



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2011136125/03, 30.08.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
30.08.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 30.08.2011

(45) Опубликовано: 10.05.2013 Бюл. № 13

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Акунец А.А., Басов И.Г., Бушуев В.С. и др. Сверхпрочные микробаллоны для хранения водорода. Тр. ФИАН, т.220, 1992, с 96-112. RU 2272004 C1, 20.03.2006. SU 1203047 A, 07.01.1986. EP 302785 B, 02.08.1989. US 4411847 A, 25.10.1983.

Адрес для переписки:

607188, Нижегородская обл., г. Саров, пр.  
Мира, 37, ФГУП "РФЯЦ-ВНИИЭФ",  
начальнику ОПИНТИ

(72) Автор(ы):

**Пикулин Игорь Валентинович (RU),  
Ховрин Александр Николаевич (RU),  
Пилипенко Нина Викторовна (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Российская Федерация, от имени которой  
выступает Государственная корпорация по  
атомной энергии "Росатом" -  
Госкорпорация "Росатом" (RU),  
Федеральное государственное унитарное  
предприятие "Российский Федеральный  
ядерный центр - Всероссийский научно-  
исследовательский институт  
экспериментальной физики" - ФГУП "РФЯЦ-  
ВНИИЭФ" (RU)**

**(54) СПОСОБ МОДИФИКАЦИИ СТЕКЛЯННЫХ МИКРОСФЕР**

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии стекла, а именно к способам получения и регулирования диффузионных свойств стеклянных микросфер. Заявляемый способ заключается в изменении диффузионных свойств стеклянных микросфер ионным обменом. Микросферы смешивают с порошкообразным нитратом щелочного металла с температурой плавления ниже температуры стеклования стеклянных

микросфер. Количество нитрата выбрано из условия избытка ионов металла в нитрате по отношению к количеству ионов металла, содержащегося в микросферах и участвующего в ионном обмене. Затем проводят нагрев полученной смеси до температуры выше температуры плавления нитрата щелочного металла с выдержкой при этой температуре с последующим охлаждением и удалением нитрата. 1 табл., 1 ил., 4 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2011136125/03, 30.08.2011**(24) Effective date for property rights:  
**30.08.2011**

Priority:

(22) Date of filing: **30.08.2011**(45) Date of publication: **10.05.2013 Bull. 13**

Mail address:

**607188, Nizhegorodskaja obl., g. Sarov, pr. Mira,  
37, FGUP "RFJaTs-VNIIeHf", nachal'niku  
OPINTI**

(72) Inventor(s):

**Pikulin Igor' Valentinovich (RU),  
Khovrin Aleksandr Nikolaevich (RU),  
Pilipenko Nina Viktorovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Rossijskaja Federatsija, ot imeni kotoroj  
vystupaet Gosudarstvennaja korporatsija po  
atomnoj ehnergii "Rosatom" - Goskorporatsija  
"Rosatom" (RU),  
Federal'noe gosudarstvennoe unitarnoe  
predprijatje "Rossijskij Federal'nyj jadernyj  
tsentr - Vserossijskij nauchno-issledovatel'skij  
institut ehksperimental'noj fiziki" - FGUP  
"RFJaTs-VNIIeHf" (RU)**

**(54) METHOD OF MODIFYING GLASS MICROSPHERES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to glass processing and specifically to methods of obtaining and controlling diffusion properties of glass microspheres. Microspheres are mixed with a powdered alkali metal nitrate with melting point lower than the glass transition point of the glass microspheres. The amount of nitrate is selected based on the condition of excess metal ions in the nitrate

with respect to the amount of metal ions contained in the microspheres and participating in ion exchange. The obtained mixture is heated to temperature higher than the melting point of the alkali metal nitrate and held at that temperature, followed by cooling and removal of the nitrate.

EFFECT: altering diffusion properties of glass microspheres by ion exchange.

1 tbl, 4 ex, 1 dwg

Предлагаемое изобретение относится к технологии стекла, а именно к способам получения и регулирования диффузионных свойств стеклянных микросфер, и может быть использовано в исследованиях по инерциальному термоядерному синтезу (ИТС), для создания систем хранения и выделения водорода и других газообразных  
5 продуктов и в качестве наполнителя в композиционных материалах.

Существующие промышленные способы получения стеклянных микросфер не обеспечивают необходимые для ИТС и для систем хранения и выделения водорода свойства стеклянных микросфер по газопроницаемости, химической стойкости и  
10 прочности. Методы доведения свойств стеклянных микросфер до требуемых связаны с нанесением на поверхность микросфер слоев полимерных, металлических, неорганических и композиционных материалов.

Известен способ модифицирования стеклянных микросфер для их упрочнения, защищенный а.с. СССР №1203047, кл. C03C 17/245, опубл. 01.07.1986, заключающийся  
15 в циклической обработке стеклянных микросфер в две стадии - сначала парами хлоридов или оксихлоридов металлов III-VI групп периодической системы, затем парами хлорзамещающего агента с удалением после каждой стадии непрореагировавших продуктов. Каждый из используемых видов обработки  
20 проводится при повышенной температуре. Обработка хлоридами или оксихлоридами, а затем хлорзамещающим агентом позволяет создать мономолекулярный слой покрытия. Толщина покрытия определяется количеством нанесенных монослоев, т.е. количеством проведенных двух стадийных циклов получения каждого монослоя.

Данный способ направлен на упрочнение стеклянных микросфер, и вопрос  
25 изменения газопроницаемости в а.с. №1203047 не рассматривается. Создание на поверхности микросфер упрочняющего покрытия может приводить к снижению газопроницаемости, но для этого необходимо нанести тысячи монослоев, при этом процесс нанесения каждого монослоя состоит из нескольких высокотемпературных  
30 операций, что приводит к значительным временным и энергетическим затратам. Недостатками способа также являются использование агрессивных реагентов и то, что в результате реакций выделяются агрессивные продукты реакции.

Ионный обмен или способность щелочных ионов, содержащихся в стекле, замещаться на другие ионы от внешнего источника, например, при обработке стекол в  
35 солевых расплавах  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$  применяется для улучшения прочностных свойств изделий из стекла, окрашивания, изменения оптических характеристик стекол.

Известны способы модификации изделий из стекла для их упрочнения  
40 низкотемпературным ионным обменом, защищенные а.с. СССР №626061, кл. C03C 21/00, опубл. 05.09.1978, и а.с. СССР №1244120, кл. C03C 21/00, опубл. 15.07.1986, где способ реализуется путем нагрева изделий до температуры, близкой к температуре расплава соли, переноса стеклянного изделия в расплав соли ( $350^\circ\text{C}$ ), нагрева до температуры  $520-547^\circ\text{C}$ , выдержки при этой температуре 0,1-2 ч, извлечения из  
45 расплава, охлаждения в печи предварительного нагрева. В а.с. №1244120 дополнительно вводятся последующая за ионным обменом промывка, затем термообработка при  $300-400^\circ\text{C}$  и дополнительная термообработка в расплаве соли при температуре на  $50-150^\circ\text{C}$  выше температуры первой термообработки.

Данные способы не могут быть применены для изменения свойств стеклянных  
50 микросфер, так как не обеспечивают равномерное распределение микросфер в расплаве, что необходимо для получения одинаковой степени обмена ионов во всей массе стеклянных микросфер. Процедура переноса предварительно нагретых изделий

из стекла (в частности, листов) в расплав соли, приводимая в а.с. не реализуема для стеклянных микросфер, диаметр которых не превышает 1 мм. Перенос стеклянных микросфер в расплав соли приведет к тому, что они останутся на поверхности расплава (плотность стеклянных микросфер  $< 1 \text{ г/см}^3$ , расплава солей  $\sim 2,1\text{-}2,4 \text{ г/см}^3$ ), а при принудительном погружении будут всплывать, образуя плотный слой из стеклянных микросфер. Кроме того, заявленные температурные режимы выше температуры стеклования для материала стеклянных микросфер, содержащих щелочные металлы. Длительный нагрев при таких температурах стеклянных микросфер, имеющих толщину стенки  $\sim 3 \text{ мкм}$ , в условиях неизотропного воздействия расплава и соседних микросфер приведет к деформации поверхности и ухудшению сферичности оболочек, что, в свою очередь, приведет к снижению изотропной прочности.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к заявляемому решению является способ модификации стенки стеклянных микросфер для изменения их газопроницаемости путем нанесения металлических слоев на поверхность микросфер [А.А.Акунец, И.Г.Басов, В.С.Бушуев и др. Сверхпрочные микробаллоны для хранения водорода. Тр. ФИАН, т.220, 1992, с.96-112]. Металл наносится методами термического вакуумного и магнетронного распыления. Показано, что слой алюминия 25 нм, полученный магнетронным методом, уменьшил проницаемость оболочек примерно в 10 раз. Однако слой алюминия 500 нм, нанесенный термическим распылением в вакууме, не оказал заметного влияния на проницаемость оболочек. Этот способ выбран прототипом заявляемого решения.

Недостатком данного способа является то, что он позволяет изменять газопроницаемость только в сторону ее уменьшения, но не дает возможность увеличивать газопроницаемость. Нанесение инородного материала на поверхность микросфер приводит к отслоению и (или) разрыву покрытия при термоциклических операциях, связанных с процедурами заполнения и удаления газа, которые проводят при повышенной температуре, а хранение - при более низкой. Нарушения целостности покрытия связаны с тем, что коэффициент линейного расширения натриевого стекла в  $\sim 2,5$  раза меньше, чем у алюминия.

Задачей, решаемой данным изобретением, является возможность регулирования газопроницаемости стенки микросфер как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения при сохранении прочностных свойств и химической стойкости микросфер.

Технический результат, достигаемый при использовании данного изобретения, заключается в том, что предлагаемый способ позволяет регулировать проницаемость стеклянной стенки микросфер, целенаправленно изменяя структуру, при этом не создаются дополнительные слои и не меняются массово-габаритные параметры оболочек.

Для решения указанной задачи и достижения технического результата предлагается способ модификации стеклянных микросфер, заключающийся в изменении их диффузионных свойств, в котором, согласно изобретению, изменение диффузионных свойств осуществляется ионным обменом путем гомогенного смешивания микросфер с нитратом в виде порошка, по крайней мере, одного щелочного металла с температурой плавления ниже температуры стеклования стеклянных микросфер, взятом в избытке к количеству щелочного металла, содержащегося в микросферах и участвующего в ионном обмене, последующего нагрева полученной смеси выше температуры плавления нитрата щелочного металла и выдерживания при этой температуре в течение необходимого времени. После выдержки смесь охлаждают и

удаляют нитрат щелочного металла с поверхности микросфер.

В процессе ионного обмена происходит замещение одновалентных ионов из состава стекла на ионы из расплава соли. В результате такого обмена производится направленное изменение структурной плотности стекла и, как следствие, его газопроницаемости. Уплотнение структуры происходит при обмене на ионы большего радиуса и уменьшение плотности структуры при обмене на ионы меньшего радиуса, соответственно этому происходит уменьшение или увеличение газопроницаемости стекла микросфер. Газопроницаемость коррелирует со степенью обмена, которая регулируется температурой процесса и временем выдержки стеклянных микросфер в расплаве. Количество нитрата щелочного металла должно быть взято в избытке по отношению к количеству щелочного металла в стенке микросфер. Ионный обмен происходит при нагреве смеси стеклянных микросфер с солью щелочного металла до температуры  $T > T_{пл}$  нитрата щелочного металла.

Влияние уплотнения структуры замещением  $Na^+$  из стекла микросфер на  $K^+$  и разрыхления замещением  $Na^+$  на  $Li^+$  подтверждено проведенными исследованиями степени обмена на газопроницаемость стеклянных микросфер. В качестве примера прохождения ионообменных процессов в стенке микросфер приведены зависимости степени обмена  $Na^+$  на  $K^+$  из расплава  $KNO_3$  при температурах  $350^\circ C$ ;  $360^\circ C$ ;  $380^\circ C$  и  $400^\circ C$ , когда проведено по 6 опытов при каждой температуре, и временах выдержки от 5 до 400 мин (см. чертеж). Нижняя и верхняя границы определены температурами плавления и разложения  $KNO_3$  ( $T_{пл}=336^\circ C$ ,  $T_{разл}=400^\circ C$  [Ф.Гельферих. Иониты. Основы ионного обмена. Пер. с нем. МИЛ, 1962, 491 с.]) с учетом того, что полная диссоциация кристаллической решетки вещества наступает при температуре примерно на  $10^\circ C$  выше температуры плавления [К.К.Евстропьев, В.Р.Малинин. "Некоторые результаты исследования диффузионных процессов в силикатных стеклах в связи с их тонкой структурой" в сб. "Стеклообразное состояние", труды Пятого всесоюзного совещания, 1971, 400 с., с.379-383].

На чертеже представлены зависимости степени обмена  $Na^+$  в стекле микросфер на  $K^+$  из расплава  $KNO_3$  от температуры и времени нахождения микросфер в расплаве, где  $S_{обм}$  - степень обмена, мол. %;  $t$  - время выдержки микросфер в расплаве при указанной температуре.

Примеры конкретного выполнения

Пример 1. Реализация ионного обмена предлагаемым способом возможна на стеклянных микросферах, имеющих в своем составе одновалентный металл в количестве не менее 3 мас.%, и при использовании соли одновалентного металла с температурой плавления ниже температуры стеклования стенки микросфер ( $T_{пл.соли} < T_s$  стекла). Для реализации способа были взяты микросферы марки МС-А9 гр.А1 Новгородского завода стекловолокна - содержание  $Na_2O$  в стекле микросфер составляет  $10 \pm 2$  мас.%, и нитрат калия ( $KNO_3$ ) с температурой плавления  $337^\circ C$ .

Далее выбирается количественное соотношение обменивающихся ионов, т.к. скорость ионообменного процесса и полнота обмена зависят от соотношения концентраций обменивающихся ионов в расплаве. Максимальные значения степени обмена при максимальной скорости обмена находятся в области 20-кратного избытка  $Me^+$  соли к  $Me^+$  стекла. Микросферы смешивали с предварительно просушенным при  $150^\circ C$   $KNO_3$  в соотношении 1 г микросфер на 8 г  $KNO_3$ . При смешивании необходимо обеспечить равномерное распределение соли на поверхности стеклянных микросфер. Гомогенизация может быть достигнута предварительным

перемешиванием в смесителях любой конструкции, не разрушающих стеклянные микросферы. Гомогенную смесь стеклянных микросфер и нитрата калия загружали в реактор.

5       Материал реактора должен быть термостойким, химически инертным к соли и продуктам ее разложения и иметь теплопроводность, позволяющую поддерживать изотермические условия во всем объеме реакционной камеры. Ионный обмен проводился в реакторе из нержавеющей стали. Нагрев реактора с микросферами и  $\text{KNO}_3$  осуществляли в электропечи сопротивления. Нагрев осуществляли в режиме, 10 обеспечивающем выход реакционной смеси на заданную температуру без градиента температур в реакционной зоне. Оптимальная температура проведения ионного обмена лежит между температурой плавления  $T_{\text{пл}}$  соли и температурой стеклования  $T_s$  стекла микросфер и в данном опыте составляет  $350^\circ\text{C}$ . При превышении  $T_s$  внешнее воздействие может привести к деформации микросферы и резкому ухудшению 15 эксплуатационных свойств материала, так как сферическая форма определяет прочностные свойства микросфер.

Конструкция используемого реактора исключала выход пара и продуктов разложения нитратов при нагревании для предотвращения выхода из строя 20 нагревательных элементов печи.

В процессе ионного обмена происходит замещение ионов стекла на ионы из расплава соли. В результате такого обмена производится направленное изменение структурной плотности стекла и, как следствие, его газопроницаемости.

25       После выдержки микросфер в течение 30 минут в заданных условиях реактор охлаждается до комнатной температуры, микросферы извлекают и отделяют от соли растворением ее в воде. Объем промывных вод и время промывки должны обеспечивать удаление соли с поверхности, но не допускать выщелачивания  $\text{Me}^+$  из стекла микросфер. Степень обмена ионов  $\text{Na}^+$  в стекле микросфер на ионы  $\text{K}^+$  из 30 расплава  $\text{KNO}_3$  определялась по изменению содержания ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  в стекле микросфер.

Достигнутая степень обмена при данных условиях составила 12 мол.%, коэффициент газопроницаемости -  $7,1 \times 10^{-22} \text{ нм}^3 \cdot \text{м} / (\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$ .

35       Пример 2. Опыт проводился, как описано в п.1, но температура процесса составляла  $380^\circ\text{C}$ , выдержка в расплаве  $\text{KNO}_3$  - 60 мин. Достигнутая степень обмена при данных условиях составила 35 мол.%, коэффициент газопроницаемости -  $2,2 \times 10^{-22} \text{ нм}^3 \cdot \text{м} / (\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$

40       Пример 3. Опыт проводился, как описано в п.1, но температура процесса составляла  $400^\circ\text{C}$ , выдержка в расплаве  $\text{KNO}_3$  - 360 мин. Достигнутая степень обмена при данных условиях составила 82 мол.%, коэффициент газопроницаемости -  $0,21 \times 10^{-22} \text{ нм}^3 \cdot \text{м} / (\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$ .

45       Пример 4. Опыт проводился, как описано в п.1, но ионный обмен вели в расплаве  $\text{LiNO}_3$ . Фракция микросфер марки МС-А9 гр.А1 взята размером  $\geq 100 \text{ мкм}$ . Смесь стеклянных микросфер и соли готовилась в соотношении  $1/4$ , выдерживалась при температуре  $300^\circ\text{C}$  в течение 360 мин. Степень обмена при данных условиях составила 41 мол.%, коэффициент газопроницаемости -  $14,5 \times 10^{-22} \text{ нм}^3 \cdot \text{м} / (\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$ .

50       Условия проведения процессов ионного обмена и полученные результаты сведены в таблицу.

№ опыта	Соль	Соотношение соли/микросфер, (взяты в мас.ч.)	T, °C	Размер стеклянных микросфер, мкм	t, мин	Степень обмена, мол. %	Коэффициент проницаемости неона*, $\times 10^{22} \text{ нм}^3 \cdot \text{м} / (\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$
	Исходные микросферы			112-125	-	-	9,7
1	KNO <sub>3</sub>	8/1	350	112-125	30	12	7,1
2	KNO <sub>3</sub>	8/1	380	112-125	60	35	2,2
3	KNO <sub>3</sub>	8/1	400	112-125	360	82	0,21
4	LiNO <sub>3</sub>	4/1	300	d>100	60	41	14,5

\* - эксперименты по уточнению коэффициентов газопроницаемости продолжаются

10 Примеры проведения ионного обмена на стеклянных микросферах, представленные в таблице, демонстрируют зависимость коэффициента проницаемости неона от степени обмена ионов щелочных металлов. При обмене ионов меньшего радиуса Na<sup>+</sup> на ионы большего радиуса K<sup>+</sup> происходит уплотнение структуры стеклянной  
15 оболочки и газопроницаемость снижается. При обмене ионов большего радиуса Na<sup>+</sup> на ионы меньшего радиуса Li<sup>+</sup> происходит уменьшение плотности структуры и происходит увеличение газопроницаемости стеклянной оболочки микросфер.

20 На чертеже показана динамика обмена Na<sup>+</sup> в стекле микросфер на K<sup>+</sup> из расплава KNO<sub>3</sub> в зависимости от температуры и времени выдержки микросфер в расплаве. С увеличением температуры скорость ионообменных реакций возрастает. Однако на начальном этапе ионный обмен при 350°C и 400°C (вторая серия) отличается от обмена при 360°C и 380°C (первая серия). Эти серии опытов отличаются  
25 скоростью нагрева и размером микросфер, т.е. толщиной стенки.

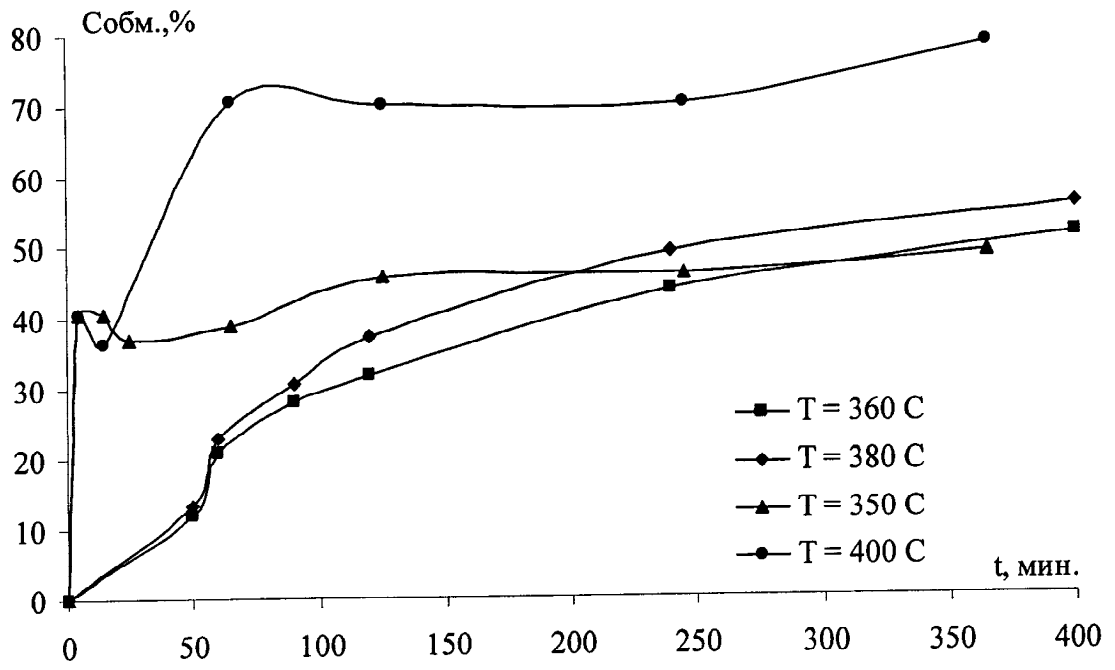
Экспериментально подтверждено, что предлагаемый способ позволяет регулировать проницаемость стеклянной стенки микросфер, целенаправленно изменяя структуру, при этом не меняются массово-габаритные параметры оболочек.

### 30 Формула изобретения

Способ модификации стеклянных микросфер, заключающийся в изменении их диффузионных свойств, отличающийся тем, что изменение диффузионных свойств осуществляют ионным обменом путем смешивания микросфер с порошкообразным  
35 нитратом щелочного металла с температурой плавления ниже температуры стеклования стеклянных микросфер, при этом количество соли выбрано из условия избытка ионов металла в ней по отношению к количеству ионов металла, содержащегося в микросферах и участвующего в ионном обмене, проводят нагрев полученной смеси до температуры выше температуры плавления нитрата щелочного  
40 металла с выдержкой при этой температуре с последующим охлаждением и удалением нитрата.

45

50



Фиг. 1