复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第25卷 第5期 10月 2008年
Vol. 25 No. 5 October 2008

文章编号：1000-3851(2008)05-0019-06

碳化硅/低密度聚乙烯复合材料的直流伏安特性

韩宝忠，郭文敏，李忠华*
（哈尔滨理工大学 电气与电子工程学院，哈尔滨 150040）

摘 要： 为探讨碳化硅(SiC)/低密度聚乙烯(LDPE)复合材料的电导非线性特性，结合扫描电镜观察和X射线衍射分析研究了SiC的掺量、种类、晶型及粒径对SiC/LDPE复合材料直流伏安特性的影响。研究结果表明：SiC掺量增加可导致SiC/LDPE复合材料电导率增大和电导非线性系数发生改变的临界场强值降低；当外施电场强度相等时，在相同的SiC掺量下，纳米α-SiC、绿β-SiC、黑α-SiC复合材料的电导率分别大于微米α-SiC、绿α-SiC、绿α-SiC复合材料的电导率，且前者的电导非线性特性明显优于后者；当黑α-SiC的掺量达到37.5 wt%时，SiC粒径的增大可导致双对数坐标下的电导率与场强关系曲线的拐点向低场强方向移动。

关键词： 低密度聚乙烯；碳化硅；伏安特性；电导；非线性
中图分类号： TB332；TM215.2 **文献标志码：** A

DC current－voltage characteristic of silicon carbide/low density polyethylene composites

HAN Baozhong，GUO Wenmin，LI Zhonghua*
(College of Electrical and Electronic Engineering，Harbin University of Science and Technology，Harbin 150040，China)

Abstract： In order to investigate the non-linear conductivity characteristic of the silicon carbide (SiC)/low density polyethylene (LDPE) composites，combined with scanning electron microscopic observation and X-ray diffraction，the DC current－voltage characteristic of LDPE/SiC composites with different types，contents，crystal forms and sizes of SiC was studied. The experimental results show that the increase of the SiC content will cause the increase of the conductivity of SiC/LDPE composite and the decrease of the critical electric field under which the nonlinearity coefficient of conductivity changed；under the same electric field and with the same content of SiC，the conductivities of the composites filled with β-crystal SiC are higher than those filled with α-crystal SiC for nano-meter SiC，green and black SiC，and the nonlinearities of the composites filled with β-crystal SiC are stronger；when the filling content of the black α-crystal SiC up to 37.5 wt%，the increase of the size of SiC filler can cause the decrease of the critical electric field at which the relationship curve in loglog coordination presents the turn point.

Keywords： low density polyethylene；carborundum；V－I characteristic；conductivity；non-linearity

复合材料是由不同组分复合而成的多相材料，它不仅可以保持各原组分的部分特性，而且还可能具有原组分所不具有的性能。因此，利用复合材料的乘积效应或加和效应研制新型功能(或智能)的电介质材料已成为电介质工程领域的一个前沿性课题。研究发现，在聚合物中添加无机半导体填料可以使绝缘材料表现出非线性电导特性，即其电导率会随着电场的改变而变化。这种非线性聚合物基复合材料具有在不均匀电场下自行均化电场的能力，可以用来改善电气绝缘中的电场分布，并能简化电气产品的绝缘结构，为此又有“智能绝缘材料”之称。它在稳压、过压保护、防雷、灭弧、消磁及储能等方面具有广阔的应用前景[1-5]。

从20世纪80年代开始，以环氧树脂为基料填加碳化硅制备而成的防电晕漆在电机绝缘结构中得到了广泛的应用[6-8]；以顺丁橡胶为基料填加碳化硅制备而成的电阻应变片在XLPE电缆终端和连接盒绝缘结构中也得到应用[9]。近期国内外的研究者又发现在聚乙烯和交联聚乙烯中填加氧化锌、氧化铝等无机填料可明显降低空间电荷的产生[10-11]。

收稿日期： 2007-10-08；**收修改稿日期：** 2008-02-27
基金项目： 国家自然科学基金(50477052；50677011)；中国博士后基金(20060400832)；教育部留学回国人员科研启动基金
通讯作者： 李忠华，教授，博士生导师，主要从事聚合物绝缘理论及相关测试技术研究 E-mail：drzhhli@hrbust.edu.cn

但目前关于 SiC/LDPE 复合体系的介电性能研究还尚未开展。本文中研究了填加不同种类、掺量、晶型及粒径 SiC 的 SiC/LDPE 复合材料的直流伏安特性。

1　实验材料及方法

1.1　主要原料

低密度聚乙烯(18D)，中国石油大庆石化公司；纳米 SiC，合肥开尔纳米技术发展有限责任公司；绿 α-SiC（GCW28 — 平均粒径 20～30 μm，GCW10—平均粒径 7～10 μm，GCW1.5—平均粒径 1～2 μm)，黑 α-SiC(CW28，CW10，CW1.5)，南通市宇达碳化硅有限公司；绿 β-SiC(W10)，西安众鑫特种材料有限公司。

1.2　试样制备

将开放式混炼机(SK-1608，上海橡胶机械厂)的前辊、后辊分别加热并保温到 125℃、115℃；按配比称量聚乙烯和无机填料后，在开放式混炼机上共混约 30 min；将适量的混炼好的复合材料放入模具(100 mm×100 mm×0.2 mm)中，再将模具放入平板硫化机(XLB25-D，浙江双力集团湖州星力橡胶机械制造公司)的压板(150℃)间；逐渐增大压板间的压力至 10 MPa，并保持温度、压力 5 min；保持压板间的压力，以 2℃/min 的速度冷却压板至 50℃；卸去压板间的压力，取出试样，在室温下放置 24 h 待测。

1.3　测　试

实验中采用三电极系统测试试样的介电性能，测试电极的直径为 50 mm。由高压直流电源(DW-D502-1AC，天津市东文高压电源厂，最大输出电压 5 kV)提供不同的测试电压，通过高阻计(ZC36，上海精密科学仪器有限公司)的检流计显示对应的测试回路电流，检流计的测量精度可达 10^{-13} A。

1.4　数据处理、分析方法

通常情况，电介质材料的伏安特性可以用下面的公式来描述：

$$I = KU^{\alpha} \tag{1}$$

式中，K、α 在一定的电压范围内为常数。当 $\alpha=1$ 时，电流 I 与电压 U 成正比，即符合欧姆定律；K 为材料的电导，这类材料称为线性材料。当 $\alpha\neq1$ 时，I 为 U 的幂函数。对于板状试样，电导率 γ 可表示为

$$\gamma = AE^{\beta} \tag{2}$$

其中：

$$A = K\frac{d^{\alpha}}{S} \tag{3}$$

$$\beta = \alpha - 1 \tag{4}$$

式中：E—电场强度；d—试样厚度；S—试样面积。

式(2)表明，此时材料的电导率随外施电场强度的改变而变化，其变化程度取决于 β 值。这类材料称为非线性材料，β 称为非线性系数。

对式(2)两端取对数得

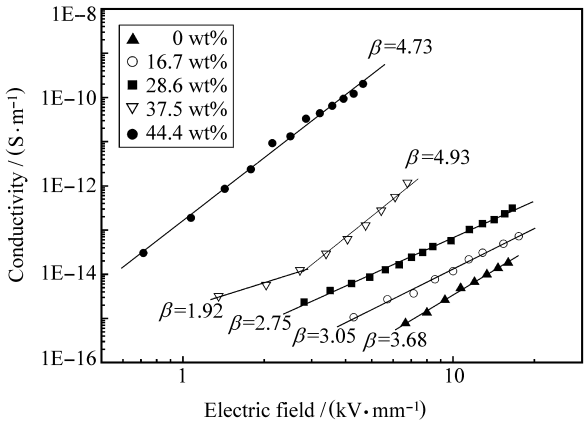
$$\lg\gamma = \lg A + \beta\lg E \tag{5}$$

由式(5)可见，非线性材料的 $\lg\gamma$ 与 $\lg E$ 呈线性关系，$\lg\gamma-\lg E$ 曲线的斜率为非线性系数 β。因此可以通过对 $\lg\gamma$ 与 $\lg E$ 进行线性回归而求得非线性系数 β 值。

2　结果与讨论

2.1　SiC 掺量对复合材料伏安特性的影响

制备了 SiC(CW1.5)掺量分别为 16.7 wt%、28.6 wt%、37.5 wt%、44.4 wt%的 SiC/LDPE 复合材料，测试其直流伏安特性，并按公式(5)对实验数据进行线性回归而求得非线性系数 β 值。实验结果如图 1。图 1 表明，在相同强度电场的作用下，随 SiC 掺量的增加，SiC/LDPE 复合材料的直流电导率明显增大，这是由导电粒子浓度增加所致。同时由图 1 可见：在较高电场下，纯 LDPE 的电导也能表现出非线性特性；在 SiC 掺量小于 28.6 wt%时，SiC 掺量增加导致 SiC/LDPE 复合材料的电导非线性系数略有减小；对于 SiC 掺量为 37.5 wt%的 SiC/LDPE 复合材料，在场强较低时，与低掺量 SiC 的 SiC/LDPE 复合材料相比，其电导非线性系数仍表现出减小的趋势，但在电场强度达到某一临界值后，其电导非线性系数明显增加；当 SiC 掺量为 44.4 wt%时，SiC/LDPE 复合材料的电导非线性系数保持较大值，且不随电场强度而变化。以上结果说明：(1) 在 SiC 掺量较少时，SiC 粒子间平均距离较大，SiC/LDPE 复合材料的电导特性主要由 SiC 自身的非线性电导特性决定，即随电场强度的增加，复合材料中由 SiC 而产生的导电粒子浓度非线性增加。同时，由于 SiC 自身对导电粒子具有一定的吸附作用，且在相界面处可能积聚一定量的空间电荷，因而在一定的 SiC 掺量范围内，复合材料的电导机制并未有明显改变，其电导非线性系数仅随场强增加而略显减小。(2) 当 SiC 掺量增加到某



1　不同 SiC 掺量的 SiC/LDPE 复合材料的电导率与场强关系曲线

Fig. 1　Relationships of conductivity vs electric field of SiC/LDPE composites with different contents of SiC

一值后，SiC 粒子间平均距离很小(即相邻 SiC 粒子间聚乙烯隔离膜的厚度很小)，此时在强电场作用下产生较强的隧道效应[12]，因而复合材料的电导机制发生本质性的改变，宏观上表现为其电导非线性系数在某一临界场强处发生明显变化。(3) 随 SiC 掺量的进一步增加，SiC 粒子间平均距离进一步减小，最终导致在较低电场的作用下产生较强的隧道效应，因而在较低电场下复合材料具有较大的电导非线性系数值，且其不再随场强而改变。

2.2　SiC 粒径对复合材料伏安特性的影响

选用 3 种微米级粒径的 SiC(CW28，CW10，CW1.5)分别制备了两种 SiC 掺量的 SiC/LDPE 复合材料。其直流电导率与场强的关系曲线如图 2。图 2(a)表明，在 SiC 的掺量为 28.6 wt%时，SiC 的粒径对 SiC/LDPE 复合材料的伏安特性基本不产生影响。但由图 2(b)可见，当 SiC 的掺量增加到 37.5 wt%时，随着微米级无机填料粒径的增大，在相同场强作用下复合材料的电导率显著增大，且复合材料的电导非线性系数表现出不同的变化趋势。上述实验结果可说明以下几个问题：(1) 这进一步证明 SiC 的掺量对 SiC/LDPE 复合材料的电导特性具有显著影响；(2) 在 SiC 的掺量较低时，其粒子间的平均距离较大，相互接触的几率较小，因而其粒径的变化基本不会对粒子间平均距离和相互接触几率产生明显的影响，从而由不同粒径 SiC 复合而成的材料的伏安特性表现出较好的一致性；(3) 当 SiC 的掺量较大时，SiC 粒子间的平均距离较小，且如图 3 所示，随 SiC 粒径的增加，局部区域中部分 SiC 粒子相互接触而形成导电通道的几率增大，这

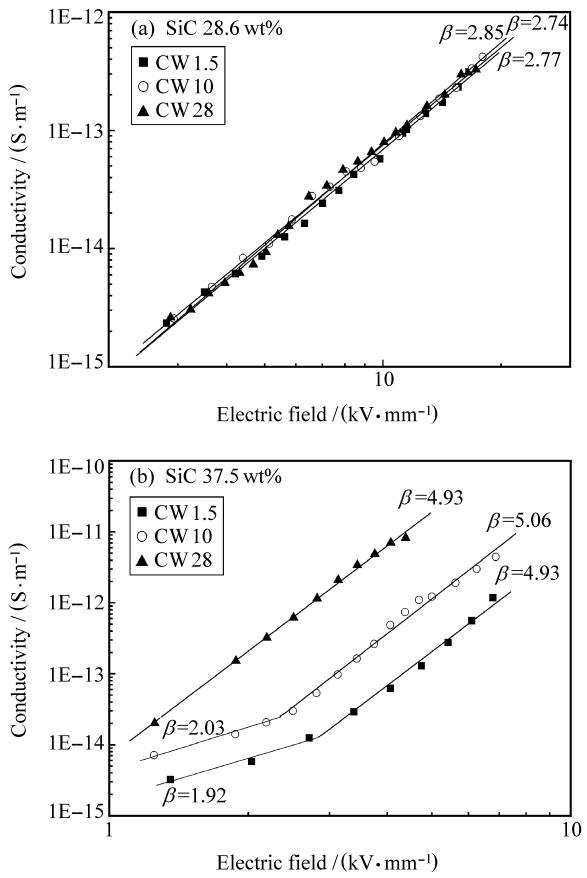


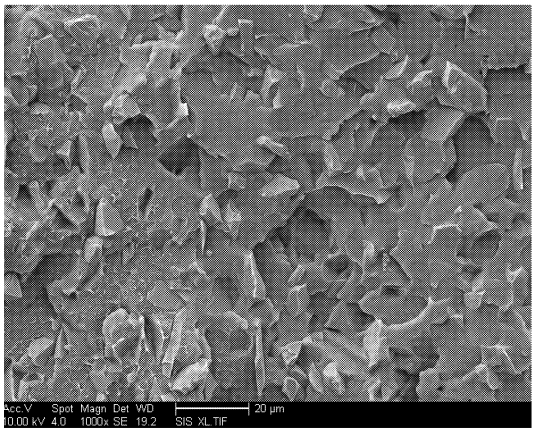
图 2　不同粒径 SiC 复合材料的电导率与场强关系曲线

Fig. 2　Relationships of conductivity vs electric field of SiC/LDPE composites with different sizes of SiC

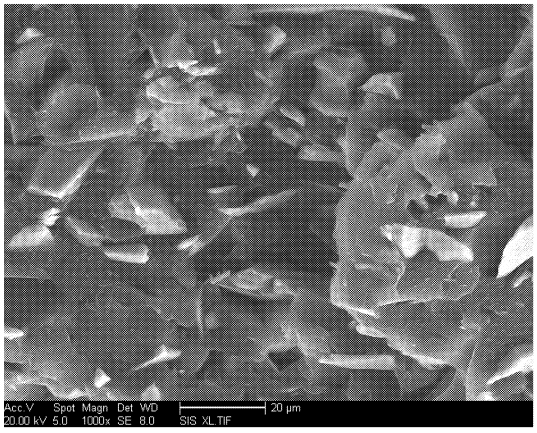
都有利于隧道效应的产生和导电网络的形成，因而图 2(b)中与 CW1.5 SiC 复合材料相比，CW10 SiC 复合材料电导非线性系数发生变化的临界场强变低，而 CW28 SiC 复合材料在更低的场强下就具有较大的电导非线性系数。

2.3　SiC 成分对复合材料伏安特性的影响

为研究 SiC 组成成分对复合材料伏安特性的影响，实验中选用粒径相同的黑、绿两种 α-SiC 制备试样，测量了其伏安特性并进行对比分析。实验结果如图 4。图 4 表明，对于含有相同掺量黑、绿 SiC 的复合材料，其伏安特性表现出明显的差异，在相同强度电场的作用下，黑 SiC/LDPE 复合材料的电导率明显大于绿 SiC/LDPE 复合材料的电导率。同时还可发现：当 SiC 掺量为 28.6 wt%时，只有在较大场强下黑、绿 SiC 复合材料的电导非线性系数才近似相等；当 SiC 掺量为 37.5 wt%时，在两种材料的 $\ln\gamma-\ln E$ 曲线拐点前、后两对应部分，绿 SiC/LDPE 复合材料的电导非线性系数明显小于黑 SiC/



(a) CW10 SiC 37.5 wt%



(b) CW28 SiC 37.5 wt %

图 3　SiC/LDPE 复合材料扫描电镜照片

Fig. 3　SEM photographs of SiC/LDPE composites

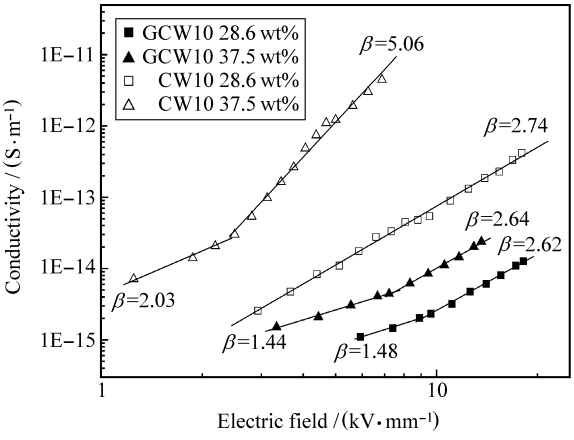


图 4　不同掺量黑、绿 α-SiC 复合材料的电导率与场强关系曲线

ig. 4　Relationships of conductivity vs electric field of SiC/LDPE composites with different contents of black and green SiC

LDPE 复合材料的电导非线性系数。37.5 wt%SiC 的黑 α-SiC/LDPE 和绿 α-SiC/LDPE 复合材料的非线性系数发生变化的场强值分别为 2.43 kV/mm 和 7.65 kV/mm，最大非线性系数值分别为 5.06 和 2.64。这主要是由采用不同制备工艺导致的黑、绿两种 SiC 组成成分不同而引起的。与绿 SiC 相比，黑 SiC 中碳、氧化铁等具有较强导电能力的杂质的含量较高。

2.4　SiC 晶型对复合材料伏安特性的影响

SiC 具有 α、β 两种晶型。X 射线衍射实验结果表明，上述实验中所采用的黑、绿 SiC 均为 α 晶型，其典型的 X 射线衍射谱图见图 5(a)。实验中又选择了一种 β 晶型的 W10 SiC，其 X 射线衍射谱图如图 5(b)，掺加此 β-SiC 复合材料的伏安特性曲线如图 6。

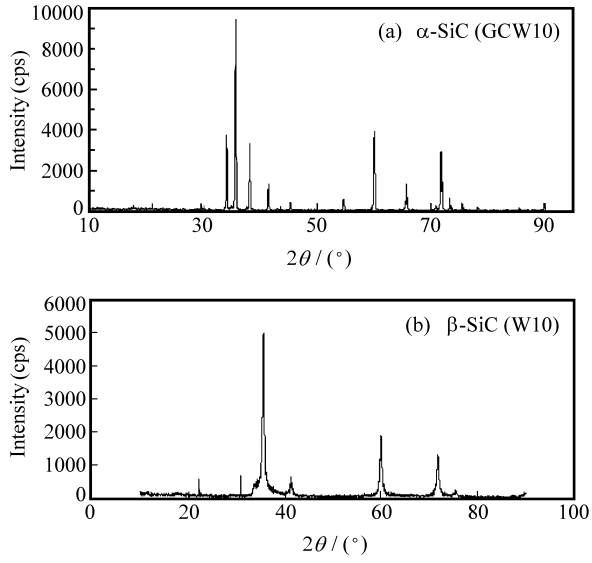


图 5　SiC 的 X 射线衍射图

Fig. 5　X-ray diffractograms of SiC

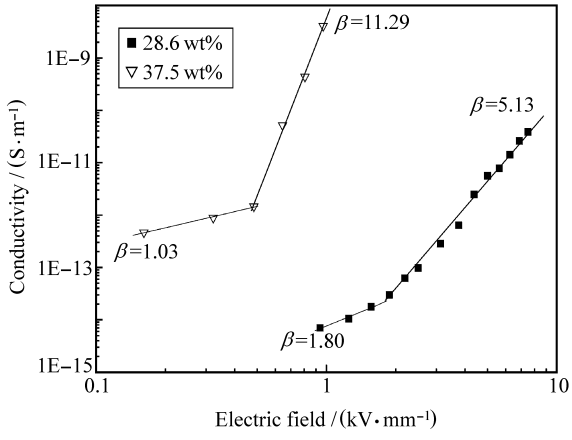


图 6　不同掺量 β-SiC 复合材料的电导率与场强关系曲线

Fig. 6　Relationships of conductivity vs electric field of SiC/LDPE composites with different contents of β-crystal SiC

对比图 4 和图 6 可见，在相同强度电场的作用下，β-SiC 复合材料的电导率要比 α-SiC 复合材料的电导率大几个数量级，且其电导非线性系数远大于后者。37.5 wt%SiC 的 β-SiC/LDPE 复合材料在

0.48 kV/mm 场强下非线性系数值发生变化，最大非线性系数值可达 11.29。β-SiC 的导电性能优于 α-SiC 的导电性能是这一结果的直接原因。

2.5 纳米 SiC/LDPE 复合材料的伏安特性

纳米 α-SiC（绿色）掺量分别为 28.6 wt%、37.5 wt%、44.4 wt%的 SiC/LDPE 复合材料的伏安特性曲线如图 7。

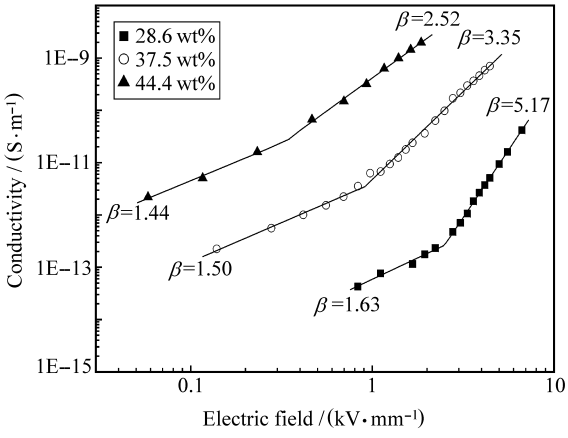


图 7 不同掺量纳米 α-SiC 复合材料的电导率与场强关系曲线

Fig. 7 Relationships of conductivity vs electric field of SiC/LDPE composites with different contents of nano α-crystal SiC

由图 7 可见，在相同场强下，随纳米 SiC 掺量的增加复合材料的电导率显著增大。对于 3 种不同纳米 SiC 掺量的复合材料，在相应的场强下均发生电导非线性系数的改变，即三者的电导机制分别在某一临界场强下发生变化，且这一场强值随纳米 SiC 掺量的增加而减小。同时也应注意到，在 3 条曲线的拐点之前，其斜率基本相等，这说明此情况下三者的电导机制基本相同。

比较图 7 和图 4 可见，在相同测试电压下，对于相同 SiC 掺量的纳米和微米粒子复合材料，前者的电导率和电导非线性系数明显大于后者的对应值。

纳米 α-SiC/LDPE 复合材料典型的扫描电镜照片如图 8 所示。

由图 8 可见，纳米 SiC 粒子均匀地分布在聚乙烯基体中。若假设 SiC 粒子为半径为 r 的球体，且其在聚乙烯中处于理想的均匀分布状态（任一 SiC 粒子与其相邻 SiC 粒子间的距离相等），则按等径球体紧密堆积理论（等径球体紧密堆积的体积分数为 74.05%）[13]可推得相邻 SiC 粒子的中心距 D 为

$$D = 2\left(\frac{74.05}{X}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot r \tag{6}$$

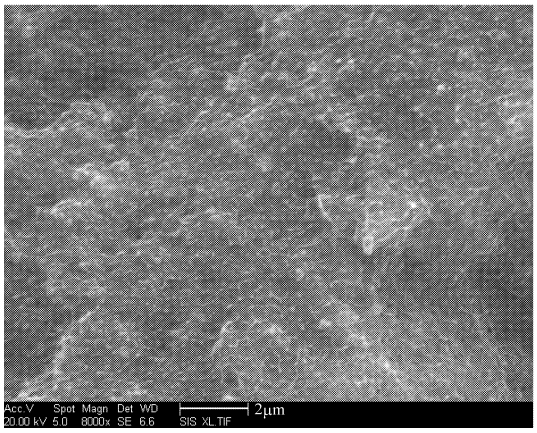


图 8 37.5 wt%纳米 α-SiC 复合材料的 SEM 照片

Fig. 8 SEM photograph of SiC/LDPE composites with 37.5 wt% nano α-crystal SiC

式中：X—复合材料中 SiC 所占的体积分数。

从而，相邻 SiC 粒子间的距离 d 为

$$d = D - 2r = 2r\left[\left(\frac{74.05}{X}\right)^{\frac{1}{3}} - 1\right] \tag{7}$$

公式(7)表明，复合材料中相邻 SiC 粒子间的距离随其体积分数的增加而减小，并与 SiC 的粒径成正比。

以纳米 SiC 掺量为 37.5 wt%的 SiC/LDPE 复合材料为例，其 X 值约为 15。当 SiC 的粒径为 50～100 nm时，相邻 SiC 粒子间的距离为 70～140 nm，约为其粒径的 1.4 倍，远小于微米 SiC 复合材料中的粒子间距。另外，纳米粒子还具有量子尺寸效应、表面及界面、量子隧道等效应[14-15]。因此，纳米碳化硅复合材料的电导率和电导非线性系数远大于微米碳化硅复合材料。

3 结 论

（1）在相同强度电场的作用下，随 SiC 掺量的增加，SiC/LDPE 复合材料的电导率增大。

（2）SiC 掺量是影响 SiC/LDPE 复合材料伏安特性的主要因素之一，掺量增加可导致 SiC/LDPE 复合材料电导非线性系数发生改变（也即电导机制发生改变）的临界场强值降低。

（3）当黑 α-SiC 的掺量达到 37.5 wt%时，SiC 粒径的增大有利于复合材料中导电网络的形成，导致 $\lg\gamma - \lg E$ 曲线拐点向低场强方向移动。

（4）黑 α-SiC 中碳、氧化铁等具有较强导电能力的杂质的含量较高，因此在相同强度电场的作用下，黑 α-SiC/LDPE 复合材料的电导率大于绿 α-SiC/LDPE 复合材料的电导率，且前者的电导非线

性特性优于后者。37.5 wt%SiC 的黑 α-SiC/LDPE 和绿 α-SiC/LDPE 复合材料的非线性系数发生变化的场强值分别为 2.43 kV/mm 和 7.65 kV/mm，最大非线性系数值分别为 5.06 和 2.64。

（5）β-SiC 的导电性优于 α-SiC；β-SiC/LDPE 复合材料的电导非线性特性明显优于 α-SiC/LDPE 复合材料。37.5 wt%SiC 的 β-SiC/LDPE 复合材料在 0.48 kV/mm 场强下非线性系数值发生变化，最大非线性系数值可达 11.29。

（6）在相同测试场强下，纳米 SiC/LDPE 复合材料的电导率大于微米 SiC/LDPE 复合材料的电导率，且前者的电导非线性特性优于后者。

参考文献：

[1] 党智敏，王海燕，王　岚. 新型高温高介无机/有机功能复合材料 [J]. 复合材料学报，2005，22(5)：9-15.
Dang Zhimin，Wang Haiyan，Wang Lan. New inorganic/organic functional composites with high temperature and high dielectric constant [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2005，22(5)：9-15.

[2] 刘　英，曹晓珑，孙淑霞. 电缆终端型电场的应力控制材料及结构 [J]. 电线电缆，2005(1)：29-33.
Liu Ying，Cao Xiaolong，Sun Shuxia. Materials and construction of the stress control device for the electric field of cable termination [J]. Electric Wire & Cable，2005(1)：29-33.

[3] Auckland D W，Su Wenbin，Varlow B R. Non-linear fillers in electrical insulation [J]. IEE Proc-Sci Meas Technol，1997，144(3)：127-133.

[4] Tavernier K，Auckland D W，Varlow B R. Improvement in the electrical performance of electrical insulation by non-linear fillers [C]// Processing of International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics. Västerås，Sweden：IEEE，1998：533-538.

[5] Carina Önneby，Eva Mårtensson，Uno Cåfvert. Electrical properties of field grading materials influenced by the silicon carbide grain size [C]// Proc of IEEE 7th ICSD. Eindhoven，the Netherlands：IEEE，2001：43-45.

[6] Adohi J P，Guilleermin C，Rain P，Rowe S W. Filler treatment effects on the dielectric properties of a filled epoxy resin [C]// Annual Report Conference on EIDP. Colorado，USA，2004：158-161.

[7] 李振海. 高压电机新型防晕材料和防晕结构及应用研究 [J]. 绝缘材料，2004(6)：12-15.
Li Zhenhai. Applying study of anti-corona structure and materials for HV-machine [J]. Insulating Materials，2004(6)：12-15.

[8] 杨娟娟，刘　英，田　霄，曹晓珑. 几种用于防晕的非线性电介质的损耗性能比较 [J]. 绝缘材料，2004(3)：32-35.
Yang Juanjuan，Liu Ying，Tian Xiao，Cao Xiaolong. Comparison of dielectric-loss property of nonlinear anti-corona materials [J]. Insulating Materials，2004(3)：32-35.

[9] 宫瑞磊. 高压电缆终端设计的新进展 [J]. 绝缘材料，2006，39(3)：53-60.
Gong Ruilei. The latest development in the design of HV cable termination [J]. Insulating Materials，2006，39(3)：53-60.

[10] 李　明，尹　毅，屠德民. 以 $BaTiO_3$ 作为填料改善聚乙烯的空间电荷效应 [J]. 西安交通大学学报，2000，34(1)：84-103.
Li Ming，Yin Yi，Tu Demin. Space charge in polyethylene with $BaTiO_3$ as a filler [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University，2000，34(1)：84-103.

[11] Tavernier K，Varlow B R，Auckland D W，Ugur M. Improvement in electrical insulators by non-linear fillers [J]. IEE Proc-Sci Meas Technol，1999，146(2)：88-94.

[12] Medalia A I. Electrical conduction in carbon black composites [J]. Rubber Chem Tech，1986，59(3)：432-454.

[13] 周公度. 结构和物性(化学原理的应用) [M]. 北京：高等教育出版社，2003：241-244.

[14] 贾修伟. 纳米阻燃材料 [M]. 北京：化学工业出版社，2005：1-11.

[15] 李　波，张树人，周晓华，王　升，唐　斌. 复合氧化物纳米粉掺杂 $BaTiO_3$ 基 MLCC 超细瓷料 [J]. 复合材料学报，2005，22(4)：91-95.
Li Bo，Zhang Shuren，Zhou Xiaohua，Wang Sheng，Tang Bin. Nanocomposite doped $BaTiO_3$-based ultrafine dielectrics for multilayer ceramic capacitance [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2005，22(4)：91-95.