

技术报道

固体火箭发动机用橡胶制品

加速老化试验研究

荣 先 成

(航空航天部41所)

摘要: 固体火箭发动机用橡胶制品是导弹系统的重要零件,其可靠工作的期限和贮存期是固体火箭发动机定型的重要依据之一。文中讨论了橡胶制品的自然老化与加速老化的特点,介绍了固体火箭发动机用橡胶制品加速老化试验的方法和步骤,并给出了试验结果与结论。

主题词: 橡胶,密封,老化试验,加速寿命试验,固体火箭发动机

ACCELERATED AGEING TEST OF THE RUBBER PRODUCT USED IN SOLID ROCKET MOTOR

Rong Xiancheng

(The 41st Research Institute)

Abstract: Rubber product used in solid rocket motor is an important part of missile system. The storage time for reliable work is one of important parameters in finalizing the design of solid rocket motor. In this paper, the characteristics of natural and accelerated aging of rubber product is discussed. Also, the method and procedure of accelerated ageing tests and the test results are presented.

Keywords: Rubber seal, Ageing test, Accelerated life test, Solid rocket engine

一、前 言

固体火箭发动机用橡胶制品大都是密封件,用以密封发动机内的高温高压燃气。这些橡胶制品是导弹系统的重要零件,有些还是关键零件,其可靠工作的期限和贮存期是固体火箭

发动机定型的重要依据之一。因此，在自然贮存老化试验未获得信息之前，只有用加速老化试验来推算和预测这些橡胶制品的贮存期。

加速老化真正要模拟自然老化，就要模拟促使橡胶老化的各种外因，但这在实际上是不可能的。考虑到热（温度）是促进高分子材料老化的重要因素，一般在加速老化试验中，把温度作为加速（强化）因素。认为橡胶制品的主要使用性能老化随温度和时间而变，有如下关系式：

$$\psi = K(T)\tau + C \quad (1)$$

本文选压缩永久变形作为老化指标，其具体的老化动力学方程为：

$$1 - \varepsilon = Be^{-K(T)\tau^\alpha} \quad (2)$$

式中 ε 为积累永久变形， $K(T)$ 为老化反应速率， τ 为老化时间(天)， α ， B ， C 为常数。通常，表示温度与老化反应速率的关系，采用Arrhenius公式：

$$K = Ae^{-E/RT} \quad (3)$$

式中 E 为活化能， R 为气体常数， T 为绝对温度， A 为常数。对(1)和(3)式进行简单的数学处理，可得如下关系式：

$$\log \tau = B/T + D \quad (4)$$

其中

$$D = \log((\psi - C)/A), B = (E/R) \cdot \log e$$

当确定了橡胶制品最终所需的使用性能指标（即临界值）之后，时间的对数与绝对温度的倒数成线性关系。橡胶制品若长时间受常温等因素的作用，使其弹性降低，永久变形增大，最后导致其丧失密封作用；同样，若时间较短，而环境温度较高，也会引起橡胶制品的老化，故老化动力学方程是我们进行加速老化实验、进行橡胶制品贮存期预测的基础。胶料老化试验所得到的数据和曲线主要用来确定老化动力学方程的系数。

二、试验与结果

本次参加试验的制品共有三大类型八种规格，见表1和表2。

表1 参加试验制品的状态

序号	参数	胶料	技 术 标 准
	项目		
1	动密封圈	F11	Q/XXY-238-85
2	硅胶圈	F12	暂按Q/XXY-101-77
3	氟胶圈	F13	新研制产品

表2 制品老化试验后参加功能检测的种类和数量

类别	动密封圈	硅橡胶密封圈				氟橡胶圈		
序号	1	2	3	4	5	6	7	8
数量	3	3	6	6	8	3	6	6

本文重点介绍动密封圈的加速老化试验。其胶料的试样为 $8 \times 10\text{mm}$ 的圆柱型，每种温度为四个平行样品，取其平均值，试验温度为 90°C 、 110°C 、 130°C 、 150°C 、 170°C 。胶料的试样在烘箱内，随着老化时间的增长，积累永久变形变大。积累永久变形按下式计算：

$$\varepsilon \% = \frac{H_0 - H_2}{H_0 - H_1} \% \quad (5)$$

式中 H_0 ——样品原始高度； H_1 ——老化夹具限制圈高度； H_2 ——样品老化一定周期后高度。

根据实验数据绘制相应曲线，如图 1 所示。利用图 1 的数据，并对方程 (2) 和 (3) 进行线性化处理，用最小二乘法计算出各温度下的老化反应速度常数。各温度下的 K 值见表 3。

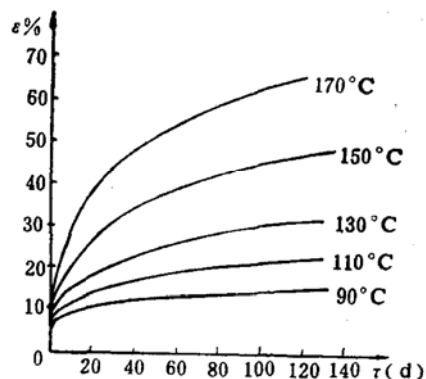


表 3 各温度下的 K 值

老化温度 (°C)	K
90	0.0135
110	0.0221
130	0.0357
150	0.0657
170	0.1144

图 1 胶料 F11 老化永久变形动力学变化曲线图

反应速度常数 K 的对数与老化温度的倒数呈直线关系，见图 2。

F11 胶料在 25°C 下贮存时老化动力学方程为：

$$\log(1 - \varepsilon_{\max}) = -0.0199 - 0.0007285\tau^{0.46} \quad (6)$$

其压缩永久变形与时间的关系如图 3 所示。把 $\tau = 11$ 年 = 4015 天代入 (6) 式，得最大变形为 $\varepsilon_{\max} = 11.49\%$ 。

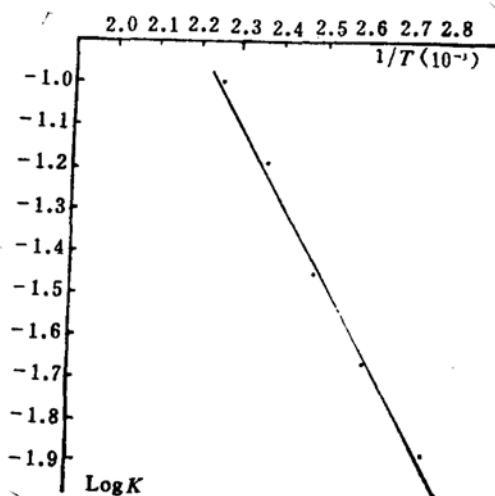


图 2 F11 胶料老化 $\log K$ 与 $1/T$ 关系

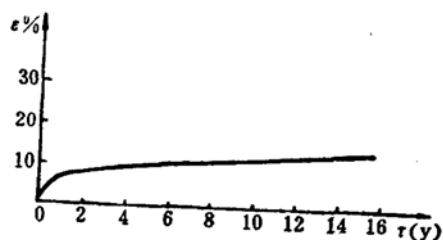


图 3 压缩永久变形与时间的关系

方程 (3) 式的线性方程为:

$$W = 3.2319 - 1865.3763Z \quad (7)$$

其中 $W = \log K$, $Z = 1/T$

把 $T = 273 + 110$ 代入 (6) 和 (7) 式, 求得在 110°C 下老化达到最大变形所需的时间为 13.56 天。其他橡胶制品像动密封圈一样作类似的处理可同样得到结果。本次老化试验结果如表 4 所示。

表 4 老 化 试 验 结 果

参 数 名 称	制品装入模 拟夹具中老 化试验温度	老化实 验时间 (天)	相当自 然老化	制品压缩 永久变形 (%)	功能检测合格的参数
动密封圈	110°C	13.50	制品在 25°C 下的 11 年贮存	11.49	气密、冷摆力矩、力学性能
硅 胶 圈	130°C	15.38		26.26	气密、力学性能
氟 胶 圈	110°C	6.00		4.02	气密、力学性能

三、结论及讨论

本次参加老化试验的制品经高温老化试验后, 又经功能性试验考核结果表明: 这些密封圈在符合包装和装配贮存条件下, 可满足周转期三年, 库存期八年的使用要求。该结果可供固体火箭发动机定型时参考。结论的可靠性还有待于自然贮存的结果来验证。因为虽然抓住了引起橡胶制品老化的主要矛盾, 既把温度作为加速 (强化) 因素, 反应速率 K 只与温度有关, 不受其它因素影响, 但是, 真实情况远比这种情况复杂。

橡胶制品的主要使用功能指标有许多, 比如压缩永久变形、延伸率、邵氏硬度、抗拉强度等。性能指标选取的正确与否, 直接影响加速老化试验的结果。选取的原则如下:

1. 应与胶料或制品的工作性能有关键性的联系;
2. 对加速老化敏感;
3. 在老化过程中单值变化。

一般在非应力状态下, 选取扯断伸长率为主要性能指标, 在应力状态下, 选取压缩永久变形或应力松弛为宜。本研究工作所试验的两类硅、氟橡胶制品都受力, 若变形超过限度则影响密封圈的密封性能, 另外变形量也易于测量, 故选取压缩永久变形作为橡胶制品主要使用功能的性能指标。