

Н. С. ДОЦЕНКО, В. В. СОБОЛЕВ

**ДОЛГОВЕЧНОСТЬ
ЭЛЕМЕНТОВ
РАДИОЭЛЕКТРОННОЙ
АППАРАТУРЫ**

(ВЛИЯНИЕ ВЛАГИ)

«ЭНЕРГИЯ»

Ленинградское отделение 1973



6П2.15

Д71

УДК 621 396 6

Н. С. Доценко, В. В. Соболев

Д71 Долговечность элементов радиоэлектронной аппаратуры (влияние влаги). Л., «Энергия», 1973.

160 с. с ил.

В книге рассматривается влияние повышенной влажности окружающей среды на долговечность элементов радиоэлектронной аппаратуры. Описаны характерные причины снижения долговечности и конструктивные методы, позволяющие уменьшить интенсивность отказов, приведен анализ типичных повреждений функциональных узлов и материалов элемента. Значительное внимание уделено физическим процессам взаимодействия материалов с повышенной относительной влажностью и механизму влагопоглощения органических электроизоляционных материалов.

Книга рассчитана на научных работников и инженеров, занимающихся вопросами проектирования, эксплуатации и влагозащиты элементов радиоэлектронной аппаратуры, а также исследованиями диэлектриков, может быть использована студентами радиотехнических вузов.

Д $\frac{0341-342}{051(01)-73}$ 242-73

6П2.15

Рецензент Б. И. Козлов

© Издательство «Энергия», 1973

Рост ответственности радиоэлектронной аппаратуры (РЭА) и непрерывное ее усложнение требуют повышения надежности. Под надежностью обычно понимается свойство элемента выполнять все заданные ему функции в определенных условиях эксплуатации в течение определенного времени при сохранении значений основных параметров в заранее установленных техническими условиями пределах.

На этапе проектирования, производства и эксплуатации надежность элемента обуславливается его безотказностью, ремонтпригодностью, сохраняемостью и долговечностью.

В предлагаемой книге будет рассматриваться понятие надежности, связанное со свойством долговечности. Под долговечностью элемента аппаратуры понимается свойство элемента сохранять работоспособность до предельного состояния с необходимыми перерывами для технического обслуживания и ремонтов. Предельное состояние элемента определяется невозможностью его дальнейшей эксплуатации, обусловленной либо снижением эффективности, либо требованиями безопасности, и оговаривается в технической документации. Количественное определение показателей долговечности элементов затрудняется тем, что на долговечность элементов влияет совокупность различных факторов, которые не всегда можно учесть. Экспериментальное определение количественных характеристик долговечности элемента представляет собой сложную задачу, так как показатели долговечности (например, срок службы и ресурс) определить во много раз сложнее, чем определить или измерить большинство других технических параметров аппаратуры.

Рассматривая внешние дестабилизирующие факторы, необходимо отметить, что в некоторой степени удастся

определить влияние их на показатели долговечности элементов лишь при раздельном воздействии, например, температуры, влажности, давления и т. д. До сих пор нет достаточно полных обобщающих сведений о суммарном воздействии дестабилизирующих факторов на аппаратуру как во время эксплуатации, так и во время хранения.

Оценка долговечности элементов, основанная на данных о характеристиках элементов и интенсивности воздействий, не только не исключает, но предполагает использование вероятностных и статистических методов. Случайные колебания и изменения характеристик элементов и воздействующих факторов должны учитываться в расчетах долговечности схем и конструкций элементов.

В связи с этим целесообразно рассмотреть методы, позволяющие оценить долговечность элементов, исходя из зависимости от характеристик и параметров элементов, их изменений, определяемых физико-химическими процессами в материалах, от характеристик интенсивности эксплуатационных воздействий. Из практики известно, что наиболее полно отвечает этим требованиям функциональный метод расчета долговечности элементов на основании данных экспериментов.

Высокие требования к долговечности, длительные сроки работы без обслуживания и большая сложность замены отдельных элементов РЭА, а для некоторых практически полная невозможность замены отказавших элементов, сложные условия эксплуатации, обусловленные требованием получения высокой эффективности работы отдельных элементов — все это подчеркивает актуальность развития работ по исследованию долговечности в этой области.

Чтобы добиться надежной работы РЭА при большом количестве входящих в нее элементов, необходимо повышать долговечность каждого элемента.

Элементы РЭА подразделяются на электрические, электромеханические и механические. К ним относятся резисторы, конденсаторы, катушки индуктивности, трансформаторы, реле, переключатели и другие изделия, выполняющие определенные функции в электрической схеме.

В связи с тем, что обычно на 80—90% аппаратура состоит из типовых элементов, изготавливаемых специа-

лизированными заводами, каждый разработчик должен знать, чем определяется долговечность этих элементов и какими способами ее можно повысить.

Успех при конструировании долговечных элементов аппаратуры зависит от умения учитывать факторы, которые могут нарушить работоспособность или сохранность этих элементов. Комплекс воздействующих факторов весьма разнообразен. Как показал анализ статистических данных об отказах, часто нарушения рабочих функций элементов изделий вызываются неправильным применением элемента, действием различных климатических факторов (влаги, температуры) и старением. Нестабильность параметров элементов, вызванная воздействием температуры, составляет 60—70%, а нестабильность, вызванная совместным действием температуры, влаги и старения, составляет 95—98% от общей нестабильности.

В реальных условиях все внешние влияния действуют на элемент совместно, но методически удобнее каждый вид воздействия рассматривать отдельно. При этом суммарная нестабильность параметров элементов, по существу, определяется производственными и эксплуатационными допусками и практически сводится к расчету температурных допусков, допусков на влажность и старение.

Общеизвестно, что все изолирующие материалы при поглощении влаги ухудшают свои электрические характеристики, причем при определенном значении поглощенной влаги эти характеристики могут стать ниже допустимого значения, что является причиной отказов элементов радиоэлектронной и электротехнической аппаратуры. Из конденсаторов наиболее чувствительны к воздействию влаги бумажные, слюдяные, керамические и стеклянные. Критическая влажность для них 30—50%.

Композиционные углеродистые резисторы поверхностного и объемного типов увеличивают свое сопротивление при повышении влажности за счет набухания органической связки. Для них критическая влажность 70—80%. Содержание 0,004% паров влаги по объему в герметизированном корпусе кварцевого стабилизатора частоты вызывает отказ. Критическая влажность полупроводниковых приборов — 40%. Пьезокерамические преобразователи могут работать при влажности не выше 50%.

Очевидно, что большинство элементов радиоэлектронной аппаратуры требует защиты от воздействия влаги окружающей среды, которая варьирует в течение года в довольно широких пределах, иногда достигая 98%.

Наиболее дешевым и массовым методом защиты изделий от воздействия повышенной влажности является герметизация с помощью органических полимерных материалов. Однако этот вид герметизации обладает тем недостатком, что не может обеспечить бессрочного сохранения элементов рабочих свойств, поскольку все органические полимерные материалы обладают неустраняемой влагопроницаемостью ввиду отсутствия сплошности в их строении.

Задача книги — ознакомить читателя с действием влаги, одного из основных дестабилизирующих факторов, на долговечность работы аппаратуры.

Авторы надеются, что книга будет способствовать популяризации сведений об использовании органических полимерных материалов для целей влагозащиты, внедрению современных научных представлений о герметизирующих свойствах органических полимеров в заводскую практику и поможет созданию надежных систем влагозащиты элементов радио- и электротехнической аппаратуры.

Главы первая и четвертая написаны Н. С. Доценко, а вторая и третья — В. В. Соболевым.

Все пожелания и замечания просьба направлять по адресу: 192041, Ленинград, Марсово поле, 1, Ленинградское отделение издательства «Энергия».

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ВЛАГОЗАЩИТЫ И ЭКСПЛУАТАЦИОННАЯ НАДЕЖНОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ РАДИОЭЛЕКТРОННОЙ АППАРАТУРЫ

1. Общие сведения о долговечности элементов РЭА

В теории надежности принято эксплуатационную надежность аппаратуры представлять как совокупность долговечности и сохраняемости отдельных элементов. При этом чаще всего под долговечностью понимают такое состояние, при котором длительно сохраняется работоспособность элемента (до разрушения или другого предельного состояния) в различных условиях окружающей среды. Соответственно, под сохраняемостью считают такое состояние элемента, для которого связь между входными и выходными параметрами, находящимися в допустимых пределах в процессе хранения при различных условиях окружающей среды, определяется каким-либо линейным или нелинейным уравнением. Обычно данная связь определяется линейным или нелинейным оператором, строгое определение понятия которого требует привлечения основных сведений функционального анализа.

Разработка элементов РЭА, отличающихся высокой долговечностью и сохраняемостью при эксплуатации, выдвигает задачу изыскания новых методов конструирования и изготовления электрических, электромеханических и механических элементов аппаратуры с увеличенной устойчивостью при воздействии повышенной влажности окружающей среды. Под окружающей средой обычно понимается совокупность всех природных условий, в которых протекает производство, эксплуатация, хранение и транспортировка изделий. Среда характери-

зуются физико-химическими свойствами, биологическими факторами и теми воздействиями, которые она оказывает на элементы РЭА в реальных условиях эксплуатации. Создание элементов РЭА с длительной сохраняемостью и долговечностью оказалось возможным лишь на основе достижения радиоэлектроники и кибернетики. При этом сохранение электрических параметров и работоспособности элементов в условиях повышенной влажности достигается путем герметизации элементов. Применяемые при герметизации неорганические диэлектрики могли бы надежно защитить изделие в атмосфере повышенной влажности, но вследствие ряда технологических причин плотность прилегания герметизирующей оболочки из неорганического диэлектрика к выводу не может быть идеальной, а через неплотное соединение проникают пары воды. По экономическим и конструктивным соображениям приходится в большинстве случаев для герметизации использовать органические диэлектрики, которые принципиально влагопроницаемы и ограничивают срок службы радиодеталей в зависимости от влажности окружающей среды, природы герметизирующего материала и свойств защищаемого элемента.

Статистика отказов

Электроэлемент обычно не предназначается для самостоятельного практического применения вне связи с другими элементами. В принципе сложную систему можно разбить на любое число элементов, необходимое для исследования долговечности, причем деление системы на элементы нельзя считать произвольным. Это объясняется тем, что каждый элемент должен обладать способностью выполнять определенные функции в системе.

Из результатов эксплуатации и специальных испытаний элементов разработчики аппаратуры получают сведения об изменении параметров элементов в процессе работы и хранения в реальных условиях, что помогает оценить сохраняемость и эксплуатационную надежность РЭА, в состав которой входят электроэлементы. Результаты анализа работы радиоэлектронного комплекса (состоящего из 500 000 шт. электрических и электромеханических элементов), проработавшего 35 000 ч в усло-

виях повышенной относительной влажности (о. в.), показали, что надежность электроэлементов относительно невысока (табл. 1). Необходимо подчеркнуть, что несмотря на относительно близкие данные об относительном числе отказов отдельных элементов влияние этих

Таблица 1

Статистические данные об отказах элементов РЭА

Тип элемента	Количество элементов в аппаратуре		Количество отказавших элементов	
	шт	%	шт	%
Резисторы	64 208	12,8	129	0,2
Конденсаторы	72 396	14,5	138	0,17
Катушки индуктивности	15 000	3	750	5
Полупроводниковые и электровакуумные приборы	26 937	5,4	2 236	8,3
Разъемные контакты (переключатели, реле, разъемы и т. д.)	15 000	3	450	3
Пьезокерамические преобразователи	2 200	0,44	198	9,0
Соединительные проводники	285 000	57,00	10 820	3,8
Узлы вулканизации	9 300	1,86	3 250	35,0
Другие элементы	10 000	2	188	1,88

отказов на работу РЭА различно, так как одни элементы можно ремонтировать во время эксплуатации, а другие элементы — только при проведении капитального ремонта, вследствие чего в промежутках времени между капитальными ремонтами происходит накопление отказов. Кроме того, среднее время обнаружения отказавших элементов для одних блоков аппаратной части составляет 45 мин, а среднее время их устранения — 3—5 ч, в то время как для других блоков, например бортовых устройств, аналогичное время соответственно составляет около 8 и 25 ч.

Для того чтобы выявить, какие элементы чаще используются в аппаратуре, т. е. для каких из них нужно в первую очередь искать новые конструктивные и технологические решения влагозащиты, были изучены статистические данные присмно-передающей аппаратуры (табл. 1). Основное количество элементов, предусмотренных схемой (около 90%), относится к соединительным

проводникам, емкостям, диодам, триодам и катушкам индуктивности. Эти элементы являются типовыми и в то же время сложными элементами, так как они могут делиться на более простые, так называемые элементы второго уровня, а элементы второго уровня могут делиться на элементы третьего уровня и т. д. В табл. 1 соединительные проводники и узлы вулканизации условно отнесены к электроэлементам аппаратуры, так как их надо изготавливать, покрывать изоляцией, разрезать, зачищать, паять, вулканизировать и т. д. Наличие проводников и узлов вулканизации сильно влияет на конструкцию и технологию сборки аппаратуры, а также на работоспособность ее в условиях повышенной о. в.

Практика показывает, что в электроэлементах возникают отказы, в основном обусловленные воздействием влажной среды, температуры и постоянного напряжения, влияющим на изменение выходных параметров (табл. 2).

Таблица 2

Влияние дестабилизирующих факторов на сопротивление изоляции между обмотками $R_{из}$ и добротность Q миниатюрных трансформаторов

Воздействующий фактор	$R_{из}$, <i>Мом</i>	ΔQ , % *
В исходном состоянии	$6 \cdot 10^6$	—
После 1000 ч теплового старения при 150°C	$3,2 \cdot 10^6$	—5
После увлажнения (влажность 95 — 98%)		
48 ч	$8 \cdot 10^2$	—10
168 ч	$3 \cdot 10^2$	—18
720 ч	41	—30
При температуре, $^\circ \text{C}$:		
-60	$1 \cdot 10^6$	+ (20—30)
150	$2 \cdot 10^5$	— (10—15)

* Знак «—» — добротность снижается; знак «+» — увеличивается

В результате исследований было установлено, что подавляющее количество каскадов РЭА и связанные с ними электроэлементы относятся к той части схемы, в которой происходит преобразование, усиление, накопление и другие операции с сигналом, несущим инфор-

мацию, с целью выделения этой информации, ее обработки и преобразования в удобный для использования вид. Эти преобразования обычно осуществляются при небольших мощностях сигналов, малых токах и напряжениях. В этом случае работоспособность элементов в основном будет зависеть от способности противостоять воздействию внешних факторов, которые необходимо учитывать при конструировании долговечных элементов. На работоспособность элементов оказывают влияние, например, неоднородность внутреннего строения материала, величина воспринимаемых механических и электрических постоянных и переменных напряжений, повышенная о. в., рабочая температура и коррозионные явления, а также влияние электрических и магнитных полей на процесс влагопереноса. В большинстве случаев наиболее важными звеньями этой сложной цепи зависимостей проникновения влаги в загерметизированный элемент являются повышенная температура и давление окружающей среды или перепад давлений вследствие разности температур.

Чтобы определить, какие из элементов радиоэлектронной аппаратуры наиболее уязвимы при действии повышенной влажности, необходимо изучить большое количество статистических данных. Наличие этих сведений, накопленных в процессе производства и эксплуатации, дает возможность получить достаточно полные статистические характеристики параметров аппаратуры, которые позволяют установить требования к параметрам элементов, входящих в аппаратуру, получить данные о реальной долговечности элементов и стабильности их параметров. Однако накопить статистические сведения о воздействии влажности на электроэлементы можно только в том случае, если РЭА выпускается и эксплуатируется длительное время. Таким образом, статистические характеристики аппаратуры становятся известны, когда она начинает морально устаревать, что вызывает трудности в производстве, так как доработка конструкции обычно сопровождается большими затратами средств и времени.

Кроме того, из статистических данных известно, что разброс параметров схемных элементов в конце службы РЭА обычно в несколько раз превышает разброс в начале ее эксплуатации. Например, одновременное воз-

действие климатических и рабочих условий на композиционные резисторы приводят к увеличению отклонения от номинального значения с 5 до 20%. Это обстоятельство влечет за собой снижение точности выходных параметров, а следовательно, и эксплуатационной надежности РЭА. Естественно при этом, что отдельные элементарные составляющие суммарной нестабильности параметров элементов являются случайными функциями случайных аргументов, характер изменчивости которых определяется условиями эксплуатации, а вид случайной функции — устойчивостью элемента к повышенной о. в. и степенью неидентичности различных экземпляров элементов.

Цель анализа статистики отказов

Анализ статистических данных приемно-передающей РЭА убедительно показывает, что свыше половины всех повреждений относится к отказу электровакуумных и полупроводниковых приборов, катушек индуктивности, пьезокерамических преобразователей, узлов вулканизации и соединительных проводников. В гидроакустической аппаратуре, работающей в более тяжелых условиях, относительный процент повреждения гидроакустических пьезокерамических и магнитострикционных преобразователей еще больше. Это также относится и к узлам вулканизации. Эти отказы происходят в основном из-за обратимых и необратимых изменений в элементах.

Таким образом, обработка статистических материалов по отказам элементов дает возможность устанавливать закономерности, которым подчиняются случайные величины. На основании этих закономерностей можно определить долговечность элементов, которую целесообразно оценивать статистически, так как одинаковые элементы могут находиться в различных условиях применения. При этом особенно важное значение приобретает возможность правильной оценки долговечности элементов в процессе разработки аппаратуры. Совершенно ясно, что наиболее достоверная оценка долговечности может быть получена после проведения необходимого объема испытаний, но следует при этом учитывать, что проведение таких испытаний возможно только на

конечных этапах разработки. Иногда эти испытания в ходе разработки элементов невозможно провести из-за непомерно большого объема и из-за продолжительности, которая не позволяет завершить их до окончания разработки. Проблема экспериментальной оценки долговечности в этом случае могла бы быть решена путем проведения исследования отдельных конструктивных элементов, узлов, деталей, материалов и технологических процессов, т. е. необходимо элемент разбивать на функциональные узлы, по которым можно получить статистические данные быстрее и с меньшей затратой средств, а также определить все напряжения механические и электрические и сопровождающие их температурные явления и воздействия.

Выделение наиболее существенных связей и свойств для работоспособности элементов во многих случаях весьма сложно. В результате постепенного накопления внутренних изменений в элементах, например усталостные разрушения при переменных напряжениях, наступает внезапное изменение их состояния. Повышение долговечности влагозащиты элементов невозможно без выяснения слабых мест в конструкции элементов с последующим анализом причин отказов и разработкой необходимых рекомендаций для их устранения. Источником информации, необходимой для анализа и выработки рекомендаций, служат данные изготовления и испытаний на заводе, а также сведения, поступающие с объектов.

При этом следует отметить, что задача повышения долговечности элементов может решаться успешно в том случае, если будут известны характер и причины возникновения отказов, так как критерием долговечности конструктивно-технологических решений, как и схемных, служит частота отказов элементов. Эти отказы могут быть вызваны неудачной конструкцией элемента, недостаточной защищенностью от проникновения влаги, несовершенством технологии изготовления, сборки и монтажа отдельных конструктивных элементов. Все эти недостатки относятся к категории случайных явлений, которые для увеличения долговечности элемента необходимо свести к минимуму.

В настоящее время почти отсутствуют описания моделей отказов, приводящих к наиболее распространен-

ным на практике видам распределения сроков службы элементов. Отдельные попытки использования некоторых моделей в лучшем случае объясняют появление постепенных отказов. Для внезапных отказов нет достаточно достоверных представлений о механизме отказов, приводящих к распределению по экспоненциальному закону, закону Вейбулла и др.

На наш взгляд, причиной такого положения является то обстоятельство, что не в достаточной степени учитывается известный факт неидентичности однотипных элементов. Модели, использующие неоднородность элементов совокупности, можно построить при следующих предположениях [13]:

1. Совокупность элементов, составляющих РЭА, состоит из нескольких классов, характеризующихся определенными свойствами. Например, каждый элемент может иметь плотность распределения долговечности в виде $f(t/y)$, где параметр y определяет принадлежность элемента некоторому классу (резисторов, конденсаторов, полупроводниковых приборов и т. д.).

2. Задана частота отказов элементов или априорная вероятность наличия в совокупности элементов данного класса, имеющих скрытые дефекты, поры, пустоты и неплотные соединения. Например, вероятность присутствия сквозных каналов в герметизирующей оболочке с плотностью $f(t/y)$ равна $p(y)$.

Так как однотипные элементы физически идентичны и значение y для данного конкретного электроэлемента неизвестно, то функция плотности долговечности для любого электроэлемента совокупности элементов является интегральной функцией плотности $f(t)$. Как показано ниже, эта функция является выпуклой комбинацией функций плотности, если y суть непрерывная переменная и $p(y)$ — плотность распределения вероятностей:

$$f(t) = \int_y f(t/y) p(y) dy. \quad (1)$$

Функция плотности, представляющая долговечность случайного электроэлемента совокупности определенного класса элементов, имеет убывающую интенсивность отказов. Данное утверждение справедливо при рассмотрении загерметизированных элементов, в которых на-

блюдается поток влаги через бездефектную часть герметизирующей оболочки из органического полимерного материала. В этом случае в зависимости от степени кристалличности диэлектрика превалирует диффузия молекул воды либо путем обмена местами с вакансиями в кристаллических структурах, либо путем участия в тепловом движении аморфного вещества, т. е. процесс проникновения как газов, так и воды через толщу материала, может быть весьма длителен и подчиняться закономерностям активированной диффузии.

Естественным кажется предположение, что между однотипными элементами существуют различия, заключающиеся в том, что в каждом из элементов имеются какие-то отклонения в структуре или несовершенства в контактах, носящие индивидуальный характер, например локальные неплотные соединения или капиллярные отверстия или такие места в герметизирующем материале, в которых расстояние между молекулами материала больше диаметра молекулы воды. Это происходит обычно в смешанных композициях — в органических аморфных телах (битум, синтетические смолы, эфиры, целлюлозы и т. д.) с наполнителями, где поры образуются вследствие возникновения трещин по плоскостям раздела битум—наполнитель. Кроме того, более крупные поры, капиллярно-пористая структура материала и другие дефекты могут образовываться в процессе нанесения герметизирующего покрытия на защищаемую конструкцию, а также за счет локальных перегревов в процессе вулканизации покрытия, в результате которого происходит разрыв молекул. Эти скрытые дефекты приводят к тому, что в некоторой небольшой области имеют место необратимые процессы разрушения материала элемента, скорость которых может подчиняться закону Аррениуса

$$\frac{dm}{dt} = K \exp\left(\frac{A}{\Theta}\right).$$

Температура Θ в зоне дефекта зависит от величины нарушения структуры, размеров области и других факторов, специфичных для отдельного элемента, и в значительной степени влияющих на долговечность элементов. Наличие этих факторов весьма велико и их моделирование в процессе испытаний вызывает значительные

трудности. Однако во многих случаях можно существенно упростить учет действия статистических факторов, рассматривая элемент с точки зрения его производства, допусков, технологичности, т. е. оценивая его свойства параметрами, которые определяются в ограниченном интервале времени и при определенных внешних условиях. Например, при определенной температуре или относительной влажности. Тогда можно не учитывать их случайных изменений во времени и рассматривать исходные и выходные параметры не как случайные процессы, а как случайные величины [21]. При этом можно представить нагрузку в виде суммы случайных величин x , характеризующей общие условия, в которых эксплуатируется элемент, и стационарной случайной функции времени $y(t)$, характеризующей стабильность этих условий эксплуатации. Тогда при создании методик оценки долговечности элементов на этапах разработки, предшествующих экспериментальной проверке, необходимо максимально использовать как информацию о нагрузочных режимах отдельных узлов проектируемых элементов, как и имеющуюся информацию о долговечности ранее спроектированных и испытанных элементов. При этом целесообразно на ранних этапах разработки производить оценку долговечности элементов методом аналогии с различной степенью учета нагрузок на различных этапах разработки. При получении более исчерпывающей информации о конструкции и нагрузках расчетно-экспериментальным методом можно использовать расчет по функциональным узлам элемента.

Некоторые методы расчета долговечности

Оценка долговечности элемента методом аналогии предусматривает проведение сравнительного анализа конструкции, материалов и воздействующих факторов разрабатываемого элемента по отношению к параметрам уже спроектированных элементов, о долговечности которых имеется информация. В зависимости от объема и подробности информации анализ можно вести в целом по элементу, по отдельным функциональным узлам или по группе функциональных узлов. При применении метода аналогии результат оценки долговечности, как правило, получится заниженным, так как оценка произ-

водится по методу «не хуже», исключения составляют случаи, когда при оценке не учитываются просчеты разработчиков, которые невозможно учесть при оценке долговечности.

При оценке долговечности элементов методом аналогии необходимо учитывать:

1. Нагрузки, возникающие за счет внешних воздействующих факторов (влияние среды, климатические факторы, гидростатическое давление и др.), и степень защиты от них, рабочие нагрузки (электрические, механические — динамические и статические, температурные и т. д.) и прочностные характеристики элементов и их функциональных узлов, а также величины коэффициентов нагрузок отдельных функциональных узлов. При анализе для более точной оценки необходимо знать не только нагрузки на носителе, но и место установки элемента в аппаратуре (например, элементы забортных устройств, элементы аппаратной части и т. д.).

2. Допустимые изменения параметров элемента, понятие его отказа и временные режимы работы элемента (срок службы, время воздействия внешних и рабочих нагрузок).

3. Тип конструкции элементов или РЭА, число использованных элементов, материалы, примененные в конструкции, конструктивное оформление элемента и т. д.

Сравнительный анализ может производиться как по элементу в целом, так и по его отдельным функциональным узлам. При оценке долговечности по функциональным узлам обычно принимается гипотеза о независимости отказов отдельных функциональных узлов элемента. В ряде случаев можно при составлении функциональной схемы элемента не рассматривать функциональные узлы, долговечность которых заведомо велика по сравнению с остальными.

Оценка долговечности методом аналогии по функциональным узлам более точна и перспективна, так как позволяет более полно учесть особенности сравниваемых элементов. Причем объем информации по отдельным типам функциональных узлов значительно выше, чем по преобразованным выходным параметрам элемента в целом. Конечный результат оценки долговечности элемента

методом аналогии по функциональным узлам определяется как

$$\bar{\tau}(t) \geq \prod_{i=1}^{i=n} \tau_{\text{ф. у}}(t); \quad (2)$$

где $\bar{\tau}(t)$ — средний срок службы элемента за рассматриваемое время работы в условиях эксплуатации; $\tau_{\text{ф. у}}$ — средний срок службы отдельного функционального узла элемента за то же время.

Однако наряду с положительными качествами этот метод почти не позволяет описать результаты резкого повышения долговечности отдельных функциональных узлов или элемента в целом и наиболее применим на начальных этапах разработки. Наиболее точным методом оценки долговечности элементов является метод оценки по материалам, характеризующим срок службы его функциональных узлов, т. е. по изысканиям и исследованиям активных и конструктивных материалов для электротехнических элементов и по разработке прогрессивной технологии изготовления элементов. Данный метод основан на возможности разделения элемента на ряд отдельных частей — функциональных узлов. При этом каждая часть выполняет свою функциональную задачу (например, преобразование энергии, обеспечение электроизоляции или гидроизоляции и т. д.), имеет свои специфические физические свойства, обладает своими конструктивными особенностями и элементами, а также параметрами, характеризующими работоспособность узла. Такое разделение элемента на части позволяет производить оценку его долговечности по данным о долговечности узлов. Тогда долговечность элемента можно представить в общем виде:

$$D_{\tau}(t) = \varphi[\tau_i(t)], \quad (3)$$

где $D_{\tau}(t)$ — долговечность элемента в целом; $\tau_i(t)$ — долговечность отдельных узлов элемента ($i = 1, 2, \dots, n$ — число отдельных узлов элемента); $\varphi[\tau_i(t)]$ — функция, определяющая зависимость долговечности элементов от долговечности его узлов, т. е. плотность распределения долговечности.

Данный метод определения долговечности элементов может применяться с определенными допущениями и

справедлив не для всех случаев, так как требует определенной идеализации.

По признакам долговечности и области применения функциональные узлы электроэлементов можно классифицировать следующим образом: 1) узлы преобразования энергии — активный элемент; 2) узлы гидроизоляции, обеспечивающие изоляцию активного элемента от действия повышенной влажности; 3) узлы механической прочности (все детали, обеспечивающие механическую прочность элемента); 4) узлы электрической прочности (все изоляционные материалы, обеспечивающие электрическую прочность элемента).

Таким образом, задачу определения долговечности элементов можно свести к задаче определения срока службы изоляционных, проводниковых и конструктивных материалов. Понятие отказа функционального узла вытекает из отказа элемента и в основном определяется выполнением элементом его основной задачи. Можно сказать, что отказ любого функционального узла приведет к отказу элемента. Поэтому за отказ функционального узла следует принять выход его основной эксплуатационной характеристики за допустимые пределы.

Такой подход к оценке долговечности элемента позволяет не только наиболее точно оценить его долговечность, но и правильно выбрать коэффициент запаса по прочности и по параметру (с учетом изменения параметра при действии вероятных внешних воздействий и с учетом изменения параметров во времени).

Информация о причинах возникновения отказов элемента

Многообразие факторов, воздействующих на элемент в процессе его эксплуатации, ведет к многообразию причин отказов. Сложные функциональные связи между отдельными частями элемента, фактическое наличие общих деталей у некоторых функциональных узлов приводят в ряде случаев к значительному усложнению механизма возникновения отказов.

Это дополнительно усложняется явной физической возможностью появления отказов отдельных функциональных узлов элемента за счет ухудшения параметров остальных функциональных узлов. Особенно велика опасность возникновения подобного вида отказов при

действии суммарных дестабилизирующих факторов. В этом случае, вероятно, будет целесообразно вводить условные вероятности отказов как постепенных, так и внезапных, поскольку основным физическим фактором, вызывающим любой отказ, является необратимое изменение в процессе эксплуатации свойств и параметров материалов функциональных узлов и элемента в целом. Однако анализ материалов о долговечности элементов показывает, что в подавляющем большинстве случаев отказы элементов вызываются отказом одного из его функциональных узлов, а отказы других узлов, как правило, возникают как следствие, как сопутствующие первичному отказу. Поэтому при оценке долговечности элементов учитывается только долговечность функциональных узлов, непосредственно принимающих участие в работе. Например, для гидроакустических приемников можно не учитывать долговечность узла электрической прочности, так как в приемнике имеются низкие напряжения электрического поля [7]. Кроме того, необходимо помимо тщательного анализа причин отказов, корреляционных связей между отказами отдельных функциональных узлов обратить особое внимание на вид законов распределения отказов этих функциональных узлов и физическое обоснование применения этих законов.

Для уточнения оценок долговечности элементов необходимо иметь зависимости изменения вероятности отказа (или другого параметра) от величины повышенной σ , а также от степени жесткости определения понятия отказа (отсутствие этих зависимостей затрудняет также применение метода аналогии для оценки долговечности элементов и их функциональных узлов). Получение этих данных связано с необходимостью большого объема экспериментальных исследований. Однако необходимо учесть, что разделение элемента на функциональные узлы облегчает организацию ускоренных испытаний.

При анализе отказов электроэлементов совокупности однотипных элементов некоторого класса, фиксируя какие-то постоянные значения эксплуатационного допуска H , и, проведя ресурсные исследования работоспособности элемента при выбранных значениях критической относительной влажности, можно выявить закономерности рассеивания сроков службы эффективной влагозащиты элементов. При этом под работоспособ-

ностью элемента понимается такое состояние, при котором элемент способен выполнять заданные функции с параметрами, установленными требованиями технической документации. Под сроком службы или временем эффективной влагозащиты электроэлементов следует понимать время, в течение которого через защитную оболочку пройдет критическое количество влаги, которое создаст такое давление водяных паров под оболочкой, выше которого электрические характеристики конструкции меняются сверх допустимой величины.

Элемент считается отказавшим, если выполнено условие отказа:

$$S_y = H_{\Sigma} - H(O) - \int_0^t v(t) dt; \quad (4)$$

$$H_{\Sigma} = H(t) + H(O),$$

где S_y — суммарная величина изменения выходного y -элемента до предельного допустимого значения; $v(t)$ — скорость изменения параметра, $H(O)$ — эксплуатационный допуск на обратимые изменения параметра; $H(t)$ — эксплуатационный допуск на необратимые изменения параметра; H_{Σ} — суммарный эксплуатационный допуск на обратимые и необратимые изменения выходного параметра электроэлемента.

При постоянной скорости изменения параметра ($v(t) = \text{const}$) время работы или хранения элемента само по себе характеризует ресурс работоспособности элемента, т. е. технический ресурс, под которым понимается длительность периода его нормальной работы в заданном режиме при заданной относительной влажности от начала эксплуатации до ее прекращения (износ или старение). На зависимости λ -характеристики от времени величина технического ресурса соответствует началу участка старения. Важно отметить, что в процессе старения полимерных материалов изменяется их влагопроницаемость. Строгих количественных данных об этом в настоящее время нет. Однако из опыта эксплуатации некоторых пьезокерамических элементов, загерметизированных резинами марок С-572 и С-576, видно, что применение этих резин обеспечивает суммарный срок хранения и службы элементов не менее 5 лет.

Изучая поведение параметрических характеристик элементов в зависимости от повышенной относительной

влажности, которая может встретиться при их работе, по результатам сравнительно кратковременных испытаний функциональных узлов элементов, можно определить показатели долговечности этих узлов, а по ним можно будет определить суммарную долговечность влагозащиты элемента в целом.

Рассмотрим это на примере. Возьмем гидроакустический преобразователь (рис. 1), относящийся к разряду сложных элементов. Преобразователь состоит из пьезо-

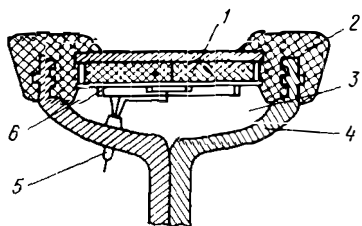


Рис. 1. Схематическое изображение гидроакустического преобразователя

1 — активный элемент; 2 — полимерный герметизирующий материал, 3 — воздух, 4 — металл, 5 — токоввод, 6 — лаковая глетка

керамических призм, собранных в секционированные кольца и покрытых влагонепроницаемым лаковым покрытием, узлов гидроизоляции, узлов электрической и механической прочности, электрических вводов и выводов, соединительных проводников и т. д. Прежде чем определить долговечность преобразователя, производят расчет времени эффективной влагозащиты лакового покрытия, герметизирующей оболочки и т. д. (см. гл. 4).

Исходя из требования обеспечения одинаковой долговечности функциональных узлов элемента, следует так определять режимы их работы, чтобы иметь по возможности одинаковую скорость изменения как входных, так и выходных параметров электроэлементов при действии повышенной о. в. и температуры окружающей среды. Этим может быть обеспечено наиболее эффективное использование элементов аппаратуры без значительных затрат на восстановление их работоспособности в течение расчетного срока службы, а также значительное снижение количества как внезапных отказов, так и временных и постепенных отказов.

При этом, если $\frac{|\Delta y(t)|}{y_0} \cdot 100\% \leq N_0$ с какой-то скоростью, отказ считается постепенным, наступившим в результате накопления влаги, проникшей внутрь элемента вследствие активированной диффузии, а если

$\frac{|\Delta y(t)|}{y_0} \cdot 100\% > \infty$, отказ считается мгновенным,

наступившим в результате проникновения влаги через капилляры или неплотные соединения. Время, в течение которого происходит накопление изменений величины y в пределах H_3 , называют средним временем безотказной работы. Естественно, что изменения фактического рабочего параметра y различных экземпляров большой партии однотипных элементов будут несколько различными даже при одинаковых изменениях влажности ввиду неизбежной неидентичности соответствующих характеристик, определяющих устойчивость элемента к данной повышенной ϕ . в.

Таким образом, более перспективными для сложных элементов считаются «функциональные» методы расчета долговечности. Основой этих методов является функциональное описание элемента. Работоспособность элемента при этом характеризуется выходными параметрами X_1, X_2, \dots, X_N , которые функционально связаны с параметрами $X_1^1, X_2^1, \dots, X_n^1$ узла элемента:

$$X_v = f(X_1^1, X_2^1, \dots, X_n^1). \quad (5)$$

Работа элемента считается нормальной, если любой параметр находится в некоторых пределах: $X_v^{(1)} < X_v < X_v^{(2)}$. Неравенства

$$X_v^{(1)} < f(X_1^1, X_2^1, \dots, X_n^1) < X_v^{(2)} \quad (6)$$

определяют n -мерную область нормальной работы элемента. Работоспособность элемента при этом оценивается вероятностью того, что значения выходного параметра будут находиться в области, определяемой неравенствами (6). Требования к элементам обычно задаются в виде неравенств (6), поэтому естественно было бы применить для расчета долговечности функциональные методы, в которых оценка показателей долговечности чаще всего производится путем моделирования или экспериментальным путем — методами матричных и статистических испытаний. В этом случае выходной параметр представляется суммой очень большого числа элементарных ошибок (погрешность из-за неточности изготовления функционального узла и элемента, погрешность из-за воздействия влажности, температуры и старения). Допуски,

ограничивающие отклонения параметров, вызванные отдельными видами погрешностей, являются составляющими эксплуатационного допуска на выходные параметры элемента или отдельного функционального узла. Они задаются техническими условиями, характеризуют точность работы элемента в период эксплуатации и называются производственными допусками, допусками на влажность и т. д. Методы расчета производственных допусков радиоизделий широко освещены в литературе. Рассмотрим расчет допусков, ограничивающих изменения выходных параметров элементов под воздействием повышенной о. в. Однако прежде чем перейти к рассмотрению основных закономерностей влияния повышенной о. в., проникшей через герметизирующую оболочку, на входные и выходные параметры электроэлементов, соответствие между которыми определяется некоторым математическим правилом — оператором системы, необходимо выяснить временные составляющие долговечности элементов. Символически связь между функциями времени $x(t)$ и $y(t)$ будет записываться в виде:

$$y = L(x), \quad (7)$$

где L — оператор управляющей системы, представляющей собой совокупность соединенных между собой определенным образом линейных и нелинейных элементов. При этом под линейным элементом понимают такой, для которого связь между входными и выходными величинами определяется некоторым линейным уравнением: дифференциальным, интегральным, конечно-разностным или каким-либо другим. Соответственно нелинейным считают звено, для которого связь между входными и выходными координатами определяется каким-либо нелинейным уравнением. Предполагается, что формула (7) позволяет для любого входного сигнала из рассматриваемого класса совокупности элементов однозначно вычислить функцию $y(t)$, которая может характеризовать срок службы или технический ресурс. Таким образом, используемые для оценки долговечности показатели (срок службы, ресурс) можно непосредственно связать с конструктивными характеристиками и параметрами элементов и воздействующими на них факторами, с физико-химическими процессами возникновения и природой отказов.

2. Временные составляющие долговечности электрэлементов

Для многих элементов долговечность в течение заданного времени работы определяется долговечностью в отдельные фиксированные моменты, в которые элемент выполняет те или иные функции, или долговечностью в конце ограниченного интервала рабочего времени, в течение которого элемент работает непрерывно в условиях повышенной влажности. В этом случае вместо параметров случайных функций характеристик элементов можно рассматривать распределение случайных величин характеристик в известные фиксированные моменты в некотором интервале времени эксплуатации элемента.

Обычно для описания характеристик долговечности в широком интервале времени эксплуатации, включающем в себя периоды начальных отказов и старения, используются композиции законов распределения. При этом для начального участка эксплуатации принимают распределение Вейбулла и гамма-распределение, для периода нормальной эксплуатации — показательное распределение, а для периода старения — распределение нормальное, логарифмически-нормальное или распределение Релея.

Начальные значения характеристик элементов (непосредственно после изготовления и установленной приработки, тренировки) при некоторых оптимальных условиях относительной влажности обычно имеют нормальное, усеченное нормальное или близкое к ним распределение.

В отдельных случаях распределение характеристик элементов (например, некоторых прочностных свойств материалов) соответствует логарифмически-нормальному распределению или распределению Вейбулла.

Вероятность выхода рабочих характеристик элементов за допустимые пределы при монотонном изменении интенсивности повышенной о. в. (доминирующий фактор при эксплуатации), определяющей и оказывающей существенное влияние на величину выходного параметра элемента, приближенно следует нормальному закону.

В реальных условиях эксплуатации эти характеристики по своему характеру являются случайными. В связи с этим математическим аппаратом при исследовании случайных колебаний характеристик элементов и воздействующих факторов должен быть аппарат теории случайных функций. Следует отметить, что аппарат теории случайных функций позволяет полнее и глубже изучать явления природы, чем аппарат детерминированных за- висимостей.

Известно, что состояние элемента характеризуется выходными параметрами, определяющими его работоспособность. Эти параметры под воздействием различных дестабилизирующих факторов, связанных с условиями эксплуатации, случайным образом меняют свою величину, т. е. системы работают в таких условиях, когда на входы и выходы их вместе с полезными сигналами попадают случайные возмущения, которые меняются во времени и являются случайными функциями времени, или, как их обычно называют, случайными процессами. Данные случайные процессы характеризуются законом распределения вероятностей, параметры которых обычно определяются по экспериментальным данным

Однако не все параметры закона распределения вероятностей можно определить по экспериментальным данным, поэтому в качестве параметров закона распределения принимаются функционалы реализаций случайных процессов, называемые оценками соответствующих параметров, которыми обычно служат: $M[x]$ — математическое ожидание случайного процесса, $D[x]$ — дисперсия случайного процесса, $R[x_1, x_2]$ — корреляционная функция.

Математическим ожиданием случайной величины $M[x]$ называется сумма произведений всех возможных значений случайной величины на вероятности этих значений

$$M[x] = \sum_{i=1}^n x_i [p_i(x_i)]. \quad (8)$$

Случайные процессы, полученные путем вычисления математического ожидания $M[x]$ из значений самого процесса, называются центрированными и обозначаются

$$\bar{X}_0(t) = \bar{X}(t) - M[x].$$

Для оценки рассеивания случайной величины применяют понятие дисперсии. Дисперсией называется математическое ожидание квадрата соответствующей центрированной величины, под которой понимают отклонение случайной величины $\bar{X}(t)$ от ее математического ожидания

$$D[x] = \sum_{i=1}^n (x_i - M[x])^2 p_i(x_i), \quad (9)$$

а если из дисперсии извлечь квадратный корень, то получим среднее квадратическое отклонение

$$\sigma[x] = \sqrt{D[x]}. \quad (10)$$

Под корреляционной функцией будем понимать функцию двух переменных x_1 и x_2 , определяемую равенством

$$R(x_1, x_2) = M[A_{x_1} A_{x_2}]. \quad (11)$$

Как уже указывалось, долговечность оценивается сроком службы, под которым понимают суммарное рабочее или календарное время, протекающее от начала эксплуатации до разрушения или иного предельного состояния, т. е. долговечность элемента оценивается интервалом времени работы τ_p , заключенным между моментом начала работы и моментом, когда поддержание на заданном уровне основных характеристик элемента становится невозможным или нецелесообразным, а в условиях хранения элемента оценивается временем хранения. Функция распределения времени τ_{xp} будет обозначаться через $F(t)$:

$$F(t) = F(\tau \leq t) = \int_0^t \psi(\tau) d\tau, \quad (12)$$

где $F(\tau \leq t)$ — вероятность события τ ; $\psi(\tau)$ — плотность вероятности времени τ , которая характеризуется кривой 1 (рис. 2).

Функция (12) является интегральной функцией распределения времени τ изменения параметра элемента до допускаемого граничного значения, представляющая собой вероятность того, что срок службы или технический ресурс элемента будет меньше заданной продолжительности работы t , т. е. в течение времени t параметр элемента выйдет за границы допуска, о чем свидетельствует кривая 2 (рис. 2) [15], которая строится по результатам ресурсных испытаний и служит для определения относительного количества неисправных элементов в заданные интервалы времени.

Технический ресурс элемента обычно определяется как продолжительность его исправной работы в заданных внешних условиях и режимах, ограниченная износом, старением или другим предельным состоянием. В большинстве случаев это время необратимого изменения основного параметра элемента до допускаемого граничного значения $u_{доп}$. Для некоторых типов элементов технический ресурс измеряется циклами работы, километрами пробега и т. д.

В некоторых случаях для количественной оценки долговечности элементов определенного типа могут быть использованы.

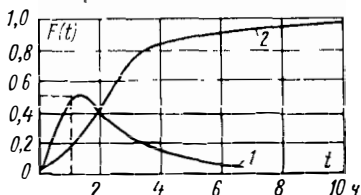


Рис. 2. Кривые несимметричного распределения
1 — плотность распределения, 2 — интегральная кривая

$\bar{\tau}$ — средний срок службы элемента, который согласно (1), (2), (12) будет иметь вид

$$\bar{\tau} = \int_0^{\infty} \tau f(\tau/y) d\tau, \quad (13)$$

где $f(\tau/y)$ — плотность распределения величины срока службы $\tau_{ф. у}^*$, определяемого математическим ожиданием выходного параметра элемента и $\sigma^2(\tau^*)$ — дисперсия срока службы элемента:

$$\sigma^2(\tau^*) = \int_0^{\infty} (\tau - \bar{\tau})^2 f(\tau/y) d\tau. \quad (14)$$

Для отдельных элементов сроки службы значительны. Поэтому пользоваться ими при планировании и организации технического обслуживания систем на отдельных этапах их эксплуатации иногда нецелесообразно или неудобно. В этих случаях используются временные составляющие срока службы.

Оценка временных составляющих срока службы

В качестве временных составляющих срока службы элемента обычно используется индивидуальный технический ресурс $t_{ин}^*$ элемента — интервал времени его работы, заключенный между моментом начала эксплуатации и моментом, когда при определенной величине о. в. параметры электроэлемента (функционального узла) станут недопустимо низкими, т. е. потребуются ремонт элемента, если он возможен по конструктивным или технологическим соображениям. Считается, что задачей герметизации элемента является обеспечение в течение этого интервала времени нормальных условий эксплуатации функционального узла (например, узла преобразования энергии — активного элемента) при о. в., не превышающей допустимую, т. е. критическую.

Необходимость ремонта элемента или замена его функционального узла может быть обусловлена главным образом следующими причинами появления отказов загерметизированных элементов:

а) нарушением сплошности герметизирующей оболочки, которая нередко служит и механической защитой, вследствие длительного воздействия статических и динамических нагрузок, при варьировании температуры (появление трещин, сквозных каналов и отверстий в конструкциях, через которые просачивается вода в элементы, вызывая внезапные отказы);

б) необратимыми изменениями вследствие старения материалов функциональных узлов в ненапряженном и напряженном состоянии при эксплуатации и хранении (термоокислительная деструкция полимеров, релаксационные процессы, развитие микротрещин, диффузионные процессы в материалах, процессы поверхностной диффузии материалов, образование и перемещение элементарных дефектов кристаллической решетки, адсорбция и т. д.), при которых параметры элементов постепенно или скачкообразно выходят за пределы, обеспечивающие исправную работу элемента;

в) нарушением механической и электрической прочности материалов диэлектрика и элементов конструкции, обусловленным происходящими в них физико-химическими процессами;

г) повышением водопроницаемости, диффузии влаги через материал и растворимости влаги в высокополимерном материале во время эксплуатации, вследствие увеличения межмицеллярных и межмолекулярных размеров микропор защитного покрытия и др.

Необходимо отметить, что каждый элемент обладает определенным индивидуальным техническим ресурсом. Опыт эксплуатации элементов показывает, что величина $t_{ин}^*$ является случайной и как случайная величина полностью определяется законом ее распределения (рис. 3). Следует отличать индивидуальный технический ресурс от среднего времени безотказной работы. Например, для резисторов время безотказной работы равно 100 000 ч, а индивидуальный технический ресурс — примерно 5000—10 000 ч [10]. Однако использование закона распределения в повседневной инженерной практике большей частью неудобно и нецелесообразно. Поэтому пользуются средним техническим ресурсом элемента

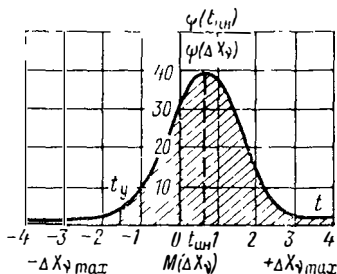


Рис. 3. Плотность распределения величины $t_{ин}$

$$\bar{t}_p = \int_0^{\infty} t_{ин}^* \varphi(t_{ин}) dt \quad (15)$$

или дисперсией технического ресурса элемента

$$\sigma^2(t_{ин}^*) = \int_0^{\infty} (t_{ин}^* - \bar{t}_p)^2 \varphi(t_{ин}) dt, \quad (16)$$

где $\varphi(t_{ин})$ — плотность распределения величины $t_{ин}^*$.

В некоторых случаях наиболее рационально пользоваться установленным техническим ресурсом t_y элемента (рис. 3), который определяется в соответствии с влажностными характеристиками по следующей формуле:

$$p(t_{ин}^* > t_y) = \int_{t_y}^{\tau_{кр}} \varphi(t_{ин}) f(\omega) dt d\tau, \quad (17)$$

где $p(t_{ин}^* > t_y)$ — вероятность того, что $t_{ин}^* > t_y$, $f(\omega)$ — функция, учитывающая влияние влаги на эксплуатационные свойства изоляционных материалов за определенное время t_y .

После выработки элементом установленного технического ресурса, т. е. после достижения внутри элемента критической о. в., при которой параметры элемента (узла) станут недопустимо низкими, элемент (узел) должен быть отправлен в ремонт или заменен другим. Возможны случаи с вероятностью $p(t_{ин}^* > t_y)$, когда у некоторых из этих элементов техническое состояние будет таким, что их индивидуальные технические ресурсы $t_{ин}^*$ будут много больше установленного технического ресурса t_y . Тогда эксплуатация элементов продолжается до тех пор, пока будет уверенность, что эти элементы надежно проработают в течение всего интервала времени, на величину которого продлен их ресурс. Соответственно величина $p(t_{ин}^* > t_y) = p(\tau > t) = p(t) = 1 - F(t)$ — есть вероятность безотказной работы в течение времени t_y , т. е. вероятность того, что за интервал времени t_y , на величину которого продлен ресурс, параметр элемента не выйдет за пределы установленного эксплуатационного допуска H_z и характеризуется кривыми $p(t)$ (рис. 4), которые показывают относительное количество исправленных элементов, сохранивших выходные параметры в заданных пределах при действии повышенной о. в. за интервал времени t_y . В этом случае имеет практическое значение гарантированный технический

ресурс t_1 , представляющий собой время (или другую характеристику продолжительности работы), в течение которого с гарантированной вероятностью γ , т. е. для процента элементов не меньше 100γ , обеспечивается их нормальная работоспособность. Таким образом, вероятность безотказной работы в течение $t_{r\gamma}$ будет [24] $p(t_{r\gamma}) > \gamma$.

Значение гарантированного ресурса $t_{r\gamma}$, отвечающего вероятности γ_1 и γ_2 , может быть найдено по кривым 1 и 2 (рис. 4).

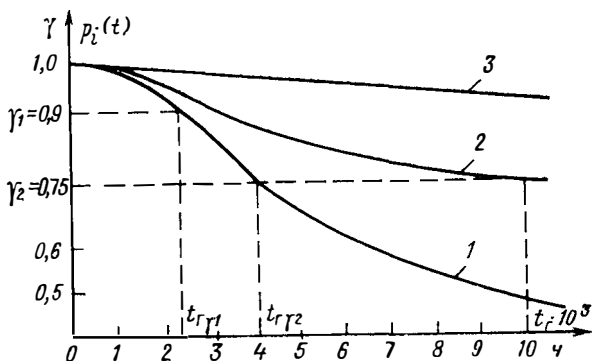


Рис. 4. Кривые $p(t)$ вероятностей времени безотказной работы элемента

1 — индивидуальный технический ресурс равен установленному; 2 — индивидуальный технический ресурс больше установленного; 3 — индивидуальный технический ресурс равен гарантированному техническому ресурсу

В свою очередь $p(t)$ есть вероятность непроникновения влаги через герметизирующую полимерную оболочку, т. е. вероятность того, что в течение времени t_y о. в. внутри элемента не будет превышать критического значения для данного элемента. Для элементов с оболочкой из органического диэлектрика, функционирующей ограниченное время t_y (однократно или многократно), повышенная о. в., связанная с проникновением влаги через бездефектную часть оболочки за счет активированной диффузии, может быть представлена в виде случайной величины $Z(t)$. При этом обычно принимают, что распределение данной величины известно для всего

рассматриваемого интервала времени хранения или работы элемента $t_{ин}$. Характеристику влагопроницаемости герметизирующего материала можно представить в виде случайной величины $P_Z(t)$, распределение которой известно для фиксированного момента времени. Тогда вероятность неповреждения в ограниченном интервале времени t_y эксплуатации, можно представить в виде

$$p(t) = p_1 [P_Z(t) - Z(t) > 0], \quad (19)$$

а при критической о. в. при заданных условиях эксплуатации в виде

$$p^*(t) = p_1 [P_Z(t) - Z_{кр}(t) > 0]. \quad (20)$$

Следует отметить, что влагопроницаемость является одной из наиболее важных характеристик защитного герметизирующего покрытия, так как органические высокомолекулярные материалы обычно представляют собой изоляционные покрытия с несплошной структурой. Иногда для определения влагостойкости покрытий используют данные по его влагопоглощению. Однако влагопоглощение менее полно характеризует свойства покрытия, чем влагопроницаемость и растворимость паров воды и газов в материале с последующей диффузией их через полимер, так как даже при сравнительно большом влагопоглощении, вызванном наличием большого количества замкнутых пор, герметизирующее покрытие может определенное время выполнять свои функции, в то время как наличие небольшого числа сквозных трещин и пор, обуславливающих незначительное влагопоглощение, приводит к нарушению защитных функций оболочек. Очевидно, что в обоих случаях влагопроницаемость точнее отражала бы защитную способность герметизирующей оболочки.

Закономерности данных явлений подробно рассмотрены в гл. 2, а в гл. 3 в табл. 20 и 21 приведены значения коэффициентов влагопроницаемости, растворимости и диффузии некоторых материалов, полученные различными методами.

Благодаря связи между влажностными характеристиками и природой материала можно оценить не только влагозащитные свойства материала, но и изменение его электрических характеристик под действием влаги. Здесь ясно проступает связь физики диэлектриков с мо-

лекулярной физикой, поэтому изучение влажностных характеристик материалов может дать представление о строении полимерного материала и объяснить поведение этого материала в различных условиях эксплуатации. Это в значительной степени позволит произвести идеализацию свойств, описываемых элементов при теоретическом и практическом исследовании реальной физической модели, т. е. для составления той или иной системы уравнений, описывающих поведение рассматриваемой физической системы.

Однако необходимо теоретическое рассмотрение математической модели проводить вполне строго. Это даст возможность характеризовать действие влаги на свойства диэлектрика с количественной точки зрения, т. е. можно математически описать каждое мгновенное состояние элемента, соответствующее фиксированному интервалу времени. Использование математической модели для получения общих закономерностей, связанных с конкретными числовыми зависимостями между фигурирующими величинами характеристик интенсивности воздействия повышенной о. в. и влажностными характеристиками органических высокополимерных материалов, дает возможность произвести вычисления вероятности неповреждения $p(t)$. Вычисления $p(t)$ для фиксированных моментов времени основываются на определении композиции законов распределения этих характеристик. При условии, если влажностные характеристики материалов элементов $P_Z(t)$ и о. в. внутри загерметизированного элемента $Z(t)$ независимы и распределения этих величин подчиняются нормальному закону с плотностями вероятностей [24]

$$\varphi_1 [Z(t)] = \frac{1}{\sigma_{Z(t)} \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{[Z(t) - \bar{Z}(t)]^2}{2\sigma_{Z(t)}^2} \right\},$$

$$\varphi_2 [P_Z(t)] = \frac{1}{\sigma_{P_Z(t)} \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{[P_Z(t) - \bar{P}_Z(t)]^2}{2\sigma_{P_Z(t)}^2} \right\},$$

то плотность вероятности разности этих величин будет тоже нормальная и выразится в виде

$$\varphi(t) = \frac{1}{\sigma_t \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{[(P_Z(t) - Z(t)) - (\bar{P}_Z(t) - \bar{Z}(t))]^2}{2\sigma_t^2} \right\}.$$

Тогда для вероятности неповреждения в фиксированный момент времени получим

$$p(t) = \frac{1}{\sigma_z \sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} \exp \left\{ -\frac{[(P_z(t) - Z(t)) - (\bar{P}_z(t) - \bar{Z}(t))]^2}{2\sigma_z^2} \right\} \times \\ \times d[P_z(t) - Z(t)].$$

Выражая интеграл через табулированную удвоенную функцию Лапласа $\Phi(Z) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^Z e^{-\frac{t^2}{2}} dt$, найдем

$$p(t) = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \Phi \left[\frac{P_z(t) - Z(t)}{\sigma_z} \right] \right\}. \quad (21)$$

Учитывая, что в процессе проектирования должны обеспечиваться определенные коэффициенты запаса при значениях критического давления паров воды или критической величины о. в., при которой электрические характеристики элемента еще остаются в пределах требуемой нормы, в выражение для вероятности неповреждения (21) введем величины среднего запаса влагоустойчивости в фиксированный момент времени и коэффициентов изменчивости влажностных характеристик материалов диэлектрика и некоторого, критического для защищаемой изоляции, количества влаги:

$$\bar{K}_{кр. у} = \frac{\bar{P}_z(t)}{Z(t)}; \quad v_p(t) = \frac{\sigma_p}{P_z(t)}; \quad v_z(t) = \frac{\sigma_q(t)}{\bar{Z}(t)}.$$

Величина критического количества влаги $q(t)$ определяется объемом изоляции $V_{из}$, коэффициентом растворимости влаги в материале изоляции $h_{из}$ и величиной о. в. $\rho_{кр}$, которая является предельно допустимой для диэлектрика данного элемента (конденсатора, кабеля и др.)

$$q_{кр} = V_{из} h_{из} \rho_{кр}. \quad (22)$$

Самой сложной задачей является установление $\rho_{кр}$, так как она требует поисковых исследований в области определения критической влажности для конкретного типа элементов и применяемых в них изоляционных материалов (см. гл. 2). Установив величину $\rho_{кр}$, можно рассчитать срок эффективной влагозащиты элементов,

изготовленных в оболочках из органического материала. Таким образом, вероятность исповреждения может быть написана в следующем виде:

$$p(t) = \frac{1}{2} \left[1 + \Phi \left(\frac{\bar{K}_{кр} y - 1}{\sqrt{v_p^2(t) \bar{K}_{кр}^2 y + v_z^2(t)}} \right) \right]. \quad (23)$$

Следовательно, вероятность исповреждения элемента в некоторый фиксированный момент времени при проникновении внутрь герметичного элемента определенного количества влаги зависит в конечном счете от величины среднего запаса влагоустойчивости и коэффициентов изменчивости влажностных характеристик материалов и критического количества влаги для этого интервала времени. В свою очередь коэффициенты изменчивости $v_p(t)$ и $v_z(t)$ являются соответственно скоростями переноса влаги через герметизирующую оболочку и влагопоглощения органического диэлектрика. При этом следует отметить, что при определении скорости влагопереноса следует учитывать три потока влаги: 1 — через бездефектную часть оболочки из органического диэлектрика, т. е. через высокомолекулярные материалы, в которых отсутствуют трещины, поры и другие крупные дефекты; 2 — через неплотные соединения элементов конструкций или через поверхность, разделяющую вывод и герметизирующую оболочку; 3 — через дефектные места в оболочке или через отверстия, у которых радиус больше, чем $2 \cdot 10^{-3}$ см.

При определении скорости влагопоглощения необходимо учитывать механизм поглощения воды, время достижения равновесного влагопоглощения и т. д.

Процесс проникновения как газов, так и паров воды через бездефектную толщу материала, может быть весьма длительным и подчиняться закономерностям активированной диффузии. При этом скорость, с которой влага диффундирует через молекулярную структуру материала, пропорциональна подвергаемой воздействию площади и перепаду давления паров в направлении потока влаги. Существует начальная волна влаги, распространяющаяся в материале, которая заполняет все «дырки», образующиеся в полимере за счет перемещения молекул полимера в результате тепловой энергии (энергии активации). Время, необходимое для прохождения этой

волны через материал, зависит от диффузионной постоянной материала. Молекула воды все время находится в тепловом движении, и в единицу поверхности материала ежесекундно ударяет значительное число молекул воды, которые заполняют часть «дырок» на поверхности материала. Находящиеся на поверхности молекулы воды испаряются, а на их место могут выходить из материала другие молекулы воды. Это будет происходить до тех пор, пока не наступит стационарное равновесное состояние, время которого будет различным, так как каждый материал имеет различную постоянную диффузии. Например, для материала толщиной 1 мм с постоянной диффузии 10^{-7} см²/сек стационарное состояние установится за 4,5 ч, а для материала с постоянной диффузии 10^{-8} см²/сек — за 46 ч. После установления стационарного состояния влага будет проникать через материал, и ее количество будет зависеть от проницаемости материала.

Наличие пор и полостей в герметизирующем материале в значительной степени увеличивает процесс проникновения как газов, так и воды через полимерные материалы. Кроме того, наличие дефектов в материалах способствует увеличению скорости необратимых процессов в зоне дефекта. Данная скорость для каждого элемента при неизменном давлении водяных паров есть величина постоянная. Скорость, с которой пары проникают через неплотные соединения, зависит от размера щели или отверстия, от соотношения содержания воздуха и паров в атмосфере, от давления паров, от сопротивления воздуха в канале и т. д. В этом случае обычно наблюдается два состояния: состояние низкого давления паров — окружающей средой следует считать преимущественно воздух; состояние высокого давления паров — окружающей средой следует считать преимущественно воду. Каждому из этих состояний соответствуют собственные механизмы проникновения паров воды. При радиусе сквозных отверстий в герметизирующем материале больше чем $2 \cdot 10^{-3}$ см, проникновение влаги в жидком состоянии будет зависеть от давления воздуха в погруженном контейнере и сопротивления канала. Сопротивление канала зависит от радиуса в четвертой степени, вязкости и плотности воды, а также от длины канала. В этом случае имеет место вязкостное течение

паров воды, подчиняющееся закону Пуазейля, а при неплотностях, радиус которых меньше $2 \cdot 10^{-3}$ см, поверхностное натяжение предотвращает проникновение воды в жидком состоянии в рассматриваемом температурном диапазоне. Однако канал может наполняться водой и будет иметь место молекулярный кнудсеновский режим течения, т. е. молекулы пара двигаются без соударения друг с другом.

Таким образом, в результате определения коэффициентов изменчивости влажностных характеристик материалов и влагопоглощения по уравнению (23) может быть определена величина среднего запаса влагоустойчивости, необходимая для обеспечения заданной вероятности неповреждения элемента в фиксированный момент времени, путем суммирования количества всей проникшей в элемент влаги за промежуток времени t_y при учете всех возможных потоков влаги. На основании этого можно составить выражение, подобное (2), для суммарного определения срока службы элемента. Это выражение будет математической моделью поведения элемента во влажной среде, ибо с количеством проникшей влаги коррелируются все параметры защищаемого элемента, особенно при максимальной величине o . в.

Срок службы комплектующих элементов непрерывно возрастает. С одной стороны, это связано с требованием резкого повышения эксплуатационной надежности РЭА, с другой стороны, технологические процессы производства также все время совершенствуются, что не может не сказаться на сроке службы элементов. Например, внедрение в технологический процесс герметизации контроля элементов с помощью течеискателей полностью исключило применение в аппаратуре элементов, имеющих дефектные места в оболочке. Внедрение «тренировки» элементов значительно сократило отказы на первом этапе эксплуатации — этапе приработки элементов. В этом случае важное практическое значение имеет гарантированный технический ресурс, представляющий собой время или другую характеристику продолжительности работы, в течение которого с гарантированной вероятностью γ обеспечивается их нормальная работоспособность. На зависимости λ -характеристики гарантийный технический ресурс, как правило, перекрывает длительность участка приработки системы,

3. Определение срока службы элементов РЗА

Часто при определении срока службы элементов приходится пользоваться понятием вероятности отказа, т. е. вероятности события, противоположного событию вероятности неповреждения

$$F(t) = F(\tau - t) = 1 - p(t).$$

Ранее было показано, что функция $F(t)$ (12) представляет собой функцию распределения времени (интегральный закон распределения) τ_p , которая для совокупности элементов некоторого класса является в большинстве случаев нормальным со средним значением $\bar{\tau}(t)$ (13) и средним квадратическим отклонением σ_τ (10), дисперсия которого определяется по выражению (9) или по выражению (14). Тогда

$$F(t) = \frac{1}{\sigma_\tau \sqrt{2\pi}} \int_0^t \exp \left[-\frac{(\tau - \bar{\tau})^2}{2\sigma_\tau^2} \right] d\tau.$$

Продифференцировав функцию $F(t)$, можно получить плотность распределения времени t_y неповреждения элемента при действии критической влажности на диэлектрик (дифференциальный закон распределения).

Обозначим

$$\frac{dF(t)}{dt} = f(t). \quad (24)$$

Дифференциальный закон распределения времени безотказной работы применяется в качестве показателя надежности невосстанавливаемых элементов в двух формах:

1) частота отказов, статистическое значение которой можно определить по следующему соотношению:

$$f^*(t) = -\frac{dp(t)}{dt} = \frac{1}{N} \frac{dn(t)}{dt} = \frac{\Delta n}{N \Delta t}; \quad (25)$$

2) интенсивность отказов, статистическое значение которой определяется по соотношению:

$$\lambda(t) = \frac{1}{N_H(t)} \frac{dn(t)}{dt} = \frac{f(t)}{p(t)} = \frac{\Delta n}{N_H(t) \Delta t}, \quad (26)$$

где Δn — количество отказавших в единицу времени однородных элементов (невосстанавливаемых); N — общее количество наблюдавшихся элементов; $N_{II}(t)$ — количество оставшихся за рассматриваемый интервал времени от t до $t + dt$ исправных элементов, $N_{II}(t) = Np(t)$.

Как видно из формулы (26), интенсивность отказов похожа на условную плотность распределения времени неповреждения элемента, т. е. на условную плотность распределения случайной величины, но математически эта функция не определяет условную плотность распределения, ее удобно называть «относительной» плотностью распределения. В соответствии с формулой (8) среднее время неповреждения, определяемое как математическое ожидание времени неповреждения (этот показатель в надежности для восстанавливаемых систем называют также средним сроком службы или средней наработкой до отказа), можно представить соотношением:

$$T = \int_0^{\infty} tf(t) dt = - \int_0^{\infty} tp(t) dt = -tp(t) \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} p(t) dt = \int_0^{\infty} p(t) dt, \quad (27)$$

так как $-tp(t) \Big|_0^{\infty} = 0$.

Опыт показывает, что с ростом о. в. воздуха скорость проникновения влаги через герметизирующую оболочку из высокополимерного материала при незначительном перепаде давлений значительно возрастает, т. е. скорость возрастания ресурса в момент, когда выработан ресурс, равна опасности отказов в этот момент. Обозначим через $\lambda(t)$ векторную величину, составляющие которой есть параметры, характеризующие условия работы рассматриваемого элемента при повышенной о. в. как при низком, так и при высоком давлении паров воды. Механизм, характерный для условий низкого давления, действует, если содержание паров воды в смеси меньше 50%, а механизм, характерный для условий высокого давления, — при содержании паров в атмосфере от 50 до 100%. Элемент может работать в переменном режиме, в котором составляющие вектора $\lambda(t)$ есть функции времени. Обычно воздух становится насыщенным при

80° С, когда содержание паров и воздуха соответственно равно 50 и 50%. Тогда условия низкого давления имеют место при температуре ниже 80° С, а условия высокого давления при температуре выше 80° С. Если температура, давление паров и давление воздуха постоянны, то пары проникают благодаря диффузии через воздух в канале капилляра. При циклическом изменении температуры, вызывающем разностное давление воздуха в канале, смесь паров воды и воздуха принудительно продвигается по каналу капилляра. На основании изложенного, вероятность неповреждения $p(t)$ (23) (исправная работа элемента) за промежуток $(0, t_{\text{нн}})$ можно представить в виде убывающей функции времени τ , относительно которой предполагается, что $p(0) = 1$, а $\lim p(t) = 0$.

Величину $t_{\text{нн}}(t) = \ln p(t)$ назовем выработанным за время τ ресурсом. Тогда формулу (26) можно представить в виде $\lambda(\tau) d\tau = \frac{dp(\tau)}{p(\tau)}$, если учесть, что $p(t) = \exp[-t_{\text{нн}}(\tau)]$, которая после интегрирования в пределах $t_1; t_1 + t$ примет следующий вид:

$$p(t/t_1) = \frac{p(t_1 + t)}{p(t_1)} = \exp \left[- \int_{t_1}^{t_1+t} \lambda(Z) dZ \right], \quad (28)$$

где $p(t/t_1)$ — условная вероятность срока службы элемента в интервале $(t_1; t_1 + t)$, вычисленная в предположении, что он проработал безотказно время $(0, t)$. Из свойств $p(t)$ следует, что $t_{\text{нн}}(\tau)$ — возрастающая функция, причем $t_{\text{нн}}(0) = 0$ и $t_{\text{нн}}(\tau) \rightarrow \infty$ при $t \rightarrow \infty$.

Величина $t'_{\text{нн}}(\tau) = \lambda(t)$ называется опасностью отказов. Из свойств $t_{\text{нн}}(\tau)$ следует, что $\lambda(t) \geq 0$; $t_{\text{нн}}(\tau) = \int_0^t \lambda(t_{\text{нн}}) d\tau \rightarrow \infty$ при $t \rightarrow \infty$. Так как $t_{\text{нн}} = t_{\text{нн}}(\tau)$ —

возрастающая функция, то она имеет однозначную обратную функцию $t = \bar{t}(t_{\text{нн}})$ для всех неотрицательных $t_{\text{нн}} = (t > 0)$ [5; 9; 8]. Положим $\lambda(t_{\text{нн}}) = \lambda[\bar{t}(t_{\text{нн}})]$. Иначе говоря, $\lambda(t_{\text{нн}})$ есть опасность отказов в момент, когда выработан ресурс t_y ; отсюда $dt_{\text{нн}}/dt = \lambda(t_{\text{нн}})$.

В частном случае, когда $t = 0$, формула (28) примет вид:

$$p(t) = \exp \left[- \int_0^t \lambda(t) dt \right] \quad (29)$$

и позволит определить срок службы элемента для интервала времени $(0, t)$, если подставить значения формулы (29) в соотношение (27).

Формула (28) позволяет рассмотреть некоторые характерные случаи влияния на срок службы элемента его предыдущей работы, особенно это важно для восстанавливаемых элементов. С этой целью левую и правую части формулы (28) продифференцируем по t_1 :

$$\frac{\partial}{\partial t_1} \rho(t/t_1) = [\lambda(t_1 + t) - \lambda(t_1)] \exp \left[- \int_{t_1}^{t_1+t} \lambda(Z) dZ \right]. \quad (30)$$

Поскольку всегда справедливо

$$\exp \left[- \int_{t_1}^{t_1+t} \lambda(Z) dZ \right] > 0,$$

то знак производной целиком определяется характером кривой интенсивности отказов $\lambda(Z)$ (рис. 5).

Для участка I справедливо $\lambda(t_1 + t) < \lambda(t_1)$, тогда в этом случае из (30) следует $\frac{\partial}{\partial t_1} \rho(t/t_1) > 0$,

т. е. чем больше времени элемент проработал в прошлом, тем его срок службы будет выше, так как все испытания, которым подвергаются выпускаемые элементы, для выявления скрытых дефектов производства, а иногда и конструктивных недоработок, построены на предположении, что проработавшие некоторое время элементы в будущем окажутся более надежными, чем до этой работы.

Для участка II справедливо $\lambda(t_1 + t) = \lambda(t_1)$; $\frac{\partial}{\partial t_1} \rho(t/t_1) = 0$.

В этом случае срок службы в будущем не зависит от того, сколько элемент проработал в прошлом; имеет место экспоненциальное распределение

$$\omega(Z) = \lambda \exp(-\lambda Z).$$

Выяснение длины интервала II является одной из основных задач, решаемых при испытаниях элементов на срок службы, так как это дает возможность устанавливать разумные сроки работы элементов.

Для участка III справедливо $\lambda(t_1 + t) > \lambda(t_1)$; $\frac{\partial}{\partial t_1} \rho(t/t_1) < 0$,

т. е., чем больше времени элемент проработал в прошлом, тем меньше вероятность проработать ему в будущем время $t_{ин}$. Этот период характерен старением элементов, накоплением в них необратимых изменений, ведущих к отказу. Таким образом, между величиной ресурса и временем работы элемента

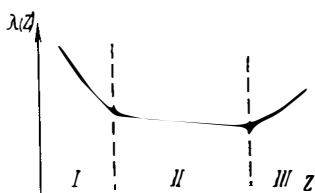


Рис. 5. Типичная λ -характеристика

имеется функциональная связь. Так как время работы элемента до отказа является случайной величиной, то, зная плотность его распределения $\omega(t)$, можно найти плотность распределения случайной величины ресурса [24].

Учитывая, что $\frac{\partial}{\partial t} \Phi [t_1 \lambda(t)] = \lambda(t)$, получим

$$f(t_{ин}) = \frac{\omega(t)}{\left| \frac{\partial}{\partial t} \Phi [t_1 \lambda(t)] \right|}, \quad (31)$$

$$f(t_{ин}) = \exp(-t_{ин}). \quad (32)$$

Для перехода от величины ресурса к абсолютным характеристикам срока службы необходимы конкретные данные об элементе и условиях, в которых он работает. Если выходной параметр элемента выразится монотонной функцией времени $y = q(t)$, то связь между плотностью вероятности технического ресурса $f(t_{ин})$, скоростью изменения этого параметра $v(t) = dy/dt$ и плотностью вероятности срока службы эффективной влагозащиты за интервал времени τ , по истечении которого параметр элемента достигает предельного допустимого значения $y_{доп}$ [5]

$$f(t_{ин}) = \varphi(\tau) = \frac{1}{v(t)}.$$

Определение плотности распределения по статистическим данным функциональных узлов позволит по формулам (15)–(17) определить средний технический ресурс, дисперсию технического ресурса и установленный технический ресурс. В результате этого можно определить срок службы элемента, который в значительной степени зависит от скорости проникновения влаги в элемент через оболочку.

Рассмотрим некоторые аспекты определения величины срока службы τ_k . Пусть необходимо вычислить величину τ_k для такого элемента, который будет находиться в среднем часть γ времени эксплуатации в рабочем режиме, а часть $(1-\gamma)$ времени — в режиме хранения. Тогда интенсивности отказов элемента во время работы Λ_p , во время хранения Λ_{xp} и при проведении регламентных работ $\Lambda_{p,p}$ не равны между собой. Следовательно, календарный срок службы элемента может быть представлен как сумма средних суммарных интервалов времени эксплуатации, в течение которых элемент находился в различных режимах (работа \bar{t}_p , хранение \bar{t}_{xp} , регламентные работы $\bar{t}_{p,p}$, суммарный капитальный ремонт $\bar{t}_{\Sigma k,p}$)

$$\tau_k = \bar{t}_p + \bar{t}_{xp} + \bar{t}_{p,p} + \bar{t}_{\Sigma k,p}. \quad (33)$$

Так как $\Lambda_p \neq \Lambda_{xp} \neq \Lambda_{p,p}$, то можно определить коэффициенты: $m_{xp} = \Lambda_p / \Lambda_{xp}$; $m_{p,p} = \Lambda_p / \Lambda_{p,p}$, а часть суммарного установленного ресурса t_{Σ} , израсходованная при проведении регламентных работ, будет

$$\Lambda t_{\Sigma} = \frac{1}{m_{p,p}} \bar{t}_{p,p}.$$

Очевидно, для обеспечения работы элемента и его хранения может быть использована лишь часть суммарного установленного ресурса:

$$\Delta t''_{\Sigma} = t_{\Sigma} - \Lambda t'_{\Sigma} - t_{\Sigma} - \frac{1}{m_p} \frac{1}{p} \bar{t}_{p p},$$

тогда

$$\tau_p = \left(t_{\Sigma} - \frac{1}{m_p} \frac{1}{p} \bar{t}_{p p} \right) \gamma,$$

$$\tau_{xp} = \left(t_{\Sigma} - \frac{1}{m_p} \frac{1}{p} \bar{t}_{p p} \right) (1 - \gamma) m_{xp}.$$

Наконец, подставив в выражение (3.3) значения τ_p , τ_{xp} и t_{Σ} , получим:

$$\tau_k = \left(t_y + r t_y - \frac{1}{m_p} \frac{1}{p} \bar{t}_{p p} \right) [m_{xp} (1 - \gamma) + \gamma] + t_{yn} + r t_{xp}. \quad (3.4)$$

4. Факторы, оказывающие влияние на долговечность элементов РЭА

При исследовании долговечности элементов РЭА необходимо особое внимание уделить изучению влияния различных факторов на показатели долговечности, чтобы использовать те из них, которые в значительной степени увеличивают срок службы элемента.

Обычно долговечность элементов зависит от большого числа разнообразных факторов. Выделить наиболее существенные связи и свойства для работоспособности элементов во многих случаях весьма сложно. Особенно, если учесть, что неисправности и отказы элементов — результат изменения состояний как отдельных функциональных узлов, так и элемента в целом под воздействием внешних и внутренних возмущающих дестабилизирующих факторов, так как возникновению всякого отказа предшествуют те или иные изменения внутри элемента. В качестве распространенных внешних воздействующих факторов можно перечислить следующие: температура окружающей среды, давление среды, механические воздействия (вибрационные, ударные, линейные перегрузки), высокая относительная влажность и химическая агрессивность окружающей среды.

Внешние воздействия оказывают различное влияние на долговечность элементов. Удобно рассматривать четыре разновидности этого влияния, которые являются наиболее типичными. Внешние воздействия могут вызывать обратимые (неаккумулирующиеся) изменения параметров узлов, блоков и радиоэлементов. Например, увеличение влажности и температуры приводит к изменению удельного сопротивления конденсаторов, резисторов и других элементов. Такой характер влияния внешних факторов имеет значение для конструкций тех узлов элементов, к которым предъявляются требования стабильности параметров. Обратимые изменения параметров могут, в свою очередь, вызывать обратимые отказы. При этом если их значение превышает некоторое критическое значение, то нормальное функционирование элементов прекращается. Например, при повышении

о. в. до критической величины наступает электрический пробой. При понижении температуры наблюдается растрескивание обволакивающего компаунда, что приводит к проникновению влаги внутрь загерметизированного элемента. Эти явления имеют место с вероятностью, значительно меньшей единицы, т. е. опасные ненакапливающиеся изменения, наступающие при непосредственном влиянии внешних воздействий, наблюдаются только у некоторых элементов из-за отклонений в свойствах материалов и из-за скрытых дефектов.

Внешние воздействия вызывают также случайные необратимые (накапливающиеся) изменения параметров, а также случайные необратимые отказы. Например, под действием повышенной о. в. происходит изменение параметров вследствие постепенного и случайного протскающего проникновения влаги в изоляционные материалы; при длительном действии влажности наблюдается случайно протекающее разрушение токопроводящего слоя в контактах и постепенное увеличение переходного сопротивления.

Это влияние внешних воздействий имеет значение в узлах, в которых важно обеспечить стабильность параметров. Внешние воздействия оказывают такое влияние, при котором накапливаются внутренние напряжения, приводящие к ускорению выхода из строя или разрушению, т. е. к уменьшению срока службы узла, детали, радиоэлемента. Так, длительное действие температурных циклов и влажности приводит к нарушению контакта, к процессу разрушения изоляции и пробоем конденсатора. Таким образом, внешние воздействия в зависимости от физической природы их влияния на элемент могут вызывать или изменения параметров, или отказы элементов. Эти изменения бывают двух видов:

1) обратимые изменения параметров из-за колебаний температуры, влажности, гидростатического давления и других внешних условий;

2) необратимые изменения параметров из-за старения, износа и отклонения параметров за допустимые пределы.

В связи с указанными обстоятельствами, рассмотрение процесса возникновения любых отказов элементов можно свести к рассмотрению динамической системы, описываемой определенным числом выходных параметров.

Согласно теории параметрической чувствительности при определении влияния внутренних и внешних дестабилизирующих факторов на качество функционирования элементов необходимо рассматривать флуктуации как выходного параметра активного элемента, так и некоторой совокупности выходных параметров функциональных узлов, обусловленных изменениями под воздействием температуры, электрических и механических нагрузок, старения.

При этом одинаковое отклонение значений одного и того же параметра может вызываться различными причинами, которые могут быть разделены на три основных вида: конструктивные; производственные; эксплуатационные.

Основные конструктивные факторы, накладывающие ограничения на долговечность влагозащиты электроэлементов, связаны с недостатками схемного и конструктивного решений, при-

пнятых в процессе проектирования; неправильным применением герметизирующих материалов; установкой в элемент малонадежных функциональных узлов, и, прежде всего, неправильное применение их в условиях повышенной о. в.

Снижение влияния этого фактора целесообразно проводить на основании информации об изменении выходных параметров элементов. Очевидно, долговечность комплектующих типовых элементов, используемых в конкретном изделии, определяется не столько их паспортными данными, сколько правильностью их использования. В ряде практически важных случаев выходные параметры комплектующих типовых элементов задаются в виде вектора y_i ($i = 1, k$), определение которого сводится к решению системы алгебраических и дифференциальных уравнений.

Для выявления нарушения режима работы элемента необходимо, чтобы изменение y_i было регламентировано и задано в виде допусков

$$\alpha_i \cdot \varphi(y_i) \leq \beta_i, \quad i = 1, k, \quad (35)$$

где $\varphi(y_i)$ — функции параметров y_i ; α_i и β_i — соответственно нижнее и верхнее предельные значения $\varphi(y_i)$.

Мгновенное значение параметров $y_i(t)$ связано с m -мерным вектором состояния отдельных элементов x_k функциональной зависимостью

$$y_i(t) = f_i(x) = f(x_1, x_2, \dots, x_k, \dots, x_m)$$

Таким образом, можно выразить условия нормального функционирования элемента в виде ограничений (35) на характеристики элемента, зависящие от выходных параметров функциональных узлов элемента. Иными словами, $f_i(x)$ является случайной составляющей выходного параметра y_i . Функция $f_i(x)$ меняется от одной реализации к другой, статистические характеристики которой устанавливаются практикой. Подобная задача решается в каждом конкретном случае для одного параметрического ряда. При этом в основу постановки задачи нахождения оптимальных параметров для ряда аналогичных элементов принимается положение о влиянии на долговечность эксплуатационных и производственных факторов, которыми необходимо оперировать при выборе оптимального набора значений параметров для конкретного параметрического ряда.

Действие дестабилизирующих факторов определяется вектором — набором случайных величин, характеризующих комплекс внешних воздействий (температура среды, давление, влажность, механические и электрические нагрузки и т. д.). Для этих воздействий должны быть известны характеристики элементов: частота отказов $a(t)$ — плотность вероятности времени работы аппаратуры с момента включения до ее отказа, и интенсивность отказов $\lambda(t)$ — условная плотность вероятности времени до отказа, если устройство не отказало до момента t .

В большинстве случаев условия эксплуатации не могут быть заданы абсолютно точно, так как они изменяются случайно в некоторых пределах. Поэтому интенсивности внешних воздействий, в предполагаемых условиях эксплуатации в течение времени t , необходимо рассматривать как случайные величины, характеризуемые законами распределения.

По литературным [2, 7, 10] и статистическим данным об отказах типовых элементов приемно-передающей РЭЛ (табл. 1) можно составить общую классификацию повреждений (табл. 3).

Таблица 3

Классификация повреждений

Раздел	Причины	Число повреждений, %
Проектирование	1. Электрические недостатки схемы неправильный выбор электрических величин	11 8
	2. Механические: неправильный выбор материала неправильная механическая конструкция	10 6 6
Эксплуатация	1. Климатические условия и механические нагрузки, не соответствующие заданным	15
	2. Неправильное обслуживание	10
	3. Неправильный режим эксплуатации	6
Производство	1. Изготовление не в соответствии с техническими условиями	16
	2. Недоброкачественное сырье и полуфабрикаты	4
Прочие	1. Износ, старение	3
	2. Разные и неустановленные	2

Приведенные данные, разумеется, ориентировочны и не могут отображать статистические связи в любых конкретных объектах.

Конструктивные факторы

Рассматривая вопросы воздействия дестабилизирующих факторов на элементы аппаратуры, необходимо подчеркнуть, что основная часть элементов обычно бывает защищена от прямого попадания воды, так как элементы находятся в герметичном кожухе, герметизируются специальными защитными покрытиями и т. д. Поэтому на элементы в основном оказывает воздействие влажность, т. е. наличие паров воды в атмосфере. Под действием влаги могут происходить обратимые изменения параметров элементов. Однако это явление имеет значение только в тех случаях, когда от элемента требуется очень высокая ста-

бильность. На обратимом изменении параметров элементов и их узлов существенно сказывается конденсация влаги на поверхности элементов конструкции, которая приводит к ухудшению изоляции, увеличению токов утечки и т. п. (см. гл. 2). Следует отметить, что в основном влажность вызывает накапливающиеся изменения параметров элементов и сокращает срок службы многих радиоэлементов и узлов. Воздействие повышенной влажности существенно изменяется при повышении и понижении температуры. Особое влияние оказывает повышенная температура на долговечность элементов, выполняющих электрические и электромеханические функции. Например, при монтаже резисторов близко друг к другу, а также при монтаже резисторов малой мощности рядом с резисторами большой мощности происходит их перегорание из-за ухудшения условия охлаждения. При работе пленочного резистора под электрической нагрузкой вся затрачиваемая мощность преобразуется в тепло. С уменьшением времени воздействия и увеличением мощности электрического сигнала, что имеет место в импульсном режиме, все большая доля мощности расходуется непосредственно на нагрев тонкого резистивного слоя и все меньшая доля рассеивается в подложке и окружающей среде. В связи с этим в момент действия импульса температура резистивной пленки намного превышает температуру подложки резистора. Поэтому при определении рабочего напряжения низкоомных резисторов должна быть учтена недопустимость нагрева их поверхности выше критической температуры в условиях повышенной о. в. (около 98%). Допустимой температурой поверхности резисторов МЛТ считается 200°C , а резисторов ВС — 150°C . Однако необходимо учитывать то обстоятельство, что температура окружающей среды может составлять 70°C , а это значит, что допустимый нагрев резисторов МЛТ не должен превышать 130°C , а с учетом нагрева тела резистора при рассеивании $P_{\text{ср}} = P_{\text{ном}}$ допустимый его перегрев при действии одного импульса должен составлять не более 114°C при условии постоянства влажности. При температуре окружающего воздуха 130°C , которая может быть достигнута под действием тепловыделения мощного резистора, фактическая номинальная мощность резистора должна быть снижена до $0,1P_{\text{ном}}$, а допустимый перегрев составит 70°C . Таким образом, под влиянием повышенной температуры как в поверхностных, так и объемных резисторах при любой длительности импульса имеют место локальные перегревы, при накоплении которых может произойти отказ резистора, т. е. происходит старение резисторов. Старение резисторов проявляется в изменении величины сопротивления и ухудшении влагостойкости. Ухудшение влагостойкости определяется старением покрытий и конструкцией резистора. Обычно наиболее интенсивно стареют в условиях высокой влажности из-за возникновения электролитических процессов слабонагруженные резисторы, резисторы со спиральной нарезкой и высокоомные.

В результате старения резисторов при действии повышенной о. в., т. е. в результате механического и электрического разрушения проводящего слоя могут наблюдаться следующие механизмы этого процесса [2, 10, 15] а) нарушение герметичности и разбухание защитной лаковой пленки; б) электрохимическое

разрушение; в) коррозия контактов, приводящая к отказу резистора, г) пористость материала каркаса и внешнего покрытия, приводящие к коррозии проводов у проволочных резисторов.

Наиболее трудным режимом работы для резистора является такой, когда резистор в обесточенном состоянии находится в условиях повышенной влажности долгое время, а затем нагружается.

Повышенная относительная влажность окружающей среды не влияет на физические процессы, происходящие в электровакуумном приборе, но может привести к появлению проводящих пленок на поверхности и к коррозии выводов. Особенно это сильно наблюдается в электронных приборах СВЧ, имеющих дисковые выводы.

Существенное влияние на долговечность оказывает процент влажности в корпусе полупроводникового прибора

При действии повышенной влажности на негерметизированные конденсаторы, в которые вода проникает за счет диффузии через пластмассовую опрессовку, либо в местах соединения выводов и пластмассы, происходит увеличение ϵ и уменьшение сопротивления изоляции (см. гл. 2, 4).

Основные отказы у моточных изделий (дроссели, катушки индуктивности и трансформаторы) вызываются разрушением изоляции под действием высокой влажности и температуры. К ним относится обрыв обмотки, межвитковые замыкания, пробой на корпус или между жилами и т. д. Эти отказы в основном зависят от конструкции и от культуры производства.

По изложенным причинам функциональные узлы, детали конструкции, а также конструкции элемента в целом должны обязательно иметь защиту от действия влаги. Рациональность конструкции влагозащитной полимерной оболочки определяется временем эффективной влагозащиты, которое рассчитывается из влажностных характеристик материала оболочки (см. гл. 3 и 4).

Можно выделить основные разновидности конструкций элемента, которые отличаются действием на них, например, влаги и методами защиты: механические конструкции, механизмы, радиоэлементы и монтаж. Механические конструкции при длительном действии влаги подвергаются коррозии. Для защиты механических конструкций от действия влаги применяются защитные покрытия, выбор материала для которых необходимо производить в зависимости от влагопроницаемости и диффузии материала.

Существенно влияние влажности на монтаж, в котором при длительном воздействии влажности происходит изменение свойств изоляции проводов, что снижает сопротивление утечки, увеличивает паразитные емкости и т. п. С этой целью необходимо применять влагостойкие изоляционные материалы или помещать изоляционный материал в герметичную оболочку, толщина которой должна определяться из условия диффузии влаги через оболочку.

Однако основное влияние влажность оказывает на радиоэлементы. Методы защиты радиоэлементов от действия влаги играют очень важную роль в конструкции элемента. Возможность создания долговечных элементов появилась в связи с при-

менением функционально-узлового метода конструирования элементов, о котором было сказано выше. Применение этого метода требует от конструктора глубокого знания материалов и их свойств, умения разрешать комплекс вопросов по распределению функций влагозащиты между герметизацией аппаратуры или блоков в целом и улучшением защищенности монтажа, радиоэлементов и узлов.

Производственные факторы

Долговечность элементов зависит в известной степени от технологии производства, от проблемы обеспечения влагозащиты, от проблемы устранения воздушных включений при герметизации элементов полимерными материалами. Наличие воздушных включений в герметизирующем материале, так же как и присутствие влаги внутри элемента, является причиной появления различных дефектов в готовых элементах. Эти производственные факторы вызывают ухудшение механических и электрических свойств, а также пробой герметизирующего материала в процессе эксплуатации. Производственные факторы, снижающие срок службы элементов, связаны с недостаточностью технологических процессов, с нарушениями технологии, со слабым контролем качества продукции и др.

Устранение влаги в процессе герметизации требует большой тщательности при всех технологических операциях. Кроме того, при разработке приемов удаления влаги из полимерного герметизирующего материала или из активного элемента следует особое внимание уделить условиям хранения герметизирующего материала и конструкции элемента, предназначенного для герметизации. В противном случае могут произойти необратимые процессы в материале, приводящие к проникновению влаги в активный элемент и к отказу элемента.

Можно предположить, что скорость необратимых процессов в зоне дефекта для каждого элемента при неизменном режиме нагрузки есть величина постоянная до тех пор, пока величина перегрева остается без изменения и скорость проникновения влаги также постоянная и зависит от влагопроницаемости материала. Если процессы разрушения зашли так далеко, что температура в зоне дефекта начинает повышаться, то это вызовет в свою очередь увеличение скоростей разрушения и проникновения влаги в загерметизированный элемент. Такая обратная связь приведет к лавинообразному процессу разрушения активного элемента.

Таким образом, срок службы элемента есть функция некоторой случайной величины, обратной скорости необратимых процессов в зоне скрытого локального дефекта; в свою очередь температура в области дефекта и скорость проникновения влаги определяются размерами и характером дефекта.

Исходя из экспоненциальной зависимости скорости проникновения в материал влаги в зоне дефекта, можно прийти к выводу о существовании такого порогового значения температуры, ниже которой скорость проникновения влаги будет очень малой (определяется растворимостью влаги в материале и влагопроницаемостью), а срок службы элемента при определенной влаж-

ности — практически неограниченным, т. е. значительно больше установленного технического ресурса.

С другой стороны, при повышенных значениях температуры (т. е. при значительных дефектах) лавинообразный процесс разрушения всего элемента наступит довольно быстро, так как с повышением температуры значительно повышается разностное давление паров воды, что приводит к ускорению продвижения паров воды через герметизирующий материал.

Следует учитывать не только локальные повышения температуры в зоне скрытого производственного дефекта, но и другие факторы, влияющие на скорость проникновения влаги, а именно: напряженность электрического поля, механические напряжения, а также технологию соединения полимерных материалов и металлических деталей элементов с другими функциональными узлами, которые могут также влиять на скорости необратимых процессов узла преобразования энергии и сроки службы элементов.

Момент возникновения лавинообразного процесса разрушения элемента во время эксплуатации зависит от размеров дефектного участка, его расположения, степени разрушения структуры материала или отклонения от нужного состава и других обстоятельств, которые не могут быть заранее известны. Длительные специальные испытания и опыт эксплуатации элементов показывают, что может быть достигнута высокая степень герметизации элементов.

Если известен какой-либо признак x_i , характеризующий опасность скрытого дефекта данного вида для работоспособности элемента, то он несет лишь частичную, неполную информацию о скрытом дефекте и, следовательно, точное определение срока службы элемента с заданным значением x_i найти нельзя, поэтому следует искать связь между значениями x_i и вероятностью безотказной работы элемента в условиях повышенной относительной влажности. Признаки типа x_i можно назвать технологическими признаками качества, поскольку часть их можно измерить лишь в условиях производства, когда полный цикл изготовления элементов еще не завершен. Найдем соотношение между долговечностью элементов и признаками типа x_i . Предположим, что причиной отказа совокупности элементов определенного типа являются скрытые производственные дефекты определенного вида, описываемые одним признаком x_i . Тогда условная вероятность отсутствия отказов в промежутке времени $0-t$, обусловленных скрытыми дефектами, для фиксированного значения x будет

$$p(t/x) = 1 - \int_0^t a(\tau/x) d\tau, \quad (36)$$

где $a(\tau/x)$ — условная плотность вероятности отказа элементов с заданными значениями x_i в промежутке $0-t$.

Безусловная плотность вероятности запишется как

$$a(t) = \int_{-\infty}^{\infty} a(t, x) dx, \quad (37)$$

где

$$a(t, x) = \varphi(x) a(\tau/x), \quad (38)$$

причем $\varphi(x)$ — функция распределения элементов по признаку x .

Из выражений (37) и (38) имеем

$$a(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(x) a(\tau/x) dx \quad (39)$$

Дифференцируя выражение (36), получим

$$a(\tau/x) = - \frac{\partial p(t/x)}{\partial t}, \quad (40)$$

и, подставляя (40) в формулу (39), найдем

$$a(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(x) \frac{\partial p}{\partial t} dx. \quad (41)$$

Условную вероятность безотказной работы можно представить как

$$p(t/x) = \exp \left[- \int_0^t \Lambda(\tau/x) d\tau \right], \quad (42)$$

где $\Lambda(\tau/x)$ можно назвать частотой (условной интенсивностью) отказов элементов, т. е. относительной скоростью отказов элементов при фиксированном значении признака качества x_i (параметра потока отказов). Параметром потока отказов $\Lambda(\tau/x)$ называется предельное значение отношения вероятности появления хотя бы одного отказа (в покое отказов) за промежуток времени Δt , к длине этого промежутка

$$\Lambda(\tau/x) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{p_1(t, \Delta t) - p_{-1}(t, \Delta t)}{\Delta t},$$

где $p_1(t, \Delta t)$ — вероятность появления одного отказа за промежуток времени $t, t + \Delta t$, $p_{-1}(t, \Delta t)$ — вероятность появления двух, трех и более отказов за промежуток времени $t, t + \Delta t$.

У ординарных потоков уравнение для параметра потока отказов имеет вид

$$\Lambda(\tau/x) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{p_1(t, \Delta t)}{\Delta t},$$

а в статистике $\Lambda^*(\tau/x) = \frac{\Delta n}{N_0 \Delta t}$.

Из выражения (42) имеем

$$- \frac{\partial p}{\partial t} = \Lambda(t/x) \exp \left[- \int_0^t \Lambda(\tau/x) d\tau \right]. \quad (43)$$

Подставляя (43) в формулу частоты отказов (41), получим

$$a(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x) \Lambda(t/x) \exp \left[- \int_0^t \Lambda(\tau/x) d\tau \right] dx. \quad (44)$$

Выражение (44) представляет собой дифференциальный закон распределения времени безотказной работы изделий. После некоторых преобразований нетрудно получить выражение для интегрального закона распределения и вероятности безотказной работы в промежутке $(0-t)$:

$$p(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x) \exp \left[- \int_0^t \Lambda(\tau/x) d\tau \right] dx. \quad (45)$$

Справедливость (45) легко проверить, учитывая, что $a(t) = -dp/dt$.

Таким образом, в результате рассуждений, аналогичных тем, которые мы проводили при выводе формулы (23), с учетом интенсивности нагрузочного воздействия x_i , величины суммарного допуска H_{Σ} , ограничивающего отклонения выходного параметра элемента, и преждевременной вероятности отказов элементов $q(t)$ можно для сроков службы элементов определенной совокупности написать формулу:

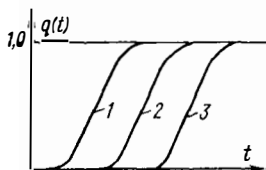


Рис. 6. Вероятностные кривые отказов
1 — $H_1 = 5\%$; 2 — $H_2 = 10\%$; 3 — $H_3 = 15\%$

$$\tau[x_i, H_{\Sigma}, q(t)] = K_{кр. y} \frac{H_{\Sigma}^{1/\beta}}{x_i^{K_{кр. y}}} \times \times \{\lg [1 - q(t)]\}^{1/\beta}, \quad (46)$$

где β — показатель скорости проникновения влаги в элемент, характеризующий предельное критическое состояние элемента.

Вероятностные кривые накопленных отказов для каждой величины производственного допуска H_i будут аналогичны кривым, представленным на рис. 6, которые хорошо описываются распределением Вейбулла вида [47].

$$q(t) = 1 - \exp(-at^b). \quad (47)$$

Сроки службы, соответствующие половине отказавших образцов группы совокупности определенного класса (резисторы, конденсаторы и т. д.) элементов, для которых $q(t) = 0,5$, для каждой величины производственного допуска H_i будут $t_1 < t_2 < t_3$.

Для критической относительной влажности вероятностные кривые сдвигаются в сторону меньших сроков службы, для меньших — в сторону больших сроков службы. Например, при действии на элемент постоянной повышенной о. в. ($\approx 98\%$) условие испытаний элементов можно записать в виде

$$P_z(t) = Z(t) K_{кр. y} [n - m'(t)] = \text{const},$$

где $m'(t)$ — количество элементов, на которые в процессе эксперимента критическая влажность не влияет при $H_i = \infty$.

Обозначим заданные абсолютные допуски на параметры функциональных узлов через $\Delta x_1, \Delta x_2, \dots, \Delta x_i, \dots, \Delta x_k$, а иско-
мый абсолютный допуск на выходной параметр элемента —
через Δy . Тогда при нормальном законе распределения

$$\Delta x_i = 3\sigma [x_i], \quad i = 1, k. \quad (48)$$

Если выходные параметры элемента и параметры функцио-
нальных узлов некоррелированы между собой (рис. 7, а), то

$$\sigma^2 [y] = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right)_{x_{ip}}^2 \sigma^2 [x_i],$$

где x_{ip} — расчетное значение параметра x_i .

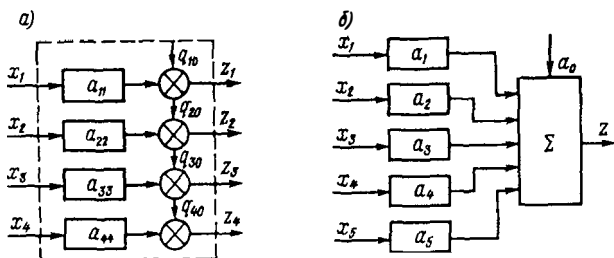


Рис. 7. Зависимость выходного параметра элемента от па-
раметра функционального узла: а — выходные пара-
метры некоррелированы; б — выходные параметры кор-
релированы

Частная производная $(\partial y / \partial x_i)_{x_{ip}}$ есть функция чувстви-
тельности (коэффициент влияния) A_{x_i} , поэтому можно записать

$$\sigma^2 [y] = \sum_{i=1}^k A_{x_i}^2 \sigma^2 [x_i]. \quad (49)$$

На основании (48) выражение (49) можно представить в виде

$$\Delta y^2 = \sum_{i=1}^k A_{x_i}^2 \Delta^2 x_i. \quad (50)$$

Если выходные параметры элемента и функционального
узла коррелированы между собой (рис. 7, б), то

$$\sigma^2 [y] = \sum_{i=1}^k A_{x_i} A_{x_j} r_{ij} \sigma [x_i] \sigma [x_j], \quad (51)$$

где r_{ij} — коэффициент корреляции параметров x_i и x_j . Тогда
искомый абсолютный допуск на выходной параметр элемента

можно представить в виде

$$H_i(t) = \Delta^2 y = \sum_{i,j=1}^k A_{x_i} A_{x_j} r_{ij} \Delta x_i \Delta x_j. \quad (52)$$

Достоверность принятия закона нормального распределения параметров элементов подтверждается статистическими данными. Однако для большей достоверности при анализе допусков целесообразнее использовать не уравнения (50) и (52), а уравнения (49) и (51), так как они справедливы для любых законов распределения параметров функциональных узлов и выходных параметров элементов. При синтезе допусков нет необходимости в установлении закона распределения выходных параметров элемента, однако надо наложить дополнительное условие равенства относительных допусков на параметры функциональных узлов, т. е. $\delta_{x_1} = \delta_{x_2} = \dots = \delta_{x_i} = \dots = \delta_{x_k}$, причем $\delta_{x_i} = \Delta x_i / x_i$, где x_i — номинальное значение i -го параметра. Тогда, для решения задачи синтеза допусков, при условии равенства относительных допусков, уравнение (52) представим в виде

$$\delta_{x_i} = \frac{\delta y}{\gamma_y \sqrt{\sum_{i,j=1}^k \frac{\omega_{x_i}^2 r_{ij}}{\gamma_{x_i}^2}}}, \quad i = 1, 2, \dots, k,$$

а уравнение (49) — в виде

$$\delta_{x_i} = \frac{\delta y}{\gamma_y \sqrt{\sum_{i=1}^k \omega_{x_i}^2 / \gamma_{x_i}^2}}, \quad (53)$$

где $\omega_{x_i} = \frac{\partial \ln y}{\partial \ln x_i} = \frac{\Delta y / y}{\Delta x_i / x_i} = \frac{x_i}{y_i} = A_{x_i}$ — относительная функция чувствительности параметра x_i на выходной параметр y ; γ_y ; γ_{x_i} — коэффициенты пропорциональности, устанавливающие закон распределения параметров элемента и функционального узла.

Если рассчитанный допуск по выражению (53) нельзя обеспечить по существующей технологии, т. е. не будет выполняться неравенство $\delta_{x_i} > \delta_{x_i}^{\min}$, то необходимо определять допуск на выходной параметр элемента через парциальный допуск

$$\delta_{x_i} = \frac{\gamma_{x_i} \delta y}{\gamma_y \omega_{x_i} \sqrt{k}},$$

т. е. по параметру функционального узла, оказывающему наибольшее влияние на выходной параметр элемента. Анализ и синтез допусков при изготовлении элементов позволит повысить долговечность элемента.

Таким образом, расчет производственных допусков элементов радиоэлектронных схем сводится к решению одной из двух задач 1. Определению пределов отклонения выходного параметра элемента от номинала по заданным допускам на параметры функциональных узлов. 2. Определению допусков на параметры функциональных узлов по заданному допуску на выходной параметр элемента.

Эти задачи решаются с помощью уравнений центров группирования и допусков [20]:

$$\Delta_{0y} = \sum_s A_s a_s \delta_s - \sum_t A_t a_t \delta_t, \quad (54)$$

$$\delta_y = \sqrt{\sum_i A_i^2 K_i^2 \delta_i^2 + 2 \sum_{i,j} r_{ij} A_i A_j K_i K_j \delta_i \delta_j}, \quad (55)$$

где Δ_{0y} — координата центра группирования погрешностей выходного параметра, определяющая систематическое отклонение его от номинала; $A_s = \frac{\partial y}{\partial x_s}$, $A_t = \frac{\partial y}{\partial x_t}$ — коэффициенты влияния погрешностей s -го и t -го параметров функциональных узлов на погрешность выходного параметра y ; a_s , a_t — коэффициенты относительной асимметрии законов распределения погрешностей s -го и t -го параметров, характеризующие положение центров группирования этих распределений относительно середины соответствующих полей допусков; δ_s , δ_t , δ_i , δ_j — половины полей допусков на s ; t ; i и j -й параметры; δ_y — значение случайной составляющей погрешности выходного параметра y ; $A_i = \frac{\partial y}{\partial x_i}$; $A_j = \frac{\partial y}{\partial x_j}$ — коэффициенты влияния погрешностей i -го, j -го параметров функциональных узлов на погрешность выходного параметра y ; K_i , K_j — коэффициенты относительного рассеяния распределений погрешностей i -го и j -го параметров по полю допуска; r_{ij} — коэффициент корреляции.

Использование уравнений (54) и (55) справедливо лишь в случаях малых отклонений параметров функциональных узлов от своих номинальных значений, что не всегда выполняется, так как параметры элементов имеют значительный разброс, который увеличивается при воздействии внешних дестабилизирующих факторов. Основные внешние воздействия тоже практически часто статически независимы по отношению к величинам допусков на рабочие параметры. Для гидроакустической аппаратуры стационарного применения к числу таких внешних факторов относятся время работы, определяющее старение элементов, изменения питающего напряжения и температуры внешней среды, а также влияние повышенной влажности и гидростатического давления, если работа аппаратуры связана с работой забортных элементов. Причины, вызывающие изменение интенсивности внешней среды и питающего напряжения, обычно не связаны между собой, что позволяет в первом приближении считать их взаимно независимыми. В небольшом интервале времени по сравнению с ресурсом долговечности отдельных компонент элемента, когда еще незначительно сказывается старение материалов, но уже закончился период приработки элемента, обычно

справедлив показательный закон распределения моментов от-каза.

Если представить выражение (47) в логарифмических коор-динатах

$$\lg \{-\lg (1 - q(t))\} \lg t,$$

то вероятностные кривые накопленных отказов элементов можно выразить прямыми:

$$\lg \{-\lg [1 - q(t)]\} = \lg (a \lg e) + b \lg t.$$

Зависимость параметров a и b от величин влагопроницаемо-сти герметизирующего материала P , температуры Θ и произ-водственного допуска H_i можно представить в виде

$$a_P = A_P P^{b_P K_P}, \quad (56)$$

где $A_P = \text{const}$, $b_P = \text{const}$, $K_P = \text{const}$;

$$a_\Theta = A_\Theta \Theta^{b_\Theta K_\Theta}, \quad (57)$$

где $A_\Theta = \text{const}$, $b_\Theta = \text{const}$, $K_\Theta = \text{const}$;

$$a_H = H^{-b_H \beta}, \quad (58)$$

где $A_H = \text{const}$, $b_H = \text{const}$, $\beta = \text{const}$.

С учетом выражений (56), (57) и (58) можно определить срок службы элемента по формуле (46).

Эксплуатационные факторы

Сильное воздействие на долговечность элементов оказывают эксплуатационные факторы, являющиеся причиной более 30% всех отказов. Эти факторы могут привести к искажению харак-теристик элементов, к ошибкам или неточностям установки функциональных узлов, к погрешностям возбуждения при дейст-вии внешних дестабилизирующих факторов и к отказам функцио-нальных узлов при воздействии влажности и температуры. При эксплуатации элементов, под влиянием внешних условий и ре-жимов работы и вследствие старения и износа, параметры на-чальных распределений характеристик — среднее значение и дисперсия — подвергаются изменениям.

Можно предполагать, что при этом в любой фиксированный момент времени вид закона распределения характеристики не будет существенно отличаться от начального. Необратимые про-цессы в электротехнических материалах, являющиеся причи-ной старения элементов, развиваются сравнительно медленно. Интенсивность старения материалов в любой момент времени определяется температурой среды, относительной влажностью и величиной напряжений на элементах схемы. Однако состояние материала, обуславливающее значение рабочих параметров этих элементов в рассматриваемый момент времени, зависит от ин-тегральных характеристик эксплуатационных факторов за все время эксплуатации, предшествовавшее этому моменту. Поз-

тому в первом приближении старение элементов можно считать независимым от мгновенных значений других эксплуатационных факторов [9]:

$$\Phi(t_1, t_2, \dots, t_q) = \Phi(t^\circ) \Phi(U) \Phi(Z) \Phi(\tau_p),$$

где t° , U , Z , τ_p — интенсивности внешних воздействий — изменения температуры, напряжений питания, относительной влажности и времени работы элемента.

Запас устойчивости элемента, выходной параметр которого представляет собой функцию ряда входных параметров, определяет допустимое изменение значений входного параметра во время эксплуатации. Наиболее правильный учет этих значений происходит тогда, когда при проектировании элементов производят расчет эксплуатационных допусков на выходные параметры, которые представляют в виде элементарных погрешностей при действии повышенной влажности, температуры и т. д.

Почти во всех случаях закон распределения вероятностей значений суммарной погрешности весьма близок к нормальному. Множество элементарных погрешностей, среди которых имеются и зависимые друг от друга, разбивается на ограниченное число практически независимых и соизмеримых слагаемых нестабильности выходного параметра элемента, который можно представить как функцию (5) многих переменных. Тогда при воздействии влаги величина выходного параметра элемента изменится вследствие изменения величин параметров функциональных узлов и примет вид [16]:

$$X_{v0} + \Delta X_v = f(X_{10}^1 + \Delta X_1^1, X_{20}^1 + \Delta X_2^1, \dots, X_{n0}^1 + \Delta X_n^1), \quad (59)$$

где X_{v0} , X_{10}^1 , X_{20}^1 , \dots , X_{n0}^1 — значения параметров при нормальных условиях; ΔX_v , ΔX_1^1 , ΔX_2^1 , \dots , ΔX_n^1 — отклонения параметров в результате воздействия влаги.

Изменения температуры окружающей среды и старение материалов под воздействием температуры и нагрузки вызовут дополнительные изменения величины выходного параметра элемента, так как изменятся величины параметров функциональных узлов.

При линейных и циклических изменениях параметров функциональных узлов под воздействием температуры величина отклонения ΔX_{vT} каждого из параметров от его первоначального значения X_{v0} равна $\Delta X_{vT} = X_{v0} \alpha_x \Delta t$, где α_x — температурный коэффициент параметра X_v ; $\Delta t^\circ = t^\circ - 20^\circ \text{C}$ — разность температур.

Другим фактором, который необходимо учитывать при контроле требуемого качества изготовления элементов для обеспечения их высокой эксплуатационной надежности, является старение материалов функциональных узлов. Введя линейную аппроксимацию характеристик старения функциональных узлов, величину отклонения параметра $\Delta X_{vст}$ в результате старения каждого из узлов за время Δt можно представить в виде

$$\Delta X_{vст} = X_{v0} C_x \Delta t,$$

где $C_x = \frac{\Delta X_v}{X_v}$ — коэффициент старения, 1/ч; Δt — полное время существования данного элемента, включая его хранение и предполагаемый срок работы в схеме прибора; ΔX_v — изменение параметра функционального узла за 1 ч.

Полная величина параметра с учетом старения и температурных изменений равна сумме первоначального значения параметра и его отклонений, вызванных указанными причинами:

$$X_v = X_{v0} + \Delta X_{вст} - \Delta X_{вТ} = X_{v0} (1 + \alpha_x \Delta t)^0 + C_x \Delta t. \quad (60)$$

Таким образом, на основании уравнений (59) и (60) суммарную нестабильность выходного параметра элемента как функцию параметров функциональных узлов, зависящих от влаги, температуры и старения, можно выразить в виде

$$X_{v0} + \Delta X_v = f(X_{10}^1 + \Delta X_1^1, X_{20}^1 + \Delta X_2^1, \dots, X_{n0}^1 + \Delta X_n^1; t; \tau).$$

После необходимых преобразований получаем уравнение относительной погрешности выходного параметра элемента, вызванной совместным действием влаги, температуры и старения [9, 29]:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta X_v}{X_v} = & \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial f(X_{10}^1, X_{20}^1, \dots, X_{n0}^1)}{\partial X_{i0}^1} \times \right. \\ & \left. \times \frac{X_{i0}^1}{f(X_{10}^1, X_{20}^1, \dots, X_{n0}^1)} \right]_0 \frac{\Delta X_{vi}}{X_{vi}} + \\ & + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial f(X_{10}^2, X_{20}^2, \dots, X_{n0}^2)}{\partial X_{i0}^2} \times \right. \\ & \left. \times \frac{X_{i0}^2}{f(X_{10}^2, X_{20}^2, \dots, X_{n0}^2)} \right]_0 \alpha_{X_{vi}} \Delta t + \\ & + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial f(X_{10}^3, X_{20}^3, \dots, X_{n0}^3)}{\partial X_{i0}^3} \frac{X_{i0}^3}{f(X_{10}^3, X_{20}^3, \dots, X_{n0}^3)} \right]_0 C_{X_i} \Delta t. \end{aligned} \quad (61)$$

Индекс «нуль» у квадратных скобок означает, что в выражения коэффициентов влияния нужно подставить номинальные значения параметров узлов.

В каноническом виде уравнение (61) можно представить в виде:

$$y(X_{vi}) = \sum_{i=1}^n A_i \left[\frac{\Delta X_i}{X_i} + h_{X_{vi}} + \alpha_{X_{vi}}(X_{vi}) \Delta t + \right. \\ \left. + C_{X_i}(X_{vi}) \Delta \tau + \varepsilon_i \right], \quad (62)$$

где A_i — коэффициент влияния, не зависящий от вида погрешностей, который определяется из полного дифференциала от уравнения выходного параметра элемента, путем деления полученного выражения на первоначальное, $\Delta X_i / X_i$ — производственная погрешность; $h_{X_{vi}}$ — погрешность выходного параметра, вызванная влагой; $\alpha_{X_{vi}}(X_{vi}) \Delta t$ — погрешность выходного параметра, вызванная температурой, $C_{X_i}(X_{vi}) \Delta \tau$ — погрешность выходного параметра, вызванная старением; $\varepsilon_i = \delta_i^0 \delta_i^T$ — половина допуска параметра функционального узла в начальный момент времени (δ_i^0) и через время Δt (δ_i^T), т. е. разброс параметра функционального узла.

Из линейности уравнения (62) следует принцип независимости производственной погрешности, погрешностей, вызванных влагой, температурой и старением, т. е. возможность определения каждой из них отдельно. Эти уравнения будут исходными для расчета долговечности элемента при воздействии влажности, температуры и старения. Как уже указывалось, величины отклонений параметров функциональных узлов, вызванные воздействием влаги, температуры и старения, носят случайный характер, поэтому оперировать с отклонениями параметров следует по правилам теории вероятностей и на этой основе вести расчет долговечности элементов с учетом допусков. Таким образом, плотность вероятностей суммарной нестабильности выходного параметра элемента в целом независимо от вида функций распределения составляющих этой нестабильности, может быть представлена [19] в виде

$$f(\Delta X_v) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D(\Delta X_v)}} \exp \left\{ -\frac{[\Delta X_v - M(\Delta X_v)]^2}{2D(\Delta X_v)} \right\},$$

где ΔX_v — суммарная нестабильность выходного параметра; $M(\Delta X_v)$ — математическое ожидание суммарной нестабильности выходного параметра; $D(\Delta X_v)$ — дисперсия суммарной нестабильности выходного параметра.

Соответственно, интегральная функция распределения (12) будет иметь вид

$$F(\Delta X_v) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D(\Delta X_v)}} \int_{-\infty}^{\Delta X_v} \exp \left\{ -\frac{[\Delta X_v - M(\Delta X_v)]^2}{2D(\Delta X_v)} \right\} d(\Delta X_v).$$

Из приведенных рассуждений следует, что задача определения суммарной нестабильности выходного параметра элемента

фактически сводится к вычислению ее среднего значения $M(\Delta X_v)$ и дисперсии $\sqrt{D(\Delta X_v)}$. В соответствии с правилами теории вероятностей [19]

$$M(\Delta X_v) = \sum_{i=1}^n M(\Delta X_{vi}); \quad D(\Delta X_v) = \sum_{i=1}^n D(\Delta X_{vi}),$$

где $M(\Delta X_{vi})$ и $D(\Delta X_{vi})$ — соответственно средние значения и дисперсии отдельных практически независимых составляющих суммарной нестабильности выходного параметра.

Выходным параметром элемента в зависимости от его функционального назначения может быть коэффициент усиления, мощность, амплитуда или длительность импульса, величина выходного напряжения, тока, характеристика направленности и т. д.

Выписанные выше формулы справедливы лишь при определенных условиях эксплуатации, для которых известны основные характеристики функциональных узлов элементов. Как правило, условия эксплуатации отличаются от расчетных. Кроме того, в большинстве случаев эти условия не могут быть заданы абсолютно точно. Обычно они изменяются случайно в некоторых пределах, поэтому интенсивности внешних воздействий в предполагаемых условиях эксплуатации рассматриваются как случайные величины, характеризующиеся законами распределения, а сами условия эксплуатации определяются вектором — набором случайных величин, характеризующих комплекс внешних воздействий.

Таким образом, при проектировании и производстве элементов для определения долговечности при том или ином сочетании допусков на параметры функциональных узлов, необходимо выявлять минимальные и максимальные значения допусков, с которыми могут быть поставлены функциональные узлы в элемент, т. е. те пределы, между которыми будет находиться значение выходного параметра, обеспечивающего работоспособность элемента. Решение данной задачи состоит в том, чтобы на основании анализа заданных допусков на параметры функциональных узлов рассчитать допуск на выходной параметр элемента.

ГЛАВА ВТОРАЯ

ВЛИЯНИЕ ВЛАГИ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ИЗОЛЯЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

5. Некоторые сведения о влагопоглощении электроизоляционных материалов

Влага, постоянно содержащаяся в воздухе атмосферы, представляет опасность для электротехнических и радиоэлектронных изделий.

Наиболее опасным является соприкосновение изделий с водяными каплями или водой, что может происходить при следующих условиях:

1. Конденсация водяных паров в атмосфере (туман) или конденсация на поверхности изделия.

2. Смачивание брызгами воды (дождем).

3. Погружение непосредственно в воду.

Если образец электроизоляционного материала поместить в условия повышенной влажности, то он поглотит какое-то количество влаги из атмосферы. При достижении образцом равновесного влагопоглощения дальнейшее увлажнение прекращается (рис. 8). Если материал даже совершенно не поглощает воды, она может образовывать на нем поверхностную пленку, как, например, на стеклах, хорошо обожженной керамике.

Гигроскопичность — свойство материала поглощать водяные пары из воздуха. Гигроскопичность определяется как отношение увеличения веса образца после нахождения его 24 или 48 ч при относительной влажности 98%, к первоначальному весу сухого образца, выраженное в процентах. Согласно ГОСТ 4650—60, гигроскопичность Γ определяется из соотношения:

$$\Gamma = \frac{m_2 - m_1}{m_1} 100\% = \frac{\Delta m}{m_1} 100\%.$$

Здесь m_2 — масса образца после выдержки его в условиях 98%-ной о. в.; m_1 — масса сухого образца.

На гигроскопичность сильно влияет наличие и размер пор внутри материала, в которые проникает вода. Сильно пористые материалы более гигроскопичны, чем материалы плотной структуры. Поскольку молекула воды имеет эффективный диаметр $2,58 \text{ \AA}$, т. е. весьма малую величину, то она легко может проникать в поры материала. Ниже приводятся ориентировочные размеры (в ангстремах) пор в различных электроизоляционных материалах:

Макропоры в керамике	10^3 — 10^6
Капилляры в волокнах целлюлозы	1000
Поры в стенках волокна	10—100
Межмолекулярная пористость различных материалов	10—50
Внутримолекулярная пористость	до 10

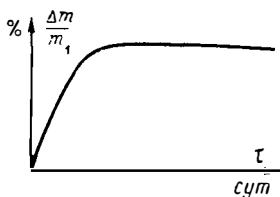


Рис. 8. Кривые кинетики сорбции материала

Методы определения гигроскопичности весьма просты и сводятся лишь к взвешиванию испытуемых образцов материала на аналитических весах, но они дают лишь весьма ориентировочные представления о поведении изоляционных материалов в условиях повышенной влажности, поскольку отсутствует связь между гигроскопичностью и физико-химическими свойствами материала. Действительно, на основании выдержки образцов материала в течение столь короткого промежутка времени

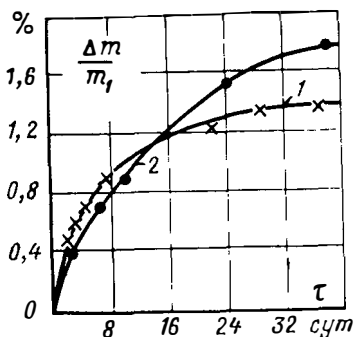


Рис. 9. Зависимость сорбции влаги от времени в условиях 100%-ной о. в.

как 24 или 48 ч в условиях 98%-ной о. в. нельзя получить данные, которые позволили бы сравнивать различные материалы и характеризовать их поведение в реальных конструкциях при работе в условиях увлажнения. Известно, что в зависимости от природы материалов в образцах одинаковых размеров наблюдаются различные скорости сорбции влаги, и поэтому они обладают различным временем достижения равновесного влагопоглощения и различной величиной поглощенной медленно увлажняющимся материалом влаги. На рис. 9 представлены зависимости сорбции влаги от времени для двух материалов: полиметилметакрилата 1 и полиуретана 1. За первые 12 сут влагопоглощение полиметилметакрилата превышает влагопоглощение полиуретана, и поэтому следовало бы сделать вывод о лучших свойствах по отношению к влаге полиуретана. Однако через 16 сут влагопоглощение полиуретана по абсолютной величине превысило влагопоглощение полиметилметакрилата, которое вышло уже на равновесие, и продолжало увеличиваться, что говорит о более низких свойствах полиуретана по отношению к воде. Из рис. 8 видно, что для оценки поведения электроизоляционного материала в условиях высокой влажности необходимо рассматривать равновесные влагопоглощения, т. е. количества сорбированной влаги при достижении образ-

Рис. 9. Зависимость сорбции влаги от времени в условиях 100%-ной о. в.

Рис. 9. Зависимость сорбции влаги от времени в условиях 100%-ной о. в.

цом насыщения водой, когда зависимость сорбции влаги от времени выйдет на равновесие [1]. Для материалов разной структуры значения равновесных влагопоглощений различны и времена достижения равновесного влагопоглощения также различны. Наиболее полно процессы сорбции влаги и ее проникновения в толщу материала описываются влажностными характеристиками, имеющими непосредственную связь со структурой материала и его химическим составом. К числу влажностных характеристик относятся коэффициент влагопроницаемости P , $г/(см \cdot торр \cdot ч)$, коэффициент растворимости влаги в материале h , $г/(см^3 \cdot торр)$ и коэффициент диффузии влаги в материале D , $см^2/ч$.

Физический смысл этих характеристик, методы их определения и возможности прогнозов поведения материалов в условиях повышенной влажности рассмотрены в гл. 3.

Материалы, не поглощающие воды (стекло, керамика), могут образовывать на поверхности пленку влаги. Эта пленка начинает образовываться, начиная с 30%-ной о. в., когда на поверхности образуется мономолекулярный слой воды, который переходит в полимолекулярный слой при повышении влажности окружающей среды, причем число слоев полимолекулярной пленки увеличивается с увеличением влажности.

Явления адсорбции газа на твердую поверхность, согласно теории, происходит, когда газ приходит в соприкосновение с твердым телом, причем при его адсорбции может наблюдаться или слабое взаимодействие между газом и твердым телом, называемое физической адсорбцией, или сильное взаимодействие типа химической реакции — активированная адсорбция. В случае поглощения влаги поверхностью твердого тела мы имеем дело с физической адсорбцией, ибо полимолекулярная пленка исчезает с поверхности тела при помещении его в среду с относительной влажностью, равной 0%, на несколько секунд, в то время как для удаления газа, химически связанного с поверхностью, необходимо значительно больше время.

Рассмотрим теперь величину E_1 — среднюю теплоту адсорбции в первом мономолекулярном слое. Чем больше величина E_1 , тем больше энергия притяжения молекул воды к поверхности материала. В зависимости

от природы материала теплота адсорбции паров воды может быть различной. Она велика для материалов ионного строения (стекло) и мала для неполярных или слабо полярных материалов (парафин). Сила притяжения дипольной молекулы воды к иону значительно больше, чем к нейтральной молекуле, причем она может быть больше сил притяжения молекул воды друг к другу. Тогда пленка воды стремится занять большую площадь на поверхности твердого вещества и хорошо смачивает поверхность этого материала. Твердые диэлектрики, поверхность которых легко смачивается водой, обра-

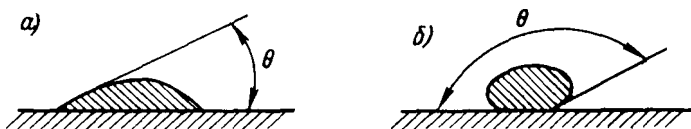


Рис. 10. Краевой угол смачивания поверхностей твердых тел водой: а — поверхность смачивается; б — поверхность не смачивается

зуют группу так называемых гидрофильных диэлектриков. Наоборот, когда силы притяжения молекул воды друг к другу преобладают над силами притяжения к поверхности твердой среды, вода не образует сплошной пленки на поверхности, т. е. не смачивает поверхность материала даже при 100%-ной о. в. В этом случае вода, выпадая даже в виде росы, не растекается в пленку, а образует на поверхности материала уединенные шарообразные скопления, не соединяющиеся сплошными водными дорожками. Такая картина характерна для полиэтилена, фторопласта-4, парафина и других подобных им диэлектриков. Эти материалы образуют группу гидрофобных диэлектриков.

Критерием оценки смачиваемости материалов водой является краевой угол смачивания (рис. 10). Краевым углом называют угол между поверхностью твердого тела и касательной к поверхности жидкости, проведенной из точки соприкосновения твердого тела с жидкостью. Краевой угол смачивания для гидрофильных материалов меньше 90° , а для гидрофобных — больше 90° . Краевой угол абсолютно несмачиваемой поверхности равен 180° .

Краевой угол смачивания фторопласта-4 равен 113° , т. е. фторопласт-4 практически не смачивается водой. Малый краевой угол смачивания у полярных материалов, в особенности имеющих в своем составе гидроксильные группы.

На способность материала адсорбировать воду сильно влияет микрорельеф поверхности. Диэлектрики с грубой, шероховатой поверхностью способны адсорбировать большие количества воды, чем диэлектрики со шлифованной, гладкой поверхностью.

6. Виды взаимодействия влаги и материала

Рассмотрим процесс сорбции воды неорганическими материалами. Хорошо отожженная керамика и стекло не абсорбируют воду, давая лишь пленку ее на поверхности и практически не поглощая ее объемом. В то же время имеется целый ряд неорганических материалов, поглощающих воду за счет пор, присущих этим материалам — мрамору, шиферу, плохо отожженной керамике. Вся толща этих материалов пронизана системой открытых пор различного размера, причем суммарная поверхность пор может быть очень велика. При помещении такого материала в условиях повышенной влажности происходит полимолекулярная конденсация водяных паров на внутренних стенках пор, и при развитой поверхности пор материал может поглотить значительное количество воды. Если же поры имеют радиус порядка 10^{-7} см, то в них происходит явление капиллярной конденсации, заключающееся в следующем. Давление паров воды в капилляре над мениском менее, чем над плоской поверхностью воды на величину, равную давлению столба воды высотой h_1 внутри капилляра (рис. 11). Понижение давления паров воды для цилиндрического капилляра радиусом r_1 выражается уравнением:

$$p = p_0 \exp \left(- \frac{2\sigma \cos \theta \rho_{\text{п}}}{\rho_0 r_1 g \rho_{\text{ж}}} \right),$$

где p — давление паров над мениском внутри капилляра; p_0 — давление паров воды над плоской поверхностью; σ — поверхностное натяжение воды; θ — краевой угол смачивания водой поверхности капилляра, $\rho_{\text{п}}$ — плот-

ность водяных паров; $\rho_{\text{ж}}$ — плотность воды в жидкой фазе; g — ускорение свободного падения.

Если материал, имеющий мелкие поры, поместить в среду с повышенной влажностью, то все капиллярные поры будут заполняться водой, так как давление водяных паров в капилляре понижено.

Оба приведенных механизма поглощения воды — и образование пленки на поверхности крупных пор, и капиллярная конденсация — представляют собой те возможные виды неактивированной сорбции, которые имеют место в неорганических материалах при помещении их в среду с повышенной влажностью.

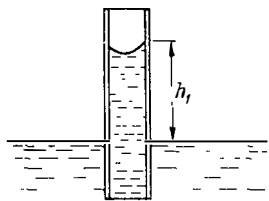


Рис. 11. Подъем воды по стеклянному капилляру

происходит взаимное проникновение молекул одной жидкости в другую. При соприкосновении полимерных материалов с водой имеет место стремление молекул воды к проникновению в полимер и, наоборот, стремление молекул полимера к проникновению в воду. Молекулы воды имеют размеры в тысячи раз меньше размеров макромолекул полимера и поэтому проникают в полимер значительно быстрее, чем макромолекулы полимера проникают в воду. Следовательно набухание можно рассматривать как одностороннее растворение молекул воды в полимере, которое сопровождается частичным раздвижением, а иногда и разрывом цепей макромолекул [27].

Сорбируемая вода диффундирует в толщу материала, частично растворяясь в нем, причем процесс диффузии происходит по законам активированной диффузии. Молекулы водяного пара под влиянием теплового хаотического движения ударяются о поверхность материала и в ряде случаев упруго отражаются. Молекулы высокомолекулярного материала и сегменты этих молекул совершают колебательное движение около цент-

ров равновесия с частотой $5 \cdot 10^{12}$ колебаний в секунду. В процессе колебания на поверхности твердого тела могут образовываться «дырки», в которые попадают молекулы воды. По качественной теории Френкеля молекула воды, захваченная дыркой на поверхности, колеблется около состояния равновесия до тех пор, пока благодаря тепловым колебаниям цепей и сегментов цепей макромолекул, окружающих эту молекулу воды в полимере, не образуется новая дырка в толще полимера по соседству с первой. Молекула воды передвигается в эту новую дырку и задерживается в ней до появления возможности нового перехода. Вероятность образования такой новой дырки мала, и диффундирующая молекула довольно долго находится в этом положении до появления возможности нового перемещения. Так, осуществляя последовательные акты диффузии, молекула воды продвигается в толще материала, поэтому этот вид диффузии и получил название активированной диффузии. Надо отметить, что переход молекулы воды из одного закрепленного положения в другое требует затраты определенного количества тепловой энергии — так называемой энергии активации. Бесспорно, вероятность попадания молекул воды в дырку, образование в толще материала второй дырки по соседству с первой весьма мала, но если учесть, что в 1 см^3 воздуха при 100%-ной о. в. и температуре 20°C находится $5 \cdot 10^{17}$ молекул воды, то, несмотря даже на малую вероятность, значительное количество молекул воды может быть абсорбировано органическими высокомолекулярными материалами, причем природа материала играет огромную роль в этом процессе. Действительно, если образование дырок в полимере происходит за счет изменения плотности в остальных частях полимера, или за счет сжатия соседних участков цепочки макромолекулы, то плотность «упаковки» макромолекул полимера имеет большое значение для процесса активированной диффузии. В плотно «упакованном» полимере меньше вероятность образования дырки, необходимой для размещения в ней молекулы воды, а если дырки и образуются, то их размер может быть недостаточным для молекулы воды. Немалое значение имеет и то, в каком физическом состоянии находится полимер. В стеклообразном состоянии имеются только колебательные движения сегментов цепей макромолекул

около положения равновесия. В высокоэластическом состоянии сегменты цепей макромолекул получают возможность совершать вращения и крутильные колебания вокруг цепочки макромолекулы. В вязкотекучем состоянии возможно движение не только сегментов, но и отдельных цепочек макромолекул. Понятно, что при этих условиях возрастает вероятность образования дырок внутри полимера.

Влияние влаги на материалы зависит от того, каким образом вода входит в структуру данного материала. Существуют две формы связи воды с твердыми материалами — сорбционная и химическая. Все вышерассмотренные виды сорбции относятся к сорбционной форме связи. Ее характерной особенностью является то, что вода, проникающая в толщу материала в процессе сорбции, не входит в его структуру, не вызывает необратимых явлений и ее присутствие или удаление не приводит к образованию нового материала. Химическая или кристаллогидратная форма связи воды с материалом приводит к получению новых веществ, различных по физическим свойствам, причем наличие воды приводит к структурным изменениям, к перестройке кристаллической решетки, к получению других видов кристаллической решетки по сравнению с безводным веществом. Удаление кристаллогидратной воды требует значительной энергии и приводит иногда даже к разрушению вещества.

Промежуточное положение между сорбционной и химической формами связей занимают вещества, в которых вода связывается с материалом, образуя водородные связи. К таким материалам относятся бумага, эфиры целлюлозы и др.

Кроме формы связи воды с материалом, большое значение имеет и форма распределения воды в нем, т. е. геометрическая форма водяных включений, которая обычно определяется полярностью материала и плотностью его структуры. Форма распределения влаги в материале определяет электрические параметры материала, поскольку систему с водяными включениями можно рассматривать как неоднородный диэлектрик с полупроводящими включениями, роль которых выполняют включения воды. Дело в том, что вода обладает значительной электропроводностью и высокой диэлектрической про-

ницаемостью ($\epsilon = 81$). Удельная электропроводность предельно чистой воды, перегнанной в вакууме, имеет следующие значения:

Температура, °С	$10^8 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	Температура, °С	$10^8 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$
0	1,58	26	6,7
10	2,85	34	9,62
18	4,41	50	18,9

Собирая воду, электроизоляционные материалы ухудшают свои электрические характеристики (падает удельное объемное сопротивление, растут $\text{tg } \delta$ и ϵ , уменьшается электрическая прочность материала).

Исследования ряда материалов показали, что одно и то же количество влаги по-разному влияет на различные материалы. В табл. 4 приведены величины удельного объемного сопротивления материалов при различном количестве влаги Δm в образце материала, выраженном в процентах от массы сухого образца m .

Таблица 4

Зависимость удельного объемного сопротивления от влагосодержания для некоторых полимерных материалов

Наименование материала	$\Delta m/m, \%$	$\rho_V, \text{ ом} \cdot \text{см}$
Полиэтилен	0	$1 \cdot 10^{16}$
	0,04	$1 \cdot 10^{16}$
	0,08	$1 \cdot 10^{16}$
Гуттаперча	0,1	$14,2 \cdot 10^{14}$
	1,5	$11,3 \cdot 10^{14}$
	3,5	$13,7 \cdot 10^{14}$
	4,3	$13,5 \cdot 10^{14}$
Триацетатцеллюлозы	0	$5,0 \cdot 10^{15}$
	2	$2,0 \cdot 10^{15}$
	3	$5,0 \cdot 10^{14}$
Ацетобутират целлюлозы	0	$1 \cdot 10^{15}$
	2,0	$5 \cdot 10^{14}$
	2,6	$1 \cdot 10^{14}$
Кабельная бумага (непропитанная)	0	$1 \cdot 10^{16}$
	1,0	$1 \cdot 10^{18}$
	3,0	$5 \cdot 10^{10}$

Как видно из табл. 4, материалы типа полиэтилена и гуттаперчи, находясь в условиях повышенной влажности, практически не меняют электрических свойств. Так, гуттаперча, поглотив 4% влаги, практически не изменила своего удельного объемного сопротивления. Материалы типа ацетобутирата и триацетатцеллюлозы при поглощении 3% воды снижают удельное объемное сопротивление на порядок, в то же время оставляя его достаточно высоким. Резкое уменьшение удельного объемного сопротивления характерно для непропитанной бумаги. Уже при поглощении 1% воды удельное объемное сопротивление падает на 3 порядка.

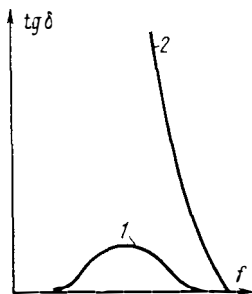


Рис. 12. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ увлажненного диэлектрика от частоты f , при разных формах распределения влаги
1 — влага в виде шаровидных частиц; 2 — влага в виде нитей и пленок

Различные материалы за одно и то же время по-разному изменяют свои свойства в процессе пребывания в условиях повышенной влажности. Одни материалы резко и быстро ухудшают свои электрические параметры, а другие — в сравнительно малой степени и медленно.

Различное влияние одного и того же количества поглощенной влаги на электрические параметры материалов, а также различный характер изменения этих свойств в зависимости от времени дают основание полагать, что само по себе поглощение веществом некоторого количества влаги еще не определяет свойства материала противостоять действию влажности. Определяющим фактором в этом случае является не количество поглощенной влаги, а форма ее распределения в материале, которая обуславливается физико-химической структурой материала. Поглощенная материалом влага может располагаться или в виде сферических образований, или в виде нитей и пленок, причем наиболее благоприятной формой, в смысле наименьшего влияния на электрические характеристики, является сфера. На рис. 12 приведена зависимость $\operatorname{tg} \delta$ увлажненного диэлектрика от частоты электрического поля при различных формах распределения влаги в нем. Как видно из рис. 12, в слу-

чае распределения влаги в материале в виде сфер $\operatorname{tg} \delta$ значительно ниже случая распределения влаги в виде нитей.

Неоднородную систему, в которой полупроводящим включением является вода, можно рассчитать, причем эти расчеты покажут влияние формы включения на электрические свойства диэлектрика, в частности на $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ . В зависимости от структуры материала и его полярности включения в нем будут изменяться от сферы для неполярного материала до вытянутого сфероида для полярного материала.

Расчет классической системы с полупроводящими включениями определенной формы показывает, что зависимость $\operatorname{tg} \delta - f(\omega)$ имеет максимум, расположение которого определяется электропроводностью и формой включения, а величина — количеством поглощенной влаги.

Рассмотрим возможные случаи распределения влаги в материале.

Распределение влаги в материале в виде сферы

Для этого случая получены следующие зависимости.

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{k\omega T}{1 + k + \omega^2 T^2},$$

$$\text{где } k = \frac{9q(\gamma_0 \epsilon_1 - \gamma_1 \epsilon_0)^2}{\epsilon_0(2\epsilon_0 + \epsilon_1)(2\gamma_0 + \gamma_1)^2},$$

$$T = \frac{2\epsilon_0 + \epsilon_1}{36\pi \cdot 10^{11}(2\gamma_0 + \gamma_1)}.$$

Здесь q — объемная концентрация поглощенной воды, γ_1 и ϵ_1 — проводимость и диэлектрическая проницаемость воды, γ_0 и ϵ_0 — проводимость и диэлектрическая проницаемость диэлектрика.

Поскольку обычно можно считать $\gamma_0 = 0$, вышеприведенные зависимости упрощаются

$$k = \frac{9q\epsilon_0}{2\epsilon_0 + \epsilon_1},$$

$$T = 0,885 \cdot 10^{-13} \frac{2\epsilon_0 + \epsilon_1}{\gamma_1}.$$

При изменении частоты значение $\operatorname{tg} \delta$ проходит через максимум, в чем можно убедиться, взяв производную от $\operatorname{tg} \delta$ по частоте. При этом

$$\operatorname{tg} \delta_{\max} = \frac{k}{2\sqrt{1+k}} \quad \text{при} \quad \omega_{\max} = \frac{\sqrt{1+k}}{T}.$$

Так как обычно $k \ll 1$, то

$$\omega_{\max} \approx 1/T \text{ и } \operatorname{tg} \delta_{\max} \approx k/2.$$

Как видно из приведенных выражений, величина $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ зависит от k , т. е. от величины q и от соотношений ϵ_0 и ϵ_1 , поэтому при испытаниях изоляционных материалов снимают зависимость $\operatorname{tg} \delta = f(\omega)$, чтобы обнаружить увлажнение изоляции.

Подобное распределение влаги имеет место для неполярных и малополярных материалов типа полиэтилена, полистирола, очищенного каучука и др. Опытные данные из частотной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ для неполярных материалов показывают, что влияние поглощенной влаги на $\operatorname{tg} \delta$ сказывается в области высоких частот, когда $\operatorname{tg} \delta$ начинает расти. Эти диэлектрические потери будут потерями проводимости от воды, причем в значительной степени будут определяться наличием растворимых электролитов в ней. Влияния этой формы включений на удельное объемное сопротивление и на электрическую прочность обнаружить не удалось. В табл. 5 приводятся электрические характеристики,

Таблица 5

Изменение ρ_V и $\operatorname{tg} \delta$ неполярных материалов после 50 суток пребывания их в воде

Материал	$\Delta m/m, \%$	До увлажнения		После увлажнения	
		ρ_V , ом·см	$\operatorname{tg} \delta$, на 10^3 гц	ρ_V , ом·см	$\operatorname{tg} \delta$, на 10^3 гц
Полиэтилен	0,9	$9 \cdot 10^{16}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{16}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$
Полистирол	0	$2 \cdot 10^{17}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{17}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
Гуттаперча	2,3	$1,2 \cdot 10^{16}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{16}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
Эскапон	0,35	$2 \cdot 10^{16}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{16}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$

полученные для ряда неполярных материалов после 50-суточного пребывания их в воде. Результаты табл. 5 показывают, что удельное объемное сопротивление ρ_V исследованных материалов не изменилось за 50 суток пребывания их в воде, а $\operatorname{tg} \delta$ увеличился, особенно заметно для эскапона.

Распределение влаги в материале в виде вытянутых сфероидов

Формулы для расчета системы со сфероидальными включениями связывают величины $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ не только с количеством поглощенной влаги и ее проводимостью, но и с формой частицы. Для упрощения расчетов рассматривались сфероиды одинаковой формы с осями, параллельными полю. Были получены следующие соотношения:

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_1' N}{1 + \omega^2 \tau^2};$$

$$\epsilon'' = \frac{\epsilon_1' N \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2},$$

где

$$\tau = \frac{\epsilon'_1 (n-1) + \epsilon'_2}{4\pi\gamma_2},$$

$$N = \frac{qn^2\epsilon'_1}{\epsilon'_1 (n-1) + \epsilon'_2}.$$

Здесь ϵ'_1 — диэлектрическая проницаемость диэлектрика; ϵ'_2 и γ_2 — диэлектрическая проницаемость и проводимость воды; ϵ_∞ — диэлектрическая проницаемость системы с включениями; n — функция эксцентриситеты сфероида, изменяющаяся согласно рис. 13. Для сферы $n = 3$.

Величины N и τ соответствуют величинам k и T в формулах для сферического распределения влаги и при $n = 3$ превращаются в них.

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{N\omega\tau}{N + \left(1 + \omega^2\tau^2 \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon'_1}\right)}, \quad (63)$$

$$\text{где } \epsilon_\infty = \epsilon'_1 \left[1 + q \frac{n(\epsilon'_2 - \epsilon'_1)}{\epsilon'_1 (n-1) + \epsilon'_2} \right].$$

Чтобы подчеркнуть значение формы распределенной в диэлектрике частицы воды, была построена кривая (рис. 14), относящаяся к гипотетическому диэлектрику с $\epsilon'_2 = 41 \epsilon'_1$ и $\operatorname{tg} \delta_{\max} = 0,01$. Из рисунка видно, что количество воды q_r , распределен-

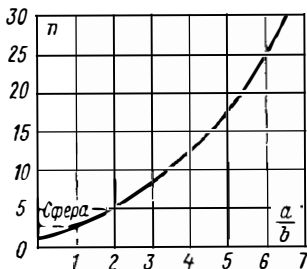


Рис. 13. Зависимость n от соотношения осей сфероида a/b

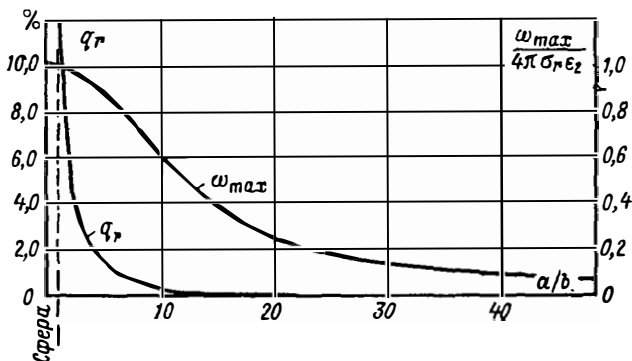


Рис. 14. Зависимость q_r , необходимой для создания $\operatorname{tg} \delta_{\max} = 0,01$, от формы включений для системы воск—вода ($\epsilon'_2 = 41 \epsilon'_1$)

ной в диэлектрике, необходимое для создания данного угла диэлектрических потерь, зависит от соотношения осей сфероида a/b . По мере увеличения отношения осей частота ω_{\max} уменьшается.

Направление осей сферондов мало влияет на электрические свойства диэлектрика. Длинные тонкие трещины, содержащие даже незначительное количество проводящего материала, обуславливают значительные потери на низких частотах. Смещение максимума $\text{tg } \delta$ в область низких частот при изменении формы

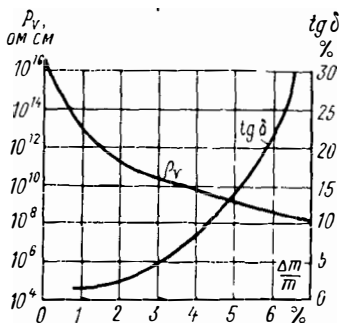


Рис. 15. Зависимость ρ_v и $\text{tg } \delta$ от поглощенной влаги для кабельной бумаги ($\text{tg } \delta$ при $f_i = 10^3$ гц)

при 20°C . В табл. 7 приводятся данные, показывающие резкое снижение электрической прочности пластмасс при длительном нахождении их в условиях повышенной влажности. Поскольку материалы, приведенные в табл. 7, сильно меняют $E_{\text{пр}}$, менее чувствительную к влаге, то в них форма расположения поглощенной влаги должна быть в виде вытянутых сферон-

включений воды от сферы до вытянутого сфероида (вода в парафине) приведено в табл. 6.

Рассмотренный вариант распределения влаги в материале свойственен для полярных материалов типа пластмасс, бумаги и др. Эти материалы имеют значительную зависимость электрических характеристик от влагопоглощения. Для них характерно резкое снижение удельного объемного сопротивления, повышение тангенса угла диэлектрических потерь и уменьшение электрической прочности по мере увлажнения. На рис. 15 представлены зависимости удельного объемного сопротивления ρ_v и $\text{tg } \delta$ для непропитанной кабельной бумаги от количества поглощенной влаги

Таблица 6

Влияние формы включений воды в парафине на величину и положение максимума $\text{tg } \delta$

Отношение осей сферонда a/b	$\text{tg } \delta_{\max}$	f_{\max} , гц
1	0,01	$1 \cdot 10^6$
1/2	0,0087	$9,35 \cdot 10^5$
1/5	0,0101	$7,45 \cdot 10^5$
1/10	0,013	$4,8 \cdot 10^5$
1/50	0,012	$6,06 \cdot 10^4$
1/100	0,011	$1,82 \cdot 10^4$

дов. В приведенных полярных материалах группы —ОН и —NH притягивают молекулы воды и создают таким образом проводящие пути, что резко снижает электрические характеристики.

Таблица 7

**Изменение электрической прочности $E_{пр}$, кв/мм
некоторых пластмасс под влиянием
повышенной влажности**

Материал	В нормальных условиях	После 8 месячной выдержки в среде	
		о в 80%	о в 95%
К-18-2 . . .	10	5,5	1,2
К-21-22 . . .	15	13	4
Аминопласт . . .	15	15	2,3
Эбошит . . .	26	20	14
Этрол	19	—	2,5 *

* Через 1 месяц.

**Распределение влаги в материале
в виде сплошных каналов,
отчасти замыкающих электроды**

В [17] рассматривается возможность учета влияния поглощенной влаги в этом случае. Расчет ведется на объем диэлектрика в 1 см^3 . Ни числа каналов, ни площади их поперечного сечения, ни их фактической длины мы не знаем. В расчете заменяем все эти каналы одним эквивалентным каналом длиной $l = k_n$ и сечением $S = \frac{q}{k_n}$, где k_n — коэффициент извилистости. Сопротивление такого канала $r = \rho_n k_n / q$, где ρ_n — удельное сопротивление воды. Если q — количество поглощенной влаги — невелико, то, обозначив через ρ_0 удельное объемное сопротивление сухого материала, для величины удельного объемного сопротивления увлажненного материала, содержащего q г воды на единицу объема, получим выражение:

$$\rho = \frac{\rho_0 r}{r + \rho_0} = \frac{\rho_0 \rho_n k_n^2}{\rho_n k_n^2 + \rho_0 q} \quad (64)$$

При $q = 0$ это выражение приводится к $\rho = \rho_0$, что и следовало ожидать. Если же $q \neq 0$, то членом $\rho_n k_n^2$ можно пренебречь, поскольку обычно $\rho_0 > 10^{11}$ ом см, а $\rho_n < 10^8$ ом см. Тогда получим:

$$\rho = \rho_n k_n^2 / q. \quad (65)$$

Полученное выражение показывает, что с ростом количества поглощенной влаги удельное сопротивление увлажненного диэлектрика падает, подчиняясь гиперболической зависимости. Величина $\operatorname{tg} \delta$ для этого случая определяется по формуле.

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{q}{\omega \varepsilon \varepsilon_0 \rho_{\text{в}} k_{\text{н}}^2}, \quad (66)$$

$$\text{где } \varepsilon_0 = \frac{1}{36\pi \cdot 10^{11}}.$$

С ростом q может уменьшаться $k_{\text{н}}$ благодаря заполнению каналов водой, что сокращает путь тока от электрода к электроду. Поэтому с увеличением q можно ожидать не линейной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ от q , а скорее экспоненциальной. Подобный случай распределения влаги возможен для волокнистых материалов типа бумаги (рис. 15), при больших значениях $q = (0,08 - 0,1) \text{ г/см}^3$. При меньших значениях поглощенная влага не дает каналов, замыкающих электроды.

7. Влияние поглощенной влаги на неорганические диэлектрики

Важнейшими неорганическими изоляционными материалами являются стекла; керамические материалы; слюда и ее производные; природные минеральные материалы — мрамор, асбест, шифер, тальк, талькохлорид и др.

По воздействию влаги эти материалы можно разделить на материалы, поглощающие влагу всем объемом благодаря открытой пористости или неплотной структуре, и материалы, дающие поверхностную пленку воды, ухудшающую поверхностные свойства материала, т. е. его поверхностное сопротивление, в то время как удельное объемное сопротивление, $\operatorname{tg} \delta$ и $E_{\text{пр}}$ остаются неизменными. К первой группе следует отнести мрамор, шифер, асбест и другие природные минералы, а также асбестоцемент, являющийся прессованным материалом, чисто неорганического состава. Все указанные материалы обладают высокой влагопоглощаемостью, обусловленной наличием капилляров. Например, после суточной выдержки в воде было поглощено воды, %:

Мрамор	0,15—0,4
Шифер	0,2—1,5
Талькохлорид	0,2—0,4
Асбест	10
Асбестоцемент	15—25

Ввиду большого влагопоглощения и электрические свойства этих материалов резко ухудшаются при увлажнении. На рис. 16, а приведена зависимость ρ_V предварительно высушенного мрамора (кривая 1) от времени выдержки при 80%-ной о. в. В табл. 8 приводятся электрические характеристики этих материалов в сухом и в увлажненном состоянии. Как видно из табл. 8 электрические характеристики при действии 98%-ной о. в. резко ухудшаются. Для уменьшения влагопоглощаемости и улучшения электрических свойств эти материалы

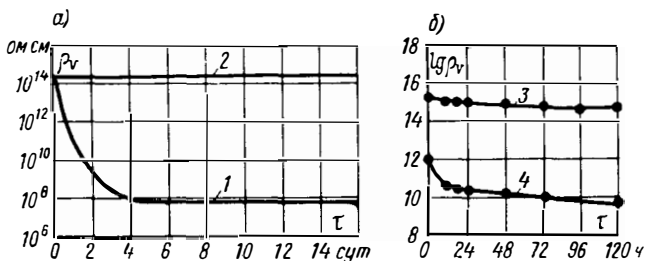


Рис. 16. Зависимость ρ_V от времени выдержки в условиях 80%-ной о. в.: а — для мрамора, б — для слюды

можно пропитывать битумом, парафином, стиролом с последующей его полимеризацией, и другими составами. При пропитке капилляры почти заполняются пропиточным составом и материал становится мало гигро-

Таблица 8

Изменение электрических характеристик неорганических природных диэлектриков после 48 ч пребывания в условиях 98%-ной о. в.

Материал	Сухое состояние			Влажное состояние		
	ρ_V , Ом·см	$\text{tg } \delta$	$E_{\text{пр}}$, кв/мм	ρ_V , Ом·см	$\text{tg } \delta$	$E_{\text{пр}}$, кв/мм
Мрамор	$1 \cdot 10^{11}$	0,005—0,01	2,5	$1 \cdot 10^7$	0,1	—
Шифер	$1 \cdot 10^9$	0,08	0,6	$1 \cdot 10^6$	0,12	0,2
Талькохлорид . .	$1 \cdot 10^{10}$	0,15	4,0	$1 \cdot 10^7$	—	1,0
Асбест	$10^{11}—10^{12}$	—	6,0	$1 \cdot 10^7$	—	2,0

скопичным, а значит и электрические параметры становятся стабильными при пребывании в условиях повышенной влажности. Так, на рис. 16, а приводится зависимость ρ_V пропитанного парафином мрамора (кривая 2) от времени нахождения его в условиях 90%-ной о. в. Пропитка асбестовой бумаги маслянобитумным лаком повышает ее электрическую прочность с 5,0 до 10 кв/мм, в удельное объемное сопротивление от 10^8 до 10^{11} ом·см. Влагопоглощение снижается до 4—6% (непропитанный асбест имеет влагопоглощение более 10%). Асбестоцемент, у которого электроизоляционные свойства весьма низки, после пропитки парафином и 24-часового пребывания в гигростате имеет ρ_V — 10^9 ом·см и среднюю электрическую прочность 2,5 кв/мм. Экспериментальные исследования влагопоглощаемости слюды [14] дали следующие результаты: водопоглощаемость мусковита в среднем составляла 2,2%, а флогопита — 2,7%. Данные измерения ρ_V слюды в продольном направлении в зависимости от окружающей влажности приведены в табл. 9. Удельное объемное сопротивление ρ_V

Таблица 9

Изменение ρ_V слюды в зависимости от влажности, ом·см

Относительная влажность, %		
	Мусковит	Флогопит
10	—	(1,3 — 1,5) 10^9
30	1,05 10^{10}	—
50	2,1 10^9	6,4 10^7
70	8,2 10^7	(1,7—2,0) 10^7
100	1,1 10^7	(1,7—1,9) 10^5

слюды как в продольном (кривая 4), так и в поперечном (кривая 3) направлении в зависимости от времени выдержки τ при 80%-ной о. в. показано на рис. 16, б. В обоих случаях ρ_V уменьшается, однако в продольном направлении наблюдается более резкое снижение удельного сопротивления после кратковременного пребывания материала при повышенной влажности и более сильное плавное дальнейшее понижение по мере пребывания материала в условиях повышенной относительной влаж-

ности. Тангенс угла диэлектрических потерь у слюды увеличивается при повышении влажности. Так, образцы мусковита, предварительно высушенные под вакуумом в течение 24 ч имели $\operatorname{tg} \delta = 0,00017$, а после 24 ч в условиях 90%-ной о. в. $\operatorname{tg} \delta$ стал 0,0004. Измерения проводились при комнатной температуре и частоте 1 Мгц.

Рассмотрев неорганические материалы, поглощающие воду объемом, перейдем к материалам, дающим поверхностную пленку воды. При этом происходит снижение удельного поверхностного сопротивления материала. Поскольку поверхностная пленка влаги может образовываться и на материалах, поглощающих воду объемом, то мы рассмотрим вопрос о поверхностном сопротивлении для всех неорганических материалов.

Как уже указывалось, критерием смачиваемости жидкости, т. е. образования на ее поверхности сплошной полимолекулярной пленки влаги, является краевой угол смачивания. Зная краевой угол смачивания, можно заранее предсказать, будет ли изменяться поверхностное сопротивление исследуемого материала. Поскольку поверхностное сопротивление не является, строго говоря, константой данного материала, а определяется толщиной и проводимостью пленки воды, образующейся на материале, то вопросу изучения поверхностного сопротивления уделялось мало внимания. Однако толщина и проводимость пленки влаги зависят от свойств материала, на котором эта пленка образуется, и поэтому можно говорить о поверхностном сопротивлении стекла, слюды, кварца, керамики и других диэлектриков.

Таблица 10

Изменение поверхностного сопротивления ρ_s неорганических диэлектриков в зависимости от относительной влажности, ом

Относительная влажность, %	Стекло щелочное	Кварц плавленый	Ультрафарфор
0	$3 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{17}$	$1,3 \cdot 10^{16}$
20	$1,6 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{17}$	—
40	$8,3 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^{15}$	$6,7 \cdot 10^{15}$
60	$8,6 \cdot 10^{10}$	$6,8 \cdot 10^{14}$	$6,3 \cdot 10^{15}$
80	$2 \cdot 10^9$	$3,4 \cdot 10^{12}$	$6,5 \cdot 10^{14}$
100	$1,6 \cdot 10^9$	$5,6 \cdot 10^{10}$	$1,0 \cdot 10^{13}$

В табл. 11 приведены данные по краевому углу смачивания некоторых неорганических материалов [16]. Небольшие углы смачивания показывают, что материалы гидрофильны и на их поверхности легко образуется полимолекулярная пленка воды. Однако интересно узнать, как быстро образуется эта пленка и каково стационарное состояние ее с окружающей средой. Это можно узнать, измеряя поверхностное сопротивление мате-

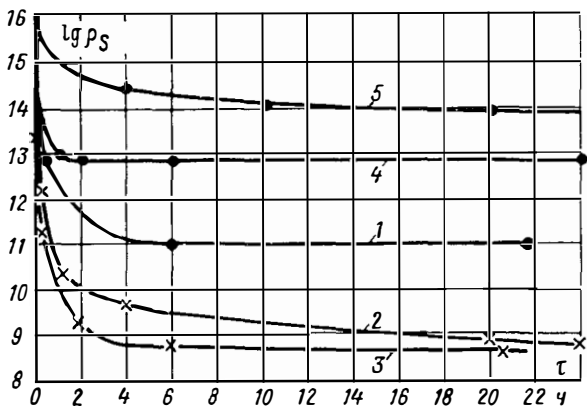


Рис. 17. Зависимость $\lg \rho_s = f(\tau)$ в условиях 98%-ной о. в.

1 — кварц; 2 — щелочное стекло; 3, 4, 5 — ультрафарфор

риала через определенные промежутки времени. На рис. 17 приводится зависимость падения поверхностного сопротивления ρ_s щелочного стекла (кривая 2) от времени его нахождения в эксикаторе с 98%-ной о. в. Наибольшее падение ρ_s происходит в первый час, а уже после второго часа сопротивление почти не меняется. Быстрое падение ρ_s в первые минуты объясняется тем, что давление водяных паров в эксикаторе после того, как закрыта его крышка, устанавливается не сразу, а постепенно, и пропорционально увеличению давления растет и толщина полимолекулярной пленки влаги на поверхности диэлектрика и падает ρ_s исследуемого диэлектрика.

На величину ρ_s влияют даже незначительные загрязнения поверхности испытуемого образца.

Образование полимолекулярной пленки влаги на поверхности диэлектриков является основным, но не единственным фактором, способствующим снижению величины ρ_s . Большое значение имеет состав материала. На рис. 17 приводятся зависимости $\rho_s - f(\tau)$ для кварца (1) и щелочного стекла (2), имеющих оба острый и примерно одинаковый краевой угол смачивания, полученные в условиях 98%-ной о. в. Поверхности обоих диэлектриков перед опытом тщательно очищались от загрязнений, поэтому последние на результаты опыта сказаться не могли. Однако у кварца поверхностное сопротивление упало только до $6,5 \cdot 10^{10}$ ом, а у стекла — до $5 \cdot 10^8$ ом. Дело в том, что кварц SiO_2 не содержит в своем составе веществ, легко растворимых в воде. Поэтому уменьшение ρ_s определяется у него сопротивлением адсорбированной пленки чистой воды, не содержащей примесей. В то же время щелочное стекло состоит из 72% SiO_2 , 15% Na_2O , 9% CaO , 3% MgO и 1% Al_2O_3 , т. е. содержит в своем составе водорастворимые щелочные ионы. Поэтому полимолекулярная пленка воды, образующаяся на стекле в атмосфере высокой влажности, имеет меньшее сопротивление, чем пленка кварца, за счет растворения в ней щелочных ионов. Аналогичное большое падение поверхностного сопротивления наблюдается и у слюды, также имеющей в своем составе щелочные ионы.

В табл. 10 приводится зависимость изменения поверхностного сопротивления некоторых неорганических диэлектриков от величины относительной влажности. Как видно из приведенных данных, ультрафарфор снижает поверхностное сопротивление всего на 3 порядка в атмосфере 100%-ной о. в., в то время как кварц снижает его почти на 6 порядков. Это объясняется тем, что краевой угол смачивания кварца равен 27° , а ультрафарфора — 50° .

В табл. 11 приведены предельные значения ρ_s некоторых неорганических материалов в условиях 0 и 98%-ной о. в. Как видно из таблицы, неорганические диэлектрики имеют острый краевой угол смачивания и поэтому у них ρ_s в атмосфере высокой влажности уменьшается. Чтобы иметь возможность применять эти материалы в условиях повышенной влажности, необходимо наносить на их поверхность слой гидрофобного вещества,

Величины краевых углов смачивания и предельные значения поверхностного сопротивления ρ_s некоторых неорганических материалов

Материал	Краевой угол смачивания,	ρ_s , Ом	
		при ϕ в 0%	при ϕ в 98
Слюда	30	$2 \cdot 10^{14}$	$5 \cdot 10^9$
Плавленный кварц . .	27	$1 \cdot 10^{17}$	$6,5 \cdot 10^{10}$
Стекло щелочное	29	$3 \cdot 10^{13}$	$5 \cdot 10^8$
Ультрафарфор чистый	50	$1,2 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^{13}$
Ультрафарфор	45	$1 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^9$

обладающего достаточной адгезией к поверхности. В качестве таких веществ могут быть рекомендованы кремнийорганические жидкости. На рис. 17 приведены зависимости $\lg \rho_s - f(\tau)$ для трех образцов ультрафарфора — с неочищенной поверхностью (3), со специально очищенной поверхностью (4) и покрытый силиконовым лаком (5). Образец, покрытый силиконовым лаком, дает весьма малое падение поверхностного сопротивления.

Следует отметить, что способность неорганических диэлектриков образовывать в условиях повышенной влажности поверхностную пленку влаги проявляется и в материалах, производных от этих диэлектриков. За счет поверхностной адсорбции влаги изоляционные материалы на основе стекловолокна имеют влагопоглощаемость до 1% при длительной выдержке во влажной среде. Это неблагоприятное явление, частично приводящее к гидролитическому разложению стекла, можно в значительной мере регулировать уменьшением содержания в стекле окислов щелочных металлов.

8. Влияние поглощенной влаги на органические неполярные диэлектрики

Неполярными диэлектриками называют изоляционные материалы, обладающие только электронной поляризацией. Обычно для этих материалов характерно значение диэлектрической проницаемости $\epsilon = 2 \div 2,5$, обу-

словленное тем, что молекула этих диэлектриков является симметричной и имеет дипольный момент $\mu = 0$ или очень близкий к нулю. К неполярным материалам следует отнести парафин, полиэтилен, фторопласт-4, эскапон, натуральный каучук и др. Однако следует сказать, что условия полимеризации высокомолекулярных материалов нередко бывают таковы, что растущая цепочка полимера обрывается за счет присоединения при-

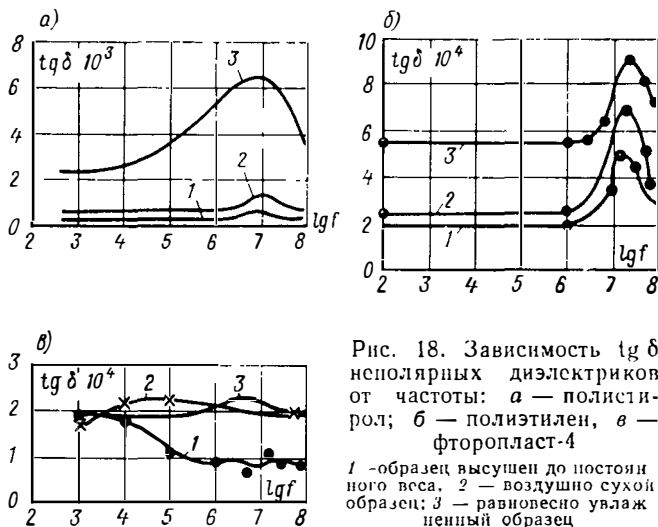


Рис. 18. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ неполярных диэлектриков от частоты: а — полистирол; б — полиэтилен, в — фторопласт-4

1 - образец высушен до постоянного веса, 2 - воздушно сухой образец; 3 - равномерно увлажненный образец

сутствующих в исходных продуктах полярных радикалов, и тогда нарушается симметрия мономерных единиц цепочки полимера и появляются дипольные группы, активно проявляющие себя в полях высокой частоты путем релаксационных потерь. Поэтому в технике обычно не получают чисто неполярные материалы, однако перечисленные выше материалы мы будем считать неполярными. Поскольку в частотном диапазоне $\operatorname{tg} \delta$ для увлажненных неполярных материалов на высоких частотах наблюдается увеличение $\operatorname{tg} \delta$ с наличием максимума, это соответствует сферической форме распределения воды в материале. На рис. 18 приведены зависимости $\operatorname{tg} \delta$ от частоты f для полиэтилена, полистирола и фторопласта-4, исследовавшихся при 30%-ной о. в.,

в состоянии равновесного влагопоглощения и в сухом состоянии [16]. Для полиэтилена и полистирола имеются явно выраженные максимумы $\text{tg } \delta$ при высоких частотах. Для фторопласта-4 исследование частотных зависимостей $\text{tg } \delta$ в разных степенях увлажнения показало полное отсутствие влияния влаги на его электрические свойства. Это можно объяснить наличием у этого материала чрезвычайно плотной упаковки молекул, исключающей возможность проникновения заметного коли-

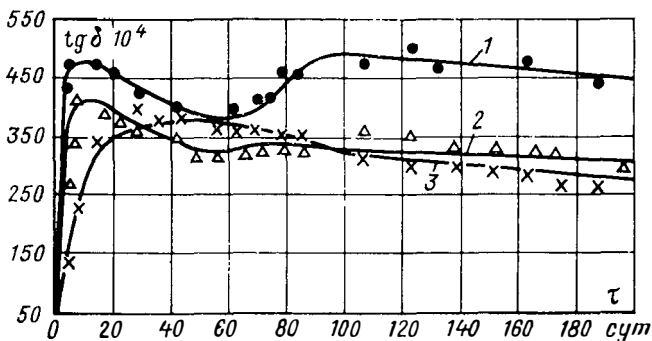


Рис. 19. Зависимость $\text{tg } \delta$ резины различной толщины от времени выдержки в 100%-ной о. в.

1 — $d = 0,13$ см, 2 — $d = 0,185$ см, 3 — $d = 0,465$ см

чества воды в структуру полимера. Водопоглощение фторопласта за 24 ч пребывания в воде равно нулю.

Изменения в величине удельного сопротивления, а также и в величине тангенса угла диэлектрических потерь на частоте 50 μz в зависимости от времени выдержки во влажной атмосфере для неполярных материалов не наблюдается.

При изучении изменения электрических характеристик, в частности тангенса угла диэлектрических потерь резины в зависимости от времени выдержки их во влажной атмосфере, было обнаружено интересное свойство, заключающееся в том, что во временном ходе тангенса угла диэлектрических потерь от увлажнения наблюдается максимум. На рис. 19 приведены зависимости $\text{tg } \delta = f(\tau)$ при увлажнении резины. Характер этих закономерностей можно объяснить, предположив, что наличие максимума в зависимости $\text{tg } \delta = f(\tau)$ связано с механизмом послойного увлажнения резины, вследствие чего получается неоднородный двухслойный диэлектрик (рис. 20, а), эквивалентная

схема которого приводится на рис. 20, б. Расчет для $\operatorname{tg} \delta$ такой схемы даст следующее выражение

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\omega C_2 R}{1 - R^2 \omega^2 C_1 (C_1 - C_2)} \quad (67)$$

Здесь C_1 и R — емкость и сопротивление увлажненного слоя, а C_2 — емкость неувлажненного слоя, $\omega = 2\pi f$, где f — частота электрического поля

Строение самой формулы показывает на возможность существования не только частотного максимума $\operatorname{tg} \delta$, но и максимума угла потерь во времени при некоторой величине сопротивления R_{\max} первого слоя. Эту величину R_{\max} можно найти, взяв производную от $\operatorname{tg} \delta$ по R . Тогда

$$R_{\max} = \frac{1}{\omega \sqrt{C_1^2 - C_1 C_2}},$$

$$\operatorname{tg} \delta_{\max} = \frac{C_2}{2} \sqrt{\frac{1}{C_1^2 - C_1 C_2}}. \quad (68)$$

Но с течением времени нахождения образца в условиях увлажнения изменяется не только R , но и величины C_1 и C_2 , поэтому максимум $\operatorname{tg} \delta$ нужно искать как функцию трех переменных R , C_1 и C_2 .

Для качественного объяснения закономерности процесса мы не сделаем большой ошибки, принимая величину C_2 постоянной, так как послойное увлажнение, приводящее к созданию неоднородных слоев в диэлектрике, особенно существенно в первые моменты времени, т. е. когда диэлектрик увлажняется в сравнительно небольшой толщине. Поэтому, если небольшое увеличение этого увлажненного слоя уже приводит к заметному изменению R и C_1 , то величина C_2 меняется при этом незначительно. Таким образом, рассматриваем теперь $\operatorname{tg} \delta$ как функцию R и C_1 . Графическое представление суммарного воздействия на $\operatorname{tg} \delta$ диэлектрика величин C_1 и R , являющихся функцией времени выдержки испытываемого материала во влажной атмосфере и полученное расчетным путем, дает рис. 21, а. Подобные же закономерности обнаружены и при опыном исследовании схемы — эквивалента рис. 21, б. Эти рисунки убедительно показывают, что появление максимума в зависимости $\operatorname{tg} \delta - f(\tau)$ при увлажнении диэлектрика можно объяснить послойным увлажнением. Различные зависимости $\operatorname{tg} \delta - f(\tau)$ для различных толщин исследуемого материала (рис. 19) объясняются различными соотношениями между изменяющимися в зависимости от времени выдержки во влажности величинами R , C_1 и C_2 , поскольку эти соотношения и определяются толщиной исследуемого материала. При некоторых соотношениях между C_1 и C_2 начинает сказываться на величину $\operatorname{tg} \delta$ изменение емкости C_1 , причем ее возрастание во времени приводит к уменьшению $\operatorname{tg} \delta$. Этим можно

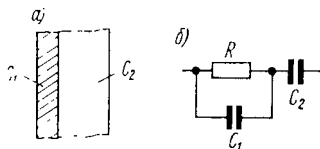


Рис. 20. Неоднородный двухслойный диэлектрик (а) и его эквивалентная схема (б)

объяснить появление второго максимума во временной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ от увлажнения образца (рис. 19).

Описанное явление обычно встречается при высокой относительной влажности у эластичных материалов с осмотическим механизмом сорбции и небольшим коэффициентом диффузии воды через материал. В этом случае в наружных слоях материала растворяется заметное количество влаги, но дальнейшее ее распространение внутрь материала протекает довольно медленно, и таким образом создаются благоприятные условия для образования неоднородных диэлектриков с послойным увлажнением.

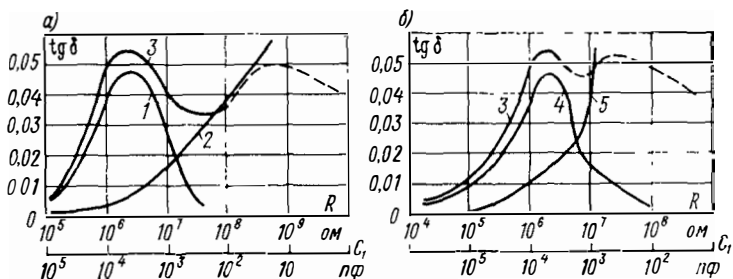


Рис. 21. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ резины от величины R и C_1 , полученная: *a* — расчетным путем; *б* — при исследовании эквивалентной схемы. Штриховой линией показана область влияния C_2 (рис. 20)

1 — $\operatorname{tg} \delta = f(R)$ при $C_1 = 10^1$ пФ, $C_2 = 10^2$ пФ, 2 — $\operatorname{tg} \delta = f(C_1)$ при $R = 10^7$ Ом, $C_1 = 10^2$ пФ, 3 — $\operatorname{tg} \delta = f(R, C_1)$, 4 — $\operatorname{tg} \delta = f(R)$ при $C_1 = 10^3$ пФ; $C_2 = 88$ пФ, 5 — $\operatorname{tg} \delta = f(C_1)$ при $R = 2,0 \cdot 10^7$ Ом, $C_2 = 88$ пФ

На рис. 22, *a* приведены зависимости $\lg \rho_v$, $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ от времени воздействия тропической влажности (98%-ная о. в. и температура 40°C) для эскапона. Как видно из приведенных данных, после 30 суток пребывания в тропических условиях эскапон сохраняет первоначальные электрические параметры. Действие воды на электрические свойства лаковой пленки ЛЭ-16, изготовленной на основе эскапона, иллюстрируется зависимостями, приведенными на рис. 22, *б*. Как видно из этих зависимостей, электрические характеристики эскапонового лака под действием воды меняются незначительно.

Следует отметить, что неполярные органические диэлектрики являются гидрофобными материалами и имеют наибольший из всех материалов красной угол смачивания. Поэтому поверхностное сопротивление этих диэ-

лектриков мало меняется в атмосфере высокой влажности и остается всегда достаточно высоким. На рис. 23 приведены зависимости удельного поверхностного со-

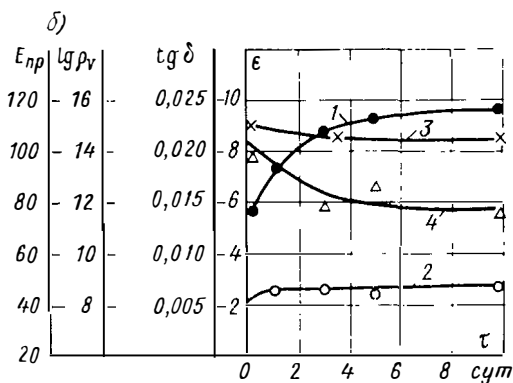
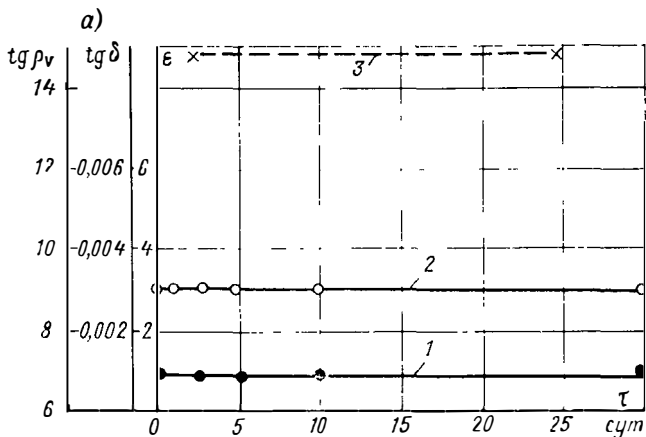


Рис. 22. Влияние воды на электрические свойства: а — эскапона; б — лаковой пленки ЛЭ-16
 1 — $\text{tg } \delta$, 2 — ϵ , 3 — $\lg \rho_v$, 4 — $E_{\text{пр}}$

противления неполярных диэлектриков от времени пребывания в условиях 98%-ной о. в. Установившееся значение поверхностного сопротивления наступает примерно после 2-часового пребывания образцов в условиях 98%-ной о. в. или любой другой влажности.

В табл. 12 приводятся для ряда неполярных диэлектриков величины удельного поверхностного сопротивления при о. в. 0% и о. в. 98%, а также величины краевых углов смачивания.

Приведенные результаты исследования влияния увлажнения на электрические свойства неполярных диэлектриков позволяют сделать вывод, что влага мало

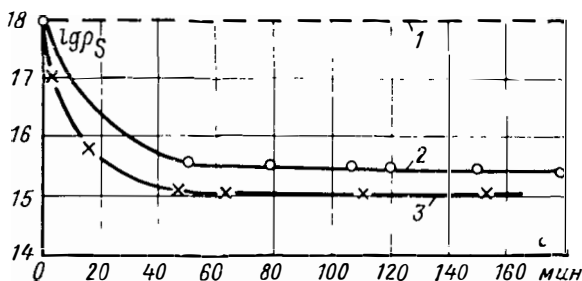


Рис. 23. Зависимость $\lg \rho_s = f(\tau)$ в условиях 98%-ной о. в.

1 -- для фторопласта, 2 - для полистирола, 3 -- для полиэтилена

влияет на электрические свойства этих материалов. Что же касается влияния влаги при высоких частотах, то здесь определяющим фактором является структура ма-

Таблица 12

Величины краевых углов смачивания и предельные значения поверхностного сопротивления некоторых органических неполярных материалов

Материал	Краевой угол смачивания,	$\rho_s, \text{ом}$	
		при о. в. 98%	при о. в. 0%
Парафин	105	$6 \cdot 10^{16}$	$1,3 \cdot 10^{16}$
Полистирол	98	$5 \cdot 10^{17}$	$2,8 \cdot 10^{15}$
Полиэтилен	106	$2 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{15}$
Янтарь	103	$5 \cdot 10^{17}$	$5 \cdot 10^{16}$
Фторопласт-4	113	$5 \cdot 10^{17}$	$5 \cdot 10^{17}$

териала, особенно плотность его упаковки. Наличие пустот в структуре материала облегчает возможность проникновения влаги в толщу диэлектриков и определяет форму распределения ее в диэлектрике в равновесно-увлажненном состоянии.

9. Влияние влаги на электрические характеристики органических полярных диэлектриков

Исследование влияния влаги на электрические характеристики полярных материалов показывает, что структура материала и в этом случае играет определяющую

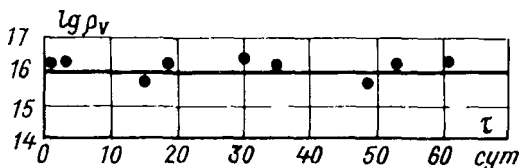


Рис 21. Зависимость $\lg \rho_v = f(\tau)$ для полиметилметакрилата, находящегося в условиях 98%-ной о. в.

роль. Полярный полимер с плотно упакованными цепями макромолекул, каким является фторопласт-3, не поглощает влаги, а потому и не изменяет своих электрических характеристик в процессе нахождения в условиях высокой влажности.

Однако при исследовании полиметилметакрилата наблюдаются другие зависимости. Количество сорбированной им влаги достигает значительной величины. Однако ввиду довольно плотной упаковки, по-видимому, для него характерна форма распределения влаги в виде уединенных сферических включений, поэтому на электрических характеристиках сорбированная влага сказывается незначительно. На рис. 24 и 25 приведены зависимости $\lg \rho_v - f(\tau)$ и $\lg \delta - f(\Delta m)$ для полиметилметакрилата в условиях нахождения в 98%-ной о. в. Как видно из приведенных зависимостей, удельное объемное сопротивление практически не изменилось, а $\lg \delta$ несколько увеличился с увеличением количества поглощенной влаги.

На рис. 26 приведены зависимости $\lg \rho_v - f(\tau)$ и $\lg \delta - f(\tau)$ для образцов триацетатной пленки, подвергавшихся воздействию 100%-ной о. в. По-видимому, в этом случае характерным будет распределение влаги в диэлектрике в виде вытянутых сфероидов.

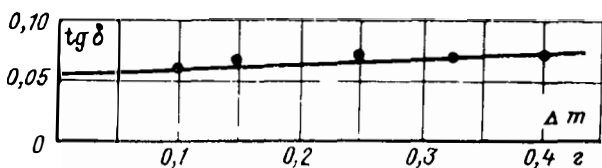


Рис. 25. Зависимость $\lg \delta - f(\Delta m)$ для полиметилметакрилата

Ухудшение электрических свойств под действием влаги наблюдается и для различных полярных пластмасс. Исследования электрических свойств при воздействии влажной атмосферы производилось для пластмасс марок К-211-3 и К-214-2. Кривые кинетики сорбции для

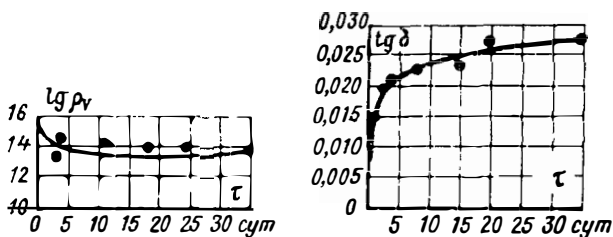


Рис. 26. Зависимости $\lg \rho_v$ и $\lg \delta$ от времени воздействия 100% ной о. в. для триацетатной пленки

этих пластмасс, приведенные на рис. 27, а и б, характерны для осмотического характера влагопоглощения. Формой распределения влаги в этих пластмассах являются, по-видимому, достаточно крупные включения вытянутого типа. Природа наполнителя существенно влияет на поведение материала во влажной атмосфере. Наполнителем в пластмассе К-211-3 является слюдяная и кварцевая мука, а в пластмассе К-214-2 — древесная

мука. Последняя обладает большим влагопоглощением и поэтому пластмасса К-214-2 имеет значительно большее ухудшение характеристик при действии влаги, чем пластмасса К-211-3. Так, если за 100 *сут* пребывания в атмосфере 70%-ной о. в. образец пластмассы К-211-3 поглотил 0,04 г воды, то при тех же условиях образец пластмассы К-214-2 поглотил 0,63 г воды. Большое же количество сорбированной воды сказывается и в большем изменении электрических характеристик. В то время как при о. в. 70% у образца К-211-3 удель-

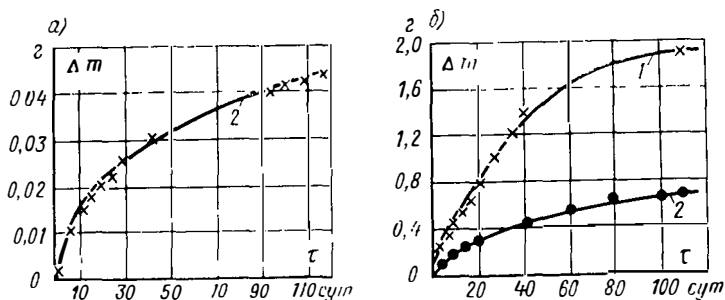


Рис. 27. Кривые кинетики сорбции пластмассы: а — К-211-3; б — К-214-2
1 — о в 98%; 2 — о в 70%

ное объемное сопротивление снижается с $1,5 \cdot 10^{15}$ до $4 \cdot 10^{14}$ *ом·см*, у образца пластмассы К-214-2 оно снижается от $4 \cdot 10^{14}$ до $5 \cdot 10^{12}$ *ом·см*. При 98%-ной о. в. эта разница еще более резко выражена (рис. 28 и 29). При этом пластмасса К-211-3 имеет значительно большее значение $\lg \delta$, но и рост его более быстрый при помещении обоих пластмасс в атмосферу с высокой о. в.

При исследовании заливочных эпокси-тиокольных компаундов рассматривалось влияние пластификатора, отвердителя и наполнителя на изменение электрических характеристик компаунда, находящегося в условиях 100%-ной о. в. На рис. 30, а приводятся зависимости $\lg \rho_v = f(\tau)$ при 100%-ной о. в. для компаундов на основе эпокси-смолы ЭД-5 с различным содержанием пластификатора—тиокола: кривая 1 — 100 в. ч., 2 — 250 в. ч., 3 — 150 в. ч., 4 — 200 в. ч. Содержание отвердителя 8 в. ч. С увеличением количества пластифика-

тора в составе компаунда удельное объемное сопротивление уменьшается в пределах одного порядка. В то же время влияние 100%-ной о. в. сказывается незначительно, всего в пределах 1—1,5 порядков, что показывает хорошую стабильность этого материала в условиях повышенной влажности.

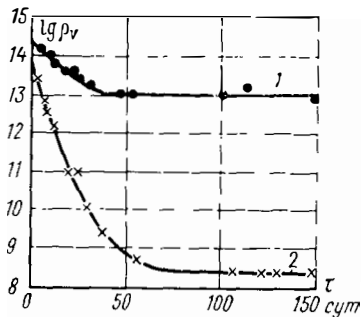
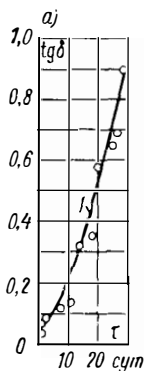


Рис. 28. Зависимость $\lg \rho_v = f(\tau)$ для пластмасс К-211-3 (1) и К-214-2 (2) в условиях 98%-ной о. в.

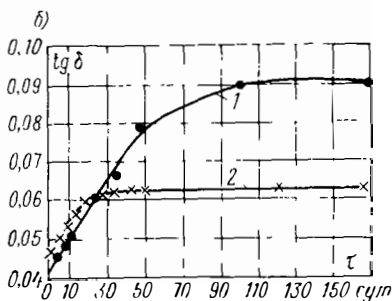
На рис. 30, б приведено влияние содержания отвердителя полиэтиленполиамина (при 200 в. ч. пластификатора): кривая 1 — 12 в. ч.; 2 — 10 в. ч., 3 — 8 в. ч., 4 — 6 в. ч. на изменение удельного объемного сопротивления в условиях 100%-ной о. в.

Увеличение количества отвердителя незначительно увеличивает удельное объемное сопротивление компаунда. При воздействии 100%-ной о. в. увеличение отвердителя в составе ком-

Рис 29. Зависимость $\operatorname{tg} \delta = f(\tau)$ для пластмасс: а — К-214-2; б — К-211-3



1 — о в 98%; 2 — о в 70%



паунда придает большую стабильность ρ_v в условиях повышенной влажности, хотя изменение ρ_v в этих условиях весьма незначительно.

Наполнители, в качестве которых использовались кварцевая и алюминиевая пудра, на поведение компаунда в условиях 100%-ной о. в. не влияют.

Интересное явление было обнаружено при исследовании увлажнения опытного полиуретана. При исследовании

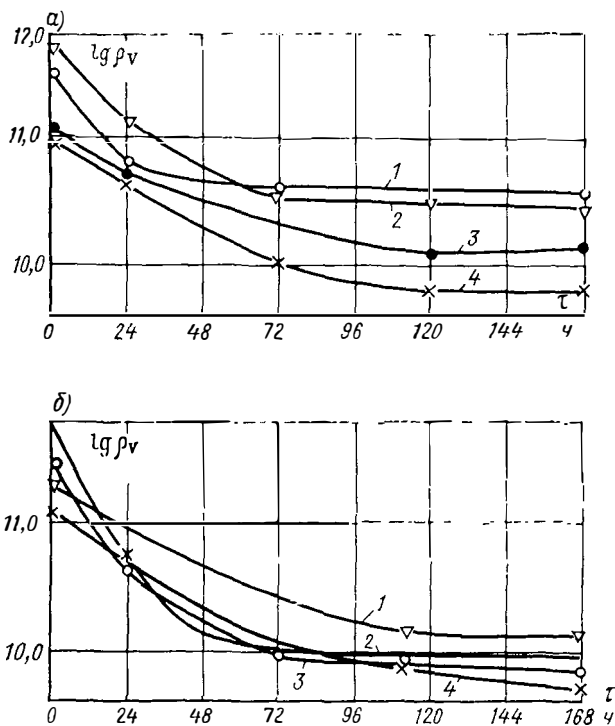


Рис. 30. Зависимость $\lg \rho_v$ от $f(\tau)$ в условиях 100%-ной о. в. при различном содержании а — пластификатора; б — отвердителя

довании зависимостей $\lg \delta$ от $f(t)$ в исходном состоянии, состоянии увлажнения и после термообработки образца при $t = 100^\circ \text{C}$ в течение 6 ч было обнаружено следующее. Максимум $\lg \delta$ увлажненного образца сместился в область более низких температур (с -34 до -31°C), т. е. как бы в процессе увлажнения произошло отверждение материала, что является довольно неожиданным.

Однако после термообработки максимум $\text{tg } \delta$ сместился к -20°C , т. е. удаление воды привело к отверждению структуры и снижению $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ по величине в 3 раза (рис. 31). По этому поводу были высказаны следующие предположения. Поскольку известно, что вода реагирует со свободными изоцианатными группами, то, по-видимо-

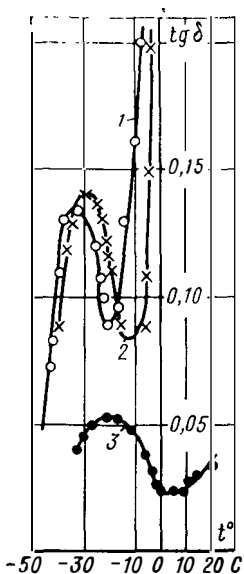


Рис. 31. Зависимость $\text{tg } \delta = f_i(t^\circ)$ для полиуретана

1 — в исходном состоянии, 2 — после выдержки при 98%-ной о. в.; 3 — после термообработки

му, при увлажнении и происходит взаимодействие свободных изоцианатных групп с водой, в результате чего происходит укрупнение линейных молекул или образование пространственных структур, т. е. происходит действительно отверждение композиции, которое и вызывает смещение $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ в область более высоких температур. Вероятно, для полиуретана, выдержанного во влажности, следовало бы ожидать большего повышения температуры максимума $\text{tg } \delta$, если бы абсорбированная влага одновременно не оказывала некоторого пластифицирующего действия. Таким образом, воздействие влаги на полиуретан в данном случае можно представить как суммарный эффект, а именно: влага, соединяющаяся с изоцианатными группами, приводит к более жестким структурам, а влага, адсорбированная полярными группами, ослабляет межмолекулярные связи полимера.

Как известно, в электротехнике и радиоэлектронике для повышения влагостойкости аппаратуры применяют пропиточные и покровные лаки, представляющие собой полярные материалы высокомолекулярного строения. В табл. 13 приводятся данные о водопоглощении ряда наиболее распространенных лаков и изменении их электрических характеристик при работе в условиях повышенной влажности.

Большое влияние влага оказывает на волокнистые материалы. Для таких материалов наиболее характер-

Влияние влаги на электрические свойства некоторых электроизоляционных лаков

Материал; ГОСТ, ТУ	Водопогло- щение за 24 ч, %	ρ_V , ом·см		ϵ при $f = 10$ гц		$\operatorname{tg} \delta$		$I_{пр}$, кв/мм	
		I	II	I	II	I при 10' гц	II при 10' гц	I	После 24 ч в воде
Битумно-масляный лак БТ-95, ГОСТ 8016—56	0,6	$9 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{11}$	3,1	2,6	0,03	0,027	55	22
ГФ-95, ГОСТ 8018—56	1,1	$2 \cdot 10^{13}$	$2,5 \cdot 10^{12}$	3,4	—	0,01	0,04	70	20
ПФЛ-8 в; ТУОЛБ 504 022	0,83	10^{14}	10^{12}	—	—	—	—	45	11
МЛ-92; ТУ УХП 13—57	0,76	$3 \cdot 10^{13}$	$5 \cdot 10^{10}$	3,6	3,9	0,01	0,02	60	30
ФЛ-98; ТУ ЯН 86—59	0,3	$4 \cdot 10^{13}$	10^{12}	4,2	4,1	0,02	0,06	70	40
АФ-17; ВТУ-П-131—61	0,195	$8 \cdot 10^{14}$	10^{12}	—	—	0,028	—	70	30
К-47; ТУ ЕУ-175—59	0,1	10^{13}	$2 \cdot 10^{13}$	2,9	3,0	0,009	0,005	60	35
К-57, ВТУ ВЭИ 26—58	0,035	$1 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^{12}$	3,8	3,3	0,005	0,003	50	25
ПЭ-933; ВТУ ВЭИ ОЛИ 501035	0,7	$2,0 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{14}$	—	—	0,005	0,007	100	80
Э-4100; ТУ ЯН 35—58	0,9	$1,7 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{13}$	3,5	5,9	0,02	0,01	82	72
УР-231; $\frac{\text{СТУ-14}}{07} = 116-65$	1,0	$7,8 \cdot 10^{15}$	10^{11}	3,5	4,5	0,02	0,03	52	24
СБ-1-С; ТУ-МХП 2785—54	0,45	10^{15}	10^{13}	3,4	2,6	0,02	0,02	60	20
ХСЛ; ГОСТ 7313—55	0,5	10^{15}	10^{13}	3,0	3,5	0,007	0,014	70	40
ВЛ-1, ВТУ-П-165—63	0,3	10^{15}	10^{15}	2,6	2,65	0,027	0,033	85	85
К-55, ТУ-КХЗ 12—56	0,7	10^{13}	10^{11}	3,1	—	0,006	0,00	50	25

Примечание. Условия эксперимента: I — при $t = 20^\circ \text{C}$; II — после выдержки в среде 98%-ной о. в. и $t = 40^\circ \text{C}$ в течение 48 ч.

ным является резкое снижение величины ρ_V . На рис. 15 приведена зависимость удельного сопротивления от количества поглощенной влаги для кабельной бумаги [16]. Как видно из рисунка, ρ_V бумаги снижается от 10^{16} до 10^{11} ом·см при поглощении 3% влаги. Даже 1% поглощенной влаги снижает удельное сопротивление на 3 порядка. Сильное влияние оказывает поглощенная влага и на изменение $\text{tg } \delta$ бумаги (см. рис. 15).

Вода, поглощенная бумагой, за счет механизма капиллярной конденсации, располагается преимущественно между отдельными

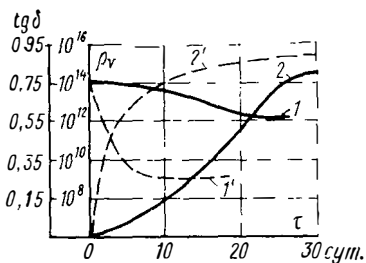


Рис. 32. Зависимости ρ_V (1', 1) и $\text{tg } \delta$ (2', 2) от времени пребывания картона в условиях 65%-ной о. в. штриховые линии — непропитанный картон, сплошные линии — картон, пропитанный парафином

цепями молекул целлюлозы, образуя проводящие нити. Благодаря такой форме распределения сорбированной влаги заметное ухудшение электрических свойств бумаги и других материалов волокнистого строения происходит при поглощении небольших ее количеств.

Для повышения влагостойкости бумаги широко применяется пропитка ее неполярными материалами. Однако пропитка лишь замедляет ухудшение элек-

трических характеристик бумаги, не исключая этого ухудшения. На рис. 32 приведены зависимости изменения $\text{tg } \delta$ и ρ_V для пропитанного и непропитанного картона в атмосфере 65%-ной о. в. Как видно из приведенных зависимостей, разница только во времени достижения предельных значений $\text{tg } \delta$ и ρ_V .

Рассмотрим влияние поглощенной влаги на слоистые материалы на основе целлюлозы — гетинакс и текстолит. На рис. 33 приведены кривые кинетики сорбции этих материалов, а на рис. 34 приведены зависимости $\lg \rho_V$ и $\text{tg } \delta$ от времени выдержки в условиях 98%-ной о. в. Как видно из приведенных зависимостей, уже на 6—7 сутки $\lg \rho_V$ гетинакса и текстолита падает, а $\text{tg } \delta$ для гетинакса возрастает до 0,75 и для текстолита до

0,9. Безусловно, в таком состоянии эти материалы уже не могут быть использованы как диэлектрики.

Диэлектрики, относящиеся к группе полярных полимеров, имеют большую величину красного угла смачивания, но она все-таки меньше, чем у неорганических изоляционных материалов. Удельное поверхностное сопротивление полярных полимеров меняется незначительно во время пребывания в условиях высокой о. в. (рис. 35, а). Эти материалы снижают поверхностное сопротивление лишь на порядок.

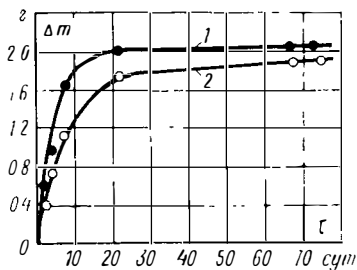


Рис. 33. Кривые кинетики сорбции текстолита (1) и гезипакса (2) при 98%-ной о. в

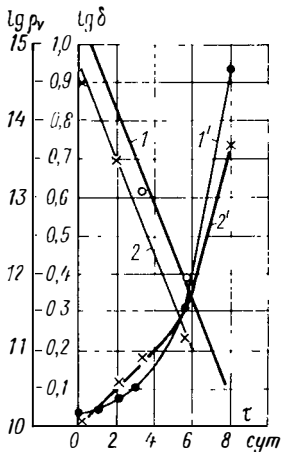


Рис. 34. Зависимости $\lg \rho_V = f(\tau)$ и $\operatorname{tg} \delta = f(\tau)$ для текстолита (1 и 1') и гезипакса (2 и 2') при выдержке их в условиях 98%-ной о. в.

Свойства пластмасс определяются главным образом качеством связующего вещества. На рис. 35, б приведены зависимости ρ_s трех пластмасс. Все пластмассы показывают падение поверхностного сопротивления всего в пределах одного порядка. Между тем наполнителями пластмассы К-211-34 являются кварц и слюдяная мука, т. е. вещества, на поверхности которых легко образуется полимолекулярная пленка и которые резко уменьшают свое поверхностное сопротивление. Но в пластмассе частицы наполнителя, например кварца, обволакиваются связующей смолой и непосредственно на поверхность не выходят. Поэтому краевой угол смачивания и изменение величины поверхностного сопротивле-

ния пластмасс определяются только связующим веществом.

В табл. 14 приводятся данные о влиянии о. в. на величину удельного поверхностного сопротивления некоторых материалов [16].

К таким волокнистым органическим диэлектрикам, как бумага, картон, пряжа — вообще не следует при-

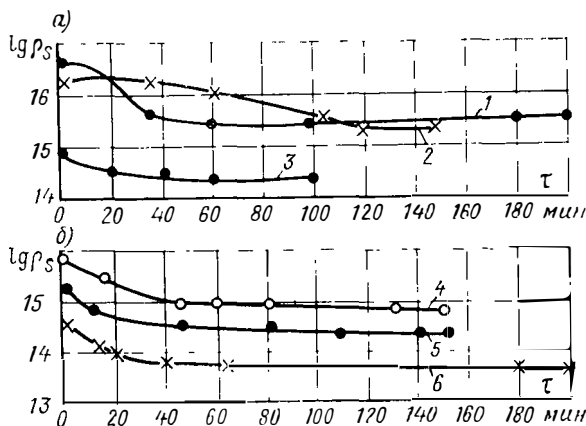


Рис. 35. Зависимость $\lg \rho_s = f(\tau)$ для различных материалов в условиях 98%-ной о. в.

1 — полиуретан, 2 — полиметилметакрилат; 3 — полихлорвинил, 4 — пластмасса К 211 31, 5 — меламиноформальдегидная пластмасса, 6 — аминопласт

Таблица 14

Изменение поверхностного сопротивления ρ_s органических полярных диэлектриков в зависимости от относительной влажности, ом

Относительная влажность, %	Полихлорвинил	Пластмасса К 211 31	Меламиноформальдегидная пластмасса	Аминопласт
0	$1,3 \cdot 10^{15}$	$3,8 \cdot 10^{15}$	$5,7 \cdot 10^{15}$	$2,1 \cdot 10^{14}$
20	—	$4,2 \cdot 10^{15}$	—	$1,3 \cdot 10^{14}$
40	$8,4 \cdot 10^{14}$	$2,5 \cdot 10^{15}$	$5,3 \cdot 10^{14}$	$1,3 \cdot 10^{14}$
60	$6,9 \cdot 10^{14}$	$1,6 \cdot 10^{15}$	$4,6 \cdot 10^{14}$	$1,1 \cdot 10^{14}$
80	$5,1 \cdot 10^{14}$	$1,1 \cdot 10^{15}$	$3,6 \cdot 10^{14}$	$8,2 \cdot 10^{13}$
198	$1,2 \cdot 10^{14}$	$7,5 \cdot 10^{14}$	$2,0 \cdot 10^{14}$	$3,8 \cdot 10^{13}$

менять термина поверхностное сопротивление. На их поверхности не может образоваться пленка влаги, поскольку она поглощается сейчас же всей толщиной диэлектрика. Слоистые материалы — гетинакс и текстолит — образуют промежуточную группу, в них волокнистая составляющая материала чередуется со связующим, имеющим большой краевой угол смачивания. Но эти материалы все же сильно гигроскопичны и к ним, по-видимому, также не следует применять термин поверхностное сопротивление.

В табл. 15 для некоторых полярных материалов даны величины ρ_s при 0% и 98%-ной о. в., а также величины краевых углов смачивания.

Таблица 15

Величины краевых углов смачивания и предельные значения поверхностного сопротивления некоторых органических полярных материалов

Материал	Краевой угол смачивания,	ρ_s , ом	
		при о в 0'	при о в 98%
Полиуретан	98	$5 \cdot 10^{16}$	$7 \cdot 10^{14}$
Полиметилметакрилат	73	$5 \cdot 10^{15}$	$1,5 \cdot 10^{15}$
Полихлорвинил	70	$6,6 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{14}$
Пластмасса К-211-34	86	$7 \cdot 10^{15}$	$7 \cdot 10^{14}$
Меламиноформальдегидная пластмасса	66	$7 \cdot 10^{14}$	$2 \cdot 10^{14}$
Аминопласт	65	$6 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{13}$

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

ПАРАМЕТРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ПОВЕДЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННОЙ ВЛАЖНОСТИ

10. Основные закономерности переноса паров воды через органические высокомолекулярные материалы

Явление переноса паров или газов через высокомолекулярные материалы представляет собой довольно сложный процесс. При отсутствии в материале трещин,

пор и других крупных дефектов этот процесс осуществляется следующими стадиями: 1) ограниченное растворение паров в материале в его поверхностных слоях; 2) перенос растворенных паров через объемную фазу материала за счет активированной диффузии к противоположной поверхности материала; 3) испарение проникших паров с поверхности в газовую фазу. Когда сорбционное равновесие устанавливается быстро, процесс может быть описан уравнениями Фика, выведенными для диффузии жидкостей.

В 1879 г. Вроблевский впервые применил законы диффузии к проницаемости твердых органических материалов парами и газами. Законность этого применения впоследствии неоднократно доказывалась опытом.

Первый закон Фика выведен по аналогии между теплопроводностью и передачей массы путем диффузии и имеет вид:

$$\bar{P} = -D \frac{dc}{dx}, \quad (69)$$

где x — пространственная координата, перпендикулярная к данной единичной площади; c — концентрация вещества; D — коэффициент диффузии (воды) через материал, \bar{P} — поток вещества, проникающего через материал.

Уравнение (69) показывает, что скорость диффузии через единицу площади противоположна по направлению градиенту концентрации и пропорциональна абсолютной его величине.

Если диффузия происходит только в направлении x , то накопление вещества в объеме, ограниченном пластинами с координатами x и $x + dx$, во времени будет подчиняться следующему выражению:

$$P_x - P_{x+dx} = D \frac{\partial}{\partial x} \left(c + \frac{\partial c}{\partial x} dx \right) - D \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (70)$$

В пределе при $dx \rightarrow 0$ скорость роста концентрации во времени определяется выражением:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (71)$$

Если диффузия протекает в трех направлениях среды, уравнения (69) и (71) принимают вид:

$$P = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial c}{\partial y} + \frac{\partial c}{\partial z} \right) = -D \operatorname{grad} c, \quad (72)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) = D \operatorname{div} \operatorname{grad} c. \quad (73)$$

Однако довольно часто в практических условиях можно ограничиваться решением уравнения одномерной диффузии, причем это решение зависит от геометрии образца и начальных и граничных условий данной задачи. Рассмотрим возможное решение этих уравнений, используя конкретные граничные условия [4].

Стационарное состояние потока

При стационарном потоке концентрация воды по всей толщине материала находится в состоянии равновесия, т. е. $c = \text{const}$. Тогда

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0 \quad (74)$$

и решением уравнения в общем виде будет

$$c = Ax + B, \quad (75)$$

где A и B — постоянные

Примем следующие граничные условия $c = c_1$ при $x = 0$; $c = c_2$ при $x = d$ для всех значений t . Здесь d — толщина образца.

Используя эти условия, найдем постоянные:

$$B = c_1, \quad A = \frac{c_2 - c_1}{d}.$$

Поставив значения A и B в уравнение (75), получим

$$c = \frac{c_2 - c_1}{d} x + c_1. \quad (76)$$

Как видно из уравнения (76), распределение концентрации c пара или газа по толщине образца прямолинейно при стационарном режиме потока. Если газ течет через пластину внутри объема V , то поток газа дается выражением:

$$V \frac{\partial c_g}{\partial t} = D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=d} = D \frac{c_1 - c_2}{d}, \quad (77)$$

где c_g — концентрация пара или газа, прошедшего в объем через пластину материала за время t . Количество газа Q , прошедшее за время t через площадь пластины S , будет

$$Q = D \frac{c_1 - c_2}{d} tS. \quad (78)$$

Можно выразить концентрацию c газа или пара через его давление p , для чего нужно воспользоваться законом Генри $c = hp$, где h — коэффициент растворимости газа или пара (водяных паров) в исследуемом полимерном материале. Совершив подстановку в уравнение (78), получаем:

$$Q = Dh \frac{p_1 - p_2}{d} tS. \quad (79)$$

Произведение Dh обозначим через P . Тогда

$$Q = P \frac{\Delta p}{d} tS. \quad (80)$$

Постоянная P носит название коэффициента проницаемости и определяется как количество газа или пара в граммах, прошедшее через пластину толщиной в 1 см и площадью 1 см² в единицу времени при разности давлений в 1 мм рт. ст. Величина P имеет размерность $\left[\frac{г}{см \cdot мм \cdot рт \cdot ст \cdot ч} \right]$.

Из уравнения (80) можем найти величину P , если известно количество проникающего газа или пара.

$$P = \frac{Qd}{\Delta pSt}. \quad (81)$$

Нестационарное состояние потока

Второй закон Фика (71) определяет накопление вещества в определенной точке среды как функцию времени. Решим его в общем виде для следующих граничных условий:

$$c = c_1 \text{ при } x = 0; \quad c = c_2 \text{ при } x = d.$$

Искомое c является функцией x и t , т. е. $c = F(x, t)$. Будем искать c в виде $c = f(t) f(x)$. После математических выкладок, которые мы опускаем, получим

$$c_g = \frac{D}{Vd} \left[(c_2 - c_1) t - \frac{c_2 d^2}{6D} - \frac{c_1 d^2}{3D} - \frac{c_0 d^2}{2D} \right]. \quad (82)$$

Как видно из (82), установившееся значение стационарного состояния потока описывается частью этого выражения, а именно:

$$c'_g = \frac{D}{Vd} (c_2 - c_1) t.$$

Остальная часть выражения (82) определяет так называемое время запаздывания, физический смысл которого заключается в следующем. Любой газ или пар (например, водяной), входя в пластину полимерного материала, не содержащего в себе в растворенном состоянии водяного пара или другого газа, проникает через нее до выхода на «сухую» сторону в течение некоторого времени, т. е. в течение некоторого времени в камере на су-

хой стороне давление проникающего пара или газа увеличивается значительно медленней, чем при установившемся режиме переноса вещества через полимер (рис. 36) Отрезок прямой L , отсекаемый на оси времени продолжением прямолинейной части зависимости $\Delta p = f(\tau)$, носит название времени запаздывания.

Строго говоря, в обычных условиях стандартный режим потока устанавливается в течение времени, примерно в 3 раза превышающего время запаздывания, однако существует непосредственная связь между коэффициентом диффузии и графически определяемым временем запаздывания. После вычета из (82) значения c'_d , остаток и определяет отрезок L на оси времени, т. е. время запаздывания.

$$L = \frac{d^2}{D} \left[\frac{1}{c_2 - c_1} \left(\frac{c_2}{6} - \frac{c_1}{3} - \frac{c_0}{2} \right) \right] \quad (83)$$

Поскольку $c_0 \approx 0$, а $c_1 < c_2$, то

$$L \approx \frac{d^2}{6D}, \text{ откуда } D = \frac{d^2}{6L}, \text{ см}^2/\text{ч}. \quad (84)$$

Таким образом, теория переноса газов или паров через пластину полимерного материала дает возможность определять из стационарного режима переноса потока водяных паров коэффициент влагопроницаемости этого материала P , а из нестационарного режима потока — коэффициент диффузии D .

Уравнение (81) получено на основании следующих допущений: 1) поверхностные явления в пластине происходят чрезвычайно быстро; 2) коэффициент диффузии является постоянным по всей толщине пластины, 3) растворимость в равновесном состоянии подчиняется закону Генри: $c = hp$.

Если первое предположение выполняется повсеместно, то постоянство коэффициента диффузии и закон Генри имеют место только для газов и трудно конденсирующихся паров, к числу которых пары воды не относятся. Исследования показали, что в гидрофильных и сильно сорбирующих полимерах закон Генри для водяных паров выполняется только в области низких влажностей, причем чем больше гидрофильность вещества, тем ниже влажность, выше которой закон Генри нарушается. При больших давлениях водяных паров начинается конденсация жидкости на гидрофильных группах полимера и происходит набухание материала, благодаря которому облегчается процесс диффузии. Поэтому коэффициент диффузии также не является постоянным, а может быть сложной функцией концентрации, пространственных координат и времени диффузии. Первый закон Фика в этом

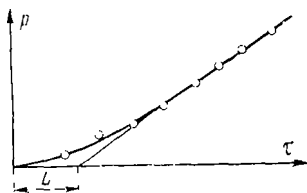


Рис 36 Зависимость $p = f(\tau)$ для образца полимерного материала при переносе через него воды

случае остается неизменным, а второй закон принимает более общую форму:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (85)$$

или для диффузии в трех направлениях

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial c}{\partial y} \right) + \\ &+ \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial c}{\partial z} \right) = \operatorname{div} (D \operatorname{grad} c). \end{aligned} \quad (86)$$

Для расчетов постоянный коэффициент диффузии можно рассматривать как частный случай более общего класса переменных коэффициентов диффузии. Для вычисления зависимости $D(c)$ определяют коэффициент диффузии для достаточно малого интервала концентрации, применяя приближенное уравнение (84), выведенное для постоянного D .

Это среднее, или интегральное, значение коэффициента диффузии в интервале концентраций от c_1 до c_2 определяется как

$$\bar{D} = \frac{\int_{c_1}^{c_2} D(c) dc}{\int_{c_1}^{c_2} dc} = \frac{\int_{c_1}^{c_2} D(c) dc}{c_2 - c_1}. \quad (87)$$

Обычно $c_2 = 0$, тогда уравнение (87) упрощается и принимает вид

$$\bar{D} = \frac{1}{c_1} \int_0^{c_1} D(c) dc. \quad (88)$$

Но даже если точная зависимость D от c неизвестна, можно интегральный коэффициент диффузии \bar{D} получить, используя данные о времени запаздывания. Как показали Фриш и Поллак большой класс функциональных зависимостей D от c подчиняется следующему неравенству:

$$\frac{1}{6} \leq \frac{\tau_3 \bar{D}}{d^2} \leq \frac{1}{2}.$$

Следовательно, интегральный коэффициент диффузии может быть вычислен на основании выражения, выведенного для постоянного D , т. е.

$$\bar{D} \approx \frac{d^2}{6\tau_3}. \quad (89)$$

Даже в худшем случае это выражение приводит к значениям D лишь в 3 раза меньшим, чем истинные. Во многих случаях такой точности бывает уже достаточно, поскольку экспериментальные ошибки могут иметь еще большее влияние на результаты измерения.

По первому закону Фика количество пара, прошедшее в направлении убывания концентрации через площадь S за время dt , равно:

$$dQ = -DS \frac{dc}{dx} dt.$$

Положим $S = 1$. Тогда скорость переноса

$$\frac{dQ}{dt} = -D \frac{dc}{dx} \quad (90)$$

С другой стороны, на основании выражения (80), приняв $S = 1$, можно написать:

$$\frac{dQ}{dt} = -P \frac{dp}{dx}. \quad (91)$$

Как уже указывалось, если растворимость подчиняется закону Генри, то уравнение (90) можно привести к виду.

$$\frac{dQ}{dt} = -Dh \frac{dp}{dx}. \quad (92)$$

Сравнивая уравнение (91) и (92) получаем, что

$$P = Dh \quad (93)$$

или

$$h = P/D, \text{ г/см}^3 \text{ мм рт ст}.$$

Таким образом, зная P и D , легко определить h — коэффициент растворимости паров воды в полимерном материале. Физический смысл этого коэффициента — это количество паров воды в граммах, растворяющееся в 1 см^3 полимера при давлении паров в 1 мм рт. ст.

11. Процесс растворимости воды в полимерах

Как известно, растворимость паров воды в полимере определяется процессом сорбции, т. е. процессом влагопоглощения полимеров. Процесс же сорбции определяется плотностью упаковки материала. К материалам с чрезвычайно плотной упаковкой, исключая сорбцию влаги, относятся металлы и стекла, а из органической природы — парафин, фторопласт-4 и др. Это материалы в основном с ярко выраженной кристаллической структурой. Однако, надо сказать, что материалов с полностью кристаллическим строением среди полимеров очень мало, а поэтому большинство органических высокомолекулярных материалов присуще влагопоглощение, и в ряде случаев весьма значительное.

Процесс сорбции влаги в органических высокомолекулярных материалах определяется двумя характеристиками: изотермой сорбции и кинетикой сорбции (рис. 37). Первая из них представляет зависимость количества влаги, поглощенной материалом в состоянии насыщения, от относительной влажности при данной температуре. Вторая характеризует поглощение влаги материалом во времени. За меру оценки сорбции влаги принимается величина коэффициента растворимости h .

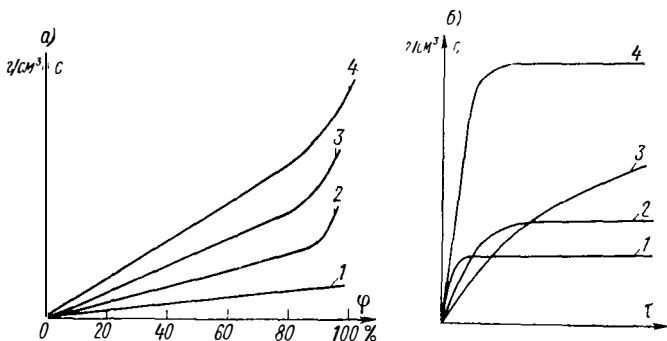


Рис 37. Сорбция влаги полимерными материалами а — изотермы сорбции; б — кривые кинетики

Сорбция различна (рис. 37, а) в неполярных 1, в полярных 2 и в волокнистых (типа бумаги) 3 материалах, а кроме того, она может иметь осмотический характер 4 при высокой о. в. [16].

Все указанные виды сорбции относятся к активированной сорбции, происходящей в результате тепловых колебаний отдельных звеньев (сегментов) молекул и самих молекул полимера. Внедрение же молекул воды или газа в полимер связано с затратой энергии — так называемой энергии активации. Рассмотрим подробнее виды сорбции, характеризующиеся кривыми рис. 37, а.

1. Сорбция относится к неполярным материалам: полиэтилен, полипропилен, фторопласт-4, полистирол и др. (кривая 1), и подчиняется закону Генри: $c = h\rho$. Этот закон установлен для процесса растворения газа в жидкости, причем газ не взаимодействует с жидкостью. Поскольку пары воды растворяются в полимере обычно в незначительном количестве, то силы взаимодействия

между молекулами полимера не могут быть заметно ослаблены, поэтому наблюдается образование не раствора полимера, а лишь ограниченное набухание полимера. Однако понятие растворимости применимо к этому случаю. Количество растворенной в полярных полимерах влаги очень мало, величина h обычно порядка, 10^{-5} г/(см³ мм рт. ст.). Как видно из рис. 37, а, количество поглощенной влаги является линейной функцией о. в. (φ). С повышением температуры скорость сорбции влаги увеличивается и состояние насыщения достигается быстрее, но количество поглощенной влаги хотя и немного, но уменьшается.

2. Активированная сорбция в полярном материале (кривые 2) не подчиняется закону Генри. Зависимость концентрации растворенного вещества c от давления имеет характер $c = hp^n$, где $n > 1$ уже при о. в. $> 60\%$. Отклонение от закона Генри вызывается наличием в полярных материалах так называемых внутренних активных центров, обусловленных присутствием полярных радикалов, имеющих дипольный момент, таких как Cl, OH, NH, и др. Вода, обладающая дипольным моментом, попадая внутрь полярного материала, притягивается к полярному радикалу и колеблется в этом положении, пока не получит достаточно энергии, чтобы оторваться от первого центра закрепления и продвинуться дальше, чтобы закрепиться у нового полярного центра и совершать колебания около него до появления возможности нового перехода. Благодаря наличию центров задержки молекул воды, растворимость воды в полярном материале значительно больше, чем в неполярном, величина коэффициента растворимости лежит в пределах $10^{-3} \div 10^{-4}$ г/(см³ мм рт. ст.). С увеличением температуры коэффициент растворимости воды в полярном материале обычно падает.

3. Сорбция в волокнистых полярных материалах (кривая 3) также не подчиняется закону Генри. Наличие крупных пор и капилляров, увеличивающих свободный объем и внутреннюю поверхность, ускоряет увлажнение, и при больших значениях о. в. начинает действовать механизм капиллярной конденсации, что вызывает дополнительное поглощение водяных паров. Существенное значение для процесса сорбции имеет взаимоотношение между поверхностью поры и молекулами диффузи-

дирующего газа. При отсутствии на внутренней поверхности поры активных центров, взаимодействующих с диффундирующими молекулами, может протекать процесс неактивированной диффузии. При наличии на поверхности поры активных центров, например гидроксильных групп в пленке гидрат целлюлозы, может иметь место, по предположению Марка, Доти и Эйкана [33], промежуточный механизм диффузии полуактивированного типа, характеризующийся последовательной передачей сорбированной молекулы газа от одной гидроксильной группы к другой.

4. Сорбция органическими полимерами осмотического характера при высоких значениях $o. в.$ характерна для материалов как полярных, так и, что значительно чаще, неполярных, содержащих водорастворимые соли. К таким материалам относятся резины на основе каучукоподобных веществ, имеющие в качестве наполнителя тальк, каолин и др. Как видно из изотермы сорбции (рис. 37, *a*, кривая 4) до сравнительно высокой влажности около 80% резина ведет себя как неполярный материал, подчиняясь закону Генри. Но при более высокой $o. в.$ количество поглощенной влаги резко возрастает, так как вступает в силу новый механизм влагопоглощения, так называемое осмотическое влагопоглощение.

Согласно теории Лаури и Комана [35], до определенного давления пара, соответствующего примерно 80%-ной $o. в.$, вода и резина образуют истинный раствор, подчиняясь закону Генри. Это значит, что молекулы воды, диффундируя в материал, задерживаются у частицы соли, стремясь ее растворить. Так как упругость паров воды, насыщенной солью, меньше упругости паров чистой воды, то внутрь ячейки, содержащей частицу соли, диффундирует вода. При этом стенки ячейки растягиваются под давлением пара над раствором соли в воде, и их упругое натяжение создаст своего рода противодействие дальнейшему прохождению воды. Давление, соответствующее 80%-ной $o. в.$ будет соответствовать давлению над насыщенным раствором соли внутри ячейки.

Если снаружи давление ниже, чем внутри ячейки, вода засасываться больше не будет, если же наружное давление выше внутреннего, то под влиянием разности давлений, пары воды будут входить в резину и разбав-

лать раствор вокруг частицы соли. Вода будет засасываться до тех пор, пока не уравниет давление внутри резины и внешнее давление пара. Так как бесконечное вхождение воды в ячейку с солью ограничивается возможностью разбухания резины, определяясь модулем упругости резины, то процесс сорбции прекращается тогда, когда стенки ячейки растянуты до натяжения, определяемого механическими свойствами резины, уравновешивающими разность давлений внутреннего раствора соли в резине и внешнего давления водяных паров. Чем жестче резина, т. е. чем выше модуль Юнга, тем меньше количество воды, поглощенной до установившегося значения. Количество молекул воды, которые поглощает 1 см³ материала может быть высчитано по формуле, выведенной Вейтом:

$$Q = \sqrt{\frac{n_n}{0,0045 E_y}}, \quad (94)$$

где Q — равновесное количество молекул воды, поглощенное 1 см³ материала; n_n — число молей растворимой соли; E_y — модуль упругости материала.

Как видно из рис. 37, б кривая 4 кинетики сорбции для случая осмотического влагопоглощения явно параболического типа, и если логарифм увеличения веса отложить в зависимости от логарифма времени, будет наблюдаться прямая линия, подчиняющаяся следующему уравнению [66]:

$$\ln c = n (\ln \tau - \ln \tau_1) + \ln c_1$$

или

$$c = c_1 \left(\frac{\tau}{\tau_1} \right)^n, \quad (95)$$

где c — увеличение веса образца или процент сорбированной воды за время τ , c_1 — экспериментально определенное количество воды за время τ_1 ; n — наклон прямой увеличения веса от времени τ на рис. 37, б. Коэффициент n оказывается независимым от толщины или формы испытуемого образца и пока температура и относительное давление пара остаются постоянными для данного образца, n не будет изменяться. Для 100%-ной о. в. $n = 0,5$. Уравнение (95), следовательно, приводится к виду:

$$c = c_1 \sqrt{\tau},$$

где c_1 — прибыль в вес за единицу времени, какой может быть 1 день или 1 неделя и т. д. Таким образом, становится возможным рассчитать из данных кратковременного испытания содержание воды, сорбированной материалом за любой период выдержки при о. в. 100%.

Кривую кинетики сорбции для резины заставляют отклоняться от формы параболы изменение температуры, приводящее к изменению давления паров воды, и загрязнения воды извлечениями воднорастворимых материалов, также снижающие относительное давление паров воды.

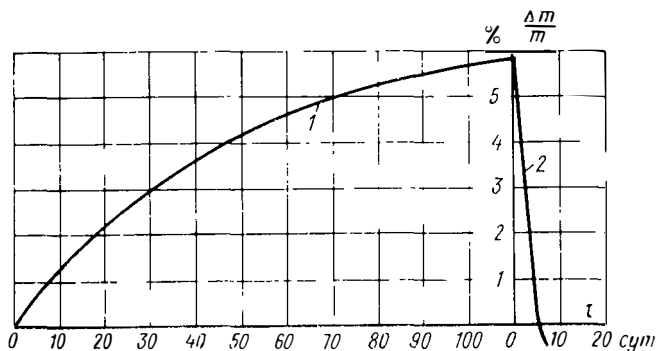


Рис. 38. Кривые кинетики сорбции 1 и десорбции 2 влаги резиной

По данным Лаури и Компана, уменьшение относительного давления от 1,00 до 0,99 снизит скорость сорбции почти до 50%. Выщелачивание воднорастворимых примесей из испытуемого образца не только стремится снизить наклон кривой $\ln c$ в зависимости от $\ln \tau$, загрязняя воду, но и уменьшает количество водносорбирующих примесей в материале. Потери воднорастворимых материалов можно ограничить, выполняя испытания в парах воды вместо воды в жидкой фазе.

Старение резины и образование продуктов окисления приводит к увеличению скорости сорбции воды и к увеличению коэффициента n в уравнении (95). Увеличение же твердости материала приводит к уменьшению скорости сорбции воды и, следовательно, коэффициента n .

Когда резиновые образцы погружаются на некоторое время в дистиллированную воду, а затем высушиваются,

резина теряет воду значительно быстрее, чем приобретает ее (рис. 38). Это явление имеет место из-за того, что вода абсорбируется под влиянием низкой разницы осмотического давления при поглощении и теряется под влиянием высокой разницы осмотического давления при высыхании. Надо отметить, что большая часть воды, поглощенной резиной, концентрируется в наружных слоях, откуда она легко испаряется под влиянием большого осмотического давления.

Скорость сорбции вторично погруженной резины значительно выше, чем при первом погружении, возможно, из-за открытия путей, по которым вода входит. После достижения первоначального содержания воды, сорбция продолжается с первоначальной скоростью.

Зависимость количества воды Q , поглощенной образцом толщиной d за время t при относительном давлении пара p будет выражаться по Вейту следующим соотношением:

$$Q = B \sqrt{\frac{p}{d} t},$$

где B — постоянная.

Поскольку вода является полярным веществом, она лучше растворяется в полярных полимерах.

Температурная зависимость коэффициента растворимости носит экспоненциальный характер:

$$h = H_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right),$$

где H_0 — постоянная; ΔH — теплота растворения газа в полимере.

Опытные данные по определению влияния температуры на коэффициент растворимости воды в полимере показывают, что с увеличением температуры растворимость воды в полимере обычно падает. Данные Марка, Эйкена и Доти [33] показывают это на примере растворимости воды в поливинилхлориде (рис. 39).

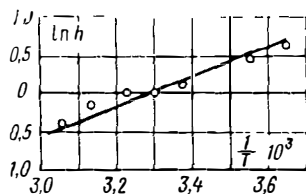


Рис. 39. Зависимость растворимости воды в поливинилхлориде от температуры

Согласно современным представлениям [39], процесс сорбции может быть рассмотрен, как проходящий в две стадии: 1) образование дырки молекулярного размера (эндотермический процесс) и 2) перенос молекулы из газовой фазы в дырку (экзотермический процесс).

Энергия абсорбции в первой стадии зависит от молекулярного объема проникающей молекулы и плотности когезионной энергии полимера. Энергия, выделяющаяся во второй стадии, управляется силами связей Ван-дер-Ваальса, образованных между сорбированными молекулами пара и окружающего полимера. Она увеличивается с усложнением и поляризованностью проникающей молекулы и довольно чувствительна к деталям строения полимера. По-видимому, для воды энергия второго процесса является преобладающей, благодаря полярности молекулы, и сорбция — экзотермическая, а ΔH — отрицательна. Уменьшается растворимость воды в полимерах с увеличением плотности когезионной связи полимера.

12. Процесс диффузии газов и паров в полимерах

В основе изучения процессов переноса газов или паров в полимерах применена жидкостная теория диффузии. Качественная теория диффузии создана Я. И. Френкелем [28]. Им же создана и первая количественная теория для определения величины коэффициента диффузии, которая исходит из представления о дырчатом механизме диффузии в жидкостях. Для коэффициента диффузии Френкель получил следующую формулу:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right),$$

где $D_0 = \nu \delta^2/6$; ν — частота тепловых колебаний молекул полимера, равная $9 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}$, определяемая из уравнения $\nu = kT/h$; δ — расстояние между двумя соседними местами закрепления диффундирующей молекулы; E_D — энергия активации диффузии; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Величину D_0 можно определить из температурного хода D , а из нее вычислить δ . Для жидкостей δ получается молекулярного порядка — несколько ангстрем.

Глестон и Эйринг [14] рассматривают процесс диф-

фузии как ряд последовательных переходов из одного состояния в другое через потенциальный барьер. Они применили к процессу диффузии теорию абсолютных скоростей реакции и получили для коэффициента диффузии следующее выражение:

$$D = \frac{kT}{h} \lambda^2 \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right),$$

где kT/h — имеет размерность частоты перехода через потенциальный барьер; λ_1 — расстояние между двумя положениями равновесия; ΔS^* и ΔH^* — изменение энтропии и теплосодержания, соответствующее единичному акту диффузии. Эта теория приводит по существу к тем же результатам, что и теория Френкеля.

Значительно более реальными получаются результаты при использовании формулы Винера, полученной с точки зрения статистико-кинетической теории:

$$D = \frac{1}{6} \frac{v}{(n-1)!} \left(\frac{E}{RT}\right)^{n-1} d^2 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

где n — число степеней свободы, на которые распространяется энергия активации E ; v — частота колебания частицы в среде; d — средняя длина свободного пробега диффундирующей частицы в активированном состоянии.

Баррер применил теорию Глестона и Эйринга к диффузионному процессу в полимерах, где имеет место движение диффундирующей молекулы через локальные флуктуации плотности или дырки, которые образуются при тепловом движении сегментов молекул полимера. При этом энергия активации E_D расходуется на разделение цепей полимера, которые связаны друг с другом силами Ван-дер-Ваальса, на расстояние, достаточное, чтобы образовать временно вакантное пространство, в котором могла бы поместиться диффундирующая молекула. Энергия активации, таким образом, превращается в кинетическую энергию молекулы газа и частично — в кинетическую энергию молекул полимера. Образование дырки в полимере происходит за счет сжатия соседних участков цепи.

Рассмотрение процесса диффузии с точки зрения переходных состояний и статистико-кинетической теории приводит к тому, что элементарный акт диффузии дол-

жен быть связан с наличием значительной зоны активации. Согласно зонной теории Баррера [39], диффузия молекул газа может происходить тогда, когда тепловой энергии оказывается достаточно, чтобы разделить цепи макромолекул и освободить соответствующую зону. С позицией зонной теории уменьшение коэффициента диффузии, а следовательно и увеличение энергии активации E_D может определяться либо увеличением плотности когезионных сил полимера и, следовательно, увеличением энергии, необходимой для разделения участков цепи, либо увеличением зоны, определяемым размером диффундирующей молекулы. Наличие зон активации, охватывающих около восьми групп CH_2 углеводородных цепей, характерно для высокополимеров в отличие от низкомолекулярных жидкостей, где процесс диффузии не требует образования зон активации.

Коэффициент диффузии газов в полимерах зависит от размеров диффундирующей молекулы [30, 24]. Чем больше объем диффундирующей молекулы, тем больше величина E_D , т. е. тем больше величина необходимой дырки и тем меньше коэффициент диффузии.

В табл. 16 представлены данные Г. Я. Рыскина для диффузии разных паров в поливинилацетате.

Таблица 16

Коэффициенты диффузии и энергии активации диффузии разных паров в поливинилацетате

Диффундирующее вещество	Молекулярный объем	$D \cdot 10^4$, см ² /ч	E_D , ккал/моль
H_2O	18	3000	13,8
CH_3OH	40	180	20,5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	58	14,4	28,5
CH_2Cl_2	63	10,1	31,7
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	70	7,2	31,9
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	75	3,45	31,0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	76	4,0	34,0
CHCl_3	80	1,5	36,4
$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	81	1,9	36,4
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	80	2,16	35,0
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	91	0,9	35,9
CCl_4	94	0,36	38,5

За последние годы особый интерес в области исследования диффузии газов в полимерах представляют работы, в которых рассматриваются процессы переноса молекул газа в полимерах, находящихся в различных физических состояниях. Как известно, аморфные полимеры могут находиться в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем.

Имеется относительно мало исследований газов, диффундирующих в полимерах в области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Журков и Рыскин [11] исследовали пары воды и метилового спирта в полистироле, поливинилацетате, полиметилметакрилате, полиэтилметакрилате. Данные по энергии активации E_D и D_0 выше и ниже температуры стеклования T_g и приводятся в табл. 17.

Таблица 17

Энергии активации диффузии E_D и D_0 воды и метилового спирта в поливинилацетате

Полимер	Диффундирующее вещество	E_D , ккал/моль		$\lg D_0$	
		$T > T_g$	$T < T_g$	$T > T_g$	$T < T_g$
Полистирол	CH_3OH	17,5	9,7	3,6	-1,1
	H_2O	13,8	6,4	2,5	-2,7
Поливинилацетат	CH_3OH	21	7,4	6,0	-4,0
	H_2O	14,9	10,4	2,5	-0,2
Полиметилметакрилат	CH_3OH	21,6	12,4	4,7	-1,0
	H_2O	10,1	8,7	0,1	-0,8
Полиэтилметакрилат	CH_3OH	14,7	9,9	1,8	-1,6
	CH_3OH	12,0	9,2	1,5	-0,8

Наиболее изученным полимером в области T_g является поливинилацетат, в котором Мсарис [39] изучил диффузию 6 газов в температурном интервале, расширенном по обе стороны от T_g на 20° .

Данные по энергии активации E_D и энтропии активации ΔS для поливинилацетата приведены в табл. 18. Температура стеклования поливинилацетата 26°C . Величины энергии активации получены из наклона температурных зависимостей $\log D = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

**Энергии активации и энтропия активации диффузии
газов в поливинилацетате**

Диффундирующий газ	E_D , ккал/моль		ΔS^* , кал (моль-град)	
	выше T_g	ниже T_g	выше T_g	ниже T_g
Гелий	5,35	4,16	-5,7	-5,0
Водород	7,50	5,16	-1,2	-4,6
Неон	8,46	7,36	1,1	2,1
Кислород	14,48	11,08	14,2	7,6
Аргон	16,50	11,38	18,4	5,9
Криптон	19,4	14,5	24,5	12,5
Метан	19,3	—	24,1	—

Как видно из табл. 18, величина E_D увеличивается с увеличением диаметра диффундирующей молекулы.

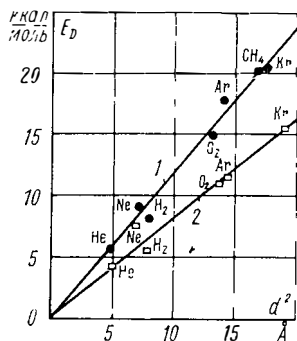


Рис. 40. Зависимость E_D от квадрата диаметра диффундирующего газа в поливинилацетате

1 — $T > T_g$, 2 — $T < T_g$

что выше T_g сегменты цепи достаточно подвижны и не сжимаются при прохождении молекулы газа; для газов, указанных в табл. 18, можно получить проходы длиной $(27 \pm 2) \text{ \AA}$. Это много длиннее, чем

прыжки в 2—5 Å, которые происходят при диффузии в жидкостях, что также доказывает связанную природу движущихся единиц в полимере.

Энтропия активации диффузии ΔS^* была сосчитана по уравнению Глестона и Эйринга, исходя из расстояния диффузионного прыжка в 27 Å. Она содержит две составляющие: одну — от свободной газовой молекулы, другую — от возбуждения окружающего полимера. Энтропия активации газовых молекул определена для водорода — 2,2 кал/(моль·град) и для аргона — 7,8 кал/(моль·град). Вычитая эти значения из общего значения энтропии активации (табл. 18), получим 1,0 кал/(моль·град) для H_2 и 26,2 кал/(моль·град) — для Ar, как энтропию активации диффузии для полимера. Для аргона требуется значительно большее возбуждение окружающих диффундирующую молекулу сегментов цепи полимера, чем для водорода.

Для поливинилацетата изучение диффузии газов было проведено Мсарисом до $4^\circ C$, т. е. на 22° ниже температуры стеклования поливинилацетата.

Как видно и из теории Баррера, и из экспериментальных данных, работа, необходимая, чтобы открыть проход единичной длины в стеклообразном состоянии ($T < T_g$), будет больше, чем в высокоэластическом, так как в стеклообразном состоянии сегменты цепей макромолекул имеют незначительную подвижность и энергия, необходимая для образования дырки объема диффундирующей молекулы, будет примерно в 2 раза больше, чем в высокоэластическом состоянии. Поэтому длина δ единичного диффузионного скачка, сосчитанная на основании данных энергии активации (табл. 18) дает величину $9 \pm 2 \text{ \AA}$, т. е. всего 1/3 длины диффузионного скачка при $T > T_g$.

Энтропии активации диффузии ΔS^* для газов с малыми размерами молекул (H_2 , He) примерно одинаковы при температурах выше и ниже T_g , т. е. в высокоэластическом и стеклообразном состоянии полимера. Для газов с большими размерами молекул энтропия активации диффузии при температуре ниже T_g составляет всего 1/2 ее величины при температуре выше T_g .

Многие авторы представляют зависимость $\lg D$ от $1/T$ двумя прямыми линиями, которые имеют перелом

в T_g . Поэтому получение для некоторых материалов и газов таких кривых без перелома было несколько неожиданным. В настоящее время это явление объяснено в работах Куминса и Ротемана [60], которые изучали сополимер винилацетата с винилхлоридом. Они нашли, что в то время, как для CO_2 зависимость $\lg D$ от $1/T$ для сополимера имеет излом в T_g , для других газов, диаметр молекулы которых меньше, например He , H_2 , Ne , NH_3 этого излома нет. Излом кривой Аррениуса в точке T_g для воды и метанола Рыскин наблюдал у ряда полимеров.

Отсутствие излома в кривой Аррениуса для молекул малого диаметра Куминс и Ротеман объясняют следующим образом. Очевидно, при переходе в стеклообразное состояние количество дырок в полимере не изменяется, изменяется только их размер ввиду изменения амплитуды сегментального колебания. Если диаметр молекулы проникающего газа достаточно мал, то вероятность диффундирующей молекулы попасть в дырку будет оставаться приблизительно такой же, как и в высокоэластическом состоянии.

Для диффундирующего газа с молекулой большого размера диаметр молекулы становится важным фактором, так как размер молекулы может превосходить по размерам величину дыры, уменьшившуюся при переходе полимера в стеклообразное состояние. Поэтому в кривой Аррениуса появляется излом. В сополимере винилацетата с винилхлоридом размер диффундирующей молекулы CO_2 представляет собой близкий к предельному размер. В то же время для поливинилацетата, исследованного Мearисом, почти все проникающие молекулы будут достаточно большими и покажут излом в ходе кривой Аррениуса в точке, соответствующей T_g . Станнет и Вильямс нашли [41], что в полиэтилметакрилате никакие газовые молекулы не будут достаточно велики, чтобы проявить этот эффект.

Таким образом, если размер диффундирующей молекулы много меньше среднего размера дырки в полимере, диффузия, очевидно, осуществляется локальными активированными перескоками из одной соседней полости в другую. Энергия активации идет на устранение препятствующего вращения нескольких смежных мономерных сегментов и на растягивание нескольких связей,

чтобы открыть проход диффундирующей молекуле. Если же размер проникающей молекулы увеличивается или размер дыры уменьшается, то этот механизм диффузии перестанет быть доминирующим, так как появятся возбужденные полости, способные поглотить диффундирующие молекулы. Необходимо будет наличие очень большого количества возбужденных сегментов, чтобы образовать проход для диффундирующей молекулы из одной полости в другую. Этот процесс станет более зависимым от свободного макроскопического объема полимера, а так как скорость изменения свободного объема меняется в точке T_g , то будет наблюдаться изменение в кривой Аррениуса также при T_g . Вероятно, полиэтилмстакрилат имеет среднюю полость большого размера и подчиняется первому виду диффузии в области изученных размеров диффундирующих молекул газа. Поливинилацетату присущ второй вид диффузии, что показывает влияние явления фазового перехода даже с гелием.

Кулинс рассматривает воду как особый случай, когда диффундирующая молекула пластифицирует полимер.

Как известно, с повышением гибкости цепи и уменьшением межмолекулярных сил наблюдается повышение коэффициента диффузии газов и паров в полимерах. Уменьшение межмолекулярных сил происходит при повышении температуры, но этого же эффекта можно достигнуть пластификацией полимеров. Согласно современным представлениям о механизме пластификации можно считать, что введение пластификатора уменьшает взаимодействие цепных молекул полимера, т. е. уменьшает силы Ван-дер-Ваальса между макромолекулами. В связи с этим увеличивается гибкость цепи полимера и облегчается процесс передвижения сегментов макромолекул относительно друг друга, а эти факторы ускоряют процесс диффузии газов в полимерах.

Поскольку температура стеклования возрастает приблизительно пропорционально увеличению энергии межмолекулярных связей на элементарное звено макромолекулы, то уменьшение межмолекулярных сил между макромолекулами приводит к смещению T_g в область более низких температур.

Вода, входящая в полимер, производит его пластификацию. Так, по данным Станнета и Вильямса [41], пла-

стифицирующее действие воды становится ясным из результатов, показанных на рис. 41.

Лонг и Томпсон [36] показали, что скорость диффузии органических паров через поливинилацетат увеличивается в присутствии паров воды. Таким образом, коэффициент диффузии воды и органических паров может зависеть от их пластифицирующего воздействия

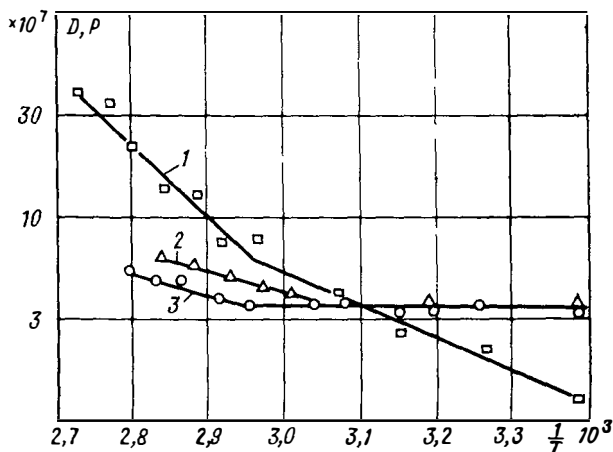


Рис 41. Проницаемость P , $\frac{\text{см}^3 \cdot \text{мм}}{\text{см}^2 \cdot \text{сек торр}}$ и диффузия D , $\text{см}^2/\text{сек}$ воды в полиэтилметакрилате в зависимости от температуры при 20% о. в.

1 — водяной пар (D), 2 — вода (P), 3 — водяной пар (P)

Все большее и большее количество паров растворяется в полимере, сегментальное движение увеличивается и делает более легким и быстрым массовый перенос диффундирующего пара через полимер. Для пластификатора, это согласуется с понижением температуры стеклования полимера. Следовательно, имеют место одновременно два процесса: ускорение переноса диффундирующего вещества и продолжающееся изменение температуры стеклования.

Степень кристалличности полимера также сильно влияет на скорость переноса диффундирующего вещества, так как только аморфная фракция принимает участие в этом явлении. Известно, что кристаллические

вещества с регулярно построенной решеткой кристалла имеют очень малые коэффициенты диффузии. Но, как уже указывалось, в основном полимеры представляют собой лишь частично закристаллизованные образования и их можно рассматривать как ряд кристаллических областей, разбросанных в аморфной матрице и препятствующих прохождению диффундирующей молекулы, которая вынуждена огибать эти области, увеличивая длину пути в толще материала. Лучшие барьерные свойства полиэтилена высокой плотности объясняются высокой степенью его кристалличности.

Степень поперечного связывания внутри полимера также влияет на коэффициент диффузии материала, если расстояния между поперечными связями будут близкими и будут влиять на способность сегментов двигаться. После облучения полиэтилена дозой 10^8 рад/см², что соответствует одной спивке на 30—60 единиц мономера, коэффициент диффузии N₂ и O₂ через облученный полиэтилен снизился в два раза [34].

13 Проницаемость полимеров парами и газами

Процесс проницаемости органических высокомолекулярных материалов является функцией двух параметров: растворимости паров и газов в материале и последующей диффузии их через полимер. По величине проницаемости высокомолекулярные соединения занимают промежуточное положение между неорганическими стеклами и жидкостями, так как полимеры, находящиеся в стеклообразном состоянии, близки к неорганическим стеклам, а полимеры, находящиеся в высокоэластичском состоянии, близки к жидкостям.

Спектр проницаемостей водорода через разные материалы (табл. 19) охватывает 20 порядков [24]. Проницаемость неорганических стекол, полимеров и жидкостей характеризуется неспецифической активированной диффузией молекулярного типа. Механизм проникновения газа через кожи и бумагу характеризуется потоком газа по Кнудсену, а через ткани — определяется законами аэродинамики.

В результате исследования последних лет было выяснено, что электрические, механические и оптические свойства материала являются функцией его структуры.

Водородопроницаемость различных материалов

Материал мембраны	Водородопроницаемость мембран при 20° С, см ³ /(сек см·атм)
Металлы	10 ⁻¹⁷ —10 ⁻¹⁴
Соли, стекла	10 ⁻¹⁴ —10 ⁻¹⁰
Полимеры	10 ⁻¹⁰ —10 ⁻⁷
Жидкости	10 ⁻⁷ —10 ⁻⁶
Бумага, кожа	10 ⁻⁵ —10 ¹
Ткани	10 ¹ —10 ³

Никакой прямой связи между постоянной проницаемостью и природой полимера, его химическим строением и степенью полимеризации нет, однако структура полимера оказывает свое влияние на коэффициент проницаемости газов и паров через полимерный материал. Впервые влияние структуры на газопроницаемость полимеров было изучено Рейтлингером [25]. Было показано, что длина цепи главных валентностей не влияет на величину водородопроницаемости. Это и понятно, так как основную роль в процессе переноса играют тепловые колебания звеньев, а не всей цепи. Чем больше изогнутость цепей главных валентностей, чем больше число боковых ответвлений и чем больше эти ответвления, тем больше проницаемость, поскольку все эти факторы ведут к ослаблению взаимодействия цепей друг с другом.

Рассмотрение вопроса о структурах, определяемых взаимодействием макромолекул, позволило установить, что увеличение энергии межмолекулярных связей приводит к снижению проницаемости по отношению к неполярным газам, обусловленному одновременным уменьшением констант диффузии и растворимости газа в полимере.

Форма и расположение молекул в пространстве существенно влияют на плотность упаковки полимера, с повышением которой уменьшаются константы диффузии и растворимости газов в полимерах, а следовательно, уменьшается и проницаемость полимеров. Например,

натуральный каучук, имеющий более изогнутую форму цепной молекулы (дисконфигурация полиизопрена) и меньшую плотность упаковки, чем гуттаперча (транс-конфигурация полиизопрена) характеризуется и более высокими значениями газопроницаемости.

Трехмерная структура полимера безусловно влияет на его газопроницаемость. Примером создания трехмерных структур является вулканизация каучука серой. Детальное исследование влияния различных стадий создания трехмерной структуры в системе сера—натуральный каучук на проницаемость, диффузию и растворимость азота и предельных углеводородов парафинового ряда было проведено Баррером и Скирроу [31]. Показано, что с увеличением содержания серы проницаемость уменьшается, причем это уменьшение не прямо пропорционально содержанию серы (рис. 42).

Доти и др. [33], изучая проницаемость водяных паров, установили, что гидрофильные полимеры типа регенерированной целлюлозы являются сильно проницаемыми для влаги, вследствие высокого значения коэффициента растворимости влаги в полимере, в то время, как гидрофобные материалы благодаря малой величине коэффициента растворимости значительно меньше проницаемы для воды.

Большой интерес представляет работа Моргана [63], который на большом экспериментальном материале определил влияние структуры полимера, кристалличности, величины и количества радикалов и других факторов на проницаемость воды в полимере. В результате обследования 100 полимеров Морган сделал заключение, что для получения веществ, обладающих малым коэффициентом влагонепроницаемости, необходимы следующие структурные свойства: 1) насыщенная или почти насыщенная углеродная цепь; 2) минимальное количество ответвленной цепи; 3) высокая степень ориентации мак-

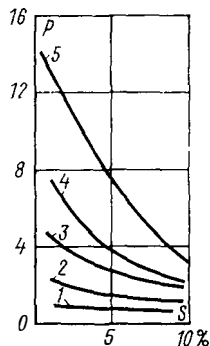


Рис. 42. Влияние содержания серы S на проницаемость натурального каучука P , $\text{см}^3 \text{ мм}$

$\text{см}^2 \cdot \text{сек торр}$

- 1 — азот, 2 — метан;
3 — этилен; 4 — пропан;
5 — бутан

ромолекул; 4) минимальное количество гидрофильных групп. Эти выводы подтверждаются экспериментальными данными.

Как показывают многочисленные исследования, неполярные и слабополярные материалы обычно обладают малой влагонепроницаемостью, обусловленной малой величиной растворимости влаги в этих материалах. Если материал характеризуется еще и малой величиной коэффициента диффузии, то величина влагонепроницаемости P очень мала [$10^{-10} - 10^{-11}$ г/(см·мм·рт.ст·ч)].

Полярные материалы, обладающие значительной растворимостью влаги в полимере, имеют большую величину влагонепроницаемости P [$10^{-7} - 10^{-8}$ г/(см·мм·рт.ст·ч)].

Рассмотрим температурную зависимость коэффициента проницаемости P . Баррэром [3] было впервые показано, что проницаемость полимера определяется уравнением:

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right),$$

где P_0 — предэкспоненциальный фактор, при измерении в небольшом температурном интервале и при постоянстве структуры полимера независим от температуры; E_p — энергия активации проницаемости; R — газовая постоянная и T — абсолютная температура.

Коэффициент проницаемости P определяется значениями D и h и в зависимости от соотношений между ними может возрастать или убывать с температурой. Так как $P = Dh$, то

$$P_0 \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) h_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right),$$

$$E_p = E_D + \Delta H.$$

Теплота растворения газа в полимере может быть как отрицательной, так и положительной. Для воды она, по-видимому, всегда положительна, что связано с высокой критической температурой паров воды, говорящей о большой величине сил сцепления между молекулами. С увеличением температуры растворимость воды в полимере уменьшается. Однако величина теплоты растворения газов в полимерах невелика ($-2800 -$

— 2000 кал/моль), поэтому можно считать, что в основном температурная зависимость проницаемости определяется величиной энергии активации диффузии (7000—14000 кал/моль).

На рис. 43 представлена зависимость коэффициента влагопроницаемости P от $1/T$ для различных полимеров (по Доти, [54]).

Следует, однако, отметить, что зависимость $\lg P = f(1/T)$ в широком интервале температур не является прямолинейной, что обуславливается изменением энергии активации проницаемости с изменением температуры. Аналогичное изменение наклона кривых в широком интервале температур наблюдали П. П. Кобеко и Н. И. Шишкин при изучении зависимости логарифма электропроводности аморфных тел от величины, обратной температуре [12]. Если учесть, что механизм электропроводности и механизм проницаемости весьма близки, то можно считать, что нелинейный характер зависимости $\lg P = f(1/T)$, так же как и для электропроводности, определяется непрерывным изменением структуры полимера с изменением температуры.

Рассмотренные в этой главе основные закономерности процессов растворимости, диффузии и влагопроницаемости показали, что поведение полимерных органических материалов в условиях повышенной влажности может быть полностью охарактеризовано тремя коэффициентами — P , D и h . Результаты исследования влажностных констант полимеров должны играть особенно важную роль в изучении сорбционной формы связи воды, которая оказывает большое влияние на электрические характеристики этих полимеров. Здесь физика диэлектриков тесно примыкает к молекулярной физике и переплетается с физической химией. Именно по этому

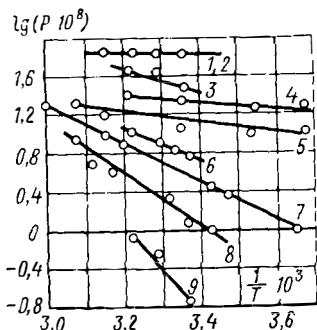


Рис. 43. Температурная зависимость постоянной влагопроницаемости для различных материалов
1, 2 — полистирол, 3, 4 — поливинилхлоридацетат, 5 — поливинилхлорид, 6, 7 — полиэтилен, 8 — полифилем, 9 — сарап

направлению должно развиваться изучение влияния поглощенной влаги на электрические свойства полимеров.

14. Обобщение экспериментальных данных

Проблема надежной влагозащиты электроизоляционных конструкций до сих пор требует для своего разрешения поисковых работ, особенно в области создания новых материалов. Общеизвестно, что герметизация полимерными материалами не гарантирует бессрочного сохранения конструкцией исходных свойств. Однако использование материалов, обладающих низкими коэффициентами диффузии влаги и влагопроницаемости несомненно удлиняет срок службы и при выборе определенной толщины герметизирующего покрытия может обеспечить сохранность рабочих свойств в течение эксплуатационного периода работы конструкции. Поэтому правильным критерием, позволяющим давать оценку материала как герметика, может служить коэффициент влагопроницаемости. Практика использования герметиков показывает, что критической величиной коэффициента влагопроницаемости P , выше которой материалы вряд ли целесообразно использовать для целей герметизации, будет $P = 3 \cdot 10^{-8}$ г/(см·торр·ч). Материалы, имеющие $P < 3 \cdot 10^{-8}$ г/(см·торр·ч), можно рекомендовать к использованию в качестве герметиков.

В практике производства электротехнической и радиоэлектронной аппаратуры применяется несколько способов влагозащиты полимерными материалами, а именно: пропитка, заливка, обволакивание, опрессовка и консервация. Как известно, пропитка и заливка осуществляются лаками и компаундами; обволакивание и опрессовка — компаундами, пластмассами, пленками; консервация — в основном полимерными пленками. Следует отметить, что кроме названных групп возможны и другие, например, сложные материалы, не входящие четко в какую-либо из указанных групп, а использующие материалы этих групп, например слоистые пластики, использующие лак или компаунд в качестве связующего, и стекловолокно или бумагу в виде подложки.

Рассмотрим лаки, использующиеся в качестве герметиков в электротехнической и радиоэлектронной аппа-

ратуре. В табл. 20 приведены влажностные характеристики лаков, часто применяемых промышленностью.

Таблица 20

Влажностные характеристики лаков

Лаки	$D, \text{ см}^2/\text{ч}$	$P, \text{ г}/(\text{см торр ч})$	$h, \text{ г}/(\text{см}^3 \cdot \text{торр})$
СБ-1-С	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
УР-231	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
Э-4100	$7,6 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-10}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$
ЛЭФ-6	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
К-47	—	$3,8 \cdot 10^{-8}$	—
Бакслитовый	—	$2,0 \cdot 10^{-9}$	—
Нитролак	—	$1,2 \cdot 10^{-7}$	—

Влажностные характеристики эпоксидно-фенольного лака на основе ЭД-6 и эпоксидного лака Э-4100 показывают, что пленки этих лаков имеют довольно плотно упакованную структуру с высокой плотностью энергии когезионной связи, поскольку коэффициент диффузии воды через эти лаки порядка $(8-6) \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{ч}$. Благодаря наличию полярных групп эти лаки также обладают значительным коэффициентом растворимости влаги в материале. Например, эпоксидно-фенольный лак ЛЭФ-6 имеет $h = 1 \cdot 10^{-3} \text{ г}/(\text{см}^3 \cdot \text{торр})$. Поэтому у него более высокий коэффициент влагопроницаемости, чем это ожидалось из рассмотрения коэффициента диффузии. Лак Э-4100 является хорошим влагозащитным лаком, нашедшим применение в различных областях промышленности. Лак К-47 и нитролак не могут быть рекомендованы для целей влагозащиты ввиду низкого коэффициента влагопроницаемости.

В табл. 21 приводятся влажностные коэффициенты большого количества компаундов и резин. Рассматривая табл. 21, можно заметить, что эпоксидные компаунды с различными наполнителями обладают высокими влагозащитными свойствами. Введение пластификатора (тиокола) в большом количестве резко ухудшает их влагозащитные свойства, как за счет уменьшения сил

Влажностные характеристики компаундов, пластмасс и резин

Материал	$D, \text{см}^2/\text{ч}$	$P, \text{г}/(\text{см торр}\cdot\text{ч})$	$h, \text{г}/(\text{см}^3\cdot\text{торр})$
Эпоксидные компаунды			
Э-2200	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
К-115	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$
К-176 НП	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$9,2 \cdot 10^{-5}$
К-176 ИС	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
УП-584	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$
Э-6/101	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
Э-6/91	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Э-6/100	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,05 \cdot 10^{-9}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Эпоксидно-тиокольные компаунды			
100-200-10	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
ЭТ-120-65	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
Полиэфирные компаунды			
ПЭ-1	$7,8 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
ПЭ-4	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Кремнийорганические компаунды			
КТМ	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-9}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$
КТМ-К20	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$
КТ-КРО	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
КМК-9	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-8}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$
Кабельная полихлорви- ниловая композиция			
черная	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$
Пластмассы			
К-211-34	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
К-114-35	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-9}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$
ФКП-32	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$
Аминопласт	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$
Текстолит	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$9,0 \cdot 10^{-8}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$
Гетинакс марки Б	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$
Пластики на смоле ЭД-6			
КПД	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$8,0 \cdot 10^{-11}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
СТЭР-С-30	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$7,5 \cdot 10^{-11}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$

Материал	D , см ³ /ч	P , г/(см·торр·ч)	h , (г/см ³ торр)
Пластик из стеклоткани на кремнийорганической смоле М-1	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-9}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$
Резины фторосилаксиновые			
№ 738	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-8}$	$7,9 \cdot 10^{-5}$
английская	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-8}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
№ 553	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$
Резины нитролакриловые			
№ 213	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
белая	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$
Резины полиуретановые			
1024	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$
1025	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-8}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$
Резины марок			
С-572	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-9}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$
С-633	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$
8615	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
8508	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$
К-32	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$
302	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$
8190	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$
9086	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
54	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
1774	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
ОВР	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-9}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$
ШН	$5,7 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-9}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
ТСШ № 691	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-9}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$
ТСШ № 759	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
ТСШ № 821	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-9}$	$7,4 \cdot 10^{-6}$
С-847	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-8}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$
604	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-9}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
РС-ИНТ	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
ПЛ-118-11а	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$

Материал	$D, \text{ см}^2/\text{ч}$	$P, \text{ г}/(\text{см торр}\cdot\text{ч})$	$h, \text{ г}/(\text{см}^3 \text{ торр})$
НО-68-1	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$8,4 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
К-54	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-9}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$
К-45	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
К-44	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$

когезии, что сказывается на коэффициенте диффузии воды через материал, так и за счет увеличения полярности, что выражается в увеличении коэффициента растворимости воды в полимере.

Кремнийорганические компаунды и фторосилаксановые резины имеют сравнительно невысокие влагозащитные свойства. Видимо это происходит потому, что макромолекулярная структура этих соединений характеризуется малой величиной межмолекулярных сил притяжения, что и способствует легкому продвижению воды через эти материалы. Поэтому коэффициент диффузии воды в этих материалах сравнительно высокий. Особенно он велик у фторосилаксановых резин, достигая величины $5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{ч}$. По-видимому, здесь имеет место то же явление, что и у полистирола, т. е. диффузия воды в материале идет в две стадии [24]: первая — продвижение молекул воды в системе пор и пустот материала, образующихся в результате наличия крупных подвесок у макромолекул материала; вторая — диффузия из пустот в области, заполненные материалом, т. е. активированная диффузия. Во второй стадии скорость прохождения молекул воды на два порядка менее, чем в первой. Поэтому фторосилаксановые резины не могут быть рекомендованы для целей герметизации.

Обращают на себя внимание хорошие влажностные характеристики пластика на стекловолокне в качестве подложки. Связующим в этих пластиках был эпоксиэфнольный лак на основе ЭД-6. Поскольку стекло является практически непроницаемым для паров воды, весь перенос влаги происходит по связующему веществу, а стекло представляет барьер на пути прохождения водяных паров, которые вынуждены огибать этот барьер,

увеличивая путь в толще материала и уменьшая, следовательно, коэффициент диффузии воды через пластик. Уменьшение же коэффициента растворимости воды в пластике вызвано тем, что вода не растворяется в стекловолокне и тем самым уменьшает коэффициент растворимости комплексного материала. Кроме того, здесь возможно проявление того же механизма взаимодействия полярных групп эпоксидно-фенольного лака со стеклом, приводящего к их связыванию, как и в случае взаимодействия полярных групп сополимера винилхлорида с винилацетатом с порошком TiO_2 , введенным в сополимер [35]. Уменьшение числа полярных групп за счет связывания их со стеклом уменьшает коэффициент растворимости воды в пластике.

Использование в слоистых пластиках бумаги или текстиля для подложки в гетинаксе и текстолите приводит наряду с неплохими значениями коэффициента диффузии к очень высоким значениям коэффициента растворимости влаги в материале, что ведет к непригодности этих материалов для использования в качестве влагозащиты.

В табл. 21 приведены влажностные характеристики более 30 резин, большинство которых используются в промышленности как герметизирующие покрытия. Коэффициент влагопроницаемости этих резин лежит в диапазоне $10^{-8} - 10^{-9}$ г/(см·торр·ч). Безусловно, лучше использовать для влагозащиты резины с более низкими коэффициентами влагопроницаемости. Например, замена резины 8190 на резину С-572 приведет к увеличению эффективности покрытия примерно на порядок, т. е. срок службы этого покрытия будет на порядок выше.

По-видимому, к резинам с высокими влагозащитными свойствами можно отнести также, кроме резины С-572, и резины 8615, 8508, ШН, ПЛ-118-11а, К-44, К-45 и др.

Рассмотренные в табл. 21 полиуретановые резины обладают невысокими влагозащитными свойствами благодаря довольно высоким коэффициентам растворимости воды в материале. Большая же растворимость воды в полиуретановых резинах обусловлена полярностью полиуретана.

В табл. 22 приводятся влажностные характеристики полимерных смол и пленок на их основе. Из табл. 22 видно, что имеется ряд полимерных материалов, обла-

Влажностные характеристики полимеров

Полимер	$D, \text{см}^2/\text{ч}$	$\frac{P}{z} (\text{см} \cdot \text{торр} \cdot \text{ч})$	$\frac{h}{z} (\text{см}^3 \cdot \text{торр})$
Полиэтилен высокого давления	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$
Полиэтилен низкого давления	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-10}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$
Полистирол	$3 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Полиметилметакрилат	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Полихлорвинил	$9,6 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Фторопласт-3	$3,6 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-11}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$
Фторопласт-4	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
Полиуретан	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-9}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$
Поликапролактан	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Полиамид-68	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$
Полиэтилентерефталат	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$9,0 \cdot 10^{-10}$	$9,0 \cdot 10^{-5}$
Полихлорстирол	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$
Триацетатцеллюлоза	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
Эпоксисмола	$8,2 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-9}$	$9,3 \cdot 10^{-5}$
Полипропилен	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$7,8 \cdot 10^{-6}$
Фторопласт-40Д	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$
Бутил-каучук	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
Найрит	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$
Этилен-пропиленовый каучук	$9,3 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$
Бутилакрилат	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-8}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$
Капролон	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-9}$	$8,6 \cdot 10^{-4}$
Поликарбонат	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
Саран	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-11}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$

дающих высокими герметизирующими свойствами. Очень низким коэффициентом влагопроницаемости обладает фторопласт-3, что обусловлено высокой плотностью упаковки молекул этого полимера и наличием больших сил когезии между цепями молекул. Несмотря на его полярность и сравнительно высокий коэффициент раст-

воримости влаги в нем, он мало проницаем благодаря исключительно малому коэффициенту диффузии влаги $D = 3,6 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{ч}$.

Это же можно сказать и о капролоне, полученном методом анионной полимеризации. Благодаря большой плотности сил когезии он имеет низкий коэффициент диффузии воды и почти на порядок менее проницаем, чем поликапролактам. В то же время вследствие полярности полимера коэффициент растворимости влаги в нем весьма высок. Интересным являлось уменьшение коэффициента влагопроницаемости и диффузии влаги у полиэтилена низкого давления по сравнению с полиэтиленом высокого давления. Увеличение степени ориентации макромолекул у этого материала привело к значительному улучшению указанных влажностных характеристик.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

ЭЛЕМЕНТЫ КОНСТРУИРОВАНИЯ И РАСЧЕТ ВРЕМЕНИ ЭФФЕКТИВНОЙ ВЛАГОЗАЩИТЫ ЭЛЕМЕНТОВ РАДИОЭЛЕКТРОННОЙ АППАРАТУРЫ

15. Выбор материалов для элементов радиотехнических конструкций

Материалы, используемые в элементах РЭА, можно разделить на изоляционные, проводниковые, контактные и конструкционные. При действии повышенной влажности окружающей среды они изменяют и механические, и электрические свойства.

Для изоляционных материалов характерно, то что при длительном пребывании в условиях повышенной влажности большинство из них способно поглощать влагу и, следовательно, изменять свои параметры, т. е. они ухудшают свои электрические характеристики. Обычно падает удельное объемное сопротивление ρ_v и сопротивление изоляции $R_{из}$, растет $\text{tg } \delta$ и увеличивается ϵ (рис. 15, 44 и 45).

Поэтому при выборе изоляционного материала очень важно знать, как изменяются под влиянием влажности его электрические характеристики, независимо от того,

служит ли изоляционный материал для изготовления выводных изоляторов и корпусов радиодеталей или же используется в качестве основного диэлектрика.

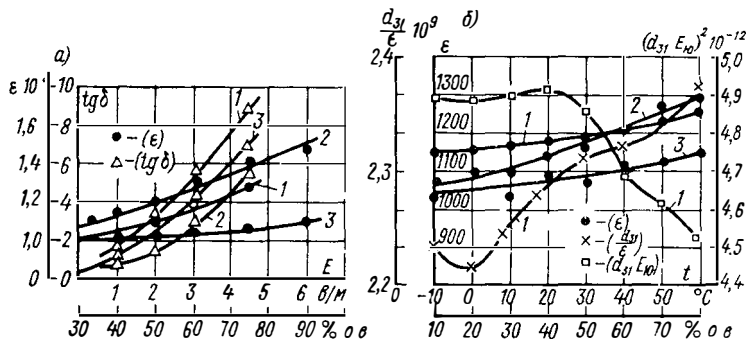


Рис. 44. Зависимость изменения параметров в пьезокерамических элементах: а — от напряженности электрического поля и о. в.; б — от температуры и о. в.
 1 — ЦТС 200; 2 — ЦТС, 3 — титанат бария (d_{31} — пьезомодуль, $l_{Ю}$ — модуль Юнга)

К материалам гигроскопичным и смачиваемым можно отнести ацетобутират, триацетат-целлюлозу и непропитанную пропиточными лаками и компаундами бумагу, а также природные минеральные материалы — мрамор, асбест; шифер, тальк, талькохлорид и др.

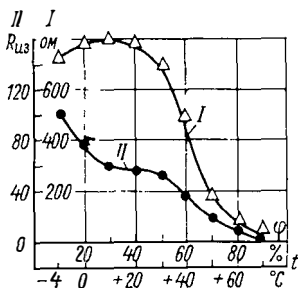


Рис. 45. Зависимость изменения $R_{из}$ от температуры t и о. в. ϕ
 I — при $t^\circ = \text{const}$; II — при $\phi = \text{const}$

Эти материалы поглощают влагу ввиду своей пористости или неплотной структуры и наличия капилляров, что приводит при увеличении о. в. окружающего воздуха к снижению как удельного объемного, так и удельного поверхностного сопротивлений материала.

В случае применения данных материалов в качестве изоляции необходимо пропитывать

их битумом, парафином, стиролом и другими пропиточными составами. В результате этого, материал ста-

новится в меньшей степени гигроскопичным и, следовательно, улучшаются электрические параметры материала. При пребывании в условиях повышенной влажности, эти параметры становятся более стабильными.

К материалам, не поглощающим влагу, но смачиваемым, относятся стекло и керамика, но они образуют поверхностную пленку воды, ухудшая поверхностные свойства материала, т. е. его поверхностное сопротивление снижается, хотя ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ остаются без изменения. Объемное сопротивление остается постоянным. К этим же материалам можно отнести слюду и ее производные, а также природные минеральные материалы. Такие материалы, как полиэтилен и гуттаперча, находясь в условиях повышенной влажности, практически не меняют электрических свойств, их можно отнести к материалам негигроскопичным и несмачиваемым.

Для этих материалов характерно то, что объемное и поверхностное сопротивление остается неизменным, т. е. изоляция будет полностью влагостойкой. Однако возможность получения таких материалов весьма ограничена.

Следует отметить, что влага мало влияет на электрические свойства неполярных диэлектриков, к которым относятся парафин, полистирол, полиэтилен, янтарь и фторопласт-4, так как они являются гидрофобными материалами и имеют наибольший из всех материалов краевой угол смачивания. Из полярных материалов наиболее стоек при воздействии влажности фторопласт-3, потому что он имеет структуру с плотно упакованными цепями макромолекул. Этот материал не меняет своих электрических характеристик в условиях высокой влажности. В полиметилметакрилате, в триацетатной пленке, а также в полярных пластмассах наблюдается ухудшение электрических свойств под действием влаги. Снижение электрических свойств в полимерных пластмассах объясняется влиянием наполнителя.

Под воздействием влаги в слоистых материалах происходит значительное изменение электрических характеристик. Например, при действии 98%-ной о. в. удельное объемное сопротивление гетинакса и текстолита падает до величины $5 \cdot 10^{10}$ ом·см. Поэтому, без дополнительной влагозащиты эти материалы нельзя применять как диэлектрик. Таким образом, только незначительное коли-

чество изоляционных материалов может применяться без дополнительной влагозащиты (неполярные материалы и некоторые полярные). Остальные изоляционные материалы требуют дополнительной влагозащиты, которая обычно применяется при изготовлении элементов РЭА.

Для проводниковых материалов характерным является то, что при действии повышенной влажности происходит изменение сечения проводника в результате окисления и коррозии материала. При этом удельное сопротивление поверхностного слоя отличается от удельного сопротивления металла проводника. Кроме изменения сечения проводника от коррозии, может иметь место электролиз проводника.

Проводниковые материалы в основном применяются в изделиях, у которых основным рабочим органом является обмотка: катушки контуров, связи и индуктивности, дроссели высокой и низкой частоты, трансформаторы высокой и низкой частоты, проволочные постоянные резисторы, потенциометры и др. Для создания долговечных изделий, работающих в условиях повышенной влажности, наряду с разработкой их оптимальной конструкции необходим рациональный выбор материалов обмоточной проволоки, электроизолирующих покрытий, контактов, каркасов, пропиточных лаков и эмалей, а также материалов корпусов, элементов крепления и т. д. Для пропитки не рекомендуется применять растворы высокополимерных соединений со структурой молекул линейного типа высокой степени полимеризации, например, эфироцеллюлозные лаки, так как они обладают высокой вязкостью и плохо проникают в поры материала. Обычно рекомендуется применять вещества с низкой степенью полимеризации или мономеры при условии их дополнительной полимеризации после пропитки. К таким лакам можно отнести феноло-формальдегидные, глифталевые, кремнийорганические и др. (см. табл. 13).

При выборе пропиточных и заливочных компаундов необходимо учитывать совместимость с конкретными материалами конструкции, химическую стойкость, жизнеспособность не менее 3—5 ч, усадку при отверждении и др.

Наиболее широко применяют эпоксидные, полиэфирные и кремнийорганические компаунды, а также метакриловые компаунды типа МБК. Эти компаунды яв-

ляются терморезактивными. В последнее время для влагозащиты элементов и узлов и повышения их долговечности применяют литую изоляцию на основе комплекса терморезактивных пропиточных и заливочных компаундов. Наилучшими свойствами при действии повышенной влажности обладают эпоксидные и эпоксифенольные компаунды, влажностные характеристики которых приведены в табл. 21.

Компаунды типа МБК обладают высокой влаго- и водостойкостью, эластичностью, а их электроизоляционные свойства существенно зависят от режима полимеризации. Обычно с повышением температуры дополнительного прогрева и с увеличением его продолжительности электроизоляционные свойства улучшаются. При конструировании элементов с последующей заливкой компаундами МБК необходимо учитывать некоторые особенности. Например, в связи с повышенной эластичностью полимеров МБК крепление трансформаторов, дросселей и других подобных деталей следует производить не по литой изоляции, а при помощи специальных металлических деталей. Для заливки, пропитки и обволакивания некоторых видов высоковольтной аппаратуры, в частности, для импульсных малоемкостных трансформаторов, рекомендуется применять стирольный компаунд КС-1, обладающий высокими электроизоляционными свойствами и влагостойкостью после горячей полимеризации.

По сравнению с компаундами МБК у полимеров КС меньше значения $\tan \delta$ и ϵ , значительно более высокая электрическая прочность и сравнительно небольшое изменение электроизоляционных свойств при введении минерального наполнителя. Недостатком компаунда КС-1 является пониженная морозостойкость, а также несовместимость его с медью, которая затрудняет полимеризацию компаунда.

В некоторых случаях пропитка и заливка не обеспечивают необходимой влагостойкости изоляционных материалов, так как при применении пропиточных лаков не всегда обмотки заполняются пленкообразующим веществом. Иногда в материале имеются открытые поры, которые могут служить местами проникновения влаги. Это приведет к отдельным повреждениям монолитного слоя изоляционного материала. В связи с этим появ-

ляется необходимость в дополнительной влагозащите нанесением покровной изоляции. Покровные материалы должны образовывать твердое, блестящее покрытие, обладать хорошей адгезией, легко наноситься на изделия и быстро высыхать. Основные свойства наиболее употребляемых влагостойких покровных лаков, таких как Э-4100, УР-231, СБ-1С, ХСЛ и ВЛ-1, приведены в табл. 13, а влажностные характеристики — в табл. 20.

Метод нанесения покрытий зависит от типа элемента, производственных условий и марки лакокрасочного материала. Наиболее распространенными методами напыления пластмасс являются: газопламенное, вихревое, струйное и напыление в электростатическом поле.

Самым высокопроизводительным методом влагозащиты элементов и узлов является метод опрессовки, материалами для которого служат термопласты, и в частности полиэтилен высокого и низкого давления, полиамиды (смола П-68, поликапролактан), полиуретаны и резины. Из термопластов лучшей влагостойкостью, более низкой температурой плавления, в сравнении с полиамидами, и высокими электроизоляционными характеристиками обладают полиуретаны (ПУ-1) и полиэтилен низкого давления (табл. 22).

Из резин лучшей влагостойкостью и электроизоляционными характеристиками обладает резина С-572, которая обычно применяется и как влагозащитный, и как изоляционный материал, (например, в узлах сращивания кабелей и проводов, а также в местах ввода кабеля в элемент).

Таким образом, в зависимости от назначения и конструктивного исполнения элемента или его функционального узла по влажностным характеристикам выбирается тот или иной изоляционный материал, а также материал и способ для влагозащиты изоляционных материалов. В некоторых случаях, в целях повышения электрической прочности изоляции, изоляционный материал помещается в среду с высокими электроизоляционными свойствами. В качестве таких сред обычно используются природные и синтетические жидкие диэлектрики (трансформаторное и конденсаторное масло, кремнийорганические жидкости и др.), а также большое количество газов с высокой электрической прочностью. Так, в замкнутом объеме элемента воздух повышенной

влажности заменяется на осушенный элегаз (гексофторид серы), обладающий высокими электрическими свойствами, особенно при повышенных давлениях. При замене воздуха в элементе на элегаз электрическая прочность изоляционного материала увеличивается примерно в 1,5 раза.

Следовательно, электрическая прочность изоляционного материала элемента или функционального узла может быть повышена помещением функционального узла элемента в среду с высокими электроизоляционными свойствами; нанесением на поверхность изоляционного материала покрытия с высокими влажностными характеристиками и электроизоляционными свойствами, дополнительной влагозащитой электроизоляции электродов функционального узла от внешней среды и электромонтажа элемента от электродов противоположной полярности путем заливки элемента отвердевающими компаундами.

Материалы изоляции должны обеспечивать заданные электрические, физико-механические характеристики провода или кабеля при достаточно малой толщине изоляции, высокую стабильность электрических, механических и влажностных характеристик проводов, что является основной гарантией их долговечности и эксплуатационной надежности. Эти требования диктуются тем, что снижение веса и габаритов кабелей, являющееся существенным фактором прогресса в конструировании РЭА оказывается возможным только благодаря применению минимальных толщин изоляции. Поэтому в последнее время вытесняются провода и кабели, изолированные резиной, технология наложения которой не позволяет получить достаточно тонкую и высококачественную изоляцию. Стали широко применяться провода, изолированные пластмассами и имеющие высокие физико-механические характеристики.

Приведенные данные по влажностным свойствам органических материалов показывают, что некоторые из этих материалов могут обеспечить длительную влагозащиту кабеля, так как проницаемость паров воды через эти материалы очень мала. Высокая стабильность изоляции, как правило, позволяет при заданном уровне долговечности регламентировать более высокие значения основных параметров кабелей. Кроме того, неко-

торые органические материалы обладают и комплексом других необходимых свойств: малым удельным весом, высокой механической прочностью, гибкостью, эластичностью, не подвержены коррозии, не разрушаются блуждающими токами. Стабильность основных характеристик кабелей находится в прямой зависимости от качества наложения изоляции, что определяется технологичностью материала. Таким образом, при выборе изоляции кабелей решающую роль играют не только электрические, физико-механические и влажностные характеристики, но и технологичность того или иного материала, обеспечивающая возможность наложения тонкого слоя изоляции при высокой стабильности основных характеристик кабеля, а также возможность сращивания кабелей и проводов в процессе изготовления аппаратуры. Поэтому несмотря на то, что ассортимент изоляционных и влагозащитных материалов для кабельной техники достаточно широк, номенклатура материалов, применяемых для изолирования и влагозащиты современных кабелей и проводов, относительно невелика. К таким материалам относятся полиэтилен, полихлорвинил и специальные кабельные влагостойкие пластмассы (табл. 21, 22). Рассматривая эти таблицы, можно заметить, что эпоксидные компаунды с различными наполнителями обладают высокими влагозащитными свойствами.

Чтобы правильно выбрать материал влагозащитной оболочки, необходимо знать свойства изоляции кабеля или элемента, которую следует защищать от действия влаги.

Материалы, применяемые для влагозащиты функциональных узлов и элементов, должны обладать низкой влагопроницаемостью, высокой электрической и механической прочностью, способностью конструктивно соединяться с другими материалами, быть стойкими по отношению к действию высоких и низких температур, коррозии и т. д. К сожалению, в настоящее время не существует органических полимерных материалов, полностью удовлетворяющих всем перечисленным требованиям.

Использование органических диэлектриков, которые принципиально влагопроницаемы и ограничивают срок службы элемента в зависимости от влажности окружающей среды, природы герметизирующего материала и

свойств защищаемого элемента, а также от принципиальных схем герметизации, приводит к необходимости тщательного подбора материала.

Выбор герметизирующего материала, основным назначением которого является способность противостоять воздействию внешних физических факторов (влаге, теплу, холоду, изменению окружающего давления и т. д.) необходимо производить по коэффициенту диффузии и влагопроницаемости.

Для герметизации неразъемных и разъемных неподвижных соединений применяются прокладочные и уплотнительные материалы, которые должны обладать достаточной плотностью, упругостью, эластичностью, прочностью и влагонепроницаемостью, стойкостью к температурным воздействиям, определенной долговечностью при работе.

В основном применяются резины и герметики на основе жидких тиоколов, полисилаксанового каучука, кремнийорганического каучука и др. Герметики, резины и термопластичные пластмассы применяются для покрытия металлических деталей для защиты от коррозии, а также для защиты радиокомпонентов от влажности окружающей среды.

В гл. 2 показано, что для органических полимерных материалов характерна так называемая активированная сорбция, т. е. непосредственное внедрение в процессе теплового движения молекул воды в промежутки между молекулами полимера, имеющими размеры в 100 раз больше, чем молекулы воды. Этот процесс может быть описан выражением $c = nP^n$. Для компаундов и полиэтилена $n = 1$ (закон Генри); для резин $n > 1$ (осматическое поглощение).

Обычно предполагают, что скорость прохождения паров воды через оболочку определяется скоростью диффузии, поэтому могут быть использованы основные уравнения диффузии (гл. 3). Влажностные характеристики основных герметизирующих материалов приведены в табл. 21 и 22.

Рациональность конструкции влагозащитной полимерной оболочки определяется временем эффективной влагозащиты, которое рассчитывается из влажностных характеристик материала оболочки. Следовательно, использование материалов, имеющих низкие коэффици-

енты влагопроницаемости, диффузии влаги через материал несомненно удлиняет срок службы конструкции. При выборе определенной толщины герметизирующего покрытия можно обеспечить сохранность рабочих свойств в течение эксплуатационного периода работы элемента.

16. Методы расчета показателей долговечности элементов РЗА

Все методы расчета показателей долговечности можно разделить на два вида: поверочные методы расчета и методы расчета на заданную долговечность. Кроме того, эти виды могут быть приближенными (ориентировочными), опирающимися на простейшую математическую модель, или полными, учитывающими влияние зависимости функциональных узлов, режимы работы элементов и другие факторы.

Приближенный поверочный расчет долговечности элементов

Обычно для приближенного расчета показателей долговечности модель строят в предположении, что условная интенсивность отказов постоянна, т. е. функция плотности $f(t/y)$ является экспоненциальной. В этих случаях описанная в гл. 1 структура расчета временных составляющих срока службы элементов применяется к совокупности новых элементов, а функция плотности характеризует время до первого отказа. Учет процесса восстановления отказавших функциональных узлов позволит получить полную картину долговечности элемента. При этом необходимо отметить, что процесс восстановления зависит от того, устраняется полностью причина отказа или она остается.

Устранение причины отказа возможно в том случае, если отказ возникает в результате дефекта или ошибки при производстве. Если отказ вызван неисправностью узла преобразования энергии, причем процесс восстановления состоит в замене элемента новым и, следовательно, имеющим ту же вероятность отказа, то считают, что имеет место тот случай, когда причина отказа остается.

Для рассмотрения модели неоднородности совокупности определенного класса элементов, когда каждый

функциональный узел имеет постоянную интенсивность отказа, причем функциональные узлы элемента не восстанавливаются, необходимо сделать следующие допущения:

1. Для каждого отдельного функционального узла элемента время до отказа имеет экспоненциальную плотность распределения с параметром λ .

2. Элементы совокупности определенного класса физически неразличимы, но имеют различные λ . Априорная плотность распределения величины λ для данного элемента, имеющего герметизирующую оболочку из полимерного материала, совокупности определенного класса (резисторы, конденсаторы и др.) есть двухпараметрическая гамма-функция $h(\lambda_{a,b})$.

3. Отказавшие элементы не восстанавливаются, а заменяются новыми.

С учетом того, что гамма-функция плотности величины определяется выражением

$$h(\lambda_{a,b}) = \frac{a(a\lambda)^{b-1}e^{-a\lambda}}{\Gamma(b)},$$

где $a > 0$; $b > 0$. Тогда безусловная плотность распределения долговечности

$$f(t_{a,b}) = \int_0^{\infty} \lambda e^{-\lambda t} h(\lambda_{a,b}) d\lambda.$$

Интегрируя это выражение, получим

$$f(t_{a,b}) = \left(\frac{b}{a}\right) \left(\frac{a}{a+t}\right)^{b-1}; \quad t \geq 0.$$

Интенсивность отказов этой плотности распределения имеет гиперболический вид и монотонно убывает:

$$\mu(t_{a,b}) = \frac{b}{a+t}; \quad t \geq 0. \quad (96)$$

На основании этого зависимость между интенсивностью воздействия $f(P, \Theta, Z, C)$, вызывающего постепенное снижение срока службы функционального узла, и средним сроком службы элемента, в течение которого происходит постепенное проникновение влаги внутрь

загерметизированного элемента, согласно гиперболическому закону

$$\sigma = \frac{I}{N_{\text{ц}}^{1\beta}} = \frac{I_1}{[nZD_{\tau}]^{1\beta}}, \quad f(P, \Theta, Z, C) = \frac{A}{[D_{\tau}(t)]^{1\beta}},$$

может быть выражена в виде

$$D_{\tau}(t) = \frac{A^{\beta}}{Z(t) \{f[\tau_i(P_Z(t))]\}^{\beta}}.$$

Математическое ожидание времени до отказа функционального узла, удовлетворяющего плотности распределения (96), согласно выражениям (7) и (8), можно представить в виде

$$E(t_{a,b}) = \frac{a}{b-1}, \quad b > 1.$$

Кроме того, для $b > k$ существует k -й момент.

Предельное или установившееся значение интенсивности отказов функциональных узлов работающего элемента является удобной количественной оценкой улучшения долговечности.

Полный поверочный расчет долговечности элементов

В простейшей схеме расчета долговечности было принято, что отказ любого функционального узла вызывает отказ всего элемента в целом, но не влияет на срок службы других функциональных узлов. В действительности очень часты случаи, когда отдельные функциональные узлы имеют скрытые локальные дефекты производства, которые на первой стадии не приводят к выходу основного параметра за допустимые пределы установленных допусков. В этих случаях элемент откажет в результате суммарного накопления проникшей внутрь загерметизированного элемента влаги. Обычно предполагают, что скорость проникновения паров воды через герметизирующую оболочку определяется скоростью диффузии, поэтому могут быть использованы основные уравнения диффузии для стационарного (71), (74) и нестационарного (82), (85) потока.

Если имеет место случай накопления проникшей влаги, то отказ элемента при достижении внутри его

критического значения σ . В. обычно обнаруживается только при проведении профилактических работ или же при восстановлении аппаратуры после полного отказа некоторого количества элементов.

Таким образом, реальные данные по долговечности элементов определенного класса в процессе эксплуатации должны быть более низкими, чем те, которые получаются при расчете сроков эффективной влагозащиты элементов по влажностным характеристикам полимерных органических герметизирующих материалов (P , D , h), значение которых приведены в табл. 19—22.

При расчете показателей долговечности отмеченное увеличение расчетных значений срока службы несколько компенсируется тем, что из сферы расчета исключаются многочисленные второстепенные элементы (окисление токоведущей жилы монтажных проводов, коррозия, износ и т. д.). Учесть значительное число факторов, определяющих реальную долговечность каждого функционального узла рассчитываемого элемента, можно при анализе влияния каждого функционального узла на изменение основных (выходных) параметров элемента, т. е. с учетом производственных и эксплуатационных допусков, которые определяются по формулам, приведенным в § 3. Это и является задачей полного расчета долговечности.

Длительные специальные испытания и опыт эксплуатации типовых элементов показывают, что может быть достигнута высокая степень герметизации этих элементов.

Известно, что проникновение паров воды в элемент ведет к снижению эффективности его узла преобразования энергии. При этом обычно составляют перечень или, как иногда говорят, «матрицу» всех возможных состояний (гипотез) рассматриваемого элемента. Затем из всех гипотез выбираются благоприятные, соответствующие случаю безотказной работы элемента и определяют вероятность неповреждения элемента по формуле (23).

Чтобы определить долговечность влагозащиты электроэлементов, необходимо, как это указывалось в гл. 1, разбить элемент на функциональные узлы и определить наиболее вероятные места проникновения влаги в элемент. Так как металлические детали, детали из хорошо

отожженной керамики и из стекла практически влаго- непроницаемы, что было доказано в гл. 2, то следует рассматривать только те узлы, которые содержат в себе органические полимерные материалы. Следовательно, под временем эффективной влагозащиты элемента или кабеля следует понимать то время, в течение которого через защитную оболочку из полимерного материала пройдет критическое для данной изоляции количество влаги, которое обычно определяется по формуле (22).

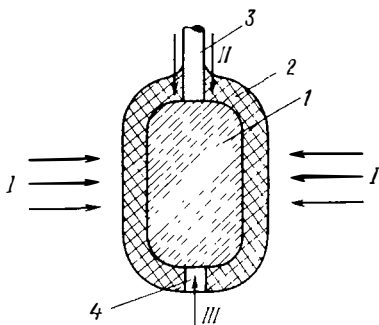


Рис. 46. Модель элемента для расчета влагозащиты
 1 — функциональное ядро элемента (активный элемент), 2 — герметизирующая оболочка из полимерного материала, 3 — вывод, 4 — дефект в оболочке
 Поток влаги I — через бездефектную часть оболочки, II — вдоль вывода, III — через дефекты в герметизирующей оболочке

Однако прежде чем определять $q_{кр}$ необходимо решить задачу, заключающуюся в установлении критического давления паров воды или критической величины о. в., при которой электрические характеристики элементов еще остаются в пределах допуска, так как величина $V_{нз}$ определяется сравнительно легко, а $h_{нз}$ берется из табл. 20, 21 и 22.

Для определения величины $p_{кр}$ представим элемент в виде физической модели (рис. 46), объясняющей поведение элемента в условиях повышенной влажности окружающей среды [23]. Функциональное ядро 1 определяет основное назначение радиодетали как элемента, т. е. в данный функциональный узел обычно входит активный элемент и изоляционный материал, а также применяемое влагозащитное покрытие изоляционного материала, срок службы которого определяется отдельно.

По воздействию паров воды на функциональное ядро радиодеталей, микромодулей, микросхем и интегральных схем, защищенных полимерной герметизирующей оболочкой, все элементы могут быть разделены на сле-

дующие три типа: 1) элементы, внутренний объем которых заполнен газом и узлы гидроизоляции не контактируют непосредственно с поверхностью узла преобразования энергии. В этом случае диффузия влаги приводит к увеличению влажности во внутреннем объеме и к адсорбции влаги поверхностью активного элемента; 2) элементы, внутренний объем которых заполнен электроизолирующей жидкостью и узлы гидроизоляции не контактируют непосредственно с поверхностью узла преобразования энергии. При диффузии влаги возможно образование раствора или эмульсии; 3) элементы, в которых герметизирующий материал непосредственно контактирует с поверхностью активного элемента при достаточной адгезии к нему этого материала. Под достаточной адгезией герметизирующей оболочки к материалу активного элемента понимается такая адгезия, которая исключает возможность образования пленок воды между поверхностями герметизирующего материала и активного элемента. Функциональное ядро элемента характеризуется выходными параметрами узла. Если поместить функциональный узел в условия сухой атмосферы и постепенно повышать влажность окружающей среды, то при определенной величине о. в. параметры незащищенного функционального узла станут недопустимо низкими (рис. 45), так как при нахождении загерметизированного элемента в условиях повышенной влажности или в воде, герметизирующий материал увлажняется даже в случае совершенной механической конструкции герметизирующего кожуха.

Обычно в этом случае проникновение влаги в диэлектрик может подчиняться закономерностям потока 1 влаги (рис. 46) к функциональному ядру элемента через бездефектную часть оболочки из органического диэлектрика. При этом, если предположить, что диэлектрик оболочки изотопный, скорость адсорбции со стороны окружающей среды значительно выше скорости диффузии в оболочке; коэффициент диффузии не зависит от концентрации влаги и температура в процессе диффузии постоянна, тогда скорость диффузии через герметизирующую оболочку подчиняется уравнению [23]:

$$\frac{\partial M_1}{\partial \tau} = D_1 S_1 \Delta c_1, \quad (97)$$

где D_1 — коэффициент диффузии через материал оболочки; S_1 — площадь бездефектной оболочки; Δc_1 — градиент концентрации влаги; M_1 — масса влаги, прошедшая через бездефектную часть оболочки за время τ .

Следует отметить, что состояние 100%-ного содержания паров воды в атмосфере существует только при специальных условиях, поэтому рассматривая механизм проникновения паров через неплотные соединения (поток II), необходимо учесть наличие воздуха и паров влаги, содержащихся в нем. Во многих случаях через неплотные соединения поступает смесь воздуха и паров влаги, за счет перепада давлений. Скорости проникновения влаги через неплотные соединения при действии низкого или высокого давления паров окружающей среды могут быть вычислены по графикам или определены [23] по уравнению

$$\frac{\partial M_2}{\partial \tau} = K_2 l_2 \Delta c_2, \quad (98)$$

где K_2 — коэффициент диффузии вдоль поверхности стыка органической герметизирующей оболочки с металлическими выводами; l_2 — периметр металлических выводов; Δc_2 — градиент концентрации влаги вдоль выводов; M_2 — масса влаги, прошедшая через поверхность, разделяющую вывод и герметизирующую оболочку за время τ .

Практика показывает, что элементы, прошедшие контроль после изготовления, не могут иметь дефектных мест в оболочке, так как последние обнаруживаются простыми течеискателями и нет необходимости рассматривать закономерности влагопереноса через дефектную герметизирующую оболочку (поток III).

Следовательно, количество проникшей к функциональному ядру элемента влаги за определенный промежуток времени можно определить путем суммирования уравнения (97) и (98).

Полученное выражение можно считать математической моделью поведения радиодетали во влажной среде, ибо с количеством проникшей влаги коррелируются все параметры функционального ядра, а величина o . в. в этом случае носит название критической.

Рассмотрим это на примере пьезокерамического преобразователя, состоящего из хорошо обожженной ке-

рамики и электрического вывода (рис. 47). Керамический элемент представляет собой диск с серебряными плоскостями. Поскольку используемая керамика является хорошо обожженной, то наиболее чувствительным параметром к влаге будет сопротивление боковой поверхности диска, на которой образуется тонкая пленка влаги, снижая ее поверхностное сопротивление. Таким образом, решается первая задача, т. е. определяется допустимая критическая о. в. воздуха для керамического диска. Для этой цели были проведены испытания на специальном устройстве (рис. 48), в котором в стеклянный сосуд 2 из молибденового стекла, состоящий из двух разъемных частей, пришлифованных друг к другу, из генератора паров 5 через реометр 1 подаются водяные пары. Испытываемые керамические диски 3 перед исследованием промываются химически чистым четыреххлористым углеродом и помещаются в сосуд, присоединяясь к молибденовым выводам и вакуумируясь форвакуумным насосом РВН-20 в течение 3 ч. Контроль за давлением водяных паров осуществляется вакуумметром 4. Оттравленный образец после измерения исходного значения при помощи тераметра МОМ-4, например типа Е-6-3, подвергается последовательно воздействию различной о. в. при температуре 20° С. Установившееся значение R_s фиксировалось через 2 ч воздействия соответствующей о. в.

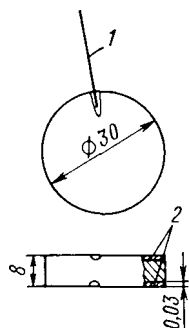


Рис. 47. Вид керамического элемента

1 — вывод, 2 — плоскости серебрения

Результаты проведенных измерений, представляющие среднее из трех измерений, приведены ниже:

О. в. %	R_s , ом	О. в. %	R_s , ом
40	$4,0 \cdot 10^{10}$	70	$2,4 \cdot 10^7$
50	$4,0 \cdot 10^{10}$	75	$1,4 \cdot 10^7$
55	$9,5 \cdot 10^8$	80	$7,5 \cdot 10^6$
60	$2,4 \cdot 10^8$	85	$5,0 \cdot 10^6$
65	$1,85 \cdot 10^8$	100	$3,0 \cdot 10^6$

Как видно из приведенных значений, снижение поверхностного сопротивления R_s керамического элемента ниже допустимого значения наблюдалось при 55%-ной

о. в. При этом сопротивление R_s снизилось с $4 \cdot 10^{10}$ до $9,5 \cdot 10^8$, т. е. на 1,5 порядка. Таким образом, максимально допустимой влажностью, при которой элемент сохраняет R_s , является 50%-ная о. в., т. е. $p_{кр} = 8,8$ мм рт. ст при 20°C . Эта величина о. в. носит название критической.

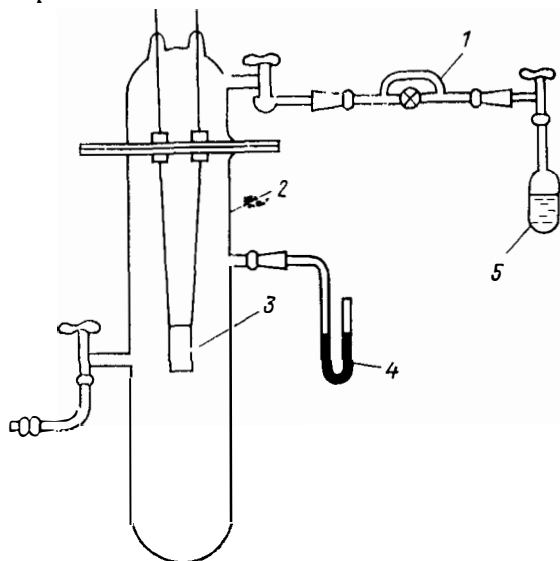


Рис. 18. Схема устройства определения критической влажности элемента

Следовательно, при анализе работоспособности пьезоэлектрического элемента экспериментально был определен характер зависимости $\text{tg } \delta$ и внутреннего сопротивления постоянному току $R_{п.т}$ пьезокерамических призм от о. в. воздуха φ (рис. 49). С изменением $\text{tg } \delta$ изменяется механико-электрический к. п. д. η пьезокерамического элемента. Если допустимое изменение η равно $\Delta\eta$, то критическое значение R_{max} и $\text{tg } \delta_{кр}$ согласно формул (63) — (68) может определяться выражениями:

$$R_{кр} = \frac{(\eta - \Delta\eta) R_M}{(1 - \eta + \Delta\eta) n^2}, \quad (99)$$

$$\text{tg } \delta_{кр} = \frac{(1 - \eta + \Delta\eta) n^2}{(\eta - \Delta\eta) \omega R_M C}, \quad (100)$$

где n — коэффициент трансформации; R_m — механическое сопротивление пьезокерамического элемента; C — электрическая емкость;

$$R = \frac{R_0}{1 + R_0/R_n}$$

При этом если учесть, что $R = \frac{1}{\omega C \operatorname{tg} \delta}$, то тангенс угла диэлектрических потерь может быть представлен в виде

$$\operatorname{tg} \delta = \operatorname{tg} \delta_0 + \Delta \operatorname{tg} \delta = \frac{1}{\omega CR} + \frac{1}{\omega CR_n}$$

В производственных условиях во многих случаях удобнее измерять приборами постоянного тока, тогда $R_{п.т.} = \frac{R_{п.о.}}{1 + R_{п.о.}/R_{п.т.}}$, где $R_{п.т.}$ — внутреннее сопротивление элемента постоянному току, измеренное в текущий момент времени.

Экспериментально можно определить характер зависимости $R_{п.т.}$ и $\operatorname{tg} \delta$ элемента от о. в. воздуха φ (рис. 49) а также критические значения этих параметров. Зная величины $R_{кр}$ и $\operatorname{tg} \delta_{кр}$ для различных режимов работы элемента, можно по экспериментально определенной зависимости $\operatorname{tg} \delta - f(\varphi)$ найти критическую концентрацию паров воды $\rho_{кр}$. Тогда на основании формул гл. 1 и 2 срок службы для изоляции в виде цилиндра можно выразить так:

$$\tau_{кр} = \frac{Vh}{2\pi PL} \ln \frac{r_2}{r_1} \left(\frac{\rho_0}{\rho_0 - \rho_{кр}} \right) + \frac{(r_2 - r_1)^2}{6D}. \quad (101)$$

Обычно при расчете времени эффективной влагозащиты следует рассматривать два случая: 1) защита невлагоемкого изделия и 2) защита изделия, имеющего влагоемкие элементы, такие как бумага, хлопчатобумажная пряжа и другие гигроскопические материалы.

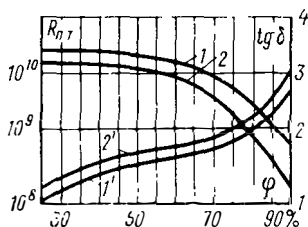


Рис. 49. Зависимость сопротивления $R_{п.т.}$ (1, 2) и $\operatorname{tg} \delta$ (1', 2') пьезокерамических призм от повышенной влажности воздуха

1, 1' — призм покрыты лаком УР-231; 2, 2' — без покрытия лаком

Дело в том, что водяные пары, проникшие под оболочку невлагоемкого изделия, целиком идут на повышение парциального давления водяных паров в замкнутом объеме между оболочкой и невлагоемким изделием, в то время, как при наличии влагоемкой составляющей под оболочкой они поглощаются ею, до определенного момента, не вызывая ухудшения электрических характеристик элемента. Тогда срок службы влагоемкого функционального ядра можно определить из выражения

$$\tau_{кр} = \frac{R_1 R_2 h_1}{\rho_2} \ln(1 - \Theta_{кр}), \quad (102)$$

а срок службы для невлагоемкого функционального ядра из выражения

$$\tau_{кр} = -\frac{4R_2^2}{\pi^2 D} \ln \left[\frac{\pi}{4} (1 - \Theta_{кр}) \right]. \quad (103)$$

В случае, если меняется влажность изоляционного материала, его проводимость растет как $\sigma = \sigma_0 e^{\alpha Z}$, а сопротивление изоляции $R_{из} = R_{из0} e^{-\alpha Z}$ падает.

Эффективность пьезокерамических элементов, работающих в режиме приема в зависимости от условий их эксплуатации, определяется чувствительностью холостого хода:

$$|\gamma| = \frac{|K_q| S_{п}}{n} \left| \frac{z}{z + z_m} \right| = \frac{|K_q| S_{п}}{n} a, \quad (104)$$

где k_q — коэффициент дифракции; $S_{п}$ — площадь приемной поверхности пьезокерамического элемента; z_m — механический импеданс заторможенного пьезокерамического элемента; z — электрический импеданс заторможенного пьезокерамического элемента.

Множитель a (104) для пьезокерамического элемента (рис. 50) определяется из следующих выражений: при работе на резонансной частоте

$$a_p = \left[\sqrt{\left(\frac{R_m}{R} + 1 \right)^2 + \omega^2 C^2 R_m^2} \right]^{-1};$$

при работе на частоте значительно ниже резонансной

$$a_{п} \approx \frac{C_{эКВ}}{C \sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \delta}},$$

где δ — частотнозависимый коэффициент, определяемый выражением $\delta = \sqrt{A^{-1}}$, где

$$A = \frac{1}{R_M^2 + \left(\omega M - \frac{1}{\omega C_M}\right)^2} \left\{ \frac{1}{\omega^2 C^2} + \frac{2}{\omega C} \left[\frac{R_M}{\omega C R} - \left(\omega M - \frac{1}{\omega C_M}\right) \right] + \left(1 + \frac{1}{\omega^2 C R^2}\right) \right\}.$$

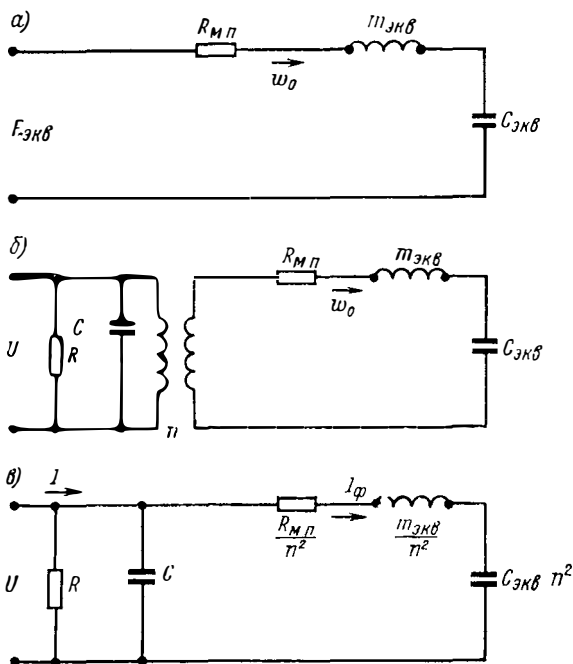


Рис. 50. Эквивалентные электрические схемы пьезо-керамических элементов: а — нагруженного; б — ненагруженного; в — общая схема

Модуль внутреннего сопротивления пьезокерамического элемента на любой частоте равен $|z_b| = \frac{1}{\omega C}$.

Пористость пленки изоляционного покрытия пьезо-керамического элемента, через которую проникает влага, на основании (78) можно определить так:

$$S = \frac{\Delta Q d}{D \Delta \tau \Delta c}. \quad (105)$$

Так как уравнение (78) применяется для условий, когда градиент концентрации не зависит от времени, то для момента времени Δt используется усредненный по времени градиент, определенный на линейном участке кривой зависимости количества продиффундировавшей влаги от времени,

$$\Delta c_{\text{ср}} = \frac{c_0 - c_1 + c_0 - c_2}{2} = \frac{2c_0 - c_1 - c_2}{2},$$

$$\Delta Q = V(c_2 - c_1),$$

где c_0 — концентрация диффундирующей влаги в начальный момент времени; c_1, c_2 — концентрация продиффундировавшей влаги в моменты времени τ_1 и τ_2 .

Подставляя значения ΔQ и $\Delta c_{\text{ср}}$ в формулу (105), получим окончательное выражение для определения пористости:

$$S = \frac{2V(c_2 - c_1)d}{D(\tau_1 - \tau_2)(2c_0 - c_1 - c_2)}, \quad (106)$$

где d — толщина пленки; D — коэффициент диффузии.

Определенная по формуле (106) пористость S представляет собой суммарную площадь сечения сквозных пор, заполненных электролитом и носит несколько условный характер. Она дает значение некоторой сквозной пористости, которая в данных условиях обеспечивает такую же диффузию, как и реальная пористость в защитной пленке.

Из приведенных соотношений при заданных допусках на отклонения $|\gamma|$ (104) и z_b от их номинальных значений могут быть определены критические значения $R_{\text{кр}}$ и $\text{tg } \delta_{\text{кр}}$.

При большой относительной влажности возможно существенное снижение $|\gamma|$, обусловленное возрастанием $\text{tg } \delta$ пьезокерамического элемента (рис. 49).

Таким образом, значения $R_{\text{кр}}$ и $\text{tg } \delta_{\text{кр}}$ для различных режимов работы пьезокерамического элемента могут быть определены из выражений (99), (100). Зная величины $R_{\text{кр}}$ и $\text{tg } \delta_{\text{кр}}$, можно по экспериментальной зависимости $\text{tg } \delta = f(c)$ найти критическую для данного типа пьезокерамического элемента концентрацию паров воды $\rho_{\text{кр}}$.

Тогда, если выполняется закон Генри, то для элементов 1- и 2-го типов с плоскими и цилиндрическими

полимерными оболочками критический срок службы можно определить из выражений

$$\tau_{кр} = \frac{V \frac{h}{\rho_{\infty}} \ln \frac{\rho_{\infty} - p_0}{\rho_{\infty} - p_{кр}}}{\sum_{i=1}^n \frac{P_i S_i}{d_i} + 2\pi \sum_{j=1}^m \frac{L_j P_j}{\ln \frac{r_{2j}}{r_{1j}}}}, \quad (107)$$

$$\tau_{кр} = \frac{V h \ln \frac{\rho_{\infty} - p_0}{\rho_{\infty} - p_{кр}}}{\sum_{i=1}^n \frac{P_i S_i}{d_i} + 2\pi \sum_{j=1}^m \frac{L_j P_j}{\ln \frac{r_{2j}}{r_{1j}}}}, \quad (108)$$

где V — внутренний объем элемента; ρ_{∞} — давление паров воды в среде; $p_0, p_{кр}$ — начальное и критическое давление паров воды в элементе; d_i — толщина герметизирующей оболочки; L — длина герметизирующей оболочки; r_1, r_2 — наружный и внутренний радиусы герметизирующей оболочки.

Для элементов 3-го типа критический срок службы можно определить, согласно уравнениям (101), (102), по формуле:

$$\tau_{кр} = \frac{4d^2}{\pi^2 D} \ln \left[\frac{\pi}{4} \left(1 - \frac{c_{кр}}{c_{\infty}} \right) \right].$$

Таким образом, определив по вышеприведенным выражениям срок службы наиболее слабого функционального узла, можно по формуле (34) определить срок службы всего элемента.

Приближенный расчет на заданную долговечность

Расчет элементов на заданную долговечность проводится на ранней стадии проектирования, чтобы определить, соответствует ли разработанный элемент требованиям, предъявленным к долговечности заказчиком. Эти требования задаются обычно с помощью среднего срока службы и установленного технического ресурса. Расчет ведется по приведенным выше формулам от заданного значения показателя долговечности на элемент

в целом до требуемых значений показателей долговечности на функциональные узлы и детали элементов конструкции. Для этих узлов и деталей имеется вероятность существования ошибок в процессе производства. Каждый дефект вызовет отказ элемента, хотя и не обязательно внезапный. При производстве ремонта, т. е. при производстве замены дефектного герметизирующего покрытия, в элемент может быть привнесен скрытый дефект. Поэтому сделаем ряд предположений:

1. Каждый новый элемент имеет неизвестное число N дефектов производства. При этом каждый дефект имеет экспоненциальную плотность вероятностей момента отказа, причем параметр λ одинаков для всех дефектов.

2. Априорное распределение величины N является пуассоновским с параметром a .

3. Дефект после наступления отказов полностью восстанавливается. По распределению Пуассона величина N имеет вид:

$$p(N, a) = \frac{a^N e^{-a}}{N!}, \quad N \geq 0 \text{ и } a > 0.$$

Заметим, что вероятность отсутствия дефектов производства не равна нулю. Плотность времени до первого отказа при известном N в силу независимости различных дефектов равна $N\lambda e^{-N\lambda t}$. Безусловная плотность времени до первого отказа имеет выражение

$$f(t, a, \lambda) = \sum_{N=1}^{\infty} N\lambda e^{-N\lambda t} p(N, a) + p(0, a) \delta(t, -\infty),$$

где $\delta(t, -\infty)$ обозначает вероятность безотказной работы. Это выражение приводится к виду

$$f(t, a, \lambda) = a\lambda e^{-\lambda t} \exp\{-a(1 - e^{-\lambda t})\} + e^{-a} \delta(t, -\infty); \quad t \geq 0,$$

откуда видно, что интенсивность отказов уменьшается со временем экспоненциально:

$$\mu(t, a, \lambda) = a\lambda e^{-\lambda t} \quad \text{для } 0 \leq t < \infty.$$

С учетом предыстории вероятность неповреждения элемента (23) можно представить в виде

$$p(t) = \left\{ \frac{N!}{n! (N-n)!} \right\} (1 - e^{-\lambda t})^n (e^{-\lambda t})^{N-n},$$

для $N \geq n$, а $p(t) = 0$ для $N < n$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Александрова Л. И., Соболев В. В.** Сорбция влаги органическими изоляционными материалами.— «Труды ЛПИ им. М. И. Калашина», 1966, № 276, с 57—61 с ил.
2. **Астафьев А. В.** Окружающая среда и надежность радиотехнической аппаратуры. М.—Л., «Энергия», 1965 360 с. с ил.
3. **Брунауэр С.** Адсорбция газов и паров М, Изд-во иностр. лит., 1948. 784 с. с ил.
4. **Бэррэр Р.** Диффузия в твердых телах. М., Изд-во иностр. лит., 1948. 504 с с ил.
5. **Вентцель Е. С.** Исследование операций М, «Советское радио», 1972. 551 с. с ил.
6. **Волк М., Леффорж Ж., Стетсон Р.** Герметизация электротехнической и радиоэлектронной аппаратуры. М.—Л, «Энергия», 1966 368 с. с ил.
7. **Герцбах И. Б., Кордонский Х. Б.** Модели отказов. М, «Советское радио», 1966. 196 с с ил
8. **Глестон С., Лейднер К., Эйринг Г.** Теория абсолютных скоростей реакций. М, Изд-во иностр. лит., 1948. 584 с. с ил.
9. **Гусев В. П.** Расчет электрических допусков радиоэлектронной аппаратуры. М., «Советское радио», 1963 221 с. с ил.
10. **Дущенко В. К.** Применяемость типовых элементов радиоэлектронной аппаратуры М., «Советское радио», 1971. 96 с. с ил.
11. **Журков С. Н., Рыскин Г. Я.** Исследование диффузии в полимерах.— ЖТФ, 1954, т. 24, № 5, с 797—810 с ил.
12. **Кобско П. П., Шишкин Н. И.** Изучение аморфного состояния. Зависимость электропроводности переохлажденных жидкостей от давления, объема и температуры.— ЖТФ, 1947, т. 17, № 1, с. 27—36 с ил.
13. **Козолино Дж.** Вероятностные модели процессов с убывающей интенсивностью отказов.— Экспресс-информация, «Техническая кибернетика», 1969, № 12, с. 29—39 с ил.
14. **Лашев Е. К.** Слюда. М, Промстройиздат, 1948. 498 с. с ил.
15. **Меламедов И. М.** Об инженерной оценке надежности технических устройств. Л., ЛДНТП, 1966. 43 с. с ил.
16. **Михайлов М. М.** Влагопроницаемость органических диэлектриков. М —Л, Госэнергоиздат, 1960. 162 с. с ил.
17. **Михайлов М. М.** Электроматериаловедение. М.—Л., Госэнергоиздат, 1953. 232 с. с ил.
18. **Михайлов М. М., Столяров М. М.** Диэлектрические потери в некоторых неоднородных диэлектриках.— ЖТФ, 1935, т 5, № 6, с. 1007—1011 с ил.
19. **Нечаев Н. Т.** Вероятностные расчеты нестабильности частоты. М —Л, «Энергия», 1969. 210 с. с ил.
20. **Обичкин Ю. Г.** Исследование основных статистических показателей параметров транзисторов и особенности расчета допусков полупроводниковых схем Автореф дис на соиск. учен. степени канд техн. наук М, 1966, 13 с. МАИ.
21. **Пестряков В. Б.** Конструирование радиоэлектронной аппаратуры. М., «Советское радио», 1969, 208 с с ил.

22. Рабинович В. Б. Расчет влажностных характеристик органических полимеров. «Электронная техника», 1969, сер 8, № 1, с 95-102 с ил.

23. Рабинович В. Б. Расчет влагозащиты радиодеталей.— «Электронная техника», 1969, сер. 8, № 1, с 87-93 с ил.

24. Рейтлингер С. А. Газопроницаемость высокомолекулярных соединений.— «Успехи химии», 1959, т. 20, вып. 2, с 213—231 с ил.

25. Рейтлингер С. А. Газопроницаемость и микроструктура высокополимерных соединений — ЖОХ, 1911, № 11, с. 420 - 427 с ил.

26. Рыскин Г. Я. Диффузия в полимерах. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. Л., 1950, 20 с ЛПИ.

27. Тагер А. А. Растворы высокомолекулярных соединений. М.—Л., «Госхимиздат», 1951. 206 с. с ил.

28. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1945. 421 с. с ил.

29. Фомин А. В. Расчет электрических допусков на параметры радиоизделий, учитывающий влияние температуры, влаги и старения. Киев, КДНТП, 1965. 31 с. с ил.

30. Amerongen G. I. The permeability of different rubber to gases and its relation to diffusivity and solubility.— «J. of Applied Phys», 1946, v 17, No 11, p 972—985

31. Barrer R. M. Permeation, diffusion and solution of gases in organic polymers.— «Trans. Faraday Soc.», 1939, v 35, p. 628—656.

32. Clark F. M. Moisture in oil-treated insulation. - «Ind. Eng. Chem.», 1952, No. 4, p. 887—893.

33. Doty P., Aiken W., Mark H. Size and shape of macromolecules in solution.— «Ind Eng Chem», An Ed, 1946, v. 36, p. 788—796.

34. Kumins C. A. Transport through polymer films.— «J. Polymer Sci», 1965, Part C, No 10, p 1-9.

35. Kumins C. A., Roteman J. Diffusion of gases and vapors through polyvinyl Chloride—Polyvinyl Acetate copolymer films. «J. Polymer Sci.», 1961, v. 55, p 699—711

36. Long F. A., Thompson L. I. Water induced acceleration of the diffusion of organic vapors in polymers. -- «J. Polymer Sei.», 1951, No 14, p. 321—327

37. Lowry H. H., Kohman G. T. The mechanism of the absorption of water by rubber.— «J. of Physic Chem.», 1927, v. 31, p. 23—57.

38. Meares P. Polymer structure and bulk properties. Toronto, 1965. p. 480

39. Morgan P. W. Structure and moisture permeability of film-forming polymers.-- «Ind. Eng Chem», 1953, v 15, No 10, p. 2296-2308.

40. Stannett V., Williams J. L. The permeability of poly (ethyl methacrylate) to gases and water vapor — «J Polymer Sci.», 1965, Part C, No 10, p.45—59

41. Taylor R. L., Kemp A. R. Sorption of water by rubber.— «Ind. Eng. Chem.», 1938, v. 30, p. 409—415.

Предисловие	3
Глава первая. Основные факторы долговечности влагозащиты и эксплуатационная на- дежность элементов радиоэлектронной аппаратуры	7
1. Общие сведения о долговечности элементов РЭА	—
2. Временные составляющие долговечности электро- элементов	25
3. Определение срока службы элементов РЭА	38
4. Факторы, оказывающие влияние на долговечность элементов РЭА	43
Глава вторая. Влияние влаги на эксплуатационные свойства изоляционных полимерных материалов	60
5. Некоторые сведения о влагопоглощении электро- изоляционных материалов	—
6. Виды взаимодействия влаги и материала	65
7. Влияние поглощенной влаги на неорганические диэлектрики	76
8. Влияние поглощенной влаги на органические не- полярные диэлектрики	82
9. Влияние влаги на электрические характеристики органических полярных диэлектриков	89
Глава третья. Параметры, определяющие поведение органических материалов в условиях повышенной влажности	99
10. Основные закономерности переноса паров воды через органические высокомолекулярные мате- риалы	—
11. Процесс растворимости воды в полимерах	105
12. Процесс диффузии газов и паров в полимерах	112
13. Проницаемость пономеров парами и газами	121
14. Обобщение экспериментальных данных	126
Глава четвертая. Элементы конструирования и расчет времени эффективной влагозащиты элементов радио- электронной аппаратуры	133
15. Выбор материалов для элементов радиотехниче- ских конструкций	—
16. Методы расчета показателей долговечности эле- ментов РЭА	142
Список литературы	157

НИКОЛАЙ СЕРГЕЕВИЧ ДОЦЕНКО

ВИКТОР ВСЕВОЛОДОВИЧ СОБОЛЕВ

ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ РАДИОЭЛЕКТРОННОЙ АППАРАТУРЫ

Редактор Б. И. Леонова
Художественный редактор Г. А. Гудков
Технический редактор О. С. Житникова
Корректор А. Ф. Кузнецова

Сдано в набор 27 VIII 1973 г. Подписано к печати
2 XI 1973 г. М 58144. Формат 84 × 108¹/₂. Бумага типо-
графская № 2. Усл.-печ. л. 8,4. Уч. изд. л. 8,8. Тираж
12 000. Цена 58 коп. Заказ 1660.

Ленинградское отделение издательства «Энергия»
192041, Ленинград, Марсово поле, 1

Ленинградская типография № 4 Союзполиграфпрома при
Государственном комитете Совета Министров СССР по
делам издательства полиграфии и книжной торговли,
196126, Ленинград, Социалистическая, 14