

备案号:10140—2002

HG/T 3087—2001

前 言

本标准是参照采用前苏联国家标准 ГОСТ 9.035—74《固定连接密封零件贮存期的快速测定方法》，对推荐性化工行业标准 HG/T 3087—1986(1997)《静密封橡胶零件贮存期快速测定方法》修订而成。

本标准与 HG/T 3087—1986(1997)的主要技术差异：

——增加了第 2 章内容。

——对范围做了补充规定。

本标准的附录 A、附录 B 是标准的附录，附录 C 是提示的附录。

本标准自实施之日起，原 HG/T 3087—1986 废止。

本标准由原国家石油和化学工业局政策法规司提出。

本标准由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会密封制品分技术委员会归口。

本标准负责起草单位：西北橡胶塑料研究设计院。

本标准主要起草人：李咏今、黄祖长。

本标准于 1986 年首次发布为国家标准 GB 7041—1986。1997 年调整为推荐性化工行业标准，重新编号为 HG/T 3087—1986(1997)。

中华人民共和国化工行业标准

静密封橡胶零件贮存期 快速测定方法

HG/T 3087—2001

代替 HG/T 3087—1986(1997)

Method of accelerated determination for
Shelf-life of rubber static sealing parts

1 范围

本标准适用于测定静密封橡胶零件在未变形和变形(径向压缩 12%~25%, 轴向压缩 15%~40%)状态下,在空气和各种油介质中,在仓库贮存条件下保持工作能力的贮存期限。

本方法不适用于易水解的橡胶,例如硅橡胶、聚氨酯、丙烯酸酯和氯醇橡胶等制造的零件在其贮存时与空气接触的情况。

按照本方法测定的橡胶零件贮存期,可作为制定产品贮存期的依据之一。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 528—1998 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定(eqv ISO 37 : 1994)

GB/T 1685—1989 硫化橡胶在常温和高温下压缩应力松弛的测定(neq ISO 3384 : 1979)

GB/T 3512—1989 橡胶热空气老化试验方法(neq ISO 188 : 1985)

GB/T 7759—1996 硫化橡胶或热塑性橡胶在常温、高温和低温下压缩永久变形的测定(eqv ISO 815 : 1991)

3 方法原理

橡胶密封零件在仓库贮存条件下,引起性能变化的主要因素是热、氧、机械应力和油介质。在一定温度范围内,烘箱加速老化与仓库贮存条件下的变质机理是相同的。利用高温烘箱加速老化试验数据,可外推计算仓库温度下的贮存期。

老化特性指标对于未变形的橡胶零件可用拉断伸长率,对于变形的橡胶零件可用积累压缩永久变形或压缩应力松弛。

4 试样

4.1 测定拉断伸长率的试样应符合 GB/T 528 中对试样的要求。

4.2 测定压缩永久变形和压缩应力松弛的试样应符合 GB/T 7759 和 GB/T 1685 中对试样的要求。

5 试验仪器

5.1 烘箱

烘箱应符合 GB/T 3512 中有关规定。

国家经济贸易委员会 2002-01-24 批准

2002-07-01 实施

5.2 拉力试验机

拉力试验机应符合 GB/T 528 中有关规定。

5.3 压缩应力松弛仪

压缩应力松弛仪应符合 GB/T 1685 中有关规定。

6 试验

6.1 试验条件

6.1.1 试验温度

6.1.1.1 老化试验温度为五个,至少应不少于四个,相邻温度间隔不小于 10 K。

6.1.1.2 试验温度的上限因生胶、硫化体系不同而异。一般可参照下列数据:天然和氯丁橡胶为 363 K;丁腈、丁苯、丁基和顺丁橡胶为 383~363K;乙丙橡胶为 403~383K。

6.1.1.3 为了恰当地选择试验温度的上限,可做必要的探索性试验。

6.1.2 试验时间

6.1.2.1 试验的终止时间因温度不同而异,对于五个温度中的三个较高温度的试验,性能变化需要达到临界值之后方可结束;对于最低温度的试验结束时,压缩永久变形不得低于 50%,应力松弛和伸长率不得高于初始值的 50%。

6.1.2.2 每个试验温度下的测试数据不得少于 10 个。每个测试点的时间间隔可根据性能变化的情况而定,一般是前期间隔短,后期间隔长。

6.1.2.3 每个试验温度的第一个测试点,其性能变化对于压缩永久变形不得高于 20%,对于应力松弛不得低于初始值的 80%,对于伸长率不得低于初始值的 90%。

6.1.3 在油介质中试验

对于密封零件在油介质中贮存时,试样应在油介质中进行老化试验。试验时将老化夹具放在盛有试验油的密闭容器内,此容器的体积为 150 mm×100 mm×80 mm。试验油的用量应使夹具完全浸没在油中,把此容器放在烘箱中进行老化,达到规定的时间间隔后把夹具从容器中取出。把试样表面的油用滤纸吸干,进行有关测试。测试完毕后,再放入容器内进行老化。

6.2 试验步骤

6.2.1 按照 GB/T 3512,在烘箱中进行加速老化试验。

6.2.2 压缩应力松弛测定按 GB/T 1685 进行。唯老化前的初始应力是上好夹具后,在标准试验室环境下停放 3 d 后测定其应力。对于在油介质中试验时是把夹具放在盛有油的密闭容器内,在标准试验室环境下停放 3 d 后测定其应力。老化后之应力是在夹具从老化箱中取出,在标准试验室环境下停放 3 h 后测定其应力。每次测定后,将夹具放入老化箱,进行下个周期的老化。

6.2.3 压缩永久变形测定按 GB/T 7759 进行。唯试样的初始高度是上好夹具,在标准试验室环境下停放 1 d,然后去掉负荷,再停放 1 d 后测定其高度为初始高度。对于在油介质中试验时是把夹具放在盛有油的密闭容器内,在标准试验室环境下停放 1 d,然后从容器内取出夹具并去掉负荷,再停放 1 d 后测定其高度为初始高度。老化后试样的高度为夹具从烘箱中取出后卸掉负荷,在标准试验室环境下停放 1 d 后测定其高度。每次测定后,把试样重新放入夹具并送回老化箱中进行下一个周期的老化。

6.2.4 拉断伸长率测定按 GB/T 528 进行。老化前的拉断伸长率取 10 次测量的平均值,老化后的拉断伸长率取五次测量的平均值。

7 结果处理

7.1 老化特性指标 y 与老化时间 τ 之间关系可用下列经验公式描述:

$$y = Be^{-K\tau^a} \dots\dots\dots (1)$$

式中: y ——对于应力松弛为任一老化时间 τ 时的应力 f 与老化前的初始应力 f_0 的比值,对于拉断伸长

率为任何一老化时间 τ 时的伸长率 L 与老化前的伸长率 L_0 的比值,对于压缩永久变形为 1 减任一老化时间 τ 时压缩永久变形率 ϵ ;

B ——试验常数;

K ——速度常数, d^{-1}

τ ——老化时间, d ;

α ——经验常数。

7.2 速度常数 K 与老化温度 T 之间关系服从阿伦尼乌斯公式:

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

式中: E ——表面活化能, $J \cdot mol^{-1}$;

R ——气体常数, $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$;

T ——老化温度, K ;

A ——频率因子, d^{-1} 。

7.3 公式参数的估计

7.3.1 利用逐次逼近法估计参数

式(1)经对数变换后,在自变量中含有待估计参数 α ,可采用逐次逼近的方法求解。逼近的准则是令 α 估计精确到小数点后两位时,使

$$I = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \hat{y}_{ij})^2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

最小。

式中: y_{ij} ——第 i 个老化温度下,第 j 个测试点特性指标的试验值;

$\hat{y}_{ij}$ ——第 i 个老化温度下,第 j 个测试点特性指标的预测值。

7.3.2 逼近准则 I 的计算

在 α 为某一尝试值时,式(1)经对数变换后可得如下直线形式:

$$Y = a + bX \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

$$Y = \lg y; a = \lg B; b = -\frac{K}{2.303}; X = \tau^\alpha$$

按最小二乘法估计 a 和 b 。

$$b_i = \frac{\sum XY - \frac{\sum X \cdot \sum Y}{n}}{\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{n}} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$a_i = \frac{\sum Y}{n} - b \cdot \frac{\sum X}{n} \quad \dots\dots\dots (6)$$

由此可求得 p 个试验温度下的速度常数 $K_i = -2.303b_i$ 和 $B_i = 10^{a_i}$,则式(1)中参数 B 的估计值

$$\hat{B} = \frac{\sum B_i}{p}$$

式(2)经对数变换后可得如下形式:

$$W = C + DZ \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:

$$W = \lg K; C = \lg A; D = -\frac{E}{2.303R}; Z = T^{-1}$$

按最小二乘法估计 C 和 D 。

$$D = \frac{\sum WZ - \frac{\sum W \cdot \sum Z}{p}}{\sum Z^2 - \frac{(\sum Z)^2}{p}} \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$C = \frac{\sum W}{p} - D \cdot \frac{\sum Z}{p} \quad \dots\dots\dots (9)$$

由此可查得 p 个试验温度下的速度常数 K 的估计值 $\hat{K}_i = 10^{(C+DZ_i)}$ 。

于是

$$I = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \hat{y}_{ij})^2 = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \hat{B}e^{-\hat{K}_i \tau_{ij}^\alpha})^2$$

7.3.3 对 α 的尝试法

尝试的原则是不断缩小尝试区间和尝试的间隔。由经验得知 α 值在 0~1 之间,第一次令 α 为 0.5 和 0.51,比较两种情况下的 I 值,如果 $\alpha=0.5$ 时 I 值小,则以后的尝试区间为 0~0.5,否则为 0.51~1,这时尝试间隔取 0.1。以后随着尝试区间不断缩小,不断的改变尝试间隔为 0.05 和 0.01。在 α 尝试精确到小数点后两位时 I 值最小的一组解即为参数估计的最终解。

7.4 统计分析

7.4.1 $W=C+DZ$ 方程的线性相关检验

使用 r 检验,相关系数 r 的计算按下式:

$$r = \frac{\sum WZ - \frac{\sum W \cdot \sum Z}{p}}{\sqrt{\left[\sum W^2 - \frac{(\sum W)^2}{p} \right] \left[\sum Z^2 - \frac{(\sum Z)^2}{p} \right]}} \quad \dots\dots\dots (10)$$

查相关系数表中显著性水准为 0.01,自由度 $df=p-2$ 的表值,如果计算值大于表值,则 W 与 Z 相关显著,方程成立。否则方程不能成立,查找原因,重新试验或补做试验。

7.4.2 W 的预测区间估计

W 的标准偏差按下式计算:

$$S_w = S \sqrt{1 + \frac{1}{p} + \frac{(Z_0 - \bar{Z})^2}{\left[\sum Z^2 - \frac{(\sum Z)^2}{p} \right]}} \quad \dots\dots\dots (11)$$

式中:

$$S = \sqrt{\frac{(1-r^2) \left[\sum W^2 - \frac{(\sum W)^2}{p} \right]}{p-2}} \quad \dots\dots\dots (12)$$

则 W 的置信界限的上限为:

$$W = C + DZ + tS_w \quad \dots\dots\dots (13)$$

式中 t 可以从自由度 $df=p-2$ 和显著性水准为 0.05 时的单侧界限 t 的数值表中查出。

7.5 贮存期的计算

7.5.1 预测方程的确定

按照式(13)可查得贮存温度下的速度常数的上限为:

$$\hat{K}_E = 10^{(C+D \cdot \frac{1}{\tau_0} + tS_w)} \quad \dots\dots\dots (14)$$

则在贮存温度下的性能变化的预测方程式为:

$$y = \hat{B}e^{-\hat{K}_E \tau^\alpha} \quad \dots\dots\dots (15)$$

7.5.2 临界值的确定

7.5.2.1 按照橡胶零件技术条件中规定的模拟试验确定。在加速老化一个中等水平温度下,零件和试样一起老化,然后通过模拟试验,找到零件密封性丧失的临界时间,根据此时试样的性能变化,适当的确定计算贮存期的性能临界值 y_0 。

7.5.2.2 可按零件技术条件中规定的有关性能的极限允许值作为临界值。

7.5.3 贮存期的计算

按下式计算贮存期：

$$\tau = \exp \left[\frac{1}{\alpha} \left(\ln \ln \frac{\hat{B}}{y_0} - \ln \hat{K}_T \right) \right] \cdots \cdots (16)$$

8 试验报告

试验报告应包括如下内容：

- a. 零件名称和胶料牌号。
- b. 加速老化试验温度。
- c. 老化时间。
- d. 老化特性指标的试验数据。
- e. $\lg y$ 对 τ^α , $\lg K$ 对 $1/T$ 关系图。
- f. 公式的参数估计。
- g. $\lg K = C + D \cdot \frac{1}{T}$ 方程的统计分析。
- h. 临界值的确定。
- i. 贮存期。

附 录 A

(标准的附录)

相关系数检验表

相关系数检验表见表 A1。

表 A1 相关系数检验表

自由度 df	0.01 显著性水准
1	1.000
2	0.990
3	0.959
4	0.917
5	0.874

附 录 B

(标准的附录)

单侧界限 t 的数值表单侧界限 t 的数值表见表 B1。表 B1 单侧界限 t 的数值表

自由度 df	0.05 显著性水准
1	6.314
2	2.920
3	2.353
4	2.132
5	2.015

附录 C

(提示的附录)

一个贮存期计算例子

用丁腈-26 制备的固定连接用的密封垫片,根据试样压缩永久变形变化,计算它在标准仓库温度下 (298 K),临界值 $y_0=0.3$ 时的贮存期。

C1 测定试样在 373 K,363 K,353 K,343 K 和 333 K 温度下不同老化时间的压缩永久变形变化,其试验结果如表 C1 所示。

表 C1 试验数据

老化时间(τ) d	$y=1-\epsilon$				
	373 K	363 K	353 K	343 K	333 K
0.5	0.847	0.884	0.915		
1	0.792	0.848	0.873	0.914	
2	0.705	0.791	0.848	0.888	0.912
3	0.650	0.752	0.824	0.874	0.913
4	0.606	0.710	0.802	0.856	0.902
5	0.560	0.667	0.770	0.839	0.889
7	0.496	0.610	0.725	0.815	0.873
9	0.439	0.558	0.686	0.787	0.859
12	0.384	0.499	0.639	0.756	0.841
16	0.327	0.437	0.584	0.718	0.817
20	0.289	0.392	0.539	0.681	0.797
25	0.242	0.338	0.485	0.633	0.765
32		0.288	0.428	0.584	0.729
39		0.254	0.387	0.546	0.718
64.3			0.255	0.411	0.605
99.3					0.489

C2 确定式(1)中的 α

在计算机上利用对 α 尝试法计算准则 I ,经过六次尝试得到 α 的最好选择值为 0.59,六次尝试得到的 I 值如表 C2 所示。

表 C2 α 不同尝试值时的 I 值

α	0.50	0.51	0.60	0.70	0.59	0.58
I	0.03571	0.03132	0.01780	0.03667	0.01750	0.01775

C3 计算各个温度下的速度常数 K 和 B ,并作 $\lg y$ 对 $\tau^{0.59}$ 关系图(图 C1)

在 $\alpha=0.59$ 时,按式(5)和(6)计算 a 和 b ,由此得到各个温度下 K 和 B ,结果如表 C3 所示。

表 C3 各个温度下的速度常数 K 和 B

常数	373 K	363 K	353 K	343 K	333 K
K	0.2093	0.1604	0.1139	0.0730	0.0447
B	0.966	1.004	1.024	1.016	1.012

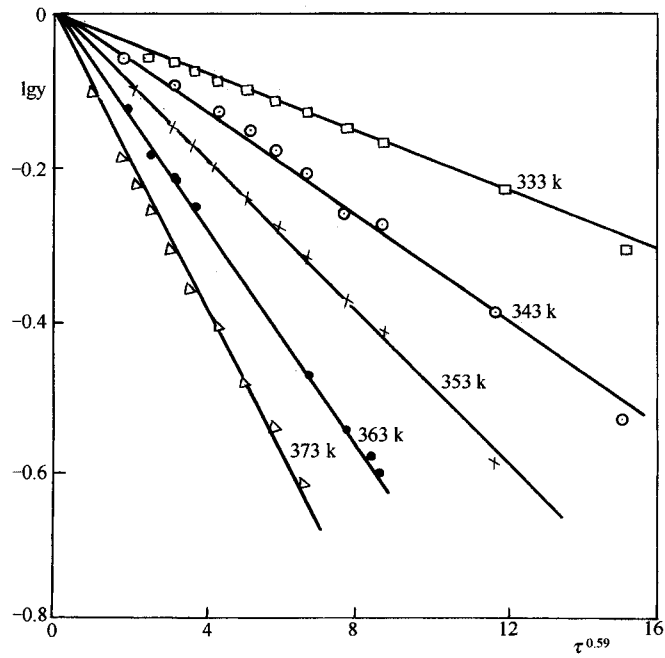


图 C1 性能变化的 $\lg y$ 对 $\tau^{0.59}$ 关系

由表 C3 可计算 B 的估计值:

$$\hat{B} = \frac{1}{5}(0.966 + 1.004 + 1.024 + 1.016 + 1.012) = 1.005$$

C4 建立 $\lg K = C + D \cdot 1/T$ 关系,并作统计分析

根据表 C3 中的 K ,作 $\lg K$ 对 $1/T$ 关系图,如图 C2 所示。

按式(8)~(12)计算分别得到 C 、 D 、 r 、 S 和 S_w 如表 C4 所示。

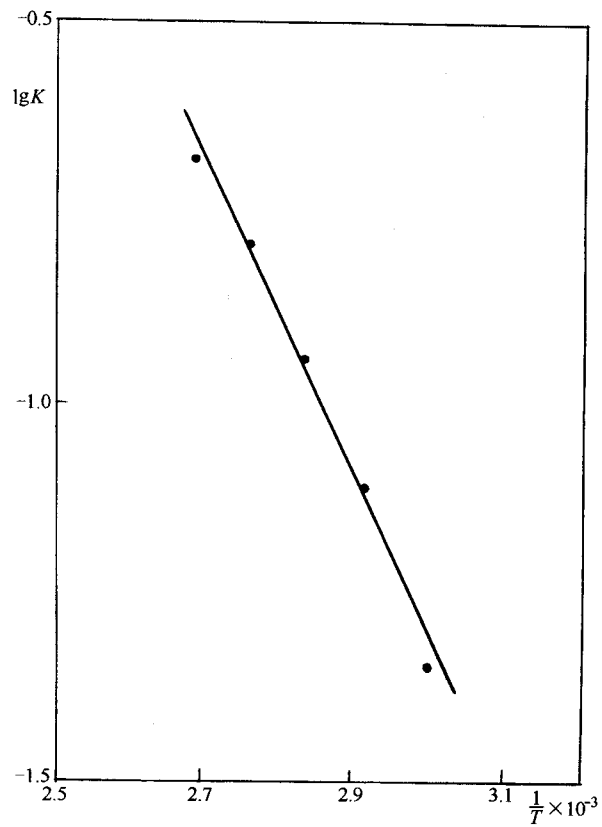
表 C4 参数的估计值

C	D	r	S	S_w
4.970	-2097.29	-0.996	0.027	0.0625

由附录 A 查得自由度 $df=3$,显著性水准为 0.01 时的相关系数的表值为 0.959, r 的计算值大于表值,所以建立的 $\lg K = 4.970 - 2097.29 \cdot 1/T$ 方程是相关显著的。

由附录 B 查得自由度 $df=3$,单侧界限显著性水准为 0.05 的 t 值是 2.353,所以 $\lg K$ 的预测区间的上限为

$$\begin{aligned} \lg K &= 4.970 - 2097.29 \frac{1}{T} + 2.353 \times 0.0625 \\ &= 5.117 - 2097.29 \frac{1}{T} \end{aligned}$$

图 C2 $\lg K$ 对 $\frac{1}{T}$ 关系

则在 $y_0=0.3$ 时的贮存期 τ_{298} 为:

$$\tau_{298} = \exp \left[\frac{1}{0.59} \left(1 \ln \ln \frac{1.005}{0.3} - \ln 0.0120 \right) \right] = 6.8 (\text{年})$$