

## Исследование компонентов электроизоляционных материалов для крупных электрических машин

© Ю.А. Пантелеев, Ю.А. Полонский

Санкт-Петербургский государственный технический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: pant@spb.cityline.ru

(Поступило в Редакцию 23 июля 2002 г. В окончательной редакции 21 ноября 2002 г.)

Представлены спектры тока термостимулированной деполяризации отдельных компонентов слюдосодержащих композиционных электроизоляционных материалов. Выявлены основные закономерности изменения термограмм при варьировании условий постановки эксперимента. Приведенные результаты как часть комплекса измерений в данной области могут быть использованы при создании новых электроизоляционных материалов и при разработке новых методов контроля качества этих материалов.

### Введение

Композиционные слюдосодержащие электроизоляционные материалы широко используются в качестве изоляции электрических машин высокого напряжения. С целью комплексного изучения таких материалов и их компонентов методами термоактивационной токовой спектроскопии были сняты спектры тока термостимулированной деполяризации (ТСД) при различных условиях зарядки и деполяризации в широком диапазоне температур как выше, так и ниже комнатной. На базе таких экспериментальных данных можно судить о природе релаксационных процессов.

Кроме того, на основе сопоставления спектров композиционных материалов с полиэтилентерефталатной пленкой (ПЭТ-Э) и без нее, а также самой этой пленки можно говорить о влиянии включения в структуру композиционных материалов слоя ПЭТ-Э на распределение заряда и условия разрушения зарядового состояния в материале. В частности, с помощью сопоставления термограмм тока ТСД композитов и отдельных их компонентов были обнаружены заряженные области на границах раздела пленки ПЭТ-Э со слоями стеклоткани и слюдобумаги [1]. Это свидетельствует о непроницаемости этих границ раздела для носителей заряда, что может являться одной из причин повышения длительной электрической прочности композита. Такой эффект был обнаружен ранее при проведении соответствующих испытаний на плоских образцах и катушках высоковольтных электродвигателей [2].

### Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования были взяты компоненты композиционных материалов, изготовленные одним из крупнейших промышленных предприятий РФ по производству слюдосодержащих электроизоляционных материалов для электромашиностроения АО „Холдинговая компания „Элинар“

(Московская область). Исследовались следующие компоненты композиций: пленка ПЭТ-Э ГОСТ 24234-80 производства Владимирского химического завода (толщина  $h = 30 \mu\text{m}$ ), слюда мусковит ( $20 \mu\text{m}$ ), слюдопластовая бумага 2055 ТП И02.013.0161.00007 ( $60 \mu\text{m}$ ), бесщелочное алюмоборосиликатное стекло ТУ 6-19313-86 ( $55\% \text{SiO}_2$ ,  $15\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $10\% \text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\leq 0.5\% \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ,  $\leq 0.08\% \text{TiO}_2$ ;  $2.81 \pm 0.03 \text{ mm}$ ), стеклоткань ГОСТ 19907-83, ТУ 6-48-578.6902-18-89 ( $40 \mu\text{m}$ ) и эпоксиноволачный лак ТУ 16-504.046-81 ( $40 \mu\text{m}$ ). Для сравнения полученных на стекле результатов были проведены опыты на чистом кварцевом стекле марки КВ ( $99.98\% \text{SiO}_2$ ;  $1.26 \pm 0.05 \text{ mm}$ ) и кварцевом стекле марки КЛР-1.1, легированном диоксидом титана ( $7.3\% \text{TiO}_2$ ,  $1.45 \pm 0.04 \text{ mm}$ ). Все образцы, за исключением стекол, изготавливались в виде пластин площадью  $20 \times 20 \text{ mm}$  (при этом диаметр верхнего электрода установки для измерения тока ТСД составлял  $10 \text{ mm}$ ).

Эксперименты состояли из следующих последовательно сменяющих друг друга стадий: создание в образце пространственно-неоднородного распределения заряда путем зарядки в электрическом поле, „замораживание“ поляризованного состояния в процессе ускоренного охлаждения жидким азотом до температуры  $20^\circ\text{C}$  или минус  $180^\circ\text{C}$  и нейтрализация накопленного в стекле избыточного заряда при деполяризации в линейном режиме нагревания.

Для обработки результатов эксперимента были использованы методики, описанные в [3–5]. За основу была взята следующая формула для плотности тока ТСД:

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

где

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

Здесь  $U_e$  — электростатическая разность потенциалов,  $W$  — энергия активации,  $T_m$  — температура максимума,  $\varepsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость,  $\tau_m$  — время релаксации в максимуме.

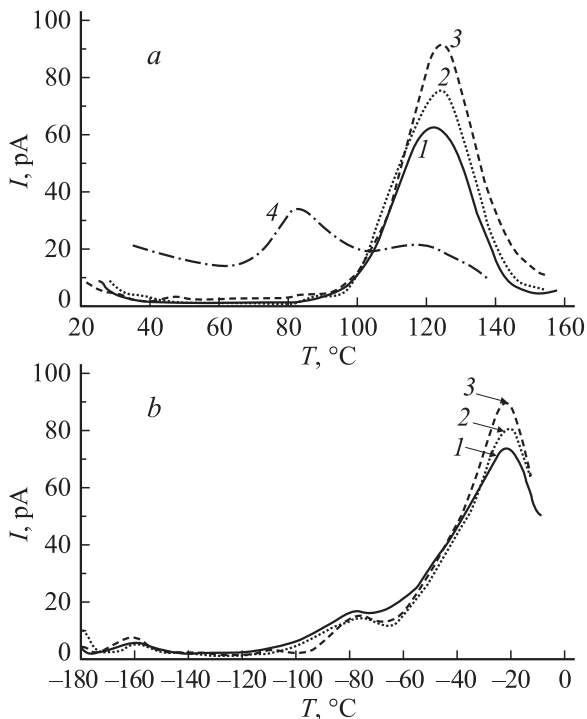
Частотный фактор  $\omega_0$  нетрудно найти, пользуясь таким выражением:

$$\frac{W \beta \exp\left(\frac{W}{k T_m}\right)}{k T_m^2 \omega_0} = 1, \quad (3)$$

где  $\beta$  — скорость нагрева.

## Результаты

Наименьшая чувствительность к изменению вышеописанных условий предварительной зарядки образцов (прежде всего температуры  $T_p$  и напряжения  $U_p$  поляризации) обнаружена у пленки ПЭТ-Э (рис. 1, а). Это подтверждается результатами анализа кривых (табл. 1).



**Рис. 1.** Спектры тока ТСД образцов ПЭТ-Э ( $h = 30 \mu\text{m}$ ), поляризованных в электрическом поле  $U_p = 300 \text{ V}$ ,  $t_p = 3 \text{ min}$ ,  $\beta = 4^\circ\text{C/min}$ .  $T_p$ , °C: 1 — 100, 2 — 130, 3 — 160, 4 — аморфная ПЭТ-Э ( $h = 200 \mu\text{m}$ ,  $T_p = 100^\circ\text{C}$ , ток дан в десятых долях). а — высокотемпературная область, б — низкотемпературная область.

В табл. 1 эти данные сравниваются с результатами обработки кривой, полученной в стандартных условиях (СУ) постановки эксперимента ( $T_p = 100^\circ\text{C}$ ,  $U_p = 300 \text{ V}$ ,  $t_p = 3 \text{ min}$  и  $\beta = 4^\circ\text{C/min}$ ). Во всем диапазоне изменения условий зарядки изменение температуры максимума  $T_m$  не превосходит  $4^\circ\text{C}$ , а энергии активации  $W$  —  $0.2 \text{ eV}$ . Подобное поведение пиков тока ТСД органических материалов соответствует разрушению дипольной поляризации или равномерно распределенного по образцу объемно-зарядового состояния [6]. Максимум тока ТСД пленок полиэтилентерефталата в области  $120^\circ\text{C}$  традиционно связывают с релаксацией пространственного заряда [7]. Известно также [8], что вид дипольных пиков не зависит от времени зарядки  $t_p$ . Поэтому такое поведение основного пика тока ТСД в высокотемпературной (ВТ) области можно расценивать как свидетельство преобладания объемно-зарядового механизма поляризации. Дополнительным подтверждением этого можно считать то, что приведенные в табл. 1 значения энергии активации близки к величине, определенной из температурной зависимости электропроводности ( $W = 1.37 \text{ eV}$  и, по данным [9],  $1.44 \text{ eV}$ ). Необходимо также отметить качественное совпадение спектров тока ТСД (рис. 1, а) с данными [9], полученными на тех же исходных пленках ПЭТ-Э. И наконец, относительно высокие значения частотного фактора  $\omega_0$  (табл. 1) тоже характерны для максимумов объемно-зарядовой природы.

Важным результатом является также удовлетворительная стабильность значений  $W$  и  $\omega_0$  при снижении скорости деполяризации  $\beta$ , которое сопровождается резким уменьшением величины тока в максимуме  $I_m$  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  $80$ – $90^\circ\text{C}$ , связанного с дипольно-сегментальными процессами, и сравнительно высокие значения  $T_m$  у всех пиков. Такой результат полностью согласуется с относительно высокой степенью кристалличности пленки  $X_c$  (35%; определена методом рентгеноструктурного анализа), полученной двуслойной ориентацией с кратностью вытяжки 3.3. 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). Влияние  $X_c$  на спектры тока ТСД пленок ПЭТ-Э аналогично тому, которое было получено в [10] для пленок полиэтилентерефталата.

Таблица 1.

	СУ	$T_p, ^\circ\text{C}$		$U_p, \text{V}$		$p_p, \text{min}$		$\beta, ^\circ\text{C/min}$	
		130	160	200	100	10	30	2	1
$T_m, \text{K}$	397	397	399	395	397	395	395	386	381
$I_m, \text{pA}$	63	75.8	89.8	59	56.1	80.1	89.4	32.4	12.5
$W, \text{eV}$	1.29	1.29	1.32	1.39	1.32	1.44	1.48	1.34	1.31
$\omega_0, \text{Hz}$	$2 \cdot 10^{14}$	$2 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{14}$	$2 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{16}$	$10^{15}$	$4 \cdot 10^{14}$

Таблица 2.

	$T_m, \text{K}$	$I_m, \text{pA}$	$W, \text{eV}$	$\omega_0, \text{Hz}$
Слюда, I	440	3.6	0.40	$5 \cdot 10^1$
Слюда, II	476	8.6	0.58	$3 \cdot 10^3$

К появлению гораздо более существенных изменений термограмм приводит варьирование условий поляризации неорганических компонентов в тех же пределах. Наиболее четко это проявляется у слюды (рис. 2, а). Видно, что с ростом  $T_p$  не только увеличиваются значения  $T_m$  и  $I_m$ , но и меняется вид кривой. При этом увеличение  $T_m$  даже опережает соответствующие изменения  $T_p$ . Пики тока ТСД слюды мусковит в данной температурной области связаны с релаксацией

пространственного заряда, захваченного мелкими  $\text{K}^+$  и глубокими  $\text{OH}^-$  ловушками [11]. Первые проявляют себя в виде плеча I на кривых тока, а вторые — в виде основного максимума II. Результаты расчета (по кривой для  $T_p = 130^\circ\text{C}$ ) дают заниженные значения параметров по сравнению с [12]: для I  $W$  — на 0.1 eV, для II  $T_m$  — на 24 K,  $W$  — на 0.22 eV и  $\omega_0$  — в 5 раз (табл. 2). Такие расхождения могут быть связаны с различиями в условиях проведения опытов (в данном случае с разными значениями  $T_p$ ). Сопоставление кривых на рис. 2, б с данными [11,12] позволяет предположить (в соответствии с [11,12]), что максимумы I и II на этом рисунке связаны с плавлением толстого диффузного слоя и серединной объемной части пленок воды соответственно.

В низкотемпературной области (от  $-180^\circ\text{C}$  до 0) интенсивность релаксационных процессов во всех компонентах, за исключением лака, возрастает в ходе нагрева

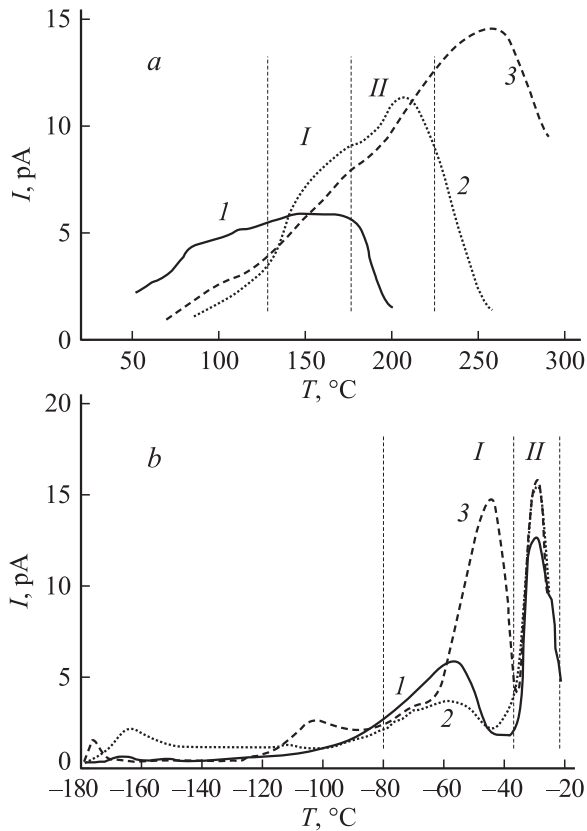


Рис. 2. То же, что на рис. 1, для образцов слюды мусковит ( $h = 20 \mu\text{m}$ ).

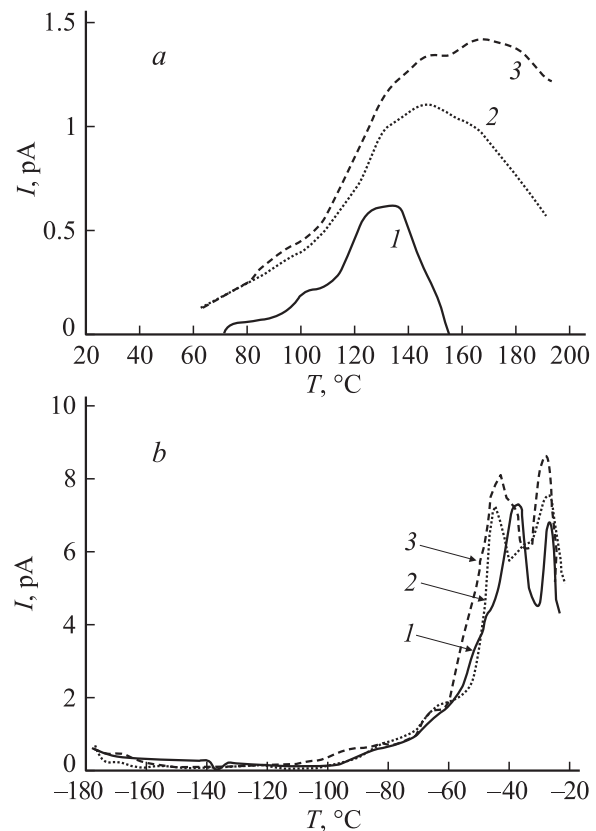


Рис. 3. То же, что на рис. 1, для образцов Ca-Al-B-Mg-SiO<sub>2</sub> ( $h = 2.81 \text{mm}$ ).

образцов. На рис. 3, *b* показаны спектры алюмоборосиликатного стекла, основные максимумы тока которого сосредоточены в области температур  $-100 - -20^\circ\text{C}$ . Сравнение этих кривых с результатами, полученными на чистом кварцевом стекле и кварцевом стекле, легированном диоксидом титана, позволяет делать выводы о влиянии состава стекла на термостимулированные токи. Исходя из того, что в кварцевом стекле преобладают преимущественно прочные ковалентные связи [13], и учитывая, что стекло КВ изготавливается газопламенным способом, можно высказать предположение в соответствии с [14] о том, что этот максимум, проявляющийся, кстати, в температурных зависимостях диэлектрических потерь [15], связан с примесью  $10-50 \cdot 10^{-4}\%$  алюминия, содержащейся обычно в подобных газопламенных кварцевых стеклах. Кривые кварцевого стекла, легированного диоксидом титана, и особенно стекла  $\text{Ca-Al-B-Mg-SiO}_2$  содержат максимумы и при температурах ниже 245 К. На основе сопоставления спектров тока ТСД чистого кварцевого стекла КВ со спектрами других стекол можно предположить, что пик при 245–255 К на рис. 3, *b* связан с движением ионов  $\text{Al}^{3+}$ , а пик при  $T < 245 \text{ K}$  соответствует движению ионов других элементов: для кварцевого стекла КЛР-1.1 — ионов  $\text{Ti}^{4+}$ , для стекла  $\text{Ca-Al-B-Mg-SiO}_2$  — ионов Na, K, Ca, Al, Mg, Ti.

Термограммы термостимулированного тока для рассматриваемых стекол в ВТ области приведены на рис. 3, *a*. По результатам обработки этих кривых (сравнение для  $T_p = 160^\circ\text{C}$ ; табл. 3) можно сказать, что стекло КВ имеет наибольшие значения  $W$  и  $\omega_0$ , хотя релаксация накопленного в нем заряда происходит при меньших температурах, чем у КЛР-1.1. Это можно объяснить разной природой носителей заряда (ионов), участвующих в процессах проводимости в этих стеклах. Кривые тока ТСД  $\text{Ca-Al-B-Mg-SiO}_2$  не могут быть удовлетворительно описаны путем подбора одиночного расчетного максимума тока. Поэтому для этого стекла было найдено распределение электрически активных дефектов (ЭАД) по  $I_m$ ,  $T_m$  и  $W$  (показано в табл. 3 в виде диапазона значений). Видно, что, несмотря на большой разброс величин  $T_m$ , параметры ЭАД  $W$  и  $\omega_0$  очень близки. Такой результат возможен при наличии в материале одной группы ЭАД.

На кривых тока ТСД эпоксиноволачной смолы (в отвержденном состоянии) как в низкотемпературной, так и в высокотемпературной области максимумы выражены слабо (рис. 4). Влияние на ВТ пик изменения  $U_p$  и  $t_p$  (не показано на рисунке) характерно, скорее, для релаксации объемного заряда [8]. Невысокие значения

Таблица 3.

Материалы	$T_m$ , К	$I_m$ , pA	$W$ , eV	$\omega_0$ , Hz
КВ	447	8.1	0.88	$2 \cdot 10^7$
КЛР-1.1	463	8.5	0.36	$1 \cdot 10^1$
$\text{Ca-Al-B-Mg-SiO}_2$	414–444	0.48–0.51	0.71–0.74	$3 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^6$

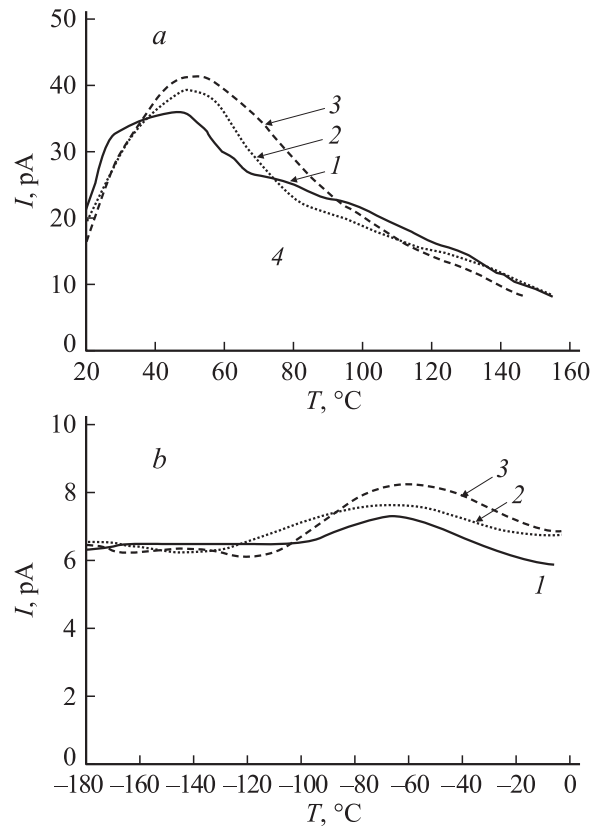


Рис. 4. То же, что на рис. 1, для образцов эпоксиноволачной смолы ( $h = 40 \mu\text{m}$ ).

параметров ЭАД этого пика (снятого в стандартных условиях) —  $T_m = 316 \text{ K}$ ,  $W = 0.24 \text{ eV}$ ,  $\omega_0 = 10 \text{ Hz}$  ( $I_m = 36.7 \text{ pA}$ ) говорят о наличии в материале большого числа мелких ловушек.

## Выводы

В целом из всех компонентов КМ наибольшие значения энергии активации процессов релаксации пространственного заряда получены у пленки ПЭТ-Э, а наименьшие — у эпоксиноволачной смолы. Кроме того, обращает на себя внимание малая величина тока всех неорганических компонентов (в ВТ области), которая примерно на порядок ниже, чем у органических. Однако это еще не говорит о том, что первые не будут вносить существенный вклад в спектры композиционных материалов. Так, при исследовании пропитанных слюдобумаги и особенно стеклоткани обнаружено возрастание тока почти на два порядка по сравнению с исходной стеклотканью. Очевидно, границы раздела компонентов локоткани служат центрами захвата свободных ионов, источниками которых могут быть как смола, так и стекло. Смола вследствие ее высокой электропроводности и непрерывности структуры представляет собой среду для транспорта носителей заряда после их высвобождения с ловушек.

## Список литературы

- [1] *Пантелеев Ю.А., Полонский Ю.А.* // Электротехника. 2002. № 4. С. 13–17.
- [2] *Пак В.М.* // Электротехника. 2001. № 6. С. 15–21.
- [3] *Koikov S.N., Rodionova E.F., Panteleev Yu.A.* Nondestructive Testing and Computer Simulations in Science and Engineering. 2000. Vol. 4348. P. 440–447.
- [4] *Койков С.Н., Пантелеев Ю.А.* // Изв. вузов. Физика. 2001. № 5. С. 59–65.
- [5] *Пантелеев Ю.А.* Автореф. канд. дис. СПб., 2002. 16 с.
- [6] *Singh R., Datt S.C.* // J. Electrostatics. 1980. Vol. 8. P. 279–283.
- [7] *Turnhout J. van.* // Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets. Amsterdam, 1975. 340 p.
- [8] Электреты / Под ред. Г. Сесслера. М., 1983. 487 с.
- [9] *Драчев А.И., Пак В.М., Гильман А.Б.* и др. // Электротехника. 2001. № 6. С. 46–52.
- [10] *Canadas J.C., Diego J.A., Sellares J.* et al. // Proc. 10<sup>th</sup> Intern. Symposium on Electrets (ISE-10). Delphi (Greece). 1999. P. 103–106.
- [11] *Мецик М.С., Новиков Г.К.* // Электричество. 1997. № 3. С. 43–48.
- [12] *Мецик М.С., Щербаченко Л.А.* Электрические свойства слюды. Иркутск, 1990. 328 с.
- [13] *Прянишников В.П.* Система кремнезема. Л., 1971. 239 с.
- [14] *Леко В.К., Мазурин О.В.* Свойства кварцевого стекла. Л., 1985. 189 с.
- [15] *Owen A.E., Douglas R.W.* // J. Soc. Glass Technology. 1959. Vol. 43. N 211. P. 159T–178T.