

На правах рукописи

ТКАЧЕНКО СЕРГЕЙ НИКОЛАЕВИЧ

**ДИАГНОСТИКА СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ  
ДИЭЛЕКТРИКОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ  
МЕТОДОМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Специальность 05.14.12 – Техника высоких напряжений

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Томск – 2009

Работа выполнена в ОСП “НИИ высоких напряжений” ГОУ ВПО “Томский политехнический университет”

Научный руководитель: **Лебедев Сергей Михайлович**  
доктор технических наук

Официальные оппоненты: **Овсянников Александр Георгиевич**  
доктор технических наук, профессор

**Анненков Юрий Михайлович**  
доктор физико-математических наук, профессор

Ведущая организация: Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск

Защита состоится "25" февраля 2009 г. в 15<sup>00</sup> часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.10 при ГОУ ВПО “Томский политехнический университет” по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2009 г.

Ученый секретарь совета  
по защите докторских и кандидатских  
диссертаций Д 212.269.10,  
д.т.н., профессор

А.В. Кабышев

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность работы**

В последние годы с появлением нового диагностического оборудования предпринимаются многочисленные попытки разработки новых неразрушающих способов диагностики состояния высоковольтной изоляции на основе методов диэлектрической спектроскопии. Однако известные способы позволяют проводить лишь сравнительный анализ состояния высоковольтной изоляции и не дают четкого критерия для определения ее критического состояния, что не позволяет осуществлять количественную оценку величины электрической прочности (пробивного напряжения) твердых полимерных диэлектриков. В то же время эта информация необходима не только при создании новых изоляционных материалов, но и при выборе рабочей напряженности поля высоковольтных конструкций на стадии их проектирования. В этой связи разработка новых неразрушающих способов диагностики состояния высоковольтной изоляции и прогнозирования ее электрической прочности является актуальной проблемой.

### **Цель диссертационной работы и задачи исследования**

Целью данной работы является разработка неразрушающего способа диагностики состояния твердых полимерных диэлектриков и прогнозирования величины пробивного напряжения по параметрам спектров диэлектрической релаксации.

Для достижения данной цели в диссертационной работе поставлены следующие задачи.

1. Исследовать температурно-частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости слабополярных и полярных твердых полимерных диэлектриков с помощью метода диэлектрической спектроскопии.
2. По результатам измерения температурно-частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости определить основные параметры спектров диэлектрической релаксации (СДР), такие как: энергия активации, время (частота) релаксации, статическая и высокочастотная диэлектрические проницаемости и параметры, характеризующие степень “размытия” релаксационного спектра.
3. Исследовать вольт-секундные характеристики (ВСХ) твердых полимерных диэлектриков.
4. Установить взаимосвязь между параметрами СДР и ВСХ.
5. Разработать неразрушающий способ диагностики состояния твердых полимерных диэлектриков в электрическом поле.

### **Методы исследования**

Для достижения поставленной цели и решения задач исследований в работе использованы следующие методы: диэлектрической спектроскопии, оптической микроскопии, ИК-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), математического моделирования и высоковольтных испытаний.

### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность полученных результатов подтверждается применением стандартных и традиционно применяемых методов исследования, оценкой доверительных вероятностей и погрешностей измерений.

### **Научная новизна и основные положения, выносимые на защиту**

1. Установлено, что при кратковременном воздействии напряжения длительностью до 600 с среднее время релаксации поляризации линейных диэлектриков, при котором наблю-

дается максимум мнимой составляющей комплексной диэлектрической проницаемости, не зависит от напряженности внешнего электрического поля.

2. Показано, что минимум вольт-секундных характеристик обусловлен наличием дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости полимерных диэлектриков, а его положение совпадает со средним временем релаксации поляризации, характеризующим запаздывание релаксационных видов поляризации.

3. Предложен неразрушающий способ диагностики состояния линейных полимерных диэлектриков и композиционных материалов в сильном электрическом поле, заключающийся в том, что из результатов измерений температурно-частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости в слабом электрическом поле определяются параметры, необходимые для расчета пробивного напряжения при различной длительности фронта импульсного напряжения и оценки вероятности пробоя диэлектриков при различной амплитуде напряжения.

### **Практическая значимость работы**

1. Предложенный способ диагностики состояния полимерных диэлектриков в электрическом поле может применяться для расчета рабочего напряжения высоковольтных изоляционных конструкций при заданной вероятности безотказной работы и оценки пробивного напряжения новых изоляционных материалов.

2. Разработан новый материал с улучшенными электрофизическими характеристиками, основой которого является поливинилиденфторид, модифицированный 0,2 вес.% наночастиц Ni. Данный материал может быть использован в качестве изоляции высокочастотных конденсаторов в диапазоне частот от  $10^3$  до  $10^6$  Гц и температур от 25 до 100°C.

### **Реализация результатов работы**

Перечисленные выше задачи решались при выполнении хоздоговорных и госбюджетных исследований, проводившихся по тематическому плану научно-исследовательских работ в НИИ высоких напряжений Томского политехнического университета (НИИ ВН ТПУ, г. Томск), в рамках программы Минобразования РФ “Фундаментальные исследования высшей школы в области естественных и гуманитарных наук. Университеты России”, аналитической ведомственной целевой программы Минобразования и науки РФ “Развитие научного потенциала высшей школы (2006–2008 годы)” и грантов молодых ученых НИИ ВН ТПУ.

### **Личный вклад автора**

Диссертационная работа выполнена в рамках исследований, проводимых в НИИ высоких напряжений ТПУ при непосредственном личном участии автора. Автор внес определяющий вклад в выбор методов и проведение основной части исследований, разработку новых композиционных полимерных материалов (КПМ), а также анализ и интерпретацию полученных данных.

### **Апробация работы**

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на 8 Международных и 5 Всероссийских конференциях, симпозиумах и совещаниях.

### **Публикации**

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 23 печатных работах, в том числе в 4 статьях в журналах, рекомендованных ВАК.

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы, включающего

167 наименований. Работа изложена на 168 страницах, включая 73 рисунка и 21 таблицу.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность задач исследования и дана общая характеристика диссертационной работы.

**В первой главе** рассмотрены известные методы диэлектрической спектроскопии и их применение для диагностики состояния высоковольтной изоляции, сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

**Во второй главе** приведены основные характеристики исследуемых материалов, методика подготовки образцов для испытаний, описаны экспериментальные методы исследования, оценены экспериментальные и статистические погрешности результатов измерений.

Для проверки гипотезы о взаимосвязи между дисперсией комплексной диэлектрической проницаемости и параметрами ВСХ полимерных диэлектриков были разработаны и изготовлены КПМ, обладающие дисперсией комплексной диэлектрической проницаемости в диапазоне частот от  $10^{-3}$  до  $10^7$  Гц. КПМ выполнены на основе полимерных диэлектриков с различной степенью полярности: полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и поливинилиденфторида (ПВДФ).

В качестве модифицирующей добавки и наполнителя для изготовления композиционных материалов на основе ПЭНП применены хлорпарафин (ХП) и порошок сегнетоэлектрической керамики – цирконат титанат свинца (ЦТС) со средним размером частиц сферической формы 800 нм. В качестве наполнителей в матрице из ПВДФ, модифицированной нанопорошком никеля (Ni) со средним размером частиц сферической формы 200 нм, были использованы порошок диоксида титана рутильной модификации ( $\text{TiO}_2$ ) со средним размером частиц 400 нм и порошок сегнетокерамики ЦТС. Обозначения и состав исследованных полимерных композиций приведены в табл. 1. Образцы для испытаний формовались из гранул КПМ методом горячего прессования.

Таблица 1

| Обозначения и состав полимерных композиций на основе ПЭНП и ПВДФ |                                           |
|------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| № композиции                                                     | Состав композиции                         |
| K1                                                               | ПЭНП + 5 вес.% ХП                         |
| K2                                                               | ПЭНП + 10 вес.% ХП                        |
| K3                                                               | ПЭНП + 25 вес.% ХП                        |
| K4                                                               | ПЭНП + 10 об.% ЦТС                        |
| K5                                                               | ПЭНП + 30 об.% ЦТС                        |
| K6                                                               | ПЭНП + 40 об.% ЦТС                        |
| K7                                                               | ПЭНП + 10 вес.% ХП + 8,5 об.% ЦТС         |
| K8                                                               | ПВДФ                                      |
| K9                                                               | ПВДФ+0,2 вес.% Ni                         |
| K10                                                              | ПВДФ+0,5 вес.% Ni                         |
| K11                                                              | ПВДФ+1,0 вес.% Ni                         |
| K12                                                              | ПВДФ+2,0 вес.% Ni                         |
| K13                                                              | ПВДФ+0,2 вес.% Ni+50 вес.% $\text{TiO}_2$ |
| K14                                                              | ПВДФ+0,2 вес.% Ni+65 вес.% ЦТС            |

Исследование температурно-частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости производилось методом диэлектрической спектроскопии в диапазоне частот от  $10^{-4}$  до  $10^6$  Гц и температур от 25 до 100°C.

Определение вольт-секундных характеристик в секундном и микросекундном диапазонах длительностей фронта импульсного напряжения осуществлялось с помощью *RC*-генератора импульсных напряжений и генератора импульсных напряжений, собранного по классической схеме Маркса, соответственно. Для определения ВСХ при соответствующих параметрах импульсного напряжения испытывалось не менее 20 образцов.

Изучение надмолекулярной структуры исследуемых диэлектриков проводилось с помощью оптической установки, включающей в себя микроскоп МБИ-6, оптический сканер с интерфейсной платой и персональный компьютер. Молекулярная структура КПМ исследована методом ИК-спектроскопии. Инфракрасные спектры образцов, которые представляли собой пленку толщиной  $50 \pm 5$  мкм, были получены с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 5700. Пропускание измерялось в диапазоне волновых чисел от 400 до 4000  $\text{см}^{-1}$  с шагом 4  $\text{см}^{-1}$ . Параметры фазовых переходов (температуры начала процессов плавления и разложения, температурный интервал и средние температуры плавления и разложения) были определены методом ДСК на совмещенном ДСК-ДТА-ТГА анализаторе Q600 фирмы "TA Instruments". Обработка пиков эндо- и экзотермических эффектов проводилась с помощью оригинального программного обеспечения, поставляемого в комплекте с анализатором Q600.

**Третья глава** диссертационной работы посвящена оценке влияния различных факторов на параметры СДР полимерных диэлектриков, их структуру и термодинамические характеристики.

Первая группа исследованных материалов, для которых характерно наличие дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости в инфранизком диапазоне частот, включает в себя КПМ на основе ПЭНП с различной концентрацией хлорпарафина (К1...К3) и ЦТС (К7). Введение низкомолекулярной полярной добавки создает релаксационные потери, обусловленные дипольно-групповой поляризацией молекул ХП, что иллюстрирует рис. 1, на котором приведены частотные зависимости  $\epsilon' = f(f)$  и  $\text{tg}\delta = f(f)$  для композиции К2 при  $T = 25^\circ\text{C}$ . Установлено, что с повышением концентрации ХП наблюдается увеличение значений  $\epsilon'$ , смещение максимума  $\text{tg}\delta$  в область более низких частот и рост максимального значения  $\text{tg}\delta$  ( $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ ). Изменение концентрации ХП от 5 до 25 вес.% приводит к уменьшению частоты релаксации от 1,8 до 0,1 Гц, при этом значение  $\text{tg}\delta_{\text{max}}$  увеличивается в 7,5 раз. Это свидетельствует об увеличении степени взаимодействия и времени релаксации молекул хлорпарафина в процессе их дипольно-групповой поляризации.

При введении наполнителя ЦТС в ПЭНП в спектрах диэлектрической релаксации композиций К4...К6 релаксационный максимум появляется в высокочастотном диапазоне. В качестве примера, на рис. 2 показаны типичные частотные зависимости  $\epsilon'$  и  $\text{tg}\delta$  при  $T = 25^\circ\text{C}$  для К5. Повышение концентрации ЦТС от 10 до 40 об.% приводит к смещению максимума  $\text{tg}\delta$  в область более низких частот (примерно от  $10^7$  до  $10^4$  Гц). Рост абсолютных значений  $\text{tg}\delta_{\text{max}}$  связан с увеличением концентрации полярных групп, образующихся в результате окисления боковых ответвлений макромолекул ПЭНП, а также наличия карбоксильных групп (COOH), характерных для стеариновой кислоты, которая использовалась для аппретирования частиц ЦТС. Смещение положения максимума  $\text{tg}\delta$  обусловлено увеличением времени релаксации этих групп вследствие усиления взаимодействия между ними и частицами ЦТС, создающими сильное локальное электрическое поле.

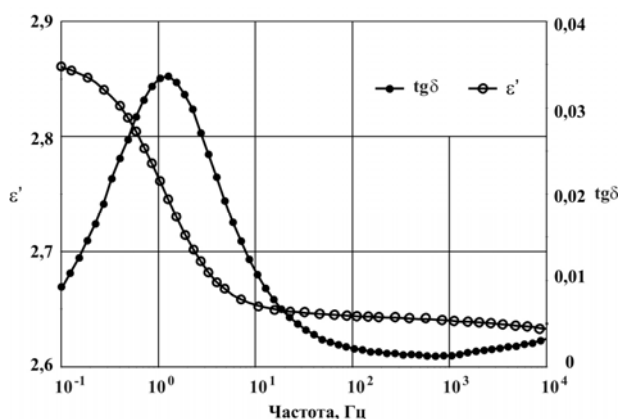


Рис. 1. Частотные зависимости  $\varepsilon' = f(F)$  и  $\text{tg}\delta = f(F)$  для композиций К2.

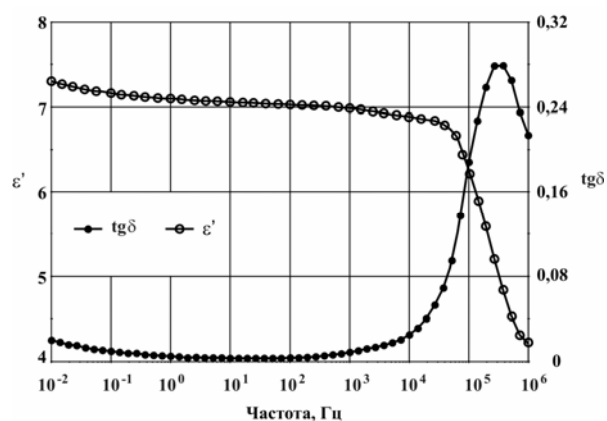


Рис. 2. Частотные зависимости  $\varepsilon' = f(F)$  и  $\text{tg}\delta = f(F)$  для композиции К5.

Ко второй группе исследованных материалов, имеющих дисперсию комплексной диэлектрической проницаемости в низкочастотном (НЧ) и высокочастотном (ВЧ) диапазонах, относятся ПВДФ и КПМ на его основе.

Известно, что неактивные или малоактивные порошки металлов или их окислов при введении в полимеры в количестве от 0,1 до 10 вес.% действуют как искусственные зародыши структурообразования, способствуя формированию однородной мелкосферолитной структуры. Поэтому в качестве модифицирующей добавки в ПВДФ-матрице был выбран нанопорошок никеля. Частотные зависимости  $\text{tg}\delta = f(F)$  для ПВДФ (К8) и композиций К9...К12 в диапазоне частот от  $10^2$  до  $10^6$  Гц практически не отличаются друг от друга, чего нельзя сказать о низкочастотной области спектра при  $F \leq 10$  Гц. В диапазоне частот от  $10^{-2}$  до 10 Гц значения  $\text{tg}\delta$  для ПВДФ и композиций К10...К12 отличаются не более чем на 10–15%, а для К9 значения  $\text{tg}\delta$  в 2...3 раза меньше по сравнению с ПВДФ и композициями К10...К12.

Измерение комплексного импеданса  $Z^*$  композиций К8...К12 на частоте  $F = 10^{-4}$  Гц позволило определить активную составляющую  $Z_a$ , значение которой стремится к величине, эквивалентной сопротивлению диэлектрика на постоянном токе. Результаты измерений  $Z_a$  и расчета величины удельного объемного сопротивления  $\rho_v$  для композиций К8...К12 показали, что во всем исследованном диапазоне температур при концентрации никеля  $C = 0,2$  вес.% значения  $\rho_v$  модифицированного ПВДФ (К9) примерно в 1,5...4,2 раза больше по сравнению с ПВДФ. При концентрации никеля  $C = 0,5$  вес.% удельное объемное сопротивление К10 увеличивается примерно в 1,5...2,2 раза по сравнению с ПВДФ. При  $T > 80^\circ\text{C}$  значение  $\rho_v$  для К10 снижается по сравнению с ПВДФ примерно в 1,3 раза. При дальнейшем увеличении концентрации Ni наблюдается уменьшение значений  $\rho_v$  по сравнению с композициями К8...К10, а при  $T = 100^\circ\text{C}$  величина  $\rho_v$  композиций К11 и К12 примерно в 1,6 и 1,9 раза меньше, чем для ПВДФ. То есть при малых концентрациях нано-порошка Ni наблюдается увеличение удельного объемного сопротивления КПМ, несмотря на то, что в ПВДФ вводятся частицы металла.

Результаты исследования температурно-частотных зависимостей  $\text{tg}\delta$  для композиционных материалов на основе ПЭНП (композиции К2 и К7) представлены на рис. 3. При любой концентрации ХП в ПЭНП с ростом температуры наблюдается смещение максимума  $\text{tg}\delta$  в область более высоких частот, причем абсолютные значения  $\text{tg}\delta_{\text{max}}$  материалов с определенной концентрацией модифицирующей добавки (5, 10 или 25 вес.%) практически не изменя-

ются. Это означает, что в инфранизком диапазоне частот и температур от 25 до 70°C релаксационный процесс в ПЭНП, модифицированном ХП, не связан с миграционной поляризацией, а обусловлен только дипольно-групповой поляризацией молекул ХП. Введение 8,5 об.% ЦТС в ПЭНП, модифицированный ХП, способствует размытию максимума  $\text{tg}\delta$  и его смещению в диапазон более низких частот во всем температурном диапазоне (рис. 3б), что обусловлено взаимодействием дипольных образований с частицами ЦТС. При  $T = 80^\circ\text{C}$  основной вклад в диэлектрические потери начинает вносить миграционная поляризация, связанная со смещением свободных носителей заряда, образующихся в результате термической диссоциации молекул ХП.

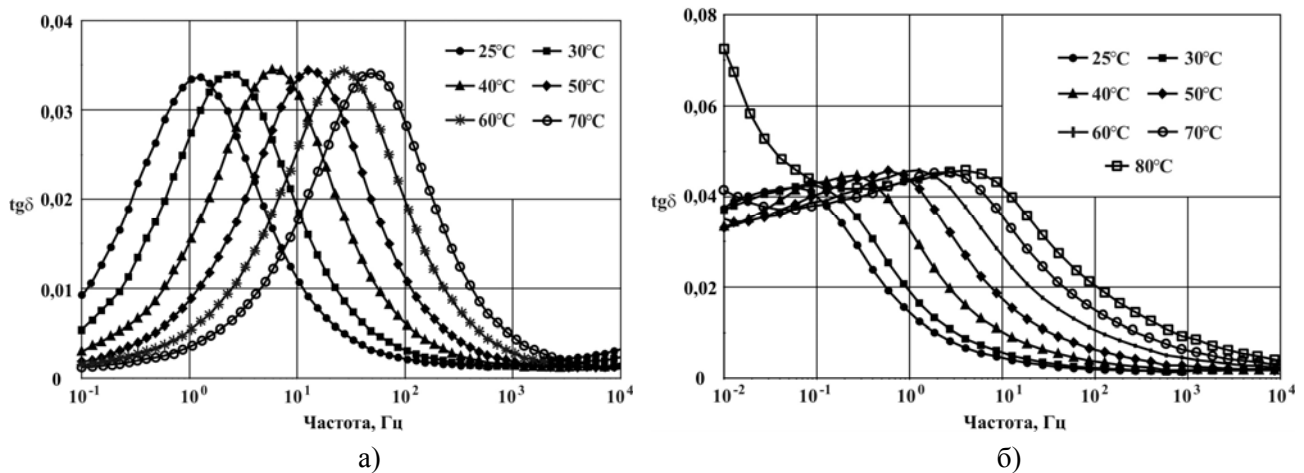


Рис. 3. Зависимости  $\text{tg}\delta = f(F, T)$  для композиций на основе ПЭНП: а) К2; б) К7.

В исследованном температурном диапазоне частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости для К1...К7, наиболее адекватно описываются функцией Коула-Коула:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}},$$

где  $\alpha$  – параметр, характеризующий ширину набора времен релаксации;  $\tau_0$  – среднее значение времени релаксации;  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_c - \varepsilon_\infty$  – ширина (глубина) дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости;  $\varepsilon_c$  и  $\varepsilon_\infty$  – соответственно, низко- и высокочастотные значения диэлектрической проницаемости, ограничивающие определенную частотную область дисперсии.

В качестве примера на рис. 4 приведена зависимость  $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$  для композиции К2, из которой можно выделить два релаксационных процесса. Низкочастотный релаксационный процесс изображается в виде дуги окружности и описывается моделью Коула-Коула. Высокочастотный релаксационный процесс представлен в виде начала дуги, поскольку максимум  $\varepsilon''$ , обусловленный поляризацией метильных групп, находится при  $F \gg 10^6$  Гц, и его достоверное описание из-за недостаточности экспериментальных данных невозможно. Для

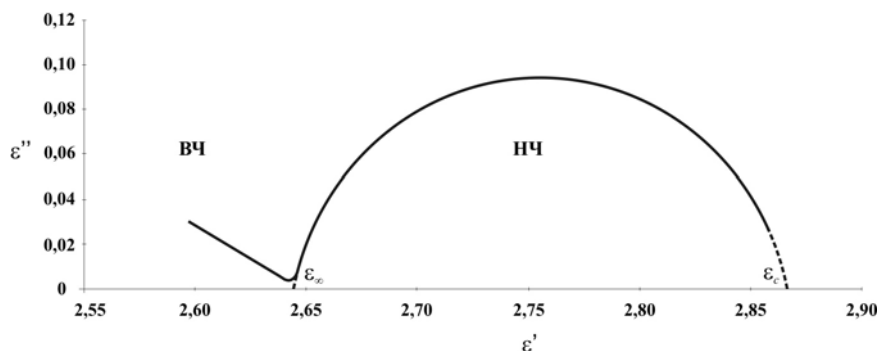


Рис. 4. Зависимость  $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$  для композиции К2 при 25°C.

этого требуется применение резонансных методов измерения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ . Данное заключение справедливо для композиций К1, К3 и К7, зависимость  $\epsilon'' = f(\epsilon')$  которых имеет аналогичный вид.

В логарифмическом масштабе зависимость частоты  $F_0$ , при которой наблюдается максимум  $\epsilon''$ , от обратной температуры аппроксимируется прямой линией, что позволяет оценить энергию активации процесса поляризации  $W$ . Результаты расчета энергии активации,  $\Delta\bar{\epsilon}$  и  $\bar{\alpha}$  низкочастотного релаксационного процесса поляризации для композиций К1...К3 и К7 приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения энергии активации процесса поляризации  
и параметров СДР для композиций К1...К3 и К7

| Материал | $W$ , эВ          | $\Delta\bar{\epsilon}$ | $\bar{\alpha}$ |
|----------|-------------------|------------------------|----------------|
| К1       | $0,667 \pm 0,006$ | 0,11                   | 0,090          |
| К2       | $0,700 \pm 0,015$ | 0,23                   | 0,128          |
| К3       | $0,809 \pm 0,005$ | 1,22                   | 0,234          |
| К7       | $0,599 \pm 0,018$ | —                      | —              |

Расчет параметров СДР показал, что при изменении температуры от 25 до 70°C значения  $\alpha$  и  $\Delta\epsilon$  для К1...К3 остаются постоянными, при этом с ростом концентрации ХП в ПЭНП от 5 до 25 вес.% значения  $\Delta\epsilon$  и  $\alpha$  увеличиваются, соответственно, в 2,6 и 11 раз, а  $W$  увеличивается на 21%. Это свидетельствует об увеличении поляризуемости КПМ, а также о том, что дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости обусловлена одним, а не несколькими релаксационными процессами. То есть для данных материалов в исследованном диапазоне температур НЧ релаксационный процесс связан лишь с дипольно-групповой поляризацией молекул ХП. Для композиции К7 в этом же диапазоне температур значения  $\Delta\epsilon$  и  $\alpha$  увеличиваются примерно на 55 и 40% соответственно, причем по сравнению с К2 энергия активации уменьшается более чем на 14%. Такое изменение параметров СДР свидетельствует о повышении неоднородности структуры КПМ и влиянии миграционной поляризации вследствие термической диссоциации молекул ХП в локальном электрическом поле, создаваемом частицами сегнетоэлектрической керамики.

Результаты исследования температурно-частотных зависимостей  $\text{tg}\delta$  для ПВДФ в диапазоне частот от  $10^{-2}$  до  $10^6$  Гц представлены на рис. 5а, а в диапазоне частот от  $10^3$  до  $10^6$  Гц – на рис. 5б. Видно, что для ПВДФ характерно наличие двух областей дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости, которые наблюдаются в ВЧ и НЧ диапазонах. В диапазоне инфранизких частот в исследованном диапазоне температур наблюдаются аномально высокие значения  $\text{tg}\delta \approx 13,5$  и  $\epsilon'' = \epsilon' \cdot \text{tg}\delta \gg \epsilon'$ . Как правило, такие высокие значения  $\text{tg}\delta$  характерны для ферро- и сегнетоэлектриков. В этом случае дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости в диапазоне инфранизких частот внешнего электрического поля может быть обусловлена ориентацией электрических моментов доменов, которые представляют собой макрокристаллические структуры с большим собственным дипольным моментом.

При введении в ПВДФ 0,2 вес.% Ni наблюдается тенденция к смещению положения максимума  $\text{tg}\delta$  в область более низких частот по сравнению с ПВДФ. Значения  $\text{tg}\delta_{\text{max}}$  для К9 при  $T = 80$  и  $100^\circ\text{C}$  по абсолютной величине практически не отличаются от таковых для ПВДФ.

Увеличение концентрации Ni в ПВДФ до уровня 0,5 вес.% не приводит к заметному изменению положения максимума  $\text{tg}\delta$  по сравнению с К9. Однако для К10 характерно увеличение  $\text{tg}\delta_{\text{max}}$  при температурах  $T \geq 80^\circ\text{C}$  по сравнению с ПВДФ. Дальнейшее повышение концентрации Ni в полимере от 1 до 2 вес.% приводит к еще большему увеличению максимальных значений  $\text{tg}\delta$ , при этом положение максимума  $\text{tg}\delta$  остается неизменным. Рост значений  $\text{tg}\delta_{\text{max}}$  при  $T = 100^\circ\text{C}$  свидетельствует о повышении проводимости композиций с большим содержанием Ni, что согласуется с результатами исследования температурных зависимостей  $\rho_v$  при  $F = 10^{-4}$  Гц.

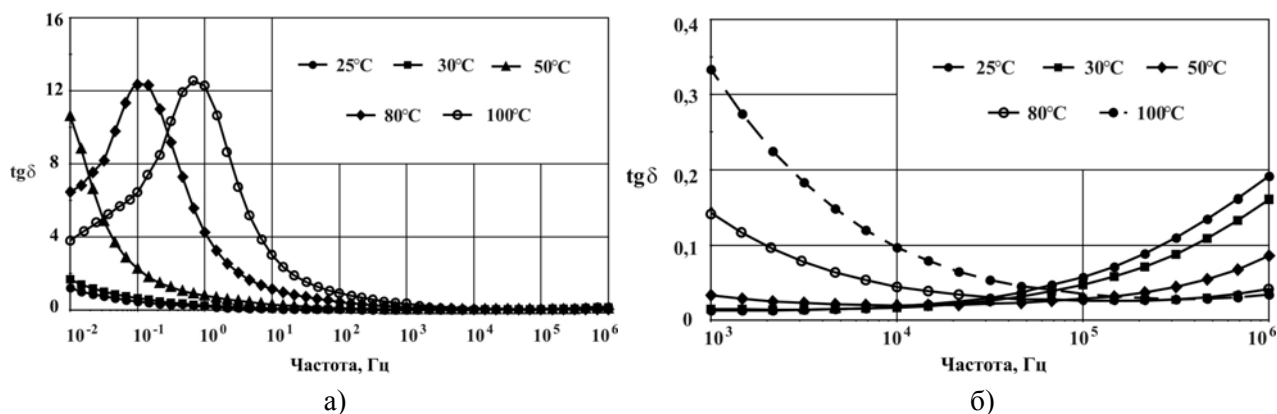


Рис. 5. Зависимости  $\text{tg}\delta = f(F, T)$  для ПВДФ в диапазоне частот: а)  $10^{-2} - 10^6$  Гц; б)  $10^3 - 10^6$  Гц.

Дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости композиций К8...К14 в ВЧ диапазоне, обусловленная поляризацией групп C–F, описывается моделью Коула-Коула. Значения энергии активации ( $W_{BЧ}$ ),  $\Delta\bar{\epsilon}$  и  $\bar{\alpha}$  процесса поляризации для данных композиций в ВЧ диапазоне приведены в табл. 3, из которой видно, что концентрация Ni оказывает существенное влияние на  $W_{BЧ}$ .

Таблица 3

Значения энергии активации процесса поляризации  
и параметров СДР для композиций К8...К14

| Материал | $W_{BЧ} \pm \Delta W$ , эВ | $\Delta\bar{\epsilon}$ | $\bar{\alpha}$ |
|----------|----------------------------|------------------------|----------------|
| К8       | $0,528 \pm 0,002$          | 8,000                  | 0,400          |
| К9       | $0,546 \pm 0,001$          | 6,609                  | 0,378          |
| К10      | $0,522 \pm 0,002$          | 7,454                  | 0,400          |
| К11      | $0,516 \pm 0,003$          | 8,300                  | 0,407          |
| К12      | $0,512 \pm 0,002$          | 8,350                  | 0,407          |
| К13      | $0,497 \pm 0,002$          | 13,227                 | 0,425          |
| К14      | $0,601 \pm 0,001$          | 21,802                 | 0,464          |

Наибольшее значение  $W_{BЧ}$  наблюдаются для К9, наименьшее для К12. Обнаруженное ранее увеличение значений  $\rho_v$  для композиции К9 по сравнению с ПВДФ и К10...К12 коррелирует с более высоким значением энергии активации процесса поляризации, что свидетельствует об упорядочении структуры КПМ при  $C = 0,2$  вес.% Ni. Наполнение ПВДФ неорганическими наполнителями с высоким значением диэлектрической проницаемости (К13 и К14) приводит к существенному повышению диэлектрической проницаемости КПМ. При одинаковых температурах в ВЧ диапазоне зависимости  $\text{tg}\delta = f(F, T)$  для КПМ, наполненных  $\text{TiO}_2$  и ЦТС практически не отличаются друг от друга. Более высокое значение  $W_{BЧ}$  (см. табл. 3) для композиции К14 по сравнению с К13 свидетельствует о большей степени взаимодействия

полярных групп С–F с частицами ЦТС, нежели с  $\text{TiO}_2$ .

Значения  $\Delta\epsilon$  и  $\alpha$  для К9 уменьшаются на 17 и 5% по сравнению с ПВДФ соответственно. Для композиций К10...К12 значение  $\alpha$  практически не отличается от ПВДФ, а  $\Delta\epsilon$  увеличивается с ростом концентрации Ni. Таким образом, минимальные значения  $\Delta\epsilon$  и  $\alpha$  наблюдаются для К9, что коррелирует с максимальным значением  $W_{вч}$ . При введении  $\text{TiO}_2$  и ЦТС в К9 наблюдается увеличение  $\Delta\epsilon$  и  $\alpha$ . Значения  $\alpha$  для К13 и К14 увеличиваются на 12 и 22% по сравнению с К9, а  $\Delta\epsilon$  – в 2 и 3,3 раза соответственно. То есть введение неорганических наполнителей приводит к значительному размытию спектра диэлектрической релаксации.

В результате исследования влияния модифицирующих добавок и наполнителей на структуру и свойства полимерных диэлектриков с помощью методов ИК-спектроскопии, оптической микроскопии и ДСК были установлены следующие закономерности.

Введение Ni в полимерную матрицу приводит к существенному изменению надмолекулярной структуры ПВДФ. Крупносферолитная структура ПВДФ преобразуется в мелкосферолитную, причем наиболее однородная структура наблюдается для композиции К9, в которой агломераты частиц Ni либо отсутствуют, либо их размеры менее 1–3 мкм (рис. 6). Наблюдаемое изменение надмолекулярной структуры исследуемых материалов говорит о том, что nano-частицы Ni являются искусственными центрами кристаллизации для ПВДФ.

Методом ИК-спектроскопии подтверждено наличие полярных групп, которые обуславливают дисперсию комплексной диэлектрической проницаемости в исследованных материалах. Обнаружена зависимость между степенью взаимодействия nano-частиц Ni с молекулами ПВДФ и увеличением числа и средних размеров агломератов частиц Ni при увеличении концентрации последнего в ПВДФ. Так на ИК-спектрах композиций К9 и К10 присутствуют полосы, характерные для связи металл – мономерное звено, которые исчезают в ИК-спектрах К11 и К12. Наличие взаимодействия между частицами Ni и молекулами ПВДФ объясняет увеличение энергии активации процесса поляризации для К9 по сравнению с ПВДФ и К10...К12.

Методом ДСК установлена независимость температуры плавления  $T_{пл}$  ПЭНП при введении в него ЦТС, т.е. наполнение частицами ЦТС не приводит к изменению надмолекулярной структуры. Уменьшение температуры разложения для композиций К4...К7 с ростом концентрации ЦТС свидетельствует о плохой совместимости полимерной матрицы и наполнителя.

С помощью метода ДСК обнаружено увеличение  $T_{пл}$  композиции К9 по сравнению с ПВДФ и сужение температурного интервала плавления. Для К10...К12 данные параметры мало отличаются от таковых для ПВДФ. Повышение  $T_{пл}$  КППМ при введении в полимер nano-частиц Ni связано с изменениями

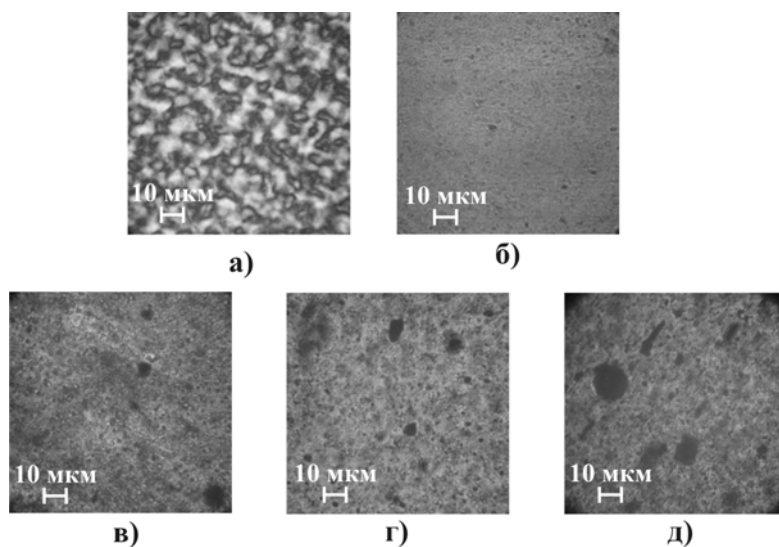


Рис. 6. Микрофотографии срезов образцов:

а) К8; б) К9; в) К10; г) К11; д) К12.

структуры, как на уровне сферолитов, так и на молекулярном уровне. Поскольку в образовании сферолитов принимают участие искусственные центры кристаллизации, то возникновение сферолитов происходит в более узком температурном интервале и их количество возрастает. То есть происходит образование более однородной и упорядоченной кристаллической структуры, что и приводит к росту температуры плавления композиции К9. Это согласуется с результатами определения  $\rho_v$ ,  $W$  и параметров СДР данного композита.

Сужение температурного интервала плавления  $\Delta T_{nl}$  означает, что для композиции К9 характерна наименьшая дисперсия толщин ламелей и наибольшая внутрицепная кооперативность акта плавления. Именно поэтому для данной композиции наблюдается максимальное значение температуры начала плавления  $T_{n,nl}$ , более однородная и упорядоченная кристаллическая структура и наибольшее значение величины межмолекулярного взаимодействия по сравнению с ПВДФ (К8) и композициями К10...К12. Изменение значений температуры начала разложения и температуры разложения в зависимости от концентрации Ni в материалах К8...К12 совпадает с изменением аналогичных значений  $T_{n,nl}$  и  $T_{nl}$  для данных материалов.

Таким образом, результаты исследования молекулярной и надмолекулярной структуры и термодинамических характеристик являются прямым доказательством того, что метод диэлектрической спектроскопии позволяет получить достаточно полную информацию о параметрах и свойствах полярных полимерных диэлектриков и КПМ.

Для разработки нового неразрушающего способа диагностики состояния полимерных диэлектриков в сильном электрическом поле и целенаправленного регулирования свойств КПМ на стадии их разработки необходимо исследование комплексной диэлектрической проницаемости не только в слабом, но и в сильном электрическом поле. Это обусловлено тем, что введение в полимерную матрицу модифицирующих добавок и наполнителей органического или неорганического происхождения может обуславливать иное поведение КПМ в сильном электрическом поле. В частности, усиление поля в локальном объеме диэлектрика на границе раздела матрица–наполнитель может приводить к снижению его электрической прочности в любом диапазоне частот внешнего электрического поля. Этот негативный эффект в макроскопически неоднородных диэлектриках может еще более усиливаться в КПМ с наполнителями типа ЦТС, имеющими нелинейную вольт-амперную характеристику. Кроме того, необходимо знать закономерности изменения параметров СДР в сильном электрическом поле.

Исследование влияния напряженности внешнего электрического поля ( $E$ ) на параметры СДР композиции К2 в диапазоне частот от  $10^{-1}$  до 10 Гц позволило установить, что с повышением  $E$  от  $2 \cdot 10^4$  до  $7 \cdot 10^6$  В/м происходит незначительное увеличение  $\text{tg} \delta_{\max}$  при неизменной частоте релаксации  $F_0$  дипольно-групповой поляризации молекул ХП. Кроме того, установлено, что после выдержки образцов из этого материала в однородном электрическом поле  $F = 50$  Гц при  $E = 2 \cdot 10^7$  В/м в течение 10 мин значение  $F_0$  также не изменяется, а величина  $\text{tg} \delta_{\max}$  увеличивается не более чем на 20% по сравнению с таковой в слабом электрическом поле ( $E \sim 10^4$  В/м). То есть, при кратковременном действии высокого напряжения в случае линейных диэлектриков действительная часть диэлектрической проницаемости и частота (время) релаксации не зависят от напряженности поля, при изменении ее величины более чем на три порядка. Этот экспериментальный факт является подтверждением предположения о том, что параметры СДР, определенные в слабом электрическом поле, могут быть использованы для диагностики состояния линейных диэлектриков в сильном электрическом поле.

Изучение влияния электрического поля на параметры СДР КПМ с нелинейной зависимостью поляризации от напряженности внешнего электрического поля, к которым относятся материалы на основе ПЭНП с различной концентрацией ЦТС (К4...К6), осуществлялось в системе электродов плоскость–плоскость с помощью измерительного моста Naefely Trench Tettex AG Instrument на частоте 50 Гц при величине испытательного напряжения от 2 до 7,5 кВ. Результаты исследования приведены на рис. 7 в виде зависимостей  $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ . Видно, что существенное увеличение  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  наблюдается при концентрации наполнителя более 10 об.%. Это свидетельствует о том, что дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости КПМ на фиксированной частоте внешнего электрического поля обусловлена нелинейной зависимостью доменной поляризации от напряженности поля в керамической фазе. Причем, наиболее существенным является тот факт, что зависимость  $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$  до и после определенного уровня воздействующего напряжения аппроксимируется двумя функциями: линейной – при  $U \leq U_{0к}$  и Дебаевской – при  $U > U_{0к}$ , где  $U_{0к}$  – значение напряжения при котором начинается нелинейный рост  $\varepsilon''$  (рис. 7).

Прямые линии на рис. 7 пересекают полуокружности в двух точках. Первая точка пересечения соответствует значению напряжения  $U_{0к}$ , вторая – соответствует уровню напряжения

$U_k$ , при котором наблюдаются максимальные значения  $\varepsilon''_{max}$  и  $\text{tg}\delta_{max} = \varepsilon''_{max}/\varepsilon'_u$ , где  $\varepsilon'_u$  – значение действительной составляющей комплексной диэлектрической проницаемости, соответствующее центру полуокружности. Зная эти параметры, значение  $U_k$  можно определить по эмпирической формуле:

$$U_k = U_{0к} \cdot \varepsilon''_{max}/(\varepsilon'_u \cdot \bar{\alpha}) = U_{0к} \cdot \text{tg}\delta_{max}/\bar{\alpha}, \quad (1)$$

где  $\bar{\alpha} = \left( \sum_{i=1}^N \text{tg}\delta_i \cdot U_i / U_{0к} \right) / N$  – коэффициент пропорциональности,  $\text{tg}\delta_i$  – значения тангенса угла диэлектрических потерь при  $U_i$ ,  $N$  – количество дискретных измерений.

Сравнение результатов расчета  $U_k$  и  $E_k = U_k/\Delta$  для КПМ различной толщины и экспериментальных значений пробивного напряжения показало, что средние значения  $U_{np}$  (в преде-

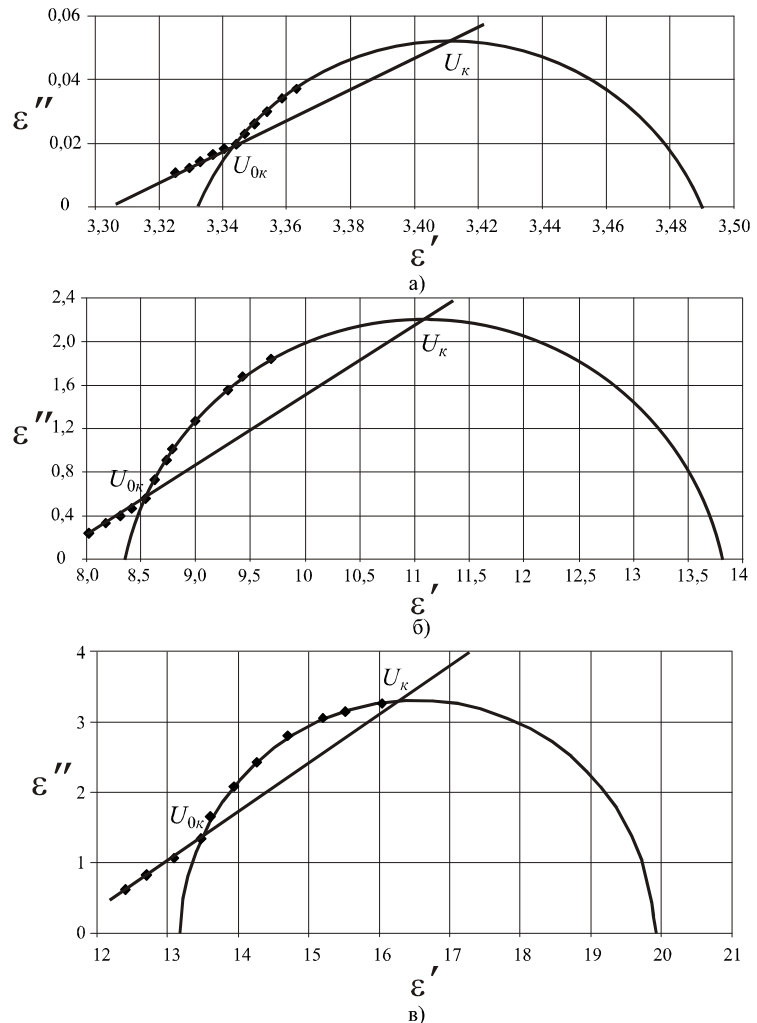


Рис. 7. Зависимости  $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$  для КПМ на основе ПЭНП: а) К4 ( $\Delta = 357$  мкм); б) К5 ( $\Delta = 542$  мкм); в) К6 ( $\Delta = 584$  мкм). Диапазон изменения испытательного напряжения от 2,0 до 7,5 кВ.

лах доверительных границ) соответствуют  $U_k$ , рассчитанным по (1). Это означает, что  $U_{0k}$  соответствует напряжению начала ионизационных процессов в КПМ за счет усиления локального поля на границе раздела полимер–наполнитель, а  $U_k$  является критическим уровнем напряжения, при котором происходит пробой диэлектрика.

Необходимо отметить, что установленные закономерности изменения действительной и мнимой составляющих комплексной диэлектрической проницаемости от напряженности внешнего электрического поля при  $F = 50$  Гц позволяют оценить величину пробивного напряжения или электрической прочности КПМ с доверительной вероятностью не менее 90% без их пробоя.

Недостатком этого способа определения  $U_{np} = U_k$  твердых диэлектриков с нелинейной зависимостью диэлектрической проницаемости от напряженности внешнего электрического поля является то, что  $U_{np}$  определяется на фиксированной частоте. При проектировании большинства изоляционных конструкций необходимо знать пробивное напряжение в некотором диапазоне частот. Если рабочий диапазон частот превышает один порядок, определение  $U_{np}$  по (1) для всего диапазона представляет довольно трудоемкую задачу, для решения которой требуется много времени. Поэтому необходима разработка более универсального способа, позволяющего прогнозировать величину пробивного напряжения в широком диапазоне частот.

**Четвертая глава** посвящена экспериментальному исследованию ВСХ и доказательству существования взаимосвязи между параметрами СДР и ВСХ линейных диэлектриков, а также разработке нового неразрушающего способа диагностики состояния твердых полимерных диэлектриков и прогнозирования величины пробивного напряжения.

На рис. 8 приведены ВСХ и зависимость  $\varepsilon'' = f(F)$  для композиции К2. Видно, что минимум пробивного напряжения наблюдается практически при той же эквивалентной частоте, что и максимум  $\varepsilon''$  ( $F_s = 1/\tau_\phi \approx 1,1$  Гц). В области максимума  $\varepsilon''$  среднее значение пробивного напряжения меньше  $\bar{U}_{np}$  при  $F_s = 0,07$  Гц почти в 1,4 раза. То есть, наличие минимума пробивного напряжения на зависимости  $\bar{U}_{np} = f(1/\tau_\phi)$  обусловлено дисперсией комплексной диэлектрической проницаемости, возникающей за счет запаздывания процесса релаксационной поляризации. Запаздывание релаксационной поляризации приводит к усилению среднего

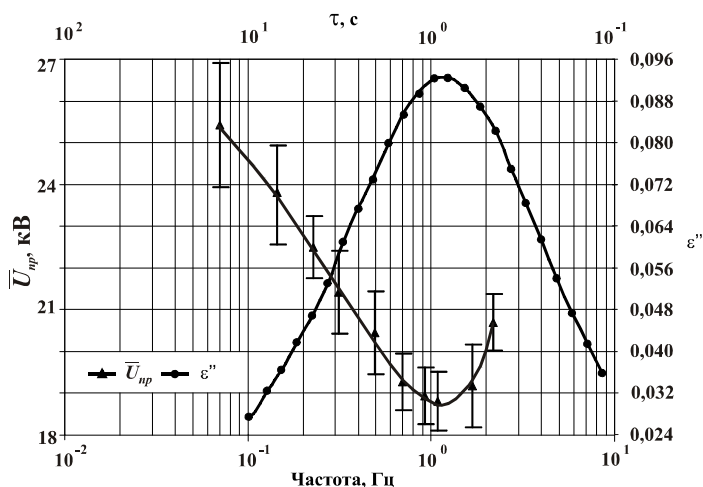


Рис. 8. Зависимости  $\bar{U}_{np} = f(1/\tau_\phi)$  и  $\varepsilon'' = f(F)$  для образцов композиции К2 при  $T = 25^\circ\text{C}$ .

макроскопического поля. С ростом величины среднего макроскопического поля наблюдается снижение значений пробивного напряжения и электрической прочности. Поскольку максимальное запаздывание релаксационной поляризации наблюдается при частоте  $F = F_0$ , при которой наблюдается максимум на зависимости  $\varepsilon'' = f(F)$  и минимум добротности диэлектрика, то при этой же частоте будет наблюдаться минимум пробивного напряжения (электрической проч-

ности). Зависимости  $\bar{U}_{np} = f(1/\tau_\phi)$ , аналогичные представленной на рис. 8, были получены для К1 и К3 с той лишь разницей, что минимум ВСХ для К1 находится при  $F, \approx 2$  Гц, а для К3 – при  $F, \approx 0,08$  Гц.

Для сравнения были исследованы ВСХ для ПЭТФ торговой марки “Polyfilm” толщиной 23 мкм, у которого в диапазоне частот от  $10^{-2}$  до 50 Гц дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости отсутствует. Установлено, что в диапазоне длительностей фронта импульсного напряжения от 0,026 до 10 с пробивное напряжение пленки ПЭТФ в пределах доверительных границ не зависит от длительности фронта импульсного напряжения.

Это свидетельствует о том, что при отсутствии дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости и, соответственно, релаксационных видов поляризации в определенном диапазоне частот электрическая прочность полимерных диэлектриков не зависит от частоты внешнего электрического поля или длительности фронта импульсного напряжения. В данной главе приведено описание феноменологической модели и метода, позволяющих оценить величину пробивного напряжения линейных полимерных диэлектриков и прогнозировать вероятность их пробоя при заданном уровне напряжения.

Для описания зависимости  $U_{np} = f(\tau_\phi)$  определена критическая напряженность поля, при которой происходит разрыв слабых когезионных связей, присутствующих в любых полимерных диэлектриках и композиционных материалах на их основе. Для линейных полярных диэлектриков значения энергии активации процессов поляризации  $W$  рассчитаны из температурной зависимости  $\lg F_0 = f(1/T)$  для отдельных релаксаторов. Значения энергии активации процесса поляризации идентифицируются с энергией когезионной связи  $W_{cv}$  определенных полярных групп и радикалов. Это позволило вычислить удельную энергию, необходимую для разрушения локального объема диэлектрика  $W_{y\partial.p.}$ :  $W_{y\partial.p.} = W \cdot N_L$ , где  $N_L = 2,687 \cdot 10^{25}$  1/м<sup>3</sup> – число Лошмидта.

Предполагая, что разрушение диэлектрика начинается с разрыва слабых когезионных связей под действием пондеромоторных сил можно оценить критическое значение напряженности электрического поля  $E_k$ , при которой происходит разрыв связей при воздействии импульсного напряжения:

$$E_k = \sqrt{\frac{W_{y\partial.p.}}{\epsilon_0 \epsilon'_u}}, \text{ В/м} \quad (2)$$

где  $\epsilon'_u$  – значение относительной диэлектрической проницаемости при частоте внешнего электрического поля  $F = F_0$ , соответствующей положению максимума  $\epsilon''$ .

Полагая, что вид функции распределения времен релаксации и энергии активации процессов поляризации в определенном диапазоне частот идентичен, зависимость  $\bar{U}_{np} = f(\tau_\phi)$  исследованных линейных диэлектриков может быть описана модифицированной функцией Коула-Коула:

$$\bar{U}_{np}(\tau_\phi) = U_k \cdot \exp \left[ - \frac{\cos \varphi \cdot (\tau_0 / \tau_\phi)^{1-\alpha}}{1 + 2 \sin \varphi \cdot (\tau_0 / \tau_\phi)^{1-\alpha} + (\tau_0 / \tau_\phi)^{2(1-\alpha)}} \right], \quad (3)$$

где  $U_k = E_k \cdot \Delta$  – критическое напряжение, соответствующее критическому значению напряженности электрического поля  $E_k$ , при которой происходит разрыв связей диэлектрика;  $\Delta$  – толщина диэлектрика;  $\varphi = \pi\alpha/2$ ;  $\alpha$  – параметр распределения времен релаксации, характери-

зующий ширину релаксационного спектра;  $\tau_0 = 2\pi/\omega_0$  – среднее время релаксации поляризации,  $\omega_0 = 2\pi F_0$  – круговая частота релаксации.

Экспериментальные и расчетные значения  $\bar{U}_{np}$  для композиции К2 приведены в табл. 4. Видно, что расчетные значения  $\bar{U}_{np}$  не выходят за пределы доверительных интервалов экспериментальных значений при одной и той же длительности фронта импульсного напряжения.

Аналогичные результаты были получены и для композиций К1 и К3, при этом расхождение между расчетными и экспериментальными значениями  $\bar{U}_{np}$  также не превышает 5%. Таким образом, предложенная модель позволяет с достаточной для практики точностью рассчитать среднее значение пробивного напряжения линейных полимерных диэлектриков в секундном диапазоне длительностей фронта импульсного напряжения.

Таблица 4

Экспериментальные и расчетные значения  $\bar{U}_{np}$  для К2 при  $T = 25^\circ\text{C}$

| $\tau_{\phi}, \text{с}$ | $\bar{U}_{np} \pm \Delta U, \text{кВ};$<br>эксперимент | $\bar{U}_{np}, \text{кВ};$<br>расчет по (3) | Расхождение $\delta, \%$ | Примечание                                                                                                                            |
|-------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,43                    | $20,7 \pm 0,7$                                         | 19,9                                        | 3,81                     | $W_{y0,p} = 3,013 \cdot 10^6 \text{ Дж/м}^3;$<br>$U_k = 28,11 \text{ кВ};$<br>$\varepsilon'_u = 2,757;$<br>$\tau_0 = 0,914 \text{ с}$ |
| 0,58                    | $19,2 \pm 1,0$                                         | 19,2                                        | 0                        |                                                                                                                                       |
| 0,86                    | $18,7 \pm 1,0$                                         | 18,7                                        | 0                        |                                                                                                                                       |
| 1,1                     | $18,9 \pm 0,7$                                         | 18,8                                        | 0,70                     |                                                                                                                                       |
| 1,5                     | $19,2 \pm 0,7$                                         | 19,3                                        | 0,27                     |                                                                                                                                       |
| 2,1                     | $20,4 \pm 1,0$                                         | 20,2                                        | 1,17                     |                                                                                                                                       |
| 3,0                     | $21,4 \pm 1,0$                                         | 21,4                                        | 0                        |                                                                                                                                       |
| 4,5                     | $22,5 \pm 0,8$                                         | 22,8                                        | 1,25                     |                                                                                                                                       |
| 7,0                     | $23,7 \pm 1,2$                                         | 24,2                                        | 1,92                     |                                                                                                                                       |
| 13,8                    | $25,4 \pm 1,5$                                         | 25,7                                        | 1,36                     |                                                                                                                                       |

Для проверки применимости предложенной модели расчета  $\bar{U}_{np}$  в ВЧ диапазоне были проведены исследования ВСХ композиций на основе ПВДФ. Результаты эксперимента и расчета для К9 приведены в табл. 5. Из табл. 5 видно, что предложенная модель пригодна для расчета  $\bar{U}_{np}$  в микросекундном диапазоне длительностей фронта импульсного напряжения, при этом относительная погрешность определения  $\bar{U}_{np}$  для К9 по выражению (3) не превышает 2%.

Таблица 5

Экспериментальные и расчетные значения  $\bar{U}_{np}$  для К9 при  $T = 25^\circ\text{C}$

| $\tau_{\phi}, \text{мкс}$ | $\bar{U}_{np} \pm \Delta U, \text{кВ};$<br>эксперимент | $\bar{U}_{np}, \text{кВ};$<br>расчет по (3) | Расхождение $\delta, \%$ | Примечание                                                                                                                                      |
|---------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 12,5                      | $16,5 \pm 1,0$                                         | 16,2                                        | 1,85                     | $W_{y0,p} = 2,350 \cdot 10^6 \text{ Дж/м}^3;$<br>$U_k = 17,73 \text{ кВ};$<br>$\varepsilon'_u = 7,146;$<br>$\tau_0 = 4,49 \cdot 10^7 \text{ с}$ |
| 8                         | $15,7 \pm 1,0$                                         | 15,8                                        | 0,78                     |                                                                                                                                                 |
| 4                         | $15,0 \pm 0,8$                                         | 15,2                                        | 1,00                     |                                                                                                                                                 |
| 2                         | $14,3 \pm 0,7$                                         | 14,4                                        | 1,01                     |                                                                                                                                                 |
| 0,5                       | $13,5 \pm 0,8$                                         | 13,6                                        | 0,74                     |                                                                                                                                                 |
| 0,2                       | $14,1 \pm 1,0$                                         | 13,9                                        | 1,64                     |                                                                                                                                                 |

В табл. 6 представлены результаты определения ВСХ и расчета  $\bar{U}_{np}$  для ПВДФ и К13.

Установлено, что выражение (3) позволяет рассчитать  $\bar{U}_{np}$  для ПВДФ ( $W_{уд.p} = 2,273 \cdot 10^6$  Дж/м<sup>3</sup>;  $U_k = 17,36$  кВ;  $\varepsilon'_u = 7,050$ ;  $\tau_0 = 3,14 \cdot 10^7$  с) и К13 ( $W_{уд.p} = 2,140 \cdot 10^6$  Дж/м<sup>3</sup>;  $U_k = 12,47$  кВ;  $\varepsilon'_u = 13,44$ ;  $\tau_0 = 2,00 \cdot 10^7$  с) с погрешностью менее 7%. Предлагаемая модель может применяться для оценки  $\bar{U}_{np}$  неоднородных КПМ в том случае, если полимерная матрица и наполнитель не обладают нелинейной поляризацией, приводящей к изменению эффективных значений диэлектрической проницаемости с ростом напряженности внешнего электрического поля.

На основании результатов исследований и расчетов, приведенных в данной главе, сделан вывод о том, что если релаксационный процесс в том или ином диапазоне частот характеризуется одним средним временем релаксации  $\tau_0$ , то для этой области дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости предложенная модель позволяет рассчитать средние значения импульсного пробивного напряжения полярных полимерных диэлектриков и КПМ без их пробоя с доверительной вероятностью не менее 90%.

Таблица 6

Экспериментальные и расчетные значения  $\bar{U}_{np}$  для ПВДФ и К13 при  $T = 25^\circ\text{C}$

| $\tau_\phi$ , мкс | ПВДФ                                             |                                       | К13                                              |                                       |
|-------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------|
|                   | $\bar{U}_{np} \pm \Delta U$ , кВ;<br>эксперимент | $\bar{U}_{np}$ , кВ;<br>расчет по (3) | $\bar{U}_{np} \pm \Delta U$ , кВ;<br>эксперимент | $\bar{U}_{np}$ , кВ;<br>расчет по (3) |
| 12,5              | $16,9 \pm 1,0$                                   | 16,1                                  | $11,1 \pm 0,9$                                   | 11,7                                  |
| 8,0               | $16,0 \pm 0,8$                                   | 15,8                                  | $11,0 \pm 0,8$                                   | 11,5                                  |
| 4,0               | $15,4 \pm 1,0$                                   | 15,2                                  | $10,8 \pm 0,7$                                   | 11,1                                  |
| 2,0               | $14,2 \pm 0,9$                                   | 14,5                                  | $10,6 \pm 0,6$                                   | 10,7                                  |
| 0,5               | $13,7 \pm 0,8$                                   | 13,5                                  | $10,0 \pm 0,6$                                   | 10,0                                  |
| 0,2               | $13,6 \pm 0,8$                                   | 13,5                                  | $9,9 \pm 0,6$                                    | 9,8                                   |

Подстановка значений  $\varepsilon_c$  и  $\varepsilon_\infty$  в (2) вместо  $\varepsilon'_u$  позволяет оценить нижний и верхний пределы  $U_k$  и дисперсию  $\bar{U}_{np}$

$$\sigma_{\bar{U}_{np}} = (1 - \alpha)(U_{max} - U_{min})/2, \quad (4)$$

где  $U_{max}$  и  $U_{min}$  – максимальные и минимальные значения  $\bar{U}_{np}$ . Так как в основе функции Коула-Коула лежит практически нормальный закон распределения времен релаксации, а следовательно, энергии активации процесса поляризации, то при известных средних значениях  $\bar{U}_{np}$  и  $\sigma_{\bar{U}_{np}}$  можно оценить вероятность пробоя диэлектрика при заданных  $\tau_\phi$  и  $U_i$ , используя вероятностные таблицы нормального закона распределения. В этом случае можно найти величину  $U_i$ , при которой вероятность пробоя диэлектрика будет стремиться к нулю, что может быть использовано для выбора рабочей напряженности поля (рабочего напряжения) при расчете электроизоляционной конструкции.

На основе проведенных исследований сформулированы основные положения нового неразрушающего способа диагностики состояния твердых диэлектриков в сильном электрическом поле. Для его реализации необходимо выполнить следующую последовательность операций:

1. Измерить температурно-частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости исследуемого диэлектрика.

2. Из температурно-частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости рассчитать параметры спектра диэлектрической релаксации: энергию активации процессов поляризации  $W$ , частоту  $F_0$  или время релаксации  $\tau_0$  процессов поляризации,  $\varepsilon_c$ ,  $\varepsilon_\infty$  и  $\alpha$ .

3. Определить значения  $E_k$  и  $U_k$ .

4. При заданных параметрах воздействующего напряжения рассчитать значения  $\bar{U}_{np}$ ,  $U_{max}$ ,  $U_{min}$  и  $\sigma_{\bar{U}_{np}}$ .

5. По известным значениям  $\bar{U}_{np}$ ,  $\sigma_{\bar{U}_{np}}$  и  $x = (U_i - \bar{U}_{np})/\sigma_{\bar{U}_{np}}$ , при заданных  $\tau_\phi$  и  $U_i$ , оценить вероятность пробоя диэлектрического материала:  $P(x) = 1 - \Phi(x)$ , где  $\Phi(x)$  – функция нормального распределения.

Преимуществом предложенного способа диагностики состояния твердых полимерных диэлектриков в сильном электрическом поле по сравнению с традиционно используемым экспериментальным способом разрушающего контроля является то, что для определения значений  $\bar{U}_{np}$  нет необходимости проведения трудоемких высоковольтных испытаний исследуемых диэлектриков для набора необходимой статистической информации. Кроме того, предложенный способ диагностики состояния диэлектриков в сильном электрическом поле является неразрушающим, поскольку позволяет оценить  $\bar{U}_{np}$  изоляционных материалов по параметрам СДР, определенным в результате температурно-частотных измерений комплексной диэлектрической проницаемости на низком напряжении. Способ позволяет определить оптимальный частотный и температурный диапазон применения изоляционных материалов.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Экспериментально показано, что модификация ПВДФ 0,2 вес.% Ni приводит к повышению величины удельного объемного сопротивления композиции К9 в 1,5...4,2 раза по сравнению с немодифицированным ПВДФ. Установлено, что это связано с упорядочением надмолекулярной структуры полимерной матрицы и преобразованием ее из крупносферолитной в мелкосферолитную. Это подтверждается повышением энергии активации процесса поляризации, увеличением температуры плавления на 5°C и сужением температурного интервала плавления на 10°C, а также результатами исследования ИК-спектров композиции К9 по сравнению с немодифицированным ПВДФ.

2. Установлено, что сильное электрическое поле при кратковременном воздействии длительностью до 600 с не изменяет частоту релаксации поляризации линейных диэлектриков, при которой наблюдается максимум мнимой составляющей комплексной диэлектрической проницаемости в слабом электрическом поле, то есть параметры спектров диэлектрической релаксации, определенные в слабом электрическом поле, могут быть использованы при оценке пробивного напряжения диэлектриков в сильном поле.

3. Экспериментально доказано, что минимум вольт-секундных характеристик обусловлен наличием дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости полимерных диэлектриков, связанной с релаксационными видами поляризации.

4. Для полимерных диэлектриков с нелинейной вольт-амперной характеристикой предложен неразрушающий способ определения пробивного напряжения по параметрам спектра диэлектрической релаксации, полученным на фиксированной частоте.

5. Для линейных полимерных диэлектриков предложены феноменологическая модель

для прогнозирования величины пробивного напряжения и неразрушающий способ диагностики их состояния, позволяющий определять величину пробивного напряжения по параметрам спектров диэлектрической релаксации, измеренных в слабом электрическом поле.

### **ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ**

1. Волохин В.А., Ткаченко С.Н., Черкашина Е.И. Переработка термопластов методом литья под низким давлением // Наука, технологии, инновации: Материалы всероссийской научной конф. молодых ученых, Новосибирск, 2-5 дек. 2004. – Новосибирск, 2004. – Т.2. – С. 168–169.
2. Gefle O.S., Lebedev S.M., Tkachenko S.N. Поведение полимерных композиционных материалов с наполнителем из сегнетоэлектрической керамики в электрическом поле // Изв. ТПУ. – 2005. – Т. 308, № 4. – С. 64–68.
3. Gefle O.S., Lebedev S.M., Pokholkov Y.P., Tkachenko S.N., Volokhin V.A., Cherkashina E.I. Study of dielectric relaxation spectra of composite materials by the dielectric spectroscopy method in the frequency domain // ISEIM'2005, Kitakyushu, June, 2005. – P. 592–595.
4. Gefle O.S., Lebedev S.M., Volokhin V.A., Tkachenko S.N., Cherkashina E.I. Dielectric spectra of elastomeric materials filled with ferroelectric ceramic powder // Proc. PowerTech 2005, St-Petersburg, June, 2005. – Paper 176.
5. Gefle O.S., Lebedev S.M., Volokhin V.A., Tkachenko S.N., Cherkashina E.I. The field dependence of the complex permittivity of filled composites // Proc. PowerTech 2005, St-Petersburg, June, 2005. – Paper 177.
6. Gefle O.S., Lebedev S.M., Volokhin V.A., Tkachenko S.N. and Cherkashina E.I. Estimation of critical parameters of PET film insulation // Proc. 9<sup>th</sup> KORUS, Novosibirsk, June-July, 2005. – P. 143–146.
7. Gefle O.S., Lebedev S.M., Tkachenko S.N., Volokhin V.A., and Khramtsov S.E. Temperature-frequency dependencies of the complex permittivity for polymeric composites and blends // Proc. 9<sup>th</sup> KORUS, Novosibirsk, June-July, 2005. – P. 147–150.
8. Ткаченко С.Н., Волохин В.А., Храмцов С.Е. Композиционные полимерные материалы с высокой диэлектрической проницаемостью // Перспективы развития фундаментальных наук: Труды 2 Междунар. конф. студентов и молодых ученых, Томск, 16-20 мая 2005. – Томск, 2005. – С. 92–94.
9. Ткаченко С.Н. Параметры спектра диэлектрической релаксации полиэтилентерефталата // Современные техника и технологии: Тр. XII Межд. научно-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 27-31 марта 2006. – Томск, 2006. – Т. 1. – С. 58–59.
10. Ткаченко С.Н., Храмцов С.Е. Измерение электрофизических характеристик диэлектриков методом диэлектрической спектроскопии // Современные техника и технологии: Тр. XII Межд. научно-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 27-31 марта 2006. – Томск, 2006. – Т. 1. – С. 60–61.
11. Gefle O.S., Lebedev S.M., Tkachenko S.N. Применение метода диэлектрической спектроскопии для контроля состояния полимерных диэлектриков в электрическом поле // Изв. ТПУ. – 2006. – Т. 309, № 2. – С. 114–117.
12. Gefle O.S., Lebedev S.M., Tkachenko S.N. Влияние модифицирующей добавки нанопорошка никеля на основные электрофизические характеристики поливинилиденфторида // Изв. ТПУ. – 2007. – Т. 310, № 3. – С. 52–56.

13. Gefle O.S., Lebedev S.M., Tkachenko S.N., Pokholkov Y.P. Relationship between the breakdown strength and low-frequency dispersion of the complex permittivity of polymeric dielectrics // Proc. ICSD'07, Winchester, July 8-13, 2007. – P. 651–653.
14. Lebedev S.M., Gefle O.S., Pokholkov Y.P., Tkachenko S.N., Stakhin N.A., Sharukho S.A. Study of dielectric properties of composite materials on the basis of polyvinylidene fluoride // Proc. 15<sup>th</sup> Intern. Symp. High Volt. Eng., Ljubljana, August 27-31, 2007. – Paper No 477.
15. Ткаченко С.Н. Параметры спектра диэлектрической релаксации ПВДФ, наполненного нанопорошками диоксида титана и ЦТС // Современные техника и технологии: Тр. XIII Межд. научно-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 26-30 марта 2007 г. – Томск, 2007. – Т. 1. – С.123–125.
16. Шарухо С.А., Ткаченко С.Н. Исследование основных электрофизических характеристик нано-диэлектриков на основе ПВДФ // Современные техника и технологии: Тр. XIII Межд. научно-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 26-30 марта 2007 г. – Томск, 2007. – Т. 1. – С. 135–137.
17. Tkachenko S.N. Dielectric properties of the nanopowder-filled polyvinylidene fluoride // Proc. 13<sup>th</sup> Intern. Scientific and Practical Conf. of Students, Post-graduates and Young Scientists, Tomsk, Russia, 26-30 March, 2007. – P. 12–14.
18. Ткаченко С.Н., Шарухо С.А. Исследование свойств нанокмпозитов на основе поливинилиденфторида // Proc. 7<sup>th</sup> Intern. Sci. Conf. Solid State Chemistry and Modern Micro- and Nanotechnologies, Kislovodsk, 17-22 Sept., 2007. – P. 229–230.
19. Ткаченко С.Н., Гефле О.С., Лебедев С.М. Исследование свойств поливинилиденфторида, модифицированного наночастицами никеля // Пластические массы. – 2008. – № 2. – С. 28–32.
20. Ткаченко С.Н., Гефле О.С., Лебедев С.М. Полевая зависимость комплексной диэлектрической проницаемости полиэтилена, наполненного цирконатом титаната свинца // Изв. ТПУ. – 2008. – Т. 313, № 2. – С. 94–98.
21. Gefle O.S., Lebedev S.M., Tkachenko S.N., Feduschak V.F., Lavrinovich I.V. Application of the dielectric spectroscopy method for assessing quality of HV capacitors // Proc. 15<sup>th</sup> Int. Symp. High-Current Electr., Tomsk, 21-26 September, 2008. – P. 372–375.
22. Gefle O.S., Lebedev S.M., Tkachenko S.N. Novel polymeric composite materials with high specific storage energy // Proc. 9<sup>th</sup> Int. Conf. Mod. Mat. Particle Beams and Plasma Flows, Tomsk, 21-26 September, 2008. – P. 705–708.
23. Ткаченко С.Н. Влияние концентрации нано-частиц никеля на структуру и свойства поливинилиденфторида // Современные техника и технологии: Тр. XIV Межд. научно-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 24-28 марта 2008 г. – Томск, 2008. – Т. 1. – С. 125–127.