

# Evaluation on Sealing Properties of Polyimide under Tritium Surroundings

Yifu Xiong, Wenyong Jing, Qianghua Lei, Lang Liu, Guanghui Zhang

Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang Sichuan  
Email: xiongyifu@yeah.net

Received: May 7<sup>th</sup>, 2018; accepted: May 22<sup>nd</sup>, 2018; published: May 30<sup>th</sup>, 2018

---

## Abstract

Researches on compressibility, rebound degree, compaction permanent deformation, tritium anti-radiation properties, permeability etc. were carried out on several polyimide sealing materials under tritium surroundings. The results declare that two kinds of polyimide materials S-03 and PI-100 which rebound degree over 30% and compressibility less-than 30%, stress relaxation less-than 25% and compaction permanent deformation less-than 10% meet the demand of sealing component guideline. The permeability of all the polyimide materials is meeting the demand of sealing under tritium surroundings. Thus, two kinds of polyimide materials S-03 and PI-100 meet the demand of operating requirement in tritium environment, and they are hopeful substitutes on Teflon sealing materials.

## Keywords

Sealing Materials, Compaction Permanent Deformation, Sealing Properties

---

# 涉氚环境下聚酰亚胺的密封性能评估

熊义富, 敬文勇, 雷强华, 刘浪, 张光辉

中物院材料研究所, 四川 绵阳  
Email: xiongyifu@yeah.net

收稿日期: 2018年5月7日; 录用日期: 2018年5月22日; 发布日期: 2018年5月30日

---

## 摘要

对几种拟用于氚处理环境中的聚酰亚胺密封材料性能指标如压缩率和回弹率、压缩永久变形量、抗氚辐照性能、漏率等进行了系统研究。结果表明, S-03和PI-100型聚酰亚胺的回弹率大于30%, 压缩率小于

30%，应力松弛率小于25%，压缩永久变形量小于10%，其性能指标完全满足密封元件要求；在氙气氛环境下静态贮存一段时间后，其性能指标均有不同程度变化，但仍满足密封要求。因此，S-03和PI-100型聚酰亚胺密封材料完全满足在氙环境下的使用要求，有望替代聚四氟乙烯密封材料。

## 关键词

密封材料，永久变形量，密封性

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

在涉氙工艺系统中，常遇到管道、阀门及载氙容器的密封问题，聚合物常用于氙系统的真空部分及热核聚变装置中氙的次级包装材料。为了使聚合物在氙辐照场中得到有效、合理的利用，了解因氙的辐照效应(发射 $\beta$ 射线及伴随 18.5 keV 的能量释放)而引起聚合物微观结构及力学性能的变化是氙系统进行概念性设计前必须弄清的问题。因此，掌握氙辐照对材料的力学性能、微观结构、使用寿命及密封性能等指标的影响规律，可以优选出耐氙辐照性能优良的密封材料，保证涉氙系统的安全可靠运行。

已有的研究表明[1] [2]，在氙气辐射后，由于聚合物发生交联和降解反应，其机械性能和微观结构会发生变化。一些常规气体如氢、甲烷等与聚合物的相容性研究已有详细的文献报道[3] [4]，但对氙与聚合物的相容性研究却无详细的文献报道。

聚酰亚胺的抗辐照性能研究始于上世纪 90 年代，国外如 SRS 实验室、Los Alamos 国家实验室，国内如中国工程物理研究院、中国近代物理研究所等，但多数系实验室环境下所进行的离子、中子辐照性能测试，且对于其抗  $\beta$  粒子辐照特性，只针对众多聚酰亚胺品种中的一种作为对象进行了研究，对其作为涉氙系统中密封元件材料的系统研究报道及工程化实用性相关报道几乎没有。

本文对拟用于氙处理环境中的几种聚酰亚胺密封材料性能指标如压缩率和回弹率、压缩永久变形量、抗氙辐照性能、漏率等进行了系统研究，获得的基础数据对聚酰亚胺在氙处理环境中的工程应用具有重要的参考价值。

## 2. 实验过程

### 2.1. 实验材料及考核指标

本项目的密封材料由上海合成树脂有限公司提供。其型号为二苯酮二酐聚酰亚胺(SJ-2)；联苯二酐聚酰亚胺(SJ-116)；二苯醚二酐聚酰亚胺(YS-20)；六氟二酐聚酰亚胺(S-03)；均苯二酐聚酰亚胺(PI-100)；偏苯三酸酐聚酰亚胺(PI-220-2)。O 型有机密封圈的考核指标为回弹率大于 30%，压缩率小于 30%，应力松弛率小于 25%，压缩永久变形量小于 10%。

### 2.2. 压缩率和回弹率测定[5]

压缩和回弹实验在 CCS-44100 型电子万能材料试验机上进行。压缩和回弹试样的规格为 20 mm × 20 mm；实验材料为：聚酰亚胺。密封材料的压缩、回弹性能试验是参照 GB/T12622《管法兰垫片压缩率及回弹率试验方法》进行，试验在专用的垫片压缩回弹试验装置上进行。

试样的压缩率和回弹率分别按式(1)和式(2)计算。

$$Y_s = (T_1 - T_2) / T_2 \times 100\% \quad (1)$$

$$H_t = (T_3 - T_2) / (T_1 - T_2) \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $Y_s$ -试样压缩率, %;  $H_t$ -试样回弹率, %;  $T_1$ -试样在初始荷载下的厚度, mm;  $T_2$ -试样在全荷载下的厚度, mm;  $T_3$ -试样在回弹荷载下厚度, mm。其试验步骤如下:

1) O形有机密封材料按照 GB/T12622 截取尺寸为 20 mm × 20 mm 的圆形试样,其厚度不大于 10 mm。本试验选取的试样的厚度为 2 mm。试验温度: 23℃ ± 5℃。

2) 将经过干燥的试样置于压头与下压板之间,加载初荷载为 0.68 MPa, 静止 15 s 记录初荷载下的厚度  $T_1$ 。

3) 在 10 s 内加载全压, 此时荷载迅速增至 34.98 MPa。静止 60 s 记录全荷载下的厚度  $T_2$ 。

4) 10 s 内迅速除去全荷载并保持初荷载 0.68 MPa。经过 60 s 记录回弹压力下的厚度  $T_3$ 。

### 2.3. 应力松弛率测定[6] [7]

有机密封垫片的应力松弛试验参照 GB/T12621《管法兰垫片应力松弛试验方法》标准试验方法 B 进行。试验温度: 23℃ ± 5℃、压缩变形量: 为 20%。一般采用短时应力松弛实验来进行应力松弛率的测定。短时应力松弛实验是指实验持续的时间只有几个小时、几十或上百个小时。本实验采用 CCS-44100 型电子万能材料试验机上进行有机密封材料的短时应力松弛性能测定, 将试样压缩到预定变形量, 保持变形量不变, 计算机采集试样应力松弛时不同阶段的应力值。采样时间间隔为 1 s, 实验时间为 10~11 h。应力松弛率  $\varepsilon$  的计算公式为:

$$\varepsilon = (E_1 - E_2) / E_1 \quad (3)$$

式中:  $\varepsilon$ -应力松弛率, %;  $E_1$ -应力松弛起点值, N;  $E_2$ -应力松弛终点值, N。

### 2.4. 压缩永久变形量测定[8] [9]

压缩永久变形量按 GB/T 1683-1981 规定的方法进行测试。O 型有机密封垫圈的压缩永久变形量采用以下公式计算:

$$C_f = (d_0 - d_f) / d_0 \times 100\% \quad (4)$$

式中:  $C_f$ -O 型密封垫圈压缩永久变形量, %;  $d_0$ -O 型密封垫圈原始断面直径, mm;  $d_f$ -O 型密封垫圈原始断面直径, mm。

### 2.5. 抗氚辐照性能测定

在含氚气氛中(氚浓度为  $8.24 \times 10^{11} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ ~ $6.08 \times 10^{12} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ )静态贮存一段时间后, 测定其压缩率、回弹率、应力松弛率及压缩永久变形量等性能指标的变化, 根据各种性能指标的变化情况来评价其有机密封材料的抗氚辐照能力。

### 2.6. 密封性检验[10]

O 型密封垫圈的密封性能试验按照 GB/T12385《管法兰用垫片密封性能试验方法》规定的方法, 采用氦气进行真空检漏; 试验设备为 SFJ-211 氦质谱检漏仪。试验介质: 氦气(≥99%), 试验介质压力为 0.1 MPa, 垫圈试验载荷分别为: 70 MPa、50 MPa、35 MPa。垫圈加载系统提供规定的垫片预紧应力。试验过程中垫圈载荷的波动小于规定值的 1%, 并能控制恒定的加载及卸载速度。加载及卸载速度: 0.5 MPa/s,

试验温度： $23^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 。试验步骤如下：将密封垫圈置于试验机法兰中心位置，根据规定调整试验所需温度，并保持温度恒定。将垫圈匀速加载至试验载荷，保持恒定，用氦质谱仪或真空泵将密封腔抽至真空，进行氦气喷洒，试验时间 15 min。该方法的试验原理是，密封腔内是真空状态，垫圈密封室的外面是氦气，氦分子的直径很小，若有泄露，氦气就进入密封腔内部，氦质谱仪就会捕捉到氦分子，从而测定出泄露率。试验结束后记录氦质谱仪显示的泄露率数据  $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$ ，在氦处理环境中，要求 O 型密封垫圈的密封性能满足最大允许的泄漏率不超过  $10^{-9} \text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$  (氦气)。根据前期有机密封材料的综合性能评估结果，选择 S-03、PI-100 两种聚酰亚胺进行氦环境下静态贮存 1 年、2 年后测定其漏率变化情况。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 压缩率和回弹率测定

压缩率和回弹率是密封垫片极其重要的物理特性指标。它直接关系到垫片材料在所密封部位最终的界面密封效果，从密封理论上讲，垫片材料具备一定的压缩率可以有效堵塞金属密封面在加工精度范围内产生的粗糙度和平面度及其缺陷；回弹率是垫片在一定的预紧扭矩作用下，垫片产生一定的压缩变形后反作用于密封面上力的恢复性，直接影响预紧螺栓扭矩力保持能力。

实验结果如表 1 所示。结果表明，除 SJ-2、SJ-116、YS-20 三种密封材料的压缩率大于 30% 外，其余 S-03、PI-100、PI-220-2 三种型号的压缩率均小于 30%，而 PI-220-2 的压缩率接近 30%。但从材料的回弹率来说，S-03 和 PI-100 两种密封材料的回弹率大于 30%。其余聚酰亚胺密封材料的回弹率均小于 30%。综合考虑压缩率和回弹率两种技术指标，只有 S-03 和 PI-100 两种型号的聚酰亚胺密封材料满足要求的，因此，在后续进行聚酰亚胺与氦的相容性考核实验中，重点关注 S-03 和 PI-100 两种型号。

#### 3.2. 应力松弛性能测定

作为密封元件，在工程应用时需要密封材料具有长期的载荷保持能力和足够的弹性恢复能力。但是，有机密封材料是高分子材料，存在应力松弛现象，并且应力松弛现象是伴随着工程结构使用过程一直存在的。因此，有机密封材料的应力保持率是其重要的使用性能之一，是决定其寿命的重要因素。有机密封材料的应力保持率是通过研究材料在不同时间和温度下的应力(载荷)保持率来进行研究的。

实验结果如表 2 所示。对于聚酰亚胺而言，除 SJ-2、PI-220-2、SJ-116、YS-20 四种聚酰亚胺的应力松弛率均大于 25% 外，其余 S-03、PI-100 两种聚酰亚胺的应力松弛率均小于 25%。

#### 3.3. 压缩永久变形量测定

压缩永久变形性是衡量有机密封材料在一定温度下承受压缩载荷，当载荷去除后该有机密封材料所表现出来的回弹性的一个指标。有机密封材料经过压缩应力的作用，当应力卸除后，有一部分形变是无法恢复的，成为永久变形。当压缩永久变形增加到一定值时，有机密封元件会发生泄露现象，进而导致密封性能下降，使有机密封元件失去其应用价值，因而压缩永久变形的大小是衡量有机密封元件的密封性能好坏及使用寿命长短的重要指标之一。

实验结果如表 3 所示。对于聚酰亚胺密封材料而言，除 S-03、PI-100 两种型号聚酰亚胺的压缩永久变形量小于 10% 外，其余备选的四种聚酰亚胺密封材料的压缩永久变形量均大于 10%。

#### 3.4. 抗氦辐照性能测定

根据前期有机密封材料的综合性能评估结果，选择 S-03、PI-100 两种聚酰亚胺进行了氦环境下静态贮存 1 年、2 年后测定其综合性能的变化情况。

**Table 1.** Results of the determination of compression rebound rate of different sealing materials**表 1.** 不同有机密封材料的压缩回弹率测定结果

序号	样品名称	T <sub>1</sub> /mm	T <sub>2</sub> /mm	T <sub>3</sub> /mm	压缩率/%	回弹率/%
1	SJ-2	1.989	1.516	1.652	31.2	28.7
		1.990	1.510	1.647	31.8	28.6
2	S-03	1.992	1.644	1.750	21.2	30.5
		1.991	1.635	1.745	21.8	30.9
3	PI-100	1.990	1.679	1.779	18.5	32.2
		1.989	1.676	1.777	18.7	32.5
4	PI-220-2	1.992	1.545	1.678	28.9	29.7
		1.991	1.548	1.680	28.6	29.8
5	SJ-116	1.993	1.493	1.620	33.5	25.5
		1.992	1.488	1.617	33.9	25.7
6	YS-20	1.991	1.346	1.518	47.9	26.7
		1.992	1.345	1.519	48.1	26.9

**Table 2.** Determination results of stress relaxation rate of different sealing materials**表 2.** 不同有机密封材料的应力松弛率测定结果

序号	样品名称	E <sub>1</sub> /N	E <sub>2</sub> /N	应力松弛率/%
1	SJ-2	1508	1075	28.7
		1512	1075	28.9
2	S-03	1435	1129	21.3
		1421	1114	21.6
3	PI-100	1377	1092	20.7
		1363	1085	20.4
4	PI-220-2	1862	1240	33.4
		1853	1225	33.9
5	SJ-116	1782	1155	35.2
		1789	1149	35.8
6	YS-20	1612	1011	37.3
		1620	1008	37.8

**Table 3.** Determination results of permanent deformation of compressed materials with sealing materials**表 3.** 不同密封材料的压缩永久变形量测定结果

序号	样品名称	d <sub>0</sub> /mm	d <sub>f</sub> /mm	压缩永久变形量/%
1	SJ-2	20.4	17.3	15.3
		20.6	17.3	15.9
2	S-03	20.3	18.4	9.5
		20.1	18.3	9.1
3	PI-100	20.1	18.4	8.4
		20.3	18.7	8.1
4	PI-220-2	20.6	15.3	25.5
		20.5	15.3	25.3
5	SJ-116	20.4	15.7	23.1
		20.6	15.8	23.5
6	YS-20	20.1	13.8	31.2
		20.2	13.8	31.7

结果如表 4 所示, 结果表明, 随着在氚环境下的静态贮存时间的延长, 其有机密封材料的压缩率、回弹率及应力松弛率均有不同程度的降低, 而压缩永久变形量随贮存时间的延长而呈升高的趋势。在贮存期内, 备选的聚酰亚胺的综合性能变化较小。

### 3.5. 密封性检验

根据前期有机密封材料的综合性能评估结果, 选择 S-03、PI-100 两种聚酰亚胺进行了氚环境下静态贮存 1 年、2 年后测定其漏率变化情况。实验结果见表 5。结果表明, 备选的四种有机密封材料的漏率随在含氚气氛中静态贮存时间的延长而呈上升的趋势, 贮存 2 年后, 其平均漏率的分别上升为: S-03: 0.57 倍; PI-100: 0.31 倍。在同一贮存环境下, 聚酰亚胺密封垫圈的漏率变化较小, 暗示, 聚酰亚胺具有较好的抗氚辐照能力。

**Table 4.** Changes in the combined properties of mechanical sealing materials after tritium irradiation

**表 4.** 氚辐照后有机密封材料的综合性能变化情况

		压缩率		
序号	样品名称	新鲜	贮存1年	贮存2年
1	S-03	21.2	20.7 (↓2.5%)	20.5 (↓3.2%)
		21.8	21.3 (↓2.2%)	21.0 (↓3.8%)
2	PI-100	18.5	17.4 (↓5.9%)	17.1 (↓7.4%)
		18.7	17.7 (↓5.4%)	17.2 (↓7.9%)
		回弹率		
1	S-03	30.5	29.6 (↓2.8%)	29.3 (↓3.8%)
		30.9	30.2 (↓2.2%)	29.9 (↓3.2%)
2	PI-100	32.2	30.4 (↓5.6%)	29.6 (↓8.2%)
		32.5	30.7 (↓5.5%)	29.7 (↓8.6%)
		应力松弛率		
1	S-03	21.3	22.0 (↓3.4%)	22.7 (↓4.5%)
		21.6	22.4 (↓3.6%)	22.9 (↓6.1%)
2	PI-100	20.7	22.0 (↓6.5%)	22.5 (↓8.6%)
		20.4	21.8 (↓6.9%)	22.1 (↓8.2%)
		压缩永久变形量		
1	S-03	9.5	10.3 (↑8.5%)	10.5 (↑10.2%)
		9.1	9.8 (↑8.1%)	10.1 (↑10.9%)
2	PI-100	8.4	9.0 (↑7.3%)	9.2 (↑9.2%)
		8.1	8.7 (↑6.9%)	8.9 (↑9.6%)

**Table 5.** Changes in leakage rate of organic sealing materials stored statically for a certain period of time in tritium environment

**表 5.** 有机密封材料在氚环境下静态贮存一定时间的漏率变化情况

序号	样品名称	新鲜	贮存1年	贮存2年
1	S-03	$1.81 \times 10^{-10}$	$2.03 \times 10^{-10}$	$2.88 \times 10^{-10}$
		$1.65 \times 10^{-10}$	$1.99 \times 10^{-10}$	$2.54 \times 10^{-10}$
2	PI-100	$1.72 \times 10^{-10}$	$1.87 \times 10^{-10}$	$1.99 \times 10^{-10}$
		$2.01 \times 10^{-10}$	$2.31 \times 10^{-10}$	$2.87 \times 10^{-10}$

## 4. 结论

S-03 和 PI-100 两种聚酰亚胺的回弹率大于 30%，压缩率小于 30%，应力松弛率小于 25%，压缩永久变形量小于 10%，其性能指标完全满足密封元件技术指标要求；在氙气氛环境下静态贮存一段时间后，其性能指标均有不同程度变化，但仍满足密封要求。因此，S-03 和 PI-100 两种聚酰亚胺密封材料完全满足在氙环境下的使用要求，有望替代聚四氟乙烯密封材料。

## 致 谢

在试验过程中，四川大学万林教授进行了样品的回弹率、压缩率及应力松弛率的测定，材料研究所郭文胜，宋晓晶进行气体成份分析，窦三平进行了密封材料的漏率检验，吴文清、常元庆、蔚勇军、杨飞龙等进行密封材料的耐氙考核实验。在此，一并感谢！

## 基金项目

本项目由国家磁约束聚变能发展研究专项资助(2017YFE0300304)。

## 参考文献

- [1] 丁孟贤, 何天白. 聚酰亚胺新型材料[M]. 北京: 北京科学出版社, 1997: 49-53.
- [2] Peacock, P.N. (1980) Practical Selection of Elastomer Material for Vacuum Seals. *Journal of Vacuum Science and Technology*, **17**, 330-336. <https://doi.org/10.1116/1.570380>
- [3] Watanabe, K., Matsuyama, M., Ashida, K. and Takeuchi, T. (1981) Diffusion of Hydrogen, Deuterium and Tritium in Tetrafluoroethylene. *Journal of Nuclear Materials*, **99**, 320-323. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(81\)90200-2](https://doi.org/10.1016/0022-3115(81)90200-2)
- [4] Matsuyama, M., Miyake, H., Watanabe, K., et al. (1982) Permeation, Diffusion and Dissolution of Hydrogen Isotopes, Methane and Inert Gases through/in a Tetrafluoroethylene film. *Journal of Nuclear Materials*, **110**, 296-230. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(82\)90158-1](https://doi.org/10.1016/0022-3115(82)90158-1)
- [5] 王宏伟. PTFE/POB 共混材料的压缩回复和耐磨性能研究[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(12): 80-84.
- [6] 游革新, 曾韬, 杨波, 周秀文. 氨纶应力松弛性能研究[J]. 合成纤维, 2016, 45(9): 17-21.
- [7] 黄远红, 张方晓, 胡文军. 硅橡胶泡沫材料的应力松弛性能研究[J]. 化工新型材料, 2009, 37(8): 85-87.
- [8] 焦冬生, 苏正涛, 彭亚岚, 等. 低苯基硅橡胶压缩永久变形性能的研究[J]. 有机硅材料, 2014, 28(4): 285-287.
- [9] 高丹. 橡胶拉伸永久变形的测试[J]. 标准科学, 2011(6): 11-15.
- [10] 杨书益. 核电用密封垫片的试验方法研究[J]. 流体机械, 2015, 43(1): 47-50.

### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)