

论文

压缩氟硅橡胶 O 形密封圈蠕变/老化行为研究

封先河*, 魏小琴

国防科技工业自然环境试验研究中心, 中国兵器工业第五九研究所, 重庆 400039

*联系人, E-mail: fxh_0001@163.com

收稿日期: 2013-04-09; 接受日期: 2013-09-17

摘要 文章通过修正、扩充蠕变动力学模型, 形成环境作用下活化粒子产生的物质宏观变化动力学模型, 该模型涵盖了原有的蠕变动力学模型, 且适用于描述复杂物理化学变化过程. 应用该模型分析了压缩氟硅橡胶 O 形密封圈的蠕变/老化行为, 取得很好效果, 在常温到 200°C 的宽广温度范围内, 准确描述了压缩氟硅橡胶 O 形密封圈的蠕变/老化行为, 同时在常温长时间外推验证中表现了良好的稳定性. 在描述压缩氟硅橡胶 O 形密封圈的蠕变/老化行为过程中, 发现了两个新的现象: 挥发作用影响压缩氟硅橡胶的蠕变/老化行为; 压缩氟硅橡胶 O 形密封圈的蠕变/老化存在一个特征温度值(84.049°C), 温度高于或低于该值时, 压缩氟硅橡胶 O 形密封圈的蠕变/老化将加剧.

关键词 蠕变动力学模型, 蠕变, 老化, 压缩氟硅橡胶 O 形密封圈, 活化粒子

PACS: 81.05.Lg, 62.20.Hg, 83.80.-k, 83.80.Va

doi: 10.1360/132013-173

压缩橡胶 O 形密封圈作为液体、气体的密封件, 广泛应用于机械、化工、包装、汽车、航空、航天等各个领域. 由于材料本身的特性, 在压力作用下, 随时间推移, 压缩橡胶 O 形密封圈会产生不可恢复的永久变形, 这个现象称作压缩橡胶 O 形密封圈的蠕变/老化行为. 这个蠕变/老化行为降低了密封性能, 产生气体、液体的泄漏, 甚至引发安全事故. 为了克服压缩橡胶 O 形密封圈的蠕变/老化问题, 人们需要了解压缩橡胶 O 形密封圈, 在压力作用下, 永久变形随时间的变化情况, 以便确定压缩橡胶 O 形密封圈的工作寿命, 及时更换废旧压缩橡胶 O 形密封圈, 确保密封性能达到设计要求.

目前通常认为压缩橡胶 O 形密封圈的蠕变/老化

现象是由橡胶的化学变化产生的, 这些化学变化包括: 热氧老化、热分解、辐射线老化、紫外线老化和臭氧老化^[1]. 由化学反应动力学理论可知, 老化性能 P 的变化与老化时间 t 和老化温度 T 之间必有内在联系. 利用烘箱加速老化推外, 可预测性能变化或橡胶寿命, 根据对 P , T 和 t 三者关系的不同处理方法, 便产生了不同的数学计算方法.

现行处理压缩橡胶 O 形密封圈蠕变/老化现象的数学计算方法, 常用的有 $\log t$ - T -1 线性关系法、动力学曲线直线化法、变量折合法、 P - t - T 数学模型法、统计推算法和基于修正的 Arrhenius 方程的预测模型等^[2,3]. $\log t$ - T -1 线性关系法是一种经典的预测寿命的计算方法, 此法是老化性能 P 在定值下建立 t 和 T 之

引用格式: 封先河, 魏小琴. 压缩氟硅橡胶 O 形密封圈蠕变/老化行为研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2014 44: 486-491

Feng X H, Wei X Q. Creep/aging behavior study of compressed fluorinated silicone rubber O ring (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2014, 44: 486-491, doi: 10.1360/132013-173

间的关系,在1948年首先由DaMn提出,电气工程领域内有关的标准采用这种方法;动力学曲线直线化法是一种两步法, P 随 t 的变化用动力学公式描述,通过坐标变换,使曲线变成直线,求出各种温度下的速度常数值,利用 Arrhenius 公式外推求出常温下的速度常数,从而建立常温下的性能变化方程,我国橡胶行业主要是采用这种方法;变量折合法是一种作图法,利用时间-温度叠加原理把高温下试验数据折合成常温下的数据,前苏联的国家标准中采用这种方法; $P-t-T$ 数学模型法首先通过试验确定老化性能 P 随时间变化的数学模型,通过速度常数 k 与 Arrhenius 方程结合起来,得到 $P=f(t, T)$ 的表达式,这种方法随着电子计算机和数学模型的普遍应用,引起人们的重视,近年得到较快发展^[4-18].

我们认为,压缩橡胶 O 形密封圈的蠕变/老化现象,不但包含着氧化、热解和水解等化学反应过程,而且包含着组成橡胶 O 形密封圈粒子的物理迁移和橡胶 O 形密封圈塑化剂的挥发等物理变化过程,是一个非常复杂的变化过程.在几种同时或先后发生的化学或物理变化中,有一个变化过程是主要的,它决定蠕变/老化的速度.不管是化学变化,还是物理变化,不是所有组成橡胶 O 形密封圈的粒子都同时变化,而是只有其中很少一部分能量高于某个特征能量值的粒子,能够产生物理化学变化.对物理变化而言,高于某个特征能量值的粒子能够克服粒子间相互作用,离开原来的平衡位置在外部作用下移动到新的位置,产生蠕变现象;对化学变化而言,高于某个特征能量值的粒子能够达到化学反应所需的活化能,产生化学反应.

蠕变动力学模型^[19]正是描述高于某个特征能量值的粒子产生的宏观物理量变化的模型,作适当修正后,可以描述压缩氟硅橡胶 O 形密封圈的蠕变/老化行为.本文用氟硅橡胶 O 形密封圈的永久变形量作为度量橡胶材料蠕变/老化的物理量,以修正的蠕变动力学模型为分析手段,研究了橡胶 O 形密封圈自然老化和人工加速老化过程,取得了很好的效果,并发现了氟硅橡胶 O 形密封圈蠕变/老化最慢的特征温度值.

1 氟硅橡胶 O 形密封圈蠕变/老化试验

试验用的氟硅橡胶 O 形密封圈为导弹发动机的密封材料,在仓库长期贮存时,由于受机械应力、介

质、空气中氧和温度等作用, O 形密封圈逐渐产生缓慢的永久变形,导致其压缩比减少而引起泄漏,丧失密封性能,进而导致整个导弹系统的功能丧失或报废.

试验采用“GJB 92.1-1986 热空气老化法测定硫化橡胶贮存性能导则 第一部分”提供的加速老化试验方法,在 100°C, 125°C, 150°C, 175°C 和 200°C 开展氟硅橡胶实验室加速老化试验.

参照 GB/T 13938-1992《硫化橡胶自然贮存老化试验方法》和 GB/T 5720-1993《O 形橡胶密封圈试验方法》开展氟硅橡胶自然贮存试验.

1.1 氟硅橡胶 O 形密封圈热失重试验

试验首先测定氟硅橡胶 O 形密封圈热失重, 125°C, 150°C, 175°C, 200°C 五个温度点的试验结果如图 1.

1.2 氟硅橡胶 O 形密封圈老化/蠕变试验

原始高度为 H_0 的氟硅橡胶 O 形密封圈,在特制夹具中压缩到固定高度 h ,贮存在环境温度为 T 度的条件下,经过时间 t 天后,从特制夹具中取出,用 TY-2002 型橡胶测厚计测量氟硅橡胶 O 形密封圈的自由高度 H ,每一个试样按照(1)式测试变化度量值.见图 2.

变化度量值 I 取氟硅橡胶 O 形密封圈永久压缩比,即

$$I(t, T) = \frac{H}{H_0}. \quad (1)$$

试验温度为常温、100°C, 125°C, 150°C, 175°C, 200°C 六个温度,每个测试点以 3 个试样做平行试验.氟硅橡胶 O 形密封圈原始平均高度为 H_0 为 3.956 mm,压缩的平均固定高度为 3 mm,试验结果如图 3.

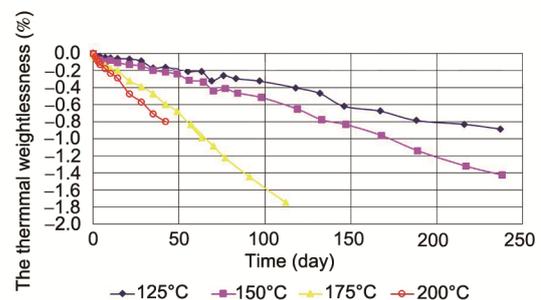


图 1 (网络版彩图)氟硅橡胶 O 形密封圈热失重
Figure 1 (Color online) The thermal weightlessness of fluorinated silicone rubber.

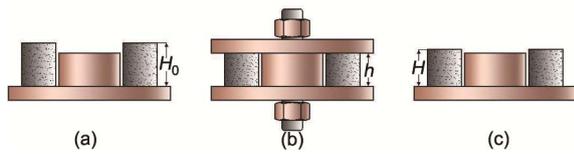


图 2 (网络版彩图)氟硅橡胶 O 形密封圈老化试验示意图 (a) 表示试验前的状态; (b) 表示试验过程中被压缩; (c) 表示试验结束后的状态

Figure 2 (Color online) Sketch map of the aging experiment of O ring of fluorinated silicone rubber (a) before the aging experiment; (b) the process of the aging experiment; (c) end of the aging experiment.

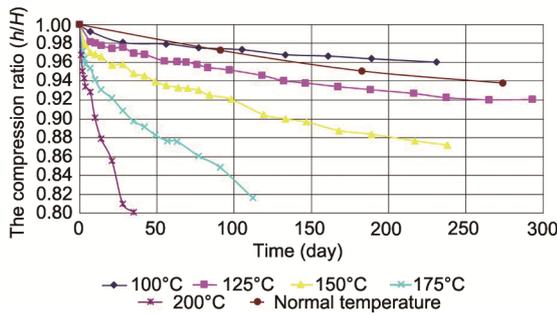


图 3 (网络版彩图)氟硅橡胶 O 形密封圈老化试验结果
Figure 3 (Color online) The aging experiment of fluorinated silicone rubber.

从试验结果可见, 每一个温度下氟硅橡胶 O 形密封圈老化/蠕变程度随着时间而增加, 从 200°C, 175°C, 150°C, 125°C, 100°C, 随着老化/蠕变温度的下降, 氟硅橡胶 O 形密封圈老化/蠕变速率逐步下降。

同时, 存在一个特殊现象, 见图 3, 在常温下, 氟硅橡胶 O 形密封圈老化/蠕变速率大于 100°C 时的老化/蠕变速率。

2 氟硅橡胶 O 形密封圈试验分析

2.1 蠕变动力学模型修正

蠕变动力学模型从两个方面进行修正. 首先, 原始的蠕变动力学模型用活化粒子的观点描述纯物理变化的蠕变过程, 事实上, 只要将蠕变动力学模型的特征能量值 E_p 作为化学反应所需的活化能, 同样的观点也可以描述化学变化过程. 其次, 原始的蠕变动力学模型只考虑了单纯的应力作用, 没有考虑其他的作用, 比如: 化学反应的质量作用、橡胶塑化剂的挥发作用等. 修正完成的蠕变动力学模型仍由 5 个定义和两个假定组成, 可以称为环境作用下活化粒子产生的

物质宏观变化动力学模型, 简称环境作用动力学.

该模型假设物质由大量全同近独立的粒子组成, 这些粒子包括金属材料的单原子分子、无机或有机材料的分子、晶体材料的晶格等, 粒子存在变化和未变化两个状态, 具有确定的粒子数 N 、能量 E 和体积 V . 约束条件为

$$E, N, V = \text{Const.} \quad (2)$$

按照热力学统计物理的观点, N 个粒子的在各能级的分布可以描述如下:

能级 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_l, \dots$

简并度 $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_l, \dots$

粒子数 $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$

物质宏观变化过程中, 不是所有组成物质的粒子都同时变化, 而是只有其中很少一部分能级 ε_n 高于某个特征能量值 E_p 的粒子, 能够产生变化, 引起物质宏观变化. 比如: 高于某个特征能量值 E_p 的粒子克服粒子间相互作用, 离开原来的平衡位置, 在外部作用下移动到新的位置, 引起固体产生蠕变现象; 高于某个特征能量值的粒子能够达到化学反应所需的活化能, 产生化学反应等.

定义 1: 能级 ε_n 高于某个特征能量值 E_p 的粒子称为活化粒子.

假设 1: 组成物质的所有粒子中, 能够产生变化的活化粒子的特征能量值 E_p 由与温度无关的 E_0 和与温度有关的 E_{vT} 两部分组成, 温度有关的 E_{vT} 可以近似用温度的二次函数表示. 即

$$E_p = E_0 + E_{vT} \approx E_0 + fT^2 + gT. \quad (3)$$

式中, f, g 为常数, T 为绝对温度, E_p 为特征能量值, E_0 为 E_p 中与温度无关的部分, E_{vT} 为 E_p 中与温度有关的部分.

定义 2: 组成物质的所有粒子中, 活化粒子数 N_0 占总粒子数 N 的比, 称为物质的活化粒子浓度 $W(T)$.

$$W(T) = e^{-E_p/RT} = e^{-(E_0 + E_{vT})/RT} \approx e^{-(E_0 + fT^2 + gT)/RT}. \quad (4)$$

定义 3: 物质的变化进程 P , 是指已经发生变化的粒子数占有所有粒子数的比. 简称变化进程 P , 是一个 0-1 之间的无量纲数.

定义 4: 物质的变化度量值 I , 是与变化进程 P 成线性对应关系的物理量. 简称变化度量值 I , 即

$$I(t, T) = K \times P(t, T) + C. \quad (5)$$

定义 5: 环境作用是指物质产生变化的有效作用的积. 有效作用包括应力作用、挥发作用、质量作用等. 即

$$\sigma = \sigma_1 \times \sigma_2 \cdots \sigma_n. \quad (6)$$

假设 2: 在环境作用下物质宏观变化过程中, 物质的变化进程 P 对对数时间 t 的导数, 与活化粒子中未发生变化部分的浓度和环境作用 σ 的积成正比. 即

$$\frac{dp(t, T)}{d(\ln(1+t))} = j \times W(T) \times (1 - P(t, T)) \times \sigma. \quad (7)$$

(7)式中, j 为比例系数, 同时平衡量纲, σ 为环境作用, $W(T)$ 为活化粒子浓度, $P(t, T)$ 为变化进程, $W(T) \times (1 - p(t, T))$ 描述的是活化粒子中, 没有发生变化部分的浓度.

(7)式可化为常规形式:

$$\frac{dI(t, T)}{dt} = \frac{1}{1+t} \times j \times W(T) \times (K + C - I(t, T)) \times \sigma. \quad (8)$$

也可以用变化度量值表示, 代入(5)有

$$\frac{dp(t, T)}{dt} = \frac{1}{1+t} \times j \times W(T) \times (1 - P(t, T)) \times \sigma. \quad (9)$$

2.2 氟硅橡胶 O 形密封圈试验分析

首先分析氟硅橡胶 O 形密封圈热失重试验. 由试验数据可见, 失重百分比与时间呈现出过原点的线性关系, 比例系数与温度有关, 可以拟合成 (10) 式, 于是得失重百分比函数, 将这个函数称为挥发作用:

$$Y = -e^{-\frac{4344.3+5.2981 \times T}{T}} \times t. \quad (10)$$

然后分析老化试验. 压缩变形发生前, 自由高度 H 为 H_0 , 氟硅橡胶 O 形密封圈的变化进程 p 为 0, 变化度量值 I 为 1; 压缩变形结束时, 自由高度 H 为 h , 变化进程 p 为 1, 变化度量值 I 为 h/H_0 . 于是有

$$I(t, T) = \left(\frac{h}{H_0} - 1 \right) \times P(t, T) + 1. \quad (11)$$

对比(5)式, 有

$$K = \left(\frac{h}{H_0} - 1 \right), C = 1. \quad (12)$$

氟硅橡胶 O 形密封圈的压缩作用 Z 为压缩变形量 h/H_0 减去变化度量值, 随着自由长度的变化, 压缩作用 Z 也是变化的. 即

$$Z = \frac{h}{H_0} - I(t, T). \quad (13)$$

考虑到氟硅橡胶 O 形密封圈存在挥发作用, 因此压缩到固定高度 h 的氟硅橡胶 O 形密封圈的老化存在两个变化作用的影响, 总的变化作用为

$$\sigma = Y \times Z = -e^{-\frac{4344.3+5.2981 \times T}{T}} \times t \times \left(\frac{h}{H_0} - I(t, T) \right). \quad (14)$$

应用老化动力学方程(9)和(12), 有

$$\frac{dI}{dt} = \left(\frac{1}{1+t} \times j \times W \times e^{-\frac{4344.3+5.2981 \times T}{T}} \right) \times t \times \left(I(t, T) - \frac{h}{H_0} \right)^2. \quad (15)$$

考虑到 $t \gg 1$ 时, $t/(1+t) \approx 1$, 方程简化为

$$\frac{dI}{dt} = j \times W \times e^{-\frac{4344.3+5.2981 \times T}{T}} \times \left(I(t, T) - \frac{h}{H_0} \right)^2, \quad (16)$$

得通解

$$I(t, T) = \frac{1}{\frac{H_0}{H_0 - h} + j \times e^{-\frac{E_0 + fT^2 + gT}{T}} \times e^{-\frac{4344.3+5.2981 \times T}{T}} \times t} + \frac{h}{H_0}. \quad (17)$$

由 100°C, 125°C, 150°C, 175°C, 200°C 的试验结果, 以及常温下 273 天以内的试验结果, 用最小二乘法确定通解(17)式的 3 个待定常数 E_0, f, g, j 取 1, 并代入 h, H_0, H 的数值, 得

$$I(t, T) = \frac{1}{4.138 + e^{-\frac{97.046 \times T - 0.136 \times T^2 - 15172}{T}} \times t} + 0.758. \quad (18)$$

用(18)式计算 100°C, 125°C, 150°C, 175°C, 200°C, 常温下 273 天内的计算值如图 4.

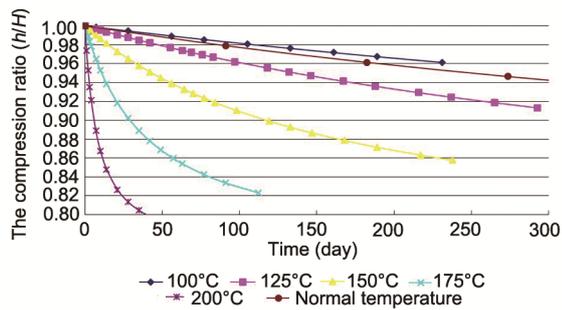


图 4 (网络版彩图)氟硅橡胶 O 形密封圈老化试验计算值
Figure 4 (Color online) The computed value with eq. (27) at the different temperature.

从计算结果可见, 每一个温度下氟硅橡胶 O 形密封圈老化/蠕变程度随着时间而增加, 从 200°C, 175°C, 150°C, 125°C, 100°C, 随着老化/蠕变温度的下降, 氟硅橡胶 O 形密封圈老化/蠕变速率逐步下降, 在常温下, 氟硅橡胶 O 形密封圈老化/蠕变速率大于 100°C 时的老化/蠕变速率. 并且, 每个测点绝对值平均误差为 1.166%, 因此, (18)式可以很好描述氟硅橡胶 O 形密封圈从常温到 200°C 的老化过程.

(18)式中, 二次项 $(-0.1359T^2+97.046T-15172)$, 当 T 为 84.049°C 时, 存在一个极大值 2153.103. 这个结果表明: 84.049°C 可能是氟硅橡胶 O 形密封圈的一特征温度值. 这也揭示了常温下老化/蠕变速率大于 100°C 时的老化/蠕变速率的原因.

用常温下 273 天到 1278 天的试验结果, 检验(18)式, 得图 5.

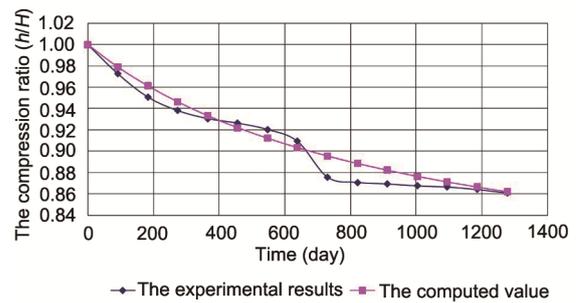


图 5 (网络版彩图)氟硅橡胶 O 形密封圈常温下老化 273 天到 1278 天的试验结果试验计算值

Figure 5 (Color online) The normal temperature test results and calculated value of fluorinated silicone rubber O ring during the 273 days to 1278 days.

在常温下计算值与试验值的最大误差为 2.27%, 每个测点绝对值平均误差为 1.108%, 外推稳定.

3 结论

(1) 从适当修正的蠕变动力学模型得到的蠕变/老化函数(18)式, 在常温到 200°C 的宽广温度范围内, 很好地描述了氟硅橡胶 O 形密封圈的蠕变/老化过程, 且在长时间外推测试中表现了良好的稳定性.

(2) 氟硅橡胶 O 形密封圈老化/蠕变过程中, 存在一个特征温度值. 高于此特征温度值氟硅橡胶 O 形密封圈老化加剧, 低于此特征温度值氟硅橡胶 O 形密封圈老化也加剧.

致谢 本研究得到国防科技工业自然环境试验研究中心和中国兵器工业第五九研究所资助, 氟硅橡胶 O 形圈老化试验数据由魏小琴高工提供, 文章的修改得到张世艳的帮助, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 齐藤, 孝臣. 各种橡胶的老化机理. 橡胶参考资料, 1996, 26(6): 9-20
- 2 李咏今. 橡胶老化性能变化或寿命预测的计算方法. 合成橡胶工业, 1989, 12(3): 206-209
- 3 Wang S J, Xiong J P, Zuo Y. Study on aging mechanism of rubbers (in Chinese). Synth Mater Aging Appl, 2009, 38(2): 23-33 [王思静, 熊金平, 左禹. 橡胶老化机理与研究方法进展. 合成材料老化与应用, 2009, 38(2): 23-33]
- 4 陈金爰, 钟庆明, 陈允保. 橡胶 O 形密封圈的寿命试验研究. 合成材料老化与应用, 1998, (1): 6-12
- 5 Denardin E I G, Janissek P R. Samios n time-temperature dependence of the thermo-oxidative aging of polychloroprene rubber. Thermochim Acta, 2003, 395(2): 159-167
- 6 Patel M, Morrell P R, Evans J. Load bearing property testing of a silica filled room temperature vulcanised polysiloxane rubber. Polym Test,

- 2004, 23(5): 605–611
- 7 Gillen K T, Celina M, Bernstein R. Validation of improved methods for predicting long-term elastomeric seal lifetimes from compression stress-relaxation and oxygen consumption techniques. *Polym Degradation Stab*, 2003, 82(1): 25–35
 - 8 Cheng H S, Hou T T, Feng Y P. Polymer physics aging score rank model. *Sci Sin*, 2010, 40(10): 1267–1274
 - 9 Hilles H M, Ortega F, Rubio R G, et al. Long-time relaxation dynamics of langmuir films of a glass-forming polymer: Evidence of glasslike dynamics in two dimensions. *Phys Rev Lett*, 2004, 92: 255503
 - 10 Chipps J F, Davison R R, Glover C J. A model for oxidative aging of rubber-modified asphalts and implications to performance analysis. *Energy Fuels*, 2001, 15: 637–647
 - 11 Gillena K T, Bernsteina R, Wilson M H. Predicting and confirming the lifetime of O-rings. *Polym Degradation Stab*, 2005, 87: 257–270
 - 12 Ha-Anh T, Vu-Khanh T. Prediction of mechanical properties of polychloroprene during thermo-oxidative aging. *Polym Test*, 2005, 24: 775–780
 - 13 Boualem Z, Sereir Z. Accelerated aging of unidirectional hybrid composites under the long-term elevated temperature and moisture concentration. *Theor Appl Fracture Mech*, 2011, 55: 68–75
 - 14 Hoàng E M, Lowe D. Lifetime prediction of a blue PE100 water pipe. *Polym Degradation Stab*, 2008, 93: 1496–1503
 - 15 Kima J, Leea W I, Tsaib S W. Modeling of mechanical property degradation by short-term aging at high temperatures. *Composites-Part B* 2002, 33: 531–543
 - 16 Krajcinovic D, Rinaldi A. Thermodynamics and statistical physics of damage processes in quasi-ductile solids. *Mech Mater*, 2005, 37: 299–315
 - 17 Valanis K C, Peng S T J. Deformation kinetics of ageing materials. *Polymer*, 1983, 24: 1551–1557
 - 18 Galwey A K, Brown M E. Application of the Arrhenius equation to solid state kinetics: Can this be justified? *Thermochim Acta*, 2002, 286: 91–98
 - 19 Feng X H. Creep Dynamic Model and its application to the creep of spring (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2012, 57(25): 2354–2358 [封先河. 蠕变动力学模型及其在弹簧蠕变中的应用. *科学通报*, 2012, 57(25): 2354–2358]

Creep/aging behavior study of compressed fluorinated silicone rubber O ring

FENG XianHe* & WEI XiaoQin

Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China

Through modification and extension of the creep dynamic model, this article introduced a substance macro-change dynamic model produced by active particulate under environment effect, which contains the primary creep dynamic model, and is applicable in describing complex physic chemical change process. The model is well applied in analyzing the creep/aging behavior of compressed fluorinated silicone rubber O ring in a wide temperature range from room temperature to 200°C, in addition, it exhibited a nice stability in room temperature with long term extrapolated validation. Two new phenomenon were discovered in the process of describing the aging behavior of compressed fluorinated silicone rubber O ring: the volatilization effect affects the creep/aging behavior of compressed fluorinated silicone rubber; there is a characteristic temperature (84.049°C) for the compressed fluorinated silicone rubber O ring, the creep/aging will be enhanced either the temperature is higher or lower than this characteristic temperature.

creep dynamic model, creep, aging, compressed fluorinated silicone rubber O ring, active particulate

PACS: 81.05.Lg, 62.20.Hg, 83.80.-k, 83.80.Va

doi: 10.1360/132013-173