

Jan Subocz\*, Marian Michalczuk\*

## **RELAKSACJA DIELEKTRYCZNA W IZOLACJI SZKŁO-EPOKSYDOWEJ PODDANEJ TERMICZNO-NAPIĘCIOWEMU STARZENIU**

**Streszczenie:** W pracy przedstawiono wpływ kombinowanego termiczno-napięciowego starzenia na kształt izotermicznego prądu relaksacji (IRC). Analiza matematyczna wykazała, że IRC można przedstawić jako złożoną funkcję eksponensjalną i potęgową. Stwierdzono, że proces istotnego starzenia powoduje zmiany parametrów przede wszystkim w składowej IRC o najdłuższej stałej czasowej. W miarę przedłużania się starzenia rośnie jej prąd i ładunek.

**Słowa kluczowe:** izotermiczny prąd relaksacji, starzenie, laminat szkło-epoksydowy

### **1. Wstęp**

We współczesnej technice izolacyjnej stale rośnie ilość i zakres stosowania kompozytów termoutwardzalnych jako izolacji maszyn i urządzeń. Świadczy o tym choćby dynamiczny rozwój produkcji transformatorów suchych o coraz większych mocach i napięciach, czy też rozwój izolacji generatorowej i maszyn elektrycznych. Jednocześnie pojawiły się problemy związane z diagnostyką izolacji i określeniem jej stanu technicznego w kontekście przedłużającej się eksploatacji w różnych warunkach termicznych i atmosferycznych. Problemy te wynikają przede wszystkim z istoty tworzyw termoutwardzalnych, które pod względem termodynamicznym są nieustabilizowane. Dlatego ich właściwości elektryczne i mechaniczne silnie zależą od kompleksu narażeń środowiskowych i czasu pracy.

---

\* Instytut Elektrotechniki, ul. Sikorskiego 37, 70-313 Szczecin

Jednocześnie w izolacji kompozytowej zauważa się dwa zasadnicze etapy starzenia: starzenie wstępne i zasadnicze. Starzenie wstępne jest procesem stabilizacji i relaksacji materiału po produkcji, która prowadzona jest przeważnie w temperaturach przekraczających punkt przemiany fazowej. Konieczność poprodukcyjnego schładzania do temperatury otoczenia powoduje powstawanie w polimerze struktur szkła przechłodzonego z dużymi wewnętrznymi naprężeniami mechanicznymi. Ponadto w kompozycie znajdują się pozostałości nie utwardzonego polimeru, utwardzacza, rozpuszczalników i ubocznych produktów utwardzania takich jak kwasy, woda czy też wtrąciny gazowe.

Stosując bezpośrednio po produkcji dodatkową obróbkę w podwyższonej temperaturze lub przy pomocy promieniowania UV można spowodować dodatkowe sieciowanie kompozytu i odparowywanie ciekłych substancji znajdujących się w kompozycie (rozpuszczalniki i niezwiązane monomery). W wyniku tych procesów polepszają się właściwości fizyczne kompozytów np. wzrost rezystywności i wytrzymałości, spadek stratności, relaksacja wewnętrznych naprężeń mechanicznych oraz ograniczenie chłonności wody i wilgoci. Należy przy tym podkreślić, że przez produkcyjne czy też eksploatacyjne kondycjonowanie polimerów nie jest możliwe uzyskanie optymalnej struktury makromolekularnej, którą otrzymuje się tylko przy prawidłowo prowadzonym procesie utwardzania. Przez pewien krótki okres starzenia wstępnego właściwości fizyczne polimerów, po przejściowych zmianach, ustalają się. Właściwości te można traktować jako wyjściowe w dalszym, właściwym starzeniu.

Natomiast etap starzenia istotnego powoduje, że kompozyt ulega procesom degradacyjnym przejawiającym się stałym pogorszeniem właściwości fizyko-mechanicznych. Zachowanie się kompozytów w tym etapie starzenia może być podstawą prognozowania jego żywotności oraz określania zakresu stosowania.

Błędem jest taka prognoza na podstawie wyników starzenia wstępnego, które często mylnie uważa się za starzenie właściwe. Istniejące teorie na temat mechanizmów starzenia posługują się pewnymi zależnościami matematycznymi dla całego okresu starzeniowego, który w rzeczywistości składa się zazwyczaj z dwóch przeciwstawnych części: sezonowania polepszającego właściwości kompozytu oraz degradacyjnego starzenia. Stąd niezwykle ważne staje się określenie przedziału czasowego, w którym zakończyło się starzenie wstępne, w określonych warunkach eksploatacyjnych. Taką szansę stwarza intensywnie rozwijana od dłuższego czasu spektroskopia dielektryczna tworzyw termoutwardzalnych polegająca na dynamicznych pomiarach zjawisk relaksacyjnych w postaci zależności częstotliwościowych współczynnika strat, polaryzowalności oraz izotermicznego prądu relaksacyjnego (IRC). Zgodnie z teorią Simmonsa i Tamma [1], IRC można rozłożyć na szereg składowych, które odzwierciedlają relaksację poszczególnych makromolekularnych struktur polimeru. Zatem na podstawie analizy IRC istnieje możliwość śledzenia zmian strukturalnych w polimerze podczas starzenia i w ten sposób określania jego przydatności do eksploatacji w powiązaniu z innymi, wcześniej postawionymi wymaganiami. Teoria ta znalazła już praktyczne zastosowanie przy diagnostyce kabli o izolacji XLPE [2, 3] oraz stopnia zawilgocenia transformatorów [3, 4, 5]. Niniejsza praca przedstawia analizę IRC w laminatach szkło-epoksydowych poddanych kombinowanemu napięciowo-termicznemu starzeniu.

## 2. Metodyka

Do pomiarów użyto laminatów szkło-epoksydowych TSE-2, TSE-3 produkcji IZO-ERG Gliwice. Laminaty te różnią się klasą ciepłoodporności izolacji. TSE-2 jest materiałem izolacyjnym klasy B (130°C), TSE-3 klasy F (155°C), Wszystkie próbki starzono w jednakowej temperaturze 155°C w obecności 50 Hz przemiennego pola elektrycznego o natężeniu 1 kV/mm. Temperaturę starzenia wybrano ze względu na spodziewane zróżnicowanie kinetyki starzenia poszczególnych typów laminatów. Bo wtem dla TSE-2 temperatura 155°C jest wyższa niż dopuszczalna długotrwała temperatura pracy, natomiast dla TSE-3 jest ona równa długotrwałej temperaturze pracy. Rejestrację IRC wykonano na próbkach płaskich o wymiarach 240×240 mm i grubości 2 mm w temperaturze 393 K po uprzednim spolaryzowaniu próbki polem DC 500 V/mm w czasie 600 sekund.

## 3. Wyniki i dyskusja badań

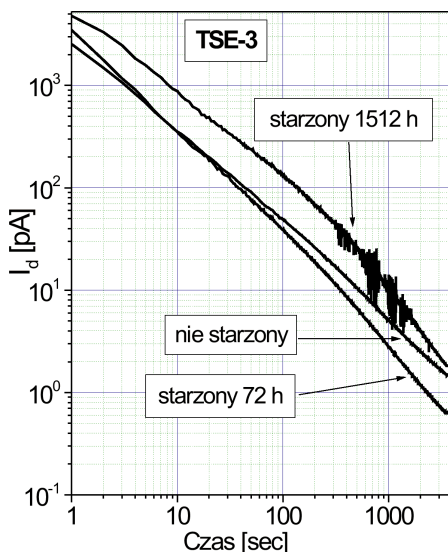
Na rys. 1. pokazano przykładowe krzywe izotermicznego prądu relaksacyjnego (IRC) dla laminatu TSE-3. Podobne zależności otrzymano również w przypadku laminatu TSE-2. Dla przejrzystości rysunku wybrano tylko trzy charakterystyczne krzywe IRC tj. zależność początkową, zależność po 72 h starzenia gdy, jak sądzimy na podstawie pomiarów współczynnika strat dielektrycznych  $\text{tg } \delta$  przy częstotliwości 50 i 1000 Hz, nastąpiło odparowanie substancji lotnych z laminatu oraz zależność po 1512 h starzenia. Zaobserwowano, że krzywe IRC w zakresie czasów starzenia od 72 do 1008 godzin niewiele różnią się między sobą. Natomiast różnice te wyraźnie narastają dla dłuższych czasów starzenia. Niemniej jednak już na podstawie zależności z rys. 1. można zaobserwować, że w początkowym etapie starzenia występuje wyraźne zmniejszenie się prądu mierzonego w czasie dłuższym niż 100 sekund. Przez następnych kilkaset godzin starzenia (do około 1000 h) zmiany IRC są niezbyt duże. Później notowano znaczniejszy wzrost prądu relaksacyjnego, który w całym zakresie pomiarowym przekroczył wartości wyjściowe.

W celu dokładniejszej analizy IRC przeprowadzono jego aproksymację funkcją zawierającą trzy składowe eksponensjalne oraz składową wykładniczą w postaci:

$$i_{\text{fit}} = I_0 \cdot t^{-M} + \sum_{n=1}^{n=3} A_n \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_n}\right) \quad (1)$$

Przyjęta funkcja aproksymacyjna, w stosunku do stosowanych typowych funkcji aproksymujących IRC w polimerach, uzupełniona jest o składnik potęgowy wg Colderwooda-Adameca, który charakterystyczny jest dla relaksacji o rozłożonych stałych czasowych i amplitudach Wprowadzenie tego czynnika w znaczący sposób poprawiło jakość aproksymacji i pozwoliło zmniejszyć jej średni kwadratowy błąd o co najmniej rząd wielkości. Dokładniejsze uzasadnienie i analizę funkcji (1) zamieszczono w [6].

Z przeprowadzonych pomiarów wynika, że składnik Colderwooda-Adameca był taki sam dla obu typów laminatów i praktycznie niezależny od czasu starzenia. Wartości  $I_0$  zawierały się w granicach 2–4 nA, natomiast wykładnik potęgowy  $M = 0,95$  z tolerancją  $\pm 0,07$ .



Rys. 1. Prąd depolaryzacji (IRC) laminatu TSE-3 o różnym czasie starzenia

Analizując otrzymane parametry funkcji aproksymacyjnych można zauważyć następujące zmiany:

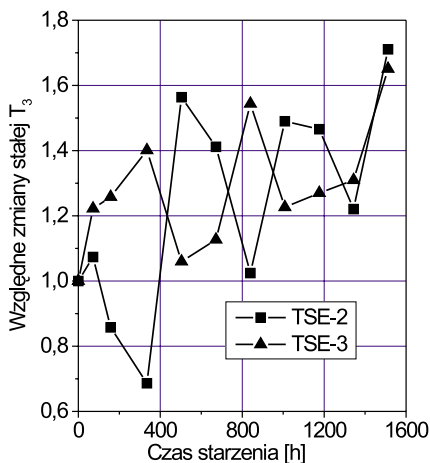
- amplitudy składowych eksponensjalnych IRC  $A_1$ ,  $A_2$  o wyjściowych wartościach odpowiednio rzędu 15–40 nA oraz 1,6 nA gwałtownie maleją po początkowych kilkudziesięciu godzinach starzenia do wartości 0,4–1,5 nA oraz 0,05–0,25 nA;
- stałe czasowe  $T_1$ ,  $T_2$ , o początkowych wartościach rzędu 0,5 sekund i 1,5 sekund, rosną odpowiednio do wartości 4–7 sekund i 40–70 sekund. Proces ten obserwuje się przede wszystkim dla dłuższych okresów starzenia (powyżej 800 h) i dotyczy zwłaszcza laminatu TSE-3.

Powyższe zachowanie się pierwszych dwóch składowych IRC potwierdzają przypuszczenie, że początkowy okres starzenia skutkuje zmniejszeniem się polaryzacji ładunku przestrzennego w wyniku wspomnianego już odparowania części lotnych i procesów dotwardzania.

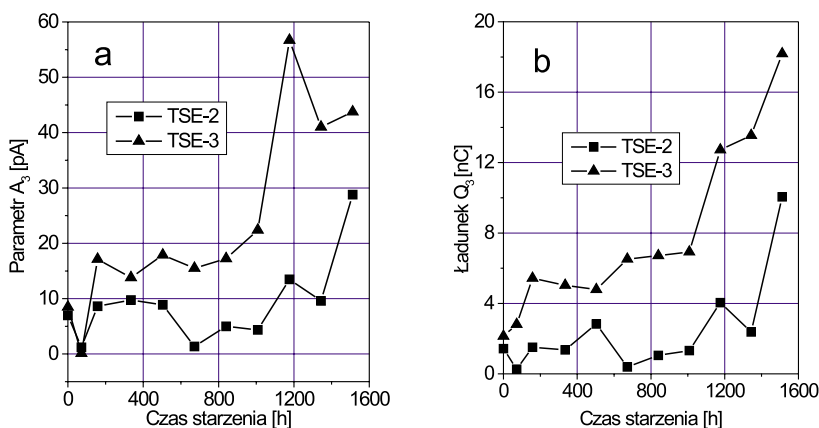
Wydaje się jednak, że dla obserwacji procesów istotnego starzenia, najbardziej interesująca jest trzecia składowa eksponensjalna IRC o najdłuższej, wynoszącej 200–400 sekund stałej czasowej i najmniejszym prądzie.

Na rys. 2 pokazano względne, odniesione do wartości początkowych, zmiany w procesie starzenia stałej czasowej  $T_3$  dla laminatów TSE-2 i TSE-3. W obu przypadkach obserwuje się niemal identyczną stałą tendencję wzrostową. Natomiast dynamiczny wzrost parametru  $A_3$  oraz całkowitego ładunku trzeciej składowej  $Q_3$  (rys. 3) najprawdopodobniej ma związek z początkiem rzeczywistego starzenia obu materiałów. Termiczny rozkład głównego łańcucha żywicy powoduje powstawanie fazy amorficznej w postaci dużych objętościowo struktur makromolekularnych. Jak wykazano w [7] energia aktywacji przewodnictwa tych struktur rośnie i prawdopodobnie,

w zjawiskach relaksacyjnych, coraz większą rolę zaczynają odgrywać depolaryzacje strukturalne i międzywarstwowe. Potwierdzeniem tej tezy wydają się być obserwowane oscylacje mierzonego prądu relaksacyjnego występujące po czasie zbliżonym do wartości stałej czasowej  $T_3$  (rys. 1).



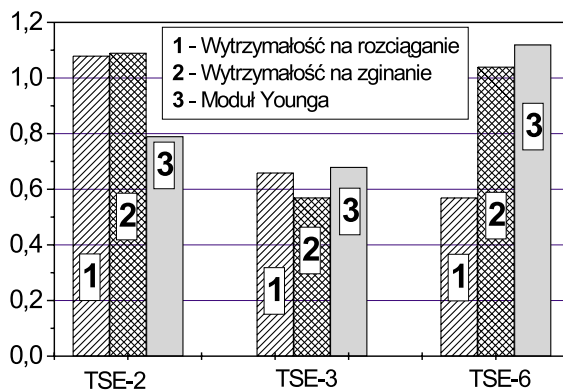
Rys. 2. Względne zmiany stałej czasowej  $T_3$  odniesione do wartości dla próbek niestarzonych



Rys. 3. Zmiany w czasie starzenia parametrów trzeciej składowej aproksymacji IRC: a) parametr  $A_3$ , b) całkowity ładunek  $Q_3$  zawarty w składowej

Początek tego zjawiska miał miejsce po ok. 1000 godzinach starzenia a pomiary wykazały, że dla próbek starzonych 1176, 1334 i 1512 godzin było ono coraz intensywniejsze i przedłużało się w czasie. Sensownym wytłumaczeniem tego efektu może być przyjęcie założenia, że mamy tu do czynienia z termicznie aktywowaną dezorientacją zawartych w fazie amorficznej żywicy dużych struktur makromolekularnych i po-

wierzchni granicznych. Dodatkowym czynnikiem wzmacniającym ten typ relaksacji może być zanikające wewnętrzne pole elektryczne.



**Rys. 4.** Względne zmiany właściwości mechanicznych TSE-2, TSE-4 oraz TSE-6 po 1550 h starzenia

Porównanie zależności przedstawionych na rys. 3 doprowadziło do zaskakującego wniosku, że w temperaturze 155°C procesy degradacyjne zachodzą szybciej w TSE-3 w stosunku do TSE-2. Bowiern w przypadku tego laminatu obserwuje się znacznie większy wzrost wartości parametru  $A_3$  i ładunku  $Q_3$ . Z drugiej zaś strony zastosowana temperatura starzenia równa była klasie ciepłoodporności TSE-3 i wyższa o 25°C od klasy ciepłoodporności TSE-2. Dodatkowo wykonane pomiary zmian właściwości mechanicznych laminatów (rys. 4) potwierdziły jednak to przypuszczenie wykazując obniżenie się o około 40% wszystkich podstawowych właściwości mechanicznych starzonego przez 1550 godzin laminatu TSE-3. Natomiast dla TSE-2, po tym okresie notowano nawet niewielki 8% wzrost wytrzymałości na rozerwanie i zginanie oraz 20% spadek modułu Younga wyznaczonego przy zginaniu. Dla porównania, podano również dla tego okresu starzenia relatywne zmiany właściwości mechanicznych laminatu TSE-6 o klasie ciepłoodporności 180°C.

#### 4. Wnioski

1. Izotermiczny prąd relaksacji w laminatach szkło–epoksydowych można z dużą dokładnością opisać przy pomocy zależności prądowo-czasowej zawierającej trzy składniki eksponentialne i jeden potęgowy.
2. Termiczno-napięciowe kondycjonowanie, dotwardzanie oraz późniejszy proces rzeczywistego starzenia laminatów szkło–epoksydowych powoduje na ogół wzrost stałych czasowych głównych grup polaryzacji.
3. Proces kondycjonowania laminatów TSE-2 i TSE-3, który przebiegał w ciągu pierwszych 70 godzin spowodował wyraźny zanik relaksacji ładunku przestrzennego i makroskopowej o stałej czasowej rzędu kilka — kilkanaście sekund (spadek  $A_1, Q_1$ ).

4. Wydaje się, że rozwój procesu istotnego starzenia laminatów można obserwować poprzez zmiany składowej prądu relaksacji o bardzo dużej, rzędu kilkuset sekund, stałej czasowej. Moment, w którym następuje przyspieszenie tempa wzrostu parametru  $A_3$  oraz ładunku tej składowej  $Q_3$  prawdopodobnie sygnalizuje rozpoczęcie procesu istotnego starzenia. Jednak, na tej podstawie nie można postawić jednoznacznego kryterium diagnostycznego. Konieczne są jeszcze dodatkowe badania m.in. zmian właściwości mechanicznych.

## Literatura

- [1] **Simmons J. G., Tamm M. C.:** *Theory of Isothermal Currents and the Direct Determination of Trap Parameters in Semiconductors and Insulators Containing Arbitrary Distributions*. Phys. Rev. B, Vol 7, No 8, (1973), pp. 3706–371
- [2] **Heizmann T., Zaengl W. S.:** *A novel diagnostic method for buried polymer-insulated medium voltage cables*. 8th ISH, Yokohama, (1993), paper 67.04
- [3] **Das-Gupta D. K., Scarpa P. C. N.:** *Modeling of Dielectric Relaxation Spectra of Polymers in the Condensed Phase*, El. Insul. Mag. vol. 15, No 2, (1999), pp. 23–32
- [4] **Houhanessian V. Der., Zaengl W. S.:** *On-site diagnosis of power transformers by means of relaxation current measurements*, Procc. IEEE Inter. Symp. El. Insul. Arlington, 7–10 June 1998, pp. 28–34
- [5] **Houhanessian V. Der., Zaengl W. S.:** *Application of relaxation current measurements to on-site diagnosis of power transformers*, Annual Report of the 1997 Conference on El. Insul. Diel. Phenomena, IEEE, Publication 97CH36046, pp. 45–51
- [6] **Michalczuk M.:** *Prądy polaryzacji i przewodzenia w laminatach szkło-epoksydowych*, Materiały konferencji IUE'99. Zakopane 1999
- [7] **Subocz J.:** *The Effect of Hardening of Epoxy Molding Composites on Electrical Conduction*, Polimery, Nr 11/12, (1998), 728–731

### DIELECTRIC RELAXATION OF GLASS-EPOXY INSULATION DURING THERMAL AND AC FIELD AGEING

The paper presents the results of an analysis of influence of combined thermal-AC field ageing process on a shape of isothermal relaxation current (IRC). The mathematical analysis has proved that IRC can be described with a complex exponential and exponential function. It has also been found out that a process of significant ageing causes the changes in parameters, mainly in the IRC component with the most extensive time constant. The longer the ageing period the greater the current and charge of the component.