

合成绝缘子端部金具的缝隙腐蚀研究

张大全¹, 车德竞², 张万友², 梁磊¹

(1. 上海电力学院环境工程系, 上海市杨浦区 200090;
2. 东北电力学院应用化学系, 吉林省吉林市 132012)

Study on Crevice Corrosion of End-fitted Metallic Hardware of Composite Insulator

ZHANG Da-quan¹, CHE De-jing², ZHANG Wan-you², LIANG Lei¹

(1. Department of Environmental Engineering, Shanghai University of Electric Power, Yangpu District, Shanghai 200090, China; 2. Department of Applied Chemistry, Northeast China Institute of Electric Power, Jilin 132012, Jilin Province, China)

ABSTRACT: A simulated crevice corrosion device of hot galvanized steel plate is employed to investigate the corrosion of end-fitted metallic hardware of composite insulator. The distribution and change of pH values in crevice solution containing 195mg/L Cl⁻ are measured under anodic polarization and non-polarization condition. It shows that pH value in crevice solution is gradually declined for both conditions. The lowest pH value is 2.9 with polarization at -0.557V and 5.35 without polarization. The structure change of glass fiber in the rod is studied by the acidic erosion experiment. It shows that the glass fiber is fractured after impregnated in stimulated crevice corrosion solution of pH value 6.56. It can be deduced that the corrosion of end-fitted metallic hardware is one of the acidic resource which leads to fracture of the core in composite insulator.

KEY WORDS: Composite insulator; Metallic hardware; Crevice corrosion; Fracture

摘要: 用模拟合成绝缘子端部金具的缝隙腐蚀装置, 在氯离子含量 195mg/L 的溶液中, 研究了镀锌板在自腐蚀状态和极化状态下, 其缝内溶液 pH 值随时间的变化。结果表明, 自腐蚀状态下, 缝内溶液 pH 值最低达 5.35, 在 -0.557V 阳极极化状态下, 缝内溶液 pH 值最低达 2.9。通过模拟缝隙腐蚀溶液中浸泡实验研究, 发现芯棒中的玻纤呈现明显的断裂特征。这表明合成绝缘子连接面密封失效而造成金具的缝隙腐蚀能导致局部环境介质 pH 值下降, 可能是导致芯棒酸蚀脆断的原因之一。

关键词: 合成绝缘子; 金具; 缝隙腐蚀; 脆断

基金项目: 国家电网公司华东公司项目 (H-2202-33); 上海市重点培育学科项目 (P1304)。

1 引言

合成绝缘子是近几十年来发展起来的一种新型线路绝缘子, 与传统的瓷和玻璃绝缘子相比, 具有重量轻、强度高、耐污闪能力强、无零值、制造工艺简单、运行维护方便等优点, 因此在国内得到了广泛应用^[1-2]。但随着运行时间的延长和使用量的增加, 各种原因的闪络及其它故障时有发生, 其中以芯棒脆断危害最大, 往往导致掉线一类重大事故的发生^[3]。芯棒脆断的原因在于芯棒中的环氧玻纤在酸性介质作用下的应力腐蚀开裂。一般认为, 来自大气污染造成的酸性降雨或湿空气在高压电场作用下形成的稀硝酸, 沿着端部密封部位渗透, 最终与芯棒直接接触, 从而引起芯棒的酸蚀脆断^[4]。所以, 合成绝缘子金具连接区界面密封质量不佳, 是造成绝缘子运行故障的主要原因^[5]。另一方面, 端部金具连接区界面密封的破坏, 导致连接区金具界面存在缝隙, 从而引起金具的缝隙腐蚀。但端部连接区金具的缝隙腐蚀对芯棒的脆断有何影响, 尚未得到进一步的研究。本文对金具的缝隙腐蚀进行了模拟, 测定了镀锌板在自腐蚀状态和阳极极化状态下缝内溶液 pH 值及自腐蚀电位的变化情况, 通过芯棒的溶液浸泡实验, 揭示了金具腐蚀对芯棒酸蚀脆断的影响。

2 实验部分

2.1 实验材料及仪器

本实验的实验材料为 3cm×9cm 的热镀锌钢板

(即合成绝缘子端部金具的材料), 实验前依次用蒸馏水、酒精及丙酮擦洗。根据文献[6]对在线运行合成绝缘子金具腐蚀产物进行分析的实验结果, 用 Cl^- 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 三种阴离子配制了阴离子总含量为 350mg/L、pH 值为 6.56 的模拟溶液, 其中 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 离子含量均为 75mg/L, 由相应的钠盐提供, 而 Cl^- 含量为 195mg/L, 由盐酸提供。

pH 值的测定所用仪器为 pHs87-3 型酸度计, 指示电极是锑电极。阳极极化采用 ZF-9 恒电位/恒电流仪, 参比电极为甘汞电极, 辅助电极为铂电极。参照文献[7-9], 设计制作了模拟镀锌板缝隙腐蚀的装置, 如图 1 所示。整个装置由盖板和底板两部分通过螺栓组装而成, 盖板材料为有机材料的绝缘板, 底板材料为镀锌板。盖板工作面(与镀锌板接触的一侧)涂匀一薄层硅橡胶, 以模拟合成绝缘子端部密封处金具与硅橡胶的界面; 两板中间垫有一层滤纸, 用垫片分隔开来以形成缝隙, 用垫片的厚度来调整缝隙宽度大小。用硅橡胶密封住除缝隙口外的另外三边以防止溶液渗漏; 在盖板上打有两排直径约为 2mm 的小孔, 每排 4 个孔, 孔间距离为 2cm, 其中一排孔内插入锑电极, 另一排孔内插入与甘汞参比电极相通的盐桥。测定时在装置中加入配制好的模拟溶液。

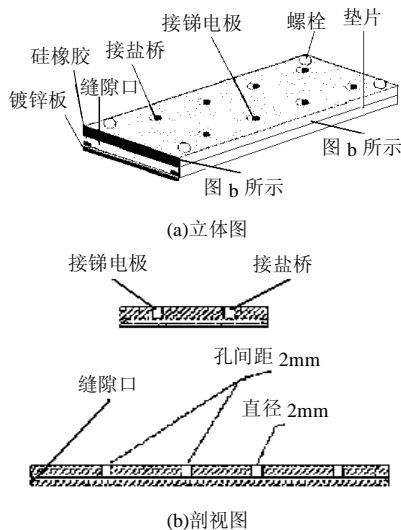


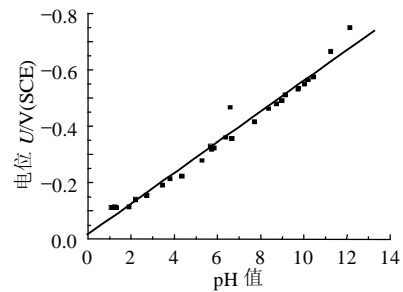
图 1 缝隙腐蚀实验装置图

Fig.1 Simulated crevice corrosion equipments

2.2 锑电极标定

为了使锑电极能够精确测量出溶液的 pH 值, 首先对锑电极进行标定。标定时先配制 pH 在 1~12 间均匀分布的标准溶液, 用 pHs87-3 型酸度计测量出准确的 pH 值, 再将锑电极置于这些溶液中的电位(相对于饱和甘汞电极)用同一酸度计测量出来,

绘制成电位-pH 图, 作为工作曲线, 本曲线与赵晴, 郭淑铭等人标定的基本一致^[7-8], 如图 2 所示。



注: SCE 为饱和电极

图 2 锑电极的标定曲线

Fig.2 Potential-pH diagram for a fresh Sb electrode

2.3 缝隙腐蚀实验

首先将配制好的模拟溶液加入镀锌板缝隙腐蚀实验装置内, 测定缝隙内不同的实验点处的锑电极电位随时间的变化, 从而得出缝隙内 pH 值随时间的变化。在实际运行中, 由于表面积污和潮湿等原因, 合成绝缘子表面会产生界面泄漏电流。无论是在直流还是交流输电线路路上, 界面泄漏电流中均含有一定的直流分量, 从而加速金具的电解腐蚀^[10]。为模拟合成绝缘子端部金具的电解腐蚀, 研究了镀锌板在阳极极化状态下的缝隙腐蚀情况。极化时导线在缝隙口处引出, 采用 ZF-9 恒电位/恒电流仪, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为辅助电极, 极化电位施加在镀锌板和辅助电极之间, 镀锌板在缝隙溶液中的自腐蚀电位为 -1.008V(SCE) 。在 -0.783V(SCE) 和 -0.557V(SCE) 两个极化电位下, 分别记录了缝隙宽度为 1mm 和 2mm 的模拟装置内溶液 pH 值变化, 记录时间为 70h 左右, 测量时间间隔是 3h。

2.4 芯棒浸泡实验

为了考察合成绝缘子端部金具缝隙腐蚀后产生的腐蚀液是否对芯棒具有腐蚀性。所用的芯棒试样由某合成绝缘子生产企业提供, 将芯棒用砂纸逐级打磨后制成厚度约为 0.3mm 的试片, 浸泡在 200 mL 的模拟缝隙腐蚀溶液中, 溶液室温敞口放置, 浸泡时间为 70 天。用光学显微镜观察其内部玻璃纤维的变化情况。

3 结果与讨论

3.1 镀锌板的缝隙腐蚀情况

图 3 是自然腐蚀状态下, 缝隙宽度 1mm 时缝隙内各点溶液的 pH 值随时间变化曲线。

图 3 显示随腐蚀过程的进行, 各点的 pH 值均

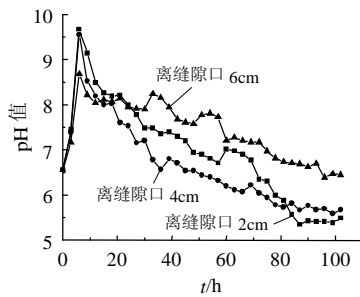
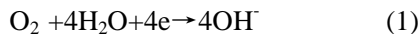


图3 自然腐蚀状态下缝隙内 pH 值随时间的变化
Fig.3 Variation of pH with immersion time under open circuit condition

先迅速上升而后逐渐下降,在实验前十几个小时内缝隙内腐蚀液都呈碱性,1号点最高 pH 可达到 9.67,达到最高值后各点 pH 值开始逐渐向下降,至测量结束时 3号点 pH 值介于 6~7 之间,而 1号和 2号点介于 5~6 之间,均呈酸性。实验中发现,1号点,2号点和 3号点的 pH 值依次上升,离缝隙口距离 2cm 处的 1号点的 pH 值在下降阶段始终是三个点中最低的,最终 pH 值为 5.35 左右,而离缝隙口最远的 3号点 pH 值始终最高,最终 pH 值为 6.57 左右。实验开始阶段,缝隙内溶液中溶有充分的氧气,所以容易发生耗氧腐蚀,即氧起还原反应,在酸性介质中其反应式为



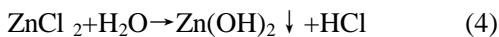
氯离子离子半径小,具有很强的穿透力,能够吸附在锌表面膜较薄或有缺陷的地方,进而深入到膜中使金属锌处于活化状态,从而发生阳极反应



但是氧气的大量存在致使阴极反应在开始阶段起主导作用,因而出现了 pH 值明显上升的现象;随着缝隙内氧的逐渐消耗,阴极氧的还原反应受到抑制,锌的阳极溶解居于主导地位,腐蚀产生的锌粒子与溶液中的氯离子反应,形成锌的金属氯化物



金属氯化物发生水解,即



生成不溶性的金属氢氧化物 $\text{Zn}(\text{OH})_2$,很薄的缝隙可能被腐蚀产物阻塞,使得缝隙中氧气的扩散进一步受到限制,反应掉的氧气不能迅速得到补充,此时,氯离子已经使大量金属处于活化状态,因此,阳极溶解反应逐渐上升为主导地位,大量氯化物的水解使得溶液 pH 值降低。

缝隙内腐蚀机理如图 4 所示。缝隙内各点 pH 值是伴随着离缝口不同距离而变化的,距离缝隙口越近

的地方氧气浓度可能越大,阳极反应过程进行的较完全,金属腐蚀越严重, pH 值降得越低。测量结束时打开装置,发现镀锌板基本被腐蚀,表面有白色物质出现,缝隙口附近腐蚀稍严重,这表明缝隙内各点溶液的酸化程度是与镀锌板的腐蚀程度相一致。

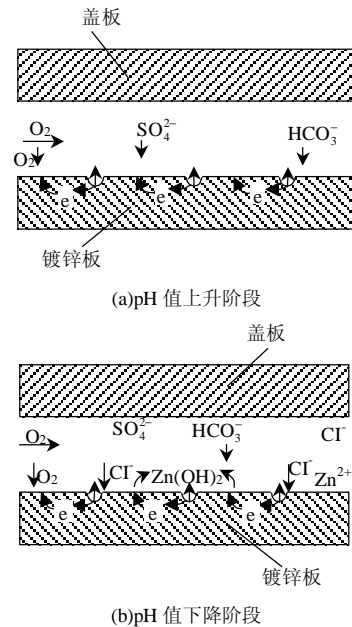


图4 镀锌板缝隙腐蚀的机理
Fig.4 Sketch of simulated crevice corrosion

图 5 是在阳极极化电位分别为 -0.783V 和 -0.557V ,缝宽分别为 1mm 和 2mm 时得到的 pH 值随时间变化的曲线。由图 5 可以看出,随着腐蚀的进行,缝隙内各点的 pH 值呈先上升后下降的趋势变化,在开始的 10h 内急剧上升到最高点,且均呈碱性,此后 pH 值又逐渐下降至酸性,达到最低值后又有所上升,但非常缓慢。各实验点都下降到 6 以下,最低的可达到 2.9。文献[8]中提到极化后碳钢缝内腐蚀溶液 pH 值达到 4 左右,文献[9]中发现碳钢的缝内溶液 pH 值为最低,可达 3.5,Butler 等使用电极扫描技术测量碳钢点蚀附近的 pH 值为 2~3^[11],本实验结果和上述文献相符。

此外,距离缝隙口的距离影响 pH 值的分布,离缝隙口 6cm 处的 3号点无论在何种测试条件下都是 pH 值降得最低的一个点,其最低点 pH 值介于 2.9~4.9 之间,而 2号点和 3号点的 pH 值则较接近,1号点的 pH 值介于中间。距离缝隙口 6cm 处酸度值最低,这表明此处腐蚀量较大,这可能与其界面泄漏电流有关,此处距离电极较近,因而泄漏电流较大,这说明金具的腐蚀受泄漏电流影响较大。而合成绝缘子挂线运行时,高压端电场场强高,界

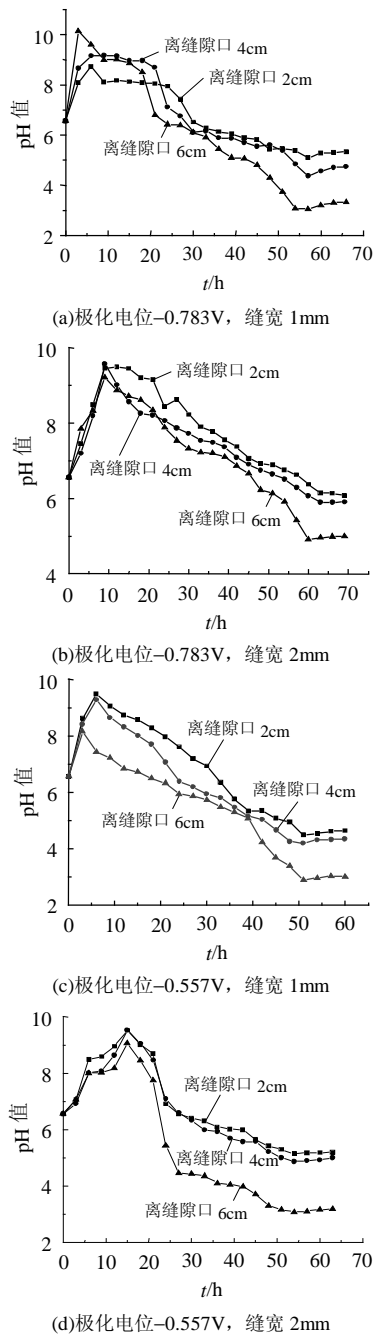


图 5 阳极极化时缝内各点 pH 值随时间的变化
Fig.5 Variation of pH with immersion time under anodic polarization

面泄露电流大，此处金具可能遭受比较严重的腐蚀^[12]。每次测量结束后，打开装置都发现镀锌板已经完全腐蚀，表面有厚度不均的白色物质；距离缝隙口 6cm 处颜色要深于其它位置，呈深灰黑色，腐蚀最为严重，这一现象同测出的 3 号点 pH 值降得最低是一致的。

镀锌板局部腐蚀严重的地方呈深黑灰色，这对应于镀锌层已被完全腐蚀掉而露出下面的钢层或是钢层被腐蚀后所致。当腐蚀反应进行到一定程

度，局部地方镀锌层首先腐蚀掉，露出了基体金属，所以缝隙内局部地方就会出现新的电极反应，即铁的溶解反应



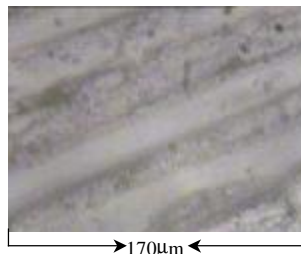
铁和锌两种金属阳极过程的共同作用可能是导致溶液 pH 值呈不断下降趋势的原因。钢层的露出，也可能产生锌层和钢层的电偶腐蚀，阳极金属为锌，而阴极金属则是钢层的铁，从而加速了锌的继续溶解，也会促进溶液 pH 值的降低。

同自腐蚀状态相比，阳极极化下缝隙内各点 pH 值变化趋势是基本相同的，极化后加快了镀锌板的腐蚀速度，自然腐蚀状态下需要 100h 左右镀锌板腐蚀完全，而极化后只用了 70h 左右。极化后溶液酸化程度明显增大，pH 值最小值由 5.35 下降为 2.9，而且 pH 值在各点的分布也发生了变化，自然腐蚀状态下 1, 2, 3 各点 pH 值依次上升，但是极化后 pH 值最低点是在 3 号位置。另外，打开镀锌板后发现，极化后的镀锌板腐蚀更加严重，表明合成绝缘子在运行过程中的腐蚀受到界面泄漏电流的影响较大。从图 5 可以看出，在同一测量时间内，极化电位为 -0.557V 时各点 pH 值基本都低于极化电位 -0.783V 时的 pH 值。在缝宽 2mm, t=48h 时在极化电位 -0.783V 时 2 号点的 pH 为 6.75，而在极化电位 -0.577V 时其 pH 值则为 5.22。而且，极化电位在 -0.783V 时各点 pH 值达到最低点的时间要相对滞后，4 号点滞后最长达 10 个小时，这说明极化电位降低时镀锌板腐蚀速率稍慢。缝隙宽度为 2mm 时，有同样的规律。可见，极化电位越大则缝隙腐蚀速度也越快，缝内溶液酸化程度越大；同时，在相同极化电位下，缝隙宽度 1mm 时各点的 pH 值要低于缝隙宽度 2mm 时的 pH 值，而且到达最低点的时间也要相对提前约 3h，这说明缝隙宽度越小，镀锌板腐蚀越严重，腐蚀速度越快。

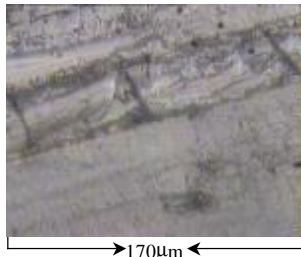
3.2 芯棒的浸泡实验

图 6 为浸泡前和浸泡 70 天后芯棒试片内部玻璃纤维的形貌变化。浸泡前试片内玻璃纤维没有断裂处，浸泡 70 天后溶液中浸泡的试片都出现了断裂的迹象。

已知玻璃纤维在酸性溶液中会受到侵蚀作用，路国庆^[13]指出酸度越强，对玻璃纤维的损蚀作用也大。Megel 等人的芯棒应力腐蚀实验证明芯棒中玻璃纤维的断裂是诱发芯棒发生脆断的根本原因^[14]。本研究发现即使在 pH 值为 4~6 的金具缝隙腐蚀溶



(a) 浸泡前玻纤结构



(b) 缝隙腐蚀溶液浸泡后玻纤结构

图6 浸泡前后芯棒试片的玻纤结构图

Fig.6 Structure of glass fiber in rob before and after 70 days impregnated in stimulated crevice corrosion solution

液对芯棒的玻璃纤维也具有较强烈的腐蚀性, 这表明由于端部密封结构的破坏而产生的金具缝隙腐蚀增加了合成绝缘子芯棒脆断的可能性。

4 结论

(1) 模拟合成绝缘子端部金具的缝隙腐蚀表明, 镀锌板发生腐蚀后, 其缝内溶液被酸化, 自然腐蚀状态下, 缝内溶液 pH 值最低为 5.35; 极化状态下缝内溶液 pH 最低为 2.9。

(2) 芯棒的浸泡实验证明了金具缝隙腐蚀的弱酸性溶液对芯棒的玻璃纤维具有较强的破坏作用。

(3) 因合成绝缘子连接面密封失效而造成的金具缝隙腐蚀, 导致局部环境介质 pH 值下降, 可能是导致芯棒酸蚀脆断的原因之一。

参考文献

- [1] 王祖林, 黄涛, 刘艳, 等. 合成绝缘子故障的红外热像在线检测[J]. 电网技术, 2003, 27(2): 17-20.
Wang Zulin, Huang Tao, Liu Yan, et al. On-line inspection of defective composite insulators by infrared temperature measurement[J]. Power System Technology, 2003, 27(2): 17-20.
- [2] 崔江流, 宿志一, 易辉. 我国硅橡胶合成绝缘子的应用与展望[J]. 中国电力, 1999, 32(1): 38-41.
Cui Jiangliu, Shu Zhiyi, Yi Hui. The Application and its prospect of silicon rubber composite insulators in China[J]. China Electric Power, 1999, 32(1): 38-41.
- [3] 梁曦东, 王成胜, 等. 合成绝缘子芯棒脆断性能及试验方法的研究[J]. 电网技术, 2003; 27(1): 34-37.
Liang Xidong, Wang Chengsheng, Fan Ju. Research on brittle fracture of FRP rods and the test method[J]. Power System

- Technology, 2003; 27(1): 34-37.
- [4] 余德芬, 孙才新, 顾乐观, 等. 酸性湿沉降对绝缘子闪络特性影响的表征量研究[J]. 中国电机工程学报, 2001, 21(4): 16-19.
Yu Defen, Sun Caixin, Gu Leguan, et al. The research to token on flash over characteristics of insulator in the acid wet precipitation[J]. Proceedings of the CSEE, 2001, 21(4): 16-19.
- [5] 刘志刚, 洪延风, 郝兰荣. 500kV 线路合成绝缘子端部密封性能试验研究[J]. 华北电力技术, 2001, 21(4): 1-3.
Liu Zhigang, Hong Yanfeng, Hao Lanrong. Test and research on end tightness of composite insulator of 500 kV transmission line. North China Electric Power, 2001, 21(4): 1-3.
- [6] 车德竟, 张大全, 张万友, 等. 输电线路合成绝缘子端部金具的腐蚀研究[J]. 腐蚀与防护, 2004, 25(11): 461-464.
Che Dejing, Zhang Daquan, Zhang Wanyou, et al. Corrosion of end-fitted metallic hardware of composite insulator on power transmission line[J]. Corrosion & Protection, 2004, 25(11): 461-464.
- [7] 赵景茂, 左禹, 熊金平. 碳钢在点蚀/缝隙腐蚀闭塞区模拟溶液中的腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(4): 193-197.
Zhao Jingmao, Zuo Yu, Xiong Jinping. Corrosion behavior of mild steel in simulated solutions within pits and crevices[J]. Journal of Chinese Society of Corrosion and Protection, 2002, 22(4): 193-197.
- [8] 郭淑铭, 刘永辉. 无外表面的腐蚀缝隙内 PH 的分布[J]. 北京航空航天大学学报, 1991, 17(1): 25-29.
Guo Shuming, Liu Yonghui. The distribution of pH within corrosion crevice without an external surface[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 1991, 17(1): 25-29.
- [9] 陈卓, 杜翠微, 曹备, 等. 碳钢缝隙内溶液化学和阳极极化行为研究[J]. 电化学, 1999, 5(2): 145-151.
Chen Zhuo, Du Cuiwei, Cao Bei, et al. Investigation of solution chemistry in crevice of carbon steel and its anodic polarization behavior[J]. Electrochemistry, 1999, 5(2): 145-151.
- [10] 李晓峰, 李正瀛, 陈俊武, 等. 提高线路绝缘子防污闪及抗泄漏性能的新方法[J]. 电网技术, 2001, 25(10): 69-79.
Li Xiaofeng, Li Zhengying, Chen Junwu, et al. A new method for improving flashover and leakage characteristics of line insulators[J]. Power System Technology, 2001, 25(10): 69-79.
- [11] Butler G, Stretton P, Beynon J G. Initiation and growth of pits on high-purity iron and its alloys with chromium and copper in neutral chloride solutions[J]. Br.Corros.J., 1972, 7: 168-171.
- [12] 谭章英, 舒先民, 马建国, 等. 500kV 葛双一回线路合成绝缘子芯棒断裂原因分析[J]. 电网技术, 2001, 25(1): 67-72.
Tan Zhangying, Shu Xianmin, Ma Jianguo, et al. Analysis of a polymeric insulator core fracture on 500kV Ge-Shuang No1 transmission line[J]. Power System Technology, 2001, 25(1): 67-72.
- [13] 路国庆, 何宏明. 合成绝缘子芯棒脆断与酸蚀的实验研究[J]. 广东电力, 1997, 10(2): 18-20.
Lu Guoqing, He Hongming. Study on polymeric insulator core fracture and acidic erosion[J]. Guangdong Dianli, 1997, 10(2): 18-20.
- [14] Megel M, Kumosa L. Initiation of stress-corrosion cracking in unidirectional glass/polymer composite materials[J]. Composites Science and Technology. 2001, (61): 231-246.

收稿日期: 2005-09-23。

作者简介:

张大全(1968-), 男, 河南潢川人, 教授, 博士, 系主任, 主要从事金属腐蚀与防护, 电工材料等领域的研究;

车德竟(1978-)女, 吉林人, 从事应用化学, 电工材料的研究。

(责任编辑 韩 蕾)