

B₂O₃/K₂O 对 Na₂O–CaO–SiO₂ 玻璃的结构与电学性能的影响

彭乃勇¹, 徐 振¹, 张 显¹, 马晓兵¹, 张丹丹², 洪 智², 肖 晓², 赵文潇², 陆 平², 许银生²

(1. 国网安徽省电力有限公司淮北供电公司, 安徽 淮北 235000;

2. 武汉理工大学硅酸盐科学与先进建材全国重点实验室, 武汉 430070)

摘 要: 绝缘子材料作为高压电力运输的重要组成部分, 能够隔绝电流和电压, 有效地保护器件的安全。然而, 传统的玻璃绝缘子材料存在使用寿命短、成本高、表面缺陷(气孔)多等问题。因此, 急需开发具有高电气强度、高机械性能的绝缘材料。本工作基于常见的钠钙硅(Na₂O–CaO–SiO₂, NCS)玻璃体系作为研究对象, 研究了不同添加剂(B₂O₃、K₂O)掺杂量(摩尔分数)对 NCS 玻璃结构、光学、机械性能和电学性能的影响。结果表明: B₂O₃ 适量添加可提高机械强度和电击穿强度, 但过量可能破坏网络结构。通过混合碱效应, 在玻璃中引入 K₂O 的部分取代 Na₂O 可以优化网络结构, 提升热稳定性, 获得兼具高机械强度(抗弯强度>110 MPa)、优异绝缘性(室温下的体积电阻率>10¹⁰ Ω·m, 介电损耗<0.003 @50 Hz)及高电气强度(击穿强度>32 kV/mm)的绝缘材料, 有望成为制造高性能、长寿命高压绝缘子的理想选择之一。

关键词: 绝缘子材料; 钠钙硅玻璃; 电学性能; 高压电力运输

中图分类号: TQ171 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)10-3740-10

网络出版时间: 2026-09-02



随着现代电力系统向着更高电压等级、更大传输容量和更安全稳定方向发展, 对关键绝缘材料的成本、电学、力学等方面提出了更高的要求^[1-4]。绝缘子作为高压输变电设备的核心部件, 主要起到电气绝缘和机械支撑的双重作用, 以确保电力传输的稳定性和安全性^[5-9]。常见的绝缘材料主要由复合、陶瓷和玻璃材料制成^[2, 6, 10-14]。由于陶瓷具有高硬度、机械强度, 耐高温和耐腐蚀等性能, 因此是目前使用最多的绝缘材料(如滑石瓷、氧化铝瓷、氧化锆瓷等)^[15-19]。然而, 陶瓷材料脆性大, 受外力冲击或振动时易破裂, 存在安全隐患^[20-22]。此外, 陶瓷内部存在气孔等缺陷, 导致其长期使用过程中机械性能和电气性能下降; 与之相比, 玻璃绝缘子凭借卓越的机械强度和自破坏性, 成为长跨距输电线路的首选材料^[23-25]。

钠钙硅(NCS)玻璃具有透明度高、物理化学稳定性优异、制备工艺简单、原材料成本低等显

著优势, 因此在高压输变电设备领域具有巨大的应用潜力^[26-29]。然而, NCS 玻璃绝缘子在实际应用中仍面临诸多挑战: 1) 传统钠钙硅玻璃的介电损耗较高, 限制了其在高电压环境下的应用^[30, 31]; 2) 普通玻璃与陶瓷相比, 机械性能普遍较低, 必须经过钢化才能满足高压绝缘子对机械性能的要求^[32]。玻璃钢化是利用高温急冷在玻璃表面形成一层压应力层, 外力作用时必须先克服这层压应力, 才能作用在玻璃上, 以此提高了玻璃的机械强度。但钢化的同时也给玻璃带来了内应力较大的问题, 导致钢化玻璃绝缘子存在自爆的风险^[33, 34]; 3) NCS 基质玻璃的机械强度与电气性能难以满足现代电力设备对高电气强度、高机械强度及低介电损耗的需求。因此, 亟须通过玻璃组分优化与改性实现性能突破, 满足特高压电网对材料的严苛需求。

为了提升 NCS 玻璃的综合性能, 本工作基于 NCS 三元相图建立组分-性能映射关系图, 以确定

收稿日期: 2025-09-25。 修订日期: 2025-10-31。

基金项目: 国网安徽省电力有限公司科技项目资助(SGAHHB00YWJS-2500539)。

第一作者: 彭乃勇(1979—), 男, 高级工程师。

通信作者: 徐 振(1981—), 男, 高级工程师;

许银生(1984—), 男, 研究员。

Received date: 2025-09-25. Revised date: 2025-10-31.

First author: PENG Naiyong (1979–), male, Senior Engineer.

E-mail: pengny1434@ah.sgcc.com.cn

Correspondent author: XU Zhen (1981–), male, Senior Engineer.

XU Yinsheng (1984–), male, Professor.

E-mail: xuz241x@ah.sgcc.com.cn; xuyinsheng@whut.edu.cn

基础配方。通过 B_2O_3 掺杂诱导玻璃结构转变, 强化网络稳定性, 同时提升材料的机械强度与电气绝缘性能; 此外, 利用 $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ 混合碱效应优化离子环境, 在抑制介电损耗的同时维持高击穿强度。通过 DSC、XRD、Raman、机械性能和电学性能测试等表征手段系统研究不同组分(K_2O 和 B_2O_3)对 NCS 基质玻璃的结构、机械强度、介电性能及电气强度的影响规律。目标在于阐明 $\text{B}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}$ 协同改性机制, 建立“组分-微观结构-宏观性能”的定量构效关系, 为设计机械强度 >110 MPa、体积电阻率 $>10^{10} \Omega \cdot \text{m}$ 、电击穿强度 >30 kV/mm 的玻璃绝缘体提供科学的理论依据。

1 实验

1.1 试剂与材料

基于 $13\text{Na}_2\text{O}-17\text{CaO}-70\text{SiO}_2$ 体系中引入添加剂 B_2O_3 , 通过传统的熔融淬冷法, 合成了 $(13-y)\text{Na}_2\text{O}-17\text{CaO}-70\text{SiO}_2-x\text{B}_2\text{O}_3-y\text{K}_2\text{O}$ [其中 $x=0\%\sim 20\%$ (摩尔分数), $y=0\%\sim 10\%$] 玻璃样品, 具体样品编号见表 1。所用原料均为国药集团化学试剂有限公司所生产的分析纯氧化物和碳酸盐。

表 1 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系玻璃样品设计组成
Table 1 Composition of $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ glass samples

Sample No.	$(13-y)\text{Na}_2\text{O}-17\text{CaO}-70\text{SiO}_2-x\text{B}_2\text{O}_3-y\text{K}_2\text{O}$		
	$n(x)/\%$	$n(y)/\%$	$T_g/^\circ\text{C}$
B-1	0	0	592
B-2/N-1	5	0	584
B-3	10	0	599
B-4	15	0	593
B-5	20	0	581
N-1	5	0	585
N-2	5	2	584
N-3	5	4	587
N-4	5	6	590
N-5	5	8	593
N-6	5	10	602

n is mole fraction.

1.2 玻璃样品制备

将 150 g 原材料按上述配比混合均匀, 然后在 1400°C 氧化铝坩埚中保温 2 h。随后, 将玻璃熔体快速倒入预热的铜模具中得到透明块状玻璃, 并在马弗炉中以 500°C 保温 2 h 进行退火, 以消除内部应力。在进行后续分析时, 将所得玻璃尺寸分别切割成 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 和 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times$

1 mm 的片状样品, 并用金相磨抛机将表面磨平。

1.3 分析和测试

通过东华大学丁林锋等^[35]开发的 Glassnet 模型对 NCS 玻璃三元体系的不同性能参数进行计算预测。采用德国耐驰公司的 STA449F3 型热分析仪对所制备样品进行测试, 测定玻璃转化温度(T_g), 测定温度范围为 $20\sim 1300^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。X 射线衍射谱由 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance, 德国, Bruker)用 $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射($\lambda=0.15405\text{ nm}$)测定, 扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$ 。使用美国 Perkin Elmer 公司 Lambda 750S 型紫外可见分光光度计对 NCS 样品的吸收和透过特性进行了表征。利用国产 Instron 5967 型万能材料试验机对玻璃条状样品进行抗弯强度测试。采用国产 BEST-212 型电阻率测试仪测定样品在室温下的体积电阻率, 额定电压为 500 V。采用美国 PolyK 公司铁电分析仪对样品的介电常数进行测试, 测试范围为 $40\text{ Hz}\sim 100\text{ kHz}$, 圆形电极半径 $r=6\text{ mm}$, 测试频率为 1 kHz , 测试电压为 1 V。采用国产 ZJC-50E 精密型电击穿试验机进行电击穿强度测试, 升压速率设定为 $0.5\text{ kV}/\text{min}$ (直流电)。

2 结果与讨论

通过研究 NCS 玻璃体系中不同成分对杨氏模量、介电常数和电阻率的影响规律, 为玻璃材料的配方设计和性能优化提供重要参考依据。氧化物玻璃的性能可以通过计算预测, 通过东华大学丁林锋等^[35]开发的 Glassnet 模型, 可以计算获得 NCS 玻璃三元体系的相图对应的性能参数结果, 如图 1 所示。图 1a 为杨氏模量(Young's modulus)的变化趋势, 杨氏模量是衡量材料弹性性能的重要指标, 反映了材料在受力时抵抗形变的能力。从图中可以看出, 随着 CaO 含量的增加, 杨氏模量呈现出先增大后减小的趋势, 而 SiO_2 和 Na_2O 的含量变化对杨氏模量的影响相对较小。这表明 CaO 在 NCS 玻璃体系中起到了增强材料刚性的作用, 但过量的 CaO 可能会导致玻璃结构不稳定, 从而降低杨氏模量。图 1b 展示了介电常数的变化趋势, 反映了材料在电场作用下储存电荷的能力。随着 Na_2O 含量的增加, 介电常数呈现出逐渐增大的趋势, 而 SiO_2 和 CaO 的含量变化对介电常数的影响相对较小。这表明 Na_2O 在 NCS 玻璃体系中起到了提高材料介电性能的作用。图 1c 为电阻率变化图, 随着 SiO_2 含量的增加, 电阻率逐渐增大, 而 Na_2O 和 CaO 的含量变化对电阻

率的影响相对较小,表明 SiO_2 在 NCS 玻璃体系中起到了提高材料绝缘性能的作用。为满足高电气强度、高机械强度的玻璃绝缘材料,基于 NCS 三元相

图不同性能参数模拟结果,初步设计玻璃组分配方 [$13\text{Na}_2\text{O}-17\text{CaO}-70\text{SiO}_2$, % (摩尔分数)], 以满足电力系统对高性能绝缘材料的需求。

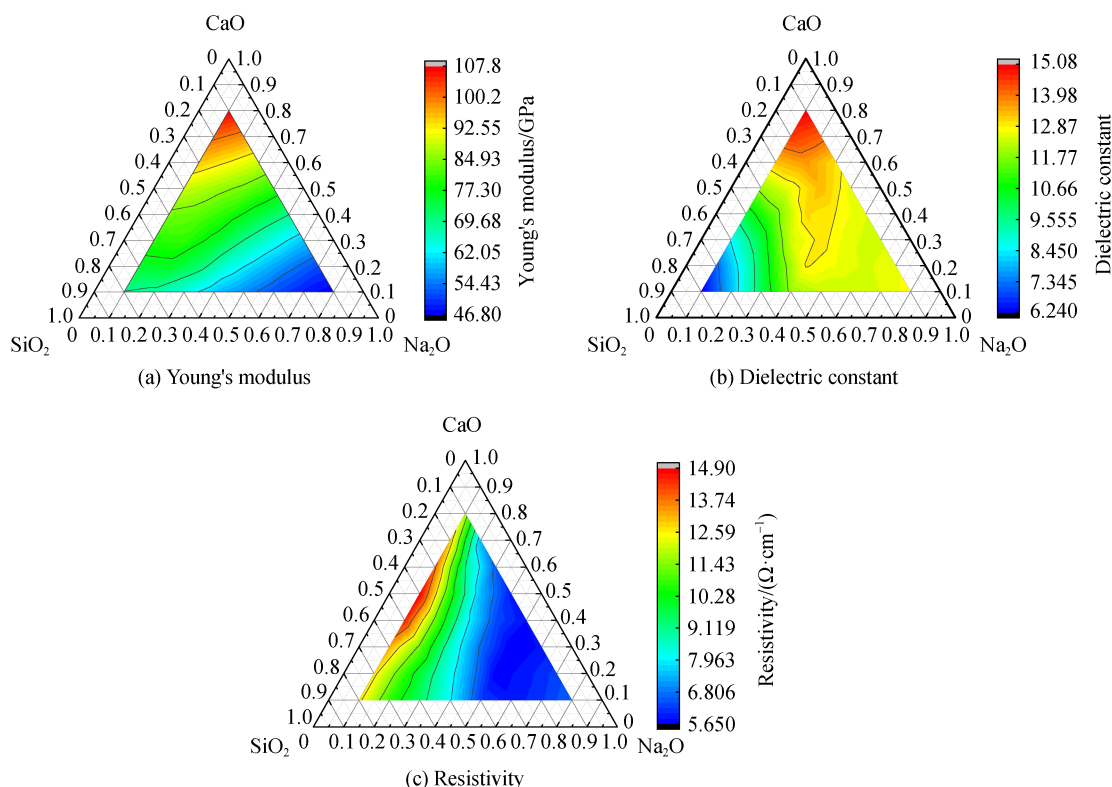


图1 NCS 玻璃体系的三元相图性能参数模拟

Fig. 1 Modeling of ternary phase diagram properties for the NCS glass

为了开发出满足高电气强度、高机械强度的玻璃绝缘材料,需要对初选的玻璃组分配方($13\text{Na}_2\text{O}-17\text{CaO}-70\text{SiO}_2$, %)进一步优化。研究表明,引入 B_2O_3 可降低玻璃的介电常数和介电损耗,从而提高玻璃的绝缘性能。此外, B_2O_3 的引入可以改变玻璃网络结构,形成 $[\text{BO}_4]$ 四面体,增强玻璃的结构稳定性,从而提高材料的机械强度。图 2a 所示为 B 组

NCS 玻璃样品的 DSC 曲线,随着 B_2O_3 的引入量逐步增加时, B 组玻璃的 T_g 点先降低再升高,最大值为 599°C ,样品整体处于 $581\sim 599^\circ\text{C}$ 之间。少量 B_2O_3 引入时,其 $[\text{BO}_3]$ 三角体结构倾向于取代部分 SiO_2 的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体,形成不规则的硼氧网络结构。这种结构转换会减少玻璃网络中桥氧的比例,导致网络连接度下降,从而降低 T_g ; 当 B_2O_3 含量进一步增

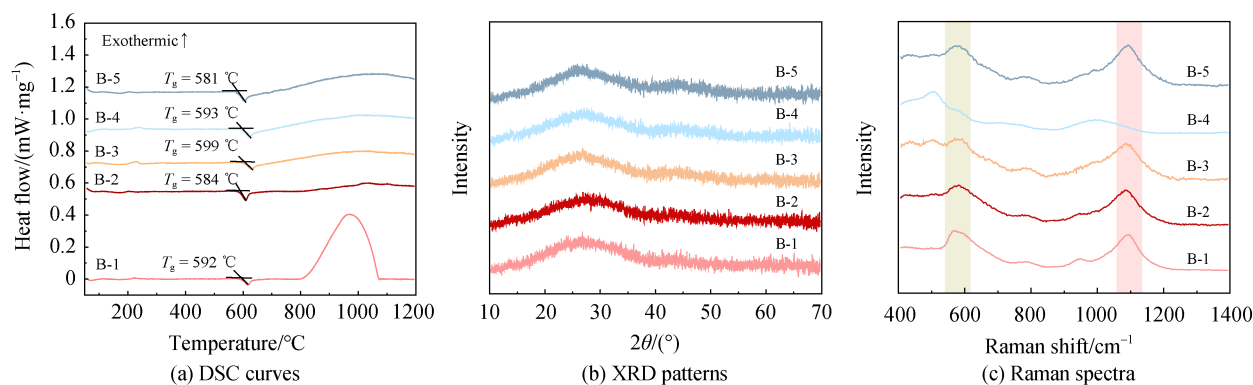


图2 不同 B_2O_3 含量 NCS 玻璃的 DSC 曲线、XRD 谱及 Raman 光谱

Fig. 2 DSC curves, XRD patterns, and Raman spectra of NCS glass samples with varied B_2O_3 contents

加时, $[BO_4]$ 四面体逐渐形成, 桥氧数量增加, 玻璃网络结构趋于致密, 玻璃的结构稳定性增强。这种结构变化增强了网络的刚性, 使得 T_g 回升。然而, 当 B_2O_3 含量过量时, 玻璃中出现大量 BO_3/BO_4 单元, 导致 $Si-O-Si$ 链被打断, 网络聚合度下降, T_g 降低。

图 2b 为不同 B_2O_3 含量 NCS 玻璃(B 组)的 XRD 谱, 所有样品均没有明显的析晶峰, 呈现非晶态的馒头峰特征, 说明其成玻性能良好。图 2c 为 B 组样品的拉曼(Raman)光谱($400\sim 1400\text{ cm}^{-1}$), Raman 光谱中主要存在 2 个特征谱区: $540\sim 620\text{ cm}^{-1}$ 处峰可能对应 $[SiO_4]$ 四面体中的 $Si-O-Si$ 弯曲振动, $900\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 处峰对应 $[SiO_4]$ 单元的 $Si-O$ 拉伸振动。其中, 950 cm^{-1} 处峰对应非桥氧(NBO)的 $Si-O$ 拉伸振动(网络修饰体如 Na^+ 、 Ca^{2+} 引入的氧); 而 $1050\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 处峰对应桥氧(BO)的 $Si-O-Si$ 拉伸振动(网络形成体的键)。从图中可见, 样品 B-1 (无 B_2O_3 掺杂)在 950 cm^{-1} 处的峰最明显, 而样品 B-5 在该处的峰几乎消失, 说明 NBO 数量随着 B_2O_3 含量增加而减少。这可能是因为形成 $[BO_4]$ 四面体后,

B^{3+} 是三价态, 电荷不平衡, 需要碱金属或者碱土金属离子进行电荷补偿, 所以减少了 NBO 的生成。

图 3 为 B 组 NCS 玻璃的抗弯强度和位移曲线的变化情况。在 $Na_2O-CaO-SiO_2$ 体系中加入 B_2O_3 后, 材料的抗弯强度呈现出明显的非线性变化, 当 B_2O_3 含量较低时, 玻璃中 $[SiO_4]$ 逐渐减少, $[BO_3]$ 逐渐增加, $[BO_4]$ 先增加后保持不变。 $[BO_3]$ 单元和 $[BO_4]$ 四面体的形成导致玻璃网络聚合度增加, 从而使玻璃的抗弯强度略有提升。随着 B_2O_3 含量继续增加, B 逐渐转变为三配位的 $[BO_3]$ 单元。 $[BO_3]$ 的加入会破坏 $Si-O-Si$ 的三维网络对称性, 导致网络的均匀性下降, 形成局部的结构不规则区, 进而削弱整体的力学承载能力。随着 B_2O_3 含量继续增加, 玻璃中可能出现复杂的硼酸盐结构单元(包括四硼酸盐), 导致热稳定性增强、强度再次增大。其中, 样品 B-2 和样品 B-4 的抗弯强度最高, 分别为 108.37 MPa 和 108.42 MPa 。此外, 根据位移曲线(图 3b)可以看出, 样品 B-2、样品 B-4 在达到最大应力后, 应力下降较为平缓, 表明加入 B_2O_3 可以显著提高玻璃的抗弯强度且具有较好的延展性和韧性。

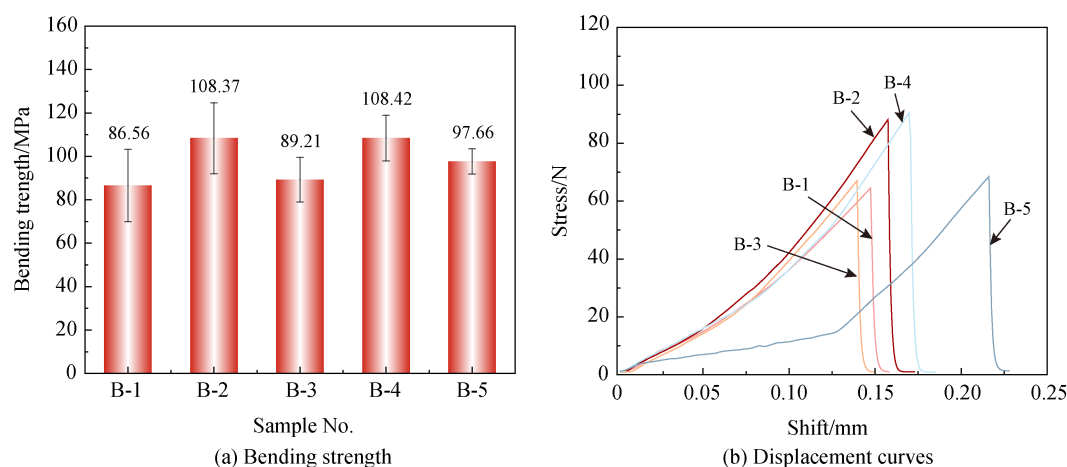


图 3 不同 B_2O_3 含量 NCS 玻璃的抗弯强度及位移曲线

Fig. 3 Bending strength and displacement curves of NCS glass samples with varied B_2O_3 contents

介电性能主要由介电常数(ϵ)和介电损耗($\tan\delta$)两部分组成, 它们的数值直接影响着材料的使用范围。图 4a 为 B 组 NCS 玻璃样品在不同频率下的介电常数曲线, 随着 B_2O_3 的加入, 介电常数在低频区有明显的下降趋势, 而在高频区则相对稳定。这表明 B_2O_3 的加入可能会影响玻璃的极化行为, 从而影响其介电性能。在 50 Hz 频率下, 其 B 组玻璃对应的 ϵ 分别为 17.08、10.88、11.51、13.74 和 12.01, 显然该组样品的介电常数 ϵ 随着 B_2O_3 的引入显著降低, 其中样品 B-2 的最低($\epsilon=10.88$)。此外, B 组 NCS

玻璃的介电损耗如表 2 所示, 可知该组样品在 50 Hz 频率下的介电损耗值分别为 0.0041、0.0056、0.0215、0.0176 和 0.0045。介电损耗值越低, 表明材料在电场作用下的能量损失越小, 绝缘性能越好。其中, 样品 B-1、样品 B-2 和样品 B-5 的介电损耗值相对较低, 表明在 NCS 基质玻璃中掺杂适量的 B_2O_3 可以改善玻璃的微观结构, 减少缺陷和杂质, 从而降低介电损耗。然而, 过高的 B_2O_3 含量可能会导致玻璃网络结构的破坏, 从而增加介电损耗。图 4c 显示了 B 组 NCS 玻璃样品在室温下的体积电阻率, 可知这

些样品的体积电阻率约为 $1.3 \times 10^9 \sim 2.3 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{m}$ 。随着 B_2O_3 的加入, 体积电阻率有明显的上升趋势, 且

样品 B-2 室温体积电阻率达到最高($2.3 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{m}$)。结果表明 B_2O_3 的加入能有效提高玻璃的绝缘性能。

表 2 B 组和 N 组 NCS 玻璃样品在 50 Hz 条件下的介电损耗

Table 2 Dielectric loss of NCS glass samples of B and N groups at a frequency of 50 Hz

Sample No.	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	N-1	N-2	N-3	N-4	N-5	N-6
Dielectric loss factor / 10^{-3}	4.1	5.6	21.5	17.6	4.5	5.6	11.5	2.7	63.0	11.5	9.7

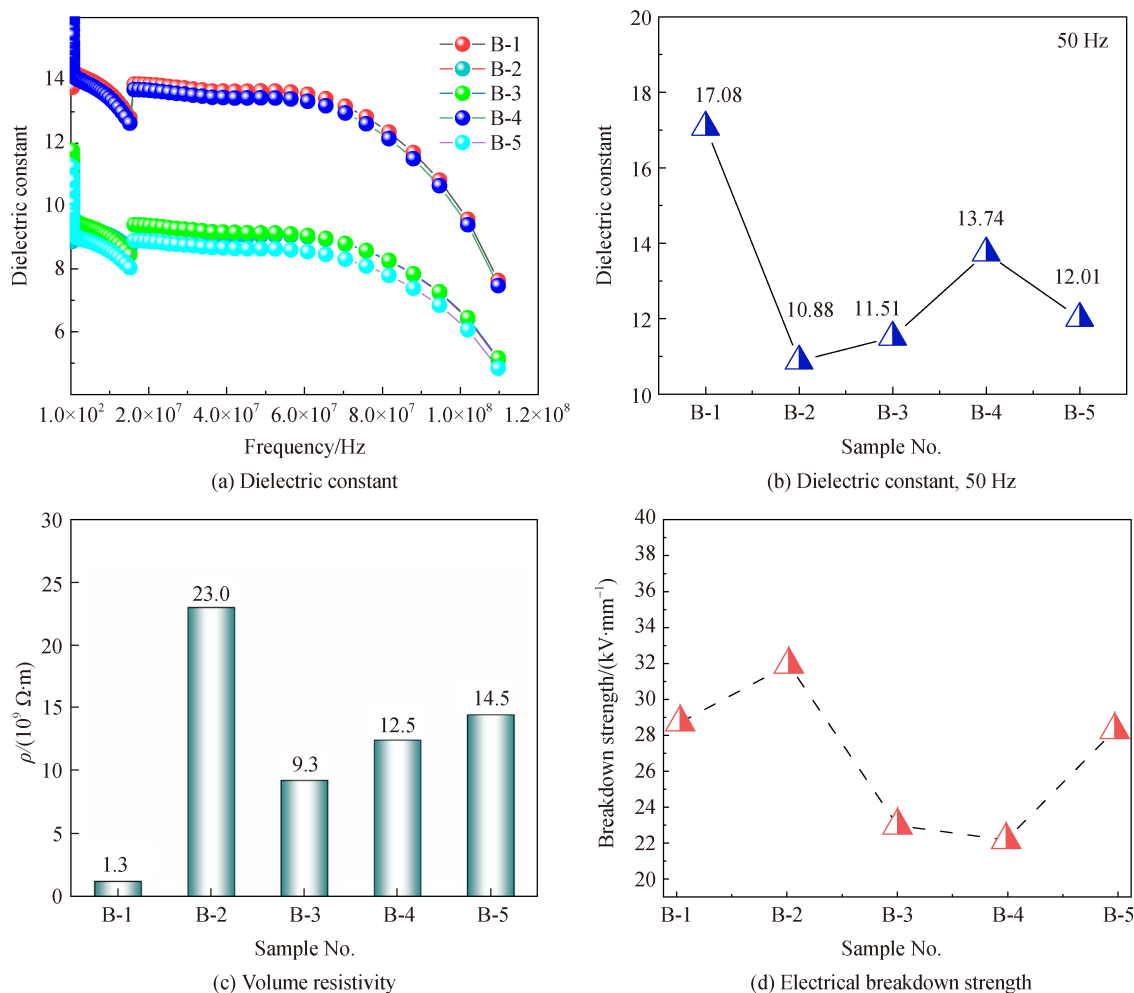


图 4 不同 B_2O_3 含量 NCS 玻璃的不同频率的介电常数曲线, 50 Hz 条件下的介电常数, 室温下的体积电阻率及电击穿强度曲线

Fig. 4 NCS glass samples with varied B_2O_3 content: Dependence of dielectric constant on different frequencies, Dielectric constant at 50 Hz, Volume resistivity (RT), and Electrical breakdown strength

电击穿强度是评估玻璃绝缘材料电气性能的关键指标之一。具有高电击穿强度的绝缘材料在高电压下能够防止电流通过材料内部, 从而避免电气故障和短路。此外, 可以在更宽的电压范围内稳定工作, 提高设备的可靠性和安全性。因此, 本工作进一步对 B 组玻璃的电气强度进行了测试表征, B 组 NCS 玻璃的电击穿强度曲线如图 4d 所示, 在 50 MHz 频率下, B 组玻璃对应的电击穿强度分别为 28.71、31.93、22.98、22.17 kV/mm 和 28.29 kV/mm。

结果表明: 随着 B_2O_3 的加入, 电击穿强度先上升后下降。当 B_2O_3 掺杂量为 5%(样品 B-2)时, 样品的电击穿强度达到最大值, 约为 31.93 kV/mm; 当 B_2O_3 的掺杂量继续增加时, 玻璃的电击穿强度开始下降。这可能是因为适量的 B_2O_3 可以改善玻璃的网络结构, 提高其电击穿强度; 然而, 引入过量的 B_2O_3 , 玻璃网络结构稳定性下降, 严重影响玻璃的性能。因此, 在开发高电气强度、高机械强度的玻璃绝缘材料时, 需要合理控制 B_2O_3 的含量, 以达到最佳的性能。

为制备高电气强度、高机械性能高压绝缘用 NCS 玻璃绝缘材料, 基于以上 NCS 玻璃绝缘材料性能进行调控。在实际玻璃生产中, 利用混合碱效应, 调整不同碱金属离子数而不动总量的前提条件下, 可改善或提高玻璃的性能。因此, 本工作在 B 组玻璃组分 ($13Na_2O-17CaO-70SiO_2-5B_2O_3$, %) 上进行调整, 利用混合碱效应在基质玻璃体系中引入 K_2O (N 组), 并进一步探究不同含量 K_2O 对 B 组玻

璃绝缘材料的结构、机械强度、介电性能和电击穿强度等性能的影响。如图 5a 展示了加入不同量 K_2O 后的 N 组 NCS 玻璃的 DSC 曲线变化图。随着 K_2O 掺杂量的增加, 玻璃转变温度 (T_g) 逐渐升高, 由 $585^\circ C$ (样品 N-1) 增加到 $602^\circ C$ (样品 N-6)。这表明 K_2O 的加入提高了 B 组玻璃的热稳定性, 其原因可能是 K_2O 的加入改变了玻璃网络结构, 增加了材料的结构稳定性。

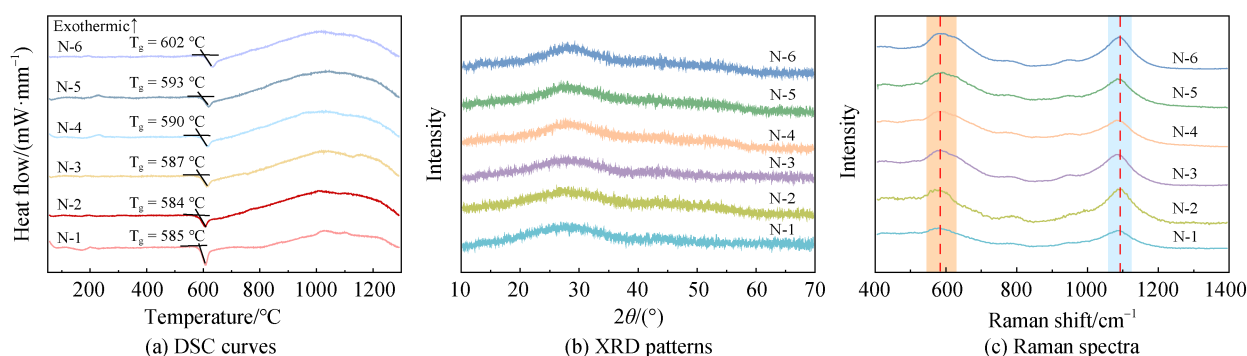


图 5 不同 K_2O 含量 NCS 玻璃样品的 DSC 曲线, XRD 谱及 Raman 光谱

Fig. 5 DSC curves, XRD patterns, and Raman spectra of NCS glass samples with varied K_2O contents

图 5b 为 N 组 NCS 玻璃的 XRD 谱, 可以看出, 所有样品都没有明显的衍射峰, 呈现为非晶态, 具有良好的成玻性。随着 K_2O 含量的增加, 馒头峰的位置和强度略有变化, 这表明 Na_2O/K_2O 的变化调整了玻璃的局部结构和化学键合状态。此外, 为了探究 K_2O 的加入对 NCS 玻璃结构的影响, 如图 5c 所示为 N 组 NCS 玻璃在 $400\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 范围内的 Raman 光谱。可以看出, 所有样品显示出相似的特征峰, 表明这些玻璃结构相似。N 组样品的特征峰位置与 B 组样品相似, 1100 cm^{-1} 处的峰向低波数方向有微小移动, 表明 K_2O 的加入促进玻璃中硅氧网络发生解聚。当 K_2O 取代部分 Na_2O 时, 由于 K^+

的半径较大, 可能会导致 $Si-O-Si$ 键的键长增加。

图 6 所示为 N 组 NCS 玻璃的抗弯强度和位移曲线的变化情况。由图 6a 可知, N 组玻璃样品的抗弯强度分别为 108.37、115.80、110.55、79.66、84.99 MPa 和 79.18 MPa。其中样品 N-1、样品 N-2 和样品 N-3 的抗弯强度较高, 而样品 N-4、N-5 和 N-6 的抗弯强度相对较低。与 Na^+ 相比, 由于 K^+ 半径更大, 加入 K_2O 会增加玻璃网络中的空间位阻, 使得玻璃结构更加紧密, 从而提高抗弯强度。然而, 过量的 K_2O 可能会导致玻璃网络中的缺陷增多, 反而降低抗弯强度。图 6b 为不同样品的位移曲线, 可以看出样品 N-1、样品 N-2 和样品 N-3 的位移曲线

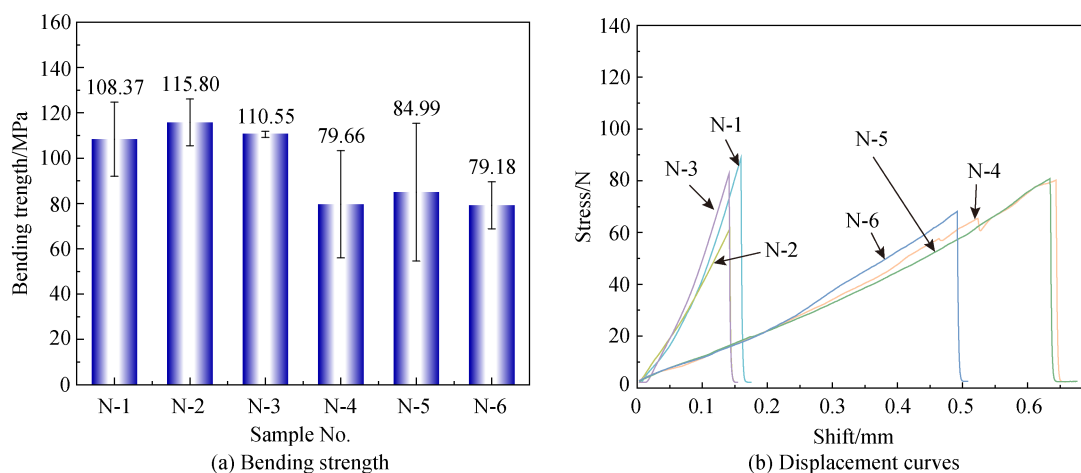


图 6 不同 K_2O 含量 NCS 玻璃样品的抗弯强度和位移曲线

Fig. 6 Bending strength and displacement curves of NCS glass samples with varied K_2O contents

较为陡峭,表明这些样品在受到外力作用时,变形较小,表现出良好的刚性;而样品 N-4、样品 N-5 和样品 N-6 的位移曲线较为平缓,表明这些样品在受到外力作用时,变形较大,刚性较差。结果表明,适量的掺杂 K_2O 取代 Na_2O 可以提高玻璃的抗弯强度和刚性,但引入过量的 K_2O 可能会导致玻璃网络中的缺陷增多,反而降低材料的机械性能。

N 组 NCS 玻璃在不同频率下的介电常数曲线如图 7a 所示,该组样品的介电常数随着测试频率的增加而逐渐减小。在低频区($1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^6$ Hz),样品的介电常数受组分影响较大,差异较大,但在高频区

($2.0 \times 10^7 \sim 1.2 \times 10^8$ Hz),差异逐渐减小,其介电常数趋于稳定。结合图 7b 可见,在 50 Hz 频率下,其 B 组玻璃对应的 ε 分别为 10.88、14.07、12.83、9.93、8.23 和 10.58,其值在样品 N-2 中达到最大值,随后逐渐减小,这可能是 K_2O 的加入增加了玻璃的极化中心,从而提高了介电常数。此外, N 组样品相应的介电损耗见表 2。该组样品在 50 Hz 频率下的介电损耗值分别为 0.0056、0.0115、0.0027、0.0630、0.0115 和 0.0097。样品 N-3 (K_2O 掺杂量为 4%)的介电损耗达到最低(0.0027),材料的介电性能最佳,能量损失最小。

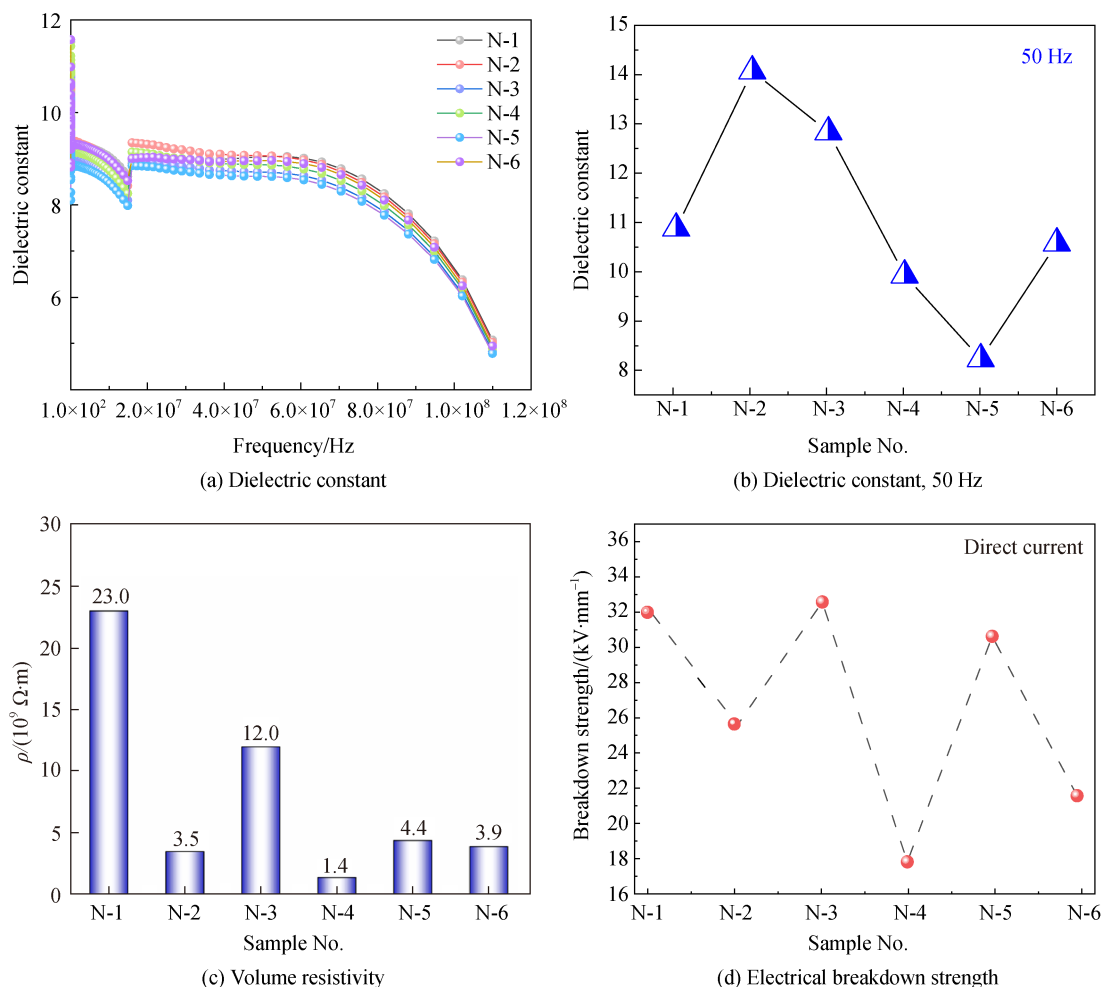


图 7 N 组 NCS 玻璃样品的不同频率的介电常数曲线, 50 Hz 条件下的介电常数, 室温下的体积电阻率及电击穿强度曲线
Fig. 7 NCS glass samples with varied K_2O content: The dependence of dielectric constant on different frequencies, dielectric constant at 50 Hz, volume resistivity (RT), and electrical breakdown strength

图 7c 所示为 N 组 NCS 玻璃在室温下测得的体积电阻率, 可知 N-1 和 N-3 样品的体积电阻率相对较高。然而, 随着 K_2O 取代 Na_2O 量逐渐增多时, 体积电阻率反而大幅降低。这表明过量引入 K_2O 容易引入更多的导电路径, 导致材料的电阻率下降。此外, 本工作进一步测试了该组样品在

50 Hz 频率下的电击穿强度变化曲线(图 7d)。由图可见, N 组样品的电击穿强度分别约为 31.93、25.57、32.63、17.74、30.66 kV/mm 和 21.53 kV/mm。其中, 样品 N-3 的电击穿强度达到最高。随着 K_2O 逐步取代 Na_2O , Na_2O 含量不断减少。由于 Na^+ 的半径(0.97 Å)较小, K^+ 的半径较大(1.33 Å),

使得玻璃网络更加紧密,从而提高电击穿强度。然而,过量 K_2O 的引入会增加玻璃中的 K^+ 含量,导致玻璃网络中形成更多的缺陷和不均匀区域,极易成为电击穿的薄弱点,从而降低材料的电气性能。

3 结论

通过研究 K_2O 和 B_2O_3 对 $Na_2O-CaO-SiO_2$ 玻璃体系结构、力学和电学性能的影响,得出以下结论:

1) 随着 B_2O_3 含量的增加,材料的抗弯强度呈现出明显的非线性变化,当 B_2O_3 含量为 5%(摩尔分数)时,材料的抗弯强度和电击穿强度均得到提升。

2) 适量 K_2O 的引入(以 K_2O 部分取代 Na_2O)通过混合碱效应改变玻璃的极化率,在保持低介电损耗的前提下提升材料的电击穿强度。

3) 当 B_2O_3 和 K_2O 含量分别为 5%(摩尔分数)和 4%时,所制备的样品具有高机械强度(抗弯强度 >110 MPa)、优异绝缘性(室温下的体积电阻率 $>10^{10} \Omega \cdot m$,介电损耗 <0.003 @50 Hz)及高电气强度(击穿强度 >32 kV/mm),有望成为高性能电力设备用玻璃绝缘材料并为其提供了理论依据和材料设计指导。

参考文献:

- [1] 董芳如,刘举成,曾东. 绝缘子污闪导致架空地线烧蚀故障分析[J]. 电工技术, 2025(11): 233–237.
DONG Fangru, LIU Jucheng, ZENG Dong. Electr Eng, 2025(11): 233–237.
- [2] SONMEZ M S, KAPLAN S S, ALTUN C, et al. Production and characterization of alumina and steatite based ceramic insulators[J]. Trans Indian Ceram Soc, 2019, 78(3): 161–164.
- [3] ROZGA P, BEROUAL A. High voltage insulating materials: Current state and prospects[J]. Energies, 2021, 14(13): 3799.
- [4] LLOVERA-SEGOVIA P. Materials for high voltage insulation: Open challenges for electrostatics experts[J]. J Electrostat, 2025, 137: 104118.
- [5] 马立民,崔威,于德梅. 三种绝缘子材料的分析及其研究进展[J]. 化工新型材料, 2011, 39(12): 28–30.
MA Limin, CUI Wei, YU Demei. New Chem Mater, 2011, 39(12): 28–30.
- [6] 风杰. 特高压线路用玻璃绝缘子材料与性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
FENG Jie. Research of materials and properties of glass insulators of UHV power line[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.
- [7] 张秀敏,张晓东. 高压户外复合绝缘子外绝缘材料的研究与应用进展[J]. 绝缘材料, 2006, 39(1): 46–51.
ZHANG Xiumin, ZHANG Xiaodong. Insul Mater, 2006, 39(1): 46–51.
- [8] SALEEM M Z, AKBAR M. Review of the performance of high-voltage composite insulators[J]. Polymers, 2022, 14(3): 431.
- [9] KIM T, SANYAL S, KOO J B, et al. Analysis of long-term deterioration characteristics of high voltage insulators[J]. Appl Sci, 2020, 10(1): 123.
- [10] 陈奇. 高压复合绝缘子应用及老化状态研究综述[J]. 绝缘材料, 2016, 49(4): 7–13.
CHEN Qi. Insul Mater, 2016, 49(4): 7–13.
- [11] 胡大伟. 高压复合绝缘子闪络过程及其诊断方法研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2013.
HU Dawei. Research on flashover process of high voltage composite insulator and diagnosis methods on IT[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2013.
- [12] 张施令,张丝钰,王浩然,等. 高压交流盆式绝缘子电热场模拟与绝缘事故分析[J]. 高电压技术, 2018, 44(11): 3553–3560.
ZHANG Shiling, ZHANG Siyu, WANG Haoran, et al. High Volt Eng, 2018, 44(11): 3553–3560.
- [13] AL-HILLI M F, AL-RASOUL K T. Influence of glass addition and sintering temperature on the structure, mechanical properties and dielectric strength of high-voltage insulators[J]. Mater Des, 2010, 31(8): 3885–3890.
- [14] OGBONNA V E, POPOOLA P I, POPOOLA O M, et al. A comparative study on the failure analysis of field failed high voltage composite insulator core rods and recommendation of composite insulators: A review[J]. Eng Fail Anal, 2022, 138: 106369.
- [15] Hans Liebermann. 高压绝缘子材料的可靠性[J]. 电瓷避雷器, 1998(5): 13–16.
Hans Liebermann. Insul Surge Arresters, 1998(5): 13–16.
- [16] 张一,卢理成,杨霄,等. SF_6 气体绝缘高压直流设备内部绝缘子用新型陶瓷材料特性探索[J]. 中国电机工程学报, 2021, 41(1): 174–182.
ZHANG Yi, LU Licheng, YANG Xiao, et al. Proc CSEE, 2021, 41(1): 174–182.
- [17] OGBONNA V E, POPOOLA A P I, POPOOLA O M, et al. A review on corrosion, mechanical, and electrical properties of glass fiber-reinforced epoxy composites for high-voltage insulator core rod applications: Challenges and recommendations[J]. Polym Bull, 2022, 79(9): 6857–6884.
- [18] XU X H, TANG Z H, WU J F, et al. Preparation and freeze-thaw resistance of alumina based ceramic insulators for extremely cold areas[J]. Ceram Int, 2017, 43(2): 2712–2719.
- [19] HSIEH M Y, CHEN W S, HSU C H, et al. High-voltage insulation and dielectric properties of ceramic-glass composites[J]. J Asian Ceram Soc, 2022, 10(4): 739–743.
- [20] Dannhelm H, 秦玉成. 表面缺陷对高压绝缘子陶瓷材料机械强度的影响[J]. 中国电瓷, 1983(1): 53–56.
DANNHELM H, QIN Yucheng. Insul Surge Arresters, 1983(1): 53–56.
- [21] 赵树平,安腊梅. 超、特高压直流棒形支柱瓷绝缘子关键技术研究[J]. 电瓷避雷器, 2012(5): 54–58.
ZHAO Shuping, AN Lamei. Insul Surge Arresters, 2012(5): 54–58.
- [22] BERTHIER DA CUNHA T, WU J P, PEITL O, et al. Mechanical properties and impact resistance of a new transparent glass-ceramic[J]. Adv Eng Mater, 2007, 9(3): 191–196.
- [23] 张启龙,风杰,吴萍,等. 钢化玻璃绝缘子研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2014, 32(4): 596–601.
ZHANG Qilong, FENG Jie, WU Ping, et al. J Mater Sci Eng, 2014, 32(4): 596–601.
- [24] 冯东,张凤伟,杨磊,等. 金属外壳玻璃绝缘子制备技术[J]. 材料导报, 2024, 38(S2): 381–384.
FENG Dong, ZHANG Fengwei, YANG Lei, et al. Mater Rep, 2024, 38(S2): 381–384.

- [25] 房柏兰. 一种防爆玻璃绝缘子[P]. CN210167179U. 2020-03-20.
- [26] ALBOYACI B, ÇINAR M A, DEMİROL Y B, et al. Reducing the failures with adding glass insulators to composite insulators of 400 kV transmission line at high altitude[J]. Eng Fail Anal, 2022, 141: 106678.
- [27] 张恺, 马涛, 马奔驰, 等. 一种抗冲击钢化玻璃绝缘子及其制造方法[P]. CN107481819B. 2019-06-28.
- [28] LIAO W F, GUO Y L, LU Y D, et al. Crystallization of sodium calcium silicate glass for highly transparent glass-ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2024, 44(5): 3218–3225.
- [29] DA SILVEIRA R A, DE LIMA EVARISTO L, FAITA F L, et al. Effect of high pressure and high temperature on the $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ glass-ceramic's structural properties[J]. J Non-Cryst Solids, 2021, 570: 121026.
- [30] 邹田甜. 基于 BTCA 改性的低介电常数绝缘纸的制备及其性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2020.
ZOU Tiantian. Preparation and properties of low dielectric constant insulating paper modified by BTCA[D]. Chongqing: Chongqing University, 2020.
- [31] BRADTMÜLLER H, VILLAS-BOAS M C, ZANOTTO E D, et al. Structural aspects of the glass-to-crystal transition in sodium-calcium silicate glasses[J]. J Non-Cryst Solids, 2020, 535: 119844.
- [32] 王少华, 叶自强, 梅冰笑, 等. 钢化玻璃绝缘子自爆问题分析[J]. 高压电器, 2011, 47(3): 93–99.
WANG Shaohua, YE Ziqiang, MEI Bingxiao, et al. High Volt Apparatus, 2011, 47(3): 93–99.
- [33] 陈刚, 陈伟, 唐勇, 等. 一起 500 kV 输电线路钢化玻璃绝缘子异常自爆原因分析[J]. 广西电力, 2023, 46(5): 80–85.
CHEN Gang, CHEN Wei, TANG Yong, et al. Guangxi Electr Power, 2023, 46(5): 80–85.
- [34] 陈睿, 赵伟, 曹彬, 等. 500kV 天平双线钢化玻璃绝缘子自爆问题分析[J]. 智慧电力, 2017, 45(9): 74–79.
CHEN Rui, ZHAO Wei, CAO Bin, et al. Smart Power, 2017, 45(9): 74–79.
- [35] 丁林锋. Glassnet 模型-玻璃性能预测 [EB/OL]. <https://www.donghuaglass.cn/>.

作者贡献声明:

彭乃勇: 论文构思、设计研究方法和实验方案、撰写初稿
徐 振: 调查研究、审阅与修订、提供资源
张 显: 分析/综合数据并推导结论
马骁兵: 软件使用
张丹丹: 验证、绘制图表
洪 智: 实验、提供资源
肖 晓: 实验、数据管理
赵文潇: 实验、项目管理
陆 平: 获取资助
许银生: 提供资源、监督指导、审阅与修订

Effect of $\text{B}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$ on Structure and Electrical Performance of $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ Glass

PENG Naiyong¹, XU Zhen¹, ZHANG Xian¹, MA Xiaobing¹, ZHANG Dandan², HONG Zhi², XIAO Xiao², ZHAO Wenxiao²,
LU Ping², XU Yinsheng²

(1. State Grid Anhui Electric Power Co., Ltd. Huaibei Power Supply Company, Huaibei 526000, Anhui, China;
2. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Extended Abstract

Introduction Insulating materials play a crucial role in high-voltage power transmission, protecting equipment and ensuring the reliability of the power grid by effectively isolating current and voltage. Conventional ceramic insulators (such as porcelain or aluminium oxide insulators) are widely used in high-voltage power transmission, but they have inherent limitations, including a short service life, high manufacturing costs and many surface defects, which are likely to cause electrical breakdown in the material. Furthermore, defects such as internal porosity in ceramics can lead to deterioration of their mechanical and electrical properties. In contrast, glass insulators, owing to their exceptional mechanical strength and excellent stability, have become one of the materials of choice for long-span transmission lines. Among these, sodium-calcium silicate (NCS) glass offers significant advantages, including high transparency, excellent physicochemical stability, ease of manufacture, and low cost, and thus holds great potential for application in the field of high-voltage power transmission and transformation equipment. However, the mechanical strength and electrical properties of NCS matrix glass are insufficient to meet the demands of modern power equipment for high electrical strength, high mechanical strength and low dielectric loss. Therefore, the glass composition was optimized, and the NCS matrix glass system was modified by doping with B_2O_3 and K_2O . The evolution of the network structure, optical transparency, mechanical strength and electrical properties with varying doping ratios was investigated to develop a material suitable for high-performance, long-life, high-voltage insulators.

Methods The matrix glass composition was an NCS system. Two sets of glass samples were prepared using the high-temperature melting-quenching method. In Group B, B_2O_3 was added at varying molar fractions (0–20%(mole fraction)) while keeping the other components constant. In Group N, using the mixed alkali effect, K_2O was introduced to partially replace Na_2O , while maintaining the total content of Na_2O and K_2O constant. Subsequently, high-purity raw materials (SiO_2 , CaCO_3 , Na_2CO_3 , H_3BO_3 , K_2CO_3) were thoroughly mixed, placed in an alumina crucible and melted for 2 h at 1400 °C. The melt was cast into preheated copper molds and annealed at 500 °C for 2 h to relieve internal stresses. The glass was cut into samples measuring 10 mm × 10 mm × 1 mm and 20 mm × 20 mm × 1 mm, and the surfaces were ground flat using a metallographic grinding and polishing machine. The material structure

was characterized using differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), and Raman spectroscopy. The optical properties were determined by UV-vis spectrophotometry. Mechanical strength was measured using a three-point bending test. The electrical properties included volume resistivity (measured at room temperature using a resistivity meter), dielectric loss, and dielectric breakdown strength (under DC voltage).

Results and discussion The addition of B_2O_3 significantly alters the glass network structure. When a small amount of B_2O_3 is introduced, its $[\text{BO}_3]$ triangular units tend to replace some of the $[\text{SiO}_4]$ tetrahedra of SiO_2 , forming an irregular boron-oxygen network structure. This structural transformation reduces the proportion of bridging oxygen atoms in the glass network, leading to a decrease in network connectivity. As the B_2O_3 content increases further, $[\text{BO}_4]$ tetrahedra gradually form, the number of bridging oxygen atoms increases, the glass network structure becomes denser, and the structural stability of the glass is enhanced. This structural change enhances the rigidity of the network. When 5% (mole fraction) B_2O_3 was added, the breakdown strength of the sample reached a maximum of approximately 31.93 kV/mm, with a flexural strength of 108.37 MPa. However, when the B_2O_3 content was excessive, a large number of $[\text{BO}_3]/[\text{BO}_4]$ units appeared in the glass, leading to the breaking of the $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ chains and a decrease in network polymerization, which severely affected glass performance.

Compared to Na^+ ions, the larger radius of K^+ ions means that introducing K_2O increases steric hindrance within the glass network, resulting in a denser glass structure and thereby improving flexural strength. When 4% K_2O was added, the sample exhibited a flexural strength of 110.55 MPa, and the dielectric loss reached its lowest value (0.0027). The results indicate that an appropriate amount of K_2O doping for partial replacement of Na_2O can improve the glass's flexural strength and stiffness; however, the introduction of excessive K_2O may lead to an increase in defects within the glass network, thereby reducing the material's mechanical properties.

Conclusions In summary, the incorporation of an appropriate amount of B_2O_3 into NCS glass, combined with the mixed alkali effect resulting from the substitution of Na_2O by K_2O , is an effective strategy for enhancing the mechanical strength and electrical properties of glass insulating materials. The results indicate that as the B_2O_3 content increases, the material's flexural strength exhibits a marked nonlinear change; when 5% B_2O_3 is added, both the flexural strength and electrical breakdown strength of the material are enhanced. The introduction of an appropriate amount of K_2O (partially replacing Na_2O) alters the polarizability of the glass *via* the mixed alkali effect, thereby enhancing the material's electrical breakdown strength while maintaining low dielectric loss. When the B_2O_3 and K_2O contents were 5% and 4%, respectively, the prepared sample exhibited high mechanical strength (flexural strength > 110 MPa), excellent insulation properties (room-temperature volume resistivity > $10^{12} \Omega \cdot \text{m}$, dielectric loss < 0.003 at 50 Hz) and high electrical strength (breakdown strength > 32 kV/mm). These findings provide a theoretical basis and material-design guidance for glass insulating materials used in high-performance electrical equipment.

Keywords insulator materials; sodium-calcium silicate glass; electrical performance; high-voltage power transmission