



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106124292 B

(45)授权公告日 2018.10.02

(21)申请号 201610423751.3

(22)申请日 2016.06.15

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106124292 A

(43)申请公布日 2016.11.16

(73)专利权人 北京航空航天大学
地址 100191 北京市海淀区学院路37号

(72)发明人 娄伟涛 张卫方 靳晓帅 李文利
王红勋 王畏寒

(74)专利代理机构 北京慧泉知识产权代理有限公司 11232
代理人 王顺荣 唐爱华

(51)Int.Cl.
G01N 3/00(2006.01)
G01N 3/08(2006.01)
G01N 3/18(2006.01)
G01N 33/44(2006.01)

(56)对比文件

CN 102706792 A,2012.10.03,
CN 104535596 A,2015.04.22,
CN 104020279 A,2014.09.03,
CN 104034867 A,2014.09.10,
CN 105628598 A,2016.06.01,
Jiaohong Zhao 等.The effect of
thermo-oxidation on the continuous stress
relaxation behavior of nitrile rubber.
《Polymer Degradation and Stability》.2015,
第115卷32-37.

王占彬 等.丁腈橡胶密封圈液压油中的老
化机理.《宇航材料工艺》.2014,(第4期),64-67.

党晓勇 等.橡胶密封件加速老化试验影响
因素分析及验证.《装备环境工程》.2013,第10卷
(第4期),5-8.

审查员 杜洋

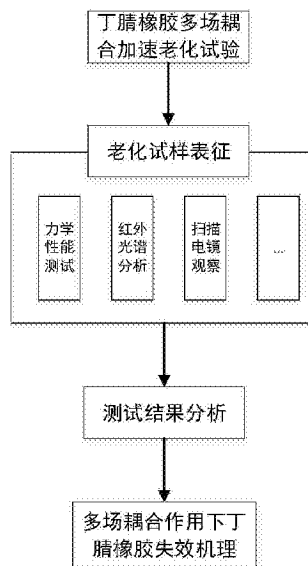
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种O形橡胶件贮存失效机理的方法

(57)摘要

一种O形橡胶件贮存失效机理的方法,即基于加速试验分析多场耦合作用下O形橡胶件贮存失效机理的方法,其实施步骤如下:一、丁腈橡胶密封件的加速老化试验;二、对老化试样进行力学性能测试、SEM测试和FTIR测试;三、对拉伸实验、SEM和FTIR测试结果进行分析;四、利用分析结果推断不同应力对橡胶密封件贮存失效机理的影响;本发明解决了多因素综合作用下特定几何形状即O形橡胶件的贮存老化失效机理不明确的实际问题,为准确评估橡胶密封件及导弹整体的贮存可靠性与寿命提供理论基础。本发明是一种实用的丁腈橡胶密封件失效机理分析方法,对以后研究丁腈橡胶密封件失效机理方面有着很大的意义。



1. 一种O形橡胶件贮存失效机理的分析方法,即一种基于加速试验分析多场耦合作用下O形橡胶件贮存失效机理的方法,其特征在于:其实施步骤如下:

步骤一、丁腈橡胶密封件的加速老化试验

首先对丁腈橡胶密封件试样进行加速老化试验,加速试验包括四种应力类型,即温度、温度/油液、温度/机械应力以及温度/油液/机械应力;试验用夹具为现有的压缩夹具,其尺寸为140x30x6mm,实验用的恒温箱为电热鼓风干燥箱,温度控制精度 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$;

按照国标GB/T 5720-2008中关于压缩夹具的方案设计出比较符合橡胶密封件实际工作状态的夹具,其尺寸为140x30x6mm,根据电液伺服阀内部密封中密封件的压缩变形量在15%左右,在铝合金底板上加工有四个小凸台,凸台的直径略小于密封件的内径以保证密封件压缩后不会与凸台接触;每个压缩夹具放四个平行试样,这四个平行试样能满足后续测试和分析工作的需要,减小试验误差;同时,为了避免长期压缩过程中铝合金板表面对橡胶密封件的影响,最终确定上下夹板的内表面加工粗糙度为Ra0.8;参考国标GB/T 3512进行丁腈橡胶密封件烘箱加速老化试验,试验温度的选择需符合国标GB/T2941-2006;最终确定温度应力的三个水平分别为70 $^{\circ}\text{C}$ 、90 $^{\circ}\text{C}$ 和110 $^{\circ}\text{C}$,液压油的种类与机械应力的的大小均与实际贮存环境相同;

步骤二、对老化试样进行力学性能测试、扫描电镜即SEM测试和傅里叶变换红外光谱即FTIR测试

对步骤一中四种应力类型:温度、温度/油液、温度/机械应力以及温度/油液/机械应力加速老化后的密封件试样进行力学性能测试、SEM测试和FTIR测试;拉伸性能试验:按国标GB/T 5720-2008《O型橡胶密封圈试验方法》,拉伸速度为50mm/min;SEM测试用英国生产的CamScan3400;FTIR测试采用美国的Nicolet iN10MX显微红外光谱仪,扫描范围为4000 cm^{-1} -400 cm^{-1} ,标准分辨率为0.4 cm^{-1} ;由于采用了低温冷却系统,能测量10 μm 的试样;

通过拉伸性能实验、SEM测试和FTIR测试得到不同应力类型条件下橡胶密封件的力学性能、断口微观形貌和分子结构谱图;

步骤三、对拉伸性能实验、SEM和FTIR测试结果进行分析

从拉伸性能实验的结果能发现,随着老化温度和老化时间的增加,在四种应力水平即温度、温度/油液、温度/机械应力以及温度/油液/机械应力作用下橡胶密封件的拉伸强度较未老化时逐渐下降,在110 $^{\circ}\text{C}$ 时间为64d时试样拉伸强度分别下降了约87.2%、86.8%、82.3%和81.9%;从拉伸断口的微观形貌看老化过程中橡胶材料发生添加剂的聚集,形成内部缺陷而降低其力学性能,断口上则表现为颗粒状附着物和孔洞,对一些老化特别严重的情况,断口边缘能见氧化膜;从傅里叶变换红外光谱的结果能看到在应力类型为温度和温度/油液时丁腈橡胶的特征峰丙烯腈-C \equiv N键和丁二烯的烯烃C-H吸收强度逐渐减弱,且在32d之后出现了新峰,应是-C \equiv N键反应生成的-NH和-NH₂,而应力类型为温度/机械应力以及温度/油液/机械应力时低温下甲基参加了反应,低温及高温加速试验中均没有出现-NH和-NH₂吸收峰;

步骤四、利用分析结果推断不同应力对橡胶密封件贮存失效机理的影响

由数据结果看出,油液对橡胶材料中小分子物质的萃取作用是密封件质量变化的主要因素,升高温度能显著减小密封件的质量保持率,机械应力对密封件质量的影响则根据密封件所处的介质环境及温度的高低而有所不同;温度是影响橡胶密封件拉伸性能的主要因

素,油液的存在抑制了密封件拉伸性能的退化,机械应力对拉伸性能的影响与温度和密封件所处的介质环境有关;随着老化温度与老化时间的增加,不同应力类型下的橡胶密封件的拉伸性能都呈现下降的趋势;但机械应力的存在对橡胶密封件在热氧老化过程中的力学性能有较大的影响,这种影响在较低温度的加速试验中比较明显,高温时则不太明显;机械应力对70℃热油老化中橡胶密封件的拉伸强度退化有一定的促进作用;机械应力对密封件在较低温度加速热氧老化过程中的力学性能退化有明显的促进作用,高温时则不明显;对较低温度加速热油老化过程中的力学性能的退化有一定的促进作用,高温时则表现为抑制作用;从微观结构上看机械应力可以促进侧链的反应;对温度/油液/机械应力作用,主要化学键在高温和低温下均发生了反应,但丁二烯的烯基C-H和-CN在高温和低温下均没有发生反应,因此,机械应力促进了热氧老化中侧链甲基的反应,在热油老化中则抑制了侧链氨基的反应;

通过加速试验与材料测试表征方法来分析多场耦合作用下O形橡胶件贮存失效机理,得到了不同应力场耦合作用下O形橡胶件的老化失效机理,通过对比分析得到了不同应力对多场耦合作用下O形橡胶件的失效机理的影响机制,解决了多因素综合作用下特定几何形状即O形橡胶件的贮存老化失效机理不明确的实际问题,为准确评估橡胶密封件及导弹整体的贮存可靠性与寿命提供理论基础。

一种O形橡胶件贮存失效机理的方法

技术领域

[0001] 本发明提供一种O形橡胶件贮存失效机理的方法,它是涉及一种基于加速试验分析多场耦合作用下O形橡胶件贮存失效机理的方法,属于分析橡胶密封件贮存失效机理影响因素技术领域。

背景技术

[0002] 作为三大合成材料之一的橡胶材料,由于其良好的物理和力学性能,已经广泛应用到航空航天、汽车制造、医疗卫生等各个领域,发挥着不可替代的作用。橡胶材料的一个重要应用是制作密封元件,以防止气体或液体的泄露以及外界环境对受保护组件的损害。橡胶及其制品贮存和使用过程中,在内部和外部因素的共同作用下,分子链结构、取向发生改变,材料物理机械性能逐渐降低以致不能满足使用要求。失效的密封件丧失了应有的密封性能,带来不希望的后果,甚至会造成严重的经济损失和安全事故。在长期贮存过程中,橡胶密封件在多种因素的综合作用下,会出现硬度增加、弹性下降等现象,导致密封功能降低甚至失效,严重影响了武器装备的贮存寿命。

[0003] 橡胶失效,尤其是老化失效的问题,已有较多的研究。然而,目前的研究多针对的是橡胶材料本身,一般将材料制成标准试样,并在设定的条件下进行试验,然后进行测试和分析工作,这样得到关于橡胶材料失效的结论不能完全适用于实际使用的O形密封件。另一方面,橡胶密封件在贮存过程中的影响因素较多,且各因素之间存在相互耦合作用。目前的研究多针对简单应力作用下橡胶的失效行为,但多因素对橡胶老化的作用不是单因素作用效果的简单叠加,因此贮存阶段橡胶密封件的失效机理仍然不明确。为准确评估橡胶密封件及导弹整体的贮存可靠性与寿命,为贮存延寿工程提供理论基础,亟需研究多场耦合条件下不同应力组合对橡胶密封件的贮存失效机理的影响。

发明内容

[0004] 本发明的目的是为了解决上述现有技术存在的问题,即目前的研究多针对简单应力作用下橡胶的失效行为,但多因素对橡胶老化的作用不是单因素作用效果的简单叠加,因此贮存阶段橡胶密封件的失效机理所受应力的影响仍然不明确。本发明提供一种多场耦合作用下O形橡胶件的应力影响机制研究方法。

[0005] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

[0006] 本发明一种O形橡胶件贮存失效机理的方法,它是一种基于加速试验分析多场耦合作用下O形橡胶件贮存失效机理的方法,其实施步骤如下:

[0007] 步骤一、丁腈橡胶密封件的加速老化试验

[0008] 首先对丁腈橡胶密封件试样进行加速老化试验,加速试验包括四种应力类型,即温度、温度/油液、温度/机械应力以及温度/油液/机械应力;试验用夹具为北京科技大学机械加工制造厂制造的压缩夹具,其尺寸为140x30x6mm,实验用的恒温箱为电热鼓风干燥箱,温度控制精度 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$;

[0009] 参考国标GB/T 5720-2008《O形橡胶密封圈试验方法》中关于压缩夹具的方案,设计出比较符合橡胶密封件实际工作状态的压缩夹具,根据电液伺服阀内部密封中密封件的压缩变形量在15%左右,在铝合金底板上加工有四个小凸台,凸台的直径略小于密封件的内径以保证密封件压缩后不会与凸台接触;每个压缩夹具放4个平行试样,这四个平行试样可以满足后续测试和分析工作的需要,减小试验误差;同时,为了避免长期压缩过程中铝合金板表面对橡胶密封件的影响,最终确定上下夹板的内表面加工粗糙度为Ra0.8;参考国标GB/T 3512进行丁腈橡胶密封件烘箱加速老化试验,试验温度的选择需符合国标GB/T2941-2006;本发明最终确定温度应力的三个水平分别为70℃、90℃和110℃,液压油的种类与机械应力的的大小均与实际贮存环境相同;

[0010] 步骤二、对老化试样进行力学性能测试、扫描电镜(SEM)测试和傅里叶变换红外光谱(FTIR)测试

[0011] 对步骤一中四种应力类型:温度、温度/油液、温度/机械应力以及温度/油液/机械应力加速老化后的密封件试样进行力学性能测试、SEM测试和FTIR测试;拉伸性能试验:按国标GB/T 5720-2008《O型橡胶密封圈试验方法》,拉伸速度为50mm/min;SEM测试用英国CamScan公司生产的CamScan3400;FTIR测试采用美国赛默飞世尔科技公司的Nicolet iN10MX显微红外光谱仪扫描范围为 4000cm^{-1} - 400cm^{-1} ,标准分辨率为 0.4cm^{-1} ;由于采用了低温冷却系统,可测量 $10\mu\text{m}$ 的试样。

[0012] 通过拉伸实验测试、SEM测试和FTIR测试得到不同应力类型条件下橡胶密封件的力学性能、断口微观形貌和分子结构谱图;

[0013] 步骤三、对拉伸实验、SEM和FTIR测试结果进行分析

[0014] 从拉伸实验的结果可以发现,随着老化温度和老化时间的增加,在四种应力水平即温度、温度/油液、温度/机械应力以及温度/油液/机械应力作用下橡胶密封件的拉伸强度较未老化时逐渐下降,在110℃时间为64d时试样拉伸强度分别下降了约87.2%、86.8%、82.3%和81.9%;从拉伸断口的微观形貌看老化过程中橡胶材料发生添加剂的聚集,形成内部缺陷而降低其力学性能,断口上则表现为颗粒状附着物和孔洞,对某些老化特别严重的情况,断口边缘可见氧化膜;从傅里叶变换红外光谱的结果可以看到在应力类型为温度和温度/油液时丁腈橡胶的特征峰丙烯腈-C≡N键和丁二烯的烯烃C-H吸收强度逐渐减弱,且在32d之后出现了新峰,应是-C≡N键反应生成的-NH和-NH₂,而应力类型为温度/机械应力以及温度/油液/机械应力时低温下甲基参加了反应,低温及高温加速试验中均没有出现-NH和-NH₂吸收峰;

[0015] 步骤四、利用分析结果推断不同应力对橡胶密封件贮存失效机理的影响

[0016] 由数据结果看出,油液对橡胶材料中小分子物质的萃取作用是密封件质量变化的主要因素,升高温度可以显著减小密封件的质量保持率,机械应力对密封件质量的影响则根据密封件所处的介质环境及温度的高低而有所不同;温度是影响橡胶密封件拉伸性能的主要因素,油液的存在抑制了密封件拉伸性能的退化,机械应力对拉伸性能的影响与温度和密封件所处的介质环境有关;随着老化温度与老化时间的增加,不同应力类型下的橡胶密封件的拉伸性能都呈现下降的趋势;但机械应力的存在对橡胶密封件在热氧老化过程中的力学性能有较大的影响,这种影响在较低温度的加速试验中比较明显,高温时则不太明显;机械应力对70℃热油老化中橡胶密封件的拉伸强度退化有一定的促进作用;机械应力

对密封件在较低温度加速热氧老化过程中的力学性能退化有明显的促进作用,高温时则不明显;对较低温度加速热油老化过程中的力学性能的退化有一定的促进作用,高温时则表现为抑制作用;从微观结构上看机械应力以促进侧链的反应;对温度/油液/机械应力作用,主要化学键在高温和低温下均发生了反应,但丁二烯的烯烃C-H和-CN在高温和低温下均没有发生反应,因此,机械应力促进了热氧老化中侧链甲基的反应,在热油老化中则抑制了侧链氰基的反应;

[0017] 通过以上步骤,本发明通过加速试验与材料测试表征方法来分析多场耦合作用下O形橡胶件贮存失效机理,得到了不同应力场耦合作用下O形橡胶件的的老化失效机理,通过对比分析得到了不同应力对多场耦合作用下O形橡胶件的失效机理的影响机制,解决了多因素综合作用下特定几何形状(O形)橡胶件的贮存老化失效机理不明确的实际问题,为准确评估橡胶密封件及导弹整体的贮存可靠性与寿命提供理论基础。

[0018] 优点及功效

[0019] 本发明的目的是提供基于加速试验分析多场耦合作用下O形橡胶件贮存失效机理的方法,该方法填补了之前对多因素耦合作用下丁腈橡胶密封件老化失效机理研究方面的空白,通过拉伸实验、SEM和FTIR测试结果分析不同应力组合作用下橡胶密封件的力学性能,断口形貌和分子结构的变化来推测在不同应力组合作用下机械应力对丁腈橡胶密封件失效机理的影响,是一种实用的丁腈橡胶密封件失效机理分析方法,对以后研究丁腈橡胶密封件失效机理方面有着很大的意义。

附图说明

[0020] 图1本发明所述方法流程图。

具体实施方式

[0021] 下面将对本发明做进一步的详细说明,见图1所示:

[0022] 本发明一种O形橡胶件贮存失效机理的方法,它是一种基于加速试验分析多场耦合作用下O形橡胶件贮存失效机理的方法,其步骤如下:

[0023] 步骤一、丁腈橡胶密封件的加速老化试验

[0024] 步骤1.1、根据丁腈橡胶密封件的实际贮存状况,加速试验包括四种应力类型,即温度、温度/油液、温度/机械应力以及温度/油液/机械应力(液压油的种类与机械应力的大小均与实际贮存环境相同)。

[0025] 步骤1.2、参考国标GB/T2941-2006,确定温度应力的三个水平分别为70℃、90℃和110℃。

[0026] 步骤1.3、首先按国标GB/T 5720-2008中关于压缩夹具的方案设计出比较符合橡胶密封件实际工作状态的夹具,其尺寸为140x30x6mm,根据电液伺服阀内部密封中密封件的压缩变形量在15%左右,在铝合金底板上加工有四个小凸台,凸台的直径略小于密封件的内径以保证密封件压缩后不会与凸台接触。

[0027] 步骤1.4、每个夹具放4个平行试样,这四个平行试样可以满足后续测试和分析工作的需要,减小试验误差。

[0028] 步骤1.5、将试样分别放入恒温电热鼓风干燥箱,其中应力类型包含液压油的试样

要放入盛有液压油的棕色试剂瓶中。

[0029] 步骤1.6、当加速老化试验进行至2,4,8,16,32,64d时分别将相应试样取出,并用超声波清洗仪洗去试样表面的液压油。

[0030] 步骤二、对老化试样进行力学性能测试、SEM测试和FTIR测试

[0031] 对步骤一中四种应力类型:温度、温度/油液、温度/机械应力以及温度/油液/机械应力加速老化后的密封件试样进行力学性能测试、SEM测试和FTIR测试。拉伸性能试验:按国标GB/T 5720-2008《O型橡胶密封圈试验方法》,拉伸速度为50mm/min;SEM测试用英国CamScan公司生产的CamScan3400;FTIR采用美国赛默飞世尔科技公司的Nicolet iN10MX显微红外光谱仪扫描范围为 4000cm^{-1} - 400cm^{-1} ,标准分辨率为 0.4cm^{-1} 。由于采用了低温冷却系统,可测量 $10\mu\text{m}$ 的试样。

[0032] 通过拉伸实验测试、SEM测试和FTIR测试得到不同应力类型条件下橡胶密封件的力学性能、断口微观形貌和分子结构谱图。

[0033] 步骤三、对拉伸实验、SEM和FTIR测试结果进行分析

[0034] 从拉伸实验的结果可以发现,随着老化温度和老化时间的增加,在四种应力水平即温度、温度/油液、温度/机械应力以及温度/油液/机械应力作用下橡胶密封件的拉伸强度较未老化时逐渐下降,在 110°C 时间为64d时试样拉伸强度分别下降了约87.2%、86.8%、82.3%和81.9%。从拉伸断口的微观形貌看老化过程中橡胶材料发生添加剂的聚集,形成内部缺陷而降低其力学性能,断口上则表现为颗粒状附着物和孔洞,对某些老化特别严重的情况,断口边缘可见氧化膜。从傅里叶变换红外光谱的结果可以看到在应力类型为温度和温度/油液时丁腈橡胶的特征峰丙烯腈 $\text{-C}\equiv\text{N}$ 键和丁二烯的烯炔 C-H 吸收强度逐渐减弱,且在32d之后出现了新峰,应是 $\text{-C}\equiv\text{N}$ 键反应生成的 -NH 和 -NH_2 ,而应力类型为温度/机械应力以及温度/油液/机械应力时低温下甲基参加了反应,低温及高温加速试验中均没有出现 -NH 和 -NH_2 吸收峰。

[0035] 步骤四、利用分析结果推断各应力对橡胶密封件贮存失效机理的影响

[0036] 由数据结果看出,油液对橡胶材料中小分子物质的萃取作用是密封件质量变化的主要因素,升高温度可以显著减小密封件的质量保持率,机械应力对密封件质量的影响则根据密封件所处的介质环境及温度的高低而有所不同;温度是影响橡胶密封件拉伸性能的主要因素,油液的存在抑制了密封件拉伸性能的退化,机械应力对拉伸性能的影响与温度和密封件所处的介质环境有关。随着老化温度与老化时间的增加,不同应力类型下的橡胶密封件的拉伸性能都呈现下降的趋势。但机械应力的存在对橡胶密封件在热氧老化过程中的力学性能有较大的影响,这种影响在较低温度的加速试验中比较明显,高温时则不太明显。机械应力对 70°C 热油老化中橡胶密封件的拉伸强度退化有一定的促进作用。机械应力对密封件在较低温度加速热氧老化过程中的力学性能退化有明显的促进作用,高温时则不明显;对较低温度加速热油老化过程中的力学性能的退化有一定的促进作用,高温时则表现为抑制作用。从微观结构上看机械应力以促进侧链的反应;对温度/油液/机械应力作用,主要化学键在高温和低温下均发生了反应,但丁二烯的烯炔 C-H 和 -CN 在高温和低温下均没有发生反应。因此,机械应力促进了热氧老化中侧链甲基的反应,在热油老化中则抑制了侧链氰基的反应。

[0037] 通过以上步骤,本发明通过加速试验与材料测试表征方法来分析多场耦合作用下

O形橡胶件贮存失效机理,得到了不同应力场耦合作用下O形橡胶件的的老化失效机理,通过对比分析得到了不同应力对多场耦合作用下O形橡胶件的失效机理的影响机制,解决了多因素综合作用下特定几何形状(O形)橡胶件的贮存老化失效机理不明确的实际问题,为准确评估橡胶密封件及导弹整体的贮存可靠性与寿命提供理论基础。

[0038] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,这些具体实施方式是基于本发明整体构思下的不同实现方式,而且本发明的保护范围平布局限于此,任何本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,本发明的保护范围应该以权利要求书的保护范围为准。

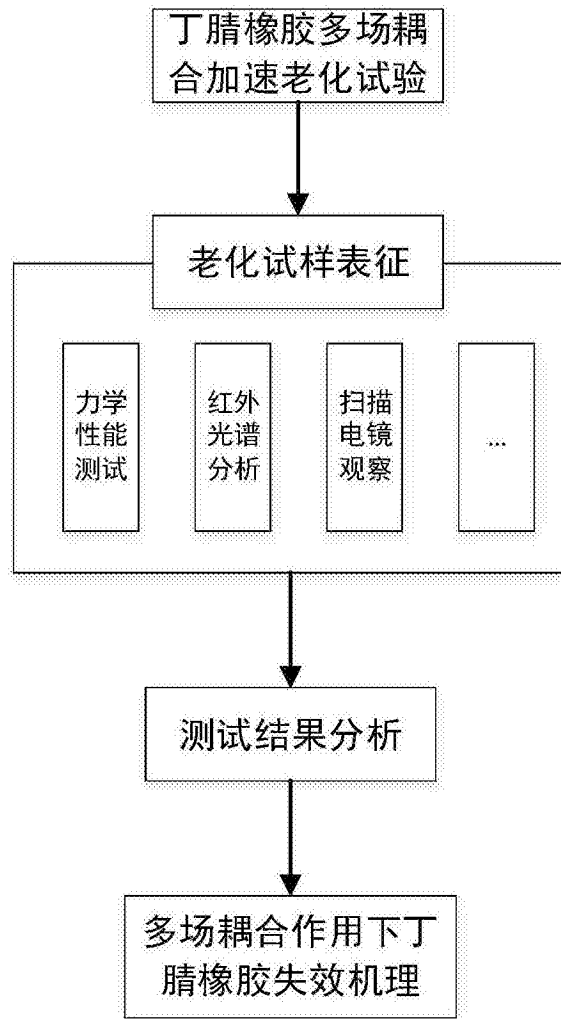


图1