
СНИЖЕНИЕ РИСКОВ И ЛИКВИДАЦИЯ ПОСЛЕДСТВИЙ ЧРЕЗВЫЧАЙНЫХ СИТУАЦИЙ. ОБЕСПЕЧЕНИЕ БЕЗОПАСНОСТИ В ЧС

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ГАРАНТИЙНЫХ СРОКОВ СОХРАНЯЕМОСТИ СВОЙСТВ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ АВТОМОБИЛЬНОЙ ТЕХНИКИ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ УСКОРЕННОГО ТЕРМИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ РЕЗИН

М.А. Марченко, кандидат технических наук, доцент;
О.В. Войтенко.
Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России

Рассматриваются вопросы прогнозирования гарантийных сроков сохраняемости серийных, модифицированных и опытных резинотехнических изделий автомобильной техники методом ускоренного термического старения.

Ключевые слова: резинотехнические изделия, прогнозирование сроков, термическое старение

FORECASTING OF WARRANTY PERIODS OF A KEEPING OF PROPERTIES РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ PRODUCTS OF AUTOMOBILE TECHNICS BY RESULTS OF THE ACCELERATED THERMAL AGING OF RUBBERS

M.A. Marchenko; O.V. Vojtenok.
Saint-Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia

Questions of forecasting of warranty periods of a keeping serial, modified and skilled rubber products of automobile technics are considered by a method of the accelerated thermal aging.

Key words: rubber products, forecasting of terms, thermal aging

Резинотехнические изделия (РТИ) предназначены для длительного использования в процессе эксплуатации и хранения автомобильной техники, в пределах установленных для них эксплуатационных показателей. Однако под действием различных климатических и эксплуатационных факторов в резиновом материале происходят процессы, приводящие к необратимому изменению их свойств – старению резин. Старение характеризуется постепенным изменением работоспособности резиновых изделий, в большинстве случаев ее

потерей. Потеря работоспособности изделия (отказ) происходит тогда, когда хотя бы один параметр, определяющий его работоспособность, вышел за допустимые пределы. Для этого необходимо с той или иной степенью точности и достоверности прогнозировать поведение изделия во времени и прекращать его эксплуатацию до момента отказа изделия.

Основной принцип прогнозирования изменения свойств изделия во времени основывается на аналитической или графической экстраполяции, определяющей работоспособность параметра во времени до предельного значения. Изменение свойств (X , Z , Y) во времени резиновых изделий при испытаниях чаще всего описывается уравнениями типа:

$$\begin{aligned}X(\tau) &= X_0^{-\alpha\tau}, \\Y(\tau) &= Y_0 - \alpha \lg \tau, \\Z(\tau) &= Z_0 + \beta \tau^v,\end{aligned}$$

где α , β , v – независимые константы.

Прогнозирование с применением экстраполяции во времени функции определяющего параметра используется при оценке показателей, изменяющихся в ходе испытаний по монотонной кривой. В качестве таких показателей используются условная прочность или относительное удлинение при разрыве, изменение которых во времени является проявлением необратимых процессов в резинах при взаимодействии с внешней средой. В предварительно напряженных образцах старение сопровождается релаксацией напряжения и накоплением относительной остаточной деформации. Если известна температура хранения (эксплуатации) резинового изделия, то, пользуясь кинетическими кривыми – изменением параметров во времени при повышенных температурах, определяют путем экстраполяции время достижения критического значения релаксации или остаточной деформации при заданной температуре, то есть срок сохраняемости резинового изделия. Последний может быть определен, когда известно суммарное время хранения и эксплуатации изделия при каждой температуре.

Ускоренное термостарение опытных резин защитных резинотехнических изделий (РТИ) [1] проводилось в соответствии с разработанным методом ускоренных испытаний резин при повышенных температурах в воздушной среде (ГОСТ 9.707, 9.713) в сравнении с серийными резинами.

Испытаниям подвергались:

- опытные резины на основе парафинатных бутадиен-нитрильных каучуков БНКС (НО-68-1Б-1, ИР-5-3, ИР-5-7), этиленпропилендиеновых каучуков СКЭПТ (ИР-5-1, ИР-5-2, 26-82-4) и их смесей (ИР-5-6, ИР-5-8), изопрен-дивинилового каучука СКИ+СКД (ИР-5-5);
- серийные резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков СКН (7-26-391, ИРП-1352, 7-4161, 7-51-3044, 7-В-14), изопрен-дивинилового каучука (7-6620) и наиритов (57-9003).

Образцы резин подвергались воздействию воздуха или рабочей среды при повышенных температурах (термическое старение) и определялась способность резин сопротивляться их воздействию по изменению так называемых характерных показателей старения – показателей, характеризующих свойства резинового материала и определяющих работоспособность резины в резиновых изделиях.

При установлении характера кинетической зависимости изменения показателя от температуры рассчитывалась кривая прогноза, по которой определялись:

- гарантийный срок хранения резиновых изделий, исходя из требуемого срока хранения;
- предельный срок хранения резинотехнических изделий;
- условия испытаний при заданном гарантийном сроке.

В качестве характерных показателей старения выбирались следующие параметры:

– релаксация напряжения при сжатии (ГОСТ 9982-76) и относительная остаточная деформация состояния;

– условная прочность при растяжении;

– относительное удлинение при разрыве – при условии отсутствия деформации.

Ускоренное термостарение резин проводилось при температурах 50, 70, 90, 110С, продолжительность старения устанавливалась в течение сроков из следующего ряда – 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, ... суток до достижения предельного значения показателей старения в соответствии с ГОСТ 9.713, равного 0,5.

По полученным кинетическим данным построены совмещенные кривые, по которым проведен расчет сроков сохранения рабочих свойств резин для определения возможности установления 15-летнего срока эксплуатации резинотехнических изделий (табл. 1).

Из табл. 1 следует, что сроки сохранения эластических свойств серийных резин в течение 15 лет не обеспечиваются. Критические значения показателей старения (ниже 0,5) при повышенных температурах достигаются за 3–5 суток (табл. 2), что характеризует пониженную теплостойкость серийных резин.

Таблица 1. Результаты расчета срока сохраняемости серийных резин

Марка резины	Тип каучука	Рабочая среда	Срок сохраняемости, годы
7-26-391	СКН-18С, наирит	воздух	12
ИРП-1352	СКН-18С	воздух	5
7-4161	СКН-26С	воздух	10
57-9003	Наирит	воздух	10
7-6620	СКИ-3, СКД	воздух	12

Таблица 2. Релаксация напряжения серийных резин ИРП-1352, 57-9003 в воздухе при повышенных температурах

Шифр резины	Температура старения, °С	Значение показателя при старении				
		Продолжительность старения, сутки				
		1	2	3	4	5
ИРП-1352	90	0,661	0,54	0,38	–	0,20
	110	0,528	0,42	0,28	0,18	–
57-9003	90	0,52	0,39	0,28	0,20	–
	110	0,41	0,25	0,19	–	–

В табл. 3–5 представлены сравнительные данные испытаний опытных и серийных резин. По полученным результатам испытаний по ГОСТ 9.713 рассчитаны предельные гарантийные сроки разработанных опытных резин, выборочно режимы термостарения для испытаний резинотехнических деталей, которые сопоставлены с расчетными гарантийными сроками серийных резин.

Таблица 3. Сравнительный анализ данных по расчетному показателю коэффициента старения по релаксации напряжения в воздухе

Температура старения, °С	Продолжительность старения, сутки	Коэффициент старения по релаксации напряжения						
		ИРП-1352 сер.	НО-68-1Б-1 опыт.	ИР-5-8 опыт.	Продолжит. старения, сутки	51-3044 сер.	26-82-4 опыт.	ИР-5-2 опыт.
110	–	–	–	–	1	0,53	–	0,71
110	–	–	–	–	5	0,35	–	0,62
110	–	–	–	–	10	0,22	–	0,43
110	–	–	–	–	20	–	–	0,28
90	1	0,80	0,71	0,66	1	0,75	0,8	0,77
90	7	0,18	0,46	0,48	5	0,62	0,23	0,71
90	20	–	0,23	0,25	20	0,46	–	0,64
90	–	–	–	–	62	–	–	0,54
70	1	0,90	0,77	0,78	1	0,8	0,85	0,83
70	7	0,73	0,69	–	15	0,65	0,43	0,7
70	15	–	–	0,63	–	–	–	–
70	20	0,59	0,52	–	–	–	–	–

Таблица 4. Сравнительный анализ данных по расчетному показателю коэффициента старения по относительному удлинению в воздухе

Температура старения, °С	Продолжительность старения, сутки	Коэффициент старения по относительному удлинению	
		7-В-14 сер.	ИР-5-3 опыт.
90	1	0,95	1,13
90	5	0,75	0,80
90	20	0,47	0,73
70	1	0,98	–
70	5	0,85	0,90
70	20	0,65	0,84
70	90	0,5 за 70 сут.	0,8 за 75 сут.

Проведены исследования скорости старения разработанных резин по показателю релаксации напряжения при сжатии по ГОСТ 9982-76 в процессе термостатирования при четырех температурах в рабочих средах: воздухе, масле МТ-16П, смазке Литол-24 – резина НО-68-1Б-1 и только в воздухе – резины на основе СКЭПТ.

Таблица 5. Сравнительный анализ данных опытных резин по расчетному показателю накопления остаточной деформации в воздухе

Температура старения, °С	Продолжительность старения, сутки	Накопление остаточной деформации, %							
		ИР-5-1	ИР-5-2	26-82-4	ИР-5-3	ИР-5-5	ИР-5-7	ИР-5-6	ИР-5-8
90	1	36,8	23,5	38,0	33,9	37,4	36,1	29,4	21,4
90	5	50,7	26,7	58,0	48,0	–	50,0	52,0	35,0
90	7	–	–	–	–	73,0	58,2	53,7	–
90	15	–	–	–	–	89,0	–	–	–
90	20	67,0	48,0	78,0	65,9	–	–	–	–
90	30	–	–	–	–	–	–	88,0	81,8
90	50	–	–	–	–	–	–	–	–
90	60	–	51,2	–	–	–	–	–	–
70	1	27,1	20,0	11,0	27,4	17,5	27,1	15,6	16,8
70	5	34,0	24,0	22,0	40,0	–	37,2	29,8	27,8
70	6	–	–	–	–	32,8	–	–	–
70	7	–	–	–	–	–	–	–	–
70	20	51,8	27,3	43,0	53,0	52,6	–	39,9	–
70	61	–	–	–	–	–	–	68,2	65,2
70	90	64,0	–	67,0	70,9	–	–	–	–

Результаты расчетов [2] подтвердили низкие значения сроков сохраняемости защитных резин серийного производства, равные в среднем 3–5 лет, опытные резины показали удовлетворительные сроки сохраняемости в объеме 10,4–15,1 лет (НО-68-1Б-1 и ИР-5-1, 26-82-4 соответственно).

Результаты сравнительных испытаний для условий умеренного климатического района показали кратность отношений средних сроков сохраняемости и скорректированных коэффициентов ускорения старения для защитных РТИ.

Расчеты показывают, что результаты ускоренных испытаний укладываются в диапазон отклонений, а относительное отклонение от результатов натурального хранения [3] не превышает 12 %, что свидетельствует об удовлетворительной их сходимости.

Стойкость резин к термическому старению и определение параметров прогнозирования рукавных резин проведено в соответствии с ГОСТ 9.713 с привлечением в расчетной части специализированной программы, позволяющей использовать экспресс-оценку гарантийных сроков [4, 5].

Исследования по оценке стойкости резин к термическому старению, определению параметров прогнозирования, температурно-временных эквивалентов, установлению режимов ускоренных испытаний рукавных резин включали следующие этапы:

- набор экспериментальных данных по кинетике изменения показателя старения при повышенной температуре;

- математическая обработка экспериментальных данных – сравнительный анализ экспериментальных и базовых данных по исследуемым опытным (23 марок) и серийным резинам (марок: НО-68-1 на сочетании комбинации парафинатного каучука БНКС с полихлорпреном ПХП и 129-1 – комбинаций БНКС-18 + БНКС-26);

- расчет с применением специализированной программы и определение параметров прогнозирования, оценка режимов ускоренных испытаний.

Определение гарантийных сроков сохраняемости свойств рукавных резин осуществлялось по результатам ускоренного термического старения опытных резин марок 2а (на основе комбинаций бутадиен-нитрильных каучуков высоконасыщенного СКНВ с

парафинатным БНКС), ЕЗ-4 и ЕЗ-В (на основе комбинаций эпихлоргидриновых СКЭХГ и пропиленоксидных СКПО каучуков), Е2-1 (на основе комбинаций эпихлоргидриновых СКЭХГ с парафинатным БНКС каучуками и полихлорпреном ПХП), РГ-Б (на основе комбинаций эпихлоргидринового каучука СКЭХГ с хлорбутилкаучуком ХБК).

В ходе ускоренных испытаний проведены исследования по кинетике изменения показателя старения рукавных резин 2а, ЕЗ-4, ЕЗ-В при температурах 110, 90, 70 и 50 °С. Старение образцов резин проводилось в режиме ненапряженного состояния. Сравнительный анализ данных проведен по расчетному показателю – коэффициенту старения по относительному удлинению для резины 2а в сравнении с серийной резиной НО-68-1. Проведена сравнительная оценка тестируемых резин на стойкость к старению при высокой температуре – 150С и оценка сроков сохраняемости свойств (для ненапряженного состояния) опытных резин при температурах прогнозирования. Результаты испытаний приведены в табл. 6–8. Критическое значение коэффициента старения по относительному удлинению рукавов в соответствии с ГОСТ 9.713 также составляет 0,5. Расчеты по прогнозированию изменения свойств резин проведены с доверительной вероятностью 0,95.

Таблица 6. Результаты старения образцов опытных резин рукавных РТИ

Температура старения, °С	Продолжительность старения, сутки	Относительное удлинение при разрыве, %			Прочность при разрыве, МПа		
		2а	ЕЗ-4	ЕЗ-В	2а	ЕЗ-4	ЕЗ-В
25	–	646	244	230	5,0	7,0	7,8
90	1,25	650	192	170	4,8	8,1	10,5
90	3	–	184	150	–	8,5	10,6
90	5	614	–	–	7,0	–	–
90	10	–	166	156	–	9,1	11,1
70	3	–	224	170	–	8,4	10,3
70	7	–	200	166	–	8,2	10,3
70	10	620	–	–	7,2	–	–
70	20	–	168	166	–	9,5	11,2
50	15	–	184	184	–	8,5	10,8

Таблица 7. Значения расчетных коэффициентов старения резин

Температура старения, °С	Продолжительность старения, сутки	Коэффициент старения по относительному удлинению при разрыве		Температура старения, °С	Продолжительность старения, сутки	Коэффициент старения по относительному удлинению при разрыве				
		НО-68-1	2а			ЕЗ-4	ЕЗ-В	Е2-1	РГ-Б	2а
90	1,25	0,98	1,00	150	1	0,49	0,43	0,76	1,20	0,58
90	5	0,87	0,95							
70	10	0,95	0,96	150	2	0,41	0,38	0,66	0,78	0,62

Ускоренные испытания рукавов на термостарение [3] оценивались по результатам математической обработки экспериментальных данных по показателям старения – коэффициенту старения по относительному удлинению ($K_{ст.} = L_t/L_0$) и коэффициенту накопления остаточной деформации – напряжению по остаточной деформации при сжатии

20 %. В ходе испытаний проведен набор данных по кинетике изменения относительного удлинения при разрыве и по кинетике изменения остаточной деформации при сжатии 20 % опытной резины ЕЗ-В1 при температуре от 50 до 110С.

Таблица 8. **Оценка сроков сохраняемости опытных резин рукавных РТИ**

Шифр резины	Длительность прогноза, лет	Температура прогноза, °С	Коэффициент старения (Кст. = Lt/Lo)
НО-68-1	15	25	0,619
2а	15	25	0,653
ЕЗ-4	15	25	0,686
ЕЗ-В	15	25	0,666

Полученные экспериментальные данные послужили основанием для проведения математической (компьютерной) обработки в соответствии с ГОСТ 9.713. В табл. 9 приведены экспериментальные данные по кинетике изменения относительного удлинения при разрыве при четырех температурах испытаний.

Математическая обработка данных позволила определить моделирующее уравнение, по которому можно описать процесс старения резины в воздушной среде при температурах эксперимента, а также спрогнозировать изменение показателя старения на температуру хранения и эксплуатации, определить температурно-временные эквиваленты процесса старения.

Таблица 9. **Кинетика изменения коэффициента старения по относительному удлинению при разрыве**

Продолжительность старения, сутки	Кст.= Lt/Lo			
	110°С	90°С	70°С	50°С
1	0,745	0,84	–	–
2,25	0,679	–	–	–
4	0,650	0,75	–	–
10	0,620	0,647	0,895	–
22	0,529	0,65	–	0,98
45	–	–	0,66	0,82

Режим эквивалентного старения составил следующие значения: 9 суток выдержки при температуре 90С эквивалентно 15 годам при температуре 25С.

Экспериментальные и расчетные данные по кинетике изменения показателя накопления остаточной деформации представлены в табл. 10.

Таблица 10. **Кинетика изменения показателя накопления остаточной деформации**

Продолжительность старения, сутки	90С	70С	50С
1	14	–	–
4	39	22	–
10	49	33	23
22	61	30	–
35	–	44	33
60	–	–	36

Выводы:

- получен набор экспериментальных данных по кинетике изменения показателя старения, результаты математической обработки данных для исследуемых резин;
- результаты расчетов подтвердили низкие значения сроков сохраняемости защитных резин серийного производства, равные в среднем 3–5 лет, опытные резины показали удовлетворительные сроки сохраняемости в объеме 10,4–15,1 лет (НО-68-1Б-1 и ИР-5-1, 26-82-4 соответственно);
- у опытных рукавных резин ЕЗ-4 и ЕЗ-В1 скорости изменения показателя старения (по относительному удлинению) имеют значения намного выше, чем у серийной резины НО-68-1, скорость изменения относительного удлинения при 150С наименьшая у опытных резин шифра 2а, Е2-1;
- резина РГ-Б при воздействии температуры 150С размягчается после двух суток старения, прочность уменьшается вдвое;
- установлено, что в течение 15 лет сохраняются свойства эксплуатационной устойчивости опытных рукавных резин 2а и ЕЗ-В1 (соответственно на основе гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков БНКВ и эпихлоргидриновых каучуков СКЭХГ);
- эквивалентный режим ускоренного старения (15 лет при температуре 25С) рукавной резины ЕЗ-В1 для напряженного состояния составил 7 суток, расчетное значение накопления остаточной деформации составило не более 45%. За указанный срок старения расчетные значения показателей старения не превысили критические (ГОСТ 9.713) и составили соответственно Кст.= 0,74 (критическое значение не ниже 0,5) и НОД = 45 % (критическое значение не более 80 %);
- внедрение результатов проведенных исследований позволит повысить сохраняемость резинотехнических изделий и надежность автомобильной техники.

Литература

1. Анализ и обобщение результатов испытаний защитных РТИ: отчет ИР и РТИ АООТ / Уральский завод РТИ, 2002. 33 с.
2. Определение времени сохранения эластических свойств резин в процессе ускоренного старения. Расчет гарантийных сроков: отчет ИР и РТИ АООТ / Уральский завод РТИ, 2002. 45 с.
3. Методика определения роста трещин в материалах РТИ при озонном старении. 1988. 25 с.
4. Определение рецептур резиновых смесей с 15-летним гарантийным сроком рукавов оплеточных топливно-масляных систем. Изготовление образцов резин и проведение их физико-механических испытаний, ускоренного термостарения для установления гарантийных сроков. Оценка технологических свойств разработанных резин. Корректировка рецептуры по результатам испытаний: отчет ОАО НИИЭМИ, 2001. 56 с.
5. Изготовление опытных образцов рукавов оплеточных топливно-масляных систем на основе новых рецептур, проведение их стендовых испытаний, ускоренного термостарения и проведение испытаний на базе заказчика (до и после термостарения): отчет ОАО НИИЭМИ, 2002. 15 с.