

PMMA 在空腔铜靶制备中的应用

陈奎儒 刘继光

(西南科技大学制造科学与工程学院, 绵阳 621010)

摘要 针对整体式空腔铜靶体积很小而不能采用机械加工制造的状况, 选用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为芯轴, 在其表面化学镀铜, 制备出空腔铜靶; 将 PMMA 溶解于有机溶剂中制成涂料, 用于铜靶的防氧化保护; 然后使用有机溶剂将 PMMA 芯轴及 PMMA 保护膜溶蚀后可制得空腔铜靶成品。

关键词 聚甲基丙烯酸甲酯 空腔铜靶 化学镀

激光惯性约束核聚变(ICF)是利用高功率激光束或粒子束均匀照射腔体内的由聚变材料制成的靶丸,并在极短时间(约 1×10^{-9} s)内迅速加热压缩靶丸,使之达到极高温度和密度而引起核聚变反应。在 ICF 研究中由于受到激光能量的限制,若要达到理想的极高温度和密度条件,必须将整体式空腔铜靶的空腔设计得很小,直径和长度多为毫米级,其表面积一般小于 15 mm^2 ,要求精度为微米级^[1]。显然,如此小的整体式空腔铜靶不可能采用现有的机械加工方法制成。而要选用与铜靶材料性质相差很大的材料作为芯轴,用镀制方法在芯轴上沉积铜是目前制备整体式空腔铜靶最为有效的方法^[2,3]。

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为大分子链上含有甲基丙烯酸甲酯重复结构单元的一类聚合物,俗称有机玻璃。PMMA 的透明性、耐候性好,在常温下具有较高的拉伸强度、弯曲强度和压缩强度,主要用于光学透明制品。PMMA 中酯基的存在使其具有一般的耐溶剂性,只耐碱、稀酸、水溶性无机盐、长链烷烃、油酯、醇类及汽油等,而不耐芳烃、氯代烃,如四氯化碳、苯、二甲苯、二氯乙烷及氯仿等^[4]。

笔者以制备激光聚变空腔铜靶为例阐述了 PMMA 在制备微小空腔零件中的应用,为国内开展其它微小空腔零件的研制提供参考。

1 实验用材料及仪器、设备

1.1 原材料

PMMA: 棒料(15 mm), 市售;

硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$): 分析纯, 天津科密欧化学试剂开发中心;

乙二胺四乙酸二钠($\text{EDTANa}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): 分析纯, 天津科密欧化学试剂开发中心;

甲醛(HCHO): 分析纯, 成都市联合化工试剂研究所;

氯化钯(PdCl_2): 分析纯, 成都科龙化工试剂厂;

氯仿(CHCl_3): 分析纯, 成都市联合化工试剂研究所;

无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$): 分析纯, 成都科龙化工试剂厂。

1.2 仪器与设备

恒温磁力搅拌器: 78HW-1 型, 杭州仪表电机有限公司;

万用电炉: DL-1 型, 北京中兴伟业仪器有限公司;

笔型 pH 计: PHB-8 型, 上海康仪仪器有限公司;

电子计数天平: DT-200A 型, 常熟市金羊砝码仪器有限公司;

投影立式光学计: JD3 型, 新添光学仪器厂;

精密数控车床: Conquestgt-HP 型, 美国 Hardinge 公司。

2 空腔铜靶的制备

2.1 设计思路

空腔铜靶的结构如图 1 所示。

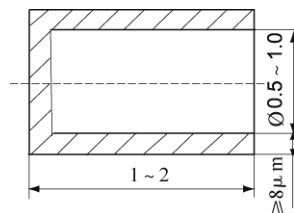


图 1 空腔铜靶结构示意图

其技术要求如下:

(1) 直径为 0.5 ~ 1.0 mm, 长度为 1 ~ 2 mm, 壁厚大于等于 $8 \mu\text{m}$;

(2) 壁厚的均匀性大于等于 95%, 表面无砂眼、裂缝等明显缺陷;

(3) 空腔铜靶直立时形状能自持, 形状保持不

变;

(4) 在常规保存条件下,一个月内铜靶表面无明显氧化变化。

为此,制备空腔铜靶的设计思路为:采用与靶金属铜性质相差很大的 PMMA 制作芯轴,把需要的铜以化学镀方式镀在 PMMA 芯轴上,再溶蚀芯轴而得到空腔铜靶。其制备工艺流程为:制作芯轴→芯轴镀前预处理→化学镀→防氧化处理→溶蚀芯轴。

2.2 芯轴的制备

芯轴材料选用 PMMA 是因为这种材料不会受镀液影响而引起芯轴变质;在施镀工艺条件下能保持原有的形状和性能;容易被不破坏镀层的溶剂刻蚀;成本低,易于购买,便于加工。

将 PMMA 加工成如图 2 所示的形状和尺寸。由于空腔铜靶尺寸很小,且精度要求很高,故采用精密数控车床加工 PMMA 芯轴。

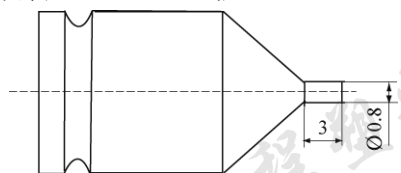


图2 PMMA 芯轴结构示意图 (×3)

图2中标有尺寸的部分是芯轴的主体,也是激光聚变靶形成的主体;其余部分是为了便于加工及将芯轴置于镀液中施镀的辅助支撑部分。

2.3 化学镀制备空腔铜靶

(1) 芯轴镀前预处理^[5]

由于 PMMA 不具有化学镀铜的自催化活性,所以在对 PMMA 芯轴施镀之前必须经过预处理,其处理工艺步骤为:化学除油→表面粗化→表面活化→还原→解胶催速。

①化学除油能保证预处理效果,除油水溶液由 NaOH 50 g/L、Na₂CO₃ 20 g/L、Na₃PO₄ 50 g/L 及 OP 乳化剂 3~5 g/L 构成。工艺条件为:温度 40~50℃、时间 20 min,并将芯轴经常翻动。

②表面粗化是为了提高其表面的亲水性和形成适当的粗糙度,以保证表面具有良好的附着力。PMMA 芯轴的粗化宜先在热的氯化亚锡水溶液中浸泡 2~3 h,再用 5 g/L 单宁酸水溶液粗化,在 20~40℃下每次粗化时间为 5~10 min,重复粗化 2~3 次。

③表面活化处理是使不具有自催化活性的 PMMA 芯轴表面形成一层有催化活性的贵金属钯(Pd)层,使化学镀铜能够自发进行。表面催化活性剂采

用钯-锡(Pd-Sn)胶体,其制备工艺是先配制 A、B 两种溶液:A 溶液是由 75 g 氯化亚锡、200 mL 盐酸及 7 g 锡酸钠(Na₂SnO₂·3H₂O)构成的白色乳浊液;B 溶液是将 1 g 氯化钯、100 mL 盐酸及 200 mL 去离子水加热溶解,在约 30℃下加入 215 g 氯化亚锡搅拌 12 min 配制的。然后在搅拌下将 B 溶液倒入 A 溶液,用去离子水稀释至 1000 mL,并在 40~45℃下保温 3 h 陈化,形成稳定的 Pd-Sn 胶体。将芯轴浸入胶体的温度为 15~30℃,时间为 3~5 min。

④浸胶芯轴经漂洗后需作还原处理,将残留在芯轴表面的活化液还原而除去,以免带入镀液而引起镀液分解并破坏其稳定性,同时还原处理也可提高芯轴表面的催化活性。还原处理的溶液为:甲醛 100 mL、去离子水 900 mL;工艺条件为:温度 15~30℃,处理时间 30 s。

⑤还原处理后的芯轴表面需进行解胶催速处理,即选择性地除去胶体粒子外层的亚锡离子(Sn²⁺),让催化活性钯露出,以达到化学镀铜的催速和均匀性的目的。解胶处理溶液为:盐酸(37%) 100 mL、去离子水 900 mL;工艺条件为:温度 40~45℃,处理时间 1 min^[5]。

(2) 化学镀铜

通过镀液配方设计和实验确定化学镀铜溶液的组成为:硫酸铜 20 g/L、乙二胺四乙酸二钠 40 g/L、甲醛 15 mL/L、稳定剂 150 mL/L;工艺条件为:pH=12.5(NaOH 溶液调整)、温度(85±2)℃、空气中搅拌,沉积速度约为 11 μm/h^[6]。

(3) 镀铜层表面的抗氧化处理

镀铜层表面在空气中易氧化变色,化学镀铜后,应立即对镀件进行抗氧化变色处理。具体方法为:将 1.0~1.5 g PMMA 溶于 40~50 mL 氯仿中,密闭并置于阴凉黑暗处,待其完全溶解后配置成抗氧化保护涂料。由于氯仿在光作用下能被空气氧化成氯化氢和剧毒的光气(COCl₂),通常需加入 5% 的无水乙醇使生成的光气与乙醇作用而生成碳酸乙酯,以消除其毒性。待铜靶镀制完成并在清水中洗净后,将其浸入上述涂料中浸泡 30~60 s 后取出,待溶剂挥发后,即在铜靶外部形成一层 PMMA 保护膜,阻止铜与空气的接触,从而达到防氧化变色的目的。

(4) 刻蚀芯轴

在需使用空腔铜靶时,将镀铜的 PMMA 芯轴按尺寸切下,用氯仿溶蚀 PMMA 芯轴及 PMMA 保护膜,即得到整体式空腔铜靶成品。刻蚀用溶剂为:氯

仿 200 mL、无水乙醇 1 ~2 mL; 工艺条件为: 加盖, 常温条件下溶蚀直至溶完为止。

3 空腔铜靶的物理性能

3.1 外观

所得铜靶毛坯如图 3 所示, 镀层外观呈玫瑰红色, 表面光滑, 无针孔、起皮、皱纹现象。

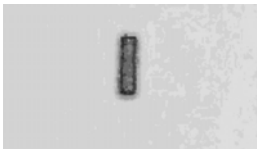


图 3 铜靶毛坯图

3.2 表面孔隙率

镀铜层表面孔隙率是铜靶质量的重要指标之一。采用湿润滤纸贴置法测得表面孔隙率, 同时利用投影立式光学计测得试样同一位置在不同施镀时间的镀层厚度, 见表 1。从表 1 可看出, 当施镀时间为 60 min 时、镀层厚度在 13 μm 以上, 镀层表面不存在孔隙率。

表 1 镀层孔隙率和镀层厚度

序 号	施镀时间 /min	孔隙率 /点 · cm ⁻²	厚度 / μm
1	20	9	5.0
2	40	3	9.6
3	60	0	13.0
4	80	0	16.0

3.3 镀层厚度及其均匀性

由表 1 还可看到, 当施镀时间为 80 min 时, 镀层厚度达到 16 μm; 将根据表 1 制作的空腔铜靶直立放置时, 其形状能完全自持, 形状保持不变。

壁厚均匀性是空腔铜靶的重要技术指标之一。化学镀的特点之一是沉积金属的厚度在整个基体表面是均匀的, 几乎与它的几何形状无关, 见图 4。

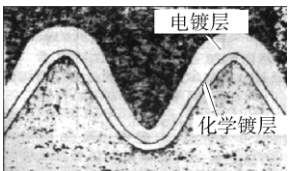


图 4 化学镀层与电镀层均匀性比较

这是因为镀液分散性接近 100%, 在镀件全部被镀液浸没和搅拌时镀液流动有自由通道的条件下, 可获得非常均匀的镀层。

3.4 铜靶的纯度

化学镀铜靶经四川大学分析测试中心采用 AA7000 原子吸收光谱仪分析, 含铜量为 99.2% 以上, 完全能满足空腔铜靶对纯度的要求。

4 结论

- (1) 采用 PMMA 作为芯轴制备微小空腔零件是可行的。
- (2) 将 PMMA 溶于有机溶剂中制成涂料, 通过浸渍该涂料, 待有机溶剂挥发后形成有机膜, 可作为空腔铜靶的防氧化保护膜。
- (3) 将 PMMA 芯轴及 PMMA 保护膜用有机溶剂溶蚀后, 即可得到整体式空腔铜靶成品。

参 考 文 献

1 Larry R, Peter G, Jacob B, et al. Hohlräum manufacture for inertial confinement fusion. Fusion Technology, 1994, 26(11) : 696
2 黄燕华, 郑永铭, 李秀琴. 整体式空腔靶制备工艺. 原子能科学技术, 1999, 33(4) : 323
3 魏芸, 邱龙会, 唐永建. Z-pinch 靶的结构及材料特点. 强激光与粒子束, 2001, 13(5) : 568
4 王文广. 塑料材料的选用. 北京: 化学工业出版社, 2001. 136
5 胡传圻. 实用表面前处理手册. 北京: 化学工业出版社, 2003. 379
6 李宁. 化学镀实用技术. 北京: 化学工业出版社, 2004. 1

APPLICATION OF PMMA IN MAKING HOHLRAUM Cu TARGET

Chen Kuiru, Liu Jiguang

(Department of Manufacture Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

ABSTRACT A hohlraum Cu target was made based on a core axis by electroless plating, and poly(methyl methacrylate) (PM-MA) was selected as the core axis material to overcome the defects in machining integral hohlraum Cu target caused by its small volume. A dope was made by dissolving PMMA in the organic solvent, and the dope was used to prevent formation of Cu oxides. Finished hohl-raum Cu target was obtained by dissolving the core axis and protective film made of PMMA.

KEYWORDS poly(methyl methacrylate) , hohlraum Cu target, electroless plating

本刊增设“企业风采”栏目

为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象, 使本刊成为行业的宣传窗口, 本刊增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新

能力、新产品发布、攻关项目介绍, 人物专访等。来稿字数控制在 5000 字以内, 可以附带图片。欢迎大家踊跃投稿, 让业内人士充分了解您的企业! 《工程塑料应用》杂志社