

DOI: 10.12158/j.2096-3203.2023.01.021

XLPE 电缆绝缘老化临界时间现象及其动力学仿真

郭卫¹, 李华春², 及洪泉¹, 周士贻¹, 高建³, 李建英³

(1. 国网北京市电力公司电力科学研究院, 北京 100075; 2. 国网北京市电力公司, 北京 100031; 3. 电力设备与电气绝缘国家重点实验室(西安交通大学), 陕西 西安 710049)

摘要:为深入探究交联聚乙烯(cross-linked polyethylene, XLPE)电缆绝缘的老化特性, 评判 XLPE 电缆绝缘的老化程度, 文中对 110 kV XLPE 电缆绝缘在 135 °C 进行加速老化实验, 采用拉伸试验表征 XLPE 断裂伸长率的变化规律, 采用傅里叶变换红外光谱表征 XLPE 中羰基浓度与抗氧化剂含量的变化规律。结果表明, XLPE 电缆绝缘老化存在临界时间现象, 即随着老化时间的增长, XLPE 断裂伸长率由缓慢下降转变为快速下降, 羰基浓度由缓慢增大转变为快速增大, 临界时间均为 2 016 h; 而抗氧化剂含量则随老化时间逐渐下降, 不存在拐点。基于链式自由基理论, 建立考虑抗氧化剂反应过程的 XLPE 热老化动力学模型, 进一步仿真计算 XLPE 电缆绝缘热老化过程中抗氧化剂含量和羰基浓度的变化过程, 仿真计算结果能够很好地吻合实验结果。研究结果表明抗氧化剂含量可用于表征 XLPE 电缆绝缘的老化程度。

关键词:交联聚乙烯(XLPE); 热老化; 伸长率; 临界时间; 抗氧化剂; 动力学仿真

中图分类号: TM215.1

文献标志码: A

文章编号: 2096-3203(2023)01-0178-07

0 引言

交联聚乙烯(cross-linked polyethylene, XLPE)电缆凭借着优良的电气性能、机械性能和理化性能, 已经成为主流的电缆产品。电缆的性能和寿命通常受其绝缘材料性能的影响。绝缘材料的损坏将会引起电缆故障, 影响整个电力系统的运行可靠性。热老化会对 XLPE 绝缘的微观结构以及介电性能产生严重影响^[1-6], 是造成 XLPE 电缆绝缘性能劣化的关键因素之一, 因此深入探究 XLPE 电缆绝缘的热老化过程具有重要的理论意义与工程价值。

国内外学者提出不同的老化模型, 目前关于电缆绝缘老化的主要模型有: L. A. Dissado、G. Mazzanti 和 G. C. Montanari 提出的 DMM 空间电荷模型^[7-9]; T. J. Lewis 等人提出的动力学模型^[10]和 J. P. Crine 提出的热力学模型^[11-12]。DMM 空间电荷模型与 Lewis 动力学模型认为空间电荷是加速老化的原因, 当外施电场足够大时, 会引发机械应力在电介质内产生缺陷, 导致电介质的击穿和老化。Crine 热力学模型基于考虑势垒参数的反应速率方程, 认为交变电场是引发聚合物材料产生缺陷的诱因, 在高电场强度时, 老化寿命与电场强度呈指数关系。但上述模型主要针对电应力作用下绝缘介质的老化, 却均忽略热老化反应在老化过程中的作用, 因此已有的老化模型无法全面有效地阐述电缆绝缘的热老化规律。

关于绝缘介质的热老化动力学模型, 目前的研究主要以化学动力学基本原理为基础, 通过构建热老化反应式, 建立关于反应物和生成物浓度随时间变化率的方程, 并设定合理的初始条件和边界条件, 进行实验数据的仿真分析。S. Sarabi 等人^[13]研究无添加剂的聚丙烯的热老化模型, 计算不同老化温度下聚丙烯中羰基浓度和聚丙烯剩余质量随老化时间的变化曲线, 仿真结果与实验结果匹配度较高。E. Richaud^[14]研究含有抗氧化剂的聚乙烯的热老化过程, 仿真分析聚乙烯中抗氧化剂的消耗特性, 结果表明聚乙烯氧化诱导期随老化时间变化的实验数据和计算结果具有较高的匹配度, 说明所建立的模型能够描述抗氧化剂的消耗。但目前仍然缺乏关于 XLPE 电缆绝缘热老化的化学动力学模型的研究, 无法对 XLPE 电缆绝缘的老化特性与机理进行深入探究。

为探究 XLPE 热老化特性, 在 135 °C 开展加速热老化实验, 表征试样的断裂伸长率、羰基浓度和抗氧化剂含量随老化时间的变化规律, 获得 XLPE 热老化特性。基于自由基链式反应理论, 考虑抗氧化剂的作用过程, 建立 XLPE 热老化动力学模型并进行仿真分析, 仿真结果能很好地匹配实验结果, 并表明抗氧化剂含量是影响以及评判 XLPE 电缆绝缘热老化程度的关键参量之一。

1 实验方法

1.1 试样制备与老化

以 110 kV 国产 XLPE 电缆绝缘试样作为研究

收稿日期: 2022-08-05; 修回日期: 2022-10-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U2066204)

对象,首先将整根电缆加工成 15 cm 长的电缆段,去除电缆的外护套和缓冲层后获得圆柱形电缆绝缘,采用数控机床对圆柱形电缆绝缘进行加工获得带状电缆绝缘试样,带状试样的宽度为 10 cm,厚度为 0.5 mm。获得带状 XLPE 电缆绝缘试样后,将其进一步加工成边长为 10 cm 的正方形试样,采用超声清洗试样表面,烘干后用于热老化试验。

正常运行时 XLPE 电缆导体的最高温度可以达到 90 °C,当中低压电缆短路或者发生过热时导体温度可以达到 150 °C,而高压电缆短路时导体温度甚至可以更高^[15]。依据 GB/T 11026.1—2016,选择老化温度为 135 °C,将制备好的 XLPE 方形试样悬挂在老化烘箱中,取样时间分别为 168 h、336 h、672 h、1 176 h、1 680 h、2 016 h 和 2 184 h。

1.2 拉伸试验

依据 GB/T 1040—2006,对 XLPE 试样进行拉伸试验。首先将试样制备成哑铃形状,然后将试样装夹到万能电子拉力机(5kNMT-4503,美斯特工业系统)上,以 100 mm/min 的拉伸速率进行拉伸试验。每种试样进行 5 次测试,取断裂伸长率的平均值作为该试样的最终结果。断裂伸长率计算公式如式(1)所示。

$$E_B = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: E_B 为断裂伸长率; L 为试样断裂时标线的间距; L_0 为试样拉伸前的标线间距。

1.3 傅里叶变换红外光谱

采用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet iN10,美国赛默飞)研究 XLPE 在热老化过程中羰基浓度和抗氧化剂浓度的变化规律。实验为透射模式,测量的波数范围为 4 000 cm^{-1} ~ 500 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次,所得结果为 32 次扫描的平均结果,背景光谱为未放置试样时空气的红外光谱。

2 实验结果

2.1 XLPE 断裂伸长率的临界时间现象

图 1 为断裂伸长率随老化时间的变化规律,结果表明,在 135 °C 的老化过程中,XLPE 试样的断裂伸长率随着老化时间的增加而减小。值得注意的是,断裂伸长率的减小在整个老化期间存在着明显的拐点,在拐点以前断裂伸长率以较慢的速率小幅减小,而拐点之后断裂伸长率在短时间内大幅度减小。

在 135 °C 老化时,拐点出现的时间为 2 016 h,此时 XLPE 的断裂伸长率下降为未老化时的 90%,

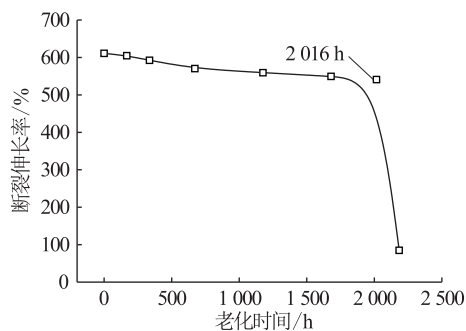


图 1 135 °C 下 XLPE 断裂伸长率随老化时间的变化曲线

Fig.1 The variation of elongation at break with ageing time at 135 °C

当老化时间达到 2 184 h 时,断裂伸长率下降为未老化时的 14%。因此认为在老化过程中存在临界时间,当老化时间小于临界时间时,XLPE 缓慢老化;超过临界时间后,XLPE 迅速劣化。135 °C 老化时的临界时间应该出现在 2 016 h~2 184 h 范围内,但是由于加速老化实验由离散的取样周期构成,获得绝对的临界时间较为困难,而采用断裂伸长率快速下降的起始时刻作为临界时间仍然能够反映 XLPE 的老化特征。

2.2 XLPE 中羰基浓度的临界时间现象

图 2 为 XLPE 试样在 135 °C 下老化不同时间的红外光谱曲线,其中 719 cm^{-1} 吸收峰对应于亚甲基的面内摇摆振动,1 463 cm^{-1} 吸收峰对应于亚甲基的变角振动,2 847 cm^{-1} 和 2 915 cm^{-1} 吸收峰对应于亚甲基的对称和反对称伸缩振动^[16]。随着老化时间的增长,上述 XLPE 的特征吸收峰强度逐渐下降,说明试样中亚甲基的含量逐渐减少,这是由于热老化作用下 XLPE 试样的分子链断裂导致的。

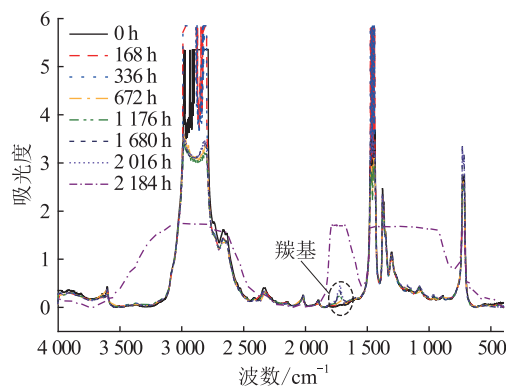


图 2 135 °C 下不同老化时间 XLPE 的红外光谱

Fig.2 FTIR spectra of unaged and aged XLPE samples at 135 °C

此外,老化后 XLPE 试样在 1 850 cm^{-1} ~ 1 650 cm^{-1} 的吸收峰逐渐增大,此波数范围包括 3 个羰基 C=O 吸收峰,其中吸光度较大的吸收峰位于

1 712 cm^{-1} ,为酮羰基吸收峰,1 732 cm^{-1} 对应于酯羰基吸收峰,1 774 cm^{-1} 为酸酐的羰基吸收峰^[17]。羰基吸收峰的增大,说明 XLPE 试样在老化过程中发生氧化反应,羰基含量逐渐增大。

为定量描述 XLPE 试样内羰基含量的变化,采用比尔朗伯定律计算不同 XLPE 试样中的羰基浓度,如式(2)所示^[14]。

$$C_{\text{C=O}} = \frac{A}{l\alpha} \quad (2)$$

式中: $C_{\text{C=O}}$ 为羰基浓度; A 为 1 712 cm^{-1} 处的吸光度; l 为试样厚度; α 为羰基的摩尔吸收系数,其值为 300 $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

135 $^{\circ}\text{C}$ 老化时 XLPE 试样羰基浓度随老化时间的变化规律如图 3 所示。结果表明,在 135 $^{\circ}\text{C}$ 老化时, XLPE 试样的羰基浓度先缓慢增大,然后快速增大。2 个阶段对应的拐点为 2 016 h,与力学性能获得的临界时间相同。

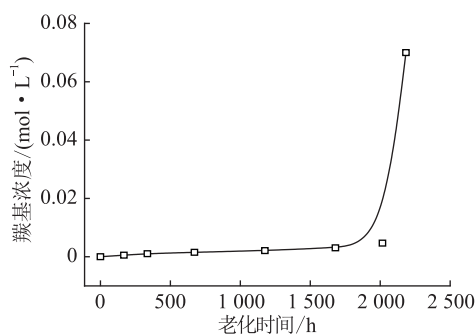


图 3 135 $^{\circ}\text{C}$ 下 XLPE 中羰基浓度随老化时间的变化曲线

Fig.3 The variation of carbonyl concentration with ageing time at 135 $^{\circ}\text{C}$

2.3 XLPE 中抗氧化剂含量在老化过程中的变化

文中 XLPE 电缆绝缘中的抗氧化剂为抗氧化剂 300,生产时的添加量约为 0.2%,忽略电缆制造过程消耗的抗氧化剂含量,将 0.2%作为未老化时 XLPE 中的抗氧化剂含量。抗氧化剂 300 的分子结构如图 4 所示,分子中的羟基能够与自由基反应,生成稳定产物,从而起到终止自由基反应的作用,因此试样中抗氧化剂 300 内羟基基团的含量能够有效反映出剩余未反应的抗氧化剂含量。根据 Seguchi T 等人^[18]的研究结果,红外光谱中 3 510 cm^{-1} 处的吸收峰是抗氧化剂 300 的羟基伸缩振动特征峰。图 5 为未老化与不同热老化 XLPE 试样在 3 540 cm^{-1} ~3 480 cm^{-1} 范围内的红外光谱。结果表明,当 XLPE 在 135 $^{\circ}\text{C}$ 老化时,抗氧化剂 300 的羟基振动峰吸光度随老化时间逐渐降低,表明抗氧化剂含量随老化时间逐渐减少。

采用未老化试样抗氧化剂的吸光度将所有试样中的抗氧化剂吸光度进行归一化处理,结果如图 6 所

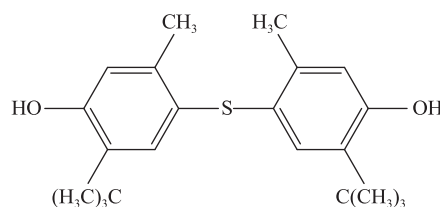


图 4 抗氧化剂 300 分子结构

Fig.4 Molecular structure of the antioxidant 300

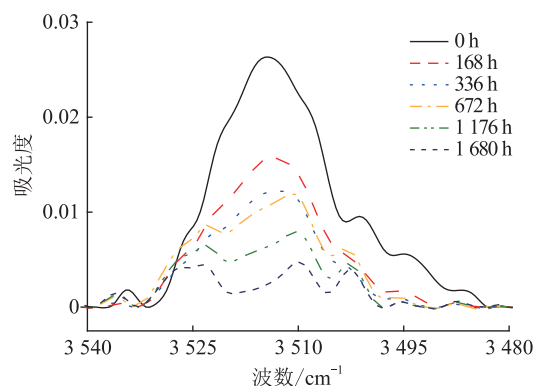


图 5 在 135 $^{\circ}\text{C}$ 下, XLPE 在 3 540 cm^{-1} ~3 480 cm^{-1} 的红外光谱随老化时间的变化

Fig.5 FTIR spectra in range of 3 540 cm^{-1} ~3 480 cm^{-1} of XLPE samples with different values of ageing time at 135 $^{\circ}\text{C}$

示。可以看出,135 $^{\circ}\text{C}$ 老化时抗氧化剂含量呈现逐渐下降趋势,当老化时间达到临界时间 2 016 h 时, XLPE 中抗氧化剂含量下降至未老化时的 20%,在老化临界时间后,抗氧化剂含量缓慢变化,表明抗氧化剂已基本被消耗完毕。

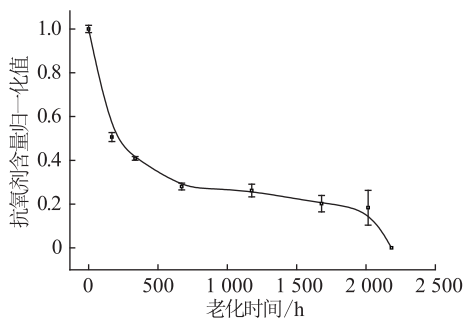


图 6 135 $^{\circ}\text{C}$ 下 XLPE 中抗氧化剂含量随老化时间的变化曲线

Fig.6 The variation of antioxidant content with ageing time at 135 $^{\circ}\text{C}$

已有研究从理论上预测抗氧化剂含量对聚合物老化过程的影响。A Boersma^[19]根据热老化链式反应方程,从理论上推导出含有抗氧化剂的聚合物在热老化过程中,存在临界抗氧化剂含量。在抗氧化剂含量消耗到临界含量之前,聚合物中新产生的自由基数量小于被抗氧化剂消耗的自由基数量,使得聚合物中

的自由基数量处于较低的水平,聚合物的老化反应被抑制,性能变化缓慢;当抗氧化剂含量消耗到临界含量以下时,聚合物中新产生的自由基数量要高于抗氧化剂能消耗的自由基数量,导致自由基数量迅速增长,老化反应被加速,导致性能的急剧劣化。

比较热老化过程中抗氧化剂含量与性能的变化规律,可以发现,抗氧化剂含量是决定 XLPE 老化状态的关键参量,验证上述的理论预测。在老化临界时间前,由于抗氧化剂含量较多能够有效抑制 XLPE 的热老化过程,因此断裂伸长率和羰基指数变化缓慢;在老化临界时间后,由于抗氧化剂含量减少到临界含量以下,无法有效抑制 XLPE 的热老化,导致热老化加速进行,断裂伸长率和羰基指数迅速劣化。

3 老化动力学过程的仿真研究

3.1 XLPE 热老化机理及动力学模型

研究表明,XLPE 电缆绝缘宏观性能和微观结构在热老化过程中的变化主要由氧化反应引发的自由基链式反应造成。已有研究基于烯烃氧化过程建立自由基氧化模型^[20-22],包含引发过程、增长过程和终止过程。

引发过程为分子链在热的作用下弱点处断裂后生成烷基自由基($R\cdot$);增长过程为烷基自由基与氧气结合形成活性很强的过氧自由基($ROO\cdot$),可以和分子链再次反应生成新的烷基自由基,从而引发加速的反应过程;生成的氢过氧化物($ROOH$)进一步分解为烷氧自由基($RO\cdot$)以及烷基自由基,并继续夺取分子链的氢原子生成烷基自由基,整个化学反应过程加速进行;当试样中的过氧自由基积累到一定程度时,相互碰撞形成稳定的老化产物,包括羰基($R=O$)、羟基(ROH)等,为终止过程。

文中在此基础上,额外考虑抗氧化剂在自由基链式反应中的作用过程。XLPE 电缆绝缘中常用酚类抗氧化剂(AOH),通过提供氢原子终止聚合物中的自由基反应并形成稳定的氧化产物,此时酚类抗氧化剂转变为酚氧自由基($AO\cdot$),抑制氧化反应的继续进行。

化学动力学基本原理表明,反应物浓度随时间的变化率等于反应速率常数与所有参与反应的反应物浓度的乘积,同时等于各个生成物浓度随时间变化率的相反数^[23]。根据化学动力学基本原理以及包含抗氧化剂作用的自由基链式反应过程,可以建立 XLPE 的热老化动力学模型。各反应物与生成物浓度随时间的微分方程如表 1 所示,其中 C 表示各反应物与生成物在 t 时刻的浓度。

表 1 XLPE 热老化过程中各反应物与生成物浓度随老化时间的变化方程

Table 1 Differential equations for radicals and oxidation products with ageing time

序号	反应方程
1	$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_{ROOH} C_{RH} + k_2 C_{RO} C_{RH} + k_3 C_{RO} - k_5 C_R C_{O_2} + k_6 C_{ROO} C_{RH} + 2(k_{7b} + k_{7c}) C_{RO\cdot OR, cage}$
2	$\frac{dC_{ROO\cdot}}{dt} = k_4 C_{ROOH}^2 + k_5 C_R C_{O_2} - k_6 C_{RH} C_{ROO\cdot} - k_7 C_{ROO\cdot}^2 - k_8 C_{AOH} C_{ROO\cdot} - k_{10} C_{AO} C_{ROO\cdot}$
3	$\frac{dC_{ROO\cdot}}{dt} = k_4 C_{ROOH}^2 + k_5 C_R C_{O_2} - k_6 C_{RH} C_{ROO\cdot} - k_7 C_{ROO\cdot}^2 - k_8 C_{AOH} C_{ROO\cdot} - k_{10} C_{AO} C_{ROO\cdot}$
4	$\frac{dC_{ROOH}}{dt} = -k_1 C_{ROOH} C_{RH} - k_4 C_{ROOH}^2 + k_6 C_{RH} C_{ROO\cdot} + k_8 C_{AOH} C_{ROO\cdot}$
5	$\frac{dC_{RO\cdot OR, cage}}{dt} = k_7 C_{ROO\cdot}^2 - (k_{7a} + k_{7b} + k_{7c}) C_{RO\cdot OR, cage}$
6	$\frac{dC_{RO\cdot}}{dt} = k_1 C_{ROOH} C_{RH} - k_2 C_{RO} C_{RH} - k_3 C_{RO\cdot} + k_4 C_{ROOH}^2 - k_9 C_{RO} C_{AOH} - k_{11} C_{RO} C_{AO\cdot}$
7	$\frac{dC_{AO\cdot}}{dt} = k_8 C_{ROO\cdot} C_{AOH} + k_9 C_{RO} C_{AOH} - k_{10} C_{ROO\cdot} C_{AO\cdot} - k_{11} C_{RO} C_{AO\cdot}$
8	$\frac{dC_{AO\cdot}}{dt} = k_8 C_{ROO\cdot} C_{AOH} + k_9 C_{RO} C_{AOH} - k_{10} C_{ROO\cdot} C_{AO\cdot} - k_{11} C_{RO} C_{AO\cdot}$
9	$\frac{dC_{AO\cdot}}{dt} = k_8 C_{ROO\cdot} C_{AOH} + k_9 C_{RO} C_{AOH} - k_{10} C_{ROO\cdot} C_{AO\cdot} - k_{11} C_{RO} C_{AO\cdot}$

文中采用 Matlab 软件中常微分方程求解函数 ODE15s 求解 XLPE 的热老化模型,该函数采用龙格-库塔算法,获得微分方程组的数值解。

3.2 仿真参数

由于文献报道的商用 XLPE 电缆绝缘热老化动力学模型研究较少,很难直接从文献中获得 XLPE 的相关仿真参数值。由于聚乙烯中对氧化反应敏感的区域主要为无定形区,而文中的老化温度高于 XLPE 的熔融温度,老化时 XLPE 处于熔融状态、全部由无定形区组成,因此参考聚乙烯的相关数值研究结果进行仿真计算。

根据聚乙烯中可被自由基夺取氢原子并生成新自由基的化学键浓度,估算 XLPE 未老化时的 $C_{RH,0}$ 。以每 1 000 个碳原子中烯丙基可有 8 个活跃位置、叔碳原子有 2 个^[24-26],计算得到聚乙烯中可以被自由基捕获氢原子的化学键的浓度为 $6.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。而由于交联反应会使一些碳氢键转化为

碳碳键,因此认为 XLPE 中活跃的碳氢键浓度低于聚乙烯,未老化时 XLPE 的 $C_{RH,0}$ 约为 $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

对于 $C_{ROOH,0}$,由于其浓度太低,现有仪器无法检测出具体的值,X.Colin 等人^[27]根据动力学模型给出不含添加剂的聚乙烯中 $C_{ROOH,0}$ 的浓度范围为 $10^{-8} \sim 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,文中假设 $C_{ROOH,0}$ 为 $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。未老化时,认为 XLPE 中烷基自由基浓度、烷氧自由基浓度、过氧自由基浓度、羰基浓度均为 0。

在 XLPE 试样的整个老化周期内,氧气的浓度始终保持不变,与氧分压和氧气在聚乙烯中的溶解度成正比,根据文献[26]中的溶解度为 $1.8 \times 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$,因此可以计算 135 °C 老化条件下 XLPE 试样中的氧气平衡浓度为 $5.22 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

Billingham 等人^[28]估计 120 °C ~ 170 °C 范围内聚 4-甲基戊烯-1(4-Methyl-1-pentene, P4MP) 中的氧气浓度,约为 $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,由于氧气在 P4MP 中的渗透率约为聚乙烯的 80 倍,可以预期聚乙烯中的氧气平衡浓度数量级约为 $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。可见,氧气平衡浓度的计算结果是合理的。

采用式(3)计算热老化起始时刻分布在 XLPE 无定形区中的抗氧化剂浓度^[14]。

$$C_{AOH,0} = \frac{1}{1 - x_c} \times \frac{\rho}{m_{AO}} \times x_{AO} \times f_{AO} \quad (3)$$

式中: x_c 为 XLPE 试样在老化温度下的结晶度; ρ 为 XLPE 的密度,为 $0.935 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; m_{AO} 为抗氧化剂的分子量,为 $358 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; x_{AO} 为添加在 XLPE 电缆绝缘中抗氧化剂的质量浓度,此处为 0.2%; f_{AO} 为抗氧化剂中酚羟基的个数,为 2。

根据式(2)计算可得,老化初始时刻 XLPE 中抗氧化剂的浓度为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,抗氧化剂转移氢原子后的酚氧自由基浓度设为 0。

3.3 XLPE 中抗氧化剂含量随老化时间变化的仿真结果

为求解上述热老化动力学方程,应确定各个反应式的反应速率常数 $k_1 \sim k_{11}$ 。已有的文献中的相关数值如表 2 所示,可以作为 XLPE 热老化反应速率常数参考。假设烷氧自由基与抗氧化剂的反应速率 k_9 和过氧自由基的稳定速率 k_8 具有相同数量级,酚氧自由基对烷氧自由基和过氧自由基的稳定速率 k_{10} 和 k_{11} 数量级相同。

采用上述热老化模型仿真研究 XLPE 在 135 °C 的热老化动力学过程。遗传算法可以用于寻找目标函数的最小值,能方便高效的处理多个参数的优化问题。文中使用 Matlab 遗传算法,将抗氧化剂相对含量实验结果和计算结果的最小二乘误差作为算法

表 2 文献报道的反应速率常数值

Table 2 The rate constant values as reported in literatures

参数	反应速率常数	反应温度/°C
k_1/s^{-1}	5×10^{-6} ^[29]	92
$k_2/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	6×10^{-2} ^[30]	-3
k_3/s^{-1}	1 ^[30]	115
$k_4/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	2.8×10^{-6} ^[14]	110
$k_5/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	10^{11} ^[31]	110
$k_6/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	3.4×10^{-2} ^[29] 1.2×10^2 ^[29]	27 115
$k_7/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	5 ^[29]	91
$k_{7a}/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	2×10^6 ^[14]	110
$k_{7b}/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	1.2×10^5 ^[14]	110
$k_{7c}/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	8×10^{12} ^[14]	110
$k_8/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	1.22×10^7 ^[29]	
$k_{10}/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	$\sim 10^9$ ^[30]	

的自适应目标函数,获得与抗氧化剂含量实验结果拟合效果最好的模型参数,如表 3 所示。

表 3 135 °C 老化时的模型输入参数

Table 3 Input parameters of model at 135 °C

参数	135 °C 下的参数输入值
k_1/s^{-1}	2×10^{-4}
$k_3/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	67.3
$k_5/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	10^{11}
$k_6/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	1.5×10^3
$k_7/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	3.7×10^4
$k_{7a}/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	1×10^3
$k_{7b}/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	3×10^3
$k_{7c}/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	1×10^4
$k_8/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	4.6×10^8
$k_9/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	2.99×10^9
$k_{10}/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	5×10^6

图 7 所示为 135 °C 时抗氧化剂含量归一化值随老化时间的变化。

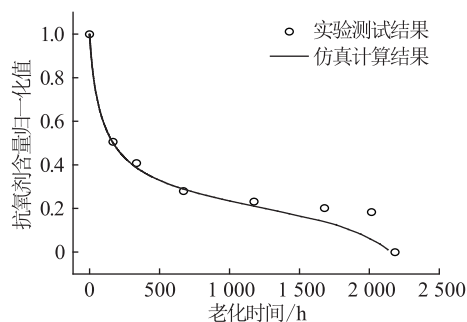


图 7 抗氧化剂含量归一化值仿真结果

Fig.7 Modeling results of antioxidant content

由图 7 可知,抗氧化剂含量随老化时间变化的仿真计算结果与实验结果的匹配度较高,说明文中根

据链式自由基反应建立的热老化动力学模型是合理的。

3.4 XLPE 中羰基浓度临界时间现象的仿真计算

实验结果表明, XLPE 在 135 °C 下热老化存在临界时间, 采用热老化动力学模型仿真计算临界时间, 参数值仍为表 3 中的值。由于动力学模型中获得的计算结果为反应物和生成物的浓度, 因此仅可模拟羰基浓度随老化时间的变化用于确定老化临界时间。图 8 为 135 °C 老化时 XLPE 的羰基浓度实验数据点和仿真计算曲线。

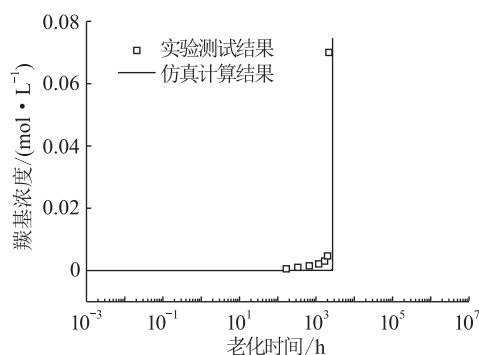


图 8 羰基浓度的仿真计算结果

Fig.8 Modeling results of carbonyl concentration

如图 8 所示, XLPE 在 135 °C 老化时羰基浓度的仿真计算曲线随老化时间呈现出先缓慢增加后快速增大的趋势, 与实验结果变化规律一致, 验证 XLPE 的热老化过程存在临界现象。实验结果获得的 135 °C 下 XLPE 的老化临界时间为 2 016 h, 仿真结果获得的老化临界时间为 2 700 h, 数量级相同, 验证了文中所建立的热老化模型的合理性。

结合实验与仿真的结果, 可以发现, XLPE 电缆绝缘的老化临界时间与抗氧剂含量密切相关。当抗氧剂含量大于临界含量时, 抗氧剂足以有效抑制 XLPE 的热老化过程, 此时羰基指数的变化缓慢; 当抗氧剂含量低于临界含量时, 抗氧剂不足以有效抑制 XLPE 的热老化过程, 此时羰基指数迅速增大。因此, 抗氧剂含量是决定 XLPE 电缆绝缘老化状态的重要参量, 通过分析抗氧剂含量可以为 XLPE 电缆绝缘老化状态的评判提供重要参考。

4 结论

通过实验和仿真研究 XLPE 电缆绝缘在 135 °C 的老化特性, 得到以下结论:

(1) XLPE 电缆绝缘在热老化过程中存在临界时间, XLPE 在 135 °C 热老化的临界时间为 2 016 h。当老化时间小于临界时间时, XLPE 的断裂伸长率缓慢下降、羰基浓度缓慢增大; 当老化时间超过临

界时间时, XLPE 快速劣化, 表现为断裂伸长率剧烈下降, 羰基浓度剧烈增大。

(2) XLPE 在热老化过程中临界时间的存在与抗氧剂的作用有关。在老化初期, 抗氧剂含量较多, 氧化反应被有效抑制, XLPE 处于缓慢老化阶段; 随着老化时间的延长, 抗氧剂含量减小不足以抑制氧化反应, XLPE 快速劣化。

(3) 建立 XLPE 热老化动力学模型, 并计算 XLPE 中抗氧剂含量的变化以及羰基浓度的变化, 获得的计算结果与实验结果匹配度高, 验证 XLPE 电缆绝缘热老化临界现象的存在, 并表明抗氧剂含量是影响以及评判 XLPE 电缆绝缘热老化程度的关键参量之一。

参考文献:

- [1] ZHU X, YIN Y, WU J D, et al. Study on aging characteristics of XLPE cable insulation based on quantum chemical calculation [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2020, 27(6):1942-1950.
- [2] 刘涛, 李欢, 徐磊, 等. 热老化对 XLPE 微观结构及介电性能的影响机制综述 [J]. 陕西理工大学学报(自然科学版), 2021, 37(4):1-9, 31.
- LIU Tao, LI Huan, XU Lei, et al. Review of effects of thermal aging on micro-structure and performance of cross-linked polyethylene cable insulation [J]. Journal of Shaanxi University of Technology (Natural Science Edition), 2021, 37(4):1-9, 31.
- [3] 黄炳融, 王威望, 李盛涛, 等. 热老化交联聚乙烯绝缘状态评估和介电参数计算的新型电荷表征和分析方法 [J]. 电气工程学报, 2021, 16(2):25-32.
- HUANG Bingrong, WANG Weiwang, LI Shengtao, et al. Study on dynamic charge characteristics of thermal aging XLPE based on direct current integral charge technique [J]. Journal of Electrical Engineering, 2021, 16(2):25-32.
- [4] 王彦峰, 闫国兵, 谢榕昌, 等. 电热联合老化对 XLPE 电缆绝缘特性的影响 [J]. 电力工程技术, 2021, 40(5):128-135.
- WANG Yanfeng, YAN Guobing, XIE Rongchang, et al. Effect of electro-thermal aging on characteristics of XLPE cable insulation [J]. Electric Power Engineering Technology, 2021, 40(5):128-135.
- [5] 何宏明, 邱漫诗, 聂章翔, 等. 高温下 110 kV XLPE 电缆绝缘在空气和硅油介质中的老化机理研究 [J]. 绝缘材料, 2020, 53(3):22-27.
- HE Hongming, QIU Manshi, NIE Zhangxiang, et al. Ageing mechanism of 110 kV XLPE cable insulation in air and silicone oil at high temperature [J]. Insulating Materials, 2020, 53(3):22-27.
- [6] 陈玉, 孙冠妹, 张靖雯, 等. 基于有限元分析的光纤复合低压电缆热场仿真和结构优化 [J]. 智慧电力, 2021, 49(10):1-7.
- CHEN Yu, SUN Guanshu, ZHANG Jingwen, et al. Thermal field simulation and structure optimization of optical fiber composite low voltage cable based on finite element analysis [J]. Smart

- Power, 2021, 49(10):1-7.
- [7] DISSADO L A, MAZZANTI G, MONTANARI G C. The role of trapped space charges in the electrical aging of insulating materials[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1997, 4(5):496-506.
- [8] MONTANARI G C. Bringing an insulation to failure; the role of space charge[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2011, 18(2):339-364.
- [9] MAZZANTI G, MONTANARI G C. Electrical aging and life models; the role of space charge[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2005, 12(5):876-890.
- [10] LEWIS T J, LLEWELLYN J P, VAN DER SLUIJS M J, et al. A new model for electrical ageing and breakdown in dielectrics [C]//Seventh International Conference on Dielectric Materials, Measurements and Applications (Conf. Publ. No. 430). Bath, UK. London, 1996:220-224.
- [11] MONTANARI G C, BULINSKI A, CRINE J P. A molecular model to evaluate the impact of aging on space charges in polymer dielectrics[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1998, 5(3):461-462.
- [12] DANG C, PARPAL J L, CRINE J P. Electrical aging of extruded dielectric cables; review of existing theories and data[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1996, 3(2):237-247.
- [13] SARRABI S, COLIN X, TCHARKHTCHI A. Isothermal oxidation kinetics of unstabilized polypropylene in the molten state[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110(4):2030-2040.
- [14] RICHAUD E. Kinetic modelling of phenols consumption during polyethylene thermal oxidation[J]. European Polymer Journal, 2013, 49(8):2223-2232.
- [15] ANDREWS T, HAMPTON R N, SMEDBERG A, et al. The role of degassing in XLPE power cable manufacture[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2006, 22(6):5-16.
- [16] GULMINE J V, AKCELROD L. FTIR characterization of aged XLPE[J]. Polymer Testing, 2006, 25(7):932-942.
- [17] KEMARI Y, MEKHALDI A, TEYSSÈDRE G, et al. Correlations between structural changes and dielectric behavior of thermally aged XLPE [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2019, 26(6):1859-1866.
- [18] SEGUCHI T. Mechanism of antioxidant interaction on polymer oxidation by thermal and radiation ageing[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2012, 81(11):1747-1751.
- [19] BOERSMA A. Predicting the efficiency of antioxidants in polymers[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(3):472-478.
- [20] BOLLAND J L. Kinetics of olefin oxidation[J]. Quarterly Reviews, Chemical Society, 1949, 3(1):1-21.
- [21] SARRABI S, COLIN X, TCHARKHTCHI A. Isothermal oxidation kinetics of unstabilized polypropylene in the molten state [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110(4):2030-2040.
- [22] KHELIDJ N, KHELIDJ N, COLIN X. Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. Part II. Low temperature thermal oxidation [J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(7):1598-1605.
- [23] MIN D M, LI S T, HIRAI N, et al. Modeling of oxidation process and property changes of ethylene-propylene-diene copolymer[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2016, 23(2):1234.
- [24] RUEDA D R, BALTA CALLEJA F J, HIDALGO A. An i. r. differential method for the quantitative study of unsaturations in polyethylene[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1974, 30(8):1545-1549.
- [25] HUANG Y L L, BROWN N. Dependence of slow crack growth in polyethylene on butyl branch density: Morphology and theory [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1991, 29(1):129-137.
- [26] GRYN'OVA G, HODGSON J L, COOTE M L. Revising the mechanism of polymer autooxidation[J]. Organic & Biomolecular Chemistry, 2011, 9(2):480-490.
- [27] COLIN X, FAYOLLE B, AUDOUIN L, et al. About a quasi-universal character of unstabilised polyethylene thermal oxidation kinetics[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 80(1):67-74.
- [28] BILLINGHAM N C, PRENTICE P, WALKER T J. Some effects of morphology on oxidation and stabilization of polyolefins [J]. Journal of Polymer Science: Polymer Symposia, 1976, 57(1):287-297.
- [29] HAMID S H. Handbook of polymer degradation[M]. 2nd ed., rev. and expanded. New York: Marcel Dekker, 2000.
- [30] DENISOV E T, DENISOVA T G. Handbook of antioxidants: bond dissociation energies, rate constants, activation energies, and enthalpies of reactions[M]. 2nd ed. Boca Raton, Fla: CRC Press, 2000.
- [31] RICHAUD E, COLIN X, FAYOLLE B, et al. Induction period in the low-temperature thermal oxidation of saturated hydrocarbons: example of polyethylene [J]. International Journal of Chemical Kinetics, 2008, 40(12):769-777.

作者简介:



郭卫

郭卫(1984),男,博士,高级工程师,从事高电压与绝缘技术工作(E-mail: guoweihu@126.com);

李华春(1971),男,硕士,研究员级高级工程师,从事电力运维、检修、试验、状态检测及状态监测等工作;

及洪泉(1972),男,博士,研究员级高级工程师,从事电力系统分析、控制、运维、检修及状态检测等工作。

DC fault detection technology for AC/DC distribution network based on DBN

WANG Yang¹, YANG Shiwei¹, WANG Baohua², SHI Xuchu¹, ZENG Mingjie¹, ZHANG Haoran¹

(1. Huai'an Power Supply Branch of State Grid Jiangsu Electric Power Co., Ltd., Huai'an 223002, China;

2. School of Automation, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: With the development of multi-source AC/DC distribution networks, DC fault detection technology has become the key to DC protection. Aiming at the characteristics of large fault current with a rapid rise and difficulty to extract fault features when distribution line faults occur in the DC part, a fault detection technology of AC/DC distribution network based on deep belief network (DBN) is proposed combining feature extraction in the time domain and frequency domain. By analyzing the characteristics of the fault equivalent circuit, Fourier transform and phase-mode transform are used to extract the frequency domain and time domain characteristics of the fault current and voltage signals as the input of DBN, and the Softmax classifier is used to output the fault pole selection and fault area identification results. An AC/DC distribution network model is built on PSCAD to test the algorithm. The simulation result shows that the proposed detection method still has high accuracy and the strong ability to tolerate noise under the influence of line-distributed capacitance and control strategy. The further algorithm comparison experiment shows that the necessary combination of fault feature extraction and effective deep learning model training can complete the complex fault detection.

Keywords: AC/DC distribution network; deep belief network (DBN); feature extraction; fault selection; fault identification; phase-mode transform

(编辑 陆海霞)

(上接第 184 页)

Criticaltime phenomenon in ageing of XLPE cable insulation and the kinetics modeling

GUO Wei¹, LI Huachun², JI Hongquan¹, ZHOU Shiyi¹, GAO Jian³, LI Jianying³

(1. State Grid Beijing Electric Power Company Research Institute, Beijing 100075, China;

2. State Grid Beijing Electric Power Company, Beijing 100031, China;

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

Abstract: In order to comprehend the ageing characteristics profoundly and evaluate the ageing degree of cross-linked polyethylene (XLPE) cable insulation, the XLPE cable insulation is subjected to accelerated ageing experiment at 135 °C. The variation of elongation at break is characterized by the tensile test. The carbonyl concentration and antioxidant contents in XLPE are measured by Fourier transform infrared spectroscopy. Results show that the ageing of XLPE cable insulation exhibits critical time characteristic, namely elongation at break of XLPE decreases slowly and then decreases dramatically with ageing time. Meanwhile the carbonyl concentrations also increase slowly at first and then increases rapidly. The critical time is 2 016 h when aged at 135 °C. While the content of antioxidant gradually decreases without inflection point. Based on the chain free radical theory, the thermal ageing kinetics model considering the reaction of antioxidant is established, and the variation of antioxidant content and carbonyl concentration during the thermal ageing of XLPE cable insulation are furtherly calculated by simulation. Simulation results are in good agreement with the experimental results. The results indicate that the antioxidant content could reveal the ageing degree of XLPE insulation.

Keywords: cross-linked polyethylene (XLPE); thermal ageing; elongation; critical time; antioxidant; kinetic modeling

(编辑 李栋)