

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.01.014

一例放电事故造成硬氧膜脱落的原因分析

路亚娟^{1,2*}, 李晓征^{1,2}, 马迎春^{1,2}, 李珠珠^{1,2}

(1. 平高集团表面处理及金属防腐实验室, 河南 平顶山 467001; 2. 河南平高电气股份有限公司, 河南 平顶山 467001)

摘要: 针对一起特高压开关放电事故中电连接硬质阳极氧化膜焚化、脱落的问题, 采用现场环境分析、工艺加工模拟以及对于脱落前后的硬质阳极氧化膜的成分进行宏观和微观分析的方法进行研究。结果表明, 此次硬质阳极氧化膜脱落及焚化的主要原因为: 放电产生的电弧将气室内六氟化硫气体分解成强腐蚀性有毒气体, 并释放出大量的热量, 导致氧化膜出现裂纹。产生的气体通过裂纹渗入氧化膜底部, 与氧化膜发生物理、化学反应, 从而造成氧化膜的脱落与焚化, 研究结果为今后分析此类问题提供了依据。

关键词: 高压开关; 放电; 氧化膜脱落

中图分类号: TG17

文献标识码: A

Reason analysis of hard anodic oxide film falling off caused by a discharge accident

Lu Yajuan^{1,2*}, Li Xiaozheng^{1,2}, Ma Yingchun^{1,2}, Li Zhuzhu^{1,2}

(1. Lab of Surface Treatment and Metal Anti-corrosion of Pinggao Group, Pingdingshan 467001, China; 2. Henan Pinggao Electric Co., Ltd., Pingdingshan 467001, China)

Abstract: Aiming at the problem of incineration and falling off of hard anodic oxide film of electrical connection in an ultra-high voltage switch discharge accident, the methods of on-site environmental analysis, process simulation and macro and micro analysis of the composition of hard anodic oxide film before and after falling off are used to study. The results show that the main reason for the falling off and incineration of the hard anodic oxide film is that the arc generated by the discharge decomposes the sulfur hexafluoride gas in the gas chamber into highly corrosive toxic gas and releases a large amount of heat, resulting in cracks in the oxide film. The generated gas penetrates into the bottom of the oxide film through the crack and reacts physically and chemically with the oxide film, resulting in the falling off and incineration of the oxide film. The research results provide a basis for the analysis of such problems in the future.

Keywords: high voltage switch; discharge; oxide film falling off

铝合金硬质阳极氧化膜封闭后由于具有硬度高、耐磨性强、耐热性高、电绝缘性好, 制造成本低等优点, 克服了铝合金本身在表面硬度、耐磨性能方面的缺陷, 扩大了铝合金的应用范围, 延长了其使用寿命,

在现代工业中广泛地应用于防腐、表面装饰、过滤薄膜^[1-4]。目前采用的铝合金硬质阳极氧化封闭方法有水合封闭、重铬酸钾封闭、水解盐封闭、低温(常温)金属盐封闭法等^[5-10]。

收稿日期: 2022-01-20

修回日期: 2022-05-17

作者简介: 路亚娟(1982—), 女, 本科, 高级工程师, email: luyajuan0512@163.com

在高压电器产品的主要导电回路中,电连接、屏蔽件、可动导体等工件,通常采用6063-T6铝合金材料,某些部位要求硬度高、绝缘屏蔽性能好,为此需要进行局部硬质阳极氧化处理^[11]。但高压电器产品在制造、运输、安装、运行过程中,可能会因产品质量把控不严或长期操作振动,导致其内部导体表面存在金属微粒、绝缘件或紧固件松动和相对位移等缺陷,严重时会引起跳闸、放电事故^[12-13]。因此,本论文针对一次高压电器产品放电造成的氧化膜脱落问题,进行相关原因的探查,推断产品放电造成氧化膜脱落、焚化的原因,并提出相应的处理意见和措施。

1 实验部分

1.1 硬质阳极氧化工艺

工艺流程为:碱洗(NaOH 10~15 g/L, Na_2CO_3 20~30 g/L, 60 °C, 2 min)→酸洗(25 °C, 工业硝酸 320 mL/L, 1 min)→硬质阳极氧化(H_2SO_4 200 g/L, 阴极为铅板, -3 °C, 阳极电流密度 4 A/dm², 30 min)→封孔^[4](去离子水, 电导率 20~50 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 80~100 °C, 20 min)→干燥(压缩空气吹干)。

1.2 检测方法

采用KDFJ-II SF₆纯度分析仪,测定气室内放电前后各成分含量。

分别选取 50 mm×100 mm×1 mm、6063 材质机

加成型铝合金样片,在上述工艺条件下进行硬质阳极氧化处理,在QUANTA200扫描电镜观察硬质阳极氧化膜状态,并在10×10倍金相显微镜下观察不同温度加热前、后氧化膜微观组织变化,在马弗炉中进一步加热检测温度对氧化膜的影响。

采用QUANTA200扫描电镜配备的导电胶带,采集在氧化膜脱落零件表面的粉末,观察放电通道电流互感器(CT)两端电连接脱落氧化膜的表面形貌,牛津INCA X-act energy 350能谱仪分析粉末中各组分的原子分数。

2 氧化膜脱落的原因分析

由于六氟化硫密闭气室的不可模拟性,为探究此次放电过程中氧化膜脱落的具体原因,首先对放电事故发生的气室结构及环境进行了探索和采样分析,同时,观察放电后不同位置电连接氧化膜宏观形态,并开展对氧化膜水封后表面形态及受温度影响的试验研究,分析放电后氧化膜组分的变化,结合反应机理,进行判定。

2.1 放电过程分析

对事故发生时放电部位气室结构进行拆解,观察分析。气室结构如图1所示,硬氧电连接分布在断路器侧及刀闸侧盆式绝缘子旁,通过导体相连。

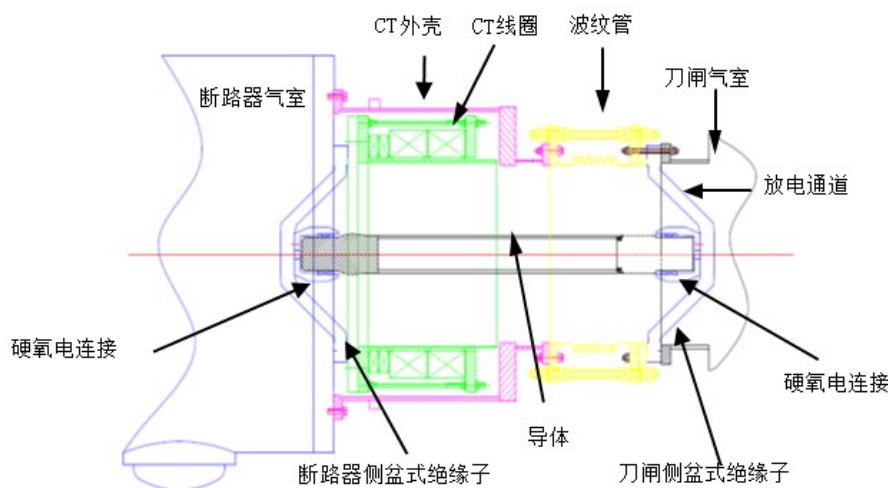


图1 气室结构图

Fig.1 Structure diagram of the gas chamber

刀闸侧电连接,表面氧化膜大量脱落,脱落层下方并非铝基体,而是一层白色粉状物,绝缘盆内散落大量黑色粉末,放电主通道在刀闸侧盆式绝缘子部

位,如下图2所示。断路器侧电连接,表面氧化膜未脱落,呈鼓包状,如图3所示。

正常状态下六氟化硫气室内充满纯度在

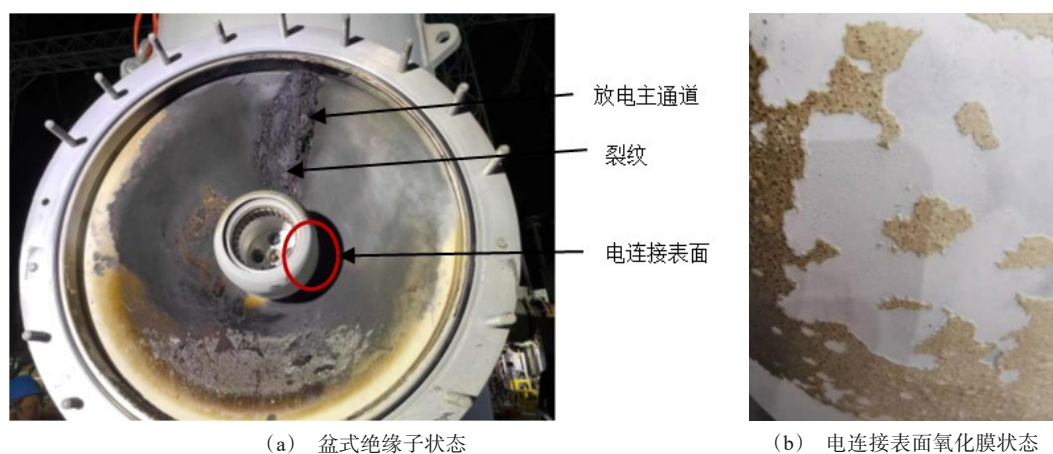


图2 刀闸侧盆式绝缘子

Fig.2 Basin insulator of knife switch side

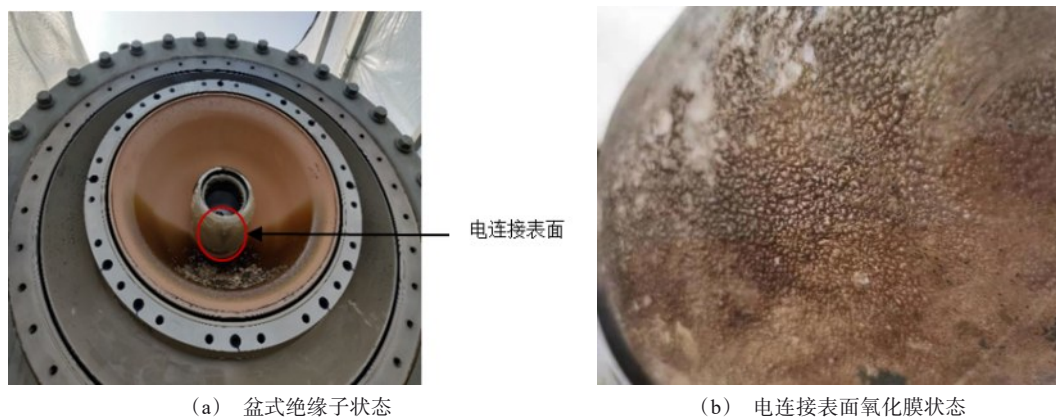


图3 断路器侧盆式绝缘子

Fig.3 Basin insulator of circuit breaker side

99.99%的六氟化硫气体^[14-15],观察放电时气室内环境检查记录,气室内成分如下表1所示,气室内温度达到325.7℃,SF₆纯度由99.99%降低至97.17%,SO₂含量为39 μL·L⁻¹,H₂S含量为132 μL·L⁻¹,SO₂含量、H₂S含量严重超标^[16-18]。

表1 气室内条件及成分分析

Tab.1 Air chamber conditions and composition analysis

室内环境	
SF ₆ 纯度/%	97.17
环境温度/℃	325.7
CO含量/(μL·L ⁻¹)	500.00
SO ₂ 含量/(μL·L ⁻¹)	39.17
H ₂ S含量/(μL·L ⁻¹)	132.31
环境湿度/%	99.8

通过以上分析,可以得出此次放电事故,放电部位为电流互感器右侧刀闸盆式绝缘子,刀闸侧电连接硬质阳极氧化膜较断路器侧电连接破损更为严重,同时,放电事故造成气室内六氟化硫气体分解,纯度降低,产生大量二氧化硫、硫化氢等气体,且产生高温的环境。

2.2 温度对氧化膜的影响

为探究温度对氧化膜的影响,将铝合金样片采用和电连接相同硬氧工艺进行硬质阳极氧化处理,然后,对硬质阳极氧化后的试片放入烘箱中,分别进行200℃、300℃温度下保温20 min的加热实验,并将氧化后试片放入马弗炉中,进行700℃的超高温耐热实验,观察加热前后表面状态,并使用金相显微镜观察加热后组织形貌,结果如下图4~6所示。

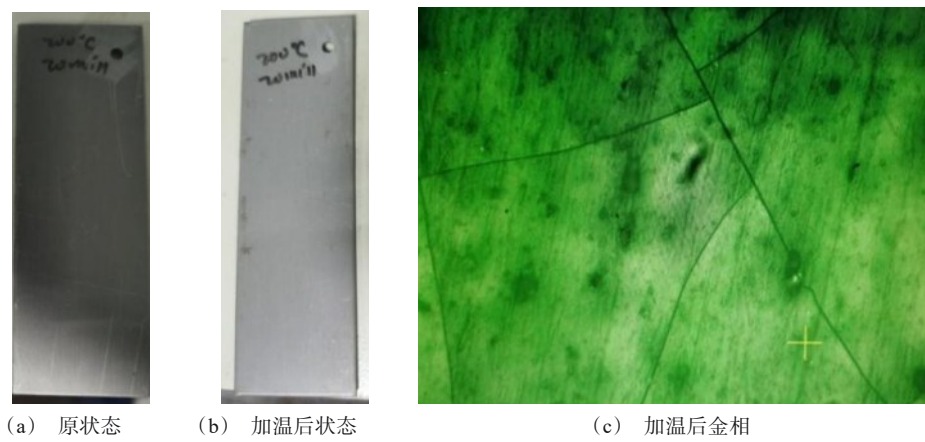


图 4 200 °C保温 20 min 前、后试片的表面状态
Fig.4 Surface state of test piece before and after holding at 200 °C for 20 min

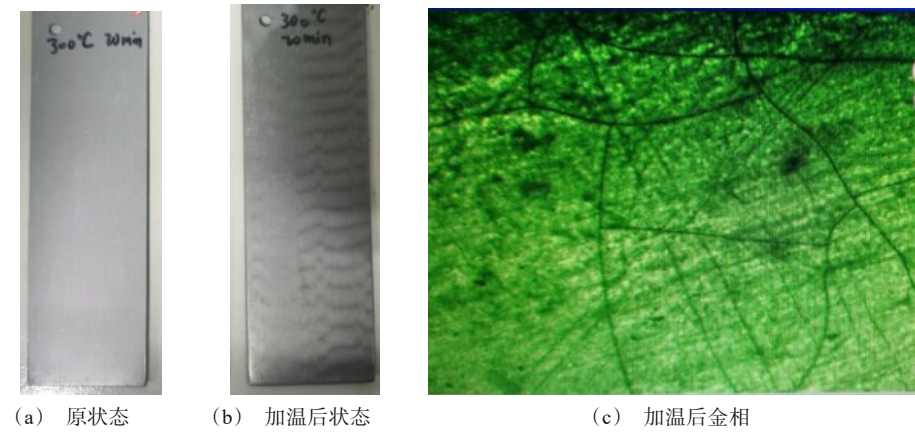


图 5 300 °C保温 20 min 前、后试片的表面状态
Fig.5 Surface state of test piece before and after holding at 300 °C for 20 min

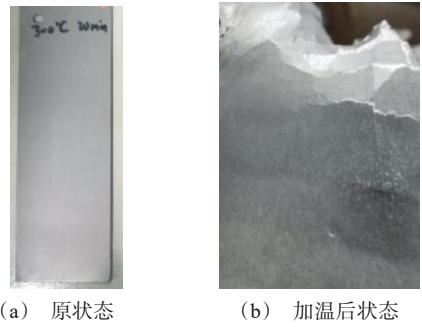


图 6 加热至 700 °C前、后试片的表面状态
Fig.6 Surface state of test piece before and after heating to 700 °C

从图 4~6 可以看出,当加热至 200 °C 时,肉眼看不出氧化膜变化,在金相显微镜下放大 100 倍,膜层

有明显裂纹;当加热到 300 °C 时,氧化膜层颜色变浅,肉眼看不到氧化膜变化,在金相显微镜下放大 100 倍,膜层裂纹增多;继续加热至 700 °C,氧化膜层颜色继续变浅,铝基材开始融化,肉眼可见氧化膜破裂,但未与基体脱离,未出现鼓泡或者脱落现象。
由此可以得出,由于氧化膜与铝基体的热传导系数和热膨胀系数相差较大(氧化膜的热膨胀系数和传热系数分别为铝合金基材的 20% 和 10%)^[19-20],使得在较高温度下氧化膜中产生很大的热应力,但仅在高温环境作用下,只会造成氧化膜颜色变浅、膜层产生裂纹,不会造成其与基体脱落。

2.3 脱落氧化膜成分分析

为探明封孔后硬质阳极氧化膜的微观结构及成分,将其裁成 10 mm×10 mm 大小,用扫描电镜

(SEM)观察形貌并用能谱仪(EDS)分析组成,结果如下图7和表2所示。

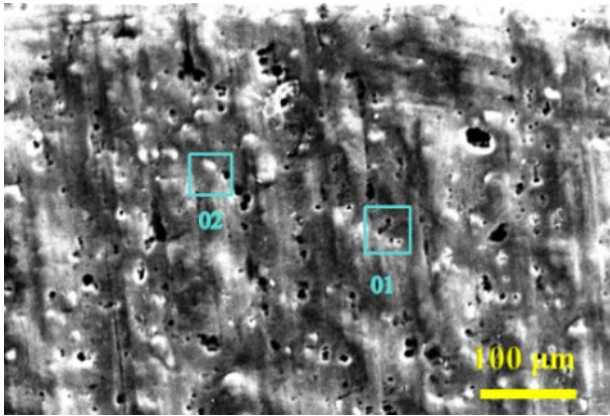


图7 氧化膜纯水封闭后的表面形貌

Fig.7 Surface morphology of oxide film sealed with pure water

表2 氧化膜纯水封闭后的元素组成

Tab.2 Element composition of oxide film sealed with pure water

测试位置编号	质量百分含量/%		
	Al	O	S
01	28.26	67.73	4.00
02	28.28	67.77	3.95

为验证放电后脱落硬质阳极氧化膜成分,采用QUANTA200扫描电镜配备的导电胶带,分别采集断路器侧电连接表面鼓泡氧化膜及刀闸侧电连接脱落黑色粉末进行SEM分析,并用牛津INCA X-act energy 350能谱仪分析不同部位粉末的元素组成,结果如图8、表3以及图9、表4所示。

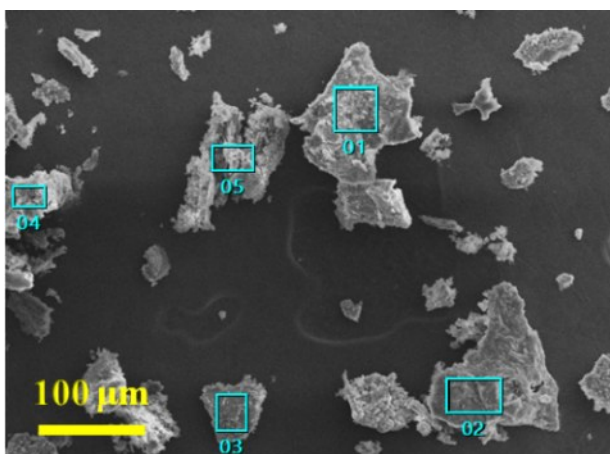


图8 断路器侧电连接表面鼓泡SEM图

Fig.8 SEM image of bubbling on electrical connection surface of circuit breaker side

表3 电连接表面鼓泡成分分析

Tab.3 Component analysis of bubbling on electrically connected surfaces

测试位置编号	质量百分含量/%				
	C	O	F	Al	S
01	—	32.39	44.80	20.20	2.61
02	8.16	44.08	26.33	14.73	6.69
03	8.00	29.09	42.82	18.39	1.71
04	11.52	35.29	36.91	14.73	1.55
05	7.70	37.09	25.14	26.03	4.04

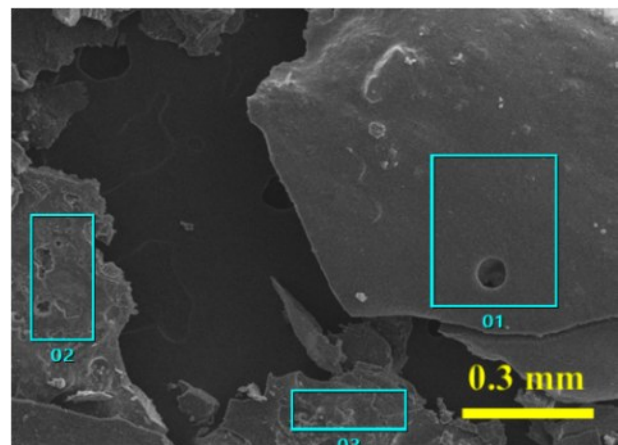


图9 刀闸侧电连接脱落黑色粉末的SEM图

Fig.9 SEM image of black powder falling off at the electrical connection at switch side

表4 脱落黑色粉末的元素组成

Tab.4 Elemental composition of exfoliated black powder

测试位置编号	质量百分含量/%							
	C	O	F	Mg	Al	Si	S	Zr
01	48.12	7.44	22.51	—	10.31	—	9.65	1.97
02	36.44	23.44	21.83	0.28	8.80	0.27	6.82	2.11
03	54.01	10.09	20.72	—	5.50	—	8.35	1.33

从图7和图9以及表2和表4的结果可知,氧化膜纯水封闭后,正常状态下,膜层表面存有微观小气孔,氧化膜成分为Al、O、S。放电后,断路器电连接表面氧化膜鼓泡,膜层成分增加大量F元素,少量C元素,脱落黑色物成分除增加了F元素外,C元素大量增加,而在气室内,仅绝缘盆内含有C元素、六氟化硫气体含有F元素,由此我们可以得出,放电造成绝缘盆碳化,六氟化硫气体分解产生的F元素进入氧化膜内。

3 结语

通过本文分析,硬质阳极氧化后采用纯水高温封闭后,氧化膜表面有大量微孔,在气室内放电的条件下,产生的电弧将气室内六氟化硫气体分解为 SO_2 、 H_2S 、 HF 等强烈的腐蚀、毒性气体,温度升高,氧化膜产生裂纹,在一定压力下,高温分解的气体通过裂纹渗入氧化膜,与氧化膜发生物理、化学反应,造成了氧化膜的脱落、焚化。

参考文献

- [1] 安百刚,张学元,宋诗哲. LY12铝合金在模拟酸雨溶液中的阻抗谱研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2003, 23(3): 167-170.
- [2] 韩克,欧忠文,蒲滕. 铝及铝合金硬质阳极氧化的研究进展[J]. 表面技术, 2011, 40(5): 92-96.
- [3] 王栋栋. 纯铝微弧氧化膜生长机制及耐蚀性能研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2021.
- [4] 曹金晖. 高性能铝基阳极膜层的制备及其微观结构演化机理[D]. 长沙: 湖南大学, 2018.
- [5] 赵旭辉,左禹,赵景茂. 几种封闭方法处理后铝阳极氧化膜的耐蚀性比较[J]. 腐蚀与防护, 2006, 27(8): 400-403.
- [6] 李素琴,段绍范,段晓楠. 铝合金脉冲硬质阳极氧化工艺与膜层性能的研究[J]. 材料保护, 1994, 27(3): 6-9.
- [7] 王艳芝. 铝及其合金阳极氧化技术研究的进展[J]. 材料保护, 2001, 34(9): 22-23.
- [8] 姚素薇,孔亚西,张璐. 高度有序多孔阳极氧化铝膜形成机理的探讨[C]//. 2004年全国电子电镀学术研讨会论文集. 2004: 122-125.
- [9] 李忠盛,吴护林,潘复生. 氧化时间对7A55铝合金微弧氧化膜的影响[J]. 航空材料学报, 2009, 29(3): 26-29.
- [10] 周育红,韩喜江,周德瑞. 铝及铝合金阳极氧化膜的封闭技术[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2003(11): 1325-1327, 1338.
- [11] 肖作栋,邹群,黄清安. 铝合金阳极氧化前处理工艺的改进[J]. 材料保护, 2004(2): 28-29, 64.
- [12] 李兴旺,刘军,刘梦娜. 一起气体绝缘金属封闭开关设备悬浮放电缺陷分析[J]. 高压电器, 2015, 51(10): 205-208.
- [13] 司文荣,李军浩,袁鹏. 气体绝缘组合电器多局部放电源的检测与识别[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(16): 119-126.
- [14] 陈安明,杨洋,黄文龙,等. 基于 SF_6 分解产物的GIS放电故障诊断分析[J]. 绝缘材料, 2013, 46(2): 83-85.
- [15] 朱峰,林百志,郁光,等. 气相色谱法在六氟化硫制备中的应用[J]. 低温与特气, 2021, 39(1): 38-46.
- [16] 马志瀛,陈晓宁,徐黎明,等. 超高压 SF_6 断路器的智能操作[J]. 中国电机工程学报, 1999(7): 12-14, 72.
- [17] 王昌钧. SF_6 高压断路器机械参量在线监测系统[J]. 电网技术, 1999(7): 34-37.
- [18] 徐捷. 检测六氟化硫气体分解产物诊断开关故障情况[J]. 电世界, 2015, 56(4): 28-29.
- [19] 陈爽. 提高铝合金阳极氧化膜在高温下的抗开裂性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2009.
- [20] 马月辉. 铝型材阳极氧化膜破裂原因及预防措施[J]. 轻合金加工技术, 2002(6): 47-48.