

*Медведев Е.Ф., д-р техн. наук, с.н.с.*  
*Российский федеральный ядерный центр –*  
*Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики*  
*Минько Н.И., д-р техн. наук, проф.*  
*Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова*

## ИЗГОТОВЛЕНИЕ СТЕКЛЯННЫХ МИКРОСФЕР ИЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ СОСТАВОВ

minjko\_n\_i@mail.ru

*Представлены результаты анализа выборки стеклянных микросфер, предназначенных для применения в качестве водородонаполняемых микробаллонов в лазерно-физических экспериментах. Установлена корреляция между экспериментально определённой водородной проницаемостью, силикатным модулем и фактором связности структуры. Доказано, что микросферы отвечали предъявляемым требованиям.*

**Ключевые слова:** *стекло, микросферы, структура, силикатный модуль, фактор связности, водород, коэффициент проницаемости.*

В настоящей работе представлены результаты анализа геометрических размеров и водородной проницаемости микросфер, изготовленных из боросиликатного стекла двумя различными методами, предназначенных для исследований в области лазерной физики.

Требования к геометрии и проницаемости микросфер определяются условиями конкретного физического эксперимента, например, по низкотемпературной консервации термоядерного топлива в виде дейтериево-третиевого (DT) льда и изучению сверхплотного сжатия плазмы; параметры микроизделий должны соответствовать мощности и длительности лазерного им-

пульса, воздействующего на их поверхность. Требования к геометрическим параметрам микросфер приведены в табл. 1 [1]. Для подготовки лазерной установки к эксперименту требуется определённое время, поэтому контролировался период полуистечения DT-газа –  $T_{1/2}$ . Наиболее подходящими являются микросферы, для которых  $T_{1/2} \geq 30$  сут. Наполовину пустые (обезгаженные) микросферы заполняются газом до исходного давления, после чего они считаются пригодными для физических экспериментов. Микросферы с меньшим временем жизни используются в других экспериментах.

Таблица 1

**Параметры микросфер для лазерно-физических экспериментов**

Параметр	Величина
Диаметр $D$	не менее 100 мкм
Сферичность	0,5 %
Толщина стенки $h$	не менее 0,1 мкм
Разнотолщинность $\Delta h/h$	не более 10 %
Эксцентриситет на участке $(2 \div 3)h$	0,5 %
Разномасовость $\Delta m$	3 %
Время полуистечения газа $T_{1/2}$	не менее 30 сут.

Результаты измерения параметров микросфер нейтронным радиоактивационным методом зависят от однородности распределения в стекле нейтроно- и рентгенопоглощающих диагностических добавок (европия и свинца). Для этого были разработаны специальные составы и технология синтеза в водном растворе с применением органических и неорганических компонентов (табл. 2) [2–5].

Расчётным путём проницаемость оценивалась по коэффициенту  $K_H$  (моль·м/(м<sup>2</sup>·с·Па), соответствующее уравнение предложено авторами работы [6]:

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

где  $C$  – содержание стеклообразователей  $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ , мол. %.

В уравнении (1) в явном виде не учтены другие типичные стеклообразователи, промежуточные оксиды, модификаторы (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 характеристики структура стекла, без чего уравнение не совсем корректно, так как, несомненно, проницаемость стекла зависит от размерности и связности его структурной сетки. Для доказательства

приведем пример из [7]: при определённых концентрациях  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  уплотняют структуру, а  $\text{SiO}_2$  разрыхляет. В натриевоборосиликатных стёклах оба эффекта действуют противоположно, при содержании  $\text{B}_2\text{O}_3$  около 18 мас. % оксид  $\text{Na}_2\text{O}$  в количестве 12–15 мас. % является донором кислорода, изменяя координационное число бора по кислороду с 3 до 4, тетраэдрические группы  $[\text{BO}_4]$  усиливают структуру боросиликатных стёкол. При дальнейшем уве-

личении концентрации  $\text{Na}_2\text{O}$  тетраэдрические группы  $[\text{BO}_4]$  перестраиваются в плоские тригональные  $[\text{BO}_3]$ , что может вызвать фазовое разделение стекла в форме капельной ликвиации, ослабление структуры стекла и усиление его проницаемости. Аналогичные явления происходят, если при постоянном содержании щелочного оксида повышается содержание  $\text{B}_2\text{O}_3$  сверх 18 мас. %. В бесщелочных стёклах подобные эффекты отсутствуют.

Таблица 2

## Стеклообразующие композиции для изготовления микрофер

Компонент	Содержание компонента, мас. %			
	2033978 [2]*	2036856 [3]*	2036171 [4]*	2205802 [5]*
$\text{H}_3\text{BO}_3$	7,46–7,82	7,64–7,82	8,21–8,31	5,56–7,44
$\text{NaOH}$	25,43–26,59	26,46–26,72	27,60–27,72	13,60–15,52
$\text{KOH}$	10,01–10,36	10,25–10,48	11,01–11,14	0,06–0,15
$\text{Li}_2\text{SO}_4$	нет	нет	0,07–0,70	нет
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	0,25–0,74	0,22–0,74	нет	нет
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	0,70–4,00	0,70–4,00	нет	нет
$\text{PbO}$	нет	нет	нет	6,65–6,82
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	3,90–22,30	3,90–22,30	нет	20,50–22,90
$\text{C}_{22}\text{H}_{11}\text{O}_9(\text{NH}_4)_3$	0,60–3,50	нет	нет	0,10–0,24
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	1,00–2,90	1,00–3,00	нет	нет
$\text{CaCO}_3$	нет	нет	нет	5,94–6,06
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	нет	нет	нет	1,17–1,45
$\text{Al}(\text{OH})_3$	нет	нет	нет	0,02–0,05
$\text{H}_2\text{SiO}_3$	остальное	остальное	остальное	остальное

Примечание\* – номера патентов РФ; "нет" – отсутствие вещества в составе

Важным технологическим параметром, определяющим соотношение основных компонентов силикатных стёкол, является силикатный модуль  $n_{\text{Si}}$ , который рассчитывался по формуле (2) [8]:

$$n_{\text{Si}} = \frac{C_{\text{SiO}_2}}{C_{\text{Na}_2\text{O}}}, \quad (2)$$

где  $C_{\text{SiO}_2}$ ,  $C_{\text{Na}_2\text{O}}$  – содержания оксидов кремния и натрия, мол. %.

В качестве структуроопределяющего параметра в настоящей работе использовался фактор связности структуры стекла, предложенный Н. Н. Ермоленко [9]:

$$Y = \frac{\sum I_j Z_j - \sum I_k}{\sum I_j}. \quad (3)$$

\*Для обозначения модуля применяется символ  $M$ , но также обозначается мольная масса, поэтому здесь и далее для силикатного модуля применялся символ  $n_{\text{Si}}$

После преобразования с учётом рекомендаций автора формула (3) применялась в следующем виде:

$$Y = \frac{\sum_j x_j C_j Z_j - \sum_k x_k C_k}{\sum_j x_j C_j}, \quad (4)$$

где  $Z$  – валентность;  $x$  – число атомов металла в молекуле оксида;  $j$ ,  $k$  – оксиды, содержащие катионы с валентностью  $Z > 1$  и  $Z = 1$  соответственно;  $C$  – содержание оксида, мол. %.

Знак "минус" в числителе формулы означает, что щелочные оксиды разупорядочивают структуру стёкол. Формулу (4) можно применять для прогнозирования размерности структуры:  $Y=4$  указывает на образование трёхмерной сетки,  $Y=3$  – двухмерной слоистой,  $Y=2$  – одномерной цепочечной структуры, при  $Y < 2$  нельзя считать возможным образование стекла; в [9] приведены соответствующие структурные мотивы.

Фактор связности  $Y$  отражает фундаментальное свойство стёкол – свободный объём, определяющий газопроницаемость. С усилением связности сетка стекла в большей степени

приближается к структуре кварцевого стекла, наиболее газопроницаемого [7], и наоборот – низкая связность свидетельствует о менее проницаемой (более упакованной) структуре, следовательно,  $2 \leq Y < 4$ . Линейная зависимость между упаковкой и проницаемостью стекла, скорее всего, маловероятна.

Оценим количество водорода, проходящего через наименьшее отверстие в сетке стекла. Молекулы кислорода могут образовать треугольник (наименьшее отверстие) площадью  $S_{0.0} = l_{0.0} \cdot \sqrt{3/2} = (2,64 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 0,865 = 6 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ . Межъядерное расстояние  $l_{\text{H-H}}$  в молекуле  $\text{H}_2$  – 74 пм [10], поэтому площадь её сечения  $1,7 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ , а количество молекул, одновременно проходящих через ячейку, равно трём. В сетке есть полости более сложной формы, способные пропускать больше газа. То есть проницаемость необходимо прогнозировать уже на этапе разработки состава стекла, моделируя возможную структуру, определяя необходимые компоненты, их молярные объёмы, условия стеклообразования и т. д.

По традиционной твердофазной технологии стеклянные водородонаполняемые микросферы в силу их специфики (табл. 1) изготовить нельзя, необходимы совершенно иные методы. Известные способы получения силикатов со свинцом и лантаноидами, в частности, с европием, ориентированы на классический твердофазный метод, сосаждение в растворах с компонентами основы или диспергирование оксидов в растворе.

В [11] сообщается о двух способах изготовления сфер. Жидкость (суспензия, горячий раствор) из капельницы поступает в трубу с холодным (сжиженным) газом, где капли, замерзая, приобретают сферическую форму.

По другому способу микросферы изготавливаются из стеклокрошки [12] с введённым вспенивателем.

В [13] при термообработке на капли воздействуют ультразвуком.

В [14] описываются способ и печь для изготовления микросфер по методу капель, указывается температурный режим и стеклообразующие составы.

В [15] приводятся новые способы получения силикатных стёкол и составы стёкол [16] фирм "3M Co." (США), "Saint-Gobain Vitrage" (Франция), "Glaverbel" (Бельгия), "Nippon Sheet Glass Co." и "Tokai Kogyo Co." (Япония) для получения микросфер. Вначале золь-гель способом получается раствор. Затем раствор сушится в распылительной сушилке и отбираются порошки заданной дисперсности, из которых формируются микросферы. Далее микросферы

обрабатываются химическими реагентами, отмываются и сушатся. По второму способу предварительно сваренное стекло размальевывается и фракционируется на ситах. Порошки нужной дисперсности пропускаются через пламя газовой горелки, в результате получают микросферы. Физико-химические характеристики микросфер, изготовленных по классической технологии, выше, чем по золь-гель способу; но первый способ сложнее по аппаратурному оформлению и более материалоемок.

В настоящей работе микросферы изготавливались методами капель и фритты [2–5], вначале всегда готовился водный раствор компонентов. По методу фритты раствор исходных компонентов сушился до состояния геля, затем дробился, отбирались фракции частиц требуемой дисперсности. В обоих методах применялась высокотемпературная печь (рис. 1). Основной конструктивный элемент печи – вертикально устанавливаемая теплоизолированная труба из алунда длиной около 5 метров. Внутри размещалась вторая труба из плавленного кварца для изоляции керамики от расплава стекла. Печь состояла из четырёх температурных зон и зоны охлаждения микросфер. В 1 зоне капли рабочего раствора за счёт испарения воды преобразовывались в гелевые шарики. Во 2 зоне (300 °С) гель уплотнялся. В 1–3 зонах (до 500 °С) выделялись пары воды и углекислый газ при сгорании органических компонентов, эти газы формировали полые микросферы. В 3–4 зонах (800–1400 °С) разлагался сернистый литий – неорганический газообразователь, газообразные оксиды серы препятствовали коллапсу полых микроизделий в высокотемпературной зоне (не выше 1400 °С), где завершалось стеклообразование.

По методу капель в верхней части печи устанавливался генератор для разбиения струи раствора на капли. Для предотвращения слипания 9 из 10 падающих капель отклонялись электростатическим устройством и собирались в специальном резервуаре, откуда раствор вновь возвращался в производственный цикл. Образовавшиеся микросферы оседали вниз и собирались в коллекторе, представлявшем собой цилиндр из металлической фольги с сетчатым дном. В методе фритты генератор капель и электростатик не применялись, а микросферы изготавливались из отобранных фракций молотой фритты.

По методу капель изготавливались однородные по геометрическим размерам изделия. Для уменьшения разброса параметров в методе фритты необходимо фракционирование. В методе капель процентное соотношение полых и не-

кондиционных изделий (шариков, осколков сфер, бесформенных кусочков стекла и других) в среднем составляло 80:20, в методе фритты выход некондиционных изделий мог достигать

40 %. Бракованные изделия осложняли ручной отбор кондиционных микросфер.

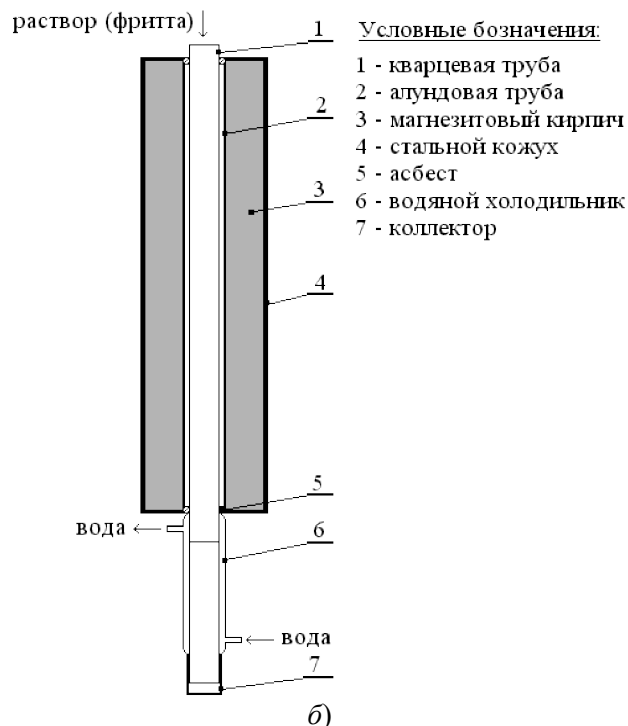


Рис. 1. Технологическая схема изготовления стеклянных микросфер:

а – схема производства; б – печь

Метод капле ограничивался только временем старения растворов (образование осадков и геля), а использование ультразвука требовало специальных мер защиты персонала. Второй метод проще по аппаратному оформлению, допускалось длительное хранение готовой фритты. Несмотря на имеющиеся недостатки оба метода одинаково пригодны для изготовления водородонаполняемых стеклянных микросфер.

Всего было изготовлено 89 партий микросфер из стекла щелочноборосиликатного состава (RBSi)\*. Размеры изделий изменялись в следующих пределах, мкм:  $D_{\min}$  (20–300),  $D_{\max}$  (140–1400),  $D_{\text{ср}}$  (136–606),  $h$  (0,75–10,5);  $\Delta h/h$  (1–10) %. Три партии (3 % от общего количества) не пригодны для физических исследований –  $\Delta h/h > 10$  % (2 партии),  $\Delta h/h = 1$  % (1 партия); а 86 партий (97 %) кондиционные,  $5\% \leq \Delta h/h \leq 10$  %. Из них отобрали и при 200–300 °С заполнили DT-газом 605 микросфер.

Выборку из 605 микросфер разделили на 3 части:  $\Delta h/h < 5$ ,  $\Delta h/h = 5$ ,  $5 < \Delta h/h \leq 10$ . Проведен ста-

тистический анализ измеренных величин и рассчитаны коэффициенты  $K_H$  по формуле (3). Изделия характеризовались удовлетворительной проницаемостью, разнотолщинность 92 % сфер составляла  $\Delta h/h \leq 5$  %. В 25-ти случаях истечение DT-газа длилось более 0,5 года. Получен рекордный результат –  $T_{1/2} > 2$  лет (822 сут.).

Большинство микросфер со свинцом (75 % от общего количества) и все микросферы с европием оказались пригодными для лазерно-физических исследований. Эмпирически получено следующее выражение:

$$K_H = 0,0549 \cdot 10^{-20} Dh(t_{1/2})^{-1} \quad (5)$$

Результаты сравнительного анализа составов и проницаемости микросфер, полученных в настоящей работе, и аналогов из Калифорнийского университета (UC, США); Ливерморской национальной лаборатории им. Э. О. Лоуренса (LLNL, США); Исследовательского центра по лазерному термоядерному синтезу Китайской Академии технической физики, г. Миньян (RCLF CAEP, КНР); Объединённой фирмы, г. Энн Эрбор (KMS Fusion, США), представлены в табл. 3–5 и проиллюстрированы рис. 1.

Основа составов (табл. 3), мол. %: SiO<sub>2</sub> 68,9±3,9; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,67±0,97; Na<sub>2</sub>O 20,8±2,8; K<sub>2</sub>O 4,9±1,2; Li<sub>2</sub>O 0,37±0,12; другие оксиды встречались эпизодически. Целесообразно применять

\*В изготовлении микросфер участвовали Б. Н. Илюшечкин, Е. Ф. Медведев, В. Г. Гоголев, В. М. Изгородин. Отбор, измерение геометрических параметров микросфер и давления газа выполнила Н. Н. Мариничева (РФЯЦ-ВНИИЭФ)

CaO и MgO, они повышают устойчивость изделий к атмосферной коррозии.

Установлена корреляция между проницаемостью и содержанием оксидов, однако уравнения регрессии выражались полиномами 5–6 сте-

пеней, что указывало на сложный характер зависимости. С учётом данных табл. 3 и формулы (1) получено уравнение  $\lg K_H = f(n_{Si})$ , так как  $\lg K_H$  в основном зависела от содержания оксидов SiO<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>O (рис. 2):

$$\lg K_H = -19,74 + 0,11n_{Si} - 0,13n_{Si}^2 + 0,01n_{Si}^3, \quad \rho = 0,92.$$

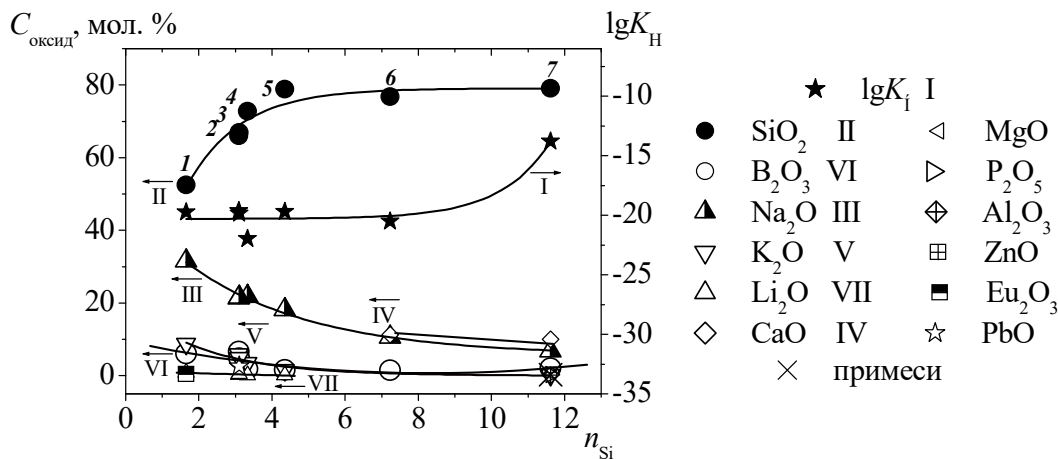


Рис. 2. Изменение содержания оксидов  $C_{\text{оксид}}$  в составах стёкол микросфер и коэффициента проницаемости  $\lg K_H$  (расчёт по формуле (1)) в зависимости от силикатного модуля  $n_{Si}$  (расчёт по формуле (2))

Таблица 3

**Составы композиций микросфер и их критерии Kr**

Содержание оксида $C_i$ , мол. %													Kr		Источ-ник
SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	пр.	$n_{Si}$	$\lg K_H$	
79,00	2,00	6,80	0,10	-	10,0	0,5	0,3	0,2	0,8	-	-	0,3	11,62	-13,80	[6]
72,70	1,80	21,80	3,50	0,20	-	-	-	-	-	-	-	-	3,33	-22,00	[14]
78,79	1,49	18,11	1,51	0,10	-	-	-	-	-	-	-	-	4,35	-19,73	[17]
65,95	6,52	21,34	5,91	0,28	-	-	-	-	-	-	-	-	3,09	-19,66	[5]
52,46	6,00	31,60	8,77	0,79	-	-	-	-	-	0,38	-	-	1,66	-19,74	[3]
66,81	4,78	21,54	4,81	0,46	-	-	-	-	-	-	2,6	-	3,10	-19,84	[5]
76,70	1,40	10,60	-	-	11,3	-	-	-	-	-	-	-	7,24	-20,52	[18]

Примечание. "-" – отсутствие компонента в составе; пр. – сумма примесей; коэффициент водородной проницаемости  $K_H$  рассчитывался по формуле (1)

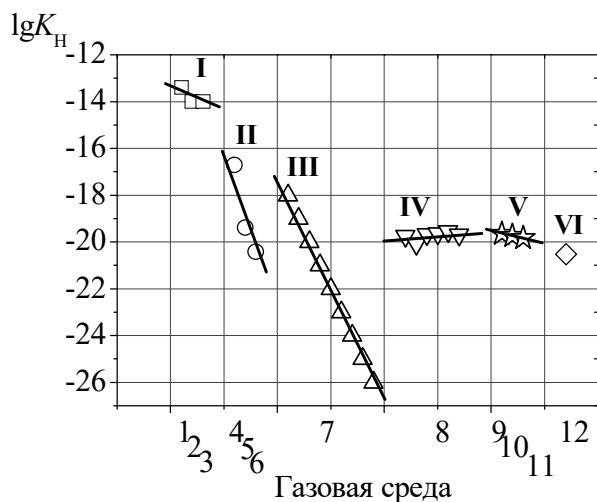


Рис. 3. Проницаемость стёкол для лазерно-физических исследований

I [6], 1 – H<sub>2</sub>, 2 – D<sub>2</sub>, 3 – DT;  
 II [19] 4 – He, 5 – D<sub>2</sub>, 6 – Ne;  
 III [13], 7 – H<sub>2</sub>; IV [17], 8 – DT;  
 V [2–5], 9–11 – DT (стёкла систем  
 9 – Na<sub>2</sub>O–K<sub>2</sub>O–Li<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>,  
 10 – Na<sub>2</sub>O–K<sub>2</sub>O–Li<sub>2</sub>O–Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–  
 –SiO<sub>2</sub>, 11 – Na<sub>2</sub>O–K<sub>2</sub>O–Li<sub>2</sub>O–PbO–  
 –B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>); VI [18], 12 – DT

Таблица 4

## Проницаемость стеклянных сферических микробаллонов при 293–300 К

Источник	Величина $\lg K_H$ (1)
UC&LLNL [6]	-13,4; -14; -14
Кварцевое стекло (монокристалл) [19]	-16,73; -19,4; -20,44
LLNL [13]	-18; -19; -20; -21; -22; -23; -24; -25; -26
RCLF CAEP [17]	-19,74; -20,094, -19,684, -19,634, -19,55; -19,69
Настоящая работа (RBSi,+Eu,+Pb)[2-5]	-19,66; -19,74; -19,84
KMS Fusion [18]	-20,52

В табл. 4 и на рис. 3 приведены результаты измерения проницаемости стеклянных микросфер-аналогов. Проницаемость микросфер UC&LLNL наиболее высокая. Микросферы разного состава, полученные в настоящей работе, мало отличались по проницаемости, т. е. определяющее влияние на свойство оказал щелочноборосиликатный состав основы, а не диагностические добавки – европий и свинец.

В результате корреляционно-регрессионного анализа данных расчёта величины  $\lg K_H$  и фактора связности структуры  $Y$  получено уравнение (5):

$$\lg K_H = 40,45 - 63,97Y + 22,47Y^2 - 2,61Y^3, \quad \rho = 0,9.$$

Аппроксимация полиномом третьей степени указывала на большую зависимость  $\lg K_H$  от фактора связности структуры  $Y$ . По коэффициенту проницаемости микросферы савнивать трудно: нельзя исключить вероятные погрешности методики измерения и (или) влияние на свойство механических дефектов поверхности изделий (микротрещин, открытых пор и т. п.), то есть в эксперименте получается интегральная проницаемость – свойство стекла как вещества и изделия из вещества. Проницаемость стёкол

объективнее оценивать как функцию  $K_H = f(Y)$ , это позволяет понять причину большей или меньшей проницаемости в зависимости от состава и структуры: с ростом в стекле количества  $\text{SiO}_2$  и с уменьшением количества модификаторов размерность сетки повысится, поэтому коэффициент проницаемости выше и наоборот. Близость средних значений  $(K_{H, \text{э}} / K_{H, \text{р}})_{\text{ср.}}$  и  $K_{\text{ср.}}$  (1,6 и 1,2 соответственно, табл. 5) подтверждает целесообразность применения фактора  $Y$  для расчёта коэффициента  $K_H$ . Для изготовления водородонаполняемых микросфер высококремнезёмные стёкла менее предпочтительны. Ожидается, что проницаемость стёкол, обогащённых модификаторами, будет ниже, что не противоречит известным фактам. При  $Y < 2$  стекло не образует, поэтому при разработке составов микросфер необходимо учитывать ограничительное условие  $2 \leq Y < 4$ . По результатам анализа величин  $K_{H, \text{э}} / K_{H, \text{р}}$  следует вывод: расчётные значения коэффициента проницаемости заведомо ниже, поэтому формулу (1) можно применять не для строгих количественных расчётов, а для понимания тенденции изменения водородной проницаемости стёкол в зависимости от их составов.

Таблица 5

## Результаты сравнения микросфер-аналогов по коэффициенту проницаемости

$K_{H, \text{э}}$	$Y$	$K_{H, \text{р}}$	$K_{H, \text{э}} / K_{H, \text{р}}$	$K$	Источник
$2,29 \cdot 10^{-20}$	2,93	$1,86 \cdot 10^{-20}$	1,23	1,37	[2–5]
$1,86 \cdot 10^{-20}$	3,48	$8,91 \cdot 10^{-21}$	2,09	1,15	[17]
$3,02 \cdot 10^{-21}$	3,54	$6,46 \cdot 10^{-21}$	0,45	1,13	[18]
$8,82 \cdot 10^{-21}$	3,64	$2,75 \cdot 10^{-21}$	3,02	1,10	[6]
$1 \cdot 10^{-22}$	3,89	$1 \cdot 10^{-22}$	1,00	1,03	[13]

Примечание. Индексами "э, р" обозначены коэффициенты проницаемости, расчёт по формуле (5) и с учётом формулы (3) соответственно;  $(K_{H, \text{э}} / K_{H, \text{р}})_{\text{ср.}} = 1,6$ ,  $K_{\text{ср.}} = 1,2$ ; ср. – среднее;  $K$  – коэффициент сравнения проницаемости кварцевого ( $Y=4$ ) и любого другого стекла ( $Y < 4$ ),  $K = 4Y^{-1}$  [20]

Итак, в результате анализа геометрических параметров и водородной проницаемости микросфер, изготовленных в настоящей работе, установлена корреляция проницаемости с силикатным модулем и фактором связности структуры. Проницаемость определяют основные структурообразующие оксиды кремния и

натрия, и это свойство не зависит от диагностических добавок. Микросферы, изготовленные из синтетических составов, имели следующие параметры: диаметр  $D = 228 \pm 3$  мкм (требовалось не менее 100); толщина стенки  $h = 2,81 \pm 0,07$  мкм (требовалось не менее 0,1); разнотолщинность  $\Delta h/h = 4,69 \pm 0,04$  % (требовалось не более 10);

среднее время полуистечения газа составило  $T_{1/2}=51,6$  сут. (требовалось не менее 30). Микросферы отвечали требованиям лазерно-физических исследований, сравнимы с зарубежными аналогами и превосходили некоторые из них по коэффициенту проницаемости  $K_H=(2,2\pm 0,2)\cdot 10^{-20}$  моль·м/(м<sup>2</sup>·с·Па) (проницаемость микросфер Калифорнийского университета  $K_H=1,58\cdot 10^{-14}$  моль·м/(м<sup>2</sup>·с·Па)).

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Меркульев Ю. А. Лазерные термоядерные мишени. Разработка физических основ технологии изготовления и создание аппаратного комплекса для их производства / Автореф. дис. ... док. физ.-мат. наук. М.: ФИАН им. П. Н. Лебедева РАН. 1996. 58 с.
2. Пат. 2033978 Российская Федерация, МКИ<sup>6</sup> С 03 В 8/02. Раствор для изготовления полых стеклянных микросфер / Е. Ф. Медведев, Б. Н. Илюшечкин // 1995, Бюл. № 12. 4 с.
3. Пат. 2036856 Российская Федерация, МКИ<sup>6</sup> С 03 В 8/02. Раствор для изготовления полых стеклянных микросфер / Е. Ф. Медведев, Б. Н. Илюшечкин // 1995, Бюл. № 16. 5 с.
4. Пат. 2036171 Россия, МКИ<sup>6</sup> С 03 В 8/02. Раствор для изготовления полых стеклянных микросфер / Е. Ф. Медведев, Б. Н. Илюшечкин // 1995, Бюл. № 15. 4 с.
5. Пат. 2205802 Россия, МПК<sup>7</sup> С 03 В 8/02. Раствор для изготовления стеклянных микросфер / Е. Ф. Медведев // 2003. Бюл. № 16. – 6 с.
6. Tsugawa P.T., Moem J., Roberts P. E., Souers P. G. Permeation of helium and hydrogen from glass microsphere laser targets // J. Applied Physics. 1976. Vol.47. № 5. P. 1987-1993
7. 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.: ИИЛ, 1962. 1056 с.
8. Корнеев В. И., Данилов В. В. Производство и применение растворимого стекла: Жидкое стекло. Л.: Стройиздат, 1991. 176 с.
9. Ермоленко Н. Н. Химическое строение и некоторые свойства оксидных стекол // Стеклообразное состояние: Тр. VIII Всесоюз. совещ., Ленинград, 28–31 октября 1986 г. / Отв. ред.: Е. А. Порай-Кошиц. Л.: Наука, 1988. 432 с. 10. Либау Ф. Структурная химия силикатов / Пер. с англ. П. М. Чукурова; Под ред. Д. Ю. Пущаровского. М.: Мир, 1988. 412 с.
11. Гамалий Е. Г., Громов А. И., Исаков А. И., Кружинина Л. А., Леонов Ю. С., Матвеева Ф. И., Меркульев Ю. А., Никитенко А. И., Рычкова Е. Г., Склизков Г. В. Лазерные термоядерные мишени / Сб.: Труды ФИАН. Лазерные термоядерные мишени и сверхпрочные баллоны. М.: Наука. 1994. Т. 94. С. 29–60
12. Izawa Y., Norimatsu T., Yamanaka C. Target fabrication activities in Japan // J. Vacuum Science Technology. A 3 (3). 1985. May/June. P. 1252–1257
13. 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.
14. Pat. 4257799 USA, Int. Cl.<sup>3</sup> С 03 В 3/04. Method for producing small hollow spheres / A. Rosencwaig, J. C. Koo, J. L. Dressler // Official Gazette. 1981. March. № 24. 12 p.
15. Лавров Р. В., Минько Н. И. Новое в технологии силикатного стекла // Международный научно-исследовательский журнал. 2015. № 2 (33). Ч. 1. С. 45–47.
16. Будов В. В. Полые стеклянные микросферы. Применение, свойства, технология // Стекло и керамика. 1994. №7–8. С.7–11
17. 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 // Science in China. Series A (Mathematics, Physics, Astronomy). 2002. Vol. 45. № 3. P. 371–377
18. 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. TuE1–1 – 1–4
19. Николаев Н. И. Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980. 232 с.
20. Медведев Е. Ф. Водородная проницаемость силикатных и боросиликатных стекол: основы феноменологии, золь-гель синтез и анализ компонентов 362 с.

**Medvedev E.F., Min'ko N.I**

### PRODUCTION OF GLASS MICROSPHERES FROM SYNTHETIC COMPOUNDS

*The results of analysis of glass microspheres access were represented. Microspheres were used as hydrogen inflated microballoons in laser physics experiments. The correlation between experimentally determined hydrogen permeation, silicate modulus and structure connectivity factor was determined. It was proved, that microspheres met the presented requirements.*

**Key words:** glass, microspheres, structure, silicate modulus, connectivity factor, coefficient of permeation.

**Медведев Евгений Фёдорович**, доктор технических наук, старший научный сотрудник  
Российский Федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики.  
Адрес: 607188, г. Саров Нижегородской обл., пр. Мира, 37

**Минько Нина Ивановна**, доктор технических наук, профессор.  
Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова  
Адрес: 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46  
E-mail: minjko\_n\_i@mail.ru