

-SiC 非线性导电特性影响因素及机理的研究

宁叔帆, 于开坤, 徐明, 陈维, 刘斌, 陈寿田

(西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 研究了 -SiC 非线性导电特性的影响因素及其机理, 提出了利用 -SiC 作为电机线棒防电晕材料的新方法. 在 -SiC 微粉合成的过程中, 向其中掺杂 V、Al 等非 4 价金属, 与 -SiC 形成固溶体, 可有效地改变 -SiC 的非线性导电特性; -SiC 微粉表面吸附的 Fe、Al、Mg、Ca、Ti、V 等金属杂质, 随其含量的提高, -SiC 电阻率下降; 随表面胶态 SiO₂ 含量提高, -SiC 微粉电阻率提高, 非线性系数增大; 随晶体中 $x(C)/x(Si)$ 的增大, -SiC 微粉电阻率降低, 非线性系数减小. 随着 -SiC 微粉表面 SiO₂ 含量的增加, 其防电晕涂层表面电阻率 ρ_s 和起晕电压随之提高, 最高可达 55 kV, -SiC 完全可单独用作电机线棒的防电晕材料.

关键词: -SiC; 电阻率; 非线性系数; 防电晕材料

中图分类号: TM21; TN3; O47 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-987X(2005)10-1126-05

Influences and Mechanism of Nonlinear Conductivity of -SiC

Ning Shufan, Yu Kaikun, Xu Ming, Chen Wei, Liu Bin, Chen Shoutian

(State Key Laboratory of Electrical Insulation for Power Equipment, Xi an Jiaotong University, Xi an 710049, China)

Abstract: The influences and mechanism of -SiC nonlinear conductivity are investigated. Doping with V, Al, etc. effectively varies the nonlinear conductivity of -SiC. The resistivity of -SiC powders decreases with increasing content of Fe, Al, Mg, Ca, Ti and V adsorbed on the surface of -SiC powders. The resistivity and nonlinear coefficient of -SiC increases with the increasing amount of SiO₂ covered on the surface of -SiC powders, and decreases with increasing $x(C)/x(Si)$. The surface resistivity and discharge inception voltage of -SiC anti-corona coat increase with increasing content of SiO₂ covered on -SiC powders surface. It is concluded that -SiC can be alone used as an anti-corona material for generator stator coil.

Keywords: -SiC; resistivity; nonlinear coefficient; anti-corona material

随着电力工业的发展, 发电机容量和电压等级日益提高. 定子线棒端部的电场本来就十分集中, 电机容量和电压等级的提高势必引起定子线棒电场更为集中, 从而发生电晕^[1-3]. 电晕会缩短定子线棒的使用寿命甚至破坏线棒^[4-6], 给发电机向大容量发展带来严重的障碍. 所以, 研究如何提高线棒的起晕电压及其机理, 对于发电机的发展是一个关键.

对于发电机定子线棒而言, 只要使其电场均匀化, 也就能有效地抑制电晕的产生. SiC 的电阻可随

电场强度的增加而自动降低, 从而可达到自动调节线棒场强的目的^[7]. 目前, 国内外通常使用 -SiC 作为电机线棒防电晕材料^[8], 但 -SiC 的电阻率较高而非线性稍差, 往往不能满足因大电机电压等级日益提高而对防电晕材料提出的更高要求.

相较于 -SiC, -SiC 具有特别低的电阻率和较大的非线性系数^[7], 但一般认为 -SiC 电阻率过小, 非线性系数过大, 而不能单独用作电机线棒防电晕材料^[8-10]. 本研究表明, -SiC 由于其合成与后加工

工艺不同,非线性导电特性差异极大,其中部分品种 -SiC 的电阻率和非线性系数大小介于磨料 -SiC 和普通 -SiC 之间,正好可以满足电机线棒防电晕的要求,可单独用作电机线棒防电晕材料。

因此,研究 -SiC 的非线性导电特性对解决 -SiC 的电阻率较高、非线性系数较小的问题,为提高大电机线棒的起晕电压、发电机的容量和电压等级,都可奠定良好的理论基础。

1 实验

实验过程中使用的 -SiC 是利用碳热还原法自制的绿色 -SiC,粒径为 28 μm ,分别命名为 SiC 1 至 SiC 12。SiC 粉料的非线性导电特性的测量线路如图 1 所示,测量装置如图 2 所示。

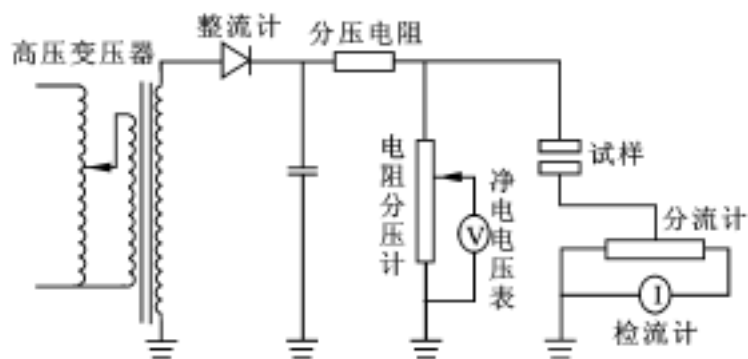


图 1 SiC 粉料和防晕带非线性特性的测量线路

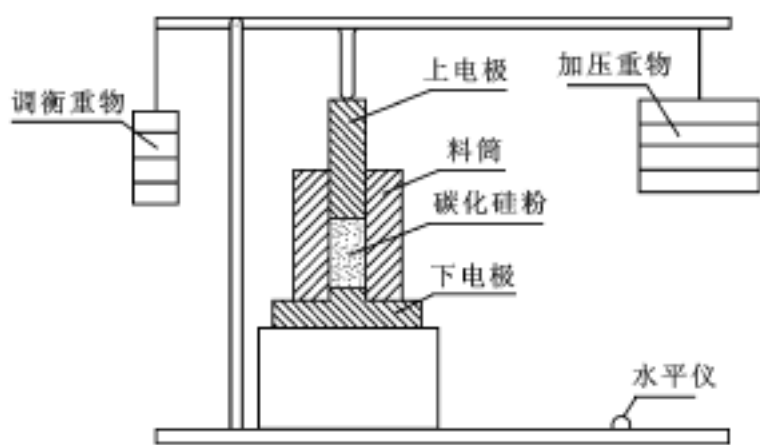


图 2 SiC 微粉非线性导电特性的测量装置

防晕层的涂刷方法:将 SiC 粉料与漆按照一定比例混合,搅拌 20 min 后,将其涂在绝缘厚度为 4 mm 的电机线棒上,防晕涂层长度为 30 cm,再在固化后的防晕层表面贴上铝箔作为电极。涂层表面电阻率的测量结构如图 3 所示,两电极之间距离为 1 cm,电极宽度为 1 cm,电极长度为 5.5 cm。

-SiC 微粉表面 SiO_2 含量采用国家标准 GB3045 82 滴定法测定。表面金属杂质含量采用等离子发射光谱(AES)测定,仪器为北京第二光学仪

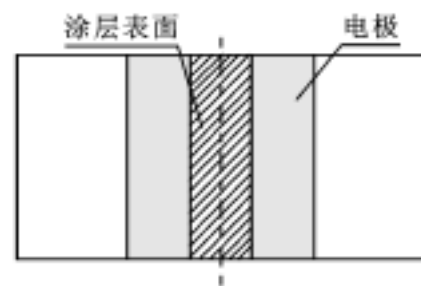


图 3 涂层表面电阻率测量结构示意图

器厂生产的 WPG 100 型平面光栅摄谱仪。晶体中 $x(\text{C})/x(\text{Si})$ 采用 X 射线能谱(EDS)测定,设备主机为日本日立公司 S 2700 扫描电子显微镜,EDS 能谱仪为美国飞利浦公司出产,型号为 DX 4。

2 结果与讨论

2.1 元素掺杂对 -SiC 非线性导电特性的影响

本研究在合成 -SiC 微粉时,分别向合成原料中掺杂质量分数为 3% 的不同杂质,如 Al_2O_3 、 V_2O_5 等,使之与 -SiC 形成固溶体,以对制备的 -SiC 进行掺杂改性。将原料合成并酸洗后,测定 -SiC 中的 Al 和 V 的质量分数,如表 1 所示。

表 1 掺杂前后 -SiC 微粉中的 $w(\text{Al})$ 、 $w(\text{V})$

试样状态	$10^6 \times w(\text{Al})$	$10^6 \times w(\text{V})$
未掺杂	90	40
掺杂 Al_2O_3	1 870	40
掺杂 V_2O_5	100	1 570

由表 1 可见,掺杂并酸洗后相应的 -SiC 微粉中的 $w(\text{Al})$ 、 $w(\text{V})$ 有了较大的增加,说明此时 Al 和 V 并不是简单地吸附于 -SiC 微粉的表面,而是与 -SiC 形成了固溶体。

由图 4 及表 2 可见,掺杂不同金属元素对 -SiC 微粉的非线性导电特性有着不同的影响。 Al_2O_3 的加入使 -SiC 粉体的电阻率降低,非线性系数减小,

表 2 掺杂前后 -SiC 的电阻率和非线性系数

试样状态	$\rho_v / \Omega \cdot \text{m}$	$\beta / \mu\text{m} \cdot \text{V}^{-1}$
未掺杂	1.325	9.86
掺杂 Al_2O_3	0.527	6.64
掺杂 V_2O_5	51.884	15.16

注: ρ_v 是 $E = 4 \text{ kV/m}$ 时的体积电阻率; β 是 E 为 2~8 kV/m 时的平均值。

V_2O_5 的加入却能使 SiC 粉体的电阻率和非线性系数增大。

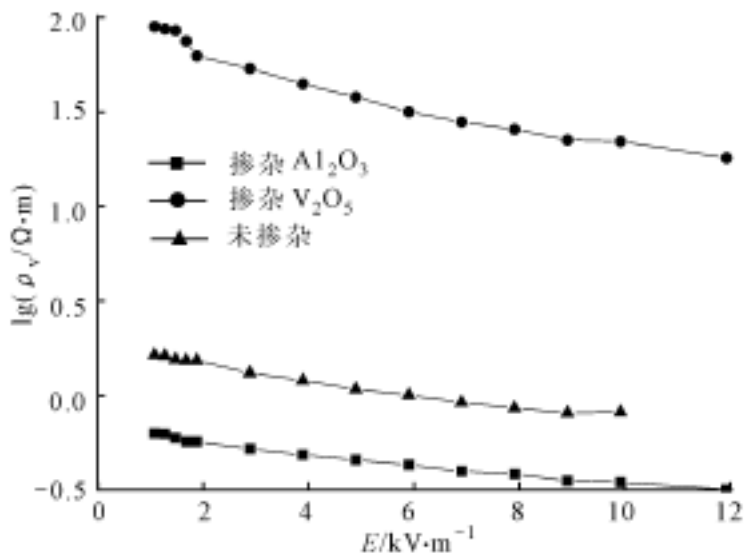


图 4 不同 -SiC 的非线性导电特性曲线

产生上述现象的原因是由于 SiC 在合成过程中不可避免地会由原料引入多种金属杂质,其中包括 Al、Fe 等 3 价杂质和 V、P、As 等 5 价杂质。5 价杂质包含 5 个价电子,当其进入具有 4 个价电子的碳化硅晶格时,这些杂质就有多余的电子可以放出,称之为施主杂质,所形成的碳化硅具有电子导电性质,叫 n 型半导体。当引入 3 价杂质时,由于 Al、Fe 等只有 3 个价电子,在构成碳化硅晶格时,具有接受电子的能力,称为受主杂质,它以空穴方式导电,属 p 型半导体。除此之外,由于 C 具有部分接受电子的能力,C 过量也可使 SiC 形成 p 型半导体^[11]。

结合本研究,由于合成 -SiC 的特殊工艺,一般在配料时 $w(C)$ 须过量 10% ~ 20%,所以可能造成合成出的 -SiC 晶体中 C 过量,本身就是 p 型半导体。当引入过量 3 价 Al^{3+} 时,就增强了晶体中电子空穴的浓度,导致 SiC 微粉的电阻率降低。当引入 V^{5+} 时,由于 V^{5+} 能放出电子,而 C 能接受电子,因而二者形成一个 p-n 结,造成 SiC 微粉电阻率上升。

2.2 表面杂质对 -SiC 非线性导电特性的影响

2.2.1 表面金属氧化物杂质对 -SiC 非线性导电特性的影响 -SiC 微粉表面因合成与后加工工艺的不同,会在颗粒表面不同程度地吸附一些金属杂质,如 Fe、Al、Mg、Ca、Ti、V 等。这些金属杂质的存在可大幅度降低 SiC 微粉的体积电阻率。表 3 为几种不同的 -SiC 微粉中金属杂质的质量分数,可以看出在不同种类的 -SiC 微粉中,不同程度地含有金属杂质。对照图 5 可以看出,随着金属杂质质量分数的提高,-SiC 微粉的体积电阻率 ρ_v 下降。

表 3 不同种类 -SiC 金属杂质的质量分数

试样	$10^6 \times w$						合计
	Fe	Al	Mg	Ca	Ti	V	
SiC 1	700	900	35	80	120	8	1 843
SiC 2	1 500	1 000	250	400	200	150	3 500
SiC 3	400	800	10	70	50	3	1 333
SiC 4	300	1 000	20	100	60	5	1 485
SiC 5	3 000	1 500	120	300	1 500	300	6 720

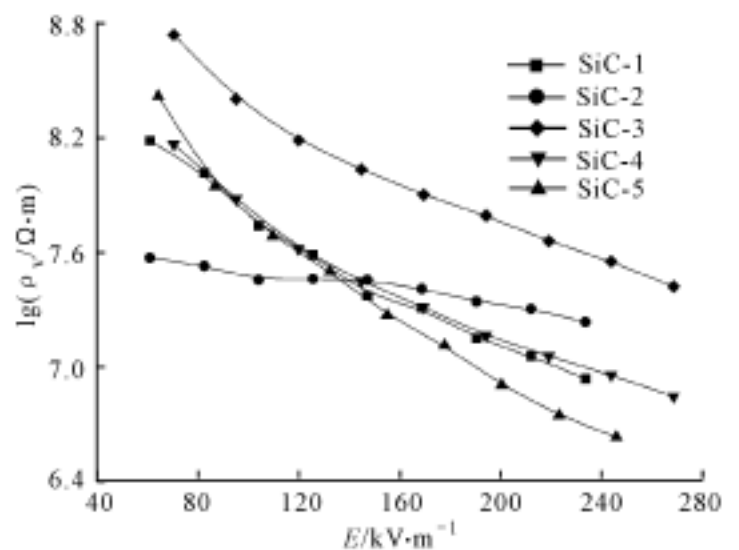


图 5 不同种类 SiC 微粉的非线性导电特性曲线

2.2.2 表面 SiO_2 对 -SiC 非线性导电特性的影响

图 6 和表 4 所示为几种不同工艺合成的 -SiC 微粉表面胶态 $w(SiO_2)$ 与微粉体积电阻率 ρ_v 和非线性系数 α 的关系。可见,经过不同工艺合成的 -SiC 微粉表面的胶态 $w(SiO_2)$ 是不同的。随着 -SiC 微粉表面胶态 $w(SiO_2)$ 的提高,微粉体积电阻率和非线性系数也相应提高。

表 4 -SiC 微粉表面 $w(SiO_2)$ 与非线性导电特性的关系

试样	$w(SiO_2)/\%$	$\rho_v / \mu\Omega \cdot m$	α / m^{-1}
SiC 6	0.085 6	1.494	3.95×10^7
SiC 7	0.463 8	1.527	7.89×10^7
SiC 8	0.499 5	1.676	1.24×10^8
SiC 9	0.556 6	1.667	9.68×10^8
SiC 10	0.670 7	1.904	1.12×10^{10}

根据 SiC 导电机理的表面氧化理论^[12],SiC 晶体本身的体积电阻率很小,约为 $1 \sim 10 \mu\Omega \cdot m$,而其表面的氧化硅薄膜有很高的体积电阻率(约为 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^8 \Omega \cdot m$)。因此,当外加电压时,绝大部

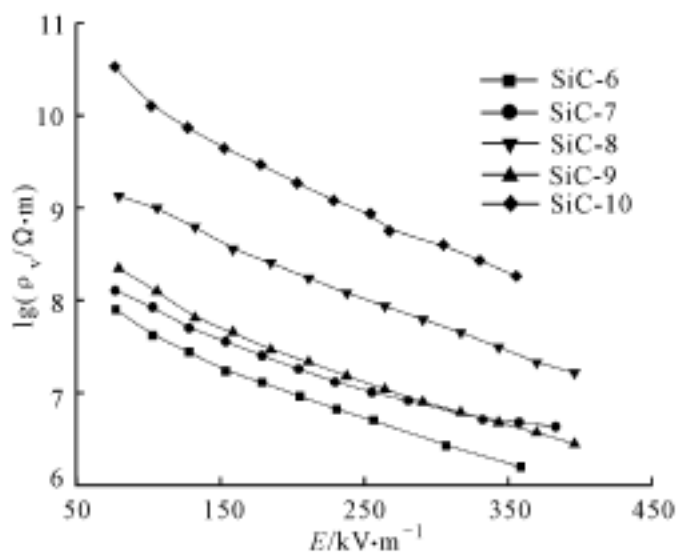


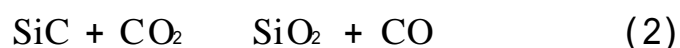
图 6 不同工艺合成的 -SiC 微粉的 ρ_v -E 曲线

分电压都降落在 SiO_2 膜上,从而在 SiO_2 薄膜上形成很高的电场强度.在电压升高的过程中,由于电场分布变化而引起非线性.可见,SiC 微粉表面的 SiO_2 薄膜含量及厚度对 SiC 的非线性导电特性具有较大的影响.

一方面,随着 SiC 微粉表面 $w(\text{SiO}_2)$ 的增加,氧化层薄膜的厚度增加,SiC 粉料的体积电阻率 ρ_v 随之相应提高.另一方面,随着 SiC 微粉表面的 $w(\text{SiO}_2)$ 降低,薄膜层的厚度变小, ρ_v 减小.

2.3 $x(\text{C})/x(\text{Si})$ 对 -SiC 非线性导电特性的影响

在合成 -SiC 的过程中,理论上当反应完全时,产物 SiC 中 $x(\text{C})/x(\text{Si})$ 应是 1:1,但实际不仅仅只发生合成 SiC 的反应,还会发生许多副反应



同时杂质元素如 Mg、Fe、Al 等也会和 C 发生反应.这些都造成了反应中 C 的消耗,造成 Si 的剩余.另外,在 SiC 晶格内部,杂质的引入会造成晶格内部的缺陷.上述原因都会使 SiC 的化学计量式中的 $x(\text{C})/x(\text{Si})$ 发生变化.表 5 所示是两种由不同原料和生产工艺合成的 -SiC 微粉的 $x(\text{C})/x(\text{Si})$,可见其 $x(\text{C})/x(\text{Si})$ 还是有较大差别.

表 5 -SiC 微粉的 $x(\text{C})/x(\text{Si})$ 及非线性导电特性

试样	$x(\text{C})/$ %	$x(\text{Si})/$ %	$x(\text{C}) \cdot$ $x^{-1}(\text{Si})$	$\rho_v/$ $\cdot \text{m} \mu\text{m} \cdot \text{V}^{-1}$	$\rho_v/$ $\mu\text{m} \cdot \text{V}^{-1}$
SiC 11	26.63	70.70	0.38	27.39	14.6
SiC 12	28.21	65.69	0.43	3.43	7.3

不同 -SiC 微粉中 $x(\text{C})/x(\text{Si})$ 的差别会引起微粉的非线性导电特性的不同,如图 7 及表 5 所示,

可见随着 -SiC 微粉中 $x(\text{C})/x(\text{Si})$ 的提高,其 ρ_v 降低,减小.这是由于在 SiC 晶体中,当 Si 较多时,由于 Si 有部分放出电子的能力,可使 SiC 成为 n 型半导体,n 型半导体 SiC 具有较高的电阻率和较大的非线性系数.当 n 型半导体中自由电子浓度较大时,电阻率下降,非线性系数变大.当 C 相对较多时,由于 C 具有部分接受电子的能力,使 SiC 成为 p 型半导体,它具有较低的电阻率和非线性系数.所以,当产物 SiC 中 $x(\text{C})/x(\text{Si})$ 越高时,SiC 的电阻率越低,非线性系数越小.

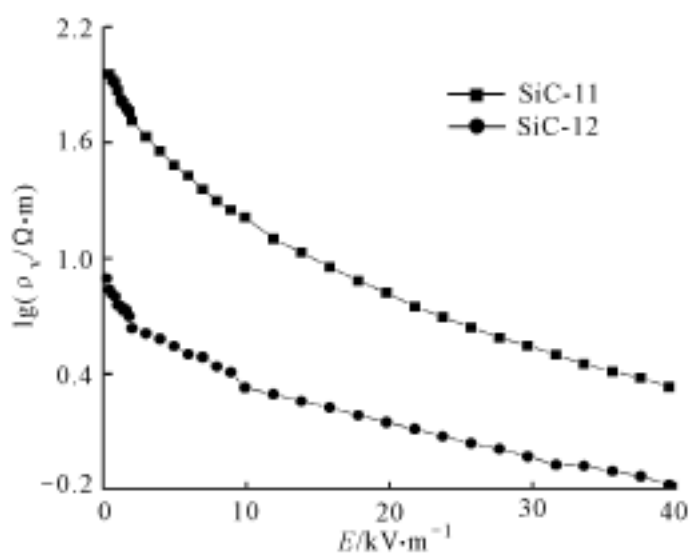


图 7 $x(\text{C})/x(\text{Si})$ 对 -SiC 非线性导电特性的影响

2.4 -SiC 防晕涂层的起晕电压

目前,人们一般使用 -SiC 作为电机线棒的防电晕材料,认为 -SiC 电阻率过低,非线性系数过大,而不能单独用作电机线棒的防电晕材料^[10].但是,本研究结果表明,-SiC 由于合成工艺、原料及后加工工艺的不同,其非线性导电特性也有较大的差异,其中也有部分种类的 -SiC 微粉电阻率较大,非线性系数较小,可单独用作电机线棒的防电晕材料.

如上讨论,元素掺杂浓度、表面杂质浓度、 $x(\text{C})/x(\text{Si})$ 等因素都会影响 -SiC 微粉的非线性导电特性,因而也会影响到 -SiC 防晕涂层的起晕电压.由表 6 可见,随着 -SiC 微粉表面 $w(\text{SiO}_2)$ 的增

表 6 表面 $w(\text{SiO}_2)$ 对 -SiC 防晕涂层起晕电压的影响

试样	$w(\text{SiO}_2)/$ %	$\rho_s/$ $\Omega \cdot \text{m}$	起晕电压/ kV
SiC 7	0.463 8	1.18×10^9	34
SiC 8	0.499 5	1.84×10^9	42
SiC 9	0.556 6	5.54×10^9	49
SiC 10	0.670 7	8.18×10^9	55

注: ρ_s 为 $E = 100 \text{ kV/m}$ 时的表面电阻率; ρ_v 是 E 为 $100 \sim 300 \text{ kV/m}$ 时的平均值.

加,其防晕涂层表面电阻率 ρ_s 和起晕电压也随之提高,且起晕电压等级较高,最高可达55 kV,完全可以单独用作电机线棒的防电晕材料。

3 结 论

(1)在 α -SiC微粉合成过程中,向其中掺杂V、Al等非4价金属,与 α -SiC形成固溶体,可有效改变 α -SiC的非线性导电特性。

(2) α -SiC微粉表面吸附的Fe、Al、Mg、Ca、Ti、V等金属杂质,随其总体含量的提高, α -SiC电阻率下降。

(3)随表面胶态 $w(\text{SiO}_2)$ 的提高, α -SiC微粉电阻率提高,非线性系数增大。

(4)随 α -SiC晶体中 $x(\text{C})/x(\text{Si})$ 的增大, α -SiC微粉电阻率降低,非线性系数减小。

(5)随着 α -SiC微粉表面 $w(\text{SiO}_2)$ 的增加,其防晕涂层表面电阻率 ρ_s 和起晕电压也随之提高,且起晕电压等级较高,最高可达55 kV,完全可以单独用作电机线棒的防电晕材料。

参考文献:

- [1] 朱德恒,严璋.高电压绝缘[M].北京:清华大学出版社,1992.
- [2] Goldman M, Sigmond R S. Corona and insulation[J]. IEEE Transactions on Electrical Insulation, 1982, 17(2): 90-105.

- [3] Trinh N G. Discharge in air: physical mechanisms[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 1995, 11(2): 23-29.
- [4] 王绍禹,周德贵.大型发电机绝缘的运行特性与试验[M].北京:水利电力出版社,1992.
- [5] McMahon J. The chemistry of organic insulating materials in HV fields and under mechanical strain[J]. IEEE Transactions on Electrical Insulation, 1968, 9(3): 3-9.
- [6] 杨惠荣.水轮发电机定子线圈电晕规律与处理方法[J].大电机技术,1996,12(1): 37-41.
- [7] 四川德阳东方电机厂绝缘组,西安交通大学绝缘专业.大电机定子线圈端部碳化硅防晕结构与工艺研究[J].西安交通大学学报,1976,10(1), 39-81.
- [8] 李万.大型汽轮发电机定子端部防晕材料的研究[D].上海:上海交通大学材料科学与工程学院,1998.
- [9] 何恩广,王晓刚,陈寿田.单晶相 α -SiC改性大电机防晕材料研究[J].电工电能新技术,2001,43(1): 67-71.
- [10] 何恩广,陈寿田,王晓刚.新型大电机防晕材料研究[J].高电压技术,2000,26(3): 12-14.
- [11] 王晓刚.碳化硅合成理论与技术[M].西安:陕西科学技术出版社,2001.
- [12] 贺西民.碳化硅非线性电阻导电机理[J].电瓷避雷器,1992,130(6): 47-49.

(编辑 杜秀杰)

[文摘预登]

纳米 Al_2O_3 表面有机功能化改性及表征

李鸿岩, 宁叔帆, 刘斌, 陈维, 陈寿田

(西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室, 710049, 西安)

为了改善相纳米 Al_2O_3 在聚合物中的分散性和界面粘合力,用4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)对纳米 Al_2O_3 表面进行了有机功能化改性,采用X射线光电子能谱(XPS)、透射电子显微镜(TEM)和红外光谱(FTIR)等手段,研究了MDI在纳米 Al_2O_3 表面的引入对颗粒表面状态、分散性的影响.结果表明,改性后70%的纳米 Al_2O_3 表面被MDI包覆,颗粒主要以初级粒子的形式分散在乙醇中,并在理论上证明该反应机理为纳米 Al_2O_3 表面羟基与异氰酸酯基团中碳氮双键之间的加成反应。