

DOI: 10.7652/xjtub201304010

改性聚酰亚胺的真空直流沿面闪络特性

张振军¹, 苗军², 王学强², 吴文斌¹, 南江¹, 郑晓泉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. 上海市空间飞行器机构重点实验室, 201108, 上海)

摘要: 研究改性技术对聚酰亚胺(PI)的真空直流沿面闪络特性的影响并分析其闪络机理。采用半导电微粉对 PI 进行改性,在 10^{-3} Pa 以下实验研究改性前后 PI 材料的直流闪络特性。结合扫描电子显微镜观测到的闪络试样表面状态以及复合试样的二次电子发射系数测试结果,分析高真空背景下的直流闪络机理。实验结果表明:采用具有非线性电导特性的纳米改性剂对 PI 进行改性,可以显著提高材料的真空直流沿面闪络电压,采用微米改性剂时其闪络电压反而低于纯材料;纳米改性在降低 PI 材料表面二次电子发射系数的同时也会增加表面粗糙度;在闪络即将发生时,材料表面有气体逸出现象。结合用扫描电镜观测到的表面微孔现象以及物理分析,认为纳米改性后的复合试样具有更低的电子诱导脱附系数,由此而导致的气体解吸附是影响真空直流电压下沿面闪络的关键因素。

关键词: 沿面闪络;聚酰亚胺;表面状态;纳米改性;电子诱导脱附;气体解吸附

中图分类号: TM855;TM215.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2013)04-0051-06

Surface Flashover Characteristics of Modified Polyimide Under DC Voltage in Vacuum

ZHANG Zhenjun¹, MIAO Jun², WANG Xueqiang², WU Wenbin¹, NAN Jiang¹, ZHENG Xiaoquan¹

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

2. Shanghai Key Laboratory of Spacecraft Mechanism, Shanghai 201108, China)

Abstract: Direct current (DC) surface flashover characteristics of modification technology on polyimide (PI) in vacuum are investigated accompanied with the theoretical analysis. Two kinds of semi-conductive powders (nano scale and micro scale) are chosen as the modifier of raw PI, and the experiments for DC surface flashover characteristics of PI material in vacuum (10^{-3} Pa) are carried out. Meanwhile, the surface flashover mechanism under DC voltage in high vacuum is analyzed following the test results of secondary electron emission (SEE) coefficient and the observed surfaces state of flashover experimented samples by scanning electron microscopy (SEM). The experimental results show (1) In vacuum, DC surface flashover voltage of nano modified PI which used nonlinear conductivity filler is higher than pure PI, while that of micro modified PI is lower than pure PI; (2) The surface SEE coefficient of nano modified is reduced and the roughness of surface is increased; (3) Gas overflow phenomenon appears in the moment of prebreakdown. In combination with the results of SEM and physical analysis, it is considered that the nano modified composite sample has a lower electron-stimulated desorption coefficient, thus leading to gas desorption, is the key factor affecting DC surface flashover voltage in vacuum.

Keywords: surface flashover; polyimide; surface state; nano modified; electron-stimulated desorption; gas desorption

收稿日期: 2012-09-05。 作者简介: 张振军(1984—),男,博士生;郑晓泉(通信作者),男,教授,博士生导师。

网络出版时间: 2012-12-23

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20131223.1637.002.html>

聚酰亚胺(PI)是一种具有优良耐高低温性能、良好电气绝缘性能、抗电晕腐蚀性能以及良好机械性能的优秀绝缘材料,在电力系统、航空航天工业、航海电气设备结构方面均得到了广泛应用^[1-2]。在复杂空间环境中,即使聚酰亚胺这种优秀介质材料,当其用于卫星电力系统绝缘时,由于受到太空中高低温的迅速变换、带电粒子和紫外辐射以及等离子体环境等因素的综合作用,这些外在诱因最终会导致绝缘介质表面在较低直流电场下发生闪络现象^[3]。在空间环境下,当电极裸露时,固体绝缘材料表面的极低沿面闪络电压成为整个电力系统中绝缘最为薄弱的环节,成为制约航天器电力系统电压提升的瓶颈。目前,学术界对真空中固体介质沿面闪络放电机理提出了多种模型,国际上较认可的是二次电子发射雪崩(SEEA)模型^[4-5]。SEEA 模型认为由三结合点处(阴极末端、真空、介质表面三者结合处,CTJ)场致发射初始电子并碰撞介质表面引起二次电子发射,产生的二次电子在向阳极运动的过程中再碰撞介质表面引起电子增殖过程而导致电子崩,电子刺激引起表面吸附气体解吸附并电离,从而引发闪络^[6-7]。另一模型是电子触发极化松弛(ET-PR)模型^[8],该模型认为介质在电场作用下极化而积聚能量,由于介质材料不均匀和存在缺陷,使得空间电荷在外界扰动的情形下发生脱陷和去极化现象,从而引发闪络^[9]。

研究聚合物在真空环境下表面闪络机理,能够对沿面闪络过程的发展和机理有更加深入的认识,对于采取措施提高材料表面耐电强度,提高实际应用在真空复杂环境下的电气绝缘设备的可靠性和寿命有重要指导意义^[10-11]。本文采用半导体微粉对 PI 进行物理改性,研究材料物理结构对高真空下直流闪络电压的影响,相信能够对于从实验角度了解真空直流沿面闪络机理,以及为将改性材料应用于工程实际奠定试验和理论基础。

1 实验

1.1 试样制备

复合材料制备过程包括基体树脂和改性剂的处理,基体树脂采用 SKPI-MS30 型 PI 模塑粉,筛选中值粒径为 50 μm 的 PI 模塑粉,无机改性剂分别为 MON1 型(N 代表 nm 级,1 代表型号)以及 MOW1 型(W 代表 μm 级,1 代表型号)两种微粉。

1.1.1 基体 PI 试样制备 先将模塑粉在 200 $^{\circ}\text{C}$ 鼓风干燥箱中干燥 2 h,然后取合适质量的粉末放入

内径为 100 mm 的模具中冷压成型,成型压力为 10~15 MPa,成型时间为 15~20 s,脱模取出试样后采用高温高压成型工艺得到厚度为 1 mm 的纯 PI 试样。

1.1.2 复合 PI 试样制备 称取预设质量的无机粉末,加到一定体积的酒精中。将微粉和酒精的悬浮液置于超声振动仪中分散 30~60 min,超声振动过程中向悬浮液内加入占微粉质量分数为 5% 左右的偶联剂,待微粉分散均匀后,加入预设质量的 PI 模塑粉,并用高速搅拌机搅拌 30 min 后,放入烘箱中烘干 24 h,烘干温度为 120~150 $^{\circ}\text{C}$ 。将处理好的复合材料粉末按 1.1 节的成型工艺制备出复合 PI 试样。图 1 是采用扫描电子显微镜观测到的纳米改性剂质量分数为 3% 时的试样表面状况。由图中可以看出,纳米填料分散较为均匀,符合实验要求。

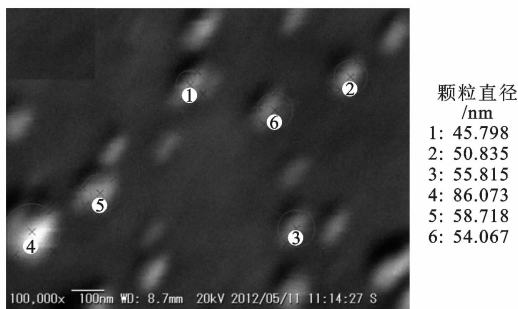


图 1 纳米改性剂质量分数为 3% 时的复合材料表面微观特性

1.2 实验装置

本实验在超高真空(极限真空度为 10^{-6} Pa)、高压(直流电压为 0~-200 kV)介质放电实验系统中进行。采用平面型布置电极系统,使用直径为 20 mm 的圆形镀金膜电极,测量装置采用电阻分压器和示波器,实验系统示意图见图 2。

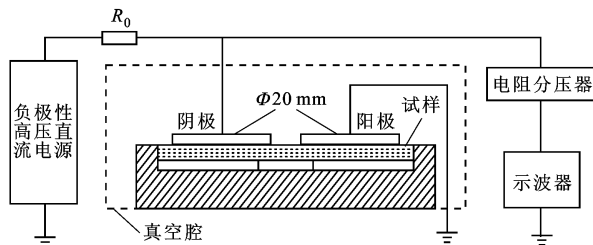


图 2 实验系统示意图

1.3 实验条件

将制作好的试样用无水乙醇清洗后,放入超声振荡器中用去离子水清洗 30 min,然后放入真空温箱中(真空度为 10 Pa、温度为 120 $^{\circ}\text{C}$ 左右)进行脱气

处理 24 h,最后在干燥皿中静置 12 h。将处理完毕的试样用离子溅射仪冷溅射金膜电极,金膜厚度约为 0.1 μm 数量级,电极平面圆形电极($\Phi 20\text{ mm}$),电极间隙距离为 1 mm。当外加直流电压取 10 kV 时,电极平面二维电场模拟图如图 3 所示。由图 3 的模拟结果可以看出,电极间最易发生闪络的短间隙电场可以看成近似均匀电场。

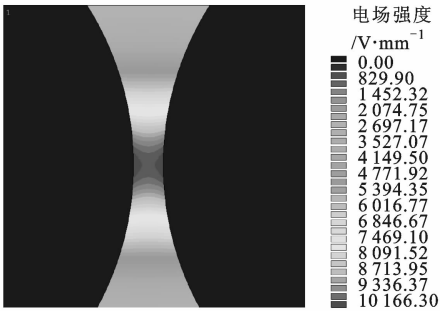
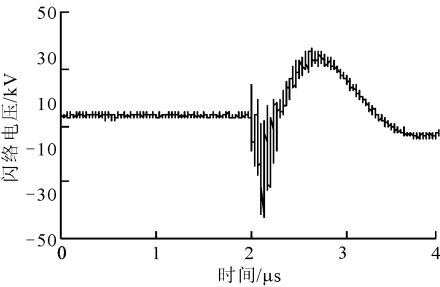


图 3 电极间隙电场强度分布仿真图

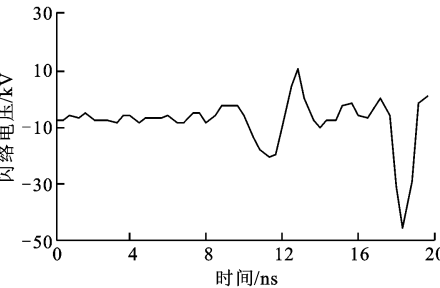
2 实验结果

2.1 闪络电压波形图

将处理好的试样每种至少取 5 片,在温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 、气压小于 10^{-3} Pa 下连续直流闪络 30 次,加压梯度为 100 V/s,相邻两次闪络时间间隔为 1 min,图 4 为示波器采集到的试样在真空中发生直流沿面闪络的典型波形。从图中可以看出,整个闪



(a) 表面闪络全过程电位波形



(b) 表面闪络初始电位波形

图 4 真空中发生直流沿面闪络的典型波形

络过程时间的数量级大概在 1 μs (如图 4a 所示)左右,闪络初始脉冲波形的上升时间沿的数量级在 1 ns(如图 4b 所示)左右,以 1 mm 的间隙来计算,这个结果与气体碰撞电离假说中的正流注发展速度相近^[12]。

2.2 改性剂与闪络电压的关系

图 5 是不同含量改性剂的 PI 复合试样真空直流沿面闪络电压与闪络次数的关系。图 5 显示,无论改性剂含量多少,复合试样的初始几次闪络电压较低,各试样闪络电压均随闪络次数增加而增加,大约 10 次闪络后电压趋于稳定。

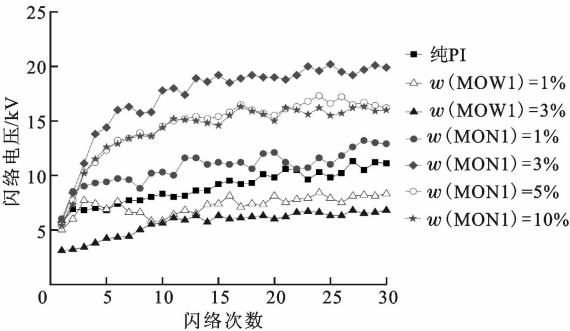


图 5 不同改性剂的复合材料闪络电压与闪络次数的关系

图 6 为 30 次闪络电压的箱型图与复合试样改性剂含量的关系。图 6 显示:①当纳米改性剂质量分数为 3% 时,复合试样闪络电压达到最大值,随后随改性剂含量增加,闪络电压反而降低;②采用微米改性剂时,闪络电压均下降,且微米改性剂含量越高,闪络电压越低。

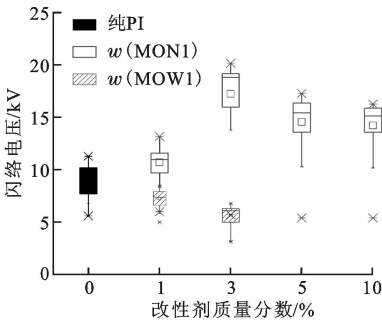


图 6 闪络电压与复合试样中改性剂的关系

2.3 闪络时真空度的变化

实验发现,在闪络即将发生时刻有气体溢出现象^[7]。此现象在试样最初几次闪络过程中比较明显,闪络多次后,伴随闪络电压上升并且趋于稳定,真空度的变化亦趋于稳定。实验中,闪络发生瞬间

复合真空计显示的真空度变化率在(0.03~2) mPa/L 范围内,表 1 为 3 种典型试样闪络 10 次时的真空腔室的单位体积气压变化率表。由表中结果可以看出,纳米复合试样闪络前后的真空度变化率最低,出气率最低,纯 PI 的真空度变化率最高,即出气率最高,微米复合试样变化率在这二者之间。

表 1 真空腔室气压变化率

闪络次数	气压变化率/mPa·L ⁻¹		
	纯 PI	w(MOW1)=3%	w(MON1)=3%
1	1.507	1.318	0.791
2	1.319	1.281	0.678
3	1.168	0.753	0.452
4	0.981	1.017	0.414
5	0.829	0.452	0.452
6	0.754	0.452	0.151
7	0.415	0.188	0.113
8	0.264	0.264	0.038
9	0.188	2.64	0.075
10	0.188	0.151	0.038

注:真空实验腔体为 Φ400 mm×300 mm。

2.4 阴极表面微观形态

用扫描电子显微镜观测复合试样的阴极闪络通道附近的表面形态,结果显示,在阴极附近表面出现许多微孔(见图 7),这些微孔可能就是气体解吸附或者表面材料气化的结果。大量气体分子为闪络的顺利发展提供了充分的条件,符合 SEEA 理论模型的解释。

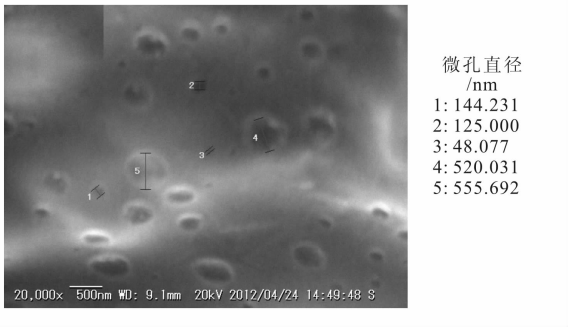


图 7 闪络通道阴极附近试样的表面形态

2.5 二次电子发射系数结果

二次电子发射系数 δ 是 SEEA 含有模型中的一个重要参数,图 8 是基体 PI 试样与无机改性剂质量分数为 3% 的复合材料二次电子发射系数对比图。图 8 表明,添加纳米填料的复合试样 δ 值比基体 PI

试样以及含有微米填料的复合试样 δ 值都要低,该实验结果与 Suharyanto 等人研究的结果相似^[13]。对应含有纳米改性剂的复合材料的沿面闪络电压则高于基体 PI 和含有微米改性剂的复合试样。

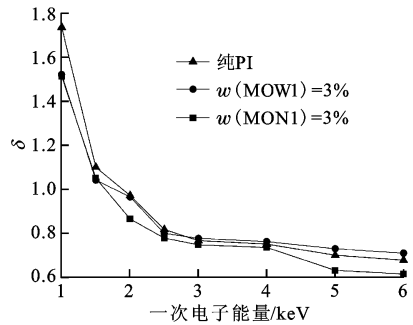


图 8 3 种试样的二次电子发射系数

3 分析讨论

3.1 气体解吸附影响分析

在高真空条件下,环境气体分子间的平均自由行程远大于极间距离。以背景环境真空度为 10⁻³ Pa 为例,根据麦克斯韦电子平均自由行程公式有

$$\bar{\lambda}_e = \frac{1}{2^{1/2} \pi D^2 n_0} \tag{1}$$

式中: D 为气体分子有效直径,通常取 10⁻¹⁰ m; n₀ 为分子数的密度。由式(1)可得,此时电子的平均自由行程的数量级约为 10² m 左右,远大于 1 mm 的电极间隙距离,此时一个电子在气隙中的电离次数为

$$Z = \alpha_e d = \frac{d}{\bar{\lambda}_e} \exp \left[- \frac{\Phi_i}{E \bar{\lambda}_e} \right] \tag{2}$$

式中: α_e 为气体中电子电离系数; d 为电极间隙距离; Φ_i 为气体分子电离电位,一般为十几伏左右^[14]。当外加电场强度取 E=10⁷ V/m 时,经计算可得出 Z 约为 10⁻⁵ 数量级。由此可以看出,背景环境气体分子间的碰撞电离导致的击穿可能性已经难以发生。此时,复合材料表面具有大量吸附气体分子存在,这些气体在强电场的激励下,会被激发或者电离,从而克服材料的束缚脱附到真空中(气体解吸附现象)^[15],这就是引发闪络的根本原因,图 4 和图 7 的实验结果以及表 1 给出的气压变化率也证实了这一点。

根据 Pillai^[16]等人的研究结果,可知绝缘体的表面闪络电压表达式为

$$V_b = E_{//} l = \left[\frac{MA_1 v_0 e l}{2 \epsilon_0 \gamma v_e \tan \theta} \right]^{1/2} \tag{3}$$

式中: M 为绝缘体表面单位面积脱附分子数; A_1 为电子碰撞绝缘体表面的平均动能; v_0 为电子由三结合点出射初速度; l 为绝缘体长度; γ 为绝缘体表面吸附气体的电子诱导解吸附系数; v_e 为电子碰撞绝缘体时的速度; θ 为合成场强与绝缘体表面的夹角。

固/气表面吸附产生的原因是:当气体分子碰撞固体表面时,由于固体表面的原子、分子处于力场不饱和状态,表面的自由能较大,而固体分子、原子又不易流动,不能通过表面收缩来降低表面自由能,只能通过固体表面对气体分子的吸附来降低表面张力,从而降低表面自由能^[17]。被固体表面吸附的气体分子都处于固体表面势垒中,在吸附与解吸附达到动态平衡后,被吸附的气体分子处于固体表面位场中的一个平衡位置上^[18]。

相对于基体 PI 材料,复合材料中的纳米微粒由于具有很大的比表面积和表面原子配位不足,与高分子聚合物相比具有更强烈的吸附性。因此,纳米微粒吸附的气体分子需要更高的能量才能被激励到不稳定的高能态,使被吸附气体分子在固体表面的平衡遭到破坏而发生气体分子碰撞解吸附现象。在同样能量的电子碰撞条件下,纳米复合材料中电子诱导解吸附更加不容易发生,这也使得纳米复合材料绝缘体表面吸附气体的脱附系数 γ 小于基体 PI 材料,表 1 中的结果证实了此论述。依据式(3)可知,沿面闪络电压 V_0 与脱附系数 γ 成反比,因此含有纳米填料的复合试样具有更高的闪络电压,这符合已得出的实验结果。

3.2 改性剂含量影响分析

图 6 显示在纳米改性剂质量分数达到 3% 附近时,真空下沿面闪络电压均值比基体 PI 树脂试样提高了 93% 左右,而在添加同样质量改性剂时,微米复合材料闪络电压均值仅为基体材料的 63% 左右,对此实验结果分析如下。

(1) 纳米改性剂含量适中时,其一,由于改性剂具有与基体 PI 不同的介电性能、微观结构和压敏电导特性,改性剂粒子均匀分布在基体材料 PI 中(如图 2 所示),并在外加电场下起到均衡电场的作用,从而减少了表面局部电场强度的畸变,使得复合材料表面电场分布更加均匀^[19]。同时,纳米改性剂微粒中的电子-空穴对可以在较低的电场下被激发出来,在两相界面形成空间电荷层,使得电子跃迁穿过薄层势垒的概率增加,电荷的均匀输运在一定程度上分散了基体树脂中较大绝缘缺陷中的放电能量^[20],因此提高了材料的沿面闪络强度。其二,纳

米微粒表面层附近的原子密度减小,表面台阶和粗糙度增加^[21](如图 2 所示),根据 Yamamoto 的研究结果^[22],增加表面粗糙度能阻止绝缘体表面充电。由于材料表面带正电荷,因此二次电子受到的垂直电场力会减弱,使得电子碰撞绝缘体表面的诱导脱附系数亦会减小,同时表面突起会阻挡二次电子的运动,相当于增加了试样表面的爬电距离,提高了闪络电压。其三,无机填料本身具有较小的出气率(由表 1 可得)与较低的二次电子发射系数(如图 8 所示),这同样是材料的沿面闪络电压得以提高的原因之一^[23]。

(2) 当改性剂含量过多的时候,一是由于改性剂粒子随着电场强度的增加而处于导通状态,此时处于改性剂粒子之间的 PI 介质薄层便会呈现局部高场强,迅速引起电子碰撞电离形成电子崩,最终导致表面闪络电压的降低;二是纳米填料过多时容易发生团聚现象,会在试样表面形成连续的分布形态,在外加电场强度超过改性剂的阈值电压时就会迅速放电引起贯穿性通道,导致表面闪络。

(3) 在添加微米改性剂时,一是微米颗粒体积较大使其与基体树脂结合不好而引入更多界面缺陷,再考虑到改性剂分散的不均匀性更容易导致颗粒附近电场强度产生畸变,从而导致材料放电,使得闪络电压降低;二是在高场强下,半导体微米颗粒处于导通状态,使得电压全部加在了聚合物介质薄层上,导致其闪络电压降低。

4 结 论

(1) 采用纳米改性后的 PI 试样沿面闪络电压显著高于基体材料,而微米改性后的 PI 试样的沿面闪络电压低于纯材料。

(2) 纳米改性剂由于具有大的比表面积,能较好地与基体树脂结合使其表面形态更好,均衡电场性能得以提高。另外,纳米改性剂具有较小的电子诱导脱附系数以及较低的二次电子发射系数都是试样沿面闪络电压得以提高的因素。微米改性剂由于粒径较大,与基体树脂结合时会引入更多界面缺陷,致使无机填料附近电场强度发生畸变,高场强下半导电颗粒导通使得电压全部加在聚合物介质薄层上,这是导致其闪络电压降低的主要因素。

(3) 由电子诱导脱附所致的气体解吸附是影响固体介质真空直流电压下沿面闪络的关键因素,固体介质的表面形态与二次电子发射系数也是影响沿面闪络的重要因素。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] OKUMURA T, NITTA K, TAKAHASHI M. Flashover plasma characteristics on 5 m² solar array panels in a simulated plasma environment of geostationary orbit and low earth orbit [C]// 48th AIAA Aerospace Sciences Meeting. Orlando, USA: AIAA, 2010: AIAA 2010-1602.
- [4] ANDERSON R A, BRAINARD J P. Mechanism of pulsed surface flashover involving electron-stimulated desorption [J]. J Appl Phys, 1980, 51(3): 1414-1421.
- [5] PANITZ J A. Preflashover phenomena and electron-stimulated desorption in high electric fields [J]. J Appl Phys, 1974, 45(3): 1112-1114.
- [6] GRAY E W. Vacuum surface flashover: a high-pressure phenomenon [J]. J Appl Phys, 1985, 58(1): 132-141.
- [7] NEUBER A A, BUTCHER M, KROMPHOLZ H, et al. The role of outgassing in surface flashover under vacuum [J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2000, 28(5): 1593-1598.
- [8] BLAISE G, LEGRESSUS C. Charging and flashover induced by surface polarization relaxation process [J]. J Appl Phys, 1991, 69(9): 6334-6339.
- [9] BLAISE G. New approach to flashover in dielectrics based on a polarization energy relaxation mechanism [J]. IEEE Transactions on Electrical Insulation, 1993, 28(4): 437-443.
- [10] REN Chengyan, YUAN Weiqun, ZHANG Dongdong, et al. New development of microstack insulator technology [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2011, 18(4): 1017-1021.
- [11] CHEN Yu, CHENG Yonghong, ZHOU Jiabin, et al. Surface charging and flashover of solid cross linked polystyrene excited by nanosecond pulse in vacuum [C]// International Symposium on Electrical Insulating Materials. Piscataway, NJ, USA: IEEE, 2008: 420-423.
- [12] 严璋, 朱德恒. 高电压绝缘技术 [M]. 北京: 中国电力出版社, 2007: 48-62.
- [13] SUHARYANTO, MICHIZONO S, YAMANO Y, et al. Secondary electron emission of dielectric materials under high temperature condition [C]// International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum. Piscataway, NJ, USA: IEEE, 2004: 21-24.
- [14] 金维芳. 电介质物理学 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2006: 126-140.
- [15] MILLER H C, NEY R J. Gases released by surface flashover of insulators [J]. J Appl Phys, 1988, 63(3): 668-673.
- [16] PILLAI A S, HACKAM R. Surface flashover of solid dielectric in vacuum [J]. J Appl Phys, 1982, 53(4): 2983-2987.
- [17] 张小平. 胶体界面与吸附教程 [M]. 广州: 华南理工大学出版社, 2008: 114-125.
- [18] 张彤, 毛福明. 低能电子诱导脱附的理论研究 [J]. 电子器件, 2000, 23(1): 60-66.
ZHANG Tong, MAO Fuming. Theoretical study of low energy electrons induced desorption [J]. Journal of Electron Devices, 2000, 23(1): 60-66.
- [19] KIM E K, KIM J H, NOH H K, et al. Electrical properties of ZnO nano-particles embedded in polyimide [J]. Journal of Electronic Materials, 2006, 35(4): 512-515.
- [20] 郑晓泉, 李盛涛, 乌江, 等. 航天器用聚合物介质抗内带电改性技术 [J]. 宇航材料工艺, 2009(5): 44-47.
ZHENG Xiaoquan, LI Shengtao, WU Jiang, et al. Modification technology on anti-deep-change of polymer dielectric for spacecraft [J]. Aerospace Materials & Technology, 2009(5): 44-47.
- [21] 林志东. 纳米材料基础与应用 [M]. 北京: 北京大学出版社, 2010: 17-47.
- [22] 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.
- [23] 陈玉, 成永红, 王增斌, 等. 微纳米无机氧化物环氧复合涂层的快脉冲真空闪络特性 [J]. 自然科学进展, 2008, 18(8): 956-959.

(编辑 杜秀杰)