

炉内成球法制备 PVA 涂层理论模拟研究*

张占文, 漆小波, 唐永建, 李波, 王朝阳, 黄勇

(中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900)

摘要: 根据炉内成球法制备 PVA 涂层原理, 建立了炉内成球法在 PS 微球表面制备 PVA 涂层的数学模型, 并利用数值方法进行了求解, 研究了初始 PS 壁厚和直径、载气种类、炉内温度、PVA 含量等实验条件的影响。计算结果表明, 包裹 PS 微球的 PVA 水溶液复合微球在下落过程中速度迅速增加, 短时间内达到最大值后又逐渐降低; 复合微球的 PVA 水溶液涂层厚度逐渐减少, 微球表观密度降低; 炉内温度较低时, PVA 涂层不易烘干; 空气和纯 Ar 做炉内气氛时, 微球烘干时间延长, 而在 He 和 Ar 混合气体中, 随着 He 含量增加, 微球烘干时间缩短; 小直径 PS 微球及高含量 PVA 溶液有利于制备厚的 PVA 涂层。

关键词: 惯性约束聚变; 炉内成球法; PVA 涂层; 理论模拟

中图分类号: TL639.11

文献标识码: A

激光惯性约束聚变(ICF)早期实验用的靶丸是空心玻璃微球。由于玻璃微球材料组分中含有高原子序数(Z)元素, 在内爆压缩过程中产生超热电子, 从而产生很多负面影响, 因此, 以 CH 等低 Z 元素为基础的聚合物靶丸受到了愈来愈多的重视并很快得以发展。目前最常用的聚合物靶丸是三层结构的 PS(聚苯乙烯)-PVA(聚乙烯醇)-CH(碳氢)空心塑料微球^[1]。PVA 层最大的作用是保气。PVA 涂层的制备方法和制备过程与靶丸的保气性能密切相关。常用的 PVA 涂层制备方法主要有浸涂法、乳液微封装和炉内成球法等^[1,3]。炉内成球技术制备 PVA 涂层尽管产率偏低, 但大大缩短了双层球的制备时间, 是目前国外制备双层球的方法之一。炉内成球技术制备 PVA 涂层在国内的研究工作刚刚起步, 本文根据 PVA 涂层形成过程和炉内各阶段发生的物理化学变化建立了数学模型, 分析了炉内气氛种类和温度、PS 直径和壁厚、初始 PVA 溶液含量等实验条件对制备 PVA 涂层的影响。

1 成球过程分析

采用炉内成球法在 PS 微球表面制备 PVA 涂层是以 PS 微球和 PVA 溶液为原料, 在立式高温炉上, 利用双喷嘴技术进料, 将 PS 微球包裹一定厚度的 PVA 溶液后, 自由下落到高温炉内, 在下落过程中, 由于表面张力的作用, 外层 PVA 溶液以 PS 球壳为核心, 收缩成球。当复合微球进入炉内后, 温度升高, 水分挥发, 最后 PVA 水溶液转变成 PVA 球壳, 由此制备出 PS-PVA 双层球。为了简化计算, 整个模拟过程作如下假定^[4-6]: (1) 忽略微球之间的相互作用以及微球与炉管内壁之间的作用; (2) 忽略炉内气体因温差产生的自然对流及其对微球自由下落产生的扰动; (3) 球壳内部不存在温度梯度, 温度总是均匀的; (4) PVA 溶液作为理想溶液, 载气也假定为理想气体; (5) PVA 从溶液中浓缩出并均匀地沉积到 PS 微球外表面, 这一过程一直持续到 PVA 溶液中的水分完全蒸发, 全部 PVA 沉积到 PS 微球外表面; (6) 使用的 PS 微球内部为空气。

2 微球在炉内的运动模型及传质和传热的计算

内部为 PS 微球外部为 PVA 水溶液的复合微球(以下简称微球), 下落速率由其重力、载气对微球的浮力和拽力共同决定。并且, 在下落过程中, 微球的直径和密度、以及载气的温度和粘度都随轴向高度变化而改变。根据牛顿第二运动定律, 微球在轴向高度 z 时相对于炉内载气的运动速度 v 和所需时间 t 存在关系^[5-6]

$$v = \frac{dz}{dt} \quad (1)$$

$$m \frac{dv}{dt} = mg - \rho_g mg - \frac{C_D \pi D_{\text{left}}^2 \rho_g v^2}{8} \quad (2)$$

* 收稿日期: 2006-05-16; 修订日期: 2006-08-09

基金项目: 等离子体物理国家级重点实验室基金资助课题(51480030204ZW0801)

作者简介: 张占文(1973—), 男, 硕士, 助研, 从事激光聚变用靶丸制备与充气研究; bjzww1974@sohu.com。

式中: m 为微球的质量; g 为重力加速度; ρ_p 为微球的表观密度; ρ_g 为气体的密度; D_{left} 为微球外直径; C_D 为拽力系数。

微球的表观密度 ρ_p 为

$$\rho_p = \frac{\rho_{\text{ps}}(D_m^3 - D_i^3) + \rho_{\text{PVA+w}}(D_{\text{left}}^3 - D_m^3)}{D_{\text{left}}^3} \quad (3)$$

式中: ρ_{ps} 为 PS 材料的密度; $\rho_{\text{PVA+w}}$ 为 PVA 水溶液的密度; D_i 为 PS 球的内直径; D_m 为 PS 球的外直径。

当球壳进入炉内后, 与载气间快速建立传热与传质的动态平衡, PVA 溶液球壳温度快速升至湿泡温度 T_{wb} , 水分的蒸发速率由载气-溶液界面层的综合传热速率控制^[4,7]。在忽略 PS 球壳和 PVA 液膜升温至 T_{wb} 吸收的热量后, 球壳吸热的速率 dQ/dt 和 PVA 溶液中水分的蒸发速率 dm/dt 存在关系^[6]

$$\frac{dm}{dt} = \frac{1}{\Delta H_v} \frac{dQ}{dt} = \frac{mC}{\Delta H_v} \frac{dT}{dt} = \frac{1}{\Delta H_v} [A_s h_q (T_g - T_{\text{wb}}) + A_s \sigma E (T_g^4 - T_{\text{wb}}^4)] \quad (4)$$

式中: ΔH_v 为湿球温度下水的汽化潜热; C 为微球的有效热容; T 为球壳的热力学温度; A_s 为球壳的传热表面积 (πD_{left}^2); h_q 为炉内气体通过对流和传导向球壳传热的热传递系数; T_g 为炉内气体的热力学温度; σ 为斯蒂芬-波尔兹曼常数; E 为球壳对炉内体辐射的吸收系数。

根据 Morrison 的理论分析和实验结果, PVA 液膜与载气在炉内的热传递主要通过传导和对流的形式进行, 而通过辐射传递的热量有限, 尤其是炉内载气温度不高 (低于 500 °C) 时辐射传递的热量更有限。因此, PVA 液膜与载气之间通过传导和对流的综合热传递速率将决定 PVA 液膜的吸热速率, 从而决定 PVA 溶液中水分的蒸发速率。对式(4)简化后, 有

$$\frac{dm}{dt} = \frac{\pi \lambda_g D_{\text{left}}}{\Delta H_v} \left[2 + 0.6 \left(\frac{\rho_g D_{\text{left}} \bar{v}}{\mu_g} \right)^{1/2} \left(\frac{c_p \mu_g}{\lambda_g} \right)^{1/3} \right] (T_g - T_{\text{wb}}) \quad (5)$$

式中: λ_g 为载气的热传导系数; μ_g 为载气的粘度; c_p 为载气的质量定压热容。

根据累计损失的水分质量 m_{left} 计算变化的球壳外径 D_{left} 和 PVA 液膜厚度 δ

$$D_{\text{left}} = \sqrt[3]{6(m_{\text{total}} - m_{\text{lost}}) / \pi \rho_{\text{PVA+w}} - (\rho_{\text{ps}} / \rho_{\text{PVA+w}})(D_m^3 - D_i^3) + D_m^3} \quad (6)$$

$$\delta = (D_{\text{left}} - D_m) / 2 \quad (7)$$

如果 PVA 液膜可完全烘干, 则 PVA 层最终厚度 δ_{PVA} 为

$$\delta_{\text{PVA}} = \left[\sqrt[3]{(\rho_{\text{PVA+w}} / \rho_{\text{PVA}})(D_0^3 - D_m^3) \eta + D_m^3} - D_m \right] / 2 \quad (8)$$

式中: D_0 为初始 PVA 液膜的外径; η 为 PVA 溶液的浓度; ρ_{PVA} 为 PVA 原料的密度。

3 计算结果与讨论

3.1 模型求解

由于炉内成球法制备 PVA 涂层的数学模型由微分方程组表达, 求解很难采用解析法, 因此采用了向前差分数值方法求解。另外, 大部分输入参数(载气的密度、粘度、导热系数随温度的变化, 炉温随轴向位置的变化)都是以表格形式给出, 在求解过程中均采用三次样条插值的方法计算任意温度或位置处的参数值。模型的求解首先采用追踪计算 PS 球壳加 PVA 液膜的复合微球下落速度和位移随时间的变化, 当微球飞出高温区后 ($z > 1.4$ m), 如果 $\delta > \delta_{\text{PVA}}$ 则说明 PVA 涂层未烘干, 收集区得不到 PS-PVA 双层球。

以空气为载气, PS 球内直径 400 μm , PS 球壁厚 15 μm , PVA 水溶液的质量分数为 2%, 包裹 PS 球后 PVA 水溶液的直径 470 μm , 炉内设定温度为 200 °C。计算结果表明, 微球下落 2.0 s 后, 在距离入口 1.31 m 的地方, PVA 水溶液烘干后固化成 PVA 涂层, 涂层厚度 0.35 μm 。从入口到烘干处之间的速度变化示于图 1, 进料初始, 微球由静止到运动, 速度迅速上升, 达到最大值后因拽力增加, 速度逐渐减慢, 最后飞离高温区。下落过程中微球表观密度和 PVA 涂层厚度与炉内位置关系见图 2。包裹 PVA 水溶液的 PS 微球, 在下落过程中, 随着水分蒸发, PVA 涂层逐渐变薄, 最后固化成球壳, 同时涂层厚度降低, 微球表观密度也降低。

3.2 气体组分的影响

分别以空气, Ar, He 及它们的混合气体为载气, 炉内温度设定为 473 K, PS 球内直径 200 μm , 壁厚 5 μm , PVA 水溶液的质量分数为 10%, 包裹 PS 球后 PVA 水溶液的直径 300 μm , 计算结果示于图 3。从图 3 知, 涂层的最终厚度约 2.6 μm , 但干燥所需要飞行的距离却有差异, 干燥所需的飞行距离越长干燥需要的时间也越

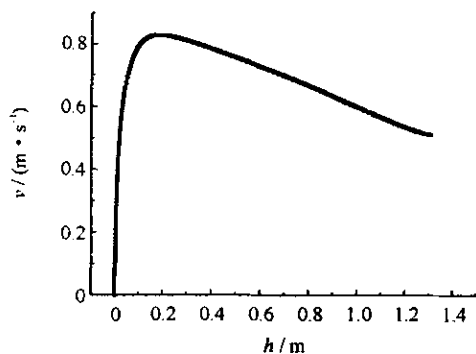


Fig. 1 Velocity of microspheres in function of displacement of furnace

图 1 微球下落速度与炉内位置关系

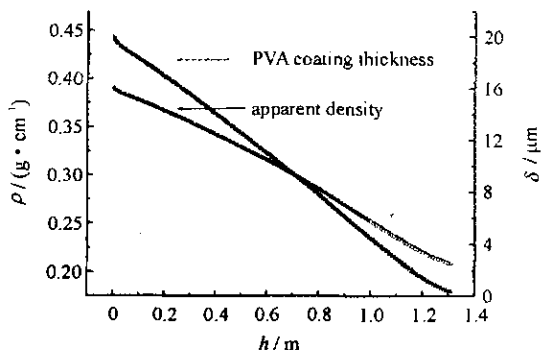


Fig. 2 Microsphere apparent density and PVA coating thickness in function of displacement of furnace

图 2 下落过程中微球表观密度和 PVA 涂层厚度与炉内位置关系

长。空气与纯 Ar 的实验结果相当,需要飞行 1.4~1.5 m,干燥时间是最长的。由于 He 的导热系数明显高于 Ar 和空气,因此,随着 He 含量增高,水蒸发速度增加,PVA 干燥加快。

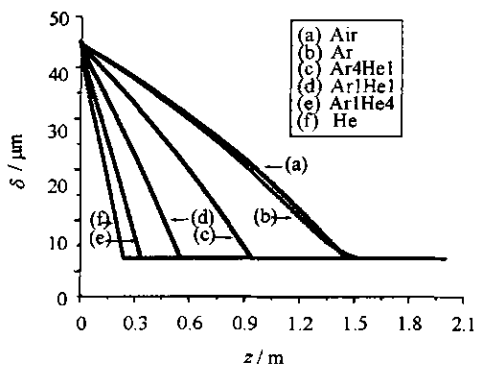


Fig. 3 Thickness of PVA coating in function of the microsphere displacement under different kind of furnace atmosphere

图 3 不同载气条件下 PVA 液膜厚度变化

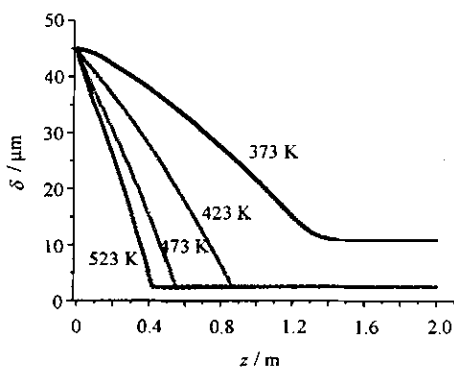


Fig. 4 Thickness of PVA coating in function of the microsphere displacement under different furnace temperature

图 4 不同炉内温度条件下 PVA 液膜厚度变化

3.3 炉内温度的影响

以 Ar 和 He 为 1 : 1 的混合气体为载气,炉内温度分别设定为 373,423,473 和 523 K,PS 球内直径 200 μm,壁厚 5 μm,PVA 水溶液的质量分数为 10%,包裹 PS 球后 PVA 水溶液的初始直径 300 μm,计算结果示于图 4。结果表明,炉内温度升高,有利于 PVA 涂层的干燥,炉内温度偏低时,微球 PVA 涂层不能烘干,如图 4 中炉温 373 K 时的情况,收集不到 PS-PVA 双层球。

3.4 PS 微球直径的影响

以 Ar 和 He 为 1 : 1 的混合气体为载气,炉内温度设定为 473 K,PS 球内直径分别为 200,250,300,350 和 400 μm,壁厚 5 μm,PVA 水溶液的质量分数为 10%,PVA 水溶液的初始直径分别为 300,350,400,450 和 500 μm,计算结果示于图 5。结果表明,随着 PS 微球直径增大,在其它条件相同情况下,尽管最终得到的 PVA 涂层厚度由 2.6 μm 减少到 2.2 μm,但 PVA 涂层干燥却需要更长的飞行距离。因此,小直径微球的 PS 涂层可以更厚些。

3.5 PS 微球壁厚的影响

以 Ar 和 He 为 1 : 1 的混合气体为载气,炉内温度设定为 473 K,PS 球内直径 200 μm,壁厚分别为 3,5,10,15 μm,PVA 水溶液的质量分数为 10%,包裹 PVA 水溶液后的初始厚度相同,都是 45 μm。计算结果表明,尽管 PS 球壁厚相差较大,但计算结果除得到 PVA 涂层厚度略有差异外,其它结果基本一致。

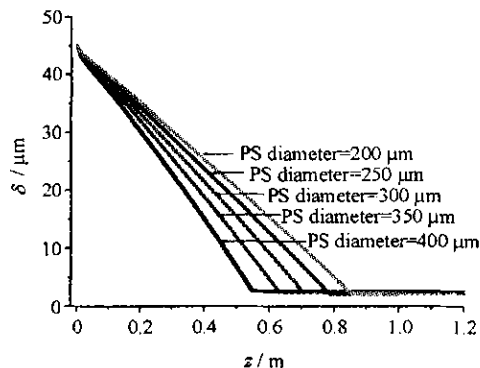


Fig. 5 Thickness of PVA coating in function of the microsphere with different PS diameter

图 5 不同 PS 直径条件下 PVA 液膜厚度变化

3.6 PVA 水溶液含量的影响

以 Ar 和 He 为 1 : 1 的混合气体为载气,炉内温度设定为 473 K,PS 球内直径 200 μm ,壁厚 5 μm ,PVA 水溶液的质量分数分别为 3%,5%和 10%,包裹 PVA 水溶液后的初始直径 300 μm ,计算结果表明,微球干燥时间和飞行距离基本一致。因此,在制备较厚 PVA 涂层时,应考虑增加 PVA 溶液的含量。

3.7 讨论

为了计算方便,对模型进行了简化。在实验过程中,因 PS 微球由乳液法制备,球内包裹一定的水分,微球表观密度增加,复合微球在炉内的烘干时间变短;而这些水分还会吸收部分热量,导致实际烘干时间较理论预测的长。另外,计算过程中未考虑 PVA 涂层完全烘干后的情况以及表面张力的影响。在微球下落过程中,不仅是 PVA 涂层的干燥过程,而且还存在 PVA 涂层受表面张力作用自动收缩成球的过程,因此,干燥太快微球的球形度将降低;炉温较高时虽然烘干速度快,但烘干后的微球球壳软化变形,微球形度变差。

4 结 论

本文介绍了采用炉内成球技术在 PS 微球表面制备 PVA 涂层的原理,分析了 PVA 涂层的制备过程,建立了初步的粒子运动模型和传热传质模型;探讨了不同直径、不同壁厚的 PS 微球,在不同载气、不同炉温、不同浓度条件下的计算结果。模拟计算结果表明,PS 壁厚和直径对 PVA 涂层制备的实验结果影响不大,在现有设备上,使用 He 含量高的混合气体,提高炉内温度,增加 PVA 质量分数有利于制备厚 PVA 涂层。

参考文献:

- [1] Alan K B, John Z G, Eben M. Fabrication of polyvinyl alcohol coated polystyrene shells[J]. *J Vac Sci Technol*, 1987, **A5**(6):3417-3421.
- [2] Crawley R J. A hollow droplet generator for polymer shell production[J]. *J Vac Sci Technol*, 1986, **A3**(3): 1138-1141.
- [3] Campbell J H, Grens J Z, Poco J F. Preparation and properties of hollow glass microspheres for use in laser fusion experiments[R]. UCRL-53516. Livermore: University of California Press, 1983.
- [4] 邱龙会, 傅依备, 魏芸, 等. 液滴法制备空心玻璃微球的模拟计算[J]. *强激光与粒子束*, 2002, **14**(3): 397-402. (Qiu L H, Fu Y B, Wei Y, et al. Mathematical simulation of the physical process to fabricate hollow glass microspheres by liquid droplet method. *High Power Laser and Particle Beams*, 2002, **14**(3): 397-402)
- [5] 漆小波, 李波, 唐永建, 等. 载气环境对液态空心玻璃微球运动状态的影响[J]. *强激光与粒子束*, 2005, **17**(4): 547-551. (Qi X B, Li B, Tang Y J, et al. Influence of furnace atmosphere properties on kinetic behaviors of liquid hollow microsphere. *High Power Laser and Particle Beams*, 2005, **17**(4): 547-551)
- [6] 漆小波, 唐永建, 李波, 等. 空心玻璃微球与载气之间传热过程的影响因素[J]. *强激光与粒子束*, 2005, **17**(5):719-723. (Qi X B, Tang Y J, Li B, et al. Investigation on heat transfer between furnace atmosphere and hollow glass microspheres. *High Power Laser and Particle Beams*, 2005, **17**(5):719-723)
- [7] Dorogotvtsev V M, Akunets A A. Influence of the properties of the furnace atmosphere on microsphere quality[J]. *Fusion Technology*, 1997, **31**: 411-417.

Theoretical simulation of PVA coating using drop-tower technique

ZHANG Zhan-wen, QI Xiao-bo, TANG Yong-jian, LI Bo, WANG Chao-yang, HUANG Yong
(Research Center of Laser Fusion, CAEP, P. O. Box 919-987, Mianyang 621900, China)

Abstract: Polyvinyl alcohol(PVA) capsule layer, as a gas barrier, were developed for the inertial confinement fusion(ICF) program. This paper presented the simulation study on fabrication of PVA coating using drop-tower technique. Based on the heat, mass and momentum transfer of the transformation process, a physical model was established and the related mathematic model was developed. The influence of processing parameters on the transformation was simulated. The key processing parameters that greatly affected the gel-to-shell transformation and the resulting PVA properties had been found to be initial PVA concentration, PS diameter, furnace temperature profile and thermal conductivity of the furnace gas.

Key words: Inertial confinement fusion; Drop tower technique; PVA coating; Theoretical simulation