

ПРИМЕНЕНИЕ ИК - СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ НЕРАЗРУШАЮЩЕЙ ДИАГНОСТИКИ И ИДЕНТИФИКАЦИИ КАБЕЛЕЙ НА АЭС

Циканин А.Г.
ФГУП "НИИП", г. Лыткарино

Наиболее распространенными кабельными изоляционными материалами на энергоблоках российских атомных станций являются: поливинилхлоридный пластикат (ПВХП) – 75-80 % и полиэтилен (ПЭ) – 10-15 %.

В результате действия тепла и радиации изменение свойств полимерных кабельных материалов определяется различными процессами. В ПВХП идут два относительно независимых процесса: расход пластификатора за счет десорбции и разрушения, а также изменение надмолекулярной структуры. В ПЭ основным процессом является окисление, сопровождающееся также структурной перестройкой. Но в конечном итоге все эти процессы ведут к потере эластичности, охрупчиванию материала и далее к растрескиванию под действием внутренних напряжений. Потеря механических свойств полимерной изоляции наступает раньше потери электрических свойств.

В последние годы метод количественной ИК-спектроскопии нами активно развивался в части определения содержания пластификаторов в ПВХП, степени окисления в ПЭ и их структурной перестройки [1-3]. На основе этих работ были разработаны методики неразрушающей диагностики кабелей на атомных станциях как при работе на просвет со специально подготовленными пленочными образцами, так и с применением приставок нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) при работе непосредственно с микросрезами с оболочки/изоляции кабелей.

При работе на просвет возникают определенные требования к образцам и их подготовке, а именно: образец должен пропускать излучение, т. е. быть, например, несаженаяполненным, и должен быть подготовлен в виде пленки определенной площади и толщины в зависимости от интенсивности интересующей полосы поглощения. Кроме этого при определении концентрации пластификаторов в ПВХП по полосе поглощения первого обертона валентных колебаний карбонильных групп (C=O) влияние их ближайшего окружения, которое при старении изменяется, на интенсивность поглощения сказывается сильнее, чем на полосу основного колебания.

Эти проблемы позволяет обойти применение ИК Фурье спектрометров с приставками нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), которые позволяют работать с любыми образцами диаметром от 0,5 мм, не требуя их специальной подготовки. Но и здесь есть свои особенности.

Для работы нами использовался ИК Фурье спектрометр Avatar 360 E.S.P. фирмы NICOLET с приставкой однократного горизонтального НПВО (Smart DuraSamplIR) с алмазным кристаллом (показатель преломления $n = 2.417$, угол падения 45° , площадь контакта до 2 мм).

Как известно, основным условием получения качественных спектров и их хорошей воспроизводимости при работе в режиме НПВО, без чего невозможен количественный анализ, является достижение хорошего контакта образца с оптическим кристаллом. Очевидно, это требование легче реализовать в режиме однократного НПВО.

Для уменьшения влияния контакта и положения образца на результаты измерений обычно рекомендуют использовать внутренний стандарт. Например, для полосы поглощения карбонила 1720 см^{-1} , образующегося при окислении ПЭ, в качестве внутреннего стандарта рекомендуют использовать близкорасположенную полосу

1465 cm^{-1} деформационного колебания групп С-Н, а в ППВХ - полосе 1430 cm^{-1} . Однако, как показали исследования, в процессе старения интенсивность этих полос изменяется и это вполне объяснимо с физической точки зрения. Уменьшение содержания водорода в полимерах при старении происходит за счет радиолитического разложения при облучении, реакции дегидрохлорирования в ППВХ при повышенных температурах и других процессов. На рис.1 видно, что интенсивность полос поглощения валентных колебаний связей С-Н в полиэтиленовой изоляции кабеля типа КПОБВ падает с ростом дозы облучения (мощность дозы составляла 0,1 Гр/с). Следовательно, использовать внутренние стандарты при изучении процессов старения в полимерах некорректно.

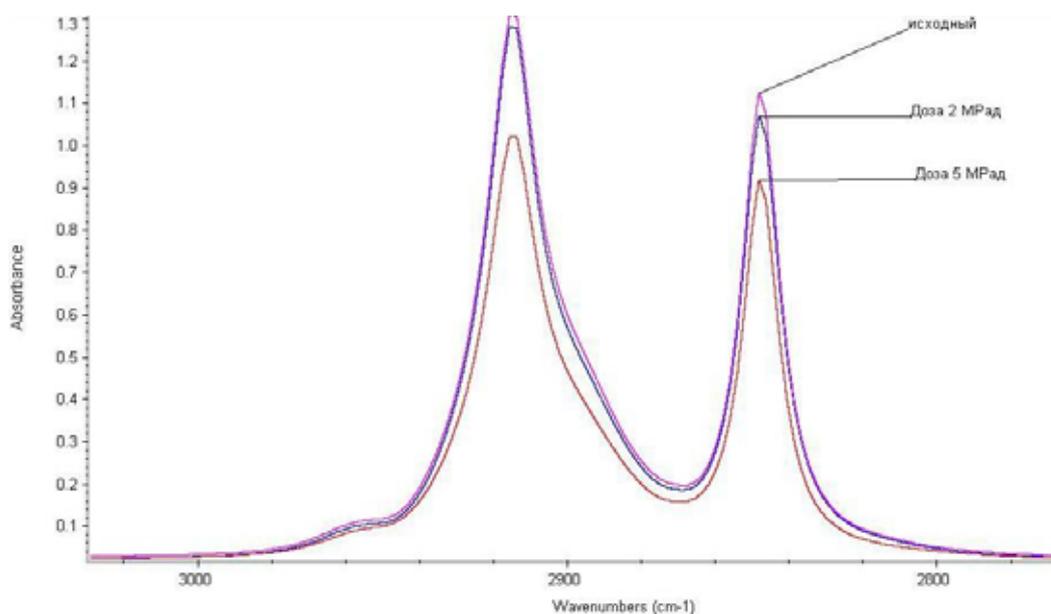


Рис. 1 - Интенсивность полос поглощения валентных колебаний связей С-Н в полиэтиленовой изоляции кабеля типа КПОБВ при разных дозах облучения (мощность дозы 0,1 Гр/с)

Распространенные в России, например, оболочечные ПВХП имеют, как правило, в своем составе комбинацию из пластификатора на основе сложных эфиров карбоновых кислот в количестве от 24 до 42 % в зависимости от рецептуры и пластификатора на основе фосфатов в количестве около 6 % по массе. Чаще всего используется трикрезилфосфат (ТКФ). Типичные марки и рецептуры ПВХ пластификаторов, встречающиеся в кабелях, используемых на АС, приведены в таблице.

По оптической плотности пика на длине волны 1720 cm^{-1} , обусловленного валентными колебаниями карбонила С=О можно контролировать пластификаторы на основе сложных эфиров карбоновых кислот, а по оптической плотности пика на длине волны 1190 cm^{-1} , обусловленного колебаниями группы Р-О-С контролировать фосфаты и, таким образом, определять общую концентрацию пластификаторов в образце. Типичный спектр ПВХ оболочки кабеля представлен на рис.2, где обозначены линии 1720 cm^{-1} и 1190 cm^{-1} . Сильная полоса в области 1290 cm^{-1} от колебаний группы Р=О в ТКФ к сожалению в спектре пластика не разрешена.

Типы и начальная концентрация пластификаторов в различных рецептурах в соответствии с НТД

Марка (рецептура)	Типы пластификаторов*	Концентрация пластификаторов, %	ГОСТ, ТУ
И40-13А (8/2)	ДОФ	30	ГОСТ 5960-72
О-40 (ОМ-40)	ДАФ	32	
О-40 (239)	ДАФ+ТКФ	34	
О-40 (239/1)	ДАФ+ТКФ	35	
О-40 (288)	ДОФ+ТКФ	37	
О-40 (288/1)	ДОФ+ТКФ	38	
НГП30-32**	ДОФ	24	ТУ 6-01-2-732-85
НГП40-32**	ДОФ+ДОС	30	ТУ 6-01-1328-86
ППО***	ДОФ	24	ТУ У 24.1-30989828-002-2002

*) - ДАФ – ди-(n-алкил)-фталат; ДОФ – ди-октил-фталат; ДОС – ди-октил-себацат; ТКФ – трикрезилфосфат;

**) - НГП – не распространяющий горение пластикат (индекс "нг" в маркировке кабеля);

***) - ППО – пониженной пожароопасности оболочечный (индекс "нг-LS" в маркировке кабеля)

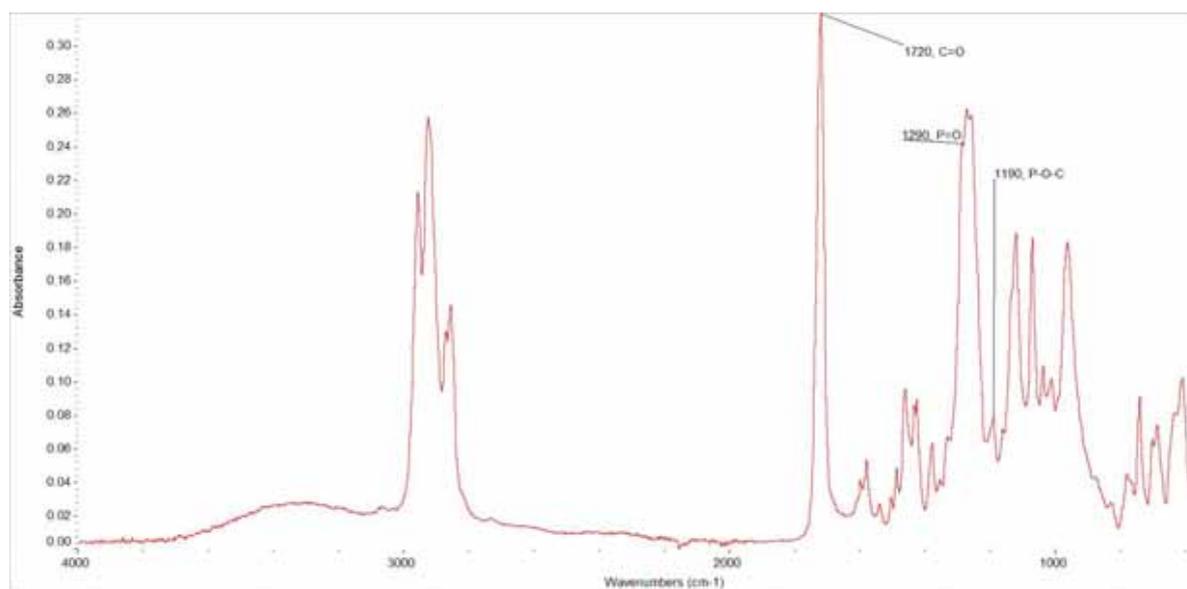
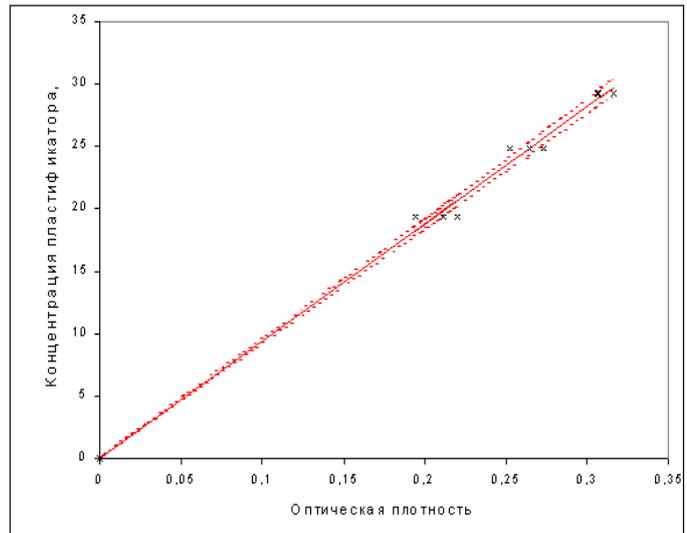
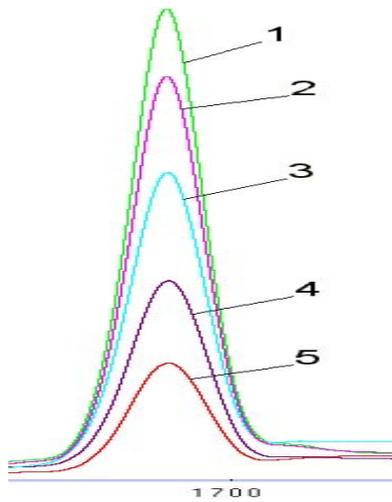


Рис. 2 - ИК спектр (НПВО) оболочечного ПВХ пластиката марки О-40 рецептуры 239

Интенсивность полосы поглощения карбонила при разных концентрациях пластификатора в модельных образцах ПВХ пластиката представлена на рис. 3а, а их зависимость на рис. 3б.

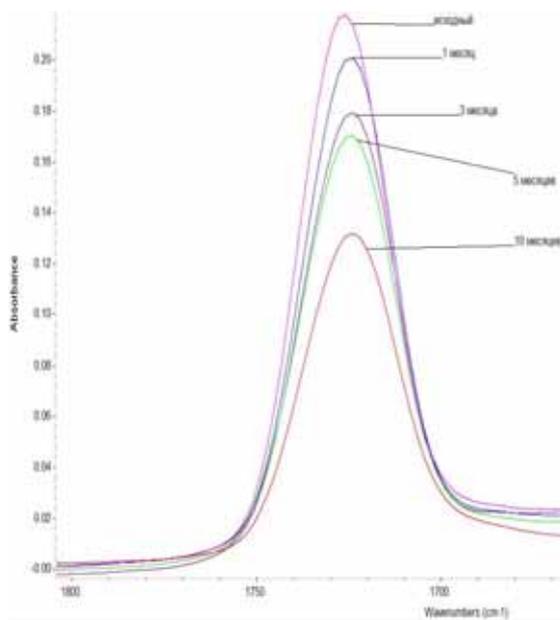
Как известно, при тепловом старении ПВХП основным процессом деградации является десорбция пластификатора [1-5], что должно проявляться в ИК спектрах уменьшением карбонильного пика. Это хорошо иллюстрируется на рис. 4а на примере ускоренного теплового старения кабеля КВВГнг 19х1.5. Здесь приведены ИК спектры ПВХ оболочки кабеля непосредственно в области карбонильного пика, снятые на разных уровнях теплового старения.



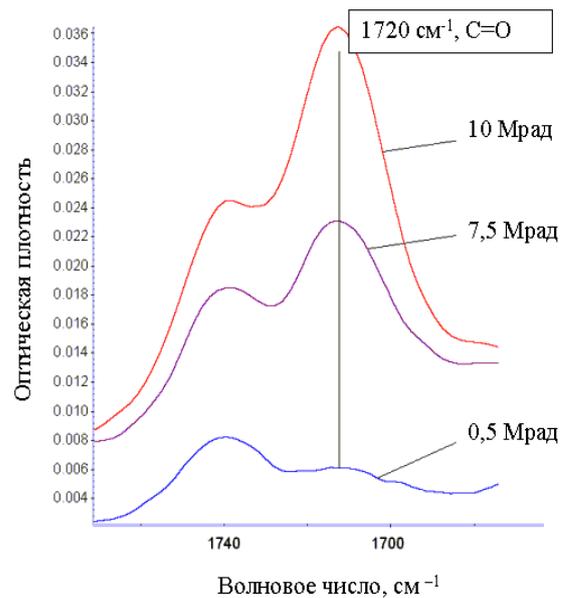
а)

б)

Рис. 3 – Интенсивность полосы поглощения карбонила $C=O$ при 1720 см^{-1} при разных концентрациях пластификатора диоктилфталата (ДОФ) в модельных образцах ПВХ пластика марки И40-13А рецептуры 8/2 (а): 1 – 29,0%; 2 – 24,5%; 3 – 19,2%; 4 – 13,5%; 5 – 7,3%; зависимость концентрации пластификатора от оптической плотности этой полосы (б)



а)



б)

Рис. 4 – Интенсивность поглощения карбонила в ПВХ оболочке кабеля КВВГнг 19x1.5 при разных уровнях теплового старения (а) и в ПЭ изоляции кабеля КПОБВнг при разных уровнях радиационного старения (б)

В ПЭ основным процессом старения является окисление, сопровождающееся также структурной перестройкой. Как правило, для подавления процесса окисления в матрицу добавляют антиоксиданты в количестве до 1%, большинство из которых имеют поглощение в области, где и карбонил, т.е. $1700 - 1780\text{ см}^{-1}$. На рис. 4б приведен пример изменения ИК спектров поглощения ПЭ изоляции кабеля КПОБВнг при облучении. Из спектров видно, что при старении происходит уменьшение

карбонильного пика при 1740 см^{-1} (т.е. идет расход антиоксиданта) и увеличение карбонильного пика при 1720 см^{-1} , а также увеличение, поглощения в широких областях $2000 - 3700\text{ см}^{-1}$ и $800 - 1700\text{ см}^{-1}$, как и в ППВХ, но только значительно меньшее по интенсивности.

В качестве примера на рис. 5 приведены ИК спектры поглощения ПВХ оболочки кабеля КВВГнг 19х1.5, снятые для разных доз (0; 20; 50; 500 кГр) в процессе ускоренного радиационного старения при мощности дозы $0,03\text{ Гр/с}$ и температуре $20\text{ }^\circ\text{C}$. Из спектров видно, что при старении происходит уменьшение карбонильного пика (т.е. идет расход пластификатора) и увеличение поглощения в широких областях $2000 - 3700\text{ см}^{-1}$ и $800 - 1700\text{ см}^{-1}$, так называемое фоновое поглощение.

Для характеристики этого поглощения в области $2000 - 3700\text{ см}^{-1}$ удобно ввести параметр интегральной оптической плотности D_{int} , который рассчитывается по следующей формуле:

$$D_{\text{int}} = 500 \cdot \lg \frac{T_{2200} \cdot T_{3700}}{T_{2700} \cdot T_{3030}}$$

где: T_{2200} , T_{2700} , T_{3030} , T_{3700} - экспериментально-определенные значения пропускания в опорных точках $2200, 2700, 3030, 3700\text{ см}^{-1}$.

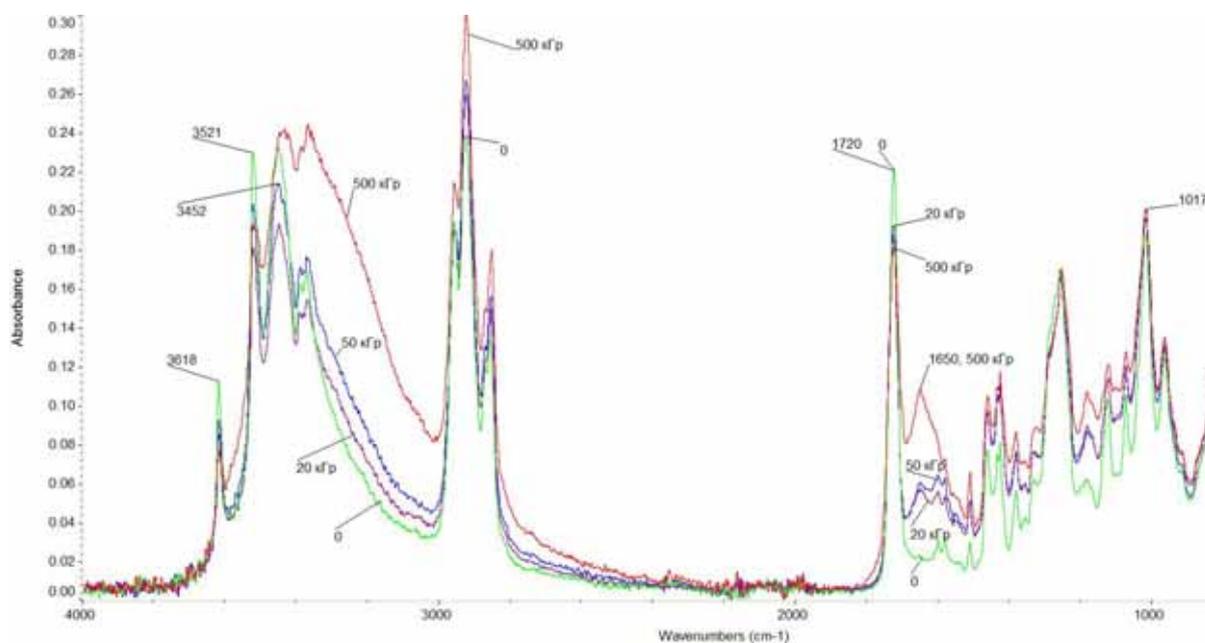


Рис. 5 – ИК спектры оболочки кабеля КВВГнг при радиационном старении (мощность дозы облучения $0,03\text{ Гр/с}$, температура $20\text{ }^\circ\text{C}$) для доз: 0; 20; 50; 500 кГр

Острые пики при $3452, 3521, 3618\text{ см}^{-1}$ от гидроксильных групп ОН свидетельствуют о наличии индекса "нг" в маркировке кабеля. Об этом также свидетельствует пик при 1017 см^{-1} , обусловленный связью С-О в группе С-О-Н.

Из рис. 5 видно также, что с ростом дозы облучения растет поглощение при 1650 см^{-1} , за которое ответственны сопряженные (двойные) связи $\text{C}=\text{C}$. Интенсивность этого поглощения, т.е. концентрация сопряженных связей, как и D_{int} , коррелирует с относительным удлинением при разрыве (ОУР).

Структурная перестройка изоляционных материалов при старении вызвана разрывом связей и молекулярных цепей с образованием вторичных связей, что проявляется в ИК спектре в росте пика при 1650 см^{-1} , обусловленного концевыми двойными (сопряженными) связями $\text{C}=\text{C}$, и росте интегрального поглощения в

широкой области 2200-3700 см⁻¹, обусловленного появлением вторичных связанных и свободных ОН-групп и усилением водородных связей.

По определенной в результате ускоренных испытаний кинетике изменения показателей старения изоляционных материалов (концентрации карбонильных групп и сопряженных связей, интегрального поглощения в области 2200-3700 см⁻¹), а также определенных начальных и предельных значениях этих показателей делается прогноз по остаточному ресурсу (сроку службы) кабеля.

Промышленные рецептуры ПВХП имеют в своем составе различные наполнители и стабилизаторы, которые обуславливают те или иные их свойства. Из анализа ИК-спектров можно идентифицировать практически все рецептуры ПВХП по ГОСТ 5960-72, появившиеся в последние годы пластикаты, не распространяющие горение (индекс "нг"), с низким дымо-газовыделением (индекс "нг-LS") и огнестойкие (индекс "нг-FRLS"), а также различные марки полиэтилена, резин и других полимеров. Например, присутствие в рецептуре ОМ-40 мела можно идентифицировать и количественно оценить по пику при 870 см⁻¹, а присутствие силиката свинца в рецептурах 239 и 288 – по широкой полосе с максимумом при 1100 см⁻¹ [6].

В процессе модернизации и реконструкции энергоблоков устанавливаются, как правило, отечественные и импортные кабели, отвечающие современным требованиям по пожаробезопасности, радиационной стойкости, но не всегда это отражается в эксплуатационной документации, что затрудняет прогнозирование остаточного срока службы кабелей в рамках работ по управлению их старением и продлению сроков эксплуатации блоков АЭС. Идентификация типов используемых изоляционных материалов позволяет также, хотя и грубо, определить сроки монтажа кабелей.

Список литературы

1. Циканин А.Г. и др. ИКС- метод определения кинетики терморadiационного старения ПВХ пластикатов. Вопросы атомной науки и техники. Серия: физика радиационного воздействия на радиоэлектронную аппаратуру: Выпуск 3-4, Москва-1998.
2. Циканин А.Г. и др. Связь между изменениями ИК-спектров и механических свойств ПВХ пластикатов при терморadiационном старении. Вопросы атомной науки и техники. Серия: физика радиационного воздействия на радиоэлектронную аппаратуру: Выпуск 3-4, Москва-1998.
3. Циканин А.Г. Применение ИК Фурье спектроскопии НПВО для определения параметров терморadiационного старения полимерных кабельных материалов: Тезисы докладов IV Баховской конференции по радиационной химии (в рамках Конференции "Физико-химические основы новейших технологий XXI века"), стр. 135, Москва, 1-3.06. 2005г.
4. Боев М.А. Техническая диагностика кабельных изделий низкого напряжения с пластмассовой изоляцией: Дис. на соискание уч. ст. доктора техн. наук, М., 1997г.
5. Р.Н. Бочкарев, Н.С. Филатов, Старение материалов на основе поливинилхлорида в условиях климата. - Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1990г. - 118с.
6. Л.И. Тарутина, Ф.О. Позднякова, Спектральный анализ полимеров. – Ленинград: "Химия". Ленинградское отделение, 1986г. – 248с.