

УДК 539.213;539.89;543.424;548.33

ПОЛУЧЕНИЕ СОВЕРШЕННЫХ СТЕКОЛ ИЗ ЦЕОЛИТОВ

© 2008 г. Н. Н. Овсяук

Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск

E-mail: ovsyuk@uiggm.nsc.ru

Когда стекла формируются традиционно из сплава, из-за медленной динамики кристаллизации конфигурация и свободный объем жидкого состояния становятся замороженными в беспорядочной структуре с высокой энтропией. Аморфное состояние может быть также достигнуто непосредственно из кристаллического твердого тела с помощью давления. В этом случае, при определенной скорости изменения давления, ряд структурных элементов может остаться упорядоченным, т.е. аморфное вещество может сохранить кристаллическую топологию. В результате аморфное вещество будет иметь очень маленькую энтропию, близкую к энтропии кристалла, т.е. будет “совершенным” стеклом с новыми физическими свойствами. Обсуждены способ получения и свойства такого “совершенного” стекла из цеолитов.

С помощью новых технологий за последнее десятилетие удалось заметно улучшить механические свойства стекол; например, посредством улучшения композиционной однородности сплава, более однородного нагревания и охлаждения в течение формирования и отжига, качественного контроля для устранения поверхностных дефектов, тестовых испытаний, специальных покрытий и др. Однако прочность стекол все еще далека от своего теоретического предела. Теоретический предел прочности стекла при сжатии находится между 14 и 35 ГПа, а лучшая сталь имеет предел прочности 0.7 ГПа, т.е. стекло может быть в 20–50 раз более прочным, чем сталь. Тем не менее стекла, получаемые в настоящее время для самолетов и космических кораблей, имеют прочность порядка 0.7 ГПа, т.е. прочность стали. А стекла, используемые в обычной практике, вообще имеют прочность, в 100–1000 раз меньшую теоретического предела. Отсюда видно, что резерв улучшения свойств стекол еще очень большой.

В последние годы при исследовании новых нетрадиционных подходов был сделан существенный шаг к получению более совершенных стекол. В 2005 г. английские ученые Гривс (N. Greaves) и др. [1], исследуя аморфизацию кристаллических цеолитов под действием давления или температуры с помощью методов рентгеновской дифракции, обнаружили, что, если подобрать скорость изменения давления или температуры так, чтобы динамика аморфизации цеолитов была намного быстрее динамики образования обычного стекла из сплава такого же состава, т.е. $\tau_A < \tau$, то получится *LDA*-(low density amorphous)-фаза, которая будет иметь достаточно совершенную структуру с полным Al–Si-упорядочением и с низкой конфигурационной энтропией. Эта фаза при дальнейшем нагревании или сжатии преобразуется к более плотной, более

разупорядоченной, хрупкой *HDA*-(high density amorphous)-фазе, которая будет уже обычным стеклом.

При медленной аморфизации условие $\tau_A < \tau$ выполняется по простой причине. Дело в том, что *LDA*-фаза – более сильная с малой хрупкостью, по терминологии, предложенной Ангеллом [2], потому что в ней много свободного объема, и поэтому всегда может происходить локальный релаксационный процесс активационного типа, т.е. локальная перестройка атомов не требует участия в этом процессе других атомов. Иначе говоря, если какому-то атому надо совершить перескок (при этом, конечно, преодолевая активационный барьер), то рядом всегда найдется свободное место, куда перескакивать. И зависимость релаксационного времени от температуры поэтому практически просто активационная. В обычном же стекле, т.е. в *HDA*-фазе, ситуация другая. Здесь атомная плотность большая, свободного объема мало, и поэтому, особенно вблизи температуры стеклянного перехода T_g , для локальных перескоков атомов через барьер рядом не хватает свободного места. Чтобы релаксационный процесс все-таки произошел, необходимо перестроить конфигурацию целой совокупности соседних атомов. Иначе говоря, в *HDA*-фазе релаксационный процесс коллективный. А когда перестраивается совокупность атомов, эффективная энергия барьера очень большая, это более трудный процесс, чем индивидуальная перестройка, и, более того, чем выше давление, тем еще меньше свободного объема и еще больше атомов надо затронуть для того, чтобы один атом мог заметно сдвинуться, поэтому эффективная активационная энергия растет с увеличением давления и обычно описывается законом Фогеля–Фулчера.

Таким образом, структура *LDA*-фазы, получаемая из кристаллических минералов с помощью температуры или давления, нарастающими с медленной скоростью, будет иметь физические свойства, отличные от свойств стекла, получаемого обычными методами, даже при самом медленном охлаждении расплава. Например, она может быть более твердой и менее химически активной, чем обычные стекла того же самого состава. *LDA*-фаза также интересна с теоретической точки зрения, потому что ее энтропия будет подобна энтропии начального кристалла. Когда стекло получается не из расплава, а из кристалла, ряд структурных элементов может остаться вообще упорядоченным. Переход идет при низких температурах, при таких, что в обычной жидкости или стекле при этих температурах все заморожено и релаксация может идти тысячелетия. Разупорядочение при твердофазной аморфизации идет по определенной фононной моде и по определенным структурным элементам. В результате энтропия аморфного тела может превышать энтропию кристалла на очень малую величину.

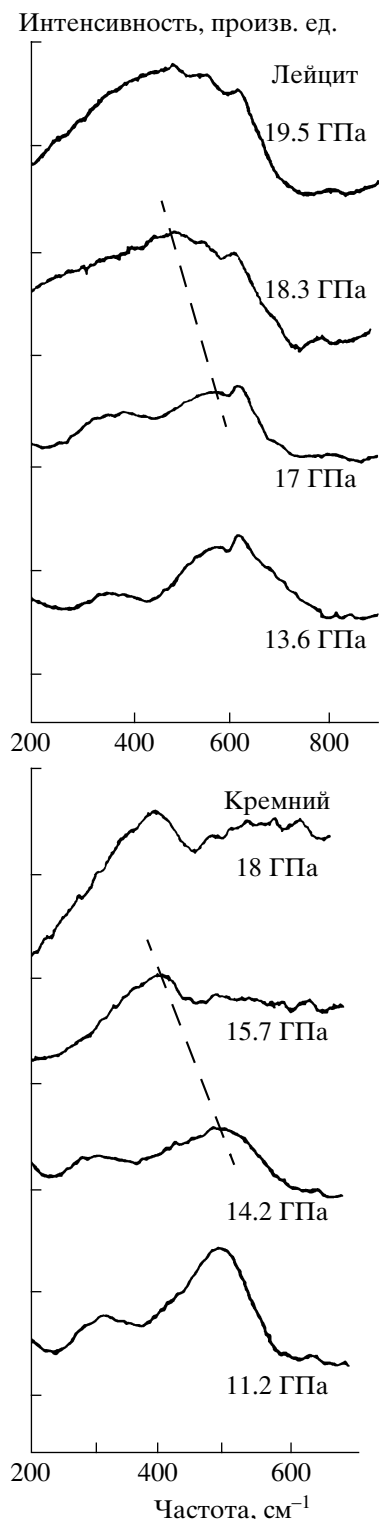
Таким образом, из-за того, что эта аморфная фаза произведена из материала с более низкой энтропией, а не из расплава с более высокой энтропией, она должна избежать парадокса Коузмана – ограничения на возможную сходимости энтропии, наблюдаемую при охлаждении расплава.

Нам удалось с помощью комбинационного рассеяния (КР) в 2006 г. наблюдать переходы *in situ* между фазами *LDA* и *HDA* при повышении давления в цеолитах [3, 4]. Спектры КР записывали спектрометром DILOR OMARS 89 с многоканальным детектором LN/CCD-1100 PB (Princeton Instruments). Образцы размером $\sim 0.1 \times 0.05 \times 0.15$ мм помещали в аппарат с алмазными наковальнями, в гидростатическую среду (метанол-этанол в отношении 4:1). Давление определяли по смещению R_1 -полосы рубина с точностью ± 0.03 ГПа. Мы исследовали динамику аморфизации для двух разных по плотности цеолитов – натролита $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и лейцита KAlSi_2O_6 . Натролит – более хрупкий водный цеолит, в полостях которого кроме воды присутствуют катионы Na малого радиуса. В то время как лейцит практически безводный и отличается большой плотностью, по сравнению с другими минералами он ближе к кварцу, чем к цеолитам (благодаря своей прочности, он широко используется в стоматологии). Из-за своей большой плотности лейцит должен аморфизоваться с большим трудом, чем натролит.

Мы решили воспользоваться медленной кинетикой перехода в аморфную фазу для лейцита, так как при медленной аморфизации, когда $\tau_A < \tau$, как упоминалось выше, должно получиться *LDA*-стекло с более совершенной структурой, с полным Al–Si-упорядочением и с низкой конфигурационной

энтропией. Мы стали наблюдать за изменениями спектра, выдерживая образец лейцита при постоянном высоком давлении 13.6 ГПа. Аморфизованный стеклоподобный спектр нам удалось получить через две недели, когда интенсивность кристаллических КР-полос ослабла примерно в 20 раз. Если бы мы использовали давление большее, чем 13.6 ГПа, тогда для преодоления энергетического барьера между двумя метастабильными фазами нам потребовалось бы меньше времени, чем две недели. Но мы, наоборот, хотели получить самую медленную аморфизацию. При дальнейшем удерживании образца при 13.6 ГПа спектр не изменялся, что говорит о том, что был достигнут минимум свободной энергии, который мы приписываем возникновению *LDA*-фазы. Энергию преобразования лейцита в аморфную *LDA*-фазу H_A можно найти из аррениусовой зависимости $\tau_A = \tau_0 \exp(H_A/k_B T)$, где τ_A – время аморфизации лейцита, k_B – постоянная Больцмана, T – температура, множитель $\tau_0 \sim 10^{-12}$ с. В нашем случае $H_A = k_B T \ln(\tau_A/\tau_0)$, $\tau_A \approx 1296 \cdot 10^3$ с (15 сут), $H_A = 1.08$ эВ – эта величина значительно меньше, чем требуется для разрыва связей, поэтому начальная кристаллическая топология при достижении *LDA*-фазы должна сохраниться. Чуть позднее, после описанных выше экспериментов, также в 2006 г., испанские ученые Инигуес (J. Iniguez) и др. [5] подтвердили с помощью *ab initio* расчетов аморфизации цеолитов под давлением, что *LDA*- и *HDA*-фазы действительно относятся к двум различным классам аморфных материалов. Они пришли к выводу, что структура *LDA*-фазы состоит из случайных смещений ядер зарождения аморфной фазы, которые не разрушают топологию начальной кристаллической структуры цеолита, а *HDA*-фаза – это уже обычное “термальное” стекло атомная структура которого топологически неэквивалентна никакой кристаллической структуре.

При дальнейшем увеличении давления на *LDA*-фазу до 18.3 ГПа, как и ожидалось, наблюдается изменение в КР-спектрах аморфного лейцита, соответствующее *LDA*–*HDA*-фазовому переходу, потому что структура *LDA* перестраивается при сжатии к более плотной и более неупорядоченной *HDA*-фазе (рисунок). Фазовый переход *LDA*–*HDA* с помощью КР в цеолитах еще не наблюдали, и, чтобы идентифицировать произошедшие изменения, мы сравнили наши спектры со спектрами аморфного кремния [6], в котором этот переход определенно наблюдали. Такое сравнение кажется оправданным, поскольку кремний и цеолиты имеют следующие общие характеристики: 1) локальная тетраэдрическая координация; 2) жидкая фаза плотнее, чем кристаллическая; 3) уменьшение температуры плавления с увеличением давления. Эти характеристики по существу результат направленных связей, которые образуют открытую структуру (тетраэдрическую конфигурацию) при



Сравнение спектров КР аморфных лейцита и кремния [6] при фазовых переходах $LDA \rightarrow HDA$. Пунктирные линии показывают движение максимумов тетраэдрических полос при увеличении координации кремния. Эти спектры подтверждают, что при 17 ГПа в лейците наблюдается LDA -фаза.

атмосферном давлении. Считают, что открытая атомная конфигурация – это ключевой фактор полиаморфных преобразований [7]. На рисунке показано сравнение упомянутых выше спектров. Из этого рисунка видно, что спектры аморфного лейцита изменяются с давлением почти так же, как и спектры кремния, что говорит о том, что в лейците между 17 и 18.3 ГПа также происходит фазовый переход $LDA \rightarrow HDA$. При этом как в спектрах лейцита, так и в спектрах кремния максимумы тетраэдрических аморфных полос сдвигаются к низким частотам (как указано пунктиром) из-за ослабления связей при увеличении координации кремния.

В 2007 г. аналогичной идеей упорядочения аморфной структуры для получения суперсильного стекла воспользовались ученые из университета Висконсин-Мэдисон (США). Марк Эдигер (Mark Ediger) и его сотрудники [8] разработали технологию, которая позволила сделать молекулярную структуру органического стекла более организованной, а значит, и более прочной. Для получения стекла с экстраординарной термодинамической и кинетической стабильностью стекло создавалось последовательно, с использованием осаждения из паровой фазы. Стекло нагревали до испарения, а затем его молекулы конденсировались на холодной подложке в виде очень тонкой пленки жидкого стекла – такой процесс повторяли многократно. Потом, когда этот “слоеный пирог” окончательно застывал, периодическая суммарная аморфная структура получала свойства кристалла. Исследователи утверждают, что приготовили самые устойчивые стекла, когда-либо сделанные в лабораторных условиях, потому что поверхности потенциальной энергии для таких стекол расположены существенно ниже, чем у обычных стекол, что управляет термодинамикой и кинетикой аморфной системы. Авторы считают, что в течение нескольких часов смогли получить стекла, приготовление которых потребовало бы по крайней мере 4000 лет при использовании традиционной методики. Такие устойчивые стекла могут иметь непосредственное технологическое применение, например при стабилизации аморфных лекарственных препаратов. Эти стабильные стекла так же, как и упомянутая выше LDA -фаза, – идеальный объект для исследования фундаментальных проблем стеклянного формирования, типа энтропийного парадокса Коузмана с использованием свойств поверхности потенциальной энергии (энергетического ландшафта) для этих стекол. Следует отметить, что описанные стекла созданы только из органических материалов и обладают “кристаллическими” свойствами только в одном направлении. Стекла, которые мы предлагаем получать путем аморфизации кристаллических минералов под давлением, нарастающим с определенной скоростью, будут свободны от этих ограничений.

Количественные оценки величины усиления механических свойств мы сделать пока не можем, поскольку аналитические выражения, связывающие механическую прочность стекла (модуль Юнга) с параметрами, характеризующими локальную кристаллическую топологию или конфигурационный энергетический ландшафт (конфигурационную энтропию) стекла, в литературе отсутствуют. Но на качественном уровне можно сказать, что, чем больше топологический беспорядок, (флуктуации углов и длин связи) тем меньше упругие модули при той же плотности. Большие флуктуации приводят к уменьшению средних угловых жесткостей. Обычно модуль Юнга стекла может быть в несколько раз меньше, чем у кристалла при близких плотностях. Дефицит плотности делает эту разницу еще значительней.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 08-05-01025.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Greaves G.N., Meneau F. *et al.* // Science. 2005. V. 308. P. 1299.
2. Angell C.A. *et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 2000. V. 274. P. 319.
3. Овсяук Н.Н., Горяйнов С.В. // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 83. С. 138.
4. Ovsyuk N., Goryainov S. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 134103.
5. Peral I., Iniguez J. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. 225502.
6. McMillan P.F., Wilson M. *et al.* // Nat. Mater. 2005. V. 4. P. 680.
7. Poole P.H., Grande T., Angell C.A., McMillan P. F. // Science. 1997. V. 275. P. 322.
8. Swallen S.F., Kearns K.L. *et al.* // Science. 2007. V. 315. P. 353.