

ГИБКАЯ ЖАРОСТОЙКАЯ ИЗОЛЯЦИЯ ДЛЯ ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

О. А. Шилова¹, С. В. Хашковский¹, В. А. Кротиков¹, В. В. Шилов²

¹ Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, С.-Петербург

² Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

Предлагаемая статья опирается на многолетний опыт авторов по созданию тонкослойных жаростойких композиционных стеклокерамических и кремнийорганических покрытий методом золь-гель технологии. Рассматриваются особенности золь-гель систем на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС), применяемых для формирования покрытий на металлах и сплавах. Описываются два варианта получения покрытий, разработанные с целью повышения их гибкости без ухудшения электрической прочности. Анализируются физико-химические процессы, протекающие при высокотемпературных обжигах. Обсуждаются результаты проведенных испытаний электрофизических параметров сформированных покрытий и перспективность их использования в качестве гибкой жаростойкой электроизоляции обмоточных проводов, в первую очередь для нужд ядерной энергетики.

1. Введение

Золь-гель метод получения стекловидных и стеклокерамических покрытий на металлах и сплавах был разработан в Институте химии силикатов им. И. В. Гребенщикова АН СССР А. И. Борисенко и Л. В. Николаевой с сотрудниками [1, 2]. Золь-гель метод позволяет синтезировать жаростойкие и функциональные покрытия и материалы при сравнительно невысоких температурах, использовать исходные реагенты высокой степени очистки, обеспечивает высокую воспроизводимость заданных параметров. Метод прост, не требует применения высокотоксичных веществ и дорогостоящего оборудования, экономичен в отношении расхода реагентов и высокопроизводителен [2, 4].

Дальнейшие наши работы в этой области [5 - 7] показали, что по сравнению с методами получения стеклоэмалевых покрытий [8] применение золь-гель метода особенно актуально при формировании гибкой тонкослойной жаростойкой электрической изоляции для обмоточных проводов, эксплуатация которых осуществляется в условиях повышенной температуры, например при 200 - 400°C в рабочей зоне реакторов атомных станций.

Наиболее сложные проблемы сохранения высокой электрической прочности возникают, когда необходима изоляция для проводов с диаметром жилы 0,1 - 0,5 мм, подвергаемых изгибу в процессе намотки на катушки малого диаметра (вплоть до 6 - 8 мм). Нами разработаны и опробованы два способа, позволяющие решать подобные задачи [9 - 13]. Во-первых, формирование комбинированных стеклокерамических покрытий на основе золь-гель систем и кремнийорганических материалов и, во-вторых, золь-гель синтез гибридных органо-неорганических покрытий. Комплексному описанию этих способов и обсуждению полученных результатов посвящена данная статья.

2. Основные компоненты золь-гель систем

В практике получения жаростойких покрытий методом золь-гель технологии мы используем как золи, так и суспензии. Золи используются для нанесения стекловидных покрытий, а суспензии - для формирования стеклокерамических слоев. Нанесение на металлические поверхности можно осуществлять методами лакокрасочной технологии: кистью, окунанием, распылением.

Основные компоненты золей и суспензий, используемые для получения покрытий, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Основные компоненты золь-гель систем



Прекурсорами для синтеза золей могут быть алcoxиды кремния, преимущественно ТЭОС, и ортофосфорная кислота. Органические растворители, обеспечивающие гомогенность золь-гель систем, и кислый катализатор для инициирования и регулирования процессов гидролиза прекурсоров являются необходимыми компонентами для получения гомогенных и устойчивых золей. Для приготовления суспензий используются высокодисперсные наполнители, например оксиды металлов. Модификаторы различной природы вводятся для управления свойствами получаемых покрытий. Стабилизаторы и поверхностно-активные вещества (ПАВ) в ряде случаев необходимы для улучшения стабильности и кроющей способности суспензий.

Рассмотрим подробнее золь-гель системы на основе ТЭОС.

3. Золь-гель системы на основе ТЭОС

Для образования золя на основе ТЭОС необходимо инициировать протекание процессов гидролиза и поликонденсации. Эти реакции проводят в два этапа.

1. Предгидролиз ТЭОС осуществляется в водно-спиртовом растворе в кислой среде (молярное отношение H_2O/Si равно 2).

2. В полученный раствор «гидролизата» добавляется водный раствор допантов.

В качестве допантов используются водорастворимые соли и кислоты, содержащие необходимые легирующие элементы, чаще всего нитраты металлов. Допанты вводят для улучшения электрических характеристик получаемых покрытий [2, 14, 15]. Наиболее часто используемыми допантами являются $Pb(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$, KNO_3 , которые во время высокотемпературного обжига разлагаются на оксиды и летучие окислы азота. При этом введенные таким образом в покрытия оксиды свинца или бария увеличивают электрическое сопротивление. Оксиды кобальта улучшают адгезию покрытий к металлическим поверхностям.

Тугоплавкие оксиды, такие как оксид хрома или оксид алюминия, обычно вводятся в золи для получения суспензий.

Обжиг нанесенных слоев производится при температуре 500 - 900 °C.

3.1. Свойства стекловидных и стеклокерамических покрытий, полученных золь-гель методом

Электрические параметры стекловидных покрытий, нанесенных из золей без наполнителя, такие как пробивное напряжение и электрическое сопротивление, особенно при высокой температуре, намного ниже, чем для покрытий, полученных из суспензий. Это наглядно видно из данных, представленных в табл. 2.

Таблица 2. Электро-физические параметры стекловидных и стеклокерамических покрытий, полученных золь-гель методом

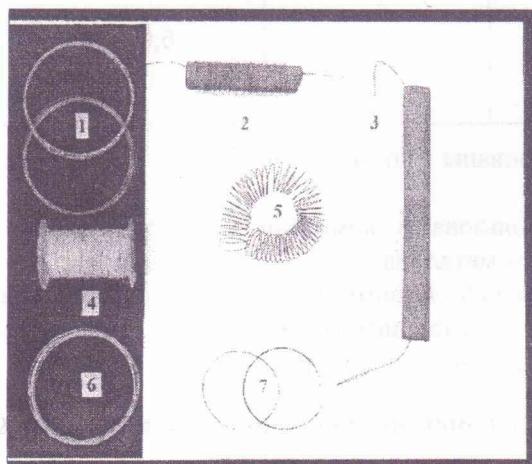
Параметр	Покрытие		
	Стекловидное	Стеклокерамическое	Суспензия (золь* + наполнитель**)
	Золь*		
Толщина, мкм	1 - 3		3 - 50
Пробивное напряжение, В, при: комнатной температуре 500 - 600 °C 850 °C (1000 ч)	~ 100 - 200 ~ 80 - 150 —		до ~ 1000 — до ~ 400
Удельное электрическое сопротивление, Ом · см, при: комнатной температуре 600 °C 900 °C	> 1 · 10 ⁵ 5 · 10 ³ —		1 · 10 ¹⁴ 1 · 10 ⁹ 1 · 10 ⁵

* Золи на основе ТЭОС модифицированы следующими допантами: Pb(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂, Co(NO₃)₂·6H₂O, Zn(NO₃)₂·5H₂O, KNO₃, H₃BO₃.

** В качестве наполнителей использовались Cr₂O₃ или Al₂O₃.

Поэтому использование стеклокерамических покрытий в качестве электроизоляции для проволоки, электрических катушек и других элементов электротехнических устройств предпочтительнее, чем стекловидных.

На рисунке представлены различные элементы электротехнических устройств, защищенные жаростойкими стеклокерамическими электроизолирующими покрытиями, нанесенными из суспензий на основе ТЭОС и H₃PO₄. Ортофосфорная кислота, как это было указано в табл. 1, также успешно используется в качестве прекурсора для получения подобных покрытий [2, 6]. При этом температура керамификации фосфатных покрытий существенно ниже, чем силикатных покрытий.



Гибкая жаростойкая стеклокерамическая изоляция, полученная золь-гель методом на основе алcoxисилановых и фосфатных прекурсоров, для проводников и термоэлектродных сплавов: 1 – элементы термопары из хромель-алюмелевого сплава с силикатным покрытием; 2 – элемент нагревателя с открытой никромовой спиралью с силикатным покрытием; 3 – элемент нагревателя с закрытой никромовой спиралью с фосфатным покрытием; 4 – проводник из никрома с силикатным покрытием; 5 – никромовая спираль с силикатным покрытием; 6 – проводник из алюминиевого сплава с фосфатным покрытием; 7 – элемент вольфрам-рениевой термопары с силикатным покрытием.

4. Пути улучшения гибкости стеклокерамических покрытий

Прочность на изгиб стеклокерамической изоляции имеет свой естественный предел, связанный со свойствами неорганических материалов – керамики и стекла. Пути улучшения этого параметра могут быть связаны с комплексным использованием неорганических и органических материалов.

Для решения этой проблемы мы использовали два подхода, суть которых будет изложена ниже.

4.1. Комбинированные покрытия

Первый способ – это создание комбинированных многослойных покрытий, получаемых сочетанием стекловидных слоев, формируемых золь-гель методом, и кремний-органических. Для получения кремнийорганических слоев используются стандартные кремнийорганические лаки, содержащие высокодисперсные наполнители. В качестве последних используются, как правило, оксиды переходных металлов, а также природные силикаты, например слюда, асбест. Кремнийорганический слой наносится на предварительно сформированный методом золь-гель технологии стекловидный слой. Нанесение можно осуществлять одним из лакокрасочных методов, наиболее приемлемым для данного изделия: погружением, распылением, кистью. Термообработку кремнийорганического слоя проводят при 250 – 450 °C. Электрофизические параметры комбинированного покрытия приведены в табл. 3. Как видно из таблицы, эти параметры достаточно высоки. При этом пробивное напряжение покрытий сохраняется на весьма высоком уровне (100 В и более) и после навивания проводника с покрытием на катушку диаметром 8 мм. Есть данные о высокой радиационной стойкости как керамических, так и кремнийорганических покрытий [16, 17].

Таблица 3. Технические параметры комбинированной многослойной изоляции, получаемой последовательным нанесением стекловидных* и кремнийорганических слоев**

Подложка	Толщина, мкм	Рабочая температура, °C	Гибкость***: $D_{\text{катушки}}/D_{\text{проводок}}$	Пробивное напряжение при 20 °C, В
Нихромовая проволока $D = 0,3$ мм	~ 20	до 700 °C	6,0 / 0,3 = 20	250

* Для нанесения использованы золи на основе ТЭОС, модифицированные $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и H_3BO_3 .

** Для нанесения использованы композиции на основе кремнийорганических лаков и наполнителей – асбеста и оксидов металлов.

*** $D_{\text{катушки}}$ – минимальный диаметр катушки, на которую наматывается проволока без признаков разрушения (трещин и отслоений) изолирующего слоя; $D_{\text{проводок}}$ – диаметр проволоки, на которой сформировано комбинированное покрытие.

4.2. Гибридные органо-неорганические покрытия

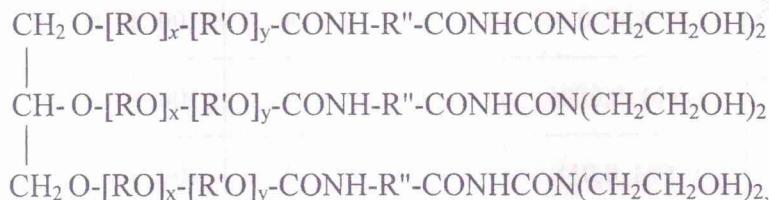
Создание гибридных органо-неорганических материалов и покрытий – другой, альтернативный путь для увеличения эластичности керамических материалов и покрытий [3]. Авторы работ [18 - 23] успешно синтезировали различные типы гибридных органо-неорганических материалов – CERAMER, ORMOCER, ORMOSIL и ORMOLYT, а также пленки, покрытия и мембранны на их основе.

CERAMER – это стеклообразные или керамические материалы, содержащие добавки полимеров или олигомеров непосредственно в структурной сетке материала, в том числе IPN – гибриды, имеющие структуру взаимопроникающей гибридной сетки; ORMOCER – органически модифицированная керамика; ORMOSIL – материалы, полученные по золь-гель

технологии смешением расчетного количества алкоксисилианов и полиэтиленгликолей; ORMOLYT – органически модифицированные электролиты. Эластичность получаемых гибридных материалов намного больше, чем чистой керамики. Кроме того, введение полимеров в керамические массы позволяет использовать также технологии формования изделий, обычно применяемые в производстве изделий из пластических масс.

Для синтеза гибридных органо-неорганические покрытий из всего многообразия разработанных составов золей [2] был выбран золь, не содержащий добавок свинца и стронция, т. е. наиболее устойчивый в процессе хранения. В то же время ксерогель этого золя обладает сравнительно невысокой температурой стеклообразования, благодаря наличию легкоплавких оксидов натрия и борной кислоты. Вышеперечисленные свойства золя и образующихся из него геля и ксерогеля удобны на начальной стадии работы, хотя электрофизические свойства получаемых покрытий могут быть хуже оптимальных, получаемых при использовании стронций- и свинец-содержащих золей. Минеральный состав золей на основе ТЭОС приведен в табл. 4.

Для синтеза гибридных органо-неорганических покрытий в золь добавляли органические и полимерные вещества. Исследовалась возможность введения в золь алкоксисоединения – триметилэтоксисилана (ТМЭОС) и гидроксилсодержащей олигоуретанмочевины разветвленного строения (ОУМ) с молекулярной массой 4200 г/моль следующей общей формулы:



где $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$; $\text{R}' = \text{CH}_2\text{CH}_2$; $\text{R}'' = 2,4 - ,2,6 - \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)$; $x + y = 19$.

Выбор низкомолекулярной кремнийорганической добавки был обусловлен наличием в ее составе метильных групп, что, согласно литературным данным [18, 19], способствует улучшению как эластичности, так и диэлектрических свойств покрытий. Из олигомеров был выбран ОУМ, особенностью которого является его хорошая растворимость в воде при достаточно высокой термостойкости, а также наличие в его составе шести OH-групп, обладающих высокой функциональной активностью при взаимодействии с золями на основе ТЭОС.

В приготовленные золи в качестве высокодисперсного наполнителя был добавлен оксид хрома (III). Суспензии были нанесены на никелевые пластины и проволоку из никрома окунанием или кистью. Осажденные слои были термообработаны при $500 - 1100^\circ\text{C}$.

Исследовалось влияние введения в золи различных количеств ТМЭОС и ОУМ. Избыток вводимых веществ приводил к нарушению гомогенности золей и их расслоению. Такие золи недопустимо использовать для получения покрытий. Экспериментальным путем были выбраны концентрационные диапазоны, в пределах которых образуются однородные и устойчивые золи. Для нанесения покрытий использовались золи с оптимальным соотношением компонентов.

Толщина покрытий измерялась с помощью оптического микроскопа или микрометра. Электрические измерения параметров проводились на базе ГНЦ РФ «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева». Некоторые результаты исследований приведены в табл. 5. Как видно из таблицы, результаты тестирования,

**Таблица 4. Минеральный состав
(по синтезу) золя для
приготовления суспензий**

Основные компоненты в оксидной форме, % мас.					
SiO_2	CoO	Na_2O	K_2O	B_2O_3	ZnO
60	2	5	8	7	18

несмотря на использование модельных золей, достаточно высоки, особенно для гибридных покрытий с добавкой ОУМ. Исходное электрическое сопротивление изоляции для этих покрытий – более 100 мОм. Напряжение пробоя при комнатной температуре 100 - 150 В остается достаточно высоким даже после навивания на катушку диаметром 8 мм и после нагрева при 350 °C. Весьма существенно, что при использовании ОУМ появляется возможность формирования более толстых, а значит, и более электрически прочных покрытий, обладающих при этом хорошей прочностью на изгиб. Ведение ОУМ в золь на основе ТЭОС увеличило прочность на изгиб получаемых покрытий в 2 - 4 раза по сравнению с чисто стеклокерамическими покрытиями.

Таблица 5. Технические характеристики гибридных органо-неорганических покрытий, полученных золь-гель методом с добавкой ТМЭОС и ОУМ

№ образца	Состав суспензии			Толщина покрытия, мкм	Прочность на изгиб*, в баллах	Результаты испытаний**, проведенных при различных температурах, °C:					
	Золь	Наполнитель	Добавка: моль добавки / моль ТЭОС			20		350			
						R _{изол.} , мОм	U' _{проб.} , В	U _{проб.} , В	R _{изол.} , мОм	U _{проб.} , В	
1	№ 78	Cr ₂ O ₃	0	6	1	100	150	80	0,5	40	
2	№ 78	Cr ₂ O ₃	ТМЭОС, 0,09	9	4	100	80	50	0,15	23	
3	№ 78	Cr ₂ O ₃	ОУМ, 0,0005	9	4	100	100	85	1,5	40	
4	№ 78	Cr ₂ O ₃	ОУМ, 0,015	18	2	100	150	130	2	70	

* Определение прочности на изгиб проводили ранговым методом по пятибалльной шкале.

**Испытания на электрическую прочность в нормальных условиях и при повышенной температуре проводили с навиванием проводов на катушку диаметром 8 мм (U_{проб.}) и без него (U'_{проб.}); диаметр никромовой проволоки 0,3 мм.

5. Заключение

Таким образом, использование золь-гель технологии весьма эффективно для получения гибкой жаростойкой стеклокерамической электрической изоляции на проводах малого диаметра. Для использования в датчиках контрольно-измерительной аппаратуры атомных электростанций, работающих при повышенной температуре в зоне реактора, весьма перспективно применение комбинированной и гибридной органо-неорганической жаростойкой электроизоляции, получаемой либо комбинацией стекловидных и кремний-органических слоев, либо на основе золей, содержащих высокомолекулярные добавки, например ОУМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Борисенко А.И., Николаева Л.В., Говорова Р.М и др. Гибкие неорганические электроизолирующие покрытия // Журнал прикладной химии. – 1972. – Т. 45, № 10. – С. 2258 - 2261.
- Николаева Л.В., Борисенко А.И. Тонкослойные стеклоэмалевые и стеклокерамические покрытия. – Л.: Наука, 1980. – 88 с.

3. Nikolaeva L.V., Borisenko A.I. The use of gel-forming solutions for preparing glasses and glass-ceramics. // J. Non-Crystal. Solids. – 1986. – Vol. 82. – P. 343 - 348.
4. Brinker C.F., Scherer G.W. Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. San Diego: Academic Press, Inc., 1990. – 908 p.
5. Хацковский С.В., Шилова О.А., Лапенкова В.Я., Ефимова Л.Н. Золь-гель метод получения стекловидных и стеклокерамических покрытий в микроэлектронике и электротехнике // Тез. докл. науч.-техн. конф. «Создание и использование новых перспективных материалов для радиоэлектронной аппаратуры и приборов», Москва, 12 - 13 апр. 2000 г. – М., 2000. – С. 69 – 71.
6. Хацковский С.В., Шилова О.А., Кузнецова Л.А. Проблемы золь-гель синтеза композиционных стеклокерамических материалов. Химия и химическая технология. – Днепропетровск: УГХТУ. – 2001. – № 1. – с. 68 – 74.
7. Шилова О.А., Хацковский С.В. Золь-гель метод получения композиционных стекловидных и стеклокерамических пленок на основе неорганических полимеров. Материалы. Технологии. Инструменты. – Гомель: ИММС НАНБ. – 2001. – Т. 6, № 2.
8. Белинская Г.В., Пешков И.Б., Харитонов Н.П. Жаростойкая изоляция обмоточных проводов. Л.: Наука, 1978. – 160 с.
9. Хацковский С.В., Кротиков В.А., Шилова О.А., Федорова Г.Т. Высокотермостойкая комбинированная гибкая изоляция // Тез. докл. науч.-техн. конф. «Создание и использование новых перспективных материалов для радиоэлектронной аппаратуры и приборов», Москва, 12 - 13 апр. 2000 г. – М., 2000. – С. 72 - 73.
10. Кротиков В.А., Хацковский С.В., Шилова О.А., Федорова Г.Т. Высокотемпературное комбинированное электроизоляционное покрытие // Тр. XVIII совещ. “Температуроустойчивые функциональные покрытия”, г. Тула, 15 - 17 мая 2001 г. – Тула: ТГПУ им. Л. Н. Толстого. - 2001. – С. 118 – 120.
11. Shilova O.A., Hashkovsky S.V., Kuznetsova L.A. Sol-Gel Preparation of Ceramic Coatings for Electrical, Laser, Space Engineering and Power (Рукопись статьи направлена для опубликования в специальном выпуске «Journal of Sol-Gel Science and Technology» по материалам доклада на «11th International Workshop on Glasses, Ceramics, Hybrids and Nanocomposites from Gels», Italy. Padova. 16 - 21 September 2001).
12. Шилова О.А., Хацковский С.В., Шилов В.В. и др. Жаростойкая электроизоляция на основе органо-неорганических гибридных материалов, получаемых золь-гель методом // Тр. XVIII совещ. «Температуроустойчивые функциональные покрытия», г. Тула, 15 - 17 мая 2001 г. – Тула: ТГПУ им. Л. Н. Толстого. – 2001. – С. 29 – 33.
13. Shilova O.A., Hashkovsky S.V, Shilov V.V. et al. Organic-inorganic insulating coatings based on sol-gel technology (Рукопись статьи направлена для опубликования в специальном выпуске «Journal of Sol-Gel Science and Technology» по материалам доклада на «11th International Workshop on Glasses, Ceramics, Hybrids and Nanocomposites from Gels», Italy. Padova. 16 - 21 Sept., 2001).
14. Аппен А.А. Химия стекла. – Л.: Химия, 1974. – 352 с.
15. Петцольд. Эмаль / Под ред. В.В. Варгина. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черным и цветным металлам, 1958. – 512 с.
16. Харитонов Н.П., Кривцов В.А. Органосиликатные материалы в теплофизических исследованиях. – Л.: Наука, 1975. – 204 с.
17. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. – Л.: Химия, 1981. – 352 с.
18. Matsuda A., Malsuno Y., Tatsumisag M., Minami T. Fine patterning and characterisation of gel films derived from methyltriethoxysilane and tetraethoxysilane // J. Am. Ceram. Soc. – 1998. – Vol. 81, No. 11. – P. 2849 – 2852.
19. Usami K., Sugahara S., Kbayashi M. et al. Preparation and properties of silica films with higher-alkyl groups // J. Non.-Crystal. Solids. – 1999. – Vol. 260. – P. 199.
20. Betrabet C.S., Wilkes G.L. Optically abrasion resistant materials using a sol-gel approach // Polymer Preprints. – 1993. – Vol. 34, No. 1. – P. 286.
21. Greil P. // J. Eur. Cer. Soc. – 1998. – Vol. 18. – P. 1905.
22. Hirata K., Matsuda A., Hirata T. et al. // J. Sol-Gel Science and Technology. – 2000. – Vol. 17. – P. 61.
23. Messaddeq S.H., Pulcinelly S.H., Santilli C.V. et al. // J. Non-Crystal. Solids. – 1999. – Vol. 247. – P. 164.

ГНУЧКА ЖАРОСТІЙКА ІЗОЛЯЦІЯ ДЛЯ ЯДЕРНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ

О. О. Шилова, С. В. Хашковський, В. О. Кротиков, В. В. Шилов

Запропонована стаття спирається на багаторічний досвід авторів по створенню тонкошарових жаростійких композиційних склокерамічних та кремнійорганічних покріттів методом золь-гель технології. Розглядаються особливості золь-гель систем на основі тетраетоксисилану, що застосовуються для формування покріттів на металах і сплавах. Описуються два варіанти одержання покріттів, розроблених з метою підвищення їх гнучкості без погіршення електричної міцності. Аналізуються фізико-хімічні процеси, що протикають при високотемпературних випалах. Обговорюються результати проведених випробувань електрофізичних параметрів сформованих покріттів і перспективність їх використання в якості гнучкої жаростійкої електроізоляції обмотувальних проводів, у першу чергу для потреб ядерної енергетики.

FLEXIBLE HEAT TEMPERATURE INSULATION FOR NUCLEAR POWER

О. А. Shilova, S. V. Hashkovsky, V. A. Krotikov, V. V. Shilov

The offered paper bases on long-term authors' experience on creation of thin heat-temperature electric insulating glass-ceramic coatings by means of a sol-gel method. The features of sol-gel systems based on tetraethoxysilane (TEOS) used for formation of coatings on metals and alloys are considered. Two variants of coatings preparation which are developed to increase their flexibility without deterioration of electrical parameters are described. The physical and chemical processes during high-temperature treatment are analyzed. The results of the tests of electro-physical parameters of the coatings and the perspective of their use for flexible heat temperature electric insulation of wires are discussed, including needs of nuclear power.

Поступила в редакцію 18.07.02,
после доробки – 20.09.02.