

с 350

3-426

Зварова Т.С. и др.

4088/2-74



БЗ-14-8291.

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

БЗ-14-8291 e+

ДЕПОНИРОВАННАЯ ПУБЛИКАЦИЯ

Дубна 1974

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

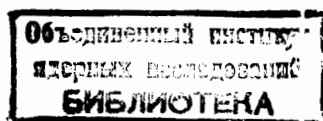
ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

Зварова Т.С., Гвоздев Е.А. Звара И.

БЗ-14-8291

К ВОПРОСУ ОБ ИЗГОТОВЛЕНИИ ЯДЕРНЫХ ФИЛЬТРОВ

30 сент. 74



г.Дубна, 1974

Более десяти лет тому назад было обнаружено, что осколки деления дают в диэлектрических материалах (слюда и др. минералы, стекло, органические полимерные пленки) субмикроскопические треки, которые можно увеличить химической обработкой до видимых в оптический микроскоп размеров (1,2). Это явление широко используется в настоящее время в двух областях: как метод детектирования тяжелых заряженных частиц в ядерных исследованиях и для производства фильтров с малой дисперсией по размеру пор на основе полимерных пленок.

До настоящего времени такие фильтры производились с помощью облучения пленки осколками деления в ядерном реакторе (3). С развитием техники ускорителей появилась возможность использовать пучки тяжелых ионов (4). Самым эффективным ускорителем тяжелых ионов в мире в настоящее время является ускоритель У-300 Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований в Дубне, способный ускорять ионы от В до Хе. Ионы ксенона использовались для изготовления ядерных фильтров [6].

Настоящая работа была предпринята с целью подробного изучения влияния различных технологических факторов на характеристики ядерных фильтров с диаметром пор от 0,05 до 1 мкм из полимерного материала отечественного производства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изготовления фильтров применялась лавсановая и поликарбонатная пленка (марки "Макрофоль" и "Мелинекс") импортная и отечественного производства. Толщина пленки 6 мкм и 8 мкм при ширине 7-10 см. Пленка была облучена на циклотроне многозарядных ионов У-300 ЛЯР ОИЯИ ионами Хе¹³⁶ с энергией 130 Мэв.

Интенсивность облучения менялась от 10^6 до 10^9 ионов на см^2 облученной поверхности. При облучении пленка находилась в вакууме, перед химической обработкой хранилась на воздухе.

Облучение ультрафиолетом проводилось лампами типа ЛЭ-30-1 на расстоянии 10 см на воздухе. Травление проводилось растворами **NaOH** (ч.д.а.) в дистиллированной воде, концентрация которых устанавливалась титрованием кислотой с точностью 0,05н. Ванна с раствором щелочи помещалась в термостат, в котором температура поддерживалась с точностью 0,1°C.

Измерение диаметра пор. Главными параметрами фильтров являются диаметр пор (d), число пор на единицу поверхности (N) и пористость (P). Экспериментально мы определяли d , N и P можно рассчитать, зная d . При использовании уравнений кинетической теории газов для течения газа через капилляр при переходном режиме от вязкого течения к свободномолекулярной диффузии выведены формулы (5), позволяющие по двум или большему числу значений расхода при разных давлениях рассчитать все нужные параметры фильтра.

Для расхода формула имеет вид:

$$F = \frac{NS\pi d^4 \bar{p} \Delta p}{128 \eta R T l} + 2 \frac{NS\pi d^3}{12} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \frac{\Delta p}{RT l}$$

где F - расход

Δp - перепад давления на фильтре

\bar{p} - среднее давление с двух сторон фильтра

η - вязкость газа

T - температура

R - универсальная газовая постоянная

l - длина поры

d - диаметр поры

S - площадь фильтра

N - плотность отверстий

M - молекулярный вес газа.

Относительно \bar{p} при постоянстве Δp и других величин это есть уравнение прямой

$$F = a\bar{p} + b$$

Отношение наклона прямой к отрезку, отсекаемому на оси ординат

при $\bar{p} = 0$.

$$\frac{a}{b} = \frac{3}{32} \frac{d}{\alpha \eta \bar{v}}$$

где \bar{v} - средняя арифметическая скорость газа.

Отсюда определяется диаметр отверстий

$$d = \frac{32}{3} \alpha \eta \bar{v} \frac{a}{b}$$

Тогда число пор на см²

$$N = \frac{12 R T \ell b}{\alpha \pi S \Delta p \bar{v} d^3}$$

Пористость, т.е. отношение объема пор к объему фильтра, для случая каналов постоянного сечения, перпендикулярных поверхности, будет равна относительной площади сечения капилляров, т.е.

$$P = N_1 \frac{\pi d^2}{4}$$

Новый тип фильтров, получаемых облучением полимерных пленок тяжелыми ионами или осколками деления, характеризуются цилиндрической формой капилляров при малой дисперсии размеров. Поэтому для них должны быть справедливы приведенные выше отношения.

При малых диаметрах пор ($\leq 0,05$ мкм) точность измерения может падать из-за трудностей достаточно точного измерения малых изменений расхода. Поэтому для таких фильтров мы замеряли одну величину "b". Затем добавочным травлением того же фильтра увеличивали диаметр пор до измеримого значения d' по значениям

a' и b' . Тогда искомый диаметр d определяется из уравнения:

$$\frac{d}{d'} = \sqrt[3]{\frac{b}{b'}}$$

Практически измерения проводились на установке, схема которой показана на рис.1.

Газовый поток создается вакуумным насосом.

Перепад давления на фильтре Δp измеряется ртутным дифференциальным манометром и устанавливается игольчатым вентилем 2'. Давление за фильтром p измеряется манометром 4 и регулируется вентилем 2.

Среднее давление на фильтре определяется как $\bar{p} = p + \frac{\Delta p}{2}$.

Расход газа измеряется пленочным расходомером или ротаметром.

На рис.2 показаны результаты измерений по определению диаметров пор фильтров 0,12 мкм, 0,2 мкм и 0,42 мкм. Фильтр с отверстиями 0,07 мкм измерен методом дополнительного растравливания до 0,22 мкм. Полученные данные были проверены на сканирующем электронном микроскопе и получено хорошее согласие при $\alpha = 0,9$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химическая обработка облученной тяжелыми ионами лавсановой пленки состояла из следующих стадий: окислительная реакция в разрушенной области полимера, травление в щелочи, промывание.

Окисление проводилось ультрафиолетовым облучением (УФ) с длиной волн более 254 нм. Предварительно были проведены опыты со светофильтром, вырезающим из общего спектра УФ - излучения область 280-320 нм и было показано, что этот диапазон волн адсорбируется областью скрытых треков. На рис.3 показано изменение диаметра пор фильтра при облучении УФ и без него при одном и том же времени травления в щелочи. Влияние дозы УФ на скорость травления

трека показано на рис.4. Проведение фотохимической реакции значительно ускоряет последующее травление щелочью вдоль канала, что уменьшает время травления для достижения определенных диаметров пор. В дальнейшем при изготовлении фильтров при нашей компоновке ламп мы облучали пленку 4 часа.

Замечено небольшое увеличение скорости травления поверхности полимера после облучения ультрафиолетом. Так в 5 н NaOH при 50°C в течение 30 мин без облучения УФ толщина необлученной ионами ксенона пленка уменьшалась на 0,2 мкм, в то время как после УФ стравилось 0,35 мкм. Из приведенных экспериментальных данных видно, что эффект увеличения скорости травления вдоль трека намного более существенен, чем увеличение скорости травления поверхности пленки.

Судя по литературным данным (4), гидроокись натрия является более подходящим травителем, чем LiOH и KOH , т.к. реакционная активность KOH намного больше, а у LiOH значительно меньше, чем у NaOH . Это может влиять на различную стравливаемость поверхности материала.

Выбор режима травления, т.е. концентрации щелочи, температуры и времени травления, определяется нужным диаметром пор фильтра. Зависимости d фильтров из лавсана от основных параметров показаны на рис.5,6,7.

Так как при травлении лавсана происходит его частичное растворение, то при продолжительной работе в одном растворе концентрация лавсана будет повышаться. Поэтому проверялось влияние концентрации лавсана в растворе щелочи на скорость травления. Зависимость для 3 н NaOH показана на рис.8. Исходя из полученных данных, для лучшей воспроизводимости результатов в свежем растворе щелочи перед началом травления растворяли $\sim 0,5$ мг лавсана на 1 мл раство-

ра щелочи. Последующее увеличение количества растворенного лавсана до 5 мг на 1 мл при многократном использовании растворов заметного влияния не оказывает.

Диаметр пор фильтра определяет необходимую интенсивность облучения на циклотроне - чем больше N , тем меньше возможный диаметр пор. Завышение d приведет к перекрытию пор, а, следовательно, к большей дисперсии по размерам пор и к увеличению эффективного диаметра. Чем больше параллельность каналов, тем больше этот эффект. При изготовлении фильтров в зависимости от их назначения мы задавались определенной степенью перекрытия пор - от долей процента до 20%.

При облучении пленок из поликарбоната и лавсана ионами Хе нами были изготовлены фильтры с диаметрами пор от 0,05 мкм до 1 мкм. Как показали снимки разрыва фильтра на сканирующем электронном микроскопе (рис. 9^х) поры не имеют конусности и представляют собой цилиндрические каналы. Последнее весьма важно, поскольку длина пор влияет на эффективность работы фильтра - с увеличением длины растет задерживающая способность.

На рис. 10^х показана поверхность фильтра, снятая с помощью сканирующего электронного микроскопа. Этот фильтр при $N = 3 \cdot 10^7$ пор/см² и $d = 0,4$ мкм имеет $\sim 20\%$ перекрытый пор.

Рис. 11^х показывает снимок фильтра с $d = 0,4$ мкм, выполненный на обычном электронном микроскопе. Форма отверстий на просвет показывает, что не все каналы перпендикулярны к поверхности, хотя отклонения составляют $\angle 3^\circ$. Увеличение угла каналов позволило бы увеличить N без значительного увеличения дисперсии по диаметрам пор.

х) Снимки с электронных микроскопов были предоставлены

Розенцвейгом И.Ю., Аллахвердовым Б.Л. и

Мчедlishvili Б.В., за что авторы приносят им свою благо-

На рис.12 проведено сравнение чистоты фильтрации наших "ядерных фильтров" и фильтров американской фирмы "Nuclepore". Измерения проводились на аэрозольной установке АЗ-5. Видно хорошее качество фильтрации воздуха, а разницу по сравнению с "Nuclepore" можно объяснить имеющимся у нас пока перекрыванием пор, что связано с применяемой в настоящее время технологией облучения пленки. В ближайшее время технология будет изменена и вероятность перекрывания пор значительно уменьшится.

Приведенная выше методика обработки облученной ионами ксенона пленки дает большую воспроизводимость по диаметрам пор фильтров. Диаметры заметно не меняются при изменении толщины пленки в пределах ± 1 мк. Время выдержки на воздухе облученной на циклотроне пленки в пределах от 1 дня до 2-х месяцев влияния на результат не оказывает.

В заключение авторы выражают благодарность Г.Н.Флерову и В.С.Барашенкову за постановку задачи, В.А.Щеголеву и Г.Н.Акапьеву за проведение облучения пленки на циклотроне У-300, Т.И.Козловой и Т.П.Дробиной за участие в экспериментах.

ЛИТЕРАТУРА :

1. P. V. Price, R. M. Walker. *Appl. Phys. Lett.*, 2, 23 (1963)
2. В.П.Перелыгин, С.П.Третьякова, И.Звара. ПТЭ № 4, 78-80 (1964)
3. *Nucleore. Specifications and physical properties Form SPP 10 M 5/73, Nucleore Corporation, Pleasanton, Calif.*
4. Г.Н.Флеров, В.С.Барашенков: Препринт ОИЯИ РМ-7754 (1974)
5. С.Дешман. Научные основы вакуумной техники. Изд-во „Иностран. лит.“ М.1955
6. В.С.Барашенков, В.А.Кузнецов, К.Е.Полянин, Л.А.Петров, С.П.Третьякова, Г.Н.Флеров, А.Е.Шамыкаев. Депонированная публикация ОИЯИ Б1-14-7857 (1974г.).

Третьякова
ИЗДАНИЕ
1975

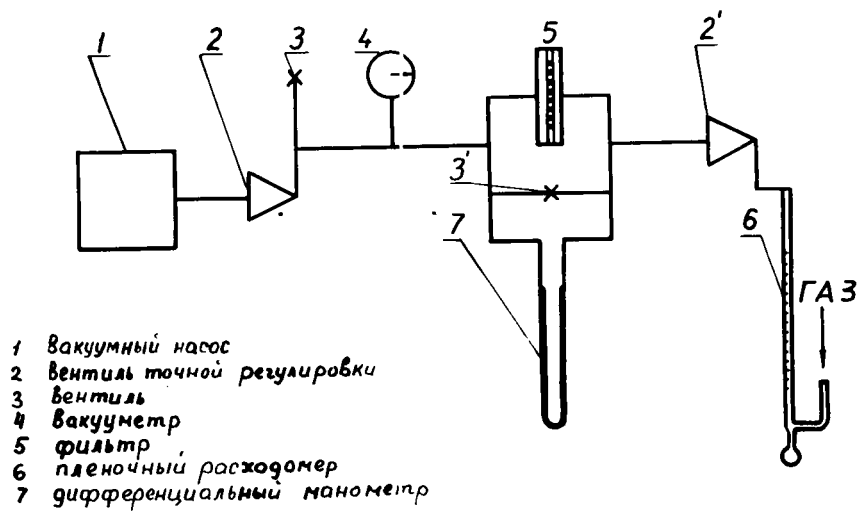


Рис. I. Схема установки для измерения диаметров пор ядерных фильтров

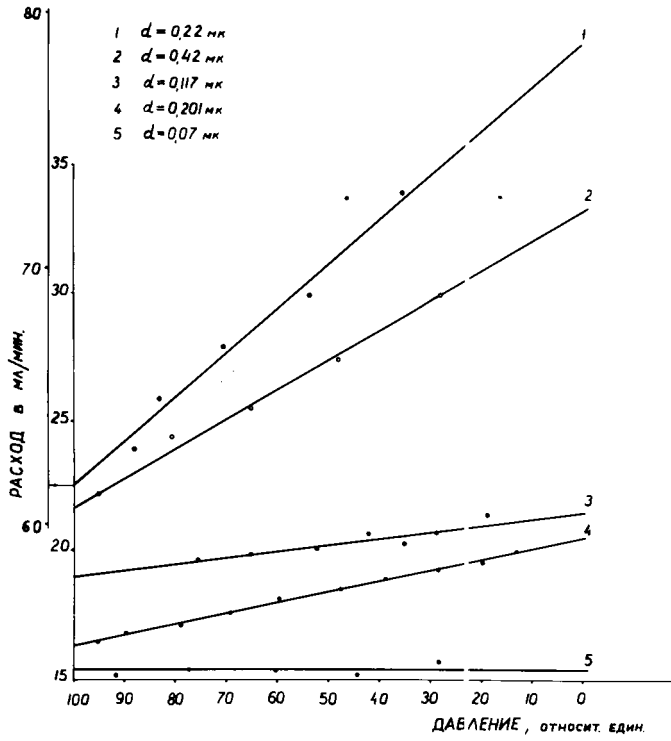


Рис.2. Экспериментальные прямые для расчета диаметров пор.

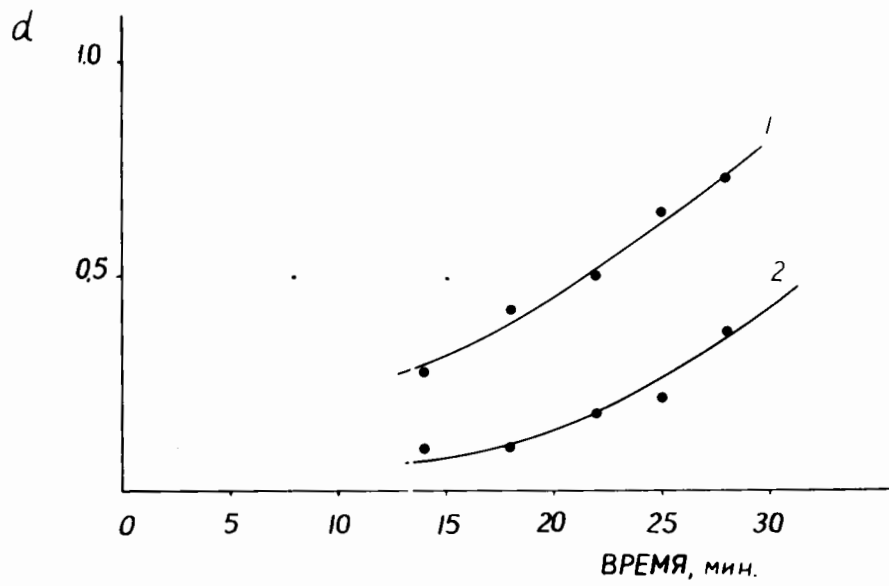


Рис.3. Изменение диаметра пор фильтра при травлении в 5н NaOH при 45° при облучении пленки ультрафиолетом (1) и без облучения УФ (2).

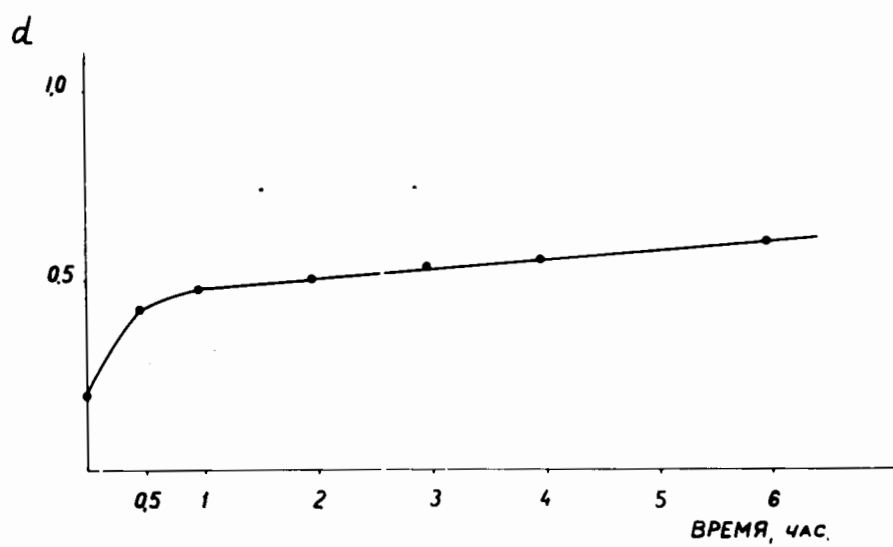


Рис.4. Влияние дозы ультрафиолета на диаметр пор. Условия травления 5 н NaOH , 45° , 23 минуты.

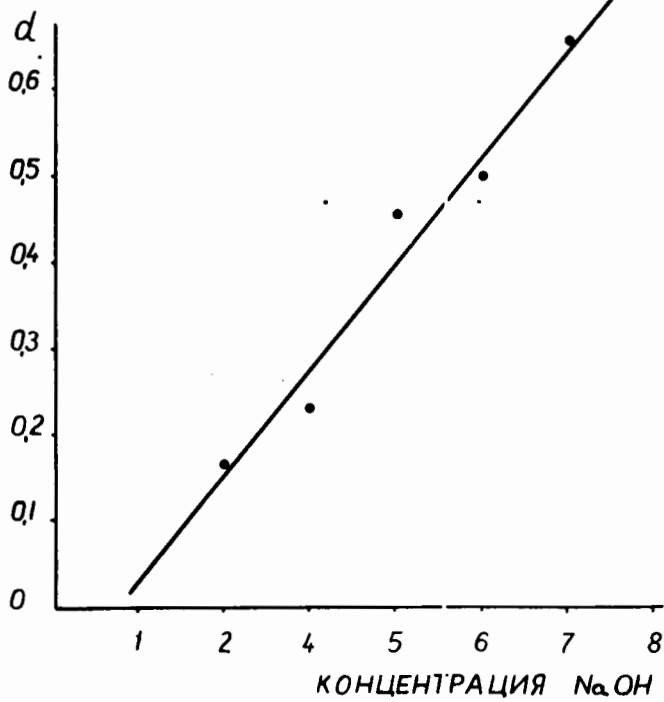


Рис.5. Зависимость диаметра пор от концентрации щелочи.

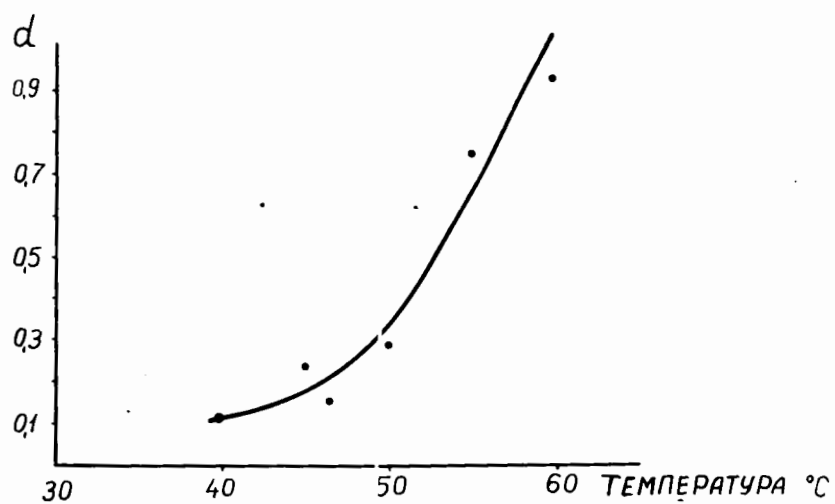


Рис.6. Зависимость диаметра пор от температуры раствора щелочи.

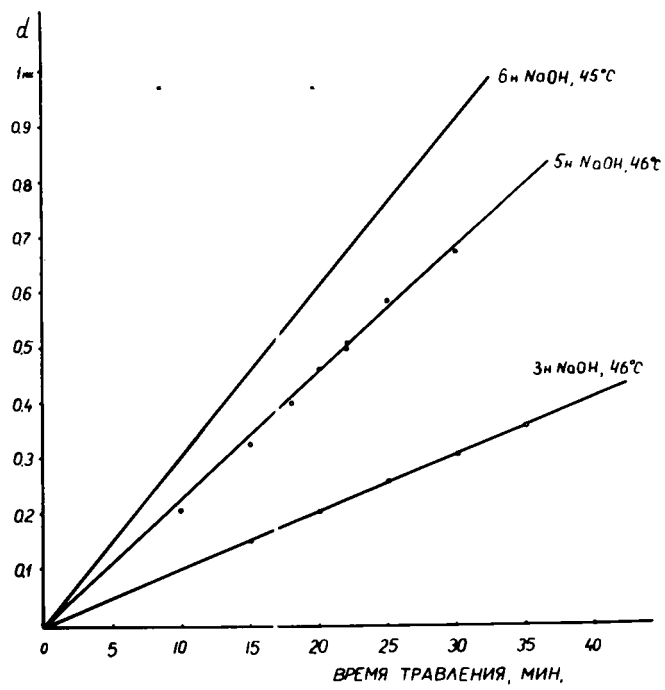


Рис.7. Зависимость диаметра пор от времени травления.

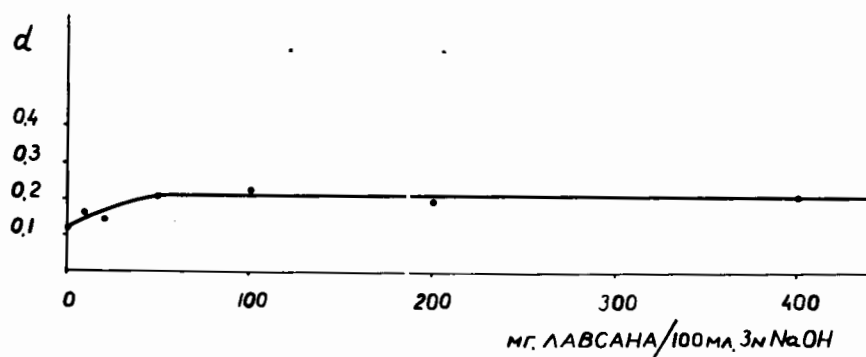


Рис.8. Изменение диаметра пор в зависимости от концентрации растворенного лавсана в щелочи.

Условия травления: 3 н NaOH , 45° , 15 минут.

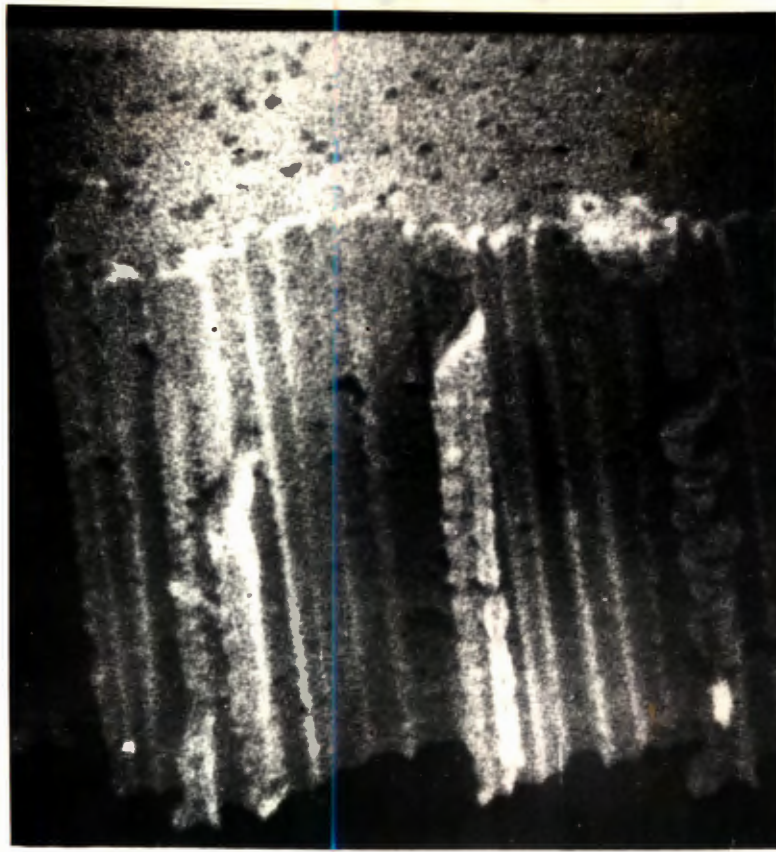


Рис.9. Снимок разрыва лавсанового фильтра. Толщина пленки 8 микрон, d пор = 0,4 микрона.

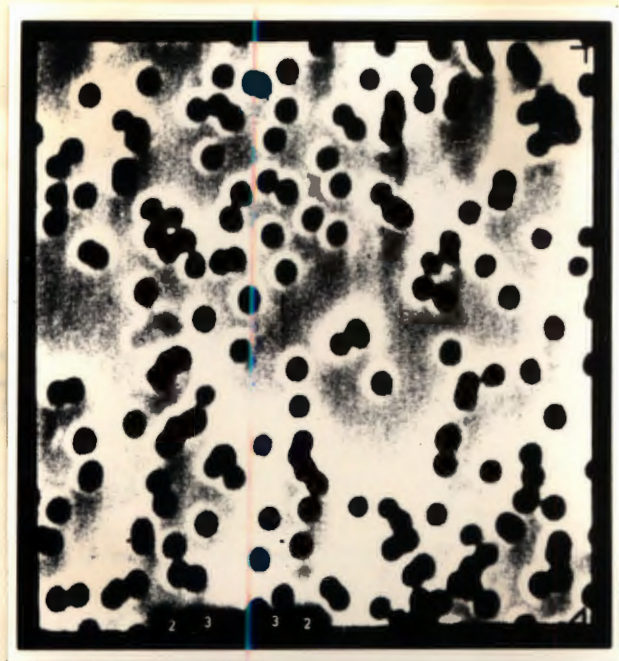


Рис. IО. Поверхность лавсанового ядерного фильтра с диаметром пор 0,4 мк, снятая на сканирующем электронном микроскопе.

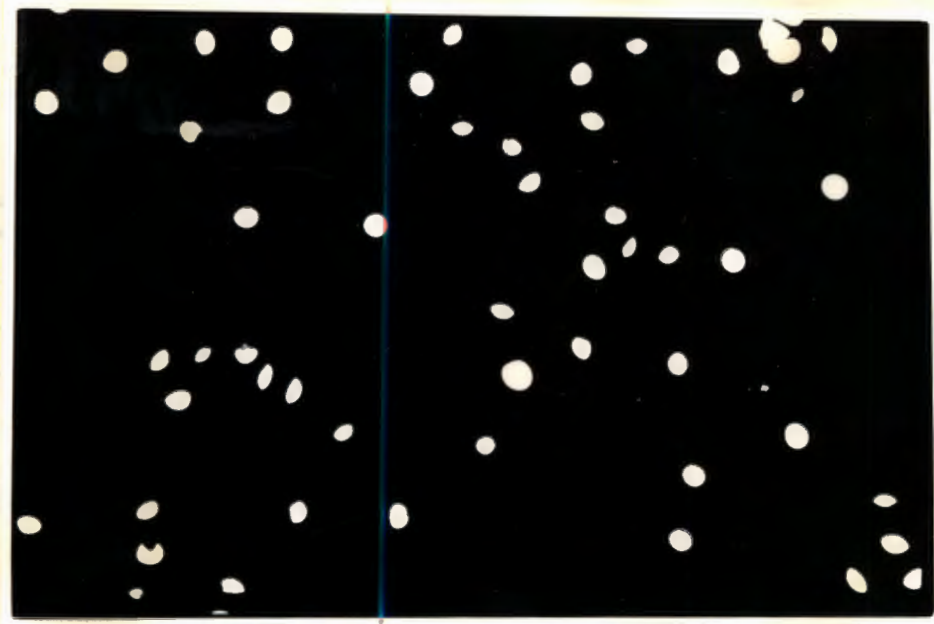


Рис. II. Поры ядерного фильтра из поликарбоната с $d = 0,4$ мкм снятые на просвет электронным микроскопом.

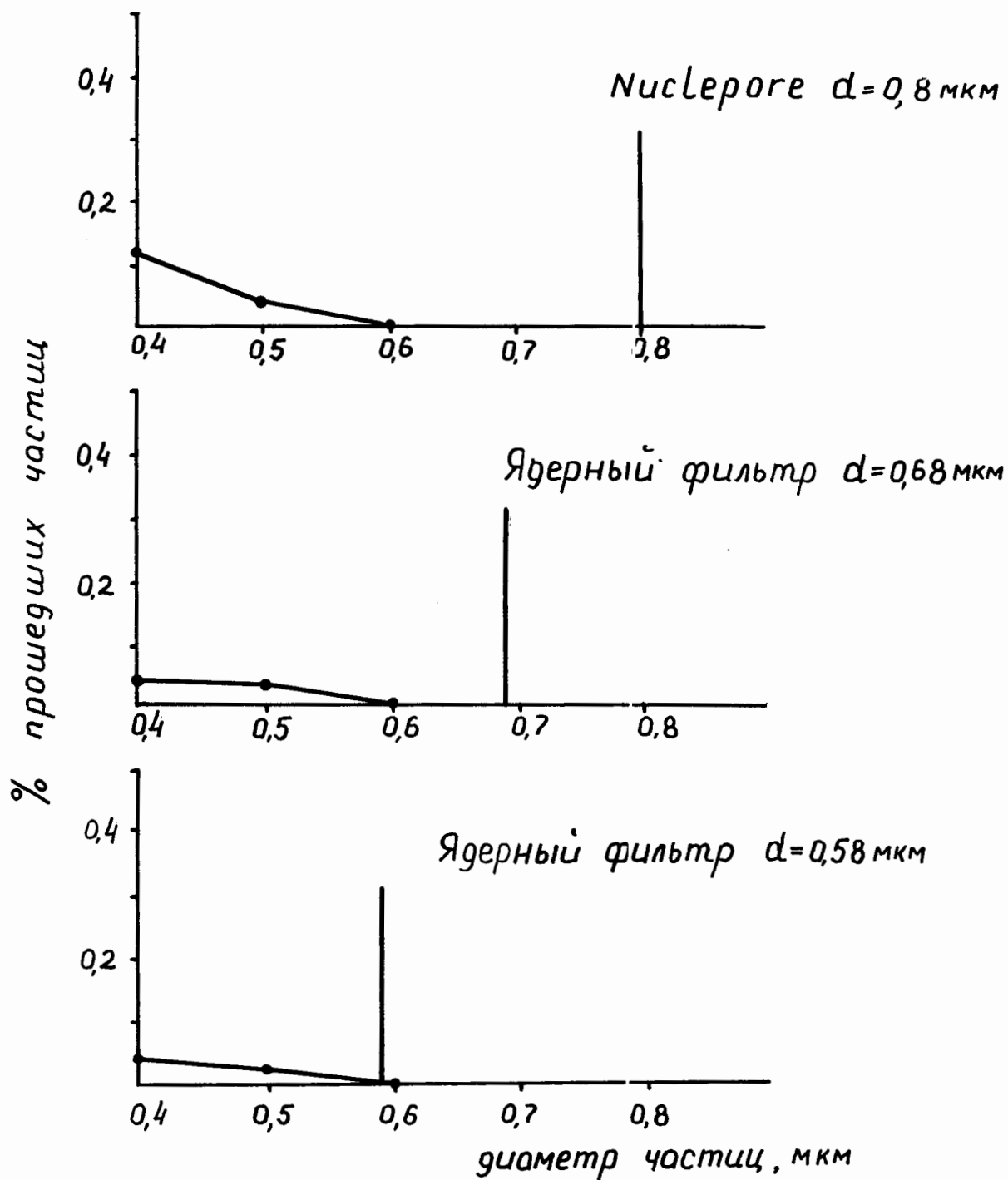


Рис. 12. Качество фильтрации различных фильтров.