

## 交流电晕对高温硫化硅橡胶性能的影响\*

王建国<sup>1\*\*</sup> 刘 洋<sup>1</sup> 方春华<sup>1</sup> 陈俊杰<sup>1</sup> 谢从珍<sup>2</sup> 蔡 力<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 武汉大学电气工程学院 武汉 430072) (<sup>2</sup> 华南理工大学电力学院 广州 510641)

**摘 要** 采用针-板电极交流电晕放电试验装置研究了电晕放电对高温硫化硅橡胶憎水性、不同温度下憎水恢复性、力学性能和电气性能的影响,结果表明电晕放电作用不同时间后高温硫化硅橡胶材料憎水性丧失是一个渐进的过程,严重时硅橡胶材料憎水性会暂时性丧失,硅橡胶材料在不同温度下憎水性恢复速度不同,电晕放电作用后硅橡胶材料憎水接触角不能恢复至新试样初始水平.电晕放电不同时间后硅橡胶材料表面受电晕放电影响的范围逐渐扩大,表面产生了黑色粉末状电晕环,前期发展较快,然后逐渐由表层损坏转为纵深方向发展,材料表面和内层均可能遭到不同程度电蚀损,硅橡胶主链基团  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 、侧链基团  $\text{Si}-\text{CH}_3$  和甲基中  $\text{C}-\text{H}$  键相对强度均随着电晕放电作用时间的增加呈下降趋势,材料拉伸强度和硬度有所下降,介电性能明显下降.

**关键词** 高温硫化硅橡胶,电晕放电,憎水性,力学性能,红外光谱分析

高温硫化硅橡胶(high temperature vulcanization silicon rubber,HTV-SR)作为高电压复合绝缘子伞盘材料具有优异的憎水性、耐候和和污闪电压高等优点,近20年来在电力系统得到广泛应用,为解决污秽地区输变电设备外绝缘问题发挥了重要作用.硅橡胶复合绝缘子材料长期在户外带电运行,电晕放电被认为是引起材料老化的重要因素之一,包括绝缘子表面水滴因局部电场增强而形成的电晕放电、绝缘子金具附近尖端电晕放电以及绝缘子表面污秽物受潮而形成的电晕放电等.尽管电晕放电温度不高,但输变电设备交流电晕放电持续时间很长,放电能量可能引起材料表面氧化、憎水性能下降、蚀损并可能造成进一步的损伤<sup>[1~5]</sup>.国内外研究者针对硅橡胶材料电晕老化特性进行了一些研究<sup>[5~10]</sup>,研究集中在针-板电极和板-板电极硅橡胶表面水珠电晕放电对材料憎水性和表面状态的变化等方面,对于电晕放电对硅橡胶材料的力学和电气性能变化等问题研究报道较少,本文主要着重报道了利用针-板电极交流电晕试验装置模拟极不均匀电场环境交流电晕对硅橡胶材料性能的影响,研究了高温硫化硅橡胶材料不同电晕老化时间、不同电晕老化阶段的表面形貌、憎水特性、力学性能和电气性能的变化和影响.

## 1 实验部分

### 1.1 硅橡胶试样制备

高温硫化硅橡胶材料试样由广东某绝缘子生产厂家制备,橡胶原料选用牌号为110-2的甲基乙烯基硅橡胶(含量>40%),添加补强剂气相白炭黑、阻燃剂氢氧化铝微粉(含量<40%)和着色剂氧化铁红,另外加入适量助剂和硫化剂,混炼胶比重<1.5,生胶及配合剂经开炼机混合均匀后在高温下硫化,制备成尺寸为60 mm×60 mm×2 mm的高温硫化硅橡胶片材,试样制备工艺与成型复合绝缘子相同,试样表面光滑.试验前试样经无水乙醇擦拭和干燥处理.

### 1.2 交流电晕试验装置

图1为交流电晕试验装置原理图,试验装置包括8组不锈钢针-板电极,模拟极不均匀电场电晕放电,分别对8组硅橡胶材料试样同时试验.试验时每组针-板电极位置相对固定,针电极长度为100 mm,不锈钢针尖见图1(b),不锈钢板电极为150 mm×150 mm.交流高电压通过5 kVA/10 kV工频试验变压器调节产生,频率50 Hz,针电极通过10 kΩ限流电阻( $R$ )接交流试验变压器高压绕组高压端,板电极通过测量电阻( $R_1$ )连接到试验变压器高压绕组低压端接地, $R_1$ 和数字存储示波器(DSO)测量流过材料的电晕电流.试验时2 mm

\* 2008-07-08 收稿,2008-10-29 修稿;广东电网公司2007年重点科研项目(项目号2007725)资助;\*\* 通讯联系人,E-mail: wjg@whu.edu.cn

厚的高温硫化硅橡胶板材平放在板电极上,暴露在产生电晕放电的针电极的下方. 试验得到的不同电压下流过试样的起始电晕电流与针-板电极间距的曲线见图 2,图 3 为电晕电流波形,图 4 为电晕电流随老化时间变化的情况,图 5 为电晕放电照片. 该装置产生的电晕电流取决于交流电压大小和电极距离,随着电压升高,电晕电流逐步变大,随着电极距离的增大,电晕电流先增大然后逐渐变小,在电压为 8 kV(有效值)、电极间距为 7.5 mm 时电晕电流最大,后期试验数据均选取针-板电极距离为 7.5 mm,电晕电压为 8 kV. 整个试验装置放置在封闭的室内,试验时室内恒温( $25 \pm 1$ ) $^{\circ}\text{C}$ ,电晕试验时间为 0~500 h.

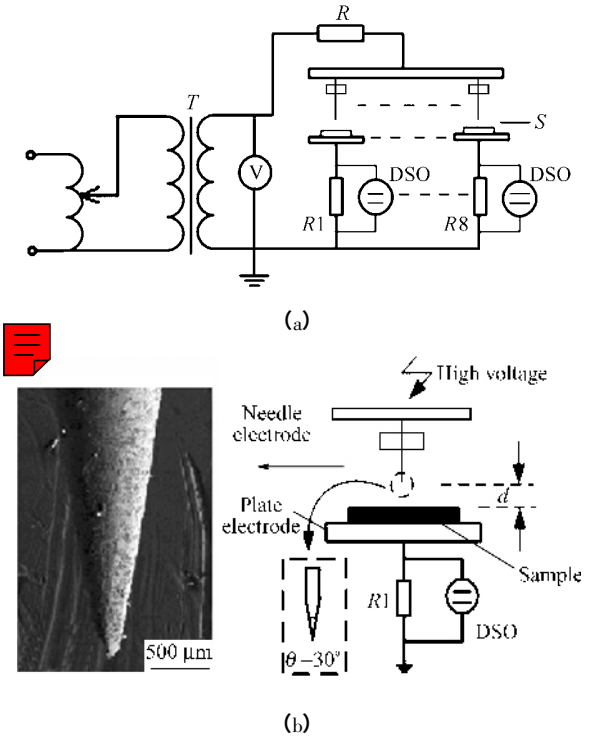


Fig. 1 The experimental set-up (a) and corona electrode (b)

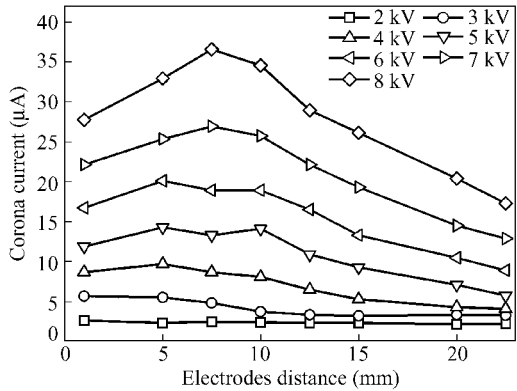


Fig. 2 Relationship between corona current and distance between electrodes

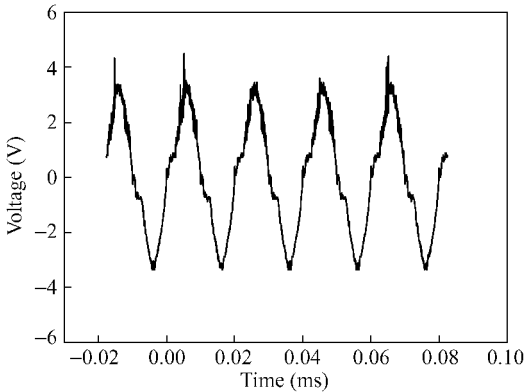


Fig. 3 The waveform of corona current

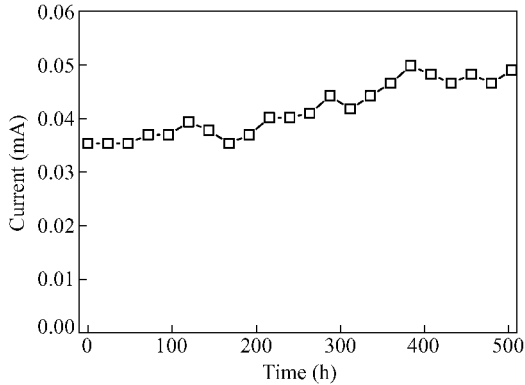


Fig. 4 Variation of corona current during aging period

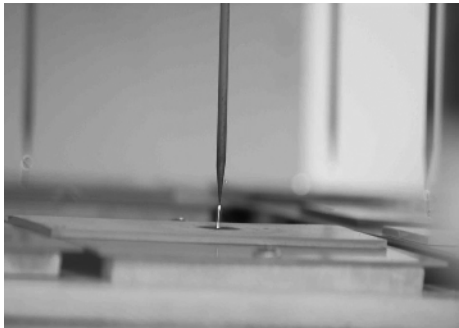


Fig. 5 The photograph of corona discharge

1.3 性能测试

利用 SL200B 接触角测试仪及影像分析软件对高温硫化硅橡胶材料憎水角进行测量,测量水滴大小为 2  $\mu\text{L}$ . 使用 Keithley6517A 高阻仪按照 GB/T1692-1992 标准测定材料体积电阻率,使用 QS41b 西林电桥按照 GB1693-1981 标准测定材料介质损耗角正切值,测试电压为 1 kV. 按照 GB1695-1981 标准测定材料介电强度,使用 CMT6104 型材料万能试验机按 GB/T528-1998 标准测定硅橡胶的拉伸强度,按 GB/T531-1992 标准

测定材料邵氏硬度. 利用荷兰 FEI 公司 Quanta200 型扫描电镜对硅橡胶材料表面状态进行观察, 扫描前对材料表面喷金处理, 利用德国 Bruker 公司的 VERTEX-70 型红外光谱仪配合衰减全反射附件(ATR)进行红外光谱测试.

## 2 结果与讨论

### 2.1 交流电晕放电后硅橡胶材料憎水性能

高温硫化硅橡胶材料的憎水性可以有效阻止表面连续水膜的形成, 憎水迁移性可以使硅橡胶的憎水性迁移到污秽物表面, 而使污秽层表面也具有憎水性, 是形成复合绝缘子污闪电压高的主要原因. 将电晕放电作用不同时间的高温硫化硅橡胶材料样片取出, 用无水乙醇将表面擦拭干净后进行憎水接触角测试, 见图 6, 可以看到电晕放电不同时间后硅橡胶表面憎水性丧失是一个渐进的过程, 电晕 1 min 后硅橡胶表面的水滴高度开始下降, 到 1 ~ 2 h 后表面水滴即呈现为一片水膜, 憎水角随着电晕时间增加呈指数函数曲线下降, 120 min 左右憎水角基本稳定在  $10^{\circ}$  以下, 电晕放电可以造成硅橡胶憎水性下降并暂时性丧失.

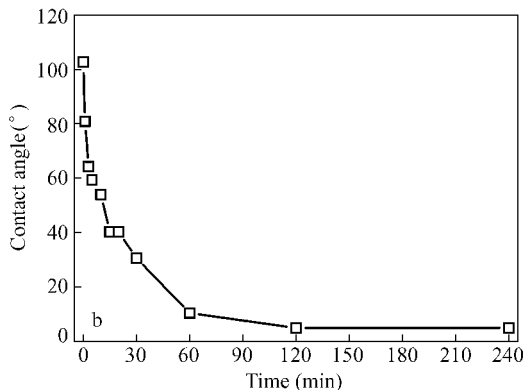
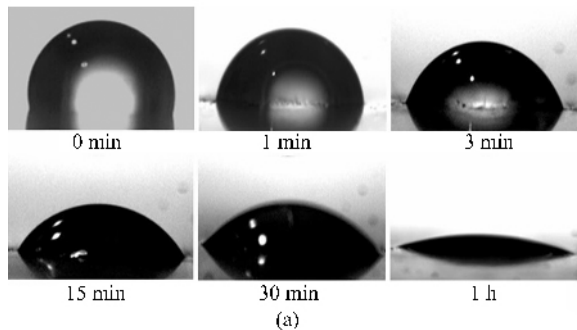


Fig. 6 The photos (a) and curve (b) of silicone rubber contact angle after corona discharge

当电晕放电作用消失后, 硅橡胶表面憎水性存在一个恢复的过程, 即硅橡胶憎水恢复特性, 这

主要是由于硅橡胶在表面能趋于最小的热力学因素驱动下, 内部的分子会通过内旋转和向外迁移, 使甲基重新排布到外表面, 从而恢复其憎水性. 将硅橡胶材料经不同时间电晕放电作用后, 分别在  $50^{\circ}\text{C}$ 、 $20^{\circ}\text{C}$ 、 $0^{\circ}\text{C}$  环境温度下研究硅橡胶材料憎水性恢复特性, 见图 7, 可知硅橡胶材料在不同温度下憎水性恢复速度明显不同, 低温下憎水恢复速度较缓慢, 恢复稳定后憎水接触角相对较低, 在  $0^{\circ}\text{C}$  和  $20^{\circ}\text{C}$  下, 经过 10 h 左右, 试样憎水接触角的恢复可达到稳定, 但在  $50^{\circ}\text{C}$  下, 经过 1 ~ 2 h 的恢复, 就可以达到稳定. 随着温度的升高, 憎水角恢复达到稳定的时间变短, 电晕作用后的硅橡胶表面憎水接触角下降并不能恢复至新试样的初始水平, 但憎水恢复接触角并未随着电晕作用时间的增长而降低, 经过不同时间电晕放电作用的硅橡胶材料憎水接触角恢复后相差很小.

### 2.2 交流电晕放电后硅橡胶材料力学性能

对交流电晕放电作用不同时间的硅橡胶材料按照 GB/T528-1998 中规定的 2 型标准裁刀进行裁切, 试验部分长度为 20 mm, 裁切时保证经过电晕处理的部位都包含在工作长度内. 拉伸强度变化见图 8, 邵氏硬度变化见图 9. 可以看出随着电晕老化时间的增加, 材料拉伸强度和邵氏硬度有所下降, 电晕放电作用 500 h 后拉伸强度下降小于 20%, 邵氏硬度小于 10%, 反映了电晕放电产生的电子束及离子束轰击硅橡胶表面累积作用下对硅橡胶表面及内部结构的破坏.

### 2.3 交流电晕放电后硅橡胶材料电气性能

高温硫化硅橡胶材料体积电阻率测试结果见图 10(a), 介质损耗角正切测试结果见图 10(b), 介电强度测试结果见图 10(c). 可以看出电晕放电对硅橡胶材料电气性能影响很大, 随着电晕放电作用时间的增加, 硅橡胶材料体积电阻率下降很快, 到 300 h 左右逐渐趋于稳定, 硅橡胶材料介质损耗角正切值则增加较快, 介电强度下降也很快, 在 100 h 左右趋势稳定, 反映了硅橡胶材料经过电晕老化后材料介电性能迅速下降的特点.

### 2.4 交流电晕放电后硅橡胶材料表面形貌

高分子材料的损伤主要是由大分子网状结构的断裂、分子链发生交联或降解等效应造成, 这两种效应往往是同时存在的<sup>[11,12]</sup>. 观察电晕放电后的硅橡胶材料外观发现, 随着电晕作用时间的增加, 表面受电晕影响的范围逐渐扩大, 损坏程度

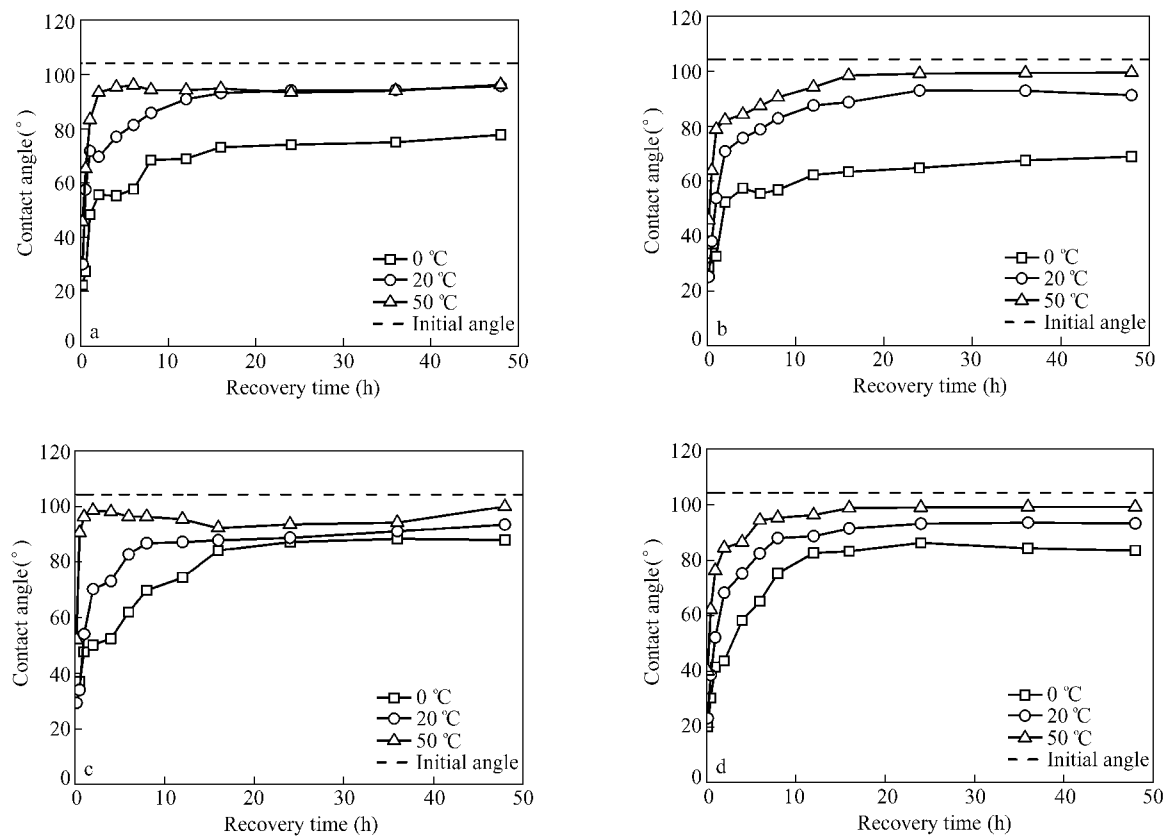


Fig. 7 Recovery curves of silicone rubber contact angle after different corona discharge times  
a) Corona 0.5 h ; b) Corona 20 h ; c) Corona 300 h ; d) Corona 500 h

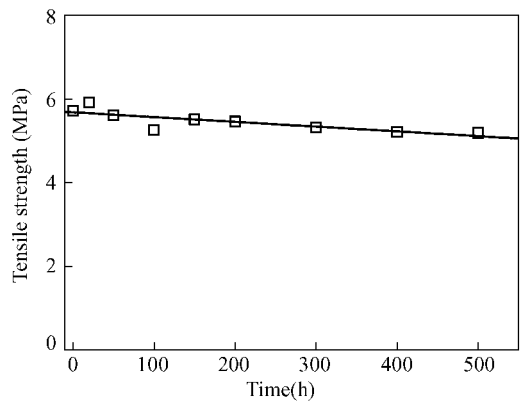


Fig. 8 The vibration curve of tensile strength with corona aging time

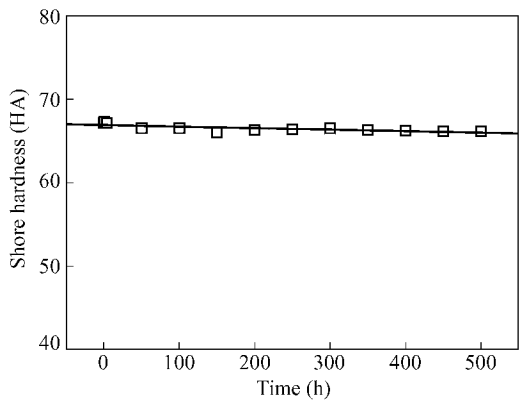


Fig. 9 Relationship between share hardness and corona aging time

越来越严重,表面产生了黑色粉末状物质呈环状分布,是由电晕放电产生的电子束及离子束轰击试样表面累积作用下产生,黑色电晕环直径前期发展较快,到电晕 300 h 后电晕环不再扩展,直径为 8 ~ 10 mm,此时电晕放电破坏逐渐由表层损坏转为纵深方向发展,电晕放电 500 h 后试样表面出现明显凹陷.图 11 为电晕不同时间硅橡胶 SEM 图,可以看出新试样表面平整光滑,结构均匀,电

晕 20 h 后表面开始出现孔洞,局部出现缺陷和粉化层,电晕 50 h 后材料表面裂纹较多,严重部位出现较大直径的缺陷,电晕 100 h 后表面裂纹增多,分裂成一个个面积较大的块状结构,块状结构之间出现大小不一的缺陷,电晕 300 h 后表面蚀损加重,孔洞数量增多,面积扩大,电晕 500 h 后表面电蚀严重,材料表面和内层都遭到不同程度的电蚀损.

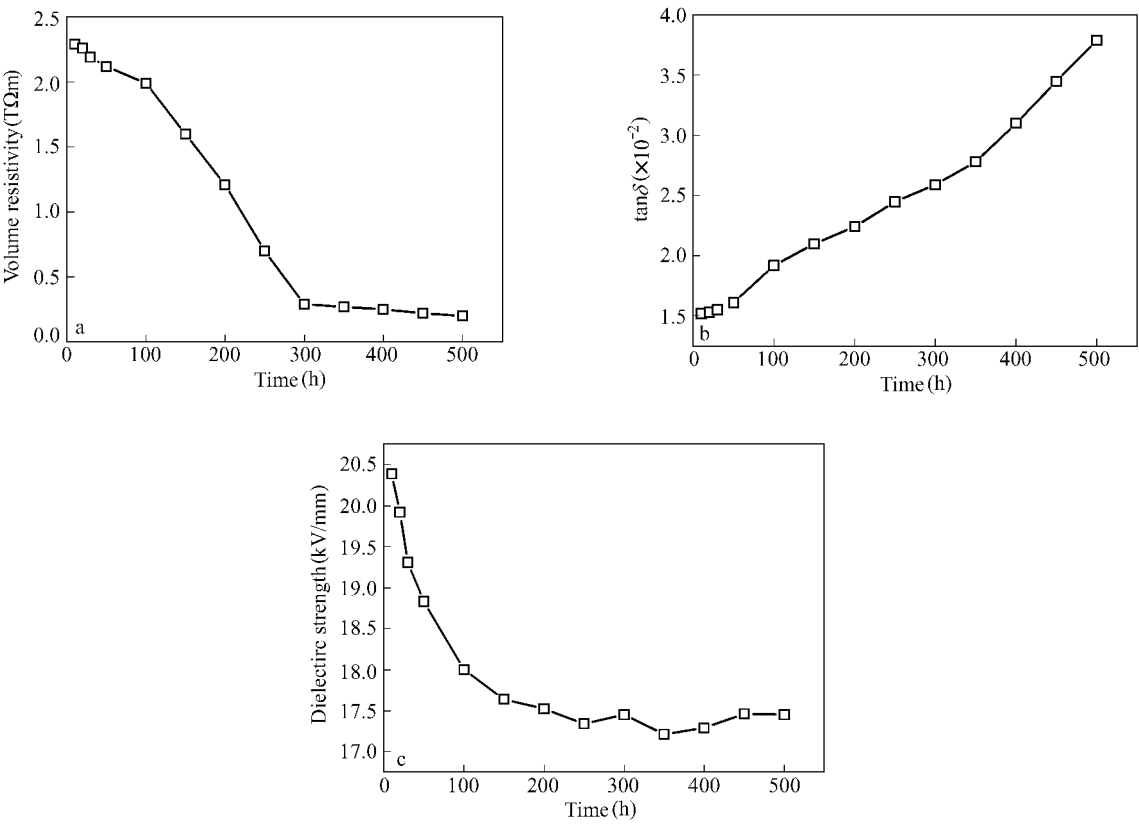


Fig. 10 The electrical property change curves of silicone rubber after corona discharge  
a) Volume resistivity ; b) Dielectric loss angle ; c) Dielectric strength

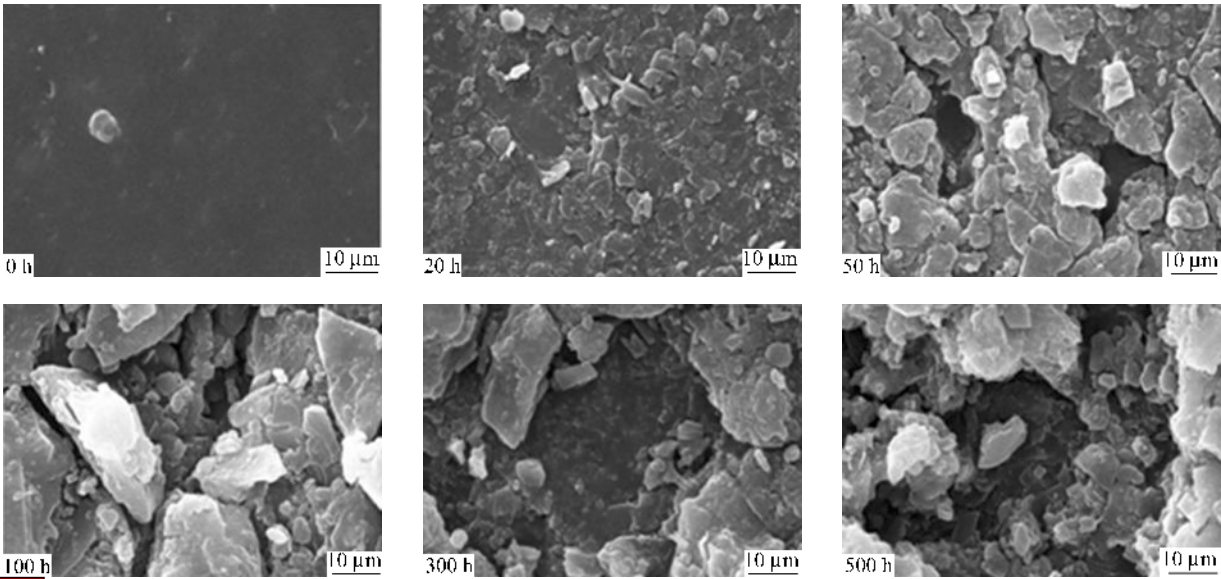


Fig. 11 SEM photos of silicone rubber after corona discharge

2.5 交流电晕放电后硅橡胶材料红外光谱

图 12 为电晕放电不同时间后硅橡胶材料红外光谱图,电晕放电作用后硅橡胶材料的红外光谱图上均没有形成新的峰,且各峰的位置没有变动,但是 Si—O 键、Si—CH<sub>3</sub> 键和 C—H 键对应的

吸收峰相对强度有明显变化,随着电晕老化时间的增加,波数 1700  $cm^{-1}$  的羰基含量逐渐增多,材料表面氧化逐渐增多.采用红外光谱中吸光度的相对变化表征相应价键或基团的相对含量,将 Si—O 键、Si—CH<sub>3</sub> 键和 C—H 键强度的相对变化

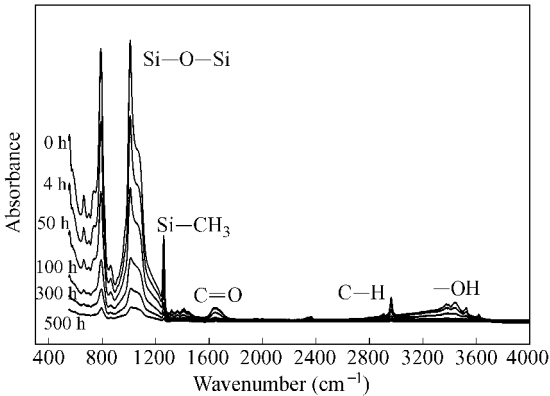


Fig. 12 ATR-FTIR spectrum of silicone rubber after corona discharge

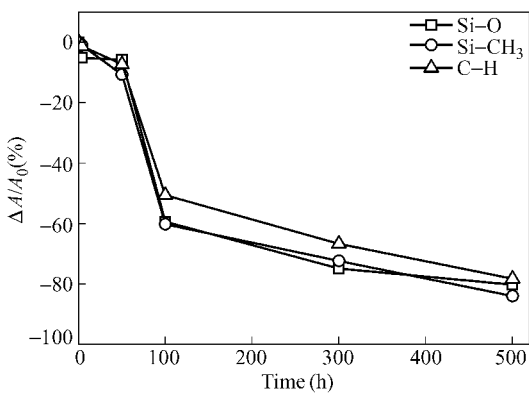


Fig. 13 Curves of the intensity change of chemical bond of silicone rubber after corona discharge

$\Delta A/A_0$  值与电晕老化时间关系绘于图 13,可见硅橡胶主链基团 Si—O—Si、侧链基团 Si—CH<sub>3</sub> 和甲基中 C—H 键相对强度均随着电晕老化时间的增加呈下降趋势, $\Delta A/A_0$  值降低,在电晕 50 ~ 100 h 之间下降幅度最大,羟基(—OH)基团是个强极性基团,缔合现象非常显著,在电晕作用下游离羟基逐渐形成氢键缔合羟基,基团含量减少,二氧化硅粒子形成团聚体.

以电晕放电时电场强度和空气平均自由行程估计电子的能量平均为 308 kJ/mol,高的可达到 963 kJ/mol,而主链 Si—O 键能为 446 kJ/mol,Si—C 键能为 301 kJ/mol,甲基中 C—H 键能为 413 kJ/

mol,根据电晕放电时所用的电场强度和空气分子平均自由程估计,被电晕放电激发出的带电粒子的能量可以破坏硅橡胶材料分子结构,使硅橡胶发生裂解和氧化.电晕放电产生的高能电子束及离子束轰击硅橡胶表面时引起高温和机械碰撞可使 Si—O—Si 基团分裂形成单个自由基 CH<sub>3</sub> 和 H,同时电晕放电会产生大量臭氧,臭氧作为一种高活性的强氧化剂,在高温的作用下,裂解反应后生成的不饱和 Si—O—Si 基团发生氧化反应,部分旁侧甲基或亚甲基中的 H 容易被 OH 基团取代形成硅醇或硅烷醇.反应式如图 14.

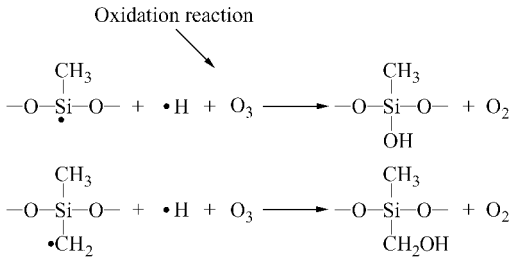
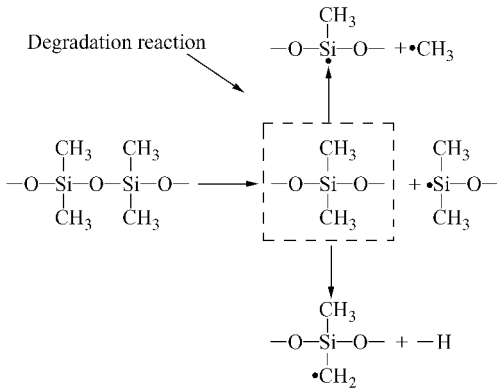


Fig. 14 The chemical reaction of silicone rubber under corona discharge

3 结论

电晕放电可以造成硅橡胶材料憎水性下降及暂时性丧失,电晕放电后的硅橡胶材料表面受电晕放电影响的范围逐渐扩大,表面产生了黑色粉末状电晕环,前期发展较快,然后逐渐由表层损坏转为纵深方向发展,材料表面和内层均可能遭到不同程

度的电蚀损,硅橡胶分子中的 Si—O、Si—C 和 C—H 键的相对强度均随着电晕老化时间的增加呈下降趋势,电晕放电产生的带电粒子的能量可以破坏硅橡胶材料分子结构,使硅橡胶发生裂解和氧化,材料的拉伸强度和硬度有所下降,介电性能明显下降,复合绝缘子材料配方筛选及长年限绝缘子运行性能检测时应加强对交流电晕放电影响的评估.

REFERENCES

1 Yan H X,Sun K,Zhang Y. Polym Test,2005,24 32 ~ 38

2 Stevenson I,David L,Gauthier C,Arambourg L,Davenas J,Vigier G. Polymer,2001,42 9287 ~ 9292

3 Polmanteer K E. Rubber Chem Technol,1981,54(5) 1051 ~ 1080

4 Nielson L E. J Appl Phys,1970,41 4626 ~ 4627

5 Zhu Y,Otsubo M,Honda C. Polym Test,2006 25 313 ~ 317

6 Moreno V M,Gorur R S. IEEE Transactions on Dielectric and Electrical Insulators,2003,10(1) 80 ~ 95

7 Kim J,Chaudhury M K,Owen M J. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation,1999,6(5) 695 ~ 702

8 Barsh R,Winter H J. On the evaluation of influence on the hydrophobicity of silicone rubber surface. In Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Symposium on High Voltage Engineering,Montreal The Institute of Electrical and Electronics Engineerings,1997. 13 ~ 16

9 Hillborg H,Karlsson S,Gedde U W. Polymer,2001,42 8883 ~ 8889

10 Gao H F,Jia Z D,Mao Y K,Guan Z C,Wang L M. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation,2008,2(15) 435 ~ 443

11 Di Mingwei(邱明伟),Jin Xiaou(金晓鸥),He Shiyu(何世禹),Li Ruiqi(李瑞琦),Yang Dezhuang(杨德庄). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2006,(5) 717 ~ 721

12 Gao Wei(高伟),Wang Qian(汪倩),Yang Shiyan(杨始燕),Deng Xiaodong(邓晓东),Xie Zemin(谢择民). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2000,(1) 1 ~ 4

PERFORMANCE INFLUENCE OF HIGH TEMPERATURE VULCANIZATION  
SILICONE RUBBER BY ALTERNATING CURRENT CORONA DISCHARGE

WANG Jianguo<sup>1</sup>, LIU Yang<sup>1</sup>, FANG Chunhua<sup>1</sup>, CHEN Junjie<sup>1</sup>, XIE Congzhen<sup>2</sup>, CAI Li<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> School of Electrical Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072)

(<sup>2</sup> College of Electric Power, Huanan University of Science and Technology, Guangzhou 510641)

**Abstract** The hydrophobicity, hydrophobicity recovery at different temperature, mechanical and electrical performance of hightemperature vulcanization silicone rubber (HTV-SR) exposed to needle-plate electrode corona discharge were investigated,and the damage phenomenon and molecular structure change of silicone rubber by corona discharge were also studied by using scanning electronic microscope (SEM) and fourier transform infrared spectrum conjunction with attenuated total reflection (ATR-FTIR). The test results show that there is clearly hydrophobicity decreasing and temporality losing at the surface of HTV-SR after corona discharge,and it is unable to recovery to the initial level. The higher is the temperature,the faster is its hydrophobicity recovery velocity. The static contact angle increases with the increasing of corona aging time,corona discharge leads to a sharp reduce of volume resistivity and dielectric strength,the dielectric loss angle is growing fast. The main damage phenomen on of silicone rubber caused by corona discharge is the black dust corona ring on the surface ,whose diameter increases on the surface at first and then turn to depth direction combined with electrical erosion. The relative content of Si—O—Si,Si—CH<sub>3</sub>,C—H show downtrend with the increase of corona aging time. It is the representation that the tensile strength and hardness descend,the defect and hole on the surface increase.

**Keywords** High temperature vulcanization silicone rubber, Corona discharge, Hydrophobicity, Mechanical property, ATR-FTIR