

不同粒径 Al_2O_3 颗粒掺杂的 环氧树脂复合材料直流电树特性

朱光宇, 陈向荣*, 洪泽林, 江铁, 戴超, 孟繁博

(浙江省电机系统智能控制与变流技术重点实验室(浙江大学电气工程学院), 浙江省 杭州市 310027)

DC Electrical Treeing Characteristics for the Epoxy Resin Composites Doped With Different Al_2O_3 Particle Sizes

ZHU Guangyu¹, CHEN Xiangrong*, HONG Zelin, JIANG Tie, DAI Chao, MENG Fanbo

(Zhejiang Provincial Key Laboratory of Electrical Machine Systems (College of Electrical Engineering, Zhejiang University),
Hangzhou 310027, Zhejiang Province, China)

ABSTRACT: In order to improve the electrical properties of epoxy resin for terminal insulation of superconducting DC power transmission system, the Al_2O_3 epoxy composites with mass fraction of 1% and particle size of 50nm, 1 μm and 10 μm were respectively prepared. The electrical tree initiation characteristics of composite dielectrics at room temperature and liquid nitrogen temperature under DC voltage, and the electrical tree growth process and partial discharge characteristics under DC 35kV voltage were studied. The trap characteristics of Al_2O_3 epoxy resin composites were analyzed by surface potential decay tests. The results show that at room temperature and liquid nitrogen temperature, micron and nanometer Al_2O_3 can inhibit the initiation and growth of electrical tree in the epoxy resin. Moreover, the smaller the particle size of Al_2O_3 , the better its inhibition effect on the electrical treeing. Liquid nitrogen environment has an obvious effect on the morphology of the electrical tree in epoxy resin and its composites. Liquid nitrogen at low temperature can significantly inhibit the growth rate of electrical tree in the materials, but there is a phenomenon that low temperature leads to cracking and breakdown of the insulating materials. Finally, the trap characteristics of the composites were calculated according to the surface potential decay curve. The analysis of trap characteristics shows that the doping of micro/nano Al_2O_3 would change the density and energy level of the traps in the material, thus changing the dielectric properties of the materials.

KEY WORDS: epoxy resin; micro/nano alumina; DC voltage; electric tree; partial discharge

摘要: 为提升超导直流输电系统终端绝缘用环氧树脂的电气性能, 制备质量分数 1%, 粒径分别为 50nm、1 μm 和 10 μm 的 Al_2O_3 环氧树脂复合材料。研究常温与液氮温度下复合材料在直流电压作用下的电树枝引发特性以及直流 35 kV 电压下的电树枝生长过程及其局部放电特性。通过表面电位衰减测试, 分析 Al_2O_3 环氧树脂复合材料的陷阱特性。结果表明: 在常温和液氮温度下, 微米、纳米 Al_2O_3 对环氧树脂中电树枝的引发和生长均有抑制作用, 且 Al_2O_3 的粒径越小, 其对电树枝的抑制效果越好。液氮温度对环氧树脂及其复合材料中电树枝的形态有明显作用, 液氮低温可以显著抑制材料中电树枝的生长速度, 但存在低温导致绝缘材料开裂而击穿的现象。最后, 根据表面电位衰减曲线计算复合材料的陷阱特性, 陷阱特性分析表明, 微/纳米 Al_2O_3 的填充会改变材料内部陷阱的密度和能级, 从而改变材料的介电性能。

关键词: 环氧树脂; 微/纳米 Al_2O_3 ; 直流电压; 电树枝; 局部放电

0 引言

随着电气行业的不断发展, 为满足我国大规模、远距离电力输送的需求, 高温超导直流输电系统成为未来重要的发展趋势^[1]。相较于传统的特高压输电, 高温超导直流输电系统可以在更低的电压等级上实现更大的传输容量; 同时, 超导直流输电电缆不存在焦耳热损耗和交流损耗, 可以显著提升输电效率^[2]。然而, 超导直流输电电缆工作于低温冷却循环系统中, 因此低温绝缘成为超导直流系统稳定运行的关键保障^[3]。环氧树脂(epoxy resin, EP)

基金项目: 国家自然科学基金项目(51977187); 浙江大学“百人计划”(自然科学 A 类)。

Project Supported by National Natural Science Foundation of China (51977187); One-hundred Talents Program of Zhejiang University (A).

因其优异的电气性能,在输电系统的电缆终端和电流引线绝缘中广泛应用。但在电力设备制造过程中容易形成绝缘缺陷(如灰尘、气泡等杂质)而劣化^[4],导致系统工作过程中局部电场集中引发电树枝,而使绝缘失效。文献[5]研究了缺陷对电树枝引发和生长的影响^[5]。然而已有文献主要研究了交变电压^[6]和脉冲电压下^[7]复合材料中电树枝引发的影响因素、树枝形态、生长规律和抑制电树枝的方法,对直流电压下电树枝的引发、生长特性的研究较少。

近年来,纳米技术飞速发展,为新型绝缘材料的研发提供了必要条件^[8],纳米颗粒尺寸小、比表面积大且具备量子效应,纳米颗粒若以较好的分散状态加入聚合物中,能使其宏观电学性能得到较大改变。国内外专家学者们研究表明,添加 SiO_2 ^[9]、 MgO ^[10]、 ZnO ^[11]、 Al_2O_3 ^[12]、 SiC ^[13]等无机纳米颗粒均能有效改善聚合物绝缘材料的电气性能。颗粒的填充浓度和温度的变化对环氧树脂介电性能的影响已有很多研究成果,天津大学杜伯学教授团队研究了温度对环氧树脂中直流电树枝引发和生长的影响,发现温度梯度对引发电树枝的形状有一定的影响,且能促进电树枝的生长。当高压侧温度升高时,电树枝生长速率呈非线性,而在接地侧温度升高时,电树枝生长速率稳定上升^[14];姚彤等通过多巴胺改性微米氮化硼和纳米 Al_2O_3 制备出的复合材料明显提升了环氧树脂的热导率和击穿强度,降低了介电损耗^[15];李媛媛等制备了 SiO_2 纳米颗粒质量分数在 0~5%范围内的环氧树脂 SiO_2 纳米复合材料,测试并研究了复合电介质在不同频率下的介电特性和直流场强为 33kV/mm 下的空间电荷行为,发现当 SiO_2 纳米颗粒的质量分数为 0.5%或 1%时,复合材料可以获得较低的介电常数和介质损耗,同时有效抑制了同极性空间电荷在电极界面处的积累及注入^[16];Jiang 等研究了液氮温度下不同浓度 Al_2O_3 颗粒对环氧树脂中直流电树枝引发、生长以及击穿特性的影响^[17],发现当纳米 Al_2O_3 颗粒填充量为 3%时,复合材料的击穿电压最高,电树枝最不易引发和生长。但是对添加相同浓度不同粒径 Al_2O_3 的环氧树脂复合材料在常/低温直流电压下的电树枝引发和生长特性目前尚未见报道。

本文制备纯环氧树脂和相同浓度、不同粒径环氧树脂微/纳米 Al_2O_3 复合材料,研究其在常温和液氮温度环境下,直流电树枝的引发概率、电树枝形态、电树枝生长和局部放电特性,通过试样在常温

和液氮温度下的表面电位衰减(surface potential decay, SPD)测试,分析微/纳米 Al_2O_3 的填充和温度变化对环氧树脂陷阱特性的影响,研究电树枝的引发和生长与材料陷阱特性的关系。

1 实验

1.1 试样制备

采用杭州五辉港树脂有限公司提供的 E-51 双酚 A 作为环氧树脂基体,固化剂为甲基六氢邻苯二甲酸酐(MHHPA),促进剂为 2,4,6 三(二甲氨基甲基)苯酚(DMP-30)。环氧树脂、固化剂和促进剂的质量比为 100:85:1.5。硅烷偶联剂型号为 KH560。MHHPA、DMP-30 和 KH560 由中国常州润祥化工有限公司提供。直径为 50、1、10 μm 的球形纳米 Al_2O_3 颗粒由中国上海麦克林生化有限公司提供。

Al_2O_3 环氧树脂复合材料的制备过程如图 1 所示。具体步骤如下:首先,用 KH560 对微/纳米 Al_2O_3 进行改性,以增加环氧树脂基体与 Al_2O_3 填料的相容性;向无水乙醇(乙醇纯度>99%)中加入质量与溶液相同的未经处理微/纳米 Al_2O_3 颗粒;随后加入质量含量为 10%的 KH560;接着使用超声颗粒材料分散器(功率 1000W,频率 25kHz)对混合物进行 30min 超声搅拌,搅拌后冷却 20min;最后用转速 3000r/min 的电动离心机对混合物进行 30min 离心处理后,倒出混合溶液,取出偶联后的 Al_2O_3 。通过硅烷化处理后的 Al_2O_3 在 110 $^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥 10h,以除去残留的溶剂,研磨得到改性后的微/纳米颗粒。然后,将环氧树脂和改性后的 Al_2O_3 颗粒混合,其中环氧树脂与微/纳米 Al_2O_3 的质量比为 100:1。随

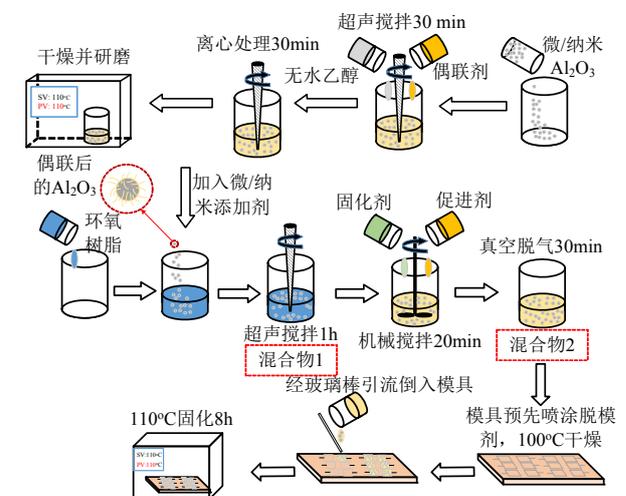


图 1 环氧树脂复合材料试样制备过程

Fig. 1 Preparation process of epoxy resin composite samples

后,将混合物超声搅拌 60min(用于样品制备的超声功率为 1kW)。搅拌后,混合物在水中静置 10min,快速降低温度,并避免沉淀。此时的混合物称为“混合物 1”。将固化剂 MHPA 和促进剂 DMP-30 加入到混合物 1 中,并缓慢机械搅拌 20 min。此后,将混合物在 50℃下抽真空 30min 以获得混合物 2,将其倒入预热的模具中,并在 110℃下固化 8h。最后,将模具移出烘箱,并在室温下冷却 2 h,获得 Al_2O_3 环氧树脂复合材料。制作好的针-板电极试样如图 2 所示,SPD 试样为圆形薄片状,直径约为 6cm,厚度约为 0.6mm。

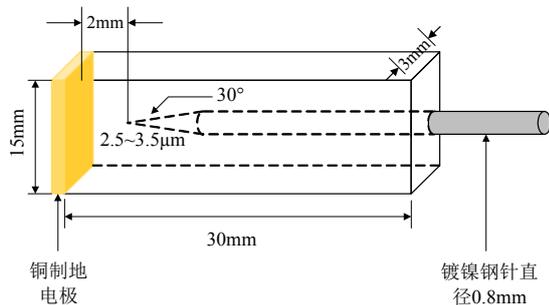


图 2 针-板电极试样

Fig. 2 Needle-plate electrode sample

1.2 实验装置与方法

1.2.1 直流电树枝引发、生长和局部放电测量

直流电树枝观察和局部放电同步测量实验系统如图 3 所示,测试系统按照 IEC 60270 标准进行布置。

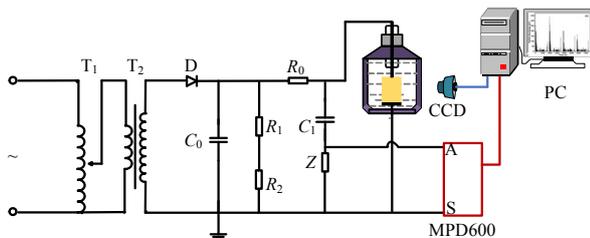


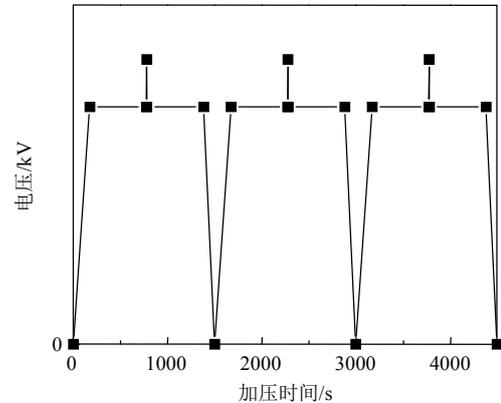
图 3 直流电树枝与局部放电同步测量系统

Fig. 3 Synchronous measurement system of DC electrical tree and partial discharge measurement systems

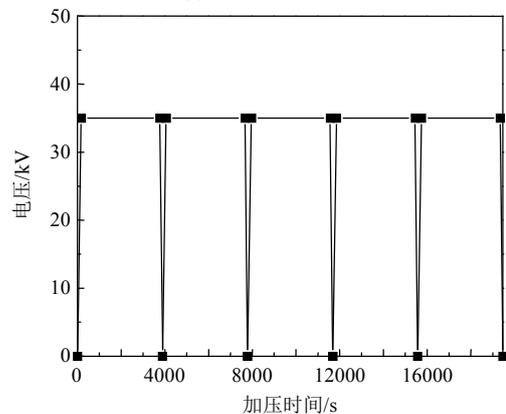
图 3 中: T_1 为额定电压 220V、额定容量 25kVA 的自耦变压器; T_2 为 100kV/50Hz 的升压变压器。此外, D 和 C_0 形成半波整流器,其中 C_0 为 100kV/1.5nF 的滤波电容; R_1 和 R_2 组成 1000:1 电阻分压器; R_0 为 10kΩ 的保护电阻,与低温恒温器组件相连; C_1 为 100 kV/1000pF 的耦合电容,用于耦合测试对象局部放电测量过程中产生的脉冲电流信号; Z 为与 MPD600 局部放电检测系统相连的测量阻抗。样品和电极放置在含有变压器油(常温实验)或液氮恒温器中。通过光学显微镜连接到计算机来

获取电树枝的图像。测试前,对局部放电信号进行校准,消除背景噪声的影响。在 40kV 电压下,背景噪声约为 30pC。在低温下的整个实验过程中,样品一直浸泡在液氮中,因此实验温度被认为是恒定的 77K(低温超导系统的实际工作温度)。

直流电树枝实验分为两部分,电压施加方式如图 4 所示,根据文献[18]报道,负极性直流电压下电树枝的引发概率高过正极性电压^[18],考虑到正极性电压下试样本身电树枝引发概率较高,液氮温度和微/纳米 Al_2O_3 对实验结果的影响不明显,因此采用负极性直流电压进行实验。因直流输电系统运行或投入运行过程中可能会产生故障过电压或者操作过电压,如果电压上升速度较快,尽管在直流电压下比交流电压下^[19]电树枝引发概率更低,仍有可能在系统终端绝缘材料中引发电树枝。为研究超导直流输电系统终端用环氧树脂在过电压下的电树枝引发特性,采用图 4(a)所示升压方式,首先对试样缓慢升压,升压速度约为 0.2kV/s,待电压到达 35kV 后停止升压,维持电压稳定在 35kV 5min,随后快速升压(升压速度约为 3kV/s)至 42kV,再迅速降压(降压速度约为 3kV/s)至 35kV,并再次维持



(a) 电树枝引发升压方式



(b) 电树枝生长升压方式

图 4 电压施加方式

Fig. 4 Voltage application modes

在 35kV 5min, 最后降压(降压速度约为 1kV/s)至 0, 重复 3 次。每次加压结束后取出试样, 在显微镜下观察是否有电树产生(电树枝长度超过 $10\mu\text{m}$ 被认为起树), 并记录树长。对 12 个相同试样重复该操作。在对纯环氧树脂和 Al_2O_3 粒径分别为 50nm、 $1\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$, 质量分数为 1% 的环氧树脂复合材料加压、记录完成后, 取出试样, 在室温下静置 24h, 以避免残余电荷对下一步实验造成影响, 然后进行电树枝生长实验。进行电树枝生长实验时, 首先记录样品已产生的电树枝长度, 随后缓慢升压至 35kV, 并维持 35kV 恒定 1h, 然后快速降压(降压速度约为 5kV/s), 同时记录电树枝生长过程中的局部放电现象。最后, 取出试样, 在显微镜下记录树长。每个试样在生长实验后, 同样需静置 24h 以上, 再进行下次实验。

1.2.2 SPD 测试

SPD 测量系统如图 5 所示, 使用负极性针板电极系统产生电晕对试样充电。栅极用来确保试样表面上电荷均匀分布。尖端电极到栅电极与栅电极到样品表面之间距离均为 5mm。针状电极的充电电压 (U_1) 和网电极电压 (U_2) 分别为 -8 kV 和 -3kV。对样品充电 2min 后, 在 Trek 341B 开尔文探针下测量其表面电位。表面电位的衰减测量时间为 40min。环境的温度和相对湿度分别为 25°C 和 43%。为了研究样品在低温下的 SPD 特性, 在液氮营造的低温环境下对样品进行充电和测量。

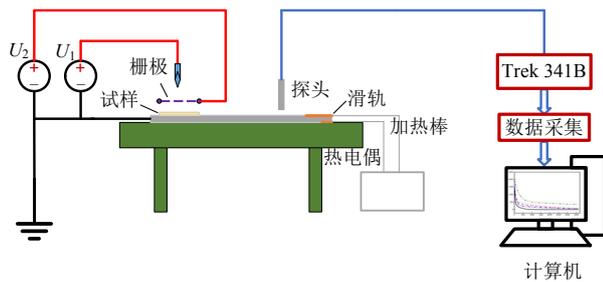


图 5 SPD 测量系统

Fig. 5 SPD measurement system

2 实验与结果分析

2.1 SEM 图像

采用日本日立公司生产的 SU-8010 场发射扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)对环氧树脂微/纳米 Al_2O_3 复合材料中微/纳米 Al_2O_3 颗粒的分散情况进行观察。为便于清晰表征, 制备厚度 0.2mm 的薄片试样, 在用酒精将其擦拭干净并干燥后, 采用离子溅射仪对试样喷金 90s。

图 6 为环氧树脂微/纳米复合材料的 SEM 图像。从图 6 可以看出, 在样品的截面上能够观察到微/纳米填料。进一步观察图 6(b)、(c)发现, 复合材料中微/纳米 Al_2O_3 颗粒分散均匀, 无明显团聚现象。

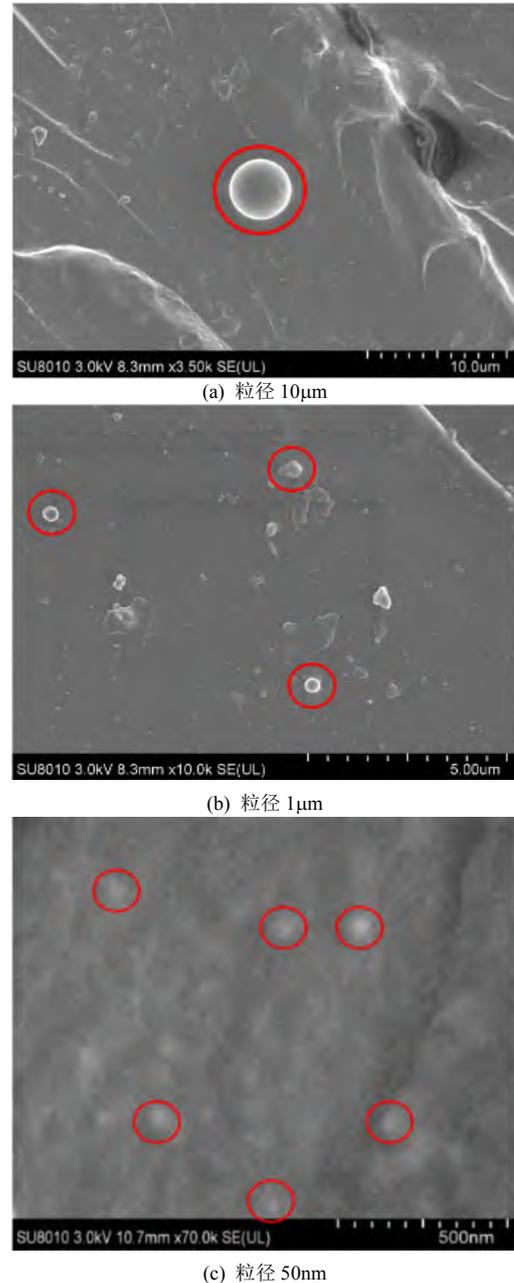


图 6 环氧树脂微/纳米复合材料的 SEM 图像

Fig. 6 SEM images of the epoxy resin micro/nano composites

2.2 常温、低温下典型电树枝

常温、低温下环氧树脂及其复合材料中典型电树枝如图 7 所示, 通过观察对比图 7(a)、图 7(c)和图 7(b)、图 7(d)可以看出, 直流电压下试样在液氮温度下电树枝比常温通道窄; 对比图 7(a)、图 7(b)可以看出, 环氧树脂纳米 Al_2O_3 复合材料的电树枝明显比纯环氧树脂中电树枝的树枝通道少。

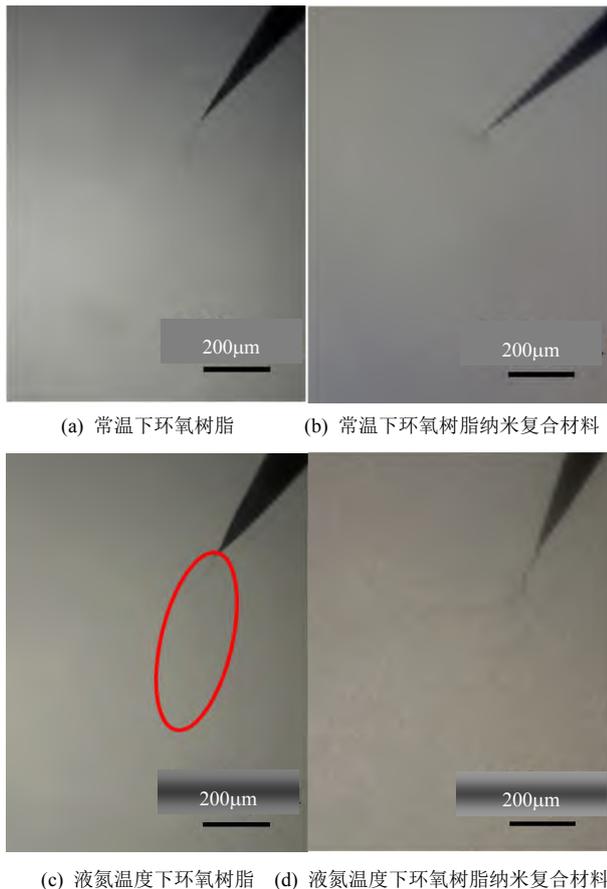


图7 常温、液氮温度下环氧树脂及其复合材料中典型电树枝形态

Fig. 7 Typical electrical tree morphologies in epoxy resin and its composites at room temperature and liquid nitrogen temperature

2.3 电树枝引发

环氧树脂及其复合材料的直流电树枝引发概率如图8所示。从图8中可以看出,在直流电压的作用下,无论是纯环氧树脂还是 Al_2O_3 环氧树脂复合材料,在常温下的电树枝引发概率均不小于液氮温度。温度对电树枝引发概率的影响在填充 Al_2O_3 粒径50nm和 $10\mu\text{m}$ 的环氧树脂复合材料中变化较为明显。常温下,纯环氧树脂和填充 Al_2O_3 粒径 $10\mu\text{m}$ 的环氧树脂复合材料中电树枝引发概率较高,填充 Al_2O_3 粒径50nm和 $1\mu\text{m}$ 的环氧树脂复合材料中电树枝引发概率较低,其中填充 Al_2O_3 粒径50nm的环氧树脂复合材料中电树枝引发概率最低。液氮温度下电树枝引发概率相比常温下较低,纯环氧树脂中的电树枝引发概率最高;填充 Al_2O_3 粒径50nm的环氧树脂复合材料中电树枝引发概率最低。这表明液氮低温和填充 Al_2O_3 颗粒都可以抑制环氧树脂中电树枝的引发,填充 Al_2O_3 粒径越小,对环氧树脂中电树枝引发的抑制效果越好。

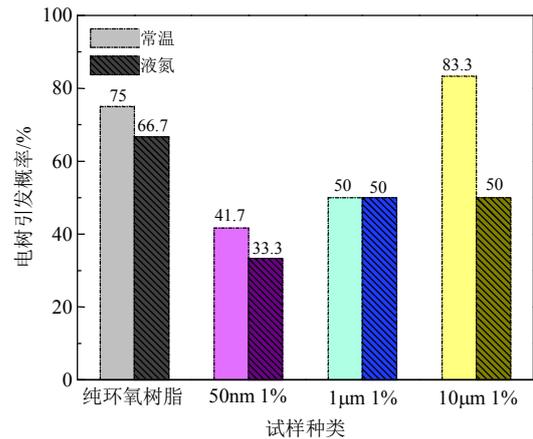


图8 环氧树脂及其复合材料的直流电树枝引发概率

Fig. 8 DC electrical tree initiation probability of epoxy resin and its composites

常温、液氮温度下各试样的典型直流电树枝起始长度如表1所示。从表1中可以看出,常温 and 液氮温度下,填充粒径50nm的 Al_2O_3 和 $1\mu\text{m}$ Al_2O_3 的环氧树脂复合材料中引发的电树枝比纯环氧树脂中的电树枝短,对比常温 and 液氮温度下引发电树枝的长度可以看出,在液氮温度中引发的电树枝长度短于常温。这表明微/纳米 Al_2O_3 和液氮的低温可以抑制相同电压波形下引发电树枝的长度。

表1 常温、液氮温度下各试样的典型电直流树枝起始长度
Table 1 Typical DC tree initiation length of each sample at room temperature and liquid nitrogen temperature

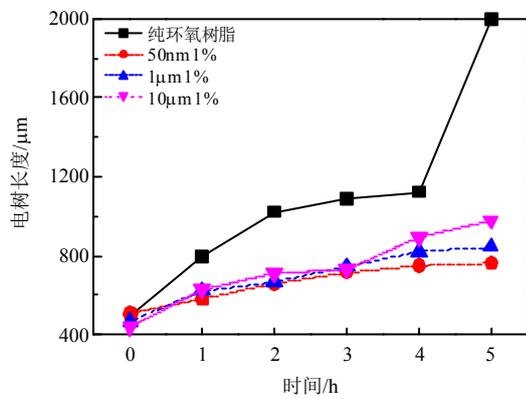
温度	试样	长度 1/µm	长度 2/µm	长度 3/µm	长度 4/µm
常温	纯环氧树脂	496	739	553	672
	50nm 1%	421	258	425	220
	1µm 1%	250	358	293	324
	10µm 1%	323	483	576	654
液氮	纯环氧树脂	156	251	195	309
	50nm 1%	82	146	75	117
	1µm 1%	147	179	171	135
	10µm 1%	233	211	268	217

2.4 电树生长

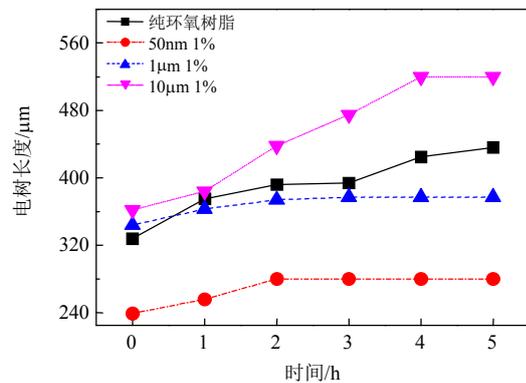
常温、液氮温度下环氧树脂及其复合材料中直流电树枝生长曲线如图9所示。由于电树呈三维立体结构,因此需在显微镜下不断调整焦距在适宜的透光环境下拍出最长的电树枝末端所在位置,再将照片导入到测量软件中,测量针尖与电树枝末端距离,记为电树枝长度。从图9中可以看出,相比纯环氧树脂,微/纳米 Al_2O_3 环氧树脂复合材料中电树枝生长速度均有减慢,其中填充 Al_2O_3 粒径50nm的环氧树脂复合材料中电树枝生长速度最慢,填充 Al_2O_3 粒径 $10\mu\text{m}$ 的环氧树脂复合材料中电树枝生

长速度相对较快，填充 Al₂O₃ 粒径 50nm 和 1 μ m 的环氧树脂复合材料中电树枝停滞生长时间较长，纯环氧树脂和掺入粒径 10 μ m Al₂O₃ 的复合材料中电树枝停滞生长时间较短，且纯环氧树脂在常温下最后一次缓慢升压的过程中发生了击穿现象，绝缘性能较差。液氮温度下电树枝生长速度对比室温明显减慢，各试样中电树枝停滞生长现象更加明显，停滞时间更长。此外，在液氮温度下进行电树枝生长实验时，有个别试样因低温导致开裂，造成击穿的现象。这表明 Al₂O₃ 颗粒可以抑制环氧树脂中电树枝的生长，其中粒径 50nm 和 1 μ m 的 Al₂O₃ 颗粒对电树枝抑制效果较好，粒径 10 μ m 的 Al₂O₃ 颗粒效果较差。液氮温度下，环氧树脂及其复合材料中电树枝的生长速度比常温下明显减慢。

次数多，放电量，最大放电量达 2500pC；与纯环氧树脂相比，填充 Al₂O₃ 粒径 50nm 的环氧树脂复合材料中放电次数较少，同时放电量较小，最大放电量不超过 800pC。液氮温度下，纯环氧树脂相比常温下放电次数和放电量明显降低，但存在个别放电量较大的放电，最大放电量约为 5000pC。填充粒径 50nm Al₂O₃ 的环氧树脂复合材料中放电次数最少，仅有几次明显放电，但也存在个别放电量较大的放电，最大放电量约为 2000pC。这表明液氮温度和 Al₂O₃ 颗粒通过抑制局部放电减缓电树生长。液氮温度下存在远超平均放电量的局部放电是因为在加压或降压的过程中金属针电极温度上升，



(a) 常温



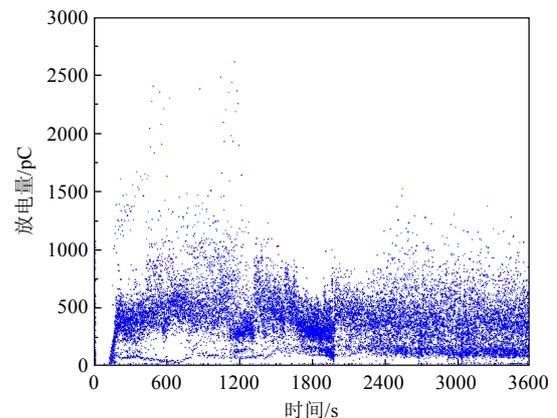
(b) 液氮温度

图 9 常温、液氮温度下环氧树脂及其复合材料直流电树枝生长曲线

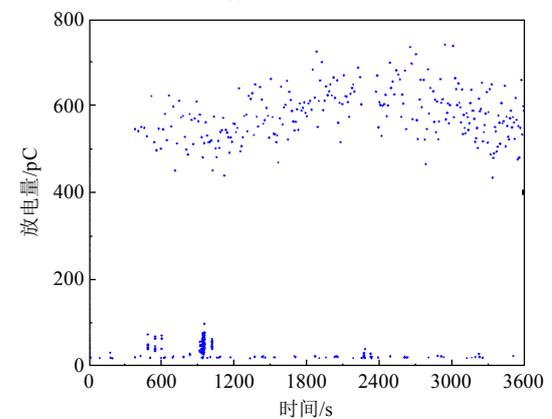
Fig. 9 DC electric tree growth curve of epoxy resin and its composites at room temperature and liquid nitrogen temperature

2.5 局部放电

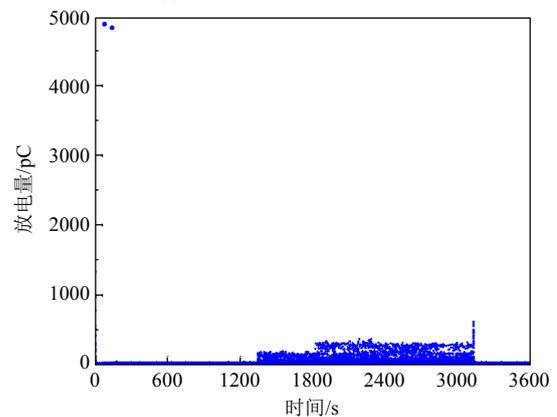
常温、液氮温度下环氧树脂及其复合材料直流电树枝生长过程中的局部放电谱图如图 10 所示。从图 10 中可以看出，常温下，纯环氧树脂在 35kV 直流电压作用下，局部放电现象最明显，局部放电



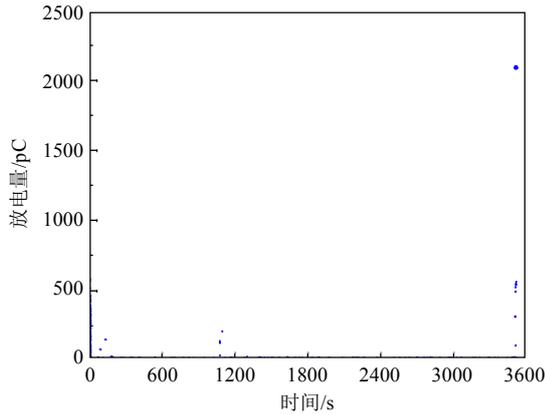
(a) 常温下环氧树脂



(b) 常温下环氧树脂纳米复合材料



(c) 液氮温度下环氧树脂



(d) 液氮温度下环氧树脂纳米复合材料

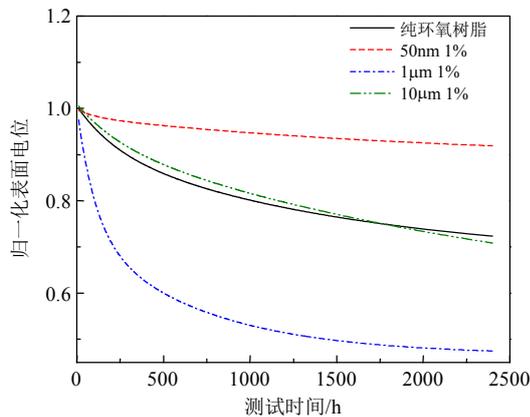
图 10 直流电树枝生长过程中的局部放电图谱

Fig. 10 Partial discharge spectra during DC tree growth

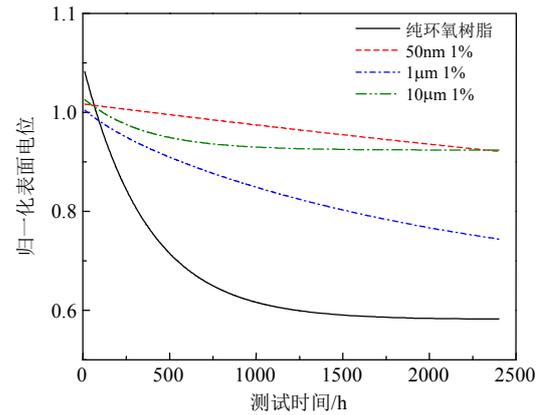
与绝缘材料环氧树脂及铜制地电极的温度造成温差,产生较大的局部放电,这是导致电树枝生长的主要因素。

2.6 表面电位衰减

不同填充粒径 Al_2O_3 环氧树脂复合材料的表面电位衰减如图 11 所示。测量过程中探头测得的首个表面电位值记为起始表面电位值 U_0 , t 时刻的表面电位为 U_t 。对测得的试样表面电位值进行归一化处理,定义 $|U_t|/U_0$ 为 t 时刻的归一化表面电位(normalized surface potential, NSP)。再通过指数衰减方程得到拟合曲线。从图 11 中可以看出,在常温和液氮温度下纳米 Al_2O_3 颗粒均可显著降低环氧树脂的表面电位衰减速度,粒径 $1\mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 颗粒在常温加快了环氧树脂的表面电位衰减速度,在液氮温度下虽然减慢了环氧树脂的表面电位衰减速度,但作用效果对比其他两种粒径 Al_2O_3 最不明显,粒径 $10\mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 颗粒作用效果虽然在常温下不明显,但在液氮温度下复合材料的表面电位衰减速度与填充 $50\text{nm}\text{Al}_2\text{O}_3$ 的环氧树脂复合材料类似。与常温相比,液氮温度下各试样表面电位衰减速度均



(a) 常温



(b) 液氮温度

图 11 不同填充粒径环氧树脂复合材料的表面电位衰减

Fig. 11 Surface potential decay of epoxy resin composites with different Al_2O_3 particle sizes

有所降低。这表明常温和液氮温度下纳米 Al_2O_3 颗粒的填充显著降低了试样表面电子的耗散速度;同时,液氮的超低温环境抑制了粒子的自由运动速度,降低了电子的耗散速度。

陷阱特性在电荷传输过程中起着非常重要的作用^[20],能够改变载流子迁移率和电导率,进而影响表面电位特性。根据等温表面电位衰减(isothermal surface potential decay, ISPD)模型,可以提取出陷阱能级^[21]和陷阱密度^[22],其表达式如下:

$$E_t = kT \ln(\gamma t) \quad (1)$$

$$N(E_t) = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r t}{kT f_0(E_t) \delta dq} \frac{dV_s}{dt} \quad (2)$$

式中: E_t 为陷阱能级; k 为玻尔兹曼常数; T 为测量温度; γ 为捕获的电子或空穴从陷阱逸出的频率; t 为时间; $N(E_t)$ 为陷阱密度; ϵ 为样品的介电常数; $f_0(E_t)$ 为初始电子占据率,本文取值为 1; δ 为表面电荷层的厚度; d 为样品厚度; q 为电子电荷。

环氧树脂及其复合材料的陷阱密度、能级分布如图 12 所示。从图 12 中可以看出,在常温和液氮温度下微/纳米 Al_2O_3 的填充会加深环氧树脂内部的陷阱能级,其中填充纳米 Al_2O_3 的环氧树脂复合材料陷阱能级最深。常温下微/纳米 Al_2O_3 的填充增大了环氧树脂内部的陷阱密度,其中填充粒径 $1\mu\text{m}$ Al_2O_3 的环氧树脂陷阱密度最大,填充粒径 $10\mu\text{m}$ Al_2O_3 的环氧树脂对比纯环氧树脂深陷阱和浅陷阱密度都有少许增大。液氮温度下 Al_2O_3 环氧树脂复合材料的陷阱密度对比纯环氧树脂明显降低,其中填充纳米 Al_2O_3 的环氧树脂复合材料陷阱密度最大,填充粒径 $10\mu\text{m}$ Al_2O_3 颗粒的环氧树脂复合材料陷阱密度最小。这表明微/纳米 Al_2O_3 可以加深环氧

树脂内部的陷阱能级, 增大陷阱密度, 从而改变复合材料的电气性能, 液氮低温可以大幅降低复合材料的陷阱密度, 从而影响其介电特性。

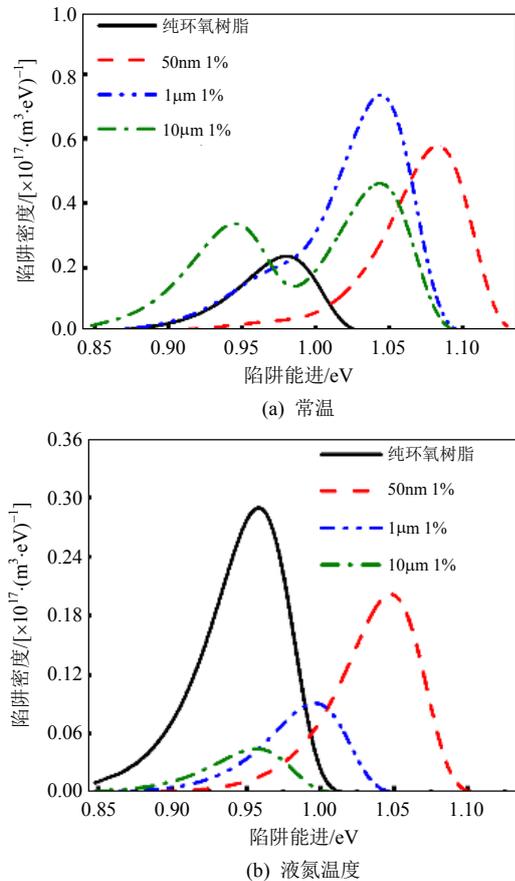


图 12 环氧树脂及其复合材料的陷阱密度能级分布
Fig. 12 Trap density and energy level distribution of epoxy resin and its composites

3 分析与讨论

国内外专家学者们通过对直流电树枝引发和生长机理的研究, 提出了空间电荷注入提取理论^[18]、局部放电理论^[23]、电子雪崩理论^[24]等。空间电荷注入提取理论认为空间电荷是影响材料内部电场分布的关键因素, 通过影响电场分布进而改变电树枝的引发特性, 其对直流电树枝引发相比交流较为困难这一特性做出较好解释, 但无法解释直流电树枝的生长特性。局部放电理论认为局部放电是导致电树枝引发生长的原因, 但直流电树枝引发时未见局部放电量的明显提升, 且在某些试样中直流电树枝生长过程中并没有检测到大量局部放电, 因此局部放电只是导致直流电树生长的因素之一, 并不起决定作用。电子雪崩理论认为, 电子崩在形成后, 在电场的影响下, 向针尖或电树枝尖端移动, 形成楔形的空穴区域, 由于楔形区域增强了针尖或

电树枝尖端的电场, 形成雪崩和沟道侵蚀(每个新的沟道尖端都可能成为分支点), 从而导致直流电树的快速生长。在这一过程中, 几乎没有或只有微弱的局部放电发生, 但本次实验常温下环氧树脂中直流电树枝生长过程伴随的局部放电次数较多, 该现象与理论分析不符。研究表明直流电树枝引发和生长过程中存在光现象^[25], 且电荷迁移过程对直流电树枝的引发和生长具有重要作用^[26]。综合以上观点, 依据聚合物纳米复合电介质的界面区域内存在大量陷阱, 影响界面区域内电荷行为特征及运动规律提出的电荷陷阱理论^[27], 能合理地解释直流电树枝的引发和生长过程的机理。

首先, 如果忽略材料内部空间电荷的影响, 针尖电场最大值可以通过梅森(Mason)公式进行计算:

$$E_{\max} = \frac{2U}{R \ln[1 + (4d)/R]} \quad (3)$$

式中: U 为外施电场; R 为针尖曲率半径; d 为针板电极的距离。

经计算发现电树枝引发时 E_{\max} 为 3.25×10^3 kV/mm, 直流 35 kV 电压下电树枝生长过程中 E_{\max} 为 2.96×10^3 kV/mm, 而环氧树脂的空间电荷临界注入场强为 300kV/mm, 因此实验中针尖电场能够令针电极以肖特基发射和场致发射的形式向绝缘材料中注入电荷。

为了进一步分析环氧树脂及其复合材料在常温和液氮温度下电树枝引发和生长的机理。根据电荷陷阱理论提出如图 13 所示的直流电树枝生长过程模型, 从图 13 中可以看出, 电树枝引发、生长过程中, 注入材料中的电荷被材料中的陷阱捕获, 随后由于某种原因部分入陷电荷脱陷, 同时由于空间电荷的动态行为, 导致光子产生, 释放能量, 能量被导带中的电子吸收, 形成高能电子, 高能电子碰撞环氧树脂分子链造成其断裂, 形成低密度区。注入材料内部的部分电荷经过散射后被陷阱捕获, 之后在电压变化时从陷阱脱落, 入陷和脱陷过程中释放的能量被吸收后形成高能电子, 高能电子在电场下与环氧树脂分子链碰撞导致分子链断裂, 形成低密度区。此外, 由于低密度区是聚合物物理和化学结构被破坏而形成的, 因此会引入更多的陷阱, 导致入陷电荷增多, 形成正反馈。

由于空间电荷分布均匀所需时间极短, 在针尖附近会形成与针尖同极性的空间电荷层, 空间电荷层可以屏蔽针尖电场, 从而使试样内部的电场更加

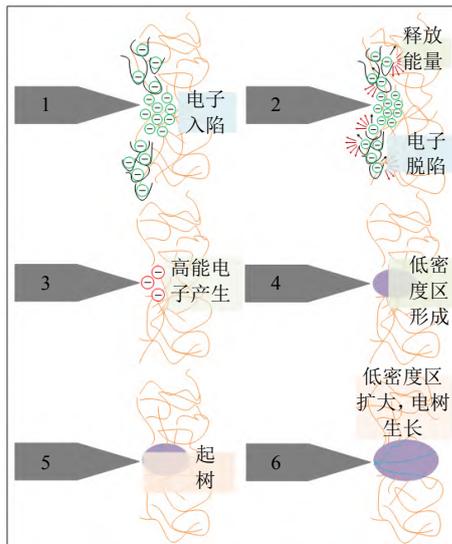


图13 直流电树生长过程模型

Fig. 13 DC tree growth process model

均匀, 电场强度最大值降低。环氧树脂直流电树枝不具有导电性, 当电树枝生长到一定长度, 电树枝间端的电场无法产生大量局部放电, 引发电子崩^[28], 维持电树枝的生长, 电树枝就会进入到停滞生长阶段。进入停滞生长的电树枝会在继续施加电压的某段时间再次迅速生长, 甚至造成击穿。研究表明, 在电树枝停滞生长期如果发生瞬时接地故障可能会导致电树枝再次快速生长, 甚至突然击穿^[29], 这主要与陷阱电荷的大量脱陷、积聚的热能、机械能快速释放有关。

在故障导致电压快速上升过程中, 由于电压快速上升, 加速了电荷注入, 单位时间内注入材料中的电荷数量多, 电荷入陷和脱陷的速度加快, 释放出的能量多, 产生高能电子数量多、能量高, 更易于对分子链造成破坏, 从而引发电树枝。

根据上文实验结果可知, 50nm 和 1 μm 粒径 Al_2O_3 颗粒的填充会在环氧树脂中引入更多的深陷阱, 使陷阱势垒增大, 从而更易于捕获电荷, 使针尖前端的同极性电荷层中电荷的密度更高, 由于电荷层与针尖的极性相同, 会对针尖向材料中的电荷注入有抑制作用, 因此针尖的电荷注入相对纯环氧树脂速度更慢。与此同时, 深陷阱的引入导致电荷的脱陷概率更低, 在入陷、脱陷的过程中产生的能量更少, 产生的高能电子数量更少, 能量更低, 因此会对电树枝的产生和生长造成抑制。因此, 从图 8 中可以看出, 添加了粒径 50nm 和 1 μm Al_2O_3 的环氧树脂复合材料电树枝引发概率明显降低。从图 9 中可以看出, 添加了粒径 50nm 和 1 μm Al_2O_3 的环

氧树脂复合材料中电树枝生长速度明显减慢。根据局部放电特性, 填充粒径 50nm 的 Al_2O_3 颗粒后, 同极性电荷层对针板电极电场的削弱作用增强, 造成局部放电所需的电压增大, 局部放电量降低、放电次数减少。同时, 由于 Al_2O_3 有较强的导电及耐电腐蚀性能, 它的填充会使局部放电对环氧树脂分子链的作用效果减弱, 从而导致电树引发概率降低, 电树枝的生长速度减慢。从图 10 中的局部放电特性中也可以看出, 局部放电放电量 and 放电次数均有所降低。而粒径 10 μm Al_2O_3 颗粒的添加会引入对比前两种粒径能级更低、密度更小的深陷阱, 同时引入了部分浅陷阱, 深陷阱会对电荷的入陷、脱陷过程造成抑制, 而浅陷阱的增加却使电荷的入陷, 脱陷过程更易发生。由于深浅陷阱的相反作用, 导致图 8、图 9 中的 10 μm 粒径 Al_2O_3 的作用效果不如粒径 50nm 和 1 μm 的作用效果明显。

在液氮温度下, 粒子的自由运动速度大幅减慢, 电荷的迁移率和扩散系数会显著降低^[30], 陷阱模型中电子热运动速度 v_{th} 可以表示为:

$$v_{th} = (2kT/m^*)^{1/2} \quad (4)$$

式中: k 为波尔兹曼常数; T 为温度; m^* 为电子的有效质量。

由式(4)可以看出, 温度越低, 电子热运动越慢, 试样表面电荷消散速度降低, 由针尖注入的电荷会因扩散速度的降低而在针尖前端形成电荷层, 相当于针尖的曲率半径增大。根据式(3), 曲率半径的增大会导致针尖电场变小, 电荷的移动速度降低, 单位时间内入陷、脱陷的电荷数量降低, 电荷在低温下动能不足而无法脱陷, 导致高能电子能量不足而对聚合物分子链的破坏效果减弱, 因此在液氮温度下直流电树枝的引发概率和生长速度都明显降低。在液氮温度下, 所有试样的直流电树枝都极细, 原因是液氮低温下形成的高能电子数量少, 低密度区窄, 电树枝能够引发、生长的空间小。

液氮低温导致试样内部分子紧缩, 分子链更加紧凑, 同时电荷层的存在对针尖电场有削弱作用, 因此施加相同电压的情况下, 液氮温度下的局部放电次数更少。低温对局部放电的抑制作用, 导致电荷不断累积, 因此出现放电量高于常温的局部放电, 造成传输电荷的金属温度上升, 与环氧树脂温度不一致, 使环氧树脂产生裂痕, 进而发生击穿。与常温时相比, 液氮温度下针板电极试样击穿电压更低, 对绝缘的危害更大。

4 结论

本文通过电气性能测试研究了不同粒径 Al_2O_3 环氧树脂复合材料在常温和液氮温度下的直流电树枝引发、生长及其过程中的局部放电特性, 根据表面电位衰减曲线计算了复合材料的陷阱特性, 得到以下结论:

1) 微/纳米 Al_2O_3 颗粒对环氧树脂的电树枝引发和生长均有抑制作用, 填充 Al_2O_3 粒径越小, 材料对直流高压的耐受特性越好, 在相同实验条件下的电树枝生长速度越慢, 绝缘性能更好。液氮温度对环氧树脂电树枝引发和生长同样有抑制作用, 但可能导致试样产生少量放电量较大的局部放电, 并可能由加压过程中的内外温差造成试样开裂导致试样更容易击穿。

2) 微/纳米 Al_2O_3 的填充能抑制环氧树脂中电树枝生长过程中的局部放电次数和局部放电放电量, 其中填充粒径 50nm Al_2O_3 颗粒的环氧树脂复合材料对局部放电的抑制效果最好, 对局部放电的抑制效果随 Al_2O_3 粒径的增大而逐渐变差, 液氮温度对环氧树脂电树枝生长过程中的局部放电次数抑制效果极为明显, 但液氮温度下存在放电量远超平均放电量的放电。

3) 微/纳米 Al_2O_3 颗粒的加入会导致环氧树脂陷阱密度和能级加深, 阻碍电子入陷和脱陷的过程, 低温会降低复合材料中陷阱的密度和能级, 同时降低电子迁移率, 因此, 液氮低温环境对环氧树脂复合材料中电树枝的引发、生长和局部放电均有明显抑制作用。

参考文献

- [1] 张志斌, 任明, 宋波, 等. 冷绝缘超导电缆终端用环氧玻璃钢材料绝缘劣化机制研究[J]. 中国电机工程学报, 2022, 42(5): 1690-1701.
ZHANG Zhibin, REN Ming, SONG Bo, et al. Insulation deterioration mechanism of glass fiber reinforced plastic used in cold dielectric superconducting cable terminal [J]. Proceedings of the CSEE, 2022, 42(5): 1690-1701 (in Chinese).
- [2] 邱清泉, 张志丰, 张国民, 等. 超导直流输电技术发展现状与趋势[J]. 南方电网技术, 2015, 9(12): 11-16.
QIU Qingquan, ZHANG Zhifeng, ZHANG Guomin, et al. Development status and trend of superconducting DC power transmission technology[J]. Southern Power System Technology, 2015, 9(12): 11-16(in Chinese).
- [3] 桑文举, 滕玉平, 张东, 等. 超导直流电缆低温绝缘材料的研究进展[J]. 绝缘材料, 2020, 53(9): 7-12.
SANG Wenju, TENG Yuping, ZHANG Dong, et al. Research progress in cold insulating materials for superconducting DC cables[J]. Insulating Materials, 2020, 53(9): 7-12(in Chinese).
- [4] 周利军, 仇祺沛, 成睿, 等. 不同温度下局部气压对 XLPE 电缆电树枝生长及局放特性的影响[J]. 中国电机工程学报, 2016, 36(18): 5094-5102.
ZHOU Lijun, QIU Qipei, CHENG Rui, et al. Influence of partial air pressure on propagation and partial discharge characteristics of electrical trees in XLPE cable under different temperatures[J]. Proceedings of the CSEE, 2016, 36(18): 5094-5102(in Chinese).
- [5] IDDRISSU I, ZHENG Hualong, ROWLANDS S M. DC electrical tree growth in epoxy resin and the influence of the size of inceptive AC trees[J]. IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation, 2017, 24(3): 1965-1972.
- [6] 彭苏蔓, 祝曦, 吴建东, 等. 温度和电场对 XLPE 与纳米 MgO/XLPE 电树枝生长过程中局部放电特性的影响[J]. 中国电机工程学报, 2020, 40(12): 4033-4043.
PENG Suman, ZHU Xi, WU Jiangdong, et al. Effect of temperature and electric field on partial discharge characteristics in XLPE and nano- MgO/XLPE during electrical tree growth[J]. Proceedings of the CSEE, 2020, 40(12): 4033-4043(in Chinese).
- [7] 惠苏新, 王鹏, 吴琦, 等. 重复脉冲占空比对环氧树脂电树枝生长特性影响研究[J]. 中国电机工程学报, 2020, 40(16): 5383-5392.
HUI Suxin, WANG Peng, WU Qi, et al. Study of the influence of repetitive impulse voltage duty cycle on the treeing characteristics of epoxy resin[J]. Proceedings of the CSEE, 2020, 40(16): 5383-5392(in Chinese).
- [8] 田付强, 杨春, 何丽娟, 等. 聚合物/无机纳米复合电介质介电性能及其机理最新研究进展[J]. 电工技术学报, 2011, 26(3): 1-12.
TIAN Fuqiang, YANG Chun, HE Lijuan, et al. Recent research advancement in dielectric properties and the corresponding mechanism of polymer/inorganic nanocomposite[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2011, 26(3): 1-12(in Chinese).
- [9] ROY M, NELSON J K, MACCRONE R K, et al. Candidate mechanisms controlling the electrical characteristics of silica/XLPE nanodielectrics[J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(11): 3789-3799.
- [10] 赵洪, 徐明忠, 杨佳明, 等. MgO/LDPE 纳米复合材料抑制空间电荷及电树枝化特性[J]. 中国电机工程学报, 2012, 32(16): 196-202.
ZHAO Hong, XUMingzhong, YANG Jiaming, et al. Space charge and electric treeing resistance properties of MgO/LDPE nanocomposite[J]. Proceedings of the CSEE, 2012, 32(16): 196-202(in Chinese).
- [11] TIAN Fuqiang, LEI Qingquan, WANG Xuan, et al. Effect of deep trapping states on space charge suppression in polyethylene/ ZnO nanocomposite[J]. Applied Physics Letters, 2011, 99(14): 142903.
- [12] 马超, 闵道敏, 李盛涛, 等. 聚丙烯/氧化铝纳米电介质的陷阱与直流击穿特性[J]. 物理学报, 2017, 66(6): 067701.
MA Chao, MIN Daomin, LI Shengtao, et al. Trap distribution and direct current breakdown characteristics

- in polypropylene/ Al_2O_3 nanodielectrics[J]. *Acta Physica Sinica*, 2017, 66(6): 067701(in Chinese).
- [13] 郑昌佳, 时海涛, 杨佳明, 等. 纳米SiC/低密度聚乙烯复合材料的空间电荷与电导特性[J]. *复合材料学报*, 2016, 33(10): 2166-2173.
ZHENG Changjie, SHI Haitao, YANG Jiaming, et al. Space charge and conductive characteristics of nano-SiC/low density polyethylene composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2016, 33(10): 2166-2173(in Chinese).
- [14] DU Boxue, TIAN Meng, SU J G, et al. Temperature gradient dependence on electrical tree in epoxy resin with harmonic superimposed DC voltage[J]. *IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2020, 27(1): 270-278.
- [15] 姚彤, 边万聪, 杨颖. 微米氮化硼-纳米氧化铝复合环氧材料的导热与绝缘特性[J]. *高电压技术*, 2021, 47(1): 251-259.
YAO Tong, BIAN Wancong, YANG Ying. Thermal conductivity and insulating property of epoxy composites with micro-BN and nano- Al_2O_3 [J]. *High Voltage Engineering*, 2021, 47(1): 251-259(in Chinese).
- [16] 李媛媛, 田慕琴, 雷志鹏, 等. 添加二氧化硅纳米颗粒对环氧树脂介电和空间电荷特性的影响[J]. *高电压技术*, 2018, 44(6): 1870-1877.
LI Yuanyuan, TIAN Muqin, LEI Zhipeng, et al. Effect of silicon dioxide nano-filler on dielectric and space charge properties of epoxy resin[J]. *High Voltage Engineering*, 2018, 44(6): 1870-1877(in Chinese).
- [17] JIANG Tie, CHEN Xiangrong, DAI Chao, et al. DC breakdown and surface potential behavior of epoxy/ Al_2O_3 nanocomposites at cryogenic temperature[J]. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2020, 30(8): 7700707.
- [18] LIU Hechen, ZHANG Mingjia, LIU Yunpeng, et al. Growth and partial discharge characteristics of DC electrical trees in cross-linked polyethylene[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2019, 26(6): 1965-1972.
- [19] ZHENG Hualong, LIU Fang, ROWLAND S, et al. The impact of air gaps between needle and polymer on electrical treeing in needle-plane samples[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2020, 27(3): 739-747.
- [20] 朱荧科, 江平开, 黄兴溢. 提升纳米复合电介质击穿强度的理论与方法[J]. *中国电机工程学报*, 2021, 41(1): 183-199.
ZHU Yingke, JIANG Pingkai, HUANG Xingyi. Theory and method of improving the breakdown strength of nanocomposite dielectrics[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2021, 41(1): 183-199 (in Chinese).
- [21] DAS S, GUPTA N. Charge trapping and transport phenomenon in aged and unaged epoxy resin and polyethylene[J]. *International Transactions on Electrical Energy Systems*, 2015, 25(6): 948-957.
- [22] ZHOU Yuanxiang, HUANG Meng, CHEN Weijiang, et al. Space charge behavior of oil-paper insulation thermally aged under different temperatures and moistures [J]. *Journal of Electrical Engineering and Technology*, 2015, 10(3): 1124-1130.
- [23] LIU Ying, CAO Xiaolong. Electrical tree growth characteristics in XLPE cable insulation under DC voltage conditions[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2015, 22(6): 3676-3684.
- [24] LI Chuanyang, LIN Chuanjie, CHEN Geng, et al. Field-dependent charging phenomenon of HVDC spacers based on dominant charge behaviors[J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 114(20): 202904.
- [25] ZHANG Shuai, YANG Yang, LI Qi, et al. Different microscopic features of AC and DC electrical trees in insulating polymer[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2018, 25(6): 2259-2265.
- [26] ZHANG Yunxiao, ZHANG Ling, ZHOU Yuanxiang, et al. Temperature dependence of DC electrical tree initiation in silicone rubber considering defect type and polarity[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2017, 24(5): 2694-2702.
- [27] 罗杨, 吴广宁, 彭佳, 等. 聚合物纳米复合电介质的界面性能研究进展[J]. *高电压技术*, 2012, 38(9): 2455-2464.
LUO Yang, WU Guangning, PENG Jia, et al. Research progress on interface properties of polymer nanodielectrics[J]. *High Voltage Engineering*, 2012, 38(9): 2455-2464(in Chinese).
- [28] 肖智刚, 董明, 任明, 等. 环氧树脂材料对极不均匀场局部放电发展的影响研究[J]. *绝缘材料*, 2015, 48(3): 60-67, 72.
XIAO Zhigang, DONG Ming, REN Ming, et al. Influence of epoxy resin on partial discharge development under non-uniform field[J]. *Insulating Materials*, 2015, 48(3): 60-67, 72(in Chinese).
- [29] 刘云鹏, 刘贺晨, 杨照光, 等. 直流预压对XLPE中直流接地电树枝引发特性的影响[J]. *高电压技术*, 2017, 43(2): 666-672.
LIU Yunpeng, LIU Hechen, YANG Zhaoguang, et al. Effect of DC pre-stress on the initiation characteristics of grounded DC tree in XLPE[J]. *High Voltage Engineering*, 2017, 43(2): 666-672(in Chinese).
- [30] CHEN Xiangrong, XU Yang, CAO Xiaolong, et al. On the conducting and non-conducting electrical trees in XLPE cable insulation specimens[J]. *IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2016, 23(1): 95-103.



朱光宇

在线出版日期: 2022-06-15.

收稿日期: 2021-09-14.

作者简介:

朱光宇(1997), 男, 硕士研究生; 主要研究方向超导直流输电系统绝缘测试和状态监测技术, zgygyr233@163.com;

*通信作者: 陈向荣(1982), 男, “百人计划”研究员, 博士生导师, 主要研究方向为先进电气材料与新型测量传感技术, 先进电力装备与新型电力系统, 高电压新技术等, chenxiangrongxh@zju.edu.cn.

(责任编辑 李婧妍)

Investigation on DC Electrical Treeing Characteristics Under Room Temperature/Liquid Nitrogen Temperature for the Epoxy Resin Composites Dopped With Different Al₂O₃ Particle Sizes

ZHU Guangyu, CHEN Xiangrong, HONG Zelin, JIANG Tie, DAI Chao, MENG Fanbo
(College of Electrical Engineering, Zhejiang University)

KEY WORDS: epoxy resin; micro/nano alumina; DC voltage; electric tree; partial discharge

In order to improve the electrical properties of epoxy resin for terminal insulation of superconducting DC power transmission system, the Al₂O₃ epoxy composites with mass fraction of 1% and particle size of 50 nm, 1μm and 10μm were prepared.

The electrical tree initiation characteristics of composite dielectrics are at room temperature and liquid nitrogen temperature under DC voltage, and the electrical tree growth process and partial discharge characteristics under DC 35kV voltage were studied. DC electrical tree initiation probability of epoxy resin and its composites are shown in Fig. 1, and DC electric tree growth curve of epoxy resin and its composites at room temperature and liquid nitrogen temperature are shown in Fig. 2. From the figure, we can see that the low temperature of liquid nitrogen and Al₂O₃ particles inhibit the initiation and growth of DC electrical tree, in which the particle size of Al₂O₃ is 50 nm and 1μm has a good inhibitory effect on electric tree, and the particle size is 10μm the effect is poor.

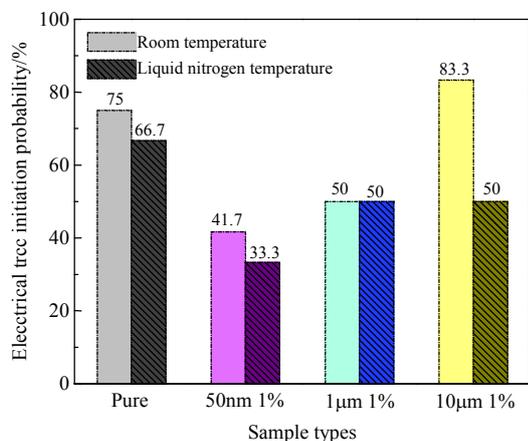


Fig. 1 DC electrical tree initiation probability of epoxy resin and its composites

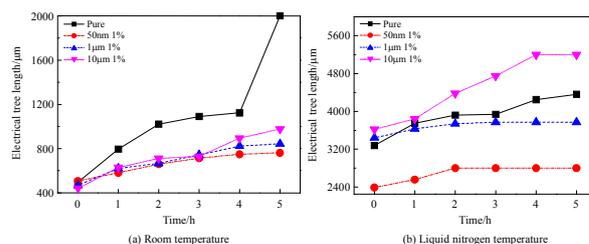


Fig. 2 DC electric tree growth curve of epoxy resin and its composites at room temperature and liquid nitrogen temperature

The trap characteristics of Al₂O₃ epoxy resin composites were analyzed by surface potential decay tests. Trap density and energy level distribution of epoxy resin and its composites are shown in Fig. 3. The analysis of trap characteristics showed that the doping of micro/nano Al₂O₃ would change the density and energy level of the traps in the material, therefore dielectric properties of the materials were changed.

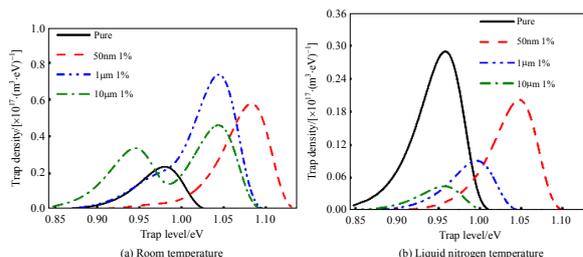


Fig. 3 Trap density and energy level distribution of epoxy resin and its composites

The addition of micro/nano Al₂O₃ particles will deepen the trap density and energy level of epoxy resin and hinder the process of electron trapping and de trapping. Low temperature will reduce the trap density and energy level in the composites and reduce the electron mobility. Therefore, the low temperature environment of liquid nitrogen can significantly inhibit the initiation, growth and partial discharge of electrical tree in epoxy resin composites.