

非金属核工程材料

沙仁礼 编著

45
4
00

原子能出版社

序

中国原子能科学研究院沙仁礼同志编著的《非金属材料》是一本好书,内容充实、完整,重点突出,具有较大的实用价值。

本书着重介绍核工程中,特别是核反应堆工程中应用的非金属材料在核辐射作用下的物理、机械、腐蚀性能,并叙述非金属材料的物理、化学、力学、表面等科学特性与粘结性、去污性、交联性、屏蔽性、气密性、绝缘性、渗透性、吸收性等重要性能变化。本书中涉及的非金属材料主要为核工程中广泛使用的,或在高新科技发展中应用前途的塑料、合成树脂、有机涂料、橡胶、陶瓷、耐高温及耐辐射复合材料以及石墨、碳化硅等十分有价值的非金属材料。迄今为止,国内尚未公开出版过同类图书,特别是有关涉及辐射对上述诸材料影响的图书。

核电建设中的各类核反应堆(如压水堆、快中子增殖堆、高温气冷堆以及未来的聚变堆)工程,以及核废物处理、热室和放射性实验室等场所均使用大量多种非金属材料。将这些材料的有关资料、科研成果收集起来,编纂成书,可供生产、设计、科研、技术管理、物资供应等人员及大专院校有关专业人员参考,并对核材料科学的发展也有所益处。

中国原子能科学研究院

研究员

中国核工业总公司

许维钧

研究生部教授

1995.8.14

前 言

核工程材料在核工业发展中起着举足轻重的作用,一种先进的核工艺没有合适的材料就实现不了。一提起核工程材料,往往令人联想到的是锆合金、不锈钢、镍基合金等金属与合金材料。但在整个核燃料循环中,如核燃料开采、提纯、燃料元件生产、裂变反应控制、屏蔽防护、燃料后处理等工艺过程中,非金属核工程材料同样起着举足轻重的作用——虽然有关的研究报导不少,但至今还没有这方面的专著,仅有少量著作的个别章节具有这方面的内容。本书收进了一些重要非金属核工程材料,主要侧重其辐射稳定性,对某些应用广、有发展前景的材料,介绍得更详尽些,以使读者对非金属核工程材料及其在核工业中的地位和作用有概括的了解,力求对从事该领域设计、研究和生产等方面的专业人员和管理人员有所裨益。

本书概述了核工业工艺系统,主要是核燃料循环系统一些重要的非金属核工程材料的性能及其开发应用情况。全书共分3章:1. 讨论聚合物在核辐射作用下的行为及相关材料,塑料、橡胶、有机涂层材料、玻璃钢、离子交换材料的辐照稳定性;2. 介绍核工程用碳及其石墨材料的辐照稳定性;3. 介绍无机氧化

物陶瓷、碳化物、金属卤化物和硅酸盐等材料的辐射稳定性。对上述材料在核工业工艺过程中的应用情况择例作一些说明。

参加编著本书的还有中国原子能科学研究院的朱宝珍同志。

中国原子能科学研究院许维钧教授对全书作了校审工作,深表谢意。

作者 1995.9

目 录

1. 聚合物.....	1
1.1 前言	1
1.2 聚合物的分类	1
1.3 聚合物材料在核工程中的应用	2
1.4 辐射条件下聚合物的性能	4
1.4.1 辐射环境下聚合物中发生的主要过程	5
1.4.2 聚合物的物理机械性能.....	15
1.4.3 聚合物的化学稳定性.....	25
1.4.4 电离辐射作用下的聚合物的物理、化学 性能变化的相关性.....	27
1.4.5 内部状态和环境因素对聚合物材料 辐射稳定性的影响.....	27
1.4.6 聚合物的辐射加热和辐射安全性.....	42
1.4.7 聚合物辐射防护.....	43
1.5 塑料.....	45
1.5.1 塑料在核工程中的应用.....	46
1.5.2 聚乙烯.....	47
1.5.3 聚氯乙烯与过氯乙烯.....	52
1.5.4 聚四氟乙烯、四氟乙烯六氟丙烯 共聚物、聚三氟氯乙烯	53
1.5.5 聚酯树脂.....	54

1.5.6	聚丙烯酸酯·····	56
1.5.7	聚苯乙烯·····	58
1.5.8	环氧树脂塑料·····	59
1.5.9	聚酰胺·····	60
1.5.10	酚醛树脂塑料·····	60
1.5.11	纤维素·····	61
1.5.12	聚酰亚胺·····	62
1.5.13	有机硅树脂·····	63
1.6	橡胶·····	63
1.6.1	橡胶在核工业中的应用·····	65
1.6.2	天然橡胶·····	67
1.6.3	有机硅橡胶·····	68
1.6.4	氟橡胶、四氟乙烯六氟丙烯共聚体橡胶·····	69
1.6.5	丁腈橡胶·····	70
1.6.6	乙丙橡胶·····	71
1.6.7	丁苯橡胶·····	71
1.6.8	丁基橡胶·····	72
1.6.9	氯丁橡胶·····	72
1.7	聚合物防护涂层·····	72
1.7.1	聚合物涂层成分·····	75
1.7.2	聚合物涂层的辐射稳定性·····	76
1.7.3	涂层的化学稳定性·····	80
1.7.4	涂层的耐热性能·····	82
1.7.5	涂层的辐照腐蚀性能·····	84
1.7.6	聚合物防护涂层的去污性能·····	86
1.7.7	聚合物涂层在核工程工艺系统中的应用·····	90

1.7.8	环氧树脂涂层	90
1.7.9	醇酸树脂涂层	91
1.7.10	有机硅树脂涂层	92
1.7.11	呋喃树脂涂层	92
1.7.12	酚醛树脂涂层	93
1.7.13	过氯乙烯涂层	93
1.7.14	硝基漆	94
1.7.15	聚酰胺树脂涂层	94
1.7.16	聚酰亚胺涂层	94
1.7.17	氯磺化聚乙烯	95
1.7.18	沥青树脂耐酸涂层	95
1.7.19	可剥性涂层	95
1.8	玻璃钢	96
1.8.1	玻璃钢在核工业工艺系统中的应用	97
1.8.2	环氧树脂玻璃钢	99
1.8.3	聚酯树脂玻璃钢	100
1.8.4	酚醛树脂玻璃钢	100
1.8.5	有机硅树脂玻璃钢	101
1.8.6	其他玻璃钢品种	101
1.9	离子交换材料	101
1.9.1	离子交换剂的分类	102
1.9.2	离子交换材料在核工业中的应用	105
1.9.3	离子交换剂的辐射稳定性	107
参考文献		122
2.	碳	128
2.1	石墨	130

2.1.1	机械性能	135
2.1.2	导热性	137
2.1.3	导电性	137
2.1.4	化学活性	139
2.1.5	堆石墨尺寸稳定性	139
2.1.6	石墨结晶结构对石墨辐照稳定性的影响 ...	147
2.1.7	变形热处理对石墨辐射稳定性的影响	151
2.1.8	裂解碳体积饱和沉积石墨的辐射稳定性 ...	151
参考文献		165
3.	无机材料	169
3.1	电离辐射对无机绝缘材料的作用	170
3.1.1	无机电介质的电性能	176
3.1.2	无机电介质的导热性能	180
3.1.3	无机电介质的机械性能	181
3.2	无机绝缘材料在核工业中的应用	183
3.3	陶瓷	186
3.3.1	氧化铝	187
3.3.2	氧化铍	189
3.3.3	氧化镁	190
3.3.4	二氧化硅	191
3.3.5	二氧化锆	193
3.3.6	二氧化钛	194
3.3.7	氧化钇	195
3.3.8	二氧化铈、二氧化钆	195
3.3.9	其他氧化物	196
3.4	无机碳化物材料	196

3.4.1	碳化硅	196
3.4.2	碳化铍	197
3.4.3	碳化硼	197
3.4.4	碳化铀	200
3.5	金属卤化物	200
3.5.1	氟化锂	202
3.5.2	溴化锌	202
3.5.3	氯化钠	203
3.6	玻璃	207
3.6.1	铅玻璃	209
3.6.2	钠玻璃	209
3.6.3	硼玻璃	210
3.6.4	锑玻璃	211
3.7	水泥和混凝土	211
参考文献		216

聚合物

1.1 前言

聚合物家族庞大,品种极为复杂。国民经济和社会生活各个领域常见的塑料、橡胶、树脂、防护涂层材料、玻璃钢及相关的复合材料、润滑剂、清洗剂、剂量计等功能材料,动植物机体及其分泌物(蚕丝等)中的蛋白质、多糖纤维素、核糖核酸、油脂等生物聚合物均属于聚合物范畴。除生物聚合物外,它们大多是由人工合成的。聚合物对人类及社会经济的发展起着不可替代的作用。

1.2 聚合物的分类

按不同的要求、机制,聚合物有多种分类方法:

按合成机制,有天然生物聚合物和人工合成的各种聚合物。随着科学技术的发展不断地开发出人工控制的生物聚合物。

按聚合物的功用,分为结构材料及其附属材料和功能材料。各种聚合物及其复合材料的板材、管材、棒材、部件、构件和各种结构配件可归为结构材料及其附属材料。弹性体、离子交换剂、润滑剂、慢化剂、去污剂、剂量计等属功能材料。

按物理化学性质和功能,聚合物可分为塑料、橡胶、树脂、涂层材料、玻璃钢及其他复合材料、粘结剂、润滑剂、去污剂

等。

按聚合物成分,有碳氢化合物、碳水化合物、氮、硫、硅、磷等元素有机聚合物材料。

按聚合物分子结构,有脂肪族聚合物、芳香族聚合物和杂环族聚合物。

按聚合物中高分子材料的热性能,可分为热塑性高分子材料和热固性高分子材料。

此外还可按其他一些原则对聚合物进行分类,目的在于针对不同场合更方便地对聚合物分类归纳和对特定聚合物进行合成、开发及利用。

1.3 聚合物材料在核工程中的应用

聚合物作为材料,在核工程中如同在国民经济其他部门中一样,也得到了广泛的应用。随着核工业的不断发展,聚合物在核工程工艺过程中,在各种核技术系统中所处领域和市场,需求量越来越扩大。核工业的发展对聚合物的数量、品种、质量提出了很多新的要求,包括由核工业特点决定的特殊要求。这些需求促进了聚合物物理、化学和工艺技术的发展。对聚合物,为满足其他部门对其强度、耐热、抗老化、耐蚀性等要求而进行的开发研究所取得的丰硕成果也大大有利于其在核工业中的推广。在核工程中,除少部分设施、设备处于强辐射环境对聚合物材料的应用有其苛刻及特殊要求外,大部分设施、设备对包括聚合物在内的材料的要求(强度、耐热性和环境介质相容性等)和其他工业部门,例如航天、电子、新能源等尖端工业,对材料的要求是相近的。

随着核工业的发展出现了一大批强辐射源,除核电站^[1]外还有很多试验研究用反应堆、加速器、钴(^{60}Co)源、铯(^{137}Cs)源,乏燃料元件等强辐射辐照装置。这些装置除用于核理论、核技术研究(包括用于民用工业项目开发研究)外,也可用于核工程用聚合物的辐照试验、考验、评价,从而为研制新的聚合物提供了有力的研究手段。在核技术用于民用工业项目中,相当大的一部分是和聚合物的辐照改性(辐照聚合、辐照交联、辐射接枝、辐射固化、硫化等)直接相关的。经辐照改性的聚合物产品(高强电缆、薄膜、辐射固化防渗混凝土等)具有优异的性能(强度大、耐热性好、抗污染渗透力强等),可满足工业部门的不同要求。聚合物研究的发展和在核工业中应用的扩展与核工业本身的发展是紧密结合在一起互相促进的。

聚合物在核工程、核技术工艺中的应用主要有:

1) 放射性物质、放射化学生产工艺设备的结构材料及其附属材料各种放射性物质操作室、手套箱、密闭系统壳体、管道、阀门、输液泵、重水、放射性物质、废水、废液的储罐、高纯水净化系统设备材料都使用聚合物作为结构材料及附属材料。

2) 热室、放化实验室、核反应堆、加速器等各种放射性场所地面、壁面、上、下水管沟、废水管沟、电缆、电气管沟覆面、元件储存水池、控制棒储存水池、废水池、通风系统、非放实验室,甚至辅助设施,办公系统都大量使用聚合物覆面材料,在应用中,这类材料耐腐蚀、抗辐照、易施工、易清洗去污、维修简便等,许多铝材、钢材、木材、混凝土等材料无法与它们相比,在很多场合即使不锈钢材料也难以与之竞争。

3) 放射化工生产、核工程设施、设备、建筑场、广泛采用聚合物防护涂层。一个大的核电站需要采用五、六十种防护涂层,以满足不同工艺条件对涂层材料的辐射稳定性、化学稳定性、耐热性、气密性和去污性等的要求。

4) 聚合物器件、部件、零配件等密实、密封器件,各种垫片、充填剂、减振器件如核反应堆安全壳内外通道(气、水、电)密封件等。

5) 耐热、抗辐照电绝缘材料,热屏蔽保护材料如电线电缆,电气仪表探头,电器件。保暖隔热材料,填充料等。

6) 特殊功能材料,聚合物中子慢化剂、吸收剂、辐射防护剂、稳定剂、去污剂、剂量计、离子吸收剂和辐射屏蔽材料、防护用品等。

7) 专用聚合润滑材料、油脂等。

近三十年来,聚合物作为核技术、核工艺原料在核工业中得到广泛的应用。这些聚合物作为原料、中间产品通过辐照聚合、辐射转化、辐射接枝、辐射固化、硫化、辐照交联、辐照降解制得一系列新型材料,新的功能材料(辐射固化浸渍聚合物木材、竹材、混凝土、涂层,润滑剂、记忆功能材料等)以满足国民经济各部门工艺过程对这些材料的特殊要求。

1.4 辐射条件下聚合物的性能

聚合物种类繁多,各类聚合物具有各自的特殊性能、用途和使用范围。例如塑料、橡胶、离子交换剂、防护涂层材料和玻璃钢等聚合物材料它们之间的性能差别、用途的不同都是显而易见的。它们使用的场合,对其性能要求很不相同。当然它

们也有不少共性,作为主要成分之一的聚合物有相似之处,有些高分子聚合物结构甚至完全相同,如氯化橡胶既是一种橡胶品种,又是一种涂层材料粘结剂的主要成分;环氧树脂玻璃钢中的树脂及固化剂又和环氧树脂涂层材料的树脂、固化剂相近或完全相同;有些合成橡胶和塑料性能也相近,既可看成塑料,又可看作橡胶。因此在辐射条件下,高分子结构相似的聚合物,它们性能的变化在很大程度上是一致的。作为它们共性的一些内容,它们主要的物理机械性能、化学性能在辐射条件下的变化情况均在本节内作统一论述。对一些有重要价值的塑料、橡胶、涂层材料、离子交换剂等的特殊性能变化则在它们各自有关章节中予以讨论。

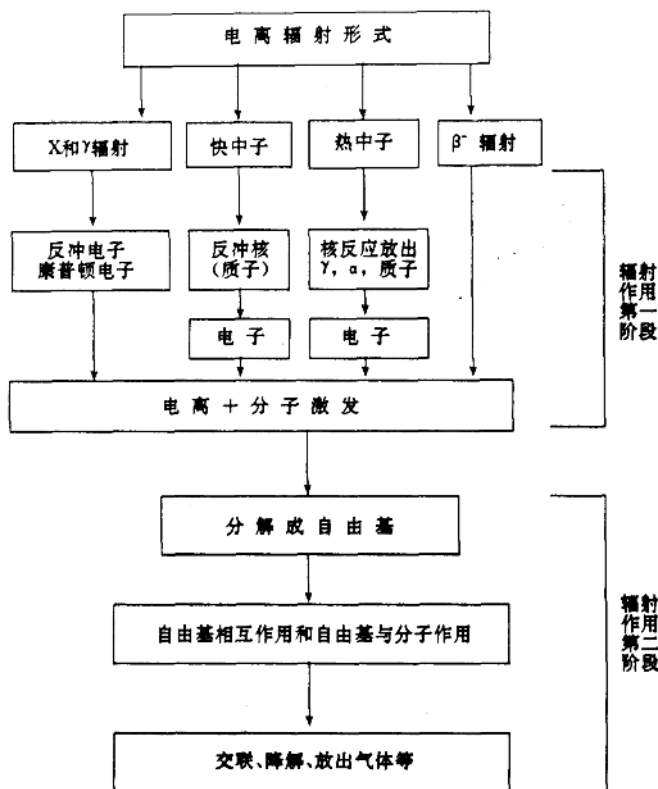
本章主要针对聚合物在辐照条件下的物理机械性能、化学性能等方面的变化进行讨论,常规条件下聚合物的有关性能只在对比时有所涉及。

1.4.1 辐射环境下聚合物中发生的主要过程

在电离辐射作用下,聚合物中发生的过程^[2],分为辐射作用第一阶段和辐射作用第二阶段。其主要过程如下所示:

主要的电离辐射,对聚合物的性能带来显著影响的有以下几种: X 和 γ 辐射,快中子、热中子、 β^- 辐射等, α 辐射和一些重粒子等,由于穿透能力很弱,对受辐照材料内部结构影响甚微,通常不予考虑。

在辐射作用第一阶段,和其他有机物一样,聚合物在电离辐射作用下由于反冲电子,康普顿效应电子,反冲核和核反应放出的 γ 、 α 和质子激发出的电子会引起电离和分子激发。在辐射作用第一阶段,这些过程是在发生辐射作用后极短时间



(约 $10^{-18} \sim 10^{-12}$ s) 内完成的。

第二阶段主要过程为受激发分子的分解。发生复合和新的化合；俘获电子的分子发生分解；质子的传递， $RH^+ + RH \rightarrow R^0 + R_2^+$ ；释放出氢， $RH + H^0 \rightarrow R^0 + H_2$ ；H 与不饱和化合物化合。第二阶段分解成自由基及自由基相互作用和自由基与分

子作用等过程也是在很短时间内完成的(约 $10^{-11} \sim 10^{-8} \text{s}$)。有些作用则要延续相当长($>10^{-8} \text{s}$)的时间,特别是受一定外部条件(超低温、材料结构状态等)影响,限制了自由基的活性和与分子相互作用的能力。

第二阶段离子、质子传递复合、自由基的相互作用及自由基与分子作用等这些过程将引起材料性能发生相应的变化。其中有些变化可逆,有些不可逆。如果辐照时的性能变化(如辐照时显著增加松弛过程速度,提高导电性等)在停止辐照几分钟后即消失,则这一效应称可逆变化;辐照引起的聚合物性能变化如果和聚合物成分、结构变化相联系(交联、降解和气体释放),在辐照后长时间内仍能保持聚合物性能变化结果的,称作不可逆变化。该效应转化速率如果不是由与辐照相关的其他因素(如辐照氧化过程中氧的扩散)所决定的话,往往只取决于辐照吸收剂量(Gy^*),而不依赖辐照强度。在分子聚合物中自由基往往进行不可逆反应,构架结构发生分解、氧化、改善不饱和性,主要表现为生成空间网格,进一步结构化,或分子链断裂,分子量降低的降解。对于结构化聚合物,一个大分子产生一个侧链,生成不溶及不熔空间结构时的吸收剂量是凝胶剂量。对于优先降解聚合物,分子量的下降和吸收剂量之间的关系可表达为:

$$\frac{1}{M_D} - \frac{1}{M_0} = KD \quad (1-1)$$

式中: M_0 、 M_D 分别为辐照前和辐照后的分子量, D 为吸

* Gy ——为吸收剂量单位,相应于 1 kg 物质吸收任何一种电离辐射能量 1 焦耳(J)。

收剂量(Gy), K 为常数。

在电离辐射作用下高分子聚合物的结构变化与聚合物链的化学结构有关。无论降解,或进一步结构化均可使分子量发生很大变化,并伴随气体释放,产生微裂纹、增加脆性。降解特别会强烈地分解出气体。分子量及结构发生变化时,一些物理性能,如熔点及强度会发生剧烈改变,而化学性能则变化不大。对大多数聚合物,在电离辐射作用下是发生降解或交联,或在多大程度上发生降解或交联,尚未最后研究确定。

表 1-1 优先交联型聚合物和优先降解型聚合物(无氧时)

优先交联型聚合物	优先降解型聚合物
聚甲醛,聚乙烯,聚氯乙烯,氯磺化聚乙烯,聚苯乙烯,氯化聚乙烯,聚丙烯腈,聚丙烯酸,聚丙烯酰胺(如丙烯酰胺),聚丙烯酰胺,聚酰胺,聚乙烯基吡咯烷酮,氯化乙烯,聚酰胺(尼龙,卡普伦),天然橡胶,氯丁橡胶,聚丁二烯,苯乙烯丁二烯共聚物,苯乙烯丙烯腈共聚物,丁二烯丙烯腈共聚物,氯乙烯过氯乙烯共聚物,聚酯,聚有机硅(聚甲基有机硅和聚二苯基有机硅)等	聚异丁烯,过氯乙烯,聚四氟乙烯,聚三氯乙烯,聚甲基丙烯酸酯,聚甲基丙烯酸酯,聚甲基丙烯酸甲酯,聚 α -甲基苯乙烯,丁基橡胶,聚乙烯醇,聚乙烯对苯二甲酸酯,赛璐珞和它的衍生物(醋酸纤维素、硝化纤维素等,)

在实验基础上,按照和电离辐射相互作用的特性与结果,视其降解或进一步结构化,可将所有聚合物分成两类,一类是,在辐照时,分子量增加,高分子侧链交联结构化,称作交联型聚合物;另一类是,高分子链裂解,分子量下降,称作降解型聚合物。通常这两类过程同时进行。但两个过程的速率比与