



Jan Szczygłowski*, Grzegorz Markowski*, Paweł Kopciuszewski*

WYKORZYSTANIE METODY TSC DO OCENY PROCESÓW STARZENIOWYCH W FOLIACH PETP ORAZ PC

Streszczenie: W niniejszej pracy przedstawiono możliwość wykorzystania techniki TSC do oceny zmian starzeniowych folii polimerowych typu PETP i PC poddanych przyspieszonemu starzeniu termicznemu, które jest głównym narażeniem najczęściej występującym w trakcie normalnej eksploatacji układu izolacyjnego. Zmiany starzeniowe oceniano na podstawie zmian w rozkładzie energii aktywacji $G(Et)$ ładunku przestrzennego implantowanego w badany polimer za pomocą ulotu elektrycznego. Stwierdzono znaczne zmiany w rozkładzie $G(Et)$ po poddaniu folii polimerowej PETP i PC działaniu podwyższonej temperatury $T_s = 423$ K w czasie $t_s = 1 \div 48$ dni. Zaproponowano aby za wskaźnik zesterzenia folii przyjąć parametry otrzymanego rozkładu normalnego $G(Et)$.

1. Wprowadzenie

Wpływ obecności ładunku przestrzennego na własności elektryczne materiałów izolacyjnych jest powszechnie znany. Jego obecność wpływa na takie zjawiska jak przewodzenie prądu elektrycznego, wytrzymałość elektryczną oraz efekt elektretowy niskokonduktywnych materiałów izolacyjnych [1, 2, 3]. Obecność ładunku przestrzennego w materiałach izolacyjnych wynika z istnienia w nich poziomów pułapkowych o różnych rozkładach energetycznych $G(Et)$ oraz gęstościach Nt dla różnych materiałów, gdzie G jest funkcją rozkładu, natomiast Et energią aktywacji nośnika. Do opisu poziomów pułapkowych $G(Et)$ w materiałach izolacyjnych szczególnie w materiałach polimerowych, wykorzystywana jest obecnie na szeroką skalę metoda stymulowanych

* Politechnika Częstochowska, Instytut Elektroenergetyki, ul. Dąbrowskiego 69, 42-200 Częstochowa

termicznie prądów (TSC). Metoda ta odznacza się większą niż w przypadku metod pomiaru przebiegów dyspersyjnych ε' oraz ε'' czułością i selektywnością [2].

W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki badań, dotyczące możliwości wykorzystania techniki TSC do oceny zmian $G(Et)$ w folii polimerowych (PETP) oraz (PC) wskutek starzenia termicznego.

2. Technika eksperymentalna

Przeprowadzone w pracy pomiary prądów termicznie stymulowanych wykonano w układzie pomiarowym przedstawionym schematycznie na rysunku 1a.

Komora pomiarowa ma postać krio-termostatu próżniowego umożliwiającego wykonywanie pomiarów prądów w zakresie temperatur od 100 K do 460 K przy obniżonym ciśnieniu wynoszącym 10^{-2} Tr. Regulator temperatury umożliwiał liniowe zmiany temperatury w funkcji czasu z szybkością od 3 deg/min do 8 deg/min. Obwód rejestracji prądu stanowił elektrometr Keithley 616 oraz rejestrator firmy Yokogawa typ 3078. Próbkę użyte w badaniach miały postać krążków o średnicy 90 mm. Elektrody pomiarowe zapewniały również odpowiedni docisk próbki do uchwytu pomiarowego [4].

Pomiar prądu TSC przeprowadzano w dwóch kolejnych etapach. Etap pierwszy stanowiło „nasączenie” próbki ładunkiem elektrycznym pochodzącym z ulotu, w drugim etapie próbki były zwierane przez elektrometr w celu pomiaru prądu przy narażeniu temperatury $T = T_0 + \alpha t$, gdzie T_0 – temperatura początkowa pomiaru, α – szybkość narostu temperatury.

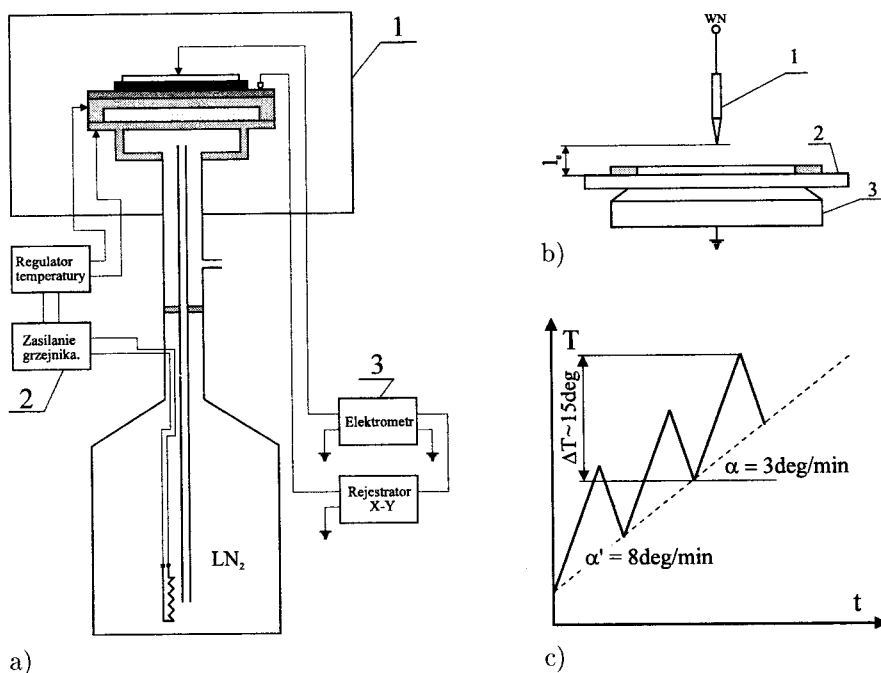
Nasączenie próbek odbywało się w układzie przedstawionym na rysunku 1b.

Parametry elektryzacji były następujące: napięcie elektryzacji $U_e = 9$ kV, odległość pomiędzy elektrodą ostrzową a powierzchnią próbki $l_e = 4$ mm, czas elektryzacji $t_e = 60$ s. Po elektryzacji próbki były zwierane poprzez elektrometr i przy liniowym narażeniu temperatury mierzono prąd TSC.

Próbki poddawano zabiegowi przyspieszonego starzenia w podwyższonej temperaturze $T_s = 423$ K w czasie do 48 dni.

3. Wyniki pomiarów

Wybór do badań folii PETP oraz PC spowodowany był tym, że tworzywa organiczne są materiałami o rozbudowanych widmach TSC, bardziej podatnymi na oddziaływanie procesów starzeniowych niż materiały nieorganiczne. Badane folie są ponadto materiałami o niewielkiej konduktywności, co powoduje, że czas zaniku implantowanego ładunku jest stosunkowo długi. W tabeli 1 przedstawiono temperatury występowania uzyskanych pików α , β oraz γ w widmach TSC badanych materiałów. Przebiegi prądów TSC z maksimami α i β uzyskano dla próbek z „zamrożonym” stanem polaryzacji. Stan ten uzyskano schładzając próbkę z przyłożonym polem elektrycznym od temperatury polaryzacji 370 K do temperatury początkowej pomiaru $T_0 = 170$ K [5].



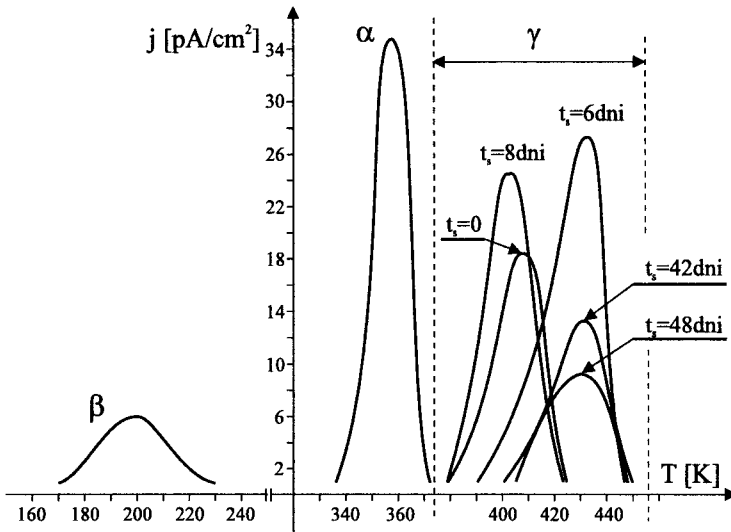
Rys. 1. a) Schemat blokowy układu do pomiaru prądu TSC: 1. komora pomiarowa w postaci krio-termostatu próżniowego zawierającego głowicę mocząco-pomiarową, 2. układ regulacji temperatury, 3. obwód pomiaru i rejestracji prądu TSC; b) Układ do elektryzowania próbki ładunkiem z ulotu: 1. elektroda ostrzowa, 2. elektryzowana próbka, 3. uziemiona elektroda wsporcza; c) Zmiana temperatury podczas próbkowania termicznego

Tabela 1. Zakres temperatur występowania pików α , β , i γ , dla polimerów typu PETP i PC

Rodzaj polimeru	T_α [K]	T_β [K]	T_γ [K]
Politereftalan etylenu (PETP)	357	168–203	400
Poliwęglan (PC)	413–433	193	420

Obserwowane piki prądowe występujące w temperaturach T_α oraz T_β są związane z ruchami makromolekuł badanych polimerów w pobliżu (pik α) i poniżej (pik β) temperatury T_g przejścia fazowego ze stanu szklanego w stan wysokoelastyczny. Maksymalna wartość prądu piku α wynosi 10^{-10} – 10^{-11} A/cm² przy natężeniu pola polaryzacji 10–20 kV/cm. Wartość maksymalna prądu piku β jest około dwukrotnie mniejsza. Zaobserwowany w prezentowanej pracy pik γ związany jest z termiczną aktywacją z pułapek nośników ładunku implantowanych w procesie elektryzacji materiałów ładunkiem z ulotu.

Na rysunku 2 przedstawiono przykładowe zmiany położenia i wysokości piku γ dla starzonej folii PETP. Dla porównania zamieszczono również piki α i β .

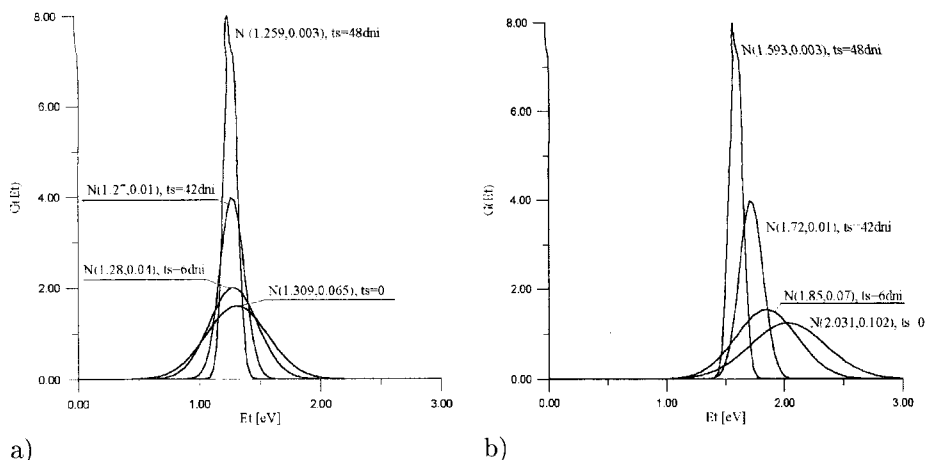


Rys. 2. Przebiegi prądu TSC dla folii PETP starzonej termicznie, dla różnych czasów starzenia t_s . Temperatura starzenia $T_s = 423$ K

W oparciu o uzyskane wyniki można stwierdzić:

1. starzenie termiczne ma istotny wpływ na położenie i wysokość pikę γ , będącego wynikiem termicznego uwalniania nośników ładunku z pułapek o rozkładzie $G(E_t)$ podczas procesu TSC,
2. czas oddziaływania narażenie wpływa na zmiany w rozkładzie energii aktywacji $G(E_t)$, co przejawia się między innymi zmianami energii aktywacji E_t nośników ładunku z poziomów pułapkowych. Energię aktywacji E_t wyznaczano metodą początkowego narostu krzywej w procesie termicznego próbkowania pikę γ w widmie TSC, rys. 1c. Problem znalezienia odpowiedniego rozkładu prawdopodobieństwa z jakiego pochodzą obserwacje TSC dla folii PC i PETP sprowadzono do problemu estymacji punktowej. Za punkt wyjścia przyjęto, że obserwacje pochodzą z jednomodalnego rozkładu co potwierdza doświadczenie, dlatego wybrano rozkład normalny. Przyjmując, że obserwacje pochodzą z rozkładu normalnego znaleziono estymatory największej wiarygodności dla wartości oczekiwanej i wariancji. Estymatory te przyjęto za dobre przybliżenie prawdziwej wartości oczekiwanej i wariancji, co jest równoważne z wyborem odpowiedniej gęstości normalnej. Dla folii PC przed starzeniem otrzymano gęstość $N(1,309;0,003)$, po starzeniu $N(1,259;0,06)$ dla $t_s = 48$ dni. Dla folii PETP przed starzeniem $N(2,031;0,102)$, po starzeniu $N(1,593;0,003)$ dla $t_s = 48$ dni.

Zmiany parametrów rozkładu gęstości (wartość oczekiwana oraz wariancja) w zależności od czasu starzenia badanych folii przedstawiono na rysunku 3. Stwierdzono, że starzenie powoduje zmniejszenie wariancji rozkładu co oznacza, że wartości energii aktywacji skupione są bardziej wokół jednej wartości.



Rys. 3. Zmiany rozkładu gęstości $G(Et)$ dla folii PC (a) i PETP (b), starzonych termicznie w temperaturze 423 K w czasie od 0 do 48 dni

4. Wnioski

Zmiany w rozkładzie energii aktywacji $G(Et)$ ładunku przestrzennego w materiałach izolacyjnych nie były dotąd przyjmowane jako kryterium oceny procesów starzeniowych. W pracy wykazano, że rozkład energii aktywacji $G(Et)$ w foliach polimerowych (PETP) oraz (PC) wyznaczany za pomocą metody TSC ulega zmianie w przypadku poddania tych materiałów oddziaływaniu podwyższonej temperatury.

Uzyskane wyniki powinny przyczynić się z jednej strony do rozwoju metod oceny oraz monitorowania zmian starzeniowych własności wysokonapięciowych materiałów izolacyjnych jakimi są folie polimerowe, z drugiej natomiast do poprawy jakości produkowanych materiałów.

Literatura

- [1] Dwyer J. O.: *The theory of electrical conduction and breakdown in solid dielectrics*, Clarendon Press, Oxford, 1973
- [2] Braunlich P.: *Thermally stimulated relaxation in solids*, Springer-Verlang 1979
- [3] Sessler G. M.: *Electrets*, Springer-Verlang 1979
- [4] Markowski G.: *Analiza procesów starzeniowych w foliach polimerowych PETP oraz PC*, III Ogólnopolskie Sympozjum Inżynieria Wysokich Napięć, Poznań-Kiekrz 1996
- [5] Nicholas P.: *Cheremisinoff, Handbook Of Polymer Science and Technology*, Marcel Dekker, New York 1989

ABSTRACT

A description of measuring method is presented, intended for obtaining TSD currents characteristics in samples of PETP and PC polymer films exposed to accelerated

ageing. Types of ageing correspond to exposures most often occurring during normal exploitation of insulation systems. The TSD current characteristics were then used for determining distribution of trap levels $G(Et)$ for those materials and comparing them to distribution $G(Et)$ in non-artificially aged materials. The results which have been arrived at make it possible to access ageing processes occurring in polymer films, under various kind of exposures.