

文章编号: 1001- 4322(1999)04- 0465- 05

液滴法制备高尺度比玻璃微球壳的研究*

邱龙会, 傅依备, 汪小琳, 魏 胜, 师 韬

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 成都市 525 信箱 79 分箱, 成都 610003)

摘 要: 定量给出了液滴法制备玻璃微球壳(HGM)的直径与壁厚之间的依存关系, 确定了制备大直径薄壁HGM的液滴炉温度分布、抽气速率、溶液浓度和液滴发生器操作参数等工艺条件, 制备出直径为300~450 μm 、壁厚为0.7~1.2 μm 、尺度比为300~700的HGM, 表面粗糙度优于10nm, 球形度和同心度均优于97%, 耐外压能力大于0.9MPa, 耐内压能力至少大于0.4MPa。

关键词: 液滴法; 高尺度比玻璃微球壳; ICF靶制备技术

中图分类号: TL 639.11 **文献标识码:** A

玻璃微球壳(HGM)是目前惯性约束聚变(ICF)打靶实验常用的热核燃料(DT)容器。国外在70年代研究成功用液滴法制备HGM, 液滴法易于控制HGM的直径和壁厚, 表面粗糙度好($< 100\text{nm}$), 同心度和球形度可达95%~97%, 但直径较小, 最大约为300 μm , 尺度比 R_d (直径与壁厚之比)较低, 通常在20~200之间^[1]。国内自90年代初开始研究液滴法, 已能生产直径为100~300 μm 的HGM^[2]。随ICF打靶实验对HGM性能要求的提高, 要求制备出直径为300~450 μm 、壁厚低于1 μm 的HGM。由于HGM的耐压强度与尺度比的平方成反比, 与玻璃材质强度成正比^[3], 因此, 大直径薄壁HGM的耐压能力较低, 由液滴法生成的HGM, 当 R_d 小于200时, 耐压强度大于3.6MPa^[1], 而 R_d 大于200的HGM其耐压能力尚无报道。

我们通过优化液滴炉内温度分布、吹扫气体组成和抽气速率等工艺条件制备出高尺度比HGM, 同时, 提高HGM的耐压强度, 改善了表面粗糙度、同心度、球形度等性能。

1 HGM 参数设计

1.1 HGM 的直径与壁厚

玻璃溶液通过液滴发生器在进料压力作用下产生圆柱状射流, 进料压力与射流速率的关系可表示为^[1]

$$\Delta p_{\text{tot}} = \rho_f v_j^2 (1 + c^{-2}) / 2 \quad (1)$$

式中, Δp_{tot} 为进料压力(Pa); c 为流动系数; ρ_f 为溶液密度(kg/m^3); v_j 为射流速率(m/s)。

根据Rayleigh原理, 射流在正弦振荡作用下产生均匀小液柱, 液柱长度 λ 与射流速率 v_j 成正比, 与频率 f 成反比(见(2)式)。液柱受表面张力作用形成小液滴, 体积 V_d 由(3)式给出。

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

$$V_d = \frac{\pi}{4} d_0^2 \lambda \quad (3)$$

式中, d_0 为小孔板内直径(m); λ 为液柱段长度(m)。

* 国家 863 惯性约束聚变领域资助课题
1999 年 4 月 27 日收到原稿, 1999 年 6 月 15 日收到修改稿。
邱龙会, 男, 1970 年 4 月出生, 在站博士后

将(1)式与(2)式代入(3)式,得

$$V_d = \frac{\pi}{4} d_0^2 \left[\frac{2\Delta p_{\text{tot}}}{f^2 \rho_f (1 + c^{-2})} \right]^{1/2} \quad (4)$$

在高温液滴炉内形成 HGM 的过程中,液滴中的玻璃形成物(氧化物)除少量高温挥发损失外,其余全部形成 HGM。由质量守恒定律得

$$V_g \rho_g = V_d \rho_f S (1 - l) \quad (5)$$

式中, V_g 为单个 HGM 的玻璃体积(m^3); ρ_g 为玻璃密度(kg/m^3); S 为溶液中氧化物质量分数; l 为氧化物挥发损失率。

对薄壁大直径 HGM, V_g 可表示为

$$V_g = \pi d_g^2 t_w \quad (6)$$

式中, d_g 为 HGM 的直径(m); t_w 为 HGM 的壁厚(m)。

联立(4)式、(5)式和(6)式,得薄壁 HGM 的直径与壁厚的依存关系

$$d_g^2 t_w = \frac{1}{4} d_0^2 \left[\frac{2\Delta p_{\text{tot}}}{f^2 \rho_f (1 + c^{-2})} \right]^{1/2} \frac{\rho_f}{\rho_g} S (1 - l) \quad (7)$$

由(7)式知,改变小孔板孔直径、进料压力、振荡频率、溶液浓度等参数可控制 HGM 中的氧化物质量,而 HGM 的直径和壁厚可进一步通过调节工艺条件来改变。

1.2 HGM 的耐压能力

HGM 在充填 DT 气体时,当气压超过极限值时会发生破损,对于 $R_a > 50 \sim 100$ 的 HGM,其耐外压极限 p_b (Pa) 和耐内压极限 p_f (Pa) 由 HGM 的玻璃强度和 R_a 决定^[3]

$$p_b = \frac{8E}{\sqrt{3(1 - \nu^2)}} R_a^2 \quad (8)$$

$$p_f = 4\delta/R_a \quad (9)$$

式中, E 为玻璃的扬氏模量(Pa); ν 为玻璃的泊松比; δ 为玻璃的抗拉伸强度(Pa)。

根据断裂力学理论,材料表面的 Griffith 裂纹显著影响材料强度^[4],而 HGM 在成球过程中,工艺条件影响表面 Griffith 裂纹的生成。因此,当玻璃溶液组成确定后,合理控制 HGM 的成球工艺条件可改善其耐压能力。

2 实验方法

用水玻璃、四硼酸钠(AR)、KOH(AR)、LiOH(AR)和尿素(AR)配制一定浓度的玻璃溶液^[2],调节液滴发生器,使玻璃溶液形成体积分布集中的均匀液滴,选择合适的多区高温液滴炉温度分布和抽气速率,制备出 HGM。然后,分别用 TM-50 体视显微镜、Leitz 干涉仪和原子力显微镜测定 HGM 的直径、壁厚、球形度、同心度和表面粗糙度。最后,分别在 HGM 充气系统中测定耐压能力,在室温下,用 Ne 分步加压法测定耐外压能力;在 200 下,对 HGM 进行热扩散分步法充 D_2 ,用气泡法测定 HGM 内 D_2 气压,以此测定其耐内压能力。

3 结果与讨论

3.1 液滴炉内温度分布

多区高温液滴炉自上而下分为封装区、干燥区、精炼区和收集区^[2]。液滴炉温度分布的选择主要取决于玻璃体系的组成、玻璃溶液浓度、液滴大小和下落速度、吹扫气体组成及其抽气速率等。实验发现,制备厚壁 HGM 和薄壁 HGM 时,尽管精炼区温度都在 1250~1300 之间,

但其它各区温度分布的选择却存在较大差异, 当用玻璃溶液的质量浓度为 6% ~ 10%、直径为 250~300 μm 的液滴制备直径为 300~450 μm 、壁厚低于 1 μm 的 HGM 时, 要求封装温度为 170~190 $^{\circ}\text{C}$, 烘干 1 区温度为 120~130 $^{\circ}\text{C}$, 烘干 2 区温度为 180~200 $^{\circ}\text{C}$, 烘干 3 区温度为 270~290 $^{\circ}\text{C}$, 收集区接近室温, 适宜的液滴炉轴向温度分布如图 1 所示。

3.2 吹扫气体及其速率分布

由于改变吹扫气体 (purge gas) 的组成可改变传热效果, 则可以利用固定长度和温度分布的液滴炉制备不同壁厚和直径的 HGM。一般用 Ar 或 Ar 与 He 的混合气体作为吹扫气体^[1,5]。目前, 我们使用空气作吹扫气体, 由于空气的传热效果比 Ar 高 50% 左右, 对现有的液滴炉而言, 不需改造炉体结构, 也能处理较大的液滴和浓度较低的玻璃溶液。

在炉底抽气使吹扫气体向下对流, 不但可以降低炉内气氛中因高温挥发产生的碱蒸汽的浓度, 改善 HGM 的表面粗糙度和化学稳定性, 而且可以抑制炉内因高温发生的“烟囱”效应, 还可以通过选择合适的抽气速率来调节液滴在炉内的渡越时间, 以控制 HGM 的壁厚。实验发现, 制备直径为 300~450 μm 、壁厚低于 1 μm 的 HGM 时, 抽气速率为 6.3~7.5 cm/s (0.1 MPa , 300 K) 比较合适。根据炉内温度分布和抽气速率可以计算出相应的液滴炉轴向气流速率分布。

3.3 HGM 的直径和壁厚分布

实验发现, 液滴大小为 250~300 μm 、质量浓度在 1%~10% 范围内改变, 可以制备直径为 100~500 μm 的薄壁 HGM。按(7)式设计实验条件, 当 $\Delta p_{\text{tot}} = 0.03\text{MPa}$, $f = 8.50\text{kHz}$, 质量浓度 $S = 6\% \sim 10\%$ 时, 可以制得直径为 300~450 μm 的薄壁 HGM, 直径和壁厚的实验值与计算值相吻合。

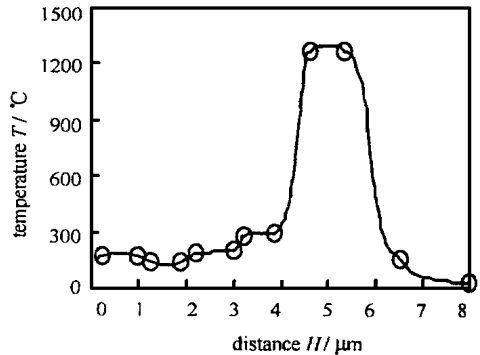


Fig 1 Temperature distribution inside the furnace from the top to the bottom

图 1 液滴炉内轴向温度分布

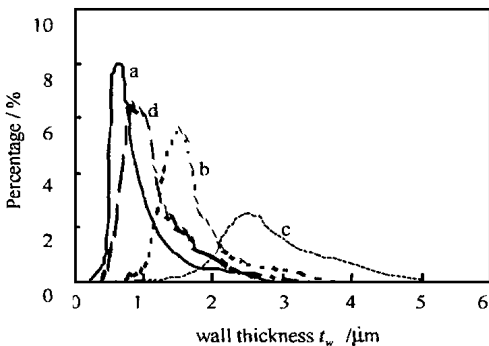


Fig 2 Wall thickness distribution of HGM

图 2 HGM 的壁厚分布

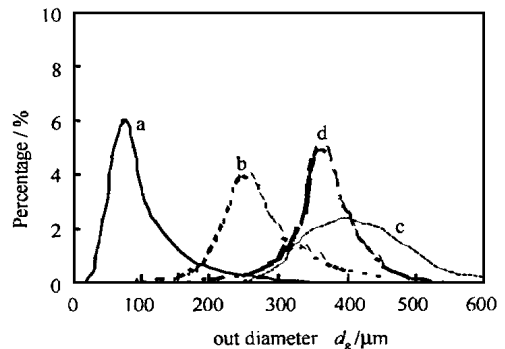


Fig 3 Out diameter distribution of HGM

图 3 HGM 的直径分布

如果工艺条件设置合理, 则生成的 HGM 的直径和壁厚符合正态分布, 且集中于目标值

(图 2 中 d, 图 3 中 d), 否则 HGM 的分布可能会出现如下几种情况。

当液滴下落速率过快, 液滴形成的干凝胶球壳在进入高温区前干燥不完全, 剩余水份快速汽化, 球壳内气压超过凝胶球壳的耐压极限而破裂, 甚至液滴在封装过程中已经发生破裂, 最终生成小直径($d_g < 100\mu\text{m}$)、薄壁($t_w < 1\mu\text{m}$)HGM (图 2 中 a, 图 3 中 a)。

当抽气速率偏低, 且温度偏高时, 凝胶球壳干燥时间过长, 球壳内气体向外扩散使内压偏低, 进入高温区后球壳收缩严重, 结果 HGM 的壁厚增加(图 2 中 b), 由于 HGM 的玻璃物质一定, 因此, HGM 的直径减小(图 3 中 b)。

抽气速率过分偏低, 部分液滴发生叠加, 生成大直径、厚壁 HGM, 由于叠加球的比例和叠加倍数是随机的, 因此生成 HGM 的直径和壁厚分布变宽(图 2 中 c, 图 3 中 c)。

3.4 HGM 的几何参数

用体视显微镜测量 HGM 的直径, 主要分布在 $300\sim 450\mu\text{m}$ 之间(图 4)。在 Nano scope IIIa 体视显微镜下放大 500 倍观测, HGM 的球形度好, 表面光洁均匀, 而且多数 HGM 边缘出现彩色环, 环的宽度均匀, 色泽一致, 这说明 HGM 的球形度和同心度均良好, 壁厚均匀且在可见光波长范围之内, 即 $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$ 。

用干涉仪测定 HGM, 壁厚分布集中于 $0.7\sim 1.2\mu\text{m}$, 球形度优于 99%, 同心度优于 97%。从干涉条纹分布的均匀性(图 5)进一步说明, HGM 的壁厚均匀。

用原子力显微镜对 HGM 的内、外表面粗糙度进行微区分析, 结果表明, HGM 的内表面和外表面光滑, 表面平均粗糙度均小于 10nm , 其中, HGM 的外表面粗糙度为 $6.7\pm 0.3\text{nm}$ (图 6)。优于 ICF 对 HGM 表面粗糙度的要求($50\sim 100\text{nm}$)。

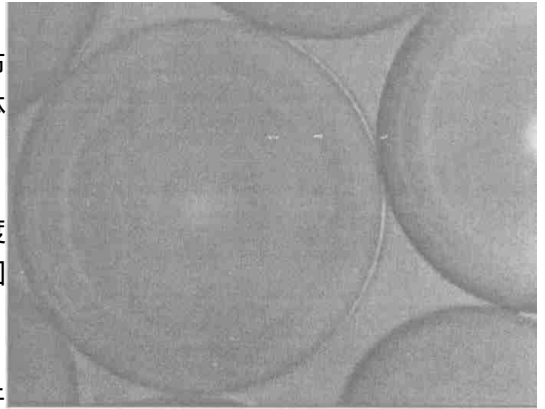


Fig 4 Photo of HGM from microscope

图 4 HGM 的体视显微图片



Fig 5 Interference photo of HGM

图 5 HGM 的干涉条纹

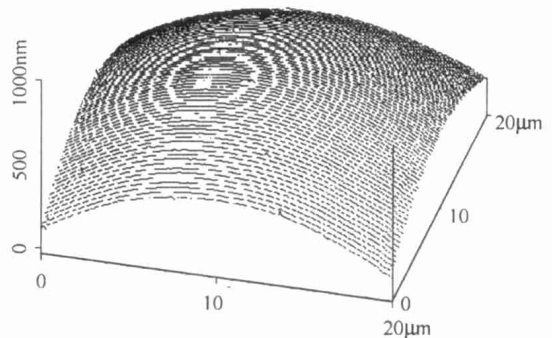


Fig 6 The analysis of HGM's out surface roughness by AFM

图 6 原子力显微镜分析 HGM 的表面粗糙度

3.5 HGM 的耐压能力

选取直径为 $350\sim 450\mu\text{m}$ 、壁厚为 $0.7\sim 1.0\mu\text{m}$ 、纵横比为 $400\sim 600$ 的 HGM, 分别测定耐内、外压能力。当 HGM 外 Ne 气压力达 0.9MPa , 或者 HGM 内 D_2 气压力达 0.43MPa 时,

HGM 均未发生破损,说明在所选工艺条件下制备的高尺度比HGM 的耐压能力强。

4 结 论

定量给出了液滴法制备HGM 的直径和壁厚的依存关系,由此指导工艺条件的选择,实验结果与计算值相符合。通过实验确定了制备大直径薄壁HGM 的工艺条件,并制得HGM,其直径为300~450 μm 、壁厚为0.7~1.2 μm 、内外表面粗糙度均优于10nm、同心度和球形度均大于97%、耐外压能力大于0.9MPa、耐内压能力至少大于0.43MPa。

致谢 感谢中物院核物理与化学研究所第九研究室全体同事和领导的支持,特别感谢李秀琴、袁玉萍、高党忠和余斌!

参考文献

- 1 Campbell J H, Grens J Z, and Poco J F. UCRL-53516, LLNL, University of Cali Livermore, Cali 1983
- 2 胡广才,李怀曾,魏胜,师韬. 强激光与粒子束, 1995, 7(2): 183~188
- 3 Izawa Y, Norimatsu T. Nuclear Fusion by Inertial Confinement: A Comprehensive Treatise ed by G Velarde, Y. Ronen, and Jose M. Martinez-Val USA: CRC Press, Inc, 1993 520~521
- 4 干福熹. 现代玻璃科学技术. 上海: 上海科学技术出版社, 1988 346~347
- 5 Dorgotvtsev Valeriy M, and Akunets Alexander A. Fusion Technology, 1997, 31: 411~417

FABRICATION OF HOLLOW GLASS MICROSPHERES WITH HIGH ASPECT RATIO BY LIQUID DROPLET METHOD

Q U Long-hui, FU Yi-bei, WANG Xiao-lin, WEI Sheng, SHI Tao

Institute of Nuclear Physics and Chemistry, CAEP, P. O. Box 525-79, Chengdu 610003, P. R. China

ABSTRACT: The quantitative relationship between out diameter (O. D.) and thickness of hollow glass microspheres (HGM) made by liquid droplet method is given. The operation conditions, such as distributions of temperature and purge gas velocity in the furnace, concentrations of solution, and the operation conditions of the droplet generator, are experimentally optimized, under which HGM is produced with O. D. of 300~450 μm , wall thickness of 0.7~1.2 μm , aspect ratio of 300~700, surface roughness better than 10nm, concentricity better than 97%, sphericity higher than 99%, and out and inner failure pressures more than 0.9MPa and 0.43MPa respectively.

KEY WORDS: liquid droplet method; hollow glass microspheres with high aspect ratio; ICF target fabrication technique