

ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA

DIPARTIMENTO di
INGEGNERIA DELL'ENERGIA ELETTRICA E DELL'INFORMAZIONE

"Guglielmo Marconi"
DEI

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DELL'ENERGIA ELETTRICA

TESI DI LAUREA

in

Manutenzione predittiva per le infrastrutture elettriche

SVILUPPO DI UN SISTEMA PER LA SPETTROSCOPIA DIELETTRICA ED APPLICAZIONE AI NANOFLUIDI

CANDIDATO

Righini Stefano

RELATORE:

Chiar.mo Prof. Cavallini Andrea

CORRELATORI:

Dott. Ing. Negri Fabrizio
Dott. Ing. Zaccaria Marco

Anno Accademico 2015/2016

Sessione II

Ai miei genitori, a mio fratello e alla mia famiglia tutta, grazie ai quali sono la persona che sono.

Al mio amico Cristian, fonte di ispirazione e supporto quotidiano.

Al mio relatore Prof. Andrea Cavallini.

Al mio correlatore Dott. Ing. Fabrizio Negri per la disponibilità, la pazienza e per avermi sempre aiutato.

Al Sig. Luppi per l'aiuto e la maestria dimostrata.

Ai miei amici.

Indice

INTRODUZIONE.....	9
CAPITOLO 1: POLARIZZAZIONE DEI DIELETTICI	11
1.2 La Polarizzazione.....	12
1.3 Perdite dielettriche.....	16
1.4 La costante dielettrica complessa	18
CAPITOLO 2: NANOFUIDI E PROPRIETA' DIELETTICHE.....	24
2.1: Nanofluidi isolanti.....	24
2.2: Fluidi colloidali.....	24
2.3: Electrical Breakdown nei ferrofluidi	27
2.4: Dispersione di particelle colloidali in un elettrolita liquido a basse frequenze	32
2.5: Modello di permittività per un nanofluido.....	43
CAPITOLO 3: REALIZZAZIONE DI UN SISTEMA PER LA SPETTROSCOPIA DIELETTICA	46
3.1: Circuito di misura.....	46
3.2: Dielectric Analyzer	51
3.3: Software di controllo del sistema.....	54
CAPITOLO 4: ANALISI DEI RISULTATI SULLE MISURE DIELETTICHE NEL FERROFLUIDO	59
NANOFLUIDO CON CONCENTRAZIONE 0.1 g/L DI FERROFLUIDO	61
NANOFLUIDO CON CONCENTRAZIONE 0.2 g/L DI FERROFLUIDO	63
NANOFLUIDO CON CONCENTRAZIONE 0.5 g/L DI FERROFLUIDO	65
NANOFLUIDO CON CONCENTRAZIONE 1 g/L DI FERROFLUIDO	67
OLIO MINERALE BASE	69
CONCLUSIONI	75
BIBLIOGRAFIA	76

INTRODUZIONE

La società in cui viviamo è fortemente dipendente dal bisogno di energia elettrica, e questo bisogno è destinato ad aumentare in futuro.

Per rispondere a questa necessità sono state create reti e infrastrutture che si occupano di generare e distribuire l'energia elettrica ovunque ce ne sia il bisogno.

Per massimizzare l'efficienza, riducendo il più possibile le perdite, le reti elettriche sono progettate per operare a livelli elevati di tensione.

Nel sistema elettrico un ruolo fondamentale per il suo corretto funzionamento è il sistema isolante. In generale, le tecnologie di isolamento utilizzate possono essere suddivise in tre categorie: isolamento solido, liquido e gassoso.

Oggetto della tesi è stato lo studio dei dielettrici liquidi usati principalmente come sistema di isolamento nei trasformatori di potenza in alta tensione.

Per molte applicazioni essi sono superiori alle altre tecnologie di isolamento elettrico.

Rispetto ai dielettrici gassosi, quelli liquidi offrono una maggiore rigidità dielettrica e una conducibilità termica superiore.

Rispetto ai dielettrici solidi invece, i liquidi offrono prestazioni più elevate e una maggiore facilità d'uso, in particolare in sistemi con geometrie complesse poiché i liquidi possono essere versati in sistemi chiusi, come ad esempio nei serbatoi dei trasformatori.

Altra caratteristica importante che caratterizza i liquidi dielettrici è la capacità di autorigenerazione, ciò vuol dire che le prestazioni isolanti di un liquido dielettrico possono ripristinarsi anche dopo il verificarsi di fenomeni come le scariche parziali le quali solitamente causano un danneggiamento anche permanente dell'isolante.

Nella tesi si sono analizzate le caratteristiche di una categoria ancora sperimentale di dielettrici liquidi: i nanofluidi.

Nel primo capitolo è stato affrontato il fenomeno della polarizzazione, fenomeno che avviene ogni volta che un determinato materiale viene sottoposto all'azione di un campo elettrico.

Nel secondo capitolo si sono studiate le caratteristiche sia fisiche che elettriche dei nanofluidi utilizzati poi come oggetto principale per le misure delle principali grandezze dielettriche come permittività, fattore di dissipazione e conducibilità.

Nel terzo capitolo si è analizzato il circuito di misura realizzato e infine nel quarto e ultimo capitolo sono stati riportati i risultati ottenuti e discussi.

CAPITOLO 1: POLARIZZAZIONE DEI DIELETTRICI

1.1 Definizione di permittività

Prendendo in esempio un condensatore collegato a un generatore di tensione, costante, e chiamato V il potenziale che si instaura tra le sue armature si può notare che se come mezzo isolate tra esse vi è esclusivamente il vuoto allora la capacità del condensatore sarà pari a:

$$C_0 = \frac{Q_0}{V} \quad (1.1)$$

dove Q_0 rappresenta la carica sulle armature.

Se viene introdotto tra le armature del condensatore in esame un dielettrico avente permittività ε diversa da quella del vuoto ε_0 si noterà che a parità di potenziale V si ha un aumento della capacità che passa da C_0 a C e come conseguenza si ha anche un aumento di carica fino ad un valore Q .

Si può quindi definire come costante dielettrica statica il rapporto tra le due capacità:

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0} \quad (1.2)$$

In generale, l'equazione che descrive il comportamento dielettrico della materia è la seguente:

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon_r E \quad (1.3)$$

dove ε_r rappresenta la costante dielettrica relativa, ottenuta anche dal rapporto tra ε e ε_0 .

1.2 La Polarizzazione

Quando un materiale dielettrico è sottoposto ad un campo elettrico si ha il fenomeno chiamato polarizzazione, a causa della quale si ha una diminuzione del campo nel dielettrico rispetto a quello che si avrebbe nel vuoto, a parità di cariche libere, in quanto vanno considerate anche le cariche legate della materia le quali costituiscono le sorgenti del vettore polarizzazione.

Il dielettrico può essere visto quindi come un insieme di infiniti dipoli elementari, di cui il vettore polarizzazione rappresenta il momento elettrico specifico.

Per lo studio di tale fenomeno è utile quindi andare a definire il vettore polarizzazione P il quale descrive principalmente la reazione a livello molecolare della materia sottoposta al campo elettrico.

Si può quindi scrivere il vettore induzione elettrica nella seguente forma:

$$D = \varepsilon_0 E + P \quad (1.4)$$

Dal quale si ricava facilmente:

$$P = (\varepsilon - \varepsilon_0)E \quad (1.5)$$

Si può definire inoltre la suscettività dielettrica $\chi = (\varepsilon - \varepsilon_0)$ la quale rappresenta il coefficiente di proporzionalità tra P ed E , della quale viene definito il suo valore relativo:

$$\chi_r = \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon_0} = \varepsilon_r - 1 \quad (1.6)$$

Possiamo quindi riscrivere P come:

$$P = \varepsilon_0(\varepsilon_r - 1)E = \varepsilon_0\chi_r E \quad (1.7)$$

Andremo ora a spiegare attraverso l'utilizzo del vettore P quanto detto nel paragrafo precedente nel caso del condensatore.

Essendo la divergenza della (1.4) pari a:

$divD = div\varepsilon_0 E + divP$ e sapendo che la $divD = \rho$ ne segue che:

$$divE = \frac{\rho - divP}{\varepsilon_0} \quad (1.8)$$

dalla quale tenendo conto del legame tra campo elettrico e potenziale e del fatto che la $divP$ ha dimensioni di una densità volumetrica di carica si arriva all'equazione:

$$\Delta V = -\frac{\rho - \rho'}{\varepsilon_0} \quad (1.9)$$

Se consideriamo una superficie di discontinuità tra due mezzi, e supponiamo σ la carica superficiale avremo quindi:

$D_2 \times n - D_1 \times n = \sigma$ ed introducendo la (1.4) otteniamo:

$$(\varepsilon_0 E_2 + P_2) \times n - (\varepsilon_0 E_1 + P_1) \times n = \sigma$$

dalla quale si ha:

$$E_{2n} - E_{1n} = \frac{\sigma - (P_{2n} - P_{1n})}{\varepsilon_0}$$

essendo $(P_{2n} - P_{1n})$ una densità superficiale di carica dimensionalmente possiamo porre il termine uguale a σ' ottenendo quindi:

$$E_{2n} - E_{1n} = \frac{\sigma - \sigma'}{\varepsilon_0} \quad (1.10)$$

Con quanto dimostrato si riesce a comprendere quanto detto inizialmente sul condensatore; infatti l'introduzione di materia tra le armature equivale alla comparsa di cariche ma poiché la materia è priva di cariche libere allora l'unica spiegazione è il manifestarsi di cariche legate alla materia stessa, cariche che tendono a diminuire il campo applicato.

Ma dato che nel caso di un condensatore sottoposto ad una differenza di potenziale tra le armature il campo deve rimanere costante allora sarà il generatore di *f.e.m.* a dover fornire cariche supplementari uguali e opposte a quelle apparse nel dielettrico e quindi dello stesso segno di quelle presenti sulle armature.

Si può quindi dire che il flusso del vettore P è uguale a: $\Phi(P) = -Q'$

essendo Q' la densità di carica apparente.

Quanto detto fin-ora trova conferme a livello fisico, infatti la polarizzazione può avvenire secondo quattro meccanismi fondamentali:

- Deformazione elettronica (polarizzazione elettronica);
- Deformazione atomica (polarizzazione atomica);
- Per orientamento (polarizzazione dipolare);
- Polarizzazione interfacciale.

Polarizzazione elettronica

Consideriamo la classica configurazione di un atomo, con nucleo positivo e elettroni che ruotano attorno ad esso nelle proprie orbite circolari di cui il nucleo stesso occupa il centro; questa configurazione è, in assenza di campo elettrico, in equilibrio.

Dal momento in cui si applica un campo, esso agisce sul nucleo e sugli elettroni andando così a modificare la posizione del baricentro degli elettroni rispetto a quella del nucleo provocando una deformazione dell'atomo: nasce così un dipolo elettrico.

Questo fenomeno è presente in ogni tipo di materiale e avviene solitamente in un intervallo di tempo che va dai 10^{-14} ai 10^{-17} secondi.

Inoltre tale fenomeno non dipende dalla temperatura.

Polarizzazione atomica

Nel caso di una molecola si osserva che il campo elettrico può modificare la distanza tra gli ioni che la compongono. Il campo quindi anche nel caso di una molecola provoca una deformazione di essa fino ad una nuova configurazione di equilibrio tanto più lontana dal caso in assenza di campo quanto più è elevata l'intensità del campo elettrico.

Questo fenomeno avviene solitamente in tempi che vanno dai 10^{-12} ai 10^{-14} secondi ed è praticamente indipendente dalla temperatura.

Polarizzazione dipolare

Consiste nella polarizzazione per orientamento.

Si manifesta di solito nei materiali le cui molecole già possiedono un momento dipolare permanente.

Tali materiali prendono il nome di "materiali polari".

Questi materiali sono infatti costituiti da un numero molto elevato di dipoli, con momento ben definito, il cui orientamento è del tutto casuale e questo porta ad avere un momento elettrico risultante nullo.

All'applicazione di un campo elettrico i dipoli risulteranno sottoposti ad una coppia di forze che tenderà ad orientarli nella direzione del campo stesso.

Questa tendenza è contrastata dall'agitazione termica, ma si giungerà comunque ad una situazione di equilibrio nella quale la risultante di tutti i momenti dipolari elementari avrà una componente non nulla nella direzione del campo elettrico.

Questo fenomeno avviene solitamente in tempi che vanno dai 10^{-10} ai 10^{-1} secondi ma al contrario dei precedenti tipi di polarizzazione è dipendente dalla temperatura, essa infatti tende a contrastare tale fenomeno.

Polarizzazione interfacciale

In aggiunta ai meccanismi di polarizzazione per deformazione e orientamento è possibile ottenere contributi alla polarizzazione dovuti a spostamenti limitati di eventuali cariche spaziali, presenti nel dielettrico, che vanno a localizzarsi in prossimità di interfacce di discontinuità interne al dielettrico stesso.

Si ha così il fenomeno chiamato *polarizzazione interfacciale*, nota anche come polarizzazione di Maxwell-Wagner. Essa si verifica in materiali in cui può avvenire una migrazione di cariche su distanze macroscopiche.

Quando tale effetto è consistente il materiale può degenerare in un conduttore ionico o in un elettrolita solido.

I tempi in cui questo fenomeno avviene sono piuttosto lunghi, se comparati ai fenomeni di polarizzazione precedenti, pari a 10^2 ai 10^6 secondi.

Tipo di polarizzazione che interessa il caso di corrente continua, oppure in alternata si manifesta per frequenze molto basse, minori di $10^{-3} Hz$.

1.3 Perdite dielettriche

In generale un dielettrico sarà oggetto di perdite di potenza, per effetto joule, isteresi dielettrica e altre cause legate alla materia.

Proprio a causa di queste perdite se si applica una tensione alternata, la corrente anziché essere sfasata in anticipo rispetto alla tensione di 90° come dovrebbe essere nel caso di un condensatore privo di perdite, avrà una componente attiva in fase con la tensione e ciò comporta uno sfasamento tra tensione e corrente minore di 90° .

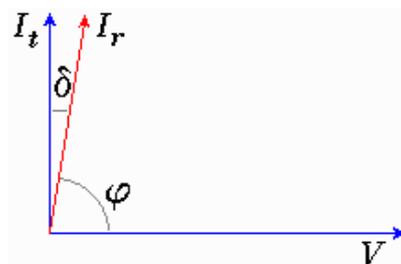


Fig.1.1 – Angolo di perdita di un dielettrico

L'espressione della potenza attiva sarà:

$$P = Q \cot \varphi = Q \tan \delta \quad (1.11)$$

Dove $\delta = 90 - \varphi$ rappresenta "l'angolo di perdita", mentre il fattore $\tan \delta$ prende il nome di "fattore di dissipazione" ed ha valori generalmente molto piccoli (per buoni dielettrici si hanno valori compresi tra $10^{-2} \div 10^{-4}$) per cui può ritenersi valida l'approssimazione: $\delta \approx \tan \delta \approx \sin \delta \approx \cos \varphi$.

Il fattore di dissipazione tiene conto di tutte le perdite comprese quelle non valutabili in via teorica, ma cosa più importante è direttamente misurabile.

L'espressione più usata solitamente per il calcolo delle perdite si ottiene andando a sostituire nella (1.11) l'espressione che lega la potenza reattiva alla tensione nel dominio delle frequenze:

$$P = \omega C V^2 \tan \delta \quad (1.12)$$

Da essa si può notare che le perdite variano col quadrato della tensione e quindi assumono particolare importanza nel caso di alte tensioni.

Nel caso di un condensatore essendo la capacità $C = \varepsilon \frac{S}{d}$ e la tensione $V = Ed$ si può scrivere la potenza attiva per unità di volume $p = \frac{P}{V}$ come:

$$p = \omega \varepsilon E^2 \tan \delta \quad (1.13)$$

Nella 1.13 si può notare che le perdite dipendono direttamente dal prodotto tra il fattore di dissipazione e la permittività e tale prodotto verrà chiamato "fattore di perdita".

1.4 La costante dielettrica complessa

Sapendo dall'equazione (1.5) che $P = (\varepsilon - \varepsilon_0)E$, se ci riferiamo a grandezze sinusoidali e di conseguenza applichiamo il metodo simbolico, la permittività ε dovrà essere un numero complesso espresso come:

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (1.14)$$

La parte reale rappresenta la vera e propria permittività e prende il nome di costante dielettrica relativa, mentre la parte immaginaria tiene conto delle perdite e sarà chiamata appunto fattore di perdita del materiale.

Riferendoci a grandezze sinusoidali le perdite possono essere espresse come:

$$p = \gamma E^2 + j\omega \varepsilon \dot{E} x \dot{E} \quad (1.15)$$

Andando ora a sostituire l'espressione (1.14) otteniamo:

$$p = \gamma E^2 + \omega \varepsilon'' E^2 = \omega E^2 \left(\frac{\gamma}{\omega} + \varepsilon'' \right) \quad (1.16)$$

Ponendo $\left(\frac{\gamma}{\omega} + \varepsilon'' \right) = \varepsilon_p$ si va a definire una nuova costante dielettrica complessa ε^* avente come parte immaginaria ε_p :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon_p \quad (1.17)$$

Si può notare che la parte reale di ε^* e ε è la medesima, ε' , e rappresenta la permittività del dielettrico, mentre a cambiare è la parte immaginaria in quanto nel caso di ε si tiene conto solo delle perdite per isteresi mentre con ε^* si contano anche le perdite legate alla conduzione.

Con l'introduzione della costante dielettrica complessa si modifica l'espressione del fattore di dissipazione:

$$\tan\delta = \frac{\frac{\gamma}{\omega} + \varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (1.18)$$

Inoltre se si ha un dielettrico perfetto, $\gamma = 0$, il fattore di dissipazione risulta pari a:

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (1.19)$$

Al tendere della frequenza a 0 di nota che il fattore di dissipazione tende all'infinito, questo perché in corrente continua la potenza reattiva è nulla mentre non lo è la potenza attiva che vale: $p = \gamma E^2$.

Analizziamo ora la dipendenza della permittività e del fattore di dissipazione dalla frequenza introducendo le equazioni di Debye.

Sappiamo che:

$$P = P_e + P_a + P_d \quad (1.20)$$

dove P_e rappresenta il contributo per deformazione elettronica alla polarizzazione totale, P_a quello relativo alla deformazione atomica ed infine P_d rappresenta la polarizzazione dipolare.

P_d tende ad annullarsi per valori di frequenza che tendono all'infinito, infatti:

$$P_\infty = P_e + P_a \quad (1.21)$$

In condizioni statiche, per $\omega = 0$, si ha:

$$P(\omega = 0) = P_s = P_\infty + P_d(\omega = 0) = P_\infty + P_{sd} \quad (1.22)$$

dove P_{sd} non è altro che la polarizzazione dipolare in condizioni statiche.

P_∞ non rappresenta correttamente il valore della polarizzazione per $\omega = \infty$; infatti per tali frequenze la polarizzazione totale risulta nulla perché nessun tipo di polarizzazione ha modo di manifestarsi ancora.

La costante dielettrica assume valori limiti nel caso di frequenze che tendono all'infinito e nel caso statico, infatti si ha:

$$P_\infty = (\varepsilon_\infty - \varepsilon_0)E \quad (1.23)$$

$$P_s = (\varepsilon_s - \varepsilon_0)E \quad (1.24)$$

Mentre per un qualsiasi valore di frequenza si ha:

$$P = (\varepsilon - \varepsilon_0)E = P_\infty + P_d = (\varepsilon_\infty - \varepsilon_0)E + P_d \quad (1.25)$$

Da cui:

$$P_d = (\varepsilon - \varepsilon_\infty)E \quad (1.26)$$

Considerando che la P_d tenda alla P_{sd} all'equilibrio secondo la relazione:

$$P_{sd} - P_d(t) = \tau \frac{dP_d(t)}{dt} \quad (1.27)$$

dove τ rappresenta il "tempo di rilassamento" caratteristico per ogni dielettrico, e rappresenta la costante di tempo con cui varia P_d nel caso di decremento esponenziale.

Dall'equazione (1.22) si può facilmente ricavare che:

$$P_{sd} = P_s - P_\infty \quad (1.28)$$

esprimibile anche come:

$$P_{sd} = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)E \quad (1.29)$$

Andando ora a sostituire la (1.29) nella (1.27) otteniamo:

$$\tau \frac{dP_d(t)}{dt} + P_d(t) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)E(t) \quad (1.30)$$

Considerando grandezze sinusoidali e applicando il metodo simbolico avremo:

$$j\omega\tau P_d + P_d = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\dot{E} \quad (1.31)$$

da cui:

$$P_d = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \dot{E} \quad (1.32)$$

Quanto detto fin ora ci permette di trovare la relazione che esprime la costante dielettrica complessa come:

$$\dot{\varepsilon} = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega\tau} \quad (1.33)$$

$$\dot{\varepsilon} = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} - j\omega\tau \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (1.34)$$

dalla quale si ottengono le seguenti espressioni di ε' e ε'' :

$$\left\{ \varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (1.35) \right.$$

$$\left. \varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (1.36) \right.$$

Le equazioni (1.33), (1.35) e (1.36) vengono chiamate equazioni di Debye.

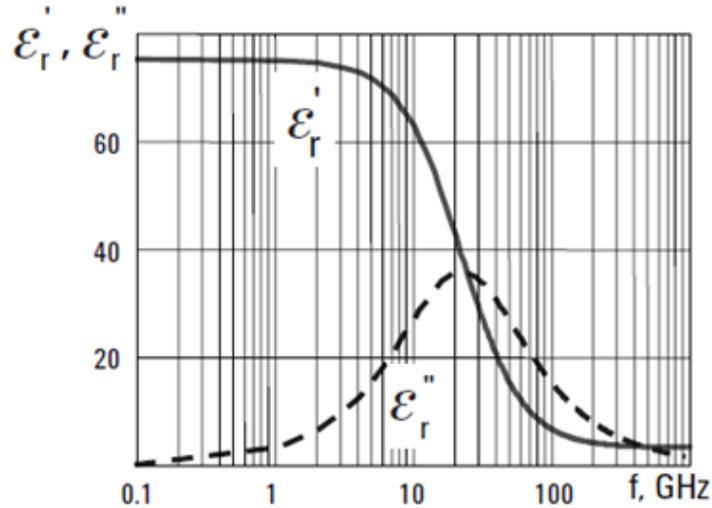


Fig.1.2 – andamento di ε' e ε'' in funzione della frequenza

Nella precedente figura è mostrato l'andamento di ε' e ε'' in funzione di $\omega\tau$ secondo le equazioni appena trattate.

Per $\omega\tau$ che tende a infinito sia ε' che ε'' tendono a 0, in particolare ε' più rapidamente di ε'' .

In realtà sappiamo che la ε' non tenderà a 0 ma bensì a ε_∞ la quale tiene conto solamente del contributo delle polarizzazioni elettroniche e atomiche, in quanto la polarizzazione dipolare, causa isteresi, tende a 0 al crescere della frequenza.

Possiamo allora schematizzare il dielettrico come nella seguente figura:

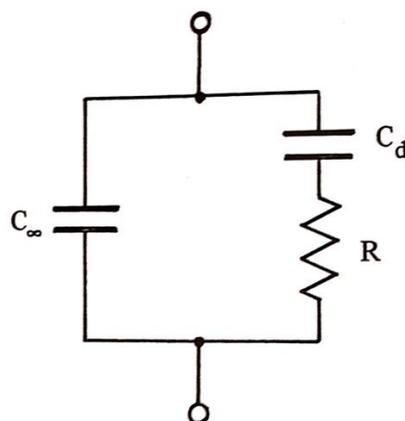


Fig.1.3 – Circuito equivalente di un dielettrico secondo le equazioni di Debye

Si avrà una capacità $C_\infty = \varepsilon_\infty \frac{S}{d}$ in parallelo ad una capacità $C_d = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{S}{d}$ la quale tiene conto della sola polarizzazione dipolare e che è in serie ad una resistenza R tale che il prodotto $RC_d = \tau$ rappresenti la costante di tempo di rilassamento caratteristica del dielettrico considerato.

In questo caso si ha:

$$\dot{Y} = j\omega C_\infty + \frac{j\omega}{1 + j\omega\tau} C_d = \frac{j\omega \left(\varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \right) S}{d} \quad (1.37)$$

Risulterà quindi:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (1.38)$$

Se si vuole tenere conto anche delle perdite per effetto Joule basta aggiungere in parallelo una conduttanza $G = \gamma \left(\frac{S}{d} \right)$ e si ottiene l'espressione completa di ε_p che tiene conto di tutte le perdite:

$$\varepsilon_p = \frac{\gamma}{\omega} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (1.39)$$

CAPITOLO 2: NANOFUIDI E PROPRIETA' DIELETTRICHE

2.1: Nanofluidi isolanti

In questi anni lo studio delle nanotecnologie ha raggiunto il potenziale per essere utilizzato nell'industria dei trasformatori. Questo tipo di tecnologia infatti permette di migliorare le proprietà dei materiali che possono portare a un design più compatto del trasformatore e una conseguente riduzione dei costi di produzione.

In particolare ci occuperemo di nanofluidi studiati come mezzo di isolamento alternativo all'olio minerale nei trasformatori di potenza.

Questi nanofluidi sono ottenuti prendendo come base di partenza l'olio minerale al quale possono essere aggiunte diverse tipologie di nanoparticelle.

In funzione del tipo di nanoparticella aggiunta si avrà un cambiamento delle proprietà dielettriche come rigidità dielettrica, velocità di propagazione della scarica elettrica, permittività, resistività e fattore di dissipazione rispetto all'isolante liquido di partenza.

2.2: Fluidi colloidali

Un colloide stabile è una sostanza composta da particelle solide disperse omogeneamente in un mezzo liquido principale.

Nei colloidali stabili le particelle non possono essere facilmente separate dal liquido portante con metodi convenzionali come il filtraggio.

Una particolare classe di colloidali sono i nanofluidi magnetici, anche chiamati ferrofluidi, prodotti miscelando nanoparticelle di magnetite (Fe_3O_4) all'olio minerale. Anche se il nome suggerisce il contrario, i ferrofluidi non sono ferromagnetici in natura in quanto non rimangono magnetizzati una volta che il campo esterno applicato viene rimosso.

Una proprietà dei ferrofluidi invece è quella di essere paramagnetici, o più correttamente super-paramagnetici, grazie alla loro elevata suscettibilità magnetica. Questo super-paramagnetismo deriva dal fatto che in presenza di un campo esterno le nanoparticelle si allineano e loro risposte magnetiche individuali si combinano per dare al liquido una maggiore risposta magnetica complessiva.

Sviluppare ferrofluidi che rimangono stabili, cioè dove le nanoparticelle rimangono in sospensione per molti anni è difficile. Le dimensioni delle nanoparticelle utilizzate devono essere controllate con attenzione e in aggiunta a questo tensioattivi chimici vengono utilizzati per garantire stabilità colloidale.

I tensioattivi sono sostanze che hanno la proprietà di abbassare la tensione superficiale di un liquido, agevolando la bagnabilità delle superfici o la miscibilità tra i diversi liquidi.

Questi tensioattivi sono tipicamente molecole a catena lunga, che aiutano a mantenere la separazione delle nanoparticelle nel colloide, impedendone così l'agglomerazione col liquido portante.

Uno dei tensioattivi più comunemente usati nella creazione di ferrofluidi è l'acido oleico.

Affinché un colloide ferrofluidico rimanga stabile (cioè, per evitare l'agglomerazione delle particelle e sedimentazione), l'energia termica, kT , deve essere più grande delle energie gravitazionali e magnetiche.

In presenza di un campo magnetico le nanoparticelle usate per creare il ferrofluidico vengono attratte dalla regione a più alto campo con moto casuale dovuto alla propria eccitazione termica.

L'energia magnetica relativa alla singola particella può essere calcolata come:

$$E_M = \frac{\mu_0 M H \pi d^3}{6} \quad (2.1)$$

Dove $\mu_0 = 4\pi 10^{-7} [Hm]$ rappresenta la permeabilità magnetica nel vuoto, M rappresenta l'intensità di magnetizzazione della nanoparticella espressa in $[A/m]$, H il campo magnetico esterno anch'esso espresso in $[A/m]$ mentre d rappresenta il diametro della particella.

La condizione di stabilità del colloide prevede che il rapporto tra l'energia termica, kT , dove k rappresenta la costante di Boltzmann mentre T la temperatura assoluta espressa in gradi Kelvin, e l'energia magnetica, data dall'equazione precedente (2.1), sia maggiore di uno, dalla quale si ottiene quindi una condizione sul diametro che deve avere la particella per soddisfare il criterio di stabilità.

$$d \leq \sqrt[3]{\frac{6kT}{\mu_0 M H \pi}} \quad (2.2)$$

In genere i ferrofluidi contengono particelle con un diametro medio nell'ordine di una decina di nanometri.

Considerando ora l'azione delle energie gravitazionali che agiscono costantemente sulle particelle presenti nel ferrofluido, al contrario di quelle magnetiche che possono essere presenti o meno in funzione del campo esterno applicato, si dimostra che il rapporto tra l'energia termica, kT , e quella gravitazionale deve essere maggiore di uno per avere stabilità.

Matematicamente si avrà:

$$\frac{6kT}{\Delta\rho\pi d^3 gL} \geq 1 \quad (2.3)$$

Dove $\Delta\rho = \rho_{solid} - \rho_{liquid}$ [kg/m^3] rappresenta la densità delle nanoparticelle di ferrofluido, d il diametro di esse, $g = 9.8$ [m/s^2] l'accelerazione gravitazionale e L la profondità del liquido.

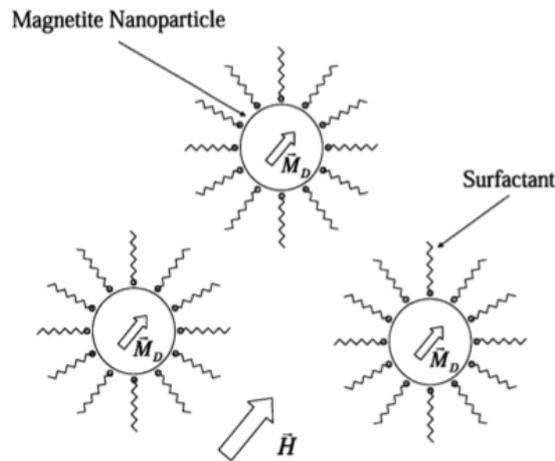


Fig. 2.1 – Immagine di nanoparticelle ferromagnetiche di diametro d ed unico dominio magnetico M_D , generalmente allineato col campo magnetico applicato H con le molecole di tensioattivi assorbite in un dielettrico liquido.

2.3: Electrical Breakdown nei ferrofluidi

L'Electrical breakdown nei ferrofluidi è stato testato utilizzando un metodo nel quale viene applicata una tensione di tipo impulsivo, con forma d'onda uguale alla scarica atmosferica, ad un sistema formato da due elettrodi, uno con geometria ad ago e l'altro sferico posti ad una distanza di 25,4 mm. La forma d'onda impulsiva ha un tempo di salita di 1,2 μs e un tempo di discesa pari a 50 μs . I risultati dei test di breakdown sono riassunti in tabella 2.1 nella quale vengono paragonate le caratteristiche di breakdown positive e negative dei due oli usati come isolanti liquidi principali per la fabbricazione dei ferrofluidi con quelle dei ferrofluidi stessi. Gli oli di base utilizzati in questi esperimenti erano *Exxon Univolt 60*, e *Nynas 'Nytro 10X*, entrambi i quali sono ampiamente utilizzati come isolanti liquidi nei trasformatori di potenza.

Liquid	Gap	Breakdown Voltage, kV		Time, μs		Velocity, Km/s	
	mm	Negative Needle	Positive Needle	Negative Needle	Positive Needle	Negative Needle	Positive Needle
Univolt 60	25.4	170	86	27	12	0.94	2.10
Nytro 10X	25.4	177	88	23	16	1.10	1.59
Univolt 60 Colloid	25.4	154	157	15	26	1.69	0.98
Nytro 10X Colloid	25.4	173	156	17	25	1.49	1.02

Tabella 2.1: Risultati breakdown test per entrambi oli puri e oli nanoaddittivati (colloidi) utilizzando due elettrodi con geometria ago-sfera.

In Tabella 2.1, i valori di tensione rappresentano i valori di picco sia positivo che negativo delle forme d'onda di tensione applicati all'elettrodo ad ago. I valori di tempo rappresentano il tempo necessario alla scarica nei dielettrici liquidi una volta che la tensione applicata supera quella di breakdown.

I valori di velocità rappresentano le velocità approssimative in cui le scariche attraversano la distanza tra gli elettrodi, calcolate dividendo i valori di *Gap* con quelli di *Tempo*. Analizzando i valori forniti dalla tabella 2.1 si scoprono alcune caratteristiche importanti relative al breakdown nei ferrofluidi. Quando un impulso di tensione negativa viene applicato all'elettrodo a forma di ago, infatti, le tensioni di breakdown degli oli base e quelle dei ferrofluidi appaiono molto simili. Quando invece viene applicato un impulso di tensione positivo all'elettrodo a forma di ago, la tensione di breakdown dei ferrofluidi sembra essere quasi due volte quella degli oli base.

Questo risultato è molto importante in quanto indica come la presenza delle nanoparticelle di magnetite nei campioni di olio inibisca i processi che portano al breakdown a causa di una tensione positiva.

La Tabella 2.1 rivela anche un'asimmetria interessante nei tempi di breakdown dell'olio puro rispetto ai campioni di nanofluido.

Riassumendo quindi le caratteristiche più importanti che si possono notare dalla tabella 2.1 sono:

- La tensione di breakdown positiva nei nanofluidi è circa il doppio di quella caratteristica degli oli tradizionali.
- Il tempo di scarica, nel caso di tensioni positive, nei nanofluidi è pari a due volte il tempo negli oli base.
- Il tempo di scarica, nel caso di tensioni negative, nei nanofluidi è circa la metà rispetto agli oli base.

I risultati degli esperimenti svolti mostrano quanto le caratteristiche di breakdown degli oli tradizionali usati come isolanti nei trasformatori di potenza differiscano da quelle dei nanofluidi.

Questi risultati sperimentali sono molto significativi perché indicano che può essere possibile utilizzare le nanotecnologie per sviluppare nanofluidi dielettrici con caratteristiche isolanti superiori a quelle dei liquidi dielettrici comuni ora in uso come l'olio minerale per trasformatori.

Per capire perché l'olio base per trasformatori mostra differenti caratteristiche di breakdown rispetto ai nanofluidi è necessario capire come la presenza delle nanoparticelle nell'olio modifichi i processi elettrodinamici fondamentali. La polarizzazione o la costante di tempo di rilassamento elettrica del materiale utilizzato per fabbricare le nanoparticelle hanno una notevole influenza nel modo in cui vengono modificati i processi elettrodinamici nel liquido. Se la costante tempo di rilassamento delle nanoparticelle è breve rispetto alle tempistiche di interesse per la crescita delle scariche, la loro presenza nell'olio ne va a modificare in modo significativo le proprietà elettrodinamiche. Se invece la costante di tempo di rilassamento delle nanoparticelle è maggiore rispetto ai tempi di interesse per la crescita propagazione delle scariche, la loro presenza dovrebbe avere scarso effetto sulle proprietà elettrodinamiche. Per calcolare una espressione generale per la costante di tempo di rilassamento consideriamo la seguente figura:

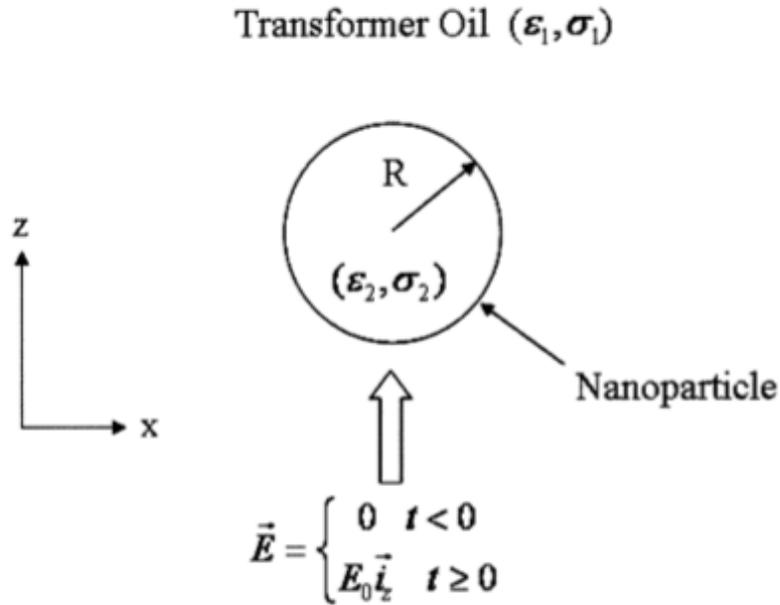


Fig. 2.2 – Nanoparticelle di un materiale arbitrario avente raggio R , permittività ϵ_2 , conducibilità σ_2 , immerso in olio per trasformatore avente permittività e conducibilità rispettivamente ϵ_1, σ_1 sotto l'azione di un campo elettrico diretto lungo l'asse z per tempi maggiori di 0 .

La figura sopra mostra una nanoparticella di un materiale arbitrario avente raggio R , permittività e conducibilità rispettivamente ϵ_2, σ_2 , circondato da olio per trasformatori, con permittività e conducibilità ϵ_1, σ_1 . Al tempo $t = 0$ viene applicato un campo elettrico $\vec{E} = E_0 \vec{i}_z$. La presenza della nanoparticella fa sì che la distribuzione del campo elettrico nell'olio nel quale è immersa devii da quella del campo applicato. La distribuzione del campo elettrico nell'olio è calcolata trovando il potenziale elettrostatico all'interno e all'esterno della nanoparticella e unendo entrambe le soluzioni attraverso le condizioni al contorno per $r = R$. Tali condizioni al contorno sono le seguenti:

$$\begin{cases} t = 0, r = R & \sigma_s = \epsilon_1 \vec{E}_{r+} - \epsilon_2 \vec{E}_{r-} = 0 & (2.4) \\ 0 < t < \infty, r = R & \vec{J}_{r+} - \vec{J}_{r-} + \frac{\partial \sigma_s}{\partial t} = 0 & (2.5) \end{cases}$$

Dove: $\vec{J}_{r+} = \sigma_1 \vec{E}_{r+}$, $\vec{J}_{r-} = \sigma_2 \vec{E}_{r-}$ e per $r = R, t \rightarrow \infty$ si ha che $\vec{J}_{r+} - \vec{J}_{r-} = 0 \Rightarrow \sigma_1 \vec{E}_{r+} = \sigma_2 \vec{E}_{r-}$

Considerando una singola particella sferica il campo elettrico in coordinate sferiche a raggi infiniti si può esprimere nella seguente forma:

$$\vec{E}(r \rightarrow \infty) = E_0 \vec{i}_z = E_0(\vec{i}_r \cos\theta - \vec{i}_\theta \sin\theta) \quad (2.6)$$

Date le condizioni al contorno sopra citate il potenziale elettrostatico interno ed esterno alla nanoparticella è dato da:

$$V(r, \theta, t) = \begin{cases} A(t)r \cos\theta & r \leq R \\ \left(B(t)r + \frac{C(t)}{r^2} \right) \cos\theta & r \geq R \end{cases} \quad (2.7)$$

Dato quindi il potenziale si può calcolare il campo elettrico interno ed esterno alla nanoparticella, ricordando la relazione $\vec{E} = -\nabla V$, come:

$$\vec{E} = -\nabla V(r, \theta, t) = \begin{cases} -A(t)(\cos\theta \vec{i}_r - \sin\theta \vec{i}_\theta) = -A(t) \vec{i}_z & r \leq R \\ -\left(B(t) - \frac{2C(t)}{r^3} \right) \cos\theta \vec{i}_r + \left(B(t) + \frac{C(t)}{r^3} \right) \sin\theta \vec{i}_\theta & r \geq R \end{cases} \quad (2.8)$$

Finche $r \rightarrow \infty$, $\vec{E} = E_0 \vec{i}_z = E_0(\vec{i}_r \cos\theta - \vec{i}_\theta \sin\theta)$ si ha che $B(t) = -E_0$.

$A(t), C(t)$ possono essere trovati utilizzando le condizioni al contorno date. Per $t = 0$, $t = \infty$ e $r = R$ le equazioni al contorno seguono le seguenti uguaglianze:

$$t = 0 \quad \varepsilon_1 \left(E_0 + \frac{2C(t)}{R^3} \right) = -\varepsilon_2 A(t) \quad (2.9)$$

$$t = \infty \quad \sigma_1 \left(E_0 + \frac{2C(t)}{R^3} \right) = -\sigma_2 A(t) \quad (2.10)$$

per i tempi compresi tra 0 e ∞ si fa riferimento all'equazione (2.5).

Quanto appena detto ci permette di scrivere la seguente espressione:

$$\sigma_1 \left(E_0 + \frac{2C(t)}{R^3} + \sigma_2 A(t) + \frac{\partial}{\partial t} \left(\varepsilon_1 \left(E_0 + \frac{2C(t)}{R^3} \right) + \varepsilon_2 A(t) \right) \right) = 0 \quad (2.11)$$

Per far sì che il potenziale sia continuo sul bordo tra olio e nanoparticella, $A(t)$ e $C(t)$ sono legate tra loro dalla seguente espressione:

$$r = R \Rightarrow A(t) = C(t)/R^3 - E_0 \quad (2.12)$$

Sostituendo l'espressione di questo legame all'interno delle equazioni che esprimono le condizioni al contorno si ha:

$$A(t) = -E_0 + E_0 \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) + E_0 \left(\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{2\sigma_1 + \sigma_2} \right) \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) \right) \quad (2.13)$$

$$C(t) = R^3 E_0 \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) + R^3 E_0 \left(\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{2\sigma_1 + \sigma_2} \right) \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) \right) \quad (2.14)$$

La componente radiale e quella polare del campo elettrico nell'olio fuori dalla nanoparticella possono essere ricavate semplicemente sostituendo le espressioni di $A(t), B(t), C(t)$ nell'equazione 2.8 ottenendo:

$$E_r = \left[E_0 + \frac{2R^3}{r^3} E_0 \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) + \frac{2R^3}{r^3} E_0 \left(\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{2\sigma_1 + \sigma_2} \right) \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) \right) \right] \cos \theta \quad (2.15)$$

$$E_\theta = \left[E_0 + \frac{2R^3}{r^3} E_0 \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) + \frac{R^3}{r^3} E_0 \left(\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{2\sigma_1 + \sigma_2} \right) \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) \right) \right] \sin \theta \quad (2.16)$$

La costante di tempo di rilassamento τ_r della nanoparticella avente conduttività finita ha la seguente forma:

$$\tau_r = \frac{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2\sigma_1 + \sigma_2} \quad (2.17)$$

Consideriamo ora l'olio base, avente valori tipici di conducibilità, σ_1 , e permittività, ε_1 $1 \times 10^{-12} \left(\frac{S}{m}\right)$ e $2.2\varepsilon_0 \left(\frac{F}{m}\right)$ rispettivamente.

La conducibilità della magnetite, σ_2 , a temperatura ambiente è di $1 \times 10^4 \left(\frac{S}{m}\right)$ mentre la permittività, ε_2 , è di circa $80\varepsilon_0 \left(\frac{F}{m}\right)$.

Sostituendo questi nell'equazione 2.16 si ha il seguente valore per la costante tempo di rilassamento della magnetite immersa in olio:

$$\tau_r = \frac{(4.4 + 80)\varepsilon_0}{(2 \times 10^{-12} + 1 \times 10^4)} = 7.5 \times 10^{-14}(s) \quad (2.18)$$

Come mostrato, la costante di tempo di rilassamento delle nanoparticelle di magnetite immerse nell'olio del trasformatore è estremamente breve. Comparata ai tempi di propagazione delle scariche che sono nell'ordine dei microsecondi, questo valore della costante di tempo fa sì che si possa ritenere istantanea la carica della superficie delle nanoparticelle di magnetite.

2.4: Dispersione di particelle colloidali in un elettrolita liquido a basse frequenze

Sospensioni di particelle colloidali in soluzioni elettrolitiche acquose generalmente mostrano alte costanti dielettriche a bassa frequenza. Tuttavia, le difficoltà sperimentali per arrivare a tali misure sono notevoli. A causa della buona conducibilità dell'elettrolita e delle basse frequenze utilizzate, è stato possibile solo recentemente ottenere una precisione sufficiente nelle misure dielettriche e nel controllo della polarizzazione degli elettrodi per ricavare curve complete della dispersione dielettrica a bassa frequenza.

Schwarz, nella sua teoria, suggerì che spostamenti di cariche elettriche all'interfaccia tra le particelle e l'elettrolita possono essere responsabili di una dispersione. Le particelle colloidali sono elettricamente caricate da ioni fissi o assorbiti e sono circondate da controioni, formando un doppio strato elettrico. Uno spostamento di ioni all'interno di questo strato dovuto ad un campo elettrico esterno comporterebbe una dispersione dielettrica. Nel caso generale di una particella apolare, sferica, e dielettricamente isotropa, un meccanismo di orientamento è fuori questione. Tuttavia l'ipotesi di una deformazione dell'atmosfera ionica a causa di un campo applicato può essere presa in considerazione e se ne devono vedere gli effetti nel corrispondente fenomeno di rilassamento dielettrico.

I controioni sulla superficie della particella colloidale carica sono fortemente vincolati da forze di attrazione elettrostatica e per sfuggire dalla superficie ed andare nella soluzione libera, devono superare una barriera di potenziale elevato. Lungo la superficie, tuttavia, riescono a muoversi assai più facilmente, per questo motivo verranno spostati tangenzialmente da un campo esterno, polarizzando l'atmosfera ionica e inducendo un momento di dipolo elettrico alla particella.

La particella colloidale può essere vista come una sfera di raggio R e conducibilità complessa data dall'espressione:

$$K_i = x_i + i\omega\varepsilon_0\varepsilon_i \quad (2.19)$$

Tale particella è sospesa in una soluzione elettrolitica dalla conducibilità complessa K_a :

$$K_a = x_a + i\omega\varepsilon_0\varepsilon_a \quad (2.20)$$

Dove $x_i, x_a, \varepsilon_i, \varepsilon_a$ rappresentano rispettivamente le conducibilità e le costanti dielettriche della particella e dell'elettrolita mentre $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \left[\frac{F}{m} \right]$ rappresenta la costante dielettrica nel vuoto.

Come già accennato in precedenza, la particella è caricata elettricamente da ioni fissi o assorbiti da essa ed è circondata da controioni, aventi carica e_0 e mobilità u , che si possono muovere soltanto lungo la superficie ma non perpendicolarmente ad essa.

Il doppio strato formato da essi può essere considerato di spessore infinitesimo se paragonato al raggio della particella, e con una carica risultante pari a zero.

Quando sulla particella non agiscono campi esterni la distribuzione dei controioni è del tutto casuale e la densità superficiale (ioni per unità di superficie) σ è un valore costante uguale a σ_0 .

Quando invece vi sono campi elettrici E applicati alla particella la densità superficiale dei controioni cambia e diventa uguale a:

$$\sigma = \sigma_0 + \bar{\sigma} \quad (2.21)$$

Dove $\bar{\sigma}$ rappresenta la densità superficiale di controioni in eccesso rispetto a σ_0 .

Introducendo le coordinate sferiche r e θ con $r = 0$ al centro della sfera e $\theta = 0$ nella direzione di E .

Dato V_s il potenziale elettrico sulla superficie della sfera il campo elettrico corrispondente sarà:

$$E_s = -\frac{1}{R} \times \frac{\partial V_s}{\partial \theta} \quad (2.22)$$

Il flusso di controioni generato dal campo può essere definito come:

$$j_E = -\frac{e_0 \sigma u}{R} \times \frac{\partial V_s}{\partial \theta} \quad (2.23)$$

Ci sarà inoltre un flusso j_D in contrasto con j_E che tenderà a ristabilizzare la distribuzione casuale dei controioni.

$$j_D = -\frac{ukT}{R} \times \frac{\partial \sigma}{\partial \theta} \quad (2.24)$$

Possiamo ora scrivere l'equazione di continuità:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} - \text{div}(j_E + j_D) = 0 \quad (2.25)$$

Dove:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \frac{ukT}{R^2} \times \frac{1}{\sin \theta} \times \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \sigma}{\partial \theta} + \frac{e_0}{kT} \frac{\partial V_s}{\partial \theta} \sigma \sin \theta \right) \quad (2.26)$$

Per confrontare l'energia acquistata da un controione a causa del campo elettrico esterno con l'energia dovuta al movimento termico, è utile introdurre la costante $\gamma = \frac{e_0 RE}{kT}$, nel nostro caso $\gamma \ll 1$.

Dall'equazione (2.21) si può assumere che $\sigma - \sigma_0 = \bar{\sigma} \ll \sigma_0$ e quindi è possibile scrivere:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \frac{\partial \bar{\sigma}}{\partial t} = i\omega \bar{\sigma} \quad (2.27)$$

Combinando l'equazione appena ottenuta con la (2.26) otteniamo:

$$i\omega \bar{\sigma} = \frac{ukT}{R^2} \times \frac{1}{\sin\theta} \times \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\bar{\sigma}}{d\theta} + \frac{e_0\sigma_0}{kT} \frac{\partial V_s}{\partial \theta} \sigma \sin\theta \right) \quad (2.28)$$

Il potenziale nell'elettrolita, come nella sfera deve soddisfare l'equazione di Laplace:

$$\begin{cases} \Delta V_a = 0 & (r > R) & (2.29) \\ \Delta V_i = 0 & (r < R) & (2.30) \end{cases}$$

inoltre le condizioni al contorno da rispettare sono le seguenti:

- $V_a = V_i = V_s \quad r \rightarrow R$
- $V_a \rightarrow -E_r \cos\theta \quad r \rightarrow R$
- V_i numero finito per $r \rightarrow R$
- $K_a \frac{\partial V_a}{\partial r} - K_i \frac{\partial V_i}{\partial r} = -i\omega e_0 \bar{\sigma} \quad r \rightarrow R$

Possiamo rappresentare le grandezze $\bar{\sigma}$ e V_s come media di polinomi di Legendre:

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{\sigma} = \sum \alpha_n P_n(\cos\theta) \quad (2.31) \\ V_s = \sum \beta_n P_n(\cos\theta) \quad (2.32) \end{array} \right.$$

il legame tra i coefficienti α_n, β_n si ricava utilizzando l'equazione (2.28):

$$\alpha_n = -\frac{1}{1 + \frac{i\omega R^2}{n(n+1)ukT}} \times \frac{e_0\sigma_0}{kT} \times \beta_n \quad (2.33)$$

rispettando le condizioni al contorno prima descritte si ottiene la seguente espressione per la densità di superficie dei controioni:

$$\bar{\sigma} = -\frac{1}{1 + i\omega\tau} \times \frac{e_0\sigma_0}{kT} \times V_s \quad (2.34)$$

con $\tau = \frac{R^2}{2ukT}$ che prende il nome di tempo di rilassamento.

Secondo le equazioni (2.23) e (2.24) la densità di corrente superficiale è data da:

$$i_s = e_0(j_E + j_D) = -\frac{e_0^2\sigma u}{R} \times \frac{\partial V_s}{\partial \theta} - \frac{e_0ukT}{R} \times \frac{\partial \sigma}{\partial \theta} \quad (2.35)$$

Nel primo termine si può sostituire σ con σ_0 mentre nel secondo termine possiamo sostituire σ con $\bar{\sigma}$ e introdurre la (2.34) ottenendo così:

$$i_s = -\frac{i\omega\tau}{1 + i\omega\tau} \times \lambda_0 \frac{\partial V_s}{R\partial \theta} = \frac{i\omega\tau}{1 + i\omega\tau} \lambda_0 E_s \quad (2.36)$$

chiamando $\lambda_0 = e_0^2\sigma_0 u$ conduttività superficiale.

Questa conducibilità può essere sostituita da una conduttività superficiale complessa avente la seguente forma:

$$\lambda = \frac{i\omega\tau}{1 + i\omega\tau} \lambda_0 \quad (2.37)$$

Scriviamo ora la costante dielettrica superficiale ϵ_s^* in quanto risulterà più semplice esprimere il legame campo elettrico- corrente:

$$\epsilon_s^* = \frac{1}{1 + i\omega\tau} \times \frac{\lambda_0\tau}{\epsilon_0} \quad (2.38)$$

I potenziali dell'elettrolita e della sfera possono essere scritti ora come:

$$V_a = -E_0 \cos\theta + \frac{\bar{K}_l - K_a}{\bar{K}_l + 2K_a} R^3 E \frac{\cos\theta}{r^2} \quad (r \geq R) \quad (2.39)$$

$$V_i = -\frac{3K_a}{\bar{K}_l + 2K_a} E_r \cos\theta \quad (r \leq R) \quad (2.40)$$

con $\bar{K}_l = K_i + i\omega\epsilon_0 \frac{2\epsilon_s^*}{R}$.

Il comportamento dielettrico della sfera con lo strato di controioni è identico a quello della sfera in assenza di esso ma con una costante dielettrica maggiore, infatti:

$$\bar{\epsilon}_l = \epsilon_i + \frac{2\epsilon_s^*}{R} \quad (2.41)$$

con la quantità in eccesso espressa come:

$$\Delta\epsilon_i = \frac{2\epsilon_s^*}{R} = \frac{1}{1 + i\omega\tau} \times \frac{e_0^2 R \sigma_0}{\epsilon_0 kT} \quad (2.42)$$

Andremo ora a studiare meglio il comportamento dielettrico di una sospensione di particelle, assunte per comodità come sfere, con uno strato di controioni.

Se p è la concentrazione volumetrica delle particelle aventi conducibilità complessa \bar{K}_l sospese in un materiale con conduttività K_a la conducibilità complessiva del sistema può essere ricavata dalla seguente equazione:

$$\frac{K - K_a}{K + 2K_a} = \frac{p(\bar{K}_l - K_a)}{\bar{K}_l + 2K_a} \quad (2.43)$$

Assumendo $x_a \gg \frac{\lambda_0}{R}$ e $|\bar{K}_l| \ll |K_a|$ possiamo scrivere:

$$K = \frac{1-p}{1+\frac{p}{2}} K_a + \frac{\frac{9}{4}p}{\left(1+\frac{p}{2}\right)^2} \bar{K}_l \quad (2.44)$$

dalla quale si può ricavare la conducibilità complessa che si aggiunge a quella generale del sistema dovuta alla polarizzazione dello strato di controioni, infatti:

$$K - K_\infty = \frac{\frac{9}{4}p}{\left(1+\frac{p}{2}\right)^2} (\bar{K}_l - K_i) \quad (2.45)$$

Andiamo ora a ricercare la relazione corrispondente in termini di costanti dielettriche complesse.

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$$

dove ε' è la parte reale della costante dielettrica complessa mentre ε'' la parte immaginaria.

Facendo gli stessi ragionamenti usati per la conducibilità possiamo ricavare l'incremento complesso della costante dielettrica espresso come:

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty^* = \Delta\varepsilon^* = \frac{\Delta\varepsilon}{1+i\omega\tau} \quad (2.46)$$

con $\Delta\varepsilon = \frac{\frac{9}{4}p}{\left(1+\frac{p}{2}\right)^2} \frac{e_0^2 R \sigma_0}{\varepsilon_0 kT}$ chiamato incremento statico dielettrico.

La mobilità superficiale u dei controioni dovrebbe essere minore di quella in soluzione libera u_0 .

In generale la mobilità u può essere espressa come funzione dell'energia di attivazione, infatti:

$$u = u_0 e^{-\alpha/kT} \quad (2.47)$$

Questa energia di attivazione α è di origine elettrostatica. Poiché le cariche fisse sulla superficie della sfera sono discretamente distribuite, il potenziale elettrico cambia periodicamente parallelamente alla superficie. Un controione all'interno del doppio strato deve vincere barriere di

potenziale al fine di seguire il campo elettrico applicato. L'energia di attivazione è data moltiplicando il massimo valore della barriera di potenziale con la carica del controione.

Data l'equazione (2.47) si può scrivere il tempo di rilassamento come segue:

$$\tau = \tau_0 e^{\alpha/kT} \quad (2.48)$$

con $\tau_0 = \frac{R^2}{2u_0kT}$.

Se le particelle non sono di dimensione uniforme, si avrà uno spettro di rilassamento legato alla distribuzione di esse. Le curve di dispersione risultanti di quelle con un solo tempo di rilassamento. Tuttavia come mostrano anche i dati sperimentali uno spettro di rilassamento si ha anche nel caso di particelle aventi taglia uniforme dove tutti i controioni sono della stessa grandezza.

Definiamo ora una funzione di distribuzione $\rho(\alpha)$ la quale conterrà un numero di controioni per unità di superficie soggetti a un'energia di attivazione compresa tra $[\alpha, \alpha + d\alpha]$ data da:

$$d\sigma_0 = \sigma_0 \rho(\alpha) d\alpha \quad (2.49)$$

Inoltre dovrà essere soddisfatta la seguente relazione:

$$\int_0^{\infty} \rho(\alpha) d\alpha = 1 \quad (2.50)$$

L'incremento totale della permittività complessa si ottiene dall'equazione (2.46) integrando sulla distribuzione delle energie di attivazione:

$$\Delta\varepsilon^* = \Delta\varepsilon \int_0^{\infty} \frac{\rho(\alpha) d\alpha}{1 + i\omega\tau_0 e^{\frac{\alpha}{kT}}} \quad (2.51)$$

Essendo la funzione $\rho(\alpha)$ costante in un intervallo delle energie di attivazione che vanno da $\bar{\alpha}$ a $\bar{\alpha} + \Delta\alpha$ e nulla altrove.

Dalla (2.50) si ha che questa costante deve essere pari a $\frac{1}{\Delta\alpha}$.

Se $\xi = e^{-(\alpha-\bar{\alpha})/kT}$, $\xi_0 = e^{-\Delta\alpha/kT}$ e $\bar{\tau} = \tau_0 e^{\frac{\bar{\alpha}}{kT}}$ si può scrivere l'aumento di permittività come:

$$\Delta\varepsilon^* = \frac{\Delta\varepsilon_0}{\ln\xi_0^{-1}} \int_{\xi_0}^1 \frac{d\xi}{\xi + i\omega\bar{\tau}} = \frac{\Delta\varepsilon_0}{\ln\xi_0^{-1}} \ln \frac{1 + i\omega\bar{\tau}}{\xi_0 + i\omega\bar{\tau}} \quad (2.52)$$

Separando ora la parte reale da quella immaginaria otteniamo l'incremento dielettrico:

$$\Delta\varepsilon' = \frac{\Delta\varepsilon_0}{2\ln\xi_0^{-1}} \ln \frac{1 + \omega^2\bar{\tau}^2}{\xi_0^2 + \omega^2\bar{\tau}^2} \quad (2.53)$$

e l'incremento delle perdite dielettriche:

$$\Delta\varepsilon'' = \frac{\Delta\varepsilon_0}{\ln\xi_0^{-1}} \tan^{-1} \frac{(1 + \xi_0)\omega\bar{\tau}}{\xi_0 + \omega^2\bar{\tau}^2} \quad (2.54)$$

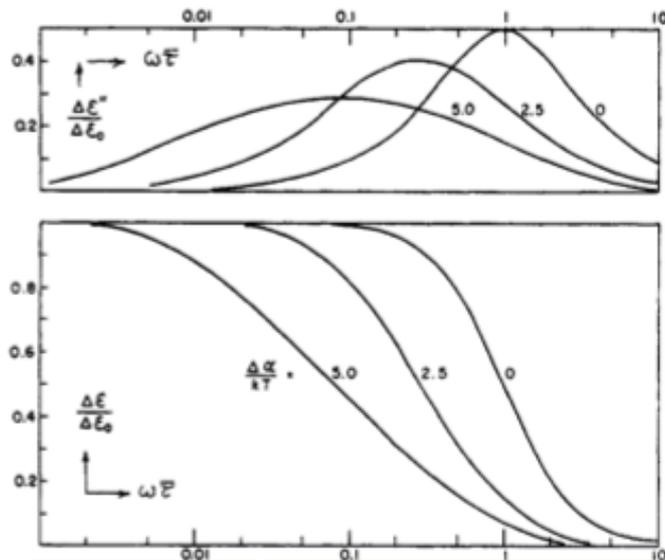


Fig. 2.3 – Effetto di una distribuzione statistica dell'energia di attivazione sopra un certo intervallo $\Delta\alpha$ sulle curve di dispersione.

Dalla figura 2.3 si può notare come con l'aumento di $\Delta\alpha$ dell'energia di attivazione le curve differiscono sempre di più dal caso ideale ($\Delta\alpha = 0$).

Simultaneamente c'è un calo della frequenza caratteristica f definita come la frequenza per la quale $\Delta\varepsilon = \frac{1}{2\Delta\varepsilon_0}$.

Questo comportamento inoltre è si nota anche dalla relazione:

$$f = \frac{1}{2\pi\tau} \sqrt{\xi_0} = \frac{1}{2\pi\tau} e^{-\Delta\alpha/2k\tau} \quad (2.55)$$

Le perdite dielettriche massime si hanno in corrispondenza della frequenza caratteristica, ma si ha un calo in valore assoluto al crescere di $\Delta\alpha$.

Il rapporto:

$$\frac{2\overline{\Delta\varepsilon''}}{\Delta\varepsilon_0} = \frac{2 \tan^{-1} \frac{1 - \xi_0}{\sqrt{\xi_0}}}{\ln \xi_0^{-1}} \quad (2.56)$$

è stato ricavato dalle equazioni (2.53) e (2.54) e il suo andamento è rappresentato nella seguente figura:

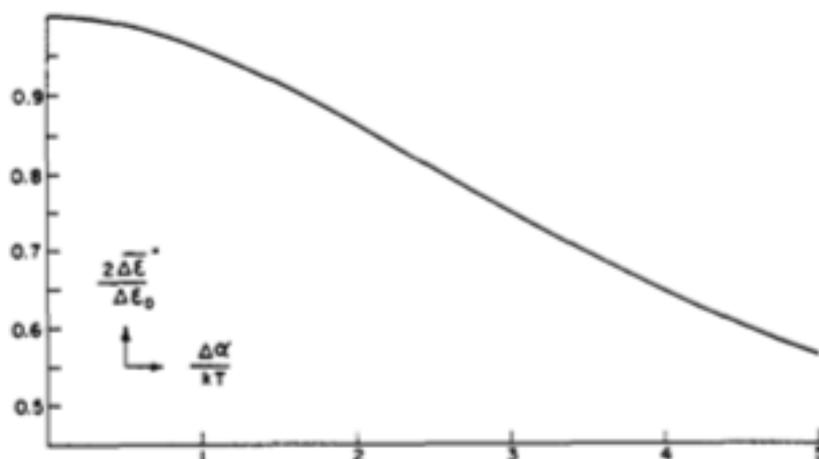


Fig. 2.4 – Effetto della distribuzione dell'energia di attivazione sul rapporto tra il massimo incremento delle perdite dielettriche e il minimo valore di frequenza relativo ad esso.

La quantità $\Delta\alpha$, che caratterizza la larghezza dello spettro di rilassamento, può essere determinata anche se solo una delle curve di dispersione viene misurata.

Osservando i risultati ottenuti nel confronto tra i dati sperimentali con la teoria appena descritta, si può dire che il modello della particella colloidale descritto precedentemente è essenzialmente vero. Ciò significa che una diffusione controllata della polarizzazione di uno strato di controioni attorno alle particelle colloidali è responsabile della dispersione dielettrica alle basse frequenze.

2.5: Modello di permittività per un nanofluido

Quanto detto nella teoria precedente è stato applicato per ricavare un modello di permittività relativo ad un nanofluido formato da olio minerale modificato con l'aggiunta di nanoparticelle, nel nostro caso di magnetite.

Uno schema della nanoparticella sospesa in olio è raffigurato nella figura seguente:

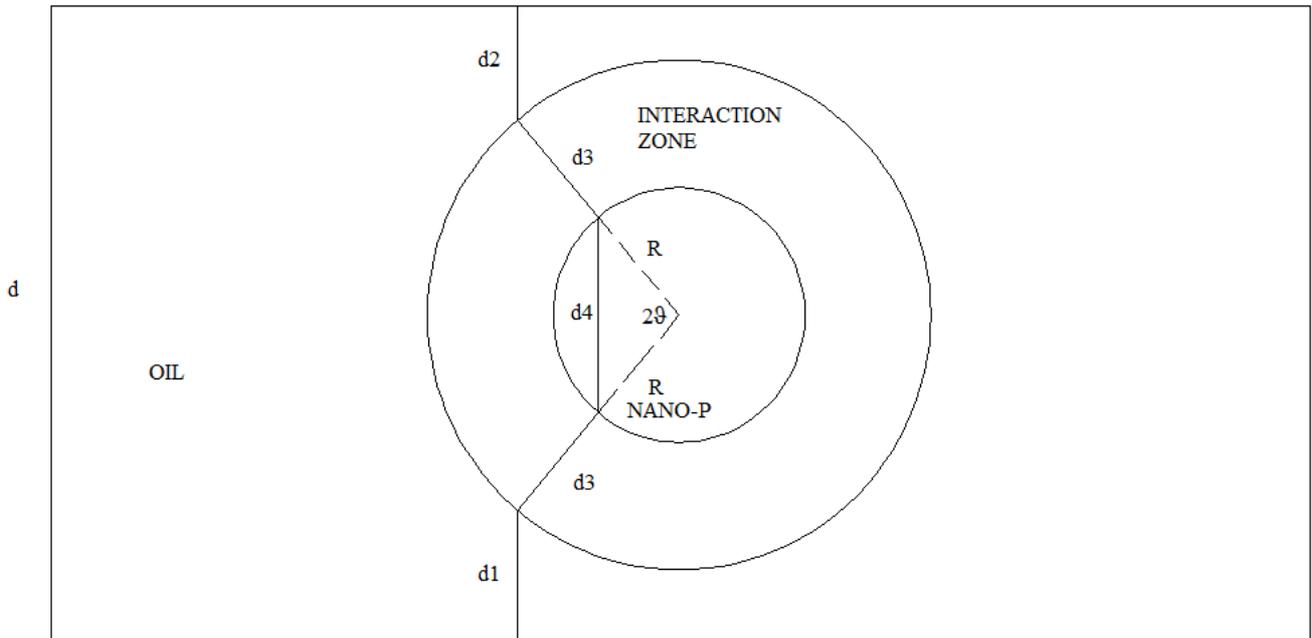


Fig. 2.5 – Rappresentazione della sospensione di una nanoparticella in olio.

Andremo ora a ricavare le espressioni di campo elettrico nella particella, all'interfaccia e nell'olio e successivamente useremo tali espressioni per ricavare la costante dielettrica totale del nostro sistema.

Se si applica una tensione V tra le due estremità dell'isolante di figura e si vuole analizzare il comportamento del campo in regime stazionario di corrente, le equazioni da scrivere sono:

$$E_1(d_1 + d_2) + 2E_3d_3 + E_4d_4 = V$$

$$\sigma_3E_3 - \sigma_4E_{4n} = 0$$

$$E_{4n} = E_4 \sin(\vartheta)$$

Nel caso di regime elettrostatico, le equazioni sono le stesse, a patto di sostituire le conducibilità con le permittività.

Risolvendo il sistema di equazioni, si ottengono le due incognite E_3 ed E_4 , ricordando che

$$E_1 = V/d :$$

$$E_4 = \frac{d_3 + R}{R + d_3 \frac{\sigma_4}{\sigma_3}} E_1$$

$$E_3 = \frac{\sigma_4}{\sigma_3} E_4 \sin(\vartheta)$$

Queste espressioni mostrano che il campo nella regione di influenza, se il rapporto tra le conducibilità è molto al di sopra dell'unità, è sempre circa il doppio di quello di background.

Il campo elettrico nelle nanoparticelle avrà quindi la seguente forma:

$$E_p = \frac{R + \frac{R}{2}}{R + \frac{R}{2} \frac{\varepsilon_{p,n}}{\varepsilon_{oil}}} \frac{V}{d} = \frac{3V}{d \left(2 + \frac{\varepsilon_{p,n}}{\varepsilon_{oil}}\right)} = \frac{3\varepsilon_{oil}V}{d(2\varepsilon_{oil} + \varepsilon_{p,n})} \quad (2.57)$$

Il campo elettrico all'interfaccia sarà:

$$E_{int} = \frac{3V \varepsilon_{p,n} \sin(\vartheta)}{d(2\varepsilon_{oil} + \varepsilon_{p,n})} \quad (2.58)$$

mentre il campo elettrico nell'olio è dato da:

$$E_{oil} = \frac{V}{d} \quad (2.59)$$

utilizzando le espressioni per i campi elettrici appena trovate e chiamando $N_p = \frac{3cSd}{4\pi R_p^2 \rho_{np} \left[\frac{kg}{m^3}\right]}$,

dove c indica la concentrazione, il numero di nanoparticelle presenti nell'unità di volume possiamo scrivere la permittività totale del nostro sistema come:

$$\varepsilon_{tot} = \frac{d}{SV^2} \left[\int_{N_p} \varepsilon_{p,n} E_p^2 dV + \int_{oil} \varepsilon_{oil} E_{oil}^2 dV + \int_{Int} \varepsilon_{oil} E_{int}^2 dV \right] \quad (2.60)$$

Andiamo ora ad analizzare i tre termini integrali.

Nelle nanoparticelle avremo:

$$\int_{N_p} \varepsilon_{p,m} E_p^2 dV = N_p \int_p \varepsilon_{p,m} E_p^2 dV = N_p \varepsilon_{p,m} E_p^2 \frac{4}{3} \pi R_p^3 = \varepsilon_{p,m} \frac{c S d}{\rho_{n_p} \left[\frac{kg}{m^3} \right]} \frac{9 \varepsilon_{oil}^2 V^2}{d^2 (2 \varepsilon_{oil} + \varepsilon_{p,m})^2} \quad (2.61)$$

All'interfaccia si avrà:

$$\begin{aligned} \int_{Int} \varepsilon_{oil} E_{int}^2 dV &= \varepsilon_{oil} \int_V E(\vartheta)^2 r^2 \sin \vartheta d\varphi d\vartheta dr \\ &= \varepsilon_{oil} \frac{9 \varepsilon_{p,m}^2 V^2}{d^2 (2 \varepsilon_{oil} + \varepsilon_{p,m})^2} \int_{R_p}^{\frac{3}{2} R_p} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin^2 \vartheta r^2 d\varphi d\vartheta dr \\ &= \varepsilon_{oil} \frac{9 \varepsilon_{p,m}^2 V^2}{d^2 (2 \varepsilon_{oil} + \varepsilon_{p,m})^2} \frac{\pi^2 19}{3 \cdot 8} R_p^3 N_p \quad (2.62) \end{aligned}$$

Infine nell'olio si avrà:

$$\begin{aligned} \int_{oil} \varepsilon_{oil} E_{oil}^2 dV &= \varepsilon_{oil} E_{oil}^2 V_{oil} = \varepsilon_{oil} \frac{V^2}{d^2} \left[S d - N_p \frac{4}{3} \pi \left[\frac{3}{2} R_p \right]^3 \right] \\ &= \varepsilon_{oil} \frac{V^2}{d^2} \left[S d - \frac{27}{8} \frac{c S d}{\rho_{n_p} \left[\frac{kg}{m^3} \right]} \right] \quad (2.63) \end{aligned}$$

Andando ora a sostituire le espressioni (2.61), (2.62), (2.63) nella (2.60) otteniamo l'espressione finale per la permittività totale del nostro nanofluido:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{tot} &= \frac{d}{S} \left[\varepsilon_{p,m} \frac{c}{\rho_{n_p} \left[\frac{kg}{m^3} \right]} \frac{9 \varepsilon_{oil}^2 V^2}{d^2 (2 \varepsilon_{oil} + \varepsilon_{p,m})^2} + \varepsilon_{oil} \frac{1}{d^2} \left[S d - \frac{27}{8} \frac{c}{\rho_{n_p} \left[\frac{kg}{m^3} \right]} \right] \right. \\ &\quad \left. + \varepsilon_{oil} \frac{9 \varepsilon_{p,m}^2 N_p}{d^2 (2 \varepsilon_{oil} + \varepsilon_{p,m})^2} \frac{\pi^2 19}{3 \cdot 8} R_p^3 \right] \quad (2.64) \end{aligned}$$

CAPITOLO 3: REALIZZAZIONE DI UN SISTEMA PER LA SPETTROSCOPIA DIELETTRICA

3.1: Circuito di misura

Le grandezze oggetto della nostra misura, come la permittività dielettrica e il fattore di dissipazione di un liquido isolante, sono strettamente legate alla temperatura e alla frequenza alla quale viene svolta la misura.

Per effettuare le misure delle proprietà dielettriche come, fattore di dissipazione e costante dielettrica complessa misurandone sia la parte reale che quella immaginaria, è stata utilizzata una cella dalla struttura interna simile a quella descritta nella norma CEI 10-9 mostrata nella seguente figura:

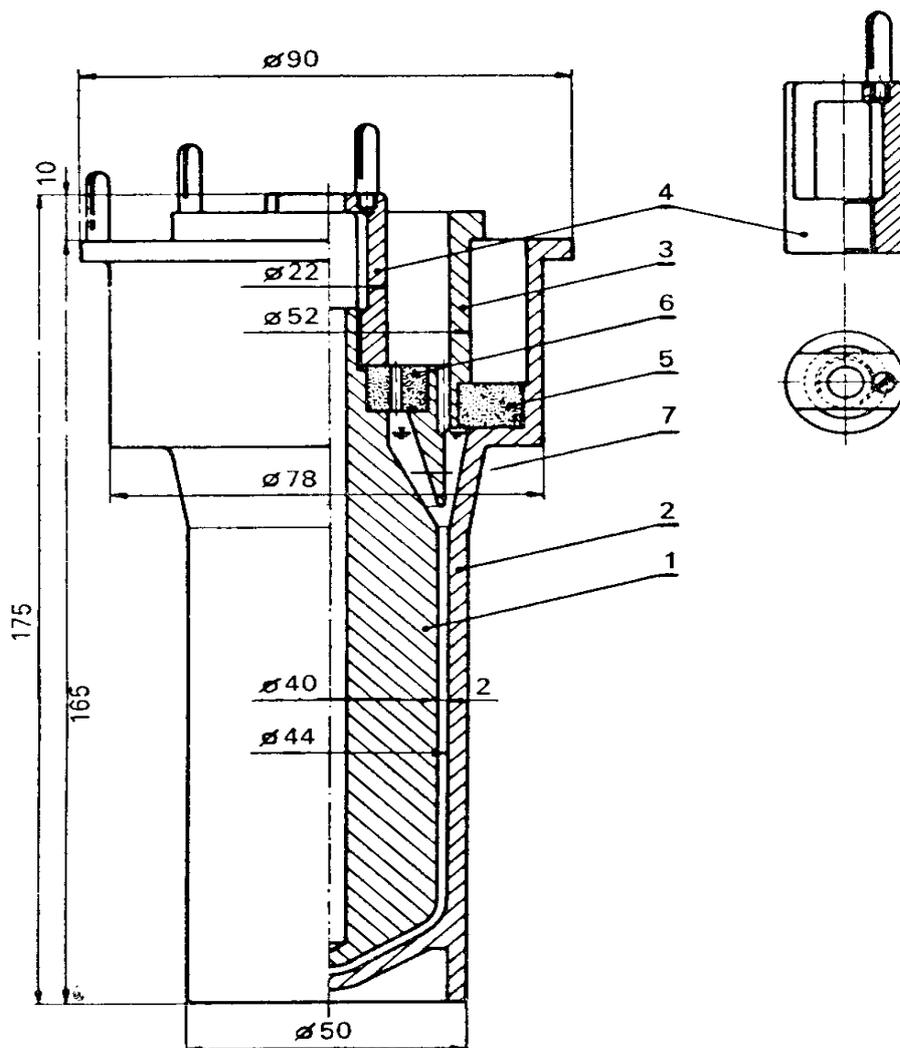


Fig. 3.1: esempio di cella per misure su liquidi isolanti

Nella cella mostrata nella figura precedente si possono identificare le seguenti parti:

1 elettrodo interno

2 elettrodo esterno

3 anello di guardia

4 maniglia di sollevamento

5 anello di quarzo o di vetro borosilicato

6 anello di quarzo o di vetro borosilicato

7 livello minimo del liquido

Il volume del liquido della cella utilizzata è di circa 200 *ml*.

Di seguito verranno mostrate alcune immagini della cella realmente utilizzata.



Fig. 3.2: Cella di misura all'interno del proprio contenitore cilindrico avente lo scopo di contenere il dielettrico liquido di prova



Fig. 3.3: Vista laterale della cella di misura senza contenitore cilindrico

Oggetto della tesi è stato anche la realizzazione di un sistema per il controllo di temperatura alla quale effettuare le varie misure.

Si è infatti realizzato un secondo contenitore cilindrico in alluminio il quale è stato filettato sulla superficie laterale in modo da creare una guida per un avvolgimento doppio in rame smaltato.

Tale componente viene mostrato nella seguente figura:



Fig. 3.4: Cilindro di alluminio con doppio avvolgimento in rame smaltato.

I due terminali dell'avvolgimento sono stati poi connessi ad un generatore di corrente continua, il TDK LAMBDA il quale fornendo una corrente, limitata a 30 A, riscaldava le spire e di conseguenza anche la cella contenuta nel cilindro di alluminio.

Per garantire un corretto riscaldamento il più possibile uniforme si è realizzato un terzo contenitore in teflon nel quale è stato messo un olio dove poi viene immerso il contenitore in alluminio precedentemente descritto contenente la cella.

Il tutto viene montato su un supporto in plexiglass avente un rubinetto di sfogo per il ricambio dell'olio usato per gradare la temperatura.

Il contenitore in teflon è mostrato nell'immagine seguente:

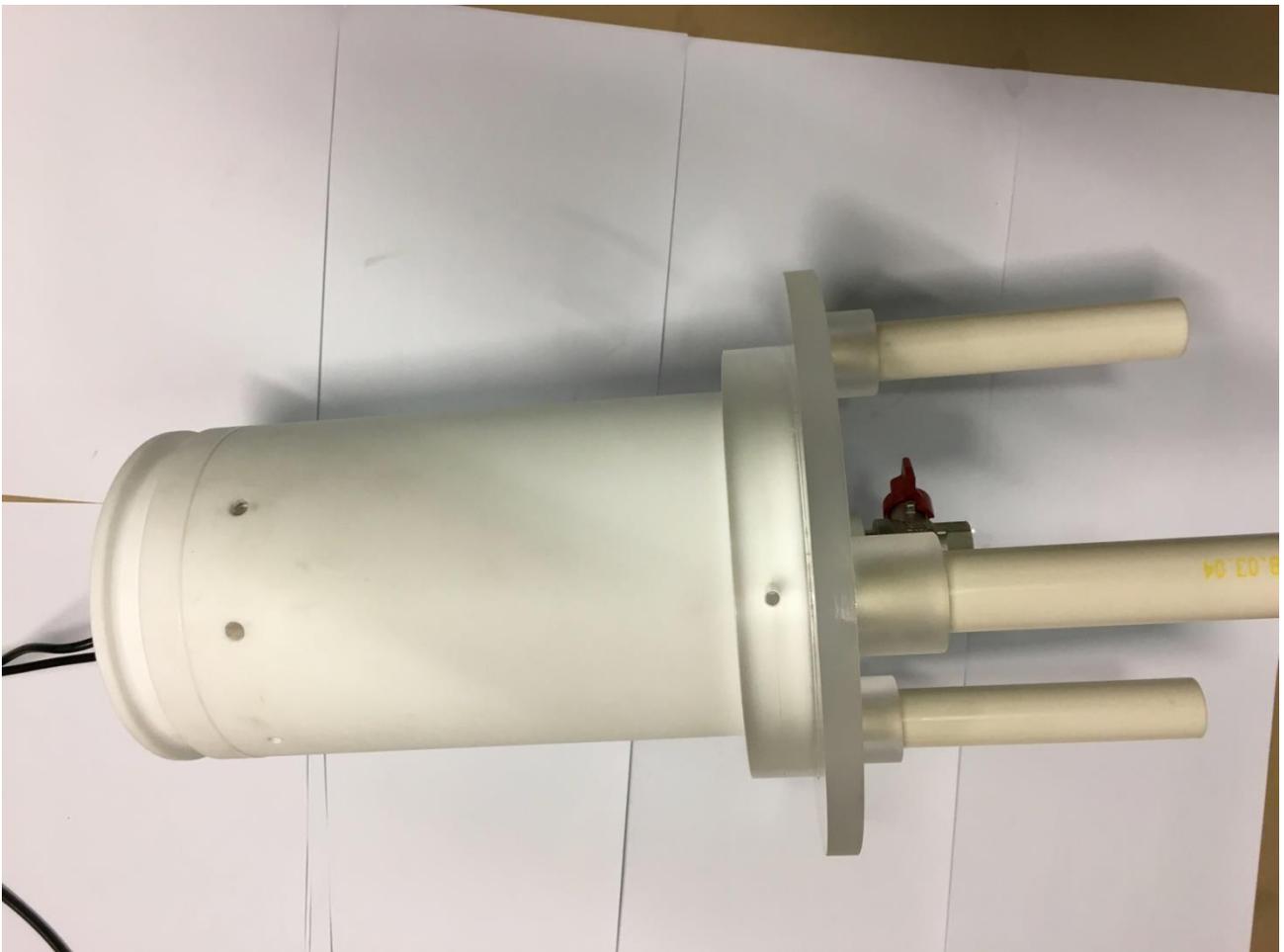


Fig. 3.5: Contenitore in teflon con relativo supporto in plexiglass

Si possono notare 3 fori realizzati nel contenitore in teflon, due di essi sono stati filettati e adibiti al montaggio di due passanti a vite in ottone utilizzati per collegare l'avvolgimento in rame contenuto all'interno col generatore di corrente posto all'esterno del sistema.

Il terzo foro è stato pensato per il passaggio di due termocoppie, una usata per monitorare la temperatura dell'olio esterno usato per il riscaldamento mentre la seconda utilizzata per misurare la reale temperatura in tempo reale del fluido dielettrico all'interno della cella.

La cella vista in figura 3.1 è stata connessa attraverso dei cavi con connettore BNC allo strumento di misura utilizzato per le varie prove, l'Alpha-Beta Dielectric Analyzer.

Nella seguente immagine si può vedere il circuito di misura interamente realizzato, dove nella parte bassa a destra della postazione sono presenti il generatore dc e il Dielectric Analyzer, mentre sulla sinistra è presente la cella assemblata e collegata agli strumenti di misura i quali a loro volta comunicano con interfaccia GPIB con il computer nella parte alta della postazione.

Oggetto della tesi è stato anche lo sviluppo di un software in ambiente LabView capace di gestire in maniera autonoma il sistema di misura.



Fig. 3.6: Circuito di misura per la spettroscopia dielettrica

3.2: Dielectric Analyzer

L'Alpha-Beta analyzer misura l'impedenza o la costante dielettrica complessa di materiali in un intervallo di frequenze che vanno da $3\mu\text{Hz}$ a 20MHz con grande precisione.

Come strumento è ideale per materiali dielettrici con basso fattore di perdita in un'ampia gamma di frequenze.

L'Alpha analyzer è formato da due componenti principali:

- Un analizzatore della risposta in frequenza a forma sinusoidale, un generatore dc-bias e due canali di tensione in ingresso. Ogni canale misura l'ampiezza della tensione alternata di una sinusoide applicata. Viene rilevato inoltre lo sfasamento tra le due sinusoidi applicate ai canali in ingresso.
- Un convertitore dielettrico (o di impedenza) con un'ampia gamma di convertitori corrente-tensione e una serie di capacità di riferimento.

Viene riportato nella seguente figura un esempio di collegamento di una cella allo strumento per la misura dielettrica su un materiale, in questo caso solido.

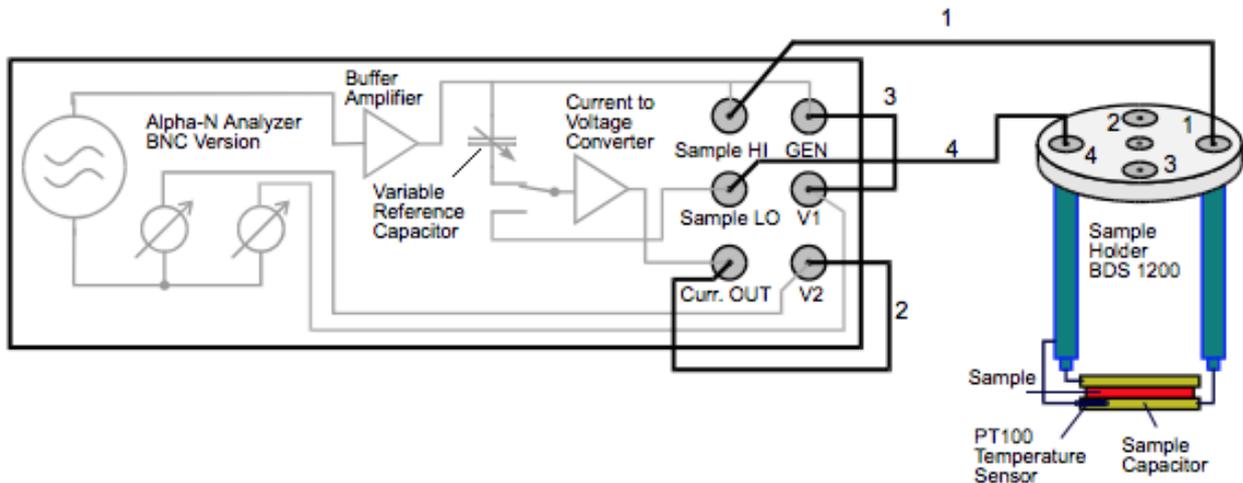


Fig. 3.7: Schema di collegamento per la misura dielettrica o di conduttività su un campione di materiale isolante

Il dielettrico campione viene posizionato tra due elettrodi formando un condensatore di prova.

Di seguito verrà applicata una tensione U_0 a una frequenza fissata pari a $\omega/2\pi$. Questa tensione creerà una corrente I_0 alla stessa frequenza sfasata di un angolo φ rispetto ad essa.

Il rapporto tra la tensione e la corrente e l'angolo di fase è dato dalle proprietà elettriche del materiale (permettività e conducibilità) e dalle caratteristiche geometriche del campione.

Avremo quindi:

$$U(t) = U_0 \sin(\omega t) = \text{Re}(U^* e^{i\omega t}) \quad (3.1)$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi) = \text{Re}(I^* e^{i\omega t}) \quad (3.2)$$

$$\text{Con } U^* = U_0; \quad I^* = I' + jI''; \quad I_0 = \sqrt{I'^2 + I''^2}; \quad \tan(\varphi) = \frac{I''}{I'}.$$

Per un materiale avente risposta elettromagnetica lineare, l'impedenza della capacità campione misurata vale:

$$Z^* = Z' + jZ'' = \frac{U^*}{I^*} \quad (3.3)$$

Mentre la costante dielettrica complessa è data dalla seguente relazione:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = -\frac{j}{\omega Z^*(\omega) C_0} \quad (3.4)$$

Dove C_0 rappresenta la capacità campione senza il materiale tra i due elettrodi, quindi a vuoto.

Il pannello frontale dello strumento, come mostra la figura seguente, contiene un display e una serie di connettori BNC, ognuno con una funzione specifica.

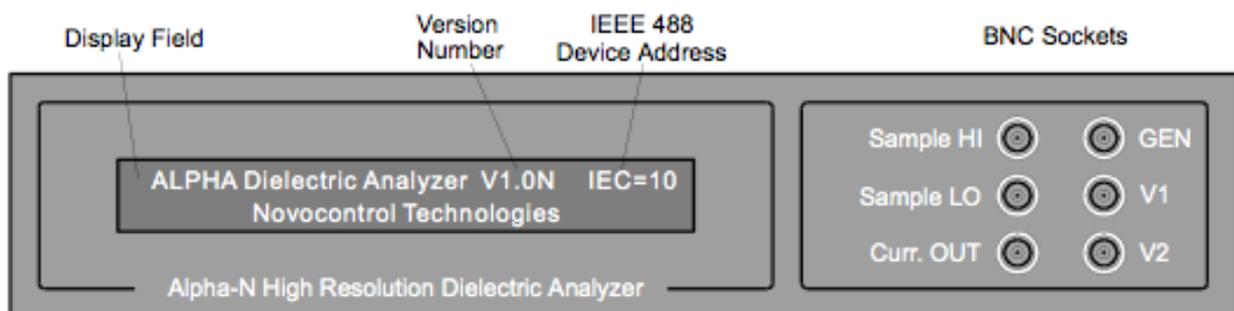


Fig. 3.8: Pannello Frontale Alpha-Beta Analyzer

Il display ci da tutte le informazioni utili sullo stato dello strumento in funzione della del tipo di misura che stiamo svolgendo.

Passiamo ora ai connettori BNC.

Il terminale *GEN* è l'uscita del segnale di tensione e può variare da 0 a 3V in valore efficace.

L'impedenza in uscita è pari a 50Ω e il valore massimo del bias dc è limitato a circa $70mA$.

Per misure di impedenza o dielettriche questo terminale va connesso al terminale *V1* per impostare la tensione campione.

L'uscita *GEN* è protetta dai corto circuiti dalla terra del sistema. Non va mai applicata una tensione esterna a questo terminale.

Il terminale *V1* rappresenta l'ingresso di tensione per la risposta in frequenza del canale 1.

Il terminale *V2*, invece, rappresenta l'ingresso di tensione per la risposta in frequenza del canale 2.

V1 e *V2* hanno una impedenza in parallelo pari a $1M\Omega$ con una capacità $< 10pF$ e possono avere valori che vanno dai $0.03V$ ai $3V$ in valore efficace.

Simple HI rappresenta il terminale di alta tensione, internamente connesso al *GEN*, usato per fornire il segnale in uscita dal generatore al campione di prova per misure dielettriche o di impedenza.

Sample LO è un terminale di corrente in ingresso per le misure di impedenza. E'usato per caratterizzare la risposta di corrente di un campione di materiale per misure dielettriche o di impedenza guidate dal terminale *Sample HI*.

Curr. OUT è un terminale che da la risposta in tensione della corrente interna al convertitore di tensione.

Per misure dielettriche o di impedenza va connesso al terminale *V2*.

3.3: Software di controllo del sistema

Per il controllo del sistema di misura è stato oggetto della tesi realizzare un software in ambiente LabView.

Il software è composto da due parti. Il pannello frontale dal quale si possono impostare tutti i valori di partenza dei vari parametri, successivamente iniziare la misura e monitorare gli andamenti di regime termico del sistema e delle grandezze oggetto della prova di misura quali costante dielettrica complessa, nella sua parte reale e complessa, e fattore di dissipazione.

Il pannello frontale non è altro che l'interfaccia grafica del programma il quale viene strutturato nel diagramma a blocchi.

Di seguito viene mostrato il pannello di controllo:

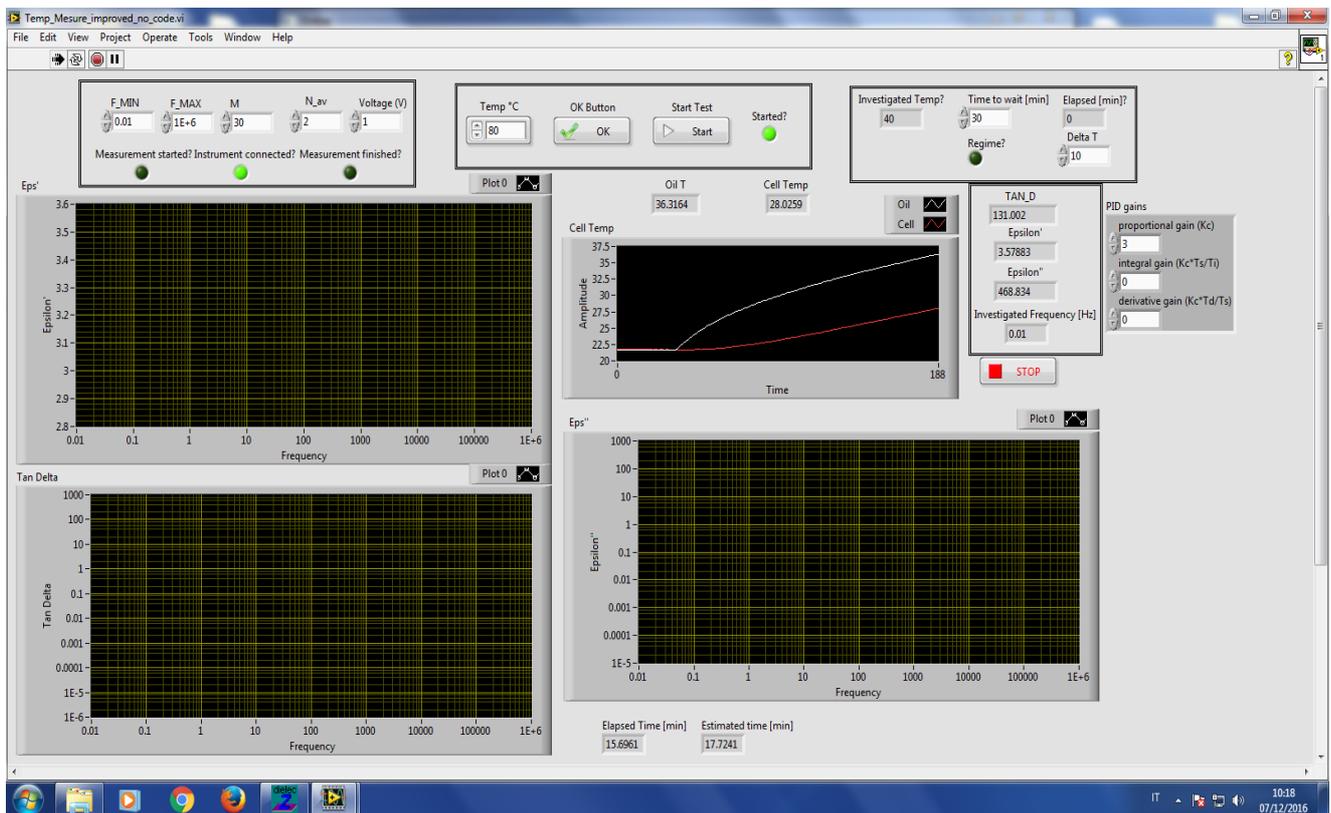


Fig. 3.9: Pannello Frontale Software di controllo in LabView

Dalla precedente figura si possono notare diversi riquadri, il primo in alto a sinistra contiene indicatori che permettono di impostare l'intervallo di frequenze, dando in ingresso un valore di frequenza massima e uno di frequenza minima, all'interno del quale vogliamo che il nostro

strumento esegua le misure, "M" rappresenta il numero di punti presi all'interno di questo intervallo e per ciascuno di questi punti agendo su "N_av" si può scegliere se eseguire una o più misure, cosa molto utile ai fini di farne una media e avere risultati più attendibili.

Infine nel riquadro è presente il comando di tensione che è impostato come default su 1V.

Dal riquadro al centro si possono settare le temperature alle quali si vogliono effettuare le misure, nell'indicatore va selezionato il valore corretto di temperatura e poi bisogna premere sul pulsante "OK Button" il quale metterà in memoria la seguente temperatura.

Se si vogliono effettuare misure a temperature crescenti prima di premere il pulsante di "START" che avvia il sistema va ripetuta la precedente operazione.

Nell'ultimo dei tre riquadri posizionati in alto, quello a destra, è possibile settare il "Delta T" che indica la differenza di temperatura tra la temperatura di riferimento data alla quale vogliamo che inizi la misura e la temperatura reale interna della cella, differenza di temperatura che una volta verificatasi fa iniziare un conteggio, di durata imposta dall'utente e modificabile dall'indicatore "Time to Wait", al termine del quale la cella dovrebbe aver raggiunto la condizione di regime termico.

Blocco importate è anche quello che regola i parametri del proporzionale integratore, "PID gains" il quale regola la corrente da fornire alle spire in funzione della temperatura rilevata dalle termocoppie, che cambia istante per istante.

Una volta impostati tutti i parametri appena descritti la misura si inizia premendo il pulsante "START" subito dopo aver dato tutte le temperature in ingresso.

Avviata la misura, il generatore di corrente si attiverà fornendo una corrente massima, limitata a livello software, alle spire di riscaldamento di 30 A e una tensione di circa 9V. In questo modo la temperatura salirà fino ad arrivare alla prima temperatura impostata come temperatura di regime termico.

Nel grafico delle temperature, e nei relativi indicatori posti subito sopra, si possono visionare le curve della cella interna, contenente il dielettrico liquido in prova, di colore rosso e la temperatura dell'olio esterno nel quale sono immerse le spire di rame smaltato di colore bianco.

Queste due curve convergeranno una volta raggiunto il regime termico dopo il quale il generatore di corrente porterà i suoi ingressi a zero e il Dielectric Analyzer inizierà la misura della permittività e del fattore di dissipazione alle frequenze impostate.

I relativi andamenti delle grandezze sono raffigurati nei grafici che completano il pannello frontale.

Una volta terminata la prova i risultati vengono salvati in un file excel. Successivamente viene automaticamente impostata la seconda temperatura data all'inizio come nuova condizione di regime termico e il ciclo appena descritto si ripeterà allo stesso modo ai fini del raggiungimento della nuova condizione di regime alla quale verranno eseguite nuovamente le misure col Dielectric Analyzer.

Il software ci permette così di confrontare le varie misure sia al variare della frequenza che al variare della temperatura, come vedremo nel prossimo capitolo nel quale saranno esposti i risultati ottenuti dalle prove.

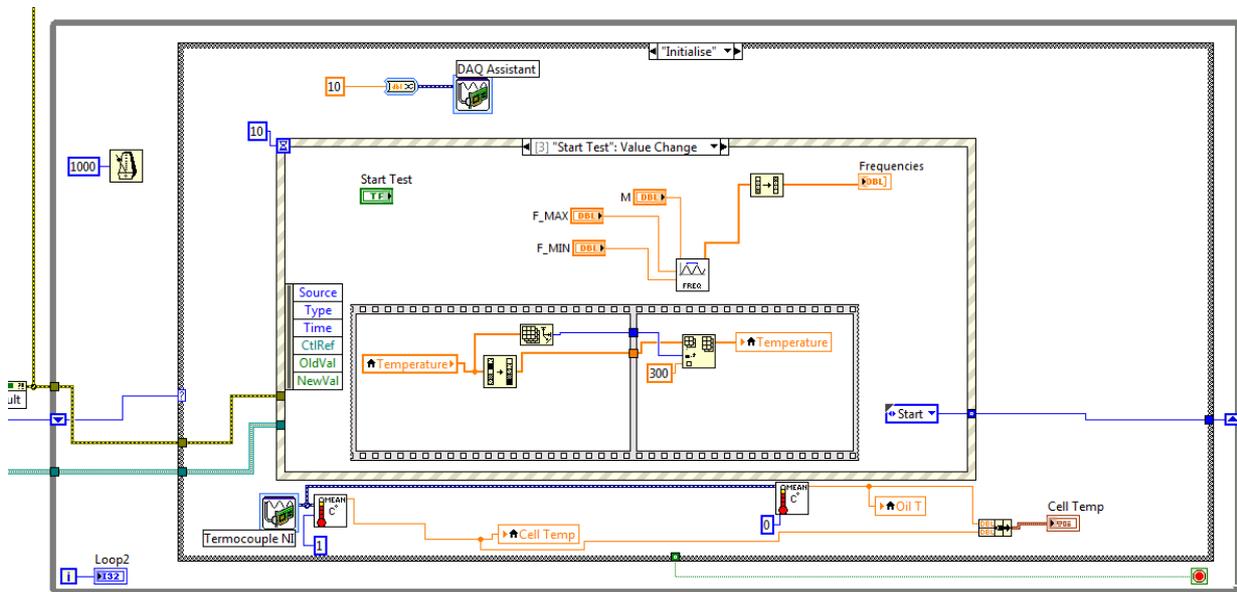


Fig. 3.10: Blocco di inizializzazione del circuito di misura

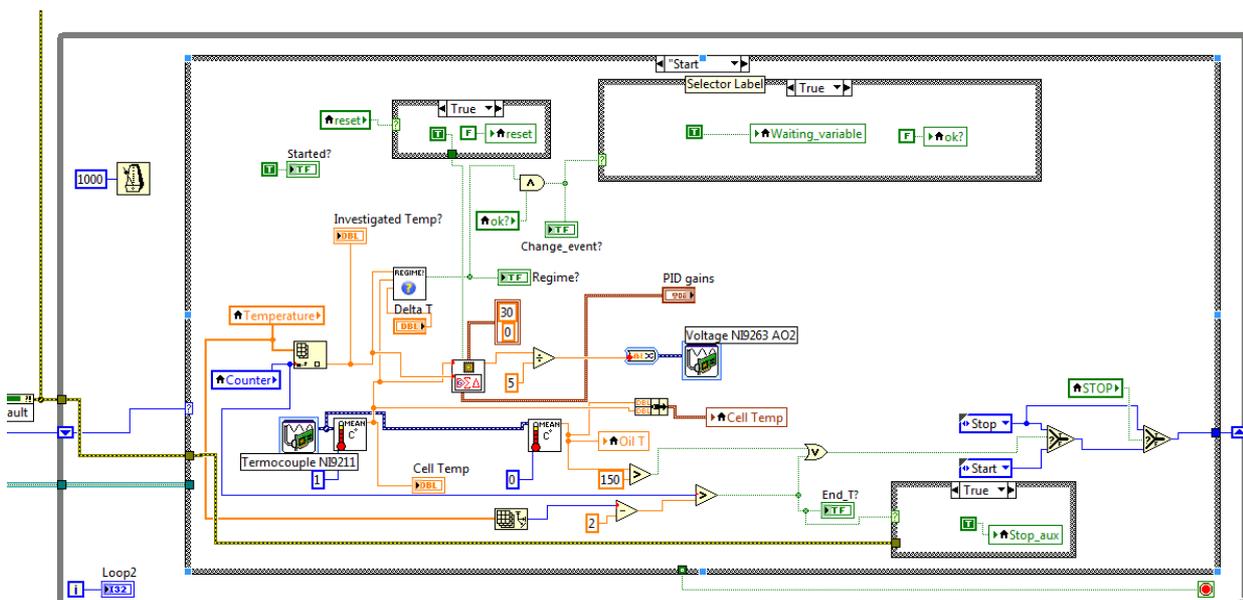


Fig. 3.11: Blocco di start del circuito di misura

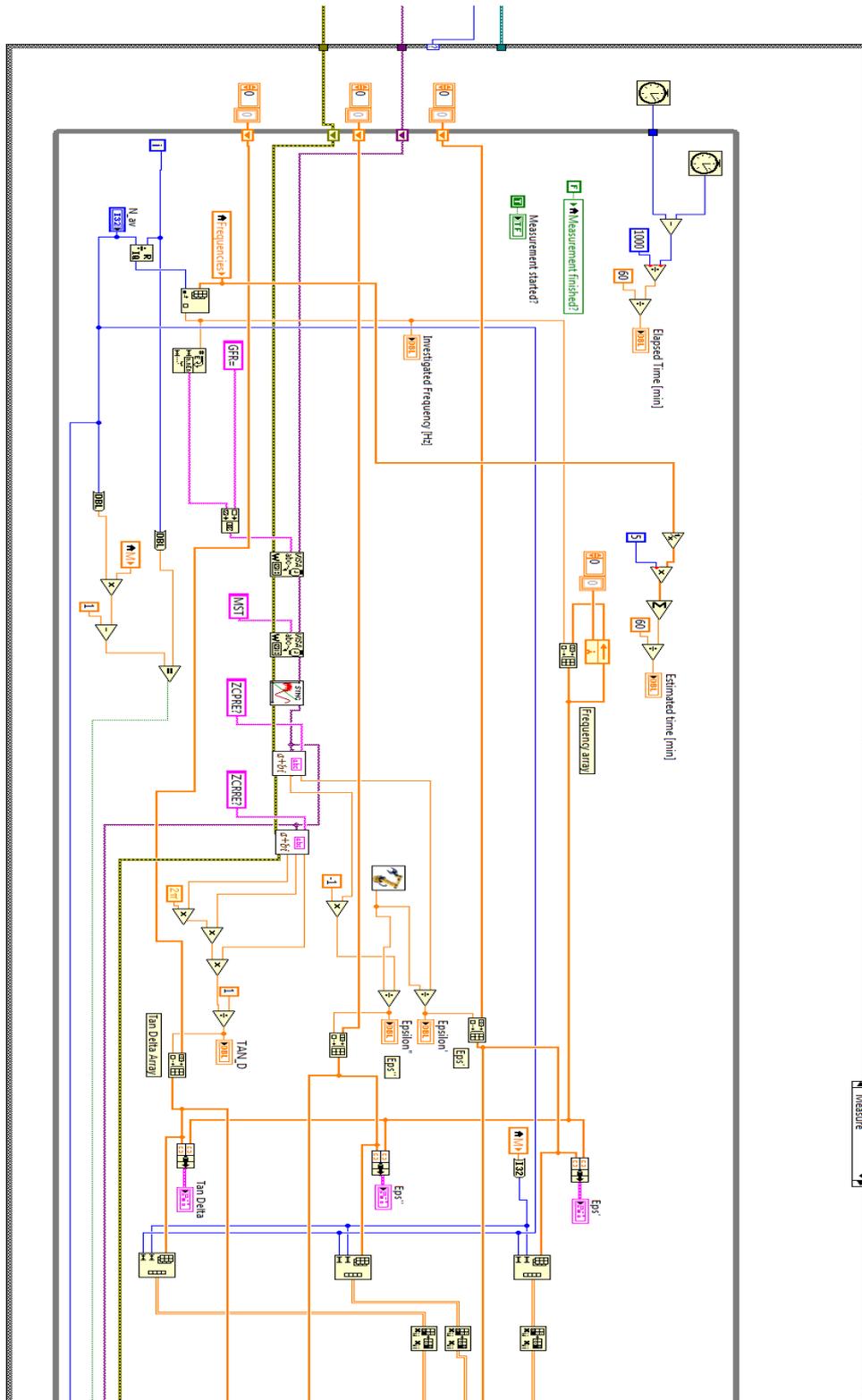


Fig. 3.12: blocco di misura del circuito di frequenza

Nelle figure precedenti sono riportate parti del software realizzato, in particolare nella Fig. 3.10 viene mostrata la parte di inizializzazione del circuito di misura dove si può notare come viene creato il vettore delle temperature, quello delle frequenze e anche i due Daq Assistant che comandano il canale di tensione del generatore di corrente continua, il TDK lambda, e i riferimenti di temperatura delle termocoppie rispettivamente.

In Fig. 3.11 viene mostrato lo stato seguente del ciclo, dove una volta settati i parametri iniziali inizia la misura, dove in primo luogo, come già spiegato precedentemente, si vuole ottenere il regime termico del sistema alla prima temperatura in esame.

Raggiunto il regime termico il programma esegue la parte del ciclo rappresentata in Fig. 3.12 dove si può notare tutta l'implementazione delle singole misure del fattore di dissipazione e delle parti, reale e complessa, della permittività.

Il Dielectric Analyzer avrebbe avuto già un suo software dedicato per eseguire le misure dielettriche ma si è pensato di riscrivere le istruzioni necessarie per le misure nel software LabView in modo tale da avere un unico programma completo che comandi la parte in temperatura e quella in frequenza del circuito di misura.

Parte delle implementazioni di queste istruzioni si possono notare dalla Fig. 3.12, in particolare i comandi "GFR", "ZCRRE", "ZPCRE" sono alcuni di essi e hanno il compito di dare le frequenze in ingresso e restituire i valori dell'impedenza misurata nelle sue parti ai fini poi di calcolare la permittività e il fattore di dissipazione.

CAPITOLO 4: ANALISI DEI RISULTATI SULLE MISURE DIELETTRICHE NEL FERROFLUIDO

In questo capitolo analizzeremo i risultati ottenuti effettuando misure dielettriche su nanofluidi a diversa concentrazione di ferrofluido.

In particolare, le misure effettuate hanno avuto come oggetto il fattore di dissipazione, la permittività nella sua parte reale e complessa e la conducibilità.

Per ogni concentrazione si sono fatte misure in un intervallo di frequenze da $10^5 Hz$ a $10^{-2} Hz$. Inoltre le prove sono state effettuate a 3 diverse temperature crescenti, $40^\circ C$, $60^\circ C$, $80^\circ C$.

Le concentrazioni studiate sono state:

- $0.1 g/L$ di ferrofluido;
- $0.2 g/L$ di ferrofluido;
- $0.5 g/L$ di ferrofluido;
- $1 g/L$ di ferrofluido.

Per la realizzazione del nanofluido di prova si è preso un becker nel quale è stato messo un quantitativo di olio minerale pari a $200 ml$, volume necessario per riempire la cella di prova, al quale si è aggiunta una massa di ferrofluido calcolata per ogni concentrazione nel seguente modo:

$$M_{Fe_3O_4} [g] = c \left[\frac{g}{L} \right] \times 2 \times V [L] \quad (4.1)$$

dove il fattore moltiplicativo 2 è dovuto al fatto che nel ferrofluido a disposizione (Magnacol) le nanoparticelle di magnetite sono presenti con una concentrazione pari a 0.5, mentre l'altro 50% è costituito da surfattante e fluidi leganti.

Una volta preparato, il nanofluido è stato seccato il più possibile in bassa pressione, utilizzando l'apparato che si può vedere nella seguente figura:



Fig. 4.1: Operazione di deumidificazione del nanofluido sotto vuoto.

I dispositivi utilizzati sono stati una pompa per creare il vuoto, la campana di vetro con all'interno il recipiente contenente il nanofluido posta sopra un agitatore magnetico avente il compito di miscelare e rendere la soluzione il più omogenea possibile.

Una volta terminato il processo di deumidificazione il nanofluido è stato inserito nella cella di prova.

Di seguito verranno mostrati i risultati relativi alle misure svolte sui diversi nanofluidi studiati e sull'olio minerale, usato come benchmark.

NANOFLUIDO CON CONCENTRAZIONE 0.1 g/L DI FERROFLUIDO

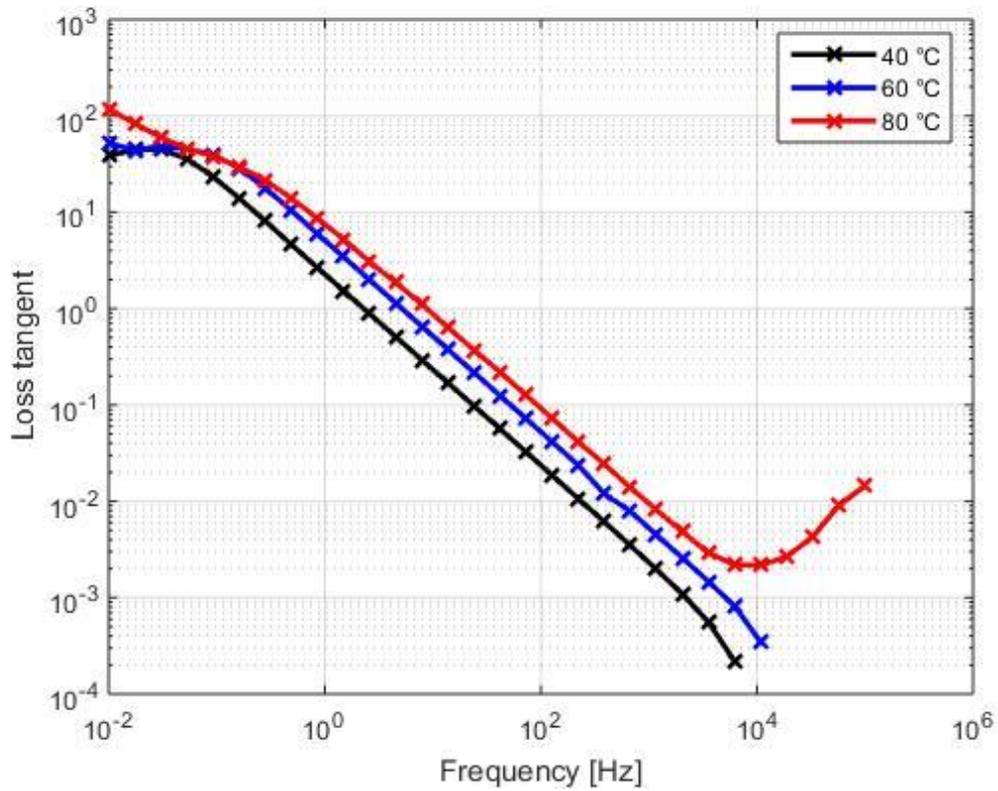


Fig. 4.2: Valori fattore di dissipazione alle tre diverse temperature in esame, 40°C, 60°C, 80°C.

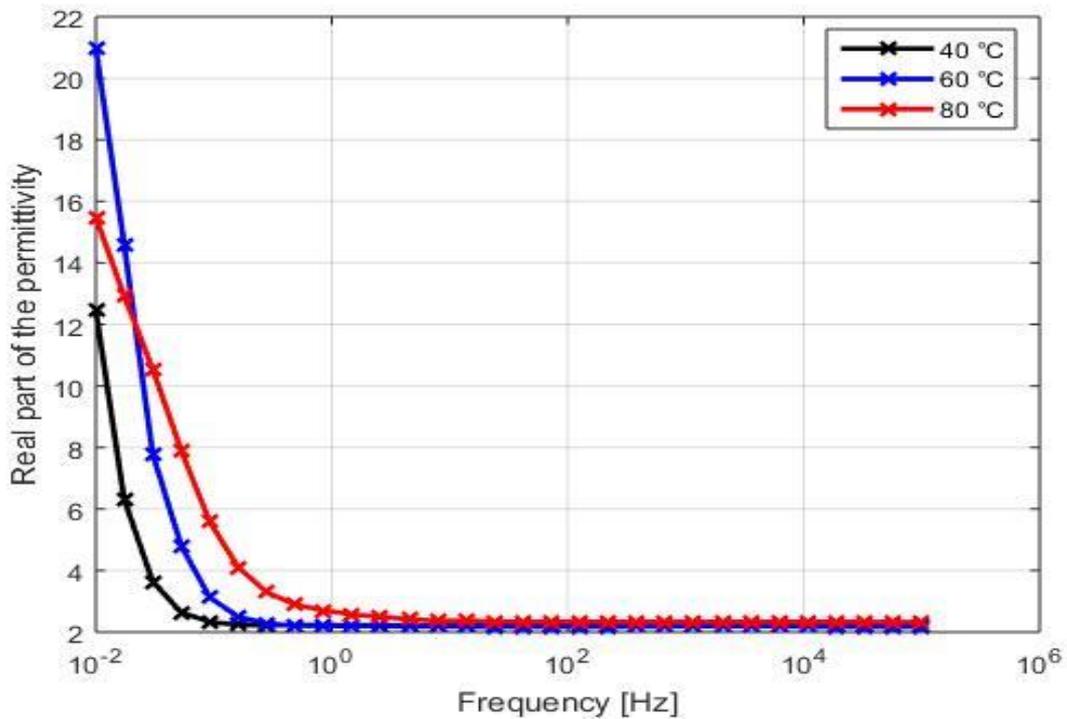


Fig. 4.3: Valori parte reale permittività complessa alle tre diverse temperature in esame, 40°C, 60°C, 80°C.

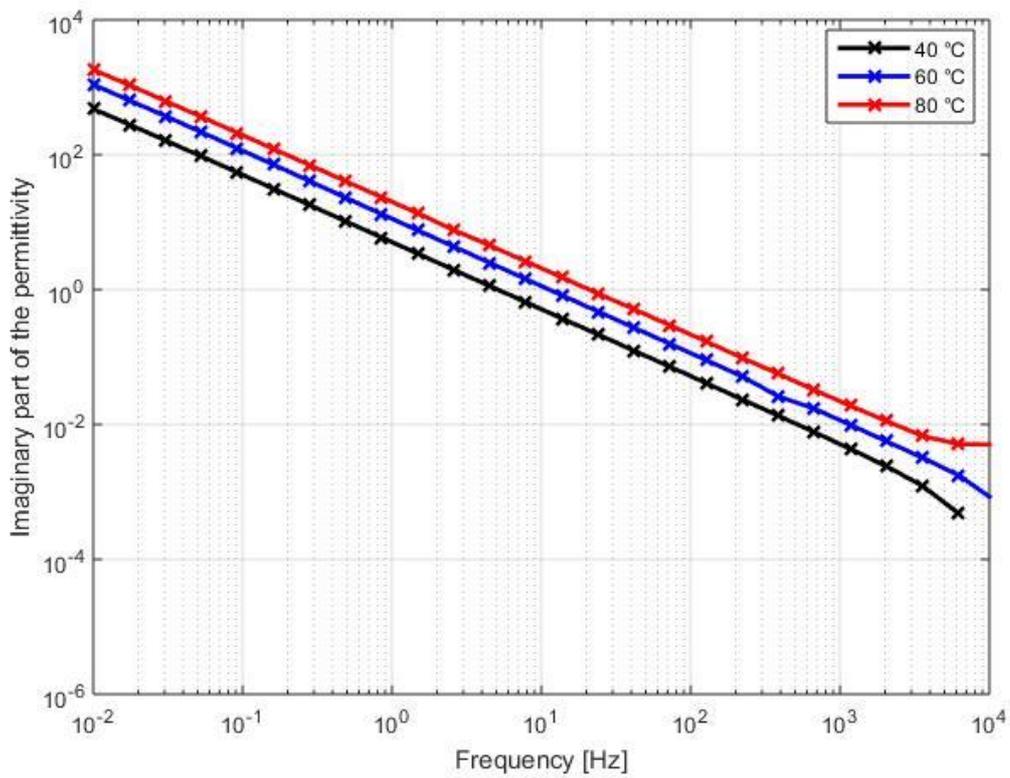


Fig. 4.4: Valori parte immaginaria permittività complessa alle tre diverse temperature in esame, 40°C, 60°C, 80°C.

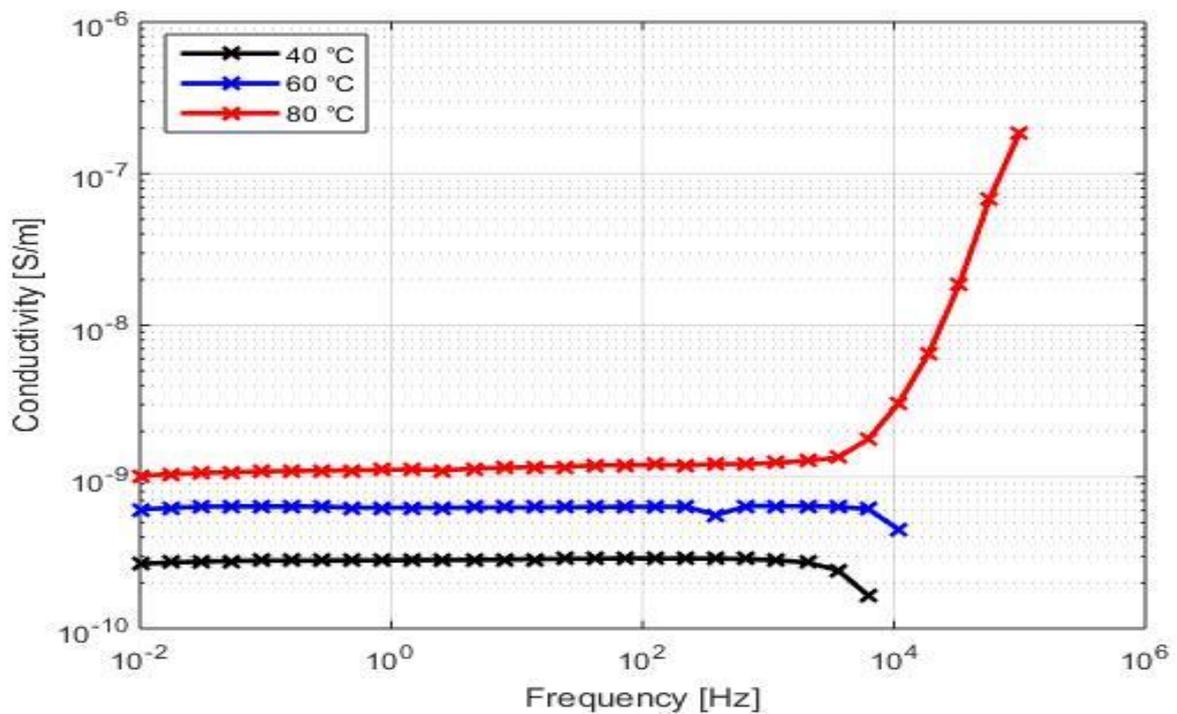


Fig. 4.5: Valori conducibilità espresse in $\left[\frac{S}{m}\right]$ alle tre diverse temperature in esame, 40°C, 60°C, 80°C.

NANOFLUIDO CON CONCENTRAZIONE 0.2 g/L DI FERROFLUIDO

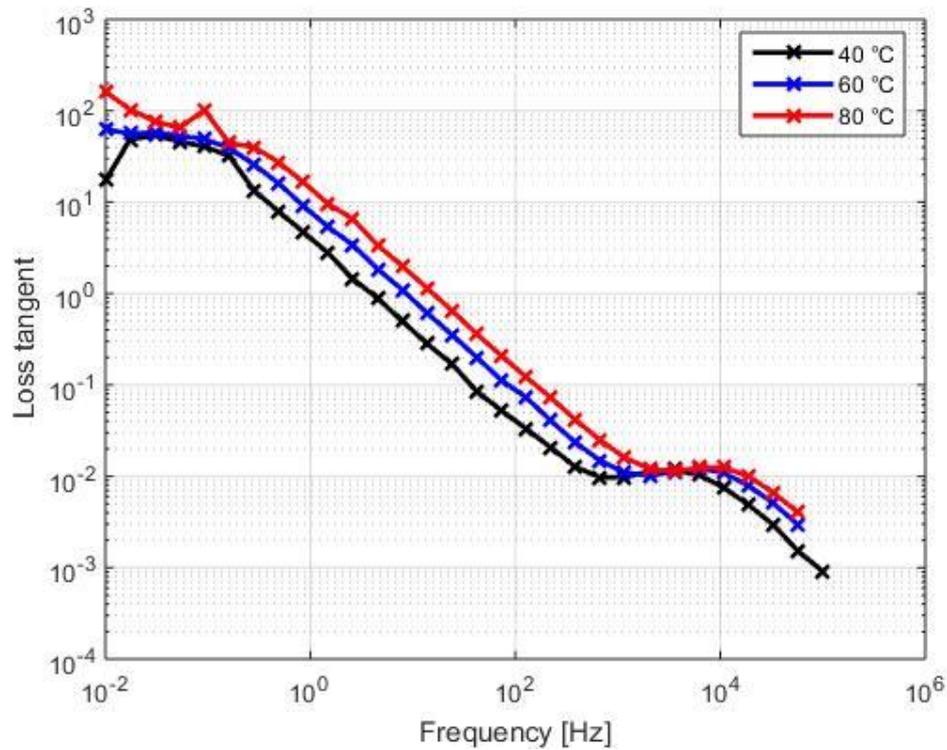


Fig. 4.6: Valori fattore di dissipazione alle tre diverse temperature in esame, 40°C, 60°C, 80°C.

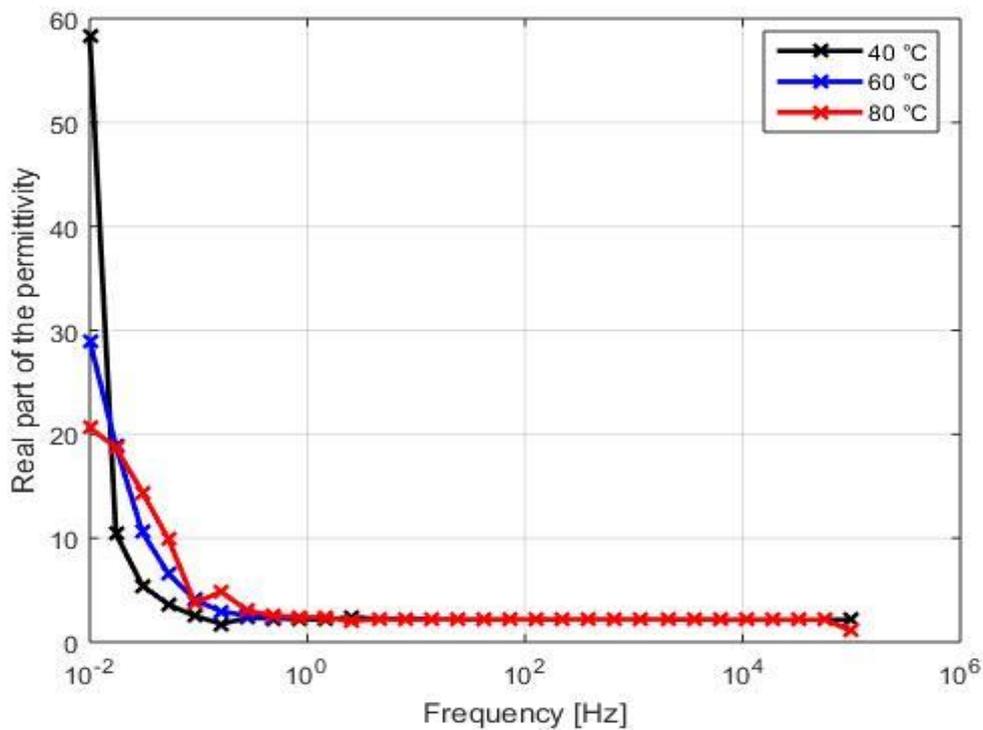


Fig. 4.7: Valori parte reale permittività complessa alle tre diverse temperature in esame, 40°C, 60°C, 80°C.

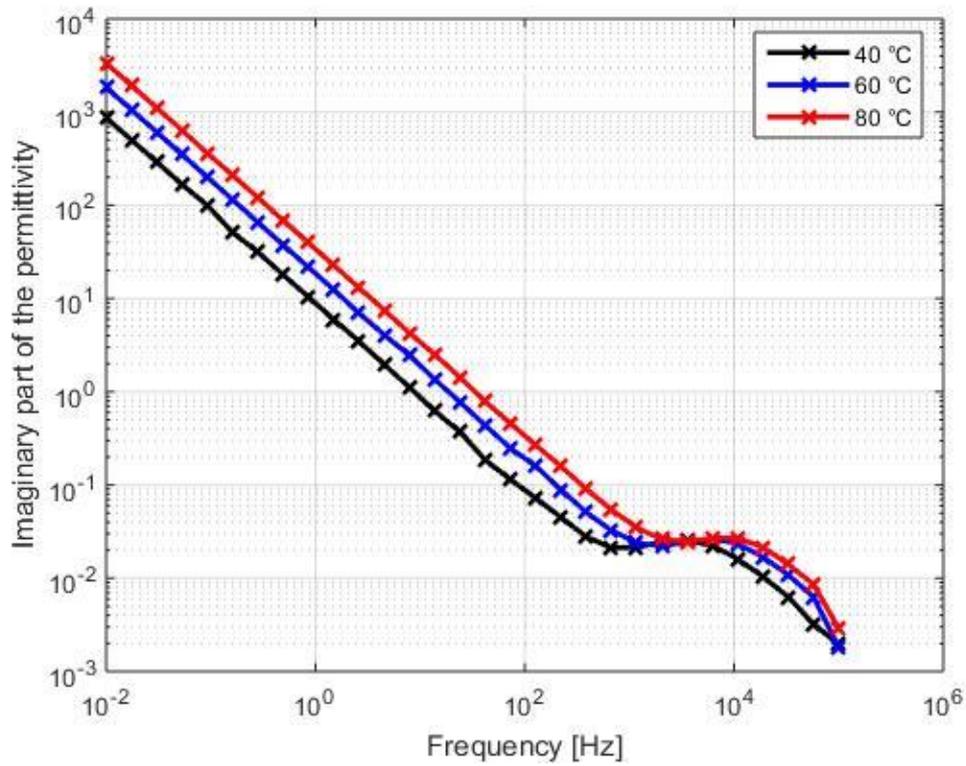


Fig. 4.8: Valori parte immaginaria permittività alle tre diverse temperature in esame, 40°C, 60°C, 80°C.

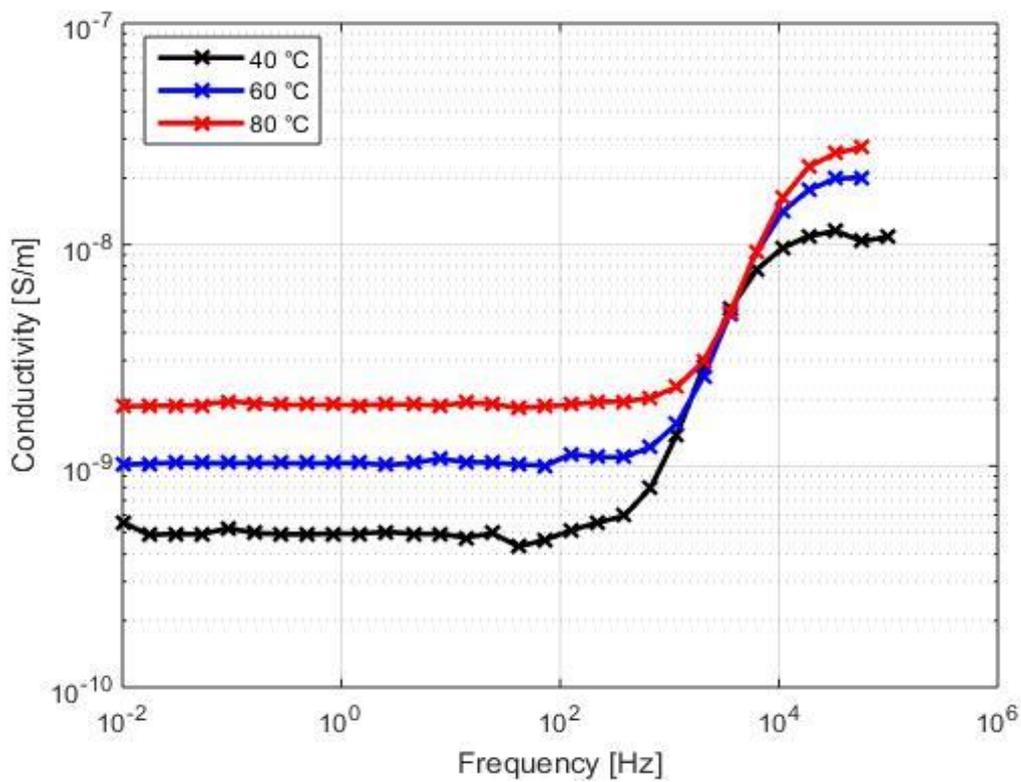


Fig. 4.9: Valori conducibilità in $\left[\frac{S}{m}\right]$ alle tre diverse temperature in esame, 40°C, 60°C, 80°C.

NANOFLUIDO CON CONCENTRAZIONE 0.5 g/L DI FERROFLUIDO

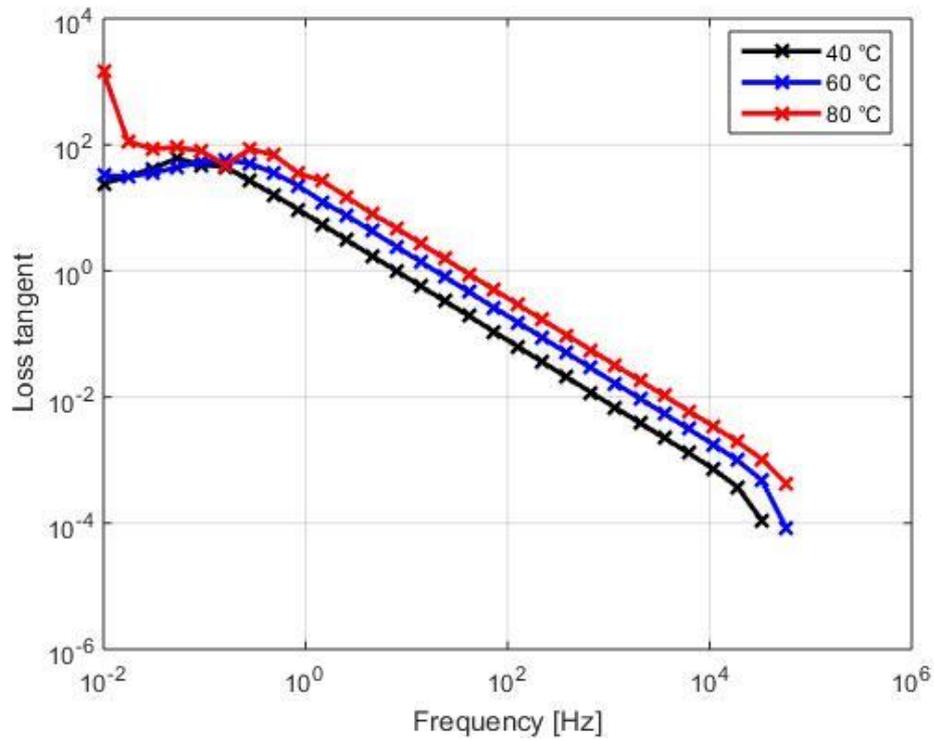


Fig. 4.10: Valori fattore di dissipazione alle tre diverse temperature in esame, 40°C, 60°C, 80°C.

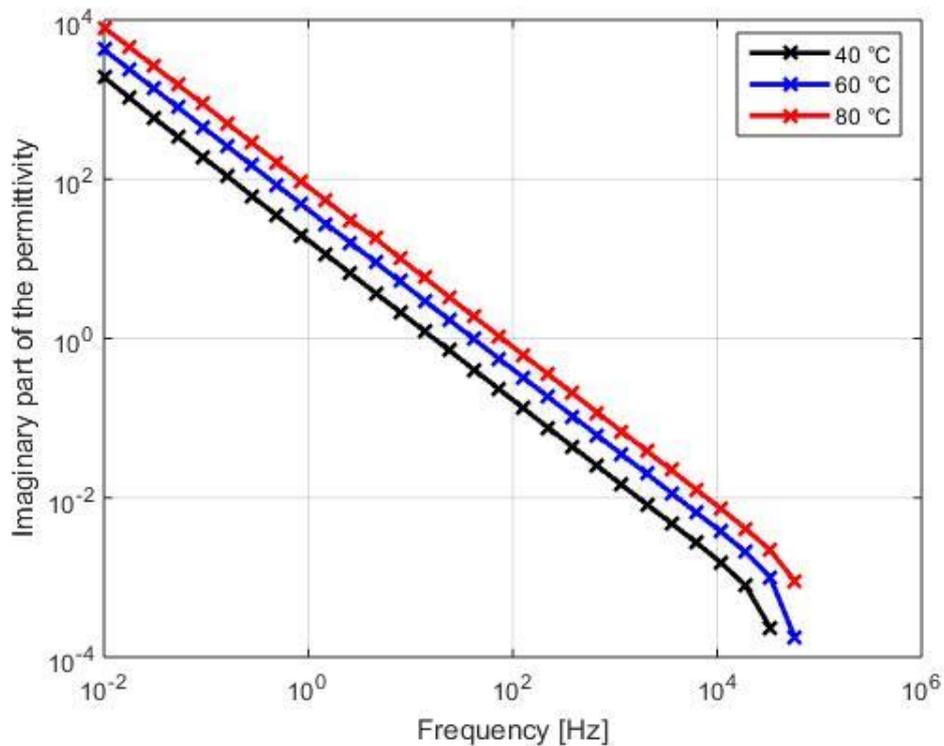


Fig. 4.11: Valori parte immaginaria permittività complessa alle tre diverse temperature in esame, 40°C, 60°C, 80°C.

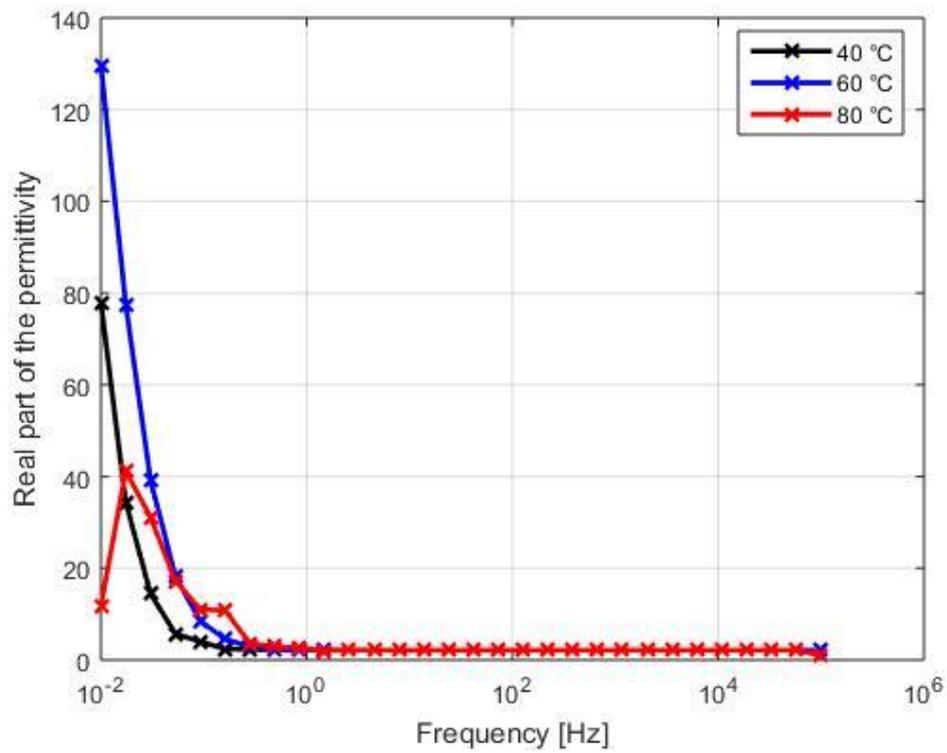


Fig. 4.12: Valori parte reale permittività alle tre diverse temperature in esame, 40°C, 60°C, 80°C.

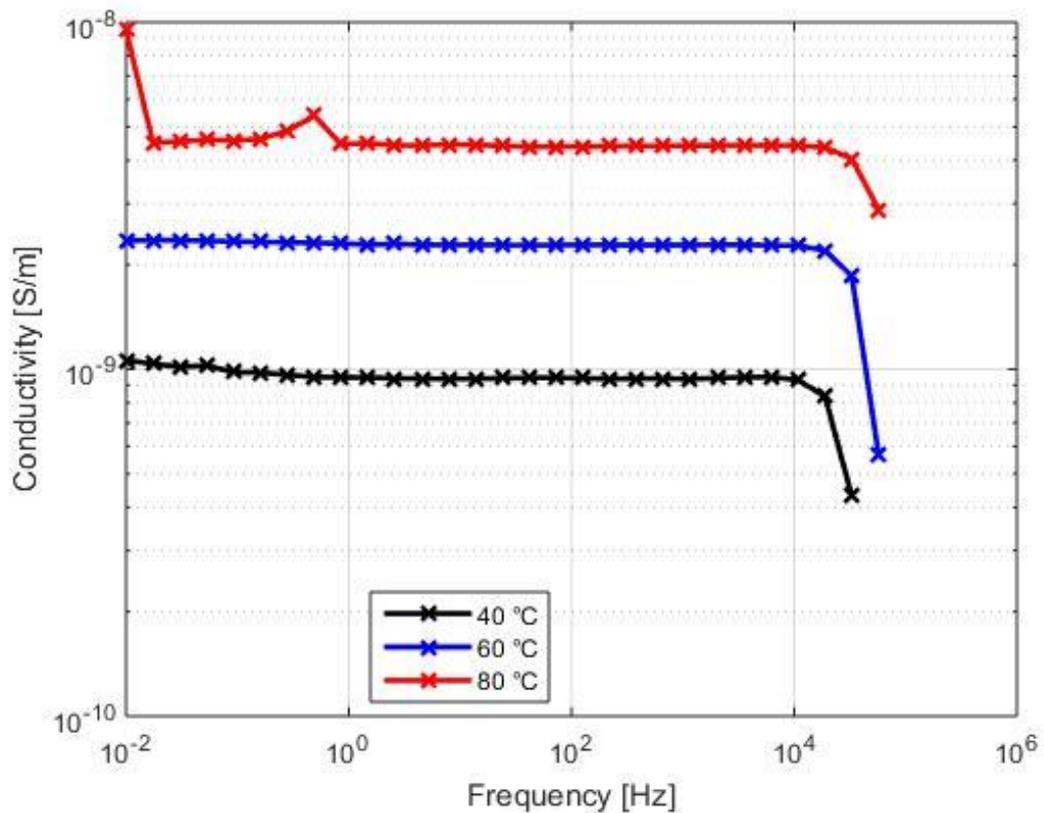


Fig. 4.13: Valori conducibilità espresse in $\left[\frac{S}{m}\right]$ alle tre diverse temperature in esame, 40°C, 60°C, 80°C.

NANOFLUIDO CON CONCENTRAZIONE 1 g/L DI FERROFLUIDO

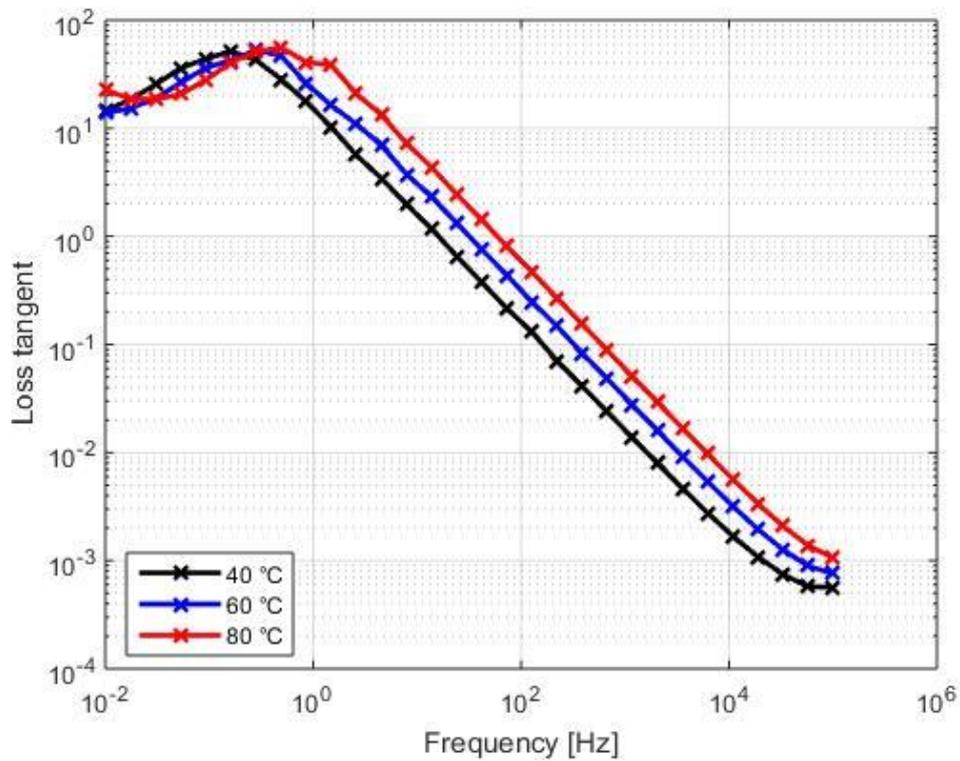


Fig. 4.14: Valori del fattore di dissipazione alle tre diverse temperature in esame, 40°C, 60°C, 80°C.

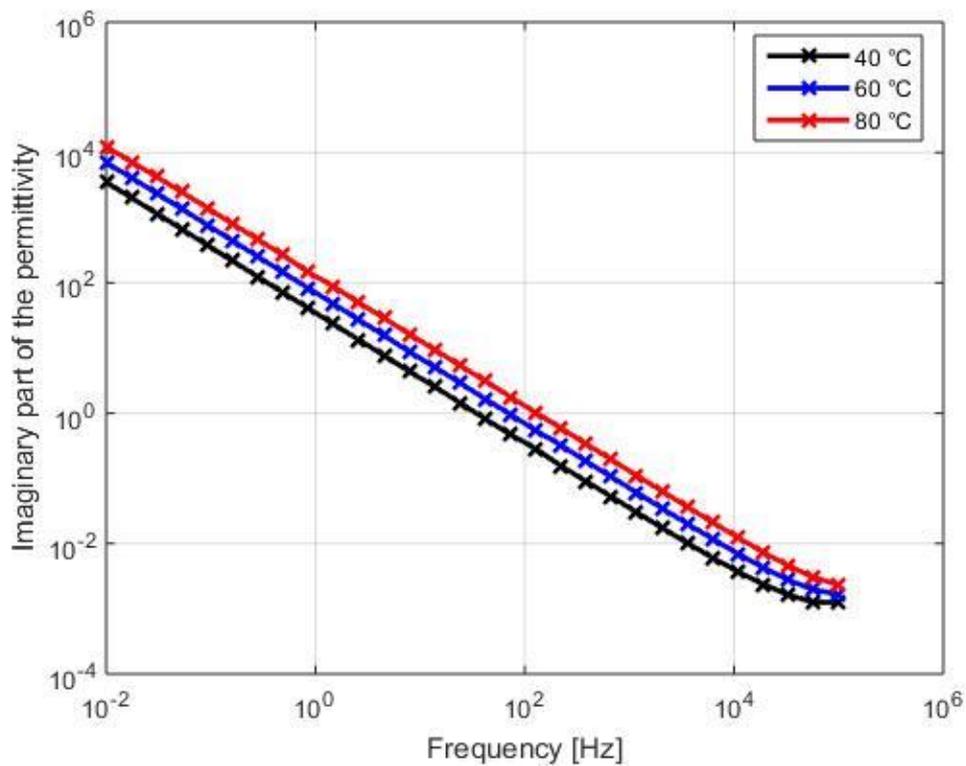


Fig. 4.15: Valori parte immaginaria permittività alle tre diverse temperature in esame, 40°C, 60°C, 80°C.

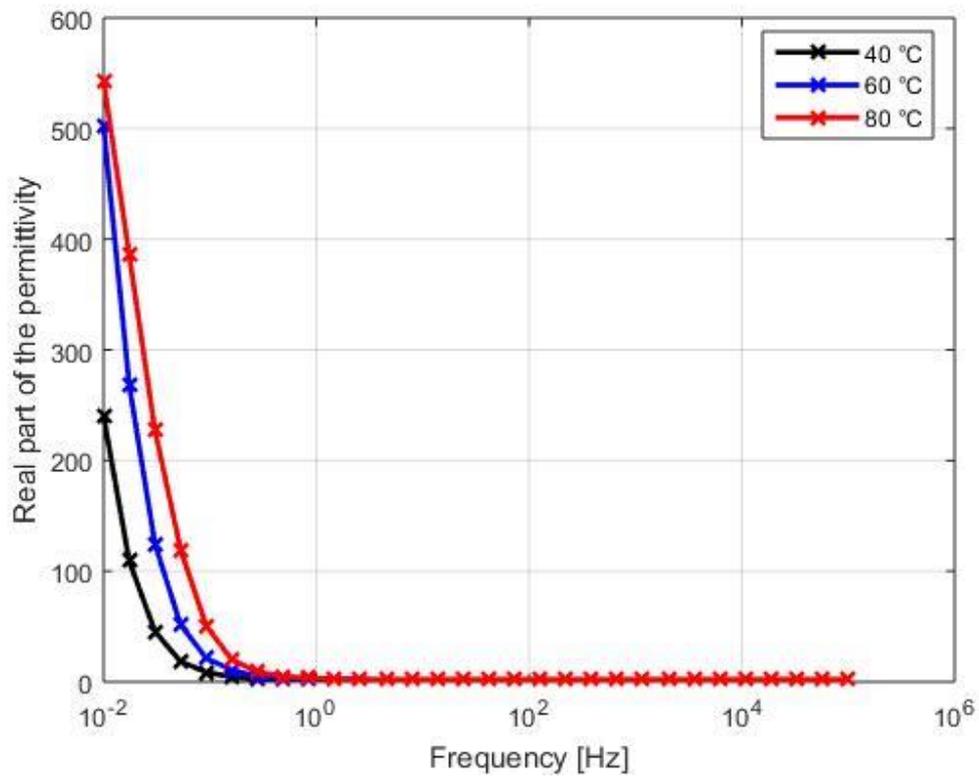


Fig. 4.16: Valori parte reale permittività alle tre diverse temperature in esame, 40°C, 60°C, 80°C.

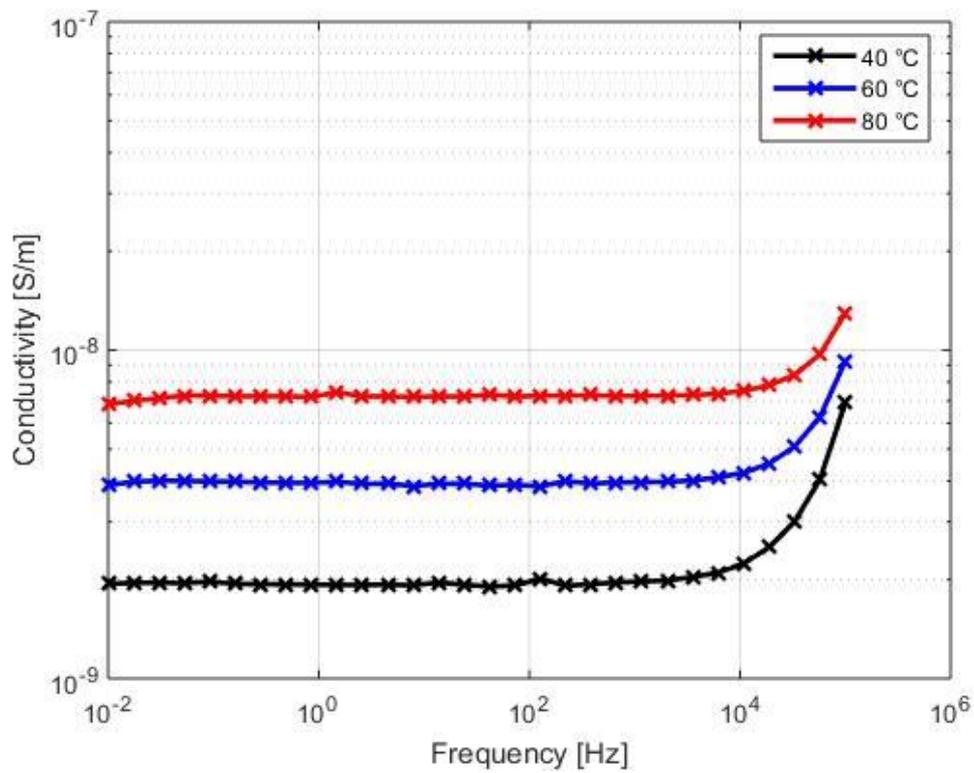


Fig. 4.17: Valori conducibilità espresse in $\left[\frac{S}{m}\right]$ alle tre diverse temperature in esame, 40°C, 60°C, 80°C.

OLIO MINERALE BASE

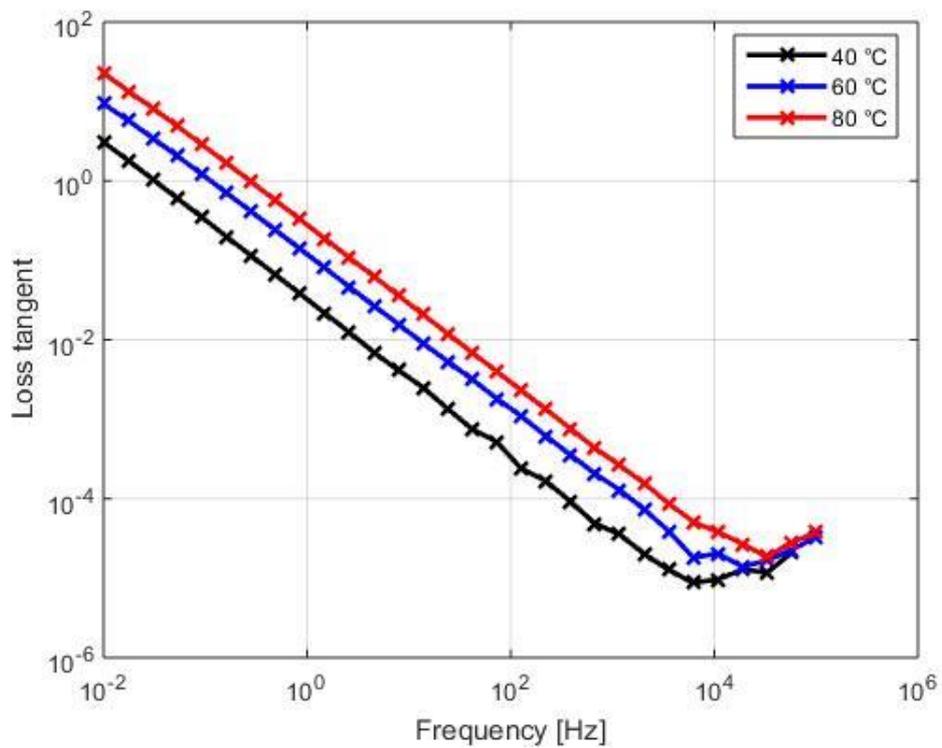


Fig. 4.18: Valori fattore di dissipazione alle tre diverse temperature in esame, 40°C, 60°C, 80°C.

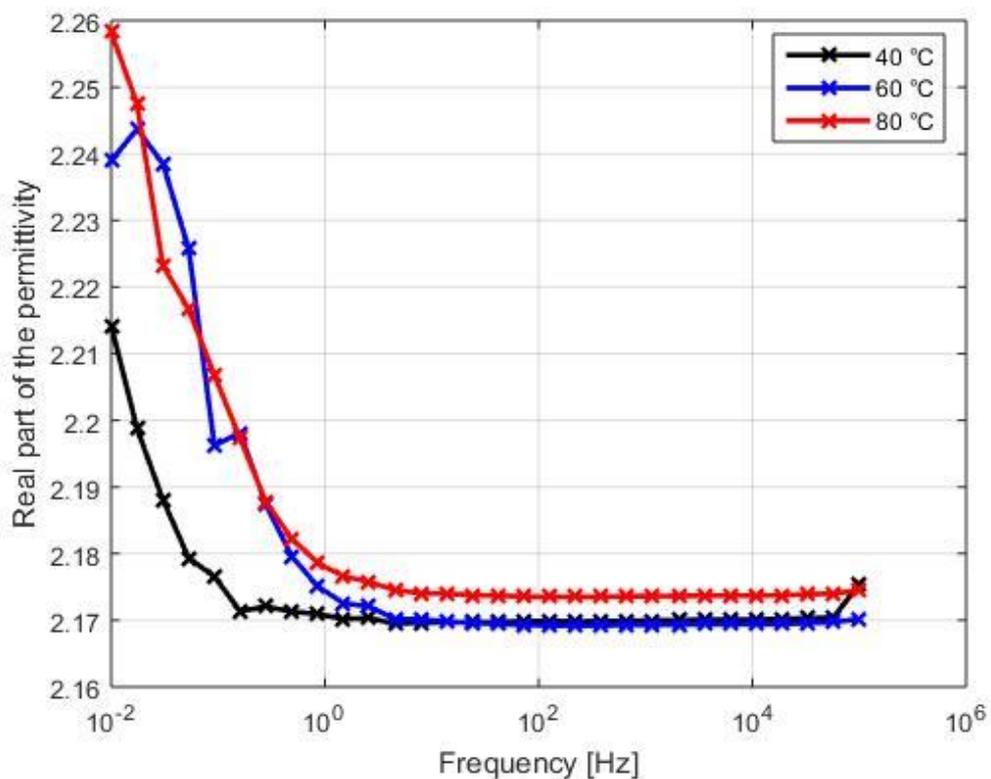


Fig. 4.19: Valori parte reale permittività alle tre diverse temperature in esame, 40°C, 60°C, 80°C.

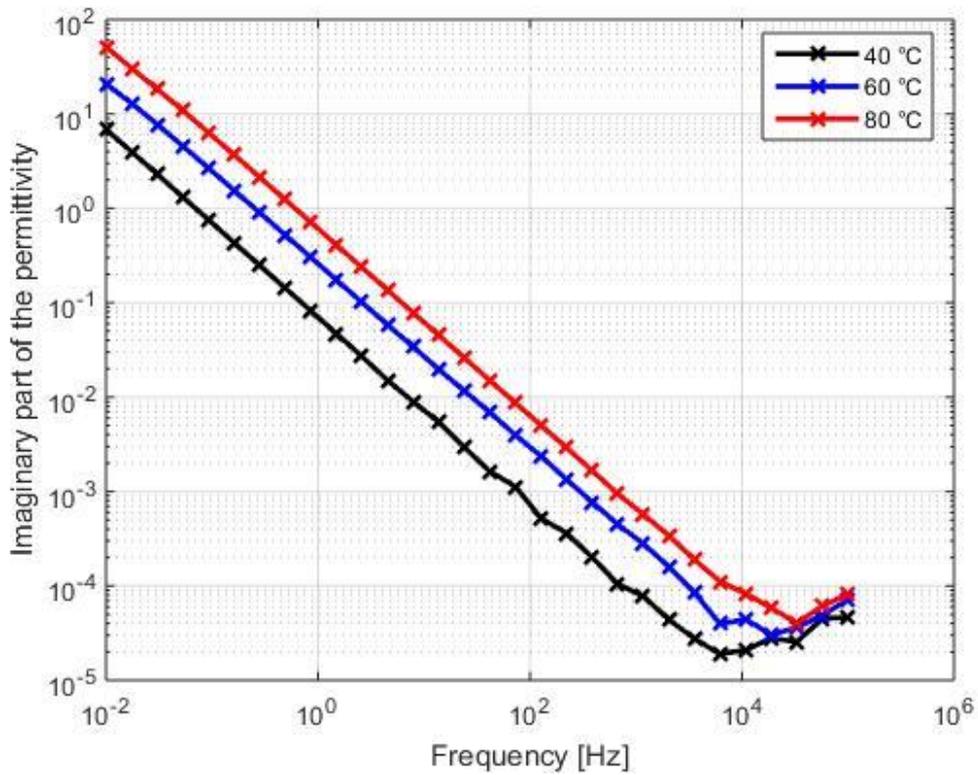


Fig. 4.20: Valori parte immaginaria permittività alle tre diverse temperature in esame, 40°C, 60°C, 80°C.

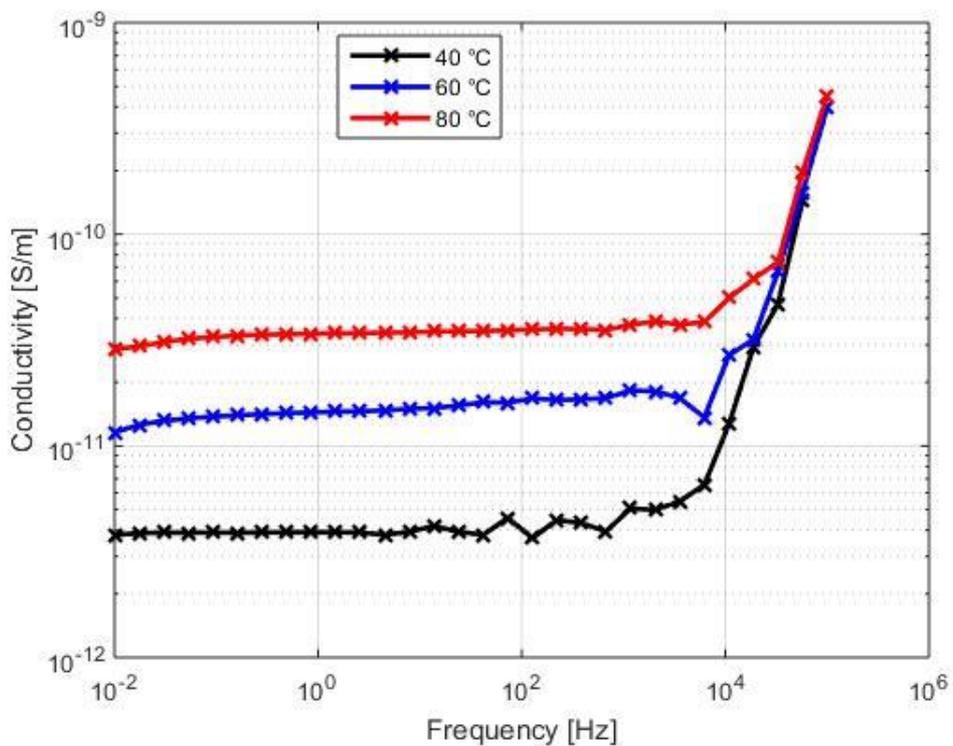


Fig. 4.21: Valori conducibilità espresse in $\left[\frac{S}{m}\right]$ alle tre diverse temperature in esame, 40°C, 60°C, 80°C.

Dai grafici appena riportati si possono notare diversi aspetti.

Considerando la singola concentrazione si può notare come l'andamento del fattore di dissipazione sia crescente scendendo sotto a frequenze nell'ordine dei *kHz*. Generalmente, quindi, aumenta proporzionalmente a $1/\omega$ dopo una prima curva iniziale.

Andamento molto simile lo riporta la parte immaginaria della permittività complessa, *epsilon''*, in quanto è la componente legata alle perdite.

A basse frequenze, cioè sotto *Hz*, si può notare come i due andamenti, di *tan delta* e *epsilon''* divergano in quanto il fattore di dissipazione tende a stabilizzarsi mentre *epsilon''* continua a crescere linearmente.

Per quanto riguarda *epsilon'*, la permittività del materiale, si può notare come essa tenda a rimanere il più possibile costante al diminuire della frequenza, fino alle basse frequenze.

Scesi infatti sotto *Hz* si può notare un forte aumento per l'innescò di meccanismi legati alla carica di spazio.

La conducibilità del materiale, ultima grandezza analizzata, subisce un breve calo iniziale alle alte frequenze dopo il quale si stabilizza e rimane il più possibile costante nell'intervallo di frequenze analizzate.

Si può notare come l'aumento della temperatura causi uno shift verso l'alto delle caratteristiche relative alle grandezze sopra descritte, escludendo la *epsilon'*.

Questo aumento è apprezzabile, in maniera più o meno uniforme, in tutte le misure effettuate a temperatura crescente.

I confronti sono stati svolti paragonando i nanofluidi alle diverse concentrazioni con prove svolte su olio minerale base non addittivato.

Nei seguenti grafici si possono notare i confronti della costante dielettrica *epsilon'* e del fattore di dissipazione.

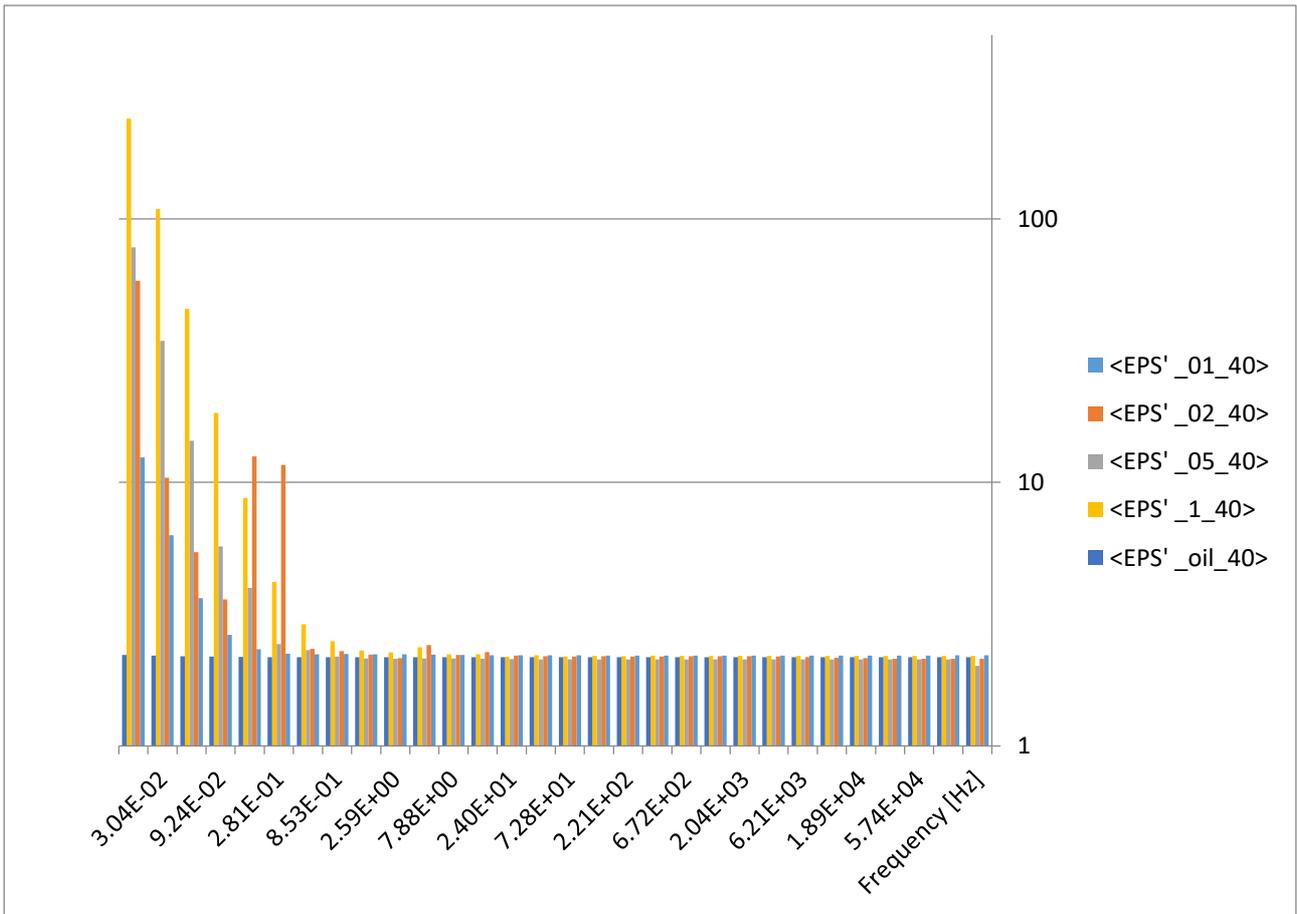


Fig. 4.22: Confronto di ϵ' tra nanofluidi a diverse concentrazioni e olio, a 40°C .

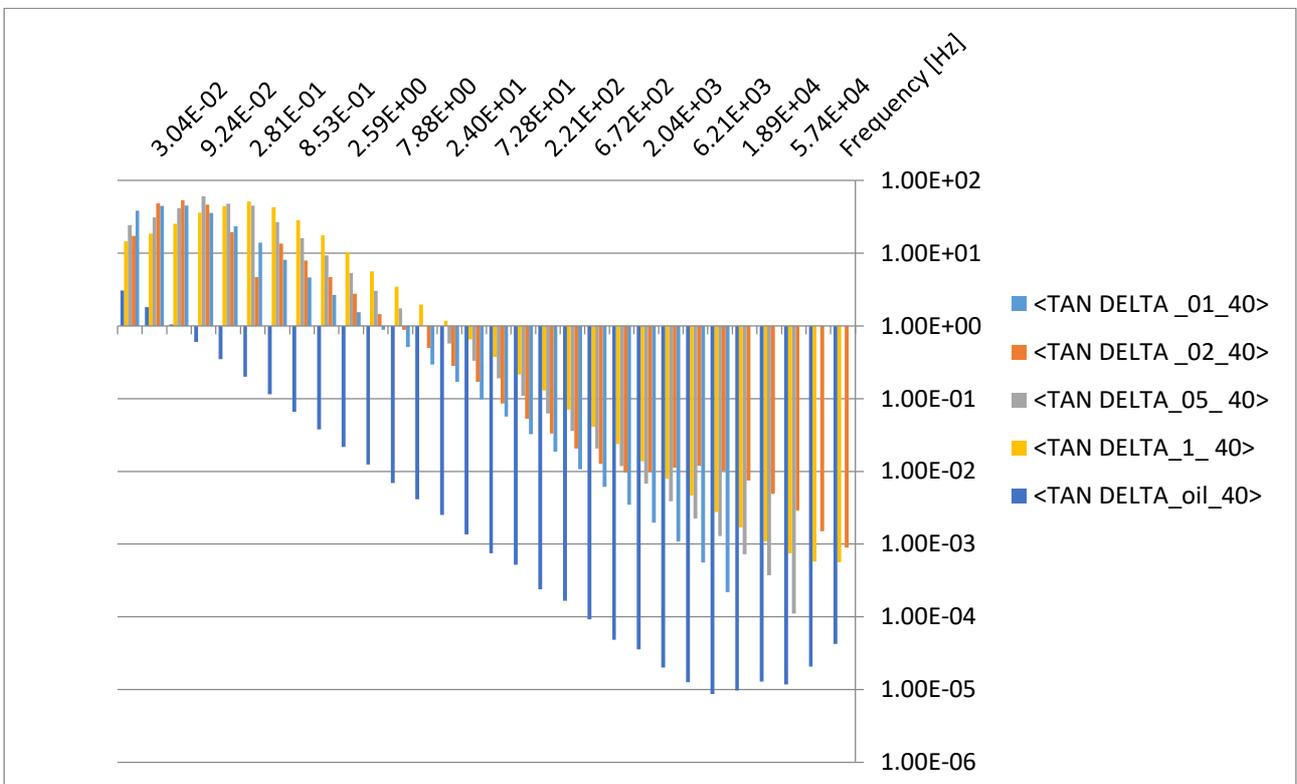


Fig. 4.23: Confronto di $\tan \delta$ tra nanofluidi a diverse concentrazioni e olio, a 40°C .

Altro risultato studiato è l'energia di attivazione relativa alle varie concentrazioni di nanofluidi realizzati e comparata con quella dell'olio minerale base.

Una comparazione è raffigurata nel seguente grafico:

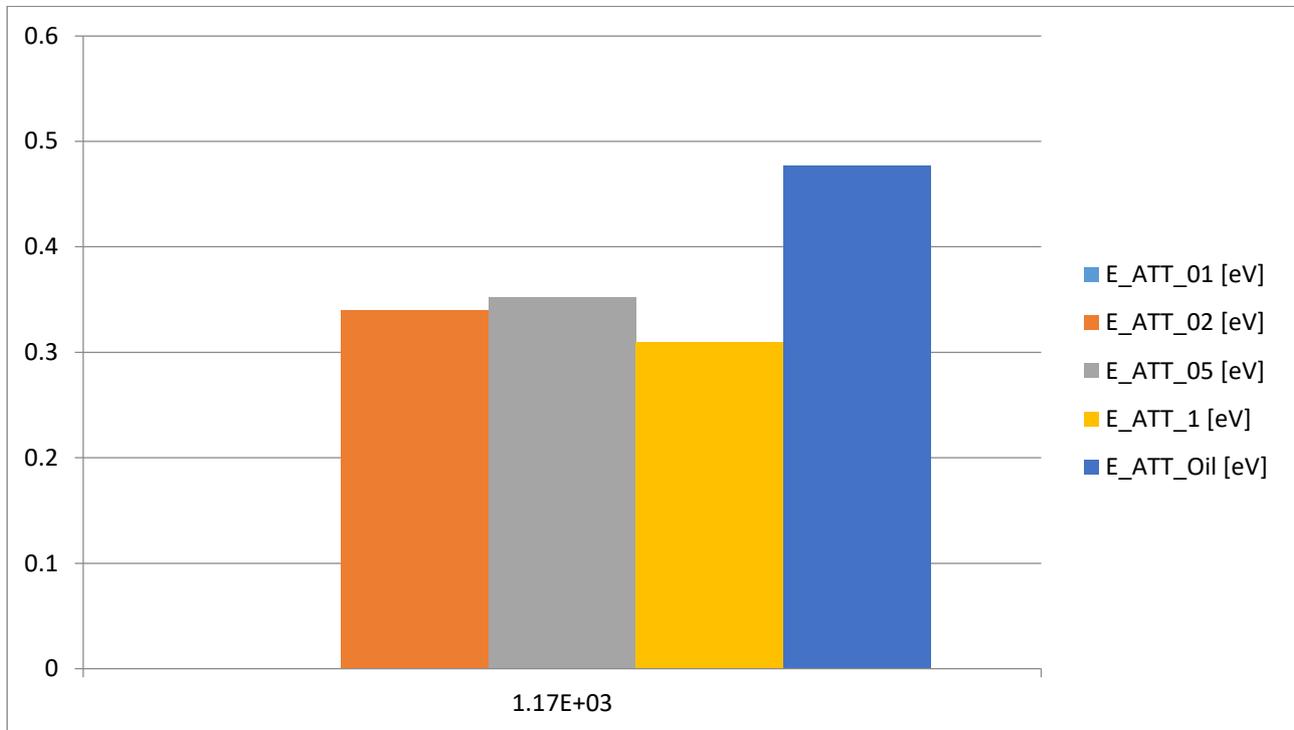


Fig. 4.24: Confronto energie attivazione relative ai nanofluidi a diverse concentrazioni e olio minerale alla stessa frequenza di circa 1.17kHz

I valori delle energie di attivazione alla frequenza di circa 1.17 kHz:

- 0.35 eV conducibilità nanofluido con una concentrazione di 0.1g/L;
- 0.34 eV conducibilità nanofluido con una concentrazione di 0.2g/L;
- 0.35 eV conducibilità nanofluido con una concentrazione di 0.5g/L;
- 0.31 eV conducibilità nanofluido con una concentrazione di 0.1g/L;
- 0.48 eV conducibilità Olio minerale.

Si può notare come nei nanofluidi considerati l'energia di attivazione sia generalmente la stessa, mentre nell'olio sia più alta.

Essendo l'energia di attivazione legata alla conducibilità dalla seguente espressione:

$$\sigma(T) = \sigma_0 e^{-\Delta E/kT} \quad (4.2)$$

dove k rappresenta la costante di Boltzman pari ha: $k = 1.381 \cdot 10^{-23} [JK^{-1}]$.

Si può facilmente notare come all'aumentare dell'energia di attivazione cali la conducibilità a una determinata temperatura.

Questo risultato è confermato dai grafici di conducibilità visti in precedenza dove si può notare come nell'olio minerale i valori siano molto più bassi rispetto a quelli dei nanofluidi alle varie concentrazioni.

CONCLUSIONI

Oggetto della tesi è stata la realizzazione di un sistema per la spettroscopia dielettrica.

In particolare siamo partiti da una cella con la quale, una volta inserito il dielettrico liquido, venivano effettuate misure dielettriche come fattore di dissipazione, costante dielettrica complessa nella sua parte reale e immaginaria e conducibilità a temperatura ambiente.

Successivamente abbiamo realizzato un sistema grazie al quale fosse possibile riscaldare la cella di misura a una temperatura specifica come descritto nel capitolo 3.

Inoltre abbiamo anche scritto un programma che permettesse il controllo sia del circuito di temperatura che del circuito di misura in maniera del tutto autonoma.

Così facendo, impostate le condizioni iniziali, siamo stati in grado di realizzare le misure delle grandezze dielettriche a diversa temperatura, in particolare 40°C, 60°C, 80°C.

Come dielettrico di prova per il collaudo della cella è stato utilizzato un nanofluido realizzato partendo da una base di olio minerale, dielettrico usato nei trasformatori di potenza, additivato con nanoparticelle di magnetite.

Inoltre sono state svolte le stesse misure alle stesse temperature anche sull'olio base per avere un confronto.

E' stato interessante valutare dai risultati ottenuti come i nanofluidi dielettrici presentino caratteristiche migliori dal punto di vista dielettrico rispetto all'olio minerale tradizionale, col compromesso di accettare perdite leggermente superiori e una conducibilità anch'essa superiore dovuta alla presenza delle nanoparticelle, conduttive.

Come futuro upgrade del sistema sarebbe interessante implementare un circuito di raffreddamento del sistema, ora assente, per accorciare il tempo necessario tra la fine delle misure su un certo fluido dielettrico e l'inizio delle prove su uno diverso.

BIBLIOGRAFIA

1. N.H. Malik *et al.*, "Electrical Insulation in Power Systems," Marcel Dekker Inc., New York, 1998.
2. F.M. Clark, "Insulating Materials for Design and Engineering Practice," John Wiley and Sons Inc, New York, 1962.
3. A. Beroual, M. Zahn, *et al.*, "Propagation and Structure of Streamers in Liquid Dielectrics," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, Vol. 14, No. 2, March/April 1998.
4. T.V. Top, G. Massala, O. Lesaint, "Streamer Propagation in Mineral Oil in Semi-Uniform Geometry," *IEEE Trans. Diel. Elec. Insul.*, Vol. 9, No. 1, February 2002.
5. H. Akiyama, "Streamer Discharges in Liquids and their Applications," *IEEE Trans. Diel. Elec. Insul.*, Vol. 7, No. 5, October 2000.
6. G. Massala, O. Lesaint, "Positive Streamer Propagation in Large Oil Gaps: Electrical Properties of Streamers," *IEEE Trans. Diel. Elec. Insul.*, Vol. 5, No. 3, June 1998.
7. O. Lesaint *et al.*, "Streamer Propagation and Breakdown under ac Voltage in very Large Oil Gaps," *IEEE Trans. Diel. Elec. Insul.*, Vol. 5, No. 3, June 1998.
8. Y. V. Torshin, "On the Existence of Leader Discharges in Mineral Oil," *IEEE Trans. Diel. Elec. Insul.*, Vol. 2, No. 1, February 1995.
9. O. Lesaint, P. Gournay, "Initiation and Propagation Thresholds of Positive Prebreakdown Phenomena in Hydrocarbon Liquids," *IEEE Trans. Diel. Elec. Insul.*, Vol. 1, No. 4, August 1994.
10. P. Rain, O. Lesaint, "Prebreakdown Phenomena in Mineral Oil under Step and ac Voltage in Large-gap Divergent Fields," *IEEE Trans. Diel. Elec. Insul.*, Vol. 1, No. 4, August 1994.
11. D. Linhjell *et al.*, "Streamer Propagation under Impulse Voltage in Long Point-plane Oil Gaps," *IEEE Trans. Diel. Elec. Insul.*, Vol. 1, No. 3, June 1994.
12. E. O. Forster, "Critical Assessment of the Electrical Breakdown Process in Dielectric Fluids," *IEEE Trans. Elec. Insul.*, Vol. EI-20, No. 5, October 1985.
13. V. Segal and K. Raj, "An Investigation of Power Transformer Cooling with Magnetic Fluids," *Indian J. Eng. Mater. Sci.*, Vol. 5, No. 6, pp. 416-422, 1998.
14. V. Segal *et al.*, "AC(60Hz) and Impulse Breakdown Strength of a Colloidal Fluid Based on Transformer Oil and Magnetite Nanoparticles," *IEEE Int. Symp. on Elec.*

- Insul.*, Arlington, Virginia, USA, June 7-10, 1998.
15. G. Massala, and O. Lesaint, "A Comparison of Negative and Positive Streamers in Mineral Oil at Large Gaps," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 34, pp. 1525-1532, 2001.
 16. O. Lesaint and T. V. Top, "Streamer Initiation in Mineral Oil: Electrode Surface Effect Under Impulse Voltage," *IEEE Trans. Dielect. Elec. Insul.*, Vol. 9, No. 1, February 2002.
 17. Y. V. Torshin, "Prediction of Breakdown Voltage of Transformer Oil from Predischarge Phenomena," *IEEE. Trans. Dielect. Elec. Insul.*, Vol. 10, No. 6, December, 2003.
 18. R. E. Rosensweig, "Ferrohydrodynamics," Cambridge University Press, 1985.
 19. IEC Standard # 60897: "Methods for the Determination of the Lightning Impulse Breakdown Voltage of Insulating Liquids."
 20. R. H. Fowler and L. Nordheim, "Electron Emission in Intense Electric Fields," *Proc. Roy. Soc. A*, Vol. 119, No. 781, pp. 173-181, 1928.
 21. L. Nordheim, "The Effect of the Image Force on the Emission and Reflection of Electrons by Metals," *Proc. Roy. Soc. A* Vol. 121, No. 788, pp. 626-639, 1928.
 22. G. Schwarz, "A Theory of the low-frequency dielectric dispersion of colloidal particles in electrolyte solution".
 23. CEI 10-9 "Measurement of relative permittivity, dielectric dissipation factor and d.c. resistivity of insulating liquids".
 24. L. Simoni "Dielettrici: proprietà e comportamento nel tempo".