

# 空心玻璃微球热扩散法充 Ar

张占文, 唐永建, 李 波, 王朝阳, 漆小波, 陈素芬, 刘一杨

(中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900)

**摘要:**采用热扩散法研究高温高压充 Ar 技术。研究表明,当温度低于 500 °C 时,玻璃微球球内基本检测不到 Ar;在 600 °C 高温条件下可实现微量 Ar 气的渗透;在外压 1.0 MPa、24 h 条件下,球内 Ar 最高含量为 0.003 MPa;延长充气时间和增加外压均不能使微球内 Ar 量增加;随着充气温度升高,微球表面粗糙度由原来的不到 20 nm 增加到 50~100 nm,微球损失也增大;在 600 °C、1.0 MPa 条件下,玻璃微球开始出现形变或破裂,微球损失超过 50%。

**关键词:**空心玻璃微球;热扩散充气;Ar

中图分类号:TL639.11

文献标识码:A

文章编号:1000-6931(2007)05-0618-05

## Filling Hollow Glass Microspheres With Ar by Method of Gas Diffusion

ZHANG Zhan-wen, TANG Yong-jian, LI Bo, WANG Chao-yang,  
QI Xiao-bo, CHEN Su-fen, LIU Yi-yang

(Laser Fusion Research Center, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** In proposed laser fusion experimnts, the quality and confinement and compressed core can be measured directly using X-ray spectroscopy techniques provided a high atomic number gas such as Ar. The paper concerns in techniques of filling hollow glass microspheres with Ar by the method of gas diffusion. Experiments show that no Ar is found below 500 °C. Under the condition of 600 °C and 1.0 MPa Ar out of microspheres for 24 h, there is as much as 0.003 MPa Ar inner the hollow glass shell. The surface finish decreases from no more than 20 nm to 50-100 nm and the yield of microspheres which survived the fill procedure is no more than 50% with the diffusion temperature of 600 °C.

**Key words:** hollow glass microspheres; gas diffusion; Ar

在激光惯性约束聚变(ICF)实验中,作为靶丸的空心微球内部通常需充有一定密度和比例组成的气体,如作为燃料气体的 D<sub>2</sub>(氘气)或

DT(氘氚气体),作为诊断气体的 Ar 等。充诊断气体的目的是在实验过程中通过测量特定信号,结合其它一些测量手段以获得靶丸压缩过

程中一些有用信息,如靶丸压缩变形过程、等离子体的电子密度和电子温度等<sup>[1]</sup>。空心玻璃微球(HGM)具有制备工艺比较成熟,同心度好,壁厚均匀,表面粗糙度低,耐辐照,对氫同位素的保气半寿命长等优点,是ICF实验中最先采用的一大类靶丸,应用相当广泛<sup>[2]</sup>。然而,HGM充Ar却存在相当大的难度。为此,国外制靶人员进行了一系列研究以确定充Ar的可行性和具体工艺<sup>[3-5]</sup>。在玻璃球制备方面,因传统配方的玻璃微球含有碱金属和碱土金属等元素,精练温度高,微球缺陷少,阻气性能较纯SiO<sub>2</sub>微球好,故采用纯SiO<sub>2</sub>微球代替传统玻璃球,SiO<sub>2</sub>微球制备方法有炉内成球法、掺杂等离子体涂层(Si-GDP)球壳热解法和溅射法等。在充气方面探索了炉内原位充Ar和注入法充Ar等技术。这些方法在一定程度上满足了国外制靶的需要。国内的研究工作刚刚起步,目前已开展了类玻璃微球充Ar的工作<sup>[6]</sup>,尚未实现空心玻璃微球充Ar,也不能满足相应的制靶需要。本工作在大量实验基础上,针对HGM在高温高压条件下热扩散法充Ar情况,研究球内Ar的含量和充气带来的影响。

## 1 微量Ar测量技术

实验对HGM球内Ar的含量要求最少可能低于0.001 MPa。目前,国内常用的微球内径为200 μm,容积为4×10<sup>-9</sup> L,在标准状况下,若球内有0.001 MPa气体,则球内气体总量约2×10<sup>-13</sup> mol。对于微球内如此小量的气体测量,且需要测量混合气体中各组分的含量,通常的方法如气泡法、干涉条纹法和露点法均不能满足实验需要。气泡法和干涉条纹法不能测量混合气体,而露点法精度达不到本实验要求,为此,发展了四极质谱(QMS)破坏测量<sup>[7-8]</sup>。

四极质谱可测量球内气体的比例和总量。四极质谱系统示意图示于图1。该系统由真空系统、进样系统、电离室、质量分析器、离子检测器和记录系统组成。进样系统由两部分组成:进标准气体部分,通过阀门与气瓶直接相连;微球压碎装置。在电离室内,用电加热灯丝,产生高速电子束。当气态试样进入电离室时,高速电子与气体分子发生碰撞,若电子的能量大于

试样分子的电离电位,将导致试样分子电离:



对于不同荷质比,有不同的峰相对应。质谱得到的分子离子峰积分后,可得到总强度,对气体总量的计算以分子离子峰为基础。在进样室,当真空达到要求后,压碎待测微球,气体由球内完全释放,进样室与测量室之间的阀门打开,气体进入测量室。对于某种特定的气体,气体的电离有一定比例,而检测单元也有一定的响应系数,测量结果与实际气体总量之间存在的比例系数一般称为校准因子,校准因子由对标准气体的测量进行确定。利用四极质谱法可精确检测到微球内1.0×10<sup>-4</sup> MPa的Ar。

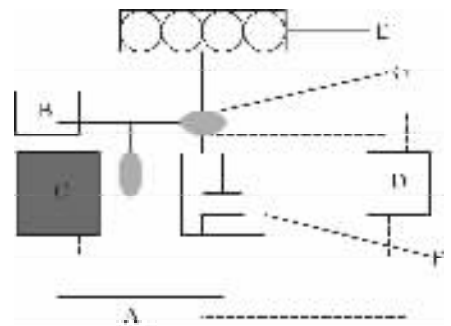


图1 四极质谱示意图

Fig. 1 Schematic of quadrupole gas mass spectrometer system

A——高真空系统;B——压缩泵;C——测量室;D——计算机;  
E——标准气源;F——进样室;G——控制阀门

## 2 HGM热扩散法充Ar

### 2.1 热扩散法充气原理

空心微球充气最常用的方法是热扩散法(或称气体渗透法),即在球壳内外存在压差条件下,气体原子(或分子)由压力(浓度)高的地方向压力(浓度)低的地方迁移。如果球壳材料对该气体的渗透系数足够大,在可以接受的时间内球内气压满足实验要求就可以采用此方法<sup>[9]</sup>。

实验在高压充气系统上进行,充气室最大工作压力为25 MPa,最高工作温度为650℃,恒温时温度漂移小于0.5℃。充气时,提高外压和延长平衡时间均有利于球内气压的增加,但前提是必须有足够大的气体渗透系数。根据Arrhenius公式,气体渗透系数K与温度的关

系为:

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E}{k_b T}\right) \quad (2)$$

式中:  $E$  为渗透能;  $K_0$  为不随温度变化的常数;  $k_b$  为 Boltzman 常数。

由式(2)可知, 渗透系数随温度升高而增大。充气时, 采用高温, 气体渗透系数增大, 外部气体较易扩散到球内, 在微球保存时, 保持室温或低温, 气体渗透系数降低, 球内气体向外扩散很慢, 这就是热扩散充气的最基本原理。

## 2.2 实验内容

以空气为载气采用液滴法制备 HGM<sup>[2]</sup>, 挑选直径约 200  $\mu\text{m}$ , 壁厚 1~2  $\mu\text{m}$  的微球充气, Ar 充气压力为 1.0 MPa, 平衡温度选为 100、200、300、400、500 和 600  $^{\circ}\text{C}$ , 平衡时间为 24~96 h。利用四极质谱测球内 Ar 含量, 采用原子力显微镜(AFM)测 HGM 的表面粗糙度。

## 3 实验结果及讨论

### 3.1 球内 Ar 总量

图 2 所示为平衡温度为 600  $^{\circ}\text{C}$  时 1 个 HGM 的测量结果。从测量的信号峰和基线对

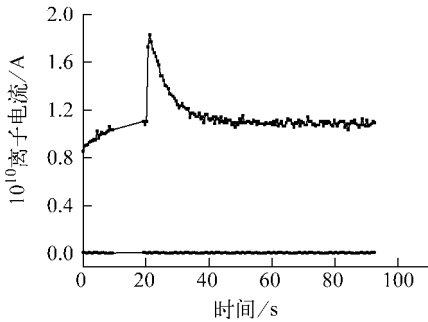


图 2 玻璃微球充 Ar 测量结果

Fig. 2 Measurement of Ar in hollow glass microsphere

■——0.0021 MPa Ar; ◆——基线

比看, 四极质谱的测量精度很高。研究表明, 在充气平衡温度为 500  $^{\circ}\text{C}$  或低于 500  $^{\circ}\text{C}$  时, 提高充气压力到 10 MPa 和延长平衡时间到 96 h, 球内均检测不到 Ar。充气平衡温度直到 600  $^{\circ}\text{C}$  才有少量 Ar 扩散到 HGM 内部。充气压力 1.0 MPa、平衡时间 24 h 时, 不同平衡温度的实验结果列于表 1。从充气过程中微球的存活率看, 充气温度在 400  $^{\circ}\text{C}$  以下时, 微球几乎不损

失; 在 500  $^{\circ}\text{C}$  仅有少部分(约 10%)破损; 当温度达到 600  $^{\circ}\text{C}$  时, 有超过半数的微球变形或破损。实验研究还发现, 在 600  $^{\circ}\text{C}$  充气时, 并不是所有的存活微球都有 Ar, 而且平衡时间由 24 h 增加到 96 h, 微球球内 Ar 并没有得到相应的增加。

表 1 不同充气温度下热扩散法充 Ar 实验结果  
Table 1 Results of Ar-filling hollow glass microspheres at different filling temperature

充气温度/ $^{\circ}\text{C}$	Ar 气压力/MPa	HGM 存活率/%
<400	$\leq 1 \times 10^{-4}$	约 100
500	$\leq 1 \times 10^{-4}$	>90
600	$\leq 3 \times 10^{-3}$	30~50

### 3.2 微球的球形度变化

对充气前和充气后的微球进行了显微镜观察。在 300  $^{\circ}\text{C}$  以下, 微球无任何变化(图 3a); 400~500  $^{\circ}\text{C}$ , 微球球壳开始变混浊(肉眼可辨, 图像上分辨不出), 但微球未变形; 当充气温度达到 600  $^{\circ}\text{C}$  时, 大部分微球变形(图 3b)。值得注意的是, 图 3b 中的微球已严重变形, 因玻璃是脆性材料, 在高温高压充气过程中一般可能导致微球破损, 很少变形, 出现如图 3b 所示的情况, 惟一的解释是充气平衡温度达到或接近了球壳材料的软化温度。

### 3.3 微球的表面形貌

充气后的玻璃微球 AFM 测量结果(图 4)与显微镜观测结果相近。图 4a 是 300  $^{\circ}\text{C}$  充气后的测量结果, 表面粗糙度为 3 nm, 图 4b 是 600  $^{\circ}\text{C}$  充气后的实验结果, 表面粗糙度为 52 nm。300  $^{\circ}\text{C}$  及 300  $^{\circ}\text{C}$  以下充气, 微球表面粗糙度基本无变化, 一般都在 20 nm 以下(部分表面有颗粒状凸起, 否则粗糙度均为几个纳米); 400~500  $^{\circ}\text{C}$  充气, 表面粗糙度增加, 但不明显, 一般不超过 30 nm; 而 600  $^{\circ}\text{C}$  充气后, 表面明显变差, 部分微球表面粗糙度超过 50 nm(图 4b)。

### 3.4 讨论

Ar 在玻璃球壳内的扩散只与球壳内的缺陷或格点上的空位有关。球外 Ar 扩散到微球球内主要经历 3 步过程: 1) Ar 在球壳外层的吸附; 2) 吸附在外壳层的 Ar 向球壳内部扩散, 直到球壳的内壁; 3) 吸附在球壳内壁的 Ar 解吸附。

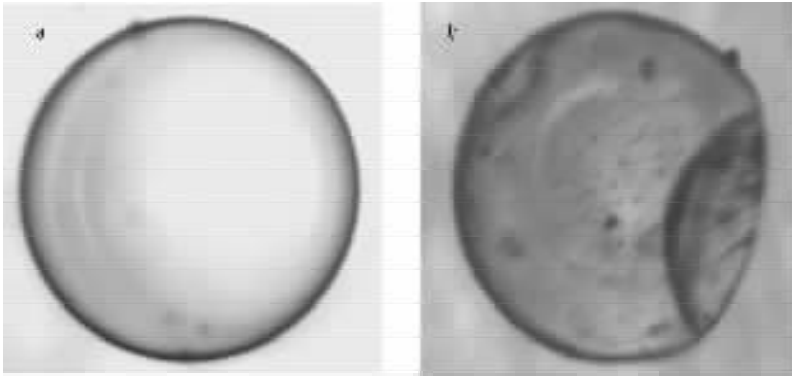


图3 玻璃微球 300 °C(a)和 600 °C(b)充气后照片

Fig. 3 Microscopic pictures of HGM after filling Ar at 300 °C (a) and 600 °C (b)

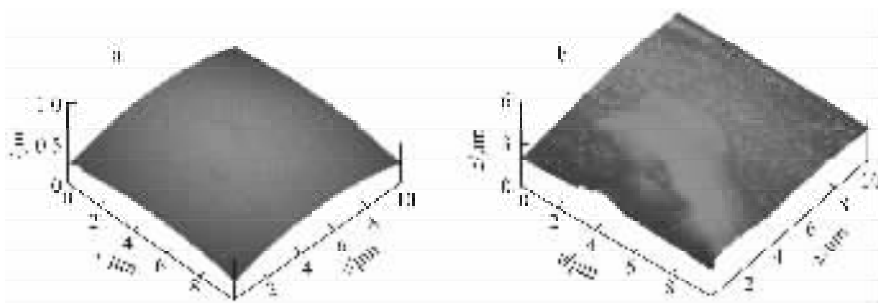


图4 玻璃微球 300 °C(a)和 600 °C(b)充气后 AFM 照片

Fig. 4 AFM pictures of HGM after Ar-filling at 300 °C (a) and 600 °C (b)

采用热扩散法充气,提高充气平衡温度和 外压,延长平衡时间皆有利于球内气体总量的 增加,其中,充气温度是关键因素。提高充气温 度的目的在于增大气体渗透系数,低温不能充 入的气体,在高温条件下可能实现充气,而对于 特定的微球和待充气体,热扩散法是否可行,关 键在保证微球质量(球形度和表面状况等)同时 控制充气所需的时间。在 600 °C 时玻璃微球虽 可充 Ar,但充入的 Ar 总量偏低,而且随着充气 温度升高,表面粗糙度增加,存活率降低,甚至 出现破裂变形。

提高外压和延长时间并不能增加球内 Ar 总量,这与通常扩散法充气的实验结果明显不 同,可能的一个原因是 Ar 并没有扩散到微球 球内,只是在高温高压条件下进入球壳材料内 部,而且只停留在表面一层,到达一定浓度后, Ar 量便不再增加。

玻璃微球的软化温度与其组成成分密切相 关,对于 SiO<sub>2</sub> 含量高的玻璃,软化温度超过

1 000 °C。采用液滴法制备的玻璃微球,其主 要成分为 SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 其中, SiO<sub>2</sub> 含量约 80%。如果玻璃微球成分中 SiO<sub>2</sub> 含量提高到 90% 以上,那么,可在更高温 下充气。如果在不升高充气温度进行热扩散充 Ar,还可考虑降低玻璃微球的气体渗透系数。 改变气体渗透系数的方法如改变玻璃组成,在 玻璃网络中引入原子半径较大的元素;或采用 后处理过程,如化学腐蚀、物理膨胀、射线或粒 子束辐照等增加球壳材料的缺陷等,都有望实 现热扩散法快速充 Ar。

#### 4 结论

靶丸内充 Ar 具有极其重要的意义。本文 研究了 HGM 热扩散法充 Ar。研究表明,热扩 散法充气在 600 °C 高温下可实现微量 Ar 气 的渗透,24 h 可充入 Ar 的总量为  $3 \times 10^{-3}$  MPa, 但高温充气导致微球表面粗糙度下降,微球存 活率低。目前,ICF 实验用靶丸表面粗糙度一

般要求为 50 nm 以下, HGM 表面粗糙度应低于 30 nm, 600 °C 高温充气后的微球表面粗糙度已不能达到这一实验要求。况且, 通过提高外压和充气平衡时间不能增加球内 Ar 的含量, 而目前微球内充入的 Ar 的含量还不能达到实验要求。对于球内通常的 1.0 MPa 燃料气体情况, 目前的掺杂量约为 0.3%, 与实际要求的 1% 尚有差距。如果要求诊断气体掺杂量较低, 或采用特殊途径增加玻璃球的气体渗透系数, 热扩散法高温充 Ar 还是可行的, 可用于制备 ICF 靶。

本工作由本组组长共同完成, 测量组的相关人员也做了大量努力, 在此一并致谢。

#### 参考文献:

- [1] HOOPER C F, KILCREASE D P, MANCINI R C, et al. Time-resolved spectroscopic measurements of high density in Ar-filled microballoon implosion[J]. *Phys Rev Lett*, 1989, 63: 267-270.
- [2] 邱龙会, 魏芸, 唐永建, 等. 液滴法制备空心玻璃微球的过程分析[J]. *原子能科学技术*, 2001, 35(1): 60-64.  
QIU Longhui, WEI Yun, TANG Yongjian, et al. Analysis on the formation process of hollow glass microspheres fabricated by liquid droplet method[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2001, 35(1): 60-64(in Chinese).
- [3] HOPPE M L. Large glass shell from GDP shell [J]. *Fusion Technol*, 1999, 38: 42-45.
- [4] NIKROO A, STEINMAN D A. Thin sputtered glass as a permeation barrier for plasma polymer shells [J]. *Fusion Technol*, 1999, 35: 212-215.
- [5] DECKMAN H W, DUNSMUIR J H, HALPERN G M. A drill, fill, and plug technique for fabricating laser fusion targets [J]. *J Vac Sci Technol*, 18(3): 1 258-1 261.
- [6] 李波, 张占文, 王朝阳, 等. 新型充 Ar 靶丸的设计 [J]. *原子能科学技术*, 2005, 39(1): 57-60.  
LI Bo, ZHANG Zhanwen, WANG Chaoyang, et al. Design of capsules capable of argon-filling [J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2005, 39(1): 57-60(in Chinese).
- [7] 王朝阳, 李波, 张占文, 等. 靶丸内混合气体的质谱法测量技术 [J]. *强激光与粒子束*, 2005, 17(5): 711-714.  
WANG Chaoyang, LI Bo, ZHANG Zhanwen, et al. Mass spectrum analysis of mixture gas in fusion targets [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2005, 17(5): 711-714(in Chinese).
- [8] DAY C. The use of a high-resolution quadrupole gas mass spectrometer system for selective detection of helium and deuterium [J]. *Vacuum*, 1998, 51(1): 21-30.
- [9] 张占文, 王朝阳, 李波, 等. 空心玻璃微球 D<sub>2</sub>/Ne 混合气体充气工艺 [J]. *原子能科学技术*, 2006, 40(3): 367-371.  
ZHANG Zhanwen, WANG Chaoyang, LI Bo, et al. Technology of filling hollow glass microsphere with D<sub>2</sub>/Ne [J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2006, 40(3): 367-371(in Chinese).