

# 热老化对硅橡胶击穿及陷阱分布特性的影响

严玉婷<sup>1</sup>, 唐 峰<sup>1</sup>, 陈铮铮<sup>2</sup>, 严智民<sup>3</sup>, 蒲 路<sup>4</sup>, 赵学风<sup>4</sup>

(1. 深圳供电局, 深圳 518001; 2. 中国电力科学研究院有限公司, 武汉 430070;

3. 西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安 710049;

4. 国网陕西省电力科学研究院, 西安 710049)

**摘 要:** 对实际服役高压电缆附件用硅橡胶材料在 180 °C 下进行加速热老化, 对老化后的试样进行交流击穿、表面电位衰减以及交联密度测试。结果表明, 随着老化时间的增大, 硅橡胶材料的击穿场强先增大后减小, 在老化 14 d 时达到最大值。同时, 随着老化时间的增大, 硅橡胶材料电荷迁移率先减小后增大, 在老化 14 天时达到最小值。结合交联密度的测试结果分析认为, 在老化初期, 硅橡胶分子链段的进一步交联, 导致交联密度有所提升, 提高了硅橡胶对电荷的束缚能力, 电荷迁移率下降, 击穿场强提高。随着老化过程的深入, 硅橡胶交联结构逐渐被破坏, 交联密度降低, 对电荷的束缚能力减弱, 电荷迁移率上升, 击穿场强降低。

**关键词:** 硅橡胶; 热老化; 击穿; 迁移率; 交联密度

## 0 引言

硅橡胶凭借其良好的热、机械和绝缘性能, 被广泛用于高压电力电缆附件的应力锥和绝缘主体。但其故障率较高, 据统计, 电力电缆运行过程中有 70% 的故障来源于电缆附件的损坏<sup>[1]</sup>, 因此, 研究电缆附件的破坏机理, 进一步提高电缆附件的绝缘性能对我国特高压技术的发展有着重要的意义。

硅橡胶等绝缘材料长期服役于热作用的环境下, 其化学组成和结构会发生一系列的变化导致绝缘性能下降, 表现为劣化。劣化使得其电学性能、力学性能、热学性能下降, 最终导致材料的绝缘失效。同时, 电树枝老化一直是聚合物绝缘性能下降甚至绝缘故障的另一主要原因, 硅橡胶材料中也存在着电树枝老化的问题。目前国内外对硅橡胶材料树枝化的研究相对成熟, 即硅橡胶中电树枝引发与生长机理、影响因素都有较完整的理论系统; 而对高压电力设备用硅橡胶材料在劣化中其各项理化性能的变化规律鲜有报道。而对于部分故障接头进行解剖和显微观察分析后并未发现电树枝的存在, 这表明常规的电树枝劣化理论并不能完美的解释其击穿机理, 应充分考虑接头本身的材料特性。

目前国内外关于硅橡胶接头老化过程中材料特性变化规律的研究相对较少, 且普遍认为硅橡胶接头老化击穿的根本原因是介质内电树枝的产生<sup>[2-5]</sup>。部分研究者针对硅橡胶材料的老化特性进行了

研究。郑有婧等<sup>[6]</sup>通过对硅橡胶进行加速热氧老化, 研究了不同老化温度和时间对硅橡胶材料机械性能的影响, 结果表明随着老化温度的升高和老化时间的延长, 硅橡胶的断裂伸长率和拉伸强度明显下降; 李成刚等<sup>[7]</sup>对 110 kV GIS 复合套管中的硅橡胶材料进行了显微观察和理化性能分析, 结果表明硅橡胶的老化是由于侧链“Si—C”键的断裂, 以及过度交联是导致其机械性能、热稳定性和憎水性下降的主要原因; Camino G 等<sup>[8]</sup>研究了聚二甲基硅氧烷的热降解机制, 发现其热分解过程同时存在两种相互对立的降解形式。而硅橡胶绝缘在老化过程中的击穿特性、电荷输运特性及二者的内在关联性尚缺乏研究。因此, 本文采用加速热老化实验获得不同老化程度的硅橡胶试样, 并对其进行交流击穿、表面电位衰减及交联密度测试, 研究热老化对硅橡胶击穿特性及电荷输运特性的影响规律及机理。

## 1 实验过程

### 1.1 试样制备

试样取自实际服役的 220 kV 高压电缆附件用硅橡胶绝缘材料。采用 XY-300 型橡塑材料切片机对硅橡胶材料进行切片, 制得的试样厚度约为 1.3 mm。后用无水乙醇反复擦拭试样表面, 以清除试样表面的污染物。将上述试样置于 401B 型空气老化试验箱中在 180 °C 下进行加速热老化实验。老化实验后取出试样并置于空气中自然冷却, 冷却完毕

后得到一系列热老化试样。表 1 所示为不同热老化试样的详细信息。

1.2 实验方法

1.2.1 交联密度测试

根据国家标准 GB7763—1987, 测试了不同老化程度的硅橡胶试样的溶胀指数。首先, 将一定质量  $m_0$  的硅橡胶试样放入甲苯溶剂中, 密闭并放入 30 °C 恒温烘箱中静置 24 h 后, 取出硅橡胶试样擦干迅速称量, 得到质量  $m_1$ 。根据溶胀前后的质量比计算出相邻交联点间链段分子量  $M_C$ , 进而计算出硅橡胶交联密度  $D^{[9-10]}$ , 计算过程如下:

$$D = \frac{1}{2M_C} \tag{1}$$

$$M_C = -\frac{\rho_0 V_m \phi^{1/3}}{\ln(1-\phi) + \phi + X\phi^2} \tag{2}$$

$$\phi = \frac{1}{1 + \frac{\rho_0}{\rho_1} \left(\frac{m_1}{m_0} - 1\right) \frac{1}{\phi_0}} \tag{3}$$

式中:  $m_0$  为硅橡胶在放入溶剂前的原始质量;  $m_1$  为硅橡胶达到溶胀平衡时的总质量;  $\rho_1$  和  $\rho_0$  分别为溶剂和硅橡胶溶胀前的密度;  $V_m$  为溶剂的摩尔体积 (甲苯为 107 mL/mol);  $X$  为常数, 表征了硅橡胶材料与溶剂之间的相互作用, 甲苯与硅橡胶之间  $X=0.465$ ;  $\omega_B$  为硅橡胶中聚合物的质量分数;  $\phi_0$  为溶胀前硅橡胶中橡胶相的体积分数;  $\phi$  为溶胀后硅橡胶中橡胶相所占有的体积分数。

1.2.2 工频击穿测试

图 1 所示为材料耐压和击穿实验系统示意图。文中所用的击穿设备为 HJC-100 kV 电压击穿试验仪。击穿电极材料为黄铜, 电极系统为球-球电极。电极直径为 20 mm, 试样被完全浸润在变压器油中, 以排除沿面闪络的影响。实验中升压方式为连续升压方式, 升压速率为 2 kV/s。整个实验过程温度保持为 25 °C。

1.2.3 表面电位衰减测试

采用电晕放电方式对薄膜试样表面充电, 测量装置示意图如图 2 所示。两路高压电源输出电压范围分别为 0~30、0~15 kV。高电压加在针电极上, 低电压加在栅极上。其中, 针尖距栅极 5 mm, 栅极距试样表面 5 mm, 试样放在接地的金属板上, 充电结束后, 试样在 1 s 内被转移到静电电位计探头下测试表面电位随着时间的变化规律。在实验过程中, 针电极所加电压为-15 kV, 栅极电压为-5 kV,

表 1 老化试样编号

老化时间/d	试样编号
0	A
7	B
14	C
28	D
49	E
77	F

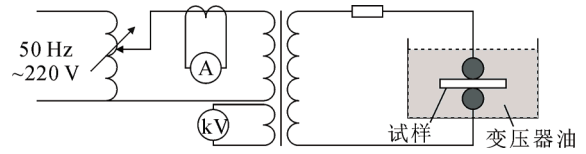


图 1 工频击穿测试系统

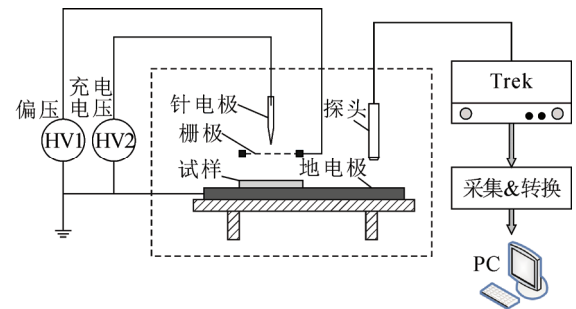


图 2 表面电位衰减测量系统示意图

加压时间为 3 min。

采用美国产 Trek P0865 型电位计对试样表面的电压进行测量, 静电电位计的分辨率为 1 V, 静电探头固定在可滑动导轨支架上, 距试样表面约 3 mm, 采用 National Instruments (NI) 采集卡采集相关数据, 并编写程序进行数电转换, 最终由电脑记录实验数据。整个实验过程在恒温屏蔽箱中进行, 实验温度为 25 °C, 箱中相对湿度保持不变。

2 实验结果

2.1 热老化对硅橡胶击穿特性的影响

采用 Weibull 统计分布<sup>[11]</sup>对数据进行分析处理, 每个试样的击穿至少获取 8 个有效击穿点, 试样的 Weibull 分布如图 3 所示。基于 Weibull 分布的结果可以提取形状参数及尺度参数, 如表 2 所示。形状参数对应击穿场强的大小, 形状参数对应数据的分散性, 形状参数越大代表数据越集中, 可以看出, 试样 F 的击穿场强数据分布较为分散。

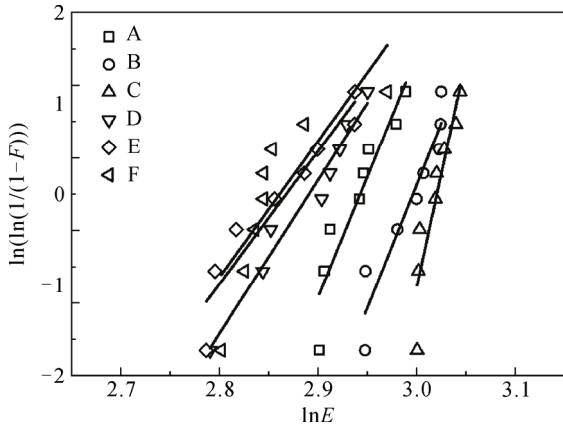


图3 硅橡胶击穿场强 Weibull 分布图

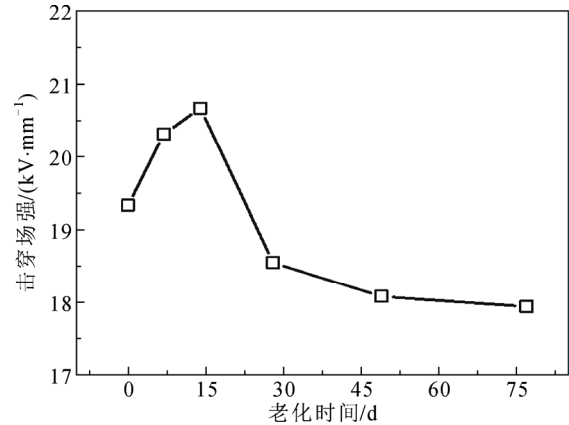


图4 热老化对硅橡胶击穿场强的影响

表2 硅橡胶击穿场强 Weibull 分布参数

试样	形状参数	尺度参数
A	19.33	34.85
B	20.32	43.90
C	20.67	67.05
D	18.55	26.31
E	18.08	20.38
F	17.94	17.14

图4为热老化对硅橡胶试样击穿场强的影响规律，从图中可以看出随着热老化时间的增大，硅橡胶材料的击穿场强呈现先增大、后减小的变化趋势，并且试样C具有最大的击穿场强，约为20.67 kV/mm。

2.2 热老化对硅橡胶陷阱分布特性的影响

图5所示为硅橡胶试样的表面电位衰减曲线，图中横轴为时间，纵轴为试样表面电位，衰减时间为3h。测试过程中所加电压为负电压，但是在绘制曲线时，为了更好的观察曲线的衰减趋势，通常采用绝对值来表示负电位的衰减特性。从图中可以看出试样C的表面电位衰减速率最慢，试样A与试样B衰减曲线较为接近，而试样D、E、F，随着老化时间的增大，表面电位衰减速率逐渐增大。

基于表面电位衰减曲线可以计算得到试样的陷阱电荷分布<sup>[12]</sup>，如图6所示。可以看出各试样曲线均存在两个峰值，分别代表浅陷阱电荷中心和深陷阱电荷中心。试样陷阱电荷能级范围为1.0~1.3 eV。可以看出，随着老化时间的增大，硅橡胶试样的浅陷阱电荷密度先减小后增大，深陷阱电荷密度先增大后减小，试样C具有最大的深陷阱电荷能级与密度。

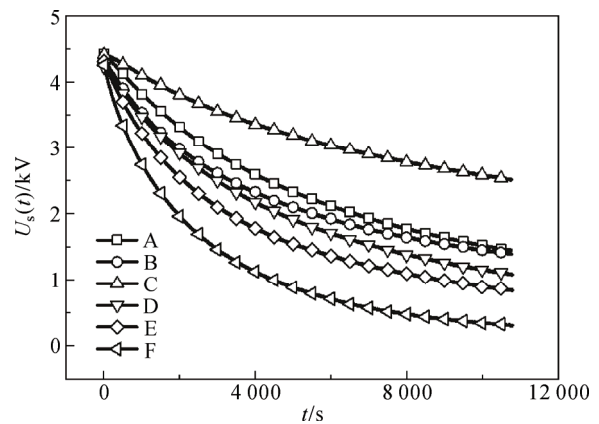


图5 热老化对硅橡胶表面电位衰减特性的影响规律

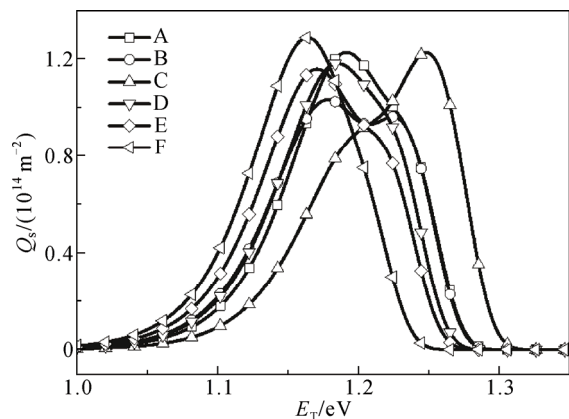


图6 热老化对硅橡胶陷阱电荷分布特性的影响规律

基于表面电位衰减的测试结果，可以计算电荷的迁移率<sup>[13]</sup>。如式(4)所示，式中  $\mu$  为电荷迁移率； $L$  为试样厚度； $t_\tau$  为渡越时间，即电荷从试样表面到背电极所经历的时间； $V_{s0}$  是初始表面电位。

$$\mu = \frac{L^2}{(t_\tau V_{s0})} \tag{4}$$

计算结果如表3所示，可以看出随着老化时间

的增大, 硅橡胶试样的电荷迁移率先减小, 后逐渐增大, 试样 C 具有最小值, 约为  $2.837 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

### 2.3 热老化对硅橡胶交联密度的影响

图 7 所示为热老化对硅橡胶试样交联密度的影响规律, 图中的误差棒为数据的标准差, 代表数据与均值的偏离程度。从图中可以看出随着老化时间的增大, 硅橡胶绝缘材料的交联密度呈现先增大后减小的变化趋势, 试样 C 具有最大值。

## 3 分析与讨论

从上述结果可以看出, 随着老化时间的增大, 在老化初期, 硅橡胶试样的交联密度有所提升, 后随着热老化程度的加深, 硅橡胶试样的交联密度又逐渐减小。硅橡胶材料是由生胶(乙烯基聚二甲基硅氧烷、乙烯基硅油)与交联剂(氢基硅氧烷、氢基硅油)在催化剂及加热作用下发生硫化反应, 交联生成以二甲基硅氧烷( $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ )为主链单元的基体高分子聚合物, 即聚二甲基硅氧烷(PDMS), 并添加纳米白炭黑( $\text{SiO}_2$ )为补强填料的复合材料<sup>[14]</sup>。白炭黑表面具有活性很强的 OH 基团, 能与硅橡胶主链硅氧烷形成氢键, 从而起到补强作用。在热氧老化初期, 硅橡胶侧链上的甲基会首先被氧化, 进而引起主链的进一步交联<sup>[15]</sup>。因此, 在热氧老化初期, 硅橡胶试样的交联密度有所提升。交联结构的进一步完善使得硅橡胶深陷阱密度及能级增大, 浅陷阱电荷密度减小, 对电荷的束缚能力增强, 电荷迁移率降低。

随着热氧老化的深入进行, 老化程度进一步加深, 在高温的持续作用下, 硅橡胶主链会发生断裂反应, 同时, 白炭黑表面的羟基在高温的作用下也会导致硅橡胶的主链发生断裂。因此, 随着老化程度的加深, 硅橡胶的交联结构逐渐被破坏, 交联密度逐渐降低, 深陷阱密度及能级降低, 浅陷阱密度增大, 对电荷的束缚能力减弱, 电荷迁移率上升。

结合击穿场强的测试结果, 可以发现, 硅橡胶试样击穿场强随热老化时间的变化规律与深陷阱分布特性具有明显的对应关系。在热氧老化前期, 硅橡胶试样的深陷阱密度及能级均增大, 击穿场强也随之增大, 并且都在老化 14 d 时达到最大值, 之后随着老化程度的增大, 硅橡胶试样的深陷阱密度及能级均逐渐降低, 同时, 击穿场强也逐渐降低。这是由于较高的陷阱密度将会增加载流子的捕获概率, 导致载流子的迁移率降低; 较高的陷阱能级将

表 3 电荷渡越时间和迁移率

试样	渡越时间/s	迁移率/ $(\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
A	1 736	$3.068 \times 10^{-13}$
B	1 706	$2.987 \times 10^{-13}$
C	1 749	$2.837 \times 10^{-13}$
D	1 489	$3.553 \times 10^{-13}$
E	1 255	$4.161 \times 10^{-13}$
F	1 085	$4.801 \times 10^{-13}$

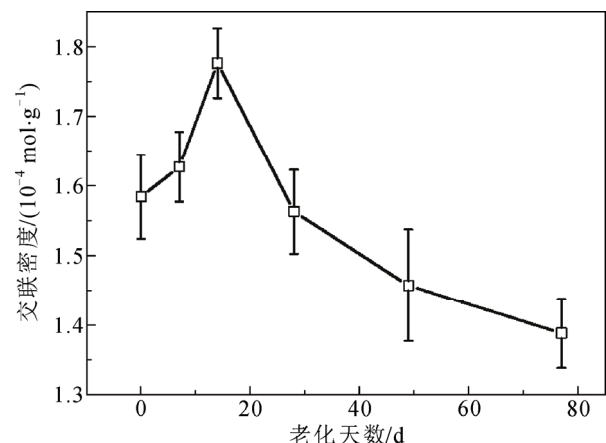


图 7 热老化对硅橡胶交联密度的影响规律

会增加加入陷电荷的出陷势垒<sup>[16]</sup>。因此, 更高的陷阱密度及陷阱能级将会减弱载流子的输运过程, 难以形成击穿通道, 宏观上表现为击穿场强的提高。

## 4 结论

本文采用工频击穿和表面电位衰减实验研究了加速热老化对硅橡胶工频击穿特性和电荷输运特性的影响规律及机理, 得到以下结论:

1) 随着老化时间的增大, 硅橡胶的击穿场强先增大后减小, 在老化 14 d 时达到最大值, 约为  $20.67 \text{ kV/mm}$ 。

2) 随着老化时间的增大, 硅橡胶深陷阱电荷密度先增大后减小, 电荷迁移率先减小后增大, 并都在老化 14 d 时达到极值。

3) 在热老化初期, 硅橡胶分子链段进一步交联, 交联密度提高, 交联网络进一步完善, 对电荷的束缚作用增强, 电荷迁移率降低, 击穿场强提高; 随着老化程度的加深, 在高温的持续作用下, 硅橡胶交联网络被破坏, 交联密度降低, 对电荷的束缚能力减弱, 电荷迁移率增大, 击穿场强降低。

## 参考文献

- [1] JIANG Y, MIN H, LUO J, et al. Partial discharge pattern characteristic of HV cable joints with typical artificial defect[C]//Proceedings of IEEE Conference on Power and Energy Engineering. Chengdu, China: IEEE, 2010: 28-31.
- [2] DANIKAS M, TANAKA T. Nanocomposites: a review of electrical treeing and breakdown[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2009, 25(4): 19-25.
- [3] DENSLEY R J. An investigation into the growth of electrical trees in XLPE cable insulation[J]. IEEE Transactions on Electrical Insulation, 1979, 14(3): 148-158.
- [4] 吴 炯, 陈善同. 35 kV 聚乙烯电缆树枝化击穿机理的研究[J]. 西安交通大学学报, 1980, 14(4): 81-91.
- [5] 郝春艳, 郭军科, 贺 欣, 等. 高频交流电压下 XLPE 的电树枝形貌特征及生长机理分析[J]. 绝缘材料, 2018(3): 53-57.
- [6] 郑有婧, 黄正安, 刘力荣, 等. 硅橡胶老化性能研究及寿命预测[J]. 塑料工业, 2015, 43(8): 61-64.
- [7] 李成钢, 朱孟周, 刘建军等. 110 kV GIS 复合套管硅橡胶老化分析与研究[J]. 绝缘材料, 2015, 48(6): 58-61.
- [8] CAMINO G, LOMAKIN S M, LAGEARD M. Thermal polydimethylsiloxane degradation. Part 2: The degradation mechanisms[J]. Polymer 2002, 43(7): 2011-2015.
- [9] FLORY P J, REHNER J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks I rubberlike elasticity[J]. Journal of Chemical Physics, 1943, 11(11): 512-520.
- [10] FLORY P J, REHNER J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II swelling[J]. Journal of Chemical Physics, 1943, 11(11): 521-526.
- [11] CACCIARI M, MAZZANTI G, MONTANARI G C. Weibull statistics in short-term dielectric breakdown of thin polyethylene films[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1993, 1(1): 153-159.
- [12] LI J Y, ZHOU F S, MIN D M, et al. The energy distribution of trapped charges in polymers based on isothermal surface potential decay model[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2015, 22(3): 1723-1732.
- [13] ZHOU F S, LI J Y, YAN Z M, et al. Investigation of charge trapping and detrapping dynamics in LDPE, HDPE and XLPE[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2017, 23(6): 3742-3751.
- [14] 周远翔, 刘 睿, 张云霄, 等. 硅橡胶电树枝的引发与生长过程[J]. 高电压技术, 2014, 40(12): 3656-3664.
- [15] 付秋兰, 吴向荣, 温茂添. 缩合型室温硫化硅橡胶耐热性的研究进展[J]. 有机硅材料, 2003, 17(1): 28-31.
- [16] WANG W W, MIN D M, LI S T. Understanding the conduction and breakdown properties of polyethylene nanodielectrics: effect of deep traps[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2016, 23(1): 564-572.

---

严玉婷

1982—, 女, 硕士, 高工

主要从事高电压试验方面的研究工作

E-mail: athena1570@163.com

收稿日期 2018-05-12 编辑 程子丰