

CNIC-01319

CAEP-0007

壁厚 $1\ \mu\text{m}$ 以下薄壁空心玻璃 微球制备工艺研究

杜守德 魏 胜 师 韬

(中国工程物理研究院, 成都, 610003)

摘 要

叙述了采用液滴法制备壁厚 $1\ \mu\text{m}$ 以下薄壁空心玻璃微球生产工艺。系统地研究了玻璃溶液配方、玻璃溶液浓度、发泡剂的加入量、液滴炉各温区温度、抽气速度等因素的变化对生产空心玻璃球壳壁厚及直径的影响, 确定了生产 $1\ \mu\text{m}$ 以下超薄壁空心玻璃球壳的工艺条件。采用该工艺, 首次成功地生产出直径 $\phi 150 \sim 250\ \mu\text{m}$, 壁厚小于 $1\ \mu\text{m}$ 的空心玻璃球壳, 微球表面光洁度及同心度都能较好地满足物理实验要求。

Preparative Process for Hollow Glass Microsphere with Wall Thickness under 1 μm

(In Chinese)

DU Shoude WEI Sheng SHI Tao

(China Academy of Engineering Physics, Chengdu, 610003)

ABSTRACT

The process for mass producing the high quality glass microspheres has been developed for ICF in China. The wall thickness of these microspheres is less than one micron. The effect of each zone temperature of drop furnace, flow rate of furnace air, solid concentration in the glass forming solution and concentration of the blowing agent on parameters of glass microspheres such as diameter and wall thickness are systematically studied. Glass microspheres with walls under 1 μm thick and which satisfy the exacting surface and symmetry specifications of targets for Shen-Guang -II directly driven experiments are now produced routinely.

引言

直接驱动惯性约束聚变 (ICF) 是通过使用高功率激光或离子束来直接约束靶丸, 使靶丸燃料产生内爆, 以获得内爆特征信息。

以前用于神光-I 物理实验直接驱动、间接驱动靶丸壁厚均在 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上。由于中子产额对靶丸壁厚异常灵敏, 这种靶丸中子产额偏低。为了在直接驱动实验中产生高产额的中子, 并获得内爆特征信息, 进行内爆动力学研究, 对作为氘氚燃料容器的玻璃球壳的制备技术提出了更高的要求, 玻璃球壳壁厚要求降低到 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下。

这样薄的玻璃球壳, 制备工艺与以往有所不同, 耐压及保气寿命也大大降低, 为了生产出符合物理实验要求的球壳, 我们研究了可提高耐压强度的玻璃溶液配方、玻璃溶液的浓度、发泡剂的加入量、液滴炉各温区的温度以及抽气速度对壁厚及直径的影响, 并对球壳的保存方法、保气寿命作了深入研究。建立了壁厚小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 薄壁玻璃球壳生产工艺以及球壳的清洗和保存方法。

1 壁厚小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 薄壁玻璃球壳制备工艺

壁厚小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 薄壁玻璃微球是由液滴法制备的, 其工艺步骤包括: 玻璃溶液的配制; 玻璃微球成球过程条件选择; 玻璃微球的收集、清洗。

1.1 玻璃溶液的配制

生产玻璃微球的玻璃溶液是用硅酸钠加其它改性材料配制而成的。在玻璃溶液中加入 B_2O_3 、 Li_2O 和 K_2O , 不仅能降低玻璃溶液的粘度, 而且能改善玻璃的网络结构, 改善玻璃的耐压性能, 增强玻璃的气密性和耐腐蚀性, 从而提高微球的内在质量。但上述物质的加入量应严格控制; 加入太少起不到应有的作用; 过多会导致熔点、粘度的提高, 产生不利影响, 经我们一年多的大量实验工作证明, 当玻璃的组分如表 1 所示时, 所产生的玻璃微球的质量最好。

表 1 玻璃液的组成成分

组分名称	SiO_2	Na_2O	B_2O_3	K_2O	Li_2O
质量分数/%	73.2	21.4	3.6	3.6	0.4

实验中我们用高模数 (3.9) 的硅酸钠, 加上上述网络形成剂配成的溶液作基液, 其组成与表 1 中玻璃组成相同。再用基液配制成实验所需要的不同浓度的玻璃溶液。

1.2 玻璃微球成球过程及条件选择

1.1.1 装置简介及成球过程

壁厚小于 $1\ \mu\text{m}$ 薄壁空心玻璃微球生产是在我院与成都科技大学共同研制的多区高温液滴炉上完成的。该装置如图 1 所示。它由液滴产生器、立式高温炉和抽气系统三部分组成。液滴产生器产生均匀液滴降入炉内，连续经过封装、烘干、精炼、冷却四个阶段最后降入收集盘中。

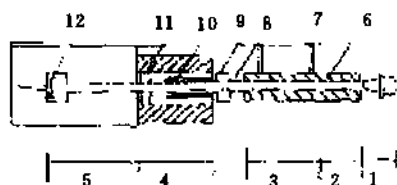


图 1 液滴炉结构示意图

1. 液滴产生器；2. 封装区；3. 烘干区；4. 精炼区；5. 收集区；6. 电炉丝；
7. 支架；8. 波纹管；9. 冷却水；10. 硅钼棒；11. 冷却水；12. 收集盘。

1.2.2 温度及抽气速率的选择

封装区和烘干区的温度对最终形成的玻璃球壳壁厚直径影响较大。液滴经封装后，形成外面为胶膜，内包玻璃水溶液的含水胶球。我们分两种情况对胶膜的形成与玻璃球壳最终的壁厚，直径的关系加以解释：由液滴发生器产生的同样大小的液滴进入封装区，若封装区温度较低，液滴表面失水较少，形成的胶膜相对较薄，可以生成较大的含水胶球；进入烘干区后由于水分不断蒸发，玻璃质会不断沉积在胶膜内表面，形成壁厚较薄、直径较大的凝胶球，这样的凝胶球经过精炼区后所制得的空心玻璃微球直径较大、壁厚也较薄。若封装区温度较高，液滴表面失水较多，形成相对较厚的胶膜和直径较小的含水凝胶球，同样经过烘干精炼后的玻璃球壳壁厚较厚、直径较小。由此可见，封装区温度较低更有利于制备较大直径的薄壁玻璃微球。但并不意味着封装区温度越低越好。若其温度过低，液滴的封装过程要延续到烘干区才能完成，这会造成最终生成的玻璃球壳加厚、直径减小，或者因烘干不彻底进入精炼区后水份突然蒸发而使凝胶球炸裂。

烘干一区的温度一般要稍低于封装区温度，使封装后产生的胶膜有一个相对稳定的过程，使封装和烘干两个过程因温度不同而分开而不至于使封装延续到烘干一区；当烘干一区的温度低于封装区的温度 $30\sim 50\ ^\circ\text{C}$ 时，实验结果最为理想。但烘干二区和三区温度要求相对高一些，这有利于胶球的烘干。精炼区温度高于 $1200\ ^\circ\text{C}$ 时，所得微球表面光洁度及同心度都较好。

抽气速度的大小能影响胶球渡越时间，使胶球受热时间产生变化。因生产薄壁玻璃微球要求封装区和烘干一区温度较生产厚壁球壳时低，因此抽气速度不能太大，否则胶球在烘干区内渡越时间短而不能完全脱水，进入高温区将炸裂成碎片；抽气速度太小，凝胶球向上飞逸使微球收率降低。

1.2.3 玻璃溶液浓度对球壳直径和壁厚的影响

因薄壁玻璃球所含的玻璃质少,因而玻璃溶液浓度比生产厚壁球要稀一些。根据我们生产的微球的几何尺寸要求,我们配制了6种不同浓度的玻璃水溶液见表2。

表2 不同浓度的玻璃水溶液

玻璃溶液编号	1#	2#	3#	4#	5#	6#
玻璃溶液质量分数	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.5

在上述溶液中均加入4 g/L的尿素时分别制成球壳,其浓度与球壳的直径,壁厚关系如图2所示。由图2可知,在一定浓度范围内玻璃球壳的直径随着溶液浓度的增加而增加。当玻璃溶液质量分数为2.5%时所生产的微球直径 D 为200 μm 左右,壁厚为0.6~0.7 μm ,符合我们实验的目的和要求。

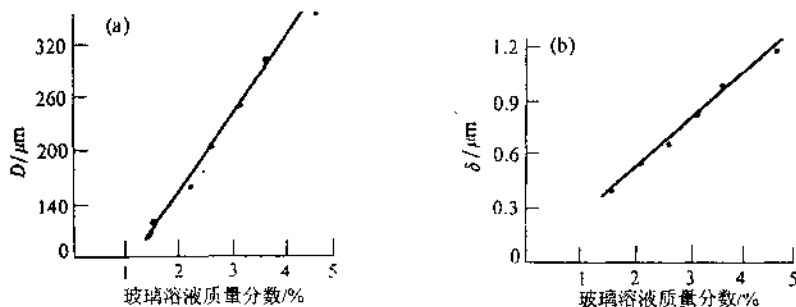


图2 玻璃溶液浓度 M_2a 和球壳直径 D 及球壳壁厚 δ 的关系

1.2.4 发泡剂浓度对生产球壳直径和壁厚的影响

在玻璃微球的制备中发泡剂的用途有两种:一是将玻璃球壳体积增大;另一作用是防止玻璃球壳倒塌,从而减少实心球的比例。在液滴法中选用的发泡剂,它在132.7 $^{\circ}\text{C}$ 即可分解放出氨和二氧化碳而起到其应有的作用。我们采用质量分数为2.5%的玻璃溶液,分别加入不同含量的发泡剂如表3,发泡剂含量与玻璃微球直径,壁厚关系如图3所示。

表3 发泡剂浓度

编号	1	2	3	4	5	6
发泡剂含量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0

由图3可知,随着发泡剂浓度增加,玻璃球壳壁厚降低直径有所增加。但发泡剂浓度不易过高,它对微球内在质量影响较大,经反复实验,当发泡剂浓度在3~5 g/L时,生产的玻璃微球直径,壁厚耐压都可满足实验用靶要求。发泡剂浓度低于3 g/L时,生产的玻璃微球壁厚大于1 μm ,实心球含量也有增加。

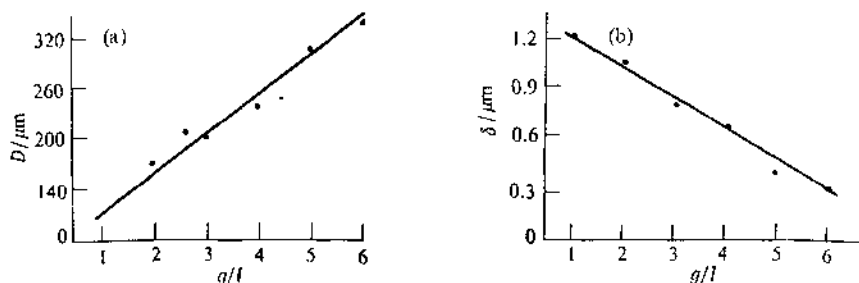


图3 发泡剂浓度和玻璃球壳直径 D 及玻璃球壳壁厚 δ 的关系

1.3 微球的清洗与收集

从收集盘中取出的玻璃微球表面一般都附有 Na_2O , Li_2O 等碱性物质, 它们很容易吸收空气中的水分和二氧化碳而腐蚀微球表面降低表面光洁度和微球的耐压性, 因此必须立即清洗除去这些物质。

我们采用如下的清洗方法: 首先用 $0.5 \text{ mol/L NH}_4\text{F}$ 及 0.1 mol/L HNO_3 溶液在 90°C 清洗三次, 然后用 90°C 的热蒸馏水清洗三次, 最后用经镁条提纯除水的无水乙醇清洗三次, 并用除水后的无水乙醇把玻璃微球保存在洁净的试剂瓶中。

2 保存方法的选择

微球的保存是非常重要的一个环节, 它直接影响到微球表面光洁度以及保气半寿命。微球的保存可分充气前的保存介质和温度及充气后的保存温度和介质。以前用于神光-I 物理实验的靶丸壁厚均在 $2 \mu\text{m}$ 以上, 其保存条件不苛刻, 充气前保存在无水乙醇中, 充气后在干燥器中室温保存即可。我们利用上述条件制备的壁厚小于 $1 \mu\text{m}$ 薄壁空心玻璃微球因其壁厚小于 $1 \mu\text{m}$, 若仍沿用以前的保存方法, 会因其保气半寿命缩短而失去使用价值。

我们挑选直径在 $180\sim 220 \mu\text{m}$, 壁厚小于 $1 \mu\text{m}$ 的二组小球若干进行充气实验, 充气完毕后分两种条件分别进行保存。条件I: 无水乙醇, 室温; 条件II: 干燥器, 室温。每次机挑出 5 个小球进行破坏性测量, 用气泡法测定球壳内平均压力, 其余充气小球立即放回原介质中保存, 实验结果见表 4。

表 4 充气压力 3.03 MPa , 充气时间 10 h 的实验

保存条件	$P_{1\text{in}} / \text{MPa}$	$P_{2\text{in}} / \text{Mpa} (\Delta t=120 \text{ h})$
I	2.19	1.25
II	2.19	5.85

可见充气完毕后在干燥器中室温保存, 保气的半寿命非常之短, 在无水乙醇中室温保存情况稍好一些, 但其保气寿命也不足一个星期, 仍不能满足实验用靶要求(打靶时球内压力要求不小于 1.52 MPa, 而我们壁厚小于 1 μm 薄壁玻璃微球最大耐压强度为 4.04 MPa, 超过这一压力易导致球壳破碎)。因此必须进一步研究充气后微球的保存方法, 以提高保气寿命。通过以上实验我们选择在低温 (-10 $^{\circ}\text{C}$) 无水乙醇介质中保存充气小球, 实验结果如表 5 所示。由以上实验结果可知把充气玻璃微球保存在 -10 $^{\circ}\text{C}$ 无水乙醇, 其保存半寿命大于 20 d, 能基本满足实验用靶的要求。

表 5 充气压力 3.6 MPa 时间 10 h 的实验

球壳内初始平均压力 P_{0m}/Mpa	$\Delta t=264\text{ h } P_{1m}/\text{Mpa}$	$\Delta t=456\text{ h } P_{2m}/\text{Mpa}$	$\Delta t=792\text{ h } P_{3m}/\text{Mpa}$
2.72	2.12	1.62	8.59

3 结果与讨论

应用上述工艺条件我们在国内首次成功地生产出壁厚小于 1 μm 的薄壁玻璃微球, 其直径 $\phi 150\sim 250\text{ }\mu\text{m}$; 壁厚小于 1 μm ; 耐压强度大于 3 Mpa; 保气半寿命大于 480 h; 表面光洁度小于 50 nm; 不同心度小于 5%。微球的各项性能指标都能较好地满足物理实验要求。

实验结果表明:

(1) 采用低温封装适宜温度烘干的方法可以成功地制备出符合几何尺寸要求的薄壁玻璃微球, 改变了以往高温封装低温烘干生产凝胶球的基本方法。

(2) 研究了充气玻璃微球的保存介质及温度对保气半寿命的影响, 经反复实验我们选择在低温 (-10 $^{\circ}\text{C}$) 无水乙醇介质中保存充气小球, 能够解决薄壁微球保气半寿命过短的难题。

(3) 由于液滴法原理及所用介质(碱性)的限制, 制备直径大于 400 μm 且耐压较高的薄壁玻璃微球非常困难。

参 考 文 献

- 1 Souers P C, et al. UCRL-51609, 1974
- 2 强激光与粒子束, 1995, 7 (2)
- 3 核靶技术, 1992, 124~130
- 4 Lindle J D, Mecrory R L, Eampbell E M. Physics Today, 1992, 45 (9): 32