

Отзыв  
официального оппонента  
Егранова Александра Васильевича

на диссертационную работу Мункуевой Светланы Бадмаевны «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 темы диссертации и цель работы. Природа вязкого течения в расплавах окислов имеет отношение не только к технологическим процессам - варки стекол, но и к изменениям в глубинах Земли, например течению магмы и передвижению континентов, а также безопасности захоронения ядерных отходов и структуре эмульсий. Однако температурная зависимость вязкости расплавов окислов остается не до конца понятой. Вязкость расплавов окислов имеет активационный или аррениусовский характер, однако энергия активации остается постоянной только в пределах низких или высоких температур. С повышением температуры энергия активации вязкости уменьшается, причем изменения происходят как раз в наиболее интересном для технологических целей интервале температур.

В связи с этим актуальность темы диссертационной работы Светланы Мункуевой, посвященной выводу обобщенного уравнения, способного описать вязкое течение стеклообразующих расплавов в широком интервале температур, включающем область перехода жидкость-стекло и область повышенных температур, не вызывает сомнений.

Диссертационная работа Мункуевой С.Б. состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 111 наименований.

Во Введении обосновываются актуальность темы, цель и задачи исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость диссертации.

В первой главе обсуждается современное состояние физики стеклообразного состояния и существующие основные подходы к интерпретации температурной зависимости вязкости стеклообразующих жидкостей.

Во второй главе предложена новая модель вязкого течения стекол и их расплавов, на основе которой получено обобщенное уравнение, способное описать вязкость стекол и их расплавов в широком интервале температур. В отличие от имеющихся соотношений в данном уравнении полностью раскрыт явный вид температурной зависимости вязкости и при определенных условиях из него вытекают как частные случаи известные эмпирические уравнения вязкости.

Третья глава посвящена обсуждению природы свободной энергии активации вязкого течения в широком температурном интервале, включающем область стеклования и область повышенных температур.

В четвертой главе предлагается новый подход к интерпретации молекулярного механизма вязкого течения неорганических стекол и их расплавов. Его первый этап сводится к делокализации мостикового атома (типа атома кислорода в мостике Si-O-Si), которая служит необходимым условием реализации второго этапа - переключения мостиковой валентной связи, что трактуется как подъем мостикового атома на вершину потенциального барьера. Данный подход основан на работах Р.Л. Мюллера и С.В. Немилова.

Пятая глава посвящена обсуждению в рамках модели делокализованных атомов перехода жидкость-стекло. Развито представление о том, что при температуре стеклования замораживается делокализация мостикового атома, что приводит к прекращению вязкого течения и переходу расплава в твердое стеклообразное состояние.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационного исследования.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций. Автор диссертации достаточно корректно использует известные научные методы обоснования развиваемых положений, выводов и рекомендаций. Автором изучены и критически анализированы известные эмпирические и полуэмпирические уравнения вязкости стеклообразующих расплавов (Waterton S.C., Шишкин Н.И., Janckel, Bradbury D., Cornelissen J., Vogel H., Fulcher G.S., Tamman G. и др.), а также теоретические разработки в данной области: активационные теории вязкого течения жидкостей (Френкель Я.И., Dyre J.C., Doremys R.H., Mauro J.C., Филиппович В.Н., Бартенев Г.М. и др.), валентно-конфигурационная теория текучести стеклообразующих расплавов (Немилов С.В., Мюллер Р.Л.), свободнообъемные теории вязкого течения (Dolittle A.K., Cohen M.N., Turnbull D., Бурштейн А.И., Hirai N., Eyring H.). Отмечены недостатки существующих подходов. В известных активационных теориях не раскрывается в явном виде температурная зависимость энергии активации текучести – ограничиваются в основном полуэмпирическими вариантами данной зависимости. Теории свободного объема используются в области стеклования в сравнительно небольшом интервале температур с привлечением линейной аппроксимации температурной зависимости доли свободного объема. В валентно-конфигурационной теории не раскрывается явный вид температурной зависимости потенциала конфигурационного изменения структуры. Она устанавливается на основе экспериментальных данных о зависимости от температуры конфигурационной составляющей молярной теплоемкости.

Автором на основе известных положений статистической физики описана температурная зависимость вязкого течения стеклообразующих жидкостей в широком диапазоне температур.

Обоснованность результатов, полученных соискателем, базируется на согласованности научных выводов с экспериментом. Положения теории опираются на известные достижения физики конденсированного состояния. Диссертант грамотно использует математический аппарат.

Достоверность результатов не вызывает сомнений. Она подтверждается, например, согласием теоретических расчетов с экспериментальными данными, а также соответствием полученных результатов, данным других исследователей. Все результаты опубликованы в изданиях, рекомендованных ВАК и неоднократно обсуждались на международных, всероссийских и региональных научных конференциях.

Можно отметить следующие наиболее важные результаты, определяющие научную новизну диссертации и сформулированные в защищаемых положениях.

1. С привлечением модели делокализованных атомов и активационной теории получено обобщенное уравнение, способное описать вязкое течение стеклообразующих жидкостей в области стеклования и повышенных температур.

2. Впервые показано, что локальное конфигурационное изменение структуры у кинетической единицы, ответственной за текучесть, можно успешно описать в рамках модели делокализованных атомов. Развито представление о том, что локальное

конфигурационное структурное изменение служит необходимым условием переключения валентной связи – основного элементарного акта вязкого течения стекол и их расплавов.

3. Установлено, что энтропия делокализации атома при температуре стеклования является постоянной величиной, что может служить в качестве критерия перехода жидкость-стекло.

Практическая значимость работы. Результаты исследований могут быть использованы при расчетах и прогнозировании ряда механических и тепловых свойств стеклообразных материалов. Полученные данные могут служить в качестве справочного материала, необходимого для решения как научных, так и практических задач. Результаты найдут применение в учебном процессе.

По диссертации имеются замечания.

Автор использует для объяснения температурной зависимости вязкости популярные на сегодняшний момент подходы, использующие поведение энтропии расплавов с температурой. Однако известно, что вязкость в отличие от энтропии не имеет никаких скачков вблизи температуры перехода в стеклообразное состояние. Поэтому встает вопрос насколько правильно эта модель описывает энтропию, особенно в области стеклования.

Из литературы известно, что наиболее точно вязкость расплавов окислов описывается суммой двух экспоненциальных зависимостей, которую использовал Доремус, и которая получила некоторое теоретическое объяснение (например: М.И. Ожован, О вязкости расплавов окислов в модели Доремуса, Письма в ЖЭТФ 79(2) 97-99 (2004)). Автор утверждает, что предложенная им зависимость тоже хорошо описывает температурную зависимость расплавов, но сравнения двух подходов к описанию температурных зависимостей не сделано.

Автор много внимания уделяет анализу уравнений температурной зависимости вязкости, которые относительно просты, и значительно меньше анализу, тех достаточно сложных физических процессов, что стоят за этими уравнениями. В частности, для оценки энтропии расплава (которая является непростой задачей) автор использовал приближение дефектной кристаллической решетки, однако существует ряд других подходов, о которых автор даже не упомянул.

Автор утверждает, что энтропия стеклования является постоянной величиной. В литературе описаны подобные эффекты. Например, известно, что энтропия плавления простых веществ (т.е. веществ, состоящих из частиц со сферически симметричным взаимодействием) испытывает относительно малые вариации и составляет величину порядка газовой постоянной  $R$  (правило Ричарда). Однако, как правило, такие эффекты не являются всеобщими, а имеют вполне определенные границы применения. Есть ли какие-либо ограничения на заявленный эффект и есть ли экспериментальные результаты, подтверждающие этот вывод? В литературе имеются подобные оценки для других соединений отличные от предлагаемых автором (например: Michael I Ojovan, Karl P Travis and Russell J Hand Thermodynamic parameters of bonds in glassy materials from viscosity – temperature relationships J. Phys.: Condens. Matter 19 (2007) 415107)

Коллектив, в котором соискатель создавал диссертационную работу, уже давно работает в этой области и это сказывается на списке цитируемой литературе, где сильно преобладают работы коллектива и относительно слабо представлены результаты современных зарубежных работ, которых достаточно много как в виде монографий и обзоров, так и оригинальных исследований.

Диссертация оформлена аккуратно, грамотно. Тем не менее, встречаются небольшие ошибки, описки, неудачные выражения.

Например: в списке литературы 52. Dure J.C. Solidity of viscous liquids // Phys. Rev. - 2006. E 73. 021502. надо Dure J.C.

При введении безразмерной энтропии квазифазового перехода в главе 5 и таблице 5.2 необходимо заменить постоянную Больцмана  $k$  универсальной газовой постоянной  $R$ .

Указанные недостатки не снижают общей положительной оценки работы.

Диссертация Мункуевой Светланы Бадмаевны имеет внутреннее единство, обладает научной новизной, теоретической и практической значимостью. Автореферат верно отражает основное содержание диссертации.

Считаю, что диссертация Мункуевой С.Б. «Температурная зависимость вязкости стеклообразующих расплавов в широком интервале, включающем область перехода жидкость-стекло» является завершённым научно-исследовательским трудом, выполненным автором на достаточно высоком научном уровне. Содержание работы соответствует заявленной специальности. По объёму, новизне, теоретической и практической значимости полученных результатов диссертация соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», а ее автор Мункуева Светлана Бадмаевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент,  
доктор физико-математических наук  
по специальности 01.04.07 – «физика конденсированного состояния»,  
ведущий научный сотрудник  
федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геохимии  
имени А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук

Егранов Александр Васильевич

Подпись официального оппонента заверяю,  
Ученый секретарь ИГХ СО РАН

664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А, а/я 304  
Телефон: +7 (3952) 511462  
E-mail: [alegra@igc.irk.ru](mailto:alegra@igc.irk.ru)

29.11.2016г.

