

О МЕХАНИЗМЕ ИСТИРАНИЯ РЕЗИН

А. П. Рудаков, Е. В. Кувшинский

Стойкость резин к истиранию не так просто охарактеризовать. Действительно, сравнительная лабораторная оценка износстойкости зависит от принятого метода испытаний [1, 2]; порядок расположения по износстойкости (например, протекторных резин) различен для разных условий их эксплуатации и т. п. По-видимому, истирание — результат целого комплекса процессов. Значимость каждого из них зависит и от свойств резины и от условий ее работы.

Износ далеко не всегда обусловлен царапанием и подрезанием. Истирание резины возникает и при скольжении по гладкой стеклянной поверхности. «Выступающие» участки резины «закатываются» и постепенно удаляются [8]. Считается, что в этом случае имеет место двухосное растяжение, завершающееся разрушением [3].

Предположение, что износстойкость определяют упругопрочностные характеристики резин, противоречит ряду экспериментальных данных [4]. Тем не менее наибольшее распространение получили теории, отождествляющие истирание с механическим разрушением. Нам представлялось, что роль усталостных процессов истирания недооценивается. С целью уяснения этого вопроса нами были изучены явления, возникающие при многократном проглаживании поверхности резины гладким индентором.

Была сконструирована специальная установка, допускающая непосредственное наблюдение поверхности в процессе ее истирания как визуально, так и с помощью микрокиносъемки (рис. 1).

Пластинку резины 9 размерами 20×20 мм и толщиной 1 мм приклеивали к подъемному столику 10 нитроклеем. По ней взад и вперед перемещался металлический индентор 1. В первых опытах применяли стальной шарик диаметром 3 мм. Однако по мере истирания канавка, образуемая индентором, углублялась и расширялась. Это изменило условия контакта. Поэтому мы перешли к индентору в форме клина с закругленным концом (рис. 2, а, б; направление движения индентора указано стрелками). Радиус закругления обычно был $R_1 = 0,01$ см. Сила прижатия индентора задавалась плоской пружиной, к которой он был припаян. Силу прижатия N (а следовательно, и величину контактного давления) можно было регулировать подъемом столика 10. Для определения N измеряли прогиб конца пружины с помощью микроскопа 3 типа МИР-1. Жесткость пружин менялась от 0,025 до 0,2 кГ/мм. Движение индентору сообщалось генератором механических колебаний ГМК-1. Последний питался от генератора ЗГ-10. Амплитуду перемещения индентора A измеряли тем же микроскопом 3.

Наблюдение, фотографирование и киносъемку поверхности трения вели через микроскоп 4 типа М-9 при импульсном освещении. Вспышки лампы ИФК-120 синхронизовались с движением индентора. Поэтому перемещения поверхности образца, возникавшие синхронно с колебаниями индентора, не размывали наблюданную картину. Зажигающий импульс подавался на лампу в момент, соответствующий крайнему положению индентора, когда открывалась вся истираемая поверхность. Привод кинокамеры осуществлялся синхронным электродвигателем. Частота съемки равнялась частоте колебаний индентора.

При измерении силы трения образец приклеивали к особому динамометрическому столику, снабженному пьезоэлектрическим датчиком. Зависимость мгновенного значения силы трения от времени регистрировали электронным осциллографом ЭО-7.

Погружение индентора в образец вследствие удаления стерого материала определяли микроскопом 3 при движущемся инденторе. Данные этих измерений контролировали по потере веса образца.

Изучали зависимость истирания резин от числа проходов индентора и от контактного усилия, отнесенного к единице его ширины C (рис. 2)

$$f = N/C.$$

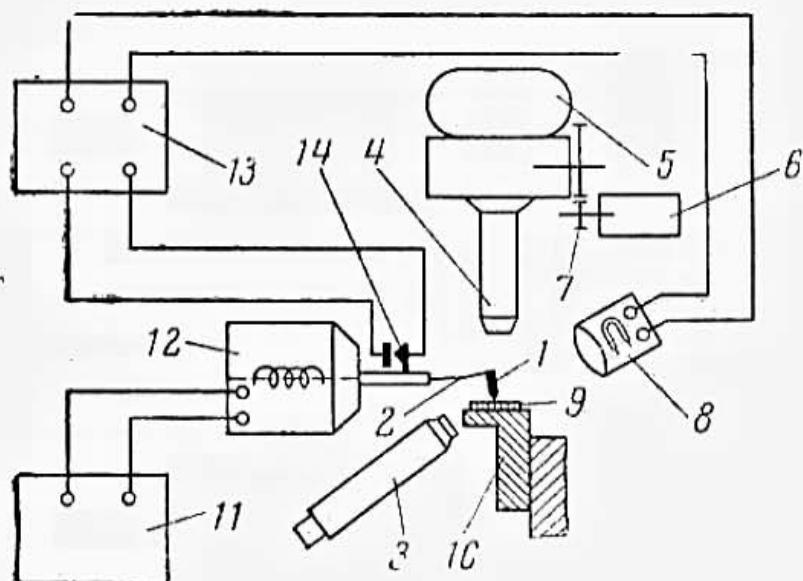


Рис. 1. Схема установки:

1 — индентор; 2 — пружина для динамометра; 3 — микроскоп МИР-1; 4 — микроскоп М-9; 5 — кинокамера; 6 — синхронный мотор; 7 — редуктор; 8 — осветитель с импульсной лампой; 9 — образец резины; 10 — подъемный столик; 11 — акустический генератор ЕГ-10; 12 — генератор механических колебаний ГМК-1; 13 — блок питания лампы — вспышки; 14 — синхронконтакт

Среднее контактное давление оценивали, во-первых, по формулам теории упругости, относящимся к задаче о жестком цилиндре, прижимающем к образующей к упругому полупространству [6]

$$\bar{P} \approx 0,5 \sqrt{E f / R_1}, \quad (1)$$

считая, что для резины коэффициент Пуассона $1/m = 0,5$. Здесь E — модуль нормальной упругости, R_1 — радиус закругления индентора.

Во-вторых, изучая профиль образца, деформированного индентором, экспериментально определяли ширину контактной полосы — $2a$ (см. рис. 2, б) и рассчитывали

$$\bar{P} = f/2a. \quad (2)$$

Расчеты по формулам (1) и (2) давали близкие значения. Так, для одной из резин (из СКС-30-А) в опыте растяжения было найдено $E = 70 \text{ кГ/см}^2$. При $f = 0,14 \text{ кГ/см}$, $R_1 = 0,01 \text{ см}$, $2a = 0,01 \text{ см}$ (см. рис. 2, б). Тогда из (1)

$$\bar{P} \approx 0,5 \sqrt{70 \cdot 0,14 / 0,01} = 22 \text{ кГ/см}^2$$

из (2)

$$\bar{P} \approx 0,14 / 0,01 = 14 \text{ кГ/см}^2.$$

Резины изучали только при комнатной температуре. Контрольные опыты с твердыми полимерами производили при повышенных температурах. При проведении опытов в инертной среде образец закрывали колпаком с прорезью для пружины индентора и тремя иллюминаторами. Под колпак подавали непрерывной струей гелий.

Исследовали саженаполненные (типа протекторных) резины: из бутадиеновых каучуков СКБ, СКД (изотактический), из бутадиенстирольных СКС-30-А, СКС-30-1 (карбоксилатный), из изопреновых СКИ и НК; бутилкаучук. Были поставлены опыты также на резинах из ненаполненных смесей СКИ и наирита*.

Явления, возникающие на поверхности резины. После приведения в движение индентора поверхность резины остается некоторое время не-

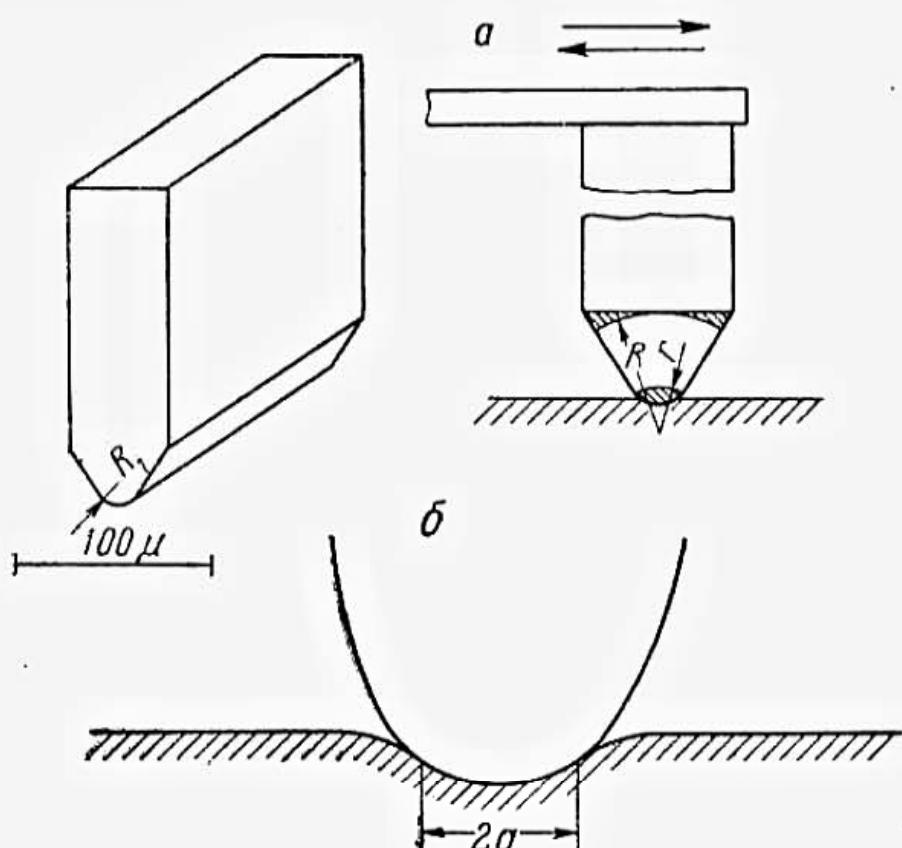


Рис. 2. а — Клиновидный индентор, б — профиль поверхности резины, деформированной индентором

* Образцы резин были предоставлены ВНИИСК им. С. В. Лебедева.

изменной. Затем на ней возникают тонкие цилиндрические выпуклые образования, вытянутые преимущественно перпендикулярно направлению движения индентора *. Они напоминают рулоны, скатываемые из теста ** (рис. 3, а, б). При проходе по ним индентора рулоны слегка перекатываются по ходу индентора от середины наружу, увеличиваясь в диаметре.

Средняя скорость их перемещения на несколько порядков меньше амплитудного значения скорости индентора. Диаметр неподвижных рулона растет за счет слияния с ними передвигающихся рулона меньшего диаметра. В некоторых случаях на отдельных точках истираемой поверхности резин появляются блики (рис. 3, б). Прощупывание иглой микроманипулятора обнаруживает наличие на этих участках клейкого, тягучего вещества.

Резина испытывает явно деструктивные изменения. Поверхностный слой ее становится малопрочным и клейким. Перемещаясь, индентор сгребает его и скатывает в рулоны. Рулоны, перекатываясь, приклеиваются к слою и отрывают его. При достижении некоторого критического размера рулоны срываются с поверхности и отбрасываются. На месте отрыва остается гребень (рис. 3, в). Гребни протягиваются перпендикулярно движению индентора. Верхушки гребней наклонены в сторону, противоположную направлению оттирания. Так образуется на поверхности резины характерный рисунок истирания (волны износа).

В момент возникновения рулона наблюдается скачкообразное возрастание силы трения. Промежуток времени (индукционный период), требуемый для образования рулона и возникновения волн износа, уменьшается с ростом контактного давления. Число проходов, совершаемых за этот промежуток, не падает ниже 100. Иногда оно превышает 10^6 (в зависимости от сорта резины и условий опыта).

Скорость углубления канавки (\bar{U}), образуемой движущимся индентором, пропорциональна частоте. Так, для резины СКС-30-А ($R_1 = 0,01 \text{ см}$, $\bar{P} = 20 \text{ кГ/см}^2$, $A = 0,1 \text{ см}$) при $v = 18 \text{ гц}$ $\bar{U} = 2,7 \div 3 \cdot 10^{-6} \text{ см/сек}$, а при $v = 100 \text{ гц}$ $\bar{U} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ см/сек}$, т. е. примерно в 5 раз больше.

Увеличение контактного давления делает рисунок истирания более грубым (рис. 4, а, б). При этом повышается скорость истирания. Так, для резины СКС-30-А ($R_1 = 0,01 \text{ см}$, $v = 100 \text{ гц}$, $A = 0,15 \text{ см}$) при $\bar{P} = 10 \text{ кГ/см}^2$ скорость износа $\bar{U} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ см/сек}$, а при $\bar{P} = 30 \text{ кГ/см}^2$ $\bar{U} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ см/сек}$, т. е. увеличение давления прижатия в 3 раза ускорило износ более чем в 10 раз.

В одних и тех же условиях ($v = 60 \text{ гц}$, $A = 0,15 \text{ см}$, $R_1 = 0,001 \text{ см}$, $\bar{P} = 100 \text{ кГ/см}^2$) истирание резины из разных каучуков протекает различно. Например, износ резины типа протекторной из СКД $\bar{U} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ см/сек}$, а у резины СКБ $\bar{U} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ см/сек}$, т. е. в 40 раз больше.

Снижение контактного давления у резины из СКД до $\bar{P} = 5 \text{ кГ/см}^2$ приводит к резкому падению скорости истирания и нарастанию индукционного периода образования рулона до 3 час. и более (10^6 проходов индентора).

Можно предположить, что скорость удаления материала с поверхности определяется толщиной поверхностного слоя. Скорость прорастания деструктивного процесса вглубь, наверно, зависит от давления индентора. В стационарном состоянии скорость удаления сравнивается со скоростью наращивания слоя снизу. Равновесие между этими процессами не может установиться сразу. В течение некоторого периода времени удаляется слой,

* Картинны истирания при поступательном движении индентора и при возвратно-поступательном движении идентичны.

** На всех рисунках направление движения индентора сверху вниз.

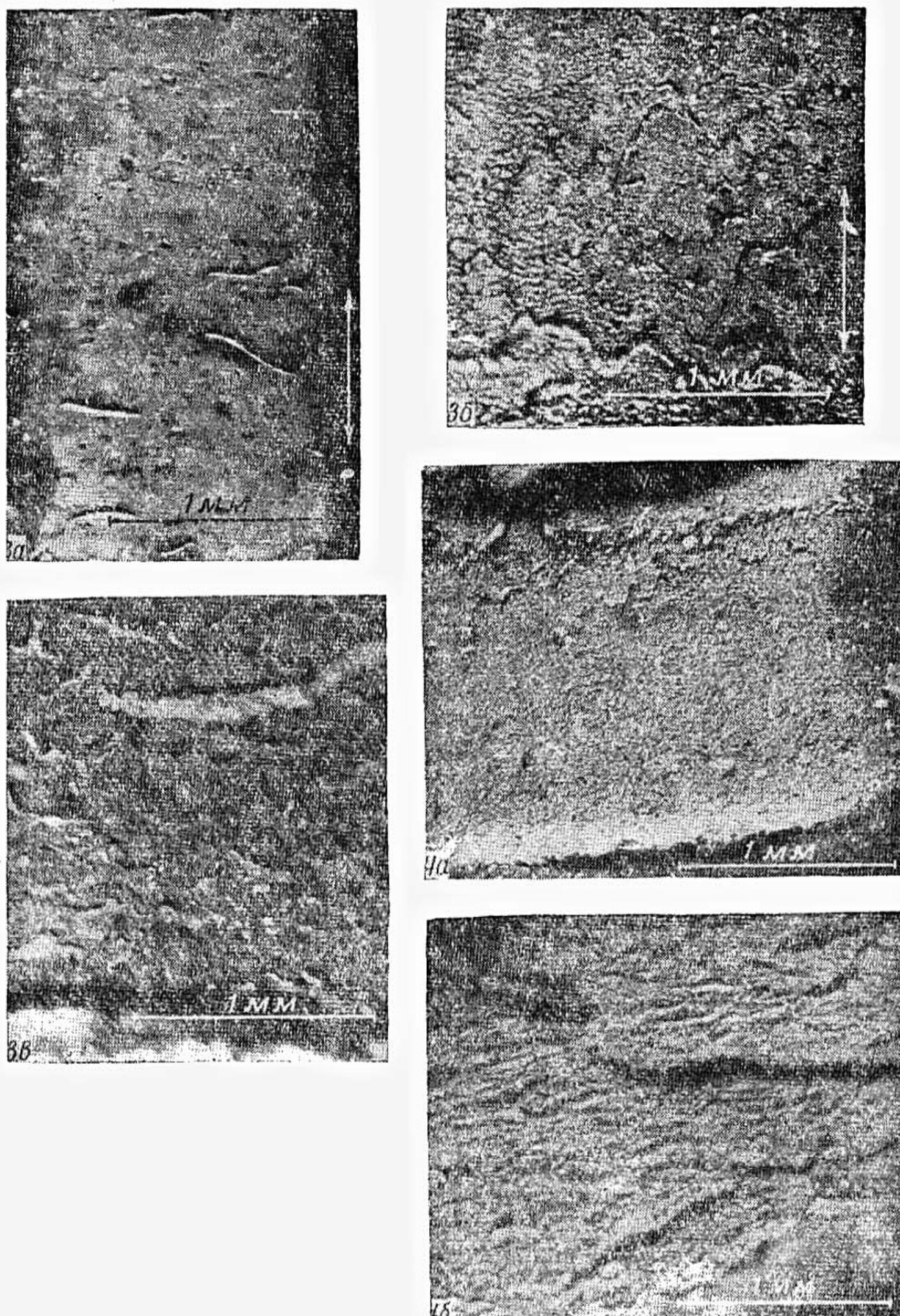


Рис. 3. Установившийся процесс истирания резин на воздухе: *a* — резина из СКС-30-1

$2 \cdot 10^5$ проходов индентора, $v = 50 \text{ см/с}$, $A = 0,15 \text{ см}$, $R_1 = 0,01 \text{ см}$, $f = 0,05 \text{ кГ/см}$ ($\bar{P} = 14 \text{ кГ/см}^2$).

Видны перемещающиеся рулоны веретенообразной формы;

b — резина из СКС-30-А

$3,6 \cdot 10^5$ проходов, $v = 50 \text{ см/с}$, $A = 0,125 \text{ см}$, $R_1 = 0,01 \text{ см}$, $f = 0,1 \text{ кГ/см}$ ($\bar{P} = 14 \text{ кГ/см}^2$); рулоны из текучей массы; видны блики;

c — наирит

$4,5 \cdot 10^4$ проходов, $v = 50 \text{ см/с}$, $A = 0,15 \text{ см}$, $R_1 = 0,01 \text{ см}$, $f = 0,024 \text{ кГ/см}$ ($\bar{P} = 5 \text{ кГ/см}^2$); видны гребни; у верхнего края — рулоны

Рис. 4. Резина из СКС-30-А (демонтированные образцы).

$v = 40 \text{ см/с}$; $A = 0,075 \text{ см}$, $R_1 = 0,01 \text{ см}$. При увеличении контактного давления от $\bar{P} = 10 \text{ кГ/см}^2$ (*a*) до $\bar{P} = 30 \text{ кГ/см}^2$ (*b*) размеры рулона и расстояние между гребнями резко возросли

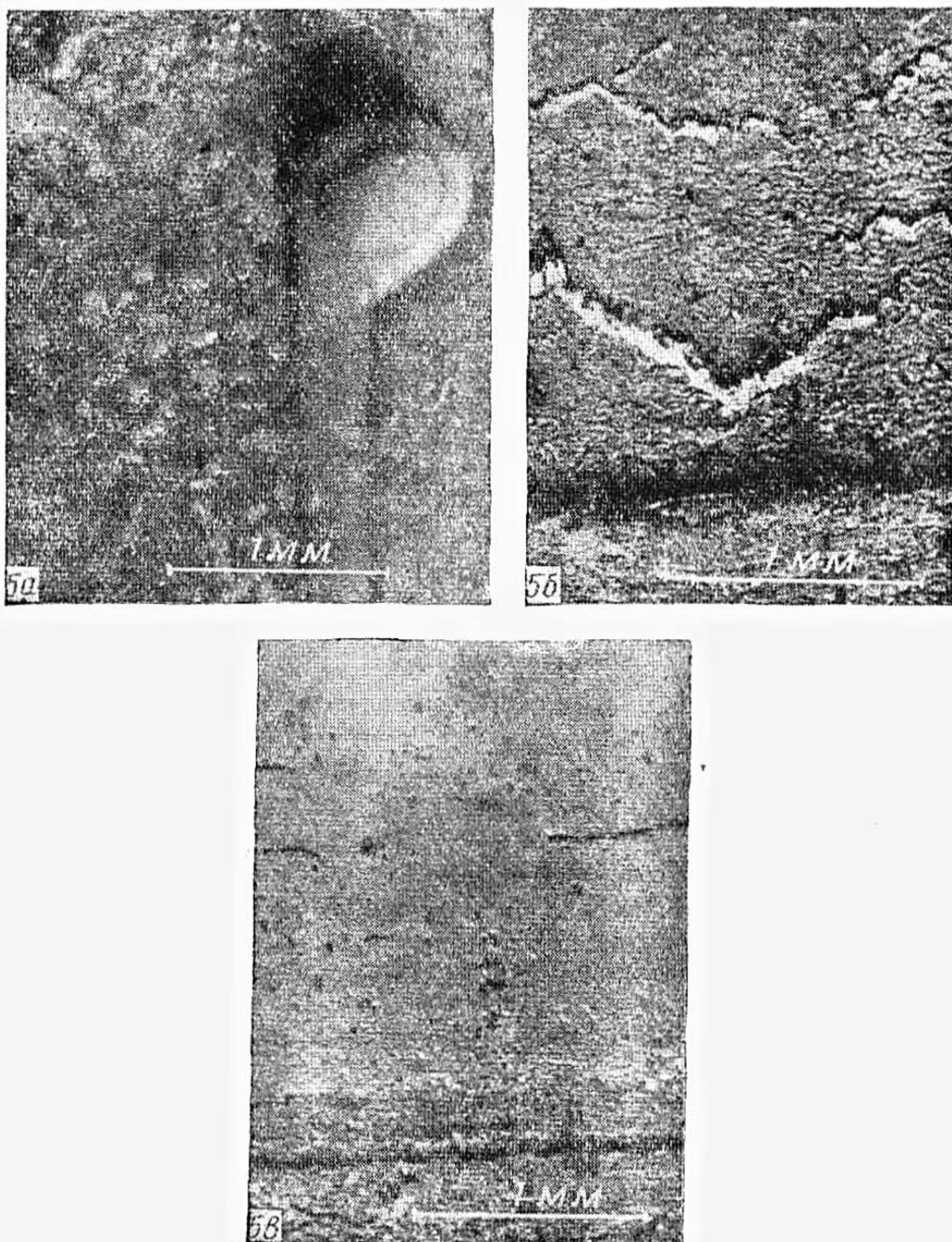


Рис. 5. Влияние кислорода: а — резина из СКИ

Истирание на воздухе, $1 \cdot 10^6$ проходов индентора, $v = 50 \text{ см/с}$, $A = 0,15 \text{ см}$, $R_1 = 0,01 \text{ см}$, $f = 0,03 \text{ кГ/см}$ ($\bar{P} = 4 \text{ кГ/см}^2$). Видны капли деструктированной резины и островки жидкого слоя, покрывающего поверхность контакта;

б — резина из СКС-30-А

Истирание на воздухе, $v = 50 \text{ см/с}$, $A = 0,125 \text{ см}$, $R_1 = 0,01 \text{ см}$, $f = 0,1 \text{ кГ/см}$ ($\bar{P} = 14 \text{ кГ/см}^2$). Поверхность блестит;

в — тот же участок при том же режиме истирания после подачи гелия

Картина износа близка к изображенной на рис. 3, а. Блеск исчез; рулоны уменьшились, их форма изменилась

возникший в первоначальных условиях. Это видно из следующего опыта с резиной из СКД ($R_1 = 0,01 \text{ см}$, $v = 60 \text{ см/с}$, $A = 0,1 \text{ см}$, $f = 0,02 \text{ кГ/см}$. В течение нескольких часов поддерживался стационарный режим истирания; скорость износа была $\bar{U} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ см/сек}$. Затем сила прижатия повышалась скачком на $20 \div 30\%$. Это вызывало бурное образование рулонов. Через 1 мин. образование рулонов ослаблялось и стабилизировалось. Если бы не было процесса удаления ранее образованного слоя, то изме-

нение контактного давления на небольшую величину не могло так разительно повлиять на ход процесса истирания.

Мы пытались оценить толщину поверхностного слоя с измененными механическими свойствами. Устанавливался стационарный режим истирания резины из СКС-30-А (контактное давление $\bar{P} = 15 \text{ кГ/см}^2$). Затем прижатие индентора уменьшили до величины, при которой в установившемся режиме скорость истирания крайне мала ($\bar{U} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ см/сек}$). Удаление материала продолжалось некоторое время с прежней, характерной для более высокого давления, скоростью. Только по истечении нескольких десятков секунд скорость истирания резко упала. Количество материала, удаленного в этот период в виде рулонов, соответствовало толщине слоя 10^{-4} см .

Развитие на поверхности истираемой резины окислительных процессов совершенно несомненно при истирании изопреновых резин на воздухе. У всех образцов СКИ и НК независимо от наличия наполнителя и состава исходной смеси замечалось вытекание из зоны контакта капель маслянистой жидкости (рис. 5, а). Подача гелия резко изменяла картину истирания: образование жидких продуктов окислительной деструкции полностью прекращалось. Картина истирания уже не отличалась от таковой для резин из малоокисляющихся бутилкаучука и карбоксилатного СКС-30-1 (рис. 5, а). Достаточно резкие изменения наблюдались при переходе к бескислородной атмосфере также у резин из СКС-30-А (рис. 5, б, в). У резин из СКД и СКС-30-1 незаметны отличия процесса истирания на воздухе и в атмосфере гелия. Но и у этих резин (равно как и у остальных в бескислородной атмосфере) процесс истирания связан со скатыванием рулонов. В них также возникали процессы, понижавшие механическую прочность поверхностного слоя и сообщавшие ему липкость. Закатывание «выступающих» участков резин и их отрыв [3, 8] — объяснение малоправдоподобное. По-видимому, износ резин при многократном проскальзывании гладкого индентора всегда обусловлен деструктивными процессами.

Деструкция резины играет существенную роль и при истирании резины на абразивных поверхностях. Действительно, образующаяся в этих условиях резиновая крошка тоже липкая. Она состоит из склеивающихся веретенообразных комочек, напоминающих «рулоны».

Деструкцию резины при истирании трудно связать с выделением тепла трения. Рассмотрим опыт с резиной СКС-30-А: $v = 50 \text{ гц}$, $A = 0,15 \text{ см}$, $C = 0,5 \text{ см}$ (ширина индентора). При $N = 0,025 \text{ кГ}$ эффективная сила трения $F_{\text{эфф}} = 0,01 \text{ кГ}$.

Количество выделяющегося тепла:

$$W = \frac{2\pi v A}{V^2} \cdot F_{\text{эфф}} = 0,34 \text{ кГ/см} \cdot \text{сек} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ кал/сек.}$$

Теплопроводность резины $\kappa = 0,0004 \text{ кал/см} \cdot \text{град} \cdot \text{сек}$. Если бы все тепло трения отводилось через резину, то при толщине образца $h = 0,2 \text{ см}$ наружная его поверхность в зоне контакта была бы горячее не более чем на $\Delta T_1 \leq W h / 2 A \kappa = 27^\circ$. Если бы тепло целиком отводилось через индентор (сталь, теплопроводность $\kappa = 0,15 \text{ кал/см} \cdot \text{град} \cdot \text{сек}$), конец которого соприкасается участком шириной $2a = 0,007 \text{ см}$, то перепад температур был бы еще меньше * $\Delta T_2 \simeq 1,5^\circ$.

Итак, выделение тепла трения недостаточно для чисто термической стимуляции процессов деструкции. Само по себе выделение тепла трения — явление второстепенное (в условиях наших опытов). Подтверждением этого служит неизменность общей картины истирания при изменении тепловыделения в 200 раз. В то же время изменение температуры опыта существенно меняет развитие процессов. Так, у полиметилметакрилата, на-

* Детали расчета опускаем.

гретого выше температуры размягчения, картина истирания аналогична таковой у резин. Ниже указанной температуры картина истирания резко отличная: наблюдается выкрашивание материала [7].

Выводы

1. Исследовалось истирание ряда резин при скольжении гладкого стального индентора.
2. Истирание достигалось многократным воздействием индентора, движавшегося возвратно-поступательно по одному и тому же участку поверхности резины.
3. В разрушающемся поверхностном слое резина приобретала липкость; удаление резины при истирании шло путем скатывания в «рулоны» измененного (клейкого) поверхностного слоя.
4. На характер разрушения резины при истирании оказывает влияние тип исходного каучука и, в некоторых случаях, наличие в атмосфере кислорода.
5. Процесс истирания резин из НК и СКИ сопровождается заметной окислительной деструкцией.
6. По-видимому, износ резины существенно связан с развитием механико-химических деструкционных процессов.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26 IX 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Л. Сахновский, С. А. Иванова, М. В. Мельникова
С. Б. Ратнер, М. М. Резниковский, Л. А. Смирнова, Кау-
чук и резина, № 10, 18, 1958.
2. W. V. e h m a n, Kautschuk und Gummi, 10, 115, 1957.
3. I. W i c k e r s, D. W. R o b i n s o n. Proceed. of Intern. Rubb. Confer., Wa-
shington, 1959.
4. Н. Л. Сахновский, Хим. наука и пром-сть, 4, 35, 1959.
5. A. S h a l l a m a c h, Rubber Chem. and Technol., 31, 982, 1958.
6. А. М. Кац, Теория упругости, Гостехтеоретиздат, 1956..
7. VIII научная конференция Института высокомолекулярных соединений АН СССР,
тезисы докладов, Ленинград, 1961.
8. М. М. Резниковский, Г. И. Бродский, Каучук и резина, № 7,
18, 1961.

MECHANISM OF WEAR OF RUBBER

A. P. Rudakov, E. V. Kuvshinskii

Summary

The wear of rubber was investigated with the aid of an indentor sliding back and forth along the rubber surface. The effect of the contact pressure, oscillating frequency, sliding velocity, temperature and gaseous environment was determined. Calculation and measurements showed the absence of any considerable heating of the rubber at the contact zone (less than 20°). The arrangement permitted both visual observation and cinemicrophotography of the wear effects on the surface. A study was also made of the wear kinetics with respect to variation in the experimental conditions. It was shown that a destructurezied layer existed on the rubber surface subjected to wear. The thickness of the layer was estimated for a number of experimental conditions. The wear mechanism is essentially a continuous rolling up and removal from the surface of the layer changed by the rubbing process. In contrast with existing concepts the wear resistance of rubbers is not directly associated with the strength-resilience characteristics but with the ability of the rubbers to withstand mechanochemical degradation. The mechanism described is one of the factors in the complex process underlying the wear of rubber under real conditions. The corresponding wear of solid polymers is of an entirely different nature, resulting from a chipping off of particles from isolated sites of the unchanged material.