

ZnO形貌及粒径对EP复合材料表面电荷传输及沿面闪络性能的影响

尹国华¹, 段祺君¹, 邵帅², 夏国巍¹, 李经纬¹, 钟昱尧¹, 谢庆¹

(1. 华北电力大学 新能源电力系统国家重点实验室, 河北 保定 071003;

2. 国网长春供电公司, 吉林 长春 130000)

摘要:无机填料的形貌及粒径是影响环氧树脂(EP)复合材料沿面耐压性能的关键因素。本研究采用ZnO纳米纤维和不同粒径的颗粒状ZnO掺杂改性环氧树脂制备EP复合材料,并对复合材料进行了直流沿面闪络性能与电荷消散速率测试。结果表明:ZnO填料掺杂能有效提升EP复合材料的闪络电压,其中纤维状ZnO填料的提升效果要明显优于颗粒状ZnO填料,颗粒状ZnO/EP复合材料的闪络电压随填料粒径的减小呈现上升趋势。当ZnO纳米纤维的质量分数为15%时,EP复合材料的闪络电压相比纯EP提高了27.1%。构建了有限元仿真模型,计算结果表明纤维状ZnO使得EP内部电场非均匀系数提升,提高了复合材料的电流密度。

关键词:环氧树脂;氧化锌;形貌粒径;沿面闪络;表面电荷

中图分类号:TM215 DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2024.03.007

Effects of ZnO morphology and particle size on surface charge transport and surface flashover performance of EP composites

YIN Guohua¹, DUAN Qijun¹, SHAO Shuai², XIA Guowei¹, LI Jingwei¹, ZHONG Yuyao¹, XIE Qing¹

(1. State Key Laboratory of Alternate Electrical Power System with Renewable Energy Sources, North China Electric Power University, Baoding 071003, China;

2. State Grid Changchun Power Supply Company, Changchun 130000, China)

Abstract: The morphology and particle size of inorganic fillers are key factors that affect the surface voltage resistance of epoxy resin (EP) composites. In this study, the ZnO nanofibers and particle-shaped ZnO with different particle sizes were used to dope and modify epoxy resin to prepared EP composites, and the DC surface flashover performance and charge dissipation rate of the composites were tested. The results show that the doping of ZnO filler can effectively improve the flashover voltage of EP composites, and the improvement effect of fibrous ZnO filler is significantly better than that of particle-shaped ZnO filler. The flashover voltage of particle ZnO/EP increases with the decrease of filler particle size. When the mass fraction of ZnO nanofiber is 15%, the flashover voltage of EP composite increases by 27.1% compared with that of the pure EP. A finite element simulation model was constructed, and the calculation results show that the fibrous ZnO increases the non-uniform coefficient of the internal electric field in EP, and increases the current density of the composites.

Key words: epoxy resin; zinc oxide; morphology and particle size; surface flashover; surface charge

0 引言

环氧树脂绝缘材料在长期带电运行环境中,金属电极处会通过肖特基发射和场致发射在介质表面积累大量电荷^[1-2]。这些电荷一方面会导致绝缘子表面发生严重的电场畸变,容易诱发沿面闪络;另一方面会在种子电荷或热刺激的触发下溢出绝缘子表面,发展为沿面闪络放电^[3-4]。近年来,研究

人员针对提升环氧树脂表面电荷消散能力的改性方法进行了广泛且系统的研究,其中,填料掺杂改性方法操作简单、效果明显且稳定性较高,成为本领域研究的热点。李志辉等^[5]研究发现在环氧树脂中引入多巴胺接枝的BN可有效提升表面电荷的消散速率,进而提升闪络电压。YIN K等^[6]利用溶胶凝胶法制备了不同元素掺杂改性的BFO纳米填料,将其掺杂改性环氧树脂,显著提升了复合材料的直流沿面闪络电压。在总结现有填料改性研究的基础上,利用ZnO、SiC等非线性电导材料对环氧树脂进行改性,可以实现对绝缘子表面电荷与电场的非

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52007065);北京市自然科学基金资助项目(3222057);新能源电力系统国家重点实验室自主研究课题(LAPS202116)。

均匀分布的针对性调控^[7-8]。李进等^[9]还结合仿真计算对盆式绝缘子的非线性电导参数进行优化,为直流 GIL 非线性电导盆式绝缘子的设计提供了参考。

ZnO 是一种性能优良的宽禁带半导体材料,具有良好的非线性电导特性,在电气电子器件等领域的研究中得到了广泛的关注。ZHAO X L 等^[10]采用 ZnO 微球与碳纤维改性硅橡胶合成了梯度电场分布材料,有效改善了绝缘子表面的电场分布,其沿面闪络电压也得到了明显提升。WANG T Y 等^[11]在环氧树脂中掺杂 ZnO 纳米颗粒并将其涂覆在绝缘子表面,该涂层结构显著抑制了绝缘子表面电荷的积聚,减少了电荷散斑的数量,提高了闪络电压。但实际工程应用中大部分无机填料由于表面缺乏活性基团,难以与聚合物基体间产生键合作用,导致填料在复合材料内部呈离散型岛屿状分布,甚至造成严重的团聚效应,限制了填料的改性效果^[12-13]。

根据 T J LEWIS 提出的界面模型理论^[14],填料与聚合物基体间存在界面相互作用层,界面层的引入会改变复合材料的诸多电学性能^[15]。例如界面层的存在为基体与填料间的载流子传输设置了能量壁垒,导致电荷传输存在较高的界面电阻。此外,界面区的诸多物理缺陷和化学缺陷还会向复合材料内部引入电荷陷阱,这也是影响其电荷传输能力的关键因素^[16]。因此,如何提升填料的作用效果是进一步提高复合材料性能的关键。有研究表明,通过调控填料的形貌粒径,构筑联通的填料作用网络结构能有效提升复合材料的性能^[17-18]。这些研究为构筑高沿面耐压性能的环氧复合材料提供了重要参考。

本研究通过静电纺丝法制备 ZnO 纳米纤维,利用 ZnO 纳米纤维以及不同粒径的 ZnO 颗粒掺杂改性环氧树脂制备 EP 复合材料试样。对试样进行直流沿面闪络与表面电荷消散性能测试,分析 ZnO 填料形貌及粒径对 EP 复合材料沿面绝缘强度的影响规律,并进一步构建有限元仿真模型分析填料形貌及粒径对 EP 复合材料内部电场分布及电流密度的作用机制。

1 实验

1.1 主要原材料

乙酸锌($C_4H_6O_4Zn$)、无水乙醇(C_2H_6O)、二甲氨基酰胺(C_3H_7NO , DMF)、聚乙烯吡咯烷酮($(C_5H_9NO)_n$, PVP),以上试剂均为分析纯,粒径分别为 1、15、25 μm 的 ZnO 颗粒,均购买自阿拉丁化学试剂有限公司。双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA, E51,

环氧当量为 186 g/eq)、甲基四氢苯酐(MTHPA, 504)、2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚(DMP-30),由上海树脂厂生产。

1.2 ZnO 纳米纤维制备

通过静电纺丝法制备 ZnO 纤维初丝,并对初丝进行高温煅烧获得 ZnO 纳米纤维。首先将 2.4 g 乙酸锌、4 mL DMF 和 16 mL 无水乙醇混合,搅拌 2 h 使其混合均匀。然后将 2 g PVP 加入混合溶液中持续搅拌 10 h 至溶液均匀。室温静置 2 h 后得到稳定的可纺溶液。取 10 mL 溶液置于静电纺丝机中,控制电压为 15 kV,温度保持在 30 $^{\circ}C$,湿度保持在 50% 以下,并在滚筒上收集纤维。纺丝完成后将纤维置于 90 $^{\circ}C$ 干燥箱内干燥 12 h,再放入管式炉内保持 520 $^{\circ}C$ 高温煅烧 2 h,待冷却后研磨得到 ZnO 纳米纤维(记为 fZnO)。

1.3 ZnO/EP 复合材料制备

利用 ZnO 纳米纤维与 3 种不同粒径的 ZnO 颗粒掺杂改性环氧树脂制备 EP 复合材料试样,复合材料的填料质量分数分别为 5%、10%、15%、20%、25%。首先取 ZnO 填料置于烧杯中并加入适量 DGEBA,在 60 $^{\circ}C$ 油浴中搅拌 60 min、超声分散 30 min。再加入固化剂 MTHPA 与促进剂 DMP-30, DGEBA、MTHPA、DMP-30 的质量比为 100:80:1,混合搅拌 30 min 并脱气处理。随后将混合料浇筑到模具中,按照 90 $^{\circ}C$ /2 h+120 $^{\circ}C$ /8 h 进行梯度固化,最终得到 ZnO/EP 复合材料样片。

1.4 ZnO/EP 表面电荷消散与沿面闪络性能测试

图 1 为闪络电压和表面电位衰减测试平台。应用图 1 中的装置 1 测试 ZnO/EP 复合材料的沿面闪络电压,利用负极性直流电源对试样在大气环境下进行沿面闪络放电测试,采用针-针电极模拟极不均匀电场,电极尖端的曲率半径为 0.2 mm,电极间距为 7 mm,实验在温度为 25 $^{\circ}C$ 、湿度为 30% 的密封不锈钢圆柱形腔体中进行。每组 5 个样片分别进行 10 次闪络测试,计算闪络瞬间电压的平均值作为最终结果。

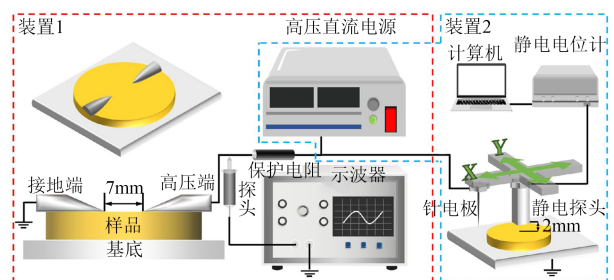


图 1 闪络电压和表面电位衰减测试平台

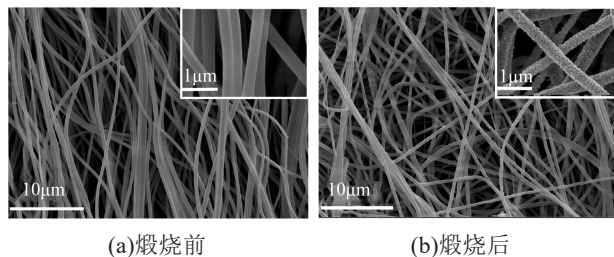
Fig.1 Flashover voltage and surface potential attenuation test platform

进一步基于等温表面电位衰减(ISPD)法对不同试样的表面电荷消散速率进行测试^[19]。应用图1中的装置2进行表面电位衰减测试,实验利用针电极施加7 kV直流电压对样片表面进行电晕充电,充电时长为1 min。利用二维移动平台迅速将有源电容探头(Trek 3455ET)置于样片上方2 mm处,将探头对准针电极充电位置,随即打开采集卡并启动表面电位测试程序,采集30 min内的电位数据。由于充电后试样表面电位受电荷量控制,因此认为电位数据可以反映表面电荷的积聚情况。进一步基于电位衰减曲线计算得到复合材料表面的陷阱能级分布曲线^[20]。

2 结果与讨论

2.1 填料及试样表征分析

煅烧前后的 ZnO 纳米纤维微观形貌如图2所示。从图2可以看出,煅烧前的 ZnO 初丝表面光滑,尺寸分布均匀,纤维直径约为400 nm,长度为几十微米。ZnO 初丝经高温煅烧后,基本保持了原有的长纤维形状,但纤维分布杂乱,且纤维直径略有减小,约为300 nm,纤维表面相比初丝更粗糙,存在颗粒状凸起,这是由于在煅烧过程中乙酸锌和PVP等有机物被充分氧化和分解,仅保留了 ZnO 成分。



(a)煅烧前 (b)煅烧后

图2 ZnO 纳米纤维煅烧前后的 SEM 图像

Fig.2 SEM images of ZnO nanofibers before and after calcination

为了证明静电纺丝法制备的 ZnO 纳米纤维晶体结构,对煅烧前后的 ZnO 纳米纤维以及微米 ZnO 颗粒进行了 XRD 表征,结果如图3所示。从图3可以看出,高温煅烧前的 ZnO 初丝没有出现标准的 ZnO 衍射峰,说明 ZnO/PVP 复合纤维是无定型结构。经高温煅烧后,出现的衍射峰可归属为六角纤锌结构的 ZnO (JCPDS36-15-451),在 2θ 分别为 31.7° (100)、 34.4° (002)、 36.5° (101) 等处出现 ZnO 的衍射峰,特征峰强且尖锐,无其他材料特征峰出现,说明煅烧后的 ZnO 纳米纤维结晶度良好,不含杂质。ZnO 纳米纤维的 XRD 表征结果与微米 ZnO 颗粒基本相同,证明两种填料在晶体组成与结构上具有高度的一致性,均为六角纤锌矿结构的 ZnO。

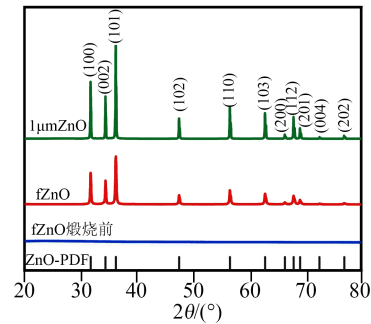


图3 不同形貌 ZnO 的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of ZnO with different morphologies

对不同形貌及粒径的 ZnO/EP 复合材料试样断面进行表征,研究 ZnO 填料分散情况,结果如图4所示。从图4可以看出,纤维状 ZnO 填料在基体内部呈现较好的分散性,且纤维之间相互搭接,形成联通的填料网络结构。颗粒状填料的分散性与粒径存在明显的关联性。当 ZnO 填料粒径为 $1\ \mu\text{m}$ 时,ZnO 粒子分布均匀,大量的 ZnO 颗粒之间互相接触,形成了密集的填料网络结构。当 ZnO 填料粒径为 $15\ \mu\text{m}$ 时,ZnO 填料存在较轻微的团聚现象。当 ZnO 粒径增大到 $25\ \mu\text{m}$ 时,它们的表面积相对更小,颗粒之间的吸引力较强。由于粒径较大,粒子之间的空隙也较大,从而增加了粒子之间相互吸引的机会,导致更加严重团聚的发生。此外,较大粒径的填料相对更难被环氧树脂流体分散,因此它们之间的团聚速率通常较快。

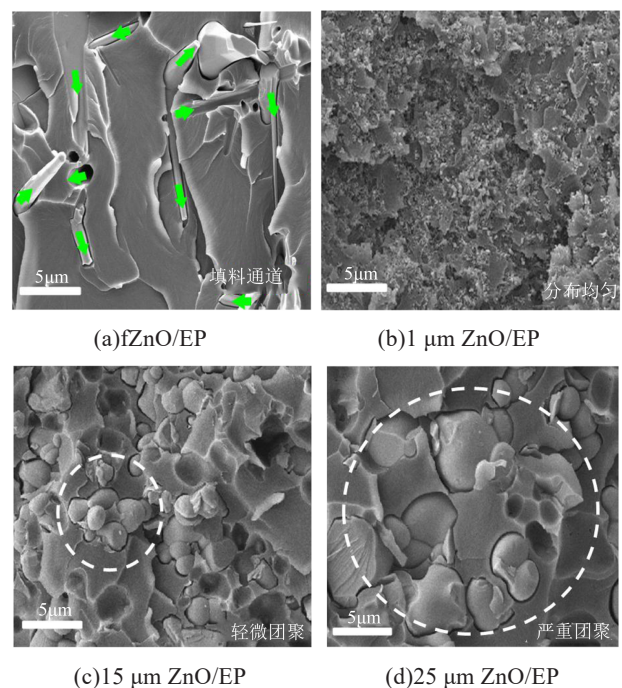


图4 不同形貌粒径 ZnO 制成 EP 复合材料的 SEM 图像

Fig.4 SEM images of EP composite materials made of ZnO with different morphologies and particle sizes

2.2 沿面闪络特性

对不同形貌粒径的 ZnO 填料掺杂改性的 EP 复合材料进行负极性直流沿面闪络电压测试,结果如图 5 所示。从图 5 可以看出,4 种 ZnO 填料掺杂改性 EP 复合材料试样的沿面闪络电压随填料质量分数的增加均呈现先升高后降低的变化规律。其中, ZnO 纳米纤维对 EP 复合材料沿面闪络电压的提升效果显著高于颗粒状 ZnO 填料,当 ZnO 纳米纤维填料质量分数为 15% 时,闪络电压最大,相较于纯 EP 提高了 27.1%。随颗粒状 ZnO 填料粒径的增大,闪络电压的提升效果呈现下降趋势。3 种粒径的填料中,1 μm 的 ZnO 颗粒对 EP 复合材料沿面耐压性能的提升效果最明显,其质量分数为 20% 时的闪络电压相较于纯 EP 提高了 21.3%。

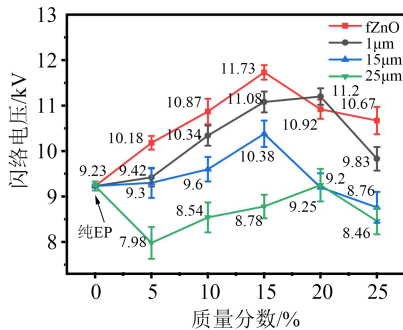


图 5 复合材料沿面闪络电压

Fig.5 Surface flashover voltage of composites

分析认为,随着 ZnO 填料质量分数的增加,EP 复合材料的电荷消散速率逐渐升高,电荷积聚效应与电场非均匀分布现象得到改善,因此其沿面闪络电压呈现上升趋势。但当填料质量分数继续上升时,过高的表面电导率容易导致材料在高压电场下发生电弧放电,因此高质量分数掺杂条件下闪络电压反而下降。纤维状填料相比于颗粒状填料更容易形成填料网络结构,因此其在含量较低时即可明显提升复合材料的闪络电压,且提升效果更好。当颗粒状填料粒径增大时,填料出现明显的团聚效应,导致复合材料局部电场畸变情况更为严重,且填料团聚处由于电导率过高极易诱发放电,因此更容易导致闪络现象的发生。

2.3 表面电荷与陷阱分布特性

不同形貌粒径的 ZnO 填料改性 EP 复合材料的表面电位衰减曲线如图 6 所示。从图 6 可以看出,纯环氧树脂材料表面电荷消散非常缓慢,掺杂 ZnO 填料后,无论是颗粒状还是纤维状 ZnO 均能显著提升 EP 复合材料的表面电荷消散速率,且当填料质量分数达到 15% 后,EP 复合材料的表面电荷消散速率

显著加快。对比图 6 中曲线可以发现,相同填料质量分数的 fZnO/EP 复合材料表面电荷消散速率高于 ZnO/EP 复合材料。分析 ZnO/EP 复合材料的导电机理可知,在外加电场作用下,载流子通过跳跃或隧穿越过界面势垒到达相邻的 ZnO 颗粒^[8]。当填料质量分数超过逾渗阈值时,填料界面发生重叠甚至填料颗粒间充分接触形成导电路径,使得电荷通过填料传输网络快速迁移^[9]。而纤维状 ZnO 具有高长径比,更容易相互搭接形成联通的导电网络结构,所以 fZnO/EP 复合材料的表面电荷消散速率高于 ZnO/EP 复合材料。

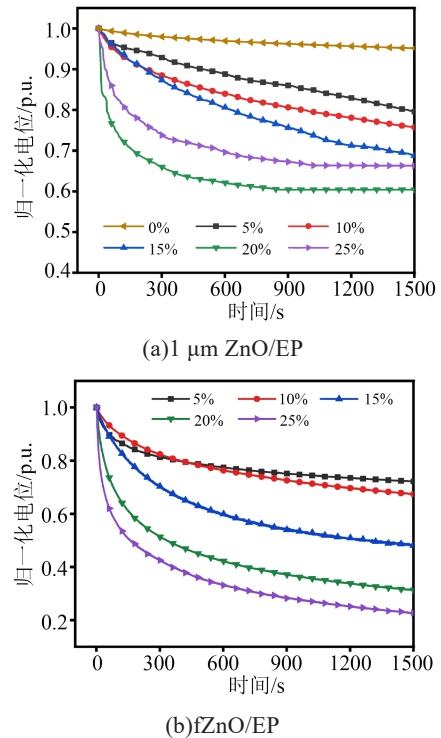


图 6 复合材料表面电位衰减曲线

Fig.6 Surface potential decay curves of composites

颗粒状 ZnO 和纤维状 fZnO 掺杂的 EP 复合材料表面陷阱分布曲线如图 7 所示。从图 7 可以看出,随着填料质量分数的升高,两种复合材料的表面陷阱均向低能级转化,fZnO/EP 复合材料的表面浅陷阱密度相比于颗粒状 ZnO/EP 复合材料明显升高。这一结果也解释了纤维状 ZnO 填料对复合材料沿面闪络电压的提升效果优于颗粒状 ZnO 填料。但同时也可以发现,当电荷消散速率过快时,材料表面表现为电导率过高,容易直接引发电弧放电,反而对闪络电压的提升起到不利影响。因此,在允许范围内适当提升复合材料表面电荷消散速率会使得复合材料表面电场分布更加均匀。此外,高长径比的纤维状 ZnO 填料在复合材料内部形成了较长

的电荷传输路径,在电荷迁移的过程中会有更多的电荷被环氧基体吸收或中和,这也加速了材料表面电荷的消散。

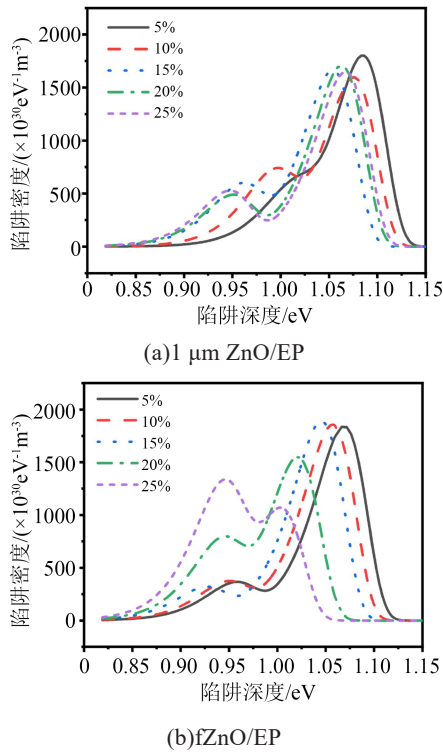


图7 复合材料的陷阱分布曲线

Fig.7 The trap distribution curves of composites

选取质量分数为15%的3种粒径ZnO改性的EP复合材料表面电位衰减曲线与陷阱分布特性进行对比,结果如图8所示。从图8可以看出,3种粒径ZnO填料改性EP材料的电荷消散速率随粒径增大而变快,陷阱分布呈现出随粒径增大而变浅的趋势。通过前述分析可知,复合材料表面电荷消散速率在一定范围内提升有益于沿面耐压性能的改善,但局部区域电导率过高时,往往会导致剧烈的放电发生,对沿面耐压性能的提升极为不利。ZnO粒径增大时,填料出现团聚现象,使得EP复合材料表面电导与介电分布不均,在外电场作用下会加剧局部场强的畸变效应。同时团聚的填料导致局部电导率过高,导致沿面闪络电压反而呈现下降的趋势。因此,如何抑制较大粒径微米填料的团聚效应,是提高填料改性效果的关键。

进一步对质量分数为15%的不同形貌及粒径的ZnO/EP复合材料进行电位扫描分析,结果如图9所示。从图9可以看出,纯环氧树脂材料表面经过电晕充电后会存在明显的电荷中心,且材料表面电荷积聚量要显著高于其他试样。纤维状ZnO与1 μm颗粒状ZnO改性的EP复合材料表面电位分布

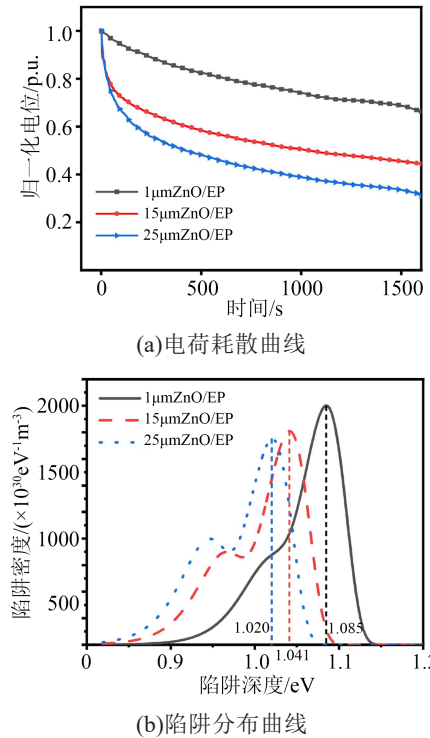


图8 复合材料的表面电位衰减曲线和陷阱分布曲线

Fig.8 Surface potential decay and trap distribution curves of composites

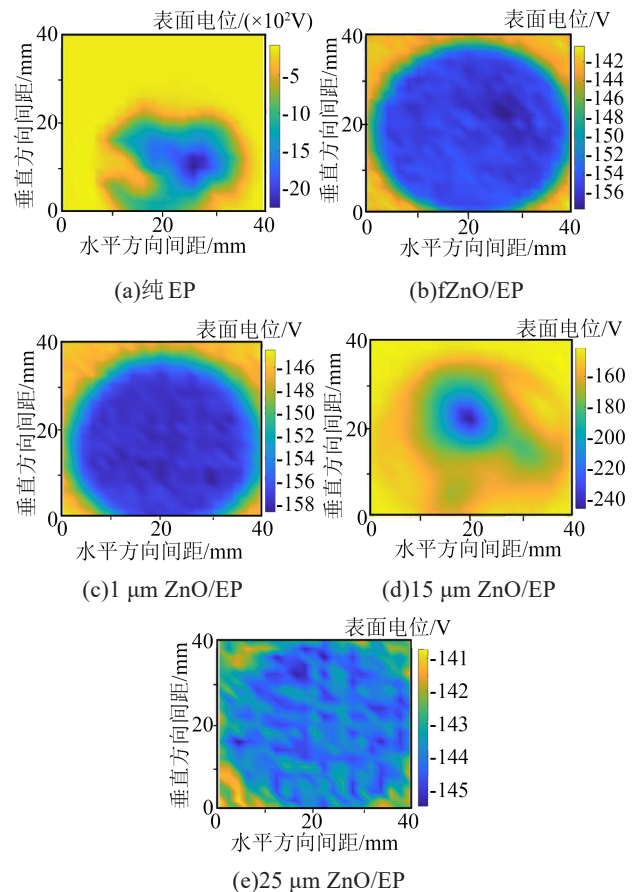


图9 复合材料表面电位分布

Fig.9 Surface potential distribution of composites

均匀,未见明显的电荷中心。这说明当电荷注入材料表面后,分布均匀的填料网络结构能快速将电荷传导至复合材料整体并进行消纳,有效降低了材料表面局部区域的电场畸变,尤其是电极处三结合点的电场畸变,这对于闪络电压的提升具有促进作用。由于较大粒径的 ZnO 颗粒填料分散不均匀,其对 EP 复合材料表面电荷与电场分布的改性效果明显弱于上述两种填料。粒径为 15 μm 的 ZnO/EP 复合材料表面电位虽然也远小于纯环氧树脂,但其仍存在明显的电荷中心。而粒径为 25 μm 的 ZnO/EP 复合材料表面电位存在明显的岛屿状分布现象,研究认为这与较大粒径的填料在环氧基体中的团聚效应有关。团聚的填料在复合材料内部同样呈现岛屿状离散分布,使得其表面的电荷在填料聚集处加速消散,而树脂聚集处则消散速率相对较慢,造成了复合材料表面电荷与电场的非均匀分布,促使闪络发生。

3 分析

为了进一步分析 ZnO 填料形貌及粒径对 EP 复合材料内局部场强及电荷迁移特性的影响机理,利用 Matlab 随机分布函数生成模拟不同形貌及粒径 ZnO 填料改性的 EP 复合材料有限元仿真模型。模型设置不同形貌、粒径的 ZnO 填料质量分数保持一致,均为 15%。模型左侧施加 4 kV 电压,右侧设置为接地侧,设置电势为 0,上下表面边界条件设置为绝缘封闭。对复合材料有限元仿真模型使用 Comsol Multiphysics 的电流场模块进行直流稳态计算,其控制方程如式(1)~(3)所示。

$$\nabla \cdot J = 0 \quad (1)$$

$$J = E \cdot \sigma \quad (2)$$

$$E = -\nabla\phi \quad (3)$$

式(1)~(3)中: J 为电流密度, A/m^2 ; σ 为材料电导率, S/m ; ϕ 为电势, V ; E 为电场强度, V/m 。

对模型进行稳态计算获得局部区域电场分布与通过模型的电流密度参数,并计算模型内部电场的非均匀系数,计算式如式(4)所示。

$$f = \frac{E_{\max}}{E_{\text{av}}} \quad (4)$$

式(4)中: E_{\max} 为最大场强; E_{av} 为平均场强; f 为非均匀系数。

颗粒状 ZnO 填料与纤维状 ZnO 填料对 EP 复合材料内部场强分布的影响如图 10 所示。从图 10 可以看出,相同外界场强约束下纤维状 ZnO 填料对 EP 复合材料内部场强畸变的影响要明显强于颗粒状

ZnO 填料。场强集中区主要出现在纤维尖端的填料接触位点附近。场强集中区使得纤维状 ZnO 填料更易发挥 ZnO 的非线性电导特性,在场强较高的区域获得较高的电导率参数,同时纤维状填料也容易形成彼此搭接的网络结构。这些为电荷的传输提供了可靠的路径,缓解了表面电荷积聚效应,减少了为闪络的发展提供的自由电荷,进而提升了沿面闪络电压^[21]。进一步分析模型的电流密度可以发现,纤维状 ZnO 填料改性 EP 复合材料整体的电流密度明显高于颗粒状 ZnO 填料改性的 EP 复合材料。且在 fZnO/EP 复合材料中电流主要通过填料路径传导,而在颗粒状 ZnO 填料改性的 EP 复合材料中,由于填料难以形成联通的网络结构,电流仍旧主要以平行于电场的方向传导,且需要穿过更多的环氧基体。这也证明了纳米纤维在构筑电荷疏散通道方面的优势。

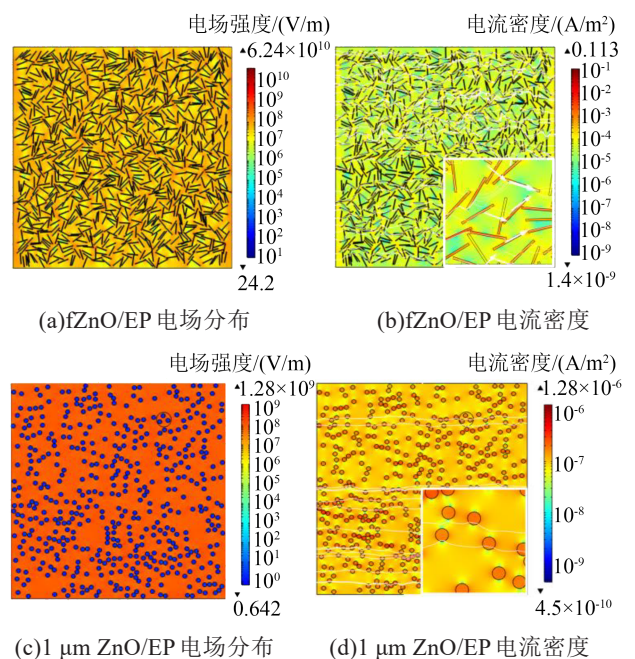


图 10 复合材料内部的电场分布和电流密度

Fig.10 Electric field distribution and current density in composites

进一步分析了 3 种粒径的颗粒状 ZnO 填料对 EP 复合材料内部场强的影响规律,结果如图 11 所示。在填料粒径为 15 μm 和 25 μm 的 ZnO/EP 复合材料中模拟了由 SEM 图像观察到的局部团聚现象。从图 11 可以看出,部分颗粒的团聚导致了局部电场的畸变,也导致填料团聚部位的电流密度要高于其他部位。从图 9(d)可以看出,电荷在 EP 复合材料表面的不均匀分布所产生的“电荷斑”会引起电场畸变,对闪络电压的提升造成不利影响^[9]。而更大粒

径 ZnO 掺杂的 EP 复合材料由于填料团聚而导致的局部电导率过大,容易形成电流通道导致放电,从而对闪络电压的提升不利。图 9(e)中也证实了这种影响下较低的表面电位分布。

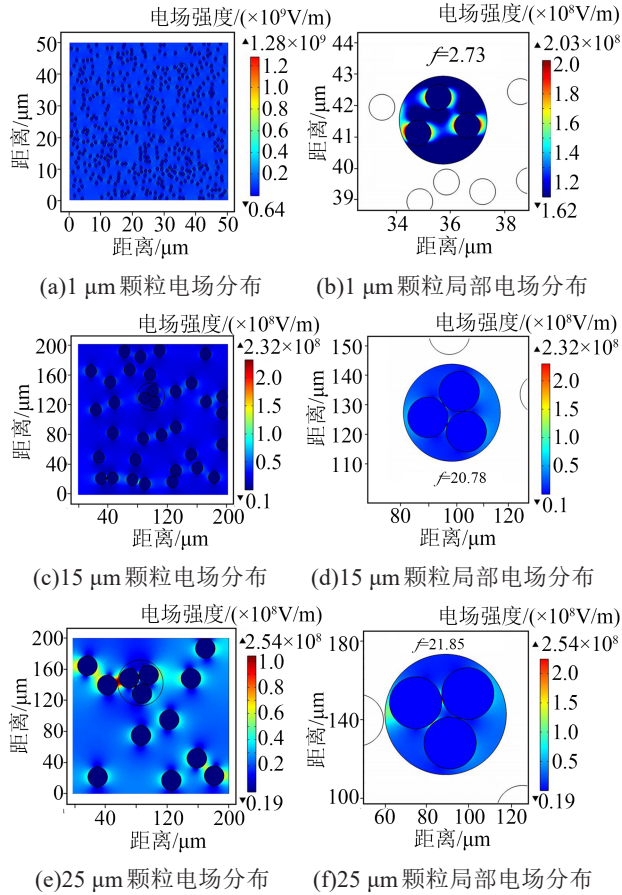


图 11 复合材料内部的电场分布

Fig.11 Electric field distribution in composites

此外,填料与基体间存在的界面电阻效应也是影响材料电荷迁移速率的重要因素之一。当颗粒状填料间难以形成有效的联通网络结构时,粒径较小的填料由于比表面积更大,会引入更多的界面区域,导致其面临的界面电阻更大,这也是造成其电位衰减实验值相对较低的原因之一。颗粒状填料粒径大小对其分布参数和界面效应的影响可结合式(5)~(8)进行分析^[22]。

$$S = \frac{6f_p}{d} \quad (5)$$

$$f_i = f_p \left[\left(1 + \frac{2t}{d} \right)^3 - 1 \right] \quad (6)$$

$$D = \left\langle \left\{ \frac{\pi}{6} \left[\frac{\rho_a}{\rho_m} \left(\frac{100}{\omega} - 1 \right) + 1 \right] \right\}^{\frac{1}{3}} - 1 \right\rangle d \quad (7)$$

$$N_a = \frac{1}{(D + d)^3} \quad (8)$$

式(5)~(8)中: D 是相邻两个 ZnO 填料颗粒之间的距离; f_p 是 ZnO/EP 复合材料中 ZnO 填料的质量分数; d 是 ZnO 颗粒尺寸; N_a 是单位体积的 ZnO 颗粒数; f_i 为界面体积分数; t 是界面层的厚度,根据 T TANAKA 等提出的多核模型^[16],纳米粒子界面层厚度为 10~30 nm,本文假设界面层厚度为 30 nm; S 是比表面积; ρ_a 为填料密度; ρ_m 为聚合物基体密度; ω 为掺杂质量分数。

质量分数为 15% 时不同粒径 ZnO 掺杂的 EP 复合材料的填料分布参数计算结果如表 1 所示。从表 1 可以看出,当 ZnO 填料为微米尺寸时,随着 ZnO 粒径的减小,两个相邻 ZnO 颗粒之间的距离缩短,单位体积内的 ZnO 颗粒数量增加,界面体积分数增加,这表明较小粒径的 ZnO 在基体中引入了更多的界面,因此界面间接触电阻增大,电导率降低。

表 1 微观分布参数计算结果

Tab.1 The calculation results of micro distribution parameters

$d/\mu\text{m}$	$D/\mu\text{m}$	$N_a/(\times 10^{13}/\text{m}^3)$	$f_i/\%$	$S/(\times 10^6 \text{m}^2/\text{m}^3)$
1	1.195	946	0.087	0.300
15	17.925	2.802	0.005	0.166
25	29.875	0.605	0.003	0.109

4 结论

(1) ZnO 填料掺杂能有效提高 EP 复合材料的沿面闪络电压,其中纤维状 ZnO 填料对复合材料表面绝缘性能的提升效果要优于颗粒状 ZnO 填料。

(2) 纤维状 ZnO 填料比颗粒状 ZnO 填料更易在复合材料内部形成联通的网络结构,从而加速了表面电荷消散速率,降低了陷阱能级。颗粒状 ZnO 填料随粒径增大容易出现团聚效应,使得复合材料局部电导率过高,电荷快速消散,不利于闪络电压的提升。

(3) 纤维状 ZnO 填料使得复合材料内部整体的电场非均匀系数提升,更易发挥其非线性电导特性。同时良好的填料网络结构使得电荷充分沿纳米纤维传导,缓解了电荷积聚效应,进而提升了 EP 复合材料的闪络电压。颗粒状填料随粒径增大出现的团聚效应造成表面电荷分布不均和局部电导率过大,对闪络电压的提升不利。

参考文献:

- [1] HUANG M, ZHOU Y X, CHEN W J, et al. Space charge dynamics at the physical interface in oil-paper insulation under DC voltage[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2015,22(3):1739-1746.
- [2] 张子,张周胜,邓保家,等. 直流 GIL 绝缘子表面电荷研究现状与

- 展望[J]. 绝缘材料,2019,52(6):1-7.
- [3] 赵慧存,高宇,王文渠,等. 不同温度下弹跳金属微粒对圆盘绝缘子表面电荷积聚的影响[J]. 绝缘材料,2022,55(10):39-46.
- [4] 韩帅,高飞,廖思卓,等. GIS 盆式绝缘子表面缺陷及其诊断方法研究综述[J]. 绝缘材料,2022,55(2):12-22.
- [5] 李志辉,解曾祺,李庆民,等. 多巴胺接枝的纳米氮化硼改性环氧树脂绝缘表面电荷高频消散特性[J]. 电工技术学报,2023,38(5):1116-1128.
- [6] YIN K, XIE Q, RUAN H O, et al. Causation of ultra-high surface insulation of $\text{Bi}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{FeO}_3/\text{epoxy}$ composites: Simultaneous sine-variations of dielectric and trap properties with filler content [J]. *Composites Science and Technology*, 2020,197:108199.
- [7] 何金良,孙岗,胡军,等. ZnO 压敏微球/硅橡胶复合材料介电弛豫特性[J]. 中国电机工程学报,2022,42(2):827-835.
- [8] XUE J Y, LI Y, DONG J H, et al. Surface charge transport behavior and flashover mechanism on alumina/epoxy spacers coated by SiC/epoxy composites with varied SiC particle size[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*,2020,53:155503.
- [9] 李进,王雨帆,梁虎成,等. 高压直流 GIL 盆式绝缘子非线性电导参数优化[J]. 中国电机工程学报,2021,41(1):166-173,407.
- [10] ZHAO X L, YANG X, LI Q, et al. Synergistic effect of ZnO microspherical varistors and carbon fibers on nonlinear conductivity and mechanical properties of the silicone rubber-based material[J]. *Composites Science and Technology*,2017,150:187-193.
- [11] WANG T Y, LIU C, LI D Y, et al. Nano ZnO/epoxy coating to promote surface charge dissipation on insulators in DC gas-insulated systems[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*,2020,27(4):1322-1329.
- [12] MARTIN C A, SANDIER J K W, SHAFFER M S P. Formation of percolating networks in multi-wall carbon-nanotube-epoxy composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2004, 64 (15):2309-2316.
- [13] SAEEDI I A, CHAUDHARY S, ANDRITSCH T, et al. Investigation of the functional network modifier loading on the stoichiometric ratio of epoxy resins and their dielectric properties [J]. *Journal of Materials Science*,2021,56(22):12948-12964.
- [14] LEWIS T J. Interfaces are the dominant feature of dielectrics at the nanometric level[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*,2004,11(5):739-753.
- [15] 周远翔,王慧娟,黄欣,等. 多元共混改性绝缘纸的制备及绝缘性能[J]. 绝缘材料,2023,56(3):1-8.
- [16] TANAKA T, KOZAKO M, FUSE N, et al. Proposal of a multi-core model for polymer nanocomposite dielectrics[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*,2005,12(4):669-681.
- [17] XING Z H, SUN W, WANG L D, et al. Size-controlled graphite nanoplatelets: Thermal conductivity enhancers for epoxy resin [J]. *Journal of Materials Science*,2019,54(13):10041-10054.
- [18] 王天宇,张贵新. 直流 GIL 绝缘子表面电荷抑制方法的研究进展[J]. 中国电机工程学报,2022,42(8):3023-3037.
- [19] 查孝鹏,张闯,龙一苇,等. 重复频率双极性方波电压下环氧基复合绝缘的耐电树特性[J]. 绝缘材料,2022,55(9):1-7.
- [20] 王永宁,鲁轩,闫立东,等. 氨基化改性 BN 纳米片对环氧表面绝缘特性的影响[J]. 绝缘材料,2021,54(9):48-54.
- [21] 李昂,张苗苗. 环氧树脂非线性电导复合材料表面电荷与沿面闪络特性研究[J]. 绝缘材料,2018,51(6):26-31.
- [22] DANG Z M, YUAN J K, ZHANG J W, et al. Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer-matrix composites[J]. *Progress in Materials Science*,2011,57(4):660-723.

收稿日期:2023-04-03;修回日期:2023-05-13。

作者简介:尹国华(1997-),男(汉族),山西太原人,硕士生,主要从事高电压与绝缘技术的研究;谢庆(1979-),男(汉族),四川广安人,教授,博士,主要从事新型电力系统电气设备智能化、高电压与绝缘技术的研究。