

УДК 678.8

Е.Ю. Аристова¹, В.А. Денисова¹, В.С. Дрожжин¹, М.Д. Куваев¹,
С.А. Куликов¹, Н.В. Максимова¹, И.В. Пикулин¹, Г.А. Потемкин¹,
С.А. Редюшев¹, Г.Ю. Самсонов¹, Ю.В. Скорочкин¹

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛЫХ МИКРОСФЕР

DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-52-57

Во ФГУП «РФЯЦ–ВНИИЭФ» созданы экспериментальная и методическая базы, позволяющие получать и исследовать полые микросферы из различных материалов. Разработаны лабораторные технологии получения микросфер с различными функциональными свойствами: прочных, ультралегких, углеродных, металлизированных. С использованием микросфер разработаны слоистый углеродный материал для использования в конструкциях, работающих при температурах до 2000°C, и низкоплотные материалы для объемной фиксации радиоэлектронных элементов и демпфирования ударных воздействий на приборы авионики при ускорениях до 10000g.

Ключевые слова: полые микросферы, гидростатическая прочность, слоистый углеродный материал, низкоплотный материал, демпфирование, карбонизация микросфер, металлизация микросфер.

Е.Ю. Aristova¹, V.A. Denisova¹, V.S. Drozhin¹, M.D. Kuvayev¹,
S.A. Kulikov¹, N.V. Maximova¹, I.V. Pikulin¹, G.A. Potemkin¹,
S.A. Redyushev¹, G.Yu. Samsonov¹, Yu.V. Skorochkin¹

COMPOSITE MATERIALS USING HOLLOW MICROSPHERES

FSUE «RFNC–VNIIEF» has developed experimental and methodological bases which allow producing and studying hollow microspheres made from different materials. Laboratory technologies for producing microspheres with various functional properties as follows: durable, lightweight, carbon or metallized ones have been developed. Through the use of microspheres layered carbon material has been developed for the use in structures operating at up to 2000°C temperatures, as well as low-density materials designed for volumetric fixture of radioelectronic elements and for damping of shock effects on automatic equipment when acceleration up to 10000g have also been developed.

Keywords: hollow microspheres, hydrostatic strength, layered carbon material, low-density material, damping, carbonization of microspheres, metallization of microspheres.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики» [Federal State Unitary Enterprise «Russian Federal Nuclear Center – All-Russian Scientific-Research Institute of Experimental Physics»]; e-mail: staff@vniief.ru

Введение

Специалистами ФГУП «РФЯЦ–ВНИИЭФ» разрабатываются композиционные материалы с использованием полых микросфер [1]. Микросферы представляют собой сыпучие мелкодисперсные порошки, состоящие из полых тонкостенных частиц сферической формы. Микросферы можно получать из различных материалов органической и неорганической природы. Образование полых микросфер происходит путем вспенивания отдельных частиц шихты или капель распыленного раствора при их термической обработке [1, 2].

Наиболее важные функциональные свойства микросфер как наполнителя композиционных материалов связаны с их малой плотностью и сферической формой. Диаметр микросфер находится в диапазоне от 10 до 500 мкм, толщина стенок составляет от 1 до 4 мкм, плотность – от 0,05 до 0,7 г/см³. Ма-

лая плотность дает возможность снизить общую плотность композиционного материала. Сферическая форма микросфер влечет за собой появление определенных свойств, отличных от свойств других наполнителей, а именно: слабое влияние на вязкость, достижимость высоких уровней наполнения (до 50% (объемн.)), равномерное распределение напряжений вокруг сферических включений, отсутствие ориентационных эффектов. Полые микросферы характеризуются гидростатической прочностью, термостойкостью, они нетоксичны, негорючи, химически инертны, при введении в материал формируют регулярную закрытопористую структуру.

Поверхность микросфер можно модифицировать: аппретировать, окрашивать, металлизировать. Модификация поверхности микросфер позволяет изменять их потребительские свойства, значительно увеличивая число потенциальных сфер применения.

В Российской Федерации с 1960-х годов промышленно выпускаются два вида микросфер: фенолформальдегидные и стеклянные [2–4]. К настоящему времени технологии изготовления указанных микросфер практически не изменились, поэтому такие параметры, как плотность, прочность, теплопроводность, состояние поверхности, зачастую не могут в полной мере соответствовать современным требованиям, предъявляемым к материалам перспективной техники.

Во ФГУП «РФЯЦ–ВНИИЭФ» выполнен комплекс исследований в связи с разработкой новых видов микросфер. Созданы экспериментальная и методическая базы, позволяющие получать и исследовать полые микросферы из различных материалов. Для изготовления микросфер и изучения их свойств используются специально разработанный высокотемпературный стенд [5, 6] и соответствующие методы контроля [1].

Стенд представляет собой вертикальную высокотемпературную печь с трубчатым нагревателем сопротивления, содержит устройство загрузки шихты и сборник микросфер. Внутреннее пространство трубчатого нагревателя является рабочей зоной. Реализуемый диапазон температуры в печи составляет от 50 до 2000°C. Стенд снабжен газовой и вакуумной система-

ми с элементами регулирования давления от 10^{-1} до 10^5 Па и скорости движения газового потока до 2 м/с. Рабочая среда в печи – инертный газ (гелий, аргон) или вакуум. Образование полых микросфер путем вспенивания отдельных частиц происходит при пролете шихты в сопутствующем газовом потоке через рабочую зону. Стенд позволяет получать полые микросферы дисперсностью 20–1500 мкм, плотностью 0,03–1,2 г/см³.

Полые микросферы могут быть исследованы и проконтролированы по 22 параметрам. Определяется химический и фазовый состав микросфер, структурно-механические, теплофизические, диэлектрические свойства, химическая стойкость и др. Применяются методы, традиционно используемые для дисперсных материалов, однако в ряде случаев, когда определяющее влияние оказывает наличие внутренней полости, применяются специально разработанные методы контроля.

Проведен технический мониторинг и изучены зольные микросферы, образующиеся в качестве побочного продукта при сжигании энергетических углей на электростанциях России [1]. Исследованы золоотвалы более 40 электростанций. В таблице приведены свойства зольных микросфер, усредненные по 19 ТЭС Российской Федерации.

Свойства зольных микросфер

Свойства	Значения свойств
Химический состав микросфер, %: SiO ₂ Al ₂ O ₃ Оксиды K, Fe, Ca, Mn, Mg, Ti, Cr, Na	56–69 18–38,5 Остальное
Структурно-механические свойства	
Плотность, г/см ³ : насыпная истинная	0,33–0,36 0,52–0,65
Дисперсный состав: диаметр, мкм средний диаметр, мкм	20–600 76–124
Прочность: при одноосном сжатии – массовая доля плавающих микросфер, %, при 20%-ной деформации ($P_{cp}=1,69$ МПа) – массовая доля плавающих микросфер, %, при 40%-ной деформации ($P_{cp}=3,49$ МПа) при изотропном сжатии – массовая доля плавающих микросфер, %, при $P=10,5$ МПа 50%-ный уровень прочности, МПа	81–88 46–58 74–90 27–32
Плаучесть, % Угол естественного откоса, град	98,6–99,5 32
Взаимодействие со средами	
Гигроскопичность (набор массы), % Химическая стойкость (убыль массы), %: в щелочном растворе (10%-ный раствор NaOH) в кислотном растворе (50%-ный раствор HNO ₃) Водопоглощение насыпного слоя, %	0,1–0,27 2,0–7,1 1,5–6,5 86–101
Теплофизические свойства	
Температуры плавления, °С: – начало размягчения – размягчение – жидкое состояние Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К), при 25°C Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К), при 25°C Морозостойчивость, цикл	1000–1400 1200–1500 1300–1600 880–1700 0,121–0,232 >20
Диэлектрические свойства	
Диэлектрическая проницаемость, Ф/м Тангенс угла диэлектрических потерь Удельное сопротивление, Ом·м Удельная эффективная активность естественных радионуклидов, Бк/кг	2,08–2,65 0,011–0,268 $5,1 \cdot 10^8$ – $5,2 \cdot 10^{11}$ 134–280

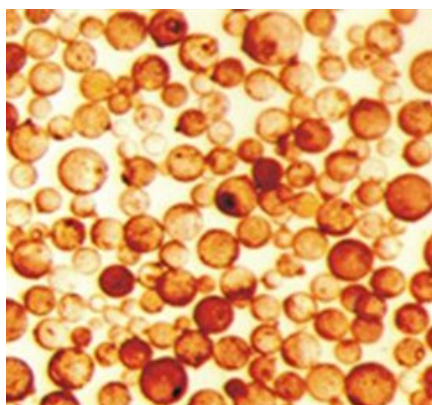


Рис. 1. Оптическая микроскопия прочных микросфер (средний диаметр 160 мкм)

Благодаря специфическому сочетанию технических и коммерческих свойств, зольные микросферы являются современным многофункциональным материалом, имеющим перспективы применения во многих областях промышленности [7]. Поэтому изучению свойств зольных микросфер было уделено такое пристальное внимание.

Использование полых микросфер в составе композиционных материалов

Разработаны технические и методические подходы, позволяющие получать полые микросферы с функциональными свойствами: прочные, ультра легкие, углеродные, металлизированные.

Прочные микросферы (рис. 1) – легкий наполнитель с повышенными прочностными характеристиками, который имеет следующие свойства: вещественный состав – муллит (92–97% (по массе)), оксиды металлов (3–8% (по массе)); дисперсный состав 20÷300 мкм; насыпная плотность $0,3 \div 0,4 \text{ г/см}^3$.

По разработанной технологии, включающей отбраковку некондиционных фракций микросфер, получены полые микросферы с гидростатической прочностью при изотропном сжатии ($\sigma_{сж}$) – от 20 до 60 МПа [8].

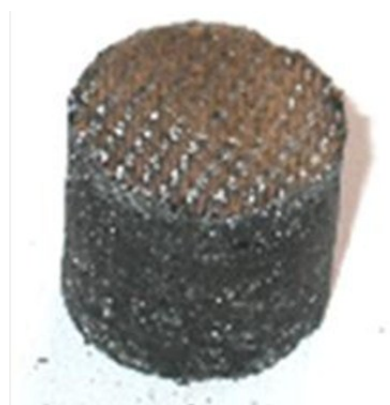


Рис. 2. Внешний вид слоистого углеродного материала

Во ФГУП «РФЯЦ–ВНИИЭФ» разработаны состав и технология получения слоистого углеродного материала с использованием прочных микросфер (рис. 2).

Слоистый углеродный материал способен демпфировать ударные воздействия на высокотемпературные объекты при скоростях 70–100 м/с и может быть использован в конструкциях, работающих при температурах до 2000°C в среде инертного газа. Материал состоит из слоев углеткани, пропитанной фенольной клеевой композицией, содержащей прочные микросферы ($\sigma_{сж}$ – до 60 МПа). Материал получают по технологии, включающей следующие этапы: нанесение клеевой композиции на слои углеткани, послойный набор материала по толщине, последующая его подпрессовка, сушка и высокотемпературная обработка. Диаграммы сжатия образцов слоистого углеродного материала с различным содержанием микросфер, испытанных в открытом объеме, представлены на рис. 3.

Из данных диаграммы сжатия следует, что прочность слоистого углеродного материала в зависимости от содержания полых микросфер изменяется от 40 до 80 МПа, причем максимальной прочности материал достигает при содержании

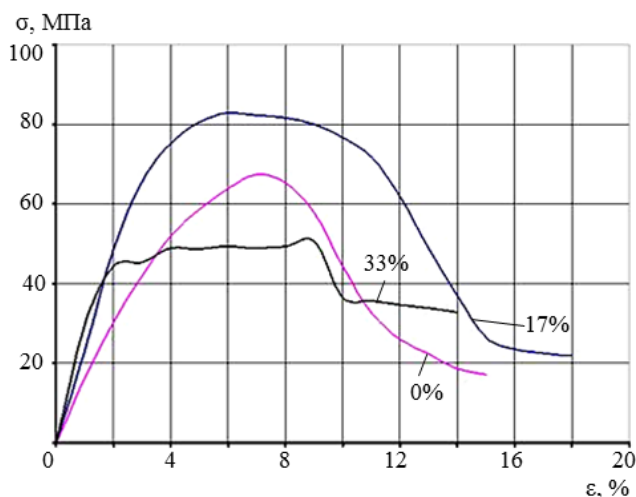


Рис. 3. Диаграммы сжатия образцов слоистого углеродного материала с различным содержанием микросфер

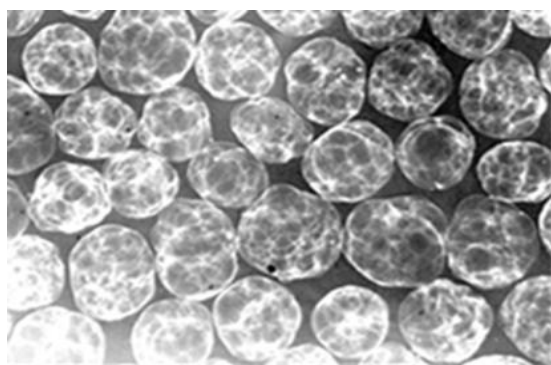


Рис. 4. Микрорентгенограмма ультралегких микросфер (диаметр 100–400 мкм)

микросфер 17%. Плотность материала составляет 0,6–1,2 г/см³, теплопроводность в температурном диапазоне измерения от -100 до +400°С имеет значение 0,47–0,92 Вт/(м·К).

Прочные микросферы были применены в исследованиях по определению возможности снижения плотности композиционного материала, перерабатываемого с использованием давления [9]. Проведены вальцевание и вулканизация при температуре 160°С с усилием 1 МПа образцов теплозащитной резины, наполненной прочными микросферами. Наблюдается снижение плотности резины на 7–9% при сохранении ее механических свойств: относительное удлинение при разрыве составляет 304–381%, прочность при разрыве 5,3–6,1 МПа. Проведенные исследования показали, что наиболее оптимальным вариантом для введения в состав резины с целью снижения ее плотности являются прочные микросферы фракции 112–160 мкм.

Разработана технология получения ультралегких микросфер из вулканических стекол (рис. 4). Микросферы имеют насыпную плотность 0,03–0,06 г/см³ и обладают высокими теплоизоляционными свойствами: коэффициент теплопровод-

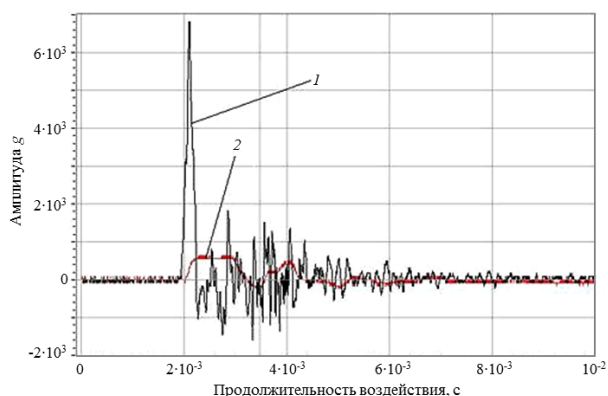


Рис. 6. Ударное воздействие на электронные модули приборов автоматики:

1 – сигнал с задающего датчика (на кронштейне); 2 – сигнал с измерительного датчика (на макете). Снижение импульса ускорения при ударе с 6800 до 640g и увеличение длительности действия удара с 300 до 1200 мс

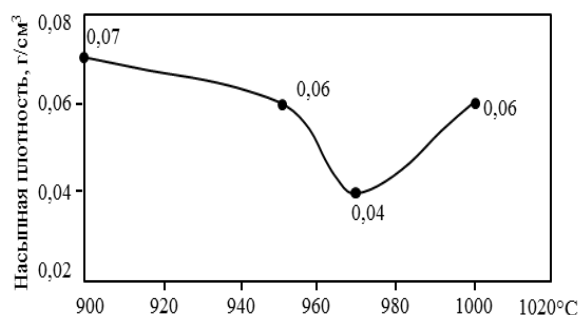


Рис. 5. Изменение насыпной плотности ультралегких микросфер в зависимости от температуры их получения

ности на воздухе имеет значение 0,04 Вт/(м·К). Эксперименты по получению ультралегких микросфер проводились на высокотемпературном стенде. В ходе экспериментов установлена зависимость насыпной плотности микросфер от температуры получения (рис. 5).

Ультралегкие микросферы применены при разработке низкоплотного материала [10, 11], предназначенного для объемной фиксации радиоэлектронных элементов и демпфирования ударных воздействий на приборы автоматики при ускорениях до 10000g (рис. 6).

Низкоплотный материал имеет плотность 0,1–0,5 г/см³, минимальную разноплотность, низкую теплопроводность 0,04–0,08 Вт/(м·К), обладает достаточно высокой вибро- и ударостойкостью, легко извлекается из приборов во время ремонтных работ.

Материал представляет собой порошковую композицию, в состав которой входят полые микросферы и терморасширяющиеся гранулы из сополимера полиакрилонитрила и полиметакрилонитрила с изопентаном в качестве вспенивающего агента. Структура низкоплотного материала представлена на рис. 7.

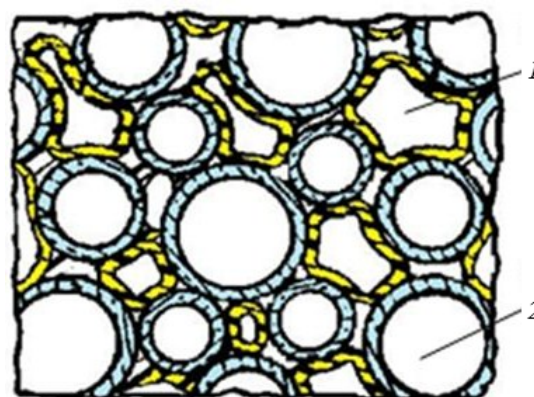


Рис. 7. Структура низкоплотного материала:
1 – терморасширяющаяся гранула; 2 – полая микросфера

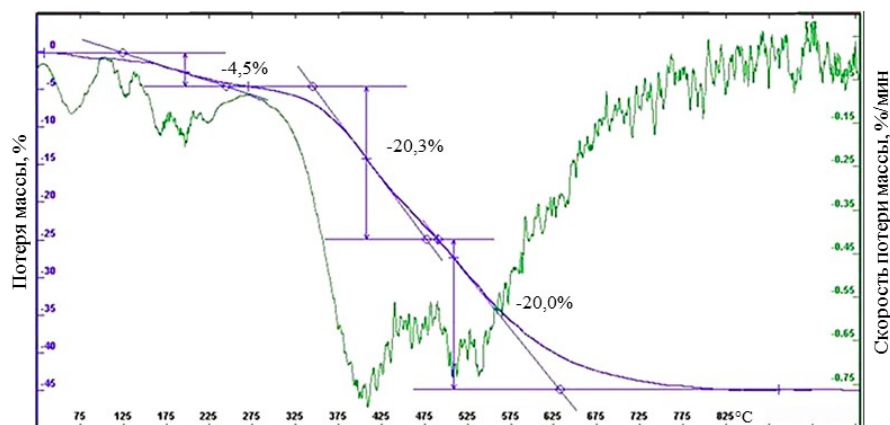


Рис. 8. Термогравиметрический анализ фенолформальдегидных микросфер в интервале температур 25–1000°C

Ультралегкие микросферы могут быть рекомендованы для снижения плотности теплоизоляционных материалов, эксплуатируемых при температурах до 1000°C. Микросферы можно использовать в качестве засыпной теплоизоляции в замкнутых объемах в среде воздуха, вакуума или ксенона. Проведенные исследования показали, что в среде ксенона коэффициент теплопроводности засыпной изоляции достигает значения 0,02 Вт/(м·К).

Исследованы технические подходы к получению углеродных микросфер посредством карбонизации фенолформальдегидных микросфер. Процесс карбонизации фенолформальдегидных микросфер предварительно изучали методом термогравиметрического анализа, что позволило выделить три стадии потери массы микросфер (рис. 8). Первая стадия начинается при температурах 32–33°C, вторая – при 345–368°C, третья – при 489–491°C. Максимальная потеря массы составляет 44,8%.

Карбонизацию проводили на высокотемпературных установках при разных давлениях и в различных рабочих средах. В результате получены углеродные микросферы (рис. 9) и изучены их структурные, теплофизические и электрические свойства.

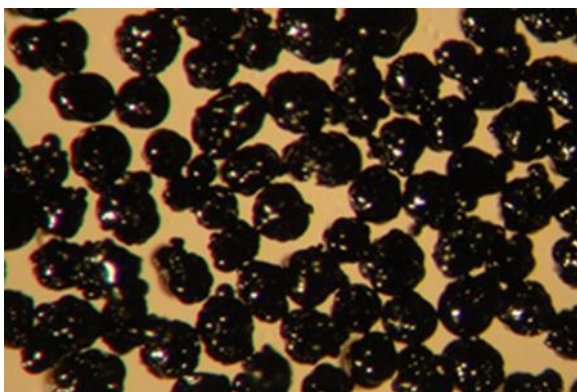


Рис. 9. Оптическая микроскопия углеродных микросфер, полученных карбонизацией фенолформальдегидных микросфер (средний диаметр 160 мкм)

После карбонизации насыпная плотность микросфер составляет 0,09 г/см³, концентрация содержания углерода в материале стенки микросфер повышается с 70 до 90% и более, образуется высокопористая структура (удельная поверхность имеет значение 120 м²/г). Микросферы приобретают электропроводность (60–100 См/м) и сохраняют свои свойства при высоких температурах до 2000°C (в неокислительной среде), что позволяет использовать их в технике высоких температур. Углеродные микросферы могут быть применены при производстве высокопористых низкоплотных композиционных углеродных материалов для авиации и космических аппаратов.

Рассмотрена возможность нанесения металлических покрытий на поверхность полых алюмосиликатных микросфер. Процессы металлизации микросфер изучали совместно со специалистами ИМХ РАН (г. Нижний Новгород). Получены металлизированные микросферы (рис. 10) с толщиной покрытия 1–3 мкм различными металлами: Ni, Cu, W, Fe и др.

Нанесение покрытий осуществляли методом CVD – химическим осаждением металла из газовой фазы металлоорганического соединения при его распаде. Способ металлизации микросфер из

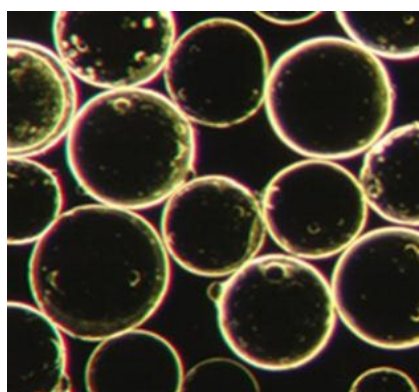


Рис. 10. Рентгенограмма микросфер, покрытых вольфрамом (толщина покрытия ~1 мкм, диаметр микросфер 60–200 мкм)

газовой фазы и устройство для его осуществления, обеспечивающее равномерность и однородность покрытия, описаны в патенте РФ [12]. Плотность металлизированных микросфер составляет 1,0–1,5 г/см³, диаметр 60–200 мкм. Металлизированные микросферы могут быть использованы в защитных покрытиях от различных видов излучения и в композиционных материалах в качестве токопроводящих наполнителей.

Выводы

1. Во ФГУП «РФЯЦ–ВНИИЭФ» развиты технологии изготовления полых микросфер и применения их при разработке композиционных материалов для изделий, работающих в экстремальных условиях. Такие материалы могут использоваться в авиационно-

космической и атомной отраслях промышленности.

2. Разработаны лабораторные технологии и получены микросферы с различными функциональными свойствами: прочные (гидростатическая прочность до 60 МПа), ультралегкие (насыпная плотность 0,03–0,06 г/см³), углеродные (содержание углерода >90% (по массе)), металлизированные (толщина покрытия 1–3 мкм).

3. Разработаны композиционные материалы: низкоплотные, способные демпфировать ударные воздействия на приборы автоматики при ускорениях до 10000g и выполнять объемную фиксацию элементов электронной техники, а также слоистый углеродный материал для использования в конструкциях, работающих при температурах до 2000°C.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полые микросферы в золах уноса электростанций: сборник научных статей / под ред. В.С. Дрожжина, Саров: РФЯЦ–ВНИИЭФ, 2009. 125 с.
2. Наполнители для полимерных композиционных материалов: справочное пособие / под ред. Г.С. Каца, Д.В. Милевски. М.: Химия, 1981. 736 с.
3. Непышневский В.М., Фролова Л.А., Лыков М.В., Рыбаков Н.С. Переработка фенолоформальдегидных олигомеров в микробаллоны // Пластические массы. 1967. №7. С. 44–46.
4. Гуртовник И.Г., Соколов В.И., Трофимов Н.Н., Шалгунов С.Г. Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков. М.: Мир, 2002. С. 50–55.
5. Стенд для изготовления микросфер: пат. на полезную модель 43476 Рос. Федерация. №2004127348/22; заявл. 13.09.04; опубл. 27.01.05.
6. Высокотемпературная вертикальная печь для получения микросфер: пат. на полезную модель 69062 Рос. Федерация. №2007127456/22; заявл. 17.07.07; опубл. 10.12.07.
7. Дрожжин В.С., Куваев М.Д., Пикулин И.В. и др. Процессы образования и основные свойства полых алюмосиликатных микросфер в золах уноса тепловых электростанций // Химия твердого топлива. 2008. №2. С. 53–66.
8. Способ отбора микросфер по прочности к заданному давлению: приоритет на пат. №2016139216 от 5.10.16.
9. Способ изготовления резины из эластомерной композиции на основе синтетического каучука: пат. 2586092 Рос. Федерация. №2014142734/05; заявл. 22.10.14; опубл. 10.06.16.
10. Шихта для изготовления низкоплотного материала для защиты приборов от механических воздействий и способ изготовления низкоплотного материала для защиты приборов от механических воздействий: пат. 2394851 Рос. Федерация. №2008101615/04; заявл. 15.01.08; опубл. 20.07.10.
11. Способ защиты аппаратуры от ударных воздействий: пат. 2385554 Рос. Федерация. №2008145347/09; заявл. 17.11.08; опубл. 27.03.10.
12. Способ металлизации порошков и микросфер из газовой фазы и устройство для его осуществления: пат. 2307004 Рос. Федерация. №2005131339/02; заявл. 10.10.05; опубл. 27.09.07.