

绝缘材料在低温下的电阻特性测试

李娜, 曹晓珑

(西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要: 论文测量研究了几种常用的绝缘材料在室温到液氮温度范围内的电阻率。测量结果表明, 绝缘材料在低温下电阻率随着温度的上升呈 e 指数变化趋势, 但是材料在液氮和氮气中的电阻率变化不是简单地符合同一条温度变化曲线, 由此推断液氮和氮气中绝缘材料的导电机理可能有所不同。

关键词: 绝缘材料; 低温; 电阻率; 测试; 液氮

中图分类号: TM215; TM206; O513 文献标识码: A 文章编号: 1009-9239(2003)01-0039-04

Resistance property measurement of insulating materials at cryogenic temperature

LI Na, CAO Xiao-long

(State Key Laboratory of Electrical Insulation for Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: This article measured the resistivity of several kinds of insulating materials at different temperature from room temperature to liquid nitrogen temperature. The result reveals that the resistivities of these insulating materials always increases along with the temperature at cryogenic temperature. But the change trend of the resistivities in the liquid nitrogen are different from that in cryogenic gas nitrogen, therefore it is presumed that the conducting mechanisms in liquid nitrogen and in cryogenic gas nitrogen are defferent too.

Keywords: insulating material; cryogenic temperature; resistivity; measurement; liquid nitrogen

前言

将超导技术应用于电工的各个领域, 已经在世界范围内受到普遍的重视。超导磁体、超导发电机、超导电缆、超导变压器、超导开关和超导整流器等的开发和使用显示了超导技术诱人的发展前景。随着实用高温超导技术的不断发展, 人们对低温环境下绝缘材料的性能越来越予以关注。虽然人们对液氮环境下绝缘材料的性能已经有了很多的了解, 但是一般在超导设备中, 绝缘材料是处于氮气环境下, 而并非是液氮环境, 所以就需要了解绝缘材料在高于 77K 而低于室温下的性能。

在氮气环境中不同温度下, 对几种常用的绝缘材料的电阻率做了测量, 对其电阻特性进行了研究。

1 试验部分

1.1 试验装置

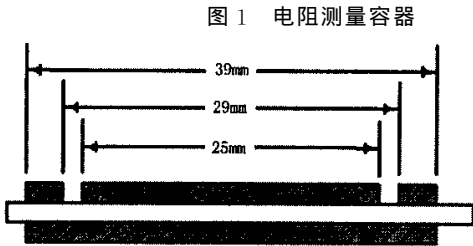
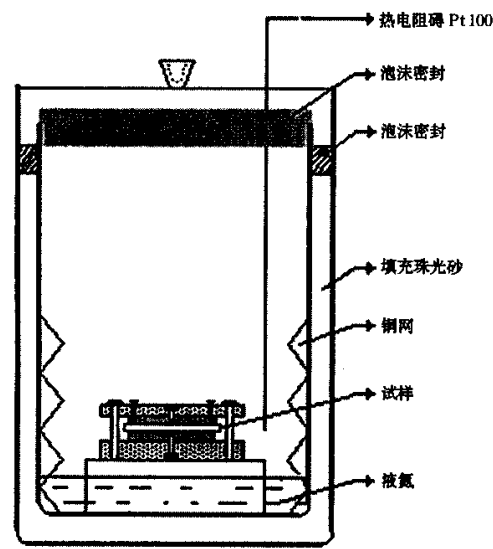
我们采用 ZC36 型超高电阻测试仪测量绝缘电阻。试样贴上铝箔后, 放置在自制的三电极夹具中间, 用螺丝拧紧, 这样可以使电极与试样紧密接触, 然后放入到电阻测量容器中, 试验装置如图 1 所示, 三电极夹具结构如图 2 所示。

电阻测量容器由不锈钢制成, 容器内的铜网是用来控制温度的, 使电极周围获得均匀的气体温度。随着容器底部液氮的缓慢沸腾, 电极系统的温度随之缓慢上升, 我们将温度传感器装在合适的位置, 可以较准确地测量电极周围的温度, 从而得出了不同温度下几种绝缘材料的电阻率与温度曲线。温度传感器采用西安仪表厂生产的 WZP(Pt100) 型铂电阻, 测量精度为 0.1℃。

1.2 试验步骤

先将液氮倒入容器内, 冷却 2h, 直至容器内温度冷却至最低, 这时温度也最稳定。将试样用硅脂贴上铝箔三电极, 加载在三电极夹具上, 放入容器内, 冷却 10min 后开始测量其电阻, 记录数据。反复此过程, 容器内的温度随液氮的缓慢挥发而逐渐上升, 由此测得不同温度下的电阻率, 绘出电阻率—温度曲线。

收稿日期: 2002-09-17
项目来源: 863 预研项目
作者简介: 李娜(1977-), 女, 硕士研究生, 主要研究绝缘材料在低温下的介电性能等(Tel: 029-2663906)。



2 结果与讨论

2.1 试验结果

对几种常用的绝缘材料:聚酰亚胺、聚酯、三元乙丙橡胶和电缆纸做了液氮下和氮气下的电阻测量试验,计算出电阻率,并对其结果做了 e 指数拟合。

2.1.1 聚酰亚胺

由图 3(a)可以看出,聚酰亚胺的电阻率随着温度的降低而迅速升高,在 150K~300K 之间的温度曲线可拟合成一条 e 指数曲线,如图 3(b)。拟合出来的 e 指数曲线方程(1):

$$\ln p_v = 13.90 + \frac{2172.14}{T} \tag{1}$$

$$\therefore p_v = 1.09 \times 10^6 e^{\frac{300 \times 10^{-20}}{kT}} \tag{2}$$

其中 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, 材料的电导活化能计算值为 $u = 3.00 \times 10^{-20} \text{ J}$ 。假设试样在液氮环境下也满足这条曲线,代入公式(2),计算出在 77K 时聚酰亚胺的电阻率 $p_v = 1.96 \times 10^{18} \text{ M}\Omega \cdot \text{mm}$,而实际我们所测得的数值为 $3.95 \times 10^{12} \text{ M}\Omega \cdot \text{mm}$,由此可见聚酰亚胺在液氮浸泡下测得的电阻率明显偏高。

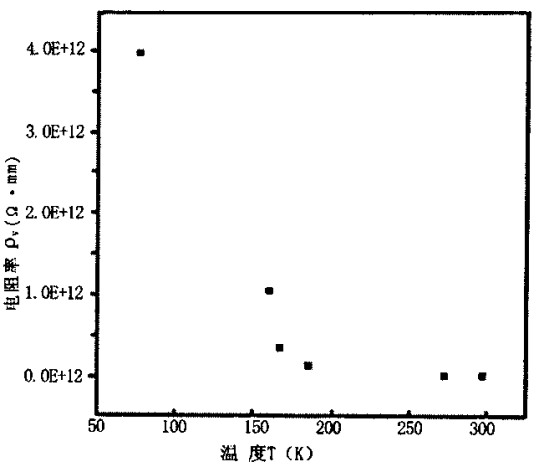


图 3(a) 聚酰亚胺的电阻率-温度曲线

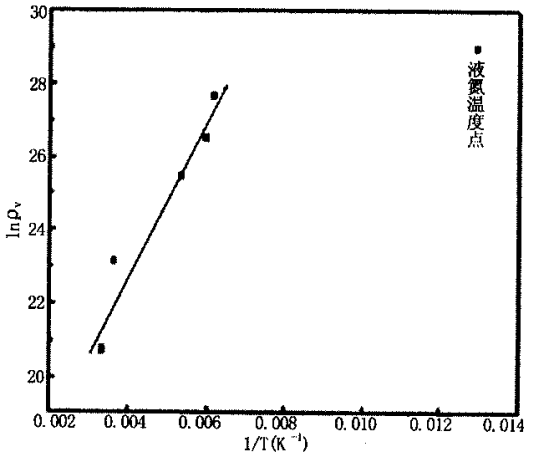


图 3(b) e 指数拟合曲线

2.1.2 聚酯

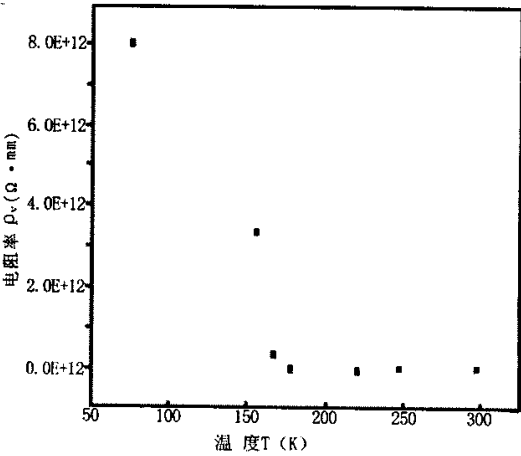


图 4(a) 聚酯的电阻率-温度曲线

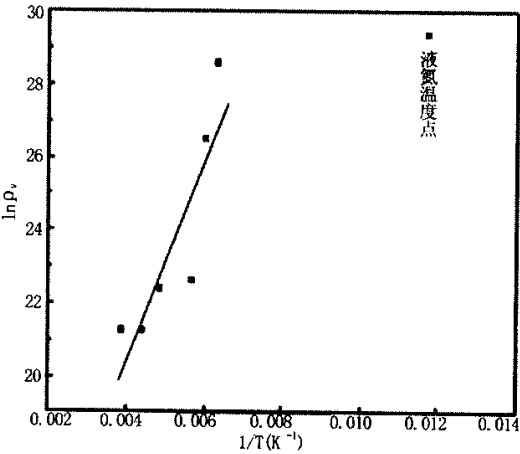


图 4(b) e 指数拟合曲线

聚酯的电阻率—温度曲线如图 4(a)。在氮气环境下拟合成一条 e 指数曲线如图 4(b)。拟合的 e 指数曲线方程(3):

$$\ln \rho_v = 11.7 + \frac{2481.25}{T} \tag{3}$$

$$\therefore \rho_v = 7.10 \times 10^4 e^{\frac{3.43 \times 10^{-20}}{KT}} \tag{4}$$

其中材料的电导活化能计算值为 $u = 3.43 \times 10^{-20} \text{J}$ 。将这个数值代入公式(4),计算出在 77K 时聚酯的电阻率 $\rho_v = 7.01 \times 10^{18} \text{M}\Omega \cdot \text{mm}$,而实际测得的数值为 $8.11 \times 10^{12} \text{M}\Omega \cdot \text{mm}$,两者相差甚远。

2.1.3 三元乙丙橡胶

三元乙丙橡胶的电阻率—温度曲线如图 5(a)。在氮气环境下拟合成一条 e 指数曲线如图 5(b)。拟合的 e 指数曲线方程(5):

$$\ln \rho_v = 5.69 + \frac{5329.06}{T} \tag{5}$$

$$\therefore \rho_v = 3.38 \times 10^{-3} e^{\frac{7.36 \times 10^{-20}}{KT}} \tag{6}$$

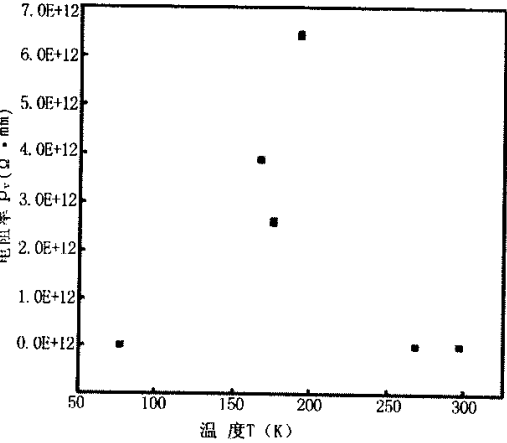


图 5(a) 三元乙丙橡胶的电阻率—温度曲线

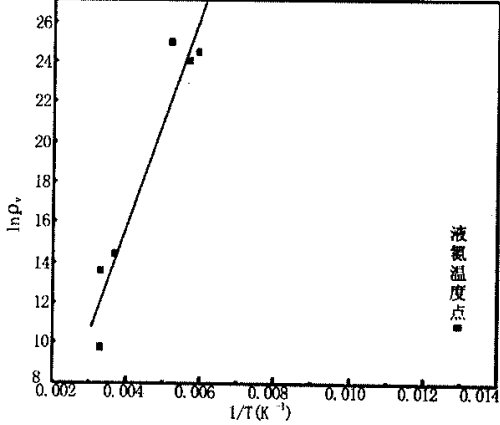


图 5(b) e 指数拟合曲线

其中三元乙丙橡胶分子的电导活化能计算值为 $u = 7.36 \times 10^{-20} \text{J}$,将这个数值代入公式,计算在 77K 时三元乙丙橡胶的电阻率,得 $\rho_v = 3.86 \times 10^{27} \text{M}\Omega \cdot \text{mm}$,而实际测得的数值为 $5.22 \times 10^4 \text{M}\Omega \cdot \text{mm}$ 。

2.1.4 电缆纸

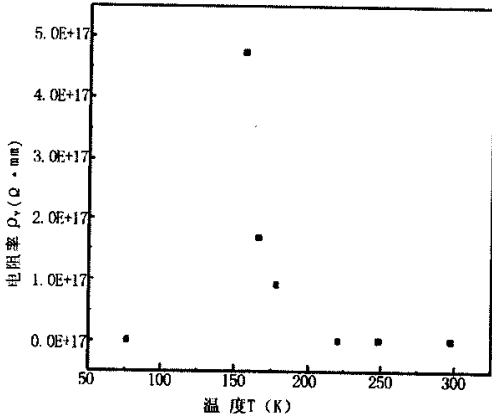


图 6(a) 电缆纸的电阻率—温度曲线

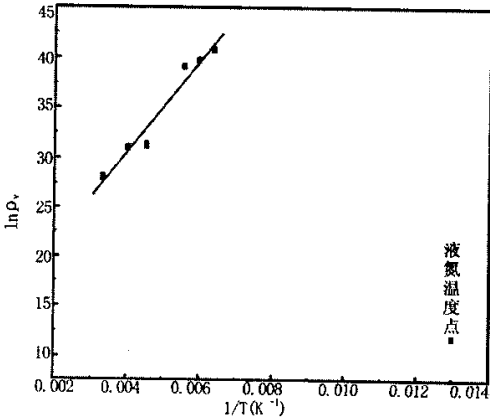


图 6(b) e 指数拟合曲线

电缆纸的电阻率—温度曲线如图 6(a)。在氮气环境下拟合成一条 e 指数曲线如图 6(b)。拟合的 e 指数曲线方程(7):

$$\ln\rho_v=12.26+\frac{4549.41}{T} \tag{7}$$

$$\therefore\rho_v=2.11\times10^5e^{\frac{6.28\times10^{-20}}{kT}} \tag{8}$$

其中分子电导的活化能计算值为 $u=6.28\times10^{-20}\text{J}$ 。计算在 77K 时三元乙丙橡胶的电阻率,得 $\rho_v=9.53\times10^{25}\text{M}\Omega\cdot\text{mm}$,而实际测得的数值为 $1.39\times10^5\text{M}\Omega\cdot\text{mm}$ 。

2.2 讨论

聚酰亚胺、聚酯、三元乙丙橡胶属于高聚物。聚合物电介质电导一般以离子电导为主,离子主要来自外来杂质或材料中各组分所分解出来的离子,其特点是电导随温度升高而增大。对于一般材料,该关系为:

$$\rho=\rho_0e^{\frac{u}{RT}} \tag{9}$$

其中 ρ_0 是常数, u 是活化能。该指数关系可能来自载流子浓度与温度的关系,也可能来自载流子迁移率与温度的指数关系。^[1,2]

聚合物电阻曲线的特点是 $\ln\rho\sim1/T$ 曲线上往往出现明显的转折。转折点所对应的温度接近 T_g 或 T_m (T_g 是玻璃化温度, T_m 是熔融温度)。在低于 T_g 的温度范围内(处于玻璃态),活化能为 u_β ,是产生离子所需要的能量(电离能) u_1 与离子迁移活化能 u_D 之和:

$$u=u_\beta=u_D+u_1/2\epsilon r \tag{10}$$

在高于 T_g 的温度范围内(处于高弹态),曲线变化加剧,即活化能 u 增大,且

$$u=u_\alpha+u_\beta+u_H \tag{11}$$

u_H 是自由体积形成能, u_α 、 u_β 是聚合物对应于介电谱 α 、 β 峰的活化能。 α 松弛强而 β 松弛弱,所以 u_α 比 u_β 大,且电导随温度升高得更快,说明导电机理有所变化。当温度低于 T_g 时,在电场作用下首先产生离子(电离),然后单个离子在大分子间的势阱间跃迁(扩散);而当温度高于 T_g 时,离子还可以以离子团的形式迁移。链段运动的前提是要有足够大的自由体积,该体积足以提供离子团的迁移, u_D 正是形成该空隙所需的能量,只要具有该能量,离子迁移就能加强。

在低温下聚合物是否存在如高温下的转折点目前还不清楚。在氮气下,也就是低于 20℃ 高于 -130℃ 的温度下,对材料的电阻率温度曲线进行拟合,发现氮气下的电阻率与温度呈 e 指数关系,但是液氮下的电阻率不符合这条 e 指数曲线,具体分析可能原因有三。

(1)在低温下,聚合物中的离子因为温度降低而减少迁移量,此时电子电导就显现出来。常用的高分子电介质材料多由非晶体或非晶体与晶体相共存所构成。在非晶态结构的区域电子不能像在晶体导带中

那样自由运动,电子从一个小晶区的导带跃迁到相邻小晶区的导带要克服一势垒。此时电子的迁移可通过热电子跃迁或隧道效应通过势垒。在电场强度不十分强 ($E<10^8\text{V/m}$) 的情况下,隧道效应不明显,主要是局部能带的导带上电子在热振动的作用下,跃过势垒向相邻的微晶带跃迁而形成电子跳跃电导。

设 R_0 为衰减半径的临界距离, R 为跃迁距离,则在所考虑的两个位置之间的跳跃电导具有如下形式:

$$\sigma=\sigma_0\exp\left[-\left(\frac{2R}{R_0}+\frac{\Delta E}{kT}\right)\right] \tag{12}$$

此时,电子电导随温度的变化规律与热离子电导时相似,但是系数却不相同,所以材料在低温下也像高温那样,存在局部范围的 e 指数关系的电阻率—温度曲线。^[3,5]

(2)在液氮温度下,材料的宏观结构缺陷会造成液氮的浸入。虽然液氮的电阻率很高,但是仍比低温下一般固体绝缘材料低得多^[4],所以也会造成浸泡在液氮下的材料绝缘电阻降低。这种影响与材料表面结构有很大的关系。对于疏松材料来说,液氮更容易渗入到材料内部,使单一绝缘材料变成固体与液体的复合材料,电阻下降会更快,正如在试验中看到的,具有典型气隙结构的电缆纸相对于其他材料其浸渍在液氮中的电阻率下降得更快。对于致密材料而言,在低温下,材料表面也会因冻结而形成细小的裂纹,使液氮渗透进去,从而使实测的电阻率要比按 e 指数曲线估算的数值低得多。

(3)液氮中的杂质也会影响测试结果。采用三电极测试技术测量材料的绝缘电阻,如果液氮中的杂质在测试电极和保护电极间形成一条导电通道,保护电极的作用就会消弱,测量结果也就不同了。这些只是这只是初步分析,还需要实验继续证实。

3 结论

(1)绝缘材料在氮气中的电阻率温度曲线符合同一条 e 指数曲线关系;

(2)浸渍在常压低温液氮中的材料绝缘电阻率与在低温氮气下测得的电阻率变化趋势不符合同一条 e 指数曲线,原因可能是由于液氮和氮气条件下绝缘材料的导电机理可能有所不同,三电极测试方法可能也会影响最后的测量结果。

参考文献

[1] 巫松桢等. 电气绝缘材料科学与工程[M]. 西安交通大学出版社.
[2] 金维芳. 电介质物理学[M]. 机械工业出版社.
[3] R. 科埃略 B. 阿拉德尼兹. 电介质材料及其介电性能[M]. 科学出版社.
[4] 机械工业部桂林电器科学研究所. 低温电工绝缘[M]. 机械工业出版社出版.
[5] O' Dwyer J. J. The theory of electrical conduction and breakdown in solid dielectrics[M], Clarendon Oxford, 1973.