

某型直升机主减速器橡胶密封圈老化机理分析

李健¹, 吴云章², 石金大², 高蒙³, 李昌范², 吴勇²

(1.陆军航空兵学院, 北京 101121; 2.陆军航空兵研究所, 北京 101121; 3.北京航空材料研究院
航空材料先进腐蚀与防护航空科技重点实验室, 北京 100095)

摘要: **目的** 揭示某型直升机主减速器橡胶密封圈的老化机理。**方法** 根据直升机主减速器橡胶密封圈正常使用和库存环境条件, 采用加速老化试验方法模拟橡胶密封圈在库存条件下的老化历程, 采用傅里叶红外光谱 (FTIR)、X 射线光电子能谱 (XPS)、热重分析 (TG/TGA) 等方法对加速老化后的橡胶密封圈理化性能进行测试, 并选取某型主减速器库存 13 年的橡胶密封圈及大修拆下的橡胶密封圈进行相关测试。**结果** FX-4 和 FX-17 密封胶圈在热空气老化试验过程中聚合物基团变化一致, F 元素和 O 元素的电子结合能几乎没有变化。**结论** 老化前后橡胶中各键的化学结构没有发生明显变化, FX-17 胶料的耐温性略好于 FX-4 胶料。

关键词: 某型直升机; 主减速器; 橡胶密封圈; 加速老化试验; 老化机理

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2020.06.015

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2020)06-0095-06

Aging Mechanism of Rubber Seal Ring in Helicopter Main Reducer

LI Jian¹, WU Yun-zhang², SHI Jin-da², GAO Meng³, LI Chang-fan², WU Yong²

(1. Army Aviation College, Beijing 101121, China; 2. Army Aviation Research Institute, Beijing 101121, China;
3. Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Corrosion and Protection for Aviation Material,
Beijing Institute of Aeronautical Material, Beijing 100095, China)

ABSTRACT: This paper aims to reveal the aging mechanism of a certain type helicopter main reducer's rubber seal ring. According to the environment conditions of normal use and stock of helicopter main reducer's rubber seal ring, the accelerated aging test method was adopted to simulate the aging process of the rubber sealing ring. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectrometric (XPS) and thermogravimetric analysis (TG/TGA) were adopted to test the physical and chemical properties of the rubber sealing ring after the accelerated aging test. A rubber seal ring with 13 years' inventory of main reducer and the rubber seal ring removed from the overhaul were tested. The polymer groups of FX-4 and FX-17 rubber sealing ring changed uniformly during accelerated aging test. The electron binding energy of F and O was almost unchanged. The chemical structure of the bonds in rubber does not change obviously. The temperature resistance of FX-17 is slightly better than that of FX-4.

KEY WORDS: helicopter of certain type; main reducer; rubber seal ring; accelerated aging test; aging mechanism

收稿日期: 2020-03-08; 修订日期: 2020-04-23

Received: 2020-03-08; Revised: 2020-04-23

作者简介: 李健 (1974—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为直升机日历寿命和可靠性。

Biography: LI Jian (1974—), Male, Master, Senior engineer, Research focus: helicopter calendar life and reliability.

氟橡胶作为常见航空非金属材料,主要安装在航材内部,多为密封件。在现有库存环境条件以及包装完好的条件下,航材备件中的金属材料一般不会发生腐蚀。航材备件中的橡胶件在温度和载荷作用下的老化对航材库存寿命、使用寿命、维护工作、大修工作起决定作用。库存状态下,橡胶件主要安装在航材内部,主要影响因素有温度、湿度、载荷和介质(如油液)^[1]。温度为航材库内室温;湿度为航材包装内湿度,需要测量或分析;载荷为因装配引起的拉伸、压力、弯曲等载荷;介质则是根据非金属件的装配及使用要求是否浸泡在油液、气氛等环境中。装机状态下,影响橡胶件老化的主要因素也是温度、湿度、载荷和介质。此时温度主要包括直升机停放时的环境温度和工作时的介质温度。环境温度受部队直升机停放条件的影响,可分为机库停放和露天停放。机库停放需要根据机库条件,将环境温度折算为库内温度;露天停放需要考虑太阳辐射情况下地表温度对直升机机体的加温作用。

了解橡胶密封材料的老化性能,及贮存寿命预测方法,可为橡胶密封材料交付产品确定保险期(寿命)而提供依据^[2-4]。常见的橡胶老化性能的主要分析方法有热分析、核磁共振和傅立叶转换红外光谱等^[5-7]。

某型直升机主减橡胶件主要是氟橡胶制作的密封件。从材料角度讲,氟橡胶耐老化性能非常好。俄罗斯推荐主减速器使用的 ИРЛ-1287 (TY 380051166—87《航空零件用橡胶胶料》)推荐日历寿命为15~20年(包含使用和储存)。国内氟橡胶 FX-4 和 FX-17 的日历寿命非常长,与俄罗斯产品相当,材料安全裕度大。从功能角度讲,橡胶密封件主要是 O 形胶圈,密封原理是橡胶承受压缩应力而产生弹性变形,消除密封间隙,达到密封的目的。其故障模式是橡胶材料老化后永久变形和弹力降低,无法消除密封间隙,导致渗漏。

基于生胶材料和标准试验件的老化机理研究较多,通常利用实验室开展加速老化试验,然后分析其老化机理^[8-10],再进行寿命预测^[11-12]。文中主要针对 O 形橡胶密封件开展老化机理分析。

1 试验

1.1 试验件设计

为了模拟 O 形胶圈的装配关系,试验夹具由试样底板、压板和紧固螺栓等几部分组成,并在试样底板上开有方形槽,如图 1 所示。老化试验件安装在试样底板的凹槽内,每套试验夹具可安装 5 件加速老化试验的平行样。试验要求试样底板和压板两面的平行度不大于 0.01 mm,试样底板凹槽的宽度与上述 O 形胶圈的凹槽宽度保持一致,试样底板凹槽的深度则根据具体的初始压缩率定为 20%,凹槽的尺寸偏差一

般不大于 ± 0.01 mm,其他技术要求参考 HB 5235 的相关规定。然后连同夹具一起放入加速老化试验箱内进行试验。



图 1 试验夹具的实物照片

Fig.1 Physical picture of the test fixture

1.2 加速老化试验方法及试验条件确定

某型直升机主减速器正常使用时,温度为 50~80 °C,最高不超过 90 °C。振动加速度约为 0.1 g,橡胶件体积小、质量轻,为非承力件,由振动引起的载荷远小于装配载荷。油膜隔绝了外部空气进入。库存时,主减速器温度在 30 °C 以下,油封后无湿度。新主减速器橡胶密封件使用 ИРЛ-1287 氟橡胶,该氟橡胶对应国内牌号为 FX-17,大修后主减速器橡胶密封件使用 FX-4 氟橡胶。

根据实际使用时间,FX-4 和 FX-17 两种橡胶密封圈分别经历 80 (90 d)、100 (85 d)、120 (80 d)、150 (70 d)、200 °C (70 d) 的加速老化试验,每隔 10 d 取一次样(平行样 5 件)。

1.3 理化性能测试方法

1) 傅里叶红外光谱 (FTIR)。采用美国 Nicolet 公司的 Magna 750 型红外光谱仪,对经历老化试验的 FX-4 和 FX-17 两种典型橡胶密封件,各取微量样品进行红外光谱分析,光谱波长范围为 400~4000 cm^{-1} 。

2) X 射线光电子能谱 (XPS)。采用岛津的 AXIS ULTRA^{DLD} 型 X 射线光电子能谱仪,对经历老化试验的两种典型橡胶密封件,从样品表面取微量进行 X 射线光电子能谱分析。X 射线源为单色 Al 靶, $\text{AlK}\alpha$ $h\nu=1486.6$ eV,核电校准基准元素为 C(1s)284.8 eV。

3) 热重分析 (TG/TGA)。采用德国耐驰公司的 STA 449F3 型热重分析仪,对两种典型橡胶密封件各取微量进行热重分析,温度范围从室温到 600 °C,升温速率为 5 °C/min,气氛为空气。

1.4 红外光谱对比测试

某主减速器(贮存 13 年)拆下的 2267A-107-2、2267A-112-2、2267A-113-2、2267A-114-2、2267A-128-2、2267A-142-2 等型号的 ИРЛ-1287 密封圈与 FX-17 密封胶圈(未老化)的红外光谱对比如图 2 所示。由图 2 可知,FX-17 与 ИРЛ-1287 的峰值有所不同,但在 1000~1200 cm^{-1} 处呈现的均为 C—F 特征吸收峰。

虽然未能获得 ИРЛ-1287 密封圈装配之前的红外分析结果,但从分析结果来看,没有特征吸收峰消失或出现,拆下的 ИРЛ-1287 密封圈的老化现象并不显著。

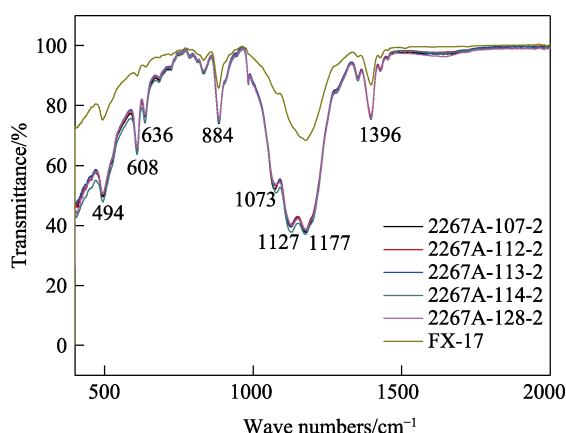


图 2 大修拆下的 ИРЛ-1287 密封圈与 FX-17 (未老化) 的红外光谱对比

Fig.2 Comparison of infrared absorption spectrum between ИРЛ-1287 rubber seal ring removed in overhaul and FX-17 (without aging)

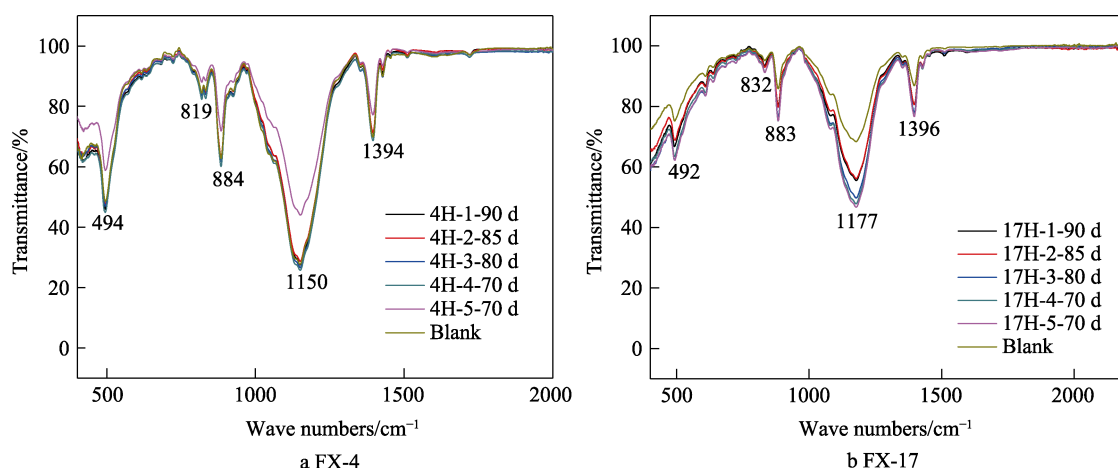


图 3 两种密封胶圈在不同温度老化试验后的红外吸收光谱

Fig.3 Infrared absorption spectrum of two kinds of rubber seal ring after aging tests at different temperatures

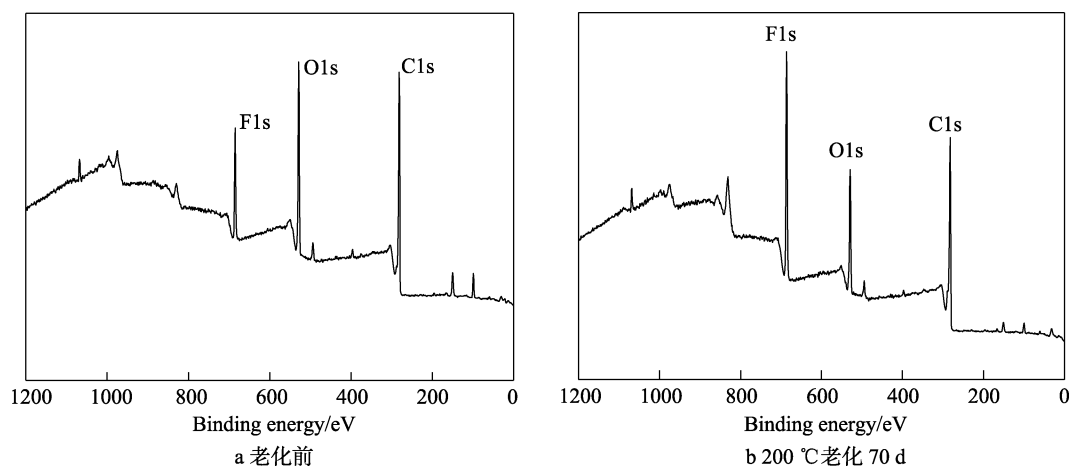


图 4 FX-4 密封胶圈在老化试验前后的 X 射线光电子能谱

Fig.4 X-ray photoelectron spectroscopy of FX-4 rubber seal ring (a) before and (b) after aging tests

2 试验结果

2.1 傅里叶红外光谱

由图 3 分析可知, FX-4 和 FX-17 均在 $1150 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 处呈现出又强又宽的 C—F 特征吸收峰, 在 1400 、 800 cm^{-1} 处则呈现出 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 的特征吸收峰。图 3 中, 当 FX-4 和 FX-17 密封胶圈经历不同温度点的热空气老化前后, 没有特征吸收峰消失或出现, 只是特征基团的吸收 (或透过) 强度出现变化 (如 800 、 1200 、 1400 cm^{-1} 处的特征吸收峰均没有发生明显的变化)。

2.2 X 射线光电子能谱

FX-4 密封胶圈在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 热空气老化 (70 d) 前后的 X 射线光电子能谱如图 4 所示。由图 4 可知, FX-4 经过老化试验后, F1s 峰的强度有所增强, 而 O1s 峰的强度有所减弱。这反映出 FX-4 密封胶圈与氧气发生反应的程度并不显著。

在不同温度点热空气老化前后, FX-4 密封胶圈表面 F 元素和 O 元素的 X 射线光电子能谱如图 5 所示。可以看出, F、O 元素在不同温度点老化后, 其电子结

合能与老化前几乎没有变化, 分别在 684、529 eV 左右。这说明热空气老化前后橡胶中各键的化学结构没有发生明显变化。

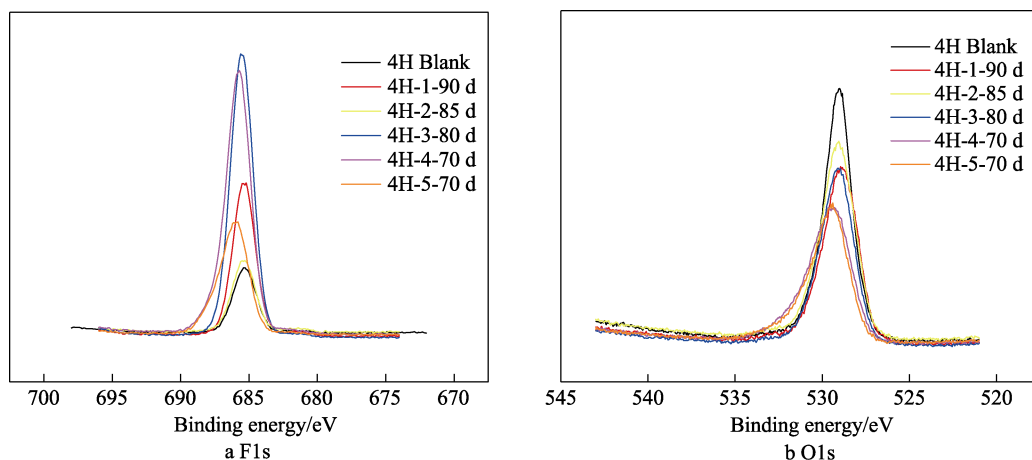


图 5 FX-4 密封胶圈在不同温度的老化试验后的 F1s 和 O1s

Fig.5 F1s and O1s of FX-4 rubber seal ring after aging tests at different temperatures

FX-17 密封胶圈在 200 °C 热空气老化 (70 d) 前后的 X 射线光电子能谱如图 6 所示。由图 6 可知, FX-17 经过老化试验后, F1s 峰的强度没有变化, 而 O1s 峰的强度有所减弱, 这反映出 FX-17 密封胶圈与氧气发生反应的程度并不显著。

FX-17 密封胶圈在不同温度点热空气老化前后, 表面 F 元素和 O 元素的 X 射线光电子能谱如图 7 所示。可以看出, F、O 元素在不同温度点老化后, 其电子结合能与老化前几乎没有变化, 分别在 684、529 eV 左右。这说明热空气老化前后橡胶中各键的化学结构没

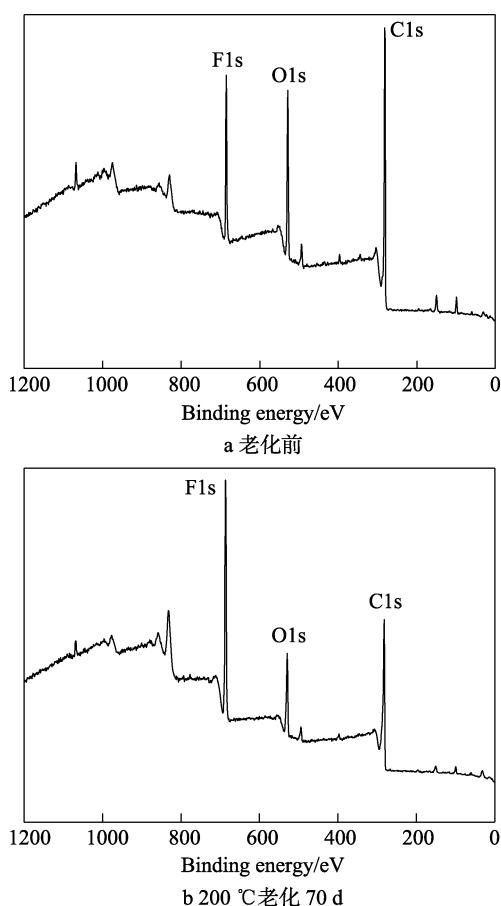


图 6 FX-17 密封胶圈在老化试验前的 X 射线光电子能谱
Fig.6 X-ray photoelectron spectroscopy of FX-17 rubber seal ring (a) before and (b) after aging tests

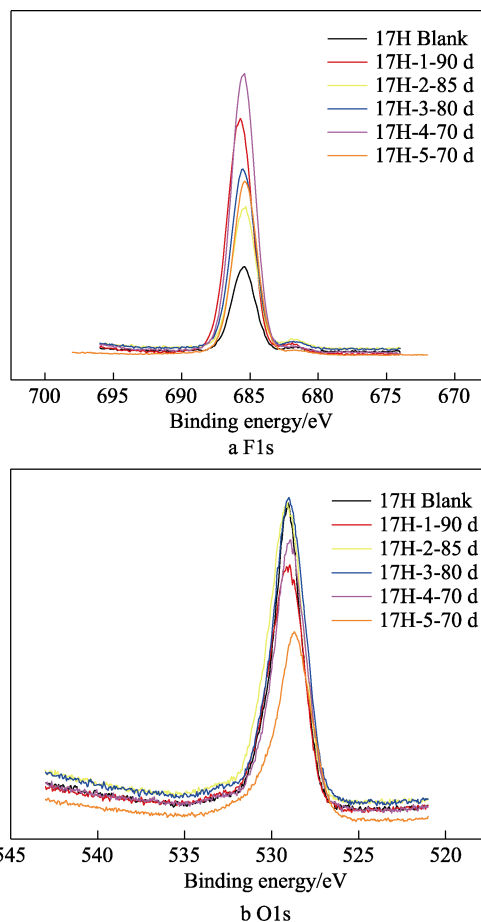


图 7 FX-17 密封胶圈在不同温度的老化试验后的 F1s 和 O1s
Fig.7 F1s and O1s of FX-17 rubber seal ring after aging tests at different temperatures

有发生明显变化。

2.3 热重分析

FX-4 和 FX-17 胶料的热重分析曲线如图 8 所示。由图 8a 可知,FX-4 密封胶圈在温度低于 320 ℃ 以下时,胶料的质量损失较小,不到 5%;当温度超过 417.6 ℃ 时,质量损失速率开始显著增加;到达 600 ℃ 时,质量损失率达到 90.24%。由图 8b 可知,FX-17 密封胶圈在温度低于 419.2 ℃ 时,胶料的质量损失较小,不到 5%;当温度超过 419.2 ℃ 时,质量损失速率开始显著增加;到达 600 ℃ 时,质量损失率达到 61.21%。

2.4 压缩永久变形率

针对贮存 13 年拆下的 5 件密封圈,测量其压缩后的轴向厚度。因前期未能获得该批次大修拆下密封圈装配前的初始轴向厚度以及装配时压缩率的真实数据,故以初始轴向厚度的名义值上限作为 H_0 ,以压缩时轴向厚度名义值上限作为 H_x ,根据公式 $\varepsilon=(H_0-H_t)/(H_0-H_x) \times 100\%$ 计算大修拆下的密封圈的压缩永久变形率,数据见表 1。结果表明,大修拆下的密封圈的压缩永久变形率最大为 20.4%,即大修拆下的密封件在存贮 13 年后,仍在有效的日历寿命周期内。

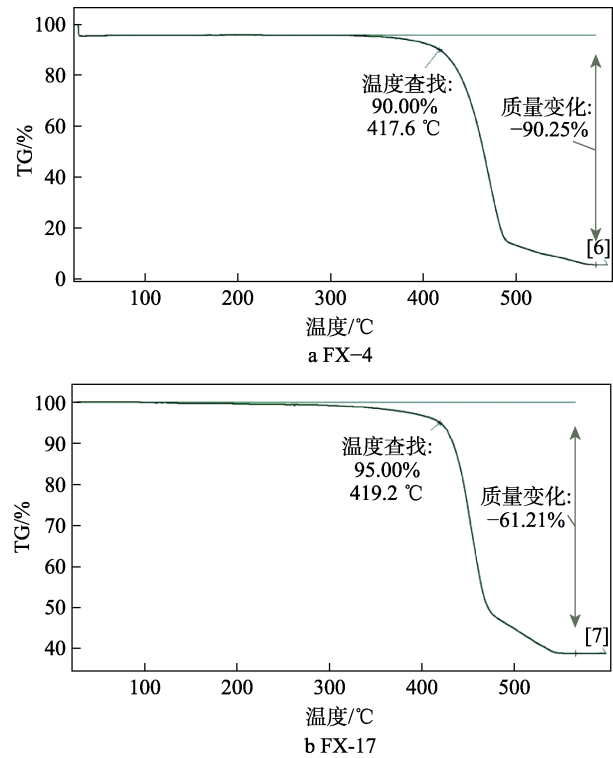


图 8 两种密封胶圈胶料的热重分析曲线
Fig.8 Thermogravimetric analysis curve of two kinds of rubber seal ring sealant compound

表 1 大修拆下的 ИРЛ-1287 密封圈压缩永久变形率

Tab.1 Permanent compression deformation rate of ИРЛ-1287 rubber seal ring removed in overhaul

试样编号	初始轴向厚度 H_0 (名义值)/mm	压缩时轴向厚度 H_x (名义值)/mm	压缩后轴向厚度 H_t /mm	压缩永久 变形率/%
2267A-107-2	5.7 (-0.15~+0.3)	5.06~5.1	5.82	20.4
2267A-112-2	5.7 (-0.15~+0.3)	5.06~5.1	5.82	20.1
2267A-113-2	5.7 (-0.15~+0.3)	5.06~5.1	5.92	9.4
2267A-114-2	5.7 (-0.15~+0.3)	5.06~5.1	5.90	11.7
2267A-128-2	5.7 (-0.15~+0.3)	5.06~5.1	5.92	9.2

3 结论

- 1) 该主减速器两种典型橡胶密封材料在使用过程中聚合物基团变化一致,老化现象并不显著。
- 2) 通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 检验典型橡胶密封件表面或内部本体经受老化作用后的结构和表面能变化,两种橡胶件在热空气老化前后各键的化学结构没有发生明显变化。
- 3) FX-17 胶料的耐温性略好于 FX-4 胶料,主减速器的典型橡胶密封件在使用温度范围内发生稳定热氧老化反应。
- 4) 主减速器拆下的 ИРЛ-1287 密封圈的老化现象并不显著,存贮 13 年后,仍在有效的日历寿命周期内。

参考文献:

[1] 王云英,孙旭,范金娟,等.密封级氟橡胶在两种航空油液中耐 150 ℃ 高温试验研究[J].失效分析与预防,2015,10(4): 212-216.

WANG Yun-ying, SUN Xu, FAN Jin-juan, et al. Study on 150 ℃ High-temperature Oil Medium-resistance for Seal-grade Fluoroelastomer[J]. Failure Analysis and Prevention, 2015, 10(4): 212-216.

[2] 高晓敏, 张晓华. 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, 23(2): 80-87.

GAO Xiao-min, ZHANG Xiao-hua. Review and Suggestions for Storage Life Prediction Methods of Rubber[J]. Polymer Bulletin, 2010, 23(2): 80-87.

[3] 王树浩, 丁孝均, 赵云峰. 空气和液压油环境中氟橡胶老化性能研究[J]. 宇航材料工艺, 2018, 48(4): 56-59.

WANG Shu-hao, DING Xiao-jun, ZHAO Yun-feng. Ag-ing Properties of Fluoroelastomer in Medium Environ-men[J]. Aerospace Materials & Technology, 2018, 48(4): 56-59.

[4] 刘佩凤, 韩铭, 唐保强. 不同橡胶加速退化规律差异性

- 分析[J]. 环境技术, 2019, 37(5): 44-48.
- LIU Pei-feng, HAN Ming, TANG Bao-qiang. Difference Analysis of Different Rubber Accelerated Degradation Laws[J]. Environmental Technology, 2019, 37(5): 44-48.
- [5] 刘振海. 热分析导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991.
- LIU Zhen-hai. Introduction to Thermal Analysis[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1991.
- [6] 肖琐, 魏伯荣, 刘郁杨, 等. 橡胶老化研究的方法[J]. 合成材料老化与应用, 2007, 36(4): 34-38.
- XIAO Suo, WEI Bo-rong, LIU Yu-yang, et al. Method of Rubber Aging Researching[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2007, 36(4): 34-38 (in Chinese).
- [7] 郑静, 向科伟, 黄光速. 红外光谱研究丁基橡胶老化机理及寿命预测[J]. 宇航材料工艺, 2013, 43(1): 89-92.
- ZHENG Jing, XIANG Ke-wei, HUANG Guang-su. Aging Mechanism and Lifetime Prediction of Butyl Rubber Using FTIR Techniques[J]. Aerospace Materials & Technology, 2013, 43(1): 89-92.
- [8] 李丽远, 杨飞虎, 刘军, 等. 基于热空气老化法的橡胶减振器寿命评估[J]. 环境技术, 2018, 36(4): 71-74.
- LI Li-yuan, YANG Fei-hu, LIU Jun, et al. Life Prediction of Rubber Shock Absorber Based on Hot Air Aging Test Method[J]. Environmental Technology, 2018, 36(4): 71-74.
- [9] 丁国芳, 周安伟, 石耀刚, 等. 丁基橡胶阻尼材料的耐热空气老化性能及老化机理研究[J]. 橡胶工业, 2016, 63(4): 202-205.
- DING Guo-fang, ZHOU An-wei, SHI Yao-gang, et al. Study on Hot Air Aging Properties and Aging Mechanism of IIR Damping Materials[J]. China Rubber Industry, 2016, 63(4): 202-205.
- [10] 刘佩风, 杨学印, 牛建朝, 等. 可靠性试验中橡胶减振器性能变化规律研究[J]. 环境技术, 2018, 36(5): 52-57.
- LIU Pei-feng, YANG Xue-yin, NIU Jian-chao, et al. Research on Changing Laws of Rubber Damper Performance in Reliability Test[J]. Environmental Technology, 2018, 36(5): 52-57.
- [11] 刘晓丹, 谢俊杰, 冯志新, 等. 橡胶材料加速老化试验与寿命预测方法研究进展[J]. 合成材料老化与应用, 2014, 43(1): 69-73.
- LIU Xiao-dan, XIE Jun-jie, FENG Zhi-xin, et al. Research Progress on Accelerated Aging and Life Prediction Method for Rubber Material[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2014, 43(1): 69-73.
- [12] 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 Missile[J]. Equipment Environmental Engineering, 2005, 2(2): 6-11.
- [13] 张凯, 周堃, 何建新. 一种橡胶密封圈的剩余贮存寿命评估方法[J]. 装备环境工程, 2018, 15(4): 95-97.
- ZHANG Kai, ZHOU Kun, HE Jian-xin. Assessment Method for Residual Storage Life of Rubber Sealing Ring[J]. Equipment Environmental Engineering, 2018, 15(4): 95-97.