

УДК 669.788.621.039.8:659.157.22

# Исследование проницаемости стекла полых микросфер для изотопов водорода

А. В. Веселов, В. М. Изгородин,  
Г. В. Комлева, Е. В. Панина,  
А. П. Пепеляев, П. В. Ширнин

*Проведено исследование проницаемости стекла микросфер по отношению к тяжелым изотопам водорода. Температурная зависимость коэффициента проницаемости стекол для дейтерия и смеси D-T представлена в форме  $K = K_0 \exp(-Q/T)$ . Показано, что коэффициент проницаемости для молекул  $D_2$ , DT и  $T_2$  является линейно спадающей функцией молекулярной массы. Исследована проницаемость стекла различного состава. Сравнение с литературными данными показало, что в общем коэффициент проницаемости увеличивается с ростом содержания стеклообразующих окислов.*

## Введение

Одним из важных применений стеклянных микробаллонов является хранение водорода [1]. Заполнение микробаллонов этим газом производится путем диффузии. Для выбора режима заполнения и оценки длительности сохранения газа требуется знание коэффициента проницаемости материала стенок таких баллонов, а именно стекла. В работе проведено исследование проницаемости стекла микросфер по отношению к тяжелым изотопам водорода и в зависимости от температуры и состава стекла.

## 1. Экспериментальные методы

Исследование проводилось путем измерения плотности газа вне и внутри микросфер при их наполнении посредством диффузии и измерения плотности газа внутри микросфер при его истечении. Использовались чистый дейтерий и смесь дейтерий-тритий. Наполнение проводилось в специальной системе наполнения [2], состоящей из камеры наполнения, блока газообеспечения и измерительного блока. Микросферы помещались в камеру наполнения, в которую напускался газ, и выдерживались определенное время при повышенной температуре. Блок газообеспечения мог подавать в камеру наполнения смесь D-T до давления 20 МПа. Температура в камере могла быть поднята до 400 °С. Элементный анализ смеси проводился с помощью масс-спектрометра. Поскольку источником смеси служил гидрид металла, молекулярный состав ее был близкий к равновесному при температуре наполнения. Например, для смеси D:T = 0,5:0,5 концентрация молекул была  $D_2 : DT : T_2 = 0,25 : 0,5 : 0,25$  [3].

Измерения количества газа внутри микросфер проводились интерференционным методом [4]. Этот метод основан на измерении разности оптического пути в микросфере с газом и без него. При измерениях фиксируется положение интерференционных полос в центре микросферы в начале процесса – наполнения или истечения – и по его окончании. Изменение давления определяется по формуле

$$\Delta p = Z \frac{\lambda \Delta N}{2(R-d)(n_0-1)}, \quad (1)$$

где  $Z$  – сжимаемость газа;  $\lambda$  – длина волны освещения интерферометра;  $\Delta N$  – разница положения полос после окончания процесса и до начала его;  $R$  и  $d$  – внешний радиус и толщина стенки микросферы;  $n_0$  – показатель преломления газа при нормальных условиях.

Поскольку относительная разница показателя преломления изотопных молекул водорода очень мала,  $\Delta n/(n-1) < 1\%$ , то этим методом измеряется суммарное количество молекул.

Для измерения относительного молекулярного состава D-T смеси был использован метод комбинационного рассеяния света [2, 5]. Для регистрации спектра использовался спектрометр комбинационного рассеяния с возбуждением аргон-ионным лазером. Ввиду малого количества вещества измерения проводились одновременно с 4–5 микросферами [6]. Типичный спектр приведен на рис. 1. На нем видны 3 пика, соответствующие колебательным полосам молекул T<sub>2</sub>, DT и D<sub>2</sub>. Интенсивность линии, равная площади под пиком каждой молекулы, пропорциональна давлению газа этих молекул. Для определения концентраций изотопных молекул были использованы формулы

$$a c_i = \frac{\mu_i \bar{\nu}_i}{(\nu_0 - \bar{\nu}_i)^4} \frac{W^i}{P_0 \Delta t f(\bar{\nu}_i)}; \quad x = \frac{c_{TT}}{c_{DD}}; \quad y = \frac{c_{DT}}{c_{DD}};$$

$$c_{TT} + c_{DT} + c_{DD} = 1, \quad c_{DT} = \frac{y}{1+x+y}, \quad c_{DD} = \frac{1}{1+x+y}, \quad (2)$$

где  $f(\bar{\nu}_i)$  – спектральная функция пропускания сигнала на частоте  $\bar{\nu}_i$ ;  $P_0$  – мощность лазерного излучения;  $\Delta t$  – время накопления сигнала;  $W^i$  – площадь под пиком;  $c_i$  – концентрация молекулы;  $\mu_i$  – приведенная масса молекулы;  $\nu_0$  – частота возбуждающего излучения;  $\bar{\nu}_i$  – центральная частота полосы. Погрешность измерений составляла 3–5%.

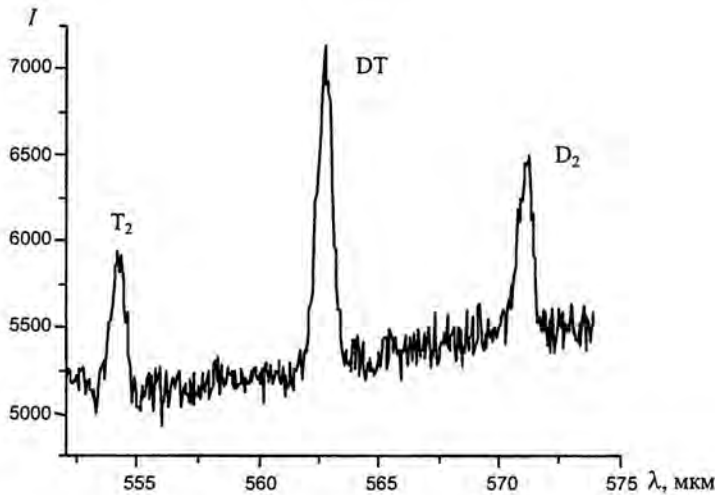


Рис. 1. Колебательный спектр D-T смеси в микросферах

Вместе с величиной суммарного давления смеси, определенной интерференционным методом, можно было определить парциальное давление газа каждой молекулы.

Коэффициент проницаемости вычислялся по формуле [7]

$$K = \frac{(R-d)d}{3R_0Tt} \ln \frac{p_0}{p_0-p} \quad (3)$$

для процесса наполнения и

$$K = \frac{(R-d)d}{3R_0Tt} \ln \frac{p_{0f}}{p_f} \quad (3a)$$

для процесса истечения. Здесь  $T$  – абсолютная температура;  $R_0$  – универсальная газовая постоянная;  $t$  – время наполнения или истечения;  $p_0$  и  $p$  – давление газа вне и внутри микросферы при наполнении;  $p_{0i}$  и  $p_i$  – начальное и конечное (через время  $t$ ) давление в микросфере в процессе истечения. Использовалось приближение идеального газа. Формулы (3) и (3a) получены в результате решения уравнения диффузии для сферической тонкостенной оболочки. Из решения следует также связь коэффициента проницаемости  $K$  с коэффициентом диффузии  $k$  и растворимостью  $\sigma$

$$K = k\sigma \left( 1 + \frac{1-\bar{\sigma}}{A} \right), \quad (4)$$

где  $\sigma = \bar{\sigma} \frac{p}{R_0T}$ ;  $p$  – давление газа вблизи поверхности стенки;  $A = (R-d)/d$  – аспектное отношение микросферы.

## 2. Результаты

В табл. 1 приведен обзор составов стекол микросфер, для которых были выполнены исследования проницаемости по отношению к изотопам водорода нами и другими исследователями. В работах зарубежных авторов проницаемость D-T смеси исследована только для трития методом счета рентгеновских квантов вторичного излучения, возбужденного  $\beta$ -электронами. Наши измерения проницаемости для D-T смеси сделаны интерференционным методом и относятся ко всей сумме молекулярных изотопов. В таблице  $G$  – молярное содержание (в %) стеклообразующих окислов ( $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ ).

В табл. 2 сведены значения коэффициентов проницаемости  $K$ , моль/(м·с·Па), при различных температурах для всех экспериментально исследованных составов стекла микросфер. Видно, что коэффициент проницаемости увеличивается с ростом температуры почти для всех составов стекла и с ростом содержания стеклообразующих окислов.

Зависимости коэффициента проницаемости от температуры стекол разных составов для дейтерия и смеси D-T даны на рис. 2. Эти зависимости построены путем представления данных табл. 2 в виде известного соотношения [8]

$$K = K_0 \exp \left( -\frac{Q}{T} \right), \quad (5)$$

Таблица 1

Обзор составов стекол микросфер при исследовании проницаемости

Номер п/п	Молярное содержание вещества, %	G, %	Газ	Источник
1	SiO <sub>2</sub> – (98 – 100)	98–100	D <sub>2</sub> , D-T	[8, 9, 10], наши измерения [8]
2	SiO <sub>2</sub> – 92; Na <sub>2</sub> O – 2,5; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 2,5	94,5	T в D-T	[11]
3	SiO <sub>2</sub> – 88; Na <sub>2</sub> O – 10	88	D-T	Наши измерения [7]
4	SiO <sub>2</sub> – 80; Na <sub>2</sub> O – 11; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 2,5; CaO – 6,5	82,5	T в D-T	[11]
5	SiO <sub>2</sub> – 79; Na <sub>2</sub> O – 6,8; CaO – 10; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 2; ZnO – 0,8; MgO – 0,5; P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – 0,3; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,2; K <sub>2</sub> O – 0,1	81,3	H <sub>2</sub> , D <sub>2</sub> , T в D-T	[12]
6	SiO <sub>2</sub> – 79,2; Na <sub>2</sub> O – 6,8; CaO – 10,1; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 2	81,2	T в D-T	[13]
7	SiO <sub>2</sub> – 72; Na <sub>2</sub> O – 22; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 2; Ka <sub>2</sub> O – 3,5	74	H <sub>2</sub> , D <sub>2</sub> , T <sub>2</sub> , D-T	Новые измерения

где  $K_0$  и  $Q$  – функции состава и структуры стекла. Зависимость  $Q$  от состава представляют в виде [14]

$$Q = a - bG. \tag{6}$$

Здесь  $a$  и  $b$  – константы. Зависимость предэкспоненциального множителя  $K_0$  от состава неопределенна, хотя проявляется тенденция увеличения  $K_0$  с ростом  $G$ . Значения  $Q$  и  $K_0$  для разных составов стекла представлены в табл. 3. На рис. 3 даны зависимости  $Q$  от содержания стеклообразующих окислов  $G$  для дейтерия и смеси D-T.

Таблица 2

Значения коэффициентов проницаемости  $K$ , моль/(м·с·Па), для различных температур и составов стекла микросфер

T, K	G, %, D <sub>2</sub>			G, %, D-T					
	100	81,3	74	98	94,5	88	82,5	81,3	74
293	4·10 <sup>-20</sup>	1,3·10 <sup>-22</sup>	10 <sup>-22</sup>	1,3·10 <sup>-16</sup>	3·10 <sup>-21</sup>	8·10 <sup>-22</sup>	10 <sup>-22</sup>	2·10 <sup>-22</sup>	4,2·10 <sup>-21</sup>
	–	–	1,6·10 <sup>-22</sup>	–	–	–	–	–	4,3·10 <sup>-21</sup>
	–	–	2,2·10 <sup>-21</sup>	–	–	–	–	–	8,8·10 <sup>-21</sup>
477	–	–	–	1,5·10 <sup>-15</sup>	–	1,05·10 <sup>-19</sup>	–	1,8·10 <sup>-19</sup>	1,4·10 <sup>-20</sup>
491	–	–	6,8·10 <sup>-20</sup>	–	–	–	–	–	–
500	1,08·10 <sup>-17</sup>	2,5·10 <sup>-19</sup>	–	–	–	–	–	–	–
508	–	–	2,9·10 <sup>-20</sup>	–	–	–	–	–	–
513	–	–	4,5·10 <sup>-20</sup>	–	–	–	–	–	3,6·10 <sup>-20</sup>
523	–	–	–	1,7·10 <sup>-15</sup>	–	2·10 <sup>-19</sup>	–	4,8·10 <sup>-19</sup>	4,8·10 <sup>-20</sup>
575	–	–	–	–	7·10 <sup>-19</sup>	–	–	–	–
623	5,6·10 <sup>-17</sup>	2·10 <sup>-18</sup>	5,9·10 <sup>-20</sup>	–	–	–	–	–	–
690	–	–	–	–	–	–	7·10 <sup>-21</sup>	–	–
750	1,76·10 <sup>-16</sup>	–	–	–	–	–	–	–	–

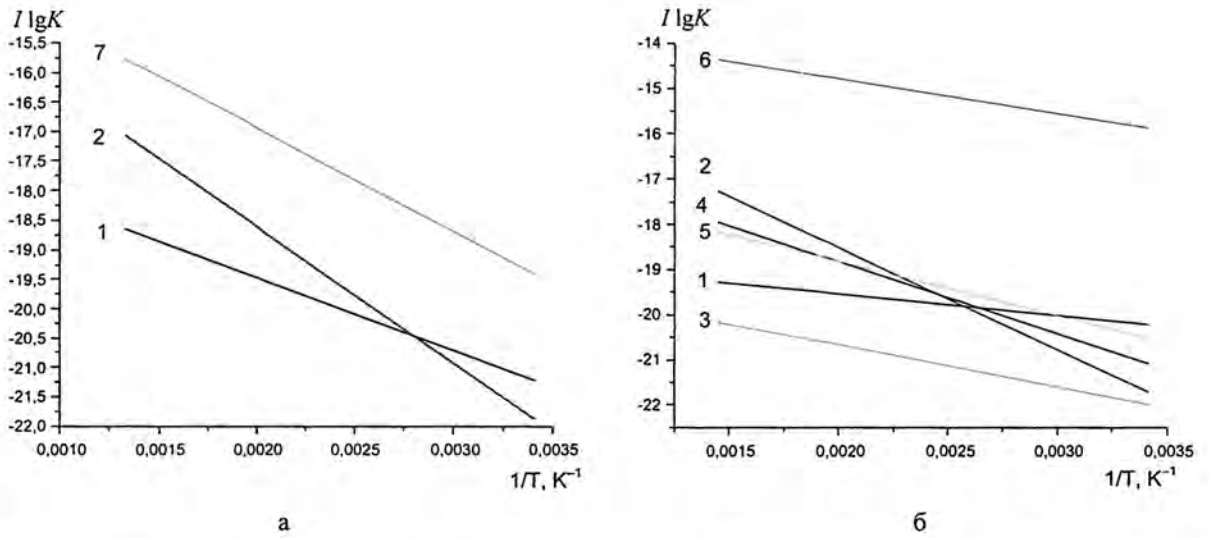
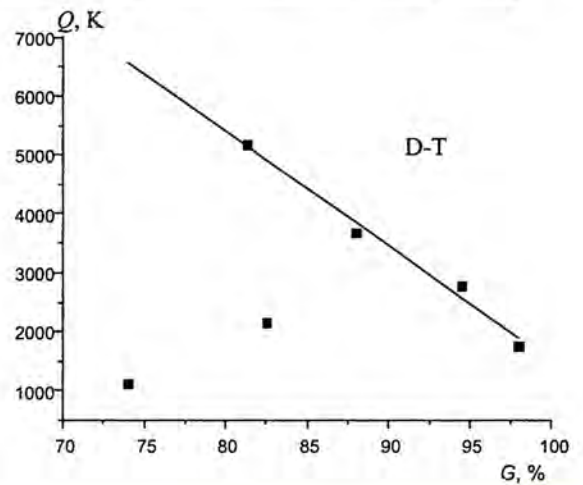
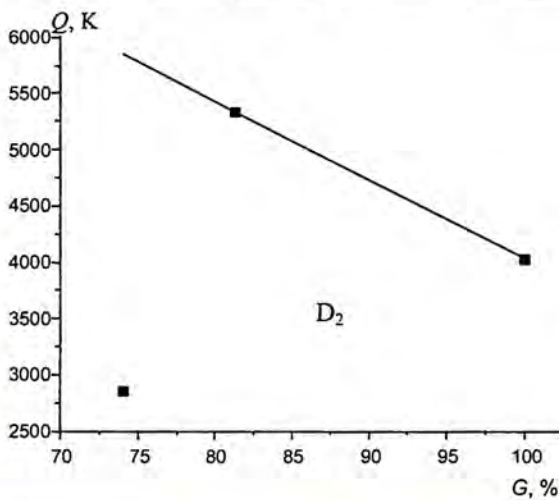


Рис. 2. Зависимость коэффициента проницаемости от температуры стекол разных составов для дейтерия (а) и смеси D-T (б): 1 –  $G = 74\%$ ; 2 –  $81,3\%$ ; 3 –  $82,5\%$ ; 4 –  $88\%$ ; 5 –  $94,5\%$ ; 6 –  $98\%$ ; 7 –  $100\%$

Таблица 3

Значения величин  $Q$  и  $K_0$  для разных составов стекла

$G, \%$	$D_2$		D-T	
	$K_0, \text{ моль}/(\text{м}\cdot\text{с}\cdot\text{Па})$	$Q, K$	$K_0, \text{ моль}/(\text{м}\cdot\text{с}\cdot\text{Па})$	$Q, K$
74	$1,02 \cdot 10^{-17}$	2863	$2,8 \cdot 10^{-19}$	1127
81,3	$1,1 \cdot 10^{-14}$	5338	$2,8 \cdot 10^{-15}$	5179
82,5	—	—	$1,6 \cdot 10^{-19}$	2164
88	—	—	$2,3 \cdot 10^{-16}$	3688
94,5	—	—	$3,9 \cdot 10^{-17}$	2777
98-100	$3,7 \cdot 10^{-14}$	4029	$5,5 \cdot 10^{-14}$	1767



## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ СТЕКЛА ПОЛЫХ МИКРОСФЕР ДЛЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА

Рис. 3. Зависимости  $Q$  от содержания стеклообразующих окислов  $G$  для дейтерия (слева) и смеси D-T (справа). Точки – данные табл. 3, прямые – зависимости вида (6), построенные по точкам, которые примерно совпадают с этой зависимостью

Результаты исследования коэффициента проницаемости для изотопных молекул в смеси, проведенного методом комбинационного рассеяния света, приведены в табл. 4 и на рис. 4. Там дана зависимость проницаемости для нашего стекла ( $G = 74\%$ ) от молекулярной массы газа в смеси D-T при комнатной температуре.

Таблица 4

Значения коэффициента проницаемости для изотопных молекул в смеси D-T

Молекула	$M$	$K$ , моль/(м·с·Па)
D <sub>2</sub>	4	$4,5 \cdot 10^{-20}$
DT	5	$3,7 \cdot 10^{-20}$
T <sub>2</sub>	6	$2,6 \cdot 10^{-20}$

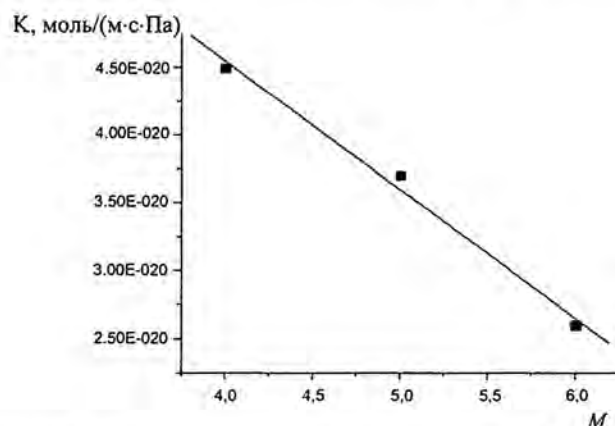


Рис. 4. Зависимость проницаемости стекла от молекулярной массы газа в D-T смеси

### 3. Обсуждение результатов

Результаты, приведенные выше, показывают, что зависимость коэффициента проницаемости от температуры в виде, представленном выражением (5), в общем, выполняется. Предэкспоненциальный множитель  $K_0$  зависит от внутренних свойств стекла – состава и структуры. Кроме того, согласно выражению (4), величина  $K_0$  определяется и растворимостью, которая менее чем коэффициент диффузии зависит от температуры. О структуре стекла известно только, что все образцы аморфные, но они могут сильно отличаться из-за особенностей изготовления микросфер. Процесс формирования их существенно нестационарный и происходит во время падения стеклообразующих частиц через вертикальную высокотемпературную печь [1]. При этом степень завершенности формирования структуры зависит от температуры печи и времени пролета частицы.

Коэффициент  $Q$  связан в основном с энергией активации процесса диффузии, хотя в него может входить и часть растворимости, зависящая от температуры. Из рис. 3 видно, что 2 образца стекла дают значения  $Q$ , не согласующиеся с линейной зависимостью, построенной по результатам остальных четырех образцов. Это, по-видимому, связано с сильным отличием структуры стекла 2 образцов от остальных.

Табл. 4 и рис. 4 иллюстрируют спадающую линейную зависимость проницаемости от молекулярного веса газа в смеси.

### Заключение

Результаты показывают, что для выбора режимов наполнения стеклянных оболочек изотопами водорода и его хранения в этих оболочках можно пользоваться приведенными здесь зависимостями коэффициента проницаемости от температуры и состава стекла. Однако для каждого состава нужно убедиться в том, что микросферы при изготовлении прошли все стадии формирования структуры.

### Список литературы

1. Akunets A. A., Basov N. G., Bushuev V. S., Dorogotvtsev V. M., Gromov A. I., Isakov A. I., Kovyl'nikov V. N., Merkulev Yu. A., Nikitenko A. I., Tolokonnikov S. M. Super-high-strength microballons for hydrogen storage // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1994. Vol. 19, N 8. P. 697–699.
2. Andramanova Yu. V., Veselov A. V., Zhidkov N. V., Ivanin I. A., Ignatev Yu. V., Izgorodin V. M., Kirillov G. A., Komleva G. V., Makarov M. Yu., Medvedev E. F., Morovov A. P., Nikolaev G. P., Pinegin A. V., Romaev V. N., Solomatina E. Yu., Tacenko M. V., Tenyaev B. N., Cherkesova I. N., Yukhimchuk A. A. Proc. The technology of indirectly irradiated targets for inertial fusion researches at the Russian Federal Nuclear Center – VNIIEF // *Int. Conf. "Inertial Fusion Sciences and Applications 99"*. Bordeaux, France. 12–17 Sept, 1999. State of the art 1999. P. 891–896.
3. Souers P. C. *Hydrogen Properties for Fusion Energy*. University of California Press. 1986.
4. Веселов А. В., Дудин А. В., Комлева Г. В., Пухов Ю. Д. Интерференционный метод контроля количества газов в мишенях для ЛТС // *Квантовая электроника*. 1981. Т. 8, № 5. С. 1111–1114.
5. S. O'hira R. H. Sherman, Nakamura H., Taylor D. J., Konishi S., King M. A., Hayashi T., Bartlit J. R., Okino K., Anderson J. L., Naruse Y. On-line tritium process gas analysis by laser Raman spectroscopy at TSTA // *Fusion Technology*. 1992. Vol. 21. P. 465–469.
6. Pepelyaev A. P., Izgorodin V. M., Solomatina E. Yu. Research of D-T mixture molecular composition kinetic in laser thermonuclear fusion targets by means of Raman spectroscopy // *Book of Abstracts of XXVII European Conference on Laser Interaction with Matter (ECLIM 2002)*. Moscow. 2002. P. 160.
7. Веселов А. В., Гаевой В. К., Голубков А. Н., Дудин А. В., Игнатьев Ю. В., Изгородин В. М., Кириллов Г. А., Комлева Г. В., Макаров М. Ю., Мороров А. П., Теняев Б. Н., Тихонов В. И., Фунин В. Н., Ширнин П. В., Юхимчук А. А. Газообразный тритий в мишенях для лазерного термоядерного синтеза // *Сб. докл. междунар. семинара "Потенциал Российских ядерных центров и МНТЦ в тритиевых технологиях"*, 17–21 мая 1999 г. Саров, 1999. С. 98–102.
8. Николаев Н. И. *Диффузия в мембранах*. М.: Химия, 1980.
9. Shelby J. E. Molecular diffusion and solubility of hydrogen isotopes in vitreous silica // *J. Appl. Phys.* 1977. Vol. 48, N 8. P. 3387–3394.
10. Perkins W. G., Begeal D. R. Diffusion and permeation of He, Ne, Ar, Kr, and D<sub>2</sub> through silicon oxide thin films // *J. Chem. Phys.* 1971. Vol. 54, N 4. P. 1683–1694.
11. Fries R. J., Farnum E. H. Laser fusion target fabrication // *Report LASL, LA-5703-SR, Rev.* 1975.

12. Tsugawa R. T., Moen I., Roberts P. E., Souers P. C. Permeation of helium and hydrogen from glass-microsphere laser targets // J. Appl. Phys. 1976. Vol. 47, N 5. P. 1987–1993.
13. Souers P. C., Tsugawa R. T., Stone R. R. Manufacture of DT-filled glass microsphere, laser target // Rev. Sci. Instrum. 1975. Vol. 46, N 6. P. 682–687.
14. Altemose V. O. Helium diffusion through glass // J. Appl. Phys. 1961. Vol. 32, N 7. P. 1309–1316.

### **Investigation of Hollow Microspheres Glass Permeability for Hydrogen Isotopes**

A. V. Veselov, V. M. Izgorodin, G. V. Komleva, E. V. Panina, A. P. Pepelyaev,  
P. V. Shirnin

*Investigation of microspheres glass permeability for heavy hydrogen isotopes was carried out. The temperature dependence of glasses permeation coefficient for deuterium and D-T mixture in the manner of  $K = K_0 \exp(-Q/T)$  was represented. It was shown that permeation coefficient for  $D_2$ , DT and  $T_2$  molecules is linearly falling down function of molecular weight. Different composition glass permeability was investigated. The comparison with the available literary data showed that permeation coefficient increases with glass-forming oxides percentage growth.*