

## МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ХАРАКТЕР РАЗРУШЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ NaA ПРИ КВАЗИСТАТИЧЕСКИХ НАГРУЗКАХ

*И.В. Ленин, Э.И. Винокуров, В.И. Соколенко*

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
Харьков, Украина*

*E-mail: e.vinokurov@kipt.kharkov.ua*

Представлены результаты измерения прочностных характеристик образцов цеолитов NaA цилиндрической формы диаметром 2,5 мм и длиной от 4 до 7,5 мм в условиях осевого и диаметрального сжатий, а также зависимости времени разрушения  $\tau_r$  от длины образца. Качественно объяснены механизмы разрушения для этих условий нагружения. Подтвержден фрактальный характер системы пор изучаемых объектов.

### ВВЕДЕНИЕ

Гранулированные цеолиты широко используются в качестве адсорбентов для очистки жидкостей и газов от примесей. Физико-механические свойства цеолитов с открытой пористостью определяются их структурой в виде кристаллитов самого цеолита, соединенных между собой связующим веществом. Существуют также технологии изготовления цеолитов без связующих веществ на основе каолина [1]. Цеолиты относятся к классу алюмосиликатов и имеют сложную химическую формулу:  $Me_{2n} \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ , где Me – катион щелочного или щелочно-земельного металла (металлы – обычно Na, K, Ca; реже Ba, Sr, Mg); n – его валентность; x и y – целые числа. Эти материалы представляют собой микропористые адсорбенты – молекулярные сита, что дает возможность разделять смеси веществ, различающиеся размерами и формой поглощаемых молекул. Структура изучаемых цеолитов NaA состоит из больших и малых адсорбционных полостей. В состав элементарной ячейки входят большая и малая полости, которые имеют почти сферическую форму диаметрами 1,14 и 0,66 нм. Большая полость соединена с 6 большими соседними полостями окнами диаметром 0,42 нм и с 8 малыми полостями окнами диаметром 0,22 нм. В большой полости помещается 24 молекулы воды. Малый диаметр окна в малые поры цеолитов NaA не дает возможности проникать в них молекулам адсорбируемых веществ, кроме молекул воды и водорода [2]. Кристаллиты цеолитов имеют различные размеры и форму. Независимо от того, какая применена технология – со связующим материалом или без него, в образце кроме первичной микропористой структуры формируется и структура более крупных вторичных пор разных масштабов, размер которых зависит от размеров кристаллитов и их упаковки. Образованная система открытой пористости предназначена для транспорта поглощаемого вещества к микропористым частицам цеолита.

Цеолиты весьма чувствительны к механическим нагрузкам, которые возникают при их практическом

применении в процессах химической и вакуумной технологий, в системах спецгазоочистки на АЭС. Механическая прочность цеолита определяется в основном двумя факторами: числом контактов между кристаллитами и прочностью единичного контакта. Отсюда следует зависимость прочности от пористости структуры. Увеличение пористости и, особенно доли крупных пор, снижает число контактов и уменьшает прочность. Это налагает дополнительное ограничение при выборе оптимальной пористой структуры, обеспечивающей высокую степень использования внутренней поверхности и не имеющей крупных пор.

Механические характеристики дисперсных пористых материалов существенно зависят от способов их испытания – приложения статических, квазистатических, динамических и циклических нагрузок [3]. Обычно при определении прочности гранулированных сорбентов используется одна характеристика. Однако информация о строении, свойствах и поведении сорбентов значительно расширяется, если определяется несколько прочностных характеристик. Например, сопоставление показателей прочности на сжатие по торцу гранулы и образующей позволяет судить об анизотропии структуры гранул.

Целью настоящей работы являлось исследование прочностных характеристик образцов цеолитов NaA в случае осевого и диаметрального сжатий при квазистатических нагрузках, что дает возможность оценить реакцию системы пор, сформированных при изготовлении цеолита, на механическую устойчивость, зарождение и развитие процесса разрушения.

### ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Образцы изготавливались из каолина по технологии, разработанной в НИОХИМ, Харьков [1]. Связующим материалом с объемным содержанием 20% служила глина из глуховского месторождения. Для образцов отбирались цилиндрические гранулы без видимых дефектов. Заданная длина образцов и плоскопараллельность торцов обеспечивались шлифовкой. Перед

испытанием образцы регенерировались в вакууме  $\sim 10^{-2}$  Па при температуре 300 °С в течение 2 ч.

Испытания образцов на сжатие вдоль оси цилиндра и вдоль диаметрального сечения (рис. 1) осуществлялись при комнатной температуре и скорости нагружения 0,25 мм/мин на специальном стенде, подробно описанном в [4]. В первом случае разрушающее усилие, отнесенное к площади сечения  $\pi R^2$ , обозначено  $\sigma_\beta$ . Во втором случае наибольшая нагрузка отнесена к площади  $2R\ell_0$  и обозначена через  $\sigma_\phi$ .

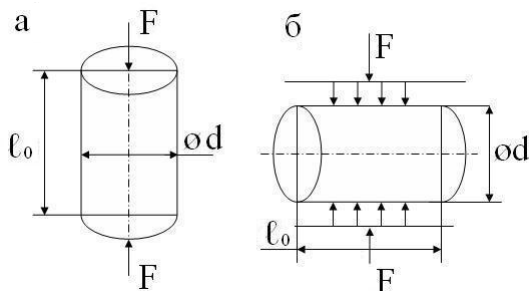


Рис. 1. Испытания образцов на сжатие при: а – осевом и б – диаметральной нагружениях

Упругие напряжения при диаметральной сжатии цилиндра определяются по нижеприведенной формуле и имеют вид, представленный на рис. 2 [5]:

$$\sigma_\phi = \frac{2F}{\pi d \ell_0} \cdot \left[ 1 - \frac{4d^4}{(d^2 + 4x^2)^2} \right], \quad (1)$$

где  $F$  – сила;  $d$  – диаметр;  $\ell_0$  – длина цилиндра;  $x$  – текущая координата.

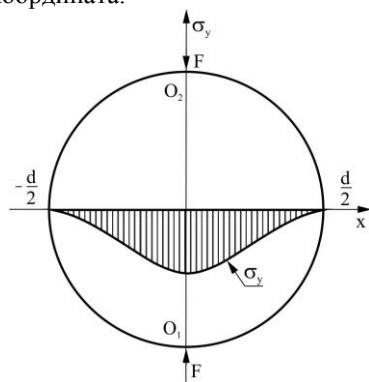


Рис. 2. Вид эпюры напряжений при диаметральной сжатии цилиндра

Как следует из выражения (1), при  $x = \pm \frac{d}{2}$  напряжения обращаются в нуль, а при  $x = 0$  – достигают своего наибольшего значения:  $\sigma_{\phi \max} = \frac{-6F}{\pi d \ell_0}$ , т. е. равны примерно двойному среднему значению, получаемому делением силы на площадь диаметрального сечения. Как следует из рис. 2 и формулы (1), возникновение магистральной трещины и наиболее вероятное разрушение образца будут происходить вдоль направления  $O_1O_2$ , что обусловлено максимальным напряжением.

Среднее значение напряжения  $\bar{\sigma}_\phi$  легко получить элементарным интегрированием выражения (1):

$$\bar{\sigma}_\phi = \frac{1}{d} \cdot \frac{2F}{\pi d \ell_0} \int_{-d/2}^{d/2} \left[ 1 - \frac{4d^2}{(d^2 + 4x^2)^2} \right] dx = \frac{F}{d \ell_0}. \quad (2)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пределы прочности цеолитов, определяемые при квазистатических нагрузках, коррелируют с прочностными характеристиками, возникающими в процессе эксплуатации сорбентов. Чем выше предел прочности при квазистатических нагрузках, тем выше динамическая прочность и сопротивление истиранию образцов в процессе эксплуатации [3].

Предел прочности определялся из опытов в условиях одноосного сжатия по формуле  $\bar{\sigma}_\beta = F / S_0$ , где  $F$  – приложенная сила,  $S_0 = \pi d^2 / 4$  – сечение образца и диаметрального горизонтального нагружения по формуле  $\bar{\sigma}_\phi = F / S_1$ , где  $S_1 = d \cdot \ell_0$ ,  $\ell_0$  – длина образца (см. рис. 2). Среднее значение предела прочности исследуемого цеолита при одноосном сжатии  $\bar{\sigma}_\beta = 44$  МПа, а среднее квадратичное отклонение, вычисленное стандартными методами,  $\delta_{\text{кв}} = 4$  МПа, относительная погрешность  $\lambda = \frac{\delta_{\text{кв}}}{\bar{\sigma}_\beta} = 0,091$  (9,1%).

Измеренное значение  $\bar{\sigma}_\beta$  близко к пределу прочности таких гетерогенных систем, как бетон и кирпич [6].

Среднее значение предела прочности при диаметральной сжатии  $\bar{\sigma}_\phi = 22,8$  МПа;  $\delta_{\text{кв}} = 2,5$  МПа;  $\lambda = 0,11$  (11%). Важную характеристику пористых материалов представляет отношение  $\gamma = \frac{\bar{\sigma}_\beta}{\bar{\sigma}_\phi}$ . Эта величина

рассматривается как показатель анизотропии таблеток и гранул [3]. Для различных сорбентов и катализаторов значение  $\gamma$  существенно различается и лежит в широком интервале 1,3...12,5 (в нашем случае  $\gamma = 1,93$ ). Анизотропия объясняется технологией приготовления сорбентов. При изготовлении исследованных цеолитов по технологии [1] одним из этапов технологического процесса является экструдирование заготовительной массы через цилиндрические полости. В результате экструдирования или прессования протяженность и проницаемость пор являются большими в направлении, перпендикулярном направлению экструзии. Также возникает анизотропия прочности контакта. Прочность контактов между кристаллитами цеолита больше в направлении экструзии, чем и объясняется соотношением  $\bar{\sigma}_\beta > \bar{\sigma}_\phi$ .

При определении величин  $\overline{\sigma_\beta}$  и  $\overline{\sigma_\phi}$  реализуются различные виды напряженного состояния образцов: сжатие в осевом направлении близко к однородному, а в диаметральном – к контактному. Это обстоятельство, а также анизотропия расположения пор приводят к различному характеру разрушения в этих двух случаях.

Под разрушением тела понимается исчерпанность несущей способности вследствие накопления повреждений и роста трещин под действием прилагаемых к нему нагрузок. Макроразрушение означает топологический переход, характеризующийся нарушением связности сплошной среды или появлением связности в системе образовавшихся пор, трещин в результате механического воздействия.

При осевом нагружении наблюдается постадийное ступенчатое разрушение образца, связанное со смятием на начальных этапах наиболее крупных пор, затем средних и мелких. Происходит уплотнение структуры при скачкообразном изменении силы нагружения  $P$  (регистрация по динамометру прибора и на самописце) и скачкообразном уменьшении длины образца. При этом не наблюдается полного разрушения образца и нарушения его связности. Именно дисперсные материалы имеют тенденцию к своеобразному хрупкому ступенчатому смятию [3]. При исследовании динамики разрушения образцов NaA в нашем случае (рис. 3) отчетливо проявляется ступенчатый характер изменения напряжения от деформации. На основании этого можно сделать вывод о многостадийном характере разрушения образцов при осевом сжатии.

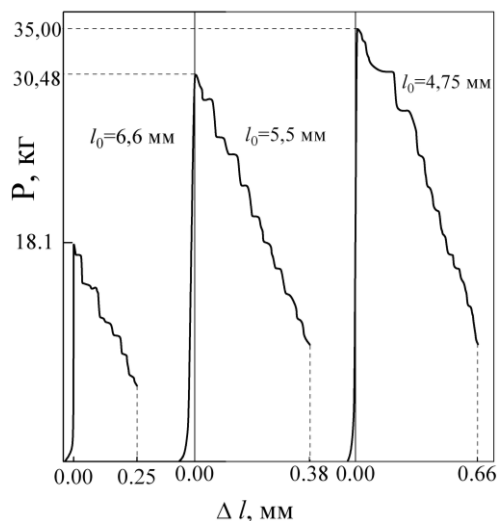


Рис. 3. Машинные диаграммы для образцов различной длины при осевом нагружении

Система пор на промежуточных масштабах  $L_{об} \gg L > a_0$  (т. е. в области мезоскопии) имеет статистически самоподобный фрактальный характер. Здесь  $L_{об}$  – характерный размер образца,  $a_0 = 1,8$  нм – постоянная решетки цеолита. Статистическое самоподобие означает, что морфология образцов является подобной при увеличении в

указанном интервале длин. Именно самоподобный набор пор и является причиной многостадийного ступенчатого характера разрушения цеолитов. Исходя из концепции фракталов в качестве одной из характеристик структуры пористого материала следует принять фрактальную размерность, определяющую распределение пор по размерам [8, 9].

При диаметральном нагружении диаграмма имеет совершенно иной вид. После резкого подъема силы нагружения вместо ступенчатого смятия наблюдается катастрофическое разрушение образцов на две части по линии, близкой к линии действия максимального напряжения в диаметральном сечении образца (см. линия  $O_1O_2$  на рис. 2), а постадийное разрушение занимает очень малый промежуток времени. Как показал структурный анализ, в этом случае разрушение образцов происходит путем развития и объединения структурных дефектов в продольную магистральную трещину.

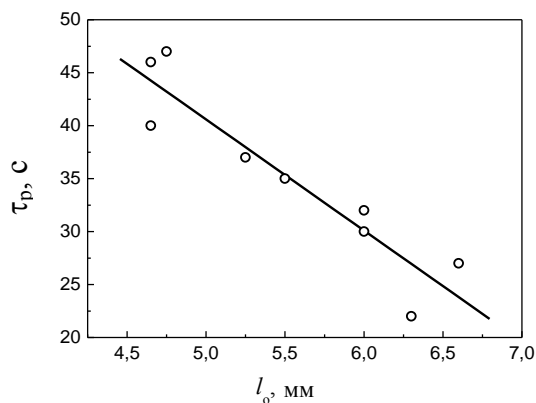


Рис. 4. Зависимость времени разрушения образцов  $\tau_p$  от их длины  $l_0$  при осевом сжатии при квазистатических нагрузках

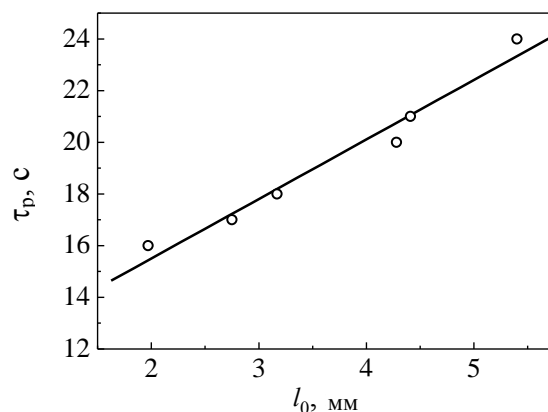


Рис. 5. Зависимость времени разрушения образцов  $\tau_p$  от их длины  $l_0$  при диаметральном сжатии при квазистатических нагрузках

Зависимости времени разрушения образцов от их длины в двух изучаемых случаях нагружения имеют различный характер (рис. 4 и 5). Для случая осевого сжатия статистическая теория [7] качественно объясняет уменьшение времени разрушения с увеличением длины образца (см. рис. 4) наличием в теле случайных неоднородностей (пор, трещин),

характерных для таких гетерогенных систем, как цеолиты. Самое слабое звено и определяет прочность. Вероятность существования такого слабого звена пропорциональна длине исследуемого образца при прочих равных условиях (площади сечения, технологии приготовления и т. д.).

При диаметральном сжатии причиной разрушения являются растягивающие компоненты напряжений, возникающих в направлении, нормальном к направлению сжатия [10]. Под действием этих напряжений энергия связи между кристаллитами цеолита вдоль направления действия растягивающей силы (см. ось  $x$  на рис. 2) локально уменьшается, происходит образование микротрещины путем слияния нескольких соседних микропор. Для образования продольной магистральной трещины необходимо соединение таких микротрещин вдоль линии длины образца  $\ell_0$ . Поэтому, чем длиннее образец, тем большее время требуется для его разрушения (см. рис. 5).

Зависимость времени разрушения образца при диаметральном нагружении можно получить из общей эмпирической формулы термоактивационного вида [11]:

$$\tau_{\text{фл}} = \tau_0 \cdot \exp \frac{U(\sigma)}{kT}, \quad (3)$$

где  $\tau_{\text{фл}}$  – время флуктуационного разрушения связи;

$\tau_0$  – время, характерное для исследуемого материала. Обозначим:  $n_0$  – начальное число связей между кристаллитами в направлении  $\ell_0$ ;  $n(t)$  – число связей через время  $t$ ;  $P$  – нагрузка в направлении  $\ell_0$ . Тогда нагрузка на каждой связи составляет  $P/n(t)$ . Уменьшение энергии разрыва напряженной связи

$$\Delta U = \frac{\Delta \cdot P}{n(t)}, \quad \text{где } \Delta - \text{удлинение связи в}$$

предразрывном состоянии. Следовательно,

$$\tau_{\text{фл}} = \tau_0 \exp \frac{U_0 - \frac{\Delta \cdot P}{n(t)}}{kT}. \quad (4)$$

Уменьшение числа связей за промежуток времени  $dt$  равно:

$$dn(t) = \frac{-n(t)dt}{\tau_{\text{фл}}}. \quad (5)$$

Комбинируя выражения (4) и (5), имеем:

$$dt = -\tau_{\text{фл}} \frac{dn(t)}{n(t)} = -\tau_0 \exp \frac{U_0}{kT} \cdot \exp \left( \frac{-\Delta \cdot P}{kT \cdot n(t)} \right) \cdot \frac{dn(t)}{n(t)}. \quad (6)$$

Время до полного разрушения образца, определяемое полным распадом связей, составляет

$$\tau_{\text{разр}} = \int_0^{\tau_{\text{разр}}} dt = -\tau_0 \exp \frac{U_0}{kT} \int_0^0 \exp \left( -\frac{\Delta \cdot P}{kT \cdot n(t)} \right) \cdot \frac{dn(t)}{n(t)}. \quad (7)$$

Проведя интегрирование, окончательно получаем:

$$\tau_{\text{разр}} \approx \frac{n_0 kT}{\Delta \cdot P} \tau_0 \exp \frac{(U_0 - \frac{\Delta \cdot P}{n_0})}{kT}. \quad (8)$$

Начальное число связей до нагружения  $n_0$  пропорционально длине образца  $\ell_0$ . Таким образом, расчет качественно подтверждает зависимость времени разрушения от длины образца (см. рис. 5).

## ВЫВОДЫ

1. Исследованы механические характеристики гранулированных цеолитов NaA в условиях осевого и диаметального нагружений. Определены средние значения пределов прочности при осевом ( $\bar{\sigma}_\beta = 44$  МПа) и диаметральном ( $\bar{\sigma}_\phi = 22,8$  МПа) нагружениях.

2. При осевом сжатии обнаружено постадийное ступенчатое разрушение образцов.

3. При диаметральном сжатии разрушение образцов происходит путем объединения микротрещин вдоль линии образующей цилиндрической поверхности образца в продольную магистральную трещину.

4. Построены зависимости времени разрушения от длины образцов для этих двух случаев нагружения, и качественно объяснен различный характер разрушения.

5. Подтвержден фрактальный характер системы пор исследуемых объектов.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Химия и технология производства основной химической промышленности // *Труды НИОХИМ* / Под ред. В.Ф. Анапольского. Харьков: НИОХИМ, 1998, т. 71, с. 66.
2. Н.В. Кельцев. *Основы адсорбционной техники*. М.: «Химия», 1984, с. 592.
3. Е.Д. Щукин, А.И. Бессонов, С.А. Паранский. *Механические испытания катализаторов и сорбентов*. М.: «Наука», 1971, 56 с.
4. Л.М. Поляков, Э.И. Винокуров. Методики механических испытаний гранулированных цеолитов // *ВАНТ. Серия «Общая и ядерная физика»*. 1978, в. 2(2), с. 38-43.
5. В.И. Водопьянов, А.Н. Савкин, О.В. Кондратьев. *Курс сопротивления материалов*. Волгоград, 2013, с. 139.
6. Н.И. Кошкин, М.Г. Ширневич. *Справочник по элементарной физике*. М.: «Наука», 1974, 256 с.
7. Н.Н. Давиденков. О влиянии размеров образцов на их механические свойства // *Заводская лаборатория*. 1959, т. 26, в. 3, с. 319-320.

8. В.С. Иванова, А.С. Баланкин, И.Ж. Бунин, А.А. Оксогоев. *Синергетика и фракталы в материаловедении*. М.: «Наука», 1994, с. 384.  
9. Е. Федер. *Фракталы*. М.: «Мир», 1991, с. 254.  
10. В.Г. Бабак, Е.Д. Щукин. Прочность дисперсной пористой структуры в разных

напряженных состояниях // *Коллоидный журнал*. 1973, №5, с. 942-945.

11. В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.И. Томашевский. *Кинетическая природа прочности твердых тел*. М.: «Наука», 1974, с. 560.

*Статья поступила в редакцию 13.07.2016 г.*

## **МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ХАРАКТЕР РУЙНУВАННЯ ГРАНУЛЬОВАНИХ ЦЕОЛІТІВ NaA ПРИ КВАЗІСТАТИЧНОМУ НАВАНТАЖЕННІ**

*I.V. Lepin, E.I. Vinokurov, V.I. Sokolenko*

Представлено результати вимірювання міцності зразків цеолітів NaA циліндричної форми діаметром 2,5 мм і довжиною від 4 до 7,5 мм в умовах осевого та діаметрального стисків, а також залежності часу руйнування  $\tau_r$  від довжини зразка. Якісно пояснено механізми руйнування для цих умов навантаження. Підтверджено фрактальний характер системи пор досліджуваних об'єктів.

## **MECHANICAL PROPERTIES AND FRACTURE BEHAVIOR OF GRANULATED ZEOLITE NaA UNDER QUASISTATIC LOADS**

*I.V. Lepin, E.I. Vinokurov, V.I. Sokolenko*

The paper is concerned with the strength characteristics of cylindrically shaped NaA zeolite samples, 2.5 mm in diameter, and of length between 4 and 7.5 mm, measured under conditions of axial and diametral compressions. The distraction time of the samples versus its length is also presented. Qualitative explanation is given for the distraction mechanisms under the mentioned loading conditions. The fractal character of the pore system of the objects under study has been confirmed.