

## ТАКОЕ НЕПРОСТОЕ СТЕКЛО

Ю.А.Спиридонов, к.т.н., доцент

Невозможно представить себе современный мир без стекла. Сквозь него мы смотрим из дома на окружающий мир, оцениваем свой внешний вид каждое утро у зеркала, наслаждаемся игрой вина в хрустальном бокале и ставим букет цветов в стеклянную вазу. Стекло сопровождает нас в повседневной жизни, служит верой и правдой в установках гражданского и военного назначения в автомобильном и железнодорожном транспорте, морских судах и авиации. Стекло необходимо людям всех континентов и во всех сферах человеческой деятельности. Оно работает на подводных аппаратах, исследующих океанские глубины, и на летательных аппаратах, совершающих полеты в космическом пространстве.

Какова же история стекла и стеклоделия?

Люди, жившие в бронзовом веке, пользовались природным стеклом – обсидианом, изготавливая из него необходимые инструменты. Во многих музеях мира, как самые большие драгоценности, хранятся древнейшие образы ножей, резцов и зеркал из обсидиана.

История стекла, как рукотворного материала, также уходит в далекую древность. Тверд как камень, горит огнем на солнце и чист как вода - таково описание издревле давали люди этому чуду, называемому стеклом.

Впервые стекло было получено более пяти тысяч лет тому назад. Древнейшие образцы изделий из стекла, дошедшие до нас, это керамические фигурки и плитки, покрытые стеклянной глазурью, а также ювелирные украшения и небольшие сосуды египетского происхождения. Изготовлены они из цветного непрозрачного стекла, которое египтяне варили на кострах в небольших глиняных чашах.

Шли годы, десятилетия и века, стеклоделие постепенно распространялось по всей ойкумене. Развитие государств вызывало и развитие стеклоделия в них. Любая процветающая страна обязательно имела

самое передовое для своего времени производство изделий из этого удивительного материала. Римская империя, Великая Византия, республика Святого Марка (Венеция) в разные века славились своими стекольными мастерскими, технологические секреты производства стекла в них тщательно охранялись. Стеклоделам было запрещено покидать пределы Венецианской республики. Закон гласил: «Если какой-нибудь рабочий или мастер перенесет свое искусство из Венеции в другое место, ему будет послан приказ вернуться. Если он будет упорствовать в желании остаться на чужбине, за ним будет отправлен человек, которому будет поручено убить его». Чтобы подсластить пилюлю мастера стеклоделы были причислены к привилегированному сословию.

Механизация производств, начавшаяся с середины XIX в. и технологический взрыв XX в. перевели процесс производства стекла из маленьких мастерских, существовавших веками, в мощные цеха производительностью в сотни тонн стекла в сутки.

На протяжении пяти тысячелетий развивается стеклоделие - совершенствуются технологии, растет производство стекла, расширяются области его применения. Вместе с тем Его Величество Стекло продолжает бережно хранить свои тайны. До сих пор очень много белых пятен в наших знаниях о стеклообразном состоянии вещества, его структуре и взаимосвязи структуры стекла со свойствами.

Хорошо известно, что вещества в твердом состоянии могут иметь кристаллическое или аморфное (стеклообразное) строение. В природе наиболее распространены кристаллические твердые вещества, для структуры которых характерен геометрически строгий порядок расположения частиц (атомов, ионов) в трехмерном пространстве. Кристаллическое состояние является стабильным при обычных условиях и характеризуется наиболее низкой внутренней энергией. Твердые кристаллические вещества имеют определенные температуры плавления, их свойства анизотропны, т.е. физические свойства неодинаковы при измерении в разных направлениях.

Аморфное состояние вещества занимает промежуточное положение между кристаллическим и жидким. Упругость материала делает его сходным с твердыми кристаллическими телами; а отсутствие структурной симметрии аналогично жидкостям.

Стеклообразное состояние вещества метастабильно, следовательно, характеризуется избытком внутренней энергии по сравнению с кристаллическим. Пространственное расположение частиц вещества, находящегося в стеклообразном состоянии неупорядоченно, что подтверждается результатами рентгеноструктурных исследований. Согласно законам химической термодинамики переход веществ из стеклообразного состояния в кристаллическое должен осуществляться самопроизвольно, однако высокая вязкость вещества делает невозможным перестройку частиц в его структуре.

Следовательно, стеклообразные тела:

- изотропны, т. е. их свойства одинаковы во всех направлениях;
- при нагревании не плавятся как кристаллы, а постепенно

размягчаются, переходя из хрупкого в тягучее, высоковязкое и, наконец, в жидкое состояние, причем все свойства при этом меняются непрерывно и плавно без переломов;

- расплавляются и затвердевают обратимо, т.е. выдерживают неоднократный разогрев до расплавленного состояния, а после охлаждения вновь приобретают первоначальные

- склонны к кристаллизации, при благоприятных температурных условиях.

В настоящее время известно, что многие вещества способны при охлаждении расплава переходить в стеклообразное состояние. Классификация стекол по составам включает две большие группы: кислородные и бескислородные стекла. К бескислородным относят стекла, образованные галогенидами, сульфидами, арсенидами, селенидами и теллуридами металлов, же также неметаллами серой, фосфором, селеном,

мышьяком и теллуrom. Группа кислородных стекол подразделяется по виду стеклообразующего оксида на силикатные, фосфатные боратные, германатные и др. В конце XX века было установлено, что многие металлы при высокой скорости охлаждения затвердевают, сохраняя аморфную стеклообразную структуру. Вполне вероятно, что любое вещество, которое можно перевести в расплавленное состояние, способно образовывать стекло при охлаждении, необходимо только обеспечить должную интенсивность этому процессу. Сколько новых стекловидных материалов с уникальными свойствами можно будет получить из хорошо известных веществ?

Очевидно, что многообразие составов стекол с разнообразнейшим спектром свойств создает огромные трудности в создании единых представлений об их строении. И до сих пор в наших знаниях о структуре стекла далеко не все ясно.

Впервые представления о строении стекла изложил и научно обосновал Д.И. Менделеев. Стекло, по Менделееву, не есть определенное химическое соединение, как полагали многие химики первой половины XIX в, а является сплавом оксидов переменного состава. В настоящее время считается, что основу стекла составляет трехмерная полимерная сетка, причем структурные элементы в ней располагаются хаотично (неупорядоченно) друг относительно друга.

Исследования, проведенные в последние годы, показали, что в структурной сетке стекла присутствуют области с относительно упорядоченной структурой, подобной кристаллической. Четкой границы эти области не имеют. Их структура плавно переходит в аморфную. Идею наличия таких областей выдвигал в начале XX века выдающийся российский ученый А.А. Лебедев. Современные данные подтвердили его блестящие догадки. Установлено, что эти области имеют нано размеры, а стекло является наноструктурированным материалом. Трудно поверить, но первое наноструктурированное вещество, было синтезировано человеком примерно пять тысяч лет назад.

Наиболее удивительным свойством большинства выпускаемых стекол является их прозрачность. Именно прозрачность стекла так ценилась людьми на протяжении тысячелетий, тем более что не слишком много твердых материалов способны пропускать более 95% солнечного света. Так почему же стекло прозрачно? Стекло прозрачно потому, что в отличие от большинства твердых тел в нем нет никаких препятствий для прохождения фотонов видимого света. Фотоны взаимодействуют со свободными или неспаренными электронами атомов вне зависимости от их расположения. В структуре большинства промышленно выпускаемых стекол нет свободных или неспаренных электронов. Другим препятствием для прохождения света могут быть границы фазового раздела, как, например, у керамики. Подобные границы отсутствуют в стекле, поскольку оно - однофазный материал. Таким образом, прозрачность стекла обусловлена его составом и особенностями структуры.

Однако, есть у стекла и уязвимые места. Это, прежде всего, прочность и склонность к кристаллизации.

Одним из важнейших свойств любого материала является прочность. Невысокая прочность стекла известна всем. Когда говорят: «Прочный, как стекло» понятно, что речь идет о чем-то ненадежном. Но ведь прочность химической связи в известных всем стеклах достаточно велика, поэтому теоретически рассчитанная прочность стекла выше, чем этот показатель у стали. Причиной низкой прочности стекла в реальной жизни является дефектность его поверхности. Как показали многочисленные исследования мельчайшие трещины на поверхности стекла, возникшие из-за абразивного воздействия частиц пыли, влаги, механического воздействия и т.п. при наложении нагрузки могут начать рост вглубь материала, разрушая его. Эти трещинки имеют нано размеры. Из-за их распространения вглубь материала реальная прочность стекла оказывается на 3-4 порядка ниже теоретической. В этом слабость стекла, и в этом же заключен огромный потенциал, ведь блокировка этих трещин на нано уровне способна многократно повысить

прочностные характеристики любого изделия из стекла.

Еще одним важным свойством стекла является кристаллизационная способность. Как отмечалось выше кристаллическое состояние вещества энергетически более выгодно, чем стеклообразное. Только высокая вязкость не позволяет структурным элементам стекол перестроиться из аморфного неупорядоченного состояния в более правильное кристаллическое. Однако при повышенных температурах может происходить частичная кристаллизация стекла. Этот процесс приводит к помутнению, уменьшению блеска поверхности или полной потере внешнего вида и свойств стеклоизделия, поэтому во всей истории стеклоделия мастера всеми возможными способами боролись с кристаллизацией. Многие изменилось в середине XX века, когда стало понятно, что частичная кристаллизация стекла меняет некоторые свойства получаемого материала в лучшую сторону. Таким образом, родился новый класс материалов – ситаллы (стеклокристаллические материалы). Образование внутри стекловидной матрицы большого количества мелких кристаллов меняет свойства материала. Он становится более твердым и прочным, кроме того, меняются его оптические свойства, как правило, изделие теряет прозрачность. Однако если кристаллики имеют размеры менее половины длины волны видимого света (нано размеры), материал останется прозрачным, и, при определенных условиях, станет проявлять нелинейно-оптические свойства. Подобные материалы обещают произвести переворот в компьютерной технике.

Немного найдется синтезированных человеком материалов, которые служили бы своему создателю в течение пяти тысячелетий и неуклонно расширяли сферу своего применения. Кто знает, какие еще тайны хранит стекло? И каковы возможности этого удивительного материала?