

JU HE WU DIAN SHU ZHI HUA

聚合物电树枝化

李盛涛 郑晓泉 著



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

聚合物电树枝化

李盛涛 郑晓泉 著



机械工业出版社

本书较为全面、系统地总结了国内外学者和作者近年来对聚合物中电树枝问题的研究成果,包括电树枝的引发理论、陷阱理论和生长理论;不同电压波形、叠加电压对电树枝生长规律的影响;不同聚合物材料结构对电树枝生长特性的影响;玻璃态、无定形态聚合物中电树枝的导电特性;半结晶高聚物中的不均匀结晶、残存应力对电树枝的生长规律的影响;电树枝生长与施压频率的关系;电树枝生长过程中的局部放电特性;有关电树枝的近代研究方法;电树枝的抑制方法等。

本书主题突出,脉络清晰,图文并茂,对于电介质理论发展具有重要意义;对进一步研究电树枝问题具有重要参考价值;对于超厚绝缘高压聚烯烃电缆的结构设计和工艺设计具有重要指导意义。

本书起点较高,适于作为电介质材料电老化性能的研究、电介质理论的研究、高压电缆的设计和生产的科研和技术人员的参考书,也适于作为从事电介质材料、电力设备方面研究和学习的研究生的教材。也可作为有机介质材料类本科生和研究生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

聚合物电树枝化/李盛涛,郑晓泉著 —北京:机械工业出版社,2006.7

ISBN 7-111-19426-8

I. 聚... II. ①李 ②郑 III. 高聚物-固体绝缘材料-研究 IV. TM215.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第068940号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)

策划编辑:林春泉 责任编辑:付承桂 版式设计:霍永明

责任校对:王欣 封面设计:陈沛 责任印制:杨曦

北京机工印刷厂印刷

2006年8月第1版第1次印刷

140mm×203mm·6.75印张·177千字

0 001—3 000册

定价:20.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

本社购书热线电话(010)68326294

编辑热线电话(010)88379768

封面无防伪标均为盗版

前 言

电树枝是一种出现在高分子材料中的电致裂纹现象，因其形状与树枝相似而得名。电树枝是聚烯烃材料电击穿的前兆：电树枝一旦产生，便以极快的速度发展，是一种严重威胁以高聚物为主要绝缘材料的电力设备运行安全的电老化现象，因此，高压电气设备中绝不容许电树枝的存在。自从 20 世纪 50 年代末首次在高聚物绝缘介质中发现电树枝以来，人们对电树枝现象进行了广泛持久的研究工作，对电树枝现象的认识也逐渐从表面走向深入。但研究工作远没有结束，基于以下几个因素：1) 电树枝是一种极其复杂的电腐蚀现象，包括电荷注入—抽出、局部放电、局部高气压、局部高温、电—机械应力、物理变形、化学分解等在内的综合过程。对其研究的透彻程度不仅取决于对其认识的深入，而且依赖于研究手段的不断改进。比如电树枝与空间电荷的关系，只有当现代空间电荷检测技术发展之后，才被人所认识。2) 电树枝生长的随机性是第二个显著特征，类似于气体放电和液体放电，完全相同的试样和实验条件却获得完全不同形状的放电通道。由于电树枝的不可恢复性，材料微观结构的差异和聚集态的不同，固体介质中的树枝化过程远比气体和液体中的放电过程复杂，同等条件下放电通道特征的巨大差异更增加了研究的难度，有时只能得到统计性的结果。3) 早先对电树枝现象的研究多把材料当作均匀介质处理，这对于初步研究和单纯对材料进行研究是可以的，但对于应用于高压电气设备中的聚合物绝缘介质，情况要复杂得多，如填料、复合介质、厚层材料、机械应力、结晶状态、运行环境等都对电

树枝现象有或多或少的影 响。4) 介质种类的不同、状态的不同, 其电树枝引发与发展的机理不同, 电树枝的结构特征也不同。其中以半结晶高聚物中的电树枝过程最为复杂。

综上所述, 电树枝的研究已经取得了卓越的研究成果, 但研究工作依然任重道远。作者近年来一直致力于高压交联聚乙烯电缆绝缘中电树枝生长规律的研究工作, 查阅了大量的国外研究文献, 获得了一批极有价值的研究成果。但也感觉到, 迫切需要一本能够反映有关电树枝问题近年研究进程的总结性的书籍, 一来对研究成果进行更深层次的分类和归纳; 二来为自己、也为国内同行的进一步研究工作提供一本可供随时查阅的参考书, 从而节省大量查阅和翻译国内、外文献的时间。同时, 也为高校材料科学类本科生和研究生提供了教学参考书。本书内容多数引自多年来一直从事聚合物电树枝研究的国外著名学者的研究文献, 部分来自作者近年来的研究成果。希望本书的出版, 能切实对国内同行的研究工作提供帮助, 为高压聚烯烃电缆的研究、生产和应用提供参考。最后, 恳切希望广大读者能对本书的不足之处提出宝贵批评意见。

作 者

2006 年 5 月 8 日

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 聚合物的电树枝化现象	1
1.2 聚合物电树枝化的两个阶段	3
1.3 聚合物电树枝化是电力设备可靠性的瓶颈	7
1.4 电树枝化研究是认识聚合物绝缘电老化过程的关键	9
1.5 聚合物电树枝化的研究状况	10
1.6 聚合物的一些基本特性	15
1.6.1 与 PE 带隙有关的光吸收	15
1.6.2 PE 的光电导	16
1.6.3 PE 中的载流子迁移率	16
1.6.4 PE 的强场电导	19
1.6.5 电极针尖附近的电场	19
1.7 本书内容	20
1.8 参考文献	21
第 2 章 聚合物中电树枝的引发	23
2.1 电树枝引发与电极系统的关系	24
2.1.1 试样与电极系统	24
2.1.2 电极功函数对电树枝引发的影响	25
2.2 电树枝引发的极性效应	26
2.2.1 交流、半波、直流电压对电树枝起始特性的影响	26
2.2.2 交流叠加冲击电压作用下, XLPE 中的电树枝起始特性	29
2.2.3 直流电压叠加冲击电压时	30
2.3 接地电树枝	30
2.3.1 直流接地电树枝 (直流短路电树枝)	30
2.3.2 辐照接地电树枝	32
2.4 聚合物预处理对电树枝引发的影响	32

2.4.1 残存机械应力的影响	32
2.4.2 热处理对电树枝起始电压的影响	33
2.4.3 浸渍气体的影响	35
2.4.4 气相的作用	36
2.5 电荷注入的证据	38
2.5.1 注入电荷	38
2.5.2 光释放电荷	39
2.5.3 发散电场下的 TSC	41
2.5.4 PET 阻碍电荷注入的势垒效应	42
2.5.5 PE/EVA 层叠薄片	43
2.6 电树枝引发过程中的物理、化学现象	45
2.6.1 低密度区现象	45
2.6.2 电树枝引发前气隙的形成	48
2.6.3 劣化区材料成分和结构变化	49
2.6.4 电树枝引发过程中的电致发光现象	52
2.6.5 原始和电树枝区域激发发光光谱的比较	60
2.7 参考文献	62
第3章 聚合物中电树枝的引发理论	64
3.1 部分电树枝引发理论模型评述	65
3.1.1 气隙放电论	65
3.1.2 麦克斯韦电—机械应力论	66
3.1.3 局部固有击穿论	67
3.2 电荷的注入和抽出理论	67
3.2.1 电荷由电极向介质的注入	67
3.2.2 电树枝起始机理	70
3.2.3 电树枝引发阶段的电荷转移——电荷偏置模型	72
3.3 电致发光的光降解理论	75
3.4 聚合物电树枝化的陷阱理论	77
3.4.1 陷阱、陷阱参数和空间电荷的关系	77
3.4.2 陷阱化过程中非辐射能量的转移	81
3.4.3 聚合物电树枝化的陷阱理论	85
3.5 电树枝引发理论模型的应用	86
3.6 参考文献	90

第4章 聚合物中电树枝的生长规律	92
4.1 外施电压对电树枝生长过程的影响	92
4.2 频率对电树枝形状的影响	94
4.3 温度对电树枝结构的影响	95
4.4 机械应力对电树枝生长规律的影响	97
4.5 热处理对电树枝生长特性的影响	98
4.6 电树枝生长过程中的局部放电和光发射现象	99
4.6.1 电树枝生长过程中的局部放电	99
4.6.2 电树枝生长过程中局部放电的光发射	100
4.6.3 翼形局部放电图形的形成条件	103
4.7 单一气管中的局部放电行为和光发射	106
4.7.1 不同长度人工气管的局部放电谱图	107
4.7.2 局部放电谱图中的分散云团形状	107
4.7.3 局部放电参数与外施电压之间的关系	109
4.7.4 局部放电的光发射	109
4.7.5 单一气管中的局部放电和电树枝中的局部放电的 相似性	110
4.8 参考文献	111
第5章 聚合物中电树枝的生长理论	113
5.1 NPW 模型	114
5.2 WS 模型	117
5.2.1 电场限制空间电荷的概念	117
5.2.2 WZ 模型	119
5.3 NKL 模型	123
5.4 放电雪崩模型	130
5.4.1 电树枝放电结构	130
5.4.2 DS 模型	132
5.5 Dissado 等提出的确定性混沌模型	140
5.5.1 概述	140
5.5.2 击穿中的确定性混沌	142
5.5.3 确定性混沌的表征	143
5.5.4 确定性混沌与电树枝生长的关系	145
5.5.5 电树枝生长确定性混沌的证据	146

5.6 细长气管的局部放电物理模型	151
5.6.1 模型的假设	151
5.6.2 对理想针—板电极系统的数学分析	153
5.6.3 模拟局部放电谱图的数值计算方法	159
5.6.4 不同长度气管中的局部放电谱图模拟结果	162
5.6.5 局部放电与外施电压的关系	164
5.6.6 网格尺寸对计算结果的影响	165
5.6.7 气管和气孔中的局部放电谱图	166
5.6.8 局部放电光发射	166
5.6.9 电树枝中的局部放电谱图	166
5.7 电树枝中局部放电的熄灭和电树枝的二次生长	169
5.7.1 电树枝的生长过程	170
5.7.2 局部放电图形的转变	173
5.7.3 局部放电的光发射	174
5.7.4 局部放电的李萨育图形	174
5.7.5 二次施加电压	177
5.7.6 半导体电极试样的实验结果	177
5.7.7 模拟电树枝通道电导率对局部放电行为的影响	179
5.7.8 模拟结果	182
5.7.9 在不同试样中, 局部放电熄灭前放电特性的变化	186
5.7.10 局部放电熄灭后形成的新电树枝通道	187
5.7.11 电树枝生长的总体过程	187
5.8 参考文献	189
第6章 聚合物介质中电树枝的抑制	190
6.1 聚合物电缆结构设计上采取的抑制措施	190
6.2 电缆结构上采取的抑制措施	191
6.3 制造工艺上采取的抑制措施	192
6.4 材料方面的改进	195
6.4.1 超净料的使用	195
6.4.2 电压稳定剂和界面改性	195
6.4.3 EAA 改性 XLPE	202
6.5 参考文献	204

第 1 章 绪 论

1.1 聚合物的电树枝化现象

聚合物材料的老化，是指聚合物在储存或使用过程中，在热、电、机械力、光、氧、潮气、化学药品、高能辐射线以及微生物等因素长时间作用下，其性能发生不可逆变化的现象。通常按老化机理和老化因子的不同来划分老化的类型，主要有热老化、热氧老化、光老化或光氧老化、臭氧老化、化学老化、生物老化、机械应力疲劳老化、高能辐射老化和电老化等。

电老化是绝缘材料所独有的老化形式，它是高电压或高电场强度长期作用所引起的老化。而放电老化又是电老化的主要形式，它因放电强度和环境因素差异而不同，见表 1-1。

表 1-1 放电老化条件及形式

放电形成条件	电场形式	放电及老化形式
外部间隙/内部空隙与 固体绝缘材料串联	主要是法向电场	间隙放电/内部放电 (主要是电晕放电老化)
气隙与固体 绝缘材料并联	主要是沿面电场	沿面放电 电火花放电
存在电场集中 的绝缘材料中	发散电场	树枝化老化 (电树枝化、水树 枝化、电化学树枝化)

聚合物中的电树枝化实际上是一种放电老化，它是指在聚合物的局部区域内，由于杂质、气泡等缺陷造成局部电场集中所导致的局部击穿，进而形成树枝状放电破坏通道，因其形状与树枝相似而得名，如图 1-1 所示。聚合物中产生电树枝化以



图 1-1 XLPE 试样中的电树枝

后, 可发生完全或不完全击穿 (见图 1-2^[1])。电树枝一旦产生, 便以极快的速度发展, 会严重威胁以聚合物为主要绝缘材料的电力设备运行安全。因此, 聚合物电树枝化是聚合物, 尤其是聚乙烯 (polyethylene, PE) 及交联聚乙烯 (cross-linked polyethylene, XLPE) 电缆绝缘向高电压、超高电压方向发展的主要障碍。对于电缆绝缘来讲, 其中的杂质、半导体层凸起、电压作用下空间电荷的积累等原因均会造成局部电场集中 (见图 1-3^[1]), 形成局部高场强而诱发电树枝。因此, 聚合物电缆绝缘的电树枝老化已成为影响电力电缆线路长期安全运行的一个重要因素。

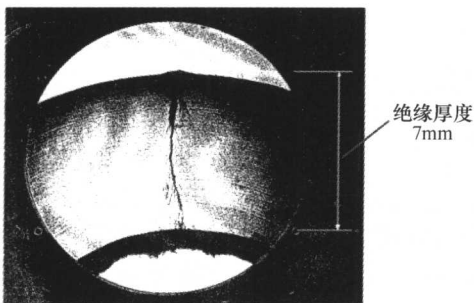


图 1-2 贯穿电缆绝缘的电树枝

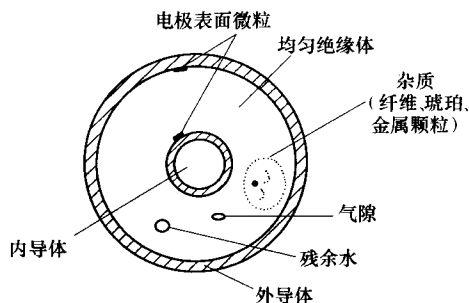


图 1-3 实际固体电缆绝缘体系中的缺陷

1.2 聚合物电树枝化的两个阶段

对树枝状放电发展机理进行的大量研究表明，树枝状放电发展的基本过程是^[2]：由于各种原因，在电场强度高的部分（如尖端电极）形成极微小的充满气体的微孔或通道，局部高电场导致微孔或微通道中发生局部放电。由于微孔极小和微通道极细，出现有效自由电子的概率很低，放电强度也极其微弱。高电场下的电子轰击及局部放电温升使局部绝缘材料不断发生化学分解和汽化，使气体通道扩大和延伸。同时局部放电产生的空间电荷加强了局部电场，维持树枝状放电不断发展。当某一个或数个通道发展至对面电极，而且通道的电导率足够高时，即会发生贯穿性绝缘击穿，可见树枝状放电实质上是一种特殊条件下的局部放电。

聚合物材料中电树枝的发展过程一般包括两个基本阶段，即电树枝的引发阶段和电树枝的生长阶段。当一个或多个电树枝通道到达对面电极附近时，剩余绝缘厚度不足以承受工作电场强度，绝缘被击穿，电树枝通道迅速发展成为明显的击穿通道。图 1-4 所示为交联聚乙烯（XLPE）电缆绝缘中电树枝的发展过程。国内外研究学者公认，电树枝化无论在引发阶段还是在生长阶段都是一种极其复杂的电腐蚀现象，是包括电荷注入

—抽出、局部放电、局部高压、局部高温、电—机械应力、物理变形、化学分解等在内的一个非常复杂的综合过程；绝缘介质种类的不同、状态的不同、微观结构的差异都增大了电树枝在引发过程中和生长过程中的随机性。

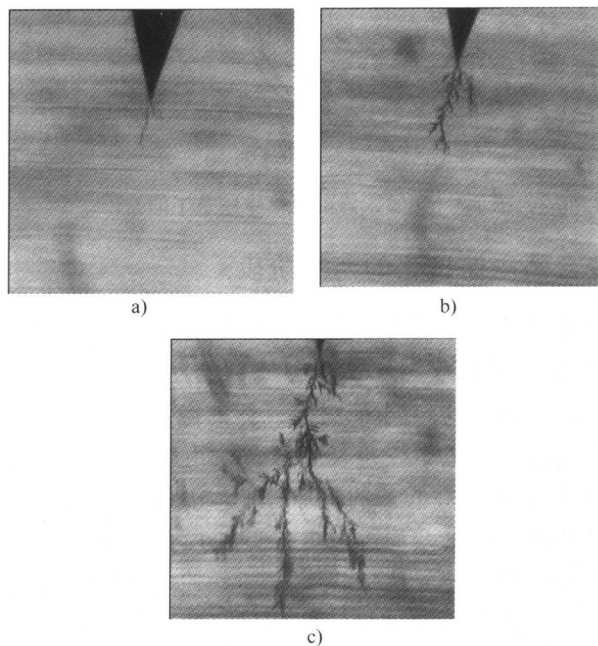


图 1-4 XLPE 电缆绝缘中电树枝的生长过程

a) 生长时间：0min b) 生长时间：10min c) 生长时间：54min

试样加工状态与实验条件不同，生长出的电树枝形状和颜色也不同。根据文献和作者的一些研究成果^[3]，按形状可以把电树枝分为枝状、丛林状、松枝状、藤枝状和局部丛林—枝状混合型电树枝等五类。图 1-5 给出了几种典型的电树枝形状。按电树枝通道的导电特征，可以将电树枝分为导电型和非导电型。一般导电型电树枝的颜色较深，非导电型电树枝的颜色较浅。

电树枝的形状不同，其生长特征也不同。电树枝的生长特征一般为：枝状电树枝的生长速度最快，混合型电树枝的生长

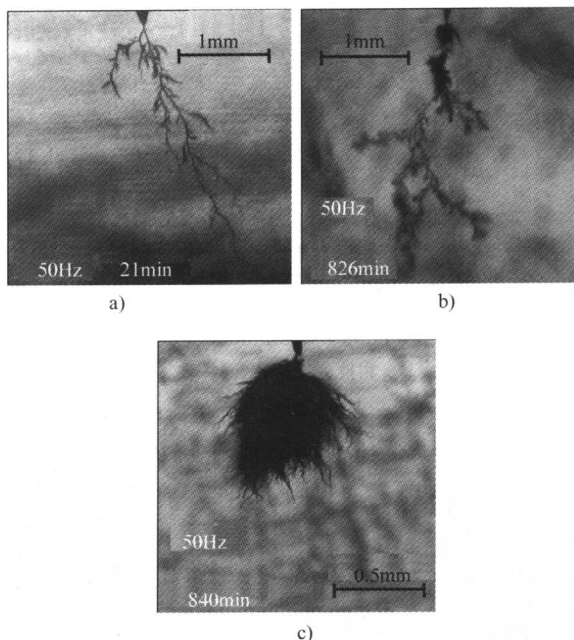


图 1-5 典型的电树枝形状

a) 枝状 b) 混合型 c) 丛林状

速度其次，丛林状电树枝的生长速度最慢（见图 1-6）。图 1-6 中的三条生长速度特性曲线分别对应于图 1-5 中的三种电树枝。就电树枝颜色而言，枝状电树枝颜色最浅，混合型电树枝颜色其次，丛林状电树枝颜色最深。说明三种电树枝通道内的腐蚀程度存在很大差异，当然生长机理各不相同。从图 1-7 可以明显观察到电树枝的颜色变化过程。由电树枝颜色的转变过程可以推测：浅色电树枝生长迅速，可能为非导电型电树枝；颜色较黑的电树枝生长缓慢，可能是导电型电树枝。

电树枝的形状具有自相似性^[4,5]。许多研究者将分形几何用于研究电树枝的形状特征。分形维数 D 是表征电树枝形状特征的重要参数。分形维数较小的电树枝为枝状电树枝，分形维数较大的电树枝为丛林状电树枝，并具有一定的规律性。图 1-7 给

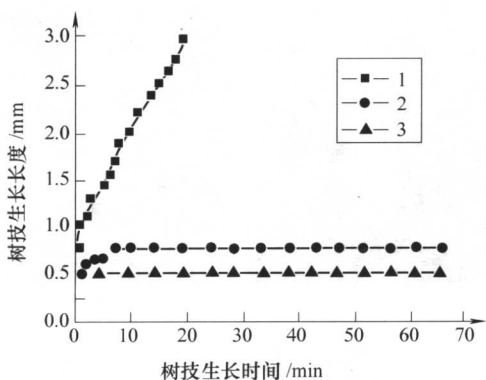
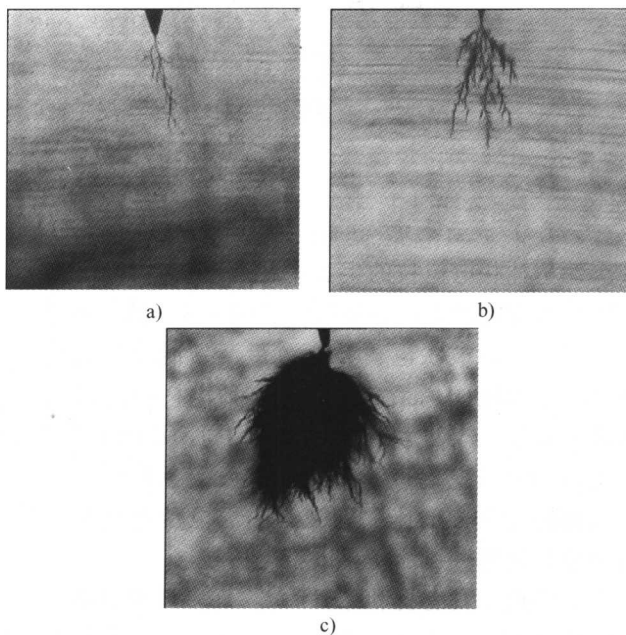


图 1-6 电树枝生长长度与生长时间的关系

1—枝状电树枝 2—混合型电树枝 3—丛林状电树枝

图 1-7 不同形状电树枝的分形维数 D a) $D = 1.31$ b) $D = 1.53$ c) $D = 1.86$

出了几种不同形状电树枝的分形维数。

为了便于描述聚合物中电树枝化的实验现象,研究实验规律,在电树枝引发过程中,一般采用树枝引发时间、树枝引发率、50%树枝引发电压等参数对电树枝引发的难易程度进行表征;而在电树枝生长过程中,最重要的是它的生长特性,即当电压、温度、频率等外施条件发生变化时,电树枝随时间的变化过程,如图 1-8 所示^[6,7]。因此对电树枝生长过程进行描述时,经常采用电树枝生长率或电树枝长度来表征不同条件下电树枝化对绝缘材料的破坏程度。

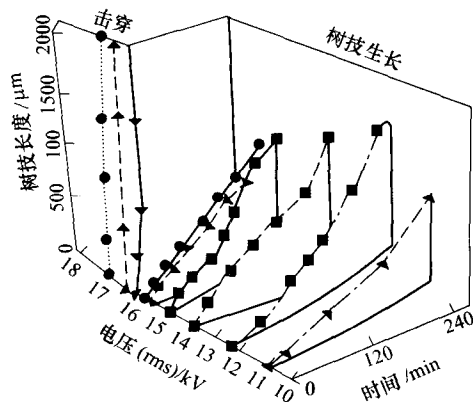


图 1-8 不同电压作用下聚合物中
电树枝的生长过程

外施电压不同,电树枝的生长特性不同。外施电压超过一定
值时,电树枝快速生长形成击穿;外施电压在一定范围内,
电树枝的生长则呈现明显的阶段性。

1.3 聚合物电树枝化是电力设备可靠性的瓶颈

聚合物绝缘材料由于具有优良的加工性能、介电性能、热性能、力学性能以及安装维护方便等诸多优点,在电气绝缘领域的应用日益广泛。其中,最具代表性的当属聚乙烯(PE)和交联聚乙烯(XLPE),它们在电缆绝缘中的应用发展极为迅速。

在一些发达国家,交联聚乙烯电缆的电压等级已达到 750kV,最大设计工作电场强度由 $3.5 \sim 4.5\text{kV/mm}$ 增加到 $10 \sim 15\text{kV/mm}$ ^[8,9]。我国交联聚乙烯绝缘电缆的发展起步较晚,220kV 电压等级的交联聚乙烯绝缘电力电缆已通过国家鉴定并投入应用,500kV 电压等级的交联聚乙烯绝缘电缆的研制工作正在进行中。

绝大多数聚合物绝缘在强电场的长期作用下,其击穿场强随着电压作用时间的增长而降低,最后导致聚合物绝缘击穿。其中,一个重要的原因是在聚合物绝缘中产生了电树枝。例如交联聚乙烯的本征击穿强度为 500kV/mm 左右,而在实际工程中交联聚乙烯在工频交流电压作用下的平均击穿强度仅为 60kV/mm ,最终电缆的实际设计工作场强则仅为 $6 \sim 7\text{kV/mm}$ ^[8]。研究和运行经验都表明,聚乙烯绝缘层破坏的主要原因是树枝化。例如,美国西海岸敷设的 161 根聚乙烯电缆,运行了 1~11 年以后,检查已损坏和未损坏的电缆截面时发现,树枝化现象相当普遍:运行 5 年以上的电缆,几乎有一半产生了树枝化^[2]。虽然到目前为止还没有找到树枝化与电缆寿命之间的明确关系,但是树枝化无疑降低了电缆的使用寿命,而聚乙烯的交联对此并无改善作用。

20 世纪末,采用 XLPE 的 500kV 地下输电电缆线路在日本的东京和千叶两城市之间运行;北美地下高压电缆即使在最高额定电压时,其最大工作场强也不超过 20kV/mm ,该值远远低于绝缘的平均击穿强度。这些电缆现在降压使用,即便如此,电力电缆绝缘在长期工作电场的作用下仍会发生电树枝化。

即使采用现代化生产技术,完全消除在聚合物材料加工和电缆制造过程中偶尔引入至绝缘内的缺陷也几乎不可能。当电缆通电后,这些缺陷形成了电场强度的增强点,从而导致绝缘开始劣化。电缆在干燥环境下运行时,聚合物绝缘劣化会引起树枝状缺陷的引发和生长,即形成电树枝。一旦出现电树枝,电缆绝缘的完全击穿即将来临,在运行电压下往往不到一年就击穿了。电缆在潮湿环境下运行则是形成水树枝。当水树枝完