

DOI: 10. 11973/jxgccl240232

陶瓷封装浇注料在高温电磁线圈上的应用

谢 历

(上海电缆研究所有限公司, 特种电缆技术国家重点实验室, 上海 200093)

摘 要: 以纳米氧化铝和少量纳米二氧化硅为主要原料, 通过纳米颗粒表面改性工艺制备陶瓷封装浇注料, 研究了陶瓷封装浇注料的结构、热稳定性和封装性能; 采用该陶瓷封装浇注料对电磁线与陶瓷骨架进行封装, 并在550℃下进行煅烧, 研究了封装电磁线圈的绝缘性能和耐电压性能。结果表明: 800℃高温煅烧后陶瓷封装浇注料的溶剂挥发, 有机分散剂和黏结剂分解, 而主体成分纳米氧化铝和二氧化硅无机材料结构基本未发生变化, 陶瓷封装浇注料具有较高的耐温等级; 550℃煅烧后陶瓷封装浇注料与电磁线石英纤维和陶瓷骨架紧密结合, 从而形成完整的封装结构; 陶瓷封装浇注料封装的电磁线圈的常温耐电压超过2 000 V, 在550℃下老化100 h后的绝缘电阻率为 $8.5 \times 10^8 \Omega \cdot m$, 封装电磁线圈表现出良好的耐电压性能和绝缘性能。

关键词: 陶瓷封装浇注料; 电磁线圈; 陶瓷骨架; 热稳定性; 绝缘性能

中图分类号: TM212

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2025)03-0088-06

0 引 言

控制棒驱动机构是核反应堆的动力控制系统, 其通过按照一定的次序为若干个电磁线圈通电, 实现控制棒组件的插入和提拉操作, 进而达到调节反应堆功率以及停止反应堆运行的目的。控制棒驱动机构的正常运作对于反应堆的安全至关重要^[1-4]。耐高温控制棒驱动机构线圈组件(包括线圈骨架、绕组线、引接线和浸渍树脂等)的开发是目前面临的困难之一^[5]。国外典型的控制棒驱动机构电磁线圈主要有美国AP1000堆型220℃控制棒驱动机构电磁线圈、法国第三代原子能反应堆(EPR)堆型350℃控制棒驱动机构电磁线圈^[6]。为了确保线圈的稳定工作, 通常在反应堆顶布置庞大的风机冷却系统^[7]。然而即便配备了风机冷却系统, 堆顶温度仍在150℃左右, 长期在较高温度下工作, 控制棒驱动机构电磁线圈中的有机材料会以较快速率分解。

为了提高电磁线圈的高温绝缘性和稳定性, 可以从提升线圈封装(浇注料)的耐温等级入手^[8-10]。目前, 国内外常采用热固性塑料对300℃以下低温环境使用的电磁线和骨架进行封装^[11-15]。对于300℃以上的高温环境, 普通的有机材料已不适用, 而需要采用高温绝缘性和热稳定性更好的高温无机材料。无机浇注料用作电磁线圈封装填充材料, 可与

线圈间结合形成整体结构, 从而在一定程度上提升电磁线圈的耐温等级与使用寿命。美国航空宇航局采用某种无机材料对高温磁悬浮轴承定子线圈进行封装, 使得高温线圈的工作寿命大大提高, 同时也避免了线圈的高温氧化腐蚀^[16]。纳米粒子具有表面效应和小尺寸效应, 可显著改善浇注料的封装性能。然而目前, 国内有关纳米无机陶瓷封装浇注料的应用鲜有研究。顾建国等^[17]发明了一种核电站控制棒驱动机构用电磁线圈陶瓷骨架, 并采用了陶瓷骨架线轴、陶瓷轴筒构成的整体陶瓷结构, 此时陶瓷骨架能达到500℃以上耐温等级以及60 a以上的使用寿命。作者以纳米氧化铝和纳米二氧化硅为主要原料, 通过纳米颗粒表面改性工艺制备陶瓷封装浇注料, 研究了陶瓷封装浇注料的结构、热稳定性及封装性能; 采用陶瓷封装浇注料对电磁线与陶瓷骨架进行封装并进行550℃高温煅烧, 研究了封装电磁线圈的绝缘性能和耐电压性能, 以为高温线圈封装技术研究提供一定的理论和试验基础。

1 试样制备与试验方法

试验材料: 纳米氧化铝, 平均粒径30 nm, 纯度99.9%, 浙江曼粒纳米科技有限公司提供; 纳米二氧化硅, 平均粒径50 nm, 纯度99.5%, 国药集团提供; 聚乙烯吡咯烷酮, GR级, 国药集团提供; 异丙醇, AR级, 纯度不低于99.7%, 国药集团提供; 丙烯酸, AR级, 纯度不低于99.0%, 国药集团提供; 硅酸钾,

收稿日期: 2024-05-05; 修订日期: 2025-01-16

作者简介: 谢历(1994—), 男, 湖北孝感人, 工程师, 硕士

AR级, 国药集团提供; 去离子水, 采用Milipore超纯水机制得。将纳米氧化铝、纳米二氧化硅、去离子水、聚乙烯吡咯烷酮按照质量比30:1:30:2均匀混合, 将混合溶液超声分散30 min后, 放入急流喷式共磨装置中共磨30 min, 缓慢加入质量分数5%的有机分散剂(质量比为1:1的异丙醇和丙烯酸溶液), 并在80℃下保温3 h, 再添加质量分数10%的硅酸钾黏结剂, 搅拌均匀后, 加入悬停涡流釜中, 悬停涡流8 h, 过滤得到陶瓷封装浇注料。

将陶瓷封装浇注料在马弗炉中于200℃下保温3 h, 固化成型, 然后在800℃温度下煅烧3 h, 随炉冷却至室温。采用Panalytical X'Pert3 Powder型X射线衍射仪(XRD)分析高温煅烧前后陶瓷封装浇注料的晶体结构变化, 采用铜靶, 管电压为40 kV, 管电流为30 mA, 扫描范围为10°~80°。采用Nicolet iS20型傅里叶红外光谱仪(FTIR)对室温下风干24 h的陶瓷封装浇注料与800℃高温煅烧3 h的陶瓷封装浇注料的化学结构进行表征, 测试模式为透射模式, 测试范围为400~4 000 cm⁻¹, 扫描分辨率为4 cm⁻¹, 扫描时间为16 s。采用STA 449F3型同步热分析仪对室温下风干24 h的陶瓷封装浇注料进行热重-差热(TG-DSC)分析, 测试温度为30~800℃, 升温速率为10℃·min⁻¹, 采用氮气作为保护气体, 得到陶瓷封装浇注料的热重(TG)曲线、微商热重(DTG)曲线以及示差扫描量热(DSC)曲线。

采用制备的陶瓷封装浇注料对电磁线与陶瓷骨架(包括线轴和轴筒)进行封装。先将陶瓷封装浇注料涂敷在电磁线石英纤维外侧, 构建陶瓷绝缘涂层, 室温风干后将电磁线缓慢并紧密地缠绕在陶瓷骨架的线盘上, 每缠绕一层后, 在电磁线外侧涂敷3~5 mm厚的陶瓷封装浇注料, 室温风干后缠绕下一层电磁线。重复上述的绕线方式, 待电磁线缠绕完成后, 将陶瓷骨架线轴与骨架轴筒合并, 并从骨架入口处继续浇注陶瓷封装浇注料, 直至骨架填充完全。将填充完全的骨架在室温下风干24 h, 然后置于马弗炉中进行高温处理, 即先在150℃下保温3 h, 然后在250℃下保温3 h, 最后置于550℃下保温3 h, 最终得到封装电磁线圈, 其结构如图1所示。

采用S-4700型冷场发射扫描电子显微镜(SEM)对550℃煅烧3 h后的电磁线石英纤维和涂敷陶瓷封装浇注料的电磁线石英纤维的微观形貌进行观察。根据GB/T 3048.8—2008《电线电缆电性能试验方法 第8部分: 交流电压试验》, 采用ZC-90G型高绝缘

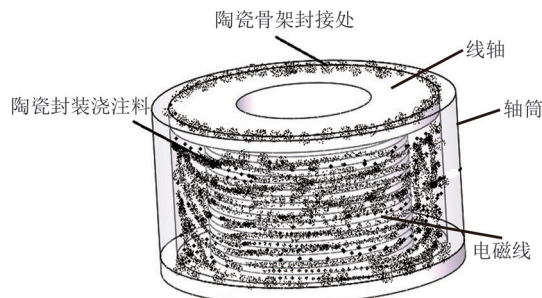


图1 封装电磁线圈的结构示意

Fig. 1 Structure diagram of encapsulated electromagnetic coils

电阻测量仪测试封装电磁线圈在550℃时的绝缘电阻率, 试验时间为100 h。根据GB/T 3048.5—2007《电线电缆电性能试验方法 第5部分: 绝缘电阻试验》, 采用WDY-II型自动电压试验仪测试封装电磁线圈的耐电压性能, 测试电压为2 000 V, 测试时间为5 min。

2 试验结果与讨论

2.1 陶瓷封装浇注料的晶体结构

由图2可以看出: 高温煅烧前陶瓷封装浇注料在2θ为25.64°, 35.21°, 43.41°, 57.49°处出现较强的Al₂O₃衍射峰(JCPDS No.10-0173)^[18], Al₂O₃衍射峰尖锐, 半高宽小, 在2θ为18.99°, 20.07°, 20.49°处出现强度较低的SiO₂衍射峰(JCPDS No.51-1382), 在2θ为32.31°, 32.68°, 33.02°处出现黏结剂K₂Si₄O₉的衍射峰(JCPDS No.39-0212); 高温煅烧后, K₂Si₄O₉的衍射峰消失, 出现了K₂SiO₃的衍射峰(JCPDS No.31-1076), 主要位于2θ为27.78°, 32.55°, 33.84°处。可见, 陶瓷封装浇注料的主要成分为结晶度高、晶粒较大的Al₂O₃, 高温煅烧后其主体成分基本不发生变化, 仅黏结剂发生了转变, 这说明该陶瓷封装浇注料具有良好的耐热性能。

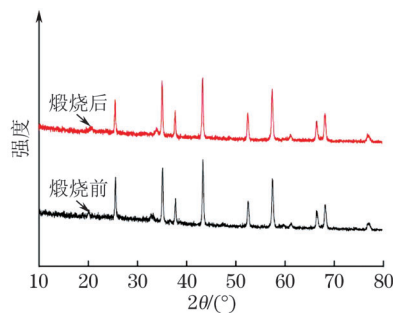


图2 高温煅烧前后陶瓷封装浇注料的XRD谱

Fig. 2 XRD patterns of ceramic encapsulated castable before and after high-temperature calcination

2.2 陶瓷封装浇注料的化学结构

图3中波数3 000~3 600 cm⁻¹处宽的吸收带归

因—OH基团(包括自由水、羟基及氢键结合水等)的伸缩振动,波数 $1\,649\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰归因于—OH的弯曲振动^[19],波数 $1\,431\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰归因于有机分散剂—CH₃、—CH₂的弯曲振动^[20-21],波数 $1\,318\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰归因于Si—O—Si的不对称伸缩振动,波数 984 cm^{-1} 附近的吸收峰归因于Al—O—Al的伸缩振动,波数 567 cm^{-1} 处的吸收峰归因于O—Al—O的对称弯曲振动^[22]。由图3可知,高温煅烧后陶瓷封装浇注料中水分子和有机分散剂对应的特征吸收峰明显减弱甚至消失,仅存在Al₂O₃和SiO₂分子基团的特征吸收峰,说明无机成分在高温煅烧后仍保持稳定。

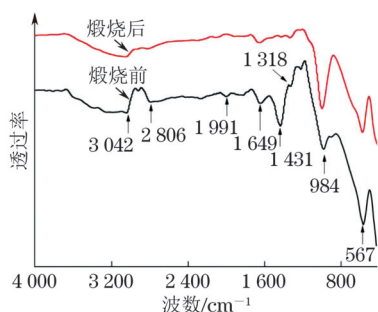


图3 陶瓷封装浇注料高温煅烧前后的 FTIR 谱

Fig. 3 FTIR spectra of ceramic encapsulated castable before and after high-temperature calcination

2.3 陶瓷封装浇注料的热稳定性

由图4可以看出,陶瓷封装浇注料的质量在2个温度区间内有较大的损失:第一个温度区间是30~230℃,该区间2.5%的质量损失主要是由陶瓷封装浇注料受潮所吸收的水分蒸发以及有机分散剂等有机物的分解引起的,质量下降速率较快的温度为DTG曲线中波峰和波谷对应的温度,即121.2℃和206.1℃;第二个温度区间是230~500℃,这个区间内1.5%的质量损失主要是由黏结剂的分解造成的,下降速率最快的温度为338.4℃。当温度高于500℃时,陶瓷封装浇注料的质量变化率不超过0.5%,并逐渐趋于稳定。随着温度的升高,陶瓷封装浇注料的DSC曲线先在101.4℃处形成一个放热峰,主要由水的受热蒸发所形成;在174.5℃处形成一个小的放热峰,其产生的原因主要是有机分散剂的热分解;在396.7℃处形成一个宽的吸热峰,其产生的原因主要是黏结剂的分解。可知,陶瓷封装浇注料中主体成分Al₂O₃和SiO₂具有较好的高温稳定性,在高温过程中未发生相变行为,说明陶瓷封装浇注料具有较高的耐温等级。

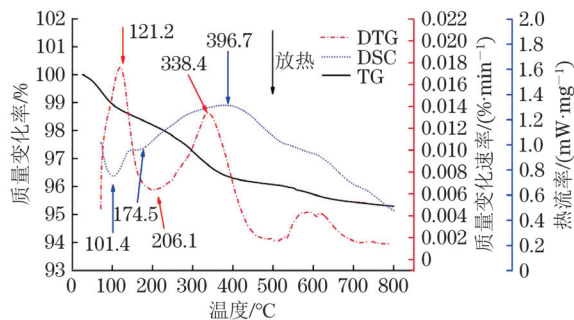


图4 陶瓷封装浇注料的 TG-DSC 谱

Fig. 4 TG-DSC spectra of ceramic encapsulated castable

2.4 陶瓷封装浇注料的封装性能

经550℃煅烧后,填充的陶瓷封装浇注料将陶瓷骨架线轴与轴筒黏结在一起,形成密封的整体结构。由图5可以看出,陶瓷封装浇注料填充在骨架线轴与轴筒的间隙中,无明显的断裂现象,说明陶瓷封装浇注料在高温煅烧过程中具有较小的体积收缩。由图6可以看出:煅烧前陶瓷封装浇注料中溶剂挥发并固化形成均匀涂层,涂层表面颗粒疏松,且存在大量微孔,但未发现明显裂纹;550℃煅烧后涂层表面颗粒结合紧密,形成明显的烧结形貌,且无裂纹产生,但是表面仍存在大量孔洞,这是由于烧结温度较低,未形成完全烧结,因内部气体逸出而形成孔洞。可知,陶瓷封装浇注料与陶瓷骨架间具有良好的黏结性能,可将骨架部件黏结在一起形成整体结构。

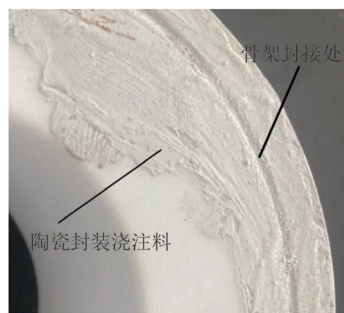


图5 陶瓷封装浇注料封装陶瓷骨架的宏观形貌

Fig. 5 Macromorphology of ceramic framework encapsulated by ceramic encapsulated castable

由图7可以看出:电磁线石英纤维排列比较松散,相邻纤维间具有较大空隙,且纤维出现了大量的断裂现象;涂敷陶瓷封装浇注料的石英纤维表面存在许多纳米Al₂O₃小颗粒,纳米Al₂O₃具有较小的粒径,涂敷在石英纤维层外侧并渗透到石英纤维间隙之间,从而形成紧密结构。在高温煅烧后,陶瓷封装浇注料与石英纤维黏结形成耐高温保护层,结构更加紧密,可防止石英纤维断裂。

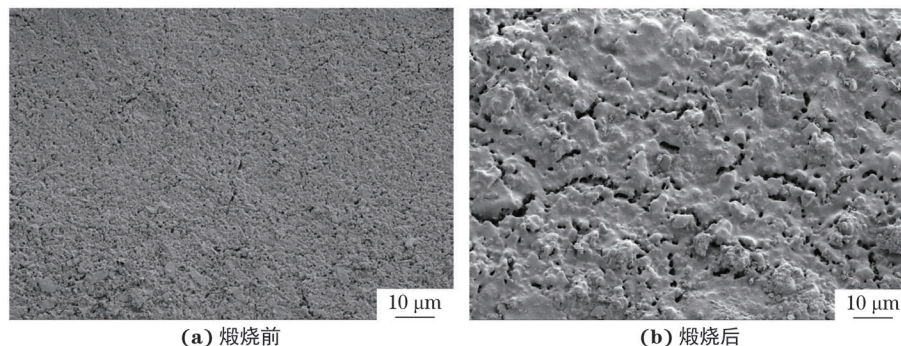


图6 煅烧前后骨架上陶瓷封装浇注料的 SEM 形貌

Fig. 6 SEM morphology of ceramic encapsulated castable on framework before (a) and after (b) calcination

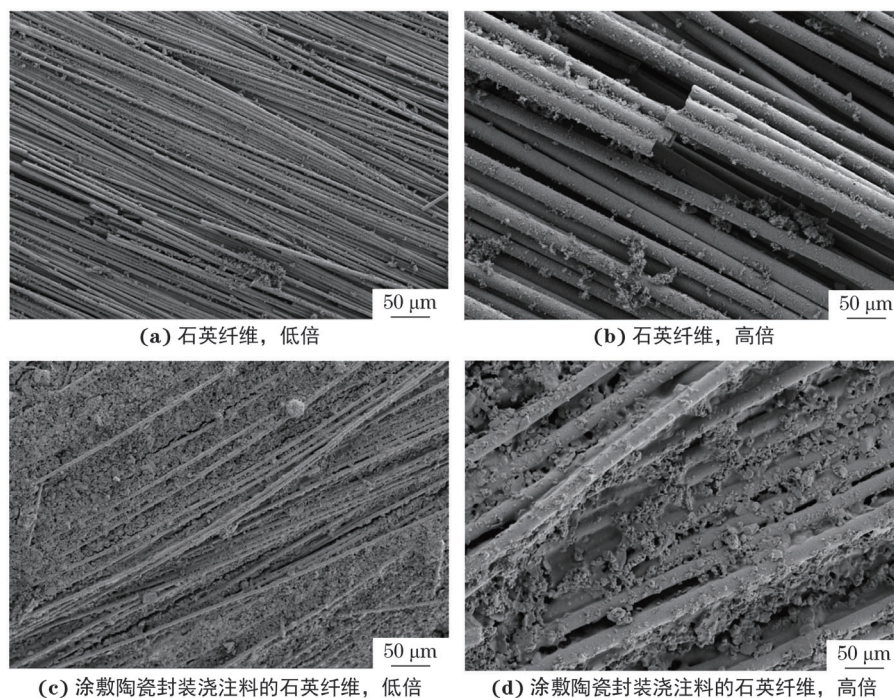


图7 550 °C 煅烧后电磁线石英纤维和涂敷陶瓷封装浇注料的石英纤维的 SEM 形貌

Fig. 7 SEM morphology of quartz fiber (a-b) and ceramic encapsulated castable coated quartz fiber (c-d) of electromagnetic wire calcined at 550 °C: (a, c) at low magnification and (b, d) at high magnification

2.5 封装电磁线圈的电性能

陶瓷封装浇注料封装电磁线圈通过了2 000 V耐电压测试, 未经陶瓷封装浇注料封装的电磁线圈耐电压仅为1 300 V; 未封装的电磁线圈和封装电磁线圈在550 °C下老化100 h后的绝缘电阻率分别为 $3.2 \times 10^6 \Omega \cdot m$ 和 $8.5 \times 10^8 \Omega \cdot m$ 。可知, 陶瓷封装浇注料可以显著提升电磁线圈的击穿性能和绝缘性能。试验制备的陶瓷封装浇注料封装的电磁线圈可在2 000 V高压环境下使用, 在550 °C下老化后仍具有良好的绝缘性能, 展现出良好的应用前景。

3 结 论

(1) 800 °C高温煅烧后陶瓷封装浇注料的溶剂挥

发, 有机分散剂和黏结剂分解, 而主体成分纳米氧化铝和二氧化硅无机材料具有较好的高温稳定性, 其结构基本未发生变化; 陶瓷封装浇注料具有较高的耐温等级。

(2) 陶瓷封装浇注料与陶瓷骨架具有良好的黏结性能, 可将骨架部件黏结在一起形成整体结构, 且550 °C煅烧后结构仍保持稳定。在高温煅烧过程中, 陶瓷封装浇注料与电磁线石英纤维黏结形成耐高温保护层, 可防止石英纤维断裂。

(3) 试验制备的陶瓷封装浇注料封装的电磁线圈的常温耐电压超过2 000 V, 在550 °C下老化100 h后的绝缘电阻率为 $8.5 \times 10^8 \Omega \cdot m$, 表现出良好的耐电压性能和550 °C高温绝缘性能。

参考文献:

- [1] 马一鸣,王棋超,楼蕴昊,等.控制棒驱动机构及位置指示线圈智能检测装置研究[J].电子技术应用,2023,49(增刊1):143-147.
MA Y M, WANG Q C, LOU Y H, et al. Research on intelligent detection device of control rod drive mechanism and position indicating coil[J]. Application of Electronic Technique, 2023, 49(S1): 143-147.
- [2] 朱术超.田湾核电站控制棒意外下落的研究[J].设备管理与维修,2023(17):111-112.
ZHU S C. Study on the accidental fall of control rods in Tianwan nuclear power plant[J]. Equipment Management and Maintenance, 2023(17): 111-112.
- [3] CHEN G L, MU H N, YI X J, et al. Study on the reliability index system of nuclear power system[C]//2019 Prognostics and System Health Management Conference (PHM-Paris). Paris, France: IEEE, 2019: 125-129.
- [4] 于天达,彭航,邓强,等.直线电机反应堆控制棒驱动机构电磁结构设计研究[J].核动力工程,2021,42(5):213-217.
YU T D, PENG H, DENG Q, et al. Study on electromagnetic structure design of linear motor type reactor control rod drive mechanism[J]. Nuclear Power Engineering, 2021, 42(5): 213-217.
- [5] ALLEN T, BUSBY J, MEYER M, et al. Materials challenges for nuclear systems[J]. Materials Today, 2010, 13(12): 14-23.
- [6] 曾秀川.AP1000 CRDM制造技术要点分析[J].南方农机,2019,50(6):150-151.
ZENG X C. Brief summary of manufacture key points of AP1000 CRDM[J]. China Southern Agricultural Machinery, 2019, 50(6): 150-151.
- [7] 朱龙兴.控制棒驱动机构常温通风均匀性试验研究[J].核动力工程,1987,8(4):37-42.
ZHU L X. A test research on ventilative well-distributivity under normal temperature for a control rod drive mechanism[J]. Nuclear Power Engineering, 1987, 8(4): 37-42.
- [8] 喻杰,陈峰祖.金属骨架电磁线圈在控制棒驱动机构中的应用[J].核动力工程,2015,36(2):130-133.
YU J, CHEN F Z. Application of metal bobbin coil in control rod drive mechanism[J]. Nuclear Power Engineering, 2015, 36(2): 130-133.
- [9] CELIK E, MUTLU I H, HASCICEK Y S. Electrical properties of high temperature insulation coatings by the sol-gel method for magnet technology[J]. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2000, 10(1): 1341-1344.
- [10] JUMONJI S, SENOO J, UEDA K, et al. Super heat resistant ceramic insulated wire[C]//Proceedings: Electrical Electronics Insulation Conference and Electrical Manufacturing & Coil Winding Conference. Rosemont, IL, USA: IEEE, 1995: 557-563.
- [11] 卢小青.核电站用接插件设计[J].硅谷,2011,4(13):69-70.
LU X Q. Connector design for nuclear power plant[J]. Silicon Valley, 2011, 4(13): 69-70.
- [12] 郭强,田爱国.新型耐高温热塑性工程塑料聚醚醚酮(PEEK)在机械工程中的应用研究[C]//第二届中国国际工程塑料展览会暨研讨会论文集.北京:中国工程塑料工业协会,2001:170-174.
GUO Q, TIAN A G. Research on the application of polyether ether ketone(PEEK), a new thermoplastic engineering plastic, in Mechanical Engineering[C]//Proceedings of the 2nd China International Engineering Plastics Exhibition and Conference. Beijing: China Engineering Plastics Industry Association, 2001: 170-174.
- [13] 赵中亭.无卤阻燃环氧树脂在核电互感器中的应用研究[J].热固性树脂,2017,32(5):46-50.
ZHAO Z T. Research on the application of halogen-free flame retardant epoxy resin in nuclear power transformer[J]. Thermosetting Resin, 2017, 32(5): 46-50.
- [14] 《国外核新闻》编辑部.法国帕吕埃尔核电站采用玻璃纤维增强塑料管道[J].国外核新闻,1984(6):29
Editorial Department of Foreign Nuclear News. Glass fiber reinforced plastic pipes are used in Palluel nuclear power station[J]. Foreign Nuclear News, 1984(6): 29.
- [15] 李伟全.DMC线圈封装压制模设计[J].机床电器,2004(6):10-16.
LI W Q. The compression die design of the DMC coil encapsulation[J]. Machine Tool Electrical Equipment, 2004(6): 10-16.
- [16] 夏静贵.高温磁悬浮轴承定子电磁线圈封装技术研究[J].机械工程与自动化,2011(4):86-88.
XIA J G. Potting technology of electromagnetic coil of high temperature magnetic levitating bearing stator[J]. Mechanical Engineering & Automation, 2011(4): 86-88.
- [17] 顾建国,刘刚,武净.一种核电站控制棒驱动机构用陶瓷电磁线圈:20201247601.X[P]. [2021-04-30].
GU J G, LIU G, WU Z. A kind of ceramic electromagnetic coil for control rod driving mechanism of nuclear power plant: 20201247601.X[P]. [2021-04-30].

- [18] LI L, YANG H B, SUN X, et al. Influence of SiO_2 addition on the sintering behavior and kinetics of fine-sized $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(13): 22187-22196.
- [19] DU Y, WANG C, YANG L L, et al. Enhanced oxidation and corrosion inhibition of 1Cr11Ni2W2MoV stainless steel by nano-modified silicone-based composite coatings at 600 °C [J]. *Corrosion Science*, 2020, 169: 108599.
- [20] BAI J, LI Y X, ZHANG C Q, et al. Preparing AgBr nanoparticles in poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) nanofibers[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 329(3): 165-168.
- [21] VENKATESH R, RAMANAN S R. Effect of organic additives on the properties of sol-gel spun alumina fibres[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, 20(14/15): 2543-2549.
- [22] AKBARZADEH A, AHMADLOUYDARAB M, NIAEI A. Capabilities of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, and bentonite dry powders used in flat plate solar collector for thermal energy storage[J]. *Renewable Energy*, 2021, 173: 704-720.

Application of Ceramic Encapsulated Castable in High-Temperature Electromagnetic Coils

XIE Li

(State Key Laboratory of Special Cables, Shanghai Electric Cable Research Institute Co., Ltd., Shanghai 200093, China)

Abstract: With nano alumina and a small amount of nano silica as the main raw materials, the ceramic encapsulated castable was prepared by nano particle surface modification process. The structure, thermal stability and encapsulation properties of the ceramic encapsulated castable were studied. The electromagnetic wire and ceramic skeleton were encapsulated with the ceramic encapsulated castable and were calcined at 550 °C. The insulation properties and voltage resistance of the encapsulated electromagnetic coil were studied. The results show that after calcination at 800 °C, the solvent in the ceramic encapsulated castable volatilized, the organic dispersant and the binder decomposed, and the structure of the main component including nano alumina and silica inorganic materials basically did not change; the ceramic encapsulated castable had a high temperature resistance grade. After calcination at 550 °C, the ceramic encapsulated castable was closely combined with the quartz fiber of electromagnetic wire and with the ceramic skeleton to form a complete packaging structure. The electromagnetic coil with ceramic encapsulated castable could withstand the voltage of more than 2 000 V at room temperature, and the insulation resistivity after aging at 550 °C for 100 h was $8.5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{m}$; the encapsulated electromagnetic coil showed good voltage resistance and insulation performance.

Key words: ceramic encapsulated castable; electromagnetic coil; ceramic skeleton; thermal stability; insulation property