



中华人民共和国国家标准

GB/T 20028—2005/ISO 11346:1997

硫化橡胶或热塑性橡胶 应用阿累尼乌斯图推算寿命和 最高使用温度

Rubber, vulcanized or thermoplastic—Estimation of life-time and maximum
temperature of use from an Arrhenius plot

(ISO 11346:1997, IDT)

2005-09-15 发布

2006-05-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准等同采用国际标准 ISO 11346:1997《硫化橡胶或热塑性橡胶 应用阿累尼乌斯图推算寿命和最高使用温度》(英文版)。

本标准等同翻译 ISO 11346:1997。

本标准的规范性引用文件删除了 ISO 11346 第 2 章引用的 ISO 2578、IEC 216, 这两个引用文件仅出现在 ISO 11346 的引言中, 没有在正文中出现。

本标准用 GB/T 2941 代替了 ISO 11346:1997 的引用文件 ISO 471, GB/T 2941 中试验温度选择的规定与 ISO 11346:1997 引用的 ISO 471 的规定相同, 没有差异。

本标准用 GB/T 3512 代替了 ISO 11346:1997 的引用文件 ISO 188, GB/T 3512 中热老化箱的规定与 ISO 11346:1997 引用的 ISO 188 的规定相同, 没有差异。

为便于使用, 本标准还做了下列编辑性修改:

- 用“本标准”代替国际标准的“本国际标准”;
- 删除国际标准的前言。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国橡胶标委橡胶物理和化学试验方法分技术委员会(SAC/TC 35/SC 2)归口。

本标准起草单位: 广州合成材料研究院、泰琪科技股份有限公司。

本标准主要起草人: 谢宇芳、冯志新、郑云中、杨育农、陈金爱、萧崇喜。

本标准首次发布。

引 言

当温度升高的时候,一般情况下化学反应的速率会提高。对某些有机化学反应,提高温度 10°C ,意味着提高了 2~3 倍的反应速率。温度和化学反应的关系可以用阿累尼乌斯方程式(1)表示:

$$K(T) = A \cdot e^{-E/RT} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$K(T)$ ——反应速率的常数, (min^{-1}) ;

A ——指数因数, (min^{-1}) ;

E ——活化能, (J/mol) ;

R ——摩尔气体常数, $[8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$;

T ——热力学温度, (K) 。

化学反应关系以式(2)表示:

$$F_x(t) = K(t) \cdot t \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$F_x(t)$ ——反应关系的函数;

t ——反应时间, (min) 。

在不同的反应温度 T_i 下,不同的反应速率 K_i 以不同的反应时间 t_i 达到相同的临界值 F_a ,例如图 1 的 t_1 到 t_3 :

$$F_a(t_i) = K_i(T_i) \cdot t_i \quad \dots\dots\dots (3)$$

式(1)代入式(3)以式(4)表示:

$$F_a(t_i) = A \cdot e^{-E/RT_i} \cdot t_i \quad \dots\dots\dots (4)$$

合并常数项成为 B 以后以对数式(5)表示:

$$\ln t_i = E/RT_i + B \quad \dots\dots\dots (5)$$

在相应的曲线中, $\ln t$ 与热力学温度的倒数 $1/T$ 呈线性关系,斜率为 E/R ,这就是阿累尼乌斯图(图 2),通常情况下,时间的对数 $\log t$ 与热力学温度的倒数 $1/T$ 呈现阿累尼乌斯关系曲线。在主要的老化反应相同的温度范围内,活化能是常数。当用外推法以短时间的数据预测长时期的性能时,必须以短时间的数值作出适宜的曲线。

分析试验结果的时候应注意。热氧老化是受扩散控制的,因此当薄试样和厚试样分别进行比较的时候,可能会得到不同的试验结果。在不同的温度下,老化反应可能会有不同,这可能会影响材料被测试的性能,特别是裂解和交联反应的平衡对材料的性能有影响的时候。实验室内的试验条件与实际使用环境下可能会有不同,因为实际使用环境中导致的老化可能包括其他的因素,例如光老化和臭氧破坏。

与本标准内容相关的标准包括 GB/T 7142 和 IEC 216。

硫化橡胶或热塑性橡胶 应用阿累尼乌斯图推算寿命和 最高使用温度

1 范围

本标准阐述了以阿累尼乌斯图推算硫化橡胶或热塑性橡胶的寿命和最高使用温度的原理和程序。

本标准适用于橡胶的不同测试方法,但在测试橡胶的应力或应变(蠕变、松弛等)时,可能不容易将材料的物理(或黏弹性的)变化与化学变化分开。在此情形下,阿累尼乌斯方程式不再是惟一适合的模式,WLF(Willams, Landel, Ferry)方程式可能更适合于表达材料的性能变化与时间的函数。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 2941 橡胶试样环境调节和试验的标准温度、湿度及时间(GB/T 2941—1991,eqv ISO 471:1983)

GB/T 3512 硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验(GB/T 3512—2001,eqv ISO 188:1998)

GB/T 7142 塑料长期热暴露后时间-温度极限的测定(GB/T 7142—2002,eqv ISO 2578:1993)
IEC 216(所有部分) 电绝缘材料热寿命性能测定指南

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

寿命 life-time

材料在试验条件下,对使用温度测定的性能达到规定的临界值的时间。

3.2

最高使用温度 maximum temperature of use

材料在试验条件下,经规定时间后测定的性能达到规定的临界值的温度。

3.3

临界值 threshold value

测试性能的指定值或指定变化值。

4 原理

4.1 在选定的测试温度下,把所选的性能(如力学性能或黏弹性性能)的数值变化看作是时间的函数,继续该步骤直至达到相应性能的临界值为止,从而得出在该温度下老化的失效时间。相同的试验应该至少在其他2个温度下进行。

4.2 以所获得的失效时间数值与温度的函数作出阿累尼乌斯图,所得到的直线可以外推到在使用温度下的失效时间。

4.3 尽管外推法可以推算到非常长的时间,但是必须考虑在高温下的化学反应会被另一种不同的反应逐渐代替的可能性,在此情况下,老化曲线经常会出现线性偏离。因为这些考虑,外推法通常限制在超过最终数据点的30℃~40℃内,如果需要获得更长的外推直线,应该考虑结果的不确定因素。

5 测试方法的选择

应优先选择在实际应用中有实际意义的性能进行测试,尽可能采用符合有关国家标准规定的测试方法。

通常使用以下性能:拉断强度、拉断伸长率、压缩应力松弛、拉伸应力松弛、压缩永久变形、拉伸永久变形和拉伸蠕变。

6 临界值的选择

被选取的临界值应适用于使用条件。

在一般情况下,以原始性能值变化到50%作为临界值,但例如压缩永久变形和拉伸应力松弛,通常选用的临界值不会超过原始值的50%。

7 试样

7.1 试样的尺寸和试样的制备方法应符合有关国家标准的规定。

7.2 所需试样的总数取决于:

- a) 有关测试方法所需要的试样数量;
- b) 在一个选定的温度为了得到临界值所需的测试的次数;
- c) 试验温度的个数;
- d) 在每个加热周期用参考试样做控制试验的次数。

为了防止在老化试验进行了几个星期、几个月或几年以后出现问题,通常推荐投放比所要求最小试样总数更多的试样进行老化试验。

7.3 老化试验的时间间隔通常选用时间对数的间隔,例如24 h、48 h、96 h、168 h、336 h、672 h、1 344 h、2 688 h、5 376 h等。但对于热氧老化、化学松弛和催化反应,试验的时间间隔选用时间对数的间隔是不适当的,因为这些试验需要紧凑的时间间隔。

7.4 当测试压缩永久变形、拉伸永久变形和拉伸应力松弛时,最好以不同的次数,在相同的试样上进行测试,以减少试样数量的需求,同时减少试验结果的偏差。

8 试验温度

8.1 一般选择可预先确定材料近似特性曲线的试验温度进行测试,当材料没有现成数据的时候,必须进行探索性试验,探索性试验的数据有助于选择最适合于评价材料性能的试验温度。

8.2 试样应该至少在3个试验温度下进行老化,包括的温度范围应能保证通过外推法以需要的精确度求得使用寿命,所选择的最低温度应使达到临界值所需时间至少为1 000 h,同样的,所选择的最高温度应使达到临界值的时间不少于100 h,温度的选择应符合GB/T 2941的规定。

9 热老化箱

9.1 热老化箱应符合GB/T 3512的规定。

当试验是在介质中进行而不是在空气中进行时,温度控制的方法应适用于所使用的特殊介质。

9.2 当试验在空气中进行,应使用已知空气置换率和空气流速,并且空气速率和空气置换率应足够能保证热老化的速率不会受到累积物、挥发物或氧气损耗的影响的老化箱。提高空气的流速可以提高氧化反应、抗氧化剂和软化剂的挥发,从而提高老化反应的速度。

9.3 由于不同的橡胶材料之间存在交叉污染的危险,应分开使用热老化箱或使用隔栅隔离进行老化。

10 程序

10.1 在试验开始时,制备所需数量的试样,按规定条件进行调节并按适宜的检验标准方法进行测试。

10.2 把所需数量的试样投入各个选定温度,并在保持恒温的热老化箱中进行老化试验。

10.3 在每个热老化周期结束时,对试样进行环境调节,如有必要,可在适当的控制环境下对每个试样进行检查。然后根据预先选定的测试方法进行测试。

10.4 继续该步骤直至所研究的材料性能数据超过临界值为止。

11 结果评价

11.1 为了便于得出达到临界值所需要的时间,以所选性能测试值作为时间的函数作图,用插入法得出 t_1, t_2, t_3 , 如图 1 所示。

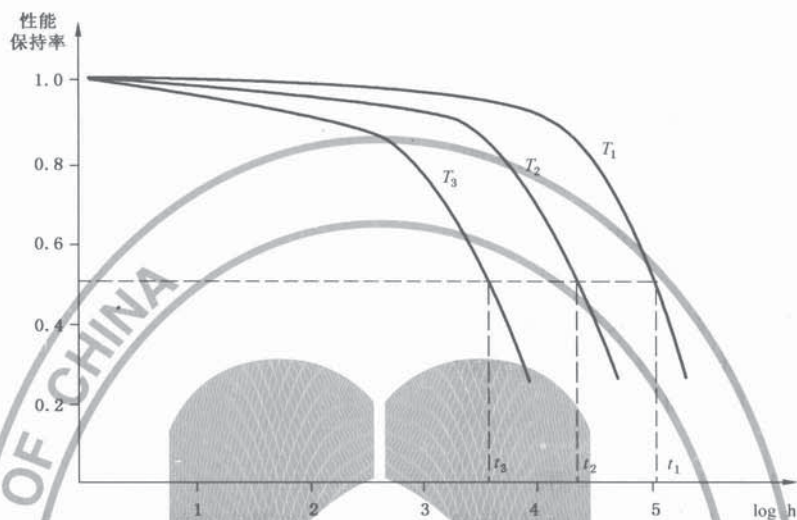


图 1 材料性能与老化时间

11.2 以每个测试温度达到临界值时间的对数 $\log t$ 与相应的测试温度的热力学温度的倒数 $1/T$ 作图,通过标绘各点并求取最佳拟合直线;也可用统计法求取最佳拟合直线。假如获得的直线是不适宜的,应立刻以其他温度条件进行老化试验。如果得到的直线依然不适宜,则中止试验。

寿命:将所得直线外推以得到使用温度下的估计寿命。如图 2 所示。

最高使用温度:将获得的直线外推到指定时间以得出最高估计使用温度,通常使用 20 000 h 作为估计最高使用温度的时间。

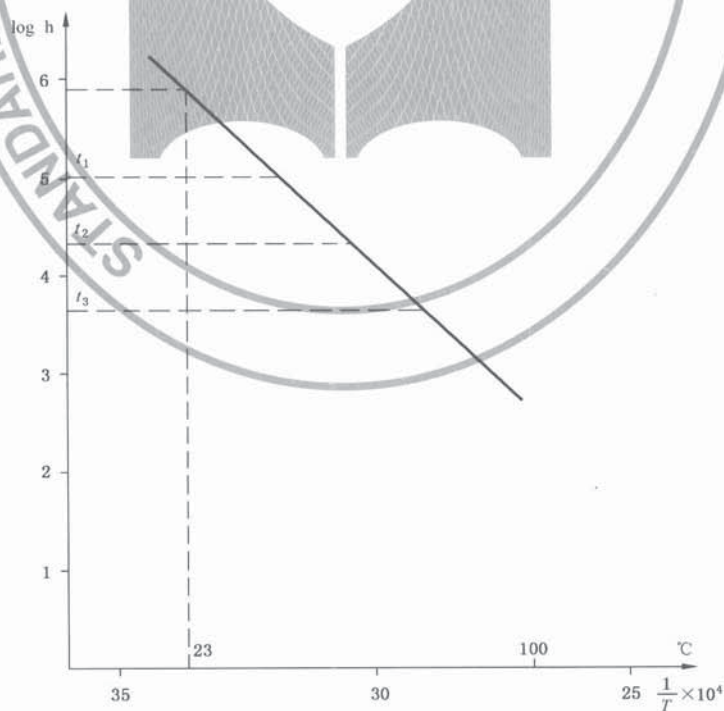


图 2 阿累尼乌斯图(时间-温度)

12 试验报告

试验报告应该包括以下内容:

- a) 本标准编号或名称。
 - b) 样品说明:
 - 1) 试验材料完整的鉴别;
 - 2) 参照有关国家标准确定试样的尺寸和制备方法;
 - 3) 参照有关国家标准选择测试性能;
 - 4) 选定特性的临界值;
 - 5) 调节试样的时间和温度。
 - c) 老化说明:
 - 1) 所使用热老化箱的类型,包括空气置换率和空气流速;
 - 2) 在热老化箱中暴露的时间和温度;
 - 3) 老化条件的详细情况。
 - d) 试验结果:
 - 1) 按 11.1 和 11.2 规定作图;
 - 2) 选定试验温度的预测寿命,包括使用温度或者在选定时间的最高使用温度。
 - e) 试验日期。
-