

基于步进应力加速老化试验的橡胶 老化寿命预测方法

张世富^{1a}, 刘天民^{1b}, 纪连好², 张起欣², 吴祁衡³, 巨平勇⁴

(1. 后勤工程学院 a. 科研部; b. 军事供油工程系, 重庆 401311; 2. 92983 部队, 山东 青岛 266042;
3. 76140 部队, 广西 桂林 541001; 4. 78539 部队, 四川 乐山 614100)

摘要: 目前常用的橡胶老化寿命预测方法为恒定应力加速老化试验法, 存在试验效率低下的问题。为提高试验效率, 提出了一种新的步进应力加速老化试验法。对步进应力加速老化试验法的试验方法、试验效率、等效试验样本换算及统计分析等核心问题进行了深入研究, 建立了完整的步进应力加速老化试验理论体系, 并利用试验数据进行验证。研究表明, 步进应力加速老化试验法在不降低寿命预测精度的前提下, 可大幅提高试验效率, 在橡胶老化寿命预测领域具有较大的应用价值。

关键词: 橡胶; 老化; 寿命预测; 步进应力加速老化试验

中图分类号: TQ330.1⁺4

文献标识码: A

文章编号: 1006-0707(2013)09-0137-04

Study on Rubber Aging Lifetime Prediction Method Based on Step-stress Accelerated Aging Test

ZHANG Shi-fu^{1a}, LIU Tian-min^{1b}, JI Lian-hao²,
ZHANG Qi-xin², WU Qi-heng³, JU Ping-young⁴

(1. a. Department of Scientific Research, b. Department of Petroleum Supply Engineering, LEU, Chongqing 401311, China; 2. Unit 92983, Qingdao 266042, China; 3. Unit 76140, Guilin 541001, China; 4. Unit 78539, Leshan 614100, China)

Abstract: Constant stress accelerated aging test which is in common use of rubber aging lifetime prediction, but it has low test efficiency. In order to improve test efficiency, a new step-stress accelerated aging test is proposed. The systematic theories and methods of step-stress accelerated aging test are established, including test procedures, test efficiency comparison, equivalence failure data conversion and statistical analysis based on converted failure data. The validity of step-stress accelerated aging test method is proved by aging test failure data. The result shows that step-stress accelerated aging test method can significantly improve test efficiency and keep aging lifetime prediction precision to a certain extent, which has significant practical application in rubber aging lifetime prediction field.

Key words: rubber; aging; lifetime prediction; step-stress accelerated aging test

橡胶材料在国防工业、航空航天及尖端科学研究中具有广泛的应用, 用于实现某些特定功能的橡胶制品性能的好坏更是直接关系到装备是否能安全可靠地运行。利用加速老化试验技术, 可较为快速地预测橡胶制品正常使用及储存状态下的老化寿命, 从而为橡胶制品的正常使用、及时更换和经济效益之间的最佳平衡提供科学依据。

目前, 国内外研究者对橡胶制品特定环境下的老化寿命进行了理论和试验方面的研究, 取得了一系列研究成果。林

总君、张生鹏、胡宽、贾展宁等^[1-4]利用加速老化试验法分别对某火箭发动机硅橡胶 P6144 密封材料、某武器红外引信中的橡胶减振垫、火箭发动机液路系统的某橡胶密封件及火箭发射适配架的硬质聚氨酯泡沫塑料在热氧老化失效机理下的老化寿命进行了预测。在上述研究中, 所采用的方法均为基于恒定应力加载方式的加速老化试验法, 需在各加速应力水平下分别对橡胶制品进行加速老化试验, 试验时间冗长。出于提高试验效率的考虑, 将可靠性领域中常用的步进应力加

收稿日期: 2013-04-10

作者简介: 刘天民(1988—), 男, 硕士, 主要从事油气加注技术与装备研究。

速寿命试验方法创新性地引入到橡胶制品老化寿命的预测中,围绕试验方法、试验效率对比和试验数据统计分析等核心问题,通过理论推导和编程计算,建立了完整的橡胶老化寿命预测的步进应力加速老化试验理论体系。利用步进应力加速老化试验法,对聚氨酯储油材料热氧老化失效机理下的老化寿命进行了试验研究。试验结果表明,在不降低寿命预测精度的前提下,步进应力加速老化试验方法大幅度提高了试验效率,在橡胶老化寿命预测方面具有较大的应用价值。

1 寿命预测模型

影响橡胶材料老化寿命的环境因子有温度、氧、光照、臭氧等,其中,热氧老化是导致橡胶材料性能指标下降的最主要因素。在工程上,通常用双参数经验动力学模型^[5]表述热氧老化失效机理下橡胶老化程度随老化时间的变化规律,其表达式为

$$P = A \cdot \exp(-Kt^\alpha) \quad (1)$$

式中: P 为表示橡胶老化程度的性能指标; A 为常数; α 为老化常数; K 为化学反应速率常数; t 为老化时间。

对各温度加速应力水平下的试验数据进行统计计算和回归分析,可得到式(1)中未知参数 α 、 A 、 K 的估计值,从而得到各温度加速应力水平下的化学反应速率常数 K 。由热氧老化理论可知,在一定温度范围内,化学反应速率常数 K 与热力学温度 T 的关系服从阿伦尼斯方程

$$K = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2)$$

式中: T 为热力学温度; E 为表观活化能; A 为频率因子; R 为气体常数。

对式(2)两边取对数,可得

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

令 $a = \ln A$, $\frac{b}{R} = \frac{-E}{R}$,则式(2)可表示为

$$\ln K = a + \frac{b}{T} \quad (4)$$

利用最小二乘法对上式进行一元线性回归分析,可得到式(4)中未知参数 a 、 b 的估计值,进而可对任一温度下的 K 值进行预测。将 α 、 A 和 K 的预测值代入式(1),可得到橡胶老化程度随老化时间变化的双参数经验动力学公式,根据橡胶性能指标的失效判据,可对橡胶的老化寿命进行预测。

2 步进应力加速试验方法及效率分析

为改善恒定应力加速老化试验法的试验效率,提出了步进应力加速老化试验法。与可靠性领域中的步进应力加速寿命试验类似,它是事先选定一组加速应力水平 $T_1 < T_2 < \dots < T_k$,将试验样品全部置于应力水平 T_1 下进行试验,在保持一定老化时间或性能指标下降到一定程度后,将应力水平上升到 T_2 ,继续对橡胶进行加速老化试验,依此类推,直到最高应力水平为止。

下面,利用橡胶性能指标随老化时间变化的动力学曲

线,从定性分析的角度对两种方法的试验效率进行对比。

当采用恒定应力加速老化试验法对橡胶进行加速老化试验时,应力加载方式如图1(a)所示,性能指标随时间的变化曲线如图2(a)所示。以性能指标下降幅度达到 ΔP 作为试验停止的依据,橡胶性能指标按照 $P - T_1$ 曲线退化,在老化时间 t_1 时,性能指标的退化量达到 ΔP ,将应力水平转换为 T_2 ,对全新橡胶试样进行加速老化试验,橡胶性能指标按照退化曲线 $P - T_2$ 曲线退化,以此类推,直到完成所有应力水平下的加速老化试验。

当采用步进应力加速老化试验法对橡胶进行加速老化试验时,应力加载方式如图1(b)所示,性能指标随时间的变化曲线如图2(b)所示。性能指标首先按照 $P - T_1$ 曲线退化,在老化时间 t_{11} 时,性能指标退化量达到 ΔP_1 ,将应力水平转换为 T_2 ,继续对橡胶进行加速老化试验,性能指标按照 $P - T_2$ 曲线退化,在老化时间 t_{21} 时,性能指标退化量达到 $\Delta P_1 + \Delta P_2$,以此类推,直至应力水平 T_k 为止,性能指标的退化量为 $\Delta P = \Delta P_1 + \Delta P_2 + \dots + \Delta P_k$ 。

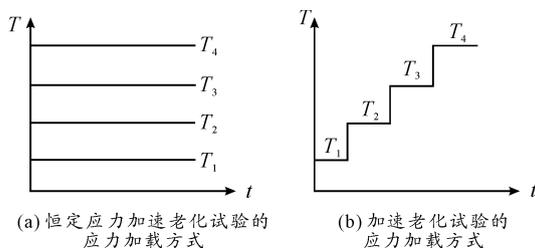


图1 应力加载方式示意图

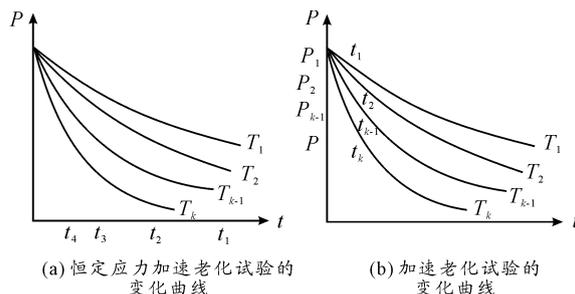


图2 性能指标随老化时间的退化曲线示意图

在恒定应力加速老化试验中,记总试验时间为 t_c ,则 $t_c = t_1 + t_2 + \dots + t_k$ 。在步进应力加速老化试验中,记总试验时间为 t_u ,则 $t_u = t_{1,1} + t_{2,1} + \dots + t_{k,1} - (t_{2,0} + \dots + t_{k,0})$ 。由图中可以看出, $t_k = t_{k,1}$, $t_1 > t_{1,1}$, $t_2 > t_{2,1}$, \dots , $t_{k-1} > t_{k-1,0}$,可得出 $t_c > t_u$ 。以上分析说明,在达到相同退化量的情况下,步进应力加速老化试验法所需试验时间更少,试验效率更高。

3 步进应力加速老化试验的统计分析

3.1 问题描述

按照应力水平 $T_1 < T_2 < \dots < T_k$ 的顺序对橡胶进行步进应力加速老化试验。在应力水平 T_i 下,记第 j 个测试时间节点 $t_{i,j}$ 测得的橡胶性能指标为 $P_{i,j}$ 。从 T_i 开始时刻至该应力

水平下的最后一个测试时间节点 t_{i,r_i} 期间,性能指标的下降幅度为 $\Delta P_i = P_{i-1,r_{i-1}} - P_{i,r_i}$,当 ΔP_i 满足参数估计精度对性能指标下降幅度的要求时,将应力水平转换至 T_{i+1} ,重新开始计时。各应力水平下的测试时间节点及对应性能指标的测量值可表示为:

$$\begin{aligned} T_1 &: (t_{1,1}, P_{1,1}), (t_{1,2}, P_{1,2}), \dots, (t_{1,r_1}, P_{1,r_1}) \\ T_2 &: (t_{2,1}, P_{2,1}), (t_{2,2}, P_{2,2}), \dots, (t_{2,r_2}, P_{2,r_2}) \\ &\vdots \\ T_k &: (t_{k,1}, P_{k,1}), (t_{k,2}, P_{k,2}), \dots, (t_{k,r_k}, P_{k,r_k}) \end{aligned} \quad (5)$$

3.2 等效老化时间折算公式

由步进应力加速老化试验的试验过程可知,除最低加速应力水平外,其他加速应力水平下橡胶性能指标的退化数据 $P_{i,j} (2 \leq i \leq k, 1 \leq j \leq r_i)$ 均为 T_1, T_2, \dots, T_i 应力水平共同作用的结果。因此,在对寿命预测模型中的参数进行估计前,需将前 $i-1$ 阶加速应力水平的累积老化时间转化折合为第 i 阶应力水平下的等效老化时间,然后与 T_i 应力水平下的老化时间相加才能得到 T_i 应力水平下的完整老化时间数据,则步进应力加速老化试验的失效样本可转化为恒定应力加速老化试验下的失效样本,根据各应力水平下的完整老化时间数据和对应的性能指标测量值,可对寿命预测模型的参数进行估计。

根据时温等效原理,可实现各应力水平下老化时间之间的相互折算^[6]。温度和时间对橡胶元件性能的影响都遵循以下规律:温度升高,则 P 退化过程所需时间缩短,温度降低,则 P 退化所需时间延长。温度和对时间的对应关系为

$$P(T_i, t_i) = P(T_j, t_j) \quad (6)$$

将式(4)和式(1)代入式(6)可得

$$\begin{aligned} A \cdot \exp[-\exp(a + b/T_i) \cdot t_i^\alpha] = \\ A \cdot \exp[-\exp(a + b/T_j) \cdot t_j^\alpha] \end{aligned} \quad (7)$$

对式(7)进行化简,可得

$$t_j/t_i = \exp\left[(b/T_i - b/T_j) \cdot \frac{1}{\alpha}\right] \quad (8)$$

定义加速系数 $\varepsilon_{i,j} = t_j/t_i$,利用加速系数 $\varepsilon_{i,j}$,可实现各应力水平之间老化时间的相互折算。首先将应力水平 T_1 下的累积老化时间 t_{1,r_1} 转化为应力水平 T_2 下的等效老化时间,则得到应力水平 T_2 下,橡胶性能指标为 $P_{2,j}$ 时的累积老化时间 $t'_{2,j} = t_{2,j} + t'_{2,0}$ 。同理,将应力水平 T_2 下的累积老化时间 $t'_{2,r_2} = t'_{2,0} + t_{2,r_2}$ 转化为应力水平 T_3 下的等效老化时间 $t'_{3,0} = t'_{2,r_2}/\varepsilon_{3,2}$,则得到应力水平 T_3 下,橡胶性能指标为 $P_{3,j} (1 \leq j \leq r_3)$ 时的累积老化时间 $t'_{3,j} = t_{3,j} + t'_{3,0}$ 。以此类推,可得到所用应力水平下橡胶性能指标对应的累积老化时间。

3.3 等效试验样本

由步进应力加速老化试验的试验过程可知,各应力水平下橡胶性能指标的测试次数为 r_i ,则试验过程中获得的有效试验数据的个数为 $r_1 + r_2 + \dots + r_k$ 。利用加速系数,可将 T_1, T_2, \dots, T_{i-1} 下的试验数据换算到 T_i 应力水平下,从而构成 T_i 应力水平的前 $n_{i-1} (n_{i-1} = r_1 + r_2 + \dots + r_{i-1})$ 个等效试验数据,结合 T_i 应力水平下的 r_i 个实际试验数据,可构成 T_i 应力

水平下的 $n_i (n_i = n_{i-1} + r_i)$ 个等效试验数据,从而大幅度提高了试验样本量,提高了参数估计精度。利用加速因子,对式(5)所示的试验样本进行转换后,得到的等效试验样本如下:

$$\begin{aligned} T_1 &: (t_{1,1}, P_{1,1}), (t_{1,2}, P_{1,2}), \dots, (t_{1,r_1}, P_{1,r_1}) \\ T_2 &: \left(\frac{t_{1,1}}{\varepsilon_{2,1}}, P_{1,1}\right), \left(\frac{t_{1,2}}{\varepsilon_{2,1}}, P_{1,2}\right), \dots, \left(\frac{t_{1,r_1}}{\varepsilon_{2,1}}, P_{1,r_1}\right); \\ &\quad (t'_{2,1}, P_{2,1}), (t'_{2,2}, P_{2,2}), \dots, (t'_{2,r_2}, P_{2,r_2}) \\ &\vdots \\ T_k &: \left(\frac{t_{1,1}}{\varepsilon_{k,1}}, P_{1,1}\right), \left(\frac{t_{1,2}}{\varepsilon_{k,1}}, P_{1,2}\right), \dots, \left(\frac{t_{1,r_1}}{\varepsilon_{k,1}}, P_{1,r_1}\right); \\ &\quad \left(\frac{t'_{2,1}}{\varepsilon_{k,2}}, P_{2,1}\right), \left(\frac{t'_{2,2}}{\varepsilon_{k,2}}, P_{2,2}\right), \dots, \left(\frac{t'_{2,r_2}}{\varepsilon_{k,2}}, P_{2,r_2}\right); \\ &\quad \dots; (t'_{k,1}, P_{k,1}), (t'_{k,2}, P_{k,2}), \dots, (t'_{k,r_k}, P_{k,r_k}) \end{aligned} \quad (9)$$

3.4 等效试验样本的参数估计

统计分析是对试验数据进行统计计算和回归分析,对未知参数进行参数估计的过程。式(9)所示的失效样本并不是真正意义上的失效样本,除加速应力水平 T_1 外,其他加速应力水平下的累积老化时间是由加速系数折合换算后得到的,均包含未知参数 a, b, α ,因此称之为准样本。

由于式(9)所示的失效样本中包含未知参数 a, b, α ,因此,利用传统恒定应力加速老化试验法中的线性回归统计分析方法对 a, b, α 进行估计具有很大的难度。针对此类问题,工程上通常用迭代法求解未知参数,求解过程繁琐,计算量大。基于 Matlab 软件平台,利用最小二乘法参数估计原理,开发了流程化的准样本参数估计程序,其参数估计原理可概括如下:

首先,基于最小二乘法原理,建立参数估计准则^[7]:

$$I = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{r_i} (P_{ij} - \hat{P}_{ij})^2 \quad (10)$$

式中: k 为加速老化试验的应力水平数; r_i 为第 i 个温度应力水平下的测试点数; P_{ij} 为第 i 个温度应力水平下,第 j 个测试节点橡胶性能指标的试验值; \hat{P}_{ij} 为第 i 个温度应力水平下,第 j 个测试节点橡胶性能指标的预测值。参数估计准则 I 表示性能指标预测值对试验值的拟合优度, I 取值越小,说明性能指标预测值对试验值的拟合优度最好。

然后,在 Matlab 中定义符号对象 A, a, b, α ,可得各应力水平之间加速因子的表达式,利用加速因子,将各应力水平下橡胶性能指标对应的累积老化时间 $t'_{i,j}$ 表示为包含未知参数 a, b, α 表达式的形式,将 $t'_{i,j}$ 和 A 代入式(1)中,可得橡胶性能指标的预测值 \hat{P}_{ij} , \hat{P}_{ij} 是未知参数 A, a, b, α 的函数。根据 P_{ij} 和 \hat{P}_{ij} ,可得到参数估计准则 I 的表达式形式。

最后,调用 Matlab 中的 `fminsearch` 函数,设定符号对象 A, a, b, α 的初始值,对 I 的最小值进行寻优,`fminsearch` 函数返回 I 取最小值时 A, a, b, α 的值。将 A, a, b, α 的值代入式(1)中,可得到表述橡胶性能指标与老化时间、老化温度之间关系的双参数经验动力学公式,结合性能指标的失效判据,可对橡胶元件的老化寿命进行预测。

4 步进应力加速老化试验的试验验证

聚氨酯胶料是制作软体油罐的主体材料,其老化寿命在一定程度上可体现软体油罐的老化寿命。在之前的研究中,笔者利用恒定应力加速老化试验法,以烘箱加速老化试验法模拟加速聚氨酯胶料的热氧老化进程,通过对试验数据的统计分析,外推预测了聚氨酯胶料正常储存环境下的储存寿命。在试验中,温度加速应力水平分别设置为 70、82.4、95.6 和 110℃,各加速应力水平所对应的试验时间分别为 30、30、15 和 10d,在停止试验时,聚氨酯胶料哑铃状试样的拉伸强度保持率分别为 80.4%、70.4%、68.3% 和 62.5%。通过对试验数据的统计分析,以拉伸强度保持率下降 30% 作为聚氨酯胶料的失效判据,外推得到聚氨酯胶料在 10、20 和 30℃ 下的储存寿命分别为 30.6、11.4 和 4.5 年。

为对步进应力加速老化试验法的试验效率和寿命预测精度进行试验验证,在相同温度加速应力水平的设定条件下,利用步进应力加速老化试验法对聚氨酯胶料的储存寿命进行了预测。

4.1 试验设备

高低温试验箱 GL405F(-40~150℃,误差为 ±0.1℃),电子万能拉力试验机 WDW-100,哑铃 II 型试验裁刀,橡胶冲片机。

4.2 试验方法

用哑铃 II 型试验裁刀和橡胶冲片机在聚氨酯胶料试片上截取哑铃状试样,将试样悬挂于高低温试验箱中,设定老化温度为 70℃,开始计时,取测试周期为 1 d,在测试时间节点,取出部分试样(不少于 3 个),按照 GB/T 2941《橡胶试验环境调节和试验的标准温度、湿度及时间》进行环境调节,按照 HG/T2580—2008《橡胶或塑料涂覆织物拉伸强度和拉伸伸长率的测定》完成拉伸试验,取拉伸强度保持率的平均值作为试验数据。当拉伸强度保持率下降幅度达到 10% 时,将温度应力水平设定为 82.4℃,重新开始计时,继续对聚氨酯胶料进行加速老化试验。以此类推,直至温度应力水平达到 110℃,拉伸强度保持率下降幅度为 40% 时停止试验。

4.3 试验结果及统计分析

各测试时间节点,聚氨酯胶料拉伸强度保持率的测量值见表 1。

利用 3.4 节所述的统计分析方法对表 1 所示的试验结果进行分析, $fminsearch$ 函数返回 I 取最小值时 A, a, b, α 的值,将 A, a, b, α 的参数估计值代入式(1)中,则聚氨酯胶料拉伸强度保持率与老化时间、老化温度之间的关系可写为

$$P = 1.0740 \cdot \exp[-\exp(7.8754 - 3656.5/T) \cdot t^{0.4611}] \quad (11)$$

与恒定应力加速老化试验对失效判据的规定相同,以 $P=0.7$ 作为聚氨酯胶料的失效判据,得到聚氨酯胶料在 10、20 和 30℃ 下的储存寿命分别为 24.6、9.44 和 3.86 年。利用本方法得到的寿命预测结果与恒定应力加速老化试验的寿命预测结果基本一致,但试验时间缩短了 63.5%,试验效率大幅提高,证明了步进应力加速老化试验方法在提高试验效率和保证寿命预测精度方面的有效性。

表 1 聚氨酯胶料不同应力水平下的试验值

老化时间/d	拉伸强度保持率/%			
	70℃	82.4℃	95.6℃	110℃
1	100.8	88.8	78.6	68.7
2	98.8	87.0	77.3	66.2
3	97.5	85.4	76.3	64.8
4	95.7	84.6	74.5	62.7
5	94.1	84.0	72.8	61.6
6	93.4	82.6	72.1	60.6
7	92.8	81.2	71.4	-
8	91.6	80.8	-	-
9	90.3	-	-	-
10	90.0	-	-	-

5 结束语

针对传统恒定应力加速老化试验法试验效率低下的问题,提出了橡胶热氧老化失效机理下的步进应力加速老化试验法;对 2 种方法的试验效率进行了对比分析;基于 Matlab 软件,建立了完整的基于步进应力加速老化试验法的橡胶老化寿命预测的理论体系。利用步进应力加速老化试验法对聚氨酯胶料的储存寿命进行了试验研究,试验结果表明,在保证寿命预测精度的前提下,步进应力加速老化试验法大幅提高了试验效率。步进应力加速老化试验法对其他失效机理下的橡胶老化寿命预测具有普遍适应性,统计分析过程便于计算机实现,对于提高橡胶老化寿命预测的试验效率具有重要的实用价值。

参考文献:

- [1] 林总君,高劼,王丕毅.不同温、湿度条件下硅橡胶密封圈贮存寿命研究[J].海军航空工程学院学报,2009,24(2):237-240.
- [2] 张生鹏,李晓钢.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.
- [3] 胡宽,宋笔锋,张琳,等.基于加速老化试验的橡胶贮存寿命预测[J].理化检验-物理分册,2008,44(1):17-20.
- [4] 贾展宁.硬质聚氨酯泡沫塑料老化试验及使用寿命预估方法[J].火工品,1995,2:30-34.
- [5] GB/T7041—1986,静密封橡胶零件贮存期快速测定方法[S].
- [6] Hyun-Jin Koo, You-Kyum Kim. Lifetime Prediction of Geogrids for Reinforcement of Embankments and Slopes Geogrids[J]. Polymer Testing, 2005, 24(2):181-188.
- [7] HG/T 3087—2001,静密封橡胶零件贮存期快速测定方法[S].