

УДК 541.17

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯС. И. КОНТОРОВИЧ, К. А. ЛАВРОВА, Г. М. ПЛАВНИК, Г. И. СЕРГЕЕВА,
Е. Д. ЩУКИН, академик П. А. РЕБИНДЕР**ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В НАПОЛНЕННЫХ
АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КСЕРОГЕЛЯХ**

Большой класс высокодисперсных пористых тел, используемых в промышленности в качестве разнообразных сорбентов, катализаторов и носителей (силика- и алюмосиликагели и др.) готовится обезвоживанием гидрогелей. Удаление воды из гидрогелей в процессе сушки сопровождается большой усадкой, которая в условиях нарастания жесткости из-за увеличения числа и прочности связей, приводит к возникновению в таких структурах внутренних напряжений, существенно понижающих их прочность и долговечность⁽¹⁾.

Данная работа посвящена экспериментальному изучению внутренних напряжений в наполненных порошками цеолитов алюмосиликатных ксерогелях, являющихся высокоэффективными катализаторами крекинга нефти⁽²⁾.

Внутренние напряжения изучались рентгеновским методом. Так как алюмосиликатный ксерогель аморфен, датчиком напряжений служили кристаллы самого наполнителя. Обычно внутренние напряжения в кристаллических телах проявляются в зависимости от их характера либо в сдвиге (макронапряжения, напряжения I рода), либо в уширении (микронапряжения, напряжения II рода) интерференционных линий на рентгенограммах. Авторами по уширению линий были исследованы микронапряжения в дисперсных пористых структурах кристаллических гидроксидов кальция и магния, а также двуводного гипса⁽³⁾.

Рассматриваемая система, состоящая из аморфного геля с вкрапленными в него кристаллами наполнителя, по своим свойствам существенно отличается от сплошных кристаллических материалов. В последних при появлении микронапряжений растяжение (сжатие) одного кристаллика компенсируется сжатием (растяжением) соседних, что рентгенографически проявляется в уширении интерференционных линий. В системе геля-наполнителя усадка геля затруднена адгезией геля к наполнителю. В результате гель будет растянут, а частицы наполнителя сжаты, что должно проявиться в сдвиге интерференционных линий от положения, соответствующего линиям ненапряженного образца. Таким образом, в алюмосиликатных образцах, состоящих из аморфного геля и кристаллического наполнителя, не только напряжения I рода, но и напряжения II рода, компенсирующиеся в микрообластях, должны давать сдвиг линий на рентгенограммах.

Рентгенограммы получались методом обратной съемки в камерах КРОС-1 и РКЭ на плоскую пленку с центра торцевой поверхности цилиндрических образцов. Использовалась трубка БСВ-2 с кобальтовым анодом. «Напряженные» образцы готовились сливанием раствора сернокислого алюминия и суспензии кристаллов наполнителя в растворе силиката натрия. После перехода образующегося при этом золя в гель из него вырезалась тонкая цилиндрическая пластинка, которая затем отмывалась от электролита и высушивалась при 100°С. Для уменьшения кри-

визны торцевой поверхности образцов и предотвращения растрескивания таблетки во время сушки устанавливались на торец и сверху накрывались стеклянной пластинкой с грузом. Ненапряженные образцы, образцы с «нулевыми» напряжениями, формовались из порошка, представляющего собой механическую смесь того же состава, и из порошка, полученного при тщательном разрушении, перетирании напряженного образца. Разрыв связей между структурообразующими элементами в ходе перетирания приводит к исчезновению упругих деформаций, вызванных как макро-, так и микронапряжениями (3).

В табл. 1 приведены рентгеновские данные (фиксировались отражения под углом $\theta \sim 72, 74$ и 79°), полученные для образцов геля, содержащих 60% (по весу) кристаллов цеолита типа NaA. Уменьшение расстояния l между интерференционными линиями на рентгенограмме напряженного образца по сравнению с величиной l механической смеси, являющейся, как отмечалось выше, системой с нулевыми напряжениями (табл. 1) показывает, что кристаллы наполнителя действительно сжаты. Величина напряжений, определяемая величиной $\Delta d/d$, достигает $\sim 0,08\%$ ($\theta \sim 74^\circ$). Тщательное разрушение напряженного образца приводит к полной релаксации внутренних напряжений — величина $\Delta d/d$ уменьшается до нуля — это указывает на упругий характер деформации кристаллов цеолита и позволяет по величине $\Delta d/d$ оценивать величину внутренних напряжений в структуре, достигающих, как показывает приближенный расчет, нескольких десятков кГ/см^2 .

Таблица 1		
l , мм	θ , град	$\Delta d/d$, %
Механическая смесь		
16,40	78,85	0
25,65	73,67	0
28,90	72,08	0
«Напряженный» образец		
16,45	79,01	0,055
23,35	73,82	0,075
28,65	72,49	0,053
Образец после разрушения		
16,40	78,85	0
25,65	73,67	0
28,90	72,08	0

Систематическое изучение влияния содержания и дисперсности наполнителя на величину напряжения было проведено на модельной структуре алюмосиликатного ксерогеля, наполненного порошком кристаллов флюорита. Будучи нерастворим в воде, кислотах и щелочах, фтористый кальций может быть введен в гель тем же способом, что и кристаллы цеолитов. Использование этого порошка, дающего, в отличие от кристаллов цеолитов, значительно более четкие интерференционные линии на рентгенограммах и обладающего в полтора раза большей плотностью, позволило исследовать внутренние напряжения в ксерогелях при относительно малых (по объему) содержаниях наполнителя.

На рис. 1 представлены результаты рентгеновского исследования деформации кристаллов флюорита (фиксировались отражения от плоскости [440]) в ксерогелях, содержащих различное количество наполнителя. С увеличением концентрации исходного порошка флюорита (рис. 1, кривая 2), содержащего 22% фракцию частиц с размерами (эффективным радиусом) от 15 до 6 μ , остаточные внутренние напряжения в ксерогелях сначала растут, достигая максимума при 30%, а затем уменьшаются. В образцах с 80% наполнителя напряжения равны нулю. С увеличением дисперсности наполнителя (в результате вибропомола и отделения частиц больших 2 μ) величина $\Delta d/d$ в том же интервале концентраций непрерывно уменьшается (рис. 1, кривая 1). При этом значения $\Delta d/d$ структур, содержащих высокодисперсный наполнитель в количестве большем 18%, ниже, чем значения $\Delta d/d$ структур с исходным флюоритом.

В связи с тем, что с увеличением числа частиц наполнителя в единице объема геля жесткость структуры увеличивается, можно было ожидать роста величины внутренних напряжений с увеличением содержания и дис-

перности наполнителя (⁴). Обнаруженное нами уменьшение величины $\Delta d/d$ в широком интервале концентраций связано, по-видимому, с тем, что развивающиеся в таких структурах напряжения превосходят адгезионную прочность геля, приводя к его отслаиванию от поверхности частиц наполнителя — к образованию трещин, что обеспечивает частичную релаксацию напряжений. Таким образом, уменьшение величины остаточных напряжений с увеличением содержания наполнителя является, по-видимому, следствием увеличения в структуре числа дефектов, величина которых определяется размером частиц наполнителя.

Это объяснение согласуется с полученными нами ранее данными (⁵) о резком уменьшении прочности алюмосиликатного катализатора при увеличении в нем содержания грубодисперсного наполнителя — увеличение числа крупных дефектов не может компенсировать положительного влияния на прочность уменьшения величины остаточных внутренних напряжений.

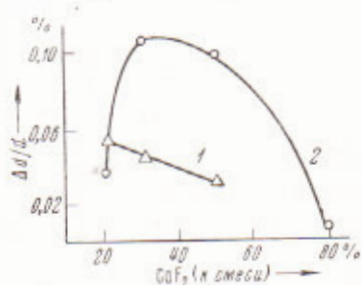


Рис. 1. Зависимость неодородности упругой деформации решетки от содержания и дисперсности наполнителя; плоскость отражения [440]. 1 — CaF_2 после помола в вибромельнице, 2 — исходный порошок CaF_2

Меньший уровень внутренних напряжений в структурах, содержащих высокодисперсный наполнитель (рис. 1, кривая 1), связан, по-видимому, не столько с релаксацией напряжений из-за отслаивания геля от поверхности наполнителя, сколько с меньшими внутренними напряжениями, возникающими в процессе сушки из-за более однородной усадки геля в присутствии мелких частиц наполнителя. Об этом свидетельствует резкое увеличение прочности образцов при увеличении дисперсности наполнителя (⁶).

Как уже отмечалось, эффект сдвига интерференционных линий на рентгенограммах исследуемых образцов может быть результатом действия как макро-, так и микронапряжений. Для разделения этих эффектов обычно пользуются методом «разрезания» образцов (⁶). В связи с этим нами изучались величина и знак деформаций кристаллов наполнителя в образцах (50% флюорита к смеси) до и после их «разрезания», осуществлявшегося стачиванием образцов параллельно (на треть радиуса по периферии образца) и перпендикулярно (на две трети высоты) оси цилиндрической таблетки (рентгенограммы до и после разрезания снимались с одного и того же места — с центра торцевой поверхности). Если обнаруживаемое рентгенографически в таких образцах сжатие кристаллов наполнителя ($\Delta d/d = 0,7$ и $0,9$ в центре соответственно верхней и нижней торцевой поверхности таблетки) является результатом совместного действия микро- и макронапряжения, то, очевидно, разрезание образца, приводящее к релаксации макронапряжений, должно изменить величину сдвига — уменьшить или увеличить его в зависимости от вызываемых напряжениями I рода сжимающих или растягивающих деформаций*.

Оказалось, что «разрезание» образцов параллельно и перпендикулярно оси цилиндрической таблетки практически не изменило величины сдвига интерференционных линий. Этот результат показывает, что величина макронапряжений невелика (в пределах ошибки измерения), и обнаруженный нами сдвиг в основном определяется действием микронапряжений, т. е. сжатие кристаллов наполнителя компенсируется растяжением близлежа-

щих кристаллов.

Оказалось, что «разрезание» образцов параллельно и перпендикулярно оси цилиндрической таблетки практически не изменило величины сдвига интерференционных линий. Этот результат показывает, что величина макронапряжений невелика (в пределах ошибки измерения), и обнаруженный нами сдвиг в основном определяется действием микронапряжений, т. е. сжатие кристаллов наполнителя компенсируется растяжением близлежа-

* Анализ конкретных условий сушки цилиндрических таблеток гидрогеля дает основание предполагать, что макронапряжения, возникающие из-за неоднородности высыхания образца по объему, приведут к растяжению кристаллов наполнителя в центре торцевой поверхности образца.

щих участков геля. Таким образом, определяемые по сдвигу интерференционных линий наполнителя напряжения действительно являются напряжениями II рода.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
10 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Д. Шукин, С. И. Конторович, Кинетика и катализ, 9, в. 5, 1134 (1968).
² Я. И. Зельцер, Е. М. Брещенко и др., Сборн. тр. Грозн. нефт. н.-и. инст., № 26 (1970). ³ Е. Д. Шукин, С. И. Конторович и др., ДАН, 173, № 1, 139 (1967). ⁴ Г. И. Крус, А. Т. Санжаровский, Лакокрасочные материалы и их применение, № 3, 27 (1970); № 4, 44 (1970). ⁵ С. И. Конторович, К. А. Лаврова и др., ДАН, 191, № 3, 635 (1970).