

**ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ НАПОВНЮВАЧА У ВИГЛЯДІ ВІДХОДІВ ТЕЦ
НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНОГО
КОМПОЗИТНОГО МАТЕРІАЛУ З МАТРИЦІ
ПОЛІТЕТРАФТОРЕТИЛЕНУ**

ШИФР «МЕТОД»

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	5
1.1 Характеристика техногенних родовищ та відходів ТЕЦ.....	5
1.2 Властивості політетрафторетилену.....	7
1.3 Модифікування політетрафторетиленів.....	9
1.4 Наповнювачі для полімерів.....	10
2 ОСНОВНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	14
2.1 Визначення густини гідростатичним зважуванням.....	13
2.2 Визначення механічних характеристик.....	14
2.3 Випробування на розтягування.....	15
2.4 Випробування на тертя	16
2.5 Електронна мікроскопія.....	17
2.6 Рентгенофлуоресцентна спектрометрія.....	18
3 ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА.....	19
3.1 Визначення гранулометричних характеристик наповнювача.....	19
3.2 Визначення насипної щільності.....	20
3.3 Визначення густини методом гідростатичного зважування.....	20
3.4 Технологія отримання зразків з ПКМ.....	21
3.5 Дослідження механічних властивостей ПКМ.....	22
ВИСНОВКИ.....	28
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	30

ВСТУП

Актуальність роботи. Провідне місце у виробництві електроенергії належить тепловим електростанціям (50% загального виробництва електроенергії в Україні). Для електростанцій характерний відносно низький рівень еколого-економічних показників. Утворені при спалюванні вугілля на ТЕЦ золошлакові відвали (ЗШВ) є великотоннажними [1,2].

Актуальним питанням сьогодення є активне дослідження і впровадження технології переробки зольних відходів ТЕЦ, які дозволяють отримувати нові матеріали з заданими властивостями, а також розробляти методи використання зольних відходів ТЕЦ в якості наповнювача полімерних композитних матеріалів для покращення їх фізико-механічних та експлуатаційних властивостей.

Мета і завдання дослідження. Розробка полімерного композитного матеріалу з матриці політетрафторетилену з покращеними фізико-механічними властивостями шляхом введення наповнювача у вигляді відходів ТЕЦ.

Дослідження фізико-механічних властивостей полімерно-композитного матеріалу з політетрафторетиленовою матрицею в залежності від концентрації модифікаторів у вигляді відходів ТЕЦ.

Об'єктом дослідження є фізико-механічні властивості полімерно-композитного матеріалу з політетрафторетиленовою матрицею та наповнювачем у вигляді зольних відходів ТЕЦ.

Предмет дослідження – густина, міцність при розриві, відносне подовження при розриві, інтенсивність зношування, хімічний склад, насипна щільність, концентрація наповнювача у вигляді відходів ТЕЦ.

Для вирішення завдань і досягнення мети дослідження використовувалися методи: електронної мікроскопії, визначення насипної щільності, визначення міцності та відносного подовження при розриві, інтенсивності зношування, визначення густини методом гідростатичного зважування.

Наукова новизна отриманих результатів –дослідним шляхом вперше встановили оптимальні концентрації наповнювача у вигляді зольних відходів ТЕЦ для ПКМ з матриці політетрафторетилену. Виявлено, що оптимальні значення

фізико-механічних та триботехнічних властивостей досягаються при введенні наповнювача у вигляді відходів ТЕЦ в концентрації 20% мас..

Практичне значення отриманих результатів. Матеріали роботи можуть бути використані в навчальному процесі при підготовці лекцій та лабораторних робіт з дисциплін «Неметалеві матеріали», «Порошкові та композиційні матеріали», «Наукові основи вибору матеріалів і прогресивних технологій», «Фізика і механіка тертя та зношування». Також результати досліджень впровадженні у виробництво.

Загальна характеристика роботи. Наукова робота складається з 32 сторінок, 3 розділів, 14 рисунків, 8 таблиць, 22 літературних джерел.

Ключові слова: ПОЛІМЕРНИЙ КОМПОЗИТНИЙ МАТЕРІАЛ, ЗОЛЬНІ ВІДХОДИ ТЕЦ, ПОЛІТЕТРАФТОРЕТИЛЕН, ГУСТИНА, МІЦНІСТЬ, ВІДНОСНЕ ПОДОВЖЕННЯ.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Характеристика техногенних родовищ

Техногенні родовища були сформовані в ХХ ст. в районах розміщення підприємств гірничо-металургійного та енергетичного комплексів України. Географічно вони розташовані тільки в промислово розвинених районах; знаходяться на поверхні і гірська маса в них переважно дезінтегрована; в них присутня значна кількість мінералів – більше 30000, в той час як в звичайних родовищах їх міститься близько 3000. Серед елементів домішок особливу увагу привертають рідкісні елементи.

Склад і будова техногенних відвалів визначаються цілою низкою чинників, найважливішими серед яких є умови отримання (видобуток і збагачення руди вугілля, переробка концентратів руд, спалювання вугілля і т.д.); склад первинної сировини (родовища кольорових і рідкісних металлов, поліметалічні, залізорудні та інші типи корисних родовищ); фізико-хімічні та механічні процеси кліматичного впливу і вивітрювання відвалів [3]. Вміст хімічних елементів в ЗШВ наведений у таблиці 1.1.

Головними видами впливу об'єктів промислової енергетики на довкілля є надходження в атмосферу, водний басейн, ґрунтові води і на земну поверхню токсичних компонентів сировини, напівпродуктів, власних відвалів і діяльності допоміжних виробництв.

Таблиця 1.1 – Вміст хімічних елементів в ЗШВ

Елемент	Зміст, мг/кг	Склад в осадових породах, мг/кг
Hg	0,28-1,32	0,04
Pb	38,8-497,5	20
Cu	21,3-63,7	57
Ag	12,8-57,2	6,6
V	133-241,7	130
Mn	371-987	650
Cr	112,1-159,2	100

Mo	2-4	2
Li	53,9-109,4	6
Cd	1,55-2,3	0,3
Zn	100-121,7	80
C	3,2-15,6(% масс.)	-

Але шлаки та зола досить токсичні, їх токсичність складається з токсичності поліароматичних вуглеводнів, важких металів і невідомих органічних токсикантів. Концентрація оксидів важких металів в шлаку і золи на 2-3 порядки (а іноді і більше) вище, ніж в спалюваному паливі. За даними [4-6] в золі міститься значна кількість важких металів (таблиця 1.2).

У всьому світі робляться найрізноманітніші спроби використання золошлакових відходів теплових електростанцій, що працюють на вугіллі, сланцях, мазуті і т.п. З них намагаються робити бордюрний камінь, бар'єрний риф і блоки для будівництва, вводити їх в асфальт і використовувати для інших дорожніх покриттів.

Таблиця 1.2 – Вміст важких металів (мг/кг палива)

Метал	Вугільна електростанція
As	490
Ba	1900
Be	30
Cd	30
Cr	370
Co	40
Cu	300
Pb	2100
Hg	5
Sr	1800
V	5
Zn	2800

1.2 Властивості політетрафторетилену

Серед полімерів, що застосовуються для виготовлення деталей вузлів тертя, найбільш високі фізико-механічних і триботехнічних властивості має ПТФЕ. Хімічна будова макромолекул і надмолекулярної структури ПТФЕ визначають його фізико-механічні і унікальні антифрикційні властивості. ПТФЕ має одну з самих низьких поверхневих енергій серед усіх відомих твердих тіл.

Покращення механічних і триботехнічних властивостей ПТФЕ може бути досягнуто шляхом введення в нього структурно-активних наповнювачів, наприклад, вуглецевого типу. Досягається при цьому посилення механічних і триботехнічних властивостей, це обумовлено структурною модифікацією полімерної матриці в умовах механоактивації полімеру і наповнювача і їх значного зближення при підготовці композиційної суміші, її пресування і термообробці (спіканні).

Унікальний комплекс властивостей ПТФЕ визначається в першу чергу специфікою атома фтору, будовою і структурою високомолекулярного висококрісталлічного полімеру. Висока енергія дисоціації зв'язку С- F , рівна 460 кДж/моль, пояснює великі значення енергетичних характеристик ПТФЕ і зумовлює дуже високу температуру деструкції лінійного ПТФЕ 400°C і вище [7,8].

ПТФЕ володіє унікальною хімічною стійкістю безпосередньо до більшості агресивних середовищ. Це пов'язано з високою міцністю зв'язку С- F , яка є найбільшою з усіх відомих в органічній хімії зв'язків вуглецю з елементами.

Малий розмір атомів фтору і спіральне розташування атомів фтору навколо вуглецевого ланцюга призводять до утворення щільної оболонки навколо зв'язків С-С (екранування і відштовхування здійснюється за рахунок так званих д-зарядів), що є «атомарним» захистом від розчинників і агресивних рідин. Симетричне розташування атомів фтору визначає малі міжмолекулярні сили, нерозчинність, низькі адгезійні властивості.

Завдяки низькому рівню міжмолекулярної взаємодії ПТФЕ не проявляє крихкості аж до температури 369,3°C (в середовищі рідкого гелію). Висока

полярність зв'язку С- F надає ПТФЕ високу масло- і бензостійкість, а також низьке водопоглинання [9].

Отже, політетрафторетилен (фторопласт-4) являє собою білий порошок щільністю 2250-2270 кг/м³ і насипною щільністю 400-500 кг/м³. Молекулярна маса його дорівнює 140 000-500 000 г/моль. Нижче наведені основні показники фізико-механічних і електричних властивостей фторопласту-4 (таблиця 1.3).

Таблиця 1.3 – Основні показники ПТФЕ

Параметр	Показник
Середній розмір частинок порошку, мкм	50–100
Молекулярна маса, тис	100–150
Ступінь кристалічності до спікання, %	95–98
Ступінь кристалічності після спікання, %	50–70
Густина, кг/м ³ , не більше	2190
Температура плавлення кристалітів, К	600±10
Температура склування аморфних ділянок, К	150±10
Міцність при стиску, МПа	18
Міцність при розриві незагартованого зразка, МПа	25
Відносне подовження при розриві незагартованого зразка, %	350
Модуль пружності при стиску, МПа	686,5
Модуль пружності при розтягу, МПа	410
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К)	0,25
Модуль пружності при розтягу, МПа	410
Коефіцієнт тертя	0,04

З літературних джерел відомо, що при нагріванні вище 415°C політетрафторетилен повільно розкладається без плавлення з утворенням тетрафторетилену та інших газоподібних продуктів.

Відомий факт, що політетрафторетилен не горить, а також володіє дуже хорошими діелектричними властивостями, які не змінюються в межах від -60 до

200°C, має хороші механічні та антифрикційні властивості і дуже низький коефіцієнт тертя [10,11].

Хімічна стійкість політетрафторетилену перевершує стійкість всіх інших синтетичних полімерів спеціальних сплавів, благородних металів, антикорозійного кераміки та інших матеріалів.

Відомо, що політетрафторетилен розчиняється і не набухає ні в одному з відомих органічних розчинників і пластифікаторів (він набухає лише у фторованому гасі). Вода не діє на полімер ні при яких температурах. В умовах відносної вологості повітря, що дорівнює 65%, політетрафторетилен майже не поглинає воду.

До температури термічного розкладання політетрафторетилен не переходить у в'язкотекучий стан, тому його переробляють у вироби методами таблетування і спікання заготовок (при 360-380°C).

Завдяки поєднанню багатьох хімічних і фізико-механічних властивостей політетрафторетилен знайшов широке застосування в техніці. [12].

1.3 Модифікування політетрафторетиленів

Структурна модифікація полімерних матеріалів лежить в основі різних методів підвищення механічних і триботехнічних властивостей полімерів і композитів на їх основі. Серед полімерів, що застосовуються для виготовлення деталей вузлів тертя, як сказано вище, найкращим комплексом фізико-хімічних і триботехнічних властивостей володіє ПТФЕ, що пояснює його застосування у вузлах тертя найбільш відповідальних технічних систем.

Науковий інтерес представляє дослідження впливу наповнювачів-модифікаторів на структуру, механічні та триботехнічні властивості наповненого ПТФЕ на різних рівнях структурної організації: молекулярної, надмолекулярної, межфазної [13,14].

Головна умова вибору модифікатора полягає в тому, що він повинен бути ефективний, не змінювати (або незначно змінювати) інші параметри службових характеристик, а його застосування економічно вигідним.

Одним з перспективних методів структурної модифікації є введення в полімерну матрицю наповнювачів різного типу, особливо дисперсних і волокнистих, а в останні роки – ультрадисперсних. Волокнисті наповнювачі (вуглець, тканини, папір, різні волокна, серед них – вуглецеве волокно) надають матриці ПТФЕ міцність, жорсткість, термо- і хімічну стійкість.

Сучасне рішення проблеми підвищення експлуатаційних властивостей ПКМ на основі ПТФЕ пов'язано з комплексним застосуванням різних технологічних методів їх модифікації. Зміна структури і фізико-механічних властивостей композитів можлива як на стадії його виготовлення шляхом введення в матрицю ПТФЕ різних наповнювачів, так і при подальшій обробці готових виробів [15].

Таким чином, фізичною основою структурної модифікації полімерів, яка впливає з результатів досліджень, є зміна умов процесів кристалізації і формування надмолекулярної структури полімеру при зміні властивостей і концентрації наповнювачів і зміні рівня інтенсивності зовнішнього енергетичного впливу на систему.

1.4 Наповнювачі для полімерів

Завдяки можливості змінювання властивостей полімеру за рахунок використання наповнювачів, модифікаторів та інших домішок сучасною промисловістю використовується більше ста марок полімерних композитних матеріалів на основі одного базового полімеру, що суттєво розширює його технологічні та експлуатаційні можливості [16,17].

Наповнювачі – переважно тверді неорганічні або органічні речовини, природного (мінерального або рослинного) і штучного походження. До наповнювачів відносять також гази в пінопластах і рідині, наприклад масла в маслonaповнених композитних матеріалах.

Відомий факт, що до наповнювачів ставлять загальні вимоги [18]: сумісність з полімерною матрицею; здатність диспергуватися в матриці з утворенням композиту однорідної структури; добра змочуваність розплавом або розчином

полімеру; термічна, механічна, хімічна стійкість під час приготування композиту, а також зберігання та експлуатації виробу.

При цьому наповнювач, поліпшуючи певні характеристики композиції, може одночасно погіршувати інші її властивості. Тому в кожному конкретному випадку під час вибору типу, концентрації й способу поверхневої модифікації наповнювача необхідно ретельно збалансувати ефекти, обумовлені присутністю в складі композиційних матеріалів наповнювача та інших компонентів [19].

Відповідно, характер взаємодії твердих наповнювачів з іншими компонентами сумішей (змочування, адсорбція, адгезія, тертя та (або) хімічна реакція) визначається головним чином складом наповнювачів і структурою їх поверхні. Властивості поверхні залежать не тільки від природи й фазової структури наповнювачів, але й від способу та умов їх одержання, а також від обробки поверхні.

У таблиці 1.4 наведено деякі види полімерних композитних матеріалів зі спеціальними властивостями і наповнювачі, які забезпечують ці властивості.

Таблиця 1.4 – Приклади наповнювачів композитів зі спеціальними властивостями

Композити	Приклади наповнювачів
Абразивні	BN, SiC, алмаз, кварц, корунд
Антифрикційні	MoS ₂ , NbSe ₂ , TiSe ₂ , WS ₂ , WSe ₂ графіт, ПТФЕ
Біорозкладавані	Крохмаль, хітозан
Високогорючі	Al, Mg, нітрати, перманганати, порошок
Електроізоляційні	Al ₂ O ₃ , азбест, кварц, слюда, скло, тальк
Електропровідні	Метали (Al, Bi, Cd, Cu, Fe, Ni, Sn та ін.) сплави, графіт
Естетичні	Деревна тирса, мармурова крихта
Звукоізолювальні	Гази
Конструкційні	Скловолокно; волокна поліамідне, поліарамідне
Магнітні	Металічні й керамічні феритні порошки
Негорючі	Базальт
Самозатухаючі	Al(OH) ₃ , Ca(OH) ₂ , Mg(OH) ₂ , борати натрію цинку
Теплоізолювальні	Гази
Теплостійкі	Азбест, графіт, вуглецеві волокна

Теплопровідні	Метали, графіт
Теплоакуюлюючі	Віск, кислота стеаринова, парафін, склосфери
Фрикційні	BaSO ₄ , азбест
Хімічностійкі	Азбест, графіт, політетрафторетилен, тальк

Завдяки високим вимогам суспільства, науки й техніки до матеріалів з поліпшеними, а також принципово новими властивостями проводяться систематичні дослідження і здійснюється впровадження у виробництво нових видів полімерних композитних матеріалів та їхніх компонентів, у тому числі й наповнювачів, а також технологій їх одержання й переробки у вироби.

ВИСНОВКИ

Актуальним питанням сьогодення є активне дослідження і впровадження технології переробки зольних відходів ТЕЦ, які дозволяють отримувати нові матеріали з заданими властивостями, а також розробляти методи використання зольних відходів ТЕЦ в якості наповнювача полімерних композитних матеріалів для покращення їх фізико-механічних та експлуатаційних властивостей.

Відомо, що різноманітність природи, властивостей, форми, розмірів наповнювачів, можливість їх модифікування, а також поєднання декількох наповнювачів дозволяє створювати величезну кількість марок композитів зі спеціальними властивостями.

Аналізуючи літературні дані можна стверджувати, що на сьогоднішній день існує багато досліджень щодо вивчення впливу наповнювача у вигляді зольних відходів ТЕЦ на властивості ПКМ з матриці політетрафторетилену але жодного разу не було досліджено оптимальна концентрація наповнювача. Таким чином, метою даної роботи є перевірка існуючих досліджень та виявлення оптимальних значень концентрації наповнювача у вигляді зольних відходів ТЕЦ на властивості ПКМ.

2 ОСНОВНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Визначення густини гідростатичним зважуванням

Одним з найбільш простих і доступних методів вимірювання густини є метод гідростатичного зважування, який використовувався в роботі відповідно до ГОСТ 15139-69. При реалізації в роботі даного методу зважування зразків проводили на аналітичних вагах АДВ-200 з точністю до 0,1 мг.

Для визначення густини твердого тіла гідростатичним зважуванням тіло спочатку зважують у повітрі, а потім у рідині, густина якої відома. Умови рівноваги терезів при цих зважуваннях, з врахуванням сили Архімеда обчислюються за формулами (2.1) та (2.2):

$$mg - V\rho_n = m_1g - V_1\rho_n \quad (2.1)$$

$$mg - V\rho_n = m_2g - V_2\rho_n \quad (2.2)$$

де, m , m_1 , m_2 – відповідно маса досліджуваного тіла та маси гир, що зрівноважують тіло в повітрі і рідині; V , V_1 , V_2 – об'єми тіла і гир (останні відповідають масам m_1 і m_2); ρ – густини повітря і рідини; g – прискорення вільного падіння.

Гідростатичне зважування залежно від заданої точності вимірювань здійснюють на технічних першого класу або аналітичних терезах. Терези доповнюються спеціальним пристроєм. До однієї шальки терезів знизу прикріплюють підвіс з гачком, який вільно проходить через отвори в основі вітрини терезів і в столі. Підвіс зрівноважується тягарцем, поміщеним на другу шальку. Коли тіло зважують у рідині, його прикріплюють на тонкій відповідній довжини прямій дротині (щоб зменшити вплив поверхневого натягу). Рекомендується занурювати дротину в рідину до 15 мм (щоб вага дротини в рідині була мінімальною). Гідростатичне зважування забезпечує краще термостатування і більш точне вимірювання температури рідини порівняно з пікнометричним методом.

2.2 Визначення механічних характеристик

Згідно ГОСТ 25.603-82 проводились розрахунки і випробування на міцність. Методи механічних випробувань композиційних матеріалів з полімерною матрицею композитів.

Цей стандарт поширюється на полімерні композиційні намотувальні матеріали, армовані безперервними високомодульними вуглецевими, борними, органічними та іншими волокнами, і встановлює метод випробування на розтягнення кільцевих зразків з цих матеріалів при нормальній температурі (20°C).

Метод полягає в короткочасному розтягуванні кільцевих зразків з композиційних намотувальних матеріалів напівдисками, які самозамикаються (див. рис. 2.1).

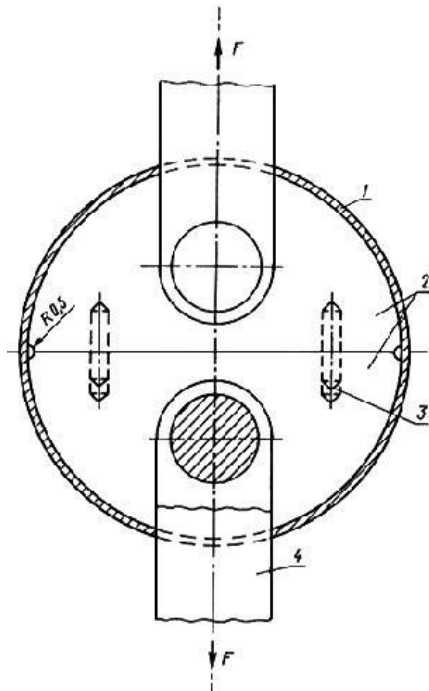


Рисунок 2.1 – Креслення напівдисків.

1 – зразок; 2 – напівдиски; 3 – напрямна; 4 – тяга.

Зразок навантажують за допомогою спеціального пристосування. Різниця між внутрішнім діаметром кільцевого зразка і діаметром напівдиска в зборі не повинна перевищувати 0,4 мм; шорсткість опорних поверхонь напівдиска повинна бути не більше 0,63 мкм по ГОСТ 2789-73.

2.3 Випробування на розтяг

Випробування зразків на розтяг були проведені відповідно до ГОСТ 11262-80. Випробування проводилися на розривній машині Р-05 в сертифікованій лабораторії кафедри опору матеріалів СумДУ (рис. 2.2 і рис. 2.3). Перед випробуваннями зразки пройшли кондиціонування при стандартній лабораторній атмосфері, згідно ГОСТ 12423-66. Випробуванням піддавалися зразки у формі кільця (діаметр внутрішній $40 \pm 0,5$ мм, діаметр зовнішній $44 \pm 0,5$ мм, ширина кільця $5 \pm 0,5$ мм.) (ГОСТ 2789-73).

Шкала вимірювання приладу від 0 до 500 кгс.

Швидкість переміщення захоплень – 1 мм/хв.

Спосіб виготовлення всіх зразків – точіння на токарному верстаті, виконано згідно ГОСТ 12015-66 і ГОСТ 12019-66 (Метод виготовлення зразків.).



Рисунок 2.2 – Розривна машина Р-05.



Рисунок 2.3 – Пристосування для випробувань зразків на розтягнення.

2.4 Випробування на тертя

Зразки пройшли кондиціонування і потім випробовувалися при стандартній лабораторній атмосфері, визначеної за ГОСТ 12423-66. Випробуванням піддавалися зразки в формі полувкладиша (довжина $28 \pm 0,5$ мм, ширина $16 \pm 0,5$ мм, висота $12 \pm 0,5$ мм, радіус 30мм.).

В якості контртіла для випробувань застосовувалася втулка діаметром $60 \pm 0,01$ мм. зі сталі 45Х (Ra – 1,05мкм, твердість – 50 HRC).

Швидкість ковзання зразка – 157 м/хв.

Нормальне навантаження на зразок – 4,7 кг/см²

Температура поверхні контртіла зі сталі $45-50 \pm 3^{\circ}\text{C}$.

Шлях тертя приробітки – 3км.

Шлях тертя випробування – 20км.

Приробітку і випробування для кожного із зразків матеріалу проводилася по одному сліду.

Спосіб виготовлення всіх зразків – точіння на токарному верстаті, і фрезерування виконане згідно з ГОСТ 12015-66 і ГОСТ 12019-66 (Метод виготовлення зразків.).

Випробування показників зносу зразків проводилися згідно з ГОСТ 11012-74, на випробувальній установці СМТ-1 (рис. 2.4), в лабораторії кафедри ПМ та ТКМ СумДУ.



Рисунок 2.4 – Випробувальна машина СМТ-1.

Слід зауважити, що за результат випробування приймають середнє арифметичне трьох значень, розбіжність між якими не повинна перевищувати допустиме розходження, рівне 15 % при визначенні міцності і 30 % при визначенні відносного подовження при розриві, від обчисленого середнього арифметичного значення [20].

2.5 Електронна мікроскопія

Скануючий електронний мікроскоп TESCAN MIRA 3 LMU високої яскравості використовують для отримання зображень з високою роздільною здатністю, високою контрастністю та з низьким рівнем шумів (рис. 2.5).

Унікальна конструкція електронно-оптичної колони з трьома лінзами за технологією Wide Field Optics™ для роботи в різних режимах сканування (дозвіл, глибина різкості, широке поле огляду і т.д.).

Конструкція колони мікроскопа, виконана без єдиного механічного центрованого елемента, дозволяє повністю автоматизувати настройку і юстування колони. Всі процедури налаштування мікроскопа автоматизовані, в тому числі центрування і настройка електронної оптики [21]. Прогресивне програмне забезпечення для управління мікроскопом, накопичення, обробки, аналізу та архів зображень.



Рисунок 2.5 – Скануючий електронний мікроскоп з високою роздільною здатністю TESCAN MIRA 3 LMU

2.6 Рентгенофлуоресцентна спектроскопія

Рентгенофлуоресцентний спектрометр серії ARL 9900 WorkStation з вбудованою системою дифракції – універсальний прилад для контролю продукції на виробництві (рис. 2.6).

В одному приладі методом рентгенівської флуоресценції (XRF) можна визначити елементарний склад проб, і методом рентгенівської дифракції (XRD) – фазовий склад проб. ARL9900 може визначати до 83 елементів (від В до U, №5 – №92 в періодичній таблиці). Сучасне вбудоване програмне забезпечення видає результати по ходу аналізу [22].

Модульна конструкція і різноманітні опції дають можливість застосування приладу для різноманітних завдань в різних умовах виробництва.



Рисунок 2.6 – Рентгенофлуоресцентний спектрометр серії ARL 9900 WorkStation з вбудованою системою дифракції.

ВИСНОВКИ

Наведено перелік необхідних установок і засобів вимірювальної техніки, які дозволяють провести дослідження структури і властивостей досліджуваних ПКМ, встановити закономірності в їх змінах при різному вмісті наповнювача, здійснити раціональний вибір концентрації наповнювачів композиційних матеріалів на основі ПТФЕ.

Наведена методика отримання та підготовки експериментальних зразків з полімерного композитного матеріалу з політетрафторетиленовою матрицею та наповнювачем у вигляді зольних відходів ТЕЦ для проведення досліджень з вивчення фізико-механічних та триботехнічних властивостей.

3 ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

3.1 Визначення гранулометричних характеристик наповнювача

Для визначення форми і розміру часток був використаний скануючий електронний мікроскоп з високою роздільною здатністю TESCAN MIRA 3 LMU. Аналіз отриманих фотографій (рис.3.1) показав, що частки мають кулясту форму розміром 5-100 мкм. Згідно класифікації частки відносяться до дрібнозернистих.

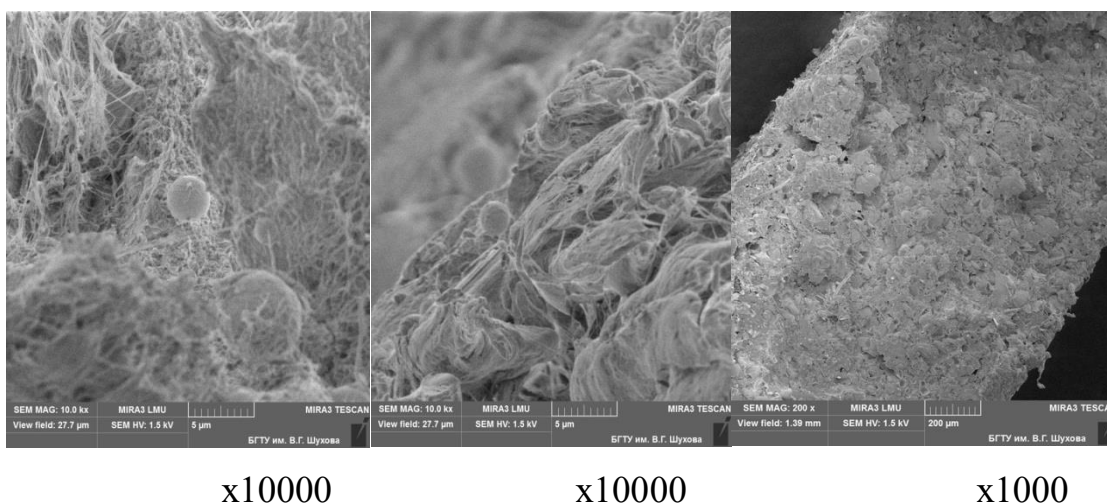


Рисунок 3.1 – Електронні фотографії композиції (фтороплас-4, 80%, зольні відходи ТЕЦ, 20%).

Фотографії отримані на скануючому електронному мікроскопі з високою роздільною здатністю TESCAN MIRA 3 LMU. Для визначення хімічного складу зольних відходів ТЕЦ був використаний рентгенофлуоресцентний спектрометр Серії ARL 9900 WorkStation з вбудованою системою дифракції.

Аналізуючи отриманий спектр (рис.3.2) композиції (фтороплас-4, 80%; зольні відходи ТЕЦ, 20%) можна судити про хімічний склад зольних відходів ТЕЦ (табл. 3.1). З огляду на те, що наявність фтору (F) властива фторопласту-4, а вуглець входить в обидва компонента досліджуємої композиції можна говорити що до складу зольних відходів ТЕЦ входять O, Al, Mg, Na, Ca, Si. Можна припустити, що зольні відходи складаються з оксидів металів і неметалів, карбідів, вуглецю.

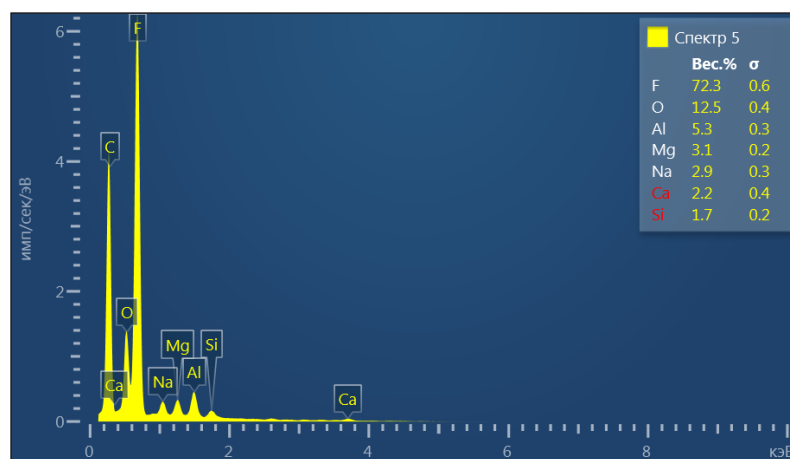


Рисунок 3.2 – Спектр композиції (фтороплас-4, 80%; зольні відходи ТЕЦ, 20%).

Спектр отриманий на рентгенофлуоресцентному спектрометрі Серії ARL 9900 WorkStation з вбудованою системою дифракції.

Таблиця 3.1 – Наближений кількісний хімічний склад зольних відходів ТЕЦ

Хімічний елемент	C	O	Al	Mg	Na	Ca,	Si.
Вага, %	72,3	12,5	5,3	3,1	2,9	2,2	1,7

3.2. Визначення насипної щільності порошку

Насипну щільність отриманої суміші ρ_n (кг/м³) визначали згідно ГОСТ 19440-74. Зважування проводили на аналітичних вагах ВЛА-200 з точністю 0,0002 г. Насипна щільність дорівнює 770 кг/м³.

3.3 Визначення густини методом гідростатичного зважування

Гідростатичний метод зважування, дозволяє визначити інтегральну характеристику політетрафторетиленових композитів з наповнювачем у вигляді відходів ТЕЦ – густину (ГОСТ 15139–69).

Суть методу полягає в порівнянні мас однакових об'ємів досліджуваної речовини і рідини відомої щільності (дистильованої води), шляхом двократного

зважування – спочатку на повітрі, а потім у воді. Дослідження проводили при температурі 21⁰С на вагах ВЛА–200–М з точністю до 2 мг.

Результати вимірювання густини методом гідростатичного зважування зразків з полімерного композитного матеріалу занесені до таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Результати вимірювання густини методом гідростатичного зважування

Концентрація ЗШВ у композиті (мас. %)	Густина (середн. значення) ρ , г/см ³
10	2,206
15	2,209
20	2,213
25	2,214
0	2,211

Аналізуючи отримані дані, можна зробити висновок, що найбільші значення густини мають зразки з концентрацією зольних відходів ТЕЦ 25% мас.

3.4 Технологія отримання зразків з полімерного композитного матеріалу

Для виготовлення зразків використовували порошок фторопласт-4 та порошок зольних відходів ТЕЦ. Для виготовлення полімерного композиційного матеріалу використовували промисловий ПТФЕ марки ПН (ВО «Уральський хімічний завод» м. Пермь, РФ).

Безпосередньо перед застосуванням порошок зольних відходів ТЕЦ та порошок фторопласт-4 були просіяні (сито з розміром комірки 0,25 мм) і просушені у сушильній шафі при $T = 100 \pm 5^{\circ}\text{C}$. Після дозування порошки змішували у млині МРП-2 (час – 15 хв., число обертів робочих органів млина 7000 об/хв.). Наступним етапом виготовлення зразків для досліджень було холодне пресування під тиском 12,5 МПа і їх спікання при температурі $370 \pm 5^{\circ}\text{C}$. Було отримано 5 партій зразків по 5 штук у кожній.

Загалом виготовили 25 зразків. 20 зразків з різною концентрацією ЗВ (10%, 15%, 20% та 25%) та 5 зразків з чистого фторопласту-4. Геометричні параметри зразків $\varnothing 44 \times \varnothing 40$ мм та висота 10 мм (рис. 3.3). Склад полімерного композитного матеріалу наведено у таблиці 3.3.



Рисунок 3.3 – Отримані зразки з ПКМ наповненого ЗВ ТЕЦ.

Таблиця 3.3 – Склад полімерного композитного матеріалу

№ партії зразків	Фторопласт-4, г	Наповнювач, г
1	90	10
2	85	15
3	80	20
4	75	25
5	100	-

3.5 Дослідження механічних властивостей

Для випробувань були виготовлені зразки у формі кілець з розмірами $\varnothing 44 \times \varnothing 40 \times 5$ мм з випробуваного матеріалу.

Спосіб виготовлення зразків – точіння на токарному верстаті і слюсарне доведення відповідно до ГОСТ 12015-66 і ГОСТ 12019-66 (метод виготовлення зразків).

Випробування на розтяг виконані по ГОСТ 11262-76 на розривній машині Р-05 в лабораторії кафедри ПМ і ТКМ Сумського державного університету. Випробування проводили на 3-х представниках кожної партії зразків.



Рисунок 3.4 – Зразки з ПКМ до та після випробувань на розтяг.

Міцність при розриві (σ_{pp}) в МПа обчислюють за формулою (3.5):

$$\sigma_p = \frac{P}{2hh_1} = \frac{P}{2S}, \quad (3.1)$$

де, P – розривне зусилля, Н·(кГс);

h – радіальна товщина стінки кільцевого зразка, м (см);

h_1 – осьова висота кільцевого зразка, м (см);

S – мінімальний перетин кільцевого зразка, м (см).

Відносне подовження (δ) в % обчислюють за формулою (3.6):

$$\delta = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100 \%, \quad (3.2)$$

де, Δl – зміна розрахункової довжини зразка в момент розриву, мм;

l_0 – початкова розрахункова довжина зразка, мм.

Випробування на знос проведені на установці СМТ-1 по ГОСТ 11012-74. Зразки пройшли кондиціонування і потім випробовувалися в стандартній лабораторній атмосфері, визначеної за ГОСТ 12423- 66.

Випробування проводилися на зразках у формі полувкладиша (довжина $28 \pm 0,5$ мм, ширина $16 \pm 0,5$ мм, висота $12 \pm 0,5$ мм, радіус 24мм). В якості контртіла для випробувань застосовувалася втулка діаметром $\varnothing 48 \times \varnothing 22 \pm 0,01$ мм зі сталі 45

(Ra - 1,05мкм) з твердістю 40-45 HRC. Приробітку і випробування для кожного із зразків матеріалу проводилася по одному сліду.

Інтенсивність зношування (I) мм³/(Н·м) розраховують за формулою:

$$I = \frac{V}{P \cdot S}, \quad (3.7)$$

де, V – об'єм зношеного матеріалу, мм³;

P – нормальне навантаження, Н;

S – шлях тертя, м.

Результати досліджень наведені у таблиці 3.4 і таблиці 3.5.

Розрахунок міцності при розриві, відносного подовження при розриві та інтенсивність зношування проводили з використанням обчислювальної техніки.

Таблиця 3.4 – Результати дослідження властивостей ПКМ

№ зразка	Міцність при розриві σ_{pp} , МПа	Відносне подовження при розриві δ , %	Іntenс. зношування $I \cdot 10^{-6}$, мм ³ /Н·м
1	17,2	57	22
2	18,4	55	19
3	19,3	53	21
4	18,5	56	23
5	18,1	54	20
6	20,1	47	21
7	20,7	51	25
8	21,1	49	23
9	20,3	48	22
10	20,1	50	24
11	22,9	41	23
12	23,4	40	25
13	23,8	42	27

14	23,1	43	24
15	23,7	44	26
16	19,9	37	28
17	21,6	41	24
18	22,1	39	26
19	21,7	38	25
20	21,4	40	27
21	31	108	101
22	30	110	98
23	29	112	97
24	32	109	99
25	28	111	100

Таблиця 3.5 – Вплив концентрації наповнювача у вигляді відходів ТЕЦ на властивості ПКМ з матриці ПТФЕ

Концентрація відходів ТЕЦ у ПКМ з матриці ПТФЕ (мас. %)	Міцність при розриві (середн.значення) σ_{pp} , МПа	Відносне подовження при розриві (середн.значення) δ , %	Інтенсивність зношування $I \cdot 10^{-6}$, мм ³ /Н·м
10	18,4	55	21
15	20,7	49	23
20	23,4	42	25
25	21,6	39	26
0	30	110	99

На рисунках 3.5 – 3.8 графічно зображено вплив наповнювача у вигляді зольних відходів ТЕЦ на механічні властивості полімерного композитного матеріалу з політетрафторетиленовою матрицею.

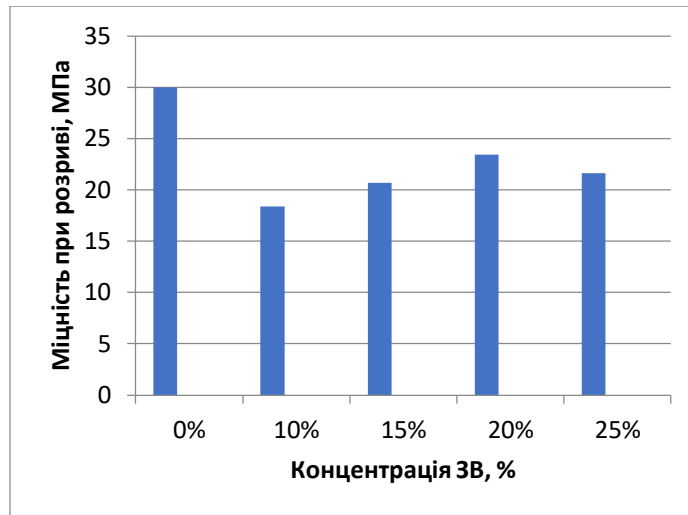


Рисунок 3.5 – Залежність міцності при розриві від концентрації наповнювача.



Рисунок 3.6 – Залежність відносного подовження при розриві від концентрації наповнювача.

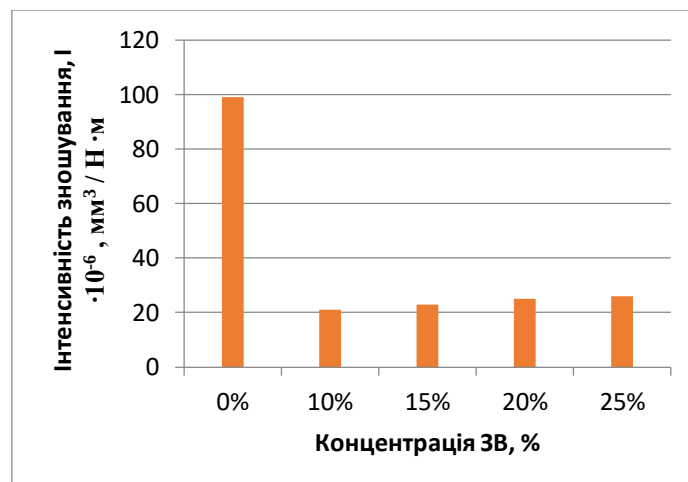


Рисунок 3.7 – Залежність інтенсивності зношування від концентрації наповнювача.

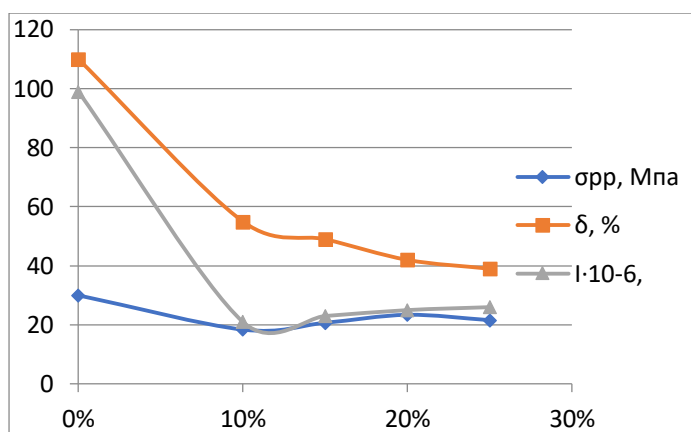


Рисунок 3.8 – Вплив концентрації наповнювача у вигляді відходів ТЕЦ на фізико-механічні властивості ПКМ з матриці ПТФЕ.

ВИСНОВКИ

Аналізуючи отримані результати для зразків з різною масовою долею домішок у вигляді зольних відходів ТЕЦ можна зазначити, що при збільшенні концентрації порошку до 20% спостерігаються оптимальні фізико-механічних та триботехнічні властивості ПКМ з політетрафторетиленовою матрицею. Концентрація 20% наповнювача у вигляді відходів ТЕЦ є оптимальною, і відповідає утворенню більш однорідної структури композита.

Зразки з наповнювачем у вигляді зольних відходів ТЕЦ з концентрацією 20% мають на 26% більші показники міцності ніж зразки без наповнювачів, та на 22%, 15% і 10% мають вищі показники міцності ніж зразки модифіковані 10%, 15% і 25% наповнювачем у вигляді зольних відходів ТЕЦ відповідно.

ВИСНОВКИ

У роботі проведено аналітичний аналіз літератури з питань використання дискретних частинок зольних відходів ТЕЦ у якості наповнювачів полімерних композитних матеріалів. Розглянуто фізико-механічні характеристики матриці полімерного композитного матеріалу з політетрафторетилену.

Вивчено методи: електронної мікроскопії, спектроскопічного аналізу, визначення густини гідростатичним методом, визначення фізико-механічних властивостей та триботехнічних характеристик полімерного композитного матеріалу наповненого зольними відходами ТЕЦ.

Результати досліджень:

- визначені форма, розміри, насипна щільність та хімічний склад зольних відходів ТЕЦ;
- отримані зразки полімерного композитного матеріалу з матрицею політетрафторетилену і наповнювачем у вигляді зольних відходів ТЕЦ;
- досліджено вплив ступеня наповнення матриці з ПТФЕ наповнювачем у вигляді зольних відходів ТЕЦ (10%, 15%, 20% та 25% мас.) на міцність при розриві, відносне подовження при розриві, інтенсивність зношування та густину полімерного композитного матеріалу;
- виявлено, що зразки з наповнювачем у вигляді зольних відходів ТЕЦ з концентрацією 20% мас. мають на 26% більші показники міцності ніж зразки без наповнювачів, та на 22%, 15% і 10% мають вищі показники міцності ніж зразки модифіковані 10%, 15% і 25% мас. наповнювачем у вигляді зольних відходів ТЕЦ відповідно;
- вперше, дослідним шляхом, було встановлено оптимальну концентрацію наповнювача у вигляді зольних відходів ТЕЦ для ПКМ з політетрафторетиленовою матрицею;
- доведено, що при введенні в матрицю з політетрафторетилену наповнювача у вигляді зольних відходів ТЕЦ у концентрації 20% мас. чисельні значення фізико-механічних та триботехнічних властивостей відповідають оптимальним

експлуатаційним показникам: міцність при розриві $\sigma_{pp} = 23,4$ МПа, відносне подовження $\delta = 42$ %, інтенсивність зношування $I = 25 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н·м.

За результатами досліджень можна стверджувати, що форма, хімічний склад, малі розміри частинок дозволяють використовувати зольні відходи ТЕЦ, як наповнювачі для політетрафторетилену (виготовлення литих деталей, шарових ущільнювачів, вузли тертя в компресорах, деталі герметизації в ненавантажених вузлах).

Економічно обґрунтовано, що введення в полімерний композитний матеріал 20% наповнювача у вигляді зольних відходів ТЕЦ знижує вартість матеріалу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Касимов, А.М. Управление опасными промышленными отходами. Современные проблемы и решения: монография / А.М. Касимов, Л.Л. Тобажнянский, В.И. Тошинский, Д.В. Сталинский // - Харьков : Изд. Дом НТУ «ХПИ», 2009. - 512 с.
2. Звягильский, Е.Л. О необходимости широкой модернизации угольной промышленности Украины: науч. доклад [Текст] / Е.Л. Звягильский, Ю.Л. Залознова // НАН Украины, Институт экономики промышленности. – Донецк, 2012. – 68 с.
3. Мікульонок, І.О. Термопластичні композитні матеріали та їх наповнювачі: класифікація та загальні відомості // Хімічна промисловість України. –2005.–№ 5. – С.30-39.
4. Антипов, Ю.В., Машиностроение: Энциклопедия. В 40 т. Р. II. Материалы в машиностроении / Ю.В. Антипов, П.Г. Бабаевский, Ф.Я. Бородай и др. // Машиностроение, 2005.–Т.II-4.–С.61
5. Пугачев, А.К. Переработка фторопластов в изделия / А.К. Пугачев, О.А. Росляков // Л: Химия, 1987.–168 с.
6. Будник, А.Ф. Вплив та місце технологічних процесів підготовки наповнювачів і композиції у технології виробництва композитів на основі фторопласту-4 / А.Ф. Будник, О.А. Будник, М.В. Бурмістр // Вісник СумДУ.–2007. –№ 1.–С.64-72.
15. Новикова, О.А. Модификация поверхности армирующих волокон в композиционных материалах / О.А. Новикова, В.Л. Сергеев // Наук. думка, 1989. – 215 с.
7. Грибова, И.А. Основные тенденции создания полимерных композиционных антифрикционных материалов / И.А. Грибова, А.П. Краснов, А.Н. Чумаевская, Н.М. Тимофеева. // Обзор аналитической информации. – М.: ИНЭОС, 1996. – 46 с.

8. Охлопкова, А.А. Физико-химические принципы создания триботехнических материалов на основе политетрафторэтилена и ультрадисперсных керамик // Дис. д-ра техн. наук 05.02.01, 05.02.04. – Гомель, 2000.–295 с.
9. Липатов, Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров // М.: Химия, 1991. – 304 с.
10. Graff G. Suppliers trim costs and diversify product lines // Modern Plastics Intern. – 1998. – P.78-84.
11. Охлопкова, А.А. Влияние активированного модификатора на деформационно-прочностные и триботехнические свойства ПТФЭ / А.А. Охлопкова, Н.Г. Амосов, П.Н. Броцева // Пластические массы. –1999. – № 8.– С. 32-36.
12. Будник, А.Ф. Технологія отримання вуглецевоволокнистого фторопластового композиту та його вологовбирання і властивості / А.Ф. Будник, А.О. Томас, П.В. Руденко, О.А. Будник, // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2008. - №4/6 (34). – С. 24-26.
13. Машков, Ю.К. Самоорганизация и структурное модифицирование в металлополимерных трибосистемах: монография / Ю.К. Машков [и др.]. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2013. – 232 с.
14. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронографический анализ / С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков // - М.: Metallurgia, 1970. – 107 с.
15. Кропотин, О.В. Влияние армирующего углеродного волокна на структуру и вязкоупругие свойства политетрафторэтилена / О.В. Кропотин, Вал.И. Суриков, Л.Ф. Калистратова // Вестник Омского университета. –1997. – № 3 (5). – С. 33–34.
16. Охлопкова, А.А. Трибологические и механические характеристики модифицированного политетрафторэтилена / А.А. Охлопкова, Т.Н. Сидоренко, А.В. Виноградов // Трение и износ. – 1996. – Т.17. – № 4. – С. 550–553.
17. Машков, Ю.К. Создание структурноэнергетической теории синтеза и эволюции композиционных материалов трибосистем / Ю.К. Машков, О.В.

Кропотин // Динамика систем, механизмов и машин: материалы VIII Междунар. науч.-техн. конф. – Кн. II. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2012. – С. 388–391.

18. Машков, Ю.К. Влияние полидисперсных модификаторов на структуру и износостойкость полимерных нанокомпозитов / Ю.К. Машков [и др.] // Передовые технологии – в промышленность: Материалы V Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2013. – С. 89–92.

19. Ольховик, О.Е. Ползучесть фторопласта при сдвиге с наложением гидростатического давления. / О.Е. Ольховик, А.Я. Гольдман // Механика полимеров. – 1977. – № 5. – С. 812–818.

20. Мамаев, О.А. Разработка и оптимизация полимерных композиционных материалов и технологий для герметизирующих устройств машин и оборудования / О.А. Мамаев, Р.И. Косаренко, Ю.К. Машков // Трение и смазка в машинах и механизмах. – 2008. – № 1. – С. 13–19.

21. Машков, Ю.К. Исследование релаксации напряженно-деформированного состояния полимерных композиционных материалов на основе политетрафторэтилена / Ю.К. Машков [и др.] // Материаловедение. – 2003. – № 12. – С. 37–43.

22. Бобрышев, А.Н. Прочность и долговечность полимерных композитных материалов [Текст]: Учебное пособие / А.Н. Бобрышев, В.Н. Козомазов, Р.В. Козомазов [и др.]; под редакцией В.И. Соломатова. // Липецк: НПО «ОРИУС», 1994. – 153 с.