

环境试验与评价

某型橡胶密封圈加速贮存试验设计与实践

杨学印

(北京强度环境研究所, 北京 100076)

摘要: **目的** 针对某型橡胶密封圈开展加速贮存试验设计, 并通过试验预测产品贮存寿命。**方法** 通过分析橡胶密封圈在贮存使用环境下的失效机理, 结合橡胶材料性能老化模型, 在不改变失效机理、又不增加新的失效机理的前提下, 以密封圈整件作为试验对象, 用加大温度应力的试验方法加速产品失效过程, 根据试验结果预计正常环境应力下的产品贮存寿命。**结果** 采用温度应力作为加速贮存应力开展密封圈加速贮存试验方案设计和验证工作, 评估得到其在贮存温度为 20 °C 的环境中, 贮存寿命可以达到 16.97 年, 置信度大于 0.95。**结论** 以密封圈整件作为试验件, 采用温度应力作为贮存敏感应力开展加速贮存试验, 所评估得到的贮存寿命与产品已有的自然贮存寿命结果吻合得较好, 试验状态更加真实, 为橡胶密封圈更换周期提供参考依据, 并为密封圈贮存寿命的定量评估提供了一种参考方法。

关键词: 橡胶密封圈; 加速贮存; 失效机理; 温度应力; 贮存寿命

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2016.03.017

中图分类号: TJ089 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2016)03-0105-06

Storage Accelerated Test Design and Practice of a Type of Rubber Ring Seal

YANG Xue-yin

(Beijing Institute of Structure and Environment Engineering, Beijing 100076, China)

ABSTRACT: Objective The accelerated storage test was designed for a type of rubber ring seal and the life of storage was predicted through the test. **Methods** Based on the failure mechanism of the rubber ring seal in storage environment, combined with the aging model of rubber material, on the premise of neither changing the failure mechanism nor adding new failure mechanism, the rubber ring seal was chosen as the test object, the test method of putting more stress to accelerate the process of product failure was used, and the life of storage in the normal environment was predicted according to the test result. **Results** The design and validation of rubber ring seal storage accelerated test were carried out with the temperature stress as accelerated storage stress. When the storage temperature in the environment was 20 °C, the life of storage could reach 16.97 years, and the confidence was greater than 0.95. **Conclusion** The storage accelerated test was conducted with the whole rubber ring seal as the test object and the temperature stress as the storage sensitive stress, the estimated storage life was in relatively good accordance with the natural storage life result of the product, and the test status was much more real. It provided the reference for the replacement period of rubber ring seal. Meanwhile, it provided a method for quantitative evaluation of the storage life of the rubber ring seal.

KEY WORDS: rubber ring seal; storage accelerated test; failure mechanism; temperature stress; the life of storage

橡胶类非金属材料大量应用在各种导弹武器 产品中, 常见的有密封圈和减振器等。在使用和贮

收稿日期: 2016-01-14; 修订日期: 2016-02-06

Received: 2016-01-14; Revised: 2016-02-06

作者简介: 杨学印(1988—), 男, 黑龙江人, 硕士研究生, 工程师, 主要研究方向为可靠性试验和加速贮存试验技术。

Biography: YANG Xue-yin (1988—), Male, from Heilongjiang, Master graduate student, Engineer, Research focus: reliability test and accelerated storage test technology.

存过程中,其性能会随着时间的推移而呈现逐渐下降的趋势,主要表现为橡胶材料脆化、硬化、粉化、开裂、憎水性下降等劣化现象,部分甚至会出现丧失使用性能的情况^[1]。根据长期研究经验,长期贮存后对密封圈而言,会发生密封圈老化、破裂、密封性能失效等一系列问题,橡胶密封圈的贮存寿命往往制约导弹产品的贮存寿命。因此,针对橡胶密封圈开展加速贮存试验研究,以分析其贮存失效机理,并预测其贮存寿命是很有必要的。

综合近年学者针对橡胶材料开展的研究分析可知^[2-12],橡胶材料加速贮存试验及寿命评估研究过程中的试验对象主要为 $\phi 10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 的橡胶柱试样,加速应力采用温度应力,利用阿累尼乌斯模型来评估产品贮存寿命。该模型外推公式中的重要因数压缩永久变形率 ε 的选取大多由工程实践估值确定,并由此评估产品的贮存寿命。该方法在工程实践中得到了广泛的应用,其寿命评估结果也具有较高的参考价值。随着橡胶材料的多样化发展及对产品定寿延寿工作开展的需要,对橡胶产品贮存寿命评估的精确度要求也越来越高。因此,适时地设计有针对性的橡胶密封圈加速贮存试验以提高产品贮存寿命的评估精度是十分必要的。

文中在结合已有研究工作的基础上,仅针对库房贮存环境对橡胶密封圈长期贮存寿命的影响开展加速贮存试验方法研究工作。利用密封圈整件为研究对象,尽可能模拟密封介质、密封形式、初始压缩率、考核具体环境试验等真实使用工作情况,以探求精确度较高的试验结果。同时,对于阿累尼乌斯模型外推公式中关键因数压缩永久变形率 ε 数值的选取设计了密封圈性能对比验证试验。通过对密封圈性能漏率进行测试,利用漏率变化趋势与压缩永久变形试验中压缩永久变形情况对比,以此确定压缩永久变形率 ε 的取值。在不改变失效机理、又不增加新的失效机理的前提下,用加大应力的试验方法(即提高其温度应力的方式实现产品加速老化)加速产品的失效过程。根据试验结果预计正常环境应力下的产品贮存寿命,在较短的时间内达到长时间库房贮存的效果,为橡胶产品老化规律和寿命预测提供一定的理论分析和数据支持。

1 贮存环境失效机理分析

橡胶产品在实际存储、使用中不可避免地会接触到各种环境因素,如氧气、臭氧、光照以及加热

作用等,并常会因接触上述各种环境因素而在一段时间后出现材料本身在结构、组成、性能等方面劣化的现象。常见的劣化现象有分子链断裂、氧化、配合剂析出以及力学性能衰减等,这种现象通常也被称为橡胶材料的老化。

橡胶材料的老化现象,从失效机理的角度分析,其本质为橡胶分子链的主链、侧链或交联键之间出现了断裂,并产生了新的交联。通常会以异裂、均裂、环化反应等三种方式完成相应的化学变化。当断裂的反应占优势之时,橡胶材料的老化现象主要表现为材料的表面发黏;当交联反应占优势时,橡胶材料的老化现象则大多呈现出材料表面变硬、发脆或产生裂纹等情形。

橡胶密封圈在实际贮存使用过程中,主要受到温度和机械应力两方面的影响。温度是贮存的主要条件和影响因素之一,温度升高,则加剧了橡胶材料的高分子链运动^[13],当运动速率超过化学键的离解能时,会使得材料的物理性能发生显著的改变,对橡胶的老化产生较大的影响^[14]。通过调研国内外研究成果可知,在对大量的自然环境变化与加速老化试验研究对比中会发现,在不考虑自然环境(例如:光照、辐射、雨水等)因素的作用下,热空气加速老化机理与橡胶材料自然老化机理的相似度最高^[15]。在热空气老化过程中,温度促进了橡胶的氧化,而氧气促进了橡胶的热降解。

机械应力同样能增大橡胶的化学反应速度,在恒定的静载荷作用下,材料发生的微小变形会由于二次化学结构化反应而被固定下来,从而导致橡胶材料发生剩余形变增长和应力松弛。当橡胶的分子链在氧、臭氧、光和电离辐射影响下发生化学降解后,机械应力会进一步影响降解流动的速度和降解深度,加速橡胶的性能退化。

由此,文中在针对某型密封圈开展加速贮存试验研究工作时,对其受到的恒定静载荷应力进行模拟。试验初始压缩率选取为该密封圈产品实际使用的压缩率28.17%,利用温度应力作为加速贮存应力开展试验方案设计和性能对比验证工作。

2 橡胶密封圈试验方法研究

为了充分模拟密封圈实际贮存状态,提高试验效率,快速评估贮存寿命,针对某型橡胶密封圈整件开展加速贮存试验研究工作,总体思路如下所述。

1) 通过试验件压缩永久变形量的变化规律来表征其性能变化趋势, 以此探究在库房贮存状态下橡胶密封圈的老化动力学模型, 同时计算出其老化速率常数。

2) 针对密封圈实际贮存状态, 设计并生产了密封圈贮存工况的模拟工装, 对密封圈开展性能对比验证试验, 并针对其关键性能指标——漏率进行测试。根据产品漏率的变化情况来探究产品性能是否满足设计要求, 并利用漏率变化趋势与压缩永久变形试验中压缩永久变形情况对比, 以此方式确定压缩永久变形率 ε 的取值, 并在基础上评估密封圈产品的贮存寿命。相应设计了密封圈压缩永久变形试验和密封圈性能对比验证试验。

2.1 压缩永久变形试验方案

压缩永久变形试验选用密封圈整件为试验对象, 模拟密封初始的压缩率, 采用温度应力作为加速应力, 利用恒定应力加速贮存试验方法开展试验。具体的试验方案为:

1) 采用恒定应力加速贮存试验方法开展试验, 选取 4 个试验应力等级, 分别为 80, 100, 120, 140 °C。

2) 选用 12 根密封圈整件进行压缩永久变形试验, 并对其进行预处理, 得到加速前的试样高度 h_0 。

3) 将预处理后的 12 根密封圈随机分为 4 组, 每组 3 根。

4) 将分组后的试验样本压缩到规定的变形率 28.17% 后, 分别置于温度应力 80, 100, 120, 140 °C 的试验箱内, 将各试验温度下的试件按规定的的时间间隔取出进行测试, 并计算相应的压缩永久变形率。

2.2 对比验证试验方案

密封圈在装配状态下贮存时, 受到温度和载荷等应力影响, 材料蠕变加大, 影响材料特性和产品的结构尺寸变化, 进而影响到其密封性能。故对其进行加速贮存试验的同时设计了性能对比验证试验, 对漏率变化趋势与压缩永久变形情况进行对比, 以确定压缩永久变形率 ε 的取值。具体试验方案为: 将 2 根密封圈分别安装于各自的模拟工装上, 对其施加 80 °C 的加速应力量级, 按规定的的时间间隔进行漏率测试。密封圈漏率合格判据是总漏率不大于 $4.0 \times 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ 。

3 数据处理方法

3.1 动力学模型及常数 K 的拟合

根据 GJB 92.2—86 《热空气老化法测定硫化橡胶贮存性能导则 第二部分: 统计方法》, 橡胶材料在老化过程之中, 性能变化指标 P 与老化时间 τ 之间的关系可以用公式 (1) 描述:

$$P = Ae^{-K\tau^d} \quad (1)$$

式中: P 为性能变化指标; τ 为老化时间, d; K 为与温度有关的性能变化速率常数, d^{-1} ; A 为常数; α 为时间指数, $0 < \alpha < 1$ 。

按照上述经验公式, 根据试验获取的一系列材料性能 ε 和老化时间 τ 数据, 可拟合得到性能老化速率常数 K , 即材料的表观老化速率常数。

3.2 老化速率常数外推模型

根据工程的经验可知, 在一定的温度范围之内, 材料的老化速率 K 与老化温度 T 的关系服从阿累尼乌斯 (Arrhenius) 方程:

$$K = Ze^{-E/RT} \quad (2)$$

式中: T 为绝对温度, K; K 为材料老化速率; E 为表观活化能, J/mol; Z 为频率因子; R 为气体常数, J/(K·mol)。

根据 Arrhenius 方程, 可建立材料老化速率与老化温度之间的关系, 由此可通过拟合外推得到其它温度条件下的材料老化速率。

3.3 外推计算贮存寿命

对于压缩永久变形试验, 公式 (1) 中性能指标 P 为 $(1-\varepsilon)$, ε 为时间 τ 的压缩永久变形率。当按照一定置信度区间估计外推贮存温度下的老化速率 K_s 的上限值时, 式 (1) 可转化为式 (3), 并以此外推得到材料压缩永久变形与老化时间的关系方程式, 从而评估产品的贮存寿命。

$$1 - \varepsilon_s = A_s e^{-K_s \tau^\alpha} \quad (3)$$

式中: ε_s 为材料性能临界状态; τ 为贮存时间; A_s , α 为常数; K_s 为贮存温度 T_s 下的性能变化速度常数。由式 (2) 可推导出式 (4):

$$K_s = e^{(a_1 + tS_y + b_1/T_s)} \quad (4)$$

式中: $a_1 = \ln Z$; t 为常数, 符合 t 分布表, 其值与置信度、自由度因素有关; S_y 为 $\ln K$ 的标准差; $b_1 = -E/R$ 。

文中置信度取 95%,在自由度为 2 时, $t=2.920$ 。

4 加速贮存试验数据分析

4.1 压缩永久变形试验

按照试验方案对某型橡胶密封圈开展了压缩永久变形试验, 80 °C 应力等级下累计有效试验时间为 120 天; 100 °C 应力等级下累计有效试验时间为 110 天; 120 °C 应力等级下累计有效试验时间为 110 天; 140 °C 应力等级下累计有效试验时间为 60 天。密封圈试件的压缩永久变形试验状态如图 1 所述, 通过在两块圆盘间添加合适的垫片使得密封圈被压缩到规定的初始变形率 28.17%。

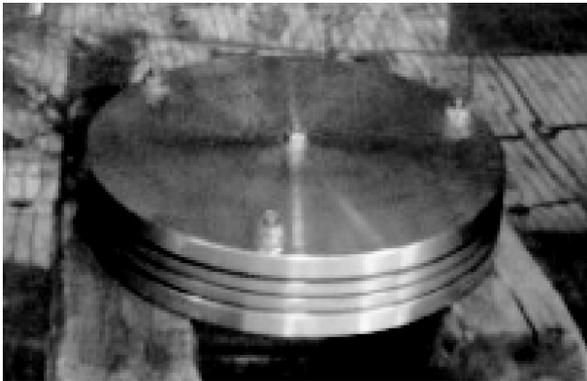


图 1 密封圈压缩永久变形试验状态

Fig.1 Diagram of the compression permanent deformation test state of rubber ring seal

数据处理主要过程如图 2—4 所示, 图 2 和图 3 为压缩永久变形率与时间拟合曲线, 图 4 为老化速率 K 与贮存温度 T 的拟合曲线。

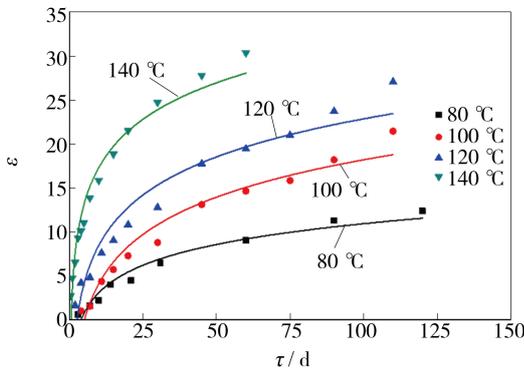


图 2 $\epsilon-\tau$ 拟合曲线

Fig. 2 The curve of $\epsilon-\tau$

对试验结果进行数据处理, 利用式 (3) 和式 (4), 拟合外推置信度为 95%, 平均贮存温度为 20 °C 时的寿命评估公式为:

$$1 - \epsilon = 1.0194e^{-0.0039\tau^{0.5}} \quad (5)$$

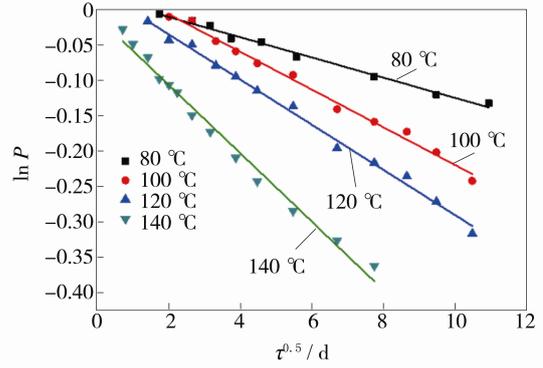


图 3 $\ln P-\tau^{0.5}$ 拟合曲线

Fig.3 The curve of $\ln P-\tau^{0.5}$

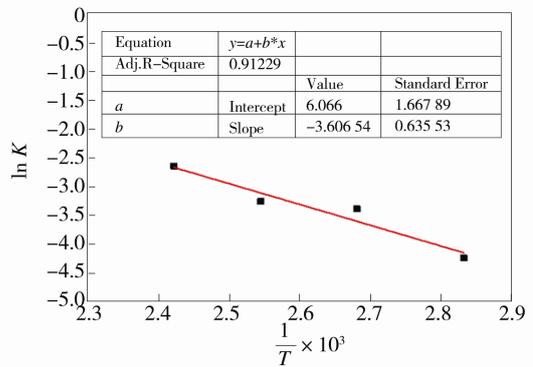


图 4 老化速率 K 与贮存温度 T 的拟合关系曲线

Fig.4 Diagram of the aging rate K and storage temperature T fitting curve

4.2 密封圈性能对比验证试验

按照试验方案对两根密封圈进行了加速贮存验证试验, 在 80 °C 的温度应力等级下累计完成了 90 天的加速贮存试验, 贮存 90 天后将两个密封圈工装拆开后发现密封圈色泽鲜亮, 红润有光泽, 外观未发现明显的变化。在贮存试验开始前和累计贮存 30, 50, 70, 90 天后分别进行密封圈漏率测试, 漏率测试利用氦检测仪来完成。密封圈模拟工装, 测漏系统原理分别如图 5 和图 6 所示。

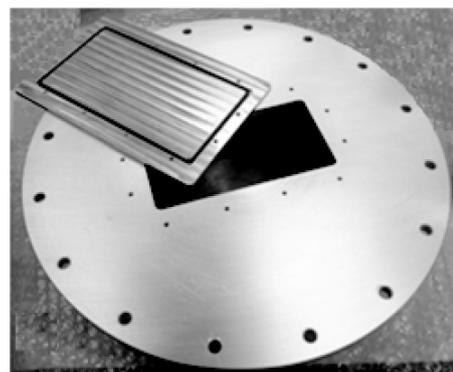


图 5 密封圈模拟工装

Fig.5 Simulation tools of the ring seal

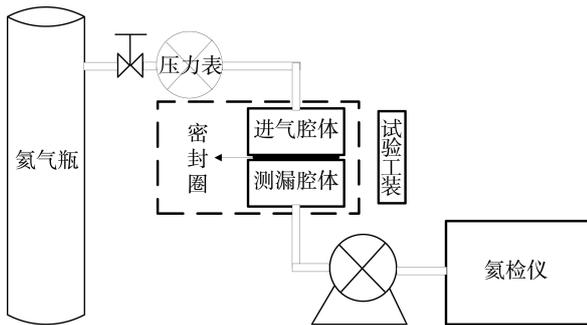


图 6 测漏系统原理

Fig.6 The principle diagram of the leak detection system

产品漏率变化趋势如图 7 所示。

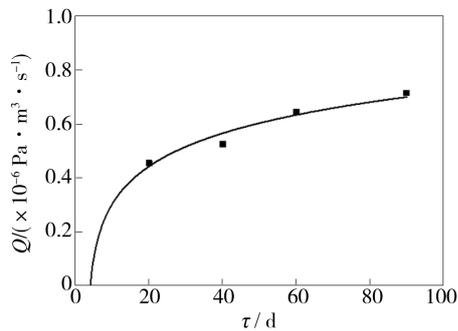


图 7 密封圈漏率随时间变化趋势

Fig.7 Change trend of the leakage rate of the ring seal chart over time

4.3 试验结果评估

通过对比 4.2 节密封圈性能对比验证试验中 80 °C 下密封圈的性能变化趋势与 4.1 节压缩永久变形试验中 80 °C 下密封圈的压缩永久变形情况，确认密封圈的寿命预计值以压缩永久变形率 $\varepsilon=25\%$ 为临界值作为能够满足设计要求的评估判据。利用公 (5) 评估得到其在贮存温度为 20 °C 的环境中，贮存寿命可以达到 16.97 年，置信度大于 0.95。

5 结语

通过分析橡胶密封圈的贮存环境和失效机理，根据失效判据和相关模型，对某型橡胶密封圈进行了加速贮存试验设计与实践，制定了橡胶密封圈压缩永久变形试验方案和性能对比验证试验方案。以密封圈整件作为试验件进行压缩永久变形试验，试验状态更加真实。通过密封圈性能对比验证试验确定压缩永久变形率 ε 的取值，试验精度更高。在试验实施过程中，严格控制压缩永久变形试验件从完成一定时间的加速贮存试验后，打开夹具到测试前

处于自由状态下的恢复时间，使得测试结果精度更高，结果更为可信。最后，根据加速贮存试验结果评估得到该密封圈在库房贮存环境 20 °C 下的贮存寿命下限为 16.97 年，为橡胶密封圈更换周期提供参考依据，并为密封圈贮存寿命的定量评估提供了一种参考方法。

参考文献：

- [1] 高晓敏, 张晓华. 橡胶贮存寿命预测方法研究进展与思考建议[J]. 高分子通报, 2010(2): 80.
GAO Xiao-min, ZHAN Xiao-hua. The Research Progress and Suggestions of Prediction Method of Storage Life of Rubber[J]. Polymer Bulletin, 2010(2): 80.
- [2] 肖琰, 魏伯荣, 刘郁杨, 等. 热氧老化对天然橡胶硫化胶交联结构及力学性能的影响[J]. 宇航材料工艺, 2008(1): 67—70.
XIAO Yan, WEI Bo-rong, LIU Yu-yang, et al. Influence of Hot-Oxygen Aging on Crosslink Structure and Mechanical Performances of NR Vulcanite[J]. Aerospace Materials & Technology, 2008(1): 67—70.
- [3] 杨喜军, 王谨, 程慧, 等. 固体火箭发动机硅橡胶密封圈贮存寿命分析[J]. 宇航材料工艺, 2012(5): 76—79.
YANG Xi-jun, WANG Jin, CHEN Hui, et al. Storage Life of Silicone Rubber Sealing Ring Used in Solid Rocket Molar[J]. Aerospace Materials & Technology, 2012(5): 76—79.
- [4] 林总君, 高劼, 王丕毅, 等. 不同温、湿度条件下硅橡胶密封圈贮存寿命研究[J]. 海军航空工程学院学报, 2009(24): 237—240.
LIN Zong-jun, GAO Jie, WANG Pi-yi, et al. Storage Life of Silicon Rubber Sealing Ring in the environment of Different Temperature and Humidity[J]. Journal of Naval Aeronautical and Astronautically University, 2009(24): 237—240.
- [5] 李敏伟, 傅耘, 王丽, 等. 加速贮存寿命试验设计方法研究[J]. 装备环境工程, 2014, 11(4): 58—64.
LI Min-wei, FU Yun, WANG Li, et al. Study of the Design Method of the Accelerated Storage Life Testing[J]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 11(4): 58—64.
- [6] 马同玲, 党晓勇, 庞明磊. 基于加速老化和自然贮存数据的氟硅橡胶制品贮存寿命预估[J]. 装备环境工程, 2014, 11(4): 65—69.
MA Tong-Ling, DANG Xiao-yong, PANG Ming-Lei. Storage Life Prediction of Fluorine Rubber Products Based on Accelerated Aging and Natural Storage Data[J]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 11(4): 65—69.
- [7] 赵英, 党晓勇, 邹吉军. 3 号喷气燃料加速老化实验中性能指标变化趋势研究[J]. 装备环境工程, 2014, 11(4): 32—36.
ZHAO Ying, DANG Xiao-yong, ZOU Ji-jun. Research on

- Changes in Behavior Data of No. 3 Jet Fuel in Accelerated Aging Test[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2014, 11(4): 32—36.
- [8] 张仕念, 何敬东, 颜诗源, 等. 导弹贮存验收单额技术途径及关键技术[J]. *装备环境工程*, 2014, 11(4): 37—41.
ZHANG Shi-nian, HE Jing-dong, YAN Shi-yuan, et al. Basic Approaches and Key Techniques for Missile Storage Life Extension[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2014, 11(4): 37—41.
- [9] 张海, 余闯, 王晓红. 应用环境应力分类的加速贮存退化试验评估方法[J]. *装备环境工程*, 2014, 11(3): 87—89.
ZHANG Hai, YU Chuang, WANG Xiao-hong. A New Accelerated Storage Degradation Test Estimation Method Based on Environmental Stress Classification[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2014, 11(3): 87—90.
- [10] 李锴, 高军, 李小兵, 等. 装备贮存寿命综合评价方案[J]. *电子产品可靠性与环境试验*, 2015, 33(4): 50—54.
LI Kai, GAO Jun, LI Xiao-bing, et al. Comprehensive Evaluation Scheme for the Storage Life of Equipment[J]. *Electronic Product Reliability and Environmental Testing*, 2015, 33(4): 50—54.
- [11] 管光宝, 凌勇, 俞浩新. 高温贮存寿命评估试验[J]. *电子与封装*, 2014(5): 37—41.
GUAN Guang-bao, LING Yong, YU Hao-xin. Assessment of IC Reliability in Long Storage Life Test[J]. *Electronics & Packaging*, 2014(5): 37—41.
- [12] 顾伯勤, 陈晔, 李新毕. 密封材料与元件的检测与实验[M]. 北京: 机械工业出版社, 2008.
GU Bo-qin, CHEN Ye, LI Xin-bi. *The Detection and Experiment of Sealing Material and Components*[M]. Beijing: China Machine Press, 2008.
- [13] 张生鹏, 李晓钢. 某橡胶减振垫加速贮存老化试验及寿命预测[J]. *装备环境工程*, 2010, 7(5): 24—28.
ZHANG Sheng-peng, LI Xiao-gang. Storage Accelerated Aging Test and Life Prediction of Rubber Vibration Isolator[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2010, 7(5): 24—28.
- [14] 陈津虎, 金锐, 李星, 等. 某型硅橡胶减振器的加速贮存试验技术研究[J]. *强度与环境*, 2013, 40(1): 54—57.
CHEN Jin-hu, JIN Rui, LI Xing, et al. Research of Accelerated Storage Test of Silicone-rubber Vibration Isolator[J]. *Structure & Environment Engineering*, 2013, 40(1): 54—57.
- [15] 王荣华, 李晖, 孙岩, 等. 橡胶材料加速老化研究现状及发展趋势[J]. *装备环境工程*, 2013, 10(4): 67.
WANG Rong-hua, LI Hui, SUN Yan, et al. Research Status and Development Trend of Accelerated Aging of Rubber Materials[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2013, 10(4): 67.