

①
92, 8(3)
1-7

核电站, 电缆, 日本

核电站用电缆的开发

——日本核电站电缆专利概述

陈 铭

TM623.4

目前核电站电缆的性能标准, 通常采用 IEEE383 及 IEEE323。该电缆的运行寿命应不少于 40 年, 其耐放射线性能(即 40 年中的累积剂量)的最低标准为 2MGy, 运行温度不高于 90℃。

核电站电缆还应具有良好的阻燃性能及耐高温水蒸气、耐冷却材料等特性, 能通过 LOCA 试验, 即冷却系统故障时的环境模拟试验。

实际上, 在核电站内的某些区域中, 辐照剂量及环境温度均远远超过上述标准。近年来, 随着核电事业的发展, 低效率的轻水反应堆逐步被高速增殖反应堆取代, 很多核电站建造了核燃料循环设施及核废料储存设施, 而在这些设施中存在着高达 300MGy 的辐射场, 传统的耐辐照电缆很难适应这方面的要求。

本文根据 1980 年以来日本电缆界推出的有关专利, 介绍核电站电缆最新的技术进展。

改善耐放射线性能的方法

改善有机材料耐放射线性能的方法, 可以归纳为以下几种:

1. 添加辐照防护剂

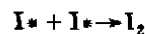
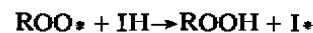
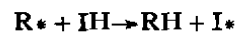
聚合物暴露在放射线下发生的劣化, 主要是氧化劣化, 即聚合物吸收了放射线赋予的能量, 发生自动氧化反应, 生成 $R\cdot$ 及 $ROO\cdot$ 等自由基, 这些自由基与聚合物分子进行反应, 引起聚合物分子链的断裂或交联, 从而

给材料的力学性能造成不可逆转的恶变。

辐照防护剂主要可分为抗氧化剂及紫外线吸收剂。

抗氧化剂

抗氧化基以如下方式捕捉自由基, 即



其中 RH 为聚合物分子, IH 为抗氧化剂。

聚烯烃树脂中采用的抗氧化剂, 有酚类、胺类、亚磷酸酯类等, 这些抗氧化剂可使树脂的耐辐照性能得到不同程度的改善, 但一般会影响到材料的交联特性及电气特性, 且不能承受较高的辐照剂量。

1990 年, 三菱电线工业株式会社研究了各种抗氧化剂, 从中选出以下 6 种, 即:

4, 4'-亚丁基双-(6-叔丁基-3-甲基苯); 1,

1, 3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯)丁烷,

4, 4'-双(α, α , 二甲苯基)双苯胺;

单(α , 甲苯基)苯; 双(α , 甲苯基)苯; 三

(α , 甲苯基)苯。

从抗氧化剂的充填性、电气特性、耐热老化特性等方面考虑, 使用上述抗氧化剂时, 宜与特定的聚烯烃树脂配合, 即乙烯成份为 90~80wt% 的乙烯-甲基丙烯酸酯共聚体、乙烯-乙基丙烯酸酯共聚体、乙烯-乙酸乙酯共聚体; 以及密度为 0.80~0.91g/cm³、MI 为 0.1~5 的超低密度聚乙烯。

此类抗氧化剂的配比宜多于通常抗氧化剂的配比, 每 100 重量份的聚烯烃宜配入 3~15 重

量份的抗氧化剂，配入量过少则耐放射线性能难以改善，过多则组成物难以充分交联，导致耐热变形性能变差。

此类抗氧化基还可与某些阻燃剂、加工助剂等并用，其组成物经5MGy照射后，仍能保持良好的拉伸强度及拉伸率。

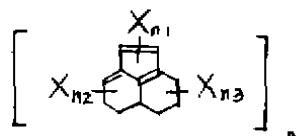
紫外线吸收剂

紫外线吸收剂的主要作用是吸收射线中的能量，将其转换成无害的热能，从而阻止聚合物中的某些基团吸收射线能量而发生激变，而且还可分解过氧化物ROOH，使材料维持稳定。

目前，在聚乙烯、聚丙烯、乙丙橡胶等树脂中，为提高其难燃性及耐辐照性能，一般配入六溴苯、十溴二苯醚等卤化芳香族化合物，由于这些材料是低分子量化合物，长期使用后会在树脂表面渗出(即起霜)，而在高温时会挥发，使树脂的性能发生变化。

在八十年代中，日本原子能研究所、日立电线株式会社曾先后提出采用卤化萘及其缩合物。

卤化萘缩合物的一般式为



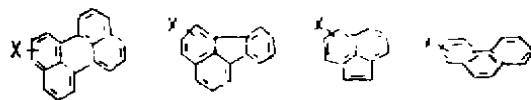
其中X为Cl或Br原子， n_1 为0~2， n_2 、 n_3 为1~3的整数， n 为1以上的整数。

卤化萘单体中碳1与碳2的双键缩合，具有游离基聚合的性质，因此，当缩合物混入高分子材料中，经处理后会产游离基，与高分子材料反应、接枝，使最终成形物的难燃性及耐放射线性能提高；为确保其拉伸强度及阻燃性能，每100重量份的聚烯烃(如低密度聚乙烯)，宜配入10~100重量份的卤化萘缩合物。

为进一步提高耐放射线性能，日立电线株式会社在1990年提出将分子中含有2个以上芳香环的烷基缩合多环烃，与卤化萘缩合

物并用。

该烷基缩合多环烃与聚烯烃有良好的相容性，其与卤化萘缩合体并用，能显著提高材料的耐辐照性能，其分子式为：



每100重量份中，宜配入10~100重量份的上述材料。以下介绍该项专利的实施例。

先按以下配比取用各种材料(单位：重量份)；

即乙丙橡胶(100)；过氧化二异炳苯(3)；氧化锌(5)；2, 2, 4三甲基二氢喹啉共聚体(3)；硬脂酸(1)；滑石(50)；三氧化铋(30)；溴化萘缩合物(30)；丙基萘(30)。

然后将上述成份投入温度为150℃的12英寸的轧辊中混炼，在截面2mm²的铜导体上挤出1.0mm厚的包覆，再在15kg/cm²的水蒸气压力中进行3分钟交联。

该产品具有极优良的耐放射线性能，经10MGy辐照后，其包覆料的伸率仍高于70%，其难燃性能符合UL-64规范中的VW-1。

2. 用聚苯乙烯对聚烯烃改性

如前所述，在高温或水蒸气环境中，辐照防护剂会挥发或抽出；因此，添加辐照防护剂的聚合物，其耐放射线性能一般均逊于芳香族聚合物。

在聚烯烃中导入聚苯乙烯，可大幅度提高电缆的耐放射线性能。目前通常采用的方法是在聚乙烯等材料中混和聚苯乙烯，或在聚乙烯中用苯乙烯接枝共聚。但第一种方法因聚苯乙烯与一般聚烯烃相容性极低，难以均匀混和，会发生相分离，而后一种方法则耐放射线性能欠佳，缺乏实用价值。

1990年，昭和电线株式会社提出，先将聚苯乙烯在EVA或EEA中接枝，即将聚苯乙烯的侧链接于EVA或EEA的主链上，然后将该接枝聚合物与各类聚烯烃即低密度聚乙烯、乙烯-丙烯共聚体等混和。

上述接枝聚合物与聚烯烃有良好的相容性,其典型产品为日本油制株式会社的モデイハ“—A5100, A6100等。

在混和物中,苯乙烯对聚烯烃的重量比为1~10%,该比值过少,则耐放射线性能变差,过大则强度及可挠性降低。

这种混和物能承受的放射线剂量,亦大于10MGy。

3. 合成具有内在抗氧性能的聚合物

日本石油化学株式会社在1989年有三项专利涉及乙烯-苯乙烯单体的无规共聚体。

乙烯-苯乙烯单体的无规共聚体可用高压游离基聚合法制取,即将乙烯等不饱和单体与苯乙烯单体投入反应物,加入游离基聚合引发剂(即过氧化物等),聚合压力为1000~3500kg,反应温度为50~400℃,再加入链转移剂和必要的助剂。

在如此制得的乙烯-苯乙烯单体的无规共聚体中,可配入其他共聚体,如高、中、低密度聚乙烯,乙烯-丙烯共聚体橡胶等。其混和物中,苯乙烯单体的含量应为5~40%;为保证该混和物的加工性能或机械特性,其熔融指数应为0.3~15g/10min。

传统材料的改进

耐辐照性能最佳的有机材料,当数聚酰亚胺、聚醚·醚·酮等;其次是乙丙橡胶,其耐辐照性能尚能满足核电站电缆的最低要求,即2MGy;普通的聚乙烯、交联聚乙烯、氯丁橡胶、聚氯乙烯,乙烯-醋酸乙烯-氯丁橡胶、聚氯乙烯等的耐辐照性能仅为1MGy;而硅橡胶、丁基橡胶等更差,最差的是聚四氟乙烯等。

上述传统材料经改过改进,可大幅度提高耐辐照性能。以下介绍几种重要材料的新颖配方;由于有关章节已经涉及目前广泛使用的改进型交联聚乙烯及乙丙橡胶,本处不单独列出这两种材料。

无卤阻燃电缆料在大剂量的辐照下很容易发脆、劣化,故与耐辐照阻燃料有关的日本专利,大多采用低卤配方。

1. 氯磺化聚乙烯

氯磺化聚乙烯经常用作核电站电缆的护套料,普通氯磺化聚乙烯的耐辐照性能仅为1MGy左右。

在聚合物中混入芳香族油,一般均具有较好的辐照防护效果,芳香族油添加量越多,效果越明显;但对于普通的氯磺化聚乙烯(门尼粘度为30~60)来说,大量混入芳香族油(超过10重量份)会使其机械性能及阻燃性能变差;而添加一般的阻燃剂,则会降低其耐辐照性能。

日立电线株式会社在1990年用新型的高分子型氯磺化聚乙烯(门尼粘度为70~400)代替普通的氯磺化聚乙烯。门尼粘度如小于70,则加入芳香族油会使机械强度明显降低,大于140则使挤出性能显著变差。

这种高分子型氯磺化聚乙烯可配入20~80重量份的芳香族油(一般取50重量份),其耐辐照性能可达5MGy,而机械性能亦不受影响。当配合量超过80重量份时会影响阻燃剂的作用。

为同时提高材料的阻燃性能及耐辐照性能,可用溴化萘缩合体代替一般的阻燃剂,100重量份的氯磺化聚乙烯,宜配入5~50重量份的溴化萘缩合体。

2. 硅橡胶

硅橡胶的特出优点是耐高温(200℃左右),拟用于核电站的高温区域;并具有良好的耐蒸气、耐冷却材料特性。但其耐辐照性能比氯磺化聚乙烯更差,阻燃性能亦不太理想。

1983年,日立电线株式会社推出二件专利,取用主、侧链接有苯基的硅橡胶,如双苯基硅酮与双甲基硅酮的共聚体、双苯基硅酮与甲基硅酮的共聚体等。此类硅橡胶含有的苯基应大于10mol%。

在一百重量份的上述基料中,宜添加0.03~0.5重量份的氯铂酸及0.5~10重量份的氧化钛。

交联剂可采用过氧化二异丙苯,填充剂可采用无水硅酸或硅酸镁、硅酸铝、炭黑等。

采用上述配方的硅橡胶,可同时满足耐辐照、阻燃及耐热、耐冷却材料等四项性能要求。

3. 耐辐照无卤阻燃组成物

无卤阻燃材料发烟量少,不产生腐蚀性气体,但一般的无卤阻燃材料如暴露在大量的放射线下,会非常容易脆裂,伸率明显降低,实用性显著变差。

以下这项专利属古河电气工业株式会社;该专利为维持材料的机械特性,特采用密度为0.85~0.91g/cm³的低密度聚乙烯,为使耐放射线性能及电气性能不致降低,可并用乙烯-丙烯酸乙酯共聚体(其中丙烯酸乙酯含量少于20%)。

每100重量份的低密度聚乙烯,宜配入80~200重量份的氢氧化镁阻燃剂。如改用其他材料,电气特性会显著降低,配量过多会损害机械特性,过少则影响阻燃性能,氢氧化镁的粒径宜取0.8~5μm。

辐照防护剂采用3~10重量份的聚(2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉),该种材料目前多用作橡胶防老剂,其耐辐照性能优于其他芳香族防老剂。

在经受相同剂量的辐照后,本专利组成物的伸率比普通无卤阻燃料大几十倍。

4. 耐辐照阻燃热塑性弹性体

热塑性弹性体是八十年代中开发的一种新材料,该材料兼具塑料和橡胶的优点,加工工艺比橡胶简单,不需要硫化。

以下介绍タツタ电线株式会社1985年的一项专利。

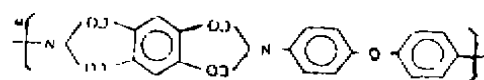
在乙丙橡胶(EPM或EPDM)中掺入聚乙烯或聚丙烯,或在乙丙橡胶中用乙烯或丙烯接枝,制成烯烃类热塑性弹性体,其典型产

品有三井石化的ミラストム6275等。

取100重量份的ミラストム6275,配入60重量份的氢氧化铝、30重量份的三氧化铋及40重量份的十溴二苯醚;经混炼后在180kg/cm²、180℃的压机中保持5分钟,制成1mm厚的薄片,经测试,该材料的耐辐照、耐热、耐水蒸气性能均符合要求,氧指数为30.3。

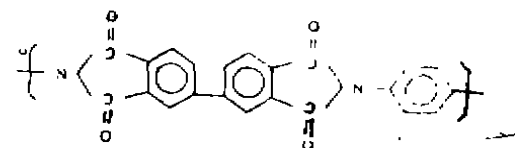
5. 聚酰亚胺

在核电站某些区域中使用的电缆,要求能承受10~100MGy的放射线剂量。目前使用的聚酰亚胺树脂具有极优秀的耐热、耐辐照性能,其结构式为



但当其暴露于高速增殖反应堆时(剂量超过10MGy),其性能就会变差。上述结构式中的醚键(-O-)是耐辐照性的弱点。

1990年,日立电线株式会社采用结构式为



的聚酰亚胺树脂,该树脂中没有醚键,故耐辐照性能更为优秀。其典型产品为宇部兴产(株)的コービレックスS。

与一般的聚酰亚胺对照物作比较试验,经15MGy辐照后,对照物完全脆化,而本例聚酰亚胺则保持完好。

新型核电站电缆

国内电缆专业杂志已刊文介绍过普通核电站电缆的结构,本文不再赘述。以下仅介绍几种新近开发的核电站电缆。

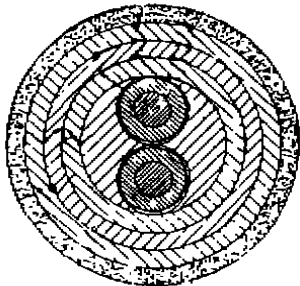
1. 新型无机绝缘电缆

敷设于高速增殖反应堆的电缆,应能承受300MGy的辐照,常年运行温度为50~

200℃(短期温度超过400℃)。由于有机材料不能胜任此类环境,故一般只能采用MI电缆,即以氧化镁等金属氧化物为绝缘,不锈钢为外护套的无机绝缘电缆。这类电缆的缺点是可挠性差,敷设时非常不方便,价格高,绝缘容易吸湿。在八十年代初,藤仓、日立电线株式会社、日本原子能研究所、动力炉与核燃料开发事业团等推出了几种新型的无机绝缘电缆。

这类电缆具有以下几个共同特点:

为防止高温时导体发生氧化,通常采用镀银或镀镍铜线。绝缘材料可采用云母、玻璃纤维、聚酰亚胺等材料,其结构如图所示:



聚酰亚胺具有极优良的耐热、耐寒、耐辐照性能,但聚酰亚胺不能象聚乙烯、聚氯乙烯等那样进行挤出,故通常在导体上涂覆烘焙聚酰亚胺涂料,或在聚酰亚胺带子的一侧或两侧涂覆粘接剂,将带子直接绕包在导体上,经加热融接成一体,形成导体的包覆。

在该带子上面,设置主绝缘层,该主绝缘层可取以下几种方式:

(1) 单一的玻璃纤维或玻璃纤维布。

玻璃纤维中一般含有10%左右的成束剂,当温度达到200℃,成束剂即会分解而产生气体,引起绝缘性能降低。为此应预先进行加热清洗处理,并在纤维中掺入适量的有机硅烷偶联剂。

玻璃纤维应采用石英玻璃、E玻璃及C玻璃纤维,为防止水份侵入,可涂覆聚酰亚胺涂料。

(2) 用适当的粘合剂将云母片粘接在玻璃带或聚酰亚胺带子上,云母宜位于带子的内侧,即贴近导体的一侧。

聚酰亚胺耐碱性较差,故与具有优良耐碱性能的云母并用,云母的种类不受限制,但以软质云母为佳。

(3) 云母与芳香族聚酰胺纤维混织的复合带。

芳香族聚酰胺纤维的长度应为1~50mm,云母的混合比率为2~80%,经加热加压后制成厚0.15mm的带子。由于其强度较低,可贴合于玻璃纤维布或聚酰亚胺薄膜。

芯线成缆所用的填充料必须具有优良的耐辐照性能,故宜取用玻璃丝或苯酚树脂纤维,成缆后用玻璃纤维带包绕,其最外层采用不锈钢编织层或不锈钢波纹管,以防反应堆发生事故时泄出钠蒸气。

上述复合带中的粘接剂一般采用硅漆,但当经受1MGy的高剂量辐照后,硅漆特性大幅度下降。为此,藤仓、日立等均提出改用聚酰胺粘接剂,涂覆时该粘接剂应呈半固化状态,以防电缆在制作和敷设时发生开裂、损坏。敷设后,由于环境温度较高,聚酰亚胺粘接剂会交联固化,产生充份的粘接力。

粘接剂的树脂用量应为10~80g/m²,过少则粘接力不够,作业时云母层会发生剥离,过多则复合带的柔软性下降,容易发生开裂。

2. 耐辐照光纤光缆

目前,在核电站中使用的光纤光缆,尚不具备专门的结构以减少放射线的影响。据测量,当放射线累积剂量超过0.01MGy时,即使采用高纯度石英光纤,其传输损耗亦达到100dB/km($\lambda=0.85\mu$),严重影响光讯号的传输。

减少光纤传输损耗的方法,一般可以分为以下二种:

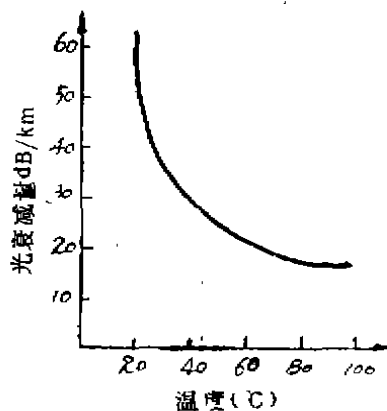
(1) 在光纤缓冲层外面包覆放射线屏蔽层。该屏蔽层具有叠层结构,内侧与外侧为铁、铅、铜等金属层,中间是轻质层,采用高分子有机材料。

快中子在外侧金属层发生非弹性散乱,使能量减少许多,然后进入轻质层发生弹性散乱,从而进一步减速,低速中子因俘获反应而吸收。轻质层中应适量混入 ^{10}B 、 ^6Li ,以抑制俘获反应产生的 γ 射线;内侧的金属层用于屏蔽在上述过程中产生的X射线。

放射线屏蔽层上可设置电缆护套。

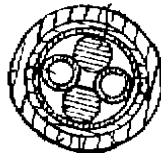
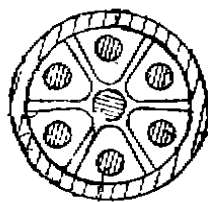
(2) 在光缆中设置发热体

光纤中的传输损耗与温度变化有很大关系,当放射线剂量达到 0.1MGy 时,光衰减



量与温度的关系如图所示,即当温度达到 50°C 时,光的衰减量迅速减少。

昭和、日立电线株式会社根据这一原



理,在光缆内部设置发热体或中空热风管道,使电缆内部的温度达到 $50\sim 90^\circ\text{C}$ 。

发热体材料可采用镍-铬、铁镍-铬合金,热风管道可采用纤维强化塑料(FRP),根据发热温度的不同,可采用聚乙烯、尼龙或ETFE(乙烯-四氟乙烯)护套。

3. 耐辐照高压电力电缆

以下介绍日本石化株式会社1989年开发的 6kV 单芯高压电力电缆。

该公司将乙烯-苯乙烯无规共聚体用作绝缘层的基料,配入 0.5 重量份的抗氧剂(即大内新兴化学社的ノグラツグ300)、 2 重量份的过氧化二异丙苯交联剂;与内半导体层同时挤出,经高压水蒸气交联。然后在绝缘层外侧顺次设置外半导体层、铜带及低氯化氢聚氯乙烯外护套。

该产品经 2MGy 的辐照后,其交流击穿电压仅从初始值 110kV 下降到 100kV ,而采用高压聚乙烯绝缘的对照物,则从 140kV 下跌到 55kV 。

4. 耐辐照同轴电缆

一般的耐辐照同轴电缆采用玻璃纤维等绝缘材料,其可挠性较差,为此,昭和电线电缆会社在内导体及外导体之间,交替叠合PEEK树脂挤出层及PEEK纤维编织层,PEEK(即聚醚·醚·酮)是有机材料中最稳定的耐辐照、耐热、耐水材料之一,其耐辐照性能达到 10MGy ,绝缘叠合层的内外侧均采用PEEK挤出层,能防止水蒸气等的侵入。

该同轴电缆的外护套采用海普龙(杜邦公司产品)或硅橡胶等材料,即使外护套因大剂量辐照而遭到损坏,PEEK叠层绝缘体仍能维持良好的电气性能。

5. 氟树脂薄壁电缆

采用交联聚乙烯及乙丙橡胶等绝缘材料的电线电缆,具有一定的耐辐射性能,其缺点是机械强度小,挤出时难以形成薄壁,绝缘厚度不能小于 0.4mm ,故不能施行高密度配线。

最近, 由于氟树脂的开发, 已可能制成耐热性及机械强度优良的薄壁电线, 氟树脂中, 乙烯-四氟乙烯共聚体(ETFE)的耐辐照性能较为优良, 可用于核电站的配电盘中。

ETFE中可加入氰尿酸三烯丙酯、异氰尿酸三烯丙酯等交联助剂(配比为1~20wt%), 以减少热变形量, 然后用电子辐照装置进行交联。为进一步提高电线的耐辐照特性, 在ETFE树脂绝缘层上还可涂覆5~50 μ m的聚酰亚胺皮膜(见下图)。



结 语

1. 制作普通的、耐辐照等级较低。核

电站电缆, 可直接采用某些传统材料, 如交联聚乙烯、阻燃乙丙橡胶等。本领域的开发重点是: 大幅度提高传统材料的耐辐照水平; 研制具有超耐辐照性能、能敷设在反应堆附近的电缆。

2. 无卤阻燃电缆受到大剂量辐射后, 很容易发生开裂。在最近几年的日本专利中, 普通阻燃电缆已基本不采用含卤材料, 而核电站电缆仍多使用含卤配方, 由此可见, 要研制具有超耐辐照性能、能敷设在反应堆附近的无卤阻燃电缆, 是相当困难的。在高剂量辐射场, 仍应采用低卤阻燃电缆或无机绝缘电缆。

3. 最近, 有较多的日本专利推荐卤化萘辐照防护剂, 采用该防护剂的电缆料具有极好的耐辐照性能和阻燃性能。国内同行对这种材料似了解甚少, 故本文较详细地介绍了有关资料, 以供同行参考。

欢迎广大读者 为本刊撰写稿件!

欢迎广大读者 给本刊提出意见!