



干凝胶法制备惯性约束聚变靶用厚壁空心玻璃微球

高聪^{①②}, 漆小波^{①*}, 魏胜^①, 张占文^①, 李波^①, 师涛^①, 初巧妹^①

① 中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900;

② 四川大学化工学院, 成都 610065

* E-mail: xbqi@caep.ac.cn

收稿日期: 2010-12-31; 接受日期: 2011-04-11

国防科技重点实验室基金资助项目(批准号: 91400C6806030908)

摘要 为实现惯性约束聚变靶用厚壁(5~10 μm)空心玻璃微球(Hollow Glass Microsphere, HGM)的干凝胶法制备, 从数值模拟和工艺实验两个方面研究了玻璃配方发泡剂种类和含量、炉内载气组分、压力和温度对厚壁 HGM 制备过程及其壁厚的影响. 结果表明, 针对厚壁 HGM 在炉内成球过程中停留时间短的特点, 需要对玻璃配方以高表面张力和低高温粘度为目标进行优化设计, 需选用分解温度高和分解速率慢的发泡剂, 并对发泡剂含量进行精确控制. 提高载气中氩气的体积比例有利于增加 HGM 的壁厚. 由于载气压力可调范围有限, 提高载气压力不能显著增大 HGM 的壁厚. 升高载气温度将减小 HGM 的壁厚, 但有利于提高 HGM 的品质和合格率. 当载气中氩气的体积分数在 80%~95%、载气压力在 $1.0 \times 10^5 \sim 1.25 \times 10^5$ Pa、炉温在 $1600^\circ\text{C} \sim 1800^\circ\text{C}$ 时, 能制备得到壁厚 5~10 μm 、直径 200~300 μm 的 HGM, 其球形度、壁厚均匀性和表面光洁度较好, 但合格率还有待进一步提高. 厚壁 HGM 的抗压强度、抗张强度和对氩气的渗透系数都随着壁厚的增大而逐渐下降.

关键词

空心玻璃微球
干凝胶法
惯性约束聚变
靶制备

在激光惯性约束聚变(Inertial Confinement Fusion, ICF)物理实验中, 空心玻璃微球(Hollow Glass Microsphere, 简称 HGM)因耐压强度高、球形度好、壁厚均匀、表面光洁度高、渗透系数低等特点, 是 ICF 高能密度物理实验中广泛应用的一种燃料容器^[1]. 随着我国激光驱动器的快速发展和高能密度物理实验研究的深入, 不仅双壳层靶需要壁厚(10~20 μm)的 HGM^[2], 而且小收缩比高能密度物理实验也需要壁厚范围较宽的厚壁(5~10 μm)的 HGM. ICF 靶用 HGM 的制备方法主要有液滴法^[3]、干凝胶法^[4]、辉光放电

涂层球壳烧结法^[5]、溅射沉积法^[6]等. 液滴法 HGM 因传热传质量的限制而无法制备壁厚大于 5 μm 的 HGM^[7]. 虽然辉光放电涂层球壳烧结法和溅射沉积法可以实现厚壁(5~30 μm)HGM 的可控制备, 但因制备技术复杂、工艺环节多, 产率和成品率都不高^[8], 并且都以高品质的可降解芯轴微球为前提, 而可降解芯轴微球的研制在国内还刚刚起步, 因此, 目前国内还无法采用这两种方法制备厚壁 HGM. 相对于液滴法, 干凝胶法不仅能显著拓展 HGM 的直径和壁厚, 而且还大大放松了对玻璃成分选择的限制, 从而能

满足 ICF 物理实验对 HGM 耐压强度、渗透性能以及高 Z 元素掺杂等多方面的苛刻要求。但是, 与液滴法相比, 干凝胶法的工艺过程更复杂、对 HGM 性能一致性的控制难度更高^[9, 10]。为实现壁厚较厚(5~10 μm)的 HGM 的干凝胶法制备, 本文从数值模拟和工艺实验两方面研究了干凝胶粒子配方、炉内载气组分和压力、炉温对 HGM 壁厚的影响, 并进一步研究了厚壁 HGM 的耐压强度和渗透性能, 为大壁厚(>10 μm) HGM 的制备探索了关键技术。

1 炉内法制备厚壁 HGM 的难点分析

从干凝胶法制备空心微球的成球原理^[9]可知, 其炉内成球过程是一个干凝胶粒子的几何形状、物理运动、质量、成分、结构、以及物理化学特性等变化相互影响并耦合在一起的快速进行的过程, 干凝胶粒子自上而下自由下落的过程中分别经历吸热、封装、气泡形成及聚并、精炼、冷却 5 个阶段。干凝胶粒子的有效封装和发泡是成为空心微球的前提, 干凝胶粒子的吸热升温速率是封装发泡过程能够有效完成的基础。液态 HGM 在精炼温度区间的停留时间是炉内成球过程中的关键环节, 其不仅直接决定 HGM 的球形度、同心度和壁厚均匀性, 而且对 HGM 玻璃壳层的成分和结构、强度、渗透性能、表面粗糙度等也有重要影响。

为评估在制备厚壁(纵横比<50)HGM 的炉内成球过程中能否有效完成最为关键的吸热封装和精炼过程, 采用干凝胶法炉内成球过程理论模型^[10]模拟计算了低纵横比 HGM 在炉内成球过程中吸热封装和精炼温度区间内的停留时间变化, 图 1 给出了不同发泡剂含量的粒径 200 μm 的干凝胶粒子在载气组分 $n_{\text{Ar}}:n_{\text{He}}=3:1$ 、载气压力 0.1 MPa、炉温 1900 K 条件下的计算结果。由图可见, 对于随着 HGM 壁厚的增大(即纵横比的减小), 其在炉内成球过程中吸热封装和精炼温度区间内的停留时间逐渐缩短: 随着 HGM 纵横比从 50 减小至 10, 液态 HGM 在精炼温度区间(1900 K)的停留时间从 6.1 s 缩短至 3.1 s, 而在干凝胶粒子的吸热封装温度区间(300~1123 K)的停留时间从 0.9 s 缩短至 0.5 s, 两个温度区间的停留时间都缩短了近 50%。干凝胶粒子在吸热封装阶段停留时间的缩短, 将导致干凝胶粒子表面的升温速率过高, 使得干凝胶粒子内部的温差应力来不及释放和发泡剂

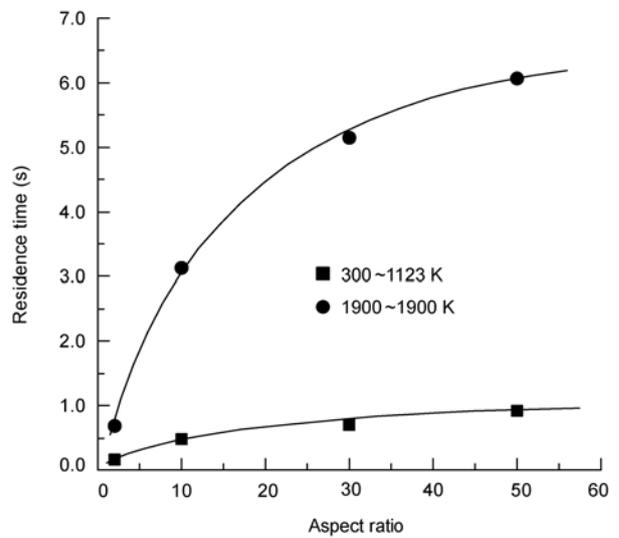


图 1 液态空心玻璃微球在不同温度区间停留时间随纵横比的变化

的过快分解而炸裂, 致使干凝胶粒子完成有效封装和发泡而成为空心球的比例下降。随着 HGM 纵横比的减小(即壁厚的增大), 液态 HGM 在精炼温度下的停留时间越来越短, 玻璃化反应和球形化的时间也就越来越短, 玻璃液中的微缺陷来不及消除、表面张力也来不及修正玻璃液泡的球对称性, 以至于冷却固化的玻璃壳层中存在微缺陷而使强度和渗透系数大幅下降, HGM 的球形度、壁厚均匀性和表面光洁度也达不到 ICF 物理实验对靶丸的苛刻要求。

进一步的成球过程理论模拟研究结果和工艺实验均表明^[9, 10], 制备满足 ICF 靶用要求的厚壁(>10 μm) HGM 的难度要远大于大直径(>600 μm) HGM 的制备难度: 虽然可以较为容易地制备得到壁厚大于 10 μm 的空心结构的玻璃微球, 但其中能满足 ICF 物理实验对靶丸球形度(>99.5%)、壁厚均匀性(>98%)和表面粗糙度(RMS<50 nm)等苛刻要求的高品质厚壁 HGM 的比例远低于大直径(>600 μm) HGM 的合格率。这是炉内成球原理的必然结果: 由于 HGM 内气泡的密度与玻璃的密度严重不匹配(相差近 3 个数量级), 在液态玻璃可流动时, 其内部的气泡必然会上浮, 导致 HGM 的壁厚越厚, 其同心度和壁厚均匀性越差。

由于高温干凝胶炉高温区的长度有限, 并且, 载气组分和压力对 HGM 炉内停留时间的影响也很有限^[11, 12], 因此, 厚壁 HGM 在吸热封装和精炼阶段的停留时间必然很短。鉴于上述难题, 根据炉内法成球

原理和对成球过程影响因素的分析,可采用以下技术路线: 1) 对玻璃配方进行优化设计,提高其在精炼温度下的表面张力、降低粘度、提高其澄清速率,以有助于液态 HGM 在精炼温度下在有限的停留时间内完成玻璃化反应和球对称化流动; 2) 选用在较高温(400~600°C)下梯度分解的发泡剂并优化发泡剂的含量,以降低发泡剂分解气体被封装的效率和比例; 3) 调整载气组分,减少氦气比例、提高氩气含量,不仅可降低载气的热传导系数以减缓干凝胶粒子在吸热封装阶段的升温速率,而且还能减少氦气通过液态玻璃渗透进入 HGM 的体积,从而提高 HGM 的壁厚; 4) 提高精炼温度以有助于液态 HGM 在有限的停留时间内完成玻璃化反应和球对称化流动,从另一方面克服液态 HGM 在精炼温度下停留时间不足的难题.

2 实验及参数测量

2.1 玻璃配方的设计

玻璃的物理、化学性能主要取决于其化学成分及结构状态. 空心玻璃微球的成分设计就是将上述玻璃成分中各氧化物的种类和含量根据目标参数进行优化,以达到空心玻璃微球几何、物理和化学性能以及制备工艺条件的最优. 鉴于 ICF 物理实验对 HGM 靶丸球形度、壁厚均匀性和表面光洁度的苛刻要求,厚壁 HGM 在耐压极限方面的固有优势,以及在炉内成球过程中厚壁 HGM 密度匹配较差的特点,玻璃配方的设计应优先确保 HGM 球对称性和成球性能,可以适当牺牲玻璃的力学性能,即以高表面张力、低高温粘度为配方设计目标. 鉴于此,根据玻璃成分与性能之间的预测模型^[13],以上述玻璃性能要求为成分设计目标,优化设计得到了适合于制备厚壁 HGM 的玻璃配方(如表 1 所示).

表 1 厚壁 HGM 的玻璃配方

Composition	Percentage (wt%)
SiO ₂	70.6
B ₂ O ₃	2.0
Li ₂ O	5.0
Na ₂ O	18.0
K ₂ O	4.4

2.2 干凝胶粒子的制备

干凝胶粒子的制备采用溶胶-凝胶法工艺路线. 首先,以正硅酸乙酯和硼酸三丁酯为原料、乙醇作溶剂,在亚化学计量水的作用下,在 65°C 下酸催化水解 8 h 得到 SiO₂-B₂O₃ 溶胶前体; 其次,将溶胶前体与碱金属的硝酸盐或乙酸盐以及不同尿素含量的水溶液混合,并加入适量乙醇,密封后置于 100°C 下凝胶、老化; 然后,将湿凝胶在 100°C 下真空烘干; 最后将干凝胶研磨、筛分,得到不同粒径和发泡剂含量的干凝胶粒子. 更详细的制备流程及工艺参数参见文献[14].

2.3 干凝胶粒子的炉内成球

干凝胶法制备空心玻璃微球的炉内成球过程是在复合高温干凝胶微球制备炉中进行的,其复合高温干凝胶微球制备炉的结构示意图和详细介绍参见文献[4],干凝胶粒子在炉内的成球过程描述详见文献[9]. 根据目标 HGM 的直径和壁厚选择适当发泡剂含量和粒度范围的干凝胶粒子,选择合适的载气组份、温度和压力,制备得到适于 ICF 靶用的 HGM.

2.4 HGM 的参数测量

在制备得到 HGM 后,采用 TM-50 测量显微镜和 Leitz 干涉显微镜分别测量 HGM 的直径 D 、壁厚 t_w 、球形度和同心度,采用 Digital 原子力显微镜测量 HGM 的表面粗糙度.

在同一批次 HGM 中挑选 50 枚直径相近、壁厚不同、同心度和球形度均大于 98% 的 HGM,逐枚放入如图 2 所示的 HGM 耐外压极限压力测试系统,以氦气作为高压气源,连续缓慢增加气压,记录 HGM 破损时的极限压力 P_b . 然后,由 HGM 的 P_b 、 D 和 t_w

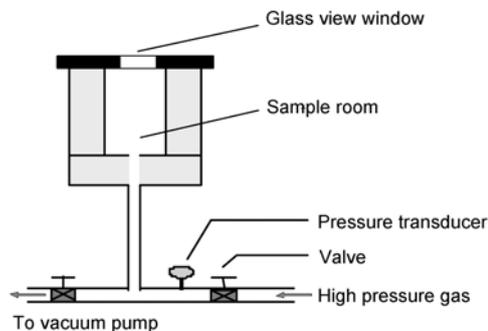


图 2 HGM 耐外压极限压力测试系统示意图

根据公式 $\sigma_c=(P_b D)/(4t_w)$ 计算得到HGM的抗压强度 σ_c .

在同一批次HGM中挑选50枚直径相近、壁厚不同、同心度和球形度均大于98%的HGM,逐枚放入如图3所示的HGM耐内压极限压力测试系统,采用分步充气法测定HGM的耐内压极限压力 P_f .然后,由HGM的 D , t_w 及 P_f 根据 $\sigma_t=(P_f D)/(4t_w)$ 计算得到HGM的抗拉强度 σ_t .

在同一批次HGM中优选30枚直径相近、不同壁厚的HGM,在如图3所示的高压充气系统中用热扩散法在300°C下分两步充入氦气:第一步压力为74.6 MPa,第二步压力为95.5 MPa,各步停留时间为24 h,充气结束后,快速降低充气室温度至室温,取出HGM,立即采用白光干涉法测量HGM内的氦气密度,根据修正的真实气体状态方程计算得到HGM内的氦气压力.然后,用白光干涉法分别于7, 28, 100和200 d后跟踪测量HGM内的氦气压力.最后,根据各HGM内压随时间的变化曲线统计计算HGM在室温下对氦气的渗透系数 K_p .

3 结果与讨论

3.1 干凝胶粒子发泡剂种类及含量对HGM壁厚的影响

干凝胶粒子中发泡剂种类及含量的控制是提高HGM壁厚的有效途径,也是工艺实验中采用的主要方法之一.虽然尿素在液滴法制备HGM过程中是一种良好的发泡剂,但在干凝胶法的炉内成球过程中,由于干凝胶的熔点(500°C~800°C)远高于尿素的分解温度(130°C~400°C),尿素分解产生的大部分气体都没有被封装在微球内部,因此,仅采用尿素作为发

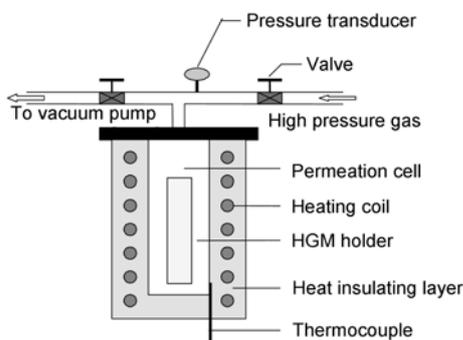


图3 HGM热扩散法高压充气系统示意图

泡剂时,其发泡效率并不高,只有约30%的干凝胶粒子能够发泡成为空心微球.为此,与制备大直径HGM的方法^[14]相同的是,采用了碱金属的硝酸盐和乙酸盐作为复合发泡剂,不同的是,在制备厚壁HGM时,根据硝酸盐和乙酸盐的发泡效率的差异^[14],提高了硝酸盐的使用量、同时降低了乙酸盐的比例.具体而言,不再采用尿素作为发泡剂,选用碱金属盐分解气体作为发泡气体.在选择碱金属盐的种类时,钠盐和钾盐都选用硝酸盐,只有锂盐选用乙酸盐.选用硝酸盐和乙酸盐的混合物作为复合发泡剂,主要是考虑到硝酸盐和乙酸盐不同的分解温度和分解产物,以解决在制备厚壁HGM时干凝胶粒子在吸热封装阶段过快的升温速率导致的发泡剂分解气体被封装效率不够的难题.

根据炉内成球过程理论模型^[10]模拟研究了直径200 μm 的干凝胶粒子中发泡剂含量对最终HGM壁厚和纵横比的影响趋势,图4给出了在载气组体积比 $n_{\text{Ar}}:n_{\text{He}}=3:1$ 、载气压力0.1 MPa、炉温1900 K条件下的计算结果.显然,HGM的壁厚和纵横比对干凝胶粒子中的发泡剂含量非常敏感.由此可见,根据各种发泡剂的发泡效率合理选择发泡剂种类和精确控制发泡剂的含量对于制备目标壁厚和纵横比的HGM具有重要意义.

工艺实验也证实了上述结论:全部选用碱金属的硝酸盐作为发泡剂,干凝胶粒子发泡成为空心微球的比例不足30%;全部需用碱金属的乙酸盐作为发泡剂,很难获得壁厚大于8 μm 的厚壁HGM.如采用碱金属的硝酸盐和乙酸盐作为复合发泡剂,调节

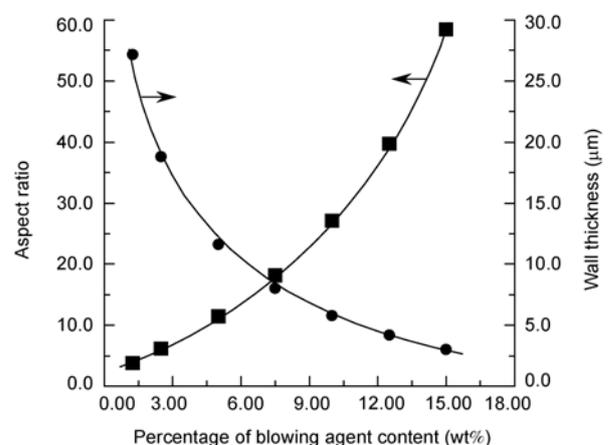


图4 直径200 μm 的凝胶粒子中发泡剂含量对最终HGM壁厚和纵横比的影响

两种盐的比例, 结合优化的炉内成球工艺条件, 可以制备得到壁厚 3~10 μm 的厚壁 HGM.

3.2 载气压力对 HGM 壁厚的影响

对于发泡剂含量一定的干凝胶粒子, 载气压力直接决定液态空心玻璃泡的内外压差, 提高载气压力将使得液态空心玻璃泡内的发泡气体被压缩, 导致其直径减小、壁厚增大^[12]. 可见, 改变载气压力可有效控制 HGM 的壁厚和纵横比. 图 5 给出了液态空心玻璃微球的纵横比和壁厚随炉内载气压力的变化. 由图 5 可见, 随着载气压力的上升, HGM 的壁厚几乎线性增大, 而纵横比则快速下降. 对于内径 300 μm 、壁厚 3 μm 的液态空心玻璃微球, 当载气压力从 0.04 MPa 提高至 0.1 和 0.24 MPa 时, 内径将缩小至 221 和 165 μm , 壁厚将增大至 5.4 和 8.61 μm , 即, 炉内的载气压力提高一倍, HGM 的壁厚增加约 80%.

虽然从理论上讲, 干凝胶炉的炉内载气压力越高越有利于提高 HGM 的壁厚, 但是, 干凝胶炉的实际操作压力不可能提高太多, 因为制备高质量的 HGM 需要干凝胶炉的操作温度达到 1400~1800 $^{\circ}\text{C}$. 对于运行温度如此高、高温区长度超过 3.15 m、容积近 0.8 m^3 的干凝胶炉, 为安全起见, 其内部的载气压力一般不超过 0.2 MPa. 鉴于此, 通过提高载气压力来增大 HGM 壁厚这一方式的效果有限, 必须借助发泡剂含量调节和炉内载气工艺参数优化等其他措施才能进一步增大 HGM 的壁厚.

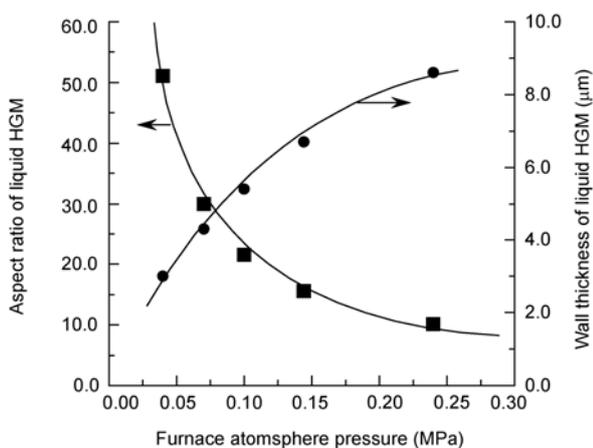


图 5 载气压力对液态空心玻璃微球的纵横比和壁厚的影响

3.3 载气组分对 HGM 壁厚的影响

由上述讨论可知, 仅通过降低发泡剂含量和提高炉内载气压力的方式难以提高 HGM 的壁厚, 尤其是不能在确保合格率的前提下提高 HGM 的壁厚. 鉴于此, 必须于炉内载气工艺参数的优化相结合才能在确保 HGM 质量的前提下有效增加 HGM 的壁厚.

由于氦气的热传导系数大约是氩气的 10 倍, 氦气在玻璃中的渗透系数比氩气大 3~4 个数量级, 因此, 控制载气中氦气和氩气的比例, 不仅可以显著改变载气的热传导系数, 而且还可以控制热扩散进入液态 HGM 内的氦气量. 根据对厚壁 HGM 制备技术难点分析可知, 提高载气的氦气比例, 不仅可以降低载气的热传导系数以延缓干凝胶粒子在吸热封装阶段的表面升温速率, 而且还可以减少以热扩散方式渗透进入液态空心玻璃微球内的氦气体积以降低 HGM 纵横比、提高 HGM 壁厚.

图 6 给出了载气组分对 HGM 壁厚分布影响的工艺实验(干凝胶粒子平均粒径 200 μm 、发泡剂含量 5%、载气压力 0.1 MPa, 载气温度 1600 $^{\circ}\text{C}$)统计结果. 由图 6 可见, 载气组分对 HGM 壁厚分布的影响非常显著. 随着载气中氦气的体积含量从 50% 增加到 80%, HGM 的平均壁厚从 4.1 μm 增大到 7.9 μm . 其原因主要是因为改变载气组分可以较大程度上改变载气的热传导系数和渗透系数. 提高载气中的氦气比例, 可以显著降低干凝胶粒子在吸热阶段的升温速率, 延缓了封装过程^[11], 降低了发泡剂分解气体被封装的

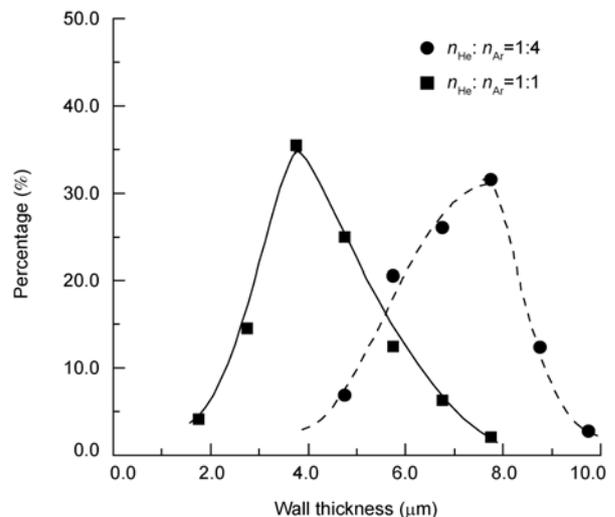


图 6 载气组分对 HGM 壁厚分布的影响

效率, 因此有利于制备得到小纵横比(即厚壁)的 HGM. 文献[12]给出的工艺实验结果从反向也证实了上述结论: 当载气温度和压力保持不变时, 随着载气中氦气含量的增加, HGM 的直径逐渐变大、壁厚变薄、球形度和壁厚均匀性逐渐提高, 球壳中夹杂的气泡逐渐消失. 因此, 载气组分的控制对制备厚壁 HGM 具有重要意义.

3.4 载气温度对 HGM 壁厚的影响

在上文对厚壁 HGM 制备技术的难点分析及对策可知, 提高载气温度不仅会加快载气与粒子/微球之间的热传递速率, 而且还可使厚壁的液态 HGM 在更高的精炼温度下更快地完成精炼过程, 即, 更高的精炼温度可加速玻璃化反应和球对称化流动过程的完成, 从而有利于提高厚壁 HGM 的质量和合格率.

载气温度 T_p 对 HGM 成球性能(干凝胶粒子平均粒径 $200\ \mu\text{m}$ 、发泡剂含量 5%, 载气压力 $P_f=0.1\ \text{MPa}$, 载气组分 $n_{\text{He}}:n_{\text{Ar}}=1:3$)的影响如图 7 所示. 由图 7 可见, 提高载气温度不仅能够提高干凝胶粒子发泡成为空心微球的比例, 还有利于提高厚壁 HGM 的球形度、壁厚均匀性和表面光洁度. 由于干凝胶粒子的发泡剂含量较低(仅 5%), 载气中氦气为主要成分, 当载气温度为 1450°C 时, 干凝胶粒子与载气的热传递速率较低、封装速率过慢, 致使发泡剂的分解气体被封装的比例不高, 液态玻璃泡下落速度过快, 再加上精炼温度不够高, 因此, 最终的 HGM 不仅直径小、壁厚不均匀, 而且精炼也不充分, 如图 7(a)所示. 随着载气温度升高至 1600°C 和 1750°C 时, 载气温度的升高使得热传递速率加快、封装效率提高、玻璃化反应和球对称化流动加速完成, 因此, 最终的 HGM 不仅直径增大、壁厚变薄, 而且球形度、壁厚均匀性和表

面光洁度都有显著改善, 如图 7(b)和 7(c)所示.

如上所述, 提高载气温度可能导致干凝胶粒子表面过快的升温速率、形成过大的径向温度梯度, 以至于干凝胶粒子因熔化和应力弛豫的时间不够而炸裂, 因此, 提高载气温度必须同时降低载气的热传导系数, 即, 降低载气中的氦气比例.

3.5 厚壁 HGM 的耐压强度

图 8 给出了厚壁 HGM 的抗压强度随壁厚的变化. 由图 8 可见, 随着 HGM 壁厚的增加, 其抗压强度逐渐下降. 其原因可能有两方面: 其一, HGM 随着壁厚的增大, HGM 的表观密度随之增大, 将以更快的自由下落速度通过高温炉的高温区, 其在精炼区的停留时间相应缩短, 精炼程度随之下降、玻璃网络结构偏离理想的玻璃三维网络结构, 因此, 其抗压强度也就随之变差. 其二, 由炉内法成球原理^[9, 10]可知, 随着壁厚的增加, HGM 的同心度和球形度随之变差, 逐渐偏离理想的空心球壳形状, 而由理想球壳的抗压强度公式计算得到的抗压强度值与实际玻璃微球的真实抗压强度之间的偏差必然会越来越大. 需要说明的是, 对于直径 $250\ \mu\text{m}$ 左右的 HGM, 当壁厚超过 $5\ \mu\text{m}$ 时, 其外压极限破碎压力超过 $75\ \text{MPa}$, 难以实验测试其抗压强度值, 因此, 图 8 中仅给出了壁厚小于 $5\ \mu\text{m}$ 的 HGM 的抗压强度值.

图 9 给出了直径 $220\sim 260\ \mu\text{m}$ 的 HGM 的抗张强度随壁厚的变化. 由图 9 可见, 随着微球壁厚的增加, 其抗张强度逐步下降. 当 HGM 壁厚在 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 时, HGM 的抗张强度在 $600\sim 1000\ \text{MPa}$; 当 HGM 壁厚超过 $6\ \mu\text{m}$ 时, HGM 的抗张强度下降至 $400\ \text{MPa}$. 其原因可能与壁厚对 HGM 抗压强度的影响关系相似.

与液滴法制备的 HGM 的抗压强度值 $600\sim 800\ \text{MPa}$

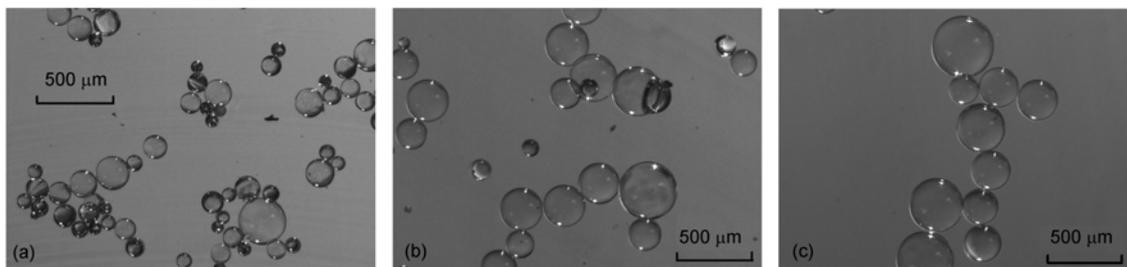


图 7 不同载气温度下厚壁 HGM 的显微照片

(a) $T_p=1450^\circ\text{C}$; (b) $T_p=1600^\circ\text{C}$; (c) $T_p=1750^\circ\text{C}$

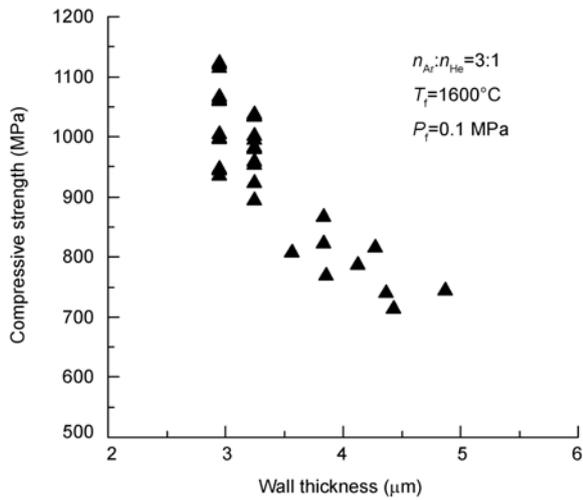


图8 壁厚对厚壁HGM抗压强度的影响

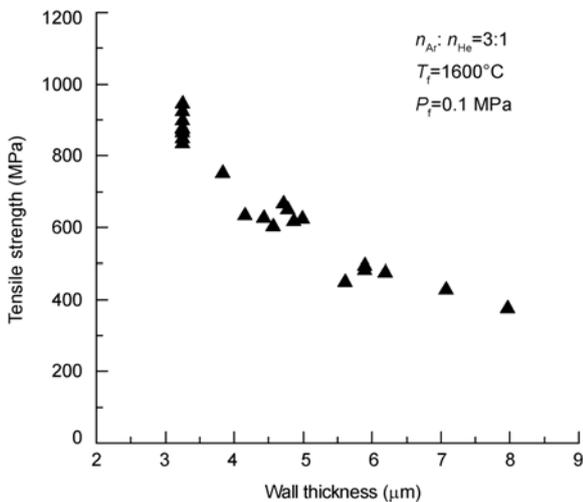


图9 壁厚对厚壁HGM抗张强度的影响

和抗张强度值 100~200 MPa 相比^[3, 15], 干凝胶法制备的 HGM 的抗压强度和抗张强度都高于液滴法 HGM. 尤其是对于壁厚小于 4 μm 的 HGM, 其抗压强度分布在 800~1200 MPa 之间, 比液滴法 HGM 高出 50%; 其抗张强度分布在 600~1000 MPa 之间, 比液滴法 HGM 的抗张强度高出 5~6 倍. 干凝胶法 HGM 抗压强度的提升, 在热扩散法充气过程中可以增大分步增压的压力梯度, 从而提高气体的渗透速率、减少分步增压的步数, 这对于简化充气工艺、缩短厚壁空心玻璃微球充高压燃料气体的时间、压缩制靶工艺周期非常有利. 同时, 干凝胶法 HGM 抗张强度的大幅度提高, 不仅在 ICF 物理实验中可实现靶丸的高压(30~50 MPa)

充气、大幅提高靶丸内聚变燃料的初始密度, 为拓展物理实验研究范围奠定必要条件.

3.6 厚壁 HGM 的渗透性能

图 10 给出了厚壁 HGM 在 293 K 下对氙气的渗透系数分布图. 由图 10 可见, 厚壁 HGM 在室温下对氙气的渗透系数分布相对比较集中(55%测试样本的渗透系数都集中在 $0.2 \sim 1.0 \times 10^{-21} \text{ mol (m s Pa)}^{-1}$ 之间), 但渗透系数的分布范围仍较大(在所测试的 HGM 样本中, 最高渗透系数达到最低渗透系数的 143 倍). 进一步的统计表明, 厚壁 HGM 在室温下对氙气的平均渗透系数($0.77 \times 10^{-21} \text{ mol (m s Pa)}^{-1}$)只有常规靶用薄壁(壁厚约 1.77 μm)HGM 平均渗透系数($2.1 \times 10^{-21} \text{ mol (m s Pa)}^{-1}$)的 1/3. 可见, 随着 HGM 壁厚越厚, HGM 的渗透系数越低. 与液滴法制备的壁厚大于 2 μm 的 HGM 在室温下对氙气的平均渗透系数 $5.0 \times 10^{-22} \text{ mol (m s Pa)}^{-1}$ 相比^[16], 干凝胶法厚壁 HGM 的平均 $7.7 \times 10^{-22} \text{ mol (m s Pa)}^{-1}$ 与之基本相当. 可见, 干凝胶制备的厚壁 HGM 在室温下对氙气的保气性能足以满足 ICF 物理实验和制靶工艺的要求.

但是, 由图 10 还可发现, 在本次实验测量的厚壁 HGM 样本中仍有约 20% 的样本在室温下对氙气的渗透系数高于 $2.0 \times 10^{-20} \text{ mol (m s Pa)}^{-1}$, 接近高硅(SiO_2 质量百分比 >99%)HGM 在 293 K 下对氙气的渗透系数 $3.0 \times 10^{-20} \text{ mol (m s Pa)}^{-1}$. 由此可见, 对于厚壁的 HGM, 部分玻璃壳壁仍存在缺陷, 这些缺陷成为氙气从球内向外快速渗透的通道. 其原因可能是因

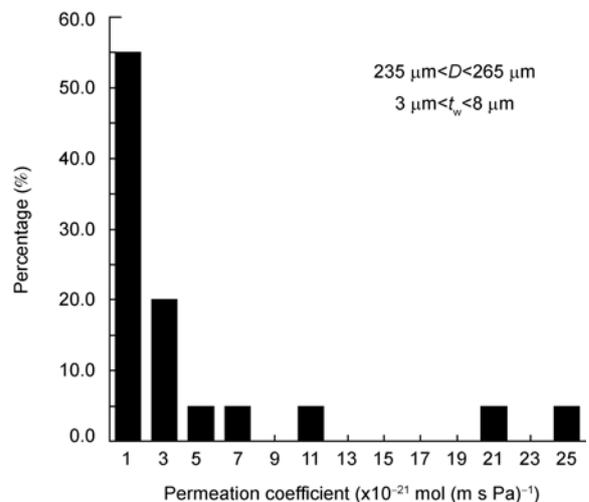


图10 厚壁HGM在室温(293 K)下对氙气的渗透系数分布

为, 对于厚壁的 HGM, 其表观密度较大, 在炉内吸热、发泡、成球、精炼和冷却的过程中的自由下落速度快于薄壁的 HGM, 在精炼区的停留时间也相应缩短, 液态玻璃微球在高温下没有足够的停留时间完成精炼过程以修复玻璃网络中的缺陷, 因此, 仍有相当比例的厚壁 HGM 在精炼过程中精炼不够充分、微观缺陷没有完全消除。

根据 HGM 的 D , t_w , K_p 以及温度 T 和气体常数 R , 由公式 $t_{1/2} = \ln 2 D t_w / (6RTK_p)$ 可计算得到 HGM 的保气半寿命(即, 微球在室温、大气压条件下球内气压下降至初始内压一半所需的时间)。统计显示, 55% 的厚壁玻璃微球样本在室温下对氦气的保气半寿命长于 1 年, 约 25% 样本的保气半寿命长于 3 个月, 只有 10% 样本的保气半寿命短于 1 个月。

4 结论

在分析炉内法制备厚壁 HGM 技术难点的基础上, 提出了相应的解决方案, 从数值模拟和工艺实验两方面研究了工艺参数对厚壁 HGM 制备过程及其壁厚的影响, 采用优化的工艺条件, 制备得到了厚壁 HGM, 实验测试了厚壁 HGM 的耐压强度和室温下

对氦气的渗透系数, 得到如下结论。

1) 采用炉内法制备厚壁($>5 \mu\text{m}$)HGM 的炉内成球过程中, 干凝胶粒子在吸热封装阶段和液态 HGM 在精炼温度区间的停留时间必然很短, 制备满足厚壁 HGM 的难度随着其壁厚的增大而快速提高。

2) 选用分解温度较高($400^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$)、梯度分解的发泡剂有助于降低发泡剂分解气体被封装的效率和比例, 从而增大 HGM 的壁厚。

3) 降低载气中的氦气含量有利于减缓干凝胶粒子在吸热封装阶段的升温速率, 提高精炼温度有助于液态 HGM 在有限停留时间内完成玻璃化反应和球对称化流动, 从而提高 HGM 的壁厚和质量。但是, 提高载气压力不能显著增大 HGM 的壁厚。

4) 虽然当载气中氩气的体积分数在 80%~95%、载气压力在 $1.0\times 10^5\sim 1.25\times 10^5 \text{ Pa}$ 、炉温在 $1600^\circ\text{C}\sim 1800^\circ\text{C}$ 时, 能制备得到壁厚 $5\sim 10 \mu\text{m}$ 、直径 $200\sim 300 \mu\text{m}$ 的 HGM, 但合格率还有待进一步提高。

5) 厚壁 HGM 的耐压强度及对氦气的渗透系数都随着壁厚的增大而逐渐下降。与液滴法制备的 HGM 相比, 干凝胶法 HGM 的耐压强度提高近 50%, 抗张强度提高 5~6 倍, 室温下对氦气的渗透系数与液滴法 HGM 基本相当。

参考文献

- 唐永建. 激光惯性约束聚变靶技术研究. 核物理动态, 1995, 12(4): 50-53
- Bono M, Bennett D, Castro C, et al. Fabrication of double shell targets with a glass inner capsule supported by SiO_2 aerogel for shots on the omega laser in 2006. Fusion Sci Technol, 2007, 51(4): 611-625
- 邱龙会, 唐永建, 傅依备, 等. 神光 II 激光直接驱动聚变靶空心玻璃微球的研制. 中国科学 A 辑: 数学 物理学 天文学, 2001, 31(6): 539-544
- 漆小波, 唐永建, 李波, 等. 用于 ICF 靶的空心玻璃微球的干凝胶法制备. 强激光与粒子束, 2006, 18(1): 55-60
- Hoppe M L. Large glass shells from GDP shells. Fusion Technol, 2000, 38(1): 42-45
- Nikroo A, Steinman D A. Thin sputtered glass as a permeation barrier for plasma polymer shells. Fusion Technol, 1999, 35: 212-215
- 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. 原子能科学技术, 2001, 35(1): 60-64
- Hoppe M L, Steinman D A. New developments in glass shells from SiGDP—residual gases, gas filling and tailored half-lives. Fusion Sci Technol, 2007, 51(4): 606-610
- 漆小波, 魏胜, 张占文, 等. 干凝胶法制备空心玻璃微球的炉内成球过程分析, 原子能科学技术, 2010, 44(11): 1371-1375
- 漆小波, 张占文, 李波, 等. 干凝胶法制备空心玻璃微球炉内成球过程的数值模拟, 过程工程学报, 2010, 10(1): 109-114
- 漆小波, 魏胜, 张占文, 等. 载气组份对空心玻璃微球炉内成球过程的影响, 强激光与粒子束, 2010, 22(7): 1543-1547
- 漆小波, 李波, 陈素芬, 等. 载气压力对空心玻璃微球炉内成球过程的影响, 原子能科学技术, 2010, 44(9): 1065-1070
- 漆小波, 唐永建, 李波, 等. 激光聚变靶用空心玻璃微球的成分设计. 玻璃与搪瓷, 2005, 33(6): 34-40
- 漆小波, 李波, 陈素芬, 等. 干凝胶法制备惯性约束聚变靶用大直径空心玻璃微球. 硅酸盐学报, 2010, 38(4): 718-724
- Campbell J H, Grens J Z, Poco J F. Preparation and Properties of Hollow Glass Microspheres. UCRL-53516, Livermore: Lawrence Livermore National Laboratory, 1983. 8
- 张占文, 李波, 唐永建, 等. 玻璃微球壁厚和预充气工艺对气体渗透性能的影响. 强激光与粒子束, 2006, 18(6): 957-960