

橡胶密封材料加速系数研究

丁孝均¹ 赵光辉² 赵云峰¹ 王树浩²

(1 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

(2 二炮驻首都航天机械公司军事代表室,北京 100076)

文 摘 根据6种橡胶密封材料的加速老化试验数据和自然贮存数据,分别计算出加速系数,并对加速温度之间的加速系数进行了研究。结果表明:除氟橡胶外,橡胶密封材料的加速系数符合范德霍夫规则,即加速系数在2~4内。在无自然贮存数据的情况下,整机加速试验采用加速温度之间的加速系数作为橡胶密封材料的加速系数更接近于实际情况。

关键词 橡胶密封制品,加速系数,自然贮存寿命,加速老化

Investigation on The Accelerated Factor of Rubber Sealing Materials

Ding Xiaojun¹ Zhao Guanghui² Zhao Yunfeng¹ Wang Shuhao²

(1 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

(2 Representative Office of The PLA-Second Artillery in Capital Aerospace Machinery Company, Beijing 100076)

Abstract Based on the data for accelerated life and natural storage life of six rubber sealing materials including EPDM-8101, EPDM-8106, NBR-45713, NBR-5073, FKM-7103 and CR-4103, the accelerated factors were calculated. The results indicate that except FKM-7103, the accelerated factors are agree with Van'Hoff factor. The accelerated factors of aging temperature can be used to predict storage life of rubber sealing materials instead of the accelerated factors between accelerated life and natural storage life.

Key words Rubber sealing materials, Accelerated factor, Natural storage life, Accelerated life

0 引言

橡胶密封制品广泛应用于国民经济的各个领域,例如航空、航天、化工等行业。橡胶密封制品在产品中随着贮存时间的延长,会发生老化,导致弹性下降,性能衰退,直至失效。为保证产品的设计寿命和可靠性,选用橡胶制品时需评估其贮存寿命。

橡胶密封制品贮存寿命的评估方法可分为自然贮存试验和加速老化试验。自然贮存试验获得的贮存期信息准确可靠,但试验周期长,难以满足科研、应用发展的需要。为此,发展了人工加速老化试验的方法,通过强化相应的环境因子,加快橡胶材料老化速率,进而可在短时间内评估出橡胶密封制品的贮存期^[1]。目前橡胶密封制品的贮存期主要通过加速老化试验获得。

加速老化试验方法评估橡胶密封制品的贮存期,目前存在两个问题,首先是加速老化试验虽然缩短了试验时间,但需要较多的材料试样,并开展多个温度点的加速老化试验,试验测试成本较高,工作量大;其次,加速试验评估结论的准确性如何,验证比较困难。本文通过对比分析6种典型橡胶密封材料的加速老

化和自然贮存数据,计算出加速系数,并研究加速温度、材料类型、试验周期对加速系数的影响程度。

1 加速系数的计算方法

1.1 定义

加速系数通常意义上的定义是指在已知加速试验与自然贮存是相关的情况下,加速条件的确定,也就是要描述加速试验 n 天,相当于实际使用或贮存多长时间,这就是加速转换因子,缩写为ASF,平常也称为加速系数或加倍因子^[2]。

定义^[3]:产品承受的加速应力为 S ,第 i 级加速应力水平记为 S_i ,正常应力水平记为 S_0 ,在 S_i, S_0 下,可靠度值为 R 时,产品的可靠寿命分别为 $t_{R,i}, t_{R,0}$,则时间比

$$K_i = t_{R,0}/t_{R,i}, i = 1, 2, \dots, l$$

称为加速应力水平 S_i 对正常应力水平 S_0 的加速系数,简称加速系数。

由 K_i 的定义可知, K_i 可以与所选的可靠度 R 有关。但是为了使 K_i 能实际应用于工程实践,需满足 K_i 是与 R 无关的常数,即要求产品在 S_i, S_0 下,其失效机理不变^[4~5]。

收稿日期:2012-11-05

作者简介:丁孝均,1975年出生,硕士,高级工程师,主要从事非金属材料贮存期评估研究工作。E-mail:xiaojundin@yahoo.com.cn

1.2 计算方法

收集整理橡胶密封材料的加速老化和自然贮存数据,应用 GJB92—86《热空气老化法测定硫化橡胶贮存性能导则》计算出橡胶性能退化到某一设定值所需的老龄化时间,将其与自然贮存时间相对比,获取加速系数。由于橡胶密封材料的老化是一个复杂的化学老化和物理老化过程,老化初期物理老化占主导,老化后期化学老化占主导,在整个老化过程中其加速系数并不是一个定值,为研究加速系数的影响因素,同时计算出老化速率之间、加速温度之间的加速系数。其中老化速率的加速系数为相邻加速温度下橡胶压缩永久变形与老化时间的拟合方程确定的老化速率的比值,加速温度之间的加速系数为相邻加速温度下橡胶性能退化到某一设定值所需老化时间的比值。为便于分析,参照范德霍夫(Van'Hoff)规则,加速系数设定为温度间隔 10℃时老化时间的比值。

1.3 典型橡胶密封材料的选择及特性指标的确定

选择 8101 乙丙橡胶、8106 乙丙橡胶、45713 丁腈橡胶、5073 丁腈橡胶、7103 氟橡胶、4103 氯丁橡胶作为典型密封材料,通过比较橡胶材料的加速老化试验数据和自然贮存数据,计算其加速系数。

橡胶密封胶材料有多项性能指标参数,用于表征其物理力学、化学性能。为便于比较,选择压缩永久

变形作为反映橡胶老化程度的特性指标,用于计算加速系数。压缩永久变形具有单调变化,与橡胶密封性能密切相关的特点,是反映橡胶物理力学性能的典型指标,压缩永久变形试样为 $\Phi 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 圆柱体。

1.4 试验及测试方法

加速老化试验参照 GB3512—83《橡胶热空气老化试验方法》,压缩永久变形测定参照 GB 1683—81《硫化橡胶恒定形变压缩永久变形的测定方法》,数据处理参照 GJB92—86《热空气老化法测定硫化橡胶贮存性能导则》。

1.5 自然贮存和加速老化试验条件

自然贮存试验是将试验件置于模拟密封工装中,其贮存环境为室内环境,不受阳光直接照射,无雨淋,其老化主要以热氧老化为主。

加速老化试验是以不改变橡胶密封材料的老化机理为前提,最高加速老化试验温度一般低于橡胶材料的最高使用温度,采用老化试验箱加温老化。

2 试验结果

2.1 加速老化与自然贮存数据

8101 乙丙橡胶、8106 乙丙橡胶、45713 丁腈橡胶、5073 丁腈橡胶、7103 氟橡胶、4103 氯丁橡胶自然贮存和热氧加速老化,压缩永久变形数据列于表 1~表 6。

表 1 8101 乙丙橡胶加速老化与自然贮存压缩永久变形数据¹⁾

Tab. 1 Compression set data of accelerate aging and natural storage for EPDM-8101

25℃		90℃		100℃		110℃		120℃	
<i>t</i>	ε	<i>t</i>	ε	<i>t</i>	ε	<i>t</i>	ε	<i>t</i>	ε
184	0.063	4	0.0982	1	0.0870	0.33	0.0804	0.17	0.0884
731	0.087	8	0.1187	2	0.1024	1	0.1043	0.33	0.1004
1096	0.098	17	0.1478	4	0.1195	2	0.1231	1	0.1395
2193	0.110	31	0.2041	8	0.1587	4	0.1624	2	0.1701
3288	0.111	45	0.2315	10	0.1724	8	0.2291	4	0.2415
3653	0.127	64	0.2895	14	0.2065	12	0.2753	8	0.3368
-	-	80	0.3476	18	0.2338	18	0.3556	12	0.4507
-	-	96	0.4176	26	0.2662	24	0.4410	18	0.5953
-	-	112	0.4364	34	0.3379	30	0.5436	24	0.7075

注:1) *t* 为老化天数, ε 为压缩永久变形。

表 2 8106 乙丙橡胶加速老化与自然贮存压缩永久变形数据

Tab. 2 Compression set data of accelerate aging and natural storage for EPDM-8106

25℃		80℃		90℃		100℃		110℃	
<i>t</i>	ε	<i>t</i>	ε	<i>t</i>	ε	<i>t</i>	ε	<i>t</i>	ε
71	0.0364	0.25	0.1800	0.42	0.2440	0.25	0.3090	0.17	0.2920
926	0.2411	1	0.2430	0.75	0.3530	0.83	0.4370	0.5	0.4930
1143	0.2894	1.67	0.2960	1.5	0.4190	1.58	0.5290	1	0.5860
2486	0.3322	3.46	0.4010	3	0.5070	2.58	0.5930	2	0.6940
3491	0.5147	6.71	0.4850	5	0.5800	4.08	0.6390	4	0.7410
8289	0.6644	10.71	0.5310	9	0.6500	7.08	0.7330	8	0.8010
-	-	16.71	0.5750	14	0.6910	12.08	0.7900	14	0.8620
-	-	25.71	0.6280	25	0.7730	21.08	0.8430	-	-

表3 45713 丁腈橡胶加速老化与自然贮存压缩永久变形数据

Tab.3 Compression set data of accelerate aging and natural storage for NBR-45713

25℃		70℃		80℃		90℃		100℃	
<i>t</i>	ε	<i>t</i>	ε	<i>t</i>	ε	<i>t</i>	ε	<i>t</i>	ε
753	0.1705	0.52	0.0540	0.5	0.0676	1.3	0.0980	0.67	0.1042
2208	0.1754	2	0.0925	2	0.0938	6	0.1881	2	0.1454
2743	0.2118	10	0.1168	10	0.1351	10	0.2207	4	0.2271
3080	0.2107	20	0.1427	20	0.1874	15	0.2642	8	0.2881
3450	0.2422	40	0.2119	40	0.3218	20	0.3001	12	0.3536
3815	0.2453	65	0.2909	60	0.4126	32	0.3852	16	0.4169
4180	0.3093	80	0.3097	80	0.4339	45	0.4187	20	0.4756
4907	0.2985	115	0.3560	115	0.5007	70	0.4540	30	0.5056

表4 5073 丁腈橡胶加速老化与自然贮存压缩永久变形数据

Tab.4 Compression set data of accelerate aging and natural storage for NBR-5073

25℃		70℃		80℃		90℃		100℃	
<i>t</i>	ε	<i>t</i>	ε	<i>t</i>	ε	<i>t</i>	ε	<i>t</i>	ε
616	0.1470	0.50	0.0526	0.5	0.0625	0.67	0.0830	0.33	0.0725
753	0.1589	2	0.0938	2	0.1128	1.3	0.1097	0.67	0.0934
1664	0.1605	10	0.1144	5	0.1260	5	0.1857	2	0.1571
2208	0.1918	15	0.1411	10	0.1635	10	0.2757	4	0.2423
2743	0.2125	20	0.1563	20	0.2224	15	0.3144	8	0.2651
3450	0.2132	40	0.2332	40	0.3224	20	0.3600	12	0.4132
4180	0.2734	65	0.2856	60	0.4395	30	0.4122	16	0.4808
4607	0.2839	80	0.3316	80	0.4996	45	0.5174	20	0.5383
4907	0.2850	100	0.3733	100	0.5782	60	0.5808	30	0.6388
6329	0.3197	115	0.4369	115	0.6220	70	0.6371	35	0.6755

表5 7103 氟橡胶加速老化与自然贮存压缩永久变形数据

Tab.5 Compression set data of accelerate aging and natural storage for FKM-7103

25℃		90℃		110℃		130℃		150℃	
<i>t</i>	ε	<i>t</i>	ε	<i>t</i>	ε	<i>t</i>	ε	<i>t</i>	ε
335	0.2100	1	0.1003	1	0.1303	1	0.1504	0.17	0.1183
818	0.2260	3	0.1448	3	0.1455	3	0.1651	0.33	0.1319
1406	0.2720	8	0.1628	5	0.1668	5	0.2193	1	0.1628
1548	0.2460	24	0.1911	8	0.1985	8	0.2558	3	0.2200
1916	0.2630	32	0.2249	18	0.2523	12	0.3082	5	0.2696
2280	0.2470	41	0.2232	32	0.3223	18	0.3453	8	0.3151
2645	0.2470	50	0.2329	50	0.3578	24	0.3764	12	0.3180
3010	0.2560	61	0.2437	61	0.3816	31	0.4045	18	0.4460
-	-	70	0.2503	70	0.3986	40	0.4420	24	0.4903
-	-	80	0.2546	80	0.4071	53	0.4885	30	0.5412
-	-	101	0.2704	101	0.4367	65	0.5249	36	0.5840
-	-	120	0.2855	120	0.4603	81	0.5580	42	0.6116

表 6 4103 氯丁橡胶加速老化与自然贮存压缩永久变形数据

Tab. 6 Compression set data of accelerate aging and natural storage for CR-4103

25℃		60℃		70℃		80℃		90℃	
<i>t</i>	ε	<i>t</i>	ε	<i>t</i>	ε	<i>t</i>	ε	<i>t</i>	ε
68	0.2691	2	0.2090	1	0.2370	0.5	0.2460	0.38	0.3120
225	0.3290	4	0.2660	2	0.2980	1	0.3050	0.92	0.4180
302	0.4400	7	0.3290	4	0.3790	2	0.4010		
487	0.4838	10	0.3690	6	0.4310	3	0.4450	2	0.5410
693	0.5610	15	0.4360	8	0.4510	4	0.4770	3	0.6070
937	0.5963	20.5	0.4580	11	0.5080	6	0.5610	4	0.6550
1261	0.6553	26.5	0.5090	15	0.5510	8	0.6250	6	0.7310
1737	0.6607	32.5	0.5320	20	0.6120	11	0.6740	9	0.8160
3101	0.6690	40.5	0.5770	26	0.6560	15	0.7300	12	0.8560
4133	0.6777	53.5	0.6060	34	0.6920	18	0.7710	16	0.9050
4545	0.7207	74.5	0.6810	46	0.7470	23	0.7980	-	-

2.2 加速系数计算结果

计算出 6 种橡胶密封材料加速老化时间与自然贮存时间的加速系数,应用 SPASS 统计软件进行统计分析,结果列于表 7。6 种橡胶密封材料加速老化时间与自然贮存时间的加速系数平均值为 2.43,与范德霍夫规则加速系数 2~4 的结论相符。其 95% 置信下限值的平均值为 2.36,95% 置信上限值的平

均值为 2.51,取加速系数的置信下限值作为橡胶密封材料的加速系数,可用于橡胶密封材料单温度点加速老化试验贮存期的评估,或用于含有橡胶密封件的整机产品加速老化试验。

比较 6 种橡胶密封材料加速老化时间与自然贮存时间之间的加速系数、老化速率之间的加速系数、加速温度之间的加速系数,结果列于表 8。

表 7 加速老化时间与自然贮存时间加速系数的统计分析结果

Tab. 7 Accelerated factor between accelerated life and natural storage life

统计值	橡胶密封材料加速系数计算结果						平均值
	8101	8106	45713	5073	7103	4103	
平均值	2.72	3.06	2.44	2.49	1.53	2.34	2.43
95% 置信下限	2.57	2.97	2.42	2.45	1.48	2.25	2.36
95% 置信上限	2.87	3.15	2.47	2.53	1.58	2.43	2.51
中值	2.73	3.01	2.42	2.47	1.55	2.28	2.41
方差	0.21	0.05	0.01	0.02	0.02	0.10	-
标准偏差	0.46	0.23	0.09	0.12	0.13	0.32	-

表 8 橡胶密封材料加速系数

Tab. 8 Accelerated factor of Rubber sealing material

加速系数类型	橡胶密封材料加速系数						平均值
	8101	8106	45713	5073	7103	4103	
加速老化时间与自然贮存时间的加速系数	2.72	3.06	2.44	2.49	1.53	2.34	2.43
老化速率之间的加速系数	2.03	1.35	1.58	1.74	1.83	1.83	1.73
加速温度之间的加速系数	2.15	2.57	2.17	2.11	1.61	2.38	2.17

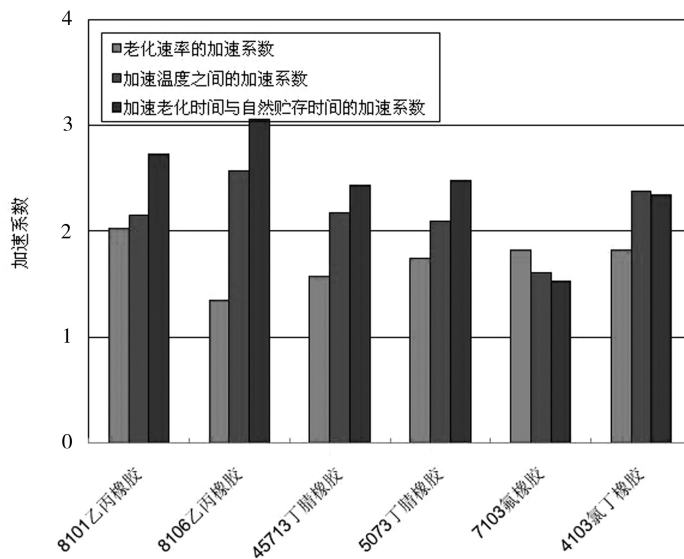


图1 6种密封材料加速系数的比较

Fig. 1 Comparison of accelerated factors of six rubber sealing materials

将6种橡胶密封材料老化速率的加速系数、加速温度之间的加速系数、加速老化时间与自然贮存时间的加速系数列于图1中。老化速率的加速系数平均值为1.73,低于加速温度之间的加速系数和加速老化时间与自然贮存时间的加速系数平均值,说明橡胶密封材料的老化不仅仅是单一的化学老化,而是橡胶密封材料在应力作用下物理老化与化学老化共同作用的结果。加速温度之间的加速系数平均值为2.17,加速老化时间与自然贮存时间的加速系数平均值为2.43,两者相接近,说明加速老化试验结果与自然贮存试验结果具有较高的相关性。6种橡胶之间的加速系数相差较大,其中7103氟橡胶加速系数最低,原因是氟橡胶耐老化、耐高温性能突出,能承受350℃的短期高温,其老化以物理老化为主。

3 结论

(1)橡胶密封材料老化符合范德霍夫规则,即加速系数在2~4范围内,本次试验除7103氟橡胶外,其余5种材料的加速系数在2.34~3.06区间内;

(2)加速温度之间的加速系数与真实的加速系数趋于接近,在无自然贮存数据的情况下,可通过开展加速老化试验,计算出加速温度之间的加速系数,用于代替真实的加速系数开展整机加速老化试验;

(3)耐热、抗老化的橡胶材料,其老化以物理老化为主,热的加速作用有限,其加速系数较低。

参考文献

- [1] 张亚娟. 橡胶制品贮存及使用寿命预测研究进展[J]. 结构强度研究,2004(1):47-51
- [2] 吴国栋,李海昌. 加速寿命试验的相关性研究[J]. 机械工程学院学报,1997,9(4):42-43
- [3] 周源泉,翁朝曦,叶喜涛. 论加速系数与失效机理不变的条件(1)——寿命型随机变量的情况[J]. 系统工程与电子技术,1996(1):55-67
- [4] 杨宇航,周源泉. 加速寿命试验的理论基础(I)[J]. 推进技术,2001,22(4):276-278
- [5] 杨宇航,周源泉. 加速寿命试验的理论基础(II)[J]. 推进技术,2001,22(5):353-356

(编辑 李洪泉)