

Применение фактора связности структуры для определения коэффициента водородной проницаемости стекол

Е. Ф. Медведев

Более 50 лет стеклянные микросферы применяются в лазерной физике в качестве водородных микроконтейнеров, но из-за отсутствия надежных данных о влиянии компонентов на водородную проницаемость разработчикам составов стекол приходится руководствоваться собственной интуицией и практическим опытом. Известно только одно выражение, в котором весьма условно отражена зависимость проницаемости от состава – содержания SiO_2 , B_2O_3 и P_2O_5 . Для учета всех компонентов стекла и размерности сетки расчетное уравнение целесообразно дополнить фактором связности структуры Ермоленко.

Введение

В современной химии лидируют способы получения веществ с прогнозируемыми и регулируемыми свойствами. Однако известные методы расчета и синтеза не могут быть применены, в частности, для получения стекол с ожидаемой газопроницаемостью. Актуальность задачи обусловлена необходимостью обеспечения физических исследований микросферами - микробаллонами для водорода и его изотопов, являющихся топливом в лазерном термоядерном синтезе (ЛТС) [1–5].

Исследования по ЛТС проводятся с 50-х годов XX в. Во Всероссийском НИИ экспериментальной физики (ВНИИЭФ) действует крупнейшая в Европе установка "Искра-5" [6]. В одном из видов мишеней для "Искры-5" [7] стеклянные микросферы, содержащие смесь дейтерия и трития (DT-газ), помещаются в центр золотого кожуха с отверстиями для введения лазерного излучения. Попадая на стенку кожуха, оно преобразуется в рентгеновское излучение и поглощается стеклом. Образующаяся плазма сжимает DT-газ и инициирует ЛТС. Результаты диагностических измерений нейтронным радиоактивационным методом зависят от однородности распределения в исходном стекле рентгенопоглощающих веществ и элементов с большим сечением захвата нейтронов – европия и свинца.

По мере развития ЛТС накапливаются и данные по составам стекол [8], но чаще всего преобладает интуитивный подход, так как теория получения стекол с прогнозируемой газопроницаемостью еще не создана. В основе разработки составов водородных микроконтейнеров должен лежать базовый принцип материаловедения: состав определяет структуру, а структура – свойства веществ. Прогнозирование ряда свойств стекол возможно на основе прямых структурных исследований методами рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов под малыми углами, ядерного магнитного резонанса и т. д.; вместе с тем имеются достаточно точные методы расчета и прогнозирования механических, термических, оптических и других свойств стекол по их составам [9–13], но водородная проницаемость не относится к их числу [5, 14–17].

В данной работе доказывается необходимость применения фактора связности структуры для расчета коэффициента водородной проницаемости стекол и предпринята попытка прогнозирования их перспективности для изготовления газовых микроконтейнеров.

Обзор литературы

Проблема стекол для изготовления микросфер появилась одновременно с разработкой конструкций лазерных мишеней, но из-за того, что полномасштабные исследования ограничены узким кругом стран (Россия, США, Япония, Китай), химико-технологический аспект работ не освещен широко в мировой библиографии. Типичные составы стекол микросфер приведены в табл. 1. Основными компонентами являются SiO_2 , Na_2O , B_2O_3 и K_2O ; CaO отмечен в половине стекол; другие оксиды встречались эпизодически. По литературным данным составлена гипотетическая композиция стекла для микросфер, мол. %: SiO_2 67,5; Na_2O 12,4; CaO 8,3; B_2O_3 4,8; K_2O 4,4; Al_2O_3 1,0; ZnO 0,7; MgO 0,5; P_2O_5 0,3; Li_2O 0,1. Составы, разработанные автором, представлены в табл. 2.

Таблица 1

Типичные составы стекол для изготовления микросфер

Содержание оксида C_i , мол. %										Источник
SiO_2	Na_2O	B_2O_3	K_2O	CaO	Li_2O	Al_2O_3	P_2O_5	MgO	ZnO	
69,68	25,67	–	–	4,65	–	–	–	–	–	[18]
76,70	10,60	1,40	–	11,30	–	–	–	–	–	[15]
63,60	19,53	16,87	–	–	–	–	–	–	–	[18]
78,70	2,70	6,60	12,00	–	–	–	–	–	–	[19]
72,40	6,00	4,50	6,00	11,10	–	–	–	–	–	[19]
72,70	10,20	7,20	9,90	–	–	–	–	–	–	[19]
72,70	21,80	1,80	3,50	–	0,2	–	–	–	–	[20]
78,79	18,11	1,49	1,51	–	0,1	–	–	–	–	[14]
72,50	14,69	–	0,31	8,24	–	2,04	–	–	–	[18]
79,24	6,82	2,01	0,10	10,03	–	0,20	0,3	0,5	0,8	[5]

Дополнительно были проанализированы составы полых стеклоизделий, самопроизвольно получающихся при сгорании топлива на ТЭЦ [25, 26]. Хотя по геометрическим параметрам они не отвечают условиям ЛТС (табл. 3 [27]), но для получения химически стойких микроконтейнеров перспективен следующий состав, мол. %: SiO_2 62,0; Al_2O_3 22,3; ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$) 4,9; MnO 4,1; K_2O 3,8; Na_2O 1,1; TiO_2 1,0; CaO 0,7; P_2O_5 0,1.

Для ЛТС значимы как газопроницаемость, так и атмосферостойкость стекол. Стойкость повышается с ростом содержания стеклообразователей SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 [17, 28], при этом проницаемость усиливается [16]. Для стеклообразных SiO_2 и B_2O_3 она уменьшается, если дополнительно ввести Na^+ , K^+ , Ca^{2+} [17]. Сообщается, что проницаемость – показательная функция содержания Na_2O и зависит от плотности упаковки сетки данных стекол; малые ионы (Li^+) ее уменьшают, а большие увеличивают. Приведем следующую цитату из [17, С. 560]: "Относительный "индекс плотности упаковки", равный объему ионов, умноженному на 10 и деленному на абсолютный объем (приблизительно равный молекулярному весу, деленному на 0,6 и умноженному на плотность), принимается в качестве меры проницаемости". Если по данному определению составить уравнение (как таковое оно не приведено), то легко убедиться в его непригодности для расчета составов стекол.

Таблица 2

Составы шихт для изготовления микросфер, разработанные во ВНИИЭФ

Компонент	Массовая доля компонента, %			
	[23]	[22]	[21]	[24]
H ₃ BO ₃	8,21–8,31	7,64–7,82	7,46–7,82	5,56–7,44
NaOH	27,60–27,72	26,46–26,72	25,43–26,59	13,60–15,52
KOH	11,01–11,14	10,25–10,48	10,01–10,36	0,06–0,15
Li ₂ SO ₄	0,07–0,70	–	–	–
Li ₂ CO ₃	–	0,22–0,74	0,25–0,74	–
Eu ₂ O ₃	–	0,70–4,00	0,70–4,00	–
PbO	–	–	–	6,65–6,82
C ₆ H ₈ O ₇	–	3,90–22,30	3,90–22,30	20,50–22,90
C ₂₂ H ₁₁ O ₉ (NH ₄) ₃	–	–	0,60–3,50	0,10–0,24
(NH ₂) ₂ CO	–	1,00–3,00	1,00–2,90	–
CaCO ₃	–	–	–	5,94–6,06
Mg(OH) ₂	–	–	–	1,17–1,45
Al(OH) ₃	–	–	–	0,02–0,05
H ₂ SiO ₃	Остальное	Остальное	Остальное	Остальное

Таблица 3

Требования к геометрическим параметрам микросфер для ЛТС

Параметр	Значение параметра
Диаметр D_c	не менее 100 мкм
Сферичность	0,5 %
Толщина стенки h	не менее 0,1 мкм
Разнотолщинность стенки $\Delta h/h$	не более 10 %
Эксцентриситет на участке $(2+3)h$	0,5 %
Разномасовость Δm	3 %
Время полустечения ДТ-газа $t_{1/2}$	не менее 30 сут

Рассмотрим известные математические выражения для определения коэффициента водородной проницаемости стекол K_H . В работе [15] приведено уравнение вида

$$K_H = K_0 \exp(-E/RT),$$

где K_0 – постоянный множитель; R – газовая постоянная; T – температура, К.

Проницаемость стекла рассматривается в зависимости от энергии активации E диффузии газа и температуры, но без учета компонентного состава и структуры.

В работе [29] при определении потока газа через стекло состав также не учитывается

$$q = K_0 S \tau (P_2 - P_1) / d,$$

где q – суммарный поток газа, м³; K_0 – постоянный множитель; S – площадь поверхности стекла, м² (в [29] вместо принятого S использован символ A); τ – время диффузии газа, с; $(P_2 - P_1)$ – разность парциальных давлений газа с двух сторон стекла, Па; d – толщина стекла, м.

В работе [30] предложено следующее уравнение для определения K_H стекол:

$$K_H = K_0 T^n \exp(-E_k/RT),$$

где K_0 – постоянный множитель; T – температура, К; n – постоянная величина, равная 0,5 или 1; E_k – энергия активации диффузии газа.

Связь газовой проницаемости стекла с его составом также никак не отражена.

Авторы работы [31] коэффициент проницаемости K_H рассчитывали по формуле

$$K_H = \frac{rh}{3RT\Delta t} \ln \frac{P_0}{P_0 - P},$$

где r и h – радиус внутренней полости и толщина стенки микросферы, м; T – температура, К; Δt – время наполнения микросферы ДТ-газом, с; P_0 и P – внутреннее и внешнее давление при наполнении, Па; R – газовая постоянная.

Давление газа в микросфере в [31] измерялось интерференционным методом; расчет коэффициента K_H проводили с учетом сдвига интерференционных полос $\Delta N_{1,2}$

$$t_{1/2} = 0,693 \frac{\Delta t}{\ln(\Delta N_1/\Delta N_2)};$$

$$K_H = 0,231 \frac{rh}{t_{1/2}RT}.$$

Если время полуистечения газа $t_{1/2}$ измерять в сутках, а r и h – в мкм (табл. 3), то нетрудно получить формулу для расчета K_H , однако без учета состава стекла

$$K_H = 0,0549 \cdot 10^{-20} r h / t_{1/2}. \quad (1)$$

Итак, представлены практически все известные выражения для расчета коэффициента K_H . Парадокс, но во всех случаях водородную проницаемость стекла авторы выражали с учетом геометрических размеров изделий, давления и времени диффузии газа, температурных условий эксперимента и т. д., не учитывая состав и структуру. Поэтому эти уравнения нельзя применять для разработки стекол, их сравнения между собой и определения хотя бы качественно тенденции изменения изучаемого свойства при изменении состава.

В [5] опубликовано единственное на сегодняшний день уравнение связи коэффициента водородной проницаемости K_H (моль·м/(м²·с·Па)) с химическим составом стекла

$$K_H = 8,1 \cdot 10^{-14} \exp[-(1/T)(17330 - 127,8C_\Sigma)], \quad (2)$$

где C_Σ – сумма концентраций оксидов SiO₂, B₂O₃, P₂O₅, мол. % (C_Σ – далее концентрация).

Анализ уравнения (2)

Авторы в явном виде не учли содержание в стекле других типичных стеклообразователей, промежуточных оксидов и модификаторов (это можно выразить как $(100 - C_{\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5})$), но

тогда "исчезают" первые три оксида); и структурные факторы, без чего уравнение не совсем корректно. Для доказательства приведем пример из [17]: Na_2O и B_2O_3 уплотняют структуру, а SiO_2 разрыхляет; в натриевоборосиликатных стеклах оба эффекта действуют противоположно, существует максимум плотности стекла при массовой доле $C_{\text{B}_2\text{O}_3}$ около 18 %, когда в присутствии Na_2O меняется координационное число бора; т. е. изменение состава стекла влияет на его структуру и свойства.

В табл. 4 из работы [32] приведены несколько гипотетических составов стекол. Для расчета силикатного модуля n_{Si} * использовали хорошо известную формулу [33, 34]

$$n_{\text{Si}} = \frac{C_{\text{SiO}_2}}{C_{\text{Na}_2\text{O}}}$$

Таблица 4

Изменение параметров гипотетических составов

Группа составов	n_{Si}	C, мол. %								lg K_{H}
		K_2O	CaO	MgO	Al_2O_3	B_2O_3	Na_2O	SiO_2	C_{Σ}	
I	4	0,136	5,83	3,35	0,24	1,42	17,80	71,22	28,78	-25
	3	0,062	2,68	1,54	0,11	0,65	23,74	71,22	28,78	-25
	2,5	0,004	0,16	0,09	0,01	0,04	28,49	71,22	28,78	-25
II	4	0,136	5,84	3,35	0,24	1,42	17,80	71,22	28,78	-25
	3	0,357	15,30	8,77	0,62	3,72	17,80	53,42	46,58	-28
	2,5	0,467	20,04	11,49	0,82	4,87	17,80	44,51	55,49	-29

Примечание. C_{Σ} – сумма концентраций оксидов без SiO_2 .

В I группе постоянной оставалась концентрация SiO_2 , во II группе – концентрация Na_2O ; соответствующие n_{Si} равны 4; 3 и 2,5. После расчета по формуле (2) оказалось, что в I группе $\lg K_{\text{H}}$ не менялся, а во II $\lg K_{\text{H}}$ менялся очень слабо. Итак, заметные изменения состава (см. C_{Σ}) как бы не оказали влияния на структуру, но это противоречит логике. Отметим, что при более точном расчете модуля следовало бы учитывать концентрации оксидов бора и алюминия (Al_2O_3 также может выполнять функцию стеклообразователя), но в данном случае это было не принципиально; более того, учитывая концентрации компонентов, основными структурообразователями были оксиды кремния и натрия.

Далее перейдем к анализу указанной в [5] размерности коэффициента K_{H}

$$\frac{\text{моль} \cdot \text{м}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}} \tag{3}$$

Очевидно, Па·с – не что иное, как размерность динамической вязкости η

$$\text{Па} \cdot \text{с} = \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} \cdot \text{с} = \frac{\text{кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}}{\text{с}^2 \cdot \text{м}^2} = \frac{\text{кг}}{\text{м} \cdot \text{с}} \tag{4}$$

После подстановки (4) в (3) получим

*Силикатный модуль обозначается символом M , но так же принято обозначать и мольную массу, поэтому во избежание путаницы нами использован символ модуля n_{Si} .

$$\frac{\text{МОЛЬ} \cdot \text{М}}{\text{М}^2 \cdot \text{С} \cdot \text{Па}} = \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}} \text{М}^2 \frac{\text{С}}{\text{М}^2}.$$

Размерности $\frac{\text{КГ}}{\text{МОЛЬ}}$, $\frac{\text{М}^2}{\text{С}}$ и М^2 относятся к мольной массе газа M , диффундирующего через стекло; коэффициенту диффузии газа D и площади S (в данном случае площади сферической поверхности) соответственно. Тогда

$$K_H = \frac{S}{MD}.$$

Мольная масса водорода $M = 2015,8$ кг/моль, поэтому

$$K_H = 0,0005 \frac{S}{D}. \quad (5)$$

Из выражения (5) следует, что для измерения коэффициента водородной проницаемости необходимо знать только площадь поверхности изучаемого объекта (в данном случае микросферы) и коэффициент диффузии водорода через стекло. Так ли это на самом деле?

Допустим, микросферы изготовлены из кварцевого ($C_{\text{SiO}_2} = 100\%$) и силикатного стекол ($C_{\text{SiO}_2} < 100\%$). Допустим, что коэффициенты D и площади S в обоих случаях одинаковые, но тогда получается, что и коэффициенты проницаемости кварцевого и силикатного стекол равны! Этого не может быть; среди оксидных стекол кварцевое – наиболее газопроницаемое [16, 17]. Для устранения "обезличенности" стекол необходим критерий, характеризующий качественное отличие стекол с учетом структурных особенностей, которые определяются составом (влияние условий варки, выработки, отжига и последующих технологических переделов в рамках данной статьи не рассматриваются).

Рассмотрим ряд натриевосиликатных стекол с разными силикатными модулями n_{Si} и факторами связности структуры Y , которые рассчитаны по формуле (6), и предельный случай – кварцевое стекло: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ($n_{\text{Si}} = 1, Y = 2$), $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ($n_{\text{Si}} = 2, Y = 3$), $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$, ($n_{\text{Si}} = 3, Y = 3,33$), ..., SiO_2 ($n_{\text{Si}} \rightarrow \infty, Y \rightarrow 4$). В присутствии щелочного модификатора структура стекол будет постепенно меняться от одномерной с фрагментами двухмерной структуры до двухмерной с фрагментами трехмерной структуры, в предельном случае – до трехмерной ($C_{\text{SiO}_2} = 100\%$). С изменением состава и структуры стекол будет меняться и проницаемость; т.е. в уравнении расчета коэффициента водородопроницаемости необходим дополнительный критерий, характеризующий структуру стекла, ее размерность и состав. Из известных критериев можно выбрать фактор связности структуры Ермоленко Н. Н. [35, 36]:

$$Y = \frac{\sum I_j z - \sum I_k}{\sum I_j}, \quad (6)$$

где $\sum I_j$ – сумма атомов (в оксиде) с количеством связей больше единицы; $\sum I_k$ – сумма атомов с количеством связей равным единице; z – валентность.

Согласно рекомендациям автора [35], уравнение (6) для расчета фактора Y по химическому составу стекла было представлено в следующем виде [37, 38]:

$$Y = \frac{\sum_j x_j C_j z - \sum_k x_k C_k}{\sum_j x_j C_j}, \quad (7)$$

где $x_{k(j)}$ – число атомов металла в молекуле оксида; j – атомы с количеством связей больше единицы; k – атомы с количеством связей равным единице.

Фактор Y определяет среднее число мостиковых атомов кислорода структурных полиэдров и изменяется от 2 до 4: при $Y = 4$ формируется трехмерная сетка; при $Y = 3$ – двумерные слои; при $Y = 2$ – одномерные цепочки. При $Y < 2$ нельзя считать возможным образование стекла. В работе [35] приведены соответствующие структурообразующие фрагменты.

Если дополнить выражение (5) фактором связности Y

$$K_H = 0,0005 \frac{S}{D} Y, \quad (8)$$

то становится понятно, что водородная проницаемость кварцевого стекла ($Y = 4$) действительно больше проницаемости силикатного стекла ($Y < 4$), и микросферы для экспериментов по ЛТС не следует изготавливать из кварцевого стекла. В самом деле,

$$K_{H, SiO_2} = 0,0005 \cdot 4 \frac{S}{D} = 0,002 \frac{S}{D},$$

$$K = \frac{K_{H, SiO_2}}{K_{H, стекло}} = 4 \cdot Y^{-1} > 1 \text{ всегда, так как } Y \neq 0, \quad (9)$$

где K_{H, SiO_2} и $K_{H, стекло}$ – коэффициенты водородной проницаемости кварцевого и любого другого стекла соответственно; K – коэффициент сравнения стекол.

Таким образом, в выражении (8), полученном из выражения (5) в результате анализа размерности коэффициента K_H , "обезличенность" разных видов стекол устранена.

Применение фактора связности структуры Y для расчета коэффициента водородной проницаемости стекол

Из разработанных во ВНИИЭФ составов (см. табл. 2) в 1988–2003 гг. было изготовлено 89 партий стеклянных микросфер. Результаты анализа выборки из 605 изделий представлены в табл. 5; коэффициент проницаемости $K_{H,з}$ рассчитывали по уравнению (1) с использованием соответствующих экспериментальных данных. Затем микросферы ВНИИЭФ и их аналоги [5, 14, 15, 20,] сравнили по проницаемости, рассчитанной по выражению (1) и с учетом фактора связности структуры $K_{H,р} = f(Y)$ (табл. 6). По коэффициенту $K_{H,з}$ стекла сравнивать трудно: не исключено, что на проницаемость могут влиять механические дефекты поверхности сфер (микротрещины) или погрешность методики измерения. Проницаемость стекол объективнее оценивать как $K_H = f(Y)$, это позволяет понять причину большей или меньшей проницаемости: с ростом в стекле количества SiO_2 и с уменьшением количества модификаторов размерность сетки повышается, поэтому коэффициент K_H выше и наоборот.

Таблица 5

Результаты статистического анализа выборки из 605 микросфер

Контролируемый параметр	Значение параметра		
	минимальное	максимальное	превалирующее
$t_{1/2}$, сут	2	822	51,6
D_c , мкм	102	430	228±3
h , мкм	0,45	10,5	2,81±0,07
$\Delta h/h$, %	1	10	4,69±0,04
P , атм	2	72	19,3±0,5
$K_{H,з} \times 10^{20}$, моль·м/(м ² ·с·Па)	0,03	27,87	2,2±0,2

Таблица 6

Результаты сравнительного анализа коэффициентов водородной проницаемости микросфер-аналогов

$K_{H,з}$	Y	$K_{H,р}$	$K_{H,з}/K_{H,р}$	K	Источник
$2,29 \cdot 10^{-20}$	2,93	$1,86 \cdot 10^{-20}$	1,23	1,37	[22–24]
$1,86 \cdot 10^{-20}$	3,48	$8,91 \cdot 10^{-21}$	2,09	1,15	[14]
$3,02 \cdot 10^{-21}$	3,54	$6,46 \cdot 10^{-21}$	0,45	1,13	[15]
$8,82 \cdot 10^{-21}$	3,64	$2,75 \cdot 10^{-21}$	3,02	1,10	[5]
$1 \cdot 10^{-22}$	3,89	$1 \cdot 10^{-22}$	1,00	1,03	[20]

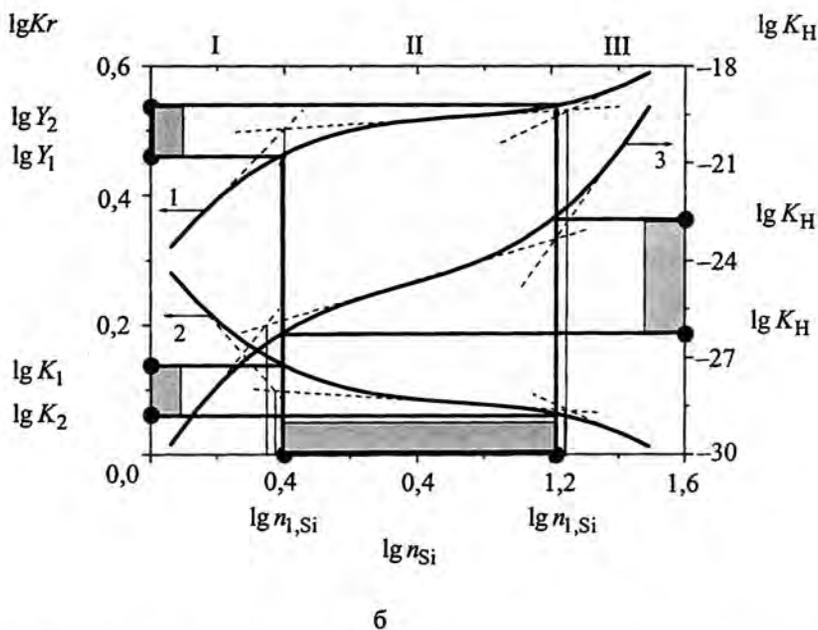
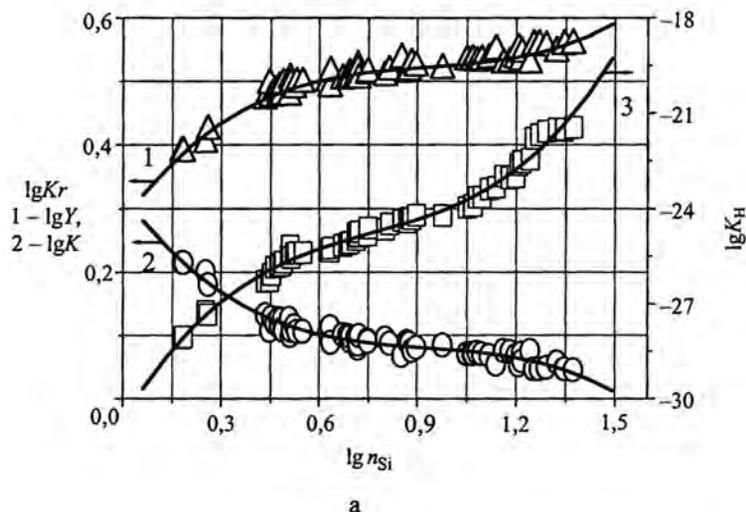
С учетом данных по составам стекол (см. табл. 1, 2) по формулам (1), (9), (7) были рассчитаны коэффициенты $\lg K_{H,з}$, K и фактор связности структуры Y ; результаты расчета $\lg K_{H,з}$ аппроксимировали полиномом третьей степени (коэффициент корреляции $\rho = 0,9$)

$$\lg K_{H,з} = 40,45 - 63,97 \cdot Y + 22,47 \cdot Y^2 - 2,61 \cdot Y^3. \quad (10)$$

Близость средних значений $K_{H,з}/K_{H,р}$ и K (1,56 и 1,16 соответственно) свидетельствует о целесообразности применения фактора Y для расчета коэффициента K_H . Следовательно, для изготовления микросфер высококремнеземистые стекла менее предпочтительны.

Можно ожидать, что водородопроницаемость стекол, обогащенных модификаторами, будет ниже, что не противоречит известным фактам. Однако при $Y < 2$ стеклообразование не происходит, и при разработке составов микросфер необходимо учитывать ограничительное условие: $2 \leq Y < 4$. Сделанные выводы подтвердились при разработке практических составов [21–24], когда, используя уравнения (2), (7), (9) и данные по составам 62 стекол [39; 40, с. 149, 151], предварительно было определено направление изменения K_H (см. рисунок).

По методу касательных (можно применить методы аналитической геометрии) каждую кривую разделили на три участка (I, II, III, рис. б); и, построив перпендикуляры к оси абсцисс, определили координаты точек пересечения касательных. Область III – область составов с высоким содержанием стеклообразователей, она соответствует большим силикатным модулям и наибольшей проницаемости, а поэтому не благоприятна для разработки составов стекол для микросфер. Область I соответствует низким значениям фактора связности структуры ($\lg Y \leq 0,45$) и велика вероятность того, что, скорее всего, будет разработана керамика, а не стекло. Таким образом, область II изменения критериев ($\lg n_{Si}$ и $\lg K_H$), где $0,45 \leq \lg Y \leq 0,55$ ($2 \leq Y < 4$), более всего подходит для разработки стекол.



Изменение критериев структуры стекол (а) и определение тенденции изменения водородной проницаемости (б). Критерии $lgKr$: 1 – фактор связности структуры lgY ; 2 – коэффициент сравнения водородной проницаемости кварцевого и многокомпонентных стекол lgK ; $lgKH$ – коэффициент водородной проницаемости стекла; $lg n_{Si}$ – силикатный модуль

На оси абсцисс серым цветом выделили общую для всех кривых область. Из крайних точек (показаны черным цветом), определивших значения модулей n_{Si} , восстановили перпендикуляры, пересекшие кривые $lgY = f(lg n_{Si})$ и $lgKH = f(lg n_{Si})$ по два раза, и из точек пересечения построили перпендикуляры до левой и правой осей ординат. Таким образом можно определить области изменения критериев Y и K_H разрабатываемых составов.

Очевидно, что структура и проницаемость стекол одного и того же состава, но сваренных в нормальных условиях и с применением вакуумирования, будут разными, как и структура и проницаемость образцов, подвергнутых выщелачиванию и без такового. Существенное влияние на газовую проницаемость оказывает масштабный фактор (проницаемость тонкого и объемного изделий из стекла одного и того же состава будет различной). В связи с этим расчетные результаты нельзя рассматривать как абсолютные; но их можно применять для определения тенденции изменения проницаемости стекол разных составов. Это позволяет сравнивать разрабатываемые составы между собой и прогнозировать их перспективность для изготовления газовых микроконтейнеров.

Заключение

Приведены составы стекол для изготовления водородных микроконтейнеров, полученные в результате анализа литературных данных, и составы, разработанные во ВНИИЭФ. Установлено, что только в одном из известных выражений водородная проницаемость рассматривается в зависимости от химического состава стекол. Это уравнение необходимо дополнить фактором связности структуры, что позволит более полно учитывать состав стекол и размерность сеток, понять тенденцию изменения проницаемости при изменении композиции, сравнивать разные виды стекол и выбирать наиболее перспективные для изготовления микросфер. Представлен способ определения перспективности разрабатываемых составов для изготовления микросфер и сравнения составов стекол с применением коэффициента K .

Список литературы

1. Васин М. Г., Игнатъев Ю. В., Изгородин В. М., Лахтиков А. Е., Моротов А. П. Определение аргона в мишенях для лазерного термоядерного синтеза // *Laser Physics. Laser-Matter Interaction / Fourth Khariton's Topical Scientific Readings*. Sarov: RFNC-VNIIEF, 2002. P. 45.
2. Долгополов В. И., Дружинин А. А., Изгородин В. М., Илюшечкин Б. Н., Максимов М. Ю., Мартыненко С. П., Медведев Е. Ф., Суматохин В. Л. Диагностические стеклянные мишени с присадкой европия для лазерного термоядерного синтеза // *Приборы и техника эксперимента*. 1993, № 6. С. 141–144.
3. Doremus R. H. Summary Abstract: Glass shell fabrication possibilities as viewed by a glass scientist // *J. Vac. Sci. Technol. A* 3 (3). 1985. May/June. P. 1279–1281.
4. Izawa Y., Norimatsu T., Yamanaka C. Target fabrication activities in Japan // *J. Vac. Sci. Technol. A* 3 (3). 1985. May/June. P. 1252–1257.
5. Tsugawa P. T., Moem J., Roberts P. E., Souers P. G. Permeation of helium and hydrogen from glass microsphere laser targets // *J. Appl. Phys.* 1976. Vol. 47, N 5. P. 1987–1993.
6. Kirillov G. A., Garanin S. G., Kochemasov G. G., Mkhitarian L. S., Murugov V. M., Sukharev S. A., Zhidkov N. V. Development of Laser Fusion Investigation at All-Russian Scientific Research Institute of Experimental Physics (VNIIEF) // *Research into Laser Thermonuclear Fusion in RFNC-VNIIEF*. Sarov: RFNC-VNIIEF, 2001. P. 3–9.
7. Басов Н. Г., Лебо И. Г., Розанов В. Б. Физика лазерного термоядерного синтеза. М.: Знание, 1988.

8. Dorogotovtsev V. M., Akunets A. A., Merkul'ev Yu. A. Fabrication method of large glass microballoons for laser targets by three-stage // XXVII European Conference on Laser Interaction with Matter. Moscow: Lebedev Physics Institute, 2002. P. 154.
9. Демкина Л. И. Исследование зависимости свойств стекол от их состава. М.: Гособорониздат, 1958.
10. Демкина Л. И. Показатель преломления, средняя дисперсия и плотность борного ангидрида в боросиликатных стеклах с оксидами натрия и калия // Физ. и хим. стекла. 1993. Т. 19, № 1. С. 117–133.
11. Мазурин О. В. Электрические свойства стекол // Тр. ЛТИ им. Ленсовета. 1962. Вып. 62. Л.: ЛТИ.
12. Матвеев М. А., Матвеев Г. М., Френкель Б. Н. Расчеты по химии и технологии стекла: Справочное пособие. М.: Стройиздат, 1972.
13. Тыкачинский И. Д. Проектирование и синтез стекол и ситаллов с заданными свойствами. М.: Стройиздат, 1977.
14. Qiu Long-hui, Tang Yong-jian, Wei Yun, Fu Yi-bei, Zheng Yong-ming, Shi Tao, Yao Shu-jiu. Fabrication of Thin Wall Hollow Glass Microspheres Used in Laser Fusion Experiments on Shen Guang II // Proceedings of the Laser Physics. Laser-Matter Interaction / Fourth Khariton's Topical Scientific Readings. Sarov: RFNC-VNIIEF. 2002. P. 214.
15. Nolen R. L., Downs Jr. R. L., Miller N. S., Ebner M. A., Doletzky N. E., Solomon D. E. Fabrication of Glass Shells. Report of KMS Fusion, Inc. Ann Arbor. 1977. TuE 1-1 - 1-4.
16. Шарагов В. А. Химическое взаимодействие поверхности стекла с газами. Кишинев: Штиинца, 1988.
17. Эйтель В. Физическая химия силикатов / Пер. с англ. А. А. Леонтьевой, И. А. Островского, Я. М. Коца, Н. И. Овсянниковой и Г. П. Орловой. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
18. Будов В. В. Полые стеклянные микросферы. Применение, свойства, технология // Стекло и керамика. 1994, № 7–8. С. 7–11.
19. Будов В. В., Егорова Л. С. Стеклянные микрошарики. Применение, свойства, технология // Стекло и керамика. 1993, № 7. С. 2–7.
20. Campbell J. H., Grens J. Z., Poco J. F. Preparation and properties of hollow glass microspheres for use in laser fusion experiments // UCRL-53516. LLNL: US Government Printing office, 1984/10-587-002/24013. 59 p.
21. Пат. РФ 2033978. МКИ 6 С 03 В 8/02. Раствор для изготовления полых стеклянных микросфер / Е. Ф. Медведев, Б. Н. Илющечкин // Бюл. № 12. 30. 04. 1995.
22. Пат. РФ 2036856, МКИ 6 С 03 В 8/02. Раствор для изготовления полых стеклянных микросфер / Е. Ф. Медведев, Б. Н. Илющечкин // Бюл. № 16. 09. 06. 1995.
23. Пат. РФ 2036171. МКИ 6 С 03 В 8/02. Раствор для изготовления полых стеклянных микросфер / Е. Ф. Медведев, Б. Н. Илющечкин // Бюл. № 15. 27. 05. 1995.
24. Пат. РФ 2205802, МПК 7 С 03 В 8/02. Раствор для изготовления стеклянных микросфер / Е. Ф. Медведев // Бюл. № 16. 10. 06. 2003.
25. Кизельштейн Л. Я., Дубов И. В., Шпицглюз А. А., Парада С. Г. Компоненты зол и шлаков ТЭС. М.: Энергоатомиздат, 1995.
26. Медведев Е. Ф. Водородная проницаемость микросфер из зол и шлаков // Стекло и керамика. 2002, № 11. С. 12–15.

27. Меркульев Ю. А. Лазерные термоядерные мишени. Разработка физических основ технологии изготовления и создание аппаратного комплекса для их производства: Автореф. док. дис. М.: ФИАН им. П. Н. Лебедева РАН. 1996.
28. Шульц М. М., Мазурин О. В. Современные представления о строении стекол и их свойствах. Л.: Наука, 1988.
29. Лeko В. К., Мазурин О. В. Свойства кварцевого стекла. Л.: Наука, 1985.
30. Shelby J. E. Introduction to glass science and technology. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1997.
31. Веселов А. В., Дудин А. В., Комлева Г. В., Пухов Ю. Д. Интерференционный метод контроля газа в мишенях для ЛТС // Квантовая электроника. 1981. Т. 8, № 5. С. 1111–1114.
32. Медведев Е. Ф. Выбор структурных параметров при проектировании химических составов стеклянных микросфер // Стекло и керамика. 2001, № 7. С. 8–11.
33. Айлер Р. Химия кремнезема. В 2-х ч. / Пер. с англ. М.: Мир, 1982. Ч. 1.
34. Корнеев В.И., Данилов В.В. Производство и применение растворимого стекла: Жидкое стекло. Л.: Стройиздат, 1991.
35. Ермоленко Н. Н. Химическое строение и некоторые свойства оксидных стекол // Стеклообразное состояние. Тр. VIII Всес. совещ. Л.: Наука, 1988. С. 132–139.
36. Ермоленко Н. Н. Зависимость стеклообразования от состава и строения неорганических стекол // Стекло, ситаллы, силикатные материалы. Минск. 1974. Вып. 2. С. 5–12.
37. Медведев Е. Ф. Расчет составов стеклянных микросфер // Стекло и керамика. 2002, № 8. С. 3–6.
38. Медведев Е. Ф., Христофоров А. И. Зависимость фактора связности структуры щелочносиликатных стекол от силикатного модуля // Стекло и керамика. 2003, № 8. С. 8–10.
39. Медведев Е. Ф., Христофоров А. И. Применение силикатного модуля для прогнозирования структуры стекол для водородных микроконтейнеров // Прикладная физика. 2003, № 5. С. 65–68.
40. Медведев Е. Ф. Разработка теоретических основ и методов синтеза стеклообразующих композиций для изготовления водородных микроконтейнеров. Канд. дис. Владимир, 2003.

Application of the Structure Connectedness Factor to Determine Hydrogen Penetrability Factor for Glasses

E. F. Medvedev

Glass micro spheres have been applied in laser physics as hydrogen microcontainers for more than 50 years. But for lack of solid data on the influence of the components onto hydrogen penetrability the glass composition developers have to be guided by their own intuition and practical experience. The only one relationship, which describes penetrability – composition (SiO_2 , B_2O_3 and P_2O_5 content) dependence quite relatively, is known. To take into account all glass components and the network dimension the calculated equation should be supplemented with Ermolenko structure connectedness factor.