

## Применение силикатного модуля для прогнозирования структуры стекол водородных микроконтейнеров

Е. Ф. Медведев

Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, г. Саров, Россия

А. И. Христофоров

Владимирский государственный университет, г. Владимир, Россия

*Микросферы для экспериментов по управляемому термоядерному синтезу изготавливают из стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ . Изучена группа силикатных, боро-, алюмо- и алюмоборосиликатных стекол (97 композиций). Получены уравнения зависимости фактора связности структуры и коэффициента водородной проницаемости от силикатного модуля. При проектировании стекол для микросфер модуль можно применять в качестве критерия для прогнозирования их структуры и водородной проницаемости. Получена номограмма для определения фазового состава силиката натрия, фактора связности, модуля и области наиболее вероятного стеклообразования.*

В некоторых типах мишеней для экспериментов по управляемому термоядерному синтезу применяются стеклянные микросферы, заполняемые газообразными изотопами водорода. Однако отсутствие методики проектирования составов с учетом водородной проницаемости [1] существенно осложняет выбор компонентов, так как из известных 109 химических элементов можно составить бесконечное множество комбинаций, пригодных для технологии стекла. Согласно основному принципу материаловедения, состав определяет структуру, а структура — свойства, поэтому актуальной является задача прогнозирования структуры стекол для изготовления водородных микробаллонов.

Чаще всего микросферы изготавливают из стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  [2–6]. Отношение содержаний  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  основных компонентов, формирующих структуру, называется силикатным модулем  $n_{\text{Si}}$  (здесь и далее модуль), который рассчитывается по формуле [7, 8]

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

где  $C$  — содержание соответствующего оксида, мол. %.

Другой характеристикой стекла является фактор связности структуры  $Y$ , предложенный Н. Н. Ермоленко [9] (здесь и далее фактор связности):

$$Y = \frac{\sum_j x_j C_j^z - \sum_k x_k C_k}{\sum_j x_j C_j},$$

где  $x$  — число катионов в оксиде;  
 $j$  — оксиды, содержащие катионы с количеством связей, больше единицы;  
 $k$  — оксиды, содержащие катионы с количеством связей, равным единице (щелочные катионы, галогениды);  
 $z$  — валентность (координационное число) катиона.

В работе [9] приведены кристаллохимические мотивы и соответствующие значения фактора связности: при  $Y = 4$  формируется непрерывная сетка мостиковых связей с образованием трехмерного каркаса стекла, при  $Y = 3$  — двухмерная слоистая и при  $Y = 2$  — одномерная цепочечная сетка; при  $Y < 2$  образуются отдельные изолированные фрагменты или двучленные цепочки ограниченной длины, при этом нельзя считать возможным образование стекла.

Критерий  $K_r$ , определяющий качество стекла, и коэффициент водородной проницаемости  $K_H$ , рассчитывали по уравнению [3]

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

где  $T$  — температура, К;

$C$  — содержание стеклообразователей (GF) ( $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ ).

Цель настоящего исследования — доказательство зависимости фактора связности  $Y$  от силикатного модуля  $n_{\text{Si}}$  и возможности его применения в качестве критерия, определяющего структуру стекол.

### Условия стеклообразования в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

В системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  фазами, наиболее обогащенными щелочным компонентом, являются пиро- и ортосиликат натрия (соответственно,  $3\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$  и  $2\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{SiO}_2$ ) [10], следовательно,  $n_{\text{Si}} = 0,5$  — нижнее предельное значение модуля. Гипотетически содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  может быть сколь угодно малым, а  $\text{SiO}_2$  — большим. Тогда, задавая  $C_{\text{SiO}_2}$  равным 99; 99,9; 99,99 и 99,9999 мол. %, а  $C_{\text{Na}_2\text{O}}$ , соответственно, 1; 0,1; 0,01 и 0,0001 мол. %, находим  $\lg n_{\text{Si}} = 2, 3, 4$  и 6. Ограничившись  $C_{\text{SiO}_2} = 99,9999$  мол. % и  $C_{\text{Na}_2\text{O}} = 0,0001$  мол. %, нетрудно убедиться, что

$\lg n_{\text{Si}} = 6$ . При  $\lg n_{\text{Si}} \geq 6$  следует говорить о практически кварцевом стекле, которое, впрочем, не относится к  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ -системе, поэтому равенство  $\lg n_{\text{Si}} = 6$  необходимо исключить, таким образом,  $\lg n_{\text{Si}} < 6$  — это верхнее предельное значение.

Для стеклообразования неблагоприятно, если основной фазой является ортосиликат: его структуру образуют отдельные изолированные фрагменты  $[(\text{SiO}_{4/2})^4\text{Na}^+]$  [7], не имеющие мостиковых кислородов для построения сетки. Мостиковые кислороды появляются начиная с пиросиликата ( $n_{\text{Si}}=0,67$ ), когда образуются дву- и трехчленные цепочки из фрагментов  $[(\text{SiO}_{4/2})^4\text{Na}^+]$ . Однако наилучшему стеклообразованию способствуют фазы, образованные группами  $[(\text{SiO}_{4/2})^4\text{Na}^+]^2$  и  $[(\text{SiO}_{4/2})^4\text{Na}^+]^3$ , содержащие от двух до трех мостиковых кислородов, которые участвуют в формировании двух- и трехмерной сеток; первая группа характерна для моносиликата, вторая — дисиликата натрия. Итак, в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  стеклообразование возможно при следующих условиях:

$$0 \leq \lg n_{\text{Si}} < 6; 2 \leq Y < 4.$$

### Анализ критериев стекол

Нами изучена группа силикатных, боро-, алюмо- и алюмоборосиликатных стекол (97 композиций) [5, 6, 11–20]. В соответствии с указанными формулами были рассчитаны  $\lg n_{\text{Si}}$ ,  $\lg Y$  и  $\lg K_{\text{H}}$ , соответствующие кривые представлены на рис. 1. Согласованный характер изменения кривых 1 и 2 указывает на то, что между модулем  $n_{\text{Si}}$  и фактором  $Y$  существует зависимость, которую можно выразить следующим уравнением прямой регрессии:  $\lg Y = 0,46 + 0,06 \lg n_{\text{Si}}$ .

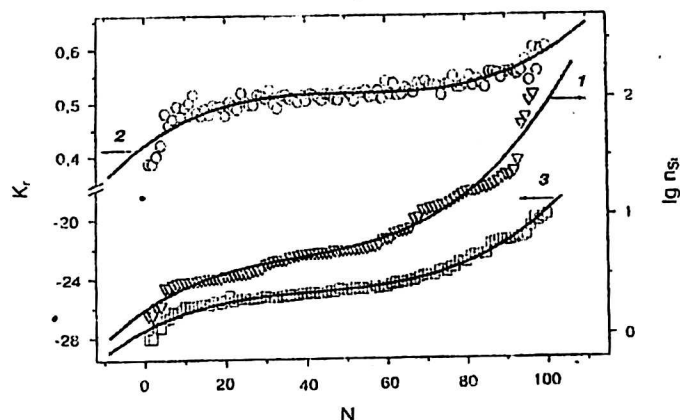


Рис. 1. Изменение параметров стекол на основе системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  (силикатных, боросиликатных, алюмосиликатных, алюмоборосиликатных): 1 —  $\lg n_{\text{Si}}$ ; 2 —  $\lg Y$ ; 3 —  $\lg K_{\text{H}}$ ;  $N$  — количество композиций

Коэффициент корреляции  $\rho = 0,71$  указывает на значительный вклад модуля в величину фактора связности, иными словами, структуру стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  определяет отношение содержаний стеклообразователя  $\text{SiO}_2$  и модификатора  $\text{Na}_2\text{O}$  (MOD). Следует отметить, что хотя данные оксиды являются основными компонентами выбранных стекол, тем не менее любой ингредиент может влиять на состояние структурной сетки (все взаимодействуют со всеми).

Допустим, что стекло состоит только из  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ . Тогда формулу Ермоленко можно преобразовать, разделив ее числитель и знаменатель на  $x_{\text{Na}} C_{\text{Na}_2\text{O}}$  и обозначив  $x_{\text{Si}}/x_{\text{Na}}$  за  $x$ , учитывая  $z_{\text{Si}} = 4$

$$Y = \frac{4x n_{\text{Si}} - 1}{x n_{\text{Si}}}$$

Задавая значения  $n_{\text{Si}}$  из интервала 0,5 ( $2\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{SiO}_2$ ); 0,67 ( $3\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ ); 1 ( $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{SiO}_2$ ); 2 ( $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ ); 3 ( $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$ ); 4... 99,99, были найдены величины  $Y$ : 0; 1,01; 2; 3; 3,33; 3,5; ... 3,98. Соответствующие кривые показаны на рис. 2.

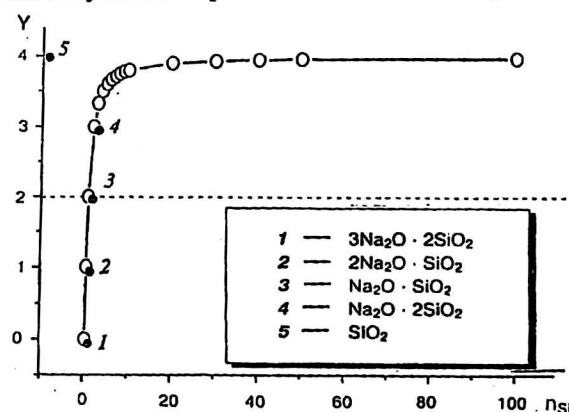


Рис. 2. Изменение фактора связности структуры стекол  $Y$  на основе системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  в зависимости от силикатного модуля  $n_{\text{Si}}$ : 1–5 — фазы

Как следует из анализа формы кривой  $Y = f(n_{Si})$ , фактор связности стекол на основе системы  $Na_2O-SiO_2$  асимптотически приближается к четырем; равенство  $Y = 4$  возможно только в случае однокомпонентного кварцевого стекла. Пунктирная линия разделяет поле рисунка на области, где стеклообразование невозможно (под линией) и где оно наиболее вероятно (над линией).

Таким образом, пиросиликат (точка 1) не может формировать структурную сетку, как впрочем, и ортосиликат (точка 2), при этом  $Y = 0-1$ ,  $n_{Si} = 0,5-2$ , а система  $Na_2O-SiO_2$  не является базовой (основной GF — не  $SiO_2$ ). Для образования сетки предпочтительны силикаты, обогащенные  $SiO_2$ . Очевидно, рис. 2 можно использовать как номограмму для определения по заданному модулю величины фактора связности и соответствующих структурообразующих мотивов, учитывая данные работы [9] и справочные данные по стеклообразующим системам (например из работы [10]), и, наоборот, по заданному  $Y$  можно легко найти модуль  $n_{Si}$ .

Кроме указанных оксидов в композиции могут входить другие стеклообразователи, модификаторы и промежуточные компоненты (INT). Обозначив  $C_{GF}/C_{Na_2O} = n_{GF}$ ,  $C_{INT}/C_{Na_2O} = n_{INT}$ ,  $C_{MOD}/C_{Na_2O} = n$ ,  $x_{GF}/x_{Na} = x'$ ,  $x_{INT}/x_{Na} = x''$ ,  $x_{MOD}/x_{Na} = x'''$ , формулу Ермоленко преобразуем к общему виду

$$Y = \frac{4xn_{Si} + x'n_{GF}z_{GF} + x''n_{INT}z_{INT} - x'''n - 1}{xn_{Si} + x'n_{GF} + x''n_{INT}}$$

Столь пристальное внимание к критериям  $n_{Si}$  и  $Y$  объясняется тем, что в зависимости от состава в стекле формируется тот или иной тип структуры, определяющий свойства, в том числе газовую и водородную проницаемость, как частный случай. Известно [10, 21], что наиболее проницаемыми являются кварцевое стекло и стекла, близкие к нему по составу: им характерны высокие значения модуля ( $n_{Si} \rightarrow \infty$ ) и фактора связности ( $Y \rightarrow 4$ ). Почти синхронное изменение кривых  $lg n_{Si} = f(N)$ ,  $lg Y = f(N)$  и  $lg K_H = f(N)$  (см. рис. 1) подтверждают литературные данные и указывают на то, что по модулю можно прогнозировать величину коэффициента водородной проницаемости [22, 23]. Для рассмотренных стекол зависимость  $lg K_H$  от  $lg n_{Si}$  аппроксимировали линейной функцией

$$lg K_H = -27,82 + 4,07lg n_{Si}, \rho = 0,98.$$

### Заключение

На основании анализа данных по составам стеклообразующих композиций, применявшихся

в промышленности и в экспериментах по управляемому термоядерному синтезу для изготовления газовых микробаллонов, и выполненных расчетов силикатного модуля, фактора связности структуры и коэффициента водородной проницаемости показано, что для рассмотренной группы силикатных, боросиликатных, алюмосиликатных и алюмоборосиликатных стекол, основой которых является система  $Na_2O-SiO_2$ , фактор связности структуры зависит от модуля. Этот вывод подтверждают оба варианта преобразованной формулы Ермоленко. Водородная проницаемость также определяется модулем, поскольку основной вклад в формирование сетки вносят  $SiO_2$  и  $Na_2O$ . Составлена номограмма для определения фазового состава силиката натрия, модуля, фактора связности и области вероятного стеклообразования. Силикатный модуль правомерно применять в качестве критерия для оценки фактора связности структуры щелочно-силикатных стекол и прогнозирования их водородной проницаемости. Это позволит существенно уменьшить фактор неопределенности при проектировании композиций для микросфер — водородных микробаллонов.

### Литература

1. Матвеев М. А., Матвеев Г. М., Френкель Б. Н. Расчеты по химии и технологии стекла: Справоч. пособие. — М.: Стройиздат, 1972.
2. Pat. 4257799 USA. Method for producing small hollow spheres/ Rosencwaig A., Koo J. C., Dressler J. L. Int. Cl. C 03 B 3/04; Publ. 24.03.81.
3. 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. V. 47. № 5. P. 1987—1993.
4. Dorogotovtsev V. M., Akunets A. A., Merkul'ev Yu. A. Fabrication method of large glass microballoons for laser targets by three-stage// ECLIM'2002. Moscow, Russia, Oct. 7—11, 2002. Book of Abstracts. P. 154.
5. Будов В. В. Полые стеклянные микросферы. Применение, свойства, технология// Стекло и керамика. 1994. № 7—8. С. 7—11.
6. Medvedev E., Druzhinin A., Sumatokhin V., Isgorodin V., Iljuschekhin B. Investigation of the conditions for alkali borosilicate solution introduction to manufacture hollow glass microspheres // Proc. XVI Intern. Congress on Glass. Madrid (Spain). 1992. V. 6. P. 527—531.
7. Корнеев В. И., Данилов В. В. Производство и применение растворимого стекла. Жидкое стекло. — Л.: Стройиздат, 1991. — 176 с.
8. Айлер Р. Химия кремнезема. В 2-х ч.: Пер. с англ. Л. Т. Журавлева/Под ред. В. П. Прянишникова. — М.: Мир, 1982. Ч. 1. — 416 с.// Iler R.K. The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica. New York, Chichester, Brisbane, Toronto: John Wiley & Sons, Inc., 1979.
9. Ермоленко Н. Н. Химическое строение и некоторые свойства оксидных стекол//Стеклообразное состояние: Тр. VIII Всес. совещ. — Л.: Наука, 1988. С. 132—139.
10. Эйтель В. Физическая химия силикатов: Пер. с англ. А. А. Леонтьевой, И. А. Островского, Я. М. Коца, Н. И. Овсянниковой и Г. П. Орловой/Под ред. Н. Н. Курцевой,

А. А. Майера и К. М. Феодотьева. — М.: ИЛ, 1962. — 1056 с. // Eitel W. The Physical Chemistry of the Silicates. Chicago: The University of Chicago Press, 1954.

11. *Annen A. A., Асланова М. С., Амосов Н. П.* и др./Под ред. Н. М. Павлушкина. Стекло: Справочник. — М.: Стройиздат, 1973. — 487 с.

12. Химическая технология стекла и ситаллов: Учебник для вузов/ М. В. Артамонова, М. С. Асланова, И. М. Бужинский и др.; Под ред. Н. М. Павлушкина. — М.: Стройиздат, 1983. — 432 с.

13. Пат. 2033978 РФ. Раствор для изготовления полых стеклянных микросфер/ Медведев Е. Ф., Илющечкин Б. Н. № 12, 1995.

14. Пат. 2036171 РФ. Раствор для изготовления полых стеклянных микросфер/ Медведев Е. Ф., Илющечкин Б. Н. № 15, 1995.

15. Пат. 2036856 РФ. Раствор для изготовления полых стеклянных микросфер/ Медведев Е. Ф., Илющечкин Б. Н. № 16, 1995.

16. *Медведев Е. Ф.* Раствор для изготовления стеклянных микросфер: Заявка 2001110896; Положит. решение от 03.12.2002.

17. *Будов В. В., Егорова Л. С.* Стеклянные микрошарики. Применение, свойства, технология // Стекла и керамика. 1993. № 7. С. 2—7.

18. *Greiner-Bär G.* Hohle Mikroglasskugeln — Herstellung, Eigenschaften und Anwendung // Silikattechnik. 1989. № 40. Heft 1. P. 23—25.

19. *Belanger R. P., Miller W. J.* Glass shells preparation// J. Vac. Sci. & Technol. A. 1985. V. 3. № 3. Part II. P. 1270—1273.

20. *Стеценко В. Я., Ющенко В. В., Шахновская О. Л.* Исследование адсорбции воды на измельченных стеклянных микросферах различного химического состава // Физ. и хим. стекла. 1996. Т. 22. № 6. С. 772—778.

21. *Шарагов В. А.* Химическое взаимодействие поверхности стекла с газами/ Под ред. Е. В. Соболева. — Кишинев: Штиинца, 1988. — 132 с.

22. *Медведев Е. Ф.* Расчет состава стеклянных микросфер// Стекло и керамика. 2002. № 8. С. 3—6.

23. *Медведев Е. Ф.* Критерии для оценки структуры стекол, применяющихся в лазерно-физических экспериментах// Материаловедение. 2002. № 9. С. 5—9.

## Prediction of the glass structure of hydrogen microballons using the silicate modulus

*E. F. Medvedev*

Russian Federal Nuclear Center — All-Russian Scientific Research Institute of Experimental Physics, Sarov, Russia

*A. I. Khristoforov*

Vladimir State University, Vladimir, Russia

*The microspheres being used in the experiments on controlling thermonuclear synthesis are manufactured from glasses, based on  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  system. The group of silicate, boro-, aluminoborosilicate glasses (97 compositions) have been investigated. The equations of the dependency of network connectedness factor and coefficient of hydrogen permeation on silicate modulus were obtained. During designing of microsphere glasses the modulus may be used as a criterion for prediction of their structure and hydrogen permeation. For determination of sodium silicate phases, network connectedness factor, modulus and area of most probably glass forming a nomogram has been designed.*

\* \* \*