

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В НАГРУЖЕННОЙ ЯДЕРНОЙ МЕМБРАНЕ

*В. И. Кузнецов, В. В. Овчинников, Б. Т. Породнов,
В. Д. Селезнев, В. В. Сургучев*

(Дубна)

Ядерные мембранные, как известно, получают бомбардировкой тонких полимерных пленок (в основном полиэтилентерефталатных (ПЭТФ)) тяжелыми ионами с последующей химической обработкой [1]. Особенности данных фильтрационных материалов — форма пор, близкая к цилиндрической, однородность структуры и весьма малая дисперсия размеров пор.

Спектр использования ядерных мембран довольно широк. С их помощью удается решить целый ряд проблем в науке, технике и технологии. Большей частью ядерные мембранны применяют для разделения суспензий, жидких и газовых смесей, тонкой очистки воды и воздуха и т. п., т. е. в тех процессах, где мембранные элементы подвергаются нагружению перепадами давлений.

Известно, что воздействие на мембрану некоторой силы (давления) приводит к возникновению в полимерной матрице внутренних напряжений. Поскольку ядерная мембрана — пористое тело, то напряжения в ней распределяются неравномерным образом. Вблизи пор будет наблюдаться концентрация внутренних напряжений [2], которая может послужить причиной нестабильной работы мембранных элементов. Работ, посвященных исследованию поведения ядерных полимерных мембран в нагруженном состоянии, практически нет.

В данной работе предпринята попытка в какой-то мере прояснить процессы, имеющие место при нагружении ядерной ПЭТФ-мембранны разностью давлений. За основу берется метод газодинамического контроля геометрии пор мембран сетчатого типа [3].

Деформационные свойства частично кристаллического ПЭТФ. Для изготовления ядерных ПЭТФ-мембран обычно используют частично кристаллическую (степень кристалличности $\sim 50\%$) двухосноориентированную пленку толщиной 10 мкм по ГОСТ 24234—80.

Механические свойства частично кристаллических (кристаллических) полимеров характеризуются кривой напряжение σ — деформация ε . Типичный вид такой зависимости представлен на рис. 1, она практически аналогична соответствующей кривой для стеклообразных полимеров.

Конкретный вид зависимости $\sigma = f(\varepsilon)$ для полимерного материала мембранны определяется целым рядом факторов: физическим состоянием образца, его структурными особенностями, молекулярным весом, условиями нагружения, геометрическими размерами, температурой деформации и т. д. [4, 5]. Влиянием этих факторов можно объяснить и большой разброс имеющихся в литературе характеристик ПЭТФ-пленок [6].

Механические свойства полимерных материалов обычно определяют на разрывных машинах как на одноосное, так и на двухосное растяжение. Двухосное растяжение реализуют по схеме, приведенной на рис. 2, а деформацию представляют отношением приращения площади поверхности образца ΔS к площади исходного образца S : $\varepsilon = \Delta S/S \cdot 100 = (H/R_0)^2 \cdot 100$.

Пусть двухосному растяжению подвергнут образец ядерной мембранны с порами строго цилиндрической формы, расстояние между которыми значительно больше радиуса пор. Тогда, согласно [7], напряжения, возникающие вблизи пор, можно выразить в виде

$$(1) \quad \sigma_{rr} = \sigma_0 \left(1 - \frac{R_\pi^2}{r^2} \right), \quad \sigma_{\varphi\varphi} = \sigma_0 \left(1 + \frac{R_\pi^2}{r^2} \right), \quad \sigma_{zz} \simeq \sigma_{0z}$$

где σ_{rr} , $\sigma_{\varphi\varphi}$, σ_{zz} — напряжения в цилиндрической системе координат с осью z вдоль оси поры; R_π — радиус поры; r — радиальная координата; σ_0 — напряжение в пленке вдали от пор.

Из (1) следует, что в локальной близости от поры ($r \simeq 1-3 R_\pi$) напряжения $\sigma_{\varphi\varphi}$ превышают σ_0 . Значит, возможна ситуация, когда σ_0 будет меньше напряжения вынужденной эластичности полимера σ_t , а в околоворовых областях $\sigma_{\varphi\varphi}$ окажутся порядка или превысят σ_t (при $r = R_\pi$ $\sigma_{\varphi\varphi} = 2\sigma_0$). В этом случае деформации в самом полимерном материале

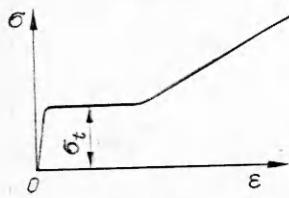


Рис. 1

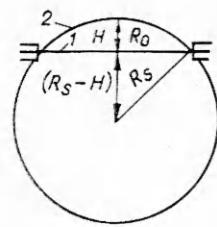


Рис. 2

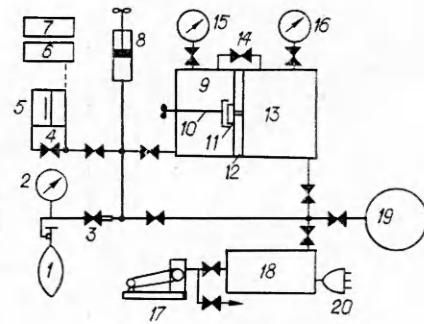


Рис. 3

мембранны будут незначительными (в основном соблюдается закон Гука), радиус же пор получит заметное приращение из-за значительных деформаций окружающих поры областей. Описанный механизм не исключается при эксплуатации ядерных мембран в нагруженном состоянии и требует экспериментального изучения.

Экспериментальная техника и методика проведения измерений. Изучение деформации пор, происходящих в ядерных мембранах, нагруженных разностью давлений, проводилось газодинамическим методом на установке (рис. 3), которая состоит из следующих основных частей: система напуска газов (баллон с чистым газом 1, манометр 2 и вентиль-натекатель 3); система измерения расхода (байпасный вентиль 4 емкостного дифференциального микроманометра 5 с выходом на LC-генератор 6 и цифровой частотомер 7, поршневой расходомер 8 с коммутирующими вентилями); рабочая камера с фильтродержателем (камера напуска газа 9, заглушка 10 фильтродержателя с ядерной мембраной 11, фланец 12, камера низкого давления 13, вентиль 14 и манометры (вакуумметры 15, 16 с коммутирующими вентилями); вакуумная система (форвакуумный насос 17, соединенный с баллоном 18, адсорбционным насосом 19 и измерителем вакуума 20).

Рабочая камера конструктивно выполнена в виде двух объемов 9 и 13, закрепленных на среднем фланце с фильтродержателем, в котором между двумя шайбами с соосными отверстиями вакуумно-плотно закреплена ядерная мембрана. Газодинамическая проницаемость ядерных мембран измерялась методом стационарного потока следующим образом. После кратковременной откачки форвакуумным насосом рабочая камера, а также система измерения расхода вакуумировались до давления $\sim 10^{-2}$ Па адсорбционным насосом. После откачки чистый газ из баллона вентилем-натекателем плавно напускался в обе полости рабочей камеры и систему измерения расхода до давления p_2 , которое регистрировалось образцовым манометром (вакуумметром) 16 с погрешностью $\sim 1,5\%$. Затем закрывались заглушка фильтродержателя и байпасный вентиль, соединяющий объемы 9 и 13. Последующим напуском объем рабочей камеры и система измерения расхода заполнялись газом до давления p_1 , которое фиксировалось манометром (вакуумметром) 15 с погрешностью, не превышающей $\sim 1,5\%$. Перекрывался байпасный вентиль емкостного дифференциального микроманометра чувствительностью $\sim 4 \cdot 10^{-3}$ Па/Гц (принцип работы подробно изложен в [8]), и регистрировалась «нулевая» частота генератора с ее температурным уходом.

При открытии заглушки фильтродержателя через мембрану под действием разности давлений $\Delta p = p_1 - p_2$ организуется поток газа. Величина объема камеры 13 выбрана достаточно большой (~ 1500 см³), поэтому изменением давления за время измерения расхода газа ($\sim 50-100$ с) можно было пренебречь. Давление в объеме 9 поддерживалось на постоянном уровне перемещением поршня расходомера по управляющему сигналу генератора микроманометра с ошибкой не более 0,5 %. Расход газа через мембрану в этом случае определяли как $Q = (\pi D^2/4) \Delta l / \Delta t$

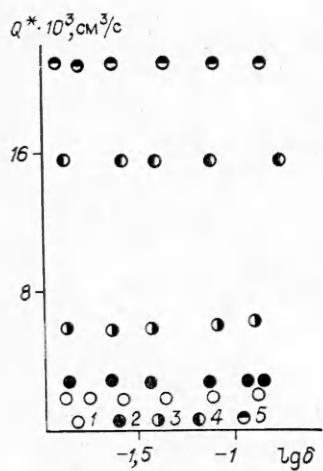


Рис. 4

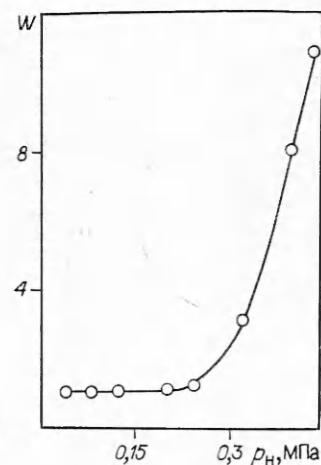


Рис. 5

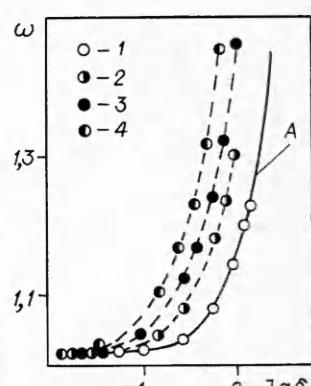


Рис. 6

(Δl — перемещение поршня расходомера за время Δt , D — диаметр поршня).

Для интерпретации опытных данных более удобно оперировать величинами приведенного расхода Q^* и относительного приведенного расхода газа ω : $Q^* = Qp_1/\Delta p$, $\omega = (Q^*/Q_{Xe}^*) (M/M_{Xe})^{0,5}$ (Q^* и Q_{Xe}^* — приведенный расход используемого газа и приведенный свободномолекулярный расход Хе, M и M_{Xe} — молекулярные веса исследуемого газа и ксенона).

В опытах получали зависимости ω и Q^* от параметра разреженности δ , связанного с числом Кнудсена Kn : $\delta = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{R_{\Pi}}{\lambda} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{Kn}$ (λ — средняя длина свободного пробега молекул газа).

Деформационные изменения, происходящие в ядерной мембране при ее нагружении давлением p_H , можно обнаружить, если сопоставить экспериментальные зависимости $Q^* = f(\lg \delta)$ (или $\omega = f(\lg \delta)$) до и после нагружения.

Нагружение мембранны осуществлялось со скоростью $\sim 10^4$ Па/с напуском газа через вентиль-натекатель в объем рабочей камеры 9 при открытой заглушке и перекрытом байпасном вентиле.

Давление в объеме 13 при этом всегда было порядка $10-10^{-1}$ Па. В нагруженном состоянии образец выдерживался в течение 5 мин. В растянутой пленке после снятия нагрузки, как известно, происходят процессы релаксации внутренних напряжений. Опыты показали, что скорость релаксации становится незначительной уже через 1—1,5 ч с момента разгрузки образца. Поэтому после снятия перепада давления образцы выдерживались в вакууме в течение 2 ч.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Исследования проведены на трех образцах ядерных мембран из ПЭТФ-пленки, геометрические характеристики которых приведены в табл. 1.

На рис. 4 представлены экспериментальные зависимости $Q^* = f(\lg \delta)$, измеренные после последовательного нагружения образца 1 давлениями 0,04; 0,23; 0,32; 0,4 и 0,44 МПа (точки 1—5). Все измерения проводили при комнатной температуре (296 К). В качестве рабочего газа

Таблица 1

Номер образца	$2R_{\Pi}, \text{ нм}$	$n, \text{ см}^{-2}$	$L, \text{ мкм}$	$S, \text{ см}^2$
1	$13,0 \pm 0,6$	$(3,0 \pm 0,5) \cdot 10^8$	10	$0,196 \pm 0,003$
2	$37,8 \pm 1,6$	$(1,0 \pm 0,15) \cdot 10^7$	10	$0,95 \pm 0,03$
3	118 ± 6	$(1,01 \pm 0,14) \cdot 10^7$	10	$0,95 \pm 0,03$

выбран аргон чистотой по паспорту не хуже 99,9 %. Опытные данные расхода газа получали при разности давлений в интервале от 4 до 40 кПа. При этом деформационными процессами в полимерной матрице мембранны можно было пренебречь и, таким образом, считать мембрану условно не нагруженной. Систематическая ошибка в определении Q^* не превышала 2 %. На рис. 4 все зависимости $Q^* = f(\lg \delta)$ имеют характерный вид кнудсеновского плато, что свидетельствует о свободномолекулярном режиме течения газа ($K_p \gg 1$). При повышении давления нагрузки p_n наблюдается заметный рост значений Q^* . Более ярко это представлено на рис. 5. Величина $W = Q^*/Q_0^*$ характеризует отношение приведенного кнудсеновского расхода газа Q^* , измеренного после нагружения мембранны давлением p_n , к расходу Q_0^* , соответствующему давлению $p_n = 0,04$ МПа. Отличие W от единицы становится заметным при превышении $p_n \sim 0,25$ МПа, а при $p_n = 0,44$ МПа достигает ~ 1000 %. Согласно паспортным данным, максимальная относительная деформация ПЭТФ-пленки должна составлять около 7–10 % при $p_n = 0,44$ МПа. Визуальным наблюдением прогиба ядерной мембранны в фильтродержателе при упомянутом давлении установлено, что относительная деформация площади не превышает 15 %. Расчеты показывают, что увеличение проходных сечений пор на 10 % может привести лишь к 15 %-ному росту расхода. В опытах же наблюдается рост Q^* на порядок величины, что, по-видимому, связано с возникновением значительных (~ 100 –200 %) деформаций полимера в областях, прилегающих непосредственно к порам. Причина наблюдаемого явления может быть вызвана достижением (либо превышением) напряжениями $\sigma_{\text{пп}}$ в околоворовом пространстве напряжения вынужденной эластичности полимера σ_t . Чтобы убедиться в этом, достаточно оценить напряжения, возникающие в образце 1 при «критическом» давлении нагрузки $p_n \sim 0,25$ МПа на основе схемы рис. 2 и

$$\text{закона Гука для равномерно растянутой пластины } \frac{\Delta S}{S} = \sigma_0 \frac{2(1-\mu)}{E} \approx \frac{H^2}{R_0^2}$$

(E — модуль упругости), и, полагая, что $H^2/R_0^2 \ll 1$, нетрудно получить связь напряжений в пленке с давлением нагрузки $\sigma_0 = \left(\frac{E p_n^2}{32(1-\mu)} \frac{R_0^2}{L^2} \right)^{1/3}$ (L — толщина мембранны). Принимая коэффициент Пуассона $\mu = 0,25$, $p_n = 0,25$ МПа, $R_0/L = 250$, $E = 4000$ МПа, находим $\sigma_{\text{пп}} = 2\sigma_0 \approx 180$ МПа, что действительно попадает в область значений σ_t ПЭТФ, приблизительно равных пределу прочности.

Чтобы проверить, не связано ли наблюдаемое увеличение свободномолекулярного расхода газа с возникновением каких-либо трещин, не плотностей в пленке при ее растяжении, проведено непосредственное измерение радиусов пор мембран 2 и 3 до и после их нагружения двумя независимыми методами.

На рис. 6 и 7 представлены зависимости типа $\omega = f(\lg \delta)$, полученные газодинамическим методом, точки 1 соответствуют ненагруженным образцам (рабочие разности давлений не превышали 0,04 МПа). Из условия наилучшего совпадения экспериментальных значений с эмпирической зависимостью A , полученной на образцах мембран с известными значениями n и R_n , определены начальные эффективные газодинамические радиусы пор (методика аналогична изложенной в [3]).

Экспериментальные кривые $\omega = f(\lg \delta)$ (точки 2–4 на рис. 6) построены для образца 2, предварительно нагруженного давлениями соответственно 0,24; 0,32 и 0,4 МПа. Аналогично для образца 3 (точки 2 на рис. 7) найдена зависимость $\omega = f(\lg \delta)$ для $p_n = 0,44$ МПа (при этом относительная деформация ПЭТФ-пленки составила ~ 25 –30 %). Параметр δ во всех случаях рассчитывался по исходным средним радиусам пор мембран в ненагруженном состоянии. При таком выборе δ на рис. 6 и 7 явно наблюдаются смещения (влево по оси абсцисс) зависимостей $\omega = f(\lg \delta)$ нагруженных образцов относительно ненагруженных. Это

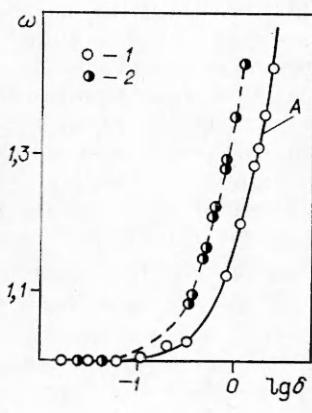


Рис. 7

свидетельствует об увеличении проходных сечений пор ядерных мембран. Количественно изменения размеров пор можно определить подбором среднего радиуса R_{Π} (а следовательно, и пересчетом параметра δ) из условия наилучшего совпадения кривых 2—4 с эмпирической зависимостью A . Полученные данные по изменению радиусов пор образцов при их нагружении сведены в табл. 2. Ошибка газодинамического определения радиуса пор не превышала 5 %. Наряду с газодинамическим слежением за расширением пор мембран в процессе их нагружения была проведена оценка изменения входных сечений пор методом электронной микроскопии. Поверхностные размеры пор оценивались с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-840 японской фирмы JEOL.

Сравнение данных газодинамического и электронно-микроскопического контроля (см. табл. 2) показывает их нешплохое согласие (отличие $\sim 10 \%$). Исключение составляет образец 2 в ненагруженном состоянии. В этом случае газодинамический радиус пор меньше электронно-микроскопического в $\sim 1,5$ раза. Такое различие вызвано скорее всего кольцеобразностью входных отверстий пор ПЭТФ-мембран [9]. Отношение газовых потоков через мембрану до и после нагружения также может дать информацию об изменении радиуса пор. Формула Кнудсена для приведенного расхода газа Q^* через N каналов ядерной мембранны записывается как

$$(2) \quad Q^* = \frac{2}{3} \frac{\pi R_{\Pi}^3}{L} v_t N$$

(v_t — средняя тепловая скорость газовых молекул). Если в процессе нагружения в мемbrane не возникают новые поры ($N = nS = \text{const}$), а лишь расширяются имеющиеся, то корень кубический из отношения приведенного расхода газа после нагружения Q^* к приведенному расходу, измеренному до нагружения Q_0^* , должен быть равен отношению среднего радиуса пор нагруженного образца R_{Π} в ненагруженном $R_{\Pi 0}$. Действительно, как видно из табл. 3, опытное отношение $R_{\Pi}/R_{\Pi 0}$, найденное с использованием формулы (2), с точностью до 2 % совпадает с аналогичной

Таблица 2

Номер образца	p_H , МПа	R_{Π} , нм	
		газодинамический	электронно-микроскопический
2	0	18,9+0,8	27+3
	0,24	33,5+1,5	—
	0,32	46,5+2,1	—
	0,4	63,0+2,6	68+17
3	0	59+3	63+13
	0,44	119+6	125+15

Таблица 3

Номер образца	p_H , МПа	Q^*/Q_0^*	$R_{\Pi}/R_{\Pi 0}$	
			из (2)	газодинамический
2	0,24	5,41+0,10	1,751+0,023	1,77+0,11
	0,32	14,71+0,20	2,451+0,023	2,46+0,16
	0,4	36,3+0,3	3,31+0,03	3,33+0,22
3	0,44	8,49+0,20	2,041+0,021	2,02+0,10

величиной, полученной из непосредственного определения R_n газодинамическим способом. Это и подтверждает факт, что основной причиной резкого возрастания свободномолекулярного приведенного расхода является увеличение радиусов пор, а не возникновение новых.

Авторы благодарны академику Г. Н. Флерову за поддержку и интерес к работе, а также О. Л. Орловичу за оказанную помощь.

ЛИТЕРАТУРА

1. Флеров Г. Н. Синтез сверхтяжелых элементов и применение методов ядерной физики в смежных областях // Вестн. АН СССР. — 1984. — № 4.
2. Палатник Л. С., Черемской П. Г., Фукс М. Я. Поры в пленках.— М.: Энергоиздат, 1982.
3. Кузнецов В. И., Овчинников В. В. и др. Газодинамическое определение радиуса пор мембран сетчатого типа // Инж.-физ. журн.— 1983.— Т. 4, № 2.
4. Гуль В. Е., Кулезнев В. Н. Структура и механические свойства полимеров.— М.: Выш. шк., 1966.
5. Аскадский А. А. Деформация полимеров.— М.: Химия, 1973.
6. Гуль В. Е., Дьяконова В. П. Физико-химические основы производства полимерных пленок.— М.: Выш. шк., 1978.
7. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости.— М.: Наука, 1965.
8. Борисов С. Ф., Калинин Б. А. и др. Микроманометр с цифровым отсчетом // ПТЭ.— 1972.— № 4.
9. Александров О. Е., Селезнев В. Д., Овчинников В. В. и др. Изучение эволюции входного профиля поры ядерной мембранны.— Дубна, 1987.— (Препр./ОИЯИ; № Р7—87—597).

Поступила 18/VIII 1987 г.,
в окончательном варианте — 23/XI 1987 г.

УДК 539.4

МЕТОД ЭФФЕКТИВНОГО ПОЛЯ В ТЕОРИИ ИДЕАЛЬНОЙ ПЛАСТИЧНОСТИ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

B. A. Буряченко, A. M. Липанов
(Москва)

При исследовании практически важных задач течения многокомпонентных смесей деформирования твердых материалов, изготовленных методами порошковой металлургии, возникает необходимость в прогнозировании предельных нагрузок для этих систем. Предполагается, что композитная среда состоит из однородных матрицы и случайного множества эллипсоидальных включений. Вычисление эффективных предела пластичности среды и параметра, описывающего ее объемную сжимаемость, осуществляется с помощью варианта метода эффективного поля, предложенного в [1, 2]. Метод основан на решении задачи бинарного взаимодействия включений, находящихся в эффективном поле, в предположении однородности напряжений внутри каждого включения. Использовалось допущение об однородности внутри включений и матрице диссипативной функции.

1. В макрообъеме с характеристической функцией W рассмотрим смесь жесткопластических компонентов, механические свойства которых описываются поверхностью текучести, учитывающей объемную сжимаемость:

$$(1.1) \quad I_2 + b(x) I_1^2 = k^2(x),$$

где $I_1 = \sigma_{ii}$ — первый инвариант тензора напряжений σ_{ij} ; $I_2 \equiv s_{ij}s_{ij}$ — второй инвариант девиатора напряжений $s_{ij} = \sigma_{ij} - \sigma_{kk}\delta_{ij}/3$. Матрица с пределом пластичности $k(x) = k_0$ и параметром $b(x) = b_0$, характеризующим ее объемную сжимаемость, содержит пуассоновское множество $X = (V_k, x_k, \omega_k)$ ($k = 1, 2, \dots$) эллипсоидов v_k с характеристическими функциями V_k , центрами x_k , полуосами a_k^i ($a_k^1 > a_k^2 > a_k^3$), совокупностью эйлеровых углов ω_k и параметрами k_k , b_k . Компоненты имеют между собой идеальную адгезию, так что после скоростей перемещений $u_i(x)$ непрерывно.