

# 高压直流电缆绝缘料中纳米粒子的分散性能研究

曾浩, 高凯, 王传博, 朱智恩, 杨黎明

(南瑞集团有限公司(国网电力科学研究院有限公司), 江苏 南京 211106)

**摘要:** 分别采用双螺杆挤出机和密炼机制备绝缘母料, 再将绝缘母料制备成高压直流电缆绝缘料, 通过透射电镜(TEM)和Image J软件定量分析直流料中纳米粒子的分散性能, 并测试直流料的电气性能。结果表明: 通过TEM图像的定性分析难以判断纳米复合直流料中纳米粒子的分布和分散程度, 采用Image J软件可以提取TEM图中纳米粒子的特征数据, 从而能够定量分析纳米粒子的分散性能; 与采用密炼机制备绝缘母料的直流料相比, 采用双螺杆挤出机制备绝缘母料的直流料中纳米粒子分布更均匀, 分散更好, 其电气性能更优。

**关键词:** 绝缘料; 纳米粒子; 分散性能; 电气性能

**中图分类号:** TM215 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-9239(2022)04-0042-06

**DOI:** 10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2022.04.006

## Research on Dispersing Property of Nanoparticles in HVDC Cable Insulation Materials

ZENG Hao, GAO Kai, WANG Chuanbo, ZHU Zhien, YANG Liming

(NARI Group Corporation (State Grid Electric Power Research Institute), Nanjing 211106, China)

**Abstract:** The insulation master batch was prepared by twin-screw extruder and internal mixer, and then it was used to prepare HVDC cable insulation. The dispersing property of nanoparticles in insulation was quantitatively analyzed by transmission electron microscope (TEM) and Image J software, and the electrical properties of insulation were tested. The results show that it is difficult to determine the dispersion and distribution degree of nanoparticles in nano-composite DC materials by qualitative analysis through TEM, while the characteristic data of nanoparticles in TEM images can be extracted by Image J, so as to quantitatively analyze the dispersion properties of nanoparticles. Compared with DC material using the master batch prepared by internal mixer, the DC material using the master batch by twin-screw extruder have better electrical properties, and nanoparticles are more evenly distributed and better dispersed in it.

**Key words:** insulation material; nanoparticles; dispersing property; electrical properties

## 0 引言

推进传统化石能源向风电、太阳能等新能源的转变是实现“碳达峰、碳中和”的重要措施。柔性直流输电技术作为大规模新能源并网的重要手段, 近些年来发展迅速<sup>[1]</sup>。直流电缆是柔性直流输电的关键装备, 其可靠性影响着电网运行的稳定。直流输

电早期采用的是油浸纸绝缘(MI)电缆, 但因为生产MI电缆不环保, 安装和维护非常困难, 所以直流输电逐渐采用交联聚乙烯(XLPE)电缆<sup>[2]</sup>。

目前, 国际上高压直流电缆用XLPE绝缘料的市场基本被北欧化工公司垄断, XLPE绝缘料的工作温度仅为70℃, 低于交流电缆的工作温度(90℃), 采用XLPE绝缘料制造的直流电缆系统输送容量较小。国内外的研究人员已逐步开展工作温度为90℃的高压直流电缆绝缘料(以下简称“直流料”)的研发。

研发90℃直流料采用最多的是纳米复合技术

收稿日期: 2021-06-04 修回日期: 2021-08-05

基金项目: 国家电网有限公司总部科技项目(5500-201958320A-0-0-00)

作者简介: 曾浩(1988-), 男(汉族), 江苏南京人, 高级工程师, 主要从事直流电缆绝缘材料和屏蔽材料的研究。

路线,通过添加纳米粒子可以有效地抑制材料中的空间电荷,提高材料的直流耐压水平,降低材料电阻率/电导率对温度的敏感性<sup>[3-6]</sup>。关于纳米复合直流料的研究大多是研究纳米粒子对直流料电气性能的影响,而对于直流料中纳米粒子分散性能的研究较少,特别是定量评价纳米粒子分散性能的研究更少。

本研究分别采用双螺杆挤出机和密炼机制备绝缘母料,再将绝缘母料制备成直流料,采用透射电镜(TEM)和 Image J 软件定量分析直流料中纳米粒子的分散性能,并测试直流料的电气性能。通过构建微观纳米粒子的分散性能与宏观材料的电气性能的关系,为纳米复合直流料的性能评价提供参考。

## 1 试验

### 1.1 原材料

基料为扬子石化—巴斯夫公司生产的低密度聚乙烯(LDPE),密度约为 $0.92\text{ g/cm}^3$ ,熔体流动速率为 $2.0\text{ g/10 min}$ ;空间电荷抑制剂为一种无机纳米粒子,原生粒径约为 $20\text{ nm}$ ;采用的助剂为抗氧剂300,密度为 $1.1\text{ g/cm}^3$ ,灰分含量 $\leq 0.05\%$ ;采用的交联剂为上海高桥石油化工有限公司生产的过氧化二异丙苯(DCP)。

### 1.2 直流料的制备

采用双螺杆挤出机和密炼机分别制备掺杂质量分数为10%的空间电荷抑制剂的绝缘母料,并将两种绝缘母料通过往复单螺杆挤出机按照一定比例稀释,经500目滤网过滤、水下切粒后采用后渗透法添加一定比例的交联剂,制备成直流料,其流程如图1所示,将母料采用双螺杆挤出机和密炼机制备的直流料记为A和B。

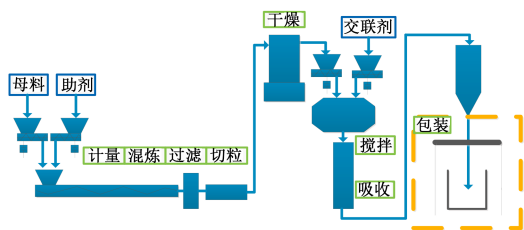


图1 直流料制备流程图

Fig.1 Flow chart of HVDC insulation preparation

### 1.3 测试方法

#### 1.3.1 TEM测试

通过超声钻石刀将直流料制成厚度为 $100\text{ nm}$

左右的超薄试片,然后将试片置于具有支持膜的铜网上。在日立公司生产的JEM2100型透射电子显微镜上,将加速电压调整为 $80\text{ kV}$ ,观察试片的微观结构,放大倍数分别为 $10\text{ K}$ 、 $20\text{ K}$ 、 $50\text{ K}$ 。

#### 1.3.2 Image J软件处理方法

先采用 Image J 软件将 TEM 图转为 8 位的灰度图,然后按照图中标尺将软件默认的单位(pixels 像素)转换成 $\text{nm}$ ,再调节灰度图的对比度和阈值使纳米粒子能与背景较好区分,最后设置粒子尺寸范围以排除背景灰点,并统计结果。

#### 1.3.3 体积电阻率测试

按照 GB/T 1410—2006 规定测试,试片厚度为 $1.0\text{ mm}$ ,每组至少 5 个样品,试验温度分别为 $30$ 、 $50$ 、 $70$ 、 $90^\circ\text{C}$ 。考虑到实际工程中直流电缆绝缘层的平均场强为 $10\sim 20\text{ kV/mm}$ ,因此体积电阻率测试采用 $20\text{ kV}$ 作为测试电压。为了改善金属电极与试片的接触,试片表面涂覆导电银漆作为电极材料。

#### 1.3.4 直流电气强度测试

按照 GB/T 1408—2006 规定测试,试片厚度为 $0.3\text{ mm}$ ,每组至少 10 个样品,周围媒介为绝缘油,电极为球形电极,试验温度分别为 $30$ 、 $50$ 、 $70$ 、 $90^\circ\text{C}$ 。试验采用快速升压方式,升压速度为 $5\text{ kV/s}$ 。通过击穿电压除以试片厚度得到直流电气强度。

#### 1.3.5 空间电荷测试

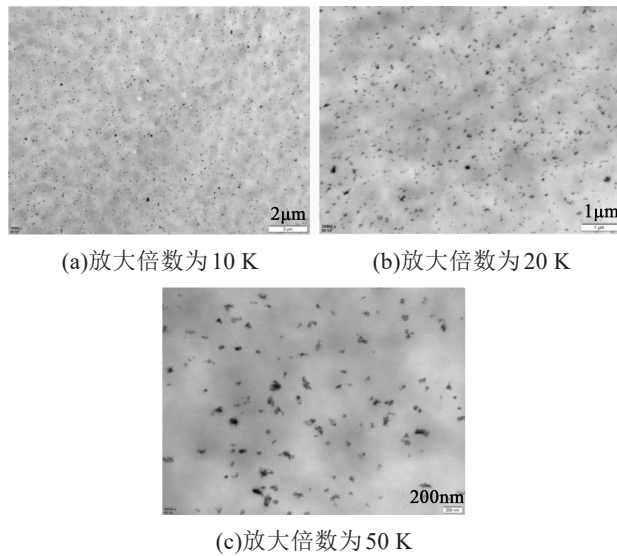
采用压力波法(PWP法)<sup>[7-8]</sup>开展空间电荷测试。绝缘试片的两面需热贴半导体层,其中绝缘层厚度为 $1\text{ mm}$ 、直径为 $170\text{ mm}$ ,半导体层厚度为 $0.5\text{ mm}$ 、直径为 $50\text{ mm}$ 。测试温度为 $40^\circ\text{C}$ ,对试片施加 $-40\text{ kV}$ 的直流电压(平均场强为 $40\text{ kV/mm}$ ),保持 $60\text{ min}$ ,记录 $60\text{ min}$ 时的空间电荷分布波形。

## 2 结果与分析

### 2.1 TEM分析

图2、图3分别为直流料A和直流料B在不同放大倍数下的TEM典型图像。从图2~3可以看出,两种直流料中纳米粒子分布较为均匀,分散较好,粒径基本都在 $200\text{ nm}$ 以内,但具体的分布和分散程度难以判断,特别是两种直流料的差异性更难判断。因此如何定量评价纳米粒子在聚合物基体中的分布和分散非常重要。

Image J是可以求取图片中物体的长度、面积、角度、圆度等功能的图片分析软件,运用 Image J 软件可以对 TEM 图片中的纳米粒子进行数据分析和



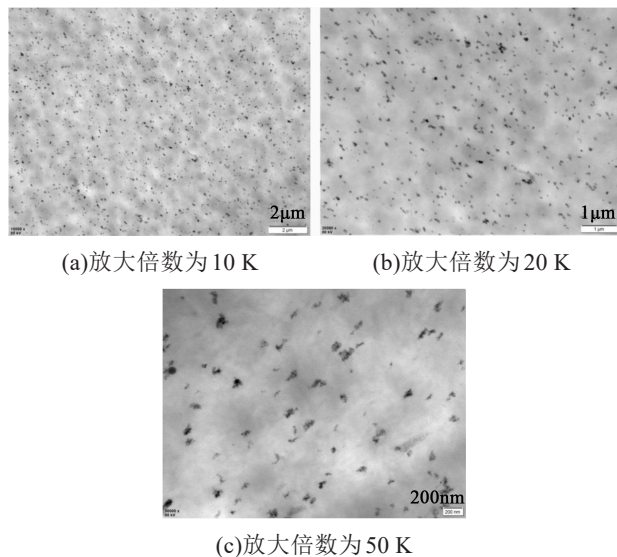
(a)放大倍数为10 K

(b)放大倍数为20 K

(c)放大倍数为50 K

图2 直流料A的TEM图

Fig.2 TEM images of insulation material A



(a)放大倍数为10 K

(b)放大倍数为20 K

(c)放大倍数为50 K

图3 直流料B的TEM图

Fig.3 TEM images of insulation material B

提取<sup>[9]</sup>。由于纳米复合聚合物材料的TEM图片存在背景亮度不均匀、纳米粒子边界与图片背景灰度差小的特点,在提取TEM图片中纳米粒子数据之前,需对图像进行二值化处理和对比度调整,形成可以用Image J软件求取纳米粒子数据的图片<sup>[10]</sup>。

采用Image J软件从TEM图像中提取纳米粒子的特征数据,每种直流料选取5张图片进行提取。表1~2分别为直流料A和直流料B中纳米粒子的统计数据。

## 2.2 森下氏指数

森下氏指数(Morisita's Index)首先由Masaaki Morisita提出,可以应用于纳米粒子在聚合物基体

表1 直流料A中纳米粒子的统计数据

Tab.1 Statistics of nanoparticles in insulation material A

编号	图片面积/nm <sup>2</sup>	粒子数量 /个	粒子总面积 /nm <sup>2</sup>	粒子平均面积 /nm <sup>2</sup>
1	16 196×12 246	2 323	5 689 182	2 449
2	17 213×13 007	2 653	7 786 185	2 935
3	8 929×6 744	685	2 100 757	2 717
4	3 679×2 776	122	291 631	2 390
5	3 446×2 603	112	295 461	2 638

表2 直流料B中纳米粒子的统计数据

Tab.2 Statistics of nanoparticles in insulation material B

编号	图片面积/nm <sup>2</sup>	粒子数量 /个	粒子总面积 /nm <sup>2</sup>	粒子平均面积 /nm <sup>2</sup>
1	16 706×12 611	1 603	6 349 411	3 961
2	8 787×6 642	533	2 288 023	4 293
3	8 418×6 370	343	835 726	2 437
4	3 449×2 602	93	228 132	2 453
5	3 442×2 602	87	240 471	2 764

中分布和分散的研究领域<sup>[11]</sup>。森下氏指数( $I$ )的表达式如式(1)所示。

$$I = Q \frac{\sum_{i=1}^n n_i(n_i - 1)}{N(N - 1)} \quad (1)$$

式(1)中: $Q$ 为图片数量; $N$ 为所有图片中粒子总数; $n_i$ 为第*i*张图的粒子数量。

森下氏指数的物理意义是当纳米粒子随机分布时,森下氏指数 $I=1$ ;当纳米粒子均匀分布时, $I<1$ ,并且分布越均匀,越接近于1;当纳米粒子不均匀分布并有团聚时, $I>1$ ,并且 $I$ 越大,分布越不均匀,团聚也越大。

由于不同TEM图片的实际大小不一致,为了便于计算,统一将图片面积归一为 $(5\ 000 \times 2\ 000)\text{nm}^2$ ,计算表1~2中的粒子数量,计算数据如表3所示。

根据表3的数据分别代入式(1)计算两种直流料的森下氏指数,可得 $I_A=0.994$ , $I_B=1.019$ 。

表3 直流料A和B中纳米粒子数量的计算数据

Tab.3 Calculating data of the number of nanoparticles in insulation material A and B

	个/10μm <sup>2</sup>				
编号	1	2	3	4	5
直流料A	119	125	118	114	117
直流料B	97	91	76	104	64

从计算结果可以看出,  $I_A < 1$ , 且非常接近于 1, 表明直流料 A 中纳米粒子的分布非常均匀, 而  $I_B > 1$ , 说明直流料 B 中纳米粒子分布不均匀。

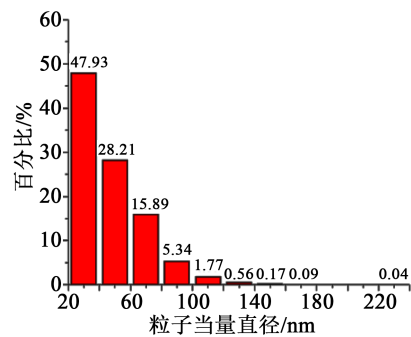
### 2.3 粒径分布

为了便于比较两种直流料中纳米粒子的粒径分布情况, 假设所有粒子都为规则圆形, 按照式(2)计算粒子的当量直径。

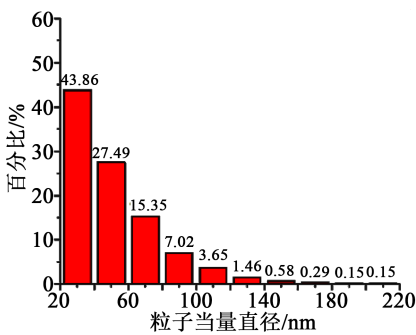
$$d = \sqrt{\frac{4S}{\pi}} \quad (2)$$

式(2)中:  $d$  为粒子的当量直径;  $S$  为粒子的面积。

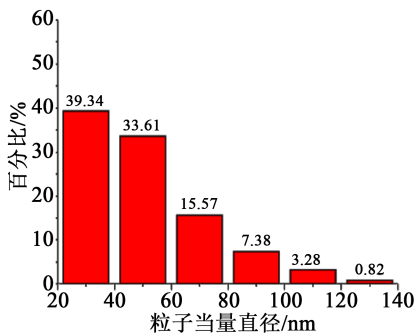
计算图 2~3 中粒子的当量直径, 计算结果统计如图 4~5 所示。从图 4~5 可以看出, 两种直流料中纳米粒子的粒径没有呈现正态分布, 而是呈现正



(a)放大倍数为 10 K



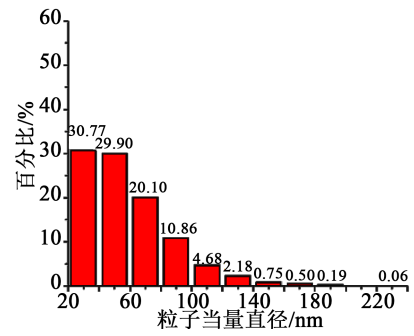
(b)放大倍数为 20 K



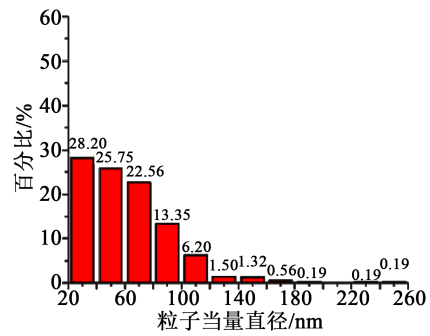
(c)放大倍数为 50 K

图 4 直流料 A 中纳米粒子的粒径分布统计

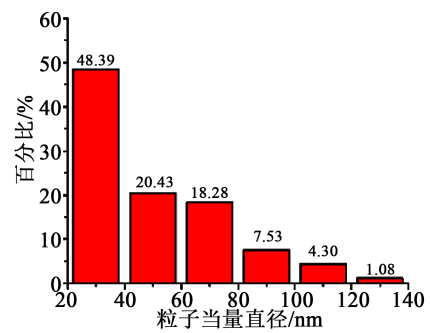
Fig.4 Distribution statistics of nanoparticles in insulation material A



(a)放大倍数为 10 K



(b)放大倍数为 20 K



(c)放大倍数为 50 K

图 5 直流料 B 中纳米粒子的粒径分布统计

Fig.5 Distribution statistics of nanoparticles in insulation material B

偏态分布, 但两者的粒径差异难以直接对比。因此, 计算两种直流料中的粒径数据, 绘制粒径分布如图 6~8 所示。

从图 6~8 可以看出, 两种直流料中纳米粒子的最小粒径相差不大, 最小粒径平均值为 21 nm 左右, 这是由纳米粒子的原生粒径(约 20 nm)以及 Image J 软件的处理方法决定的, 而直流料 A 中纳米粒子的平均粒径和最大粒径均小于直流料 B, 说明直流料 A 中纳米粒子的分散性更优。

### 2.4 电气性能

与交流电缆绝缘料需要考察的参数不一样, 一般可以通过体积电阻率/电导率、直流电气强度、空间电荷性能来评价直流电缆绝缘料的电气性

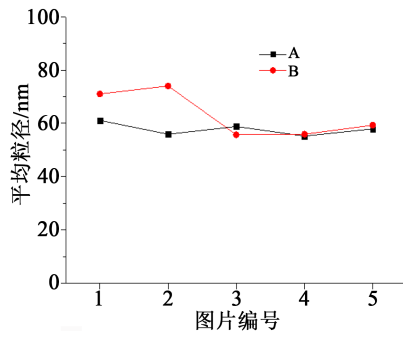


图6 两种直流料中纳米粒子的平均粒径

Fig.6 Average particle size of nanoparticles in two kinds of insulation material

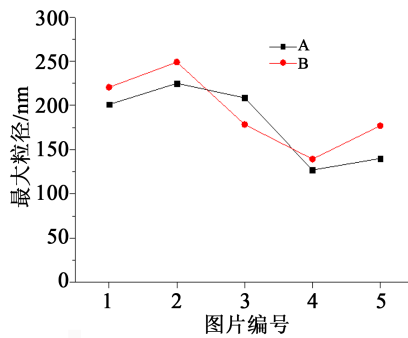


图7 两种直流料中纳米粒子的最大粒径

Fig.7 Maximum particle size of nanoparticles in two kinds of insulation material

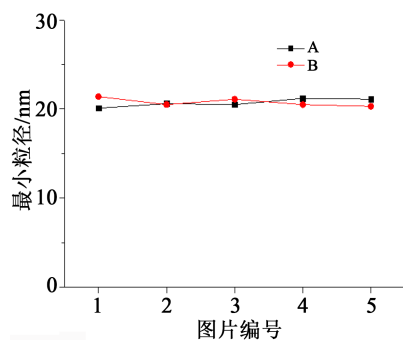


图8 两种直流料中纳米粒子的最小粒径

Fig.8 Minimum particle size of nanoparticles in two kinds of insulation material

能<sup>[12-13]</sup>,表4是两种直流料在不同温度下的电气性能对比。从表4可以看出,在不同测试温度下,直流料A和直流料B的体积电阻率均非常接近,而直流料A的直流电气强度则明显大于直流料B。

图9是两种直流料试样在加压60 min时的空间电荷密度分布图。从图9可以看出,两种直流料试样在电极附近均形成少量异极性电荷。场增强因子(field enhancement factor, FEF)<sup>[14-15]</sup>可以表征空间电荷注入情况,FEF的值越大表示空间电荷注入越

表4 两种直流料在不同温度下的电气性能

Tab.4 Electrical properties of two kinds of insulation at different temperatures

项目	直流料A	直流料B	
体积电阻率/( $\Omega \cdot m$ )	30 $^{\circ}C$	$2.35 \times 10^{13}$	$2.22 \times 10^{13}$
	50 $^{\circ}C$	$1.19 \times 10^{13}$	$1.21 \times 10^{13}$
	70 $^{\circ}C$	$1.75 \times 10^{12}$	$1.35 \times 10^{12}$
	90 $^{\circ}C$	$5.01 \times 10^{11}$	$4.88 \times 10^{11}$
直流电气强度/(kV/mm)	30 $^{\circ}C$	401	366
	50 $^{\circ}C$	362	324
	70 $^{\circ}C$	317	296
	90 $^{\circ}C$	299	285

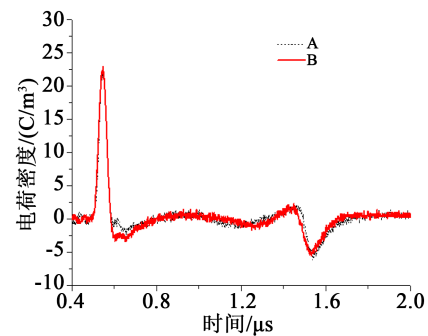


图9 两种直流料的空间电荷密度分布图

Fig.9 Space charge density distribution of two kinds of insulation material

多。计算得到高电场下(40 $^{\circ}C$ 、40 kV/mm)下直流料A的FEF为1.16,小于1.2,其空间电荷抑制效果优于直流料B(FEF为1.21)。

从电气性能测试结果可以看出,直流料A的电气性能比直流料B更好,造成电气性能差异的原因是直流料A采用了双螺杆挤出机制备的绝缘母料。

双螺杆挤出机的剪切强度高于密炼机,纳米粒子在聚合物基体能够充分分散,通过双螺杆挤出机制备绝缘母料的混炼效果更优,这一点从森下氏指数和粒径分布统计的定量分析结果可以看出,与直流料B相比,直流料A中纳米粒子的分布更均匀、粒径更小、分散更好,这些分散效果优异的纳米粒子可能会增加材料中的深陷阱数量<sup>[6]</sup>,从而起到良好的空间电荷抑制效果;此外,分散较差,甚至发生团聚的纳米粒子会增加材料中的缺陷,从而导致材料的直流耐压水平下降,再加上较差的空间电荷抑制效果,因此直流料B的直流电气强度较低。

### 3 结论

(1)通过TEM图像的定性分析难以判断纳米复合直流料中纳米粒子的分布和分散程度,采用Image J软件可以提取TEM图中纳米粒子的特征数据,从而能够定量分析纳米粒子的分散性能。

(2)与采用密炼机制备绝缘母料的直流料B相比,采用双螺杆挤出机制备绝缘母料的直流料A中纳米粒子分布更均匀,森下氏指数 $<1$ ,粒径较小,分散更好,同时直流料A的电气性能更优。

#### 参考文献:

- [1] 施健,司马文霞,杨庆,等. 柔性直流输电系统控制研究综述[J]. 高电压技术,2016,42(10):3025-3037.
- [2] 赵健康,赵鹏,陈铮铮,等. 高压直流电缆绝缘材料研究进展评述[J]. 高电压技术,2017,43(11):3490-3503.
- [3] WANG Y Y, WANG C, XIAO K. Investigation of the electrical properties of XLPE/SiC nanocomposites[J]. Polymer Testing, 2016,50:145-151.
- [4] WANG X, LÜ Z P, WU K, et al. Study of the factors that suppress space charge accumulation in LDPE nanocomposites[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2014, 21(4):1670-1679.
- [5] 王霞,王陈诚,朱有玉,等. 高压直流塑料电缆绝缘用纳米改性交联聚乙烯中的空间电荷特性[J]. 高电压技术,2015,41(3):1096-1103.
- [6] 陈铮铮,赵健康,欧阳本红,等. 直流电缆料工作温度和击穿特性的纳米改性研究[J]. 高电压技术,2015,41(4):1214-1227.
- [7] 朱智恩,杨黎明,李栋,等. 压力波法模型电缆空间电荷测试研究[J]. 绝缘材料,2016,49(1):62-65.
- [8] 李栋,朱智恩,杨黎明,等. PWP法柔性直流电缆空间电荷特性研究[J]. 绝缘材料,2017,50(5):35-38.
- [9] 王争东. 纳米SiO<sub>2</sub>/LDPE复合物制备工艺对材料介电性能的影响研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨理工大学,2015.
- [10] 聂鹏,王新鑫,高霁,等. 纳米复合材料分散相分散均匀性的分形表征[J]. 北京航空航天大学学报,2009,35(7):852-855.
- [11] 姜兆辉,付鹏,金剑,等. 基于TEM图像的炭黑在聚合物基体中分散性的定量表征[J]. 材料工程,2011(10):72-77.
- [12] 陈曦,吴锴,王霞,等. 纳米粒子改性聚乙烯直流电缆绝缘材料研究(I)[J]. 高电压技术,2012,38(10):2691-2697.
- [13] 曾浩,高凯,王传博,等. 绝缘母料加工温度对高压直流电缆绝缘料性能的影响研究[J]. 绝缘材料,2021,54(7):37-42.
- [14] NILSSON U H, BOSTRÖM J O. Influence of the semiconductive material on space charge build-up in extruded HVDC cables [C]//Conference Record of the IEEE International Symposium on Electrical Insulation. San Diego, USA:IEEE,2010.
- [15] 高凯,曾浩,朱智恩,等. 超导电炭黑复合半导体屏蔽材料对直流电缆绝缘材料空间电荷注入的影响[J]. 绝缘材料,2018,51(9):12-16.
- [16] 周淦,伍科,廖瑞金,等. 纳米碳化硅/低密度聚乙烯复合材料的空间电荷分布特性[J]. 高电压技术,2012,38(10):2669-2674.