

И.А. Леенсон «Текут ли оконные стекла»



Как-то в начале 20-х годов прошлого века физик Роберт Джон Рэлей, сын нобелевского лауреата по физике Джона Уильяма Рэля, услышал, что стеклянные трубки и палочки, которые химики используют в лабораториях, нельзя хранить в вертикальном положении. Собеседник Рэля ссылаясь на книгу нобелевского лауреата по химии Вильгельма Оствальда «Физико-химические исследования». В этой книге Оствальд рекомендует хранить стеклянные трубки в горизонтальном положении на опоре, так как в противном случае они будут деформироваться под действием собственного веса. Рэлею это тогда показалось странным...

В № 8 журнала «Химия и жизнь» за 1998 г., в разделе «Пишут, что...», было помещено короткое сообщение (со ссылкой на «Американский физический журнал»): «...стекло течёт, поэтому средневековые витражи внизу толще, чем наверху, и это в принципе можно использовать для их датировки». Это же утверждается и в «Очерках по физической химии», изданных Американским химическим обществом в 1988 г.

В популярных статьях и даже в некоторых учебниках говорится, что стекло – это та же жидкость, только переохлаждённая и потому очень вязкая. В таком случае стекло должно медленно течь, особенно под нагрузкой, – примерно как кусок твёрдого с виду вара. Если к такому куску приложить большое кратковременное усилие, например, стукнуть молотком, он разлетится на куски. Но если его оставить на длительное время, то через несколько месяцев (или лет – в зависимости от температуры) он превратится в плоскую лепешку. Процесс значительно ускорится, если на кусок вара положить кирпич. Зависимость от температуры вязкости подобных смолообразных веществ (в СИ вязкость измеряется в единицах паскаль на секунду) была измерена ещё в 1914 г. итальянским физиком Альфредо Покеттино. Для образца, с которым он работал, вязкость составила примерно 10^9 Па·с при 10 °С, а при 30 °С она снизилась более чем в тысячу раз.

Красивый эксперимент, демонстрирующий течение очень вязкой жидкости, был поставлен в 1927 г. Томасом Парнеллом, профессором физики в университете австралийского штата Квисленд (город Брисбен). Он поместил (вернее, налил) в стеклянную воронку с запаянным кончиком разогретый кусок вара и оставил его там на три года. За это время смола равномерно заполнила всю нижнюю часть воронки, включая носик. В 1930г. Парнелл вскрыл кончик воронки. Эксперимент начался! И как свидетельствует Книга рекордов Гиннеса, это самый длительный в истории эксперимент.

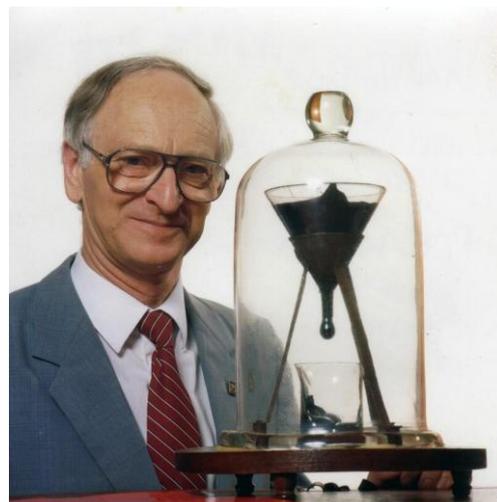
Через 8 лет, в декабре 1938 г., из воронки в стоящий под ней стаканчик упала первая капля. Примерно столько же времени пришлось ждать падения второй капли – это произошло в феврале 1947 г. В сентябре 1948 г. Парнелл скончался, но его дело было продолжено. Третья капля упала быстрее – в апреле 1954 г. Четвертая – опять через 8 лет, в мае 1962 г. Пятая – в августе 1970 г., шестая – в апреле 1979- го, седьмая – в июле 1988- го... На фотографии, сделанной вскоре после падения шестой капли, видно, что должно пройти ещё много времени, прежде чем упавшая капля растечётся по поверхности смолы в стакане.

Впоследствии воронку со штативом поместили под стеклянный колпак. Удивительно, что никто не видел, как капля падает – это всегда происходит неожиданно, нередко ночью. Пытались установить в помещении веб- камеру, но когда в конце ноября 2000 г. падала восьмая капля, камера именно в нужный момент отказала! Более длительное время, потребовавшееся для падения последней капли (свыше 12 лет), объясняется тем, что в лекционной аудитории, в фойе которой расположена воронка, был установлен большой кондиционер (в Австралии жарко: Брисбен находится на широте, соответствующей Кувейту в Северном полушарии). Понижение температуры заметно увеличило вязкость смолы.

Поставленный Парнеллом эксперимент позволил оценить вязкость смолы; результаты были опубликованы в 1984 г. в Европейском физическом журнале. Трудности при расчётах были связаны с тем, что вязкость очень сильно зависит от температуры, которая изменяется от месяца к месяцу. Так, самой холодной июльской зимой среднесуточная температура опускалась до $9,0^{\circ}\text{C}$, тогда как жарким январским летом она повышалась до $29,8^{\circ}\text{C}$. Конечно, внутри помещения колебания температуры были не такими большими. В среднем оценка вязкости смолы дала значение $2,3 \times 10^8 \text{ Па}\cdot\text{с}$. Для сравнения: вязкость воды при комнатной температуре составляет $1,0 \times 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$, глицерина – $1,48 \text{ Па}\cdot\text{с}$, а при 0°C повышается до $1,2 \times 10^4 \text{ Па}\cdot\text{с}$, вязкость очень густой смазки – до $5 \times 10^3 \text{ Па}\cdot\text{с}$. Интересно, что, по оценкам, вязкость земного шара составляет порядка $10^{20} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

Раз стекло – это переохлажденная жидкость, то оно должно течь под нагрузкой, как текут смолы. Однако с заметной скоростью стекло начинает течь только при нагреве, потому что при комнатной температуре его вязкость в 10^{20} раз превышает вязкость глицерина и в 10^{13} раз – вязкость смолы. То есть стекло при комнатной температуре является фактически твёрдым телом. Если, исходя из вязкости стекла при комнатной температуре, вычислить возможную его деформацию при максимальной нагрузке, которую выдерживает стекло, то получится, что за год деформация не превысит $0,001\%$. Предположим, средневековому витражу 1000 лет, тогда его деформация составит намного меньше 1% (нагрузка на него далека от максимальной). На глаз такие ничтожные деформации, конечно, заметить невозможно.

Но значение вязкости стекла при комнатной температуре не измерено непосредственно, а получено экстраполяцией вязкости, измеренной при высоких температурах. Экстраполяция снижает точность, поэтому надо было поставить эксперимент. В «Химии и жизни» этот опыт был описан в №2 за 1984 год. Рэлей взял стеклянный стержень длиной



около 1 м и диаметром 5 мм и положил его на два штыря, вбитых в кирпичную стену, так, чтобы стержень опирался на них только своими концами. К центру стеклянного стержня учёный подвесил груз массой 300 г – нагрузка составляла треть от максимальной. Под тяжестью груза стержень сразу прогнулся на 28 мм. Груз висел семь лет. После окончания опыта деформация стержня составила 1 мм. Результаты эксперимента Рэлей изложил в статье «Могут ли стеклянные трубки и стержни изгибаться под действием собственного веса?» Она была опубликована в журнале «Nature» в 1930 году.

Через два месяца после публикации Рэлей в том же журнале и точно под таким же заглавием была опубликована статья другого ученого – К.Д. Спенсера. Он проделал аналогичный эксперимент, но не из любопытства, а по долгу службы: Спенсер работал в известной американской фирме «Дженерал электрик», в отделе ламп накаливания, в лаборатории технологии стекла. Была использована стеклянная трубка длиной 1,1 м и диаметром 1 см при толщине стенок 1 мм. Нагрузку сделали 885 г, что приближалось к пределу прочности стекла.

Опыт начался в 1924 году, и трудно сказать, сколько бы он продолжался, если бы Спенсер не прочитал статью Рэлей. После этого его терпение не выдержало, да и хотелось сравнить свои результаты с опубликованными. Через шесть лет после начала опыта Спенсер снял груз. Изменения были налицо: трубка прогнулась на 9 мм. Казалось бы, экстраполяция действительно оказалась неточна.

Но во всех этих экспериментах нагрузка была сравнима с предельной и в десятки раз превышала вес самой трубки. Пересчёт к нагрузкам, равным собственному весу, показал, что стеклянная трубка при хранении не деформируется под действием собственного веса. Почему же тогда бытовало противоположное мнение? Спенсер даёт на этот счёт довольно правдоподобное объяснение. До того как в самом начале 20-х годов появился машинный способ вытягивания стеклянных трубок, эту работу делали вручную. Но и самый искусный стеклодув не мог получить идеально прямую трубку длиной до 1 м и более. Хранили стеклянные трубки в лаборатории вертикально в специальных стойках. Химики старались выбирать для себя трубки поровнее, и таким образом происходила естественная выбраковка изогнутых трубок. Кроме того, оставшиеся трубки в результате вибраций и случайных сотрясений (особенно при выдёргивании трубки из пачки) стремились устроиться поудобнее, так что их прогиб обращался в одну сторону. Такое положение трубок можно принять за результат течения стекла под действием тяжести. Так и пошёл гулять по свету (и даже вошёл в некоторые учебники) миф о самоизгибании трубок.

Более поздние эксперименты показали, что деформация, полученная Рэлеем и Спенсером, не является результатом вязкого течения стекла! Её причина – медленная диффузия катионов Na^+ . После снятия нагрузки эти катионы возвращаются к исходному положению, и через некоторое время изделие принимает прежнюю форму.

Старинные стёкла в церквях и средневековых витражах, которым много сотен лет, и правда нередко имеют с краю утолщение. Этот факт иногда считают доказательством очень медленного течения стекла под действием собственного веса. Однако специалисты по консервации старинных стёкол отрицают сам факт их «натекания» на нижнюю раму, т.е. утолщение стекла именно в нижней части. А один из реставраторов даже заявил, что, вынимая из переплётов средневековые стёкла, он видел сотни случаев, когда стекло было толще именно в верхней части!

Причина неравномерной толщины стекла связаны со старинной технологией изготовления оконных стёкол. Искусный стеклодув набирал на конец трубки большой, килограмма на четыре, кусок размягчённого стекла, выдувал из него пузырь, который затем сплющивал. Получался довольно однородный для ручной работы диск диаметром метра полтора, однако его края были толще середины. Из этого диска и нарезали узкие стёкла для витражей. С одной стороны (там, где был край диска) они были немного толще, и при установке такого куска в оконный переплет – человеку это кажется естественнее, устой-

чивее – его размещали толстой частью вниз. Спустя столетия, когда старинная технология изготовления оконного стекла была давно забыта, появился миф о том, что утолщение внизу стекла – результат его отека вниз.

Существует ещё более убедительный аргумент: если бы оконное стекло обнаруживало признаки течения на протяжении нескольких столетий, то можно себе представить, что было бы с вулканическим стеклом – обсидианом, пролежавшим порой миллионы лет! Оно бы просто протекло через трещины в горных породах или образовало нечто наподобие плоских лепёшек. Однако такого никогда не наблюдается. По составу же (от 66 до 77% SiO_2) вулканическое стекло не сильно отличается от старинного (50-75% SiO_2), поэтому и вязкость их должна быть одного порядка. Астрономы, работающие с телескопами-рефлекторами, возраст которых превышает 100 лет, также не замечали деформации стеклянных зеркал. А ведь малейшее искажение формы зеркала привело бы телескоп в негодность.

В июле 2002 г. сотрудник химического факультета университета штата Орегон в городе Корваллисе Стивен Хокс опубликовал статью с безапелляционным названием: «Стекло не течёт, не кристаллизуется и не является жидкостью». Говоря о структуре стекла, Хокс цитирует статью специалиста по физике и химии твёрдого тела К.А. Энджела, опубликованную в 1995 г. в журнале «Science». Её автор подчеркивает, что атомы и ионы в стекле находятся вблизи минимума потенциальной энергии. В противном случае медленное движение к минимуму приводило бы к текучести, чего не наблюдается даже в геологической шкале времен (если только температура стекла не превышает некоторого критического значения). То есть стёкла нельзя считать полностью аморфными структурами. Но если стекло – не «застывшая жидкость», то что же это? Свою статью Хокс заключает таким определением: «Стекло – это жёсткое твёрдое тело, обладающее пониженной степенью молекулярной упорядоченности и соответственно более высокой энтропией, чем кристалл, но более высоким порядком (меньшей энтропией), чем жидкость».

Посмотрим, что скажет наука о стекле в будущем.