

DOI: 10.7652/xjtuxb201404009

不同温度下聚酰亚胺真空直流沿面闪络特性

张振军¹, 郑晓泉¹, 吴文斌², 杨沛¹, 彭平¹, 乌江¹

(1. 西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室, 710049, 西安;

2. 福建省电力有限公司电力科学研究院, 350007, 福州)

摘要: 为了提高固体绝缘介质应用于复杂工程环境下的可靠性,以自制备的聚酰亚胺(PI)平板试样为研究对象,实验研究了PI在不同温度(193~373 K)范围内的真空直流沿面闪络特性,并分析其闪络机理。结果发现:随着温度的升高,闪络电压呈现先降低、后升高、再降低的变化规律,且分别在 273 K 与 313 K 时达到最小、最大值;高温区域(313~373 K)的闪络电压较低温区域(193~273 K)的闪络电压有明显提高。对实验结果进行分析,认为高场强下阴极附近电子发射、固体绝缘介质体内的电荷输运以及气体解吸附都是影响固体绝缘介质真空直流沿面闪络特性的重要原因,其中的气体解吸附更是影响真空直流沿面闪络特性的最关键因素。

关键词: 闪络;聚酰亚胺;温度;电子发射;电荷输运;气体解吸附

中图分类号: TM85 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2014)04-0047-05

DC Surface Flashover Characteristics of Polyimide in Vacuum at Different Temperatures

ZHANG Zhenjun¹, ZHENG Xiaoquan¹, WU Wenbin², YANG Pei¹, PENG Ping¹, WU Jiang¹

(1. State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Electric Power Research Institute of Fujian Electric Power Company Limited, Fuzhou 350007, China)

Abstract: To enhance the reliability of solid dielectric insulation in complex engineering environments, the self-made polyimide (PI) sample in vacuum is taken as the object, and the DC surface flashover characteristics at different temperatures (193-353 K) are experimentally researched. It is found that the DC surface flashover voltage firstly decreases then increases and finally decreased again with the increasing of temperature. The DC flashover voltage reaches the maximum at 313 K and minimum at 273 K. the flashover voltages are significantly heightened in high temperature region (313-373 K) compared with that in lower temperature region (193-273 K). The experiments suggest that the electron emission near the cathode, charge transport of dielectric insulators and gas desorption are important to affect DC flashover voltage of PI in vacuum, and the gas desorption plays the key factor.

Keywords: flashover; polyimide; temperature; electron emission; charge transport; gas desorption

聚酰亚胺(PI)材料以其良好的耐辐射、耐高低温、抗电晕腐蚀等性能,在航空航天工业、电力系统

绝缘、航海电气设备结构、微电子及其他精密机械方面得到了广泛的应用^[1-3]。当固体绝缘材料应用在

收稿日期: 2013-09-17。 作者简介: 张振军(1984—),男,博士生;郑晓泉(通信作者),男,教授。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51377126)。

网络出版时间: 2014-01-10 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20140110.1746.002.html>

电力系统绝缘时,其沿面闪络电压远低于绝缘材料本身的击穿电压,是制约绝缘系统电气强度的最为关键因素^[4]。真空沿面闪络是一种发生在绝缘介质与真空交界面的复杂放电现象,引起了国内外众多学者的研究,人们通过电气实验的方法研究了诸如施加电压波形^[5]、绝缘子形状^[6]、真空度^[7]、介质表面状况^[8]、表面电荷分布^[9]、温度^[10-11]、脱附气体^[12]、电极材料及电极结构^[13]等影响因素,初步揭示了真空沿面闪络的放电机理。目前,最受学者认可的真空中固体介质沿面闪络放电模型是二次电子发射雪崩(SEEA)模型^[14],以及电子触发极化松弛(ETPR)模型^[15]。

然而,通过检索到的国内外研究资料发现,研究绝缘体在变温条件下的闪络规律及其少见,而且相关的研究结果因实验条件的不同亦会有很大的区别。文献[10]研究发现聚乙烯在 $-40\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间的闪络电压值是单调下降的,文献[16]发现 100 K 时的闪络电压值比室温时提高了大约 30% ,文献[17]发现氧化铝陶瓷绝缘体的阴极末端温度从 300 K 降到 100 K 时可令其直流闪络电压提高 25% ,文献[11]发现聚酰亚胺的直流沿面闪络电压在 $78\sim 200\text{ K}$ 基本不变,在 $225\sim 250\text{ K}$ 有所下降,之后又会随温度上升而有所上升。这些研究结果虽然在一定程度上揭示了介质材料在变温下的沿面闪络特性,但是在温度对闪络影响的机理方面并没有进行深入而全面的阐述。

本文采用自行研制的模拟空间环境真空介质放电系统,重点研究了温度变化对PI真空直流沿面闪络电压的影响规律,获得了一些有价值的实验结果和数据。

1 实验

1.1 试样制备

实验中所采用的PI试样由粉体材料通过模压方法制备而成,首先筛选中值粒径为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的粉体材料,将粉体置于烘箱中干燥 2 h (干燥温度 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$),然后称取预设质量的粉体置于内径为 100 mm 的模具中,通过液压机进行冷压成型(成型压力为 $10\sim 15\text{ MPa}$,时间为 $15\sim 20\text{ s}$),脱模后取出试样,最后采用高温高压成型工艺,得到厚度为 1 mm 的PI片状样品。

将制作完成的试样用酒精擦拭后,在超声波振荡器中用蒸馏水振荡清洗 30 min ,再将其置于真空干燥箱中(真空度优于 10 Pa 、干燥温度为 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$)脱

气并干燥处理 24 h ,取出试样后在室温条件下将其置于干燥皿中静置 12 h 。最后,通过离子溅射仪将处理好的试样用冷溅射的方式得到两个间隔 1 mm 、直径为 20 mm 、厚度约为 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 的金膜薄电极。

1.2 实验装置

本实验在高真空(极限真空度为 10^{-5} Pa)、高低温($120\sim 450\text{ K}$)介质放电实验系统中进行。实验系统通过充满氦气的压缩机实现制冷,通过石英加热灯管辐射进行升温。测量装置采用 $1\text{ }000:1$ 电阻分压器和示波器,阳极通过一个 $50\text{ }\Omega$ 的无感电阻接地,闪络电流通过 Tektronix DPO3000 示波器采集到的无感电阻上的电压信号换算得出,实验系统示意图如图1。

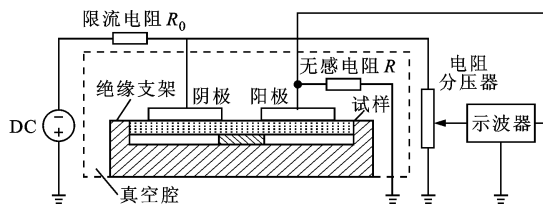


图1 实验系统图

2 实验结果

在 $193\sim 353\text{ K}$ 温度范围内,每间隔 20 K 进行一组闪络特性实验,每个温度点取 5 组样品,为确保试样温度与系统测试温度一致,在真空腔内温度达到测试值 10 min 后开始闪络放电实验,在真空度优于 10^{-4} Pa 的真空腔内连续闪络直到稳定,加压梯度为 100 V/s ,相邻两次闪络时间间隔为 60 s 。图2是PI试样在 $193\sim 353\text{ K}$ 温度范围内的沿面闪络特性,闪络电压通过所有闪络数据的平均值及标准差表示。由图2可以看出,PI试样的真空直流闪络电压随温度升高呈现先降低、后升高、再降低的变化规律,在 $193\sim 273\text{ K}$ 范围时闪络电压呈下降趋势,在 $273\sim 313\text{ K}$ 区域时呈上升趋势,且分别在 273 K 与 313 K 时达到最小、最大值,在 $313\sim 353\text{ K}$ 范围内再次随温度上升而下降。

3 分析讨论

从图2的实验结果可以看出,在 $193\sim 353\text{ K}$ 范围内,PI闪络电压随温度上升呈现先下降、后上升、再下降的趋势,在 273 K 时达到最小值,在 313 K 时达到最大值。对此,本文分 3 个区域进行讨论,即 $193\sim 273\text{ K}$ 为第1区域, $273\sim 313\text{ K}$ 为第2区域, $313\sim 353\text{ K}$ 为第3区域,并从阴极热电子发射、绝缘介

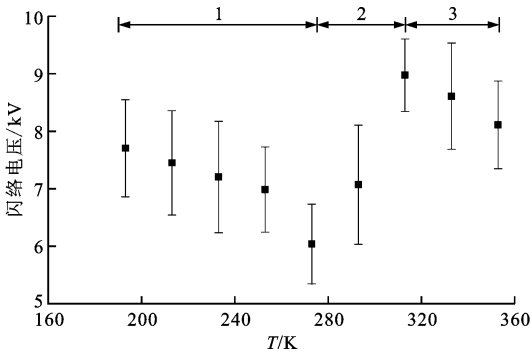


图 2 不同温度下的直流沿面闪络电压

质体内的电荷输运以及气体解吸附 3 个方面进行分析讨论。

3.1 阴极热电子发射影响

在通常情况下,纯净的固体绝缘介质禁带较宽,电子从价带受热激发到导带是十分困难的,导致其本征电子电流很小。当固体绝缘介质中存在杂质时,会在较宽的禁带中引入中间能级,这将使得杂质能级中的电子较易受热激发进入导带(或者使价带中的电子受热激发到杂质能级中),增加了电子电流。此外,从金属电极向介质(或真空)发射电子时,由于两者界面处存在电位势垒,在高温情况下,一部分电子由于热作用具有较高的动能,可以克服电位势垒向介质(或者真空)发射热电子,形成热发射电流。在外施电场情况下,三结合(阴极末端、真空、介质表面)点处的电场畸变,极大地增强了该区域电场强度,外施电场将降低电位势垒,使热电子更易发射,这一现象也称为肖特基效应^[18]。由肖特基电流方程可得出场助热电子发射电流密度为

$$j(T,E) = AT^2 \exp\left(-\frac{\Phi_D - (e^3 E / 4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^{1/2}}{kT}\right) \quad (1)$$

式中: A 为与电子质量与电量有关的常数; T 为温度; k 为波尔兹曼常数($k=1.38\times10^{-23}$ J/K); Φ_D 为金属的逸出功; e 是电子电量; ϵ_0 为真空介电常数($\epsilon_0=8.85\times10^{-12}$ F/m); ϵ_r 为介质相对介电常数。由式(1)可以看出,当温度 T 升高时,肖特基热电子发射使得电子电流增加,即参与沿面闪络过程的初始电子增加,电子的动能亦会随着温度的上升而增加,引起碰撞电离加速并形成电子崩,降低了 PI 介质材料的沿面闪络电压。区域 1、3 中闪络电压下降,说明其可能与肖特基热电子发射有密切关联。

3.2 介质电荷输运影响

由于本文所采用的 PI 试样为极性非晶态无定型聚合物,非晶态介质中局域态密度很大,电子大多

处于局域态中,依据 Mott-CFO 能带理论可知,局域态间的电子运动形式是以跳跃迁移为主。电子通过与晶格相互作用的热振动获得动能,跳跃过局域态之间的势垒,此过程也是一个热活化过程^[18]。电子在两个相邻局域态之间的跳跃迁移率可表示为

$$\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{u_0}{kT}\right) \quad (2)$$

式中: μ_0 为 $T\rightarrow\infty$ 时电子的迁移率; u_0 为电子需要跳跃过的势垒高度。当温度很低时,电子获得能量较少,较难从晶格振动中获得能量发生跃迁,跳跃迁移率很低;随着温度的升高,电子动能增加,使跳跃迁移率增大,电子电导增加。在外电场作用下,介质体内增加的电子在向阳极迁移输运过程中会与介质分子及杂质离子等发生碰撞电离,形成新的载流子及内二次电子,由 SEEA 理论可知,二次电子发射增加会降低沿面闪络电压。图 2 中的第 1、3 区域现象也印证了此分析。

3.3 气体解吸附影响

在高真空环境下,气体分子间的平均自由程远大于实验中的电极间距离(1 mm),意味着气体放电理论中的放电击穿由电子碰撞背景环境下的气体分子电离所致已不能发生^[19]。由于固体表面会吸附多层气体分子,在外施电场的作用下,这些被吸附的气体分子会与电子或正离子发生碰撞而被电离或激发,形成解吸附气体,为电子崩的发展提供充分的条件,形成类似汤逊放电形式从而发生击穿^[20]。闪络实验过程中真空度基本维持不变,依据相关界面与吸附的理论可得,固体表面吸附等压线的吸附量与温度的典型关系曲线^[21]如图 3 所示。

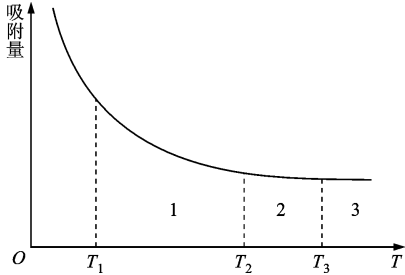


图 3 固体表面吸附气体吸附等压线

通常,真空直流沿面闪络可依据 SEEA 假说理论解释。首先,阴极末端三结合点处由于电场畸变产生初始电子,在外施电场作用下,初始电子向阳极迁移,在此过程中,电子会碰撞绝缘体表面导致绝缘体表面吸附的气体解吸附,形成解吸附气体层,电子在解吸附气体层中与气体分子发生碰撞电离;此外,电子也可碰撞绝缘体表面,形成新的二次电子发射,

当电离足够强时就会发展成电子崩,最终形成闪络放电通道。因此,真空直流沿面闪络的根本机理是绝缘体表面脱附气体层电离,从而形成等离子体放电通道。

电极与PI材料表面的气体吸脱附及碰撞电离的形成与温度有密切的联系。在高真空系统中,由于范德瓦尔斯力等作用,洁净材料表面吸附的气体分子层厚度通常在3 nm左右。在实际情形下,由于固体绝缘介质表面微观形态上的凹凸不平,其真正表面积远大于宏观测量数值,再考虑到真空中的各种附属物(如真空泵挥发的油雾),其真实吸附的气体远大于几何学上的测量结果^[22]。随着环境温度的升高,固体表面吸附气体将获得更多的热能,气体分子的活跃程度上升,导致绝缘体表面吸附的气体快速解吸附形成脱附气体层;同时,温度上升又会导致气体分子内能增加,分子热运动加剧,使碰撞电离加剧。

本文的实验结果可以做如下解释:当温度变化范围处在区域1时(见图3,下文同),由于温度较低,PI材料表面吸附的气体分子层数较多,随着温度的升高,气体活跃程度迅速增加,导致PI表面气体解吸附快速上升,产生大量的脱附气体分子,在外加电场作用下,由电子(包含三结合点场致发射电子、二次电子、电离产生的电子等)碰撞所致的解吸附气体在固体介质表面形成局部高压气体分子层,在高场强的作用下迅速发生电离形成等离子体放电层,形成闪络通道。同时,由于温度升高导致气体分子热运动加剧,促进了脱附气体分子间的碰撞电离,加速形成电子崩,也会使得沿面闪络电压下降。即在193~273 K范围内,闪络电压随温度上升而下降的原因是由阴极三结合点附近热电子发射增加、电子跳跃率上升以及气体解吸附快速上升共同作用所致。当温度变化范围处于区域2时,随着温度的进一步升高,分子热运动加剧,导致固体表面吸附的气体层数减少并趋于相对稳定值,PI试样表面变得更加清洁,在电子碰撞作用下产生解吸附气体脱附量大为减少,碰撞电离的发生几率减小,难以形成电子崩。此时,热电子的增加以及电子跳跃率的上升已经不起主导作用,表面吸附气体数量减少是导致闪络电压升高的主要因素。当温度变化范围处于区域3时,由于介质材料处在高温下,聚合物材料本身的微孔会扩张并增加,使得介质表面吸附的气体量并不比区域2时有明显降低。这从图3中的典型关系曲线可以看出,此时阴极三结合点附近热电

子发射与电子跳跃率随温度的上升快速增加;同时,高温下气体分子的热运动加剧,由电子碰撞而产生的脱附气体层更易形成,脱附气体分子间的剧烈碰撞电离也更易加速形成电子崩,导致沿面闪络电压降低。此外,对比温度区域1时,介质表面处于温度区域3时的气体吸附量大为减少,这使得闪络过程中的气体脱附效率大大降低。根据相关文献研究可知,气体脱附率的降低可以大幅提高沿面闪络电压^[23],图2中的结果也证实了此结论。由此可见,沿面闪络过程中的解吸附气体是影响闪络电压的最关键因素。

4 结 论

(1)在高真空背景下,当温度在193~353 K范围内时,PI闪络电压随温度上升呈现先下降、后上升、再下降的趋势,在193~273 K范围内闪络电压呈下降趋势,273~313 K范围内呈上升趋势,且在273 K时达到最小值,313 K时达到最大值,此后在313~353 K范围内又随温度上升而下降。

(2)PI闪络电压在整个温度区域内呈现的上述变化是受阴极三结合点处热电子发射、电子跳跃率以及气体解吸附三者共同作用的结果。在193~273 K温度范围内,三者都随温度上升而上升,导致闪络电压降低;在273~313 K范围内,解吸附气体减少起主导作用,导致闪络电压升高;在313~353 K范围内,热电子发射与电子跳跃率的上升又会导致闪络电压降低。

(3)实验结果中得到313~353 K范围内的沿面闪络电压明显高于193~273 K范围内的闪络电压,表明了解吸附气体是影响沿面闪络过程的最关键因素。

参考文献:

- [1] LIAW D J, WANG K L, HUANG Y C, et al. Advanced polyimide materials: syntheses, physical properties and applications [J]. Progress in Polymer Science, 2012, 37(7): 907-974.
- [2] 王凯, 肖飞, 詹茂盛. 聚酰亚胺/无机氧化物复合薄膜的制备与耐原子氧性能 [J]. 北京航空航天大学学报, 2012, 38(5): 601-604.
WANG Kai, XIAO Fei, ZHAN Maosheng. Preparation and atomic oxygen resistance of polyimide/inorganic oxide composite films [J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2012, 38(5): 601-604.

- [3] 查俊伟,党智敏. 聚酰亚胺/纳米 ZnO 耐电晕杂化膜的绝缘特性 [J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(34): 122-127.
ZHA Junwei, DANG Zhimin. Insulation properties of polyimide/nano-ZnO hybrid films with good corona resistance [J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(34): 122-127.
- [4] HAWLEY R. Solid insulators in vacuum; a review [J]. Vacuum, 1968, 18(7): 383-390.
- [5] HAN Y, SONG Y H. Condition monitoring techniques for electrical equipment; a literature survey [J]. IEEE Transactions on Power Delivery, 2003, 18(1): 4-13.
- [6] PILLAI A S, HACKAM R. Surface flashover of solid insulators in atmosphere air and in vacuum [J]. Journal of Applied Physics, 1985, 58(1): 146-153.
- [7] 高巍,孙广生,严萍. 高真空条件下气压变化对绝缘闪络特性的影响 [J]. 高压电器, 2005, 41(4): 279-285.
GAO Wei, SUN Guangsheng, YAN Ping. Dependence of flashover voltage on the change of gas pressure under high vacuum [J]. High Voltage Apparatus, 2005, 41(4): 279-285.
- [8] YAMAMOTO O, TAKUMA T, FUKUDA M, et al. Improving withstand voltage by roughening the surface of an insulating spacer used in vacuum [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2003, 10(4): 550-556.
- [9] SUDARSHAN T S, CROSS J D, SRIVASTAVA K D. Prebreakdown processes associated with surface flashover of solid dielectrics in vacuum [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1977, 12(3): 200-208.
- [10] OHKI Y, YAHAGI K. Temperature dependence of surface flashover voltage of polyethylene in vacuum [J]. Journal of Applied Physics, 1975, 46(8): 3695-3696.
- [11] 屠幼萍,谭荣,张贵峰,等. 聚酰亚胺在低温真空环境下的直流电气特性 [J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(4): 194-200.
TU Youping, TAN Rong, ZHANG Guifeng, et al. DC electrical characteristics of polyimide at cryogenic temperature in vacuum [J]. Proceedings of the CSEE, 2013, 33(4): 194-200.
- [12] GRAY E W. Vacuum surface flashover: a high-pressure phenomenon [J]. Journal of Applied Physics, 1985, 58(1): 132-141.
- [13] YAMAMOTO O, HARA T, NAKAE T, et al. Effects of spark conditioning, insulator angle and length on surface flashover in vacuum [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1989, 24(6): 991-994.
- [14] ANDERSON R A, BRAINARD J P. Mechanism of pulsed surface flashover involving electron-stimulated desorption [J]. Journal of Applied Physics, 1980, 51(3): 1414-1421.
- [15] BLAISE G, LEGRESSUS C. Charging and flashover induced by surface polarization relaxation process [J]. Journal of Applied Physics, 1991, 69(9): 6334-6339.
- [16] WANKOWICZ J. Flashover voltage of spacer insulators in a vacuum at 290-6 K [J]. Cryogenics, 1983, 23(9): 482-486.
- [17] CROSS J D, SRIVASTAVA K D, MAZUREK B, et al. Surface flashover of ceramic insulators in vacuum at room and liquid nitrogen temperatures [J]. Canadian Electrical Engineering Journal, 1982, 7(4): 19-22.
- [18] 钟力生. 工程电介质物理与介电现象 [M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2013: 132-145.
- [19] 张振军,苗军,王学强,等. 改性聚酰亚胺的真空直流沿面闪络特性 [J]. 西安交通大学学报, 2013, 47(4): 51-56.
ZHANG Zhenjun, MIAO Jun, WANG Xueqiang, et al. Surface flashover characteristics of modified polyimide under DC voltage in vacuum [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2013, 47(4): 51-56.
- [20] AVDIENKO A A, KISELEV A V. Outgassing from insulator surfaces in a strong electric field in vacuum [J]. Soviet Physics Technical Physics, 1967, 12(3): 381-384.
- [21] 崔群,陈海军,姚虎卿. 吸附制冷用复合吸附剂的吸附等温线推算 [J]. 化学工程, 2004, 32(5): 1-4.
CUI Qun, CHEN Haijun, YAO Huqing. Adsorption isotherm estimation of composite adsorbents for adsorption refrigeration [J]. Chemical Engineering, 2004, 32(5): 1-4.
- [22] GRAY E W, HARRINGTON D J. Voltage breakdown between closely spaced electrodes over polymeric insulator surfaces in air [J]. Journal of Applied Physics, 1982, 53(1): 237-244.
- [23] PILLAI A S, HACKAM R. Surface flashover of solid dielectric in vacuum [J]. Journal of Applied Physics, 1982, 53(4): 2983-2987.

(编辑 杜秀杰)