УДК 678

Морфология и свойства полых стеклянных микросфер. Часть 2. О взаимосвязи геометрии полых стеклянных микросфер и их потребительских свойств.

Morphology and properties of hollow glass microspheres. Part 2. On the relationship between the geometry of hollow glass microspheres and their consumer properties.

Л.В. ПЛЕШКОВ, А.Н. ТРОФИМОВ, А.В. БАЙКОВ, А.А. СМИРНОВ

L.V. PLESHKOV, A.N. TROFIMOV, A.V. BAYKOV, A.A. SMIRNOV

АО «НПО Стеклопластик»
NPO Stekloplastic
marinanv61@mail.ru

На примере полых стеклянных микросфер марки МС-ВП-А9 гр.2 произведена оценка вариативности размеров, плотности и прочности микросфер в пределах одной единовременно наработанной партии. Исследована зависимость плотности и прочности полых стеклянных микросфер от их диаметра. Исследована кинетика разрушения полых стеклянных микросфер в процессе их нагружения гидростатическим давлением.

Ключевые слова: полые стеклянные микросферы, распределение, микрофотография, диаметр, толщина, разнотолщинность, гистограмма, плотность, прочность, удельная прочность, давление, разрушение

Using the example of hollow glass microspheres of the MS-VP-A9 gr.2 type the variability of the size, density, and strength of microspheres within a single batch was estimated. The dependence of the density and strength of hollow glass microspheres on their diameter has been studied. The kinetics of destruction of hollow glass microspheres during their loading by hydrostatic pressure is investigated.

Keywords: hollow glass microspheres, histogram, distribution, micrograph, diameter, thickness, thickness difference, density, strength, specific strength, pressure, fracture

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-1-2-33-37

Введение

Из всего многообразия физических свойств полых стеклянных микросфер (ПСМ) можно выделить две главные характеристики, на которые прежде всего ориентируются потребители, это прочность и плотность. Принято считать, что основным параметром, определяющим прочность ПСМ, является их плотность, которая, в свою очередь, определяется относительной толщиной стенки микросфер (отношением толщины к диаметру) [1–4]. Чем больше относительная толщина стенки ПСМ, тем большее гидростатическое давление или другое механическое воздействие требуется для её разрушения. Однако существует еще один фактор, который в значительной степени определяет их прочность, – это вариативность толщины стенки в пределах каждой отдельно взятой микросферы. Большая разнотолщинность стенок ПСМ приводит к тому, что их прочность оказывается существенно ниже ожидаемой [5]. Подробное рассмотрение влияния фактора разнотолщинности стенок ПСМ на их прочностные свойства – это тема следующей статьи настоящего цикла.

Уровень технических характеристик полых стеклянных микросфер в решающей степени определяется их морфологией [1, 3, 4, 6]. Учитывая сложные физико-химические процессы, происходящие во время формообразования ПСМ, их размеры (диаметр) и толщина стенок варьируются в весьма широких пределах даже в объеме одной единовременно наработанной партии и не могут быть однозначно детерминированы [6]. Поэтому эти показатели и, соответственно, основные потребительские характеристики (плотность и прочность) микросфер, определяются только законами распределения их вероятностей [4]. По этой причине компании-производители ПСМ в сопроводительной документации на свою продукцию значения основных технических характеристик указывают, как правило, с некоторым допуском вокруг определенного среднего значения. Так, например, величина допуска на показатель плотности всех шестнадцати основных марок полых стеклянных микросфер от компании Trelleborg Offshore UK Ltd составляет примерно ±10%. Примерно такую же вариативность плотности на свою продукцию заявляют все основные мировые производители ПСМ (Potters Industries LLC., 3M Company, АО «НПО Стеклопластик» и др.).

Самые большие проблемы обычно возникают при определении наиболее вариативного показателя – прочности полых стеклянных микросфер. Так, например, в пределах одной конкретной марки, даже в пределах одной единовременно наработанной партии величина отклонения показателя плотности относительно её среднего значения составляет обычно 10–20%, в то время как отклонение прочностных показателей может достигать 80% [4]. Еще больше усложняет проведение исследований то, что до сих пор не оптимизирован выбор критерия прочности полых микросфер. В настоящее время большинство мировых производителей ПСМ при определении прочностных характеристик своей продукции используют методику, основанную на определении величины гидростатического давления, при котором происходит разрушение 10% микросфер от первоначальной массы анализируемой навески. Однако потребителям ПСМ интересна также и кинетика разрушения микросфер, поскольку эта информация представляет большой практический интерес.

В настоящей статье приведены результаты очередного цикла исследований по изучению влияния морфологии полых стеклянных микросфер на их технические характеристики и предпринята

попытка разобраться в физической природе этих взаимосвязей. Исследована кинетика разрушения ПСМ и количественно оценена степень влияния геометрии полых стеклянных микросфер марки МС-ВП А9 2 гр. на их основные потребительские свойства.

Основная часть

Исследованиями, ранее проведенными в АО «НПО Стеклопластик», было показано, что существует определенная взаимосвязь между плотностью и прочностью полых стеклянных микросфер и их размерами [4]. На рис. 1 приведены кривые весового распределения по размерам четырех марок промышленных ПСМ различной плотности от АО «НПО Стеклопластик».

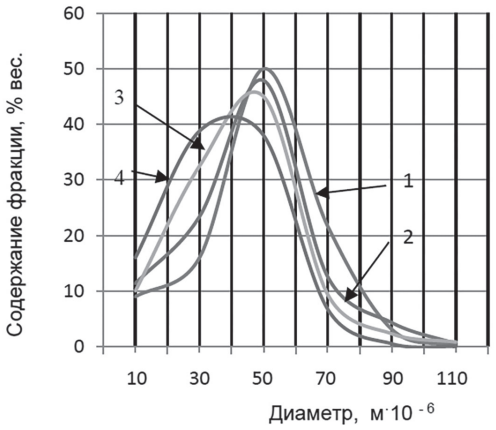

Рис. 1. Кривые распределения по диаметру полых стеклянных микросфер различной плотности от АО «НПО Стеклопластик»: *1* – МС-В 1Л (0,18 г/см³); *2* – МС-В 2Л (0,23 г/см³); *3* – МС-В гр.3 (0,28 г/см³); *4* – МС-В гр.5 (0, 39 г/см³).

Как видно из приведенных данных, средний диаметр микросфер снижается по мере увеличения их плотности. В работе [4] было показано, что с увеличением средней плотности происходит также снижение значений моды и медианы кривых распределения. Так, например, расчетное значение моды на графике весового распределения (рис. 1) легких микросфер марки МС-ВП 1Л (кривая *1*) равно 50 мкм, а у более тяжелых МС-ВП гр.5 (кривая *4*) – 40 мкм,

Очевидно, что полые стеклянные микросферы с более высокой плотностью должны иметь и большую прочность (рис.2а). В свою очередь, чем выше прочность ПСМ, тем меньше средний диаметр микросфер этой марки (рис. 2б).

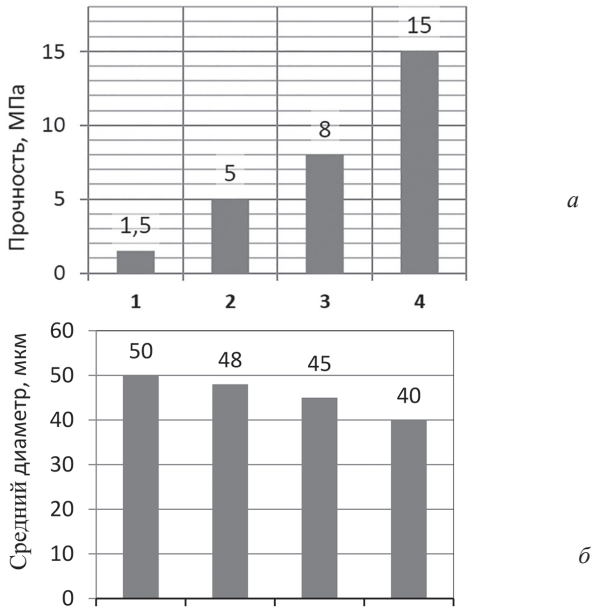

Рис. 2. Прочность (а) и диаметр (б) полых стеклянных микросфер различной плотности от АО «НПО Стеклопластик»: *1* – МС-ВП 1Л (0,18 г/см³); *2* – МС-ВП 2Л (0,23 г/см³); *3* – МС-ВП гр.3 (0,28 г/см³); *4* – МС-ВП гр.5 (0, 37 г/см³).

Такая зависимость среднего диаметра ПСМ от их плотности, а следовательно, и прочности, характерна для продукции от всех ведущих мировых производителей. Так, например, средний диаметр легких микросфер от компании 3М (США) марки К15 (плотность – 0,15 г/см³, прочность – 2,1 МПа) составляет около 70 мкм, а диаметр более тяжелых и более прочных ПСМ марки К46 (плотность – 0,46 г/см³, прочность – 42 МПа) – 40 мкм [2]. В таблице 1 представлены характеристики ПСМ группы Q-Cel Grades различной плотности от компании Potters Industries LLC.

Таблица 1. Характеристики ПСМ группы Q-Cel Grades различной плотности от компании Potters Industries LLC.

Марка ПСМ	Плотность, г/см³	Прочность, МПа	Диаметр, (не более) мкм*
6014	0,16	1,7	100
6019	0,21	3,4	80
7023S	0,26	5,2	80
6042S	0,49	13,8	60

* Компания Potters Industries LLC указывает наибольший диаметр микросфер, в котором находится 95% всего объема ПСМ данной марки. Средний диаметр микросфер обычно составляет около 50% от диметра самых крупных ПСМ.

Таким образом, плотность промышленных ПСМ определяет не только уровень средней прочности микросфер той или иной марки, но и их средний диаметр. Естественно предположить, что подобные взаимосвязи должны наблюдаться также и в пределах одной конкретной марки полых стеклянных микросфер.

Для проведения запланированных исследований на промышленной установке АО «НПО Стеклопластик» была наработана партия полых стеклянных микросфер с характеристиками, соответствующими ПСМ марки МС-ВП А9 гр. 2. Для всех экспериментальных исследований, проведенных в рамках настоящей работы, использовались микросферы только из этой единовременно наработанной партии. На рис. 3 представлена электронная микрофотография случайной выборки этих микросфер.

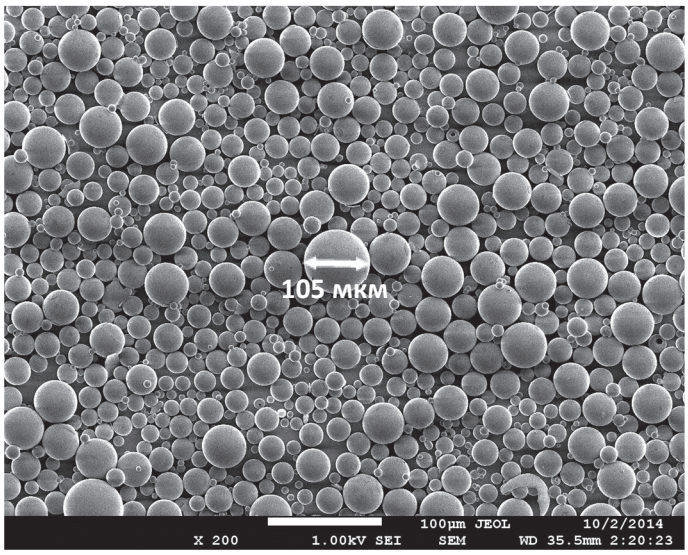

Рис. 3. Электронная микрофотография полых стеклянных микросфер марки МС-ВП А9 гр.2.

Даже без подробного статистического анализа видно, что основную массу изготовленных ПСМ составляют микросферы диаметром 30–60 мкм. В этом размерном диапазоне находится около 60% от всей массы анализируемой выборки. Однако общий разброс диаметров исходных микросфер гораздо шире и составляет от 10 до 120 мкм. На рис. 4 приведены дифференциальные кривые распределения микросфер этой марки по их диаметру. Исследования проводились с помощью ситового (кривая *1*) и лазерного (кривая *2*) анализаторов размеров микрочастиц.

Подобное распределение промышленных микросфер по их размерам характерно для всех марок ПСМ от всех основных мировых производителей [8, 9]. Как видно из приведенных на рис. 4 данных, результаты определения среднего диаметра микросфер с помощью лазерного анализатора (количественное распределение) могут заметно отличаться от результатов замеров, проведенных с помощью ситового оборудования (весовое распределение). Причины этого различия были подробно рассмотрены в работе [4]. Из

приведенных на рис. 4 данных также видно, что основную массу (около 92%) анализируемых ПСМ составляют микросферы размером от 10 до 80 мкм.

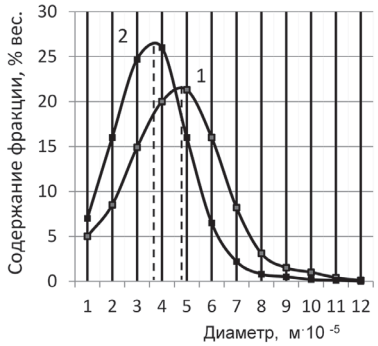

Рис. 4. Кривые распределения полых стеклянных микросфер марки МС-ВП А9 гр.2: *1* – построенная методом ситового анализа; *2* – построенная с помощью лазерного анализатора

Неожиданным оказался относительно большой объем как в количественном (около 20%), так и в весовом (около 13%) измерении микросфер малого (менее 20 мкм) диаметра. Микроструктурный анализ показал, что эту размерную группу во многом определяют плохо сформировавшиеся микросферы, имеющие, как правило, небольшой диаметр, осколки более крупных ПСМ, разрушившихся в процессе ситования, а также различные инородные включения.

Учитывая относительно высокое содержание микросфер малого диаметра, а также других микрочастиц размером менее 20 мкм, можно предположить, что влияние этой размерной группы на плотность и прочность исходных ПСМ сравнительно велико. Для проверки этого предположения методом ситования от основной массы исходных микросфер марки МС-ВП-А9 гр.2 были отделены ПСМ и другие микрочастицы размером менее 20 мкм. На рис. 5 приведена кривая размерного распределения микросфер диаметром более 20 мкм. Для сравнения там же приведена кривая распределения исходных, не сеяных ПСМ.

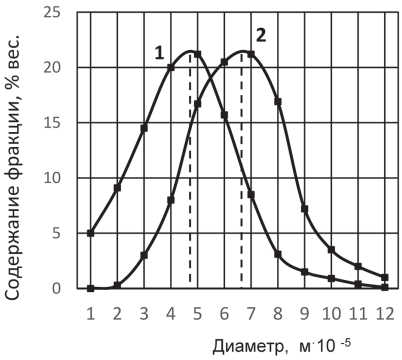

Рис. 5. Кривые весового распределения по размерам полых стеклянных микросфер марки МС-ВП А9 гр.2: *1* – исходные микросферы; *2* – сеяные микросферы диаметром более 20 мкм.

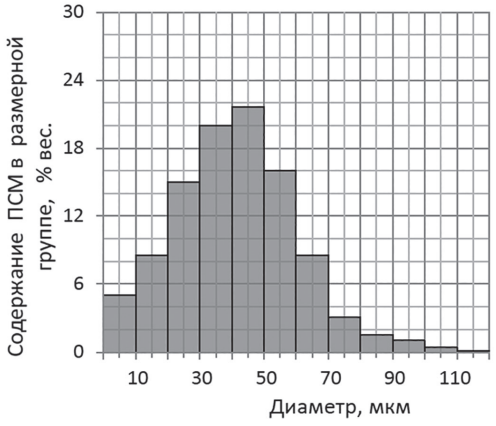

Рис. 6. Гистограмма весового распределения исходных ПСМ марки МС-ВП А9 гр. 2.

Из представленных данных видно, что в результате удаления микросфер размером менее 20 мкм произошло смещение кривой распределения в сторону больших диаметров. В то же время прочность микросфер, оставшихся после ситования, снизилась по сравнению с исходными ПСМ (табл. 2). Однако это снижение не привело к заметному уменьшению удельных прочностных характеристик микросфер, поскольку произошло почти пропорциональное снижение как плотности (на 7%), так и прочности микросфер (на 6%).

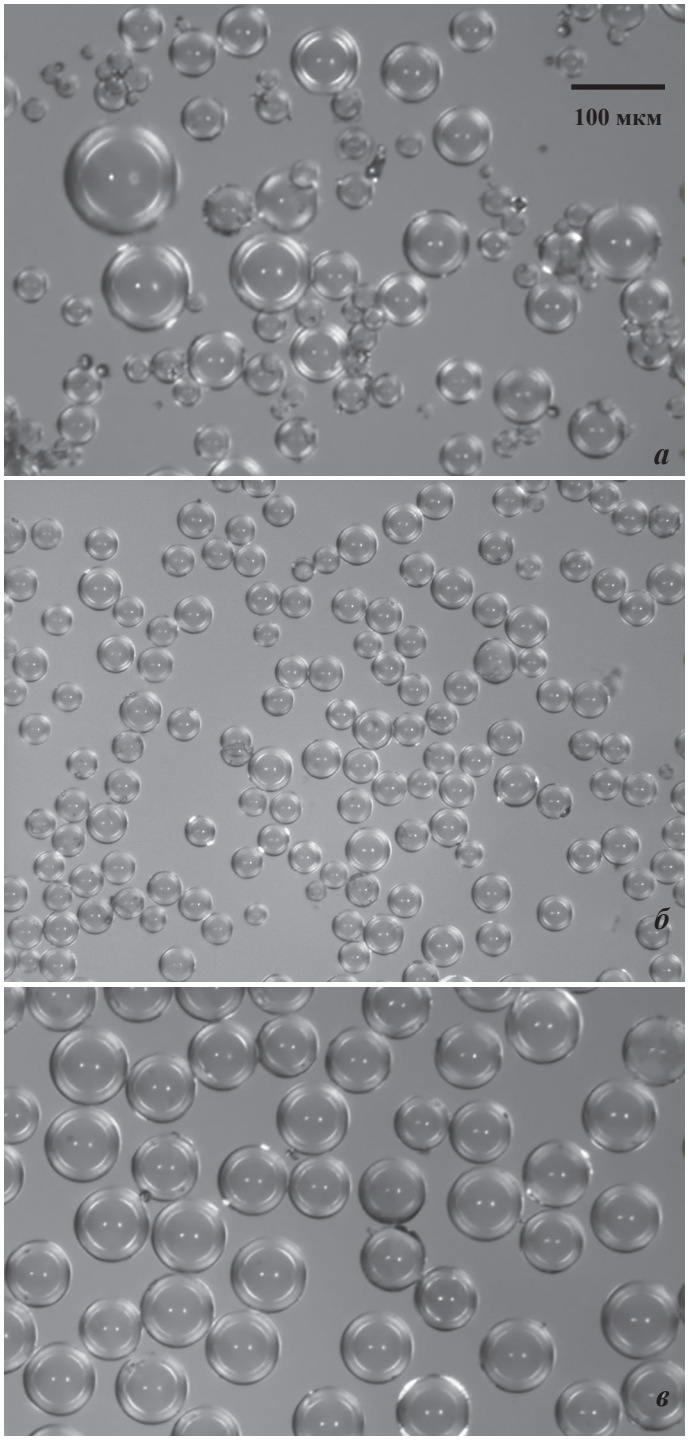

Рис. 7. Оптические микрофотографии полых стеклянных микросфер марки МС-ВП А9 гр.2: а – исходные ПСМ; б – ПСМ размером 20–40 мкм; в – ПСМ размером 60–80 мкм.

Для более детального исследования влияния морфологии полых стеклянных микросфер на их технические характеристики исходные ПСМ марки МС-ВП А9 гр.2 методом ситования разделялись на более узкие размерные группы. При помощи ситового анализатора микрочастиц HOSOKAWA e200LD исходные микросферы были разделены на двенадцать фракций (групп) с более узким (10 мкм) размерным диапазоном. На рис. 6 приведена гистограмма весового распределения этих размерных групп.

В качестве визуального примера возможностей ситового разделения на рис. 7 приведены оптические микрофотографии исходных ПСМ, а также изображения двух размерных групп этих микросфер с размахом в 20 микрон. Как видно, метод ситования позволяет достаточно точно распределять исходные полые стеклянные микросферы по размерам.

Таблица 2. Показатели плотности и прочности для ПСМ разных диаметров.

Показатели	ПСМ исходные	ПСМ более 20 мкм
Плотность, г/см^3	0,241	0,224
Прочность, МПа	6,35	6,0
Удельная прочность, см	263485	267857

Для всех размерных групп анализируемых микросфер были определены плотность и прочность. Результаты этих измерений в виде графической зависимости этих показателей от диаметра ПСМ представлены на рис. 8. Из представленных данных видно, что плотность и прочность микросфер увеличиваются по мере уменьшения среднего диаметра размерной группы. При этом скорость (градиент) изменения прочности ПСМ гораздо выше скорости изменения их плотности. Так, например, прочность микросфер диаметром около 30 мкм в 4,2 раза выше, чем прочность ПСМ этой же марки диаметром 90 мкм, в то время как плотность микросфер этих размерных групп разнится только в 1,5 раза.

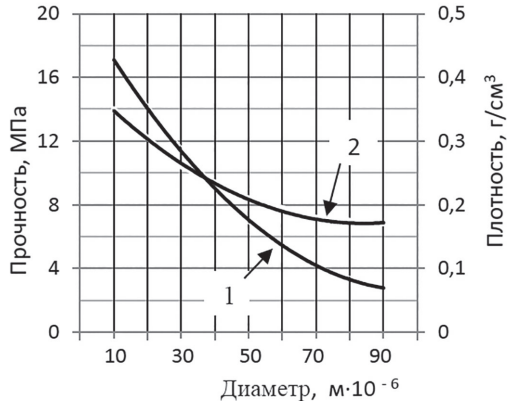

Рис. 8. Изменение прочности (кривая *1*) и плотности (кривая *2*) ПСМ марки МС-ВП А9 гр.2 в зависимости от их диаметра.

Для того, чтобы однозначно гарантировать потребителям достижение заявленных прочностных характеристик, фактическая прочность полых стеклянных микросфер от ведущих мировых производителей, как правило, несколько выше, указанной в технических условиях на данную марку ПСМ. Так, например, уровень прочности, заявленный в технических условиях для микросфер марки МС-ВП А9 гр. 2 от АО «НПО Стеклопластик», составляет 5 МПа, в то время как замеренная (фактическая) величина гидростатического давления, вызвавшего разрушение 10% этих микросфер составляет около 6,4 МПа (таблица 2).

На рис. 9 приведены результаты исследования кинетики разрушения микросфер в зависимости от величины действующего гидростатического давления.

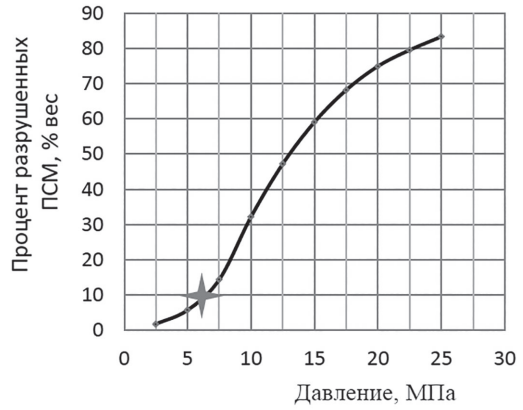

Рис. 9. Зависимость относительного весового количества разрушенных микросфер МС-ВП А9 гр.2 от величины гидростатического давления (– значения, соответствующие заявленным техническим характеристикам исходных ПСМ).

Из представленных данных видно, что наиболее интенсивное разрушение микросфер начинается при давлении 6–7 МПа. При этом уровне нагружения оказываются разрушенными около 10–12% от общей массы анализируемых микросфер, что соответствует определенной по стандартным методикам заявленной фактической прочности (6,4 МПа) исходных ПСМ этой марки. При дальнейшем росте давления интенсивность разрушения микросфер резко возрастает, и при давлении 25 МПа оказываются разрушенными более 80% ПСМ.

Если после первого стандартного испытания провести вторичное нагружение оставшихся целыми микросфер марки МС-ВП А9 гр.2, то окажется, что их прочность, определенная по общепринятой методике, составит уже около 8 МПа (рис. 9). Таким образом, нагружая микросферы гидростатическим давлением до определенного уровня и удаляя затем методом флотации осколки разрушенных ПСМ можно существенно повысить прочностные характеристики микросфер, оставшихся неразрушенными. Естественно, что при таком способе отбора значительная часть микросфер теряется. Тем не менее, этот прием многие компании-производители ПСМ используют для получения особо прочных полых стеклянных микросфер.

При создании конструкционных синтактовых композитов низкой плотности на основе ПСМ важно не только абсолютное значение прочности исходных микросфер, но и уровень их удельной прочности, характеризующейся отношением прочности ПСМ к их плотности. Поэтому при использовании описанного выше метода отбраковки ПСМ низкой прочности необходимо также контролировать и уровень относительной прочности неразрушенных микросфер. Как уже отмечалось выше (рис. 8), градиент изменения прочности ПСМ, остающихся после нагружения, гораздо выше скорости изменения их плотности. Следовательно, по мере поэтапного увеличения давления и разрушения менее прочных микросфер удельная прочность остающихся ПСМ должна увеличиваться (рис. 10).

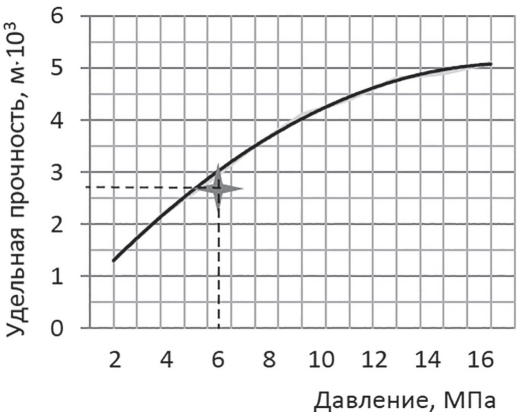

Рис. 10. Изменение удельной прочности микросфер, оставшихся не разрушенными, в зависимости от величины гидростатического давления (– значения, соответствующие исходным микросферам).

Очевидно, что по мере роста давления начинают разрушаться наименее прочные микросферы большого диаметра, а средний диаметр ПСМ, остающихся целыми, уменьшается (рис. 11). Так, например, удельную прочность микросфер марки МС-ВП А9 гр. можно повысить в 1,8 раза, однако при этом будет потеряно (отбраковано) примерно 65% от исходной массы ПСМ (рис. 9), а средний диаметр оставшихся микросфер составит менее 20 мкм (рис. 11).

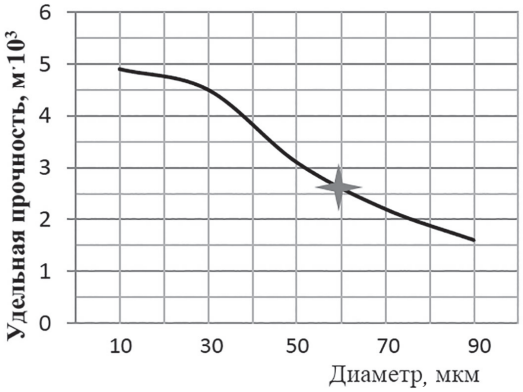

Рис. 11. Зависимость удельной прочности ПСМ в зависимости от их диаметра (– значения, соответствующие исходным микросферам).

Заключение

Плотность и прочность промышленных полых стеклянных микросфер увеличиваются по мере уменьшения их диаметра. Поскольку скорость (градиент) изменения прочности ПСМ гораздо выше скорости изменения их плотности, удельная прочность микросфер малого диаметра выше, чем у ПСМ большого диаметра. Таким образом, удаляя методом ситования определенную часть микросфер большого диаметра, можно повышать удельную прочность оставшихся ПСМ.

Нагружая микросферы гидростатическим давлением до определенного уровня и удаляя затем методом флотации осколки разрушенных ПСМ, можно существенно повысить как абсолютные, так и удельные прочностные характеристики оставшихся неразрушенными микросфер. Однако, учитывая трудоемкость этой операции и большие потери ПСМ, стоимость, отобранных таким образом высокопрочных микросфер, становится весьма высокой. Однако при изготовлении особо ответственных изделий эта процедура может быть вполне оправданной.

Литература

1. M. Porfiri, N. Gupta. Effect of volume fraction and wall thickness on the elastic properties of hollow particle filld composites. Composites. Part 2, September. 2008, p. 169.
2. ZhuoChen, Shixiong Huang, Bingyan Jiang/ Syntactic for prepared with glass hollow spheres of designed size and wall thickness ratio. Advanced Materials Research Vols. 1061–1062. 2015 pp. 129–132.
3. N. Gupta, E. Woldesenbet. Microballoon wall thickness effects on properties of syntactic forms. Cellur Plastics, 6, 2004 pp. 461–480.
4. Трофимов А.Н., Плешков Л.В., Байков А.В., Стогова И.В. Морфология и свойства полых стеклянных микросфер. Пластические массы, 2020, №11–12, с. 15–19.
5. Байков А.В., Корохин Р.А., Солодилов В.И., Горенберг А.Я., Иванова-Мумжиева В.Г., Зверева У.Г., Куперман А.М. Влияние фракционирования стеклянных микросфер на упруго-прочностные свойства синтактиков. Композиты и наноструктуры. Т. 9, №1, 2017.
6. Асланова М.С., Стеценко В.Я., Шустров А.Ф. Полые неорганические сферы. Химическая промышленность за рубежом, №9, 1981, НИИТЭХИМ с. 33–50.
7. Будов В.В., Стеценко В.Я. Выбор состава стекла для получения полых микросфер. Стекло и керамика. №8, 1988, «Стройиздат» с.15–16.
8. Ruoxuan Huang, Peifeng Li. Elastic behavior and failure mechanism in epoxy syntactic forms: The effect of glass microballoon volume fractions. Composites Part B 78, 2015, p. 403.
9. H.S. Kim, P. Plubrai. Manufacturing and failure mechanisms of syntactic form under compression. Composites: Part A 35, 2004, p. 1010.