УДК 678.7.666

ВЛИЯНИЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ СТЕКЛЯННЫХ МИКРОСФЕР НА УПРУГО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СИНТАКТИКОВ

А.В. Байков, Р.А. Корохин, В.И. Солодилов, А.Я. Горенберг, В.Г. Иванова-Мумжиева, У.Г. Зверева, А.М. Куперман

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва, Россия

Рассматриваются возможности повышения упруго-прочностных характеристик синтактиков путём фракционирования стеклянных микросфер по диаметрам. При этом использовался ситовой метод фракционирования и, второй вариант — воздействие на микросферы гидравлическим давлением различной величины. Исследована дисперсия диаметров микросфер, а также прочность образцов при сжатии и сдвиге. Показано, что прочность синтактиков увеличивается при уменьшении диаметра стеклосфер, а плотность снижается при его увеличении.

Ключевые слова: стеклянные микросферы, морфология, фракционирование, статистический анализ, прочность при кручении и сжатии

EFFECT OF GLASS MICROSPHERE FRACTIONATION ON ELASTIC AND STRENGTH PROPERTIES OF SYNTACTICS

A. V. Baikov, R.A. Korokhin, V.I. Solodilov, A.Ya. Gorenberg, V.G. Ivanova-Mumjieva, U.G. Zvereva, A.M. Kuperman

Semenov Institute of Chemical Physics of RAS

Considered are the potentials for improving elastic and strength characteristics of syntactics by the way of diameter fractionation of glass microspheres. The sieve fractionation method was used, while the second way included the action of hydraulic pressure of varying intensity on the microspheres. Dispersion of microsphere diameters was investigated as well as compressive and shear strength of the specimens. It was shown that syntactic strength increased with decreasing glass microsphere diameter, while the density decreased with increasing diameter.

Keywords: glass microspheres, morphology, fractionation, statistical analysis, strength under torsion and compression.

введение

В настоящее время в широких масштабах проводятся исследования синтактиков – материалов на основе полых стеклянных микросфер, соединённых полимерной матрицей [1-5]. Синтактики имеют низкую плотность и соответственно высокую тепло- и звукоизолирующую способность. Несмотря на то, что с уменьшением плотности материала происходит снижение его упруго-прочностных характеристик, синтактики находят применение и как конструкционные материалы. Их широко используют для повышения жёсткости многослойных конструкций, для создания глубоководных аппаратов и непотопляемых элементов судов, для демпфирования вибрационных нагрузок, компенсации тепловых расширений разнородных материалов и элементов конструкций, для обеспечения радиоэлектронной защиты и других целей.

Важным условием достижения оптимальных физико-механических свойств синтактиков является ис-

пользование микросфер одинакового размера, формы и прочности. В связи с этим представляло интерес сепарировать используемые нами микросферы МСВП-А9 (с плотностью 240 кг/м³) на 5 фракций различных диаметров, каждую из которых изучить с точки зрения морфологических характеристик микросфер и упруго-прочностных свойств синтактиков, изготовленных из них. Фракционирование микросфер производили ситовым методом и путём разрушения части микросфер в гидрокамере при различных давлениях.

1. Ситовой метод

Фракционирование стеклянных микросфер проводили, используя воздухоструйный ситовой аппарат HOSOKAWAALPINEe200 LS для проведения гранулометрического анализа. При этом использовали сита с различным диаметром ячейки при разрежении 3000 Па (в течение 5 минут), каждая навеска – 8-10 г. Соответственно отбирали фракции в следующих диапазонах диаметров ячеек установленных сит: 20-40 мкм, 40-63 мкм, 63-80 мкм, 80-125 мкм.

Морфологические характеристики стеклосфер изучали методом электронной микроскопии с использованием микроскопа JEOLJSM-7001F в Центре коллективного пользования Московского физико-технического института (ЦКП МФТИ). Этот микроскоп позволяет рассматривать объект с высоким разрешением при низких ускоряющих напряжениях (~1 кВ), при которых не возникает наведённый заряд, снижающий качество изображения.

В процессе исследований получали снимки микросфер (при увеличениях 30-1000). Из них произвольно выбирали 100 образцов, измеряли их диаметры, строили кривые распределения, рассчитывали статистические параметры.

На рис. 1 показаны фотографии стеклянных микросфер базовой партии и двух крайних партий (20-40 и 80-125 мкм), а также кривые распределения их по диаметрам. Аналогичные измерения были проведены и для микросфер каждой фракции. В таблице 1 представлены результаты измерений: средние значения диаметров, коэффициенты вариации √D_d/d, показатели точности измерений Δ, а также погрешность опыта δ.



Puc. 1. Распределение диаметров и фотографии фракций: а) базовая; **б)** фракция 20-40 мкм; **в)** фракция 80-125 мкм **Diameters distribution and the photos of the fractions: a)** base fraction; **b)** 20-40 µm fraction; **c)** 80-125 µm fraction

Таблица 1

Статисти чекие характеристики фракции стеклосфер							
Фракция	d _{ср} , мкм	$\sqrt{D_d/d}, \%$	Δ , мкм	δ, %			
базовая	40	53	0,4	0,9			
20-40 мкм	20	57	0,3	1,7			
40-63 мкм	32	40	0,4	1,1			
63-80 мкм	47	34	0,4	0,9			
80-125 мкм	56	35	0,4	0,8			

истические характеристики фракций стеклосфер

Следует отметить большие значения коэффициентов вариации диаметров микросфер. По-видимому, при сепарировании сферы больших диаметров затрудняют прохождение через сито стеклосфер малых диаметров. Это подтверждается наблюдениями микросфер под электронным микроскопом. Большое различие в диаметрах микросфер и размерах ячеек сит определяется, по-видимому, взаимодействием микросфер в ячейках сит.

На рис. 2 показана корреляция между интервалами средних значений диаметров по фракциям и средними значениями диаметров, полученными в результате измерений 100 образцов микросфер. Она имеет линейный характер.



Puc. 2. Корреляция между средними размерами диаметров и интервалами диаметров по фракциям Correlation between average diameter values and diameter intervals for fractions

На основе стеклосфер каждой фракции были изготовлены образцы синтактиков с содержанием связующего 70 % по объёму. Изучение упруго-прочностных характеристик материалов при сдвиге проводили путём кручения стержневых образцов круглого сечения.

Для проведения исследований использовали оригинальное приспособление, которое можно установить на любой универсальной испытательной машине. Схема приспособления показана на рис. 3.



Рис. 3. Схема приспособления для испытания стержневых образцов на кручение: 1 – образец; 2 – быстрозажимной двухмуфтовый патрон; 3 – станина; 4 – устройство для создания крутящего момента $M_{\kappa p}$ и изменения угла закручивания φ

Device for testing bar specimens under torsion: 1 – test specimen, 2 – quick lock double box workholder, 3 – stand, 4 – device for torsion moment M_t generation and torsion angle φ measurement

При нагружении тросика усилием P на барабане 4 возникает крутящий момент M_{кр}, который передаётся на исследуемый стержневой образец. В процессе нагружения вплоть до разрушения образца записывали диаграмму «усилие P – линейное значение поворота барабана δ», которая затем преобразуется в диаграмму «крутящий момент M_{кр} – угол поворота барабана φ», удобную для расчёта модуля сдвига G и прочности при кручении τ.

При известных значениях l (длина образца) и момента инерции $J = \pi d^4/32$, измерив крутящий момент $M_{_{KP}}$ и угол закручивания, можно рассчитать величину модуля сдвига G по формуле: $G = M_{_{KP}} l/\phi J$.

В свою очередь, напряжение при кручении τ рассчитывали по формуле: $\tau = M_{\kappa p}/W_p$, где \dot{W}_p – полярный момент инерции $W_p = \pi d^3/16$.

Измерения проводили на испытательной машине Instron1026 при скорости нагружения 1 мм/мин. В каждом случае испытывали по 3 образца на испытательной базе 100, 150 и 200 мм. Усреднённые результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты определения упруго-прочностных характеристик синтактовых образцов методом кручения

Маркировка сит, мкм	Средний диаметр микросфер по фракциям, мкм	G, ГПа			$\tau_{cдB}, M\Pi a$			
		База, мм						
		100	150	200	100	150	200	
Исходные обр.	40	0,60	0,64	0,68	10,5	14,2	16,6	
20-40	20	0,64	0,69	0,68	15,3	10,0	12,4	
40-63	32	0,54	0,53	0,57	9,1	12,6	11,3	
63-80	47	0,45	0,53	0,55	12,1	9,8	11,8	
80-125	56	0,52	0,56	0,55	8,8	11,2	10,3	

Из неё следует, что модуль упругости G и прочность при сдвиге $\tau_{c_{CB}}$ синтактиков, полученных на основе микросфер малого диаметра (~ 40 мкм), на 20-25 % выше, чем у композитов на основе микросфер большего диаметра (80-125 мкм). На рис. 4 представлены фотографии образцов, разрушенных при кручении. Видны характерные сколы, говорящие о том, что разрушение образцов произошло в результате развития касательных напряжений. Этот же результат получен при испытании образцов в виде галтелек диаметром 5 мм на сжатие (таблица 3). Прочность, образцов при сжатии σ_{cm} с увеличением длины образцов возрастает в среднем на 25 %. Существенное повышение σ_{cm} наблюдалось для образцов на основе микросфер диаметром < 40 мкм (на 75 % по сравнению с прочностью синтактиков на основе микросфер базовой фракции).

Таблица 3

Маркировка сиг, мкм	Средний d микросфер, мкм	Е, МПа	σ _{сж} , МПа	ρ, κι/m ³
20-40	20	409	44,0	573
40-63	32	404	31,7	483
63-80	47	414	30,1	480
80-125	56	417	25,2	440

-		-					
Плотность	синтактовых	образнов и	и их	УПруго-прочностные	характеристики	при	сжатии
Internet	CHILLWICLODDIA	UOPHJHUD I	1 11/1	Jupyro upo mocrimbie	Aupuntephermin	mpm	C/ICG I II

Из полученных данных видно, что с увеличением диаметра стеклосфер происходит незначительное увеличение их модуля упругости Е. Вместе с тем, σ_{c*} уменьшается примерно на 15% по сравнению с σ_{c*} образцов на основе микросфер базовой фракции. Это объясняется снижением плотности исследуемых образцов: при увеличении диаметра стеклосфер плотность ρ уменьшается примерно на 30%.



Рис. 4. Фотографии образцов, разрушенных при кручении: а) ЭД-20+ТЭАТ; **б)** исходный; **в)** <40 мкм; **г)** 40-63 мкм; **д)** 63-80 мкм; **е)** 80-125 мкм

Photos of the specimens broken under torsion: a) ED-20+TEAT, b) initial, c) $<40 \ \mu m$; d) $40-63 \ \mu m$; e) $63-80 \ \mu m$; f) $80-125 \ \mu m$

2. Фракционирование стеклянных микросфер в гидравлической камере

Фракционирование стеклосфер проводили также при воздействии на них гидростатического давления различной величины с последующим разделением разрушенных и неразрушенных стеклосфер. Для создания гидростатического давления использовали приспособление, представляющее собой пресс-форму, включающую цилиндрическую матрицу и пуансон диаметром 30 мм (рис. 5).



Рис. 5. Гидравлическая камера для нагружения стеклянных микросфер: 1 – пуансон; **2** – матрица; **3** – резиновая шайба; **4** – прижимной винт; **5** – гидравлическая камера

Hydraulic chamber for loading the glass microspheres: 1 - punch; 2 - matrix; 3 - rubber washer; 4 - hold-down screw; 5 - hydraulic chamber

При проведении экспериментов в пресс-форму помещали мешочек из водопроницаемой (или водонепроницаемой) фильтровальной ткани с навеской стеклосфер примерно 2 г. Форму заполняли водой, вставляли пуансон и с помощью клапанов удаляли имеющиеся в ней пузырьки воздуха. Уплотнение зазора между матрицей и пуансоном обеспечивали кольцевой резиновой прокладкой, которую расширяли по диаметру с помощью прижимного винта 4. Пресс-форму устанавливали на испытательную машину и нагружали усилиями 5, 7, 9 или 11 кH, тем самым создавая гидравлическое давление 6,5; 9,1; 11,7 и 14,3 МПа (70, 100, 125 и 150 атм.), соответственно. После снятия нагрузки из пресс-формы извлекали мешочек, содержимое которого вымывали водой в стеклянную делительную воронку. Суспензию оставляли на несколько часов, периодически помешивая для отделения разрушенных стеклосфер от неразрушенных. Осевшие и плавающие частицы сливали в отдельные стаканы, которые помещали в термошкаф до полного удаления воды. Те и другие частицы взвешивали и определяли количество разрушенных и неразрушенных стеклосфер (рис. 6). Как видно из рисунка, с увеличением нагрузки количество целых микросфер снижается.

В случае использования мешочков из водопроницаемой ткани количество целых микросфер снижается постепенно. При давлении 14,3 МПа наблюдается разрушение примерно 50% микросфер. При использовании водонепроницаемой ткани процесс идёт значительно быстрее. Уже при давлении 5 МПа сохраняются целыми не более 20% микросфер. Это можно объяснить тем, что в первом случае давление оказывает воздействие на каждую микросферу в отдельности. Во втором – давление оказывается на мешочек в целом, и разрушение микросфер происходит от их контактного взаимодействия.



Рис. 6. Количество микросфер, сохранившихся после воздействия гидравлического давления: 1 – водопроницаемый; 2 – водонепроницаемый мешочек

Quantity (number) of microspheres remaining after the hydraulic pressure action: 1 - water permeable pocket; **2** - waterproof pocket

3. Определение дисперсного состава стеклосфер в жидкой среде методом лазерной дифракции

Кроме определения размера микросфер по фотографиям, дисперсный состав целых стеклянных микросфер и разрушенных частиц оценивали методом лазерной дифракции в жидкой среде на анализаторе размеров частиц FritschAnalysette 22 Microtecplus («Fritsch», Германия), разрешающая способность которого лежит в диапазоне 0,08-2000 мкм.

Для проведения исследования в приёмный бюкс прибора засыпали микросферы в количестве 0,2 г, затем для улучшения смачиваемости стеклосфер проточной водой добавляли 2-3 капли ПАВ Dusazin 901. Суспензию тщательно перемешивали и заливали примерно 50 мл воды. Далее суспензию вводили в замкнутый контур с циркулирующей водой, где с помощью ультразвука разрушали агломераты, и производили анализ размеров частиц. Управление прибором, регистрация и анализ результатов осуществлялся с помощью специально разработанного программного обеспечения FritschMasControl («Fritsch», Германия). Полученные результаты усредняли по 7 измерениям. Кривые распределения частиц по размерам представлены на рис. 7.

Из рис.7а видно, что кривые распределения диаметров неразрушенных микросфер имеют нормальное распределение с ярко выраженным максимумом, при среднем диаметре 40-65 мкм. При нагружении 500 кг наблюдается небольшой пик при 10 мкм, который, по-видимому, определяется наличием разрушенных микросфер в исходной базовой партии.

Кривые распределения разрушенных микросфер, представленные на рис. 76 имеют бимодальный характер. По-видимому, при нагружении микросферы разрушаются либо частично (сохраняется их сферическая форма), либо полностью (характеристический размер 10-15 мкм). С повышением нагрузки наблюдается увеличение первого пика и снижение второго, т.е. всё большее количество микросфер разрушается полностью.

4. Исследование физико-механических свойств синтактиков при сжатии

Экспериментальные образцы синтактиков изготавливали из фракционированных микросфер и эпоксидиановой смолы ЭД-20, отвердитель – триэтаноламинотитанат. Во всех случаях количество микросфер со-





Puc. 7. Количественный состав неразрушенных (a) и разрушенных (b) стеклянных микросфер после фракционирования. Нагрузки: 1 - 5; 2 - 7; 3 - 9; 4 - 11; $5 - 0 \kappa H$ Numerical composition of unbroken (a) and broken (b) glass microspheres after fractioning. Loads: 1 - 5; 2 - 7; 3 - 9; 4 - 11; 5 - 0 kN

1

ставляло 70 об.%. Смесь компонентов тщательно перемешивали до пастообразного состояния, затем помещали во фторопластовые формы и отверждали при температуре 160 °C в течение 8 часов. В результате получали цилиндрические образцы диаметром 9 мм и высотой 18 мм. Исходя из массы образцов и их геометрических размеров, определяли плотность и пористость материалов.

Испытание образцов на сжатие проводили на машине Zwick Z010 TN при скорости деформации 10 мм/мин. Расчет модуля упругости Е и прочности образцов производился автоматически по соответствующей программе. В каждом случае испытывалось 3 образца. На рис. 8 показаны типичные диаграммы нагружения образцов синтактиков на основе стеклянных микросфер различных фракций.

Видно, что разрушение образцов, содержащих исходную фракцию (кривая 1) происходит с образованием выраженного пика. После достижения максимума происходит падение воспринимаемой нагрузки примерно на 10-12%. В остальных случаях по мере роста деформации наблюдается небольшое снижение напряжений вплоть до момента разрушения образцов, которое происходит со сдвигом под углом 45° (рис. 9).



Рис. 8. Типичные диаграммы сжатия образцов синтактиков **σ**−*ε. Микросферы предварительно фракционировали усилиями: 1*−0; 2 − 5; 3 − 7; 4 − 9 и 5 − 11 к*H*

Typical stress – strain compression curves $\sigma - \epsilon$ for syntactic specimens. The microspheres were previously fractionated with the forces: 1 - 0; 2 - 5; 3 - 7; 4 - 9; 5 - 1 kN



Рис. 9. Фотографии образцов синтактиков, разрушенных при сжатии. Фракции стеклосфер: а) исходная; *б)* 5 кН; *в)* 7 кН; *г)* 9 кН; *д)* 11 кН

Photos of syntactic specimens broken under compression. Glass sphere fractions: a) initial, b) 5 kN; c) 7 kN; d) 9 kN; e) 11 kN

В таблице 4 представлены усредненные значения прочности и модуля упругости синтактиков при сжатии. Из приведённых данных видно, что модуль упругости и прочность синтактиков при сжатии выше для фракций, полученных при высоком гидравлическом давлении. В то же время в этих условиях наблюдается повышение плотности образцов. При увеличении диаметра микросфер их объём повышается в большей степени нежели величина поверхности микросферы, что обусловливает снижение плотности образца ρ. При этом модуль упругости Е практически не изменяется, а прочность при сжатии уменьшается примерно на 25 %.

Таблица 4

Партии образцов	σ _{сж} , МПа	Е, ГПа	ρ, κг/м ³				
5 кН	23,1	1,34	478				
7 кН	23,2	1,34	475				
9 кН	26,6	1,40	494				
11 кН	26,1	1,33	502				

Характеристики образцов синтактиков на основе микросфер, подвергавшихся гидравлическому давлению (в кН)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследований промышленную (базовую) партию стеклянных микросфер сепарировали на 5 фракций по диаметрам и по прочности. В первом случае использовали ситовой метод, во втором – воздействие гидравлического давления разной величины с последующим разделением разрушенных и неразрушенных микросфер флотационным методом. Морфологию микросфер изучали методами электронной микроскопии и лазерной дифракции. При этом получили статистические характеристики и кривые распределения указанных параметров. На основе микросфер различных фракций изготавливали стержневые образцы синтактиков, которые испытывали при кручении и сжатии. Проведённые исследования показали более высокие упруго-прочностные характеристики синтактиков на основе микросфер меньших диаметров. В то же время плотность этих материалов повышается. Фракционирование микросфер по прочности, по нашим данным, не привело к изменению свойств материалов.

Библиографический список

1. А.Н. Трофимов, Л.В. Плешков и др. Высокопрочные сэндвич-композиты на основе полых стеклянных микросфер, *Композитный мир*, 2011, т. 37, № 4.

2. Swetha C. And Kumar R. Quasi-static uni-axial compression behavior of hollow glass microspheres/epoxy based syntactic foams, *Materials & Design*, 2011, vol. 32, pp. 4152-4163.

3. Li P., Petrinic N., Siviour C. R., Froud R., Reed J. M. Strain rate dependent compressive properties of glass microballoon epoxy syntactic foams, *Materials Science and Engineering: A*, 2009, 515, pp. 19–25.

4. Wouterson E. M., Freddy Y., Boey C., Hu X., Wong S-C.: Specific properties and fracture toughness of syntactic foam: Effect of foam microstructures. *Composites Science and Technology*, 2005, vol. 65, pp. 1840–1850.

5. Kim H. S., Plubrai P. Manufacturing and failure mechanisms of syntactic foam under compression. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2004, vol.35, pp. 1009–1015.

References

1. A.N. Trofimov, L.V. Pleshkov et al. High-strength sandwich composites based on hollow glass microspheres. *KompozitnyiMir–CompositeWorld*, 2011, V. 37, No 4.

2. Swetha C. and Kumar R. Quasi-staticuni-axial compression behavior of hollow glass microspheres/epoxy based syntactic foams, *Materials & Design*, 2011, vol. 32, pp. 4152-4163.

3. Li P., Petrinic N., Siviour C. R., Froud R., Reed J. M. Strain rate dependent compressive properties of glass microballoon epoxy syntactic foams, *Materials Science and Engineering: A*, 2009, 515, pp. 19–25.

4. Wouterson E. M., Freddy Y., Boey C., Hu X., Wong S-C.: Specific properties and fracture toughness of syntactic foam: Effect of foam microstructures. *Composites Science and Technology*, 2005, vol. 65, pp. 1840–1850.

5. Kim H.S., Plubrai P. Manufacturing and failure mechanisms of syntactic foam under compression. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2004, vol.35, pp. 1009–1015.

Сведения об авторах

А.А.Байков: аспирант Института химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва, Россия, mnsbaikov@rambler.ru, +7(926)1584092.

Р.А.Корохин: канд. техн. наук, научный сотрудник Института химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва, Россия, korohinra@gmail.com, +7(926)5783305.

В.И.Солодилов: канд. техн. наук, старший научный сотрудник Института химической физики им. Н.Н.Семёнова РАН, Москва, Россия, vital-yo@ya.ru, тел. +7(977)3563832.

А.Я.Горенберг: канд. физм.-мат. наук, старший научный сотрудник Института химической физики им. Н.Н.Семёнова РАН, Москва, Россия, ajgor@chph.ras.ru, тел. +7(495)9397175.

В.Г.Иванова-Мумжиева: канд. хим. наук, старший научный сотрудник Института химической физики им. Н.Н.Семёнова РАН, Москва, Россия, viva@chph.ras.ru, тел. +7(499)1357848.

У.Г.Зверева: аспирант Института химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва, Россия, vigold90@chph.ras.ru, +7(985)2859787.

А.М.Куперман¹: д-р техн. наук, заведующий лабораторией Института химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва, Россия, viva@chph.ras.ru, тел. +7(499)1357848.

¹ Контактное лицо