

真空灭弧室瓷壳黄斑的形成机制及消除措施

赵智忠^{1,2}, 张志慧³, 欧 宁⁴

(1. 大连理工大学电气工程与应用电子技术系, 辽宁 大连 116024; 2. 辽宁工学院, 辽宁 锦州 121001;
3. 大连铁路卫生学校, 辽宁 大连 116001; 4. 锦州华光电力电子集团公司, 辽宁 锦州 121001)

Formation Cause and Eliminating Method of the Yellow Specks in Ceramics of Vacuum Interrupters

ZHAO Zhi-zhong^{1,2}, ZHANG Zhi-hui³, OU Ning⁴

(1. Department of Electrical and Electronic Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;
2. Liaoning Institute of Technology, Jinzhou 121001, China; 3. Dalian Railway Medical School, Dalian 116001, China;
4. Jinzhou Huaguan Power and Electric Group Company, Jinzhou 121001, China)

摘要: 对黄斑瓷壳和正常瓷壳进行了电性能测试、化学及烧氢烘烤等一系列试验,证明了高压老炼后真空灭弧室瓷壳黄斑的形成是由于氧化铝晶格配位结构的变化引起的,它不影响真空灭弧室的电气性能,而且加热至 650℃后即可消除。

关键词: 真空灭弧室; 瓷壳黄斑; 烧氢; 真空烘烤;
氧化铝晶体

中图分类号: TM561.2

文献标识码: A

Abstract: With a series of experiments, including electric and chemical tests and calcinations in hydrogen or in vacuum, the reason of formation of the yellow specks in ceramics is found out. It is due to the change of construction of crystal lattice in Al_2O_3 crystal. When heated up to 650℃, the yellow speck can fade away. The yellow speck has nothing with the electrical behavior of the vacuum interrupter.

Key words: vacuum interrupter; yellow speck in ceramic; calcinations in hydrogen; calcinations in vacuum; Al_2O_3 crystal

1 引言

真空灭弧室在高压老炼过程中,有时会出现瓷壳黄斑,具体表现为瓷壳上出现不十分规则的块状或带状黄色斑点。据不完全统计,瓷壳黄斑明显的灭弧室占投料总数的 3%以上。黄斑明显的灭弧室只能做报废处理,给生产厂带来巨大经济损失,曾被公认为生产中的老大难问题。因此,对瓷壳黄斑现象进行研究是完全必要的。笔者利用各种试验手段处理发黄的瓷壳,采用排除法,排除几种可能性原因,然后利用结晶化学理论解释了黄斑产生的原因,提出了消除黄斑的措施。

2 对瓷壳黄斑现象的试验分析

2.1 瓷壳的黄斑现象

如图 1 所示,瓷壳黄斑多数集中在真空灭弧室中间屏蔽罩固定环两侧或外露式中间屏蔽罩两端的瓷壳上。解剖分析发现,白色瓷壳的变黄是从瓷壳内壁开始,一直渗透到瓷壳的外壁,呈现完全渗透的黄色瓷状态,而非瓷壳表面上一层黄色。

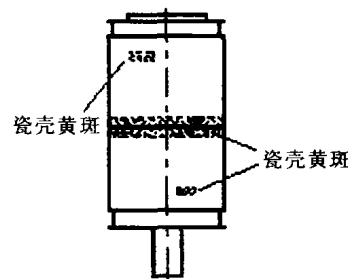


图 1 瓷壳黄斑示意图

2.2 黄斑瓷片的电性能对比试验

为了确定瓷壳上的黄斑是否影响绝缘、耐压等电性能,将经过高压老炼后出现瓷壳黄斑的真空灭弧室解剖,制作成试验用发黄瓷片,同时制作多件正常的瓷片用于测试对比分析。

首先用兆欧表测绝缘电阻。对比测试发黄瓷片和正常瓷片,测试间距分别取 0.005, 0.010 m 和 0.015 m,绝缘电阻值全都是无穷大。可见黄斑瓷片的绝缘电阻没有下降。

在交流工频耐压试验台上做工频耐压试验,在全波雷电冲击耐压试验台上做雷电冲击耐压试验,测试数据见表 1。试验结果表明,黄斑瓷片的工频耐压和冲击耐压性能也没有下降。

表 1 耐压试验数据 ($\times 10^3$ V)

测试间距/ ($\times 10^{-3}$ m)	黄斑瓷片耐压		正常瓷片耐压	
	工频	冲击	工频	冲击
5	50		50	
10	80	50	80	50
15	95	80	95	80
20		95		95

2.3 化学试验

真空灭弧室瓷壳是 95%氧化铝瓷,它的化学组成质量百分比见表 2^[1]。氧化铝瓷是耐火氧化物中化学性质最稳定、机械强度最高的一种。其主晶相为 α - Al_2O_3 ,除溶于熔融的碱外,与所有的试剂都不反应。

表 2 95%氧化铝瓷化学成分

Al_2O_3	SiO_2	CaO	Na_2O	Fe_2O_3	TiO_2	MgO
94.7	2.5	2.5	0.20	0.10	痕	痕

灭弧室内以单质或合金状态存在的金属有:不锈钢、无氧铜、铜铬合金、铜锰镍合金、银铜合金、锆、铝等。尽管在灭弧室内的真空状态下,各种金属的蒸气压极低,为了验证瓷壳黄斑是否为不稳定的金属蒸发物,同时在保证不会溶解 Al_2O_3 的前提下,对有黄斑的瓷片做了如下的化学试验。

在常温下,将黄斑瓷片分别放入浓硝酸(HNO_3)、王水($\text{HCl}:\text{HNO}_3=3:1$)和浓硫酸(H_2SO_4)中,长时间浸泡,黄斑仍然存在,没有变化。

将黄斑瓷片放入 NaOH 溶液中,长时间冷浸泡和加热至 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 浸泡;放入混合强碱($\text{NaOH}:\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{NaCO}_3=1:1:1$)中,黄斑仍然存在,没有变化。

试验结果说明,瓷片黄斑中不含有单质金属和不稳定的氧化物。

2.4 烧氢与真空烘烤

电真空器件生产中,传统烧氢工艺的作用之一是还原净化作用。将多片黄斑瓷片放入烧氢炉中,升温至 $950\text{ }^\circ\text{C}$,保温 20 min。结果发现,黄斑瓷片完全恢复正常的白色,瓷体内部也恢复正常。对恢复正常颜色的瓷片做绝缘电阻测试、交流工频耐压和雷电冲击耐压试验,其参数值同颜色正常的瓷片相同。

将多片黄斑瓷片放入真空炉中,升温至 $890\text{ }^\circ\text{C}$,保温 20 min。黄斑瓷片同样恢复正常的白色。

可见,使黄斑瓷片恢复正常是热作用,而不是氢的还原作用。

经过多次反复试验,找出了经济性、可行性最佳的真空烘烤工艺,升温至 $650\text{ }^\circ\text{C}$,保温 20 min。

3 对黄斑现象的理论分析

在固体中不仅存在着有规则的结构,而且存在着不规则不完整的结构,这称为缺陷。产生这种缺陷通常有以下几个原因:①与另一种原子(离子)的置换。②另一种原子(离子)填入晶格间隙。③格点原子或离子向晶格间隙或固体外移动。④格点离子的价态变化等。这些现象不仅可以单独发生,而且可以复合发生,但固体仍保持电中性^[2]。 α - Al_2O_3 (刚玉)中添加少量的 Cr^{3+} 则成为人造红宝石,添加 Fe^{2+} , Fe^{3+} 或 Ti^{4+} 则成为蓝宝石。这种现象就是因为点缺陷所造成的。在 Al_2O_3 中 Cr^{3+} 进入并置换了 Al^{3+} 的晶格位置,而处于 6 个 O^{2-} 构成的变形正八面体晶体场中间。氧化铝本身不吸收可见光,和红宝石的红色没有

关系,红色是由于 Cr^{3+} 由 $^4\text{A} \rightarrow ^4\text{T}$ 激发跃迁,需要吸收 410 nm 或 560 nm 的可见光。因此,瓷壳黄斑可能与晶体缺陷有关。

另外, NaCl 型结构晶体具有不定比性和超结构^[3]。当把透明的 NaCl 晶体放在钠蒸气中加热时,微量钠进入间隙位置,晶体略有膨胀。钠上的电子进入负离子空位形成 Na^+ 。换言之,大多数 Na^+ 相应于 Cl^- ,而少数 Na^+ 相应于一些带电子的空位,这样就形成了 Na^+ 过剩型不定比化合物。在负离子空位上的电子与 Cl^- 上的电子不同,无核电荷束缚,因其能吸收蓝光而使晶体带黄色。对于碱金属和碱土金属,尽管它们形成的化合物不定比性范围比较小,但都有此性质。

在高压老练过程中,灭弧室内所含的金属物质及陶瓷材料中的杂质是产生瓷壳黄斑的直接原因。在电场及热的作用下,金属元素可能通过迁移或者溅射等途径进入氧化铝晶相中,或者是陶瓷材料本身的杂质使晶体产生了缺陷,痕量杂原子(相对于铝、氧),改变了晶格中的正负离子及电子的分布,从而产生了特征波长的吸收。

4 消除措施和结论

根据上述的试验,把只是瓷壳发黄而其它测试指标合格的真空灭弧室放入真空炉中,摸索出使瓷壳黄斑消失的最低温度。升温至 $650\text{ }^\circ\text{C}$,保温 20 min,黄斑瓷片恢复正常的白色。

对黄斑瓷壳恢复正常的真空灭弧室进行各项指标测试,包括真空度测试、绝缘测试等,各项指标没有变化。

经过近 3 年的用户跟踪调查表明,应用消除瓷壳黄斑工艺的真空灭弧室,在运行过程中不会出现黄斑。显然,经过高压老练后的灭弧室,在额定工作电压下不可能有击穿,也能够承受额定短时工频耐受电压和额定标准雷电冲击电压。没有像老练过程中的反复击穿过程,故实际应用过程中,不论在高压老练时是否出现过黄斑,真空灭弧室都不会出现瓷壳黄斑。

综上所述,瓷壳黄斑是陶瓷氧化铝中的杂质造成的固体光学效应,还是八面体配位的不定比性带来的特征吸收,或者还有其他的原因,需进一步研究。但笔者不仅证实了瓷壳黄斑对真空灭弧室的电气性能没有影响,而且还能消除。

参考文献

- [1] 刘联宝,杨钰平,柯春和,等.陶瓷-金属封接技术指南[M].北京:国防工业出版社,1990.
- [2] 古山昌三.无机固体化学[M].武汉:武汉大学出版社,1985.
- [3] 钱逸泰.结晶化学导论(第2版)[M].合肥:中国科学技术大学出版社,2002.

作者简介:赵智忠(1965-),男,博士研究生,副教授,主要研究方向为真空开关和真空电弧理论及应用。