

文章编号: 1001-4322(2005)07-1016-03

高钾空心玻璃微球的制备*

杜守德, 李 波, 师 韬, 唐永建

(中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900)

摘 要: 以无机化合物为初始原料, 选择合理的玻璃溶液配方和成球条件, 用液滴法制备出直径 200 μm , 壁厚 2 μm , K_2O 摩尔分数大于 10% 的空心玻璃微球(HGM)。利用扫描电镜 X 射线能量色谱仪对玻璃球壳的组分进行了分析。结果表明, 所制备的高钾空心玻璃微球各项技术指标能基本满足神光-II 物理实验的要求, 微球壳成份实测结果与理论计算结果吻合。

关键词: 液滴法; 高钾空心玻璃微球; 惯性约束聚变(ICF); 摩尔百分含量

中图分类号: TL639 **文献标识码:** A

在惯性约束聚变(ICF)研究中, 为了获取玻璃靶丸内氦、氘燃料气体的约束情况, 需要在燃料气体中掺入少量的氩气(Ar)作为诊断气体^[1]。但注入法充 Ar 涉及到玻璃微球打孔、堵胶等特殊工艺, 目前在国内尚未得到实际应用。由于 K^+ 的特征谱线与 Ar 线非常接近, 可在空心玻璃微球球壳中掺入一定含量的 K^+ 作为诊断离子(球壳中 K_2O 的摩尔分数 10%~15%), 通过观察 K^+ 的特征谱线变化可以间接了解靶丸内燃料气体的约束情况。有关空心玻璃微球的制备已有不少报道^[2~5], 但玻璃球壳中的 K^+ 主要以网络改性剂形式引入, 并且 K_2O 的摩尔分数一般低于 3%^[2,3]。本文首次以无机化合物为初始原料, 通过选择合理的工艺条件, 利用液滴炉成功制备出了直径 200 μm , 壁厚 2 μm , K_2O 摩尔百分含量大于 10% 的高钾空心玻璃微球, 为神光-II 物理实验提供了合格的靶球。

1 实 验

1.1 高钾空心玻璃微球的制备

以无机化合物作为初始原料(所用试剂均为分析纯), 根据目标空心玻璃微球钾含量的要求用适量的蒸馏水先溶解一定比例的 KOH, NaOH 和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 并加热至 90 $^\circ\text{C}$, 边搅拌边缓慢加入到硅酸(H_2SiO_3)中, 直至硅酸全部溶解, 随后用 50 mL 蒸馏水将适量的硼砂溶解后加入到上述溶液中, 经充分搅拌混合后, 用孔径为 10 μm 的滤布过滤, 配制成 250 mL 玻璃溶液, 并于 5 $^\circ\text{C}$ 下储存。在使用前 3 h 用蒸馏水溶解适量的尿素与原溶液混合均匀并将其稀释到所需浓度, 由液滴发生器产生均匀的液滴降入炉内, 连续经过封装、烘干、精炼、冷却 4 个阶段最后形成空心玻璃微球。

1.2 HGM 的几何特性及成分测量

玻璃球壳的平均直径和壁厚由同一批 HGS 中随机挑选的 10 个, 在 Leitz 干涉显微镜下测量所得。空心玻璃微球的成份用 S-450 型扫描电镜的 X 射线能量色谱仪检测。

2 结果与讨论

2.1 玻璃溶液初始组分的影响

在液滴法制备 HGM 过程中所使用的玻璃溶液中玻璃质的摩尔分数一般在 10%~18% 范围内变化, 可以根据目标空心玻璃微球的直径、壁厚变化来改变溶液中的玻璃质的摩尔分数。当含有玻璃质的液滴通过精炼区温度为 1 200~1 350 $^\circ\text{C}$ 的多区高温液滴炉后, 在收集盘中可以观察到 3 种产物: HGM、实心玻璃球(glass beads)和发泡的凝胶粒子(dried gel foam)。

实验结果表明高钾空心玻璃微球制备过程中 3 种产物随 SiO_2 的摩尔分数变化情况如图 1 所示: 当 SiO_2 的摩尔分数大于 80% 时, 无论溶液中是否有发泡剂, 收集的主要产物为发泡的凝胶粒子; 当 SiO_2 的摩尔分数在

* 收稿日期: 2004-09-07; 修订日期: 2005-04-06

基金项目: 国家 863 计划项目资助课题

作者简介: 杜守德(1970—), 男, 硕士研究生, 主要从事靶制备研究工作, 绵阳市 919 信箱 990 分箱。

55%~80%范围内变化时,加入适量的发泡剂所收集的产物中以空心玻璃微球居多;当 SiO₂ 的摩尔分数低于 55%时,即使加入足量的发泡剂,收集的产物中实心球比重仍较大。

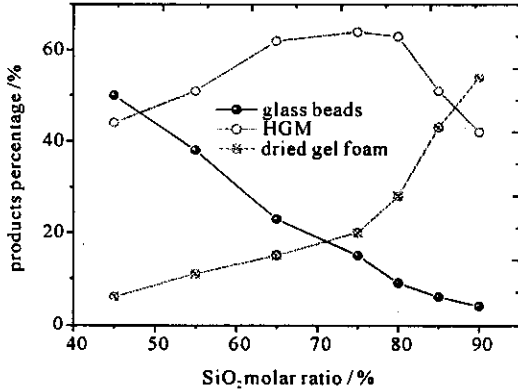


Fig. 1 Influence of SiO₂ molar ratio in solutions on the product percentage

图 1 溶液中 SiO₂ 摩尔百分含量对产物的影响

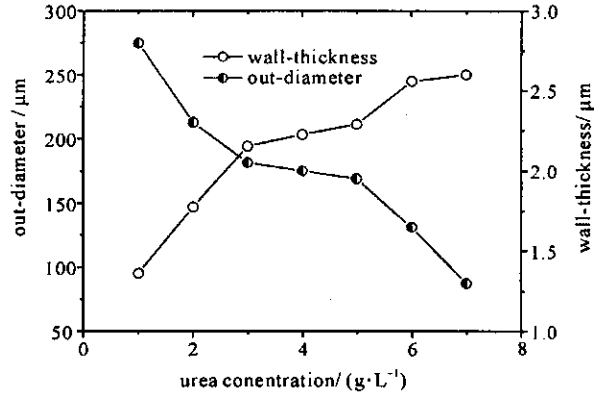


Fig. 2 Wall-thickness and out-diameter vs the mass concentration of urea in the solutions

图 2 玻璃微球直径和壁厚随尿素含量的变化

2.2 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。实验结果表明以尿素为发泡剂(热分解温度为 132.7 °C),能分解释放出氨和二氧化碳,起到了上述两种作用。

采用表 1 中玻璃溶液的配方预先配制原溶液,用蒸馏水将其稀释至玻璃质分数为 13.5%的玻璃溶液,分别加入不同含量的发泡剂进行实验。结果如图 2 所示,随着发泡剂质量浓度增加,玻璃球壳壁厚降低,直径有所增加。当发泡剂质量浓度在 3~5 g/L 范围变化时所制备的玻璃微球直径分布范围主要集中在 200 μm 左右,壁厚约 2 μm,球心度与壁厚均匀性也能基本满足实验用靶的要求;当发泡剂质量浓度高于 6 g/L 时,球壳直径最大可达到 250 μm,但壁厚仍呈变薄趋势。

表 1 玻璃溶液和玻璃球壳中玻璃形成物所对应的氧化物的摩尔百分含量

Table 1 Molar ratios of glass forming oxides in solutions and HGM

oxides	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	B ₂ O ₃	Li ₂ O
molar ratios of glass forming oxides in the solutions/%	76.2	20.2	1.9	1.5	0.2
theoretic value of molar ratio of glass forming oxides in HGM/%	83.3	13.7	1.7	1.1	0.2
test value of molar ratio of glass forming oxides in HGM/%	85	13.5	1.5	—	—

注: HGM 中氧化物的摩尔分数按 Na₂O, K₂O, B₂O₃, Li₂O 损失率分别为 20%, 38%, 34% 和 10% 计算所得^[4]。

2.2 多区高温液滴炉内温度分布

多区高温液滴炉由液滴发生器、立式高温炉和抽气系统 3 部分组成。大量的实验结果表明要制备高质量的空心玻璃微球,精炼区温度一般不能低于 1 200 °C,其温度在 1 200~1 350 °C 范围内变化对成球影响不大;但其它各区(θ₁~θ₅ 各代表封装区、烘干 I 区、烘干 II 区、烘干 III 区和精炼区的温度, d₀ 代表小孔板的孔径, f 代表液滴发生器的射频, p 代表相对进料压力, v 代表抽气线速度)温度分布的选择必须根据特定的玻璃溶液及目标空心玻璃微球的几何尺寸来作不同的选择。采用优化选择的方法,依次调节和选择液滴发生器的小孔板孔径、进料压力、射频、封装区、烘干区、精炼区和抽气速度等工艺条件,在表 2 所示的成球工艺条件下,能够制备出高品质的目标空心玻璃微球。

表 2 空心玻璃球壳成球工艺条件

Table 2 Technical conditions of preparing HGM

d ₀ /μm	f/kHz	p/kPa	θ ₁ /°C	θ ₂ /°C	θ ₃ /°C	θ ₄ /°C	θ ₅ /°C	v/(L·h ⁻¹)
130	11.7	34	200	130	150	300	1 300	900

2.3 抽气速率的影响

在液滴炉收集区底部有一抽气装置,其主要作用是消除可能在过渡区产生的气体对流与烟囱效应。抽气速率的大小直接影响凝胶球在炉内的渡越时间,使凝胶球的受热时间随微球的组分产生变化。据文献[4]报道

HGM 中 K_2O 的损失率为 38%, 因此制备高钾空心玻璃微球要求抽气速度比制备普通微球要大, 以尽量减少 K_2O 在精炼区挥发所造成的损失; 适当增加抽气速率, 还能有效抑制凝胶球向上飞逸, 增加微球的收集率。实验表明, 当抽气速度在 $800 \sim 1\,000\text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 范围内变化时, 所制备的产物中 HGM 直径与壁厚的最大分布出现在目标值附近。

2.4 玻璃微球的组分测量与挑选

采用 S-450 型扫描电镜的 X 射线能量色谱仪 EDAX9100/60 对由原始溶液分 3 次实验所收集的 1[#], 2[#], 3[#] 玻璃微球样品分别进行测试, 测试结果见表 3。

表 3 玻璃球壳中氧化物摩尔百分含量测试结果

HGM samples	molar ratio of glass forming oxides in HGM/%		
	K_2O	Na_2O	SiO_2
1 [#]	14.1	1.4	84.4
2 [#]	13.2	1.5	85.4
3 [#]	12.8	1.5	85.7
average value	13.5	1.5	85

根据 ICF 物理实验的要求, 对玻璃微球进行挑选: 用 TM-50 测量显微镜选出直径符合要求的玻璃微球; 用 Leitz 干涉显微镜从直径符合要求的玻璃微球中挑选壁厚、同心度同时满足实验要求的玻璃微球。将符合以上要求的玻璃微球进行预充气并跟踪测量, 选择保气性能达到实验要求的玻璃微球作为实验用球。

3 结 论

本文以无机化合物为初始原料, 通过工艺条件选择, 利用液滴法成功制备出 K_2O 摩尔分数大于 10% 的空心玻璃微球, 成球率达 60%。经挑选后的高钾空心玻璃微球能全部满足实验要求, 并已成功地运用于神光-II 物理实验。

实验所制备的高钾玻璃微球球壳成份实测结果与理论计算结果相比较: K_2O 的摩尔百分含量基本吻合, Na_2O 和 SiO_2 含量略低, 表明理论计算对玻璃溶液配方具有一定的指导意义。

参考文献:

- [1] Feaerherd J K, Farnum E H. Micromachining of laser fusion target[J]. *J Vac Sci Technol*, 1981, **18**(3):1284-1285.
- [2] 邱龙会, 傅依备, 汪小琳, 等. 液滴法制备高尺度比玻璃球壳的研究[J]. 强激光与粒子束, 1999, **11**(4):465-469. (Qiu L H, Fu Y B, Wang X L, et al. Fabrication of hollow glass microspheres with high aspect ratios by liquid droplet method. *High Power Laser and Particle Beams*, 1999, **11**(4):465-469)
- [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. (Hu G C, Li H Z, Wei S, et al. Research of production techniques about hollow glass microspheres. *High Power Laser and Particle Beams*, 1995, **7**(2):183-188)
- [4] 杜守德. 壁厚 $1\ \mu\text{m}$ 以下薄壁空心玻璃微球生产工艺研究[R]. 中国国防科技报告, 1998. (Du S D. Research of production techniques about hollow glass microsphere with wall-thickness less than 1 micron. Technological Report of China National Defence, 1998)
- [5] Compbell J H, Dunsmuir J H. Preparation and properties of hollow glass microspheres for used in laser fusion experiments[R]. UCRL-53516.

Fabrication of high molar ratio K_2O hollow glass microsphere for laser fusion research

DU Shou-de, LI Bo, SHI Tao, TANG Yong-jian

(Research Center of Laser Fusion, CAEP, P. O. Box 919-990, Mianyang 621900, China)

Abstract: With inorganic compounds, hollow glass microsphere (HGM) of above 10% molar ratio K_2O was prepared by liquid-droplet method. The glass forming oxides content in solutions and technical conditions of preparing were optimized and selected. The molar ratios of glass forming oxides in shell of HGM were analyzed by means of EDA-X device. The results showed that the diameter, wall-thickness, concentricity and sphericity of HGM satisfied the physical experiments on the SG-II device. Test value of molar ratio of glass forming oxides in HGM were closed to theoretic value.

Key words: Liquid-droplet method; High molar ratio K_2O hollow glass microsphere; ICF; Molar ratio