

【制造技术】

减振垫橡胶裂纹分析

王占彬¹,张选洲²,刘杰^{1,3},范金娟¹,侯学勤¹

(1. 北京航空材料研究院 中国航空工业集团公司失效分析中心,北京 100095;

2. 空军驻甘肃地区军事代表室,兰州 730070; 3. 南昌航空大学,南昌 330063)

摘要:天然橡胶减振垫出厂后库存4年左右时间。安装使用前,经过振动稳定性等一系列型式试验后,发现部分减振垫橡胶材料出现裂纹。通过外观检查、断口观察、化学结构分析和热性能测试等方法,分析了减振垫橡胶裂纹产生的原因。结果表明,减振垫橡胶经存储与型式试验已发生老化;材料老化使其性能下降,在型式试验中发生开裂。

关键词:减振垫;天然橡胶;裂纹;结构老化

中图分类号:TQ332

文献标识码:A

文章编号:1006-0707(2011)06-0101-03

天然橡胶因具有优异的加工性能、物理力学性能以及动态力学性能,已成为目前使用量最大的橡胶品种^[1]。特别是最近几十年,随着航空航天、汽车电子等工业的不断发展,那些起传力、减振、降噪等作用橡胶与金属复合的弹性元件产品日益得到广泛的应用,其中起减振作用的弹性元件约90%是用天然橡胶来制造的。天然橡胶属于不饱和非极性橡胶,其分子链段中含有活性较高的双键,这些双键可以进一步硫化形成具有较高力学性能的三维交联结构,从而将橡胶制成具有使用价值的产品。然而剩余未参与交联的不饱和活性基团容易与空气中的氧气、臭氧或其他具有活性的物质发生反应,从而使天然橡胶的大分子链产生断裂、再度交联等化学变化^[2-4],导致弹性橡胶制品性能下降最终失去其实际使用价值,即老化失效^[5]。尤其是减振器件实际使用过程中不断受到周期应力的作用,令橡胶温度升高,更易发生上述反应。

初始老化的橡胶制品性能逐步下降,能否满足使用要求没有明显的界定标准,使用过程中存在较大安全隐患,因此对橡胶制品老化程度分析具有重要意义。

某飞机减振件弹性部分材料为天然橡胶。库存4年后进行高低温度工作、振动稳定性、冲击等一系列型式试验,试验后部分减振垫橡胶出现裂纹,本文通过对开裂橡胶形貌的宏观观察,新旧减振垫橡胶的化学结构、热学性能对比检测,分析了橡胶开裂的原因。

1 试验过程与方法

在SEM Quanta600扫描电镜下对减震垫进行微观观察及能谱分析。采用Nioclet magna-IR750傅里叶红外光谱仪对新旧减振垫的橡胶成分进行化学结构分析,TA公司TGA

2050热失重分析仪对其热性能进行评价。

2 结果分析与讨论

2.1 宏观检查

减振垫的外观形貌如图1所示,由外部金属固定部分、橡胶减振部分和中心金属套筒组成。型式试验后部分减振件橡胶出现开裂,裂纹呈弧形,裂纹附近存在黑色粘稠的油状物和黑色的粉末团聚状固体,如图2所示。

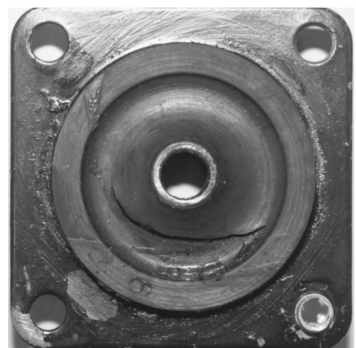


图1 失效减振垫的外观形貌

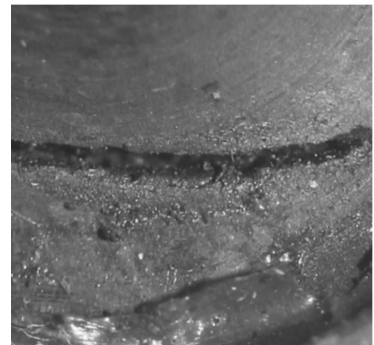


图2 油状物与黑色粉状固体

收稿日期:2011-04-06

作者简介:王占彬(1983—),男,硕士,主要从事非金属失效分析研究。

2.2 微观观察

扫描电镜下可以看出橡胶裂纹附近表面较为粗糙见图3(a)所示,断口可见黑色粘稠的油状物和黑色的粉末团聚状固体。同时材料表面出现较多的小孔洞,其油状物和孔洞放大形貌如图3(b)所示。存储过程中材料的部分分子链段可能发生断裂,形成短链油状物,在实验过程中周期力的作用下与部分固体添加成分一起扩散的断口表面,形成出油和粉状团聚体,同时扩散后在材料内部形成大小不一的孔洞。

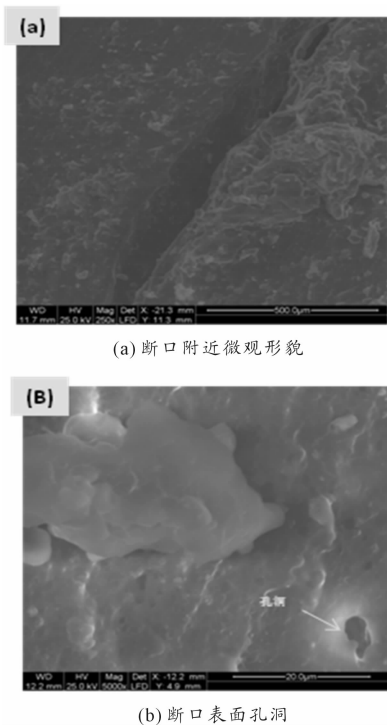


图3 断口附近表面结构图

取新生产未经测试实验的减振垫橡胶材料人为打开,在扫描电镜下对断面进行检察,橡胶表面和内部断面平整光滑,添加成分分散均匀,无杂质缺陷和出油现象,如图4(a)所示。而开裂橡胶减振垫断口表面的扫描电镜照片则明显较粗糙,其断口部分磨损严重,断裂起源于外表面,成线源,具有一定疲劳断裂特征,如图4(b)所示,另外整个断口上未见明显的缺陷。同时开裂的减振垫橡胶内部形貌也较新的粗糙,只是程度不及橡胶断口处形貌,如图4(c)所示。

2.3 能谱分析

分别对新生产的减振垫主体成分、使用过的开裂橡胶主体成分及出油部分进行了能谱半定量分析,结果见表1。可见新旧减振垫橡胶及出油部分的成分存在一定差异,主要体现在C、O、S、Ca等元素的含量变化上。开裂橡胶中碳元素和硫元素含量明显下降,而氧元素含量增多特别是出油部分明显升高。说明材料可能发生氧化老化,在分子链中引入更多氧元素。

表1 能谱分析结果(质量分数/%)

元素	C	O	S	Ca	Zn
新橡胶主体成分	92.06	3.95	2.00	1.01	0.99
开裂橡胶主体成分	83.16	11.94	1.16	1.00	1.59
断口固体粉末*	49.70	28.83	0.74	10.39	0.83
断口出油部分*	54.50	39.37	0.51	0.60	-

*:橡胶断口中还含有一定量的Cl、Si、Na、Al等元素。

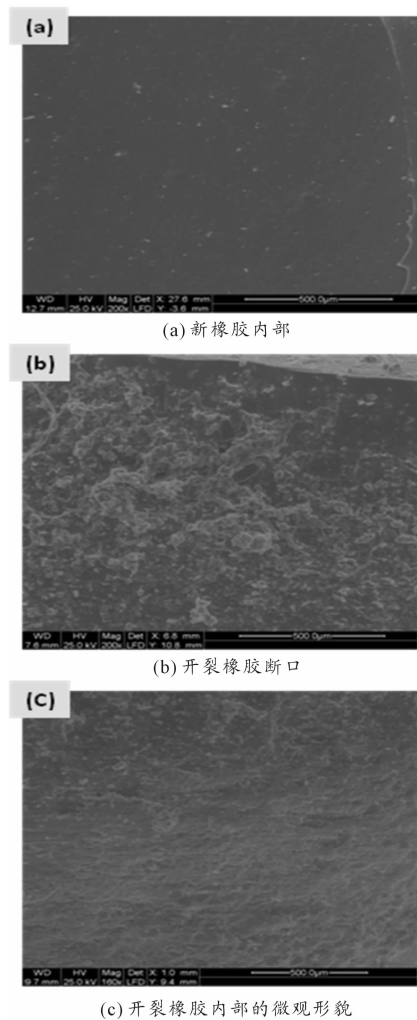


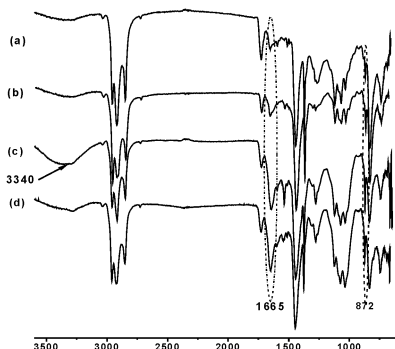
图4 新橡胶与开裂橡胶微观比较

2.4 红外分析

分别对新生产的减振垫主体成分、使用过的未开裂主体成分、开裂橡胶断口附近成分及出油粉末部分进行了红外测试,其谱图见图5所示。

图中可见使用过的开裂橡胶在 1660 cm^{-1} 和 872 cm^{-1} 碳碳双键的吸收峰明显增强,特别是橡胶断口附近及出油部分其双键含量大幅增加;另外橡胶断口附近的红外谱图中在 3364 cm^{-1} 处出现新的羟基的特征吸收峰。分析原因可能是材料存放过程中发生化学老化,可能有部分主链断裂产生新的末端带有双键短链分子,或碳氢键断裂产生双键;另外材料断口处出现新的羟基的特征吸收峰,分析认为是热氧老

化产生,同时说明型式试验加速了材料的老化速度,使得断口附近老化严重。



a. 新橡胶主体; b. 开裂橡胶主体; c. 开裂橡胶断口附近成分; d. 出油部分红外谱图

图5 红外测试谱图

2.5 TGA 测试

为检验材料的热学性能,分别对新旧橡胶材料进行了热失重(TGA)。图6为新橡胶与开裂橡胶的TGA曲线,从图中可以看出经过型式试验后的(使用过的)橡胶初始热分解温度249℃(失重5%时的温度)较新的277℃有明显降低。同时最大热分解速率时的温度较新的也有所降低。分析认为是由于材料部分分子链段发生断裂,产生的部分短链段分子或小分子在相对较低的温度下分解,从而使得其热分解温度降低,具体数据见表2所示。

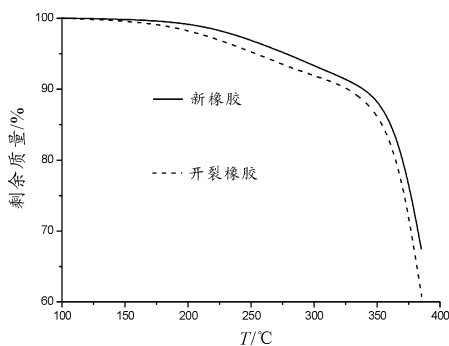


图6 新橡胶与开裂橡胶的TGA曲线

失效橡胶的红外光谱中双键含量的增加、热学性能的下降,结合其内部形貌粗糙变化认为橡胶材料可能发生了老化,同时导致材料性能下降,另外型式试验过程又进一步加

速材料的老化过程,其性能的也随之进一步下降,最终材料性能无法满足试验要求,在型式试验周期性应力下发生开裂,另外断口表面明显粗糙,断口磨损严重,由扫面电镜照片分析其断裂起源于外表面,线源,具有疲劳断裂特征。

表2 新橡胶与开裂橡胶热分析测试结果

元素	$T_{5\%}^a / ^\circ\text{C}$	$T_{\max}^b / ^\circ\text{C}$
新橡胶	277.6	381.4
开裂橡胶	249.1	375.2

^a $T_{5\%}$ 质量损失5%时的温度; ^b T_{\max} 质量损失速率最大时的温度。

3 结论

- 1) 减振垫橡胶断口具有疲劳特征,为疲劳开裂。
- 2) 经库存与型式试验减振垫橡胶已发生老化,另外因老化材料有所下降,不能满足试验要求而开裂。
- 3) 周期性应力作用加速下橡胶的进一步老化和出油。
- 4) 由于易老化的特点,建议天然橡胶制品尽量避免长期存放,且使用前对材料性能进行复检。

参考文献:

- [1] 金冰,胡小锋,魏伯荣,等.天然橡胶的热氧老化研究[J].特种橡胶制品,2003,24(2):41-44.
- [2] KATBAB A A, SCOTT G. Mechanisms of antioxidant action; The involvement of nitroxyl radicals in the antifatigue action of secondary amines [J]. European Polymer Journal, 1981(17):559-565.
- [3] DOUEIK H S, SCOTT G. Mechanisms of antioxidant action; aromatic nitroxyl radicals and their derived hydroxylamines as antifatigue agents for nature rubber [J]. Rubber Chemistry Technology, 1984(57):735-743.
- [4] 张友南,杨军,陈忠海.天然橡胶制品抗疲劳性能的因素简析[J].世界橡胶工业,2002,29(6):35-39.
- [5] 夏祥泰,王志宏,刘国光.飞机起落架作动筒密封圈失效分析[J].失效分析与预防,2007,2(4):35-39.

(责任编辑 周江川)