



·等离子体及应用技术·

等离子体表面梯度硅沉积对环氧树脂电气性能的影响

彭程凯¹, 闫纪源^{1,2}, 康玉婵¹, 宋岩泽¹, 张亚辉¹,
马国爽¹, 万子剑¹, 谢庆^{1,2}

(1. 华北电力大学输变电设备安全防护重点实验室, 河北保定 071000; 2. 华北电力大学新能源电力系统国家重点实验室, 北京 102206)

摘要: 环氧树脂作为常见的绝缘材料, 在高压直流电场作用下易在其表面积累电荷, 发生电场畸变, 导致材料绝缘性能下降, 影响电力系统运行可靠性。为改善气固界面的电荷特性和绝缘性能, 在大气压等离子体射流技术的基础上, 对环氧树脂表面进行等离子体梯度硅沉积处理。对改性前后环氧树脂表面理化特性、表面电导率、表面电荷消散和沿面耐压特性进行了多参数测量。实验结果表明, 梯度改性对材料表面的物理形貌和化学组分均有明显影响, 不同区域的电导率实现了梯度分布, 加快了表面电荷消散速度, 表面陷阱能级变浅; 梯度改性后的样品沿面闪络电压提升幅度可达30.16%。通过等离子体表面梯度硅沉积处理能够改善环氧树脂表面电气性能, 在高压直流设备的绝缘设计方面具有广阔的应用前景。

关键词: 等离子体; 梯度改性; 硅沉积; 环氧树脂; 表面电导率; 沿面闪络

中图分类号: O53

文献标志码: A

doi: 10.11884/HPLPB202133.210106

Effect of plasma surface gradient silicon deposition on the electrical properties of epoxy resin

Peng Chengkai¹, Yan Jiyuan^{1,2}, Kang Yuchan¹, Song Yanze¹, Zhang Yahui¹,
Ma Guoshuang¹, Wan Zijian¹, Xie Qing^{1,2}

(1. Hebei Provincial Key Laboratory of Power Transmission Equipment Security Defense, North China Electric Power University, Baoding 071000, China;

2. State Key Laboratory of Alternate Electrical Power System with Renewable Energy Sources, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract: As a common insulating material, epoxy resin under high-voltage direct current electric field is prone to accumulate charges on its surface, causing electric field distortion, resulting in a decrease in the insulation performance of the material and affecting the reliability of the power system. To improve the charge characteristics and insulation properties of the gas-solid interface, based on the atmospheric pressure plasma jet technology, plasma gradient silicon deposition were conducted on the epoxy resin surface. The surface physical and chemical properties, surface conductivity, surface charge dissipation and creeping pressure characteristics of epoxy resin before and after modification were measured by multiple parameters. The experimental results show that the gradient modification has a significant effect on the physical morphology and chemical composition of the material surface. The conductivity of different regions has achieved a gradient distribution, which speeds up the dissipation of surface charges and reduces the surface trap energy level; The flashover voltage of the subsequent samples can increase by 30.16% along the surface. In summary, the plasma surface gradient silicon deposition treatment can improve the electrical properties of the epoxy resin surface, and has broad application prospects in the insulation design of high-voltage DC equipment.

Key words: plasma; gradient modification; silicon deposition; epoxy resin; surface conductivity; surface flashover

环氧树脂因其优秀的机械性能和电气特性常用作电气绝缘金属封闭开关(GIS)、气体绝缘金属封闭输电线路(GIL)等电气设备的绝缘支撑^[1],但在直流高压的作用下,环氧树脂、SF₆气体介质和金属导体的三结合点处很容

* 收稿日期:2021-03-23; 修订日期:2021-05-01

基金项目:国家自然科学基金项目(51777076);中央高校基本科研业务费专项资金项目(2019MS083);新能源电力系统国家重点实验室项目(LAPS2019-21)

作者简介:彭程凯(1996—),男,硕士研究生,从事高电压与绝缘技术相关研究;。

通信作者:谢庆(1979—),男,教授,博士,从事等离子体、高电压与绝缘技术相关研究;。

易积累大量电荷,导致电场畸变,还会为沿面闪络的发展提供种子电荷,使绝缘设备的性能下降,对电气设备的安全运行带来巨大威胁,限制了高压直流 GIS, GIL 的推广^[2-4]。

为了满足当代电力系统发展的新需求,已有文献表明,低温等离子体的表面处理技术,能够有效改善绝缘材料的表面特性^[5-7]。如今,以介质阻挡放电为基础发展起来的大气压等离子体射流,由于其能在大气压下产生高能量密度、低气体温度的等离子体,同时还具有放电结构灵活,可控性好,成本低廉等优点,克服了介质阻挡放电空间的局限,在材料表面改性方面得到了广泛的应用^[8-10]。邵涛等使用微秒脉冲电源激励等离子体射流在大气压条件下放电对材料表面进行精度达到纳米级的改性处理,发现表面粗糙度的增大可以提高沿面闪络电压^[11]。张冠军等使用 He/CF₄ 大气压等离子体射流对环氧树脂进行表面改性,在材料表面引入了氟基团,在适当的处理时间下,可将样片的闪络电压提高 30%~50%^[12]。文献 [13-14] 采用等离子体射流处理在环氧树脂表面沉积 SiO_x 薄膜,在材料表面引入含 Si 的基团,加快了电荷消散过程,提升了环氧树脂材料的沿面闪络电压。Kakiuchi 等研究了无基底加热条件下利用大气压等离子体射流 (APPJ) 装置对硅片进行氧化硅薄膜的沉积,该实验将 HMDSO 与 O₂ 作为反应前驱物,并通过改变 O₂ 流速与电源功率来调控表面薄膜特性^[15]。

目前常规表面改性技术往往对介质表面进行均匀处理,但实际工况下绝缘子所处电场环境并非均匀分布,均匀化的表面改性手段难以达到最优效果,因此在电气领域中引入功能梯度材料 (FGM), 实现绝缘材料电气参数 (如电导率、介电常数) 在空间上的连续变化,从而达到调控电场的目的,该方法具有调控方式灵活、绝缘结构简单等优势,在优化绝缘子气固界面电场畸变的问题上展现出广阔的应用前景^[16]。实现绝缘子内部介电常数梯度分布主要有叠层法^[17]、离心法^[18]、3D 打印法^[19] 以及柔性浇注法^[20] 等制备方法,经试验验证可以有效改善电场的分布情况,但是传统的 FGM 制备方法存在机械性能差、泄漏电流较大、制备工艺复杂、成本较高等问题。在传统 FGM 的基础上,天津大学提出了表层功能梯度材料 (SFGM) 的概念,能够在不改变绝缘材料原有制备方法和机械性能的基础上,通过表面改性技术形成非均匀分布的表面理化特性,以表层的等效电容 C /等效电阻 R 分布调控绝缘子的沿面电场分布,并按照工作原理分别命名为 C-SFGM 和 R-SFGM。杜伯学等选取 BaTiO₃ 作为高介电常数材料,通过磁控溅射的方法在绝缘子表面沉积微米级的 BaTiO₃ 薄膜,以制备 C-SFGM 绝缘子^[21]。在制备 R-SFGM 方面,李进等在绝缘子表面梯度构筑 ZnO 微米层,实现了绝缘子表面从高压电极到地电极的五个电导梯度分布,将直流闪络电压提高了近 30%^[22],文献 [23] 使用氟化手段在圆台绝缘子表面不同位置控制氟化处理时间,得到了具有表面电导梯度的 R-SFGM 绝缘子,有效降低了三结合点处的场强,对直流闪络电压也有较大提升。

综上所述,大气压等离子体射流改性能显著提高绝缘材料的表面特性, SiO_x 薄膜具有优秀的绝缘性能和力学性能,等离子体表面硅沉积处理在绝缘材料方面的应用具有广阔的前景。表面功能梯度材料绝缘子可以显著降低气固界面电场分布的不均匀度,有效抑制电场畸变。使用大气压等离子体技术对环氧树脂表面进行梯度改性,预期对非均匀电场的调控起到较好的效果,本文利用大气压等离子体射流装置在环氧树脂表面进行梯度硅沉积处理,探索改性前后环氧树脂表面理化特性、表面电导率、表面电荷消散和沿面闪络电压的变化情况。

1 实验与测试

1.1 样片制备与处理

本文使用的环氧树脂为上海树脂厂生产的型号为 E-51 的双酚 A 型环氧树脂 (EP), 固化剂为甲基四氢邻苯二甲酸酐 (MTHPA), 促进剂为 2, 4, 6-三(二甲胺基甲基) 苯酚 (DMP30), 氧化铝颗粒 (Al₂O₃) 由上海超威纳米科技有限公司生产, 粒径为 100 μm。样品中双酚 A 型环氧树脂、固化剂、促进剂、氧化铝填料的比例为 100 : 80 : 1 : 300, 该样品各成分配比和 GIS 中盆式绝缘子或支撑绝缘子配比基本一致^[24]。制备流程如图 1 所示, 制备所得的样片颜色为乳白色。将未处理的环氧树脂样品置于超声波清洗机中, 并且采用去离子水、丙酮和无水乙醇依次清洗 2 min, 然后放入干燥箱烘干 10 h, 以确保未处理样片的均一性。

1.2 APPJ 表面梯度改性

表面功能梯度改性平台如图 2 所示, 平台主要包括大气压等离子体射流及射流放电装置、示波器、高压探头、高频高压电源、气体流量计等。其中, 电源和射流放电装置由南京苏曼等离子体科技有限公司生产。射流反应器的材质为石英玻璃, 射流管外径 8 mm, 内径 4 mm。实验时, 调整射流管到材料表面的距离使其对准样片需要处理的位置, 在 1~4 min 内变化来研究射流处理时间对表面改性的影响。工作气体为 Ar (纯度 99.99%), 实验时使用等离子体气相沉积法对环氧树脂表面进行 Si 沉积修饰, 以正硅酸乙酯 (TEOS) 为表面硅修饰的反应前驱物。具体步骤如下:

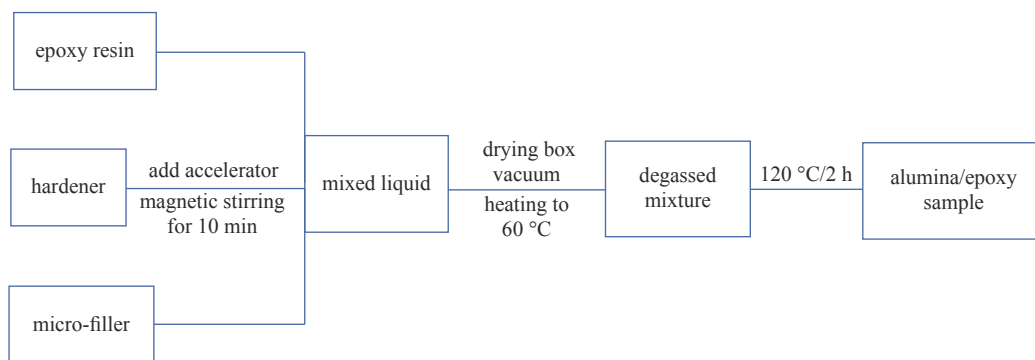


Fig. 1 Flow chart of sample preparation

图1 样品制备流程图

(1)将清洗后样品放置到旋转平台上,调整射流管位置,确保射流管对准样品需要处理区域,打开旋转平台,使其匀速顺时针转动;(2)设置油浴锅的温度为 60 °C。调整载气和激发气体流量,确保锥形瓶中气泡均匀冒出;(3)设置高频高压电源电压、电流幅值,确保射流管内产生稳定的等离子体流,进行不同时间的处理。

经过初步的实验探索,得到了射流放电改性试验时的较优参数为:①氩气单管流速 4 L/min;②TEOS 载气气体流速 0.4 L/min;③电源电压 4.5 kV,电源电流 1.2 A;④改性时间 1, 2, 3, 4 min。

控制实验环境温度约为 25 °C、相对湿度约为 40%,在样品表面进行梯度硅沉积处理,将 1.1 制备得到的样片为按照半径不同分为 4 个区域,示意图如图 3 所示。4 个圆环区域的外直径分别为 14, 21, 28, 35 mm,以不同处理时长作为梯度划分的标准,由内到外区域 1, 2, 3, 4 的处理时长分别为 4, 3, 2, 1 min,以形成电导率不同的区域。为保证样片不同区域受到的等离子体硅沉积处理时长不同,将梯度硅沉积的过程分为四步进行,每个区域处理时将剩余区域用硅橡胶作挡板进行覆盖,确保不同区域之间互不干扰。梯度改性前后环氧树脂样片实物图如图 4 所示。

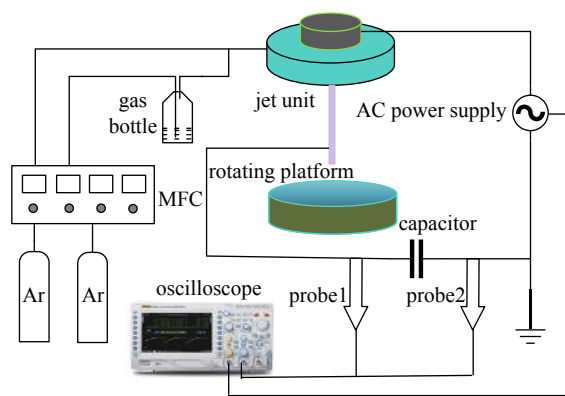


Fig. 2 APPJ schematic diagram of surface gradient modification experimental platform

图2 APPJ 表面梯度改性实验平台示意图

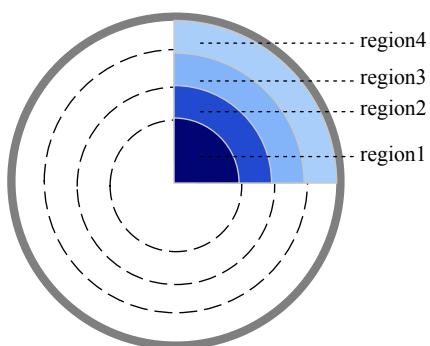


Fig. 3 Surface gradient distribution along the sample

图3 样品表面梯度分区图

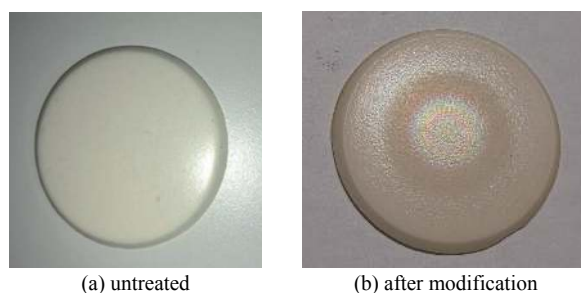


Fig. 4 Photos of epoxy resin sample modified by gradient silicon deposition

图4 梯度硅沉积改性环氧树脂样片实物图

1.3 沿面闪络电压测试

根据文献 [25] 中的方案测量沿面闪络电压,搭建了一套沿面闪络测试系统。系统包括高压直流电源、测试电极、多功能示波器、高压探头和其他装置组成的实验电路部分。负极性高压直流电源由东文高压电源(天津)股份有限公司生产,电源的电压输出为 0~−50 kV。高压探头的带宽为 200 MHz,采样频率为 1 GHz,采集实验中沿面闪络时的电压值并将采集到的数据在示波器上显示。实验使用的多功能示波器由海洋仪器有限公司生产,型号为 Tektronix DPO,最大工作频率可达 100 MHz,该示波器可以通过上升边沿触发捕捉沿面闪络的发生瞬间的电压值

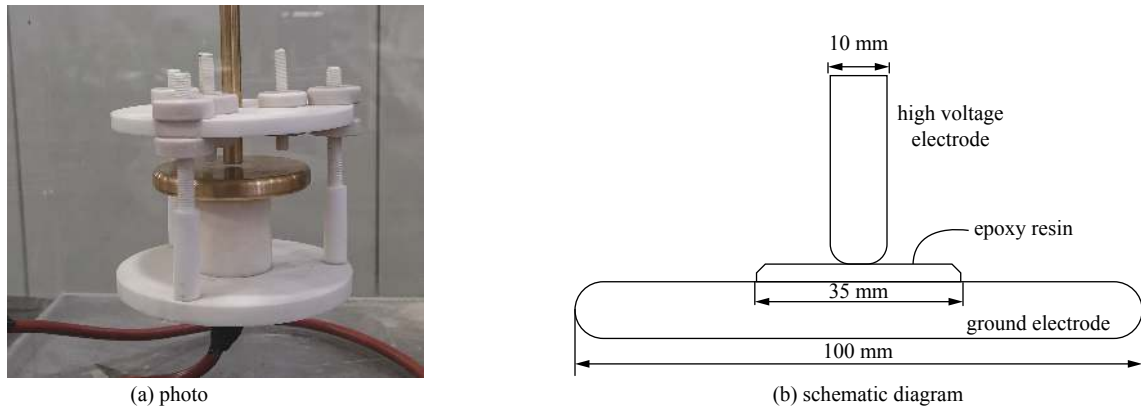


Fig. 5 Surface flashover test electrode

图 5 沿面闪络测试电极

及电压波形。沿面闪络测试电极使用的是棒-板电极,实物图和示意图如图 5 所示,电极材料为黄铜,棒电极的直径为 10 mm,倒角为 $R2$,连接高压直流电源。板电极直径为 100 mm,厚度为 10 mm,倒角为 $R3$,作为地电极直接接地。自然状态下棒-板电极的间隔为 1 mm,地电极设有弹簧装置,可以根据放入样片的厚度(2 mm 左右)自动调整位置,以保证被测样片与上下电极完全贴合。具体测试步骤为:

(1)控制实验环境约为 25 °C,相对湿度约为 40%;

(2)闪络测试,电源从 0 开始加压,以 0.3 kV/s 的加压速度匀速上升直至发生沿面闪络,每隔 5 min 再次进行沿面闪络测试,共测量 10 次。

1.4 表面电位测试

表面电位测试平台如图 6 所示,主要仪器设备包括:高压直流电源、充电针、静电计、数据采集卡、配套计算机及软件等。所用静电计由美国 TREK 公司生产,型号为 P0865。采集卡由阿尔泰科技有限公司生产,型号为 USB2884。在测试样品表面电荷消散特性之前,需要先对样品进行充电,使其表面有一定的电荷积聚。本文采用的是针-板电极电晕充电法,将制备的环氧树脂样片置于厚度 1 mm 的铝板上,将 2 寸(1 寸 \approx 33.33 mm)型号的不锈钢针灸针(直径约 0.5 mm,针尖曲率半径约 25 μ m)作为电晕充电电极置于试样上方 5 mm 高度。针电极与负直流高压电源输出端连接,铝板直接接地。充电完成后,利用二维移动平台迅速将样片置于静电计下方 5 mm 处,随即打开采集卡并启动表面电位测试程序,移动探头对准针电极充电位置开始数据的单点连续采集,采集充电结束后 0~30 min 的电位数据。表面电位测试的具体步骤为:

(1)控制实验环境约为 25 °C、相对湿度约为 40%;

(2)将探头移动到环氧树脂样片上方,测试其表面的电位分布,当环氧树脂表面电位小于 30 V 后,方可进行后

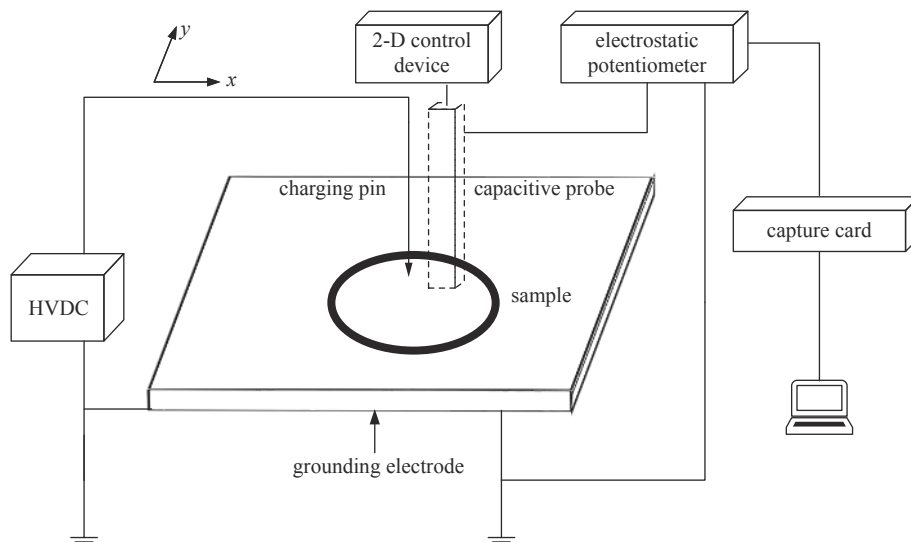


Fig. 6 Surface potential test platform

图 6 表面电位测试平台

续实验, 否则放置样品直至表面电位满足实验条件为止;

(3) 利用针-板电极进行电晕充电, 将环氧树脂样片放置于板电极上方, 与针电极间隔 5 mm, 对充电针施加幅值为 5 kV 的负极性直流电压, 对样片所需充电位置充电 5 min, 充电完成后立刻关闭电源, 迅速将样片转移至静电计下方并启动表面电位测试程序;

(4) 采集并记录 30 min 内材料表面充电位置的电荷消散数据。

2 结果与讨论

2.1 梯度改性对物理形貌的影响

利用表面轮廓仪分别对未处理样品和梯度改性样品的 4 个区域(处理时长分别为 4, 3, 2, 1 min)进行表面形貌和粗糙度的测试, 表面粗糙度以表面轮廓算数偏差 R_a 表示, 其结果如图 7 和表 1 所示。未处理的环氧树脂样片表面较为粗糙, 表面存在较多的尖状突起和少量深度较大的凹槽, 导致未处理样片粗糙度较大, 这是制备样品过程中的工艺缺陷造成的。处理时长为 1 min 的区域的表面尖状突起数目有所减少, 表面的沟壑深度也有所下降, 原有的表面缺陷得到了改善, 粗糙度下降。处理时长为 3 min 的区域表面的突起数目和粗糙度进一步下降, 原有的表

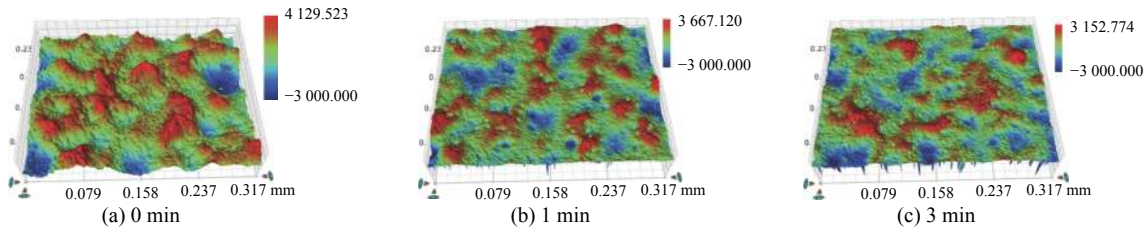


Fig. 7 Surface morphologies of samples with different modification time

图 7 不同处理时长的样片表面形貌变化图

面缺陷被 SiO_x 薄膜有效覆盖。

为了对不同处理时长样品的表面形貌进行进一步的观测, 使用 SEM 对处理前后环氧树脂表面进行表征。结果如图 8 所示, 图 8(a) 和图 8(d) 是 500 和 10000 倍率下未处理样品的微观形貌图。在低倍率下, 未处理的表面存在大量细小颗粒, 表面较为粗糙; 在高倍率下, 环氧树脂表面存在突起, 且突起大小为 μm 级别。图 8(b)、图 8(c) 和图 8(e)、图 8(f) 分别是等离子体处理 1, 3 min 的区域在不同倍率下的微观形貌图。处理时长为 1 min 的区域相较于未处理样片, 原有突起减少, 环氧树脂表面生成了薄膜, 在高倍率下, 环氧树脂表面团聚了纳米级别的珊瑚状颗粒。处理时长为 3 min 时, 环氧树脂表面的突起进一步减少, 环氧树脂表面的珊瑚状颗粒更加致密。说明等离子体硅沉积处理在环氧树脂表面形成了由珊瑚状颗粒组成的光滑 SiO_x 薄膜, 有效覆盖了原有的表面缺陷。

2.2 梯度改性对化学组分的影响

图 9 为等离子体硅沉积不同处理时间下环氧树脂表面 XPS 分析谱图, 表 2 为经过梯度硅沉积后环氧树脂表面不同区域的 Si, C, O, Al 元素含量变化情况。经过等离子体射流硅沉积处理后, C1 峰含量显著降低, 同时 Si2s、Si2p 和 O1s 峰的峰值有大幅度提高。对比未处理样品和处理时间为 4 min 的区域, Si 元素的含量从未处理时的 5.06% 提高到了 21.95%, O 元素的含量从 20.20% 提高到了 41.68%, C 元素的含量则从 64.45% 下降到了 36.18%。表明在环氧树脂表面等离子体硅沉积处理后环氧树脂表面氧化程度提高, 且在材料表面引入大量含 Si 基团, 处理时间越长的区域 Si, O 元素含量越高, C 元素含量越低。

2.3 梯度改性对电气性能的影响

依据国家标准 GB/T1410-2006, 本文使用三电极法对等离子体改性前后环氧树脂的表面电导率进行测试, 高阻计型号为吉时利 6517B。受电极测试精度限制, 无法对梯度改性样品不同区域的电导率做出准确测试, 因此通过测试均一处理的环氧树脂样品的表面电导率等效代替, 环氧树脂表面电导率随等离子体硅沉积改性时长的变化趋势如表 3 所示。在改性初始的 1 min, 样品表面电导率从 6.31×10^{-17} S 上升到了 5.59×10^{-16} S, 提升了约一个数量

表 1 不同处理时长样片表面的粗糙度

Table 1 Surface roughness of the sample with different processing time

processing time/min	surface roughness R_a /nm
0	1092.03
1	968.26
2	902.75
3	858.84
4	810.17

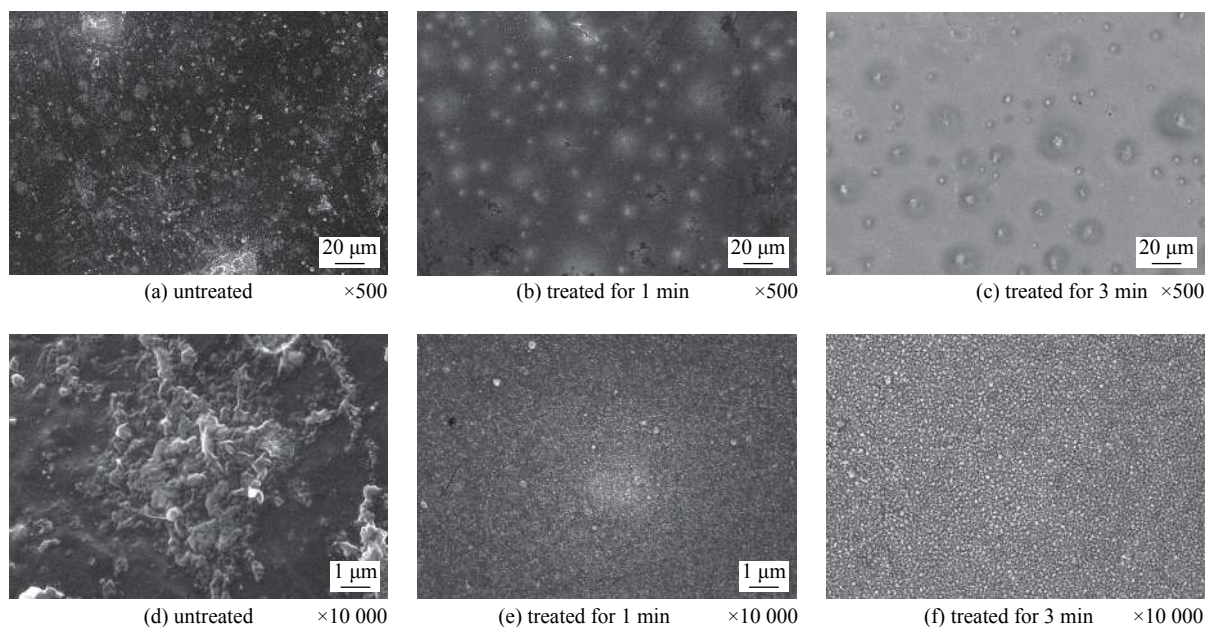


Fig. 8 SEM images of epoxy resin surface of different modification areas

图 8 不同改性区域环氧树脂表面 SEM 图

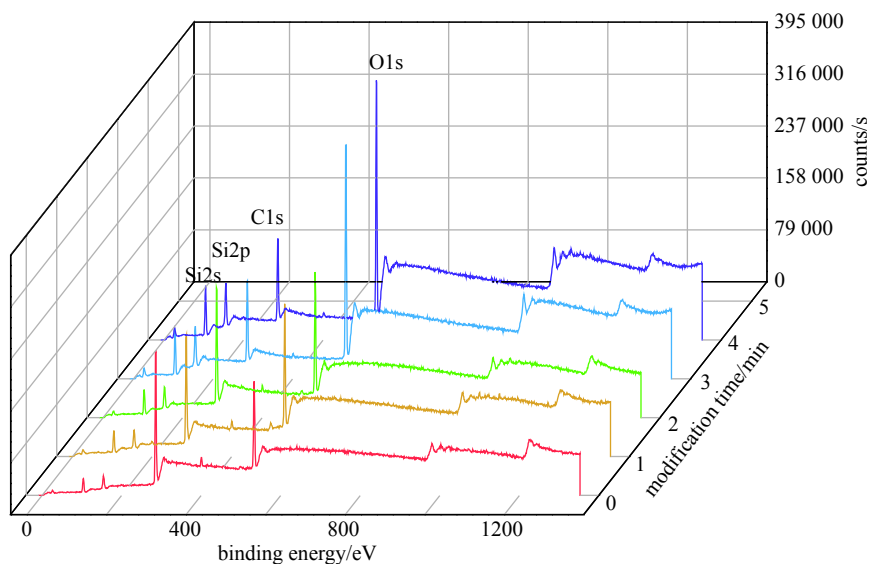


Fig. 9 XPS full scan of epoxy resin surface of different modification areas

图 9 不同改性时间环氧树脂表面 XPS 谱图

表 2 不同处理区域 Si, C, O, Al 元素含量变化

Table 2 Contents of Si, C, O and Al in different treatment areas

element	content/%				
	0 min	1 min	2 min	3 min	4 min
Si	5.06	10.60	12.47	18.34	21.95
C	64.45	62.89	57.40	42.51	36.18
O	20.20	26.27	29.92	38.95	41.68
Al	0.29	0.24	0.21	0.20	0.19

级, 电导率提升变化明显。继续增加改性时间到 4 min 时, 表面电导率提升到了 2.16×10^{-15} S, 提高了大约 2.5 个数量级。经过表面等离子体梯度硅沉积改性后, 各区域电导率都有不同程度的提高, 且处理时间长的区域电导率高,

处理时间短的区域电导率低。

由 1.4 节所示装置测试样品表面电位, 环氧树脂表面电荷的消散率为始末时刻的电位差和初始电位之比。对于某一确定的时间点 t , 可以用来反映材料表面电荷的消散特性, 计算方法为

$$L = \frac{V(t_0) - V(t)}{V(t_0)} \times 100\% \quad (1)$$

式中: L 为表面电荷的消散率, $V(t_0)$ 为测量起始时刻的表面电位, $V(t)$ 为测量结束时刻的表面电位, 根据该公式可得表面电位的归一化数据。将表面梯度硅沉积处理的 4 个区域分别进行表面电荷消散率的测试, 并与未处理样品对比, 环氧树脂表面电位归一化结果如图 10 所示。测试结果表明, 处理后样品电位的衰减速率明显高于未处理样品, 表面等离子体硅沉积会提高表面电位下降速度。样品表面电位在测试前期衰减速率较快, 随着消散时间的增加, 表面电位的衰减曲线趋于平缓。不同改性区域环氧树脂表面电位下降速度为: 4 min > 3 min > 2 min > 1 min。

表 3 不同等离子体硅沉积处理时长 EP 表面电导率
Table 3 Surface conductivity of EP at different plasma silicon deposition time

modification time/min	surface conductivity/S
0	6.31E-17
1	5.59E-16
2	1.12E-16
3	7.83E-15
4	2.16E-15

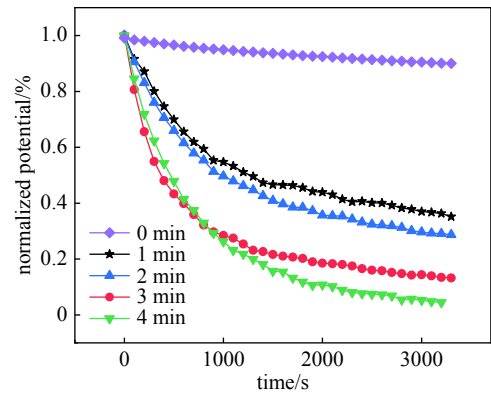


Fig. 10 Charge decay curves of different regions on the surface of epoxy resin

图 10 环氧树脂表面不同区域电位归一化消散曲线

表面电荷陷阱能级分布是一项反映材料绝缘特性的重要依据, 且材料表面陷阱特性与表面电荷消散之间存在关联^[26]。根据等温衰减电流 (Isothermal Decay Currents, IDC) 理论并结合表面电位消散曲线, 可以计算材料表面陷阱能级分布规律^[27], 密度 N_t 和陷阱能级深度 E_t 的具体计算为

$$E_t = k_B T \ln(f_A t) \quad (2)$$

$$N_t = \frac{4\epsilon_0\epsilon_r}{eL^2k_B T} \left| t \frac{d\varphi(t)}{dt} \right| \quad (3)$$

式中: E_t 为陷阱能级; k_B 为玻耳兹曼常数; T 为测试温度; f_A 为电子逃逸频率, 其值为 4.13×10^{13} Hz; t 为消散时间; N_t 为陷阱密度; 真空介电常数 ϵ_0 取 8.85×10^{-15} F/mm; 相对介电常数 ϵ_r 取 3.9; e 为元电荷; L 为基体与涂层的总厚度; $\varphi(t)$ 为式样的表面电位。

梯度改性后环氧树脂表面不同区域的陷阱能级分布规律如图 11 所示。由图 11 曲线可知未处理样品只有一个特征峰, 其陷阱中心能级深度为 1.10 eV, 在改性时间为 1, 2, 3, 4 min 的区域表面陷阱曲线均有两个特征峰, 对应两个不同陷阱能级深度 (深陷阱和浅陷阱), 深陷阱中心深度随改性时间的增加逐渐降低, 由改性 1 min 区域的 1.07 eV 下降到改性 4 min 区域的 1.00 eV。这表明等离子体硅沉积处理对环氧树脂表面陷阱能级深度具有显著的浅化作用。

本文采用威布尔分布图更直观地分析闪络电压, 以置信概率 63.2% 作为闪络电压的尺度参数。未处理样品, 分别均一处理 1, 2, 3, 4 min 样品和表面梯度处理样品的闪络电压如图 12 所示。未处理样品的闪络电压为 17.34 kV, 均一处理 4 min 样品的闪络电压为 20.86 kV, 相比未处理样品提升了 20.30%, 不同区域设置处理时间为 4, 3, 2, 1 min 的表面梯度处理样品沿面闪络电压为 22.57 kV, 相比未处理样品的闪络电压提升幅度达到了 30.16%, 梯度改性样品的闪络电压较均一处理样品也有明显提升。

局部电场畸变是环氧树脂表面发生沿面闪络的重要因素。在闪络形成初期, 局部放电可能发生在高压电极、环氧树脂和气体的交界面处, 也可能发生在环氧树脂表面缺陷处和金属颗粒附近, 局部放电引起的电场畸变会导致电子的发射与电离, 新产生的电荷会在材料表面积累, 局部电场急剧增大导致电离进一步发展, 电子崩发生, 形

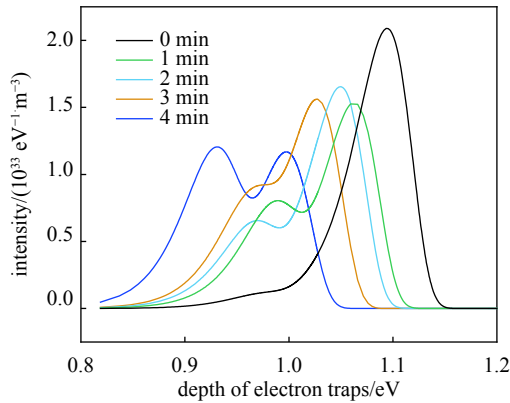


Fig. 11 Energy level distribution of traps in different regions on the surface of epoxy resin

图 11 环氧树脂表面不同区域的陷阱能级分布

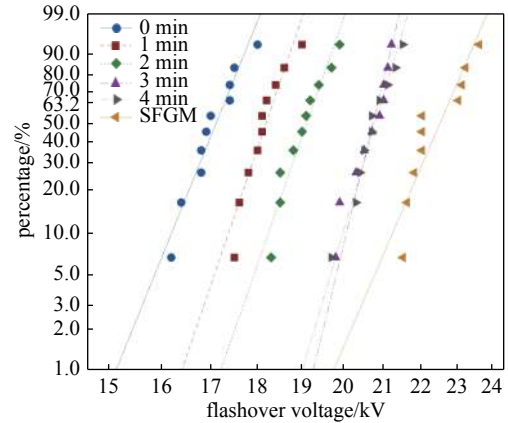


Fig. 12 Weibull distribution of sample surface flashover voltage

图 12 样品沿面闪络电压的威布尔分布

成导电通道,最终发生沿面闪络。根据前文实验研究,环氧树脂样品表面进行梯度硅沉积处理,会改变样品表面的物理形貌和化学特性。从粗糙度和 SEM 测试中可以看出,经过硅沉积处理形成的纳米级别 SiO_x 薄膜,能覆盖环氧树脂表面的原有缺陷,降低其粗糙度,能有效抑制材料表面凸起引起的电场畸变,对材料沿面耐压特性的提高具有促进作用。

经过表面硅沉积处理后,提高了表面电导率,加速了表面电荷沿材料表面的迁移过程,降低了可能引发闪络的种子电荷。对于未处理的样品,负直流高压电源产生的电荷更容易被内部深陷阱捕获,难从陷阱中逃脱,表面电荷消散速度缓慢,电荷容易在表面积聚产生局部电场畸变;梯度硅沉积处理浅化了样品表面的陷阱能级,存储在较浅能级陷阱中的电荷更容易从陷阱中逃逸^[28],加快了材料表面电荷消散速率。

测试电极中,较大的电荷密度和电场强度出现在高压电极位置,随着施加电压的增大,电荷从高压电极的三结合点开始向地电极发展,电荷密度和电场强度从高压电极向地电极逐渐衰减^[25]。环氧树脂表面梯度硅沉积处理,使得原场强大的区域具有较高的电导率,原场强小的区域具有较低的电导率,优化了环氧树脂表面的电导率分布,使得电场分布更加均匀^[23],加快三结合点处积累电荷的消散速度,更有效地减小电场畸变程度。然而,随着改性时间的进一步增加,材料表面电荷消散速度过快,导致电荷更容易脱离材料表面束缚,形成导电通道,反而会促进沿面闪络的发展^[29]。相比于均一改性,梯度改性不仅能加快电荷密度较大区域的消散速度,还能适度降低电荷密度较小区域的消散速度,能更有效地减少电荷不均匀分布导致的电场畸变,提高了闪络电压,改善了材料表面的绝缘特性。

3 结论

本文使用大气压等离子体射流装置在环氧树脂表面进行梯度改性,通过粗糙度、SEM、XPS、电导率和表面电位等测试,研究了等离子体表面梯度硅沉积处理对环氧树脂表面电气性能的影响。主要结论如下:

(1) 环氧树脂表面等离子体硅沉积处理能够有效覆盖表面缺陷,降低其表面粗糙度,表面电导率提升 2~3 个数量级,且对表面电荷陷阱能级深度具有显著的浅化作用,加快了表面电荷消散过程;

(2) 表面梯度硅沉积改性能更有效地减小环氧树脂表面电场的畸变程度,显著提高了沿面闪络电压,提升幅度可达 30.16%,通过等离子体表面梯度硅沉积处理能够改善环氧树脂表面电气性能,在高压直流输电设备的设计中具有很大的应用潜力。

参考文献:

- [1] Li Chuanyang, He Jinliang, Hu Jun. Surface morphology and electrical characteristics of direct fluorinated epoxy-resin/alumina composite[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2016, 23(5): 3071-3077.
- [2] Li Chuanyang, Hu Jun, Lin Chuanjie, et al. Surface charge migration and dc surface flashover of surface-modified epoxy-based insulators[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2017, 50: 065301.
- [3] 周中升, 邵涛, 章程, 等. 变压器油中绝缘介质沿面闪络的研究进展[J]. *绝缘材料*, 2014, 47(4): 1-5, 11. (Zhou Zhongsheng, Shao Tao, Zhang Cheng, et al. Research progress in surface flashover of insulation dielectric in transformer oil[J]. *Insulating Materials*, 2014, 47(4): 1-5, 11)
- [4] 王瑞雪, 海彬, 田思理, 等. 绝缘材料表面电荷测量优化及等离子体处理对其表面电特性的影响[J]. *高电压技术*, 2017, 43(6): 1808-1815. (Wang Ruixue,

- Hai Bin, Tian Sili, et al. Optimization of dielectric material surface charge measurement and impact of plasma treatment on their surface electrical characteristics[J]. *High Voltage Engineering*, 2017, 43(6): 1808-1815
- [5] 梅丹华, 方志, 邵涛. 大气压低温等离子体特性与应用研究现状[J]. *中国电机工程学报*, 2020, 40(4): 1339-1358. (Mei Danhua, Fang Zhi, Shao Tao. Recent progress on characteristics and applications of atmospheric pressure low temperature plasmas[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2020, 40(4): 1339-1358)
- [6] ShaoTao, Wang Ruixue, Zhang Cheng, et al. Atmospheric-pressure pulsed discharges and plasmas: mechanism, characteristics and applications[J]. *High Voltage*, 2018, 3(1): 14-20.
- [7] 邵涛, 章程, 王瑞雪, 等. 大气压脉冲气体放电与等离子体应用[J]. *高电压技术*, 2016, 42(3): 685-705. (Shao Tao, Zhang Cheng, Wang Ruixue, et al. Atmospheric-pressure pulsed gas discharge and pulsed plasma application[J]. *High Voltage Engineering*, 2016, 42(3): 685-705)
- [8] 章程, 顾建伟, 邵涛, 等. 大气压空气中重复频率纳秒脉冲气体放电模式研究[J]. *强激光与粒子束*, 2014, 26: 045029. (Zhang Cheng, Gu Jianwei, Shao Tao, et al. Discharge mode in the repetitive nanosecond-pulse discharge in atmospheric pressure air[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2014, 26: 045029)
- [9] 沈苑, 王瑞雪, 章程, 等. 微秒脉冲激励的大气压氦等离子体射流放电特性[J]. *强激光与粒子束*, 2016, 28(5): 055001. (Shen Yuan, Wang Ruixue, Zhang Cheng, et al. Characterization of atmospheric pressure helium plasma jet driven by microsecond pulse[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2016, 28(5): 055001)
- [10] 周亦骁, 邵涛, 章程, 等. 微秒脉冲大气压氦等离子体射流阵列特性[J]. *强激光与粒子束*, 2014, 26(4): 045003. (Zhou Yixiao, Shao Tao, Zhang Cheng, et al. Atmospheric pressure plasma jet array in helium driven by microsecond pulses[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2014, 26(4): 045003)
- [11] Shao Tao, Zhou Yixiao, Zhang Cheng, et al. Surface modification of polymethyl-methacrylate using atmospheric pressure argon plasma jets to improve surface flashover performance in vacuum[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2015, 22(3): 1747-1754.
- [12] Chen Sile, Wang Shuai, Wang Yibo, et al. Surface modification of epoxy Resin using He/CF₄ atmospheric pressure plasma jet for flashover withstanding characteristics improvement in vacuum[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 414: 107-113.
- [13] Xie Qing, Lin Haofan, Zhang Shuai, et al. Deposition of SiC_xH_yO_z thin film on epoxy resin by nanosecond pulsed APPJ for improving the surface insulating performance[J]. *Plasma Science and Technology*, 2017, 20: 025504.
- [14] 林浩凡, 王瑞雪, 谢庆, 等. 等离子体射流快速改性促进表面电荷衰减[J]. *电工技术学报*, 2017, 32(16): 256-264. (Lin Haofan, Wang Ruixue, Xie Qing, et al. Rapid surface modification by plasma jet to promote surface charge decaying[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2017, 32(16): 256-264)
- [15] Kakiuchi H, Higashida K, Shibata T, et al. High-rate HMDSO-based coatings in open air using atmospheric-pressure plasma jet[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012, 358(17): 2462-2465.
- [16] 李进, 王泽华, 陈允, 等. 高压气体绝缘输电设备用功能梯度材料研究进展[J]. *高电压技术*, 2020, 46(7): 2471-2477. (Li Jin, Wang Zehua, Chen Yun, et al. Research progress on functionally graded materials for high voltage gas insulated transmission apparatus[J]. *High Voltage Engineering*, 2020, 46(7): 2471-2477)
- [17] Li Nan, Tian Jihuan, Deng Wei, et al. Application of functionally graded materials for solid insulator: fabrication, optimization design, and surface flashover of prototype samples[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2013, 291/294: 2308-2312.
- [18] Hayakawa N, Ishiguro J, Kojima H, et al. Fabrication and simulation of permittivity graded materials for electric field grading of gas insulated power apparatus[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2016, 23(1): 547-554.
- [19] Liu Zhe, Li Wendong, Wang Yibo, et al. Topology optimization and 3D-printing fabrication feasibility of high voltage FGM insulator[C]//Proceedings of 2016 IEEE International Conference on High Voltage Engineering and Application. Chengdu, China: IEEE, 2016: 1-4.
- [20] Ochiai K, Izu A, Oishi R, et al. Fabrication of permittivity graded materials (ϵ -FGM) by flexible mixture casting method[C]//Proceedings of 2018 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. Cancun, Mexico: IEEE, 2018: 578-581.
- [21] Du Boxue, Wang Zehua, Li Jin, et al. Surface FGM insulator based on BaTiO₃ magnetron sputtering for electric field grading of AC gas insulated power apparatus[J]. *IEEE Access*, 2019, 7: 62681-62688.
- [22] Li Jin, Liang Hucheng, Du Boxue, et al. Surface functional graded spacer for compact HVDC gaseous insulated system[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2019, 26(2): 664-667.
- [23] Du Boxue, Ran Zhaoyu, Li Jin, et al. Novel insulator with interfacial σ -FGM for DC compact gaseous insulated pipeline[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2019, 26(3): 818-825.
- [24] Xie Qing, Ruan Haoou, Xie Jun, et al. Nano-modification for enhancing the DC surface insulation strength of epoxy resin[M]//Du Boxue. *Polymer Insulation Applied for HVDC Transmission*. Singapore: Springer, 2021.
- [25] Tumiran, Maeyama M, Imada H, et al. Flashover from surface charge distribution on alumina insulators in vacuum[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 1997, 4(4): 400-406.
- [26] Shen Weiwei, Mu Haibao, Zhang Guanjun, et al. Identification of electron and hole trap based on isothermal surface potential decay model[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113: 083706.
- [27] 高宇, 李莹, 崔劲达, 等. 伽玛射线辐射对环氧树脂表面陷阱分布的影响[J]. *电工技术学报*, 2012, 27(12): 264-269. (Gao Yu, Li Ying, Cui Jinda, et al. Effect of gamma-ray irradiation on surface trap distribution of epoxy resin[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2012, 27(12): 264-269)
- [28] Zhang Boya, Zhang Guixin, Wang Qiang, et al. Suppression of surface charge accumulation on Al₂O₃-filled epoxy resin insulator under DC voltage by direct fluorination[J]. *AIP Advances*, 2015, 5: 127207.
- [29] Li Shengtao, Huang Qifeng, Sun Jian, et al. Effect of traps on surface flashover of XLPE in vacuum[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2010, 17(3): 964-970.