

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2014.08.006

核磁共振原理的交联聚乙烯电缆热老化行为分析

邓文东^{1,2}, 袁凡宁³, 李 均², 陈乙源⁴

(1.重庆大学 输配电装备及系统安全与新技术国家重点实验室,重庆 400044;
2.国网重庆江北供电公司,重庆 401147;3.重庆大学 建设管理与房地产学院,重庆 400044;
4.重庆电力高等专科学校,重庆 400053)

摘 要:在实际运行过程中,交联聚乙烯电缆(XLPE)在高温的长期作用下,会发生不可逆的破坏,使用寿命缩短。研究从材料学的角度,利用核磁共振分析仪研究 XLPE 的热老化行为,发现了能表征 XLPE 热老化规律的特征量—纵向弛豫时间和波峰面积。实验结果表明,波峰面积随老化温度和老化时间增大而减小,且波峰面积与老化时间呈近似线性规律;纵向弛豫时间也随热老化程度增大而下降。此方法为准确监测电缆老化情况提供了重要的应用价值。

关键词:交联聚乙烯电缆;热老化;核磁共振;纵向弛豫时间

中图分类号:TM211

文献标志码:A

文章编号:1000-582X(2014)08-041-05

Thermal aging behavior of XLPE cable based on the nuclear magnetic resonance theory

DENG Wendong^{1,2}, YUAN Fanning³, LI Jun², CHEN Yiyuan⁴

(1.State Key Laboratory of Power Transmission Equipment & System Security and New Technology, Chongqing University, Chongqing 400044, China;
2. State Grid Chongqing Jiangbei Power Supply Company, Chongqing 401147, China;
3.The Chongqing University Construction Management and Real Estate Institute, Chongqing 400044, China;
4. Chongqing electric power college, Chongqing 400053, China)

Abstract: XLPE cable in practical application is subjected mostly to thermal stress, which would cause an irreversible damaging and shorten its lifetime. A method based on nuclear magnetic resonance (NMR) is proposed. This paper presents the characteristic quantities of thermal aging process—vertical relaxation time and area of wave crest. Experimental results indicate that the vertical relaxation time and area of wave crest decreases with the increase of aging time and aging temperature, and the relationship between the area of wave crest and aging time is approximately linear. The proposed method provides great application value for monitoring cable aging process.

Key words: XLPE cable; thermal aging; nuclear magnetic resonance(NMR); vertical relaxation time

收稿日期:2014-08-20

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51477013)

作者简介:邓文东(1980-),男,主要从事输配电装备及系统、电网运行等方向研究,(E-mail)dwd1214@163.com。

交联聚乙烯(XLPE)电缆的正常使用寿命为 20~30 年,早期投入使用的电缆已经接近使用年限,并且随着电力市场自由化发展,出于供电安全可靠性和降低成本的考虑,国家电网已经开始进行资产全寿命周期评估,为了对 XLPE 电缆进行寿命预测,亟须准确了解其老化规律。

XLPE 电缆在实际运行中由于线芯导体的长期载流发热,导致绝缘材料老化以致失效,使用寿命缩短,严重时还会发生火灾^[1]。针对此类问题,一是从制造工艺和原材料上提高交联聚乙烯电缆的热性能,二是寻找更能精确反映绝缘材料老化的诊断方法,以便及时、合理地更换电缆。而目前的热老化寿命评估方法诸如常规法、DSC 分析法^[2-5]等方法。但是常规法虽然已经很成熟,但是实验周期长,DSC 方法无法从理论上建立分析法所提供的信息和材料功能性失效之间的关系。所以从材料分子学的角度,提出了直接表征绝缘材料老化程度的核磁共振分析诊断方法,从分子结构上对材料的老化进行表述,提取了能直接表征绝缘材料老化程度的特征量。

1 交联聚乙烯老化机理

交联聚乙烯属于固体绝缘,由聚乙烯分子间交联形成,空间结构是网状结构,且分子结构中主要是 C-H 键^[6],具有良好的耐热性能、耐老化性能。

研究表明温度对绝缘材料的性能有很大影响,特别是当温度升到一定程度时,绝缘材料的性能与绝缘结构会发生本质的变化。同时绝缘材料在热作用下会发生热氧化^[7]、热裂解、热氧化裂解、缩聚等化学反应,导致分子间进一步交联、分子键的断裂,这些化学反应都会导致绝缘材料中 H 原子的化学环境^[8-9]和材料中 H 原子数量改变^[5,10-13]。

同时绝缘材料在高温的作用下会发生分子进一步交联、分子键断裂以及氧化反应,都会导致材料中 H 原子数量以及状态改变^[5,10-13]。

2 实验部分

XLPE 绝缘材料在高温的作用下发生热老化,使得 C-H 键减少、分子量下降以及 H 原子的周围化学环境发生改变。核磁共振分析技术利用 H 原子的磁共振特性,研究物质中 H 原子核的性质及其所处的环境,并分析其分子结构。因此采用核磁共振分析仪对加速热老化后的绝缘材料进行研究,可以直接反应材料中含 H 量以及 H 原子状态变化,具有更加直观的表征^[8-9]。

实验中的样品是按照 IEC60811-1 标准制备并广泛应用于电力系统中的由线芯、XLPE 绝缘和内半导电层组成的 110 kV 的 XLPE 电缆,每段样品长 20 cm。所有电缆样品都放入强制通风的恒温空气老化箱内(误差 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$),温度控制在 70~130 $^{\circ}\text{C}$ 之间的 4 个级别(分别为 70、90、110、130 $^{\circ}\text{C}$)的环境下进行热老化,并每隔 48 h 取出一段样品,老化时间总周期为 240 h。

在每段试样的相同位置截取绝缘材料样品,并切成大小均匀的颗粒,称重 1.2 g,对于不同老化程度每次取样品 3 个,设置磁共振分析仪系统参数,对于每份样品采用 IR 脉冲连续测量 3 次,反演得到每个波峰的纵向弛豫时间 T_1 和波峰面积。纵向弛豫过程是质子将多余能量通过晶格扩散出去,所以这一过程又称为自旋-晶格弛豫过程。纵向弛豫时间是纵向磁化强度由零值恢复到最大值的 63% 所需要时间。 T_1 的大小取决于质子与周围环境之间的相互作用。同种物质不同时刻纵向弛豫时间大小的不同可用来反映物质不同时刻 H 质子的状态不同。核磁共振曲线与横坐标所包围的面积与参与共振的核数目成正比。所以波峰面积可反映对应该波峰原子团中 H 质子含量的多少。

3 结果与讨论

试验测得不同热老化程度的 XLPE 绝缘样品的反演峰面积信号。图 1~图 4 分别表示在实验温度下样品的峰总面积以及不同峰面积与老化时间的关系曲线。

从各样品的反演峰信号可以看出不同热老化程度后的 XLPE 绝缘材料的氢原子的结合状态有 2 种,分别以 2 种不同形态的反演峰信号表示。可以看出同一温度下随着热老化时间的增长,样品的峰面积与热老化时间呈近似线性规律变化,且对于不同峰,其面积的变化斜率不一样,峰 1 面积的变化幅度要明显。说明 XLPE 绝缘材料发生热老化后各种状态的氢原子的键能改变是不同的,但是总和的变化趋势与其老化程度

有明显的对映关系。

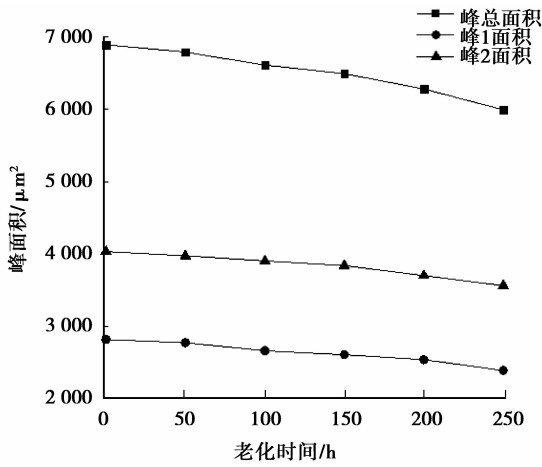


图 1 70 °C 时样品峰面积与热老化时间关系

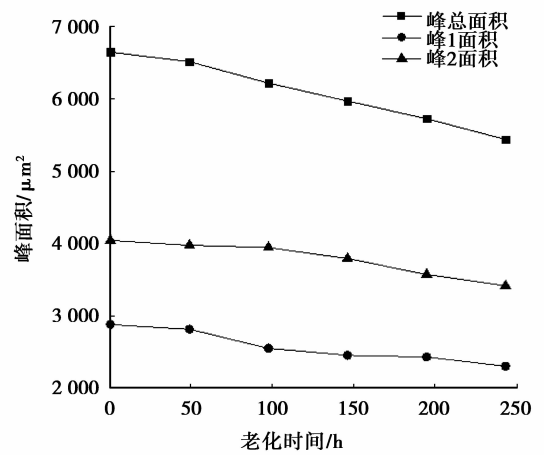


图 2 90 °C 时样品峰面积与热老化时间关系

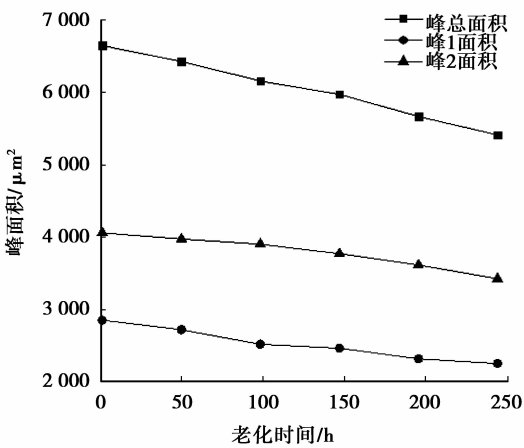


图 3 110 °C 时样品峰面积与热老化时间关系

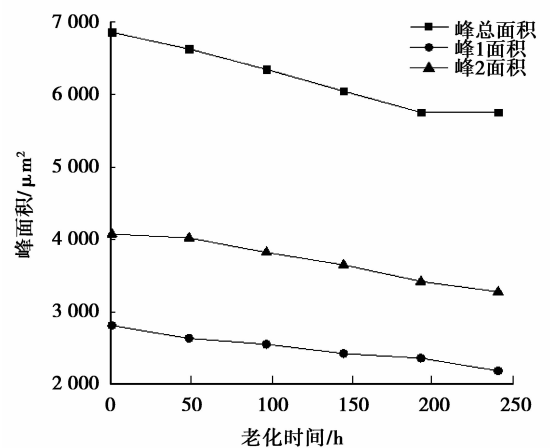


图 4 130 °C 时样品峰面积与热老化时间关系

同时为了研究老化温度对 XLPE 绝缘热老化性能的影响,同时为了减小误差,取样品相对于原始试样峰面积的变化值作为研究对象,实验结果如图 5 所示,从图中可以看出在热老化过程中,温度越高,H 元素的数

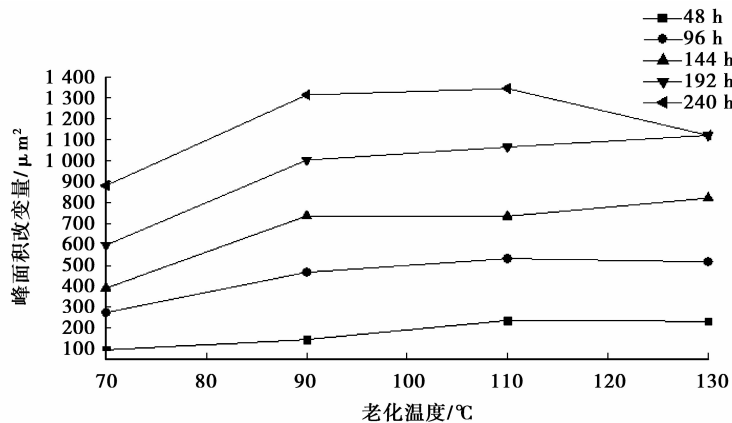


图 5 各样品相对原始试样峰面积变化量与老化温度之间的关系

量变化越明显,加速热老化试验结束后,110 ℃下样品的改变幅度最大,达到 19.38%。说明在热老化过程中 H 元素的数量变化情况与温度并没有明显的线性规律。

由于在热老化过程中 XLPE 会发生分子间断裂、热氧化等化学反应,导致绝缘材料中 H 原子的化学环境发生改变,而弛豫时间能够很好地体现这种变化规律,所以分析了在不同热老化程度下 XLPE 绝缘不同反演峰的纵向弛豫时间变化规律。图 6 和图 7 显示了不同峰的纵向弛豫时间与老化程度的关系。

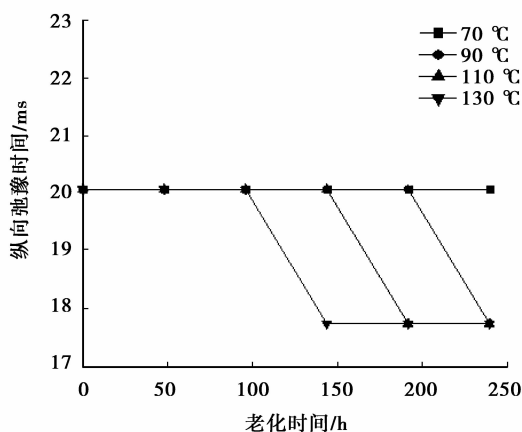


图 6 不同温度下波峰 1 纵向弛豫时间与热老化

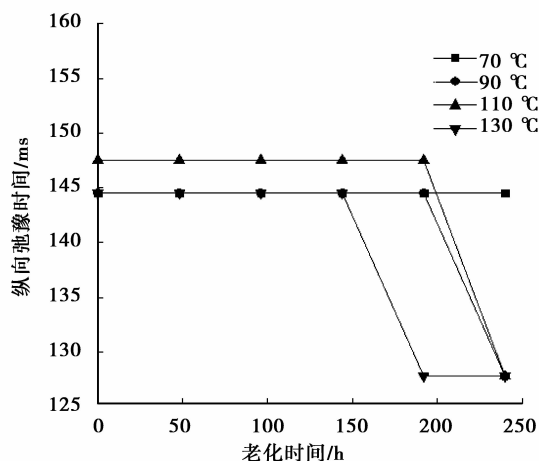


图 7 不同温度下波峰 2 纵向弛豫时间与热老化时间关系

从图 6、图 7 可以看出不同热老化程度样品反演峰的纵向弛豫时间存在一定的差异,而且对于同一热老化温度,峰 1、峰 2 的纵向弛豫时间值减小的幅度和相应的老化时间不一样,峰 2 纵向弛豫时间减小时对应的老化时间长,并且幅值变化范围相对较宽,说明在热老化的过程中,此类基团氢原子的键能变化较明显。

上述图形显示,随着热老化程度的增加,其各参数的变化规律是相同的,表明 XLPE 绝缘材料随着热老化程度的增加,其反演峰面积和纵向弛豫时间都随着下降,这与热稳定性能下降的变化规律相同,因此 XLPE 绝缘材料的老化程度可以用核磁共振反演峰面积和纵向弛豫时间的变化规律来衡量。为了找到核磁共振检测数据与常规检测数据的对应关系,还需通过对大量样品的测试,归纳统计,得出核磁共振检测数据的评定标准,实现通过快速、准确的试验数据来监督运行中 XLPE 绝缘的热老化程度。

4 结 论

1) 基于核磁共振原理对 XLPE 绝缘热老化问题进行了研究,发现了能准确反映 XLPE 绝缘材料热老化程度的特征量—波峰面积以及纵向弛豫时间。

2) XLPE 绝缘材料发生老化后,其氢原子的结合状态发生改变,峰面积随老化程度加剧而呈下降趋势,并与热老化时间呈近似线性规律。

3) 交联聚乙烯绝缘材料的纵向弛豫时间随老化程度加剧呈减小趋势,在老化过程中峰 2 的变化更明显。

4) 本次试验虽然热老化时间有些短,在后续工作中应该延长热老化时间以及取样间隔,但是通过分析得到的老化时间与老化温度与 XLPE 绝缘老化程度的影响规律,对于电缆的寿命预测有一定的应用价值。

参考文献:

- [1] 杨守生,任畅,康茹,等. ZR-BV 阻燃电缆绝缘材料热老化寿命研究[J]. 火灾科学, 2004, 13(2): 153-157.
YANG Shoushen, REN Chang, KANG Ru, et al. Aging life of ZR-BV fire retardant cable insulation material[J]. Fire Safety Science, 2004, 13(2): 153-157.
- [2] 刘立辉,孙丽华. 电缆热老化寿命预测[J]. 武警学院学报, 2009, 25(8): 5-7.
LIU Lihui, SUN Lihua. Hot and aging life expectancy prediction of cable[J]. Journal of Chinese People's Armed Police Force Academy, 2009, 25(8): 5-7.
- [3] 刘方哲. 基于 DSC 法电缆热老化寿命的研究[J]. 齐齐哈尔大学学报, 2009, 25(5): 31-32.
LIU Fangzhe. Study on the thermal aging life of cable based on DSC[J]. Journal of Qiqihar University, 2009, 25(5): 31-32.
- [4] IEC 60811-1. Methods for general application-Thermal ageing methods[S]. 1985: 4-5.
- [5] 赵耀兴,孙祥玉. 有机分子结构光谱鉴定[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [6] 江日洪. 交联聚乙烯电力电缆线路[M]. 北京: 中国电力出版社, 2009.
- [7] 李长明,沈阳. 热氧老化过程中交联聚乙烯质量变化模拟[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2008, 13(3): 90-93.
LI Changming, SHEN Yang. Simulation of mass variety of XLPE in the process of thermal and oxidation aging [J]. Journal of Harbin University of Science and Technology, 2008, 13(3): 90-93.
- [8] 汪红志,张学龙,武杰. 核磁共振成像技术实验教程[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [9] 熊国庆,李立本. 核磁共振成像原理[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [10] 罗涛. 电力电缆温度场及载流量计算方法研究[D]. 重庆: 重庆大学电气工程学院, 2009.
- [11] 周晓虎. 地下高压电力电缆温度场数值计算[D]. 吉林: 东北电力大学高电压与绝缘技术系, 2008.
- [12] 王增强. 地下电缆温度场和载流量的数值模拟[D]. 河北: 河北工业大学热能工程系, 2003.
- [13] 高小庆,姜芸,罗俊华,等. XLPE 电力电缆过负荷温升与早期损坏机理的研究[J]. 高电压技术, 1997, 23(2): 62-64.
GAO Xiaoqing, JIANG Yun, LUO Junhua, et al. The principle of earlier period damage of XLPE power cable due to temperature rise by overload [J]. High Voltage Engineering, 1997, 23(2): 62-64.
- [14] 朱爱荣,吴南屏,谢大荣. 交联聚乙烯热老化过程中的微观结构变化[J]. 绝缘材料通讯, 1989(6): 30-32.
ZHU Airong, WU Nanping, XIE Darong. The microscopic structure change in the thermal aging process of XLPE[J]. Insulating Materials, 1989(6): 30-32.

(编辑 侯 湘)