

第4章 电介质的老化

4.1 老化及其类型

4.1.1 概述

1. 电介质的老化

电介质的老化是指绝缘材料在储存或使用过程中在热、电、机械力、光、氧、潮气、化学药品、高能辐射以及微生物等因素长时间作用下，其性能发生不可逆变化的现象，例如液体电介质发生混浊、变化，高分子电介质发生变色、粉化、起泡、发粘、变形、开裂等。材料在使用中所能维持基本功能的时间称为材料的寿命。在各种因素的作用下，材料能长时间耐受老化因子作用的能力称为材料的耐久性。

经常遇到的还有一个术语“劣化”。劣化是指材料在加工、储存和使用过程中，在热、电、光、氧等因素作用下，性能发生可逆或不可逆降低的现象。在这些因素作用下，材料性能不下降的特性称为材料的稳定性。

电气设备用的各种材料中，有机电介质对老化因子最敏感，其老化特性往往决定了电气设备的可靠性。因此，本章主要阐明有机电介质老化的机理。

2. 老化检测和绝缘诊断

有机电介质的老化与电气设备的绝缘故障有密切关系，要提高电运行可靠性，彻底排除绝缘故障，就必须进行绝缘诊断。所谓“诊”，即察看绝缘的“病情”，要采用各种研究分析手段来检测材料老化中的性能变化和老化产物，所谓“断”，即根据“诊”的结果判断绝缘的故障机理和故障模式，确定材料老化的原因，以便有针对性地采取有效的防老化措施。这里先介绍老化检测方法，以后各节将通过对比和实例说明如何进行判断，以及说明添加防老化剂和采取适当的防老化措施的原理。

气相色谱和高压液相色谱等各种色谱分析法、红外与紫外各种波谱分析法及各种热分析法、各种显微分析和介电谱或 TSC 法等，都是研究老化的有力武器（特别是红外、热分析法应用最多），这些方法在相关书籍中都能容易地找到，在此不做介绍。除此以外，还有质谱分析法和电子自旋共振分析法，这里仅作简单介绍。

(1) 质谱分析法 有机电介质老化时通常会产生各种低分子产物，确定这些产物的类型和本质，就能确定老化反应过程。质谱分析法程序大致如下：使待分析物质在高真空中受热汽化；再用电子轰击法（能量 8~100eV）使待分析物质分子电离，形成分子离子（正离子）；然后，离子在质谱仪静电场中被加速并进入质量分析器的圆弧状磁场中，使离子运动轨迹偏转，由于荷质比（ m/e ）小的离子偏转大，而荷质比大的偏转小，因此可分离大小不同的离子，从收集器不同位置上获得的不同的相对丰度可确定其离子种类和相对强度，构成质谱图，从该图即可推断待分析物质的分子式和结构。现在已有许多化合物的标准质谱图可供分析查考。近代分析中，把质谱与色谱联合使用，待分析物质先经过色谱分离后立即进入质谱仪，使分析更加快速、准确。

(2) 电子顺磁共振分析 有机电介质老化中，多数先产生游离基，再引发一系列老化反应。因此从捕捉到的游离基信号及其数量，可了解老化进展的程度。

凡游离基都有不成对电子，该电子绕核运转和自转时有一定的磁矩，该磁矩在外磁场中因相互作用将引起磁能级分裂，吸收适当的光子能量后，该磁矩便能跃迁，并产生共振吸收，从吸收谱峰及共振强度即可确定游离基的存在及其数量。

电子顺磁共振的原理与核磁共振类似，但核磁共振是指核中质子的磁矩，而不是电子顺磁共振中的电子磁矩，电子磁矩约为核质子磁矩的 1000 倍，因此共振吸收的频率范围不同。核磁共振的范围是 0.1~100MHz，而电子顺磁共振的范围高达 $(1\sim 8) \times 10^4$ MHz。

老化中产生的游离基是化学活性很强的物质，寿命短，分析时难度较大。

4.1.2 老化的类型

通常按老化机理和老化因子的不同，有机电介质的老化大致分成以下几种类型：

(1) 热老化 因热长期作用所引起的老化，是最基本的老化形式。凡在真空、氟化硫、氮气或氢气中工作的电工设备，且绝缘有相当厚度的场合，热老化很可能是主要的老化形式。

(2) 热氧化老化 是热和空气中氧联合长期作用所引起的一种老化形式。由于应用中的绝缘材料大部分都和空气接触（空气中氧对老化机理有很大影响），因此热氧化老化是有机绝缘材料老化的最主要的形式。

热老化和热氧化老化都和老化因子“热”有关，在习惯上又都称为热老化。

(3) 光老化或光氧化老化 如果绝缘材料在户外环境中使用，则材料在光和氧的长期作用下发生光氧化老化。这是户外绝缘材料老化的一种主要形式。例如户外安装的橡皮电线、塑料电线、户外电抗器的外层绝缘材料、有机合成绝缘子等都可能出现这种老化形式。

(4) 臭氧老化 空气中有臭氧，特别是在污秽大气中，若绝缘材料中部分结构成份对臭氧特别敏感，则臭氧老化成为其主要老化形式。

(5) 化学老化 材料在水、溶剂、酸、碱等化学物质的长期作用下引起老化，例如水解、环境应力开裂等。当然，臭氧老化也可以归入化学老化，但因臭氧的化学反应能力比较强，而且臭氧老化具有相当大的普遍性，因此自成系统。

(6) 生物老化 电工产品（电机、电线电缆等）中的绝缘材料常被某些微生物所损坏，微生物在湿热环境中繁殖使材料分解。

(7) 疲劳 材料在外加机械力反复作用下逐渐破坏。引起疲劳的根源是应力作用下引起的机械降解。电工产品中的绝缘在许多场合下所承受的交变应力是相当大的（例如大型发电机中的线圈绝缘），应予以足够重视。

(8) 高能辐射老化 高能辐射包括X射线、 γ 射线、 α 和 β 粒子流、宇宙射线等，其能量达到 $10^2\sim 10^8\text{eV}$ 。原子能电站、航天飞行器等存在高能辐射老化问题。

(9) 电老化 是绝缘材料所独具的老化形式。它是高电压或高电场强度长期作用所引起的老化。在电老化中又有电晕放电、电弧放电、火花放电、电树枝化、电化学树枝化、电化学腐蚀等因素引起的不同电老化形式。

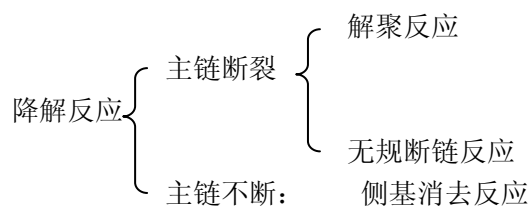
4.2 热老化及试验

热老化是材料在热等因素作用下，材料发生失重、相对分子质量降低、熔化、结晶度与交联度变化等过程从而使性能下降的现象。通常所讲的热老化实际上包括：热老化、热氧化老化、热脆化和氧化脆化等。

4.2.1 热老化机理

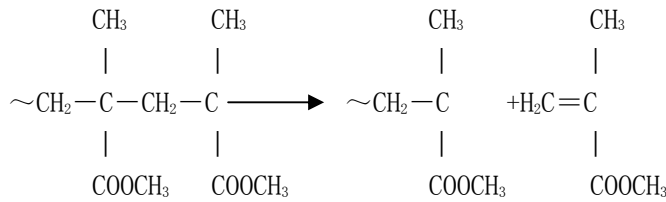
1. 热作用下的降解

在单一老化因子热的作用下，高分子材料主要发生热降解反应。按主链是否断裂可分为三种形式：



(1) 解聚反应 解聚反应的特点是挥发快，而剩余聚合物的相对分子质量下降慢。解

聚反应始于双键链端或分子中其它薄弱点，反应中逐个脱下有反应活性的链节并形成单体，同时在脱下的部位出现新的活性中心即游离基。例如聚甲基丙烯酸甲酯的解聚：



最容易解聚的聚合物是聚甲醛、聚- α -甲基苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯。从分子结构上看，游离基旁有体积较大的原子或基团，由于形成立体化学障碍，能阻止游离基向其它分子或分子中其它部位转移，因此比较容易解聚。

(2) 无规断链反应 即主链中均匀分布的弱键随机断裂。无规断链反应的特点是挥发少而聚合度下降极快，如图 4-1 所示。许多杂链聚合物热老化时都出现无规断链反应，例如，聚酰胺断链：

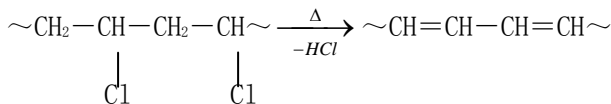


聚酯断链：



聚乙烯在较低温度下也能发生无规断链反应，其弱键是支化点、羰基、过氧化基团及不饱和基团。断链后产生的游离基再引起一系列反应。

(3) 侧基消去反应 例如聚氯乙烯脱氯化氢反应：



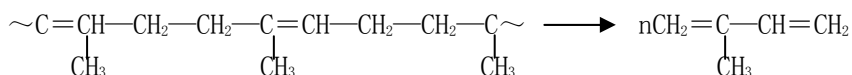
这种反应的特点是挥发快而聚合度不下降，属于这一类的还有聚乙酸乙烯酯、聚偏二氯乙烯等。

热老化过程中产生的游离基也会引发高分子链的关联作用。

2. 化学结构对热老化的影响

(1) 化学键 在化学键中，特别要注意以下几种键：

a. 烯丙基结构中的双键对 α 位碳原子碳碳键的影响：有一个双键时，碳碳键能从正常的 340kJ/mol 降到 250kJ/mol；有两个双键时进一步降到 159kJ/mol。因此碳碳键在热老化时最容易断裂。例如，天然橡胶热老化时生成大量的异戊二烯



再如聚苯乙烯，也接近烯丙基结构，苯基旁 α 碳原子上的碳碳键容易断裂。类似的还有聚碳酸酯。

b. 叔碳原子旁的碳碳键或碳氢键，离解能都偏低。支化点的碳原子常常是叔碳原子，因此是弱点。

c. 碳杂键（酯键、醚键、碳氮键、酰胺键等）的离解能通常稍低于碳碳键，容易先断裂。

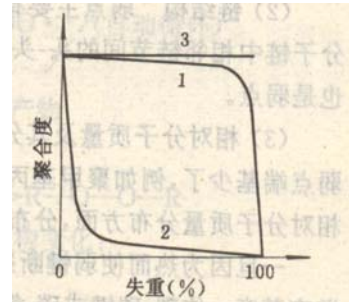


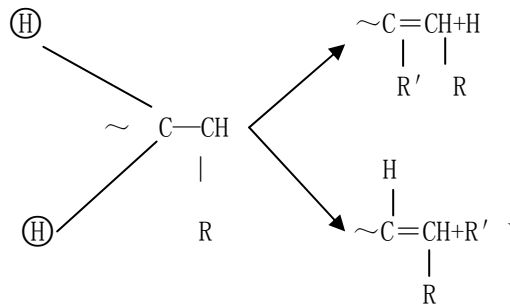
图 4-1 热降解中的聚合度与失重关系示意图
1—解聚；2—无规断链；
3—侧基消去反应

引入氟、苯环等往往有利于提高热分解稳定性。

(2) 链结构 弱点主要有：①链端基，因端基常常含双键或活性基团，容易热分解；②线性分子链中相邻链节间的头-头结构或尾-尾结构，稳定性比头-尾结果差；③支化点有叔碳原子，也是弱点。

(3) 相对分子质量及其分布 有的聚合物的热稳定性随相对分子质量增加而增大，因为弱点端基少了，例如聚甲基丙烯酸甲酯；也有相反的情况，即相对分子质量增大，稳定性下降。相对分子质量分布方面，分布宽时热稳定性往往下降，估计也和端基有关。

一旦因为热而使弱键断裂，便产生游离基。游离基旁各种化学键的离解能立即发生变化，游离基旁 α 位碳-碳键或碳-氢键的离解能只有正常值的1/2到1/3，甚至还要低。同时，还要注意游离基与邻近化学键作用时，使该键断裂所需的能量可通过形成新的键(单键或双键)而得到补偿，例如：



4.2.2 热老化试验

热老化是以热为主要老化因子而使绝缘材料或绝缘结构的性能发生不可逆变化。热老化试验用来研究、比较和确定绝缘材料或绝缘结构的工作温度或在一定工作温度下的寿命。

1. 绝缘的耐热分级

在电工技术中，常把机电电器的绝缘结构或绝缘系统以及绝缘材料按耐热等级分类。耐热等级由绝缘包括绝缘材料与绝缘结构在机电电器运行中允许的最高长期工作温度决定。属于某一耐热等级的机电电器，不仅在该等级的温度下短时间内不会有显著的性能改变(如不变软、不着燃、绝缘性能没有明显降低等)，而且在该温度下长期运行时绝缘也不发生不该有的性能变化，并能承受正常运行时的温度变化。

表 4-1 绝缘的耐热分级

耐热等级	极限温度 (°C)	耐热等级	极限温度 (°C)
Y	90	H	180
A	105	200	200
E	120	220	220
B	130	250	250
F	155		

注：温度超过 250°C，应按温度间隔 25°C 增加，等级同样用数字表示。

表 4-1 提供 IEC 出版物规定的绝缘耐热分级和极限温度，即机电电器中绝缘结构最热点的极限温度。表中的极限温度就是允许的最高工作温度，在该温度下能够获得最经济的使用寿命。在机电电器中，绝缘结构以及所使用的绝缘材料常受许多因素的作用，例如温度、湿度、电场、机械振动、冲击、周围大气和介质以及由于温度变化产生的热冲击、热膨胀应力等。在正常运行条件下起决定作用的因素有温度、湿度、大气中的氧、电场作用、机械振动和热冲击。在低压电器中，温度是主要因素。上述分级标准适用于正常运行的机电电器，特殊条件下运行的机电电器不包括在内。我国所采用的耐热分级标准与 IEC 的耐热分级标准相

同。

迄今耐热等级这个名词已经用来表征绝缘材料、绝缘结构和产品的长期耐热性。近年来 IEC 出版物“216”《确定绝缘材料热耐久性导则》对绝缘材料又采用温度指数来表示其长期耐热性。由于一台电机的不同绝缘部分并不都在最高设计温度下运行，而且由不同绝缘材料构成的绝缘系统还存在着材料之间的相容性问题，因而一台电机温度并不需要耐热等级相同的绝缘材料来构成绝缘结构，也就是说 B 级电机上所用的绝缘材料并不是都属于 B 级材料。这样的设计技术具有经济上和性能上的优越性。此外，绝缘材料的不同性能随老化时间变化的速率是不相同的，所以用不同参数获得的材料的热耐久性是不同的。因此 IEC 推荐的温度指数，用来表明绝缘材料的热耐久能力是有意义的，它说明在一个特定试验条件下的性能表现。一种材料可以标注一个以上的温度指数，例如可以按其机械性能的变化给予一个温度指数，又可以按其电气性能变化给予另一个温度指数。

2. 热老化试验原理及试验设备

(1) 原理

有机绝缘材料在热的作用下发生着各种化学变化，包括氧化、热裂解、热氧化裂解以及缩聚等，这些化学反应的速率决定了材料的热老化寿命。因此，直到今天仍应用化学反应动力学导出的材料寿命与温度的关系作为加速热老化的理论依据。下面根据这个理论推导出绝缘材料寿命与温度的关系。

根据化学反应动力学原理，反应速率 $\frac{dC}{dt}$ 与反应物的浓度 C 有如下关系

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n \quad (4-1)$$

式中 n -----反应级数， $n=1, 2, 3$;

k -----反应速率常数。

设 $n=1$ ，即一级反应，由式 (4-1) 得

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (4-2)$$

式中 C_0 -----反应物的初始浓度；

C -----时间为 t (单位为 s) 时，反应物的浓度。

设材料的性能 P 是浓度 C 的函数，即 $P = \phi(C)$ 或 $C = f(P)$ ，

则

$$\ln \frac{f(P)}{f(P_0)} = -kt \quad (4-3)$$

式中 P_0 -----材料的初始性能， $P_0 = \phi(C_0)$ ；

化学反应速率常数 k 与温度 T 的关系由阿累尼乌斯方程规定，即

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (4-4)$$

式中 E -----反应活化能；

R -----气体常数；

A -----碰撞系数。

把式 (4-4) 代入式 (4-3)，得

$$\ln \frac{f(P)}{f(P_0)} = -Ae^{-\frac{E}{RT}t} \quad (4-5)$$

设时间 $t = \tau$ 时, 性能 $P = P_f$ 。如果认为此时材料的性能已下降到不再能承担它应该承担的负荷, 即认为材料已告寿终, 则 τ 为该材料的寿命。此式(4-5)变为

$$\ln \frac{f(P_f)}{f(P_0)} = -Ae^{-\frac{E}{RT}\tau} \quad (4-6)$$

或

$$-A' = e^{-\frac{E}{RT}\tau} \quad (4-7)$$

式中

$$A' = \ln \frac{f(P_f)}{f(P_0)} \frac{1}{A} = \text{常数} \quad (4-7a)$$

对式(4-7)两边取对数, 得

$$\ln(-A') = \left(-\frac{1}{T} \frac{E}{R}\right) \ln \tau \quad (4-8)$$

式(4-8)可写成

$$\ln \tau = a + \frac{b}{T} \quad (4-9)$$

式中 $a = \ln(-A') = \text{常数}$, $b = \frac{E}{R} = \text{常数}$ 。

式(4-9)表明, 寿命 τ 的对数与绝对温度 T 的倒数有线性关系。

绝缘材料的加速热老化寿命试验是根据上述寿命对数关系进行的。显然, 提高试验温度可以加速材料的老化。因此绝缘材料的加速老化试验是在比使用温度高的情况下求取寿命与温度的关系曲线, 然后用外推法求取工作温度下的寿命, 或在规定寿命指标下求取其耐热指标, 即温度指数。

注意, 上述材料的热老化寿命与温度的关系是根据单一的一级反应得出的, 而一般绝缘材料的老化过程是很复杂的, 有时在同一时期有几种反应同时进行, 例如热裂解与热氧化裂解; 有时出现复相反应, 即几种反应接连产生, 例如漆膜老化时, 贯穿着氧的扩散与漆膜氧化, 也有时随着试验温度的提高, 原来是次要的反应上升为主要反应等。因此, 在使用上述方法推算材料的温度指数前, 必须首先研究寿命的对数与绝对温度的倒数间是否存在线性关系。为此可在较宽的温度范围内, 在不同温度下(至少三个温度, 最好4~5个温度)进行热暴露试验, 应用统计法验证寿命的对数与绝对温度倒数间是否呈现线性关系。

(2) 热老化试验设备——老化恒温箱

老化恒温箱是绝缘材料热老化试验用的主要设备。绝缘材料的热老化寿命对所处温度很敏感。经验证明, 材料的暴露温度升高 10°C , 热寿命降低一半。因此, 要求老化恒温箱温度上下波动小, 温度分布均匀。一般规定温度上下波动和空间偏差在试验温度的 $\pm 2 \sim \pm 3^\circ\text{C}$ 内。此外, 空气中的氧对一般材料的热老化是有影响的, 因此试验过程中箱内空气应该经常更换, 老化恒温箱应备有鼓风装置。有时为了减少试样承受温度的分散性, 箱中装有转盘, 试样挂在转盘上。为使上下波动小, 恒温箱的温度控制器必须专门设计制造, 一般市售恒温箱满足不了上述要求, 但经适当改造也可用作老化恒温箱。

恒温箱是否满足老化试验的要求, 可用下列试验验证。在恒温箱中放置测温用的假试样,

试样数量与位置大致能够代表试验时的状态。热电偶或其他测温仪应插入或固定在试样中间（这样的测温器至少用 6 个，如再多放一些则更好），然后升到所需工作温度，待温度稳定一段时间后，记录温度，观察温度分布是否满足试验要求。这种试验采用多点温度自动记录仪尤为方便。

3. 热老化试验原则

绝缘在运行情况下受到的作用因素是复杂的，除热以外，其它因素，例如机械振动、电场作用和潮气等。绝缘的破坏过程常是在热的作用下变脆，受振动后开裂，然后潮气进入裂缝，造成绝缘击穿。因此，比较可靠的热老化试验应该是模拟试验，即用模型线圈或模型电机做试样的绝缘系统的热老化试验。但由于这种试验复杂、费用大，所以当新材料出现时，为了探索其使用寿命，在进行绝缘系统热老化试验前，先进行单一材料的热老化试验是经济的。一般绝缘材料的热老化试验为绝缘热老化试验的筛选试验。但是，由于材料试验不能确切模拟实际情况，而只能求得绝缘的相对寿命。如要求取绝缘的绝对寿命，在材料试验的基础上还必须进行绝缘系统的热老化试验。

进行绝缘的热老化寿命的测定时，必须探讨和学习下列问题。

（1）老化因子的选择

进行绝缘系统热老化的功能性评定时，老化因子根据绝缘的实际工作条件决定，绝缘在使用中所遇到的并影响其寿命的主要因素应尽可能包括在试验规程内。如前所述，热、机械应力、潮湿、电场以及周围媒质的作用是促使绝缘老化的主要因素。它们的相对重要性又因设备的具体运行条件而异。热是低压电器老化的主要因素，而且，如上所述，绝缘材料的热老化寿命与温度间已经建立起一定的理论关系，因此热老化试验常把温度作为变量，用提高温度来缩短试验时间达到加速老化的目的。而其他因子则维持在工作条件下的最高水平，在热暴露温度改变时也应维持不变。但是进行绝缘材料的热老化试验时，模拟设备中存在的各种应力是困难的，甚至是不可能的。另一方面，材料的老化试验仅作为绝缘系统老化的筛选试验或初步试验，因此，对于一般用途的绝缘材料，只以热作为老化因子。但如果材料在特殊条件下使用，或材料本身的性质特殊，则为考察某些老化因子的作用，这些因子应包括在试验规程内。

热暴露温度的选择很重要，选择不当将导致错误的结论。如上所述，为了验证寿命的对数与绝对温度的倒数是否存在线性关系，至少选取三个热暴露温度。为了避免因试验温度过高导致老化机理的改变以及温度过低而导致试验时间过长，必须限制最高与最低试验温度。一般规定最高试验温度下的热老化寿命不得小于 100h，最低试验温度下的寿命不小于 5000h，或最低试验温度不能超过工作温度 20~40℃，两试验的间隔在 20℃左右为宜。不同耐热等级或温度指数的绝缘材料的热暴露温度，可以参考国际电工委员会提供的参考温度选择。对于温度指数一无所知的材料，在选择试验温度前，必须先做探索性试验。

在热老化过程中，经过一定时间间隔把绝缘材料或绝缘结构从恒温箱中取出，进行性能变化的测定，把整个老化过程分为若干周期。视所选取的老化因子不同，周期可以有不同的组成，例如进行电机模型线圈的热老化试验时，老化周期时常这样组成：升温→热暴露→降温→机械振动→受潮→试验。又如进行绝缘材料的热老化试验时，如果仅以热为老化因子，则老化周期很简单，即为升温→热暴露→降温→试验。为了使不同试验温度下热以外其它因子的作用保持不变，其老化周期数应相等或接近相等。这样，不同试验温度控制周期长度是不等的。国际电工委员建议老化周期为 10，即经过 10 个周期，绝缘寿命终了。据此，对不同耐热等级的绝缘，推荐了不同热暴露温度下的周期长度，可供选取周期长度时参考。在进行新材料的热老化试验时，事前不知道材料的热老化特性，即不知道它的耐热等级或温度指数，必须先做探索性试验以确定周期长度。

（2）寿终标准的确定

寿终标准指老化过程中材料绝缘性能已恶化到丧失其功能的临界值。关于寿终标准这里讨论两个问题，首先是选择什么性能参数来评定绝缘老化；其次性能降低到什么程度才认为绝缘已丧失其功能，即寿命告终。进行绝缘系统的热老化试验时，这个问题比较容易解决，一方面由于绝缘系统的热老化试验接近于实际运行情况，另一方面确定寿命是否终了可以在老化一定时间以后，按实际运行情况施加电压运行来观察。至于绝缘的寿命，则可根据试验结果及设备运行的经验推算。绝缘材料的热老化试验则不同，必须选择一个参数来评定它的寿命；如果参数选择不当，则可能得到错误结论。一般来说，这个参数既要反映出绝缘材料在运行中所承担的主要功用，又要反映出老化过程中的主要变化；并且这个参数必须在老化过程中有明显的变化。因此，不同材料应根据不同使用场合选取合适的参数作为评定寿终的标准，不能作统一规定。例如对作为槽绝缘的漆布来说，由于它在电机中主要起绝缘作用，如果一旦击穿电压下降到不能承受工作电压，则在运行中立即被击穿而丧失其功能，即寿命终了。因此从使用角度看，选取击穿电压作为漆布的寿终标准是正确的。同时，从热老化机理来看，老化过程中发生的重量损失、厚度减薄以及裂缝出现等，都能在击穿电压上反映出来，实践也证明，击穿电压在老化过程中的变化是明显的，故国际电工委员会推荐的以及我国国家标准漆布热老化试验规程，都以击穿电压作为评定漆布寿命的参数。此外，为了让漆布中产生一定的机械应力，推荐用曲面电极进行漆布的击穿试验。对于用来替代漆布作槽绝缘的聚酯薄膜，从使用角度看，聚酯薄膜与漆布的功能相同，也应该用击穿电压作为评定寿终的参数。但试验证明，在老化过程中聚酯薄膜的击穿电压几乎不变，而力学性能，如延伸率和抗拉强度却有明显变化。过去的试验研究工作表明，聚酯薄膜的老化是硬化→脆化→开裂引起的力学性能迅速下降直到材料丧失其功能的过程。因此，聚酯薄膜电气强度的丧失是由力学性能的破坏引起的，对聚酯薄膜，可采用延伸率或抗拉强度作为评定寿终的参数。由此可见，对于不同材料，究竟选用什么性能参数来评定老化是一个相当复杂的问题，必须在理论与实践结合的基础上对具体材料作具体分析。各国制订的各类绝缘材料的热老化试验规程中，一般都介绍评定该类材料热老化的性能参数，如美国 ASTM 评定硬质绝缘材料热老化寿命规程中，采用介电强度、抗弯强度以及吸水性等性能参数作为评定热老化寿命的参数。但是，对于特定材料应用这些规程时，尚须进行试验研究，并探讨选用哪个参数为宜。

寿命终止标准的数值的确定也很重要，它直接关系到被评定材料的寿命长短，所选定的终点值应该是绝缘在使用中必须具备的。有时也用初始值的百分数作为寿终的标准，但这种规定对初始值相差较大的材料是不公平的。有时不规定寿终值，而求取评定寿命的性能与试验温度下热暴露时间的函数关系或曲线，直到性能达到最大值或最小值。这样得到的数据是万用的，即对不同使用条件所要求的不同寿终值都可应用。用单一材料作试样进行热老化寿命的评定时，由于没有计及在制造设备过程中和设备运行中所遇到的复杂因素，以及试样与实际应用中材料几何形状的差异，所以得到的寿命是相对的。必须通过由该材料制成的电气设备或模型的功能性试验，或同时对已有使用经验的老材料进行比较试验，才能确定新材料的绝对寿命或温度指数。

(3) 试样形式与数量

根据试验要求，热老化试验用的试样可以有不同的形式。进行绝缘系统的热老化试验时，试样应尽可能模拟实际绝缘结构，例如进行电机绝缘的热老化试验时，可以做成模型线圈或模型电机。进行绝缘材料的热老化试验时，可以用单一材料作试样，例如漆布、聚酯薄膜、层压纸板以及漆包线等。有时为了考验材料的相互作用，也用几种材料的简单组合作试样，例如浸漆的漆布、浸漆的绞线等。

a. 试样的数量 热老化试验结果的准确度在极大程度上依赖于每个热暴露温度下的试样数及试验结果的分散性。各种数据偏离平均值越大，为获得满意的准确度所需的试样数越大。在热老化试验中，由于试验条件不可能均匀一致（如老化恒温箱的温度分布不可能非常

均匀), 而温度对寿命的影响极大, 所以老化的结果常有较大的分散性。因此, 要获得可靠的结果, 必须有足够多的试验数据。经验证明, 进行材料试验时, 每个热暴露温度下每经一个周期最少取 5 个试样进行试验。总的试样数可根据试验要求计算。由于周期数估算不准等原因, 时常多备几组试样以备用。为了减少试验结果的分散性, 也可在试验前进行筛选。

b. 试样在热暴露温度下的分配 从统计学的观点出发, 在试样总数相同的情况下, 为了更准确地估计工作温度下材料的平均寿命。试样在温度间隔相等的热暴露温度下的分配应该是不等的。此时两端温度下分配的试样应多于中间温度下的试样, 而最低温度下的试样数应比最高温度下的试样数多。这样的试验方案获得的结果方差最小, 即试验结果的准确度较高, 但由于最低温度下试样数多, 必然会使试验时间增加。因此, 一般试验规程用各试验温度下试样平均分配的方案。

4. 快速评定热老化寿命的方法

目前, 国内、外正在探索的快速评定绝缘热老化寿命的方法, 都是把热分析方法引进热寿命的评定, 所采用的热分析方法可分为两大类。

能量分析法有: 差热分析法 (DTA)、差示扫描量热法 (DSC) 和等温差动量热法 (IDC)。

质量分析法有: 热重分析法 (DGA)、质谱分析法 (MS)、红外光谱分析法 (IR)、气相色谱分析法 (GC)、液相色谱分析法 (LC)、气相色谱+质谱分析法 (GC+MS) 和其它气体分析法 (GA)。

这些分析法的优点是试验时间短。所需试样量少, 其中某些分析方法还非常灵敏, 因而允许把使用温度包括在试验温度内。这样, 克服了惯用热老化法, 即常规法试验时间长、所需试样量大以及试验温度高, 因而必须外推到工作温度求取寿命的缺点。分析法还可以给出许多信息, 这些信息比惯用方法能更好地描绘材料的老化特性。有些分析方法产生有关动力学的直接知识; 有些得出化学反应的类型, 这些反应改变材料的组成, 因而改变材料的性质; 有些给出老化产物的种类与浓度; 有些提供释放或吸收反应热的热量或速度率。然而, 应用分析法提供的信息, 大多数情况下与材料的功能性没有直接关系, 而惯用热老化试验方法是借助功能性的变化, 例如电气性能或力学性能的变化, 来判断材料老化程度的。这就提出一个建立它们之间确切的相互关系的问题。当然, 解决材料化学结构、物理构象与性能之间的关系是解决热老化试验方法的根本途径。在没有完全弄清这种关系之前, 怎样把分析法获得的数据用于评定材料的热老化寿命, 这是近数十年来许多从事快速老化工作者的研究课题。不同作者建议的评定方法有下列两类:

1) 把试样暴露在匀速升温或降温下, 利用分析法, 如热量分析或差热分析, 得到热重谱图或差热谱图, 把一定信号的变化, 如重量变化或热能变化的起始温度或中心温度作为长期耐热性的尺度。这样的近似法与惯用热老化法, 与常规法有根本性差别, 它根本不涉及使用时间, 即寿命, 因此它只能用来粗略地指明方向, 例如, 试样开始失重的温度高, 有可能其长期耐热性好, 即温度指数高, 但不能用来评定材料的热老化的性能。

2) 从分析法获得的数据给出阿累尼乌斯图, 配上一或二个高温下的老化常规试验, 也就是在共同温度间隔内把分析法与惯用法或常规法结合起来, 用这样得来的数据评定材料的热寿命性能。这种方法的基础是假定惯用法规定的寿命终点, 即寿终标准, 是与一定程度的分子变化相关联的。如果在试验温度范围内寿命曲线是单值的, 即每个性能值对应于一个, 而且只对应于一个化学组成, 这个假定是有可能得到的。

4.3 电老化及试验

4.3.1 电老化的定义

放电老化是电老化的主要形式, 放电老化又因放电强度和环境影响而不同。

放电强度 (即单位面积的放电功率) 与放电类型有关。电晕放电时, 强度较低; 电弧放

电时，强度最高；而火花放电时，强度介于两者之间。不同放电强度下的温度、老化机理及老化产物大致如表 4-2 所示。

表 4-2 放电类型及老化状况

放电类型	电晕放电	火花放电	电弧放电
放电强度 (kW/m ²)	$\approx 10^{-2}$	$\approx 10^{-2}$	$> 10^{+3}$
放电场强 (kV/m)	10^3	10^2	$1\sim 10$
放电电流 (A)	10^{-6}	10^{-3}	$1\sim 10^{+3}$
达到温度 (°C)	10^2	$> 5.10^2$	$> 10^3$
老化因素	活性产物、辐射	—	热
老化产物	极性化合物	碳化等	碳化、有机导电物

环境因素主要包括氧、潮气、污秽等，在放电老化中有很大的作用。各种放电的形成条件、施加电场形式及老化因素如表 4-3 所示。

表 4-3 放电条件及老化形式

放电形成条件	电场形式	放电及老化形式
外部间隙/内部空隙与固体绝缘材料串联	主要是法向电场	间隙放电/内部放电（主要是电晕放电老化）
气隙与固体绝缘材料并联	主要是沿面电场	沿面放电（电晕放电老化和电弧放电老化）电火花放电（产生电痕老化）
存在电场集中的绝缘材料中	发散电场	树枝化放电（电树枝化、水树枝化、化学树枝化）

绝缘材料在电场（或电压）的作用下，即使没有放电也会因：①电流通过材料引起的热效应导致材料老化甚至发生热击穿；②流过材料表面的电流的热效应使材料表面出现碳化通道；③直流电压通过电化学反应或空间电荷的作用使材料老化等。

4.3.2 电老化的分类

1. 局部放电（电晕放电）老化

电晕放电对材料的作用大致有以下三个方面：

(1) 带电粒子的直接碰撞作用 从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 3.2eV，碳碳键键能约 4eV，电离能约 10~11eV，说明高能电子有可能切断主链碳碳键。实际上，电子主要碰撞分子外层的碳氢键，因此，在电晕放电作用下，主要产生大量氢气。

(2) 局部高温 一次放电的时间约为 10^{-7} s，使放电附近表层约 $50\ \mu\text{m}^3$ 材料平均温升达 170°C ，估计最高点温度可达 1000°C ，有可能导致局部熔化、化学分解及热冲击作用；

(3) 放电作用时活性产物的老化作用 活性产物中，特别是氧 O 、 O_2^* 、 O_2^+ 在放电时对材料老化有很大的作用。

机电介质在这些因素作用下，首先使材料表面慢慢发白、变脆，接着在表面发生粗化甚至出现凹坑，然后放电集中于凹坑并向绝缘材料内部发展，通过树枝化老化发展阶段直到材料击穿。

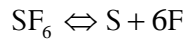
2. 电弧放电老化和电痕化老化

(1) 电弧老化

电弧放电老化因素主要是高温、燃烧，使材料分解、碳化。在电弧放电过程中，有的先生成不完全燃烧的中间产物或有机半导体，然后进一步生成导电能力强的有机半导体；有的则直接石墨化或生成无定形碳；此外，由于产生气态产物而离开母体材料。

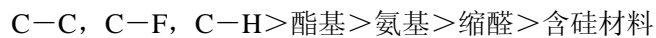
(2) 放电对六氟化硫绝缘系统的作用

电晕放电对SF₆的作用极为轻微，不产生剧毒的S₂F₁₀；但电弧的作用很强烈，大电流电弧通道中的温度高达4000K，能使SF₆分解：



分解后绝大部分在70μs内复合还原。高温还能使电极金属汽化以及生成极少量低氟化物与金属的化合物。

SF₆分解产物对绝缘材料有影响，稳定性排列顺序为：



含硅材料的稳定性最差，包括含玻璃纤维的浸渍材料、层压材料、含石英粉的各种涂料或浇注料、硅树酯和硅橡胶等都不能用在充SF₆的电气设备中。

(3) 变压器绝缘故障判断

变压器绝缘材料通常采用矿物绝缘油和绝缘纸。在小电弧放电作用下，局部热点达到1000℃或更高，产生乙炔和碳化颗粒；在电晕放电作用下主要产生氢气，强电场下的水解作用也会产生氢气；没有放电作用而仅高温作用，则分解出甲烷、乙烯等气体；在温度更低情况下的老化，则通过纤维素的分解产生一氧化碳及二氧化碳气体。这些气体可溶于绝缘油中，取样后用气相色谱法测得各种气体的含量和相对大小，作为变压器故障类型的判断依据。

目前比较成熟的是采用三比值法，即CH₄/H₂，C₂H₄/C₂H₆和C₂H₂/C₂H₄。若三个比值都低时，说明氢气含量相对较多，则属局部放电型故障；若后两个比值高，第一个比值为零，则属强放电（包括电弧放电）型故障；若前两个比值高，第三个比值低，则属150℃以下热故障；若第三个比值稍大，第二个比值也有增大趋势，则属150℃以下热故障，主要原因是纤维素分解。分析时必须结合气体含量大小进行综合分析，才能作出比较客观的判断。

(4) 电痕化老化

绝缘材料在户外或在其他有污秽的环境中工作时，在沿面电场和表面污秽的联合作用下，绝缘材料表面将逐渐形成导电痕迹（称为电痕或漏电痕迹），甚至失去绝缘能力。产生电痕的过程称为电痕化（或漏电起痕）。

3. 树枝化老化

(1) 电树枝化

当绝缘中存在尖端电极时，施加电压后，在尖端处发生电场局部集中现象，并从该尖端长出树枝状痕迹，最后发展到击穿。从诱发树枝到击穿的全过程是树枝化老化。当针尖无气隙时，电树枝的诱发可能是先从尖端注入载流子或因局部（尖端附近）电击穿诱发电树枝。当尖端存在气隙时，可能与气隙放电有关，放电产生的带电粒子的冲击作用和热作用引发电树枝。

(2) 水树枝化

水树枝是在电场和水联合作用下在分子电介质中所产生的树枝状痕迹。诱发电树枝的外施电压比诱发电树枝的电压低得多，例如潜水电机绕组线的对地工作电压只有220V，就足以诱发电树枝，且诱导期极短，甚至没有诱导期。水树枝诱发后，往往由它进一步发展为电树枝直至击穿。

高分子电介质在某些化学物质（例如H₂S）与电场联合作用下也能产生树枝，称为化学

树枝。树枝管呈褐色（CuS、CuO的颜色）。化学树枝老化情况与水树枝老化很相似。

4.3.3 电化学腐蚀

电化学腐蚀是金属与电解质溶液发生电化学反应导致金属腐蚀，有机电介质也有电化学腐蚀问题。例如，双水内冷发电机转子绕组隔离导体的绝缘水管，承受直流电压仅几千伏，运行温度仅 20-30°C，运行一年后，绝缘管剖开后压平时便出现裂缝，裂缝的数量反映了绝缘管老化（硬脆）的程度。绝缘管承受的电压愈高，则老化愈严重。再如聚氯乙烯和天然橡胶电线，当导体为负极性时，绝缘老化较快。

实际电介质都或多或少具有一定的电导，材料中发生的电化学反应一般也遵循电化学反应规律性，不过由于其导电能力极低，流过的电流很小，要在直流电压或脉冲电压施加足够长时间后，即流过相当大的电量后，才会出现明显的老化效应。

总之，绝缘材料在直流电压作用下能不断提供离子，流向相应的电极，引起放电及发热过程，该过程不仅腐蚀了金属，而且加速了聚合物材料的分解、老化和增大了电导，从而又促进材料进一步老化，包括机械性能恶化。绝缘材料本身的结构与组成、环境因素、电极材料和结构形式等均影响电化学腐蚀过程。

应当指出，直流电压下材料中发生的问题，并不限于电化学腐蚀，还有直流电树枝化、空间电荷积累以及电压极性切换时因电场突变引起的一系列问题。

4.3.4 电老化试验

施加于绝缘材料或绝缘系统的电应力可产生老化效应，它们有单独的或联合的，主要有：局部放电效应，当邻近或包含在材料或系统内部的气体或液体介质内的场强超过击穿场强时；电痕效应；树枝效应；电解效应；与上述这些效应有关的两绝缘材料相邻表面上的效应，在该处可产生相当高的切线场强，例如材料具有不同的介电常数时。

这里只描述局部放电所产生的电老化及其试验方法。

1. 电老化机理与影响电老化寿命的因素

局部放电对绝缘材料有很大的危害，它引起绝缘材料性能下降，直至绝缘完全被损坏。对不同的绝缘材料，局部放电对材料破坏的原因各不相同，例如，马逊(Mason)指出，对于聚乙烯，裂解是主要的；而对发电机的云母线圈绝缘而言，离子轰击是导致损坏的主要原因。绝缘材料在放电下的破坏机理很复杂，局部放电对绝缘材料的破坏过程中，常常留下不可逆的破坏痕迹，因而在材料的电气力学性能方面也会有明显的变化，例如：

1) 放电产生的低分子极性物质或酸类渗透至材料内部，使其体积电阻率下降，损耗因数上升。这类变化在油浸纸绝缘中尤为明显。

2) 材料丧失弹性而发脆或开裂等。

3) 放电性能，例如放电起始电压、放电强度有所变化。对一般材料，在放电过程中放电起始电压逐渐下降，因放电以后有气体和离子留下来。由于放电伴随着性能变化，有时用测量局部放电过程中各种放电特性的变化来判断材料的老化。

不同化学结构的绝缘材料在局部放电下的破坏机理不同，它们的电老化寿命也不同。绝缘材料在放电作用下的老化速率除材料本身的结构以外，还受许多外界因素的影响。因此，在讨论绝缘材料的耐放电性试验方法前，须研究各种因素对电老化速率，即电老化寿命的影响。

(1) 频率 放电次数随外施电压的频率增加而增加。除频率非常高引起热击穿外，一般电老化寿命与频率成反比。有些研究工作者已经指出，当由于放电产生的损耗可以忽略不计，在干燥的条件下，绝缘在放电下以电压周期数计的寿命与外施电压的频率无关，因而可以用提高试验频率的方法缩短电老化试验时间。国外曾用几百 Hz 到几千 Hz 的电压进行聚乙烯以及其他非极性材料的电老化试验，获得与工频下一致的寿命（以周期数计算）。但是必须指出，提高试验电压频率、缩短失效时间的方法只是在干燥空气条件下有效，也就是不

存在放电自衰的情况下是有效的。如果存在放电自衰,则当试验电压的频率增高时,半导体膜形成的速率比放电腐蚀的速率增加得更快,因此以周期数计算的寿命在高频下更长。曾经在 427Hz 与 50Hz 下,在相同的电压值下做过胶纸套管小样的电老化试验,试验结果证明,胶纸套管有明显的放电自衰,而且以周期数计算的寿命在 427Hz 下比 50Hz 下长得多。

(2) 电场强度 绝缘所承受的电场强度对其寿命有非常大的影响。其原因是,一方面场强增加,放电次数增加;另一方面,加快了从局部放电到击穿的进程。一般电老化寿命与场强不是线性关系,而是反幂关系。因此,提高试验场强可以加快电老化速率,缩短试验时间。但是由于电老化寿命与场强之间的关系复杂,不同场强下电老化机理不尽相同,所以不能简单地从高场强下获得的试验结果外推到工作场强下求取其工作场强下的寿命。此外,由于不同材料的寿命——场强曲线是交错的,所以高场强下的试验结果常使人误解,因为在这种情况下,高场强下寿命较长的材料在低场强下寿命反而较短。

(3) 温度 通常情况下,温度增加,有机绝缘材料的耐放电性能降低,电老化寿命缩短,因为温度增高,放电起始电压降低,放电强度增加,放电产生的化学腐蚀加剧,热的不稳定性也能在更低的电压与频率下发生,但在高温下臭氧与氧化氮的生成减少。有人曾在 30°C 与 130°C 下做过聚酯薄膜寿命——场强曲线,在 4000kV/m 的场强及这样的温度变化下,寿命从 1700h 降到 450h。不过,温度对不同材料的耐放电性的影响是不同的。有些材料的耐放电性随温度升高而明显下降,如酚醛塑料;而另一些材料随温度的改变而变化不大,如线性聚乙烯。此外,如天然橡胶,在高温下材料的耐放电性反而提高,这可能是高温下臭氧生成减少的缘故。这些情况说明,不能用室温下所得材料的耐放电性的试验结果来预测高温下的耐放电性。

(4) 相对湿度 如果材料承受表面放电,环境的相对湿度对材料的耐放电性有显著影响。由于在高相对湿度下,放电的结果将在材料表面生成一层半导体层,使放电产生自衰,因此,在表面放电情况下,绝缘材料的电老化寿命随相对湿度的增高而增长。已有不少人在进行聚乙烯、聚苯乙烯和聚氯乙烯等材料的电老化试验时证实了这一规律。但是相对湿度的影响并不那么简单,如果由于相对湿度的影响产生的导电层并不完全使放电间隙短路,则残余部分能够增强放电强度与放电功率,常发生在一定部位的放电集中而导致材料的迅速腐蚀与加速老化,例如,聚乙烯的耐表面放电寿命与相对湿度的关系正是如此。在一定相对湿度范围内,电老化寿命随相对湿度的增高而延长;但在较高的相对湿度下,寿命随相对湿度的增加而缩短。因此,相对湿度对工作场强下绝缘材料的电老化寿命的影响尚须进一步研究。

(5) 机械应力 试验证明,当材料内部存在拉伸应力时,它的耐放电性能下降。试验还证明,压缩应力对它的电性能影响不大。由于绝缘材料在制造和应用过程中常存在残余拉伸应力,因此它对材料电老化寿命的影响极为重要,在进行绝缘材料的电老化试验时必须着重考虑这个因素。

2. 绝缘材料耐局部放电性试验

存在局部放电时,用耐放电性来评价绝缘材料比用介电强度更有意义,因为有些绝缘材料短时电气强度很高,但长时处于电压下能承受的场强不高;相反,有些材料电气强度虽然不高,但长时间处于电压下能承受的场强较高。因此,对绝缘材料的耐局部放电性试验日益得到重视,并常用这类试验来筛选材料。这种试验是人工加速老化试验,它一方面模拟实际情况,另一方面强化个别因子,使材料在放电作用下短期内被破坏。由于一方面要求试验时间尽可能地短,而另一方面过分强化老化因子而使试验条件与实际运行条件相差太远,因而使材料老化机理发生质的变化,这就使缩短试验时间与模拟实际情况发生矛盾,使试验复杂化。此外,由于绝缘材料的电老化机理也还没有完全弄清楚,而各种材料的结构不同,老化的机理也各异,所以目前电老化试验只能作为一定条件下绝缘材料耐放电性的比较,或求取材料的相对寿命。

目前国际上评定绝缘材料耐局部放电性能的方法主要是击穿法，即在试样上加一定电压，直到试样击穿，记下所经历的时间，即失效时间；然后根据不同电压（或场强）下获得的材料失效时间绘制寿命曲线，即场强——寿命关系曲线。现就此法讨论下列问题，并介绍几种试验标准与方法。

(1) 电老化寿命试验的依据——电老化寿命定律
一般认为，击穿的累积概率分布函数的形式是

$$\phi(t, E) = 1 - \exp(-ct^a E^b) \quad (4-10)$$

式中 t ——施加电压时间；

E ——施加场强的有效值；

a, b, c ——与温度和其他环境条件有关的材料常数。式(4-10)表示对任何场强 E ，击穿时间小于 t 的概率。如果 E 是常数，可以得到击穿时间的分布函数；而如果时间 t 是常数，就得到击穿场强的分布函数。它们都是威布尔分布，在威布尔坐标纸上标绘，都是直线。击穿时间直线的斜率是 a ，击穿场强的是 b ，所以系数 a, b 分别与时间的对数和场强的对数成反比。

如果式(4-10)中的 ϕ 为常数，则设 ϕ 等于 Φ ，便得到具有击穿概率 Φ 的寿命线，其关系式是

$$1 - \exp(cE^b t_F^a) = \phi = \Phi \quad (4-11)$$

式中 t_F ——概率为 Φ 的击穿时间，即材料的寿命。对于 50% 寿命线， $\Phi = 0.5$ 。

从式(4-11)得到

$$E^b t_F^a = \text{常数} \quad (4-12)$$

令

$$n = b/a$$

则可得

$$(E^n t_F)^a = \text{常数}$$

由此得到

$$t_F = L = \frac{K}{E^n} \quad (4-13)$$

式中 t_F ——场强 E 下的寿命， $t_F = L$ ；

K ——常数；

n ——常数。

式(4-13)表示材料在恒定场强下寿命与场强的关系，即电老化寿命定律。由此可见，电老化寿命定律具有反幂定律的形式。

上述电压老化寿命定律是根据绝缘材料击穿的概率分布函数属于威布尔分布得到的。事实上，根据统计理论已经证明，击穿时间和击穿场强的分布函数都是威布尔分布，并且大量试验数据与式(4-13)相符合，因此现在电老化寿命试验都以该式表示的寿命定律为基础，在强电场强度下，测量寿命与场强的关系曲线，求出寿命系数 n 。但必须注意，不是所有情况下 n 都是恒定不变的，有些材料当场强在宽广范围内变化时， n 是变化的，即测量数据在威布尔坐标纸上的标绘并不是直线。

(2) 试样与电极装置

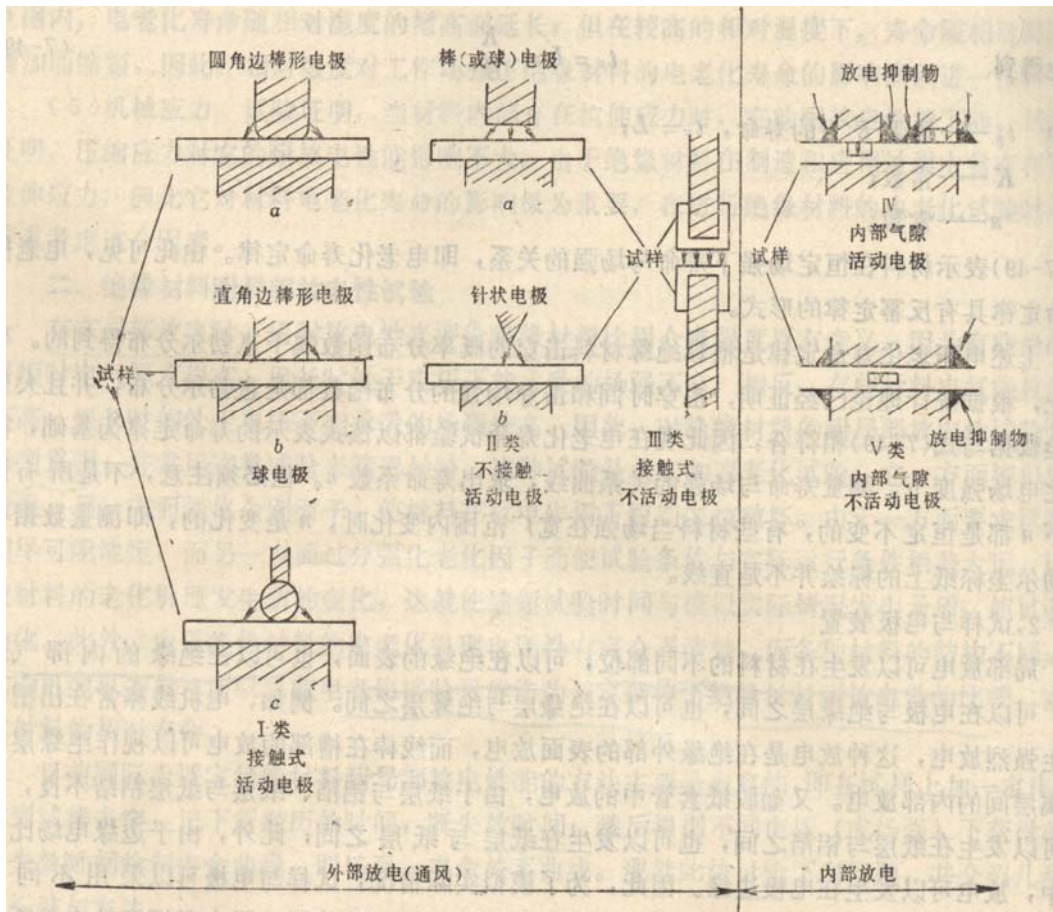


图 4-2 试样电极装置分类

局部放电可以发生在材料的不同部位，可以在绝缘的表面，也可以在绝缘的内部气隙中；可以在电极与绝缘层之间，也可以在绝缘层与绝缘层之间。例如，电机线棒常在出槽口发生强烈放电，这种放电是在绝缘外部的表面放电，而线棒在槽部的放电可以视作绝缘层与金属层间的内部放电。又如胶纸套管中的放电，由于纸层与铝箔、纸层与纸层粘结不良，放电可以发生在纸层与铝箔之间，也可以发生在纸层与纸层之间；此外，由于边缘电场比较集中，放电可以发生在电极边缘。因此，为了模拟实际情况，试样与电极可以采用不同装置。图 4-2 表示模拟各种放电情况可采用的各类试样与电极装置。图中所谓放电电极系指它与介质表面间发生放电的电极。在大多数情况下，另外一个电极是不放电的，即它与试样紧密接触，且比放电电极大得多，在它的四周不发生放电（或发生极微弱的放电）。图中放电电极与不放电电极中任何一个都可以接地，或两者都不接地。I、II、III类试样与电极装置代表外部放电，这时承受放电的材料表面敞开在外，放电产生的气体可以流通。第 I 类电极直接与试样接触，在介质表面可以形成半导体膜，金属电极的触媒作用可以影响试验结果。第 II 类电极不与试样接触，因此不会发生放电自熄现象。第 III 类电极装置表示放电在绝缘材料间发生。第 I、II 类电极装置采用了不同形状的电极，以便研究电极形状对测试结果的影响。第 IV、V 两类试样与电极装置代表内部放电。在这类电极装置中，为了避免电极边缘放电，在放电电极边缘充填固体绝缘材料，如环氧树脂。在这样的试样与电极结构中，内部气隙是与外界大气不通的。第 IV 类电极代表电极与绝缘材料间的内部放电情况，第 V 类电极代表材料之间的内部放电情况。在这类装置中，气隙尺寸可根据实际情况选取。

以上各种试样与电极装置可以根据试验研究的目的选择。其中第 I 类 a 电极使用方便，而且试验结果分散性小，宜于评定材料的耐表面放电性能。第 V 类电极适用于研究材料内部气隙放电。

(3) 试验条件的选择

如上所述,为了缩短试验时间,必须强化某些因子。一般采用提高试验电压以增加场强的方法,以加快老化速度和缩短寿命。有时也用增加试验频率的方法来加速老化。但是,增加频率不一定能加快老化速度。当增加试验频率时,许多有机绝缘材料的老化寿命并不按频率的倒数 $1/f$ 下降。而且试验指出,许多电老化寿命与湿度有很大关系,只有在干燥大气中,寿命与频率有可能有倒数关系。因此,采用提高频率的方法时,在进行电老化试验之前,必须先研究寿命与频率的关系,证实寿命与频率成反比。采用提高频率加速老化时,还须注意介质发热情况,不能因提高试验频率引起介质的热不稳定。

采用提高场强加速老化时,一般要取得一组寿命与场强曲线数据。为了使试验场强不超过实际工作场强太多,一般都规定最低试验场强。例如,IEC 规定最低电压下的寿命不小于 5000h,美国 ASTM 规定试验场强不高出放电起始场强的 40%。此外,为了避免试验场强过高而使老化机理发生变化,不同于实际运行条件下的机理,常规定最高试验场强。

放电试验一般在标准环境温度 ($20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$) 下进行,如果需要模拟实际运行情况,则同时可以在最高工作温度下进行。

前已述及,湿度对放电有很大影响,高湿度可使放电自熄,使试验结果产生大的分散性。为使试验结果的分散性小,一般在低湿度下进行试验。

其他使用条件,如机械应力、高温等都将改变耐放电性。为了研究这些因素的影响,可将它们作为老化因子,在试验研究中加以采用。

总之,为了对各种材料的耐放电能力进行比较,如无其他原因,试验应在统一规定下进行。如要在试验中研究某一因子对材料的耐放电性的影响,则可以另外规定试验条件,设计试验方案。

3. 快速评定电老化试验方法

虽然国际电工委员会和美国等基于上述老化试验方法 (1),都制订了相应的试验标准,但这些方法有下列缺点,即试验时间长、试验费用高和试验结果分散性大。因此,现在尝试用新的评定绝缘材料电老化的方法。这里介绍几种新方法的试验原理。

(1) 介电强度法与等效老化法

1) 理论依据

a. 材料性能随时间的变化规律

在热老化试验方法中,已导出在热老化过程中绝缘材料的性能随时间的变化规律,即

$$f(P) - f(P_0) = -kt \quad (4-14)$$

式中 P_0 ——绝缘材料的起始性能;

P ——被试绝缘材料在温度 T 下经历时间 t 后的性能;

k ——反应速率常数。

在热老化试验中,反应速率常数 k 是绝对温度 T 的函数, k 与 T 的关系由阿累尼乌斯方程决定,即

$$k = Ae^{-E/RT}$$

式中 E ——反应活化能;

R ——气体常数;

A ——碰撞系数。

可把式 (4-14) 改写为

$$F(P) = kt \quad (4-15)$$

式中, P 、 K 、 t 的含意与式 (4-14) 相同, $F(P)$ 表示性能 P 的任意函数。并且进一步把热老化、电老化都视作化学过程。把化学反应速率 k 视作老化速率, 它不仅取决于温度, 也取决于电场强度, 即 k 是温度和场强的函数。因此式 (4-15) 成为同时反映热老化和电老化的方程。如果温度 T 为常数, 由于 k 是场强 E 的函数, 可写成 $k(E)$, 此时

$$F(P) = k(E)t \quad (4-16)$$

式 (4-16) 表示电老化中绝缘材料的性能随时间变化的规律。

b. 介质强度和电老化寿命间的基本关系

上述材料性能与老化时间的关系中, 性能 P 代表材料的任意参数, 包括电气、物理和力学性能, 可根据材料的功能选择。高压绝缘中, 介电强度是最重要的性能, 当材料的介电强度下降到小于它应承受的场强时, 绝缘被击穿, 材料的寿命终止。因此, 常选用介电强度这样一个性能参数来评定老化的程度。

如果用恒定电压和线性升压两种不同的加压方式使材料达到相同的老化量, 即相同的破坏值 E_F , 则所经历的时间分别是 L 和 L_P 。当寿命服从幂反比定律, L 和 L_P 有如下关系

$$\frac{L_P}{L} = n + 1 \quad (4-17)$$

式中 n ——取决于材料类型、老化机理、温度和其它环境条件的常数。

即 L 和 L_P 是等效的。即使寿命定律不服从幂反比定律, L_P 和 L 之间仍有密切关系。因此, 匀速升压达到材料击穿经历的时间 $t_P (=L_P)$ 可以换算成恒定电压下击穿所需时间 $t_0 (=L)$, 此时两种情况是相等的, 或者说, 介电强度试验等效于用恒定电场强度 $E_F (=E_B)$ 保持时间 t_0 的老化试验。

图 4-3 表示升压和恒压各自的老化曲线。在恒压下老化速率常数 $k(E)$ 是常数, 老化总量 $F (=E_B)$ 线性增加, 而在升压下则相反, 老化速率 $k(E)$ 在 $0 (E=0)$ 和击穿时的 $k (=E_{FO})$ 之间变动, 因而老化的时间函数是一条曲线。在任何时间 t 处该曲线的切线余率 $k(E)$ 为 $t=\bar{t}$

瞬时的老化速率, \bar{E} 为 $t=\bar{t}$ 时的外施电压梯度。在击穿时的斜率为 $k(E_{FO})$, 此时切线恒压试验 (图 4-3 中的曲线 1) 相平行。

c. 介电强度—老化时间曲线

设想在材料上施加场强 E , E 低于材料的短时击穿强度 E_{FO} 得到的材料寿命为 L 。如果在时间 t (大于 L) 停止加压, 用连续升压法测得经老化时间 t 后的介电强度 E_F , E_F 大于 E_{FO} 。如果对一组试样施加同样的场强 E , 而在不同的时间下测定其介质强度, 便可得一组介电强度与老化时间的测试值, 绘制其关系曲线如图 4-4 所示。注意不把这关系曲线与寿命曲线 (场强 E 对寿命的关系) 混淆。

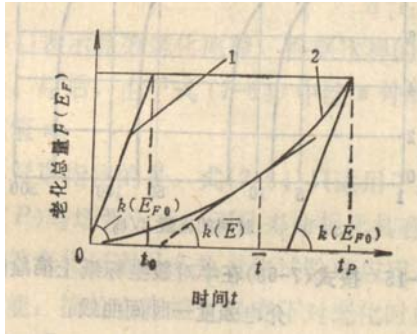


图 4-3 恒定电压老化与匀速升压
击穿试验的比较

曲线 1— $E=E_F$ 曲线 2— E 从零增加到 E_F

测定绝缘材料的介电强度时，材料也承受交变电压的作用，这一短时间的电压作用对绝缘老化也有影响，因此也应计算在老化总量 $F(E_F)$ 之内。而且，如上所述，线性升压的介电强度试验可以等效于恒定电压梯度为 E_F 、持续时间为 t_0 的老化试验。

因此，在上述情况下，材料是经过两个阶段才达到击穿的。第一阶段在时间 t 内经受场强 E ，所产生的老化效应对应于一定数值的老化总量 $F(E)$ ；第二阶段则经受线性升压的击穿试验，直到击穿（见图 4-5）。

2) 介电强度法 根据介电强度对时间的关系导出了一种老化试验的新方法，就是对受过同样场强 E 但时间不同的试样进行介电强度的测量。为此，必须准备一套试样，把它们分成几组，每组经受不同时间的恒定场强下的老化。每组试样老化结束时，对该组试样用连续升压法进行击穿试验，测定其击穿场强 E_F 的平均值，这样就获得介电强度——老化时间曲线或者曲线的大部分；再与介电强度——老化时间的理论曲线相比较，便可以定出 n 值。

如果寿命与场强的关系具有幂反比定律的形式，这样的试验就可以较快地测出其重要参数 n 值。如果寿命定律不具备幂反比的形式，即 n 不是恒定值，则从试验结果绘制出的曲线便与介电强度——老化时间的理论关系不符。因此，通过这样的试验也可用绘制的曲线来判断用幂反比定律表示寿命与场强的关系是否合适。

这个方法与通常的老化试验方法（求取寿命与场强的关系曲线）相比有下列优点：

- a. 老化试验在试样击穿前停止，试验时间较短；或者在相同时间下，施加场强较低，使试验电压更接近运行值。
- b. 因为时间不变时击穿场强的分散性远比电压不变时时间的分散性低，故试验结果的分散性较低。
- c. 试验过程中还可进行其他性能测试，因而对材料的老化可作更完善的分析。

3) 等效老化法 介电强度法是破坏性试验，等效老化法则用测量材料的非破坏性能随老化时间的变化来评定材料的老化。

首先设想在两个不同的场强下，分别测出某一性能 P 与时间 t 的两条曲线，即 $F(P) = k$

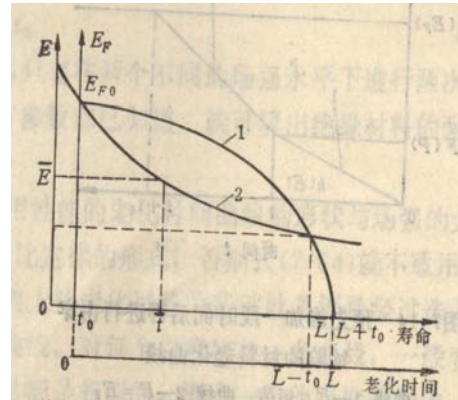


图 4-4 寿命线与介电强度—老化时间
曲线的比较

曲线 1—介电强度—时间曲线
曲线 2—寿命线（场强—寿命）

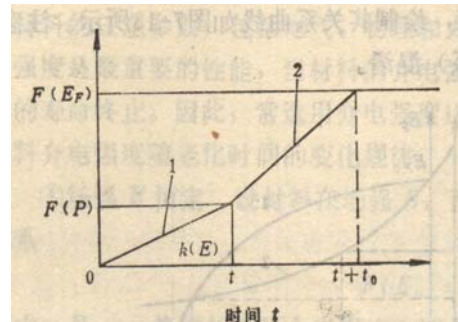


图 4-5 预先施加一段时间后再进行
击穿试验的材料老化曲线

曲线 1— $E=$ 恒值 曲线 2— $E=E_F$

$(E_1)t, F(P)=k(E_2)t$, 其中 E_1, E_2 表示两个不相等的电场强度。如果 $F(P)$ 与场强无关, 则两条曲线形状相似 (如图 4-6 所示), 也就是电场强度的改变只影响电老化的速率, 但不影响老化的机理。在这种情况下, 等效时间就是相应于相等的老化总量的时间。在图 4-6 中, 一对这样的时间分别用 t_1 和 t_2 标出, 即在场强 E_1 下经老化时间 t_1 所产生的老化总量与在场强 E_2 下经老化时间 t_2 下所产生的相等, 所以可得

$$E_1^n t_1 = E_2^n t_2 \quad (4-18)$$

式 (4-18) 表示等效老化原理。根据这样的原理, 只要在两个不同的场强水平下进行两次试验, 求出 t_1, t_2 后, 由于式 (4-18) 中除 n 外的所有参数都已知, 就可算出绝缘材料的耐电老化特征值 n 。

要着重指出的是, 式 (4-18) 只适用于所选用性能的老化时间曲线的形状与场强的大小无关, $F(P)$ 与场强无关, 而且寿命规律具有幂反比定律的形式, 否则式 (4-18) 就不适用。

等效老化原理已在热老化试验中应用。事实上热老化试验的基础就是测量经过选择的合适的性能, 描绘它在恒定温度下对老化时间的曲线。对每个温度描绘一条曲线, 一般要描绘几条曲线。许多试验数据说明, 这些曲线通常都是相似的, 即在一定的温度范围内, 它们的形状不变。对于电压老化, 在使用等效老化原理之前, 必须选择适宜的性能, 测定在恒定场强下性能随老化时间的变化曲线。这样获得的试验数据和曲线证明, 不同场强下的老化曲线是相似的, 方可使用等效老化法。另一方面, 现今一般普遍认为函数 $F(P)$ 在击穿前的老化总量 $F(P_F)$ 与场强无关。既然 $F(P_F)$ 和场强无关, $F(P)$ 也必然与场强无关, 所以等效老化法是有发展前途的。

(2) 骤死法

一组试样经电压老化所获得的寿命值, 即失效时间, 属于威布尔分布, 即寿命的失效百分率在威布尔坐标纸上对寿命是一条直线。因此, 可以用寿命试验的威布尔坐标图求取寿命的平均值或特征值。

为了缩短试验时间, 可以把试样分成几组, 每组第一个试样失效, 试验就停止。这种方法获得的数据可以在短时间内求取试样的寿命值, 这就是骤死法。

为了阐明骤死法, 假定在 50 个试样上进行电压老化试验。把试样随机地分成 10 组, 每组 5 个; 然后在第一组的 5 个试样上进行电压老化试验, 一旦第一个试样失效, 这一组试验就停止。接着在第二组试样上进行试验, 记下这一组第一次失效的时间。对所有 10 组试样重复试验, 分别得到 10 个数据, 每个数据代表 5 个随机集合试样的最小值或第一次失效时间。按照分级理论, 5 个一组中的最低值群集在总体 $B_{12.94}$ 点的中值位置。因此, 这 10 个数代表 $B_{12.94}$ 寿命的个别估计。

从表查出样本容量为 10 的各个数据的等级, 然后在威布尔概率纸上绘出 10 个点, 这样就可以获得一根直线, 该直线描绘 $B_{12.94}$ 寿命的分布, 而不代表总体。取中值寿命作为 $B_{12.94}$ 的最佳估计, 它位于直线的 50% 水平。

此时, 经过骤死线 B_{50} 寿命和总体的 $B_{12.94}$ 寿命的公共点 A (见图 4-7) 绘一条与骤死线平行的线, 即可预测总体的失效时间分布。 $B_{12.94}$ 寿命的估计与所有 50 个试样全部失效获得的一样可靠。

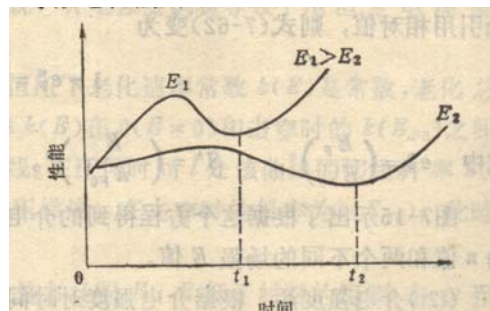


图 4-6 材料性能对老化时间的关系
(二条形状相似的曲线)

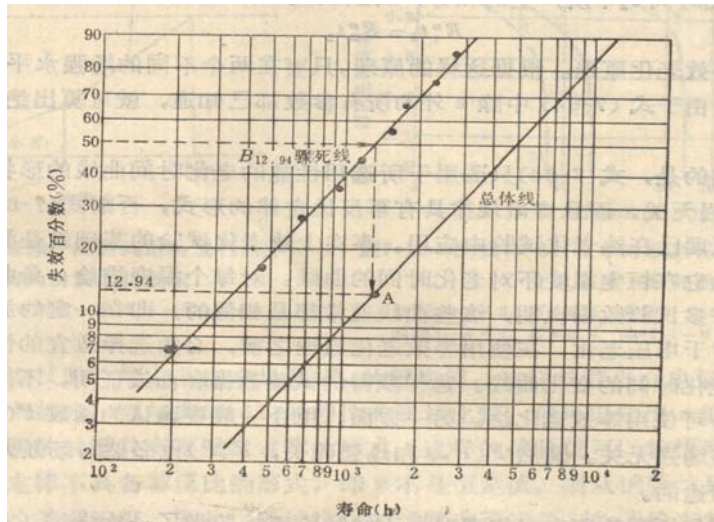


图 4-7 从骤死试验数据预测总体

例 4-1 有 50 根电机线棒用来做电老化试验。为了节省试验时间，把试样分为 10 组，每组 5 个试样进行骤死试验，结果如下：

试样组号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
寿命 (h)	190	460	1170	300	1520	644	944	2690	2230	1760

首先把试验数据按上升次序排列，并给每个数据以中值等级，如表 4-4 所示；然后把表 4-4 的数据标绘在威布尔纸上，并通过这些点绘制最佳直线。因为数据代表 5 个试样组成的样本中的第一次失效时间，它们是 $B_{12.94}$ 失效线的估计，所以经过这些点的直线被称为 $B_{12.94}$ 线（见图 4-7）；最后找出 A 点，其横坐标为骤死线的中值寿命，纵坐标为失效 12.94%，过 A 点绘与骤死线相平行的直线，得到图 4-7 所示的总体线。

表 4-4 失效时间测试数据

第一次失效时间 (h)	中值等级	第一次失效时间 (h)	中值等级
190	0.0670	1520	0.5481
460	0.1692	1760	0.6443
644	0.2594	2230	0.7406
944	0.3557	2690	0.8368
1170	0.4519	3850	0.9330

获得总体线以后，威布尔分布的特征值以及任何失效百分数的特征值均可求取。

4.4 特殊环境中的老化

4.4.1 高能辐照老化

高能辐照包括电磁辐照（X 射照， γ 射线），粒子（质子、氘子， α 粒子及中子）射线。高能辐照能量达 10^2-10^8 eV。与光辐照比较，高能辐照的特点是：

a. 高能辐照所影响到的范围主要是高能粒子流轨迹附近较小的区域，但深入材料的深度比较深。而光辐照影响范围较大，但主要作用在材料表面上。

b. 高能辐照与物体作用时，散辐照波长变长，而普通光并没有这种问题。

c. 高能辐照能量高，对物体的作用及其引起的辐照化学效用与光化学不同：①高能辐照引起化学效应，而光只有能量大的紫外线能引起离解、激发等化学效应。一般化学键的离解能为 2-4eV。高能辐照能量远远超过离解能或电离能，因此作用于分子上时必定会引起剧烈的化学效应；②光辐照引起的化学效应，主要是通过产生基再引起一系列反应，而高能辐

照化学反应中，既有基，又有离子和电子等同时参加反应。当高能辐照作用于分子后，首先产生高能二次电子和具有强反应能力的离子游离基 $AB\cdot$ ，然后进一步引起一系列反应。

高能辐照对聚合物最重要的作用是裂解和交联。在高能辐照作用下，若存在氧，则情况更复杂。当氧供应充分时，往往有利于降解，氧的作用主要表现在材料表面上。高能辐照还能引起其他结构变化，例如结晶度下降、双键含量提高以及在电介质中产生空间电荷等，因具体材料而异。

分子结构含苯环时，由于苯环的共振作用，往往能提高材料的耐辐照性。

4.4.2 微生物老化

自然界中的微生物能引起绝缘材料的破坏。

微生物引起的发霉现象比较普遍，影响也大。微生物是通过酶对材料作用的。酶对生化反应有高度专一的催化能力，其中有专为分解材料的诱发酶，它主要分解纤维素，把纤维素分解为纤维二糖，甚至分解成葡萄糖。因此凡以纤维素为基础的材料，包括纸、棉布、木材以及由它们制成的板、带等都要受牵连。此外，还能分解部分酯类增塑剂和天然橡胶分子链端基，使它们氧化。防止的办法是加入各种防霉剂以破坏微生物的细胞构造或酶的活性，从而起到杀死或抑制的目的。

4.4.3 绝缘材料的疲劳

前面指出机械应力对其他老化形式有促进作用：①应力、应变促进氧化老化；②应力、应变和臭氧联合作用导致臭氧开裂；③环境应力开裂。如果考虑热应力、收缩应力等内应力，那么应力几乎对各种老化都有促进作用。

这里要讨论的是疲劳，即多次重复施加应力或应变后，力学性能降低甚至丧失的现象。施加的应力愈大，则寿命愈短，但存在着一个永不疲劳断裂的耐久极限，其应力值约为静态拉伸强度的 20%~50%，存在振动作用的结构件设计时，设计的最大应力不应超过耐久极限。

在机械力作用下，聚合物疲劳的原因中，最重要的是机械降解作用产生大游离基。机械降解作用不同于热降解或化学降解，其特点是：

a. 机械降解主要发生在主链上，但对分子主链中化学键的化学本质没有选择性，若链刚性愈大或相对分子质量愈大，则愈易降解；化学降解和热降解作用对主链、侧链没有选择性，但对化学键有选择性。

b. 机械降解作用的产物主要是大分子碎片，也会形成新的端基，有氧存在时（特别是臭氧），这种作用更明显（力活化氧化分解）。图 4-8 为聚乙烯经机械降解和热氧化、光氧化后的红外光谱图，其中与酸、醛、酯对应的羰基吸收峰（图中数字为吸收峰的波数）变化最大，只要受拉伸力作用就有变化，且拉伸次数愈多，变化愈大。

c. 开始出现机械降解作用的特征温度较低，而且机械降解作用随温度降低而增强（恶化），而发生热降解的温度则要高得多。

d. 对于复合材料，界面往往是弱点，界面性能差异愈大，易发生应力集中现象，并通过机械降解作用把最初的裂纹发展到形成裂缝，因此最容易疲劳。

由于机械降解作用中也产生游离基，因此许多防老剂也可作为防疲劳剂，不过其作用只能限制降解的发展，而不能使断裂的大分子链重新复合。

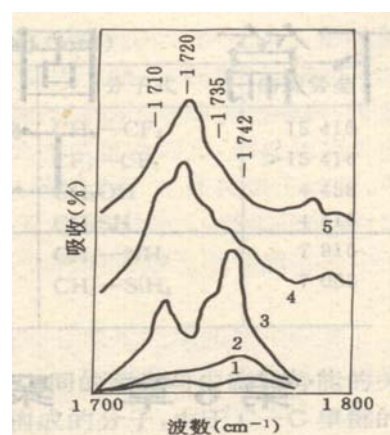


图 4-8 聚乙烯的红外光谱图

1—原试样；2—拉伸后；3—拉伸三次后；
4—150℃氧化后；5—石英灯照射后

习题和思考题

- 4-1 试述电介质“老化”与“劣化”的定义，并比较其特点。
- 4-2 绝缘“耐热等级”和“温度指数”表征的是什么概念？在实际中采用哪个参量更为科学？为什么？
- 4-3 试推导有机绝缘材料绝缘寿命与温度的关系。
- 4-4 热老化因子的确定准则是什么？
- 4-5 局部放电对于绝缘材料的破坏形式有哪些？分别简述其破坏机理。
- 4-6 电树枝和水树枝分别是怎样形成的？
- 4-7 简述一种快速评定绝缘材料电老化的方法及其原理。
- 4-8 按照图 4-2 制作不同电极 2~3 个，进行局部放电测试，观察并分析各种情况下的局部放电特性。