

如何提高耐漏电起痕CTI指数 与配方设计思路



2015年10月

漏电起痕CTI指数定义

固体绝缘材料表面在电场和电解液的联合作用下逐渐形成导电通路的过程，称为漏电起痕。而绝缘材料表面抗漏电起痕的能力，称为耐漏电起痕。

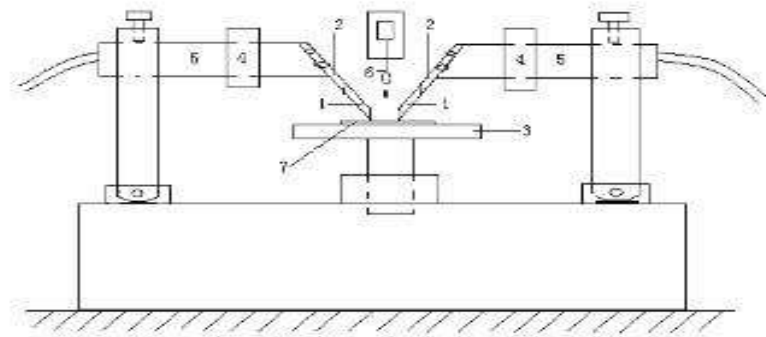
简单来说：利用高压放电（类似闪电）不断电击绝缘材料表面，直至形成导电通路将其击穿。

耐漏电痕迹性，一般用相比起痕指数（Comparative Tracking Index，简称CTI）来表示。IEC 112 标准中的对CTI 指标的定义是：在实验过程中，材料受到50 滴电解液（一般为0.1% 的氯化铵水溶液）而没有出现漏电痕迹现象的最大电压值（一般以伏表示）。

耐漏电起痕试验主要是模拟家用电器产品在实际使用中不同极性带电部件在绝缘材料表面沉积的导电物质是否引起绝缘材料表面爬电、击穿短路和起火危险而进行的检验。电器产品在使用过程中，由于环境的污染导致绝缘材料表面有污物、潮气而产生漏电，由此诱发的腐蚀而损坏绝缘性能。本试验是一种模拟极恶劣条件的加速试验以检验绝缘材料是否会形成漏电痕迹，从而能在短时间内区别固体绝缘材料抗漏电起痕的能力，保证产品在特定环境条件下的使用安全。

CTI检测仪器与标准

漏电起痕试验是在LDQ-1型漏电起痕试验仪上进行，仪器结构如下图所示。



其中：1—铂电极 2—黄铜杆 3—支撑板 4—重物 5—绝缘管 6—滴液针 7—试样

参考标准：

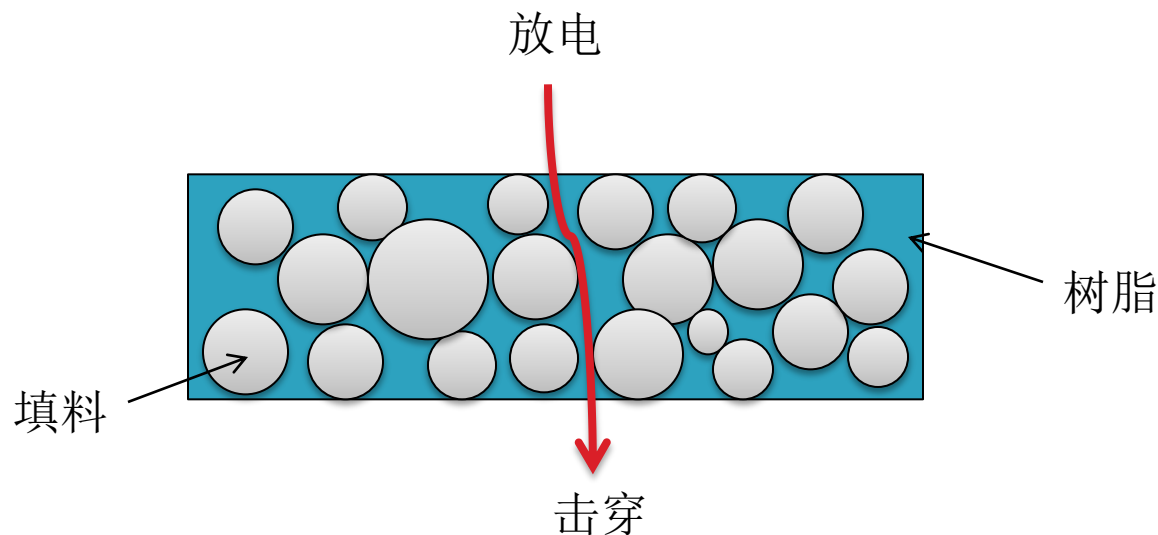
B/T 4207-2003 《固体绝缘材料在潮湿条件下相比电痕化指数和耐电痕化指数的测定方法》

IEC 60112-2003 《Method for the determination of the proof and the comparative tracking indices of solid insulating materials》

GB4706.1-2005 《家用和类似用途的电器的安全 第1部分：通用要求》

耐漏电起痕试验示意图

进行CTI测试时，高压放电/闪电不断电击绝缘材料表面，有机物会分解仅剩下残炭，而填充剂氢氧化铝、氢氧化镁等也会分解成氧化铝、氧化镁（也可能残余填充体系中的硅微粉、滑石粉、碳酸钙、白炭黑等无机粉体），这些残余粉体则会堆砌形成“**导电通路**”，最终被击穿。



所以，封堵“**导电通路**”是提高**CTI**指数的关键！

如何封堵“导电通路”

封堵“导电通路”的最有效方式就是形成“连续的玻璃/陶瓷层”。

而残余的氧化铝、氧化镁、硅微粉、滑石粉、碳酸钙、白炭黑等无机粉体熔融温度都在 1500°C ~ 2000°C 左右，电击放电在绝缘体表面几乎不能达到如此高的温度，根本无法形成连续的玻璃/陶瓷层。为了能在较低温度下形成“连续的玻璃/陶瓷层”需要在胶料配方中加入**助熔剂 (fluxing agent)**，降低形成玻璃/陶瓷层的温度，达到低温封堵“导电通路”的作用和效果。

常用的助熔剂：

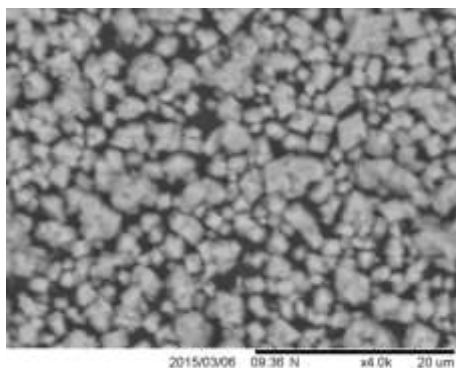
1. 硼砂
2. 硼酸锌
3. 陶瓷化硼酸锌
4. 低熔点玻璃粉



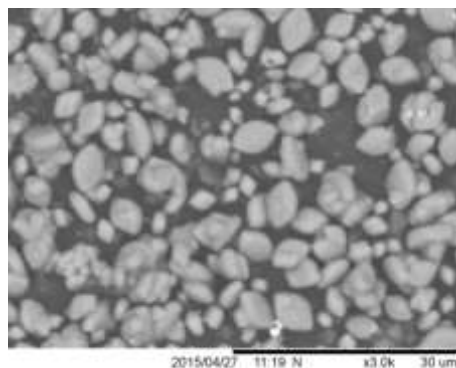
助熔剂横向对比

序号	项目	普通硼酸锌	陶瓷化硼酸锌	低熔点玻璃粉
1	晶体形状	菱形方块	橄榄球形	不规则针状
2	玻璃化温度/℃	--	600~650℃	450~600
3	烧结性（800℃*1h）	白色粉末	烧结成陶瓷体	烧结成陶瓷体
4	增稠性	居中	低增稠	高增稠

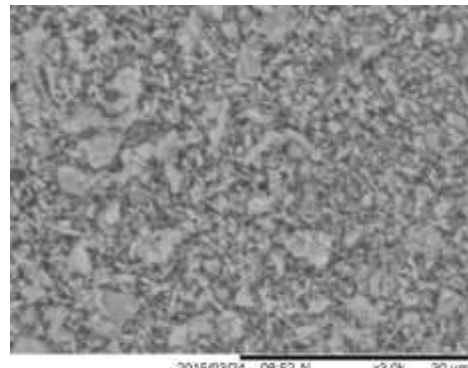
SEM



普通硼酸锌



陶瓷化硼酸锌



低熔点玻璃粉

常用助熔剂的优缺点对比

1. 硼砂

硼砂即 B_2O_3 （熔点：743℃），但是 B_2O_3 不符合欧盟Reach指令，不能应用于复合高分子材料配方当中。

2. 硼酸锌【山东产】

高温分解成 B_2O_3 和 ZnO ，经过多次试验对比，配方中填充10%普通硼酸锌几乎对形成陶瓷体无明显帮助，马弗炉中800℃烧1小时，残余物强度非常低，轻按即成粉末。推断其不能帮助形成“连续的玻璃/陶瓷层”。

3. 陶瓷化硼酸锌【上海矽菲产】

陶瓷化硼酸锌（**玻璃化温度：600~650℃**），配方中填充10%陶瓷化硼酸锌可有效帮助形成陶瓷体，马弗炉中800℃烧1小时，残余物强度非常高，形成的陶瓷体按不碎吗，**可帮助形成“连续的玻璃/陶瓷层”**。

4. 低熔点玻璃粉【广东产】

破碎低熔点玻璃粉（**玻璃化温度：450~600℃**）呈不规则形状，吸油值高，增稠性强，填充10%粘度明显偏高，加工性能下降，但也可有效帮助形成陶瓷体，马弗炉中800℃烧1小时，残余物强度也很高，形成的陶瓷体按不碎，**可帮助形成“连续的玻璃/陶瓷层”**。

PS：市场中有公司使用结晶硅微粉或熔融硅微粉冒充玻璃粉销售，而这些硅微粉熔点在1700℃以上根本对形成连续的玻璃/陶瓷层没有一点帮助，请各位工程师注意甄别，切莫上当。

总结

利用陶瓷化硼酸锌或低熔点玻璃粉在电击下熔融形成“连续的玻璃/陶瓷层（膜）”，可有效提高CTI值。



谢谢!

欢迎各位专家批评指正!

技术交流 Email: rd@spherefiller.com

上海矽菲新材料有限公司
地址: 上海浦东张江高科祖冲之路2288号
手机: 18019236533 赵生
电话: 021-50613383
传真: 021-50477083
<http://www.spherefiller.com>

火灾模拟 与 耐火高分子复合材料配方设计



火灾模拟与耐火配方设计

GB/T 9978.1—2009《建筑构件耐火试验方法第1部分：通用要求》中模拟火灾时的升温曲线（图1），一旦火灾发生，只要10 min 左右，温度就已经升高到600℃以上，20min左右即可达到800℃左右的高温，1小时左右即可达到900~1000℃。

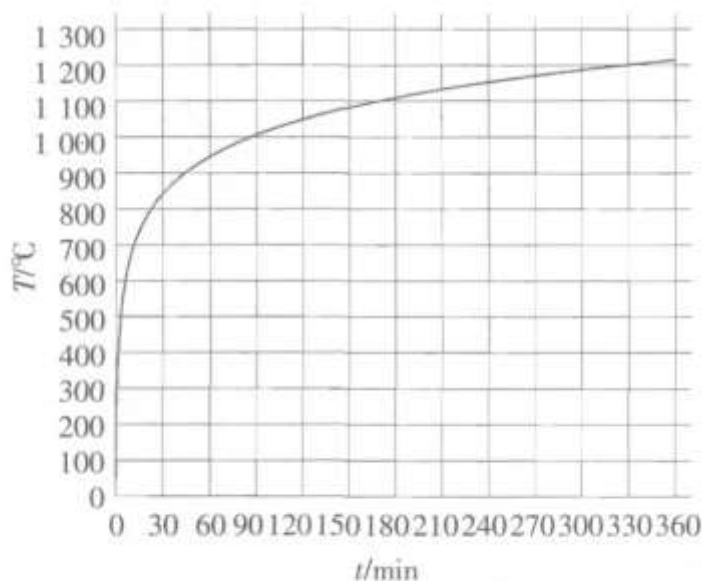


图1 火灾时的标准时间-温度曲线^[5]

所以，火灾是一个逐渐升温的过程，一个优秀的“阻燃+防火+耐火”配方，应考虑不同温度阶段使用不同的助剂达到阻燃、防火、耐火的效应和作用。

600℃以下时助剂的选择

一旦发生火灾，只要10 min 左右，温度就能升高到600℃以上。所以，**在火灾的前期，应考虑阻燃+抑烟+抗滴落+无毒为主**。减缓火灾蔓延和扩大速度，抑制烟气和有毒物质，给人员更多逃生时间，给消防救援预留更多时间。

常用的阻燃剂：

1. 氢氧化铝
2. 氢氧化镁
3. 磷氮系阻燃
4. 卤素类阻燃剂（经常与三氧化二锑、硼酸锌协效）

...

此温度阶段阻燃剂较容易选择，而且达到规定的阻燃等级的复合高分子材料产品市场也比较常见，配方也比较简单。



打火机的火焰温度
约200~500℃



酒精灯的火焰温度
400—600℃左右

600℃以上时助剂的选择

火灾发生10~20 min 左右，温度就已经升高到600~800℃左右。此时，有机物已几乎分解殆尽，仅剩下一些残炭和氢氧化铝、氢氧化镁所分解出的氧化铝、氧化镁，以及填充体系中可能存在的硅微粉、滑石粉、碳酸钙、白炭黑等无机粉体。

如果用于耐火密封胶：

残余的这些粉体几乎无结构强度，轻按即碎，导致烟雾和火焰扩散，造成人员及财产损失。

如果用于耐火电缆：

这些残余物经常伴随着裂纹和孔隙，极易击穿。

所以，在火灾的温度升高到600℃~800℃以上时，应考虑耐火为主。此时，“提高结构强度”、“防止开裂”、“减少孔隙”、“提高抗击穿强度”就成为了这个温度阶段的重点。



而只有形成“坚硬而致密的陶瓷体”才达到上述的作用和效果。



酒精喷灯的火焰温度
可达800~1000℃左右

怎样获得坚硬而致密的陶瓷体

残余的氧化铝、氧化镁、硅微粉、滑石粉、碳酸钙、白炭黑等无机粉体的熔点都很高，只有温度升高到 1500°C 以上，才能慢慢烧结成陶瓷体，而火灾的温度几乎不可能达到。为了能在较低温度下获得“坚硬而致密的陶瓷体”实现“低温烧结”需要在胶料配方中加入**助熔剂**（fluxing agent），降低形成陶瓷体的温度，达到“低温陶瓷化”的作用和效果。

常用的助熔剂：

1. 硼砂
2. 硼酸锌
3. 陶瓷化硼酸锌
4. 低熔点玻璃粉
5. 氧化锌[日本专利]



常用助熔剂的优缺点对比

1. 硼砂

硼砂即 B_2O_3 （熔点：743℃），但是 B_2O_3 不符合欧盟Reach指令，不能应用于复合高分子材料配方当中。

2. 硼酸锌【山东产】

高温分解成 B_2O_3 和 ZnO ，经过多次试验对比，配方中填充10%普通硼酸锌几乎对形成陶瓷体无明显帮助，马弗炉中800℃烧1小时，残余物强度非常低，轻按即成粉末。

3. 陶瓷化硼酸锌【上海矽菲产】

陶瓷化硼酸锌（玻璃化温度：600~650℃），配方中填充10%陶瓷化硼酸锌可有效帮助形成陶瓷体，马弗炉中800℃烧1小时，残余物强度非常高，形成的陶瓷体按不碎。

4. 低熔点玻璃粉【广东产】

破碎低熔点玻璃粉（玻璃化温度：450~600℃）呈不规则形状，吸油值高，增稠性强，填充10%粘度明显偏高，加工性能下降，但也可有效帮助形成陶瓷体，马弗炉中800℃烧1小时，残余物强度也很高，形成的陶瓷体按不碎。

但是，破碎玻璃粉对人体伤害非常明显，可能导致矽尘肺和皮肤发痒等不适症状。而且，低熔点玻璃粉常含有铅，不符合Reach指令，而无铅低熔点玻璃粉价格奇高，不适合用于阻燃耐火高分子材料配方中。

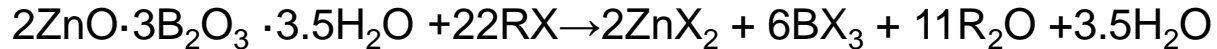
PS：市场中有公司使用结晶硅微粉或熔融硅微粉冒充玻璃粉销售，而这些硅微粉熔点在1700℃以上根本对形成陶瓷体没有一点帮助，请各位工程师注意甄别，切莫上当。

300~600℃时 硼酸锌的作用

▶ 300~600℃时硼酸锌的作用：

- (1) 300℃以上释放出结晶水：吸热冷却、稀释烟雾；
- (2) 吸收含有卤素的毒烟：抑烟、提高能见度、防止中毒；

作用机理：



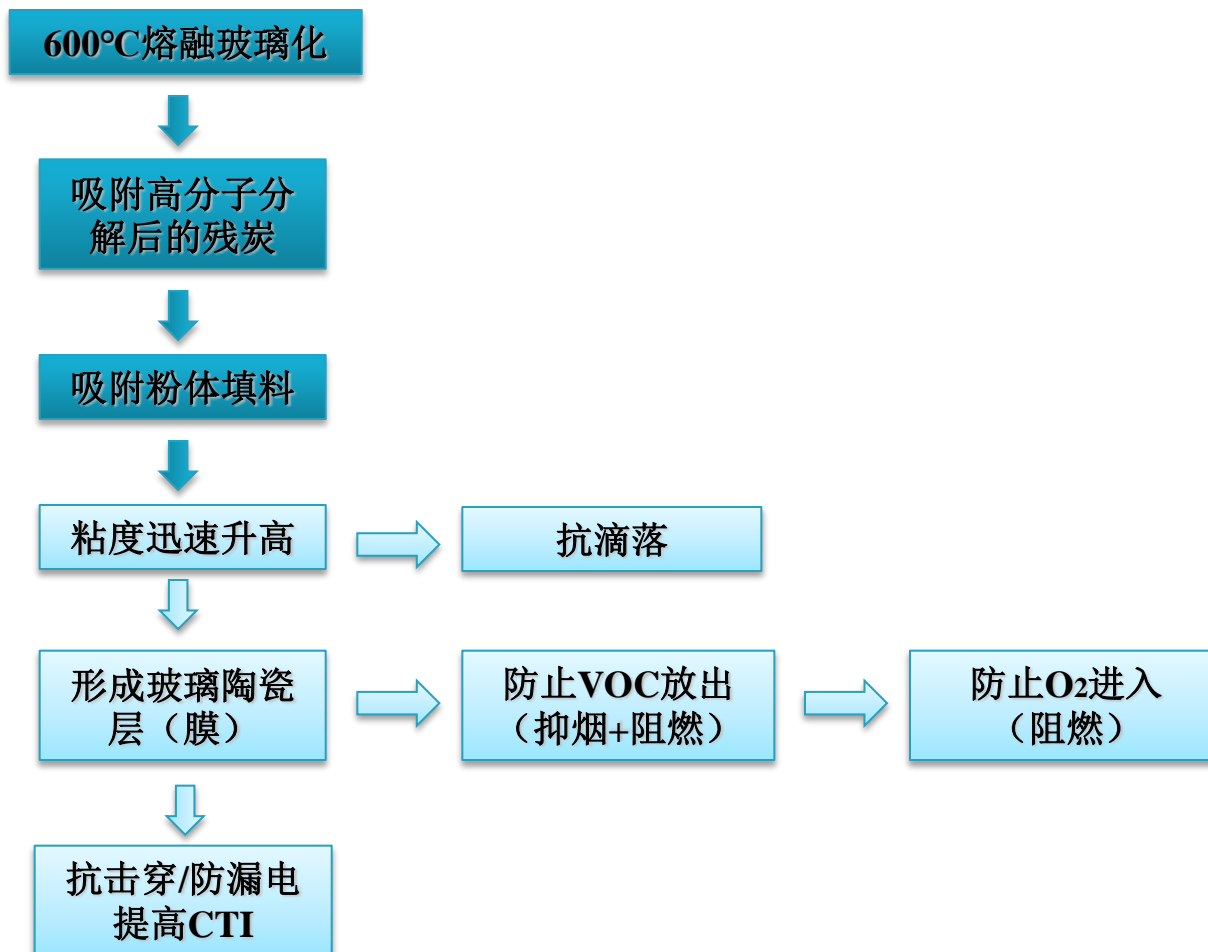
卤化锌 ZnX_2 沸点很高，是固体物质，可覆盖于可燃物质表面隔绝空气，抑制可燃性气体产生，同时也阻止了氧化和热的作用。



抑烟 + 阻燃协效



600℃以上时陶瓷化硼酸锌的作用

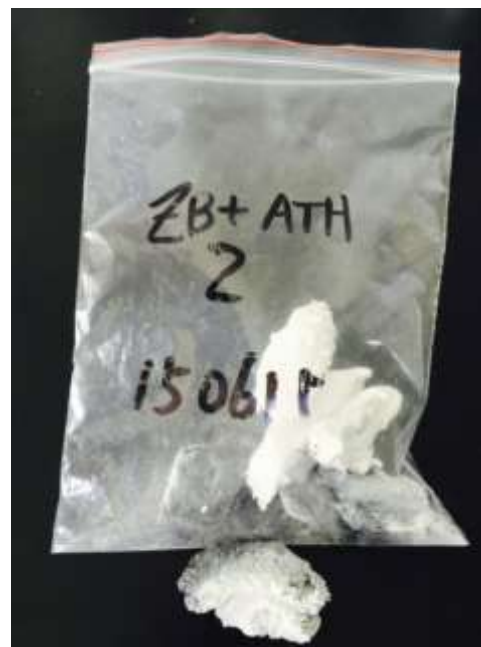


PS: 经试验证明, 普通硼酸锌在温度达到600~800℃时分解成 B₂O₃和ZnO, 是松散的白色粉末, 不能低温玻璃化, 不能起到与陶瓷化硼酸锌相同的作用。

普通阻燃硅胶 VS 耐火硅胶



VS



只添加70%氢氧化铝 (ATH)

800°Cx3h

无法陶瓷化，轻按即碎，无结构强度



仅适用于普通阻燃硅胶

20%陶瓷化硼酸锌+50%氢氧化铝 (ATH)

800°Cx3h

可形成陶瓷，硬度高，结构强度好



适用于阻燃+耐火硅胶

试验用树脂：双组份热硫化硅胶

总结

1. 符合阻燃标准的材料却不一定符合耐火标准。
2. 火灾和燃烧是一个过程，在这个过程的不同阶段，要想达到理想的阻燃、防火、耐火标准，需要根据不同助剂的特点，选择合适的助剂进行复配，才能获得综合性能优异的耐火配方。
3. 使用打火机、酒精的只能做简单的可燃性与难燃性预判，而耐火高分子复合材料的验证需要专业的设备并委托专业的机构进行评估。



谢谢!

欢迎各位专家批评指正!

技术交流 Email: rd@spherefiller.com

上海矽菲新材料有限公司
地址: 上海浦东张江高科祖冲之路2288号
手机: 18019236533 赵生
电话: 021-50613383
传真: 021-50477083
<http://www.spherefiller.com>