

温度对防雷接地用石墨玻纤复合材料性能的影响

张国锋¹ 曾 杰² 胡松江¹ 陈瑞斌¹ 邢 远¹ 沈万慈³

(1.河南四达电力设备股份有限公司,长葛 461503;2.国网西藏电力有限公司,拉萨 850000;
3.清华大学材料学院先进材料教育部重点实验室,北京 100084)

摘 要 研究了膨化温度、膨化时间对可膨胀石墨膨化体积及氧化失重率的影响,基于正交试验方法研究了温度对石墨线性能的影响,通过扫描电镜观察膨胀石墨与玻璃纤维以及粘结物界面在高温灼烧后的变化,通过研究得出随着灼烧温度的升高,石墨线的断裂负荷逐渐减小,耐温失量和直流电阻变化率均在标准范围内;当灼烧时间较短时,同时温度在 750℃ 下,石墨线各项性能的变化率均在 10% 以内,可以得出,在断路器防护动作时间内,防雷接地用石墨基柔性接地体在遇到短路故障大电流作用下其耐受温度可达到 750℃。研究结果对制备导电性能良好的石墨基柔性接地材料,提高石墨基柔性接地体导电、大电流耐受性能有指导意义。

关键词 石墨基柔性接地材料,导电性,工艺参数,石墨玻纤复合线,电阻率

Influence of temperature on the property of graphite GF composite for lightning protection and grounding

Zhang Guofeng¹ Zeng Jie² Hu Songjiang¹ Chen Ruibin¹ Xing Yuan¹ Shen Wanci³

(1.Henan Star Power Equipment Co.,Ltd.,Changge 461503;2.State Grid Tibet Electric Power Co.,Ltd.,Lasa 850000;3.Key Laboratory of Advanced Materials (MOE),School of Materials Science and Engineering,Tsinghua University,Beijing 100084)

Abstract The effects of expansion temperature and expansion time on the expansion volume and oxidation weight loss rate of expandable graphite were studied.Based on the orthogonal test method,the effects of temperature on the properties of graphite line were studied.The changes of the interface between expanded graphite,glass fiber (GF) and binder after high temperature burning were characterized by SEM.The results shown that with the increase of burning temperature, the breaking load of the line decreased gradually. The temperature loss resistance and DC resistance change rate were within the standard range. When the burning time was short and the temperature was at 750℃, the change rate of each performance of the graphite line was within 10%. It can be concluded that within the protective action time of the circuit breaker, the withstand temperature of the graphite based flexible grounding body for lightning protection can be Up to 750℃. The results were of great significance for the preparation of graphite based flexible grounding materials with good conductivity and the improvement of the conductivity and high current withstand performance of graphite based flexible grounding materials.

Key words graphite based flexible grounding material, conductivity, process parameter, flexible graphite line, resistivity

作为一种新型功能性碳素材料,石墨线是由天然鳞片石墨经插层、水洗、干燥、高温膨化等过程得到的一种疏松多孔蠕虫状物质^[1],然后经过压轧成型,与纤维复合、分切、加捻成线得到的一种输电线路杆塔防雷接地用新型非金属接地材料。

柔性石墨复合材料的研究始于 20 世纪 60 年代,因其保留了石墨的耐高、低温,耐腐蚀、导电、导热、自润滑、抗辐射等优异特性,而且由于特殊的成

型工艺及微观组织,还具有很好的压缩性、回弹性及很低的应力蠕变率等,因而成为优良的密封材料^[2-4]。此后,由于它的优异性能,在导热、导电方面也得到广泛应用^[5-6],基于石墨玻纤复合线的编织体用于输电线路杆塔防雷接地装置是柔性石墨材料应用的新进展^[7-10]。

膨胀石墨蠕虫疏松、多孔、蜷曲、细而长,吸附力极强,有较大的表面活性和比表面积,在不加任何胶

粘剂的情况下,经机械辊压制成柔性石墨纸;因杆塔防雷接地装置大多埋设在高山、平原、戈壁等恶劣环境下,时常要面临山体滑坡、水土流失的恶劣自然环境,因此要考虑接地体的耐腐蚀以及抗拉伸性能,故选择具有拉伸强度高、断裂伸长率小、不燃、耐腐蚀、与树脂粘结性好、价格便宜的玻璃纤维^[11]作为石墨玻纤复合线的骨架与柔性石墨纸复合制备成复合材料,然后通过常规的分切、加捻成线^[12],再经过旋转编织以及特殊工艺制备成输电线路杆塔用新型防雷接地体。

对于可膨胀石墨、膨胀石墨的制造工艺等因素对膨胀石墨导热、密封性能的影响已有较多的研究,但制备工艺及整体工序工艺对石墨玻纤复合线机械和导电性能的影响少见文献报道。同时石墨基柔性接地体作为新兴材料,其耐高温稳定性以及在不同电压等级下短路故障电流势必会导致接地体温度急剧升高,会对接地体造成什么影响还没见到相关文献报道。

本研究考察了石墨玻纤复合线从膨化开始到加捻成线可控参数对其性能的影响,主要探讨了石墨玻纤复合线在耐温失量、断裂负荷以及导电性等方面的性能变化情况。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

可膨胀石墨原料(碳含量 $\geq 99\%$,80目,标记例如8099-180,前两位数为石墨粒度,80目为 $180\mu\text{m}$,随后两位数为纯度,为碳含量的百分数,后三位数为高温膨胀后的膨化体积, mL/g),内蒙古大盛石墨有限公司;玻璃纤维无捻粗纱(1200tex),九江市玻璃纤维有限公司。

微机控制电子万能试验机(WDW-1型),上海众路实业有限公司;电子天平(JF1004型),邦西仪器科技有限公司;电阻炉(SX-2.5-12型),上海力辰仪器科技有限公司;四线式直流低电阻测试仪毫欧姆电阻表(DT5302型),深圳市恩慈电子有限公司;扫描电镜(SEM,S-2500型),日本日立公司。

1.2 实验方法

采用失重法测量膨胀石墨的耐温失量,其表达式见式(1)。

$$\omega = \frac{G_1 - G_2}{G_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中, ω 为膨胀石墨在高温灼烧下的耐温失量, $\%$; G_1 为膨胀石墨灼烧前试样的质量, g ; G_2 为

灼烧后试样的质量, g 。

1.3 测试与标准

根据《JB/T 6620—2008 柔性石墨编织填料》标准方法进行拉伸测试;采用 SEM 对烧蚀前、后石墨玻纤复合线内的玻璃纤维和石墨玻纤复合线断面形貌进行直观的观察分析。

2 结果与讨论

2.1 温度对膨胀石墨性能的影响

膨化炉温度设定为 900°C ,将可膨胀石墨放入膨化炉内膨化,膨胀石墨体积随膨化时间和温度的变化见图1,膨胀石墨质量损失率随膨化时间的变化见图2。

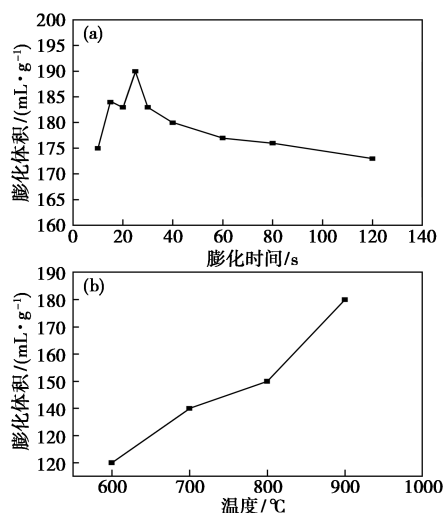


图1 膨化体积随时间(a)和温度(b)的变化曲线图

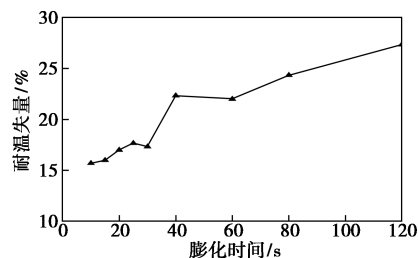


图2 耐温失量随时间变化的关系图

从图1可见,马弗炉温度为 900°C 时,随着膨化时间的不断延长,试品的膨化体积呈现先逐渐增大再缓慢降低的趋势,这是因为高温膨胀的导热方式是通过表面传热到内部使之升温,因受热时间较短,插层剂气化不完全导致无法全部从石墨层中逸出,同时没有持续大的张力打开石墨之间的范德华力,使得膨化体积较小;而随着受热时间的延长,膨化愈加充分,后分解的插层剂气体继续推动石墨层与层

之间的距离,使得膨化体积也逐渐增大,当膨化时间延长至 25s 时,膨化体积也就达到了最大值;继续延长高温加热时间,膨化体积开始缓慢下降,这是因为膨胀石墨会在高温条件下过度氧化及烧蚀,产生粉化效应,从而致使膨化体积逐渐减小。

由图 2 可见,随着膨化时间的延长,膨胀石墨的质量损失率逐渐增大,这是因为随着膨化时间的延长,加速了膨胀石墨的粉化效应,致使膨胀石墨蠕虫烧蚀严重,质量损失率越来越大。尽管膨化时间为 25s 时,膨化最充分,考虑到生产成本的情况下,膨化时间越长越不经济,退而求其次,当膨化时间设定为 15s 时,已满足生产需求。

另外,随着膨化温度的增加,膨化体积也会逐渐增大,这是因为可膨胀石墨受热温度越高,插层化合物内的插层剂受热分解,随着温度升高,急剧分解和挥发,并剧烈向外膨胀,产生巨大的推力,使膨化体积达到最大,相反当膨化时间一定时,膨化温度越低(超过插层剂沸点 100℃ 以上),插层剂气化不充分,吸收的热量小,不足以产生较大的推力打开石墨层间的范德华力,致使膨胀石墨体积小。

2.2 温度对柔性石墨带材性能的影响

当膨化时间一定时,将同一种可膨胀石墨原料(大盛石墨 8099-180)在不同温度下膨化,并将膨化后的膨胀石墨压制成柔性石墨带材,其密度在 0.5~1.9g/cm³ 之间,考察膨化温度对柔性石墨带材电阻率的影响,结果见图 3。由图可见,随着密度的增加,不同温度下的柔性石墨带材电阻率呈下降趋势,这是因为絮状的膨胀石墨蠕虫在垂直方向受到一定的压力,膨胀石墨层与层之间通过机械咬合在一起,形成一条导电通道,密度越大,鳞片状石墨层与层之间的结合越好,导电通路越完整,其导电性能越好。同时,石墨带材密度在 0.6~1.2g/cm³ 之间其电阻率下降趋势更为明显,这是因为膨胀石墨带材在密度很小时,单个石墨蠕虫之间是通过点连接,点与点之间连接不充分,阻碍了电流的通过,随着垂直方向的压力不断增加,石墨层与层之间的距离不断变小,层间空气不断被排出,膨胀石墨之间的咬合更加紧密,点与点之间接触更多,并形成石墨层之间的面接触,使导电性更好,电阻率越来越低。当膨化温度为 600℃ 时,在相同密度下的柔性石墨,压轧的柔性石墨带材相对电阻率明显低于其他温度,这是因为膨胀石墨的粉化效应小,质量损失低,单体膨胀石墨蠕虫完整性较好,膨胀石墨蠕虫表面较完整,故其导电性优于其他温度。

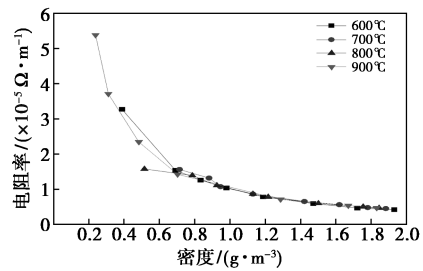


图3 膨化温度对柔性石墨带材电阻率的影响

2.3 温度对石墨玻纤复合线性性能的影响

采用微机控制电子万能试验机对石墨玻纤复合线进行断裂强力测试,加载速度为 200mm/min。试样为长条线型,对同一批次生产的石墨玻纤复合线和 E 玻璃纤维分别测试 10 个拉伸试样,结果见表 1。在测试过程中,沿试样轴向匀速施加静态拉伸载荷,直到试样断裂,在整个过程,通过测量施加在试样上的载荷,以测定其断裂力。采用同样的方法,测量石墨玻纤复合线在 0~1000℃ 不同区间下烧蚀 20s~2h 后的断裂负荷变化率,按式(2)计算,结果见图 4。

$$F = \frac{F_1 - F_2}{F_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中, F 为石墨玻纤复合线烧蚀前后的断裂负荷变化率,%; F_1 为石墨玻纤复合线原始的断裂负荷平均值,N; F_2 为烧蚀后的断裂负荷平均值,N。

表1 添加同等数量玻璃纤维的石墨线的断裂强力数据

名称	1#	2#	3#	4#	5#
E 玻璃纤维/N	820.8	809.6	838.4	833.6	774.4
石墨线/N	741.1	701.4	758.4	758.4	710.3
名称	6#	7#	8#	9#	10#
E 玻璃纤维/N	824.0	780.8	793.6	790.4	763.2
石墨线/N	764.7	717.0	831.1	718.2	705.5

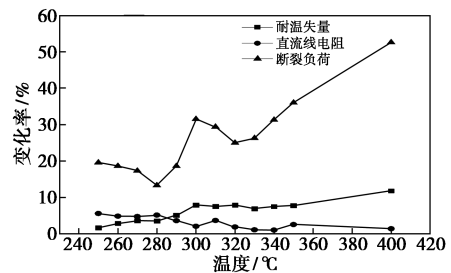


图4 250~400℃,灼烧 1h 后的石墨玻纤复合线性性能变化趋势图

因石墨玻纤复合线由多根玻璃纤维与柔性石墨复合而成,生产过程中,石墨线中可能出现某一处的

玻璃纤维断裂或出现某一根玻璃纤维的断裂伸长量与其他纤维不同,导致其断裂力指标具有分散性,为了减少测量的不确定度,测量烧蚀前后石墨线断裂力时,随机的同一批次的石墨线 10 根作为 1 组,测量其断裂力的平均值作为石墨线烧蚀前后的断裂力。

同样的,测量石墨线在灼烧前后的质量变化率以及体积电阻变化率,采用的公式与式(2)相同,结果见图 5。

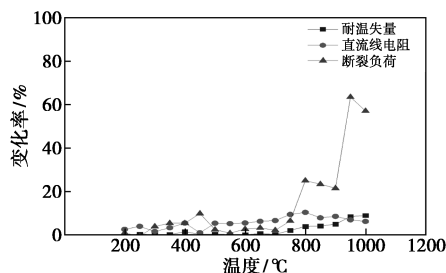


图 5 200~1000℃,灼烧 20s 后石墨玻纤复合线性能变化趋势图

由图 4 可知,石墨玻纤复合线在 250~400℃灼烧 1h 后,其耐温失量随温度的升高而增加,这是因为石墨玻纤复合线是复合材料,复合材料中的粘结剂和玻璃纤维表面的浸润剂分解蒸发了(粘结剂的分解温度为 260℃),但是随着温度进一步增高,石墨线的耐温失量趋于稳定。直流电阻变化率都在 5% 左右,这是因为石墨玻纤复合线起导电作用的是柔性石墨,超过 400℃,柔性石墨才开始氧化,但其并不影响材料整体的电导率,石墨线直流电阻出现变化的原因可能是复合材料本身的离散性导致的。石墨玻纤复合线的断裂负荷变化率随着温度的增加呈上升趋势,温度越高,其断裂负荷的变化率越大。

由图 5 可知,石墨玻纤复合线在 200~1000℃保持 20s 的灼烧时间情况下,其耐温失量、直流电阻变化率、断裂负荷变化率的数值变化不大,都在 10% 以内,但当温度超过 750℃时,石墨线的断裂负荷出现突降,并出现了石墨线整体着火现象,这是因为温度足够高时,石墨线复合材料中粘结剂迅速分解挥发大量的可燃物,同时温度也达到了粘结剂的燃点,粘结剂燃烧,伴随有玻璃纤维表面的浸润剂也迅速分解及玻璃纤维氧化,故石墨线复合材料中玻纤束与柔性石墨之间的摩擦力消失了,石墨玻纤复合线的断裂负荷就是玻璃纤维的断裂力,致使石墨线的断裂负荷直线下降。

图 6 为石墨玻纤复合线烧蚀前后玻璃纤维的

SEM 图。

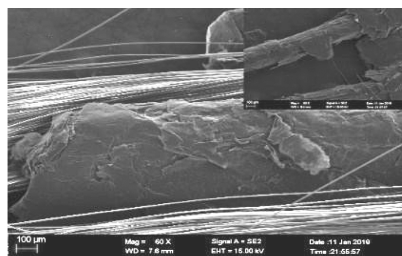


图 6 石墨玻纤复合线烧蚀后玻璃纤维的 SEM 图
(插图为烧蚀前)

由图可见,石墨玻纤复合线烧蚀前石墨玻纤复合线中的玻璃纤维在粘结剂作用下,具有良好的集束性,呈致密的整体,并与柔性石墨片相互连接结合;而石墨玻纤复合线 400℃高温 10min 加热处理后,粘结剂及玻纤束挥发、固化、分解后,玻纤束失去粘结剂及偶联剂的约束,玻璃纤维原丝呈散开状态,并且不与石墨片连接,这是因为温度超过 180℃后,硅烷偶联剂发生了碳化^[13],超过 255℃后,大多数硅烷偶联剂已分解,因此硅烷偶联剂原来的增强作用^[14]不再体现出来,致使玻璃纤维表面失去润湿性,玻璃纤维原丝之间没有粘结性,集束性变差,破坏了玻璃纤维与聚合物基体间的粘结界面,玻璃纤维整体性能下降,这也是导致石墨玻纤复合线断裂力下降 50% 以上的原因之一。

3 结论

(1) 膨化温度越高,膨胀石墨的膨胀体积最大,当膨化时间为 25s 时,其膨胀体积达到最大,当温度为 900℃时,随着时间的增加,石墨的氧化失重率越大,为使生产产能最优化,建议膨化时间为 15s。

(2) 不同温度下膨化的石墨带材电阻率随着密度的增加呈下降趋势,当膨化温度为 600℃时,在相同密度下的柔性石墨,压轧的柔性石墨带材相对电阻率明显低于其他温度,但其压轧的石墨带材柔韧性最差,在施加相同压力的情况下,其可达到的密度最小。

(3) 随着灼烧温度的升高,石墨线的断裂负荷逐渐减小,耐温失量和直流电阻变化率均在可控范围内;当灼烧时间较短时,温度在 750℃下,石墨线各项性能的变化率均在 10% 以内,可以得出,在断路器防护动作时间内,防雷接地用石墨基柔性接地体在遇到短路故障大电流作用下其耐受温度可达到 750℃。

(下转第 135 页)