

DOI: 10.13957/j.cnki.txb.2019.06.013

三维结构钛酸钡陶瓷-树脂材料制备与介电性能研究

张 登¹, 杨 松¹, 徐 云¹, 李 想², 王希林², 贾志东², 周和平²

(1. 广东电网有限责任公司东莞供电局, 广东 东莞 523000; 2. 清华大学 深圳国际研究生院, 广东 深圳 518055)

摘 要: 介电常数是影响绝缘材料电气性能的主要电气参量。环氧材料的介电常数通常在 3-4 之间, 提高其介电常数的方法主要是掺杂高介电常数的无机填料。三维结构无机填料的掺杂研究还较少, 这种掺杂方式可以构造高介电骨架结构, 从而更好地调节绝缘材料介电常数。以纳米钛酸钡粉体和纳米木质纤维素为原料, 通过球磨、冷冻干燥、高温烧结等系列工艺制备出具有三维结构的钛酸钡陶瓷, 并将其掺杂于环氧树脂中测试复合材料的介电性能。在 30wt.% 的掺杂条件下提高环氧材料的介电常数至 10.1, 介电损耗维持在 0.02 的较低水平。将该材料应用于盆式绝缘子模型能使高压电极端的局部高电场降低超过 30%。研究为纳米粉体复合材料制备提供了可供借鉴的思路, 也为绝缘子电场优化提供了解决方案。

关键词: 纳米复合材料; 三维结构; 介电性能; 电场优化

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2019)06-0782-06

Fabrication and Dielectrical Performance of 3D-structured BaTiO₃-Epoxy Resin Composites

ZHANG Deng¹, YANG Song¹, XU Yun¹, LI Xiang², WANG Xilin², JIA Zhidong², ZHOU Heping²

(1. Dongguan Power Supply Bureau of Guangdong Power Grid Corporation, Dongguan 523000, Guangdong, China;

2. Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, Guangdong, China)

Abstract: Permittivity is one main factor that determines dielectric performance of insulative materials. The permittivity of epoxy resin usually ranges from 3 to 4. Mixing epoxy matrices with high-permittivity inorganic fillers is a common way to improve it. Yet there are few researches on constructing 3D structure with fillers before mixing. Achieved high-permittivity skeletons can better optimize the permittivity of insulative materials. 3D-structured BaTiO₃ ceramics were fabricated via ball-milling, freeze-drying, sintering procedures and examined via X-ray, SEM methods. The dielectric performance of ceramics/epoxy resin composites was tested via wideband dielectric spectrometer. With 30wt.% of the ceramics, the permittivity of composites reached 10.1 along with low loss tangent of 0.02. Applying the materials to a 2-layer insulator model led to an over 30% drop in local electric field near high-voltage electrode. The study provided a practical way of fabricating composites filled with nano-particles and also a solution to electric field relaxation around insulators.

Key words: nano-composites; 3D structure; dielectric performance; electric field optimization

0 引 言

气体绝缘金属封闭开关设备(GIS)是电力系统中广泛应用的支撑绝缘器件^[1,2]。在输电高压化、设备小型化的趋势下, 电力绝缘面临平均场强上升和场强分布均匀程度下降的双重挑战, 由于电场分布不均匀, 尤其是高压电极附近局部高

场强导致的 GIS 绝缘子闪络和击穿事故频发, 严重威胁电力系统的安全^[3]。一种解决思路是从绝缘子的形状、结构入手, 如增大电极曲率半径、加装内外屏蔽电极、改变绝缘子形状等, 这些方法增加了器件制造和维护的难度且带来的优化效果有限^[4,5]; 另一种思路从绝缘子的材料性能入手, 如使用非线性均压材料、介电功能梯度

收稿日期: 2019-05-16。

修订日期: 2019-07-23。

基金项目: 广东电网有限责任公司科技项目(031900KK52180101); 广州市科学技术项目(201707020044)。

通信联系人: 王希林(1983-), 男, 博士, 讲师。

Received date: 2019-05-16.

Revised date: 2019-07-23.

Correspondent author: WANG Xilin(1983-), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: wang.xilin@sz.tsinghua.edu.cn

材料以改变绝缘子周围的电场分布^[6-8]，性能控制较形状控制更加灵活，优化效果也有所保障^[9]。本研究依据调控介电常数分布以优化电场的思路，提出提高盆式绝缘子高压电极附近材料的介电常数来降低局部高场强，提高整体绝缘强度的方案，并基于 COMSOL 平台建立数值仿真模型。

环氧材料是 GIS 盆式绝缘子中常用的绝缘材料，具有粘结强度高，耐热、耐腐蚀性强，介电性能优异等特点^[10]。上述设计思路需要进一步提高其介电常数，在材料中掺杂高介电常数无机粉体是一种常用方式，且粉体尽可能均匀地布满基体，得到的改性效果较为理想^[11,12]。然而当粉体粒径小至纳米级时，颗粒的比表面积大大提高，表面能增强，呈现出特殊的纳米效应，若未经处理直接投入复合体系中，很容易出现高能颗粒互相吸附而团聚的现象，导致材料的力学、电气性能下降剧烈。一种解决方案是用分散剂对粉体进行预处理，使之能与基体更好地结合，改善界面相容情况^[13]；另一种方法是将高活性的纳米粒子包裹于一层相对更加稳定的物质中，形成纳米核壳结构，从而避免高能粒子互相吸附团聚^[14]。本研究采用相反的思路，对粉体进行预处理时加入可供粉体吸附的骨架，骨架间相互连接形成三维网络。研究以纳米钛酸钡(BaTiO₃，简称 BT)粉体和纳米木质纤维素为原料，通过球磨、冷冻干燥、高温烧结等系列工艺制备出具有三维结构的钛酸钡陶瓷，将该三维结构陶瓷掺杂入环氧材料并热固化，得到了具备内部三维结构陶瓷分布的环氧树脂材料。

1 实 验

1.1 材料

实验中所用到的材料信息见表 1。

1.2 实验流程

实验流程如下：首先将 50 g 钛酸钡通过球磨机(型号 XQM-2,长沙天创)以 200 r/min、每 10 min 换向一次的模式球磨 24 h，使得 BT 颗粒粘附于 3wt.%纳米木质纤维素上；接着将粘附有 BT 粉体的纤维素分散于 50 g 去离子水中，可获得中空的三维网络悬浊液；然后再将悬浊液短暂静置后滤去上层水分，密封后放入-15 °C环境中预冻 12 h，冻结的样品放入冷阱温度为-80 °C的冻干设备冻干 48 h，确保冷冻干燥使水分直接以升华的方式

离开体系而不破坏既有的三维框架结构；再通过高温处理将冻干后的凝胶在 1100 °C下烧结 15 h 使纤维素以二氧化碳的形式挥发，依附于纤维素上的钛酸钡粉体生长、互相挤压粘结可获得预处理后的 BT 陶瓷；最后，将烧结得到的钛酸钡陶瓷置于模具中，浇注环氧树脂并在 180 °C下真空加热固化 3 h 后脱模，以获得具备内部三维结构陶瓷分布的环氧树脂材料。

表 1 实验材料信息
Tab.1 Information on experiment materials

Material	Manufacturer
Epoxy Resin 1420	Xurisheng, Boluo
BaTiO ₃ (d<300 nm)	Shuitian, Shanghai
Nano-cellulose	Shuitian, Shanghai

1.3 材料表征

实验使用德国 Bruker 公司生产的 D8 Advance 原位 X 射线粉末衍射仪对样品进行了物相分析，扫描范围为 10-90 °，同时，运用日本 HITACHI 公司生产的 SU8010 冷场发射扫描电子显微镜，分别在 5 k 倍、10 k 倍、20 k 倍的分辨率下观察样品的微观形貌。另外，实验中使用德国 Novocontrol 生产的宽频介电谱仪对纯环氧、掺杂 10wt.%未经处理的纳米钛酸钡粉体、掺杂 10wt.%、20wt.%、30wt.%的三维钛酸钡陶瓷的 5 个树脂样品进行了介电常数和介电损耗的频谱测试(20 °C)和 50 Hz 下的温谱测试。由于本论文使用的环氧树脂软化点在 90 °C左右，因此介温谱测试范围是-40 -80 °C。

1.4 仿真模型

实际工程中使用的盆式绝缘子无统一的构型和尺寸，通过 COMSOL 平台建立了如图 1 所示的简化双层盆式绝缘子模型，其中绝缘子内外径分别为 0.09 m 和 0.25 m。

2 结果及讨论

2.1 钛酸钡烧结后的 XRD 分析与形貌

钛酸钡陶瓷的 X 射线衍射谱图如图 2 所示。对钛酸钡而言，其六方相晶粒在高温烧结过程中会生长，伴随 c 轴伸长，转变为四方相结构。四方相结构的钛酸钡晶粒在 45 °附近有两个几乎重叠的反射峰(002)和(200)峰，而六方相钙钛矿结构在此处只有(200)这一单独的面反射峰。通过与标准

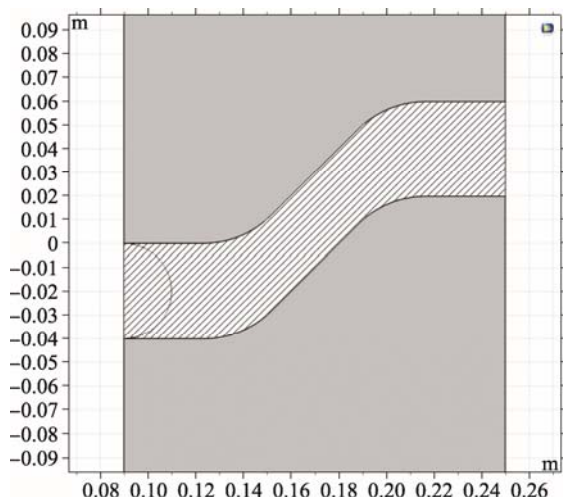


图 1 简化双层盆式绝缘子模型二维轴对称截面图
Fig.1 2D-axisymmetric section of a simplified 2-layer basin-type insulator model

衍射图谱卡片比对, 样品主体为四方相结构。该结果表明钛酸钡粉体在烧结过程中晶粒生长, 符合理论构想的要求。

烧结后的钛酸钡陶瓷样品 SEM 图片如图 3。从图 3(a)可以观察到钛酸钡粒子的团聚, 说明

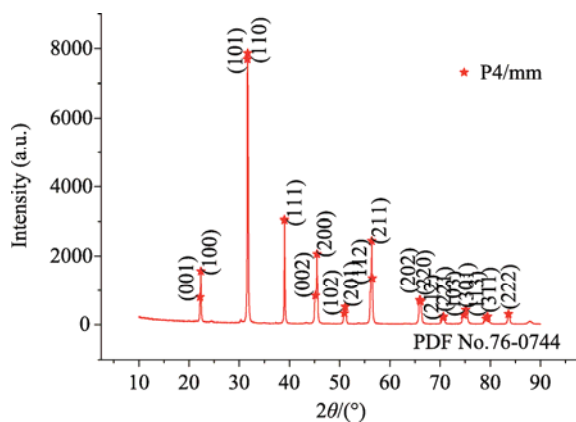


图 2 钛酸钡陶瓷 XRD 图谱
Fig.2 XRD pattern of BaTiO₃ ceramics

纳米木质纤维素成功起到提供粘附骨架的作用, 团聚体的平均等效直径在 2 μm 左右; 如图 3(b)中红色线条所示, 可以看出存在多个柱状结构相互联结的现象, 说明在球磨混合原料的过程中, 不仅是钛酸钡微粒会附着于纤维素上, 纤维素之间也存在相互搭连的情况; 图 3(c)展现了陶瓷骨架间存在的众多孔隙, 其成因是纤维素虽直径仅为十/百 nm 量级, 但长度可达百 μm 量级, 加之添加比例少(3wt.%), 故纤维素间平均距离可达 μm 量级。另外, 为了避免球磨后粉体和纤维素的附着结构被破坏, 制备流程中采用了冷冻干燥工艺, 悬浊液中的水分直接从固态升华至气态离开体系, 该过程也会留下许多孔洞。这些孔隙在后续的真空加热固化环节由环氧树脂填上。

2.2 介电性能

由图 4 可以看到, 掺杂三维结构陶瓷的复合材料介电常数高于掺杂等质量比未处理纳米粉体的复合材料, 且随掺杂质量比的增大而增加。50 Hz 工频 20 °C 时, 30% 掺杂量的环氧树脂介电常数已经远高于未掺杂的环氧材料。当频率高于工频时, 该复合材料的介电常数随频率增加变化较小, 但介电损耗变化较大, 在高频区会出现介电损耗上升, 介电损耗在 4×10^4 Hz 和 3×10^6 Hz 附近分别出现最小值与较高峰值; 材料的介电损耗随掺杂质量比的增加而增加, 介电损耗随温度的升高而增大。

需要特别指出低频($f < 1$ Hz)时掺杂 10wt.% 未经处理粉体的复合材料的介电常数和介电损耗急剧上升; 温度高于 60 °C 时, 掺杂 30wt.% 三维钛酸钡陶瓷复合材料的介电常数与介电损耗急剧上升。

根据有效介质理论复合材料的等效介电常数和介电损耗随掺杂比例的增加而增加, 国内外研究者们基于不同假设提出了许多复合材料的有效

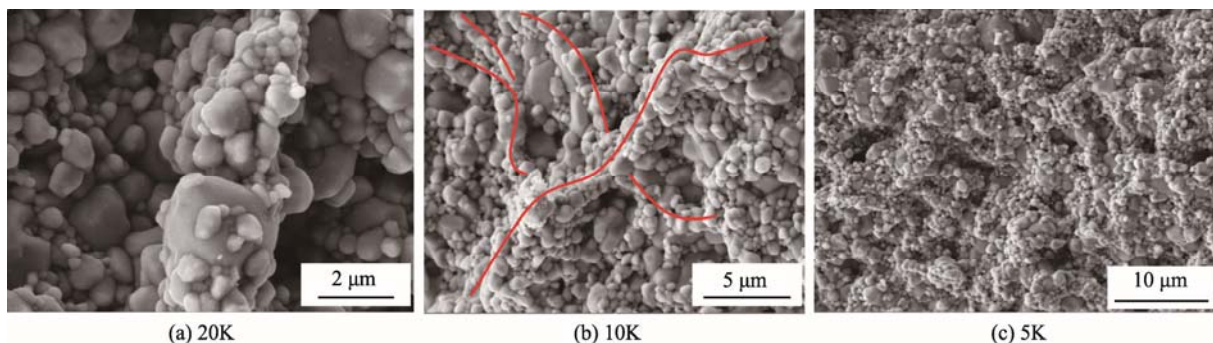


图 3 钛酸钡陶瓷的 SEM 图像
Fig.3 SEM images of BaTiO₃ ceramics

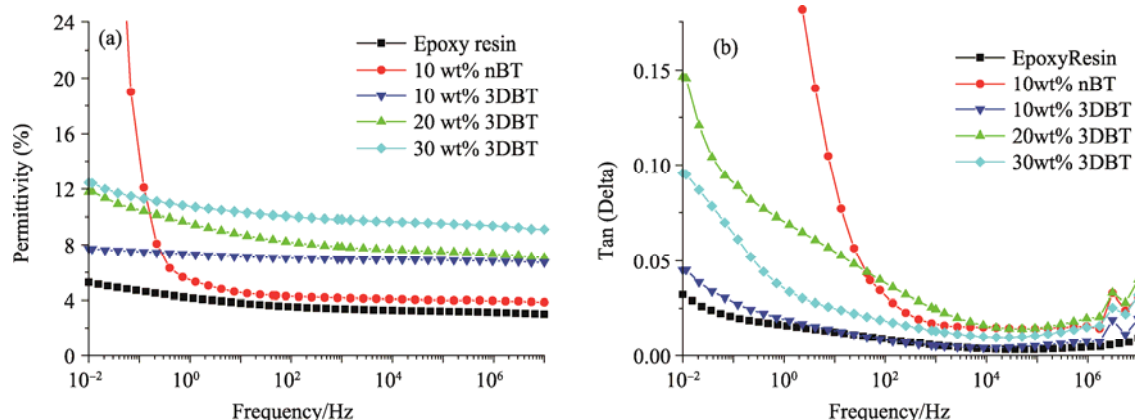


图 4 20 °C 温度下材料的介电频谱

Fig.4 Permittivity and loss tangent of composites at temperature 20 °C with different frequency

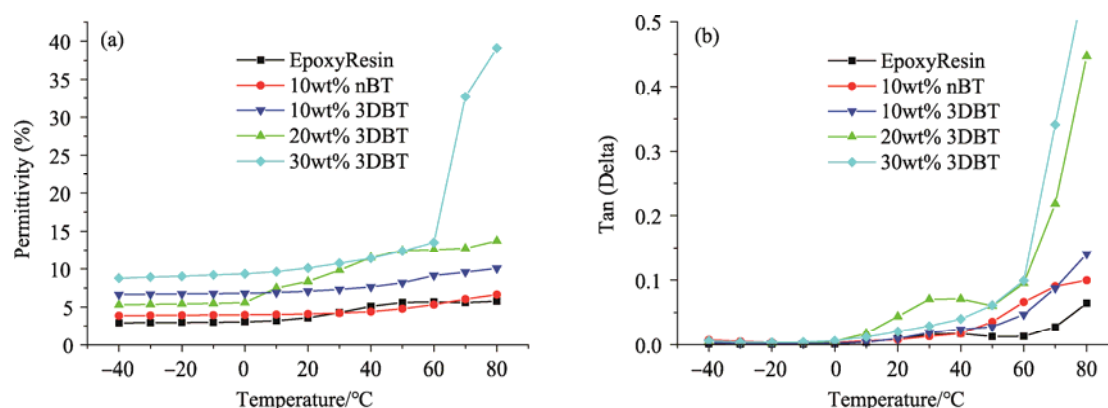


图 5 50 Hz 频率下材料的介电温度谱

Fig.5 Permittivity and loss tangent of composites at frequency 50 Hz with different temperature

介电常数理论计算模型, 其中并联模型计算得到的有效介电常数最大^[15]。三维结构的填料在局部甚至两电极之间与基体呈并联关系, 相较于常规分散式排布而言, 对复合材料有效介电常数的贡献更大。随着频率的升高, 转向极化与空间电荷极化逐渐跟不上交变电压, 极化程度减小; 随着温度上升, 粒子热运动变得活跃, 易于转向极化的发生。

未经处理的纳米粉体相较于已经煅烧联结的三维陶瓷, 转向极化和空间电荷极化都更加灵活, 特别是空间电荷极化在低频时才能体现, 大大提高了前者的介电常数与介电损耗。温度升高到 60 °C 以上已经接近钛酸钡的居里温度(80 °C 左右), 钛酸钡有从铁电相向顺电相转变的趋势, 体现在介电常数的陡然升高。

2.3 数值仿真

将上述介电性能的测试结果代入盆式绝缘子模型, 在高压电极处赋予 10 kV 的电压, 盆式绝缘子使用不掺杂环氧材料时的电场分布如图 6(a) 所示, 盆式绝缘子内层和外层材料分别使用

30wt.% 3D 陶瓷掺杂环氧和未掺杂环氧材料时电场分布如图 6(b)所示, 沿绝缘子上/下表面的径向电场分布曲线如图 7。

从仿真结果来看, 采用双层结构的盆式绝缘子高压电极表面及三结合处的局部高场强得到有效缓解, 降幅超过 30%, 但绝缘压力转移到了双层电介质交界面, 若界面存在诸如气隙等缺陷, 便存在局部放电的隐患。另外, 下电极在 $r=0.155$ m 附近曲率半径减小而导致局部电场较高, 仅次于高压电极附近, 该双层绝缘方案不能改善该处的局部高场强。

3 结 论

(1) 本研究利用球磨、冷冻干燥、高温烧结等系列工艺方法制备了具有三维骨架结构的钛酸钡陶瓷, 并通过微区结构分析验证三维骨架结构。

(2) 在室温工频条件下, 掺杂 30wt.% 三维钛酸钡陶瓷的复合材料介电常数为 10.1, 介电损耗维持在 0.02 的较低水平。

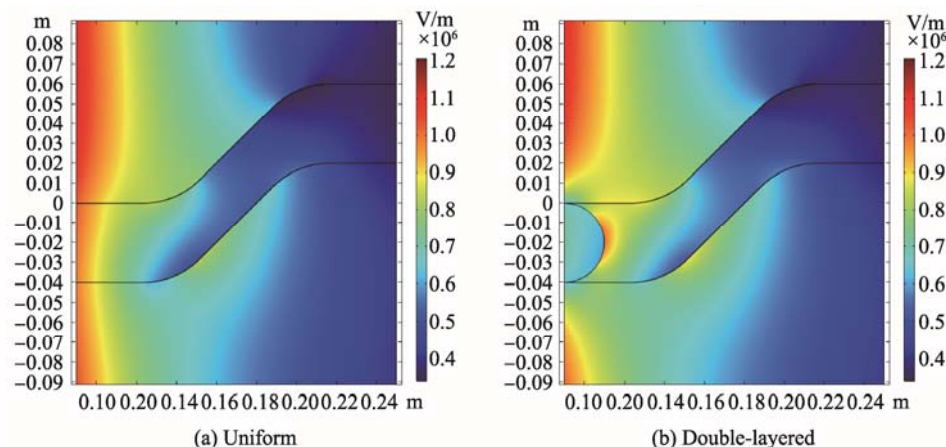


图 6 二维轴对称截面电场分布优化对比图

Fig.6 Electric field distribution on 2D-axisymmetric section

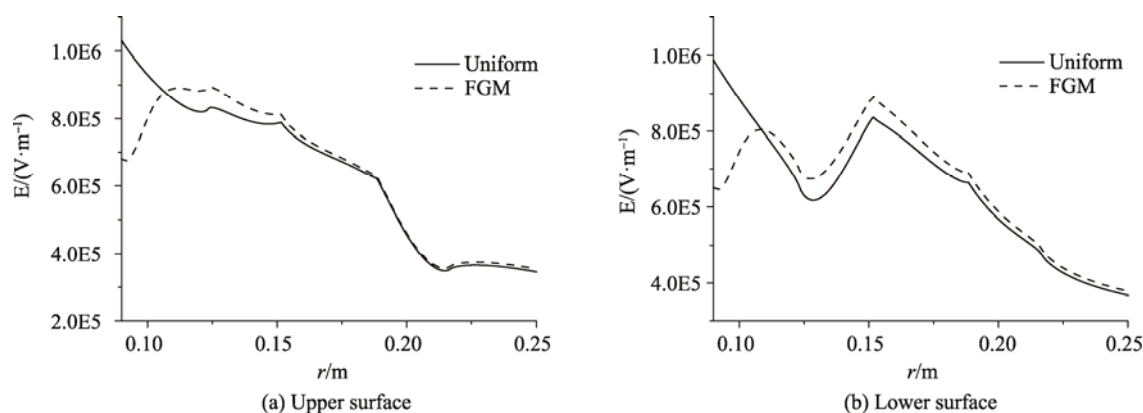


图 7 绝缘子上/下表面电场分布优化对比图

Fig.7 Electric field distribution along upper/lower surface before/after optimization

(3) 将测试结果代入结构简单的双层盆式绝缘子模型,较好地降低了高压电极附近及三结合处的局部高场强,降幅超过 30%。

参考文献:

- [1] DIESSNER A, LUXA G, NEYER W. Electrical aging tests on epoxy insulators in GIS [J]. IEEE Transactions on Electrical Insulation, 1989, 24: 277-283.
- [2] 徐建源, 汪枫, 林莘, 等. 盆式绝缘子内导体及绝缘子表面形状对电场的影响[J]. 沈阳工业大学学报, 1999, 21(5): 405-408.
XU J Y, WANG F, LIN X, et al. Journal of Shenyang University of Technology, 1999, 21(5): 405-408.
- [3] OKABE S, UETA G, NOJIMA K. Resistance characteristics and electrification characteristics of GIS epoxy insulators under DC voltage [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2014, 21(3): 1260-1267.
- [4] KURIMOTO M, KATO K, ADACHI H, et al. Fabrication and experimental verification of permittivity graded solid spacer for GIS [C]. Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, IEEE, 2002: 789-792.
- [5] ISHIGURO J, KURIMOTO M, KOJIMA H, et al. Electric field control in coaxial disk-type solid insulator by functionally graded materials (FGM) [C]. 2014 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), IEEE, 2014: 663-666.
- [6] CHRISTEN T, DONZEL L, GREUTER F. Nonlinear resistive electric field grading part 1: Theory and simulation [J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2010, 26(6): 47-59.
- [7] DONZEL L, GREUTER F, CHRISTEN T. Nonlinear resistive electric field grading Part 2: Materials and applications. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2011, 27(2): 18-29.
- [8] 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.
- [9] KATO K, KURIMOTO M, SHUMIYA H, et al. Application of functionally graded material for solid insulator in gaseous insulation system [J]. IEEE

- Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2006, 13: 362-372.
- [10] OKABE S, UETA G, NOJIMA K. Insulation characteristics of GIS epoxy insulators with non-uniform surface resistance under DC voltage [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. 2015, 22(1): 516-525.
- [11] LIU Z, LI W D, WANG Y B, et al. Topology optimization and 3D-printing fabrication feasibility of high voltage FGM insulator [C]. 2016 IEEE International Conference on High Voltage Engineering and Application (ICHVE), IEEE, 2016: 1-4.
- [12] DU B, WANG Z, LI J, 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.
- [13] 王歆, 夏亚飞, 刘继红, 等. 钛酸钡-环氧树脂复合材料的制备与介电性研究. 中国陶瓷, 2014, 50(3): 20-23. WANG X, XIA Y F, LIU J H, et al. China Ceramics, 2014, 50(3): 20-23.
- [14] 王婧, 薛忠民, 李刚, 等. 不同纳米核壳粒子增韧环氧树脂体系的性能及机理研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2018, (7): 5-11. WANG J, XUE Z M, LI G, et al. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2018, (7): 5-11.
- [15] LUO S, SHEN Y, YU S, et al. Construction of a 3D-BaTiO₃ network leading to significantly enhanced dielectric permittivity and energy storage density of polymer composites [J]. Energy & Environmental Science. 2017, 10: 137-144.