
ANALYSIS OF THE TYPE OF ERROR IN THE STRUCTURE OF RUBBER SAMPLES

Petar Đekić

The Academy of Applied Technical and Preschool Studies, Department Niš, Serbia,
petar.djekic@akademijanis.edu.rs

Milan Nikolić

The Academy of Applied Technical and Preschool Studies, Department Niš, Serbia,
milan.nikolic@akademijanis.edu.rs

Gordana Jović

The Academy of Applied Technical and Preschool Studies, Department Niš, Serbia,
gordana.jovic@akademijanis.edu.rs

Abstract: Products made of polymer materials are obtained by turning the raw material from which it is made under the influence of temperature and, in some cases, high pressure, into a liquid state and filling the mold cavity. This transition is often problematic because very quickly when transitioning to the liquid state, irreversible chemical processes begin to occur in the material, and it is necessary that the process of reverse crystallization takes a very short time. This problem is very pronounced with products made of rubber. When making the raw mixture, a procedure must be followed regarding the speed of mixing, the order of adding the components and the duration of the process itself. In the case of poorly chosen mixing parameters, agglomerations may occur in the structure of the product, which can later negatively affect the exploitation of the product itself. When the raw rubber begins to transition into the liquid phase and fills the mold cavity, the layers that are in contact with the tool form the final structure and shape. In case the chemical system is not balanced, i.e., speed of spilling, it may happen that the rubber does not fill the mold cavity and a scrap is obtained. Another problem is that if the closing speed of the tool is high, an airy structure of the material or some kind of defect in the structure may appear. Regarding this phenomenon, it must be taken into account that the speed of spilling is always higher than the speed of closing the tool. In the case of poor selection of vulcanization temperature and vulcanizer, certain chemical compounds may also appear that negatively affect the properties of the product. Also, special attention must be paid to the working environment, as it very often happens that external bodies are found in the structure of the product, which are related to mixing and pressing procedures. The release of the material structure belongs to a special group of tests and is always accompanied by the destruction of the product. According to the type of examination, it belongs to visual control, and according to the degree of optical magnification, to macro and micro examinations. Eye inspection belongs to macroscopic tests and is used to check the exterior of the product and this type of test is convenient because it is fast and reliable. Microscopic examinations of rubber are very complex and it is complicated because rubber is not a transparent material. Therefore, the examination of the structure is carried out on SEM (scanning electron microscope). The preparation of the sample includes vaporization with gold, and then the samples are placed in a special chamber where they are bombarded with electrons and the structure is observed on a monitor. Depending on the type of error in rubber products, they can be divided into those related to material technology and those caused by external impurities. Those related to the manufacturing technology can be different, agglomerations and various chemical compounds can occur during mixing. While with the percentage of pressing, an airy structure may appear. The most common errors in the structure are the appearance of foreign bodies inside the product. This problem is overcome by clear mixing and pressing procedures, but also by automating the procedures themselves, which reduces human error to a minimum.

Keywords: micro structure, rubber, inclusion, properties

ANALIZA VRSTE GREŠKE U STRUKTURI GUMENIH UZORAKA

Đekić Petar

Akademija tehničko-vaspitačkih strukovnih studija, Odsek Niš, Srbija, petar.djekic@akademijanis.edu.rs

Milan Nikolić

Akademija tehničko-vaspitačkih strukovnih studija, Odsek Niš, Srbija, milan.nikolic@akademijanis.edu.rs

Gordana Jović

Akademija tehničko-vaspitačkih strukovnih studija, Odsek Niš, Srbija, gordana.jovic@akademijanis.edu.rs

Rezime: Proizvodi od polimernih materijala se dobijaju tako što se sirovina od koje se izrađuje pod uticajem temperature a kod nekih i visokog pritiska prevodi u tačno stanje i popunjava kalupna šupljina. Ovaj prelazak je

često problematičan jer vrlo brzo pri prelasku u tečno stanje počinju da se javljaju nepovratni hemijski procesi u materijalu i neophodno je da postupak povratne kristalizacije traje vrlo kratko. Ova problematika je vrlo izražena kod proizvoda izrađenih od gume. Prilikom izrade sirove smeše mora se poštovati procedura o brzini umešavanja, redosledu dodavanja komponenti i trajanju samog procesa. U slučaju loše odabranih parametara umešavanja može doći do pojave aglomeracija u strukturi proizvoda koji kasnije mogu negativno uticati na eksploataciju samog proizvoda. Kad sirova guma počne da prelazi u tečnu fazu i da popunjava kalupnu šupljinu slojevi koji su u kontaktu sa vrelim alatom formiraju konačnu strukturu i oblik. U slučaju da hemijski sistem nije balansiran, tj. brzina razlivanja, može doći do toga da guma ne popuni kalupnu šupljinu i da se dobije škart. Drugi problem je taj što u slučaju da je brzina zatvaranja alata velika može dolazi do pojave vazdušaste strukture materijala ili jedne vrste defekta u strukturi. Vezano za ovu pojavu mora se voditi računa da je brzina razlivanja uvek veća od brzine zatvaranja alata. U slučaju lošeg odabira temperature vulkanizacije i vulkanizatora može takođe doći do pojave određenih hemijskih jedinjenja koji negativno utiču na hemijska svojstva proizvoda. Takođe, se posebno mora voditi računa o radnoj sredini jer se vrlo često događa da se u strukturi proizvoda nađu spoljašnja tela koja su vezana za postupke umešavanja i presovanja. Ispitivanje strukture materijala spada u posebnu grupu ispitivanja i uvek je praćena razaranjem proizvoda. Prema vrsti ispitivanja spada u vizuelnu kontrolu a prema stepenu optičko uvećanja na makro i mikro ispitivanja. Pregled okom spada u makroskopska ispitivanja i njime se proverava spoljašnjost proizvoda i ova vrsta ispitivanja je zgodna jer je brza i pouzdana. Mikroskopska ispitivanja gume su jako složena i komplikovana jer je guma ne transparentan materijal. Stoga se ispitivanje strukture vrši na SEM-u (skenirajućem elektronskom mikroskopu). Priprema uzorka obuhvata napanje zlatom, zatim se uzorci postavljaju u posebnu komoru gde se bombarduju elektronima a struktura se posmatra na monitoru. U zavisnosti od vrste greške kod gumenih proizvoda mogu se podeliti na one koje su vezane za tehnologiju materijala i one koje su nastale pod uticajem spoljnih nečistoća. One koje su vezane za tehnologiju izrade mogu biti različite, kod umešavanja mogu nastati aglomeracije i razna hemijska jedinjenja. Dok kod postoka presovanja može doći do pojave vazdušaste strukture. Najčešće greške u strukturi su pojave stranih tela unutar proizvoda. Ovae pojave se prevazilaze jasnim procedurama umešavanja i presovanja ali i automatizacijom sami postupaka čime se ljudska greška svodi na minimum.

Ključne reči: mikro struktura, guma, uključak, svojstva

1. UVOD

Naučna disciplina koja se bavi ispitivanjem unutrašnje strukture materijala poznata je pod nazivom metalografija, pri čemu se mora naglasiti da se ovaj termin koristi i kod ispitivanja i nemetalnih materijala (keramičkih materijala, polimera, elastomera, itd...). Postoje dve osnovne metode metalografskog ispitivanja i to: makroskopska i mikroskopska metoda. Makroskopska ispitivanja sastoje se u vizuelnom pregledu uzorka golim okom ili pomoću lupe sa manjim povećanjem (do 20 puta). Ova ispitivanja prethode mikroskopskim ispitivanjima i u nizu slučajeva daju zadovoljavajuću sliku o građi materijala i greškama u njemu. Pri ispitivanju je moguće otkriti: veličinu i oblik šupljina nastalih pri sintezi materijala, zarobljene gasove, stepen homogenosti, prisustvo raznih primesa itd. Preciznija slika o unutrašnjoj strukturi materijala dobija se mikroskopskim ispitivanjem. U tu svrhu se koriste metalografski mikroskopi (stereo mikroskopi) koji rade na principu odbojne svetlosti ili elektronski mikroskopi. Kod metalografskih mikroskopa svetlosni zraci padaju vertikalno na ispitivanu površinu, odbijaju se od nje i preko sistema prizmi dospevaju kroz okular do posmatračevog oka. Ukoliko svetlosni zrak padne na ravnu površinu odbiće se od nje i pod istim uglom doći do oka posmatrača. Tu tačku posmatrač vidi kao svetlu površinu. Nasuprot tome, ako snop svetlosnih zraka padne na neravnanagriženu površinu, dolazi do velikog rasipanja tako da samo mali deo svetlosnih zraka stiže do posmatrača. Ta mesta posmatrač vidi kao tamne površine. Zahvaljujući svetlosnim kontrastima između tamnih i svetlih polja mogu se jasno uočiti pojedine strukture na ispitivanoj površini. Dvadesetih godina prošlog veka počeo je razvoj elektronske mikroskopije. Izvor svetlosti zamenjen je izvorom elektrona. Prvi transmisivski elektronski mikroskop (Transmission Electron Microscope – TEM) konstruirao je Ernest Ruska davne 1931 god. Kod transmisivskog mikroskopa snop elektrona prolazi kroz uzorak, pri čemu je visoki vakum u komori. Transmisivni elektronski mikroskop koristi se za posmatranje uzoraka koji su za elektrone propusni, pa tako debljina uzoraka ne sme biti veća od 1 μm . Skenirajući elektronski mikroskop (Scanning Electron Microscope - SEM) služi za proučavanje površine uzoraka, koji mogu biti različitih dimenzija, za elektrone nepropusni, a njime se može vrlo dobro snimiti trodimenzionalnost uzorka. Sistemom elektronskih kondenzorskih sočiva, elektroni se fokusiraju u vrlo uzak snop, usmeren na površinu uzorka, i tako, tačku po tačku skenira se površinu uzorka. Delovanje snopa na površinu prouzrokuje emisiju sekundarnih elektrona, koji se u emisijskom načinu rada mogu registrovati kao slika na katodnoj cevi. Ispitivanje uzoraka na TEM-u i SEM-u zahteva prethodnu pripremu u zavisnosti od vrste materijala, tj. da li je materijal elektro propustan ili izolator. Kod ispitivanja

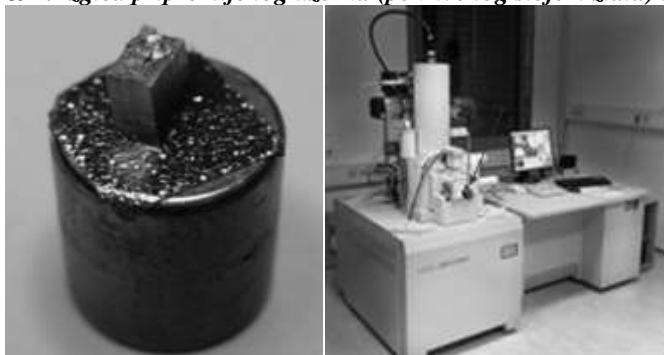
mikrostrukture uzoraka od gume ne postoje standardizovane metode već se ovakva vrsta ispitivanja vrši na osnovu iskustvenih smernica.

2. MATERIJALI I METODE

Ispitivanje mikrostrukture gume na klasičnom metalografskom mikroskopu slabo je izvodljivo, jer je površina gume obično crna zbog čađi. Na njima se obično uočavaju samo krupne greške u materijalu koje su vidljive i golim okom. Takođe treba napomenuti da se guma sastoji od kaučuka i raznih sastojaka veličine do nekoliko mikrona. Zbog toga se mikrostruktura gume najčešće ispituje na SEM-u. Samo za potrebe visoke nauke uzorci gume se ispituju na TEM-u jer je neophodno obezbediti debljinu uzorka od 1 μm .

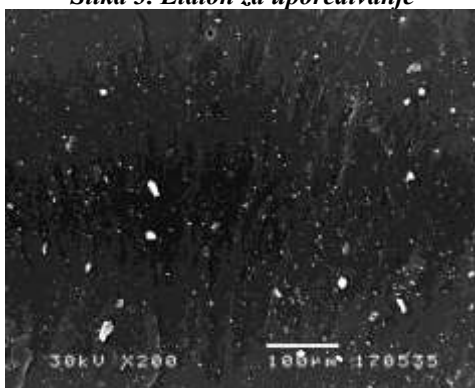
Kako guma kao materijal u osnovi ima elektro izolatorska svojstva, to znači da nije pogodna za ispitivanje na SEM-u. Ovo znači da kada snop elektrona pogodi površinu uzorka neće doći do emisije sekundarnih elektrona, tj. neće biti slike površine. Zato je neophodno da se površina uzorka prevuče metalnom prevlakom. U praksi se najčešće koristi prevlaka od zlata. U zavisnosti od veličine uzorka, prikazan na slici 1, se obično naparavaju (prevlače zlatom) u trajanju do 20 minuta.

Slika 1 & 2. Izgled pripremljenog uzorka (pokrivenog slojem zlata) i SEM-a



Kada je izvršena priprema uzorka pristupa se ispitivanju, uzorak se postavlja u komoru SEM-a (označeno strelicom) i vrši se istitivanje structure. Vizuelnim pregledom traže se odstupanja (greške), u strukturi uzorka u odnosu na etalon uzorka slika 3.

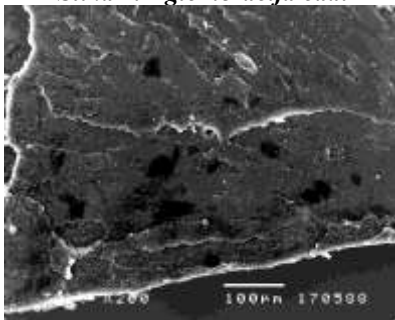
Slika 3. Etalon za upoređivanje



3. REZULTATI

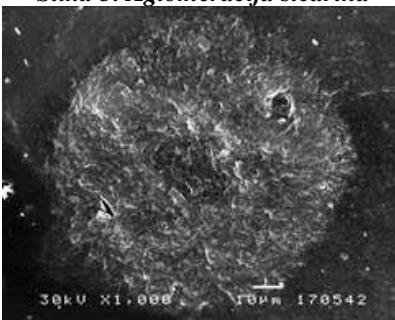
Prilikom analize uzoraka uočena su dva osnovna tipa greške. Prvi usled pripreme smeše tj umešavanja. Na slici 4. prikazana je aglomeracija čađi koja je u značajnoj meri primetna u strukturi gume.

Slika 4. Aglomeracija čadi



Daljom analizom uzorka primećena je i aglomeracija stearina koja je prikazana na slici 5.

Slika 5. Aglomeracija stearina



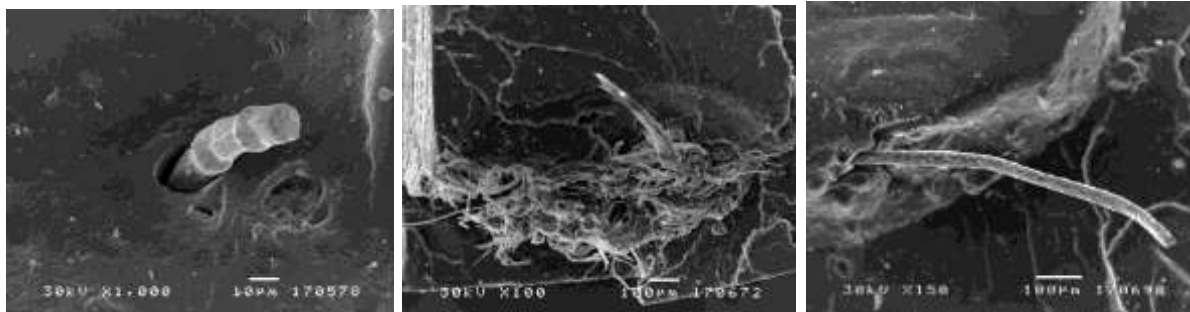
Takođe su primećeni kristali ZnS u značajnoj meri što je i ilustrovano slikom 6.

Slika 6. Pojava ZnS u uzorku gume



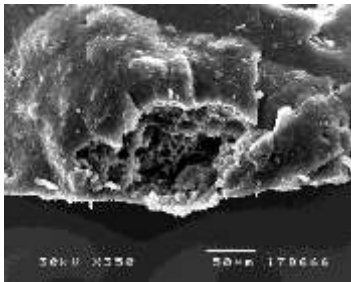
Daljom analizom uzoraka uočene su greške iz naredne grupe, tj. strana tela ili nečistoće. Što je prikazno na slikama 7.

Slika 7. Ostaci vlakana u uzorku



Jedan od najčešćih grešaka u strukturi je vazdušasta ili ti penasta struktura što je i prikazano na slici 8.

Slika 8. Penasta ili vazdušasta struktura



4. DISKUSIJA

Kao što se može videti iz slika 4 i 5 usled nedovoljne brzine umešavanja i prebrzog dodavanja ingredijentata dolazi do pojave aglomeracije praškastih materijala i oslabljenja structure materijala. Na slici 4 je ravanska aglomeracija koja se može predstaviti kao linijski defek i u najgorem slučaju može doći do delaminacije. Za razliku od aglomeracije prikazane na slici 5 koj je loptasta i gde po ivici aglomeracije postoji nano šupljina. Kod dinamičkog naprezanja ove nano prsline prelaze u mikro prsline koje se sa daljim opterećenjem propagiraju. Na slici 6 su prikazani kristali hemijskog jedinjenja koje se izdvojilo kao posledica predugog umešavanja. Što ima za posledicu značajno smanjenje hemijske otpornosti gumenih uzoraka. Sledeće slike predstavljaju strana tela koja su u proizvod došla iz spoljašnje sredine kao posledice nedovoljne pažnje operatera bilo da je slučaj pri izradi smeše – umešavanja ili kada je reč o vulkanizaciji proizvoda. Najučestalija greška u strukturi je pojava vazdušaste (penaste) structure. Ona nastaje kada je brzina zatvaranja alata veća od brzine razlivanja ili kada je reč o proizvodima velike mase. Pa se zarobljeni vazduh u sirovom gumi ne može osloboditi pre zatvaranja alata. Ono što je i bitno ova greška značajno oslabljuje proizvod pa se o njoj treba posebno voditi računa i da se prilagode brzine razlivanja i brzina zatvaranja alata.

5. ZAKLJUČAK

Proizvodi od polimernih materijala se dobijaju tako što se sirovina od koje se izrađuje pod uticajem temperature a kod nekih i visokog pritiska prevodi u tečno stanje i popunjava kalupna šupljina. Ovaj prelazak je često problematičan jer vrlo brzo pri prelasku u tečno stanje počinju da se javljaju nepovratni hemijski procesi u materijalu i neophodno je da postupak povratne kristalizacije traje vrlo kratko. Ova problematika je vrlo izražena kod proizvoda izrađnih od gume. Posebna pažnja se mora voditi o sprovođenju procedure umešavanja kako bi se izbegle pojave aglomeracije. Treba voditi računa o dužini umešavanja, brzini dodavanja ingredijenata i njihovoj količini.

Kada je reč o ostalim greškama naručita pažnja treba da se posveti usklađivanju brzina razlivanja i zatvaranja alata. Kao posledica neusklađenosti javlja se penasta-vazdušasta struktura koja značajno utiče na period eksploatacije.

REFERENCE

- Amir, A.E., & Amir, M. (2022). Impact of crumb rubber particles on the fracture parameters of concrete through WFM, SEM and BEM, *Construction and Building Materials*, 305, 90–102.
- Karger-Kocsis, J., Meszaros, L., & Barany, T. (2013). Ground tyre rubber (GTR) in thermoplastics, thermosets, and rubbers. *Journal of Materials Science*, 48(1), 1–38.
- Ma, C. K., Awang, A. Z., & Omar, W. (2018). Structural and material performance of geopolymers: A review. *Construction and Building Materials*, 186, 90–102.
- Michler G. H. (2008). *Electron Microscopy of Polymers*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg,
- Thomas, S., Sinturel, C., & Thomas, R. (2014). *Micro and Nano structure Epoxy/Rubber Blends*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Germany
- Süleyman, İ., & Kasım, M. (2022). Engineering properties and SEM analysis of eco-friendly geopolymer mortar produced with crumb rubber, *Journal of Sustainable Construction Materials and Technologies*, 7, 95-107,
- Viyanage, A., Manage, T.R.T., & Kottegoda, I. (2019). XRD FTIR and SEM analysis of natural rubber/graphite composites, *SLAAS proceedings of 75th Annual Sessions At: Colombo, Sri Lanka*
- Đekić, P., & Milutinović, B. (2019). Ispitivanje mikrostrukture gumenih proizvoda testing of micro structure of rubber products, *Zbornik radova Visoke tehničke škole strukovnih studija Niš*.
- Đekić, P., Temeljkovski, D., Rančić, B., & Nusev, B. (2012). Application of recycled rubber powder (RRP) in NR / SBR compounds, *Journal of Scientific and Industrial Research* 71, 295-298.

Đekić, P., Radenković, G., Stefanović, G., & Milutinović, B. (2017). Environmental, economic and technical assessment of rubber blends with recycled rubber, Safty engeneering,