

# Degradační procesy v elektroizolačním materiálu z hlediska termických analýz

Josef Sušir

Katedra technologií a měření, Západočeská univerzita v Plzni

## Degradation processes of electro-insulating materials in term of thermal analyses

### Abstract

*This paper contains very important facts about thermal analyses and degradation processes of electro-insulating materials. This area is a very important part of electrical engineering. Insulating material can be exposed to various kinds of stresses. By the help of thermal analyses we can to investigate very important properties of these materials and the influence of stresses. A finish of this description contains thermograms from thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry.*

### Keywords

Thermal analyses, insulating materials, degradation processes, enthalpy, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, thermograms

### Úvod

Izolační materiál je jedním z klíčových prvků elektrických zařízení. Narušení jeho funkčnosti může mít přímý vliv na funkci celého elektrického zařízení. Následky poruch izolačního systému mohou mít nejen velké ekonomické dopady, ale také mohou ohrozit bezpečnost okolí.

Snaha, dosáhnout maximální efektivitu při samotné výrobě i využití izolačních materiálů, musí být doprovázena využitím kvalitních diagnostických metod. Tyto metody poskytují důležité informace na úrovni složek vstupujících do výroby, na úrovni výrobního procesu i dohotoveného výrobku a jeho využití. Právě pro tyto účely slouží velice efektivně metody termických analýz. Termické analýzy se řadí mezi progresivní metody moderní diagnostiky a spadají do skupiny analýz strukturálních. Tyto metody jsou schopny zprostředkovat pohled do struktury problematických částí a analyzovat slabá místa z hlediska samotné podstaty. Pomocí sledování změn entalpie i mnoha dalších parametrů lze velice přesně analyzovat probíhající procesy a predikovat další vývoj. Díky těmto metodám dokážeme z poměrně malého množství experimentálního materiálu získat velké množství podstatných informací. Ovšem v oblastech, kde není kladen takový důraz na rozptyl hodnot a význam získaných informací, může být vhodné využití fenomenologického přístupu. Faktem je, že u strukturálních analýz se jedná o poměrně drahé vybavení, jsou zde vyvíjeny mnohem větší nároky na obsluhu a zkoušky jsou, ve vztahu k experimentálnímu materiálu, destruktivní. Destruktivní zkoušky jsou tedy spojeny s určitou ekonomickou náročností, ovšem to se odráží pozitivně v jejich výpovědích schopnosti.

### Proces stárnutí elektroizolačního materiálu

Z elektrotechnického hlediska je ideálním izolantem látka, která neobsahuje žádné volné nosiče náboje, a proto není schopná vést elektrický proud. Všechny reálné izolanty obsahují určitý počet volných nosičů náboje. Vlivem vnějšího elektrického pole jimi může protékat elektrický proud, i když třeba velmi malý. Tedy za nevodíče jsou považovány látky s velmi malou vodivostí. Přesná hranice mezi izolanty a polovodiči neexistuje. Za

izolanty jsou považovány látky s převážně iontovou vodivostí, kde konduktivita dosahuje hodnot nižších než  $10^{-8} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  a rezistivita větší než  $10^8 \text{ }\Omega\cdot\text{m}$ , přičemž vodivost izolantů velmi závisí na teplotě. Za dobrý izolant bývá považována látka s rezistivitou větší než  $10^{12} \text{ }\Omega\cdot\text{m}$  při pokojové teplotě. Izolant je možné přiblížit také pomocí šířky zakázaného pásma. Jedná se o látku se šířkou zakázaného pásma větší než 3 eV.

Stárnutí izolantu lze popsat jako souhrn chemických a fyzikálních procesů, které mají za následek trvalé zhoršení funkčních vlastností izolantů. Na elektroizolační materiál může působit celá řada namáhání. Ze základních typů lze zmínit například namáhání tepelné (teploty vysoké i velmi nízké) a elektrické, což jsou namáhání ve většině případů stěžejní, ale i různé druhy záření, vlhkost, mechanické vlivy, chemická činidla. V praxi se dají většinou jen těžko rozlišit. Je pravdou, že se dokáží navzájem doprovázet a podporovat své účinky. Stárnutí podléhají snáze organické druhy izolantů. Při procesu stárnutí může docházet v izolantu k celé řadě změn. Záleží také na tom, kterou veličinu a její případné změny se rozhodneme pozorovat a zkoumat. Tyto procesy probíhají často v izolantu velmi dlouhou dobu, a proto se v laboratorním prostředí využívá zkoušek urychleného stárnutí.

### Termické analýzy

Jedná se o metody, u kterých probíhá analýza fyzikálních nebo fyzikálně – chemických vlastností experimentálního vzorku v závislosti na čase nebo teplotě. Do skupiny těchto analýz spadá celá řada technik. Společným znakem pro techniky termických analýz je sice působení teploty na vzorek, ovšem jednotlivé techniky se od sebe mohou lišit zkoumáním rozličných jevů a to různými způsoby. Některé metody například využívají možnost vystavit vzorek simultánně teplotě i mechanickému namáhání. Z nejpoužívanějších metod se jedná zejména o termogravimetrickou analýzu (sledování změny hmotnosti vzorku jako funkce měnící se teploty), diferenční termickou analýzu (sledování teplotní rozdílu mezi vzorkem a referenčním materiálem), diferenční skenovací analýzu (sledování množství tepla potřebného k udržení izotermních podmínek) a z modernějších o dynamickou mechanickou analýzu (oproti klasické mechanické analýze je sledována odezva vzorku na simultánní namáhání tepelné s proměnlivým mechanickým).

U termických analýz hrají, kromě vlastností materiálů, zásadní roli teplota a čas. Analýzy je možné provozovat za izotermických podmínek, ale častěji spíše za proměnné teploty. Možné je periodické zvyšování či snižování teploty v daném intervalu i periodická změna rychlosti ohřevu, ovšem využíváno bývá konstantní rychlosti ohřevu se samovolným poklesem teploty či s konstantní rychlostí poklesu teploty. Rychlost ohřevu je zde velice důležitým pojmem. Jestliže použijeme, například při lineárním teplotním programu, příliš vysokou rychlost nárůstu teploty, potom může dojít určitému shluku reakčních procesů a tím ke zhoršení jejich rozlišitelnosti. K ovlivnění výsledků měření může docházet i díky mnoha jiným faktorům. Mezi tyto faktory lze řadit také množství vzorku a způsob jeho přípravy. Vzorek může být vyříznut, vyseknut, ale také naprášen. Je možné využít i sítěk pro získání požadované zrnitosti. Dále hraje významnou roli také atmosféra při měření. Kromě vzduchu lze například využít kyslíkové atmosféry, pro zvýraznění termooxidačních procesů nebo inertní dusíkové atmosféry.

Všechny jednotlivé děje při chemických reakcích jsou spojeny se spotřebou nebo uvolněním energie. Základním jevem důležitým pro tyto metody je změna entalpie  $\Delta H$ . Entalpie je termodynamická veličina, která závisí na velikosti systému. Její absolutní hodnotu nelze měřit, stanovuje se jen její změna. Obecně lze entalpii definovat vztahem (1).

$$H = U + p \cdot V, \quad (1)$$

kde  $U$  je vnitřní energie soustavy /J,  $p$  je tlak /Pa,  $V$  je objem / $\text{m}^3$ . Vnitřní energie soustavy je energie všech částic uvnitř tělesa. Jedná se především o energii kinetickou a potenciální. Tyto energie se mohou projevit jako zvýšená teplota či pevnost. Každou látku lze zároveň charakterizovat obsahem volné entalpie (Gibbsova volná energie) (2):

$$G = H - T \cdot S, \quad (2)$$

kde  $H$  je entalpie /J,  $T$  je absolutní teplota /K,  $S$  je entropie /J.K<sup>-1</sup> (míra neuspořádanosti systému, vztah mezi teplem a teplotou). Z hlediska chemické termodynamiky se jedná o stavové funkce. Měřitelné stavové veličiny, jako teplota, tlak nebo objem, potom závisí na okamžitém stavu systému, ovšem bez uvažování o způsobu, kterým se do svého stavu soustava dostala. Přičemž systém má za dané teploty snahu dosáhnout stavu, který odpovídá nižšímu obsahu volné entalpie. Například při přechodu látky z jedné krystalické formy do druhé. Změna entalpie může být provázena například také změnou hmotnosti sledované látky (chemický rozklad, dehydratace, sublimace, oxidace). Důležitá je tedy možnost sledování rozdílu mezi hodnotou entalpie na počátku a v pokročilejším stádiu procesu.

Časovou změnu produktů probíhajících reakcí popisuje zákon Guldberg – Waagův podle vztahu (3).

$$\frac{d(m_0 - m)}{dt} = k \cdot m, \quad (3)$$

kde pokud vstoupí do reakce  $m_0$  výchozích molekul, pak se jich v průběhu reakce za čas  $t$  právě  $m$  nezmění.

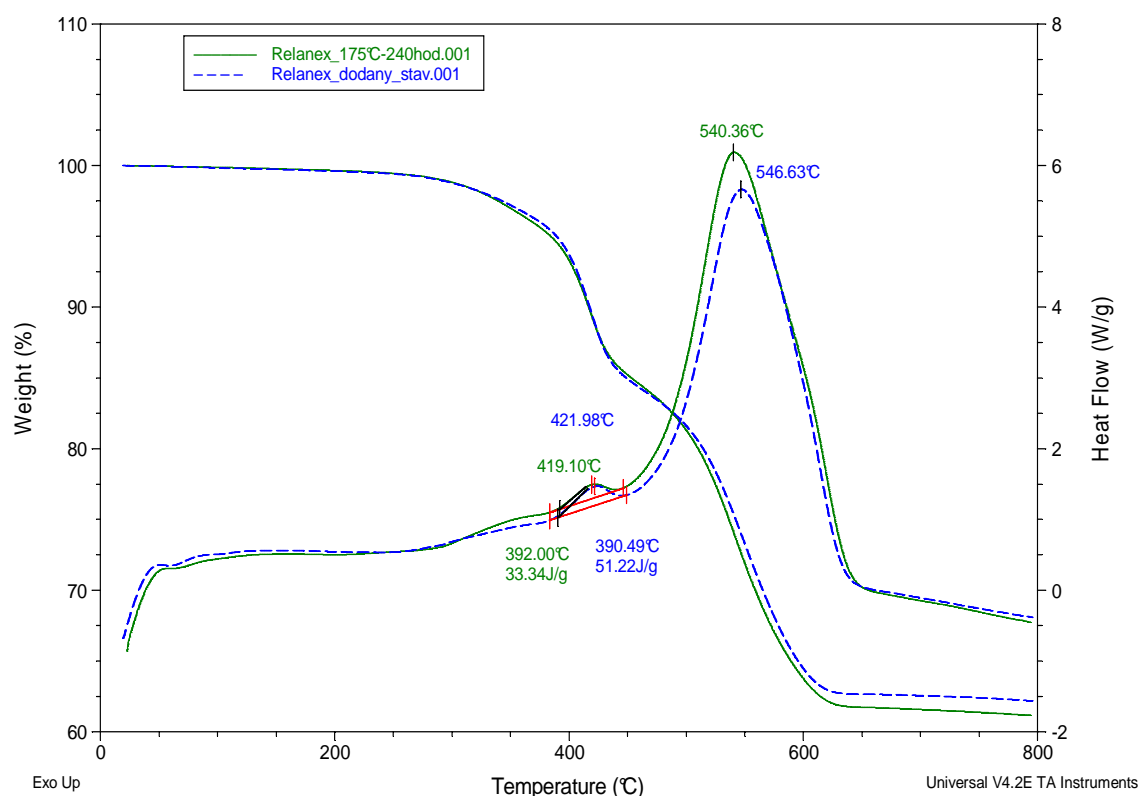
Závislost rychlosti probíhajících reakcí  $k$  na teplotě vyjadřuje Arrheniův zákon podle vztahu (4).

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right), \quad (4)$$

kde jednotky  $k$  jsou s<sup>-1</sup>;  $A$  – udává frekvenci střetávajících se molekul (předexponenciální faktor) /s<sup>-1</sup>,  $E$  je aktivační energie (velikost energetické bariéry, kterou musí překonat molekuly vstupující do reakce) /k.J.mol<sup>-1</sup>,  $R$  je univerzální plynová konstanta 8,315 J.grad<sup>-1</sup>.  $T$  vyjadřuje teplotu při níž děj pobíhá /K.

### Měření

Na obrázku 1 jsou znázorněny výsledky měření ze simultánního termického analyzátoru SDT Q600. Tento analyzátor je tedy schopen provádět zároveň termogravimetrickou analýzu (TGA), diferenční termickou analýzu (DTA) a diferenční skenovací kalorimetrii (DSC). Ukázky na obrázku 1 pochází z ještě probíhajících měření a týkají se izolačního materiálu RELANEX. Jedna z křivek znázorňuje vždy materiál v dodaném stavu a druhá materiál, který byl vystaven teplotě 175 °C po dobu 240 hodin. Při tomto namáhání jsou patrné jisté změny v posunu maximálních teplot píků i v hodnotách entalpie. Na křivce, která odpovídá termogramu DSC, lze snadno pozorovat menší reakční procesy již v počátečních teplotách. Tyto reakce odpovídají reakcím látek, které souvisí s výrobou. Druhý, ale zároveň významnější odklon od základní linie nastává při nástupu izomerizačního procesu, který přechází v termooxidační reakční proces. Vzhledem k oblasti teplot těchto reakčních procesů se jedná o sledování změn organických složek analyzovaného kompozitu. Nejohrovenější odklon od základní linie odpovídá pyrolýze zbytků organických komponent. Změny entalpie zde odpovídají změnám ploch, které vymezují píky.



Obr. 1.: TGA a DSC termogramy izolačního materiálu RELANEX (dodaný stav / zestárý materiál)

## Závěr

Náhled termických analýz do podstaty procesů, které probíhají v elektroizolačním materiálu v průběhu jeho stárnutí, je nezastupitelný. Zde se jedná především o možnost sledování změn entalpie a tím velice přesně analyzovat probíhající procesy na úrovni struktury zkoumaného materiálu. Možnost analyzovat materiál v různých fázích výrobního procesu i při jeho využití dává řadu cenných informací. To vše podporují výše uvedené výsledky měření.

## Literatura

- [1] Mentlík, V., Polanský, R., Prosr, P.: Termoanalytická diagnostika dielektrik, Výzkumný záměr MŠMT ČR MSM 4977751310 - dílčí zpráva, ZČU, FEL, KET, Plzeň, 2006
- [2] Blažek, A.: Termická analýza, Praha: SNTL 1972
- [3] Hatakeyama, T., Quinn, F. X.: Thermal Analysis - Fundamentals and Applications to Polymer Science, 1999, GB
- [4] Brown, E. M.: Introduction to Thermal Analysis – Techniques and Applications, 2001, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
- [5] [www.wikipedia.cz](http://www.wikipedia.cz)

## Poděkování

Tato práce je součástí prací na výzkumném záměru Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České Republiky, MSM 4977751310 – Diagnostika interaktivních dějů v elektrotechnice.