= ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64:539

# ОБРАЗОВАНИЕ ОТСЛОЕНИЙ В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ ПОКРЫТИИ ТРЕКОВОЙ МЕМБРАНЫ

## С. Л. Баженов<sup>1,\*</sup>, И. В. Разумовская<sup>2</sup>, Н. П. Ковалец<sup>2</sup>, С. А. Бедин<sup>2,\*\*</sup>

Представлено академиком РАН А.А. Берлиным 14.05.2019 г.

Поступило 14.05.2019 г.

Исследовано поведение металлического нанопокрытия трековой мембраны на основе пленки полиэтилентерефталата при растяжении. Вблизи цилиндрических пор в подложке впервые обнаружены отслоения покрытия конической формы. Нанопоры инициируют множественное растрескивание покрытия, а трещины инициируют отслоения покрытия конической формы. Короткие микротрещины взаимно подавляют свой рост. Как следствие, не появляются длинные трещины, пересекающие все покрытие, и оно сохраняет свою сплошность и электропроводность при высоких деформациях.

Ключевые слова: трековые мембраны, металлизация поверхности, трещины, отслоения, деформация.

DOI: https://doi.org/10.31857/S0869-5652488144-46

Трековая мембрана представляла собой плёнку полиэтилентерифталата (ПЭТФ) с цилиндрическими нанопорами, ориентированными перпендикулярно плоскости плёнки. Поры получали облучением ориентированной пленки высокоэнергетичными ионами, пробивающими полимер насквозь. Последующее травление приводит к избирательному растворению деструктированного полимера у треков частиц и получению фильтрационной мембраны со сквозными цилиндрическими порами заданного диаметра [1, 2]. В работе использовали мембрану с диаметром пор  $d \approx 0,3$  мкм и плотностью  $n = 1,2 \cdot 10^7$  см<sup>-2</sup>.Среднее расстояние между порами оценивается как  $r \approx n^{-1/2} = 3$  мкм, что близко к десяти диаметрам пор.

Поведение металлического покрытия на сплошной полимерной подложке при растяжении исследовано довольно подробно. Если разрушающая деформация металлического покрытия ниже, чем полимерной подложки, при растяжении покрывающий слой растрескивается на полосы определённой ширины [3–6]. Трещины пересекают всю ширину покрытия и ориентированы практически перпендикулярно оси растяжения. Целью данной работы было исследование особенностей поведения металлического покрытия трековой мембраны. Толщина трековой мембраны равнялась 12 мкм. На нее методом ионного напыления наносили серебряное покрытие толщиной около 50 нм. После этого электрохимическим методом осаждали медь [7]. Время осаждения выбирали так, чтобы глубина заполнения пор при этом составляла примерно 5 мкм. Образцы размером 5×40 мм вырезали с помощью вырубного пресса Reyran и растягивали на ручной испытательной миниустановке в поле оптического микроскопа Nikon Eclipse LV100. При растяжении образец периодически фотографировали. Для предотвращения сокращения длины образцов их фиксировали в растянутом состоянии и изучали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) высокого разрешения JSM-7001F фирмы "Jeol".

В процессе растяжения образцов при деформации 3—4% в покрытии начали появляться короткие трещины, ориентированные перпендикулярно оси растяжения. На рис. 1 приведена оптическая фотография металлизированной поверхности образца при деформации 4%. Тёмные точки представляют собой цилиндрические отверстия, частично заполненные металлом. Тёмные линии, проходящие через соседние поры — это микротрещины в покрытии. Прохождение трещин через поры объясняется концентрацией напряжения у цилиндрического отверстия. При увеличении деформации количество и длина трещин постепенно увеличиваются.

Трещины в покрытии инициировали его локальное отслоение. На рис. 2 приведено изображение металлизированной поверхности образца в отра-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской Академии наук, Москва

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Московский Педагогический Государственный университет

<sup>\*</sup> E-mail: sergey.l.bazhenov@gmail.com

<sup>\*\*</sup> E-mail: bserg5@gmail.ru



**Рис. 1.** Металлизированная поверхность трековой мембраны при деформации 4% в отраженном свете оптического микроскопа.



**Рис. 2.** Оптическое изображение металлизированной поверхности при деформации 18%. Увеличение такое же, как и на рис. 1.

жённом свете оптического микроскопа при деформации 18%. На фотографии неровные тёмные линии — это микротрещины в покрытии. Отслоения имеют форму конусов, вытянутых вдоль оси растяжения и перпендикулярных трещинам. Микроскоп сфокусирован в плоскости покрытия, и отслоения находятся не в фокусе, что доказывает их изгиб. Отслоения имеют длину несколько микрон.

На рис. 3 приведено РЭМ-изображение поверхности образца при деформации 30%. Трещины в покрытии имеют вид неровных чёрных областей. Электронная микроскопия свидетельствует, что отслоения инициируются трещинами в покрытии, в середине которых находятся поры в подложке. Отслоения инициируются лишь трещинами, име-

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 488 № 1 2019



**Рис. 3.** Растровое электронное изображение металлизированной поверхности при деформации 30%.

ющими значительное раскрытие, а вблизи узких трещин покрытие не отслаивается. Размер конусов увеличивается при возрастании раскрытия трещин. Возможно, при увеличении деформации форма отслоений изменяется с конической на пирамидальную вследствие пластической деформации изогнутого покрытия вдоль линии максимальной кривизны.

По данным атомно-силовой микроскопии, полимерная подложка в области раскрытых трещин в покрытии имеет углубления вследствие сохранения объёма полимерной подложки при деформации [8]. Очевидно, повышенная локальная пластическая деформация подложки под трещиной в покрытии инициирует его отслоение. При растяжении образца его ширина уменьшается и, как следствие, отслоенное покрытие сжато в поперечном направлении и изгибается вследствие эйлеровской потери устойчивости.

Несмотря на локальное растрескивание покрытия, оно сохраняет сплошность. В покрытии не наблюдались длинные трещины, проходящие через образец по всей его ширине. Как следствие, электрическая проводимость покрытия оставалась достаточно высокой. Растресканное покрытие толщиной 50 нм и шириной 1 см при деформации 30% имело сопротивление 9 Ом, что примерно в 15 раз ниже, чем у сплошного медного слоя толщиной 50 нм и шириной 1 см.

В заключение отметим, что поведение покрытия трековой мембраны при растяжении имеет два существенных отличия от образцов со сплошной подложкой. Во-первых, вблизи трещин в покрытии появляются отслоения конической формы. Эта морфологическая структура описана впервые. Трещины инициируются цилиндрическими отверстиями в подложке. Во-вторых, отсутствуют трещины, проходящие по всей ширине покрытия и дробящие его на множество несвязанных полос. Нанопоры инициируют множественное растрескивание покрытия, и короткие микротрещины взаимно подавляют свой рост. Как следствие, длинные трещины не образовываются, и покрытие сохраняет электропроводность.

**Источник финансирования.** Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект 3.7990.2017/БЧ).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Флеров Г.Н., Апель П.Ю., Дидык А.Ю., Кузнецов В.И., Оганесян Р.Ц. // Атомная энергия. 1989. Т. 67. С. 274–280.

- 2. *Apel P.Yu.* // Radiation Measurements. 1995. T. 25. № 1/4. C. 667–674.
- 3. Bazhenov S.L., Volynskii A.L., Alexandrov V.M., Bakeev N.F. // J. of Polymer Science. Part B: Polymer Physics. 2002. T. 40. № 1. C. 10–18.
- Volynskii A.L., Bazhenov S., Lebedeva O.V., Ozerin A.N., Bakeev N.F. // J. of Applied Polymer Science. 1999. T. 72. № 10. C. 1267–1275.
- 5. Alkhadra M.A., Root S.E., Hilby K.M., Rodriquez D., Sugiyama F., Lipomi D.J. //Chemistry of Materials. 2017. T. 29. № 23. C. 10139–10149.
- Zhang Q., Tang Y., Lin G., Yin J., Hajfathalian M., Dikin D.A., Chen C., Turner K.T. //ACS Applied Materials & Interfaces. 2017. T. 9. № 51. C. 44938– 44947.
- 7. Vecherkina E.L., Iskakov R.M., Zhubanov B.A., Voitekunas V., Abadie J.M., Kudaikulova S.K. // Polymer Science. Series A. 2007. T. 49. № 2. C. 142–147.
- Bazhenov S.L., Lyulevich V.V., Khe T., Yaminskij I.V., Volynskij A.L., Bakeev N.F. // Polymer Science. Series A. 2001. T. 43. № 6. C. 625–631.

## **DEBONDING OF METAL COATING OF A TRACK-ETCHED MEMBRANE**

S. L. Bazhenov<sup>1</sup>, I. V. Razumovskaya<sup>2</sup>, N. P. Kovalets<sup>2</sup>, S. A. Bedin<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation <sup>2</sup> Moscow Pedagogical State University, Moscow, Russian Federation

Presented by Academician of the RAS A.A. Berlin May 14, 2019

#### Received May 14, 2019

Behavior of metallic nano-coating of the track membrane based on polyethylene terephthalate film under tension was investigated. In the vicinity of cracks in the coating, conical-shaped debondings of the coatings were observed. Debondings have the form of sharp cones, elongated along the tension axis and perpendicular to the cracks. Nanopores initiate multiple cracking of the coating, and the cracks initiate local debondings. Short microcracks mutually suppress their growth. As a result, long cracks crossing the entire coating do not appear. As a result, the coating retains its continuity and conducts electric current.

Keywords: track-etched membrane, coating, cracks, debondings, deformation.