

# 室温硫化硅橡胶涂层的寿命评估方法研究

梁 伟, 陈 杰, 朱孟周, 周志成, 刘 洋

(国网江苏省电力公司电力科学研究院, 江苏 南京 211103)

**摘 要:** 在污秽和环境因素的长期作用下, RTV (室温硫化硅橡胶) 涂层运行一定年限后会出现粉化、破损、憎水性消失等老化现象, 但目前缺乏有效评价 RTV 涂层运行性能的手段。本文采用介质阻挡放电方法加速 RTV 老化进程, 结合傅里叶变换红外光谱分析、热重曲线分析和寿命评估理论, 提出以 RTV 涂层主链 Si-O-Si 键完全断裂作为判断 RTV 涂层老化依据的研究方法, 并以自制 RTV 涂层和在运 RTV 涂层为研究对象, 实现了对 RTV 涂层的寿命评估与预测。

**关键词:** RTV; 老化; 介质阻挡放电; 憎水性; 寿命评估

## 0 引言

在瓷或玻璃绝缘子表面涂覆RTV防污闪涂料, 能显著提高电瓷或玻璃绝缘子的耐污闪能力, 是一种行之有效的防污闪措施。RTV, 即室温硫化硅橡胶, 具有优异的憎水性、憎水迁移性和憎水恢复性, 在相当严重的污秽条件下也能够保持绝缘子表面的憎水性<sup>[1-2]</sup>。

但是 RTV 涂料作为有机材料同样存在着老化的问题, 受环境因素影响以及污秽的长期作用, RTV 涂料表面会逐渐出现变色、粉化、脱皮等现象, 憎水性能也会发生变化。而 RTV 涂料的憎水性及憎水迁移性的好坏直接关系到 RTV 涂料的防污闪性能, 当其下降到一定程度时, 就失去了防污闪的作用。目前 RTV 涂料在我国已有二十多年的运行经验, 多数地区的 RTV 涂料运行年限都已经达到 5 年乃至 10 年以上。

自 80 年代以来, 我国许多研究人员对 RTV 涂料的老化特性进行研究, 取得一系列结果<sup>[3-8]</sup>。

清华大学的关志成等, 认为判断 RTV 涂层使用寿命最直接、有效的方法是作污闪试验, 但是此方法不够简单易行。污闪电压与绝缘子表面憎水性密切相关, 经过大量试验、比较和分析, 发现通过观察污层表面的憎水性可以判断涂层的使用寿命。黄峻峰等, 通过对陕西当地多年限运行的 RTV 涂料进行一系列试验: 测量泄漏电流、各种条件下的干闪和污闪试验, 认为可以用喷水分级测量憎水性、观察涂层是否发生起皮、脱落等现象、测量潮湿天气下泄漏电流的大小等方法判断老化程度。郭

浩等, 认为 RTV 涂料的使用寿命与多种环境因素相关, 需结合涂层的耐污性能、憎水性及运行环境等多种因素综合考虑 RTV 涂料的老化状态。污闪电压和泄漏电流的试验, 只能对 RTV 涂料的寿命进行定性化的分析, 还不能用于量化判断寿命。傅里叶变换红外光谱分析 (FTIR)、热失重分析 (TG) 是判断 RTV 涂料老化的新的有效手段, 但还需要进一步积累经验。

本文采用介质阻挡放电方法加速 RTV 老化进程, 结合傅里叶红外光谱分析和电老化寿命公式, 提出以 RTV 涂层主链 Si-O-Si 键完成断裂作为判断 RTV 涂层老化依据的研究方法, 并以自制 RTV 涂层和在运 RTV 涂层为研究对象, 有效验证了 RTV 涂层人工老化试验方法和寿命评估理论的正确性。

## 1 RTV 老化评价原理

### 1.1 介质阻挡放电方法

介质阻挡放电 (Dielectric Barrier Discharge, DBD) 是现代才提出的一种新型放电方式。其放电方式是在两块金属电极之间放置一块或者两块绝缘特性较好的介质层, 以阻止高压放电时电极间气隙中电弧的出现, 从而形成大量带电离子, 使放电均匀出现<sup>[9]</sup>。

将电源、调压器、限流电阻、稳压电容、测量电容、测量电阻等元器件集成在一个密闭的箱体中, 可调节间距的金属电极放在箱体的上方, 构造出一个综合放电处理装置如图 1 所示。



图1 介质阻挡放电仪

## 1.2 傅里叶变换红外光谱分析

傅里叶变换红外光谱分析是分析聚合物材料官能团的有效手段,通过FTIR图谱能够识别甲基(-CH<sub>3</sub>)、硅氧键(Si-O)、硅碳键(Si-C)等硅橡胶中的特征基团,通过基团吸收峰的位置、相对强度和形状等参数可以实现对材料微观结构的表征[10]。

在 FTIR 图谱中,氢氧化铝填料、白炭黑的吸收峰会与硅氧键的吸收峰发生混淆。为此,首先针对室温、高温硫化硅橡胶中常用的氢氧化铝、白炭黑填料进行了 FTIR 试验分析,白炭黑填料中的羟基吸收峰集中在波数 3440cm<sup>-1</sup> 左右,吸收峰平缓;氢氧化铝的羟基吸收峰集中在波数 3621 cm<sup>-1</sup>, 3526 cm<sup>-1</sup> 和 3455 cm<sup>-1</sup> 左右,且吸收峰更为尖锐。由此可以推断出硅橡胶的 FTIR 图谱中羟基吸收峰位于何种物质当中。由图 2 中典型的硅橡胶红外光谱进行分析可知,方框中的吸收峰主要体现了氢氧化铝填料。

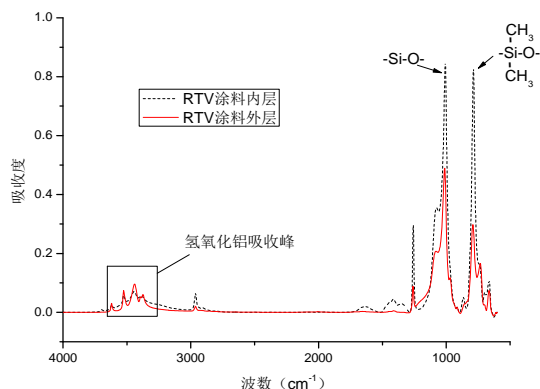


图2 典型 RTV 涂料的 FTIR 图谱

## 1.3 寿命评估理论

一般来讲,聚合物结构复杂,典型的晶体击穿理论不适用,经过多年努力,聚合物击穿的陷阱理论已初步形成,该理论的发展情况概括如下:聚

合物中电子的迁移率低,能带间隙宽和陷阱密度高。电荷只能在入陷过程中,通过非辐射能量转移产生热电子,由此建立了击穿的陷阱模型。注入电荷被陷阱捕获后产生高能电子,高能电子又导致新的陷阱生成,陷阱的生成服从指数规律。根据陷阱产生的动力学,假定陷阱密度达到一临界值,介质发生击穿,推导出聚合物电老化寿命的指数公式。

参考文献[11]中提出的聚合物电老化寿命公式为

$$CE^b t^{1/2} = K \quad (1)$$

式中, C 和 b 为与施加电压及材料相关的常数, E 为电场强度, t 为作用时间(单位/天),等式右边的常数代表自由基产生的数量,能够直接反映电老化的程度,本文中的 K 值是指表征化学键含量的吸收峰的变化值。为了后续计算方便,将 C 和 E<sup>b</sup> 的常数项合并为一项,用 G 来表示。

## 2 老化试验与评价

为了模拟 RTV 涂层在自然环境中受到电腐蚀、污秽、酸、碱、盐离子的作用发生老化的过程,制作了一批涂有由酸性、碱性、中性盐溶液配置而成的高岭土污秽的 RTV 涂料试片,然后使用介质阻挡放电装置对这批试片进行放电处理。通过对比放电处理前后 RTV 涂料的理化特性(憎水性)和微观特性(FTIR 图谱分析、热重分析),有效佐证了使用介质阻挡放电可以加速模拟实际运行环境中 RTV 涂层的自然老化<sup>[12-17]</sup>。

### 2.1 试验条件

在实验室中制成厚度为 1mm 左右的 RTV 涂料试片,并在其不同试片的表面分别涂覆酸、碱、中性盐溶液配制而成的高岭土污秽,以模拟 RTV 涂层在自然运行环境下的累积污秽。涂在试品表面的污秽成分如表 1。

 表1 涂在RTV试品表面的污秽成分 mg/cm<sup>2</sup>

试品编号	氯化铵含量	碳酸钠含量	氯化钠含量	高岭土含量
1	0	0	0	0
2	1	0	0	0.5
3	0	1	0	0.5
4	0	0	1	0.5

将介质阻挡放电设备的放电频率设为 3kHz,空气间隙设为 2mm,调节变压器使介质阻挡放电设备的放电电流达到 0.5A,然后分别将涂有不同

污秽的 RTV 试片放入两电极之间进行介质阻挡放电, 时间为 4h。待 RTV 试片恢复至室温后, 使用去离子水洗去其表面污秽, 然后对比分析放电前后 RTV 试片的表面憎水角、红外特性曲线以及热重曲线。

2.2 老化试验结果分析

(1) FTIR 结果分析

对 RTV 涂料试品进行分析。四个试品的 FTIR 图谱如图 4~6 所示。

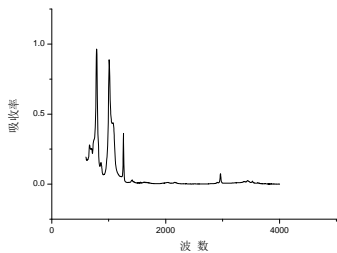


图 3 试品 1 的 FTIR 图谱

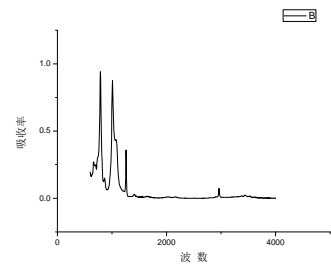


图 4 试品 2 的 FTIR 图谱

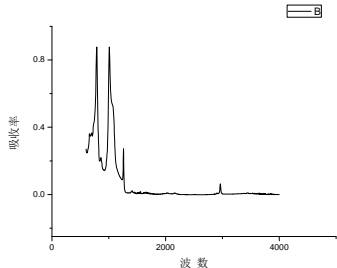


图 5 试品 3 的 FTIR 图谱

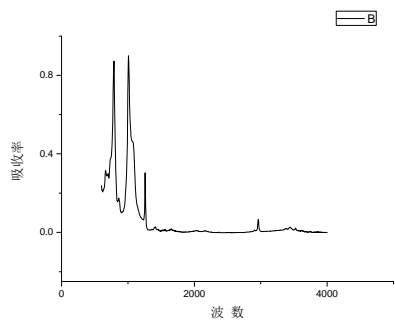


图 6 试品 4 的 FTIR 图谱

通过分析得到, 波数为  $3600\text{cm}^{-1}\sim3000\text{cm}^{-1}$  处, 吸收峰主要是硅橡胶中的羟基基团, 可以用来分析硅橡胶中填料成分的变化情况; 波数  $1300\text{cm}^{-1}\sim700\text{cm}^{-1}$  处, 有三个主要的吸收峰,  $1260\text{cm}^{-1}$ 、 $790\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰能够表征硅橡胶中 Si-C 键的含量,  $1008\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰则表征硅橡胶中 Si-O 键的含量。

表 2 列出了 RTV 试品放电前后 FTIR 吸收峰比值。

表 2 RTV 试品放电前后 FTIR 吸收峰比值

试品 编号	吸 收 峰 1 ( $1260\text{cm}^{-1}$ )	吸 收 峰 2 ( $1008\text{cm}^{-1}$ )	吸 收 峰 3 ( $790\text{cm}^{-1}$ )
1	90.96%	95.17%	98.07%
2	90.20%	93.67%	95.73%
3	76.13%	94.21%	88.71%
4	68.34%	93.99%	89.22%

通过对比各个试样在介质阻挡放电前后的吸收峰比值结果可以看出, 各个试样的吸收峰均有一定的下降。说明在介质阻挡放电过程中破坏了 RTV 涂料中的分子基团, 加速了 RTV 的老化过程。从官能团含量的角度来看, 试品 2、3、4 的老化程度均大于试品 1, 说明 RTV 涂层表面的不同盐分组成会加速 RTV 在介质放电中的老化进程。综上所述, 利用介质阻挡放电方法来模拟 RTV 涂料的人工老化是可行的。

(2) 热重曲线结果分析

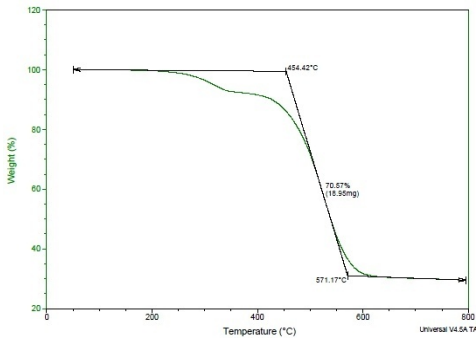


图 7 放电前 RTV 试品的热失重曲线

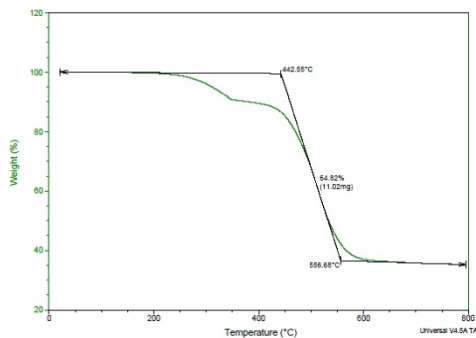


图 8 放电后 RTV 涂料试品的热失重曲线

本节利用新制的 RTV 试品进行介质阻挡放

电, 绘制出放电前后 RTV 涂料的热失重曲线如图 7 和图 8 所示。

由 RTV 涂料试片的热失重曲线可知, 放电前后两个试品都存在两个失重阶段, 第一阶段发生在  $250^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$ , 一般认为是氢氧化铝填料发生分解导致的; 第二阶段发生在  $450^{\circ}\text{C}\sim 550^{\circ}\text{C}$ , 一般认为是硅氧烷分解导致的。在第一阶段, 两个试品的失重比例几乎一致, 说明两者氢氧化铝填料的含量相近; 但是在第二阶段两个试品的失重比例相差较大, 放电前试品的最终剩余比例约为 29.4%, 放电后试品的最终剩余比例约为 35.2%, 二者相差 5.8%。

由 RTV 涂料试片的热失重分析结果可以看出, RTV 涂料试片在经过介质阻挡放电后, 最终剩余比例是上升的, 说明 RTV 涂料的胶含量是下降的。通过这一结果, 也能够说明利用介质阻挡放电方法来模拟 RTV 涂料的人工老化是有效的。

### 2.3 寿命评估与应用

根据 FTIR 图谱可以判断涂有不同污秽的 RTV 涂层在经过放电后各化学键断裂的程度, 而吸收峰强度的变化可以反映自由基产生的数量, 本文以主链 Si-O-Si 键吸收峰的强度作为定量判断的依据。从图 3-图 6 可以看出, 4 个试片的吸收峰强度值分别下降 4.5、5.9、5.4、5.6, 对应公式 (1) 中的 K 值分别为 4.5、5.9、5.4、5.6。

由于介质阻挡放电的参数设置和试验条件是相同的, 因此公式 (1) 中的 E 的大小是相等的。通过方程求解, 可以算出不同污秽环境下 RTV 涂层在介质阻挡放电下的常数 G 值计算结果, 如表 3 所示。

表 3 不同污秽环境下的 G 值

参数	G1 (无污秽)	G2 (酸性污秽)	G3 (碱性污秽)	G4 (中性污秽)
数值	11.02	14.45	13.23	13.72

为了计算介质阻挡放电使 RTV 涂料主链 Si-O-Si 键完全断裂的时间, 可以对介质阻挡放电前的 RTV 涂层进行 FTIR 图谱分析, 得到其主链 Si-O-Si 的吸收峰的强度记为  $K_0$ ; 接着使用介质阻挡放电设备进行放电处理, 处理时间为  $T_1$ ; 最后测量放电后的 RTV 涂料的 FTIR 图谱, 得到其主链 Si-O-Si 键的吸收峰的强度记为  $K_1$ 。

$$T_2 = \left( \frac{K_0}{K_0 - K_1} \right)^2 * T_1 \quad (2)$$

$T_2$  为 RTV 涂料的主链 Si-O-Si 键完全断裂时间。

通过计算得到 4 种不同污秽环境下的 RTV 试片的主链 Si-O-Si 键的完全断裂时间, 理论计算结果如表 4 所示。

表 4 四种 RTV 试品的老化试验结果

污秽环境	放电前吸收峰强度 $K_0$	放电后吸收峰强度 $K_1$	放电时间 $T_1$ (h)	主链硅氧键完全断裂时间 $T_2$
无污秽	93.2	88.7	4	71.5
酸性盐污秽		87.3		41.6
碱性盐污秽		87.8		49.7
中性盐污秽		87.6		46.2

从表 4 可以看出, 不同污秽环境下 RTV 主链完全断裂时间理论计算时间处于 40 小时至 80 小时之间, 远远小于实际运行环境中 RTV 的主链完全断裂时间。洁净环境下的 RTV 涂层主链完全断裂的理论计算时间明显大于含盐污秽 RTV 涂层的, 且在同等污秽环境条件下, 酸性盐污秽对 RTV 涂料主链完全断裂的理论计算时间影响更大。

为了论证 RTV 寿命评估理论的计算的有效性, 需要进一步开展验证性试验。

#### (1) 自制样品老化试验验证

保持介质阻挡放电的参数不变, 根据表 4 的理论计算结果, 将涂有酸性盐污秽的同一配方同一批次的 RTV 试片进行介质阻挡放电处理 41.6 小时, 待恢复室温后使用去离子水进行清洗, 然后进行 FTIR 图谱分析, 结果如图 9 所示。

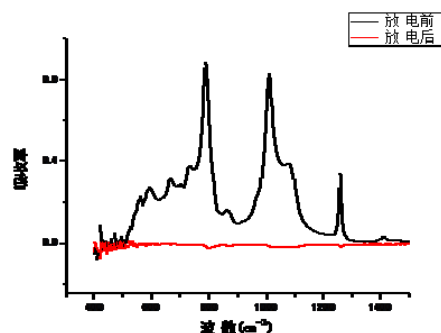


图 9 放电前及放电 41.6 小时后 RTV 涂层的 FTIR 图谱

从图 9 可以看出: 忽略光谱图噪声的影响, 表征硅橡胶中 Si-C 键的含量的  $1260\text{cm}^{-1}$ 、 $790\text{cm}^{-1}$  处



的吸收峰和表征硅橡胶中Si-O键的含量的  $1008\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰均完全消失不见，说明RTV涂料中的Si-C键以及主链Si-O-Si已基本完全断裂，说明酸性盐污秽环境下RTV主链完全断裂的理论计算时间是符合实际的。

(2) 在运样品老化试验验证

从若干在运变电站中分别选取了运行 4 年、12 年、15 年同配方的 RTV 涂层，如图 10 所示。三种在运 RTV 涂层表面都积累一定的污秽，涂层表面光泽丧失，且有密集的小孔。憎水性检测结果表明，三种不同运行年限的 RTV 涂层憎水性良好，无法评价其老化程度。



图 10 不同运行年限的 RTV 涂层

为了能够对在运 RTV 涂层进行寿命评估，制备同配方的新制 RTV 涂层，采用介质阻挡放电装置进行人工加速老化，进行傅里叶红外光谱分析得到不同运行年限 RTV 涂层的主链 Si-O-Si 键的吸收峰强度，如表 5 所示。

表 5 不同运行年限 RTV 涂层的主链吸收峰强度值

试品	主链吸收峰波长	主链吸收峰强度	主链吸收峰下降值
新制 RTV	1008.77	82.7	0
运行 4 年	1002.98	40.4	42.3
运行 12 年	1014.55	9.0	73.7
运行 15 年	1020.34	0	82.7

从表 5 可以看出，随着运行年限的增加，RTV 涂层的主链 Si-O-Si 键吸收峰强度明显下降，说明 RTV 涂层的老化程度逐年增加。通过寿命评估理论可以计算出三种不同运行年限的 RTV 涂料的预期运行寿命以及剩余运行寿命。

表 6 不同运行年限 RTV 涂层的寿命预估结果

试品	主链吸收峰强度下降值	理论运行寿命(年)	理论剩余寿命(年)
运行 4 年	42.3	15.3	9.3
运行 12 年	73.7	15.1	3.1
运行 15 年	82.7	15.0	0

从表 6 可以看出，该配方的 RTV 涂料在实际运行环境中的理论运行寿命是 15 年左右，即不同运行年限相同配方的 RTV 涂料的理论运行寿命值是相近的，因此可以计算得到运行一定年限的 RTV

涂层的理论运行寿命和理论剩余寿命，实现对在运 RTV 的老化程度的定量分析，以便及时发出预警和采取补救措施。

3 结论

本文采用介质阻挡放电方法加速 RTV 老化进程，结合傅里叶红外光谱分析、热重曲线分析和电老化寿命理论，提出以 RTV 涂层主链 Si -O -Si 键完全断裂作为判断 RTV 涂层老化依据的研究方法，并以自制 RTV 涂层和在运 RTV 涂层为研究对象，有效验证了 RTV 涂层人工老化试验方法和寿命评估理论的正确性。获得结论如下：

(1) 通过对介质阻挡放电处理前后 RTV 涂层的理化特性（憎水性）和微观特性（FTIR 图谱分析、热重分析）等进行综合分析得到，使用介质阻挡放电方法可以加速模拟 RTV 涂层的老化。

(2) 通过对自制 RTV 试品和在运 RTV 试品进行基于介质阻挡放电方法的人工加速老化试验，计算出不同污秽环境下 RTV 涂层主链 Si -O -Si 键完全断裂时间和理论运行寿命，实现了对 RTV 涂层的寿命评估。

参考文献：

[1] 张仁豫. 绝缘污秽放电[M]. 北京: 水利电力出版社, 1993.

[2] 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.

[3] 宿志一. 防止大面积污闪的根本出路是提高电网的基本外绝缘水平——对我国电网大面积污闪事故的反思[J]. 中国电力, 2003, 36(12): 57-61.

[4] 关志成, 王绍武, 梁曦东, 等. 我国电力系统绝缘子污闪事故及其对策[J]. 高电压技术, 2000, 26(6): 37-39.

[5] Zhidong Jia; Haifeng Gao; Zhicheng Guan; Liming Wang; Jie Yang, "Study on hydrophobicity transfer of RTV coatings based on a modification of absorption and cohesion theory," Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on , vol.13, no.6, pp.1317,1324, December 2006.

[6] Kim, S.H.; Cherney, E.A.; Hackam, R., "Performance of RTV silicone rubber insulator coatings," Electrical Insulation, 1990., Conference Record of the 1990 IEEE International Symposium on , vol., no., pp.213,216, 3-6 Jun 1990.

- [7] Ramirez, I.; Hernandez, R.; Montoya, G., "Salt fog testing of RTV coated ceramic insulators and comparison with HTV silicone rubber insulators," Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), 2012 Annual Report Conference on , vol., no., pp.794,797, 14-17 Oct. 2012.
- [8] 屠幼萍,陈静静,许卓,等. 长期运行复合绝缘子憎水性的非均匀变化特性[J]. 高电压技术,2013,39(06): 1469-1475.
- [9] 王新新. 介质阻挡放电及其应用[J]. 高电压技术,2009,35(01):1-11.
- [10] 蓝磊,文习山,刘辉.用红外光谱研究室温硫化硅橡胶电晕老化及寿命评估[J].高电压技术,2009,35(11):2652-2658.
- [11] 王新生,屠德民,杨会中. 聚合物电老化击穿临界状态的实验验证[J]. 中国电机工程学报,1993,13(增刊 1):1-6.
- [12] 刘洋,王建国,韩芳,等. 不同运行年限的复合绝缘子电气和机械性能[J]. 高电压技术,2008,34(05):1017-1021.
- [13] 宿志一,陈刚,李庆峰,等. 硅橡胶复合绝缘子伞裙护套的老化及其判据研究[J].电网技术,2006, 30(12): 53-57.
- [14] 贺博,万军,金海云,等. 复合绝缘子的老化特征分析[J]. 高压电器,2009,45(1):21-24.
- [15] 申文伟, 宋伟, 王国利, 等. 复合绝缘子 HTV 硅橡胶材料老化特性的研究[J]. 高压电器,2013,49(2):1-7.
- [16] 张锐. 复合绝缘子用硅橡胶材料的配方设计与老化性能评估[J]. 电瓷避雷器,2012,06:39-45.
- [17] 闫斌, 王志惠. 复合绝缘子硅橡胶材料老化性能分析[J]. 绝缘材料,2009,04:57-59+63.

#### 作者简介:

- 梁 伟 (1988-) 男, 河南驻马店人, 工程师, 工学硕士, 从事输电线路复合外绝缘及防外破技术研究;
- 陈 杰 (1984-), 男, 安徽淮北人, 高级工程师, 工学博士, 从事输电线路和电力电缆技术研究;
- 朱孟周 (1983-), 男, 山东临沂人, 高级工程师, 工学博士学位, 从事高压试验技术研究;
- 周志成 (1977-), 男, 湖南岳阳人, 高级工程师, 工学博士学位, 从事输变电技术管理工作;
- 刘 洋 (1982-), 男, 江西景德人, 高级工程师, 工学博士, 从事输电线路技术管理工作。