

航空发动机常用橡胶的热空气老化研究

欧阳飞,黄雪萍,吴涛,林奇辉,何飞德

(中国航发南方工业有限公司,湖南 株洲 412002)

摘要:利用热空气老化理论研究在航空发动机中主要使用的氟橡胶(牌号FX-17)和氟醚橡胶(牌号FM-1)在高温下的老化寿命。利用阿伦尼乌斯方程拟合压缩永久变形性能变化与老化时间的关系,建立在贮存温度下的老化动力学方程,估测两种橡胶在常温下的贮存寿命。试验结果具有较好的线性关系和相关性。氟醚橡胶在长时间贮存情况的形变保持率优于氟橡胶。

关键词:氟橡胶;氟醚橡胶;老化;贮存寿命;压缩永久变形;老化动力学方程

中图分类号:TQ333.93;TQ330.1⁺4

文章编号:2095-5448(2022)07-0322-04

文献标志码:A

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2022.07.0322



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

橡胶具有耐高温、耐油、耐老化、耐多种化学药品侵蚀的特性^[1-4],可制作成密封环、O形密封圈等零件,主要用于封气、封油、减震等。氟橡胶具有优良的特性,应用范围越来越广泛,其能在200℃下长期工作,在250℃下短时间工作,在航空航天领域应用居多^[5]。但在实际使用中发现,氟橡胶密封件在一定介质中工作,遇到高温后会出现因溶胀、变形大、撕裂强度低而导致密封失效的现象^[6]。随着技术的发展,新型航空发动机对氟橡胶材料在高温下的综合性能有了更高的要求,所以有必要对氟橡胶的高温性能进行全方位了解,以便为航空发动机橡胶材料的选型和零件的失效分析提供依据。

全世界航空器发生的各类故障中有40%~60%与橡胶材料有关,而其中大部分是由于橡胶材料的老化造成的。橡胶老化后性能的变化与热量、氧气、应力、介质和接触的金属材料有关,其中热量和氧气是主要原因^[7-8]。因此,对橡胶材料的耐热老化性能进行研究,评估其使用寿命对降低飞机的故障率、保障飞行安全有着重要的意

义^[9]。现阶段航空发动机用橡胶制品的贮存寿命控制主要根据橡胶材料的种类进行区分,根据不同材料的特性给出不同的贮存寿命推荐值,但未细化到不同牌号的橡胶在不同温度、介质及受力环境下的寿命。

本工作结合橡胶密封件的实际工况,研究氟橡胶和氟醚橡胶的老化情况,分析高温下橡胶样品的压缩永久变形随时间的变化(即热空气老化寿命)^[10],利用阿伦尼乌斯方程^[11]拟合压缩永久变形性能变化与时间和温度的关系,得到橡胶样品在常温下的贮存寿命,并建立寿命预测模型^[12-13],为选择合适的航空发动机用橡胶材料提供有效依据。

1 实验

1.1 原材料

氟橡胶,牌号FX-17;氟醚橡胶,牌号FM-1,中国航发北京航空材料研究院产品。

1.2 主要设备和仪器

LR016型老化试验箱,重庆银河试验仪器有限公司产品;专用夹具^[14](见图1);测厚仪,营口市材料试验机有限公司产品。

1.3 测试方法

(1)根据GB/T 7759.1—2015《硫化橡胶或热

作者简介:欧阳飞(1970—),男,湖南株洲人,中国航发南方工业有限公司高级工程师,学士,主要从事非金属材料的检测与研制等工作。

E-mail:1239356820@qq.com

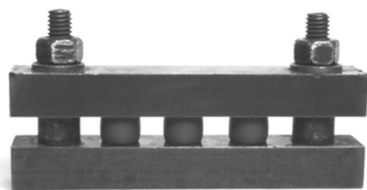


图1 压缩永久变形试验专用夹具

塑性橡胶 压缩永久变形的测定 第1部分:在常温及高温条件下》^[15],进行橡胶样品在高温恒定变形下的压缩永久变形对比研究。

(2)按照GJB 92.2—1986《热空气老化法测定硫化橡胶贮存性能导则 第二部分:统计方法》^[16]中的模型2对试验数据进行处理。

2 结果与讨论

2.1 数据模型分析

根据 GJB 92.2—1986,选取指数衰减模型

$$P = Ae^{-Kt^a} \quad (1)$$

式中, P 为性能变化指标,对抗压缩永久变形性能

而言, $P=1-\varepsilon$, ε 为压缩永久变形率; t 为老化时间, d ; K 为与温度有关的性能变化速度常数, d^{-1} ; A 为常数; a 为修正系数。

阿伦尼乌斯方程如下

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

$$\ln K = \ln Z - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

式中, Z 为频率因子, d^{-1} ; E 为表观活化能, $J \cdot mol^{-1}$; R 为气体常数, $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$; T 为绝对温度, K 。

利用式(1)对压缩永久变形和老化时间进行回归拟合,通过式(3)得到 K 与 T 的关系,求得一定温度下 K 值,代入式(1)得到贮存寿命。

2.2 α 取值的确定

根据安全性分析测量结果可以确定,氟橡胶FX-17和氟醚橡胶FM-1耐长期加热稳定的最高温度为250℃。选取4个老化温度,分别为250, 200, 180和160℃,在这4个温度下测试试样的压缩永久变形,结果如表1所示。

表1 不同老化温度下橡胶的压缩永久变形

橡胶品种	老化温度/℃	老化后压缩永久变形/%								
		1 d	2 d	4 d	7 d	14 d	28 d	56 d	112 d	224 d
氟橡胶FX-17	250	46	55	65	73	82	94			
	200	5	8	11	15	23	32	45	63	
	180	17	21	27	37	46	57			
	160	12	18	22	25	33	42	52	62	
氟醚橡胶FM-1	250	29	39	53	69					
	200	11	15	22	29	44	64			
	180	10	12	16	21	29	39	57		
	160	5	8	10	12	17	21	29	38	51

采用逐次逼近法尝试确定 α ,逼近的准则是 a 处于0~1范围内并精确到小数点后两位时,使 I (逐次逼近法过程计算常数)最小。

$$I = \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^m (P_{ij} - \hat{P}_{ij})^2 \quad (4)$$

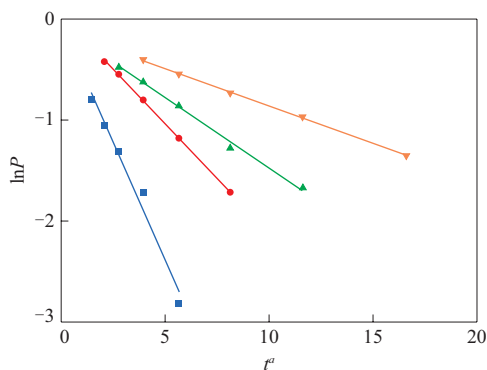
式中, P_{ij} 和 $\hat{P}_{ij}$ 分别为第 i 个老化试验温度下,第 j 个测试点的性能变化指标试验值和预测值。

经计算,可确定氟橡胶FX-17和氟醚橡胶FM-1的 α 取值分别为0.52和0.80。

2.3 拟合计算

2.3.1 氟橡胶FX-17

对式(1)进行变化,令 $X=t^a$, $Y=\ln P$, $a=\ln A$, $b=-K$,则 $Y=a+bX$ 。氟橡胶FX-17的 $\ln P$ 与 t^a 关系如图2所示。



老化温度/℃: ■—250; ●—200; ▲—180; ◆—160。

图2 氟橡胶FX-17的 $\ln P$ 与 t^a 关系

进行数据处理后可得到各老化温度下的 a , b , K 和线性相关因数(r),如表2所示。

表2 氟橡胶FX-17在不同老化温度下的拟合参数

老化温度/℃	a	b	K	r
250	-0.058 79	-0.466 60	0.466 60	-0.989 0
200	0.004 28	-0.215 80	0.215 80	-0.999 8
180	-0.082 59	-0.138 40	0.138 40	-0.996 8
160	-0.123 20	-0.073 41	0.073 41	-0.999 5

根据表2中的 a 值可推算出老化温度为250, 220, 180和160℃时式(1)中的 A 分别为0.942 9, 0.995 7, 0.920 7和0.884 1, 并计算得到氟橡胶FX-17的 A 估计值为0.947 9。

回归分析后对 $\ln K$ 与 $1/T$ 进行直线拟合, 结果见图3。

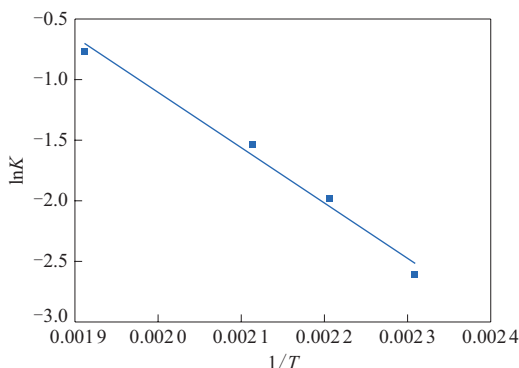


图3 氟橡胶FX-17的 $\ln K$ 与 $1/T$ 直线拟合结果
得到拟合公式为

$$\ln K = 8.0270 - \frac{4565.7}{T} \quad (5)$$

当贮存温度为28℃时, 计算得到 $K = 7.977 \times 10^{-4}$ 。将 A , K 和 a 取值代入式(1)可得

$$P = 0.9479e^{7.977 \times 10^{-4} t^{0.52}} \quad (6)$$

特种备件一般要求保存过程中性能下降不大于10%。当 P 为0.9时, 可计算得出氟橡胶FX-17能在28℃条件下贮存8.3年。

2.3.2 氟醚橡胶FM-1

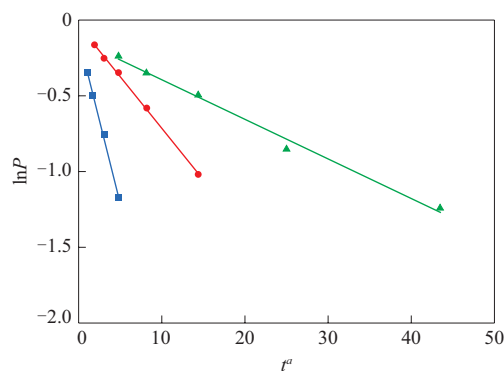
用相同的方法对氟醚橡胶FM-1进行拟合计算, $\ln P$ 与 t^a 关系如图4所示。数据处理后, 计算得到氟醚橡胶FM-1的 A 估计值为0.913 5。

对 $\ln K$ 与 $1/T$ 进行直线拟合, 见图5。

得到拟合公式为

$$\ln K = 11.9481 - \frac{7010.8}{T} \quad (7)$$

当贮存温度为28℃时, 计算得到 $K = 1.1982 \times 10^{-5}$ 。



老化温度/℃: ■—250; ●—200; ▲—180。

图4 氟醚橡胶FM-1的 $\ln P$ 与 t^a 关系

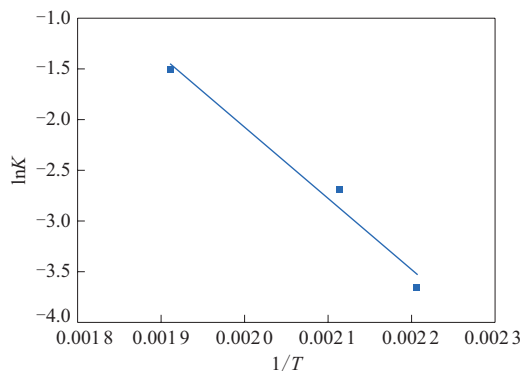


图5 氟醚橡胶FM-1的 $\ln K$ 与 $1/T$ 直线拟合结果
将 A , K 和 a 取值代入式(1)可得

$$P = 0.9135e^{1.1982 \times 10^{-5} t^{0.80}} \quad (8)$$

当 P 为0.9时, 可计算得出氟醚橡胶FM-1能在28℃条件下贮存20.1年。

3 结论

由两种橡胶的数据处理结果可以得出, 试验结果具有较好的线性关系和相关性。氟橡胶FX-17和氟醚橡胶FM-1的压缩永久变形性能变化与老化时间的动力学方程分别为 $P = 0.9479e^{7.977 \times 10^{-4} t^{0.52}}$ 和 $P = 0.9135e^{1.1982 \times 10^{-5} t^{0.80}}$ 。当试验件的 P 为0.9时, 氟橡胶FX-17能在28℃下贮存8.3年, 而氟醚橡胶FM-1能在28℃下贮存20.1年。在相同条件下, 氟醚橡胶FM-1的贮存时间比氟橡胶FX-17要长, 说明氟醚橡胶在长时间贮存情况下能有更好的形变保持率。

热空气老化法的深入研究和应用对装备可靠性的提高和装备的维护具有重要意义。建立橡胶

材料的寿命预测模型数据库,使其能够合理预测橡胶材料的使用寿命,并指导橡胶新品的研发和应用。

参考文献:

- [1] 刘璇,杨睿,杨文,等. 丁腈橡胶热氧老化过程结构性能关系研究[J]. 合成材料老化与应用,2020,49(6):1-3.
- [2] 杨睿,赵文博,王珍,等. 氟醚橡胶O形密封圈耐航空发动机润滑油性能的研究[J]. 橡胶工业,2022,69(1):50-54.
- [3] WU J, DONG J, WANG Y, et al. Thermal oxidation ageing effects on silicone rubber sealing performance[J]. Polymer Degradation and Stability,2017,135:43-53.
- [4] WANG H, ZHANG H, ZHANG J, et al. Improving tribological performance of fluoroether rubber composites by ionic liquid modified graphene[J]. Composites Science and Technology, 2019, 170:109-115.
- [5] HE L, ZHANG R, ZHANG D, et al. Characteristics and kinetics of thermal degradation of fluoroether rubber[J]. Journal of Macromolecular Science Part B,2018,57(6):437-446.
- [6] WANG Q L, PEI J K, LI G, et al. Accelerated aging behaviors and mechanism of fluoroelastomer in lubricating oil medium[J]. Chinese Journal of Polymer Science,2020,38:853-866.
- [7] 刘璇,杨睿. 橡胶密封材料老化研究进展[J]. 机械工程材料,2020,44(9):1-10,71.
- [8] 贺元骅,张政,伍毅. 低压环境下航空电缆材料燃烧特性的研究[J]. 塑料科技,2020,48(1):71-74.
- [9] ZHOU J, YAO J, HU H H, et al. Accelerated aging life evaluation method of silicone rubber based on segmented nonlinear Arrhenius model[J]. Materials Research Innovations,2015. DOI:10.1179/1432891714z.0000000001207.
- [10] 刘佩凤,韩铭,唐保强. 不同橡胶加速退化规律差异性分析[J]. 环境适应性和可靠性,2019,37(5):44-58.
- [11] FANG Y Z, ZHANG H L. High-temperature fatigue life prediction method for rubber bushing of new-energy vehicles based on modified fatigue damage theory[J]. Materials Research Express, 2020. DOI:10.1088/2053-1591/ab6c93.
- [12] LIU Q, SHI W, CHEN Z, et al. Rubber accelerated ageing life prediction by Peck model considering initial hardness influence[J]. Polymer Testing, 2019, 80. DOI: 10.1016/j.polymeresting.2019.106132.
- [13] 柯玉超,王识君,吴蕾. 基于加速老化的橡胶密封件使用寿命评估[J]. 液压气动与密封,2018,38(12):78-83.
- [14] 张晓军,常新龙,陈顺祥,等. 氟橡胶密封材料热氧老化试验与寿命评估[J]. 装备环境工程,2012,9(4):35-38.
- [15] 全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会. 硫化橡胶或热塑性橡胶 压缩永久变形的测定 第1部分:在常温及高温条件下:GB/T 7759.1—2015[S]. 北京:中国标准出版社,2015.
- [16] 化学工业部沈阳橡胶工业制品研究所. 热空气老化法测定硫化橡胶贮存性能导则 第二部分:统计方法:GJB 92.2—1986[S]. 北京:中国标准出版社,1986.

收稿日期:2022-02-15

Study on Hot Air Aging of Rubber Commonly Used in Aeroengine

OUYANG Fei, HUANG Xueping, WU Tao, LIN Qihui, HE Feide

(AECC South Industry Co., Ltd, Zhuzhou 412002, China)

Abstract: The aging life of fluororubber (FX-17) and fluoroether rubber (FM-1) mainly used in aeroengines at high temperature was studied by using hot air aging theory. The Arrhenius equation was used to fit the relationship between the change of compression set and aging time, and the aging kinetic equation at storage temperature was established to estimate the storage life of the two rubbers at room temperature. The test results had a good linear relationship and correlation. Fluoroether rubber had better deformation retention rate under long-term storage than that of fluororubber.

Key words: fluororubber; fluoroether rubber; aging; storage life; compression set; aging kinetic equation

声 明

《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》均不收取审稿费。任何机构、个人以任何名义向作者收取审稿费均为诈骗行为。请广大作者互相转告,勿信诈骗信息。作者投稿请直接登录官网(www.rubbertyre.com.cn),在投稿系统中可查询稿件录用结果。有任何疑问请及时与编辑部联系。