

Arrhenius 公式和环境作用动力学对压缩橡胶的精度比较

封先河, 魏小琴, 杨万均, 何建新, 李迪凡

(西南技术工程研究所, 重庆 400039)

摘要: **目的** 精确描述压缩橡胶永久变形率的变化规律, 准确评估其使用寿命。 **方法** 应用环境作用动力学理论, 建立压缩橡胶永久变形率的变化微分方程, 求解微分方程得到压缩橡胶永久变形率变化规律的微分方程通解。再以氟硅橡胶为例, 通过高温加速试验获取其在 100、125、150、175、200 °C 下的试验数据, 分别采用环境作用动力学通解和阿伦尼乌兹公式建立氟硅橡胶压缩永久变形率模型。最后, 与 3.5 a 的自然环境试验数据进行对比。 **结果** 应用环境作用动力学理论建立的氟硅橡胶压缩永久变形率模型与 3.5 a 自然环境试验数据的最大误差约为 3.32%, 而应用阿伦尼乌兹公式建立的氟硅橡胶压缩永久变形率模型的最大误差约为 14%。 **结论** 阿伦尼乌兹公式只适用于没有环境作用或固定环境作用下的物质特征变化, 而环境作用动力学方程中, 有明确的环境作用项 σ , 适用于复杂环境作用下物质特征变化规律的描述。

关键词: 环境作用动力学; Arrhenius 公式; 压缩永久变形率; 氟硅橡胶; 加速试验; 优化算法
中图分类号: TB322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9242(2023)03-0157-05
DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2023.03.020

Comparison of Precision of Arrhenius Formula and Environmental Action Dynamics on Compressed Rubber

FENG Xian-he, WEI Xiao-qin, YANG Wan-jun, HE Jian-xin, LI Di-fan

(Southwest Institute of Technology and Engineering, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: The work aims to accurately describe the change law of permanent deformation rate of compressed rubber and precisely evaluate the service life of compressed rubber. The differential equation of permanent deformation rate of compressed rubber was established by the theory of environmental action dynamics. The general solution of the differential equation of permanent deformation rate of compressed rubber was obtained by solving the differential equation. Then, with fluorosilicone rubber as an example, the test data at 100, 125, 150, 175 and 200 °C were obtained through high temperature accelerated test. The permanent deformation rate model of compressed fluorosilicone rubber was established by the general solution of environmental action dynamics and Arrhenius formula. Finally, the natural environment test data for 3 and a half years and the model were compared. The maximum error between the permanent deformation rate model of compressed fluorosilicone rubber established

收稿日期: 2022-04-08; 修订日期: 2022-05-06

Received: 2022-04-08; Revised: 2022-05-06

作者简介: 封先河 (1967—), 男。

Biography: FENG Xian-he (1967-), Male.

引文格式: 封先河, 魏小琴, 杨万均, 等. Arrhenius 公式和环境作用动力学对压缩橡胶的精度比较[J]. 装备环境工程, 2023, 20(3): 157-161.
FENG Xian-he, WEI Xiao-qin, YANG Wan-jun, et al. Comparison of Precision of Arrhenius Formula and Environmental Action Dynamics on Compressed Rubber[J]. Equipment Environmental Engineering, 2023, 20(3): 157-161.

by the theory of environmental action dynamics and the natural environment test data for 3 and a half years was 3.32%. The maximum error between the model established by Arrhenius formula and the natural environment test data for 3 and a half years was 14%. The Arrhenius formula is only applicable to the change of material characteristics without environmental action or fixed environmental action. There is a clear environmental action term σ in the environmental action kinetic equation and it is applicable to the description of the change law of material characteristics under the action of complex environment.

KEY WORDS: environmental action dynamics; Arrhenius formula; permanent deformation rate under compression; fluorosilicone rubber; accelerated test; optimized algorithm

橡胶制成的 O 形密封圈常作为密封材料, 广泛应用于油、气、水等管道的密封和武器装备。特别是火箭发动机的密封, 长期工作或者仓库贮存时, 由于受机械应力、介质及空气中氧和温度的作用, O 形密封圈产生累积永久变形, 导致其压缩比减小而引起泄漏, 丧失密封性能, 进而导致整个密封系统的功能丧失或报废, 故需对其老化寿命进行预测^[1-13]。准确预测其老化寿命的前提是对 O 形密封圈老化规律的精准确描述。

现行的老化寿命评估方法基本上是采用阿伦尼乌兹公式及其修正公式, 并且建立了一系列标准^[14-16]。比如 GJB 92.1 和 GJB 92.2, 以及 GB/T 27800—2011《静密封橡胶制品使用寿命的快速预测方法》、GB/T 3512—2014《硫化橡胶或热塑性橡胶热空气加速老化和耐热试验》。在对这些标准和阿伦尼乌兹公式的实际使用过程中, 有时会存在着较大的预估误差。

环境作用动力学作为一种新的理论^[17-21], 正在逐步得到广泛的应用。本文通过氟硅橡胶高温加速试验获取的试验数据, 分别采用环境作用动力学通解和阿伦尼乌兹公式建立了氟硅橡胶压缩永久变形率模型, 通过 3.5 a 的自然环境试验数据与其进行对比研究。

1 原理

1.1 阿伦尼乌兹公式

早在 19 世纪, 人们就已经知道温度对反应速率影响的定性规律。荷兰化学家 Van't Hoff 指出, 在室温附近, 温度升高 10 °C, 反应速率增至原来的 2~4 倍。这条经验规律称为 Van't Hoff 规则。

1889 年, 瑞典化学家 Arrhenius (阿伦尼乌斯) 在研究蔗糖水解速率与温度关系时, 提出了如下经验公式:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1)$$

式中: R 为热力学常数; k 为反应速率; A 为指前因子或频率因子; E_a 为 Arrhenius 活化能。 A 和 E_a 是 Arrhenius 方程中 2 个重要参数。

1.2 环境作用动力学

环境作用动力学建立于 21 世纪初, 是一个新兴

的理论。经过 10 多年的发展, 理论更加成熟, 应用逐渐增多, 涉及弹簧、橡胶、塑料、弹链、胶粘剂、吸波结构等材料及零部件。环境作用动力学由活化粒子、活化粒子浓度、变化进程、变化度量值、环境作用、特征能量值、环境适应性、环境响应性、变化重复性等 8 个主要定义和 2 个主要假设组成^[20], 由假设 2 构建了环境作用动力学方程:

$$\frac{dI(t, T)}{dt} = j \times S(t) \times U(T) \times Q(t, T) \times \sigma \quad (2)$$

式中: $I(t, T)$ 为变化度量值; j 为比例系数, 同时平衡量纲; $S(t)$ 为环境适应性; $U(T)$ 为环境响应性; $Q(t, T)$ 为变化重复性; σ 为环境作用。

2 氟硅橡胶压缩永久变形模型建立

2.1 压缩永久变形温度加速试验

试验条件基本情况如下:

- 1) 试验对象: 火箭发动机的氟硅橡胶 O 形圈。
- 2) 试样状态: 试样无孔隙、裂纹、杂质、气泡、毛边和机械损伤, 表面应当光滑、清洁。试样处于受压状态, 在特制夹具中进行, 压缩率为 23%。
- 3) 试验温度: 选取了 100、125、150、175、200 °C 等 5 个温度点作为热空气加速老化温度, 每个温度点以 3 个试件做平行试验。
- 4) 试验设备: 热老化设备为 CS101 型电热鼓风干燥箱。
- 5) 性能指标: 压缩永久变形率 ε 。
- 6) 试验标准: 参照 GB/T 7759—1996《硫化橡胶、热塑性橡胶 常温、高温和低温下压缩永久变形测定》检测压缩永久变形率; 参照 HG/T 3087—2001《静密封橡胶零件贮存期快速测定方法》计算氟硅橡胶 O 形圈的贮存老化寿命。

首先校正老化烘箱及温度计, 测量橡胶圈的原始高度 h_0 , 并将 O 形橡胶圈按确定的压缩比 (23%) 安放在夹具内, 投入高温老化箱内, 按一定周期取出, 在标准温、湿度环境下恢复 2 h, 测量老化后高度 h_2 , 按照式 (2) 计算压缩永久变形率 ε :

$$\varepsilon = \frac{h_0 - h_2}{h_0 - h_1} \times 100\% \quad (3)$$

式中: h_1 为夹具限制器高度; h_2 为老化后高度; h_0 为橡胶圈的原始高度。

试验结果见表 1。

表 1 氟硅橡胶压缩永久变形温度加速试验结果

Tab.1 Temperature accelerated test results of permanent deformation of compressed fluorosilicone rubber

老化天数/d	$y=1-\varepsilon$				
	373 K	398 K	423 K	448 K	473 K
1	—	—	—	—	0.867
2	—	—	—	0.882	0.797
3	—	—	0.92	0.85	0.764
4	—	—	0.911	0.826	0.728
7	0.97	0.925	0.878	0.809	0.704
10	—	0.919	0.869	0.76	0.592
14	—	0.909	0.859	0.714	0.499
21	—	0.896	—	0.677	0.403
28	0.921	—	0.825	0.623	0.213
35	—	0.875	0.785	0.577	0.177
42	—	0.869	0.775	0.551	0.133
49	—	—	0.75	0.516	—
56	0.915	0.84	0.733	0.49	—
63	—	0.838	0.724	0.488	—
70	—	—	0.719	—	—
77	0.898	0.826	0.712	—	—
84	—	0.812	0.69	—	—
98	—	0.801	0.673	—	—
105	0.89	—	—	—	—
119	—	0.777	0.605	—	—
133	0.868	0.754	—	—	—
147	—	0.744	—	—	—
161	0.862	—	—	—	—
168	—	0.728	—	—	—
189	0.85	—	—	—	—
231	0.835	—	—	—	—

2.2 基于阿伦尼乌兹公式的氟硅橡胶压缩永久变形模型

按照阿伦尼乌兹公式 (1), 于是有:

$$h_2 = Ae^{-kt^\alpha} \times (h_0 - h_1) + h_1 \quad (4)$$

两边同时除以 h_0 , 有:

$$h_2 / h_0 = Ae^{-kt^\alpha} \times (1 - h_1 / h_0) + h_1 / h_0 \quad (5)$$

其中: $h_1/h_0=0.758$ 。应用氟硅橡胶压缩永久变形温度加速试验数据, 有: $A=0.972\ 45$, $K_{25}=0.000\ 214$, $\alpha=0.74$ 。于是得到 25 °C 基于阿伦尼乌兹公式的氟硅橡胶压缩永久变形模型为:

$$h_2 / h_0 = 0.972\ 45 \times e^{-0.000\ 214t^{0.74}} \times (1 - 0.758) + 0.758 \quad (6)$$

2.3 基于环境作用动力学的氟硅橡胶压缩永久变形模型

氟硅橡胶 O 形圈的变化度量值 I 定义为: $I=h_2/h_0$ 。其中, h_1 为夹具限制器高度; h_2 为老化后高度; h_0 为橡胶圈的原始高度。

压缩作用为压缩变量 h_1/h_0 减去老化度量值 I , 随着自由长度的变化, 压缩作用 σ 也是变化的。即:

$$\sigma = \frac{h_1}{h_0} - I(t, T) \quad (7)$$

应用环境作用动力学方程可以得到压缩橡胶的永久变形^[22]为:

$$I(t, T) = \frac{1}{\frac{h_0}{h_0 - h_1} + j \times e^{\frac{-E_0 + fT^2 + gT}{T}} \times t} + \frac{h_1}{h_0} \quad (8)$$

应用氟硅橡胶压缩永久变形温度加速试验数据, 构建误差函数 Y :

$$Y = \sum_{i=1}^n abs [I_i - I_i(t_i, T_i)] \quad (9)$$

式中: I_i 为加速试验数据, $I_i(t_i, T_i)$ 为计算数据; n 为加速试验数据个数; $i=1-n$ 。采用全局最优化计算方法, 使得函数 Y 最小, 于是有: $E_0=-15\ 172$, $f=-0.136$, $g=97.046$ 。

代入式 (10) 得基于环境作用动力学的氟硅橡胶压缩永久变形模型:

$$I(t, T) = \frac{h_2}{h_0} = \frac{1}{\frac{1}{1-0.758} + e^{\frac{-15\ 172 - 0.136T^2 + 97.046T}{T}} \times t} + 0.758 \quad (10)$$

3 阿伦尼乌兹公式模型和环境作用动力学模型对比研究

3.1 自然环境试验

氟硅橡胶压缩永久变形试验采用温度加速试验相同的样品、工装、测试方法, 试验地点在海南万宁试验站库房, 年平均温度为 27.6 °C。

3.2 阿伦尼乌兹公式模型和环境作用动力学模型对比

将阿伦尼乌兹公式模型、环境作用动力学模型和试验结果进行对比 (以海南万宁试验站库房年平均温度为准), 如图 1 所示。图 1 中, 圆点表示海南万宁试验站库房实际的试验数据, 环境作用动力学的模型靠近实际的试验数据, 阿伦尼乌兹公式模型偏差较大。数值误差比较见表 2。

表2 误差比较
Tab.2 Error comparison

时间/d	实际值 (h_2/h_0)	环境作用动力学		阿伦尼乌兹公式	
		计算值 (h_2/h_0)	误差/%	计算值 (h_2/h_0)	误差/%
91.25	0.972 668	0.981 830 631	0.941 963	0.991 915 939	1.978 833
182.5	0.950 847	0.966 189 01	1.613 54	0.990 971 103	4.219 859
273.75	0.938 111	0.952 590 717	1.543 462	0.990 150 278	5.547 204
365	0.930 668	0.940 659 91	1.073 601	0.989 401 565	6.310 875
456.25	0.926 367	0.930 107 596	0.403 821	0.988 702 711	6.729 082
547.5	0.920 422	0.920 707 913	0.031 07	0.988 041 485	7.346 581
638.75	0.909 233	0.912 281 79	0.335 296	0.987 410 222	8.598 131
730	0.875 667	0.904 685 421	3.313 884	0.986 803 702	12.691 68
821.25	0.870 785	0.897 801 993	3.102 562	0.986 218 16	13.256 17
912.5	0.869 36	0.891 535 638	2.550 853	0.985 650 765	13.376 65
1 003.75	0.867 475	0.885 806 938	2.113 297	0.985 099 317	13.559 44
1 095	0.866 46	0.880 549 543	1.626 145	0.984 562 059	13.630 46
1 186.25	0.864 067	0.875 707 59	1.347 158	0.984 037 562	13.884 37
1 277.5	0.860 829	0.871 233 706	1.208 682	0.983 524 64	14.253 19

注：以上数据为计算程序输出结果，为了便于验算，未作人为截断处理。

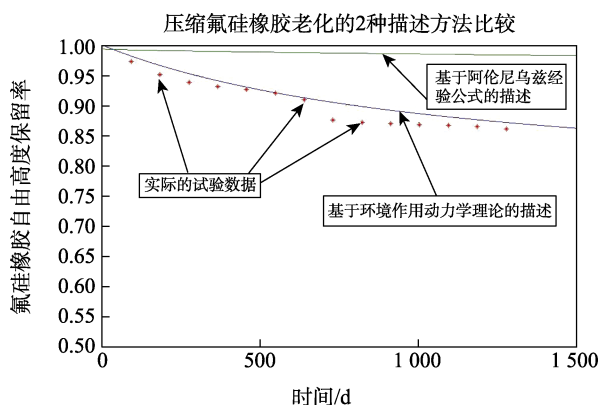


图1 阿伦尼乌兹公式模型和环境作用动力学模型对比
Fig.1 Comparison between Arrhenius formula model and environmental action dynamics model

3.3 结果分析

阿伦尼乌兹公式由于不能引入环境作用的概念，将压缩量固定为夹具限制器高度 h_1 ，与实际情况不符，因而造成较大误差。同时，固定的活化能也是阿伦尼乌兹公式一个误差来源。

压缩氟硅橡胶在开始时（时间 $t=0$ ），氟硅橡胶的原始长度为 h_0 ，受到的压缩量是 h_0-h_1 。经过一段时间后，在 $t=t_1$ 时刻氟硅橡胶的长度变为 h_2 ，受到的压缩量是 h_2-h_1 。直到 $t=\infty$ ，氟硅橡胶的长度变为 h_1 ，受到的压缩量是为 0。

环境作用动力学模型，以压缩作用 σ 考虑了压缩氟硅橡胶压缩量的变化，从而更加准确地描述了压缩氟硅橡胶的变化规律。同时，用 E_0+fT^2+gT 表示的活化能更加精准。

4 结论

由于阿伦尼乌兹公式没有考虑环境作用的影响，或者说只考虑了固定环境作用的影响，因此阿伦尼乌兹公式只适用于没有环境作用或固定环境作用下的物质特征变化。环境作用动力学方程中，有明确的环境作用项 σ ，适用于复杂环境作用下的物质特征变化规律描述。压缩氟硅橡胶存在变化的压缩作用 σ ，应用环境作用动力学更加合理。实际结果证明，阿伦尼乌兹公式模型与自然 环境试验数据最大误差为 14.25%，环境作用动力学模型与自然 环境试验数据最大误差为 3.32%。

参考文献：

- [1] 周堃, 罗天元, 张伦武. 弹箭贮存寿命预测预报技术综述[J]. 装备环境工程, 2005, 2(2): 6-11.
ZHOU Kun, LUO Tian-yuan, ZHANG Lun-wu. Prediction Techniques for Storage Life of Missiles[J]. Metal Forming Technology, 2005, 2(2): 6-11.
- [2] HG/T 3087—2001, 静密封橡胶零件贮存期快速测定方法[S].
HG/T 3087—2001, Rapid Determination Method of Storage Life of Static Sealing Rubber Parts[S].
- [3] 李咏今. 氯丁橡胶胶老化性能变化与老化温度和时间之间关系的研究[J]. 橡胶工业, 1993, 40(2): 103-106.
LI Yong-jin. Study on the Relationship between Aging Performance Change of Chloroprene Rubber and Aging Temperature and Time[J]. China Industrial Economics, 1993, 40(2): 103-106.
- [4] 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.
ZHANG Ya-juan. Research Progress in Storage and Service Life Prediction of Rubber Products[J]. Structural Strength, 2004(1): 47-51.
- [5] 陈金爱, 钟庆明, 陈允保. 橡胶膜片的贮存期试验研究[J]. 合成材料老化与应用, 1998, 27(3): 10-16.
CHEN Jin-ai, ZHONG Qing-ming, CHEN Yun-bao. Experimental Study on Storage Life of Rubber Diaphragm[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 1998, 27(3): 10-16.
- [6] 张凯, 黄渝鸿, 马艳, 等. 橡胶材料加速老化试验及其寿命预测方法[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2004, 2(6): 44-48.
ZHANG Kai, HUANG Yu-hong, MA Yan, et al. Accelerated Aging Test of Rubber Materials and Its Life Prediction Method[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2004, 2(6): 44-48.
- [7] 肖鑫, 赵云峰, 许文, 等. 橡胶材料加速老化实验及寿命评估模型的研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2007, 37(1): 6-10.
XIAO Xin, ZHAO Yun-feng, XU Wen, et al. Research Progress on Accelerated Aging and Life Prediction Model for Rubber Material[J]. Aerospace Materials & Technology, 2007, 37(1): 6-10.
- [8] 荣先成. 固体火箭发动机用橡胶制品加速老化试验研究[J]. 推进技术, 1992, 13(1): 75-78.
RONG Xian-cheng. Accelerated Ageing Test of the Rubber Product Used in Solid Rocket Motor[J]. Journal of Propulsion Technology, 1992, 13(1): 75-78.
- [9] 李咏今. 橡胶热老化定量和定性评定方法研究的进展[J]. 特种橡胶制品, 1996, 17(6): 40-48.
LI Yong-jin. Study Progress of Quantitative and Qualitative Evaluation Method for Heat Ageing of Rubber[J]. Special Purpose Rubber Products, 1996, 17(6): 40-48.
- [10] 常新龙, 艾春安. 法兰连接密封结构的贮存可靠性分析[J]. 固体火箭技术, 1999, 22(3): 20-23.
CHANG Xin-long, AI Chun-an. Reliability Analysis of Flange Connecting Sealing Structure[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 1999, 22(3): 20-23.
- [11] 任全彬, 蔡体敏, 王荣桥, 等. 橡胶“O”形密封圈结构参数和失效准则研究[J]. 固体火箭技术, 2006, 29(1): 9-14.
REN Quan-bin, CAI Ti-min, WANG Rong-qiao, et al. Investigation on Structure Parameters and Failure Criteria of “O”-Type Rubber Sealing Ring[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2006, 29(1): 9-14.
- [12] 任全彬, 蔡体敏, 安春利, 等. 硅橡胶“O”形密封圈 Mooney-Rivlin 模型常数的确定[J]. 固体火箭技术, 2006, 29(2): 130-134.
REN Quan-bin, CAI Ti-min, AN Chun-li, et al. Determination on Mooney-Rivlin Model Constants of Silicon Rubber “O”-Ring[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2006, 29(2): 130-134.
- [13] 胡殿印, 王荣桥, 任全彬, 等. 橡胶 O 形圈密封结构的有限元分析[J]. 北京航空航天大学学报, 2005, 31(2): 255-260.
HU Dian-yin, WANG Rong-qiao, REN Quan-bin, et al. Finite Element Analysis of O-Ring Seal Structure[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2005, 31(2): 255-260.
- [14] GB/T 20028—2005, 硫化橡胶或热塑性橡胶应用阿累尼乌斯图推算寿命和最高使用温度[S].
GB/T 20028—2005, Calculation of Service Life and Maximum Service Temperature of Vulcanized Rubber or Thermoplastic Rubber Using Arrhenius Diagram[S].
- [15] GB/T 528—2009, 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定[S].
GB/T 528—2009, Determination of Tensile Stress-Strain Properties of Vulcanized Rubber or Thermoplastic Rubber[S].
- [16] 谢宇芳. 正确理解 国家标准《硫化橡胶或热塑性橡胶应用阿累尼乌斯图推算寿命和最高使用温度》[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2006, 26(10): 11-18.
XIE Yu-fang. Correctly Understand the National Standard “Estimation of Life and Maximum Service Temperature of Vulcanized Rubber or Thermoplastic Rubber by Arrhenius Diagram”[J]. China Petroleum and Chemical Standard and Quality, 2006, 26(10): 11-18.
- [17] 封先河, 曹学军. 环境作用动力学在应力腐蚀断裂中的应用[J]. 装备环境工程, 2016, 13(5): 76-80.
FENG Xian-he, CAO Xue-jun. Application of Environmental Effect Dynamics in Stress Corrosion Cracking[J]. Equipment Environmental Engineering, 2016, 13(5): 76-80.
- [18] 封先河, 曹学军, 杨万均, 等. 环境作用动力学及其在武器装备定寿延寿中的应用[J]. 装备环境工程, 2014, 11(4): 26-31.
FENG Xian-he, CAO Xue-jun, YANG Wan-jun, et al. Dynamics of Environmental Effect and Its Application in Determination and Extension of Weapon Service Life[J]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 11(4): 26-31.
- [19] 封先河. 环境作用动力学基础及应用[J]. 装备环境工程, 2015, 12(2): 15-18.
FENG Xian-he. Basement and Application of Dynamics of Environmental Effect[J]. Equipment Environmental Engineering, 2015, 12(2): 15-18.
- [20] 李迪凡, 封先河, 刘聪. 某型导弹尾翼弹簧贮存寿命评估[J]. 装备环境工程, 2012, 9(2): 1-3.
LI Di-fan, FENG Xian-he, LIU Cong. Storage Life Evaluation of Empennage Springs[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(2): 1-3.
- [21] 封先河. 蠕变动力学模型及其在弹簧蠕变中的应用[J]. 科学通报, 2012, 57(25): 2354-2358.
FENG Xian-he. Creep Dynamic Model and Its Application in Creep of Spring[J]. Chinese Science Bulletin, 2012, 57(25): 2354-2358.
- [22] 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[J]. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2014, 44(5): 486-491.
FENG Xian-he, WEI Xiao-qin. Creep/Aging Behavior Study of Compressed Fluorinated Silicone Rubber O Ring[J]. Scientia Sinica (Physica, Mechanica & Astronomica), 2014, 44(5): 486-491.