

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН НАНЕСЕНИЕМ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ

*Н.А. Хлебников¹, Е.В. Поляков¹, С.В. Борисов¹, О.П. Шепатковский¹,
И.Г. Григоров¹, М.В. Кузнецов¹, С.В. Смирнов², П.П. Матафонов²*

¹Институт химии твердого тела УрО РАН, *khlebnikov@ihim.uran.ru*

²Институт машиноведения УрО РАН, г. Екатеринбург

В работе приведены экспериментальные данные по модификации полимерных трековых мембран путем ионно-плазменного напыления на их поверхность функционального неорганического покрытия. Описаны результаты аттестации физико-химических свойств полученных композитных трековых мембран с помощью методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, сканирующей зондовой микроскопии, водной порометрии, кинетического микроинdentирования. В заключение, рассмотрен пример преимущественного использования образцов модифицированных трековых мембран при исследовании фракционного состава микроэлементов и радионуклидов в природных водных растворах.

Ключевые слова: полимерная трековая мембрана, модифицирование, ионно-плазменное напыление, композитные мембранные материалы, ультрафильтрация, фракционное распределение микроэлементов

Experimental data about polymer track membranes modification by inorganic functional coating using ion-plasma sputtering method are presented. Attestation results of physical-chemical properties by the methods of X-ray photoelectron spectroscopy, electron microscopy, scanning probe microscopy, water permeability and kinetic micro-indentation are described. In conclusion, example of preferring application of modified membrane for microelements and radionuclide fractional composition researches in natural water is considered.

Keywords: polymer track membrane, modification, ion-plasma sputtering, composite membrane materials, ultrafiltration, microelements fractional distribution

Введение

Многообразие существующих мембранных материалов, способов их получения, а также областей их применения подробно описано в работах [1–3]. Особое место среди них, благодаря своей структуре, занимают полимерные трековые мембраны (ПТМ) [4–5]. Они нашли широкое применение в таких областях жизни, как фармацевтика, медицина, микроэлектроника, используются в качестве модельных систем фильтрации [1–3].

Применяемые мембраны должны обладать определенным набором физико-химических, механических, структурных и эксплуатационных свойств, которые зависят от молекулярной, надмолекулярной и макроскопической структуры полимеров, на основе которых они получены [1–4, 6]. Создание мембран с заданными

свойствами возможно как путем синтеза новых полимерных мембран, так и с помощью модифицирования существующих мембранных материалов [7]. В первом случае синтез новых типов ПТМ подразумевает поиск материала полимера мембраны с заданными свойствами и условий последующей химической обработки [4, 6]. Второй путь обладает преимуществами экономичности и преемственности технологии [2].

Одним из возможных способов модифицирования полимерных мембран является нанесение покрытий, или обработка поверхности исходных мембран плазмой [5, 8, 9]. Традиционно в качестве покрытий используют полимерные прививки, что, согласно микроскопическим исследованиям, не дает равномерного покрытия поверхности исходных мембран из-за недостаточно

прочной связи наносимого полимера с поверхностью мембраны [7].

Информация о способах и результатах нанесения на поверхность ПТМ неорганических покрытий немногочисленна [10]. Ожидаемыми преимуществами неорганических покрытий при модифицировании композитных трековых мембран являются приобретение композитом термоустойчивости, дополнительной механической и химической стойкости по отношению к агрессивным средам в сочетании с возникающей асимметричностью геометрии пор, что ведет к увеличению производительности композитных трековых мембран [2, 6, 9, 11]. Возможность применения метода ионно-плазменного напыления для нанесения неорганических тугоплавких покрытий [12] на поверхность ПТМ показана в работах [11, 13]. Целью данной работы явилось получение экспериментальных данных, характеризующих влияние условий синтеза на поверхности ПТМ неорганических покрытий методом ионно-плазменного напыления с фильтрационными свойствами получаемых композитов, на примере покрытий из TiN. С целью аттестации композитных трековых мембран, определения состава и морфологии покрытия были использованы методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), растровой и просвечивающей электронной микроскопии (РЭМ, ПЭМ), сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), водной порометрии, кинетического микроиндентирования. Особое внимание было уделено оценке воспроизводимости условий синтеза и свойств покрытий.

Экспериментальная часть

Синтез

Для проведения исследований была разработана и изготовлена приставка к установке ионно-плазменного напыления ННВ 6.6-И1 для электродугового синтеза покрытий на ПТМ [13]. В качестве целевого материала наносимого покрытия использовали нитрид титана, выбранный благодаря его физико-химическим свойствам [12], в частности, высоким прочностным показателям, сочетанию электро- и теплопроводности.

Синтез композитных мембран осуществлялся путем ионно-плазменного напыления продукта взаимодействия материала титанового катода марки ВТ10 с азотом на трековые мембраны

из полиэтилентерефталата производства ФЛЯР ОИЯИ (г. Дубна) толщиной 20 мкм и диаметром пор 0,1 мкм, 1 мкм, 3 мкм и пористостью 10%. Исходные мембраны размещали в рабочей камере на поворотном охлаждаемом приспособлении, выполненном в форме пустотелого цилиндра. Осаждение ионов титана производили в среде азота при непрерывном контроле температуры подложки и давления рабочего газа в камере. Непосредственно перед осаждением покрытия рабочую камеру с образцами трековых мембран откачивали до давления $(4-6) \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. и напускали Ag до давления $(1-4) \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., в среде которого дополнительный плазменный источник возбуждал низкотемпературную плазму. Ag плазма при токе разряда плазмы 40 А в течение 30 минут облучала поверхности трековых мембран, технологической оснастки и стенок камеры при постоянном охлаждении подложек до 120 °С. По мере десорбции загрязнений с поверхностей подложки, оснастки и стенок камеры давление в рабочей камере сначала возрастало до $3 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., а затем падало до первоначального значения. Далее ток разряда Ag плазмы снижали до 20 А, напускали азот в рабочую камеру, доводя общее давление рабочего газа (Ag+N₂) до $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., зажигали дугу на расходуемом титановом катоде и, при токе катода $I_k = 50$ А и нулевом потенциале между подложкой и корпусом рабочей камеры, наносили покрытие. Процесс напыления прерывали гашением дуги титанового катода и выключением источника низкотемпературной Ag плазмы.

РФЭС

Контроль состава поверхности синтезируемых образцов выполняли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [14, 15]. РФЭС исследования осажденных пленок Ti(N,O) проводили на электронном спектрометре VG ESCALAB МК II. Вакуум в процессе получения РФЭС-спектров поддерживали на уровне 10^{-8} Па, в качестве возбуждающего рентгеновского излучения использовалось излучение Al K α с энергией 1486,6 эВ. Шаг сканирования по энергии составлял 0,1 эВ, калибровку спектрометра осуществляли по линии Au4f_{7/2} (84 эВ), зарядку образца оценивали по спектрам углерода C1s (284,5 эВ) от естественных углеводородных загрязнений на поверхности. Очистка поверхности

от оксидов и углеводородов осуществлялась ионным пучком аргона энергией $E=6\text{кэВ}$ и током $I=20\text{мкА}$. Толщину пленок варьировали, изменяя время осаждения $\text{Ti}(\text{N},\text{O})$ в диапазоне от 0 (исходная мембрана) до 450 сек.

Микроскопия

Исследование морфологии поверхности образцов мембран выполняли методами оптической, растровой электронной, просвечивающей электронной и сканирующей зондовой микроскопии (РЭМ, СЗМ) [16–18]. Съемку проводили на растровом электронном микроскопе JEOL JSM 6390 LA в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ. Просвечивающую электронную микроскопию выполняли на микроскопе JEM2100 с приставкой для микроанализа Oxford Inca в качестве дополнительного средства идентификации химического и фазового состава примесных соединений TiO_2 , TiON в пленках, образующихся при ионно-плазменном напылении нитрида титана. Сканирующую зондовую микроскопию применяли в вариантах туннельной микроскопии (СТМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе СММ-2000. Использовали режим постоянного тока, величина которого была порядка $I_T=0,5\text{нА}$. Сканирование образцов композитных мембран методом АСМ осуществляли в контактном режиме с помощью кантилеверов марки MSCT-AUNW(NM).

Получению контрастных изображений композитных мембран методами РЭМ и СТМ способствовала высокая проводимость покрытия из оксинитрида титана [19]. Поскольку проводимость исследуемой поверхности является ограничением методов РЭМ и СТМ, микроскопические исследования исходных мембран проводили только с помощью метода АСМ. Для определения возможности проникновения частиц нитрида титана в поровое пространство материала ПТМ с помощью АСМ получали и анализировали изображения обратной (без покрытия) стороны трековых мембран. Метрологическую обработку и анализ данных РЭМ и СЗМ вели с помощью программного обеспечения Scan master, Photoshop.

Кинетическое микроиндентирование

Измерения прочности исходных, а также композитных трековых мембран с разными

диаметрами пор и временами напыления проводили на установке кинетического микроиндентирования ИМАШ УрО РАН [20], включающей микротвердомер ПМТ-3 с электромагнитным нагружением и датчиком перемещения индентора, блок управления и персональный компьютер. Образец помещался над индентором с шариковым наконечником и нагружался усилием, создаваемым электромагнитом. Сила нагружения $P(\text{г})$ и перемещение индентора $\delta(\text{мкм})$ после преобразований в аналоговый сигнал подавались в АЦППК. Нагружение проводили до разрыва мембраны. По мере нагружения, до момента разрыва мембраны фиксировалась эмпирическая зависимость $\delta=f(P)$. Сила и скорость нагружения задавались с помощью блока управления в следующих пределах: длительность до 30 с, нагрузка до 300 г; в этих пределах нагрузка на индентор возрастала линейно.

Порометрия

Одной из важнейших характеристик мембранных материалов является размер пор. Из-за многообразия и сложности процессов, сопровождающих фильтрацию, под эффективным диаметром пор понимают размер пор с одинаковыми коэффициентами фильтрации [27], характеризующими скорость потока через единицу площади сечения, перпендикулярного потоку, под действием единичного градиента напора. Среди методов определения этой величины такие, как анализ изображений, полученных с помощью различных видов электронных микроскопий [21, 22], бесконтактная ультразвуковая магнитная и фазовая спектроскопия [23], газовая проницаемость [24], проницаемости жидких растворов [25], порометрия водоизмещения жидкость-жидкость и др. [26].

В данной работе мы определяли эффективный диаметр пор композитных трековых мембран с разными временами осаждения проводящего покрытия по результатам сравнения данных анализа изображений, полученных методами РЭМ и СЗМ, с данными по проницаемости дистиллированной воды через композитные мембраны с покрытием TiN [9, 11], что позволило получать характеристики мембран в условиях, близких к условиям их эксплуатации.

В экспериментах по проницаемости использовали фильтрационную ячейку, состоящую из

фильтрационного патрона, колбы Бунзена, манометра и вакуумного насоса. Фиксированные объемы предварительно очищенной от коллоидных примесей воды фильтровали через исходные ПТМ, а также композитные мембраны с покрытием из оксинитрида титана. В результате были получены данные по проницаемости мембран с разными временами нанесения покрытия, позволявшие анализировать зависимость объема пропущенной воды V от времени фильтрации t (табл. 1). Эти результаты были использованы для установления зависимости между скоростью фильтрации воды и размером пор мембранных материалов и разработки на этой основе методики определения эффективных размеров пор синтезированных композитных трековых мембран с оксинитридным покрытием. При анализе фильтрационных данных применяли статистические методы регрессионного анализа программ Sigma Plot и Statistica.

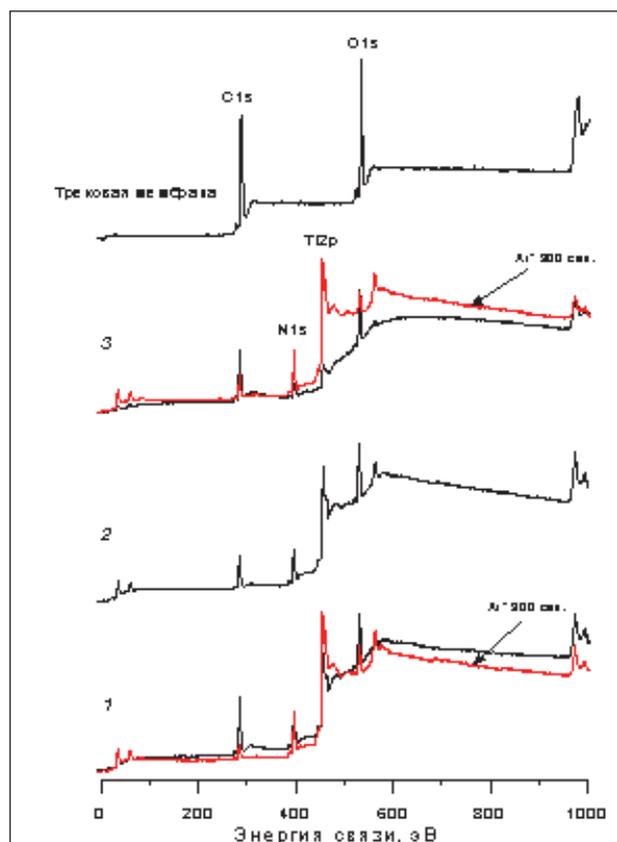


Рис. 1. Обзорные РФЭ-спектры поверхности ПТМ и пленок оксинитрида титана на мембране при разных временах осаждения: 20 сек. (1), 120 сек. (2) и 450 сек. (3). Для образцов 1 и 3 показаны также спектры после ионного травления пучком аргона

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведен типичный обзорный РФЭ – спектр образцов мембран с разными временами нанесения слоя нитрида титана. Исследование с помощью метода РФЭС внутренних электронных уровней основных элементов нанесенного слоя – Ti, O, N и C в зоне поверхности и в приповерхностных слоях показало, что пленка представляет собой твердый раствор кислорода в нитриде Ti(N,O) с вкраплениями TiO₂ на поверхности. Определить при этом точный состав пленки Ti(N,O) практически невозможно, можно лишь утверждать, что соединение представляет собой нитрид титана состава TiN_xO_y, где [27] доминирующими элементами выступают титан и азот, примерно 20–30% от азота замещены на кислород. Для точного определения стехиометрии данного соединения требуется записать спектр эталонного образца оксинитрида титана в виде пленки на материале мембраны, что в настоящее время затруднительно. Состав пленки слабо меняется в зависимости от времени осаждения и после 450 секунд осаждения мембранная структура полимерной пленки практически не изменяется, – плотность трековых отверстий в пленке сохраняется. Результаты, полученные с помощью метода просвечивающей микроскопии, представлены на рис. 2. По данным микроскопии и локального рентгенофазового анализа структура нанесенного покрытия соответствует структуре нитрида титана.

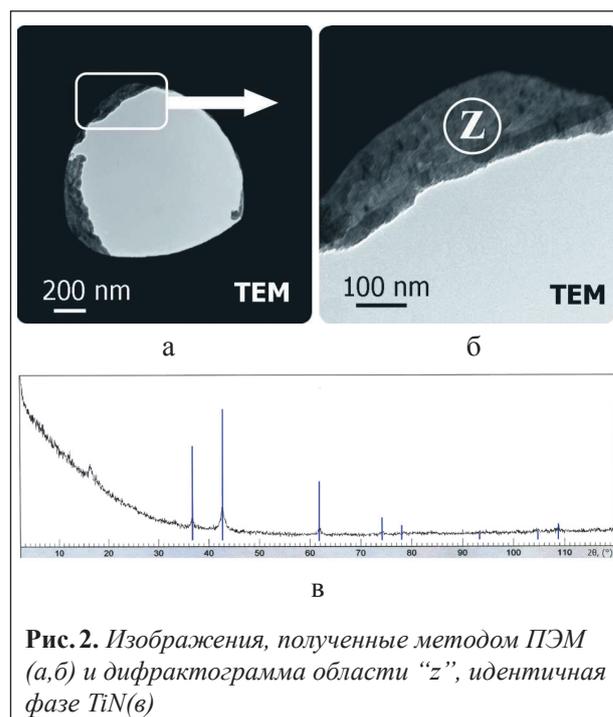


Рис. 2. Изображения, полученные методом ПЭМ (а, б) и дифрактограмма области “z”, идентичная фазе TiN(в)

$D_{исх}, \text{ мкм}$	0,1	0,4	1	2	3	0,1	0,1	0,1	1	1	1	3	3	3
$t_{нан}, \text{ с}$	0	0	0	0	0	20	180	240	20	120	180	20	60	120
$V, \text{ (мл)}$	20	20	20	20	20	10	10	10	20	20	20	20	20	20
$t, \text{ с}$	1200	109	52	12	7	1500	1800	2520	54	61	63	8	10	9
$W, (10^{-5} \text{ м/с})$	16	183	384	1666	2857	5	2	1,98	370	333	317	2000	2500	2220
$Re, (*10^{-5})$	5,8	259	1358	11770	30266	0,8	0,2	0,1	1012	849	782	167693	24353	20014

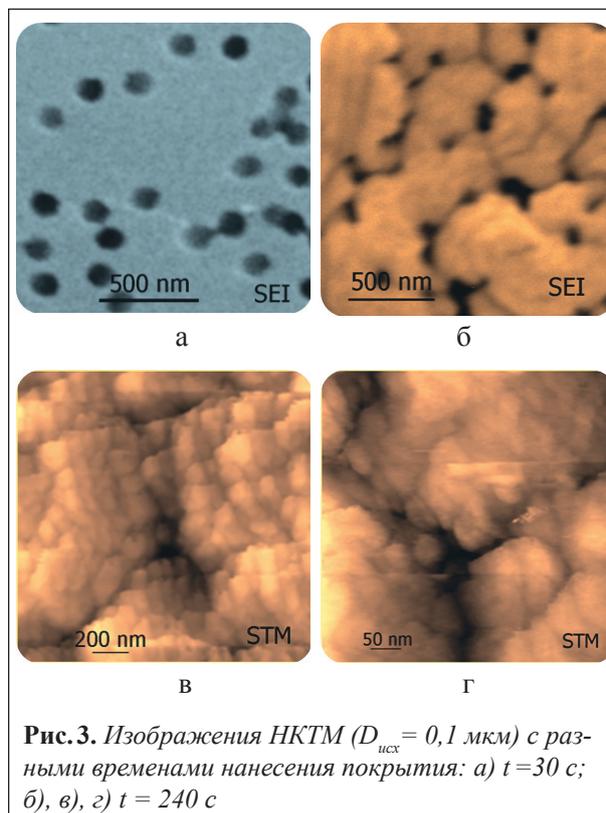
Табл. 1. Данные эксперимента фильтрации дистиллированной воды

Типичное изображение поверхности композитных мембран, полученное методами РЭМ и СЗМ, приведено на рис. 3. Из микрофотографий, полученных методом РЭМ, следует, что структура поверхности для композитных мембран с соответствующими диаметрами исходных пор заметно меняется с увеличением времени напыления. Отчетливей всего изменение морфологии поверхности проявляется для композитных мембран с исходным диаметром пор 0,1 мкм: при времени напыления больше 120 с поры визуально не фиксируются вследствие зарастания зоны отверстия, что не позволяет установить их диаметр методами микроскопии.

При исследовании торца композитных мембран методом РЭМ и EDX основным фактором, мешающим адекватной визуализации поверхности материала, явилась электростатическая зарядка и последующая деформация исследуемой непроводящей области полимерного материала под электронным пучком при высоком ускоряющем напряжении, рис. 4а. EDX анализ элементного состава профиля композитных трековых мембран и построенные по его результатам карты распределения Ti и C показали, что титан не только составляет основу поверхностного слоя нитрида, но диффузно распространяется по всей толщине трековой мембраны, рис. 4б.

Результаты анализа шероховатости сечения (R_q) участков поверхности изображений композитных трековых мембран с покрытием из оксинитрида титана, полученные на туннельном и атомно-силовом микроскопах, позволили оценить среднеквадратическую шероховатость при поле сканирования $(5,7 \times 5,7)$ мкм, $R_q = (6,6 \pm 1,9)$ нм, причем шероховатость не изменялась в пределах погрешности при различных условиях синтеза. Этот факт подтвердил ранее сделанный на основе метода РФЭС вывод о том, что распределение

оксинитридной пленки по поверхности ПТМ является атомарно-равномерным. Обработка изображений поверхности пленок TiON при разных увеличениях, полученная методом СЗМ рис. 3в, г, обнаружила сложное иерархическое строение частиц нитридной фазы, формирующих покрытие. При высоком увеличении покрытие представляет собой равномерно упакованные частицы, средние размеры которых близки к 30 нм (условно первичные, или материнские частицы). Последовательное расширение поля сканирования при соответствующем уменьшении увеличения позволяет наблюдать результаты агрегирования первичных частиц в дочерние частицы с размерами ~100 нм, а затем и ~300 нм при формировании покрытия, рис. 3в. Эти же частицы (100 нм, 300 нм)

Рис. 3. Изображения НКТМ ($D_{исх} = 0,1 \text{ мкм}$) с разными временами нанесения покрытия: а) $t = 30 \text{ с}$; б), в), г) $t = 240 \text{ с}$

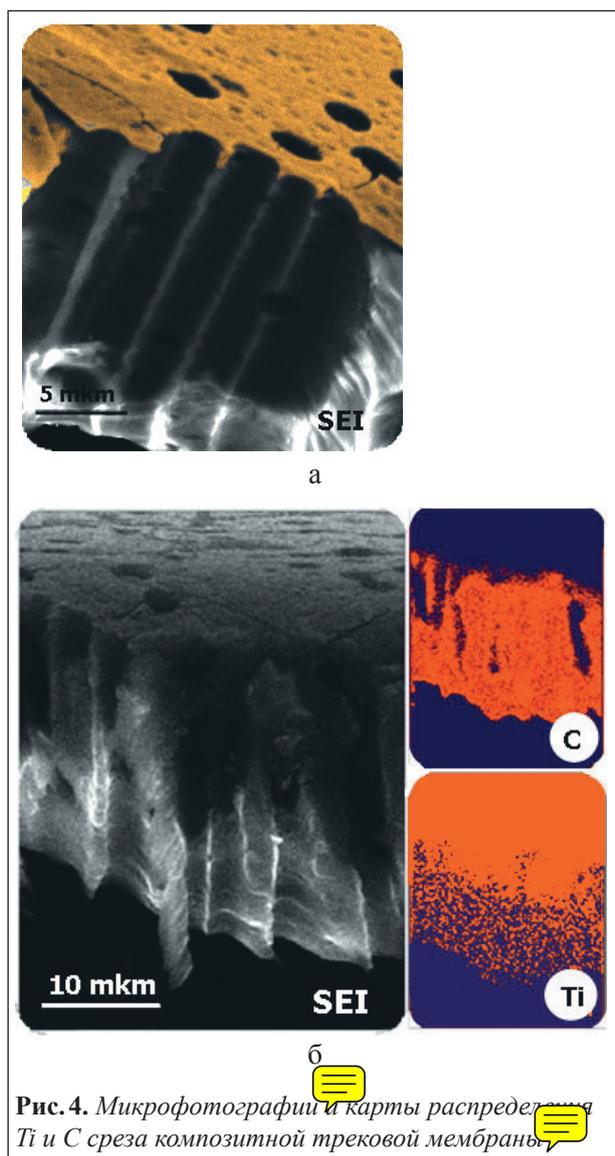


Рис. 4. Микрофотографии и карты распределения Ti и C среза композитной трековой мембраны

наблюдаются и при исследовании композитных мембран методами электронной микроскопии.

Тот факт, что материал пленки нитрида титана диффузно распределен по направлению от устья поры в глубину по сечению пор модифицированных мембран, рис. 4, а также то, что сравнение методом АСМ изображений морфологии обработанной и обратной (не обработанной пучком плазмы) сторон поверхности мембраны не выявило отличий между исходными ПТМ и обратной стороной композитных мембран (без покрытия оксинитрида титана), позволяет заключить, что поры после нанесения покрытия приобретают ассиметричное строение.

Эта гипотеза была проверена экспериментально методом водной проницаемости [3, 28]. Зная площадь поверхности мембран, сквозь которые осуществлялось фильтрование $S = 1 \times 10^{-4} \text{ м}^2$,

по формуле (1) рассчитывали модуль скорости фильтрации W ,

$$W = \frac{Q}{S} \quad (1)$$

где Q – объемный расход жидкости через мембрану (2),

$$Q = \frac{V}{t} \quad (2)$$

Используя полученные данные, проверяли статистическую гипотезу о выполнении в анализируемой фильтрационной системе уравнения Дарси (3) – линейной зависимости между вектором скорости фильтрации и вектором градиента фильтрационного давления, где k – коэффициент проницаемости, μ – динамический коэффициент вязкости, P^* – приведенное давление.

$$\vec{w} = -\frac{k}{\mu} \text{grad} P^* \quad (3)$$

Для этого по методике [28] рассчитывали критические значения числа Рейнольдса Re , определяющие верхнюю границу применимости уравнения (3) для одномерных идеальных фильтрационных систем, к которым, благодаря их структуре, можно отнести ядерные трековые мембраны:

$$Re_{кр} = \frac{W \cdot D}{(0,75m + 0,23)\nu} \quad (4)$$

где m – величина пористости мембраны, (согласно паспортным данным для используемых ПТМ $m = 10\%$), а ν – кинематическая вязкость фильтруемой жидкости.

Согласно данным [28], критическая величина $Re_{кр} \approx 7$, ограничивающая область использования уравнения (4), значительно превышает экспериментально найденные значения числа Рейнольдса, табл. 1. Очевидно, что полученные экспериментальные данные находятся в пределах диапазона ламинарного течения жидкости в порах фильтрующей среды, для которого применим закон фильтрации Дарси. Наблюдаемая экспериментально зависимость между скоростью фильтрации W и избыточным давлением на пористую среду P при фильтрации воды через трековые мембраны с известным размером пор также согласуется с уравнением (3), рис. 4. Процедура оценивания размеров пор по данным водной проницаемости зависит от структуры исследуемого мембранного материала и учитывающей её модели [2]. В случае перпендикулярных цилиндрических пор с

одинаковым радиусом (к такой модели наиболее близки полимерные трековые мембраны) обычно для расчетов используют формулу Пуазейля (5), где h – толщина мембраны. Однако, на практике совпадение теоретических и экспериментальных данных по проницаемости мембран является скорее исключением, чем правилом [2].

$$Q = mr^2 \Delta P / \pi 8h \quad (5)$$

Это связано со многими факторами, например, с отклонением структурной модели от идеальной (асимметричное строение пор, отклонение относительно перпендикулярного направления и др.), поэтому в нашей работе был выбран способ оценивания диаметра пор композитных трековых мембран, основанный на экспериментально установленной зависимости между эффективным диаметром D и скоростью фильтрации воды W по уравнению (6), выраженному в логарифмических координатах, параметры которого были установлены методом наименьших квадратов при доверительной вероятности 95% для серии трековых мембран с известным размером пор, рис. 5. Была получена следующая оценка параметров регрессионного уравнения

$$\lg D = a + b \lg(W) \quad (6)$$

где коэффициент корреляции $r^2=0,987$; погрешность линеаризации 0,07; $a=(-4,49 \pm 0,11)$; $b=(0,66 \pm 0,04)$ при доверительной вероятности 95%.

Такой подход более удобен при расчете диаметров пор, изменяющихся в широком диапазоне размеров (1–2 порядка и более, в нано- и микронном диапазоне). Используя эту же процедуру находили значения эффективного диаметра пор D

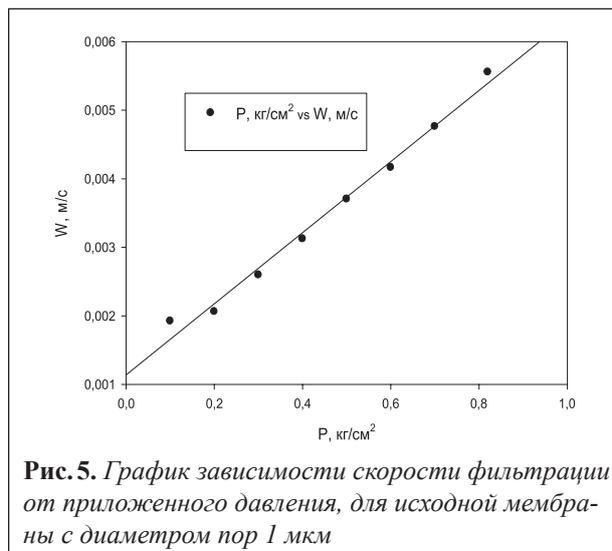


Рис. 5. График зависимости скорости фильтрации от приложенного давления, для исходной мембраны с диаметром пор 1 мкм

трековых мембран с покрытием из оксинитрида титана, полученных в экспериментах с различными временем напыления. Статистические характеристики размеров пор модифицированных трековых мембран, вычисленные этим методом, приведены в табл. 2. На рис. 6 показана типичная зависимость диаметра пор от времени нанесения оксинитрида титана на мембраны с исходным диаметром пор $D=1$ мкм, построенная по результатам трех выполненных в идентичных условиях экспериментов. Исследование процесса роста нитридных покрытий на трековых мембранах позволило установить условия синтеза композитных трековых мембран с требуемым размером пор в диапазоне от 10 нм и выше при воспроизводимости размеров пор не хуже 15%. Установлено, что процесс формирования покрытий завершается за время порядка 100–150 с и, по данным измерения механических свойств композитных мембран, стабилизирует, либо

$D_{исх}$, mkm	0,1	0,1	0,1	1	1	1	1	3	3	3
$t_{нап}$, с	20	180	240	20	60	120	180	20	60	120
D , mkm	0,044	0,029	0,015	0,773	0,721	0,721	0,698	2,758	2,377	2,550
90 Conf-	0,023	0,014	0,001	0,601	0,561	0,561	0,542	1,907	1,688	1,784
90 Conf+	0,084	0,06	0,029	0,995	0,927	0,927	0,898	3,988	3,363	3,645
ΔD , mkm	0,061	0,046	0,028	0,366	0,366	0,366	0,355	2,080	1,682	1,860
ε	1,361	1,556	1,866	0,508	0,508	0,508	0,508	0,754	0,707	0,729

Табл. 2. Погрешности при вычислении эффективного диаметра композитных мембран с покрытием оксинитрида титана

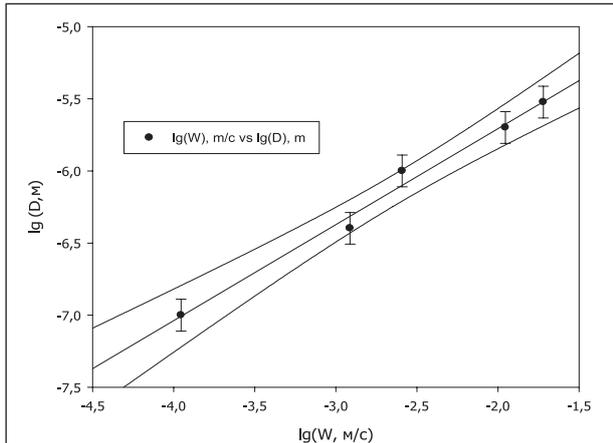


Рис. 6. Эмпирическая зависимость между эффективным размером пор ПТМ (D) и линейной скоростью фильтрации дистиллированной воды (W), использованная для определения размеров пор композитных мембранных материалов с напыленным покрытием из $Ti(O, N)$

улучшает прочность получаемого материала. Как показали результаты сравнительных испытаний материалов на разрыв, плазмохимическое воздействие не приводит к необратимой термической деградации материала подложки из-за использованного способа отвода тепла от стенки реактора с напыляемым материалом [13]. Достигнутые характеристики позволяют организовать синтез композитных фильтрующих материалов в непрерывном режиме напыления. Возможность снижения размеров пор при синтезе подобных композитных мембран с D менее 10 нм зависит от решения проблем метрологического характера, связанных с изменением воспроизводимости параметров мембран при

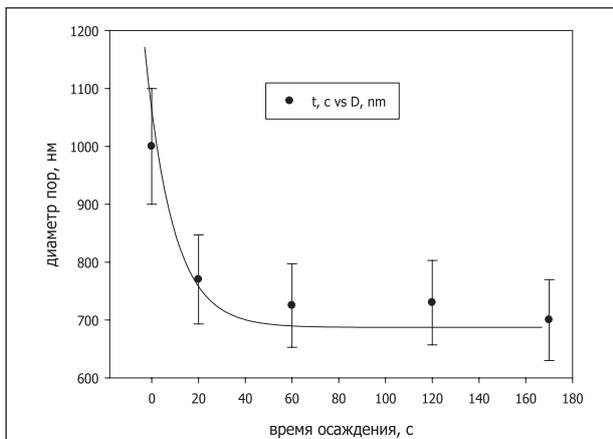


Рис. 7. Изменение диаметра пор композитных трековых мембран от времени нанесения покрытия оксинитрида титана. Исходный диаметр пор трековой мембраны $D=1000$ нм

приближении к области критических значений критерия Рейнольдса.

Синтезированные модифицированные трековые мембраны были использованы нами при выполнении исследования фракционного состава микроэлементов и радионуклидов в природных водных растворах [29, 30]. Применение композитных мембран позволило выделить отдельные фракции коллоидных и взвешенных форм микроэлементов, визуализировать и определить их элементный состав методами электронной микроскопии. Так, было показано, что состояние техногенных радионуклидов U , Sr , Th в пробах воды р. Теча (Челябинская область) в значительной степени зависит от присутствия взвесей органического и неорганического происхождения. На рис. 8 приведен пример визуализации коллоидного материала, задержанного на модифицированной мембране, и их состав по данным локального энергодисперсионного анализа (EDX). Видно, что к неорганическим фракциям коллоидов с размерами более 50 нм относятся сложные алюмосиликаты и гидроксид железа. Вероятно, эти минералы являются сорбентами, приводящими к образованию ионами $Sr(II)$, $U(VI)$ и $Th(IV)$ значительной доли (до 20%) коллоидного состояния в речной воде.

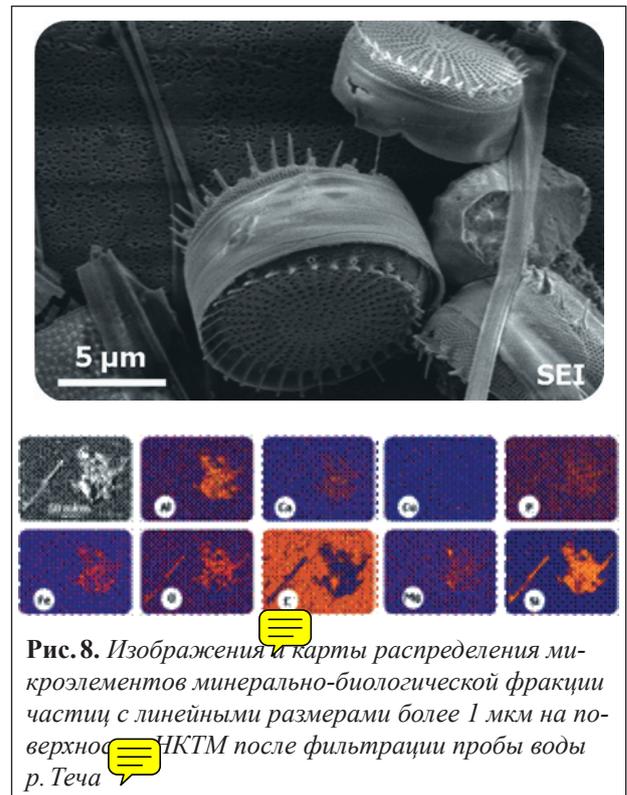


Рис. 8. Изображения и карты распределения микроэлементов минерально-биологической фракции частиц с линейными размерами более 1 мкм на поверхности НКТМ после фильтрации пробы воды р. Теча

ВЫВОДЫ

Разработана оригинальная методика изготовления композитных трековых мембран с электропроводящим покрытием за счет применения ионно-плазменного напыления слоев нитрида на поверхность трековых мембран. Методами РФЭС, РЭМ и СЗМ показано, что покрытие имеет состав твердого раствора кислорода в нитриде титана, равномерно распределенного по поверхности исходной подложки трековой мембраны и формирует систему последовательно агрегированных частиц со средними размером 30 нм, 100 нм и 300 нм, соответственно. За счет осаждения пленки оксинитрида композитная трековая мембрана приобретает ассиметричное строение, электропроводность и дополнительную механическую прочность. На примере исследования фракционного состава микроэлементов и радионуклидов в природных водных растворах показаны функциональные возможности нанокомпозитных трековых мембран по определению фракционного состава и визуализации отфильтрованных взвесей и коллоидов методами РЭМ и EDX.

Работа выполнена при поддержке гранта НШ-752.2008.03

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Т. Брок Мембранная фильтрация.– Москва, «МИР», 1987, с. 464.
2. М.Т. Брык, Е.А. Цапюк Ультрафильтрация.– Киев, «Наукова думка», 1989, с. 288.
3. М. Мулдер Введение в мембранную технологию.– Москва, Мир, 1999.
4. С.Н. Акименко, Т.И. Мамонова, О.Л. Орелович, Я. Маекава, М. Иошида, П.Ю. Апель Свойства трековых мембран на основе полиэтиленнафталата.– Серия. Критические технологии. Мембраны, № 15, 2002, с. 21–28.
5. Y. Suzuki, T. Yamaki, H. Koshikawa, M. Asano, K. Voss, R. Neumann, M. Yoshida Preparation of ion-track membranes of poly(p-phenyleneterephthalamide): Control of pore shape by irradiation with different ion beams.– Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 260, 2007, p. 693–695.
6. А.Н. Нечаев, П.Ю. Апель, А.Н. Черкасов, А.Е. Полоцкий, Н.В. Первов, Д.А. Трофимов, А.В. Сергеев, Б.В. Мчедlishvili Высокопроизводительные трековые ультрафильтрационные мембраны.– Серия. Критические технологии. Мембраны, 20, 2003, с. 18–22.
7. Г.С. Жданов, Н.К. Китаева, Е.А. Баннова, Л.В. Миняйло Основные подходы к модифицированию трековых мембран из полэтилентерефталата.– Мембраны, 22, 2004, с. 3–8.
8. P.Yu. Apel, I.V. Blonskaya, S.N. Dmitriev, O.L. Orelovitch, B. Sartowska Structure of polycarbonate track-etch membranes: Origin of the “paradoxical” pore shape.– Journal of Membrane Science, 282, 2006, p. 393–400.
9. П.Ю. Апель, С.Н. Дмитриев Оптимизация формы пор трековых мембран.– Серия. Критические технологии. Мембраны, 23, 2004, с. 32–37.
10. Г.В. Григорьев, П.Н. Мартынов, В.А. Гулевский Фильтрующий элемент и способ его изготовления.– Патент на изобретение № 2148679, 10.05.2000, опубликовано Бюл.№20, 2009.
11. С.В. Борисов, И.Г. Григоров, Е.В. Поляков, Н.А. Хлебников, О.П. Шепатковский Аттестация и применение модифицированных трековых мембран с проводящим покрытием оксинитрида титана.– Материалы конференции, Ионный перенос в органических и неорганических мембранах, 2008, с.46–47.
12. Р.Б. Котельнико, С.Н. Башлыков, З.Г. Галиакбаров, А.И. Кашатанов Особо тугоплавкие соединения.– Москва, «Металлургия», 1969.
13. С.В. Борисов, Е.В. Поляков, Н.А. Хлебников, О.П. Шепатковский и др. Способ изготовления фильтрующего элемента и поворотное приспособление для его изготовления.– Патент на изобретение № 2361965С1, 20.07.2009, опубликовано Бюл.№20, 2009.
14. Д. Вудраф, Т. Делчар Современные методы исследования поверхности.– Москва, «Мир», 1989, с. 569.
15. S. Hüfner Photoelectron Spectroscopy.– New-York, Springer-Verlage, 1995, p. 511.
16. Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин, Д. Джой, Ч. Фиори, Э. Лифшин Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ.– книга 1, Москва: «МИР», 1984.
17. В.Л. Миронов Основы сканирующей зондовой микроскопии.– Москва, Техносфера, 2004.
18. И.Г. Григоров, С.В. Борисов, Н.А. Хлебников, Е.В. Поляков, Ю.Г. Зайнулин, Г.П. Швейкин Комплексное использование растровой электронной и зондовой микроскопии.– Екатеринбург, Аналитика и контроль, 2007, т.11, №4, с.260–266.
19. Е.В. Поляков, Н.А. Хлебников, и др. Формы состояния Sr(II), U(VI), PЗЭ(III), Th(IV) в пробах воды р. Теча по данным ионного обмена, ультрафильтрации и электронной микроскопии.– Тезисы докладов,

- четвертая молодежная научно-практическая конференция “Ядерно- промышленный комплекс Урала: проблемы и перспективы”, 2007, с.77.
20. Л.М. Замараев, С.В. Смирнов, П.П. Матафонов.– Проблемы машиностроения и надежности машин. №2, 2008, с. 46–49.
21. B. Sartowska, M. Buczkowski, W. Starosta SEM observation of particle track membrane surfaces modified using plasma treatment.– *Materials Chemistry and Physics*, 81, 2003, p. 352–355.
22. V.F. Reutov, S.N. Dmitriev, A.S. Sokhatsky Transmission electron microscopy porometry etched pore channels in track membranes.– *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 201, 2003, p. 460–464.
23. T.E. Gomez Alvarez-Arenas, P.Yu. Apel, O.L. Orelovich Characterization of ion-track membranes by non-contact ultrasonic magnitude and phase spectroscopy.– *Journal of Membrane Science*, 301, 2007, p. 210–220.
24. Y.K. Vijay, N.K. Acharya, S. Wate, D.K. Avasthi Characterization of track etched membranes by gas permeation.– *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 2004, p. 515–519.
25. L. I. Kravets, A. B. Gilman, A. I. Drachev.– *High Energy Chemistry*, 39, 2005, p. 114–122.
26. J. Calvo, A. Bottino, G. Capannelli, A. Hernández Comparison of liquid-liquid displacement porosimetry and scanning electron microscopy image analysis to characterize ultrafiltration track etched membranes.– *Journal of Membrane Science*, 239, 2004, p.189–197.
27. Г.П. Швейкин, С.И. Алямовский, Ю.Г. Зайнулин, А.И. Гусев, В.А. Губанов, Э.З. Курмаев Соединения переменного состава и их твердые растворы.– Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984. 291с.
28. К.С. Басниев, Н.Н. Дмитриев, Р.Д. Каневская, В.М. Максимов Подземная гидромеханика.– НИЦ “РХД”, 2005, с. 19–45.
29. E. V. Polyakov, N.A. Khlebnikov, V.T., Surikov, A. V. Trapeznikov, V.N. Udachin Prognosis of radionuclides behavior in natural water based upon determination physicochemical state of their stable chemical analog.– Тезисы докладов, XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, г. Москва, 2007, с.321.
30. E. V. Polyakov, N.A. Khlebnikov, V.T., Surikov, A. V. Trapeznikov, V.N. Udachin, V.P. Remez Radionuclides behavior in natural water estimate based upon determination of physicochemical state of their stable chemical analogs. – *Radioprotection*, V.44, No.5, 2009. p.209–215.