С. 64—68.

20. **Голубков, В. В.** Релаксация структуры в интервале стеклования  $V_2O_5$  / В. В. Голубков // Физика и химия стекла. – 1989. – Т. 15, № 3. – С. 467–479.

21. **Голубков, В. В.** О кинетике релаксации структуры натриевоборосиликатных стекол в интервале стеклования по данным РМУ / В. В. Голубков // Физика и химия стекла. – 1999. – Т. 25, № 6. – С. 625–634.

22. **Голубков, В. В.** Температурные зависимости плотности натриевоборосиликатных стекол в равновесных состояниях при температурах ниже температуры стеклования / В. В. Голубков, П. А. Онущенко // Физика и химия стекла. – 2013. – Т. 39, № 1. – С. 16–26.

23. **Popescu, M. A.** Non-Crystalline Chalcogenides / M. A. Popescu. – Dordrecht ; Boston ; London: Kluwer Academic Publishers, 2000. – 377 p.

24. **Minaev, V. S.** Concept of polymeric polymorphous-crystalline structure of glass and chalcogenide systems: structure and relaxation of liquid and glass / V. S. Minaev // In: Semiconducting Chalcogenide Glass I. Eds: R. Fairman, B. Ushkov, V. 78 of Semiconductors and semimetals. – Amsterdam ; New-York : Elsevier-Academic Press, 2004. – P. 139–179.

25. **Minaev, V. S.** Some features of the glass transition process by the example of chalcogenide glass systems / V. S. Minaev, S. P. Timoshenkov, V. V. Kalugin // J. Optoelectron. Advanced Materials. – 2011. – V. 13, N 11–12. – P. 1393–1399.

26. **Минаев, В. С.** Полимерно-полиморфная природа старения стекла / В. С. Минаев, Н. М. Парфенов, С. П. Тимошенко, В. В. Калугин, Л. П. Батюня, Д. Ж. Мукимов // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2014. – Т. 17, № 1. – С. 17–23. DOI: 10.17073/1609-3577-2014-1-17-23

27. **Eisenberg, A.** Equilibrium polymerization of selenium / A. Eisenberg, A. V. Tobolsky // J. Polym. Sci. – 1960. – V. 46, iss. 147. – P. 19–28. DOI: 10.1002/pol.1960.1204614703

28. **Gerber, Th.** Phase transitions vitreous and amorphous  $SiO_2$  / Th. Gerber, B. Himmel, H. Lorenz, D. Stachel // Cryst. Res. Technol. – 1988. – V. 23, iss. 10–11. – P. 1293–1302. DOI: 10.1002/crat.2170231018

29. **Минаев, В. С.** Полиморфно-кристаллоидное строение стекла / В. С. Минаев // Физика и химия стекла. – 1996. – Т. 22, № 3. – С. 314–325.

30. **Полинг, Л.** Общая химия / Л. Полинг. – М. : Мир, 1974. – 747 с.

31. **Pavlatou, E. A.** Raman spectroscopic study  $BeCl_2$  in the crystalline, glassy and liquid states and a molten  $BeCl_2$ -CsCl mix-

tures / E. A. Pavlatou, G. N. Papatheodorou // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2000. – V. 2, N 5. – P. 1035–1043. DOI: 10.1039/A909120C

32. **Minaev, V. S.** Polymorphous-crystalline nature of vitreous liquid  $H_2O$  / V. S. Minaev, S. P. Timoshenkov, S. P. Chernykh // J. Optoelectron. Advanced Materials. – 2004. – V. 6, N 1. – P. 103–112.

33. **Minaev, V. S.** The polymer-polymorphoid nature of glass aging / V. S. Minaev, N. M. Parfenov, S. P. Timoshenkov, V. P. Vassiliev, V. V. Kalugin, L. P. Batyunya, D. Z. Mukimov // J. Non-Cryst. Solids. – 2014. – V. 404. – P. 174–181. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.09.024

34. **Minaev, V.** New paradigm of glass structure and physicochemical essence of glass transition / V. Minaev, I. Terashkevich, S. Timoshenkov, V. Kalugin, S. Novikov // Adv. Materials Reserch. – 2008. – V. 39–40. – P. 121–126. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.39–40.121

35. **Минаев, В. С.** Генетическая взаимосвязь кристаллического, жидкого и стеклообразного состояний и ее проявление в термо- и фотоиндуцированных структурных превращениях в стеклообразующем веществе / В. С. Минаев, С. П. Тимошенко, В. В. Калугин, С. И. Ковалев / Сборник трудов VI Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники». – Санкт-Петербург: Изд-во Политехнического университета, 2008. – С. 201–202.

36. **Chen, H. S.** Sub-sub- $T_g$  enthalpy relaxation in a  $B_2O_3$  glass / H. S. Chen, C. R. Kurkjian // J. Amer. Ceram. Soc. – 1983. – V. 66, N 9. – P. 613–619. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1983.tb10608.x

37. **Yue Y.-Zh.** Characteristic temperature of enthalpy relaxation in glass / Y.-Zh. Yue // J. Non-Cryst. Solids. – 2008. – V. 354, iss. 12. – P. 1112–1118. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.11.027

38. **Ping Chen.** Longterm aging of selenide glasses: evidence of sub- $T_g$  endoterms and pre- $T_g$  exoterms / Ping Chen, P. Boolchand, D. G. Georgiev // J. Phys.: Condens. Matter. – 2010. – V. 22, N 6. – 065104. (16 pp.) DOI: 10.1088/0953-8984/22/6/065104

39. **Yue, Yanzheng.** Features of the relaxation in nyperquenched in organic glasses during annealing / Yanzheng Yue // Phys. Chem. Glasses. – 2005. – V. 46, N 4. – P. 354–358.

40. **Stephens, R. B.** Relaxation effect in glassy selenium / R. B. Stephens // J. Non-Cryst. Solids. – 1976. – V. 20, N 1. – P. 75–81. DOI: 10.1016/0022-3093(76)90108-3

41. **Minaev, V. S.** Structural and phase transformations in condensed selenium / V. S. Minaev, S. P. Timoshenkov, V. V. Kalugin // J. Optoelectron. Advanced Materials. – 2005. – V. 7, N 4. – P. 1717–1741.

42. **Johari, G. P.** Water's  $T_g$ -endotherm, sub- $T_g$  peak of glasses and  $T_g$  of water / G. P. Johari // J. Chem. Phys. – 2003. – V. 119, iss. 5. – P. 2935–2937. DOI: 10.1063/1.1586256

Авторы статьи выражают благодарность за помощь в подготовке статьи к печати О. С. Ларионовой.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2016, vol. 19, no. 2, pp. 133–143.

### Is not it time to go back to $T_g$ Tamman?

V. S. Minaev<sup>1,2</sup>, N. M. Parfenov<sup>3\*</sup>, S. P. Timoshenkov<sup>2</sup>, V. P. Vassiliev<sup>4</sup>, V. V. Kalugin<sup>2</sup>, D. Zh. Mukimov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>JSC RIMST, proezd 4806, build. 4/2, Zelenograd, Moscow 124460, Russia

<sup>2</sup>National Research University of Electronic Technology (MIET), Bld. 1, Shokin Sq., Zelenograd, Moscow 124498, Russia,

<sup>3</sup>The Moscow Aviation Institute (National Research University), 4 Volokolamsk highway, Moscow 125993, Russia,

<sup>4</sup>Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, Moscow 119991, Russia

**Abstract.** Based on the analysis of numerous experimental data shows that the generally accepted today, the glass transition temperature  $T_g$  is not. It was the result of borrowing from tammana symbol  $T_g$ , is meant the temperature of viscous flow liquid transformation into solid brittle

glassy state, and use it together symbol  $T_w$ , means the temperature tammana bend on the dependence of the «property-temperature» glass-forming substances above  $T_g$  of tammana. On the basis of the application of polymer-polymorphing representations of the structure of glass-forming substances are disclosed physico-chemical nature of the temperature curve  $T_w$  (conventional Segodnya), which is the temperature of the reverse direction interconversion of nanofragments patterns (polymorphical) high and low temperature polymorphs that coexist in the vitreous substance. The discovery in recent decades prezentatsionnogo effect located as tammana  $T_g$ , is below the standard  $T_g$ ,  $T_g$  confirms the truth of tammana characterized by increased specific heat of the heated glass.

#### Information about authors:

**Victor S. Minaev**<sup>1,2</sup> — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Chief Researcher (victor.minaev33@yandex.ru); **Nikolai M. Parfenov**<sup>3\*</sup> — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Senior Researcher (sedennik@mail.ru); **Sergey P. Timoshenkov**<sup>2</sup> — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of Department (spt@miee.ru); **Valeriy P. Vassiliev**<sup>4</sup> — Dr. Sci. (Chem.), Leading Researcher; **Victor V. Kalugin**<sup>2</sup> — Dr. Sci. (Eng.), Professor (viktor118@mail.ru); **Damir Zh. Mukimov**<sup>2</sup> — Engineer (damir@mukimov.com).

\*) Corresponding author

**Keywords:** glass transition temperature, the temperature curve according to the «property-temperature», prebendaries effect, Predict-TimeSeries effect

## References

- Rao K. J. Structural Chemistry of Glasses. North Holland: Elsevier, 2002. 584 p. DOI: 10.1016/B978-0-08-043958-7.50034-0
- Tamman G., Hesse W. Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten [Dynamic crossover in polymers. Role of molecular weight]. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1926, bd. 156, s. 245—257. (In Ger.) DOI: 10.1002/zaac.19261560121
- Tamman G. *Stekloobraznoe sostoyanie* [Glassy state]. Leningrad; Moscow: ONTI. Glavnaya redaktsiya obshchekhimicheskoi literatury, 1935. 136 p. (In Russ.)
- Mazurin O. V. *Steklovanie* [Fiberglass]. Leningrad: Nauka, 1986. 158 p. (In Russ.)
- Artamonova M. V. *Stekloobraznoe sostoyanie* [Glassy state]. In: *Khimicheskaya tekhnologiya stekla i sitallov* [Chemical technology of glass and glassware]. Moscow: Stroizdat, 1983. Pp. 9—16. (In Russ.)
- Landa L., Landa K., Thomsen S. *Uncommon description of common glasses*. V. 1: Fundamentals of the united theory of glasses formation and glass transition. St. Peterburg: Yanus Publishing House, 2004. 136 p.
- Lindig O. In: Beiträge Zur Angewandten Glasforschung. Hrsg. E. Schott. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 1959. 361 s. (S. 209—220). (In Ger.)
- Winter-Klein A. Evolution de la viscosité du verre en fonction de la température. *Verres et refractaires*, 1953, vol. 7, no. 4, pp. 217—227. (In Fr.)
- Winter-Klein A. Struktura i fizicheskie svoystva stekla [Structure and physical properties of glass]. In: *Stekloobraznoe sostoyanie. Trudy 4-go Vsesoyuznogo soveshchaniya* [Glassy state. Proceedings of the 4th All-Union Conference]. Moscow; Leningrad: Nauka, 1965. Pp. 45—54. (In Russ.)
- Shelby J. E. *Introduction to glass science and technology*. Cambridge (UK): Royal Society of Chemistry, 1997. 244 p.
- Jones G. O. *Glass*. London: Methuen Publishing, 1956. 119 p.
- Kobeko P. P. *Amorfnye veshchestva* [Amorphous substances]. Moscow; Leningrad: Izd-vo Akademii Nauk, 1952, 432 p. (In Russ.)
- Kobeko P. P. *Amorfnoe sostoyanie* [Amorphous state]. Leningrad; Moscow: Tekhniko-ekonomicheskoe izd-vo, 1933. 88 p. (In Russ.)
- Mazurin O. V., Minko N. I. *Osobennosti stekloobraznogo sostoyaniya i stroeniya oksidnykh stekol* [Features of the glassy state and structure of oxide glasses]. Moscow: MISI, BTISM, 1983. 123 p. (In Russ.)
- Nemilov S. V. Vyazkost' stekol i ikh rasplavov [Viscosity of glasses and their melts]. In: *Fiziko-khimicheskie osnovy proizvodstva opticheskogo stekla* [Physico-chemical basis for the production of optical glass]. Leningrad: Khimiya, 1976, pp. 235—250. (In Russ.)
- Rawson H. *Inorganic glass-forming systems*. London; New York: Academic Press, 1967. 312 p.
- Feltz A. *Amorphe und glasartige anorganische Festkörper*. Berlin: Akademie-Verlag, 1983. 460 s. (In Ger.)
- Appen A. A. *Khimiya stekla* [Chemistry of Glass]. Leningrad: Khimiya, 1974. 352 p. (In Russ.)
- Nemilov S. V. Vyazkost' i struktura stekla [Viscosity and structure of glass]. In: *Stekloobraznoe sostoyanie. Trudy 4-go Vsesoyuznogo soveshchaniya* [Glassy state. Proceedings of the 4th All-Union Conference]. Moscow; Leningrad: Nauka, 1965, pp. 64—68. (In Russ.)
- Golubkov V. V. Relaxation of structure in the glass transition interval  $B_2O_3$ . *Glass Physics and Chemistry*, 1989, vol. 15, no. 3, pp. 467—479. (In Russ.)
- Golubkov V. V. On the kinetics of the relaxation of the structure of sodium borate glasses in the glass transition interval from the RMU data. *Glass Physics and Chemistry*, 1999, vol. 25, no. 6, pp. 625—634. (In Russ.)
- Golubkov V. V., Onushchenko P. A. Temperature dependences of density of sodium borosilicate glasses in equilibrium states at temperatures below a vitrification temperature. *Glass Physics and Chemistry*, 2013, vol. 39, no. 1, pp. 11—18. DOI: 10.1134/S1087659613010070
- Popescu M. A. *Non-Crystalline Chalcogenides*. Dordrecht; Boston; London: Kluwer Academic Publishers, 2000, 377 p.
- Minaev V. S. Concept of polymeric polymorphous-crystalloid structure of glass and chalcogenide systems: structure and relaxation of liquid and glass. In: *Semiconducting Chalcogenide Glass I*. Eds: R. Fairman, B. Ushkov, V. 78 of Semiconductors and semimetals. Amsterdam; New-York: Elsevier-Academic Press, 2004, pp. 139—179.
- Minaev V. S., Timoshenkov S. P., Kalugin V. V. Some features of the glass transition process by the example of chalcogenide glass systems. *J. Optoelectron. Advanced Materials*, 2011, vol. 13, no. 11—12, pp. 1393—1399.
- Minaev V. S., Parfenov N. M., Timoshenkov S. P., Kalugin V. V., Batyunya L. P., Mukimov D. Zh. The polymer-polymorphoid nature of glass aging process. *Modern Electronic Materials*, 2015, vol. 1, no. 4, pp. 97—102. DOI: 10.1016/j.moem.2016.02.002
- Eisenberg A., Tobolsky A. V. Equilibrium polymerization of selenium. *J. Polym. Sci.*, 1960, vol. 46, no. 147, pp. 19—28. DOI: 10.1002/pol.1960.1204614703
- Gerber Th., Himmel B., Lorenz H., Stachel D. Phase transitions vitreous and amorphous  $SiO_2$ . *Cryst. Res. Technol.*, 1988, vol. 23, no. 10—11, pp. 1293—1302. DOI: 10.1002/crat.2170231018
- Minaev V. S. Polymorphic-crystalloid structure of glass. *Glass Physics and Chemistry*, 1996, vol. 22, no. 3, pp. 314—325. (In Russ.)
- Pauling L. *Obshchaya khimiya* [General Chemistry]. Moscow: Mir, 1974. 747 p. (In Russ.)
- Pavlatou E. A., Papatheodorou G. N. Raman spectroscopic study  $BeCl_2$  in the crystalline, glassy and liquid states and a molten  $BeCl_2$ - $CsCl$  mixtures. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, vol. 2, no. 5, pp. 1035—1043. DOI: 10.1039/A909120C
- Minaev V. S., Timoshenkov S. P., Chernykh S. P. Polymorphous-crystalloid nature of vitreous liquid  $H_2O$ . *J. Optoelectron. Advanced Materials*, 2004, vol. 6, no. 1, pp. 103—112.
- Minaev V. S., Parfenov N. M., Timoshenkov S. P., Vassiliev V. P., Kalugin V. V., Batyunya L. P., Mukimov D. Z. The polymer-polymorphoid nature of glass aging. *J. Non-Cryst. Solids*, 2014, vol. 404, pp. 174—181. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.09.024
- Minaev V., Terashkevich I., Timoshenkov S., Kalugin V., Novikov S. New paradigm of glass structure and physicochemical essence of glass transition. *Adv. Materials Research*, 2008, vol. 39—40, pp. 121—126. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.39-40.121
- Minaev V. S., Timoshenkov S. P., Kalugin V. V., Kovalev S. I. Genetic relationship of crystalline, liquid and vitreous states and its manifestation in thermo- and photoinduced structural transformations in a glass-forming substance. *Sbornik trudov VI Mezhdunarodnoi konferentsii «Amorfnye i mikrokristallicheskie poluprovodniki» = Proceedings of the VI International Conference «Amorphous and Microcrystalline Semiconductors»*. St. Peterburg: Izd-vo Politehnicheskogo universiteta, 2008. Pp. 201—202. (In Russ.)
- Chen H. S., Kurkjian C. R. Sub-sub- $T_g$  enthalpy relaxation in a  $B_2O_3$  glass. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1983, vol. 66, no. 9, pp. 613—619. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1983.tb10608.x
- Yue Y.-Zh. Characteristic temperature of enthalpy relaxation in glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 2008, vol. 354, no. 12, pp. 1112—1118. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.11.027
- Ping Chen, Boolchand P., Georgiev D. G. Longterm aging of selenide glasses: evidence of sub- $T_g$  endotherms and pre- $T_g$  exotherms. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2010, vol. 22, no. 6, art. no. 065104. (16 pp.). DOI: 10.1088/0953-8984/22/6/065104
- Yue Yanzheng. Features of the relaxation in hyperquenched in organic glasses during annealing. *Phys. Chem. Glasses*, 2005, vol. 46, no. 4, pp. 354—358.
- Stephens R. B. Relaxation effect in glassy selenium. *J. Non-Cryst. Solids*, 1976, vol. 20, no. 1, pp. 75—81. DOI: 10.1016/0022-3093(76)90108-3
- Minaev V. S., Timoshenkov S. P., Kalugin V. V. Structural and phase transformations in condensed selenium. *J. Optoelectron. Advanced Materials*, 2005, vol. 7, no. 4, pp. 1717—1741.
- Johari G. P. Water's  $T_g$ -endotherm, sub- $T_g$  peak of glasses and  $T_g$  of water. *J. Chem. Phys.*, 2003, vol. 119, no. 5, pp. 2935—2937. DOI: 10.1063/1.1586256

**Acknowledgements.** The authors of the article express their gratitude for the help in the preparation of the article for the publication of O. S. Larionova.