核电站用三元乙丙橡胶辐照老化研究

邵明坤，陈学永，江　浪，薛欢欢
（中航光电科技股份有限公司，河南 洛阳 471000）

摘要：针对核电站核安全壳内1E级电气连接器的高辐照工况，研究核电站用三元乙丙橡胶（EPDM）在受到高辐照剂量辐照后物理性能和电气性能的变化，分析其辐照损伤机理，建立其辐照老化数学模型，以预测其耐辐照老化性能。结果表明：随着辐照剂量的增大，EPDM硬度略增大，硬化程度小于10%；拉伸强度略有降低，拉伸强度下降率不超过20%；拉断伸长率明显下降，当累积辐照剂量达到1.1 MGy时，拉断伸长率降低近60%，根据阿累尼乌斯公式推导出EPDM拉断伸长率自然对数值与累积辐照剂量线性相关；未压缩EPDM试样经辐照后压缩永久变形率减小，辐照对提高EPDM抗压缩变形性能有一定作用；随着辐照剂量的增大，EPDM介电强度明显提高，体积电阻率增大，表面电阻率变化不大，辐照对EPDM电气绝缘性能有一定的改善作用。

关键词：三元乙丙橡胶；辐照；老化；核电站；数学模型；压缩永久变形；电气绝缘性能
中图分类号：TQ333.4　　**文章编号**：2095-5448(2019)06-0315-07
文献标志码：A　　**DOI**：10.12137/j.issn.2095-5448.2019.06.0315

橡胶是高弹性聚合物，因其优异的综合性能而广泛地应用[1]。相比于金属材料，橡胶易受环境因素影响，特别是经受强辐照、高温后性能严重衰退[2-5]，在一些特殊工况条件下应用会受到一定限制，但橡胶材料凭借其无可比拟的弹性等性能依然得到普遍应用。核电站涉及核辐射，对安全性能要求极高，特别是在核电站安全壳内部的1E级电气设备，要求耐受1.5 MGy累积辐照剂量，还要具有良好的耐温性能和电气绝缘性能，甚至在发生严重事故工况下依然具有一定功能，这就要求设备中的橡胶材料具有良好的耐辐照老化性能[6-7]。

三元乙丙橡胶（EPDM）具有优异的耐候、耐热、耐辐照、耐水、耐腐蚀、耐酸碱性能和良好的电气绝缘性能，且价格低廉，在核电站中备受青睐，主要用于管道、阀门的机械密封和电缆、仪器仪表的电气绝缘[8-13]。核电站设备要求具有较高的安全性和较长的使用寿命，各类电气连接器中所使用的橡胶材料在辐照工况条件下性能下降较为明显，进而影响整机设备乃至整个控制系统的使用寿命，因此有必要研究EPDM的耐辐照老化性能。

本工作针对核电站核安全壳内1E级电气连接器的高辐照工况，选择牌号为QTCC和8375-72A的EPDM进行^{60}Co γ射线辐照试验研究，辐照剂量率为4.4 kGy·h^{-1}，累积辐照剂量选取0，0.2，0.5，0.8，1.1 MGy五个梯度，辐照后测试胶料的物理性能和电气性能，以验证EPDM性能随累积辐照剂量变化而降低的情况，分析EPDM辐照损伤机理，并推导EPDM辐照老化模型，预测其辐照老化性能，对核电站电气连接器用EPDM的研究具有一定参考价值。

1　物理性能试验

核电站内用作密封用途的O形圈、密封条、内衬大量采用EPDM。下面对γ射线辐照后EPDM的物理性能试验结果进行分析。

1.1　硬度

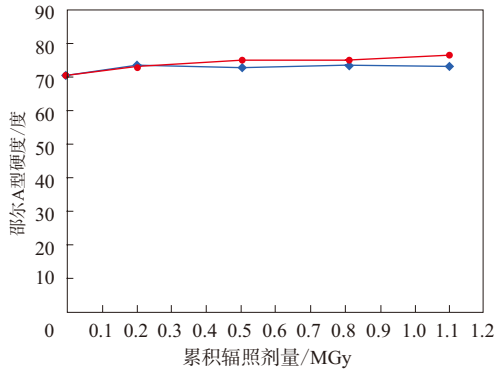
硬度是衡量橡胶抵抗弹性变形、塑性变形、磨损、破裂等一种或多种因素共同作用的能力。对于一定尺寸的橡胶试样，其硬度越大，静刚度越大，抵抗变形的能力也就越强，但弹性下降。本工作采用的TH 200型邵氏硬度计要求橡胶试样厚度

基金项目：国家科技重大专项（2017ZX06004003）

作者简介：邵明坤（1989—），男，河南洛阳人，中航光电科技股份有限公司工程师，硕士，主要从事核级连接器及线缆组件研究。

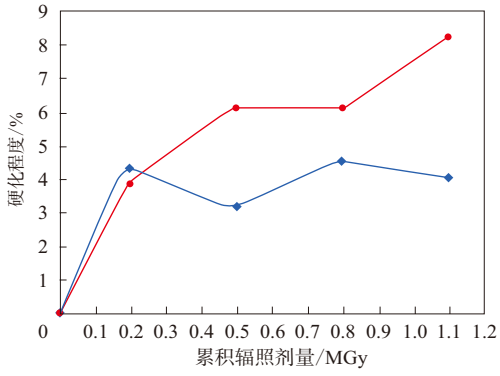
约为6 mm，而单个EPDM试样厚度为2 mm，故将3个试样叠加在一起进行硬度测试。

辐照剂量对EPDM硬度和硬化程度的影响分别如图1和2所示。



EPDM牌号：◆—QTCC；●—8375-72A。

图1 辐照剂量对EPDM硬度的影响



注同图1。

图2 辐照剂量对EPDM辐照硬化程度的影响

从图1可以看出：辐照对EPDM的硬度影响不大，随着累积辐照剂量的增大，EPDM的硬度略增大，基本在70～80度范围内波动；牌号为QTCC的EPDM硬度受辐照的影响比牌号为8375-72A的EPDM小，性能更加稳定。

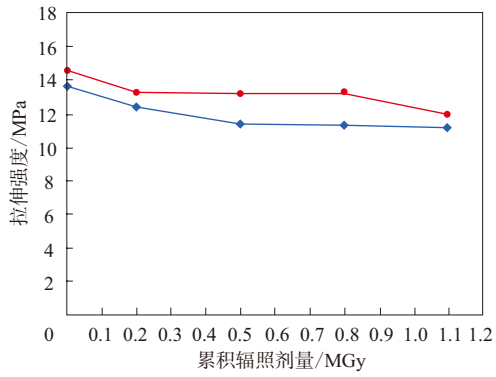
从图2可以更明显地看出，经受1.1 MGy累积辐照剂量辐照后，牌号为8375-72A的EPDM辐照硬化程度在9%以下，牌号为QTCC的EPDM辐照硬化程度在5%以下。

EPDM在受到γ射线辐照时会发生光电效应、康普顿效应以及正负电子对效应，其绝大部分能量通过这些反应中生成的次级电子而被吸收，处于激发态，生成自由基，进而发生分子链断裂，断裂的分子链又会生成更多的自由基，引发一系列连锁反应，同时分子链之间会发生交联反应，形成更大的分子链。断裂会使橡胶变脆、变软，而交联则使相对分子质量增大，橡胶变硬，二者共同影响橡胶的性能变化。EPDM硬度随着累积辐照剂量的增大而略有增大，表明EPDM在经受γ射线辐照后，交联反应占主导地位。

1.2 拉伸强度

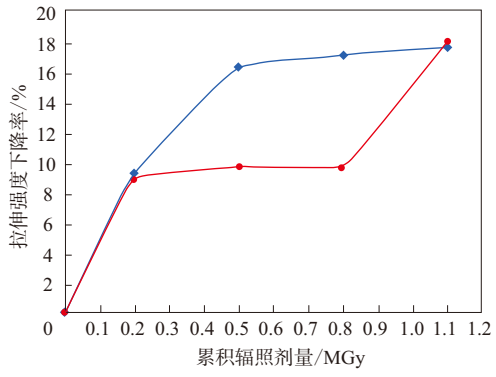
拉伸强度可以较好地表征EPDM抵抗外部拉伸变形的能力。本工作采用德国Veb Thuringer Industriwear Rauenstein公司的ZMGi 250型橡胶拉力试验机进行拉伸试验，采用哑铃形试样。

辐照剂量对EPDM拉伸强度及其下降率的影响分别如图3和4所示。



注同图1。

图3 辐照剂量对EPDM拉伸强度的影响



注同图1。

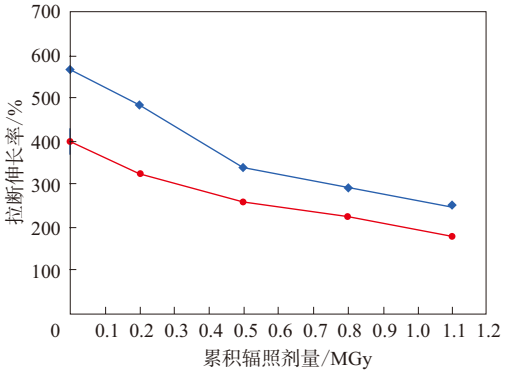
图4 辐照剂量对EPDM拉伸强度下降率的影响

从图3和4可以看出：累积辐照剂量从0增至1.1 MGy时，牌号为QTCC的EPDM拉伸强度由13.59 MPa下降至11.16 MPa，牌号为8375-72A的EPDM拉伸强度由14.57 MPa下降至11.93 MPa；牌号为QTCC的EPDM辐照后拉伸强度下降率较

牌号为8375-72A的EPDM大，当累积辐照剂量达到1.1 MGy时二者拉伸强度下降率约小于20%，说明EPDM的拉伸强度对辐照不敏感，随累积辐照剂量的增大拉伸强度略有降低的趋势，这也与在γ射线辐照时EPDM内部发生了一定程度的分子链断裂反应有关。

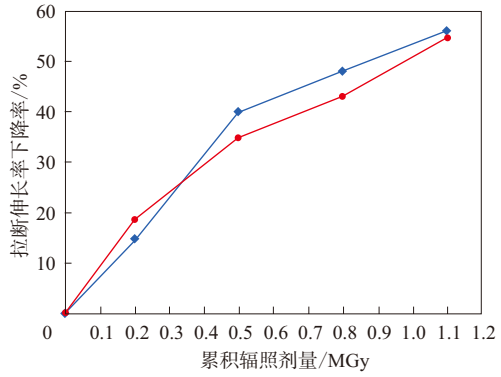
1.3　拉断伸长率

辐照剂量对EPDM拉断伸长率及其下降率的影响分别如图5和6所示。



注同图1。

图5　辐照剂量对EPDM拉断伸长率的影响



注同图1。

图6　辐照剂量对EPDM拉断伸长率下降率的影响

从图5可以看出，累积辐照剂量从0增至1.1 MGy时，牌号为QTCC的EPDM拉断伸长率从565%下降至249%，牌号为8375-72A的EPDM拉断伸长率从399%下降至182%，而且牌号为8375-72A的EPDM拉断伸长率普遍比牌号为QTCC的EPDM低。

从图6可以看出：随着累积辐照剂量增大，两种牌号EPDM拉断伸长率下降较为明显，且下降趋势大致相同；在累积辐照剂量达到0.8 MGy时，两种牌号EPDM的拉断伸长率下降率均未超过50%，累积辐照剂量达到1.1 MGy时未超过60%。

EPDM拉断伸长率对辐照剂量较为敏感，此指标可以很好地表征EPDM的耐辐照老化性能，据此建立EPDM耐辐照老化性能数学模型，以预测EPDM在累积辐照剂量下的性能衰退情况。

硫化橡胶在老化过程中，拉断伸长率与老化时间之间的关系可用公式(1)表述：

$$\delta = B\mathrm{e}^{-Kt} \tag{1}$$

式中，δ为拉断伸长率，B为试验常数，K为反应速率，t为辐照老化时间。

阿累尼乌斯公式如下

$$K = A\mathrm{e}^{-E/RT} \tag{2}$$

式中，E为表面活化能，A为频率因子，R为玻尔兹曼气体常数，T为卡尔文温度。

由式(2)可知，对于一定温度T，反应速率K为常数。

累积辐照剂量与辐照剂量率服从以下关系：

$$X' = \frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}t} \tag{3}$$

式中，X'为辐照剂量率，X为累积辐照剂量。

由于EPDM辐照试验采用4.4 kGy·h^{-1}恒定的辐照剂量率，令常数为c，则有

$$X = ct \tag{4}$$

联立式(1)—(4)可得

$$\delta = B\mathrm{e}^{-A\mathrm{e}^{-E/RT}X/c} \tag{5}$$

对式(5)两边取自然对数，得

$$\ln\delta = \ln B - Ae^{-E/RT}X/c = -aX + b \tag{6}$$

式中，a和b为试验常数。

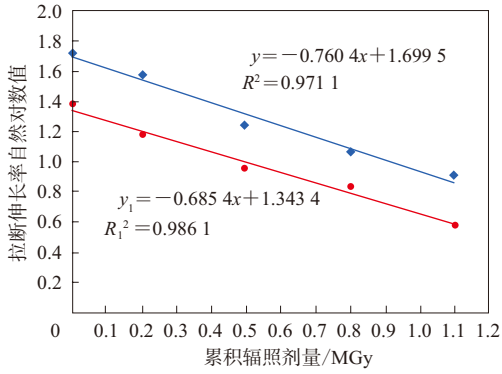
由式(6)可知，拉断伸长率自然对数值与累积辐照剂量线性相关，对图5中两种牌号EPDM的试验数据进行线性拟合，结果如图7所示。

图7中两种牌号EPDM的拉断伸长率自然对数值与累积辐照剂量的线性关系如下：

$$\ln\delta_{\mathrm{QTCC}} = -0.760\,4X + 1.699\,5 \tag{7}$$

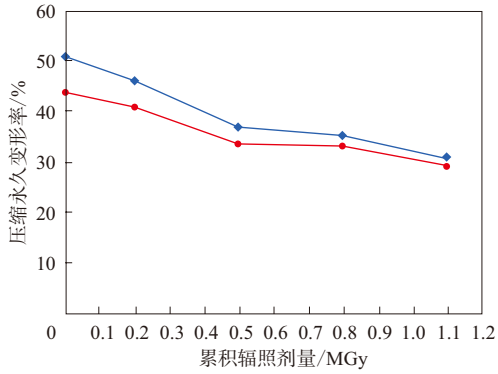
$$\ln\delta_{8375\text{-}72\mathrm{A}} = -0.685\,4X + 1.343\,4 \tag{8}$$

由式(7)和(8)可得，牌号为QTCC和8375-72A的EPDM的线性相关度(R)分别为0.985 4和0.993 0。



注同图1。

图7 EPDM拉断伸长率自然对数值与累积辐照剂量的线性关系



注同图1。

图8 辐照剂量对EPDM压缩永久变形率的影响

1.4 压缩永久变形率

核电站安全壳内部电气连接器要应对强辐照、高温、地震冲击、盐雾、化学腐蚀等复杂工况，为保证其电气性能的稳定性，需要在连接器内设置密封结构(如密封圈)，以防止周围环境中的潮气、高温水蒸气、化学药品渗入引起的绝缘电阻下降，进而影响整个电控系统的稳定。压缩永久变形率是评估材料密封性能最直接有效的指标，因此本工作对电气连接器的密封圈进行压缩永久变形率测定，以考察其辐照后的密封性能。

将直径为10 mm、高度为10 mm的圆柱形EPDM试样在未压缩状态下进行γ射线辐照，然后测试其压缩永久变形率。

压缩永久变形率计算公式如下

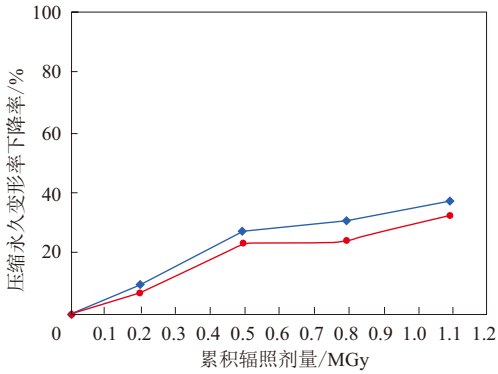
$$\varepsilon = \frac{h_0 - h_1}{h_0 - h_s} \times 100\% \qquad (9)$$

式中，ε为压缩永久变形率，h_0为试样压缩前高度，h_1为试样压缩后最终的恢复高度，h_s为限位器的限制高度。本工作中限制高度取(7±0.02) mm。

按照GB/T 1683—2018《硫化橡胶恒定形变压缩永久变形的测定方法》进行测试，为缩短试验时间，将EPDM试样在70 ℃的恒温箱中保温48 h后再进行测试。

辐照剂量对EPDM压缩永久变形率及其下降率的影响如图8和9所示。

从图8可以看出：随着累积辐照剂量增大，EPDM压缩永久变形率逐渐减小；当累积辐照剂量从0增至1.1 MGy时，牌号为QTCC的EPDM压缩永久变形率由50.80%下降至31.74%，牌号为8375-72A的EPDM压缩永久变形率由43.85%下降至29.51%。这说明EPDM在辐照后压缩回弹性能反而增强，出现此反常现象是因为EPDM试样在未压缩状态下进行辐照，由于EPDM在辐照时交联反应占主导，相对分子质量增大，硬度提高，对保持弹性能力起到一定的改善作用，故未压缩的EPDM辐照后其密封性能有所增强。



注同图1。

图9 辐照剂量对EPDM压缩永久变形率下降率的影响

从图9可以看出，随着累积辐照剂量增大，牌号为QTCC的EPDM压缩永久变形率下降率比牌号为8375-72A的EPDM大，但二者在累积辐照剂量达到1.1 MGy时压缩永久变形率下降率均小于40%，说明EPDM的耐辐照性能较好，适用于涉核产品的机械密封。

2 电气性能试验

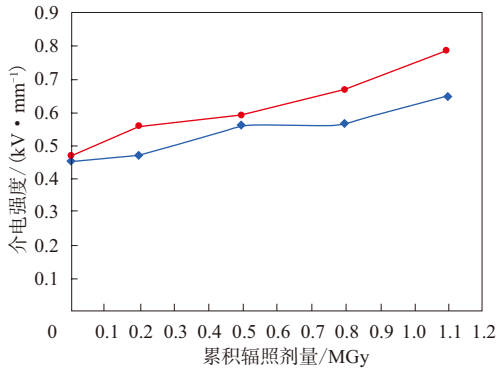
核电站内在发生冷却剂失水事故后，有安全级要求的电缆及连接器组件依然需要具备正常传输电路中的电气信号/电源，这就要求EPDM在经

历辐照试验后，还应具有一定的耐电晕、绝缘等电气性能。下面对两种牌号EPDM的电气性能试验结果进行分析。

2.1　介电强度

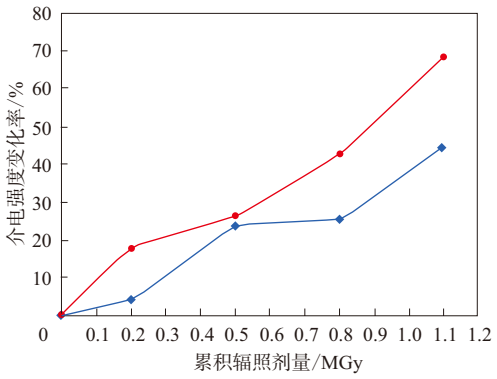
衡量EPDM电气绝缘性能最直接的方法是测量其介电强度。介电强度是材料最大击穿电压与厚度的比值，单位为kV·mm^{-1}或MV·m^{-1}，量度了材料的绝缘性能。

辐照剂量对EPDM介电强度及其变化率的影响如图10和11所示。



注同图1。

图10　辐照剂量对EPDM介电强度的影响



注同图1。

图11　辐照剂量对EPDM介电强度变化率的影响

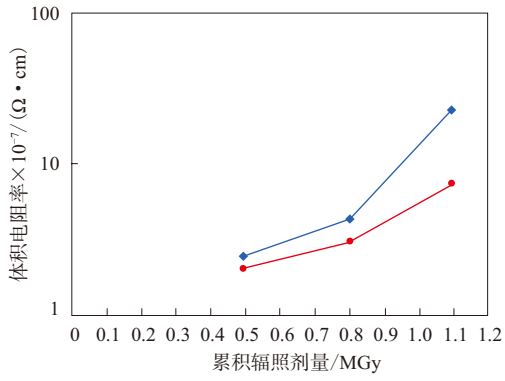
从图10可以看出：牌号为QTCC的EPDM介电强度略低于牌号为8375-72A的EPDM；两种牌号EPDM的介电强度均随着累积辐照剂量的增大而增大，当累积辐照剂量从0增至1.1 MGy时，牌号为QTCC的EPDM介电强度从0.451 kV·mm^{-1}升至0.651 kV·mm^{-1}，牌号为8375-72A的EPDM介电强度由0.468 kV·mm^{-1}升至0.788 kV·mm^{-1}。

从图11可以看出：牌号为8375-72A的EPDM介电强度随辐照剂量增大而增大的幅度比牌号为QTCC的EPDM大；当累积辐照剂量达到1.1 MGy时，牌号为8375-72A的EPDM介电强度增幅达到68.38%。在高辐照剂量辐照下，EPDM介电强度非但没有衰减，反而升高，说明辐照对EPDM的耐电压性能有增强作用。

2.2　体积电阻率和表面电阻率

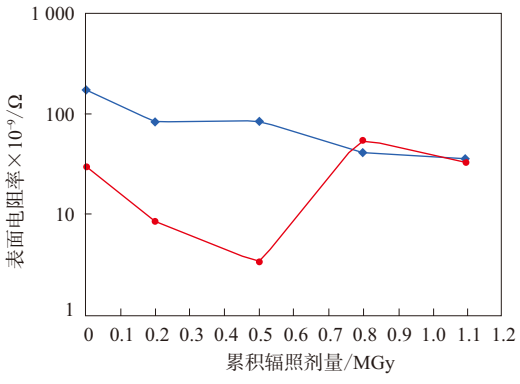
体积电阻率和表面电阻率是衡量电气绝缘性能的重要指标。体积电阻率是单位体积对电流的阻抗，表征材料作为电绝缘部件的能效，体积电阻率越高，材料的绝缘性能越好。表面电阻率是单位面积材料表面泄漏电流所产生的电阻，表面电阻率越大，材料的绝缘性能越好。本工作中采用RP2680型高绝缘漏电流测量仪测定EPDM的体积电阻率和表面电阻率，结果如图12和13所示。

受RP2680型高绝缘漏电流测量仪的量程限



注同图1。

图12　辐照剂量对EPDM体积电阻率的影响



注同图1。

图13　辐照剂量对EPDM表面电阻率的影响

制，0～0.2 MGy辐照剂量下的EPDM体积电阻率因小于10^7 Ω·cm而无法测定。从图12可以看出：在0.5～1.1 MGy辐照剂量下，牌号为QTCC的EPDM体积电阻率比牌号为8375-72A的EPDM大；当累积辐照剂量从0.5 MGy增至1.1 MGy时，牌号为QTCC的EPDM体积电阻率从2.45×10^7 Ω·cm升高至2.31×10^8 Ω·cm，牌号为8375-72A的EPDM体积电阻率从2.06×10^7 Ω·cm升高至7.36×10^7 Ω·cm，二者体积电阻率均随累积辐照剂量增大而升高，说明辐照会增强EPDM的绝缘性能。

从图13可以看出：随着累积辐照剂量的增大，牌号为QTCC的EPDM表面电阻率基本呈下降趋势，当累积辐照剂量从0增至1.1 MGy时，表面电阻率从1.67×10^{11} Ω下降至3.62×10^{10} Ω，降低幅度在一个数量级内；牌号为8375-72A的EPDM表面电阻率随辐照剂量的增大而有一定的起伏，但基本维持在10^{10} Ω上下。表面电阻率不仅与材料的电介质结构和组成有关，还易受到周围温度、湿度以及试样表面状况的影响，因此表面电阻率试验误差较大，但图13中的试验结果可以在一定程度上说明EPDM的表面电阻率对辐照剂量的变化不敏感（变化在一个数量级内），基本不受辐照影响。

3 结论

本工作对两种牌号EPDM进行不同辐照剂量的γ射线辐照试验，考察其物理性能和电气性能变化情况，得到以下结果。

（1）辐照后EPDM硬度略增大，两种牌号EPDM辐照硬化程度均小于10%。拉伸强度随着辐照剂量的增大略有降低趋势，两种牌号EPDM拉伸强度下降率均不超过20%。拉断伸长率随着辐照剂量的增大而明显下降，当累积辐照剂量达到1.1 MGy时，拉断伸长率下降率为近60%。根据阿累尼乌斯公式推导出EPDM拉断伸长率自然对数值与累积辐照剂量线性相关。由于EPDM辐照时交联反应占主导，未压缩EPDM试样经辐照后压缩永久变形率减小，密封性能增强，辐照对EPDM抗压缩变形性能有一定的改善作用。

（2）随着累积辐照剂量的增大，EPDM介电强度而明显提高，体积电阻率增大，表面电阻率变化不大，辐照对EPDM电气绝缘性能有一定的改善作用。

综上所述，牌号为QTCC和8375-72A的两种EPDM耐辐照性能优越，基本满足核电站工况对橡胶材料性能的要求。

参考文献：

[1] Rivaton A，Cambon S，Gardette J L. Radiochemical Ageing of EPDM Elastomers：2. Identification and Quantification of Chemical Changes in EPDM and EPR Films γ-irradiated under Oxygen Atmosphere[J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research，2005，227(3)：343-356.

[2] Yongdae Seo，Hyunseon Lee，Yongsoo Kim，et al. A Study on the Aging Degradation of Ethylene-Propylene-Diene Monomer (EPDM) under LOCA condition[J]. Nuclear Engineering and Technology，2011，43(3)：279-286.

[3] 赵志正. 弹性体在射线辐照下降解的若干问题[J]，世界橡胶工业，39(6)：25-28.

[4] 赵雪娜，杨洪军，矫阳，等. γ射线辐照对氢化丁腈橡胶硫化胶性能的影响[J]. 橡胶工业，2018，65(12)：1398-1401.

[5] Gamlin C D，Dutta N K，Choudhury N R. Mechanism and Kinetics of the Isothermal Thermodegradation of Ethylene-Propylene-Diene (EPDM) Elastomers[J]. Polymer Degradation & Stability，2003，80(3)：525-531.

[6] 孙建生，陆燕红，曲文波，等. 核电站1E级电缆材料的辐照老化试验研究[J]. 电线电缆，2010(1)：26-28.

[7] 武卫莉，虞文品，田磊. 核电站电缆料的研究进展[J]. 材料导报，2011，25(15)：96-99.

[8] 茅雁，程江，杨昌平. 中高压电力电缆用乙丙橡胶绝缘材料的研究[J]. 电线电缆，2008(5)：28-29.

[9] 赵泉林，李晓刚，高瑾，等. 三元乙丙橡胶老化研究进展[J]. 绝缘材料，2010，43(1)：37-41.

[10] 吕庆，邱鼎峰，肖建斌. 三元乙丙橡胶环保阻燃密封件胶料的研究[J]. 橡胶工业，2018，65(6)：681-684.

[11] Yamamoto T. The Interim Report of the Project of Assessment of Cable Aging for Nuclear Plants[R]. Japan Nuclear Energy Safety Organization，2006.

[12] Placek V，Kohout T，Hnat V，et al. Assessment of the EPDM Seal Lifetime in Nuclear Power Plants[J]. Polymer Testing，2009，28(2)：209-214.

[13] IEEE Standard 383—1974，IEEE Standard for Type Test of Class 1E Electric Cable，Field Splices，and Connections for Nuclear Power Generating Station[S].

收稿日期：2019-03-12

Study on Irradiation Aging of EPDM for Nuclear Power Plants

SHAO Mingkun, CHEN Xueyong, JIANG Lang, XUE Huanhuan
(AVIC JONHON Optronic Technology Co., Ltd, Luoyang 471000, China)

Abstract: Based on the high irradiation service condition of 1E grade electrical connector in containment of nuclear power plant, the physical and electrical properties of EPDM for nuclear power plants after heavy irradiation were studied, the mechanism of irradiation damage was analyzed, and the mathematical model of irradiation aging of EPDM was established to predict its irradiation aging resistance. The results showed that, with the increase of irradiation dose, the hardness of EPDM increased slightly and the hardening degree was less than 10%, the tensile strength decreased and the rate of decline did not exceed 20%, and the elongation at break decreased significantly. When the cumulative total irradiation dose reached 1.1 MGy, the elongation at break decreased by nearly 60%. According to Arenius formula, it was deduced that the logarithm of the elongation at break of EPDM was linearly correlated with the cumulative total irradiation dose. The compression permanent deformation rate of uncompressed EPDM sample decreased after irradiation, indicating that irradiation had a certain effect on improving the compression deformation resistance of EPDM. With the increase of irradiation dose, the dielectric strength of EPDM increased obviously, the volume resistivity increased, and the surface resistivity changed little, indicating that irradiation could improve the electrical insulation performance of EPDM to a certain extent.

Key words: EPDM; irradiation; aging; nuclear power plant; mathematical model; compression permanent deformation; electrical insulation performance

新型生物基橡胶技术通过中期检查

2019年5月14日，北京化工大学牵头的新型生物基橡胶材料制备技术及应用示范项目通过了科技部高技术研究发展中心组织的中期检查。

该项目由北京化工大学牵头，联合沈阳化工大学、山东玲珑轮胎股份有限公司、彤程新材料集团股份有限公司等17家单位共同承担。

该项目围绕新型生物基橡胶材料制备及应用技术，开发的强水剪切配合球磨技术与酶解预处理配合溶剂高效提取技术，分别提高了蒲公英橡胶与杜仲橡胶的提胶率和纯度；制备出高相对分子质量、低玻璃化转变温度的生物基衣康酸酯橡胶和生物基共聚酯橡胶；试制出蒲公英橡胶雪地轮胎、杜仲橡胶全钢载重子午线轮胎、生物基衣康酸酯橡胶轮胎、蒲公英橡胶选矿内衬样片、杜仲橡胶基超耐磨输送带、生物基共聚酯橡胶增韧聚乳酸样品和耐低温密封样品。

项目中期检查采取现场检查和会议交流方式进行。项目专项办和专家组考察了生物基共聚酯弹性体百吨级实验线，听取了项目负责人的中期执行情况汇报。

专家组质询和讨论后认为，该项目达到了预期目标和考核指标，总体进展良好，同意通过中期检查。项目专家还就项目成果凝练、项目合作与衔接、推进项目成员单位之间的协同创新、项目财务管理等方面提出了建议和意见。

（摘自《中国化工报》，2019-05-22）

欢迎订阅《橡胶科技》《橡胶工业》《轮胎工业》期刊