

# 月桂酸乙酯/矿物油混合绝缘油的工频击穿特性及 微观机制分析

卢 波<sup>1</sup>, 潘友翔<sup>2</sup>, 韩 周<sup>2</sup>, 刘广良<sup>3\*</sup>

(1. 国家电网有限公司华东分部, 上海 200120;

2. 安徽南瑞中天电力电子有限公司, 安徽 合肥 230088;

3. 中国矿业大学 电气工程学院, 江苏 徐州 221116)

**摘 要:** 本文对含矿物油和月桂酸乙酯的混合绝缘油进行工频击穿试验, 对比分析矿物油、月桂酸改性酯以及混合绝缘油的绝缘击穿特性, 并建立了含  $H_2O$  和  $H_3O^+$  的绝缘油模型, 通过分子动力学仿真阐释了月桂酸乙酯对混合绝缘油工频击穿特性的微观影响机理。结果表明: 月桂酸乙酯和混合绝缘油在 2 mm 油隙下的击穿电压分别比矿物油高 29.8% 和 20.8%。矿物油、月桂酸乙酯和混合绝缘油的失效场强分布为 5.62~12.9 kV/mm, 月桂酸乙酯和混合绝缘油的失效场强均高于矿物油。相比于矿物油分子, 月桂酸乙酯与  $H_2O$ 、 $H_3O^+$  之间的氢键数量更多、相互作用能更大, 自由体积分数更小。综上,  $H_2O$ 、 $H_3O^+$  等杂质在月桂酸乙酯和混合绝缘油中的扩散运动受到抑制, 难以形成导电“小桥”, 月桂酸乙酯及混合绝缘油的绝缘性能优于矿物油。

**关键词:** 月桂酸乙酯; 工频击穿特性; 分子动力学模拟; 扩散运动; 矿物油; 混合绝缘油

## Analysis of power frequency breakdown characteristics and micro-mechanism of ethyl laurate/mineral oil mixed insulating oil

LU Bo<sup>1</sup>, PAN Youxiang<sup>2</sup>, HAN Zhou<sup>2</sup>, LIU Guangliang<sup>3\*</sup>

(1. State Grid Corporation of China East China Branch, Shanghai 200120, China;

2. Anhui NARI Zenith Electricity & Electronic Co., Ltd., Hefei 230088, China;

3. School of Electrical Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

**Abstract:** In this paper, power frequency breakdown tests were conducted on mixed insulating oil containing mineral oil and ethyl laurate. The insulation breakdown characteristics of mineral oil, lauric acid modified ester, and the mixed insulating oil were compared and analyzed. An insulating oil model containing  $H_2O$  and  $H_3O^+$  was established, and the microscopic influence mechanism of ethyl laurate on the power frequency breakdown characteristics of the mixed insulating oil was elucidated through molecular dynamics simulations. The results show that under a 2 mm oil gap, the breakdown voltages of ethyl laurate and the mixed insulating oil are 29.8% and 20.8% higher than that of mineral oil, respectively. The failure field strength distributions of mineral oil, ethyl laurate, and the mixed insulating oil range from 5.62 kV/mm to 12.9 kV/mm, with both ethyl laurate and the mixed insulating oil exhibiting higher failure field strengths than mineral oil. Compared with mineral oil molecules, ethyl laurate forms more hydrogen bonds with  $H_2O$  and  $H_3O^+$ , exhibits stronger interaction energy, and has a smaller free volume fraction. In summary, the diffusion motion of impurities such as  $H_2O$  and  $H_3O^+$  in ethyl laurate and the mixed insulating oil is inhibited, making it difficult to form conductive "small bridges", and thus the insulation performance of ethyl laurate and the mixed insulating oil is superior to that of mineral oil.

**Key words:** ethyl laurate; power frequency breakdown characteristic; molecular dynamics simulation; diffusion motion; mineral oil; mixed insulating oil

## 0 引言

随着高压输电系统的飞速发展, 可持续发展和

绿色环保的理念对电力设备中液体绝缘介质的性能提出了更高的要求。绝缘油除了应具备高电气强度、高绝缘性能等传统特性外, 还应向绿色环保的方向转型<sup>[1]</sup>。一个多世纪以来, 传统的矿物油因其良好的性能和经济性成为世界范围内使用最广

基金项目: 国家电网有限公司华东分部科学技术项目(529924240020)。

泛的液体绝缘介质<sup>[2]</sup>。然而,矿物油的生物降解率低,且热稳定性较差,燃爆温度点低<sup>[3]</sup>。当油浸式电力设备内部出现缺陷或绝缘性能劣化时,会引起高能电弧放电故障,绝缘油发生裂解和相变而产生气体,致使内部急剧升压,严重时可能导致设备超出承压极限而破裂或发生燃爆<sup>[4]</sup>,严重影响电力系统的安全稳定运行。因此,寻找绝缘性能和防火性能优异的新型环保型绝缘油是目前亟需解决的重要难题。

酯类绝缘油的工频/直流击穿特性优异,且具有良好的环保性能、高阻燃性能等独特优势,因而有望成为矿物绝缘油的替代品<sup>[5]</sup>。然而,天然酯存在黏度高、氧化稳定性差等缺陷<sup>[3]</sup>,与矿物油的相关特性差距较大,无法直接应用于现有的矿物油变压器,需要对设备结构进行改造设计,这显然提高了酯类绝缘油的应用成本。现有研究表明,矿物油与酯类绝缘油具有良好的混合相容性<sup>[6]</sup>,混合绝缘油可以实现不同油品的优势互补,有效提升绝缘油的工频/直流击穿电压、防火阻燃等性能<sup>[7]</sup>。R KARTHIK 等<sup>[8]</sup>和 G DOMBEK 等<sup>[9]</sup>研究发现由合成酯与矿物油组成的混合绝缘油的闪点和耐火性能高于矿物油,并指出酯类绝缘油比例越高,其阻燃性能提升越明显。A BEROUAL 等<sup>[10]</sup>研究发现天然酯/合成酯与矿物油混合后,交/直流击穿电压显著提高,电气强度远高于矿物油本身。此外,在矿物油中加入天然酯/合成酯能够减缓老化过程中电气强度的下降速率<sup>[10-11]</sup>。然而,酯类绝缘油的种类繁多,不同酯类绝缘油的绝缘击穿特性不尽相同,相关研究仍不完善。月桂酸乙酯是由月桂酸酯和乙醇通过酯交换反应合成的一种改性天然酯,其闪点和运动黏度等性能参数优异<sup>[12-13]</sup>,但关于其绝缘特性的研究尚属空白。

水分和酸性物质是绝缘油中常见的杂质,会严重破坏绝缘油的绝缘性能,随着油中水分和小分子酸性物质含量的增加,绝缘油的击穿电压显著降低<sup>[14-15]</sup>。在矿物油中加入酯类绝缘油能够提高绝缘油整体的工频击穿电压,而且在较高含水率下,由矿物油和酯类油组成的混合绝缘油的交流击穿性能优于普通矿物油<sup>[6]</sup>,但其中的影响机理仍不清晰。目前,关于水分等杂质对绝缘油击穿性能影响的研究大多仅是对试验结果的表征分析,其中从微观角度的机制分析鲜有报道。近年来,分子模拟技术逐

渐应用于绝缘材料微观性能的研究。王伟等<sup>[17]</sup>利用分子动力学理论从运动轨迹、扩散系数和氢键等角度研究了水分子在油-纸界面处的迁移和聚集行为。但林阳等<sup>[18]</sup>通过分析相互作用能、径向分布函数等参数,从分子层面揭示了植物油对离子迁移的抑制机理。因此,利用分子模拟技术研究水分、酸性物质在绝缘油中的动态行为特性,对揭示月桂酸乙酯提升绝缘油绝缘性能的微观机理具有重要意义。

本文以矿物油为参比,研究月桂酸乙酯及混合绝缘油的工频击穿特性,对月桂酸乙酯、矿物油及混合绝缘油进行工频电压击穿试验,通过击穿电压 Weibull 分布分析 3 种绝缘油的绝缘击穿性能。并构建含  $H_2O$  和  $H_3O^+$  的月桂酸乙酯、矿物油及混合绝缘油的分子模型,模拟实际含水分和酸性物质的绝缘油,通过分子动力学仿真,对比  $H_2O$  和  $H_3O^+$  在不同绝缘油中的扩散行为差异,揭示月桂酸乙酯提升绝缘油绝缘性能的微观机理。希望本文能为推进酯类绝缘油在电力设备绝缘介质中的应用提供理论支撑。

## 1 试验与仿真

### 1.1 绝缘油工频击穿试验

绝缘油工频击穿试验平台如图 1 所示,主要包括工频电压升压变压器、保护电阻、电容分压器、油罐和示波器。油罐和试验电极装置如图 2 所示,试验电极采用指-板电极模拟不均匀电场,指电极端部的曲率半径为 10 mm,铜板电极直径为 60 mm。

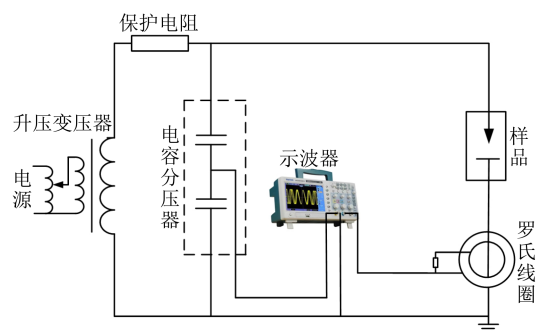


图1 实验平台原理图

Fig.1 Schematic diagram of the experiment platform

实验所用的月桂酸乙酯的含水量较高,试验前需对油样进行干燥处理,以降低其中的水分,尽可能减小不同油样间的含水量差异。处理后的油样基本性能参数如表 1 所示。所用的混合绝缘油是以

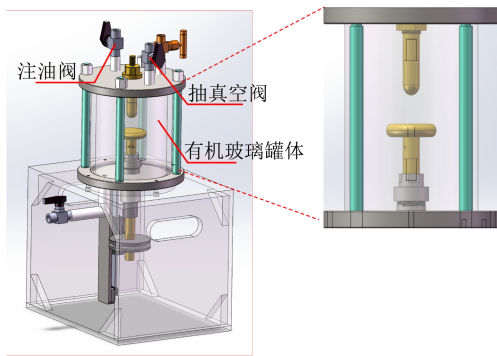


图2 试验电极装置图

Fig.2 Experimental electrode setup diagram

表1 月桂酸乙酯和25#矿物油的基本性能参数

Table 1 Basic performance parameters of ethyl laurate and 25# mineral oil

| 性能参数                           | 月桂酸乙酯   | 25#矿物油  |
|--------------------------------|---------|---------|
| 运动黏度(25℃)/(mm <sup>2</sup> /s) | 2.64    | 9.2     |
| 含水量/%                          | 0.003 7 | 0.001 1 |
| 闪点/℃                           | 145     | 135     |
| 击穿电压(2.5 mm)/kV                | 78      | 70      |
| tanδ(90℃)                      | 0.021   | 0.001   |
| 酸值/(mgKOH/g)                   | 0.015   | 0.008   |
| 密度(20℃)/(kg/m <sup>3</sup> )   | 0.8     | 0.89    |

处理后的月桂酸乙酯和天成美加润滑油(北京)有限公司的25#矿物油为基础油按质量比为3:7进行混合。

根据 IEC 60156:2025,测定纯矿物油、纯月桂酸乙酯和混合绝缘油工频击穿电压的试验步骤如下:将绝缘油缓慢注入到玻璃罐体中并使其充满,静置一段时间,保证电极间无可见气泡;采用逐步升压法,以2 kV/s的升压速度施加工频交流电压,直至绝缘油发生击穿,采用示波器记录电压波形信号,高速摄像机记录电弧击穿过程。3种绝缘油分别在1、2、3、4、5 mm的油隙下进行工频击穿试验,每个油隙下进行5次击穿试验,每两次击穿操作之间的时间间隔不低于2 min。本文采用 Weibull 分布对绝缘油的交流击穿电压进行统计分析,Weibull 分布函数<sup>[19]</sup>如式(1)所示。

$$F(x) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{x}{\alpha}\right)^\beta\right] \quad (1)$$

式(1)中: $x$ 表示交流击穿电压值; $\alpha$ 为尺度参数,即失效概率约为63.2%时的 $x$ 值; $\beta$ 为形状参数,描述击穿电压分布的离散程度。通过试验数据对 $\alpha$ 、 $\beta$ 进行估计,从而确定 Weibull 分布模型。

## 1.2 绝缘油电场分布仿真

为了研究  $H_2O$  和  $H_3O^+$  在实际电场力作用下绝缘油击穿过程中的扩散行为特性,需计算绝缘油在击穿过程中的电场强度。本文利用 COMSOL Multiphysics 软件构建了与试验电极尺寸相同的指-板电极模型,并填充油域部分。

将电极间距分别设定为1 mm和5 mm,指电极为高压电极,板电极为接地电极,矿物油、月桂酸乙酯和混合绝缘油的相对介电常数分别设为2.2、2.8和2.4。根据工频击穿试验结果,对不同电极间距、不同油品的指-板电极模型施加相应的工频击穿电压幅值,对矿物油、月桂酸乙酯和混合绝缘油的油中的电场强度进行有限元仿真计算,得到3种绝缘油在其击穿电压下失效场强的分布情况,依此作为在分子动力学模拟中设置电场强度值的依据。

## 1.3 基于分子动力学理论的仿真方法

试验所用的月桂酸乙酯含水量为0.003 7%,矿物油的含水量为0.001 1%,如表1所示。除水分杂质外,工程用绝缘油还有悬浮的纤维等固体杂质。绝缘油中的水分和固体杂质(如纤维等)均会在电场力等作用力的驱动下发生运动聚集,最终形成贯通性的水桥或杂质颗粒小桥,从而导致绝缘油的绝缘性能下降<sup>[20]</sup>。而且在设备实际运行过程中,绝缘油会发生氧化分解而产生水分和各种酸性物质,酸性物质电离出的氢离子容易与水结合生成水合氢离子<sup>[21]</sup>。其中  $H_2O$  和  $H_3O^+$  等杂质会加速劣化绝缘油的绝缘性能<sup>[22-23]</sup>。3种绝缘油的含水量不同,但为了便于直接比较  $H_2O$  和  $H_3O^+$  在不同绝缘油中的扩散行为差异,揭示月桂酸乙酯提升绝缘油绝缘性能的微观机理,本文以  $H_2O$  和  $H_3O^+$  作为代表杂质,使用 Materials Studio 软件将相同数量的10个  $H_2O$  和10个  $H_3O^+$  添加到矿物油、月桂酸乙酯和混合绝缘油中,构建了3种含  $H_2O$  和  $H_3O^+$  的油体系模型,如图3所示。矿物油模型中包含链烷烃、环烷烃和芳香烃,月桂酸乙酯模型中包含30个月桂酸乙酯分子,混合绝缘油模型中矿物油和月桂酸乙酯的比例为7:3。采用 Smart 算法对模型进行10 000步的几何优化。在300~500 K温度范围内对模型进行5个循环的退火处理。采用恒温恒压系综(NPT),在300 K温度、101.325 kPa压力下进行500 ps的平衡弛豫。经过上述步骤的处理,模型的密度和结构更加合理。最后,在300 K温度下,采用 NVT 系综进

行 1 000 ps 的分子动力学模拟。基于 COMSOL 有限元仿真的电场强度计算结果,在进行分子动力学模拟时设置相应的电场强度。利用仿真得到运动轨迹计算模型的相互作用能、自由体积、均方位移和氢键等微观参数。

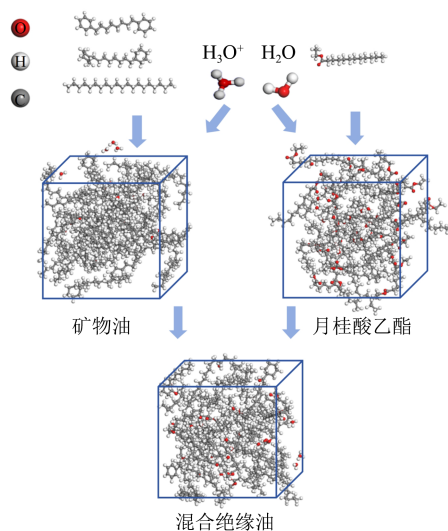


图3 含水分子和水合氢离子的油体系模型

Fig.3 Models of oil systems containing water molecules and hydronium ions

## 2 绝缘油工频击穿特性和电场分布

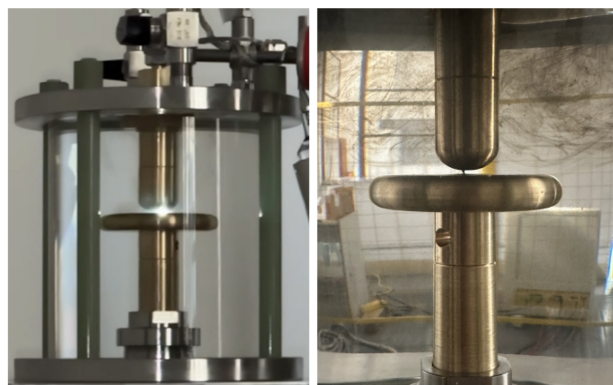
### 2.1 绝缘油击穿放电过程现象分析

图4展示了绝缘油的击穿放电现象。当绝缘油临近击穿时会发出电流声,并在两电极间出现电光辉,直至发生击穿,如图4(a)所示。绝缘油中的水分和小分子酸等杂质在电场作用下会发生迁移和聚集,逐渐形成较大的液滴或颗粒团簇。随着电场强度的增加,液滴或颗粒团簇会形成贯通电极的杂质小桥,引起绝缘油的击穿。

经过多次击穿后,油中会出现黑色颗粒物并在电极间形成碳通道,如图4(b)所示。这些黑色颗粒物是绝缘油在电弧高温作用下发生碳化所形成的悬浮颗粒。碳化颗粒的导电性强,会严重降低绝缘油的绝缘性能。且碳化颗粒粘附在电极表面以及分布在电极间的油隙中,会使油隙电场的畸变程度增加,从而降低击穿电压。随着击穿次数增多,在间隙较小的两电极间形成碳通道,电流直接通过碳通道使油隙发生击穿,导致绝缘油的击穿电压大幅降低。

### 2.2 击穿电压 Weibull 分布分析

图5为矿物油、月桂酸乙酯和混合绝缘油在不



(a) 电弧击穿过程 (b) 油体碳化现象

图4 绝缘油的电弧击穿过程

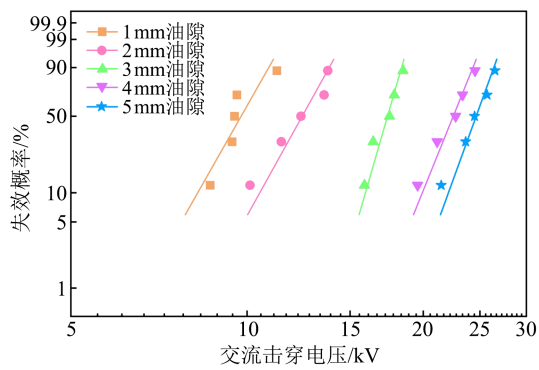
Fig.4 Arc breakdown process of insulating oil

同油隙下的击穿电压 Weibull 分布。从图5可以看出,随着油隙的增加,Weibull 分布直线呈现向右移的规律,即3种绝缘油的击穿电压呈上升趋势。矿物油、月桂酸乙酯和混合绝缘油在 5 mm 油隙下的平均击穿电压比 1 mm 油隙下的分别高 151%、135% 和 145%。相同油隙下,月桂酸乙酯的平均击穿电压最大,混合绝缘油次之,矿物油最小。此外,不同绝缘油的击穿电压分布的离散程度不同,相比之下,矿物油整体的击穿电压波动范围更窄,离散性更小。

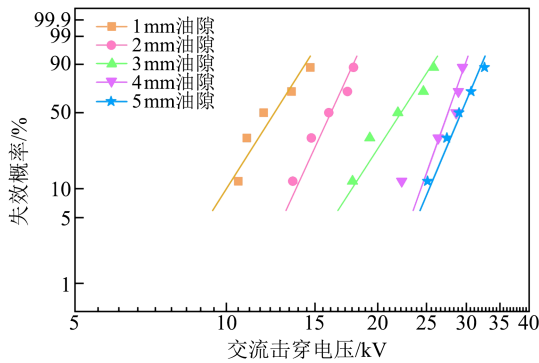
为了更直观地对比3种绝缘油在不同油隙下的击穿电压,表2展示了3种绝缘油击穿电压的 Weibull 分布模型参数。从表2可以看出,随着油隙的增加,尺度参数  $\alpha$  值呈上升趋势。在任意油隙下,月桂酸乙酯的  $\alpha$  值均高于矿物油,其中击穿电压最大可高出矿物油 31.5%,具有更优异的绝缘击穿性能,其中在 2 mm 油隙下,月桂酸乙酯在失效概率为 63.2% 时的击穿电压比矿物油提高约 29.8%。此外,在矿物油中加入月桂酸乙酯后可以有效提高绝缘油的绝缘击穿性能。任意油隙下,混合绝缘油在失效概率为 63.2% 时的击穿电压也均高于纯矿物油,其中在油隙为 2 mm 时,混合绝缘油的击穿电压提升效果最明显,约为 20.8%。

### 2.3 电场分布分析

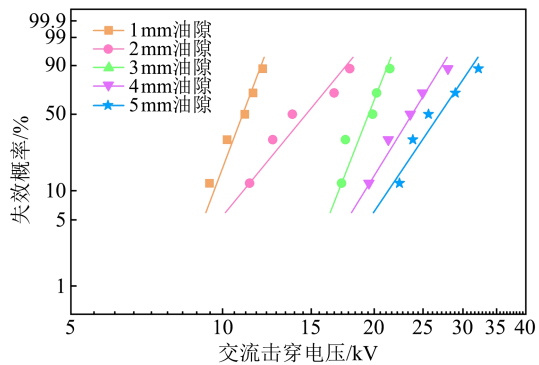
以混合绝缘油为例,图6为 1 mm 和 5 mm 油隙下的电场分布仿真结果。从图6可以看出,由于指电极端部的电场集中效应,电极间的油隙中心部分场强最高,并向电极两侧的油域逐渐降低,油隙中的最大失效场强位于指电极端部。表3为3种绝缘油的失效场强分布情况。从表3可以看出,1 mm 油



(a) 矿物油



(b) 月桂酸乙酯



(c) 混合绝缘油

图5 交流击穿电压 Weibull 分布

Fig. 5 Weibull distribution of AC breakdown voltage

表2 绝缘油交流击穿电压的 Weibull 分布模型参数

Table 2 Weibull distribution model parameters of AC breakdown voltage of insulation oils

| 油样    | Weibull 参数 | 参数值   |       |       |       |       |
|-------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|       |            | 1 mm  | 2 mm  | 3 mm  | 4 mm  | 5 mm  |
| 矿物油   | $\alpha$   | 10.10 | 12.83 | 17.67 | 23.04 | 25.15 |
|       | $\beta$    | 11.03 | 11.30 | 21.71 | 15.50 | 17.28 |
| 月桂酸乙酯 | $\alpha$   | 13.01 | 16.65 | 23.24 | 28.24 | 30.15 |
|       | $\beta$    | 8.56  | 11.79 | 8.40  | 15.27 | 12.87 |
| 混合绝缘油 | $\alpha$   | 11.25 | 15.50 | 20.02 | 24.80 | 28.23 |
|       | $\beta$    | 14.36 | 6.56  | 13.80 | 8.76  | 8.01  |

隙下,月桂酸乙酯和混合绝缘油的失效场强分别比矿物油高 27.72% 和 12.87%;5 mm 油隙下,月桂酸

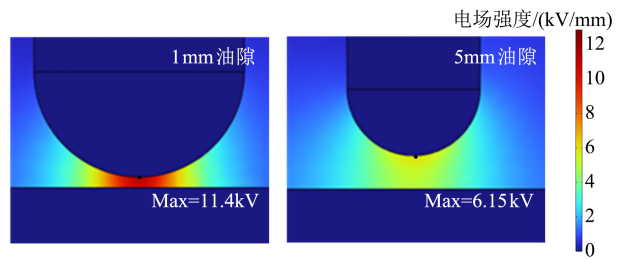


图6 混合绝缘油电场强度分布

Fig.6 Electric field intensity distribution of mixed insulating oil

表3 绝缘油失效场强的分布情况

Table 3 Failure field distribution of insulating oils

| 油样    | 失效场强/(kV/mm) |      |
|-------|--------------|------|
|       | 1 mm         | 5 mm |
| 矿物油   | 10.1         | 5.62 |
| 月桂酸乙酯 | 12.9         | 6.69 |
| 混合绝缘油 | 11.4         | 6.15 |

乙酯和混合绝缘油的失效场强分别比矿物油高 19.03% 和 9.43%。相比之下,月桂酸乙酯的击穿电压最大,失效场强最高。3 种绝缘油的失效场强分布为 5.62~12.9 kV/mm,因此本文在进行分子动力学模拟时设置 0、6、13 kV/mm 的电场强度。

### 3 绝缘油工频击穿特性差异的微观机制分析

#### 3.1 氢键数目分析

氢键是一种存在于含有氢原子的分子与高电负性原子(O、S、F)之间的相互作用力,主要指氢原子与高电负性原子之间的强静电吸引力<sup>[24]</sup>。本文分别计算了不同电场强度下纯矿物油、纯月桂酸乙酯和混合绝缘油模型中油分子与 H<sub>2</sub>O、H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>之间的氢键数目,统计结果如表 4 所示。

表4 油分子与 H<sub>2</sub>O、H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>之间的氢键数

Table 4 The number of hydrogen bonds between the oil molecules and H<sub>2</sub>O, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>

| 模型    | 平均氢键数量/个 |         |          |
|-------|----------|---------|----------|
|       | 0 kV/mm  | 6 kV/mm | 13 kV/mm |
| 矿物油   | 0        | 0       | 0        |
| 月桂酸乙酯 | 29.7     | 30.7    | 30.0     |
| 混合绝缘油 | 10.2     | 10.1    | 9.9      |

由表 4 可知,电场强度对模型中油分子与 H<sub>2</sub>O、H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>之间的氢键数目影响并不大,说明电场强度对油分子与 H<sub>2</sub>O、H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>之间的氢键作用能影响不明显<sup>[25]</sup>。其中纯矿物油与 H<sub>2</sub>O、H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>之间没有氢键,因

此水分子更容易在油中扩散和迁移。而月桂酸乙酯中酯基的羰基氧( $\text{C}=\text{O}$ )具有较高的电负性,作为氢键受体,容易与 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_3\text{O}^+$ 中的氢原子之间形成氢键( $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ )<sup>[22, 26]</sup>。因此在纯月桂酸乙酯模型中,油分子与 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_3\text{O}^+$ 之间的氢键数目最多,混合绝缘油次之。油分子与 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_3\text{O}^+$ 之间的氢键数目越多, $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_3\text{O}^+$ 与油分子之间的吸引力越大,所受到的油分子吸附作用越强。月桂酸乙酯通过氢键来抑制 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_3\text{O}^+$ 扩散运动,从而降低了水分子等杂质形成“小桥”的概率,提高绝缘油的绝缘特性<sup>[27]</sup>。因此,月桂酸乙酯和混合绝缘油的击穿电压均高于矿物油。

### 3.2 相互作用能分析

相互作用能是表征物质之间吸引或排斥作用强弱的重要参数,其表达式如式(2)所示。

$$E_{\text{int}} = E_{\text{total}} - (E_{\text{a}} + E_{\text{b}}) \quad (2)$$

式(2)中: $E_{\text{int}}$ 是两种物质之间的相互作用能; $E_{\text{total}}$ 是整个体系的总能量; $E_{\text{a}}$ 和 $E_{\text{b}}$ 分别是两种物质各自的能量。

相互作用能为负时,表示物质之间相互吸引,且负值的绝对值越大,物质之间相互吸引的作用力越强,分子运动则受到更多的约束。本文分别计算了不同电场强度下3种油体系模型中油分子与 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_3\text{O}^+$ 之间的相互作用能,结果如表5所示。

表5 油分子与 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_3\text{O}^+$ 之间的相互作用能  
Table 5 Interaction energy between oil molecules and  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$

| 模型    | $E_{\text{int}}/(\text{kcal/mol})$ |         |          |
|-------|------------------------------------|---------|----------|
|       | 0 kV/mm                            | 6 kV/mm | 13 kV/mm |
| 矿物油   | -39.5                              | -40.7   | -38.9    |
| 月桂酸乙酯 | -342.7                             | -348.6  | -344.0   |
| 混合绝缘油 | -153.0                             | -153.5  | -143.5   |

油分子与水分子间的相互作用能主要由氢键作用能、范德华力作用能和静电相互作用能组成。相关研究表明,当电场强度小于 $10^4$  kV/mm时,电场强度对氢键的影响不大,而随着电场强度的增大,范德华力作用能会增大,静电相互作用能会减小<sup>[24]</sup>,最终使相互作用能整体保持稳定,因此电场强度对相互作用能的影响并不明显。结合表5可以看出,本文所设定的电场强度对油分子与 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_3\text{O}^+$ 之间的相互作用能影响并不大,且3种油体系模型中的油分子与 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_3\text{O}^+$ 之间的相互作用能均为负值。

横向对比发现,月桂酸乙酯与 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_3\text{O}^+$ 之间的相互作用能最大,因此两者之间的吸附作用最强,混合绝缘油次之,矿物油最小。相比于矿物油,月桂酸乙酯和混合绝缘油中 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_3\text{O}^+$ 的扩散能力更弱,在击穿过程中不易形成导电通道,从而具有更优异的击穿绝缘特性。

### 3.3 自由体积分析

根据自由体积理论<sup>[28]</sup>,材料的总体积( $V_{\text{T}}$ )是由占有体积( $V_{\text{O}}$ )和自由体积( $V_{\text{f}}$ )组成。自由体积可以给分子提供迁移和扩散的空间,是描述分子运动和扩散行为的重要参数。自由体积分数(FFV)是自由体积与总体积的比值,表示自由体积的相对大小,自由体积分数越大,可供分子移动的空间越大,分子可以更容易地进行迁移和扩散运动。

相关研究表明,在分子动力学模拟中,施加的电场强度( $10^4$  kV/mm)远大于宏观实际值时,电场对水分子扩散行为的影响较明显<sup>[29-30]</sup>。由于本文仿真设置的电场强度较小,对不同绝缘油模型的自由体积分数影响不大,本节仅列举了13 kV/mm下不同绝缘油模型的自由体积分数,如表6所示。

表6 绝缘油模型的自由体积分数

Table 6 Free volume fraction of insulating oil models

| 模型    | 矿物油   | 月桂酸乙酯 | 混合绝缘油 |
|-------|-------|-------|-------|
| FFV/% | 19.67 | 18.49 | 19.03 |

由表6可知,矿物油具有最大的自由体积分数,为 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_3\text{O}^+$ 提供了更多的运动空间,使 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_3\text{O}^+$ 在油中的扩散性更好。相比之下,月桂酸乙酯和混合绝缘油的自由体积分数较小,能够抑制 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_3\text{O}^+$ 的扩散。图7为3种绝缘油模型中自由体积的分布情况,紫色区域代表模型中的自由体积部分。从图7可以看出,月桂酸乙酯和混合绝缘油的自由体积部分更小,因此 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_3\text{O}^+$ 在油中运动时容易受到油分子的阻碍,迁移和扩散能力更弱。

### 3.4 均方位移与扩散系数分析

均方位移( $D_{\text{MS}}$ )表示一段时间内粒子在 $t$ 时刻的位置相对其初始位置位移平方的平均值,如式(3)所示。

$$D_{\text{MS}} = \left\langle \left| \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0) \right|^2 \right\rangle \quad (3)$$

式(3)中, $\mathbf{r}_i(t)$ 和 $\mathbf{r}_i(0)$ 分别代表粒子 $i$ 在 $t$ 时刻的位置向量和初始位置向量。

扩散系数( $D$ )同样是描述分子扩散能力的物理

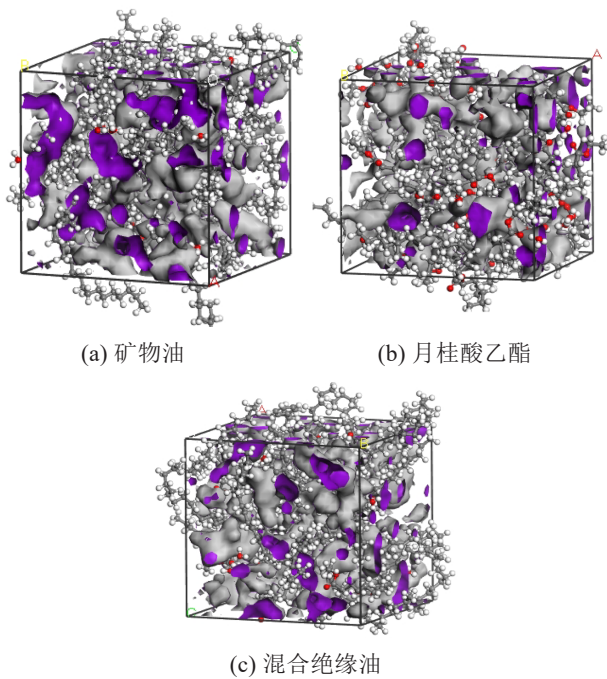


图7 绝缘油模型自由体积分布  
Fig.7 Free volume distribution of insulating oil models

参数,可以由均方位移曲线的拟合直线斜率 $a$ 来直接表示,如式(4)所示。

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d \sum_{i=1}^N \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle}{dt} = \frac{a}{6} \quad (4)$$

由于本文所设的电场强度对氢键、相互作用能、自由体积的影响并不明显,因此均方位移和扩散系数受电场的影响也较小。本节仍以13 kV/mm为例, $H_2O$ 和 $H_3O^+$ 在3种绝缘油中的均方位移曲线如图8所示。

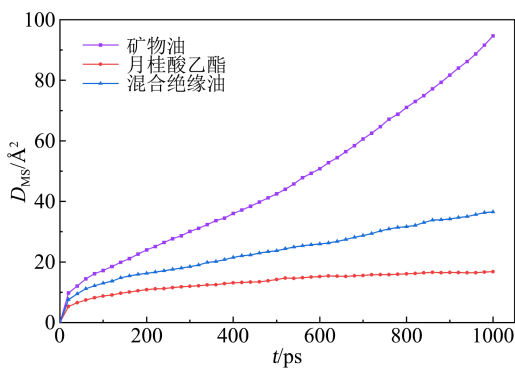


图8 绝缘油模型均方位移曲线  
Fig.8 Mean square displacement curves of insulating oil models

从图8可以看出, $H_2O$ 和 $H_3O^+$ 在不同绝缘油中的均方位移差距较大,其中在矿物油中的均方位移最大,即 $H_2O$ 和 $H_3O^+$ 在矿物油中的迁移和扩散能力

最强。表7给出了 $H_2O$ 和 $H_3O^+$ 在3种绝缘油中的扩散系数。由表7可知, $H_2O$ 和 $H_3O^+$ 在矿物油、混合绝缘油、月桂酸乙酯中的扩散系数依次减小。以上进一步说明了月桂酸乙酯对 $H_2O$ 和 $H_3O^+$ 在绝缘油中的扩散行为的抑制作用,从微观角度解释了月桂酸乙酯可以提高绝缘油交流击穿电压的原因。

表7 绝缘油模型中 $H_2O$ 和 $H_3O^+$ 的扩散系数  
Table 7 Diffusion coefficients of  $H_2O$  and  $H_3O^+$  in insulating oil models

| 分子模型                         | 矿物油     | 月桂酸乙酯   | 混合绝缘油   |
|------------------------------|---------|---------|---------|
| $a$                          | 0.082   | 0.011   | 0.028   |
| $D/(\text{\AA}^2/\text{ps})$ | 0.013 7 | 0.001 8 | 0.004 7 |

#### 4 讨论

本文通过工频击穿实验与分子动力学模拟的协同分析,揭示了月桂酸乙酯提升绝缘油绝缘性能的微观机理。实验结果表明,即使月桂酸乙酯的含水量大于矿物油,但月桂酸乙酯和混合绝缘油在不同油隙下的击穿电压仍高于矿物油,说明月桂酸乙酯的绝缘性能优于矿物油。在矿物油中加入月桂酸乙酯可以有效提高绝缘油的绝缘性能。

仿真结果显示,月桂酸乙酯与 $H_2O$ 、 $H_3O^+$ 之间的氢键数量更多、相互作用能更大,自由体积分数更小。这些微观特性使得 $H_2O$ 和 $H_3O^+$ 在月桂酸乙酯中的扩散运动受到抑制,难以形成导电“小桥”。具体来说,氢键的存在使得 $H_2O$ 和 $H_3O^+$ 与月桂酸乙酯分子之间产生了较强的吸引力,从而限制了水分子的迁移运动。而较大的相互作用能和较小的自由体积分数进一步束缚了水分等杂质在月桂酸乙酯中的运动能力。同时,由于 $H_2O$ 和 $H_3O^+$ 在月桂酸乙酯中的均方位移与扩散系数更小,其扩散运动受到抑制,难以在电场作用下形成贯通电极的杂质“小桥”,从而降低了击穿通道的形成概率。因此,月桂酸乙酯和混合绝缘油表现出比矿物油更优异的绝缘性能。

值得注意的是,在不同油隙下,月桂酸乙酯和混合绝缘油与矿物油的击穿电压差值不同,表明月桂酸乙酯在不同油隙下的击穿电压提升效果不同。短间隙下的绝缘性能提升效果大于长间隙,当油隙为2 mm时,混合绝缘油的击穿电压提升效果最明显,约为20.8%。在电击穿过程中,油中杂质是在电场力的驱动下发生迁移,排列成小桥。短间隙下的

电场强度更大,水分等杂质在强电场力作用下快速排列成小桥,导致绝缘油击穿。在矿物油中,水分等杂质在强电场作用下的迁移运动能力更强,形成小桥的速度更快、概率更大。在月桂酸乙酯中,水分等杂质的运动受到显著的抑制,不易形成小桥。水分等杂质迁移运动能力的差异在短间隙、强电场下更显著,使得月桂酸乙酯在短间隙下的优势更加明显。而在长间隙中,油隙电场强度降低,水分等杂质迁移运动能力的差异不显著,导致月桂酸乙酯与矿物油的击穿电压差距减小。因此,月桂酸乙酯在短间隙下的击穿电压提升效果更好。

绝缘油的绝缘性能受杂质“小桥效应”影响较大之外,油分子本身的电子特性(分子轨道、激发能、电离能等)等因素也会对绝缘油的电击穿过程产生影响<sup>[31-33]</sup>。另外,电场强度也会对油分子的电子特性产生影响,使分子轨道、激发能和电离能等发生变化,进而影响绝缘性能。可见,月桂酸乙酯和矿物油本身的微观电子特性也会影响其绝缘性能。绝缘油绝缘强度的影响机制复杂,不能简单地归因于“小桥效应”。在不同油隙下,影响绝缘油击穿电压的主导因素不同,可能会导致月桂酸乙酯提升绝缘油绝缘性能的效果不同。在短油隙(2 mm)下,可能是由于月桂酸乙酯的固有电子特性、“小桥效应”与电场条件达到最佳平衡,故提升幅度较大。

本文结合实验和分子动力学仿真,并基于“杂质小桥”理论揭示了月桂酸乙酯提升绝缘油绝缘性能的微观机理。在未来的研究中,应进一步研究不同油隙长度下绝缘油的击穿特性,综合分析杂质引起的“小桥效应”和油分子的固有电子特性对绝缘油击穿特性的影响,全面深入地探讨水分等杂质以及其他因素在击穿过程中的作用机制。

## 5 结论

本文通过工频击穿试验对比了矿物油、月桂酸乙酯以及混合绝缘油的绝缘击穿特性,并对绝缘油在指-板电极下的电场分布进行仿真计算。最后利用分子动力学模拟分析了不同绝缘油绝缘特性差异的微观机理。主要结论如下:

(1)击穿电压 Weibull 分布结果表明,随着油隙的增大,3种绝缘油的击穿电压都有增大的趋势。相比于矿物油,月桂酸乙酯表现出更优异的击穿绝缘性能,月桂酸乙酯的击穿电压最高可高出矿物油

31.5%,2 mm 油隙下混合绝缘油的击穿电压最大高出矿物油约 20.8%,在矿物油中加入月桂酸乙酯有效提高了绝缘油的绝缘性能。

(2)电场分布仿真结果表明,3种绝缘油的失效场强分布为 5.62~12.9 kV/mm。1 mm 油隙下,月桂酸乙酯和混合绝缘油的失效场强分别比矿物油高 27.72%和 12.87%;5 mm 油隙下,月桂酸乙酯和混合绝缘油的失效场强分别比矿物油高 19.03%和 9.43%。相比之下,月桂酸乙酯的击穿电压最大,其失效场强也最高。

(3)分子动力学仿真结果表明,月桂酸乙酯与  $H_2O$ 、 $H_3O^+$  之间的氢键数量更多、相互作用能更大,自由体积分数更小,使  $H_2O$  和  $H_3O^+$  在月桂酸乙酯和混合绝缘油中的均方位移和扩散系数降低。因此,水分子等杂质在两者中的扩散运动受到抑制,降低了其形成导电“小桥”的概率,从而提高了绝缘油的绝缘性能。

## 参考文献 References

- [1] RAFIQ M, SHAFIQUE M, ATEEQ M, et al. Natural esters as sustainable alternating dielectric liquids for transformer insulation system: analyzing the state of the art[J]. Clean Technologies and Environmental Policy, 2024, 26(3): 623-659.
- [2] BORSI H, GOCKENBACH E. Properties of ester liquid midel 7131 as an alternative liquid to mineral oil for transformers[C]// IEEE International Conference on Dielectric Liquids. Coimbra, Portugal: IEEE, 2005: 377-380.
- [3] SHEN Z J, WANG F P, WANG Z Q, et al. A critical review of plant-based insulating fluids for transformer: 30-year development[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021, 141: 110783.
- [4] 李博宇,郝治国,李斯盟,等.油浸式电力设备内部电弧引发的压力特征[J].高电压技术, 2023, 49(1): 198-206.  
LI Boyu, HAO Zhiguo, LI Simeng, et al. Pressure characteristics of oil-immersed power equipment under internal arc[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(1): 198-206.
- [5] MEHTA D M, KUNDU P, CHOWDHURY A, et al. A review on critical evaluation of natural ester vis-a-vis mineral oil insulating liquid for use in transformers: part 1[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2016, 23(2): 873-880.
- [6] FERNÁNDEZ I, ORTIZ A, DELGADO F, et al. Comparative evaluation of alternative fluids for power transformers[J]. Electric Power Systems Research, 2013, 98: 58-69.
- [7] LYUTIKOVA M N, KOROBENNIKOV S M, RAO U M, et al. Mixed insulating liquids with mineral oil for high-voltage transformer applications: a review[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2022, 29(2): 454-461.
- [8] KARTHIK R, RENGAT S R, SHUNMUGAM S S, et al. Perfor-

- mance evaluation of ester oil and mixed insulating fluids[J]. Journal of The Institution of Engineers (India): Series B, 2012, 93: 173-178.
- [9] DOMBEK G, GIELNIAK J, WROBLEWSKI R. Fire safety and electrical properties of mineral oil/synthetic ester mixtures[C]//2017 International Symposium on Electrical Insulating Materials. Toyohashi, Japan: IEEE, 2017: 227-230.
- [10] BEROUAL A, KHALED U, MBOLO NOAH P S, et al. Comparative study of breakdown voltage of mineral, synthetic and natural oils and based mineral oil mixtures under AC and DC voltages[J]. Energies, 2017, 10(4): 511.
- [11] 徐阳, 焦夏男, 黄伟嘉, 等. 天然酯绝缘油与矿物绝缘油混合特性[J]. 绝缘材料, 2022, 55(1): 19-23.
- XU Yang, JIAO Xianan, HUANG Weijia, et al. Mixing characteristics of natural ester and mineral insulating oil[J]. Insulating Materials, 2022, 55(1): 19-23.
- [12] KANO T, IWABUCHI H, HOSHIDA Y, et al. Analyses of electro-chemical characteristics of palm fatty acid esters as insulating oil[C]//2008 IEEE International Conference on Dielectric Liquids. Chasseneuil, France: IEEE, 2008: 1-4.
- [13] RAYMON A. Transesterification approaches to natural esters for transformer insulating fluids-a review[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2023, 31(2): 607-614.
- [14] GHANI S A, BAKAR N A, CHAIRUL I S, et al. Effects of moisture content and temperature on the dielectric strength of transformer insulating oil[J]. Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences, 2019, 63(1): 107-116.
- [15] GHANI S A, MUHAMAD N A, CHAIRUL I S, et al. A study of moisture effects on the breakdown voltage and spectral characteristics of mineral and palm oil-based insulation oils[J]. Journal of Engineering and Applied Sciences, 2016, 11(8): 5012-5020.
- [16] FENG D W, HAO J, WANG Q, et al. AC breakdown characteristics of a novel three-Element mixed insulation oil for power transformer[C]//2018 IEEE International Conference on High Voltage Engineering and Application. Athens, Greece: IEEE, 2018: 1-4.
- [17] 王伟, 董文妍, 李芳义, 等. 升温过程中水分子在油纸界面处的迁移和聚集行为的分子模拟[J]. 高电压技术, 2019, 45(11): 3539-3546.
- WANG Wei, DONG Wenyan, LI Fangyi, et al. Molecular simulation of migration and aggregation behavior of water molecules at interface of mineral oil and cellulose during rapid temperature rising[J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(11): 3539-3546.
- [18] 但林阳, 黄正勇, 王飞鹏, 等. 植物绝缘油抑制离子迁移的动力学机制研究[J]. 中国电机工程学报, 2023, 43(11): 4474-4485.
- DAN Linyang, HUANG Zhengyong, WANG Feipeng, et al. Study on the dynamic mechanism of inhibited ion mobility in vegetable insulating oil[J]. Proceedings of the CSEE, 2023, 43(11): 4474-4485.
- [19] 刘智谦, 戴锡泽, 郝建, 等. 交流 500 kV XLPE 海缆绝缘材料在电-热联合应力下的工频击穿特性与寿命模型[J]. 绝缘材料, 2021, 54(2): 92-100.
- LIU Zhiqian, DAI Xize, HAO Jian, et al. Power frequency breakdown characteristics and lifetime model of 500 kV XLPE submarine cable insulation material under electro-thermal stress[J]. Insulating Materials, 2021, 54(2): 92-100.
- [20] HAO J, DAN M, LIAO R J, et al. Effect of moisture on particles accumulation and oil breakdown characteristics in mineral oil and natural ester under non-uniform DC electrical field[J]. IEEE Access, 2019, 7: 101785-101794.
- [21] HAO J, YE W Y, GAO C Y, et al. Experimental and molecular level analysis of natural ester delaying degradation of cellulose insulation polymer[J]. High Voltage, 2022, 7(5): 1001-1015.
- [22] 辛东立, 姚梦熙, 徐正, 等. 羧酸含量对变压器绝缘纸老化速度的影响[J]. 高电压技术, 2018, 44(8): 2587-2594.
- XIN Dongli, YAO Mengxi, XU Zheng, et al. Influence of acid content on the aging rate of insulating papers in transformers[J]. High Voltage Engineering, 2018, 44(8): 2587-2594.
- [23] 朱孟兆, 廖瑞金, 周欣, 等. 油介质中水合氢离子扩散的分子动力学模拟[J]. 高电压技术, 2011, 37(8): 1930-1936.
- ZHU Mengzhao, LIAO Runjin, ZHOU Xin, et al. Molecular dynamic simulation of diffusion behavior for hydronium ion in hydrous oil dielectric[J]. High Voltage Engineering, 2011, 37(8): 1930-1936.
- [24] PIMENTEL G C, MCCLELLAN A L. Hydrogen bond[J]. Annual Review of Physical Chemistry, 2003, 22(1): 347-385.
- [25] 王有元, 杨涛, 田苗, 等. 电场对绝缘纸中水分扩散特性的影响[J]. 电工技术学报, 2015, 30(1): 195-203.
- WANG Youyuan, YANG Tao, TIAN Miao, et al. Impact of electric field on the moisture diffusion properties of insulation paper[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2015, 30(1): 195-203.
- [26] KANG W P, BAO Y, WANG H L, et al. Force-induced enhancement of hydrophilicity of individual polymethyl methacrylate chain[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2023, 41: 2289-2295.
- [27] 赵曼卿, 王洋, 李健飞, 等. 硅烷偶联剂改性  $\text{TiO}_2$  对植物绝缘油中水分子扩散行为影响的分子模拟研究[J]. 绝缘材料, 2023, 56(11): 57-64.
- ZHAO Manqing, WANG Yang, LI Jianfei, et al. Molecular simulation on effect of silane coupling agent modified  $\text{TiO}_2$  on water molecular diffusion behavior in vegetable insulating oil[J]. Insulating Materials, 2023, 56(11): 57-64.
- [28] THOMAS G F J, FLORY P J. Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. influence of molecular weight[J]. Journal of Applied Physics, 1950, 21(6): 581-591.
- [29] 李亚莎, 王玮, 宋鹏, 等. 温度和直流电场对  $\text{SiO}_2$  改性植物绝缘油中水分子扩散特性的影响[J]. 绝缘材料, 2023, 56(7): 96-101.
- LI Yasha, WANG Wei, SONG Peng, et al. Effect of temperature and DC electric field on diffusion characteristics of water molecules in  $\text{SiO}_2$  modified vegetable insulating oil[J]. Insulating

- Materials,2023,56(7):96-101.
- [30] 邱秦攀,张静文,王谦,等. 电场和温度协同作用对纳米 SiO<sub>2</sub> 改性绝缘油中水分子扩散行为的影响[J]. 绝缘材料,2021,54(3): 36-41.
- QIU Qinpan, ZHANG Jingwen, WANG Qian, et al. Effects of electric field and temperature synergism on diffusion behavior of water molecules in nano-SiO<sub>2</sub> modified insulating oil[J]. Insulating Materials,2021,54(3):36-41.
- [31] YE W Y, HAO J, ZHANG J Y, et al. Effects of strong electric field and solvation on the excitation process of mineral oil molecules[J]. Journal of Molecular Liquids,2023,387(1):122619.
- [32] YE W Y, HAO J, ZHANG J Y, et al. Atomic scale microparameter analysis of modified natural ester molecules related to impulse discharge characteristics under electric field[J]. Renewable Energy,2023,219(1):119394.
- [33] YE W Y, HAO J, ZHU M Z, et al. Low temperature breakdown behavior analysis of natural esters from the perspective of molecular structure[J]. Journal of Molecular Liquids,2020,318(15): 114032.
- 
- 收稿日期:2025-05-28;修回日期:2025-09-12。
- 作者简介:
- 卢波(1974-),男(汉族),江西萍乡人,教授级高级工程师,主要从事高电压与绝缘技术的研究;
- 通信作者:刘广良(2002-),男(汉族),山东德州人,硕士生,主要从事新型电工绝缘材料制备、性能表征及分子模拟的研究。