

УДК 621.315

ПОЛИМЕРНО–ПОЛИМОРФОИДНАЯ ПРИРОДА СТАРЕНИЯ СТЕКЛА

© 2014 г. В. С. Минаев, Н. М. Парфенов*, С. П. Тимошенко, В. В. Калугин, Л. П. Батюня, Д. Ж. Мукимов
Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Зеленоград, Россия,
*Московский авиационный институт
(национальный исследовательский университет), Москва, Россия

На основе концепции полимерно–полиморфоидного строения стекла и стеклообразующей жидкости (В. С. Минаев, 1987 г.) проведен анализ экспериментальных данных, раскрывающих природу старения стекла. Показано, что стеклообразующее вещество представляет собой сополимер, состоящий из нанофрагментов структуры (полиморфоидов) различных полиморфных модификаций (ПМ) данного вещества, не имеющих трансляционной симметрии (дальнего порядка). Выявлено, что процесс и степень старения стекла влияют на свойства стекла, включая изменение энтальпии, проявляющееся в экзо– и эндотермических эффектах, наблюдаемых на термограммах дифференциальной сканирующей калориметрии, нагреваемого и охлаждаемого стекла. Установлено, что физико–химической сущностью процесса старения стекла является процесс превращения полиморфоидов высокотемпературной ПМ (ВТПМ) в полиморфоиды низкотемпературной ПМ (НТПМ), заканчивающийся при определенных условиях кристаллизацией НТПМ.

Ключевые слова: полиморфизм, полиморфоид, нанофрагмент, сополимеризация, старение стекла, ближний порядок, промежуточный порядок.

Современное понимание проблемы старения стекла

Несмотря на наличие большого количества экспериментов, связанных с изучением стекла и, в частности, его старения, совершенно справедлив вывод, сделанный в 2010 г. в работе [1]: «Мы еще далеки от понимания, как происходит старение стекла».

Под старением любого материала подразумевают изменение во времени характеристик этого материала, важных для его эксплуатации (функционирования) [2]. Надежно установлено, что стекла всех типов подвергаются физическому старению, т. е. медленной структурной релаксации с сопутствующим изменением свойств. Процесс релаксации протекает быстрее при температурах, близких к температуре стеклования T_g [3]. С физико–химической стороны процесс старения сродни процессу отжига стекла, поскольку в обоих случаях неупорядоченная неравновесная система меняет свою структуру, стремясь к минимуму энергии [2].

Кинетика низкотемпературного (намного ниже T_g) физического старения стекла по всем имеющимся данным, начиная с Дж. Джоуля (изучал старение

стекла, наблюдая с 1844 по 1882 г. подъем нулевой точки термометра [4]), описывается простым экспоненциальным законом [5, 6]. Моделирование кинетики физического старения стекол, подтверждаемого измерением теплоемкости и термическими измерениями после отжига ниже T_g , было осуществлено в работе [7].

Количественная теория старения стекла, хорошо согласующаяся с экспериментом, была разработана С.В. Немиловым [2, 5, 6]. Процесс старения протекает в течение экстремально длительного релаксационного времени: дни, годы, десятилетия (пример измерений Дж. Джоуля [4]). Рассчитанное экстраполированное время структурной релаксации при температуре окружающей среды (~ 293 К) составляет от 10^{25} до 10^{52} лет [8].

Процесс старения может осуществляться только в разупорядоченных системах. Большое внимание в последнее десятилетие уделено процессу старения стекла в работах П. Булчанда и его сотрудников [1, 9, 10]. Двух– и трехкомпонентные составы в системах Ge–Se, As–Se, Ge–P–Se и др. подразделяют на «мягкие» (слабосжатые с $n_c < 3$, где n_c — количество «связевых» ограничений на атом), «жесткие» (сильносжатые

Минаев Виктор Семенович¹ — доктор хим. наук, профессор, главный научный сотрудник, **Парфенов Николай Миронович**² — кандидат техн. наук, доцент, e-mail: pnm334@mail.ru, **Тимошенко Сергей Петрович**¹ — доктор техн. наук, профессор, зав. кафедрой, **Калугин Виктор Владимирович**¹ — доктор техн. наук, профессор, **Батюня Людмила Павловна**¹ — доктор техн. наук, профессор, **Мукимов Дамир Жамилович**¹ — инженер-конструктор.

¹Национальный исследовательский университет «МИЭТ», 1244698, Россия, Москва, Зеленоград, проезд 4806, стр. 5; ²Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), 125993, Россия, Москва, ГСП-3, Волоколамское шоссе, д. 4.

с $n_c > 3$) и «промежуточные» фазы ($n_c = 3$) [1, 11]. Нереверсивный тепловой поток, измеряемый в стеклах с помощью модулированной дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), характеризует энтальпию стекла. В «мягких» и «жестких» стеклах нереверсивный поток при $T < T_g$ равномерно уменьшается — стекло стареет. Для стекол «промежуточных» фаз этот поток почти исчезает. Стеклование в «промежуточных фазах» почти полностью термически реверсивно, и старение в них не наблюдается [12].

В работе [10] определены граничные составы, отделяющие в системе Ge—Se «промежуточную фазу» от «мягкой» и «жесткой» фаз: «промежуточная фаза» находится в пределах $20\% < x < 26\%$. Эти данные согласуются с данными авторов работ [13—15], также занимающихся исследованием проблем старения стекол.

В системе As_xSe_{100-x} [16] «промежуточная фаза» лежит в интервале $29\% < x < 37\%$ ($\Delta x = 8\%$) у стекол, старевших в течение 3 нед. В результате 8-летнего старения Δx уменьшилось до 7% [1].

В работе [14] сделан следующий вывод: отсутствие физического старения — наиболее подходящий критерий для идентификации «самоорганизующейся фазы» (термины «самоорганизующаяся фаза», «промежуточная фаза» и «окно реверсивности» эквивалентны).

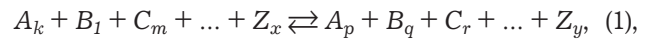
Перечисленные факты и теоретические соображения, как и результаты других исследований, выявляют лишь отдельные физические и химические особенности стеклообразного состояния и его релаксации, связанные со старением стекла. Задачей данной работы является выявление физико-химической сущности процесса старения стекла.

Полимерно-полиморфная структура и старение стекла

Анализ проблемы старения стекла в данной работе проводится на основе концепции полимерно-полиморфного строения стекла, первоначально носившей название: «концепция полимерного полиморфно-кристаллоидного строения стекла» [17—19]. Эта концепция является частным случаем более общей концепции полимерного наногетероморфного строения некристаллического вещества, включающей в рассмотрение системы, содержащие более одного компонента [18]: GeS₂—S, As₂Se₃—Se, Ge—As—Se, SiO₂—Na₂O и др. В соответствии с этой концепцией индивидуальное химическое вещество (ИХВ) в стеклообразном состоянии есть сополимер полиморфных модификаций (ПМ) кристаллического вещества, не имеющих трансляционной симметрии (дальнего порядка), но обладающих ближними и промежуточными порядками этих модификаций. Взаимопревращение полиморфных

различных ПМ и изменение их концентрационного соотношения (КСР) в стеклообразующей жидкости и стекле под влиянием внешних воздействий и времени является физико-химической сущностью изменения их структуры и свойств в процессе релаксации, вплоть до кристаллизации в ту или иную ПМ в соответствии с конкретной реализацией равновесия:

$$(T, P, Ph, H, t, \dots)$$



где A, B, C, Z — полиморфоиды различных ПМ данного вещества, концентрации которых $k, l, m, p, q, r, \dots, x, y$ изменяются в зависимости от условий: температуры T , давления P , облучения Ph , магнитного поля H , времени t и др. [17—19].

КСР различных ПМ является фундаментальной физико-химической характеристикой — интегральным внутренним параметром неравновесной термодинамической системы [17, 18], определяющим ее строение и все свойства ИХВ, и в том числе используемые в ранее предложенных внутренних параметрах, таких как структурная температура, объем, энтропия, коэффициент термического расширения и др. [20].

На основании анализа работ по стеклообразующим Se, SiO₂, H₂O, BeCl₂ и др. в работе [19] сделан вывод о наличии в стеклообразующей жидкости полиморфоидов как высокотемпературной, так и низкотемпературной ПМ (ВТПМ и НТПМ соответственно), а также раскрыт механизм образования в расплаве полиморфоидов НТПМ. Сополимеризация полиморфоидов ВТПМ и НТПМ при охлаждении и релаксации расплава является основой процесса стеклования, препятствующей кристаллизации охлаждаемого расплава. Процесс стеклования — двуединый процесс сополимеризации-деполимеризации стеклообразующего вещества: сополимеризации полиморфоидов ВТПМ и НТПМ во всем диапазоне стеклования и деполимеризации полиморфоидов НТПМ в интервале от T_m (температура плавления) до T_g вследствие их нестабильности в этом интервале, а также деполимеризации полиморфоидов ВТПМ ниже T_g в соответствии с их нестабильностью в этом интервале. Параллельно с процессом деполимеризации выше T_g идет процесс превращения полиморфоидов НТПМ → ВТПМ, и ниже T_g — процесс превращения полиморфоидов ВТПМ → НТПМ. Эти процессы являются аналогом процессов полимерного превращения в кристаллическом веществе, а температура T_g , необоснованно заменившая температуру Таммана T_w (температуру изгиба на зависимости «свойство — температура» [21]), является аналогом T_{tr} — температуры полимерного взаимопревращения ВТПМ ↔ НТПМ в кристаллическом веществе. Поэтому в работе [19] ее предложено называть вместо T_g температурой реверса направления взаимопревращения полиморфоидов

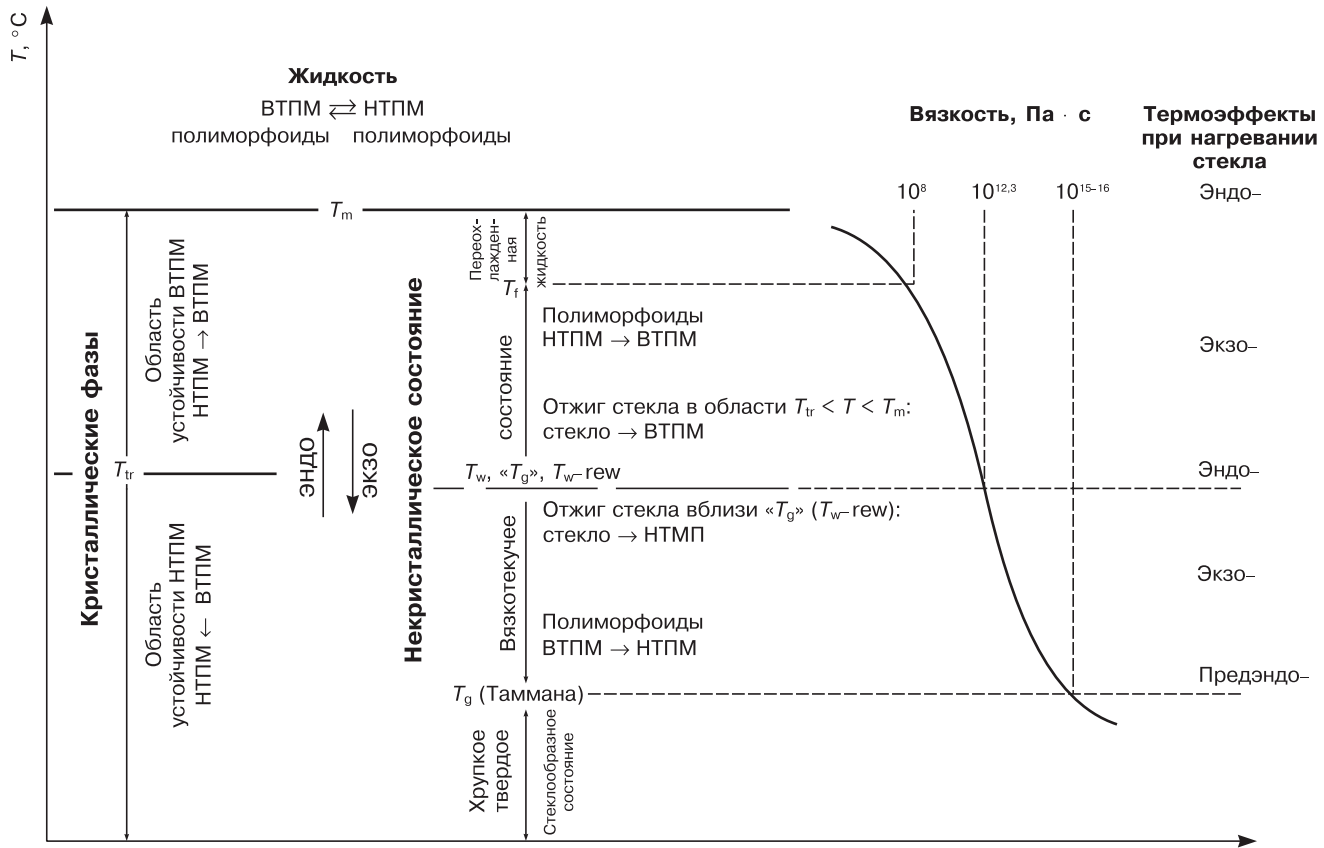


Рис. 1. Обобщенная схема процессов релаксации конденсированного стеклообразующего вещества [19]

ВТПМ ↔ НТПМ и обозначать как T_{w-rev} (рис. 1). Это обозначение подчеркивает приоритет Таммана в обнаружении и применении данной температуры, а также ее истинную физико-химическую сущность. В то же время истинная температура стеклования — температура превращения вязкотекучей жидкости в твердое хрупкое стеклообразное состояние — T_g Таммана ($T_{g(T)}$) находится ниже его T_w , т. е. «современной» T_g [19].

Процесс релаксации, протекающий выше T_g , или правильнее, T_{w-rev} , называют процессом α -релаксации или первичного стеклования [20].

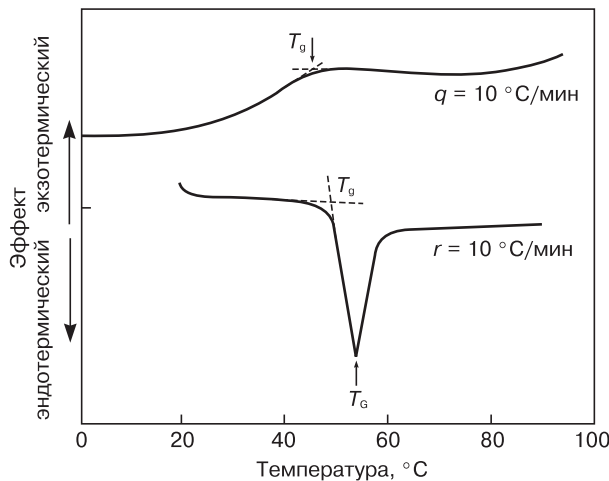


Рис. 2. Типичные кривые ДСК при охлаждении и нагревании пленок α -Se [22]: r — скорость нагревания; q — скорость охлаждения

Вязкость охлаждаемого вещества при этом изменяется от $\sim 10^8$ до $\sim 10^{12,3}$ Па·с (см. рис. 1). Его структурной сущностью (наряду с сополимеризацией) полиморфоидов различных ПМ является превращение полиморфоидов НТПМ → ВТПМ. Процесс релаксации ниже « T_g » (так будем обозначать далее современную T_g , или, точнее, T_{w-rev}) ассоциируется обычно с β -релаксацией, или вторичным стеклованием, при котором вязкость охлаждаемого вещества изменяется от $\sim 10^{12,3}$ до $\sim 10^{15-16}$ Па·с [20] (см. рис. 1). Этот процесс представляет собой, как уже было сказано выше, процесс превращения полиморфоидов ВТПМ → НТПМ и ведет к накоплению в стекле полиморфоидов НТПМ, т. е. к процессу старения стекла и (при определенных условиях) к его кристаллизации в НТПМ.

При охлаждении стеклообразующего вещества при температурах ниже T_{w-rev} (« T_g ») наблюдается экзоэффект превращения полиморфоидов ВТПМ → НТПМ (рис. 2) [22], аналогичный по своей сущности экзоэффекту превращения ПМ в кристаллическом веществе [19]. Именно этот эффект (уменьшающийся по интенсивности с понижением температуры) и является причиной уменьшения энтальпии стекла в процессе старения ниже T_{w-rev} (« T_g ») [1, 3] и увеличения содержания в стекле полиморфоидов НТПМ. При нагреве этого стекла в процессе ДСК наблюдается эндотермический эффект превращения полиморфоидов НТПМ → ВТПМ, фиксируемый при T_{w-rev} [22].

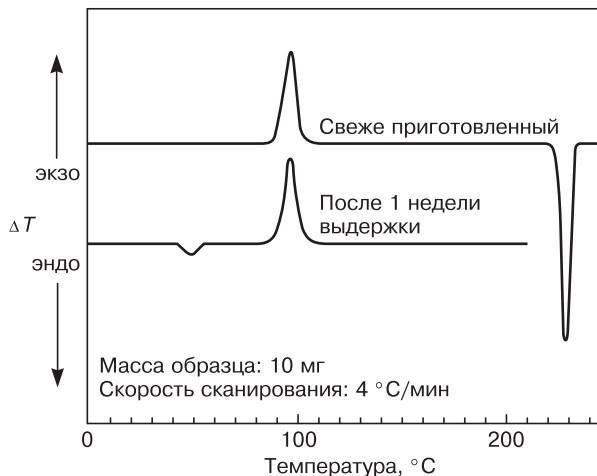
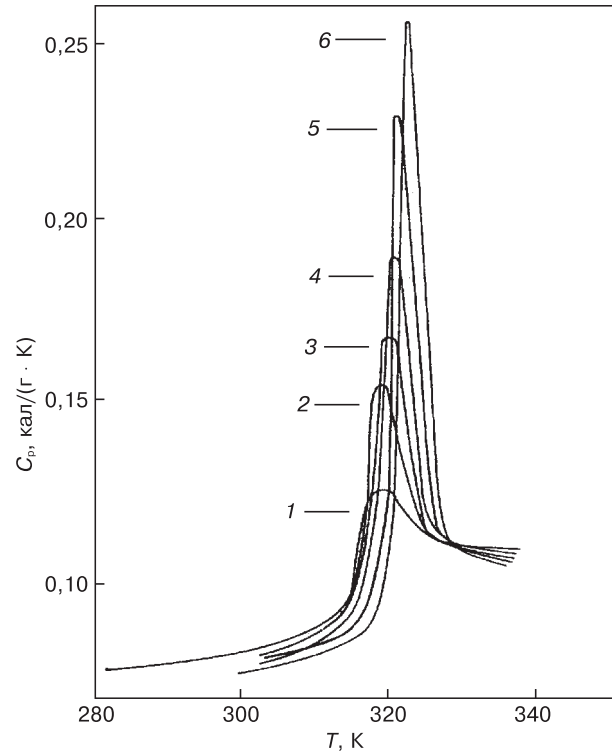
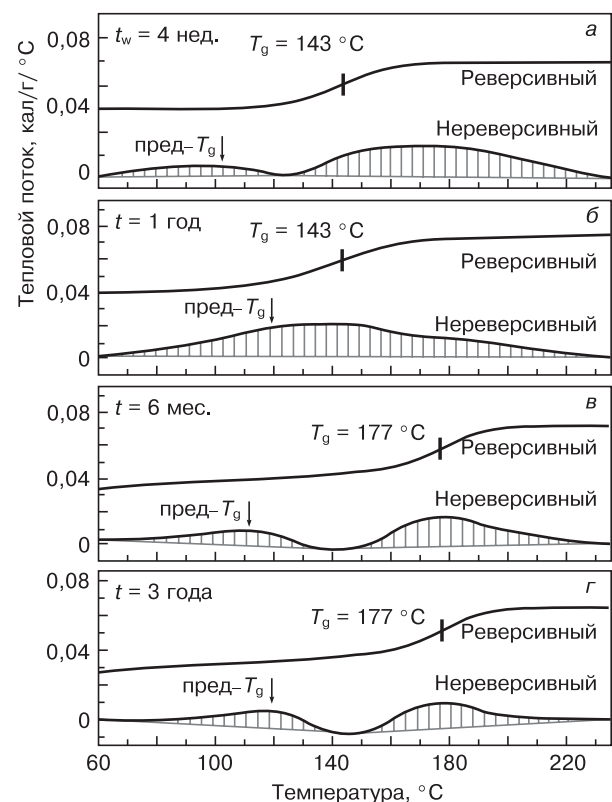


Рис. 3. ДТА стеклообразного селена [23]

В быстрозакаленном свежеприготовленном селене при его нагревании (рис. 3 [23]) эндозффекта не наблюдается, поскольку в стекле не образовано достаточное количество полиморфоидов НТПМ, которые при нагреве дают эндозффект в процессе превращения в полиморфоиды ВТПМ [19]. И только после отжига в течение нескольких дней при температуре 24 °С появляется эндотермический пик превращения накопившихся полиморфоидов НТПМ в полиморфоиды ВТПМ при T_{w-rev} .

Пик превращения полиморфоидов НТПМ → ВТПМ увеличивается с увеличением времени отжига, т. е. с накоплением полиморфоидов НТПМ. Аналогичная причина приводит к увеличению теплоемкости C_p в области « T_g » (T_{w-rev}) при нагревании стеклообразного селена в зависимости от времени отжига при 300,4 К [24] (рис. 4).

В последние годы появился еще один аргумент в пользу правоты Г. Таммана и истинности его $T_g(T)$. Это обнаружение предэндозффекта (другие наименования: предэндотерма или суб- T_g -эндотерма) на кривых нагревания ДСК, который был рассмотрен в работе [25], и находящегося обычно на 10–70 °С ниже « T_g » (T_{w-rev}) [1]. Физико-химическая сущность предэндозффекта полностью совпадает с физико-химической сущностью процессов при $T_g(T)$, описанных в работах [21, 26, 27] и связанных с превращением твердого хрупкого стекла в вязкотекучую жидкость [19]. То есть температура предэндозффекта есть не что иное, как температура $T_g(T)$ — таммановская температура превращения твердого хрупкого стекла в вязкотекучую жидкость. Отсюда понятно, почему в таких стеклах, как Ge—Se и Ge—As—Se с увеличением времени старения (от 4 нед. до 1 г. для $Ge_{16}Se_{84}$ и от 6 мес. до 3 лет для $Ge_{13}As_{13}Se_{74}$) предэндозффект сдвигается в сторону более высоких температур [14] (рис. 5). По-видимому, физико-химическая сущность этого явления проста. В процессе старения в стеклах уменьшается количество богатых энтальпией полиморфоидов ВТПМ и увеличивается число полиморфоидов НТПМ с меньшей энтальпией. Чем

Рис. 4. Изменение теплоемкости стеклообразного селена в области температуры стеклования в зависимости от времени отжига t при 300,4 К [24]: 1 — $t = 5$ мин; 2 — 40; 3 — 66; 4 — 180; 5 — 675; 6 — 2450Рис. 5. Модулированная дифференциальная сканирующая калориметрия стекол $Ge_{16}Se_{84}$ (а, б) и $Ge_{13}As_{13}Se_{74}$ (в, г). Показана эволюция предэндозффекта (пред- T_g эндотермы) и зависимости от времени: в «мягком» стекле $Ge_{16}Se_{84}$ температура пред- T_g эндотермы увеличивается при старении, в стекле «промежуточной» фазы $Ge_{13}As_{13}Se_{74}$ это увеличение мало или отсутствует [1]

больше в стеклах полиморфоидов НТПМ с пониженной энтальпией, тем больше нужно энергии, т. е. нужна более высокая температура для разрыва химических связей в стекле при его превращении из твердого в вязкотекучее состояние. В результате предэндоэффект сдвигается в область повышенных температур.

При нагревании быстрозакаленных (не составившихся) стекол в них появляется экзотермический эффект, предшествующий температуре реверса полиморфоидов T_{w-rev} — «современной» T_g . Быстрозакаленное стекло обогащено перешедшими из расплава полиморфоидными ВТПМ. Нагревание этого сплава при сканировании в интервале ниже « T_g » (T_{w-rev}), где ВТПМ неустойчива (см. рис. 1), ведет к превращению полиморфоидов ВТПМ в устойчивые здесь полиморфоиды НТПМ — превращению, сопровождаемому экзотермическим эффектом.

В замечательном эксперименте В. Людвига [28] (рис. 6) показано, что чем больше скорость охлаждения стекла As_2Se_3 (т. е. чем больше в нем полиморфоидов ВТПМ), тем больше экзотермический эффект их превращения в НТПМ при проведении дифференциального термического анализа (ДТА) нагреваемого стекла. В медленно охлажденном стекле (как в работах [1, 28]) экзотермического эффекта не наблюдается, стекло здесь состарилось: большая часть полиморфоидов ВТПМ уже превратилась в полиморфоиды НТПМ при охлаждении стекла [19].

Таким образом, физико-химическая сущность процесса старения стекла связана с его полимерно-полиморфоидной природой и проявляется при температуре ниже T_{w-rev} (« T_g ») в виде процесса превращения полиморфоидов ВТПМ в полиморфоиды НТПМ.

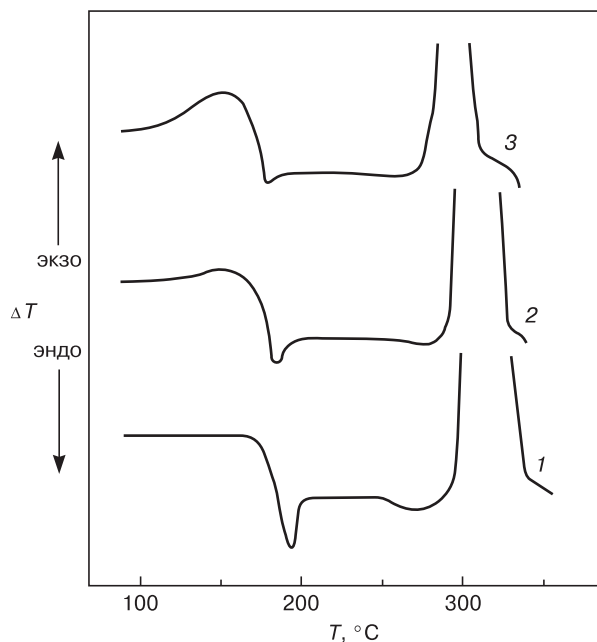


Рис. 6. Зависимость формы и положения кривых ДТА стекла As_2Se_3 от скорости охлаждения [28]: 1 — 0,5 °C/c; 2 — 10; 3 — 20

Все указанное выше относится к однокомпонентным стеклам, т. е. к ИХВ, находящимся в стеклообразном состоянии. Для стекол, число компонентов в которых более одного, в частности для стекол двухкомпонентных, например в системах GeS_2-S , $GeSe_2-Se$, As_2Se_3-Se и др., концепция полимерно-полиморфоидного строения в чистом виде применима только к содержащимся в этих системах ИХВ (S , Se , GeS_2 , $GeSe_2$, As_2Se_3 и др.). Составы стекол, находящихся между ИХВ (например $Ge_{25}S_{25}$, $Ge_{10}Se_{90}$, $As_{30}Se_{70}$ и др.), анализируют в рамках более общей концепции полимерного наногетероморфного строения и релаксации стеклообразующего вещества [18].

В каждой такой двойной системе существуют области составов, в которых при равномерном распределении компонентов в стекле не образуется полиморфоидов ни одного из ИХВ [18, 19]. Промежуточный порядок, характеризующий ту или иную ПМ в полиморфоиде одного ИХВ, разбивается на ближние и смешанные ближние порядки компонентами другого ИХВ.

Каковы же размеры полиморфоидов? Каковы размеры связанного с ними промежуточного или среднего порядка?

Промежуточный, или средний порядок (ПП, СП), очевидно, имеет размеры промежуточные между ближним и дальним порядком. То есть ПП должен быть меньше минимального дальнего порядка (ДП). Таковым обладает фрагмент кристаллического вещества, состоящий из двух рядом стоящих элементарных ячеек кристаллической решетки (ЭЯКР). Этот фрагмент еще обладает трансляционной симметрией: одна ячейка может быть транслирована и совмещена с другой, рядом стоящей. Таким образом, ПП должен иметь размеры, хотя бы по одной из кристаллографических осей, меньшие двух ЭЯКР.

Каковы размеры этого ПП? Параметры ЭЯКР составляют следующие значения [29]:

- для гексагонального селена $a = 0,43656$ нм, $c = 0,49590$ нм;
- для моноклинного α -Se — $a = 0,9064$ нм, $c = 0,1156$ нм;
- для моноклинного β -Se — $a = 1,285$ нм, $b = 0,807$ нм, $c = 0,931$ нм.

Таким образом, максимальные размеры двух ЭЯКР моноклинного β -Se равны $1,285 \times 2 = 2,570$ нм. Но полиморфоид должен быть меньше на длину химической связи Se—Se, равную для Se_8 0,232 нм [30]. Таким образом, самый большой полиморфоид селена составляет $2,570 - 0,232 = 2,338$ нм.

В составах стекол, в которых отсутствуют полиморфоиды (бесполиморфоидные составы), естественно, отсутствуют и структурно-полиморфоидные превращения $ВТПМ \rightleftharpoons НТПМ$, связанные с различными ПМ. В этих составах не наблюдаются термические эффекты, связанные с этими превращениями — экзотермический эффект для $ВТПМ \rightarrow НТПМ$ и эндотермический эффект для

НТПМ → ВТПМ. То есть в этих составах не должно быть и температур, фиксирующих эти эффекты, в частности температуры T_{w-rev} («современная» T_g). В этих составах нет старения (см., например, работу [12]), так как нет характерного для процесса старения превращения полиморфоидов ВТПМ → НТПМ. Не может протекать в них и обратное превращение НТПМ → ВТПМ. Таким образом, составы, не содержащие полиморфоидов различных ПМ, не способны стареть и кристаллизоваться ни в НТПМ, ни в ВТПМ.

В двойных системах бесполиморфоидные составы — это составы, промежуточные между составами, содержащими полиморфоиды одного и другого ИХВ, например полиморфоиды $GeSe_2$ (или As_2Se_3), с одной стороны, и Se — с другой, в стеклообразующей системе $GeSe_2-Se$ (или As_2Se_3-Se). В работах [1, 12, 13, 15] бесполиморфоидным составам соответствуют «промежуточные (самоорганизующиеся) фазы», или «окна реверсивности».

Заключение

Впервые выявлено, что физико-химической сущностью процесса старения охлаждаемого стеклообразующего вещества ниже T_{w-rev} является превращение полиморфоидов ВТПМ в полиморфоиды НТПМ (ВТПМ → НТПМ), сопровождающееся уменьшением энтальпии вещества и заканчивающееся, в случае достаточного времени старения, кристаллизацией низкотемпературной модификации.

В многокомпонентных, в частности бинарных, стеклах в определенной области между составами ИХВ наблюдаются составы, в которых отсутствуют полиморфоиды ИХВ. Это промежуточные бесполиморфоидные составы, которым не свойственны экзо- и эндоэффекты, связанные с взаимопревращением полиморфоидов различных ПМ, и, как результат, в них отсутствует явление старения стекла.

Библиографический список

1. **Ping, Chen.** Long term 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. – P. 065104.
2. **Немилов, С. В.** Физическое старение силикатных стекол при комнатной температуре: общие закономерности как основа теории и возможность априорного расчета скорости / С. В. Немилов // *Физика и химия стекла.* – 2000. – Т. 26, № 6. – С. 737–767.
3. **Moynihan, C. T.** Physical aging of heavy metal fluoride glasses — sub- T_g enthalpy relaxation in a $ZrF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3$ glass / C. T. Moynihan, A. J. Bruce, D. L. Gavin, S. R. Loehr, S. M. Opalka // *Polymer Eng. and Sci.* – 1984. – V. 24, N 14. – P. 1117–1122.
4. **Joule, J. P.** Observations on the alteration of the freezing-point in thermometers / J. P. Joule // *The Scientific Papers of J. P. Joule.* – London : Taylor and Francis, 1887. – V. 1. P. 558–559.
5. **Nemilov, S. V.** Ageing kinetics and internal friction of oxide glasses / S. V. Nemilov // *Glass Sci. Technol.* – 2005. – V. 78, N 6. – P. 269–278.
6. **Немилов, С. В.** Релаксационные процессы в неорганических расплавах и стеклах: модель упругого континуума как перспективная основа описания вязкости и электропроводности / С. В. Немилов // *Физика и химия стекла.* – 2010. – Т. 36, № 3. – С. 315–351.

7. **De Bolt, M. A.** Analysis of structural relaxation in glass using rate heating data / M. A. De Bolt, A. J. Eastale, P. B. Macedo, C. T. Moynihan // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1976. – V. 59, N 1–2. – P. 16–21.
8. **Nemilov, S. V.** Thermodynamic and kinetic aspects of the vitreous state / S. V. Nemilov – Boca Raton (USA) ; Ann Arbor (USA) ; London ; Tokio : CRC Press, 1995. – 213 p.
9. **Boolchand, P.** Nature of glass transition in chalcogenides / P. Boolchand, D. G. Georgiev, M. Micolaut // *J. Optoelectron. Adv. Mat.* – 2002. – V. 4, N 4. – P. 823–836.
10. **Boolchand, P.** Evidence for the intermediate phase in chalcogenide glasses / P. Boolchand, W. J. Bresser, D. G. Georgiev, J. Wang, J. Wells // *Phase Transitions and Molecular Network.* – Cambridge: Kluwer Academic Plenum Publishers, 2001. – P. 65–84.
11. **Boolchand, P.** Discovery of the intermediate phase in chalcogenide glasses / P. Boolchand, D. G. Georgiev, B. Goodman // *J. Optoelectron. Adv. Mater.* – 2001. – V. 3, N 3. – P. 703.
12. **Boolchand, P.** Glass homogeneity precursive to self-organization / P. Boolchand, S. Bhosle, K. Gunasekera, K. Vignaroban, S. Chacabarty // *Ibid.* – 2011. – V. 13, N 11–12. – P. 1353.
13. **Golovchak, R.** Experimental verification of the reversibility window concept in binary As–Se glasses subjected to a long-term physical aging / R. Golovchak, H. Jain, O. Spotyuk, A. Kozdras, A. Saiter, J.–M. Saiter // *Physical Rev. B.* – 2008. – V. 78. – P. 014202–1–014202–6.
14. **Shpotyuk, O.** Reversibility windows in selenide-based chalcogenide glasses / O. Shpotyuk, M. Hyla, V. Boyko, R. Golovchak // *Physica B.* – 2008. – V. 403. – P. 3830–3837.
15. **Головчак, Р.** Физическое старение халькогенидных стекол / Р. Головчак, С. Козюхин, А. Коздрас, О. Шпотюк, В. М. Новоторцев // *Неорган. материалы.* – 2010. – Т. 46, № 8. – С. 1012–1015.
16. **Georgiev, D. G.** Rigidity transitions and molecular structure of As_xSe_{1-x} glasses / D. G. Georgiev, P. Boolchand, M. Micolaut // *Physical Rev. B.* – 2000. – V. 62, N 14. – P. R9228–R9231.
17. **Минаев, В. С.** Стеклообразные полупроводниковые сплавы / В. С. Минаев. – М.: Металлургия, 1991. – 407 с.
18. **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. Semiconductors and semi-metals.* – Amsterdam ; N.–Y. ; Tokio : Elsevier Academic Press, 2004. – V. 78. P. 139–179.
19. **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. Adv. Materials.* – 2011. – V. 13, N 11–12. – P. 1393–1399.
20. **Мазурин, О. В.** Стеклование / О. В. Мазурин. – Ленинград : Наука, 1984. – 158 с.
21. **Тамман, Г.** Стеклообразное состояние / Г. Тамман. – Ленинград ; Москва: ОНТИ. Главная редакция общетехнической литературы, 1935.
22. **Kasap, S. O.** Thermal, mechanical and electrical relaxation phenomena in a–Se films / S. O. Kasap, B. Polischuk, V. Aiyah, S. Jannacopoulos // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1989. – V. 114. – P. 49–51.
23. **Gobrecht, H.** Impurities in selenium — detection and influence on physical properties. In: *The Physics of Selenium and Tellurium.* Proc. Intern. Symp. / H. Gobrecht. – Oxford ; London ; N.–Y. ; Paris: Pergamon Press, 1969. – P. 87–102.
24. **Stephens, R. B.** Relaxation effects in glassy selenium / R. B. Stephens // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1976. – V. 20. – P. 75.
25. **Yue, Y.** Features of the relaxation in hyperquenched inorganic glasses during annealing / Y. Yue // *Phys. Chem. Glass.* – 2005. – V. 46, N 4. – P. 354–358.
26. **Winter-Klein, A.** Evolution de la viscosité du verre en fonction de la température / A. Winter-Klein // *Verres et refractaires.* – 1953. – N 4. – P. 217–227.
27. **Немилов, С. В.** В кн.: Физико-химические основы производства оптического стекла / С. В. Немилов. – Ленинград : Химия, 1976. – С. 235–250.
28. **Ludwig, W.** Studies on the thermal characterization of vitreous chalcogenides / W. Ludwig // *J. Thermal Analysis.* – 1975. – V. 8. – P. 75.
29. **Чижигов, Д. М.** Селен и селениды / Д. М. Чижигов, В. П. Счастливый. – М.: Наука, 1964.
30. **Эмсли, Дж.** Элементы / Дж. Эмсли. – М.: Мир, 1993.

Polymer–polymorphoid Nature of the Glass Aging Process

Minaev Victor Semenovich¹ — Chief Scientific Officer, Doctor of Science, Professor; **Parfenov Nikolai Mironovich**² — Docent, Ph.D., e-mail: pnm334@mai.ru; **Timoshenkov Sergey Petrovich**¹ — Head of Department, Doctor of Technical Sciences, Professor, e-mail: spt@miee.ru; **Kalugin Victor Vladimirovich**¹ — Doctor of Technical Sciences, Professor, e-mail: viktor118@mail.ru; **Batyunya Ludmila Pavlovna**¹ — Head of the Department, Doctor of Technical Sciences, Professor; **Mukimov Damir Zhamilovich**¹ — Engineer, e-mail: damir@mukimov.com.

¹National Research University of Electronic Technology, 1244698, Russia, Moscow, Zelenograd, proezd 4806, building 5; ²The Moscow Aviation Institute (National Research University), 125993, Russia, Moscow, Volokolamsk highway, house 4

Abstract. Based on the concept of polymeric–polymorphous structure of glass and glassforming liquid (Minaev, 1987) experimental data have been analyzed revealing the nature of glass aging. We show that the glass forming substance is a copolymer consisting of structural nano–fragments (polymorphoids) in different polymorphous modifications (PM) of the material having no translational symmetry (long–range order). The study revealed that the process and degree of glass aging influences the properties of glasses, including a change in enthalpy, manifested in the exothermic and endothermic effects observed in thermograms of differential scanning calorimetry of heated and cooled glasses. We have shown that the physicochemical essence of aging is the transformation of polymorphoids from high–temperature PM (HTPM) into low–temperature PM (LTPM) which results, under certain conditions, in LTPM crystallization.

Key words: polymorphism, nanofragment, copolymerization, glass aging, near order, intermediate order.

References

- Ping Chen, Boolchand P., Georgiev D. G. Long term aging of selenide glasses: evidence of sub–T_g endotherms and pre–T_g exotherms. *J. Phys.: Condens. Matter*. 2010, vol. 22, pp. 065104.
- Nemilov S. V. Physical aging of silicate glasses at the room temperature: general regularities as basis of the theory and possibility of aprioristic calculation of speed. *Fizika i khimiya stekla*. 2000, vol. 26, no. 6, pp. 737–767. (In Russ.)
- Moynihan C. T., Bruce A. J., Gavin D. L., Loehr S. R., Opalka S. M. Physical aging of heavy metal fluoride glasses — sub–T_g enthalpy relaxation in a ZrF₄–BaF₂–LaF₃–AlF₃ glass. *Polymer Eng. and Sci.* 1984, vol. 24, no. 14, pp. 1117–1122.
- Joule J. P. Observations on the alteration of the freezing–point in thermometers. *The Scientific Papers of J. P. Joule*. London: Taylor and Francis, 1887. Vol. 1, pp. 558–559.
- Nemilov S. V. Ageing kinetics and internal friction of oxide glasses. *Glass Sci. Technol.* 2005, vol. 78, no. 6, pp. 269–278.
- Nemilov S. V. Relaxation processes in inorganic melts and glasses: An elastic continuum model as a promising basis for the description of the viscosity and electrical conductivity. *Fizika i khimiya stekla*. 2010, vol. 36, no. 3, pp. 315–351. (In Russ.)
- De Bolt M. A., Easteal A. J., Macedo P. B., Moynihan C. T. Analysis of structural relaxation in glass using rate heating data. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1976, vol. 59, no. 1–2, pp. 16–21.
- Nemilov S. V. Thermodynamic and kinetic aspects of the vitreous state. *Boca Raton (USA); Ann Arbor (USA); London; Tokio: CRC Press*, 1995. 213 p.
- Boolchand P., Georgiev D. G., Micolaut M. Nature of glass transition in chalcogenides. *J. Optoelectron. Adv. Mat.* 2002, vol. 4, no. 4, pp. 823–836.
- Boolchand P., Bresser W. J., Georgyev D. G., Wang J., Wells J. Evidence for the intermediate phase in chalcogenide glasses. *Phase Transitions and Molecular Network*. Cambridge, Kluwer Academic Plenum Publishers, 2001. pp. 65–84.
- Boolchand P., Georgiev D. G., Goodman B. Discovery of the intermediate phase in chalcogenide glasses. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2001, vol. 3, no. 3, pp. 703.
- Boolchand P., Bhosle S., Gunasekera K., Vignarooban K., Chacraborty S. Glass homogeneity precursive to self–organization. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2011, vol. 13, no. 11–12, pp. 1353.
- Golovchak R., Jain H., Spotyuk O., Kozdras A., Saiter A., Saiter J.–M. Experimental verification of the reversibility window concept in binary As–Se glasses subjected to a long–term physical aging. *Physical Rev. B*. 2008, vol. 78, pp. 014202–1–014202–6.
- Shpotyuk O., Hyla M., Boyko V., Golovchak R. Reversibility windows in selenide–based chalcogenide glasses. *Physica B*. 2008, vol. 403, pp. 3830–3837.
- Golovchak R., Kozyukhin S., Kozdras A., Shpotyuk O., Novotortsev V. M. Physical aging of chalcogenidny glasses. *Neorganicheskie materialy*. 2010, vol. 46, no. 8, pp. 1012–1015. (In Russ.)
- Georgiev D. G., Boolchand P., Micolaut M. Rigidity transitions and molecular structure of As_xSe_{1–x} glasses. *Physical Rev. B*. 2000, vol. 62, no. 14, pp. R9228–R9231.
- Minaev V. S. Stekloobraznye poluprovodnikovye splavy [The vitreous semiconductor alloys]. *Moscow: Metallurgiya*, 1991. 407 p. (In Russ.)
- 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. Semiconductors and semi–metals*. Amsterdam, N.–Y.; Tokio: Elsevier Academic Press., 2004. Vol. 78, 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. Adv. Materials*. 2011, vol. 13, no. 11–12, pp. 1393–1399.
- Mazurin O. V. Steklovanie [Vitrification]. *Leningrad: Nauka*, 1984. 158 p. (In Russ.)
- Tamman G. Stekloobraznoe sostoyanie [The vitreous state]. *Leningrad; Moskva: ONTI. Glavnaya redaktsiya obshchekhnicheskoi literatury*, 1935. (In Russ.)
- Kasap S. O., Polischuk B., Aiyah V., Jannacopulos S. Thermal, mechanical and electrical relaxation phenomena in a–Se films. *J. Non–Cryst. Solids*. 1989, vol. 114, pp. 49–51.
- Gobrecht H. Impurities in selenium — detection and influence on physical properties. In: *The Physics of Selenium and Tellurium. Proc. Intern. Symp.* Oxford; London; N.–Y.; Paris: Pergamon Press, 1969. Pp. 87–102.
- Stephens R. B. Relaxation effects in glassy selenium. *J. Non–Cryst. Solids*. 1976, vol. 20, pp. 75.
- Yue Y. Features of the relaxation in hyperquenched inorganic glasses during annealing. *Phys. Chem. Glass*. 2005, vol. 46, no. 4, pp. 354–358.
- Winter–Klein A. Evolution de la viscosite du verre en fonction de la temperature. *Verres et refractaires*. 1953, no. 4, pp. 217–227.
- Nemilov S. V. In: *Fiziko–khimicheskie osnovy proizvodstva opticheskogo stekla* [In: Physical and chemical bases of production of optical glass]. *Leningrad: Khimiya*, 1976. Pp. 235–250. (In Russ.)
- Ludwig W. Studies on the thermal characterization of vitreous chalcogenides. *J. Thermal Analysis*. 1975, vol. 8, pp. 75.
- Chizhikov D. M., Schastliviy V. P. Selen i selenidy [Selenium and selenit]. *Moscow: Nauka*, 1964. (In Russ.)
- Emsli Dzh. Elementy [Elements]. *Moscow: Mir*, 1993. (In Russ.)

Received Sep. 14, 2012