

预交联对 XLPE 直流电缆料空间电荷特性的影响

周远翔^{1,2}, 吴 优¹, 张 灵², 张云霄², 黄 欣², 滕陈源²

(1. 新疆大学 电气工程学院 电力系统及发电设备控制和仿真国家重点实验室风光储分室, 新疆 乌鲁木齐 830047; 2. 清华大学 电机工程与应用电子技术系 电力系统及发电设备控制和仿真国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要:在交联聚乙烯(XLPE)电缆料的挤出过程中,当局部挤出温度高于交联剂的分解温度时,交联剂会提前热分解,从而导致材料发生低程度的预交联。为研究预交联对 XLPE 直流电缆料空间电荷特性的影响,本文在对 XLPE 直流电缆料进行高温交联前,先在不同温度(140、150、160℃)下进行低程度的预交联处理。通过 X 射线衍射、差示扫描量热分析和交联度测试等手段表征聚集态结构,并开展不同温度下的空间电荷特性研究。结果表明:预交联会阻碍 XLPE 高温交联过程的正常进行,导致其交联度与结晶度均有不同程度的下降。不完善的交联结构使得预交联 XLPE 试样内积累了大量由电极注入的同极性电荷,同时试样内残留的较多杂质分子还会随着温度的升高解离产生大量异极性电荷,导致电场畸变严重。结晶度的下降同时还造成试样内部晶区与无定形区界面处陷阱密度和深度的增加,限制了电荷的迁移和脱陷过程。

关键词:交联聚乙烯电缆;预交联;聚集态结构;空间电荷;电场畸变

中图分类号:TM215 文献标志码:A 文章编号:1009-9239(2022)03-0023-09

DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2022.03.003

Effect of Pre-crosslinking on Space Charge Characteristics of XLPE DC Cable Materials

ZHOU Yuanxiang^{1,2}, WU You¹, ZHANG Ling², ZHANG Yunxiao², HUANG Xin², TENG Chenyuan²

(1. The Wind Solar Storage Division of State Key Laboratory of Control and Simulation of Power System and Generation Equipment, School of Electrical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830047, China; 2. State Key Laboratory of Control and Simulation of Power System and Generation Equipment, Department of Electrical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: In the extrusion process of XLPE cable materials, when the local extrusion temperature is higher than the decomposition temperature of crosslinking agent, the crosslinking agent will be thermally decomposed in advance, resulting in a low degree of pre-crosslinking in materials. To study the effect of pre-crosslinking on the space charge characteristics of XLPE DC cable materials, the low-degree pre-crosslinking treatment at different temperatures (140°C, 150°C, and 160°C) was carried out before high-temperature crosslinking of XLPE DC cable materials. The aggregated structure was characterized by X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, and crosslinking test, and the space charge characteristics at different temperatures were studied. The results show that pre-crosslinking will hinder the normal crosslinking process of XLPE at high temperature, which leads to the decrease of crosslinking degree and crystallinity. Incomplete crosslinking structure makes the pre-crosslinked XLPE samples accumulate a lot of the same polarity of charges injected by electrodes. At the same time, more impurity molecules remaining in the sample will dissociate with the increase of temperature to produce large

收稿日期:2021-03-15 修回日期:2021-04-10

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52037009、51977186);中国科协青年人才托举工程(2018QNRC001);国家电网有限公司科技项目(SGZJZS00HYJS2000834)

作者简介:周远翔(1966-),男(汉族),福建莆田人,教授,主要从事高电压技术与绝缘材料的研究;吴优(1995-),男(汉族),山东菏泽人,硕士生,主要从事聚乙烯空间电荷特性的研究。

number of the different polarity of charges, which leads to serious electric field distortion. The decrease of crystallinity also leads to the increase of trap density and depth at the interface between the crystal region and the amorphous region, which limits the charge migration and detrapping process.

Key words: XLPE cable; pre-crosslinking; aggregation structure; space charge; electric field distortion

0 引言

随着柔性直流输电技术的迅速发展,近年来挤出型交联聚乙烯(crosslinked polyethylene, XLPE)高压直流电缆凭借其优异的耐电强度和绝缘稳定性以及在安装与运维过程中的便捷性,成为直流电网输电系统的关键装备^[1-3]。

在交联聚乙烯电缆的生产过程中,先后经过挤出成型、高温交联、冷却脱气等生产步骤^[4]。由于交联剂的熔融温度过低,为避免材料在挤出过程中发生预交联而造成焦烧的问题,挤出温度通常保持在120℃左右进行。然而在实际情况中,当局部的挤出温度高于交联剂的分解温度(一般为132℃)时,会造成交联剂提前热分解,导致材料发生低程度的预交联^[5-6]。预交联会使材料的加工性变差,阻碍其后续高温交联过程的正常进行^[7]。同时,预交联部分将作为绝缘缺陷存在于电缆绝缘内部,还会引发局部的空间电荷积聚,从而导致电缆绝缘电场畸变、局部放电以及加速老化,甚至提前击穿,给高压直流电缆的稳定运行留下隐患^[8-9]。

XLPE作为一种半结晶结构的聚合物,其宏观绝缘性能与微观聚集态结构存在密切关联^[10],尤其是XLPE在直流电场下的空间电荷特性,其载流子迁移率和陷阱深度很大程度上受到交联结构和结晶形态的影响^[11]。近年来相关领域的学者针对XLPE聚集态结构和空间电荷特性开展了包括不同冷却速率、纳米复合、交联程度、交联工艺以及脱气处理等在内的大量试验研究,结果发现:缓慢冷却能更好地完善聚乙烯的结晶结构,降低空间电荷包的注入和迁移速率^[12-13];纳米复合电介质的界面效应增加了聚乙烯内部的陷阱深度,能有效抑制空间电荷的注入和迁移^[14-15];提高交联程度能增强聚乙烯的电荷注入阈值电场,空间电荷更不易注入^[16];适宜的交联温度和交联时间可以减小交联聚乙烯中的陷阱密度,抑制空间电荷的积聚^[17];脱气处理能有效减少交联聚乙烯内的交联副产物,减少聚合物在极化过程中离子电荷的解离^[18-19]。

然而,目前在针对XLPE材料交联过程的相关研究中,包括从流变动力学角度来表征交联过程中

聚合物分子结构的变化^[20]、交联温度和时间对XLPE结晶形态的影响^[21]、交联过程中交联度与结晶度间相互作用与平衡的关系^[22]等在内,其试验过程采用的交联方式多为一步交联。而针对实际情况中材料会先后经历低程度预交联和高温交联两步交联的过程,尤其是预交联过程的存在对XLPE绝缘性能的影响缺乏足够的试验探索,作用机制尚不明确。同时,预交联这一热历史的存在,又会在一定程度上改变XLPE的聚集态结构,进而对其空间电荷特性造成影响。因此,本文分别研究不同预交联温度对XLPE交联结构、结晶形态的影响,并在此基础上开展不同温度下的空间电荷特性研究。

1 试验

1.1 试样制备

试验原料选取商用±500 kV XLPE直流电缆料。为制备得到预交联程度较低的试样,选用140、150、160℃作为试样的预交联温度,180℃为高温交联的温度。

预交联XLPE试样的制备先后经过低程度预交联和高温交联,具体步骤如下:①低程度预交联:将XLPE粒料置于平板硫化机中,在120℃下不加压预热10 min,在其充分熔融后,将温度分别升高至140、150、160℃,加压15 MPa,预交联15 min。预交联结束后,在室温条件下冷却结晶。②高温交联:将上述操作得到的试样置于平板硫化机中,在180℃下加压15 MPa,交联15 min。交联结束后,在室温条件下冷却结晶,制得厚度为200 μm的XLPE薄片试样。③脱气:将XLPE薄片试样置于真空干燥箱中,在80℃下真空干燥24 h,以尽量消除试样在制备过程中产生的交联副产物和水分。

同时,将正常交联的XLPE试样作为相关性能测试的对照组,其交联过程为一步高温交联,具体步骤如下:①高温交联:将XLPE粒料置于平板硫化机中,在120℃下不加压预热10 min,在其充分熔融后,将温度升高至180℃,加压15 MPa,交联15 min。交联结束后,在室温条件下冷却结晶,制得厚度为200 μm的XLPE薄片试样。②脱气:将XLPE薄片

试样置于真空干燥箱中,在 80℃ 下真空干燥 24 h,以尽量消除试样在制备过程中产生的交联副产物和水分。

1.2 试验方法

1.2.1 DSC 测试

采用美国 TA 公司的 DSC-Q250 型差示扫描量热仪对 XLPE 试样的结晶度和熔融温度进行表征,氮气气氛,温度范围为 30~140℃,升温速率和降温速率均为 20℃/min。每个试样进行两次升降温循环测试,以消除试样的热历史和残余应力对 DSC 测试结果的影响。为确保试验的可重复性和数据的有效性,试验过程中每组试样均测试两次。

1.2.2 XRD 测试

采用日本 SHIMADZU 公司的 XRD-6000 型 X 射线衍射仪对 XLPE 试样进行扫描测试,管电压设定为 40 kV,采用 CuK α 辐射,射线波长 λ 为 0.154 18 nm,扫描范围为 12°~30°,扫描速率为 4°/min。为确保试验的可重复性和数据的有效性,试验过程中每组试样均测试两次。

1.2.3 交联度测试

称取一定量的 XLPE 试样,剪成长条状,用铜网包裹,置于以二甲苯为萃取剂的索氏抽提器中,在 130℃ 下回流抽提 24 h,回流完毕取出铜网,剩余试样在 60℃ 真空条件下干燥并称重。交联度 η 的计算公式为式(1)。

$$\eta = \frac{m_1}{m_2} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: m_1 为充分抽提并干燥后试样的质量,g; m_2 为抽提前试样的质量,g。

为确保试验的可重复性和数据的有效性,试验过程中每组试样均测试 3 次,结果取平均值。

1.2.4 空间电荷测试

采用温控 PEA 法空间电荷测量系统进行空间电荷测试,系统依据 IEC/TS 62758-2012 进行校准。直流高压上电极采用铝电极,表面包裹有半导体层,下电极为地电极。高压脉冲幅值为 400 V,脉冲宽度为 5 ns,脉冲频率为 1 000 Hz。

分别选择 30、50、70℃ 为试验温度(其中 70℃ 为目前高压直流电缆实际运行温度),极化电场强度统一为 50 kV/mm(电缆正常运行时绝缘层承受的电场为 20 kV/mm 左右,而短时过电压造成绝缘层承受的电场最高为正常运行时的 2~4 倍^[23]),极化时间为 60 min,去极化时间为 10 min,测量间隔为 3 s。

本文中所提及的阳极为地电极,阴极为半导电电极。

为确保试验的可重复性和数据的有效性,试验过程中每组试样均测试 3 次。

2 试验结果

2.1 聚集态结构

通过测试 XLPE 试样的交联度,整理得到表 1 相关数据。从表 1 可以看出,在经过 140、150、160℃ 的预交联过程后,XLPE 确实发生了低程度的预交联现象,证明了试验设计的有效性。同时可以看出,低程度预交联过程会阻碍 XLPE 高温交联过程的正常进行,造成 XLPE 试样的交联度发生不同程度的下降。其中,140℃ 的预交联温度对 XLPE 试样的交联程度影响最大,与正常交联 XLPE 试样相比,其交联度降低了 17%。随着预交联温度的升高,试样的交联度有一定幅度的上升,但还是明显低于正常交联试样的交联度。

表 1 XLPE 试样的交联度

Tab.1 Crosslinking degree of XLPE samples

项目	140℃ 预交联	150℃ 预交联	160℃ 预交联	正常 交联
低程度预交联交联度/%	12.31	31.35	37.76	—
高温交联交联度/%	60.8	66.2	68.7	77.8

图 1 为不同 XLPE 试样在二次升温时的熔融曲线。基于图 1,可以利用式(2)计算试样的结晶度(χ_c),整理得到表 2 相关数据。

$$\chi_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_{100}} \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中: ΔH 为 XLPE 试样的熔融热焓,通过计算熔融峰覆盖面积得到; ΔH_{100} 为 XLPE 材料完全结晶时的熔融热焓, $\Delta H_{100}=287.3$ J/g。

从图 1 中的升温曲线可以看出,不同组别的

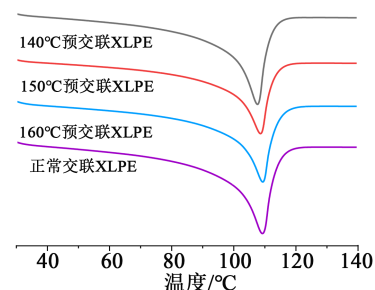


图 1 XLPE 试样的 DSC 升温曲线

Fig.1 DSC heating curves of XLPE samples

XLPE 试样均只有一个高温熔融峰, 对应着试样中晶体的熔融过程。从表 2 中的数据可以看出, 与正常交联 XLPE 试样相比, 预交联试样的熔融温度和结晶度有不同程度的下降。其中, 140℃ 预交联 XLPE 的熔融温度最低, 当预交联温度升高至 150℃、160℃ 时, 其熔融温度向高温方向移动, 但结晶度却大幅下降。160℃ 预交联的 XLPE 结晶度最低, 只有 26.7%, 低于正常交联试样的结晶度 34.3%。

表 2 XLPE 试样的熔融温度和结晶度

Tab.2 Melting temperature and crystallinity of XLPE samples

XLPE 试样	熔融温度 $T_m/^\circ\text{C}$	结晶度 $\chi_c/\%$
140℃ 预交联	107.6	30.7
150℃ 预交联	108.6	26.8
160℃ 预交联	109.3	26.7
正常交联	109.2	34.3

图 2 为不同 XLPE 试样的 XRD 谱图。已知 XLPE 试样在衍射角 (2θ) 为 20.5° 附近的弥散峰 Peak 1 为非结晶衍射峰, 对应试样内无定形区的衍射峰; 衍射角为 21.5° 及 23.8° 附近两个较尖锐的衍射峰 Peak 2 和 Peak 3 为结晶衍射峰, 分别对应 XLPE 中正交晶型 (110) 晶面和 (200) 晶面的衍射峰。

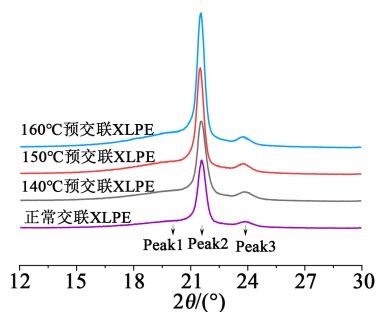


图 2 XLPE 试样的 XRD 谱图

Fig.2 XRD spectra of XLPE samples

利用相关软件对数据进行分析处理, 得到晶体的相关参数如表 3 所示, 表 3 中 XLPE 试样的晶粒尺寸 (D) 通过 Scherrer 公式计算得到, 如式 (3) 所示。

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

式 (3) 中: D 为晶粒尺寸, nm; k 为 Scherrer 常数, $k=0.89$; λ 为入射 X 射线波长, $\lambda=0.15418$ nm; θ 为入射

表 3 XLPE 试样结晶衍射峰衍射角、半峰宽和晶粒尺寸
Tab.3 Diffraction angle, half-width, and grain size of crystal diffraction peaks for XLPE samples

XLPE 试样	Peak 2			Peak 3		
	$2\theta/^\circ$	$\beta/^\circ$	D/nm	$2\theta/^\circ$	$\beta/^\circ$	D/nm
140℃ 预交联	21.54	0.51	15.57	23.86	0.94	8.56
150℃ 预交联	21.45	0.42	18.78	23.74	0.70	11.46
160℃ 预交联	21.48	0.43	18.52	23.80	0.73	11.03
正常交联	21.57	0.48	16.64	23.89	0.79	10.17

角, °; β 为半峰宽, rad。

从表 3 可以看出, 正常交联 XLPE 试样晶粒尺寸较为均匀, 相比之下, 140℃ 预交联试样的晶粒尺寸最小, 两个晶面对应的平均晶粒尺寸分别为 15.57 nm 和 8.56 nm。随着预交联温度的升高, 试样内晶粒尺寸有小幅的增大。

结合表 2 中的数据可以发现, 150℃ 与 160℃ 预交联试样的结晶度更低, 晶区面积占比更小。说明球晶虽然晶粒尺寸较大, 但数量较少, 彼此之间排列较为松散, 晶区结构不够完整, 因而其结晶度有一定程度的下降。

2.2 空间电荷

对 XLPE 试样施加 -50 kV/mm 的直流电场, 分别在 30、50、70℃ 测试其空间电荷特性。图 3 为 XLPE 试样在 30℃ 时的空间电荷和电场分布图。从图 3(a)~(d) 可以看出, 30℃ 时, 与正常交联 XLPE 试样相比, 预交联 XLPE 试样在极化的过程中, 阳极附近有明显的正极性空间电荷注入, 且随着极化时间的延长, 大量的正电荷在阳极附近积聚, 并逐步向试样内部迁移。其中, 140℃ 预交联 XLPE 的电荷注入现象最为明显, 其试样内注入的正极性电荷沿着外电场的方向从阳极向阴极移动, 直至迁移到阴极附近并从阴极抽出。

从图 3(e)~(g) 可以看出, 预交联 XLPE 试样的阳极附近由于同极性电荷的注入, 电场强度被削弱, 而随着注入的正极性电荷迁移至阴极并被吸收, 阴极附近电荷密度开始上升, 电场强度也随之增大, 导致试样在靠近电极的两侧发生明显的电场畸变。

图 4 为 XLPE 试样在 50℃ 时的空间电荷和电场分布图。由图 4(a)~(c) 可以看出, 不同于 30℃ 时, 预交联 XLPE 试样在 50℃ 下试样内部有大量的负极

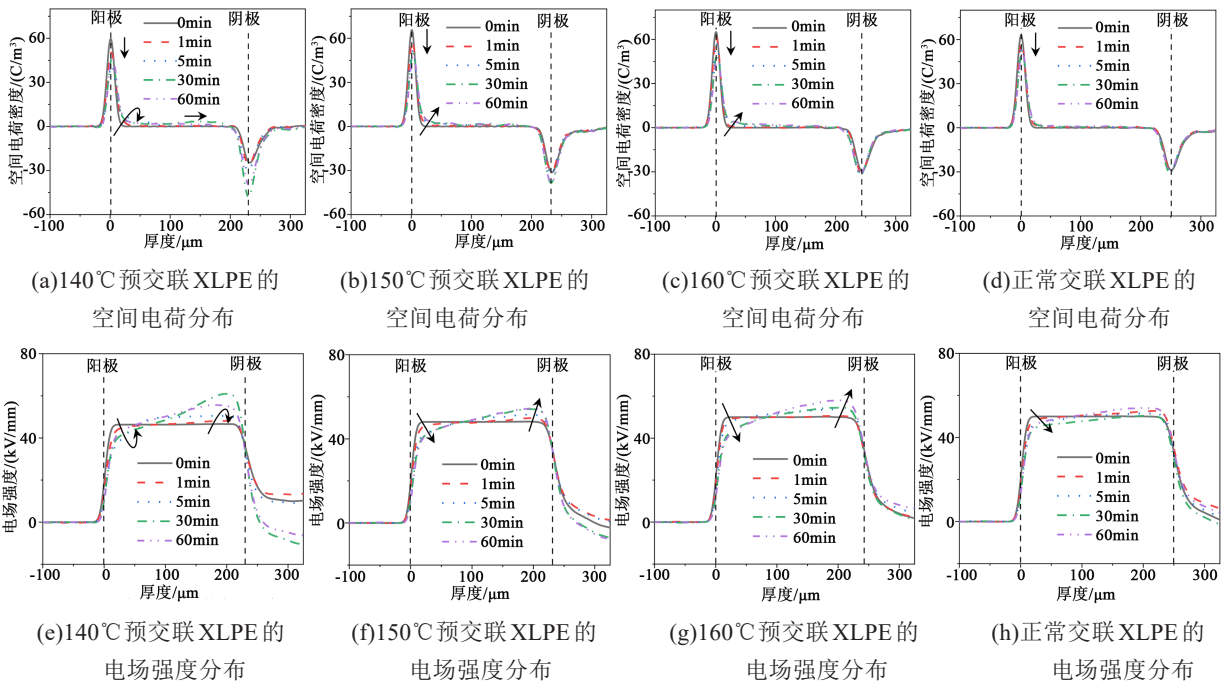


图3 30°C时XLPE试样的空间电荷和电场分布

Fig.3 Space charge and electric field distribution of XLPE samples at 30°C

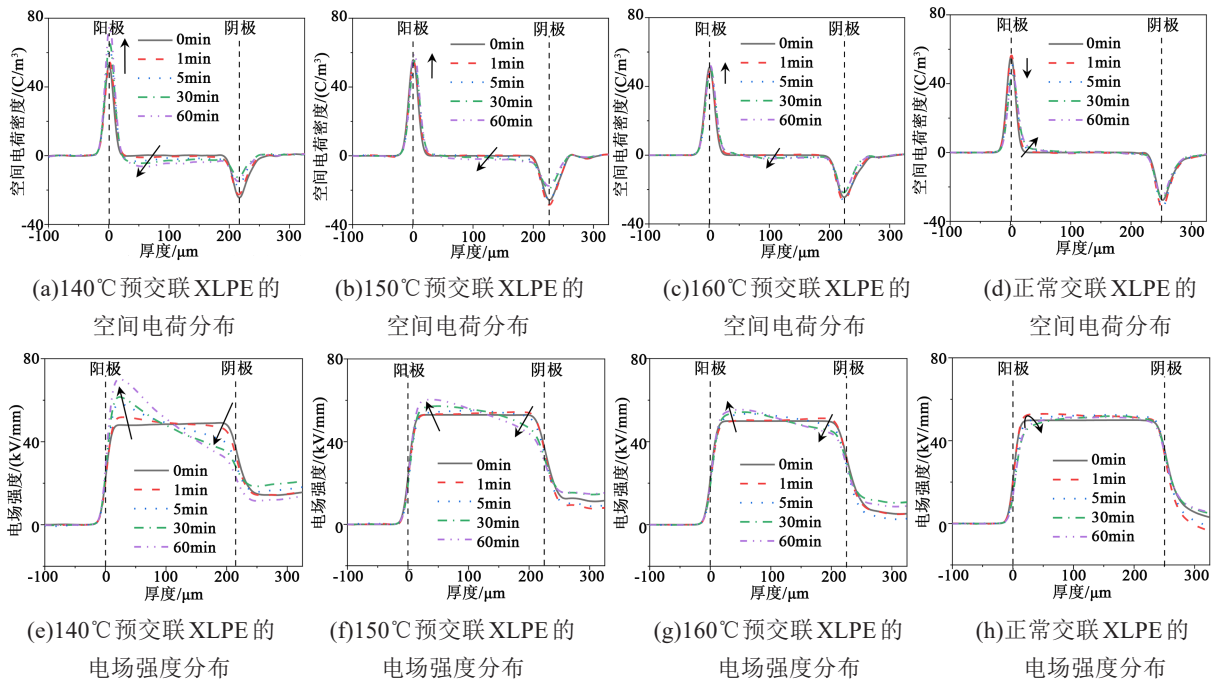


图4 50°C时XLPE试样的空间电荷和电场分布

Fig.4 Space charge and electric field distribution of XLPE samples at 50°C

性空间电荷产生,随后负极性电荷在外电场的作用下由阴极方向逐渐向阳极方向迁移并积聚到阳极附近。而正常交联XLPE则只在极化开始时有少量负极性电荷产生,且随着极化时间的延长,负电荷逐渐减少,阳极附近电荷密度幅值也随之下降,如

图4(d)所示。

从图4(e)~(g)可以看出,大量负极性电荷在试样内部的积聚导致了严重的电场畸变现象。其中140°C预交联XLPE试样内部电场畸变最为严重,畸变率达到47.6%,150°C和160°C预交联试样的电场

畸变率分别为 27.1% 和 15.2%。

图 5 为 XLPE 试样在 70℃ 时的空间电荷和电场分布图。从图 5(a)~(c) 可以看出, 在极化开始时, 预交联 XLPE 试样内部有少量的负极性空间电荷产生, 但随着极化时间的延长, 阳极附近正极性空间电荷的注入量逐渐大于负极性电荷的产生量, 对外显示出试样内部负极性空间电荷逐渐减少, 正极性

电荷逐渐增多。同极性空间电荷的注入导致试样阳极附近的电场强度被不同程度的削弱, 如图 5(e)~(g) 所示。与 30℃ 和 50℃ 不同的是, 70℃ 下预交联 XLPE 试样内部相继有正、负两种极性相异的电荷注入、积聚和迁移。同时, 随着试验温度的升高, 试样内电荷积聚量更少, 电场畸变程度也更低。

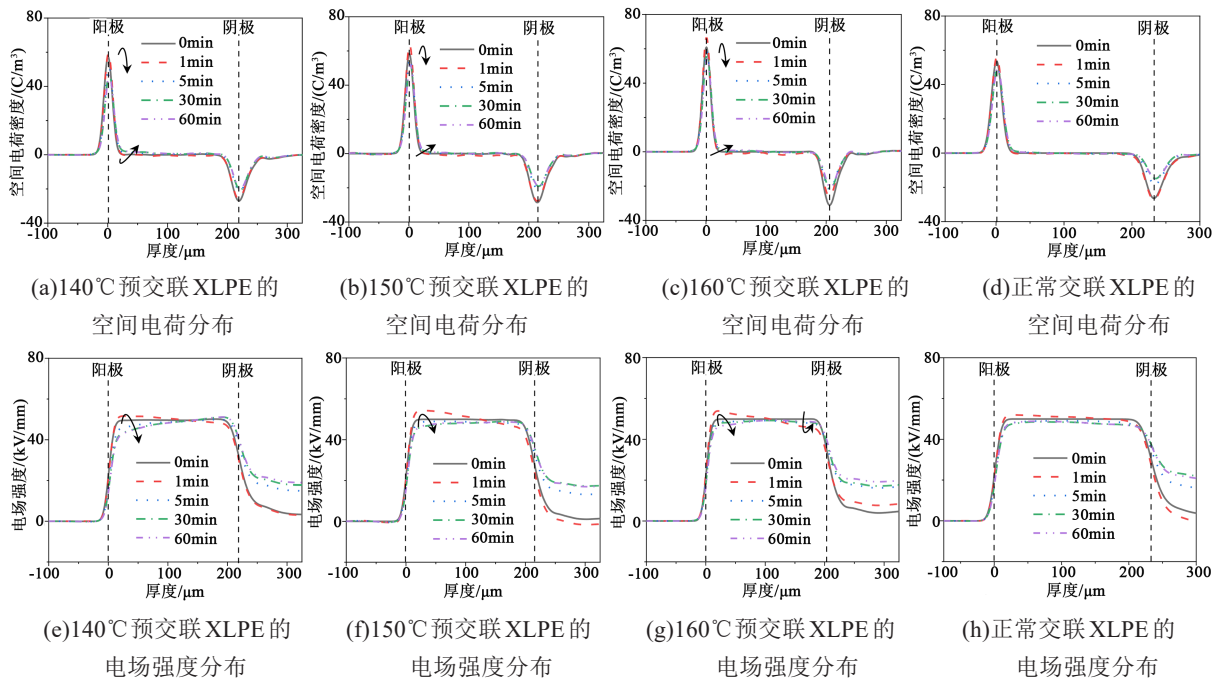


图 5 70℃ 时 XLPE 试样的空间电荷和电场分布

Fig.5 Space charge and electric field distribution of XLPE samples at 70℃

3 分析与讨论

3.1 预交联对 XLPE 聚集态结构的影响

XLPE 的制备需要经历升温交联和冷却结晶两个过程, 其交联结构和结晶形态与其绝缘性能有密切的关联^[2]。预交联这段热历史的存在, 使得 XLPE 聚集态结构发生了一定程度的变化。

从表 1 可以看出, 经过预交联的 XLPE 试样交联度明显低于正常交联 XLPE 试样。这是因为预交联过程导致试样发生了过早交联, 使其分子链本该具有的线型结构遭到破坏, 形成的交联键会降低聚乙烯中大分子链的活动能力, 阻碍试样在高温交联过程中交联网络的完善^[5], 从而造成 XLPE 试样的交联度下降, 如图 6 所示。

其中 140℃ 预交联 XLPE 试样由于预交联温度过低, 预交联过程并没有使其充分交联, 构建起的网状结构不够完善。同时, 在正常交联的过程中由于分子的活动能力下降, 交联结构的完善又会受到

一定程度的抑制, 导致其交联度最低。而 150℃、160℃ 的预交联温度使试样在高温交联过程前已经具有相对完整的交联结构, 因此交联度较 140℃ 预交联试样有所提升, 但其交联结构的完善同样会在高温交联过程受到抑制, 且抑制效果更强, 交联度的提升比例更低, 故其交联度仍然低于正常交联的试样。

从表 3 可以看出, 与正常交联 XLPE 试样相比, 140℃ 预交联试样的晶粒尺寸较小, 这是由于试样的晶核易在较低温度下生成^[15], 较低的预交联温度使 XLPE 在结晶初期形成较多的晶核, 同时较低的结晶温度和较短的结晶时间导致其晶体结构相对不够完善, 结晶度相应有所降低。

相比之下, 150℃、160℃ 预交联 XLPE 试样则是由于预交联构建起的较为完整的交联网络体系降低了分子结构的对称性, 影响了其在结晶时的成核过程, 体系内某些区域缺乏足够的晶核^[24], 导致交联后的试样虽然平均晶粒尺寸有所增大, 但球晶数量

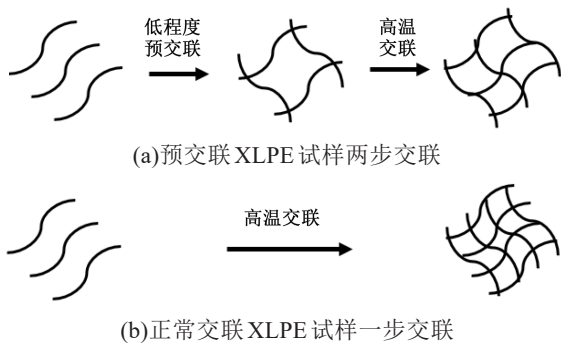


图6 预交联和正常交联 XLPE 试样分子结构

Fig.6 Molecular structure of pre-cross-linking and normally crosslinked XLPE samples

较少,彼此之间排列较为松散,晶区结构不够完整,因而其结晶度有一定程度的下降,见表2。

而正常交联的 XLPE 试样,交联过程中较高的交联温度使试样内苯乙酮的含量增加,促进了成核过程,使区域内晶核分布更加均匀^[25]。因此试样内部形成的晶核数量适中,且晶粒尺寸较为均匀,球晶排列相对规则,晶体结构完善,结晶度较高。

3.2 预交联对 XLPE 空间电荷特性的影响

XLPE 试样中空间电荷的来源一般有两种:①电极与试样界面处的注入电荷;②试样内部杂质分子解离产生的解离电荷。其中,注入电荷一般是由电极注入到试样内部的电子或者空穴,为同极性电荷;解离电荷则是试样内的杂质分子发生热解离产生的离子,为异极性电荷^[5],如图7所示。

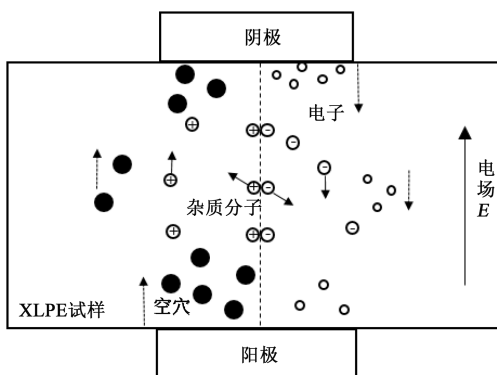


图7 XLPE 试样内空间电荷的注入和解离

Fig.7 Injection and dissociation of space charge in XLPE samples

由图3可以看出,30℃时在外加电场的作用下,由于预交联导致 XLPE 试样交联度发生不同程度的下降,稀疏的三维网状分子结构使其电荷注入的阈值电场强度降低,更易发生电荷的注入^[16]。因此预交联 XLPE 试样内部均出现了较为明显的正极性电荷的注入、迁移和积聚,其中 140℃ 预交联试样的交

联结构最不完善,其电荷注入现象最明显,电场畸变程度最严重。

XLPE 试样内部的杂质分子需要具备一定的热振动能量才能克服解离势垒解离成离子。假设分子热振动符合玻尔兹曼分布,则单位时间内引起杂质分子解离的有效热振动频率 $\nu^{[11]}$ 可以由式(4)计算。

$$\nu = \nu_0 e^{-\Delta U_{dis}/kT} \quad (4)$$

式(4)中: ν_0 为原子团之间的相对热振动频率; ΔU_{dis} 为分子由稳定状态到发生解离时需要克服的势垒; k 为玻尔兹曼常数; T 为温度。单位时间内单位体积中分子的解离速率 N 可以由式(5)计算。

$$N = N_0 \nu_0 e^{-\Delta U_{dis}/kT} \quad (5)$$

式(5)中: N_0 为杂质分子的浓度。可以看出,温度越高,杂质分子的热振动越剧烈,解离速率越大。

通过对比图3和图4可知,当试验温度为30℃时,杂质分子的热振动频率和解离速率较低,解离产生的异极性电荷量较少。当温度升高至50℃,杂质分子热振动频率增大,解离速率也随之升高,在外电场的作用下解离产生大量离子,以异极性电荷的形式出现在 XLPE 试样内部。

由于预交联阻碍了 XLPE 的正常交联过程,交联剂没有得到充分的分解,残留的部分交联剂作为杂质分子在外加电场和温度场的作用下解离产生大量异极性电荷^[19]。与正常交联 XLPE 相比,预交联试样内包括部分残留交联剂在内的杂质分子浓度更高,在极化过程中产生的异极性电荷更多。

对于电极与 XLPE 在界面处同极性电荷的注入现象,本文用肖特基注入来解释。注入电流可以用肖特基公式^[26]描述,如式(6)~(7)所示。

$$j_n(0,t) = AT^2 \exp\left(-\frac{e w_{ic}}{kT}\right) \exp\left(\frac{e}{kT} \sqrt{\frac{eE(0,t)}{4\pi\epsilon}}\right) \quad (6)$$

$$j_p(d,t) = AT^2 \exp\left(-\frac{e w_{ih}}{kT}\right) \exp\left(\frac{e}{kT} \sqrt{\frac{eE(d,t)}{4\pi\epsilon}}\right) \quad (7)$$

式(6)~(7)中: $j_n(0,t)$ 和 $j_p(d,t)$ 分别为阳极($x=0$)处和阴极($x=d$)处注入的空穴和电子的电流密度, A/m^2 ; A 为理查德常数, $A/(K^2 \cdot m^2)$; k 为玻尔兹曼常数; T 为温度, K ; E 为电场强度, V/m ; e 为元电荷量, C ; w_{ic} 和 w_{ih} 分别是阴极和阳极处的注入势垒, eV ; ϵ 为材料的介电常数, F/m 。

当温度升高至70℃时,由肖特基效应可知,外加电场使得界面处的注入势垒降低^[23]。而载流子在高温下获得更高的动能得以跨越势垒,从电极注入到预交联 XLPE 试样内部。

极化开始时,试样内杂质分子解离速率较快,因此表现为试样内积累了异极性电荷。随着极化

时间的延长,同极性电荷的注入量逐渐超过异极性电荷的产生量,因此对外表现为负极性空间电荷含量逐渐减少,正极性电荷含量逐渐增多。且随着温度的升高,载流子的迁移速率增大,电荷脱陷更容易,因此 XLPE 试样内电荷积聚量更少,电场畸变程度也更低。

为研究预交联对 XLPE 空间电荷消散特性的影响,本研究选用 50℃ 时 XLPE 试样在去极化过程中的单位厚度空间电荷积聚量和载流子迁移率两组特征参量进行分析讨论。

图 8 为 50℃ 时 XLPE 试样在去极化过程中单位厚度空间电荷积聚量绝对值随时间变化的曲线,其计算公式为式(8)^[15]。

$$Q(t) = \frac{1}{d} \int_0^d |\rho(x,t)| S dx \quad (8)$$

式(8)中: $Q(t)$ 为 t 时刻试样内单位厚度空间电荷积聚量绝对值,C; d 为试样厚度,m; $\rho(x,t)$ 为 t 时刻位于 x 处的空间电荷密度,C/m³; S 为上电极表面积,m²。

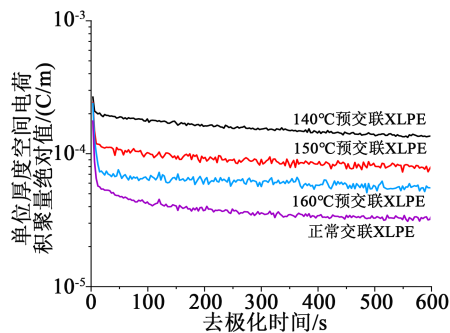


图 8 50℃ 时去极化过程 XLPE 试样电荷积聚量绝对值随时间变化曲线

Fig.8 The absolute value curves of charge accumulation during depolarization of XLPE samples at 50℃

从图 8 可以看出,当去极化刚开始时,XLPE 试样内单位厚度空间电荷积聚量绝对值呈指数下降,而当去极化时间大于 100 s 后,其下降速度减慢,逐渐趋于平缓。两段曲线分别对应去极化过程中自由电荷的快速衰减、浅陷阱中受陷电荷的脱陷过程以及难以脱陷的深陷阱中受陷电荷的脱陷过程^[23]。当试样内电荷量不再随时间变化发生明显波动时,预交联 XLPE 试样单位厚度空间电荷的残余量均明显高于正常交联的试样。而在预交联 XLPE 试样中,140℃ 预交联试样的电荷残余量最多,而 150℃、160℃ 预交联试样的电荷残余量依次减少。

XLPE 介质内部由晶区和无定形区共同组成,

而陷阱主要存在于两者的边界处。预交联试样结晶度的降低会导致介质内部的界面处产生大量的深陷阱,限制了电荷的脱陷过程,从而使试样内部积累了较多的残余电荷^[27]。

通过公式(9)^[28-29]可计算得到 50℃ 时 XLPE 试样在去极化过程中试样内载流子视在迁移率随时间变化的曲线,如图 9 所示。

$$\mu(t) = \frac{2\varepsilon}{q'(t)q(t)} \frac{dq(t)}{dt} \quad (9)$$

式(9)中: ε 为试样的介电常数,F/m; $q(t)$ 为 t 时刻净空间电荷绝对值的平均密度; $q'(t)$ 为 t 时刻净空间电荷平均密度, $q'(t)=q^+(t)-q^-(t)$, $q^+(t)$ 和 $q^-(t)$ 分别是正、负极性电荷的平均密度,C/m³。

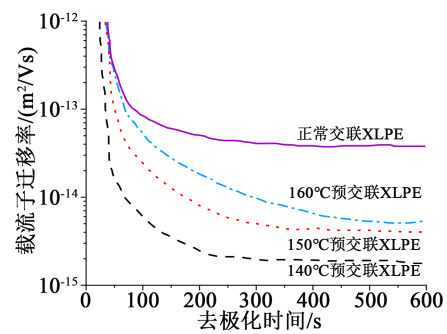


图 9 50℃ 时去极化过程 XLPE 试样内部载流子迁移率随时间变化曲线

Fig.9 The carrier mobility curves in XLPE samples during depolarization at 50℃

从图 9 可以看出,正常交联 XLPE 试样内载流子迁移率最大,且明显高于预交联试样。从之前的分析可知,预交联造成试样的结晶度下降,松散的结晶结构使得 XLPE 介质内部晶区与无定形区界面处的陷阱密度和深度增加。当撤去电场时,被深陷阱捕获的电荷难以脱陷,导致试样内载流子迁移率降低,单位厚度的空间电荷积聚量增加^[30]。

而正常交联的 XLPE 试样,由于其结晶度较高,且晶粒尺寸较为均匀,晶体结构完善,可有效避免由大球晶排渣效应引起的陷阱数量增多、深度增大的问题^[27]。其介质内部的陷阱密度与深度相对较低,从而提升了电荷在试样内部的迁移率,减少了空间电荷的局部积聚。

4 结论

(1) 预交联过程会破坏聚乙烯分子链原有的线型结构,形成的交联键会降低分子链的活动能力,阻碍高温交联过程中网状结构的完善,造成试样的

交联度下降。

(2)随着预交联温度的升高,试样的晶粒尺寸有所增大,但球晶数量减少,彼此之间排列较为松散,导致晶区结构不完整,试样的结晶度下降。

(3)在极化过程中,不完善的交联结构使预交联 XLPE 试样更容易发生同极性电荷的注入。

(4)随着温度的升高,试样内的杂质分子解离速率增大,在外电场作用下解离产生大量的异极性电荷,导致试样内部发生了严重的电场畸变,50℃时,-50 kV/mm 直流电场下的最大畸变率达 47.6%。

(5)结晶度的下降导致 XLPE 介质内部晶区与无定形区界面处陷阱密度和深度增加,限制了电荷的迁移和脱陷过程,造成试样内载流子整体迁移率降低,空间电荷积聚量增加。

参考文献:

- [1] 周远翔,赵健康,刘睿,等. 高压/超高压电力电缆关键技术分析及展望[J]. 高电压技术,2014,40(9):2593-2612.
- [2] MURATA Y, KANAOKA M. Development history of HVDC extruded cable with nanocomposite material[C]//8th International Conference on Properties and Application Dielectric Materials. Paris, France: IEEE,2006:460-463.
- [3] 杜伯学,李忠磊,杨卓然,等. 高压直流交联聚乙烯电缆应用与研究进展[J]. 高电压技术,2017,43(2):344-354.
- [4] 欧阳本红,华明,邓显波. 高压交联电缆材料及工艺发展综述[J]. 绝缘材料,2016,49(7):1-6.
- [5] JAGER K M, LINDBORN L. The continuing evolution of semi-conductive materials for power cable applications[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine,2005,21(1):20-34.
- [6] GUSTAFSSON B, BOSTROM J O, DAMMERT R C. Stabilization of peroxide crosslinked polyethylene[J]. Angewandte Makromolekulare Chemie,2015, 261-262(1):93-99.
- [7] CARONIA P J, COGEN J M, DLUZNESKI P. Novel polymer crosslinking chemistries for cable insulation[C]//Electrical Insulation Conference. Philadelphia, USA: IEEE,2014:392-396.
- [8] FU M, CHEN G, DISSADO L A, et al. Influence of thermal treatment and residues on space charge accumulation in XLPE for DC power cable application[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation,2007,14(1):53-64
- [9] ZHANG Y, LEWINER J. Evidence of strong correlation between space-charge buildup and breakdown in cable insulation[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1996, 3(6): 778-783.
- [10] 李欢,李建英,马永翔,等. 不同温度热老化对 XLPE 电缆绝缘材料晶体结构的影响研究[J]. 中国电机工程学报,2017,37(22): 6740-6748.
- [11] LAN L, WU J D, YIN Y. et al. Effect of temperature on space charge trapping and conduction in cross-linked polyethylene[J]. IEEE Transactions on Dielectric and Electrical Insulation,2014, 21(4):1784-1791.
- [12] ZHOU Y X, WANG Y S, MARKUS Z, et al. Morphology effects on space charge characteristics of low density polyethylene [J]. Japanese Journal of Applied Physics,2011,50(1):017101.
- [13] 张灵,周远翔,滕陈源,等. 温度场下非等温结晶对低密度聚乙烯空间电荷特性的影响[J]. 高电压技术,2017,43(2):420-428.
- [14] ZHANG L, KHANI M M, KRENTZ T M, et al. Suppression of space charge in crosslinked polyethylene filled with poly(stearyl methacrylate)-grafted SiO₂ nanoparticles[J]. Applied Physics Letters,2017,110(13):132903.
- [15] 张灵,周远翔,张云霄,等. 纳米颗粒接枝密度对纳米复合 XLPE 空间电荷特性的影响[J]. 高电压技术,2014,40(9):2653-2660.
- [16] 周凜,伍能成,廖瑞金,等. 不同交联程度交联聚乙烯的空间电荷特征[J]. 高电压技术,2013,39(2):294-301.
- [17] 刘晓东,郑晓泉,屠德民,等. 交联工艺对交联聚乙烯中空间电荷的影响[J]. 绝缘材料,2005,38(5):22-26.
- [18] 钟琼霞,兰莉,吴建东,等. 交联副产物对交联聚乙烯中空间电荷行为的影响[J]. 中国电机工程学报,2015,35(11):2903-2910.
- [19] 程子霞,鲁泽楷,张灵,等. 交联聚乙烯直流电缆料高温空间电荷行为特性[J]. 高电压技术,2018,44(8):2664-2671.
- [20] 杨红梅,杨永柱,张小虎,等. 聚乙烯交联过程结构演化的流变学研究[J]. 高分子学报,2009(8):741-747.
- [21] 朱晓辉,杜伯学,高宇,等. 交联工艺对交联聚乙烯结晶形态的影响[J]. 绝缘材料,2010,43(6):44-47.
- [22] 刘曦,冯杰,濮峻嵩,等. 交联聚乙烯交联度和结晶度对水树生长的作用机制[J]. 绝缘材料,2020,53(6):25-28.
- [23] 易姝慧,王亚林,彭庆军,等. 温度对交联聚乙烯中的空间电荷积累以及迁移的影响[J]. 中国电机工程学报,2017,37(19): 5796-5803.
- [24] 龙永会,谢大容,吴南屏. 交联结构对聚乙烯结晶形态及电性能的影响[J]. 电线电缆,1993(5):20-23.
- [25] 朱晓辉. 交联工艺对交联聚乙烯绝缘特性的影响[D]. 天津:天津大学,2010.
- [26] BAUDOIN F, LEROY S, TEYSSÉDRE G, et al. Bipolar charge transport model with trapping and recombination: An analysis of the current versus applied electric field characteristic in steady state conditions[J]. Journal of Physics D Applied Physics,2008, 41(2):025306.
- [27] 李剑,沈健,杨丽君,等. 冷却介质对低密度聚乙烯空间电荷输运特性的影响[J]. 高电压技术,2010,36(11):2629-2633.
- [28] MONTANARI G C, MAZZANTI G, PALMIERI F, et al. Mobility evaluation from space charge measurements performed by the pulsed electroacoustic technique[C]//Proceedings of the 6th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials. Xi'an, China: IEEE,2000:38-41.
- [29] MAZZANTI G, MONTANARI G C, PALMIERI F, et al. Apparent trap-controlled mobility evaluation in insulating polymers through depolarization characteristics derived by space charge measurements[J]. Journal of Applied Physics,2003, 94(9):5997-6004.
- [30] ROGTI F, MEKHALDI A, LAURENT C. Space charge behavior at physical interfaces in cross-linked polyethylene under DC field[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation,2008,15(5):1478-1485.