

### ПРОЧНОСТЬ И ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ МИКРОБАЛЛОНОВ ИЗ КВАРЦА И МАГНИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА

А.А. Акунец, В.В. Будов, В.С. Бушуев, А.И. Громов, В.М. Дороготовцев, В.Н. Ковыльников, Ю.А. Меркульев, А.И. Никитенко, Л.А. Сапожкова, В.Я. Стеценко, С.М. Толоконников, В.Е. Хазанов

*Показано, что водородопроницаемость микробаллонов из магнийалюмосиликатного стекла и стекла, близкого к кварцевому, достигает шести порядков при комнатной температуре и четырех порядков при 450 °С. Подбирая состав стекла для микробаллонов, можно конструировать системы хранения водорода разного назначения.*

Использование микробаллонов для хранения водорода /1–3/ в ряде случаев требует радикально противоположных свойств быстрого заполнения и извлечения водорода или сверхдлительного хранения. Табличные значения газопроницаемости /4/ позволяют надеяться на то, что в первом случае удобнее использовать кварц, а для второй цели кандидатов несколько, в числе которых магнийалюмосиликатная группа стекол типа УП-67, ВМПО и др. /5/. Изготовление микробаллонов как из кварца, так и из УП-67 потребовало новых разработок. Для получения оболочек из стекла, близкого к кварцевому, применялся трехстадийный процесс: из геля щелочного стекла изготавливались тонкостенные стеклянные оболочки /6/ диаметром  $400 \div 800$  мкм, затем они выщелачивались обработкой серной кислотой в течение двух часов /7/; затем выщелоченные оболочки обжигались при  $200 - 220$  °С в атмосфере гелия под давлением  $10^3$  Па в

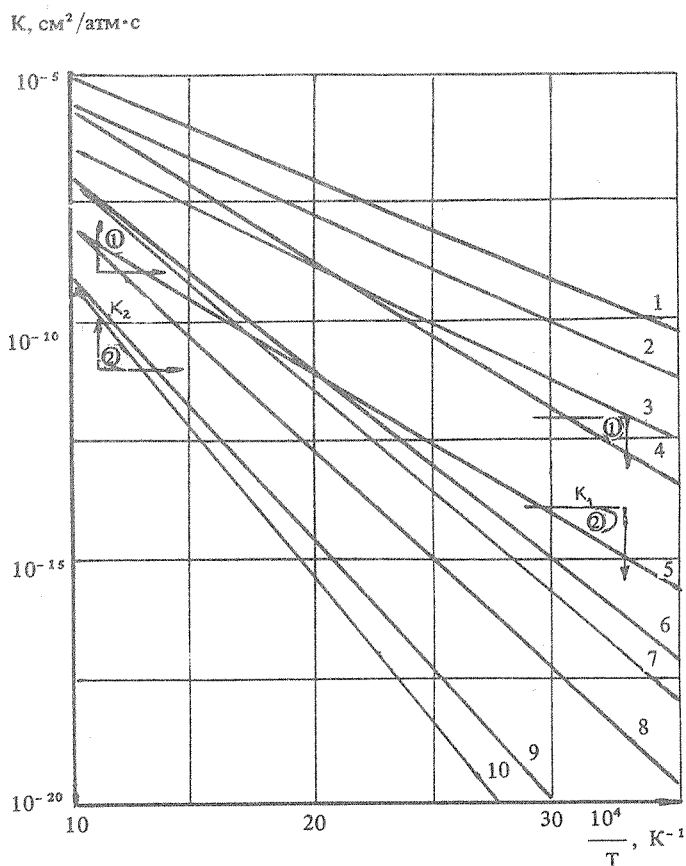


Рис. 1. Зависимость от температуры коэффициента водородопроницаемости стекол и металлов:  $K_1$  – минимальная проницаемость при заполнении,  $K_2$  – максимальная проницаемость при хранении, ① – крупные микробаллоны, ② – мелкие микробаллоны; 1 – палладий, 2 – кварц плавленный, 3 – малощелочное стекло (ФИАН), 4 – никель, 5 – натрийборосиликатное стекло, 6 – медь, 7 – молибден, 8 – нитрийкальцийсиликатное стекло, 9 – магнийалюмосиликатное стекло в микробаллонах (ФИАН), 10 – алюминий.

течение 0,3 с. Полученные оболочки обладали лишь на порядок более низкой проницаемостью к водороду при комнатной температуре (рис. 1). Это объяснялось тем, что в процессе выщелачивания не удалось полностью извлечь окислы щелочного металла и окиси бора. Методика измерения описана в /8/. Изготовление кварцевых оболочек из слабого геля кремниевой кислоты, полученного при гидролизе тетраэтоксисилана, привело к низкому выходу полых микросфер. В основном, конечный продукт представлял собой сплошные сферы диаметром  $70 \pm 150$  мкм. Лишь менее 0,1% получились тонкостенными оболочками диаметром около 200 мкм, которые обладали большой разнотолщинностью и для исследования газопроницаемости не отбирались.

В научной и патентной литературе отсутствуют сведения о полых микросферах из магнийалюмосиликатного стекла. Разработка метода их изготовления представляет сложную задачу. Введение вспенивателя (например, гидроксильных групп) в структуру стекла затруднено высокой его компактностью и низкой газопроницаемостью. Так, гидратация стеклянных частиц из УП-67 размером от 63 мкм до 100 мкм в автоклаве при  $700^\circ\text{C}$  и давлении паров воды 600 атм в течение 18 часов привела лишь к поверхностной гидратации слоев толщиной около 10 мкм, в то время как частицы из стекла, близкого к оконному, полностью гидратировались. Небольшая часть образцов полых микросфер из стекла УП-67 получена при тепловой обработке в аргоне давлением  $10^4$  Па при температуре  $1900^\circ\text{C}$  исходных частиц стеклянной пыли, обработанной водяным паром при  $600^\circ\text{C}$ . Такие полые микросферы обладали низкой водородопроницаемостью (рис. 1), наиболее низкой из всех до сих пор известных в литературе. Попытки заполнить на установке (рис. 2) такие оболочки водородом до 2000 атм затруднились низкой проницаемостью этого стекла и при температуре  $500 - 600^\circ\text{C}$ . Заполнение водородом при  $700^\circ\text{C}$  и давлении водорода 2000 атм привело к быстрому водородному охрупчиванию стойких при более низких температурах специальных сталей для сосудов заполнения микробаллонов водородом.

Хранение водорода при давлении 350 – 500 атм в микробаллонах из магнийалюмосиликатного стекла при комнатной температуре в течение полугода не показали утечки в пределах ошибки измерения  $\sim 10\%$ . Экстраполяция констант водородопроницаемости  $K$ , полученных при  $650, 500^\circ\text{C}$ , на комнатную температуру дала значение  $K = 10^{-21}$   $\text{см}^2/\text{атм}\cdot\text{с}$ , что меньше чем водородопроницаемость многих металлов, в том числе и таких низкопроницаемых как медь и молибден /9/.

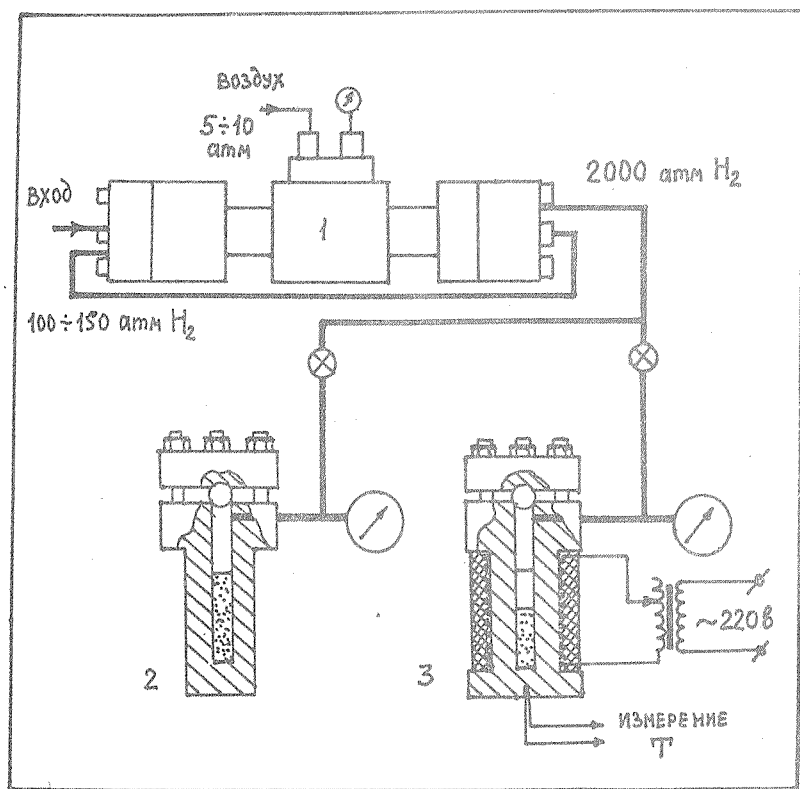


Рис. 2. Стенд для наполнения микробаллонов водородом на базе мембранного компрессора с приводом от сжатого воздуха: 1 – компрессор; 2 – сосуд для изучения влияния на микробаллоны внешнего давления; 3 – сосуд для наполнения микробаллонов.

Образцы полых микросфер из стекла, близкого по составу к УП-67, полученные из элементоорганических соединений, получались с высоким выходом 70 – 90%, однако обладали большой разнотолщиной. Проверка их водородопроницаемости привела к значениям немногим более высоким, чем из промышленного стекла.

С практической точки зрения хранение водорода в микробаллонах из кварцевого стекла и магнийалюмосиликатного стекла представляется неперспективным из-за высокой газопроницаемости первого и слишком низкой проницаемости второго. Однако полученные результаты показывают, что, варьируя химический состав, можно получать микробаллоны со свойствами, близкими к оптимальным /10/, указанным на рис. 1.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ш п и л ь р а й н Э. Э., М а л ы ш е н к о С. П., К у л е ш о в Г. Г. Введение в водородную энергетику. М., Энергоатомиздат, 1984, с. 264.
2. T e i t e l R. J., H e n d e r s o n T. M., L u t e r e r J. E. Proc. of Depart. of Energy "Chemical High Energy System Contractor Review", Washington, 1979.
3. Б а с о в Н. Г. и др. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 3, 25 (1987).
4. М а з у р и н О. В., С т р е л ь ц и н а М. В., Ш в а й к о – Ш в а й к о в с к а я Т. П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. Ленинград, Наука, т. 1 – 6, 1973 – 1981.
5. А с л а н о в а М. С. и др. Стекланные волокна. М., Химия, 1979.
6. Г а м а л и й Е. Г. и др. Труды ФИАН, 94, 29 (1977).
7. А с л а н о в а М. С., С т е ц е н к о В. Я., Ш у с т о в А. Ф. Химия за рубежом, № 9, 33 (1981).
8. А к у н е ц А. А. и др. Вопросы атомной науки и техники, сер. Атомно-водородная энергетика, № 1, 7 (1987).
9. Д э ш м а н С. Научные основы вакуумной техники. М., Мир, 1964.
10. Б а с о в Н. Г. и др. Вопросы атомной науки и техники, сер. Атомно-водородная энергетика, № 1, 3 (1987).

Поступила в редакцию 26 июня 1987 г.