

*На правах рукописи*

**СТАРЦЕВ Юрий Кузьмич**

**РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В СТЕКЛАХ В ИНТЕРВАЛЕ  
СТЕКЛОВАНИЯ ПРИ ОТЖИГЕ, ИОННОМ ОБМЕНЕ СТЕКЛА  
С РАСПЛАВОМ СОЛИ И В СПЯХ**

Специальность: 01.04.07 - Физика конденсированного состояния.

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

**С.-Петербург  
2002 г.**

Работа выполнена в Институте химии силикатов им.И.В.Гребенщикова  
Российской Академии наук.

Научный консультант: заслуж. деятель науки и техники,  
доктор технических наук,  
профессор Мазурин О.В.

Официальные оппоненты: заслуж. деятель науки и техники,  
лауреат Государственной премии,  
доктор химических наук,  
профессор Карапетян Г.О.,

доктор физико-математических наук  
Никоноров Н.В.,

доктор физико-математических наук  
Арбузов В.И..

Ведущая организация: Физико-технический институт  
им. А.Ф.Иоффе РАН.

Защита диссертации состоится “\_28\_”\_февраля\_2002 г. в \_14\_ часов на  
заседании диссертационного совета Д212.229.08 при С.- Петербург-ском  
государственном техническом университете по адресу:  
195251 С.-Петербург, ул. Политехническая, 29, II уч. корпус, ауд. 265..

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке С.-  
Петербургского государственного технического университета.

Автореферат разослан “\_17\_”\_января\_\_\_\_\_2002 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Т.В.Воробьева

## ОБЩЕЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

*Актуальность темы.* Представления о переходе жидкости в механически твердое тело как кинетическом процессе замораживания кооперативных движений частиц и установлении равновесия между образующимися и диссоциирующими связями, сформулированные к середине прошлого века, составили основу кинетической (релаксационной) теории стеклования (см., например, [1]). Формализм основных соотношений этой теории создал у большинства исследователей отношение к ней как сугубо феноменологической.

Существенным образом ситуация изменилась в последние годы, когда статистическая физика нашла свое применение к объяснению поведения сложных систем. Такие системы характеризуются целым рядом особенностей, характерных и для неорганических стекол: микронеоднородным строением и соответствующим ему фрактальным свойством, аномальными явлениями переноса, замедленной релаксацией, неаддитивными концентрационными зависимостями свойств и т.д. Сложные системы представляют собой неравновесные термодинамические системы, проявляющие эффекты памяти и неэргодичности, обусловленные замороженным беспорядком в распределении потенциала межчастичного взаимодействия. Отдельное место в огромном множестве сложных систем занимают неорганические стекла, представляющие собой «особое состояние жидкой фазы, способной к постепенной стабилизации термодинамического потенциала (и всех свойств, зависящего от него) без изменения состава фазы» [2].

Дальнейшее совершенствование и разработка новых идей в области современного материаловедения представляются затруднительными без понимания особенностей протекающих в стекле физических процессов и широкого применения современных представлений о структуре неорганических стекол. Углубление представлений об особенностях изменений свойств в интервале стеклования создает базу для развития существующих и тщательной и всесторонней проверки новых методов математического описания поведения рассматриваемых материалов при некоторых заданных изменениях внешних параметров: температуры, деформации и состава материала.

В настоящее время не существует единого подхода к проблеме изучения и описания изменений свойств стекол в результате всевозможных .Список цитируемой литературы приведен на стр. 24.

внешних воздействий (возбуждений). Таким образом, развиваемый в данной работе единый подход является особенно актуальным.

За последние десятилетия были выполнены убедительные исследования изменений свойств разнообразных стекол после разнообразных внешних воздействий: изменений температуры, давлений, состава. Они свидетельствуют о невозможности пренебрежения процессами изменения структуры вещества, развивающимися во времени и имеющими релаксационный характер. К числу таких процессов относятся структурная и механическая релаксация, протекающие в конденсированной среде при изменении температуры и деформировании/нагрузении соответственно. Упомянутые два релаксационных процесса являются следствием изменения температуры и механического деформирования или нагружения стекла. Изучение особенностей этих двух процессов релаксации ведется уже достаточно давно (см., например, обзоры литературы в [3, 4]). Весомый вклад в такие исследования сделан и коллективом Лаборатории физико-химических свойств стекла ИХС РАН [5], с которым автор выполнял и данную работу. “Модель ИХС” [5], разработанная при участии автора и опубликованная одновременно с моделью Маседо и Мойнихэна [6], послужила тем инструментом, который позволил расширить представления теории стеклования и разработать единый метод моделирования свойств стекол, включая изменения свойств поверхностных слоев стекла, изменяющихся при ионном замещении одного щелочного катиона другим. Исследование основных закономерностей процессов, сопровождающих химическое модифицирование поверхностных слоев стекла составляет основное содержание данной работы.

*Цель работы и задачи исследования.* Перед автором стояла цель: разработать физически обоснованную модель и единый подход к описанию изменений свойств стекол при химическом модифицировании их поверхностных слоев. Строгое математическое описание модели и проверка адекватности расчетов экспериментальным данным невозможно без изучения физических и физико-химических особенностей процессов, являющихся откликом на внешнее возбуждение, и, в частности, сопровождающих ионный обмен в поверхностных слоях неорганических стекол, контактирующих с расплавами солей. В рамках общего направления исследований были сформулированы и решены следующие задачи:

— Изучить физические и физико-химические механизмы и основные закономерности откликов стеклообразующего расплава и стекла на механическое, термическое и химическое воздействия.

— Разработать новые математические модели и алгоритмы расчетов изменений свойств, базирующиеся на углубленных физико-химических представлениях о строении и структуре стекол и об особенностях релаксационных процессов, протекающих в стеклах при их термообработке в интервале стеклования и при обмене ионов в поверхностных слоях стекла с ионами расплавов солей.

— Определить области применения релаксационной теории стеклования при исследованиях вязкости, теплового расширения, показателя преломления, диффузионных характеристик и электропроводности силикатных стекол модельных и промышленных составов.

— Исследовать температурные зависимости времен релаксации структуры и напряжений в широком интервале температур при фиксированных структурных состояниях и определить параметры этих зависимостей для основных свойств силикатных стекол и стеклообразующих расплавов: вязкости, теплового расширения, диффузионных характеристик и электропроводности.

— Создать основы прогнозирования изменений свойств как стекла в целом и стекол, находящихся в спаях с другими материалами, так и его поверхностных слоев, модифицированных обменом одного щелочного оксида на другой.

В качестве объектов исследования были выбраны как промышленные многокомпонентные, так и простые модельные силикатные стекла, специально синтезированные автором.

*Научная новизна.* Выполненная работа является первым комплексным исследованием по изучению физических и физико-химических причин изменений свойств стекла при изменении различных внешних условий, завершившаяся разработкой математических моделей, количественно воспроизводящих имеющиеся экспериментальные данные. Создано новое научное направление. Оно заключается в разработке единого подхода к расчету изменений свойств стекол в интервале стеклования при неизотермических и неизоконцентрационных условиях обработки неорганических стекол.

В процессе разработки отмеченного нового направления получен целый ряд *новых результатов*, наиболее важными из которых являются следующие:

Впервые разработаны физически обоснованные модели термической и механической релаксации неорганических стекол, обеспечивающие более высокую, чем это было ранее, точность воспроизведения рассчитанными зависимостями большого числа надежно установленных экспе-

риментальных фактов, что, в свою очередь, позволяет рассчитывать изменения свойств в интервале стеклования после термического и механического возбуждений.

Впервые разработана теория релаксационных процессов, являющихся откликом на химические изменения в стекле в результате ионного обмена (“теория координационной релаксации”). Путем введения новой структурно-чувствительной характеристики – фиктивной концентрации - дано общее математическое описание этого процесса и предложена модель изменения свойств стекол при изменении их состава в интервале стеклования при любом сочетании механических и термических возмущений.

Впервые решена задача расчета изменений свойств при модификации поверхностных слоев стекла ионным обменом при произвольном режиме изменения температуры и состава солевой ванны. Адекватность модели проверена путем сопоставления с опубликованными литературными данными и с результатами собственных экспериментов.

Найдено, что для разработки более эффективных режимов упрочнения стекла и создания заданных распределений показателя преломления и напряжений могут быть использованы значительные различия температурных коэффициентов вязкости, определяющей скорость релаксации свойств, и диффузии, обуславливающей глубину проникновения диффузионного фронта.

Показана необходимость одновременного учета температурных и концентрационных изменений коэффициентов диффузии и вязкости для оптимального формирования заданных профилей показателя преломления и напряжений и их последующих изменений при термообработках.

Впервые разработаны количественные критерии условий выполнения изоструктурного эксперимента, нашедшие экспериментальное подтверждение на примере измерения вязкости сдвига при структурной температуре, фиксируемой в интервале стеклования. Аналогичный подход может стать перспективным и для корректного определения температурных зависимостей других свойств в интервале стеклования.

Разработаны алгоритмы расчетов напряжений в стеклах при несоблюдении принципа термореологической простоты. Исследованы особенности механической релаксации ряда модельных и промышленных стекол, что послужило основой для решения практических задач отжига и закалки как стекла, так и его спаев с другими материалами, в том числе с другими стеклами.

Предложен ряд приемов определения параметров релаксационных процессов при механическом, термическом и концентрационном воздействии, в том числе для моделирования распределений свойств на примере натрий - калиевого и натрий - серебряного обменов в нескольких силикатных стеклах. Получены новые экспериментальные результаты по температурно-концентрационным зависимостям таких свойств, как показатель преломления и коэффициент взаимодиффузии.

*Автор защищает следующие научные положения:*

- при замещении одних щелочных катионов в поверхностном слое стекла другими катионами из расплава соли имеет место новый вид релаксации структуры, который должен проявляться в изменении среднего координационного числа диффундирующего катиона;
- адекватность экспериментальным данным результатов расчетов по модели Тула–Нарайанасвами может быть существенно улучшена путем введения распределения времен релаксации, ширина которого зависит от фиктивной температуры; на примере отжига спая стекла с другим материалом в работе приведен соответствующий алгоритм расчета изменений свойств стекол в интервале стеклования как для только термического возбуждения, так и для сопровождающего его механического возбуждения;
- принцип наследственности Больцмана допустимо расширить и на процессы, в ходе которых изменяется состав релаксирующей среды: изменения свойств стекол в условиях одновременно и совместно действующих термических, механических и концентрационных видов возбуждения могут рассматриваться как независимые отклики;
- впервые прямым экспериментом подтверждены различия релаксационных параметров, описывающих изменения откликов различных свойств стекол данного состава на одинаковые возбуждения.

*Практическая ценность.* Практическая значимость работы определяется главным образом тем, что на основе комплексного исследования особенностей релаксационных процессов при термическом, механическом и концентрационном воздействиях на высоковязкий стеклообразующий расплав разработан единый подход к количественному описанию изменений свойств аморфных твердых тел при произвольных сочетаниях перечисленных воздействий. Этот подход оказался перспективным при разработке научных основ формирования планарных волноводов на стеклянных подложках и при совершенствовании технологии химического упрочнения стекла.

Общие представления об особенностях структурной, механической и координационной релаксации, методические разработки и программные продукты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, широко внедрены в технологию, научную практику и в учебный процесс.

*Апробация работы и личный вклад автора.* Результаты работы доложены и опубликованы в материалах значительного числа научных собраний, наиболее значимыми из которых являются следующие: VI, VIII и IX Всесоюзные совещания по стеклообразному состоянию (Ленинград, 1975 г., 1986 г. и 1994 г.), XII, XIV, XV, XVI Международные конгрессы по стеклу (Альбукерк, 1980 г., Нью-Дели, 1986 г., Ленинград, 1989 г., Мадрид, 1992 г.), Всесоюзный симпозиум “Релаксационные явления в неорганических стеклах” (Тбилиси, 1984 г.), II Всесоюзное совещание-семинар “Механизмы релаксационных процессов в стеклообразных системах” (Улан-Удэ, 1985 г.), Международный симпозиум по стекольной науке и технологии (Афины, 1993 г.), II, IV и VI Международные конференции Европейского стекольного общества “Основы стекольной науки и технологии” (Венеция, 1993 г., Вэкхё, 1997 г. и Ульм в 2000 г.), V Международной коллоквиум памяти Отто Шотта (Йена, 1995 г.), XX Международная конференция “Релаксационные явления в твердых телах” (Воронеж, 1999 г.).

*Публикации.* По теме исследований, вошедших в диссертацию, автором опубликовано более 60 печатных работ в отечественных и зарубежных изданиях, основные из которых перечислены в конце реферата (см. стр. 21).

Личный вклад соискателя по перечисленным в конце реферата работам может быть охарактеризован следующим образом:

- работы [15, 21, 24, 27, 30-33, 38-42] выполнены без соавторов;
- в работах [11, 12, 14, 18, 23, 25, 28, 29, 34] постановка задач и анализ результатов выполнены совместно с соавторами; соискателю принадлежат экспериментальные результаты;
- в работах [16, 17, 19, 20, 26, 35] соавторам принадлежат экспериментальные результаты; постановка задач и анализ результатов выполнялись совместно; все теоретические расчеты принадлежат соискателю;
- в работах [1-10, 13, 22, 36, 37] постановка задач и анализ результатов выполнялись совместно с соавторами.

*Структура и объем диссертации.* Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы



(320 наименований) и содержит 301 стр. текста с 70 рисунками и 35 таб-лицами.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

**Во введении** дано краткое изложение рассматриваемой проблемы, обоснована актуальность фундаментального исследования релаксационных процессов в неорганических стеклах при наиболее распространенных и значимых видах воздействия на их структуру, сформулированы цели и задачи исследования. Приведены основные положения, выносимые на защиту, показана практическая ценность полученных результатов, роиллюстрирована апробация работы, отражена ее научная новизна и личный вклад соискателя. п

**В первой главе** работы приведен обзор литературы, освещающий проблему изменений физических свойств  $P$  высоковязких стеклообразующих расплавов и получающихся при их охлаждении неупорядоченных аморфных тел в результате механического воздействия (деформирования/нагружения), изменения температуры и ионообменного замещения катионов стекла другими катионами из расплава соли, в которую стекло погружено. В разделе 1.1 обсуждаются возможные физические механизмы, определяющие разные температурные коэффициенты выбранного свойства в стеклообразном состоянии  $b_g$  и в состоянии высоковязкого расплава  $b_l$ , и характер изменений свойств в интервале стеклования.

Основные принципы описания изменений свойств стекол в интервале стеклования были заложены Тулом [7]. Реферируемая работа базируется на том варианте его модели, который известен в литературе как “Модель ИХС”. В соответствии с этой моделью движущая сила процесса структурной релаксации пропорциональна разности между фиктивной  $T_f$  и фактической  $T$  температурами. Фиктивная температура равна фактической температуре такого образца, который имеет ту же структуру, что и исследуемый образец, но находится в равновесном состоянии.

В разделе 1.2 основной акцент сделан на изложении особенностей изменений свойств стекол в интервале стеклования в результате протекания в них структурной релаксации, а раздел 1.3 посвящен особенностям вязкоупругого поведения стекла в интервале стеклования и механической релаксации. В этих разделах рассмотрены разнообразные варианты изменений свойств стекол заданного состава при изменении температуры или при деформировании образца. Здесь же анализируются

способы и приемы определения кинетических параметров релаксационных процессов.

Раздел 1.4 содержит детальное изложение особенностей физико-химических процессов на поверхности стекла в расплавах солей, происходящих при упрочнении стекла и формировании планарных волново-дов. Здесь же обсуждаются приведенные в литературе возможные механизмы процессов на границе стекло-расплавленная соль после замещения части его щелочных катионов другими, перешедшими из расплава.

Обработка щелочесодержащих стекол в расплавах солей приводит к тому, что из-за разницы в объемах катионов, находящихся в поверхностном слое стекла, и замещающих их катионов из расплава соли, свойства поверхностных слоев стекла более или менее значительно изменяются. Подбирая соответствующим образом пары обменивающихся катионов (изменяя состав стекла и расплава) можно изменять практически все свойства стекла: повышать химическую устойчивость изделий из стекла, формировать на поверхности стеклянных подложек проводящие, фото-хромные или фоточувствительные слои и т.п. Если, например, лист оконного стекла, содержащего в своем составе оксид натрия, выдержать в расплаве калиевой соли, то модифицированные слои такого листа будут испытывать напряжения сжатия и прочность такого стекла на изгиб увеличивается в несколько раз по сравнению с необработанным стеклом. Этот процесс, называемый химическим упрочнением стекла, уже давно широко применяется как для изделий обычного применения (стеклянная посуда и тара), так и для специальных целей (остекление транспортных средств, в качестве элементов конструкционной оптики летательных аппаратов, аппаратов высокого давления и т.п.). Таким же процессом получают волноводные слои на поверхности стеклянной подложки и элементы градиентной оптики (плоские линзы).

Анализ существующих представлений о характере релаксационных процессов в неорганических стеклах выявил возможность разработки единого подхода при моделировании изменений свойств в результате различных воздействий на его структуру и позволил в разделе 1.5 сформулировать задачи данного исследования.

**Во второй главе** кратко описаны экспериментальные методы и установки для исследования изменений таких свойств стеклообразующих расплавов и стекол как вязкость и тепловое расширение (дилатометрия), разработанные ранее в Лаборатории и усовершенствованные автором. Здесь же кратко изложены идеи по автоматизации материало-ведческого эксперимента, которые были реализованы при активном уча-

стии автора на всех этапах работы от формирования структуры комплекса аппаратуры КАМАК и ЭВМ до разработки алгоритма управления ходом эксперимента и сбора данных. Уже более пятнадцати лет все, описанные в этой главе, автоматизированные материаловедческие установки эксплуатируются на очень дешевой элементной базе, что позволяет продолжать экспериментальную работу на современном уровне при минимальных затратах. Эксплуатация таких установок как вискозиметр, дилатометр, релаксометр и резистометр (о последних двух – см. ниже) в течение указанного периода времени показала их простоту в освоении, высокую производительность и надежность.

Отдельный раздел этой главы посвящен оптическим измерениям. Применение классического поляризационно-оптического метода исследования напряжений (ПОМИН) на тонких срезах ионообменных стекол сопряжено с трудностями учета потерь излучения, обусловленных особенностями преломления света в градиентной среде. Классический метод (он изложен в разделе 2.5.1) применялся нами для измерения напряжений в однородном стекле или в центральных областях ионообменного стекла, причинами оптической неоднородности которых были механические напряжения. Сочетание ПОМИН с нагревательным устройством дает возможность измерения напряжений в стеклах и спаях с ним. Такие измерения, в частности, являются важной составной частью оценки степени согласованности компонентов спая по тепловому расширению и грамотного выбора температурно-временного режима отжига спаев различного назначения. Для измерений напряжений нами применялся цифровой микрополяриметр, разработанный в Тверском политехническом институте таким образом, что он был сравнительно просто интегрирован в имеющуюся структуру системы сбора данных.

Другим оптическим методом, изложенным в разделе 2.5.2 и примененным в данной работе, был метод восстановления профиля показателя преломления по спектру волноводных мод и по результатам измерений на страторефрактометре французского производства. Поскольку задачей модифицирования поверхностных слоев стекла для оптических целей является получение распределения показателя преломления по толщине слоя, то решению обратной задачи - восстановлению профиля показателя преломления по измеренному модовому спектру - посвящена обширная литература. Реализация в данной работе метода резонансного возбуждения волноводных мод с помощью призмной системы ввода-вывода излучения и решение обратной волноводной задачи ничем существенным не отличалась от методов, описанных в литературе, кроме од-

ной особенности. В силу специфики поставленной задачи известные методы были адаптированы для получения разностей показателей преломления при двух ортогональных направлениях плоскости поляризации, являющихся мерой напряжений в волноводных слоях. По существу адаптация свелась к анализу особенностей прохождения поляризованного излучения по волноводному слою и математической обработке результатов измерений резонансных углов при ортогональных направлениях плоскости поляризации. Результаты применения оптических методов для исследования релаксационных процессов изложены в главе 4.

В завершение этой главы приведены сведения об объектах исследования: описаны составы синтезированных и изученных стекол, подготовка и обработка образцов, определение концентрационных профилей в ионообмененных слоях стекла и анализ этих результатов с целью получения температурных и концентрационных зависимостей коэффициента взаимодиффузии.

**В третьей главе** последовательно изложены физико-химическая сущность процессов, происходящих при стекловании, и разработанные в данной работе методы математического описания изменений свойств стекол, подвергнутых механическому и термическому воздействию.

В разделе 3.1 представлены соображения автора по физико-химическому обоснованию принятого ранее Кольраушем [8] распределения времен релаксации в виде дробной или растянутой экспоненты:

$$M_s = \exp[-(t/\tau)_{b_s}], \quad (1.)$$

где  $\tau_s$  - время структурной релаксации, а  $b_s$  - постоянная, характеризующая ширину спектра времен релаксации структуры

Отражением характерной для любой сложной конденсированной системы, в том числе для неоднородного, аморфного вещества является множественность механизмов установления равновесия. Ни один из изученных релаксационных процессов в интервале стеклования неорганических стекол не может быть достаточно корректно описан одним единственным временем релаксации без введения некоторого распределения времен релаксации.

В разделе 3.2 детально обсуждается алгоритм, разработанный при непосредственном участии автора и известный теперь как “алгоритм ИХС”. В соответствии с этим алгоритмом в простейшем одномерном

случае изменение свойства  $P$  в любой момент времени  $t$  после термического возбуждения может быть вычислено следующим образом:

$$T_{fi} = T - \int_0^t \exp\left[-\int_0^{t'} \frac{dt''}{\tau_i(t'')}\right] \frac{dT(t')}{dt'} dt' \quad (2.)$$

$$T = \sum_{i=1}^n g_n T_{fi}, \text{ причем } \sum_{i=1}^n g_n = 1, \quad (3.)$$

$$\lg \tau_s = [A_\eta + B_\eta / (T_{fT} + T_{0\eta}) - \lg K_s] T_{fT} / T - \lg \tau_0 (T_{fT} / T - 1), \quad (4.)$$

$$T_{fp} = \sum_{i=1}^n g_{ip} T_{fi}, \quad \text{где } \sum_{i=1}^n g_{ip} = 1, \quad (5.)$$

$$P = P_0(T_{fp}) - \int_{T_{fp}}^T (dP/dT') T_{fp} dT', \quad (6.)$$

где  $\tau_s$  - время структурной релаксации, зависящее от истории изменения температуры, а его температурная зависимость выражается нелинейной функцией (4), определяемой экспериментально;  $T_f$  - фиктивная температура;  $P_0$  - свойство вещества в равновесном состоянии при  $T(t=0)$ ,  $g_i$  - весовые коэффициенты,  $n$  - число экспонент в разложении непрерывного спектра времен релаксации, описываемого функцией Кольрау-ша [8] (уравнение (1)).

При записи уравнения (2) предположено, что в начальный момент стекло находится в состоянии метастабильного равновесия (далее для краткости это состояние будем называть равновесным или стабилизованным), т.е.  $T_f = T$  и  $P = P_0$  при  $t = 0$ .

Время релаксации структуры  $\tau_s$  (уравнение (4)) пропорционально вязкости стекла  $\eta$ :

$$\tau_s = \eta / K_s, \quad (7.)$$

а для расчета вязкости используется известная формула Фогеля-Фулчера-Таммана для температурной зависимости вязкости стеклообразующего расплава, причем  $A_\eta$ ,  $B_\eta$  и  $T_{0\eta}$  - постоянные в уравнении (4), определяются по

температурной зависимости вязкости  $\eta$  стабилизированного стекла (высоковязкого расплава, находящегося в состоянии равно-весия).

Введем обозначения для температурных коэффициентов (ТК) свойства ниже интервала стеклования (изоструктурный ТК)

$$\alpha_g = (dP/dT)_{T_f} \quad (8.)$$

и выше интервала стеклования (равновесный ТК)

$$\alpha_e = dP/dT \Big|_{T_f=T} \quad (9.)$$

причем структурная составляющая температурного изменения свойства составляет  $\alpha_s = \alpha_e - \alpha_g$

В основе этого алгоритма лежит ряд следующих допущений:

а) движущая сила процесса структурной релаксации пропорциональна разности  $T_f - T$  (см. уравнение (2));

б) отклонение от простой экспоненты в уравнении (1) для каждого из  $n$  элементарных процессов (см. уравнения (3) и (5)) связано только с изменением времени релаксации  $\phi_s$  в результате изменения  $T$  и/или  $T_f$  (см. уравнение (4));

в) любое структурное состояние стеклообразующего расплава может быть описано с требуемой точностью набором из  $n$  фиктивных температур  $T_{fi}$ .

В разделе 3.2.3 показана большая физико-химическая обоснованность "модели ИХС" по сравнению с другими вариантами модели Тула, опубликованными в литературе. Далее в разделе 3.2.4 обсуждается проблема определения констант релаксационной модели стеклования по экспериментальным гистерезисным петлям и приведены описания предлагаемых методов.

Исследования особенностей механической релаксации в широком интервале температур поставили под сомнение применение принципа термореологической простоты в достаточно широком интервале температур, включающем интервал стеклования, когда функция сдвига для времен релаксации описывается уравнением (4). В разделе 3.3 изложена усовершенствованная модель релаксации напряжений в оксидных стеклах, с зависящей от структурной температуры шириной спектра времен релаксации и не требующая выполнения этого принципа.

Далее в этой главе приведены результаты исследований структурной релаксации плотности (длины) и электропроводности некоторых модельных и промышленных стекол, а также релаксации напряжений в них и дана их физико-химическая интерпретация. Следует отметить, что одновременные исследования структурной релаксации длины и электропроводности стекол на одном и том же образце, экспериментально доказавшие существование стекол, для которых различна кинетика стеклования различных свойств стекол, были

выполнены впервые автором.

15

**В четвертой главе** - “Моделирование изменений свойств стекол при модифицировании их поверхностных слоев” - изложены результаты теоретических и экспериментальных исследований автора в наиболее сложной для изучения области релаксационных процессов в стеклах.

При решении поставленной задачи - разработке модели изменений свойств стекол при модифицировании их поверхностных слоев ионным обменом - максимально учитывался объем знаний, который уже был накоплен специалистами в области исследования релаксационных процессов в стеклах и оптического материаловедения, включая и позитивный опыт моделирования различных релаксационных процессов, аккумулированный в [3, 9].

Образование напряжений при ионном обмене связано с различием удельных объемов слоев с разным соотношением щелочных ионов. Релаксация этих напряжений должна идти по обычным законам релаксации напряжений в стеклообразующих расплавах и стеклах. И общая теория, и конкретные модели расчета релаксации напряжений хорошо проработаны в литературе (см. [4] и Главы 1 и 3), многократно апробированы на практике.

Нами предполагается следующий механизм перестройки сетки стекла, происходящей при ионном обмене. Когда в результате ионного обмена в пределах кремнекислородной сетки, сформировавшейся при охлаждении после варки натриевого стекла, часть ионов натрия будет заменена эквивалентным числом ионов калия, сетка будет стремиться перестроить свою структуру, обеспечивая оптимальное расположение ионов кислорода вокруг появившихся ионов калия, отвечающее минимуму свободной энергии. Эти соображения были высказаны нами около 15 лет назад. Они послужили нам основанием для определения структурной релаксации, являющейся откликом на изменение состава, **координационной релаксацией**, подчеркнув тем самым одну из наиболее характерных особенностей этого вида релаксации структуры стекла от того процесса изменения структуры, который возбуждается термически.

В основе модели координационной релаксации лежит новое понятие о **фиктивной концентрации  $C_f$** , аналогичное введенному ранее Тулом [7] понятию фиктивной температуры (в русскоязычной литературе используется термин «структурная температура»). Такого же рода понятие, видоизмененное в соответствии со спецификой процесса ионного обмена, было применено и в предложенной релаксационной модели ионного обмена.

16

Поскольку описание модели и вид уравнений не зависят от вида обменивающихся ионов, изложенные в работе представления и примеры сопоставления расчетов с экспериментальными данными приведены для двух

пар обменивающихся катионов  $\text{Na}^{+\text{glass}} \Leftrightarrow \text{K}^{+\text{melt}}$  и  $\text{Na}^{+\text{glass}} \Leftrightarrow \text{Ag}^{+\text{melt}}$ , применяемых наиболее часто.

Поясним кратко смысл введенного понятия фиктивной концентрации. Определим понятие фиктивной концентрации  $C_f$  обменивающегося катиона следующим образом. Величина  $C_f$  образца исследуемого вещества равна величине фактической концентрации данного катиона в таком образце стекла, который имеет ту же структуру, что и исследуемый образец, но находится в равновесном состоянии. Таким образом,  $C_f$  является характеристикой структурного состояния, внутренним параметром системы, находящейся в неравновесном состоянии.

Простейшим способом получения равновесной зависимости любого свойства от состава является исследование свойства стекла, синтезированного высокотемпературным плавлением шихты при заданных значениях концентраций компонентов, в частности щелочных катионов. Высокотемпературный синтез веществ в выбранном интервале концентраций (с точностью до имеющихся в настоящее время представлений о химических равновесиях в жидкостях) приводит к получению равновесного вещества при температурах выше ликвидуса и метастабильного по отношению к соответствующему кристаллу при более низких температурах. Изменение свойства при изменении состава в этом случае следует по равновесной кривой. Для исследования изоструктурного изменения свойства при вариации состава необходимы исследования свойств в условиях малых изменений структуры в результате координационной релаксации.

По существу задача моделирования изменений свойства в ходе ионного обмена и последующих термообработок сводится теперь к расчету изменений  $C_f$  по концентрационным коэффициентам (КК) свойств  $V_g$  и  $V_s$  при фиксированных значениях фиктивной концентрации равных соответственно постоянной и фактической концентрациям рассматриваемого катиона в стекле. Для полного решения поставленной задачи надо знать для каждого момента времени значения ТК и КК взаимодиффузии, удельного объема и времен релаксации происходящих процессов.

Расширяя принцип суперпозиции Больцмана на неизоконцентрационные процессы, предположим, что движущая сила процессов достижения равновесного состояния пропорциональна разности между фиктивной и фактической концентрациями. Для описания отклика на измене-

17

ние концентрации необходим одновременный учет протекания трех релаксационных процессов: механической, термической структурной релаксации и третьего процесса, который был назван нами координационной релаксацией.

Представления о термической структурной релаксации [3, 5, 9] позволили



следующим образом записать изменения свойств стекла при концентрационном изменении (для простейшего одномерного случая):

- относительное удлинения стекл определяется линейной аппроксимацией та

$$d\xi = \alpha_g dT + (\alpha_e - \alpha_g) dT_f + \beta_g dC + (\beta_e - \beta_s) dC_f \quad (10.)$$

(здесь  $\alpha_g$  и  $\alpha_e$  - экспериментально определяемые ТК или их функции фактической и фиктивной температур; а  $\beta_g$  и  $\beta_e$  - экспериментально определяемые КК расширения (или, в общем случае, функции концентрации), причем  $\beta_e = \beta_g + \beta_s$  - КК, определяемый по диаграмме свойство-состав стекла, синтезированного высокотемпературным плавлением шихты;

- фиктивная концентрация, определяемая аналогично уравнению (2):

$$C_f(x) = C(x) - \int_0^x \exp \left[ - \int_{t'}^t dt'' / \tau_s(t'') \right] dC(x)/dt dt' \quad (11.)$$

где  $\tau_s$  - время координационной релаксации;  $bc$  - постоянная, характеризующая ширину спектра времен координационной релаксации;  $dC(x)/dt$  - скорость изменения концентрации иона-диффузанта в данной точке  $x$ .

Поскольку прямые экспериментальные данные об изоструктурных изменениях свойств стекол переменного состава пока что отсутствуют, по аналогии с термической структурной релаксацией можно принять, что время

координационной релаксации  $\tau_s$  пропорционально вязкости стекла  $\eta$  и определять его аналогично уравнению (4) (таким образом, при расчете координационной релаксации вводятся две новые кинетические постоянные  $bc$  и  $Kc$ ). Для расчета профиля концентрации  $C(t, x)$  использовали уравнением диффузии в виде второго закона Фика, а зависимости коэффициента взаимодиффузии от температуры и концентрации диффундирующего иона определяли по результатам независимого эксперимента.

Таким образом, для моделирования распределений свойств по сечению модифицированного ионным обменом слоя стекла предложена следующая структура вычислений. Вначале рассчитывается концентрационный профиль с учетом определенной независимым экспериментом концентрационной зависимости коэффициента взаимодиффузии. Затем по КК свойств (вязкости, плотности или объема, показателя преломления и т.п.) определяются равновесные значения свойств и их изоконцентрационные доли. Далее вычисляются степень координационной релаксации и величины  $C_f$ , что дает возможность найти времена релаксации свойств и вычислить изменения этих свойств, в том числе и длины слоев, по которым, наконец, вычисляются искомые профили свойств и напряжений. В уравнениях (11) и (12) все переменные и параметры ( $T$ ,  $C$ ,  $C_f$ ,  $T_f$ ), а также и величины свойств являются

функциями координат, хо-тя в работе приведено решение лишь для наиболее распространенного на практике одномерного случая.

Большая часть параметров модели представляет собой вполне конкретные температурные и/или концентрационные зависимости таких физических свойств, как вязкость, коэффициент взаимодиффузии, теп-ловое расширение, показатель преломления и т.п. Многие из перечис-ленных зависимостей могут быть либо прямо измерены независимым путем, либо вычислены путем обработки результатов прямых измерений тех или иных зависимостей свойств.

Разумеется, в модели имеются параметры, для прямого определения которых в настоящее время не обойтись без использования достаточно сложных и специфических методов обработки экспериментальных зави-симостей. Кроме того, есть такие параметры, величины которых пока что могут устанавливаться лишь путем анализа косвенных эксперимен-тальных результатов, т.к. современная техническая база не создала пока возможностей для их прямого экспериментального определения.

Дело в том, что координационная релаксация оказывает влияние на все без исключения свойства, в том числе и на коэффициент взаимо-диффузии, и на времена релаксации. При исследовании структурной ре-лаксации изоструктурный режим осуществляется сравнительно просто (хотя измерения, например, вязкости в этих условиях и сопряжены с це-лым рядом специфических трудностей, преодолению которых способст-вует понимание особенностей термической структурной релаксации, см. Главу 3). Проведение экспериментов, в которых после концентрацион-ного скачка в достаточном для измерения свойства ионообменном слое стекла соблюдались бы условия постоянства фиктивной концен-трации, сопряжено с немалыми дополнительными трудностями. Нако-нец, при ионном обмене состав очень тонкого ионообменного слоя не остается постоянным в ходе опыта за счет продолжающейся диффузии.

19

Следует подчеркнуть, что в модель и в соответствующую ей программу расчета могут быть легко введены пока еще не установленные экспери-ментально зависимости и связи.

Приведенные в работе примеры моделирования зависимостей рас-пределений показателя преломления и напряжений используют лишь температурные зависимости таких экспериментально и независимо изу-чаемых свойств стекла как вязкость, температурные и концентрацион-ные коэффициенты теплового расширения и взаимодиффузии, показателя преломления исходных стекол, не подвергнутых ионному обмену.

Таким образом, выявление значений входящих в модель постоянных возможно, как правило, лишь при обработке достаточно сложных экспе-

риментальных зависимостей, учитывающих все релаксационные процессы в исследуемой градиентной и неравновесной среде, т.е. путем решения обратной задачи.

**В пятой главе** приведены практические приложения моделирования термических и химических процессов в стеклах и примеры решения практических задач расчета напряжений в спаях стекол с другими материалами, в том числе с другими стеклами (см. Главу 3) и обобщенной модели ионного обмена между стеклом и расплавом соли для расчетов профилей показателя преломления в оптическом стекле при ионном обмене натрия на серебро (см. Главу 4). Кроме того, рассматриваются некоторые вопросы практического применения изучаемых релаксационных процессов для решения задач отжига стекла и спаев его с другими материалами, упрочнения стекла и оценки долговечности упрочненных изделий, формирования заданных распределений физических свойств по сечению модифицированных ионным обменом слоев, в том числе многоступенчатыми процессами, сочетающими обработки в разных солевых расплавах с термообработками.

## ВЫВОДЫ

1. Предложены **новые варианты моделей структурной и механической релаксации**, в которых спектры времен релаксации зависят от структурной температуры, расширяющие их применение на такие среды и условия, когда не выполняется принцип терморелогической простоты.

2. Предположен **новый тип релаксации структуры неорганических стекол - координационная релаксация**, протекающая в стеклах после изменения химического состава их поверхностных слоев в результате обмена катионов, входящих в состав стекла, с катионами расплавов

20

солей. Разработаны методы обработки экспериментальных данных, которые позволили с хорошей точностью определить значения параметров модели, характеризующих кинетику релаксационных процессов при ионном обмене; найденные константы численного моделирования изменений свойств обеспечили соответствие эксперимента с расчетом для многих вариантов экспериментальных исследований ионного обмена.

3. Найденны **условия выполнения изоструктурного эксперимента в интервале стеклования**; предложен ряд новых критериев выбора температурно-временных режимов подготовки образцов перед измерением, позволяющих оценить степень изменения структуры образца в ходе измерений.

4. Впервые разработан **метод расчета изменений свойств стекла в результате**

**структурной и механической релаксации**, что позволило рассчитать механические напряжения в спаях разных стекол.

5. На основе разработанной теории и результатах, полученных на промышленных ионообменных стеклах советского и чехословацкого производства, найдены режимы упрочнения стекла, дающие почти удвоенное значение прочности стеклоизделий по сравнению с известными ранее режимами ионного обмена. Эти результаты легли в основу двух авторских свидетельств, полученных в СССР и ЧССР на новые способы повышения прочности изделий из стекла.

6. Разработан **метод определения релаксационных параметров модели** и определены параметры для натрий-калиевого ионного обмена в оконном стекле и натрий-серебряного – в оптическом. С помощью этих параметров получено количественное соответствие с экспериментально определенными профилями концентрации калия, напряжений и показателя преломления для различных сочетаний режимов термообработки и ионного обмена.

7. На основании представлений о взаимном влиянии напряженных микрообластей стекла теоретически **предсказано и экспериментально подтверждено образование в одностадийном процессе заглубленных волноводов** на поверхности двушелочного алюмокальциевосиликатного стекла с относительной концентрацией оксида калия равной 0.25.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

1. Мазурин О. В., Старцев Ю. К., Поцелуева Л. Н. Расчет времени достижения высоковязкой жидкостью состояния метастабильного равновесия // Физ. и хим. стекла. 1978. Т. 4. № 6. С. 675-682.

21

2. Мазурин О. В., Старцев Ю. К., Поцелуева Л. Н. Исследования температурных зависимостей вязкости некоторых стекол при постоянной структурной температуре // Физ. и хим. стекла. 1979. Т. 5. № 1. С. 82-94.

3. Мазурин О.В., Лебедева Р.Б., Старцев Ю.К. Метод расчета напряжений в спаях стекла со стеклом // Физ. и хим. стекла. 1980. Т. 6. № 2. С. 190-194.

4. Мазурин О.В., Старцев Ю.К. Расчет структурной релаксации свойств стеклообразующих веществ при несоблюдении принципа термореологической простоты // Физ. и хим. стекла. 1981. Т. 7. № 4. С. 408-413.

5. Mazurin O.V., Startsev Y.K., Stoljar S.V. Temperature dependences of viscosity of glass-forming substances at constant fictive temperatures // J. Non-Crystalline Solids. 1982. V. 52. N 1. P. 105-114.

6. Мазурин О.В., Боровинский С.В., Клюев В.П., Старцев Ю.К. Метод расчета релаксации напряжений в несимметричных спаях стекла с упругим материалом // Физ. и хим. стекла. 1982. Т. 8. № 3. С. 343-345.

7. Мазурин О.В., Клюев В.П., Старцев Ю.К. Влияние на вязкость оконного

стекла замены оксида натрия оксидом калия // Физ. и хим. стекла. 1985. Т. 11. № 6. С. 706-710.

8. Дамдинов Д.Г., Мазурин О.В., Старцев Ю.К. Изотермическая релаксация напряжений в некоторых промышленных оксидных стеклах // Физ. и хим. стекла. 1986. Т. 12. № 6. С. 660-667.

9. Мазурин О.В., Старцев Ю.К., Ходаковская Р.Я. Релаксационная теория отжига стекла и расчет на ее основе режимов отжига. Уч. пос. и Методические указания "Программное обеспечение расчетов режимов отжига стекла". МХТИ им. Д.И. Менделеева. М. 1986. 83 с. и 46 с.

10. Мазурин О.В., Дамдинов Д.Г., Старцев Ю.К. Расчет релаксации напряжения в нестабилизированном стекле при несоблюдении принципа терморологической простоты // Физ. и хим. стекла. 1988. Т. 14. № 4. С. 535-542.

11. Привень А.И., Старцев Ю.К. Расчет распределения показателя преломления, возникающего в стекле после ионного обмена // Физ. и хим. стекла. 1993. Т. 19. № 1. С. 91-100.

12. Привень А.И., Старцев Ю.К. Расчет констант релаксационной модели стеклования // Физ. и хим. стекла. 1993. Т. 19. № 2. С. 316-328.

13. Startsev Yu.K., Livshits V.Ja., Nakhapetjan R.A. Alkalialumosilicate Glasses as Perspective Materials for Gradans // Glastechn. Ber. 1994. Bd. 67C. S. 338-341. 22

14. Старцев Ю.К., Мазурин О.В. Расчет свойств и напряжений в слоях стекла, модифицируемых ионным обменом. 1. Основные положения модели // Физ. и хим. стекла. 1994. Т. 20. № 4. С. 467-482.

15. Startsev Yu.K. Ion-exchange of glass surface and salt melt: understanding the influence of process-parameters better through computer modelling and adequate measurements // Chimika Chronika. New Series. 1994. V. 23. P. 125-129.

16. Старцев Ю.К., Лившиц В.Я., Нахапетян Р.А., Новотный В. Изменение показателя преломления щелочесодержащих кальциевоалюмосиликатных стекол при эквивалентной замене оксида натрия на оксид калия и при ионном обмене  $\text{Na}_{\text{glass}} - \text{K}_{\text{salt}}$  // Физ. и хим. стекла. 1995. Т. 21. № 1. С. 97-104.

17. Лившиц В.Я., Старцев Ю.К., Нахапетян Р.А. Изменение показателя преломления в двухщелочном алюмосиликатном стекле при обмене  $\text{K}_{\text{glass}} - \text{Na}_{\text{salt}}$  в интервале стеклования // Физ. и хим. стекла. 1995. Т. 21. № 4. С. 388-395.

18. Старцев Ю.К., Привень А.И. Расчет свойств и напряжений в слоях стекла, модифицируемых ионным обменом. 2. Релаксация свойств тонкого слоя стекла после быстрого изменения его состава // Физ. и хим. стекла. 1996. Т. 22. № 2. С. 137-145.

19. Startsev Yu.K., Novotny V. Zpusob tepelneho zpravovani sklenych vyrobku urcenuch ke zpevneni iontovou vymenou // Авт. свид. ЧСФР N 260146. 1987.

20. *Новотный В., Старцев Ю.К.* Способ термообработки стеклоизделий // Авт. свид. СССР № 270390. 1987.
21. *Startsev Yu.K.* Influence of structural relaxation on changes in properties of ion-exchanged glasses // XIV<sup>th</sup> Intern. Congr. on Glass. New-Delhi. 1986. V. 2. P. 363-369.
22. *Старцев Ю.К., Лившиц В.Я., Нахапетян Р.А., Новотный В.* Свойства стекол, синтезированных плавлением из шихты и ионным обменом // Тр. XV<sup>th</sup> Межд. конгр. по стеклу. Л.: "Наука". 1989. Т. 2б. С. 85-91.
23. *Startsev Yu., Priven A.* A new approach to calculation of property profiles of ion-exchanged glasses // Proc. of the Intern. Conf. on Science and Technology of New Glasses, Tokyo. 1991. P. 169-174.
24. *Startsev Yu.K.* Modeling of property variations of modified layers of glasses // Proc. XVI<sup>th</sup> International Congress on Glass. Madrid. 1992. V. 7. P. 123-128.
- 23
25. *Startsev Yu.K., Priven A.I.* Influence of heat treatment regime on property variations of ion-exchanged glasses // Proc. XVI<sup>th</sup> International Congress on Glass. Madrid. 1992. V. 7. P. 371-376.
26. *Livshits V.Ja., Nakhapetjan R.A., Startsev Yu.K.* Peculiarities of refractive index changing of surface layers of alcialumosilicate glasses after  $K_{+glass} - Na_{+salt}$  ion exchange // Proc. XVI<sup>th</sup> International Congress on Glass. Madrid. 1992. V. 7. P. 383-386.
27. *Startsev Yu.K.* Stress relaxation in glass and its seals with another material // Proc. 2<sup>nd</sup> Conf. of the European Soc. of Glass Sci. and Technology. Venice. Italy. 1993. P. 267-272.
28. *Startsev Yu.K., Safutina T.V., Tarakanov S.V.* Structural relaxation of density (as length) and electrical conductivity of some silicate glasses within of theirs glass transition regions. P. 1. Alkali silicate glasses // Fundamentals of Glass Science and Technology. Sweden. 1997. P. 691-695.
29. *Startsev Yu.K., Safutina T.V., Tarakanov S.V.* Structural relaxation of density (as length) and electrical conductivity of some silicate glasses within of theirs glass transition regions. P. 2. Silicate glasses with sodium and potassium // Fundamentals of Glass Science and Technology. Sweden. 1997. P. 696-702.
30. *Старцев Ю.К.* Моделирование изменения прочности стекла, упрочненного ионным обменом. ч. I. Моделирование эпюры напряжений // Механизмы деформации и разрушения перспективных материалов. Псков. 1999. Ч. I. С. 485-490.
31. *Старцев Ю.К.* Моделирование изменения прочности стекла, упрочненного ионным обменом. ч. II. Экспериментальная проверка модели // Механизмы деформации и разрушения перспективных материалов. Псков. 1999. Ч. II. С. 491-496.

32. *Старцев Ю.К.* Влияние совместного протекания структурной, механической и координационной релаксации на изменение свойств слоев стекла, модифицированных ионным обменом // Изв. РАН. Сер. Физиче-ская. 2000. Т. 64. № 9. С. 1767-1775.
33. *Startsev Yu.K.* What is the shortest way to simulate the changing of glass properties into and around glass transition region? // Proc. CONSILOX VIII (Romania). 2000. V. 2. P. 151-157.
34. *Мазурин О.В., Старцев Ю.К.* Метод расчета напряжений в ионооб-мененных стеклах с учетом структурной и механической релаксации // В кн.: Тез. докл. Всес. симп. "Релаксационные явления в неорганических стеклах". Тбилиси. 1984. С. 27-28.
- 24
35. *Мазурин О.В., Старцев Ю.К., Ключев В.П.* О структурной релаксации в ионообмененных стеклах // В кн.: Тез. докл. Всес. симп. "Релаксаци-онные явления в неорганических стеклах". Тбилиси. 1984. С. 25-26.
36. *Старцев Ю.К., Мазурин О.В., Колчина Е.В., Столяр С.В.* Система ав-томатизации исследования температурной зависимости вязкости неор-ганических стекол // Тез. докл. III Чехословацко-Советского симп. по строению и свойствам силикатных и оксидных систем. Братислава. 1986. С. 98-101.
37. *Старцев Ю.К., Баханов В.А., Вострикова М.С.* Исследование осо-бенностей релаксационных процессов в ионообмененных слоях про-мышленных стекол // Тез. докл. III Чехословацко-Советского симп. по строению и свойствам силикатных и оксидных систем. Братислава. 1986. С. 102-104.
38. *Старцев Ю.К.* Физические механизмы, определяющие дробноэкспо-ненциальный характер распределения времен релаксации в интервале стеклования // Докл. научн. сем. "Решетка Тарасова и новые проблемы стеклообразного состояния". М. 1999. С. 92-94.
39. *Старцев Ю.К.* Методика измерения электропроводности стекол и расплавов в широком интервале температур, включая интервал стекло-вания // Физ. и хим. стекла. 2000. Т. 26. N 1. С. 103-115.
40. *Startsev Yu. K.* Comparison of empirical criteria of glass annealing and the relaxation theory of glass transition: what is the better for practical purposes? // Abstracts of the 6th Intern. Conf. «Advances in Fusion and Processing of Glass». Ulm. Germany. 2000. S. 159-162.
41. *Старцев Ю.К.* Моделирование зависимости свойств стеклянной пла-стины от одновременного изменения температуры и состава // Неорга-нические материалы. 2001. Т. 37. № 6. С. 744-752.
42. *Старцев Ю.К.* Проверка применимости релаксационной модели от-жига для расчета напряжений при низкотемпературном отжиге спая стекла с молибденом // Физ. и хим. стекла. 2001. Т. 27. № 4. С.526-535

## Список цитируемой литературы

1. Кобеко П.П. Аморфные вещества. М.: Изд. АН СССР. 1952.
2. Семинар-дискуссия «Определение понятия “стеклообразное состояние”» // Физ. и хим. стекла. 1994. Т. 20. № 5. С. 658-680.
3. Мазурин О.В. Стеклование. - Л., 1986. 158 с.
4. Мазурин О. В. Отжиг спаев стекла с металлом. Л., 1980. 140 с.

25

5. Мазурин О. В., Рехсон С. М., Старцев Ю. К. О роли вязкости при расчете свойств стекла // Физ. и хим. стекла. 1975. Т. 1. № 5. С. 438-442.
6. Мойнихан К.Т., Маседо П.Б., Саад Н.С., Деболт М.А., Дом Б.Е., Истил А.Дж., Уайлдер Дж.А. Кинетика стеклования // Физ. и хим. стекла. 1975. Т. 1. № 5. С. 420-426.
7. Tool A.Q. Relation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range // J. Amer. Ceram. Soc. 1946. V. 29. N 9. P. 240-253.
8. Kohlrausch F. Ueber die elastische Nachwirkung bei der Torsion // Ann. Phys. and Chemie (Poggendorff). Zweite Serie 1863. Bd. 119. S. 337-368.
9. Мазурин О.В., Ходаковская Р.Я., Старцев Ю.К. Релаксационная теория отжига стекла и расчет на ее основе режимов отжига. М. МХТИ им. Д.И.Менделеева. 1986. 83 с.