



中华人民共和国国家标准

GB/T 32682—2016

塑料 聚乙烯环境应力开裂(ESC)的测定 全缺口蠕变试验(FNCT)

Plastics—Determination of environment stress cracking (ESC) of
polyethylene—Full-notch creep test (FNCT)

(ISO 16770:2004, MOD)

2016-06-14 发布

2017-01-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用重新起草法修改采用 ISO 16770:2004《塑料 聚乙烯环境应力开裂(ESC)的测定 全缺口蠕变试验(FNCT)》(英文版)。

本标准与 ISO 16770:2004 相比,在结构上增加了一个附录(附录 B)。

本标准与 ISO 16770:2004 的技术性差异及其原因如下:

- 增加了图注,说明此图所示夹具间距离对应长度 100 mm 的试样(见 5.1 图 2),与标准中规定相一致;
- 更改了本标准列举的试剂,将 ISO 16770 中列举的试剂作为注(见 6.1),以适应国内使用试剂的实际情况;
- 删除了试剂溶液在试验温度下具体的老化时间,将 ISO 16770 规定的老化时间作为注(见 6.1),以满足不同温度下的使用;
- 增加了采用不溢式模具压塑试片的要求(见 7.2),以使标准规定更加明确;
- 删除了热带地区试样状态调节的要求(见 7.4),以符合我国实际地区分布状况;
- 将 ISO 16770:2004 重复性和再现性作为资料性附录 B。

本标准做了下列编辑性修改:

- 修改了图 3 中缺口位置;
- 将附录 B 中每个应力重复试样数量修改为 4 个。

本标准由中国石油化工集团公司提出。

本标准由全国塑料标准化技术委员会石化塑料树脂产品分技术委员会(SAC/TC 15/SC 1)归口。

本标准负责起草单位:中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司树脂应用研究所。

本标准参加起草单位:承德市金建检测仪器有限公司、中国石油化工股份有限公司北京化工研究院、北京华塑晨光科技有限责任公司。

本标准主要起草人:王晓丽、陈宏愿、任雨峰、孙佳文、郑慧琴、苗翠霞、刘欢胜、于洋、申英、黄鹤柳。

塑料 聚乙烯环境应力开裂(ESC)的测定 全缺口蠕变试验(FNCT)

1 范围

本标准规定了在环境试剂中测定聚乙烯(PE)材料耐应力开裂性能的试验方法。该试验在压塑试片或制品上切取带缺口试样,将试样浸入保持在规定温度的环境试剂,如表面活性剂溶液中,并施以静态拉伸载荷,测定破坏时间。

本标准适用于评价聚乙烯材料,也适用于评价危险物/化学品等侵蚀性环境对聚乙烯挤出件,如管段、聚乙烯熔接件以及聚乙烯吹塑容器等的影响,其他热塑性材料,如聚丙烯(PP)也可参照使用。

注:制品在加工时的应力/取向可能会对结果产生影响。

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。

ISO 2818 塑料 用机加工法制备试样(Plastics—Preparation of test specimens by machining)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

破坏 failure

试样两部分完全分离。

注:本标准已对破坏断面进行简述,见 3.2 和 3.3。更多信息可在文献中得到,见参考文献。

3.2

脆性破坏 brittle failure

断面显示出无肉眼可见的永久性材料形变,如延展、伸长或颈缩,见图 1 a)。

注:韧性较大的材料断面中心处可能形成拉伸韧带,见图 1 b)。

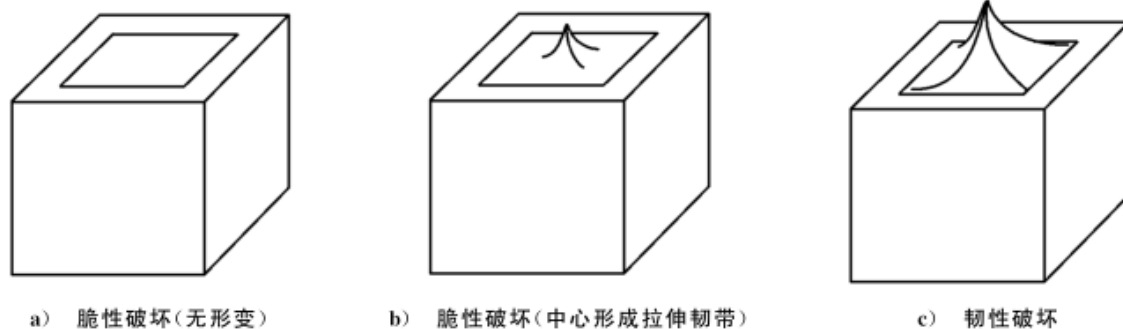


图 1 破坏断面

3.3

韧性破坏 ductile failure

断面清晰可见由于延展、伸长和颈缩造成的永久性材料形变,见图 1 c)。

3.4

韧带区 ligament area

铣制缺口后的剩余横截面区域。

4 原理

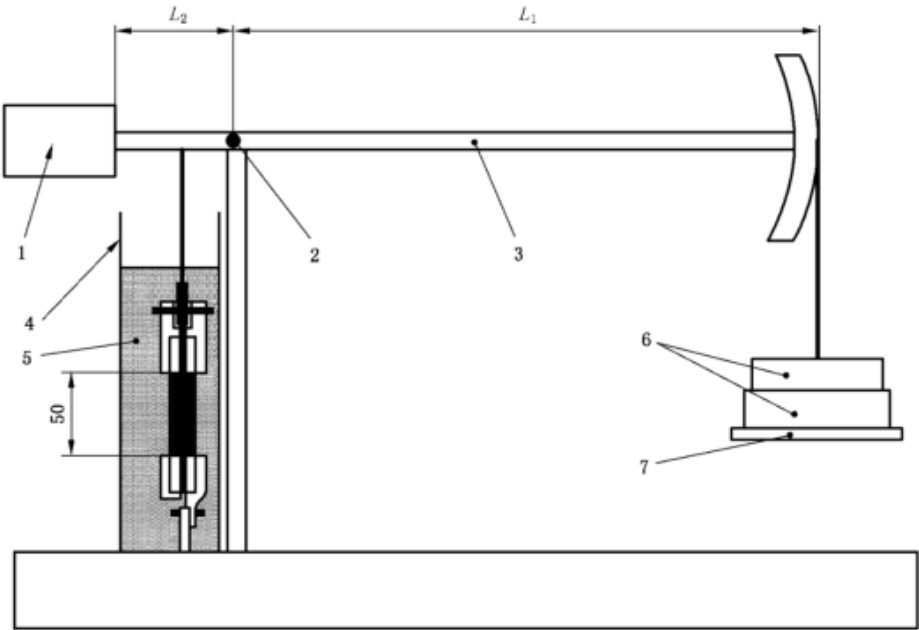
在空气、水或表面活性剂等介质的控温环境中,对一方形截面的长条试样施加静态拉伸载荷,试样中部四面刻有共平面的缺口。试样尺寸应使试样在合适的拉伸载荷和温度条件下得到平面应变状态,并发生脆性破坏。记录加载后脆性破坏时间。

5 仪器

5.1 加荷装置

合适的加荷装置是臂长比为 4 : 1~10 : 1 的杠杆加荷机构,典型示例见图 2。杠杆臂长比 R 等于 L_1/L_2 。当杠杆与试样上部夹具和砝码盘组装后,杠杆应水平,即平衡。

单位为毫米



说明:

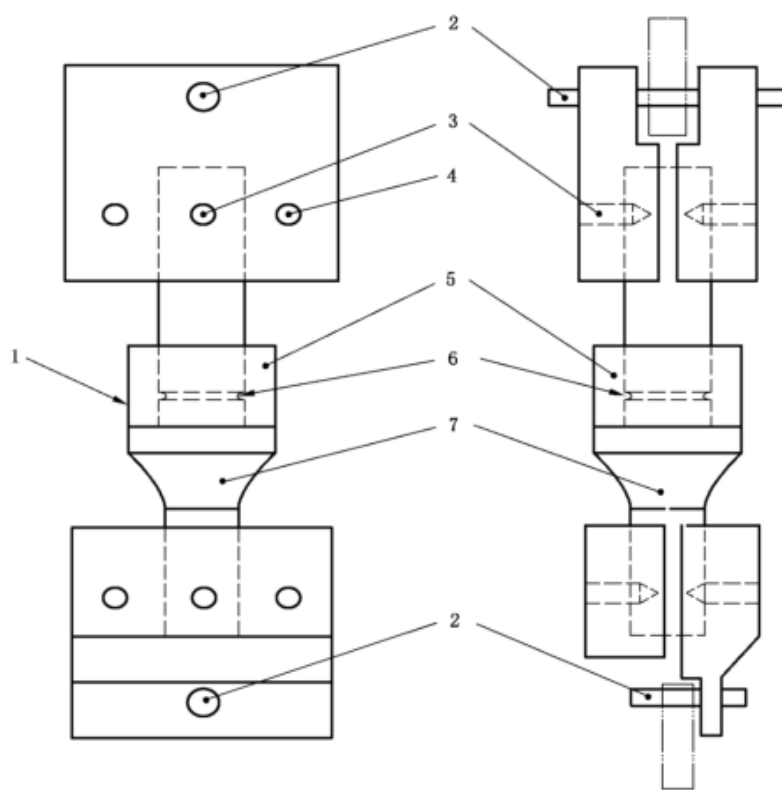
- | | |
|-----------|----------|
| 1——配重; | 5——环境试剂; |
| 2——低摩擦辊轴; | 6——砝码; |
| 3——平衡杠杆; | 7——砝码盘。 |
| 4——环境试剂槽; | |

注 1: L_1/L_2 表示杠杆臂长比。

注 2: 图中所示夹具间距离 50 mm 对应长度 100 mm 的试样。

图 2 加荷装置

试样夹具的设计应防止试样滑动并确保载荷沿试样轴向传递,如通过低摩擦连接,防止试样在试验中弯曲和扭转。典型的试样夹具装配图见图3。



说明:

1——小的试剂槽;

2——联结销;

3——防滑螺钉;

4——紧固螺栓;

5——玻璃管;

6——缺口;

7——热收缩管。

图3 试样夹具装配图

除上述例子外,施加拉伸载荷可直接使用静载荷、气动驱动载荷或其他能产生恒定载荷的任何方法。加荷装置精度应达到加荷的 $\pm 1\%$ 。ISO 6252 中的平衡加荷装置的使用效果较好。

由于所施加载荷是一个关键参数,因此应对仪器的运行和校准作定期检查。杠杆加荷机构的校准可通过在杠杆的试样端挂上已知质量的系列荷重(或电子测力计),测量平衡时杠杆臂加砝码端的标准砝码荷重。前后荷重之比提供了杠杆臂长比的直接测量值,进而检查仪器的荷载准确度情况。

在多个试样试验中,当一个或多个试样破坏后,应注意避免对剩余试样的干扰。

注:测量试样伸长或杠杆臂运动能提供有用的信息。缺口破裂初始时,试样伸长速率将变快,破坏即将来临时,此速率会迅速变大。

5.2 恒温控制槽

恒温控制槽用来盛装环境试剂,并确保试样的缺口部分浸入试剂。控制槽材料应与环境试剂无相互影响。环境试剂的温度应控制在规定的试验温度的 $\pm 1.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以内。如果试验环境具有侵蚀性,控制槽可以很小,见图3。

如果试剂溶液的浊点比试验温度低,将产生相分离,因此要求试剂保持适度的层流以确保分散的一致性,也就是确保恒温浴中任何位置温度都是相同的。

5.3 温度测量装置

可使用经校准的精度为 $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度计、热电偶或热敏电阻。

5.4 计时器

夹具位移过度增大表明试样发生破坏,计时器应自动显示或记录这一时间点。计时器精度为 $\pm 1\text{ min}$ 。

5.5 缺口加工设备

该设备应使缺口共面,并使缺口平面与试样拉伸轴向垂直。同时,应使缺口位于试样的中心位置。缺口尖端半径应小于 $10\text{ }\mu\text{m}$,推荐使用剃刀刀片。只要能使缺口尖端半径小于 $10\text{ }\mu\text{m}$,也可使用带有类似拉削工具的切割设备。

注:使用类似于 GB/T 21461.2—2008 图 B.1 所示的具有合适尺寸的装置,可以达到满意的效果。

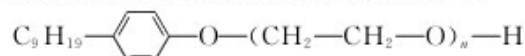
5.6 显微镜

用来精确测量破坏后试样的实际韧带区尺寸(缺口间距离),精度应达到 $\pm 100\text{ }\mu\text{m}$ 。

6 环境试剂

6.1 表面活性剂

本标准使用中性表面活性剂壬基酚聚氧乙烯醚,其化学通式如下:



n 可以为 10 或 11。试剂可在高温下试验并且具有足够的侵蚀性可以在合理的时间内产生破坏。 n 为 11 的试剂比 n 为 10 的试剂破坏时间短。

用去离子水按质量分数 2% 配制足够量的溶液,以保证试样全部浸入。如果相关产品标准中有规定或相关方协商一致,可以使用其他表面活性剂。例如:使用 TX-10,应在试验报告中指明溶液浓度和规格,因为试验结果依赖于所用试剂。

注 1:试剂对 PE 的影响依据材料密度不同而不同。对于 LDPE,试剂的影响比单独使用水或空气作为介质更大。

注 2:ISO 16770 中列举的使用试剂为 Igepal CO630。

使用某些新配制的溶液试验可能产生不稳定的结果。因此,溶液应在试验温度下“老化”以保证醇基团转化为酸基团,以改进试验结果的重现性。溶液可能继续老化,建议使用 2 500 h 后检验。用已知材料的试样在溶液中试验可验证溶液活性是否改变。

注 3:ISO 16770 中规定“老化”14 天,不同试剂老化时间可能不同。

6.2 其他环境试剂

本标准适用于用其他化学试剂(包括蒸馏水)对聚乙烯试样进行比较试验。试验报告中应包括试剂的组成、浓度、所用化学品的生产商以及聚乙烯的命名等详细信息。在较高温度下,特别是在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,由于吸收、发生化学反应,或聚乙烯本身结晶的变化,试验结果可能受到影响,试验中应予以考虑。

7 试样制备

7.1 试样尺寸

典型的试样尺寸参见附录 A。如果使用其他试样,韧带区面积应约为试样横截面积的 50%,见

图4,以此确保试样可按预期的状态发生破坏。哑铃型试样比较易于夹持,但要求缺口两侧的窄部平行部分长度至少为15 mm。相同聚乙烯材料使用不同尺寸试样试验,会产生不同结果。仅当使用相同尺寸的试样及试样制备方法时,材料间比较才是有效的。

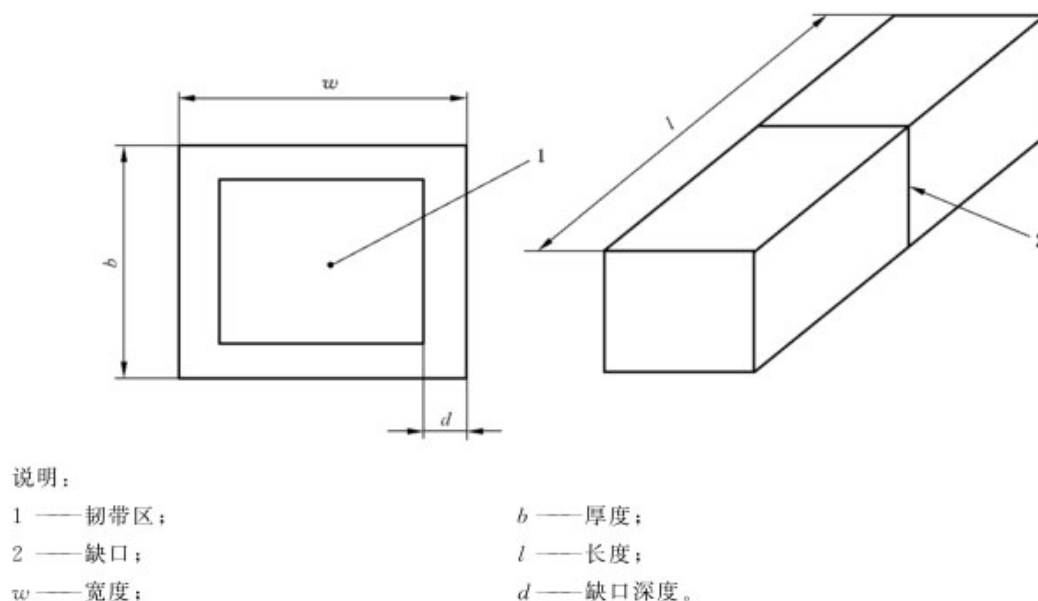


图4 试样缺口和韧带区

7.2 试样制备

除制品试验外,应从压塑试片上制备试样,压塑试片采用不溢式模具进行。GB/T 1845.2、GB/T 21461.2 及 GB/T 9352 给出了压塑和冷却的一般条件,较厚试片的压塑条件见表1。不同压塑条件对试验结果有影响。压片后至少放置24 h,再按 ISO 2818 的规定从压塑试片上机加工切取试样,并修理掉试样边棱处的任何残余切屑。制品试验时,按 ISO 2818 的规定从挤出或模塑的制品上切取试样,更多细节应参见相关产品标准。

表1 试片压塑条件

厚度 mm	模塑温度 ℃	平均冷却速率 ℃/min	脱模温度 ℃	全压压力 MPa	全压时间 min	预热压力 MPa	预热时间 min
6	180	15 ± 2	≤ 40 ℃	5	10	接触	20
10	180	2 ± 0.5	≤ 40 ℃	10	25	接触	45

如果试验材料为粉料,压塑试片之前应进行压延或混合。此时应确保材料的热稳定性。

7.3 缺口的铣制

在室温下铣制缺口。操作中应注意避免使用过高的速度或力造成缺口钝化,钝化的缺口可使试验结果失效。如果使用刀片,则每片刀片可铣制缺口不超过100个。无论使用何种装置铣制缺口,缺口深度偏差应不大于0.1 mm。

注:使用显微镜能够检查缺口的完整性。

7.4 试样的状态调节

缺口试样应存放在 $23 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境中。在其他温度下试验时,试样安装后,加载前,应在试验温度

的环境试剂中调节 $10\text{ h} \pm 2\text{ h}$ 。

8 试验步骤

8.1 应力和温度的选择

对于已知材料或已知种类的材料,从附录 A 中选择使试样发生脆性破坏的参考应力和温度。一组试验至少 4 个试样,其标称应力分别高于或低于选定值,以此抵消缺口铣制过程中引入的韧带区面积偏差。例如,选定应力 9 MPa,试验使用的标称应力为 8.25 MPa、8.75 MPa、9.25 MPa 和 9.75 MPa。

对于未知的聚乙烯材料,绘制出某一温度下、较宽应力范围内的性能曲线是有用的。典型曲线示例见图 5。

8.2 试验载荷的计算

试验载荷按式(1)计算:

$$M = \frac{A_n \sigma}{9.81R} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

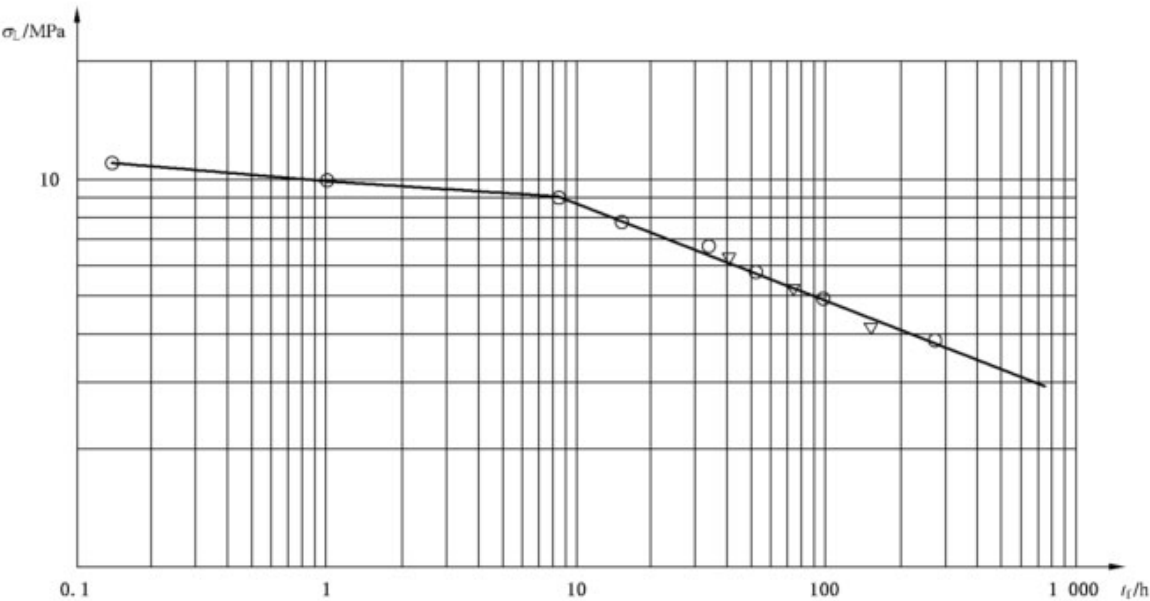
M —— 试验载荷所用砝码的质量,单位为千克(kg);

A_n —— 标称韧带区面积,单位为平方毫米(mm²);

σ —— 标称应力,单位为兆帕(MPa);

R —— 杠杆臂长比(静态载荷,该值为 1);

9.81—— 质量(kg)与载荷(N)间的换算系数。



说明:

○ —— 拉削缺口;

▽ —— 刀片压制缺口。

图 5 典型的应力/破坏时间曲线

8.3 试样载荷施加

将缺口试样置于杠杆加荷装置的夹具中(见图2和图3),注意避免试样弯曲或扭转。夹具间距离为试样长度的一半,并且使缺口平面位于两夹具中间。将试样浸入环境试剂中,确保缺口部分与环境试剂相接触,并按7.4状态调节。状态调节后,将计算出的载荷逐渐加到杠杆臂上,避免对试样产生冲击载荷。同时开启计时器记时。

如果试样是从制品上切取的,可能因含有内应力而使试样略微弯曲。可参见具体的产品标准以获得更多指导。

注:较低的试验温度将延长试样破坏时间。较高温度将缩短破坏时间,但如使用过高的温度,结晶将有变化,并且可能发生氧化老化。使用不同的环境试剂时,应使用相同的温度。

8.4 结果计算

检查每一试样的破坏断面,确保为脆性破坏(见图1)。使用行程式显微镜测量韧带区尺寸,计算韧带区面积。

实际应力按式(2)计算:

$$\sigma_L = \frac{9.81RM}{A_L} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

σ_L ——实际应力,单位为兆帕(MPa);

R ——杠杆臂长比(静态载荷,该值为1);

M ——试验载荷,所用砝码的质量,单位为千克(kg);

A_L ——实际韧带区面积,单位为平方毫米(mm²)。

以实际应力对相应的破坏时间作图,数据拟合按式(3)的幂律曲线形式进行,并由此计算 C 和 n 。参考应力 σ_{ref} (见附录A)下的破坏时间再按式(3)计算:

$$t_f = C(\sigma_L)^n \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

t_f ——破坏时间,单位为小时(h);

σ_L ——实际应力,单位为兆帕(MPa);

C 和 n ——常数。

或者,以实际应力对相应的破坏时间作双对数图,数据拟合按式(4)的直线形式进行,并由此计算 A 和 B 。参考应力 σ_{ref} 下的破坏时间再按式(4)计算,由 $\lg t_f$ 的反对数给出:

$$\lg t_f = A \lg \sigma_L + B \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

t_f ——破坏时间,单位为小时(h);

σ_L ——实际应力,单位为兆帕(MPa);

A 和 B ——常数。

9 精密度

本标准暂无重复性和再现性。

ISO 16770:2004 的重复性和再现性参见附录B。

10 试验报告

试验报告应包括以下内容:

- a) 注明参照本标准；
- b) 试验材料的全部详细信息,如生产商,产品数据等；
- c) 试样的全部详细信息,如从压塑试片、管材或模塑件上切取；
- d) 附录 A 中规定的试样尺寸；
- e) 缺口制备的方法,如刀片压制或拉削方法；
- f) 环境试剂的详细信息；
- g) 环境试剂的温度和浓度；
- h) 以韧带区面积计算的实际应力；
- i) 破坏时间或当未发生破坏时已经历的试验时间；
- j) 任何偏离本标准规定方法的情况,如模塑条件；
- k) 试验开始和结束的日期、时间。

附 录 A
(资料性附录)
试样尺寸和试剂

A.1 表面活性剂

可以使用符合 6.1 要求的任何合适的产品,如 Arkopal N110($n=11$)。

A.2 试样尺寸和试验条件

试样 A 和 B(见表 A.1)适用于具有非常高的耐应力开裂性的聚乙烯材料,如压力管材和管件用材料。95 ℃ 下不会总发生完全脆性破坏,应注意在结果中阐明。表 A.2 给出了一些预期的破坏时间范围。经验表明横截面积小于 6 mm×6 mm 的试样太小以至于不能得到低 ESC 材料的平面应变状态,因而得不到脆性破坏模式。

表 A.1 试样尺寸和试验条件

试样	试样尺寸 (长×宽×厚) mm (偏差:±0.2 mm)	缺口深度 mm	参考应力 MPa	温度 ℃
A	100×10×10	1.60	4.5	95
B	100×10×10	1.60	4.00 或 6.00	80
C	90×6×6	1.00	9.00	50
D	90×6×6	1.00	12.00	23
E	100×10×4	1.60	3.5	80
F	100×10×4	1.60	9.0	50
G	100×10×4	1.60	12.0	23

表 A.2 预期的破坏时间范围

应用	试样	破坏时间范围 h
管材	A 或 B	10~1 000
模塑料	C 或 F	5~100
模塑料	D、E 或 G	5~50

附录 B
(资料性附录)

ISO 16770:2004 的重复性和再现性

因为尚未获得实验室间的试验数据,因此无法得知本试验方法的精密度。已获得的实验室间数据、一个重复性数据见图 B.1。完整的精密度表述将在全部工作完成后,在下次修订中增加。图 B.1 给出的是在 4 个不同应力下,每个应力重复 4 个试样。参考应力 9 MPa 时的破坏时间为 30.5 h,95%置信限为 ± 0.5 h。回归线的标准偏差为 1 h。

误差的主要来源是:

- a) 施加负荷过快,缺口钝化导致结果无效;
- b) 制备的缺口过钝;
- c) 缺口不共面;
- d) 环境试剂温度误差没有达要求;
- e) 环境试剂老化或没有搅动。

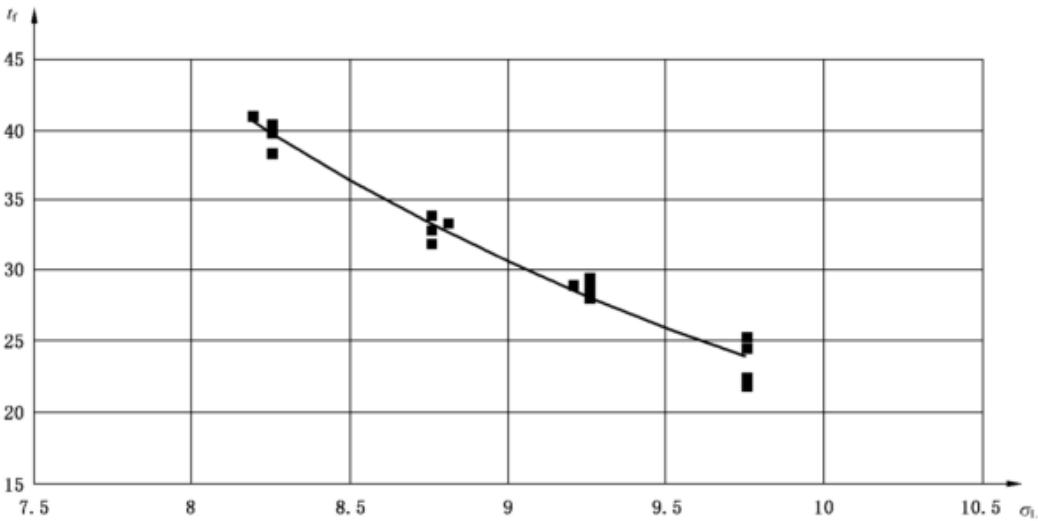


图 B.1 模塑级 PE 在 50 °C 2% Arkopal 溶液中数据

参 考 文 献

- [1] GB/T 9352 塑料 热塑性塑料材料试样的压塑(ISO 293)
 - [2] GB/T 1845.1 聚乙烯(PE)模塑和挤出材料 第1部分:命名系统和分类基础(ISO 1872-1)
 - [3] GB/T 1845.2 塑料 聚乙烯(PE)模塑和挤出材料 第2部分:试样制备和性能测定(ISO 1872-2)
 - [4] ISO 6252 Plastics—Determination of environmental stress cracking(ESC)—Constant-tensile-stress method
 - [5] GB/T 21461.1 塑料 超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)模塑和挤出材料 第1部分:命名系统和分类基础(ISO 11542-1)
 - [6] GB/T 21461.2—2008 塑料 超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)模塑和挤出材料 第2部分:试样制备和性能测定(ISO 11542-2:1998)
 - [7] CHAN and WILLIAMS, *Polymer*, 24(1983), p.234
 - [8] IIMURA, AKIYAMA and KASAHARA, Eleventh Plastic Fuel Gas Pipe Symposium, San Francisco, 1989, p.421
 - [9] LU and BROWN, *Journal of Materials Science*, 25(1990), pp.411-416
 - [10] WARD, LU, HUANG and BROWN, *Polymer*, 32(1991), p.2172
 - [11] BEECH, PALMER and BURBAGE, 1997 International Pipe Symposium, Lake Buena Vista, USA
 - [12] DRÈZE and SCHEELEN, International Plastics Pipes Symposium X, Gothenberg, 1998
 - [13] FLEISSNER, *Polymer Engineering and Science*, 38(1998), 2, p.334
 - [14] S.H.BEECH, C.R.FERGUSON and E.Q.CLUTTON, Mechanisms of slow crack growth in PE pipe grades, Plastics Pipes XI, Munich, Germany, September 2001
-

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
塑料 聚乙烯环境应力开裂(ESC)的测定
全缺口蠕变试验(FNCT)

GB/T 32682—2016

*

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

2016年7月第一版

*

书号: 155066 · 1-52314



GB/T 32682-2016

版权专有 侵权必究