

核电站海水大型橡胶膨胀节材质选型试验探究

Experimental Research on Material Selection of Large Rubber Expansion Joints for Seawater in Nuclear Power Plants

许小斌

Xiaobin Xu

阳江核电有限公司 中国·广东 阳江 529500

Yangjiang Nuclear Power Co., Ltd., Yangjiang, Guangdong, 529500, China

摘要: 核电站凝汽器海水大型橡胶膨胀节主要用于补偿凝汽器和附属管道之间的位移。随着运行年限增长,此大型橡胶膨胀节在特殊负压工况的加剧老化问题日渐突出。论文简述了当前此大型橡胶膨胀节内部加剧老化原因和材质选型研究,为同类核电厂后续设备材质选型或故障处理提供一个参考思路。

Abstract: The seawater large rubber expansion joint is mainly used to compensate the displacement between the condenser and the auxiliary pipe. With the increase of operation years, the aging problem of this large rubber expansion joint is becoming increasingly prominent under special negative pressure conditions. This paper briefly describes the reasons for the deterioration of the aging inside this large rubber expansion joint and the material selection research, which is the follow-up equipment material of similar nuclear power plants quality selection or fault treatment to provide a reference idea.

关键词: 海水; 大型橡胶膨胀节; 负压工况; 加剧老化; 材质选型

Keywords: sea water; large rubber expansion joint; negative pressure condition; intensify aging; material selection

DOI: 10.12346/etr.v5i11.8772

1 引言

核电站凝汽器有向上的热位移,使汽轮机基座与循环水阀门存在不均匀沉降差,同时循环水管道内存在一定的热位移,致使凝汽器出口循环水管对凝汽器接口产生很大的附加推力,不同的凝汽器连接方式、不同的膨胀节设置方式,使循环水管的受力方向和受力位置均可能不同。设计时应根据凝汽器的结构及循环水管道在汽轮机房内的布置特点选择不同结构类型的橡胶膨胀节进行补偿。

国际上凝汽器循环水管道大型橡胶膨胀节的结构类型大致可分为通用橡胶膨胀节结构、铰链式橡胶膨胀节结构和大拉杆联动式橡胶膨胀节结构。论文仅对中国某核电站采用的大拉杆联动式橡胶膨胀节内部的老化问题进行分析研究。

2 设备简介和失效情况

中国某核电站橡胶膨胀节生产日期是2011年7月,外形尺寸为3259mm×2800mm×550mm,重量是3215kg,型号为FT/DN2800-A,安装在该位置是为其具有挠性强可承

受系统的振动和负压,膨胀节将凝汽器和循环水刚性管道进行柔性连接,防止设备因系统震动而损坏。在系统运行时,膨胀节内部可能处于真空状态。膨胀节橡胶分三层,内部橡胶为氯丁橡胶,中间层为天然橡胶(作为擦胶)和化纤帘子布,外部为三元乙丙橡胶,鼓包和溶胀缺陷位置在膨胀节主体位置处,其中主体位置的厚度为55mm。

设备维修人员在大修窗口期间对使用年限10年以上的海水循环水大型橡胶膨胀节进行检查发现橡胶膨胀节的内胶层表面存在大面积溶胀,且呈现海苔状,溶胀长度约有内圈的2/3左右,溶胀后橡胶大量掉落,呈现颗粒状,橡胶硬度和力学性能明显下降。机组正常运行期间橡胶膨胀节并未发现有任何密封泄漏和其他异常现象。

3 失效原因分析

根据对制造厂商的原始制造资料显示,该橡胶膨胀节材质为氯丁橡胶(CR),制造商的选材设计完全满足设计文件技术要求,且制造商施工工艺成熟先进,因此可以排除设

【作者简介】许小斌(1979-),男,中国广东湛江人,本科,工程师,从事核电站海水大型橡胶膨胀节材质选型试验研究。

计和制造方面的影响因素。

根据对设备运行工况的调查显示,为了验证氯丁橡胶膨胀节的耐盐雾腐蚀性能^[1],对氯丁橡胶样品进行盐雾试验,盐雾的条件为50℃下5%浓度氯化钠溶液+5ppm次氯酸钠溶液。每个周期结束选取若干个试样进行测试,试验后测试其质量变化、硬度变化、拉伸性能变化率等。

盐雾试验7d、14d后,对样品制成的试样进行质量变化测试,可以发现其质量主要出现了增加,且7d变化率低于14d变化率,具体见表1。说明在含次氯酸钠的盐雾环境下,氯丁橡胶质量主要发生了增加。

表1 盐雾试验前后的质量变化

时间	编号	初始质量	浸泡质量	质量增减	质量变化率	平均值
7d	1	4.9556	4.9956	0.04	0.81%	0.85%
	2	4.9302	4.9723	0.0421	0.85%	
	3	4.9849	5.0314	0.0465	0.93%	
	4	4.9217	4.9611	0.0394	0.80%	
14d	5	5.262	5.3894	0.1274	2.42%	2.40%
	6	5.2065	5.3338	0.1273	2.45%	
	7	5.2088	5.3333	0.1245	2.39%	
	8	4.9641	5.0796	0.1155	2.33%	

盐雾试验7d、14d后,对样品制成的试样进行硬度测试,可以发现其硬度主要出现了增加,且7d变化率高于14d变化率,具体见表2。说明在含次氯酸钠的盐雾环境下,氯丁橡胶发生了氧化老化^[2],导致橡胶表面硬度增加。

表2 盐雾试验前后的硬度变化

时间	试验前硬度平均值	试验后硬度平均值	硬度变化率
7d	62.5	65.275	4.44%
14d	60.1	64.2	6.82%

表3 盐雾试验前后的拉伸性能变化

时间	拉伸强度原始值	试验后拉伸强度平均值	拉伸强度变化率	断裂伸长率原始值	试验后断裂伸长率平均值	断裂伸长率变化率
7d	14.01	12.56	-10.33%	293.25	281.39	-4.04%
14d	14.01	11.7	-16.47%	293.25	259.74	-11.43%

表4 试验介质1试验数据记录

试验材料	硬度 (shore A)			重量 (mg)		
	初始值	试验后	变化值	初始值	试验后	变化率
天然硬质橡胶 NR/Y	95	95	0	5826	5870	+0.755%
氯化丁基橡胶 CIIR	72	68	-4	3800	4090	+7.63%
三元乙丙橡胶 EPDM (衬胶配方)	61	61	0	3251	3275	+0.738%
溴化丁基橡胶 BIIR	67	58	-9	3746	3952	+5.50%
丁腈橡胶 NBR	74	80	+6	3273	3109	-5.01%
氯丁橡胶 CR	62	58	-4	3719	3989	+7.26%
三元乙丙橡胶 EPDM (膨胀节配方)	67	71	+4	3209	3207	-0.06%
硅橡胶 (8% 苯基)	53	69	+16	2947	2924	-0.78%
硅橡胶 (20% 苯基)	59	63	+4	3317	3323	+0.18%

盐雾试验7d、14d后,对样品制成的试样进行拉伸性能测试,可以发现其拉伸强度出现了降低,且7d变化率高于14d变化率;断裂伸长率出现了明显的下降,且7d变化率低于14d变化率,具体见表3。说明在含次氯酸钠的盐雾环境下,氯丁橡胶发生了氧化老化,拉伸强度与断裂伸长率均出现了不同程度的下降。

根据上述试验的结果,可见海水循环水橡胶膨胀节在负压工况下,表面长期的拉应力作用使橡胶微观间隙增大,海水水汽中含有氧气和次氯酸钠分解的氧化性产物,扩散至微观间隙使橡胶分子加速氧化断链,最终导致橡胶氧化老化加剧,在海水水汽中加剧溶胀腐蚀并逐步老化使其丧失力学性能,而导致粉化脱落。因此,初步判断为氯丁橡胶在该特殊工况下发生的一种非常规加速老化失效现象。

4 内胶层材质选型试验

通过进一步开展多种材料、多种形式、多种性能的试验研究,以期对海水循环水管道橡胶膨胀节内胶层材料进行设计优化选择,探索更为适合负压特种工况下的防腐橡胶材质,提高海水循环水管道橡胶膨胀节防腐材料的可靠性,降低设备的运行维护成本。

根据现场工况关键参数,实验室模拟开展各种橡胶材质的加速老化试验,以下是对海水循环水管道橡胶膨胀节内胶层材质选型试验的一些试验数据积累:

试验介质1:50%NaCl盐度的模拟海水。

试验介质2:50%NaCl盐度的模拟海水水汽。

试验温度:70℃±2℃。

试验周期:180d。

具体数据见表4、表5。

表5 试验介质2 试验数据记录

试验材料	硬度 (shore A)			重量 (mg)		
	初始值	试验后	变化值	初始值	试验后	变化率
天然硬质橡胶 NR/Y	95	96	+1	5815	5950	+2.32%
氯化丁基橡胶 CIIR	72	75	+3	3605	3790	+5.13%
三元乙丙橡胶 EPDM (衬胶配方)	61	64	+3	3242	3180	-1.91%
溴化丁基橡胶 BIIR	67	69	+2	3452	3620	+4.87%
丁腈橡胶 NBR	74	85	+11	3268	3146	-3.73%
氯丁橡胶 CR	62	NA (疏松粉化)	无法测量	3567	7548	+111.61%
三元乙丙橡胶 EPDM (膨胀节配方)	67	69	+2	3337	3292	-1.35%
硅橡胶 (8% 苯基)	53	70	+17	3093	3015	-2.52%
硅橡胶 (20% 苯基)	59	64	+5	3264	3227	-1.13%

从上述实验数据中可以得出如下结论:

①氯丁橡胶 CR 由于其良好的耐海水微生物侵蚀的性能被广泛用于海水输送设备和管道的衬胶防腐首选材料。从试验数据来看,氯丁橡胶 CR 长期浸泡在模拟海水中,性能指标尚可,但质量变化并不很理想;在模拟海水水汽试验中,氯丁橡胶 CR 呈现疏松粉化异常现象,已经完全失去使用性能,因此说明:氯丁橡胶 CR 尚能用于完全海水环境中,但在海水水汽环境中使用效果并不理想,使用性能下降会快,使用寿命会大幅缩短。

②关于三元乙丙橡胶 EPDM (膨胀节配方)^[3] 综合性能,模拟海水与模拟海水水汽相当,从材料本身的试验数据并结合三元乙丙橡胶 EPDM(膨胀节配方)的耐候、耐热、耐臭氧、耐腐蚀性等抗老化性能指标以及其力学性能指标,推荐三元乙丙橡胶 EPDM (膨胀节配方)作为该结构类型封头组件防腐衬胶材料的最优设计技术方案,无论对于海水环境工况还是海水水汽环境工况都是适合的,尤其适合两者兼具的复杂环境工况。

③丁腈橡胶 NBR 作为耐油橡胶的特殊品种无论对于海水环境还是海水水汽环境都是不适用。

④硅橡胶 (8% 苯基) 作为耐高温的特殊品种无论对于海水环境还是海水水汽环境都是不适用。

⑤硅橡胶 (20% 苯基) 作为耐高温的特殊品种可用于海

水环境和海水水汽环境或其两者兼具的复杂环境工况;但要充分考虑硬度变化引起的橡胶老化寿命和性能变化。

上述试验数据发现:氯丁橡胶在海水水汽环境中性能严重恶化,加之次氯酸钠强氧化剂的腐蚀影响。同时,考虑到氯丁橡胶耐臭氧、耐热老化、抗氧化性能不具有明显优势,氯丁橡胶在海水水汽环境中使用性能下降很快。因此,综合考虑这种环境下使用的橡胶膨胀节材料(考虑到橡胶膨胀节材料的高强度、抗老化、长寿命、高耐蚀和高耐磨以及柔性曲挠性能等)推荐三元乙丙橡胶 EPDM (膨胀节配方)。

5 最终结论

综合上述试验结论得出,考虑到海水循环管系大拉杆联立式橡胶膨胀节结构类型的特殊负压海水水汽的运行工况条件,充分挖掘橡胶防腐材料的各项综合性能,最终推荐该结构橡胶膨胀节内胶层的橡胶防腐材质,橡胶膨胀节最优选择推荐三元乙丙橡胶 EPDM (膨胀节配方)。

参考文献

[1] 余超,文庆珍,朱金华,等.特种氯丁橡胶在热空气及热海水中的老化与试验寿命预测[J].高分子材料科学与工程,2011,27(4):55-56.
 [2] 李昂.橡胶的老化现象及其老化机理[J].橡胶制品,2009,30(5):1005.
 [3] 王作龄.乙丙橡胶配方技术[J].世界橡胶工业,1998,25(6).