

综 述

导弹橡胶密封件环境失效研究

常新龙, 姜帆, 惠亚军

(中国人民解放军第二炮兵工程学院, 西安 710025)

摘要: 针对高原荒漠与东南沿海的气候特点, 分析了导弹橡胶密封件在温度、湿度、臭氧和盐雾环境下的失效机理, 提出了其环境适应性研究的方案; 结合部队武器装备使用的现状, 提出了在恶劣环境下预防橡胶密封件失效的措施。

关键词: 环境适应性; 高原荒漠; 东南沿海; 失效机理; 橡胶密封件

中图分类号: V255+.3 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2011)04-0059-04

Environmental Failure Analysis of Rubber Sealing Components of Certain Missile

CHANG Xin-long, JIANG Fan, HUI Ya-jun

(The Second Artillery Engineering College of PLA, Xi'an 710025, China)

Abstract: The failure mechanism of missile rubber sealing components in highland, desert and southeast coast region environments was analyzed considering the main factors, such as temperature, humidity, ozone and salt fog. Researching scheme for the environmental worthiness of missile rubber sealing components was put forward. Failure prevention methods of the rubber sealing components were put forward combining with present application actuality in the army.

Key words: environmental worthiness; highland and desert; southeast coast; failure mechanism; rubber sealing components

产品环境适应性的定义是: 产品在其寿命期预计可能遇到的各种环境的作用下能实现其所有预定功能、性能和(或)不被破坏的能力, 是装备的重要质量特性之一^[1]。橡胶是航空航天工业上使用的重要高分子材料, 主要用于密封、减震、绝缘、传输介质、贮油、敏感件等方面。随着航空航天技术的发展, 各种环境对橡胶的考验越来越严酷, 因此对橡胶材料性能也要求越来越高。橡胶密封技术虽不属于尖端技术, 但却是一项极其关键的技术, 往往是一个不起

眼的密封元件的失效, 可以造成价值数百万元甚至数亿元的损失, 有时还可能造成不可挽回的环境污染和人员伤害^[2]。因此, 研究橡胶密封件的环境适应性有着非常重要的意义。

1 橡胶密封件面临的不同环境特点

我国幅员辽阔, 地理、气候环境十分复杂, 气候的不断变化使导弹武器系统装备遇到的环境状况更

收稿日期: 2010-12-27

作者简介: 常新龙(1965—), 男, 河南南阳人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为失效物理与可靠性。

为恶劣,甚至面临“气象战”的威胁,而现代高技术战争的特点与军事斗争形势的变化又要求常规导弹武器系统能够全天候、全方位作战。若对常规导弹武器在特定地域作战使用时的环境适应能力没有清晰地认识,不能作出正确地预测与判断,则极有可能大大削弱常规导弹武器的作战效能。

某型导弹面临的严酷环境中对橡胶密封件有较大影响的主要有以下2种。

1.1 高原荒漠环境

高原荒漠气候具有以下特点:1)地势复杂,气候条件多变,环境条件随海拔变化明显,气温、地温的日较差和年较差大,最高气温可达45℃,最大日温差可达30℃,最大地表温度可达80℃;2)终年少雨或无雨,年降水量一般少于250mm,降水为阵性,愈向荒漠中心愈少;3)多晴天,日照时间长,风沙活动频繁,地表干燥、裸露、沙砾易被吹扬,常形成沙暴,冬季更多,空气比较干燥、稀薄,太阳辐射比较强,气温比较低。

1.2 沿海环境

沿海地区气候为海洋性气候,该气候的特点是:气温的年变化和日变化小,极值温度出现的时间也比较迟;降水量的季节分配较均匀,降水日数多、强度小;云雾频数多,湿度高,经常伴随着盐雾。以下是在琼海地区测得的气候参数,见表1^[3]。

表1 海南地区气候主要参数

Table 1 The main climatic parameters in Hainan

气候类型	地理位置			温度/℃			年平均相对湿度/%	年降雨量/mm
	东经	北纬	海拔/m	年平均	年均最高	年均最低		
湿热气候	110° 05'	19° 02'	10.0	24.8	38.2	6.1	87	1 874.0

聚物的分子链发生断裂,形成非常活跃的游离基,这些游离基进一步引起橡胶高分子链的裂解或交联,并使之发生变化,最后导致橡胶高分子材料老化变质。老化会造成橡胶材料中不可恢复的残余累积变形增加,即弹性变形降低,从而导致密封能力下降,最终造成泄漏。导弹在高原荒漠和东南沿海地区,橡胶件都会受到高温的影响,如果在高温条件下时间过长,橡胶密封就会失效。

通常在20~130℃时,橡胶氧化与温度的关系可

通过对高原荒漠和东南沿海气候的环境分析,发现影响导弹橡胶密封件的环境因素主要是温度(高低温、温度交变)、湿度、臭氧和盐雾。结合导弹发动机橡胶件与大气的接触状况对这几种环境因素引起的橡胶密封件失效展开具体分析。

2 单一环境因素对橡胶密封件失效机理的分析

导弹发动机上使用橡胶密封件的部位主要在前封头、后封头、喷管以及推力终止机构等处,如果密封失效,发动机内装药会受潮发粘甚至腐蚀,造成点火困难;也可能造成高空低气压,同样难以点火;更可能点火时发生蹿火泄火,引起灾难性事故。橡胶件在平时贮存及工作中会直接与大气中的氧气、臭氧、水分、盐雾等因素接触,而发动机装配拆卸很困难,橡胶件一经安装就不会轻易拆下替换。因此,橡胶件的耐高低温、耐介质的特性就显得尤为重要。

橡胶老化中最普遍、最重要的是热氧老化,热氧老化是一种自由基链式自催化氧化反应,橡胶的微观结构会改变,其性能也会产生相应的变化^[4]。

2.1 温度

高温是橡胶密封件老化失效的最主要因素,资料表明:温度每增加10℃,橡胶的老化速率增加2.6倍。当橡胶密封材料受到高温的刺激时,其内部高

以用Arrhenius公式表示:

$$k = A \times \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

式中: k 为氧化速度; A 为与温度无关的常数; R 为气体常数; E 为橡胶材料的活化能; T 为热力学温度。

M.Celina等认为,橡胶的老化应当用2个反应阶段来表征,一个反应阶段主导低温反应(约20~80℃),另一个反应阶段主导高温反应(约50~200℃)。2个反应阶段都遵循Arrhenius方程,其中需

要注意的是,高低温转折温度因为橡胶的配方不同而有所差异,将这2个反应速率叠加就是整个老化反应速率^[5]。

$$k_{\text{sum}} = k_1 + k_2 = A_1 \times \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) + A_2 \times \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right)$$

低温也是造成橡胶密封件失效的一个主要因素,在较低温度下,分子热运动减弱,分子链段及分子链被冻结,会逐渐失去弹性。动力系统橡胶密封材料在低温条件下,出现微裂纹的概率增加,密封腻子变硬,降低密封能力,长期在低温下贮存,会造成密封失效。研究表明:影响橡胶耐寒性的2个重要方面是玻璃化转变过程和结晶过程^[6]。导弹发动机中,橡胶密封件多用耐高温、耐寒性最好的硅橡胶,一般的高温硫化硅橡胶,脆性温度为-60℃,可在-50~200℃之间长期工作。随着温度的降低,硅橡胶的模量、拉伸强度和压缩永久变形增大,拉伸伸长率和回弹性降低,这是由于硅橡胶在低温条件下结晶引起的,一般情况下,结晶温度远高于玻璃化温度,因此结晶温度对橡胶密封件的影响更明显。这种情况在高原荒漠地区夜晚温度较低时影响极为明显。

另外,温度交变也是不可忽视的一个重要因素,在温度交变情况下使用的密封件,通常其密封度下降,使用寿命减少。温度的改变会加速密封件的老化,密封系统元件的温差使密封可靠性下降,间隙增大,导致接触压力重新分布。高原荒漠地区昼夜温差很大,因此温度交变是引起橡胶失效的一个重要原因。

2.2 湿度

湿度对橡胶的影响相对于温度较小,但也不容小觑。空气中的湿度过高,橡胶会在固体表面附着一层肉眼看不见的水膜,水膜与空气中的酸性气体(如CO₂,SO₂等)作用而具有稀酸性质。水膜中的水分子通过橡胶的毛细孔和分子间隙渗透、扩散到其内部,使其绝缘性能降低、体积膨胀变形,加速老化变质^[7]。湿度过低则会使橡胶材料放出水分,造成过分干燥甚至干裂。

当环境由干燥骤然变湿时,由于橡胶材料质地紧密,吸湿性很小而吸湿速度慢,湿气在表面凝聚形成水珠,形成凝露现象,使橡胶的氧化反应加快,促进橡胶的老化。在东南沿海地区,空气湿度很大,严

格控制湿度对于防止橡胶密封件失效至关重要。

2.3 臭氧

由于臭氧能跟橡胶的不饱和键起作用,直接氧化橡胶使之产生裂缝,其化学腐蚀大约比大气中氧气的腐蚀性高200~500倍^[8]。Burstroem发现,微量的臭氧即可对聚硫橡胶的腐蚀产生较大的影响^[9],在老化过程中,臭氧攻击橡胶分子,使橡胶膨胀,致使其表面产生裂纹。在张力作用下,对暴露在户外的制品来说,不饱和橡胶的臭氧龟裂,是气候老化中最严重的问题。

2.4 盐雾

在盐雾环境下,水蒸气会携带Na⁺,K⁺,Cl⁻等离子和氧气沿微裂纹渗入橡胶中,对裂纹产生冲刷、摩擦,使裂纹逐渐增大且加深,随着裂纹的发展,原来不连通的许多微裂纹连接成大裂纹,当几条大裂纹汇聚在添加剂颗粒处,颗粒脱落,在橡胶内形成孔洞,造成缺陷。与此同时,橡胶大分子与氧发生降解反应,内部缺陷的发展与降解反应互相促进,使橡胶力学性能降低,发生老化失效。东南沿海地区盐雾现象比较常见,橡胶密封件可能会长时间受到盐雾腐蚀从而导致失效。

以上几种环境因素对橡胶密封件的影响最为明显,然而橡胶件还面临着其他方面的影响,如振动与冲击、霉菌、虫蛀鼠咬、油腐蚀等。

除此之外,一些复合环境的叠加作用对橡胶的影响更为显著,例如高温和湿度、高温和盐雾、高温和臭氧、低温和振动冲击等,这些影响因素相互促进,更容易引起橡胶失效。因此,橡胶密封件作为导弹部件中的一个薄弱部位,应予以重视。

3 橡胶密封件环境适应性研究方案

针对以上各种环境因素对橡胶密封件的不同影响,其环境适应性的研究应当逐渐全面展开,现提出一种橡胶密封件环境适应性研究的方法。

1) 了解产品的各方面特性。可以从产品研制任务书和产品规范中得到,其内容包括产品用途、物理特性和产品保护状况等。

2) 弄清密封件的工作方式和工作环境,查找统

计其失效模式。这一环节需要调研,主要是橡胶密封件老化、破损、撕裂、切口、磨损、锻痕、裂纹、破裂、过分擦伤及变形等失效模式的发生时间。

3) 环境任务剖面分析,即在橡胶全寿命周期内,对其环境剖面或任务剖面进行剪切,确定橡胶特定失效模式下所处的环境或任务情况。

4) 根据特定环境和任务下的失效模式统计情况,对橡胶密封件进行可靠性概率分析。

5) 分析失效机理,确定失效判据。针对以上密封件失效模式的统计和环境任务剖面的建立,分析其失效机理;与此同时,还要确定橡胶失效判据,即通过对橡胶工作方式及失效模式的分析,找出力学的结构危险点,从而为橡胶的失效提供判断依据,这里推荐使用有限元进行分析查找。

6) 有针对性的对橡胶的某一特性作适当的环境适应性试验,积累部分所需数据。

7) 建立失效物理模型。通过对橡胶失效机理的分析,查询资料或根据自己积累的试验数据,建立适用于当前环境、当前任务情况下橡胶的失效物理模型。

8) 性能研究和寿命评估。利用所掌握的数据情况,对橡胶的某方面性能(主要取决于材料的工作受力情况)进行研究,找出其失效规律,并通过先前建立的失效物理模型,对其进行寿命评估,确定橡胶密封件可承受的特定环境极限值,以及在极限环境下保持正常工作能力的可承受值。

4 恶劣环境下预防橡胶密封件失效措施

针对以上环境各因素对橡胶密封件失效机理的分析以及环境适应性研究方案的提出,结合部队武器装备使用现状,提出了在恶劣条件下预防密封件失效的措施。

4.1 加强环境适应性理论研究和实验研究

从适应与打赢未来高技术局部战争、跨区域机动联合作战的需要,充分发挥常规导弹武器的综合作战效能的角度出发,加强环境适应性理论的研究是十分必要的。目前国内对此课题的研究已经逐步展开,分布面比较广,但深度还不够,较之国外还有很大的差距。应该从最基本的环境剖面、失效模式

等研究着手,对常规导弹武器研制、设计和部队作战训练与使用情况进行综合分析,切实找出装备失效的薄弱环节和失效机理,通过实验积累数据,便于后续工作的持续开展。

4.2 深化橡胶材料研究

最近30年来,我国在合成橡胶方面虽然有较大发展突破,先后研制成氟橡胶、硅橡胶、乙丙橡胶、高顺丁橡胶等新胶种。但是我国橡胶行业起步晚,底子薄,橡胶品种少、性能差、质量不稳定,而且随着其他行业的崛起,许多橡胶型号已经不适于新机使用,与国外的差距日益扩大。因此,亟需更多耐高低温、耐介质的新型橡胶材料以满足适应环境的需要。

4.3 加大橡胶密封件寿命评定研究

我国橡胶贮存和使用寿命短,严重影响了定寿延寿的研究工作,无法满足航空领域的要求。同时,在定寿研究方面缺少手段和经费支持,组织管理渠道不通,缺乏权威性。因此,应当建立必要的试验设备,完善相应的试验评定方法,开展各种试验工作,进行寿命可靠性评估并提出橡胶件使用寿命控制规范,为产品的定寿工作提供技术依据。

4.4 严格控制部队导弹贮存使用环境

装备贮存使用过程中性能的不断退化,也是部队战斗力减弱的一种潜在危险。在平时的装备使用和维护保养中,要严格按照操作规程实施;在日常的贮存时,要密切监控库房内温、湿度及其他环境因素,确保导弹尽量远离恶劣环境的侵蚀。

5 结语

随着环境因素对武器装备影响的日益明显,环境适应性的研究已逐步展开。通过对高原荒漠和沿海环境气候特点的阐述,对导弹薄弱环节橡胶密封件在各种环境因素下的失效机理进行了分析,提出了一套研究橡胶环境适应性的方案,并结合部队实际,提出了预防密封件失效的措施。

(下转第93页)



图6 暴露试验件显微图像

Fig. 6 Microscopic images of corrosion test pieces

表2 LY12CZ铝合金各试验点质量损失及地理腐蚀因子

Table 2 Weight loss of LY12C in test sites and *GCI*

试验点	1	2	3	4	5	6	7	8
质量损失/($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)	4.9	2.5	5.3	2.5	6.1	10.0	8.1	9.1
地理腐蚀因子	12	10	18	9	31	50.6	34	50

此结果表明地理腐蚀因子与腐蚀质量损失之间具有对应关系,地理腐蚀因子越大腐蚀质量损失越大。且幂系数 m, n 均大于0,从而证明了此方法的可行性。同时由于测量的参数获取方法简单,不需要对复杂的腐蚀过程进行参数化描述,具有简单易用的特点。

5 结语

通过对海洋大气环境下铝合金腐蚀起主要作用的气溶胶的产生、转移、沉降进行分析,研究了该过程中的影响因素,及各影响参数之间的函数关系,建立了具有直接物理意义的参数联合表示的地

理腐蚀因子。将地理腐蚀因子与不同试验点实验试件的腐蚀情况进行对比研究,良好的对应关系证明了用地理腐蚀因子表示大气腐蚀性的可行性。由于测试数据有限,地理腐蚀因子与腐蚀质量损失的具体函数关系没有进行明确表示,还有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 莱格拉芙C,格雷德尔T. 大气腐蚀[M].北京:化学工业出版社,2005:48—50.
- [2] COLE I S, PATERSON D A, GANTHER W D. Holistic Model for Atmospheric Corrosion Part 1—Theoretical Framework for Production, Transportation and Deposition of Marine Salts[J]. Corrosion Engineering Science and Technology, 2003, 38(2): 129—134.
- [3] 朱红嫒,郑弃非,谢水生. 万宁地区铝及铝合金不同距海点的大气腐蚀研究[J]. 稀有金属, 2002, 26(6): 456—459.
- [4] TIDBLAD J, MIKHAILOV A A, KUCERA V. Model for the Prediction of the Time of Wetness from Average Annual Data on Relative Air Humidity and Air Temperature[J]. Protection of Metals, 2000, 36(6): 533—540.

(上接第62页)

参考文献:

- [1] GJB 4239—2001, 装备环境工程通用要求[S].
- [2] 穆志韬,邢耀国. 固体发动机密封技术的研究现状与发展[J]. 机床与液压, 2004(5): 6—8.
- [3] 刘奎芳,陈洁. 橡胶在湿热和亚湿热气候大气暴露与人工加速试验相关性初步探讨[J]. 环境技术, 2001(4): 8.
- [4] 肖琰,魏伯荣,杜茂平. 橡胶加速老化试验及贮存期推算方法[J]. 合成材料老化与应用, 2007, 36(1): 40.

- [5] CELINA M, GILLEN K T. Accelerated Aging and Lifetime Prediction: Review of Non-Arrhenius Behaviour due to Two Competing Processes[D]. United States: Polymer Degradation and Stability, 2005.
- [6] 宋义虎,刘江,魏伯荣. 硅橡胶的低温性能[J]. 特种橡胶制品, 1999(3): 10—15.
- [7] 吴勋,孟涛. 地地导弹环境适应性分析[J]. 装备环境工程, 2006, 3(1): 30—33.
- [8] 陈舜娥. 橡胶的大气老化[J]. 合成材料老化与应用, 2003(1): 34.