

DOI:10.13296/j.1001-1609.hva.2016.02.015

热老化对变压器绝缘纸微观结构影响的实验研究

王世强¹, 胡海燕¹, 刘全桢¹, 肖睿¹, 张冠军²

(1. 中国石化安全工程研究院化学品安全控制国家重点实验室, 青岛 266071;

2. 西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安 710049)

摘要: 为了研究热老化应力对变压器绝缘纸微观结构的影响,以更准确地分析油纸绝缘机械强度和绝缘性能,文中对油浸纸试品进行加速热老化实验,获取不同老化程度的变压器绝缘纸试样。测量了绝缘纸试样的聚合度,采用扫描电镜观察绝缘纸试样的表面微观形貌,通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析纤维素分子结构变化。分析结果表明,热老化对变压器绝缘纸微观纤维结构破坏显著,纤维细化,断裂增多,纤维分子结构及相关官能团数量变化明显。

关键词: 热老化; 绝缘纸; 微观形貌; SEM; FTIR

Experimental Research on Thermal Aging Effects on Microstructure of Transformer Paper

WANG Shiqiang¹, HU Haiyan¹, LIU Quanzhen¹, XIAO Rui¹, ZHANG Guanjuan²

(1. SINOPEC Research Institute of Safety and Engineering, Qingdao 266071, China;

2. State Key Lab of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To investigate thermal aging stress effects on microstructure of transformer paper for more accurate analysis of mechanical strength and insulation performance of oil-paper insulation, the accelerated thermal aging experiment is performed on oil-paper samples in this work and some samples of different aged states are obtained. The surface micro-topography of paper samples is observed by Scanning Electron Microscope (SEM) and the changes of molecular structure are analyzed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Experimental results show that thermal aging stress brings significant changes to microstructure of paper fiber. The cellulose fiber becomes thinner and shorter. In addition, the molecular structure of cellulose fiber and the quantity of some function groups change obviously.

Key words: thermal aging; insulation paper; micro-topography; SEM; FTIR

0 引言

绝缘纸(板)具有优良的抗撕裂性、浸渍性及耐油性,经绝缘油充分浸渍后构成的油纸复合绝缘,以其优异的机械和绝缘性能成为电力变压器、油纸电缆、电容器、互感器、套管等高压电力设备的主要绝缘材料;其中绝缘油主要起绝缘、冷却、信息载体及保护的作用^[1],而绝缘纸(板)除了绝缘屏障外还起到机械支撑的作用。油浸式电力变压器作为电网中的关键一次设备,其运行可靠性直接关系到电网的安全稳定及供电的可靠性。

在变压器等电力设备运行过程中,油纸绝缘长

期承受电、热、机械、化学等多种老化应力,绝缘油和绝缘纸(板)逐渐老化,产生水分、有机酸、呋喃化合物等老化产物,并使绝缘油介电性能劣化,绝缘纸纤维素大分子内葡萄糖单体单元之间的糖苷键断裂,纤维素分子长链变短链,引起纤维素降解,聚合度(degree of polymerization, DP)下降,进而导致油纸绝缘的机械强度和绝缘性能下降,最终可能造成设备绝缘故障^[2-5]。

长期以来,国内外很多学者对油纸绝缘的老化机理及影响因素进行了大量研究^[4-12]。一般认为绝缘纸(板)主要有热解、水解及氧化降解 3 种老化方式^[13-15],随着老化加深,纤维素 DP 值不断下降,导致绝缘纸的机械强度和电气性能劣化且不可逆。对于绝缘

油,在设备正常运行温度下,一般不会发生热分解,而缓慢氧化是其老化的主要方式。当发生放电或过热故障时,油中碳氢化合物分子的某些C-H键和C-C键断裂,经过复杂的化学过程,形成 H_2 、低分子烃类气体、 CO_2 、 CO 等典型故障气体,油的绝缘性能变差。然而,油纸绝缘老化应力复杂,影响因素众多,老化机理尚未完全清楚。不同研究者得到的试验结果和结论存在一定差异,有必要开展更深入细致的研究,以更准确地了解油纸绝缘老化过程并评估其老化状态。

文中通过在实验室对油浸纸试品进行加速热老化获取不同老化程度的绝缘纸试样,然后测量了绝缘纸的DP值,使用扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)观察各试样的表面微观形貌,并比较了另一组绝缘纸试品的傅里叶变换红外光谱(fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)分析其分子结构变化,研究热老化对变压器绝缘纸微观结构的影响。

1 试验设计

文中采用变压器用绝缘油、绝缘纸作为研究对象,绝缘油为经过干燥、过滤、除气处理的25号环烷基矿物变压器油,而绝缘纸为厚度 $80\ \mu m$ 的纤维素绝缘纸。

为了获取不同老化状态的绝缘纸试样,在实验室内搭建油纸绝缘试品加速老化试验平台,见图1。该平台由储油箱、注油阀、真空烘箱等构成。储油箱用于储存经干燥、除气及过滤处理的新变压器油,注油阀用于控制储油箱与真空烘箱的连通与关闭。真空烘箱温度控制范围为室温+10~250℃,可达到的最大真空度约50 Pa。

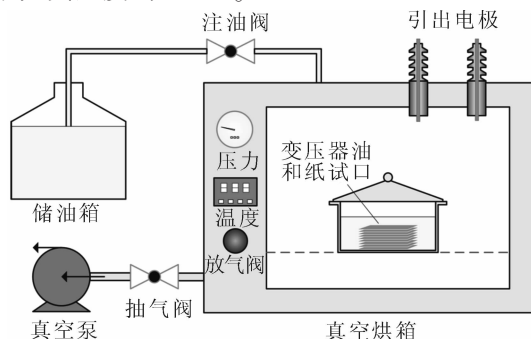


图1 老化试验平台

Fig. 1 Aging test platform

设计的试品制备和分析测试流程见图2。首先将若干绝缘纸放进玻璃标本瓶内置入真空烘箱在105℃下真空干燥24 h;接着采用经干燥、除气、过滤处理的新变压器油对干燥绝缘纸进行真空浸渍,

油、纸重量比例约为9:1;然后将油纸绝缘加热至140℃进行加速热老化,在不同老化时间取出老化程度不同的油浸纸试品;之后采用60-90号的石油醚作为萃取剂,除去油浸纸试品中的变压器油,得到4组不同老化程度的绝缘纸试样;最后测量了各组绝缘纸试样的DP值,并采用捷克Tescan公司的VEGA TS5136XM型SEM仪器观察不同老化程度绝缘纸的表面微观形貌。

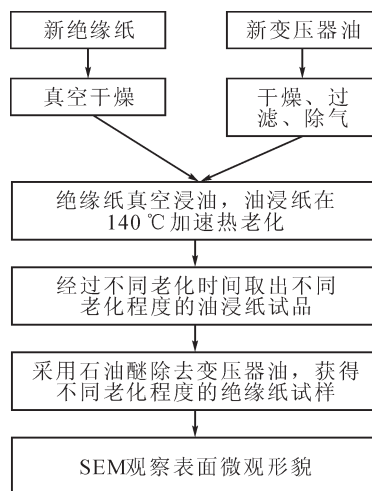


图2 试品制备及分析

Fig. 2 Samples preparation and analysis

2 试验结果与分析

2.1 聚合度测量

绝缘纸老化可导致纤维素聚合度逐渐降低,既反映了材料的物理、化学性质及微观结构随着老化而改变,也是绝缘纸老化程度的重要指标。不同老化程度绝缘纸试样的DP值见表1。从表1可以看出,随着热老化的持续,绝缘纸DP越来越低,而且,老化前期DP下降速率快,后期下降速率相对缓慢,即绝缘纸在老化前期降解较快。

表1 绝缘纸老化时间与DP值

Table 1 Aging duration time and DP of insulation paper

纸样编号	纸样 1	纸样 2	纸样 3	纸样 4
老化时间 t/h	0	250	500	800
聚合度 DP	1 138	702	506	370

2.2 表面微观形貌观测

聚合度分别为1 138、702、506、370的绝缘纸试样表面微观形貌见图3,放大倍均为500倍。图3(a)为未老化的新纸(DP值为1 138),可以看出,纤维素纤维表面平整光滑,排列紧密致密,纤维宽度较大且均匀,约 $30\sim 40\ \mu m$ 。图3(b)为在140℃下老化250 h后的纸样,DP值降为702,纤维素纤维开始出现纵向撕裂和剥落特征,部分纤维开始发生卷曲现

象,纤维宽度减小,但整体排列仍然紧密。图 3(c)为老化 500 h 后的绝缘纸试样,DP 值为 506,纤维细化加重,表面粗糙,纤维间的空隙增大。图 3(d)为老化 800 h 之后的试品,DP 值下降到 370,可以看出,纤维纵向撕裂和卷曲现象严重,导致纤维严重细化,很多纤维宽度降至大约 $15\text{ }\mu\text{m}$;纤维结构破坏明显,表面变得十分粗糙,纤维断裂增多,纤维排列疏松,间隙进一步增大增多。

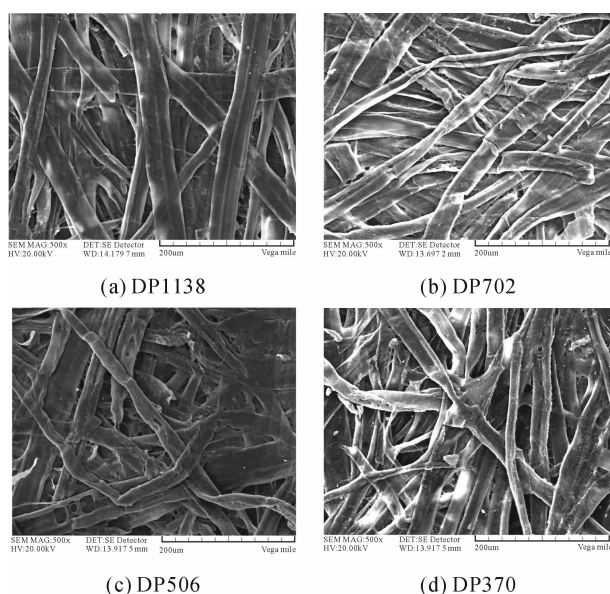


图 3 绝缘纸表面微观形貌

Fig. 3 Surface micro-topography of insulation paper

从绝缘纸表面微观形貌观察结果可以直观看出,热老化对绝缘纸的微观结构影响显著,一方面破坏了绝缘纸纤维平整光滑的外观,并产生卷曲、断裂;另一方面也影响纤维与纤维之间紧密的排列结构,使绝缘纸更疏松,该实验结果与文[11]中 SEM 观察结果基本一致。这些变化将导致绝缘纸或油纸绝缘的抗张、冲压、撕裂强度及坚韧性等机械性能下降,使绝缘材料抵御短路电流或冲击负荷的能力降低。

2.3 FTIR 分析

当一束波长连续的红外光穿过被测物质,物质分子中某个基团的振动频率或转动频率和红外光频率相同时,分子吸收能量由基态振(转)动能级跃迁到能量较高的振(转)动能级,相应波长的红外光被物质吸收,就得到了红外光谱图。由于红外光谱具有选择性,可用来分析物质分子结构、官能团变化以及鉴别化合物等^[16]。纤维素绝缘纸劣化是在老化应力作用下纤维素分子化学键断裂、结构发生变化引起的,测量不同老化状态绝缘纸的红外光谱为分析老化过程中纤维素分子结构、官能团数量变化

提供了一种有效手段。对另一组不同老化程度纸板所作的 FTIR 分析结果^[17-18]见图 4,该组老化试验共获取了 5 种不同老化程度的绝缘纸试样。图 4 中各个吸收峰的位置对应相应的纤维素官能团,吸收峰的峰值反映相应官能团的数量。纤维素分子红外光谱主要吸收峰及相应官能团归属见表 2。

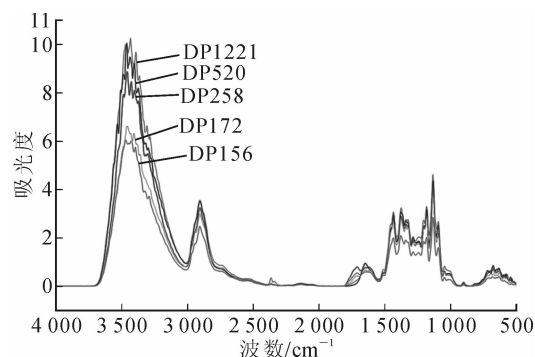


图 4 不同老化程度绝缘纸的 FTIR 图

Fig. 4 FTIR results of different insulation paper samples

表 2 纤维素分子红外光谱主要吸收峰归属

Table 2 Absorption peak of FTIR of cellulose molecule

化学键类型	吸收峰波数/ cm^{-1}	归属
羟基	3 550~3 200	O-H 伸缩振动
	1 100~1 000	葡萄糖环上 O-H 弯曲振动
糖苷键	1 200~1 100	C-O-C 伸缩振动
	895左右	糖苷键振动

从图 4 可以看出,随着绝缘纸老化程度增加,各吸收峰对应的波数位置和吸收峰的数量基本没有发生改变,说明纤维素主要的官能团类型并没有随着老化而改变,但是各个吸收峰的强度出现了显著变化,说明老化破坏了纤维素分子结构,相关官能团的数量发生了变化。

结合图 4 和表 2 可以看出,在主要反映 O-H 键伸缩振动的 $3\ 600\sim3\ 200\text{ cm}^{-1}$ 的波数范围,随绝缘纸老化程度增加,吸收峰的强度不断下降。这些氢键主要由葡萄糖单体上 3 个游离的羟基与距离较近具有电负性的氧原子形成,广泛存在于纤维素分子链内和分子链间。这些氢键能使纤维素分子链排列紧凑,有序化程度增加。 $1\ 100\sim1\ 000\text{ cm}^{-1}$ 的波数范围对应葡萄糖单体上两个仲醇羟基 O-H 的弯曲振动,可以看出,此范围的吸收峰强度同样随着老化程度的增加而不断下降。这些都说明,纤维素老化对羟基有明显的破坏作用,使纤维素分子链内和分子链间的氢键断裂,氢键数目减少,减弱纤维素分子间的作用力,破坏分子链紧凑、有序的排列。

$1\ 200\sim1\ 100\text{ cm}^{-1}$ 波数范围的吸收峰反映了包括糖苷键在内的纤维素分子 C-O-C 键伸缩振动,这

些吸收峰强度随着老化而不断下降。葡萄糖单元间糖苷键振动对应的吸收峰波数为 895 cm^{-1} 左右,将图4中的局部放大得到图5,从图5可以看出,代表葡萄糖单元间糖苷键振动的吸收峰 898 cm^{-1} 同样随着老化而不断下降。这些都说明随着老化程度加深,纤维素糖苷键逐渐断裂,数量不断减少,纤维素分子链断裂,聚合度下降。

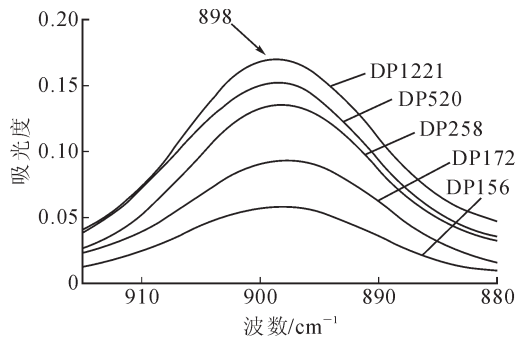


图5 绝缘纸红外光谱的局部谱图

Fig. 5 Partial FTIR results of insulation paper samples

不同老化程度的绝缘纸 FTIR 试验表明,随着老化程度加重,纤维素分子链内及链间的氢键和葡萄糖单体间的糖苷键被不断破坏,导致分子间作用力减弱,分子链断裂,绝缘纸 DP 值下降。文[11]采用原子力显微镜观察了纳米尺度上纤维素分子结构的变化,纳米尺度观察结果同样显示热老化可破坏葡萄糖单体及纤维素分子结构,与文中研究结果一致。

3 结论

文中通过对不同老化程度的绝缘纸进行 SEM 观察和 FTIR 分析,从微观角度直观展示了老化对绝缘纸纤维结构的影响,得到如下结论:

1)热老化可显著改变绝缘纸的微观结构,使纸纤维产生卷曲、断裂,破坏绝缘纸纤维平整光滑的外观,并影响纤维与纤维之间紧密的排列结构,使绝缘纸结构更疏松。

2)热老化可引起纤维素分子结构变化,不仅破坏纤维素分子链内及链间的氢键,也可破坏葡萄糖单体间的糖苷键,导致分子间作用力减弱,分子链断裂,造成绝缘纸聚合度下降。

参考文献:

[1] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. DL/T 1094—2008 电力变压器用绝缘油选用指南[S]. 北京:中国电力出版社,2008.
China People's Republic of China National Development and Reform Commission. DL/T 1094—2008 Guide to the choice of power transformer oil[S]. Beijing: Chinese Power Press, 2008.

[2] EMSLEY A M, STEVENS G C. Kinetics and mechanisms of the low-temperature degradation of cellulose[J]. Cellulose, 1994, 1(1): 26-56.
[3] HILL D, LE T T, DARVENIZA M, et al. A study of the degradation of cellulosic insulation materials in a power transformer 3: Degradation products of cellulose insulation paper[J]. Polymer Degradation and Stability, 1996, 51(2): 211-218.
[4] 刘玉仙. 油纸绝缘变压器中水分的聚积及其对热老化寿命的影响[J]. 变压器, 2004, 41(2): 8-13.
LIU Yuxian. Water accumulation in oil-paper insulation transformer and its influence to life time[J]. Transformer, 2004, 41(2): 8-13.
[5] 朱晓伟, 梁榕珊. 温度对油纸绝缘结构的击穿特性影响的研究[J]. 电力电容器与无功补偿, 2014, 36(1): 64-68.
ZHU Xiaowei, LIANG Rongshan. Study on influence of temperature on breakdown characteristic of oil-paper insulation[J]. Power Capacitor & Reactive Power Compensation, 2014, 36(1): 64-68.
[6] HILL D J, LE T T, DARVENIZA M, et al. A study of degradation of cellulosic insulation materials in a power transformer 2: Tensile-strength of cellulose insulation paper[J]. Polymer Degradation and Stability, 1995, 49(3): 429-435.
[7] HILL D, LE T T, DARVENIZA M, et al. A study of degradation of cellulosic insulation materials in a power transformer 1: Molecular-weight study of cellulose insulation paper[J]. Polymer Degradation and Stability, 1995, 48(1): 79-87.
[8] HOHLEIN I, KACHLER A J. Aging of cellulose at transformer service temperatures. Part 2: Influence of moisture and temperature on degree of polymerization and formation of furanic compounds in free-breathing systems[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2005, 21(5): 20-24.
[9] KACHLER A J, HOHLEIN I. Aging of cellulose at transformer service temperatures. Part 1: Influence flu of type of oil and air on the degree of polymerization of pressboard, dissolved gases, and furanic compounds in oil[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2005, 21(2): 15-21.
[10] LUNDGAARD L E, HANSEN W, LINHJELL D, et al. Aging of oil-impregnated paper in power transformers[J]. IEEE Transactions on Power Delivery, 2004, 19(1): 230-239.
[11] 廖瑞金, 冯 运, 杨丽君, 等. 油纸绝缘老化特征产物生成速率研究[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(10): 142-147.
LIAO Ruijin, FENG Yun, YANG Lijun, et al. Study on generation rate of characteristic products of oil-paper insulation aging[J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(10): 142-147.
[12] 廖瑞金, 唐 超, 杨丽君, 等. 电力变压器用绝缘纸热老化的微观结构及形貌研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(33): 59-64.

(下转第 102 页)

- 子污闪影响分析[J]. 电瓷避雷器, 2012(2): 1-5.
- SUI Bin, SUN Jixing, WU Guangning, et al. Analysis on the Influence of intermittent high speed train wind on supporting insulator pollution flashover[J]. Insulators and Surge Arresters, 2012(2): 1-5.
- [18] 叶晓君, 何 维, 李恒真, 等. 低风速条件下污秽颗粒在电力外绝缘近表面的动力模型研究[J]. 电瓷避雷器, 2012(6): 19-25.
- YE Xiaojun, HE Wei, LI Hengzhen, et al. Study on a dynamic model of pollution particles on the near surface of electric external insulation under low wind speed condition[J]. Insulators and Surge Arresters, 2012(6): 19-25.
- [19] 杜 欣. 我国高速铁路运营概况与未来需求展望[J]. 中国铁路, 2011(1): 31-33.
- DU Xin. Operational overview and future demand outlook of china's high-speed railway[J]. Chinese Railway, 2011(1): 31-33.
- [20] 倪光正, 崔 翔. 工程电磁场原理[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002.
- NI Guangzheng, CUI Xiang. Theory of engineering electromagnetic field[M]. Beijing: Higher Education Press, 2002.
- [21] 戴罕奇, 梅红伟, 周志成, 等. 绝缘子污层受潮过程中湿度和温差的作用[J]. 高电压技术, 2012, 38(10): 2623-2632.
- DAI Hanqi, MEI Hongwei, ZHOU Zhicheng, et al. Roles of humidity and temperature difference in pollution layer wetting of insulators[J]. High Voltage Engineering, 2012, 38(10): 2623-2632.
- [22] 高 博, 王清亮, 周建博, 等. 干燥带对污秽绝缘子电场分布的影响[J]. 高电压技术, 2009, 35(10): 2421-2426.
- GAO Bo, WANG Qingliang, ZHOU Jianbo, et al. Effect of dry band on electric field distribution of polluted insulator[J]. High Voltage Engineering, 2009, 35(10): 2421-2426.
- [23] 关志成, 刘瑛岩, 周远翔, 等. 绝缘子及输变电设备外绝缘[M]. 北京: 清华大学出版社, 2006.
- GUAN Zhicheng, LIU Yingyan, ZHOU Yuanxiang, et al. Insulator and external insulation of electric transmission and transformation equipment[M]. Beijing: Press of Tsinghua University, 2006.
- [24] 孙宏斌, 郭庆来, 吴文传, 等. 风电场分布式能量管理系统: 体系架构和关键技术[J]. 电力系统保护与控制, 2014, V42(5): 26-31.
- SUN Hongbin, GUO Qinglai, WU Wenchuan, et al. Wind farm distributed energy management system: architecture and key technologies[J]. Power System Protection and Control, 2014, V42(5): 26-31.
- [25] 徐玉琴, 张林浩, 王 娜. 计及尾流效应的双馈机组风电场等值建模研究[J]. 电力系统保护与控制, 2014, V42(1): 70-76.
- XU Yuqin, ZHANG Linhao, WANG Na. Study on equivalent model of wind farms with DFIG considering wake effects[J]. Power System Protection and Control, 2014, V42(1): 70-76.
- 邵梦春(1990—), 女, 硕士研究生, 主要从事过电压与绝缘配合方面的研究。

(上接第 96 页)

- LIAO Ruijin, TANG Chao, YANG Lijun, et al. Research on the microstructure and morphology of power transformer insulation paper after thermal aging[J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(33): 59-64.
- [13] EMSLEY A M, XIAO X, HEYWOOD R J, et al. Degradation of cellulosic insulation in power transformers Part 3: Effects of oxygen and water on ageing in oil[J]. IEE Proceedings of Science Measurement and Technology, 2000, 147(3): 115-119.
- [14] HEYWOOD R J, EMSLEY A M, ALI M. Degradation of cellulosic insulation in power transformers Part 1: Factors affecting the measurement of the average viscometric degree of polymerisation of new and aged electrical papers[J]. IEE Proceedings of Science Measurement and Technology, 2000, 147(2): 86-90.
- [15] EMSLEY A M. The kinetics and mechanisms of degradation of cellulosic insulation in power transformers[J]. Polymer Degradation and Stability, 1994, 44(3): 343-349.
- [16] 卢涌泉, 邓振华. 实用红外光谱解析[M]. 北京: 电子工业出版社, 1989.
- LU Yongquan, DENG Zhenhua. Practical infrared spectrum analysis[M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 1989.
- [17] 王世强. 直流电压下不同状态油纸绝缘的空间电荷特性研究[D]. 西安: 西安交通大学, 2012.
- WANG Shiqiang. Study on space charge characteristics of oil-paper insulation with different status under DC voltage [D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2012.
- [18] 魏建林. 变压器油浸纸绝缘热老化的介电响应特性及特征参量的研究[D]. 西安: 西安交通大学, 2011.
- WEI Jianlin. Study on dielectric response characteristics and parameter extraction for thermally aged oil-immersed paper insulation of power transformer[D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2011.
- 王世强(1984—), 男, 博士, 主要从事电力设备状态检测、电气防爆等方面的研究。