

文章编号: 1000-6931(2001)01-0060-05

液滴法制备空心玻璃微球的过程分析

邱龙会, 魏 芸, 唐永建, 傅依备, 郑永铭, 师 韬

(中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要:将液滴法制备空心玻璃微球(HGM)的过程划分为液滴的形成、凝胶球壳的形成与干燥、干凝胶球壳的熔炼等阶段,分析了各阶段的物理过程,提出了控制液滴大小、初始速率和液滴中玻璃形成物含量的定量方法,阐述了炉体轴向温度分布、抽气速率和吹扫气体组成对形成HGM的影响。

关键词:空心玻璃微球;液滴法;形成过程

中图分类号: TL639.11 **文献标识码:** A

空心玻璃微球(HGM)是惯性约束聚变(ICF)打靶试验常用的核燃料(DT)容器。70年代末,为了制备高性能的HGM,国外先后研究成功液滴法和干凝胶法^[1,2]。90年代初,国内开始研究用液滴法制备HGM,目前已能制备出直径为100~450 μm、壁厚低于1 μm的HGM^[3,4]。随着ICF打靶试验对HGM要求的不断提高,HGM制备开始向大直径、高强度及高均匀性方向发展。

液滴法制备HGM是在高温液滴炉中进行的^[3],形成HGM的主要物理过程包括玻璃溶液形成均匀的液滴、液滴封装与干燥形成凝胶球壳、凝胶球壳熔炼形成HGM等阶段,各阶段同时发生物质、热量和动量的传递,且彼此联系,任何阶段控制不当均严重影响HGM的质量,甚至无法形成HGM。本工作研究HGM形成的物理过程,对各种影响因素及其在成球过程中的作用进行分析,以指导液滴法制备不同规格HGM的工艺条件的选择。

1 液滴法成球物理过程

1.1 多区高温液滴炉

液滴炉由炉体、控温系统、液滴发生系统和抽气系统等4部分组成。炉体高约6.9 m,内径为75 mm,是液滴形成HGM的路径,根据作用不同自上而下分为封装区、干燥区、精炼区和收集区。封装区长约0.5 m,温度200~400℃,液滴表面在该区形成凝胶膜层对液滴进行封

收稿日期:1999-09-10;修回日期:2000-05-25

基金项目:中国工程物理研究院科学技术研究基金资助项目(990553)

作者简介:邱龙会(1970—),男,四川安岳人,博士后,ICF靶材料与靶制备专业

装;干燥区长约 3.4 m,温度 120~350 ,于该区进一步将经封装的液滴膨胀和干燥以形成干凝胶球壳;精炼区长约 1 m,温度 1 000~1 500 ,高温下,干凝胶球壳发生玻璃化反应形成 HGM;收集区长约 1.6 m,冷却和收集 HGM;在干燥区与精炼区之间存在过渡区,长约 40 cm,温度梯度较大,由约 300 迅速升高到 1 000 左右。炉体各段分别由控温系统自动控制在设定温度,以保证炉体内轴向温度分布可以依制备 HGM 的需要而改变。液滴发生系统将玻璃溶液形成均匀的微小液滴,并由带电环和偏转板选择总液滴数的 $2^{-7} \sim 2^{-4}$ 进入炉体。抽气系统在炉体下端抽气,使气体在炉体内形成自上而下的强制对流,以抑制烟囱效应。

1.2 液滴的形成

玻璃溶液置于储液槽内,用 N_2 气加压形成圆柱状射流,利用瑞利(Rayleigh)原理,在正弦振荡作用下,射流产生均匀的小液柱,小液柱下落过程中受表面张力作用而形成小液滴,由体积相等得液滴直径和小孔板直径的关系^[2]为

$$\frac{d_d}{d_0} = \left(\frac{3}{2} \frac{\lambda}{d_0}\right)^{1/3} \quad (1)$$

式中: d_d 为液滴直径(m); d_0 为小孔板孔直径(m); λ 为射流振荡波长(m)。

为了形成均匀的液滴,应对液滴发生器的压电陶瓷片施加适宜频率的正弦振荡,使射流产生强制振荡,且强度足以使之分割成液柱段,只有 λ/d_0 大于 1 时才能分割射流^[2]。根据

$$f = v_j / \lambda \quad (2)$$

可知:在其它条件固定时, λ 与振荡频率成反比,故振荡频率在一定范围内变化均可使射流分割成均匀液柱段。式中: f 为振荡频率(Hz); v_j 为射流平均速率(m/s)。

溶液流经小孔板及进料管道存在阻力损失,进料压力除阻力损失外完全转化为射流动能,进料压力与射流平均速率 v_j 的关系^[2]为

$$v_j = \left[\frac{2 p_t}{\rho_f (1 + c^{-2})} \right]^{1/2} \quad (3)$$

式中: v_j 为射流平均速率(m/s); p_t 为溶液进料压力(Pa); ρ_f 为溶液密度(kg/m^3)。流动系数 c 可由式(3)进行实验测定,当 d_0 为 110~150 μm 、 p_t 为 0.02 MPa 时, c 为 1.0~1.5。

将式(2)与式(3)代入式(1),得

$$d_d = \left[\frac{3}{2} d_0^2 f^{-1} \left[\frac{2 p_t}{\rho_f (1 + c^{-2})} \right]^{1/2} \right]^{1/3} \quad (4)$$

由式(4)知,调节液滴发生器的操作参数可以定量设置液滴的大小。

在 HGM 形成过程中,液滴中的玻璃形成物除部分因高温挥发损失外,其余全部形成 HGM,而液滴中玻璃形成物的总量由液滴大小和浓度决定,且 HGM 的直径和壁厚可在一定范围内在成球过程中予以调整。根据质量守恒定律,大尺度比($d_g \gg t_w$) HGM 的直径和壁厚存在依存关系

$$d_g^2 t_w = \frac{1}{4} d_0^2 f^{-1} \left[\frac{2 p_t}{\rho_f (1 + c^{-2})} \right]^{1/2} \frac{\rho_g}{\rho_g} S (1 - l) \quad (5)$$

式中: d_g 、 t_w 分别为 HGM 的直径和壁厚(m); ρ_g 为玻璃密度(kg/m^3); S 为玻璃溶液质量浓度; l 为玻璃形成物高温挥发损失率。

在液滴发生器的竖直下方装上带电环和高压偏转板,带电环上带有 300 V 左右的周期性方波电压,在每一方波周期内,只有一个液滴不带电而能进入液滴炉。通过调节方波周期,可

以选出液滴总数的 $2^{-7} \sim 2^{-4}$ 进入液滴炉,这样,可减少液滴在炉内叠加,提高 HGM 的合格率。

1.3 液滴的封装与干燥

液滴在炉体内形成干凝胶球壳是制备 HGM 的关键阶段,可描述为 4 个步骤:

1) 液滴初速率约为 $5 \sim 7 \text{ m/s}$,下落 1 m 左右时接近末速率 ($5 \sim 8 \text{ cm/s}$),同时,液滴表面水份快速汽化,汽化速度与表面吸收的热量保持动态平衡,液滴温度保持在湿泡温度;

2) 当液滴表面浓度达到某一临界值(质量分数约为 $50\% \sim 55\%$)时^[2],快速形成凝胶膜层,对液滴进行封装;

3) 由于表面膜层阻碍水份汽化,而液滴表面的传热速率变化很小,结果使液滴温度迅速升高达到沸点,膜层内水份快速汽化,使表面膜层膨胀,体积增大,随水份汽化,表面膜层变厚;

4) 凝胶球壳内的自由水完全汽化时,膜快速升温且因此表观体积不变,气体向外扩散,壳内气压降低,同时,吹扫气体向壳内扩散,球壳吸热而快速升温,壳内气压得到部分补偿,干凝胶球壳此时的直径一般可达 $1.3 \sim 2.0 \text{ mm}$,壁厚约为 $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ ^[2]。直径和壁厚随工艺条件不同将有所变化。

球壳体积由内外气压差与球壳的强度决定,内压主要由温度、膜层内发泡剂的分解速率、水的汽化速度和气体通过膜层的扩散速率决定。如果干燥过快,球壳内外气压差超过球壳的强度极限,球壳会破裂;反之,若干燥速度过慢,在干燥区干燥不完全,球壳进入高温区将破裂。对于固定的液滴炉,改变炉体干燥区的温度分布,或调节炉内吹扫气体组成和抽气速率,以改变其传热与传质系数和渡越时间,从而可控制干燥速度。

如果操作条件控制合理,液滴会形成干凝胶球壳,最终形成的 HGM 的直径和壁厚符合正态分布,且集中于目标值^[4]。在干燥区末端进行采样分析,可以判断干燥区温度分布、吹扫气体的组成、抽气速率等条件控制是否正确。

Q'Holleran TP 等^[5]实验研究了炉内温度分布对成球过程的影响。结果表明:降低干燥初期速度有利于提高球壳形状因子(半径与壁厚之比),升高干燥后期温度可改善球壳壁厚均匀性。

1.4 干凝胶球壳的熔炼与冷却

干凝胶球壳进入高温区发生玻璃化反应,经熔炼形成 HGM。该过程可划分为快速升温、熔融、精炼和冷却 4 个步骤。

1) 干凝胶球壳进入过渡区,球壳体积增大,下落速率减慢 ($5 \sim 8 \text{ cm/s}$),温升速度快(约 $100 \text{ }^\circ\text{C/s}$),同时,水蒸气和吹扫气继续通过球壳发生反向扩散,使球壳内气压发生改变。若球壳内气压过高,球壳可能破裂而形成实心玻璃球;若气压过低,球壳将在精炼区严重收缩,产品 HGM 的壁厚增加、直径减小,不能制得大直径薄壁 HGM。

2) 在过渡区末端,球壳温度升高到 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右,玻璃物质开始熔融并发生玻璃化反应,随温度升高,其粘度降低。由于气体扩散,球壳熔融前的内压低于外压,熔融的球壳因内外压差和表面张力而显著收缩,随球壳收缩,其下落速率加快到约 40 cm/s 。

3) 熔融球壳随温度继续升高,玻璃粘度进一步降低,玻璃化反应更完全,形成的玻璃球壳的同心度、球形度和表面粗糙度等均得到改善。当玻璃组成固定时,温度越高,玻璃粘度降低越明显,HGM 的质量改善越充分。在高温下,玻璃的组成因碱金属挥发而改变,使得粘度增加。Campbell JH 等^[2]认为,精炼区温度选择为 $1300 \sim 1400 \text{ }^\circ\text{C}$ 较为适宜。

4) 玻璃球壳离开高温区,温度降低,球壳因内压减小而发生轻微的收缩,并快速硬化。在室温下,HGM内气压测定值约为0.02 MPa。可以推测,玻璃球壳在1 100左右发生硬化。由于球壳快速冷却至室温,球壳玻璃不易形成微晶,从而提高了其阻气性能。

1.5 吹扫气体的作用

用真空泵在收集区抽气使空气或惰性气体(吹扫气体)自干燥区顶端进入炉体,形成自上而下的强制对流,阻止液滴“上飞”或碰撞叠加,同时,改变抽气速率可调节液滴及球壳在炉内的渡越时间,降低气氛中碱金属氧化物浓度,改善球壳的几何参数和化学稳定性。吹扫气体组成将直接影响液滴成球过程,用Ar作吹扫气体时,混入3%的水蒸气可以改善HGM的质量^[2];用Ar和He的混合气体作吹扫气体时,He和Ar的混合体积比为1:3时,成球质量较高,原因是He的加入改善了气氛的传热效果^[6]。用空气作吹扫气体的传热效果比Ar气的高50%,适宜处理较大的液滴^[3,4]。

2 结论

根据对液滴法制备玻璃球壳的物理过程的分析,可以得到以下结论:

1) 将玻璃溶液形成玻璃球壳的全过程划分为玻璃溶液形成微液滴、液滴凝胶化形成凝胶球壳、凝胶球壳熔炼成玻璃球壳等阶段,分析了各阶段的物理过程;

2) 液滴下落速率和体积可通过调节小孔板孔径、溶液进料压力和振荡频率予以控制,液滴体积和溶液中玻璃形成物浓度以及高温挥发损失率决定HGM的质量,合理设置这些条件是能否用液滴法成功制备某种尺度玻璃球壳的前提;

3) 液滴炉轴向温度分布、吹扫气体组成以及抽气速率必须合理设置才能满足成球过程中的热、质传递要求,最终生成尺度符合要求HGM。

参考文献:

- [1] Rosencwaig A, Dressler JL, Koo JC, et al. Laser Fusion Hollow Glass Microspheres by the Liquid-droplet Method: UCRL-81421[R]. Livermore, California: Lawrence Livermore National Laboratory, 1978.
- [2] Campbell JH, Grens JZ, Poco JF. Preparation and Properties of Hollow Glass Microspheres for Use in Laser Fusion Experiments: UCRL-53516[R]. Livermore, California: Lawrence Livermore National Laboratory, 1983.
- [3] 胡广才,李怀曾,魏胜,等.玻璃球壳生产工艺研究[J].强激光与粒子束,1995,7(2):183~188.
- [4] 邱龙会,傅依备,汪小琳,等.液滴法制备高尺度比空心玻璃微球的研究[J].强激光与粒子束,1999,11(4):465~469.
- [5] O'Holleran TP, Downs RL, Homyk BD. Furnace Temperature Profile Effects on Glass Shell Formation[J]. J Vac Sci Technol, 1981, 18(3):1 276~1 278.
- [6] Valeriy MD, Alexander AA. Influence of the Properties of the Furnace Atmosphere on Microsphere Quality [J]. Fusion Technology, 1997, 31:411~417.

Analysis on the Formation Process of Hollow Glass Microspheres Fabricated by Liquid Droplet Method

QIU Long-hui , WEI Yun , TANG Yong-jian , FU Yi-bei ,
ZHENG Yong-ming , SHI Tao

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry , China Academy of Engineering Physics ,
Mianyang 621900 , China)

Abstract: The physical process of liquid droplet method to fabricate hollow glass microspheres (HGM) is divided into 3 main sections as droplet formation , the formation and drying of gel shells , and the fusion of dried gel shells , to analyze the principles of HGM formation process and the influences of factors. As results , methods to quantitatively control the size and velocity of droplets and the amount of glass forming oxides in a single droplet are derived. And the effects of temperature profile , rate of purge gas and its components on the formation of HGM are discussed.

Key words : liquid droplet method ; hollow glass microspheres ; formation process of HGM

核裂变的动力学问题

Dynamical Aspects of Nuclear Fission

编者 :J. Kliman 等。2000 年世界科学出版社出版。

第 4 届核裂变动力学问题 (DANF) 大会于 1998 年 10 月 12 ~ 17 日在斯洛伐克共和国召开。该会旨在提供、交换和研讨核裂变动力学领域中新的理论与实验成果。

本书是该会议的论文集,书中收集了超重元素合成、复杂核系统衰变、二分裂变、三分裂变、热核衰变以及富中子核的核结构等方面的新成果。另外,还讨论了核废物锕系元素的焚烧和嬗变问题。

主要论文有:新超重元素合成实验、超重核产生反应中的聚变-裂变动力学、 ^{252}Cf 的冷自发裂变过程、富中子 Ba 和 La 的核结构、核废物焚烧以及带有次级束的低能聚变等。

摘自中国原子能科学研究院《科技信息》