

C 90

18-87-624

1987

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В НАГРУЖЕННОЙ ЯДЕРНОЙ МЕМБРАНЕ

Направлено в "Журнал прикладной механики и технической физики"

*Уральский политехнический институт, Свердловск

I. <u>Введение</u>

Ядерные мембраны, как известно, получают бомбардировкой тонких полимерных пленок (в основном - полиэтилентерефталатных (ПЭТФ)) тяжелыми ионами с последующей химической обработкой /I/. Особенностью данных фильтрационных материалов является 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 мембранн применяют для разделения суспензий, жидких и газовых смесей, тонкой очистки воды и воздуха и т.п., то есть в основном в тех областях, где мембранные элементы подвергаются нагружению перепадами давлений.

Известно, что воздействие на мембрану некоторой силы (давления) приводит к возникновению в полимерной матрице внутренних напряжений. Поскольку ддерная мембрана – пористое тело, то напряжения в ней распределяются неравномерно. 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 предлагаемом исследовании предпринята попытка в какой-то мере прояснить процессы, имеющие место при нагружении ядерной ПЭТФ мембраны разностью давлений. За основу берется метод газодинамического контроля геометрии пор мембран сетчатого типа /3/.

2. Деформационные свойства частичнокристаллического ПЭТФ

Для изготовления ядерных ЦЭТФ мембран обычно используют частичнокристаллическую (степень кристалличности ~50%) двухосноориентированную пленку толщиной IQ мкм.

Механические свойства частичнокристаллических (кристаллических) полимеров обычно характеризуют кривой напряжение-деформация. Типичный вид такой зависимости представлен на рис. І. Схематически изображенная кривая в этом случае оказывается практически такой же, как и соответствующая кривая для стеклообразных полимеров. Однако для кристаллического полимера переход с упругой деформации (ОА) на течение (АБ) отличается более резким перегибом, чем в случае вынужденной эластичности (стеклообразное состояние). Частичнокристаллический

Воъсябатиль а ост тут валуяних истасловений БИБЛИЮТЕКА



Рис. І. Деформационная кривая кристаллического полимера при комнатной температуре.

полимер на участке ОА деформируется как единое целое в основном за счет аморфных областей. Когда напряжение достигает величины б (напряжение вынужденной эластичности), в образце начинаются процессы, идущие с образованием одного или нескольких участков с малыми поперечными сечениями (появляется шейка образца) /4/. Деформация полимера на участке АБ может достигать сотен процентов, пока вся масса полимера не перейдет в шейку (точка Б). Отрезок БВ соответствует увеличению цеформации образца вплоть до его разрушения.

Следует заметить, что участки ОА и БВ (рис. I) полностью обратимы, соответствующие деформации исчезают сразу же после снятия нагрузки. Деформации, возникающие на участке АБ, после снятия нагрузки уменьшаются незначительно, они исчезают полностью лишь при нагревании полимера до температуры, превышающей температуру стеклования.

Конкретный вид кривой 5=f(+) для полимерного материала мембраны определяется целым рядом факторов: физическим состоянием образца, его структурными особенностями, молекулярным весом, условиями нагружения, геометрическими размерами, температурой деформации и т.д. 74,57. Влиянием этих факторов можно объяснить и большой разброс имеющихся в литературе /67 механических характеристик ПЭТФ пленок:

предел прочности – бр = 140+210 МПа, модуль упругости – Е = 3500+4500 МПа,

модуль упругости -

относительное удлинение при разрыве - 40+120%,

прочность при продавливании по Мюллену (для пленки толщиной 25 мкм) $-6_{\rm M} = 5,5+8,0$ MIIa.

Механические свойства полимерных материалов обычно определяют на разрывных машинах различных конструкций. Тонкие пленки часто испытывают как на одноосное, так и на двухосное растяжение. Двухосное растяжение обычно реализуют по схеме, приведенной на рис.2.

Под действием разности давлений ΔР круглый плоский образец тонкой пленки образует сферическую поверхность, в которой возникают касательные и нормальные напряжения. Напряжениями, нормальными к поверх-

Рис. 2. Схема расчета напряжения и деформации при двухосном растяжении. I - исходное положение пленки; 2 - растянутая пленка.

ности сферн, можно пренебречь, поскольку толщина пленки 💄 гораздо меньше радиуса сферы R₅. Для касательных напряжений можно записать выражение /6/

$$G_{o} = \frac{\Delta P(R_{o}^{2} + H)}{4 H L} , \qquad (1)$$

где H - величина прогиба пленки, R_o - радиус исходного образца.

Деформацию пленки при двухосном растяжении целесообразно представить отношением приращения площади поверхности образца ΔS к площади исходного образца S, и, пользуясь схемой на рис. 2, нетрудно показать. что

$$\xi = \frac{\Delta S}{S} \cdot 100 = \left(\frac{H}{R_{o}}\right)^{2} \cdot 100$$
 (2)

Пусть двухосному растяжению подвергнут образец ядерной мембраны. Считаем, что поры имеют строго цилиндрическую форму, а расстояние между ними значительно больше радиуса пор. Тогда, следуя /7/, напряжения, возникающие волизи пор, можно выразить в виде

$$G_{rr} = G_{0}(1 - \frac{R_{n}^{2}}{r^{2}}) \quad G_{yy} = G_{0}(1 + \frac{R_{n}^{2}}{r^{2}}) \quad G_{zz} = G_{0}, \quad (3)$$

где $\mathcal{O}_{\Gamma\Gamma}, \mathcal{O}_{33}, \mathcal{O}_{ZZ}$ - радиальные, касательные и осевые напряжения (в цилиндрической системе координат с осью Z вдоль оси поры); R_n - радиус поры, Г - радиальная координата; б_о - напряжение в пленке вдали от пор, внчисляемое по формуле (I).

Из (3) следует, что в локальной близости от поры (\approx (I+3) R_n касательные напряжения $G_{\gamma\gamma}$ превышают G_{\circ} . Следовательно, возможна ситуация, когда напряжение G_{\circ} будет меньше G_{+} , а в околопоровых областях $G_{\gamma\gamma}$ окажутся порядка или превысят G_{+} (при $\Gamma \simeq R_{n}$ буу=25). В этом случае деформации в самом полимерном материале мембраны будут незначительными (в основном соблюдается закон Гука), радиус же пор получит заметное приращение вследствие значительных деформаций окружающих поры областей.

Описанный механизм не исключается при эксплуатации ядерных мембран в нагруженном состоянии и требует экспериментального изучения.

3. Экспериментальная техника и методика проведения измерений

Изучение деформации пор, происходящих в ядерных мембранах, нагруженных разностью давлений, проводилось газодинамическим методом на установке, принципиальная схема которой изображена на рис.3.



Рис. 3. Принципиальная схема экспериментальной установки.

Экспериментальная установка состоит из следующих основных частей: - система напуска газов (баллон с чистым газом I, манометр 2 и вентиль-натекатель 3);

- система измерения расхода (байпасный вентиль 4 емкостного дифференциального микроманометра 5 с выходом на LC-генератор 6 и пифровой частотомер 7, поршневой расходомер 8 с коммутирующими вентилями); - рабочая камера с фильтродержателем (камера напуска газа 9, заглушка IO фильтродержателя с ядерной мембраной II, фланец I2, камера низкого давления I3, вентиль I4 и манометрн (вакуумметрн) I5, I6 с коммутирующими вентилями);

- вакуумная система (форвакуумный насос 17, соединенный с баллоном 18,

адсорбционным насосом 19 и измерителем вакуума 20). Все узлы установки (кроме вакуумной части) рассчитаны на заполнение газом до давления 4 МПа.

Рабочая камера конструктивно выполнена в виде двух объемов 9 и I3. закрепленных на среднем фланце I2. с фильтродержателем II. в котором между двумя шайбами с соссными отверстиями вакуумно-плотно закреплена ядерная мембрана. Газолинамическая пронинаемость ядерных меморан измерялась методом стационарного потока следующим образом. После кратковременной откачки форвакуумным насосом 17 рабочая камера, а также система измерения расхода вакуумировались до давления ~10⁻² Па адсороционным насосом 19. После откачки чистый газ из баллона I вентилем-натекателем 3 плавно напускался в обе полости рабочей камери и систему измерения расхода до давления P2, которое регистри-ровалось образцовым манометром (вакуумметром) 16[°]с погрешностью ~1,5%. Затем закрывались заглушка фильтродержателя IO и байпасный кран 14. соединяющий объемы 9 и 13. Последующим напуском объем рабочей камеры 9 и система измерения расхода заполнялись газом до давления P₁, которое фиксировалось манометром (вакуумметром) 15 с погрешностью, не превышающей ~1.5%. Перекрывался байпасный вентиль 4 емкостного дифференциального микроманометра 5 чувствительностью ~4·10⁻³Па/Іц (принцип работы подробно изложен в ^{/8/}) и регистрировалась нулевая частота генератора с ее температурным уходом.

При открытии заглушки фильтродержателя 10, через мембрану, под действием разности давлений $\Delta P=P_I-P_2$, организуется поток газа. Величина объема камеры 13 била выбрана достаточно большой (~1500 см³), поэтому изменением давления за время измерения расхода газа (~50 + 100 с) можно било пренебречь. Давление в объеме 9 поддерживалось на постоянном уровне перемещением поршня расходомера по управляющему сигналу генератора микроманометра 5 с погрешностью не хуже 0,5%. Величину расхода газа через ядерную мембрану в этом случае определяли как

$$Q = \frac{\pi \mathcal{D}^2}{4} \cdot \frac{\Delta l}{\Delta \dagger} , \qquad (4)$$

где Δl – перемещение поршня расходомера за время Δt ; \mathcal{D} – диаметр поршня.

Для интерпретации опытных данных более удобно оперировать величинами приведенного расхода Q^{\bullet} и относительного приведенного расхода да газа W. Q^{\bullet} определяем следующим образом:

$$Q^* = \frac{Q \cdot P_1}{\Delta P} , \qquad (5)$$

5

а относительный приведенный расход W в виде

$$w = \frac{Q^*}{Q_{xe}} \cdot \left(\frac{M}{M}\right)^{0,5}, \qquad (6)$$

где Q^{*} и Q^{*}_{Xe} - приведенный расход используемого газа и приведенный свободномолекулярный расход Xe; M и M_{Xe} - молекулярные веса используемого газа и ксенона.

В опытах получали зависимости Q^{*} и W от параметра разреженности S, связанного с числом Кнудсена соотношением

$$\delta = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{R_{3}\varphi}{\lambda} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{1}{K_{\Pi}} , \qquad (7)$$

где R_{эф.} – эффективный радиус пор ядерной мембраны, λ – средняя длина свободного пробега молекул газа.

Деформационные изменения, происходящие в ядерной мембране при ее нагружении давлением P_w , можно обнаружить, если сопоставить экспериментальные зависимости $Q^* = f(IgS)$ (или W = f(IgS)) до и после нагружения.

Нагружение мембраны осуществлялось со скоростью ~ 10⁴ Па/с напуском газа через вентиль-натекатель 3 в объем рабочей камери 9 при открытой заглушке 10 и перекритом байшасном вентиле 14. Давление в объеме 13 при этом всегда было порядка 10⁰+10⁻¹ Па. В нагруженном состоянии образец выдерживался в течение 5 минут. В растянутой пленке после снятия нагрузки, как известно, происходят процесси релаксации внутренних напряжений. Как показали опыти, скорость релаксации становится незначительной уже через I+I,5 часа с момента разгрузки образца. Поэтому после снятия перепада давления образцы выдерживались в вакууме в течение 2-х часов.

4. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследования были проведены на трех образцах ядерных мембран из ПЭТФ пленки, геометрические характеристики которых приведены в таблице I.

На рис.4 представлены экспериментальные зависимости Q^{-} = f(lgS), измеренные после последовательного нагружения образца I давлениями 0,04; 0,24; 0,32; 0,4 и 0,44 МПа. Все измерения проводили при комнатной температуре (296 К). В качестве рабочего газа был выбран аргон чистотой по паспорту не хуже 99,99%. Опытные данные расхода газа получали при разности давлений в интервале от 4 до 40 кПа. При этом деформационными процессами в полимерной матрице мембраны можно было пренебречь и таким образом считать мембрану условно ненагруженной. Систематическая ошибка в определении $Q^{\#}$ не превышала ~ 2%.

Таблица I

Исходные характеристики ядерных мембран

№ образца	Диаме <u>тр</u> пор 2 R _n нм	Плотность пор П, см ²	Толщина пленки 1. мкм	Площадь образца S, см ²
I	I3,0±0,6	(3,0±0,5)10 ⁸	IO	0,196±0,003
2	37,8 ± I,6	(I,0I±0,15)10 ⁷	IO	0,95 ± 0,03
3	118 ± 6	(I,0I±0,I4)I0 ⁷	IO	0,95±0,03



Рис. 4. Зависимости $Q^{2}=f(lg\beta)$ при различных давлениях нагружения P_{H} : I-0,04 МПа; 2 - 0,24 МПа; 3 - 0,32 МПа; 4 - 0,4 МПа; 5 - 0,44 МПа.

6

На рис.4 все зависимости $Q^{-f}(\lg \delta)$ имеют характерный вид кнудсеновского плато, что свидетельствует о свободномолекулярном режиме течения газа (K_n \gg I). При повышении давления нагружения P_H наблюдается заметный рост значений Q^{*}. Более ярко это представлено на рис. 5.



Рис. 5. Зависимость W от давления нагружения P_{H} .

Величина $W = Q'/Q_O'$ характеризует отношение приведенного кнудсеновского расхода газа Q^{*}, измеренного после нагружения мембраны соответствующим давлением P_H , к расходу Q_O^{\bullet} , соответствующему давлению $P_H=0,04$ MIa. Отличие W от единицы становится заметным при превишений величины $P_H \sim 0.25$ MIa, а при $P_H=0.44$ MIa достигает ~ 1000%. В соответствии с паспортными данными максимальная относительная деформация ПЭТФ пленки должна составлять около 7-10% при $P_H=0.44$ MIa. Визуальным наблюдением прогиба ядерной мембраны в фильтродержателе при упомянутом давлении было установлено, что относительная деформация площади не превышает 15%. Расчеты показывают, что увеличение проходных сечений пор на 10% может привести лишь к 15%-му росту величины расхода. В опытах же наблюдается увеличение Q^* на порядок Величины. Это, по-видимому, связано с возникновением значительных (~100-200%) деформаций полимера в областях, прилегающих непосредственно к порам. Причина наблюдаемого явления может быть связана с достижением (либо превышением) касательными напряжениями буу в околопоровом пространстве б†. Чтобы убедиться в этом, оценим напряжения, возникающие в образце № 1 при "критическом" давлении нагружения P_H ~0,25 MIIa (рис.5). Исключая прогиб H из выражения (1) с помощью закона Гука для равномерно растянутой пластины

$$\frac{dS}{S} = G_0 \frac{2(1-M)}{E} \approx \frac{H^2}{R_0^2}$$
(8)

и полагая, что H²/R² I, нетрудно получить связь напряжений в пленке с давлением нагружения

$$G_{0} = \left[\frac{E P_{\mu}^{2}}{32(1-M)} \cdot \frac{R_{0}^{2}}{L^{2}}\right]^{\frac{1}{3}}.$$
(9)

Принимая коэффициент Пуассона $\mathcal{M} = 0.25$, $P_{\rm H} = 0.25$ МПа, $R_{\rm o}/L = 250$, E = 4000 МПа, получим $\mathcal{G}_{\gamma \gamma} = 2 \mathcal{G}_{\rm o} \approx 180$ МПа, что действительно попадает в область значений напряжений \mathcal{G}_{\dagger} ПЭТФ, приблизительно равных пределу прочности.

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

На рис. 6 и 7 приведены зависимости типа W = f(IGS), полученные газодинамическим методом, точки I соответствуют ненагруженным образцам (рабочие разности давлений не превышали 0,04 МПа). Из этих кривых из условия наилучшего совпадения экспериментальных значений (точки I) с эмпирической зависимостью, полученной на образцах мембран с известными значениями \cap и $R_{3\Phi}$, были определены начальные эффективные газодинамические радиусы пор (методика аналогична изложенной в работе $\frac{3}{3}$).

Экспериментальные кривые W=f(lgS) (точки 2,3 и 4 на рис.6) построены для образца 2, предварительно нагруженного давлениями соответственно 0,24; 0,32; 0,4 МПа. Аналогично для образца 3 (точки 2 на рис.7) получена зависимость W = f(lgS) для $P_{H}=0.44$ МПа (при этом относительная деформация ПЭТФ пленки \mathcal{E} составила ~ 25+30%). Параметр S во всех случаях рассчитывался по исходным средним радиусам пор меморан в ненагруженном состоянии. При таком внооре S на рис.6 и 7 явно наблюдаются смещения (влево по оси

- 8

9





Рис. 7. Зависимость относительного приведенного расхода ксенона W от [gδ образца № 3 при давлениях нагружения P_H: I - 0 MIIa; 2 - 0,44 MIIa; A - эмпирическая зависимость (f = I).

абсцисс) зависимостей $w = f(lg \delta)$ нагруженных образцов относительно ненагруженных. Это свидетельствует об увеличении проходных сечений пор ядерных мембран. Количественно изменения размеров пор можно определить подбором среднего радиуса $R_{3\varphi}$ (а следовательно, и пересчетом параметра δ) из условия наилучшего совпадения кривых 2,3 и 4 с эмпирической зависимостью А. Полученные данные по изменению радиусов пор образцов при их нагружении сведены в таблицу 2. Ощибка 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 (таблица 2) показывает их неплохое согласие (отличие ~ 10%). Исключение составляет образец № 2 в ненагруженном состоянии. В данном случае газодинамический радиус пор меньше электронно-микроскопического в ~ 1,5 раза. Такое различие вызвано скорее всего воронкообразностью входных отверстий пор. Отношение газовых потоков через меморану до и после нагружения также может дать информацию об изменении радиуса пор.

Таблица 2

Данные газодинамического и электронно-микроскопического контроля пор нагруженных мембран

	Давление нагружения Р _Н , МПа	Средний эффективный радиус пор: R эф., нм		
ооразца		газодинамический	электронно-микроскопический	
	0	18,9±0,8	27±3	
2	0,24	33,5±I,5	_	
	0,32	46,5±2,I		
3	0,4	63,0±2,6	68 ± 17	
	0	59 ± 3	63 ± I3	
	0,44	II9±6	I25±I5	

Формула Кнудсена для приведенного расхода газа Q через N каналов ядерной мембраны записывается следующим образом:

$$Q' = \frac{2}{3} \cdot \frac{\pi R^3}{L} \cdot V_{\dagger} \cdot N \tag{10}$$

(здесь V+ - средняя тепловая скорость газовых молекул).

Если в процессе нагружения в мембране не возникают новые поры (N-COnSt), а лишь расширяются имеющиеся, то корень кубический из отношения приведенного расхода газа после нагружения (Q^*) к приведенному расходу, измеренному до нагружения (Q^*), должен быть равен отношению среднего радиуса пор нагруженного образца $R_{3\phi}$. к ненагруженному ($R_{3\phi}$). Действительно, как видно из таблицы 3, опытное отношение $R_{3\phi}/(R_{3\phi})_0$, действительно, как видно из таблицы 3, опытное отношение $R_{3\phi}/(R_{3\phi})_0$, определенное с использованием формулы (10), с точностью до 2% совпадает с аналогичной величиной, полученной из непосредственного определения $R_{3\phi}$ газодинамическим способом. Это и подтверждает факт, что основной причиной резкого увеличения свободномолекулярного приведенного расхода является увеличение радиусов пор, а не возникновение новых.

Таблица З

Экспериментальные результаты изменения средного радиуса пор нагруженных ядерных мембран

M M	Давление О		R əథ. /(R əథ.)o	
ооразца	P, Mia		из (IO)	Газодинамический. метод
•	0,24	5,4I±0,I0	I,751±0,023	I,77‡0,II
2	0,32	I4,7I‡0,20	2,45I±0,023	2,46±0,16
	0,4	36,3±0,3	3,3I±0,03	3,33±0,22
3	0,44	8,49±0,20	2,041±0,021	2,02±0,10

5. Заключение

В проведенных экспериментальных исследованиях обнаружена сильная зависимость газового кнудсеновского потока от условий нагружения ядерных мембран перепадами давлений. Показано, что это связано с увеличением проходных сечений пор мембран в нагруженном состоянии, которое обусловлено концентрацией напряжений вблизи пор, приводящей к значительным (~100%) деформациям околопоровых областей полимерной матрици. Величина полученного эффекта зависит как от механических свойств мембраны, так и от условий нагружения и геометрии пор.

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

<u>Литература</u>

- І. Флеров Г.Н. Вестник АН СССР, 1984, № 4, с.35.
- 2. Палатник Л.С., Черемской П.Г., Фукс М.Я. Поры в пленках, Энергоиздат, М., 1982, 216 с.
- 3. Кузнецов В.И. и др. Инж.-физ.жур., 1983, т.4, № 2, с.332.
- 4. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойств полимеров. М., Высшая школа, 1966, 314с.
- 5. Аскадский А.А. Деформация полимеров. М., Химия, 1973, 448 с.
- 6. Гуль В.Е., Дьяконова В.П. Физико-химические основы производства полимерных пленок, М., Высшая школа, 1978, 272 с.

7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М., Наука, 1965, 204 с. 8. Борисов С.Ф. и др. Приборы и техн.эксп., 1972, № 4, с.209.

> Рукопись поступила в издательский отдел 7 августа 1987 года.

Сургучев В.В. и др. Исследование деформационных процессов в нагруженной ядерной мембране

Обнаружена сильная зависимость кнудсеновского газового потока от условий нагружения ядерных полиэтилентерефталатных мембран перепадами давлений. Показано, что это связано с увеличением проходных сечений пор мембран в нагруженном состоянии, которое обусловлено концентрацией напряжений вблизи пор, приводящей к значительным /~100%/деформациям околопоровых областей.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1987

Перевод О.С.Виноградовой

ζ,

1

እ

Surguchev V.V. et al. 18-87-624 Investigation of Deformation Processes in a Loaded Nuclear Membrane

The dependence of the Knudsen gas flow on conditions of loading polyethylene terephtalate nuclear membranes of differential pressure is discovered. It is shown that this is connected with increasing the membrane pore flow sections under load and is due to concentration of stresses near pores. That leads to a considerable (about 100%) deformation of the polymer domains around the pores.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1987

18-87-624