

# Mikrosfery szklane – właściwości i zastosowanie

DR INŻ. IWONA PRZERADA

POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA, WYDZIAŁ INŻYNIERII PRODUKCJI I TECHNOLOGII  
MATERIAŁÓW, KATEDRA INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

## WPROWADZENIE

Mikrosfery glinokrzemianowe, które powstają jako uboczny produkt procesu spalania węgla kamiennego w klasycznych paleniskach w elektrowniach lub elektrociepłowniach [1–5], stały się bardzo atrakcyjnym surowcem (dodatkiem) do produkcji szerokiej gamy tworzyw kompozytowych do różnorodnych zastosowań [6–9]. Stanowią frakcję ziarnową popiołów lotnych o gęstości pozornej mniejszej niż  $1 \text{ g/cm}^3$  (zwykle  $0,4\text{--}0,6 \text{ g/cm}^3$ ). Są to sferyczne cząstki, których ścianki mają budowę amorficzną, z niewielką ilością wtrąceń krystalicznych. Ich wnętrze wypełnione jest gazami powstającymi w procesie spalania węgla, głównie  $\text{CO}_2$  i  $\text{N}_2$ . Niestety, ich zawartość w odpadach paleniskowych jest znikoma i zwykle nie przekracza 1%, dlatego jednocześnie z opracowywaniem i wdrażaniem metod odzysku i uszlachetniania mikrosfer, bezpośrednio w basenach osadczyc w elektrowniach, koncentrowano się na opracowywaniu technologii wytwarzania mikrosfer szklanych z surowców szklarskich. Okazuje się, że w kontrolowanym procesie produkcji uzyskuje się mikrosfery szklane o pożądanych, często lepszych parametrach w porównaniu do tych, które stanowią odpad w procesie spalania węgla kamiennego. Produkowane w wielu krajach, również w Polsce mikrosfery szklane mają postać sykiego, białego proszku złożonego z idealnie gładkich i kulistych, szklanych sfer. Jako składnik kompozytów są wypełniaczem o podwyższonej wytrzymałości i niskiej gęstości, pozwalającym redukować wagę gotowego wyrobu nawet o 30%, bez strat jakościowych [10]. Zalety mikrosfer to również: odporność na działanie niskiej i wysokiej temperatury (dla szkła borokrzemowego zakres temperatur stosowania jest na poziomie od  $-70^\circ\text{C}$  do  $+800^\circ\text{C}$ ), mrozooporność, zdolność tłumienia drgań [11]. Ze względu na swoje właściwości znajdują zastosowanie w różnych branżach, takich jak przemysł samochodowy (do produkcji m.in. koła kierownicy, elementów deski rozdzielczej, zderzaków), przemysł materiałów budowlanych (do produkcji m.in. farb, powłok izolacji termicznej, izolacji o podwyższonej żaro- i ognioodporności, tynków szpachlowych, mas i kitów uszczelniających, kompozytów mururowych), przemysł meblarski (produkcja m.in. materiałów imitujących drewno, elementów dekoracyjnych, rzeźb), przemysł jachtowy (do produkcji m.in. lekkich

## SŁOWA KLUCZOWE

mikrosfery szklane, gęstość, wytrzymałość na ściskanie, odporność na miazdzenie

## KEYWORDS

glass microspheres, density, compressive strength, resistance to crushing

dr inż. Iwona Przerada



Absolwentka dwóch kierunków: Inżynierii Materiałowej na AGH w Krakowie oraz Metaloznawstwa i Obróbki Ciepłej na Politechnice Częstochowskiej. Dorobek naukowy dotyczy badań materiałów metalicznych, ceramicznych, kompozytowych oraz powłok pod kątem wpływu czynników technologicznych i związanej z tym wytworzonej mikrostruktury na właściwości mechaniczne oraz odporność korozyjną. Obejmuje również zagadnienia wytwarzania materiałów z wykorzystaniem (zagospodarowaniem) surowców odpadowych.

e-mail: [przerada@wip.pcz.pl](mailto:przerada@wip.pcz.pl)

## STRESZCZENIE

Mikrosfery są wartościowym, cieszącym się coraz większym zainteresowaniem i coraz bardziej pożądanym składnikiem wielu tworzyw kompozytowych. Znacznie zmniejszają masę produktu, poprawiają parametry użytkowe, w tym izolacyjność cieplną i akustyczną, wytrzymałość mechaniczną oraz trwałość. Stosowane jako składnik farb bardzo istotnie wpływają na zwiększenie współczynnika odbicia światła. Są wytwarzane ze szkła (borowo-krzemowego), dzięki czemu wykazują wysoką odporność na korozję w środowisku silnych kwasów lub zasad.

Praca prezentuje badania mikrosfer szklanych, wyprodukowanych przez polską firmę NGT Technology Sp. z o. o. według jednej z wielu stosowanych przez nią receptur. Określono gęstość nasypową, gęstość nasywową z usadem, własności wytrzymałościowe: wytrzymałość na ściskanie oraz odporność na miazdzenie. Wykonano analizę sitową, której wyniki posłużyły również do określenia parametru D50 (rozmiaru oczka sita, przez które przechodzi 50% badanej substancji). Obrazy mikrosfer uzyskane z wykorzystaniem mikroskopu optycznego oraz skaningowego mikroskopu elektronowego SEM, uwiarydlały „szklaną” naturę oraz kształt, rozmiar i stan powierzchni, jak i grubość ścianki badanych mikrosfer.

## SUMMARY

### Glass microspheres – properties and application

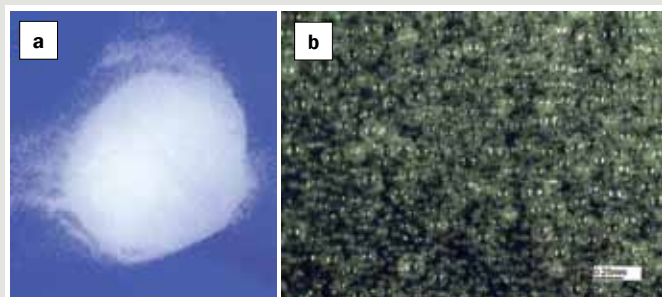
The microspheres is a valuable, increasingly popular and desirable component of many composite materials. Significantly reduce their mass, improve the performance parameters, including thermal and acoustic insulation, mechanical strength and durability. Used as a component of paints, they significantly increase the reflectance of light. Because they are made of glass (boron-silicon), they are resistant to corrosion in a strongly acidic or alkaline environment.

The study presents examinations of the glass microsphere produced by the Polish company NGT Technology Sp. z o. o. according to one of many recipes used by this manufacturer. Bulk density, bulk density with setting, strength properties: compressive strength and crushing resistance were determined. A sieve analysis was performed, the results of which were used to determine the parameter D50 (mesh size of the sieve through which 50% of the tested substance passes). Images of microspheres obtained using optical microscopy and scanning electron microscope revealed the „glass” nature and the shape, size and condition of the surface as well as the thickness of the wall of the microspheres tested.

klejów) [12]. Firma 3M [13, 14] podaje, iż „mikrosfery szklane zastosowane w produkcji samochodu osobowego mogą zmniejszyć masę pojazdu nawet o 35 kg. Zmniejszenie masy pojazdu przekłada się bezpośrednio na redukcję zużycia paliwa. Mikrosfery szklane zastosowane w pięciodrzwiowym hatchbacku mogą obniżyć zużycie paliwa o 1,5%. Gdyby po polskich drogach poruszały się tylko pojazdy, w których konstrukcji zastosowano mikrosfery szklane, roczne zużycie paliwa zostałoby ograniczone nawet o 400 milionów litrów” [12]. Właściwości mikrosfer pozwalają znacznie obniżyć kurczliwość powłok przy wysychaniu, poprawić ich gładkość, rozlewność i zwilżalność [10]. Mieszanka mikrosfer z polipropylenem (lub innym polimerem) w formie granulatu jest wykorzystywana do produkcji elementów z tworzyw termoutwardzalnych i termoplastycznych, co pozwala znacząco zminimalizować ich masę oraz polepszyć parametry izolacji cieplnej i akustycznej. W poszukiwaniu kolejnych zastosowań dokonuje się modyfikacji powierzchni mikrosfer poprzez nanoszenie cienkich powłok (np. metalicznych lub polimerowych) [15, 16], co powoduje wzrost poziomu wytrzymałości na ściskanie i odporności na miażdżenie, jak również wpływa na jakość połączenia sfera – osnowa i funkcjonalność uzyskanych tworzyw kompozytowych.

### MATERIAŁ I METODYKA BADAWCZA

Materiał do badań stanowiły mikrosfery szklane firmy NGT Technology Sp. z o. o., wyprodukowane ze specjalnie wytopionego szkła sodowo-wapniowo-borowo-krzemowego, po zastosowaniu specjalistycznej obróbki, procesu flotacji i suszenia (rys. 1).



Rys. 1. Mikrosfery szklane firmy NGT Technology Sp. z o. o.; a) wygląd ogólny; b) w powiększeniu 30x.

Zbadano:

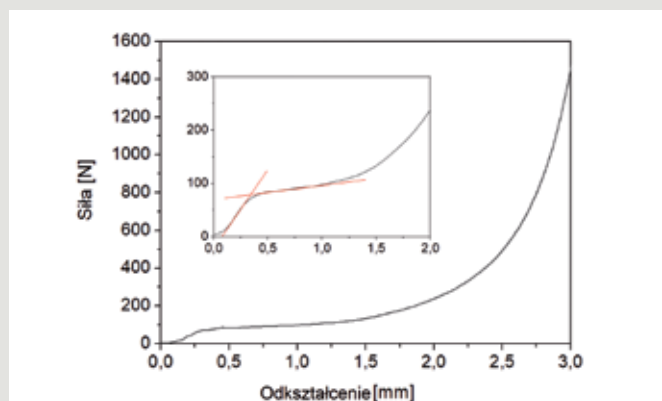
- gęstość nasypową i gęstość nasypową z usadem (PN-EN-23923-1, PN-EN-23923-2, PN-EN ISO 3953)
- wytrzymałość na ściskanie oraz wytrzymałość na miażdżenie (statyczna próba ściskania: PN-76/H-04947) dla próbki o średnicy 10 mm i wysokości 10 mm, z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej Zwick-Roell Z-100. Przykładowy wykres zależności pomiędzy zastosowaną siłą nacisku, a odkształceniem (skróceniem równoważnym długości drogi stempla, w mm), uzyskany w próbie ściskania pokazano na rysunku 2.

Na wykresie (rys. 2) można wyodrębnić dwa obszary: pierwszy to odcinek prostoliniowy (uwidoczniony w lewym, górnym rogu), odpowiadający odkształceniom sprężystym w początkowej fazie ściskania mikrosfer, drugi – nieliniowy, związany z pękaniem mikrosfer. Zakres sprężystości można przyjąć jako granicę wytrzymałości na ściskanie, po przekroczeniu której mikrosfery sukcesywnie pękają i w końcowym etapie ulegają zmięczeniu.

Do określenia wytrzymałości na ściskanie oraz odporności na miażdżenie wykorzystano zmodyfikowaną metodykę obliczeń zaproponowaną w pracy [17]. Wytrzymałość na ściskanie określa

naprężenie odpowiadające punktowi przecięcia prostych przechodzących przez odcinek zakresu odkształceń sprężystych i początkową liniową część wykresu związaną z procesem pękania mikrosfer (rys. 2). Odporność na miażdżenie wyznaczono jako naprężenie odpowiadające punktowi przecięcia stycznej do wykresu (rys. 2) w punkcie maksymalnej wypukłości krzywej nacisk – odkształcenie z prostą przechodzącą przez liniową część wykresu w obszarze maksymalnych odkształceń.

Wytrzymałość na ściskanie oraz odporność na miażdżenie określono dla mikrosfer o uziarnieniu poniżej 100 µm oraz o uziarnieniu powyżej 100 µm.



Rys. 2. Wykres zależności pomiędzy zastosowaną siłą nacisku, a odkształceniem (skróceniem równoważnym długości drogi stempla), wraz z fragmentem z zakresu niskich obciążeń (do 300 N), odpowiadającym odkształceniom sprężystym w początkowej fazie ściskania mikrosfer.

Dla badanych mikrosfer wykonano również:

- analizę sitową (PN-EN 24497, ISO 4497) z określeniem parametru D50 (średnica oczek sita, przez które przechodzi w czasie przesiewu 50% wagowych zawartości mikrosfer szklanych, a 50% zostaje zatrzymane na sicie), przy wykorzystaniu zestawu do przesiewania wraz z kompletem sit o rozmiarze oczek w mm: 0,4, 0,32, 0,2, 0,16, 0,1, 0,063, 0,056,
- analizę mikroskopową (mikroskop świetlny Opta-Tech Lab 40 oraz elektronowy mikroskop skaningowy JEOL JSM6610LV).

### WYNIKI BADAŃ

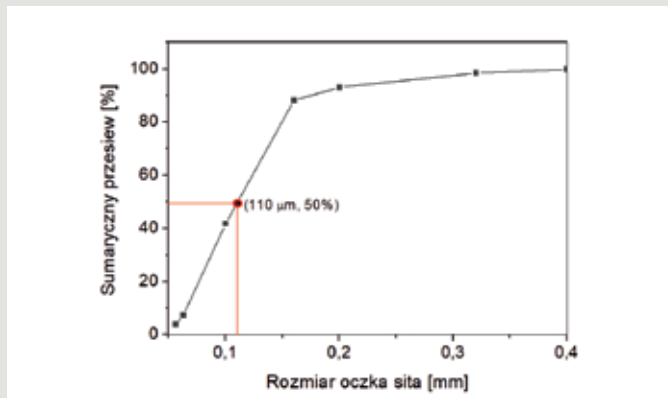
Wartości gęstości badanych mikrosfer oraz wyniki analizy sitowej i wyznaczonego w oparciu o analizę sitową parametru D50 (wynoszącego 110 µm) przedstawiono w tabelach 1 i 2 oraz na rysunku 3.

Tab. 1. Gęstość nasypowa oraz gęstość nasypowa z usadem badanych mikrosfer.

Gęstość nasypowa [g/cm <sup>3</sup> ]	Gęstość nasypowa z usadem [g/cm <sup>3</sup> ]
0,155	0,185

Tab. 2. Wyniki analizy sitowej mikrosfer szklanych.

Rozmiar cząstek (mikrosfer) [mm]	Udział w masie [%]
Powyżej 0,320	0,01
0,320 - 0,200	5,25
0,200 - 0,160	46,31
0,160 - 0,100	34,41
0,100 - 0,063	6,43
0,063 - 0,056	3,55
Poniżej 0,056	4,04
Suma	100,00



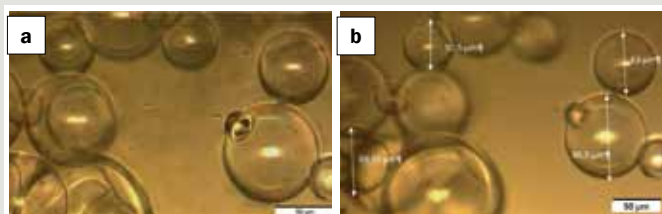
Rys. 3. Zależność sumarycznego przesiewu mikrosfer szklanych od wielkości oczka sita, wraz z wyznaczonym parametrem D50 wynoszącym 110  $\mu\text{m}$ .

Wyniki wytrzymałości na ściskanie oraz odporności na miażdżenie dla mikrosfer o uziarnieniu poniżej 100  $\mu\text{m}$  oraz o uziarnieniu powyżej 100  $\mu\text{m}$  przedstawiono w tabeli 3.

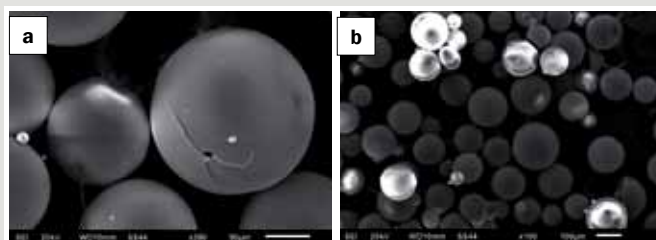
Tab. 3. Wyniki pomiarów wytrzymałości na ściskanie oraz odporności na miażdżenie dla mikrosfer o uziarnieniu poniżej 100  $\mu\text{m}$  oraz o uziarnieniu powyżej 100  $\mu\text{m}$ .

Próbka	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	Wytrzymałość na ściskanie – wartość średnia [MPa]	Odporność na miażdżenie [MPa]	Odporność na miażdżenie – wartość średnia [MPa]
Fracja powyżej 100 $\mu\text{m}$	0,37	0,37	4,6	4,8
	0,37		4,8	
	0,38		5,0	
Fracja poniżej 100 $\mu\text{m}$	0,80	0,85	7,2	7,5
	0,86		7,4	
	0,88		7,8	

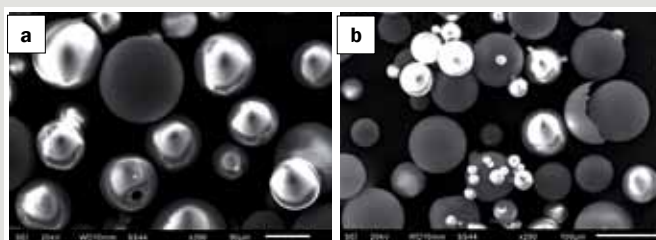
Obrazy mikrosfer uzyskane w wyniku obserwacji z wykorzystaniem mikroskopu optycznego (rys. 4) uwidaczniają szklane (przeźroczyste), idealnie kuliste obiekty. Wykorzystanie skaningowej mikroskopii elektronowej pozwoliło zaprezentować nie tylko kształt, rozmiar i stan powierzchni mikrosfer (rys. 5, 6), ale umożliwiło również pokazanie, że mikrosfery są sferami o cienkich ściankach, których grubość nie przekracza 3,5  $\mu\text{m}$ . Wyniki analizy przedstawiono na rysunkach 7, 8 oraz w tabeli 4.



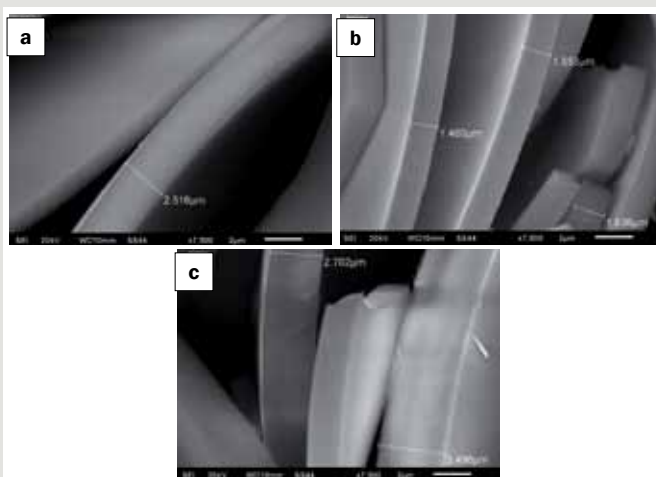
Rys. 4 a), b) Mikrosfery szklane – obrazy z mikroskopu optycznego.



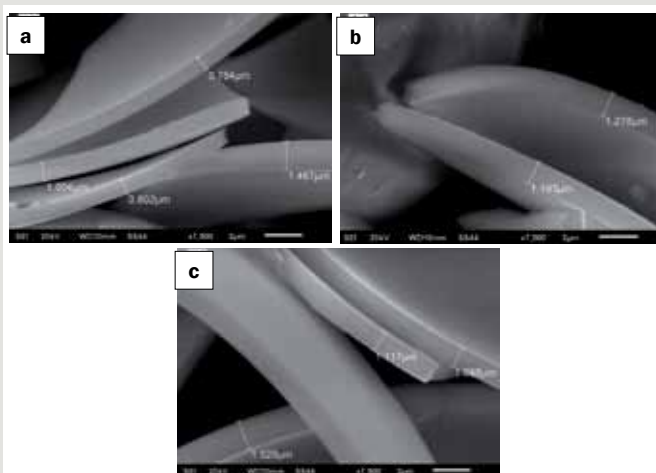
Rys. 5. Mikrostruktura mikrosfer ujawniona za pomocą mikroskopu elektronowego; SEM (frakcja powyżej 100  $\mu\text{m}$ ); a) powiększenie 350 $\times$ , b) powiększenie 100 $\times$ .



Rys. 6. Mikrostruktura mikrosfer uzyskana w mikroskopie elektronowym SEM (frakcja poniżej 100  $\mu\text{m}$ ); a) powiększenie 350 $\times$ , b) powiększenie 250 $\times$ .



Rys. 7 a), b), c) Grubości ścianek mikrosfer, SEM (frakcja powyżej 100  $\mu\text{m}$ ), powiększenie 7500 $\times$ .



Rys. 8 a), b), c) Grubości ścianek mikrosfer, SEM (frakcja poniżej 100  $\mu\text{m}$ ), powiększenie 7500 $\times$ .

Tab. 4. Grubości ścianek badanych mikrosfer.

Próbka	Grubość ścianki [µm]	Wartość średnia [µm]
Frakcja powyżej 100 µm	3,496; 2,702; 2,516; 2,451; 1,950; 1,636; 1,553; 1,460	2,221
Frakcja poniżej 100 µm	0,784; 0,802; 1,004; 1,098; 1,117; 1,193; 1,278; 1,467; 1,520	1,140

## PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań, stwierdzono, że wyprodukowane przez firmę NGT Technology Sp. z o. o. według jednej z receptur mikrosfery mają kształt idealnych kul o bardzo gładkiej powierzchni (rys. 1, 4–6). Frakcja o średnicy poniżej 110 µm (D50=110 µm) stanowi 50% masy. Ścianki sferycznych cząstek mają grubość poniżej 3,5 µm, są lite, nie wykazują żadnych wad (pory, pustki, wtrącenia – rys. 7, 8), co odróżnia je od ścianek mikrosfery pozyskiwanej jako materiał odpadowy z elektrowni i elektrociepłowni. Średnia grubość ścianki mikrosfer o średnicy powyżej 100 µm jest prawie dwukrotnie większa niż średnia grubość ścianki mikrosfer o wielkości cząstek poniżej 100 µm (tab. 4). Wyniki badań wytrzymałości pozwalają wysnuć wniosek, że zbiór mikrosfer, który tworzą drobniejsze cząstki ma znacząco większą wytrzymałość na ściskanie, jak również wyższą wytrzymałość na miazdzenie, niż zbiór mikrosfer składający się z większych cząstek (tab. 3). Wytrzymałość na ściskanie frakcji o uziarnieniu poniżej 100 µm (której, w próbce mikrosfer uzyskanej według zastosowanej receptury, jak pokazuje wartość parametru D50 wynosząca 110 µm, jest prawie 50% wag.) jest wysoka i wynosi 0,85 MPa. Gęstość nasypowa wynosząca 0,155 g/cm<sup>3</sup> oraz zadowalające parametry wytrzymałościowe potwierdzają walory badanego surowca, które predestynują go do stosowania jako cennego składnika tworzyw kompozytowych, wykorzystywanych w wielu gałęziach przemysłu. Powyższy wniosek nabiera szczególnego znaczenia, zważywszy na fakt, że firma NGT Technology Sp. z o. o. jest pierwszym (i na razie jedynym) producentem mikrosfer szklanych na rynku polskim, otwierającym krajowym (i nie tylko) kontrahentom nowe możliwości pozyskiwania tego cieszącego się coraz większym zainteresowaniem surowca.

## LITERATURA

- [1] Fenelonov V. B., Melgunov M. S., Parmon V. N., *The properties of cenospheres and the mechanism of their formation during high temperature coal combustion at thermal power plants*, KONA Powder Part. J., 28, 2010, s. 189–208
- [2] Kolay P.K., Singh D.N., *Physical, chemical, mineralogical and thermal properties of cenospheres from an ash lagoon*, „Cement and Concrete Research”, 2001, s. 31, 539–542
- [3] Matsunaga T., Kim J.K., Hardcastle S., Rohatgi P.K., *Crystallinity and selected properties of fly ash particles*, „Materials Science and Engineering”, A 2002, 325, s. 333–343
- [4] Pichór W., Petri M., *Właściwości mikrosfer pozyskiwanych jako uboczny produkt spalania węgla kamiennego*, „Ceramika”, 2003, 80, s. 705–710
- [5] Wajda A., Kozioł M., *Mikrosfery – pozyskiwanie, właściwości, zastosowania, Piece przemysłowe i kotły*, „Inżynieria Środowiska”, t. 1, 2015, s. 15–17
- [6] Pichór W., *Kierunki wykorzystania w budownictwie mikrosfer powstających jako uboczny produkt spalania węgla kamiennego*, „Materiały Ceramiczne”, t. 57, 4, 2005, s. 160–165
- [7] Długosz P., Darlak P., Purgert R.M., Sobczak J.J., *Technologiczne aspekty syntezy metalowych materiałów kompozytowych zbrojonych cenosferami*, Pr. Inst. Odlew., t. 51, 2, 2011, s. 35–44
- [8] Puri R. G., Khanna A. S., *Effect of cenospheres on the char formation and fire protective performance of water-based intumescent coatings on structural steel*, Prog. Org. Coatings, 92, 2016, s. 8–15
- [9] Molendowska A., Wawrzeńczyk J., *Zastosowanie mikrosfer jako alternatywna metoda napowietrzania betonu*, „Budownictwo technologiczne architektura”, 2011, s. 51–55
- [10] <https://pph-rewa.pl/product/mikrosfery> (dostęp: 18 lipca 2019 r.)
- [11] Jena H., Pradhan A. K., Pandit M. K., *Effect of cenosphere filler on damping properties of bamboo epoxy laminated composites*, Adv. Compos. Lett., 23, 2014, s. 17–22
- [12] <https://www.chemiaibiznes.com.pl/aktualnosc/mikrosfery-szklane-jako-substytut-dla-wypelniaczy-w-produkcji-tworzyw> (dostęp: 18 lipca 2019)
- [13] [https://www.3m.com/3M/en\\_US/particles/all-articles/article-detail/?storyid=64c6f2e0-135f-46d4-b001-4f65f78081c8](https://www.3m.com/3M/en_US/particles/all-articles/article-detail/?storyid=64c6f2e0-135f-46d4-b001-4f65f78081c8) (dostęp: 18 lipca 2019)
- [14] [https://www.3m.com/3M/en\\_US/transportation-us/stories](https://www.3m.com/3M/en_US/transportation-us/stories) (dostęp: 18 lipca 2019)
- [15] Das A., Satapathy B. K., *Structural, thermal, mechanical and dynamic properties of cenosphere filled polypropylene composites*, Mater. Des., 32, 2011, s. 1477–1484
- [16] Pichór W., Mars K., Godlewska E., Mania R., *Właściwości mechaniczne mikrosfer glinokrzemianowych z warstwami metalicznymi*, „Kompozyty”, 10: 1 (2010), s. 149–153
- [17] Bartake P.P., Singh D.N., *A generalized methodology for determination of crushing strength of granular materials*, „Geotechnical and Geological Engineering”, 2007, 25, s. 203–213



## ARTYKUŁY NAUKOWE

Nowe technologie, odkrycia historyczne, prace badawcze – artykuły naukowe w naszym czasopiśmie są recenzowane i otrzymują 5 pkt. w ocenie MNiSW.

Informacje dla autorów: [www.szklo-ceramika.pl](http://www.szklo-ceramika.pl)

Materiały można przesyłać na: [redakcja@szklo-ceramika.pl](mailto:redakcja@szklo-ceramika.pl)

**S+C**  
Szkło i Ceramika

