

# 等离子体梯度氟化提升非均匀电场下 环氧树脂沿面闪络性能的研究

谢珂<sup>1</sup>, 卢森微<sup>1</sup>, 邵春<sup>1</sup>, 谢子豪<sup>2</sup>, 宋岩泽<sup>2</sup>, 闫纪源<sup>2</sup>, 谢军<sup>2</sup>

(1. 贵州电网有限责任公司安顺供电局, 贵州 安顺 561000;

2. 华北电力大学, 河北 保定 071000)

**摘要:**在高压直流电场下环氧树脂表面的微粒和缺陷会使局部电场发生畸变,形成非均匀电场,进而诱发沿面闪络。现有环氧树脂表面改性方案大多关注于处理的均匀程度,对非均匀电场下的耐压性能提升有限。本文针对非均匀电场开展仿真研究,结合电场特点进行针对性的梯度改性方案设计,将等离子体氟化改性技术与梯度绝缘理念相结合,在传统氟化改性的基础上实现了对环氧树脂的等离子体阶跃型梯度氟化改性。结果表明:等离子体阶跃型梯度氟化使环氧树脂的表面微观形貌、化学组分和电气性能均呈现出阶跃型梯度分布,既可以降低环氧树脂的表面场强最大值,又可以调控界面电荷动态行为,大幅提升环氧树脂的沿面闪络性能,提升效果优于等离子体均匀氟化。

**关键词:**等离子体改性;环氧树脂;表面特性;沿面闪络;梯度改性

中图分类号:TM215 DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2023.10.010

## Study on surface flashover performance of epoxy resin improved by plasma gradient fluorination under non-uniform electric fields

XIE Ke<sup>1</sup>, LU Senwei<sup>1</sup>, SHAO Chun<sup>1</sup>, XIE Zihao<sup>2</sup>, SONG Yanze<sup>2</sup>, YAN Jiyuan<sup>2</sup>, XIE Jun<sup>2</sup>

(1. Guizhou Power Grid Co., Ltd., Anshun Power Supply Bureau, Anshun 561000, China;

2. North China Electric Power University, Baoding 071000, China)

**Abstract:** Under high voltage DC electric field, the particles and defects on the surface of epoxy resin will distort the local electric field and form a non-uniform electric field, and that will induce surface flashover. Most of the existing epoxy resin surface modification schemes focus on the uniformity of treatment, which has limited improvement on the voltage resistance under non-uniform electric field. In this paper, a simulation study was carried out on non-uniform electric field, and the gradient modification scheme was designed according to the characteristics of the electric field. The plasma fluorination modification technology was combined with the concept of gradient insulation, and the plasma step gradient fluorination modification of epoxy resin was realized on the basis of traditional fluorination modification. The results show that the surface morphology, chemical composition, and electrical properties of epoxy resin exhibit a step gradient distribution after plasma step gradient fluorination. Moreover, plasma step gradient fluorination can not only reduce the maximum surface field strength of epoxy resin, but also regulate the dynamic behavior of interface charge, and greatly improve the surface flashover performance of epoxy resin, the improvement effect is better than that of plasma uniform fluorination.

**Key words:** plasma modification; epoxy resin; surface characteristics; surface flashover; gradient modification

## 0 引言

随着我国经济的快速发展,各行各业对电力的需求与日俱增,亟需高效廉价的电力输送方案<sup>[1-2]</sup>。高压直流输电适合远距离大容量输电,便于实现大范围资源优化配置,对于架空线路难以架设的区域,多采用气体绝缘输电线路(gas insulated trans-

mission line, GIL)实现直流高压输电<sup>[3]</sup>。环氧树脂具有优良的热学和力学性能以及良好的绝缘性能,因此常作为GIL绝缘子的原料<sup>[4]</sup>。

GIL中用于支撑高压导杆和接地外壳的环氧盆式绝缘子通常被认为处于稍不均匀电场中,这是由于盆式绝缘子表面的微粒和缺陷会使局部电场发生畸变,进而形成非均匀电场<sup>[5]</sup>。非均匀电场使环氧树脂表面不同位置承受的电场强度有所区别,但环氧树脂的常规改性方法强调改性效果的均匀性,

基金项目:贵州电网有限责任公司科技创新项目(GZKJXM 20210417)。

使得不同位置的绝缘需求难以匹配,因此对非均匀电场下绝缘材料沿面闪络性能的提升有限<sup>[6]</sup>。若能根据非均匀电场的特点设计出表面参数呈梯度分布的绝缘材料,则有望进一步提升绝缘材料在非均匀电场下的沿面闪络性能<sup>[7-8]</sup>。

国内外学者在梯度绝缘领域中通过各种方式使绝缘材料的电气参数在空间上呈梯度变化,从而调控各区域的场强分布。DU B X等<sup>[9]</sup>采用磁控溅射方法,控制BaTiO<sub>3</sub>涂层在绝缘子上不同位置的厚度,使绝缘子表面介电常数呈梯度分布,提升了绝缘子在交流电场下的沿面闪络性能。LI J等<sup>[10]</sup>实现了绝缘材料从高压电极到地电极5个区域的表面电导梯度分布,有效调控了表面电场分布。张冠军等<sup>[11]</sup>通过将高介电常数与低介电常数两种材料进行混合,成功制备出拥有两种梯度介电常数的树脂体系。LI N等<sup>[12]</sup>采用叠层法制备出介电常数在空间中呈梯度分布的绝缘子,其在交流电压和雷电冲击电压下具有更好的沿面闪络性能。K KATO等<sup>[13]</sup>通过离心法制备了介电常数呈梯度分布的绝缘子,通过仿真发现梯度绝缘子可以有效降低最大场强,并通过试验证明了梯度绝缘子的击穿电压更高。Y MIYAJI等<sup>[14]</sup>利用浸渍涂覆法构造出介电常数呈梯度分布的绝缘子,有效降低了交流电场下的最大场强。基于上述研究,结合表面改性技术,有望通过梯度化的表面改性手段,实现材料表面电气参数的梯度分布。

氟元素在所有元素中具有最强的电负性,含氟基团对游离电子的吸附性极强,等离子体改性技术能够安全高效地实现氟元素的接枝,因此诸多学者运用该技术将含氟基团引入到绝缘材料的表面上<sup>[15-18]</sup>。但目前关于等离子体氟化改性的研究大多关注材料表面处理的均匀程度<sup>[19]</sup>,而均匀改性的材料难以与非均匀电场下的场强分布匹配。综上,将等离子体氟化改性技术与梯度绝缘理念相结合,可以安全高效地调控环氧树脂不同位置的电气参数,使绝缘子表面电气参数呈梯度分布,从而提升环氧树脂在非均匀电场下的沿面闪络性能。

本文针对非均匀电场开展仿真研究,结合电场特点进行针对性的梯度改性方案设计,将等离子体氟化改性技术与梯度绝缘理念相结合,在传统氟化改性的基础上进行等离子体阶跃型梯度氟化改性。通过实验测量氟化前后环氧树脂材料的物理形貌、化学特性及电气性能。

## 1 实验

### 1.1 仿真建模与参数设置

#### 1.1.1 仿真建模

使用针-针电极在外加直流高压下产生非均匀

电场,仿真建模时设置的各项参数尽量与实验条件相同。利用仿真软件构建了简化的几何模型,如图1所示。采用静电场模型计算电场分布,满足式(1)~(3)所示关系。

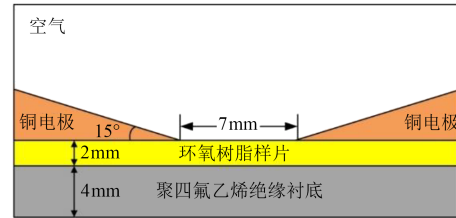


图1 非均匀电场下的环氧树脂几何模型

Fig.1 Geometric model of epoxy resin under non-uniform electric field

$$\nabla \cdot \varepsilon \mathbf{E} = \rho \quad (1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{J} = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (2)$$

$$\rho = e(n_+ - n_-) \quad (3)$$

式(1)~(3)中: $\varepsilon$ 为绝缘材料的介电常数; $\mathbf{E}$ 为电场强度; $\rho$ 为空间电荷密度; $\mathbf{J}$ 为传导电流密度; $t$ 为时间; $e$ 为元电荷量; $n_+$ 和 $n_-$ 分别为正、负离子浓度。

根据电流的连续性,气-固界面电荷密度可表示为式(4)<sup>[20]</sup>。

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{J}_v - \mathbf{n} \cdot \mathbf{J}_g - \nabla \cdot (\gamma_s \cdot \mathbf{E}_\tau) \quad (4)$$

式(4)中: $\rho_s$ 为气-固界面电荷密度; $\mathbf{n}$ 为气-固界面单位法向矢量; $\mathbf{J}_v$ 为固体侧电流密度; $\mathbf{J}_g$ 为气体侧电流密度; $\gamma_s$ 为绝缘材料的表面电导率; $\mathbf{E}_\tau$ 为气-固界面电场的切向分量。

式(4)考虑了固体侧传导、气体侧传导和表面传导3种途径对表面电荷积聚过程的影响<sup>[21]</sup>。对于固体侧传导,忽略环境温度对材料的影响,即材料的体积电导率为常数,则固体侧电流密度满足式(5)。

$$\mathbf{J}_v = \gamma_v \cdot \mathbf{E} \quad (5)$$

式(5)中: $\gamma_v$ 为体积电导率。

对于电荷在气体中的运动特性,本文采用稀物质场传递模型模拟电荷的产生、扩散和复合。根据文献[22],电荷运动方程满足式(6)~(7)。

$$\frac{\partial n_+}{\partial t} = n_{ip} - k_r n_+ n_- - \nabla \cdot (n_+ b_+ \cdot \mathbf{E}) + D_+ \cdot \nabla^2 n_+ \quad (6)$$

$$\frac{\partial n_-}{\partial t} = n_{ip} - k_r n_+ n_- + \nabla \cdot (n_- b_- \cdot \mathbf{E}) + D_- \cdot \nabla^2 n_- \quad (7)$$

式(6)~(7)中: $n_{ip}$ 为正、负离子的产生率; $k_r$ 为正、负离子的复合系数; $b_+$ 和 $b_-$ 分别为正、负离子的迁移率; $D_+$ 和 $D_-$ 分别为正、负离子的扩散系数。

气体侧电流密度 $\mathbf{J}_g$ 满足式(8)。

$$J_g = eE \cdot (n_+ b_+ + n_- b_-) - e \cdot \nabla (D_+ n_+ - D_- n_-) \quad (8)$$

1.1.2 参数设置

环氧树脂的相对介电常数为4.95;  $n_{ip}$ 为  $10 \text{ cm}^{-3}$ ;  $k_i$ 为  $2.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $n_+$ 和  $n_-$ 都为  $3.5 \times 10^{-21} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ;  $b_+$ 和  $b_-$ 分别为  $1.36 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和  $1.87 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $D_+$ 和  $D_-$ 分别为  $0.034 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 和  $0.047 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

1.2 等离子体氟化改性

本文所用的环氧树脂样片均为本课题组自制。以双酚A型环氧树脂(E-51)为基体,以甲基四氢邻苯二甲酸酐(MTHPA)为固化剂,以2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(DMP30)为促进剂,以粒径为  $100 \mu\text{m}$ 的氧化铝为填料,并且基体、固化剂、促进剂、填料的质量比为100:80:1:300。基体、固化剂和促进剂由上海树脂厂有限公司生产,填料由上海超威纳米科技有限公司生产。

通过等离子体介质阻挡放电(dielectric barrier discharge, DBD)改性平台实现环氧树脂的等离子体均匀改性和阶跃型梯度改性,如图2所示。

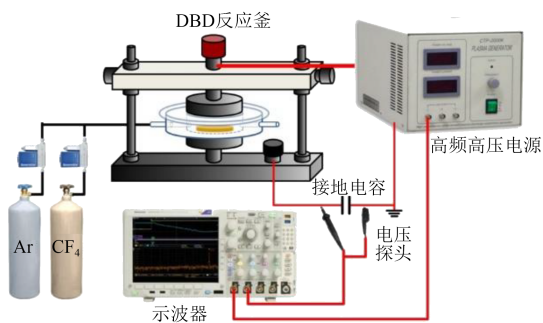


图2 等离子体介质阻挡放电改性平台示意图

Fig.2 Schematic diagram of plasma dielectric barrier discharge modified platform

等离子体均匀氟化方法的改性步骤如下:首先取清洗烘干后的环氧树脂样片置于玻璃反应釜中,盖上石英玻璃片并调节放电电极使两个平板电极分别紧贴石英玻璃片上侧和玻璃反应釜下侧,然后设置Ar气体的流速为5 L/min,设置CF<sub>4</sub>的流速为0.5 L/min,并设置电源电压为5 kV,电源频率为53 kHz,并记录处理时间。将氟化1、2、3、4、5 min的环氧树脂样片分别命名为F1、F2、F3、F4、F5。

采用等离子体阶跃型梯度氟化方法改性时,先对样片表面进行区域划分,如图3所示。等离子体阶跃型梯度氟化改性步骤如下:首先将清洁干燥的环氧树脂样片放入遮挡装置中,遮住高场强区并露出中间低场强区,然后打开Ar和CF<sub>4</sub>气阀,用质量流量计设置Ar的流速为5 L/min,CF<sub>4</sub>的流速为0.5 L/min,调节电源电压为5 kV,频率为53 kHz,对

低场强区进行等离子体氟化并计时。处理完成后冷却一段时间,调整遮挡装置遮住中间低场强区并露出两侧高场强区,进行等离子体氟化处理并计时。将等离子体阶跃型梯度氟化的样片命名为Fx-y-x,其中x为高场强区氟化时间,y为低场强区氟化时间,如高场强区等离子体氟化3 min、低场强区等离子体氟化5 min,则样片命名为F3-5-3。

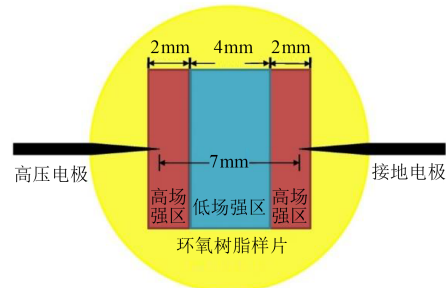


图3 等离子体阶跃型梯度氟化样片表面划分示意图

Fig.3 Surface division diagram of plasma step gradient fluorination sample

1.3 样片表面特性测试方法

通过扫描电子显微镜(sigma300型, Zeiss公司)观察样片表面微观形貌;用表面轮廓仪(ContourGT-K C1100型, Bruker公司)测量表面粗糙度;通过X射线光电子能谱分析仪(Escalab250Xi型, 赛默飞世尔科技公司)获得样片的表面元素成分和相对含量;通过高阻计(SM7110型, Hioki公司)测量样片的表面电导率。

环氧树脂沿面闪络测试平台和界面电荷聚散测试平台由课题组自主搭建,如图4和图5所示。控制实验环境温度为25℃,相对湿度为30%。以0.1 kV/s的速率匀速升压,样片发生沿面闪络时立即断电,通过示波器和高压探头捕捉并记录闪络电压的波形和幅值。每种样片进行10次闪络实验,取平均值作为该样片的闪络电压值。

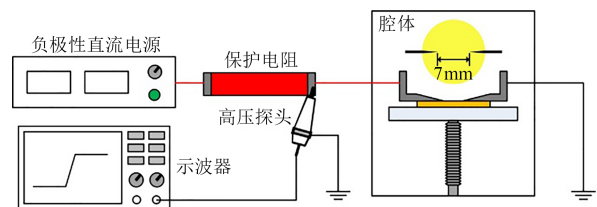


图4 环氧树脂沿面闪络测试平台示意图

Fig.4 Epoxy resin surface flashover test platform

界面电荷聚散测试平台可测试样片的表面电位衰减速率和表面电位分布。对于表面电位衰减速率测试,首先将样片放置在可升降的接地平台上,上表面与电晕充电针间距为7 mm,然后将电晕

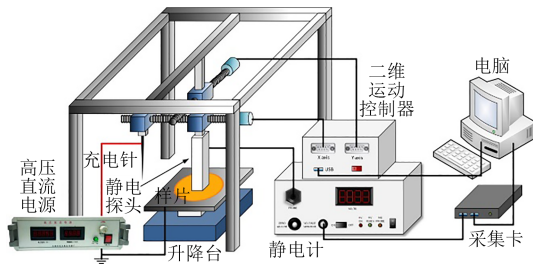


图5 环氧树脂界面电荷聚散测试平台示意图

Fig.5 Schematic diagram of epoxy resin interface charge dispersion test platform

充电针尖调整到待测点位正上方,并设置充电电压为 $-7\text{ kV}$ ,持续时间为 $1\text{ min}$ 。充电完成后通过二维运动装置将静电探头移至充电点位上方 $2\text{ mm}$ 处,使用静电计与采集卡记录 $30\text{ min}$ 的表面电位衰减数据。对于表面电位分布测试,首先采用针-针电极进行加压充电,充电电压为 $-7\text{ kV}$ ,持续 $3\text{ min}$ ,然后通过二维运动控制装置使静电探头进行折返式运动,扫描范围覆盖全部样片,最后通过数据处理得到样片的表面电位分布情况。

## 2 仿真与实验结果

### 2.1 不同电导率分布仿真结果

首先研究环氧树脂表面电导率呈均匀分布时的场强分布情况,分别设置环氧树脂表面电导率为 $10^{-18}$ 、 $10^{-17}$ 、 $10^{-16}$ 、 $10^{-15}$ 、 $10^{-14}\text{ S/m}$ ,得到的场强分布如图6所示,相对位置是指当前位置与左侧针尖处的距离。

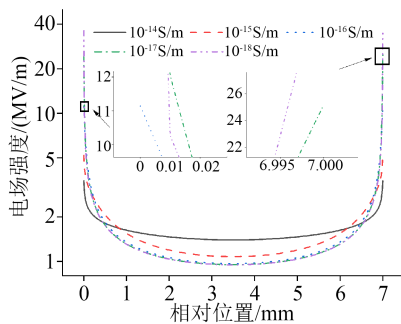


图6 不同表面电导率时的环氧树脂电场分布

Fig.6 Electric field distribution of epoxy resin with different surface conductivity

从图6可以看出,针-针电极产生的非均匀电场场强为对称分布,近似呈现出阶跃型梯度分布。以环氧树脂表面电导率为 $10^{-18}\text{ S/m}$ 的场强分布为例,场强最大值出现在两个针电极的针尖处,该位置为气体、固体、电极的三结合点,最大值为 $36.11\text{ MV/m}$ 。然而,在距离三结合点稍远处的场强会发生骤降,在距离三结合点 $1\text{ mm}$ 处的场强仅为 $1.31\text{ MV/m}$ ,与

最大场强相差27倍,而场强最小值出现在 $3.5\text{ mm}$ 处,为 $0.95\text{ MV/m}$ ,相比 $1\text{ mm}$ 处的场强仅相差1.4倍。因此非均匀电场的场强可近似看成阶跃型梯度分布。

将表面电导率设置成与非均匀电场相似的阶跃型梯度分布,有望优化场强分布。由于场强为对称分布,将两个高场强区设置成同一表面电导率,低场强区设置为另一个表面电导率,使环氧树脂的整体表面电导率呈现出阶跃型的梯度分布。考虑到仿真对后续实验的指导作用以及等离子体改性的精度,设置低场强区宽度为 $4\text{ mm}$ ,每个高场强区宽度为 $1.5\text{ mm}$ 。 $k_h$ 表示高场强区的表面电导率, $k_l$ 为低场强区的表面电导率,高场强区的表面电导率和低场强区的表面电导率分别设置为 $10^{-18}$ 、 $10^{-17}$ 、 $10^{-16}$ 、 $10^{-15}$ 、 $10^{-14}\text{ S/m}$ ,选取3种电场分布如图7所示。从图7可以看出,当表面电导率呈阶跃型梯度分布时,与均匀表面电导率分布不同,在高低场强交界处出现了电场畸变,畸变程度与高低场强的表面电导率差值有关,且最大场强也有一定程度的变化。

环氧树脂的沿面闪络性能与最大场强密切相关<sup>[23]</sup>,因此本文提取所有电场的最大场强并统一比较,结果如图8所示。从图8可以看出,最大场强随高场强区表面电导率的增大而逐渐减小。当高场强区表面电导率一定时,低场强区的表面电导率越大,对应的最大场强越小,但降幅极小。如 $k_h=1\times 10^{-17}\text{ S/m}$ 、 $k_l=1\times 10^{-18}\text{ S/m}$ 时对应的最大场强为 $25.12\text{ MV/m}$ , $k_h=1\times 10^{-17}\text{ S/m}$ 、 $k_l=1\times 10^{-14}\text{ S/m}$ 时对应的最大场强为 $24.90\text{ MV/m}$ ,与前者相比仅下降了 $0.9\%$ 。而同样令 $k_l=1\times 10^{-18}\text{ S/m}$ ,调整 $k_h=1\times 10^{-14}\text{ S/m}$ 时,最大场强骤降至 $4.01\text{ MV/m}$ ,下降了 $84\%$ 。综上可知,提高环氧树脂高场强区的表面电导率是降低环氧树脂在非均匀电场下最大场强、优化场强分布的有效方法,这可以有效抑制场强畸变造成的绝缘失效,而低场强区的表面电导率对最大场强影响不大。

### 2.2 表面微观形貌测试结果

未处理样片、等离子体均匀氟化样片(F3)以及等离子体阶跃型梯度氟化样片(F3-5-3)的SEM图如图9所示。

从图9可以看出,未处理的环氧树脂样片表面有少量颗粒分布,但样片整体较为平坦。经等离子体均匀氟化处理后表面存在大量的凸起和凹陷,样片整体非常粗糙,说明等离子体氟化可以刻蚀环氧树脂表面。等离子体阶跃型梯度氟化后(F3-5-3)样片高场强区的表面粗糙程度要低于低场强区,表面

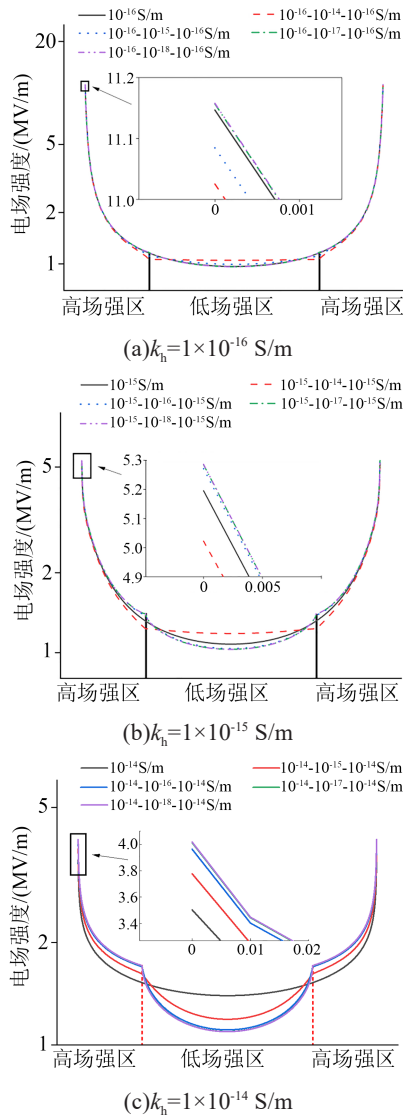


图7 表面电导率呈阶跃型梯度分布时的电场分布  
Fig.7 Electric field distribution when surface conductivity is a step gradient distribution

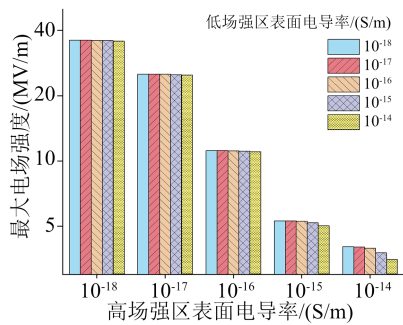


图8 不同表面电导率分布下的最大场强对比  
Fig.8 Comparison of maximum field intensity under different surface conductivity distribution

形貌呈现出了阶跃型的梯度分布,这是由于高场强区等离子体氟化时间更短,刻蚀程度较低。而在高、低场强区之间存在着较窄的过渡区,宽度较小,本文认为该区域不会对环氧树脂的电气性能造成

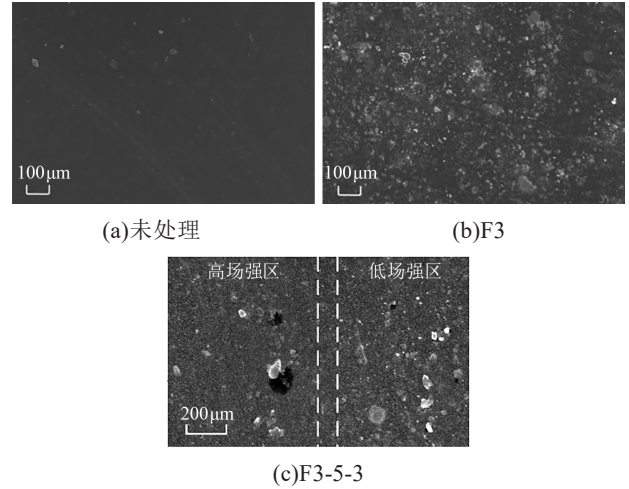


图9 等离子体氟化前后环氧树脂表面 SEM 图  
Fig.9 SEM images of epoxy resin surface before and after plasma fluorination

影响。

对于等离子体均匀氟化,不同处理时间样片的表面粗糙度( $R_a$ )如图 10 所示。从图 10 可以看出,未处理环氧树脂的  $R_a$  为 426 nm,而等离子体均匀氟化后表面粗糙度随氟化时间呈单调递增的趋势,最高为 F5 的 1 055 nm。说明等离子体氟化可以刻蚀环氧树脂的表面使其更加粗糙。对于等离子体阶跃型梯度氟化,由于处理方法一致,只要对不同区域采用不同氟化时间,就会使样片表面粗糙度值呈现出阶跃型的梯度分布。

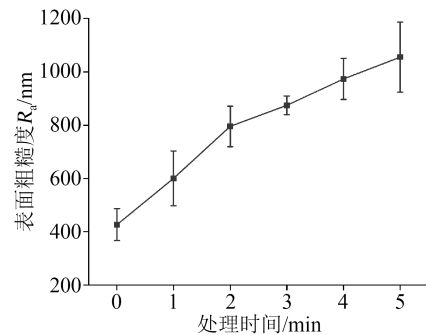


图 10 不同氟化时间下环氧树脂表面粗糙度变化  
Fig.10 Variation of surface roughness of epoxy resin under different fluorination time

### 2.3 表面化学组分测试结果

等离子体均匀氟化前后环氧树脂表面的 XPS 谱图如图 11 所示。从图 11 可以看出,相比于未处理的环氧树脂样片,等离子体氟化后样片的 C1s 峰、O1s 峰和 F1s 峰发生明显变化,尤其是 F1s 峰明显升高。计算出主要元素的相对含量如表 1 所示。从表 1 可以看出,未处理的环氧树脂样片以 C 元素为主,含有部分 O 元素,这是因为环氧树脂样片为碳

链交联形成的三维网络结构,并且填充了大量的微米氧化铝。氟化后的环氧树脂样片表面F元素含量明显上升,并且F元素含量随处理时间的增加不断提高,最高可达到24.31%,说明等离子体氟化可以提高环氧树脂表面F元素的含量,并且处理效果随处理时间呈单调递增。

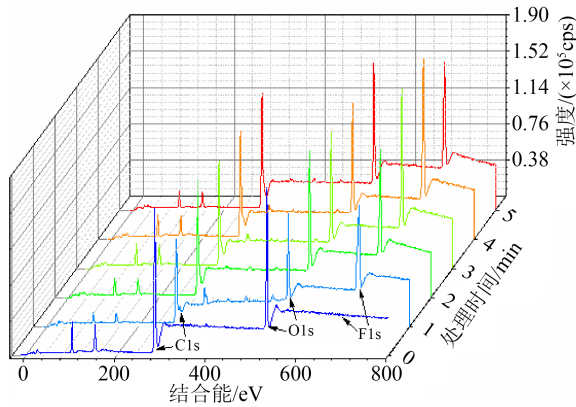


图11 不同氟化时间下环氧树脂的XPS谱图  
Fig.11 XPS spectra of epoxy resin under different fluorination time

表1 等离子体氟化前后主要元素的相对含量

Tab.1 Relative content of major elements before and after plasma fluorination

氟化时间/min	C	O	F
0	70.28	29.60	0.12
1	60.33	26.58	13.09
2	57.89	26.17	15.94
3	57.69	26.29	16.02
4	51.82	26.24	21.93
5	54.43	21.26	24.31

对等离子体阶跃型梯度氟化样片(以F3-5-3为例)高低场强区域分别进行了化学组分的测试,其XPS谱图如图12所示。

从图12可以看出,在样片的高场强区、低场强

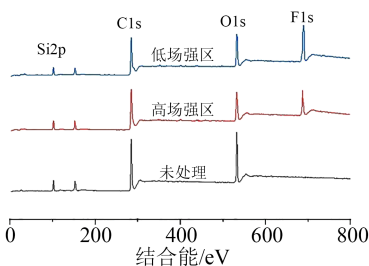


图12 等离子体阶跃型梯度氟化后环氧树脂的XPS谱图  
Fig.12 XPS spectra of epoxy resin after plasma step gradient fluorination

区和未处理区域均发现了C1s、O1s和Si2p特征峰,经氟化后的高低场强区出现了F1s峰,说明高、低场强区域成功实现了氟化处理。而高、低场强区F1s峰面积又有所区别,这是因为等离子体氟化时间不同,氟化5 min的低场强区含氟量要高于氟化3 min的高场强区,这与等离子体均匀氟化的结果大体相同,同时说明该样片的化学组分已经呈现出了阶跃型的梯度分布。

## 2.4 表面电气性能测试结果

### 2.4.1 表面电导率

等离子体均匀氟化前后环氧树脂的表面电导率测试结果如图13所示。从图13可以看出,未处理的环氧树脂样片表面电导率为 $3.11 \times 10^{-18}$  S/m,而经等离子体氟化后的样片表面电导率显著提升,并且提升效果与处理时间呈正相关,F5样片最高的表面电导率为 $6.89 \times 10^{-16}$  S/m,即等离子体氟化可使环氧树脂的表面电导率在 $10^{-18} \sim 10^{-16}$  S/m进行调控,这一范围在前文仿真设定的表面电导率变化范围之内。

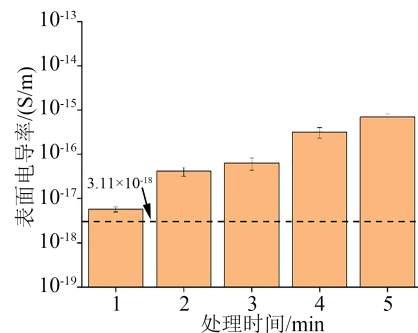


图13 等离子体氟化前后环氧树脂的表面电导率

Fig.13 Surface conductivity of epoxy resin before and after plasma fluorination

### 2.4.2 沿面闪络电压

所有样片的沿面闪络电压测试结果如图14所示。从图14可以看出,经等离子体氟化处理后,样片的沿面闪络电压均高于未处理的环氧树脂沿面闪络电压(9.45 kV)。

当高场强区处理时间相同时,随着低场强区处理时间的增加,氟化后环氧树脂的沿面闪络电压先升高后降低,且低场强区处理时间越接近3 min,样片的沿面闪络电压越高,在处理时间为3 min时,沿面闪络电压达到最高。当低场强区处理时间相同时,随着高场强区处理时间的增加,样片的沿面闪络电压升高,且在高场强区处理时间为5 min时沿面闪络电压达到最高。

综合以上分析可知,高场强区处理时间越接近

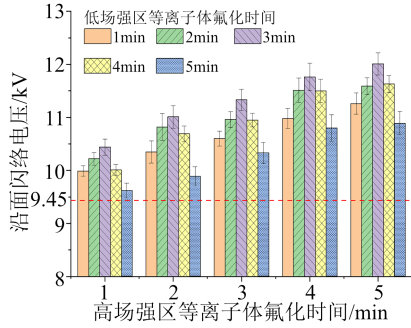


图14 所有环氧树脂的沿面闪络电压

Fig.14 Flashover voltage of all epoxy resins

5 min、低场强区处理时间越接近3 min的等离子体阶跃型梯度氟化样片,其沿面闪络电压提升得越多,因此在所有样片中,F5-3-5样片的沿面闪络电压最高,达到了12.01 kV,与未处理样片的闪络电压相比提高了27.1%。

2.4.3 表面电位衰减及分布测试结果

本文运用等温表面电位衰减法(isothermal surface potential decay, ISPD)测量电荷随着时间的变化探究材料内部的电荷输运特性及陷阱分布。陷阱能级  $E_T$  与陷阱能级密度  $Q_s$  的表达式如式(9)~(10)所示<sup>[24]</sup>。

$$E_T = k_B T \ln(vt) \tag{9}$$

$$Q_s = t \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{eL} \cdot \frac{d\phi_s(t)}{dt} \tag{10}$$

式(9)~(10)中: $k_B$ 为玻尔兹曼常数; $T$ 为绝对温度,为299 K; $v$ 为电子尝试逃逸频率,其值为 $4.17 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ; $e$ 为元电荷量; $L$ 为样片厚度; $\epsilon_0$ 为真空介电常数; $\epsilon_r$ 为样片的相对介电常数。

表面电位衰减曲线满足双指数函数分布,可表示为式(11)。

$$\phi_s(t) = Ae^{-\frac{t}{m}} + Be^{-\frac{t}{n}} \tag{11}$$

式(11)中: $\phi_s(t)$ 为表面电位; $A$ 、 $B$ 、 $m$ 、 $n$ 均为拟合系数。

本文测量了等离子体均匀氟化样片在0~30 min的归一化表面电位衰减情况,以及根据ISPD理论得到的陷阱分布情况,分别如图15和图16所示。

从图15可以看出,采用等离子体氟化可以加速环氧树脂表面电位的衰减,衰减速率与氟化时间正相关。从图16可以看出,F1~F5的陷阱能级密度峰值对应的陷阱能级深度分别为1.105 25、1.086 24、1.079 94、1.071 62、1.058 01、1.055 10 eV。随着氟化时间的增加,等离子体氟化后样片的陷阱能级深度逐渐减小,说明等离子体氟化可以一定程度浅化环氧树脂表面陷阱能级深度。因此,等离子

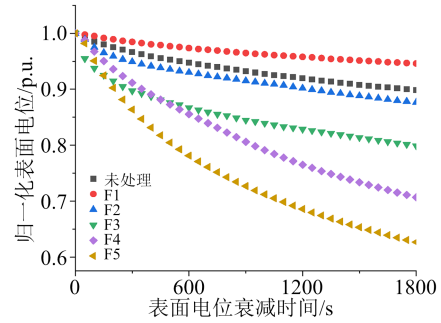


图15 等离子体氟化前后环氧树脂的表面电位衰减曲线

Fig.15 Surface potential decay curves of epoxy resin before and after plasma fluorination

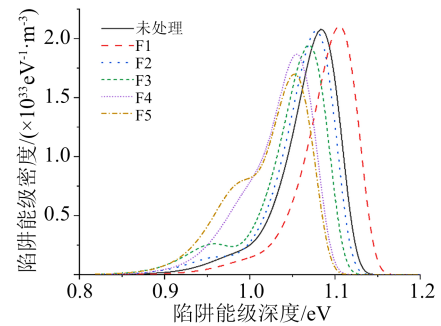


图16 等离子体氟化前后环氧树脂的陷阱能级分布曲线

Fig.16 Trap energy level distribution curves of epoxy resin before and after plasma fluorination

体阶跃型梯度氟化可使环氧树脂的表面电位衰减速率呈现出阶跃型梯度分布。

未处理和等离子体阶跃型梯度氟化样片的表面电位分布情况如图17所示。从图17(a)的x-y平面图可以看出,未处理的环氧树脂样片经针-针电极充电后,扫描区域中出现了两处明显不同,分别是扫描区域中心偏左的低谷区和扫描区域中心偏右的高峰区,这两处区域的中心恰好为针-针电极的针尖处。从图17(b)的x-z平面图可以发现,低谷区的表面电位要明显低于样片平均表面电位值,并且表面电位最低值出现在负极性针电极的针尖处,达到了-960 V。同样高峰区的表面电位要高于样片平均表面电位值,表面电位最高值同样出现在接地针电极的针尖处,约为525 V。此外,其他扫描区域的表面电位值整体较低,其绝对值一般小于200 V,即未处理的环氧树脂样片表面在针-针电极的充电下出现了两处界面电荷积聚点位,分别出现在两个电极的针尖附近。

观察等离子体阶跃型梯度氟化后环氧树脂表面电位分布情况,发现图17(c)的x-y平面中表面电位的整体分布与未处理的环氧树脂大体相同,同样在两个针尖附近出现了表面电位的高峰区和低谷区,但高峰低谷区的面积要稍大于未处理样片,从

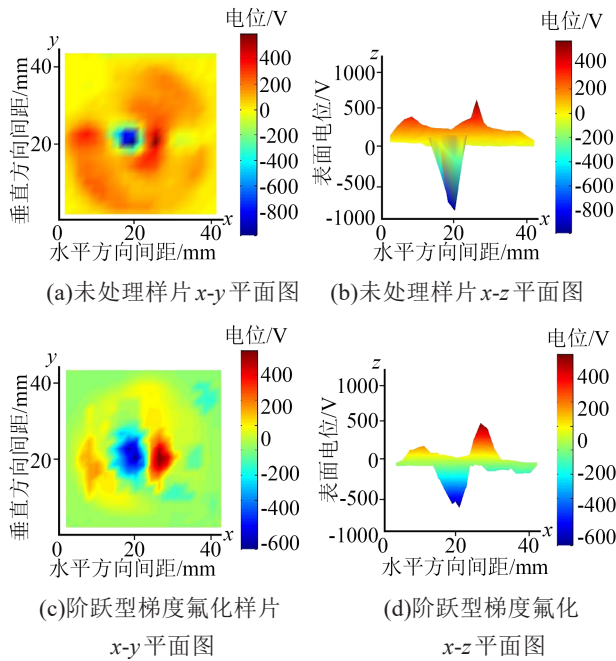


图17 等离子体阶跃型梯度氟化前后环氧树脂的表面电位分布

Fig.17 Surface potential distribution of epoxy resin before and after plasma step gradient fluorination

图17(d)的 $x-z$ 平面图中发现低谷区的表面电位值要小于未处理样片,仅为 $-530\text{ V}$ ,并且谷底附近相对平坦,而高峰区表面电位最大值虽然与未处理环氧树脂相近,但峰顶附近同样比未处理样片平坦,说明等离子体阶跃型梯度氟化后环氧树脂的表面电荷积聚量减少,并且界面电荷的分布相比未处理样片更加分散。

### 3 分析与讨论

本文将未处理、等离子体均匀氟化和等离子体阶跃型梯度氟化的环氧树脂电气性能进行综合比较,找出改性前后电气性能的变化规律,总结并进一步完善环氧树脂沿面闪络性能的提升机理。

首先,等离子体氟化可以提高环氧树脂的表面电导率。通过仿真结果可知,提升环氧树脂整体的表面电导率可有效降低非均匀电场的最大场强,而最大场强一定程度上决定了环氧树脂表面发生放电的概率,最大场强越大越容易引发沿面闪络<sup>[25]</sup>,因此提升环氧树脂整体表面电导率可有效提高沿面闪络电压。从图6~7可以看出,表面电导率呈阶跃型梯度分布时同样可以降低最大场强,降幅低于均匀处理的效果。但实验表明,沿面闪络电压最高的样片为等离子体阶跃型梯度氟化后的环氧树脂,这一结果说明,提升环氧树脂表面电导率,进而降低最大场强只是提升环氧树脂沿面闪络性能的原因

之一。

其次,等离子体氟化可以提高环氧树脂的界面电荷消散速率,并且提升效果随处理时间的延长而逐渐变强。界面电荷的大量积聚严重畸变外部场强,促使环氧树脂表面发生放电进而引发沿面闪络,因此提升环氧树脂界面电荷消散速率可有效提高沿面闪络电压。但实验表明,等离子体氟化 $5\text{ min}$ 的环氧树脂界面电荷消散速率最快,但其沿面闪络电压却小于等离子体氟化 $4\text{ min}$ 的样片,并且所有样片中沿面闪络电压最高的是高场强区等离子体氟化 $5\text{ min}$ 、低场强区氟化 $3\text{ min}$ 的样片,说明提高高场强区的界面电荷消散速率可以提高电气性能,但低场强区的界面电荷消散过快反而会使沿面闪络性能下降,即不同区域对界面电荷消散速率的需求不同,只有同时满足各区域的需求才能提高环氧树脂在非均匀电场下的沿面闪络性能。

最后,通过环氧树脂界面电荷分布情况可知,界面电荷往往大量积聚在高场强区附近,这些电荷会进一步提升该区域的场强,使环氧树脂在非均匀电场下的沿面闪络性能进一步下降。而等离子体阶跃型梯度氟化可以通过提高高场强区的界面电荷消散速率来抑制该区域界面电荷的大量积聚,进而提升环氧树脂的沿面闪络性能。

总结以上内容,发现提升非均匀电场下环氧树脂的沿面闪络性能需要满足3点条件:一是通过提升表面电导率来降低最大场强;二是通过提升高场强区界面电荷消散速率来降低最大电荷积聚量;三是通过适当加快低场强区界面电荷消散速率来调控电极间电荷的迁移。采用等离子体均匀氟化方法虽然可以降低最大场强和提升界面电荷消散速率,却忽视了界面电荷在不同区域的消散需求,因此对沿面闪络性能的提升有限。而等离子体阶跃型梯度氟化既可以通过构造阶跃型梯度分布的表面电导率来有效降低最大场强,又可以通过改变处理时间调控界面电荷消散速率,使高场强区的界面电荷积聚情况得到有效抑制的同时,防止电荷在电极间快速迁移,使非均匀电场下环氧树脂的沿面闪络性能得到最大程度地提升。

### 4 结论

本文通过仿真方法研究了针-针电极产生的非均匀电场的场强特性,制定出了等离子体的阶跃型梯度氟化策略。通过等离子体介质阻挡放电平台实现了环氧树脂的均匀氟化和阶跃型梯度氟化,并对改性前后的性能进行综合对比,最后分析了等离

子体阶跃型梯度氟化能大幅提升环氧树脂沿面闪络性能的机理。主要结论如下:

(1)均匀提升环氧树脂的表面电导率可有效降低非均匀电场的最大场强,但会影响环氧树脂的其他电气性能,导致沿面闪络性能下降。

(2)等离子体阶跃型梯度氟化可以调控表面电导率和界面电荷消散速率的空间分布,降低非均匀电场的最大场强,且能抑制高场强区的电荷积聚,提升沿面闪络性能,效果优于均匀氟化。

(3)提升非均匀电场下环氧树脂沿面闪络性能需要满足3个条件:一是通过调控表面电导率的空间分布来降低最大场强,二是通过加快高场强区的界面电荷消散速率来疏散三结合点处的电荷,三是控制低场强区的界面电荷消散速率来限制贯穿性导电通道的形成。

### 参考文献:

- [1] 汤广福,庞辉,贺之渊.先进交直流输电技术在中国的发展与应用[J].中国电机工程学报,2016,36(7):1760-1771.
- [2] 高克利,颜湘莲,刘焱,等.环保气体绝缘管道技术研究进展[J].电工技术学报,2020,35(1):3-20.
- [3] 范建斌,李鹏,李金忠,等.±800kV特高压直流GIL关键技术研究[J].中国电机工程学报,2008,28(13):1-7.
- [4] 张天栋,石壮壮,吴加雪,等.填充型高导热环氧树脂复合材料的研究进展[J].绝缘材料,2022,55(3):10-22.
- [5] 胡正勇,张辉,林启明.极不均匀电场中 $CF_3I-CO_2$ 混合气体雷电冲击绝缘特性的研究[J].绝缘材料,2019,52(5):40-44.
- [6] 张冠军,李文栋,刘哲,等.介电功能梯度材料在电气绝缘领域的研究进展[J].中国电机工程学报,2017,37(14):4232-4245.
- [7] 李进,王泽华,陈允,等.高压气体绝缘输电设备用功能梯度材料研究进展[J].高电压技术,2020,46(7):2471-2477.
- [8] LI C Y, LIN C J, HU J, et al. Novel HVDC spacers by adaptively controlling surface charges - Part I: Charge transport and control strategy[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation,2018,25(4):1238-1247.
- [9] DU B X, WANG Z H, LI J, et al. Surface FGM insulator based on  $BaTiO_3$  magnetron sputtering for electric field grading of AC gas insulated power apparatus[J]. IEEE Access,2019,7:62681-62688.
- [10] LI J, LIANG H C, DU B X, et al. Surface functional graded spacer for compact HVDC gaseous insulated system[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation,2019,26(2):664-667.
- [11] 张冠军,李文栋,杨庆浩,等.基于3D打印的介电常数梯度绝缘子制造装置及方法:CN201510341671.9[P].2015-09-16.
- [12] LI N, TIAN J H, DENG W, et al. Application of functionally graded materials for solid insulator: Fabrication, optimization design, and surface flashover of prototype samples[J]. Advances in Energy Science and Technology,2013,291-294:2308-2312.
- [13] KATO K, KURIMOTO M, SHUMIYA H, et al. Application of functionally graded material for solid insulator in gaseous insulation system[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation,2006,13(2):362-372.
- [14] MIYAJI Y, KOJIMA H, KATO K, et al. Fabrication and evaluation of permittivity graded materials with  $SrTiO_3$  particles and localized conductive layer[C]//2016 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. Toronto, Canada: IEEE,2016.
- [15] 闫海鸥,吴星.等离子体表面氟化处理环氧树脂及其沿面闪络特性研究[J].绝缘材料,2021,54(12):52-57.
- [16] 詹振宇,阮浩鸥,律方成,等.等离子体氟化改性环氧树脂及其在 $C_4F_7N/CO_2$ 混合气体中电气性能研究[J].电工技术学报,2020,35(8):1787-1798.
- [17] CHEN S L, WANG S, WANG Y B, et al. Surface modification of epoxy resin using  $He/CF_4$  atmospheric pressure plasma jet for flashover withstanding characteristics improvement in vacuum [J]. Applied Surface Science,2017,414:107-113.
- [18] YIM J H, RODRIGUEZ-SANTIAGO V, WILLIAMS A A, et al. Atmospheric pressure plasma enhanced chemical vapor deposition of hydrophobic coatings using fluorine-based liquid precursors[J]. Surface and Coatings Technology,2013,234:21-32.
- [19] LI C Y, SHAHSAVARIAN T, BAFERANI M A, et al. High temperature insulation materials for DC cable insulation - Part III: Degradation and surface breakdown[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation,2021,28(1):240-247.
- [20] 廉洪亮.等离子体梯度处理及其对环氧树脂表面电气性能影响研究[D].保定:华北电力大学,2021.
- [21] 蔺占芳,王柯.直流电场下盆式绝缘子体积电导率对其表面电荷积聚特性的影响[J].绝缘材料,2021,54(3):54-59.
- [22] STRAUMANN U, SCHULLER M, FRANCK C M. Theoretical investigation of HVDC disc spacer charging in  $SF_6$  gas insulated systems[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation,2012,19(6):2196-2205.
- [23] 刘琳,李晓昂,张乔根,等.沿面电场对GIS绝缘子闪络电压的影响[J].高电压技术,2020,46(8):2906-2913.
- [24] 刘孟佳,周福升,陈铮铮,等.采用等温表面电位衰减法表征LDPE与HDPE内陷阱的分布特性[J].中国电机工程学报,2016,36(1):285-291.
- [25] 沈浩,刘辉,马新明,等.等腰三角形界面缺陷对复合绝缘子电场分布的影响[J].绝缘材料,2022,55(8):90-96.

收稿日期:2022-11-19;修回日期:2023-01-03。

作者简介:谢珂(1989-),男(汉族),贵州安顺人,高级工程师,主要从事高电压绝缘技术的研究。