

非石棉短纤维增强橡胶密封材料蠕变的理论和试验研究

谢苏江, 蔡仁良

(华东理工大学 化工机械研究所, 上海 200237)

摘要: 对压缩非石棉短纤维增强橡胶密封材料(简称 CFS 材料)蠕变理论和试验进行了研究。采用弹簧-粘壶模型推导蠕变方程和通过最小二乘法拟合试验数据的分析表明, CFS 材料的蠕变与大部分固体材料的短期蠕变类似, 符合一般对数变化规律; 模型计算值与试验值具有较好的一致性, CFS 材料的蠕变主要发生在应力作用的最初 500 min 内, 其后变缓慢。

关键词: 蠕变; 短纤维增强橡胶密封材料; 弹簧-粘壶模型

中图分类号: TQ330.1⁺; O344.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2002)04-0205-05

蠕变是在恒定应力作用下材料应变随时间延长不断增大的现象。该现象反映了材料的尺寸稳定性和物理性能对时间的依赖性, 对研究和预测材料的长时力学行为和使用寿命具有重要的学术意义和实用价值^[1]。压缩非石棉纤维板(Compressed Non-asbestos Fiber Sheet, 简称 CFS)已在较大范围内替代传统压缩石棉橡胶板^[2], 但目前对其基本性能, 特别是蠕变松弛性能的研究还不充分。

用非石棉纤维增强橡胶制备的密封材料的蠕变行为主要取决于基体高聚物的性能和复合结构, 其符合复合材料的蠕变机理^[3]。由于结构单元的多样性和复杂性, 对非石棉纤维增强橡胶密封材料蠕变的理论分析和研究还存在很大的局限性, 特别是不能用线性粘弹性理论分析材料的非线性特征, 而非线性粘弹性理论分析也较困难^[4-6]。为此, 本课题根据分子运动机理建立元件常数的弹簧-粘壶模型(简称粘弹性模型)以获得材料普通蠕变方程, 并利用试验数据确定元件常数, 进行非石棉短纤维增强橡胶密封材料(简称 CFS 材料)蠕变的研究。

1 理论模型

1.1 蠕变模型的构建

通常, 蠕变是从载荷作用的瞬间(蠕变时间 t 为零)开始, 整个过程包括不稳定蠕变(I)、稳定蠕变(II)和加速蠕变(III)3个阶段, 如图1所示^[5]。基于聚合物的蠕变理论, 可以进行如下假设:

(1) 线性无定形高聚物的高弹形变过程可以由弹簧和粘壶的有机组合反映出来, 即运动单元的有机组合可以反映蠕变过程的全貌。

(2) 外界条件(测试仪器类别、测试温度等)一定时, 材料宏观的运动规律主要由仪器测量范围内的运动单元体现出来, 即不同推迟时间的运动单元对总蠕变过程的贡献不同, 其推迟时间与外部测量条件密切相关。

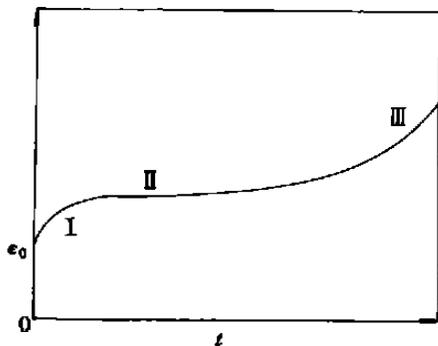


图1 固体材料的典型蠕变曲线

ε_0 —初始应变

作者简介: 谢苏江(1968-), 男, 江苏宜兴人, 华东理工大学讲师, 在职博士生, 从事流体密封技术和新型密封材料的研究和开发工作。

(3)以实测蠕变曲线上发生稳定蠕变对应的时间为平均推迟时间 τ_0 。 τ_0 表征稳定蠕变的开始时间,是各运动单元推迟时间的近似平均值,反映了接近仪器测量范围的运动单元的宏观性质。

(4)推迟时间以对数形式变化。考虑到运动单元的多重性,即在 τ_0 附近推迟时间有较宽的分布范围,因此应按对数坐标选取一定的离散推迟时间范围。

由弹簧和粘壶组成的线性粘弹性基本力学模型有:弹簧和粘壶串联的 Maxwell 模型及弹簧和

粘壶并联的 Kelvin 模型(Voigt 模型)^[7]。由于具有非线性粘弹性特点,因此 CFS 材料在恒定应力作用下的总应变(或蠕变)由弹性应变、瞬间可恢复粘弹性应变和永远不可恢复塑性应变 3 个独立部分组成。以标准弹簧模型表示弹性应变、用粘壶表征塑性应变、由普通 Voigt-Kelvin 模型描述粘弹性应变建立的 CFS 材料的基本粘弹性模型如图 2 所示。其中, E_i [$i=0, 1, 2, \dots, (n-1)$] 为弹簧弹性常数, η_i ($i=1, 2, 3, \dots, n$) 为粘壶粘度; σ 为应力。

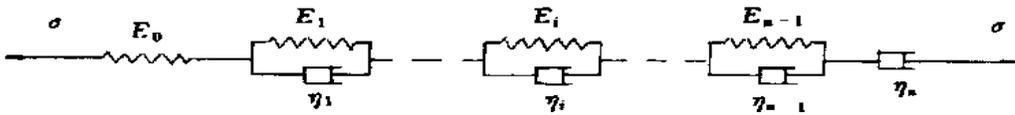


图 2 CFS 材料的粘弹性模型

1.2 模型方程的建立

图 2 所示的粘弹性模型的阶跃应力方程式为

$$\sigma = \sigma_0 \delta(t) \quad (1)$$

$$\delta(t) = \begin{cases} 1, & t \geq 0 \\ 0, & t < 0 \end{cases} \quad (2)$$

式中, σ_0 为初始应力, $\delta(t)$ 为单位阶跃函数。

根据虎克定律、牛顿定律和 Voigt 模型的解^[7],可得到在 σ 作用下的图 2 所示的粘弹性模型 ϵ 计算式:

$$\epsilon = \sum_{i=0}^n \epsilon_i = \frac{\sigma}{E_0} + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\sigma}{E_i} (1 - e^{-tE_i/\eta_i}) + \frac{\sigma}{\eta_n} t \quad (3)$$

式中 ϵ_i 为分应变。

当给出材料常数 (E_i, η_i) 和初始条件后,式(3)即成为恒应力下材料蠕变规律的基本方程式,且 n 越大,该模型对材料粘弹性行为的描述越符合实际。考虑数据处理的复杂性,取 $n=3$,对式(3)整理可得

$$\epsilon = A_0 + A_1 t + A_2 e^{-t/T_1} + A_3 e^{-t/T_2} \quad (4)$$

式中, $A_0 = (\frac{1}{E_0} + \frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2})\sigma$, $A_1 = \frac{\sigma}{\eta_3}$, $A_2 = \frac{\sigma}{E_1}$,

$A_3 = \frac{\sigma}{E_2}$, $T_1 = \frac{\eta_1}{E_1}$, $T_2 = \frac{\eta_2}{E_2}$ 。由此,式(4)变为

$$\epsilon(t) = A_0 + A_2 (e^{-t/T_1} + \frac{A_3}{A_2} e^{-t/T_2}) + A_1 t$$

$$= A_0 + A_2 (e^{-t/T_1} + \frac{A_3}{A_2} e^{-t/T_2}) + \frac{\sigma_0}{\eta_3} t$$

(5)

式(5)与由 Pao 和 Marin 通过分离应力和时间函数获得的恒应力作用下的蠕变应变公式(6)极为相似。

$$\epsilon = \frac{\sigma}{E} + K\sigma^n (1 - e^{-qt}) + B\sigma^n t \quad (6)$$

式中 K, n, q 和 B 是材料常数。

式(4)和(5)可作为 CFS 材料的基本蠕变方程式,适用范围较广泛。

1.3 蠕变方程求解

式(4)中的系数 A_0, A_1, A_2, A_3, T_1 和 T_2 可以通过试验数据处理求得,但求解过程较复杂,且解的误差较大,为此需要对方程式进行简化。根据式(4),取 $T_1 = \tau_0$, $T_2 = \tau_1 = 10\tau_0$,并令 $Y = \epsilon(t)$, $X_0 = 1$, $X_1 = t$, $X_2 = e^{-t/T_1} = e^{-t/\tau_0}$, $X_3 = e^{-t/T_2} = e^{-t/\tau_1} = e^{-t/(10\tau_0)}$,则式(4)变为

$$Y = A_0 X_0 + A_1 X_1 + A_2 X_2 + A_3 X_3 = A_0 + A_1 t + A_2 e^{-t/\tau_0} + A_3 e^{-t/(10\tau_0)} \quad (7)$$

根据最小二乘法原理得试验数据 Y_k 与回归值 Y_k 之间的残差平方和 Q :

$$Q = \sum_k^m (Y_k - Y_k Y)^2 = \sum_k^m (Y_k - A_0 X_{0k} - A_1 X_{1k} - A_2 X_{2k} - A_3 X_{3k})^2 \quad (8)$$

Q 应达到最小值。根据多元函数求极值原理,此时方程式(9)应当成立:

$$\partial Q / \partial A_i = 0 \quad (9)$$

由式(9)可求得正规方程组, 该方程组用高斯-主元素消去法求解, 解可分别作为 A_0, A_1, A_2 和 A_3 的最小二乘估计值, 将其代入式(4)即得到 CFS 材料蠕变运动方程式。

上述方程式的计算可在计算机上编程进行。

2 试验研究

2.1 装置及方法

将 CFS 材料制成直径 50 mm、高 1.8 mm 的圆柱形试样, 用图 3 所示的试验装置进行蠕变试验。试验时, 通过改变砝码质量调整试验载荷大小, 测试在不同压缩载荷和时间下的试样厚度变形量 D_G 。取载荷作用到 10 s 时的试样厚度变形量 D_{G0} 为参考变形量^[8], 并定义试样的绝对蠕变量 ΔD_G 和蠕变率 C 分别为

$$\Delta D_G = D_G - D_{G0} \quad (10)$$

$$C = \frac{\Delta D_G}{D_{G0}} = \frac{D_G - D_{G0}}{D_{G0}} = \frac{D_G}{D_{G0}} - 1 \quad (11)$$

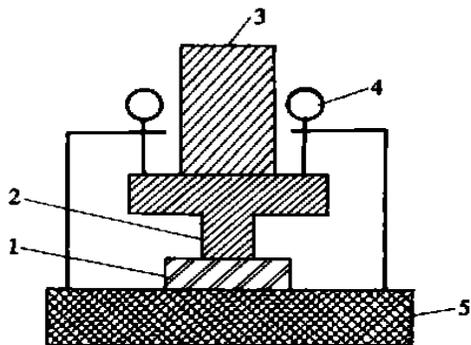


图 3 蠕变试验装置示意

1—试样 2—压头(底座直径 5.4 mm); 3—砝码;
4—千分表 5—底座

2.2 结果与讨论

不同应力下的蠕变试验结果见图 4。从图 4 可以看出, 在同一压缩应力下, D_G 和 C 分别与 $\ln t$ 呈线性增长关系, 即

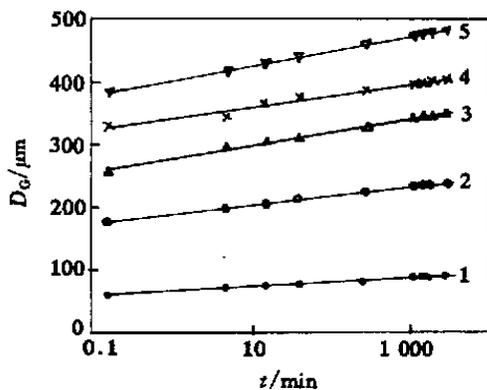
$$D_G = a \ln t + b \quad (12)$$

或

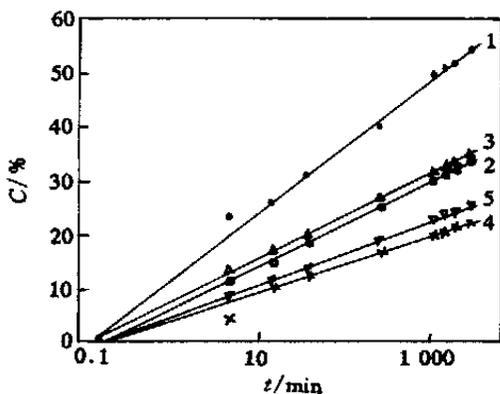
$$C = c \ln t + d \quad (13)$$

式中 a, b, c 和 d 是与材料和压缩应力等有关的因数。

试验所得的 CFS 材料的蠕变数据回归分析结果见表 1。从表 1 可以看出, 试验数据与式



(a) D_G 与 t 的关系曲线



(b) C 与 t 的关系曲线

图 4 不同应力下 CFS 材料的蠕变规律
蠕变应力: 1—5 MPa; 2—10 MPa; 3—15 MPa;
4—20 MPa; 5—25 MPa

(12)和(13)的相关性很好, 这表明 CFS 材料蠕变遵循用传统数据处理方法获得的对数变化规律^[9]。

2.3 理论计算与试验结果的比较

式(4)所反应的是由图 2 所示的粘弹性模型获得的 CFS 材料蠕变应变规律。因

$$\epsilon = \frac{D_G}{D_0} \quad (14)$$

式中 D_0 为试样初始厚度。设 $A_0' = D_0 A_0, A_1' = D_0 A_1, A_2' = D_0 A_2, A_3' = D_0 A_3$ 得恒应力下试样变形量 D_G 随 t 的变化规律与蠕变应变的变化规律相同, 即

$$\begin{aligned} D_G &= D_0(A_0 + A_1 t + A_2 e^{-t/T_1} + A_3 e^{-t/T_2}) \\ &= D_0 A_0 + D_0 A_1 t + D_0 A_2 e^{-t/T_1} + \\ &\quad D_0 A_3 e^{-t/T_2} \\ &= A_0' + A_1' t + A_2' e^{-t/T_1} + A_3' e^{-t/T_2} \quad (15) \end{aligned}$$

表1 CFS材料的蠕变数据回归分析结果

σ /MPa	a	b	r^2	c	d	R^2
5	3.247 2	66.888	0.993 3	5.411 9	11.480 0	0.993 3
10	6.294 3	190.190	0.999 2	3.496 8	5.661 1	0.999 2
15	9.103 7	278.900	0.997 3	3.501 4	7.269 0	0.997 3
20	7.958 7	341.450	0.980 5	2.411 7	3.471 2	0.980 5
25	10.242 0	401.120	0.998 4	2.660 3	4.185 9	0.998 4

注: r 和 R 为方程式的相关因数。

按式(15)对试验数据进行最小二乘法拟合, 得不同应力下 CFS 材料的 D_G 变化规律:

$$\sigma=5 \text{ MPa} \quad D_G=54.43+8.6 \times 10^{-3} t-26.06 e^{-t/250}+42.03 e^{-t/2500} \quad (16)$$

$$\sigma=10 \text{ MPa} \quad D_G=141.87+2.24 \times 10^{-2} t-55.17 e^{-t/250}+109.57 e^{-t/2500} \quad (17)$$

$$\sigma=15 \text{ MPa} \quad D_G=198.51+3.45 \times 10^{-2} t-80.55 e^{-t/250}+170.44 e^{-t/2500} \quad (18)$$

$$\sigma=20 \text{ MPa} \quad D_G=273.13+2.92 \times 10^{-2} t-72.87 e^{-t/250}+148.81 e^{-t/2500} \quad (19)$$

$$\sigma=25 \text{ MPa} \quad D_G=326.71+3.56 \times 10^{-3} t-88.85 e^{-t/250}+173.06 e^{-t/2500} \quad (20)$$

蠕变方程式(16)~(20)反映的 D_G 与 t 的关系如图5所示。从图5可以看出, 试验值与理论计算值具有较好的一致性, 且 CFS 材料的蠕变主要发生在应力作用的最初 500 min 内。

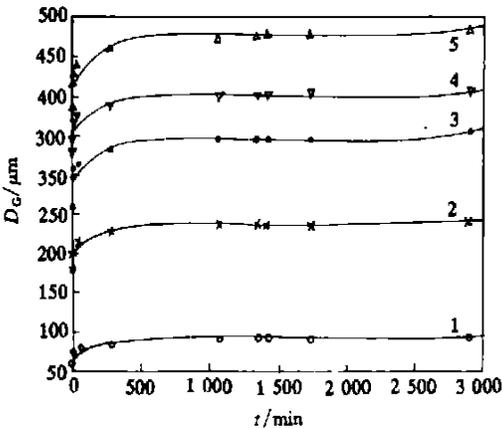


图5 不同应力下 CFS 材料的 D_G 与 t 的关系
注同图4

3 结论

(1) 采用粘弹性模型推导出的 CFS 材料蠕变方程式与试验数据具有较好的相关性。

(2) 蠕变试验数据的回归处理表明, CFS 材料

的蠕变与大部分固体材料的短期蠕变类似, 符合一般对数变化规律。

(3) 最小二乘法拟合表明, 模型计算值与试验值具有较好的一致性, 且 CFS 的蠕变主要发生在应力作用的最初 500 min 内, 其后变缓慢。

参考文献:

- [1] 宋名实, 胡桂贤. 高聚物的长时标力学行为和寿命预测[J]. 合成橡胶工业, 1997, 20(2): 68-71.
- [2] 蔡仁良, 谢苏江. 非石棉压缩纤维密封垫片的研究与开发[J]. 石油化工设备, 1994, 23(4): 42-46.
- [3] 周祝林, 杨云娣. 纤维增强塑料蠕变机理的初步探讨[J]. 玻璃钢, 1993(6): 29-33.
- [4] 卢宝贤, 李静辉, 张斌. 粘弹性模型在木材蠕变中的应用[J]. 力学与实践, 1989(2): 41-44.
- [5] 沈坤元. 聚合物材料的蠕变规律和容许蠕变准则[J]. 玻璃钢, 1986(2): 47-52.
- [6] 裘恽明, 傅政. 不同载荷下 NR 胶料高弹变形运动方程[J]. 合成橡胶工业, 1997, 20(6): 360.
- [7] 沃德 I M. 固体高聚物的力学性能[M]. 徐懋, 漆宗能译. 北京: 科学出版社, 1988. 100-150.
- [8] ASTM F 38-95, Creep Relaxation of a Gasket Material[S].
- [9] Bazergui A. Short term creep and relaxation behavior of gaskets[J]. WRC Bulletin, 1984(294): 9-22.

收稿日期: 2001-10-18

Study on creep of compressed non-asbestos fiber-reinforced rubber sheet

XIE Su-jiang, CAI Ren-liang

(East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The creep theory and experiment of compressed non-asbestos fiber-reinforced sheet (CFS)

were investigated. The creep equation derived from the spring-viscopot and the analysis of the experimental data fitted with least square method showed that the creep of CFS was similar to that of most solid materials in the short term and obeyed the general logarithmic rule; the calculated result from the model agreed well with the experimental result; and the creep of CFS occurred basically in the first 500 min after the stress was applied, and then slowed down.

Keywords: creep; CFS; spring-viscopot; seal gasket

关于举办第三期全国轮胎配方设计技术学习班的通知

为适应加入 WTO 后轮胎行业所面临的国际国内市场的激烈竞争, 尽快提高轮胎企业配方设计人员的技术水平, 全国橡胶工业信息总站拟于 2002 年 5 月份在京举办第三期全国轮胎配方设计技术提高班。本期学习班在总结前两期成功举办经验的基础上, 特邀请轮胎行业知名的专家、教授进行授课。

授课的主要内容: 轮胎用新型原材料(生胶、炭黑、助剂、帘线等), 子午线轮胎配方设计理论及方法, 斜交轮胎配方最新设计技术(工程机械轮胎、农用轮胎、载重轮胎), 轮胎使用过程中易出现的问题及处理方法等。

热烈欢迎轮胎企业及相关企业的技术人员踊跃报名参加。有关学习班的详细情况请向我站索取正式通知。

举办单位: 全国橡胶工业信息总站

联系人: 杨静 刘蕴琰

地址: 北京海淀区阜石路甲 19 号北京橡胶工业研究设计院内

邮编: 100039

电话: (010)51338150, 51338151

传真: (010)68164371

全国橡胶工业信息总站

欢迎订购《国内外橡胶制品配方手册》

应广大橡胶加工企业及有关技术人员的要求, 全国橡胶工业信息总站积多次编辑出版国内外橡胶配方手册之经验, 组织有关技术人员及专家收集整理了国内外生产实用配方近 8 000 例, 汇编了一套《国内外橡胶制品配方手册》。

本书包括国内及日本、英国、德国、法国、意大利、美国等发达国家近几年的最新轮胎(子午线轮胎、绿色轮胎、斜交轮胎、摩托车轮胎、自行车轮胎、手推车轮胎及翻新轮胎等)、胶管、胶带、胶鞋、电线电缆、汽车用橡胶配件、密封制品、生活用橡胶制品、办公设备密封制品、胶布及建筑材料、其它工业用橡胶制品和橡塑制品生产的实用配方。为突出实用性, 本书着力选取那些在生产中已获得实际应用效果的配方, 或经试验已被证明用于橡胶制品具有优良性能的配方, 有很高的实用和参考价值, 是技术人员的必备工具书, 也是业内收藏之必需。

全书分为国内分册和国外分册, 精装 16 开, 美观大方, 内容丰富, 定价 300 元/套(含邮费)。现已出版, 欢迎广大业内人士踊跃订购!

订购办法:

1. 单位及个人均可订购, 份数不限, 凡一次订购 5 套以上的用户按每套书基价优惠 10%, 订款一次付清。

2. 欢迎来人来函或电子邮件订购, 信件请填写详细地址、收件单位部门及收件人, 字迹务必工整、清晰, 以免邮递失误。印数有限, 欲购从速!

3. 银行汇款请汇至北京橡胶工业研究设计院科研部, 开户行: 北京工商银行翠微路支行永定路分理处, 帐号: 02000049090033009-53(配方手册); 邮局汇款请汇至全国橡胶工业信息总站, 详细地址: 北京西郊半壁店北京橡胶工业研究设计院内, 邮政编码: 100039。

联系人: 赏琦 杨静

电话: (010)68164371, 51338150

传真: (010)68164371

E-mail: rubber@crminet.net.cn