http://pmse.scu.edu.cn

核电站凝汽器喉部橡胶膨胀节的性能评价与使用寿命预测

李开盈[1]，尹开锯[2]，赵宇翔[2]，王玉彬[1]，刘德军[3]，邱 波[1]，傅仁浦[1]
(1. 中核运维技术有限公司，浙江 杭州 311200；2. 中国核动力研究设计院，四川 成都 610041；3. 中核核电运行管理有限公司，浙江 嘉兴 314300)

摘要：核电站凝汽器喉部橡胶膨胀节对核电机组的稳定运行至关重要，但目前缺乏有效的性能评价方法，影响了橡胶膨胀节的选型与应用。文中根据橡胶膨胀节的实际使用环境，提出采用化学结构分析、微观形貌观测、力学性能测试、横向偏移量检测、耐腐蚀和冲蚀磨损性能测试、热空气与臭氧老化性能测试等方法来评价橡胶膨胀节的结构与性能；基于断裂伸长率在空气中的变化趋势与温度的关系预测橡胶膨胀节的使用寿命，并采用以上方法研究了某核电站橡胶膨胀节的结构与性能特征、使用寿命。该评价体系能较全面地反映橡胶膨胀节的应用特性，所研究的橡胶膨胀节硬度适中，纤维帘布层强度、层间黏结强度、压缩性能、横向偏移性能、耐腐蚀和耐低温性能良好，但拉伸强度和断裂伸长率与纯氯丁橡胶相比仍有待提高。该橡胶膨胀节的疲劳寿命与最大应变密切相关，耐热(臭氧)老化性能良好，在常温(约25 ℃)和工况温度(约40 ℃)下的使用寿命分别约为32.6年和8.1年。

关键词：橡胶膨胀节；老化性能；使用寿命
中图分类号：TM623 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)11-0127-10

凝汽器喉部橡胶膨胀节(下文简称橡胶膨胀节)是核电关键设备中极其重要的部件，主要由提供密封、弹性变形功能的橡胶主体和提供强度支撑的中间纤维帘布层组成，主要功能为补偿低压缸和凝汽器在不同温度下热膨胀产生的横向与纵向相对位移，同时保证凝汽器与低压缸排汽口连接的密封性，因此直接关系到机组的稳定运行。其具体工况为：橡胶膨胀节安装于汽轮机低压缸底部排汽口与凝汽器喉部之间，表面安装有防冲刷板，凝汽器接收低压缸的排汽，内部为负压，喉部平均温度约40 ℃。机组运行时，在凝汽器内高温、负压和振动等复杂工况环境下，橡胶膨胀节容易出现降级、硬化、开裂等失效问题，可能造成真空破坏甚至机组停机。例如，某电厂在大修期间检查发现凝汽器喉部橡胶膨胀节在服役一段时间后存在多处鼓包与开裂现象，影响到机组的稳定运行。然而，目前关于橡胶膨胀节的研究报道甚少，仅有涉及其橡胶层胶种适用场景的笼统介绍(如三元乙丙橡胶适用于输送热水、酸、碱等介质，而丁腈橡胶适用于输送油类介质)，其余多数研究则局限于单一横向冲击特性测试[1]、无损检测方法建立[2]、老化失效原因分析[3,4]，以及维修工艺方法探讨[5]，缺乏专门针对核电橡胶膨胀节的全面准确的性能评价方法(尤其是缺乏使用寿命预测)，从而影响到电厂对橡胶膨胀节的应用与评价。因此，有必要建立系统评价橡胶膨胀节结构和性能的方法，预测其在实际使用工况环境下的服役寿命，从而为电厂合理选择和使用橡胶膨胀节提供可靠的实验数据支撑和理论指导。

基于上述背景，本文考虑到橡胶膨胀节在电厂的实际服役环境，提出了采用化学结构分析、微观形貌表征、力学性能测试、耐低温性能测试、横向偏移量检测、耐腐蚀和冲蚀磨损性能测试、老化性能测试等方法来评价橡胶膨胀节的结构与性能，并根据试样在不同温度的热空气老化后断裂伸长率的变化规律预测了橡胶膨胀节在工况条件下的使用寿命。以上述研究方法为前提，对某电厂全新橡胶膨胀节进

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0212
收稿日期：2023-12-13
通讯联系人：尹开锯，主要从事反应堆燃料及材料研究，E-mail: yinkj1975@163.com

行取样，开展了橡胶膨胀节的结构和性能评价工作，且尤为注重其应用特性的分析和评价。该研究工作建立了一套较完善的橡胶膨胀节结构和性能评价与使用寿命预测方法，可帮助电厂全面了解橡胶膨胀节的微观结构和性能，深入掌握其老化失效的规律和特点，预测橡胶膨胀节的可靠服役周期，为电厂安全稳定运行提供保障。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

橡胶膨胀节：由某电厂提供；氯甲烷和溴化钾：分析纯，购自上海某公司。

1.2 试样制备

如Fig.1所示，橡胶膨胀节由内外层橡胶与中间纤维帘布层组成，且其端部有加固用缆绳。在试样准备阶段，将全新橡胶膨胀节在120 ℃烘箱中干燥24 h，之后取不同部位制成标准测试样条。

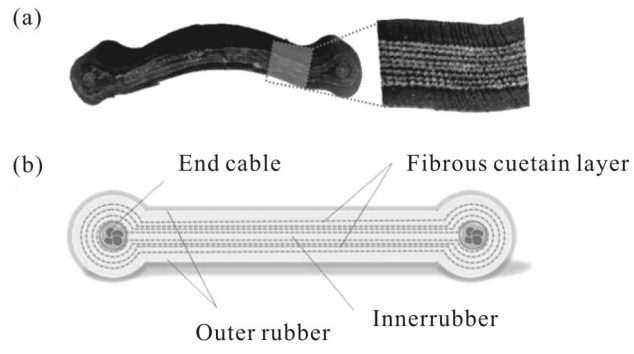


Fig. 1 (a) Physical and (b) structural diagrams of the cross-section of rubber expansion joint

1.3 测试与表征

1.3.1 红外光谱分析：根据国标GB/T 7761-2017《橡胶鉴定红外光谱法》，先净化并干燥样品，依照ISO 1407标准用氯甲烷抽提4 h；然后，利用火焰热解技术迅速热解样本，将热解产物夹在溴化钾压片中，采用傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR，Thermo Nicolet 670，美国）进行分析。分辨率为4 cm^{-1}，扫描次数为每分钟32次，波数测量范围为400~4000 cm^{-1}。

1.3.2 扫描电子显微镜表征：采用扫描电子显微镜（SEM，JSM-5900LV，日本）测试真空喷金处理后的待测样品，加速电压为15 kV；样品的EDS图由Oxford Inca EDS detector附件获得。

1.3.3 力学性能测试：依据国标GB/T528-2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》和国标GB/T532-2008《硫化橡胶或热塑性橡胶与织物粘合强度的测定》，测试橡胶膨胀节的力学性能，包括内外层橡胶的拉伸强度和断裂伸长率、纤维帘布的拉伸强度及剥离强度。在室温下，设置万能试验机（Instron 5567，美国）夹具标距为20 mm，加载速率为10 mm/min，每个样品至少测5次。按照国标GB/T531.1-2008《硫化橡胶或热塑性橡胶压入硬度试验方法第1部分：邵氏硬度计法(邵尔硬度)》测试橡胶膨胀节的邵尔A型硬度，每个试样至少测3次。参照国标GB/T 7759.1-2015《硫化橡胶或热塑性橡胶压缩永久变形的测定》测试橡胶膨胀节的压缩性能，压缩率为25%±2%，常温压缩时间为168 h，压缩后恢复时间为30 min。

1.3.4 耐低温性能测试：橡胶膨胀节的低温脆性参照国标GB/T1682-2014《硫化橡胶低温脆性的测定(单试样法)》进行测试。测试时，先冷冻试样3 min，之后快速冲击试样，待试样冷却30 s后，擦干试样表面残液并将试样按照冲击方向弯曲成180°，观察试样情况。

1.3.5 横向偏移量测试：橡胶膨胀节的横向偏移量测定在冷压机上进行。对试样施加垂直方向的载荷，并使用千分尺测量变形量，记录试样在突发弯曲变形时的上下表面偏移距离。

1.3.6 耐腐蚀和冲蚀磨损测试：耐腐蚀测试时，将试样浸泡于60 ℃水浴中特定时间，然后在160 ℃干燥24 h，分析其质量变化。冲蚀磨损测试按照美国材料试验协会标准ASTM G76-95进行，设置喷砂试验压力为0.5 MPa，喷砂口与橡胶表面的距离为50 mm，冲蚀周期为22 h，将石英砂（直径为0.2~0.5 mm）喷射（喷射角度分别为30°，45°，75°和90°）至试样表面，每冲蚀8 h更换石英砂。测试后，试样经清洗、烘干、称量后，按照式(1)计算冲蚀磨损率（ε）

$$\varepsilon = \frac{\Delta m}{S \times T} \tag{1}$$

式中：Δm——试样的质量损失，g；S——试样的被冲蚀面积，cm^2；T——冲蚀时间，h。此外，采用SEM表征喷砂一定时间后冲蚀试样的表面形貌。

1.3.7 老化性能分析：橡胶膨胀节的疲劳寿命依据国标GB/T 1688-2008《硫化橡胶伸张疲劳的测定》进

行测试。测试时,温度为25 ℃,循环频率为5 Hz,最大应变分别为50%,75%,100%,150%,200%,250%和300%。

橡胶膨胀节的热空气老化试验参照国标GB/T 3512-2014《硫化橡胶或热塑性橡胶热空气加速老化和耐热试验》进行。老化温度为70 ℃,老化时间为96 h。通过测试试样老化前后的拉伸强度和断裂伸长率计算抗张积计老化系数(试样老化后的拉伸强度和断裂伸长率乘积/试样老化前的拉伸强度和断裂伸长率乘积)。

橡胶膨胀节的臭氧老化性能测试按照GB/T 7762-2014《硫化橡胶或热塑性橡胶耐臭氧龟裂静态拉伸试验》进行。选取3组试样,将试样拉伸20%,置于40 ℃的臭氧老化箱中,臭氧浓度为50×10^{-8}(体积分数),分别老化72 h,120 h和168 h,之后利用体视显微镜观察试样的臭氧老化状态。

1.3.8 *寿命预测*:通过加速热氧老化试验对橡胶膨胀节的寿命进行评价(以断裂伸长率为老化评价指标),选取3组试样,依据国标GB/T 3512-2014《硫化橡胶或热塑性橡胶热空气加速老化和耐热试验》进行加速老化试验。设置老化温度分别为60 ℃,80 ℃,100 ℃和120 ℃,老化时间分别为1 d,3 d,7 d,15 d和30 d。测试老化后样品的断裂伸长率,建立断裂伸长率与老化时间的关系图,进而采用Arrhenius公式推算使用温度下试样的服役寿命。

2　结果与讨论

2.1　化学结构分析

橡胶膨胀节的橡胶层通常为天然橡胶或合成橡胶(如氯丁橡胶、丁腈橡胶、三元乙丙橡胶等),可根据使用环境定制,内外层可为异种胶。由不同胶种制备的橡胶膨胀节性能差异较大,如三元乙丙橡胶适用于热水、酸、碱等介质的输送,丁腈橡胶则适用于油类介质的输送。因此,橡胶膨胀节的胶种对其性能分析非常重要,故需借助红外光谱与扫描电镜辨识其内外层胶种。

橡胶膨胀节内外层橡胶的热裂解产物红外光谱图如Fig.2所示。746 cm^{-1},815 cm^{-1}和877 cm^{-1}处为C—Cl键的吸收峰,其中,746 cm^{-1}和815 cm^{-1}处吸收峰的强度相当,与之相比,877 cm^{-1}处吸收峰的强度略弱,这3个吸收峰为氯丁橡胶的特征吸收峰,表明橡胶膨胀节内外层主体胶种成分均为氯丁橡胶。

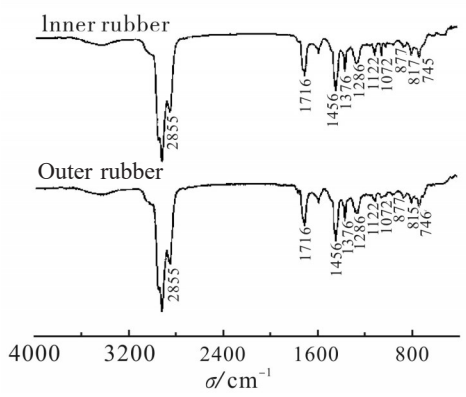


Fig. 2 Thermal cracking infrared spectra of rubber expansion joint

Fig.3为橡胶膨胀节的外层、内层和纤维帘布层的电镜照片及相应的EDS能谱。可以发现,橡胶膨胀节的外层、内层元素组成类似,主要元素为C,O和Cl,其中氯元素的出现再次佐证了橡胶膨胀节的主体胶种成分为氯丁橡胶,与前述橡胶膨胀节的热裂解红外光谱分析结论一致。

2.2　力学性能分析

橡胶膨胀节的力学性能对其设备可靠性起着关键作用,其中,适中的硬度和良好的承载能力及弹性恢复性是确保橡胶膨胀节在工况环境下始终处于可靠状态的前提。尤其是,作为强度支撑的纤维帘布层的拉伸强度和层间黏结强度对橡胶膨胀节的整体力学性能有显著影响。因此,对橡胶膨胀节的力学性能进行准确评估非常重要。

2.2.1 *拉伸强度和断裂伸长率*:由Tab.1可知,橡胶

Tab. 1 Tensile strength and elongation at break of rubber expansion joint

Sample	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%
Rubber expansion joint	14.3±1.2	465±41
Outer rubber of rubber expansion joint	7.2±0.8	738±92
Inner rubber of rubber expansion joint	6.9±1.1	863±102

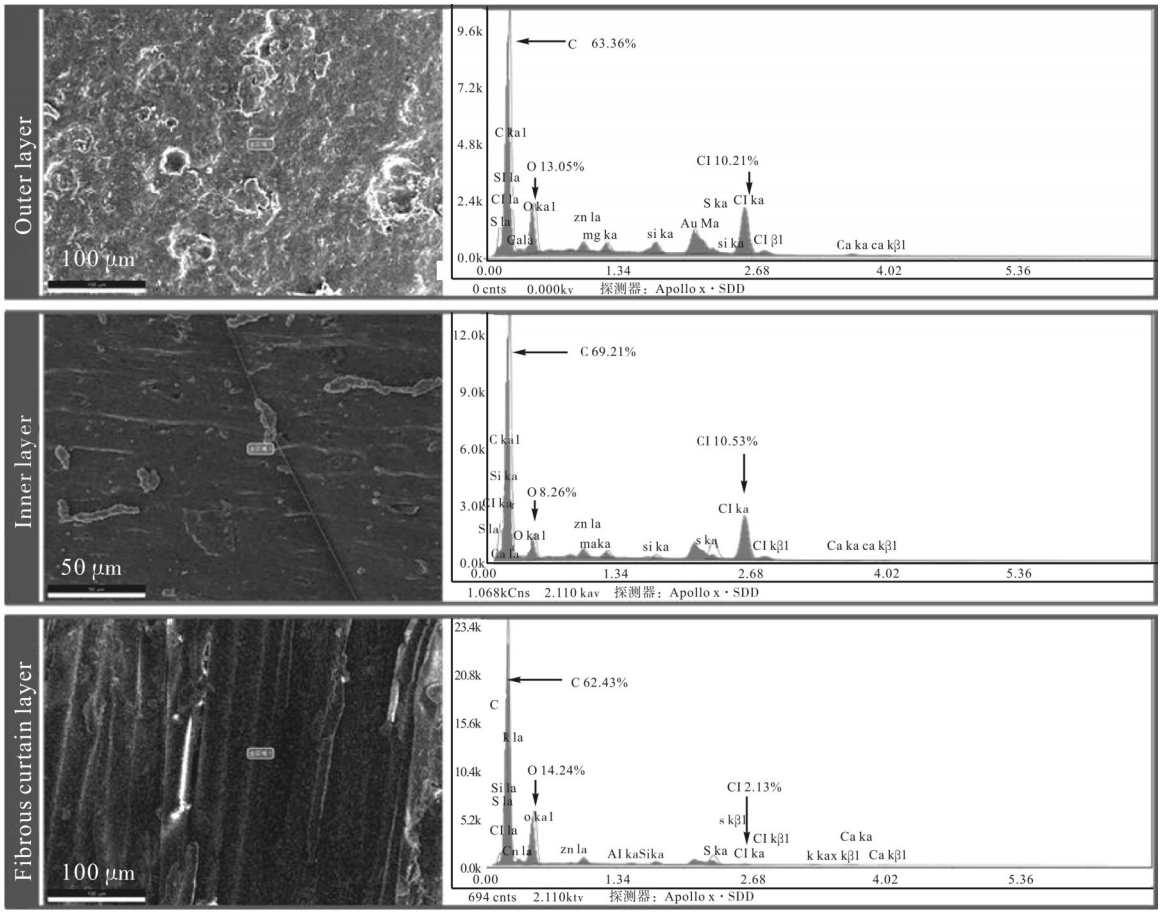


Fig. 3 Microscopic morphology of different parts of rubber expansion joint and their EDS energy spectra

Tab. 2 Tensile strength and interlayer peel strength of rubber expansion joint

Sample	Tensile strength /(N·mm^{-1})	Average interlayer peel strength/(N·mm^{-1})	Minimum interlayer peel strength/(N·mm^{-1})
Fibrous curtain layer	107		
Cover layer (top) and fibrous curtain layer		6.9	5.8
Cover layer (bottom) and fibrous curtain layer		7.5	6.3
Fibrous curtain layers (1-2)		8.1	5.3
Fibrous curtain layers (2-3)		7.6	6.1
Fibrous curtain layers (3-4)		6.8	4.7
Fibrous curtain layers (4-5)		8.2	6.4
Fibrous curtain layers (5-6)		7.3	5.6
Fibrous curtain layers (6-7)		6.5	4.2
Fibrous curtain layers (7-8)		6.8	5.5

膨胀节的拉伸强度检测值为(14.3±1.2) MPa,断裂伸长率为465%±41%。橡胶膨胀节外层和内层橡胶的拉伸强度分别为(7.2±0.8)MPa和(6.9±1.1) MPa,断裂伸长率分别为738%±92%和863%±102%。显然,外层和内层橡胶的力学性能差距不大,但明显低于填充纤维帘布层的橡胶膨胀节的整体拉伸强度。根据文献报道[6],纯氯丁橡胶的拉伸强度为22~30 MPa,断裂伸长率为600%~750%。与纯氯丁橡胶相比,橡胶膨胀节的拉伸强度和断裂伸长率均偏低。

2.2.2 *纤维帘布层的拉伸强度与层间黏结强度*:橡胶膨胀节是由多种功能材料复合而成的制品,其中,纤维帘布层的拉伸强度与层间黏结强度也是影响其力学性能的一项重要指标。由Tab.2可以看出,橡胶膨胀节中纤维帘布层的拉伸强度为107 N/mm,各层间黏结强度平均值≥6.5 N/mm,最低值处于4.2~6.4 N/mm的范围内,表明橡胶膨胀节中纤维帘布层是强度支撑层,各层间黏结强度较为均一,可以协同受力并提供弹性变形功能。

2.2.3 *硬度、压缩性能与允许压缩量*:硬度适中的橡胶膨胀节能够提供合适的弹性和变形能力,确保良好的密封性能,因此,测试橡胶膨胀节的硬度非常必要。依据国标GB/T531.1-2008,测得橡胶膨胀节的硬度为(66±2) A,表明其具有比较适中的硬度。

根据Tobolsky等的"双网络模型"理论[7],硫化橡胶在特定温度下的压缩永久变形与其交联密度及网络的热稳定性有关,交联密度越大,交联网络的热稳定性越好,其压缩永久变形就越小。鉴于橡胶膨胀节的硬度为(66±2) A,设定试样的压缩率为25%±2%,常温压缩时间为168 h,恢复时间为30 min。测试表明,橡胶膨胀节的压缩永久变形率为2.6%,表明其内部交联密度较高,具有较好的压缩性能。此外,压缩量对于密封性能具有重要影响,经测试,橡胶膨胀节的允许压缩量为(47.9±2.3) mm,说明其具有良好的弹性,可以承受一定的压力以保证密封效果。

2.3　低温脆性分析

氯丁橡胶分子具有以1,4-加成反式结构为主导的规则线性结构,含有极性氯原子,内聚力强,使其热运动受到很大限制。此外,氯丁橡胶拉伸变形后很难复原,这是因为拉伸会诱导分子结晶,导致橡胶失去弹性并出现脆折断裂现象。由前述胶种分析已知橡胶膨胀节的主体橡胶成分为氯丁橡胶,那么测试其低温脆性显得尤为重要。经单试样法测试,橡胶膨胀节的脆性温度为−37 ℃,表明其耐低温性能优异。

2.4　横向偏移量分析

当橡胶膨胀节承受一定垂向载荷后,首先会出现压缩变形,周向均匀压实。随着垂向载荷的不断增加,橡胶膨胀节内部的橡胶和上下压板无法达到完全平行的状态,难以维持原有平衡,从而会发生突然的弯曲变形,导致上下表面发生横向偏移。测试表明,橡胶膨胀节的横向偏移量为(9.6±0.5) mm,可有效补偿低压缸和凝汽器在工况条件下的相对位移。

2.5　耐腐蚀和冲蚀磨损性能分析

良好的耐腐蚀和抗冲蚀磨损特性能够延长橡胶膨胀节的使用寿命,减少设备故障次数。因此,耐腐蚀和冲蚀磨损性能分析对评估橡胶膨胀节的可靠性尤为重要。

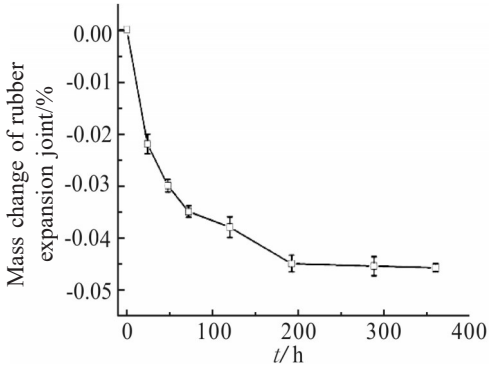


Fig. 4　Variation of mass change rate of rubber expansion joint with immersion time in working medium

在工况环境下,服役于电厂凝汽器喉部的橡胶膨胀节长期与水蒸气接触,可能会被水蒸气渗透而溶胀或被溶出小分子助剂,影响其拉伸强度、断裂伸长率、硬度等性能,故需评估其耐工况介质腐蚀性。如Fig.4所示,经高温水浸泡后,橡胶膨胀节的质量略有下降。在浸泡初期(72 h内),橡胶膨胀节的质量变化率降低显著,但随着浸泡时间的延长(192~360 h),质量变化率降低趋势较为平缓。这是由于橡胶膨胀节内部的交联网状结构仅允许溶胀,不溶解。在浸泡初期,水分子渗透促使橡胶膨胀节内部的线型分子及小分子助剂溶解,质量改变明显;随浸泡时间延长,三维网络限制了水分子深入渗透和扩散,质量变化渐缓。总体而言,橡胶膨胀节的质量变

化率较小，耐工况介质腐蚀性能优良。

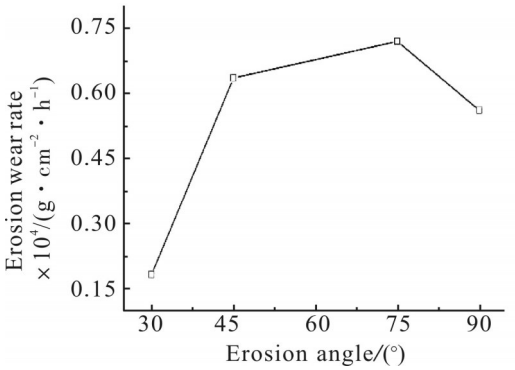


Fig. 5 Variation of erosion wear rate of rubber expansion joint with erosion angle

橡胶膨胀节试样的冲蚀磨损率随冲蚀角度的变化如Fig.5所示。可以发现，冲蚀磨损率随冲蚀角度的增加呈现先增大后减小的趋势。当冲蚀角度为75°时，橡胶膨胀节的冲蚀磨损率最高，为0.72×10^{-4} g/(cm²·h)。进一步通过扫描电镜分析了4个冲蚀角度对橡胶膨胀节表面形貌的影响(Fig.6)。冲蚀角度为30°时，内部硬质填料的投影效应使得橡胶基质获得一定保护，橡胶膨胀节表面磨损轻微；而冲蚀角度为45°时，橡胶膨胀节表面显现出定向犁沟与切削渠，石英砂切削和犁削作用显著。冲蚀角度为75°时，除了犁沟和切削渠之外，橡胶膨胀节表面还出现了变形坑及少量坑唇；而冲蚀角度为90°时，橡胶膨胀节表面遍布不同尺寸的凿坑。这些现象的根源在于石英砂冲击力的分解，随冲蚀角度增大，垂直作用力增强，导致橡胶膨胀节表面损伤加剧。当水平切削力与垂直冲击力协同作用达到一定程度时，橡胶膨胀节遭受严重冲蚀磨损，形成犁沟、切削渠与凿坑。总体而言，橡胶膨胀节的冲蚀磨损主要归因于基质相的磨损和硬质相的断裂，冲蚀角度对磨损程

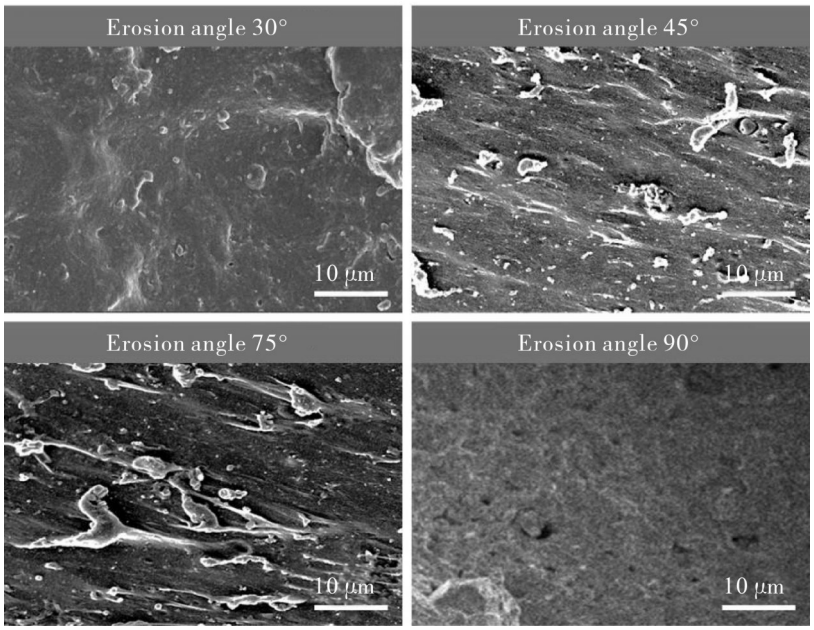


Fig. 6 Surface erosion wear pattern of rubber expansion joint at different erosion angles

度具有决定性影响。

2.6 老化性能分析

2.6.1 *疲劳寿命*：对于电厂应用的橡胶膨胀节而言，耐疲劳性能分析可以直观预测其在循环载荷下的寿命。橡胶膨胀节的疲劳寿命测试结果如Fig.7所示。其疲劳寿命与最大应变有很强的关联性，随着最大应变由50%增大到300%，疲劳极限急剧下降，循环周期由10^6降低至10^3。

2.6.2 *热空气及臭氧老化性能*：在实际应用中，橡胶膨胀节会接触到各种环境因素，其中热空气和臭氧是常见的老化因素。因此，对橡胶膨胀节进行热空气及臭氧老化性能分析对评估橡胶膨胀节的可靠性具有重要意义。

一般而言，氯丁橡胶因含连接氯原子的双键而分子链活性低，耐热老化性能优于天然橡胶和丁苯橡胶[8]。然而，即使如此，受氧化影响，沿链产生的游

离烷基/过氧自由基会通过加成与双键发生反应[9]，使得体系交联密度增大[10]，导致氯丁橡胶制品出现长期硬化和变脆现象[11]。研究表明，橡胶膨胀节的长期相对耐热空气老化系数（70 ℃×96 h）（以抗张积计）为0.98，展现出优异的耐热空气老化性能。

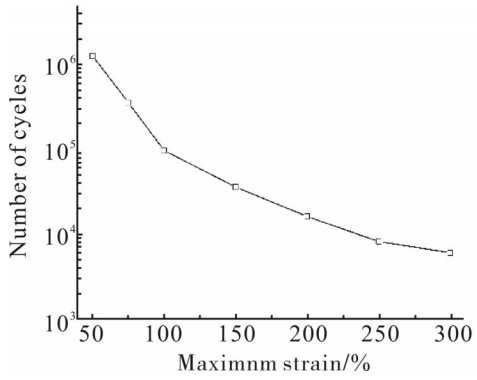


Fig. 7 Trend of fatigue life of rubber expansion joint with maximum strain

Fig.8 为橡胶膨胀节经臭氧老化后的表面状态。臭氧老化72 h后，橡胶膨胀节表面未观察到龟裂现象。臭氧老化120 h后，橡胶膨胀节表面出现轻微龟裂现象，可见少量微裂纹，评级为1a级[12]。臭氧老化168 h后，橡胶膨胀节表面的裂纹密度、宽度与深度均增加，龟裂升至2a级[12]。基于分子断裂理论，在臭氧的攻击下，橡胶表面的不饱和键会生成醛和离子，引发分子链断裂，新的不饱和键暴露，从而导致橡胶的龟裂和断裂。橡胶膨胀节的主体胶种虽为不饱和氯丁橡胶，其不饱和键形成的臭氧化合物易分裂生成酰氯，能与水反应生成非臭氧化物，从而有效延缓龟裂进程[13]。因此，橡胶膨胀节具有良好的耐臭氧老化性能，臭氧老化120 h才出现轻微龟裂。

2.7　微观形貌分析

橡胶膨胀节的微观形貌不仅可以反映其质量（例如，是否存在气泡、裂纹等缺陷），还有利于检测橡胶膨胀节中的异常情况。因此，进行橡胶膨胀节的微观形貌分析可以为电厂设备管理提供参考，助力提高橡胶膨胀节的可靠性。

Fig.9 为橡胶膨胀节外层、内层及纤维帘布层的扫描电镜图。可以发现，橡胶膨胀节外层存在分布均匀的微孔，内层的孔洞缺陷更大且伴有添加剂颗粒。这些孔洞的形成，一方面源自硫化过程中的空气、水分或其他易挥发组分的释放，另一方面，体系薄弱部位成为微小缺陷或组分颗粒的聚集区域。根据橡胶膨胀节的微观形貌，推测外层微孔主要是生产中混合体系产生的气孔，而内层孔洞则是由添加剂与橡胶基体相容性不佳所致。橡胶膨胀节的纤维帘布层中，纤维排列规整，尺寸均匀（约28 μm），但表面覆胶量不足，与橡胶基体的界面黏结性不良，有损橡胶膨胀节整体的力学性能。此外，由前述EDS能

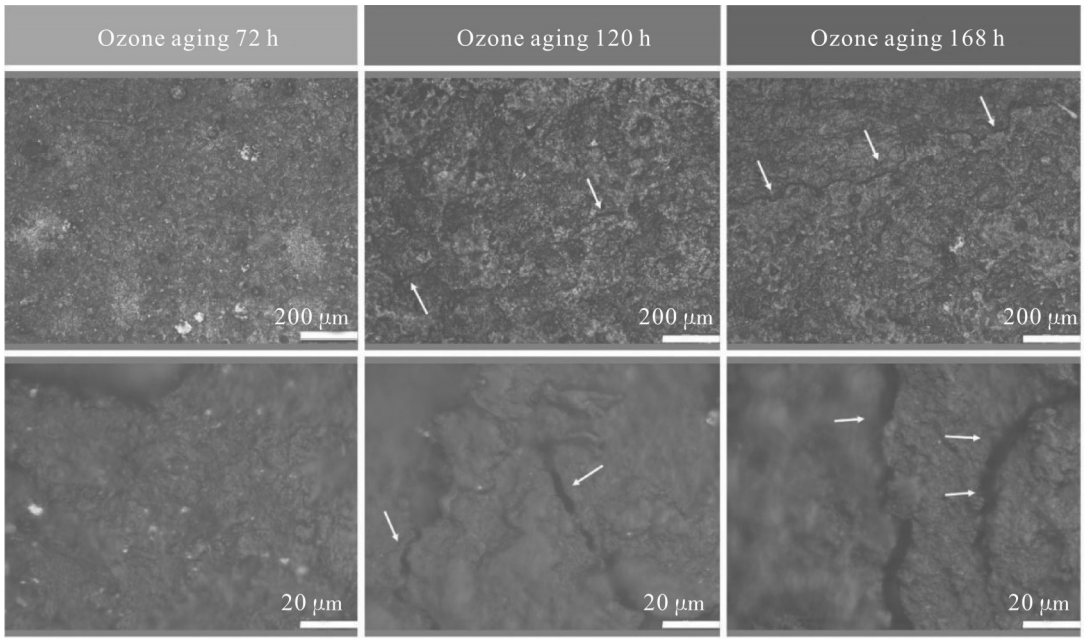


Fig. 8 Surface morphology of rubber expansion joint for different ozone aging time

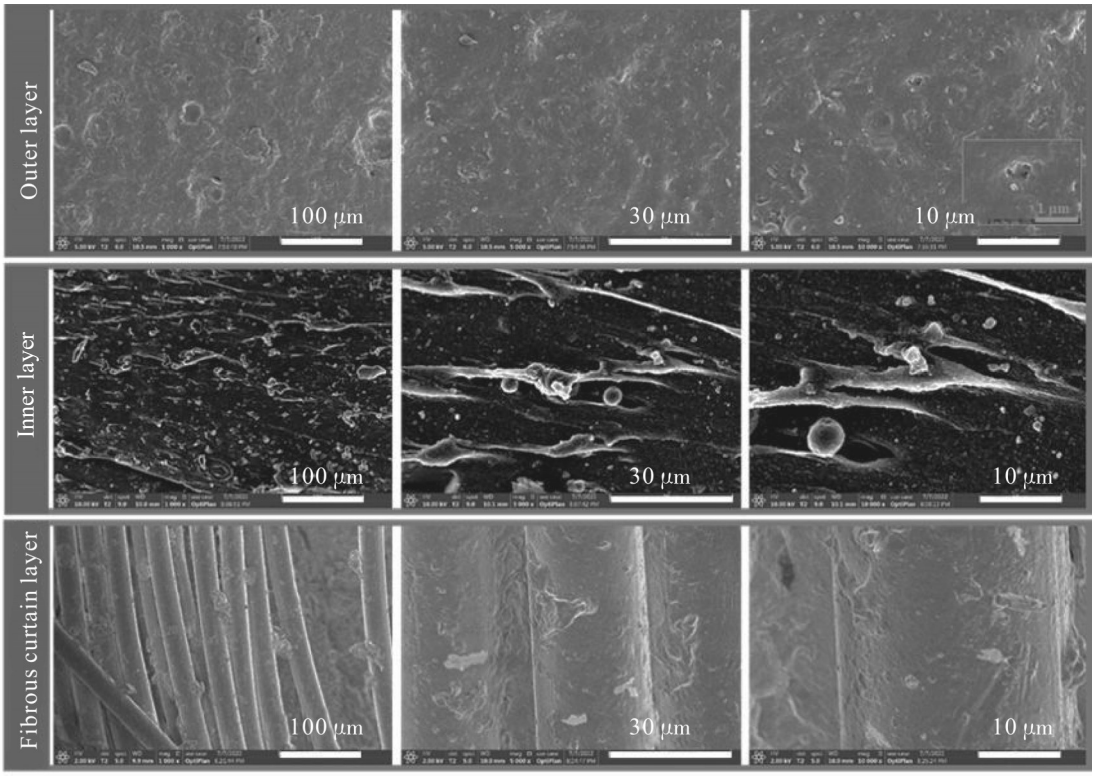


Fig. 9 Microstructure of outer layer, inner layer, and fibrous curtain layer of rubber expansion joint

谱分析结果可知，相较于外层和内层，纤维帘布层的氯元素含量明显下降（下降幅度约为80%），说明纤维帘布层表面无法被氯丁橡胶基体很好地浸润，与SEM图像吻合。由此可见，气孔、缺陷微孔及纤维帘布层与橡胶基体结合不紧密，是造成橡胶膨胀节力学性能逊于纯氯丁橡胶的关键因素。

2.8 寿命预测

橡胶膨胀节的寿命预测有助于优化提高设备可靠性和系统可靠性。通过对橡胶膨胀节寿命进行预测，可以确定其更换或维修的最佳时机，避免因未及时处理而意外泄漏。因此进一步分析橡胶膨胀节在不同老化温度下的老化状态，并采用Arrhenius公式对其寿命进行预测。

材料的老化评价指标众多，选择时应注重可靠性、灵敏性和实用性。鉴于橡胶膨胀节的主体橡胶氯丁橡胶对断裂伸长率比较敏感[14]，故本文选择断裂伸长率作为橡胶膨胀节的老化指标用于寿命预测。如Fig.10所示，橡胶膨胀节在不同温度（60 ℃，80 ℃，100 ℃和120 ℃）空气介质中老化时，其断裂伸长率随老化时间呈指数下降，且老化温度越高，老化速度越快。随老化时间的延长，断裂伸长率的变化速率放缓。通常认为，当橡胶的指标性能降到初始值50%时，不再具有使用价值，故设定试样老化后断裂伸长率为老化前50%的值为临界值。

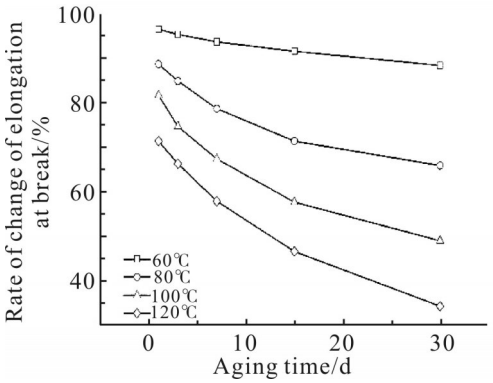


Fig. 10 Trend of elongation at break with aging time of rubber expansion joint when aged in hot air at 60 ℃, 80 ℃, 100 ℃ and 120 ℃

某一温度下，试样的老化特性指标与老化时间的关系符合$Y = b\exp(-kt^a)$，式中：Y为老化特性指标断裂伸长率，%；k为与温度有关的老化速率常数；t为老化时间，d；b和a分别为与温度无关的实验常数和经验常数。通过对Fig.10中的数据进行拟合，得到在特定老化温度下断裂伸长率为初始值50%所需时间。之后，依据Arrhenius方程$k = A\exp(-E_a/RT)$，

并将其取自然对数简化为ln $k=A_1+B/T$ ($A_1=\ln A$, $B=-E_a/R$),对各温度下老化速率常数的自然对数(ln k)进行线性回归,确定特定温度下性能指标随老化时间的变化规律。最终,应用Arrhenius方程描述老化速度常数与温度之间的关系,并取其自然对数为纵坐标,绝对温度的倒数值为横坐标。通过对参数进行拟合计算建立参数关系,以此预测橡胶的使用寿命。所得的ln (365t)与1/T的关系如Fig.11所示,相应的拟合方程如式(2)

$$\ln(365t) = 8665.31*T^{-1}-19.6929 \qquad (2)$$

式中:t——老化时间, y;T——绝对温度,K。

该拟合直线线性相关系数为0.9939,表明数据拟合性良好。将该直线外推到298 K,得到橡胶膨胀节在室温(约25 ℃)的使用寿命约为32.6年。同理,将该直线外推到313 K,得到橡胶膨胀节在工况温度(平均温度约40 ℃)的使用寿命约为8.1年。值得注意的是,用于寿命预测的热空气老化实验是在常压状态下进行的,实际工况环境中存在蒸汽压的影响,因此在温度和蒸汽压力双重耦合作用的影响下,橡胶膨胀节的实际工况使用寿命有可能小于8.1年。

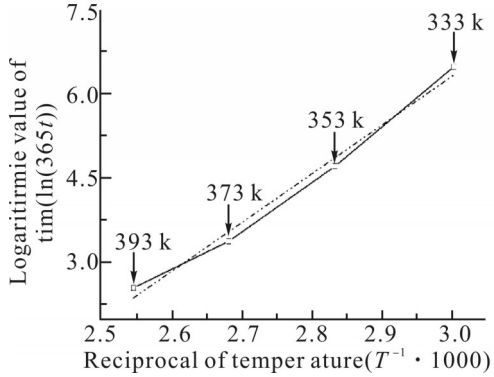


Fig. 11 Correspondence between ln (365t) and 1/T from the fitting of Arrhenius equation

3 结论

针对核电站橡胶膨胀节性能评估难题,本文构建了一套全面的评价体系,包括化学结构、微观形貌、力学性能及老化测试等,并通过实验验证了其准确性。研究表明,所研究橡胶膨胀节的主体胶种为氯丁橡胶,纤维帘布层强度、层间黏结力与压缩性能优异,但受表面气孔、内部微孔及复合不足的影响,拉伸强度与断裂伸长率低于纯氯丁橡胶。橡胶膨胀节具有良好的耐低温性、横向偏移性能和耐腐蚀性,其冲蚀磨损源于橡胶基质磨损与硬质相断裂。此外,橡胶膨胀节的耐热与耐臭氧老化性能良好,老化速率遵循Arrhenius方程。以试样老化后断裂伸长率为老化前50%为临界值,经推算,橡胶膨胀节在常温(约25 ℃)和工况温度(平均温度约40 ℃)下的使用寿命分别约为32.6年和8.1年。本文不仅构建了全面的橡胶膨胀节评价体系,可为核电站合理选择、应用橡胶膨胀节及建立相关标准提供依据,亦对同类材料部件的性能评估与寿命预测提供了重要参考。

参考文献:

[1] Chen Y, Yu W, Zhang Z Y, *et al*. Transverse impact characteristics of a rubber pipe expansion joint[J]. Journal of Mechanical Science and Technology, 2012, 26: 1655-1661.

[2] Little J, Stakenborghs R. A modern approach to condition-based maintenance of reinforced rubber cooling system expansion joints utilizing a microwave non- destructive inspection method[C]. Brussels: Proceedings of the 17th International Conference on Nuclear Engineering, 2009.

[3] 苗学良, 张福海, 王欣, 等. 核电厂用橡胶膨胀节老化开裂的原因 [J]. 腐蚀与防护, 2021, 42(9): 102-110.
Miao X L, Zhang F H, Wang X, *et al*. Causes of aging cracking of rubber expansion joint used for nuclear power plants[J]. Corrosion & Protection, 2021, 42(9): 102-110.

[4] Xie Z, Xu K, Zhang W, *et al*. Failure analysis of the rubber expansion joint of fire water system in a nuclear power plant[C]. Shenyang: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2021.

[5] 郭召生, 刘瑜, 刘超. 橡胶膨胀节缺陷修复方法研究及应用[J]. 设备管理与维修, 2020(9): 77-78.
Guo Z S, Liu Y, Liu C. Research and application of defect repair method for rubber expansion joints [J]. Plant Maintenance Engineering, 2020(9): 77-78.

[6] 张玉龙, 孙敏. 橡胶品种与性能手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.

[7] Andrews R D, Tobolsky A V, Hanson E E. The theory of permanent set at elevated temperatures in natural and synthetic rubber vulcanizates[J]. Journal of Applied Physics, 1946, 17: 352-361.

[8] Karthikeyan S, Rajasimman M, Pragathish V, *et al*. A review on the effect of various nano fillers on the mechanical properties and thermal stability of chloroprene rubber composites[J]. Materials Today: Proceedings, 2022, 68: 2560-2568.

[9] Reid Shelton J. Aging and oxidation of elastomers[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1957, 30: 1251-1290.

[10] Delor F, Lacoste J, Lemaire J, *et al*. Photo- and thermal ageing of polychloroprene: effect of carbon black and crosslinking[J]. Polymer Degradation and Stability, 1996, 53: 361-369.

[11] Bouaziz R, Truffault L, Borisov R, *et al*. Elastic properties of polychloroprene rubbers in tension and compression during ageing[J]. Polymers, 2020, 12: 2354-14.

[12] 孙艳妮, 何宁, 孙钦军, 等. 轮胎动态臭氧老化性能的研究[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2019, 40(4): 91-97.
Sun Y N, He N, Sun Q J, *et al*. Study on dynamic ozone aging performance of tires[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2019, 40(4): 91-97.

[13] 郑志立, 周朋坤, 梅卓民. 制动装置用防护橡胶材料耐臭氧老化研究[J]. 机车车辆工艺, 2021(3): 44-48.
Zheng Z L, Zhou P K, Mei Z M. Research on ozone aging resistance of protective rubber materials for brakes[J]. Locomotive & Rolling Stock Technology, 2021(3): 44-48.

[14] 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使用寿命预测[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(4): 37-39.
Yu C, Wen Q Z, Zhu J H, *et al*. Aging in sea water and in hot air and service life prediction of neoprene [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2011, 27(4): 37-39.

Performance Evaluation and Service Life Prediction of Rubber Expansion Joint at Condenser Throat in Nuclear Power Plant

Kaiying Li[1], Kaiju Yin[2], Yuxiang Zhao[2], Yubin Wang[1], Dejun Liu[3], Bo Qiu[1], Renpu Fu[1]

(*1. CNNP Operation Maintenance Technology Co., Ltd, Hangzhou 311200, China; 2. Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041, China; 3. CNNP Nuclear Power Operation Management Co., Ltd, Jiaxing 314300, China*)

ABSTRACT: Rubber expansion joint at condenser throat is crucial for the stable operation in a nuclear power plant, but its selection and application are constrained by the lack of effective performance evaluation method. This paper proposed a method for evaluating the structure and performance of rubber expansion joint based on its actual operating conditions, including chemical structure analysis, micro- morphology observation, mechanics performance testing, lateral offset detection, corrosion and erosion resistance assessment as well as hot air and ozone aging performance testing, and predicting the service life on the basis of the relationship between the variation of elongation at break in air and temperature. Then the structure and performance as well as the service life of rubber expansion joint in a nuclear power plant were studied with the abovementioned system, which effectively reflects the application characteristics of rubber expansion joint. The investigated rubber expansion joint exhibits moderate hardness and good fibrous curtain layer strength, interlayer bond strength, compression property, lateral offset performance, corrosion resistance and low- temperature resilience. However, the tensile strength and elongation at break need improving compared to those of pure neoprene rubber. The fatigue life of the rubber expansion joint is closely related to the maximum strain and its heat (ozone) aging resistance is good with a service life of around 32.6 years at ambient temperature (around 25 ℃) and 8.1 years at operating temperature (around 40 ℃).

Keywords: rubber expansion joint; aging resistance; service life