

# Tepelné stárnutí elektroizolačních kapalin

**Ing. Radek Polanský, Ph.D.**

Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta elektrotechnická, Katedra technologií a měření,  
Univerzitní 26, 306 14 Plzeň, ČR

Tel.: +420 377 634 517

Fax: +420 377 634 502

E-mail: rpolansk@ket.zcu.cz

*Článek se zabývá problémem nalezení alternativy k doposud používaným minerálním transformátorovým olejům. Je porovnáváno chování vybraných syntetických elektroizolačních kapalin s běžně používanými minerálními oleji v rámci zrychleného tepelného stárnutí.*

## 1 Úvod

Transformátory jsou z hlediska spolehlivosti energetické soustavy klíčovými prvky. Vlivem provozních podmínek dochází ke stárnutí jejich jednotlivých částí a tím i ke změnám důležitých elektrických a mechanických vlastností. Životnost transformátoru je dána převážně životností jeho izolačního systému. Ten je tvořen kombinací pevné složky (založené na bázi celulózy) a izolační kapaliny, která plní kromě izolační také chladicí funkci.

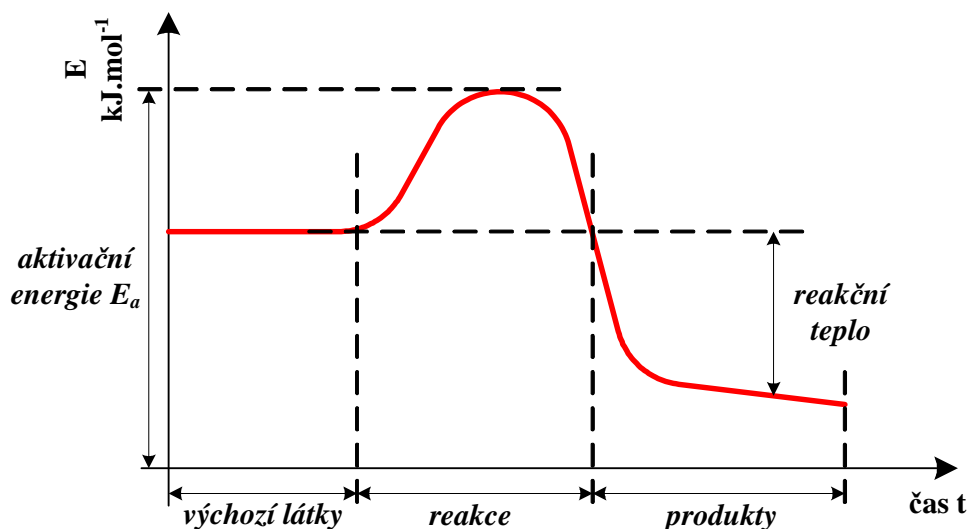
V současné době se stále větší důraz klade na možnosti použití materiálů šetrných k životnímu prostředí. Tento trend se projevuje také v problematice olejových transformátorů, kdy se studují možnosti náhrady klasických minerálních olejů na ropné bázi vhodnými syntetickými izolačními kapalinami.

Z těchto důvodů je hlavním cílem dále uvedeného experimentu porovnat vlastnosti tří běžně používaných minerálních transformátorových olejů (**Technol**, **ITO 100** a **BTSi**) se třemi syntetickými kapalinami (**DBP**, **DOA** a **DIBA**), které jsou založeny na bázi syntetických esterů. Obě skupiny olejů byly hodnoceny z pohledu vývoje jejich aktivační energie v průběhu zrychleného tepelného stárnutí (oleje byly stárnuty 3000 hodin při teplotě 90 °C).

## 2 Aktivační energie

Jelikož byla aktivační energie zvolena jako hlavní hodnotící parametr, je třeba úvodem zmínit některá fakta související s touto chemickou veličinou.

Aktivační energie je definována jako energie, která musí být látce dodána, aby daná reakce mohla proběhnout. Obvykle se značí  $E_a$  a její základní jednotkou je  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Podstatu aktivační energie dokresluje obr. 1.



**Obr. 1:** Podstata aktivační energie

V elektrotechnologické diagnostice je aktivační energie rozhodující veličinou ovlivňující životnost všech elektroizolačních materiálů. Čím větší aktivační energii daný materiál má, tím více odolává chemickým reakcím, které způsobují degradační pochody v jeho vnitřní struktuře. Toto samozřejmě platí i pro izolační systémy výkonových transformátorů.

Jejich izolační systém je nejčastěji tvořen minerálním olejem a papírem. Je obecně známo, že kombinace těchto materiálů zajišťuje mnohem lepší izolační vlastnosti celku, než by dosáhly jednotlivé materiály samostatně [1]. Hlavním problémem použití ale zůstává fakt, že takto vytvořená izolace v elektrických strojích v průběhu provozu stárne a postupem času se rozkládá. Proces stárnutí je přitom nejvíce urychlován především působením nadměrné teploty a přítomností vlhkosti. Dalšími látkami, které urychlují degradaci izolačního systému transformátorů, jsou kovové ionty železa a mědi a hlavně kyslík, který ve spojení s teplotou představuje pro degradaci materiálů na organické bázi rozhodující reakci (termooxidaci) [2, 3]. Velikost aktivační energie dobře reflektuje všechny tyto degradační procesy a její vývoj v závislosti na době provozu je velmi žádanou informací.

V praxi existuje více způsobů, jak aktivační energii měřit, mnohé z nich jsou ale velmi časově náročné. V následujících odstavcích byla dána přednost jejímu zjištění z termogravimetrické analýzy. S ohledem na to, že se nejedná o zcela běžný způsob, bude se touto problematikou zabývat následující kapitola.

### 3 Postup výpočtu aktivační energie z termogravimetrické analýzy

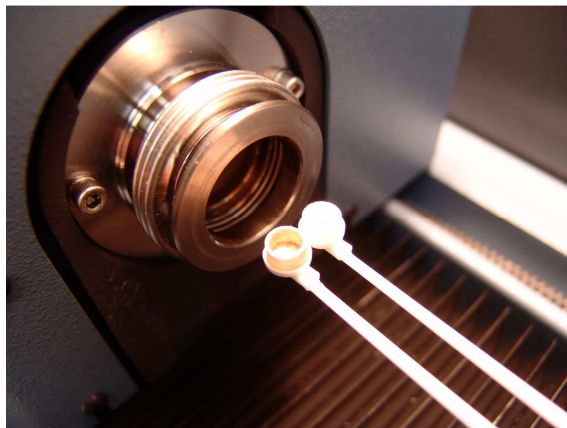
Termogravimetrie (TG) je technika, při níž je měřena hmotnost látky jako funkce teploty, zatímco je tato látka vystavena řízenému teplotnímu režimu. Aparatura pro termogravimetrii je schopna velmi přesně zaznamenat jakékoli, byť i malé změny v hmotnosti testovaného vzorku v závislosti na teplotě, která je regulována automatickým teplotním regulátorem. Každá TG aparatura by měla být složena z těchto základních komponent:

- velmi citlivé mikrováhy schopné detekovat co možná nejmenší změnu v hmotnosti (řádově desetiny mikrogramu),

- výkonná pírka schopná ohřívát vzorek v celém potřebném teplotním intervalu definovanou rychlostí ohřevu. U termovah se nejčastěji používá teplotní rozsah od teploty okolí do 1500 °C a rychlost ohřevu 5-10 °C/min. S ohledem na vysoké rychlosti ohřevu (v některých případech např. i 100 °C/min) by neměla být pírka masivní konstrukce,
- programátor teploty, obvody regulace teploty a další nezbytné elektronické obvody,
- pneumatický systém pro dynamické proplachování pece a prostoru vzorku,
- zařízení pro zpracování dat.

Jelikož je pomocí termogravimetrie možno zaznamenat pouze chemické reakce, které jsou doprovázeny úbytkem hmotnosti, lze se na trhu setkat také s tzv. *simultánní termickou analýzou* (STA), která kombinuje termogravimetrii i s jinými metodami (např. s diferenční skenovací kalorimetrií či s diferenční termickou analýzou). Výhodou tohoto uspořádání je, že umožňuje měřit více analýz najednou za stejných experimentálních podmínek. Často je simultánní termická analýza doplněna také zařízením na identifikaci plyných zplodin rozkladu (např. FT-IR spektrometrem).

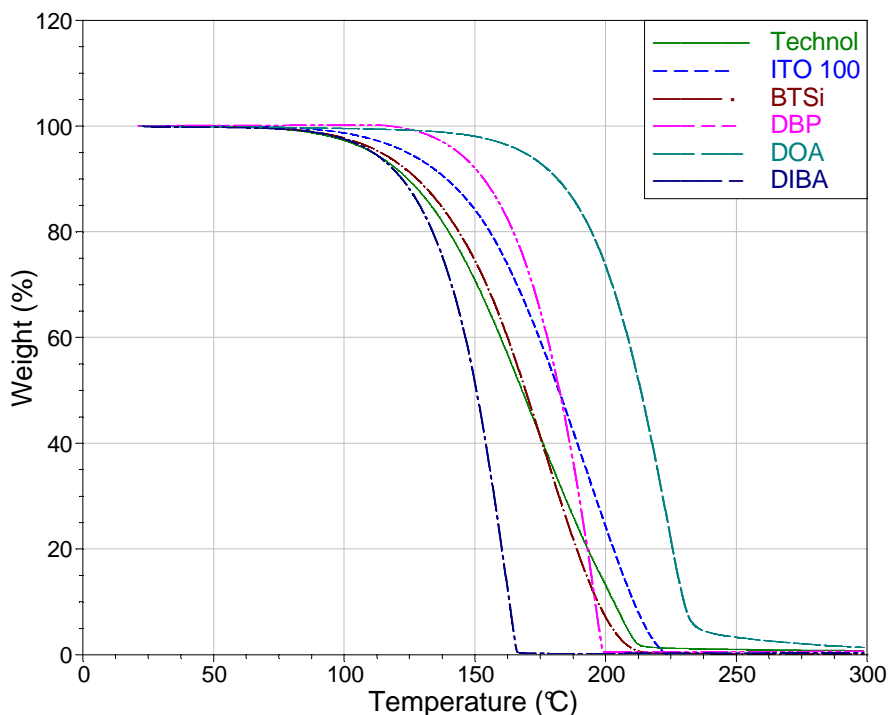
Simultánní termický analyzátor v kombinaci s FT-IR spektrometrem vidíme na obr. 2, na obr. 3 je pak detail termováhý se záběrem na pírku.



**Obr. 2:** Simultánní termická analýza **Obr. 3:** SDT Q600 - detail pírky a vahadel SDT Q600 (v pozadí) společně s propojením s kelímky na vzorky na infračervený spektrometr Nicolet 380

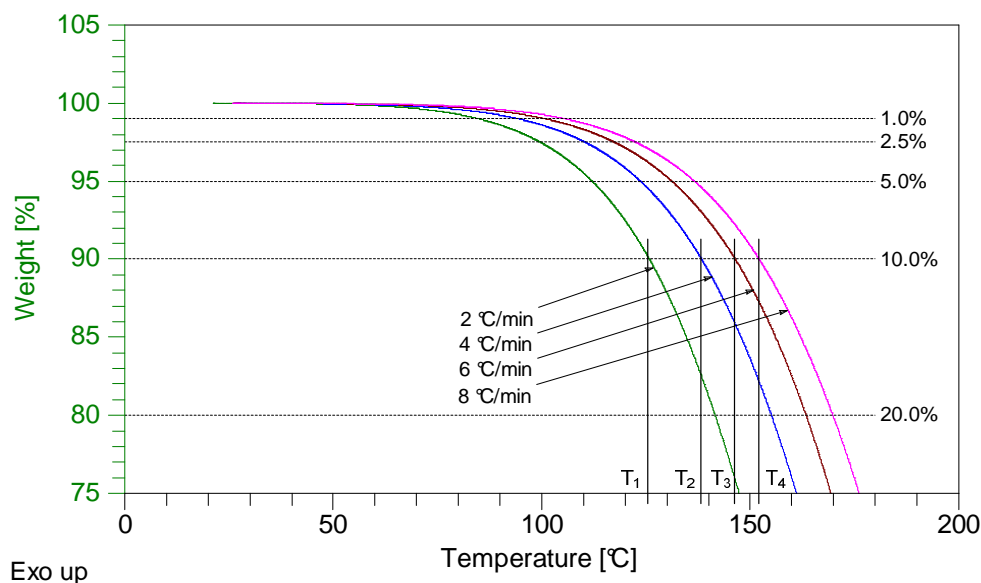
Výše uvedený termoanalytický měřicí systém byl také použit pro dále uvedená měření. Pro výpočet aktivační energie byla postačující data zaznamenána termogravimetrickou analýzou.

Jako základní údaj pro výpočet aktivační energie z termogravimetrické analýzy jsou využívány naměřené křivky vyjadřující závislost hmotnosti vzorku na teplotě, tzv. **termogramy**. Jako příklad jsou na obr. 4 uvedeny termogramy všech testovaných olejů (přesná specifikace olejů viz *odstavec 4.1*) po 1000 hodinách stárnutí při 90 °C zaznamenané při rychlosti ohřevu 2 °C/min. Z obrázku vidíme, že v průběhu termogravimetrické analýzy dochází k úplnému tepelnému rozkladu testovaných olejů (hmotnost vzorku klesá až na 0 % původní hmotnosti). Jak je z obrázku 4 také zřejmé, rozkladná reakce všech olejů je čistě jednokroková a tepelný rozklad je u všech syntetických olejů znatelně prudší než u olejů minerálních.



**Obr. 4:** Termogravimetrické křivky všech testovaných olejů po 1000 hodinách tepelného stárnutí (rychlost ohřevu 2 °C/min)

I v případě výpočtu aktivační energie z termogravimetrických křivek je nutno materiál tepelně rozložit. Tento rozklad je navíc opakován při několika navzájem odlišných rychlostech ohřevu. Optimální je použít alespoň čtyři rychlosti [4]. Výsledkem je **společný termogram**, tj. termogram obsahující všechny naměřené termogravimetrické křivky pro daný materiál při různých rychlostech ohřevu. Jako příklad poslouží společný termogram získaný pro olej BTSi pro rychlosti ohřevu 2, 4, 6 a 8 °C (obr. 5).

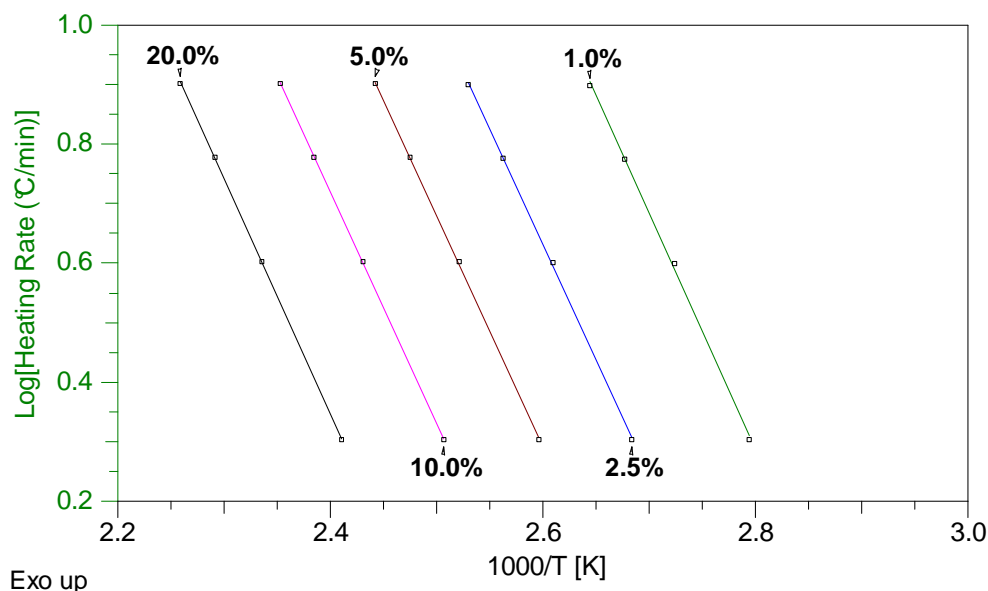


**Obr. 5:** Olej BTSi - společný termogram

Jak si můžeme všimnout, vlivem zvyšující se rychlosti ohřevu dochází k posunu jednotlivých termogramů. Právě tato změna je základem pro výpočet aktivační energie. Ten

probíhá tak, že si na společném termogramu nejdříve zvolíme různé úrovně rozkladu (např. 1; 2,5; 5; 10 a 20 %, viz obr. 5), při kterých bude aktivační energie analyzována. Volba více úrovní rozkladu je nutná pro ověření podstaty reakčního mechanismu. Pokud budou vypočtené hodnoty pro všechny zvolené úrovně podobné, znamená to, že reakční mechanismus je v rámci celého rozkladu stejný. V případě, že ne, je nutné zvolit pro finální vyhodnocení tu úroveň rozkladu (tedy reakci), která je pro daný rozklad nejvíce charakteristická. Například, pokud bychom bez bližší analýzy vyhodnocovali aktivační energii pro jednocentní rozklad, výsledná hodnota může být ovlivněna odpařováním vlhkosti ze vzorku. Tato reakce je charakteristická pro teplotní rozsah 100 – 120 °C a v mnoha případech je zodpovědná za prvotní pokles termogravimetrické křivky.

Pro každou úroveň rozkladu získáme u čtyř termogravimetrických křivek čtyři charakteristické teploty ( $T_1 - T_4$ ) – viz obr. 5, ve kterém je vyhodnocena 10ti procentní úroveň rozkladu. Aktivační energie je následně spočítána z tzv. *Arrheniova diagramu* (grafická závislost **logaritmu rychlosti ohřevu** na tzv. **reciproké teplotě** –  $1000/T_{1-4}$ ) pro každou zvolenou úroveň rozkladu [5]. Takto získaný Arrheniův diagram pro olej BTSi vidíme na obr. 6, aktivační energie se vypočítá na základě směrnice výsledných přímk.



**Obr. 6:** Olej BTSi - Arrheniův diagram

Arrheniův diagram také pomůže při kontrole povahy reakčního mechanismu. Pokud působí ve všech stupních rozkladu (1 – 20 %) stejný reakční mechanismus, měly by mít přímky stejnou směrnici [5].

Následujícím krokem je již samotný výpočet aktivační energie ze směrnice přímk s použitím metody dle *Flynn a Walla* [6]:

$$E_a = -\frac{R}{b} \left[ \frac{d \log \beta}{d(1/T)} \right], \quad (1)$$

kde

$E_a$  je aktivační energie ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),

$R$  je plynová konstanta  
( $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}$ ),

**T** je teplota při konstantním stupni rozkladu (K),

**$\beta$**  je rychlost ohřevu ( $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ),

**b** je konstanta (0,457) viz [4].

Pozn. Bližší podrobnosti k výpočtu lze nalézt v normě ASTM E 1641 [4].

Takto vypočtená aktivační energie může být následně použita ke konstrukci životnostní přímky testovaného materiálu a k výpočtu zbytku jeho života.

Nespornou výhodou výše popsaného postupu je, že analýza jednoho vzorku zabere i s dodatečnými výpočty méně jak jeden den, což ostatní postupy neumožňují.

## 4 Experimentální podmínky

### 4.1 Specifikace použitých olejů

Jak již bylo řečeno, pro účely experimentu byly zvoleny dvě základní skupiny izolačních olejů (tab. 1).

**Tab. 1:** Tabulka testovaných olejů

Minerální olej	Syntetické oleje
Technol	DBP (Dibutylftalát)
ITO 100	DOA (Dioktyladipát)
BTSi	DIBA (Diisobutyladipád)

Skupinu minerálních olejů tvořily tři běžně využívané, komerční produkty založené na ropné bázi, druhou skupinu tvořily tři oleje na bázi syntetických esterů.

Charakteristika syntetických olejů je následující:

**Dibutylftalát (DBP)** – dibutylester kyseliny ftalové - je bezbarvá nebo slabě nažloutlá viskózní kapalina, která je za běžných fyzikálně-chemických podmínek stabilní. Při teplotách nad bodem varu ( $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) a při hoření se však látka rozkládá za vzniku toxických zplodin. Látku je možno používat pouze do výrobků pro průmyslové účely.

**Dioktyladipát (DOA)** – Di(2-ethylhexyl) ester kyseliny adipové – je bezbarvá nebo slabě nažloutlá viskózní kapalina, která není klasifikována jako nebezpečná látka. Nemá nepříznivé účinky na životní prostředí a je považována za biodegradabilní.

**Diisobutyladipád (DIBA)** – bis(2-methylpropyl) ester kyseliny adipové – není s platnou legislativou klasifikován jako nebezpečná látka. Dle dostupných informací nemá nepříznivé účinky na životní prostředí. Látka je bezbarvá, nebo slabě nažloutlé barvy, za běžných fyzikálně-chemických podmínek stabilní.

### 4.2 Proces stárnutí

Vybrané oleje byly tepelně stárnuty v zakrytých nádobách při  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  po dobu 3000 hodin. Aktivační energie byla analyzována dle normy ASTM E 1641 v těchto časových intervalech: dodaný stav, 1000, 2000 a 3000 hodin tepelného stárnutí.

### 4.3 Termogravimetrie

Měření byla provedena na simultánním termickém analyzátoru SDT Q600 firmy TA Instruments. Z důvodu rychlého přestupu tepla byly použity poměrně malé navážky vzorků (v rozmezí od 18 do 21 mg). Vzorky byly ohřívány celkem čtyřmi rychlostmi ohřevu: 2, 4, 6 a  $8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Všechna měření probíhala v otevřených hliníkových kelímcích. Teplotní rozsah měření byl od pokojové teploty do  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Analýzy probíhaly v aktivní

atmosféře proudícího vzduchu (průtok 100 ml/min). Pro teplotní kalibraci a kalibraci tepelného toku byly použity safír a zinek.

### 5 Diskuze výsledků

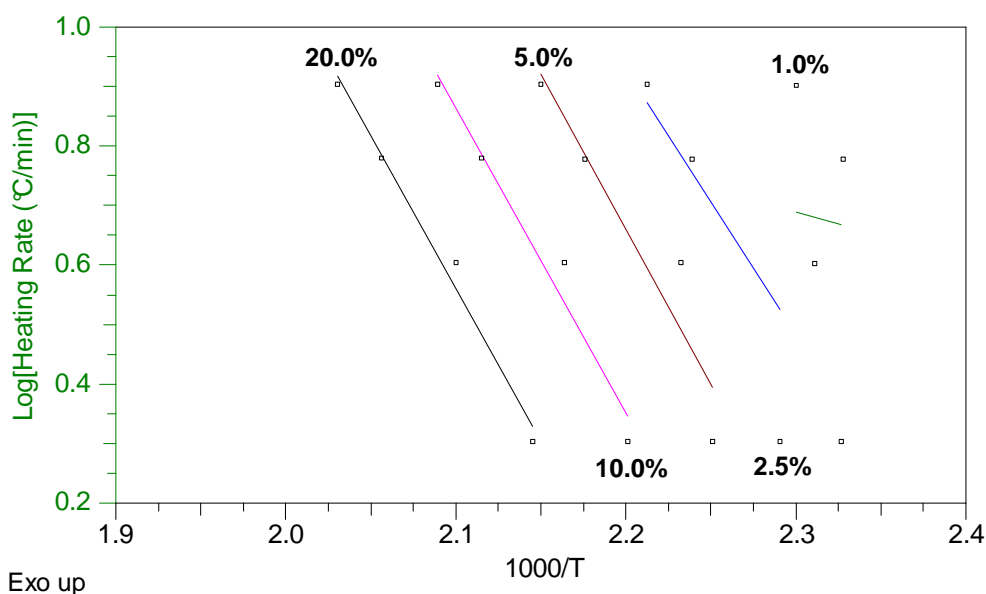
Aktivační energie byla vyhodnocena pro 1; 2,5; 5; 10 a 20ti procentní rozklad u všech testovaných olejů pro všechny stupně tepelného stárnutí.

Před finálním vyhodnocením bylo nejprve nutno zvolit optimální úroveň rozkladu, při které bude vypočítána aktivační energie. Jako příklad této optimalizace je uvedena tab. 2, která zobrazuje hodnoty aktivační energie testovaných olejů v dodaném stavu a ve všech sledovaných stupních rozkladu.

**Tab. 2:** Vliv úrovně rozkladu na hodnotu aktivační energie – oleje v dodaném stavu

Stupeň rozkladu	Aktivační energie /kJ.mol <sup>-1</sup>					
	Technol	ITO 100	BTSi	DIBA	DOA	DBP
1 %	73,90	38,90	67,70	81,10	223,40	99,50
2,5 %	69,10	43,00	67,30	76,60	129,50	90,30
5 %	67,60	46,70	67,30	75,00	107,80	87,00
10 %	66,90	50,50	67,40	73,80	99,10	84,00
20 %	67,10	55,70	67,90	72,60	96,10	83,50

Jak bylo řečeno v kapitole 3, pokud je v průběhu rozkladu dominantní pouze jedna chemická reakce, je aktivační energie v rámci všech stupňů rozkladu velmi podobná. Tato podmínka je bezesbytku splněna pouze u oleje BTSi, u kterého tedy nezáleží na tom, jaký stupeň rozkladu bychom pro vyhodnocení aktivační energie zvolili. U ostatních olejů jsou odlišné hodnoty aktivační energie zejména v počátečních stupních rozkladu (1 a 2,5 %), to může poukazovat např. na odpařování vody v těchto stádiích. Abychom vystihli hlavní reakční mechanismus, nebylo by dobré brát tyto stupně v úvahu. Jelikož největší rozdíl v aktivační energii vykazuje olej DOA, ukažme si na obr. 7 jeho Arrheniův diagram.



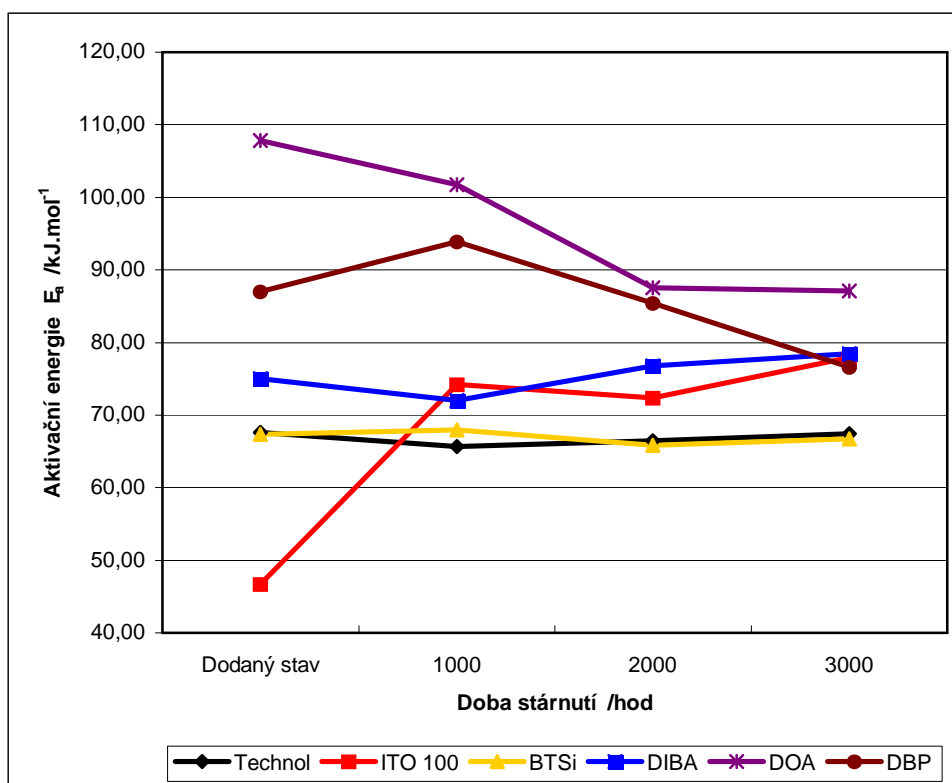
**Obr. 7:** Olej DOA v dodaném stavu - Arrheniův diagram

U oleje DOA je zřejmé, že jako ideální se pro vyhodnocení jeví desetiprocentní úroveň rozkladu. Jelikož podobná situace nastala i u ostatních olejů, byla právě tato úroveň zvolena jako optimální pro výpočet aktivační energie.

Finální výsledky jsou uvedeny v tabulce 3. Lepší přehled o vývoji aktivační energie v průběhu stárnutí testovaných olejů pak podává obr. 8.

**Tab. 3:** Výsledky pro 10 % rozkladu

Stupeň rozkladu - 10 %				
Olej	Aktivační energie /kJ.mol <sup>-1</sup>			
	Dodaný stav	1000 hod	2000 hod	3000 hod
Technol	66,9	66	65,6	67
ITO 100	50,5	74,7	72,9	76,4
BTSi	67,4	68	65,6	66,7
DIBA	73,8	72	76,4	77,6
DOA	99,1	102,4	87,7	87,4
DBP	84	87,5	83	76,9



**Obr. 8:** Vývoj aktivační energie testovaných olejů pro 10 % rozkladu

Výsledky měření ukázaly, že se syntetické oleje DOA a DBP vyznačují vyšší aktivační energií. Její hodnota má ale v rámci stárnutí tendenci ke snižování. Jejich nestabilita v prvních fázích tepelného stárnutí může mít příčinu v nižší oxidační stabilitě, která byla potvrzena na základě analýzy FT-IR [9]. Minerální oleje (kromě oleje ITO 100) se společně se syntetickým olejem DIBA projevují vyšší stabilitou aktivační energie, přestože je její absolutní hodnota obecně nižší než u olejů syntetických.

Nejvyšší aktivační energii vykazuje v rámci všech stupňů stárnutí olej DOA. Tento olej má také nejvyšší teplotní odolnost ze všech testovaných olejů (viz TG křivka na obr. 4). Aktivační energie oleje DBP v rámci stárnutí prudce klesá a olej DIBA je z pohledu vývoje aktivační energie v rámci tepelného stárnutí velmi podobný olejům minerálním.

## 6 Závěr

Výsledky experimentu poukázaly na výrazné rozdíly mezi jednotlivými oleji. Je nutné si uvědomit, že aktivační energie je pouze jedním z hlavních parametrů, který rozhoduje o aplikačních možnostech těchto materiálů. Pro úplné zhodnocení vhodnosti testovaných syntetických olejů je nutné brát v úvahu také jejich elektrické parametry (ztrátový činitel, permitivitu, polarizační indexy, vnitřní rezistivitu...). Tyto parametry byly také sledovány. Výsledky, které lze nalézt např. v [7, 8], ukázaly srovnatelné elektrické vlastnosti oleje DOA s oleji minerálními (ostatní testované syntetické oleje vykazují prokazatelně horší elektrické parametry). S ohledem na tato fakta bude syntetická kapalina DOA podrobena dalším dlouhodobým testům.

## 7 Poděkování

Práce vznikla v rámci řešení výzkumného záměru MSM 4977751310 - Diagnostika interaktivních dějů v elektrotechnice.

## 8 Použitá literatura

- [1] B. Pahlavanpour "Reducing the risk of insulation failure" *Naphtenics market magazine* 4/2007.
- [2] I. L. Hosier, S. J. Sutton, F. J. Davis, „Chemical, Physical and Electrical Properties of Aged Dodecylbenzene: Thermal Ageing of Mixed Isomers”, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. Vol. 14, pp. 1113-1124 No. 5; October 2007.
- [3] T. K. Saha, „Review of modern diagnostic techniques for assessing insulation condition in aged transformers”, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. Vol. 10, pp. 903-917, 2003.
- [4] ASTM E 1641-07 „Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry“. ASTM International, 2007.
- [5] TA Instruments. „Estimation of Polymer Lifetime by TGA Decomposition Kinetics : Thermal Analysis Application Brief“ [online]. 2007 , 2007 [cit. 2008-02-09]. WWW: <<http://www.tainstruments.com>>.
- [6] J. H. Flynn, et. al., *Polym. Lett.*, B4, 323 (1966).
- [7] P. Prosr, R. Polanský, J. Pihera, P. Trnka „Influence of oil type on the oil-paper insulation properties“. In 2007 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. Vancouver : IEEE DEIS, 2007. p. 77-80.
- [8] P. Trnka, J. Pihera, P. Prosr, R. Polanský „Temperature Aging of the Selected Synthetic and Mineral Transformer Insulation System“. In Annals of DAAAM for 2007 & Proceedings of 18th International DAAAM Symposium. Vienna : DAAAM International Vienna, 2007. p. 777-778.
- [9] V. Mentlík, P. Trnka, J. Pihera, P. Prosr „Electrical properties propagation of exposed combined insulation“ In 16th IEEE International Conference on Dielectric Liquids, Poitiers-France <v tisku>.