

**Пантелеев Юрий Алексеевич**

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ СЛЮДОСОДЕРЖАЩИХ  
ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ  
ТСД И ВОССТАНОВЛЕННОГО НАПРЯЖЕНИЯ**

Специальность 05.09.02 – Электротехнические материалы и изделия

Автореферат

диссертации на соискание ученой  
степени кандидата технических наук

**Санкт-Петербург  
2002**

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном техническом университете (СПбГТУ)

Научные руководители:  
доктор физико-математических  
наук, профессор

Койков Сергей Николаевич

доктор технических наук,  
профессор  
Александрович

Полонский Юрий

Официальные оппоненты:  
доктор технических наук,  
профессор  
Михайлович

Волокобинский Юрий

кандидат технических наук,  
доцент  
Федорович

Тихомиров Антон

Ведущая организация:

АО “Электросила”  
(г. Санкт-Петербург)

Защита состоится «    » мая 2002 г. в 14 часов в аудитории 325 (Главное здание) на заседании диссертационного совета К 212.229.03 в Санкт-Петербургском государственном техническом университете по адресу: 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Санкт-Петербургского государственного технического университета.

Отзывы и замечания в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29. Санкт-Петербургский государственный технический университет. Электромеханический факультет. Диссертационный совет К 12.229.03

Автореферат разослан «    » апреля 2002 г.

Ученый секретарь  
Н.И.  
диссертационного совета, к.т.н., доцент

Гумерова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Несмотря на широкое использование слюдосодержащих композиционных электроизоляционных материалов в системах изоляции электрических машин (ЭМ) до настоящего времени не уделялось должного внимания изучению механизмов накопления и релаксации заряда как в самих этих материалах, так и в отдельных их компонентах. Отсутствие информации о причинах повышения длительной электрической прочности композиций, содержащих полиэтилентерефталатную пленку электротехнического назначения марки ПЭТ-Э, сдерживает расширение области их применения. Попытки связать процесс деструкции этих материалов с увеличением интенсивности частичных разрядов не дали ожидаемого однозначного и положительного результата. На данный момент оценка степени состаренности изоляции ЭМ в процессе их эксплуатации является весьма сложной и нерешенной задачей.

В связи с этим объяснение механизма старения пленочно-слюдяных материалов является актуальной задачей как с научной точки зрения, так и с точки зрения обоснованности подхода к проектированию и контролю качества изоляции. Изыскание возможностей повышения и прогнозирования стойкости композиционной слюдосодержащей электрической изоляции имеет существенное значение для многих сфер промышленности и, в первую очередь, для электромашиностроительной отрасли.

Косвенно актуальность работы также подтверждается тем, что данная работа поддержана четырьмя персональными грантами администрации Санкт-Петербурга 1998-2001 гг. для студентов, аспирантов, молодых ученых и специалистов. Автор диссертации является победителем конкурса на лучшую научную студенческую работу по естественным, техническим и гуманитарным наукам в ВУЗах РФ и двух конкурсов персональных грантов РФФИ.

Цель работы. Комплексное исследование композиционных слюдосодержащих материалов для ЭМ методом термостимулированной деполяризации (ТСД) и анализ полученных результатов на основе предложенной в работе методики. Это позволит оценить как влияние пленки ПЭТ-Э на зарядовые состояния в композиционных материалах (КМ), так и возможности самого метода применительно к столь сложным структурам. Определение того, как сказывается тепловое и электрическое старение на результатах измерений ТСД и восстановленного напряжения.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- Получены и обработаны спектры токов ТСД композиционных слюдосодержащих электроизоляционных материалов и их компонентов в исходном состоянии и КМ после теплового и электрического старения в интервале температур от  $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

- Экспериментально показано, что увеличение длительной электрической прочности, достигаемое за счет применения пленки ПЭТ-Э в КМ изоляции электрических машин, по-видимому, связано с межслоевой поляризацией (накоплением заряда на границе раздела пленки и слоев стеклоткани и слюдобумаги).
- Экспериментально установлено, что различие в температурно-временных зависимостях тока ТСД и восстановленного напряжения композитов с пленкой и без нее нивелируются в процессе теплового и электрического старения.
- Разработана новая компьютерная методика анализа кривых тока ТСД, содержащих несколько максимумов, без обычно применяемого предварительного разделения кривой  $I=f(T)$  на отдельные максимумы, позволяющая объективно, быстро и точно определять их параметры.

#### На защиту выносятся:

- Компьютерный метод обработки данных ТСД-спектроскопии, позволяющий производить анализ и синтез сложных полиэкстремальных зависимостей тока ТСД от температуры и определять характеристические параметры диэлектриков.
- Экспериментальные результаты исследования релаксационных процессов в слюдосодержащих композиционных электроизоляционных материалах и их компонентах.
- Экспериментальные данные о характере изменения временных зависимостей восстановленного напряжения  $U_B=f(t)$  в процессе электротермического старения исследуемых электроизоляционных материалов.

#### Практическая значимость:

- Разработанная компьютерная методика обработки данных ТСД позволяет с меньшими затратами труда производить анализ и синтез кривых тока ТСД как для моноэнергетического случая (одно значение энергии активации;  $W$ ), так и при наличии сложной энергетической структуры (набор  $W$  или распределение по  $W$ ).
- Установлены закономерности изменения спектров тока ТСД органических и неорганических диэлектриков при варьировании условий постановки эксперимента, что создает условия для более целенаправленного конструирования структуры композиционных электроизоляционных материалов.
- Показано, что наличие в композиционных материалах границы раздела «полиэтилентерефталатная пленка–основная изоляция» оказывает существенное влияние на процессы накопления и релаксации электрического заряда. Это является предпосылкой для повышения надежности и срока службы крупных ЭМ.
- Показана перспективность дальнейших исследований в области применения метода восстановленного напряжения в качестве возможного способа диагностирования технического состояния слюдосодержащих композиционных электроизоляционных материалов.

- Отдельные результаты диссертационной работы, начиная с 1999 г., используются в СПбГТУ в учебном процессе при подготовке бакалавров, инженеров и магистров по специальности 180300 «Электроизоляционная, кабельная и конденсаторная техника» в рамках направлений 551300 и 654500 «Электротехника, электромеханика и электротехнологии».

Достоверность результатов подтверждается:

- Применением современной измерительной аппаратуры и удовлетворительной воспроизводимостью экспериментальных результатов.
- Соответствием полученных результатов экспериментальным данным других авторов (в тех случаях, когда такие данные других авторов имеются).
- Совпадением расчетных и экспериментальных кривых при анализе токов ТСД.
- Непротиворечивостью полученных экспериментальных и / или расчетных данных результатам других работ, в которых использовались иные методы.

Личный вклад автора. Результаты работы были достигнуты как самостоятельно (создание экспериментальной установки для исследования ТСД в широком интервале температур, включая азотные температуры, получение собственных экспериментальных данных и их обработка), так и в соавторстве с отечественными и зарубежными учеными (разработка расчетной методики).

Апробация работы. Результаты диссертационной работы обсуждались и докладывались на четырех Российских и шестнадцати Международных научно-технических, научно-практических и научно-методических конференциях.

Публикации. Опубликовано 37 печатных работ, из них 32 по теме диссертации.

Структура и объем диссертационной работы. Работа состоит из списка сокращений и обозначений, введения, четырех глав, заключения, списка литературы (134 наименования) и приложений (11 страниц). Диссертация выполнена на 175 страницах машинописного текста, содержит 53 рисунка и 7 таблиц.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности темы диссертационной работы, сформулированы цели исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе приведен литературный обзор, посвященный исследованию зарядовых состояний в диэлектриках. Проведенный анализ методов исследования процессов накопления и релаксации заряда и результатов эксперимента, а также методов их обработки позволил сделать следующие выводы:

1. Механизмы создания пространственно-неоднородного распределения носителей заряда в разных диэлектриках различны. Поэтому для интерпретации релаксационных процессов на молекулярном уровне необходимо привлечение знаний о природе диэлектрика (какие частицы – электроны, ионы, диполи – могут участвовать в этих процессах, каковы дефекты, на которых осуществляется захват частиц и т. д.).

2. С математической точки зрения различные термостимулированные процессы, происходящие в диэлектриках, описываются интегральными уравнениями одного типа.
3. Применение метода ТСД в режиме линейного нагрева требует привлечения для обработки полученных результатов более совершенных (по сравнению с используемыми на данный момент) методик.
4. Механизмы накопления и релаксации заряда в пленках ПЭТФ, эпоксидных смолах и слюдах (в низкотемпературной /НТ/ области) достаточно хорошо изучены. Вместе с тем, бесщелочные стекла, композиционные и слоистые материалы требуют дальнейшего изучения.

На основании литературного обзора сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

Вторая глава представляет собой основную теоретическую часть работы. Анализ данных термоактивационной токовой спектроскопии, в основном, производят на базе одной физической модели – модели релаксации первого порядка (или модели Дебая). Однако выражение для тока может быть записано в разных формах (ток может быть выражен через различные переменные). Для проведения расчетов также используются самые разнообразные алгоритмы. Вследствие этого, анализ одних и тех же или схожих экспериментальных данных разными авторами нередко приводит к существенно различающимся результатам. В литературе выражение зависимости плотности тока ТСД от температуры обычно приводится в следующем виде:

$$j_{TSD}(T) = -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{h} U_e(0) \omega_0 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \exp\left[-\frac{\omega_0}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{W}{kT'}\right) dT'\right], \quad (1)$$

$$\frac{W\beta \exp\left(\frac{W}{kT_m}\right)}{kT_m^2 \omega_0} = 1, \quad (2)$$

где  $U_e$  – электретная разность потенциалов;  $W$  – энергия активации;  $\omega_0$  – частотный фактор;  $\beta$  – скорость нагрева;  $T_m$  – температура максимума;  $\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость.

Существенным недостатком является наличие трудно определимого параметра – частотного фактора  $\omega_0$ , который можно найти, лишь экстраполируя зависимость времени релаксации от температуры к значению  $T \rightarrow \infty$ , предполагая, что на всем этом интервале температур экспоненциальный характер этой зависимости не изменится. Трудности еще более возрастают при переходе к распределению по времени релаксации – приходится вводить понятие эффективного частотного фактора  $\omega_e$ .

Указанные трудности можно обойти, записав соотношение для плотности тока ТСД без использования частотного фактора:

$$j_{TSD}(T) = j_m \exp\left[\frac{W}{k} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T}\right)\right] \exp\left\{-\frac{W}{kT_m^2} \int_{T_m}^T \exp\left[\frac{W}{k} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T'}\right)\right] dT'\right\}, \quad (3)$$

$$\text{где } j_m = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{h\tau_m} U_e(0) \exp\left[-\frac{W}{kT_m^2} \int_{T_0}^{T_m} \exp\left[\frac{W}{k} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T'}\right)\right] dT'\right]. \quad (4)$$

Следует отметить, что в формулу (3) не входят ни скорость роста температуры  $\beta$ , ни время релаксации при температуре максимума  $\tau_m$ , ни, тем более, такая трудно определяемая величина, как частотный фактор  $\omega_0$ .

Формула (3) содержит три параметра –  $j_m$ ,  $T_m$ ,  $W$ , варьируя которые, как правило, можно подобрать расчетную кривую, соответствующую экспериментально полученному максимуму тока ТСД. Таким путем на основе подбора определяются все три параметра  $j_m$ ,  $T_m$ ,  $W$ . Важность точного определения параметров электрически активных дефектов (ЭАД) обусловлена тем, что они играют большую роль при создании материалов, электротехнических изделий и приборов с заданными свойствами. Этот вариант расчета был реализован на языке программирования Fortran и в среде математического пакета Mathcad 2000 Professional. Подставив  $j_m$ ,  $T_m$ ,  $W$  и скорость нагрева  $\beta$  в выражение (2), можно определить частотный фактор  $\omega_0$  и, наоборот, зная  $j_m$ ,  $\omega_0$ ,  $W$  и скорость нагрева  $\beta$ , можно найти  $T_m$ . Установлено, что в случаях близких к моноэнергетическому (точное соответствие модели Дебая), погрешность определения  $\omega_0$  составляет 1-12 %.

Однако определение параметров  $j_m$ ,  $T_m$ ,  $W$  путем перебора их возможных значений требует больших затрат времени и допускает некоторый произвол при подборе этих параметров. В диссертационной работе была разработана методика расчета, основанная на методе наименьших квадратов, не требующая вмешательства человека (оператора ЭВМ) в ход расчета (за исключением этапа ввода исходных данных и начальных приближений параметров). При этом задача определения параметров кривой плотности тока ТСД по экспериментальным данным сводится к минимизации функции среднеквадратичного отклонения

$$\Phi(j_m, T_m, W) = \sum_{i=1}^n (j_i^{расч} - j_i^{эксн})^2 \rightarrow \min. \quad (5)$$

Эта задача может быть представлена как задача математического программирования с линейными ограничениями. Для ее решения был выбран метод условного градиента, который подразумевает построение последовательных приближений к решению с монотонно убывающими значениями функции цели  $\Phi$ . Практическая реализация этой методики выполнена в среде Turbo Pascal 7.0 и Mathcad 2000 Professional. Данная методика может быть применена не только для обработки одиночного максимума тока ТСД, но и для анализа сложных кривых тока, содержащих несколько максимумов. В таких случаях кривая тока ТСД представляет собой суперпозицию нескольких пиков тока ТСД. Поэтому произвольное разделение этих максимумов с целью определения для каждого из них своих параметров приводит к некорректным результатам. Использование вышеописанной методики (расчетная кривая получается путем суммирования нескольких правых частей выражения (3) с разными параметрами) позволяет производить расчет автоматически без предварительного дробления кривой тока. Аналогичный подход возможен и для одиночного пика, который имеет форму, которая не соответствует релаксации первого

порядка. Таким образом, разработанная методика позволяет моделировать кривые плотности тока ТСД при различных формах распределений по энергии активации и по температуре максимума (по частотному фактору).

В случаях, когда вид экспериментальной кривой явно не соответствует формуле (3), некоторые авторы применяют модель трехслойного (двухкомпонентного) диэлектрика. Эта модель предполагает, что проводимость приповерхностных слоев образца (индекс «1») много меньше (в случае «плотного контакта») или много больше («неплотный контакт») проводимости внутреннего слоя (индекс «2»). Как известно, при плотном контакте между электродами и диэлектриком, когда для времен релаксации соответствующих слоев справедливо соотношение  $\tau_1 \ll \tau_2$ , выражение для плотности тока ТСД выглядит следующим образом:

$$j_{TSD}^1(t) = -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_2^2 h_1 U_e(0)}{h_2 (\varepsilon_1 h_2 + \varepsilon_2 h_1) \tau_1} \exp\left[-\int_0^t \frac{dt'}{\tau_1}\right]. \quad (6)$$

В случае неплотного контакта, когда  $\tau_1 \gg \tau_2$ , можно записать:

$$j_{TSD}^2(t) = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_1 \varepsilon_2 U_e(0)}{(\varepsilon_1 h_2 + \varepsilon_2 h_1) \tau_2} \exp\left[-\int_0^t \frac{dt'}{\tau_2}\right]. \quad (7)$$

Однако на практике при высоких температурах соотношение  $\tau_1 \ll \tau_2$  часто не выполняется. Это обстоятельство заставило разработать новый способ анализа экспериментальных данных, не использующий предположение  $\tau_1 \ll \tau_2$ , путем введения новых обозначений с использованием следующего дифференциального уравнения:

$$\frac{ds_1}{dt} = s_1^2 - as_1 - b, \quad (8)$$

где  $a = s_2(\varepsilon_h - 1) - f$ ;  $b = \varepsilon_h(fs_2 + s_2^2 - \frac{ds_2}{dt})$ ;  $f = \frac{1}{j_{TSD}} \frac{dj_{TSD}}{dt}$ ;  $\varepsilon_h = \frac{\varepsilon_1 h_2}{\varepsilon_2 h_1}$ .

В таком случае выражение (6) приобретает следующий вид:

$$j = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 h_2 + \varepsilon_2 h_1} s_1 \left\{ U_e(0) \left[ \frac{r}{\varepsilon_h} - 1 \right] \exp\left[-\int_0^t s_1 dt\right] - U \left[ \left( \frac{r}{\varepsilon_h} - 1 \right) \left( \frac{1 - \varepsilon_h \cdot r}{1 + r} \right) \left( \exp\left[-\int_0^t s_1 dt\right] - 1 \right) + \left( \frac{r}{\varepsilon_h} + \varepsilon_h \right) \right] \right\}, \quad (9)$$

где  $r = \frac{s_2}{s_1}$  не зависит от температуры, а, следовательно, и от времени  $t$ .

Компьютерное моделирование, основанное на применении формулы (9) и впервые использованное в данной работе, дает лучшие результаты (при сопоставлении с экспериментальными данными), чем упрощенный метод, использующий приближенное соотношение (6).

В третьей главе дано описание исследованных образцов; технологии изготовления КМ; экспериментальной установки; мер, предпринятых для контроля температурного режима в термокамере и работы измерительной системы; а также воспроизводимости результатов измерений.



В качестве объекта исследования были взяты композиционные материалы, изготовленные одним из крупнейших промышленных предприятий РФ по производству слюдосодержащих электроизоляционных материалов для электромашиностроения – АО «Холдинговая компания «ЭЛИНАР» (Московская область), а также отдельные их компоненты.

Все композиции содержат слюдяную бумагу (СБ) и стеклоткань (СТ). Последовательность слоев в композитах можно представить следующим образом: СПМ – композиция СТ+СБ+СТ+СБ; СПМ-2 – композиция СТ+СБ+ПЭТ-Э+СТ+СБ.

Исследовались также следующие компоненты композиции: пленка ПЭТ-Э, слюда мусковит, слюдопластовая бумага, бесщелочное кальциево-алюмо-боро-магниево-силикатное стекло, стеклоткань и эпоксисовлачный лак. Для сравнения полученных на стекле результатов были проведены опыты на чистом газопламенном кварцевом стекле марки КВ и кварцевом стекле марки КЛР-1.1, легированном диоксидом титана (соответствующие ГОСТ и ТУ приведены в диссертации).

Для проведения комплекса измерений термостимулированных токов была создана экспериментальная установка. Предлагаемая техническая реализация постановки эксперимента, в целом, построена по аналогии с типичными измерительными установками, описанными в литературе. Основными ее элементами являются система регулирования температуры ( $\Delta T = -180 \div 500$  °С, на воздухе) и измерительная система (для измерения тока до  $10^{-13}$  А). Зарядка образцов может осуществляться как в самой установке с помощью источника постоянного тока Б5-50 (в электрическом поле до 300 В), так и во внешних зарядных устройствах (в электрическом поле до 10 кВ или в коронном разряде).

Установка построена на базе термокамеры ТК-500 заводского изготовления (рабочий объем 5 дм<sup>3</sup>) и специально предназначенного для работы с ней терморегулятора БТП-78. Этот блок аппаратуры позволяет осуществлять нагревание, охлаждение и термостатирование рабочего объема камеры в широком диапазоне температур от – 180 до 500 °С, что весьма существенно при исследовании высокоомных и термостойких материалов. При работе в интервале температур от комнатной и ниже предусмотрена возможность охлаждения парами жидкого азота, поступающими в камеру через устройство подачи хладагента. Нагрев термокамеры может осуществляться в линейном режиме со скоростями  $\beta = 4, 2, 1$  и менее °С/мин. Температурный режим в камере контролируется платиновым преобразователем сопротивления. Колебания температуры термостатирования в рабочем объеме не превышают  $\pm 1$  °С.

Опыты по термостимулированному разряду, как правило, включали в себя четыре последовательно сменяющие друг друга стадии: нагрев, электризация, охлаждение и деполяризация. Температура помещенного между электродами образца сначала повышалась до 100-160 °С, затем к образцу прикладывалось напряжение 100-300 В в течение 3-30 мин. Далее

образец охлаждался с приложенным полем за короткий промежуток времени: 4-6 мин до комнатной температуры или за 15-20 мин до криогенных температур. После этого образец замыкался на электрометр (работающий в режиме измерения тока) и нагревался с постоянной скоростью 1-4 °С/мин с регистрацией тока разряда.

Кроме того, установка использовалась и для измерения абсорбционных характеристик, в частности, восстановленного напряжения. В этом случае после стадии зарядки (электризации) образец закорачивается на время  $t_d$ , а затем происходит измерение зависимости  $U_B=f(t)$  (электрометр работает в режиме измерения напряжения) при постоянной температуре.

В целом, можно выделить следующие преимущества данной установки по сравнению с известными прототипами:

1. Возможность работы в широком диапазоне температур от  $-180$  °С до  $500$  °С с гарантированными допусками по отклонению температуры в камере от линейной зависимости ( $T=f(t)$ ) и по перепаду температур по объему камеры.

2. Практически исключено электрическое влияние нагревателя и термопары на измерительную ячейку.

3. Получены формулы для пересчета температуры в камере на температуру образца (а не электродов) в процессе опыта с учетом нелинейности градуировочной зависимости термопары, а также зависимость градиента температуры от температуры камеры.

4. Предусмотрена возможность обеспечения стабильного контакта электродов с образцами из органических, неорганических и композиционных материалов.

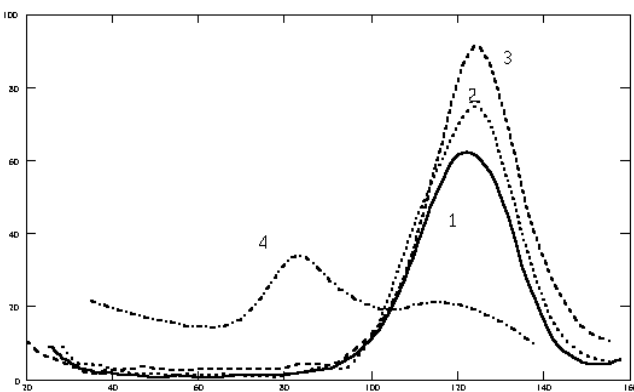
В четвертой главе приведены экспериментальные исследования КМ и их компонентов, а также результаты обработки полученных данных. Были выбраны следующие стандартные условия (СУ) измерения тока ТСД:  $T_p=100$  °С  $U_p=300$  В,  $t_p= 3$  мин,  $\beta=4$  °С/мин (где нижний индекс “р” означает “поляризация”). Влияние условий поляризации и деполяризации образцов на вид термостимулированных токов выявлено путем сравнения кривых тока  $I=f(t)$ , полученных варьированием одного из этих условий (остальные три остаются неизменными), с кривой, снятой при СУ постановки эксперимента. Получены температурные зависимости тока ТСД в интервале температур от  $-180$  °С до  $300$  °С при различных условиях поляризации и деполяризации.

Помимо этого, материалы СПМ и СПМ-2 были выдержаны при  $T=160$  °С в течение до 200 ч, а затем подвергнуты пробой в электрическом поле с напряженностью  $E=24$  кВ/мм. Используемый ниже термин “предпробивное состояние” относится к образцам, изготовленным из материала, находившегося в процессе испытаний на длительную электрическую прочность между электродами в непосредственной близости от места пробоя.

С точки зрения цели работы из спектров тока ТСД всех компонентов наибольший интерес представляют кривые тока, снятые на пленке ПЭТ-Э. Эта пленка оказалась наименее

чувствительной к изменению вышеописанных условий предварительной зарядки образцов (рис. 1), что подтверждается результатами анализа этих кривых с использованием формул (3) (для определения  $T_m$ ,  $I_m$  и  $W$ ) и (2) (для пересчета на  $\omega_0$ ; таблица). Приведенные в таблице значения энергии активации близки к величине, определенной из температурной зависимости электропроводности ( $W=1,37$  эВ и, по литературным данным для пленки марки ПЭТ-Э,  $W=1,44$  эВ). Необходимо также отметить качественное совпадение спектров тока ТСД (рис. 1) с литературными экспериментальными данными. Все это, а также относительно высокие значения  $\omega_0$  (таблица) характерны для максимумов объемно-зарядовой природы.

$I$ , пА



$T$ , °C

Рис. 1. Спектры тока ТСД образцов ПЭТ-Э ( $h=30$  мкм), поляризованных в электрическом поле  $U_p=300$  В,  $t_p=3$  мин,  $\beta=4$  °С/мин при различных  $T_p$ : 100 °С (1) —, 130 °С (2) ····, 160 °С (3) - - - -; аморфного ПЭТ-Э ( $h=200$  мкм,  $T_p=100$  °С, ток дан в десятых долях пикоампера) (4) - · - · - ·.

Таблица

Параметры основного максимума тока ТСД пленок ПЭТ-Э

	СУ	$T_p$ , °С		$U_p$ , В		$t_p$ , мин		$\beta$ , °С/мин	
		130	160	200	100	10	30	2	1
$T_m$ , К	397	397	399	395	397	395	395	386	381
$I_m$ , пА	63	75,8	89,8	59	56,1	80,1	89,4	32,4	12,5
$W$ , эВ	1,29	1,29	1,32	1,39	1,32	1,44	1,48	1,34	1,31
$\omega_0$ , Гц	$2 \cdot 10^{14}$	$2 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{14}$	$2 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{16}$	$10^{15}$	$4 \cdot 10^{14}$

Важным результатом является также удовлетворительная стабильность значений  $W$  и  $\omega_0$  при снижении скорости деполяризации, которое сопровождается резким уменьшением величины  $I_m$  и смещением максимума в область более низких температур. Это говорит о достаточно высокой достоверности как экспериментальных, так и расчетных данных. Подобное качественное изменение спектров тока ТСД наблюдается и у всех остальных образцов исследованных материалов.

Отличительными особенностями спектров ПЭТ-Э на рис. 1 можно считать также отсутствие заметного максимума в области температур 80-90 °С, связанного с дипольно-сегментальными процессами, и сравнительно высокие значения  $T_m$  у всех пиков. Такой результат полностью согласуется с относительно высокой степенью кристалличности пленки (35 %; определена

методом рентгеноструктурного анализа). Повышение степени кристалличности ведет к сокращению доли аморфной фазы и увеличению содержания, так называемой, жесткой аморфной фазы, которая, как и кристаллическая фаза, не может принимать участия в дипольно-сегментальных движениях. Эти выводы подтверждаются экспериментальными результатами, полученными на аморфных (неориентированных) пленках (кривая 4 на рис. 1).

Термограммы композиционных материалов СПМ приведены на рис. 2. Изменение вида кривых в высокотемпературной (ВТ) области при варьировании условий поляризации, в целом, согласуются с аналогичными изменениями, имеющими место для отдельных компонентов. Увеличение  $T_p$  приводит к качественным изменениям кривых тока вплоть до появления дополнительных максимумов.

$I$ , пА

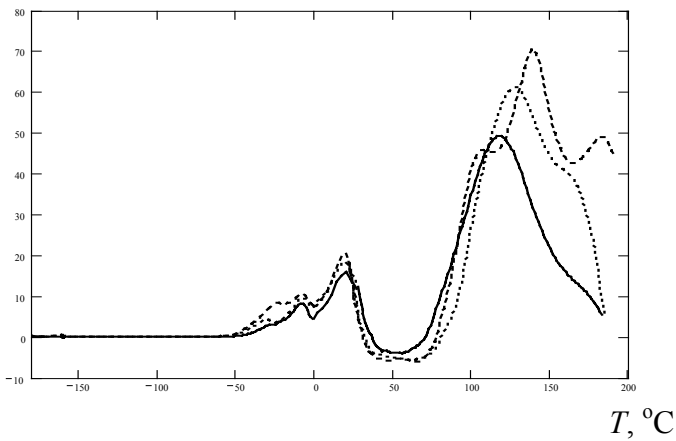
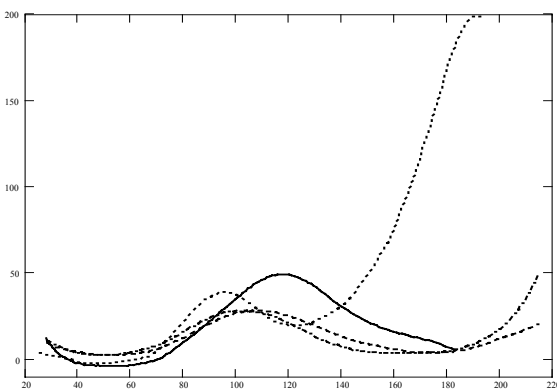


Рис. 2. Спектры тока ТСД образцов СПМ ( $h=220$  мкм), поляризованных в электрическом поле  $U_p=300$  В,  $t_p=3$  мин,  $\beta=4$  °С/мин при различных  $T_p$ : 100 °С —, 130 °С ····, 160 °С - - - -

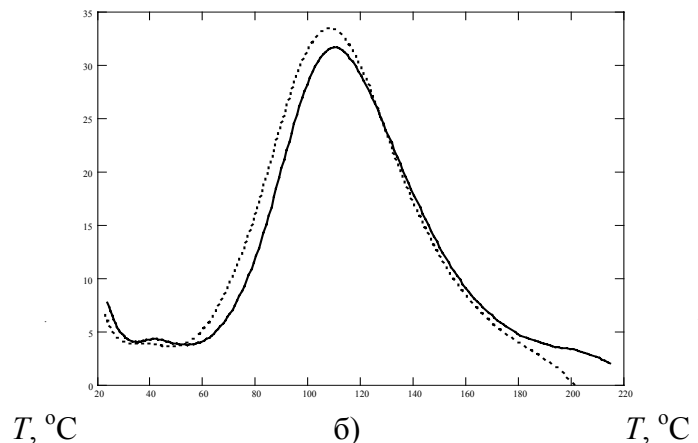
Спектры тока ТСД исходных и состаренных образцов КМ, снятые при СУ постановки эксперимента, представлены на рис. 3. Термограммы исходных композитов без пленки и с пленкой отличаются тем, что величина  $I_m$  у СПМ значительно выше; основной максимум тока ТСД у СПМ возникает при более высоких температурах; в области температур выше 160 °С у СПМ-2 наблюдается резкий рост тока.

$I$ , пА



а)

$I$ , пА



б)

$T$ , °С

Рис. 3. Спектры тока ТСД (а): образцов СПМ — и СПМ-2 ..... в исходном состоянии, а также состаренных при  $T=160\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 200 ч ----- и -----, соответственно; (б): образцов СПМ (1) — и СПМ-2 (2) ..... в предпробивном состоянии

Дать объяснение как различиям в спектрах тока ТСД СПМ и СПМ-2, так и отсутствию пика, характерного для пленки на кривых СПМ-2, позволяет предположение о накоплении заряда на границе раздела пленка–основная изоляция (межслоевая поляризация). Перераспределение заряда в пленке, входящей в структуру КМ, приводит к смещению релаксационных процессов в область температур, превышающих рабочую температуру КМ – тех температур, при которых граница раздела ПЭТ-Э–основная изоляция становится проницаемой для носителей заряда. При более низких температурах возникающая при зарядке на границе раздела заряженная область в процессе измерения тока ТСД экранирует слои СПМ-2, расположенные между пленкой и нижним электродом, от измерительного электрода. Как следствие этого, в основной максимум тока ТСД свой вклад вносят только те релаксационные процессы, которые происходят в слоях стеклоткани и слюдобумаги, находящихся между измерительным электродом и пленкой. Поэтому величина  $I_m$  у СПМ-2 меньше, чем у СПМ, в котором носители заряда могут свободно перемещаться во всех четырех слоях (стеклоткани и слюдобумаги). Транспорт заряда на большие расстояния занимает больше времени, что и приводит к смещению максимума тока ТСД в более ВТ, по сравнению с СПМ-2, область.

Сравнение термограмм этих же композитов в предпробивном состоянии показывает практически полное отсутствие разницы в релаксационных процессах в этих материалах (рис. 3 б)). Это говорит о том, что граница раздела пленка–основная изоляция в этом состоянии становится проницаемой для носителей заряда.

Влияние теплового и электрического старения на вид зависимостей  $U_B=f(t)$  СПМ и СПМ-2 показано на рис. 4. Качественные изменения кривых КМ без пленки и с пленкой полностью совпадают и заключаются в следующем. При тепловом старении величина максимума восстановленного напряжения ( $U_{Bm}$ ) увеличивается, и он достигается при больших временах. В ходе электрического старения продолжается увеличение  $U_{Bm}$ , но не наблюдается дальнейшего смещения максимума. Кроме того, для состаренных материалов характерен более плавный спад напряжения после максимума. Как известно, это является показателем увеличения степени неоднородности материала.

Для количественной оценки изменения кривых  $U_B=f(t)$  при старении удобно пользоваться таким параметром, как коэффициент абсорбции  $k_a = \frac{U_{Bm}}{U_p}$ . Значения  $k_a$  возрастают при старении в 4,45 раза для СПМ и в 3,75 раза для СПМ-2. Полученные результаты позволяют рекомендовать данный метод для оценки состояния слюдосодержащих КМ. Его применение дает возможность не

только оценивать степень состаренности материала, но и определять, какой фактор (температура или электрическое поле) воздействует на композит сильнее.

Эффект сближения кривых СПМ и СПМ-2 при старении наблюдается и на примере измерения зависимостей  $U_B=f(t)$ . Если разница  $k_a$  композитов без пленки и с пленкой в исходном состоянии составляет 18 %, то после термостарения она уменьшается до 2,4 % и до 0,6 % в предпробивном состоянии.

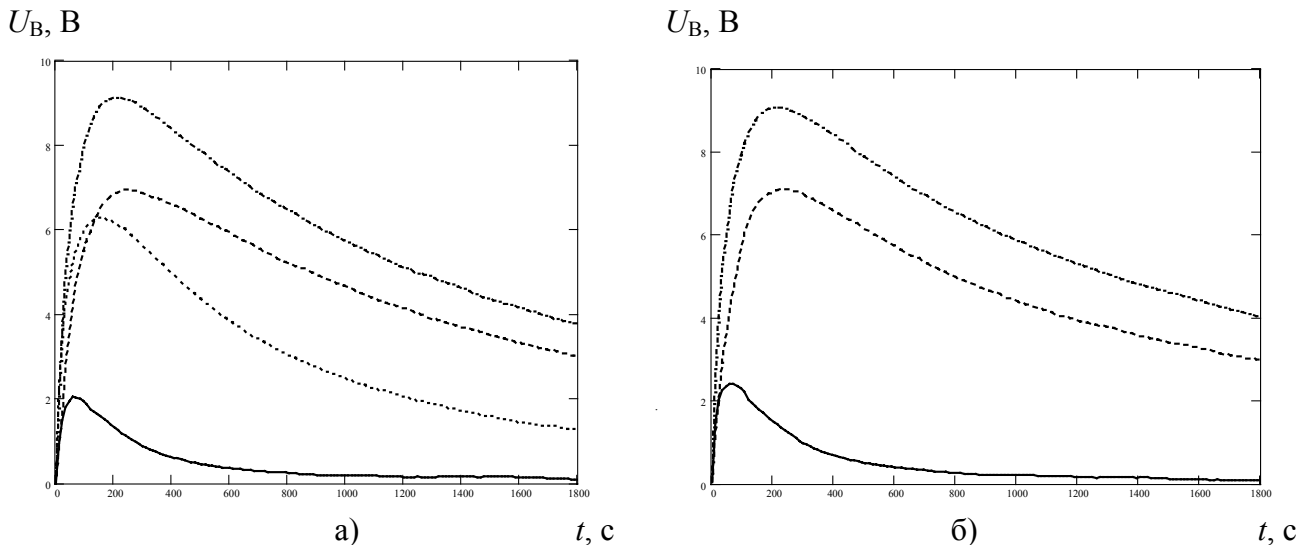


Рис. 4. Зависимости восстановленного напряжения от времени для образцов СПМ (а) и СПМ-2 (б) в исходном состоянии —, после старения при  $T=160\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 100 ч  $\cdots$ , 200 ч  $-----$  и в предпробивном состоянии  $-----$ .

Результаты анализа полученных опытных данных можно сформулировать следующим образом:

1. Из всех компонентов КМ в ВТ области экстремальные значения энергии активации процессов проводимости имеют органические материалы: наибольшее – пленка ПЭТ-Э, а наименьшее – эпоксисовлачная смола.
2. Граница раздела ПЭТ-Э–основная изоляция в КМ непроницаема для носителей заряда. Благодаря этому, в этой области накапливается и длительно сохраняется (при  $T < 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) заряд, что влияет на распределение электрического поля в композите.
3. В КМ с пленкой с помощью метода ТСД селективно поляризованного диэлектрика обнаружен компенсационный эффект, заключающийся в том, что при варьировании  $T_p$  соответствующие изменения  $W$  и  $\tau_0$  влияют на значения  $\tau$  противоположным образом.

## ВЫВОДЫ

1. Разработана новая компьютерная методика анализа спектров тока ТСД, содержащих несколько максимумов, без предварительного разделения кривой на отдельные максимумы, позволяющая

объективно, быстро и точно определять параметры, характеризующие происходящие в образце процессы.

2. Создана экспериментальная установка, позволяющая проводить измерения термостимулированных токов и абсорбционных характеристик твердых диэлектриков в широком диапазоне температур от  $-180^{\circ}\text{C}$  до  $500^{\circ}\text{C}$ .
3. Выполнены систематические исследования методом ТСД слюдосодержащих многокомпонентных композиционных материалов, предназначенных для использования в качестве электрической изоляции, в первую очередь, для турбо-, гидрогенераторов и высоковольтных электрических машин. Получена информация об электрически активных дефектах в КМ, способных прочно удерживать заряды в течение больших интервалов времени.
4. Показано, что вид спектров тока ТСД слюдосодержащих КМ, не содержащих полимерную пленку (ПЭТ-Э), определяется взаимодействием их компонентов. Компоненты КМ – стеклоткань и слюдобумага – содержат относительно глубокие центры захвата носителей заряда, а пропитывающая их новолачная смола представляет собой среду для их транспорта.
5. Установлено возникновение в слюдосодержащих КМ, содержащих полимерную пленку (ПЭТ-Э) и находящихся в электрическом поле при повышенных температурах, межслоевой поляризации. На границе раздела слоев пленка–основная изоляция накапливаются и длительно сохраняются объемные заряды, которые могут положительно влиять на распределение электрического поля с точки зрения замедления развития процессов пробоя и электрического старения.
6. Измерение зависимостей восстановленного напряжения от времени может быть использовано для оценки технического состояния КМ. По данным таких измерений также можно судить о преобладании теплового или электрического старения материала. Перспективными являются дальнейшие исследования в этой области для установления взаимосвязи электрической прочности каждого отдельно взятого образца с его абсорбционными характеристиками, а также измерение восстановленного напряжения на натуральных катушках, выполненных на основе слюдосодержащих КМ. При условии проведения такого комплекса измерений метод восстановленного напряжения можно будет использовать в качестве неразрушающего метода испытания систем изоляции электрических машин.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Пантелеев Ю.А., Койков С.Н. Примеры решения задач электроизоляционной техники в среде Mathcad PLUS 6.0//Современные научные школы: перспективы развития: Тез. докл. науч.-техн. конф. 1-6 декабря 1997 г. – Санкт-Петербург, 1998. – С. 97-98.
2. Пантелеев Ю.А., Койков С.Н. Проблемы теоретического анализа термостимулированной поляризации и деполяризации диэлектрика//Современные научные школы: перспективы

- развития: Тез. докл. науч.-техн. конф. 7-12 декабря 1998 г. – Санкт-Петербург, 1999. – С. 42-43.
3. Койков С.Н., Пантелеев Ю.А. Компьютерное моделирование и анализ спектров токов ТСД, ТСП на основе трехслойной модели диэлектрика//Высокие интеллектуальные технологии образования и науки: Тез. докл. VI Международной науч.-метод. конф. 28-29 января 1999 г. – Санкт-Петербург, 1999. – С. 74-75.
  4. Койков С.Н., Пантелеев Ю.А. Компьютерное моделирование и анализ спектров токов ТСД на основе кинетики релаксации заряда первого порядка//Высокие интеллектуальные технологии образования и науки: Тез. докл. VI Международной науч.-метод. конф. 28-29 января 1999 г. – Санкт-Петербург, 1999. – С. 75-77.
  5. Койков С.Н., Пантелеев Ю.А. Новая формула элементарного пика тока ТСД и ее применение для компьютерного моделирования и анализа опытных данных//Фундаментальные исследования в технических университетах: Тез. докл. науч.-техн. конф. 10-11 июня 1999 г. – Санкт-Петербург, 1999. – С. 128-129.
  6. Койков С.Н., Пантелеев Ю.А. Компьютерное моделирование и анализ спектров тока ТСД для диагностики электрической изоляции//Изоляция-99 (I.C.E.I.-99): Тез. докл. Международной науч.-техн. конф. 15-18 июня 1999 г. – Санкт-Петербург, 1999. – С. 42-43.
  7. Койков С.Н., Пантелеев Ю.А. Применение метода ТСД на основе представлений о кинетике релаксации заряда первого порядка для диагностики электрической изоляции//Изоляция-99 (I.C.E.I.-99): Тез. докл. Международной науч.-техн. конф. 15-18 июня 1999 г. – Санкт-Петербург, 1999. – С. 43-44.
  8. Койков С.Н., Пантелеев Ю.А. Компьютерное моделирование и анализ токов термостимулированной поляризации (ТСП) и деполяризации (ТСД) в диэлектриках//Физико-технические проблемы электротехнических материалов и компонентов (ICEMC-99): Тез. докл. III Международной конф. 30 ноября–02 декабря 1999 г. – Клязьма, 1999.– С. 107-108.
  9. Koykov S.N., Panteleev Yu.A. New Methods of Computer Simulation of Thermally Stimulated Depolarization (TSD) Currents in Dielectrics//Proc. 10<sup>th</sup> Intern. Symp. on Electrets (ISE-10). 22-24 September 1999. – Delphi, 1999. – P. 387-390.
  10. Koykov S.N., Panteleev Yu.A. Computer Simulation of TSP and TSD Current in Dielectrics on the Basis of Some Physical Models of Charge Relaxation//Proc. 10<sup>th</sup> Intern. Symp. on Electrets (ISE-10). 22-24 September 1999. – Delphi, 1999. – P. 423-426.
  11. Койков С.Н., Родионова Е.А., Пантелеев Ю.А. Способы подгонки расчетных кривых плотности тока термостимулированной деполяризации к экспериментальным данным с целью определения параметров диэлектрика//Фундаментальные исследования в технических университетах: Тез. докл. науч.-техн. конф. 8-9 июня 2000 г. – Санкт-Петербург, 2000. – С. 116-117.



12. Koykov S.N., Rodionova E.A., Pantelev Yu.A. Computer Analysis and Synthesis of Complete Curves TSD-current on the Basis of Solution of Differential Equations with Variable Coefficients//Differential equations and applications: Proc. Intern. Conf. 12-17 June 2000. – Saint Petersburg, 2000. – P. 59.
13. Koykov S.N., Pantelev Yu.A. Thermally Stimulated Spectrum: New Methods of Computer Simulation and Experimental Data Analysis//Proc. SPAS. 12-17 June 2000. – Saint Petersburg, 2000. – V. 4. – D23.
14. Koykov S.N., Pantelev Yu.A., Sessler G.M., Yang G.M. Experimental and Theoretical Investigation of the Evolution of Charge Distributions in Polymer Films During Annealing//Физика диэлектриков (ICD-2000): Тез. докл. девятой международной конф. Т.1. 17-22 сентября 2000 г. – Санкт-Петербург, 2000. – С. 5-6.
15. Koykov S.N., Pantelev Yu.A. Evolution of New Methods of Computer Simulation and Analysis of Currents Thermal-activation Spectra//Физика диэлектриков (ICD-2000): Тез. докл. девятой международной конф. Т.1. 17-22 сентября 2000 г. – Санкт-Петербург, 2000. – С. 77-79.
16. Койков С.Н., Родионова Е.А., Пантелеев Ю.А. Компьютерный анализ кривых ТСД с использованием принципов МНК и процедуры оптимизации//Электротехника, электромеханика и электротехнологии (ICEE-2000): Тез. докл. IV Международной конф. 18-22 сентября 2000 г. – Клязьма, 2000.– С. 70-71.
17. Койков С.Н., Пантелеев Ю.А. Анализ экспериментальных кривых плотности тока ТСД на основе нетрадиционных физических моделей релаксации заряда//Электротехника, электромеханика и электротехнологии (ICEE-2000): Тез. докл. IV Международной конф. 18-22 сентября 2000 г. – Клязьма, 2000.– С. 72-73.
18. Койков С.Н., Пантелеев Ю.А. Разработка новых основ анализа экспериментальных кривых плотности тока ТСД на базе модели релаксации первого порядка//Электротехника, электромеханика и электротехнологии (ICEE-2000): Тез. докл. IV Международной конф. 18-22 сентября 2000 г. – Клязьма, 2000.– С. 87-88.
19. Koykov S.N., Pantelev Yu.A., Sessler G.M., Yang G.M. Charge Relaxation in Electron Beam Irradiated Dielectric Films: Computer Simulation and Analysis of Experimental Data//Proc. Second Intern. Conf. on Diel. and Insul. (2<sup>nd</sup> I.C.D.I.). 13-15 June 2000. – High Tatras, 2000. – P. 76-81.
20. Koykov S.N., Pantelev Yu.A. New Methods of Dielectric Diagnostics by Means of Computer Simulation and Analysis of TSP, TSD Current Measurements//Proc. Second Intern. Conf. on Diel. and Insul. (2<sup>nd</sup> I.C.D.I.). 13-15 June 2000. – High Tatras, 2000. – P. 235-240.
21. Еременко А.Н., Пантелеев Ю.А., Полонский Ю.А. ТСД-спектроскопия как метод исследования кварцевых стекол//Тез. докл. XXIX недели науки. 27 ноября–2 декабря 2000 г. – Санкт-Петербург, 2001. – С. 75-76.

22. Койков С.Н., Родионова Е.А., Пантелеев Ю.А. Компьютерный анализ спектров термостимулированных токов//Научно-технические ведомости СПбГТУ. – № 4. – 2000. – С. 73-79.
23. Koykov S.N., Rodionova E.A., Panteleev Yu.A. Technique of Computer Analysis of Thermally Stimulated Depolarization Currents//Nondestructive Testing and Computer Simulations in Science and Engineering. – 2000. – V. 4348. – P. 440-447.
24. Гороховатский Ю.А., Кувшинова О.В., Родионова Е.А., Пантелеев Ю.А., Дондурей А.Н. Различные подходы к обработке данных ТСД//Высокие интеллектуальные технологии образования и науки: Тез. докл. VIII Международной науч.-метод. конф. 15-16 февраля 2001 г. – Санкт-Петербург, 2001. – С. 224-226.
25. Койков С.Н., Пантелеев Ю.А. Новые методы компьютерного моделирования и анализа токов термостимулированной деполяризации//Известия высших учебных заведений. Физика. – 2001. – № 5. – С. 59-65.
26. Пантелеев Ю.А., Полонский Ю.А. Изучение температурных зависимостей тока ТСД кварцевых стекол//Фундаментальные исследования в технических университетах: Тез. докл. науч.-техн. конф. 8-9 июня 2001 г. – Санкт-Петербург, 2001. – С. 163-164.
27. Родионова Е.А., Пантелеев Ю.А. Возможности разложения спектров ТСД на отдельные составляющие//Физико-технические проблемы электротехнических материалов и компонентов (ICEMC-2001): Тез. докл. IV Международной конф. 24-27 сентября 2001 г. – Клязьма, 2001. – С. 45-46.
28. Мосейчук А.Г., Пантелеев Ю.А. Установка для исследования ТСД и ТСП кварцевых стекол//Физико-технические проблемы электротехнических материалов и компонентов (ICEMC-2001): Тез. докл. IV Международной конф. 24-27 сентября 2001 г. – Клязьма, 2001. – С. 125-126.
29. Пантелеев Ю.А., Родионова Е.А., Степанов П.Ю. Методы компьютерного моделирования спектров тока ТСД композиционных материалов//Проблемы создания и эксплуатации электрических машин, электрофизической аппаратуры и высоковольтной техники: Российская науч.-практ. конф. молодых специалистов. 31 октября 2001 г. – Санкт-Петербург, 2001. – С. 91-92.
30. Пантелеев Ю.А. Термдеполяризационный анализ композиционных слюдопластовых материалов и их компонентов//Проблемы создания и эксплуатации электрических машин, электрофизической аппаратуры и высоковольтной техники: Российская науч.-практ. конф. молодых специалистов. 31 октября 2001 г. – Санкт-Петербург, 2001. – С. 92-93.
31. Дондурей А.Н., Пантелеев Ю.А. Применение метода ТСД для исследования композиционных слюдосодержащих электроизоляционных материалов//Тез. докл. XXX Юбилейной недели науки. Ч. II. 26 ноября–1 декабря 2001 г. – Санкт-Петербург, 2002. – С. 18-19.

32. Пантелеев Ю.А., Полонский Ю.А. Термоактивационные спектры слюдосодержащих композиционных электроизоляционных материалов для электрических машин//Электротехника. – 2002. – № 4. – С. 13-17.