



Утверждаю  
Директор ФГБУН  
ИАиЭ СО РАН  
Академик РАН  
*А.М. Шалагин*  
«28» ноября 2016 г.

### ОТЗЫВ

#### ведущей организации на диссертацию

Мункуевой С.Б. «Температурная зависимость вязкости стеклообразующих расплавов в широком интервале, включающем область перехода жидкость-стекло», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

#### Актуальность работы

Вязкость стекол и их расплавов является довольно чувствительным индикатором молекулярно-кинетических процессов, происходящих в стеклообразных системах. Исследование вязкого течения представляет большой интерес как для решения фундаментальных проблем в области физики стеклообразного состояния, так и для решения прикладных задач, связанных с технологией стекла, в частности, с поиском оптимального режима отжига стекол. Несмотря на успехи, достигнутые в описании вязкости в области стеклования, выяснение природы и молекулярного механизма вязкого течения стеклообразующих жидкостей остается актуальной проблемой, не решенной до конца. В настоящее время нет общепризнанной теории, способной объяснить и описать текучесть стекол и их расплавов в широком интервале температур. Остается не совсем ясной причина резкого повышения вязкости жидкости в области ее стеклования, на протяжении многих лет продолжается дискуссия о природе перехода жидкость-стекло (фазовый переход или нет).

Исследованию этих вопросов, имеющих важное научное и прикладное значение, и посвящена диссертационная работа Мункуевой С.Б.

## Содержание работы

Диссертация состоит из Введения, пяти глав и Заключения.

Во Введении подчеркивается актуальность тематики исследования, провозглашается цель и сформулированы задачи, обсуждается научная новизна, практическая значимость, сформулированы основные защищаемые положения.

В первой главе диссертационной работы дается краткий обзор и анализ существующих подходов к природе и описанию вязкого течения стекол и их расплавов в связи с особенностями атомно-молекулярного строения этих систем. Дается информация о строении жидкостей, неорганических стекол и аморфных органических полимеров.

Вторая глава посвящена разработке конфигурационно-активационной модели вязкого течения стеклообразующих жидкостей. Она является основной главой диссертации.

В ее первой части дается краткий обзор и анализ наиболее распространенных эмпирических уравнений вязкости расплавов стекол. Основываясь на работе Меерлендера, Мункуева С.Б. приходит к выводу, что уравнение Энкеля с учетом модификации Меерлендера наиболее точно описывает температурную зависимость вязкости стеклообразующих расплавов в широком интервале температур.

Из разработанной молекулярной модели вязкого течения Мункуева С.Б. выводит теоретическое уравнение вязкости, которое фактически совпадает с эмпирическим уравнением Энкеля, параметры которого приобретают определенный физический смысл.

При выводе уравнения вязкости предполагается, что переход кинетической единицы, из одного равновесного положения в другое обусловлен, во-первых, локальным конфигурационным изменением

структуры у данной кинетической единицы и, во-вторых, ее активированным перескоком в микрообласть конфигурационного структурного изменения. При этом локальное конфигурационное изменение структуры (первый этап) рассматривается как необходимое условие активированного перескока кинетической единицы (второй этап элементарного акта текучести). Предлагаемая модель названа конфигурационно-активационной моделью вязкого течения.

При описании локального конфигурационного структурного изменения привлекается модель делокализованных атомов, предложенная научным руководителем. Делокализация активного атома (типа связанного мостикового атома кислорода в мостике Si-O-Si) приводит к локальному конфигурационному изменению структуры в результате перегруппировки соседних частиц. В конфигурационно-активационной модели специфика своеобразной температурной зависимости вязкости стеклообразующих жидкостей объясняется зависимостью от температуры локального конфигурационного изменения структуры.

Для проверки полученного уравнения используются экспериментальные данные электронного справочника - базы данных SciGlass. Показано, что для 27 различных составов щелочносиликатных, германатных и боратных неорганических стекол полученное уравнение находится в удовлетворительном согласии с опытными данными о вязкости в широком интервале температур. Уравнение содержит три подгоночных параметра: предэкспоненциальный множитель  $\eta_0$ , энергия делокализации атома  $\Delta\varepsilon_e$  и потенциал перескока частицы  $\Delta F_\infty$ . Предэкспоненциальный множитель  $\eta_0$  определяется путем экстраполяции кривой вязкости к повышенным температурам (с помощью полинома Лагранжа). Значение этого параметра  $\eta_0$  для данного состава стекла является постоянной величиной, не зависящей от температуры. Поэтому подгоночными являются фактически оставшиеся два параметра  $\Delta\varepsilon_e$  и  $\Delta F_\infty$ .

Таким образом, диссертантом получено новое уравнение вязкости стеклообразующих расплавов, которое находится в согласии с экспериментальными данными в широком интервале температур.

В третьей главе в рамках конфигурационно-активационной модели текучести обсуждается природа температурной зависимости свободной энергии активации вязкого течения.

Из сравнения полученного уравнения вязкости с уравнением Эйринга следует, что свободная энергия активации вязкого течения  $\Delta F_\eta$  представляет собой сумму двух слагаемых: потенциала перескока атома  $\Delta F_\infty$  и потенциала локального конфигурационного изменения структуры  $\Delta F_s(T)$ , который экспоненциально зависит от температуры.

При высоких температурах второе слагаемое  $\Delta F_s(T)$  обращается в нуль и свободная энергия активации текучести оказывается постоянной величиной, не зависящей от температуры ( $\Delta F_\eta = \Delta F_\infty = \text{const}$ ), в соответствии с экспериментом.

С понижением температуры, в области стеклования, конфигурационно-активационная модель предсказывает резкий, экспоненциальный рост свободной энергии активации вязкого течения (за счет сильной температурной зависимости потенциала локального конфигурационного изменения структуры в этой области).

При варьировании двух подгоночных параметров, а именно энергии делокализации атома  $\Delta \varepsilon_e$  и потенциала перескока частицы  $\Delta F_\infty$ , предложенное уравнение успешно описывает температурную зависимость свободной энергии активации вязкого течения в широком интервале температуры для различных стекол.

Четвертая глава посвящена сравнению развиваемой модели текучести с валентно-конфигурационной теорией вязкого течения Немилова.

Исходя из формулы Немилова для объема мостикового атома кислорода и соотношения Сандитова для объема делокализации атома, в результате ряда выкладок Мункуева С.Б. получает равенство, согласно которому отношение

этих двух объемов равно отношению упругих модулей - модуля объемного сжатия  $B$  и модуля сдвига  $G$ , откуда в приближении постоянства отношения упругих модулей наблюдается линейная корреляция между объемом делокализации атома и объемом мостикового атома кислорода в мостике Si-O-Si.

На основе полученных результатов в данной главе делается вывод о том, что в развиваемой модели кинетической единицей, ответственной за вязкое течение неорганических стекол, является мостиковый атом типа атома кислорода в мостике Si-O-Si.

В данной главе обсуждаются другие аспекты связи между указанными двумя подходами. В частности, установлена линейная корреляция между энергией делокализации атома и свободной энергией активации текучести при температуре стеклования.

В пятой главе рассмотрены некоторые аспекты перехода стекло-жидкость (процесса, обратного стеклованию). Вводится энтальпия делокализации атома  $\Delta H_e$ , равная работе, совершаемой при делокализации атома против внутреннего и внешнего давлений.

Из модели делокализованных атомов Мункуева С.Б. получила соотношение, совпадающее по внешнему виду с известным уравнением Клапейрона-Клаузиуса для фазовых переходов, где скрытой теплоте и температуре фазового перехода соответствуют энтальпия делокализации атома  $\Delta H_e$  и температура стеклования  $T_g$ , а изменению объема при фазовом переходе  $\Delta v$  – объем  $\Delta v_e$ , необходимый для делокализации атома. Аналогично тому, как отношение скрытой теплоты фазового перехода к температуре перехода ( $\Delta q/T$ ) равно энтропии фазового перехода ( $\Delta S = \Delta q/T$ ), отношение энтальпии  $\Delta H_e$  к температуре стеклования названо энтропией квазифазового перехода стекло-жидкость  $\Delta S_e = \Delta H_e/T_g$ , которая оказывается постоянной величиной для различных стеклующихся систем:  $(\Delta S_e/k) = \Delta H_e/kT_g \approx \text{const} \approx 3$ .

Отсюда следует определенный критерий перехода стекло-жидкость: стекло размягчается при нагревании, когда энергия тепловых колебаний

решетки  $3kT_g$ , приходящая на атом, становится равной или больше энthalпии делокализации атома  $3kT_g \geq \Delta H_e$ , т.е. когда размораживается процесс делокализации атома. А стеклование жидкости объясняется замораживанием данного процесса.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

### Оценка новизны и достоверности

Основные элементы новизны полученных в диссертации результатов:

Предложена новая модель вязкого течения стеклообразующих жидкостей. На ее основе получено уравнение, успешно описывающее температурную зависимость вязкости расплавов стекол в широком интервале температур, включающем область перехода жидкость-стекло.

1. Развито представление о том, что локальное конфигурационное изменение структуры служит необходимым условием реализации основного элементарного акта вязкого течения стеклообразующего расплава – активированного перехода кинетической единицы (мостикового атома) в микрообласть конфигурационного структурного изменения. Конфигурационное изменение структуры играет решающую роль в температурной зависимости вязкого течения стекол и их расплавов.

2. Впервые введена энтропия делокализации атома (энтропия квазифазового перехода стекло-жидкость), которая при температуре размягчения является постоянной величиной у стекол различной химической природы, что может служить в качестве критерия перехода стекло-жидкость.

Достоверность полученных результатов подтверждается согласием расчетов с экспериментальными и литературными данными, а также использованием известных методов и приемов физико-математического описания.

Полученные данные опубликованы в рецензируемых научных журналах из Перечня, утвержденного ВАК (Журнал физической химии, Физика твердого тела, Журнал технической физики, Физика и химия стекла),

результаты исследований докладывались на региональных, Всероссийских, международных конференциях.

### Практическая значимость результатов работы

Результаты исследований могут быть использованы при прогнозировании и расчетах ряда важных свойств стеклообразных материалов. Полученные данные приведены в виде удобных таблиц и графиков, которые могут служить в качестве справочного материала, необходимого для решения как научных, так и практических задач.

Результаты найдут применение в учебном процессе ряда вузов, например, в спецкурсах «Физика неупорядоченных систем», «Введение в физику конденсированного состояния» физико-технического факультета Бурятского государственного университета.

### Замечания по диссертационной работе

1. Четвертая глава посвящена сравнению предлагаемой модели вязкого течения с валентно-конфигурационной теорией вязкого течения Немилова. Однако из содержания этой главы остается не совсем ясным, чем конкретно отличаются эти два подхода друг от друга?

2. В подходе Мункуевой выдвигается идея, что элементарный акт вязкого течения стеклообразующих расплавов состоит из двух последовательных этапов: локальное конфигурационное изменение структуры у данной кинетической единицы (первый этап) и ее активированный перескок в микрообласть конфигурационного структурного изменения (второй этап). В связи с этим возникает вопрос: из каких физических соображений возникает необходимость подобного разделения?

3. Касательно описания экспериментальных данных о температурной зависимости вязкости. Уравнение вязкости, полученное из предлагаемой конфигурационно-активационной модели, содержит три параметра: предэкспоненциальный множитель ( $\eta_0$ ), энергия делокализации атома ( $\Delta\varepsilon_e$ ) и потенциал перескока атома ( $\Delta F_\infty$ ). Из работы не совсем понятно, какие преимущества имеет предлагаемое уравнение в описании

экспериментальных данных в сравнении с известными эмпирическими уравнениями Фогеля-Фульчера-Таммана, Уотертона, Брэдбури и других, содержащих также три подгоночных параметра?

4. Параграф 2.2. «Анализ эмпирических уравнений вязкости стеклообразующих жидкостей», на наш взгляд, из второй главы надо было перенести в первую главу, где дается обзор существующих теоретических уравнений вязкости.

5. В списке используемой литературы встречаются старые работы. Можно было убрать из списка работы Бачинского А.И. (1913) [39], Евстропьева К.С. (1937) [59], Дулитла (1951) [40], Пospelова (1955) [35] и др., добавить свежие ссылки.

Приведенные замечания не носят принципиальный характер и не снижают общий уровень работы, достаточный для кандидатской диссертации.

### Заключение

Диссертационная работа Мункуевой С.Б. «Температурная зависимость вязкости стеклообразующих расплавов в широком интервале, включающем область перехода жидкость-стекло» представляет собой завершённое научное исследование. Она написана ясно, понятно и качественно оформлена.

Автореферат диссертации правильно и полно передает содержание и основные результаты работы.

По актуальности решаемых задач, по научной значимости полученных результатов, по уровню выполнения данная диссертационная работа удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским

диссертациям, а ее автор Мункуева Светлана Бадмаевна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Диссертация и отзыв на нее обсуждались на заседании семинара Института автоматики и электрометрии (ИАиЭ) СО РАН.

Отзыв составил:

Д.ф.-м.н. по специальности 01.04.04-физическая электроника, в том числе квантовая, профессор,

главный научный сотрудник ФГБУН ИАиЭ СО РАН

Малиновский Валерий Константинович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт автоматики и электрометрии СО РАН (ФГБУН ИАиЭ СО РАН)

630090, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга, д. 1

E-mail: [malinovsky@iae.nsk.su](mailto:malinovsky@iae.nsk.su)

Телефон: 8 (383) 330-90-48.

Подпись В.К. Малиновского заверяю

Ученый секретарь ФГБУН ИАиЭ СО РАН,

д.т.н., с.н.с.

"28" ноября 2016 г.



С.В. Михляев.