

基于活化能的绝缘老化评估方法研究进展

李庆民¹, 任 鹏¹, 彭 鹏², 张 蔚²

(1. 新能源电力系统国家重点实验室, 华北电力大学, 北京 102206;
2. 北京市高电压与电磁兼容重点实验室, 华北电力大学, 北京 102206)

摘要: 活化能作为材料的本征属性,可直接反映绝缘老化的严重程度和理化特性,为有效评估绝缘老化状况提供了可行的技术途径,已成为业界关注的研究热点。本文综述了活化能的三种定义及其发展历程,并基于碰撞理论和活化络合理论对活化能的物理内涵进行了阐释;重点介绍了基于热分析动力学的绝缘材料活化能获取方法以及温频介电谱法,并讨论了反应机理函数对预测绝缘寿命的重要影响;通过评述活化能在绝缘老化和寿命预测方面的当前应用进展,梳理并指出利用活化能评估绝缘老化应深入研究的几个关键问题。

关键词: 绝缘材料; 活化能; 反应机理函数; 老化评估; 剩余寿命

DOI: 10.12067/ATEEE1904023 **文章编号:** 1003-3076(2020)01-0059-10 **中图分类号:** TM855

1 引言

随着国民经济快速发展,电网规模日益扩大,投运的电力设备及其覆盖范围也越来越广,输电设备一旦出现绝缘故障容易导致严重后果^[1,2]。近年来,国际上一些有影响的停电事故,诸如 2003 美加“8.14”大停电^[3,4]、2009 巴西“11.10”大停电^[5]、2011 日本东京“10.12”大停电^[6-8]等,均造成了不同程度的社会动荡和经济萧条。电网运行统计资料表明,绝大多数的电力设备事故都与设备的绝缘系统有关。保证电力系统一次设备绝缘系统的安全可靠,直接决定了电网的安全稳定运行水平。

缘于运行环境不同,电力设备的绝缘状况相差悬殊,一些设备绝缘在复杂多变环境下老化较为严重,需要维护或更换。而盲目更换设备会带来巨大的经济成本,不利于电网的高效可持续发展。为避免不必要的设备更换,并防止因绝缘失效引起的电力事故,对一次设备绝缘系统进行绝缘老化评估和剩余寿命预测,一直是电网运行部门密切关注和亟待解决的问题。

针对一起 500kV 的 GIS 盆式绝缘子沿面闪络

故障分析表明,盆式绝缘子在运行过程中不可避免的老化裂解以及不可逆的累积损伤现象,可能导致突发性的绝缘闪络^[9]。广东电网近几年发生的 17 起封闭式开关设备故障,其中 16 起与设备绝缘状况有关^[10]。进一步的研究还发现,对于一些突发性的绝缘故障,采用现有的检测手段事前并未检测到明显的绝缘缺陷或放电特征,一般认为这些故障是由一些潜伏性缺陷引起的,但对其发生和发展的物理机制尚不明确^[11],还需要研究更加有效的绝缘老化评估方法。

国内外针对一次高压设备的故障预防措施,主要集中在特高频放电检测^[12,13]、SF₆ 气体分解物检测^[14,15]、X 射线检测^[16,17]、声学振动检测^[18]以及耐压实验法^[19]、耦合电容法^[20]、接地电流法^[21]等方面,此外还有一些基于绝缘材料介电性能变化特征的绝缘老化评估方法^[22,23]。其中局部放电和分解产物可作为绝缘状态的间接反映,介电性能尽管体现了绝缘材料的自身属性,却难以建立与老化过程的直接关联。目前针对一次高压设备绝缘老化过程和微观机理的研究尚待深入,还需要发展新的方法以实现老化程度与剩余寿命的准确可靠评估。

收稿日期: 2019-04-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(51737005)、中央高校基本科研业务费资助项目(2019QN114)、南方电网科技项目(ZBKJXM20170054)

作者简介: 李庆民(1968-),男,山东籍,教授,博导,研究方向为高电压与绝缘技术、放电物理;
任 鹏(1987-),男,山东籍,博士研究生,研究方向为绝缘材料老化评估。

现有的运行数据表明,长期恶劣运行环境下的高分子绝缘材料老化是导致绝缘失效的重要原因。绝缘材料因受到电、热、光、水分等因素作用,会发生老化降解,最终导致绝缘材料的电气强度下降^[24,25]。绝缘材料的一般老化过程,实际上是一个复杂缓变的化学反应过程,发生老化降解的程度与化学动力学过程密切相关,材料的老化过程和化学稳定性很大程度上依赖于其本征活化能^[26,27]。活化能作为表征化学反应克服能量势垒的一个参量,其数值大小可直接反映绝缘材料劣解的难易程度,能够表征绝缘老化过程的本质属性^[28]。高分子绝缘聚合物的化学键在持续强场和热效应作用下,会逐渐断裂而形成自由基,分子间的化学键联系减弱将导致活化能的降低,因此,可将活化能参数作为表征绝缘材料老化程度的特征量。

绝缘材料的本征活化能可直接反映材料老化的难易程度和理化特性,以此为理论依据和特征参量,开展高压设备绝缘的老化程度评估和寿命预测研究,将有助于揭示绝缘老化的微观机制,具有重要的现实指导意义和工程应用价值。本文系统梳理了活化能概念的由来及其定义的发展历程,分析了两种经典理论对活化能的物理阐释,并总结了基于活化能评估绝缘性能及剩余寿命的研究进展,最后给出了该方向尚待深入开展研究的关键问题。

2 活化能的概念、定义及其获取方法

1889 年瑞典科学家 Arrhenius 研究温度对酸催化蔗糖水解转化反应时,从实验数据证明了反应速率和温度之间存在式(1)所示的关系^[29,30]:

$$k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{1}$$

式中, k 为反应速率; A 为指前因子(或称为频率因子),可认为是高温时 k 的极限值; R 为普适气体常数; T 为绝对温度; E_a 具有能量因次,称作反应活化能。式(1)就是著名的 Arrhenius 方程。

2.1 活化能的定义及其物理内涵

Arrhenius 方程的活化能概念经历 100 多年的发展历程,就其定义主要有三种观点。Arrhenius 认为化学反应中存在两类分子:活化分子和非活化分子,活化分子与非活化分子的能量差就是活化能^[31]。Arrhenius 在宏观反应上定义了活化能的微观概念,但提法比较笼统,并没有区分普通或活化分子群中各个分子能量的不同。活化分子和反应物分

子的能量状态总是复杂多样的,反应物分子转变为活化分子所需的能量差值也是多样的,或者说,在相同反应条件下的同一化学反应体系中,这些差值不止一个,因此 Arrhenius 给出的说法并不确切。

在 Arrhenius 活化能定义的基础上,Lewis 提出了自己的观点,他认为活化分子所具有的最低能量与反应物分子的平均能量之差才是活化能^[29]。从微观角度来揭示化学反应的宏观性质,微观状态的多样化和宏观物理量的统计性,两者分析角度的不同将影响定义的可靠性。活化分子是分子水平的量,而反应物分子的平均能量是宏观统计量,同时采用宏观统计量和分子水平量来定义是不合理的,且缺乏严格的推导,因此,Lewis 的提法并不严谨。

Tolman 吸收了前人对活化能定义的合理成分,从统计热力学角度对活化能进行了定义:活化分子的平均能量与反应物分子的平均能量之差即为活化能^[32]。该定义是由统计热力学严格推导而来的,其结果和过程具有更好的逻辑性与科学性,现已被国内外学者广泛接受。

活化能的物理内涵,分别由分子碰撞理论和建立在统计力学、量子力学和物质结构之上的活化络合理论所诠释。在这两个理论中,各有一个与活化能物理意义相似但本质又有所区别的理论活化能概念——临界能(或阈能)和势能垒。图 1 给出几个与活化能相关的物理量。反应势能面上的能(位)垒、态-态反应的临界(阈)能、活化内能、Eying 理论的活化焓等物理量,与 Arrhenius 活化能既有联系也有本质上的区别^[33]。

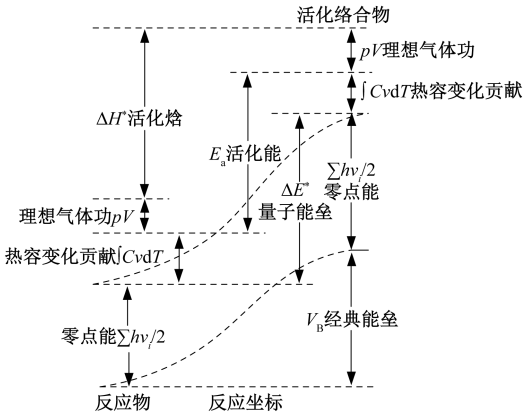


图 1 几个与活化能相关的物理量
Fig.1 Physical quantities correlated to activation energy

碰撞理论建立在分子运动论的基础上,利用钢球模型计算了双分子基元反应的速度,提出了临界

能(或阈能)的概念。按照经典碰撞理论,活化能的本质是克服分子碰撞时的相对平动能的阈值^[29]。一般而言,采用统计理论就可由能垒与阈能等微观参量得到某基元反应在不同温度下的速率常数 k ,再由反应速率与温度的关系作 Arrhenius 图,就可推得活化能等动力学参数。碰撞理论把分子看成硬球,没有考虑分子内部结构,只能通过近代动力学理论计算或实验测定某些简单的临界能,这是碰撞理论一个重要弱点。

过渡态理论吸收了碰撞理论的合理成分,并将统计力学和量子力学应用于研究反应的基本过程和反应速率,认为在生成产物分子的过程中,将经历形成活化络合物的过渡状态,而要形成该过渡态则必须具备一定的能量值,反应物分子与活化络合物状态间的转化也存在着平衡。按过渡态理论,活化能的本质就是克服一个能垒^[34-36]。根据过渡态理论框架,无法直接计算活化能,而必须将反应速率理论建立在某一势能面上,采用统计方法求取某基元反应在不同温度下的速率常数 k ,然后作 Arrhenius 图以确定该基元反应的活化能。过渡态给出了计算势能垒的可能性,但绝大部分活化络合物的结构较为复杂,无法在化学实验中确定其内部结构,实际应用中还存在一定困难。图 2 为基于两种微观理论阐释求解活化能的流程^[37]。

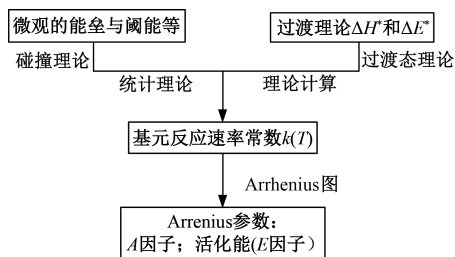


图 2 基于碰撞理论与过渡态理论的活化能求解过程

Fig.2 Activation energy solution based on collision theory and transition state theory

综上所述,关于活化能定义及其物理阐释的研究,经历了一个由实验向理论过渡,由统计角度向微观深入的过程。活化能的理论计算值和实验计算值还存在一定差异,相关的理论与机制解释还有待进一步深入研究。

2.2 活化能的获取方法

自 Arrhenius 方程提出后,围绕如何求取固相反应的活化能主要发展了两种技术途径。一种建立在化学热分析动力学基础上,利用热分析方法测到的

物理量变化率与温度之间的关系计算活化能;另一种是温频介电谱法,基于电子、离子以及极性分子在不同温度和不同频率下的介电响应来获取活化能。

非均相体系在非等温条件下的动力学方程可表示为:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (2)$$

式中, α 为转化百分数; β 为升温速率(一般为常数)。热动力学分析的目标,就是求解出表征化学反应过程的“动力学三因子”: E_a 、 A 和 $f(\alpha)$ ^[38,39]。

热分析实验过程中,仪器直接记录转化率(α)-时间(t)或者转化率(α)-温度(T)的变化曲线。由热分析仪附带的微分单元可得到 α - t 或者 α - T 的一阶微分曲线,采用式(2)即可进行动力学参数处理,称为微分法, $f(\alpha)$ 为微分形式的反应机理函数。

对式(2)移项并两端进行积分,可得:

$$G(\alpha) = \int_{T_0}^T \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \approx \int_0^T \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT = \frac{AE}{\beta R} P(u) \quad (3)$$

考虑到开始反应时,温度 T_0 较低,反应速率可忽略不计,积分下限可由 0 代替。 $P(u)$ 为温度积分,其形式为:

$$P(u) = \int_{\infty}^u -\left(\frac{e^{-u}}{u^2}\right) du \quad (4)$$

式中, $u = E/(RT)$ 。 $P(u)$ 不是收敛积分,在数学上得不到精确解析式,常用一个近似式进行代替。直接将 α - T 数据代入式(3),同样可以进行动力学参数处理,称为积分法, $G(\alpha)$ 称为积分形式的反应机理函数。

$f(\alpha)$ 或 $G(\alpha)$ 为描述反应机制的速率公式,表示物质反应速率与转化率 α 之间所遵循的某种函数关系。Jacobs-Tompkins 最早提出了反应机理函数, Brown-Dollimore-Galway 和 Sestak 后续开展了相关研究工作^[40,41]。1925 年 MacDonald Hinshelwood 提出了固体分解反应中产物核形成与生长的概念而引起广泛关注。随后,代表不同反应机理的动力学模式函数被提出并获得验证。这些反应机理函数都是假定非均相反应中,在反应物和产物的界面上存在一个局部的反应活性区域,而反应进程则由这一界面的推进程度来表征,再按照决定反应速率的各种关键步骤,如产物晶核的形成和生长、相界面反应或产物气体的扩散等,分别推估出来。在机理函数

形式、逻辑确定及核实方面,Allnatt 等学者提出了固态反应的成核理论^[42];Khwaam^[43]、谭广雷^[44]以及胡祖荣^[45]等学者推导出了一系列机理函数,在化学反应原理层面对反应机理函数进行解释。反应机理函数可基本描述一般固态物质的反应过程,但由于非均相反应的复杂性,以及公式推导时设定条件的理想性,常出现热失重曲线与理想曲线不符合的情况。表 1 列出了一些常用的反应机理函数^[46]。

表 1 几种典型的固态动力学模式函数

Tab.1 Several typical model functions of solid state dynamics

| 模式 | 符号 | $f(\alpha)$ | $G(\alpha)$ |
|-------|-------|--|----------------------------------|
| 成核与生长 | A_m | $m(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/(1-m)}$ | $[- \ln(1-\alpha)]^{1/m}$ |
| 相界面反应 | R_n | $n(1-\alpha)^{1-1/n}$ | $1-(1-\alpha)^{1/n}$ |
| 一维扩散 | D_1 | $1/(2\alpha)$ | α^2 |
| 二维扩散 | D_2 | $-1/\ln(1-\alpha)$ | $\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$ |
| 三维扩散 | D_3 | $3/\{2[(1-\alpha)^{-1/3}-1]\}$ | $1-(2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$ |

为获得更符合实际过程的反应机理函数,并提高求解动力学参数的可靠性,很多学者从不同方向进行了探索和改进。Sestak 在传统模式函数 $f(\alpha)$ 上引入了一个“调节函数”,使其更接近实际反应过程^[41];Koga-Tanaka、Ozao-Ochiai 以及 Koga-Malek 等人通过引入分数指数 n 代替原有的整数指数,使得理想热失重曲线与实验数据更加一致^[47-49]。

单升温速率法是在一个升温速率下,对一条热分析曲线的数据进行动力学分析。将实验数据以及设定的反应机理函数分别代入式(2)和式(3),当温度积分采用 Coast-Redfern 近似式时^[50],可得到:

$$\ln\left(\frac{1}{f(\alpha)}\frac{d\alpha}{dT}\right)=\ln\frac{A}{\beta}-\frac{E_a}{RT}\tag{5}$$

$$\ln\frac{G(\alpha)}{T^2}=\ln\frac{AR}{\beta E_a}-\frac{E_a}{RT}\tag{6}$$

通过回归直线的斜率和截距可求取指前因子和活化能,进一步可根据现象的相关性来判定最可行的反应机理函数。

由式(2)和式(3)可将单升温速率法分为微分法和积分法。微分法不涉及温度积分,形式简洁,但需先得到精确的一阶微商数据;积分法可直接使用 α - t 或 α - T 数据,但不能回避因温度积分的近似处理而带来的误差。

单升温速率法要提前假设反应机理函数,对动力学参数影响较大,为此,人们发展了多升温速率法。因多升温速率法常用到几条热分析曲线同一转

化率处的数据进行动力学处理,又称为等转化率法。该方法在不须引入反应机理函数的条件下,可得到比较可靠的活化能数值,常用来验证单升温速率法所得结果的可靠性。例如,把温度积分 Doyle 近似式^[51]代入式(3),移项并取对数可得:

$$\ln\beta=\ln\frac{AE_a}{RG(\alpha)}-5.3305-1.0516\frac{E_a}{RT}\tag{7}$$

在热失重曲线族中,选择相同转化率下的温度 T 值,由 $\ln\beta$ - $1/T$ 作图,通过回归斜率即可求得活化能。常见的多升温速率法有 Kissinger 法^[52]、Friedman 法^[53]等。

热分析动力学借用了均相等温动力学的基本方程,并做了一些非均相非等温的修正,但其适用性一直存疑。反应条件从等温变成非等温的过程,是否影响含多个基元反应的复杂反应动力学,其动力学机理是否随温度的变化而变化,还有待人们开展进一步研究。有文献曾报道,反应机理是随温度而变化的,这就在从等温到非等温的转变中引入一个复杂的温度积分问题。非均相体系的反应过程远比均相反应复杂,除反应机理函数作相应的调整外,用转化率代替反应浓度是否合理,Arrhenius 方程是否在非均相体系中适用,都是存疑的问题。如果一个化学反应包含多个基元反应,就无法将转化率的变化合理地分解成单个基元反应的贡献,而聚合物的热解反应往往是多个基元反应平行重叠发生的。再者,在不同温度及转化率下的活化能也是变化的,这与 Arrhenius 活化能的定义不符。有学者指出,聚合物的热解反应并不符合 Arrhenius 活化能的变化规律。活化能是对基元反应而言的,对于复杂的非均相反应,其测得的活化能尚缺乏合理的理论解释。

介电谱法提供了求取活化能的另一个思路。介电谱分为时域介电谱和频域介电谱,其中频域介电谱是基于介电响应原理,在绝缘材料上施加频率不断变化的交变电压,测量绝缘材料两端的复电容以反映介电常数和介损角随频率变化的特性。如果测得不同温度下的介电谱,就可提取出某一处的介质损耗,从而获得这个频率下介质损耗对应的温度介电谱。已有的实验发现,当温度改变时,介电谱的大致形状不发生改变,整体曲线随着测量温度的升高而向右移动,频域介电谱在平移前后的频率和温度遵循 Arrhenius 方程^[54-56]:

$$\ln f-\ln f_0=\frac{E_a}{k}\left(\frac{1}{T_0}-\frac{1}{T}\right)\tag{8}$$

式中, f_0 为温度 T_0 下某点平移前在介电谱上对应的频率; f 为平移后该点在温度 T 下介电谱上对应的频率; E_a 为绝缘材料的活化能; k 为 Boltzmann 常数。在绝缘材料的介电谱中选择某温度下所含信息相对均衡的频率介电谱作为标称介电谱, 把其他温度同一频率的介损值平移到此介电谱, 找出在标称介电谱上此介损值对应的频率, 通过拟合 $\ln f_0 - \ln f$ 和 $1/T_0 - 1/T$ 的线性关系获得一次方程的斜率, 其比例系数为 E_a/k , 乘以 k 即可求出活化能。

基于温频介电谱计算绝缘材料的活化能是近年来新兴的一种方法, 也为现场应用提供了可能。该方法可否经严格数学推导出来, 其所求活化能是否具有明确的物理意义, 与传统热动力学法所求的活化能是否存在关联, 这些问题还有待进一步探讨。

3 活化能在电气绝缘状态评估中的应用进展

针对绝缘老化的研究主要集中在局部放电和介电性能等宏观电气参量上, 然而这些传统方法对于辨识绝缘材料的潜伏性缺陷以及突发性绝缘故障有时并不太有效。近年来, 一些学者开始考虑采用绝缘的本征特性来研究绝缘材料的老化特性, 在利用活化能这一本征特性上也取得了一些新的进展。

3.1 活化能在评估绝缘缺陷方面的应用进展

绝缘材料在电、热、水分及空气环境下会发生性能劣化的现象, 其介电特性也随之发生改变, 严重时可能出现材料结构与机械性能的变化, 反过来又加剧绝缘材料的老化, 从而形成恶性循环。单一的评估方法难以同时考虑多种老化条件, 而基于活化能的评估方法可综合纳入多种因素的影响, 理论上具有更高的可靠性。

利用活化能参数评估绝缘缺陷, 主要从微观角度上评估绝缘材料在电、热应力作用下的稳定性。刘刚等学者通过对交联聚乙烯电缆进行热老化实验, 分别采用等温松弛电流法、逐级耐压法和活化能法评估了不同老化状态下的电缆绝缘, 其活化能随老化时间增加而逐渐下降, 并与逐级耐压法测出的结果表现出良好的一致性^[27,57]。T. W. Dakin 利用 Arrhenius 方程对绝缘材料的老化程度进行了测试和评价, 由化学反应速率分析老化实验数据并预测了绝缘材料的老化程度^[58]。Robert R. Dixon 及 J. Wise 等利用 Arrhenius 曲线, 采用外推法推算出其他温度下材料的老化程度^[59,60]。王铁军等学者采

用 Arrhenius 方程对丁苯绝缘电缆的老化状态进行了研究。绝缘材料的老化是多种力场与环境条件共同作用的结果, 仅凭借电气特性或恒温、均温条件进行状态评估与寿命预测, 可能缺乏准确性与可靠性。活化能法针对绝缘老化这一较缓慢的化学反应过程, 可直接表征材料的稳定性。

在利用频域介电响应评估绝缘材料时, 可利用 Arrhenius 方程消除温度对 $\tan\delta$ 频域测试结果的影响, 有学者引入了频温平移因子 α_T ^[61,62], 即

$$\alpha_T = \frac{f_T}{f_{ref}} \quad (9)$$

式中, f_T 为测试温度 T 时平移前某点对应的频率; f_{ref} 为平移至参考温度 T_{ref} 时该点在频域谱主曲线上对应的频率。频温平移因子 α_T 与实验绝对温度之间满足:

$$\alpha_T = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right)} \quad (10)$$

进一步推导可得:

$$\ln \alpha_T = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) = \ln \frac{f_T}{f_{ref}} \quad (11)$$

通过获取绝缘材料的活化能, 可将不同温度下的 $\tan\delta$ 频率介电谱平移到同一温度下。

利用频温平移因子, 可将不同老化程度的绝缘材料样品在参考温度下的 $\tan\delta$ 频域介电谱推算到不同的测试温度, 进而建立绝缘材料的 $\tan\delta$ 频域介电谱数据库, 通过测量现场绝缘的频域介电谱, 即可实现对绝缘材料的老化状态评估。绝缘缺陷是多种力场与条件共同作用的结果, 在理论上涵盖了多种老化条件的效果, 具有较高的评估可靠性。

3.2 活化能在评估绝缘剩余寿命方面的应用进展

绝缘材料在运行环境下会发生有氧热裂解或者无氧热裂解等多种化学反应, 分子链不断分解重组, 材料内部的分子结构受到破坏, 绝缘性能严重下降。绝缘热老化实质上是在较高温度下发生的一系列以聚合链断裂为主的化学反应。绝缘寿命实质上反映的是某些反应的速度问题, 反应速度越慢则寿命越长, 反之越短。而反应速度问题属于热动力学范畴, 可通过动力学参数来表达, 因此, 材料热动力学参数与其寿命存在定量关系。

在总结大量实验的基础上, Dakin 第一次提出电气绝缘材料的老化服从化学反应速度定律, 并用实验证明了材料寿命的对数与使用温度的倒数成直线关系^[58], 即

$$\ln \tau = a + b \frac{1}{T} = a + \frac{E_a}{RT} \quad (12)$$

式中, τ 为寿命; T 为使用温度, a 和 b 为两个常数。式(12)是半经验公式, 在 T_1 和 T_2 两个温度下测定两个寿命值(寿命判据要事先确定)就可以计算出 a 和 b 的值, 从而计算其他运行温度下的绝缘寿命。另一方面, 也可通过热分析动力学方法或温频介电谱法求取绝缘材料的活化能, 通过参数拟合进一步预测绝缘材料在某一温度下的使用寿命。于伯龄等学者通过 Kissinger 法和小泽丈夫法求得了化纤助剂的活化能, 并以失重 10% 作为寿命终止判据, 得出材料的寿命公式为^[63]:

$$\lg \tau = 7.624 \times 10^3 \frac{1}{T} - 13.172 \quad (13)$$

这种预测寿命的方法还有待现场应用考验。

基于 Arrhenius 方程的热老化实验是目前国际上确定绝缘寿命时认可度较高的方法, 适用性较广, 且已形成国际标准。该方法的理论基础是, 绝缘老化过程中发生一系列的物理化学反应, 使得内部分子结构形成不可逆的破坏, 进而影响绝缘性能。热失重分析(TGA)本质上就是一种加速材料老化的过程, 通过求解绝缘材料的热解动力学参数: 指前因子 A 和活化能 E_a , 并推估绝缘材料所遵循的反应机理函数, 可实现绝缘材料剩余使用寿命的预测。文献[64]通过假设 $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$, 对动力学方程进行变形处理可得到材料的剩余寿命方程:

$$t = \frac{(1-\alpha)^{1-n} - 1}{(n-1)k} \quad n \neq 1 \quad (14)$$

$$t = \frac{-\ln(1-\alpha)}{k} \quad n = 1 \quad (15)$$

若将材料转化率 α 达到 5% 时定义为材料的使用寿命终结判据, 由式(14)和式(15)可得:

$$t_f = \frac{0.95^{1-n} - 1}{(n-1)k} \quad n \neq 1 \quad (16)$$

$$t_f = \frac{0.0513}{k} \quad n = 1 \quad (17)$$

张增平等学者利用热失重法, 推估得到环氧树脂的热解机理遵循 $f(\alpha) = (1-\alpha)^2$, 并基于上述寿命预测方程得到了环氧树脂体系在不同温度下的寿命^[65]。文献[66,67]也采取同样的方法研究了材料在不同温度下的使用寿命。

综上所述, 活化能作为表征绝缘本征特性的特征参量, 可用以评价绝缘材料的老化程度, 也为预测绝缘使用寿命提供了一种有效的技术路径。但是,

以质量损失指标作为绝缘寿命终止的判据是否可行, 还有待进一步研究。再者, 绝缘性能劣化通常是多个基元反应连续叠加的结果, 单一原理的反应机理函数无法准确描述总包反应, 可能导致热力学参数的求解结果差异较大, 在评估绝缘材料以及预估寿命时产生较大误差, 这也需开展深化研究。

4 利用活化能评估绝缘状态有待解决的问题

由上所述, 利用活化能评估绝缘老化提供了潜在的技术途径, 但在多个方面还需开展深化研究, 这主要涉及绝缘寿命终止的有效判据、反应机理函数的科学确定、多老化因子的关联规律、活化能测试与评估方法的现场应用等问题。

(1) 利用活化能评估绝缘状态, 还需建立绝缘寿命的终止判据和关联规律。绝缘老化与运行环境密切相关, 应综合考虑各种老化因子, 设计模拟实际运行环境的人工加速老化实验方法, 进而为绝缘老化评估提供技术支撑。如何在已有的各种绝缘老化评估方法和参数基础上, 提出基于活化能的绝缘失效判据, 建立基于活化能特征参量的绝缘老化评估与寿命预测模型, 也是后续深化研究的关键问题。

(2) 确定反应机理函数是评价绝缘材料剩余寿命的前提条件, 其数学模型在很大程度上决定了评价的有效性和准确度。目前通过假设和优化热解反应机理函数的方法, 往往不能准确描述非均相反应的实际动力学过程, 求解的动力学参数容易失真。有些情况下, 即使呈现良好的线性度也未必能保证所选反应机理函数的合理性, 因为实际上同一组数据可能存在几种反应机理函数与之匹配。因此, 从动力学基本方程入手, 纳入温度、转化率、动力学机理函数的动力学补偿效应, 建立可匹配绝缘状态的动力学评估模型, 是在理论分析和实验方法上都需要深入探讨的问题。

(3) 活化能作为绝缘材料的本征属性参数, 可综合反映材料经历一系列化学反应后的稳定性, 但活化能主要体现的是物质的热稳定性, 在老化诱因的评估方面也具有单一性, 无法直接评定绝缘材料的电学与力学特性。如何在实验数据的基础上, 建立材料活化能与绝缘泄漏电流、机械强度等多性能参数的关联规律, 实现基于多特征参量的绝缘老化与剩余寿命有效评估, 对于现场应用也意义重大, 是有待攻克的关键问题之一。

(4)基于热动力学分析法获得的绝缘材料活化能数值精度较高,但此类方法对绝缘材料具有一定破坏性,适合于实验室研究。利用温频介电谱法获取绝缘材料活化能时易受外界环境干扰,所求活化能数值误差较大,但此方法易于实施现场测试。绝缘老化在物理本质上是材料的退化即质量发生转化的过程,亦即反应机理函数发生变化的过程。探究TGA和温频介电谱两种测试方法之间的内在关联规律,将有助于反应机理函数的科学确定,也是实现温频介电谱法现场应用的重要支撑,仍需进一步开展工作。

5 结论

本文重点回顾了活化能定义及其物理内涵的发展历程,介绍了固体材料活化能的获取方法,并对基于活化能的绝缘老化评估研究现状进行了综述,梳理出采用活化能评估绝缘老化所面临的技术挑战。

(1)活化能作为材料的本征特性,可反映电气绝缘在电、热应力作用下的老化状态,为评估绝缘老化和预测剩余寿命提供了可行的技术途径。但相关研究还有待深化,有必要探索活化能随老化状态的变化规律,以及与其他老化因子的关联特性,形成基于活化能特征参量的绝缘老化评估系统。

(2)活化能作为表征一次化学行为的物理量,对于基元反应具有明确的物理意义,但绝缘材料的老化降解过程往往是多个基元反应的叠加作用,此时活化能是一个表观量或总括量,只能表征总反应的动力学特征。如何从科学层面阐释绝缘老化过程中活化能的物理意义及内涵,还有待进一步深入探究。

(3)在实验室内科学测定活化能已问题不大,但在现场如何有效测试活化能以评估在役设备绝缘运行状态,仍面临巨大挑战。一方面需要打通多种测试方法之间的共有物理基础,同时还须建立活化能与宏观测试量之间的定量关联规律,都需要持续开展基础性的研究工作。

参考文献 (References):

[1] 王江艳, 刘宇珍, 耿彦军, 等 (Wang Jiangyan, Liu Yuzhen, Geng Yanjun, et al.). 浅谈电力设备故障的判断与检修 (Judgment and maintenance of power equipment faults) [J]. 环球市场 (Global market), 2016, (17): 112.

[2] 宋建成, 朱晶晶, 田慕琴, 等 (Song Jiancheng, Zhu Jingjing, Tian Muqin, et al.). 干式变压器 Nomex 绝缘

气隙缺陷局部放电特性 (Partial discharge characteristics of Nomex insulation air gap defects in dry transformers) [J]. 高电压技术 (High Voltage Engineering), 2018, 44 (12): 4071-4082.

[3] 禹红 (Yu Hong). 福建电网与周边电网互联电力市场运行问题探讨——加州电力危机、美加和欧洲大停电事故的思考 (Discussion on the operation of Fujian power grid and surrounding power grid interconnection power market - Reflections on California power crisis, the United States and Canada and the European blackout) [J]. 电力系统保护与控制 (Power System Protection and Control), 2007, 35 (7): 54-57.

[4] 何大愚 (He Dayu). 一年以后对美加“8.14”大停电事故的反思 (Reflections on the “8.14” blackout in the United States and Canada one year later) [J]. 电网技术 (Power System Technology), 2004, 28 (21): 1-5.

[5] 吴小辰, 周保荣, 柳勇军, 等 (Wu Xiaochen, Zhou Baorong, Liu Yongjun, et al.). 巴西 2009 年 11 月 10 日大停电原因分析及对中国电网启示 (Analysis of the causes of the power failure in Brazil on November 10, 2009 and its implications for China's power grid) [J]. 中国电力 (China Power), 2010, 43 (11): 5-9.

[6] 薛禹胜, 肖世杰 (Xue Yusheng, Xiao Shijie). 综合防御高风险的小概率事件对日本相继天灾引发大停电及核泄漏事件的思考 (Thoughts on the small probability events with high risk of comprehensive defense on the major power failure and nuclear leakage events caused by natural disasters in Japan successively) [J]. 电力系统自动化 (Automation of Electric Power Systems), 2011, 35 (8): 1-11.

[7] 王雅婷, 杨亦骐 (Wang Yating, Yang Yiqi). 电力系统调度自动化技术的应用与发展 (Application and development of power system dispatching automation technology) [J]. 科技传播 (Public Communication of Science & Technology), 2014, (18): 49-50.

[8] 张魁 (Zhang Kui). 电网配网自动化建设浅析 (Analysis on automation construction of power distribution network) [J]. 科技资讯 (Science and Technology Information), 2012, (33): 128.

[9] 李永强, 柯林, 王能 (Li Yongqiang, Ke Lin, Wang Neng). 一起 500 kV GIS 盆式绝缘子闪络击穿故障原因分析 (Cause analysis of flashover breakdown fault of a 500 kV GIS basin insulator) [J]. 机电技术 (Mechanical & Electrical Technology), 2018, (6): 67-70.

[10] Chen J, Zhou W J, Yu J H, et al. Insulation condition monitoring of epoxy spacers in GIS using a decomposed gas CS₂ [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2013, 20 (6): 2152-2157.

- [11] 丁登伟, 唐 诚, 高文胜, 等 (Ding Dengwei, Tang Cheng, Gao Wensheng, et al.). GIS 中典型局部放电的频谱特征及传播特性 (Spectral characteristics and propagation characteristics of typical partial discharge in GIS) [J]. 高电压技术 (High Voltage Engineering), 2014, 40 (10): 3243-3251.
- [12] Li J, Zhang X, Han X, et al. A partial discharge detection method for SF₆ insulated inverted current transformers adopting inner shield case as UHF sensor [J]. IEEE Transactions on Power Delivery, 2018, 33 (6): 3237-3239.
- [13] 廖新征, 王红梅, 丁登伟, 等 (Liao Xinzheng, Wang Hongmei, Ding Dengwei, et al.). 基于特高频时频分析的 GIS 盆式绝缘子缺陷分析 (Fault analysis of basin insulator based on UHF time frequency analysis in GIS) [J]. 高压电器 (High Voltage Apparatus), 2019, 55 (1): 47-53.
- [14] Ye Rixin, Dong Ming, Liu Jialin, et al. Research on SF₆ gas decomposition detection method based on electrochemical sensors [A]. International Conference on Condition Monitoring & Diagnosis [C]. 2016. 530-533.
- [15] Wang Y, Ning W, Ji S, et al. Study on SF₆ gas decomposition products of typical GIS defect models by infrared detection [A]. International Conference on Electric Power Equipment-switching Technology [C]. 2011. 496-499.
- [16] 宋东波, 秦少瑞, 陈凡, 等 (Song Dongbo, Qin Shaorui, Chen Fan, et al.). 几起 GIS 绝缘件局部放电缺陷的检测与分析 (Detection and analysis of partial discharge defects in GIS insulation parts) [J]. 高压电器 (High Voltage Apparatus), 2018, 54 (11): 153-159.
- [17] 周远翔, 黄建文 (Zhou Yuanxiang, Huang Jianwen). 热压温度对绝缘纸性能的影响 (Effect of hot press temperature on the properties of insulating paper) [J]. 高电压技术 (High Voltage Engineering), 2018, 44 (9): 2844-2848.
- [18] Delgado-Arredondo P A, Morinigo-Sotelo D, Osornio-Rios R A, et al. Methodology for fault detection in induction motors via sound and vibration signals [J]. Mechanical Systems & Signal Processing, 2017, 83: 568-589.
- [19] 贾晨, 陈博, 王迪, 等 (Jia Chen, Chen Bo, Wang Di, et al.). XLPE 绝缘高压电缆变频谐振法交流耐压特性实验 (AC voltage withstand characteristic test by frequency conversion resonance method for XLPE insulated high voltage cable) [J]. 吉林电力 (Jilin Electric Power), 2013, 41 (4): 17-20.
- [20] 刘弘景, 李伟, 任志刚, 等 (Liu Hongjing, Li Wei, Ren Zhigang, et al.). GIS 不同绝缘缺陷的局放检测有效性对比研究 (Comparative study on effectiveness of local discharge detection for different GIS insulation defects) [J]. 绝缘材料 (Insulation Materials), 2018, 51 (9): 53-60, 69.
- [21] 方春华, 李景, 汤世祥, 等 (Fang Chunhua, Li Jing, Tang Shixiang, et al.). 基于接地电流的交叉互联箱故障诊断技术研究 (Study on fault diagnosis technology of cross-connected box based on grounding current) [J]. 高压电器 (High Voltage Apparatus), 2018, 54 (6): 16-23.
- [22] 叶荣, 蔡金锭 (Ye Rong, Cai Jinding). 基于弛豫贡献度的变压器油纸绝缘系统老化状态评估 (Evaluation of aging status of transformer oil-paper insulation system based on relaxation contribution degree) [J]. 电工电能新技术 (Advanced Technology of Electrical Engineering Energy), 2018, 37 (11): 18-25.
- [23] 陈汉城, 蔡金锭 (Chen Hancheng, Cai Jinding). 变压器油纸绝缘弛豫机构参数小区间计算法研究 (Calculation method research on transformer oil-paper insulation equivalent relaxation parameters) [J]. 电工电能新技术 (Advanced Technology of Electrical Engineering Energy), 2018, 37 (3): 71-79.
- [24] 王霞, 孙晓彤, 刘全宇, 等 (Wang Xia, Sun Xiaotong, Liu Quanyu, et al.). 温度梯度-直流电场长期协同老化下 XLPE 中的空间电荷特性 (Temperature gradient-spatial charge characteristics of XLPE under long-term cooperative aging of DC field) [J]. 中国电机工程学报 (Proceedings of the CSEE), 2016, 36 (19): 5365-5372, 5419.
- [25] 高智巍, 吝伶俐, 温敏敏, 等 (Gao Zhiwei, Lin lingyan, Wen Minmin, et al.). 温度和水分对矿用干式变压器 Nomex 绝缘纸介电特性老化规律的影响 (Effects of temperature and moisture on the aging characteristics of Nomex insulation paper for dry mine transformers) [J]. 变压器 (Transformer), 2018, 55 (5): 14-20.
- [26] 文庆珍, 朱金华, 余超, 等 (Wen Qingzhen, Zhu Jinhua, Yu Chao, et al.). 丁苯橡胶老化表观活化能的实验研究 (Experimental study on apparent activation energy of styrene butadiene rubber for aging) [J]. 弹性体 (Elastomer), 2009, 19 (2): 31-34.
- [27] 刘刚, 刘斯亮, 金尚儿, 等 (Liu Gang, Liu Siliang, Jin Shang'er, et al.). 基于理、化、电特性 110kV XLPE 绝缘电缆剩余寿命的综合评估 (Comprehensive evaluation of remaining life of 110kV XLPE insulated cable based on physical, chemical and electrical characteristics) [J]. 电工技术学报 (Transactions of China Electrotechnical Society), 2016, 31 (12): 72-79.
- [28] 金虎, 李锐海, 孟晓波, 等 (Jin Hu, Li Ruihai,

- Meng Xiaobo, et al.). 基于热失重分析的盆式绝缘子热分解活化能的计算方法 (Calculation method of thermal decomposition activation energy of basin-type insulators based on thermogravimetric analysis) [J]. 高压电器 (High Voltage Apparatus), 2018, 54 (5): 44-48, 55.
- [29] Laidler James K. Selected readings in chemical kinetics [M]. Pergamon Press, 1967.
- [30] Logan S R. The Arrhenius equation revisited [J]. Journal of Chemical Education, 1999, 76 (7): 830-851.
- [31] Arrhenius S. Über die reaktionsgeschwindigkeit der inversion vonrohrzucker durch saeuren [J]. Zeitschrift für physikalische Chemie, 1889, 4: 226-248.
- [32] Tolman Richard C. Statistical mechanics applied to chemical kinetics [J]. Journal of the American Chemical Society, 1920, 42 (12): 2506-2528.
- [33] Pacey P D. Changing conceptions of activation energy [J]. Journal of Chemical Education, 1981, 58 (8): 612-614.
- [34] Eyring Henry. The activated complex in chemical reactions [J]. The Journal of Chemical Physics, 1935, 3 (2): 107.
- [35] Eyring Henry. The activated complex and the absolute rate of chemical reactions [J]. Chemical Reviews, 1935, 17 (1): 65-77.
- [36] Kassel Louis S. Statistical mechanical treatment of the activated complex in chemical reactions [J]. The Journal of Chemical Physics, 1935, 3 (7): 399.
- [37] 罗渝然, 俞书勤, 张祖德, 等 (Luo Yuran, Yu Shuqin, Zhang Zude, et al.). 再谈什么是活化能——Arrhenius 活化能的定义、解释、以及容易混淆的物理量 (Definition, interpretation and physical quantity of Arrhenius activation energy) [J]. 大学化学 (University Chemistry), 2010, 25 (3): 35-42.
- [38] Vyazovkin S. Alternative description of process kinetics [J]. Thermochimica Acta, 1992, 211: 181-187.
- [39] Jaroslav Šesták, Berggren G. Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures [J]. Thermochimica Acta, 1971, 3 (1): 1-12.
- [40] Brown M, Dollimore D, Galwey A K. Reactions in the solid state [J]. Science Progress, 1938, 33 (130): 209-229.
- [41] Šesták J, Chvoj Z. Thermodynamics and thermochemistry of kinetic (real) phase diagrams involving solids [J]. Journal of Thermal Analysis, 1987, 32 (6): 1645-1650.
- [42] Allnatt A R, Jacobs P W M. Theory of nucleation in solid state relation [J]. Canadian Journal of Chemistry, 1968, 46 (2): 111-116.
- [43] Khawam A, Flanagan D R. Solid-state kinetic models: Basics and mathematical fundamentals [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110 (35): 17315-17328.
- [44] 谭广雷, 汪琦, 郑红霞, 等 (Tan Guanglei, Wang Qi, Zheng Hongxia, et al.). 非等温动力学中变活化能的有效性 (Effectiveness of variable activation energy in non-isothermal kinetics) [J]. 中国稀土学报 (Journal of The Chinese Rare Earth Society), 2010, 28 (Suppl.): 89-95.
- [45] 胡荣祖, 姚二岗, 马海霞, 等 (Hu Rongzu, Yao Ergang, Ma Haixia, et al.). 动力学机理函数的导出途径、逻辑选择/确定及在含能材料分解反应速率方程中的一些应用 (Derivation of kinetic mechanism function, logical selection/determination and some applications in decomposition reaction rate equation of energy-containing materials) [J]. 火炸药学报 (Chinese Journal of Explosives and Propellants), 2016, 39 (3): 106.
- [46] Mamleev V, Bourbigot S, Le Bras M, et al. Modelling of nonisothermal kinetics in thermogravimetry [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2000, 2 (20): 4708-4716.
- [47] Koga N, Tanaka H. A physico-geometric approach to the kinetics of solid-state reactions as exemplified by the thermal dehydration and decomposition of inorganic solids [J]. Thermochimica Acta, 2002, 388 (1-2): 41-61.
- [48] Koga N, Tanaka H. Accommodation of the actual solid-state process in the kinetic model function [J]. Journal of Thermal Analysis, 1994, 41 (2-3): 455-469.
- [49] Koga N, Šesták J, Málek J. Distortion of the Arrhenius parameters by the inappropriate kinetic model function [J]. Thermochimica Acta, 1991, 188 (2): 333-336.
- [50] Coats A W, Redfern J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data [J]. Nature, 1964, 201 (4914): 68-69.
- [51] Doyle C D. Estimating thermal stability of experimental polymers by empirical thermogravimetric analysis [J]. Analytical Chemistry, 1961, 33 (1), 77-79.
- [52] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. Analytical Chemistry, 1957, 29 (11): 1702-1706.
- [53] Friedman H L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry - Application to a phenolic plastic [J]. Journal of Polymer Science - Polymer Symposia, 1963, 6: 183-195.
- [54] Provencher H, Noirhomme B, David E. Influence of temperature and moisture on the dielectric response of oil-paper insulation system [A]. 2008 Annual Report Confer-

- ence on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena [C]. 2009. 125-128.
- [55] Gielniak J, Ekanayake C, Walczak K, et al. Dielectric responses of new and aged transformer pressboard in dry and wet states [A]. International Symposium on Electrical Insulating Materials [C]. 2005. 386-389.
- [56] Ohlen M, Werelius P. Dielectric frequency response and temperature dependence of power factor [A]. Conference Record of the 2010 IEEE International Symposium on Electrical Insulation (ISEI) [C]. 2010. 1-7.
- [57] 刘刚, 金尚儿, 梁子鹏, 等 (Liu Gang, Jin Shang'er, Liang Zipeng, et al.). 基于等温松弛电流法和活化能法的 110kV XLPE 电缆老化状态评估 (Evaluation of aging state of 110kV XLPE cable based on isothermal relaxation current method and activation energy method) [J]. 高电压技术 (High Voltage Engineering), 2016, 42 (8): 2372-2381.
- [58] Dakin Thomas W. Electrical insulation deterioration treated as a chemical rate phenomenon [J]. Transactions of American Institute of Electrical Engineers, 1948, 67 (1): 113-122.
- [59] Dixon R. Thermal aging predictions from an Arrhenius plot with only one data point [J]. IEEE Transactions on Electrical Insulation, 1980, EI-15 (4): 33-37.
- [60] Wise J, Gillen K T, Clough R L. An ultrasensitive technique for testing the Arrhenius extrapolation assumption for thermally aged elastomers [J]. Polymer Degradation & Stability, 1995, 49 (3): 403-418.
- [61] 郝建 (Hao Jian). 变压器油纸绝缘热老化的时频域介电和空间电荷特性研究 (Time-frequency dielectric and space charge characteristics of thermal aging of oil-paper insulation for transformers) [D]. 重庆: 重庆大学 (Chongqing: Chongqing University), 2012.
- [62] Linhjell D, Lundgaard L, Gafvert U. Dielectric response of mineral oil impregnated cellulose and the impact of aging [J]. IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation, 2007, 14 (1): 156-169.
- [63] 于伯龄, 姜胶东 (Yu Boling, Jiang Jiaodong). 实用热分析 (Practical thermal analysis) [M]. 北京: 纺织工业出版社 (Beijing: Textile Industry Press). 1990.
- [64] Chang W L. Decomposition behavior of polyurethanes via mathematical simulation [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1994, 53 (13): 1759-1769.
- [65] Zhang Z, Liang G, Ren P, et al. Thermodegradation kinetics of epoxy/DDS/POSS system [J]. Polymer Composites, 2010, 28 (6): 755-761.
- [66] Ren P, Cong H, Li Q, et al. Study on residual life prediction method of basin-type insulators based on activation energy [A]. 2018 IEEE International Conference on High Voltage Engineering and Application [C]. 2018. 1-4.
- [67] Stutz H. Lifetime assessment of epoxies by the kinetics of thermal degradation [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91 (3): 1881-1886.

Research advances of activation energy-based insulation aging assessment

LI Qing-min¹, REN Peng¹, PENG Peng², ZHANG Wei²

(1. State Key Laboratory of Alternate Electrical Power System with Renewable Energy Sources, North China Electric Power University, Beijing 102206, China; 2. Beijing Key Lab of HV and EMC, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract: As an intrinsic attribute of materials, activation energy can directly reflect the physicochemical characteristics of insulation aging and degradation, which presents a feasible technological route as to realize effective assessment of insulation aging, and has been a research focus among the academia and industrial sectors. In this paper three definitions plus their evolution regarding activation energy are briefly reviewed, and the physical connotation of activation energy is elucidated based on the collision theory and the activation complex theory. The methodologies to obtain activation energy of insulating materials are introduced, including the thermal analysis kinetics-based ones as well as the thermo-frequency dielectric spectroscopy scheme, moreover, significant impact of the reaction mechanism function on residual lifetime prediction is also discussed. The progressing scenario of activation energy-based applications in evaluating insulation aging and residual lifetime is summarized, and finally, several key issues of scientific and technological significance are proposed and highlighted for future studies to facilitate activation energy-based insulating assessment.

Key words: insulating materials; activation energy; reaction mechanism function; aging assessment; residual lifetime