

知识介绍

核电站电缆料的制备技术及研究进展

武卫莉* 田 磊

(齐齐哈尔大学 材料科学与工程学院, 齐齐哈尔 161006)

摘要: 能源短缺已成为全球性问题, 利用核能发电已经成为解决能源短缺的重要途径之一。核电的发展为核电站电缆料带来了广阔的发展空间。积极研究、开发及应用核电站电缆料对于我国的核能利用具有重要意义。本文介绍了核电站电缆料的种类、性能、生产方法和国内外的研究现状, 并对核电站电缆料的发展趋势做了展望。

关键词: 核电站电缆料; 研究现状; 制备; 进展

引言

“电荒、煤荒、油荒、气荒”已成为当今人们关注的焦点, 能源短缺已成为全球性问题, 在这样的背景下, 利用核能发电已经成为解决能源短缺的重要途径之一^[1~3]。而核电的发展为核电站电缆料带来了广阔的发展空间, 积极研究、开发及应用核电站电缆料对于我国的核能利用具有重要意义。本文依据核电站电缆的种类, 介绍了核电站电缆料的种类、性能、生产方法和国内外的研究现状, 并对核电站电缆料的发展趋势做了展望。

1 核电站电缆料的种类

核电站电缆料指核电站电缆绝缘及护套所用原料。其中, 包括了塑料、橡胶等多种品种。然而, 电缆料种类是由电缆的种类所决定的。核电站电缆有两种分类方法^[4~6], 一种按功能分为: 电力电缆、控制电缆、测量电缆、通信电缆、仪表电缆、防火电缆(硅绝缘电缆)等; 另一种是按安全级别分为: 核电站用电缆的安全级别属于 1E 级, 同时应具有 40 年以上的使用寿命, 1E 级核电站电缆又分为 K1、K2 和 K3 三个安全等级^[7]。核电站电缆产品的发展过程实质上是材料的更新换代, 按照电缆的种类其原料的选择^[8]如表 1 所示。

表 1 核电站用电缆各组成部分的选择

Table 1 Selection of nuclear power cable's various components

项目	6.6kV 电力电缆	1000V 电力电缆	1000V 控制电缆	测量电缆	通信电缆	硅绝缘电缆
导线	铝绞线	铜或铝绞线	铜绞线	镀锡铜线绞线	实心铜线	铜绞线
绝缘	XLPE	XLPE 或阻燃 无卤材料	XLPE 或阻燃 无卤材料	XLPE 或阻燃 无卤材料	XLPE 或阻燃 无卤材料	硅橡胶或硅复合物
线芯保护	—	聚酯带	聚酯带	聚酯带	聚酯带	聚酯带+铜带
填充	—	玻璃纤维	玻璃纤维	—	—	玻璃纤维
内护层	—	—	—	无卤阻燃材料	无卤阻燃材料	无卤阻燃材料
金属屏蔽	铜带绕包	—	—	镀锡铜丝编织	铝复合带绕包	—
铠装	—	—	—	—	钢带	钢带
外护套	无卤阻燃材料	无卤阻燃材料	无卤阻燃材料	无卤阻燃材料	无卤阻燃材料	无卤阻燃材料

收稿: 2011-01-24; 修回: 2011-04-10;

作者简介: 武卫莉(1961—), 女, 安徽陆安人, 教授, 研究方向为材料加工改性和复合材料。E-mail: wuweili2001@163.com.

由表 1 中可以看出,核电站电缆料主要用以下几种:

(1)交联聚乙烯(XLPE)交联聚乙烯(cross-linked polyethylene)是将线型结构聚乙烯经适当方法处理后,生成网状或体型结构的高聚物。它具有优良的耐热性(软化点为 200%),优良的电绝缘性、耐低温性和耐化学性,良好的耐辐射性,用作电缆的绝缘材料;

(2)EVA 弹性体乙烯-乙酸乙烯酯(ethylene-vinyl acetate copolymer,简称 EVA)是乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物。它具有优良的抗辐照、耐化学品等性能,用作电缆的护套,同样须加入较多的阻燃剂使具有阻燃性。

(3)硅橡胶或硅复合物是主链具有饱和结构的橡胶。它具有极高的化学稳定性,优良的耐热老化性、耐臭氧性、抗辐照性、耐高压水蒸汽性,非常好的电绝缘性,适宜作绝缘材料。

2 核电站电缆料的性能

2.1 低烟无卤阻燃性

核电站用电缆的绝缘和护套材料,必须采用低烟、无毒、无腐蚀性的无卤阻燃电缆料,如热塑阻燃无卤素或交联阻燃无卤素材料,才能满足特殊的核安全要求。无卤电缆在发生火灾时,燃烧释放的烟雾量很低,不带毒性及腐蚀性,其阻燃成分可有效发挥阻燃作用,不会使电缆成为火焰蔓延的通道。无卤阻燃电缆料的主要技术特性有:

- (1)核电站用电缆烟的总累积量 $D_m < 150$;
- (2)无毒性及腐蚀性。即电缆燃烧不析出 HCl 和 CO ;
- (3)具有阻燃性。聚合物的阻燃性通常用氧指数法来评定,一般氧指数(OI) ≥ 28 。

2.2 耐环境性

核电站电缆用材料必须具有在期工作环境下的耐环境性,即耐热性、耐辐照性、耐 LOCA 性。

(1)耐热性由于核电站电缆常在高温环境下工作,因此需要它们具有长期耐热使用性能,要选用耐热性满足要求的聚合物,并能让电缆具有四十年以上的使用寿命;

(2)耐辐照性(缓和环境、严酷环境)核电站用电缆受到大量射线时,会使绝缘和护套材料变脆,机械性能变差。因此,作为核电站电缆用的绝缘和护套材料,必须具有优良的耐辐照性。各种不同的高聚物,其耐辐照性能不同。人们通常在高聚物里添加抗辐照剂,改进其耐辐照性能;

(3)耐 LOCA 性在核电站里,通常将冷却剂损失事故(Loss of Cooling Accident,缩写为 LOCA)和高能管破裂事故(High Energy line Break,缩写为 HELB)统称 LOCA。在发生 LOCA/HELB 时,电缆会受到高温高压蒸汽的冲击和腐蚀性化学药剂的作用,并且要受到比正常运行情况下更高射线辐射。因此,核电站电缆应具有耐 LOCA 性。

3 核电站电缆料的生产方法

核电站电缆料通常采用挤出、注塑和模压三种主要的生产方法。其工艺流程如图 1 所示。在图中可以看出无论是哪种生产方法原料最初的加工基本相同,都需要干燥、初混,然后依据生产核电站电缆料的种类和原料的不同而有所区别。

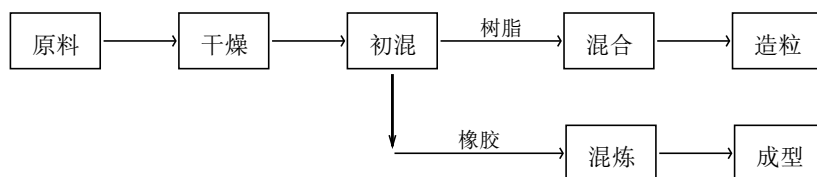


图 1 核电站电缆料生产工艺流程图

Figure 1 Technological flowsheet of nuclear power cables materials preparation

3.1 挤出法制备核电站电缆料

热塑性电缆料的生产方法主要是挤出法。挤出设备可用于混合,也可用于造粒。挤出工艺主要包括

挤出温度及螺杆转速的设置。随配方体系的不同的电缆料对应的挤出温度也有所不同。同一种电缆料在不同的挤出设备上挤出温度也不同,主要随挤出机螺杆结构不同而相异^[9]。另外,挤出机机头的选择也对电缆料有很大影响。例如,阻燃聚烯烃电缆料与非阻燃聚烯烃电缆料不同之处在于前者含有阻燃剂填充,其中低烟无卤阻燃电缆料填充量甚至高达 150phr 以上,这就导致了其在熔融状态下强度、拉伸比、熔体粘度与非阻燃聚烯烃电缆料存在较大差异,从而要求挤出时模具的选配也有所不同。一般地说,阻燃聚烯烃电缆料均适用于挤压式(多用绝缘挤出)、半挤管式及挤管式模具(多用护套挤出)。使用挤压式时,因聚烯烃电缆料熔体粘度大使得机头压力增加,挤出制品压得较密实,导致离模时会有所膨胀,可选用模套内径尺寸比成品的标称值经小 5% 左右;使用半挤管式及挤管式模具时,必须考虑到电缆料的拉伸比。

3.2 注射法制备核电站电缆料

注塑经常用于批量生产,在注塑过程中,泵送系统在全封闭状态下将不同的组分直接泵入混合机内进行均化,然后泵入模腔中。在高温下,电缆料在模腔中快速实现模塑和固化,注射仅需 3~10s,模塑和固化则需要 10~90s 或更长的时间才能完成,具体根据注射重量和部件的最终厚度而定。注塑的整个流程采用封闭式,可大幅度减少污染。而且由于采用一步式自动流程,可保证部件质量连续一致,减少差异现象或人为因素。同时可减少材料准备所需的人力,降低注射压力,加快周期速度,实现系统全自动。

3.3 模压法制备核电站电缆料

模压法需在高混机或双辊开炼机中进行预混(初混),而后在双辊开炼机上混炼成型^[10],此方法必须在低温下进行,因此,运行周期更长,消耗较多人力。

模压通常是在平板固化机上完成,按一定的规格下料后置于压制模具中,合模后在液压机上按规定的工艺条件压制,在加热和加压的条件下,此时电缆料呈现塑性流动充满型腔,在经过一定的持续加热时间后完成固化的成型方法^[11,12]。

由于挤出法生产工艺简单,便于操作。所以目前国内外生产核电站电缆料的主要方法是挤出法。

4 研究现状

4.1 国内核电站电缆料研究现状

核电站电缆主要采用聚乙炔作主料。例如,上海至正道化高分子材料有限公司^[13]采用乙烯-乙酸乙酯共聚物制备的核电站 1E 级电缆材料,该电缆料具有较好的机械及加工性能、耐高温、燃烧时不易滴落等的优点。无锡市沪安电线电缆有限公司^[14]利用乙烯-乙酸乙酯共聚物 40%~85%,乙丙胶和硅橡胶 15%~60%,研制成一种硅烷交联聚烯烃电缆料,该技术使用温度可达-70~125℃,尤其是耐低温性能得到较大改善,可以承受最低-70℃的低温,耐热等级也由 90℃提高到 125℃,在电缆承载能力或负载相同情况下,延长了使用寿命,电缆料可用于 10kV 及以下电缆作绝缘护套,特别适用于移动式电缆或柔软连接系统。王乐^[15]采用乙烯-乙酸乙酯共聚物(EVA)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、有机硅(ZD)、氢氧化铝(ATH)、氢氧化镁(MH)、有机硅粉,EVA 与 LLDPE 按比例混合作为基体树脂,ATH 与 MH 按比例混合作为复合阻燃剂,并用钛酸酯偶联剂进行表面处理。得到多相复合体系无卤阻燃电缆护套料具有优异的力学性能和阻燃性。

此外,计初喜^[16]对一种全新的工程塑料聚醚酰亚胺进行了研究,聚醚酰亚胺是一种全新的工程塑料,可广泛应用于航海、军事、铁路、隧道等各领域的电缆,它所具有的无卤、无毒、阻燃、耐腐蚀、优良的耐辐射性能,更适用核电站环境,是一种理想的 1E 级 K1 类电缆的绝缘和护套。上海亚龙工业有限公司已对该材料进行了初步的试用,进一步说明该材料易加工、性能好。

耐辐照是核电站电缆的一项重要指标。在这方面进行了大量研究。如上海电缆研究所的孙建生等^[17]采用了 3 种核电站电缆料进行了辐照老化试验,得到出材料的断裂伸长率、抗张强度、硬度、体积电阻率等与辐照剂量的变化关系,并且还研究了不同辐照类型射线对材料老化的影响,为正确选择核电站电缆料提供了依据。上海交通大学金天雄等^[18]也研究了 γ 辐照交联聚乙烯绝缘电缆水树行为。在研究

中发现在 $0\sim 3000\text{kGy}$ 的 7 辐照剂量范围内,随着辐照剂量的增加。交联聚乙烯绝缘的凝胶含量增加,羰基指数值增加,超过 1500kGy 的辐照剂量时。凝胶含量增加和羰基指数保持基本不变或再次降低。随着辐照剂量增加到 2000kGy ,水树枝长度增加,水树数量(水树密度)也增加。另外,与热老化相比较,交联聚乙烯绝缘在 7 辐照作用后生长的水树形状差异性较大。

另外,专家们在对核电站用绝缘和阻燃电缆料也进行了研究的同时,也解决了现有核电站电缆制造工艺复杂、成本较高,且耐长期热老化、拉伸强度等方面性能较差的问题^[19,20]。吴道虎^[21]采用氯磺化聚乙烯作主体骨架材料,并用一定量的乙丙橡胶,用过氧化物作硫化剂,HVA-2 和 TMTP 作助硫化剂,氢氧化铝作阻燃剂,硬脂酸锌作表面处理剂,对煅烧陶土和 LEE 白滑粉表面进行处理,研制的电缆护套料应用于电缆时可满足核电站的使用要求和 IEC502 的性能要求。王巧娥等^[22]研究了用三元乙丙橡胶,苯基硅橡胶,表面处理过的氢氧化镁阻燃剂和其它配合剂进行了正交试验研究,确定了耐辐照无卤低烟阻燃绝缘材料的配方,该绝缘材料具有高阻燃性能、抗辐照性能,同时具有良好的机械性能和电绝缘性能。李月霞^[23]采用低烟无卤阻燃聚烯烃,氢氧化铝、氢氧化镁和硼酸锌作阻燃剂,通过异向高速组合式双阶双螺杆造粒系统,然后通过共混无机阻燃体系进行熔融挤出造粒,制备出的低烟无卤阻燃电缆料,在着火后不延燃、低烟无卤、无毒、无腐蚀等特性,特别适合于核电站、地下铁道、隧道、高层建筑以及广播电视台等场合。

由于核电站电缆对无卤、低烟、低毒等技术性要求十分严格,我国目前仅能生产制造核岛外围用电线电缆,其余目前大多只能依赖进口。没有技术根基的生产是国内企业一直只能生产安全壳以外的电线电缆的原因,且产品质量完全达到标准的也只有三四家企业。而核电电缆要求达到 IE 级 K1 类电缆,目前中国国内无厂家能达到该标准。

4.2 国外核电站电缆料研究现状

目前,国际上从 1kV 低压电缆、 $6\sim 35\text{kV}$ 中低压电缆至 110kV 高压电缆都倾向于用交联聚乙烯(XLPE)绝缘电缆料^[24]。其中 XLPE 生产技术主要分三大类:辐射交联主要生产电气装备用电缆;硅烷交联用硅烷作为交联剂,在催化剂作用下使 PE 交联;化学交联以低密度聚乙烯(LDPE)为基料,有机过氧化物为交联剂,适合于高温、高压、高频等条件使用的线缆,可制造 $6\sim 35\text{kV}$ 、 $35\sim 110\text{kV}$ 中高压电缆、航空电缆、控制电缆,其生产技术主要有美国 GE 公司^[25]发明并推广应用。

Belkina Ljudmila Ivanovna^[26]采用氟橡胶、低分子量的粘性树脂、交联剂、云母粒子和无机填料,制成的绝缘电缆料具有高的耐电晕性能,优良的弹性,耐热性能和阻燃性能。

上世纪 80 年代初,国外就已研制了低烟无卤阻燃电缆料。到 80 年代后期,已经开发了第二代电线电缆用无卤阻燃电缆料。同第一代产品相比,第二代无卤阻燃电缆料除了在阻燃性能、发烟性、毒性、腐蚀性能、力学性能、电性能上有所改进外,其高速挤出性能是一大特征。日本每年颁布 50 余件与无卤阻燃电缆料有关的专利^[27]。这些发明大多属于日立电线株式会社、日本联合碳化物公司以及藤仓、住友等电线公司。它试图用不同的方法,解决无卤阻燃电缆料的主要问题,既能克服阻燃性能与其它性能的矛盾,又能对各种性能进行综合平衡。

日本原子能研究设施^[28]研制出了一种可以耐核反应堆中核聚变反应产生的超高温和强辐射的核电站电缆,这种电缆可以在温度超过 1000°C ,辐射量率超过 100MG 的恶劣条件下正常工作,它是由导体外面包覆一层绝缘层而形成,绝缘层主要是由含有 $0.1\%\sim 2.0\%$ 的氧化物 Si-N-O 的纤维织物形成,筛网是由一层由有陶瓷预聚体聚合物处理过的无机绝缘材料形成的。

国外 EPR 已广泛应用在电力电缆、矿用电线、船用电缆、电机引出线和核装置用电线等耐热和高压产品上,使用量约占电缆工业橡胶总用量的 $10\%\sim 15\%$ 。商品化的乙丙橡胶绝缘料和屏蔽料已经相当成熟^[29,30]。

Mosnáček^[31]等研究了交联聚醋酸乙烯酯(EVA)/低密度聚乙烯(LDPE)/金属氢氧化物复合电缆料。以交联聚醋酸乙烯酯和低密度聚乙烯为主料,氢氧化铝和氢氧化镁作阻燃剂。研究发现含有氢氧化镁电缆料的性能多数好于含有氢氧化铝的电缆料的性能,氢氧化铝作阻燃剂用马来酸酐接枝聚乙烯要比

乙烯基硅烷作相容剂的相容性好。

而俄国^[32]电缆工程中的科学和技术发展方向又依据于研究是否有创新。这些研究方法包括中高电压的交联聚乙烯绝缘电缆的发展和组织生产, 阻燃电缆的研究。尤其注重宽带接入系统的光纤电缆行业的发展。

目前国外主要由法国及日本生产核电站电缆, 如法国耐克森公司。耐克森在中国核电电缆占有 80%~90% 的份额。

5 展望

按照国家有关部门的规划, 到 2020 年我国核电投产装机容量将实现 4000 万千瓦的战略目标。这意味着中国核电发展正在“升温”。而核电站电缆是核电站的一个重要电器部件, 其使用场所的条件比较苛刻, 安全方面的要求高, 不仅要具有普通电缆的一般特性, 还要具有低烟、无卤、阻燃等特性, 特定的耐环境性, 如耐辐射性、耐 LOCA (失水事故) 等, 由于我国的核电站电缆料的发展需求与技术支持相脱节, 面对国外的技术封锁和对国外核电站电缆料严重的依赖, 这些进口电缆产品价格昂贵, 耗用了大量外汇, 所以开发核电站用电缆料是一项艰巨而紧迫的任务。

参考文献:

- [1] 王怡瑶, 贺金红. 装备机械, 2009, (4): 2~8.
- [2] Masayuki I. Service Life Prediction of Polymeric Materials. USA: Springer US, 2009, 219~227.
- [3] 刘一舟, 严智, 叶琛, 王晓翔. 压力容器, 2010, 27(7): 31~36.
- [4] 孙欣, 张建耀, 归文武. 塑料科技, 2009, 6(1): 83~86.
- [5] Sleights J E. Fire Technol, 2011, 47(1): 107~147.
- [6] 王福志, 姜松奕, 郑红, 刘晓光. 电线电缆, 2006, (6): 14~18.
- [7] Thomas W. Power Systems, Submarine Power Cables. USA: Springer US, 2009, 9~50.
- [8] 王岩. 电线电缆, 2010, (2): 33~35.
- [9] Milani G, Milani F. Comput Chem Eng, 2008, 32(12): 3198~3212.
- [10] Hwang I. M. Asce J S, M. Asce B F S. J Eng Mech, 2009, 135(1): 62~66.
- [11] Anandakumaran K. IEEE T Dielect El In, 2007, 14(1): 227~237.
- [12] 李子安. 橡塑资源利用, 2009, 24(3): 23~31.
- [13] 上海至正道化高分子材料有限公司. 中国, CN101633758A. 2010~1~27.
- [14] 无锡市沪安电线电缆有限公司. 中国, CN1962741. 2007~05~16.
- [15] 王乐, 徐曼, 谢大荣, 曹晓琰. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(2): 222~226.
- [16] 计初喜. 电线电缆, 2008, (1): 33~35.
- [17] 孙建生, 陆燕红, 曲文波, 刘旌平, 徐晓峰. 电线电缆, 2010, (1): 26~28.
- [18] 金天雄, 黄兴溢, 马芝森, 江平开, 玄胜日. 绝缘材料, 2008, 41(6): 50~53.
- [19] 周才辉. 中国, CN101456992A. 2009~6~17.
- [20] 江苏上上电缆集团有限公司. 中国, CN100403454. 2007~3~04.
- [21] Wu D H, Abort M. 合成橡胶工业, 1997, 20(5): 317.
- [22] 王巧娥, 郭文利, 庞玉春, 房权生, 梁彤祥. 橡胶工业. 2010, 57(3): 169~173.
- [23] 李月霞. 中国, CN101735635A. 2010~06~16.
- [24] Takeshi G, Makoto Y, Masatoshi S. Elect Eng Japan, 2008, 164(2): 18~24.
- [25] Yukinobu M. T El El Eng, 2007, 2(5): 531~535.
- [26] Belkina Ljudmila Ivanovna. Swiss, CH19740014558. 1978~10~30.
- [27] Gordeev V N, Shimanovskaya M A. Inter Appl Mech, 2006, 42(5): 560~567.
- [28] Japan atom energy res inst. Japan, JP04183677. 1992~7~10.
- [29] Naskar K, Mohanty S, Nando G B. J Appl Polym Sci, 2007, 104(5): 2839~2848.
- [30] Brent F, Dennis P. J Appl Polym Sci, 2009, 111(1): 482~507.
- [31] Mosnáček J, Basfar A A, Shukri T M, Bahattab M. Polym Bull, 2010, 64(6): 569~580.
- [32] Meshchanov G I, Peshkov I B. Russ El Eng, 2010, 81(1): 1~8.

Preparation Technology and Recent Process of Nuclear Power Cable Materials

WU Wei-li^{*}, TIAN Lei

(College of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

Abstract: The energy shortage has become a global question, so the use of nuclear power has become an important way to solve energy shortage. The nuclear power development has brought the broad development space for the nuclear power station electric cable material. The study, development and application of the nuclear power cable material is of vital significance for China nuclear power. The classification, performance, preparation methods and research status at home and abroad on the nuclear power cable materials, were reviewed in this paper. In addition, the development trend of nuclear power cable materials was previewed.

Key words: Nuclear power cable materials; Research status; Preparation; Progress