

УДК 537.222.2; 621.315.61

Влияние протонного транспорта на электрическое упрочнение и пробой кристаллических материалов

В. М. Тимохин

Проблема электрического упрочнения была и остается актуальной в настоящее время. Необходимость применения сверхтонких электроизоляционных материалов требует их тщательного исследования и разработки методов их диагностики в целях продления сроков службы и своевременной замены. Многие электроизоляционные материалы изготавливаются из кристаллов с водородными связями. Отсюда вытекает проблема влияния протонного транспорта на электрическое упрочнение и пробой.

PACS: 77.22.Ej, 77.22.Jp

Ключевые слова: протонный транспорт, электрическое упрочнение, пробой, термостимулированные токи, водородные связи, диагностика.

Введение

Одной из проблем при эксплуатации электрических машин является пробой электроизоляционных материалов. Отсюда вытекает проблема упрочнения этих материалов и актуальность исследования кристаллических материалов, являющихся основой для их изготовления. Такими материалами являются слюды флогопит $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{FOH})_2$ и мусковит $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, применяющиеся как непосредственно, так и являющиеся основой для изготовления таких электроизоляционных материалов, как коллекторный и прокладочный миканиты (КФП-1, ГФС и др.), микафолии (МФГ-Б), стекломиканит (ГФС-ТТ), микалента (ЛФЧ-ББ), слюдопласты и другие материалы, онотский тальк $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, являющийся основой для изготовления тальковой и стеатитовой керамики, а также пиррофиллит и другие материалы. Основу строения этих кристаллов составляют кремнекислородные тетраэдры SiO_4 . В состав их кристаллической решетки входят гидроксильные группы OH , связанные со слоями кремнекислородных тетраэдров и объединенные сеткой водородных связей.

Существуют три основных вида пробоя: тепловой, электрический и электротепловой. Тепловой пробой в свою очередь делится на три рода. Тепловой пробой первого рода возникает при медленном увеличении напряжения, поэтому такой процесс является статическим. Тепловой пробой вто-

рого рода осуществляется, когда электрическое напряжение растет достаточно быстро, и при этом выделяющееся джоуль-ленцево тепло не успевает отводиться из материала. В результате материал прожигается за малое время. Нужно отметить, что при повышении температуры сопротивление диэлектрических материалов уменьшается, и возможно появление градиента температуры между внутренними и внешними слоями материала. При этом отвод тепла от внутренних слоев будет хуже, чем от внешних слоев. Однако при тепловом пробое третьего рода пробой возникает именно во внешних слоях и распространяется к внутренним слоям.

В общем случае, пробивное напряжение уменьшается при увеличении времени его приложения к материалу по формуле из работы [1]:

$$U_{\text{пр}} = \frac{A}{\sqrt{t}},$$

где A — параметр, сложным образом зависящий от размеров и характера материала, t — время приложения электрического поля. Здесь для более детального расчета напряжения пробивного поля $U_{\text{пр}}$ необходимо учитывать целый ряд параметров приложенного напряжения, что, в общем случае, сильно усложняет приведенную формулу.

Достаточно интересным является электротепловой пробой, где наблюдается увеличение напряженности пробивного поля при уменьшении толщины материала. Другими словами, при малых толщинах пробивная напряженность электрического поля $E_{\text{пр}}$ возрастает, что называется *электрическим упрочнением изоляционного материала*. Видимо, здесь проявляются особенности вышеуказанных водородных связей. Поэтому цель данной работы — исследование влияния транс-

Тимохин Виктор Михайлович, доцент.
Государственный морской университет
им. адмирала Ф. Ф. Ушакова.
Россия, 353918, г. Новороссийск, пр. Ленина, 93.
Тел. 8 (918) 450-45-73. E-mail: t.v.m@inbox.ru

Статья поступила в редакцию 23 апреля 2012 г.

© Тимохин В. М., 2012

порта протонов на механизмы электрического упрочнения и пробоя кристаллических материалов с водородными связями, который был бы применим пусть не ко всем, но к большому ряду кристаллических и электроизоляционных материалов. В связи с этим основные задачи исследования можно сформулировать следующим образом:

- изучение влияния протонного транспорта на механизм электрического пробоя в исследованных материалах;
- выяснение природы упрочнения;
- экспериментальное и теоретическое обоснование механизма упрочнения и его связи с механизмом пробоя;
- изучение возможности диагностики упрочнения материала.

Методика и экспериментальная часть

Рассмотрим механизм пробоя электроизоляционных материалов на примере мусковита, флогопита или онотского талька. Электрические свойства материала слабо зависят от типа связующего, будь то битумный либо глифталевый лак, или шеллачная смола. Таким образом, электроизоляционные свойства указанных материалов обусловлены именно мусковитом, флогопитом или онотским тальком. Как было нами ранее показано [2—4], проводимость этих материалов обусловлена, в основном, миграцией ионов и протонов. При пропускании электрического тока через кабель или обмотку выделяется джоуль-ленцево тепло, температура изоляции растет, в результате чего диэлектрические потери и электропроводность возрастают.

В изоляции выделяется теплота

$$Q_1 = \frac{U^2}{R_0} [\alpha(T - T_0)],$$

а в среду отводится

$$Q_2 = \beta(T - T_0),$$

где T_0 — температура среды;

β — коэффициент теплоотвода;

α — термический коэффициент сопротивления.

При увеличении температуры энергия фононов $W_{\text{ф}} = \hbar\omega$ возрастает, т. е. частота колебаний анионов SiO_4^{4-} увеличивается. Естественно, при этом увеличивается вероятность перехода протона внутри протонированного аниона HSiO_4^{3-} . В результате, образуются проводящие мостики для прыжкового транспорта протонов и перемещения ионов H_3O^+ и OH^- .

Существует более десятка теорий пробоя, но для них можно указать следующие стандартные недостатки:

рассматриваются, в основном, идеальные кристаллы без дефектов;

не учитывается влияние дефектов на рассеивание частиц, участвующих в образовании пробоя;

не учитывается материал электродов.

В материале могут наблюдаться медленно протекающие химические процессы, приводящие к старению изоляции. Старение изоляции ускоряется при наличии таких внешних факторов, как агрессивная среда, повышенные и пониженные температуры, звуковая или ультразвуковая вибрация, облучение и др. При наличии высокого напряжения могут возникнуть местные электрические разряды, приводящие к ионизации газовых включений в изоляции, что приводит к увеличению тепловых потерь, механическому расщеплению слюды и появлению озона и оксидов азота. Последние во влажной среде превращаются в азотистую и азотную кислоту. В результате этого происходит старение изоляции и могут возникать микротрещины, что, в конечном итоге, облегчает образование канала разряда. Очень опасны скользящие искровые разряды, способные расщеплять пластинки слюды и другие слоистые материалы.

Несмотря на то, что электронная составляющая электропроводности в широкозонных кристаллах практически отсутствует, в результате термической ионизации появляются освобожденные электроны.

Начальная стадия пробоя объясняется электронным механизмом. В тонких образцах толщина меньше средней длины пробега электрона между двумя ионизациями. Поэтому, согласно [1], механизм разряда в тонких слоистых диэлектрических материалах будет многолавино-стримерным, так как для создания стримера, определяющего пробой, потребуется прохождение нескольких лавин электронов, что и обуславливает образование большего объемного заряда у тонких образцов, что и видно из эксперимента (рис. 1—4). Но электроны не могут образовать заметный некомпенсированный объемный заряд, следовательно, здесь обязательно должны присутствовать протоны, ионы H_3O^+ и OH^- , а также и другие возможные примесные ионы. Чем меньше толщина диэлектрика, тем больше время образования разрядного канала, так как для этого потребуется больше одновременных электронных лавин, создающих стример. Отсюда следует, что должен существовать обратный положительный стример от анода к катоду. В работе [5] авторам удалось сфотографировать стримеры, движущиеся навстречу друг другу.

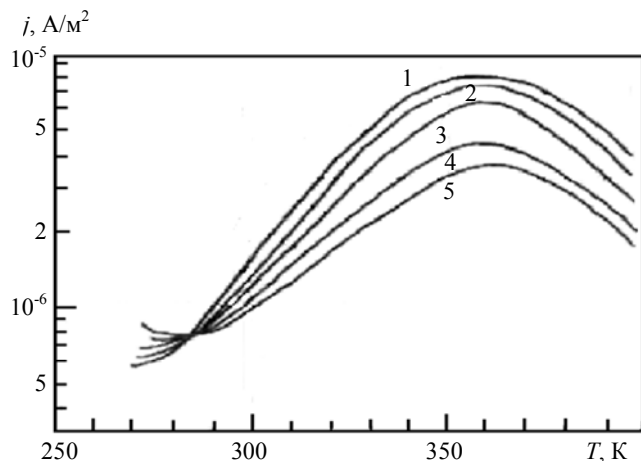


Рис. 1. Зависимость плотности ТСТД максимума 7 природного флогопита от толщины образцов при $T_n = 300$ К, $E_n = 10^6$ В/м:
 кривая 1 — толщина 25 мкм; 2 — 32 мкм; 3 — 65 мкм; 4 — 120 мкм; 5 — 275 мкм

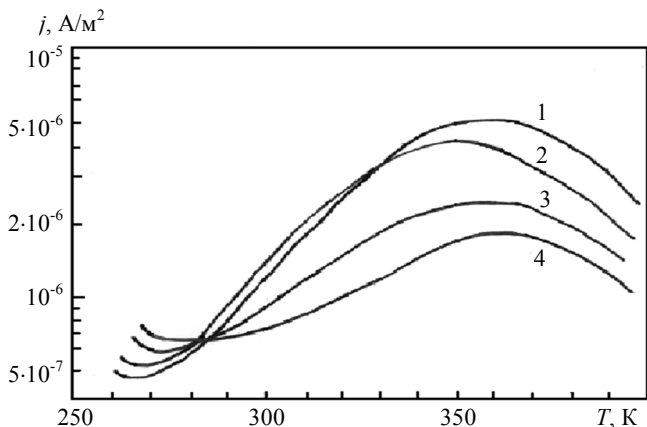


Рис. 2. Зависимость плотности ТСТД максимума 7 флогопита от толщины при $T_{np} = 673$ К, $T_n = 300$ К, $E_n = 10^6$ В/м:
 кривая 1 — толщина 30 мкм; 2 — 70 мкм; 3 — 120 мкм; 4 — 275 мкм

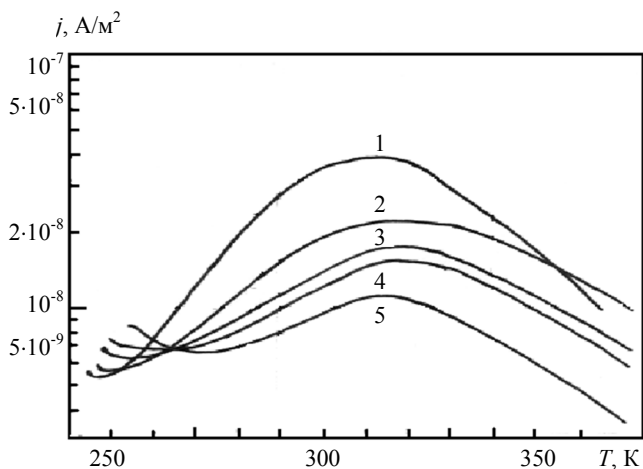


Рис. 3. Зависимость плотности ТСТД максимума 7 флогопита от толщины при $T_{np} = 1373$ К, $T_n = 300$ К, $E_n = 10^6$ В/м:
 кривая 1 — толщина 30 мкм; 2 — 70 мкм; 3 — 120 мкм; 4 — 210 мкм; 5 — 280 мкм

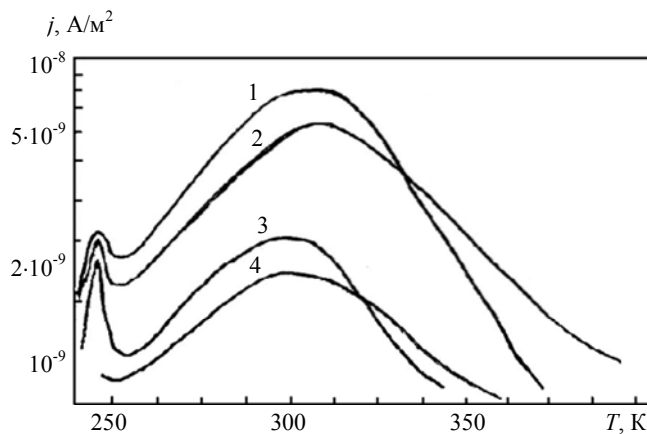


Рис. 4. Зависимость плотности ТСТД максимума 7 слюды мусковита от толщины образца при $T_n = 300$ К, $E_n = 10^6$ В/м:
 кривая 1 — толщина 25 мкм; 2 — 35 мкм; 3 — 270 мкм; 4 — 320 мкм

В толстых диэлектриках достаточно одной электронной лавины, чтобы создать стример, т. е. чтобы произошел пробой. Следовательно, у них также не происходит накопления большого объемного заряда.

Согласно Ю. Н. Вершинину [6], разряд от анода обусловлен наличием анионов в кристаллической решетке. В силикатах такими анионами являются $HSiO_4^{3-}$, но их движение из-за большой массы маловероятно. Разряд будет определяться также эмиссией дырок. При образовании разряда от катода стример обусловлен эмиссией электронов. Здесь имеет место эффект каналирования, т. е. перемещение заряженных частиц вдоль сквозных каналов в кристаллической решетке. В слюдах сквозные каналы образуются вдоль границ блоков, слоев микротрещин, дислокаций и других дефектов.

Скорость движения положительного стримера будет, как минимум, на порядок меньше, чем скорость движения отрицательного стримера, так как в слюдах и тальке от положительного электрода к отрицательному могут двигаться только протоны, дырки и тяжелые ионы H_3O^+ . От отрицательного электрода кроме электронов, возникших в результате ионизации, могут двигаться также ионы OH^- . Как указывалось в работе [3], именно транспорт протонов является причиной образования этих ионов. Так что не исключено, что вдоль канала разряда перемещаются не конкретные ионы, а происходит образование и разрушение этих ионов в процессе миграции протонов, что создает видимость их перемещения.

Исследование термостимулированных токов деполяризации (ТСТД) мусковита, флогопита и

онотского талька позволило выяснить механизм упрочнения, когда при малых толщинах напряженность пробивного поля $E_{пр}$ возрастает. Как известно, они представляют собой довольно сложную слоистую структуру, но, в целом, можно считать, что все материалы имеют регулярно повторяющиеся слои. При экспериментальном изучении спектров ТСТД онотского талька, мусковита и флогопита выяснилось, что высота последнего высокотемпературного максимума 7, обусловленного образованием объемного заряда, зависит от толщины образца, но не зависит от температуры прокаливания $T_{пр}$. Соответствующая совокупность экспериментальных результатов представлена на рис. 1—4.

Как видно из графиков, при уменьшении толщины образца величина объемного заряда увеличивается. Это значит, что на границах слоев и блоков материала образуется гетерозаряд, состоящий, как было показано нами в [2], из протонов H^+ , ионов H_3O^+ , OH^- , а также и примесных ионов и создающий обратное электрическое поле. Это поле уменьшает внешнее электрическое поле, в результате чего требуемая напряженность пробивного поля (внешнего) в тонких образцах $E_{пр}$ увеличивается, т. е. происходит упрочнение материала. Аналогичные зависимости получены для различных температур прокаливания и разных материалов.

Исследование показало, что при разработке новых изоляционных материалов и при замене отработавших материалов по величине максимума 7 спектра ТСТД можно сравнить величину упрочнения данного материала по сравнению с другими, т. е. диагностировать электротехнические материалы. Кроме того, можно определить, какой материал имеет большее упрочнение. Для этого берут материалы одинаковой толщины и снимают спектр ТСТД седьмого максимума. Чем выше максимум, тем больше упрочнение данного материала. Это позволяет прогнозировать реакцию данного изоляционного материала на вибрации и наличие тех или иных видов дефектов и влияние вибраций на их подвижность при различных температурах, что можно использовать на стадии разработки изоляционных материалов и позволит подобрать материал для соответствующих условий работы, а это, в свою очередь, продлит срок эксплуатации данного материала или определит срок его обоснованной замены.

Неразрушающий метод диагностики упрочнения электроизоляционных материалов

В результате исследований разработан неразрушающий метод диагностики упрочнения элек-

троизоляционных материалов не только в рабочих условиях, но и в технологическом процессе их изготовления. Метод подтвержден патентом [4].

Основной задачей при разработке данного метода диагностики является получение и определение упрочнения электроизоляционных материалов в зависимости от их толщины. Техническим результатом, достигаемым в данной диагностике, является определение упрочнения электроизоляционных материалов на примере слюды флогопита. Аналогичные спектры ТСТД получены для онотского талька и слюды мусковита [7]. Свойство упрочнения характерно для многих диэлектриков и изоляционных материалов.

Для достижения технического результата в предлагаемом методе диагностики упрочнения электроизоляционных и кристаллических материалов, включающий размещение образца между электродами, отличающийся тем, что образец термостатируют при температуре, не превышающей температуру плавления, к образцу прикладывают электрическое поле и производят поляризацию в течение времени, большего времени релаксации при данной температуре. После этого, не отключая электрического поля, производят охлаждение до температуры, при которой термоактивационные процессы в материале практически прекращаются. Затем поле отключают, и осуществляют линейный нагрев образца до температуры выше температуры поляризации. Здесь измеряют ТСТД образцов различной толщины и температуры прокаливания, что выражается в изменении плотности седьмого максимума. По разнице плотностей ТСТД этого максимума, обусловленного образованием объемного заряда, у образцов различной толщины, взятых при одинаковой температуре прокаливания, определяют величину упрочнения данного материала. Все измерения проведены по методике и на установке, подтвержденных патентом и описанных в [3, 4, 8].

Осуществление линейного нагрева до температуры выше температуры поляризации позволяет получить спектр ТСТД, что обеспечивает получение технического результата, т. е. дает возможность определить упрочнение материала по разнице плотностей ТСТД последних высокотемпературных максимумов 7 образцов различной толщины. Диагностика и способы ее использования иллюстрируются на рис. 1—3, где приведены спектры максимума 7 для природного и прокаленного при различных температурах образцов слюды флогопита в зависимости от толщины образцов. На рис. 4 приведены результаты для слюды мусковита, ана-

логичные результаты получены для онотского талька.

Как видно из приведенных графиков, при увеличении температуры прокаливания уменьшается плотность ТСТД в максимуме 7, но порядок расположения максимумов в зависимости от толщины не изменяется, а именно, при уменьшении толщины образца высота максимума 7 увеличивается. Прокаливание образцов производилось в муфельной печи в течение 8 ч при скорости охлаждения не более 20 °С/ч.

В результате прохождения электронных лавин освобождаются ловушки, по которым могут передвигаться протоны, образующие в процессе диффузии ионы H_3O^+ и OH^- , ответственных за электрическую проводимость в данных материалах. Из рис. 1—4 видно, что отношение величин максимума 7 плотности ТСТД для толщин 25—30 и 275—280 мкм составляет значение 2—4 раза. Следовательно, во столько же раз у тонких образцов увеличивается напряженность пробивного поля относительно более толстых образцов.

Эксперимент проводился при напряженностях $E = 2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^8$ В/м. Первые предпробойные признаки (появление микротрещин и звездочек, хорошо наблюдаемых в микроскоп) у образцов природного флогопита толщиной 280—320 мкм появлялись при напряженностях прикладываемого электрического поля, равного $E = (15-20) \cdot 10^6$ В/м, а у образцов толщиной 25—30 мкм уже при $E = (60-90) \cdot 10^6$ В/м.

На рис. 5 показана полученная зависимость $E_{пр}$ от толщины исследованных образцов, что подтверждает достоверность предложенной неразрушающей диагностики. Из рис. 1 видно, что толщине 65 мкм соответствует плотность тока $j_1 = 6,1 \cdot 10^{-6}$ А/м², а толщине 25 мкм — плотность тока $j_2 = 8,5 \cdot 10^{-6}$ А/м². Из рис. 5 следует, что толщине 65 мкм соответствует $E_{пр1} = 58$ МВ/м, а толщине 25 мкм — $E_{пр2} = 90$ МВ/м. Как видно из этих цифр, отношение плотностей тока ТСТД $j_2 / j_1 = 1,39$, а $E_{пр2} / E_{пр1} = 1,55$. Другими словами, произошло упрочнение материала в 1,39—1,55 раз. Для толщин 32 и 65 мкм эти отношения равны 1,18 и 1,41, соответственно. Для больших толщин разница в отношениях увеличивается. Линейной зависимости не наблюдается, но оценить электрическое упрочнение по величине плотности ТСТД максимума 7 вполне возможно, что подтверждается, если разделить график (см. рис. 5) на две наклонные линии для малых толщин (0—120 мкм) и больших толщин (120—400 мкм и более).

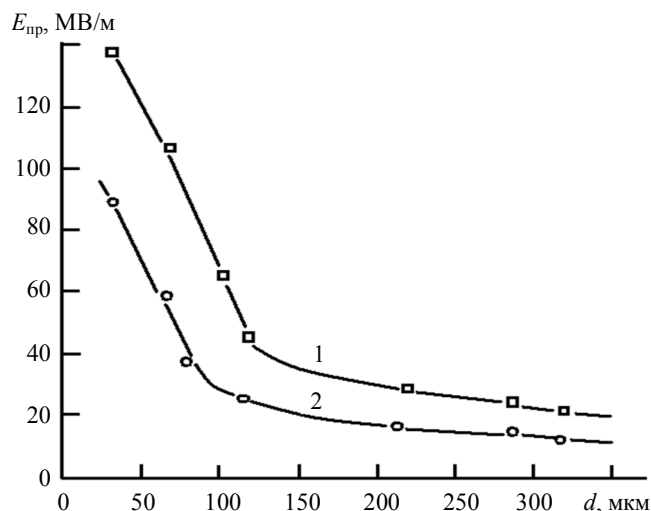


Рис. 5. Зависимость напряженности пробивного поля $E_{пр}$ от толщины d материала: кривая 1 — мусковит; 2 — флогопит

Выводы

1. Показана необходимость учета протонного транспорта и его влияние как на образование объемного заряда при электрическом упрочнении, так и на образование основного и обратного стримеров при пробое.

2. Описанный неразрушающий метод диагностики упрочнения позволяет подобрать оптимальную толщину электроизоляционного материала и напряженность пробивного поля без использования сложных формул.

3. Разработанная диагностика может быть применена в технологическом процессе изготовления сверхтонких электроизоляционных материалов для микросхем (даже на наноуровне, поскольку чувствительность метода составляет $\pm 1 \cdot 10^{-15}$ А).

4. Высота максимума 7 ТСТД зависит от температуры среды, следовательно, при помощи разработанного метода можно определять не только состояние материала в зависимости от среды, но и, наоборот, по состоянию материала определять агрессивность среды, т. е. экологическую обстановку в месте эксплуатации данного материала и электрической машины в целом.

Предлагаемый метод диагностики позволяет решить такие народно-хозяйственные задачи, как определение состояния материала при разработке пленочных и сверхтонких изоляционных материалов на микроуровне, дать конкретное значение упрочнения данного материала на стадии разработки в зависимости от толщины и свойств материала (что обеспечит увеличение безопасности жизнедеятельности оборудования и обслуживающего персонала в условиях производства), а также снижение вероятности чрезвычайных ситуаций и аварий в промышленно-транспортных комплексах.

Литература

1. Воробьев Г. А. Физика диэлектриков (область сильных полей). — Томск: ТГУ, 1971.
2. Тимохин В. М. // Изв. вузов. Сев.-Кавказ. регион. Техн. науки. Спецвыпуск. — РГУ, Ростов-на-Дону, 2006. Ч. 2. С. 105.
3. Тимохин В. М. // Прикладная физика. 2012. № 1. С. 12.
4. Тимохин В. М. Способ определения упрочнения электроизоляционных материалов. / Пат. 2313083 РФ. МПК G 01 N 27/00. Оpubл. 20.12.2007. Бюл. № 35.
5. Барченко Т. Н., Мельников М. А. О возможности стримерного механизма разряда в твердых диэлектриках. Физика диэлектриков. — М.: Изд-во АН СССР, 1960.
6. Вершинин Ю. Н., Герман В. Г. // Физика твердого тела. 1971. Т. 13. Вып. 10. С. 18.
7. Тимохин В. М. Технологии и методы исследования и диагностики кристаллических и электроизоляционных материалов. — Новороссийск: РИО МГА им. адмирала Ф. Ф. Ушакова, 2008.
8. Тимохин В. М. Многофункциональное устройство для исследования физико-технических характеристик полупроводников, диэлектриков и электроизоляционных материалов/ Пат. 2348045 РФ. МПК G 01 N 27/00. Оpubл. 27.02.2009. Бюл. № 6.

Influence of the proton transport on the electric strengthening and breakdown of crystalline materials

V. M. Timokhin

Admiral Ushakov State Maritime University
93 Lenin av., Novorossiysk, Krasnodar region, 353918, Russia
E-mail: t.v.m@inbox.ru

The problem of the electric strengthening has been and remains the actual at present. The necessity of application of superthin electroinsulating materials demands the careful investigation and working out of their diagnostics methods with the purpose of prolongation of the working period and opportune replacement. The most electroinsulating materials are made of crystals with hydrogenous bonds. It follows from this the problem of proton transport influence on electric strengthening and breakdown.

PACS : 77.22.Ej, 77.22.Jp

Keywords: proton transport, electric strengthening, breakdown, thermostimulated currents, hydrogenous bonds, diagnostics.

Bibliography — 8 references.

Received April 23, 2012