



中华人民共和国国家标准

GB/T 11026.10—2019

电气绝缘材料 耐热性 第 10 部分：利用分析试验方法加速 确定相对耐热指数 (RTE_A) 基于活化能计算的导则

**Electrical insulation materials—Thermal endurance properties—
Part 10: Accelerated determination of relative thermal endurance using
analytical test methods (RTE_A)—Instructions for calculations based on
activation energy**

(IEC/TS 60216-7-1:2015, Electrical insulation materials—Thermal endurance properties—Part 7-1: Accelerated determination of relative thermal endurance using analytical test methods (RTE_A)—Instructions for calculations based on activation energy, MOD)

2019-06-04 发布

2020-01-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
中国国家标准化管理委员会

目 次

前言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义、缩略语	1
3.1 术语和定义	1
3.2 缩略语	3
4 概述	3
4.1 热降解动力学	3
4.2 热学分析	4
4.3 耐热性	4
5 通用基础	5
5.1 反应速率 r	5
5.2 反应程度 ξ	5
5.3 转化速率 $\dot{\xi}$	5
5.4 反应级数 n	6
5.5 速率方程	6
6 计算热动力学参数	6
7 分析试验法	8
7.1 概述	8
7.2 等温法	8
7.3 无模型法	8
7.4 模型拟合法	9
7.5 常规基准点	9
8 计算程序	9
8.1 确定动力学参数	9
8.2 分析确定相对耐热指数 RTE_{Δ} 和半差 HIC_{Δ}	9
8.3 确定 RTE_{Δ}	9
9 试验报告	10
参考文献	12

前 言

GB/T 11026《电气绝缘材料 耐热性》分为以下几部分：

- 第 1 部分：老化程序和试验结果的评定；
- 第 2 部分：试验判断标准的选择；
- 第 3 部分：计算耐热特征参数的规程；
- 第 4 部分：老化烘箱 单室烘箱；
- 第 5 部分：老化烘箱 温度达 300 °C 的精密烘箱；
- 第 6 部分：老化烘箱 多室烘箱；
- 第 7 部分：确定绝缘材料的相对耐热指数(RTE)；
- 第 8 部分：用固定时限法确定绝缘材料的耐热指数(TI 和 RTE)；
- 第 9 部分：利用简化程序计算耐热性导则；
- 第 10 部分：利用分析试验方法加速确定相对耐热指数(RTE_A) 基于活化能计算的导则。

本部分为 GB/T 11026 的第 10 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分使用重新起草法修改采用 IEC/TS 60216-7-1:2015《电气绝缘材料 耐热性 第 7-1 部分：利用分析试验方法加速确定相对耐热指数(RTE_A) 基于活化能计算的导则》。

本部分与 IEC/TS 60216-7-1:2015 的技术差异及其原因如下：

- 关于规范性引用文件，本部分做了具有技术性差异的调整，以适应我国的技术文件，调整的情况集中反映在第 2 章“规范性引用文件”中，具体调整如下：
 - 用等同采用国际标准的 GB/T 11021 代替 IEC 60085(见 8.3.2)；
 - 用等同采用国际标准的 GB/T 11026.1 代替 IEC 60216-1(见 4.3,第 6 章)；
 - 用等同采用国际标准的 GB/T 11026.2 代替 IEC 60216-2(见 4.3,第 6 章,8.2)；
 - 用等同采用国际标准的 GB/T 11026.7 代替 IEC 60216-5(见 4.3,8.3)；
 - 用等同采用国际标准的 GB/T 11026.9 代替 IEC 60216-8(见 4.3,7.5,8.3.1)；
 - 用修改采用国际标准的 GB/T 19466.6 代替 ISO 11357-6(见 7.2)；
- 关于术语，删除了耐热图纸，因本部分未使用该术语；
- 关于缩略语，删除了 RTE、TI、HIC，因术语中有相对耐热指数(RTE)、温度指数(TI)、半差(HIC)的定义和缩写符号；
- 关于通用基础，删除了式(12)，因与式(7)重复，后续式(13)~式(32)调整顺序为式(12)~式(31)；
- 因 IEC/TS 60216-7-1:2015 原文的编辑性错误，且热老化寿命随老化温度的升高会下降，修改了式(26)。

本标准做了下列编辑性修改：

- 将标准名称修改为《电气绝缘材料 耐热性 第 10 部分：利用分析试验方法加速确定相对耐热指数(RTE_A) 基于活化能计算的导则》。

本部分由中国电器工业协会提出。

本部分由全国电气绝缘材料与绝缘系统评定标准化技术委员会(SAC/TC 301)归口。

本部分起草单位：四川东材科技集团股份有限公司、机械工业北京电工技术经济研究所、广东电网有限责任公司电力科学研究院、佛山市顺德区质量技术监督标准与编码所、苏州太湖电工新材料股份有限公司、上海电缆研究所有限公司、无锡江南电缆有限公司、浙江博菲电气股份有限公司、烟台民士达特种纸业股份有限公司、苏州电器科学研究院股份有限公司、苏州巨峰电气绝缘系统股份有限公司、北京新福润达绝缘材料有限责任公司、哈尔滨电气动力装备有限公司、东方电气集团东方电机有限公司、中国长江动力集团有限公司、浙江荣泰科技企业有限公司、国网江苏省电力有限公司。

本部分主要起草人：刘亚丽、李杰霞、郭振岩、商绍萍、陈昊、付强、漆临生、何月、井丰喜、洪宁宁、张文敏、吴化军、王志新、周祥、夏宇、王楠、祁世发、钱艺华、彭二磊、周林江、孙岩磊、彭磊、赵晓纯、杨海、陈愚飞、陈瑞、方建国、张跃、何智蓉、郑敏敏、王文佳、张乐、张宸宇。

电气绝缘材料 耐热性

第 10 部分:利用分析试验方法加速 确定相对耐热指数(RTE_A) 基于活化能计算的导则

1 范围

GB/T 11026 的本部分规定了电气绝缘材料耐热性的评估程序。该程序基于热分析方法获得的热降解反应的活化能和常规热老化试验获得的耐热图中的一个寿命点,来评估电气绝缘材料的相对耐热指数(RTE)。

本部分仅适用于特定应用场合的某一反应起主导作用的且与终点标准直接相关的老化反应。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 11021 电气绝缘 耐热性和表示方法(GB/T 11021—2014,IEC 60085:2007,IDT)

GB/T 11026.1 电气绝缘材料 耐热性 第 1 部分:老化程序和试验结果的评定(GB/T 11026.1—2016,IEC 60216-1:2013,IDT)

GB/T 11026.2 电气绝缘材料 耐热性 第 2 部分:试验判断标准的选择(GB/T 11026.2—2012,IEC 60216-2:2005,IDT)

GB/T 11026.7 电气绝缘材料 耐热性 第 7 部分:确定绝缘材料的相对耐热指数(RTE)(GB/T 11026.7—2014,IEC 60216-5:2008,IDT)

GB/T 11026.9 电气绝缘材料 耐热性 第 9 部分:利用简化程序计算耐热性导则(GB/T 11026.9—2016,IEC 60216-8:2013,IDT)

GB/T 19466.6 塑料 差示扫描量热法(DSC) 第 6 部分:氧化诱导时间(等温 OIT)和氧化诱导温度(动态 OIT)的测定(GB/T 19466.6—2009,ISO 11357-6:2008,MOD)

ISO 11358-2 塑料 聚合物热重分析法(TG) 第 2 部分:确定活化能[Plastics—Thermogravimetry (TG) of polymers—Part 2: Determination of activation energy]

ISO 11358-3 塑料 聚合物热重分析法(TG) 第 3 部分:Ozawa-Friedman 反应动力学曲线和分析法测定活化能[Plastics—Thermogravimetry (TG) of polymers—Part 3: Determination of the activation energy using the Ozawa-Friedman plot and analysis of the reaction kinetics]

3 术语和定义、缩略语

3.1 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1.1

反应速率 reaction rate

r

化学物质浓度随时间的变化。

注：定义见 IUPAC“Gold Book”(http://goldbook.iupac.org/)。

3.1.2

反应程度 extent of reaction

ξ

化学反应进度,等于化学反应的转化率。

注：定义见 IUPAC“Gold Book”(http://goldbook.iupac.org/)。

3.1.3

转化速率 rate of conversion

$\dot{\xi}$

反应程度的时间导数。

注：定义见 IUPAC“Gold Book”(http://goldbook.iupac.org/)。

3.1.4

反应级数 order of reaction

n

显示影响宏观反应速率的化学实体数目。

注：定义见 IUPAC“Gold Book”(http://goldbook.iupac.org/)。

3.1.5

诊断性能 diagnostic property

p

与温度指数(TI)相关的性能。

3.1.6

速率方程 rate law

经验性的微分速率方程,以化学物质浓度表示特定反应速率的表达式。

注：定义见 IUPAC“Gold Book”(http://goldbook.iupac.org/)。

3.1.7

反应速率常数 reaction rate constant

k

速率方程的比例系数 k 。

注：定义见 IUPAC“Gold Book”(http://goldbook.iupac.org/)。

3.1.8

Arrhenius 方程 Arrhenius equation

与化学反应速率常数和绝对温度倒数相关的经验指数方程。

注：定义见 IUPAC“Gold Book”(http://goldbook.iupac.org/)。

3.1.9

活化能 activation energy

Arrhenius 活化能 Arrhenius activation energy

E_a

表征反应速率常数随温度指数变化的经验参数。

注：定义见 IUPAC“Gold Book”(http://goldbook.iupac.org/)。

3.1.10

指前因子 pre-exponential factor

A

Arrhenius 方程的系数。

注：定义见 IUPAC“Gold Book”(http://goldbook.iupac.org/)。

3.1.11

终点 end-point

以耐热性评估试验为基础，诊断特性值的极限。

3.1.12

终点时间 time to end-point

失效时间 failure time

到达终点或常规失效的时间。

3.1.13

相对耐热指数 relative thermal endurance index; RTE

待评电气绝缘材料到达终点的估计时间同基准电气绝缘材料到达终点的估计时间相等时所达到的摄氏温度的数值。

注：RTE_A 是使用本部分提出的分析试验方法，计算得出的相对耐热指数。

3.1.14

温度指数 temperature index; TI

从耐热性关系推出的时间为 20 000 h(或其他规定时间)时的摄氏温度数值。

注 1：TI_A 是使用本部分提出的分析试验方法，计算得出的温度指数。

注 2：改写 IEC 60050-212:2010，定义 212-12-11。

3.1.15

半差 halving interval; HIC

表示在温度等于 TI 时取得的终点时间的一半到终点时间的开氏温度间隔的数值。

注 1：HIC_A 是使用本部分提出的分析试验方法，计算得出的半差。

注 2：改写 IEC 60050-212:2010，定义 212-12-13。

3.1.16

耐热图 thermal endurance graph

表示耐热性试验中达到规定终点时间的对数与热力学试验温度倒数关系的曲线图。

注：见 IEC 60050-212:2010，定义 212-12-10。

3.2 缩略语

下列缩略语适用于本文件。

DSC:差示扫描量热法(Differential Scanning Calorimetry)

FTIR:傅立叶红外变换(Fourier Transform infrared)

GC-MS:气相色谱-质谱仪(Gas Chromatography-mass Spectrometry)

OIT:氧化诱导时间(Oxygen Induction Time)

TGA:热重分析法(Thermogravimetric Analysis)

4 概述

4.1 热降解动力学

确定温度指数和半差的 GB/T 11026 的基本原理建立在绝缘材料热降解过程是一级动力学反应的

基础上。仅在此情况下,耐热性曲线是线性的,且半差与反应物浓度无关。

在达到 GB/T 11026 规定的终点判断标准时,绝缘材料的状态与热降解过程的某种转换相关。因此,通过了解一种绝缘材料的热降解过程的反应机理和动力学,可以预估绝缘材料的耐热性。

绝缘材料降解的最主要机理是聚合物的热氧化、裂解和水解。遗憾的是,从理论角度来看,这些反应机理中没有一个是可被认为是一级动力学反应。降解反应遵循通用的零级动力学反应,并且热氧化和水解反应是更高级的反应,氧气和水的浓度决定总反应速率。降解反应可认为是以绝缘材料为固相和环境气氛作为气相的非同相反应。各种过程将影响总反应速率,如反应物(氧气、水)的吸附和反应产物的解吸附、以及反应物和反应产物以固态和液态形式的扩散。只有当这些反应中的某个起主导作用时,观察到的整体反应速率才能遵循一级动力学(准一级)。

评估化学反应活化能的通用方法是确定反应物和/或产物的浓度与时间、温度的关系。通过这些试验,依据 Arrhenius 理论,可识别反应级数和活化能参数。

注 1: 试验不一定能够提供分子级的反应信息,因为如果反应不能被分解为一系列的初级反应,则不能观察到短时存在的中间产物。

注 2: Eyring 活化复合理论给出了初级反应的基础知识,以及温度和统计分子量对反应速率的影响。对于一级反应,公认的 Arrhenius 模型具有更好的准确性。

对于某些绝缘材料,像聚烯烃塑料,耐热性与稳定剂(抗氧化剂)的浓度有关。随稳定剂的逐渐消耗,导致氧化速率增大。稳定剂的反应遵循一级动力学,使用 Arrhenius 方程预测这类材料的耐热性能有很好的准确性。

已开发出基于观测转换过程的用于评估动力学三参数(活化能、指前因子和速率方程)的方法。但是,通过观察生成物浓度的变化确定化学反应的速率方程困难且耗时。热分析仪器只能提供材料总的热转化的一般信息,不能显示反应生成物或其他成分的浓度变化。

4.2 热学分析

差示扫描量热法(DSC)和热重分析法(TGA)是常用的热学分析试验方法。这两种试验方法均可以在恒定的温度和加热速率下进行。

注: 这些技术可以利用化学分析仪器来补充,如:使用傅里叶红外变换光谱仪(FTIR 光谱仪)、质谱或气相色谱-质谱仪(GC-MS)来验证热分析获得的活化能。

为简化和加速分析试验程序,已经开发了替代的数学模型,如 ISO 11358-2 和 ISO 11358-3,其依据热分析转换数据计算动力学三参数,称为“等转换率方法”。通常,需要一组 3 个~5 个不同升温速率的热分析试验数据来估算某一定转化率的活化能,同样等转换率方法也适用于等温试验。

对于单步反应,活化能与转化程度无关,此时,本方法提供了一个计算活化能的简单工具。实际上,即使对于复杂的反应,通过对不同升温速率在等转化程度的试验结果,重复使用此方法可以计算得到活化能与转化速率的函数方程。由于复合反应表现为不同转化程度的不同活化能数值,所以此方法也用于检验一级动力学的状态。

由动力学试验准确估计耐热性要求试验程序严谨、数学算法适当。尤其是等温试验,试样温度应已知且高度准确,并确保在整个试验期间稳定。此外,需要对材料进行附加试验,用于验证试样设置(如质量、条件处理和预处理)、试验程序(如加热速率、承载气体的浓度和流速),以证明动力学参数是完整的和确实有代表性的。

4.3 耐热性

已知主导老化反应的三参数,确定耐热性需要一个寿命点,其与动力学参数相关、尤其是活化能。应选择适当的寿命终点值,来确定耐温指数或相对耐温指数。确实,对于氧化过程,可能会导致材料表面出现微小的裂纹,对材料机械强度的降低的影响超过对材料总转化率的影响;水解反应会使电

导率增加,同样,影响比总转化率要大。如因为过程复杂,通过热重分析数据预测常规试样的质量损失的通用简单关系不存在。

因此,通过 GB/T 11026.1、GB/T 11026.2、GB/T 11026.7 和 GB/T 11026.9 的常规试验能够获得额外的寿命点。依据 GB/T 11026.1,其中一组试样的老化温度是对应的最短试验时间相应的温度。终点平均时间的典型值可能在 100 h 和 2 000 h 间(如果可能,应不低于 500 h)。常规耐热性试验可建立待评材料的化学变化程度和终点(寿命)间的关系。通常,材料的常规老化评估将在 GB/T 11026.1 推荐的最高温度点进行,例如,达到终点判断标准的时间会在 100 h 至 500 h 间。

已知活化能,其与耐热性曲线斜率、寿命点成正比,可以估算待评材料的 HIC 和 TI。然而,为了避免耐热性评估中的显著误差,例如,由于在仪器分析和常规试验时温度选择错误,或在试验和外推温度范围内主导热老化反应的变化导致寿命曲线的自偏差,这时待评材料和基准材料即使在相同条件下进行试验,也仅能获得相对耐热指数。

选择基准材料不但要求其预期耐热性与待评材料相一致,而且反应机理也应与待评材料的十分接近。要完全满足这些要求,可能会在相同设计应用(如电缆)的同类聚合物(如具有相同固化机理的聚烯烃,环氧树脂)中选择。

基准材料应是已通过传统老化试验的评估的,且被认可接受的。

注:热分析发现的降解机理与最终使用条件下的降解机理可能没有相关性,因为这两种状态的温度差太大。相关性可以由已知活化能的基准材料确定,该基准材料的活化能由常规多点老化数据计算得到。校验热分析试验条件,使其仪器分析方法获得的活化能相一致。

5 通用基础

5.1 反应速率 r

对于常规的化学反应,包括反应物 A、B 和生成物 P、Q 等,其反应式如式(1)所示:



反应在恒体积条件下进行,未出现可分辨的中间产物,则反应速率 r 如式(2)所示:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{p} \frac{d[P]}{dt} = \frac{1}{q} \frac{d[Q]}{dt} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

[A],[B],[P],[Q]——物质的量浓度,单位为摩尔每立方分米(mol/dm³)。

反应速率与生成物 P 浓度增加速率相差 $1/p$ 倍,与反应物 A 浓度减少的速率相差 $1/a$ 倍。

5.2 反应程度 ξ

描述化学反应程度的量等于化学转化的量,所表示的反应方程为分子量除以阿伏伽德罗常数(它本质上是化学转化的量)。反应程度的变化由式(3)表示:

$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

ν_B ——任何生成物或者反应物 B 的化学计量数;

n_B ——物质 B 的物质的量的和;

dn_B ——物质 B 物质的量的和的变化量。

5.3 转化速率 $\dot{\xi}$

转化速率由数量定义,如式(4)所示:

$$\frac{d\xi}{dt} = \dots\dots\dots(4)$$

结合式(1),可得出式(5):

$$\dot{\xi} = -\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{p} \frac{dn_P}{dt} = \frac{1}{q} \frac{dn_Q}{dt} \dots\dots\dots(5)$$

式中:

n_A, n_B ——反应物 A、B 的物质的量,单位为摩尔(mol);

n_P, n_Q ——生成物 P、Q 的物质的量,单位为摩尔(mol)。

当使用浓度不合适时,转化率的概念是适当的,如体积变化的情况下。

在一个容积恒定的系统中,反应速率等于反应过程中单位体积的转换率;对逐步反应,反应速率以及反应程度的定义仅适用无副产物生成的反应。因此,反应速率仅在试验已证明了是合适的场合使用。

5.4 反应级数 n

任何反应的宏观(观测到的、经验的或表现的)反应速率 r 可表示为一个含有常数的经验微分速率方程如式(6)所示:

$$r = k [A]^\alpha [B]^\beta \dots\dots\dots(6)$$

式中:

$[A], [B] \dots$ ——物质 A、B...的浓度;

α, β ——与浓度和时间无关的常数,可以是正负整数或者有理小数;

k ——与浓度无关的反应速率常数。

对于 A 的反应级数认为是 α ,对于 B 的反应级数认为是 β 。总的反应级数: $n = \alpha + \beta + \dots$ 。

5.5 速率方程

以化学物质浓度表示特定反应的反应速率,如式(7)所示:

$$r = \frac{1}{\nu_A} \frac{dc_A}{dt} = k_n c_A^\alpha c_B^\beta \dots\dots\dots(7)$$

若为零级反应,为式(8):

$$r = k \dots\dots\dots(8)$$

若为一级反应,为式(9):

$$r = k c_A \dots\dots\dots(9)$$

若为二级反应,为式(10)或者式(11):

$$r = k c_A^2 \dots\dots\dots(10)$$

$$r = k c_A c_B \dots\dots\dots(11)$$

6 计算热动力学参数

Arrhenius 方程如式(12)所示:

$$k = \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \dots\dots\dots(12)$$

速率方程即式(7)结合 Arrhenius 方程,可以提供用于评估耐热性特征(耐热性曲线斜率)的动力学参数的基础方程,如式(13)所示:

$$r = \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) c_A^\alpha c_B^\beta \dots\dots\dots(13)$$

GB/T 11026.2 的一般原则是将寿命与终点判断标准(如 5%的质量损失或 80%的机械强度)相关

联,这说明使用了基于转化程度 α 的速率方程式,而不是基于生成物浓度的。

则得到式(14):

$$r = \frac{ds}{dt} \quad \dots\dots\dots(14)$$

式中:

s ——由于老化反应而正在转化的物质(与 GB/T 11026.2 的诊断因子 p 相关);

常规速率方程可以定义为一个与温度相关的常数和—个描述与转化度反应方程的组合,如式(15)所示:

$$\frac{ds}{dt} = k(T)f(s) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)f(s) \quad \dots\dots\dots(15)$$

对于给定转化程度($s = s_L$,对应 GB/T 11026.2 所规定的相关性能终点),活化能可由式(16)推导:

$$\left[\frac{\partial \ln(ds/dt)}{\partial T^{-1}}\right]_{s_L} = \frac{E_a}{R} \quad \dots\dots\dots(16)$$

这些是“等转化动力学”所有方法的基础。

由—组不同加热速率和/或等温运行的热分析数据计算活化能和指前因子的计算方法有:微分法(Friedman)和 Ozawa-Flynn-Wall、Kissinger-Akahira-Sunose、Vyazovkin 等几个积分方法。

函数 $f(s)$ 含有完成“动力学三参数”的化学反应模型的所有信息。这个函数的积分形式可定义为 $g(s)$,如式(17)所示:

$$g(s) \equiv \int_0^s \frac{ds}{f(s)} = A \int_0^t \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dt \quad \dots\dots\dots(17)$$

对于—级单步反应且在等温度过程中, $g(s)$ 可简化定义为式(18):

$$g(s) \equiv A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)t \quad \dots\dots\dots(18)$$

达到规定的转化程度 s_L 的时间,即失效时间或者 GB/T 11026.1 中规定的寿命点,可由式(19)计算:

$$t_L = \frac{g(s)}{A \exp(-E_a/RT)} \quad \dots\dots\dots(19)$$

对于—级反应, $f(s)$ 表示为式(20):

$$f(s) = 1 - s \quad \dots\dots\dots(20)$$

因此, $g(s)$ 积分形式如式(21)所示:

$$g(s) = -\ln(1 - s) \quad \dots\dots\dots(21)$$

这样可以计算任何转化程度的 t_L ,在转换程度—定时, $f(s)$ 和 $g(s)$ 是常数。

依据 GB/T 11026.1,用诊断性能 p 替代 s ,用 p 的终点 p_L 替代 s_L 。通常主导热老化反应是未知的,可以得到在不同温度点(三个及三个以上的温度点)的诊断性能 p 的时间行为(见 GB/T 11026.2),可以估算在每个温度的固定终点 p_L (相当于—定的转换程度 s_L)、失效时间(即到达终点或寿命的时间),并绘制耐热图。

相应地,式(16)~式(19)可表示为式(22)~式(25):

$$\left(\frac{dp}{dt}\right) = k(T) \times f(p) \quad \dots\dots\dots(22)$$

考虑到,作为第一近似方程,如式(23)所示:

$$f(p) \approx p^s \quad \dots\dots\dots(23)$$

从而得到式(24):

$$\left(\frac{dp}{dp^s}\right) = k(T)t \quad \dots\dots\dots(24)$$

当 $p = p_L, t = t_L$ (寿命), 则有式(25)和式(26):

$$f(p_L) = k(T) \cdot t_L \quad \dots\dots\dots(25)$$

$$t_L = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad \dots\dots\dots(26)$$

式中:

R —— 气体常数;

$k(T)$ —— Arrhenius 方程[见式(12)];

t_L —— 试验温度 T 下的寿命, 为 GB/T 11026.1 耐热图中的一个点。

根据上述情况, 对于电气绝缘材料, 按照 GB/T 11026.1 单点评估条件可被认为是方程 $g(s)$ 的一个特解。这样可由这个点, 使用动力学分析获得的活化能估算温度指数, 由式(19)推导出式(27):

$$\frac{g(s)}{A} = t_1 \exp\left(\frac{-E_a}{RT_1}\right) = t_2 \exp\left(\frac{-E_a}{RT_2}\right) \quad \dots\dots\dots(27)$$

所以, 当 $t_1 = 20\,000\text{ h}, T_1 = RTE_A, T_2 = T_{LS}$ (单点老化试验温度), $t_2 = t_{LS}$ (相对平均终点时间), 基于分析程序估算温度指数, 得到 RTE_A , 如式(28)所示:

$$RTE_A = \left[\frac{1}{T_{LS}} + \frac{R}{E_a} \ln\left(\frac{t_{TI}}{t_{LS}}\right) \right]^{-1} - 273.15 \quad \dots\dots\dots(28)$$

式中:

t_{TI} —— 基准材料的平均终点时间。

注: 如果分析技术和不同终点判断标准的老化程序的方程 $g(s)$ 是相同的, 那么这种计算严格有效。

7 分析试验法

7.1 概述

应检查聚合物的有关信息, 确定是否有聚合物分解以外的其他机理(例如添加剂挥发)影响分析试验。

7.2 等温法

GB/T 11026 的其他部分将规定基于分析试验方法评估各种材料活化能的具体方法。本部分仅详细规定材料的预处理, 以及 DSC 和 TGA 的试验参数。

等温程序需要额外加速因子来缩短试验时间。最常用的方法是使用高浓度氧气。就材料特征描述和比对, 根据 GB/T 19466.6 评估等温氧化诱导时间(OIT)是一种有效的方法。

由于氧浓度对反应速率有影响, 还需要评估反应速率与氧气浓度的关系。因此需要不同温度和不同氧气浓度的 OIT 值。

如果氧化反应相对于氧浓度是一级反应, 则在试验和外推温度范围内有式(29):

$$\frac{dr}{d[O_2]} = \text{常数} \quad \dots\dots\dots(29)$$

结合 OIT 结果(或活化能)和按照 GB/T 11026 评估的单点耐热估值, 可以获得预估的 RTE。

7.3 无模型法

本方法基于恒定或可调整的加热速率, 不考虑反应模型, 可快速地确定动力学参数值, 而不受第二加速因子的限制, 例如使用空气或者氮气作为承载气体。

由热分析图计算活化能和指前因子的等转化率模型对试验误差和模型参数(例如必要的基准方程)的设定都敏感。

因此,应谨慎使用本方法,并推荐进行补充试样,调整试样重量、加热速率和试样制备,以了解某类材料可能存在的制约因素。特别是,在试验温度范围内,材料相的变化,会导致计算活化能产生较大误差。

同样,对于计算过程,推荐使用略微不同的参数(如基准方程、积分区间、计算方法)分析同一数据,以了解动力学参数对其的影响。

若不了解的反应模型和试验方法限制的必要知识,会导致在估算 RTE 中产生较大误差。

7.4 模型拟合法

电气绝缘材料最重要的老化过程是热氧化、热降解和水解反应。就标准的 TGA 或 DSC 分析,水解的影响是非常小的。

热降解反应的简化模型可看作为两个平行反应和两个连续反应且能自催化。

复合动力学模型也许能提供更好的试验数据间的相关性和计算值,但是不能对分子水平上的反应机理进行真实有效验证。对于特定材料,弹性动力学模型也许是评估活化能的好方法。

7.5 常规基准点

依据 GB/T 11026.9 所规定的程序,获得常规试验方法的基准点。选择的试验温度应等于或低于常规试验程序的最高温度点。试验温度越高,则 TI_A 和 RTE_A 的不确定性越高。

8 计算程序

8.1 确定动力学参数

有多种数学程序可用于计算热降解反应的动力学参数。大多数现役试验设备都可提供一种软件,通过一组热重数据(不同的恒温,均匀调整升温过程)计算活化能。

注 1: 需要在循环对比试验的基础上定义计算活化能的方法。

注 2: IEC 60216-7 的其他部分给出了某些材料适用的方法。

8.2 分析确定相对耐热指数 RTE_A 和半差 HIC_A

由 E_a 计算耐热曲线的斜率,寿命点按 GB/T 11026.2 的单点试验确定。由式(28)计算 RTE_A ,由式(30) 计算半差 HIC_A :

$$HIC_A \approx (273 + RTE)^2 \frac{R}{E_a} \log 2 \quad \dots\dots\dots (30)$$

8.3 确定 RTE_A

8.3.1 概述

相对耐热指数(RTE)是材料的一个耐热性参数,其由待评材料与基准材料的对比试验所产生的两种耐热性关系而得出。RTE 与基准材料确定的 TI 所对应的时间尤为相关。

要确定 RTE,所选基准材料的耐热性应是已知的,可以通过 GB/T 11026.7 和 GB/T 11026.9 定义的常规程序获得。

基准材料与待评材料的类型应一致,具有良好的实际应用经验,且温度指数是已知的,可通过 GB/T 11026.7 中规定的常规程序确定,还应考虑与运行相关的性能和终点值,以及在进行分析过程中对主导老化反应的敏感性。基准材料的 TI_r 和 HIC_r 应非常接近被测(待评)材料的预期值。

基准材料和待评材料应在相同的条件下进行试验且进行相同的分析,且它们的常规寿命试验应在

相同温度下或温差不超过 10 K 的条件下进行。

8.3.2 计算

计算过程如图 1 所示。TI_r 为基准材料的原始 TI 值,由 GB/T 11026.7 定义的常规评估方法得出;
t_{Lr} 为基准材料的平均终点时间,由分析程序即式(27)计算得出,其中 T₁ 为 TI_r、t₁ 是未知的 t_{Lr},且
T₂ = T_{LS}、t₂ = t_{LS} 分别是单点常规老化试验的温度点和平均终点时间。

根据分析程序确定 t_{Lr} 及 E_a,然后由式(31)计算 RTE_A:

$$RTE_A = \left[\frac{1}{T_{LS_C}} + \frac{R}{E_a} \ln \left(\frac{t_{Lr}}{t_{LS_C}} \right) \right]^{-1} - 273.15 \quad \dots\dots\dots (31)$$

在记录 RTE_A 时,应附加分析程序的信息及其基准材料的相关信息,为后续使用提供分析和常规试验信息。

如有需要,应按照 GB/T 11021 中的规定对材料进行热分级(见 GB/T 11026.7)。

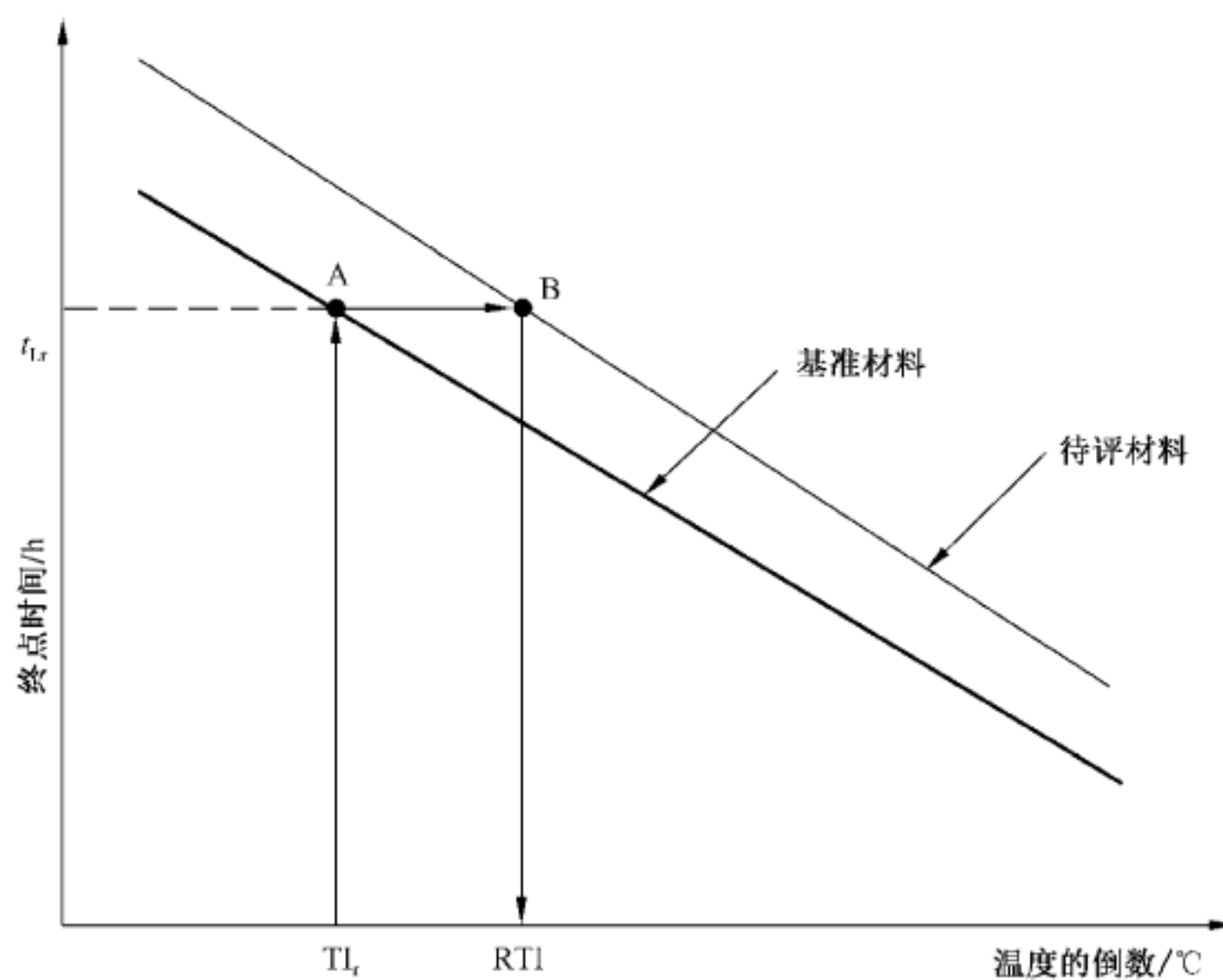


图 1 确定相对耐热指数(RTE)的耐热图

9 试验报告

试验报告应提供 RTE_A 的值,该值是通过分析程序得出的耐热性的整体描述。RTE_A 可以由分析程序中得出的待评材料的 TI_A 和 HIC_A 来补充完善。格式如下:

RTE_A = xxx
TI = yyy, HIC = zzz

试验报告应包括下列信息:

- a) 被试材料的必要信息,包括试样尺寸和条件处理信息。
- b) 所选择的性能和终点,若以百分比表示的话,还应给出用于常规寿命试验的性能初始值。
- c) 用于测定材料性能的试验方法(如,可参考的标准等)。
- d) 试验过程的相关信息,如老化环境;如果被测试样暴露在热空气中以外的其他因子中,应记录老化条件的细节。
- e) 试样形状、尺寸及试样制备方法和参考标准。

- f) 条件处理。
- g) 烘箱类型,包括烘箱换气速率、气流速度和方向。
- h) 烘箱内曝露时间和温度。
- i) 各个试验温度及相应数据:
 - 对于非破坏性试验,应给出各个终点时间以及性能随老化时间的变化关系图;
 - 对于验证试验,应给出老化周期和时间、各个周期内达到终点时间的试样数;
 - 对于破坏性试验,应给出老化时间、各性能值以及性能与老化时间的变化图。
- j) 参考标准。
- k) 关于分析试验的信息:
 - 被测试材料的描述,包括试样尺寸和条件处理;
 - 试样制备,使用坩埚的数量,试样质量;
 - 用于测定材料性能的试验方法(例如,参考标准);
 - 承载气体的类型,流速和加热速率(如有应用);
 - 所采用的热重分析仪器;
 - 与参考试验标准规定的条件和材料详细差异;
 - 试验偶成的相关信息,例如,反应气氛、加热速率、试样质量;
 - 原始图和转变图;
 - 估计 E_a 的计算程序。

参 考 文 献

- [1] IEC 60050-212:2010 International Electrotechnical Vocabulary—Part 212:Electrical insulating solids,liquids and gases
 - [2] IEC 60216(all parts) Electrical insulating materials—Thermal endurance properties
 - [3] IEC 60216-3 Electrical insulating materials—Thermal endurance properties—Part 3:Instructions for calculating thermal endurance characteristic
 - [4] ISO 11357-5 Plastics—Differential scanning calorimetry(DSC)—Part 5:Determination of characteristic reaction-curve temperatures and time,enthalpy of reaction and degree of conversion
 - [5] ISO 11358-1 Plastics—Thermogravimetry(TG) of polymers—Part 1:General principles
 - [6] DAKIN,T.W.,AIEE Trans.,67(1948)113
 - [7] DAKIN,T.W.,Electrotechnology,66(1960)124
 - [8] IUPAC“Gold Book”(http://goldbook.iupac.org/)
 - [9] VYAZOVKIN, Sergey, BURNHAMB, Alan K., CRIADOC, José M., PÉREZ-MAQUEDAC, Luis A., POPESCU, Crisan, SBIRRAZZUOLIE, Nicolas, “ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data”Thermochimica Acta 520(2011)1-19
-

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
电 气 绝 缘 材 料 耐 热 性
第 10 部 分：利 用 分 析 试 验 方 法 加 速
确 定 相 对 耐 热 指 数 (RTE_A)
基 于 活 化 能 计 算 的 导 则
GB/T 11026.10—2019

*

中 国 标 准 出 版 社 出 版 发 行
北 京 市 朝 阳 区 和 平 里 西 街 甲 2 号 (100029)
北 京 市 西 城 区 三 里 河 北 街 16 号 (100045)

网 址：www.spc.org.cn

服 务 热 线：400-168-0010

2019 年 6 月 第 一 版

*

书 号：155066 · 1-62962

版 权 专 有 侵 权 必 究



GB/T 11026.10—2019