

细长氚光管内壁荧光涂层制备工艺与性能

王羽锋, 占 勤*, 罗玉鹏, 杨洪广

中国原子能科学研究院 反应堆工程技术研究所, 北京 102413

摘要:针对小尺寸气态氚光源研制需求, 自主开发了一种细长玻璃管内壁制备微米级 ZnS(Cu) 荧光粉的湿法涂覆及烧结工艺, 设计并建立了一套可控压力、流量、温度的涂覆装置, 利用此涂覆装置进行了规格为 $\phi 1.1 \text{ mm} \times 550 \text{ mm}$ 的细长玻璃管内壁荧光涂层的制备工艺研究, 分析了料浆配方对混合液体配方黏度以及涂层厚度的影响; 优化了干燥工艺参数, 最终在细长玻璃管内获得了满足功能要求的荧光涂层。截面扫描电镜 (SEM) 分析表明: 涂层具有较好的致密性, 其厚度为 $(16.9 \pm 0.6) \mu\text{m}$ ($n=32$), 涂层厚度均匀性良好, 且长时间放置稳定不脱落。使用该工艺充氚得到的氚光管样品发光亮度为 0.642 cd/m^2 , 发光均匀性、一致性良好, 可为后续气态氚光源产品的开发提供装置条件与工艺优化依据。

关键词: 氚光源; 荧光涂层; ZnS; 涂覆工艺

中图分类号: TN305.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2024)02-0143-06

doi: 10.7538/hhx.2024.YX.2023049

Preparation Process and Properties of Fluorescent Coating on Inner Wall of Slender Tritium Light Tube

WANG Yu-feng, ZHAN Qin*, LUO Yu-peng, YANG Hong-guang

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(55), Beijing 102413, China

Abstract: In response to the development requirements of small-sized gaseous tritium light sources, a wet coating and sintering process for preparing micron-sized ZnS(Cu) phosphors coatings on the inner wall of a slender glass tube was independently developed. And a coating device with controllable pressure, flow and temperature was designed and established. The coating device was used to explore the preparation process of fluorescent coatings for slender glass tubes with a specification of $\phi 1.1 \text{ mm} \times 550 \text{ mm}$, and to carry out research on the influence of slurry formulations on the viscosity of mixed liquid formulations and coating thickness. By optimizing the drying parameters, the coating was finally obtained in the slender glass tube. The cross-sectional SEM analysis shows that the coating has good compactness, and its thickness is $(16.9 \pm 0.6) \mu\text{m}$ ($n=32$). The coating has good uniformity in thickness and is stable and does not fall off after being placed for a long time. The luminescence brightness of the tritium light tube sample obtained by this process is 0.642 cd/m^2 , with excellent uniformity. This provides a basis for device conditions and process optimization for the development of subsequent tritium light source products.

Key words: tritium light source; fluorescent coating; ZnS; coating process

随着工业生产和军事装备的发展,一些特殊应用场景对光源提出了特殊需求。例如,在深坑矿井中需要一种免于维护且更为安全的照明光源;枪械瞄准器和军用标识需要长寿命、稳定、安全且不易被探测的光源。氚自发产生的 β 衰变能量激发荧光涂层实现发光的氚光源能满足特殊应用场景的应用^[1-3]。

传统的氚光源采用硫化锌(ZnS)荧光粉作为发光材料。氚自发衰变产生的 β 粒子在ZnS材料中的射程为 $2\sim 3\ \mu\text{m}$,更厚的ZnS荧光材料非但没有起到荧光效果,反而因为自身的蔽光效应减弱了光源产品亮度^[4-6]。传统氚光源用ZnS荧光粉,颗粒大小达到数微米,荧光粉涂层厚度达到十几微米。因此制备微米级别的荧光涂层对氚光源产品的发光效率及发光亮度至关重要。同时,氚光源中氚气体积也会对氚光源产品的性能有显著影响。管状氚光源随氚灯半径增加,氚灯亮度增大,但增幅变缓,而压强越高,这种亮度增幅变缓的现象越明显,普遍在氚灯半径大于1 mm后增幅明显变缓^[7]。缩小气态氚光源尺寸能提高材料利用效率。

小尺寸、薄厚度的氚光源具有庞大的市场需求。国内没有成熟氚光源的生产线,相应的氚光源产品完全依赖进口,小尺寸氚光源的生产基本由瑞士MB-Microtec长期占据领先地位^[8-9]。国内每年需要向瑞士进口数百万根氚光源成品,再进行后续的产品组装。为应对国内相关领域对氚光源产品的实际应用与需求,国内将自主研发玻璃管状气态氚光源,争取早日实现氚光源产品的国产化替代。工业制备平面涂层及较大管径的管状涂层通常采用沉积法或机器喷涂法,即通过重力将粉浆中的荧光粉沉积于平面或者使用涂粉机将荧光粉浆均匀喷涂至规则表面^[10-11]。而对于氚光管微米级内径涂层,过于细长的物理形貌会使得涂覆粉浆的黏度与表面张力对形成均匀涂层的影响较大,上述方法不再适用,需要根据产品的形貌特征开发全新的涂层涂覆工艺。本工作拟参考荧光灯管的涂层制备方法^[12-13],通过改进装置与提高工艺的适用性,制备小尺寸管径的氚光管涂层。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

ZnS(Cu)荧光粉,自制;聚氧化乙烯粉末,配制成 $w=5\%$ 胶液使用,上海麦克林;AEROSIL AluC,德国德固赛;吐温80,化学纯,国药集团化

学试剂有限公司;氚光管,直径1.5 mm,瑞士MB-Microtec公司。

Axio Observer 金相显微镜,德国蔡司;NDJ-7型旋转黏度计,上海尚普仪器;JEOL SEM 扫描电镜,日本电子;DT/TGA 6300 热重分析仪,日本精工。

1.2 涂覆装置及涂覆材料

基于荧光灯工业喷涂法自主研发了涂覆装置。该装置由涂料容器、全自动点胶机(型号为983A)、型材、滑轨等部件组成。该装置工作过程为:首先,将涂覆浆料储存在带有加热保温及匀速搅拌装置的容器内;然后,通过气路连接至点胶机实现定时恒压对罐内浆料施加压力,促使涂覆浆料匀速稳定进入固定于装置下方的空心装卡结构内。该装置运行时可通过控制点胶机的气压及加压时间实现半自动涂覆,且工作参数均可调整。

涂覆使用浆料由荧光粉、添加剂(分散剂、表面活性剂、消泡剂)、粘结剂(聚氧化乙烯(PEO))、固化剂($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)和溶剂五部分组成。浆料的黏度对涂覆结果影响最大。根据所使用的涂覆浆料配方,其黏度主要由浆料中荧光粉、粘结剂和溶剂的添加量之比来确定。参考荧光涂层制备的工业配方,固定单次涂覆实验荧光粉、粘结剂(PEO胶液)、固化剂(AluC)、表面活性剂用量,通过改变浆料中添加的溶剂用量以改变浆料黏度。根据初步涂覆实验测试,确定溶剂去离子水的量在 $6\sim 13\ \text{mL}$ 为宜。测量不同黏度浆料涂覆得到的涂层厚度及均匀性结果,来确定适用于该涂覆工艺的浆料黏度配比。

1.3 涂层制备工艺

对于传统较大尺寸管状涂层与平面涂层,浆料黏度越大则挂壁效果越好,涂覆得到的涂层厚度越大。但对小尺寸玻璃管进行涂覆时,因为玻璃管径过小,高黏度的浆料自然流过细小管会因为毛细效应而无法实现浆料挂壁,所以在浆料完全注入玻璃管后立刻使用高压气体吹扫玻璃管,管内大部分浆料被气体吹扫排出,贴近内壁侧的浆料则凭借自身黏度贴附在内壁上,同时稳定的高压气流可以使涂层厚度更为均匀,从而得到目标涂覆效果。

为了获得均匀稳定且厚度尽量小的涂层,需要控制浆料黏度,使产品涂层厚度足够小的同时不出现明显的涂层掉粉与不均匀现象。实验使用的涂层制备工艺流程示于图1。注料速率通过浆料罐压力控制,在20 psi(137.90 kPa)下持续注



图1 涂层制备工艺流程
Fig. 1 Coating preparation process

料 5 min,并用 30 psi(206.84 kPa)压强的空气持续吹扫 20 s。

1.4 性能表征方法

涂层附着均匀性及掉粉脱落缺陷可在紫外光照射下利用肉眼观察,使用金相显微镜测量涂层厚度尺寸。使用旋转黏度计测定涂覆浆料黏度。截面形貌及致密度由扫描电镜分析,烧结工艺由热重分析仪测定并优化。

2 结果与讨论

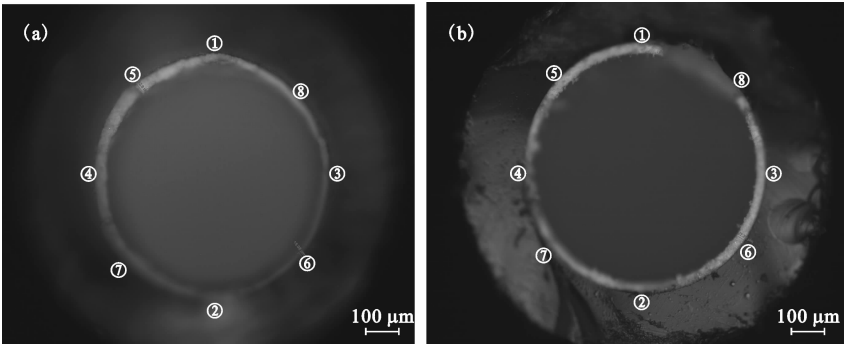
2.1 气体吹扫工艺

为了验证气体吹扫装置对最终涂层涂覆厚度及均匀性效果的影响,以相同的浆料与相同的涂覆工作参数对两根长 550 mm、直径 1.1 mm、玻璃壁厚 0.2 mm 的细长玻璃管进行了 ZnS(Cu)涂覆与高温后处理。吹扫样品通过高压空气吹扫玻璃管,将空心的带涂层玻璃管进行 580 ℃ 高温烘烤。无吹扫样品则以充满浆料的实心涂覆玻璃管进行 580 ℃ 高温烘烤。用金相显微镜观察样品截面并在图 2 所示正八方位置均匀取点

测量两者截面涂层厚度,结果列入表 1。由图 2 和表 1 可知:高压空气吹扫样品的截面涂层厚度平均值为 26.6 μm,厚度标准差为 2.3 μm,均匀性较好;无吹扫样品虽然也得到了空心涂层,但涂层截面出现了明显的不均匀与缺陷,涂层厚度均值为 24.9 μm,厚度标准差为 5.4 μm,经高压空气吹扫的涂层样品截面均匀性明显优于未吹扫样品。使用高压空气吹扫细长玻璃管,可以促使玻璃管内多余浆料排出,同时令附着于玻璃管壁的浆料表面更为均匀,效果显著。后续涂覆实验均采用气体吹扫工艺进行涂层制备。

2.2 浆料黏度配比及涂覆涂层厚度

利用金相显微镜观察使用的 ZnS(Cu)荧光粉末,其粉末粒径在 4~5 μm,为了形成稳定不易掉粉脱落的涂层,通常需要粉末至少堆叠 3~4 层。因此最终的涂层产品预期目标厚度为 12~20 μm。制备了 8 组浆料配方,在相同条件下进行涂覆,浆料的对应黏度通过黏度计测定,结果列入表 2。由表 2 可知:随着浆料中溶剂添加量的提高,浆料黏度明显下降。



①—⑧代表取点位置

图2 无吹扫涂层(a)及高压空气吹扫涂层(b)的截面图

Fig. 2 Section view of coating without purge(a) and coating with high pressure air purge(b)

表1 样品截面涂层厚度

Table 1 Coating thickness of sample cross-section

样品	截面涂层厚度/μm							
	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
无吹扫	31.9	28.1	17.7	22.0	32.9	18.1	26.3	22.4
高压空气吹扫	28.6	26.7	22.9	28.2	27.7	28.6	22.7	27.5

表 2 涂覆浆料配方及黏度
Table 2 Slurry formula and viscosity

编号	含量					黏度/(mPa·s)
	荧光粉末	粘结剂	固化剂	表面活性剂	去离子水/mL	
1	20 g	10 mL	0.6 g	2 mL	6	5 800
2					7	4 450
3					8	3 400
4					9	2 850
5					10	2 450
6					11	2 000
7					12	1 400
8					13	1 100

使用上述 8 组不同黏度的浆料配方以相同的参数进行涂覆与后处理,其中编号 7 和编号 8 的两组涂覆样品在空气吹扫和高温处理后出现了肉

眼可见的明显涂层缺陷,其余样品在肉眼及紫外光等照射观察下均未出现明显涂层脱落及均匀性缺陷(图 3)。

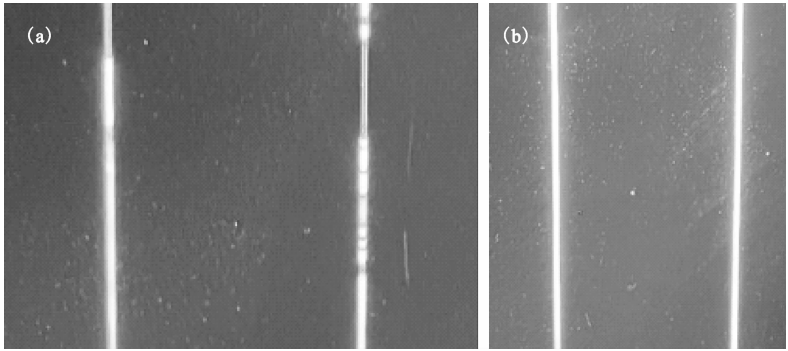


图 3 紫外光照射下缺陷样品(a)及均匀样品(b)
Fig. 3 Defective sample(a) and uniform sample(b) under UV light irradiation

理论上浆料黏度越大,涂覆得到的涂层厚度也会越大^[14]。利用金相显微镜对不同浆料黏度的涂层厚度进行表征,重点关注涂层预期厚度 12~20 μm 内所对应的浆料黏度,结果示于图 4。由图 4 可知:随着样品所用浆料黏度降低,浆料对

玻璃管壁的粘附力下降,导致涂层厚度明显下降,这与理论结果一致。

在目前的涂覆工艺下,浆料黏度在 3 400 mPa·s 以下的样品涂层厚度均在产品预期厚度目标 12~20 μm 内。但浆料黏度过低的浆料对玻璃管壁的粘附能力差,形成的涂层易被吹扫空气破坏,导致样品容易出现均匀性缺陷。综合考虑,涂层无明显缺陷、均匀度较好、厚度最低的 6 号样品配方作为后续研究的初步配方比较合适。

以样品 6 的配方配制涂覆浆料进行涂覆装置的工作参数调试。经过多次涂覆装置工作参数测试,确定了涂层制备工艺。按预定工艺涂覆玻璃管样品,在玻璃管中部每隔 50 mm 取一点共 8 个位置进行沿长度方向的涂层均匀性分析,利用金相显微镜观察截面,每个截面均匀取四点测量厚度,得到涂层沿长度方向的厚度结果,结果示于图 5,部分样品的截面金相与 SEM 照片示于图 6。由图 5、6

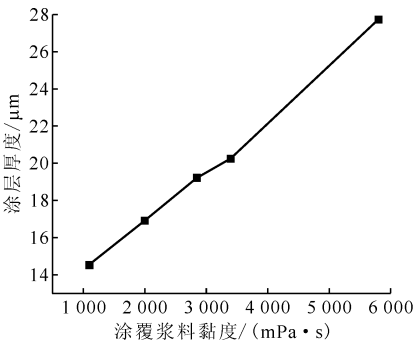


图 4 涂覆浆料黏度对涂层厚度的影响
Fig. 4 Influence of different slurry viscosities on coating thickness

可知:涂层沿长度方向厚度的最大值为19.8 μm,

最小值为 12.2 μm,平均值为 (16.9 ± 0.6) μm (n=32),达到预期目标,且厚度均匀性良好。

按上述涂覆方案进行了大量细长玻璃管内壁涂层涂覆工作,在目前的涂层制备工艺下,除了仍需手动装料,该装置能半自动完成细长玻璃管的涂覆工作,能稳定得到均匀且厚度合适的细长玻璃管内壁涂层,且涂层产品 60 d 后未出现掉粉脱落现象,稳定性较好。涂层截面 SEM 照片显示涂层致密性良好。综上,选用合适黏度的涂覆浆料配方,配合高压空气吹扫工艺,可以制备得到涂层质量优秀的细长玻璃管内壁涂层,涂层相关参数均达到预期目标。

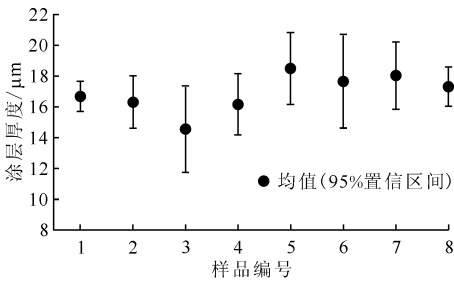
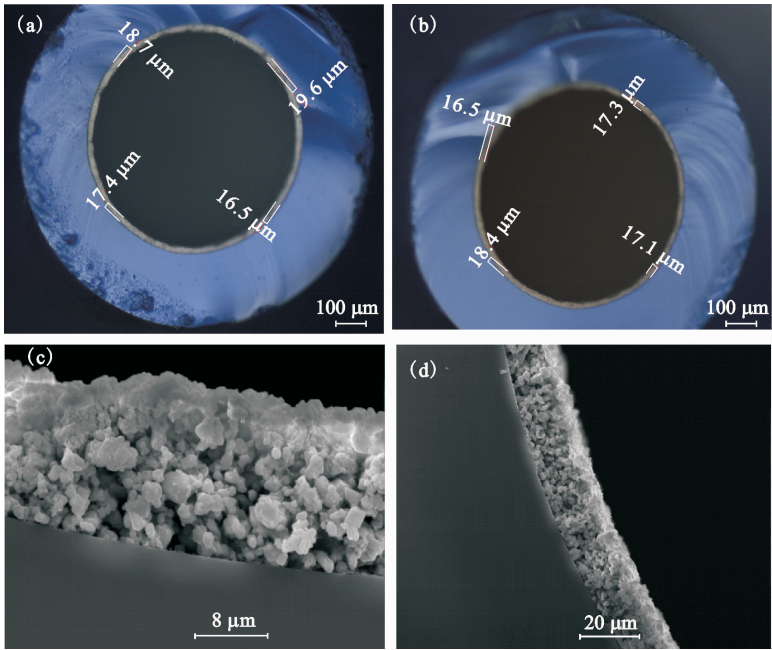


图 5 涂层厚度均匀性结果
Fig. 5 Coating thickness uniformity



(a), (b)——金相; (c), (d)——SEM
图 6 细长玻璃管内表面涂层截面形貌及均匀性

Fig. 6 Cross-section morphology and uniformity of coating on inner surface of slender glass tube

2.3 高温后处理工艺

涂覆完成的涂层样品需要在高温条件下进行后处理,烘干水分,使涂层固化并与玻璃内壁表面结合固定。同时,因为涂层中残留的粘结剂仅能为涂覆浆料提供黏度,不利于涂层激发发光,需通过高温处理将其氧化分解。文献[14-15]研究表明,所使用的粘结剂 PEO 在 180 °C 开始氧化分解,550 °C 下的残留仅有 0.17% (质量分数)。

利用 DTA 6300 式差热分析仪,在大气气氛下对涂覆浆料进行热重测试,得到的热重结果曲线示于图 7。热重测试的浆料样品质量为 22.327 mg,其中 PEO 质量约为 8.149 mg。由图 7 可知:在大

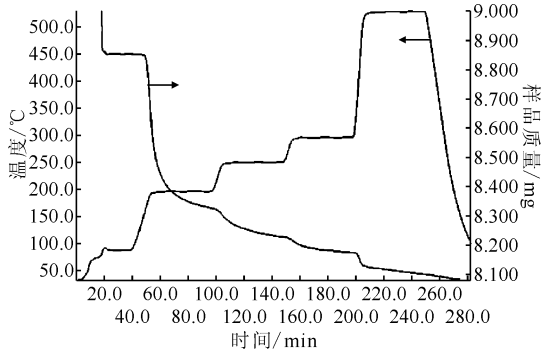


图 7 大气气氛下涂覆浆料热重曲线
Fig. 7 Thermal gravimetric curve of coating slurry in atmospheric atmosphere

气氛下,PEO 在约 170~180 °C 下开始氧化分解,200 °C 下烘烤能使大部分($w \approx 75\%$)PEO 氧化分解,继续升高烘烤温度至 500 °C 以上 PEO 基本分解完全,这与文献[14-15]中 PEO 热氧化分解的理论结果基本一致。因此,为了使涂层中的粘结剂尽量完全分解,选择 550 °C 为涂层高温后处理温度较为合适。

2.4 样品充氚验证

使用上述涂覆及后处理工艺制备一根长 40 mm、直径 1.1 mm、玻璃壁厚 0.2 mm 的玻璃管样品,并对该样品充入约 90 kPa 压力的氚气,得到的正式充氚后氚光管样品示于图 8。该样品在黑暗条件下能观察到明显的绿色荧光,且氚光管整体亮度均匀,无可见瑕疵,测量得到发光亮度为 0.642 cd/m²。说明使用上述涂覆与后处理工艺得到的带涂层玻璃管可以正常用于氚光管的充氚制备,且得到的氚光管样品均匀性、一致性良好。经测量直径 1.5 mm 的商业氚光管发光亮度为 0.96 cd/m²,本工作样品发光效果已接近商业氚光管水平。

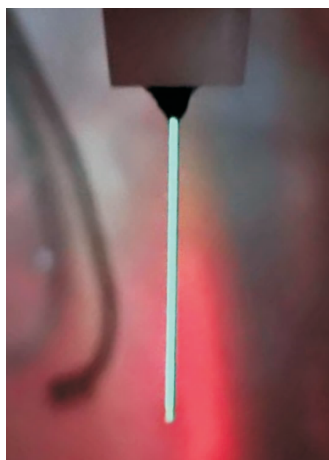


图 8 正式充氚后氚光管样品

Fig.8 Tritium light tube sample after formal tritium charging

3 结 论

针对小尺寸气态氚光源研制需求,自主开发了一种细长玻璃管内壁制备微米级 ZnS(Cu)荧光粉的湿法涂覆及烧结工艺,设计并建立了一套可控压力、流量、温度的涂覆装置,利用此涂覆装置进行了规格为 $\phi 1.1 \text{ mm} \times 550 \text{ mm}$ 的细长玻璃管荧光涂层的制备工艺摸索,取得了如下结论。

(1) 自主设计搭建了适用于细长玻璃管的涂覆装置,结合高压空气吹扫工艺进行改进,可以稳定制备细长玻璃管内壁涂层;

(2) 选用室温条件下黏度约为 2 000 mPa·s 的涂覆浆料配方,可在涂层均匀稳定的前提下获得厚度较小且均匀无缺陷的涂覆结果;

(3) 使用最终优化的涂覆工艺涂层厚度结果为 $(16.9 \pm 0.6) \mu\text{m}$ ($n=32$),涂层厚度均匀性较好且涂层具有一定的致密度。同时,优化确定了适用于细长玻璃管的高温后处理工艺,使用该工艺充氚得到的氚光管样品发光亮度为 0.642 cd/m²,发光均匀性、一致性良好,发光效果接近商业氚光管水平。

参考文献:

- [1] 吴健,雷家荣,刘文科. 氚光源及其研究进展[J]. 同位素,2012,25(1):1-7.
- [2] 缪增星,吕廷海,张淑卿. 氚光源的研制[J]. 同位素,1990,3(1):66-67.
- [3] 谷德山,丁广泽,刘林茂,等. 氚 β 射线驱动的荧光灯[J]. 发光学报,2009,30(6):778-781.
- [4] 李思杰,马俊平,平杰红,等. 放射性气态光源自吸收效应研究[J]. 科技创新与应用,2020(1):58-60.
- [5] 贾冬冬,吴伯群,刘玉龙,等. ZnS 型荧光粉的粒度、形貌和荧光发射谱的研究[J]. 光散射学报,2000,12(3):150-154.
- [6] 谷德山,丁广泽,刘林茂. 利用 β 粒子激活发光材料发光的研究[J]. 东北师大学报(自然科学版),2008,40(1):62-64.
- [7] 吴健,雷家荣,刘文科. 氚灯亮度的 Monte-Carlo 模拟研究[J]. 原子能科学技术,2013,47(3):481-484.
- [8] 武威. 第四代夜光技术领跑者: TraserH3 系列军表[J]. 轻兵器,2009(19):52-53.
- [9] 邓蓓,李思杰,张利峰,等. 国外气态氚光源研究及应用现状[M]//中国原子能科学研究院年报. 北京:中国原子能出版社,2013:213.
- [10] 刘相华,王国栋. 有机涂层钢板的涂覆工艺和设备[J]. 轧钢,2000,17(3):50-52.
- [11] 田芳,乔海灵. 三防保护涂覆工艺及设备[J]. 电子工艺技术,2006,27(2):108-110.
- [12] 方道腴. 紧凑型荧光灯用水浆涂粉工艺[J]. 中国照明电器,1999(4):1-3.
- [13] 复旦大学电光源实验室. 荧光灯原理与工艺[M]. 上海:复旦大学电光源实验室,1976.
- [14] 邓蓓,平杰红,李思杰,等. 气态光源涂覆工艺中涂粉配方的优化[J]. 同位素,2015,28(2):69-74.
- [15] 乔更新,吴志平. 荧光灯制造实用技术[M]. 北京:人民邮电出版社,2012.