

国内外非金属材料加速老化试验标准发展现状分析

梁晓凡¹ 梁洪涛² 张新兰¹ 邹士文¹

(1 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

(2 海军驻北京地区特种导弹专业军事代表室,北京 100076)

文 摘 非金属材料及制品的老化是影响各型号武器贮存寿命的决定因素之一。本文介绍了现有的国内外非金属材料加速老化的试验标准,分析了国内外非金属材料试验标准的异同,并对加速老化试验未来的发展方向提出了设想。

关键词 非金属材料,加速老化,试验标准

中图分类号:TB3

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2017.03.002

Analyses on Current Developments of Accelerated Aging Test Standards of Non-Metallic Materials

LIANG Xiaofan¹ LIANG Hongtao² ZHANG Xinlan¹ ZOU Shiwen¹

(1 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

(2 Beijing Special Missiles Representatives Department of Navy, Beijing 100076)

Abstract The aging of non-metallic materials and products was one of the determining factors of the weapons' lifetime. The existing accelerated aging test standards of non-metallic materials are introduced in this article, and the similarities and differences between these test standards are analyzed. The conceptions of the development trends of accelerated aging tests are also proposed.

Key words Non-metallic materials, Accelerated aging, Test standard

0 引言

导弹武器装备是一种较为特殊的产品,具有“长期贮存、一次使用”的特点,制成后的绝大多数时间都处于贮存、维护及检修状态,因此其贮存可靠性是一项重要的战术技术指标。导弹武器中相当一部分重要的结构及功能部件为非金属材料及其制品,较易老化,因此是导弹武器装备等产品长期贮存过程中的薄弱环节,也是影响导弹武器贮存寿命的重要决定因素。

尽管非金属材料较易老化,但老化周期较长,一般可达几年或十几年,因此在自然贮存条件下想要获得其老化数据并不现实。在20世纪20年代,Gerr烘箱问世,热空气加速老化试验方法随之产生^[1],使得在较短期限内获得材料老化数据成为可能。在随后近90年的发展过程中,逐渐出现了湿热加速老化试验法、臭氧加速老化试验法、氧弹加速老化试验法、人

工气候加速老化试验法等,各种加速老化试验方法也日趋成熟完善。本文简要概述了国内外非金属材料加速老化的试验标准,并对国内外试验标准进行了对比分析。

1 加速老化试验技术的理论基础

对于橡胶、塑料等非金属材料的热氧老化来说,均假定其老化过程近似遵从一级反应动力学规律,这时老化反应速率 k 与环境温度 T 符合 Arrhenius 方程^[2]:

$$k = A_0 e^{\frac{-E}{RT}} \quad (1)$$

式中, A_0 为指前因子, E 为老化反应活化能, R 为理想气体常数。可以看出,环境温度的升高会导致老化反应速率增大,缩短老化数据获取时间。

对于非金属材料以力学松弛为机理的物理老化,根据时温等效原理,温度升高会使松弛时间变短,两个温度下的动力学曲线可以通过一个移动因子 a_T 叠

合起来^[3]：

$$a_T = \frac{\tau}{\tau_s} \quad (2)$$

式中, τ 和 τ_s 分别为温度 T 和 T_s 下的松弛时间。而移动因子 a_T 满足 WLF 方程：

$$\lg a_T = \frac{-C_1(T - T_s)}{C_2 + T - T_s} \quad (3)$$

式中, C_1 和 C_2 是与材料特性有关的常数。

对于温度以外其他环境应力(如湿热, 辐射强度等)决定的老化过程, 也可以通过提高环境应力的方法来加速老化过程, 从而在较短时间内获得老化数据。

2 国外非金属材料加速老化试验标准发展现状

由于非金属材料在航空、航天、船舶、电子, 尤其是兵器领域的广泛应用, 以美俄为代表的军工强国对非金属材料加速老化试验的设计及研究开展得很早, 积累了大量经验, 并制定了较为完善的相关试验标准。

最早出现的加速老化试验技术是热空气加速老化法。长时间的加速老化与自然老化试验对比研究表明, 热空气加速老化与自然老化最接近。因此, 热空气加速老化是目前使用最为普遍的加速老化技术之一, 如 ISO188—1998^[4]、DIN 53508^[5]、NF T 46—004^[6]、K 6301—1975^[7]、BS 903: Part A19: 1975^[8]、ASTM D2307—01^[9]、ASTM D3045—92(R03)^[10] 等分别规定了硫化橡胶及弹性体、塑料和绝缘电线等非金属材料的热空气加速老化试验标准。这些标准规定的热空气老化试验均为在烘箱中较高温度下使非金属试样老化一定时间, 并测定试样性能变化。

对于某些特定环境下的非金属材料, 其老化并非仅仅是材料与空气中的氧反应过程, 水汽会渗透进入材料结构中, 加速热氧和臭氧老化; 使材料中的添加剂扩散损失; 促进含卤素链释放卤化氢; 甚至使材料发生水解反应等。对于这种老化机理, 国外也制订了相关标准, 如 ISO 4611—1987^[11]、ГОСТ 9.045^[12] 等。

某些需要在户外长期使用的非金属材料, 在自然气候下经历了光、氧、湿、热等因素的综合作用, 这种情况下, 单一的应力加速试验已不能准确地反映其老化过程。针对这种老化机理, 国外也制订了相关标准, 如 ASTM G152^[13]、ГОСТ 9.045^[12]、ASTM G155^[14]、SAE J1885^[15]、ASTM G154^[16] 等, 分别利用碳弧灯、氙灯及荧光红外灯模拟并加速了材料的自然老化过程。

此外, 对于一些特殊的工况或贮存环境, 还制订了诸如加压热空气老化法、氧压法、试管加热老化法宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2017 年 第 3 期

等加速老化方法的标准, 如 DIN 53508^[5]、K 6301—1975^[7]、ISO 188—1998^[4] 等。

3 国内非金属材料加速老化试验标准发展现状

在国内, 经历了 50 多年的发展, 非金属材料的加速老化试验技术研究也取得了一定成果, 并制订了一些相关的试验标准。这些标准在一定程度上满足了测定非金属材料老化数据及特性的需求。

3.1 针对不同环境应力的加速老化试验标准

按加速应力的不同来区分, 国内目前制定的加速老化试验标准中, 有应用最广的热空气加速老化试验标准, 如 GB/T 3512—2001^[17]、GB/T 7141—2008^[18] 及 GB/T 464—2008^[19], 根据硫化橡胶、塑料和纸板的的不同特性, 分别规定了三者 in 烘箱中常压下进行热空气老化试验的试验标准; 有针对湿热贮存环境的湿热老化试验标准, 如 GB/T 15905—1995^[20] 及 GB 2574—1989^[21], 分别规定了硫化橡胶和玻璃纤维增强塑料在不同湿度环境下的湿热老化试验标准; 也有针对橡胶、塑料、涂料等大部分非金属材料的人工气候加速老化试验的标准, 如 GB/T 14522—2008^[22] 等。此外, 还制定了一些综合性的标准, 对于某种或某些材料, 规定了其在各种环境应力下的加速老化试验流程及技术细节。比如 GB/T 24135—2009^[23] 就适用于评价橡胶或塑料涂覆织物分别在热空气、湿热及试管加热条件下的加速老化性能, GB/T 2951.12—2008^[24] 规定了绝缘和护套材料的热空气加速老化、空气弹及氧弹老化的试验标准, GB/T 2573—2008^[25] 则规定了玻璃纤维增强塑料的大气暴露试验、湿热老化试验及耐水性浸泡试验的试验标准。

3.2 针对不同材料的加速老化试验标准

按材料的不同来区分, 目前国内的加速老化试验标准中较为普遍的是硫化橡胶和热塑性橡胶的, 如 GB/T 20028—2005^[26]、GB/T 3512—2001^[17] 及 GB/T 15905—1995^[20] 等, 分别是针对硫化及热塑性橡胶的寿命推算和最高使用温度、热空气老化和湿热老化的试验标准; 其他材料的有塑料的加速老化试验标准, 如 GB/T 7141—2008^[18] 和 GB/T 7142—2002^[27]; 有复合材料的加速老化试验标准, 如 GB 2574—1989^[21] 为玻璃纤维增强塑料的湿热老化试验标准; 有涂层加速老化试验标准, 如 GB/T 1766—2008^[28] 为色漆清漆涂层天然老化与人工加速老化性能评测标准; 也有绝缘材料的老化试验标准, 如 GB/T 2951.12—2008^[24] 和 GB/T 11026.1—2003^[29]; 此外还有润滑油的老化试验标准, 如 GB/T 12709—91^[30]。对于一些应用较少的非金属材料, 如压敏胶粘带和纸板等, 也有相应的加速老化试验标准, 如 GB/T 464—2008^[19] 和 GB/T 17875—1999^[31] 等。

4 国内外加速老化试验标准分析比较

我国的非金属材料加速老化及贮存寿命评估技术研究起步较晚,在加速老化试验标准方面,有一部分标准是参考国外或是国际标准制订的,如 GB/T 3512—2001^[17] 和 GB/T 24135—2009^[23] 就是分别参考了 ISO 188—1998^[4] 和 ISO 1419—1995^[32]。

在参考国外标准制订国内标准的同时,也根据具体情况及产品要求做出了适当调整,以使之更符合我国国情。例如 ASTM D5510:1994(2001)^[33] 与 GB/T 7141—2008^[18] 均规定了塑料在无载荷条件下的热空气老化试验方法,但国标在试验箱的要求上,明确了是否带有强制空气循环,使得依标准进行老化试验的人员能合理选择热老化试验箱的类型。又如 GB/T 7123.2—2002^[34] 采用了 ASTM D1337—1996^[35], 二者的试验内容均为用黏度和胶接强度测定胶黏剂的贮

存期,但前者将后者的温度公差 (23 ± 1.1) °C 修改为 (23 ± 2) °C, 以适应国内的仪器精度。还有一些国内的标准仅仅部分借鉴了国外标准,试验材料或技术内容与之并不完全相同。如 ISO 4611—1987^[11] 为湿热、水雾、盐雾作用对塑料性能影响的测定, GB/T 15905—1995^[20] 借鉴了其中湿热老化试验部分的内容,制定了硫化橡胶的湿热老化试验标准。此外,国内的一些标准由于其特定的应用领域,在试验材料或设备等方面与国外同类标准也存在一定差异,如 ISO 188—1998^[4] 与 GJB 92.1—86^[36] 均为橡胶的热空气加速老化试验标准,但前者的适用范围定为硫化橡胶或热塑性橡胶,而后者则具体指定适用的硫化橡胶为天然、聚异戊二烯、丁苯、丁腈、氯丁、乙丙橡胶等几种。国内一些加速老化试验标准与国外标准相关性见表 1。

表 1 国内一些加速老化试验标准与国外标准对比

Tab.1 Comparisons between accelerated aging test standards

标准号	适用材料	机理或模型	与国外标准相关性
GB/T 20028—2005	硫化橡胶或热塑性橡胶	阿累尼乌斯方程	等同采用 ISO 11346—1997
GB/T 3512—2001	硫化橡胶或热塑性橡胶	高温会加速橡胶的热氧老化过程	等效采用 ISO 188—1998
GJB 92.1—86	硫化橡胶	高温会加速橡胶的热氧老化过程	与 ISO 188—1998 有一定差别
GB/T 15905—1995	硫化橡胶	高温及湿度均会加速硫化橡胶的老化过程	非等效采用 ISO 4611—1987
GB/T 7141—2008	塑料	高温会加速塑料的热氧老化过程	修改采用 ASTM D5510—1994
GB/T 7142—2002	塑料	高温会加速塑料的热氧老化过程	等同采用 ISO 2578—1993, 有部分调整
GB/T 24135—2009	橡胶或塑料	自然老化会导致涂覆织物损失增塑剂,影响其性能	等同采用 ISO 1419—1995
GB/T 14522—2008	塑料、涂料、橡胶	以荧光紫外线模拟日光中的紫外辐射对材料性能的影响	参照 ISO 4892—82 部分内容
GB/T 9640—2008	软质和硬质泡沫聚合材料	高温及湿度均会加速橡胶的热氧老化过程	等同采用 ISO 2440—1997
GB/T 14274—2003	高聚物多孔弹性材料	高温及湿度均会加速高聚物多孔弹性材料的老化过程	等同采用 ISO 2440—1997
GB/T 17875—1999	压敏胶粘带	高温及湿度均会加速压敏胶粘带的自然老化过程	根据 ASTM D3611—1989
GB/T 11026.1—2003	电气绝缘材料	-	等同采用 IEC 60216-1:2001
GB/T 7123.2—2002	胶黏剂	以胶接强度来衡量胶黏剂的操作性能	等效采用 ASTM D1337—1996, 略有差别
GB/T 464—2008	纸和纸板	高温会加速纸和纸板的氧化过程	根据 ISO 5630-4:1986 制订, 有修改
GB/T 2951.12—2008	绝缘和护套材料	高温或高含氧量会加速材料的老化过程	等同采用 IEC 60811-1-2:1985
GB/T 12709—1991	润滑油	残碳值可表征润滑油的老化特性	等效采用 DIN 51352—1985

目前国内有关橡胶、塑料以及涂层的试验标准较多,且覆盖的范围也较全面;而胶黏剂与复合材料的试验标准较少,尤其是新近开发出的复合材料,基本上没有与之对应的加速老化试验标准。同时对于一些极端的应用环境,如空间环境等,也缺乏相应的较为成熟的加速老化试验标准。

5 非金属材料加速老化试验技术发展设想

经过近 90 年的发展,加速老化试验技术已经日趋成熟,对于各种非金属材料和各种存贮环境或工况,都有与之相对应的一套较为完善的加速试验方法和标准。尽管如此,日益增多的材料种类及越来越复

杂的应用环境都对贮存寿命评估及加速老化技术提出了更高的要求。为满足未来各型号武器尤其是导弹武器装备研制、维护及检修的需要,非金属材料加速老化试验技术未来应向以下几个方向发展。

(1) 整机加速老化试验技术

随着导弹等武器装备技术的发展,目前武器装备的整机所含的材料种类繁多,应用环境状态和整机贮存失效机理也较为复杂,因而整机状态下的加速试验技术尚存在较大的困难。应当深入研究各种非金属材料的失效机理,开展整机加速老化试验方法研究,从而建立起一套较为完善的整机加速老化试验技

术标准和体系。

(2) 特殊应用环境下的加速老化试验技术

随着军事技术的发展,目前导弹武器装备要适应更加恶劣的极端环境(如空间环境),多因素综合作用的气候环境及特殊介质作用等应用环境,这就要求开展诸如此类的特殊应用环境下的加速老化试验技术的研究,建立起相关的试验技术标准,更好地为导弹武器装备的应用及发展服务。

(3) 加速老化试验与自然老化相关性研究

加速老化与自然老化的相关性研究涉及到加速老化试验能否真实准确反映实际老化过程这一基本问题,因此是加速老化试验技术研究的核心命题,也成为了当前世界各国相关研究机构的研究热点。这一研究的核心是建立加速老化过程与实际老化过程的等效关系,但目前为止,相关的研究还处于初级阶段,一些等效关系的研究成果适应范围很窄,难于推广应用。随着技术发展,相关性研究会愈加凸显其重要性,应当进一步开展对这一问题的研究,为建立更加合理完善的加速老化试验技术及标准提供理论支撑。

参考文献

[1] 刘伯南.氟橡胶的加工应用和我国氟橡胶发展现状[J].有机氟工业,2001(2):8-13.

[2] 李昂.橡胶的老化与寿命估算(续)——第十章 橡胶贮存期或性能变化的预测[J].橡胶参考资料,2009,39(4):29-71.

[3] 何曼君,陈唯孝,董西侠.高分子物理[M].上海:复旦大学出版社,2000.

[4] ISO 188—1998. Rubber, vulcanized or thermoplastic-accelerated ageing or heat resistance tests[S].

[5] DIN 53508. Testing of rubber-accelerated ageing[S].

[6] NF T46-004. Rubber, vulcanized or thermoplastic-accelerated ageing and heat resistance tests[S].

[7] K6301—1975. Physical testing methods for vulcanized rubber[S].

[8] BS 903:Part A19:1975. Methods of testing vulcanized rubber Part A19. Heat resistance and accelerated ageing tests[S].

[9] ASTM D2307-01. Standard test method for thermal endurance of film-insolated round magnet wire[S].

[10] ASTM D3045—92(R03). Heat aging of plastics without load[S].

[11] ISO 4611—1987. Plastics-determination of the effects of exposure to damp heat, water spray and salt mist[S].

[12] GOCT 9.045-75. Unified system of corrosion and ageing protection. Paint coating. Accelerated methods of light-fastness determination[S].

[13] ASTM G152—2005. Standard practice for operating

open flame carbon arc light apparatus for exposure of nonmetallic materials[S].

[14] ASTM G155—2005. Standard practice for operating xenon arc light apparatus for exposure of non-metallic materials[S].

[15] SAE J1885—1992. Accelerated exposure of automotive interior trim components using a controlled irradiance water cooled xenon-arc apparatus[S].

[16] ASTM G154—2005. Standard practice for operating fluorescent light apparatus for UV exposure of nonmetallic materials[S].

[17] GB/T 3512—2001. 硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验[S].

[18] GB/T 7141—2008. 塑料热老化试验方法[S].

[19] GB/T 464—2008. 纸和纸板的干热加速老化[S].

[20] GB/T 15905—1995. 硫化橡胶湿热老化试验方法[S].

[21] GB 2574—1989. 玻璃纤维增强塑料湿热试验方法[S].

[22] GB/T 14522—2008. 机械工业产品用塑料、涂料、橡胶材料人工气候老化试验方法[S].

[23] GB/T 24135—2009. 橡胶或塑料涂覆织物[S].

[24] GB/T 2951.12—2008. 电缆和光缆绝缘和护套材料通用试验方法 第12部分:通用试验方法—热老化试验方法[S].

[25] GB/T 2573—2008. 玻璃纤维增强塑料老化性能试验方法[S].

[26] GB/T 20028—2005. 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[S].

[27] GB/T 7142—2002. 塑料长期热暴露后时间—温度极限的测定[S].

[28] GB/T 1766—2008. 色漆和清漆 涂层老化的评级方法[S].

[29] GB/T 11026.1—2003. 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[S].

[30] GB/T 12709—91. 润滑油老化特性测定法(康氏残炭法)[S].

[31] GB/T 17875—1999. 压敏胶粘带加速老化试验方法[S].

[32] ISO 1419—1995. Rubber or plastics, coated fabrics. Accelerated ageing tests[S].

[33] ASTM D5510:1994(2001). Standard. Practice for heat aging of oxidatively degradable plastics[S].

[34] GB/T 7123.2—2002. 胶粘剂适用期和贮存期的测定[S].

[35] ASTM D1337—1996. Standard test method for storage life of adhesives by consistency and bond strength[S].

[36] GJB 92.1—86. 热空气老化法测定硫化橡胶贮存性能导则,第一部分:试验规程[S].