



ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОДИНАМИЧЕСКИХ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АВТОМОБИЛЬНЫХ ПРОТЕКТОРНЫХ РЕЗИН В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ –60 ДО 60 °С С ПОМОЩЬЮ НАНОТВЕРДОМЕРА "НаноСкан-4D" NANO-DYNAMIC MECHANICAL PROPERTIES INVESTIGATION OF AUTOMOTIVE TREAD RUBBER AT TEMPERATURES FROM –60 TO 60 °C USING NANO-HARDNESS TESTER "NanoScan-4D"

К.С.Кравчук¹, науч. сотр., к.ф.-м.н., (ORCID: 0000-0002-9956-9939), Е.В.Гладких¹, мл. науч. сотр., (ORCID: 0000-0001-8273-3934), А.В.Морозов², ст. науч. сотр., к.т.н., (ORCID: 0000-0001-5887-3291) / kskrav@gmail.com
K.S.Kravchuk¹, Researcher, Cand. of Sc.(Physics and Mathematics), (ORCID: 0000-0002-9956-9939), E.V. Gladkikh¹, J. Researcher, (ORCID: 0000-0001-8273-3934), A.V.Morozov², S. Researcher, Cand. of Sc.(Technical), (ORCID: 0000-0001-5887-3291) / kskrav@gmail.com

DOI: 10.22184/1993-8578.2019.12.7-8.444.449

Получено: 18.11.2019 г.

В работе были определены вязкоупругие свойства протекторных резин автомобильных шин в приповерхностном слое при помощи нанотвердомера "НаноСкан-4D" с функцией осцилляции индентора, помещенного в климатическую камеру. Поддержание единой температуры на образце и измерительном модуле позволило не только оценить термомеханические свойства исследуемых материалов, но и минимизировать ошибки измерений, связанные с температурными дрейфами.

We investigated rubber viscoelastic properties at near surface layer using nano-hardness tester "NanoScan-4D" placed in climatic chamber. The same temperature of sample and the device made it possible to minimize the measurement errors arising due to thermal drifts.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка методов исследования механических свойств поверхностного слоя материала в диапазоне температур от –60 до 60 °С особенно актуальна для эластомеров, работающих в узлах трения.

Стандартным оборудованием для исследования физико-механических свойств являются нанотвердомеры. Ключевая методика, реализованная в данных приборах – метод инструментального индентирования, основанный на вдавливании твердого наконечника (индентора) в поверхность

исследуемого образца с совместным измерением перемещения индентора и прикладываемой силы. Эта методика позволяет измерить твердость и модуль упругости. Областью измерения механических свойств является приповерхностный слой образца, объем которого определяется глубиной внедрения индентора. Метод инструментального индентирования регламентируется стандартом ГОСТ Р 8.748-2011. Модуль упругости приповерхностного слоя резины, подвергшегося испытанию на износ, может значительно отличаться

¹ ФГБНУ ТИСЧУМ, г. Москва / FSBSI TISNUM, Moscow.

² ИПМех РАН, г. Москва / 2 IPMech RAS, Moscow.



от значения, полученного в объеме материала [1]. Одной из задач, представляющих актуальность данной работы, является изучение вязкоупругих свойств резины и их изменение по глубине от поверхности изношенного материала.

Измерения, как правило, длятся десятки секунд, что соответствует квазистатическому режиму нагружения [2]. При приложении к образцу периодической нагрузки (динамический режим) возможности метода расширяются, становится возможным вычислять некоторые зависящие от времени свойства.

Для проведения испытаний при различных температурах на твердомерах обычно используют специальные ячейки [3], позволяющие поддерживать заданную температуру измерительной области. Внутри ячейки располагается образец, как правило, небольшого размера и индентор. Измерительные датчики прибора находятся снаружи при комнатной температуре и соединены с наконечником через длинный жесткий шток. Такая конструкция обычно не позволяет добиться

однородного прогрева образца, а движения индентора и его касание с образцом приводят к изменению температурного градиента на штоке, соединяющем индентор с датчиками силы и перемещения. Изменение температуры затрудняет точное измерение глубины внедрения наконечника в образец. Кроме того, такое исполнение, как правило, существенно ограничивает размер образца несколькими миллиметрами, что для широкого круга объектов не позволяет провести полноценные исследования механических свойств.

В настоящей работе предлагается поддерживать единую температуру на образце и измерительном датчике при проведении температурных испытаний. Измерительное оборудование вместе с образцами целиком помещается в камеру, в которой поддерживается заданная температура. Вне температурной камеры находятся электронный блок и компьютер для обработки сигналов твердомера.

Исследования механических свойств проводятся на протекторной резине автомобильных шин в широком диапазоне температур.

INTRODUCTION

The development of methods for studying the mechanical properties of a material surface layer in the temperature range from -60 to 60 °C is especially relevant for the elastomers used in friction joints.

Nano-hardness meters are the standard equipment to study the physical and mechanical properties. The key method applied in these instruments is based on indentation of a hard tip (indenter) in the studied sample surface simultaneously with measuring of the indenter displacement and the applied force. This method makes it possible to measure hardness and elasticity modulus. The measurement area of mechanical properties is the surface layer of the sample which volume is determined by the depth of the indenter penetration. The method of instrumental indentation is regulated by GOST P 8.748-2011. The elasticity modulus of the rubber near-surface layer that has passed wear tests may be

significantly different from the value obtained in the volume of the material [1]. One of the problems reflecting the topicality of the presented paper is a study of viscoelastic properties of rubber and their changes by depth from the surface of the worn-out material.

As a rule, measurements last tens of seconds, which corresponds to the quasi-static loading mode [2]. The possibilities of the method may be much more expanded in the dynamic mode, when periodical loading is applied to the sample, and some time-dependent properties may be calculated.

Usually, special cells [3] are used to perform the tests at different temperatures by hardness meters in order to maintain the necessary temperature in measurement area. A small sample and an indenter are placed inside the cell. The measuring sensors are placed outside the instrument at room temperature and are connected to the tip by a long inflexible rod. Such a design usually does

not allow of the uniform heating of the sample, and the movement of the indenter and its contact with the sample lead to a change in the temperature gradient along the rod that connects the indenter with the force and displacement sensors. The temperature changes make it difficult to accurately measure the tip penetration depth into the sample. Besides, such type of a design, as a rule, significantly limits the sample dimensions to a few millimeters and does not allow of comprehensive studies of the mechanical properties for the wide range of objects.

In the presented paper we propose to maintain the same temperature in a sample and in the measuring sensor during the temperature tests. The measuring equipment with samples to be tested is placed in a chamber where the necessary temperature is maintained. An electronic unit and a computer for processing the hardness meter data are placed outside of the temperature chamber.



МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ

Динамический механический анализ

Динамический механический анализ [5, 6] (ДМА) – это методика испытаний и инструмент, при помощи которого возможно определить механические и вязкоупругие свойства резин (действительную и мнимую часть комплексного модуля упругости, тангенс угла механических потерь и т.д.), а также получить частотно-температурные зависимости релаксационных процессов, происходящих в резине в процессе деформации при воздействии периодических нагрузок.

Процедура и параметры ДМА-испытаний

Сферический керамический наконечник (диаметр – 0,5 мм, материал – нитрид кремния) внедрялся в образец до достижения максимальной нагрузки 100 мН. При поддержании постоянной средней силы нагружения F на индентор подавались гармонические колебания с амплитудой 25 мН в диапазоне частот от 0,01 до 80 Гц на протяжении 5 мин. В процессе проведения испытания измерялась амплитуда перемещения наконечника, связанная с жесткостью контакта (S_{cont}) наконечника с образцом, и разница фаз (δ) между сигналом перемещения и силой нагружения. Уравнения, описывающие силу, прикладываемую к индентору, и его перемещение имеют следующий вид:

$$F = F_{\text{quasi-static}} + F_0 e^{i\omega t}, \quad h = h_{\text{quasi-static}} + h_0 e^{i(\omega t + \delta)}.$$

Studies of the mechanical properties of the motor vehicle tread rubber tires in a wide temperature range have been carried out.

METHODS OF MEASURING

Dynamical mechanical analysis

Dynamic mechanical analysis [5, 6] means the testing method and the instrument for measuring the mechanical and viscoelastic properties of rubbers (real and imaginary part of the complex elasticity modulus, mechanical loss tangent, etc.) and enables to obtain frequency-temperature dependences of relaxation processes in rubber at deformation under periodic loading. A

spherical ceramic tip (0.5 mm, made of silicon nitride) was penetrated into the sample until achievement of the maximum load of 100 mN. The harmonic oscillations of 25 mN amplitude in a frequency range from 0.01 to 80 Hz during 5 min were applied to the indenter at a constant average loading force F . During the tests the tip displacement amplitude, related to the contact rigidity (S_{cont}) of a tip with a sample, and a phase difference (δ) between the displacement signal and loading force were measured. The equations describe the force applied to the indenter and its displacement as follows:

$$F = F_{\text{quasi-static}} + F_0 e^{i\omega t},$$

$$h = h_{\text{quasi-static}} + h_0 e^{i(\omega t + \delta)}.$$

The real and imaginary parts of the complex elasticity modulus are determined by the following relationships:

$$E' = \frac{F_0}{h_0} \cos \delta \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{\sqrt{A}},$$

$$E'' = \frac{F_0}{h_0} \sin \delta \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{\sqrt{A}},$$

where A – contact area,

$S_{\text{cont}} = \frac{F_0}{h_0} \cos \delta$ – contact rigidity,

Действительная и мнимая части комплексного модуля упругости определяются следующими соотношениями:

$$E' = \frac{F_0}{h_0} \cos \delta \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{\sqrt{A}}, \quad E'' = \frac{F_0}{h_0} \sin \delta \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{\sqrt{A}}$$

где A – контактная площадь, $S_{\text{cont}} = \frac{F_0}{h_0} \cos \delta$ – контактная жесткость; $\frac{F_0}{h_0} \sin \delta = C\omega$, где C – коэффициент вязкого трения.

ИССЛЕДОВАННЫЕ ОБРАЗЦЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

Описание образцов

ДМА-испытания проведены на двух образцах. Первый образец выполнен из протекторной резины магистральной рулевой цельнометаллокордной (ЦМК) шины. Материал второго образца – протекторная резина летней легковой шины. Исследуемые образцы были подвергнуты испытанию на трибометре, где контртелом представляло собой диск с наклеенной на его поверхность наждачной бумагой из карбида кремния с зернистостью 120 мкм [7]. Глубина нарушенного слоя на исследуемой поверхности сопоставима с размером зерен абразива и составляет около десятка микрон (рис.1). Следствием проведенных испытаний на сухое трение стала высокая шероховатость поверхности (R_a – 30 мкм). Шероховатость измерялась с помощью оптического 3D-профилометра S neox (Sensofar).

Нанотвердомер "НаноСкан-4D"

Измерения проведены при помощи нанотвердомера "НаноСкан-4D" [4] (ФГБНУ ТИСНУМ). Компактная модификация данного прибора не превышает по габаритам 300 мм, в рамках данного исследования конструкция была целиком помещена в рабочий объем климатической камеры. Высочайшая надежность конструкции прибора позволяет эксплуатировать его в широком температурном диапазоне в течение долгого времени. В компактной комплектации прибор включает модуль индентирования и два моторизованных транслятора, обеспечивающих взаимное перемещение индентора и образца. Специальная конструкция трансляторов позволяет эксплуатировать их в диапазоне температур от -60 до 60 °С без паразитных эффектов, таких как заклинивание, потеря жесткости, люфты и т.п. Модуль индентирования позволяет проводить стандартные испытания методом наноиндентирования в динамическом и квазистатическом режиме. В любом методе испытаний может быть выбран наконечник произвольной формы. Стандартным наконечником для проведения механических испытаний является индентор типа Беркович – трехгранная алмазная пирамида. В данной работе для уменьшения пластической деформации образца был использован сферический наконечник.

Климатическая камера КТХВ-300

Поддержание температуры в диапазоне -60...60 °С осуществлялось с помощью климатической камеры КТХВ-300 ("НПФ Технология"). Камера имеет

возможность контролировать влажность воздуха в диапазоне 20...98%, что позволяет предотвратить выпадение инея на подвижных элементах при понижении температуры. Точность поддержания температуры в камере – 0,5 °С. Для минимизации температурного дрейфа и вибрации применялся защитный бокс, внутренняя поверхность которого была выстлана акустическим поролоном, а швы проклеены герметизирующей лентой "ТЕРЛЕН". Также использовалась пассивная виброизоляционная платформа. Температура воздуха контролировалась датчиками, встроенными в климатическую камеру. Температура на корпусе прибора контролировалась с помощью лабораторного электронного термометра ЛТ-300 с цифровым разрешением 0,01 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Компрессоры климатической камеры – основной источник шума в описанной схеме эксперимента. Применение виброизоляции позволило существенно снизить уровень шумов при измерении глубины во время вдавливания наконечника. Температурный дрейф после стабилизации системы составлял не более 0,5 нм/с. Глубина внедрения наконечника находилась в диапазоне 1–20 мкм. В результате проведенных испытаний были построены температурные зависимости модуля упругости и тангенса угла потерь для двух образцов резин (рис.2). Результаты испытаний согласуются с данными ДМА, проведенными на объемных образцах на динамомеханическом анализаторе METRAVIB, испытательной машине, реализующей режим одноосного сжатия.

$\frac{F_0}{h_0} \sin \delta = C\omega$ where C – coefficient of viscous friction.

SAMPLES AND EQUIPMENT DESCRIPTION OF THE SAMPLES

DM tests were performed on two samples. The first sample was made of a tread rubber of mainline all-steel (AST) tyre. The second one was made of a tread rubber of summer tyre. The samples to be studied were measured using tribometer where the counterbody was a disk with the glued abrasive paper made of silicon carbide with a grain size of 120 μm [7]. The depth of the disturbed layer of the studied surface is

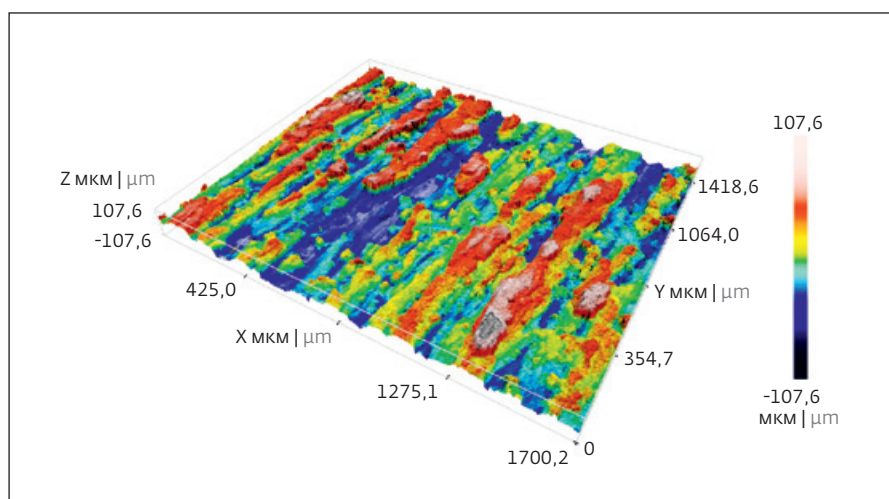


Рис.1. Трехмерное изображение рельефа протекторной резины магистральной рулевой ЦМК шины

Fig.1. 3D image of protector rubber relief of mainline full steel-cord tyre

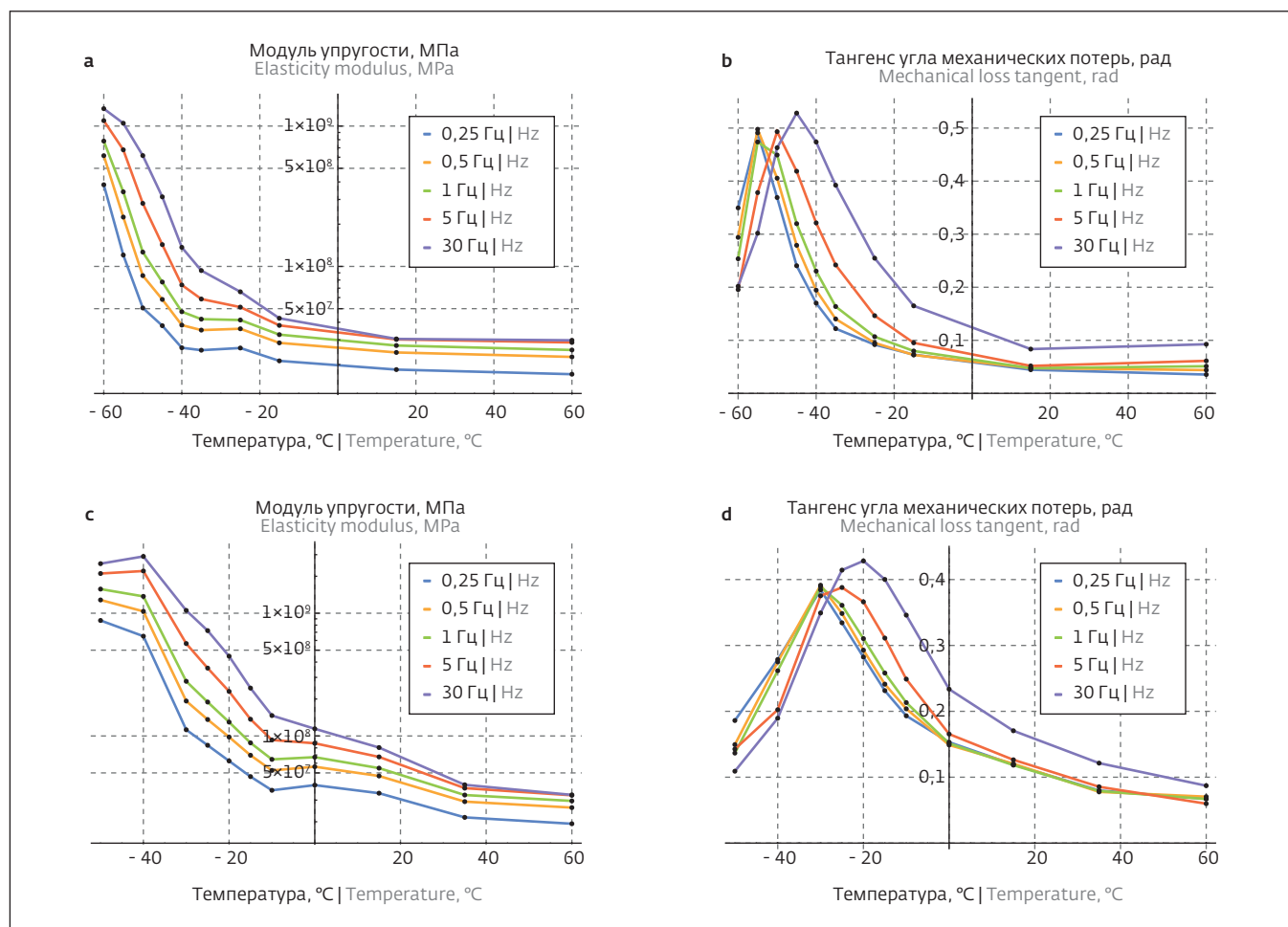


Рис.2. Температурная зависимость вязкоупругих свойств протекторной резины магистральной рулевой ЦМК шины (а, б) и летней легковой шины (с, д)

Fig.2. Temperature dependences of protector rubber viscoelastic properties of mainline full steel-cord tyre (a, b) and summer tyre (c, d)

comparable with the abrasive grains and is equal to about 10 μm (See Fig.1). The result of the dry friction was a high roughness of the surface ($R_a - 30 \mu\text{m}$). It was measured using a 3D-profilometer S neox (Sensofar).

"NanoScan-4D" nano-hardness meter

The tests were performed using a "NanoScan-4D" [4]. The portable model of this device does not exceed 300 mm in size and it was entirely placed into the climate chamber. The highest reliability of design of the device allows of using it in a wide temperature range. The portable design of the device has an indentation modulus and two motorized

translators to provide the mutual movement of the indenter and a sample. The design of the translators enables to use them in the temperature range from -60 to 60 $^{\circ}\text{C}$ without parasitic effects such as blocking, loss of rigidity, play, etc. The indentation modulus permits to perform the standard tests by nano-indentation method in the dynamic and quasi-static modes. In any test method, a tip of an arbitrary shape can be selected. The standard tip for mechanical testing presents an indenter of the Berkovich type. In this work we used the spherical tip in order to reduce the plasticity deformation of the sample.

KTXB-300 climate chamber

The temperature was maintained in the range of $-60...60$ $^{\circ}\text{C}$ with the aid of KTXB-300 climate chamber. It is possible to maintain air humidity in the range of 20...98% to prevent frost on the moving parts when the temperature drops. Accuracy of temperature control in the chamber was 0.5 $^{\circ}\text{C}$. To minimize a temperature drift and vibrations, a protective box was used, which inner surface was coated with acoustic foaming plastic and the joints were glued with a GERLEN sealing tape. We used the passive vibration-isolating platform. Air temperature was controlled by sensors built into the climate



ВЫВОДЫ

Предложена схема проведения динамических механических испытаний резин с помощью нанотвердомера "НаноСкан-4D" при поддержании единой температуры на образце и измерительном модуле индентирования, что позволяет обеспечить однородность температуры образца, минимизировать температурные дрейфы во время проведения испытаний. Использование наконечников с малым радиусом позволяет проводить измерение физических свойств в небольшом приповерхностном объеме. С уменьшением температуры на исследуемых образцах резин наблюдалось значительное (более чем в 10 раз) увеличение модуля упругости образца. Зависимость сдвига фазы от температуры носит немонотонный характер и имеет максимум, соответствующий максимальному отношению модуля потерь к модулю упругости материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-08-00558-а "Совершенствование зондовых методов исследования поверхностей триботехнических материалов на основе механики контактного взаимодействия".

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Морозов А.В., Муравьева Т.И., Гайнутдинов Р.В., Щербакова О.О., Загорский Д.Л., Буковский П.О., Юсупов А.А. Исследование изменения структуры и трибологических
2. Oliver W.C., Pharr G.M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology // J. Mater. Res. 2004. Vol. 19. № 1. P. 3–20.
3. <https://www.bruker.com/products/surface-and-dimensional-analysis/nanomechanical-test-instruments/nanomechanical-upgrade-options/xsol-high-temperature-stage.html>.
4. Усеинов С., Решетов В., Маслеников И., Русаков А., Гладких Е., Беспалов В., Логинов Б. Исследование свойств тонких покрытий в режиме динамического механического анализа с помощью сканирующего нанотвердомера "НаноСкан-4D" // НАНОИНДУСТРИЯ. 2016. Vol. 63. № 1. P. 80–87.
5. Lucas B.N., Oliver W.C., Swindeman J.E. The Dynamics of Frequency-Specific, Depth-Sensing Indentation Testing // MRS Proceedings. (1998) 522.
6. Патент US 4848141. Method for continuous determination of the elastic stiffness of contact between two bodies.
7. Морозов А.В., Буковский П.О. Методика построения карты трения для протекторной резины, скользящей по шероховатой поверхности // Трение и износ. 2018. Т. 39. №2. С. 166–174.

chamber. The temperature of the device case was controlled using an LT-300 electronic thermometer with a digital resolution of 0.01 °C.

RESULTS

The climate chamber compressors are the main source of noise in the described experiment design. The use of vibration isolation made it possible to significantly reduce the noise level when measuring depth during indentation of the tip. The temperature drift of the system was no more than 0.5 nm/s. Indentation depth of the tip was in the range of about 1–20 µm. As a result of the tests, the temperature dependences

of the elasticity modulus and the mechanical loss tangent were constructed for two rubber samples (See Fig.2). The test results are consistent with DMA data performed on bulk samples on a METRAVIB dynamomechanical analyzer.

CONCLUSIONS

A scheme for conducting dynamic mechanical testing of rubbers using a "NanoScan-4D" while maintaining the same temperature on the sample and on the indentation measuring modulus is proposed, which ensures uniformity of the temperature of the sample and minimizes temperature drifts during testing.

The use of a small radius tips allows of measuring physical properties within a small surface volume. With a decrease in temperature, a significant increase in the elastic modulus of the sample was observed on the studied rubber samples. The temperature dependence of the phase shift is nonmonotonic and has the maximum that corresponds to the maximum ratio of the loss modulus to the elasticity modulus of the material. ■

This work was financially supported by the RFBR grant 18-08-00558-a "Improving probe methods for studying the surfaces of tribotechnical materials based on contact interaction mechanics".