

# 微纳米无机氧化物环氧复合涂层的快脉冲真空闪络特性<sup>\*</sup>

陈 玉 成永红<sup>\*\*</sup> 王增彬 吴 锴 李盛涛

西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安 710049

**摘要** 围绕一台具有 200 kV 最大峰值输出电压, 上升沿 40 ns, 半高宽 300 ns, 真空度  $5 \times 10^{-3}$  Pa 快脉冲真空闪络试验装置, 采用不锈钢指形电极系统, 研究了不同真空度、不同闪络间隙对闪络特性的影响, 确定了实验用的真空度和电极间距, 重点研究了不同质量分数的微米  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和纳米  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  填料的环氧基复合材料的闪络特性, 讨论了界面对闪络性能的影响机制.

**关键词** 微纳米填料 环氧复合涂层 快脉冲 真空闪络

惯性约束聚变 ICF, Z 箍缩, 高功率微波等技术的发展对脉冲功率装置提出了向更高功率、更高容量、更小型化的方向发展的要求, 这不仅对脉冲功率的产生、存储、释放技术提出了更高的要求, 同时也对涉及的电介质材料提出了更高的要求. 国外一些脉冲功率实验室已经在用于各种特殊环境下的新型电介质材料研制方面取得了一些成果. 例如, 美国 Sandia 实验室使用 Rexolite 交联聚苯乙烯材料作真空支撑绝缘材料, 其绝缘和机械性能都非常优良; 美国 PI 公司于 20 世纪 90 年代, 研制了一种添加了微米  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  颗粒的环氧树脂复合涂层, 将它喷涂在聚氨酯基体上, 代替原有的真空绝缘子工作表面, 极大地提高了聚氨酯基体的沿面闪络电压和抗树枝化老化的能力<sup>[1]</sup>. 相比国外, 国内的脉冲功率研究目前仅限于使用和研究现有的绝缘材料, 对新型材料的研究很少, 装置的整体技术水平较低.

环氧材料通常根据对增强、耐电及阻燃特性的不同要求选用不同的微米级填料. 近年来, 随着纳米电介质研究的兴起, 纳米填料对环氧基复合绝缘

材料特性的影响也受到广泛关注<sup>[2-5]</sup>.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  是环氧树脂常用的一种填料, 文献中报道的添加这种填料的目的主要是提高高分子聚合物材料的硬度和耐磨性, 由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷本身就是一种良好的绝缘材料, 因此它对高聚物材料绝缘性能的影响也值得研究.  $\text{SiO}_2$  也是环氧树脂中常用的填料, 以往的相关研究着重于它减小环氧树脂的固化收缩率, 降低成本的需要, 而纳米  $\text{SiO}_2$  还具有一些特殊的光、电特性. 它比表面积大, 表面的物理和化学缺陷多, 因此表面活性极强, 与环氧树脂发生物理或化学结合的可能性大, 具有提高电性能, 增强、增韧及改善耐热性的可能. 微米  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  填料环氧复合材料已经得到了具体应用, 那么纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  填料是否具有更优越的性能, 值得关注. 本文的研究针对将环氧绝缘材料应用于高压脉冲功率装置的真空绝缘涂层这一背景, 研究不同配方环氧基复合材料在脉冲电压下的真空沿面闪络特性, 分析不同真空度、不同闪络间隙、不同填料尺度、不同填料配比和不同填料组分对闪络特性的影响.

2007-10-15 收稿, 2008-01-08 收修改稿

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金资助项目(批准号: 50437030)

<sup>\*\*</sup> 通信作者, Email: cyh@mail.xjtu.edu.cn

©1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

## 1 实验

### 1.1 脉冲真空闪络实验装置

40 ns/300 ns 快脉冲闪络试验装置可稳定输出电压幅值 60—200 kV 可调的脉冲高压, 闪络实验系统如图 1(a) 所示, 当  $R_{load}$  取  $50 \Omega$  时,  $R_{limit}$  取  $500 \Omega$  时, 前沿约为 40 ns, 半高宽 300 ns, 90 kV 峰值输出脉冲如图 1(b) 所示. 实验装置采用扩散泵真空系统, 真空保持在  $5 \times 10^{-3}$  Pa. 脉冲电压测量采用金属氧化物膜电阻分压器阻值为  $6.1 k\Omega$  分压比为 6100:1, 响应时间小于 2 ns. 实验时每只试样受到图 1(b) 所示 40 ns/300 ns, 90 kV 峰值输出脉冲波形作用, 进行 20 次闪络, 所有闪络均为脉冲前沿闪络, 两次闪络时间间隔为 2min, 计算得到所有闪络数据的平均值及标准差, 进行后续的数据对比分析.

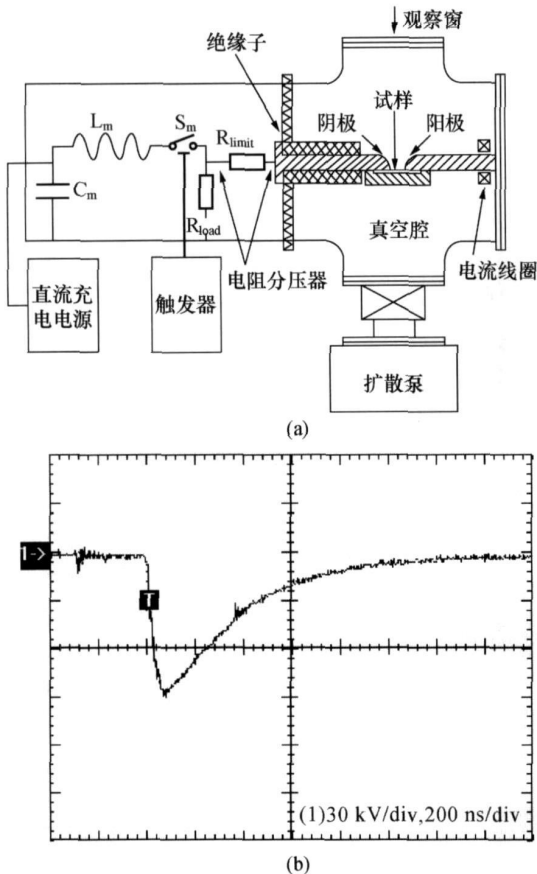


图 1 脉冲真空闪络实验装置及输出波形  
(a) 脉冲发生器; (b) MARX 输出波形

### 1.2 试样制备

环氧树脂基体原材料中的主料为 WSR-618 型 E-51 双酚 A 型环氧树脂, 固化剂为 WSR-H023 型柔性聚醚胺类, 稀释剂使用 501 型丁基缩水甘油醚. 选用  $3 \mu\text{m}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  填料, 制备出质量分数为 5%, 10%, 20%, 30% 的环氧复合材料; 选用 50 nm 的  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  填料, 制备出质量分数为 1%, 3%, 5%, 10% 的环氧复合材料; 选用 50 nm 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米填料, 制备出质量分数为 1%, 3%, 5%, 10%; 选用 30 nm 的  $\text{SiO}_2$  纳米填料, 制备出质量分数为 1%, 3%, 5%, 10% 环氧复合材料. 另外分别选用 150 nm 和 200 nm 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  填料, 制备出质量分数为 1% 的环氧复合材料. 所有材料制备采用高速分散机的高剪切力实现均一分散. 制备的试样通过图 2 所示的程序进行表面处理后续用.

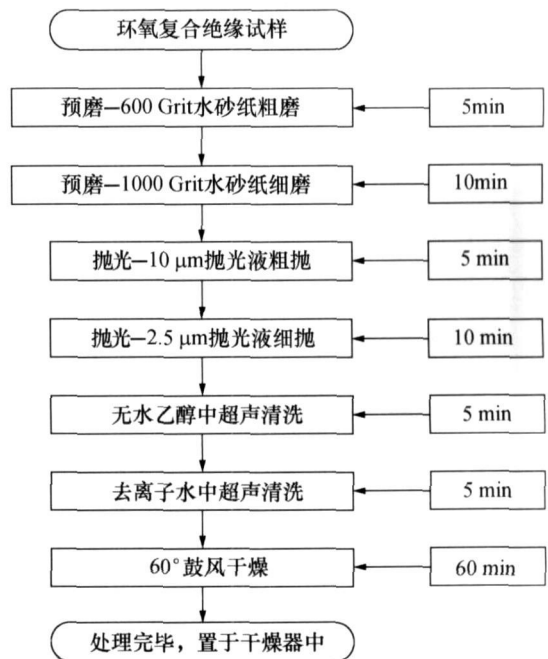


图 2 实验前环氧试样处理流程

### 1.3 电极系统

采用不锈钢 (304) 电极, 电极加工为指形状, 曲率半径为 10 mm, 电极间距为 10 mm, 机械抛光

至镜面<sup>[2,3]</sup>。试样直径 60 mm, 厚 1 mm, 试样和电极借助聚四氟乙烯(PTFE)绝缘托架装配, 如图 3 所示。实验前不锈钢电极和 PTFE 托架先后用四氯化碳和去离子水超声清洗, 不锈钢电极在 300 °C 温度下高温烘烤处理 12 h, PTFE 托架在 110 °C 温度下鼓风干燥处理备用。

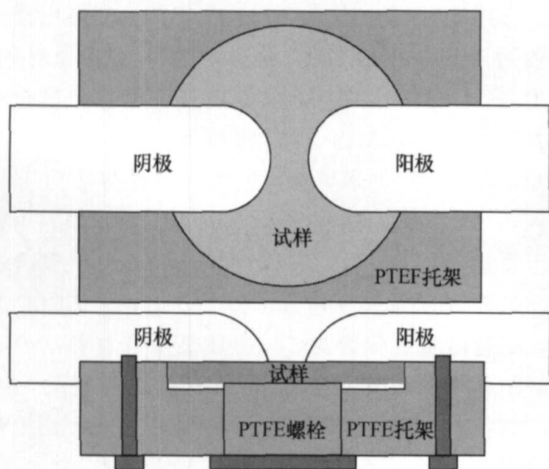


图 3 试样和电极示意图

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同真空度下的沿面闪络特性

实验研究了典型环氧材料在不同真空度下的闪络特性, 以确定不同真空度对材料沿面闪络特性的影响。相关文献[6, 7]研究表明, 在  $1 \times 10^{-6} - 6 \times 10^{-1}$  Pa 的真空度范围内, 沿面闪络电压几乎不受气压变化的影响, 而随气压的进一步升高, 闪络电压迅速下降。从理论研究的角度, 希望能够在高真空的环境进行试验研究, 但高真空度的建立需要较长的试验周期。工程研究中常使用相对比较低的真空度(如  $10^{-2}$  Pa 数量级)。本文采用添加有 150 nm 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10% 的环氧复合材料试样, 研究了不同真空度下闪络电压随真空度的变化特性, 如图 4 所示。

可以看出在  $5 \times 10^{-1} - 5 \times 10^{-4}$  Pa 的真空度范围内, 闪络电压几乎不变。为了研究需要, 既确保得到稳定的闪络特性数据, 又可以适当缩短每次实验所需的时间, 确定  $5 \times 10^{-3}$  Pa 为后续试验研究的真空度条件。

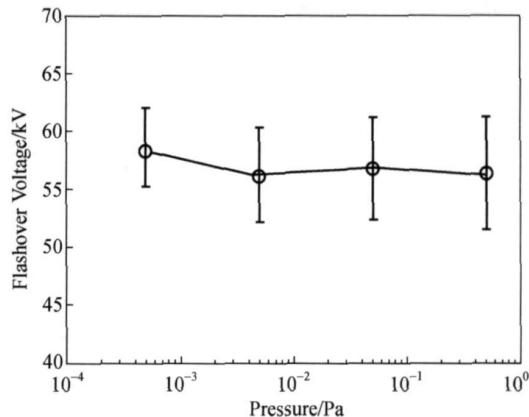


图 4 不同真空度下沿面闪络特性

### 2.2 不同电极间距下的闪络特性

不锈钢指形电极的曲率半径为 10 mm, 电极间距不同将导致间隙电场分布不同, 进而闪络特性不同。本文采用添加有 150 nm 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10% 的环氧复合材料试样, 研究了 3 种电极间距下的闪络电压变化趋势, 结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出闪络电压随着沿面间隙的变大而提高。采用 ANSOFT 软件, 对实验用的电极结构进行了静电场仿真计算, 电极间距  $d=10$  mm 时, 场增强因子  $f=2.58$ ; 当  $d=15$  mm 时,  $f=2.85$ ; 当  $d=20$  mm 时,  $f=3.45$ 。间隙变大, 电场分布变得更不均匀, 施加较低的电压时, 就可以获得较高的最大场强, 从而沿面闪络电压梯度下降。考虑到随着间隙的增长, 场的不均匀性会导致闪络电压的分散度变大, 不利于闪络数据的比较, 最终确定进一步试验的沿面间隙为  $g=10$  mm。

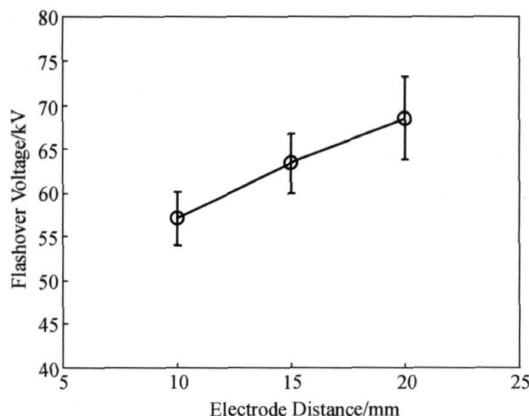


图 5 不同沿面间隙沿面闪络特性

2.3 不同填料种类和对比对闪络特性的影响

实验研究了 3 种纳米填料  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  和  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ , 4 种不同质量分数 1%, 3%, 5%, 10% 的环氧复合材料的真空闪络特性, 实验结果如图 6(a) 所示, 并研究了  $3 \mu m$  的  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  填料, 4 种不同质量分数 5%, 10%, 20%, 30% 下的真空闪络特性, 实验结果如图 6(b) 所示.

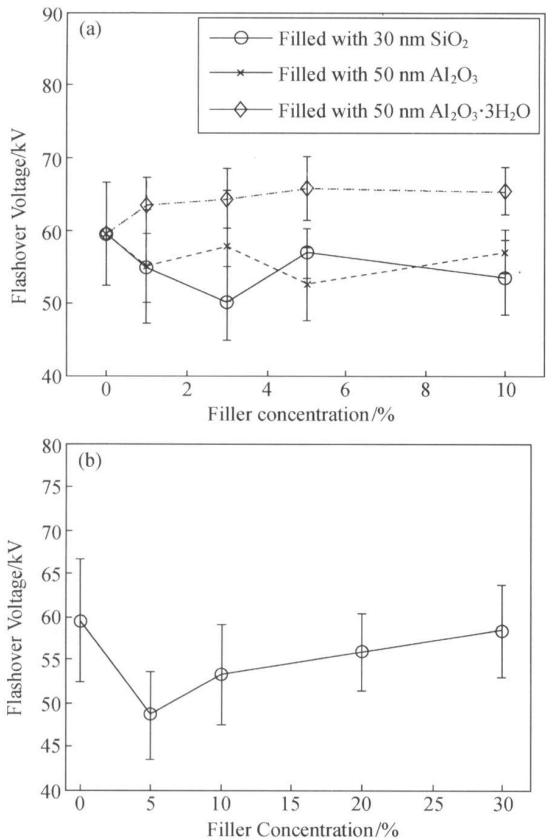


图 6 不同填料不同质量分数环氧复合材料沿面闪络特性  
 (a)  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  纳米填料;  
 (b)  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$   $3 \mu m$  填料

从图 6(a) 中可以看出, 不同添加物及其粒径对复合材料的沿面闪络特性有影响, 添加  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  纳米颗粒的试样闪络电压均比纯环氧试验的闪络电压高, 且随着添加比例的增加, 闪络电压亦增加, 5% 时闪络电压达到最大值. 添加纳米颗粒  $SiO_2$  或  $Al_2O_3$  的环氧复合材料, 闪络电压呈波动趋势, 即随着纳米颗粒的加入, 闪络特性起始就小于

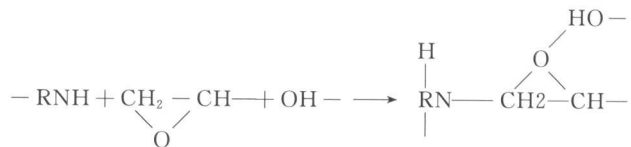
纯环氧试样的闪络电压, 但随着添加比例的增大, 经过一个极低值以后开始有所增加, 但仍然低于纯环氧的闪络电压值.

从图 6(b) 中可以看出, 添加  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  微米颗粒的试样闪络电压随着添加比例的增加闪络电压出现了“V”型特性曲线, 其到 30% 配比时其闪络特性才接近纯环氧的闪络特性.

3 讨论

一般认为, 纳米复合材料中由于纳米颗粒的比表面积非常大, 纳米填料与聚合物的界面特性直接影响着复合材料的性能<sup>[2-5]</sup>. 而众多实验表明, 不同的纳米填料对复合材料的击穿场强的影响也不同<sup>[2-5]</sup>. 这与 2.3 节中的实验结果有相类似之处, 即不同种类的纳米填料对闪络性能的影响也不同.

$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  填料中, 由于存在 -OH 基, 填料表面的粒子会和基体材料的未反应的环氧基反应, 导致环氧基体和  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  发生纠缠, 有助于形成非常好的界面, 提高材料的介电强度. 而  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  等填料由于分子中没有 -OH 基, 其加入环氧树脂中是纯填料作用, 因此,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  与聚合物的界面则表现为低密度多缺陷的界面通道. 这就可以解释  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  的纳米复合物比微米复合物的闪络电压高, 而  $Al_2O_3$  与  $SiO_2$  的纳米复合物闪络电压较纯环氧材料低的现象.



在微米复合材料体系中, 除了界面的作用, 还有以下的影响因素需要考虑. 一是微米颗粒体积较大, 导致颗粒附近较明显的电场畸变, 这将会使得闪络电压下降. 另一方面, 由于无机材料本身具有较小的出气率、较低的二次电子发射系数和较高的绝缘强度, 无机填料含量的增多可以有利于提高闪络电压. 此外, 在多次重复闪络实验中, 前次闪络后的残留电荷附着在材料表面, 其对二次电子产生率的影响也与表面陷阱的深度直接有关. 文献[8]采用表面电位衰减和等温电流理论, 获得了随着

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  填料含量的增加、陷阱深度与闪络电压变化趋势相一致的测量结果, 并认为深能级电子陷阱可以明显抑制闪络发展, 提高沿面闪络电压. 虽然以上诸多因素均可以解释图 6(b) 中的实验现象, 但究竟哪种因素起主导地位仍有待进一步研究.

#### 4 结论

添加有纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  颗粒的环氧复合材料, 其闪络电压低于纯环氧, 随着填充比例的增加, 耐闪络性能未得到明显改善. 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  环氧复合绝缘材料的耐闪络性能优于纯环氧, 5% 配比有高的闪络电压.  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  环氧复合材料, 闪络特性表现为纳米颗粒优于微米颗粒. 本文认为由于  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  中存在 -OH 基, 有助于形成非常好的界面、提高介电强度, 因此在纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  环氧复合材料中, 界面的比表面积增大, 从而导致闪络电压的提高.

#### 参 考 文 献

1 Roth I, Sincerny P, Mandelcorn L, et al. Vacuum insulator

coating development. Proceedings of the 11th IEEE International Pulsed Power Conference, Baltimore, Maryland, USA, 1997, 537—542

- 2 Lewis T. Nanometric dielectrics. IEEE Trans. Dielectr Electr Insul, 1994, 1(5): 812—825
- 3 Frechette M, Trudeau M, Alamdari H, et al. Introductory remarks on nanodielectrics. IEEE Trans Dielectr Electr Insul, 2004, 11(5): 808—818
- 4 Tanaka T. Dielectric nanocomposites with insulating properties. IEEE Trans Dielectr Electr Insul, 2005, 12(5): 914—928
- 5 Nelson J, Fothergill J. Internal charge behaviour of nanocomposites. IOP Nanotechnology, 2004, (15): 586—595
- 6 Pillai A, Hackam R. Surface flashover of solid insulators in atmospheric air and in vacuum. J Appl Phys, 1985, 58(1): 146—153
- 7 Yan P, Shao T, Wang J, et al. Experimental investigation of surface flashover in vacuum using nanosecond pulses. IEEE Trans. Dielectr Electr Insul, 2007, 14(3): 634—642
- 8 Zhao W, Zhang G, Yang Y, et al. Correlation between trapping parameters and surface insulation strength of solid dielectric under pulse voltage in vacuum. IEEE Trans Dielectr Electr Insul, 2007, 14(1): 170—178