

Морфология и свойства полых стеклянных микросфер.

Часть 4. О кинетике разрушения полых стеклянных микросфер под действием гидростатического давления и методах повышения их прочности.

Morphology and properties of hollow glass microspheres.

Part 4. On the kinetics of the destruction of hollow glass microspheres under the action of hydrostatic pressure and methods for increasing their strength.

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

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

АО «НПО Стеклопластик»

NPO Stekloplastic

marinanv61@mail.ru

Исследована кинетика разрушения полых стеклянных микросфер (ПСМ) различных размерных групп. Показано, что, удалив методом ситования из исходной партии определенную часть микросфер большого диаметра, можно существенно повысить удельную прочность оставшихся ПСМ.

Ключевые слова: полые стеклянные микросферы, диаметр, размерная группа, плотность, прочность, нагружение, разрушение, удельная прочность, флотация, ситование (просеивание)

The kinetics of destruction of hollow glass microspheres (HGM) of various size groups is investigated. It is shown that removing a certain part of large-diameter microspheres from the initial batch by sieving can significantly increase the specific strength of the remaining HGM.

Keywords: hollow glass microspheres, diameter, size group, density, strength, loading, fracture, specific strength, flotation, sieving

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-5-6-44-46

Введение

В ближайшем будущем основные усилия производителей полых стеклянных микросфер (ПСМ) по-прежнему будут сосредоточены на повышении их удельных прочностных характеристик и уменьшении вариабельности их геометрических параметров. С этой целью, помимо совершенствования основной технологии формования ПСМ, все шире начинают внедряться и некоторые другие технологические приемы. Как уже отмечалось в предыдущих статьях настоящего цикла [1, 2], один из наиболее эффективных способов повышения прочности исходных ПСМ аналогичен общепринятой стандартной методике определения прочности полых стеклянных микросфер. Этот метод предусматривает гидростатическое нагружение ПСМ до определенного давления, при котором происходит разрушение 10% микросфер (по весу) [3]. Очевидно, что в процессе нагружения в первую очередь будут разрушаться наиболее дефектные, наименее прочные микросферы, а средняя прочность оставшихся, неразрушенных микросфер будет выше, чем у исходной партии. После повторного гидростатического нагружения, при более высоком давлении, можно выделить микросферы с еще большей прочностью. К сожалению, вышеописанная технология отбора высокопрочных микросфер очень трудоемка, требует сложного технологического оборудования, и при этом теряется (разрушается) значительная часть микросфер. Поэтому стоимость высокопрочных микросфер, отобранных методом гидростатического нагружения, становится весьма высокой.

В настоящее время в АО «НПО Стеклопластик» разработан другой, более простой метод отбора микросфер с наиболее высокой удельной прочностью. Этот способ основан на разделении методом ситования исходных микросфер на несколько размерных групп. В работах [2, 4] было показано, что плотность и прочность промышленных полых стеклянных микросфер практически всех марок от всех ведущих мировых производителей увеличиваются по мере уменьшения их диаметра. Поскольку скорость (градиент) изменения прочности ПСМ по мере уменьшения их размера

гораздо выше скорости изменения их плотности, удельная прочность выделенных микросфер малого диаметра также выше, чем у исходных. Таким образом, удаляя из первоначальной выборки определенную часть микросфер большого диаметра, можно заметно повысить удельную прочность оставшихся ПСМ, а, следовательно, и повысить механические характеристики синтактовых композитов на их основе [5]. В работе [4] были исследованы механические свойства синтактовых композитов, наполненных полыми стеклянными микросферами различного диаметра. Было показано, что прочность синтактового композита на основе микросфер размером 25–56 мкм примерно на 10% выше прочности материала, наполненного исходными ПСМ со средним диаметром около 50 мкм. К сожалению, в доступных информационных материалах нет сведений о степени изменения прочностных характеристик полых стеклянных микросфер по мере их разделения на узкие (не более 20 мкм) размерные диапазоны, которые охватывали бы весь размерный ряд исходных ПСМ (10–120 мкм). Кроме этого, остается неизученной кинетика разрушения полых стеклянных микросфер различных размерных групп при гидростатическом нагружении. В настоящей статье на примере промышленных полых стеклянных микросфер марки МС-ВП А9 гр.2, рассортированных ситовым методом на несколько размерных диапазонов, определен средний уровень плотности и удельной прочности ПСМ для каждой размерной группы. На основе проведенных экспериментальных исследований с помощью регрессионного анализа получены аналитические зависимости, позволяющие определить плотность и прочность микросфер любых размерных групп, выделенных из исходной выборки ПСМ марки МС-ВП А9 гр.2. Кроме этого, проведены исследования кинетики разрушения ПСМ для каждого размерного ряда.

Основная часть

Использование метода ситования позволяет получать ПСМ с очень узким (± 5 мкм) размерным диапазоном [1, 2]. С помощью ситового анализатора HOSOKAWA ALPIN e200 LS исходная

партия промышленных полых стеклянных микросфер марки МС-ВП А9 гр.2 была разделена на 5 размерных групп (менее 20 мкм, 20–40 мкм, 40–60 мкм, 60–80 мкм и 80–100 мкм). По стандартным методикам для каждого размерного диапазона были определены средние значения диаметра, плотности и прочности микросфер каждого размерного ряда. На рис. 1 приведено графическое изображение зависимости плотности $\gamma_{\text{ПСМ}}$ и прочности (P) полых стеклянных микросфер марки МС-ВП А9 гр. 2 от их диаметра (D).

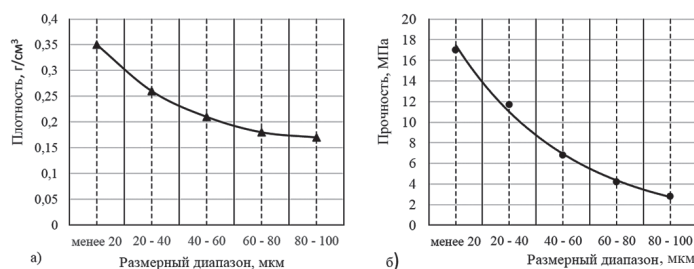


Рис. 1. Зависимости плотности (а) и прочности (б) полых стеклянных микросфер марки МС-ВП А9 гр.2 от их диаметра (D).

Зависимость плотности ПСМ от их диаметра (рис. 1а) носит степенной характер и хорошо описывается следующим безразмерным уравнением регрессии:

$$Y = 0,5 \cdot X^{-0,7}, \quad (1)$$

где X – независимая переменная (регрессор), характеризующая средний диаметр (D) микросфер в выбранном для анализа размерном диапазоне; Y – критериальная переменная, определяющая средний уровень плотности ПСМ данного размерного ряда.

Очевидно, что уравнение (1) в исходном виде неудобно для практического использования. Поэтому эта зависимость была преобразована в другое уравнение регрессии, которое позволяет количественно оценить среднее значение плотности ПСМ для каждого размерного ряда. Для этого было использовано уравнение, с помощью которого можно рассчитать плотность полых стеклянных микросфер по значению относительной толщины их стенки [2]:

$$\gamma_{\text{ПСМ}} = \gamma_{\text{ст}} \left(1 - \left(1 - \frac{2t}{D}\right)^3\right) \quad (2)$$

где $\gamma_{\text{ст}}$ – плотность стекла, t и D – толщина стенки и диаметр микросферы, соответственно.

Путем несложных преобразований, используя выражения (1) и (2), было получено следующее уравнение регрессии, с помощью которого можно определить численное значение плотности ПСМ по их диаметру:

$$\gamma_{\text{ПСМ}}^* = \gamma_{\text{ст}}^* \cdot K \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{D^*}} + \frac{1}{D^*}\right) \quad (3)$$

где $\gamma_{\text{ПСМ}}^*$ – параметр, характеризующий численное значение плотности ПСМ данного размерного ряда в г/см³; $\gamma_{\text{ст}}^*$ – параметр, характеризующий численное значение плотности стекла в г/см³; K – безразмерный корреляционный коэффициент; D^* – параметр, характеризующий численное значение среднего диаметра выбранного размерного ряда в мкм.

Для каждой марки ПСМ и для каждого размерного диапазона необходим свой коэффициент K , величина которого определяется эмпирическим путем. В таблице 1 приведены значения этих коэффициентов, которые необходимы при расчетах плотности полых стеклянных микросфер различных размерных групп марки МС-ВП А9 2 гр. Определив по таблице 1 значение коэффициента K для выбранного размерного ряда и подставляя в формулу (3) безразмерное число, соответствующее величине среднего диаметра ПСМ в микронах, а также численное значение плотности стекла в г/см³, получим численное значение плотности ПСМ, также в г/см³.

Таблица 1. Значение коэффициента K для расчета плотности полых стеклянных микросфер различных размерных групп.

Размерный диапазон	Коэффициент K
Менее 35 мкм	0,46
35–65 мкм	0,52
Более 65 мкм	0,57

В качестве примера рассчитаем плотность ПСМ марки МС-ВП А9 гр.2 со средним диаметром 50 мкм ($D = 50$). Плотность стекла составляет 2,5 г/см³, а коэффициент K для этого диаметра микросфер составляет 0,52. Подставляя эти значения в формулу (2), получим число, соответствующее плотности данных микросфер – 0,209 г/см³. Таким образом, плотность ПСМ диаметром около 50 мкм составляет примерно 0,21 г/см³, что соответствует экспериментальным данным (рис. 1а).

Зависимость прочности ($P_{\text{ПСМ}}$) полых стеклянных микросфер марки МС-ВП А9 гр.2 от их диаметра (рис. 1б) можно описать уравнением регрессии в виде полинома второй степени:

$$P_{\text{ПСМ}} = 0,002 \cdot D^2 - 0,38 \cdot D^* + 20,5, \quad (4)$$

где D^* – параметр, характеризующий численное значение среднего диаметра микросфер выбранного размерного ряда в мкм.

Подставляя в уравнение (4) усредненное численное значение диаметра ПСМ для каждого анализируемого размерного ряда в микронах, можно определить среднее значение прочности микросфер для данного размерного диапазона в МПа (таблица 2).

Таблица 2. Среднее значение прочности и плотности микросфер для различных размерных диапазонов.

Средний диаметр ПСМ (размерный ряд)	Прочность, МПа	Плотность, г/см³
Исходные микросферы	6,4	0,24
10 мкм (менее 20 мкм)	16,9	0,35
30 мкм (20–40 мкм)	10,9	0,26
50 мкм (40–60 мкм)	6,5	0,21
70 мкм (60–80 мкм)	3,7	0,18
90 мкм (80–100 мкм)	2,3	0,17

Таким образом, используя полученные на основе экспериментальных данных уравнения регрессии, можно расчетным путем выбирать из исходной партии полых стеклянных микросфер (в данном случае ПСМ марки МС-ВП А9 гр.2) ту размерную группу, потребительские свойства которой в наибольшей степени соответствуют предъявляемым требованиям. Очевидно, что для каждой марки ПСМ должны быть получены отдельные уравнения регрессии, которые могли бы быть рекомендованы потребителю для быстрой предварительной оценки плотности и прочности микросфер выделенного размерного ряда.

К сожалению, полученных уравнений недостаточно для того, чтобы определить еще один, имеющий большое практическое значение, показатель – весовое количество микросфер в той размерной группе, которую планируется отобрать из первоначально объема исходной партии. Для решения этой задачи необходимо провести исследования кинетики разрушения ПСМ для каждого размерного ряда, выделенного из исходной выборки.

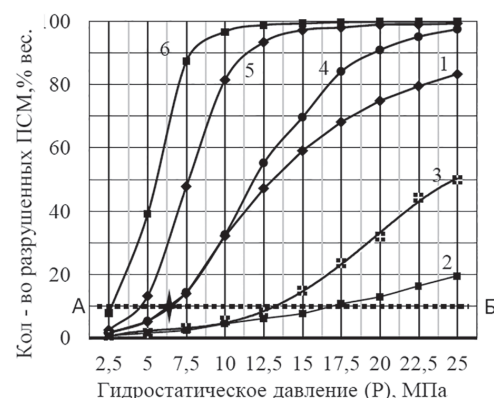


Рис. 2. Зависимость количества разрушенных полых стеклянных микросфер марки МС-ВП А9 гр.2 от величины действующего гидростатического давления: 1 – исходные ПСМ; 2 – менее 20 мкм; 3 – 20–40 мкм; 4 – 40–60 мкм; 5 – 60–80 мкм; 6 – 80–100 мкм; ♦ – значение прочности исходных полых стеклянных микросфер (6,4 МПа).

Методика исследования кинетики разрушения полых стеклянных микросфер заключается в следующем. Выбранные в качестве объекта исследования ПСМ (в нашем случае это марка МС-ВП А9 гр. 2) методом ситования были разделены на пять размерных групп. Микросферы каждой размерной группы, а также исходные (не ситованные), поэтапно (с интервалом 2,5 МПа) нагружались гидростатическим давлением (P) до 25 МПа. После каждого этапа нагружения фрагменты (осколки) разрушенных микросфер методом флотации

отделялись от неразрушенных и определялся их вес. Это позволило определить относительное весовое количество разрушившихся микросфер (в процентах) по отношению к весу исходной выборки ПСМ. Результаты проведенного эксперимента приведены на рис. 2. Горизонтальная линия АВ определяет 10% уровень разрушения ПСМ для каждого размерного ряда, т.е. соответствует значению прочности микросфер, определенной по стандартной методике.

Как видно из приведенных на рис. 2 данных, при давлении, соответствующем прочности исходных микросфер (10% разрушения при 6,4 МПа), разрушится примерно 70% микросфер из размерной группы 80÷100 мкм и около 33% микросфер размером 60÷80 мкм. Для ПСМ малого диаметра (20÷40 мкм и менее 20 мкм) при давлении 6,5 МПа разрушается не более 2,5% микросфер.

Используя вышеприведенные результаты исследований по определению прочности и плотности ПСМ различных размерных групп (таблица 2) можно провести сравнительную оценку их удельной прочности (рис. 3).

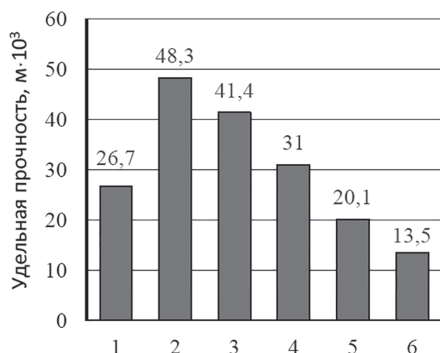


Рис. 3. Удельная прочность микросфер различных размерных групп, выделенных из полых стеклянных микросфер марки МС-ВРП А9 гр.2: 1 – исходные ПСМ; 2 – менее 20 мкм; 3 – 20÷40 мкм; 4 – 40÷60 мкм; 5 – 60÷80 мкм; 6 – 80÷100 мкм.

Таким образом, выделяя из исходной партии ПСМ микросферы малого диаметра, можно существенно повысить не только абсолютные значения их прочностных характеристик, но также и их удельную прочность. Так, например, удельная прочность полых стеклянных микросфер размером менее 20 мкм почти в два раза выше, чем у исходных ПСМ марки МС-ВРП А9 гр.2 (рис. 3). Кроме этого, по сравнению с исходными микросферами, вариативность (разброс) прочностных и геометрических характеристик ПСМ более узкого размерного диапазона значительно меньше, что позволяет более точно прогнозировать свойства композитных материалов на их основе.

Известно, что предельная степень наполнения (плотность упаковки) многокомпонентных материалов мелкодисперсными наполнителями определяется их гранулометрическим составом [7]. При расчете структуры композитов с максимально возможным наполнением микрочастицами одного размера и сферической формы обычно рассматривают три возможных варианта упаковки: статистическая (максимальный коэффициент заполнения объема – 0,637), кубическая (коэффициент – 0,524) и ромбоэдрическая (коэффициент – 0,741) [7–11]. Естественно, что при изготовлении синтактовых композитов реализовать строгое кубическое или ромбоэдрическое расположение микросфер невозможно. Поэтому на практике рассматривается только вариант статистической упаковки. При использовании полидисперсных наполнителей с заранее рассчитанным фракционным составом теоретически рассчитанная плотность статистической упаковки композитного материала может составить 0,868 [7]. Естественно, что в реальных условиях добиться столь высокого содержания ПСМ в композите невозможно, поскольку основная масса фракционированных микросфер неизбежно будет располагаться в материале случайным образом. Как показывает практика, максимально достигнутый уровень наполнения синтактовых композитов исходными ПСМ не превышает 70% объемных. Очевидно, что сужение размерного ряда полых стеклянных микросфер накладывает определённые ограничения на степень наполнения композита. Рассмотрению этого вопроса будет посвящена следующая статья настоящего цикла.

Заключение

Разделив методом ситования исходные полые стеклянные микросферы на несколько размерных групп и удалив определенную часть микросфер большого диаметра, можно существенно повысить удельную прочность оставшихся ПСМ меньшего размера. При этом вариативность прочностных и геометрических характеристик у выделенной группы высокопрочных микросфер существенно меньше, что способствует дополнительному повышению их эффективной прочности. Необходимо отметить ещё одно существенное преимущество предложенного способа «селекции» ПСМ. После отбора микросфер с необходимой прочностью оставшиеся ПСМ остаются целыми и могут быть использованы по другому назначению.

Литература

1. Плешков Л.В., Трофимов А.Н., Байков А.В., Смирнов А.А. Морфология и свойства полых стеклянных микросфер (часть 2). Пластические массы, 2021, №1–2, с. 33–37.
2. Горенберг А.Я., Трофимов А.Н., Иванова-Мумжиева В.Г., Плешков Л.В., Байков А.В. Морфология и свойства полых стеклянных микросфер (часть 3). Пластические массы, 2021, №3–4, с. 12–16.
3. ГОСТ Р 57963-2017. Национальный стандарт российской федерации. Микросферы стеклянные полые. Метод определения прочности при сжатии.
4. Z. Chen, Z. Huang, Y. Qin, M. Shi, Q. Mei, M. Zhang. Effect of glass microballoons size on compress strength of syntactic foams. Advanced Materials Research Vol. 321 2011, p. 7–10.
5. Kishore, Ravi Shankar, S. Shankaran. J Mater Sci. 2006, 41, p. 7459–7465.
6. Рассоха А.Н., Черкашина А.Н. Структурно-топологические параметры дисперсно-наполненных фураново-эпоксидных композитов. Интегрированные технологии промышленности, 2007, №4, с. 69–74.
7. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композитных материалов / Под ред. В.И. Соломатова. Липецк, НПО ОРИУС, 1994, 151 с.
8. Соломатов В.И., Бобрышев А.Н., Химмлер К.Г. Полимерные композиционные материалы в строительстве / Под ред. В.И. Соломатова. М.: Стройиздат, 1988, 312 с.
9. Патуроев В.В. Полимербетоны. М.: Стройиздат, 1987, 286 с.
10. Кузьмин В.И., Оболдуев А.Т. К вопросу оптимизации начального состава полимербетона. Известия вузов. Строительство, 1994, №5, 6, с. 40–44.