

# ZnO 压敏微球/硅橡胶复合材料介电弛豫特性

何金良, 孙岗, 胡军, 谢竟成, 黄智文, 袁之康\*

(电力系统及发电设备控制和仿真国家重点实验室(清华大学电机工程与应用电子技术系),  
北京市 海淀区 100084)

## Dielectric Relaxation Characteristics of ZnO Microvaristor/silicone Rubber Composite

HE Jinliang, SUN Gang, HU Jun, XIE Jingcheng, HUANG Zhiwen, YUAN Zhikang\*

(State Key Laboratory of Control and Simulation of Power System and Generation Equipments(Department of  
Electrical Engineering, Tsinghua University), Haidian District, Beijing 100084, China)

**ABSTRACT:** Keeping uniform distribution of electric field in high voltage equipment is an effective method to prevent the insulation materials from aging or failure. ZnO microvaristor/silicone rubber(SiR) composites have been used in electric field grading structures for high voltage equipment due to the nonlinear conductance and dielectric properties. In this paper, ZnO/SiR composites with volume fraction of 5%~40% ZnO were prepared. The relaxation processes of ZnO/SiR composites with different volume fractions of ZnO have been obtained by using broadband dielectric spectroscopy(BDS) in the frequency range of 0.1Hz~1.0MHz and the temperature range of -40°C~160°C. Three kinds of relaxations have been found, i.e.  $\beta$  relaxation, IDE relaxation and  $\alpha$  relaxation, which are caused by the movement of polymer branch chain, ZnO microvaristor, and the transition to viscous flow state of silicone rubber, respectively. By linear fitting the logarithm of IDE(intermediate dipolar effect) relaxation time and inverse of temperature, it reveals that the mechanism of IDE relaxation in ZnO/SiR composite is the migration and accumulation of thermally activated carriers in ZnO microvaristor. This work provides basic data for the relaxation process of ZnO/SiR composites and supplies reference for the application of ZnO/SiR composites in high voltage equipment.

**KEY WORDS:** ZnO microvaristor; silicone rubber; nonlinear material; dielectric relaxation

**摘要:**控制高压设备内部电场均匀分布是有效防止高压设备绝缘材料老化及故障的关键, ZnO 压敏微球/硅橡胶(SiR)复合材料因其非线性电导和介电特性,常用于高压设备均压结

构中。该文制备 ZnO 体积分数为 5%~40% 的 ZnO/SiR 复合材料,在 0.1Hz~1.0MHz 频率范围以及 -40~160°C 温度范围内,利用宽频介电谱仪获得不同 ZnO 体积分数的 ZnO/SiR 复合材料的弛豫过程,可知 ZnO/SiR 复合材料中存在  $\beta$  弛豫、内部偶极极化(intermediate dipolar effect, IDE)弛豫和  $\alpha$  弛豫 3 种弛豫形式,分别由硅橡胶基体的粘流态转变、聚合物支链运动以及 ZnO 压敏微球引起。通过对 IDE 弛豫时间对数与温度倒数的线性拟合可知,ZnO/SiR 复合材料 IDE 弛豫的产生机制为 ZnO 压敏微球内部热激活载流子的迁移与积累。研究结果为 ZnO/SiR 复合材料的弛豫过程提供了基础数据,并为该复合物在高压设备中的应用提供参考。

**关键词:** ZnO 压敏微球; 硅橡胶; 非线性材料; 介电弛豫

## 0 引言

在高压、超高压乃至特高压交直流输变电系统(简称为高压输变电系统)中,绝缘是核心问题之一,系统电压等级越高,绝缘问题的重要性和困难度越加显著。电场分布不均匀是高压电力设备及部件广泛存在的难题,给高压设备的设计、制造带来很大的技术难度和成本,并且危及设备长期运行的安全可靠。传统的电场均匀方法包括:改变电极形状、预埋金属均压层、安装并联均压电容等<sup>[1]</sup>。然而,上述方法增加了设备制造的复杂度和困难度,同时也引入了更多的安全隐患<sup>[2]</sup>。兼具非线性电导和介电特性的电场自适应调控复合材料利用其电导或介电特性对空间电场数值的依赖性,能够实现材料性能参数与空间电场大小的自适应匹配,具有在非均匀电场下自适应均化电场分布的功能,为解决高压电力设备绝缘介质电场分布不均匀性的难题提供了新的研究思路和技术可行性<sup>[3]</sup>。

ZnO/硅橡胶(SiR)复合材料作为典型的电场自

**基金项目:** 国家电网公司科技项目(SGTYHT/17-JS-199); 国家自然科学基金智能电网联合基金(U1766221)。

Science and Technology Project of State Grid Corporation (SGTYHT/17-JS-199); Smart Grid Joint Funds of National Natural Science Foundation of China(U1766221).

适应调控复合材料,在绝缘子<sup>[4-6]</sup>、高压套管<sup>[7]</sup>、电缆附件<sup>[8]</sup>和电力电子器件<sup>[9]</sup>等高压设备中具有巨大的应用前景。Haddad 等<sup>[4]</sup>在复合绝缘子的高压端和低压端分别预埋 ZnO/SiR 复合材料,并通过仿真和试验的手段证明了 ZnO/SiR 复合材料在均匀绝缘子沿串电场分布方面的有效性。赵孝磊等<sup>[7]</sup>提出了基于 ZnO/SiR 复合材料的自均压高压套管设计方案,并与传统电容结构套管的电场分布进行对比,证明了自均压套管在电场分布优化、结构尺寸缩减方面的显著优势。Ghassemi 等<sup>[9]</sup>设计了基于 ZnO/SiR 复合材料的焊接型电力电子器件,有效削减了器件内部尖端处电场,改善了局部放电情况。

交流电场下, ZnO/SiR 复合材料的介电特性也得到研究人员的广泛重视<sup>[10]</sup>。谢竟成等<sup>[11]</sup>和高雷等<sup>[12]</sup>获得了 ZnO/SiR 复合材料的介电常数随电场的非线性变化趋势。Blatt 等<sup>[13]</sup>提出 ZnO/SiR 复合材料的非线性介电常数并非由非线性电导引起。Eriksson 等<sup>[14]</sup>指出 ZnO/SiR 复合材料的非线性介电常数与交变电场作用下晶界势垒的弛豫有关。杨霄等<sup>[15-16]</sup>测量了不同 ZnO 含量的 ZnO/SiR 复合材料介电常数实部随电场的变化规律,指出其非线性介电常数是由弛豫过程中电流的容性分量引起。ZnO/SiR 复合材料的弛豫过程对指导其在高压交流设备中的应用具有重要意义。然而,目前,学界多关注 ZnO/SiR 复合材料的介电常数随电场的变化特性及其产生机制,而对其弛豫过程缺乏定量且系统性的研究。

本文制备了不同 ZnO 体积分数的 ZnO/SiR 复合材料,并在 0.1Hz~1.0MHz 频率范围以及-40~160℃ 温度范围内,利用宽频介电谱仪(BDS)对 ZnO/SiR 复合材料在不同温度下的弛豫过程进行测试,对其中的 $\beta$ 弛豫、内部偶极极化(intermediate dipolar effect, IDE)弛豫以及 $\alpha$ 弛豫3种弛豫形式进行定量分析及成因探讨。研究结果可为 ZnO/SiR 复合材料的弛豫过程提供基础数据,并为该复合物在高压设备中的应用提供参考。

## 1 材料制备及试验方法

### 1.1 材料制备

在制备 ZnO/SiR 复合材料之前,首先要制备 ZnO 压敏微球。本文所用的 ZnO 压敏微球采用固相烧结法制备<sup>[17]</sup>,由西安道顺斯玛特非金属材料有限公司提供。压敏微球中氧化锌含量大于 95mol%,

其余成分为 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub>、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>。用无水酒精球磨机对组合物进行 8h 的处理。球磨后的氧化锌微球经过筛分,在 1000℃ 下烧结 10h。再经过一次筛分,制备出 ZnO 压敏微球,如图 1(a)所示。然后,采用溶液法将 ZnO 压敏微球与甲基乙烯基硅橡胶共混。在 15MPa、170℃、15min 的硫化条件下,制备厚度为 1mm 的 ZnO/SiR 复合材料,如图 1(b)所示。制备的复合材料中 ZnO 压敏微球的体积分数分别为 5%、10%、20%、30% 和 40%。

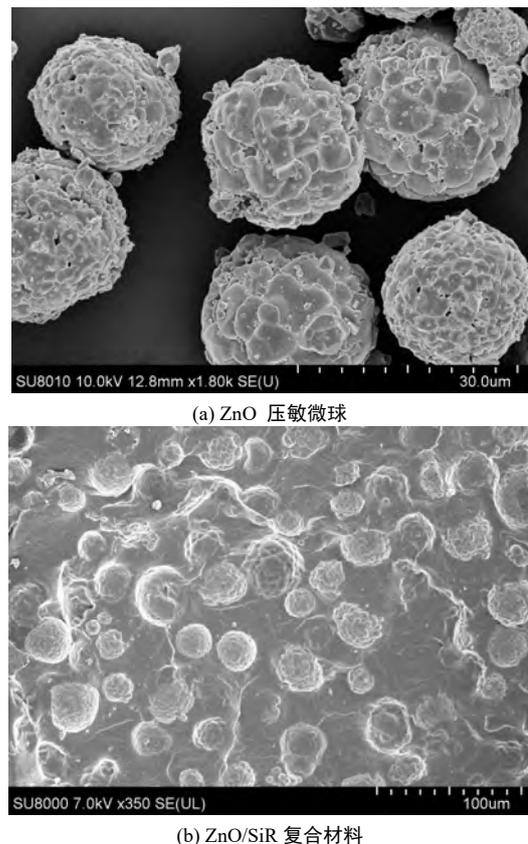


图 1 ZnO 压敏微球及 ZnO/SiR 复合材料 SEM 图  
Fig. 1 SEM photos of ZnO microvaristors and ZnO/SiR composite

### 1.2 试验方法

采用 Novocontrol 宽频介电谱仪对 ZnO/SiR 复合材料在 0.1Hz~1.0MHz 频率范围内的介电弛豫过程进行测试。考虑硅橡胶材料的工作温度范围应高于其玻璃化转变温度,低于硫化温度,因此设置测试的温度范围从-40 到 160℃,测试温度间隔 20℃,温度误差为 $\pm 0.1$ ℃。测试前对试片表面进行镀金处理,测试电极直径为 20mm,施加电压有效值为 1V。测试系统采用 WinDeta 软件进行自动控制和数据采集。试验过程中对试样在同一温度下的结果进行多次采集,当连续 2 次测试结果无差异,则取后一次

结果为该样品在该温度下的试验结果。试验数据采用 WinFit 软件进行拟合分析。

## 2 ZnO/SiR 复合材料弛豫特性

在聚合物复合材料中,介电弛豫可能由界面效应、相变、极化或电导引起,是由于材料中的偶极子在电场作用下转向时,受介质的粘滞性和本身的惯性影响,其完成需要一定时间,而滞后于外电场变化造成的。介电常数、交流电导等均可用于描述介电弛豫现象<sup>[18]</sup>,本文采用介电常数虚部对其弛豫过程进行描述。不同 ZnO 体积分数的 ZnO/SiR 复合材料在不同温度下介电常数虚部( $\epsilon''$ )随频率的变化如图 2 所示。

图 3 给出了低温范围内( $-40\sim 80^\circ\text{C}$ ), ZnO/SiR 复合材料介电常数虚部 $\epsilon''$ 与频率的关系。图 3(a)和图 3(b)分别为 ZnO 体积分数为 40%和 5%的 ZnO/SiR 复合材料的测试结果。在低温范围内, ZnO 体积分数为 40%的复合材料有 2 种弛豫模式,而 ZnO 含量为 5%的复合材料只有 1 种弛豫模式。高频区( $>10^4$  Hz)材料的弛豫时间较短,这与交变电场中极

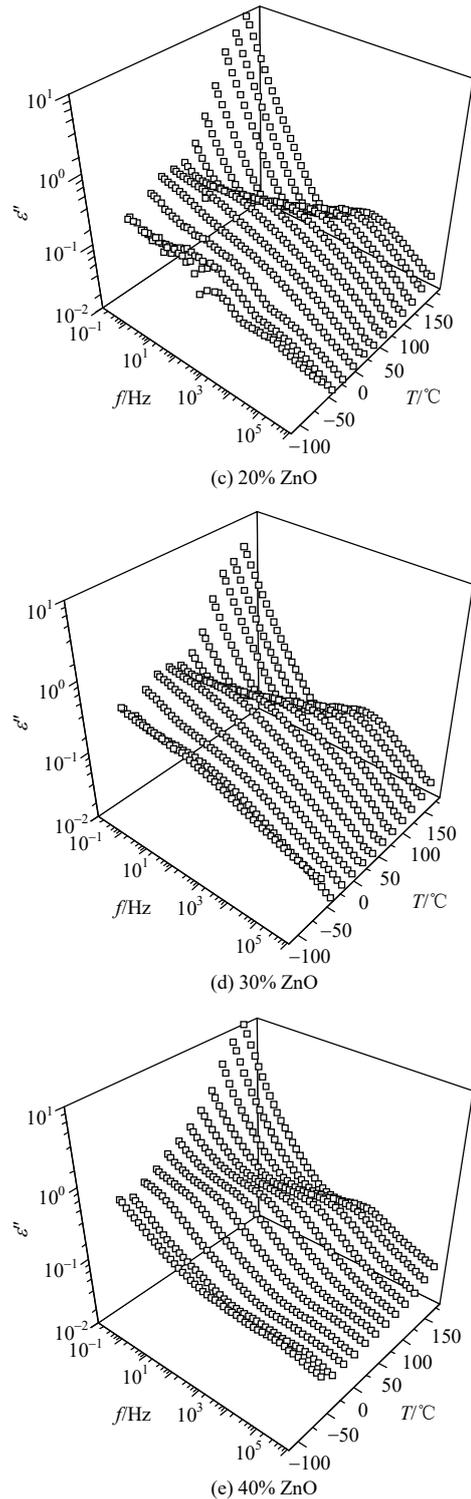
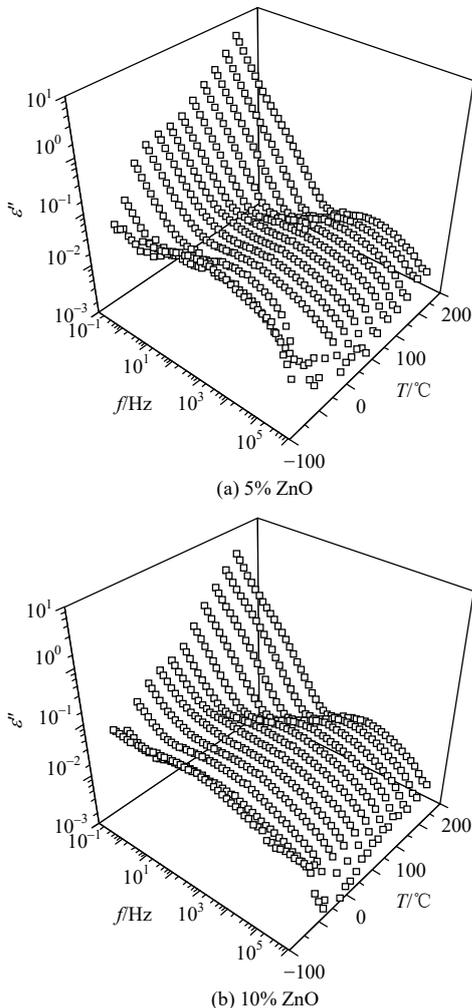


图 2 不同 ZnO 体积分数的 ZnO/SiR 复合材料在不同温度下介电常数虚部  
 Fig. 2 Imaginary part of dielectric permittivity  $\epsilon''$  of ZnO/SiR composites with different ZnO volume fractions at different temperatures

性基团的运动有关,称为 $\beta$ 弛豫,弛豫时间从  $10^{-2}$  到  $10^{-10}$ s<sup>[19]</sup>。由图 3 可知, $\beta$ 弛豫时间随着 ZnO 含量的降低而减小,这意味着 $\beta$ 弛豫峰对应的频率随着 ZnO 含量的降低而增大。对于 ZnO 含量较低的

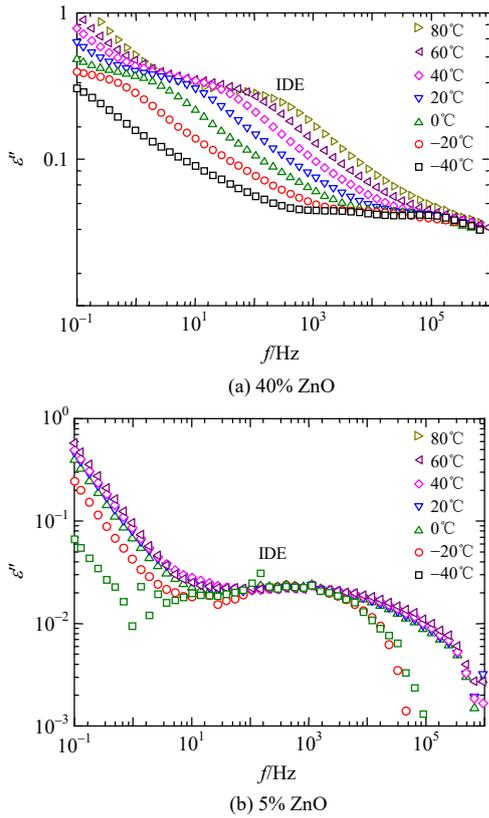


图3 低温范围内 ZnO/SiR 复合材料介电常数虚部与频率的关系

Fig. 3 Imaginary part of dielectric permittivity  $\epsilon''$  of ZnO/SiR composites versus frequency in low temperature range

ZnO/SiR 复合材料,  $\beta$ 弛豫超出了测量范围。这是因为 ZnO 含量的减少将导致其对聚合物支链运动的阻碍作用减弱,从而使 $\beta$ 弛豫时间缩短,对应的 $\beta$ 弛豫频率提高。而另一种弛豫过程,则存在于低频段( $<10^4$  Hz),并在不同 ZnO 含量的样品中都能检测到,推测其为与 ZnO 压敏微球相关的内部偶极效应 (IDE)。

图 4(a)和图 4(b)分别给出了 160 和 80°C 时,不同 ZnO 含量 ZnO/SiR 复合材料的弛豫峰。在同一温度下,该弛豫峰对应的频率随 ZnO 压敏微球体积分数的增加而增加,峰高也随 ZnO 压敏微球体积分数增加而增加,在纯硅橡胶样品中未出现该弛豫峰。由此可知,该弛豫正是由 ZnO 压敏微球引起的 IDE 弛豫,弛豫时间与 ZnO 压敏微球配比有关。随着含量的增加,复合材料阻性电流增加,因此相对介电常数虚部的弛豫峰强度会增加。随着温度升高,处于低频段的离子松弛极化迅速增加,同时偶极子转向极化也有一定程度的提高,二者共同作用导致了弛豫时间的减少,弛豫峰向高频方向移动。

图 5 给出了高温范围内(80~160°C) ZnO/SiR 复

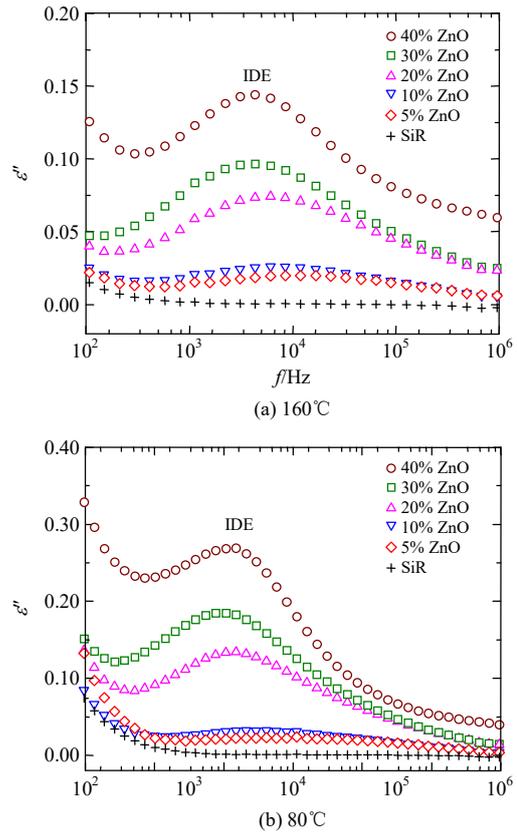


图4 不同 ZnO 含量 ZnO/SiR 复合材料的 IDE 弛豫

Fig. 4 IDE relaxation of ZnO/SiR composite with different ZnO contents

合材料介电常数虚部  $\epsilon''$  与频率的关系。图 5(a)和图 5(b)分别为 ZnO 体积分数为 40%和 5%的复合材料的测试结果。在测试温度范围内, ZnO 体积分数为 40%的复合材料仅存在 IDE 弛豫过程,而 ZnO 体积分数为 5%的复合材料在 160°C 时存在除 IDE 以外另一弛豫过程,该弛豫过程也可以在图 3 中 ZnO 体积分数为 10%的复合材料中观察到,对应频率在 10Hz 左右,与硅橡胶的橡胶态-粘流态转变有关,是由硅橡胶基体长链段解缠结引起的,称为  $\alpha$  弛豫<sup>[20]</sup>。 $\alpha$ 弛豫过程在 ZnO 压敏微球含量较低的样品中表现显著。值得一提的是,在导电填料/绝缘基体复合材料中,由于界面两侧的电导率差异很大,会引起界面电荷积累,存在 MWS(Maxwell-Wagner-Sillars)效应,也会引起相应的弛豫过程<sup>[21]</sup>。本文研究所用的 ZnO 压敏微球在压敏电压以下可以看作绝缘材料。因此, ZnO/SiR 复合材料中无机-有机界面两侧的电导和相对介电常数并没有显著差异,所以没有表现出明显的 MWS 效应,相对应的弛豫峰也不明显。

以上结果显示, ZnO/SiR 复合物较硅橡胶具有更高的介质损耗,低频下的介损高于高频下,且随

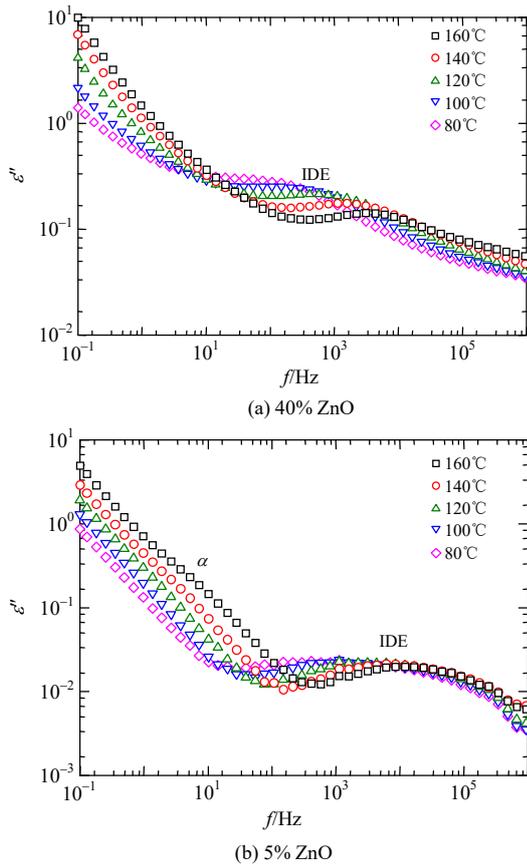


图 5 高温范围内 ZnO/SiR 复合材料介电常数虚部与频率的关系

Fig. 5 Imaginary part of dielectric permittivity  $\epsilon''$  of ZnO/SiR composites versus frequency in low temperature range

着 ZnO 含量的提高, 介质损耗将进一步提升。在基于非线性复合材料的均压结构中, ZnO 复合材料往往布置于高电场区域, 且体积分数一般高于 30%。当材料工作于低频交流电场下, 尤其是工频条件时, ZnO/SiR 复合物将会在电场作用下因介损引发材料温升, 该温升一方面将降低非线性材料自身的阈值电场, 另一方面将使其周边的绝缘材料温度上升, 导致其电导提升, 甚至可能导致绝缘材料击穿电压下降。该现象不利于 ZnO/SiR 复合物在交流高压设备中使用。

### 3 弛豫过程拟合及其机制分析

在本文的试验温度范围内, ZnO/SiR 复合材料表现出显著的 IDE 弛豫、 $\alpha$ 弛豫以及 $\beta$ 弛豫。本节将通过弛豫曲线拟合实现对弛豫过程的定量描述, 并进一步讨论 IDE 弛豫的产生机制。

利用 Harriliak-Negami 公式<sup>[22]</sup>对 ZnO/SiR 复合材料相对介电常数虚部 $\epsilon''$ 的试验数据进行拟合, 如下:

$$\epsilon''(\omega) = -i\left(\frac{\sigma_0}{\epsilon_0\omega}\right)^N + \epsilon_\infty + \sum_{k=1}^2 \frac{\Delta\epsilon_k}{[1 + (i\omega\tau_{HNk})^{a_k}]^{b_k}} \quad (1)$$

式中:  $\Delta\epsilon_k$  为极低频和极高频处相对介电常数实部的差值;  $k$  取 1、2、3, 分别对应了 IDE 弛豫、 $\alpha$ 弛豫和 $\beta$ 弛豫,  $\sigma_0$  为复合材料的直流电导; 指数  $N$  随着导电过程变化, 反映了电荷输运的性质, 考虑文中复合材料测试场强保持在 1V/mm,  $N$  取 1;  $a_k$  和  $b_k$  分别反映了弛豫峰的宽度和对称性, 越接近 1, 峰宽越窄, 对称性越好;  $\tau_{HNk}$  为 Harriliak-Negami 弛豫时间, 它与弛豫时间  $\tau_{max}$  关系<sup>[23]</sup>如下:

$$\tau_{max} = \tau_{HNk} \left\{ \frac{\sin\left[\frac{\pi a_k b_k}{2(b_k + 1)}\right]}{\sin\left[\frac{\pi a_k}{2(b_k + 1)}\right]} \right\}^{1/a_k} \quad (2)$$

式(1)中的求和项包含 2 个弛豫过程的拟合项, 另一项为直流电导。

用 WinFit 软件对不同 ZnO 含量的 ZnO/SiR 复合材料的试验结果进行拟合, 拟合方差均在 0.98 以上, 得到样品在不同测试温度下 IDE 弛豫拟合曲线以及部分温度下的 $\alpha$ 弛豫和 $\beta$ 弛豫拟合曲线。图 6 为 160°C 下, ZnO 体积分数为 10%试样的拟合结果, 结果可被拟合为 2 个 Harriliak- Negami 弛豫峰与直流电导的叠加。同时, 求得不同样品在不同温度下的 Harriliak-Negami 弛豫时间  $\tau_{HN}$ 、 $\Delta\epsilon_k$ 、 $a_k$  和  $b_k$  如表 1 所示。不同填料含量样品的 $\alpha$ 弛豫的弛豫时间差异不超过一个数量级, 其  $a_1$  和  $b_1$  值都接近 1。IDE 弛豫则存在明显的非对称性和分散性。表 2 展示了不同 ZnO 含量的 ZnO/SiR 复合材料 IDE 弛豫拟合

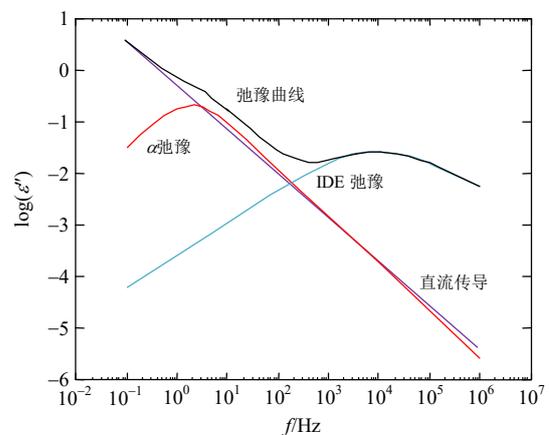


图 6 ZnO 体积分数 10%的 ZnO/SiR 复合材料在 160°C 下介电常数虚部拟合结果

Fig. 6 Fitting result of imaginary part of dielectric permittivity  $\epsilon''$  of ZnO/SiR composites with 10% ZnO at 160°C

表1 不同温度下 ZnO/SiR 复合材料 $\alpha$ 弛豫及 IDE 弛豫拟合结果

Table 1 Fitting results of  $\alpha$ -relaxation and IDE-relaxation of ZnO/SiR composites at different temperatures

ZnO 含量	温度/ ℃	$\alpha$ 弛豫				IDE 弛豫			
		$\Delta\epsilon_1$	$a_1$	$b_1$	$\tau_{HN1}/s$	$\Delta\epsilon_2$	$a_2$	$b_2$	$\tau_{HN2}/(10^{-5}s)$
10%	80	0.15	1.00	1.00	0.60	0.18	0.44	1.00	27.00
	100	0.24	0.95	1.00	0.39	0.16	0.47	1.00	12.50
	120	0.44	0.94	1.00	0.31	0.14	0.53	1.00	5.65
	140	0.59	0.93	1.00	0.19	0.12	0.58	0.97	3.12
	160	0.47	0.91	1.00	0.08	0.10	0.63	0.80	2.42
5%	80	0.14	0.96	1.00	0.49	0.14	0.39	1.00	14.70
	100	0.18	0.97	1.00	0.36	0.13	0.44	1.00	6.61
	120	0.18	0.98	1.00	0.19	0.11	0.53	0.91	4.04
	140	0.19	1.00	1.00	0.09	0.10	0.57	0.71	3.31
	160	0.20	0.96	1.00	0.04	0.09	0.59	0.81	1.63

表2 不同 ZnO 含量 ZnO/SiR 复合材料 IDE 弛豫拟合结果

Table 2 Fitting results of IDE-relaxation of ZnO/SiR composites with different ZnO contents

ZnO 含量/%	IDE 弛豫				$\sigma_0/$ ( $10^{-13} S/m$ )
	$\Delta\epsilon_2$	$a_2$	$b_2$	$\tau_{HN2}/(10^{-5}s)$	
5	0.087	0.59	0.81	1.63	2.52
10	0.105	0.63	0.80	2.42	3.34
20	0.332	0.68	0.50	6.51	3.42
30	0.415	0.35	1.00	8.14	6.82
40	0.784	0.35	1.00	9.10	10.00

结果。对于 $\alpha$ 弛豫， $\Delta\epsilon_1$ 随着 ZnO 压敏微球含量的增加而增加，在 IDE 弛豫过程中也存在这种变化趋势。这是因为增加填料含量会增加 IDE 弛豫的强度，同时促进了硅橡胶基体的玻璃化转变。 $\alpha$ 弛豫过程的 $\Delta\epsilon_1$ 随着温度而升高，而 IDE 弛豫过程中则出现相反的趋势。对于其他存在这两种弛豫过程的样品也有这一现象。另外，从表2中可以看出材料的直流电导也随 ZnO 压敏微球含量的增加而增加。这是因为 ZnO 作为金属氧化物，在阈值电场以下时，其电导率依然高于绝缘的硅橡胶基体。随着 ZnO 压敏微球在复合物掺杂量的提升，其在复合物中形成的 ZnO 通路逐渐增多，从而使材料的直流电导逐渐增加。

对于 IDE 弛豫的产生机制，Ning 等<sup>[24]</sup>提出一种猜想，认为 ZnO 压敏陶瓷属于多晶宽能级半导体并且具有复杂的晶界结构，其中存在一种慢极化机制，由低电场强度下晶界中空间电荷运动产生。热激活载流子可以在晶粒内部迁移，并积累在晶粒相接触的晶界内部，产生相应的极化现象。基于该猜想的 IDE 弛豫将满足 Arrhenius 过程<sup>[25]</sup>：

$$\tau_{max} = \tau_0 \exp[E_A / (k_B T)] \quad (3)$$

式中： $\tau_0$ 为指前因子； $E_A$ 为激活能； $k_B$ 为波尔兹曼常数； $T$ 为温度，K。

图7给出了由式(3)计算得到的 IDE 弛豫过程弛豫时间  $\tau_{max}$  的对数与温度倒数的关系，并对结果进行线性拟合。低 ZnO 体积分数(5%、10%)样品 IDE 弛豫的活化能较低，因为这类样品中存在明显的  $\alpha$  弛豫，它与 IDE 弛豫在热力学上作用相反，降低了 IDE 弛豫的活化能。而高 ZnO 体积分数(20%、30%和 40%)样品则具有更高的活化能，且数值相近。这一结论表明，当 ZnO 压敏陶瓷粉体填料配比较低时(5%和 10%)，复合材料的性能由 ZnO 压敏微球和硅橡胶共同决定，IDE 弛豫活化能较低。当 ZnO 压敏微球体积分数较高时(20%、30%和 40%)，复合材料的性能主要由 ZnO 压敏微球决定，因此具有较高且相近的 IDE 弛豫活化能。图7中良好的线性拟合结果进一步证明了 ZnO/SiR 复合材料中的 IDE 弛豫来源于 ZnO 压敏微球内部热激活载流子的迁移与积累。

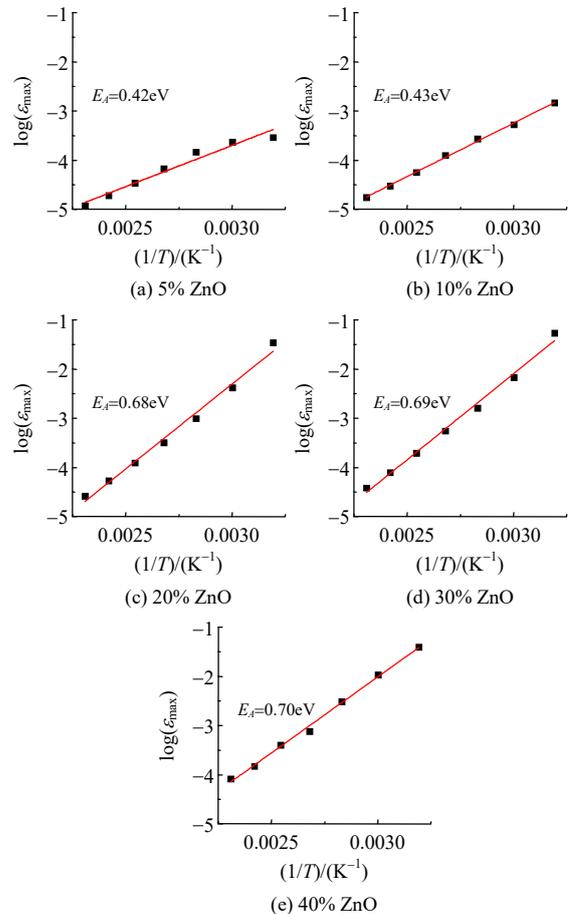


图7 ZnO/SiR 复合材料弛豫时间对数与温度倒数关系  
Fig. 7 Relationship between  $\log \tau_{max}$  and  $1/T$  in ZnO/SiR composites

## 4 结论

本文研究了具有电场自适应调控功能的 ZnO/SiR 复合材料的介电弛豫特性。制备了 ZnO 体积分数为 5%~40% 的 ZnO/SiR 复合材料。在 0.1Hz~1.0MHz 频率范围以及 -40~160℃ 温度范围内, 利用 BDS 获得了不同 ZnO 体积分数的 ZnO/SiR 复合材料的弛豫过程, 主要结论如下:

1) 试验结果显示 ZnO/SiR 复合材料中存在  $\beta$  弛豫、IDE 弛豫以及  $\alpha$  弛豫。其中  $\beta$  弛豫因聚合物支链运动引起, 该弛豫对应的频率较高, 其弛豫时间随着 ZnO 含量的降低以及温度的升高将进一步减小。IDE 弛豫由复合物中 ZnO 氧化锌压敏微球引起, 随着 ZnO 压敏微球含量增大, IDE 弛豫峰强度增强, 随着温度升高, 其弛豫时间减小。 $\alpha$  弛豫仅在高温及低 ZnO 含量情况下出现, 由硅橡胶基体的粘流态转变引起。

2) 通过对弛豫过程进行定量描述, 发现复合材料的直流电导将随 ZnO 压敏微球含量的增加而增加。IDE 弛豫时间对数与温度倒数的线性关系揭示了 ZnO/SiR 复合材料 IDE 弛豫的产生机制为 ZnO 压敏微球内部热激活载流子的迁移与积累。

3) ZnO/SiR 复合物的弛豫过程将导致材料在交流高场下发热, 引起设备局部异常温升, 不利于其在交流高压设备中的使用。后续工作将结合实际高压设备研究 ZnO/SiR 复合物高场下弛豫过程对设备运行特性的影响。

## 参考文献

- [1] 梁曦东, 陈昌渔, 周远翔. 高电压工程[M]. 北京: 清华大学出版社, 2003: 9-10.  
LIANG Xidong, CHEN Changyu, ZHOU Yuanxiang. High voltage engineering[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2003: 9-10(in Chinese).
- [2] 何金良, 谢竟成, 胡军. 改善不均匀电场的非线性复合材料研究进展[J]. 高电压技术, 2014, 40(3): 637-647.  
HE Jinliang, XIE Jingcheng, HU Jun. Progress of nonlinear polymer composites for improving nonuniform electrical fields[J]. High Voltage Engineering, 2014, 40(3): 637-647(in Chinese).
- [3] 胡军, 杨霄, 何金良. 电导及介电自适应调控的复合绝缘材料及其应用[J]. 高电压技术, 2016, 42(9): 2902-2908.  
HU Jun, YANG Xiao, HE Jinliang. Composite insulating material with self-adaptively adjusted conductivity/permittivity and its applications[J]. High Voltage Engineering, 2016, 42(9): 2902-2908(in Chinese).
- [4] ABD-RAHMAN R, HADDAD A, HARID N, et al. Stress control on polymeric outdoor insulators using zinc oxide microvaristor composites[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2012, 19(2): 705-713.
- [5] 李传扬, 林川杰, 陈庚, 等. 高压直流盆式绝缘子气-固界面电荷行为研究综述[J]. 中国电机工程学报, 2020, 40(6): 2016-2025.  
LI Chuanyang, LIN Chuanjie, CHEN Geng, et al. Review of gas-solid interface charging phenomena of HVDC spacers[J]. Proceedings of the CSEE, 2020, 40(6): 2016-2025(in Chinese).
- [6] 李进, 王雨帆, 梁虎成, 等. 高压直流 GIL 盆式绝缘子非线性电导参数优化[J]. 中国电机工程学报, 2021, 41(1): 166-173.  
LI Jin, WANG Yufan, LIANG Hucheng, et al. Parameter optimization of nonlinear conductivity spacer for HVDC GIL[J]. Proceedings of the CSEE, 2021, 41(1): 166-173(in Chinese).
- [7] ZHAO Xiaolei, HU Jun, YUAN Zhikang, et al. Design of adaptive bushing based on field grading materials[J]. High Voltage, 2021, 6(4): 625-636.
- [8] ZHAO Xiaolei, MENG Pengfei, HU Jun, et al. Simulation and design of 500 kV DC cable terminal accessory based on ZnO varistor microspheres composites[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2020, 27(1): 10-16.
- [9] TOUSI M M, GHASSEMI M. Characterization of nonlinear field-dependent conductivity layer coupled with protruding substrate to address high electric field issue within high-voltage high-density wide bandgap power modules[J]. IEEE Journal of Emerging and Selected Topics in Power Electronics, 2020, 8(1): 343-350.
- [10] 李忠华, 索长友, 郑欢. 双层 a+bE 非线性电导介质界面极化特性的理论研究[J]. 中国电机工程学报, 2016, 36(24): 6635-6646.  
LI Zhonghua, SUO Changyou, ZHENG Huan. A Theoretical study on the interface polarization properties of nonlinear double-layered dielectrics with a+bE nonlinear conductance[J]. Proceedings of the CSEE, 2016, 36(24): 6635-6646(in Chinese).
- [11] 谢竟成, 胡军, 何金良, 等. 压敏陶瓷-硅橡胶复合材料的非线性压敏介电特性[J]. 高电压技术, 2015, 41(2): 446-452.  
XIE Jingcheng, HU Jun, HE Jinliang, et al. Nonlinear dielectric and conductivity properties of ZnO varistor/silicone rubber polymer composites[J]. High Voltage Engineering, 2015, 41(2): 446-452(in Chinese).
- [12] GAO Lei, YANG Xiao, HU Jun, et al. ZnO microvaristors

- doped polymer composites with electrical field dependent nonlinear conductive and dielectric characteristics[J]. *Materials Letters*, 2016(171): 1-4.
- [13] BLATT S, HINRICHSEN V. Mathematical model for numerical simulation of current density in microvaristor filled insulation materials[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2015, 22(2): 1161-1170.
- [14] GREIJER H, PRADHAN M, ERIKSSON G. On the estimation of AC behavior of field grading composites[C]//2015 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena(CEIDP). Ann Arbor: IEEE, 2015: 67-71.
- [15] YANG Xiao, ZHAO Xiaolei, LI Qi, et al. Nonlinear effective permittivity of field grading composite dielectrics[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2018, 51(7): 075304.
- [16] YANG Xiao, HU Jun, HE Jinliang. Effect of interfacial charge relaxation on conducting behavior of ZnO varistors under time varying electric fields[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110(18): 182104.
- [17] 孟鹏飞, 刘政, 曹伟, 等. 考虑微观特性的 ZnO 压敏电阻计算模拟模型[J]. *中国电机工程学报*, 2021, 41(5): 1588-1596.
- MENG Pengfei, LIU Zheng, CAO Wei, et al. The calculation model for ZnO varistor considering micro-characteristics[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2021, 41(5): 1588-1596.
- [18] SOULINTZIS A, KONTOS G, KARAHALIOU P, et al. Dielectric relaxation processes in epoxy resin—ZnO composites[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2009, 47(4): 445-454.
- [19] PSARRAS G C, BEOBIDE A S, VOYIATZIS G A, et al. Dielectric and conductivity processes in poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene naphthalate) homopolymers and copolymers[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2006, 44(21): 3078-3092.
- [20] WANG Weiwang, LI Zhen, FRECHETTE M, et al. Characteristics of dielectric relaxation and low-frequency conduction in silicone rubber composite[C]//2018 12th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials(ICPADM). Xi'an: IEEE, 2018: 884-887.
- [21] HAMMAMI H, AROUS M, LAGACHE M, et al. Study of the interfacial MWS relaxation by dielectric spectroscopy in unidirectional PZT fibres/epoxy resin composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 430(1-2): 1-8.
- [22] HAVRILIAK S, NEGAMI S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers[J]. *Polymer*, 1967(8): 161-210.
- [23] KREMER F, SCHÖNHALS A. *Broadband dielectric spectroscopy*[M]. Berlin: Springer, 2003: 333-395.
- [24] HAO Ning, BÖHNING M, GOERING H, et al. Nanocomposites of polyhedral oligomeric phenethylsilsesquioxanes and poly(bisphenol A carbonate) as investigated by dielectric spectroscopy[J]. *Macromolecules*, 2007, 40(8): 2955-2964.
- [25] YUAN Zhikang, TU Youping, JIANG Yanan, et al. Dielectric loss prediction of silicone rubber after moisture absorption under AC corona[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2019, 52(3): 035301.



何金良

在线出版日期: 2021-12-20。

收稿日期: 2021-08-26。

作者简介:

何金良(1966), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事输变电技术、电磁环境技术及电介质材料等方面的研究工作, hejl@tsinghua.edu.cn;

孙岗(1974), 男, 博士研究生, 主要从事高电压与绝缘技术方面的研究工作;

胡军(1976), 男, 博士, 副教授, 主要从事电力系统过电压与绝缘配合、电介质材料方面的研究工作;

谢竟成(1985), 男, 博士, 主要从事高电压与绝缘技术方面的研究工作;

黄智文(1998), 男, 博士研究生, 主要从事高电压与绝缘技术方面的研究工作;

\*通信作者: 袁之康(1992), 男, 博士, 助理研究员, 主要从事高电压与绝缘技术方面的研究工作, yuanzk21@163.com。

(编辑 胡琳琳)

# Dielectric Relaxation Characteristics of ZnO Microvaristor/silicone Rubber Composite

HE Jinliang, SUN Gang, HU Jun, XIE Jingcheng, HUANG Zhiwen, YUAN Zhikang\*

(State Key Laboratory of Control and Simulation of Power System and Generation Equipments  
(Department of Electrical Engineering, Tsinghua University))

**KEY WORDS:** ZnO microvaristor; silicone rubber; nonlinear material; dielectric relaxation

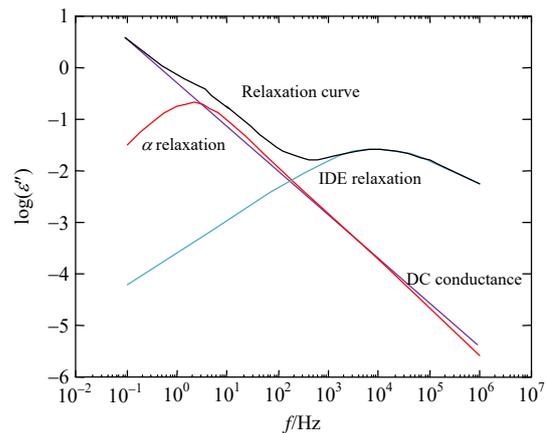
Insulation is one of the core problems in high voltage systems. Keeping uniform distribution of electric field in high voltage equipment is an effective method to prevent the insulation materials from aging or failure. ZnO microvaristor/ silicone rubber (SiR) composite shows nonlinear conductance and dielectric property, which can control the distribution of electric field adaptively. It provides a new research idea and technical feasibility to solve the problem of uneven electric field distribution in high voltage equipment.

In this paper, ZnO/SiR composites with volume fractions of 5%~40% ZnO are prepared. The morphology of ZnO microvaristors is shown in Fig. 1(a) and the prepared ZnO/SiR composite with 40% ZnO in volume fraction is shown in Fig. 1(b).

The relaxation processes of ZnO/SiR composites with different volume fractions of ZnO have been obtained by using broadband dielectric spectroscopy (BDS) in the frequency range of 0.1Hz~1.0MHz and the temperature range of -40~160°C. Three kinds of relaxations are found. They are  $\beta$  relaxation, IDE relaxation and  $\alpha$  relaxation, which are caused by the

movement of polymer branch chain, ZnO microvaristor, and the transition to viscous flow state of silicone rubber, respectively. To resolve the contribution of each relaxation mechanism, the experimental data  $\epsilon''$  versus frequency are fitted in terms of the phenomenological Harriliak-Negami function described Eq. (1). Fig. 2 shows the fitting results of the composite with 10% volume fraction in ZnO at 160°C.

$$\epsilon''(\omega) = -i\left(\frac{\sigma_0}{\epsilon_0\omega}\right)^N + \epsilon_\infty + \sum_{k=1}^2 \frac{\Delta\epsilon_k}{[1 + (i\omega\tau_{HNk})^{a_k}]^{b_k}} \quad (1)$$

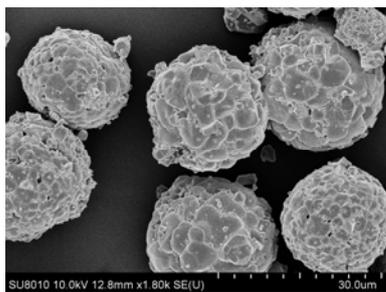


**Fig. 2** Fitting result of imaginary part of dielectric permittivity  $\epsilon''$  of ZnO/SiR composites with 10% ZnO at 160°C

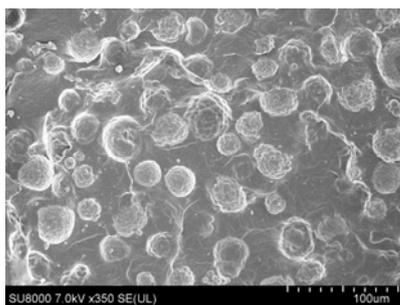
The fitting results of IDE relaxation of ZnO/SiR composites with different ZnO contents are shown in Table 1. The IDE relaxation times and inverse of temperatures are linear fitted. With the increase of ZnO content, the activation energy of the composite increases. It reveals that the mechanism of IDE relaxation in ZnO/SiR composite is the migration and accumulation of thermally activated carriers in ZnO microvaristor.

**Table 1** Fitting results of IDE relaxation of ZnO/SiR composites with different ZnO contents

Content of ZnO/%	IDE relaxation				$\sigma_0/ (10^{-13} \text{ S/m})$
	$\Delta\epsilon_2$	$a_2$	$b_2$	$\tau_{HN2}/(10^{-5} \text{ s})$	
5	0.087	0.59	0.81	1.63	2.52
10	0.105	0.63	0.80	2.42	3.34
20	0.332	0.68	0.50	6.51	3.42
30	0.415	0.35	1.00	8.14	6.82
40	0.784	0.35	1.00	9.10	10.00



(a) ZnO microvaristors



(b) ZnO/SiR composite

**Fig. 1** SEM photos of ZnO microvaristors and ZnO/SiR composite