

电-热耦合条件下纳米 TiO₂ 改性纤维素绝缘纸的 电气性能研究

刘道生¹, 崔车乐¹, 陈欣¹, 赖勇耀²

(1. 江西理工大学 电气工程与自动化学院, 江西 赣州 341000;

2. 国网江西赣州供电公司, 江西 赣州 341001)

摘要: 纤维素绝缘纸因长期受到温度场与电场的作用而影响变压器运行的可靠性。现有研究主要为针对单个物理场下纳米颗粒对绝缘纸改性效果的研究, 而电-热联合老化作用下的改性研究尚未完善。本文制备了纳米 TiO₂ 颗粒质量分数分别为 0%、1%、3%、5%、7% 的纳米 TiO₂ 改性纤维素绝缘纸, 并根据分子动力学仿真模拟建立相应的分子模型, 结合宏观电-热联合老化试验研究电场与温度场对改性纤维素绝缘纸电气性能的影响, 探究纳米 TiO₂ 的最佳改性含量。结果表明: 纤维素绝缘纸的电气性能主要受温度影响, 电场的引入加速了纤维素的老化; 添加纳米 TiO₂ 颗粒后, 纤维素分子模型内的氢键数量增加, 改性纤维素绝缘纸的相对介电常数降低, 电气强度增大; 纳米 TiO₂ 含量对纤维素改性效果的提升存在阈值, 纳米 TiO₂ 的质量分数为 5% 时对纤维素样品的改性效果最佳。

关键词: 电-热耦合; 老化试验; 分子模拟; 电气性能

Study on electrical performance of cellulose insulation paper modified by nano-TiO₂ under electric-thermal coupling condition

LIU Daosheng¹, CUI Chele¹, CHEN Xin¹, LAI Yongyao²

(1. School of Electrical Engineering and Automation, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China; 2. State Grid Ganzhou Power Supply Company, Ganzhou 341001, China)

Abstract: Cellulose insulation paper affects the reliability of transformer operation due to the long-term action of temperature and electric fields. The existing research mainly focuses on the modification effect of nano-particles on insulation paper under a single physical field, while the modification research under the combined effect of electric-thermal ageing is not yet perfect. This research prepared cellulose insulation papers modified by nano-TiO₂ particle with mass fractions of 0, 1%, 3%, 5%, and 7%, and established corresponding molecular models based on molecular dynamics simulation. Combined with macroscopic electric-thermal combined ageing tests, the influence of electric field and temperature field on the electrical properties of modified cellulose insulation papers was studied, and the optimal modification content of nano-TiO₂ was explored. The results show that the electrical properties of cellulose insulation paper are mainly affected by temperature, and the introduction of electric field accelerates the ageing of cellulose. After adding nano-TiO₂ particles, the number of hydrogen bonds in the cellulose molecular model increases, the relative dielectric constant of the modified cellulose insulation paper decreases, and the electric strength increases. There is a threshold for the improvement of cellulose modification effect by the content of nano-TiO₂, and the best modification effect on cellulose samples is achieved when the mass fraction of nano-TiO₂ is 5%.

Key words: electric-thermal coupling; ageing test; molecular simulation; electrical performance

0 引言

油浸式变压器是我国电力系统中的核心设

备^[1-4]。变压器绝缘油、纸板等构成的油-纸复合绝缘结构承担着油浸式变压器的电气绝缘任务^[5-6]。油浸式变压器油-纸绝缘系统长期受电场、温度场环境变化的影响, 其电气性能逐渐降低^[7-10], 进而引发绝缘故障。相比于绝缘油, 绝缘纸电气性能的带电检测手段较少, 若绝缘纸发生故障, 更换难度非

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52167017); 江西省自然科学基金资助项目(20224BAB204054); 赣鄱俊才支持计划-主要学科学术和技术带头人培养项目(20232BCJ22006)。

常大,且绝缘纸的质量和寿命将直接影响油浸式变压器的使用年限^[11]。为提高油浸式变压器的可靠性,保证电力系统的稳定运行,提高绝缘纸的电气性能至关重要。

利用纳米材料对绝缘纸进行改性以提高纤维素绝缘纸的电气性能已成为当下研究热点之一。目前,纳米改性技术在各个领域都有许多成熟研究。陈庆国等^[12]探究了添加纳米 SiC 对绝缘纸板介电性能的影响。廖瑞金等^[13-15]研究了纳米 Al_2O_3 、纳米 TiO_2 等纳米材料对绝缘纸电气性能的影响,并开展了一系列加速老化试验和仿真试验。结果表明纳米 Al_2O_3 、 TiO_2 的添加改变了绝缘纸表面微观结构,使纤维素分子间的陷阱能级分布发生改变,通过添加适量的纳米材料,绝缘纸的电气性能会得到一定程度的提高。

分子模拟技术能够从微观角度揭示材料之间的相互作用机理,在绝缘材料领域的研究中被广泛应用^[16-19]。王有元等^[20-21]通过分子动力学模拟研究了变压器运行过程中的温度、电场、水分以及酸对绝缘纸性能的影响,为探索绝缘纸老化机理提供了重要的理论依据。张松等^[22]在试验中测试了纳米 Al_2O_3 对绝缘纸改性的效果,并运用分子动力学模拟对改性绝缘纸的微观参数进行研究。试验和模拟结果均表明,纳米 Al_2O_3 的添加提升了绝缘纸的热稳定性。

然而,现有的纤维素绝缘纸改性研究大多集中在常规状态下纳米材料对纤维素纸的改性效果,而在电-热耦合条件下对纤维素纸的改性研究鲜有报道。本文搭建电-热联合加速老化试验平台,对不同质量分数(0、1%、3%、5%、7%)纳米 TiO_2 改性纤维素绝缘纸开展电-热联合加速老化试验;建立不同含量纳米 TiO_2 改性纤维素分子模型,分别在温度场与电场-温度场下对其进行分子动力学模拟。从宏观与微观两个方面分析电-热耦合条件下纤维素绝缘纸电气性能的变化规律,研究电场与温度场对纤维素绝缘纸电气性能的影响机理,得到改性效果最佳的纳米 TiO_2 /纤维素复合材料。

1 试验

1.1 原材料

ZL-PB 型纤维素原浆纸板,南通中菱电力科技股份有限公司;纳米 TiO_2 ,粒径为 10 nm,南京海泰纳米材料有限公司;克拉玛依 25# 变压器油,美央环

保科技(上海)有限公司。

1.2 样品制备

纤维素绝缘纸板经过打浆、过滤和解离等过程后与纳米 TiO_2 粒子悬浊液共混可以制得纳米改性纤维素纸板。为了不引入离子等杂质,实验室改性纤维素纸板的整个制备过程均使用电导率为 $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ 的去离子水,将不同质量经硅烷偶联剂 KH-550 表面改性的纳米 TiO_2 分别与去离子水混合,制成纳米粒子悬浊液,之后以 $5000 \text{ r}/\text{min}$ 的转速搅拌 30 min ;随后将不同纳米粒子悬浊液分别与纤维素纸浆共混,再装入解离器中以 $300 \text{ r}/\text{min}$ 的转速搅拌 10 min ,使纤维素与纳米 TiO_2 混合均匀;最后使用山东安尼麦特仪器有限公司生产的 AT-CZ-1 型纸页成型器对改性纤维素纸浆进行抄造,经过干燥、压光制备得到纳米 TiO_2 质量分数分别为 0、1%、3%、5%、7% 的改性绝缘纸板,样品分别命名为 $X\%\text{TiO}_2$ /纤维素纸板, $X\%$ 为纳米 TiO_2 的质量分数。在不含纳米粒子的绝缘纸板制备过程中,多次(6 次以上)测量其质量损失,得到纤维素质量损失率约为 5.0%。加入纳米粒子后,改性纤维素纸板中的纤维素质量损失率仍约为 5.0%,说明实际改性绝缘纸板中的纳米 TiO_2 质量分数仍为 1%、3%、5%、7%。如果纤维素质量损失率偏差过大,需要重复造纸,待其质量损失率合格后,方能采用其制备样品。改性纤维素纸板的制备流程如图 1 所示。

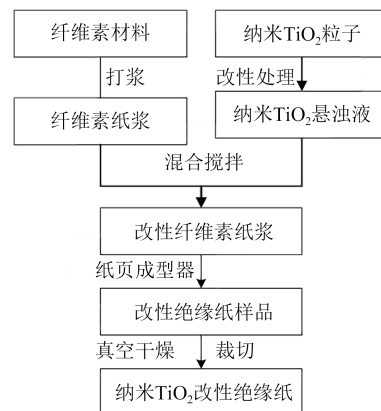


图1 纳米 TiO_2 改性纤维素纸板的制备流程图

Fig.1 Preparation flow chart of cellulose insulation pressboard modified by nano- TiO_2

1.3 电-热联合加速老化处理

将制得的改性纤维素纸板样品放在 85°C 的真空干燥箱中干燥 48 h 以除去水分,并对 25# 变压器油进行过滤和干燥。为模拟绝缘纸样品在温度场和

电场联合作用下的老化环境,本文设计并搭建了电-热联合加速老化试验平台,如图2所示。该平台加速电老化模块采用板-板结构试验电极,上、下电极均是直径为75 mm的等径黄铜极板。加速电老化的电压设定为3.5 kV(工频),整个电老化装置浸入25#变压器油中,再将油箱放置在温度为130℃的老化室内,以加速热老化。本文对纳米 TiO₂含量为0、1%、3%、5%、7%的纤维素纸板样品进行了电-热老化联合试验,每组为期10天。在试验的第0天、第1天、第3天、第5天和第10天对样品进行性能测试。

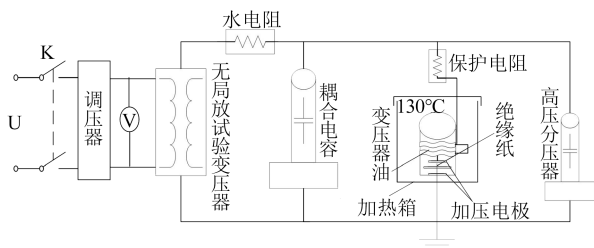


图2 电-热联合老化试验平台

Fig.2 Electric-thermal combined ageing test platform

1.4 相对介电常数测试

介电常数是衡量绝缘材料电气性能的宏观参数,其反映了绝缘材料在静电场作用下的极化性质。在变压器运行过程中,绝缘纸介电常数的变化会影响变压器内部的电场分布,容易引发击穿或闪络等故障,因此研究绝缘纸运行过程中的介电常数变化规律非常重要。本文搭建了三电极相对介电常数测量系统(如图3所示),分别对老化时间为0、1、3、5、10天的不同含量纳米 TiO₂改性纤维素样品进行相对介电常数测量。

该测试系统由高压介质损耗测试仪、三电极系统和温控箱等组成,其中高压线和高压电极相连,

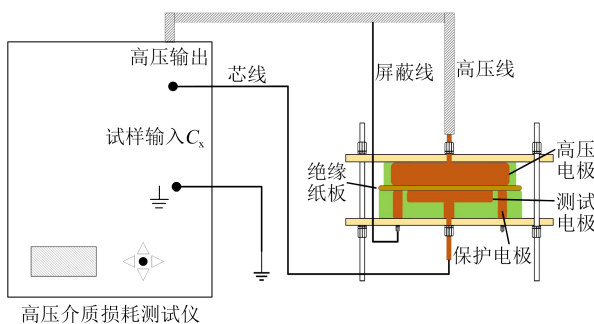


图3 介电性能测试系统

Fig.3 Dielectric performance testing system

屏蔽线和保护电极相连,测试电极通过芯线与测试仪器的样品输入端相连。三电极系统相较于两电极系统多了一个保护电极,测量样品电容时,保护电极会吸收边缘电场,从而去除边缘电容对测量结果产生的影响。本文使用武汉德威电力测试设备有限公司生产的GWS-4C型高压介质损耗测试仪,采用正接法测量样品在工频下的电容,并通过式(1)计算样品的相对介电常数^[23]。

$$\epsilon_r = \frac{C \cdot d}{\epsilon_0 \cdot S} \quad (1)$$

式(1)中:C为样品的电容,F; ϵ_0 为真空介电常数,取值为 8.854×10^{-12} F/m; S 为电容极板面积, m^2 ;d为极板间距,m。

1.5 击穿测试

本文对老化时间分别为0、1、3、5、10天的不同含量纳米 TiO₂改性纤维素样品进行交流击穿测试,测试电极装置如图4所示。该电极装置由直径为25 mm的上部电极和直径为75 mm的下部电极组成。测试变压器的容量为50 kVA,升压速度设置为500 V/s,通过测量样品的交流击穿电压,进而计算电气强度。

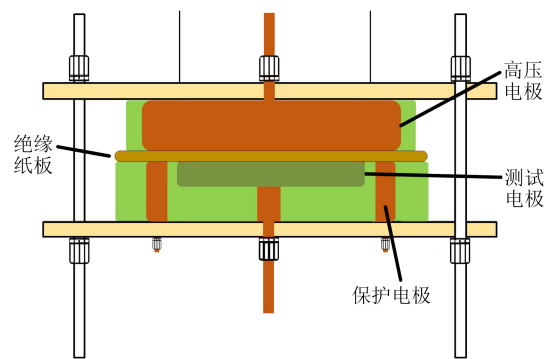


图4 击穿电压测试电极示意图

Fig.4 Schematic diagram of testing electrodes for breakdown voltage

试验具体步骤如下:首先将改性纤维素纸板样品和25#变压器油分别放入真空干燥箱中进行干燥;然后将干燥后的样品放置在两电极轴中心处,连接好设备后将测试电极装置放入油罐中,确保绝缘纸样品浸没于25#变压器油中;最后逐步对绝缘纸样品进行升压测试,10~20 s内未击穿再继续升压,升压速率为500 V/s,直到击穿为止,记录此时的击穿电压。重复实验3~5次,取平均值作为测试结果。

2 结果与分析

2.1 样品基本表征

通过扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi Regulus8100 型) 观测了不同纳米 TiO_2 含量纤维素纸板的表面形貌, 结果如图 5 所示。由图 5 可知, 纯纤维素纸板表面存在许多空穴和纤维素断裂现象, 而 5% TiO_2 /纤维素纸板具有紧密的纤维排列和相对光滑的表面, 纤维素断裂现象比其他样品少, 说明纳米 TiO_2 的加入使纤维素的孔隙变小, 且均有更高的均匀性。但当纳米 TiO_2 质量分数增加到 7% 时, 纳米粒子团聚现象严重, 改性纤维素绝缘纸板表面粗糙。

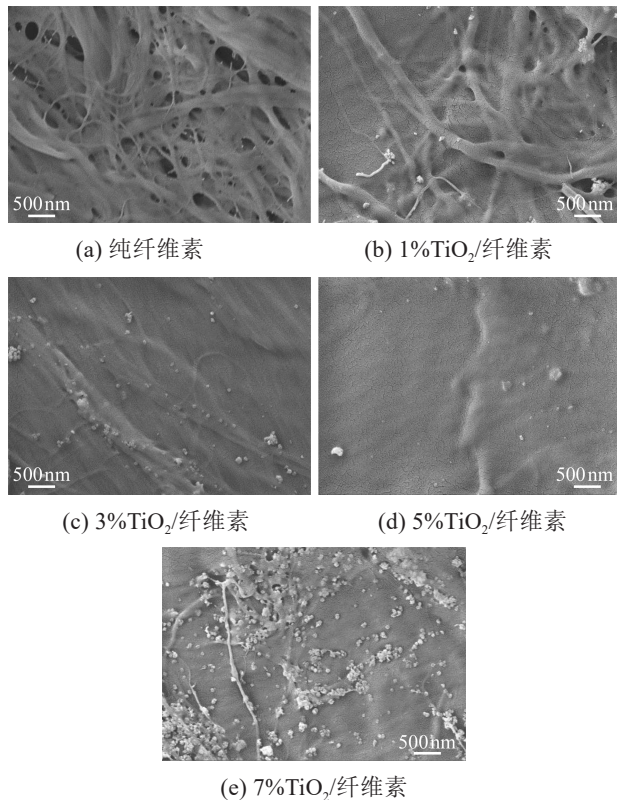
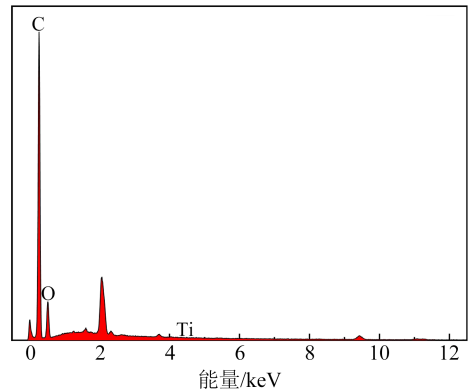


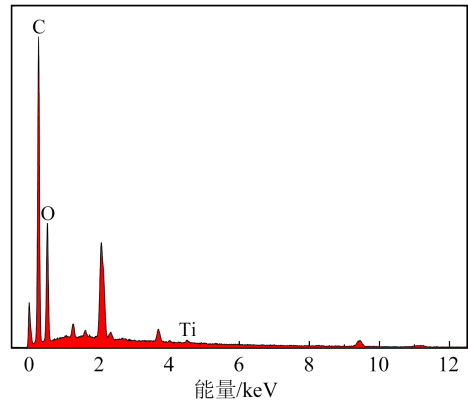
图 5 不同纳米 TiO_2 /纤维素纸板的 SEM 图

Fig.5 SEM images of different nano- TiO_2 /cellulose pressboard

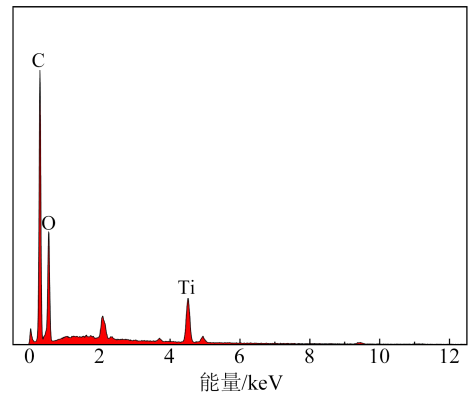
采用能量色散谱仪 (EDS, Excite+型) 检测纯纤维素样品和不同纳米 TiO_2 含量改性纤维素样品表面区域的元素, 结果如图 6 所示。从图 6 可以看出, 与其他纳米粒子改性样品相比, 5% TiO_2 /纤维素纸板表面的氧元素含量最低, 这主要是因为纳米 TiO_2 与水反应形成许多羟基, 羟基又与纤维素紧密结合, 从而减少了纤维素表面的 TiO_2 , 提高了纤维素



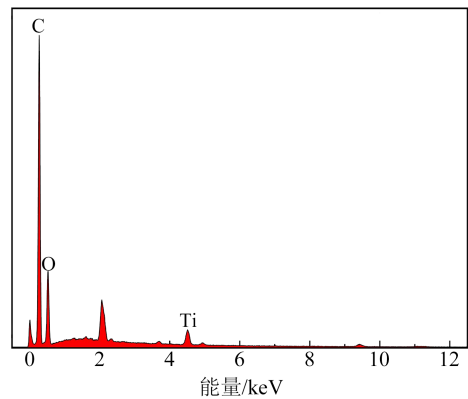
(a) 纯纤维素



(b) 1% TiO_2 /纤维素



(c) 3% TiO_2 /纤维素



(d) 5% TiO_2 /纤维素

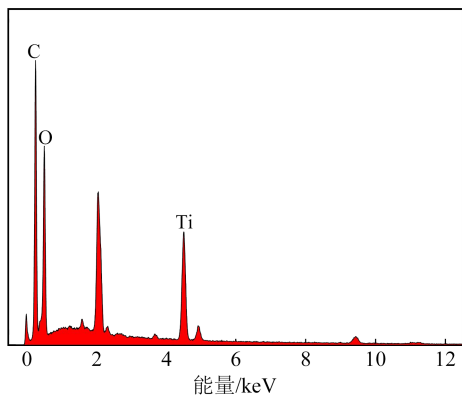


图6 不同纳米 TiO₂/纤维素纸板的EDS图

Fig.6 EDS spectra of different nano-TiO₂/cellulose pressboard

的表面平整度。然而,过量添加纳米粒子会增加氧元素的含量,进而增强纳米 TiO₂和纤维素基质之间的静电力,导致大量纳米粒子聚集,影响样品的表面形态,如图5(e)中SEM图所示。

2.2 相对介电常数变化规律分析

不同纳米 TiO₂含量改性绝缘纸样品的相对介电常数测试结果如图7所示。从图7可知,改性绝缘纸样品的相对介电常数随着老化的进行逐渐增大。在老化中后期,纯纤维素纸样品的相对介电常数明显高于改性绝缘纸样品,其中5%TiO₂/纤维素绝缘纸样品的相对介电常数最低,在老化第0天与老化第10天时分别为2.84与3.37。

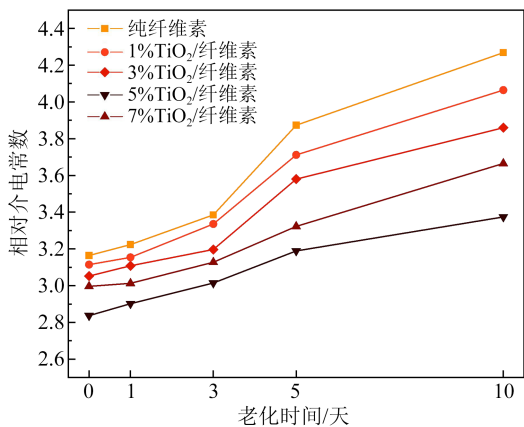


图7 不同纳米 TiO₂含量改性绝缘纸的相对介电常数

Fig.7 The relative dielectric constant of modified insulation paper samples with different nano-TiO₂ content

绝缘纸老化伴随着纤维素分子链的裂解,纤维素分子之间的相互作用力减弱,其极性基团也会因缺少束缚变得更容易极化,因此相对介电常数会随着老化的进行逐渐增大。纳米 TiO₂与纤维素之间

因形成氢键而紧密连接,抑制了纤维素中羟基等极性基团的极化^[24],使改性纤维素绝缘纸样品的相对介电常数低于纯纤维素绝缘纸。但随着纳米颗粒含量的增加,纳米 TiO₂出现团聚现象,分子间氢键数量减少,而极性基团缺少束缚更容易发生极化,因此7%TiO₂/纤维素绝缘纸样品的相对介电常数大于5%TiO₂/纤维素绝缘纸样品。

2.3 电气强度变化规律分析

不同纳米 TiO₂含量改性绝缘纸样品的电气强度测试结果如图8所示。由图8可知,在老化初期,绝缘纸的绝缘性能良好且受温度场和电场的影响较小,其内部纤维素分子链的裂解速度较为缓慢,电气强度下降速度也较为缓慢。随着电-热联合老化时间的增加,温度的长期影响使纤维素的热降解活动加剧,造成主链断裂和侧基从主链上脱去^[25];电场则增强了纤维素的极化,进而加速绝缘纸纤维素结构的破坏。两种因素的叠加使电-热联合老化后期的绝缘纸劣化过程显著加剧,因此绝缘纸的工频交流电气强度陡然下降。

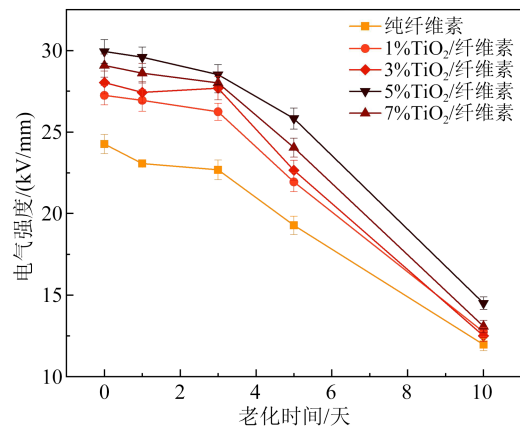


图8 不同纳米 TiO₂含量改性绝缘纸样品的电气强度

Fig.8 The electric strength of modified insulation paper samples with different nano-TiO₂ content

从图8还可以看出,改性纤维素绝缘纸样品的电气强度均高于纯纤维素绝缘纸。随着纳米 TiO₂质量分数的增加,改性纤维素绝缘纸样品的电气强度逐渐提高。在不同老化阶段,5%TiO₂/纤维素绝缘纸样品的工频交流电气强度始终最高,在老化第0天与老化第10天时分别为29.43 kV/mm与14.23 kV/mm。而过量的纳米 TiO₂粒子会发生团聚,破坏界面层结构,分子间作用力减弱,因此7%TiO₂/纤维素绝缘纸样品的电气强度小于5%TiO₂/纤维素样品。

3 分子动力学模拟

3.1 模型构建与优化

本文基于 D N THEODOROU 等^[26]提出的静态退火法进行模型构建,以 40 条聚合度为 10 的纤维素分子链与纳米 TiO₂ 粒子构建纳米 TiO₂ 质量分数分别为 0%、1%、3%、5%、7% 的改性纤维素分子模型,5 种模型的分子结构如图 9 所示。其中纳米 TiO₂ 团簇半径为 5 Å,其分子结构如图 9(f)所示。模型的目标密度设为 1.5 g/cm³。

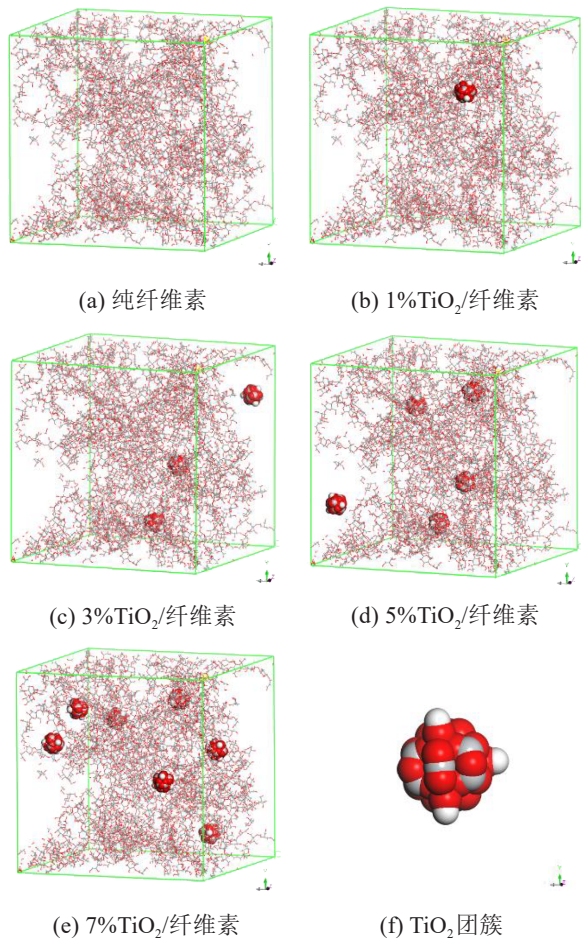


图9 不同纳米 TiO₂ 含量改性纤维素模型的分子结构

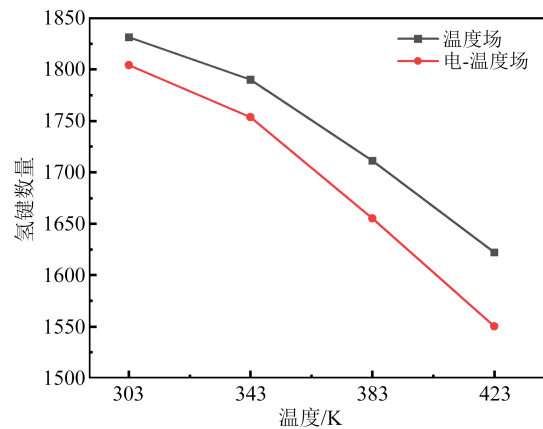
Fig.9 Molecular structure of modified cellulose models with different nano-TiO₂ content

在进行分子动力学计算前,首先对建立的每个模型进行 20 000 步的结构优化和能量最小化处理。为了消除模型内部残余应力和松弛分子链结构,在模型能量最小化和结构优化的基础上对模型进行从 300 K 到 500 K 的退火处理,循环 5 次,温度间隔为 50 K,每个间隔下的计算时长为 1 000 fs,系综为 NVT(固定粒子数、固定体积、固定温度)。退火后,

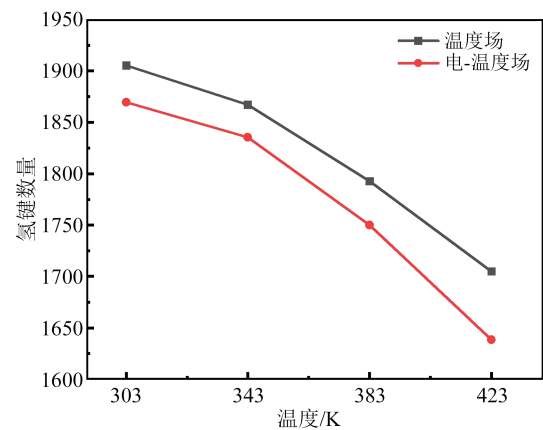
提取模型处理后能量最小的结构构象进行分子动力学弛豫,使得模型的性能接近真实材料性能。随后对模型依次进行 NVT 与 NPT(固定粒子数、固定压强、固定温度)分子动力学模拟。

3.2 氢键数量分析

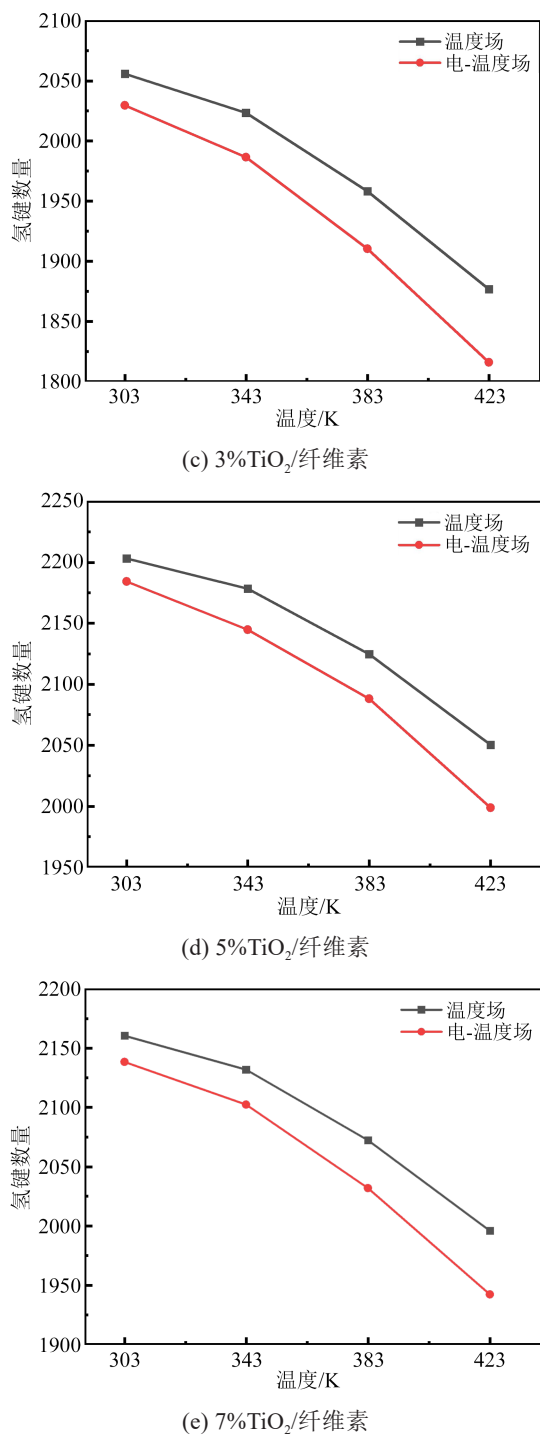
氢键可以表示为“X—H…Y”,其中 X 和 Y 一般为电负性较大的元素,X 称为施主,Y 称为受主,且 Y 原子有一对或一对以上的孤对电子,X—H 称为质子供体。在本文构造的纳米 TiO₂ 改性纤维素绝缘纸分子模型中,形成氢键的原子仅为 H 原子与 O 原子,故氢键类型全为 O—H…O。本文氢键的形成条件为:氢原子和受主之间的距离小于 2 Å,施主、氢原子和受主之间形成的角大于 110°。纤维素材料内含有大量氢键,其对纤维素热稳定性的影响甚至超过了纤维素内化学键的作用。本文通过自编脚本计算 5 组模型在 303~423 K 下的氢键数量,取平均值作为最终结果,每 40 K 提取一次数据。5 组模型的平均氢键数量变化规律如图 10 所示。



(a) 纯纤维素



(b) 1%TiO₂/纤维素

图10 不同纳米TiO₂含量改性纤维素模型的氢键数量Fig.10 The number of hydrogen bonds in modified cellulose models with different nano-TiO₂ content

从图10可以看出,随着温度的升高,纤维素分子活动加剧,部分氢键被破坏,5组模型的氢键数量均随着温度的升高而减少。在相同温度下,改性纤维素模型的平均氢键数量均高于纯纤维素模型,其中5%TiO₂/纤维素模型的氢键数量最多。在热老化

条件下,303 K时纯纤维素模型的氢键数量为1 831,在423 K时降至1 622;303 K时5%TiO₂/纤维素模型的氢键数量为2 203,在423 K时降至2 050。说明加入纳米TiO₂粒子后,纤维素分子链与纳米粒子形成了强烈的界面作用,不仅增加了氢键的数量,还有效地抑制了氢键的断裂。在纳米TiO₂质量分数达到7%时,粒子发生团聚,破坏了原本的稳定结构,导致氢键数量减少,纤维素分子间相互作用力减弱。

从图10还可以看出,电场的引入不仅使纤维素分子链受到电场的极化作用,导致分子链的排列发生变化,使原本稳定的结构被破坏,纤维素分子链间的氢键数量减少,还加剧了氢键数量随温度升高而下降的趋势,温度越高,电场对模型氢键数量的影响越大。

3.3 相对介电常数分析

在油-纸绝缘结构中,较低的介电常数有利于延缓电老化的发展进程。本文根据M NEUMANN^[27]提出的偶极矩法来计算纤维素模型在模拟过程中的相对介电常数(ϵ),具体计算公式如式(2)所示。

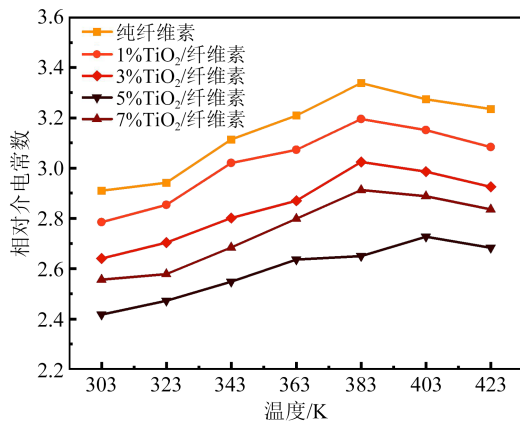
$$\epsilon = 1 + \frac{1}{3\epsilon_0 k_B T V} (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2) \quad (2)$$

式(2)中: M 为模拟中每一帧分子的偶极矩; $\langle \dots \rangle$ 为体系的平均值; V 为模型的体积, m^3 ; T 为热力学温度, K ; k_B 为玻尔兹曼常数; ϵ_0 为真空介电常数,取值为 $8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ 。

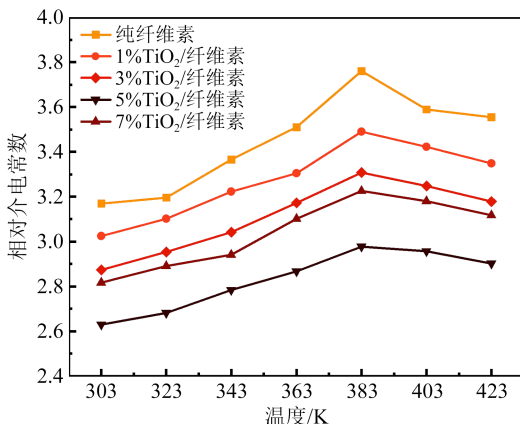
对5组模型分别在温度场与电-温度场下进行NPT分子动力学模拟,温度范围设置为303~423 K,记录5组模型的偶极矩波动,根据式(2)计算模型的相对介电常数,结果如图11所示。从图11可以看出,随着温度升高,5组模型的相对介电常数均呈现先增大后减小的变化趋势。这是因为一开始随着温度升高,纤维素分子链的热运动加剧,氢键数量开始减少,分子极化作用增强,模型的相对介电常数增大;在温度达到383 K后,纤维素分子链的运动程度进一步增强,偶极子发生解取向作用,这种解取向作用抑制了纤维素分子的极化作用,导致模型的相对介电常数减小。引入电场后,纯纤维素模型的相对介电常数增大,且温度越高,相对介电常数的增幅也越大。观察4组改性纤维素模型,也存在类似的趋势。

从图11还可以看出,改性纤维素模型的相对介电常数均比纯纤维素模型的要小。这主要是因为

添加TiO₂颗粒后,TiO₂与纤维素形成界面效应,界面层的介电常数主导着材料的介电性能。由于界面层的介电常数较小,复合体系的总体介电常数较小。同时,TiO₂颗粒的加入增加了氢键的数量,使得界面区域中的高分子链段或侧基不易转向,导致分子极化作用减弱。随着TiO₂含量的增加,界面层的氢键数量增加,相对介电常数继续减小。在本次实验中,5%TiO₂/纤维素模型的相对介电常数最低。在温度场条件下,303 K时纯纤维素模型的相对介电常数为2.911,5%TiO₂/纤维素模型的相对介电常数为2.418,相比纯纤维素模型降低了16.9%;在纳米TiO₂质量分数达到7%时,由于粒子发生团聚,破坏了界面层结构,氢键数量减少,模型的相对介电常数相对于5%TiO₂/纤维素模型增大。



(a) 温度场



(b) 电-温度场

图11 不同老化条件下各模型相对介电常数的变化

Fig.11 Changes in relative dielectric constant of various models under different ageing conditions

3.4 电气强度分析

为了验证宏观电-热联合老化试验中电气强度的测试结果,本文对5组模型的电气强度进行了计

算。材料的电气强度与样品的厚度遵循反幂定律^[28],由于分子模型与纤维素纸板厚度差距太大,模拟得到的电气强度与试验测得的电气强度差距较大,但并不影响趋势分析。电气强度的计算公式如式(3)所示^[29]。

$$E_b = 0.6 \left(\frac{Y}{\epsilon_0 \epsilon_r} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

式(3)中: E_b 为电气强度,kV/m; Y 为杨氏模量,GPa; ϵ_0 为真空介电常数,取值为 8.854×10^{-12} F/m; ϵ_r 为模型的相对介电常数。

对5组模型分别在温度场与电-温度场下进行NPT分子动力学模拟,通过Constant strain法计算模型的杨氏模量,每隔20 K记录一次数据,得到5组模型在温度场与电-温度耦合场下杨氏模量的变化,如表1所示。根据式(3)计算5组模型的电气强度,结果如图12所示。

表1 各模型的杨氏模量

Table 1 Young's modulus of each model

		GPa				
TiO ₂ 质量分数/%		0	1	3	5	7
303 K	温度场	13.44	16.12	17.34	19.02	18.22
	电-温度场	12.94	15.62	16.90	18.81	17.82
323 K	温度场	13.33	15.83	17.10	18.85	18.02
	电-温度场	12.63	14.85	16.51	18.41	17.53
343 K	温度场	12.75	15.19	16.83	18.67	17.82
	电-温度场	12.05	14.65	16.21	18.20	17.41
363 K	温度场	12.29	14.86	16.68	18.36	17.47
	电-温度场	11.59	14.49	15.79	17.88	16.94
383 K	温度场	11.79	14.60	16.05	18.19	17.09
	电-温度场	10.71	13.81	15.35	17.74	16.53
403 K	温度场	11.16	13.96	15.46	17.49	16.54
	电-温度场	10.34	13.12	14.74	16.97	15.95
423 K	温度场	10.32	13.16	14.70	16.76	15.83
	电-温度场	9.47	12.26	13.86	16.20	15.07

从图12可以看出,热老化条件下,所有模型的电气强度均随着温度升高而降低,纯纤维素模型的电气强度在303 K时为433.3 kV/m,在423 K时下降至360.1 kV/m;引入电场后,纯纤维素模型的电气强度在303 K时为407.4 kV/m,在423 K时下降至329.0 kV/m。电场的引入导致模型中电离粒子的数量增加,电流迅速增大,局部电场更易畸变,因此模型的电气强度下降。

从图12还可以看出,同一温度下,改性纤维素模型的电气强度均高于纯纤维素模型。说明添加

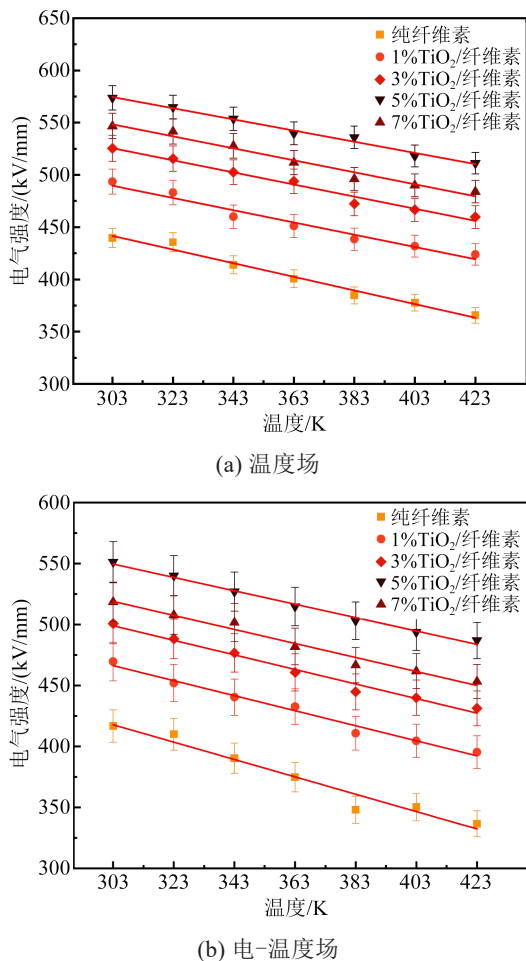


图12 不同老化条件下各模型电气强度的变化

Fig.12 Changes in electric strength of various models under different ageing conditions

TiO₂颗粒后,体系内的界面相互作用增强,氢键数量增加,分子链的热运动被抑制,电子的动能减弱,不易发生碰撞电离,电场不易发生畸变,进而提升了纤维素绝缘纸的电气强度。随着TiO₂含量增加,模型的电气强度呈现先增大后减小的变化趋势,其中5%TiO₂/纤维素模型的电气强度最大。在热老化条件下,303 K时5%TiO₂/纤维素模型的电气强度为565.5 kV/m,相比纯纤维素模型提升了30.5%,在423 K时电气强度下降至503.9 kV/m,相比纯纤维素模型提升了39.9%。当TiO₂含量达到阈值时,纳米粒子出现团聚,界面区域产生重叠,体系内部的陷阱增加,局部电场畸变率增大,导致模型的电气强度降低,因此7%TiO₂/纤维素模型的电气强度比5%TiO₂/纤维素模型低。

4 结论

(1)添加纳米TiO₂颗粒能增加纤维素分子间氢键的数量,提高分子间的相互作用力,削弱分子的

极化作用,有效提高了纤维素绝缘纸的介电性能与电气强度。

(2)纳米TiO₂颗粒对纤维素绝缘纸性能的提升效果存在阈值,5%TiO₂对纤维素的改性效果最佳,因此纳米TiO₂的最佳质量分数为5%。

(3)纤维素绝缘纸的电气性能主要受温度影响,电场的引入会增强分子的极化作用,减少分子间的氢键数量,降低分子间的相互作用力,从而加速纤维素的劣化。

参考文献 References

- [1] EMSLEY A M, HEYWOOD R J, ALI M, et al. Degradation of cellulosic insulation in power transformers. Part 4: effects of ageing on the tensile strength of paper[J]. IEE Proceedings-Science, Measurement and Technology,2000,147(6):285-290.
- [2] EMSLEY A M, HEYWOOD R J, ALI M, et al. Degradation of cellulosic insulation in power transformers. Part 1: factors affecting the measurement of the average viscometric degree of polymerisation of new and aged electrical papers[J]. IEE Proceedings-Science, Measurement and Technology,2000,147(2):86-90.
- [3] KES M, CHRISTENSEN B. Degradation of cellulosic insulation in power transformers: a SEC-MALLS study of artificially aged transformer papers[J]. Cellulose,2013,20(4):2003-2011.
- [4] LIU J, ZHOU L J, WU G N, et al. Dielectric frequency response of oil-paper composite insulation modified by nanoparticles[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation,2011, 19(2):510-520.
- [5] PREVOST T A, OOMMEN T V. Cellulose insulation in oil-filled power transformer: part I-history and development[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine,2006,22(1):28-35.
- [6] PRADHAN M K, RAMU T S. On the estimation of elapsed life of oil-immersed power transformers[J]. IEEE Transactions on Power Delivery,2005,20(3):1962-1969.
- [7] LIAO R J, TANG C, YANG L J, et al. Influence of the copper ion on aging rate of oil-paper insulation in a power transformer[J]. IET Electric Power Applications,2009,3(5):407-412.
- [8] 赵莉华,王释颖.油浸式变压器高温绝缘材料的研究现状[J].绝缘材料,2016,49(4):1-6.
ZHAO Lihua, WANG Shiyong. Research status of high-temperature insulating materials used in oil-immersed transformers[J]. Insulating Materials,2016,49(4):1-6.
- [9] 索之闻,李晖,于钊,等.高压直流输电系统功率速升特性分析与提升能力计算方法研究[J].电网技术,2018,42(12):3833-3841.
SUO Zhiwen, LI Hui, YU Zhao, et al. Research on characteristics and calculation method of HVDC transmission after DC power fast ramp[J]. Power System Technology,2018,42(12):3833-3841.
- [10] 沈隼,周志新,杨洋.高压直流输电频率限制动作特性研究[J].云南电力技术,2018,46(6):39-43.
SHEN Yi, ZHOU Zhixin, YANG Yang. Research on frequency limit control action characteristics in HVDC[J]. Yunnan Electric Power,2018,46(6):39-43.
- [11] 李军,董立文,赵红.油浸式变压器的老化和寿命评估[J].高压技术,2007,33(3):186-188.

- LI Jun, DONG Liwen, ZHAO Hong. Aging and life assessment of oil immersed transformers[J]. High Voltage Engineering, 2007,33(3):186-188.
- [12] 陈庆国, 诸葛祥丽, 刘贺千, 等. 采用纳米改性纸板的换流变压器出线装置电场分布[J]. 电机与控制学报, 2016,20(1):29-34.
CHEN Qingguo, ZHUGE Xiangli, LIU Heqian, et al. Electric field distribution of converter transformer barrier system using nano modified pressboard[J]. Electric Machines and Control, 2016,20(1):29-34.
- [13] LIAO R J, LÜ C, YANG L J, et al. The insulation properties of oil-impregnated insulation paper reinforced with nano-TiO₂[J]. Journal of Nanomaterial, 2013,2013(6):1-7.
- [14] 廖瑞金, 吕程, 吴伟强, 等. 纳米 Al₂O₃ 改性变压器绝缘纸性能的研究[J]. 电力科学与技术学报, 2014,29(1):3-7.
LIAO Ruijin, LÜ Cheng, WU Weiqiang, et al. Insulating properties of insulation paper modified by nano-Al₂O₃ for power transformer[J]. Journal of Electric Power Science and Technology, 2014,29(1):3-7.
- [15] 廖瑞金, 何利华, 吕彦冬, 等. 纳米 Al₂O₃ 掺杂对油纸绝缘热老化特性的影响[J]. 电工技术学报, 2017,32(15):207-215.
LIAO Ruijin, HE Lihua, LÜ Yandong, et al. Influence of nano-Al₂O₃ on properties of oil-paper insulation during thermal aging process[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2017, 32(15):207-215.
- [16] 刘利珍, 谢庆, 梁志栋, 等. 分子数对交联环氧树脂体系特性影响的分子动力学模拟[J]. 高压电器, 2018,54(5):80-86.
LIU Lizhen, XIE Qing, LIANG Shaodong, et al. Molecular dynamics simulation of the influence of molecular number on the properties of cross-linked epoxy resin system[J]. High Voltage Apparatus, 2018,54(5):80-86.
- [17] 赵莉华, 陈志杰, 安建国, 等. 芳纶纳米纤维绝缘纸在新型油纸绝缘中的热老化特性研究[J]. 绝缘材料, 2023,56(3):19-25.
ZHAO Lihua, CHEN Zhijie, AN Jianguo, et al. Thermal ageing characteristics of aramid nano fiber insulating paper in new oil-paper insulation[J]. Insulating Materials, 2023,56(3):19-25.
- [18] 林家齐, 李晓康, 杨文龙, 等. 聚酰亚胺/钽铌酸钾纳米颗粒复合材料结构与机械性能分子动力学模拟[J]. 物理学报, 2015,64(12):343-350.
LIN Jiaqi, LI Xiaokang, YANG Wenlong, et al. Molecular dynamics simulation study on the structure and mechanical properties of polyimide/KTa_{0.5}Nb_{0.5}O₃ nanoparticle composites[J]. Acta Physica Sinica, 2015,64(12):343-350.
- [19] 黄旭炜, 刘涛, 舒想, 等. 直流电晕放电作用下 Kapton 型聚酰亚胺裂解机理的 ReaxFF 分子动力学仿真[J]. 高电压技术, 2020, 46(1):215-223.
HUANG Xuwei, LIU Tao, SHU Xiang, et al. ReaxFF based molecular dynamics simulation on decomposition of Kapton polyimide under stress of DC corona discharge[J]. High Voltage Engineering, 2020,46(1):215-223.
- [20] 王有元, 杨涛, 廖瑞金, 等. 绝缘纸无定形区玻璃转化的分子动力学模拟[J]. 高电压技术, 2012,38(5):1119-1206.
WANG Youyuan, YANG Tao, LIAO Ruijin, et al. Glass transition in amorphous region of transformer insulation paper by molecular dynamics[J]. High Voltage Engineering, 2012,38(5):1119-1206.
- [21] 王有元, 田苗, 罗明武, 等. 水分对绝缘纸微观特性影响的分子模拟研究[J]. 高电压技术, 2013,39(11):2615-2622.
WANG Youyuan, TIAN Miao, LUO Mingwu, et al. Molecular modeling study for impact of moisture on the microscope properties of insulating paper[J]. High Voltage Engineering, 2013,39(11):2615-2622.
- [22] 张松, 唐超, CHEN G, 等. 纳米 Al₂O₃ 对变压器绝缘纸纤维素热稳定性的影响及其机理分析[J]. 中国科学:技术科学, 2015,45(11):1167-1179.
ZHANG Song, TANG Chao, CHEN G, et al. The influence and mechanism of nano Al₂O₃ to the thermal stability of cellulose insulation paper[J]. Scientia Sinica (Technologica), 2015,45(11):1167-1179.
- [23] 刘道生, 郭正阳, 赵子明, 等. 纳米 TiO₂ 改性纤维素绝缘纸板热老化特性[J]. 高电压技术, 2021,47(9):3134-3143.
LIU Daosheng, GUO Zhengyang, ZHAO Ziming, et al. Thermal aging characteristics of cellulose insulating pressboard modified by nano-TiO₂[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(9):3134-3143.
- [24] 廖瑞金, 吕程, 吴伟强, 等. 纳米 TiO₂ 改性绝缘纸的绝缘性能[J]. 高电压技术, 2014,40(7):1932-1939.
LIAO Ruijin, LÜ Cheng, WU Weiqiang, et al. Insulating property of insulation paper modified by nano-TiO₂[J]. High Voltage Engineering, 2014,40(7):1932-1939.
- [25] 廖瑞金, 杨丽君, 郑含博, 等. 电力变压器油纸绝缘热老化研究综述[J]. 电工技术学报, 2012,27(5):1-12.
LIAO Ruijin, YANG Lijun, ZHENG Hanbo, et al. Reviews on oil-paper insulation thermal aging in power transformers[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2012,27(5):1-12.
- [26] THEODOROU D N, SUTER U W. Detailed molecular structure of a vinyl polymer glass[J]. Macromolecules, 1985, 18(7):1467-1478.
- [27] NEUMANN M. Dipole moment fluctuation formulas in computer simulations of polar system[J]. Molecular Physics, 1983, 50(4):841-858.
- [28] 钱恺羽, 苏鹏飞, 吴建东, 等. 不同温度下高压直流电缆绝缘击穿场强的厚度效应[J]. 中国电机工程学报, 2018,38(24):7121-7130,7438.
QIAN Kaiyu, SU Pengfei, WU Jiandong, et al. The effect of thickness on breakdown strength in high voltage direct current cable insulation at different temperatures[J]. Proceedings of the CSEE, 2018,38(24):7121-7130,7438.
- [29] HUA X, WANG L, YANG S S. Molecular dynamics simulation of improving the physical properties of polytetrafluoroethylene cable insulation materials by boron nitride nanoparticle under moisture-temperature-electric fields conditions[J]. Polymers, 2019,11(6):971.

收稿日期:2024-07-01;修回日期:2024-09-13。

作者简介:

崔车乐(2000-),男(汉族),广东茂名,硕士生,主要从事变压器油纸绝缘材料与热老化的研究;

通信作者:刘道生(1976-),男(汉族),江西赣州人,教授,主要从事电气绝缘、电力设备检测与故障诊断、变压器绝缘材料改性等方面的研究。