



Università degli Studi di Bologna

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Dipartimento di Ingegneria Elettrica

Dottorato di Ricerca in Ingegneria Elettrotecnica XI ciclo

**NUOVE METODOLOGIE PER LA
CARATTERIZZAZIONE DI MATERIALI
POLIMERICI PER APPLICAZIONI HVDC**

Tesi di Dottorato di:
Dott. Ing. ILIHC GHINELLO

Coordinatore del Dottorato:
Prof. Ing. F. Negrini

Tutore del Dottorato:
Prof. Ing. G. C. Montanari

Anno Accademico 1997/98

*“Considerate la vostra semenza:
fatti non foste a viver come bruti,
ma per seguir virtute e
conoscenza.”*

Dante, Divina commedia,
Inferno XXVI, 118-120.

*Alla mia famiglia
e a Barbara*

Prefazione

Questa tesi di dottorato si inserisce in un più vasto lavoro frutto della collaborazione tra il gruppo di ricerca di Tecnologie Elettriche del Dipartimento di Ingegneria Elettrica dell'Università degli Studi di Bologna ed il centro ricerche della Pirelli Cavi e Sistemi S.p.A.

Il principale obiettivo di tale collaborazione è la determinazione di materiali polimerici tecnicamente vantaggiosi per la realizzazione di cavi in corrente continua per alta ed altissima tensione.

Tutto il lavoro presentato è stato svolto nel Laboratorio di Ingegneria dei Materiali ed Alta Tensione (LIMAT) del Dipartimento di Ingegneria Elettrica, sotto la supervisione del prof. G. C. Montanari al quale va la mia gratitudine per lo stimolo continuo e per la passione per la ricerca che ha tentato di trasmettermi. Estendo la mia gratitudine anche a tutte le persone che, all'interno del Dipartimento, hanno collaborato alla buona riuscita degli esperimenti e hanno contribuito con le loro osservazioni all'interpretazione dei dati. In particolare vorrei ringraziare tutti i laureandi che in questi anni hanno svolto la loro tesi all'interno del LIMAT e che, concedendomi la loro amicizia, hanno consentito di creare un'atmosfera serena e stimolante.

Un ringraziamento particolare deve essere riservato al mio amico John Alison del King's College di Londra, alla cui collaborazione e disponibilità devo gran parte delle mie conoscenze sul PEA.

Bologna, novembre 1998

Ilihc Ghinello

Indice

<i>Prefazione</i>		<i>Pag. V</i>
<i>Sommario</i>		<i>Pag. VII</i>
<i>Indice</i>		<i>Pag. XI</i>
<i>Introduzione</i>	<i>Problematiche relative all'utilizzo dei materiali polimerici nei cavi HVDC</i>	<i>Pag. 1</i>
Capitolo I	Fondamenti teorici	Pag. 11
1.1	La natura dei polimeri.....	Pag. 11
1.1.1	Tipi di polimeri.....	Pag. 12
1.1.1.1	Cross-Linking.....	Pag. 13
1.1.2	Cristallinità dei polimeri.....	Pag. 14
1.1.3	Il polietilene e il polietilene reticolato (XLPE).....	Pag. 17
1.2	Fenomeni di accumulo della carica spaziale.....	Pag. 18
1.3	La conducibilità elettrica: concetti generali.....	Pag. 20
1.3.1	Modello a bande della conducibilità.....	Pag. 21
1.3.2	Meccanismi che regolano la conduzione nei polimeri.....	Pag. 22
1.3.2.1	Conduzione ionica.....	Pag. 26
1.3.2.2	Portatori elettronici.....	Pag. 29
1.3.3	Conduzione SCLC.....	Pag. 37
1.3.4	Influenza del disordine sul trasporto dei portatori.....	Pag. 43
1.3.5	Influenza del campo elettrico sul processo di conduzione.....	Pag. 44
1.3.5.1	Conduzione a bassi campi.....	Pag. 44
1.3.5.2	Conduzione ad alti campi.....	Pag. 44
1.3.6	Anomalie delle correnti di carica nei materiali polimerici.....	Pag. 47
1.4	Rigidità dielettrica ed invecchiamento elettrico nei materiali isolanti.....	Pag. 48
1.4.1	La rigidità dielettrica.....	Pag. 50
1.4.2	L'invecchiamento elettrico.....	Pag. 53
Capitolo II	Tecniche di prova utilizzate	Pag. 57
2.1	Misura delle correnti di carica e scarica in film polimerici.....	Pag. 57
2.1.1	Cella di prova.....	Pag. 58
2.1.2	Descrizione del circuito di misura.....	Pag. 60
2.2	Misura della rigidità dielettrica e prove di vita.....	Pag. 61
2.2.1	Rigidità dielettrica.....	Pag. 61
2.2.2	Invecchiamento elettrico.....	Pag. 63

2.2.3	<i>Metodi di elaborazione statistica.....</i>	Pag. 64
2.2.3.1	<i>Prova completa.....</i>	Pag. 67
2.2.3.2	<i>Censuramento singolo.....</i>	Pag. 67
2.2.3.3	<i>Censuramento progressivo.....</i>	Pag. 69
2.2.4	<i>Celle e circuito di prova.....</i>	Pag. 69
2.2.4.1	<i>Descrizione delle celle di prova utilizzate.....</i>	Pag. 69
2.2.4.2	<i>Descrizione del circuito di prova.....</i>	Pag. 72
Capitolo III	<i>La misura della carica spaziale</i>	Pag. 75
3.1	<i>Metodi di misura della carica spaziale.....</i>	Pag. 75
3.1.1	<i>Metodi basati su sollecitazioni termiche.....</i>	Pag. 76
3.1.1.1	<i>Metodo dell'impulso termico (Thermal Pulse method).....</i>	Pag. 76
3.1.1.2	<i>Metodo del laser ad intensità modulata (Laser Intensity Modulation Method, LIMM).....</i>	Pag. 77
3.1.1.3	<i>Metodo del gradino termico (Thermal Step Method).....</i>	Pag. 78
3.1.2	<i>Metodi basati sulla propagazione di onde di pressione.....</i>	Pag. 78
3.1.2.1	<i>Metodo della propagazione dell'onda di pressione (Pressure Wave Propagation method, PWP).....</i>	Pag. 80
3.1.2.2	<i>Metodo dell'impulso di pressione indotto dal laser (Laser Induced Pressure Pulse method, LIPP).....</i>	Pag. 80
3.1.2.3	<i>Metodo del Piezo/Piezo trasduttore.....</i>	Pag. 81
3.1.2.4	<i>Metodo dell'impulso elettroacustico (Pulsed ElectroAcoustic method, PEA) o metodo dell'onda acustica elettricamente stimolata (Electrically Stimulated Acoustic Wave, ESAW).....</i>	Pag. 82
3.2	<i>Aspetti teorici del metodo PEA.....</i>	Pag. 83
3.2.1	<i>Formazione dell'onda acustica.....</i>	Pag. 86
3.2.2	<i>Propagazione dell'onda di pressione.....</i>	Pag. 88
3.2.3	<i>Segnale di uscita dal trasduttore piezoelettrico.....</i>	Pag. 94
3.2.4	<i>Risposta del sistema di amplificazione.....</i>	Pag. 95
3.2.5	<i>Deconvoluzione e calibrazione del segnale.....</i>	Pag. 96
3.2.6	<i>Importanza dello spessore del trasduttore e della durata dell'impulso elettrico.....</i>	Pag. 98
3.3	<i>Apparato sperimentale realizzato.....</i>	Pag. 107
3.3.1	<i>La cella PEA.....</i>	Pag. 108
3.3.1.1	<i>Caratteristiche del trasduttore piezoelettrico.....</i>	Pag. 112
3.3.1.2	<i>Caratteristiche degli amplificatori.....</i>	Pag. 112
3.3.2	<i>Generatore dell'impulso di tensione.....</i>	Pag. 113

3.3.3	<i>Caratteristiche del generatore di alta tensione DC.....</i>	<i>Pag. 116</i>
3.3.4	<i>Caratteristiche dell'oscilloscopio.....</i>	<i>Pag. 116</i>
3.4	<i>Programmi per l'acquisizione e l'elaborazione dei dati rilevati dal PEA.....</i>	<i>Pag. 117</i>
3.4.1	<i>Programma di acquisizione dei dati.....</i>	<i>Pag. 117</i>
3.4.2	<i>Programma di elaborazione dei dati.....</i>	<i>Pag. 121</i>
3.4.2.1	<i>Tecnica di calibrazione adottata.....</i>	<i>Pag. 125</i>
3.4.2.2	<i>Calcolo del campo elettrico Poissoniano e della tensione nota la distribuzione di carica spaziale.....</i>	<i>Pag. 127</i>
3.4.2.3	<i>Metodo utilizzato per la deconvoluzione del segnale.....</i>	<i>Pag. 129</i>
Capitolo IV	<i>Risultati sperimentali</i>	<i>Pag. 133</i>
4.1	<i>Misure di conducibilità.....</i>	<i>Pag. 135</i>
4.1.1	<i>Risultati delle prove effettuate sul polietilene reticolato (XLPE 845/01).....</i>	<i>Pag. 135</i>
4.1.1.1	<i>Prove di carica a temperatura ambiente con elettrodi in oro.....</i>	<i>Pag. 135</i>
4.1.1.2	<i>Prove di carica a temperatura ambiente con elettrodi in Illuminio.....</i>	<i>Pag. 139</i>
4.1.1.3	<i>Prove di carica a temperatura ambiente con elettrodi misti.....</i>	<i>Pag. 140</i>
4.1.1.4	<i>Prove di carica a 40 °C con elettrodi in oro.....</i>	<i>Pag. 141</i>
4.1.1.5	<i>Prove di carica a 60 °C con elettrodi in oro.....</i>	<i>Pag. 142</i>
4.1.1.6	<i>Discussione dei risultati ottenuti dalle prove di conducibilità sull'XLPE 845/01.....</i>	<i>Pag. 144</i>
4.1.2	<i>Risultati delle prove di conducibilità per i materiali additivati...</i>	<i>Pag. 145</i>
4.1.2.1	<i>Prove di carica sul materiale 845/02.....</i>	<i>Pag. 146</i>
4.1.2.2	<i>Prove di carica sul materiale 845/03.....</i>	<i>Pag. 147</i>
4.1.2.3	<i>Prove di carica sul materiale 845/08.....</i>	<i>Pag. 148</i>
4.1.2.4	<i>Prove di carica sul materiale 845/09.....</i>	<i>Pag. 150</i>
4.1.2.5	<i>Prove di carica sul materiale 845/22.....</i>	<i>Pag. 151</i>
4.1.2.6	<i>Osservazione sulle prove di carica effettuate sui materiali additivati.....</i>	<i>Pag. 152</i>
4.2	<i>Misure di rigidità dielettrica.....</i>	<i>Pag. 152</i>
4.3	<i>Prove di invecchiamento elettrico.....</i>	<i>Pag. 155</i>
4.3.1	<i>Prove di vita elettrica effettuate sull'XLPE 845/01.....</i>	<i>Pag. 156</i>
4.3.2	<i>Prove di vita elettrica effettuate sul materiale XLPE 845/03.....</i>	<i>Pag. 158</i>
4.3.3	<i>Prove di vita elettrica effettuate sul materiale XLPE 845/09.....</i>	<i>Pag. 160</i>
4.4	<i>Misure di carica spaziale mediante il metodo PEA.....</i>	<i>Pag. 161</i>
4.4.1	<i>Prove PEA per la determinazione della soglia di intrappolamento.....</i>	<i>Pag. 162</i>
4.4.1.1	<i>Determinazione della soglia di intrappolamento dell'XLPE</i>	

	845/01.....	Pag. 163
	...	
4.4.1.2	Determinazione della soglia di intrappolamento del materiale 845/03.....	Pag. 169
4.4.1.3	Determinazione della soglia di intrappolamento del materiale P5.....	Pag. 172
	...	
4.4.1.4	Determinazione della soglia di intrappolamento dell'XLPE A....	Pag. 174
4.4.2	Prove PEA per la determinazione dell'effetto dell'inversione di polarità sulla distribuzione della carica spaziale.....	Pag. 176
4.4.2.1	Prova con inversione di polarità sull'XLPE 845/01.....	Pag. 178
4.4.2.2	Prova con inversione di polarità sul materiale 845/03.....	Pag. 181
4.4.2.3	Prova con inversione di polarità sul materiale P0.....	Pag. 182
4.4.2.4	Prova con inversione di polarità sul materiale P1.....	Pag. 183
4.4.2.5	Prova con inversione di polarità sul materiale P2.....	Pag. 184
4.4.2.6	Prova con inversione di polarità sul materiale P3.....	Pag. 185
4.4.2.7	Prova con inversione di polarità sul materiale P4.....	Pag. 187
4.4.2.8	Prova con inversione di polarità sul materiale P5.....	Pag. 188
4.4.2.9	Prova con inversione di polarità sul materiale P6.....	Pag. 189
4.4.2.10	Prova con inversione di polarità sul materiale P7.....	Pag. 190
4.4.2.11	Prova con inversione di polarità sul materiale P8.....	Pag. 192
4.4.2.12	Prova con inversione di polarità sul materiale P9.....	Pag. 193
4.4.2.13	Prova con inversione di polarità sul materiale P10.....	Pag. 194
4.4.2.14	Prova con inversione di polarità sul materiale P11.....	Pag. 196
4.4.2.15	Prova con inversione di polarità sul materiale P12.....	Pag. 197
4.4.2.16	Prova con inversione di polarità sul materiale P13.....	Pag. 198
4.4.2.17	Prova con inversione di polarità sul materiale P14.....	Pag. 199
4.4.2.18	Prova con inversione di polarità sul materiale P15.....	Pag. 201
4.4.2.19	Prova con inversione di polarità sul materiale P16.....	Pag. 202
4.4.2.20	Prova con inversione di polarità sul materiale P17.....	Pag. 203
4.4.2.21	Prova con inversione di polarità sul materiale P18.....	Pag. 204
4.4.2.22	Prova con inversione di polarità sul materiale P19.....	Pag. 205
4.4.2.23	Prova con inversione di polarità sul materiale P20.....	Pag. 206
4.4.2.24	Prova con inversione di polarità sul materiale P21.....	Pag. 207
4.4.2.25	Prova con inversione di polarità sul materiale P22.....	Pag. 209
4.4.2.26	Prova con inversione di polarità sul materiale 845/22.....	Pag. 210
4.4.2.27	Prova con inversione di polarità sul materiale 845/22B.....	Pag. 211
4.4.2.28	Prova con inversione di polarità sul materiale 845/21.....	Pag. 212
4.4.2.29	Prova con inversione di polarità sul materiale 845/01x.....	Pag. 214
Capitolo V	Discussione dei dati	Pag. 217
Capitolo VI	Conclusioni	Pag. 229
Bibliografia		Pag. 231

Introduzione

Problematiche relative all'utilizzo dei materiali polimerici nei cavi HVDC

Sebbene molti dei primi sistemi elettrici fossero basati sulla corrente continua (DC), storicamente i sistemi di grande potenza e quindi anche i sistemi di trasmissione dell'energia si sono sviluppati in corrente alternata (AC). Questa preferenza è senza dubbio da attribuirsi agli innumerevoli vantaggi che la corrente alternata presenta rispetto alla corrente continua, non ultimo la grande facilità di trasformazione, permessa dall'introduzione dei trasformatori, dei parametri tensione-corrente tra le varie fasi di generazione, trasporto e distribuzione dell'energia. I sistemi DC sono così stati per lungo tempo relegati ad applicazioni particolari; la più interessante è sicuramente quella dei cavi per il collegamento sottomarino dove gli effetti capacitivi dovuti alle lunghe pezzature di cavo impediscono l'utilizzo della AC [1 e 2].

Oggi, però, la situazione sta cambiando. Le forti pressioni dovute, da un lato, ad una sempre più diffusa cultura ambientalista che si oppone all'utilizzo di linee aeree per la trasmissione e, dall'altro, alla crescente consapevolezza dei possibili vantaggi dell'utilizzo della corrente continua, hanno reso la DC un'opzione nuovamente interessante tecnicamente e commercialmente.

In generale l'uso della corrente continua e, in particolare, dei cavi per alte tensioni DC (HVDC, acronimo derivante dall'inglese *High Voltage Direct Current*) nei sistemi di potenza può risultare vantaggioso soprattutto per i seguenti motivi:

- la lunghezza dei cavi HVDC non è limitata dalle correnti capacitive verso terra e non è necessaria alcuna compensazione della potenza reattiva;
- i cavi DC sono più economici di quelli AC di uguale portata;
- le interconnessioni DC costituiscono un collegamento asincrono;
- il flusso di potenza in un sistema DC può essere controllato facilmente e tempestivamente.

Questi vantaggi, uniti al continuo sviluppo dei convertitori statici e degli altri componenti necessari per la realizzazione di un sistema di potenza DC, fanno prevedere per il prossimo futuro un più diffuso utilizzo dei cavi HVDC [3 e 4].

Nella Tab. 1 è riportata, come esempio, l'evoluzione negli ultimi decenni dei cavi sottomarini HVDC in termini di potenza totalmente installata nel mondo.

Tabella 1
Incremento della capacità dei cavi HVDC sottomarini, [4].

Periodo	Capacità (MW)
1954-1964	210
1964-1974	2067
1974-1984	1445
1984-1995	5675

Nella Tab. 2 sono invece riassunte le principali caratteristiche dei cavi installati in alcuni sistemi HVDC attualmente in funzione. Si può osservare che la tipologia di cavo più utilizzata è quella in cui l'isolamento è costituito da carta impregnata con olio.

Tabella 2
Dati di alcuni dei sistemi DC installati [4].

Table II: Some Significant DC Cable Data for Different HVDC Schemes—Types and Dimensions											
No.	Name	Commissioning Year	Voltage U_0 (kV)		Power (1 cable) (MW)	No. of cables	Conductor		Insulation		Length (km)
			type note A	size (mm ²)			type note B	thick (mm)			
1	Gotland 1 (1)	1954 1970	100 150	20 30	(1)	Cu s	90	MI	7.0	100	
2	Cross Channel 1(1) sea land	1961 1961	100 100	80 80	2 2	Cur Cur	340/390 605	MI	9.0 9.0	51	
3	SA.CO.I.	1965 1992	200 200	100 100	(2)	Cu o	420	MI	11.8	119	
4	Cook Strait 1	1965	250	300	2 + 1	Cu h	520	GF	14	39	
5	Konk Skan: Sweden Laesoe (1) sea land Laesoe (1) sea land	1965/74 1965 1965	285 285 285	300 300 250 250	1 1 1 1	Cur Cur Cur Cur	625 800 2x310 2x310	MI MI OF(2) OF(2)	15 15 12.4 12.4	64 7 23 1	
6	Vancouver 1	1969	300	156	2 + 1	Cu o	400	MI	18.5	4 + 27	
7	Kingsnorth (1)	1971	266	320	2(4)	Cu h	800	OF	10.3	84	
8	Mallorca/Menorca (3)	1972	200	100	4	Al h	500	OF	8.4	44	
9	Skagerrak sea land	1976 1976	262.5 262.5	250 250	2 2	Cur Cur	800 1000	MI MI	16 14	125	
10	Vancouver 2	1976	300	185	2	Cu h	400	OF	11.7	35	
11	Hokkaido Honshu sea land	1980/93 1980/93	250 250	300 300	2(4) 2(4)	Cu h Cu h	600 900	OF OF	14.5 13	42/43 1	
12	Gotland 2/3	1983/87	150	160	2(4)	Cur	800	MI	8	100	
13	IFA 2000) Cross Channel (11) sea land	1986 1986	270/280 270/280	250 250	8 8	Cur Cu h	900 800	MI OF	12.3 10.7.5	50 18 + 8	
14	Konk Skan 2/3	1988/91	285	300	2	Cur	1200	MI	15	64	
15	Fenno Skan	1989	400	500	1	Cur	1200	MI	17.5	200	
16	Cook Strait 2	1991	350	500	2 + 1	Cur	1400	MI	17.5	40	
17	St. Lawrence	1993	500	625	6	Cu h	1400	OF	26.8	5.1	
18	Hawaii	tested	300	250	2 + 1	Al h	1600	OF	10.9	67 + 154	
19	Skagerrak 3	1993	350	500	1	Cur	1400	MI	18.0	125	
20	Sheju sea land	1993 1993	180 180	150 150	2 2	Cur Cur	800 800	MI MI	9.5 9.5	95 5	
21	Baltic	1994	450	600	1	Cur	1600	MI	19.0	250	
22	Kontk sea land	1995 1995	400 400	600 600	1 1	Cur Cur	2x800 2x800	OF(2) OF(2)	16.5 16.5	55 120	

Notes: A: Legend for conductor type h = hollow, o = oval, r = round stranded, s = round solid. B: Legend for impregnation type MI = mass impregnated, OF = oil filled (or fluid filled), GF = gas filled. (1) - out of service, (2) - two cores flat cable, (3) - tested for dc and ac and operated at 138 kV, (4) - plus neutral.

Le prospettive di sviluppo e diffusione dei sistemi e, in particolare, dei cavi per la trasmissione di energia in corrente continua hanno fortemente accresciuto l'interesse delle aziende produttrici verso il miglioramento di questo tipo di prodotto. In particolare negli ultimi dieci anni sono stati impiegati notevoli investimenti nello studio di fattibilità di cavi

HVDC con isolamento polimerico estruso, mutuando le conoscenze dei cavi AC dove tale isolamento è ormai una tecnologia consolidata anche per cavi ad altissima tensione (400-500 kV). Tale soluzione, infatti, presenta notevoli vantaggi legati sia alla semplificazione costruttiva sia alle superiori caratteristiche elettriche e chimiche rispetto ai tradizionali sistemi di isolamento in carta ed olio (installazione e manutenzione più semplici, minor rischio di incendio) [1, 4 e 5].

Tra i materiali polimerici, quello che sembra mostrare le migliori caratteristiche per sostituire validamente l'isolamento con carta e olio è il polietilene (PE). Tale materiale, infatti, è facilmente reperibile, è sufficientemente puro ed uniforme e presenta una rigidità dielettrica elevata (circa 800kV/mm in DC). Inoltre, se paragonato alla carta impregnata con olio, presenta una minore permittività relativa, una minore resistività termica e buone caratteristiche fisico-chimiche a contatto con un'ampia gamma di elementi [4].

Nella Tab. 3 sono confrontate le proprietà di alcuni materiali isolanti polimerici, che potrebbero potenzialmente essere candidati all'utilizzo nei cavi HVDC, con quelle della carta ed olio.

Tabella 3

Confronto tra le principali proprietà dei materiali isolanti solidi più usati per cavi DC [4].

Materiale	Carta Impregnata	PVC	EPR	PE	XLPE
Densità (kg/m³)	1250	1400	1200	900	900
Permittività Relativa	3.5	8	3.3	2.3	2.5
Perdite Dielettriche (tanδ*10⁻⁴)	20	1000	40	4	4
Resistività Termica (°Cm/W)	5.0 – 6.0	6.0	5.0	3	3.5

Nonostante le buone premesse, però, i risultati ottenuti utilizzando il PE e i suoi derivati (in particolare l'XLPE, normalmente usato per i cavi HVAC) nei prototipi dei cavi HVDC fino ad ora costruiti non sono stati soddisfacenti [3–7].

In condizioni di campo continuo, infatti, i materiali che nelle applicazioni AC presentano ottime caratteristiche, manifestano un invecchiamento più rapido rispetto ai materiali convenzionali (carta e olio). Le ricerche svolte hanno dimostrato che tale fenomeno è da attribuirsi alla deformazione nell'andamento del campo elettrico che origina zone ad elevata

sollecitazione (elevata concentrazione di campo elettrico) in cui l'invecchiamento procede più rapidamente rispetto a quanto previsto dalla distribuzione teorica del campo, con una significativa riduzione della vita dell'isolante.

Le motivazioni addotte per spiegare tale deformazione del campo sono principalmente due:

- il fenomeno dell'inversione di campo elettrico;
- l'accumulo di carica spaziale.

Soprattutto quest'ultimo aspetto è imputato come la principale causa del fallimento dei materiali polimerici nei cavi HVDC. Gli studi svolti sembrano, infatti, evidenziare il ruolo prevalente giocato dalle cariche spaziali nel determinare il comportamento di tali materiali nei confronti del campo elettrico [3-15].

Il Fenomeno dell'Inversione di Campo Elettrico

A differenza dei cavi AC, nei quali la distribuzione radiale del campo elettrico è capacitiva e sostanzialmente indipendente dalla temperatura (almeno nei limiti di variazione tipici del funzionamento di un cavo), nei cavi DC l'andamento del campo elettrico dipende dalla resistività (volumetrica) ρ_V dell'isolante, la quale è a sua volta funzione della temperatura T e del campo elettrico applicato E [4, 5, 8 e 9]:

$$\rho_V = f(E, T)$$

Questa dipendenza comporta una diversa distribuzione del campo al variare della temperatura di funzionamento del cavo, temperatura che non è costante nell'isolante ma è massima nelle vicinanze del conduttore e minima all'esterno e che dipende sostanzialmente dal regime di carico del cavo stesso. Nella Fig. 1 è riportato il tipico andamento del campo elettrico in un cavo DC all'aumentare del gradiente di temperatura nell'isolante, confrontato con l'andamento del campo in un cavo AC. Nella figura si può osservare che l'andamento del campo in un cavo DC dipende, come detto, dalla potenza erogata e, più precisamente, dalla temperatura del conduttore (che è sempre maggiore di quella ambiente a causa delle perdite Joule). Quando il cavo è sottoposto ad un gradiente termico, la resistività dell'isolante non è più costante ma diminuisce passando dalla zona a contatto con il conduttore (zona più calda), alla zona esterna a temperatura dell'ambiente. In queste condizioni si può avere il massimo

del campo elettrico sulla superficie esterna dell'isolante. Questo fenomeno è noto come “*inversione del campo*” [4].

E' opportuno sottolineare che l'inversione del campo è più accentuata nei materiali con alta resistività termica e che essa influenza notevolmente la rigidità dielettrica del materiale [16].

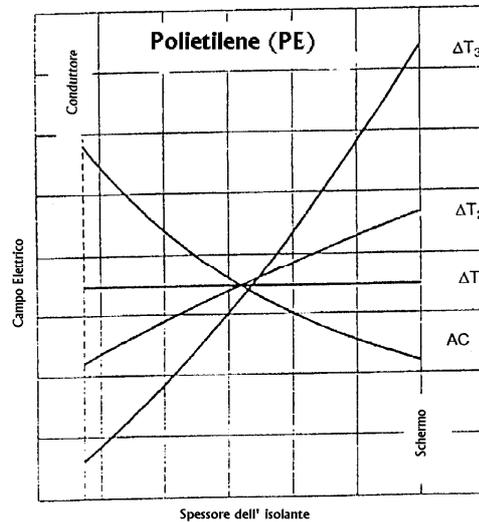


Figura 1

Il fenomeno dell'inversione del campo in un cavo DC isolato con PE al variare del gradiente di temperatura ($\Delta T_1 < \Delta T_2 < \Delta T_3$) [4].

Il Fenomeno di Accumulo di Carica Spaziale.

Il concetto di carica spaziale indica, in generale, un accumulo di carica intrappolata all'interno del materiale ed è stato originariamente introdotto per distinguere tale carica da quella superficiale, l'unica presente in un isolante ideale. L'accumulo di cariche spaziali è un fenomeno caratteristico dei materiali polimerici sottoposti ad un elevato campo elettrico DC [8 e 9].

Partendo dalle equazioni fondamentali dell'elettromagnetismo (equazioni di Maxwell) è stato dimostrato che si ha la formazione di carica spaziale quando la conducibilità dell'isolante varia da punto a punto (condizione sempre verificata in quanto tale grandezza dipende dalla temperatura e dal campo elettrico) [17].

Nei primi anni settanta si era intuita la presenza di carica intrappolata in un polimero studiando l'effetto, sulla rigidità dielettrica all'impulso, di una pre-sollecitazione elettrica variandone la polarità. Successivamente sono state sviluppate diverse tecniche non distruttive per la determinazione della carica intrappolata in un isolante; esse hanno portato a numerose pubblicazioni nelle quali è spiegata la dipendenza del fenomeno di accumulo di carica dal

campo applicato, dalla temperatura, dal tempo e dal materiale all'interfaccia col polimero [18-28].

L'effetto provocato dall'accumulo di carica spaziale è una distorsione del campo elettrico (oltre quella già citata, dovuta all'inversione di campo). Tale distorsione, che può essere in certi casi assai significativa, dà origine a zone estremamente sollecitate nelle quali il materiale invecchia precocemente con una conseguente considerevole riduzione della vita rispetto a quella prevedibile considerando il campo elettrico teorico.

Recenti teorie sul fenomeno dell'invecchiamento DC sembrano attribuire alla carica spaziale un'importanza ancora superiore rispetto a quella macroscopica appena descritta, assumendola come una delle cause scatenanti dei processi degradativi riconosciuti nei polimeri. Tali teorie, infatti, prevedono che l'influenza della carica spaziale non sia solo quella macroscopica di deformazione del campo ma che i centri di carica, essendo zone di accumulo energetico, influenzino radicalmente la cinetica chimica del materiale dando origine a reazioni irreversibili o comunque provocando una diminuzione della barriera di energia libera associata alle reazioni di degradazione. Secondo questa ipotesi, l'intrappolamento della carica origina delle concentrazioni locali di carica (più probabili nelle vicinanze di difetti del materiale) a cui si associano un'energia elettrostatica ed un'energia elettromeccanica anomale. L'effetto della carica intrappolata sarebbe allora quello di favorire o comunque accelerare, tramite questa energia, le reazioni di degradazione che portano alla formazione delle microcavità all'interno del materiale, dove possono svilupparsi poi i successivi processi degradativi macroscopici [12, 14 e 15]. In queste condizioni la presenza di una soglia elettrica, introdotta in molti modelli dell'invecchiamento [29 e 30], può così essere spiegata in base all'esistenza di un valore di campo al di sopra del quale l'energia elettrostatica e l'energia elettromeccanica accumulate nei centri di carica spaziale sono in grado di innescare un processo di degradazione che causa la formazione di microcavità nell'isolante. Tale soglia di campo elettrico diventa quindi un parametro decisivo per l'eventuale utilizzazione di un materiale polimerico [31 – 33].

Prospettive

E' ormai opinione comune che le caratteristiche di un materiale polimerico da impiegare per la costruzione dei moderni cavi HVDC debbano essere le seguenti:

- conducibilità elettrica quanto più possibile indipendente dalla temperatura, dal campo elettrico, dall'inversione di polarità e dal tempo di sollecitazione;

- bassa resistenza termica;
- alta rigidità dielettrica, indipendente dalla temperatura e dalla inversione di polarità;
- limitate quantità di carica accumulata sotto l'effetto di un campo elettrico.

Per valutare le qualità di un isolante e, in particolare, per confrontare tra loro diversi materiali, sono stati proposti dei coefficienti tra i quali vale la pena di ricordare il coefficiente di aumento di temperatura (K_{TDC}) e il coefficiente di inversione di polarità (K_{PDC}), definiti come segue [3]:

$$K_{TDC} = \frac{\text{rigidità dielettrica DC ad alta temperatura}}{\text{rigidità dielettrica a bassa temperatura}} \%$$

$$K_{PDC} = \frac{\text{rigidità dielettrica con inversione di polarità}}{\text{rigidità dielettrica senza inversione di polarità}} \%$$

Il coefficiente K_{TDC} è usato per indicare la dipendenza della rigidità dielettrica dalla temperatura, mentre il K_{PDC} è usato per indicare la dipendenza della rigidità dielettrica dall'inversione di polarità. K_{TDC} può essere calcolato sia applicando una tensione di polarità costante (D.P., cioè direct polarity) sia una tensione con inversione di polarità (R.P., cioè reversal polarity), mentre K_{PDC} può essere calcolato sia a basse temperature (L.T., cioè low temperature), sia ad alte temperature (H.T., cioè high temperature). Un valore del 100% di entrambi questi coefficienti indica una assoluta indipendenza della rigidità dalla temperatura e dalla inversione di polarità [4].

I materiali fino ad ora provati per la costruzione di cavi HVDC possono essere raggruppati in due categorie: i materiali "puri" ed i materiali additivati. Questi ultimi possono essere ulteriormente divisi in materiali additivati al fine di modificarne le caratteristiche termiche e materiali additivati al fine di diminuirne l'accumulo di carica spaziale.

Materiali "Puri"

I materiali polimerici "puri" studiati per l'utilizzazione nei cavi HVDC sono, principalmente, LDPE, XLPE e HDPE. Questi materiali sono stati provati in una ampia gamma di valori di temperatura e di campo elettrico, riscontrando una forte dipendenza della rigidità dielettrica dalla temperatura. Inoltre, i fenomeni di inversione di campo e di accumulo di carica sono la causa di una distorsione del campo elettrico non trascurabile. Per questi motivi, allo stato attuale, la costruzione di cavi HVDC con un isolante polimerico "puro" sembra improbabile. Gran parte degli sforzi e degli investimenti sono perciò concentrati sugli isolanti polimerici additivati ed in particolare sulla scelta degli additivi migliori.

Cambiamento delle Caratteristiche Termiche.

Gli studi svolti al fine di determinare dei metodi per la limitazione del fenomeno d'inversione del campo in un polimero sottoposto a sollecitazione HVDC hanno dimostrato

come risultato fondamentale diminuirne la resistività termica e limitare la dipendenza della conducibilità elettrica dalla temperatura.

Seguendo tale impostazione sono stati ottenuti un certo numero di nuovi composti, additivando diversi polimeri (tra cui anche l'XLPE) con alcune sostanze inorganiche; questi composti hanno mostrato concreti miglioramenti ad alte temperature e ad alti campi elettrici, lasciando intravedere buone prospettive di applicazione. A tutt'oggi sono ancora in corso ricerche sull'accumulo di carica spaziale in questi composti [4].

Diminuzione dell'Accumulo di Carica Spaziale.

Seguendo l'ipotesi proposta da Tanaka [5 e 8], secondo la quale l'accumulo di carica spaziale può essere limitato impedendo l'iniezione di elettroni dal catodo o "neutralizzando" quelli eventualmente iniettati, i ricercatori hanno tentato di progettare nuovi materiali [24, 25 e 34 - 37]. I metodi usati sono stati diversi:

- a) Cambiamento delle caratteristiche del contatto elettrodo-isolante.
- b) Cambiamento dei meccanismi di conduzione.
- c) Realizzazione di nuovi materiali compositi.

Come pubblicato da diversi autori, il contatto elettrodo-isolante ha un ruolo importante nel fenomeno di accumulo di carica spaziale. In particolare, la quantità di carica intrappolata dipende sia dal materiale polimerico, sia dal materiale elettrodico, sia dalla qualità del contatto. L'accumulo di carica in provini di LDPE, ad esempio, è minore nel caso si utilizzino elettrodi in alluminio piuttosto che in oro (Fig. 2) [20].

L'accumulo di carica può essere limitato modificando alcune caratteristiche del materiale: riducendo, ad esempio, il potenziale di estrazione e l'affinità elettronica, diminuendo la profondità ed il numero delle trappole, aumentando il libero cammino medio dei portatori, oppure neutralizzando le cariche iniettate.

In letteratura sono presenti molte ricerche nelle quali si indaga il meccanismo dell'intrappolamento di carica in materiali polimerici additivati con diversi materiali organici o inorganici [24, 25 e 34]. Da queste si evince che al variare dell'additivo può accumularsi più o meno carica e che lo stesso additivo fornisce risultati diversi a seconda del polimero usato [4].

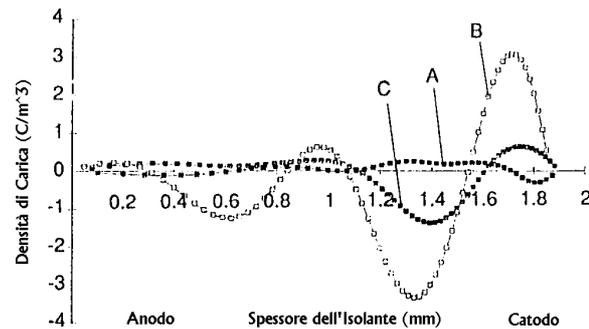


Figura 2

Andamento della carica accumulata [4]: A) LDPE additivato con titanato di bario ($BaTiO_3$), elettrodi in oro. B) LDPE puro, elettrodi in oro. C) LDPE puro, elettrodi in alluminio.

Si deve comunque ricordare che, modificando la struttura del materiale, possono cambiare anche altre sue proprietà come, ad esempio, la rigidità dielettrica, le caratteristiche di vita ed il coefficiente termico. Quindi un materiale additivato deve essere nuovamente provato, ricordando che l'accumulo di carica è solo uno dei parametri che è interessante conoscere.

Nella Fig. 2 è riportato, come esempio, l'andamento della carica intrappolata nell'LDPE al variare della metallizzazione (oro e alluminio) e dell'additivo (materiale puro e additivato con titanato di bario).

Date le innumerevoli variabili in gioco quando si prendono in considerazione materiali additivati, risulta fondamentale l'utilizzo di tecniche di indagine rapide in grado di fornire informazioni sul comportamento del materiale. In questo modo, infatti, si possono vagliare molte più soluzioni possibili senza dover perdere molto tempo su ognuna di esse [31 e 33]. Lo scopo principale di questo lavoro è proprio quello di proporre delle nuove metodologie per la caratterizzazione dei materiali, che posseggano i requisiti di rapidità necessari.

Capitolo I

Fondamenti teorici

1.1 La natura dei polimeri [38-40]

Un polimero (dal greco poly, molti, e meros, parte) è un composto organico costituito da macromolecole formate da catene di semplici unità molecolari (monomeri); queste ultime rappresentano l'elemento fondamentale che caratterizza il polimero. Queste macromolecole sono sintetizzate mediante reazioni, dette di polimerizzazione, nelle quali l'azione di opportuni catalizzatori innesca la formazione dei legami covalenti fra i vari monomeri. Nella Fig. 1.1 è riportata, come esempio, la polimerizzazione dell'etilene che genera il polietilene (PE), il più semplice polimero idrocarburico; esso è un tipico esempio di polimero sintetico.

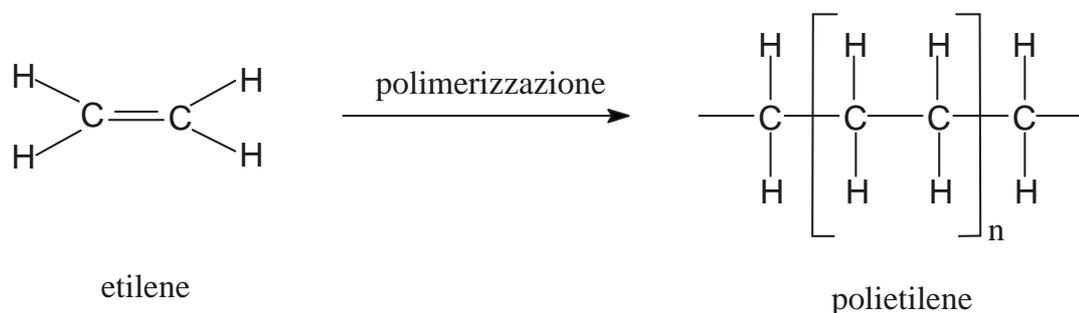


Figura 1.1

Schema della polimerizzazione dell'etilene a polietilene.

Il numero dei monomeri presenti nelle catene macromolecolari è variabile (nel PE esso può variare da qualche migliaio a qualche milione), il suo valore medio rappresenta il *grado di polimerizzazione* del composto. Come conseguenza di questo fatto anche il peso molecolare di un polimero non ha un valore definito e viene assunto pari alla media pesata dei pesi molecolari delle diverse catene idrocarburiche.

I materiali polimerici sono noti, in generale, per la loro bassa densità (compresa fra 0.9 e 1.5 g/cm³, ovvero da 5 a 8 volte inferiore a quella delle leghe leggere) e per il loro uso come isolanti termici ed elettrici. I polimeri riflettono scarsamente la luce e, anzi, tendono ad essere trasparenti o traslucidi.

1.1.1 Tipi di polimeri

I polimeri possono essere classificati sulla base di diverse proprietà, come ad esempio il tipo di sintesi da cui derivano, il comportamento nei confronti della temperatura e la morfologia delle catene.

La classificazione dei polimeri secondo il tipo di sintesi discende dal fatto che le molecole a lunga catena sono prodotte da due tipi generali di reazioni: la polimerizzazione per *addizione* e quella per *condensazione*. Si parla di polimerizzazione per addizione quando uno

o più tipi di monomeri insaturi (contenenti doppi legami C=C) si addizionano uno all'altro per formare una catena. Il più semplice esempio di questo tipo di polimerizzazione è ancora costituito dalla sintesi del polietilene (Fig. 1.1). I monomeri insaturi come l'etilene sono detti *bifunzionali*, poiché il doppio legame può "aprirsi" e fornire due punti adatti al legame tra i monomeri; la polimerizzazione di tali monomeri produce perciò molecole a catena satura (priva cioè di doppi legami), tra le quali non si possono stabilire legami primari.

Si parla di polimerizzazione per condensazione quando ad ogni passaggio della formazione della catena macromolecolare viene anche prodotta una piccola molecola (tipicamente acqua). Non sono in questo caso necessarie unità monomeriche con doppi legami C=C, ma contenenti gruppi funzionali amminici e carbossilici adatti a condensare tra loro. E' da notare che i polimeri di condensazione sono sempre del tipo -A-B-A-B-.

Nei polimeri a configurazione lineare gli atomi lungo la catena sono collegati da legami primari, mentre tra catena e catena si stabiliscono legami di Van der Waals. I polimeri con questa struttura, detti *termoplastici*, rammolliscono all'aumentare della temperatura, si deformano facilmente e col raffreddamento riacquistano le loro proprietà originarie mantenendo la forma che è stata loro impartita.

Se sono invece presenti reticolazioni covalenti o forti legami idrogeno tra le molecole, un aumento della temperatura non produce la deformazione plastica. Tali polimeri sono detti *termoindurenti* e mantengono una certa resistenza fino a che non cominciano a decomporsi chimicamente.

A seconda del loro comportamento nei confronti della temperatura i polimeri vengono quindi classificati in termoplastici e termoindurenti. I primi subiscono una vera e propria fusione ad un certo valore di temperatura perché sono caratterizzati da legami deboli fra le varie catene idrocarburiche. Se il polimero ha un alto grado di cristallinità esiste un intervallo di temperature in cui avviene la fusione; se è amorfo è invece caratterizzato da una temperatura di transizione vetrosa. Quest'ultima rappresenta la temperatura al di sotto della quale le catene sono relativamente immobili ed il materiale, duro e fragile, presenta le proprietà del vetro. I materiali termoindurenti, invece, si degradano con la temperatura ma non fondono se non in parte.

1.1.1.1 Cross-Linking

In aggiunta ai legami che uniscono i vari monomeri in una catena polimerica, in molti polimeri sono presenti legami tra catene vicine.

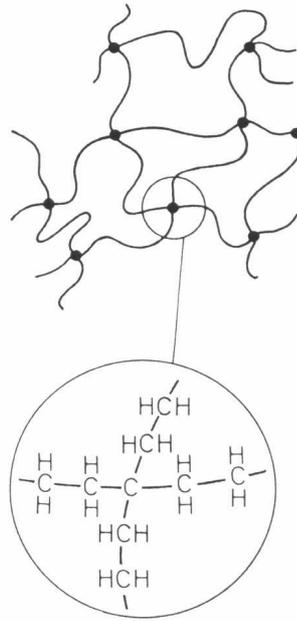


Figura 1.2

Illustrazione della morfologia di un polimero con legami laterali.

Questi legami possono formarsi direttamente tra le macromolecole vicine oppure due catene possono collegarsi tra loro attraverso una terza molecola comune che viene a formare un ponte tra le due macromolecole. Sebbene non siano forti o rigidi come i legami intramacromolecolari questi legami laterali (detti *cross-links*) hanno un importante effetto sui polimeri. Un esempio di cross-linking artificiale è la vulcanizzazione; tale processo permette di formare legami trasversali negli elastomeri incrementandone fortemente la resistenza meccanica alla trazione. Una volta formati i legami trasversali la forma del materiale rimane fissata; esso può essere forzato ad assumere una forma diversa solo esercitando adatte azioni meccaniche ad alta temperatura e raffreddando poi a temperature sufficientemente basse. Se a questo punto il materiale viene di nuovo riscaldato esso, libero di deformarsi, tornerà alla forma assunta al tempo della reticolazione. Per tale motivo si dice che il processo di cross-linking introduce una memoria nel materiale che può essere eliminata solo distruggendo la rete di legami che si è formata.

1.1.2 Cristallinità dei polimeri

I polimeri, analogamente agli altri solidi non cristallini, presentano un certo grado di ordine solo a breve raggio. In generale la morfologia dei polimeri è semicristallina, cioè essi sono costituiti da una mistura di zone cristalline immerse in zone amorfe. Le quantità relative di

regioni cristalline e non cristalline nei polimeri variano con la composizione chimica, con le configurazioni molecolari e con i trattamenti subiti. In generale si definisce *cristallinità* di un polimero la percentuale di volume occupata dalle regioni cristalline. La cristallinità influenza molte caratteristiche del materiale, come ad esempio la densità. La densità delle regioni cristalline è più alta di quella delle regioni amorfe, per questo motivo la densità di un polimero aumenta con la sua cristallinità.

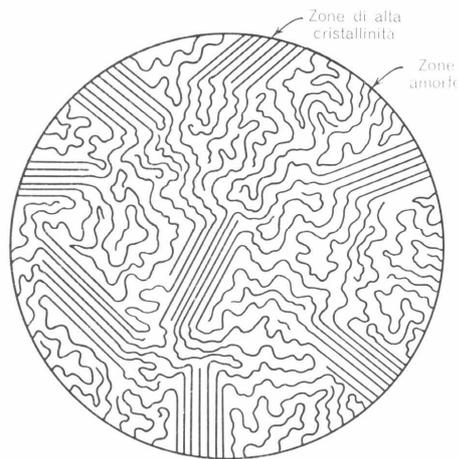


Figura 1.3

Struttura di un polimero semicristallino secondo il modello delle micelle a frange.

Le prime e più semplici interpretazioni della natura semicristallina dei polimeri si basarono sui risultati di osservazioni eseguite mediante i raggi X. Tali osservazioni mostravano che le dimensioni delle cristalliti erano dell'ordine di 10^{-8} m, mentre la lunghezza delle macromolecole era molte volte superiore. Fu perciò proposto il cosiddetto modello delle *micelle a frange* (Fig. 1.3) in cui le varie molecole sono raggruppate ordinatamente in una micella cristallina, separata da micelle analoghe mediante zone amorfe. In questo modello una macromolecola può far parte di più zone cristalline adiacenti attraversando anche zone amorfe (Fig. 1.3), in questo modo le zone cristalline e le confinanti zone amorfe risultano ancorate le une alle altre grazie alle macromolecole stesse.

Questo modello è però attualmente considerato non realistico eccetto che per polimeri aventi un grado di cristallinità estremamente basso (come il PVC). L'aspetto principale del modello, cioè che le due fasi, cristallina ed amorfa, sono vincolate tra loro dalle macromolecole le quali attraversano l'una e l'altra molte volte, rimane però valido. A tal riguardo si può osservare che più lunga è la catena media, maggiore risulterà questo effetto di ancoraggio.

La principale critica avanzata nei confronti del modello delle micelle a frange è che la disposizione casuale prevista per le cristalliti adiacenti non corrisponde alle reali osservazioni ottenute con i microscopi elettronici.

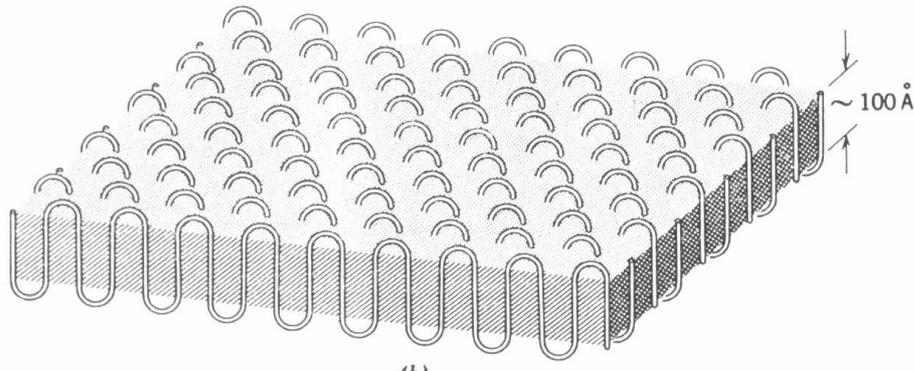


Figura 1.4

Illustrazione della struttura molecolare di una lamella cristallina.

Al microscopio elettronico, infatti, le zone cristalline appaiono come formate da piani di sottili lamelle poste le une sulle altre separate da strati amorfi dello stesso spessore. Indagini ai raggi X hanno mostrato che questi piani sono cristallini e che le macromolecole sono disposte perpendicolarmente agli strati. Poiché la lunghezza tipica di una catena macromolecolare è superiore di parecchie volte allo spessore degli strati le macromolecole debbono essere ripiegate su sé stesse più volte nelle zone cristalline, come mostrato in Fig. 1.4. La superficie delle lamelle sarà dunque costituita dai ripiegamenti delle macromolecole. Poiché questi ripiegamenti sono chimicamente saturi, non si possono formare legami primari alla superficie delle lamelle, ma soltanto legami secondari del tipo di Van der Waals.

Le lamelle cristalline sono troppo piccole per essere visibili al microscopio ottico (nel PE hanno uno spessore medio di circa 10 nm). Quello che si osserva in un campione esteso di un polimero parzialmente cristallino per trasmissione di luce polarizzata è invece la presenza di una struttura formata da oggetti poliedrici, detta struttura sferulitica, come mostrato in Fig. 1.5. Tali sferuliti consistono in aggregati a simmetria radiale di lamelle cristalline (Fig. 1.6); a seconda del numero di lamelle contenute le sferuliti possono avere diverse dimensioni. Generalmente le dimensioni delle sferuliti sono dello stesso ordine di grandezza della lunghezza d'onda della luce visibile. Questo spiega l'origine della colorazione bianco latte dei polimeri cristallini e la trasparenza dei polimeri amorfi; sono, infatti, le sferuliti a provocare la diffrazione della luce e non i singoli cristalli che risultano troppo piccoli.

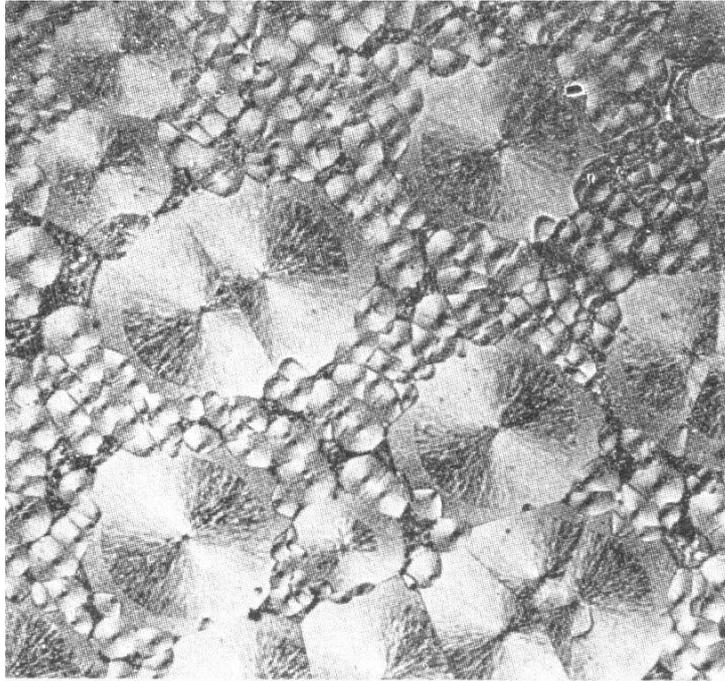


Figura 1.5

Struttura sferulitica di un polimero cristallino osservato a luce polarizzata.

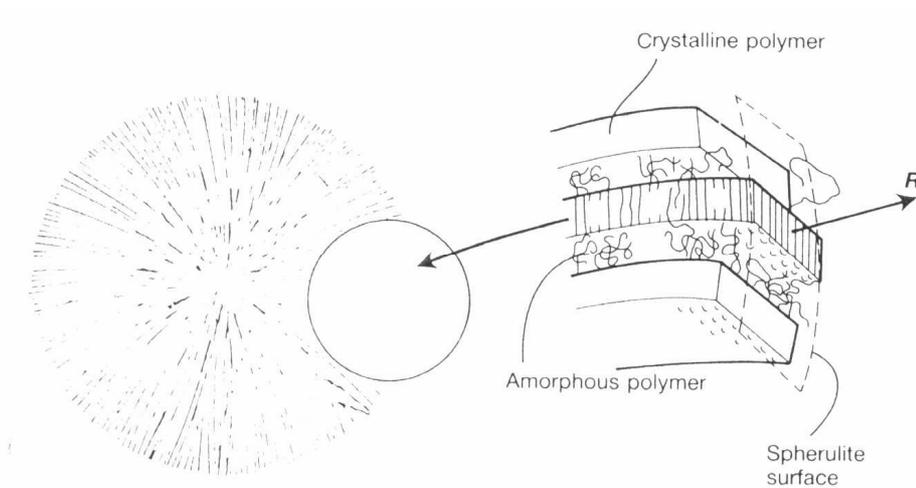


Figura 1.6

Illustrazione della struttura di una sferulite. Il vettore R indica la direzione di accrescimento.

La prima condizione da soddisfare per avere un alto grado di cristallinità è la regolarità della catena polimerica. Per tale motivo risulta quasi impossibile impedire la cristallizzazione del polietilene lineare, mentre la cristallizzazione del polietilene ramificato è assai difficoltosa. La tendenza alla cristallizzazione viene ancor più ridotta nel caso di una copolimerizzazione oppure nel caso in cui sulle catene siano presenti legami insaturi o grossi gruppi laterali che ne riducono la flessibilità.

1.1.3 Il polietilene e il polietilene reticolato (XLPE)

Il polietilene può essere di due tipi: ad alta densità (HDPE) e a bassa densità (LDPE). Il primo è prodotto polimerizzando l'etilene gassoso a bassa pressione (1-100 atm) mentre il secondo è polimerizzato termicamente sotto alta pressione (1000-2000 atm). Un alto grado di polimerizzazione e un basso grado di polimerizzazione sono generalmente sinonimi rispettivamente di alta e bassa densità, anche se eccezioni a questa regola non sono improbabili. In generale il polietilene a bassa densità presenta una cristallinità prossima al 55% mentre l'HDPE ha una cristallinità prossima al 90%; questo rende l'LDPE più flessibile e quindi solitamente più interessante per le applicazioni nei cavi. La Tab. 1.1 riporta alcune caratteristiche tipiche dei due materiali.

Tabella 1.1
Confronto tra l'LDPE e l'HDPE.

	LDPE	HDPE
Densità [g/cm ³]	0.92	0.95
Cristallinità	55%	90%
Modulo di Young	200-400	600-1500
Resistenza a trazione [MPa]	10-20	25-50
Trazione di rottura [MPa]	15-25	35-55
Deformazione alla frattura	400-700%	100-600%
Resistività elettrica [Ω m]	$\approx 10^{15}$	$> 10^{18}$

Il polietilene reticolato (XLPE) è un polietilene tridimensionale con una struttura a rete generata dai ponti intermolecolari. Esso può essere ottenuto sia mediante irradiazione del polietilene sia mediante reazioni chimiche. La metodologia standard prevede l'ottenimento dell'XLPE a partire da polietilene a bassa densità con l'aiuto di perossidi (come il DCP, di- α cumyl peroxide) in condizioni di alta temperatura e alta pressione. In genere durante il processo di reticolazione vengono aggiunte anche basse concentrazioni di antiossidanti, al fine di limitare l'effetto degradante dell'ossidazione sul materiale. L'XLPE, pur mantenendo praticamente inalterate le buone caratteristiche del PE, presenta notevoli miglioramenti nei confronti della deformazione termica, dell'invecchiamento termico e delle rotture dovute alla sollecitazione ambientale [5 e 8].

1.2 Fenomeni di accumulo della carica spaziale [8-10]

I materiali polimerici soggetti ad una sollecitazione HVDC tendono ad accumulare cariche che possono essere trattenute anche per lunghi periodi. Queste cariche possono derivare da fenomeni di iniezione dagli elettrodi o essere generate all'interno del polimero stesso.

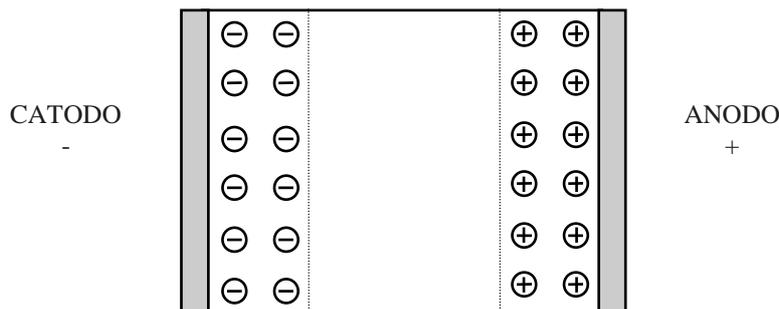
L'iniezione di carica dagli elettrodi implica il trasferimento di elettroni (e lacune) attraverso l'interfaccia elettrodo-polimero. Questo processo è fortemente dipendente dalle condizioni presenti sulla superficie di contatto, che includono il materiale con cui è realizzato l'elettrodo, i difetti della superficie, le impurità e l'ossidazione.

La formazione della carica spaziale all'interno di un polimero è invece solitamente associata alla ionizzazione di alcune specie chimiche presenti. Queste possono essere i prodotti introdotti durante la realizzazione del materiale, come gli antiossidanti, oppure residui delle reazioni di reticolazione o altre impurità.

Perché ci sia accumulo di carica spaziale le cariche iniettate devono essere intrappolate nel materiale, quindi il fenomeno dipende dalla disponibilità e dalla natura delle trappole. Il tempo di permanenza di un portatore di carica in una trappola dipende dalla profondità di questa, dall'energia richiesta per estrarre il portatore, dalla temperatura e dal campo elettrico applicato. In generale nei polimeri si possono trovare sia trappole energeticamente molto profonde sia trappole poco profonde. Nel polietilene è stata riscontrata una profondità delle trappole variabile tra 0.1 -1.4 eV.

Ci sono molti fattori legati alle caratteristiche del materiale che influenzano l'intrappolamento come il tasso di cristallinità, l'ossidazione, le impurità e i prodotti residui dalle reazioni di reticolazione.

Con riferimento alla carica intrappolata nelle vicinanze degli elettrodi, possono essere osservati due tipi di carica spaziale: omocarica ed eterocarica. L'omocarica ha lo stesso segno dell'elettrodo vicino al quale si accumula (Fig. 1.7a) ed è generalmente dovuta all'intrappolamento delle cariche iniettate. La distribuzione risultante della carica riduce la sollecitazione elettrica locale nelle vicinanze dell'elettrodo, ma rende più intenso il campo nella parte interna del provino. L'eterocarica ha invece polarità opposta rispetto all'elettrodo vicino al quale si accumula (Fig. 1.7b) e può essere generata dalla ionizzazione delle specie dissociabili presenti. Quando viene applicato un campo elettrico, infatti, gli elettroni e gli ioni positivi generati dalla dissociazione migrano rispettivamente verso l'elettrodo di polarità opposta dove vengono intrappolati. L'effetto è un'intensificazione del campo vicino agli elettrodi e una conseguente sua riduzione nel centro del provino.



a) OMOCARICA

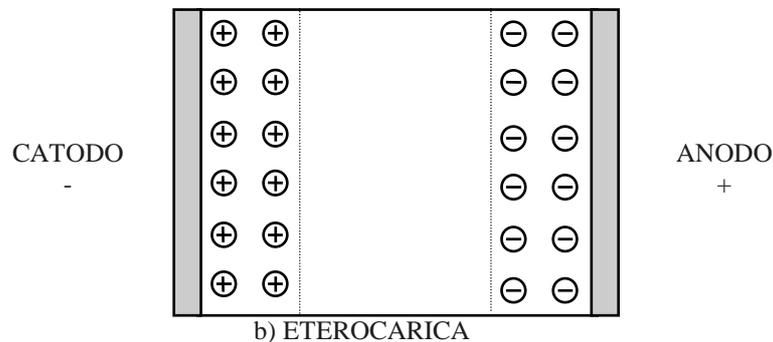


Figura 1.7

Omocarica (a) ed eterocarica (b).

L'effetto della carica spaziale che si accumula nel materiale è, come riportato nell'introduzione, sia quello di deformare il campo creando zone di forte sovrassollecitazione, sia quello di facilitare le reazioni degradative grazie all'energia accumulata, provocando la formazione di punti deboli all'interno del materiale che diventano i precursori dell'invecchiamento.

Relativamente alla deformazione del campo si deve sottolineare che spesso nel caso della formazione di omocarica la condizione peggiore è quella di un eventuale inversione di polarità. In questo caso, infatti, l'omocarica si trasforma in eterocarica e i punti sottosollecitati si trovano improvvisamente sottoposti a campi molto più alti. Questo fatto è confermato dai dati sperimentali dai quali si evince che l'inversione di polarità provoca una riduzione della vita del materiale [35].

In realtà, al contrario di quanto si potrebbe pensare, la condizione più critica non è quella dell'inversione di polarità pilotata, effettuata per invertire il flusso della potenza nel cavo (che richiede solitamente qualche minuto), ma l'inversione impulsiva dovuta alla sovrapposizione tra la tensione nominale e impulsi di polarità inversa originatisi nella rete elettrica per svariate cause (ad esempio sovratensioni di manovra e sovratensioni di origine atmosferica).

1.3 La conducibilità elettrica: concetti generali [41]

La conducibilità è una proprietà fondamentale per la caratterizzazione di un materiale dal punto di vista elettrico; in base al suo valore un materiale può essere, infatti, classificato come isolante, semiconduttore, conduttore o superconduttore.

Fondamentalmente la conduzione elettrica consiste in un moto di cariche attraverso il materiale sotto l'azione di un campo elettrico o di un gradiente di temperatura. La corrente elettrica, i , è definita come la quantità di carica dQ che fluisce attraverso la superficie A nell'intervallo di tempo dt , cioè:

$$i = \frac{dQ}{dt} = nqvA \quad (1.1)$$

dove n è il numero dei portatori di carica per unità di volume, q è la carica trasportata da ogni portatore e v è la loro velocità media.

La densità di corrente, J , ossia la corrente per unità di superficie, risulta allora essere definita come:

$$J = \frac{i}{A} = nqv \quad (1.2)$$

Se si assume che, sotto l'azione di un campo elettrico E , la velocità media v sia proporzionale al campo stesso, cioè

$$v = \mu E \quad (1.3)$$

dove μ (m^2/Vsec) è definita come mobilità media dei portatori di carica, dalla (1.1) risulta:

$$i = nq\mu EA \quad (1.4)$$

e analogamente per la (1.2):

$$J = nq\mu E \quad (1.5)$$

La conducibilità elettrica, σ , è definita dalla relazione:

$$\sigma = \frac{J}{E} \quad (1.6)$$

Il reciproco della conducibilità rappresenta la resistività elettrica del materiale, ρ . Dalle relazioni (1.5) e (1.6), risulta che:

$$\sigma = \frac{J}{E} = \frac{qn\mu E}{E} = qn\mu \quad (1.7)$$

e, in generale, se sono presenti più tipi di portatori di carica, sarà:

$$\sigma = \sum_i q_i n_i \mu_i \quad (1.8)$$

dove la sommatoria è ovviamente estesa a tutti i portatori.

Il numero e la mobilità dei portatori di carica, quindi la conducibilità, dipendono sia dal tipo di materiale sia da parametri sperimentali quali la tensione applicata, la temperatura e altre condizioni ambientali.

1.3.1 Modello a bande della conducibilità

I materiali sono, come precedentemente detto, classificati in conduttori, semiconduttori o isolanti, in base al loro valore di conducibilità. Questa suddivisione viene generalmente spiegata tramite il modello a bande.

Il moto di un elettrone, separato dal suo atomo o dalla sua molecola e libero di muoversi in un campo di potenziale periodico come quello esistente fra gli atomi di un reticolo covalente, può essere descritto in termini di una funzione d'onda viaggiante. Tale funzione ha soluzioni reali per alcuni intervalli di energia denominati bande energetiche. Gli intervalli di energia per i quali non esistono soluzioni reali sono detti bande proibite [42].

Nella Fig. 1.8 è riportata la rappresentazione schematizzata del modello a bande. La zona più scura rappresenta la banda energetica più alta occupata parzialmente o completamente dagli elettroni (detta banda di valenza), quella in bianco la più bassa banda vuota ed infine la zona grigia indica la differenza di energia fra le due bande precedenti ed è detta banda proibita.

Il più alto livello energetico occupato dagli elettroni alla temperatura di 0 K è chiamato livello di Fermi. A questa temperatura non esistono cioè stati vuoti al di sotto del livello di Fermi e non si trovano elettroni con energia superiore a tale livello.

La banda più alta contenente elettroni, se è solo parzialmente piena e contiene il livello di Fermi, è detta banda di conduzione in quanto solo gli elettroni vicini al livello di Fermi sono in grado di portare la corrente elettrica potendo passare, sotto l'azione del campo elettrico, negli stati liberi della banda. Nella maggior parte dei metalli si verifica in effetti tale situazione, cioè la banda di valenza è piena solo parzialmente e coincide con la banda di conduzione. In alcuni metalli tale banda è invece completamente piena, ma si sovrappone con una banda più alta vuota; in questo caso gli elettroni vicini al livello di Fermi sono ancora liberi di muoversi perché la banda extra fornisce gli stati vuoti necessari.

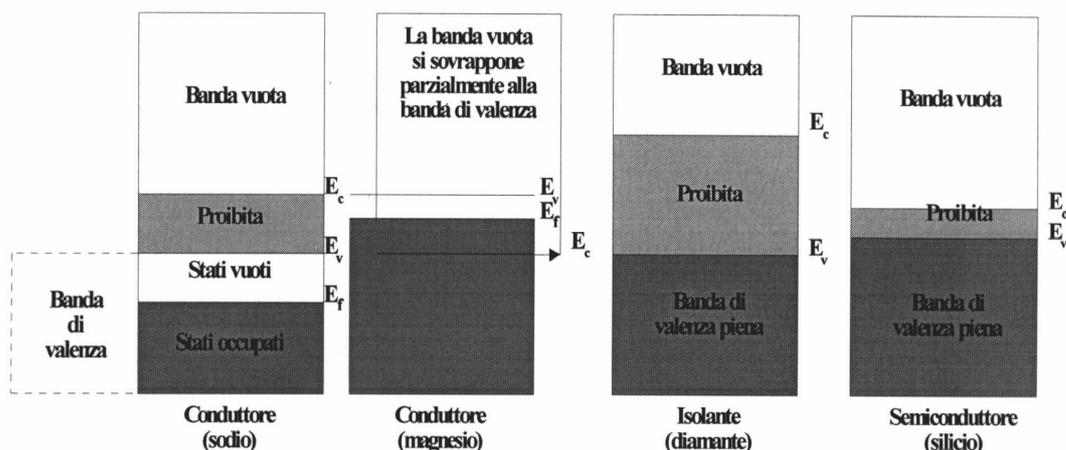


Figura 1.8

Diagrammi semplificati delle bande di energia per conduttori, semiconduttori e isolanti.

Se infine la banda di valenza è completamente piena e non esiste alcuna sovrapposizione con la successiva banda vuota, nessun elettrone può rispondere ad un campo elettrico, a meno che non possa attraversare l'intervallo d'energia proibita fra le bande. Se tale intervallo è di qualche eV occorrono campi elettrici molto elevati per far compiere il salto agli elettroni ed in questa situazione si ha un isolante. Se l'intervallo d'energia proibita è abbastanza piccolo il contributo dell'energia termica, ad alte temperature, può essere tale che alcuni elettroni sono in grado di passare nella banda più alta vuota formando contemporaneamente degli stati vuoti nella banda di valenza. Tali materiali sono detti semiconduttori.

Le proprietà di conduzione sono, quindi, controllate dalla larghezza del salto energetico proibito, dalla disposizione delle bande permesse e dal loro riempimento elettronico.

1.3.2 Meccanismi che regolano la conduzione nei polimeri [43]

Nel paragrafo 1.1, descrivendo la natura dei polimeri, si è mostrato che essi non assomigliano affatto al semplice modello di cristallo covalente solitamente utilizzato dalla fisica convenzionale dello stato solido. L'unicità dei materiali polimerici deriva dall'enorme varietà di forme strutturali che possono essere sintetizzate; essi possono infatti esistere come materiali amorfi, come materiali cristallini o più comunemente come un'unione delle due cose. I polimeri sono materiali molecolari, cioè ogni catena polimerica è un'entità distinta e l'interazione con le altre molecole è solitamente debole. Queste caratteristiche hanno dei profondi effetti su molte proprietà dei polimeri ed in particolare su quelle che coinvolgono la mobilità degli elettroni. Questi ultimi risultano fortemente vincolati nei legami covalenti intramolecolari e, date le basse interazioni intermolecolari, difficilmente riescono a formare un flusso attraverso il materiale; per questo i polimeri sono solitamente ottimi isolanti termici ed ottimi isolanti elettrici. In realtà l'applicazione della teoria delle bande ad una singola catena prova che alcuni portatori intrinseci, anche se generati con difficoltà, potrebbero migrare lungo la catena stessa con un'elevata mobilità nel caso in cui la regolarità della catena fosse perfetta. I polimeri reali sono però, come detto, solidi disordinati [44].

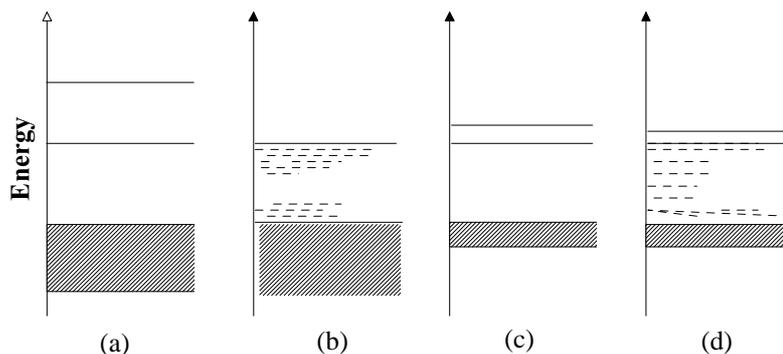


Figura 1.9

Evoluzione nelle bande d'energia nella transizione da materiali ordinati a materiali disordinati. (a) Cristallo covalente, (b) materiale covalente disordinato, (c) materiale molecolare ordinato, (d) materiale molecolare disordinato

A causa delle suddette caratteristiche è assai difficile applicare il modello a bande nei polimeri. Si consideri, ad esempio, l'evoluzione delle bande energetiche passando da un materiale ordinato, cioè un cristallo covalente con forti interazioni (come il diamante), ad un cristallo molecolare (come l'antracene), fino ad arrivare ad un polimero a lunga catena completamente disordinato. Quando gli atomi sono fortemente interconnessi (come nei legami covalenti tetragonali del carbonio e del silicio) il materiale può essere pensato come un unico cristallo e la struttura delle bande è quella classica descritta precedentemente, Fig. 1.9(a). Passando sempre più alla struttura del cristallo molecolare, invece, si va verso una struttura formata da molecole (all'interno delle quali continuano a rimanere le interazioni forti) mantenute in posizione ordinata da interazioni deboli. In questo caso le grandi distanze tra le molecole portano ad una scarsa sovrapposizione molecolare e quindi ad una ristretta delocalizzazione elettronica; le bande d'energia del cristallo diventano così più strette, Fig. 1.9(c). Considerando un materiale molecolare in cui, però, è presente un alto grado di disordine (quindi non è possibile definire un cristallo), si possono avere molti stati energetici localizzati sulle singole molecole che non formano una banda di conduzione ed il trasporto delle cariche diventa dominato da questi stati localizzati, Fig. 1.9(b). Un polimero, essendo una condizione limite di materiale molecolare disordinato, può addirittura non avere una struttura a bande ma solo un insieme di livelli energetici localizzati, Fig. 1.9(d).

Un diagramma appropriato per descrivere la "struttura energetica" dei polimeri è rappresentato in Fig. 1.10 [43]. Tale figura mostra una cristallite uniforme, ma con alcuni difetti, circondata da regioni amorfe. Dentro le regioni amorphe si possono trovare stati energetici localizzati che non raggiungono l'estensione di una banda e che non hanno né profondità, né distribuzione uniformi. Gli stati localizzati profondi sono una proprietà intrinseca del polimero e sono direttamente in relazione con la sua struttura.

Questi stati localizzati possono intrappolare i portatori provenienti dagli stati estesi della regione cristallina (nel linguaggio della teoria dei semiconduttori, uno stato accettore neutro o uno stato donatore ionizzato agiscono da trappola per gli elettroni, mentre uno stato donatore

neutro o uno stato accettore ionizzato agiscono da trappola per le lacune) e la polarizzazione che si crea attorno alla carica in uno stato localizzato può rendere il trasporto dei portatori più difficile.

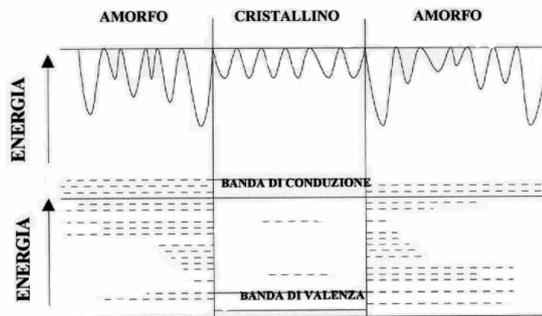


Figura 1.10

Diagramma energetico di un polimero. Le linee tratteggiate rappresentano gli stati energetici localizzati.

Da quanto detto risulta evidente come il fenomeno della conducibilità nei materiali polimerici non sia di facile trattazione e come esso non sia semplicemente riconducibile alla classica teoria delle bande energetiche. In questi materiali i portatori non possono passare se non con grande difficoltà da una catena all'altra e a questo fattore è legato ogni processo di conduzione su scala macroscopica [45].

Il passaggio dei portatori può avvenire per salti discreti da un sito ad un altro attraverso una barriera d'energia. Un portatore di carica può sia saltare (conduzione per *hopping*) che perforare per effetto tunnel la sommità della barriera energetica (Fig. 1.11), in funzione della pendenza di quest'ultima e della sua disponibilità di energia [43-47].

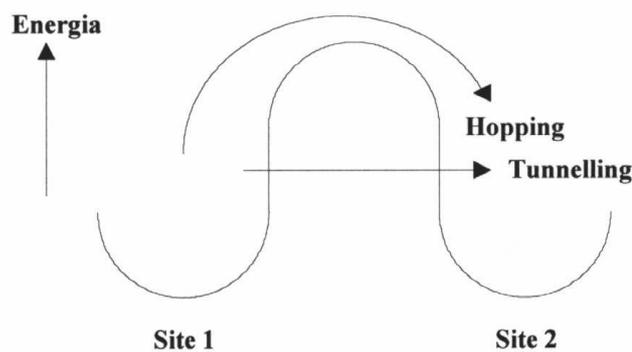


Figura 1.11

Trasferimento elettronico attraverso stati adiacenti separati da una barriera di potenziale.

L'equazione che descrive la probabilità di hopping fra stati adiacenti è:

$$p_n \propto \exp(-\Delta W) \exp(-\gamma a) \quad (1.9)$$

dove ΔW rappresenta la differenza di energia fra gli stati iniziale e finale, γ descrive il decadimento esponenziale della funzione d'onda con la distanza e a è la distanza media fra gli stati [43].

Per quanto detto risulta evidente che la conducibilità nei polimeri viene a dipendere da molti fattori, quali la concentrazione dei portatori intrinseci, l'iniezione di carica dagli elettrodi, la presenza di gruppi ionizzati, la presenza di impurezze e in generale tutto ciò che può originare stati localizzati intermedi capaci di favorire la migrazione dei portatori di carica [44]. Attraverso le misure di conducibilità si cerca di individuare la natura dei portatori di carica ed i meccanismi grazie ai quali essi possono spostarsi all'interno dei materiali polimerici [46-72].

In generale, è stato riscontrato che la conducibilità nei polimeri varia esponenzialmente con la temperatura ed è funzione del campo elettrico applicato, ossia:

$$\sigma = \sigma_o \exp\left(\frac{-W_\sigma}{kT}\right) = Af(E) \quad (1.10)$$

dove σ_o è una costante tipica del materiale, W_σ è l'energia di attivazione della conduzione, k è la costante di Boltzmann e T è la temperatura assoluta [43]. Sebbene l'aumento esponenziale della conducibilità con la temperatura abbia inizialmente portato all'interpretazione del fenomeno in termini di teoria classica dei semiconduttori, considerando cioè i portatori di carica e la loro generazione come fenomeni intrinseci del polimero, spesso sono stati riscontrati fenomeni (caratteristiche tensione-corrente non lineari, cambiamenti irreversibili col tempo o fenomeni elettrodici) che hanno fortemente messo in discussione questa impostazione semplicistica [46-72]. Il comportamento non ohmico riscontrato soprattutto ad alti campi elettrici, ad esempio, è stato frequentemente attribuito alla conduzione ionica, anche se è ormai certo che esistono altri meccanismi, in aggiunta a questa, responsabili di tale comportamento [43-45].

1.3.2.1 Conduzione ionica

La conduzione ionica è stata spesso utilizzata per spiegare la bassa, ma non nulla, conducibilità della maggior parte dei polimeri e, in alcuni casi, anche per giustificare comportamenti diversi rispetto a quanto previsto dalla legge di Ohm [48].

Tuttavia, come sarà esposto in seguito, essa non è che una fra le tante spiegazioni di questi comportamenti. Esistono, comunque, polimeri in cui è evidente la presenza di un meccanismo di conduzione ionico come ad esempio nei polimeri contenenti ioni oppure gruppi facilmente ionizzabili (o anche polimeri a cui vengono aggiunti materiali ionici).

In alcuni casi, l'ipotesi di un meccanismo di conduzione ionico è sostenuta dalla forte correlazione fra la costante dielettrica e la conducibilità, che è spiegata in termini di riduzione delle forze coulombiane fra ioni in un mezzo ad alta costante dielettrica. Questo rende l'energia di dissociazione di un composto ionico inversamente proporzionale alla costante dielettrica statica ϵ_s . Se si considera la reazione di dissociazione:



dove n_o è la concentrazione originale del composto ionico ed f è il suo grado frazionario di dissociazione all'equilibrio e si applica la legge dell'Azione di Massa¹, si può definire una costante di equilibrio K in termini di concentrazioni dei reagenti e dei prodotti di reazione come segue:

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{f^2 n_o}{1-f} \quad (1.12)$$

L'equilibrio della reazione sarà governato dalla variazione di energia libera ΔG , perciò:

$$K \propto \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) = K_o \exp\left(-\frac{\Delta W}{\epsilon_s kT}\right) \quad (1.13)$$

dove ΔW è l'energia richiesta per separare gli ioni in un mezzo di costante dielettrica unitaria e i termini entropici sono racchiusi nella costante K_o .

Se AB è l'unica specie ionizzabile presente, la conducibilità per la (1.8) sarà data da:

$$\sigma = f n_o q (\mu_+ + \mu_-) \quad (1.14)$$

dove μ_+ e μ_- rappresentano, rispettivamente, le mobilità degli ioni positivi e negativi e q è la carica dello ione. Se il grado di dissociazione non è elevato, la (1.12) diventa:

$$f \approx \sqrt{\frac{K}{n_o}} \quad (1.15)$$

e sostituendo nella (1.14) considerando anche la (1.13) si ottiene:

$$\sigma = \sqrt{K_o n_o} q (\mu_+ + \mu_-) \exp\left(-\frac{\Delta W}{2\epsilon_s kT}\right) \quad (1.16)$$

La presenza della costante dielettrica nell'esponente dell'equazione (1.16) dimostra quindi una forte influenza di tale costante sulla conducibilità.

Sfortunatamente la conducibilità nei polimeri non sembra seguire le semplici analisi teoriche.

La regola di Waldren, ad esempio, che mette in relazione la conducibilità con la viscosità del materiale, non è, in generale, verificata [43]. Per ricavare tale regola si considera la relazione esistente tra la resistenza viscosa al moto di uno ione e la forza accelerante, dovuta al campo elettrico applicato. La forza di resistenza viscosa f_v agente su di uno ione di raggio R è data dalla legge di Stokes:

¹ Legge dell'Azione di Massa: all'equilibrio il rapporto fra prodotto delle concentrazioni delle specie chimiche che si formano in una reazione e il prodotto delle concentrazioni delle specie chimiche reagenti, elevate

$$f_v = 6\pi\eta Rv \quad (1.17)$$

dove η è la viscosità del mezzo e v la velocità dello ione (che all'equilibrio risulta pari a μE).

La forza elettrica agente è:

$$f_e = qE ; \quad (1.18)$$

siccome all'equilibrio $f_e = f_v$ risulta:

$$qE = 6\pi\eta R\mu E . \quad (1.19)$$

Essendo per definizione:

$$\sigma = qn\mu \quad (1.7)$$

ed infine, ipotizzando che valga la legge di Ohm (quindi che μ non dipenda da E), si ottiene:

$$\sigma\eta = \frac{nq^2}{6\pi R} . \quad (1.20)$$

Le frequenti deviazioni da questa regola osservate nei polimeri dimostrano che in realtà gli ioni risentono fortemente della struttura locale del materiale [44].

Il trasporto ionico è anche legato alla diffusività D del polimero; se viene coinvolto un solo tipo di portatori vale la nota relazione di Einstein:

$$\frac{\mu}{D} = \frac{q}{kT} . \quad (1.21)$$

ovvero, sostituendo a μ l'espressione σ/nq , quella di Nernst-Einstein:

$$\frac{\sigma}{D} = \frac{nq^2}{kT} . \quad (1.22)$$

L'equazione di Einstein è utile per ottenere una stima della mobilità. Per molti polimeri D è dell'ordine di 10^{-8} cm²/s e per $kT \approx 600$ cal ($\theta = 27^\circ\text{C}$) μ risulta pari a circa $4 \cdot 10^{-7}$ cm²/Vs, che è un valore molto vicino a quelli osservati sperimentalmente. Ad alti campi elettrici applicati, però, la legge di Ohm non vale e quindi la mobilità dipende dal campo elettrico applicato:

$$\mu = \mu_o f(E) \quad (1.23)$$

che fornisce:

$$\frac{qD}{kT} = \mu_o f(E) . \quad (1.24)$$

In questo caso assumendo che il trasporto avvenga per salti di ioni da una posizione all'altra all'interno del polimero sotto l'azione del campo elettrico, che la carica dello ione sia

ciascuna al proprio coefficiente stechiometrico è, per una data reazione, costante e il suo valore dipende solo dalla temperatura.

q , che la distanza media tra due posizioni sia a e che lo ione debba superare una barriera U di energia nel salto da una posizione all'altra, la sua mobilità sarà data da [43 e 44]:

$$\mu = \frac{2a\xi}{E} \sinh\left(\frac{qaE}{2kT}\right) \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \quad (1.25)$$

dove ξ la frequenza di fuga. Dalla (1.25) a temperatura costante e dalla (1.5) risulta

$$J \propto \sinh\left(\frac{qaE}{2kT}\right). \quad (1.26)$$

Per bassi campi elettrici è lecita la seguente approssimazione [10]:

$$E \ll \frac{2kT}{qa} \quad (1.27)$$

da cui deriva che $J \propto E$. A campi alti, invece, si può ritenere

$$E \gg \frac{2kT}{qa} \quad (1.28)$$

e questo comporta

$$J \propto \exp\left(\frac{qaE}{2kT}\right). \quad (1.29)$$

Ne consegue che a bassi campi rimane valida la legge di Ohm, mentre ad alti campi la densità di corrente assume una dipendenza esponenziale dal campo.

Queste relazioni sono simili a quelle previste per la conduzione elettronica e ciò rende difficile distinguere con quale meccanismo si abbia a che fare.

1.3.2.2 Portatori elettronici

Generazione dei portatori di carica intrinseci

La generazione di portatori intrinseci (elettroni e lacune) nei polimeri isolanti ordinari è assai infrequente, e ciò corrisponde al fatto che, in termini di teoria delle bande, la separazione W_g tra la banda di valenza completamente occupata (stati di legame) e quella di conduzione è alta (parecchi eV). Nonostante ciò, ci saranno sempre alcuni elettroni con energia in eccesso rispetto all'intervallo d'energia proibito, anche a causa della presenza di livelli energetici intermedi prossimi alla banda di conduzione (ad esempio, "distanti" circa 1eV). Statisticamente il numero di portatori intrinseci di carica è controllato dalla legge di distribuzione di Boltzmann. Il numero di elettroni con energia maggiore o uguale a W_g dipende dalla temperatura T secondo la nota relazione [41]:

$$n = n_o \exp\left(-\frac{W_g}{kT}\right). \quad (1.30)$$

Ogni elettrone che passa nella banda di conduzione lascia nella banda di valenza uno stato vuoto, o lacuna, che si comporta come una particella di carica positiva; quindi, ad un numero di n elettroni eccitati corrisponderà un numero uguale p di lacune, che a loro volta contribuiranno alla conduzione.

A 0K tutti gli elettroni giacciono nel più basso livello di energia permesso (livello di Fermi). All'aumentare della temperatura aumenta la probabilità che vengano occupati stati elettronici di energia più elevata; gli elettroni che occupano tali stati sono i portatori di carica intrinseci del materiale. Tale probabilità è data dalla funzione di distribuzione di Fermi-Dirac [41]:

$$f(W) = \frac{1}{\left[1 + \exp\left(\frac{W - W_f}{kT}\right)\right]} \quad (1.31)$$

dove W_f è l'energia associata al livello di Fermi. In un metallo, essa rappresenta uno stato reale: è infatti il livello energetico corrispondente al più alto stato occupato a 0K e si può ottenere misurando l'energia richiesta per rimuovere l'elettrone dal metallo e portarlo all'infinito. Tale valore, dato dal prodotto $e\phi$ dove ϕ è il potenziale di estrazione espresso in volt, rappresenta la funzione di lavoro (*work function*) e si misura in elettronvolt (eV). In un semiconduttore intrinseco il livello di Fermi si trova dentro l'intervallo d'energia proibita e non può essere misurato direttamente, si può comunque considerare uguale alla semisomma del potenziale di ionizzazione, I , e dell'affinità elettronica, \mathcal{E} , ossia [43]:

$$W_f = \frac{I + \mathcal{E}}{2} \quad (1.32)$$

dal punto di vista delle bande energetiche non c'è una netta distinzione fra isolanti e semiconduttori. La differenza principale consiste nella larghezza dell'intervallo di energia proibita e quindi nel numero dei portatori di carica.

E' stato calcolato [43] che un materiale isolante con 10^{22} atomi/cm³ e un intervallo di energia proibita di 0.6eV, a 25°C contiene 10^{12} portatori di carica per cm³ (stimabili in base all'equazione di Fermi-Dirac). Questo numero non è irragionevole; assumendo una mobilità di 10^2 cm²/Vs, esso corrisponde ad una conducibilità di $10^{-5}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Un intervallo energetico di 1.8eV dovrebbe invece corrispondere a 10^{-8} portatori per cm³ e ad una conducibilità di $10^{-25}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, che è decisamente troppo bassa. Questo significa che negli isolanti devono per forza di cose essere presenti anche portatori estrinseci che giustifichino i valori di corrente misurati.

Come già anticipato il modello a bande si applica solo negli isolanti puri e strutturalmente perfetti. Le impurezze e le imperfezioni possono alterare la situazione creando nuovi livelli energetici localizzati che aumentano la possibilità di transizione fra le bande.

Inoltre gli atomi di certe impurezze possono avere effetto sulla concentrazione dei portatori, analogamente a quanto avviene nei materiali semiconduttori di tipo p o n, dove il drogaggio deliberato con elementi che forniscono stati accettori di elettroni vicino alla banda di valenza o stati donatori vicino alla banda di conduzione può produrre un enorme aumento della popolazione dei portatori di carica ad una data temperatura [41].

Portatori estrinseci: emissione di elettroni dall'elettrodo [41 e 43]

Altri meccanismi di generazione dei portatori, oltre a quelli termicamente attivati, coinvolgono l'emissione dagli elettrodi o la fotoconduzione. L'emissione diretta dagli elettrodi è particolarmente importante agli alti campi elettrici. Per approfondire questo discorso è opportuno un breve cenno sulle modalità di emissione degli elettroni dai solidi.

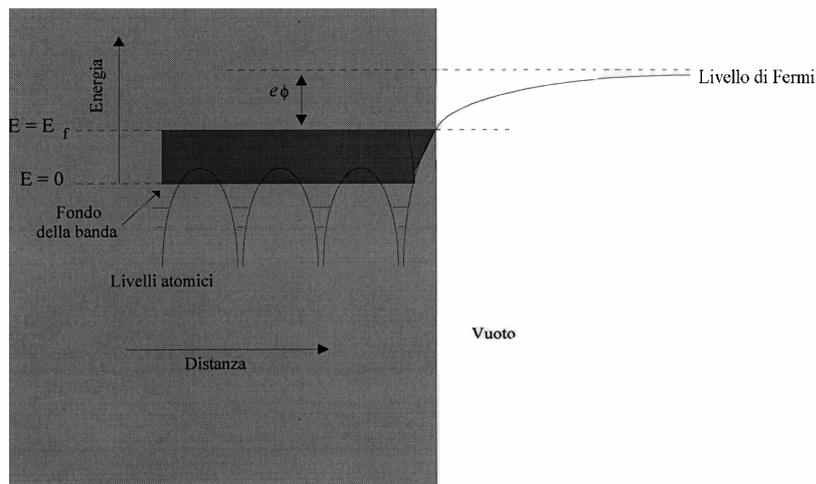


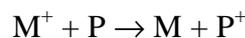
Figura 1.12

Barriera di energia superficiale che si oppone all'emissione di elettroni.

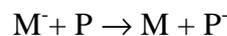
Nei metalli gli elettroni di valenza sono liberi di muoversi permettendo il trasporto dell'elettricità. Quando raggiungono la superficie del solido si trovano però nell'impossibilità di proseguire a causa della non continuità del mezzo. Per andare oltre la superficie, e passare nel vuoto, necessitano di un eccesso di energia. L'ostacolo all'emissione degli elettroni è costituito dall'attrazione da parte del reticolo di ioni positivi. Tutto ciò è illustrato schematicamente nella Fig. 1.12, dove è riportata l'energia potenziale di un elettrone prossimo

alla superficie di un metallo in funzione della distanza dai centri degli atomi, supposti allineati. In questa figura le buche di potenziale periodico sono poste in corrispondenza degli ioni positivi. L'energia degli elettroni nella banda di conduzione (la più alta) è sovrapposta al diagramma dell'energia potenziale rispetto alla distanza. Il livello zero per l'energia è posto arbitrariamente sul fondo della banda di conduzione. Tutti gli stati al di sotto del livello di Fermi, W_f , sono pieni (l'esempio è relativo a $T = 0\text{K}$); $e\phi$ rappresenta l'energia di estrazione, già definita in precedenza, necessaria per portare un elettrone dal livello di Fermi nel vuoto. La tensione ϕ è necessaria per vincere l'attrazione degli ioni positivi sulla superficie del metallo. Il valore dell'energia di estrazione dipende dal valore di energia corrispondente al livello di Fermi e dall'altezza e dalle dimensioni della barriera di energia. Quest'ultima dipende dalla composizione e dalla struttura del metallo e dalla superficie emittente.

Se, invece del vuoto, a contatto con il metallo vi fosse un dielettrico, la barriera di potenziale sarebbe modificata e sia gli elettroni che le lacune potrebbero essere iniettati a seconda dei livelli energetici presenti nel dielettrico. Questo processo può essere rappresentato dalle reazioni:



all'anodo e



al catodo, dove M rappresenta l'elettrodo e P il polimero.

Per passare, al catodo, dall'elettrodo al polimero, l'elettrone deve superare la barriera d'energia:

$$W_c = e\phi_M - e\phi_P \quad (1.33)$$

dove $e\phi_M$ è l'energia di estrazione dal metallo ed $e\phi_P$ è l'energia di estrazione dal polimero.

Mentre per l'analogo processo all'anodo una lacuna deve superare la barriera di energia:

$$W_a = e\phi_P - e\phi_M \quad (1.34)$$

E' opportuno osservare che i valori di W_c ed W_a , pur derivando da espressioni formalmente analoghe, non sono necessariamente uguali.

Quando avviene il contatto fra l'elettrodo ed il polimero, ha luogo il trasferimento degli elettroni finché non si raggiunge l'equilibrio termodinamico. La carica di contatto può provocare un abbassamento della barriera all'iniezione. Si deve però chiarire che l'interazione non nulla tra i due materiali (ad esempio la creazione di legami deboli) può notevolmente alterare questo approccio schematico.

Esistono tre processi attraverso i quali agli elettroni viene fornita l'energia necessaria per uscire dal metallo:

- 1) l'emissione termoionica;
- 2) l'emissione di campo;
- 3) la fotoemissione.

1) Emissione termoionica

Per temperature superiori a 0K bisogna considerare la distribuzione dell'energia termica fra gli elettroni della banda più alta. Esiste, infatti, un piccolo numero di elettroni che possiede un'energia cinetica superiore all'energia di estrazione ed ha quindi la possibilità di sfuggire dal solido. Con l'aumentare della temperatura aumenta la quantità di elettroni ad alta energia e quindi il numero di elettroni che possono sfuggire generando, di conseguenza, una corrente.

Se la corrente di emissione è sufficientemente elevata, diventa importante la repulsione tra gli elettroni che fluiscono nel dielettrico attraverso il catodo: questo fattore può impedire ad una parte degli elettroni di raggiungere l'anodo. Si genera così una carica spaziale che ha come effetto quello di frenare gli elettroni a minore energia tanto da arrivare ad un valore di saturazione; in questa condizione la corrente si mantiene costante al variare della tensione.

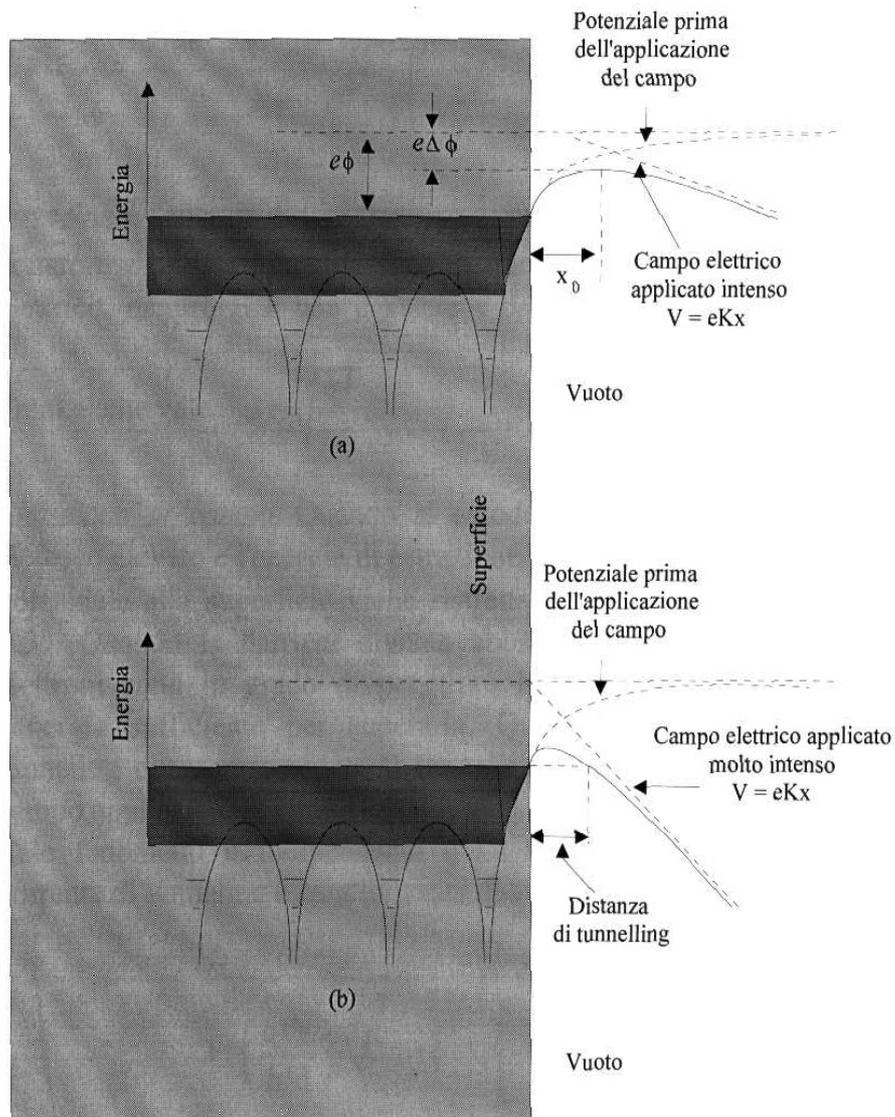


Figura 1.13

Andamento dell'energia di emissione degli elettroni in un campo elettrico elevato:

(a) il campo diminuisce la barriera di energia (effetto Schottky);

(b) un campo elettrico molto elevato restringe la barriera di energia e permette il tunnelling quantomeccanico.

L'emissione termica degli elettroni non limitata dalla carica spaziale è regolata dall'equazione di Richard-Dushman [41]:

$$J = AT^2 \exp \frac{-e\phi}{kT} \quad (1.35)$$

dove J è la densità di corrente, $A = 1.2 \cdot 10^{-6} \text{A/m}^2\text{K}$ è la costante di Richard-Dushman, T la temperatura assoluta, k la costante di Boltzman ed $e\phi$ l'energia di estrazione dell'emettitore.

Questo meccanismo d'emissione può però essere modificato dall'effetto Schottky, che consiste nell'alterazione della barriera di energia potenziale alla superficie del catodo dovuta ad un campo elettrico elevato. Questo effetto è schematicamente mostrato nella Fig. 1.13a. Quando viene applicato un campo elettrico E , esso varia l'energia potenziale di una quantità pari a $-eEx$, dove x è la distanza dalla superficie del solido. La barriera di energia potenziale ha così un massimo alla distanza x_0 e l'energia di estrazione effettiva viene ridotta della quantità $\Delta(e\phi)$, come si osserva in figura.

In presenza di campi elettrici elevati, l'emissione di elettroni è regolata dall'equazione di Richard-Dushman-Schottky [10 e 58]:

$$J = A T^2 \exp\left(-\frac{e\phi - \beta_s \sqrt{E}}{kT}\right) \quad (1.36)$$

dove

$$\beta_s = \sqrt{\frac{e^3}{4\pi\epsilon}}$$

E rappresenta il campo elettrico applicato, ϵ è la permittività del dielettrico, ϕ è la barriera di potenziale all'interfaccia elettrodo-polimero, e è la carica dell'elettrone ed A è la costante di Richard-Dushman introdotta precedentemente.

Rispetto all'equazione (1.35), la barriera di potenziale risulta diminuita di una quantità

$$\Delta(e\phi) = \beta_s \sqrt{E} = \frac{\sqrt{e^3 V}}{\sqrt{4\pi\epsilon d}}. \text{ Nella (1.36) si può notare una dipendenza esponenziale di } J \text{ da}$$

\sqrt{E} . Tale dipendenza non è però caratteristica solo dell'effetto Schottky.

Un elettrone intrappolato in uno stato donatore è circondato da una barriera di potenziale. Con l'applicazione di un campo esterno si verifica una riduzione della barriera di potenziale proporzionale alla radice quadrata del campo. E' questo l'effetto Poole-Frenkel del quale i due seguenti casi forniscono la formulazione matematica [10 e 58]:

A) Si supponga che l'isolante contenga solo stati donatori in equilibrio dinamico con la banda di conduzione; questo significa che la densità degli elettroni nella banda di conduzione e negli stati donatori è costante e solo una piccola parte dei donatori è ionizzata. In queste condizioni la relazione fra densità di corrente e campo elettrico è data da:

$$J_{PF} = AE \exp\left[\frac{-\left(W_{PF} - \frac{\beta_{PF} \sqrt{E}}{2}\right)}{kT}\right] \quad (1.37a)$$

dove W_{PF} è l'energia di ionizzazione dello stato donatore a campo elettrico nullo, $\frac{\beta_{PF}\sqrt{E}}{2}$ è

la riduzione di questa dovuta alla presenza del campo elettrico, A è ancora la costante di Richard-Dushman, mentre β_{PF} è il coefficiente di Poole-Frenkel che vale:

$$\beta_{PF} = \sqrt{\frac{e^3}{\pi\epsilon}}.$$

B) Si assuma che siano presenti sia livelli donatori che livelli accettori e che la densità degli elettroni in essi contenuti sia maggiore di quella degli elettroni presenti nella banda di conduzione. La (1.37a) diventa:

$$J_{PF} = AE \exp\left[-\frac{(W_{PF} - \beta_{PF}\sqrt{E})}{kT}\right]. \quad (1.37b)$$

Affinché questo meccanismo abbia luogo nel polimero ci deve essere un largo intervallo di energia (alcune volte il valore kT) fra gli stati donatori e la banda di conduzione e/o fra gli stati accettori e la banda di valenza, così che a temperatura ambiente la probabilità che si creino portatori liberi (elettroni o lacune) è piccola.

In un grafico $\log(J/E)$ contro \sqrt{E} l'equazione di Poole-Frenkel viene rappresentata da una retta. Per verificare se il modello è consistente con i dati sperimentali, si può stimare la permittività ricavando la pendenza della retta Poole-Frenkel dal grafico sperimentale. Nel caso A la pendenza sarà uguale a quella prevista da Schottky nel caso dell'iniezione di elettroni, mentre nel caso B la pendenza differirà dalla precedente di un fattore 2.

Questo implica che, se ci si trova nel caso A, è in genere difficile distinguere tra i meccanismi di Schottky e Poole-Frenkel, in quanto entrambi possono fittare bene i dati. L'unica differenza è che, mentre l'effetto Schottky dipende dal materiale elettrodico in quanto è un fenomeno localizzato agli elettrodi, l'effetto Poole-Frenkel non ha questa dipendenza in quanto è un fenomeno tipico del "corpo" del materiale. Cambiando quindi il materiale elettrodico è possibile avere un'indicazione del meccanismo in atto.

Nel caso in cui, invece, si è in presenza di un materiale che contiene sia livelli accettori che livelli donatori (caso B) i due meccanismi possono essere distinti direttamente dalla pendenza della retta, che nei due modelli differirà di un fattore 2.

2) Emissione di campo per effetto tunneling.

Al catodo, in presenza di un campo elettrico elevato, l'energia di estrazione viene abbassata e la barriera di potenziale risulta ristretta, come mostrato nella Fig. 1.13b. Quando la barriera diventa abbastanza sottile ($\approx 100\text{\AA}$), gli elettroni sono in grado di penetrarla anche se non hanno l'energia sufficiente per "scavalcarla". Questo fenomeno è chiamato tunnelling quantomeccanico. L'influenza del tunnelling diventa sensibile quando il campo applicato è di circa 10^{10}V/cm .

Il tunneling quantomeccanico è indipendente dalla temperatura e la densità di corrente di tunnelling è data dall'equazione [41]:

$$J = \left(\frac{e^2 V}{h^2 d} \right) \sqrt{2m^* \phi} \exp\left(-4\pi d \frac{\sqrt{2m^* \phi}}{h} \right) \quad (1.38)$$

dove m^* è la massa effettiva del portatore di carica [41].

3) fotoemissione.

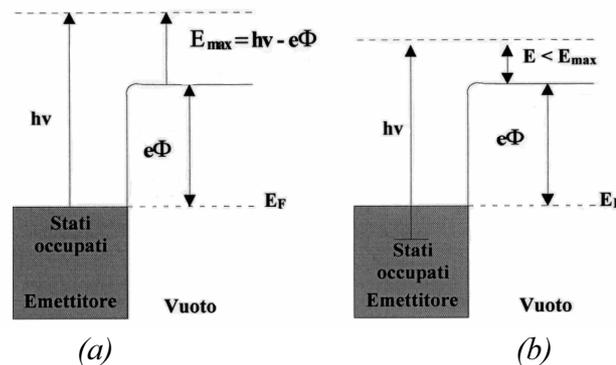


Figura 1.14

Emissione di un elettrone (a) dal livello di Fermi e (b) da un livello inferiore da parte di un fotone di frequenza ν .

L'energia necessaria per superare la barriera di potenziale superficiale può essere anche fornita tramite un irraggiamento luminoso di lunghezza d'onda appropriata. Il fenomeno consiste essenzialmente nell'assorbimento di fotoni, d'energia $h\nu$, da parte degli elettroni nel solido. L'energia cinetica degli elettroni emessi dipende dall'energia iniziale dell'elettrone, dall'energia (o frequenza) del fotone incidente e dall'energia di estrazione. Se l'elettrone, prima dell'assorbimento, occupa lo stato più alto all'interno della banda di conduzione, lo lascerà con un'energia cinetica massima data da [41]:

$$W_{MAX} = h\nu - e\phi \quad (1.39)$$

dove ν è la frequenza caratteristica del fotone ed $e\phi$ è la barriera d'energia per l'emissione dell'elettrone. La Fig. 1.14 mostra l'eccitazione degli elettroni posti al livello di Fermi, o al di sotto di esso, con fotoni di frequenza ν .

1.3.3 Conduzione SCLC [43 e 74]

Il principio di conservazione della carica fornisce la relazione fra la densità di corrente e la carica nell'unità di volume. Tale relazione, espressa in forma locale, è costituita dall'equazione di continuità:

$$\operatorname{div}\bar{J} = -\frac{\partial\rho}{\partial t} . \quad (1.40)$$

Da questa relazione deriva che, in regime stazionario, la densità di corrente all'interno di un provino non è funzione della distanza dall'elettrodo².

Se si assume che il numero di portatori di carica nell'unità di volume, n , ed il campo elettrico locale, E , siano funzioni della loro posizione x nel provino, dove x è definita come distanza dall'elettrodo di riferimento, per la (1.5) e la (1.40) la densità di corrente a regime risulta [43]:

$$J = qn(x)\mu E(x) \neq f(x) . \quad (1.41)$$

La relazione fra il gradiente elettrico ed il numero dei portatori di carica è definita dall'equazione di Poisson³ che, in un dominio unidimensionale, si può scrivere:

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{\rho_T}{\varepsilon} \quad (1.42)$$

dove ε è la costante dielettrica del materiale e ρ_T , densità di carica totale, è definita nel modo seguente. Si consideri il provino in equilibrio termodinamico e non sottoposto a nessun campo elettrico; esso sarà caratterizzato da una densità di carica libera ρ_o e da una densità di carica intrappolata ρ_{io} . Nelle condizioni suddette il provino è neutro. La densità di carica totale conseguente all'alterazione dell'equilibrio (dovuta, ad esempio, all'applicazione di un campo elettrico) risulterà:

² $\oint_S \bar{J} \cdot \hat{n} dS = \int_\tau \operatorname{div}\bar{J} d\tau$. In regime stazionario $\operatorname{div}\bar{J} = 0 \Rightarrow \oint_S \bar{J} \cdot \hat{n} dS = 0$, cioè JS=cost. in ogni

sezione ortogonale di un tubo di flusso.

³ $\operatorname{div}D = \rho_T$, $E = -\operatorname{grad}V \Rightarrow \operatorname{div}\operatorname{grad}V = -\rho_T/\varepsilon \Rightarrow \Delta_2V = -\rho_T/\varepsilon$,

con $\Delta_2V = \operatorname{div}\operatorname{grad}V = (\partial^2V/\partial x^2) + (\partial^2V/\partial y^2) + (\partial^2V/\partial z^2)$, che in un dominio unidimensionale diventa $\Delta_2V = (\partial^2V/\partial x^2) = -dE/dx$.

$$\rho_T = \rho - \rho_o + \rho_i - \rho_{io} \quad (1.43)$$

dove ρ e ρ_i sono rispettivamente la carica libera ed intrappolata presenti nel provino dopo l'applicazione del campo.

L'integrale del campo elettrico attraverso il provino rappresenta la tensione applicata V :

$$\int_0^d E(x) dx = V \quad (1.44)$$

essendo d lo spessore del provino.

Le relazioni (1.41), (1.42), (1.44), in combinazione con qualunque sistema di condizioni al contorno, definiscono le relazioni fra corrente e tensione.

Se il campo elettrico applicato è sufficientemente basso non si verifica una variazione di portatori rispetto a quelli presenti all'equilibrio termodinamico ($\rho = \rho_o = qn$), cioè il numero dei portatori immessi nel provino è eguale al numero di quelli estratti all'elettrodo opposto. In queste condizioni non si hanno neppure variazioni di carica intrappolata rispetto alla situazione di equilibrio ($\rho_i = \rho_{io}$). Questo significa che:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{\rho - \rho_o}{\epsilon} = 0 \quad (1.45)$$

cioè il campo elettrico all'interno del provino non è funzione della distanza dall'elettrodo. Dalla (1.41), sotto queste ipotesi, deriva che anche la densità dei portatori di carica n non dipende da x . Vale quindi la legge di Ohm (1.5):

$$J = qn\mu E$$

e il materiale si comporta qualitativamente come un conduttore.

Si supponga ora di essere in una situazione in cui valgono le seguenti ipotesi: $\rho \gg \rho_o$ (corrente dovuta essenzialmente a portatori iniettati dall'elettrodo) e $\rho_i = \rho_{io}$ (situazione in cui le trappole sono già tutte piene e quindi l'applicazione del campo non può modificare la situazione). In questo caso la (1.42) diventa:

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{\rho}{\epsilon} = \frac{qn(x)}{\epsilon} \quad (1.46)$$

cioè è la carica iniettata $\rho = qn(x)$, dove q è la carica dei portatori ed n la loro densità (che, in generale, dipende dalla posizione), che dà luogo all'alterazione del campo, il quale non è più costante al variare della posizione all'interno del provino.

In presenza di un elettrodo ohmico, cioè di un elettrodo che non presenta barriere di potenziale all'iniezione e che costituisce (teoricamente) una sorgente infinita di portatori di carica, si hanno le seguenti condizioni al contorno:

$$n(0) = \infty \quad (1.47)$$

$$E(0) = 0.$$

Ricavando $qn(x)$ dalla (1.46) e sostituendone il valore nella (1.41), si trova

$$J = \epsilon\mu E(x) \left[\frac{dE(x)}{dx} \right]. \quad (1.48)$$

Risolviendo la (1.48) si ottiene:

$$Jx = \epsilon\mu \frac{E^2(x)}{2}$$

da cui, ricavando $E(x)$ e integrando nuovamente,

$$V = \int_0^d \sqrt{\frac{2J}{\epsilon\mu}} \sqrt{x} dx \quad (1.49)$$

che, a regime (cioè con J che non dipende da x) porta a:

$$J = \frac{9}{8d^3} \epsilon\mu V^2. \quad (1.50)$$

Questa espressione è nota come legge di Child per un isolante senza trappole, o con trappole sature. La deviazione dalla legge di Ohm è dovuta al fatto che il polimero non è capace di trasportare tutta la carica iniettata e ci si trova quindi in una situazione in cui il numero dei portatori nell'unità di volume è funzione della distanza dall'elettrodo. Col passare del tempo una carica spaziale si viene ad accumulare attorno all'elettrodo e, come conseguenza, si ha un cambiamento della distribuzione del campo.

Dalle (1.48), (1.50) e (1.46) si possono ricavare $n(x)$ e $E(x)$:

$$n(x) = 3\epsilon \frac{V}{4q\sqrt{d^3x}} \quad (1.51a)$$

$$E(x) = 3V \frac{\sqrt{x}}{2\sqrt{d^3}} \quad (1.51b)$$

che valgono sempre nell'ipotesi di un isolante senza trappole o con trappole sature.

Questo spiega il fenomeno delle correnti limitate dalla carica spaziale (space-charge-limited currents, SCLC), argomento molto discusso in letteratura [45, 64, 68, 72-74].

Se il campo elettrico applicato è sufficientemente basso, la conduzione è comunque ohmica. Da un certo valore di campo in poi, invece, il materiale non è più in grado di trasportare tutta la carica e la corrente diventa non lineare rispetto alla tensione.

Ad un certo valore del potenziale V_i , la mobilità può essere calcolata dalla densità della corrente di attraversamento⁴:

⁴ Da $J = nq\mu E$, supponendo una distribuzione di campo uniforme ($E=V/d$).

$$\mu = \frac{8J_i d^3}{9V_i^2 \varepsilon} . \quad (1.52)$$

In alternativa, μ può essere anche ottenuta dalla pendenza della curva J-V²:

$$\mu = \frac{\left[8d^3 \frac{dJ}{d(V^2)} \right]}{9\varepsilon} . \quad (1.53)$$

Se nel materiale sono presenti delle trappole non sature, la corrente SCLC può diminuire di diversi ordini di grandezza. E' stato dedotto che né la densità di carica spaziale, né la distribuzione di campo dovrebbero essere alterate dal fenomeno dell'intrappolamento, ma che l'equazione che lega corrente e tensione dovrebbe essere modificata da un parametro θ che rappresenta il rapporto fra la frazione di carica intrappolata e la carica libera:

$$J = \frac{9}{8d^3} \varepsilon \mu V^2 \theta . \quad (1.54)$$

Il più semplice modello di intrappolamento è quello di un singolo sistema di trappole situate ad un determinato livello energetico W_t al di sotto dello stato di conduzione. A bassi livelli di iniezione molte trappole sono vuote e θ è dato da:

$$\theta = n_{eff} \frac{\exp\left(-\frac{W_t}{kT}\right)}{\left\{ N + n_{eff} \exp\left(-\frac{W_t}{kT}\right) \right\}} , \quad (1.55)$$

dove n_{eff} è la densità di stati nella banda di conduzione e N è la densità delle trappole.

Assumendo $N \gg n_{eff} \exp\left(-\frac{W_t}{kT}\right)$, si ha:

$$\theta = n_{eff} \frac{\exp\left(-\frac{W_t}{kT}\right)}{N} . \quad (1.56)$$

Sostituendo θ nella (1.53) si ottiene:

$$J = 9n_{eff} \exp\left(-\frac{W_t}{kT}\right) \varepsilon \mu \frac{V^2}{8d^3 N} . \quad (1.57)$$

Questa equazione rappresenta la legge di Child per un isolante con trappole profonde.

Le equazioni per ottenere la densità dei portatori di carica e la mobilità dalle curve I-V differiscono da quelle relative agli isolanti liberi da trappole solo per il coefficiente θ .

All'aumentare della tensione si verifica il riempimento di un numero sempre maggiore di trappole e la corrente si avvicina al limite superiore della regione della curva I-V in cui vale la legge di Child in presenza di trappole. Quando la tensione è tale per cui il numero

di portatori iniettati è uguale al numero delle trappole, si assiste ad un forte aumento della corrente a regime (il coefficiente θ passa da un piccolo valore all'unità) e si entra nel campo di validità della (1.50).

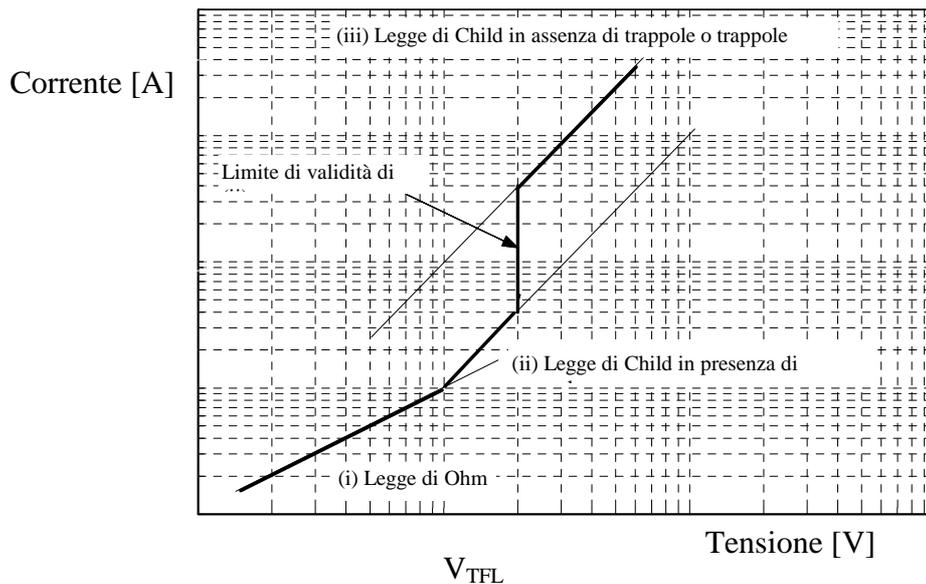


Figura 1.15

Caratteristica I-V a regime nel caso di portatori di una sola specie e con un solo livello di trappole unico: (i) legge di Ohm; (ii) legge di Child in presenza di trappole; (iii) legge di Child in assenza di trappole (o con trappole sature).

Nel caso di isolanti con un solo livello di trappole questo passaggio ad una corrente di conduzione più elevata avviene in modo netto. Nella pratica, invece, dove le trappole sono collocate a più livelli energetici, il limite di riempimento non è ben definito e la distinzione fra la conduzione SCLC in presenza di trappole e la conduzione SCLC con trappole sature diventa difficile.

Il comportamento del materiale al variare della tensione applicata è riportato qualitativamente in Fig. 1.15. In essa viene rappresentato l'andamento della corrente in funzione della tensione, ma in caso di prove su campioni non omogenei (cioè con diversa superficie e/o spessore) è opportuno considerare la densità di corrente ed il campo elettrico come grandezze significative.

Il nome *Space Charge Limited Current* (corrente limitata dalla carica spaziale) si riferisce al fatto che durante il transitorio, seguente all'applicazione del campo elettrico, si forma vicino al catodo una carica spaziale (omocarica) che si oppone all'ulteriore iniezione dei portatori dall'elettrodo, limitando quindi la corrente di iniezione. Quando però, col passare del tempo, la carica raggiunge l'anodo e si arriva ad una condizione di regime, la distribuzione di carica intrappolata dà origine ad una alterazione del campo all'interno del materiale, (1.46) e (1.48),

che macroscopicamente altera la relazione tra campo elettrico applicato e corrente. Tutto questo fa sì che in regime SCLC la corrente dipenda dal quadrato della tensione, (1.50).

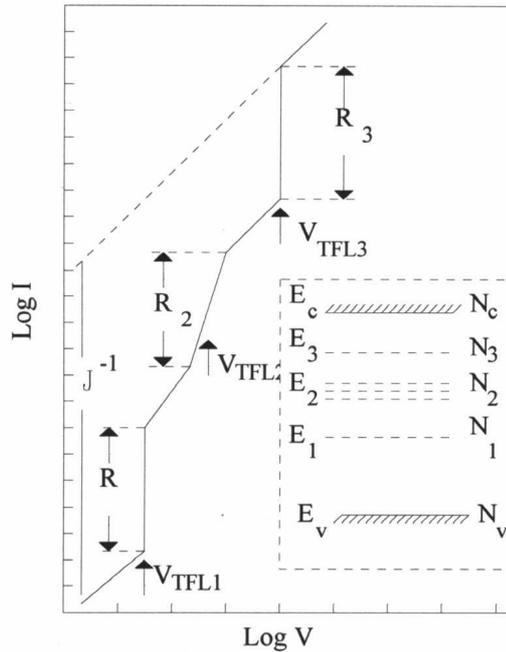


Figura 1.16

Rappresentazione schematica della caratteristica I-V per un semiconduttore a larga banda di energia proibita con tre gruppi discreti di trappole. Nel riquadro sono mostrati i livelli energetici per le bande di conduzione (E_c, N_c) e valenza (E_v, N_v), nonché i tre livelli di trappole.

La tensione a cui avviene il passaggio alla corrente limitata dal riempimento delle trappole (trap-filled limited current, TFLC) può essere usata per calcolare la densità delle trappole, \bar{n} , servendosi della densità media dei portatori di carica:

$$\bar{n} = \frac{\int_0^d n(x) dx}{\int_0^d dx} = \frac{3\varepsilon V}{2qd^2} \quad (1.58)$$

La densità N delle trappole al limite della zona di validità della (1.53) è data da

$$N = \frac{3\varepsilon V_{TFL}}{2qd^2} \quad (1.59)$$

In realtà le trappole non si presentano compatte, ma costituiscono stati discreti a cui competono livelli energetici differenti (Fig.1.16).

La ragione per cui le correnti SCLC vengono studiate con sempre maggior interesse risiede nella grande quantità di informazioni che possono essere ottenute dalle curve corrente-tensione. Le relazioni tra numero e profondità delle trappole da un lato, pretrattamento del

materiale, sua struttura e morfologia dall'altro, sono di primaria importanza per capire il comportamento elettrico dei polimeri. Gli studi sulla teoria SCLC rappresentano un modo per cercare di far luce su questi complessi problemi.

1.3.4 Influenza del disordine sul trasporto dei portatori

Come precedentemente introdotto (par. 1.1), la maggior parte dei materiali polimerici è caratterizzata da un notevole grado di disordine. In queste condizioni, il concetto di bande energetiche non è più utilizzabile coerentemente e, quindi, deve essere introdotto il fondamentale concetto di stato energetico localizzato (par. 1.3). Sono gli stati localizzati che determinano la conducibilità del polimero e dominano il processo di trasporto che, infatti, è caratterizzato da un susseguirsi di salti da uno stato localizzato ad un altro.

I portatori di carica che si muovono attraverso un polimero incontrano, proprio a causa del disordine tipico del materiale, una fluttuazione spaziale (e con ogni probabilità anche temporale) della densità locale del materiale e dell'orientazione dei gruppi laterali delle catene. La distribuzione risultante dei tempi di salto e dei tempi di attesa provoca la dispersione del gruppo dei portatori, inizialmente compatto, in movimento da un elettrodo verso quello opposto (alcuni portatori arrivano all'elettrodo prima della media, altri dopo). Questo fatto si riflette sull'andamento delle caratteristiche corrente-tempo (ottenute sottoponendo il polimero ad un campo elettrico continuo e costante), le quali presentano una lunga coda (fenomeno LFD, *Low Frequency Dispersion*).

Se si considera un pacchetto di portatori iniettati da un elettrodo, per quanto detto, una volta che i portatori di testa del pacco raggiungono l'elettrodo opposto, la corrente transitoria dovrebbe decadere in modo da riflettere la dispersione spaziale a cui sono stati soggetti i portatori di carica.

1.3.5 Influenza del campo elettrico sul processo di conduzione

1.3.5.1 Conduzione a bassi campi

A bassi campi elettrici tutti i meccanismi precedentemente illustrati forniscono modelli approssimabili con leggi lineari. In queste condizioni la dipendenza della corrente di conduzione dalla tensione applicata, o più correttamente quella della densità di corrente dal campo elettrico, è generalmente descritta dalla legge di Ohm [66, 67, 71, 72] e la conducibilità σ non dipende, se non in modo trascurabile, dal campo elettrico.

La dipendenza lineare della corrente di conduzione dalla tensione (o della densità di corrente dal campo elettrico) può essere giustificata dal fatto che ogni carica iniettata giunge all'elettrodo opposto senza portare ad un accumulo di carica nel materiale. Nel caso prevalga il fenomeno dell'iniezione su quello di trasporto, si può invece considerare che per ogni carica iniettata ad un elettrodo ne venga estratta una all'elettrodo opposto senza che si manifesti il trasporto della carica fra i due elettrodi. In questo secondo caso, però, non si arriva ad una condizione di regime perché l'accumulo costante di omocarica nelle vicinanze degli elettrodi porta ad una diminuzione continua della corrente.

Quanto detto vale fondamentalmente nell'ipotesi di conduzione elettronica. Per molti polimeri, però, si ritiene che a bassi campi elettrici prevalga la conduzione ionica, soprattutto ad alte temperature. Anche in questo caso si può ritenere valida la legge di Ohm in quanto il legame fra J ed E a bassi campi è, in prima approssimazione, lineare (par. 1.3.2.1).

In base alle considerazioni riportate, si può affermare che sperimentalmente è difficile stabilire se ci si trovi di fronte ad una conduzione elettronica o ad una conduzione di tipo ionico, in quanto l'hopping elettronico segue una legge analoga a quella della diffusione ionica. L'unico metodo per stabilire quale meccanismo prevalga sembra essere quello di cambiare il materiale di cui sono costituiti gli elettrodi passando, ad esempio, da elettrodi metallici ad elettrodi semiconduttivi. Se la caratteristica I-t rimane invariata, nonostante il cambiamento della funzione lavoro, si può supporre che la conduzione sia prevalentemente ionica.

1.3.5.2 Conduzione ad alti campi

Molti autori, studiando diversi materiali polimerici, hanno proposto il meccanismo SCLC (par. 1.3.3) come il più probabile per spiegare la conduzione di tali materiali ad alti campi elettrici [55, 59, 66-68, 72 e 73]. In queste condizioni, infatti, sembra diventare predominante il ruolo dell'iniezione di carica dagli elettrodi, ma, oltre un certo valore di campo, il meccanismo di trasporto interno (hopping) non è più in grado di trasferire da un elettrodo all'altro tutte le cariche iniettate. Si crea quindi un accumulo di omocarica in prossimità dell'elettrodo (prevalentemente elettroni vicino al catodo) che si oppone all'iniezione di nuove cariche. In condizioni di regime, quando, cioè, la densità di corrente è costante, il principio di conservazione della carica impone che una quantità Δq di carica non può essere iniettata fino a quando un'eguale quantità di carica non sia stata trasportata e deiettata all'elettrodo positivo. L'omocarica così formata determina allora il meccanismo di conduzione secondo il modello SCLC.

La carica spaziale che si forma in prossimità dell'elettrodo può essere libera o intrappolata. Nel secondo caso la corrente SCLC può essere inferiore anche di alcuni ordini di grandezza rispetto a quella che si avrebbe nel primo caso; questo perché l'energia necessaria per estrarre gli elettroni dalle trappole e trasferirli all'elettrodo positivo aumenta. La densità di corrente può, però, aumentare se interviene il meccanismo di detrappolamento assistito dal campo (Poole-Frenkel, par 1.3.2.2), che aumenta la densità di carica estratta dalle trappole e resa disponibile alla conduzione. In questo caso, sia a regime sia in transitorio, uno dei due meccanismi può prevalere (il meccanismo che prevale è quello che contribuisce principalmente alla conduzione). Nel caso che nessuno dei due prevalga, si perviene ad un modello generale descritto da Fisher e Röhl [46 e 47].

L'esistenza di un regime SCLC è messa in discussione da alcuni autori [54] che cercano di avallare questa affermazione dimostrando che durante il processo di carica nel circuito, comprendente il materiale polimerico, non fluisce la quantità di carica necessaria a dar luogo al suddetto regime. Sotto questa ipotesi, allora, la spiegazione classica, basata sul postulato che sia la polarizzazione sia la conduzione sono proprietà intrinseche del dielettrico, sembrerebbe essere la più adeguata.

Quest'ultimo caso resta, però, abbastanza isolato in letteratura; nell'ambito della conduzione elettronica, infatti, il modello SCLC, pur se con alcune differenze da autore ad autore, resta il più adottato. Wertheimer et al. [66], ad esempio, dopo aver passato in rassegna in modo piuttosto esauriente i vari meccanismi di conduzione ad alti campi, propendono per quello SCLC, pur distinguendo il transitorio dal regime. Essi, infatti, osservano durante il transitorio dei picchi di corrente che non sono spiegabili con la semplice teoria SCLC di Many e Rakavy (par. 1.3.6), probabilmente perché tale teoria si serve di ipotesi semplificative che permettono solo una stima approssimata della mobilità dei portatori. Nella conduzione a regime, invece, il meccanismo che effettivamente sembra meglio interpretare i dati quello SCLC, anche se non si verifica la prevista dipendenza della densità di corrente dallo spessore.

Alcuni autori considerano l'hopping di cariche, sia iniettate sia detrappolate dall'effetto Poole-Frenkel, il meccanismo prevalente di conduzione nel PE ad alti campi [21] e spiegano con la presenza di trappole superficiali e profonde il comportamento delle curve I-t sia in

transitorio sia a regime. In particolare, le trappole profonde sarebbero responsabili delle anomalie nelle curve di carica (picchi di corrente, par. 1.3.6), che variano in funzione del valore delle sollecitazioni applicate (campo elettrico e temperatura). Gli elettroni catturati da queste trappole, infatti, hanno una maggiore inerzia e presentano tempi di rilassamento maggiori rispetto a quelli bloccati nelle trappole superficiali. A regime sarebbe invece il modello di Poole-Frenkel a predominare, dando luogo ad una dipendenza esponenziale della corrente da \sqrt{E} .

Finora, però, si è presa in considerazione, sostanzialmente, solo la conduzione elettronica; tuttavia, la schiera degli autori che propende verso un tipo di conduzione ionico è tutt'altro che esigua [48, 58, 65, 69 e 70].

Miyairi [65] e Crine [69], ad esempio, ipotizzano nei loro lavori un meccanismo ionico per la conduzione nel PVC, in base al fatto che sono stati osservati picchi di corrente durante la carica, invertendo la polarità della tensione applicata. Questo dato è, infatti, facilmente spiegabile in termini di eterocarica, tipica della conduzione ionica, accumulata di fronte agli elettrodi.

Anche per Amborski [48] è da preferire il meccanismo ionico per la conduzione nel PET sulla base dei dati sperimentali ottenuti (che sono in ottimo accordo con la relazione teorica seno-iperbolica) ed alla dipendenza della conduttività dalla struttura.

Ohki et al. [70] hanno ottenuto risultati analoghi a quelli degli autori precedenti per il Polieter-eter-ketone (PEEK), sostenendo l'esistenza di un processo di conduzione dovuto al trasporto per hopping termicamente assistito degli ioni. Questi autori, però, non eliminano completamente l'ipotesi di emissione di elettroni per effetto Schottky, in base ai valori, assai vicini a quelli reali, calcolati con questo modello per la permittività relativa, ϵ_r , e per la funzione lavoro ϕ . La presenza di eterocarica vicino agli elettrodi, evidenziata dal metodo TPC (*Thermal Pulse Current*), porta comunque a vedere nel trasporto ionico il meccanismo di conduzione preponderante nel PEEK.

Un interessante lavoro, che offre uno spunto per trovare il filo conduttore fra i diversi dati sulla conducibilità del PET a campi e temperature elevate, è quello di E. Sacher [49]. L'autore, infatti, mostra come per temperature al di sopra dei 100°C siano disponibili dati che legittimano sia la conduzione ionica sia quella elettronica. Un'attenta analisi della sezione sperimentale di tali lavori, però, fa emergere una differenza sostanziale nella preparazione del provino fra coloro che dimostrano una conduzione elettronica e coloro che dimostrano invece una conduzione ionica. Mentre i provini relativi al primo gruppo sono stati essiccati e temprati prima della misura, quelli relativi al secondo sono stati sottoposti ad una tensione continua a temperature elevate. Quest'ultimo tipo di trattamento origina nei provini una distribuzione di carica spaziale di tipo permanente. Ci si trova così di fronte a campioni strutturalmente diversi per i quali l'inizio del processo di conduzione ionico è impedito sopra i 100°C. Come conseguenza, il processo elettronico non è mascherato e sembra essere la diretta continuazione del fenomeno che ha luogo a temperature più basse, quasi da tutti considerato elettronico e limitato dagli elettrodi.

1.3.6 Anomalie delle correnti di carica nei materiali polimerici

In letteratura esistono molte testimonianze di flussi di corrente anomali negli isolanti polimerici più usati, come il PE, il PET ed altri. Fra i vari fenomeni osservati, quello che maggiormente interessa è quello dei picchi che caratterizzano la corrente di carica.

La spiegazione più diffusa di questo fenomeno si basa sulla teoria SCLC [22, 55, 56, 57, 59, 73, 74]. Secondo Many e Rakavy, che hanno dato una formulazione matematica a tale meccanismo (par. 1.3.3, [74]), il tempo, t_p , a cui si presenta il massimo della corrente sarebbe il tempo che intercorre tra l'inizio dell'iniezione degli elettroni al catodo ed il momento nel quale il fronte dei portatori raggiunge l'elettrodo opposto [22]. In quell'istante, infatti, il provino contiene la massima quantità di carica spaziale e la densità di corrente presenta un picco, dopodiché decade monotonicamente verso il valore di regime. A partire da queste considerazioni Many e Rakavy hanno proposto una relazione tra il tempo t_p a cui si presenta il massimo, la mobilità μ dei portatori, la tensione applicata V e lo spessore del provino d :

$$t_p = 0.786 \frac{d^2}{\mu V} . \quad (1.60)$$

Altri autori [55, 56, 59, 60 e 68], concordi con l'ipotesi formulata da Many e Rakavy, sfruttano l'equazione (1.60) per calcolare la mobilità dei portatori nel materiale in esame, ottenendo valori in ottimo accordo con quelli disponibili in letteratura.

In alcuni casi [57, 60, 62 e 65] la teoria del transitorio SCLC, valida nell'ambito di una conduzione di tipo elettronico, è applicata per il calcolo della mobilità nonostante si ipotizzi un meccanismo ionico. Per far ciò si suppone che l'idea su cui si basa la teoria SCLC rimanga valida anche se al posto degli elettroni iniettati dal catodo si prendano in considerazione, come specie conduttrici, gli ioni presenti all'interno del materiale.

Altri autori [47, 61 e 67] considerano il picco di corrente come il risultato di due processi che avvengono contemporaneamente: un aumento dei portatori che partecipano al meccanismo di trasporto per hopping ed una simultanea diminuzione della loro mobilità media. Sperimentalmente è stato riscontrato che il tempo a cui si presenta il massimo e il valore di corrente corrispondente sono funzioni separabili della temperatura e del campo elettrico (in accordo con la teoria di Fischer e Röhl): i_{\max} aumenta come E^4 e t_p decresce come E^2 . In particolare, Wertheimer [66] fornisce la seguente relazione generale:

$$t_p \propto E^m \exp\left(\frac{W_a}{kT}\right) \quad (1.61)$$

dove W_a è l'energia di attivazione. I dati sperimentali su un provino di PE forniscono un valore di m pari a -2.1, in ottimo accordo con quello riscontrato da Fischer e Röhl per lo stesso materiale.

L'equazione (1.61) non è in accordo con la semplice teoria SCLC di Many e Rakavy, essendo per questi ultimi t_p proporzionale ad E^{-1} .

Secondo un'altra ipotesi [21] poiché il picco di corrente è riscontrato solo alla prima applicazione di un campo alto su provini vergini, il picco può essere considerato un segnale dei cambiamenti avvenuti nel provino. Questa transizione è il risultato di una lenta costruzione

di carica spaziale immobile, che, ad una data temperatura, non cambia significativamente nel tempo, facendo sì che nelle successive applicazioni di tensione non si riscontrino più anomalie apprezzabili.

1.4 Rigidità dielettrica ed invecchiamento elettrico nei materiali isolanti

I materiali isolanti elettrici hanno lo scopo di isolare fra di loro e da ogni oggetto conduttore posto nelle vicinanze, le parti dei circuiti elettrici sotto tensione. In particolare, l'isolamento dei conduttori rende possibile la realizzazione pratica dei circuiti elettrici, consentendo alla corrente elettrica di circolare nei conduttori senza disperdersi verso terra.

In ogni punto di un conduttore vi è un potenziale elettrico diverso da quello della terra o degli altri conduttori vicini, cosicché durante il funzionamento degli impianti gli isolamenti elettrici sono costantemente sottoposti ad una differenza di potenziale e quindi ad un campo elettrico E , che li sollecita invecchiandoli. Il campo elettrico nell'isolante rappresenta quindi la sollecitazione elettrica a cui è sottoposto il materiale; la sua intensità dipende, oltre che dalla differenza di potenziale, dalle dimensioni e dalla forma dell'isolamento stesso.

Nel caso di cavi per Alte Tensioni il campo elettrico trasversale al conduttore, che sollecita l'isolante, presenta intensità molto elevata ed enormemente superiore al campo elettrico longitudinale che agisce all'interno del conduttore e determina in esso la circolazione della corrente elettrica.

Se il valore del campo elettrico applicato all'isolante supera un valore limite, caratteristico del dielettrico, detto *rigidità dielettrica (RD)* [75 e 76], si ha la perdita delle proprietà isolanti che si traduce in una scarica distruttiva, cioè nella perforazione dell'isolante con conseguente guasto dell'apparato elettrico.

Perché un materiale isolante sia di interesse tecnico deve essere anzitutto un materiale con elevata rigidità dielettrica, onde consentire l'utilizzo di piccoli spessori e fornire una maggiore economicità ed un minore ingombro delle apparecchiature.

Poiché la scarica ha origine in punti particolari dell'isolante dove si hanno concentrazioni di campo elettrico o difetti nella struttura del dielettrico, acquistano una fondamentale importanza la forma e la tecnologia costruttiva dell'isolamento.

La rigidità dielettrica è una grandezza difficile da determinare in quanto il suo valore è influenzato da molti fattori quali la forma degli elettrodi, la velocità di crescita della tensione, le dimensioni dell'isolamento ed altri. Inoltre, essendo la scarica un fenomeno aleatorio, i

risultati delle prove di rigidità dielettrica sono sempre affetti da una certa dispersione statistica e vanno quindi analizzati seguendo metodologie statistiche.

Le proprietà degli isolanti peggiorano con il passare del tempo, a causa delle sollecitazioni alle quali sono sottoposti durante il loro funzionamento; le sollecitazioni possono essere elettriche, meccaniche, termiche, chimiche (inquinamento ed umidità) e radioattive.

Questo peggioramento nel tempo delle proprietà dei dielettrici viene detto *invecchiamento* [75 e 77].

In linea di principio il grado di invecchiamento è valutabile attraverso la misura della rigidità dielettrica: ci si aspetta, infatti, che anche la rigidità, come altre proprietà dell'isolante, diminuisca al passare del tempo. Se si confrontasse quindi il valore misurato all'inizio della prova con quello misurato dopo un fissato intervallo, in cui sono state applicate le sollecitazioni descritte in precedenza, si dovrebbe trovare una diminuzione legata quantitativamente al grado di invecchiamento del materiale. In realtà questo metodo non può essere utilizzato essendo la rigidità dielettrica una grandezza distruttiva.

1.4.1 La rigidità dielettrica [76]

Aumentando l'intensità del campo elettrico applicato ad un dielettrico esiste sempre un valore per il quale, in modo improvviso, il materiale isolante assume il carattere di un materiale conduttore e viene attraversato da una corrente elettrica molto intensa: avviene cioè la scarica distruttiva dell'isolante. Il valore dell'intensità del campo elettrico applicato all'isolante all'istante della scarica viene detto rigidità dielettrica (electric strength); tale grandezza viene misurata in kV/mm oppure in kV/cm.

Questa definizione è però insufficiente in quanto la rigidità dielettrica è una grandezza il cui valore è influenzato da diversi fattori:

- la forma degli elettrodi: se il profilo degli elettrodi presenta punte, rugosità o altri punti di concentrazione di campo elettrico, la scarica nell'isolante avviene per valori di campo medio (V/d) inferiori rispetto al caso di elettrodi senza punte e con superfici ben lavorate.
- la velocità di crescita della tensione: più veloce è l'aumento della tensione, più alto è il valore della tensione di scarica. Questo comportamento può essere spiegato intuitivamente con il fatto che, se la tensione applicata sale più velocemente, il tempo di applicazione di un generico valore di tensione è inferiore e con esso è inferiore il danno che questo valore di tensione apporta al dielettrico.
- il tipo di tensione applicata: nel caso di tensione alternata la scarica avviene a valori di campo elettrico inferiori rispetto al caso di tensione continua e ad impulso. Bisogna perciò distinguere tre tipi di rigidità dielettrica: ad impulso, in tensione continua, in tensione alternata; quest'ultima è generalmente assai inferiore alle precedenti.
- lo spessore del dielettrico: al crescere dello spessore dell'isolante la *RD* diminuisce; naturalmente al crescere dello spessore del dielettrico la tensione di scarica cresce ma non in

modo proporzionale allo spessore cosicché, ad esempio, raddoppiando lo spessore dell'isolante la tensione di scarica non raddoppia ($RD \propto d^x$ con $x < 1$).

- la superficie del dielettrico a cui è applicata tensione: al crescere della superficie la rigidità dielettrica diminuisce. Questo fatto può essere spiegato soltanto con la disomogeneità dei materiali reali, tale che all'aumentare della superficie del provino aumenta la probabilità che in esso si trovino punti più deboli o comunque di rigidità inferiore alla media. A causa di tale disomogeneità, infatti, la rigidità dielettrica di provini apparentemente identici di uno stesso materiale varia ed i valori che si misurano sono più o meno dispersi a seconda delle caratteristiche del materiale. Questo giustifica l'analisi statistica dei risultati delle prove di rigidità dielettrica, grandezza che deve essere considerata, quale è in effetti, una variabile aleatoria.

- le condizioni ambientali, in particolare temperatura e umidità: al crescere di tali grandezze la rigidità dielettrica diminuisce; ciò può essere giustificato intuitivamente se si considera che l'aumento di tali grandezze favorisce la possibilità di conduzione del dielettrico.

Per meglio spiegare la dipendenza della rigidità dielettrica dallo spessore del dielettrico viene ora descritto a grandi linee il meccanismo di scarica negli isolanti solidi.

Un meccanismo di scarica elettrica a breve termine nei materiali dielettrici solidi è quello dovuto a fenomeni termici. Quando l'energia posseduta dal reticolo cristallino di un dielettrico raggiunge un certo valore critico si manifesta un mutamento permanente della struttura del materiale.

A tale valore critico dell'energia corrisponde un valore critico E_c del campo elettrico applicato al dielettrico, il quale dipende dalla natura dell'isolante, dalla temperatura e da altri fattori.

Se il campo elettrico applicato è inferiore al valore critico ($E < E_c$) il dielettrico raggiunge uno stato stabile nel quale è presente, in direzione del campo, una debole corrente dovuta alle poche cariche libere presenti nel reticolo; inoltre la temperatura dell'isolante risulta costante ed inferiore al valore corrispondente al campo critico.

Se il campo elettrico applicato al dielettrico è maggiore del valore critico ($E > E_c$) allora nasce una situazione di instabilità che si traduce nella scarica dell'isolante, la quale può essere di tipo termico (in tale caso si parla di scarica termica) oppure di tipo elettronico (in tale caso si parla di scarica intrinseca).

In entrambi i casi (termico o elettronico) la scarica avviene perché si raggiunge in qualche punto del materiale una temperatura superiore a quella associata al valore critico dell'energia ed ha inizio il cedimento della struttura, cioè la scarica.

La differenza tra i due meccanismi di scarica sta nel fatto che, mentre la scarica termica ha origine da fenomeni termici macroscopici trattabili con le classiche formule della conduzione del calore, la scarica intrinseca ha origine a livello atomico e per essere trattata deve fare riferimento ad una teoria microscopica. La scarica termica può avvenire solo se i fenomeni termici macroscopici hanno il tempo per svilupparsi, cioè quando il tempo intercorrente tra l'applicazione della tensione e la scarica è sufficientemente lungo (circa 1 secondo); se la scarica avviene prima che avvenga il fenomeno di trasmissione del calore allora essa trae origine da fenomeni di natura elettronica.

Con tensioni ad impulso la scarica è in generale di tipo elettronico (scarica intrinseca); con tensione continua oppure alternata la scarica è in generale di tipo termico.

In relazione all'oggetto del presente lavoro l'attenzione è principalmente rivolta alla scarica per instabilità termica.

In un materiale isolante omogeneo sottoposto ad un campo elettrico continuo si ha la nascita di perdite di energia per effetto Joule (a causa della conducibilità γ non nulla):

$$w(\theta) = \gamma(\theta)E^2 \quad (1.62)$$

dove γ è la conducibilità elettrica (dipendente dalla temperatura in maniera esponenziale) ed E è il campo elettrico applicato al dielettrico.

A causa di tali perdite la temperatura dell'isolante si innalza e si ha così uno scambio di calore tra il dielettrico e l'ambiente circostante.

La potenza specifica, scambiata dall'isolante con l'ambiente esterno, ha la seguente espressione:

$$p(\theta) = \frac{\lambda S}{\tau} (\theta - \theta_0) \quad (1.63)$$

dove λ , S , τ e $(\theta - \theta_0)$ sono rispettivamente il coefficiente di trasmissione del calore, la superficie di smaltimento, il volume del dielettrico e l'aumento della temperatura nel dielettrico provocato dalle perdite. Si noti che θ_0 non è la temperatura ambiente bensì la temperatura che il dielettrico assumerebbe in assenza di perdite.

Eguagliando le equazioni (1.62) e (1.63) si ottiene l'equazione di bilancio che esprime l'equilibrio termico dell'isolante:

$$w(\theta) = p(\theta) \Rightarrow \gamma(\theta)E^2 = \frac{\lambda S}{\tau} (\theta - \theta_0) \quad (1.64)$$

Questa uguaglianza vale soltanto fino ad un valore critico E_c di E , al di sopra del quale la potenza dissipata per effetto Joule è tale da non essere più compensata dalla potenza trasmessa all'esterno; la temperatura cresce quindi indefinitamente, e così γ , cosicché il dielettrico perde le sue proprietà isolanti.

Imponendo nell'equazione (1.64) le condizioni critiche ($E=E_c$ e $\theta=\theta_c$) ed esplicitando la dipendenza dallo spessore del dielettrico ($\lambda S/\tau=K/d$) si ottiene:

$$\gamma(\theta)E_c^2 = \frac{K}{d}(\theta_c - \theta_0). \quad (1.65)$$

Dall'equazione (1.65) si ottiene la dipendenza dallo spessore d dell'isolante del campo critico E_c , che definiamo come rigidità dielettrica "inerente" ($RD_{inerente}$) in quanto riferita ad un dielettrico perfettamente omogeneo:

$$E_c = RD_{inerente} = \frac{1}{\sqrt{d}} \sqrt{\frac{K(\theta_c - \theta_0)}{\gamma(\theta)}} = \frac{K_1}{\sqrt{d}} \quad (1.66)$$

Come già detto in precedenza, il modello matematico espresso dalla (1.66) vale solo nel caso in cui i fenomeni macroscopici di propagazione del calore abbiano il tempo di manifestarsi, cioè quando intercorre abbastanza tempo tra l'applicazione del campo elettrico e la scarica.

La rigidità dielettrica reale sarà evidentemente inferiore alla rigidità dielettrica "inerente", essendo i dielettrici reali più o meno disomogenei; tuttavia la conoscenza della rigidità dielettrica "inerente" di un isolante è importante per poterne valutare l'attitudine all'applicazione dell'Alta Tensione e quindi la convenienza o meno di migliorarne la tecnologia costruttiva.

1.4.2 L'invecchiamento elettrico [77]

In generale per invecchiamento si intende un'alterazione irreversibile nel tempo delle proprietà di un sistema causata dalle sollecitazioni ad esso applicate.

Poiché gli isolamenti costituiscono la parte dei sistemi elettrici più soggetta a queste alterazioni, sono essi stessi a caratterizzare l'invecchiamento dell'intero complesso.

Lo studio della resistenza alla sollecitazione elettrica consiste nel valutare gli effetti di una tensione, mantenuta costante, applicata ai materiali isolanti.

La vita di un isolante risulta tanto più breve quanto più elevato è il campo elettrico applicato. Questo effetto può essere veramente notevole: un piccolo aumento percentuale del gradiente può essere, infatti, sufficiente a dimezzare la vita del materiale.

Per di più vi è un fortissimo sinergismo fra le sollecitazioni elettrica e termica, cosicché la riduzione della durata della vita può essere intollerabile.

In questo paragrafo ci si occupa soltanto del caso in cui agisca la sola sollecitazione elettrica, trascurando cioè le sollecitazioni di diversa natura, in quanto nel presente lavoro sono considerate solo le prove di resistenza alla sollecitazione elettrica compiute alla temperatura ambiente (l'invecchiamento termico è normalmente del tutto trascurabile a tale temperatura).

L'indebolimento dell'isolante nel tempo a causa della tensione applicata si manifesta con un progressivo decadimento delle sue proprietà fino al momento in cui avviene il cedimento (scarica).

Il cedimento dell'isolante segue alla formazione di un canale ramificato di prescarica (arborescenza elettrica, universalmente noto col nome inglese di *treeing*) che trae origine dalle scariche parziali che avvengono nei piccoli vuoti o nelle microscopiche fessure che si hanno all'interno dell'isolante o fra il conduttore e la parete isolante. In corrente alternata una continua serie di scariche si produce quando la tensione supera un certo valore di soglia (soglia di innesco delle scariche parziali). Anche se ciascun impulso mette in gioco una piccolissima quantità di energia, si ha progressivamente un'erosione e una decomposizione chimica del materiale sottoposto alle scariche, finché un microscopico canale ramificato penetra nella superficie erosa. Il canale si sviluppa e cresce finché, raggiunto l'elettrodo, si forma un sentiero conduttore che provoca la scarica totale dell'isolante. Devono dunque essere necessariamente distinti due periodi: il periodo di formazione del canale ramificato (*treeing formation*), durante il quale si producono le condizioni per lo sviluppo del *treeing*, e il periodo della sua crescita (*treeing growth*).

Il comportamento elettrico degli isolanti può essere illustrato mediante la curva di vita elettrica, mostrata, per un caso generale, in Fig. 1.17.

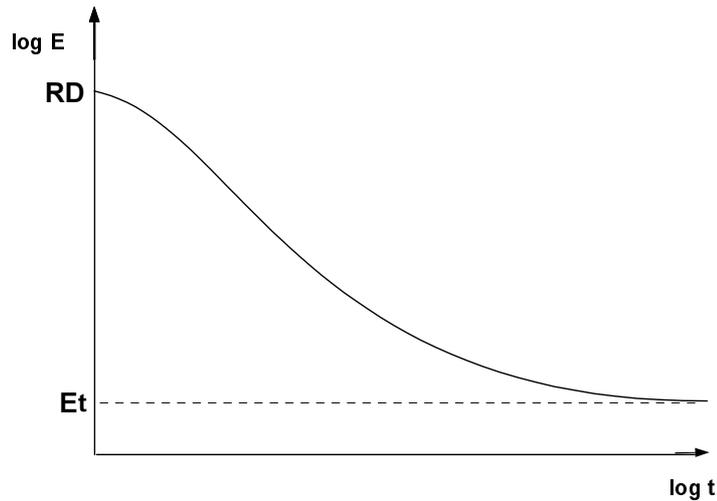


Figura 1.17

Curva di vita elettrica in un caso generale. L'area punteggiata corrisponde allo sviluppo di scariche parziali (crescita del treeing).

In tale grafico si possono distinguere tre parti.

La prima parte, per tempi brevi ed elevate sollecitazioni, corrisponde a forti scariche parziali che avvengono fin dall'inizio dell'applicazione della tensione, poiché il gradiente è maggiore di quello di innesco delle scariche parziali (E_i). Ciò significa che durante la breve vita dell'isolante si ha un rapidissimo sviluppo del canale di scarica fino alla perforazione e dunque in tale caso il periodo di formazione del canale ramificato è pressoché nullo.

La seconda parte riguarda le sollecitazioni minori di E_i (ma maggiori di E_t) ed è praticamente rettilinea; essa è descritta da un modello di inversa potenza. In questa parte si possono distinguere i due periodi di invecchiamento a cui si è accennato sopra, cioè un primo periodo (formazione del treeing) ove non sono rilevabili scariche parziali ma l'invecchiamento procede ugualmente anche se con grande lentezza ed un secondo periodo (crescita del treeing) in cui sono invece evidenti le scariche parziali che danno luogo ad una struttura arborescente (il canale di scarica o treeing, appunto) che si espande fino alla scarica completa dell'isolante.

Infine quando la sollecitazione si avvicina a E_t , gradiente elettrico di soglia, la linea tende a diventare orizzontale (terza parte). Al di sotto di E_t non si ha né formazione né sviluppo di un canale di prescarica. E_t è dunque la soglia di invecchiamento al di sotto della quale non si ha invecchiamento elettrico.

Se il modello sopra illustrato può essere considerato di validità generale, la lunghezza delle varie parti nelle quali la curva di vita può essere divisa è però in pratica molto differente da un

materiale all'altro, oltre che dipendente dalle condizioni ambientali, in particolare dalla temperatura.

La tendenza della curva verso la soglia è evidente nel caso delle resine epossidiche e, in generale, di tutte le resine termoindurenti già a partire da poche migliaia di ore di prova; lo stesso vale anche per il polietilene reticolato (XLPE).

Al contrario nessuna curvatura verso l'andamento orizzontale appare fino a diecimila e più ore di prova per il polietilene termoplastico (PE) e per la gomma etilenpropilenica (EPR). Per tali materiali la curva presenta anzi una leggera curvatura verso il basso, che diventa del tutto evidente per temperature superiori a quella ambiente.

La legge di vita elettrica più usata è espressa dalla formula:

$$L = C \cdot E^{-n} \quad (1.67)$$

dove L rappresenta la vita elettrica, E rappresenta il campo elettrico, C è una costante (dipendente dalla temperatura e dalle altre condizioni ambientali) ed n è il coefficiente di resistenza alla tensione (o coefficiente di voltage endurance, VEC).

L'espressione (1.67) prende il nome di "Legge" o "Modello dell'Inversa Potenza" (Inverse Power Model, IPM). In un diagramma bilogarithmico ($\log E$ vs. $\log L$) la (1.67) rappresenta una retta di pendenza $-1/n$; pertanto n è il parametro che si assume per caratterizzare il materiale dal punto di vista della sollecitazione elettrica. In particolare più n è elevato, meno ripida è la linea di vita e migliore risulta il materiale isolante. A parità di rigidità dielettrica iniziale e fissato un certo valore di campo elettrico, infatti, maggiore è n (cioè più è orizzontale la retta) maggiore è la vita corrispondente a quel valore di campo.

Nello studio dell'invecchiamento elettrico assume una particolare importanza la determinazione della rigidità dielettrica a breve termine, ES_0 , equivalente a quel valore di gradiente elettrico che, mantenuto costante, provoca la scarica dopo un tempo molto breve, t_0 . Si può dunque pervenire a una forma semplificata dell'equazione di vita elettrica (1.67) da cui, una volta noto n , è possibile prevedere la vita L del materiale per un dato valore di gradiente E :

$$L = t_0 \cdot \left(\frac{E}{ES_0} \right)^{-n} \quad (1.68)$$