

冷热循环对微米 Al_2O_3 环氧复合绝缘介电性能的影响

潘泽华, 任志刚, 刘音, 郭卫, 李华春

(国网北京市电力公司电力科学研究院, 北京 100192)

摘要: 为了探究高低温持续变化对电缆终端环氧复合绝缘的影响, 本文制备了微米 Al_2O_3 /环氧复合绝缘试样, 并对此进行了冷热循环实验。通过交流击穿、等温表面电位衰减和介电性能等测试分析了不同冷热循环次数下环氧复合绝缘试样的介电性能变化规律以及材料劣化机理。结果表明: 在冷热循环过程中, 环氧复合绝缘的交联网络在高温热老化和高低温交变应力的共同作用下逐渐发生劣化, 填料逐渐脱离基体, 试样内出现微裂纹和孔洞, 自由体积不断增大, 介电常数和击穿场强不断降低。其中, 在经过 750 h 的冷热循环后, 试样的交流击穿场强下降了 15.2%, 深陷阱密度下降了 41%, 浅陷阱密度呈现上下波动的趋势, 介电损耗因数 ($\tan\delta$) 先减小后小幅增大。

关键词: 环氧复合绝缘; 微米 Al_2O_3 ; 冷热循环; 介电性能

Effect of thermal-cooling cycling on dielectric properties of micron Al_2O_3 epoxy composite insulation

PAN Zehua, REN Zhigang, LIU Yin, GUO Wei, LI Huachun

(State Grid Beijing Electric Power Research Institute, Beijing 100192, China)

Abstract: In order to investigate the effect of continuous changes in high and low temperatures on the epoxy composite insulation of cable terminals, micron Al_2O_3 /epoxy composite insulation samples were prepared in this paper, and thermal-cooling cycling experiments were conducted on the samples. The changes in dielectric properties and degradation mechanism of epoxy composite insulation samples under different number of thermal-cooling cycling were analyzed through the AC breakdown, isothermal surface potential attenuation, and dielectric properties tests. The results show that during the process of thermal-cooling cycling, the cross-linked network of epoxy composite insulation deteriorates gradually under the combined action of high temperature thermal ageing and high and low temperature alternating stresses, the filler gradually separates from the matrix, microcracks and holes appear in the sample, the free volume increases, and the dielectric constant and electric strength continue to decrease. After 750 hours of thermal-cooling cycling, the AC electric strength of the sample decreases by 15.2%, the deep trap density decreases by 41%, the shallow trap density shows a fluctuating trend, and the dielectric loss factor ($\tan\delta$) firstly decreases and then slightly increases.

Key words: epoxy composite insulation; micron Al_2O_3 ; thermal-cooling cycling; dielectric properties

0 引言

电缆终端绝缘套管通常采用环氧树脂复合绝缘作为单一的绝缘介质装配到电缆线路的末端^[1]。在电缆实际运行时, 较大的负载电流会导致绝缘温度升高, 最高可达 90°C , 短时过载下的绝缘温度则更高^[2-4]。然而, 环境温度可能比导体温度低得多, 如在中国北方冬季, 温度可低至 -40°C ^[5-6]。随着电缆负载电流的不断变化, 电缆终端环氧绝缘会经历极高温度和极低温度的连续变化, 其绝缘性能将不

断劣化^[7-9]。因此, 研究冷热循环对环氧复合绝缘的影响及其机理对电缆的安全稳定运行具有重要意义。

张静等^[10]研究了冷热循环对电缆附件与本体之间的界面压力的影响。结果表明, 长期冷热循环后的硅橡胶材料在测试温度下其弹性模量发生明显上升, 电缆附件产生不可恢复的形变, 界面压力降低, 界面密封性能下降。周益扬^[11]分别研究了高温、低温、湿热、高低温循环以及湿热低温循环对硅橡胶材料性能的影响, 发现高低温循环对硅橡胶的影响最为严重, 可大幅降低硅橡胶的力学性能。殷实鉴^[12]对超导磁体封装用环氧树脂进行了冷热循环实

基金项目: 国家电网公司科技项目 (5500-202311526A-3-2-ZN)。

验,并通过微观结构观察揭示了其性能退化的机制。然而,目前关于冷热循环对电缆终端环氧绝缘介电性能影响的研究还很少。

本研究制备微米 Al₂O₃/环氧复合绝缘试样,并设计冷热循环实验,以模拟电缆在实际运行条件下负载电流波动叠加环境温度变化所导致的高低温持续作用过程。通过交流击穿测试、等温表面电位衰减测试(ISPD)以及介电性能测试分析环氧复合绝缘的冷热循环介电特性,并采用扫描电子显微镜(SEM)和热膨胀测试研究环氧复合绝缘的冷热循环微观特性及劣化机理。希望能为电缆实际运行时的环氧复合绝缘状态评估提供理论支撑。

1 实验

1.1 原材料与微米 Al₂O₃/环氧复合绝缘试样制备

双酚 A 型环氧树脂(E51),南通星辰合成材料有限公司;甲基四氢苯酐(MTHPA),阿拉丁试剂(上海)有限公司;微米 Al₂O₃ 粒径为 2 μm,深圳晶材化工有限公司。

取适量的 E51、MTHPA、微米 Al₂O₃ (质量比为 100:38:300),放置于 THINKY MIXER ARE-310 型搅拌机中,在 2 000 r/min 的转速下混合 15 min,之后放入超声波清洗机中以 100 W 的功率处理 30 min。然后,将混合物再次放入搅拌机中,在 2 000 r/min 的转速下混合 15 min,2 200 r/min 的转速下脱气 15 min。最后,将混合物缓慢倒入不锈钢板模具中,固化程序为:80℃/2 h+120℃/2 h+150℃/4 h。

1.2 冷热循环实验

冷热循环实验的温度为-50℃和 120℃。升温 and 降温速率分别为 9℃/min 和 3℃/min。单次冷热循环持续 15 h,总共进行 50 次的冷热循环实验,共 750 h。

1.3 交流击穿测试

采用直径为 25 mm 的球-球电极,在室温下以 1 kV/s 的升压速率进行交流击穿测试。

1.4 线性热膨胀测试

采用热膨胀仪(L75 型,德国林赛斯公司)测试试样的相对伸长量随温度的变化。试样为圆柱形,高度和直径分别为 20 mm 和 6 mm。测试温度为 30~150℃,升温速率为 2℃/min。

1.5 扫描电子显微镜(SEM)

使用扫描电子显微镜(VE9800 型,日本 KEYENCE 公司)观察样品的断裂面微观形貌。为了保

证良好的成像效果,在样品的断裂面处进行喷金处理。

1.6 等温表面电位衰减测试(ISPD)

参考文献[9]中的等温表面电位衰减(ISPD)实验的平台设置和测试条件。针电极和栅电极分别施加-12 kV 和-8 kV 的直流电压,电压持续施加 3 min。测试时间为 5 h,温度为 80℃。

1.7 介电常数和介质损耗因数测试

在室温下,采用电桥对试样进行工频介电常数和介质损耗因数(tanδ)的测试。

2 结果和讨论

2.1 冷热循环次数对交流击穿场强的影响

微米 Al₂O₃/环氧复合绝缘试样在冷热循环过程中的交流击穿场强变化如图 1 所示。从图 1 可以看出,随着冷热循环次数增加,交流击穿场强整体呈现出下降的趋势,且在经历 10 次冷热循环后便出现了大幅下降。在经过 50 次的冷热循环后,交流击穿场强从初始的 35.14 kV/mm 下降到 29.81 kV/mm,下降了 15.2%,表明试样的绝缘性能出现了一定程度的劣化。

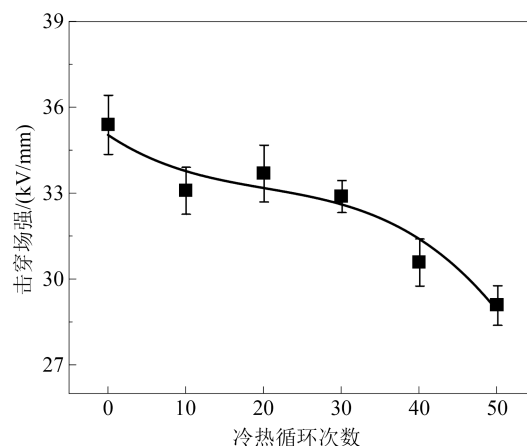


图 1 Al₂O₃/环氧复合绝缘的交流击穿场强在不同冷热循环次数下的变化

Fig.1 Changes in AC breakdown strength of Al₂O₃/epoxy composite insulation under different number of thermal-cooling cycles

2.2 冷热循环次数对陷阱特性的影响

由 ISPD 测试结果计算出不同冷热循环次数下微米 Al₂O₃/环氧复合绝缘的浅陷阱和深陷阱的能级特性及其密度分布结果,分别如图 2~3 所示。由击穿场强曲线与深陷阱密度曲线的相似变化趋势可得,冷热循环过程中的击穿场强变化主要由深陷阱

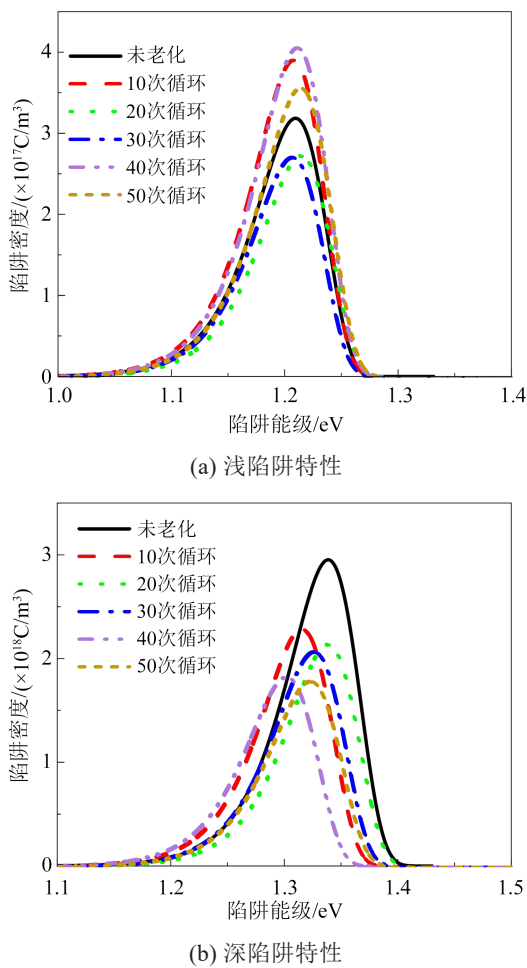


图2 冷热循环次数对深浅陷阱特性的影响

Fig.2 Effect of the number of thermal-cooling cycles on the characteristics of deep and shallow traps

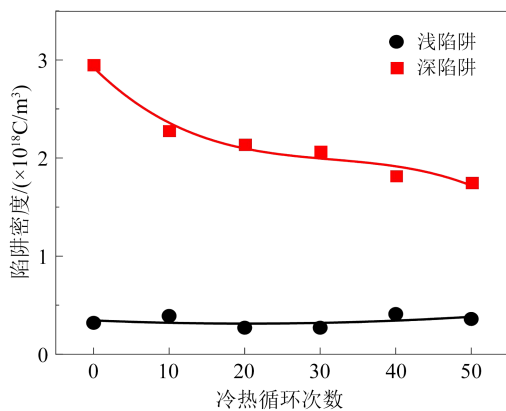


图3 冷热循环次数对深浅陷阱密度的影响

Fig.3 The influence of the number of thermal-cooling cycles on the density of deep and shallow traps in

调制。从图3可以看出,深陷阱密度随冷热循环次数的变化较为显著,随着冷热循环次数的增加,深陷阱密度总体上单调下降,其中50次冷热循环后的深陷阱密度($1.75 \times 10^{18} \text{ C/m}^3$)相比初始状态试样

($2.95 \times 10^{18} \text{ C/m}^3$)降低了41%。浅陷阱密度则上下波动。

其中,在经过10次冷热循环后,深陷阱密度出现了大幅下降,而浅陷阱密度出现小幅增加,这可导致载流子的浓度和迁移率增大,该结果对应图1中交流击穿场强出现的大幅下降。这表明在经过10次冷热循环后,样品即出现了严重的劣化,缺陷大幅增加。

对比经过20次和30次冷热循环的结果,从图3可以看出,深陷阱的密度出现了下降,这意味着材料中载流子的浓度增加,而迁移率下降,这一现象对应图1中该阶段的交流击穿场强无明显变化。这是由于在制备试样的过程中,大量微米 Al_2O_3 的存在使得体系非常黏稠,复合材料在高温固化时,固化剂和基体难以进行充分接触和反应。但在经过10次冷热循环后,微裂纹逐渐形成,体系结构逐渐松散,于是在高温下,固化剂和其他小分子继续参与固化反应(后固化)^[13-15],从而使得试样的局部交联度增大,因此延缓了试样的劣化程度。

随着后固化的逐渐完成,由于高温热老化和填料与基体之间的持续拉伸收缩,试样的劣化程度逐渐加深。试样内的低密度区域增多,深陷阱密度进一步降低,浅陷阱密度逐渐增大,最终导致交流击穿场强的持续降低。

2.3 冷热循环次数对介电特性的影响

相对介电常数是描述材料在电场中极化的宏观参数,而 $\tan\delta$ 则是电介质在被施加电压时所消耗的有功功率和无功功率的比值^[16-18]。图4为不同冷热循环次数下试样的相对介电常数和 $\tan\delta$ 的变化。从图4可以看出,随着冷热循环次数的增加,试样的

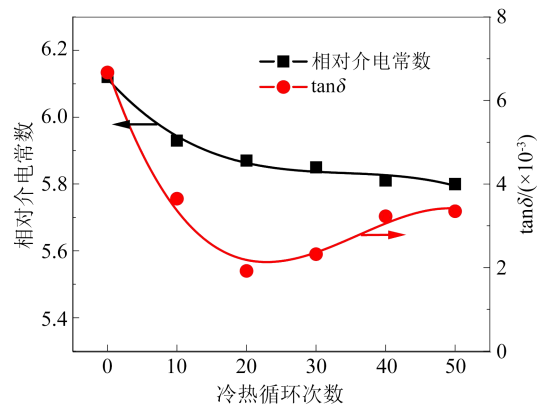


图4 冷热循环次数对相对介电常数和 $\tan\delta$ 的影响

Fig.4 The influence of the number of thermal-cooling cycles on the relative dielectric constant and $\tan\delta$

相对介电常数不断降低,从初始的6.11降低至冷热循环50次后的5.82,下降了4.75%。而tanδ则先大幅降低,随后小幅升高。tanδ从初始的6.4×10⁻³大幅降低至第20次冷热循环后的2.0×10⁻³,经过50次冷热循环后tanδ再升高为3.3×10⁻³,产生了48.4%的降幅。

2.4 冷热循环次数对微观形貌的影响

图5是不同冷热循环次数下试样断裂面的微观形貌。从图5可以看出,试样为初始状态时,基体与填料间结合较为紧密。在10次冷热循环后,试样断裂面处出现了明显的微裂纹和孔洞。随着冷热循环次数的增加,试样断裂面处的微裂纹逐渐增多,孔洞逐渐增大,试样结构逐渐疏松,劣化逐渐加重。这是因为在冷热循环过程中,高温会导致试样交联网络逐渐劣化,分子链断裂,进而产生微裂纹。且在高低温交变应力作用下,由于环氧基体与Al₂O₃填料不同的热膨胀系数使得界面处于不断的拉伸和压缩状态,界面结合程度逐渐变差^[19-20],填料从基体中脱落,进而产生孔洞和裂纹。

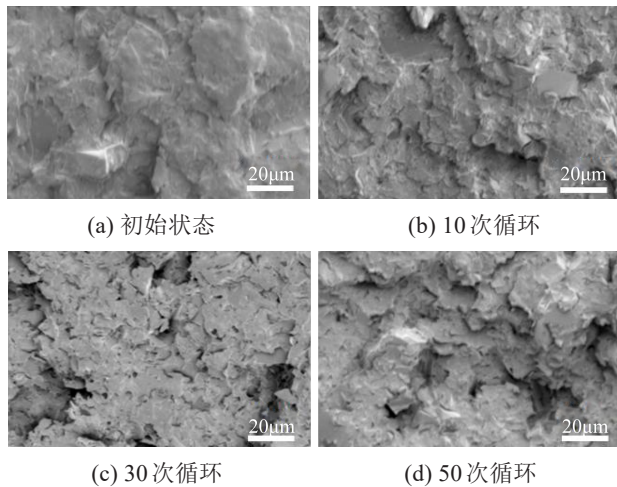


图5 冷热循环次数对试样断裂面微观形貌的影响

Fig.5 Effect of the number of thermal-cooling cycles on the microscopic morphology of samples fracture surface

2.5 冷热循环次数对自由体积的影响

对于大多数聚合物而言,在玻璃化转变温度前后存在两种不同的线膨胀系数。其中在玻璃化转变温度以下,热膨胀主要与分子的热运动有关;在玻璃化转变温度以上,热膨胀不仅会受到分子热运动的影响,还与材料内自由体积的膨胀有关。因此,玻璃化转变温度前后的线膨胀系数之差可以反应出试样内自由体积的相对大小^[21-22]。

图6是试样在冷热循环过程中的相对伸长量随温度的变化曲线。曲线的拐点对应的温度为试样的玻璃化转变温度,通过求取玻璃化转变温度前后的曲线斜率并作差,可以得到试样的线膨胀系数之差,结果如图7所示。从图7可以看出,随着冷热循环次数的增加,试样自由体积不断增大,且在10次冷热循环后便出现了大幅增加,在冷热循环后期,试样自由体积的增幅逐渐减缓。结合SEM的结果可知,在高温热老化和高低温应力的作用下,分子链断裂,界面逐渐脱离,试样内产生微裂纹和孔洞,进而导致自由体积增大。

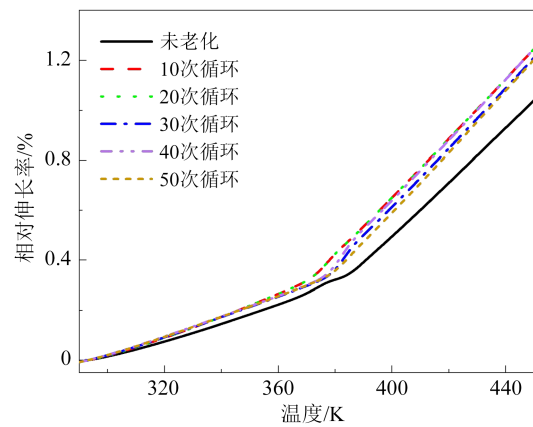


图6 冷热循环过程中试样相对伸长量随温度的变化

Fig.6 The relative elongation of the samples varies with temperature during thermal-cooling cycle

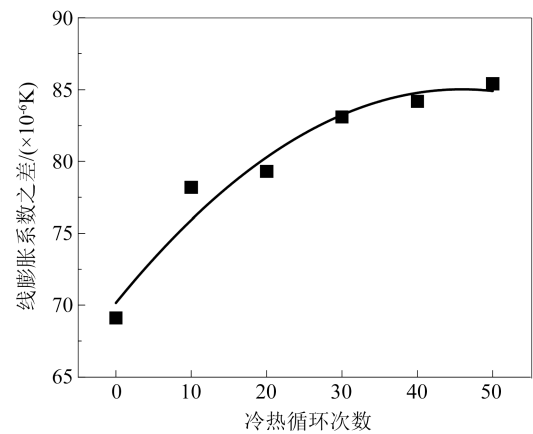


图7 冷热循环次数对线膨胀系数之差的影响

Fig.7 The influence of the number of thermal-cooling cycles on the difference in linear expansion coefficient

常温下,环氧复合绝缘处于玻璃态,材料的极化主要由电子位移极化和界面极化组成。环氧复合绝缘中含有大量微米 Al₂O₃,引入了大量的有机-无机界面。空间电荷容易在界面处积累,进而导致

界面极化作用增强,使得环氧复合绝缘的介电常数增大^[23-25]。而在冷热循环过程中,结合试样的介电常数结果和SEM图像可以判断,由于基体与填料界面处不断地拉伸与压缩,界面逐渐受损,填料逐渐脱离,界面结合程度逐渐变差,其极化过程减弱,从而导致介电常数降低,产生的松弛损耗更少。同时,试样内自由体积增大,分子链段完成极化转向的空间增大,损耗进一步降低^[26-28]。因此, $\tan\delta$ 首先出现一定程度下降。随着冷热循环次数的增加,在高温热老化以及高低温应力作用下,分子链段逐渐断裂,产生了大量游离的小分子,进而参与到极化过程中,损耗增加。因此,在冷热循环后期,相对介电常数降幅逐渐减缓,而损耗则有所增大。

3 结论

(1)在经过750 h的冷热循环后,复合绝缘试样的交流击穿场强降低了15.2%,深陷阱密度下降了41%。浅陷阱密度呈现上下波动的趋势,介电常数逐渐降低, $\tan\delta$ 先大幅降低后小幅增大。

(2)在冷热循环过程中,试样持续承受高温热老化以及高低温应力的作用。在高温的作用下,交联网络逐渐劣化,分子链逐渐断裂。在高低温交变应力的作用下,环氧基体与微米 Al_2O_3 不同的热膨胀系数使得有机-无机界面处于不断的拉伸和压缩状态,界面结合程度逐渐减弱。因此,在多次冷热循环后,有机-无机界面逐渐脱离,试样内产生了大量的微裂纹和孔洞,自由体积不断增大,进而导致介电常数和交流击穿场强降低。

参考文献 References

- [1] 朱竣. 138 kV 高压绝缘套管的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2014.
ZHU J. Research on 138 kV high voltage insulation casing[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2014.
- [2] 吕鸿, 马佳炜, 杨贤, 等. 热老化对 220 kV 硅橡胶电缆接头绝缘材料介电性能的影响[J]. 绝缘材料, 2019, 52(2): 47-51.
LÜ H, MA J W, YANG X, et al. Influence of thermal ageing on dielectric properties of insulating materials in 220 kV Silicone rubber cable joint[J]. Insulating Materials, 2019, 52(2): 47-51.
- [3] 汪政, 黄振, 彭向阳, 等. 复合绝缘子护套-芯棒界面异常老化特征及原因分析[J]. 绝缘材料, 2022, 55(3): 112-118.
WANG Z, HUANG Z, PENG X Y, et al. Abnormal aged characteristics and causes of sheath-core interface in composite insulators[J]. Insulating Materials, 2022, 55(3): 112-118.
- [4] 朱晓辉, 孟峥, 宋鹏先, 等. 冷热循环条件下不同纯净度 XLPE 电缆绝缘低频介损变化机理研究[J]. 绝缘材料, 2021, 54(12): 87-93.
ZHU X H, MENG Z Z, SONG P X, et al. Study on change mechanism of low frequency dielectric loss of XLPE cable insulation with different purity during thermocycling process[J]. Insulating Materials, 2021, 54(12): 87-93.
- [5] 伊德伦, 郑莹莹, 蒋浩月, 等. 计及硅橡胶应力松弛的电缆接头界面压力演变仿真研究[J]. 高电压技术, 2024, 50(3): 1043-1052.
YI D L, ZHENG Y Y, JIANG H Y, et al. Simulation study of interfacial pressure evolution of cable joints considering stress relaxation of silicone rubber[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(3): 1043-1052.
- [6] 高建, 严智民, 李建英, 等. 温度对硅橡胶电树枝自恢复特性的影响机制[J]. 西安交通大学学报, 2022, 56(9): 176-184.
GAO J, YAN Z M, LI J Y, et al. Temperature-dependent self-recovery of electrical trees in silicone rubber[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2022, 56(9): 176-184.
- [7] LIU B X, GAO Y, SONG Z, et al. Thermal cycling induced ageing on polypropylene/elastomer blends for DC cable insulation [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2023, 30(4): 1802-1809.
- [8] LONG Y W, GAO J, CHENG Z L, et al. Skin-core structure of thermally aged epoxy resin: roles of oxidation and re-crosslinking [J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 193: 109743.
- [9] LONG Y W, LI J Y, CHENG Z L, et al. Split dynamic mechanical relaxation of an inhomogeneous dielectric and the insights into its anomalous characteristics[J]. Materials Letters, 2022, 310: 131488.
- [10] 张静, 胡胜男, 何亮, 等. 长期冷热循环对电缆附件界面压力的影响[J]. 绝缘材料, 2022, 55(2): 73-77.
ZHANG J, HU S N, HE L, et al. Influence of long-term cooling and heating cycles on interface pressure of cable accessories[J]. Insulating Materials, 2022, 55(2): 73-77.
- [11] 周益扬. 高低温循环及湿热对硅橡胶材料性能影响研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2015.
ZHOU Y Y. Effects of Temperature cycling and humidity on silicone rubber material[D]. Beijing: School of Electrical and Electronic Engineering, 2015.
- [12] 殷实鉴. 超导磁体封装用环氧树脂及其复合材料制备与性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2021.
YIN S J. Study on preparation and properties of epoxies and their composites for superconducting magnets encapsulation[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2021.
- [13] YANG Y M, XIAN G J, LI H, et al. Thermal aging of an anhydride-cured epoxy resin[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 118: 111-119.
- [14] JENSEN M, JAKOBSEN J. Enthalpy relaxation and post shrinkage of sub and sup- T_g cured epoxy[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2018, 498: 60-63.
- [15] CAMPANA C, LEGER R, SONNIER R, et al. Effect of post curing temperature on mechanical properties of a flax fiber rein-

- forced epoxy composite[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*,2018,107:171-179.
- [16] 武康宁,程卓林,李柔,等. 现代稳定型氧化锌压敏陶瓷的直流老化研究进展[J]. *高电压技术*,2024,50(2):621-633.
WU K N, CHENG Z L, LI R, et al. Research progress in DC aging of modern stable ZnO varistor ceramics[J]. *High Voltage Engineering*, 2024,50(2):621-633.
- [17] CHENG Z L, LI R, LONG Y E, et al. Power loss transition of stable ZnO varistor ceramics: role of oxygen adsorption on the stability of interface states at the grain boundary[J]. *Journal of Advanced Ceramics*,2023,12(5):972-983.
- [18] 何明鹏,左瑞,黄泽,等. 双馈电机定子线圈高频老化及冷热冲击性能研究[J]. *绝缘材料*,2021,54(6):79-83.
HE M P, ZUO R, HUANG Z, et al. High-frequency ageing and hot and cold impact properties of doubly-fed generator stator coil [J]. *Insulating Materials*,2021,54(6):79-83.
- [19] AZIMPOUR-SHISHEVAN F, AKBULUT H, MOHTADI-BONAB M A. Effect of thermal cycling on mechanical and thermal properties of basalt fibre-reinforced epoxy composites[J]. *Bulletin of Materials Science*,2020,43(1):88.
- [20] HAGENBEEK M, SINKE J. Effect of long-term thermal cycling and moisture on heated fibre metal laminates and glass-fibre epoxy composites[J]. *Composite Structures*,2019,210:500-508.
- [21] LI Z, MIN D M, NIU H, et al. Enhanced DC breakdown strength of epoxy nanocomposites at elevated temperature and its mechanisms[J]. *Journal of Applied Physics*, 2021, 130(6): 065101.
- [22] AN D X, ZHA X P, GAO J, et al. Role of free volume on breakdown of epoxy nanocomposites: measurement and manipulation [C]//2022 IEEE International Conference on High Voltage Engineering and Applications, Chongqing,China:IEEE,2022:25-29.
- [23] YANG J, ZHU X T, WANG H L, et al. Achieving excellent dielectric performance in polymer composites with ultralow filler loadings via constructing hollow-structured filler frameworks[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 131:105814.
- [24] 李少龙,王忠军,刘绍光,等. 微米氧化铝填料对环氧树脂高温介电松弛行为的影响[J]. *绝缘材料*,2023,56(2):104-109.
LI S L, WANG Z J, LIU S G, et al. Effect of micro-alumina filler on dielectric relaxation behavior of epoxy resin at high temperature[J]. *Insulating Materials*,2023,56(2):104-109.
- [25] 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.
WANG Y N, LU X, YAN L D, et al. Effect of amino modified boron nitride nanosheets on surface insulation properties of epoxy resin[J]. *Insulating Materials*,2021,54(9):48-54.
- [26] SUI H R, AN D X, YANG K, et al. Anomalous residual stress behavior and corresponding dielectric properties of epoxy resin induced by physical aging[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*,2023,30(4):1787-1794.
- [27] 武康宁,黄雨薇,王子悦,等. 电介质的衍生对数介电分析方法及其应用[J]. *高电压技术*,2020,46(2):640-647.
WU K N, HUANG Y W, WANG Z Y, et al. Application of extended derivative method in analyzing dielectric responses of dielectrics[J]. *High Voltage Engineering*,2020,46(2):640-647.
- [28] SUN W X, BOWLER N. Dielectric properties of silanized-silicon/epoxy nanocomposites[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*,2016,23(4):2095-2101.

收稿日期:2023-07-28;修回日期:2023-09-25。

作者简介:

潘泽华(1992-),男(汉族),北京人,工程师,主要研究方向为高电压与绝缘技术。