

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

А НЕ ПОРА ЛИ ВЕРНУТЬСЯ К T_g ТАММАНА?

© 2016 г. В. С. Минаев^{1,2}, Н. М. Парфёнов³, С. П. Тимошенко²,
В. П. Васильев⁴, В. В. Калугин², Д. Ж. Мукимов²

¹НИИ Материаловедения,

проезд 4806, д. 4, стр. 2, Зеленоград, Москва, 124460, Россия

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

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

⁴Московский 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-полиморфных представлений о строении стеклообразующего вещества раскрыта физико-химическая сущность температуры изгиба T_w (общепринятой сегодня T_g), являющейся температурой реверса направления взаимопревращения нанофрагментов структуры (полиморфидов) 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 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 кас-

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

тельных 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 научным сообществом [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 размягчения стекла или, как сейчас принято гово-

рить, 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

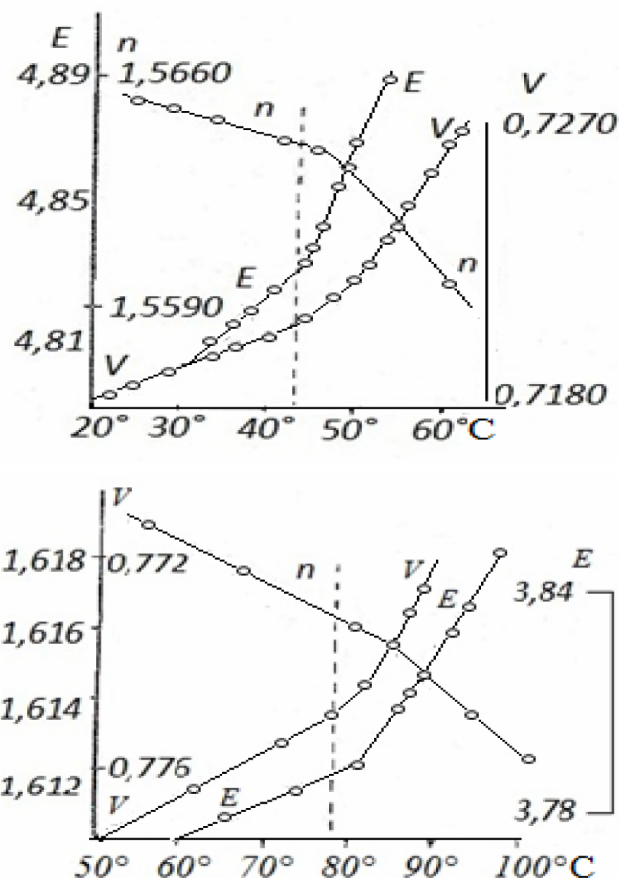


Рис. 1. Зависимости «свойство—температура» для стеклообразующих салицина (а) и бруцина (б): E — диэлектрическая постоянная; V — удельный объем; n — коэффициент преломления. Пунктир — положение температуры T_g [3]

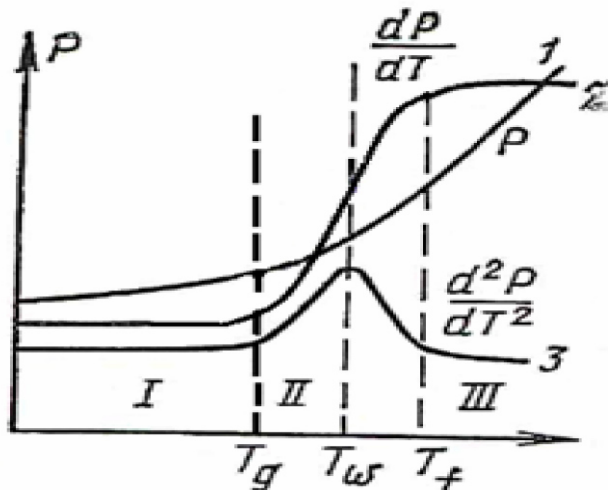


Рис. 2. Температурные зависимости физических свойств в интервале размягчения [3, 5]

Тамманом: 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 η и удельное сопротивление ρ). 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 о том, 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 неправомочность 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 ~ 2 — 3 порядка величины. Отсюда также следует вывод, что «современная» T_g [16, 17] на самом деле таковой не является, а действительной температурой застекловывания, 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_η^* , требуемая для перемещения атомов, уменьшается. И, наоборот, при переходе от вязкотекучего состояния в твердое стеклообразное E_η^* возрастает. Значение E_η^* 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 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

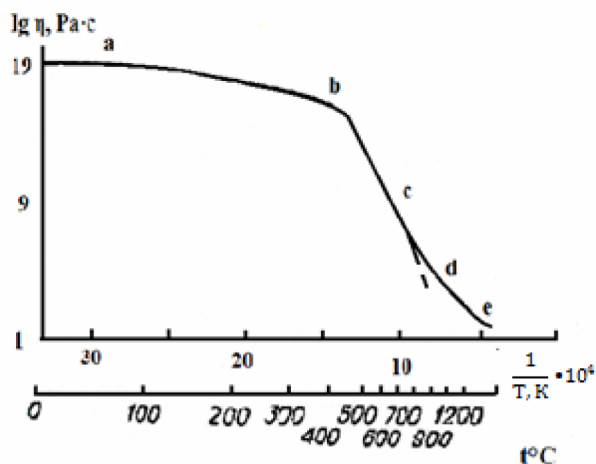


Рис. 3. Температурная зависимость вязкости стекла состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ [15]

Таблица 1

Значение свободных энергий активации вязкого течения E_η^* при переходе в хрупкое состояние в сопоставлении с энергиями химических связей E_d для простых стекол в ккал/моль [19]

Параметр	Вещество						
	Se	As_2S_3	As_2Se_3	GeSe_2 (экстрап.)	SiO_2	GeO_2	BeF_2
E_η^* , ккал/моль	31 ± 1	47 ± 1	45 ± 2	52 ± 1	114 ± 10	73 ± 4	55 ± 3
E_d , ккал/моль	41	61	43 ± 3	52 ± 3	110 ± 5	82 ± 3	89 ± 1
$\Delta\%E_d$	24,5	23	4,5	0	2,5	11	38

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_π .

При увеличении содержания воды в стеклообразующем B_2O_3 одновременно с понижением T_g наблюдается и понижение T_π , 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, фактически T_π В. В. Голубкова — это аналог $T_{g(T)}$, полностью подтверждающий обоснованность применения последней.

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

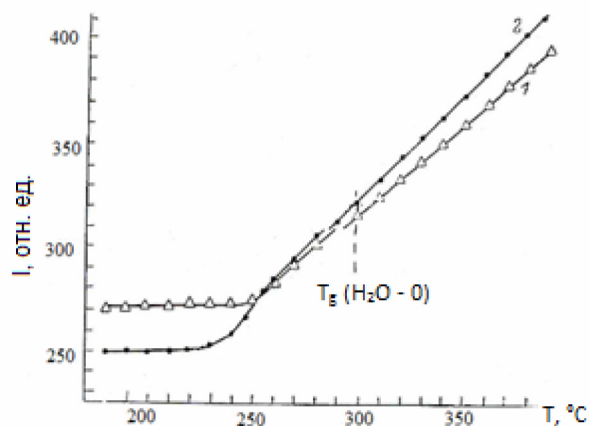


Рис. 4. Зависимости интенсивности малоуглового рассеяния I от температуры для «сухих» (отсутствие H_2O) образцов B_2O_3 в состоянии равновесия при углах рассеяния $400'$ (1) и $40'$ (2) [20]

Так Ж. Е. 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 $T_{g(T)}$ — температура перехода в стеклообразное состояние или, напротив, температура, при которой твердое тело переходит в вязкоупругое 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 90-х — начале 2000 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°C) содержит 40 % мономера Se_8 (в виде нанофрагментов (полиморфоидов)) оноклинной низкотемпературной ПМ (**НТПМ**), а при 427°C — 25 %. Остальное приходится на гексагональную высокотемпературную ПМ (**ВТПМ**), путем плавления которой и образуется расплав.

Наличие нанофрагментов структуры (полиморфоидов) ВТПМ и НТПМ констатируется для расплава серы [16] и SiO_2 [28], на основе анализа, проведенного в работе [29], а также для H_2O [30] и BeCl_2 [31] на основе анализа, проведенного в работе [32, 33].

При охлаждении стеклообразующий расплав, состоящий из полиморфоидов ВТПМ и НТПМ, про-

ходит последовательно область стабильности ВТПМ (от температуры плавления T_m до температуры превращения T_{tr} ВТПМ $\leftrightarrow$ 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 $\leftrightarrow$ НТПМ H_{tr} [25]. Для стеклообразующего расплава также характерны пороговые энтальпия и температура превращения полиморфоидов ВТПМ $\leftrightarrow$ 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 $\leftrightarrow$ 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 стеклования 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

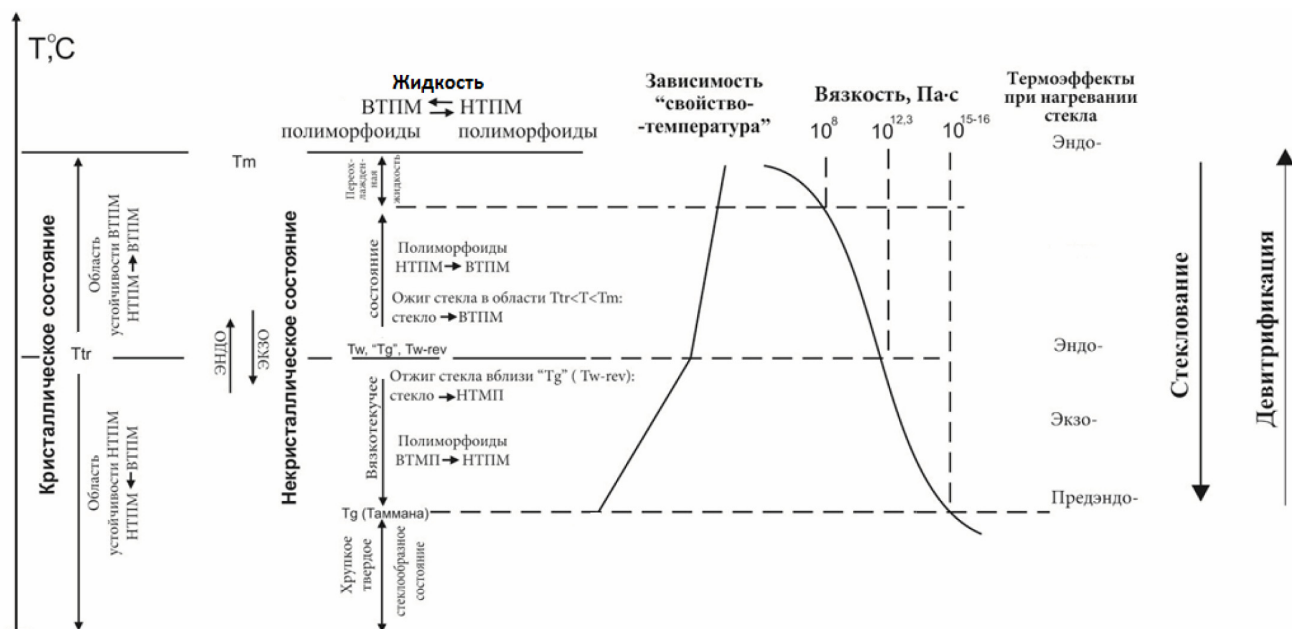


Рис. 5. Обобщенная схема релаксационных процессов в конденсированном стеклообразующем веществе [25]

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 $T_{w\text{-rev}}$, символизирующее пионерскую роль Г. Таммана в установлении этого перегиба и его физико-химической природы.

Температура T_g , или $T_{w\text{-rev}}$, 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].

Таблица 2

Общепринятая сегодня T_g (или $T_{w\text{-rev}}$) и T_{tr} [34]

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

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 $T_{w\text{-rev}}(T_w)$ и является ее предтечей (*precursor*).

Ниже температуры $T_{w\text{-rev}}$ 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 °C ниже температуры «современной» T_g , т. е. $T_{w(T)}$.

Наличие в стекле предэндотермического эффекта 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 $T_{w\text{-rev}}$ ($T_{w(T)}$, или «современная» T_g) в стеклообразующем веществе (рис. 5) [25].

Предэндотермический эффект наблюдался в стекле В₂O₃ [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 В₂O₃, 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 образца ΔC_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 , увеличиваю-

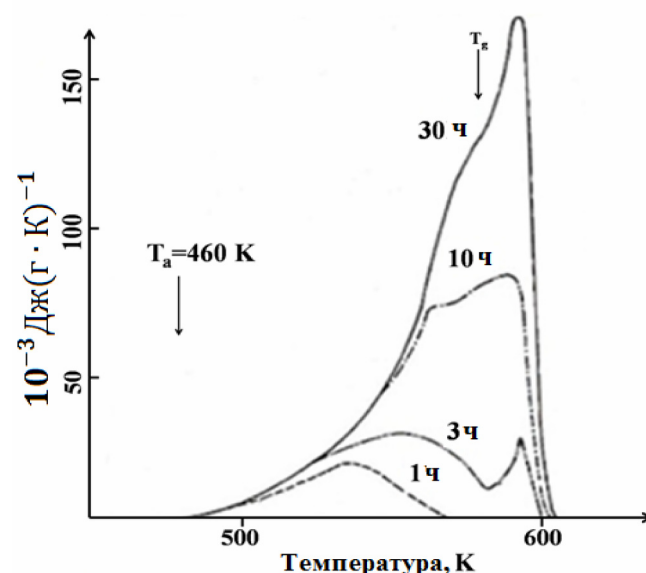


Рис. 6. Зависимости теплоемкости ΔC_p стекла В₂O₃ от времени отжига t_a при температуре отжига $T_a = 460$ К [36]

щийся 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.B. 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 ~ 120 °С, с последующим экзотермическим пиком с максимумом ~ 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, которая 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 экзопревращением 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).

Пред- T_g -экзотерма ($pre-T_g exotherm$) связана с закалкой стекла с сохранением в нем большого количества полиморфоеидов ВТПМ, стабильных только выше общепринятой (нетаммановской) T_g . При медленном нагреве в процессе сканирования эти полиморфоеиды превращаются в полиморфоеиды стабильной здесь низкотемпературной полиморф-

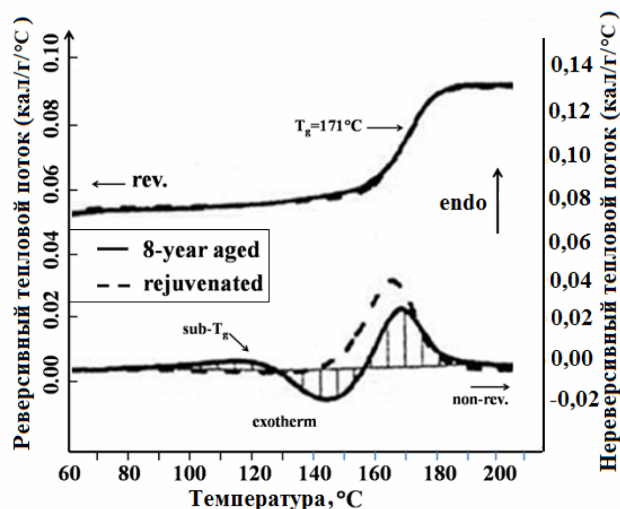


Рис. 7. Модулированная дифференциальная сканирующая калориметрия стекла $As_{37,5}Se_{62,5}$, старевшего в лабораторных условиях в течение 8 лет (1) и после обновления (2) путем нагрева выше T_g с последующим охлаждением [38]:

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

ной модификации с выделением избыточного тепла (экзоэффект). В достаточно медленно охлаждаемом «обновленном» стекле большая часть полиморфоидов ВТПМ превращается 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 $T_{w\text{-rev}}$ -эндотерма — эндотерма превращения полиморфоидов НТПМ в полиморфоиды ВТПМ, характеризующая «обновленное» стекло, т. е. стекло, нагретое выше $T_g(T_{w\text{-rev}})$ 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 постаммановский 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 эффект (пред-эндотерма, эндотермический предпик, суб- T_g -пик), расположенный на 10—70 °C 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. : 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 température / 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 und 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 B_2O_3 / В. В. Голубков // Физика и химия стекла. — 1989. — Т. 15, № 3. — С. 467—479.
21. Голубков, В. В. О кинетике релаксации структуры на триевоборатных 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-crystalloid 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 mixtures / 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-crystalloid 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.jnoncrsol.2014.09.024

34. Minaev, V. New paradigm of glass structure and physico-chemical 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.jnoncrsol.2006.11.027

38. Ping Chen. Longterm aging of selenide glasses: evidence of sub- T_g endotherms and pre- T_g exotherms / 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 hyperquenched 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. 132–143.

Is not it time to go back to T_g Tamman?

V. S. Minaev^{1,2}, N. M. Parfenov³, S. P. Timoshenkov², V. P. Vasil'ev⁴, V. V. Kalugin², D. Zh. Mukimov²

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

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

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

⁴Lomonosov 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.

Keywords: glass transition temperature, the temperature curve according to the “property–temperature”, prebendaries effect, Predict-TimeSeries effect.

References

1. Rao K. J. Structural Chemistry of Glasses. North Holland: Elsevier, 2002. 584 p. DOI: 10.1016/B978–0–08–043958–7.50034–0
2. Tamman G., Hesse W. Die Abhängigkeit der Viscosität 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
3. Tamman G. Stekloobraznoe sostoyanie [Glassy state]. Leningrad; Moscow: ONTI. Glavnaya redaktsiya obshchekhimicheskoi literatury, 1935. 136 p. (In Russ.)
4. Mazurin O. V. Steklovanie [Fiberglass]. Leningrad: Nauka, 1986. 158 p. (In Russ.)

5. Artamonova M. V. *Stekloobraznoe sostoyanie* [Glassy state]. In: *Khimicheskaya tekhnologiya stekla i sitallov* [Chemical technology of glass and glassware]. Moscow: Stroiizdat, 1983. Pp. 9—16. (In Russ.)
6. 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. Petersburg: Yanus Publishing House, 2004. 136 p.
7. Lindig O. In: *Beiträge Zur Angewandten Glasforschung*. Hrsg. E. Schott. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 1959. 361 s. (S. 209—220). (In Ger.)
8. 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.)
9. 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.)
10. Shelby J. E. *Introduction to glass science and technology*. Cambridge (UK): Royal Society of Chemistry, 1997. 244 p.
11. Jones G. O. *Glass*. London: Methuen Publishing, 1956. 119 p.
12. Kobeko P. P. *Amorfnye veshchestva* [Amorphous substances]. Moscow; Leningrad: Izd-vo Akademii Nauk, 1952. 432 p. (In Russ.)
13. Kobeko P. P. *Amorfnoe sostoyanie* [Amorphous state]. Leningrad; Moscow: Tekhniko-ekonomicheskoe izd-vo, 1933. 88 p. (In Russ.)
14. 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.)
15. 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.)
16. Rawson H. *Inorganic glass-forming systems*. London; New York: Academic Press, 1967. 312 p.
17. Feltz A. *Amorphe und glasartige anorganische Festkörper*. Berlin: Akademie-Verlag, 1983. 460 s. (In Ger.)
18. Appen A. A. *Khimiya stekla* [Chemistry of Glass]. Leningrad: Khimiya, 1974. 352 p. (In Russ.)
19. 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.)
20. 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.)
21. 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.)
22. 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
23. Popescu M. A. *Non-Crystalline Chalcogenides*. Dordrecht; Boston; London: Kluwer Academic Publishers, 2000. 377 p.
24. 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.
25. 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.
26. Minaev V. S., Parfenov N. M., Timoshenkov S. P., Kalugin V. V., Batyunya L. P., Mukimov D. Z. Polymer-polymorphoid nature of the glass aging process. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2014, vol. 17, no. 1, pp. 17—23. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2014-1-17-23
27. 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
28. 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
29. Minaev V. S. Polymorphic-crystalloid structure of glass. *Glass Physics and Chemistry*, 1996, vol. 22, no. 3, pp. 314—325. (In Russ.)
30. Pauling L. *Obshchaya khimiya* [General Chemistry]. Moscow: Mir, 1974. 747 p. (In Russ.)
31. 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
32. 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.
33. 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
34. Minaev V., Terashkevich I., Timoshenkov S. P., 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
35. 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. Petersburg: Izd-vo Politehnicheskogo universiteta, 2008. Pp. 201—202. (In Russ.)
36. 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
37. 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
38. 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
39. Yue Yanzheng. Features of the relaxation in hyperquenched in organic glasses during annealing. *Phys. Chem. Glasses*, 2005, vol. 46, no. 4, pp. 354—358.
40. 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
41. 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.
42. 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

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

Victor S. Minaev — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Chief Researcher (victor.minaev33@yandex.ru); **Nikolai M. Parfenov** — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Senior Researcher (sedennik@mail.ru); **Sergey P. Timoshenkov** — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of Department (spt@miee.ru); **Valerii P. Vasil'ev** — Dr. Sci. (Chem.), Leading Researcher; **Victor V. Kalugin** — Dr. Sci. (Eng.), Professor (vikt118@mail.ru); **Damir Zh. Mukimov** — Engineer (damir@mukimov.com).