

**RAPPORT
TECHNIQUE
TECHNICAL
REPORT**

**CEI
IEC
1026**

Première édition
First edition
1991–05

**Guide pour l'application des méthodes
d'essai analytiques sur l'endurance
thermique des matériaux isolants
électriques**

**Guidelines for application of analytical test
methods for thermal endurance testing
of electrical insulating materials**



Numéro de référence
Reference number
CEI/IEC 1026: 1991

Numéros des publications

Depuis le 1^{er} janvier 1997, les publications de la CEI sont numérotées à partir de 60000.

Publications consolidées

Les versions consolidées de certaines publications de la CEI incorporant les amendements sont disponibles. Par exemple, les numéros d'édition 1.0, 1.1 et 1.2 indiquent respectivement la publication de base, la publication de base incorporant l'amendement 1, et la publication de base incorporant les amendements 1 et 2.

Validité de la présente publication

Le contenu technique des publications de la CEI est constamment revu par la CEI afin qu'il reflète l'état actuel de la technique.

Des renseignements relatifs à la date de reconfirmation de la publication sont disponibles dans le Catalogue de la CEI.

Les renseignements relatifs à des questions à l'étude et des travaux en cours entrepris par le comité technique qui a établi cette publication, ainsi que la liste des publications établies, se trouvent dans les documents ci-dessous:

- «Site web» de la CEI*
- **Catalogue des publications de la CEI**
Publié annuellement et mis à jour régulièrement
(Catalogue en ligne)*
- **Bulletin de la CEI**
Disponible à la fois au «site web» de la CEI* et comme périodique imprimé

Terminologie, symboles graphiques et littéraux

En ce qui concerne la terminologie générale, le lecteur se reportera à la CEI 60050: *Vocabulaire Electrotechnique International (VEI)*.

Pour les symboles graphiques, les symboles littéraux et les signes d'usage général approuvés par la CEI, le lecteur consultera la CEI 60027: *Symboles littéraux à utiliser en électrotechnique*, la CEI 60417: *Symboles graphiques utilisables sur le matériel. Index, relevé et compilation des feuilles individuelles*, et la CEI 60617: *Symboles graphiques pour schémas*.

* Voir adresse «site web» sur la page de titre.

Numbering

As from 1 January 1997 all IEC publications are issued with a designation in the 60000 series.

Consolidated publications

Consolidated versions of some IEC publications including amendments are available. For example, edition numbers 1.0, 1.1 and 1.2 refer, respectively, to the base publication, the base publication incorporating amendment 1 and the base publication incorporating amendments 1 and 2.

Validity of this publication

The technical content of IEC publications is kept under constant review by the IEC, thus ensuring that the content reflects current technology.

Information relating to the date of the reconfirmation of the publication is available in the IEC catalogue.

Information on the subjects under consideration and work in progress undertaken by the technical committee which has prepared this publication, as well as the list of publications issued, is to be found at the following IEC sources:

- **IEC web site***
- **Catalogue of IEC publications**
Published yearly with regular updates
(On-line catalogue)*
- **IEC Bulletin**
Available both at the IEC web site* and as a printed periodical

Terminology, graphical and letter symbols

For general terminology, readers are referred to IEC 60050: *International Electrotechnical Vocabulary (IEV)*.

For graphical symbols, and letter symbols and signs approved by the IEC for general use, readers are referred to publications IEC 60027: *Letter symbols to be used in electrical technology*, IEC 60417: *Graphical symbols for use on equipment. Index, survey and compilation of the single sheets* and IEC 60617: *Graphical symbols for diagrams*.

* See web site address on title page.

**RAPPORT
TECHNIQUE
TECHNICAL
REPORT**

**CEI
IEC
1026**

Première édition
First edition
1991–05

**Guide pour l'application des méthodes
d'essai analytiques sur l'endurance
thermique des matériaux isolants
électriques**

**Guidelines for application of analytical test
methods for thermal endurance testing
of electrical insulating materials**

© CEI 1991 Droits de reproduction réservés — Copyright — all rights reserved

Aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'éditeur.

No part of this publication may be reproduced or utilized in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying and microfilm, without permission in writing from the publisher

Bureau central de la Commission Electrotechnique Internationale 3, rue de Varembe Genève Suisse
Téléfax: +41 22 919 0300 e-mail: inmail@iec.ch IEC web site <http://www.iec.ch>



Commission Electrotechnique Internationale
International Electrotechnical Commission
Международная Электротехническая Комиссия

CODE PRIX
PRICE CODE

V

Pour prix, voir catalogue en vigueur
For price, see current catalogue

SOMMAIRE

	Pages
AVANT-PROPOS	4
INTRODUCTION	6
 Articles	
SECTION UN - ASPECTS GÉNÉRAUX	
1 Domaine d'application et objet	10
2 Principes généraux	10
3 Méthodes analytiques pour la mesure des vitesses de réaction	12
 SECTION DEUX - MÉTHODE D'ESSAI A, CAS D'UNE RÉACTION UNIQUE	
4 Domaine d'application de la méthode A	18
5 Mesure des vitesses de réaction suivant la méthode A	20
6 Essais de vieillissement conventionnels suivant la méthode A	22
7 Evaluation suivant la méthode A	22
8 Rapports suivant la méthode A	24
 SECTION TROIS - MÉTHODE D'ESSAI B, CAS DE RÉACTIONS MULTIPLES	
9 Domaine d'application de la méthode B	26
10 Mesure des vitesses de réaction suivant la méthode B	30
11 Calculs suivant la méthode B	34
12 Essais de vieillissement conventionnels suivant la méthode B	38
13 Evaluation suivant la méthode B	40
14 Rapports suivant la méthode B	42
 SECTION QUATRE - MÉTHODE D'ESSAI C, RÉACTIONS MULTIPLES AVEC DIFFUSION	
15 Domaine d'application de la méthode C	44
16 Mesure des vitesses de réaction suivant la méthode C	46
17 Calculs suivant la méthode C	48
18 Essais de vieillissement conventionnels suivant la méthode C	50
19 Evaluation suivant la méthode C	50
20 Rapports suivant la méthode C	52
 ANNEXE A – Présentation des principes théoriques des méthodes d'essai B et C	
 ANNEXE B – Références	
FIGURES	58

CONTENTS

	Page
FOREWORD	5
INTRODUCTION	7
 Clause	
SECTION ONE - GENERAL ASPECTS	
1 Scope and object	11
2 General principles	11
3 Analytical methods for reaction rate measurements	13
SECTION TWO - TEST PROCEDURE A, SINGLE REACTION CASE	
4 Range of application for procedure A	19
5 Reaction rate measurements in procedure A	21
6 Conventional ageing tests in procedure A	23
7 Evaluation in procedure A	23
8 Reporting in procedure A	25
SECTION THREE - TEST PROCEDURE B, MULTI-REACTION CASE	
9 Range of application for procedure B	27
10 Reaction rate measurements in procedure B	31
11 Calculations in procedure B	35
12 Conventional ageing tests in procedure B	39
13 Evaluation in procedure B	41
14 Reporting in procedure B	43
SECTION FOUR - TEST PROCEDURE C, MULTI-REACTION WITH DIFFUSION	
15 Range of application for procedure C	45
16 Reaction rate measurements in procedure C	47
17 Calculations in procedure C	49
18 Conventional ageing tests in procedure C	51
19 Evaluation in procedure C	51
20 Reporting in procedure C	53
APPENDIX A – Presentation of the theoretical principles of test procedures A and B	55
APPENDIX B – References	56
FIGURES	58

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

GUIDE POUR L'APPLICATION DES MÉTHODES D'ESSAI ANALYTIQUES SUR L'ENDURANCE THERMIQUE DES MATÉRIAUX ISOLANTS ÉLECTRIQUES

AVANT-PROPOS

- 1) Les décisions ou accords officiels de la CEI en ce qui concerne les questions techniques, préparés par des Comités d'Etudes où sont représentés tous les Comités nationaux s'intéressant à ces questions, expriment dans la plus grande mesure possible un accord international sur les sujets examinés.
- 2) Ces décisions constituent des recommandations internationales et sont agréées comme telles par les Comités nationaux.
- 3) Dans le but d'encourager l'unification internationale, la CEI exprime le vœu que tous les Comités nationaux adoptent dans leurs règles nationales le texte de la recommandation de la CEI, dans la mesure où les conditions nationales le permettent. Toute divergence entre la recommandation de la CEI et la Règle nationale correspondante doit, dans la mesure du possible, être indiquée en termes clairs dans cette dernière.

Le présent rapport a été établi par le Sous-Comité 15B: Essais d'endurance, du Comité d'Etudes n° 15 de la CEI: Matériaux isolants.

Le texte de ce rapport est issu des documents suivants:

Règle des Six Mois	Rapport de vote
15B(BC)77 et 77A	15B(BC)84

Le rapport de vote indiqué dans le tableau ci-dessus donne toute information sur le vote ayant abouti à l'approbation de ce rapport.

Les publications suivantes de la CEI sont citées dans le présent rapport.

Publications n^{os} 216: Guide pour la détermination des propriétés d'endurance thermique de matériaux isolants électriques.

216-1 (1990): Première partie: Guide général relatif aux méthodes de vieillissement et à l'évaluation des résultats d'essai.

216-3-1 (1990): Troisième partie: Instructions pour le calcul des caractéristiques d'endurance thermique. Section 1 - Calculs basés sur les valeurs moyennes des résultats complets normalement distribués.

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

**GUIDELINES FOR APPLICATION OF ANALYTICAL TEST METHODS
FOR THERMAL ENDURANCE TESTING OF
ELECTRICAL INSULATING MATERIALS**

FOREWORD

- 1) The formal decisions or agreements of the IEC on technical matters, prepared by Technical Committees on which all the National Committees having a special interest therein are represented, express, as nearly as possible, an international consensus of opinion on the subjects dealt with.
- 2) They have the form of recommendations for international use and they are accepted by the National Committees in that sense.
- 3) In order to promote international unification, the IEC expresses the wish that all National Committees should adopt the text of the IEC recommendation for their national rules in so far as national conditions will permit. Any divergence between the IEC recommendation and the corresponding national rules should, as far as possible, be clearly indicated in the latter.

This report has been prepared by Sub-Committee 15B: Endurance tests, of IEC Technical Committee No. 15: Insulating materials.

The text of this report is based on the following documents:

Six Months Rule	Report on Voting
15B(CO)77 and 77A	15B(CO)84

Full information on the voting for the approval of report can be found in the Voting Report indicated in the above table.

The following IEC publications are quoted in this report.

Publications Nos. 216: Guide for the determination of thermal endurance properties of electrical insulating materials.

216-1 (1990): Part 1: General guidelines for ageing procedures and evaluation of test results.

216-3-1 (1990): Part 3: Instructions for calculating thermal endurance characteristics. Section 1 - Calculations using mean values of normally distributed complete data.

GUIDE POUR L'APPLICATION DES MÉTHODES D'ESSAI ANALYTIQUES SUR L'ENDURANCE THERMIQUE DES MATÉRIAUX ISOLANTS ÉLECTRIQUES

INTRODUCTION

Les méthodes analytiques sont appliquées aux recherches sur les processus de vieillissement des matériaux isolants électriques et à la mesure des vitesses de réaction de vieillissement depuis plus de 25 ans. La liste de références jointe à ce rapport se limite aux recherches présentant des méthodes analytiques sensibles utilisées pour la mesure des vitesses de réaction jusqu'aux températures d'utilisation des matériaux.

La chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse utilisées comme méthodes analytiques par les premiers chercheurs [1, 2]* ont permis d'élaborer la méthode A de ce rapport, ainsi que plusieurs autres résultats publiés par la suite [5, 7, 10, 11].

Des chercheurs ont plus récemment employé un nouvel instrument analytique, le calorimètre isothermique différentiel [4], qui, avec certains développements théoriques [9] et d'autres publications [6, 12, 13, 14], forme la base des méthodes B et C de ce rapport.

D'autres chercheurs se sont concentrés sur l'utilisation de techniques analytiques rapides (telles que l'analyse thermogravimétrique ATG et l'analyse thermique différentielle ATD), permettant une estimation de l'endurance thermique à partir des seules mesures obtenues. Bien que ces méthodes puissent constituer des outils précieux pour l'élaboration de nouveaux polymères ou la sélection de matériaux pour des essais d'endurance thermique à long terme, elles ne font pas l'objet de ce rapport car elles obligent à une extrapolation des résultats d'essai sur une large gamme de températures, ce qui peut amener des conclusions erronées.

Il existe ainsi assez de connaissances en ce domaine pour préparer des modes opératoires détaillés destinés à être publiés sous forme de rapport de la CEI, afin de préparer la normalisation ultérieure de la méthode. Ce rapport servira également à stimuler d'autres recherches sur l'application des méthodes analytiques dans les essais d'endurance thermique des matériaux isolants.

Ce rapport repose sur les principes suivants:

- 1) Les méthodes analytiques utilisées doivent être assez sensibles pour permettre les mesures de vitesse de réaction jusqu'aux températures d'utilisation des matériaux.
- 2) De nombreuses méthodes analytiques se sont révélées acceptables pour la mesure des vitesses de réaction et ont fourni des renseignements sur ces vitesses de réaction. Aussi, les méthodes d'essais favorisent-elles l'utilisation de bon nombre de méthodes analytiques.

* Les numéros entre crochets se rapportent à l'annexe B - Références.

GUIDELINES FOR APPLICATION OF ANALYTICAL TEST METHODS FOR THERMAL ENDURANCE TESTING OF ELECTRICAL INSULATING MATERIALS

INTRODUCTION

Analytical methods have been applied to investigations of ageing processes in electrical insulating materials and to the measurement of ageing reaction rates for more than 25 years. The reference list attached to this report is limited to investigations where sensitive analytical methods have been applied for reaction rate measurements down to the application temperature range of materials.

The first investigators [1,2]* used gas chromatography or mass spectrometry as analytical methods in a way from which procedure A of this report could be developed, together with several later published results [5, 7, 10, 11].

Later investigators used a new analytical instrument, the isothermal differential calorimeter [4], which, together with theoretical developments [9] and other publications [6, 12, 13, 14] is the basis of procedures B and C of this report.

Other investigators have concentrated on the use of rapid analytical techniques (such as thermogravimetric analysis TGA and differential thermoanalysis DTA), and on the derivation of an estimate of thermal endurance solely on the basis of these measurements. While these methods may be valuable tools when developing new polymers or selecting materials for long-term thermal endurance testing, they do not belong to the scope of this report, since these methods lead to extrapolation of test results over a large temperature span, which may lead to erroneous conclusions.

There is thus sufficient knowledge gathered in this field to prepare detailed procedures to be published as an IEC Report, in order to pave the way for the later standardization of the method. This report is also intended to stimulate further work on the application of analytical methods for thermal endurance testing of insulating materials.

This report is based on the following principles:

- 1) The analytical methods used must be sensitive enough to enable measurements of ageing reaction rates down to the application temperatures of the materials.
- 2) Several analytical methods have been shown to be suitable for reaction rate measurements and to produce similar information about reaction rates. Therefore, the test procedures allow the use of several analytical methods.

* Numbers in square brackets refer to Appendix B - References.

- 3) La mesure des vitesses de réaction de vieillissement permet de déterminer la vitesse du processus de vieillissement (ou d'autres réactions), produisant ainsi des renseignements sur la pente de la courbe d'endurance thermique, par exemple.
- 4) Les valeurs de vitesse de réaction ne permettent pas, à elles seules, de décrire entièrement l'endurance thermique des matériaux. Elles doivent être combinées à des essais de vieillissement de type conventionnel pour produire des valeurs d'endurance thermique réelles comme celles figurant dans la Publication 216 de la CEI.
- 5) La mesure analytique des vitesses de réaction a pour but d'assurer le même mécanisme physique ou chimique de vieillissement que lors d'essais de vieillissement conventionnels aux températures d'utilisation, mais à une vitesse beaucoup plus élevée.
- 6) Les matériaux présentent des processus de vieillissement plus ou moins spécifiques. Aussi, les méthodes d'essais doivent-elles être soit universelles (applicables à n'importe quel matériau), soit spécifiques.

La comparaison entre les méthodes d'essais décrites dans ce rapport et les méthodes d'essais d'endurance thermique conventionnelles, normalisées et énoncées dans la Publication 216 de la CEI, fait apparaître les différences suivantes:

- les méthodes d'essais de ce rapport produisent des données expérimentales à des températures aussi basses que les températures d'utilisation des matériaux, éliminant ainsi toute nécessité d'extrapolation;
- le temps d'essai total sera plus court, car les essais de vieillissement conventionnels sont moins nombreux et moins longs, et les méthodes analytiques exigent elles-mêmes peu de temps;
- les conditions de service réelles peuvent être simulées avec précision, surtout en ce qui concerne le vieillissement dû à l'humidité atmosphérique et à l'oxydation.

Compte tenu des principes 1) à 6) énoncés plus haut, ce rapport décrit trois méthodes d'essais de complexité croissante. Ces méthodes peuvent s'avérer extrêmement utiles pour établir certains paramètres de base des matériaux, autres que ceux précisés dans la Publication 216 de la CEI.

Ce rapport utilise la terminologie et les concepts définis dans la Publication 216 de la CEI.

- 3) Measurements of the ageing reaction rates serve the purpose of determining the rate of the ageing process (or of separate reactions), producing information e.g. about the slope of the thermal endurance graph.
- 4) Reaction rate values alone cannot be used to totally describe the thermal endurance of materials. They must be combined with ageing tests of the conventional type to produce actual thermal endurance values in the same form as IEC Publication 216.
- 5) The goal of analytical reaction rate measurements is to ensure the same physico-chemical ageing mechanism in the conventional ageing tests as at application temperatures, but at a much higher rate.
- 6) There are materials with ageing processes of different complexity. The test procedures should be either universal (applicable to any material) or also of different complexity.

When test procedures which are described in this report are compared with the presently standardized conventional thermal endurance test methods specified in IEC Publication 216, the following differences may be revealed:

- test procedures in this report produce experimental data down to the application temperature range of materials, eliminating the need for extrapolation;
- the total testing time will be shorter since fewer conventional ageing tests with a shorter duration are needed, and the analytical procedures themselves require little time;
- actual service conditions can be accurately simulated, especially regarding the ageing due to atmospheric humidity and oxidation.

Following the principles 1) to 6) described above, three test procedures of increasing complexity are described in this report. These procedures may be found extremely useful in establishing some basic parameters of materials, additional to those obtained through using IEC Publication 216.

Throughout this report the terminology and concepts presented in IEC Publication 216 are used.

SECTION UN - ASPECTS GÉNÉRAUX

1 Domaine d'application et objet

Le présent rapport décrit des méthodes d'essai destinées à l'évaluation de l'endurance thermique des matériaux isolants électriques, fondées sur l'utilisation combinée de méthodes analytiques sensibles pour la réalisation d'essais accélérés et d'essais de vieillissement conventionnels. Elle énonce également les conditions à observer lors du déroulement des essais et démontre comment les caractéristiques correspondant à l'indice de température (IT) et à l'intervalle de division par 2 (IDC) de la Publication 216 de la CEI sont obtenues à partir des résultats d'essais.

2 Principes généraux

2.1 Description des méthodes d'essais

Le vieillissement thermique des matériaux isolants se compose principalement de réactions chimiques qui entraînent des modifications progressives des propriétés physiques des matériaux et finissent par altérer leur fonctionnalité. La composition chimique (résultant de la détérioration due aux réactions de vieillissement thermique) et la valeur de n'importe quelle propriété physique des matériaux sont, par conséquent, étroitement liées.

Il est alors possible d'estimer la performance à long terme des matériaux grâce à une mesure appropriée des vitesses de réaction de vieillissement (qui décrivent la vitesse de dégradation) combinées à des essais de vieillissement de type conventionnel.

Puisque la corrélation exprimée plus haut peut présenter une complexité variable, ce guide décrit trois méthodes d'essais (A, B et C) qui tiennent compte de la complexité croissante du processus de vieillissement.

Dans la méthode A, le processus de vieillissement thermique est traité comme une réaction unique, en supposant qu'une réaction de vieillissement domine le processus de vieillissement. Dans ce cas, le temps jusqu'au point limite dans un essai de vieillissement conventionnel est inversement proportionnel à la vitesse de réaction de vieillissement à la température de vieillissement. Les valeurs inverses des vitesses de réaction étant fonction de la température, il est alors possible de les utiliser pour tracer la courbe d'endurance thermique si celle-ci est placée de façon qu'elle contienne un point déterminé à partir d'un résultat d'essai de vieillissement conventionnel. Une fois tracée, la courbe d'endurance thermique permet d'obtenir les valeurs des caractéristiques d'endurance thermique correspondant à l'indice de température IT et à l'intervalle de division par 2 IDC (voir la Publication 216 de la CEI).

Dans les méthodes B et C, trois réactions de vieillissement sont considérées comme importantes: la dégradation thermique se produisant en atmosphère inerte, l'oxydation et l'hydrolyse (ou au moins deux de ces réactions). On admet généralement que, s'il existe plus d'une réaction du même type (plusieurs réactions oxydantes, par exemple), une réaction domine alors le groupe de réactions (à savoir, une réaction oxydante domine les réactions oxydantes). Le principe essentiel consiste à sélectionner les conditions de vieillissement afin d'accélérer les trois réactions principales de façon égale, en vue de simuler du mieux possible le véritable processus de vieillissement se produisant à une température inférieure. Ce résultat s'obtient en deux étapes.

SECTION ONE - GENERAL ASPECTS

1 Scope and object

This report describes test procedures for evaluation of the thermal endurance of electrical insulating materials, based on the combined use of sensitive analytical methods for the determination of test acceleration and of conventional ageing tests. It describes the conditions to be observed in the test procedures and shows how characteristics corresponding to temperature index (TI) and halving interval (HIC) of IEC Publication 216 are derived from the test results.

2 General principles

2.1 Description of test procedures

Thermal ageing of insulating materials is mainly composed of chemical reactions, which progressively cause changes in the physical properties of the material and in the end affect its functionality. The chemical composition (as a result of deterioration due to the thermal ageing reactions) and the value of any physical property of the material are therefore closely correlated.

It is thus possible to provide means of estimating the long term performance of materials through suitable measurements of ageing reaction rates (which describe the speed of degradation) combined with ageing tests of conventional type.

Since the correlation given above may be of variable complexity, three test procedures (A, B and C) are presented in this guide, taking into account the increasing complexity of the ageing process.

In procedure A, the thermal ageing process is treated as one reaction, assuming that one ageing reaction dominates the ageing process. In this case the time to end-point in a conventional ageing test is inversely proportional to the ageing reaction rate at the ageing temperature. The inverse values of reaction rates as function of temperature can therefore be used to describe the thermal endurance graph, if the curve is fixed so that it contains a point determined from an actual conventional ageing test result. Based on this constructed thermal endurance graph, values of the thermal endurance characteristics corresponding to temperature index TI and halving interval HIC (see IEC Publication 216) can be obtained.

In procedures B and C, three ageing reactions are assumed to be important: thermal degradation proceeding in an inert atmosphere, oxidation and hydrolysis (or at least two of these reactions). It is assumed that if there is more than one reaction of the same kind (e.g. several oxidative reactions), then one reaction dominates that reaction group (e.g. one oxidative reaction dominates the oxidative reactions). The main principle is to select the ageing conditions so as to accelerate all the three principal reactions by equal amounts, in order to simulate the real ageing process occurring at a lower temperature as closely as possible. This is accomplished in two steps.

Premièrement, on détermine (dans des conditions constantes), l'accélération de chacune de ces trois réactions par la mesure de la vitesse de réaction. Deuxièmement, des essais de vieillissement conventionnels sont réalisés en utilisant des concentrations d'oxygène et de vapeur d'eau permettant d'égaliser le processus. Cette méthode d'essai est aussi appelée méthode PVE (processus de vieillissement égalisé). Dans la méthode B, toutes les réactions de vieillissement sont reconnues comme essentiellement indépendantes et homogènes, c'est-à-dire qu'elles se produisent de façon identique n'importe où dans le matériau d'essai. Comme dans la méthode A, il est possible de calculer les caractéristiques d'endurance thermique à partir des résultats d'essais.

Si l'une des réactions de vieillissement est contrôlée par diffusion, elle n'est plus considérée comme indépendante des dimensions du matériau (principalement l'épaisseur). La méthode C donne des instructions spécifiques à ce cas.

2.2 Sélection des méthodes d'essais

La méthode d'essai et la méthode analytique choisies dépendent du degré de complexité du matériau soumis à l'essai ainsi que des appareils disponibles. Les hypothèses de base présentées pour chaque méthode (paragraphe 4.1, 9.1 et 15.1) doivent être vérifiées.

3 Méthodes analytiques pour la mesure des vitesses de réaction

3.1 Conditions générales

Cette publication ne porte que sur les méthodes analytiques importantes pour la mesure des vitesses de réaction. La nature précise des appareils nécessaires varie en fonction des méthodes analytiques choisies.

Il existe de nombreuses méthodes acceptables pour la mesure des vitesses de réaction de vieillissement des matériaux isolants électriques. Toute méthode analytique doit satisfaire aux critères essentiels suivants:

- la *sensibilité* de la méthode doit être assez élevée pour permettre d'obtenir des mesures reproductibles aux températures d'utilisation du matériau, ou à la température estimée de l'IT. Différentes méthodes peuvent s'appliquer, éventuellement, à différentes réactions;
- la *sélectivité* requise est fonction de la méthode utilisée. Dans la méthode A, on mesure la vitesse de réaction «totale» ou la vitesse de la réaction dominante; aussi, la sélectivité n'est pas très importante.

Dans les méthodes B et C, on doit faire une nette différence entre les trois réactions principales. Une telle séparation peut ne pas être directement possible dans le cas d'une dégradation thermique. Il convient alors d'utiliser une technique différentielle appropriée (voir, par exemple, le paragraphe 3.5);

- la *durée des mesures* doit être assez courte pour permettre d'obtenir des résultats dans un temps raisonnable. Compte tenu de la haute sensibilité nécessaire, cette durée peut être de l'ordre de semaines à la température la plus basse et même totaliser 1 000 h.

Firstly, through reaction rate measurements the acceleration of each of the three reactions is determined (at constant conditions). Secondly, conventional ageing tests are performed using such concentrations of oxygen and water vapour that the equalizing of the process is achieved. This method of testing is also known as the EAP method (equalized ageing process). In procedure B, all the ageing reactions are assumed to be essentially independent and homogeneous (i.e. to proceed identically everywhere in the test material). From the test results the thermal endurance characteristics as in procedure A can be calculated.

If one of the ageing reactions is diffusion-controlled, it can no longer be treated as being independent of the dimensions of the material (mainly thickness). Procedure C gives instructions for handling such a case.

2.2 Selection of test procedures

Depending on the degree of complexity of the material to be tested and the instrumentation at hand, an appropriate test procedure and analytical method should be selected. The basic assumptions presented for each procedure (Sub-clauses 4.1, 9.1 and 15.1) have to be fulfilled.

3 Analytical methods for reaction rate measurements

3.1 General requirements

In this publication, only such features of analytical methods which are important for the reaction rate measurements are dealt with. The precise nature of the instrumentation that is required is dependent on the analytical methods that are chosen.

There are numerous methods suitable for measurements of ageing reaction rates of electrical insulating materials. Most important requirements for an analytical method are as follows:

- *sensitivity* of the method shall be high enough to enable reproducible measurements to be made at the application temperature range of the material or at the expected Tl temperature. Different methods may be applied for different reactions, when appropriate;
- *selectivity* required of the method depends on the procedure used. In procedure A, either the "total" reaction rate or the rate of the strongest reaction is measured, so the selectivity is not very critical.

In procedures B and C, a clear differentiation between the three principal reactions shall be made. With regard to the thermal degradation reaction, this separation may not be directly possible. In such case, a suitable differential technique can be applied (see e.g. Sub-clause 3.5);

- *duration of the measurements* shall be short enough for the results to be obtained in a reasonable time. It is recognized that due to the high sensitivity required the time needed may be in the order of weeks, at the lowest temperature even up to 1 000 h.

Il importe que le vieillissement thermique du matériau soumis à l'essai soit aussi faible que possible au cours des mesures. Voir le paragraphe 10.3;

– *sortie stabilisée.* Le temps de mesure ou d'échantillonnage à chaque température d'essai doit être assez long pour permettre la stabilisation de la vitesse de réaction mesurée. Ce temps de stabilisation est fonction de l'épaisseur et du matériau des éprouvettes.

3.2 Chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse

L'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse (CPG) ou de la spectrométrie de masse (SM) exploite la présence de produits de réaction gazeux, découlant des réactions de vieillissement thermique. Dans bon nombre de recherches publiées [10, etc.], l'expression «analyse des gaz émis» (AGE) a été utilisée pour décrire cette situation. Les produits de réaction sont recueillis par un moyen approprié, puis analysés quantitativement.

Dans ces deux méthodes analytiques, la vitesse de réaction se mesure par la vitesse de dégagement de certains produits de réaction gazeux (souvent CO et CO₂).

Deux méthodes différentes sont possibles: périodique et continue.

Méthode périodique

Pendant une courte exposition à la chaleur à la température d'essai, l'échantillon est maintenu dans une enceinte hermétiquement close. Après cette période, on analyse un échantillon d'atmosphère gazeuse provenant de cette enceinte, par la méthode CPG ou SM ou une combinaison des deux.

Méthode continue

Pendant une courte exposition à la chaleur, on fait circuler un faible débit de gaz dans l'enceinte contenant l'éprouvette. De temps à autre, on analyse des échantillons recueillis à la sortie de l'enceinte, par la méthode CPG ou SM, ou une combinaison des deux.

Dans le cas des méthodes B ou C, on peut mesurer les différentes vitesses de réaction soit simultanément, soit séparément.

La mesure simultanée n'est possible qu'en présence d'un produit de réaction caractéristique pour chaque réaction existante. On effectue des mesures séparées en réalisant de faibles expositions à la chaleur dans différentes compositions gazeuses: atmosphère inerte pour la réaction de dégradation thermique, atmosphère contenant de l'oxygène pour l'oxydation et atmosphère contenant de la vapeur d'eau pour l'hydrolyse. Dans le cas des deux dernières compositions gazeuses, il faut soustraire les vitesses de dégagement respectives en gaz inerte des valeurs mesurées afin d'obtenir la vitesse de réaction existante. Voir également le paragraphe 3.5.

NOTE - Ce sont surtout la chromatographie en phase gazeuse (CPG) ou la spectrométrie de masse (SM) qui ont été utilisées dans les recherches publiées sur lesquelles est fondée la méthode A [1, 2, 5, 7, 10, 11 et 14].

It is essential that thermal ageing of the test material be as small as possible during the measurements. See Sub-clause 10.3;

– *stabilized output*. The measurement or sample collection time at each test temperature shall be long enough to allow the reaction rate being measured to stabilize. The stabilization time may depend on the thickness and material of the test specimens.

3.2 Gas chromatography and mass spectrometry

The use of gas chromatography (GC) or mass spectrometry (MS) is based on the fact that, as a consequence of thermal ageing reactions, gaseous reaction products are evolved. In numerous published investigations [10, etc.] the term "Evolved Gas Analysis" (EGA) has been used in this connection. Through appropriate means the reaction products are collected and quantitatively analysed.

In both methods the reaction rate is measured as the rate of evolution of some gaseous reaction product (often CO and CO₂).

Two different procedures are possible: periodical and continuous.

Periodical procedure

During a short heat exposure at the test temperature the test specimen is kept in a hermetically closed container. After this period a sample of the gas atmosphere from this container is analyzed, using GC or MS or a combination thereof.

Continuous procedure

During a short heat exposure a slow gas flow is fed through the specimen container. From time to time, samples collected at the outlet of the container are analyzed, using GC or MS or a combination thereof.

For application of procedure B or C, the different reaction rates may be measured either simultaneously or separately.

Simultaneous measurement is only possible if a characteristic reaction product for each reaction in question can be found. Separate measurements are made by performing short exposures to heat in different gas compositions: inert atmosphere for thermal degradation reaction, oxygen-containing atmosphere for oxidation and water-vapour-containing atmosphere for hydrolysis. For the latter two, the respective evolution rates in inert gas have to be subtracted from the measured values to obtain the reaction rate in question. See also Sub-clause 3.5.

NOTE - Gas chromatography (GC) or mass spectrometry (MS) have mostly been used in published investigations on which procedure A is based [1, 2, 5, 7, 10, 11 and 14].

3.3 Calorimétrie isothermique différentielle

La calorimétrie isothermique différentielle (CID) se fonde sur des mesures sensibles de flux thermique et utilise la proportionnalité entre la vitesse de réaction et le flux thermique de réaction de l'éprouvette dans des conditions isothermes [4]. L'unité de vitesse de réaction est alors le microwatt par gramme de matériau soumis à l'essai ($\mu\text{W/g}$). Une sensibilité de $0,01 \mu\text{W/g}$ permet la mesure des vitesses de réaction de la plupart des matériaux jusqu'aux températures de l'IT. Dans le cas d'une sensibilité de mesure de l'ordre de $1 \mu\text{W}$, il faut un important échantillon d'essai, d'une masse de 5 g à 100 g pour obtenir une sensibilité élevée. Actuellement, les appareils commerciaux CDB (calorimètre différentiel à balayage) et les dispositifs analogues ne possèdent pas la sensibilité voulue, même s'ils mesurent des entités semblables.

En CID, on mesure toujours le flux thermique total de réaction provenant de l'éprouvette, lequel peut être directement utilisé dans la méthode A. Pour les méthodes B et C, il est possible de séparer les différentes vitesses de réaction à l'aide des techniques différentielles décrites au paragraphe 3.5.

NOTE - La CID a surtout été employée dans les recherches publiées qui ont inspiré les méthodes B et C [4, 6, 9, 12, 14].

3.4 Autres méthodes

Les méthodes A, B et C peuvent s'utiliser avec n'importe quelle méthode analytique qui répond aux exigences de base données au paragraphe 3.1.

La thermogravimétrie isothermique [14] ou la chromatographie liquide [8] ont été employées. Toutefois, les résultats actuels sont limités.

3.5 Séparation des réactions par la méthode de la différence

Il arrive souvent qu'une mesure directe ne permette pas de distinguer deux réactions de vieillissement thermique. Cela se produit avec la CPG ou la SM, en l'absence de produits de réaction caractéristiques de chaque réaction importante. Dans le cas de la CID, la réaction de dégradation thermique (voir paragraphe 2.1) est toujours présente lors de la détermination du taux d'oxydation ou d'hydrolyse.

L'une des méthodes présentées ci-dessous peut s'avérer utile pour déterminer des vitesses de réaction séparées. La vitesse de la réaction de dégradation thermique s'écrit V_{inert} et la vitesse d'une réaction produite par un gaz actif s'écrit V_{act} .

I. Deux réactions suffisamment fortes

Mesurer la vitesse de réaction V_1 dans un gaz inerte approprié. Remplacer l'atmosphère par le mélange gazeux contenant la concentration voulue de gaz actif et lire la vitesse de réaction V_2 . Alors:

$$V_{\text{inert}} = V_1$$

$$V_{\text{act}} = V_2 - V_1$$

3.3 Isothermal differential calorimetry

Isothermal differential calorimetry (IDC) is based on sensitive heat flow measurements, utilizing the proportionality between reaction rate and reaction heat flow from the test specimen in isothermal conditions [4]. The unit for reaction rate is thus microwatts per gram of test material ($\mu\text{W/g}$). Sensitivity of $0.01 \mu\text{W/g}$ enables reaction rate measurements of most materials down to T1 temperatures. A large test specimen with a mass of 5 g to 100 g is needed, to achieve the high sensitivity, if the heat flow measuring sensitivity is in the order of $1 \mu\text{W}$. In the present situation, the commercial DSC instruments (differential scanning calorimeter) and alike, while measuring the same entities, do not have the sensitivity needed.

In IDC, the total reaction heat flow from the specimen is always measured, which can directly be used in procedure A. For procedures B and C, the separation of different reaction rates is possible using the differential techniques described in Sub-clause 3.5.

NOTE - IDC has mostly been used in published investigations on which procedures B and C are based [4, 6, 9, 12, 14].

3.4 Other methods

Procedures A, B and C may be applied using any analytical method which fulfils the basic requirements given in Sub-clause 3.1.

Isothermal thermogravimetry [14] or liquid chromatography [8] have been applied. However, experience at the present time is limited.

3.5 Separation of reactions by the difference method

Often two thermal ageing reactions cannot be distinguished using a direct measurement. This happens with GC or MS, when a characteristic reaction product for every important reaction cannot be found. When IDC is used, the thermal degradation reaction (see Sub-clause 2.1) is always present when the rates of oxidation or hydrolysis are to be determined.

One of the following difference methods may be useful when determining the individual reaction rates. The rate of the thermal degradation reaction is denoted R_{inert} and the rate of a reaction produced by an active gas is denoted R_{act} .

I. Two sufficiently strong reactions

Measure the reaction rate R_1 in a suitable inert gas. Change the atmosphere to the gas mixture containing the prescribed concentration of the active gas and read the reaction rate R_2 . Then

$$R_{\text{inert}} = R_1$$

$$R_{\text{act}} = R_2 - R_1$$

II. Faible réaction due au gaz actif

Laisser d'abord la température et la vitesse de réaction se stabiliser à l'aide d'un débit de gaz inerte, puis lire la vitesse de réaction (V_1). Modifier le débit de gaz pour admettre une quantité connue de gaz actif et laisser la sortie se stabiliser une nouvelle fois avant de procéder à une autre lecture (V_2). Rétablir le débit de gaz inerte et procéder à une lecture (V_3) après la stabilisation de la sortie. Les lectures V_1 et V_3 devront être proches l'une de l'autre. Calculer les vitesses de réaction:

$$V_{\text{inert}} = (V_1 + V_3) / 2$$

$$V_{\text{act}} = V_2 - V_{\text{inert}}$$

NOTE - Lors du passage au gaz actif, il se produit souvent une pointe importante au niveau du flux thermique (dans le cas de la CID) avant la stabilisation à un niveau inférieur. Cette pointe est due à une réaction hydrolytique occasionnée par la chaleur de condensation de l'eau pénétrant dans le matériau au cours de la stabilisation.

3.6 Stabilisation des éprouvettes

Il convient que les éprouvettes destinées à la mesure des vitesses de réaction soient stabilisées avant les mesures. Cette stabilisation est produite par un traitement thermique approprié servant à éliminer les éléments volatiles, à terminer les réactions de durcissement secondaires, etc. Une période de 48 h à la température estimée de l'IT suffit le plus souvent.

SECTION DEUX - MÉTHODE D'ESSAI A, CAS D'UNE RÉACTION UNIQUE

4 Domaine d'application de la méthode A

4.1 Hypothèse de base

La méthode A peut s'utiliser pour les essais d'endurance thermique si les deux conditions suivantes sont remplies:

- 1) Il est connu qu'une réaction de vieillissement est dominante dans le processus de vieillissement à l'intérieur de l'intervalle de températures considéré (de la température de l'IT à la plus haute température d'essai de vieillissement conventionnel). Cette connaissance peut provenir d'essais de vieillissement et de vitesse de réaction antérieurs (dans le cas de matériaux presque semblables, par exemple), ou bien parce que le mécanisme de dégradation du matériau est connu.
- 2) La réaction dominante n'est pas contrôlée par diffusion, le matériau soumis à l'essai est assez mince pour que l'on considère la réaction comme homogène.

4.2 Domaine d'application

Il convient que la courbe de vitesse de réaction soit essentiellement linéaire dans l'intervalle de températures considéré. Tout coude dans la courbe de la vitesse de réaction peut indiquer un changement de réaction dominante ou un passage à une réaction contrôlée par diffusion. En pareil cas, il convient d'effectuer les essais de vieillissement conventionnels de la méthode A à des températures situées au-dessous du coude, ou d'utiliser la méthode B ou C.

II. Weak reaction due to the active gas

Let temperature and reaction rate stabilize first using inert gas flow and read off the reaction rate (R_1). Change the gas flow to contain a known amount of active gas, then let the output stabilize again and take the reading (R_2). Change the gas flow back to the inert gas and take the reading (R_3) after stabilization of the output. The readings R_1 and R_3 should be near to each other. Calculate the reaction rates:

$$R_{\text{inert}} = (R_1 + R_3) / 2$$

$$R_{\text{act}} = R_2 - R_{\text{inert}}$$

NOTE - When changing to the active gas, often a strong peak in the heat flow (when IDC is used) appears before stabilization to a lower level. By hydrolysis reaction it is caused by the condensation heat of water entering the material during stabilization.

3.6 Stabilization of test specimens

Test specimens for reaction rate measurements should be stabilized before the measurements. Stabilization is made by a suitable heat treatment, to drive off volatiles, to complete the post hardening reactions, etc. Often, 48 h at the expected TI temperature is sufficient.

SECTION TWO - TEST PROCEDURE A, SINGLE REACTION CASE

4 Range of application for procedure A

4.1 Basic assumptions

Procedure A can be used in thermal endurance testing, if the following two conditions are fulfilled:

- 1) One ageing reaction is known to be dominant in the ageing process in the temperature range in question (from the TI temperature to the highest conventional ageing test temperature). This knowledge may be based on previous ageing and reaction rate tests (e.g. on closely similar materials), or on known degradation mechanism of the material.
- 2) The dominant reaction is not diffusion-controlled, or the material tested is thin enough that the reaction can be taken to be homogeneous.

4.2 Range of application

The reaction rate curve should be essentially linear in the temperature range of interest. A bend in the reaction rate curve may indicate a change of dominant reaction or a change-over to a diffusion-controlled reaction. In such cases, conventional ageing tests of procedure A should be performed at temperatures below the bend, or procedure B or C should be invoked.

NOTES

1 Un coude dans la courbe de la vitesse de réaction ne coïncide pas nécessairement avec un changement dans l'importance relative des réactions de vieillissement présentes, qui déterminent la dégradation des propriétés physiques. Toutefois, il peut être considéré comme n'étant pas très éloigné d'un tel changement.

2 Dans le cas de certains matériaux, les méthodes d'essais énoncées dans la Publication 216 de la CEI conduisent à des pentes différentes de la caractéristique d'endurance thermique lorsque l'on utilise des propriétés différentes ou des valeurs de point limite différentes. Il convient alors de faire l'essai de ces matériaux suivant la méthode B ou C.

5 Mesure des vitesses de réaction suivant la méthode A

5.1 Aspects généraux de la mesure des vitesses de réaction

La méthode analytique choisie devra permettre de mesurer la vitesse de la réaction dominante à la température estimée de l'IT de ce matériau.

L'oxydation semble être assez souvent la réaction dominante, surtout avec des matériaux présentant une endurance thermique relativement peu élevée ($IT < 130$). Dans ce cas, la vitesse de l'oxydation totale ou la somme des vitesses de dégagement de CO et de CO₂ constituent des mesures valables de la vitesse de réaction.

Les matériaux présentant une endurance thermique plus élevée exigent que l'on apporte le plus grand soin à la recherche de la réaction dominante, puisque l'oxydation, par exemple, peut n'être prédominante qu'à des températures élevées.

Toutes les méthodes analytiques décrites à l'article 3 conviennent en principe à la mesure des vitesses de réaction par la méthode A.

5.2 Températures d'essai pour la mesure des vitesses de réaction

Il convient de choisir les températures d'essai pour la mesure des vitesses de réaction de façon à couvrir l'intervalle compris entre la température estimée de l'IT et la température maximale d'essai de vieillissement conventionnel plus 20 K. Ce choix permettra de révéler toute non-linéarité éventuelle même à cette dernière température.

Il convient que les mesures soient effectuées à au moins quatre températures d'essai.

5.3 Séquence d'essai

Il existe deux stratégies d'essai possibles dans la mesure des vitesses de réaction: l'utilisation de nouvelles éprouvettes à chaque température d'essai, ou l'utilisation successive des mêmes éprouvettes à chaque température d'essai. Les différentes éprouvettes doivent être aussi similaires que possible (de préférence identiques) et l'importance du vieillissement thermique au cours des périodes d'exposition à hautes températures requises dans les essais doit être aussi faible que possible.

5.4 Facteur d'accélération

Dans la méthode A, on suppose qu'une réaction domine le processus de vieillissement. Par conséquent, la vitesse de réaction est inversement proportionnelle au temps jusqu'au point limite dans un essai de vieillissement conventionnel.

NOTES

1 A bend in the reaction rate curve does not necessarily coincide with the change in the relative importance of such ageing reactions, which determine the degradation of physical properties. However, it can be taken to be near such a change.

2 With some materials the test procedures according to IEC Publication 216 produce different slopes of the thermal endurance characteristic when different properties or end-point values are used. These materials should be tested according to procedure B or C.

5 Reaction rate measurements in procedure A**5.1 General aspects of reaction rate measurements**

The analytical method selected should be suitable for measurements of the rate of the dominant reaction at the expected TI temperature of the material.

Quite often oxidation seems to be the dominant reaction, especially with materials with low thermal endurance ($TI < 130$). In such cases the rate of the total oxidation or sum of evolution rates of CO and CO₂ are valid measures of reaction rate.

With materials of higher thermal endurance care should be taken in the search of the dominant reaction, since, for example, oxidation may take over at high temperatures only.

All the methods described in Clause 3 are in principle suitable for reaction rate measurements for procedure A.

5.2 Test temperatures for reaction rate measurements

Test temperatures for reaction rate measurements should be selected to cover the range from below the expected TI temperature to the highest possible conventional ageing test temperature plus 20 K, to reveal possible non-linearity even at that temperature.

The measurements should be performed at four test temperatures or more.

5.3 Test sequence

There are two possible test strategies in the reaction rate measurements: either fresh specimens are used at each test temperature, or the same specimens are used successively at all test temperatures. It is required that all specimens are as similar as possible (preferably identical) and that the extent of thermal ageing during the high temperature exposure periods required in the tests be as small as possible.

5.4 Acceleration factor

In procedure A, one reaction is assumed to dominate the ageing process. Consequently, the reaction rate is inversely proportional to the time to end-point in a conventional ageing test.

Le facteur d'accélération entre une température inférieure et la température de vieillissement se calcule en tant que quotient inverse des vitesses de réaction respectives.

6 Essais de vieillissement conventionnels suivant la méthode A

6.1 Température d'essai de vieillissement

Une seule température d'essai de vieillissement est choisie pour les essais de vieillissement conventionnels.

Il est préférable de choisir la température des essais de vieillissement conventionnels de façon à produire un temps médian jusqu'au point limite d'environ 1 000 h. Le tableau 1 de la Publication 216-1 de la CEI peut être consulté pour ce choix.

Si la courbe de la vitesse de réaction présente un coude, il convient de choisir la température de vieillissement au-dessous de ce coude.

6.2 Mode opératoire

Lors d'essais de vieillissement conventionnels, il convient de se conformer à la Publication 216 de la CEI et aux spécifications de matériaux pertinentes de la CEI, pour ce qui a trait aux éprouvettes, aux propriétés mesurées, aux points limites et à la réalisation de l'essai de vieillissement conventionnel.

7 Evaluation suivant la méthode A

7.1 Courbe d'endurance thermique

La courbe d'endurance thermique du matériau (correspondant à une certaine propriété et à un certain point limite) se trace comme suit (voir figure 3).

Reporter le temps médian ou moyen (moyenne logarithmique) jusqu'au point limite obtenu dans l'essai de vieillissement conventionnel de la méthode A sur un papier graphique d'Arrhenius. Positionner la courbe de l'inverse de la vitesse de réaction de façon à la faire passer par ce point, en la déplaçant dans le sens vertical (le long de l'échelle de temps).

7.2 Détermination des caractéristiques d'endurance thermique

Détermination numérique

Calculer la droite de régression de la courbe de l'inverse de la vitesse de réaction et la positionner de façon à la faire passer par le résultat de la mesure obtenue lors de l'essai de vieillissement conventionnel, selon le paragraphe 7.1. Calculer la température correspondant à un temps jusqu'au point limite égal à 20 000 h et l'intervalle de division par 2. Exprimer ceux-ci en tant qu'indice de température/analytique-A (IT_A) et intervalle de division par 2/analytique-A (IDC_A).

NOTE - Il ne faut pas confondre le symbole IT_A avec le symbole IT_a employé à des fins spéciales dans la Publication 216-3-1 de la CEI.

The acceleration factor from a lower temperature to the ageing temperature is calculated as the inverse quotient of the respective reaction rates.

6 Conventional ageing tests in procedure A

6.1 Ageing test temperature

One ageing test temperature is selected for the conventional ageing tests.

It is advisable to select the temperature of the conventional ageing tests to produce a median time to end-point of approximately 1 000 h. Table 1 of IEC Publication 216-1 may be used when selecting it.

If there is a bend in the reaction rate curve, then the ageing temperature should be selected below that bend.

6.2 Procedure

In the conventional ageing tests, IEC Publication 216 and relevant IEC material specifications should be followed regarding the test specimens, properties measured, end-points and the performance of the conventional ageing test.

7 Evaluation in procedure A

7.1 Thermal endurance graph

The thermal endurance graph of the material (corresponding to a certain property and end-point) is constructed as follows (see Figure 3).

Mark the median or mean time (logarithmic mean) to end-point obtained in the conventional ageing test of procedure A on the Arrhenius graph paper. Position the inverse reaction rate curve to pass through this point by moving it in the vertical direction (moving along the time scale).

7.2 Determination of thermal endurance characteristics

Numerical determination

Calculate the regression line of the inverse reaction rate curve and position it so as to pass the measured conventional ageing test result, as in Sub-clause 7.1. Calculate the temperature corresponding to the 20 000 h time to end-point and the halving interval. Report these as temperature index/analytical-A (TI_A) and halving interval/analytical-A (HIC_A).

NOTE - The symbol TI_A is not to be mixed with the symbol TI_a used in IEC Publication 216-3-1 for special purposes.

Détermination graphique

A partir de la courbe tracée au paragraphe 7.1, lire la température correspondant à un temps jusqu'au point limite égal à 20 000 h et l'intervalle de division par 2. Reporter IT_A et IDC_A . Les instructions données dans la Publication 216-3-1 de la CEI pour la détermination graphique des caractéristiques d'endurance thermique peuvent être utilisées.

7.3 Vérification de la validité des hypothèses de base

S'il existe des résultats d'essais conventionnels antérieurs pour le matériau soumis à l'essai et si ces résultats coïncident assez bien avec ceux obtenus par la méthode A, on peut considérer les hypothèses de base énoncées au paragraphe 4.1 comme étant valides. Si la propriété soumise à l'essai et les points limites utilisés dans les essais conventionnels de la méthode A ne sont pas identiques à ceux employés dans les essais antérieurs, ils peuvent s'avérer suffisants si les courbes d'endurance thermique de l'ancien essai et du nouvel essai sont proches l'une de l'autre.

Il est également possible de vérifier la validité des hypothèses de base du paragraphe 4.1 en réalisant un essai de vieillissement conventionnel, conformément à la Publication 216 de la CEI, à une température d'essai assez basse pour permettre de vérifier les résultats obtenus par la méthode A. Un tel essai peut être effectué à la température de IT_A ou à une température légèrement supérieure, et le temps requis pour l'essai peut atteindre 20 000 h. Etant donné que la durée de ces essais peut s'avérer extrêmement longue, ce type de vérification n'est habituellement entrepris que dans quelques laboratoires de recherche.

Il est recommandé de réserver de telles vérifications à des matériaux de différentes catégories chimiques, afin de recueillir des données pour une évaluation générale de la méthode A.

8 Rapports suivant la méthode A

8.1 Rapport d'essai

Il convient que le rapport d'essai comprenne:

- la liste des normes d'essais utilisées, ainsi que la méthode A de cette publication;
- la spécification détaillée du matériau soumis à l'essai;
- la description de la méthode d'essai de la vitesse de réaction, comprenant:
 - les appareils,
 - l'éprouvette,
 - le traitement de stabilisation,
 - la séquence d'essai;
- les résultats des mesures de vitesse de réaction, avec une estimation de la précision;

Graphical determination

From the graph determined in Sub-clause 7.1, read off the temperature corresponding to the 20 000 h time to end-point, and the halving interval. Report TI_A and HIC_A . Instructions given in IEC Publication 216-3-1 for graphical determination of thermal endurance characteristics may be applied.

7.3 Checking the validity of basic assumptions

If earlier conventional test results exist for the material tested, and the results coincide reasonably well with the results produced by procedure A, then the basic assumptions given in Sub-clause 4.1 may be taken to be valid. If the property tested and end-point used in the conventional tests of procedure A are not identical with those used in the earlier tests, then it may be sufficient if the slopes of the thermal endurance graphs in the earlier test and the new test are near to each other.

Another way of checking the validity of the basic assumptions of Sub-clause 4.1 would be to perform a conventional ageing test according to IEC Publication 216 at a fairly low temperature, low enough to verify the results obtained in procedure A. Such a test may be made at the TI_A temperature or slightly higher, and the test time needed may be up to 20 000 h. Since the duration of these tests is extremely long, this way of checking may be limited to a few research laboratories only.

It is recommended that such checks be made for materials of different chemical categories, to gather data for a general assessment of procedure A.

8 Reporting in procedure A

8.1 Test report

The test report should include:

- list of the test standards used, and procedure A of this publication;
- detailed specification of the material tested;
- description of the reaction rate test method, with:
 - instrumentation,
 - test specimen,
 - stabilization treatment,
 - test sequence;
- results of reaction rate measurements, with estimation of accuracy;

- la description des essais de vieillissement conventionnels, comprenant:
 - la température de vieillissement,
 - les éprouvettes,
 - les propriétés soumises à l'essai,
 - les critères de point limite utilisés;
- les résultats des essais de vieillissement conventionnels, y compris:
 - les courbes de vieillissement,
 - les temps pour atteindre le point limite, avec le calcul des limites de confiance;
- l'évaluation des résultats d'essai conformément à l'article 7, y compris:
 - les courbes d'endurance thermique,
 - les caractéristiques d'endurance thermique obtenues, avec les limites de confiance appropriées.

8.2 Rapport abrégé

Lorsque les propriétés d'endurance thermique obtenues par la méthode A sont données de manière abrégée, il convient de donner les renseignements suivants:

- les normes d'essai selon le paragraphe 8.1;
- les propriétés et les points limites utilisés;
- les caractéristiques d'endurance thermique obtenues.

En outre, il est recommandé de reproduire également les courbes d'endurance thermique, en indiquant clairement les temps médians ou moyens jusqu'au point limite.

SECTION TROIS - MÉTHODE D'ESSAI B, CAS DE RÉACTIONS MULTIPLES

9 Domaine d'application de la méthode B

9.1 Hypothèse de base

La méthode B peut s'utiliser pour les essais d'endurance thermique, si dans l'intervalle de températures considéré (de la température de l'IT à la plus haute température de l'essai de vieillissement conventionnel), toutes les conditions suivantes sont remplies:

- 1) une réaction domine chaque groupe de réactions, qui peuvent être séparées et comprennent des réactions de même type (par exemple, une réaction oxydante domine le groupe des réactions oxydantes);
- 2) il n'existe qu'un groupe de réactions importantes se produisant en atmosphère inerte;
- 3) les réactions dominantes ne sont pas contrôlées par diffusion, ou le matériau d'essai est assez mince pour que l'on puisse considérer les réactions comme homogènes.

- prescription of the conventional ageing tests, including:
 - ageing temperature,
 - test specimens,
 - properties tested,
 - end-point criteria used;
- results of the conventional ageing tests, including:
 - ageing curves,
 - times to reach the end-point, with calculation of confidence limits;
- evaluation of test results according to Clause 7, including:
 - the thermal endurance graphs,
 - thermal endurance characteristics obtained, with appropriate confidence limits.

8.2 Abbreviated reporting

When the thermal endurance properties obtained in procedure A are given in a short form, the following information should be given:

- test standards as in Sub-clause 8.1;
- properties and end-points used;
- thermal endurance characteristics obtained.

Additionally, it is recommended that the thermal endurance graphs be also reproduced, with the median or mean times to end-point clearly marked.

SECTION THREE - TEST PROCEDURE B, MULTI-REACTION CASE

9 Range of application for procedure B

9.1 Basic assumptions

Procedure B can be applied in thermal endurance testing, if all the following conditions are fulfilled, in the temperature range in question (from the TI temperature to the highest conventional ageing test temperature):

- 1) one reaction dominates every reaction group, which can be separated and consists of reactions of the same type (e.g. one oxidation reaction dominates the group of oxidation reactions);
- 2) there is only one such group of important reactions occurring in inert atmosphere;
- 3) the dominant reactions are not diffusion-controlled, or the material tested is thin enough that the reactions can be taken to be homogeneous.

On suppose habituellement qu'il existe trois groupes importants de réactions: les réactions de dégradation thermique se produisant en atmosphère inerte, les réactions oxydantes et les réactions hydrolytiques (occasionnées par l'eau présente dans le matériau et en équilibre avec la vapeur d'eau atmosphérique). A la lumière des recherches publiées, cette hypothèse semble applicable.

D'autres groupes de réactions peuvent être traités par la méthode B, s'il y a un gaz actif spécifique pour provoquer les réactions dans chaque nouveau groupe et s'il est possible de contrôler la concentration de ce gaz dans les conditions des essais de vieillissement conventionnels.

9.2 *Domaine d'application*

Il convient que les courbes de la vitesse de réaction soient essentiellement linéaires dans l'intervalle de températures considéré. Tout coude dans la courbe de la vitesse de réaction peut indiquer un changement de réaction dominante du groupe ou un passage à une réaction contrôlée par diffusion. En pareil cas, il convient d'effectuer les essais de vieillissement conventionnels de la méthode B à des températures situées au-dessous du coude. Il convient de faire appel à la méthode C s'il est démontré que le coude est relié à une réaction contrôlée par diffusion (voir paragraphe 16.2.1).

La méthode B s'applique s'il existe au moins deux réactions importantes de vieillissement répondant aux hypothèses de base énoncées au paragraphe 9.1.

9.3 *Principe de la méthode B*

La méthode B comprend cinq étapes:

- sélection de deux températures de référence et des conditions atmosphériques appropriées de référence;
- mesures des vitesses de chaque réaction de vieillissement importante;
- calculs basés sur les résultats des mesures de vitesse de réaction:
 - facteur d'accélération générale pour l'essai de vieillissement conventionnel;
 - conditions atmosphériques à utiliser dans l'essai de vieillissement conventionnel (concentration en oxygène et en vapeur d'eau). L'objet est de rendre identiques, dans les conditions de l'essai de vieillissement conventionnel, toutes les réactions importantes;
 - les calculs ci-dessus sont faits pour une température de référence choisie et une température de vieillissement à utiliser pour un essai de vieillissement conventionnel. Ils sont à répéter pour chaque nouvelle paire de températures;
- les essais de vieillissement conventionnels se déroulent alors de façon conventionnelle, sauf que les conditions atmosphériques calculées ci-dessus sont utilisées. Ainsi, le processus de vieillissement dans chacun des essais de vieillissement conventionnels est rendu égal au processus de vieillissement à l'une des températures de référence présélectionnées, sauf qu'il est accéléré par le facteur d'accélération générale;
- les temps jusqu'au point limite obtenus dans l'essai de vieillissement conventionnel peuvent être convertis en temps respectifs à la température de référence, à l'aide du même facteur d'accélération générale. L'évaluation des résultats d'essai est fondée sur ce fait.

Usually, it is assumed that there are three reaction groups of importance: thermal degradation reactions occurring in inert atmosphere, oxidative reactions and hydrolytic reactions (caused by water in the material being in equilibrium with the atmospheric water vapour). In the light of published investigations, this assumption seems to be relevant.

Other reaction groups can be accommodated by procedure B, if there is a specific active gas causing the reactions in each new group and if it is possible to control the concentration of the gas at the conditions of the conventional ageing tests.

9.2 *Range of application*

The reaction rate curves should be essentially linear in the temperature range of interest. A bend in the reaction rate curve may indicate a change of dominant reaction in the group or a change-over to a diffusion-controlled reaction. In such cases, the conventional ageing tests of procedure B should be performed at temperatures below the bend. Procedure C should be invoked, if the bend is shown to be connected with a diffusion-controlled reaction (see Sub-clause 16.2.1).

Procedure B should be applied, if there are two or more important ageing reactions fulfilling the basic assumptions given in Sub-clause 9.1.

9.3 *Principles of procedure B*

Procedure B consists of five steps:

- selection of two reference temperatures, together with suitable atmospheric reference conditions;
- measurements of rates of the individual important ageing reactions;
- calculations based on results of reaction rate measurements:
 - general acceleration factor for the conventional ageing test;
 - atmospheric conditions to be used in the conventional ageing test (concentration of oxygen and water vapour). It is the purpose to make the accelerations of all the important reactions identical in the conditions of the conventional ageing test;
 - the calculations above are made for a preselected reference temperature and an ageing temperature to be used in a conventional ageing test. They are repeated for each pair of such temperatures;
- conventional ageing tests are then performed in conventional manner, except that the atmospheric conditions calculated above are used. In this way, the ageing process in each of the conventional ageing tests is converted to be equal with the ageing process at one of the preselected reference temperatures, except being accelerated by the general acceleration factor;
- the obtained times to end-point in the conventional ageing test can be converted to respective times at the reference temperature using the same general acceleration factor. Evaluation of test results is based on this fact.

10 Mesure des vitesses de réaction suivant la méthode B

10.1 Aspects généraux des mesures de vitesses de réaction

Toutes les méthodes décrites à l'article 3 doivent en principe permettre la mesure des vitesses de réaction dans le cadre de la méthode B. Il convient que les méthodes analytiques choisies puissent mesurer les vitesses des différentes réactions à la température présumée de l'IT du matériau.

Dans un groupe de réactions du même type (réactions oxydantes, par exemple), on peut considérer la réaction la plus forte comme dominante et mesurer sa vitesse, si la réaction dominante n'est pas connue autrement.

Quand la CID est utilisée, la sortie correspond à la somme de tous les flux thermiques de réaction d'un groupe de réactions identiques. Comme elle est déterminée par la réaction la plus forte du groupe, cette somme peut représenter la réaction dominante de ce groupe.

10.2 Températures d'essai pour la mesure des vitesses de réaction

Il convient de choisir les températures d'essai pour la mesure des vitesses de réaction de façon à couvrir l'intervalle compris entre la température prévue de l'IT et la température maximale possible pour l'essai de vieillissement conventionnel, plus 20 K. Ce choix permettra de révéler toute non-linéarité éventuelle, même à cette dernière température.

Il convient que les mesures soient prises à au moins quatre températures d'essai.

10.3 Séquence d'essai pour la mesure des vitesses de réaction

Il existe deux stratégies d'essai possibles dans la mesure des vitesses de réaction: l'utilisation de nouvelles éprouvettes à chaque température d'essai, ou l'utilisation successive des mêmes éprouvettes à chaque température d'essai. Les différentes éprouvettes doivent être aussi similaires que possible (de préférence identiques) et aucun vieillissement thermique appréciable ne doit se produire au cours des périodes d'exposition à haute température nécessaires à la mesure des vitesses de réaction.

Dans le cas de la mesure de vitesses de réaction différentes, deux séquences d'essais sont également possibles. Les éprouvettes seront utilisées pour la mesure des vitesses d'une seule réaction, ou pour la mesure des vitesses de deux ou trois réactions ou plus. Comme le précise l'article 3, des méthodes différentes peuvent nécessiter ainsi des séquences d'essai différentes.

Quelle que soit la stratégie d'essai utilisée, il importe de mesurer des vitesses de réaction stabilisées, de façon à toujours représenter le même état du matériau soumis à l'essai c'est-à-dire, l'état après le traitement de stabilisation et avant la mesure des vitesses de réaction. Voir le paragraphe 3.6.

10.4 Réaction de dégradation thermique

Les réactions de dégradation survenant en atmosphère inerte sont souvent plus faibles que d'autres réactions à détecter. Par conséquent, il peut s'avérer avantageux de réaliser la mesure des vitesses de réaction de dégradation thermique à l'aide d'un gaz inerte approprié, afin de ne pas être gêné par d'autres réactions. L'azote pur à 99,999% convient habituellement.

10 Reaction rate measurements in procedure B

10.1 General aspects of reaction rate measurements

All the methods described in Clause 3 are in principle suitable for reaction rate measurements for procedure B. The analytical method(s) selected should be suitable for measurements of the rates of the different reactions at the expected TI temperature of the material.

In a group of reactions of the same kind (e.g. oxidative reactions), the strongest reaction may be taken to be dominating and its rate may be measured, if the dominating reaction is otherwise not known.

When IDC is used, the output corresponds to the sum of all the reaction heat flows of a group of similar reactions. Since it is determined by the strongest reaction in the group, it may be taken to represent the dominating reaction of that group.

10.2 Test temperatures for reaction rate measurements

Test temperatures for reaction rate measurements should be selected to cover the range from below the expected TI temperature to the highest possible conventional ageing test temperature plus 20 K, to reveal possible non-linearities even at that temperature.

The measurements should be performed at four test temperatures or more.

10.3 Test sequence in reaction rate measurements

There are two possible test strategies in the reaction rate measurements: either fresh specimens are used at each test temperature, or the same specimens are used successively at all test temperatures. It is required that all specimens are as similar as possible (preferably identical) and that no appreciable thermal ageing occurs during the high temperature periods required in the reaction rate measurements.

Regarding measurements of different reaction rates two test sequences are also possible. Either the specimens will be used for measurement of the rate(s) of one reaction only, or the rates of two or three (or more) reactions. As described in Clause 3, different methods may require different test sequences in this respect.

Whatever test strategy is used, it is essential that stabilized reaction rates are measured, always representing the same condition of the test material, i.e. the condition after the stabilizing treatment before the reaction rate measurements. See Sub-clause 3.6.

10.4 Thermal degradation reaction

Degradation reactions proceeding in inert atmosphere are often weaker than other reactions to be detected. It may therefore be advantageous to perform the measurements of thermal degradation reaction rates using a suitable inert gas, to eliminate disturbances from other reactions. Nitrogen with a purity of 99,999% is usually satisfactory.

Quand la CPG ou la SM est utilisée, il faut trouver un produit de réaction approprié, représentatif de ce groupe de réactions. Si la réaction décisive est une réaction de réticulation, un tel produit peut s'avérer difficile à trouver. Cependant, les réactions de cassure de molécules peuvent, dans la plupart des cas, être dominantes, ce qui permet de les détecter et d'en mesurer les vitesses.

Lorsque la CID est utilisée, la réalisation d'un traitement de stabilisation correct (voir paragraphe 3.6) peut être plus importante qu'avec d'autres méthodes, car l'évaporation des éléments volatils ou les réactions suivant le durcissement produisent des résultats ambigus lorsque cette méthode est utilisée. Pendant les mesures de vitesse de réaction, il est nécessaire de contrôler que la vitesse de réaction est réellement stable et non affectée par de fausses réactions apparentes. Un contrôle utile consiste à répéter la mesure effectuée au début d'une série d'essais à la température la plus basse, une fois que la série d'essais est terminée.

Pour augmenter la reproductibilité de la pente de la courbe de vitesse de réaction, on recommande d'effectuer les mesures de vitesse de réaction à des températures de plus en plus élevées, en utilisant les mêmes éprouvettes. Cela peut être réalisé si les éprouvettes ne donnent pas de signe de vieillissement appréciable pendant toute la série de mesures.

La faible valeur de la réaction de dégradation thermique peut nécessiter l'utilisation d'une éprouvette plus grande que pour les mesures de taux d'oxydation, par exemple.

10.5 Oxydation

Il convient que la concentration d'oxygène soit de 20-21%; cependant, à une ou deux températures supplémentaires, les mesures de taux d'oxydation doivent être effectuées également en fonction de la concentration en oxygène, par exemple dans la plage de concentration de 5-95%.

La disposition de l'éprouvette devra permettre le libre accès de l'oxygène à toutes les surfaces.

Lorsque l'on utilise la CPG ou la SM, la somme des vitesses de dégagement de CO et de CO₂ est déterminée. Si l'on utilise des enceintes fermées hermétiquement, la concentration en oxygène à la fin de la période d'essai doit également être déterminée pour s'assurer de l'absence d'appauvrissement en oxygène.

Lorsque la CID est utilisée, le taux d'oxydation est calculé comme la différence des flux thermiques dans l'atmosphère contenant de l'oxygène et dans le gaz inerte. Si le taux d'oxydation est faible comparé à la vitesse de la réaction de dégradation thermique, il convient d'appliquer la méthode décrite au paragraphe 3.5.

10.6 Hydrolyse

Il convient que la concentration en vapeur d'eau de l'air entourant l'éprouvette soit de 10 g/m³; cependant, à une ou deux températures supplémentaires, les mesures de taux d'hydrolyse doivent être effectuées également en fonction de la concentration en vapeur d'eau, par exemple dans la plage de concentration de 5-25 g/m³.

When GC or MS is used, a suitable reaction product has to be found, representative for this reaction group. If the decisive reaction is a cross-linking reaction, such a product may not be found. However, the cleavage type reactions may in most cases be dominating enabling these reactions to be detected and their rates measured.

When IDC is used, a proper stabilization treatment (see Sub-clause 3.6) may be more important than with other methods, since evaporation of volatiles or post-hardening reactions produce an ambiguous output when this method is used. During the reaction rate measurements it is necessary to check that the reaction rate is really stable and not affected by false apparent reactions. One useful check is to repeat the measurement performed in the beginning of a test series at the lowest temperature, after the series has been completed.

To increase the reproducibility of the slope of the reaction rate curve, it is advised to perform the reaction rate measurements at successively higher temperatures, using the same test specimens. This can be done, if the specimens show no appreciable ageing during the whole series of measurements.

Weakness of the thermal degradation reaction may require a larger test specimen to be used than for oxidation rate measurements for example.

10.5 Oxidation

Oxygen concentration should be 20-21%, except that at one or two temperatures additional measurements of the oxidation rate shall be performed also as function of oxygen concentration, (e.g. in the concentration range 5-95%).

The construction of the specimen should allow free access of oxygen to all surfaces.

When GC or MS is used, the sum of evolution rates of CO and CO₂ is determined. If hermetically closed containers are used, concentration of oxygen at the end of the test period also has to be determined to see that oxygen depletion is excluded.

When IDC is used, rate of oxidation is calculated as the difference of the heat flows in oxygen-containing atmosphere and in inert gas. If oxidation rate is weak compared with the rate of thermal degradation reaction, the method described in Sub-clause 3.5 should be applied.

10.6 Hydrolysis

Water vapour concentration in the gas surrounding the test specimen should be 10 g/m³, except that at one or two temperatures additional measurements of the hydrolysis rate shall be performed also as function of water vapour concentration (e.g. in the concentration range 5-25 g/m³).

Dans les recherches ayant fait l'objet d'une publication, la CID a été essentiellement utilisée pour des mesures de vitesse d'hydrolyse. La vitesse de réaction d'hydrolyse est mesurée comme la différence des flux thermiques dans du gaz inerte contenant de la vapeur d'eau et dans le gaz inerte pur.

Très souvent, cette réaction est la plus faible en ce qui concerne le flux thermique de réaction. C'est pourquoi il convient d'utiliser des grandes éprouvettes et d'appliquer éventuellement le traitement de stabilisation (paragraphe 3.6) à une température plus élevée pour obtenir des valeurs de vitesse de réaction stables et reproductibles. Utiliser alors la séquence d'essai décrite au paragraphe 3.5.

Quand la CPG ou la SM est utilisée, il faut trouver un ou plusieurs produits de réaction dont la vitesse de dégagement dépend de la concentration en vapeur d'eau. Si un tel produit n'est pas connu, il peut être identifié en effectuant des mesures de vitesse de réaction à plusieurs concentrations en vapeur d'eau.

11 Calculs suivant la méthode B

11.1 Conditions de référence

Il convient de choisir deux séries de conditions de référence. Ces conditions décrivent le domaine d'intérêt du matériau soumis à l'essai. Il est recommandé de choisir les conditions de référence comme suit:

- températures. Choisir deux températures (T_{r1} et T_{r2}) voisines de la température estimée de l'IT; par exemple 10 K au-dessus ou au-dessous de cette dernière;
- humidité. La valeur recommandée est de 10 g/m³ d'humidité absolue. Dans ce cas C_{H_2O} (réf.) = 10 g/m³ dans l'équation (7) ci-dessous;
- concentration en oxygène. On doit utiliser la concentration atmosphérique normale comme valeur de référence, sauf dans certains cas spéciaux. C'est pourquoi, on retrouve C_{O_2} (réf.) = 21% dans l'équation (6) ci-dessous.

Par conséquent, les deux séries recommandées de conditions de référence sont:

$[T_{r1}, \text{humidité } 10 \text{ g/m}^3, 21\% \text{ O}_2]$ et $[T_{r2}, \text{humidité } 10 \text{ g/m}^3, 21\% \text{ O}_2]$

Quand les conditions de référence recommandées sont utilisées, il est possible de déterminer la courbe d'endurance thermique du matériau (pour les propriétés et les points limites employés dans les essais de vieillissement conventionnels selon l'article 12) dans la gamme des températures de référence.

11.2 Facteur d'accélération

Le facteur d'accélération (A) entre une température de référence (T_{r1} ou T_{r2}) et la température correspondante d'un essai de vieillissement conventionnel (T_{v1} ou T_{v2} , voir paragraphe 12.2) se calcule comme étant l'inverse du quotient des vitesses de dégradation thermique correspondantes.

NOTE - Si la réaction de dégradation thermique est trop faible pour être détectée, on peut utiliser la réaction d'oxydation ou d'hydrolyse comme réaction de base. Les autres réactions seront alors rendues égales à celle-ci, ce qui permettra de déterminer le facteur d'accélération A .

In the published investigations, IDC has been mostly used for measurements of hydrolysis rate. The rate of hydrolysis reaction is measured as the difference of heat flows in water vapour containing inert gas and in pure inert gas.

Very often this reaction is the weakest, as far as the reaction heat flow is concerned. Therefore, large specimens should be used, and the stabilization treatment (Sub-clause 3.6) may have to be performed at a higher temperature to obtain stable and reproducible reaction rate readings. The test sequence described in Sub-clause 3.5 should be applied.

When GC or MS is used, one or several such reaction products should be found, where the evolution rate is dependent on water vapour concentration. If such a product is not known, it may be identified by performing reaction rate measurements in several water vapour concentrations.

11 Calculations in procedure B

11.1 Reference conditions

Two sets of reference conditions should be selected. These conditions describe the range of interest with the material being tested. It is recommended to select the reference conditions in the following way:

- temperatures. Select two temperatures (T_{r1} and T_{r2}) near to the expected TI temperature, for example, 10 K lower and higher than that;
- humidity. The recommended value is 10 g/m³ absolute humidity. In this case, C_{H_2O} (ref.) = 10 g/m³ in equation (7) below;
- oxygen concentration. The normal atmospheric concentration is to be used as the reference value, except for special applications. Thus, C_{O_2} (ref.) = 21% in equation (6) below.

Consequently, the recommended two sets of reference conditions are:

$[T_{r1}, \text{humidity } 10 \text{ g/m}^3, 21\% \text{ O}_2]$ and $[T_{r2}, \text{humidity } 10 \text{ g/m}^3, 21\% \text{ O}_2]$

When the recommended reference conditions are used, it is possible to determine the thermal endurance graph of the material (for the properties and end-points used in the conventional ageing tests according to Clause 12) in the range of reference temperatures.

11.2 Acceleration factor

The acceleration factor (A) from a reference temperature (T_{r1} or T_{r2}) to the respective temperature of a conventional ageing test (T_{a1} or T_{a2} , see Sub-clause 12.2) is calculated as the inverse quotient of the corresponding rates of the thermal degradation reaction.

NOTE - If the thermal degradation reaction is too weak to be detected, then either the oxidation or hydrolysis reaction may be used as the basic reaction, with which the other reaction(s) will be equalized, and which then determines the acceleration factor A .

11.3 Calcul des conditions pour les essais de vieillissement conventionnels

Principe

Les accélérations des diverses réactions d'un essai de vieillissement conventionnel doivent être égales. Cette égalité s'obtient en modifiant les concentrations des gaz actifs (O_2 et H_2O) dans l'essai de vieillissement, de telle sorte que leurs accélérations deviennent identiques à l'accélération (A) de la réaction de dégradation thermique. Voici les calculs à effectuer:

Courbes de vitesse de réaction à concentration constante

A partir des résultats obtenus par la mesure des vitesses de réaction à concentration constante, on calcule les constantes des équations de vitesse de réaction suivantes:

$$\log (VR_{th}) = R0_{th} - b_{th}/T \quad (1a)$$

$$\log (VR_{O_2}) = R0_{O_2} - b_{O_2}/T \quad (1b)$$

$$\log (VR_H) = R0_H - b_H/T \quad (1c)$$

Ici, VR représente la vitesse de réaction, $R0$ et b sont des constantes, et T représente la température thermodynamique (absolue). Les indices th , O_2 et H se rapportent respectivement aux réactions de dégradation thermique, d'oxydation et d'hydrolyse.

Influence de la concentration

A partir des résultats obtenus par la mesure des vitesses de réaction en fonction de la concentration (C), on calcule les constantes k et n dans les équations suivantes:

$$\log (VR_{O_2}) = k_{O_2} + n_{O_2} \log C_{O_2} \quad (2a)$$

$$\log (VR_H) = k_H + n_H \log C_H \quad (2b)$$

Ici, la constante k est souvent presque nulle. La constante n décrit l'ordre de réaction apparent dû au gaz actif présent et la lettre C représente la concentration des gaz actifs dans l'atmosphère qui entoure les éprouvettes.

Conditions pour les essais de vieillissement conventionnels

A partir des équations (1a), (1b) et (1c), on calcule les facteurs d'accélération pour toutes les réactions:

Pour la dégradation thermique

$$\log A = b_{th} (1/T_r - 1/T_v) \quad (3)$$

Pour l'oxydation

$$\log A_{O_2} = b_{O_2} (1/T_r - 1/T_v) \quad (4)$$

11.3 Calculation of the conditions in the conventional ageing tests

Principle

The accelerations of various reactions in a conventional ageing test are to be equal. This is accomplished by changing the concentrations of the active gases (O_2 and H_2O) in the ageing test by such amounts that their accelerations become identical with the acceleration (A) of the thermal degradation reaction. In the following, necessary calculations for this are presented:

Reaction rate curves in constant concentration

From the results of reaction rate measurements in constant concentration, the constants of the reaction rate equations

$$\log(RR_{th}) = R0_{th} - b_{th}/T \quad (1a)$$

$$\log(RR_{O_2}) = R0_{O_2} - b_{O_2}/T \quad (1b)$$

$$\log(RR_H) = R0_H - b_H/T \quad (1c)$$

are calculated. Here, RR denotes the reaction rate, $R0$ and b are constants and T denotes the thermodynamic (absolute) temperature. Subscripts th , O_2 and H refer to thermal degradation, oxidation and hydrolysis reactions, respectively.

Dependence on concentration

From the results of reaction rate measurements as a function of concentration (C), the constants k and n in the equations

$$\log(RR_{O_2}) = k_{O_2} + n_{O_2} \log C_{O_2} \quad (2a)$$

$$\log(RR_H) = k_H + n_H \log C_H \quad (2b)$$

are calculated. Here, constants k often approach zero. Constants n describe the apparent reaction order due to the active gas in question, and C 's are concentrations of the active gases in the atmosphere surrounding the test specimens.

Conditions in the conventional ageing tests

From the equations (1a), (1b) and (1c), acceleration factors for all reactions are calculated:

For thermal degradation

$$\log A = b_{th} (1/T_r - 1/T_a) \quad (3)$$

For oxidation

$$\log A_{O_2} = b_{O_2} (1/T_r - 1/T_a) \quad (4)$$

Pour l'hydrolyse

$$\log A_H = b_H (1/T_r - 1/T_v) \quad (5)$$

Dans ces équations, T_r est la température de référence (T_{r1} ou T_{r2} , voir paragraphe 11.1) et T_v est la température de l'essai de vieillissement (T_{v1} ou T_{v2}) dans l'essai de vieillissement conventionnel (voir paragraphe 12.2).

On rend le processus de vieillissement à T_v égal à celui à T_r en modifiant les concentrations gazeuses.

Pour l'oxydation

$$C_{O_2} (\text{vieillissement}) = C_{O_2} (\text{réf.}) \times (A/A_{O_2})^{1/n_{O_2}} \quad (6)$$

Pour l'hydrolyse

$$C_{H_2O} (\text{vieillissement}) = C_{H_2O} (\text{réf.}) \times (A/A_{H_2O})^{1/n_{H_2O}} \quad (7)$$

Ces calculs (équations (3) à (7)) sont répétés pour chaque paire de températures de référence (même si les températures de vieillissement choisies T_{v1} et T_{v2} , sont identiques).

Dans les essais de vieillissement conventionnels conformes à l'article 12, les concentrations en oxygène et en vapeur d'eau calculées ci-dessus sont maintenues tout au long de l'essai de vieillissement.

12 Essais de vieillissement conventionnels suivant la méthode B

12.1 Étuves de vieillissement

Les étuves de vieillissement utilisées dans la méthode B (et C) sont d'un type spécial. Afin de contrôler les concentrations de O_2 et H_2O dans l'atmosphère de la chambre d'essai, ces étuves sont munies de chambres étanches supplémentaires destinées à abriter les éprouvettes et à recevoir le débit de mélange gazeux préparé à l'avance.

Il convient que le débit du gaz insufflé dans la chambre d'essai soit assez élevé pour éviter les effets parasites dus aux produits de réaction ou à l'appauvrissement en gaz actif. Un débit égal à cinq fois le volume de l'enceinte d'essai par heure suffit le plus souvent.

Le mélange gazeux peut être préparé comme suit:

Selon la concentration en oxygène désirée, les gaz utilisés pour réaliser le mélange seront de l'azote pur, de l'oxygène pur et un mélange gazeux à 20% d'oxygène. Mélanger deux de ces gaz en combinant les valeurs calculées de débit gazeux, mesurées à l'aide de débitmètres, par exemple. Acheminer le gaz ainsi préparé dans un tube en caoutchouc de silicone d'une longueur appropriée, immergé dans de l'eau désionisée et exempte d'oxygène. En contrôlant la température de cette eau, il est possible de régler la quantité d'eau diffusée à travers la paroi du tube pour obtenir la concentration désirée en vapeur d'eau dans le débit de gaz. Cette concentration peut se mesurer à l'aide d'un indicateur de point de rosée, le miroir étant en permanence dans le système de débit gazeux et refroidi par un élément Peltier.

For hydrolysis

$$\log A_H = b_H (1/T_r - 1/T_a) \quad (5)$$

In these equations, T_r is the reference temperature (T_{r1} or T_{r2} , see Sub-clause 11.1), and T_a is the ageing test temperature (T_{a1} or T_{a2}) in the conventional ageing test (see Sub-clause 12.2).

Equalization of the ageing process at T_a with that at T_r is made by changing gas concentrations.

For oxidation

$$C_{O_2} (\text{ageing}) = C_{O_2} (\text{ref.}) \times (A/A_{O_2})^{1/n_{O_2}} \quad (6)$$

For hydrolysis

$$C_{H_2O} (\text{ageing}) = C_{H_2O} (\text{ref.}) \times (A/A_{H_2O})^{1/n_{H_2O}} \quad (7)$$

These calculations (equations (3) to (7)) are repeated for both reference temperatures (even if the ageing temperatures chosen, T_{a1} and T_{a2} , were identical).

In the conventional ageing tests according to Clause 12, the oxygen and water vapour concentrations calculated above are applied, during the whole ageing test.

12 Conventional ageing tests in procedure B

12.1 Ageing ovens

Ageing ovens in procedure B (and C) are of a special type. In order to control concentrations of O_2 and H_2O in the atmosphere of the test chamber, the ovens are equipped with additional tight chambers to hold the test specimens, through which the flow of pre-mixed gas mixture is lead.

The rate of gas flow through the test chamber should be high enough to avoid deleterious effects due to reaction products or active gas depletion. A flow of five times the test vessel volume per hour is usually adequate.

The gas mixture may be prepared as follows:

Use as gases to be mixed pure nitrogen, pure oxygen and gas mixture containing 20% oxygen, as appropriate, depending on the oxygen concentration aimed at. Mix two of these gases by combining calculated amounts of gas flows, measured by e.g. flowmeters. Lead the resulting gas flow through a silicone rubber tubing of suitable length immersed in deionized and oxygen-free water. By controlling the water temperature the amount of water diffusing through the tubing wall can be adjusted to give the desired water vapour concentration in the gas flow. The latter concentration may be measured with a dew-point meter, the mirror situated permanently in the gas flow system and cooled with a Peltier element.

12.2 Températures de vieillissement

Il est préférable de choisir les températures des essais de vieillissement conventionnels (T_{v1} ou T_{v2}) de façon à produire un temps médian jusqu'au point limite d'au moins 300 h. Le tableau I de la Publication 216-1 de la CEI peut être consulté pour ce choix, bien que les conditions spéciales (conformément au paragraphe 11.3) risquent de modifier les résultats des essais de façon appréciable.

Si certaines courbes de vitesse de réaction présentent un coude, il convient de choisir des températures de vieillissement situées au-dessous de ce coude ou d'appliquer la méthode C si le coude est dû à une réaction contrôlée par diffusion.

12.3 Mode opératoire

Lors d'essais de vieillissement conventionnels, il convient de se conformer à la Publication 216 et aux spécifications de matériaux appropriées de la CEI, pour ce qui a trait aux éprouvettes, aux propriétés mesurées, aux points limites et à la réalisation des essais de vieillissement conventionnels.

13 Evaluation suivant la méthode B

13.1 Courbe d'endurance thermique

La courbe d'endurance thermique (figure 4), dans l'intervalle des températures de référence choisies (T_{r1} et T_{r2}), se trace comme suit:

- Multiplier le temps jusqu'au point limite, obtenu dans l'essai de vieillissement conventionnel 1 (L_{v1} , à la température T_{v1}) par le facteur d'accélération A_1 pour trouver le temps au point limite calculé à T_{r1} :

$$L_{r1} = A_1 \times L_{v1}$$

- De la même façon, calculer L_{r2} correspondant à T_{r2} :

$$L_{r2} = A_2 \times L_{v2}$$

- Les points (L_{r1} , T_{r1}) et (L_{r2} , T_{r2}) définissent la courbe d'endurance thermique du matériau soumis à l'essai dans l'intervalle des températures de référence. A l'aide de ces valeurs, calculer les constantes (L_o et b_L) du graphique d'endurance thermique.

$$\log L = L_o + b_L/T \quad (8)$$

13.2 Calcul des caractéristiques d'endurance thermique

A l'aide de l'équation (8), calculer la température correspondant à un temps jusqu'au point limite égal à 20 000 h et l'intervalle de division par 2 (voir la Publication 216-3-1 de la CEI). Exprimer les résultats de ces calculs comme l'indice de température/analytique-B (IT_B) et intervalle de division par 2/analytique-B (IDC_B).

12.2 Ageing temperatures

It is advisable to select the temperatures of the conventional ageing tests (T_{a1} or T_{a2}) to produce a median time to end-point of at least 300 h. Table 1 of IEC Publication 216-1 may be of help when selecting them, although the special conditions (according to Sub-clause 11.3) may affect the test results appreciably.

If there is a bend in some of the reaction rate curves, then the ageing temperatures should be selected below that bend, or procedure C should be invoked if the bend is caused by a diffusion-controlled reaction.

12.3 Procedure

In the conventional ageing tests, IEC Publication 216 and relevant IEC material specifications should be followed, regarding the test specimens, properties measured, end-points and the performance of the conventional ageing tests.

13 Evaluation in procedure B

13.1 Thermal endurance graph

The thermal endurance graph (Figure 4), in the range of the reference temperatures selected (T_{r1} and T_{r2}), is constructed as follows:

- Multiply the time to end-point obtained in the conventional ageing test 1 (L_{a1} , at the temperature T_{a1}) by the acceleration factor A_1 , to find the calculated time to end-point at T_{r1} :

$$L_{r1} = A_1 \times L_{a1}$$

- Similarly, obtain L_{r2} corresponding T_{r2} :

$$L_{r2} = A_2 \times L_{a2}$$

- Points (L_{r1}, T_{r1}) and (L_{r2}, T_{r2}) define the thermal endurance graph of the test material in the range of the reference temperatures. Using these values, calculate the constants (L_o and b_L) of the thermal endurance graph.

$$\log L = L_o + b_L/T \quad (8)$$

13.2 Calculation of thermal endurance characteristics

Using the equation (8), calculate the temperature corresponding to the 20 000 h time to end-point and the halving interval, see IEC Publication 216-3-1. Report these as temperature index/analytical-B (TI_B) and halving interval/analytical-B (HIC_B).

13.3 Vérification de la validité des hypothèses de base

Une vérification valable, mais longue, consiste à effectuer un essai conventionnel à la plus haute température de référence choisie, à l'aide également des conditions atmosphériques des conditions de référence (habituellement une humidité absolue de 10 g/m³ et de l'air normal). La courbe de vieillissement obtenue par cet essai devrait coïncider avec la courbe de vieillissement obtenue dans l'essai conventionnel pour la même propriété, décrite à l'article 12 et calculée par rapport à la température de référence conformément au paragraphe 13.1.

De plus, la comparaison décrite ci-dessus devrait produire le même résultat pour n'importe quelle propriété soumise à l'essai.

14 Rapports suivant la méthode B

14.1 Rapport d'essai

Il convient que le rapport d'essai comprenne:

- la liste des normes d'essais utilisées, ainsi que la méthode B de cette publication;
- la spécification détaillée du matériau soumis à l'essai;
- les conditions de référence choisies;
- la description de la méthode d'essai de vitesse de réaction, comprenant:
 - les appareils,
 - l'éprouvette,
 - le traitement de stabilisation,
 - la séquence d'essai;
- les résultats des mesures de vitesse de réaction, avec une estimation de la précision;
- les concentrations en oxygène et en vapeur d'eau calculées pour les essais de vieillissement conventionnels;
- la description des essais de vieillissement conventionnels, comprenant:
 - les températures de vieillissement,
 - les éprouvettes,
 - les propriétés mesurées,
 - les critères de point limite utilisés;
- les résultats des essais de vieillissement conventionnels, y compris:
 - les courbes de vieillissement,
 - les temps pour atteindre le point limite, avec le calcul des limites de confiance;
- l'évaluation des résultats d'essai conformément à l'article 13, y compris
 - les courbes d'endurance thermique,
 - les caractéristiques d'endurance thermique obtenues, avec les limites de confiance appropriées;
- la concentration du gaz dans les conditions des essais de vieillissement conventionnels.

13.3 *Checking the validity of basic assumptions*

A valid but time-consuming check is to perform a conventional ageing test at the higher reference temperature selected, also using the atmospheric conditions of the reference conditions (usually absolute humidity of 10 g/m³ and normal air). The ageing curve obtained in this test should coincide with the ageing curve obtained in the conventional test for the same property described in Clause 12 and calculated to the reference temperature according to Sub-clause 13.1.

Moreover, the comparison described above should produce the same result for any property tested.

14 Reporting in procedure B

14.1 *Test report*

The test report should include:

- list of the test standards used, and procedure B of this publication,
- detailed specification of the material tested;
- the reference conditions selected;
- description of the reaction rate test method(s), with:
 - instrumentation,
 - test specimen,
 - stabilization treatment,
 - test sequence;
- results of reaction rate measurements, with estimation of accuracy;
- oxygen and water vapour concentrations calculated for the conventional ageing tests;
- description of conventional ageing tests, including:
 - ageing temperatures,
 - test specimens,
 - properties tested,
 - end-point criteria used;
- results of conventional ageing tests, including:
 - ageing curves,
 - times to reach the end-point, with calculation of confidence limits;
- evaluation of test results according to Clause 13, including:
 - thermal endurance graphs,
 - thermal endurance characteristics obtained, with appropriate confidence limits;
- concentration of the gas at the conditions of the conventional ageing tests.

14.2 Rapport abrégé

Lorsque les propriétés d'endurance thermique obtenues par la méthode B sont données de manière abrégée, il convient de donner les renseignements suivants:

- les normes d'essai selon le paragraphe 14.1;
- les propriétés et les points limites utilisés;
- les caractéristiques d'endurance thermique obtenues.

En outre, il est recommandé de fournir également les courbes d'endurance thermique, en indiquant clairement les temps médians ou moyens jusqu'au point limite.

SECTION QUATRE - MÉTHODE D'ESSAI C, RÉACTIONS MULTIPLES AVEC DIFFUSION

15 Domaine d'application de la méthode C

15.1 Hypothèses de base

La méthode C peut s'utiliser pour les essais d'endurance thermique, dans l'intervalle de température étudié (de la température de l'IT à la plus haute température de l'essai de vieillissement conventionnel), si toutes les conditions suivantes sont remplies:

- 1) une réaction domine chaque groupe de réactions, qui peuvent être séparées et comprennent des réactions de même type (par exemple, une réaction oxydante domine le groupe des réactions oxydantes);
- 2) il n'existe qu'un groupe de réactions importantes se produisant en atmosphère inerte;
- 3) seulement une des réactions dominantes est contrôlée par diffusion.

On suppose habituellement qu'il existe trois groupes importants de réactions: les réactions de dégradation thermique se produisant en atmosphère inerte, les réactions oxydantes et les réactions hydrolytiques (occasionnées par l'eau présente dans le matériau et en équilibre avec la vapeur d'eau atmosphérique). A la lumière des recherches publiées, cette hypothèse semble applicable.

D'autres groupes de réactions peuvent être traités par la méthode C, s'il y a un gaz actif spécifique qui provoque les réactions dans chaque nouveau groupe et s'il est possible de contrôler la concentration de ce gaz dans les conditions des essais de vieillissement conventionnels.

15.2 Domaine d'application

Il convient que les courbes de vitesse de réaction soient essentiellement linéaires dans l'intervalle de températures considéré, sauf éventuellement dans le cas de la réaction contrôlée par diffusion. Un coude sur la courbe de vitesse de réaction peut indiquer un changement au niveau de la réaction dominante du groupe ou un passage en réaction contrôlée par diffusion. Dans ce cas, il faut effectuer les essais de vieillissement conventionnels de la méthode C dans l'intervalle linéaire des réactions non contrôlées par diffusion.

Il convient d'appliquer la méthode C s'il existe au moins deux réactions importantes de vieillissement répondant aux hypothèses de base énoncées au paragraphe 15.1.

14.2 *Abbreviated reporting*

When the thermal endurance properties obtained in procedure B are given in a short form, the following information should be given:

- test standards as in Sub-clause 14.1;
- properties and end-points used;
- thermal endurance characteristics obtained.

Additionally, it is recommended that the thermal endurance graphs be also reproduced, with the median or mean times to end-points clearly marked.

SECTION FOUR - TEST PROCEDURE C, MULTI-REACTION WITH DIFFUSION

15 Range of application for procedure C

15.1 *Basic assumptions*

Procedure C can be applied in thermal endurance testing, if all the following conditions are fulfilled, in the temperature range in question (from the TI temperature to the highest conventional ageing test temperature):

- 1) one reaction dominates every reaction group, which can be separated and consists of reactions of the same type (e.g. one oxidation reaction dominates the group of oxidation reactions);
- 2) there is only one such group of important reactions occurring in inert atmosphere;
- 3) not more than one of the dominant reactions is diffusion-controlled.

Usually, it is assumed that there are three reaction groups of importance: thermal degradation reactions occurring in inert atmosphere, oxidative reactions and hydrolytic reactions (caused by water in the material being in equilibrium with the atmospheric water vapour). In light of the published investigations, this assumption seems to be relevant.

Other reaction groups can be accommodated by procedure C, if there is a specific active gas causing the reactions in each new group and if it is possible to control the concentration of the gas at the conditions of the conventional ageing tests.

15.2 *Range of application*

The reaction rate curves should be essentially linear in the temperature range of interest, with the diffusion-controlled reaction as a possible exception. A bend in the reaction rate curve may indicate a change of dominant reaction in the group or a changeover to a diffusion-controlled reaction. In such cases, the conventional ageing tests of procedure C shall be performed at the linear range of the non-diffusion-controlled reactions.

Procedure C should be applied if there are two or more important ageing reactions fulfilling the basic assumptions given in Sub-clause 15.1.

16 Mesure des vitesses de réaction suivant la méthode C

16.1 Aspects généraux de la mesure des vitesses de réaction

Toutes les méthodes décrites à l'article 3 permettent, en principe, la mesure des vitesses de réaction dans le cadre de la méthode C. Il convient que les méthodes analytiques choisies puissent mesurer les vitesses des différentes réactions à la température estimée de l'IT du matériau.

Dans un groupe de réactions de même type (réactions oxydantes, par exemple), on peut considérer la réaction la plus forte comme dominante et mesurer son taux, si la réaction dominante n'est pas connue autrement. Quand la CID est utilisée, le résultat correspond à la somme de tous les flux thermiques de réaction d'un groupe de réactions identiques représentant ainsi la réaction dominante de ce groupe.

Se conformer aux instructions données aux paragraphes 3.5 et 10.2 à 10.6, en ce qui concerne la stabilisation des éprouvettes, les températures d'essai pour la mesure des vitesses de réaction, la séquence d'essai et les caractéristiques des différentes réactions.

Toutes les mesures de vitesse de réaction définies dans la méthode B doivent être effectuées à l'aide d'éprouvettes suffisamment minces pour que toutes les réactions de vieillissement puissent être considérées homogènes. Au besoin, il est possible de procéder à des mesures préliminaires pour trouver une épaisseur assez mince, conformément au paragraphe 16.2.1. De plus, il convient d'effectuer aussi les mesures décrites au paragraphe 16.2.

16.2 Mesures additionnelles en cas de réaction limitée par diffusion

16.2.1 Détection d'une réaction contrôlée par diffusion

Une méthode directe pour découvrir une réaction contrôlée par diffusion consiste à effectuer quelques-unes des mesures de vitesse de réaction à l'aide d'éprouvettes de différentes épaisseurs. Dans une réaction homogène, la vitesse de réaction est proportionnelle à la masse de l'éprouvette, alors que dans une réaction contrôlée par diffusion elle est fonction de la surface de l'éprouvette. Dans une réaction entièrement contrôlée par diffusion (lorsque la concentration du gaz qui diffuse est pratiquement nulle dans les parties internes des éprouvettes), la vitesse de réaction est proportionnelle à la surface de l'éprouvette.

16.2.2 Mesures additionnelles des vitesses de réaction

A l'aide d'une éprouvette assez épaisse pour que la réaction contrôlée par diffusion le soit entièrement (voir paragraphe 16.2.1), mesurer les vitesses de réaction pour déterminer la vitesse de la réaction contrôlée par diffusion dans le même intervalle de températures que pour les mesures effectuées au paragraphe 16.1.

NOTES

1 Il n'est pas nécessaire de procéder à des mesures additionnelles si la constante de diffusion du gaz actif participant à la réaction contrôlée par diffusion et la variation de cette constante en fonction de la température sont connues pour l'intervalle de températures de mesure.

2 Si l'on ne peut pas trouver ou utiliser un matériau d'une épaisseur correspondant au cas complètement contrôlé par diffusion, voir la référence [9] pour une méthode plus détaillée.

16 Reaction rate measurements in procedure C

16.1 General aspects of reaction rate measurements

All the methods described in Clause 3 are in principle suitable for reaction rate measurements for procedure C. The analytical method(s) selected should be suitable for measurements of the rates of the different reactions at the expected TI temperature of the material.

In a group of reactions of the same kind (e.g. oxidative reactions), the strongest reaction may be taken to be dominating and its rate may be measured, if the dominating reaction is otherwise not known. When IDC is used, the output corresponds to the sum of all the reaction heat flows of a group of similar reactions, being thus representative of the dominating reaction.

Regarding stabilization of test specimens, test temperatures for reaction rate measurements, test sequence and features of the different reactions follow the instructions given in Sub-clauses 3.5 and 10.2 to 10.6.

All the reaction rate measurements given in procedure B shall be performed using test specimens so thin that all the ageing reactions can be taken to be homogeneous. When necessary, preliminary measurements to find which film thickness is thin enough may be performed, according to Sub-clause 16.2.1. In addition, measurements described in Sub-clause 16.2 should be performed.

16.2 Additional measurements in the diffusion-limited case

16.2.1 Detecting a diffusion-controlled reaction

A straightforward method to find a diffusion-controlled reaction is to perform some of the reaction rate measurements using specimens of different thicknesses. In a homogeneous reaction the reaction rate is proportional to the mass of the specimen, whereas in a diffusion-controlled reaction it is dependent on the surface area of the specimen. In a completely diffusion-controlled case (where the concentration of the diffusing gas goes to zero in the innermost parts of the test specimens) the reaction rate is proportional to the surface area of the specimen.

16.2.2 Additional reaction rate measurements

Using a test specimen so thick that the diffusion-controlled reaction is completely diffusion-controlled (see Sub-clause 16.2.1), perform reaction rate measurements to determine the rate of the diffusion-controlled reaction in the same temperature range as in the measurements made in Sub-clause 16.1.

NOTES

- 1 If the diffusion constant of the active gas participating in the diffusion-controlled reaction and its temperature dependence are known for the temperature range of the measurements, then the additional measurements are not needed.
- 2 If a material thickness corresponding to a completely diffusion-controlled case cannot be found or used, see reference [9] for a more detailed procedure.

17 Calculs suivant la méthode C

17.1 Conditions de référence

Il convient de choisir deux séries de conditions de référence. Ces conditions décrivent le domaine d'intérêt du matériau soumis à l'essai. Il est recommandé de choisir les conditions de référence comme suit:

- températures. Choisir deux températures voisines de la température estimée de l'IT, par exemple 10 K au-dessus et au-dessous de cette dernière;
- humidité. La valeur recommandée est de 10 g/m³ d'humidité absolue. Dans ce cas C_{H_2O} (réf.) = 10 g/m³ dans l'équation (7), paragraphe 11.3;
- concentration en oxygène. On doit utiliser la concentration atmosphérique normale comme valeur de référence, sauf dans certains cas spéciaux. Ainsi, C_{O_2} (réf.) = 21% dans l'équation (6), paragraphe 11.3;
- choisir les dimensions de l'éprouvette devant servir de base aux essais de vieillissement conventionnels. Ces dimensions devront répondre aux normes d'essais utilisées pour la détermination des propriétés, ou refléter une utilisation type dans les isolations. Il est à noter que les dimensions réelles dans les essais de vieillissement conventionnels sont ensuite calculées (voir paragraphe 17.4) pour satisfaire aux principes d'égalisation du processus de vieillissement.

Quand les conditions de référence recommandées sont utilisées, il est possible de déterminer la courbe d'endurance thermique du matériau (pour les propriétés, les points limites et l'épaisseur de référence employés dans les essais de vieillissement conventionnels selon l'article 18) dans l'intervalle des températures de référence.

17.2 Facteur d'accélération

Suivre la règle énoncée au paragraphe 11.2.

17.3 Calcul des conditions à adopter pour les essais de vieillissement conventionnels

Suivre les règles énoncées au paragraphe 11.3, en utilisant les valeurs de vitesse de réaction obtenues avec des éprouvettes minces.

17.4 Calcul des dimensions de l'éprouvette pour les essais de vieillissement conventionnels

Pour les essais de vieillissement conventionnels à la température T_v , calculer la dimension de l'éprouvette d_v à l'aide de la formule suivante (où la réaction d'oxydation est considérée comme étant la réaction contrôlée par diffusion):

$$d_v = \frac{d_r}{A_{O_2}} \times \left[\frac{RD_v}{RD_r} \right]^{1/2} \times \left[\frac{C_{O_2}(\text{vieillissement})}{C_{O_2}(\text{réf.})} \right]^{(1-n_{O_2})/2} \quad (9)$$

Les symboles utilisés ci-dessus ont la signification suivante:

d_v et d_r représentent les dimensions respectives (par exemple l'épaisseur) des éprouvettes, l'indice v se rapporte à l'essai de vieillissement conventionnel et l'indice r aux conditions de référence.

A_{O_2} représente le facteur d'accélération de l'oxydation; voir l'équation (4).

17 Calculations in procedure C

17.1 Reference conditions

Two sets of reference conditions should be selected. These conditions describe the range of interest with the material being tested. It is recommended to select the reference conditions in the following way:

- temperatures. Select two temperatures near to the expected TI temperature, for example, 10K lower and higher than that;
- humidity. The recommended value is 10 g/m³ absolute humidity. In this case, $C_{H_2O}(\text{ref.}) = 10 \text{ g/m}^3$ in equation (7), in Sub-clause 11.3;
- oxygen concentration. The normal atmospheric concentration is to be used as the reference value, except for special applications. Thus, $C_{O_2}(\text{ref.}) = 21\%$ in equation (6), in Sub-clause 11.3;
- select the test specimen dimensions to be the basis for the conventional ageing tests. These dimensions should be according to the test standard used for the property determination, or reflect typical use in insulations. Note that actual dimensions in conventional ageing tests are then calculated (see Sub-clause 17.4) to fulfil the equalization principle of the ageing process.

When the recommended reference conditions are used, it is possible to determine the thermal endurance graph of the material (for the properties, end-points and reference thickness used in the conventional ageing tests according to Clause 18) in the range of the reference temperatures.

17.2 Acceleration factor

Follow the rule given in Sub-clause 11.2.

17.3 Calculation of the conditions in conventional ageing tests

Follow the rules given in Sub-clause 11.3, using the reaction rate values of thin test specimens.

17.4 Calculation of the specimen dimensions for conventional ageing tests

For the conventional ageing test at the temperature T_a , calculate the specimen dimension d_a using the following formula, where the oxidation reaction is assumed to be the diffusion controlled reaction:

$$d_a = \frac{d_r}{A_{O_2}} \times \left[\frac{RD_a}{RD_r} \right]^{1/2} \times \left[\frac{C_{O_2}(\text{ageing})}{C_{O_2}(\text{ref.})} \right]^{(1-n_{O_2})/2} \quad (9)$$

The above symbols have the following meaning:

d_a and d_r are respective dimensions (e.g. thicknesses) of the test specimens, subscript a referring to the conventional ageing test and r to the reference conditions.

A_{O_2} denotes acceleration factor of oxidation, see equation (4).

RD_v et RD_r sont les vitesses de réaction des éprouvettes «épaisses» aux conditions respectives déterminées conformément au paragraphe 16.2.2.

C_{O_2} (vieillissement) et C_{O_2} (réf.) se rapportent à l'équation (6).

n_{O_2} représente la valeur calculée de n à partir de l'équation (2), pour la réaction d'oxydation.

Si une autre réaction est contrôlée par diffusion au lieu de l'oxydation, remplacer les indices O_2 de l'équation (9) en conséquence.

Si les mesures des vitesses de réaction diffèrent de celles décrites au paragraphe 16.2, il convient de modifier la méthode de calcul. Dans ce cas, se reporter à la référence [9].

NOTE - Si les valeurs de la constante de diffusion sont connues, il faut remplacer RD_v dans l'équation (9) par $VR_v \times D_v$, où VR_v représente la vitesse de réaction dans une éprouvette mince à la température T_v , et D_v représente le coefficient de diffusion à T_v . Modifier RD_r en conséquence.

18 Essais de vieillissement conventionnels suivant la méthode C

18.1 Etuves de vieillissement

Suivre la description donnée au paragraphe 12.1.

18.2 Températures de vieillissement

Il est préférable de choisir les deux températures des essais de vieillissement conventionnels (T_{v1} ou T_{v2}) de façon à produire un temps médian jusqu'au point limite d'au moins 300 h. Le tableau I de la Publication 216-1 de la CEI peut être consulté pour ce choix, bien que les conditions spéciales (conformément au paragraphe 17.3) risquent de modifier les résultats d'essai de façon appréciable.

18.3 Mode opératoire

Lors d'essais de vieillissement conventionnels, se conformer à la Publication 216 de la CEI et aux spécifications de matériaux appropriées de la CEI, pour ce qui a trait aux propriétés mesurées, aux points limites et à la réalisation des essais de vieillissement conventionnels.

Il convient que les dimensions des éprouvettes soient celles calculées au paragraphe 17.4. Dans le cas contraire, les éprouvettes sont définies dans la Publication 216 de la CEI ou dans les spécifications de matériaux appropriées de la CEI.

19 Evaluation suivant la méthode C

19.1 Courbe d'endurance thermique

Suivre les règles énoncées au paragraphe 13.1.

19.2 Calcul des caractéristiques d'endurance thermique

A l'aide de l'équation (8), calculer la température correspondant à un temps jusqu'au point limite égal à 20 000 h et l'intervalle de division par 2 (voir la Publication 216-3-1 de la CEI). Exprimer ceux-ci comme indice de température/analytique-C (IT_C) et intervalle de division par 2/analytique-C (IDC_C).