

玻璃微球表面辉光等离子体聚合物 涂层的热稳定性研究

闫建成¹⁾²⁾ 何智兵^{2)†} 阳志林²⁾ 陈志梅²⁾ 唐永建²⁾ 韦建军¹⁾

1) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

2) (中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

(2010 年 1 月 4 日收到; 2010 年 2 月 16 日收到修改稿)

采用辉光放电聚合技术, 在不同工作压强条件下在直径为 350—400 μm , 厚度为 2.5—3 μm 的玻璃微球上制备了辉光放电聚合物 (GDP) 涂层, 并对玻璃/GDP 微球模拟充气过程进行了热稳定性实验. 利用傅里叶变换红外光谱仪、元素分析仪、热重法、体视显微镜和 X 射线照相技术对 GDP 涂层的内部结构及其化学键、热稳定性、微球形貌和厚度进行了表征. 结果表明: GDP 涂层中的碳氢比、不饱和键和 C=C 含量随着制备压强的增大而减小, 低压的热稳定性较好, GDP 涂层与玻璃微球的结合力提高, 流变、起泡和脱层现象也得到明显改善. 微球的流变起泡与 GDP 涂层的热稳定性有关, 而脱层与 GDP 涂层与玻璃微球界面的热应力和结合力有关.

关键词: 玻璃微球, GDP 涂层, 热稳定性, 结合力

PACC: 6780G, 6855, 8115H

1. 引 言

辉光放电聚合物 (GDP) 靶丸因其具有良好的透明性可以实现冰层的光学测量与红外加热, 其结构致密无微结构缺陷而且表面光洁度高等特点, 已成为聚变点火的重要候选靶丸之一^[1-4]. GDP 靶丸的制备技术研究起始于上世纪 70 年代, 经历了多年的研究, 美国已成功制备出基本满足 NIF 要求的 GDP 靶丸^[5]. 随着我国惯性约束聚变 (ICF) 研究的深入, 玻璃/GDP 靶丸因其良好的耐压性和保气性^[6], 常被作为 ICF 物理实验靶丸. 但由于玻璃/GDP 靶丸在低于 300 $^{\circ}\text{C}$ 下低的渗透性差, 为提高充气效率, 充气过程常常需要将靶丸升温到 300 $^{\circ}\text{C}$ 以提高渗透性. 但升温过程中玻璃/GDP 靶丸中 GDP 涂层可能会出现流变、起泡和脱层现象, 这对 ICF 实验结果将造成严重的影响. 因此, 进行 GDP 涂层热稳定性的研究显得非常紧迫.

针对 GDP 涂层制备技术研究的深入和制靶技术的实际需求^[7], 本文通过低压等离子体聚合装置制备了不同压强下的玻璃/GDP 微球. 并对其进行了升温充气实验, 通过 X 射线照相观测其形貌变化,

对不同参数制备的 GDP 涂层做热重分析与化学组成分析, 探讨了玻璃/GDP 微球热稳定性的影响因素, 为制备出满足 ICF 靶丸热稳定性的 GDP 涂层有较大的指导意义.

2. 制备条件与方法

如图 1 所示 LPPE-CVD 装置主要由真空系统、等离子体发生区、射频电源及其匹配器组成. 其中真空系统由机械泵与分子泵构成, 等离子体发生区由感应线圈和内径为 4 cm 的锥形石英管组成, 反式二丁烯 (T_2B) 和氢气 (H_2) 在射频为 13.56 MHz 的激发下产生等离子体. 微球弹跳系统采用压电陶瓷作为激励方式的反弹盘 (图 2). 微球涂层制备工艺参数为: 石英管口到反弹盘底部的距离 3.5 cm, 本底真空度 1.0×10^{-4} Pa, 具体制备参数见表 1.

表 1 GDP 涂层制备参数

射频功率/ W	工作压强/ Pa	H_2 流量/ $\text{cm}^3 \cdot \text{min}$	T_2B 流量/ $\text{cm}^3 \cdot \text{min}$
20	75	2	0.08
20	25	2	0.08
20	10	2	0.08
20	3	2	0.08

† 通讯联系人. E-mail: yjc138139@126.com

通过液滴法制备出球形度和同心度较好的玻璃微球^[8],利用 X 射线照相机(XTF-5011 型)筛选出直径为 350—400 μm 厚度为 2.5—3 μm 的微球,玻璃微球依次通过丙酮和酒精清洗,放入干燥箱中烘干(温度为 45 $^{\circ}\text{C}$).用酒精反复清洗反弹盘,并通过氮气吹干.将烘干的玻璃球放入反弹盘并移入真空室,用氢等离子体处理 0.5 h,调节低频信号发生器使反弹盘中的玻璃球弹跳,以实现玻璃微球表面涂层均匀化.

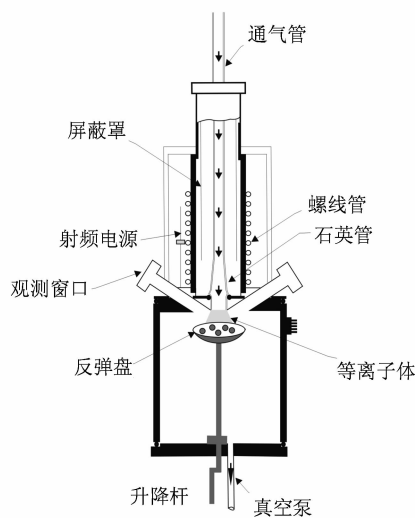


图 1 LPPE-CVD 实验装置

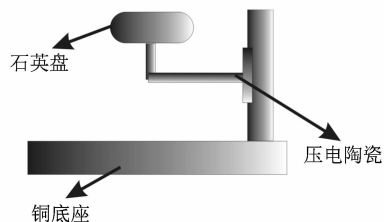


图 2 反弹盘

3. 实验结果与分析

3.1. 升温过程中的玻璃/GDP 微球形貌变化

将不同压强下制备的玻璃/GDP 微球各 20 发,分批放入微球充气装置中,在高真空环境下充入氩气作为工作气体,使其在 1.5 h 内升温至 300 $^{\circ}\text{C}$ 并保温 8 h 后自然降温.采用体视显微镜(TM-50)和 X 射线照相技术对微球表面形貌进行观测,发现在 75 Pa 下,微球有严重流变现象.而随着压强的降低至 25 Pa 时,流变、起泡现象消失,但脱层问题仍然存在.当压强继续降低至 3 Pa 时,脱层现象不再发生.其光学照片和 X 射线照片分别如图 3 和图 4 所示(图中(a)为升温前的微球,(b),(c)和(d)分别为升温后 75,25 和 3 Pa 下的微球).

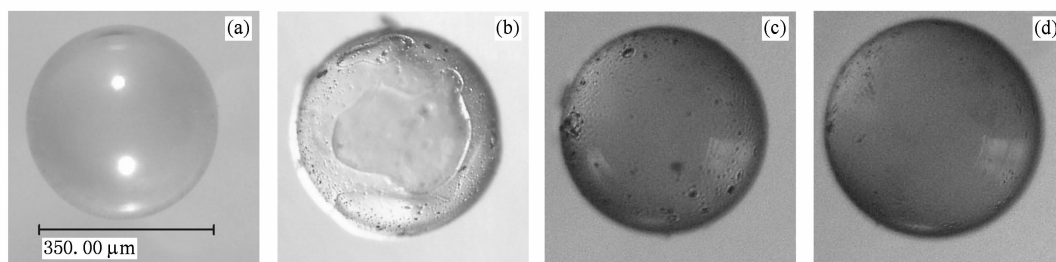


图 3 不同压强下玻璃/GDP 微球的光学照片

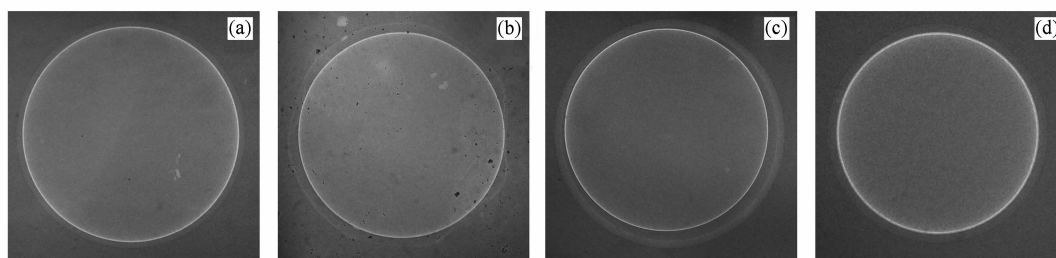


图 4 不同压强玻璃/GDP 微球的 X 射线照片

3.2. GDP 涂层内部结构与化学键的分析

不同压强下 GDP 涂层的傅里叶红外吸收光谱如图 5 所示:从中可以看出,涂层主要包含 C—H 伸缩振动,弯曲振动和 C=C. 其中 C—H 伸缩振动集中在 2870—3000 cm^{-1} 频段^[9-13], 主要包含 SP^3CH_3 反对称吸收峰(2957.3 cm^{-1}), SP^3CH_2 反对称吸收峰(2928.2 cm^{-1}), SP^3CH_3 对称吸收峰(2871.7 cm^{-1}); C—H 弯曲振动特征频率在 1400 cm^{-1} 附近^[9], 包含 SP^3CH_3 反对称吸收峰(1457.1 cm^{-1}) 和 SP^3CH_3 对称吸收峰(1374.7 cm^{-1}); 此外 1706.3 cm^{-1} 和 1641.5 cm^{-1} 处还存在不含甲基和含甲基的 C=C^[11].

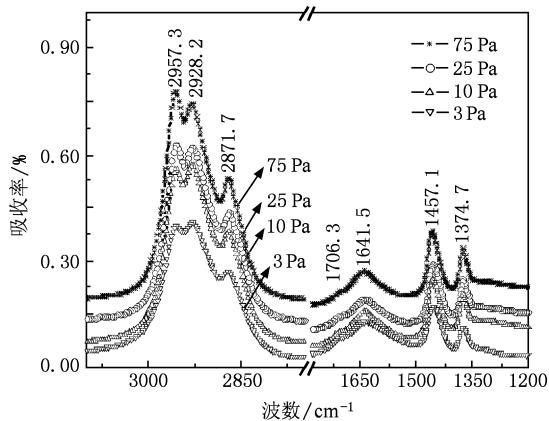


图 5 GDP 涂层红外吸收光谱图

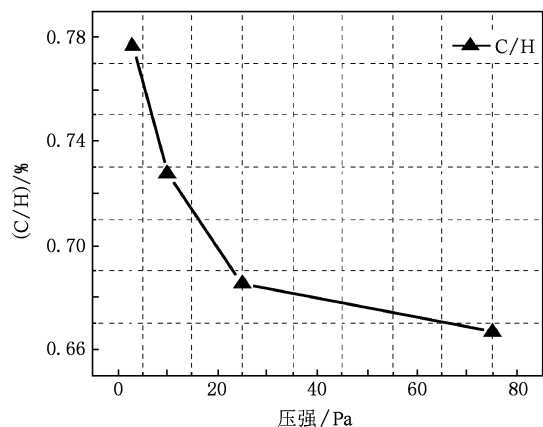


图 6 GDP 涂层的碳氢比

对比各吸收谱线可以得出:随着压强的降低 C—H 伸缩振动强度降低,并且所包含峰的相对强度发生明显变化. 其中 SP^3CH_3 对称吸收峰和反对

称吸收峰强度显著降低,而 SP^3CH_2 反对称吸收峰相对强度增加. C—H 弯曲振动强度降低,而 C=C 强度增强. 这是由于低压下 H 离子平均自由程增加,高能 H 离子对 GDP 涂层的轰击和刻蚀作用增强^[14],高能 H 离子和涂层中的甲基团和氢原子相互碰撞,使得部分甲基团和氢原子变成甲烷和氢气从涂层中逃逸,这样涂层中的氢含量大量减少而 C=C 和不饱和键增多^[15-17]. 这表明:低压下制备的 GDP 涂层 SP^3CH_3 含量减少, C=C 含量增加,不饱和键增多;高压下制备的 GDP 涂层氢含量和饱和键较多, C=C 较少.

3.3. GDP 涂层中的碳氢比

为清楚 GDP 涂层中的碳氢元素比,采用元素分析仪(CARLO ERBA 1106)对涂层中的碳氢含量进行定量分析,得出在 3, 10, 25 和 75 Pa 下对应的碳氢比分别为 0.776, 0.728, 0.685 和 0.666. 发现碳氢比随压强的增加而减少(图 6). 这是由于在低压下氢元素大量以甲烷和氢气的形式从涂层中逃逸,从而流失了大量的氢元素. 从 GDP 涂层中的红外分析可知:随着压强的增加, C=C 减少,甲基含量增多,因此涂层中的碳氢比减小.

3.4. GDP 涂层的热稳定性分析

利用热重法在氩气保护下对不同压强下制备的 GDP 涂层热稳定性能进行研究,如图 7 所示:在 ICF 实验所需玻璃/GDP 微球充气升温的 300 $^{\circ}\text{C}$ 下, 3, 10, 25, 75 Pa 分别对应的失重为 8.56%, 10.22%, 11.65% 和 14.01%. 在 400 $^{\circ}\text{C}$ 时 GDP 涂层的网状结构几乎遭到完全破坏并且逐渐向石墨相

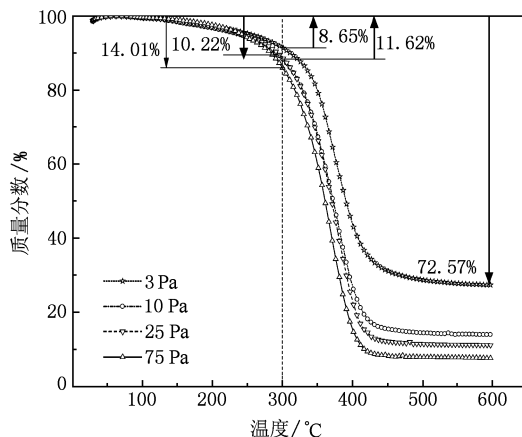


图 7 GDP 涂层的热稳定性

转变^[18,19], GDP 涂层的失重在 600 °C 已达到了 72.57%. 由图 7 可知 GDP 的热稳定性随着压强的增加而逐渐降低. 通过元素和红外分析得出, 高压强下的氢含量较高且化学键以容易分解的饱和碳氢键为主, 就造成了热稳定性的降低.

3.5. 讨 论

对不同压强下制备的玻璃/GDP 靶丸进行升温充气实验后发现, 在高压强下制备的微球出现流变、起泡和脱层现象. 随着压强的降低, 流变和起泡现象消失, 这是由于 GDP 涂层的热稳定性较差造成的. GDP 涂层的热重分析表明: 压强越高热稳定性越差失重越大, 当失重达到一定程度就会产生流变起泡现象.

微球出现的脱层现象是由于 GDP 涂层与玻璃微球的热应力和结合力共同造成的. GDP 和玻璃的热膨胀系数随温度的变化不同, GDP 变化较大为 $(100-300) \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 而玻璃的变化较小约为 $(4-11.5) \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ^[20]. 从红外分析来看在高压下制备的 GDP 微球涂层中存在大量的饱和碳氢键, GDP 与玻璃界面结合处通过范德华力结合, 在 GDP/微球升温过程中, 由于 GDP 的热膨胀系数变化较大, 玻璃和 GDP 界面处将产生高的热应力^[21], GDP 与玻璃热膨胀系数差别越大, 产生的热应力越大, 当玻璃/GDP 结合力小于其界面热应力时微球就会发生脱层. 随着压强的增高, GDP 涂层中的氢含量增加, 其热膨胀系数和热应力变大, 导致玻璃/GDP 更易脱层.

涂层的红外光谱、元素和热重分析表明: 随着

压强的减小, 涂层中的 SP^3CH_3 含量显著减少, $\text{C}=\text{C}$ 和不饱和键增加, H 含量降低, $\text{C}=\text{C}$ 相互交联形成网状结构. 这是由于等离子区工作压强降低后, 被离化的活性粒子平均自由程增加, 到达微球表面的粒子能量提高, 对玻璃微球和涂层表面的轰击效应增强^[13]. 在氢处理的过程中, 大量高能氢离子片段轰击玻璃表面, 将自身的能量传递给玻璃表层分子, 从而增加了表层分子的活性, 活性分子在 H 离子的不断轰击下形成大量的不饱和基团. 被等离子体裂解的 T_2B 活性碳氢基团与玻璃表面的不饱和基团相互结合形成新的化学键. 由于低压下 H 离子的轰击使得 T_2B 的离化更加充分, 从而产生大量的 CH , CH_2 和 CH_3 基团, 这些基团通过化学吸附与玻璃微球表面的不饱和基团相互结合形成稳定的化学键^[13], 增强了 GDP 涂层与玻璃界面的结合力. GDP/微球在升温过程中会产生热应力, 当玻璃/GDP 结合力大于其界面热应力时微球就不会脱层.

4. 结 论

采用不同的压强制备了玻璃/GDP 微球, 并对其在 300 °C 下进行充气实验, 成功制备出了满足 ICF 打靶实验所需的玻璃 GDP 微球. 研究表明: 涂层中的碳氢比、不饱和键和 $\text{C}=\text{C}$ 含量随着制备压强的增大而减小; 在 3 Pa 下制备的 GDP 涂层与玻璃微球的结合力明显增强, 其热稳定性也较好; 微球的流变起泡是 GDP 涂层的热稳定性差, 失重大造成的, 而脱层是 GDP 涂层与玻璃微球界面的热应力和结合力共同作用的结果.

- [1] Zhang Q, Yoon S F, Rusli, Yang H, Ahn J 1998 *J. Apply. Phys.* **83** 1349
- [2] Chen K C, Cook R C, Huang H, Letts S A, Nikroo A 2006 *Fusion Science and Technology* **49** 750
- [3] Haan S W, Herrmann M C, Dittrich T R, Fetterman A J, Marinak M M, Munro D H, Pollaine S M, Salmonson J D, Strobel G L, Suter L J 2005 *Phys. Plasmas* **12** 056316
- [4] Ju J H, Xia Y B, Zhang W L, Wang L J, Shi W M, Huang Z M, Li Z F, Zheng G Z, Tang D Y 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2311 (in Chinese) [居建华、夏义本、张伟丽、王林军、史为民、黄志明、李志锋、郑国珍、汤定元 2000 物理学报 **49** 2311]
- [5] Letts S A, Meyers D W, Witt L A 1981 *J. Vac. Sci. Technol.* **19** 739
- [6] Zhang Z W, Li B, Tang Y J, Lei H L 2007 *High Power Laser and Particle Beams* **10** 1664 (in Chinese) [张占文、李波、唐永建、雷海乐 2007 强激光与离子束 **10** 1664]
- [7] Zhang B L, He Z B, Wu W D, Liu X H, Yang X D 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6436 (in Chinese) [张宝玲、何智兵、吴卫东、刘兴华、杨向东 2009 物理学报 **58** 6436]
- [8] Qiu L H, Wei Y, Tang Y J, Fu Y B, Zheng Y M, Shi T 2001 *Atomic Energy Science and Technology* **1** 60 (in Chinese) [邱会龙、魏芸、唐永建、傅依备、郑永铭、师韬 2001 原子能科学技术 **1** 60]
- [9] Ristein J, Stief R T, Ley L 1998 *Journal of Applied Physics* **84** 3836
- [10] Kim M H, Lee J Y 1991 *Journal of Materials Science* **26** 4787

- [11] Bounouh Y, Theye M L, Dehbi-Alaoui A, Matthews A, Stoquert J P 1995 *Physical Review B* **51** 9597
- [12] Qing Zhang, Yoon S F, Rusli, Yang H, Ahn J 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 1349
- [13] Czechowicz D G, Castillo E R, Nikroo A 2002 *General Atomics Report GA-A23753*
- [14] Nikroo A, Czechowicz D G, Castillo E R, Pontelandolfo J M 2002 *General Atomics Report GA-A23758*
- [15] Tersoff T 1991 *Phys. Rev. B* **44** 12039
- [16] Robertson J 2002 *Materials Science and Engineering R* **37** 129
- [17] Tomasella E, Meunierb C, Mikhailov S 2001 *Surface and Coatings Technology* **141** 286
- [18] Zhang B L, He Z B, Wu W D, Yang X D, Liu X H 2009 *Atomic Energy Science and Technology* **43** 776 (in Chinese) [张宝玲、何智兵、吴卫东、杨向东、刘兴华 2009 原子能科学技术 **43** 776]
- [19] Yang H N, Tweet D J, Ma Y J, Ngyen T 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1514
- [20] Jiang L, Shen L, Zhen Q 2004 *Journal of Functional Materials* **35** 142 (in Chinese) [江磊、沈烈、郑强 2004 功能材料 **35** 142]
- [21] Chen W L, Gu P F, Wang Y, Zhang Y G, Liu X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4316 (in Chinese) [陈为兰、顾培夫、王颖、章岳光、刘旭 2008 物理学报 **57** 4316]

Thermal stability of glow discharge polymer coatings on glass microspheres

Yan Jian-Cheng¹⁾²⁾ He Zhi-Bing^{2)†} Yang Zhi-Lin²⁾ Chen Zhi-Mei²⁾ Tang Yong-Jian²⁾ Wei Jian-Jun¹⁾

1) (Sichuan University, Institute of Atomic and Molecular Physics, Chengdu 610065, China)

2) (The Centre of Laser Fusion Research, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

(Received 4 January 2010; revised manuscript received 16 February 2010)

Abstract

Using trans-2-butene and hydrogen as the precursor, the glow discharge polymer (GDP) films are successfully coated on glass microspheres with diameters of 350—400 μm and thicknesses of 2.5—3 μm by the glow discharge polymerization technology. Glass/GDP microsphere is heated to test its thermal stability, whose process is the same as the D_2 gas charge procedure. The chemical structures, the thermal stabilities of the GDP films, the morphologies of glass/GDP microspheres are characterized by the FT-IR, TG, stereoscopic microscope and X-radiography technology. The Results show that the C/H and C=C in GDP films decrease as pressure increases. Their thermal stabilities are better, and the adhesion between GDP film and glass microsphere is enhanced when the GDP coatings are fabricated at lower pressures.

Keywords: glass microspheres, glow discharge polymer films, thermal stability, adhesion

PACC: 6780G, 6855, 8115H

† Corresponding author. E-mail: yjc138139@126.com