

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

*Edice PhD Thesis, sv. 409*

*ISSN 1213-4198*

*thesis* IS

*Ing. Martin Frk*

**Nedestruktivní diagnostika  
Thermikanitu  
v průběhu elektrického  
a tepelného namáhání**

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií  
Ústav elektrotechnologie

**Ing. Martin Frk**

**NEDESTRUKTIVNÍ DIAGNOSTIKA THERMIKANITU  
V PRŮBĚHU ELEKTRICKÉHO A TEPELNÉHO NAMÁHÁNÍ**

**NON-DESTRUCTIVE DIAGNOSTICS OF THERMIKANIT DURING  
ELECTRICAL STRESS AND THERMAL AGEING**

Zkrácená verze Ph.D. Thesis

Obor: Mikroelektronika a technologie  
Školitel: Doc. Ing. Josef Jiráček, CSc.  
Oponenti: Prof. Ing. Václav Mentlík, CSc.  
Prof. Ing. Bohumil Koktavý, CSc.  
Datum obhajoby: 20. 10. 2006

**Klíčová slova**

Komplexní permitivita, dielektrická relaxační spektroskopie, infračervená spektroskopie, kompozitní slídové materiály, Thermikanit, tepelné stárnutí, elektrické namáhání

**Keywords**

Complex Permittivity, Dielectric Relaxation Spectroscopy, Infrared Spectroscopy, Mica Composites, Thermicanit, Thermal Ageing, Electrical Stress

Práce je k dispozici na Vědeckém oddělení děkanátu FEKT VUT v Brně, Údolní 53, Brno, 602 00

# Obsah

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b> .....	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>STÁRNUTÍ ELEKTROIZOLAČNÍCH MATERIÁLŮ</b> .....	<b>6</b>
2.1	SLOŽENÉ SOUSTAVY NA BÁZI SLÍDY.....	7
2.2	DEGRADACE SLÍDOVÝCH MATERIÁLŮ A POJIV .....	7
2.3	DIAGNOSTIKA IZOLAČNÍCH SYSTÉMŮ A MATERIÁLŮ.....	12
<b>3</b>	<b>CÍLE DISERTACE</b> .....	<b>14</b>
<b>4</b>	<b>ELEKTRICKÉ A TEPELNÉ NAMÁHÁNÍ THERMIKANITU</b> .....	<b>15</b>
4.1	THERMIKANIT 26.000 .....	15
4.2	NÁVRH A KONSTRUKCE MĚŘICÍHO ELEKTRODOVÉ SYSTÉMU .....	15
4.3	ZKUŠEBNÍ ZAŘÍZENÍ A PODMÍNKY EXPERIMENTU .....	16
4.4	METODIKA ZKOUMÁNÍ STÁRNUTÍ THERMIKANITU .....	16
4.5	VÝSLEDKY EXPERIMENTU A VYHODNOCENÍ.....	17
<b>5</b>	<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>22</b>
<b>6</b>	<b>LITERATURA</b> .....	<b>25</b>



# 1 ÚVOD

Trvalý rozvoj průmyslu a techniky klade stále rostoucí požadavky na prvky elektrotechnických zařízení, zejména pokud se jedná o jejich tepelnou odolnost a rozměrové minimalizace, a tím rostoucí zatížení prvků s cílem jejich maximálního využití. Zejména uvedené hledisko nutně vyzvedává do popředí důležitost znalostí kvality materiálů a jejich vlastností v daných podmínkách, které je nutným předpokladem pro správnou aplikaci materiálů v technických zařízeních. Studiu vlastností látek je proto nutné věnovat maximální péči a odvozovat jejich chování od fyzikálních a chemických zákonů a procesů. Je také žádoucí využívat nejen nové obecné poznatky teoretického charakteru, ale zejména veškerých vhodných experimentálních metod.

V současné době se silně projevuje trend neustálého zvyšování tepelné odolnosti izolačních materiálů, zejména v nejvyšší tepelné třídě. Kromě použití keramických izolačních materiálů v této tepelné třídě má vzhledem ke svým vlastnostem ve vysokonapěťových a vysokoteplotních aplikacích svou nezastupitelnou pozici slída. Jedná se především o vícesložkové kompozitní materiály, u kterých lze použitím vhodných vazebních pojiv dosáhnout velké variability a požadovaných vlastností výsledného kompozitu. Jedním z možných typů pojiv je použití silikonové pryskyřice, která významně přispívá k tepelné odolnosti celé složené soustavy.

Vývoj nových materiálů je jen jedna část procesu výzkumu. Druhou částí je vhodný výběr a vývoj diagnostických metod, jak nové materiály zkoumat, stanovovat jejich vlastnosti a jejich výhody a nevýhody.

Studie a poznatky z technické praxe ukazují, že až 80 % všech selhání elektrických zařízení jsou poruchy vyvolané změnou elektrických vlastností, z nichž přední místo zaujímá poškození izolačního systému v důsledku změn elektroizolačních materiálů. Izolační systém je tedy jedním z nejkritičtějších míst elektrických strojů a vyžaduje nejvíce pozornosti. Používané izolační materiály jsou vystaveny řadě provozních vlivů, v jejichž důsledku dochází k jejich stárnutí a tím i k postupnému zhoršování elektrických i mechanických vlastností. Nejdůležitější a rozhodující z činitelů ovlivňujících životnost materiálů jsou především účinky teploty a elektrické namáhání.

Dosud není zcela dostatečně známo, jak se mění elektrické parametry a životnost vysokoteplotních izolačních materiálů vystavených elektrickému či tepelnému namáhání a hlavně při působení případných přepětí a přehřátí během provozu, které v těchto systémech nelze zcela vyloučit.

Předložená disertační práce se zabývá nedestruktivní diagnostikou materiálu Thermikanit, patřícího do skupiny novodobých vysokoteplotních kompozitních slídových materiálů, v průběhu elektrického a tepelného namáhání.

## 2 STÁRNUTÍ ELEKTROIZOLAČNÍCH MATERIÁLŮ

Provozní životnost elektrického zařízení je často určena především životností jeho elektroizolačního systému, jehož podstatnou část tvoří izolační materiály. Většina materiálových vlastností není dána jen vlastní povahou, tj. složením samotného materiálu nebo celkovou strukturou izolačního systému, ale závisí také na vnějších provozních činitelích, které svým působením vyvolávají jejich změny. Dojde-li po odeznění nebo přerušení těchto vlivů k opětovnému navrácení hodnot vlastností materiálu do původního stavu, jedná se o děje vratné (reversibilní). Naproti tomu existují změny nevratné (ireversibilní), které nejsou přímým následkem působení vnějších činitelů. Spočívají v obecné rovině ve změnách chemického složení a struktury materiálu. Nevratné změny vlastností jsou téměř vždy změnami k horšímu; proto se obecně nazývají stárnutím. V souladu s ČSN normami [3], které vycházejí z IEC standardů, je stárnutí definováno jako výskyt nevratných škodlivých změn v izolačních materiálech nebo systémech, jež ovlivňují jejich schopnost podat požadovaný výkon v důsledku působení jednoho nebo více ovlivňujících faktorů.

Znalost změn jednotlivých vlastností izolantu při stárnutí je neméně důležitá jako znalost samotných vlastností daného materiálu v původním stavu. Porušení tuhých izolantů představuje většinou nevratné změny, zatímco kapalně a plynně izolanty mají regenerativní charakter a jejich vlastnosti se do určité míry samovolně obnoví. Proto je z hlediska studia degradačních procesů věnována největší pozornost právě tuhým izolačním materiálům.

Rychlost stárnutí a tedy i životnost izolačních materiálů elektrických strojů a přístrojů závisí na mnoha činitelích - na teplotním, elektrickém a mechanickém namáhání, na chemicky agresivním prostředí a vlhkosti, které přechodně ovlivňují nebo trvale mění celkové dielektrické vlastnosti. Kompletní přehled činitelů provozních prostředí, jejich typické degradační projevy a důsledky jsou uvedeny v [18]. V provozu mohou tyto činitele působit současně a v konečném výsledku způsobí jiný stupeň zestárnutí, než by odpovídal jednotlivým činitelům, kdyby působily postupně a jednotlivě. Často dochází i k tzv. synergickému efektu [16].

Novodobé materiály se tedy musí podrobit takovému způsobu stárnutí, které nejvíce zohledňuje podmínky provozu. Nejvhodnější by bylo vyzkoušet izolační systém při provozním zatížení až do konce projektované životnosti. V takovém případě probíhá proces stárnutí neúměrně dlouhou dobu, což je časově nepřijatelné a ekonomicky náročné. Za účelem odhadnutí celkové životnosti v průběhu relativně krátkého času jsou materiály či celé zařízení běžně podrobeny podstatně intenzivnějšímu namáhání v porovnání s namáháním v reálném provozu. Takto realizované postupy se nazývají zkouškami zrychleného stárnutí [1].

Vzhledem k velkému množství činitelů, které se mohou na procesu stárnutí elektrotechnických materiálů a zařízení podílet, je téměř nemožné vyvodit konkrétní závěry, které by mohly být všeobecně aplikovatelné. Předpokládá to individuální přístup a nutnost interpretovat výsledné závěry s jistým ohraničením jejich platnosti.

## 2.1 SLOŽENÉ SOUSTAVY NA BÁZI SLÍDY

Slída patří mezi základní izolační materiály používané pro vysokonapěťové izolační systémy elektrických strojů. Materiály vyrobené z čisté slídy zauímají poměrně malý podíl ve skupině slídových izolanů. Mnohem rozšířenější jsou komerčně dodávané slídové materiály představující složené soustavy. Hlavní složku složené soustavy tvoří slída, která se v ní vyskytuje v přírodní formě v podobě drobných lístečků nebo převážně jako chemicky modifikovaná v podobě slídového papíru, který tvoří nosnou část kompozitního materiálu. Klíčovým prvkem, jenž do značné míry rozhoduje o celkových vlastnostech kompozitního materiálu, je použitý pojivový materiál, který tvoří druhou složku složené soustavy. Druh pojiva, jeho složení a množství převážně omezuje rozsah teplotního použití, chemickou odolnost a zpravidla stanovuje mezní hodnoty fyzikálních veličin takto vzniklých slídových materiálů. Nejčastěji se používají různé, chemicky modifikované fenolformaldehydové, epoxidové, polyesterové nebo v poslední době silikonové pryskyřice. Nehledě na použité pojivo, kvalita výsledného kompozitu je silně ovlivněna i druhem použité slídy a rozložením jejích částic.

V poslední době se neustále rozšiřují aplikace silikonových pryskyřic, umožňující použití složených soustav do mnohem vyšších teplot než dovolují ostatní druhy syntetických pryskyřic. Příkladem těchto složených soustav mohou být skupiny materiálů pod různým označením: Thermikanity, HP5 nebo Cogemicanity. Tyto materiály jsou určeny pro aplikace, ve kterých se předpokládá působení relativně vysokých provozních teplot, řádu stovek °C.

## 2.2 DEGRADACE SLÍDOVÝCH MATERIÁLŮ A POJIV

Při současných vzrůstajících požadavcích na kvalitu elektrických zařízení, které musí pracovat v extrémně náročných podmínkách, zejména pokud jde o elektrické a tepelné namáhání, se dostává do popředí stále zřetelněji a naléhavěji problematika zajištění vysoké spolehlivosti a bezpečnosti jejich provozu. Jelikož elektrické zařízení je možno považovat ze spolehlivostního hlediska jako sériový řetězec jednotlivých podsystémů a prvků, je jeden z jeho klíčových složek, ovlivňující celkovou spolehlivost elektrického zařízení, elektroizolační systém.

Jedním z důležitých předpokladů predikce životnosti izolace elektrických strojů je znalost působení různých degradačních vlivů na změny stavu izolace. Tato změna se jednak opírá o teorii procesů, které ve struktuře izolantu probíhají, jednak ve značné míře o empirické zkušenosti, získané dlouhodobými laboratorními i provozními měřeními. Nepříznivou skutečností je, že izolanty jsou látky s velmi složitou vnitřní strukturou. Vlastnosti většiny elektroizolačních materiálů jsou značně variabilní, a to jednak vlivem nahodilých nepravidelností ve struktuře, nehomogenit a nečistot, jednak vlivem různých podmínek technologického zpracování a výroby. To má za následek poměrně značný rozptyl hodnot prakticky všech měřitelných vlastností izolanů a také rozptyl téměř většiny koeficientů vyskytujících se v teoretických vztazích a uplatňujících se v hodnocení aktuálního stavu elektroizolačních materiálů.



Expozice slídových kompozitních materiálů za zvýšeného tepelného nebo elektrického namáhání během jejich provozu může být provázena, zvláště při dlouhých dobách, změnami ve vnitřním uspořádání, které mají přímý dopad na kvalitu a stabilitu jejich elektrických, mechanických a chemických vlastností.

Při vysoké teplotě dochází k iniciaci některých chemických reakcí a ke strukturálním změnám uvnitř materiálu, které vedou ke změnám elektrické vodivosti, a tím i dielektrických ztrát. Tyto materiály mají při provozu odlišné elektroizolační vlastnosti a mechanismy stárnutí než běžně využívané elektroizolační systémy. Při velmi vysokých pracovních teplotách vystupují dodatkové faktory, které limitují práci zařízení, např. nedostatečná tepelná odolnost konstrukčních částí, vodičů a druhých materiálů, včetně vzájemného působení těchto materiálů s materiály elektrické izolace, které se výrazňuje při dlouhodobém působení vysokých teplot.

Přestože se problematika působení vysokých teplot a namáhání elektrickým polem na slídové izolační materiály a systémy neustále řeší, jsou publikované výsledky v oblasti konkrétních vědomostí a informací jen velmi těžko dostupné. Výrobci elektroizolačních materiálů či elektrických zařízení je zpravidla nepublikují, někdy jsou dokonce i předmětem utajení. Literatura se zmiňuje pouze velmi stručně, že elektrická izolace vystavená tepelnému a elektrickému namáhání dříve degraduje a tím se zkracuje doba života izolačního systému a současně i celého elektrického zařízení. Přesto lze uvést případy několika vybraných experimentů zabývajících se pozorováním degradace kompozitních slídových izolačních materiálů s nejrůznějšími pojivy v průběhu degradace a dosažené výsledky, na základě kterých byly odvozeny i některé všeobecně uznávané modely.

Změny vlastností a stavu vysokonapěťových izolací rotačních strojů působením zrychleného cyklického tepelně-mechanického a tepelného stárnutí byly zjišťovány v [8] a [10], účinky zvýšeného namáhání elektrickým polem pak uvádí [7] použitím různých diagnostických metod. Experiment vždy probíhal na modelových satorových tyčích. Daný izolační systém byl založen na bázi epoxidové pryskyřice nanášené VPI technologií a určený pro třídu tepelné odolnosti F (155 °C).

V [8] se pro vyhodnocení změn materiálu následkem stárnutí vycházelo z výpočtu funkce odezvy získané z průběhů vybíjecích proudů. Porovnávaly se parametry Curieho-von Schweidlerovy funkce (absolutního členu a směrnice), které se ukázaly být pro tento druh měření citlivé. Pro vyhodnocení skutečného stavu izolační soustavy na základě parametrů funkce odezvy je v praxi nutné mít hodnoty získané z referenčního měření uskutečněného v původním stavu, tj. před stárnutím.

Aktuální stav izolace v průběhu cyklického tepelného stárnutí byl v [10] zjišťován měřením částečných výbojů, ztrátového činitele a zotaveného napětí. Zatímco ztrátový činitel původního a mírně zestárnutého izolačního systému byl téměř nezávislý na přiloženém napětí, bylo prokázáno, že při překročení teploty stárnutí 155 °C došlo k jeho nevratnému a výraznému zvýšení, což bylo způsobené

zvýšenou aktivitou částečných výbojů. Z vyhodnocení polarizačního spektra zotavených napětí nebylo jasné, zda počáteční posun v čase a změna jeho amplitudy odpovídá změnám způsobeným tepelným stárnutím nebo vysušením izolace během teplotních cyklů. Ukazuje se, jak těžké je tyto dva úkazy od sebe oddělit.

Měření aktivity částečných výbojů a ztrátového činitele v epoxidové pryskyřici je popsáno v [7]. Po počátečním zvýšení se intenzita částečných výbojů během elektrického namáhání náhle snížila, až do doby před průrazem, kdy došlo nejprve k prudkému zvýšení, které však před průrazem téměř vymizelo. Popsané změny souvisí se změnou složení a tlaku plynu způsobených plazmovými reakcemi, nízkým difuzním koeficientem plynů v epoxidové pryskyřici a změnou elektrické vodivosti dutinek, která může změnit rozložení napětí v materiálu. Vymizení aktivity částečných výbojů nesignalizuje konec degradačních procesů. Nadále pokračují oxidační a UV zářením vyvolané fotochemické degradace epoxidové pryskyřice, které nejsou detekovatelné měřením částečných výbojů. Při sledování napěťové závislosti ztrátového činitele v průběhu elektrického namáhání došlo nejprve k jeho počátečnímu poklesu. Přesný důvod není zcela znám, ale může být prisuzován dodatečnému vytvrzení izolace působením elektrického pole, kdy dochází důsledkem částečných výbojů ke vzniku ozonu a jeho následné interakci s pojivem. Výsledné změny nasvědčují utváření karbonylových a esterových skupin, které mohou mít za následek další zesílení v pryskyřičné matici. V průběhu elektrického namáhání bylo zjištěno pouze neočekávané snížení aktivity částečných výbojů a průběh ztrátového činitele nevykazoval vzhledem ke změnám v izolaci žádné podstatné odezvy a nebyl z něj rozeznán ani blížící se elektrický průraz.

Změny vlastností působením elektrického pole a zejména růst elektrických stromečků v kompozitních materiálech je v současné době předmětem výzkumu na mnoha pracovištích. Provedené experimenty na slídových materiálech s epoxidovou pryskyřicí v [20], [21] a [22] prokázaly tvorbu a růst stromečkovitých struktur, jako jeden z hlavních mechanismů elektrického stárnutí. Počátek růstu stromečkovitých struktur byl zjištěn v dutinkách a na povrchu v kontaktu s vodičem, zejména na jeho hranách, kde je zvýšená intenzita elektrického pole. Použitím slídy v kombinaci s epoxidovou pryskyřicí se docílilo zvýšení času potřebného k přemostění elektrod o jeden řád oproti samotné epoxidové pryskyřici. Bylo zjištěno, že elektrické stromečky se šíří většinou podél rozhraní pojivo-slída, případně pojivo-výztuž a nepronikají přímo materiálem. Vzhledem k tomu, že samotná slída je velmi odolná proti jejich růstu, slouží jako tzv. bariéra. Proto ve slídových kompozitních materiálech musí rozvíjející se kanálky obejít slídové bloky, což vede k prodloužení výsledné délky kanálku a tím i k prodloužení celkové doby do elektrického průrazu.

Na základě výsledků dosažených zkoumáním souvislostí mezi aktivitou částečných výbojů a šířením elektrických stromečků byl v [22] odvozen třístupňový model, v němž každý stupeň představuje změnu v růstu stromečkovité struktury,

kteřá způsobuje zvýšení aktivity částečných výbojů. První stupeň je charakterizován vznikem zárodku elektrického stromečku. Částečné výboje odpovídají náboji několika pC a jsou detekovatelné pouze velmi citlivými měřeními. V druhém stupni dochází k vytvoření stromečku, pokračování růstu jeho větví do doby, než dosáhnou protější elektrody. Hodnoty výbojů jsou v této fázi ekvivalentní nábojům v řadu desítek pC. Jakmile první větev dosáhne protilehlé elektrody, nenastane ihned elektrický průraz. Je to z toho důvodu, že malé větve se vyznačují velmi nízkou elektrickou vodivostí, která je pro nárůst proudové hustoty nedostatečná. Třetí stupeň představuje postupné rozrůstání stromečků, zvětšování průměrů stávajících větví a jejich přeměnu na duté kanálky, které jsou nebezpečné z hlediska možného elektrického průrazu. Dochází ke skokovému nárůstu výbojů, kterého se využívá při detekci změn stromečkové struktury v materiálu. Konečný průraz dielektrika nastane po dosažení určitého průměru výsledného kanálku. Současně se v [19] prokázalo, že vyšší podíl slídy a použití většího počtu tenčích vrstev izolací namísto jedné vrstvy o stejné tloušťce, zvyšuje u materiálu celkovou dobu do elektrického průrazu. S rostoucím podílem slídy však klesá množství pojiva, které nemusí dostatečně spojit jednotlivé složky materiálu a vyplnit všechny dutinky, které jsou potenciální oblastí vzniku částečných výbojů a následně elektrických stromečků.

V [20] byl seznam materiálů používajících se jako tzv. bariéry před vlivem působícího elektrického pole rozšířen o sklo a polytetrafluoretylén (PTFE). Tyto materiály vykazují podstatné rozdíly v hodnotě elektrické pevnosti a druhu chemické vazby k pojivům na bázi epoxidových pryskyřic. Z provedených experimentů vyplývá, že rychlost šíření elektrických stromečků je závislá především na druhu chemické vazby a její vazební energii. Nejvyšší odolnost byla zjištěna na rozhraní sklo-epoxidová pryskyřice, kde převažuje kovalentní vazba a vodíkové můstky mezi hydroxylovými skupinami skla a aminovými skupinami epoxidové pryskyřice, nejnižší na rozhraní PTFE-epoxidová pryskyřice, kde se uplatňují převážně slabé van der Waalsovy síly. Větší odolnost vůči šíření elektrických stromečků byla prokázána i u materiálů s vyšší pevností ve smyku. Zároveň byla v [20] pozorována smáčivost daných typů materiálů epoxidovou pryskyřicí, která je zvláště důležitá pro mikroskopické nerovnosti povrchu. Z vyhodnocení úhlu smáčivosti jednotlivých materiálů v porovnání s typem vazby nebyla prokázána žádná souvislost a má tedy minimální vliv.

Pro lepší pochopení podstaty probíhajících degradačních procesů jsou předmětem výzkumu na mnoha pracovištích nejen kompozitní materiály jako celek, ale převážně jednotlivá polymerní pojiva a jejich aplikace.

Vzhledem ke svým příznivým vlastnostem i za zvýšených teplot jsou jedním z nejpoužívanějších polymerních pojiv pro kompozitní materiály až do tepelné třídy F epoxidové pryskyřice a jejich modifikace. Dosažení vlastností odpovídající této tepelné třídě vyžaduje vysokou úroveň zesíťení, které má obvykle za následek zvýšenou křehkost. Tu lze do jisté míry modifikovat zvýšením podílu kaučukovité

fáze. V [14] byly sledovány funkce dielektrické odezvy a relaxační mechanismy epoxidové pryskyřice a především 10 %-ního a 40 %-ního hmotnostního polydimetylsiloxanového kopolymeru této pryskyřice. Z experimentálně získaných teplotních závislostí  $\varepsilon'' = F(f)$  jsou pozorovatelné změny v teplotní oblasti  $-90\text{ }^{\circ}\text{C} - -80\text{ }^{\circ}\text{C}$  pro 10 %-ní a v oblasti  $-80\text{ }^{\circ}\text{C} - -50\text{ }^{\circ}\text{C}$  pro 40 %-ní siloxanový kopolymer, které souvisí s teplotou skelného přechodu samotného polydimetylsiloxanu. Hodnota relativní permitivity čisté epoxidové pryskyřice je vyšší než u polysiloxanových kopolymerů. Se zvyšující se teplotou spojitě vzrůstá bez jakékoli náhlé změny, čemuž odpovídá neustále stejný typ tepelného pohybu bez fázové přeměny. Až na malý rozdíl v hodnotách teploty přeměny vykazují 10 %-ní a 40 %-ní kopolymery téměř identické vlastnosti. Dielektrická relaxace se v případě 10 %-ního kopolymeru začíná objevovat nad teplotou  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , což je odlišné od případu samotné epoxidové pryskyřice, u které se žádná relaxace v této teplotní oblasti nevyskytuje. Polarizační mechanismy vyvolané pohybem částí řetězce kopolymeru se objevují převážně v oblasti nižších frekvencí a vyšších teplot. Rozložení relaxace je vzhledem k délce řetězce zapojeného do pohybu široké. Tomu odpovídají i experimentálně zjištěné parametry Coleova-Coleova rozdělení relaxačních dob a teplota skelného přechodu zjištěná z Williamsova-Landelova-Ferryho vztahu.

Fyzikální a chemické vlastnosti polymerů a jejich změny v průběhu stárnutí UV zářením, zvýšenou teplotou a vlhkostí jsou sledovány v [4] a [5]. Předmětem jednotlivých analýz byl silikonový kaučuk (SIR) Elastosil, etylenpropylendienový monomer (EPDM) Vistalon a jejich směsi s různým podílem jednotlivých složek, používané jako povrchové ochrany elektrických izolátorů před negativními účinky vlivu prostředí. Ze získaných výsledků je patrné, že uvedené polymery a jejich směsi mohou být užívány jako nízkoztrátové dielektrické materiály. U SIR byl pozorován nárůst ztrátového činitele při nízkých frekvencích, který naznačuje přítomnost relaxačního mechanismu. Silikony vykazují lepší odolnost vůči UV záření a zvýšené teplotě, EPDM a jeho sloučeniny se silikonem jsou vhodnější do vlhkých prostředí.

V posledních letech se rozšířil pro aplikace vysokonapěťových izolátorů i podíl kompozitních materiálů založených na bázi minerály plněných a vláknou vyztužených polymerních materiálů. Jejich nevýhodou jsou dodatečně se vyskytující degradační jevy na rozhraní jednotlivých složek, tzv. mezifázové stárnutí. Výsledná kvalita těchto materiálů souvisí evidentně se stavem soudržnosti na mikroskopické úrovni mezi plnivem a polymerní maticí, která je dána nejen použitou kombinací materiálů, ale i použitým technologickým postupem. K urychlenému stárnutí nejvíce přispívají přímé účinky vlhkosti, světelného záření, teploty a mechanického namáhání. Především pronikání vody vede k hydrolytickým reakcím, které způsobují zvýšení elektrické vodivosti a úroveň mezivrstvové polarizace.

Zesílených účinků vlhkosti bylo v [12] a [13] u epoxidových materiálů plněných SiO<sub>2</sub> pozorováno ponořením do vody o zvýšené teplotě. S dobou expozice se hydrolyzou postupně zvyšovala hodnota relativní permitivity, ztrátového činitele a aktivita částečných výbojů. Během experimentu došlo také ke snížení mechanické odolnosti proti vzniku trhlin, pevnosti v tahu, hodnoty průrazného napětí a teploty skelného přechodu daného materiálu. Následky způsobené uvedenými činiteli stárnutí, navíc při současné kombinaci s elektrickým namáháním, mohou vést až k následné delaminaci či oddělení plniva. Ke zmírnění degradačních účinků je v [13] popsáno použití plazmové technologie a aplikace epoxisilanových vazebních činidel a přísad, vedoucích ke zvýšení mechanické pevnosti a vazební síly mezi plnivem SiO<sub>2</sub> a epoxidovou maticí. Experiment ukázal, že nejlepšími výsledky zkoumaných epoxidových polymerů plněných minerály bylo dosaženo odpařováním daného plniva společně s epoxisilanovým vazebním činidlem po jejich plazmovém ošetření. Tento způsob přípravy kompozitních materiálů redukuje účinky stárnutí, problémy s vnitřní delaminací byly sníženy na minimum a byla zvýšena celková doba života.

### 2.3 DIAGNOSTIKA IZOLAČNÍCH SYSTÉMŮ A MATERIÁLŮ

Pro sledování stavu elektroizolačních systémů a k posouzení změn souvisejících se stárnutím byla vyvinuta řada diagnostických zkoušek a metod. Preferovány jsou především nedestruktivní diagnostické metody, které patří mezi nejrozšířenější. Jejich podstatou je co nejobektivněji zjistit vlastnosti a aktuální stav izolačních materiálů. Důsledná a dlouhodobá aplikace těchto diagnostických metod významně předchází, resp. snižuje pravděpodobnost výskytu závažných poruch při provozu a především z ekonomického hlediska eliminuje zvyšování nákladů v důsledku provádění náročných oprav nebo dlouhodobého odstavení zařízení z provozu.

Jednou z novějších nedestruktivních diagnostických metod pro diagnostiku elektroizolačních systémů je metoda dielektrické relaxační spektroskopie (DRS). Jejím principem je sledování odezvy permanentních a indukovaných dipólů ve střídavém elektrickém poli měřením frekvenčních závislostí složek komplexní permitivity, nebo ve stejnosměrném elektrickém poli, kde se jedná o měření časových závislostí nabíjecích a vybíjecích proudů. Výsledky obou přístupů jsou pro lineární systémy fyzikálně ekvivalentní a mezi sebou navzájem převoditelné, což umožňují nejrůznější numerické transformace. Nejčastěji se používá převod vybíjecího proudu pomocí Fourierovy a Laplaceovy transformace nebo zjednodušené formy Fourierovy transformace – tzv. Hamonovy aproximace k získání frekvenčního průběhu ztrátového čísla v nízkofrekvenční oblasti [9], [11].

Vlastnosti dielektrik vystavených účinkům střídavého elektrického pole je účelné vyjádřit pomocí komplexní permitivity  $\varepsilon^*$  ve tvaru

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega), \quad (1)$$

nebo lépe s využitím funkce poklesu ve tvaru

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \varphi(x) \exp(-j\omega x) dx. \quad (2)$$

Nejjednodušším případem je polární dielektrikum, ve kterém jsou jednotlivé dipóly zcela volné a mohou se po přiložení elektrického pole otáčet do jeho směru, aniž by vzájemně interagovaly. Pro tento případ lze funkci poklesu vyjádřit rovnicí

$$\varphi(t) = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (3)$$

jejímž dosazením do (2) a úpravou se získá pro komplexní permitivitu vztah tvaru

$$\varepsilon_p^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau}, \quad (4)$$

který se nazývá Debyeova funkce pro komplexní permitivitu dielektrika s jednou relaxační dobou. Debyeova funkce je však v praxi jen velmi hrubým přiblížením.

Do současnosti bylo navrženo několik empirických funkcí, vycházejících především z experimentálně získaných frekvenčních závislostí složek komplexní permitivity nebo časových průběhů nabíjecích a vybíjecích proudů. Frekvenční závislosti většinou představují explicitní vyjádření komplexní permitivity jako celku, méně často jen její imaginární složky. Funkce navržené ve frekvenční oblasti jsou podle vztahu (2) transformovatelné do časové oblasti a totéž platí i pro opačný postup při transformaci z časové oblasti do frekvenční. Získané výrazy pro  $\varphi(t)$  nebo  $\varepsilon^*(\omega)$  jsou poměrně složité funkce. Konkrétní podoby výrazů pro  $\varphi(t)$  získané po transformaci vybraných distribučních funkcí relaxačních dob jsou uvedeny v [15]. Mezi nejznámější a nejvíce používané empirické funkce rozložení relaxačních dob vycházející z Debyeova vztahu (4) patří Coleova-Coleova funkce ve tvaru

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau_0)^{1-\alpha}}, \quad (5)$$

kde  $\alpha$  je distribuční parametr vyjadřující šířku rozdělení relaxačních dob.

Coleova-Davidsonova funkce představuje rozšíření Debyeova vztahu (4) o distribuční koeficient  $\beta$ , čímž přechází vztah (4) na nesymetrický tvar. Komplexní permitivita je potom vyjádřena vztahem

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + j\omega\tau_0)^\beta}. \quad (6)$$

Havriliakova-Negamiho funkce spočívající v kombinaci obou předchozích empirických funkcí (5) a (6) má tvar

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (j\omega\tau_0)^{1-\alpha}]^\beta}. \quad (7)$$

### 3 CÍLE DISERTACE

Tepelná odolnost kompozitních izolačních materiálů na bázi slídy je jednoznačně dána použitým pojivem. Za účelem zvýšení tepelné odolnosti nebo zařazení materiálu do vyšší tepelné třídy jsou stávající epoxidové pryskyřice v poslední době nahrazovány pryskyřicemi silikonovými. Konkrétním zástupcem skupiny izolanů se silikonovým pojivem je materiál Thermikanit 26.000.

Z rozboru současného stavu v oblasti působení extrémních intenzit degradačních činitelů jsou informace pro tyto druhy materiálů jen velmi málo dostupné nebo nepodávají dokonalý obraz; proto je žádoucí se této problematice více věnovat.

Cílem disertační práce je rozbor experimentálně zjištěných změn v chování těchto materiálů vystavených působení ztížených podmínek pomocí výpovědischopných diagnostických metod s následnou interpretací získaných poznatků.

Konkrétní cíle disertační práce a použité metody k jejich dosažení jsou následující:

- stanovení vhodné metodiky hodnocení aktuálního stavu vysokoteplotních kompozitních slídových materiálů při použití metody dielektrické relaxační spektroskopie,
- na základě materiálového a chemického rozboru novodobého slídového materiálu Thermikanitu 26.000 stanovení a kvantifikace změn dielektrických relaxačních spekter a z nich vyplývajících materiálových vlastností, ke kterým dochází v průběhu elektrického a tepelného namáhání,
- fyzikální a matematické vyhodnocení experimentálně získaných výsledků a přesné vymezení použití materiálu,
- studium povrchové struktury s využitím metody environmentální rastrovací elektronové mikroskopie a zjištění změn chemického složení pomocí metody infračervené spektroskopie.

K realizaci navržených cílů je potřeba se vyrovnat při měření dielektrických vlastností s působením vysokých teplot, což předpokládá:

- návrh konstrukce a realizaci zcela nového tříelektrodového měřicího systému pro vyšší teploty, jeho umístění včetně stínění do teplotní komory, ověření funkčnosti a porovnání jeho vlastností s komerčně dodávaným elektrodovým systémem pro použití při běžných teplotách okolí,
- automatizace pracoviště pro měření teplotních závislostí dielektrických veličin.

Jedná se o dlouhodobé experimenty směřující k získání reálných závislostí elektrických parametrů na různých fyzikálních veličinách, při kterých je kladen důraz nejen na samotné měření, ale také na zajištění dlouhodobé stability podmínek experimentu.

Výsledky výzkumu rozšíří oblast znalostí o nových vysokoteplotních izolačních materiálech a jejich elektrických vlastnostech ve ztížených pracovních podmínkách.

## 4 ELEKTRICKÉ A TEPELNÉ NAMÁHÁNÍ THERMIKANITU

### 4.1 THERMIKANIT 26.000

K experimentu byl vybrán vysokoteplotní slídový elektroizolační materiál s obchodním označením Thermikanit 26.000, patřící do skupiny slídových materiálů pod souborným označením Thermikanity. Je produktem společnosti EIT a.s. Tábor.

Thermikanit 26.000 je novodobý kompozitní elektroizolační materiál. Jeho hlavní složku tvoří nekalcinovaný slídový papír Remika na bázi muskovitu a silikonové pojivo s obchodním názvem Silres MK společnosti Wacker Silicones [23]. Základní složkou silikonového pojiva je oligomer polymetylsiloxanu, který svými vlastnostmi výrazně přispívá k teplotní odolnosti celé složené soustavy; proto je vhodný jako složka pojiva pro všechny druhy vrstevnatých a lisovaných materiálů.

Základní informace o složení a vybraných vlastnostech Thermikanitu 26.000, získané z materiálového listu [6], jsou uvedeny v tab. 4.

Tab. 1: Vybrané vlastnosti materiálu Thermikanit 26.000 [6]

měrná hmotnost	kg.m <sup>-3</sup>	2100 ± 0,1
hmotnostní podíl slídy	%	91 ± 1
hmotnostní podíl pojiva	%	9 ± 1
elektrická pevnost	V.m <sup>-1</sup>	min. 3.10 <sup>7</sup>

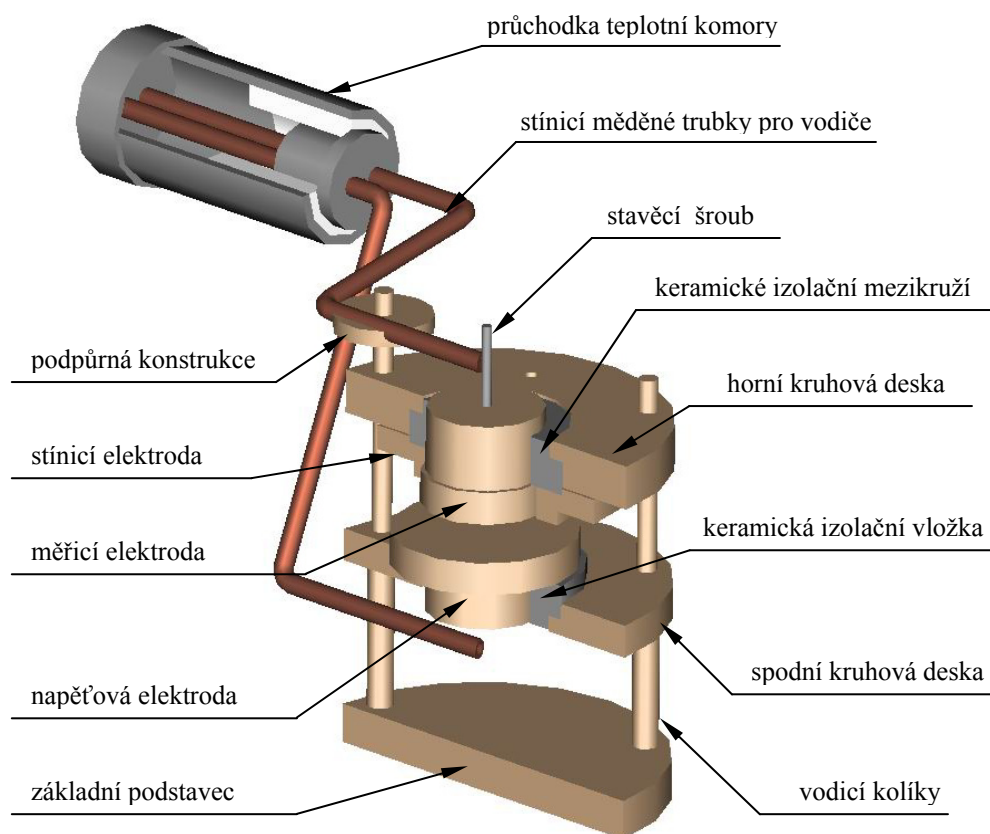
Z dodaného materiálu byly připraveny zkušební vzorky čtvercového tvaru o rozměrech cca 65 x 65 mm a tloušťce 0,3 mm. Za účelem odstranění vlivu parazitních sériových vzduchových kapacit při měřeních, vzniklých vlivem povrchových nerovností vzorků, byly některé vzorky opatřeny stříbrným tříelektrodotovým systémem, který byl vytvořen procesem vakuového napařování.

### 4.2 NÁVRH A KONSTRUKCE MĚŘICÍHO ELEKTRODOVÉ SYSTÉMU

Elektrodotové systémy slouží k vytvoření kondenzátoru s dielektrikem zkoumaného materiálu. S měřicími zařízeními se dodávají i elektrodotové měřicí systémy, které je možné obvykle použít v rozmezí pracovních teplot od -40 °C do +150 °C. Protože uvažovaná měření vyžadovala větší rozsah pracovních teplot, především ve vysokoteplotní oblasti, nebylo možné těchto elektrodotových systémů využít. Proto byl navržen a realizován speciální tříelektrodotový systém podle obr. 1 včetně nosné konstrukce, přívodů k elektrodám a stínění, který může být dlouhodobě vystaven do teplot 350 °C. Všechny parametry tříelektrodotového systému byly navrženy v souladu s normou ČSN IEC 250 (34 6466) [2]. Jako materiál pro nové elektrody byla použita mosaz, keramické izolační kroužky jsou zhotoveny ze slinuté korundové keramiky s obsahem min. 95 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [22].

Srovnávací měření při použití komerčního elektrodotového systému HP 16451B a speciálního elektrodotového systému navrženého pro daná měření prokázala, že daný elektrodotový systém lze ve frekvenčním rozsahu (100 Hz – 1 MHz) považovat za plnohodnotnou náhradu.





Obr. 1: Řez speciálním tříelektrodevým měřicím systémem

### 4.3 ZKUŠEBNÍ ZAŘÍZENÍ A PODMÍNKY EXPERIMENTU

Pro sledování a popis chování materiálu ve střídavém elektrickém poli byl použit digitální LCR-metr HP 4284 firmy Hewlett Packard s automatickým vyvažováním a frekvenčním rozsahem 20 Hz – 1 MHz, který byl přes GPIB rozhraní spojen s osobním počítačem s měřicí kartou. Všechna nastavení a ovládání měřicího procesu jsou plně automatizována díky práci, která byla věnována přípravě ovládací aplikace, napsané v programu VEE Pro firmy Agilent Technologies, určené pro požadavky řešené práce.

K experimentu při vyšších teplotách bylo použito teplotní komory LMH 07/12 firmy LAC s programovatelným regulátorem INDUSTRY, pro niž byl realizován speciální tříelektrodevý měřicí systém.

Analýza povrchové struktury se prováděla na environmentálním rastrovacím elektronovém mikroskopu Aquasem.

Změny chemického složení byly sledovány z reflexního spektra získaného pomocí infračerveného spektrometru (FT-IRS) Bruker IFS 66v/S.

### 4.4 METODIKA ZKOUMÁNÍ STÁRNUTÍ THERMIKANITU

Většina vzorků Thermikanitu byla nejprve podrobena zrychlenému tepelnému stárnutí při teplotě 320 °C po dobu 500 hodin. Po tomto procesu tepelného stárnutí následovalo namáhání zkušebních vzorků daného materiálu elektrickým polem

o různých intenzitách s využitím různých metodických postupů ve dvou na sobě nezávislých etapách výzkumu.

V první etapě výzkumu se porovnávaly jednotlivé sady vzorků stárnuté při různých intenzitách střídavého elektrického pole o jmenovitých hodnotách v rozsahu  $1,0 \cdot 10^7 - 1,7 \cdot 10^7 \text{ V.m}^{-1}$  a celkových dobách 7 – 280 hodin. Po uplynutí daných časů byly u všech vzorků změřeny frekvenční průběhy veličin  $C_p$  a  $\text{tg } \delta$  v závislosti na teplotě a ponechány v exsikátorech za účelem dalšího zkoumání pomocí strukturálních diagnostických metod. Tento metodický přístup byl založen na předpokladu, že všechny soubory vzorků budou v dostatečné míře homogenní a rozptyl hodnot dielektrických veličin v jednotlivých sadách vzorků zanedbatelný.

V druhé etapě experimentu se sledoval vývoj chování jednotlivých konkrétních vzorků v průběhu elektrického namáhání při intenzitách elektrického pole  $1,0 \cdot 10^7 - 1,4 \cdot 10^7 \text{ V.m}^{-1}$ . Všechny vzorky byly nejdříve podrobeny měřením frekvenčních průběhů  $C_p$  a  $\text{tg } \delta$  v závislosti na teplotě, které charakterizují jejich počáteční stavy a následně vystaveny elektrickému namáhání. Po každém stupni zestárnutí, tj. po uplynutí dílčích časů 80, 200, 400 a 600 hodin, byly vzorky za účelem zjištění požadovaných materiálových veličin metodou DRS vyjmuty z komory napěťového namáhání. Po ukončení měření pomocí dalších vybraných diagnostických metod (IRS, ESEM) pokračoval dále proces elektrického namáhání.

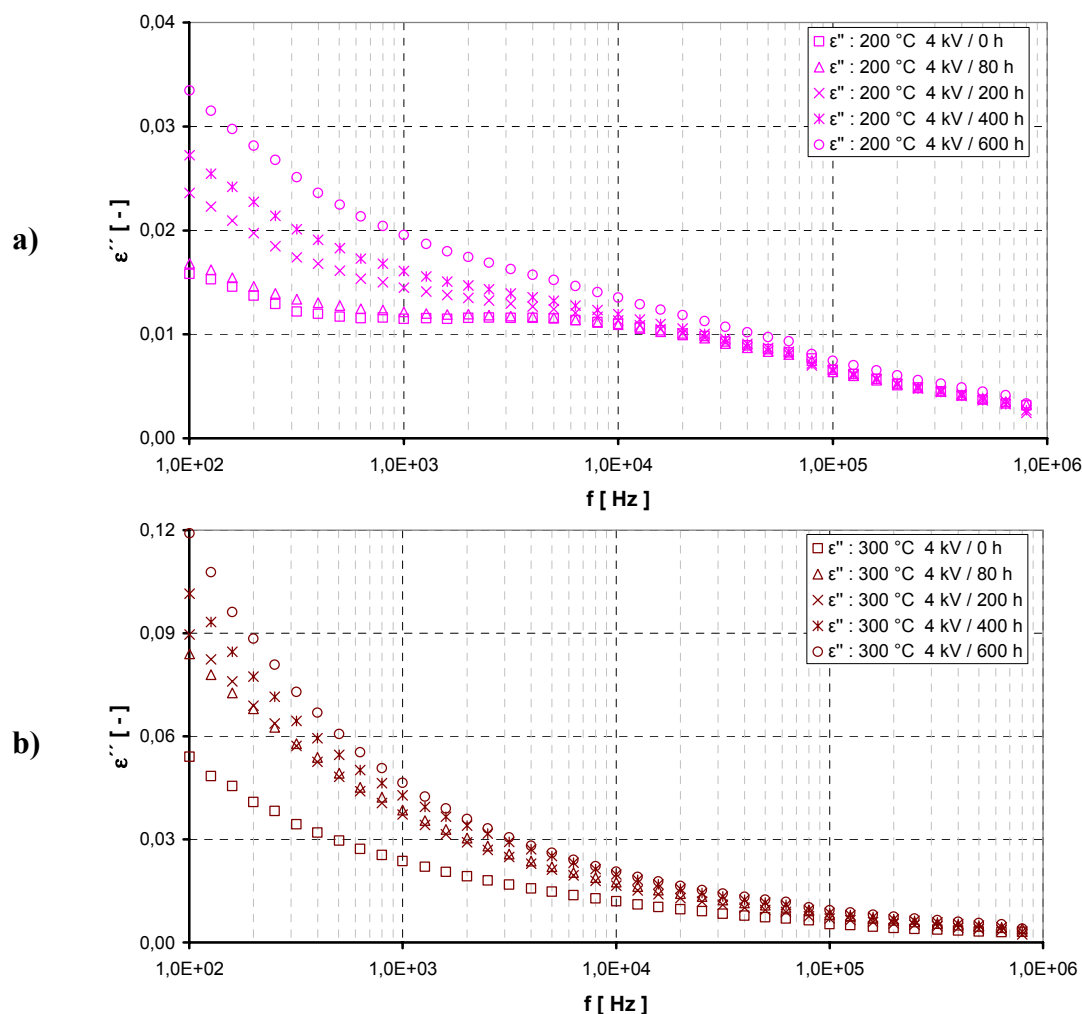
Daným metodickým postupem bylo možné, i přes značný rozptyl hodnot materiálových veličin na jednotlivých deskách Thermikanitu, sledovat časový vývoj změn vlastností jednotlivých vzorků a stanovit trendy v chování tohoto materiálu. Po celou dobu experimentu byla zajištěna důležitá podmínka, že všechna měření byla prováděna vždy na stejném vzorku, neboť ve skutečnosti se všechna předchozí realizovaná měření v první etapě výzkumu prováděla sice na stejném materiálu, ale na zcela odlišných vzorcích.

Nezávisle na průběhu namáhání elektrickým polem bylo realizováno i tepelné stárnutí. S ohledem na výsledky a zkušenosti získané v průběhu elektrického namáhání, byl pro tepelné stárnutí zvolen stejný metodický postup, jako v případě druhé etapy experimentu při elektrickém namáhání. Pro zrychlené tepelné stárnutí byly zvoleny v souladu s normou ČSN EN 60 505 [1] zkoušky při třech zvýšených teplotách (320, 420 a 520 °C), v dílčích časech 50, 100, 250, 500 a 1000 hodin. V uvedených dobách běhů tepelného stárnutí byly zjišťovány aktuální hmotnosti jednotlivých vzorků, frekvenční průběhy  $C_p$  a  $\text{tg } \delta$  v závislosti na teplotě, změna struktury povrchu pomocí ESEM a změna chemického složení metodou IRS.

#### **4.5 VÝSLEDKY EXPERIMENTU A VYHODNOCENÍ**

Výsledky všech realizovaných měření z oblasti DRS jsou uvedeny ve frekvenčním rozsahu  $10^2 - 10^6 \text{ Hz}$  při jmenovitých teplotách 23, 100, 200 a 300 °C a jsou vyneseny do grafických závislostí. Jedná se o frekvenční závislosti  $\epsilon'' = F(f)$  s parametrem doby elektrického či tepelného stárnutí. Součástí jsou i trojrozměrné

diagramy  $\varepsilon'' = F(f, \vartheta)$  zobrazující současně závislost ztrátového čísla na frekvenci a teplotě měření v průběhu tepelného stárnutí.



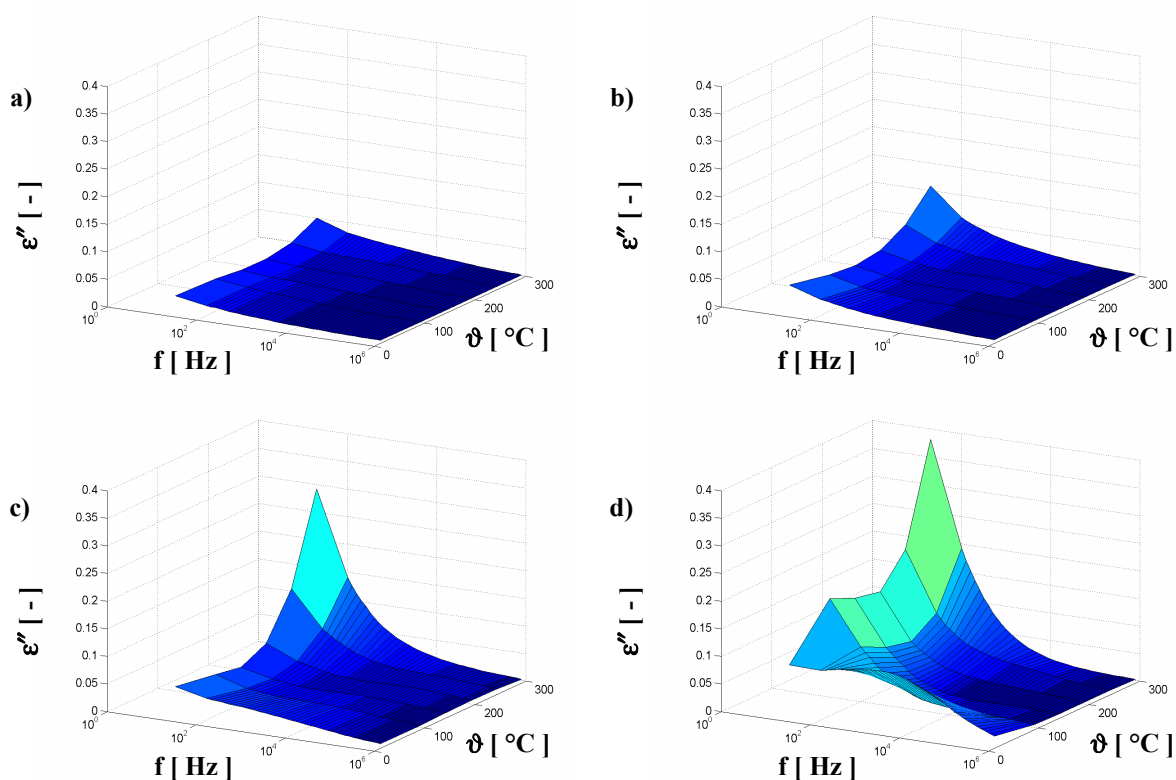
Obr. 2: Frekvenční závislost  $\varepsilon''$  Thermikanitu s příloženými elektrodami s dobou elektrického namáhání jako parametrem; teplota měření a)  $\vartheta = 200$  °C b)  $\vartheta = 300$  °C

Během elektrického namáhání se ve frekvenčních závislostech  $\varepsilon''$  objevuje velmi slabý relaxační mechanismus, který není patrný jako plně vyjádřené klasické relaxační maximum, ale projevuje se pouze jeho náznak v průběhu závislosti  $\varepsilon'' = F(f)$ . V anglické terminologii se pro označení tvaru takového průběhu používá pojem "shoulder".

Při tepelném stárnutí je z průběhu  $\varepsilon''$  v daném frekvenčním rozsahu pozorovatelný jeden vodivostní a jeden relaxační mechanismus. Relaxační proces je velmi málo výrazný a ve výsledném dielektrickém spektru je z větší části překryt téměř při všech teplotách měření mnohem intenzivnějším vodivostním mechanismem. Nejvíce je patrný relaxační proces ve frekvenční oblasti  $10^3 - 10^4$  Hz a při teplotě 100 a 200 °C; vodivostní proces již zcela převládá při teplotě 300 °C.

Z grafických závislostí  $\varepsilon' = F(f)$  a  $\varepsilon'' = F(f)$  je patrné, že s rostoucí dobou elektrického i tepelného stárnutí se při konstantní teplotě měření posouvají pouze

celé průběhy relativní permitivity a ztrátového činitele ve směru vertikální osy, tj. dochází jen ke zvýšení hodnot ztrátového čísla, ale nemění se tvar frekvenčního průběhu. Charakter střídavé vodivosti zůstává zachován a není ani patrné, že by se v důsledku elektrického nebo tepelného stárnutí uplatňoval ve zvýšené míře nějaký relaxační mechanismus.

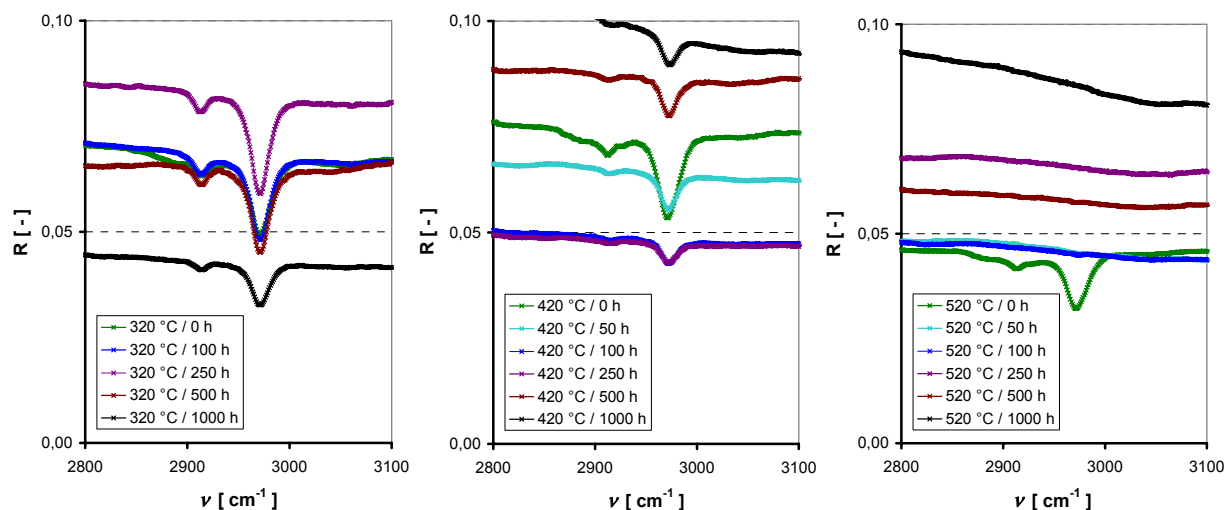


Obr. 3: Trojrozměrné diagramy  $\varepsilon'' = F(f, \vartheta)$  v průběhu tepelného namáhání a) 0 °C / 0 h b) 320 °C / 1000 h c) 420 °C / 1000 h d) 520 °C / 1000 h

Tepelné stárnutí má za následek nejen zvýšení hodnot  $\varepsilon'$  a  $\varepsilon''$ , ale způsobuje i zvýšenou navlhavost vlastního materiálu. U materiálu v původním stavu, resp. elektricky namáhaného či stárnutého při teplotě 320 °C probíhá proces navlhání v rozsahu běžných vlhkostí okolního prostředí poměrně pomalu. V případě tepelného stárnutí při vyšších teplotách (420, 520 °C) a zejména s rostoucí dobou expozice při dané teplotě se vliv relativní vlhkosti a rychlost navlhání projevuje velmi výrazně.

Při porovnání získaných reflexních IR spekter v průběhu tepelného namáhání při různých jmenovitých teplotách je nejvíce patrná změna ve tvaru a velikosti charakteristického píku na vlnovém čísle 2956  $\text{cm}^{-1}$ , jak uvádí obr. 4. Podle tabulek IR absorpčních frekvencí odpovídá vlnové číslo (2960 – 2940  $\text{cm}^{-1}$ ) valenčním vibracím vazby C–H v metylové skupině  $-\text{CH}_3$ . Lze usuzovat, že dochází k rozpadu metylových skupin silikonového pojiva, které se v průběhu tepelného stárnutí uvolňují zřejmě v plynné podobě. Rychlost dané reakce je silně ovlivněna teplotou

stárnutí. Zatímco při teplotě stárnutí 320 °C dochází s rostoucí dobou expozice jen k mírnému zmenšování velikosti píku, tak při teplotě 420 °C probíhá tento jev již mnohem rychleji. Při teplotě stárnutí 520 °C pak pík mizí ihned po časové expozici 50 hodin, tj. dojde téměř okamžitě k rozpadu všech metylových skupin.



Obr. 4: Oblast IR spektra valenčních vibrací vazby C–H v metylové skupině s dobou tepelného stárnutí jako parametrem pro jednotlivé teploty stárnutí a) 320 °C, b) 420 °C a c) 520 °C

Z IR spektra lze konstatovat, že v průběhu elektrického namáhání materiálu Thermikanit nedochází k žádným výrazným chemickým změnám v jeho struktuře.

S rostoucí dobou elektrického a tepelného stárnutí dochází i ke zvýšení úrovně reflektance pozadí IR spekter, související pravděpodobně se změnou vrstevnaté morfologie. Tento jev je také velice patrný se zvyšující se hodnotou teploty stárnutí. Vlivem účinků elektrického i tepelného namáhání tedy dochází k vrstevnaté delaminaci vlastního materiálu.

Při analýze průběhů měřených dielektrických spekter se vycházelo z předpokladu, že získaná spektra jsou tvořena součtem jednoho relaxačního procesu a jednoho typu střídavé vodivosti. Relaxační proces byl popsán Havriliakovou – Negamiho funkcí (7), doplněnou o složku popisující střídavou vodivost v mocninném tvaru

$$\varepsilon'' = A\omega^{-n}, \quad (8)$$

jež je obecně přijímána jako univerzální nástroj pro popis dielektrických spekter. Dielektrická relaxační spektra byla tedy analyzována jako celek. S využitím Levenbergova – Marquardtova algoritmu nelineární regrese se pomocí programu DK36 hledaly parametry Havriliakovy – Negamiho (H–N) funkce, kterými by se minimalizoval součet příspěvků obou výše uvedených funkcí, jak je znázorněno na obr. 40, nikoli každá funkce pro příslušnou část spektra samostatně. Hledanými parametry jsou  $\tau_0$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\Delta\varepsilon$  (tj.  $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ ) popisující postupně polohu relaxačního

maxima, jeho šířku, asymetrii, intenzitu relaxace a parametry  $A$ ,  $n$  charakterizující vodivostní mechanismus.

Z analýzy získaných parametrů H–N funkce v závislosti na teplotě měření nebo době elektrického či tepelného namáhání vyplývají poznatky, které lze shrnout do následujících bodů:

- intenzita relaxace  $\Delta\varepsilon$  s dobou stárnutí při všech teplotách měření monotónně narůstá,
- parametr  $\alpha$  vyjadřující vzájemnou kooperativitu otáčejících se dipólů se při každém stupni zestárnutí zvyšuje, tj. dochází k zužování relaxačního maxima,
- parametr  $\alpha$  se při konstantní teplotě měření se vzrůstajícím stupněm degradace (tepelné i elektrické) snižuje, tj. relaxační maximum se rozšiřuje,
- poloha relaxačního maxima charakterizovaná relaxační dobou  $\tau_0$  se s rostoucí teplotou měření i dobou elektrického či tepelného namáhání mění pouze velice pozvolna; změna polohy je nejvíce patrná při měření teplotní závislosti u tepelného stárnutí,
- hodnota exponentu  $n$  udávajícího charakter elektrické vodivosti je vždy menší než jedna a pohybuje se v rozmezí hodnot 0,3 při teplotě okolí až k hodnotám 0,45 při teplotě 300 °C; uvedené hodnoty naznačují přítomnost spíše mechanismu střídavé vodivosti, než vodivosti stejnosměrné.

Původ střídavé vodivosti je zpravidla interpretován jako důsledek pohybu slabě vázaných elektrických nábojů, které při svém pohybu vytvářejí dočasné neutrální iontové páry. Tyto iontové páry jako celek nemají žádný elektrický náboj, a proto během své dočasné existence nepřispívají k vodivosti.

Pokud se vyjde z předpokladu o platnosti Arrheniova zákona, pak aktivační energie relaxačního procesu činí pro nestárnutý vzorek  $W_A = 4,0 \cdot 10^{-3}$  eV (390 kJ.kmol<sup>-1</sup>) a při maximální době elektrického namáhání, tj. 600 hodin, je  $W_A = 4,8 \cdot 10^{-3}$  eV (470 kJ.kmol<sup>-1</sup>), zatímco typické aktivační energie v polymerech jsou řádu jednotek eV (desítky až stovky MJ.kmol<sup>-1</sup>), tj. o dva až tři řády vyšší. Tento poznatek lze tedy interpretovat jako projev existence relaxačního procesu s extrémně nízkou aktivační energií. Existenci relaxace potvrzuje i posuv relaxačního maxima k vyšším frekvencím, tj. ke kratším relaxačním dobám  $\tau_0$  s teplotou. Posun je sice nepatrný, zato však systematický, a projevuje se jednak jako důsledně monotónní trend a jednak soustavně při všech dobách stárnutí. Hodnoty aktivační energie relaxačního procesu při maximální době tepelného namáhání jsou mnohem vyšší než při elektrickém namáhání a jsou zřejmě spojeny s rozkladnými produkty metylových skupin silikonového pojiva. Pro všechny použité teploty stárnutí dosahují přibližně stejných hodnot a jsou v rozmezí  $W_A = 1,2 - 1,6 \cdot 10^{-1}$  eV, což po přepočtu odpovídá 11,6 – 15,5 MJ.kmol<sup>-1</sup>.

## 5 ZÁVĚR

Vlastnosti materiálů pro elektrotechniku, především pak materiály dielektrického charakteru, vyžadují v průběhu svého využití, kdy podléhají postupné degradaci, výběr a následně aplikaci vhodných diagnostických metod. Pro diagnostiku aktuálního stavu materiálu jsou významnou skupinou zejména nedestruktivní elektrické metody, které společně s vhodnou strukturální metodou umožní zjištění souvislostí mezi změnami struktury a vlastnostmi materiálu. Relace mezi strukturou, dielektrickými vlastnostmi a úrovní degradačních procesů u zkoumaného novodobého kompozitního materiálu Thermikanit 26.000 prokázala, že ze zvolených diagnostických metod se jeví pro popis vlastností jako nejvhodnější metody dielektrické relaxační spektroskopie a infračervené spektroskopie, zatímco environmentální rastrovací elektronová mikroskopie nepřináší očekávaný efekt, neboť není možné neustále sledovat stejné místo materiálu během jeho degradace.

Dosažené výsledky získané metodou dielektrické relaxační spektroskopie na velkém souboru zkoumaných vzorků, vystavených účinkům tepelného stárnutí do teplot až 520 °C a elektrického namáhání při intenzitách elektrického pole  $1,7 \cdot 10^7 \text{ V.m}^{-1}$ , lze shrnout do následujících stěžejních informací:

- materiál Thermikanit 26.000 vykazuje nezávisle na stupni tepelného nebo elektrického zestárnutí tvarově obdobné frekvenční průběhy relativní permitivity a ztrátového čísla,
- dielektrická spektra obsahují v měřeném frekvenčním rozsahu jeden relaxační mechanismus a jeden druh elektrické vodivosti,
- vodivostní mechanismy při všech teplotách měření dominují nad relaxačními procesy,
- hodnota exponentu udávajícího charakter elektrické vodivosti ukazuje na výskyt především střídavé vodivosti,
- změny elektrické vodivosti i úrovně relaxačních procesů jsou v průběhu elektrického či tepelného namáhání poměrně malé a nepříliš výrazné,
- vypočtené aktivační energie relaxačního procesu jsou vzhledem k obvyklým hodnotám vyskytujících se např. u polymerních materiálů velmi nízké,
- s rostoucí dobou tepelného stárnutí nebo se zvyšující se teplotou stárnutí vykazuje Thermikanit větší sklon k navlhavosti v rozsahu běžných vlhkostí okolního prostředí při teplotě okolí; s ohledem na předpokládané použití daného materiálu ve vysokoteplotní oblasti však není tento jev významný.

Na základě vyhodnocení pozorovaných frekvenčních charakteristik a jejich zjištěných parametrů nevyplývá bezprostředně hrozící nebezpečí elektrického průrazu, ke kterému přesto v průběhu elektrického namáhání docházelo. Elektrický průraz je lokálním jevem v místě, kde lokální elektrická pevnost poklesne pod hladinu intenzity elektrického pole aplikovaného napětí. Naproti tomu, dielektrická relaxační spektroskopie je metoda, která sleduje integrální vlastnosti materiálu v celém objemu mezi elektrodami, takže eventuální nehomogenity či poruchy, které mohou způsobovat elektrický průraz, se v jejich výsledcích příliš neprojeví.

Z uvedeného důvodu není možné metodu dielektrické relaxační spektroskopie použít jako vhodný diagnostický nástroj k predikci blížícího se elektrického průrazu, ale jen k charakteristice aktuálního stavu.

Metoda infračervené spektroskopie poskytla výsledky ohledně změn chemického složení, které vhodně doplňují získané poznatky metodou dielektrické relaxační spektroskopie; lze konstatovat že

- elektrické namáhání při různých intenzitách elektrického pole způsobuje z větší míry pouze vrstevnatou delaminaci materiálu bez zjištěných chemických změn ve struktuře,
- tepelné stárnutí způsobuje kromě vrstevnaté delaminace také chemické změny ve struktuře organické části kompozitu, což u daného typu silikonového pojiva souvisí s odštěpováním metylových skupin; rychlost uvedené reakce závisí na teplotě stárnutí a době expozice.

Ze zvolených dvou metodických přístupů zkoumání vlastností Thermikanitu se na základě získaných výsledků jednoznačně osvědčil časově náročnější metodický postup, založený na průběžném zjišťování stavu každého identického vzorku materiálu během elektrického i tepelného namáhání. S ním realizovaná měření umožnila dosáhnout velmi dobré míry reprodukovatelnosti s tím, že měření musí být vždy nutně provedena za identických měřicích podmínek. Metodický přístup při elektrickém namáhání, při kterém se porovnávaly jednotlivé sady vzorků stárnuté při různých intenzitách elektrického pole postupně odebírané v různých časových okamžicích poskytuje snadno zjistitelné informace v poměrně krátké době, ale nevykazuje jednoznačně vypovídající schopnost ohledně aktuálního stavu materiálu.

Ze statistického vyhodnocení výsledků vyplynulo, že při experimentech obdobného charakteru, tj. zejména při zkoumání materiálů na bázi složených soustav, je nutné zachovávat přesně stejnou polohu vzorku v elektrodovém systému, neboť v opačném případě dochází ke značnému rozptylu měřených hodnot. V některých případech mohou být rozptyly na stejné kvantitativní úrovni jako změny vyvolané působením degradačních činitelů nebo rozdílnými parametry měření.

Navržený a v rámci práce zkonstruovaný tříelektrodový měřicí systém, který byl od svého počátku za účelem dosažení odolnosti vůči teplotám až 350 °C několikrát modifikován, prokázal možnosti jeho využití při vyšších teplotách po dlouhou dobu.

Automatizace a dobudování měřicího pracoviště pro měření teplotních závislostí dielektrických veličin, bude trvale sloužit jako laboratoř na Ústavu elektrotechnologie FEKT VUT v Brně pro výzkum izolačních materiálů metodou dielektrické relaxační spektroskopie. Naprogramovaná aplikace s využitím jazyka Visual Basic byla úspěšně využita pro porovnání a grafickou interpretaci velkého množství naměřených a vypočítaných hodnot v průběhu jednotlivých druhů stárnutí.



Přínosem disertační práce v oblasti výzkumu materiálů je získání detailních informací a následně vyhodnocení dielektrických parametrů materiálu Thermikanit 26.000 během degradace a informací o jeho chování při vyšších teplotách. Zjistilo se, že elektroizolační vlastnosti zkoumaného materiálu se v průběhu působení tepelného a elektrického namáhání mění jen nepatrně a to i v případech, pokud se jedná o hodnoty teplot do 520 °C nebo intenzit elektrického pole řádu  $10^7 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$  použité při zrychlených zkouškách stárnutí. O uvedené skutečnosti svědčí především údaje o obou složkách komplexní permitivity. Vyhodnocení frekvenčních a teplotních průběhů vypovídá o relaxačních procesech a vodivostních mechanismech, souvisejících s dielektrickými ztrátami, vyskytujícími se v daném materiálu. Při návrhu a konstrukci elektrických zařízení, pracujících především ve ztížených podmínkách, je žádoucí tyto zjištěné poznatky vhodně využít.

Získané výsledky a zjištěné změny dielektrických parametrů pomocí nedestruktivních diagnostických metod, především dielektrické relaxační spektroskopie a infračervené spektroskopie, rozšířily oblast znalostí vysokoteplotních kompozitních slídových izolantů skupiny Thermikanitů vystavených účinkům elektrického pole a tepelného namáhání. Lze usuzovat, že poznatky a závěry získané na materiálu Thermikanit lze do jisté míry zobecnit a aplikovat na širší skupinu kompozitních materiálů na bázi slída a silikonového pojiva. Současně se dospělo k závěru, že metodu dielektrické relaxační spektroskopie nelze využít k predikci blížícího se elektrického průrazu.

Na základě uvedených informací lze konstatovat, že vytýčené cíle v rámci disertační práce byly splněny.

S ohledem na neustálé zvyšování požadavků na maximální využití elektrických zařízení bude v budoucnu docházet bezesporu k aplikačnímu rozšiřování kompozitních materiálů na bázi: slída – silikonová pojiva nejen jako materiálů elektroizolačních, ale také jako materiálů konstrukčních.

V horizontu dalšího období proto bude nutné věnovat pozornost nejen dalšímu vývoji vysokoteplotně odolných elektroizolačních materiálů, ale také rozvoji diagnostiky dielektrických vlastností v průběhu zkoušek zrychleného stárnutí.

## 6 LITERATURA

- [1] ČSN EN 60505 ed. 2. *Hodnocení a třídění elektroizolačních systémů*. 2005.
- [2] ČSN IEC 250 (34 6466). *Doporučené postupy ke stanovení permitivity a ztrátového činitele elektroizolačních materiálů při průmyslových, akustických a rozhlasových kmitočtech včetně metrových vlnových délek*. 1998.
- [3] ČSN IEC 68-5-2. *Elektrotechnické a elektronické výrobky. Základní zkoušky vlivu vnějších činitelů prostředí. Část 5-2: Návod pro navrhování zkušebních metod*. 1994.
- [4] Ehsani, M., Borsi, E., Gockenbach, E. at al. Study of Electrical, Dynamic Mechanical and Surface Properties of Silicone-EPDM Blends. In *8th IEEE ICSD*. Toulouse, France, 2004. ISBN 0-7803-8348-6.
- [5] Ehsani, M., Borsi, H., Gockenbach, E. at al. Effect of Aging on Dielectric Behavior of Outdoor Polymeric Insulators. In *8th IEEE ICSD*, Toulouse, France, 2004.
- [6] Elektroisola a.s., Tábor. *Materiálový list Thermikanit 26.000*. 2002.
- [7] Farahani, M., Borsi, H., Gockenbach E. at al. Partial Discharge and Dielectric Response Behaviour of Insulation Systems for High Voltage Rotating Machines under Electrical Stress. In *IEEE CEIDP*, Colorado, 2004.
- [8] Farahani, M., Borsi, H., Gockenbach, E. Calculation and Measurement of Dielectric Response Function in Insulation Systems of High Voltage Rotating Machines. In *7th IEEE ICPDM 2003*. Nagoya, 2003.
- [9] Farahani, M., Borsi, H., Gockenbach, E. Dielectric spectroscopy in time and Frequency Domain on Insulation System of High Voltage Rotating Machines. In *8th IEEE ICSD*. Toulouse, 2004. ISBN 0-7803-8348-6.
- [10] Farahani, M., Borsi, H., Gockenbach, E. Experience with Partial Discharge, Dissipation Factor and Recovery Voltage Measurements for the Evaluation of Insulation Systems of High Voltage Rotating Machines. In *IEEE CEIDP*, Cancun, 2002, p. 454 – 457.
- [11] Gaefvert, U. Dielectric Response Analysis of Real Insulation Systems. In *8th IEEE ICSD*. Toulouse, 2004. ISBN 0-7803-8348-6.
- [12] Gerdinand, F., Budde, M., Kurrat, M. Electrical and Mechanical Strength of Mineral Filled Epoxy Insulators in Correlation to Power Loss Factor. In *8th IEEE ICSD*, Toulouse, 2004.
- [13] Gerdinand, F., Kurrat, M. Methods to Decelerate Interfacial Ageing Problems in SiO<sub>2</sub> Filled Epoxies for Applications in High Voltage Insulator. In *ISH*, Delft, 2003.
- [14] Kim, Ch. H., Shin, J. S. Dielectric Relaxation of Siloxane-Epoxy Copolymers. *Bulletin of Korean Chemical Society*, 2002, vol. 23, no. 3, p. 413 – 416.
- [15] Liedermann, K., jun.. *Dielektrická relaxační spektroskopie polymerních látek: habilitační práce*. Brno: VUT Fakulta elektrotechniky a informatiky, 1996.
- [16] Mazzanti, G., Montanari, G. C., Simoni, L. Study of the Synergistic Effect of Electrical and Thermal Stresses on Insulation Life. *IEEE Annual Report CEIDP*, San Francisco, 1996.
- [17] Montanari, G. C., Simoni, L. Aging Phenomenology and Modeling. *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, October 1993, vol. 28, no. 5, p. 755 – 773. ISSN 1070-9878.
- [18] Pačka, J. Vybrané pohľady na starnutie elektroizolačných materiálov. *Elektroizolačná a kábelová technika (EKT)*, 2000, roč. 52, č. 3, str. 92 – 96.
- [19] Vogelsang R., Brütsch R., Fröhlich K. How Imperfections in Mica Tape Barriers Influence Tree Growth and Breakdown Time. In *IEEE CEIDP*, USA, 2003
- [20] Vogelsang, R., Brütsch, R., Farr, T. at al. Electrical Tree Propagation along Barrier-interfaces in Epoxy Resin. In *IEEE CEIDP*, Cancun, 2002.
- [21] Vogelsang, R., Brütsch, R., Fröhlich, K. Effect of Electrical Tree Propagation on Breakdown in Mica Insulations. In *ISH*, Delft, 2003.
- [22] Vogelsang, R., Fruth, B., Farr, T. at al. Detection of Electrical Tree Propagation by Partial Discharge Measurements. In *15th IEEE ICEMS*, Brugge, 2002.
- [23] Wacker Chemie GmbH, München. *Silres<sup>®</sup> MK Resins*. 2003.

## CURRICULUM VITAE

Jméno: Martin Frk  
Narozen: 29. března 1979 v Brně

### Studium:

1990 – 1997 Gymnázium Táborská, Brno.  
1997 – 2002 Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií; obor Elektrotechnická výroba a management.  
2002 – 2006 Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie; postgraduální presenční studium oboru Mikroelektronika a technologie.

### Zaměstnání:

2002 – 2005 Micos spol. s r.o. – servisní technik telekomunikačních zařízení  
2005 – 2006 Vysoké učení technické v Brně, Ústav elektrotechnologie – technický pracovník

**Jazyky:** anglický – středně pokročilý, německy – středně pokročilý