

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. И. ШЕЛЮБСКИЙ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ СВИНЦА
ПРИ ОБРАБОТКЕ СВИНЦОВОГО СТЕКЛА
В ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМ ПЛАМЕНИ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 3 III 1954)

Как известно (¹⁻⁴), при обработке в восстановительном пламени на поверхности свинцовых стекол происходит восстановление свинца. До настоящего времени не проводилось сколько-нибудь подробного изучения этого процесса, а также исследований физических свойств поверхности стекла с восстановившимся свинцом.

Для выяснения механизма процесса нами было проведено комплексное изучение изменений электрических и оптических свойств поверхности стекла в зависимости от продолжительности обработки в пламени (см. рис. 1 и 2), а также электронномикроскопическое исследование восстановленного слоя, эффективность которого была показана ранее (⁵).

Изучение процесса восстановления производилось на известном стекле № 12 (ЗС-4) (⁶), содержащем 30% PbO. Полированные образцы обрабатывались в пламени горелки «пушки» (⁶) в течение различных интервалов времени. Фиксированное пламя смеси саратовского газа и воздуха в соотношении 1:2 направлялось вертикально сверху на образец, помещенный на полированной графитовой пластинке. Температура пламени, измеренная термпарой (³), достигала 1200° в точке помещения образца.

Изучение поверхностной проводимости при тщательном осушении было выполнено при помощи лампового электрометра (⁷) с янтарной изоляцией, причем на промытую спиртом поверхность образцов испарением в вакууме через специальный трафарет наносились серебряные электроды размером 23 × 2 мм при зазоре между ними 0,9 мм.

Контрольные измерения проводимости на необработанных образцах дали удовлетворительное совпадение с данными (⁸).

Измерение оптических свойств производилось на фотометре ФМ.

Сопоставление электронномикроскопического исследования и данных, полученных при измерениях поверхностной проводимости, светопропускаемости, зеркального и диффузного отражений, позволяет представить процесс восстановления свинца при обработке свинцового стекла в восстановительном пламени следующим образом.

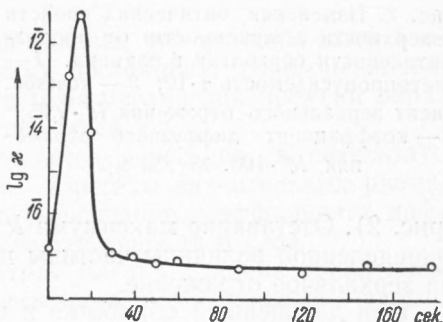


Рис. 1. Зависимость поверхностной проводимости от продолжительности обработки в пламени

В начальных стадиях обработки в пламени (5—15 сек.) происходит быстрое возрастание поверхностной проводимости κ (см. рис. 1) и коэффициента зеркального отражения R (см. рис. 2), что находится в соответствии со сделанными в ⁽⁹⁾ предположениями о восстановлении свинца в атомарной форме. Атомы свинца при этом служат центрами, облегчающими обмен электронами. Поверхность стекла приобретает свойства полупроводника с электронной проводимостью ⁽¹⁰⁾.

При увеличении продолжительности обработки число восстановленных атомов свинца увеличивается, что вызывает соответствующее увеличение

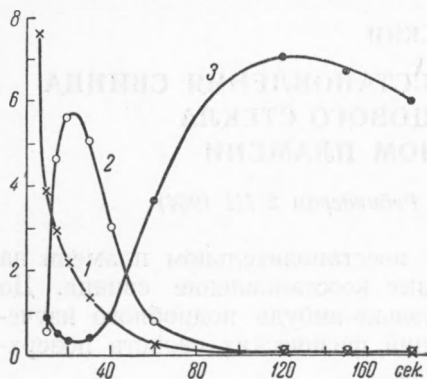


Рис. 2. Изменение оптических свойств поверхности в зависимости от продолжительности обработки в пламени. 1 — светопропускание $\tau \cdot 10$; 2 — коэффициент зеркального отражения $R' \cdot 0,05$; 3 — коэффициент диффузного отражения $R^d \cdot 100$. $\lambda = 533 \text{ м}\mu$

(рис. 2). Отставание максимума R' от максимума κ связано с тем, что до определенной величины частицы не могут оказать заметного воздействия на зеркальное отражение.

При дальнейшей обработке в пламени (25—70 сек.) размеры частиц увеличиваются (рис. 4 б), происходит возрастание коэффициента диффузного отражения R^d (рис. 2), что свидетельствует об увеличении скорости агрегационных процессов. В этом интервале обработки при благоприятных условиях агрегационные процессы приводят к образованию хорошо сформированных микрокристалликов кубической (рис. 4 в), октаэдрической, додекаэдрической и проволоочной форм (рис. 4 г), характерных для свинца ⁽¹¹⁾.

Окончательное отождествление наблюдаемых в электронный микроскоп частиц с кристалликами металлического свинца было произведено рентгенографически. Для получения дебаграммы был приготовлен обогащенный частицами образец, изготовленный, учитывая поверхностный эффект восстановления, из сотен тонких стеклянных нитей, вытянутых в пламени.

Поверхностная электропроводность и зеркальное отражение на этой стадии обработки быстро уменьшаются, приближаясь к соответствующим значениям для необработанного стекла.

Нами было отмечено также, что на описанные процессы восстановления и агрегации накладывается третий процесс — испарение свинца из поверхностного слоя стекла под действием высокой температуры пламени. Это приводит к образованию тончайшей поверхностной пленки обогащенного кремнеземом стекла, не содержащей восстановленного свинца. Действительно, длительное выдерживание обработанных в пламени образцов поочередно в слабых азотной и уксусной кислотах не вызывало уменьшения потемнения.

Наряду с этим процессом начинается агрегация (конденсация) атомарного свинца в микрочастицы, которые на этой стадии уже удается обнаружить при помощи электронного микроскопа (см. рис. 4а, на вклейке к стр. 713). По мере развития процесса агрегации, наряду с увеличением размеров частиц увеличиваются расстояния между ними, что приводит к затруднению обмена электронами. В результате ход кривой изменяется, поверхностная проводимость проходит через максимум (рис. 1).

По мере того как размеры обрабатываемых частиц становятся соизмеримыми с длиной волны света, происходит аналогичное изменение коэффициента зеркального отражения

Поверхностная пленка, прикрывающая основную массу восстановившегося свинца, не является пленкой мета- или ортосиликата свинца, так как последние растворяются, соответственно, в HNO_3 и CH_3COOH .

Для оценки толщины слоя, содержащего восстановленный свинец, и распределения его по глубине, а также оценки толщины поверхностной пленки, было проведено травление образцов под фотометром в смеси разбавленных плавиковой и азотной кислот (см. рис. 3). Плавиковая кислота растворяет стекло, обволакивающее частицы восстановившегося свинца, а азотная — непосредственно частицы. Концентрация смеси подбиралась таким образом, чтобы скорость первого процесса была во много раз меньше скорости второго.

По мере увеличения времени обработки в пламени толщина поверхностной пленки увеличивается (горизонтальные участки в начале кривых на рис. 3). Поверхностная пленка, препятствуя диффузии газов, затрудняет процесс восстановления.

На третьей стадии обработки (свыше 80 сек.) соотношение скоростей испарения частиц свинца и дальнейшего процесса восстановления таковы, что толщина слоя восстановленного свинца остается практически постоянной (горизонтальный участок кривой τ на рис. 2), причем по мере увеличения времени обработки в пламени скорости обоих процессов убывают.

Под поверхностной пленкой продолжается агрегация, в результате которой могут образовываться частицы — агрегаты значительных размеров (рис. 4 д), что вызывает некоторое уменьшение коэффициента диффузного отражения в связи с увеличением поглощения в слое.

На снимках рис. 4 а, б, д поверхностная пленка удалена травлением в плавиковой кислоте и исследование проведено путем отделения частиц восстановленного свинца от поверхности стекла. Поверхность стекла с неудаленной поверхностной пленкой показана на рис. 4 е.

Дальнейшая агрегация и увеличение толщины обогащенной кремнеземом поверхностной пленки приводят к тому, что поверхностная проводимость становится меньше, чем у не обработанного в пламени стекла. Интересно отметить, что максимальное значение поверхностной проводимости, обусловленное восстановлением свинца, соответствует поверхностной проводимости не обработанного в пламени стекла № 12 при влажности 25 % (⁸).

Центральная научно-исследовательская
лаборатория электротехнического стекла

Поступило
18 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. W. Hadkin, W. E. Turner, J. Glass Techn., No. 4, 158 (1920).
- ² М. А. Безбородов, М. Г. Шур, Стекло и керамика, № 6, 466 (1930).
- ³ M. Thomas, J. Soc. Glass Techn., No. 80, 152 (1936). ⁴ A. J. Monack, Glass Ind., No. 3, 125 (1947). ⁵ В. И. Шелюбский, А. И. Крохина, ДАН, 85, № 5, 1097 (1952). ⁶ С. Ф. Веселовский, Стеклодувное дело, 1952.
- ⁷ Г. И. Берлеев, Усп. физ. наук., 49, в. 1, 93 (1953). ⁸ Н. Г. Нуткин, К. С. Евстропьев, А. Я. Кузнецов, ЖТФ, 22, № 8, 1319 (1952). ⁹ R. L. Green, K. B. Blodgett, J. Amer. Ceram. Soc., 31, No. 4, 89 (1948). ¹⁰ K. B. Blodgett, ibid., 34, No. 1, 14 (1951). ¹¹ Дж. Д. Дэна, Э. С. Дэна и др., Система минералогии, 1, 1951.

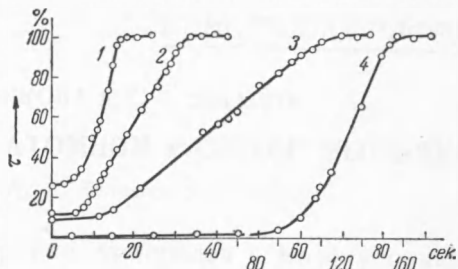


Рис. 3. Зависимость светопропускания τ от продолжительности травления. Продолжительность обработки образцов в пламени: 1 — 20 сек., 2 — 30 сек., 3 — 40 сек., 4 — 90 сек. (часть кривой 4 построена в меньшем масштабе)