

海水腐蚀下的交联聚乙烯电缆老化特性及机理

张东东¹, 张文博¹, 揭晓², 郑永强³, 马壮⁴, 乔新涵⁵

(1. 南京工程学院电力工程学院, 南京 211167; 2. 江苏兴力工程管理有限公司, 南京 215000; 3. 南京工程学院材料科学与工程学院, 南京 211167; 4. 无锡江南电缆有限公司, 无锡 214251; 5. 中国矿业大学电气工程学院, 徐州 221116)

摘要: 基岩磨损、船舶锚害、护套腐蚀等外部因素会导致海缆绝缘直接暴露在海水中, 严重影响海底电缆安全稳定的运行。该文以交联聚乙烯(XLPE)绝缘为研究对象, 研究海水环境对 XLPE 绝缘性能的影响, 首先搭建了加速海水腐蚀试验平台, 开展了不同时间 XLPE 切片加速海水腐蚀试验; 继而通过工频击穿电压试验, 分析了海水对试样击穿特性的影响; 接着通过傅里叶红外光谱、差示扫描量热试验, 分析了绝缘材料理化特性; 最后搭建海水腐蚀 XLPE 绝缘分子动力学模型, 结合试验结果揭示了海水环境下的 XLPE 绝缘材料的腐蚀机理。结果表明: 由于高温导致的重结晶作用, 在海水的持续作用下, XLPE 试样的结晶度会先小幅度升高再逐渐下降, 因此导致击穿电压也先升高再降低; 随着海水腐蚀时间的增加, 海水的渗透作用导致 XLPE 体系部分化学键断裂, 分子链被破坏, 且 XLPE 体系带隙减小, 使得电子从价带跃迁至导带所需的能量减少, 这也是 XLPE 绝缘性能下降的重要原因。最后基于海水腐蚀 XLPE 的分子动力学仿真与试验结果, 提出了一种考虑温度、时间的海水腐蚀交联聚乙烯击穿场强预测模型, 根据该预测模型可以有效的预测海水环境下交联聚乙烯击穿场强。研究结果对揭示海底极端环境下交联聚乙烯绝缘失效机理及寿命预测有重要参考价值。

关键词: 交联聚乙烯; 海底电缆; 绝缘性能; 分子动力学模拟; 预测模型

Aging Characteristics and Mechanism of Cross-linked Polyethylene Cables Under Seawater Corrosion

ZHANG Dongdong¹, ZHANG Wenbo¹, JIE Xiao², JIA Yongqiang³, MA Zhuang⁴, QIAO Xinhan⁵

(1. School of Electric Power Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China; 2. Jiangsu Xingli Engineering Management Co., Ltd., Nanjing 215000, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China; 4. Wuxi Jiangnan Cable Co., Ltd., Wuxi 214251, China; 5. School of Electrical Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: External factors such as bedrock wear, ship anchor damage, and sheath corrosion can lead to direct exposure of submarine cable insulation to the seawater environment, seriously affecting the safe and stable operation of submarine cables. This article takes cross-linked polyethylene (XLPE) insulation as the research object to study the influence of seawater environments on the insulation performance of XLPE. Firstly, an accelerated seawater corrosion test platform was established, and XLPE slices were subjected to accelerated seawater corrosion experiments at different time. Secondly, the impact of seawater on the breakdown characteristics of the sample was analyzed through power frequency breakdown voltage experiments. Thirdly, the physical and chemical properties of insulation materials were analyzed through Fourier transform infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry experiments. Finally, a molecular dynamics model for seawater corrosion of XLPE insulation was constructed, and the corrosion mechanism of XLPE insulation materials in seawater environment was revealed based on experimental results. The results show that, due to the recrystallization caused by high temperatures, the crystallinity of XLPE samples will first increase slightly and then gradually decrease under the continuous actions of seawater, resulting in an increase and then a decrease in the breakdown voltage. As the corrosion time of seawater increases, the permeation of seawater causes partial chemical bond breakage and molecular chain disruption in the XLPE system, and the band gap of the XLPE system decreases, resulting in a de-

crease in the energy required for electrons to transition from the valence band to the conduction band. This is also an important reason for the decline in the insulation performance of XLPE. Finally, based on the molecular dynamics simulation and experimental results of seawater corrosion of XLPE, a prediction model for the breakdown field strength of cross-linked polyethylene in seawater corrosion considering temperature and time is proposed. Based on this prediction model, the breakdown field strength of cross-linked polyethylene in seawater environment can be effectively predicted. The research results have important reference value for revealing the failure mechanism and life prediction of cross-linked polyethylene insulation in extreme underwater environments.

Key words: XLPE; submarine cable; insulation performance; molecular dynamics simulation; prediction model

0 引言

我国经济已经由高速增长阶段转向高质量发展阶段,能源安全是国家安全的重要支撑^[1-2]。近年来,我国提出构建全球能源互联网和海洋发展战略,海底电缆作为能源传输的重要环节,大量应用在海上风能、潮汐能等清洁能源发电项目及岛屿、洲际之间联网工程项目中。交联聚乙烯绝缘凭借其优异的性能被大量使用在海底电缆中,自2013年我国第一条200 kV高压交联聚乙烯海缆在舟山安装完成至今已有11年^[3]。

海底电缆所处的复杂敷设环境和简单的敷设方式使得其与陆地电缆相比更易遭受损伤,如海水腐蚀、船舶锚害、渔网拖拽、基岩磨损等。在基岩磨损、锚害等外部因素下,海缆绝缘会直接暴露在海水中,严重影响运行寿命^[4-5],目前已发生了多次击穿跳闸故障,例如2011—2019年间舟山供电公司35~500 kV海缆共跳闸26条次,其中基岩引起的跳闸共8条次,占比高达31%,而船舶锚害引起的跳闸为7条次,占比27%^[6]。基岩磨损、船舶锚害、动物活动都有可能对海缆的铠装造成损伤使绝缘直接暴露在海水中。因此,研究海水腐蚀后XLPE绝缘材料的微观结构和宏观性能变化,了解海水腐蚀对电缆绝缘运行寿命的影响机理,可以指导海缆运维工作,并对海缆性能提升具有重要意义。

与常规受潮环境相比,海水腐蚀有含盐量大、电导率高的特点。研究表明,含盐环境会急剧加速绝缘材料的失效过程。例如,文献^[7]从表面特性、击穿场强以及沿面放电特性等方面对硅橡胶性能变化进行研究,研究表明盐雾溶液会对硅橡胶的分子链造成破坏,导致其性能下降。文献^[8]根据不同温度、不同老化时间下的多芯软导体(BVR)电线绝缘电阻组织,利用Arrhenius公式推算出正常环境温度以及盐雾环境下的使用寿命,为盐雾环境下BVR电线的维护与检修提供参考。文献^[9]针对盐雾对污

秽绝缘子的闪络特性的影响进行了深入研究,研究发现绝缘子闪络电压随着盐雾浓度增加而下降。文献^[10]通过对硅橡胶在空气、海水、纯水湿盐雾等环境中的老化试验,发现在拉伸状态下水汽对硅橡胶性能有明显影响。

上述研究表明含盐环境会急剧加速绝缘材料老化,但是目前针对海缆运行特殊环境影响的研究,主要考虑的是铠装层的腐蚀。例如,文献^[11]研究了海底电缆铜铠装在感应电流下的腐蚀规律。文献^[12]研究了铝护套在3.5%NaCl溶液中的腐蚀现象,并且在腐蚀10 h时护套出现孔洞。文献^[13]对海缆无氧铜铠装层进行了为期90天的腐蚀行为研究,发现随着时间的增加铜铠装遭受严重的腐蚀。由此可见,铠装层被腐蚀破坏时间仅需数十天甚至更短,再加上前文所述的外力破坏因素可知,海缆绝缘存在直接暴露在海水中腐蚀环境中的普遍现象。

目前,海水腐蚀后XLPE绝缘性能变化及失效机理尚待深入研究。因此,本文开展了XLPE绝缘切片的加速海水腐蚀试验、傅里叶红外光谱、差示扫描量热材料特性测试和工频击穿电压电气性能测试,系统性分析了海水腐蚀对XLPE绝缘的影响机制;最后建立了海水腐蚀XLPE分子动力学仿真模型,结合实验和仿真结果从微观角度揭示了海水环境下XLPE材料绝缘的性能变化过程及腐蚀机理,并基于分子动力学仿真与试验结果,提出了一种考虑温度、时间的海水腐蚀交联聚乙烯击穿场强预测模型,研究结果可为海水环境下XLPE绝缘寿命评估及绝缘改性提供重要依据。

1 击穿特性试验

1.1 试样制备及试验方法

为加速海水腐蚀XLPE绝缘老化,选取100℃高温进行人工加速海水腐蚀。采用江南电缆厂所生产的XLPE电缆,切取0.8 mm厚绝缘切片,用无水乙醇清洗表面污垢,配置质量浓度为35 g/L(3.5%)

氯化钠溶液中模拟海水环境, 然后放入恒温烘箱中, 温度设定为 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, 待 12 h 后溶液温度稳定在 $(97\pm 3)\text{ }^{\circ}\text{C}$, 将 XLPE 切片置于模拟海水中进行加速腐蚀试验, 试验装置如图 1 所示。试样腐蚀时间分别取 0 h 、 400 h 、 800 h 、 $1\ 200\text{ h}$ 。腐蚀结束后, 用无水乙醇溶液对试样表面进行清洗, 并置于室温环境下 24 h , 待表面残余乙醇溶液完全挥发。

对腐蚀后的试样进行工频击穿电压测试, 试验采用匀速升压法, 以 200 V/s 的升压速率进行升压, 记录样本击穿时的电压值。

1.2 试验结果及分析

图 2 为不同海水腐蚀时间下 XLPE 试样的工频交流击穿强度威布尔分布概率图。由图可以看出在海水腐蚀 0 h 到 400 h 时, 击穿场强由 89.04 kV/mm 升高至 91.76 kV/mm , 随后击穿场强逐渐降低至 $1\ 200\text{ h}$ 的 72.54 kV/mm , 降低了 21% 。由此可见, 随着海水腐蚀对 XLPE 绝缘的击穿场强有着显著影响。相较于文献[14]中 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热老化, 海水腐蚀 XLPE 击穿场强下降速度更快。因此, 为进一步了解海水腐蚀 XLPE 绝缘老化特性, 对其进行材料特性测试。

2 海水腐蚀 XLPE 材料特性分析

2.1 傅里叶红外光谱(FTIR)测试

采用 Nicolet IS10 型红外光谱仪, 对 XLPE 试样进行测试分析, 得到了主要官能团的吸收峰, 其波数范围为 $500\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$ [15]。

通过红外光谱测试可以对试样中所含官能团的数量变化进行分析, 腐蚀前后的 XLPE 试样测试结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 在波数 720 、 $1\ 460$ 、 $2\ 850$ 、 $2\ 910\text{ cm}^{-1}$ 处出现了 4 个明显的吸收峰, 分别对应亚甲基的($-\text{CH}_2$)不同振动形式[16-17]。

为了定量分析不同试样之间的差别, 采用内标法排除试样厚度对测试结果的影响, 即计算 FTIR 光谱图中待研究的吸收峰面积与内标峰面积的比值。选用 $2\ 010\text{ cm}^{-1}$ 峰作为内标峰, 该峰为 $1\ 303\text{ cm}^{-1}$ (非结晶结构吸收峰)与 720 cm^{-1} (亚甲基面内摇摆振动, 受结晶情况影响)的合频振动峰, 其稳定可靠, 符合内标峰的要求。引入亚甲基指数对不同腐蚀时间的试样进行定量分析, 亚甲基指数 R 可表示为:

$$R = \frac{A_x}{A_{2010}} \quad (1)$$

式中: A_x 为所要分析的亚甲基吸收峰面积; A_{2010} 为

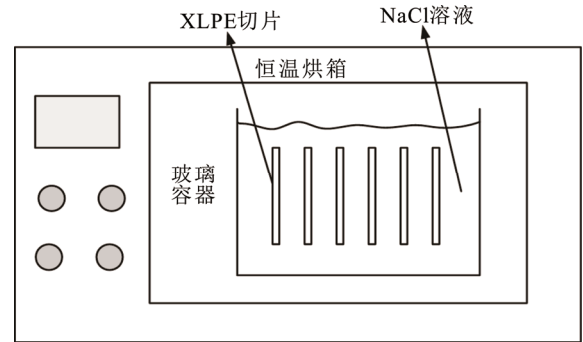


图 1 加速海水腐蚀试验装置

Fig.1 Test apparatus for accelerated seawater corrosion

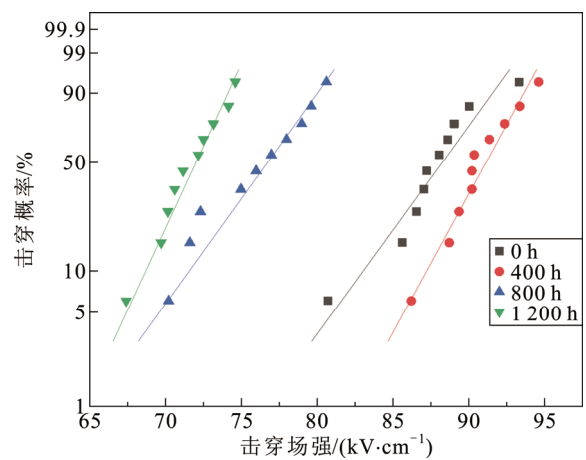


图 2 不同海水腐蚀时间的 Weibull 击穿概率图

Fig.2 Weibull breakdown probability diagram for different seawater corrosion time

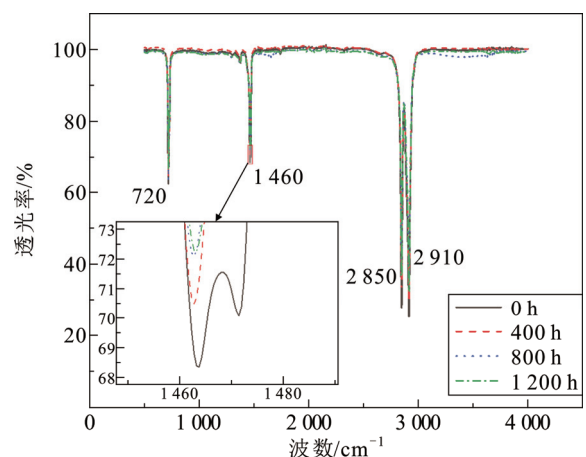


图 3 不同海水腐蚀时间下的 FTIR 谱图

Fig.3 FTIR spectra of different seawater corrosion time

$2\ 010\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰面积。

根据式(1)可以计算得到 4 处吸收峰的亚甲基指数如表 1 所示, 由表 1 中亚甲基指数变化情况可知

XLPE 绝缘在海水的作用下, 分子链被破坏, 亚甲基官能团减少, 使得亚甲基含量随着腐蚀时间的增加而减小。

2.2 差示扫描量热(DSC)测试

采用德国耐驰 STA449F3 型同步热分析仪对 XLPE 试样中的晶体熔融情况进行测试。测试条件为: 升温范围为 30~200 °C, 升温速率为 10 °C/min。从图 4 可以看出不同腐蚀时间的 XLPE 试样呈现出两个吸收峰, 除峰 1 外, 在 95 °C 附近出现了一个面积较小的峰 2, 随着海水腐蚀时间的增加, 峰 2 面积逐渐增大, 并且向着高温方向移动。这是因为 XLPE 试样中存在部分未交联或微交联的部分, 在腐蚀的高温过程中发生了后交联过程, 导致该部分的交联度得到提升, 使得其熔点逐渐升高。而峰 1 面积随着腐蚀时间的增加先增大, 在 400 h 时达到最大值, 随后逐渐减小。

对于 XLPE 来说, 为了表征不同海水腐蚀时间下样品的结晶度, 根据结晶度计算式:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_f} \times 100\% \quad (2)$$

式中: X_c 为结晶度; ΔH_m 为熔融热焓; ΔH_f 为标准焓, 通过查表得 $\Delta H_f=287.3 \text{ J/g}$ [18]。当熔融焓峰前后基线不一致时, 可以作峰前、后沿最大斜率点切线, 分别交于前、后基线延长线, 连结两交点组成峰底线如图 4 所示。

由表 2 可以看出, 随着腐蚀时间增加至 400 h XLPE 试样的结晶度略微升高至 30.82%, 但随着腐蚀时间的延长, XLPE 结晶度逐渐降低至 1 200 h 的 23.51%, 相较于 400 h 的 30.82% 降低了 23.72%。

击穿场强也呈现先升高后降低的趋势, 这与文献[19]中击穿场强变化趋势相同, 由此分析其在加速海水腐蚀过程中 XLPE 样品一直处于 100 °C 高温环境中, 高温会使 XLPE 内部发生重结晶行为, 在腐蚀初期, 重结晶作用占主导因素, 使得 XLPE 的绝缘性能有所提高, 因此在 400 h 时击穿场强略微升高。但随着海水腐蚀时间的增加, XLPE 绝缘晶体结构被破坏, 结晶度逐渐降低, 因此击穿场强逐渐降低。

综上, 随着海水腐蚀时间的延长, 亚甲基官能团的含量也在逐渐减少。但由于加速试验的高温环境导致 XLPE 结晶度在 400 h 时略微升高, 随后逐渐降低。因此, 海水会因为渗透作用而影响内部分子结构。

表 1 不同吸收峰亚甲基指数变化

Table 1 Changes in methylene index at different absorption peaks

吸收峰/cm ⁻¹	亚甲基指数			
	0 h	400 h	800 h	1 200 h
720	261.79	250.13	221.12	198.57
1 460	228.86	216.08	188.24	166.86
2 850	523.58	496.58	442.24	397.17
2 910	543.26	509.56	450.13	423.69

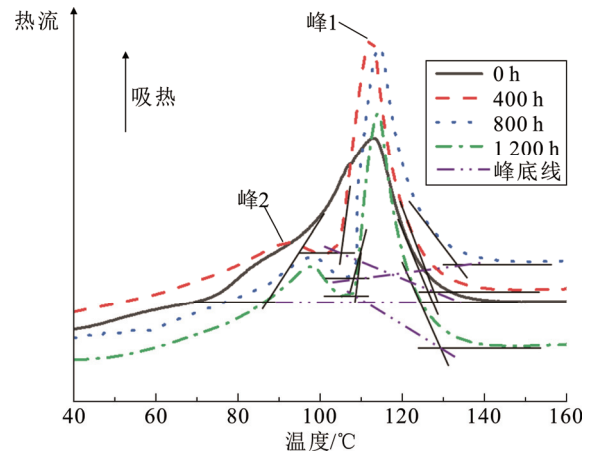


图 4 不同海水腐蚀时间 XLPE 试样的 DSC 曲线

Fig.4 DSC curves of XLPE samples with different seawater corrosion time

表 2 不同海水腐蚀时间下的样品结晶度

Table 2 Crystallinity of samples under different seawater corrosion time

海水腐蚀时间/h	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
0	112.97	83.62	29.11
400	112.17	88.55	30.82
800	114.14	70.42	24.51
1 200	114.03	67.53	23.51

3 基于分子动力学的腐蚀微观机理分析

3.1 XLPE 海水腐蚀分子动力学模型

上述试验测试结果表明在海水腐蚀初期 XLPE 绝缘击穿场强会略微升高, 但随着海水腐蚀时间的进一步增加, 击穿场强会大幅度降低, XLPE 绝缘的电气性能严重下降。为进一步明确腐蚀的微观机理, 采用分子模拟软件建立 XLPE/海水复合模型, 通过理论模拟计算, 直观的了解分子变化, 从而分析海水环境对 XLPE 的影响机制。

运用 Forcite 经典分子力学模块进行建模, 根据 Kang 等人的研究发现, 选取 10~15 个重复单元构成

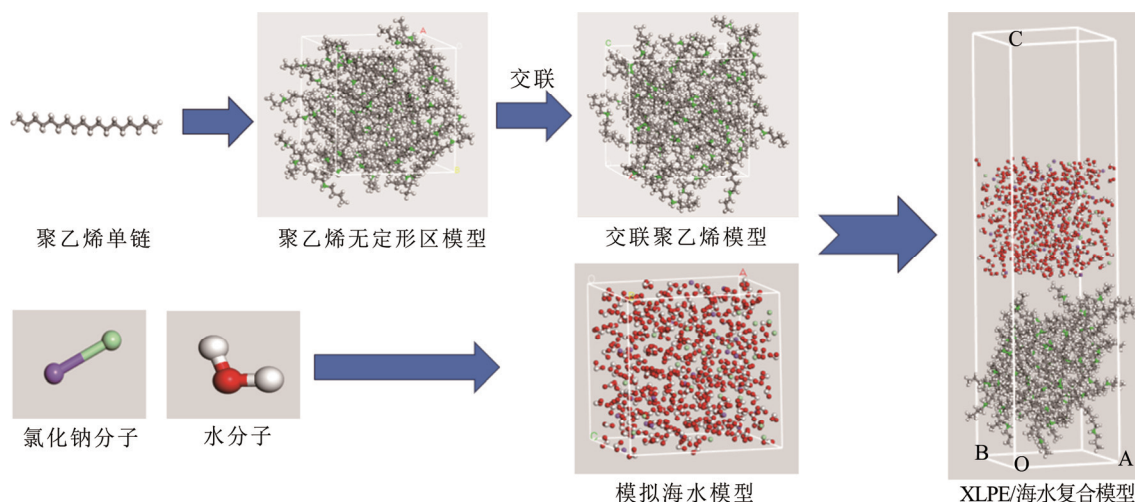


图5 交联聚乙烯/海水复合模型

Fig.5 Model of cross-linked polyethylene/seawater composite

的聚合物分子即可满足模拟精度, 因此所建立的体系中聚乙烯单链由 15 个碳原子组成, 同时将交联活性碳原子标记为绿色, 得到 XLPE 单链^[20]。利用 Amorphous 模块建立聚乙烯无定形区模型, 体系密度设置为 0.9 g/cm^3 , 单链数量为 50, 并采用周期性边界条件^[21]。利用 Forcite 模块中的几何优化和退火功能将体系优化至稳定构型。选择 NVT 系综, 将退火得到的体系温度升高至 350 K , 时长为 100 ps , 随后选择 NPT 系综, 压强设置为 $1.01 \times 10^{-4} \text{ GPa}$, 温度为 350 K , 时长为 100 ps , 充分弛豫后对该体系进行交联反应。

导入 perl 脚本对模型进行交联反应, 设置反应截断半径为 $0.35 \sim 0.50 \text{ nm}$ ^[22]。反应结束后对得到的 XLPE 模型进行退火、几何优化处理, 并进行充分弛豫, 此时温度设置为 373.15 K , 最终得到最接近真实条件 XLPE 模型。由于在海水中 NaCl 是以离子方式存在的, 因此模拟海水模型中紫色为钠离子, 绿色为氯离子。

3.2 海水环境下 XLPE 的微观机理分析

对复合模型进行 5 次循环的退火处理, 并进行几何优化, 随后对其进行分子动力学模拟, 模拟海水对 XLPE 的作用过程。模拟时间为 300 ps , 系综选为 NVT, 力场为 COMPASSII, 温度设置为 373.15 K , 分别取 100 ps 、 200 ps 、 300 ps 模拟结果如图 6 所示。

由图 6 可知随着模拟时间的增加, 越来越多的水分子、钠离子、氯离子向 XLPE 内部渗透。

利用 Forcite 模块中的 energy 功能对分子动力

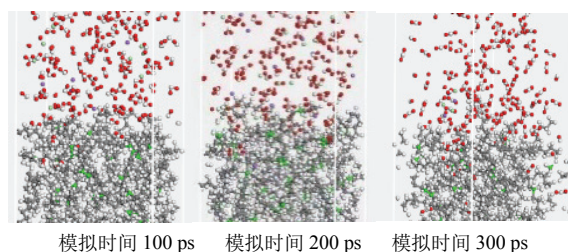


图6 分子动力学模拟结果

Fig.6 Results of molecular dynamics simulation

学模拟前后体系进行能量计算, 体系的能量包括成键相互作用能、非键相互作用能及约束作用能^[23]。为了与 NaCl 溶液腐蚀结果进行对比, 构建相同分子数量的纯水/XLPE 复合模型进行 300 ps 分子动力学模拟, 在能量计算时将其他分子去除, 仅对 XLPE 体系进行能量分析。得到分子动力学模拟前 XLPE 体系键伸缩能 $E_{\text{Bond1}} = 615.85 \text{ kJ/mol}$, 经过 300 ps 模拟后, 在水溶液作用下的 XLPE 体系键伸缩能 E_{Bond2} 降低至 607.68 kJ/mol , 而海水溶液作用后的 XLPE 体系键伸缩能 E_{Bond3} 降低至 595.57 kJ/mol , 由此可见, 溶液中的 NaCl 使体系键伸缩能降低更多, 说明 NaCl 会加剧化学键的断裂。

为了便于统计海水腐蚀 XLPE 绝缘分子链断裂情况, 根据断裂后分子链含碳原子数不同, 将其定义为 C_x 片段, 因此分别统计 C_{1-3} 、 C_{4-9} 分子链片段。图 7 为海水腐蚀环境下不同含碳分子链片段随模拟时间的变化情况。统计结果显示, C_{1-3} 小分子链片段数量明显多于 C_{4-9} 大分子链片段数量。且在模拟初期, C_{1-3} 小分子链片段数量急剧增多, 随后数量变

为波动上升，而 C₄₋₉ 大分子链片数量段持续波动升高。因此可知，在 XLPE 绝缘老化过程中，由于海水的腐蚀作用，随着时间的增加，分子间化学键被破坏，产生大量的小分子链片段，以及少量大分子链片段。

综上，结合材料特性分析可知，在海水的作用下，XLPE 体系键伸缩能降低，说明部分化学键断裂，导致部分分子链断裂，晶体结构受到破坏，因此结晶度也在海水腐蚀 400 h 后逐渐降低；分子链的断裂也会导致其官能团含量有所减少，这也是傅里叶红外光谱中亚甲基指数逐渐降低的原因。因此海水腐蚀 XLPE 绝缘机理示意图如图 8 所示，海水渗透至 XLPE 表层，对其分子结构造成破坏，导致分子链发生断裂。

运用 Castep 模块中的 energy 功能对不同模拟时间 XLPE 体系进行计算，选择 LDA 泛函，该模块采用基于密度泛函方法的量子力学计算方法，分析其能带图中导带最低点和价带最高点之间的能量差，也就是带隙。带隙越小，电子由价带被激发跃迁至导带所需的能量越少。由于体系中分子数过多，进行量子力学模拟计算量太大，因此将模型简化，只保留小部分 XLPE 体系。动力学模拟后 XLPE 体系的带隙由 5.824 eV 逐渐降低至 5.427 eV，降低 6.82%。因此电子跃迁所需要的能量减小，其导电性能增强，绝缘性能下降。因此，海水腐蚀后 XLPE 带隙会变小，电子更容易被激发，在电场的作用下，更容易产生电子崩；并且吸附在表面和扩散到内部的水和 NaCl 的离子也会使 XLPE 导电性能增强，在这两个因素同时影响下，导致 XLPE 击穿场强降低。

4 考虑海水腐蚀的 XLPE 击穿场强预测模型

对于聚合物而言其绝缘性能与自由体积有关，根据自由体积击穿理论，聚合物中的无定形区分子链间的空着的体积，这些体积以“孔穴”的形式分散分布，即自由体积。当海水腐蚀 XLPE 绝缘时，由前文分析可知，绝缘结构被破坏，分子键断裂产生大量的小分子链片段，以及少量大分子链片段。这种分子链断裂破坏了原有的分子间相互作用和排列方式，导致空间排列的松散，断裂后的小分子链在空间中的排列变得更为松散，分子链之间的距离相对增大，从而在整体上增加了材料的自由体积。且断裂过程中会产生一些微小的空隙或裂缝，这些空隙进一步增加了材料的自由体积。当海底电缆运

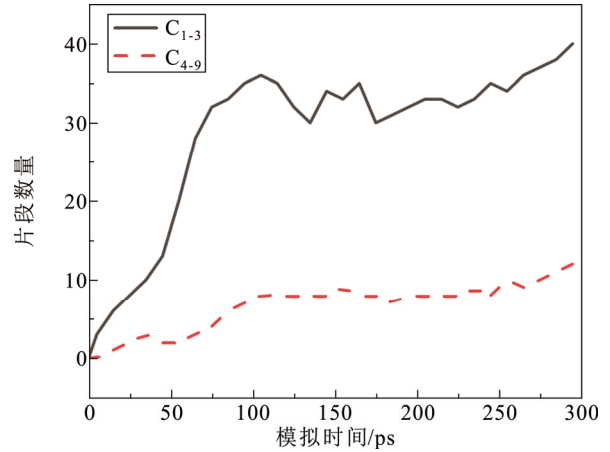


图 7 分子链片段随模拟时间的变化情况

Fig.7 Changes in molecular chain fragments over simulation time

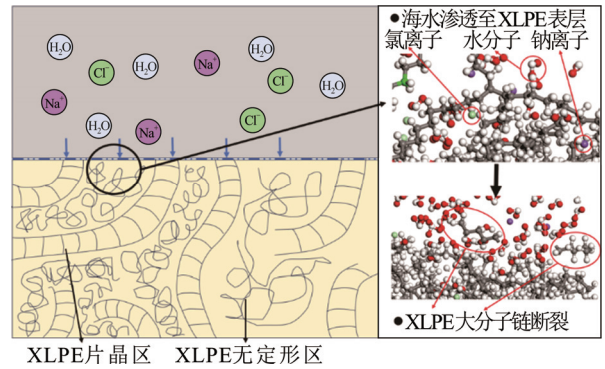


图 8 海水腐蚀 XLPE 绝缘机理图

Fig.8 Diagram of seawater corrosion mechanism for XLPE insulation

行时，电子在外加电场作用下，会在无定形区的最大平均自由行程中加速，获得能量。当这些能量达到一定程度时，导致电流急剧变大，最终发生击穿。自由体积的大小会影响电子的平均自由程 l_x ，自由体积的增大会导致电子平均自由程的增加，进而增加碰撞后产生电离的概率，最终导致击穿场强降低。因此自由体积击穿模型^[24]为：

$$E_d = \frac{E_u}{l_x e} \quad (3)$$

式中： E_d 为击穿场强； E_u 为材料的势垒常数； e 为电子电量； l_x 为最长自由路程，表达式^[24]如下：

$$l_x = (x_0 + a \ln(1 + 2ft_u)) \left(\frac{F}{f_g} \right)^{1/3} \quad (4)$$

式中： x_0 为分子弛豫时间为无穷时的自由路径长度； a 为系数； f 为分子热运动频率； t_u 为施加电压

时间; F 为自由体积分数; f_g 为玻璃化温度时自由体积占比, 一般取 2.5%。

为得到 XLPE 体系自由体积变化情况, 对 XLPE/海水复合体系进行 300 ps 分子动力学模拟, 温度为 100 °C, 每隔 25 ps 输出一帧分析模型中粒子运动情况, 分析并统计侵入 XLPE 体系中的粒子数量, 根据不同模拟时间粒子侵入 XLPE 体系情况构建新的混合模型, 并对其自由体积计算。粒子侵入数量及自由体积分数如表 3 所示。

结合分子模拟得到的自由体积分数以及实验结果对模型参数在合理范围内进行取值, 其中 E_u 、 x_0 和 a 由实验数据拟合得到; 根据由 WLF 方程和 Arrhenius 方程可知, f 与温度相关, 为简化计算, 在本文中取 $f=1$ Hz; 在聚合物中一般取 $f_g=2.5$ [25]。因此得到参数为 $E_u=0.45$ eV, $x_0=3\times 10^{-9}$ m, $a=2\times 10^{-12}$ m, $f=1$ Hz, $t_u=10$ s, $f_g=2.5$ 。根据该自由体积击穿模型得到未腐蚀 XLPE 的模拟击穿场强为与实验结果相差仅 1.47%, 证明了该模型的准确性。为得到海水腐蚀时间与击穿场强之间的关系, 先对 100 °C XLPE 模拟击穿场强 E_0 与模拟时间 t_0 进行线性拟合得到:

$$E_0 = -0.031 2t_0 + 88.11 \quad (5)$$

由于实验所得海水腐蚀 400 h 样品击穿场强略有升高, 且在实际环境中, 海底电缆被破坏后, 海水腐蚀对绝缘的影响长期存在, 为避免该数据影响预测模型精度, 因此将该数据忽略; 且加速海水腐蚀试验, 试样浸泡在模拟海水中, 试样两侧同时受到盐溶液的侵入, 而在实际运行中, 仅仅绝缘外侧受到侵害, 因此可认为在该单一条件下, 腐蚀速度加速了 2 倍; 模拟时间与实验时间尺度不同, 因此引入时间修正系数 n , 结合式(5)与试验结果取时间修正系数 n 为 4.2:

$$t = 4.2t_0 \quad (6)$$

式中: t 为海水腐蚀时间, h; t_0 为模拟时间。最终得到在 100 °C 下海水腐蚀时间 t 与模拟击穿场强 E_0 的关系为:

$$E_0 = -0.007 43t + 88.11 \quad (7)$$

根据此方法便可得到不同温度下海水腐蚀时间与击穿场强之间的关系, 分别取 100、80、60、40、20 °C 5 组数据进行线性拟合, 参数见表 4。

根据图 9 中数据可知, 温度对绝缘老化速率有着重要的影响, 因此采用在寿命评估中重要的理论

表 3 100 °C 下不同模拟时间粒子侵入情况

Table 3 Particle ingress at different simulation times under 100 °C

模拟时间/ps	钠离子个数	氯离子个数	水分子个数	自由体积分数/%
0	0	0	0	12.42
25	0	1	3	12.99
50	1	1	4	12.99
75	0	1	5	13.18
100	1	1	5	13.22
125	1	2	6	14.28
150	1	2	7	14.44
175	2	2	8	14.96
200	2	3	9	15.18
225	2	3	10	15.35
250	3	3	11	16.46
275	3	4	13	17.07
300	3	4	15	17.37

表 4 不同温度海水腐蚀时间与击穿场强关系公式系数
Table 4 Coefficients of the relationship formula between seawater corrosion time at different temperatures and breakdown electric field strength

温度/°C	斜率	截距	R ²
100	-0.031 20	88.11	0.973
80	-0.023 07	87.84	0.991
60	-0.014 97	88.04	0.985
40	-0.007 96	87.72	0.988
20	-0.004 51	87.77	0.993

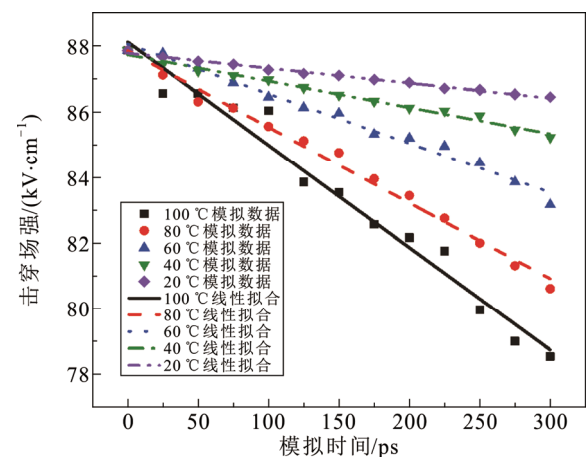


图 9 不同温度模拟时间与击穿场强数据拟合图

Fig.9 Data fitting diagram of breakdown electric field strength versus simulated time at different temperatures

基础 Arrhenius 来描述:

$$k(T) = Ae^{-\frac{B}{T}} \quad (8)$$

式中: k 为反应速率; T 为温度, K; A 为相关常数;

B 为 C/R , 是与活化能 C 相关的常数, 其中 R 为气体常数。由于老化环境不同, 因此将 C/R 整体为系数 B , 斜率为反应速率 k 。通过拟合得到 A 和 B 的值之后式(8)为:

$$k(T) = -11.59e^{-\frac{2708.47}{T}} \quad (9)$$

预测模型最后一项常数取表 3 中截距的平均值, 因此便可得到考虑温度、时间的海水环境下 XLPE 击穿场强预测计算式:

$$E = \left(-11.59e^{-\frac{2708.47}{T}} \right) t + 87.9 \quad (10)$$

式中: E 为击穿场强, kV/mm。由于 XLPE 绝缘长期工作温度过高则会对绝缘材料造成严重破坏, 因此该预测模型 T 温度取值应为 293.15 ~ 373.15 K。

为了进一步验证本文仿真模型的有效性, 进行验证试验, 将样品浸泡在 25 °C、浓度 3.5% 的模拟海水中, 持续腐蚀 4 380 h、8 750 h, 击穿场强变化情况如表 5 所示。

由表 5 中结果可知, 腐蚀 4 380 h 预测模型与实验结果相差 2.59%, 腐蚀 8 750 h 预测模型与实验结果相差 4.44%, 证明了该模型的准确性。

文献[26]中得到在交联聚乙烯电缆在 75 °C 下绝缘击穿场强下降 50%所需时间为 12.76 年。根据文献[27-28]可知, 正常运行时海底电缆导体温度与绝缘外层温度相差 30~40 °C, 且当海缆受到损害绝缘直接暴露在海水中时, 绝缘外层散热较快, 温差更大, 因此可认为当导体温度为 75 °C 时, 绝缘外层温度为 20 °C, 根据式(10)击穿场强预测公式可得出击穿场强下降 50%所需时间为 4.41 年, 其寿命大大降低。

5 结论

1) 在高温的作用下, XLPE 绝缘由于重结晶效应其结晶度会先小幅度升高, 因此击穿场强也略有升高; 但是随着海水腐蚀时间的增加, XLPE 分子链结构逐渐被破坏, 结晶度逐渐降低, 击穿场强也随之降低, 降低幅度可达 21%。

2) 由分子动力学模拟分析可知, XLPE 体系在 NaCl 溶液作用下, 体系键伸缩能由 615.85 kJ/mol 降低到 595.57 kJ/mol, 说明部分化学键已经断裂。并且在分子动力学模拟后, XLPE 体系带隙由 5.824 eV 减小至 5.427 eV, 使 XLPE 体系中电子更容易被激发, 这也是导致其绝缘性能下降的重要原因。

表 5 试验击穿场强与预测击穿场强结果对比

Table 5 Comparison of experimental and predicted breakdown electric field strengths

海水腐蚀时间/h	验证实验击穿场强/(kV·mm ⁻¹)	本文预测模型击穿场强/(kV·mm ⁻¹)	相对误差/%
4 380	84.33	82.14	2.59
8 750	73.35	76.4	4.44

3) 基于海水腐蚀 XLPE 绝缘的分子动力学仿真与试验结果, 提出了一种考虑温度、时间的海水腐蚀交联聚乙烯击穿场强预测模型。并且根据预测模型得到当海底电缆受到损害绝缘层直接暴露在海水中时, XLPE 绝缘击穿场强下降 50%仅需 4.41 年, 电缆运行寿命大大降低。该预测模型可为海底电缆受损伤后绝缘的寿命评估提供一定参考。

参考文献 References

- [1] 国家电投集团福建电力有限公司能源政策联合课题组. 东南沿海多能互补清洁能源基地战略构想[J]. 发展研究, 2023, 40(6): 25-31. Strategic Concept of Multi Energy Complementary Clean Energy Base in Southeast Coast. Strategic concept of multi energy complementary clean energy base in the southeast coast[J]. Development Research, 2023, 40(6): 25-31.
- [2] LI C Y, YANG Y, XU G Q, et al. Insulating materials for realising carbon neutrality: opportunities, remaining issues and challenges[J]. High Voltage, 2022, 7(4): 610-632.
- [3] 杨黎明, 朱智恩, 杨荣凯, 等. 柔性直流电缆绝缘料及电缆结构设计[J]. 电力系统自动化, 2013, 37(15): 117-124. YANG Liming, ZHU Zhien, YANG Rongkai, et al. Insulation material and structure design of HVDC flexible cables[J]. Automation of Electric Power Systems, 2013, 37(15): 117-124.
- [4] 张秀峰. 海缆磨损故障实例分析[J]. 机电信息, 2020(33): 64-65. ZHANG Xiufeng. Case analysis of seabed cable abrasion faults[J]. Mechanical and Electrical Information, 2020(33): 64-65.
- [5] 张振鹏, 蒙绍新, 胡列翔, 等. 锚害对 500 kV 海底电缆结构层的影响[J]. 高电压技术, 2020, 46(2): 561-568. ZHANG Zhenpeng, MENG Shaoxin, HU Liexiang, et al. Influence of anchor damage on structure layer of 500 kV submarine power cables[J]. High Voltage Engineering, 2020, 46(2): 561-568.
- [6] 卢志飞, 谢龙, 何旭涛, 等. 基于 MEMS 传感阵列的海底电缆监测系统[J]. 浙江电力, 2023, 42(7): 47-56. LU Zhifei, XIE Long, HE Xutao, et al. A submarine cable monitoring system based on MEMS sensor array[J]. Zhejiang Electric Power, 2023, 42(7): 47-56.
- [7] 王景兵, 张帆, 程兆璐, 等. 盐雾对电缆附件硅橡胶电气绝缘性能影响及其机理[J]. 中国电力, 2023, 56(6): 82-89, 100. WANG Jingbing, ZHANG Fan, CHENG Zhaolu, et al. Effect and mechanism of salt spray on electrical insulation properties of silicone rubber for cable accessories[J]. Electric Power, 2023, 56(6): 82-89, 100.
- [8] 王泽东. 高温盐雾环境下 BVR 电线绝缘老化规律研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2022. WANG Zedong. Research on the aging law of BVR wire insulation under high temperature salt spray environment[D]. Shenyang, China: Shenyang University of Technology, 2022.
- [9] 肖黎明. 盐雾对污秽绝缘子闪络特性的影响研究[D]. 武汉: 华中科

- 技大学, 2015.
- XIAO Liming. Study on effect of salt fog on flashover performance of contaminated insulators[D]. Wuhan, China: Huazhong University of Science and Technology, 2015.
- [10] 樊艳艳, 李志辉, 魏浩. 湿热盐雾环境对硅橡胶老化性能的影响[J]. 橡胶工业, 2022, 69(10): 785-789.
- FAN Yanyan, LI Zhihui, WEI Hao. Effect of damp heat salt spray environment on aging property of silicone rubber[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(10): 785-789.
- [11] 许志军, 周自强, 李特, 等. 感应电流作用下海底电缆铜铠装层腐蚀规律研究[J]. 表面技术, 2020, 49(7): 280-286.
- XU Zhijun, ZHOU Ziqiang, LI Te, et al. Influence of induction current on corrosion of copper armor layer in submarine cable[J]. Surface Technology, 2020, 49(7): 280-286.
- [12] 刘洋, 陈杰, 王凌志, 等. 3.5% NaCl 溶液中电缆铝护套的交流腐蚀特性[J]. 腐蚀与防护, 2021, 42(7): 20-24.
- LIU Yang, CHEN Jie, WANG Lingzhi, et al. AC corrosion characteristics of cable aluminum sheath in 3.5% NaCl solution[J]. Corrosion & Protection, 2021, 42(7): 20-24.
- [13] 胡家元, 钱洲亥, 张娣, 等. 海底电缆铜铠装层在舟山海水模拟溶液中的腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2020, 41(5): 16-21.
- HU Jiayuan, QIAN Zhouhai, ZHANG Di, et al. Corrosion behavior of submarine cable copper clad layer in seawater simulation solution in Zhoushan[J]. Corrosion & Protection, 2020, 41(5): 16-21.
- [14] 陈盈鑫. 66 kV 交联聚乙烯电缆绝缘径向老化性能研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2023.
- CHEN Yingxin. Research on radial insulation aging property of 66 kV cross-linked polyethylene cable[D]. Shenyang, China: Shenyang University of Technology, 2023.
- [15] 胡峰, 田双双, 张晓星, 等. 基于 FTIR 技术的环保气体 C₃F₁₀O/N₂ 分解组分检测方法[J]. 高电压技术, 2023, 49(6): 2615-2624.
- HU Feng, TIAN Shuangshuang, ZHANG Xiaoxing, et al. Detection method of eco-friendly gas C₃F₁₀O/N₂ decomposition components based on FTIR technology[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(6): 2615-2624.
- [16] CHENG Y F, XU L N, CHEN T E, et al. Effect of dibenzyl disulfide corrosion on accelerated thermal aging crosslinked polyethylene cable materials with copper core and insulation layer[J]. Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, 2020, 15(11): 1406-1411.
- [17] 陈祎林, 周凯, 林思衍, 等. 短时高热运行对 XLPE 电缆绝缘聚集态结构及介电性能的影响[J]. 高电压技术, 2023, 49(2): 588-596.
- CHEN Yilin, ZHOU Kai, LIN Siyan, et al. Effect of short-term high-temperature operation on the aggregate structure and dielectric properties of XLPE cables insulation[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(2): 588-596.
- [18] 张伟, 胡修翠, 高超, 等. 长期服役 XLPE 电缆绝缘的空间电荷与热性能[J]. 高电压技术, 2022, 48(9): 3533-3541.
- ZHANG Wei, HU Xiucui, GAO Chao, et al. Space charge and thermal characteristics of long-service crosslinked polyethylene cable insulation[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(9): 3533-3541.
- [19] 周士贻, 门业堃, 刘博, 等. XLPE 电缆绝缘片晶周期性结构演变及其对电性能的影响[J]. 中国电机工程学报, 2024, 44(3): 1205-1213.
- ZHOU Shiyi, MEN Yekun, LIU Bo, et al. Lamellar periodic structure evolution of XLPE cable insulation and its influence on electrical properties[J]. Proceedings of the CSEE, 2024, 44(3): 1205-1213.
- [20] KANG J W, CHOI K, JO W H, et al. Structure-property relationships of polyimides: a molecular simulation approach[J]. Polymer, 1998, 39(26): 7079-7087.
- [21] 李丽丽. 聚乙烯/纳米蒙脱土微观形态与力-电性能仿真及实验研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2018.
- LI Lili. Study on micro-morphology and mechanical-electrical characteristics of polyethylene/nanomontmorillonite composites by simulation and experiments[D]. Harbin, China: Harbin University of Science and Technology, 2018.
- [22] 梁家鸣. 海缆 XLPE 绝缘材料改性方法及性能提升研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2022.
- LIANG Jiaming. Study on modification method and performance improvement of XLPE insulation material for submarine cable[D]. Chongqing, China: Chongqing University, 2022.
- [23] 铁雯鹭. PI/TiO₂ 复合材料结构与性能的分子动力学模拟研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2013.
- TIE Wenlu. The research of molecular dynamics simulation of structure and properties of PI/TiO₂ compositive materials[D]. Harbin, China: Harbin University of Science and Technology, 2013.
- [24] ARTBAUER J. Electric strength of polymers[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 1996, 29(2): 446.
- [25] 尚星宇, 庞磊, 卜钦浩, 等. 温度对方波电压下环氧树脂局部放电及击穿特性的影响[J]. 高电压技术, 2023, 49(8): 3286-3295.
- SHANG Xingyu, PANG Lei, BU Qin hao, et al. Effect of temperature on partial discharge and breakdown characteristics of epoxy resin under square wave voltage[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(8): 3286-3295.
- [26] 彭鹏. 交联聚乙烯复合绝缘热老化动力学特性及其寿命评估[D]. 北京: 华北电力大学(北京), 2021.
- PENG Peng. Thermal aging kinetics and life assessment of crosslinked polyethylene composite insulation[D]. Beijing, China: North China Electric Power University (Beijing), 2021.
- [27] 王泽瑞, 赵学童, 赵远涛, 等. 66 kV 交联聚乙烯海底电缆绝缘厚度设计[J]. 高电压技术, 2023, 49(6): 2634-2643.
- WANG Zerui, ZHAO Xuetong, ZHAO Yuantao, et al. Insulation thickness design of 66 kV XLPE submarine cable[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(6): 2634-2643.
- [28] 黄炬城, 封建宝, 吴木木, 等. 高压直流挤包绝缘海陆复合电缆温度场及空间电荷分析[J]. 绝缘材料, 2022, 55(2): 118-127.
- HUANG Xuancheng, FENG Jianbao, WU Mumu, et al. Analysis on temperature field and space charge of high-voltage DC extruded insulated submarine-land composite cable[J]. Insulating Materials, 2022, 55(2): 118-127.



张东东

1991—, 男, 博士, 副教授
主要从事高电压与绝缘、电力设备运行监测和故障诊断方面的教学和研究工作
E-mail: zhangdd@njit.edu.com

ZHANG Dondong
Ph.D.

Associate professor



张文博(通信作者)

1999—, 男, 硕士生
研究方向高电压与绝缘技术
E-mail: z13156085592@163.com

ZHANG Wenbo

Corresponding author

收稿日期 2024-07-01 修回日期 2024-10-09 编辑 曹昭君