

# 某型导弹橡胶密封件剩余贮存寿命预测

罗勇, 何建新, 赵全成, 张凯, 周堃

(西南技术工程研究所, 重庆 400039)

**摘要:** **目的** 评估预测某型进口导弹的橡胶密封件剩余贮存寿命。**方法** 通过质谱、红外光谱和能谱等理化分析方法确定橡胶密封件主体材质, 通过热重分析确定热老化试验温度条件, 设计压缩工装模拟弹体实际密封结构, 开展4个温度条件下的加速热老化试验。**结果** 材质分析确定橡胶密封件为丁苯橡胶, 热老化试验获取了该材料在贮存温度下的压缩永久变形与贮存时间的老化动力学方程。**结论** 25℃条件下该橡胶密封件的剩余贮存寿命为5.8年。

**关键词:** 密封件; 热氧老化; 剩余贮存寿命

**DOI:** 10.7643/issn.1672-9242.2014.04.003

**中图分类号:** TJ760.6 **文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-9242(2014)04-0012-04

## Prediction of Remaining Shelf-life for a Missile Rubber Sealing Material

LUO Yong, HE Jian-xin, ZHAO Quan-cheng, ZHANG Kai, ZHOU Kun

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

**ABSTRACT: Objective** To predict the remaining shelf-life for a missile rubber sealing material based on the thermal aging method. **Methods** The rubber material was analyzed by MS, FTIR, EDS, and XRD, the temperature conditions were determined through thermogravimetric analysis, and clamp setting was designed to simulate the actual sealing structure of the missile, to conduct the accelerated thermal aging under four temperature conditions. **Results** The rubber material was styrene butadiene rubber, and the aging dynamics equation of permanent compressive deformation and storage time at the storage temperature of this material was established. **Conclusion** The remaining shelf-life was predicted to be 5.8 a at 25℃.

**KEY WORDS:** sealing material; thermal aging; remaining shelf-life

导弹装备在贮存过程中, 橡胶密封材料是最早、最容易出现老化问题的材料之一, 橡胶密封件是决定装备贮存寿命的关键元件<sup>[1-3]</sup>。针对橡胶密封件

的贮存寿命, 已经开展了很多的研究工作<sup>[4-8]</sup>。某型导弹为进口型号, 设计定型其贮存寿命为  $N$  年, 目前处于超期服役状态, 需要对其开展剩余贮存寿

收稿日期: 2014-06-30; 修订日期: 2014-07-08

Received: 2014-06-30; Revised: 2014-07-08

作者简介: 罗勇(1973—), 男, 重庆人, 高级工程师, 主要研究方向为环境适应性试验与评价技术。

**Biography:** LUO Yong(1973—), Male, from Chongqing, Senior engineer, Research focus: environment adaption test and evaluation.

**通讯作者:** 何建新(1981—), 男, 湖北麻城人, 高级工程师, 主要研究方向为环境试验与环境适应性评价。

**Corresponding author:** HE Jian-xin(1981—), Male, from Macheng, Hubei, Senior engineer, Research focus: environment adaption test and evaluation.

命的评估工作。通过整弹薄弱环节的筛选,文中橡胶密封件被确定为重点关注的薄弱环节之一。基于 Arrhenius 方程开展热老化试验评估橡胶材料贮存寿命案例较多,文中也基于这一基本原理开展评估工作,但实际工作中存在对象材质信息缺失、样本量少等难点,需逐一解决。

## 1 试验

### 1.1 试验样品

试验样品 O 型圈密封件为实际贮存  $N$  年的某型导弹拆解件,单发导弹装配密封件 1 件,试验评估工作使用拆解 3 发导弹获得的 3 件密封件。一般开展热老化试验,要求温度条件不少于 4 个,单个温度条件平行样不少于 3 件。文中热老化试验选取 4 个温度条件,每个温度条件 1 套压缩工装,但由于密封件样品量少,将单个贮存  $N$  年拆解 O 型圈密封件均分剪为 4 段,单个压缩工装装配 3 段。压缩工装按弹上实际密封装配结构尺寸测量结果进行设计,密封件为径向压缩,压缩率为 11%,如图 1 所示。

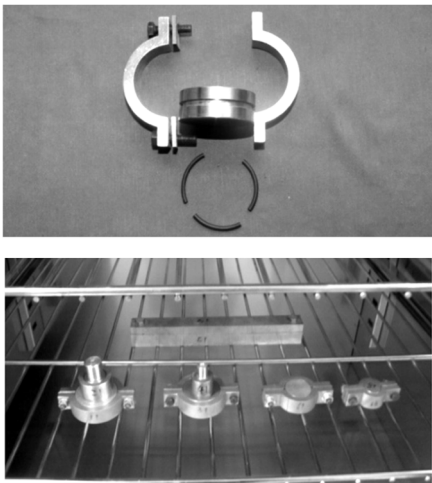


图 1 试验样品及压缩工装

Fig. 1 Rubber sample and clamp setting

### 1.2 试验设备

老化试验设备为 CS101-3EB 型热老化试验箱,温度误差为  $\pm 1$  °C,使用螺旋测微器测量密封件径向宽度,精度为 0.001 mm。

### 1.3 试验原理

橡胶材料在老化过程中,压缩永久变形率  $\varepsilon$  与老化时间  $\tau$  的关系,一般用式(1)来描述<sup>[6]</sup>:

$$\varepsilon = B e^{-K\tau^\alpha} \quad (1)$$

式中: $\varepsilon$  为时间  $\tau$  的压缩永久变形率,对压缩永久变形保留率为  $(1-\varepsilon)$ ;  $\tau$  为老化时间,  $d$ ;  $K$  为与温度有关的性能变化速率常数,  $d^{-1}$ ;  $B$  为试验常数;  $\alpha$  为常数,  $0 < \alpha \leq 1$ 。

按照性能与老化时间的关系,可求得性能变化的速率常数  $K$ ,且在一定温度范围内,老化速率常数  $K$  与热力学温度  $T$  的关系符合 Arrhenius 方程,如式(2)所示:

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

式中: $T$  为老化温度,  $K$ ;  $E$  为表面活化能,  $J/mol$ ;  $A$  为频率因子,  $d^{-1}$ ;  $R$  为气体常数,  $J/(K \cdot mol)$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材质分析结果

经气相色谱-质谱分析,检出试样中有丁二烯- $\alpha$  甲基苯乙烯共聚物、六乙基环三硅氧烷、硬脂酸、癸二酸二丁酯、防老剂 D 和邻苯二甲酸二辛酯等 6 种组分,同时红外光谱分析结果与丁苯橡胶谱图一致,因此确定密封件为丁苯橡胶。

取少量灼烧残渣经溴化钾压片后,进行红外光谱分析,该谱图结果显示,灰分中含有滑石粉、含硅化合物和少量硫酸钙。结合能谱图及 X 射线衍射谱图分析,确定样品中还含有氧化锌和硅酸锌两种无机添加剂,材质分析结果见表 1。密封件原始材

表 1 材质分析组分分析结果

Table 1 Results of composition analysis

组分	成分	质量分数/%	备注
	丁二烯- $\alpha$ 甲基苯乙烯共聚物	95.0	
	六乙基环三硅氧烷	0.4	有机组分相对含量
有机组分	硬脂酸	0.6	
	癸二酸二丁酯	1.9	无机组分含量
	防老剂 D	1.2	
	邻苯二甲酸二辛酯	0.4	
无机组分	硫酸钙+滑石粉+氧化锌+硅酸锌	4.3	灰分含量

质信息缺失,通过材质分析确定密封件为丁苯橡胶,并给出了主要组分相对含量,为型号延寿措施过程中选材提供了支撑,同时也积累了丁苯橡胶长期贮存老化性能数据。

## 2.2 热重分析结果和热老化试验温度条件

取少量密封件试样进行热重测试,测试结果如图2所示,分解温度在450℃左右。试样在150℃左右出现失重趋势(质量损失率为0.05%),表明其在150℃时,试样的某些组分出现了分解,因此开展其加速热老化试验的最高温度不宜超过150℃。

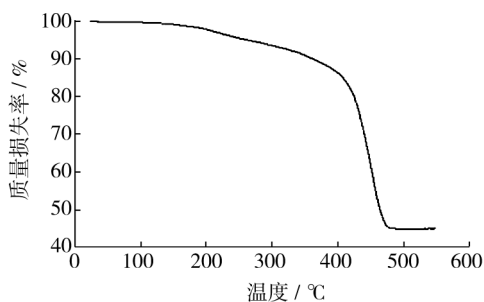


图2 热重曲线  
Fig.2 DSC curve

通过开展热老化预试验确定最高试验温度条件,具体试验方法是:选定温度条件下试样在模拟压缩工装中热老化试验24h后的压缩永久变形率不超过20%。第1次预试验温度取150℃,24h后压缩永久变形率远大于20%,第2次选取120℃试验结果仍不满足预期要求,最终通过开展第3次预试验选定100℃作为最高试验温度条件,其他3个温度条件依次取90,80和70℃。

## 2.3 热老化试验结果

表2给出了为压缩永久变形率 $\varepsilon$ 与老化时间 $\tau$ 的试验数据,从表2中试验数据可以看出,各试验温度下试样的压缩永久变形保留率 $(1-\varepsilon)$ 随 $\tau$ 的增加而单调递减。

利用已有 Matlab 程序对老化试验数据进行处理<sup>[9]</sup>,计算得出 $\alpha$ 常数为0.56,同时给出了各试验温度下的拟合方程及相关系数,见表3。常规利用橡胶柱开展热老化试验数据规律性一般比较好<sup>[5-8]</sup>,实测数据点与趋势线相吻合。文中试样特

殊,实测数据点相对趋势线有一定波动,如图3所示,但试验结果总体较理想。

表2 密封件加速老化试验数据

Table 2 Accelerated aging test data for the sealing rubber

老化时间 $\tau/d$	$1-\varepsilon$ ( $\varepsilon$ 为压缩永久变形率)			
	70℃	80℃	90℃	100℃
0	1.000	1.000	1.000	1.000
1	0.930	0.904	0.664	0.700
2	—	0.756	0.554	0.628
3	0.758	0.684	0.411	0.348
5	0.679	0.599	0.367	0.315
7	0.492	0.370	0.236	0.186
11	—	0.302	—	—
15	0.379	0.309	0.212	0.105
20	0.352	0.296	0.192	0.036
25	0.300	0.250	0.161	—

表3 密封件压缩永久变形与时间拟合方程

Table 3 Fitting equation of permanent compressive deformation of the rubber material and time

温度/℃	拟合方程	相关系数 $r$
70	$1-\varepsilon = 1.0659\exp(-0.2133\tau^{0.56})$	-0.9855
80	$1-\varepsilon = 1.0274\exp(-0.2540\tau^{0.56})$	-0.9590
90	$1-\varepsilon = 0.8096\exp(-0.2900\tau^{0.56})$	-0.9587
100	$1-\varepsilon = 1.2161\exp(-0.6027\tau^{0.56})$	-0.9816

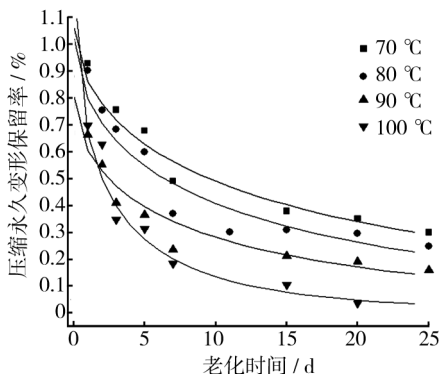


图3 密封件压缩永久变形与时间拟合曲线

Fig.3 Fitting curve of permanent compressive deformation of the rubber material and time

根据4个温度下密封件压缩永久变形率的试验数据,拟合得到4个温度下的性能变化速率常数 $K$ 值分别为0.2133,0.2540,0.2900和0.6027。根据

4 个温度下的  $K$  值及式(2), 可以外推得到贮存温度为 25 °C 的条件下性能变化速率常数  $K$  值为 0.0312, 从而得到贮存温度条件下表征密封件压缩永久变形性能随时间变化关系, 见式(3)。

$$1-\varepsilon=1.0297\exp(-0.0312\tau^{0.56}) \quad (3)$$

## 2.4 剩余贮存寿命

加速老化试验数据处理后得到贮存温度条件下压缩永久变形率与贮存时间的老化动力学方程, 给定压缩永久变形率失效临界值, 经公式(3) 计算可得到密封件的剩余贮存寿命。

评估工作在开展密封件模拟压缩工装老化试验的同时, 还在 90 °C 下同步开展了部件老化试验, 部件可以进行气密性功能验证试验。部件老化若干天后, 密封件压缩永久变形保留率仅 10.6%, 但部件气密检验仍未失效。一般在无法给定确切失效临界值条件下取值 50% 的工程应用较多, 10% 左右压缩永久变形保留率作为失效临界值的工程应用存在较大风险。文中部件气密未失效原因主要有两点: 一是气密压力要求不高; 二是装配中密封件表面涂有较多润滑脂, 具有一定密封和减缓热氧老化作用。文中取压缩永久变形保留率 10.6% 作为失效临界值, 置信度为 95%, 经公式(3) 计算得到剩余贮存寿命 5.8 年。

## 3 结语

针对某型超期贮存的进口导弹橡胶密封件开展剩余贮存寿命预测研究, 通过理化分析手段确定橡胶密封件材质为丁苯橡胶, 热老化试验失效临界值取压缩永久变形保留率为 10.6%, 得到剩余贮存寿命为 5.8 年, 试验结果为型号二次定寿及延寿措施实施提供数据支撑。

## 参考文献:

[1] 周堃. 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—4.  
ZHOU Kun. Prediction Techniques for Storage Life of

Missiles [J]. Equipment Environmental Engineering, 2005, 2(2): 6—4.

- [2] 周堃. 阿伦尼乌斯公式在弹箭贮存寿命评估中的应用[J]. 装备环境工程, 2011, 8(4): 1—4.  
ZHOU Kun. Application of Arrhenius Equation in Storage Life Evaluation of Ammunition [J]. Equipment Environmental Engineering, 2011, 8(4): 1—4.
- [3] 高晓敏. 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—86  
GAO Xiao-min. Review and Suggestions for Storage Life Prediction Methods of Rubber[J]. Polymer Bulletin, 2010(2): 80—86.
- [4] 王春晖. 航空导弹贮存期寿命分析[J]. 装备环境工程, 2011, 8(4): 68—72.  
WANG Chun-hui. Storage Life Analysis of Aircraft Missile [J]. Equipment Environmental Engineering, 2011, 8(4): 68—72.
- [5] 韩建立. 导弹橡胶密封件寿命预测方法[J]. 海军航空工程学院学报, 2013, 28(2): 172—176.  
HAN Jian-li. Life Prediction Method for Rubber Seal of Missiles [J]. Journal of Naval Aeronautical and Astronautical University, 2013, 28(2): 172—176.
- [6] 周漪. 某弹用硅橡胶密封材料贮存寿命预测[J]. 装备环境工程, 2010, 7(5): 65—68.  
ZHOU Yi. Prediction of Storage Life of Silicone-Rubber Sealing Material [J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 7(5): 65—68.
- [7] 解红雨. 硅橡胶密封件随弹贮存老化分析及寿命预估[J]. 装备环境工程, 2011, 8(6): 15—18.  
XIE Hong-yu. Analysis and Prediction of On-missile Storage Life of Silicone-rubber Sealing Material [J]. Equipment Environmental Engineering, 2011, 8(6): 15—18.
- [8] 张生鹏. 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. Storage Accelerated Aging Test and Life Prediction of Rubber Vibration Isolator [J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 7(5): 24—28.
- [9] 何建新. 基于 Matlab 编程实现 Arrhenius 模型寿命预测[J]. 装备环境工程, 2013, 10(3): 87—90.  
HE Jian-xin. Life Prediction Based on Arrhenius Model with Matlab Programming [J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(3): 87—90.