



Jan Bursa*

ODDZIAŁYWANIE GAZOWYCH PRODUKTÓW WYŁADOWAŃ NIEZUPEŁNYCH NA ELEKTROIZOLACYJNE KOMPOZYTY EPOKSYDOWE

Streszczenie: Podczas pracy sieci wysokiego napięcia, izolatory narażone są na permanentną obecność skutków występowania wyładowań niezupełnych. Gazowymi produktami występowania powierzchniowych wyładowań niezupełnych są ozon i tlenki azotu. Jako silne utleniacze wchodzą one w reakcję z tworzywem, z którego wykonany jest izolator. W pracy przedstawiono niektóre wyniki badań wpływu mieszaniny gazów utleniających, jakimi są ozon i tlenki azotu, na kompozyty epoksydowe, a także wpływu tylko tlenków azotu na takie same tworzywa. Uzyskane wyniki świadczą o widocznym wpływie ww. gazów na badane tworzywa, sposób i zakres ich działania są jednak inne.

Słowa kluczowe: starzenie, ozon, tlenki azotu, właściwości elektryczne, kompozyty elektroizolacyjne

1. Wstęp

Wśród wielu czynników wpływających destrukcyjnie na organiczne materiały elektroizolacyjne, istnieją dwa czynniki gazowe, których obecność wokół izolatora jest nieunikniona. Są to silne utleniacze: ozon i tlenki azotu, mające zdolność reagowania z różnymi substancjami organicznymi i nieorganicznymi. Obydwa są skutkiem obecności pola elektrycznego i wyładowań niezupełnych zachodzących na linii lub na powierzchni izolatora. Nie bez znaczenia jest tu fakt oddziaływania promieniowania ultrafioletowego, którego obecność powoduje wzrost stężenia ozonu, szczególnie

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

w powietrzu zanieczyszczonym. Stężenie mieszaniny $O_3 + NO_x$ wokół izolatora mieści się w przedziale $3 \div 30 \cdot 10^{-6} \text{ g/dm}^3$, z czego tlenki azotu stanowią $2 \div 8\%$ [1]. W przeprowadzonym eksperymencie osobno badano wpływ mieszaniny gazów utleniających i wpływ tylko tlenków azotu na lane tworzywa epoksydowe, ponieważ nie ma jak dotychczas jasności, któremu czy którym czynnikom można przypisać spadki parametrów starzonych tworzyw [2, 3]. Wstępne wyniki badań sugerują, że gazy utleniające, a szczególnie ozon, działają wyłącznie na powierzchnię narażanych tworzyw, podczas gdy tlenki azotu oddziałują na tworzywo również w jego głębi.

2. Metodyka i przedmiot badań

W celu zbadania wpływu mieszaniny $O_3 + NO_x$ lub tylko tlenków azotu na kompozyty izolacyjne wybrano typowe tworzywa, stosowane na izolatory wysokiego napięcia do warunków wewnętrznych na bazie żywic epoksydowych z napełniaczami nieorganicznymi (tabela 1). Próbki do badań ($120 \times 100 \times 2$), wykonane na bazie żywicy dianowej Epidian 2 i żywicy cykloalifatycznej Araldit CY 185, umieszczone zostały w szczelnej komorze. Okresowo wykonywano pomiary masy próbek, a także podstawowych właściwości elektrycznych i mechanicznych. Badania przeprowadzono w trzech cyklach, różniących się między sobą rodzajem czynnika starzącego, wielkością stężenia gazów, czasem trwania oraz poziomem wilgotności względnej powietrza (tabela 2).

Tabela 1. Skład chemiczny badanych próbek (części wagowe)

Lp.	Żywica		Utwardzacz		Przyspieszacz		Wypełniacz	
1.	Ep 2	100	F	30	E ₂	0,5	SiO ₂	200
2.	Ep 2	100	F	30	E ₂	0,5	Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O	200
3.	CY 185	100	HHF	70	DY 065	6,0	SiO ₂	320
4.	CY 185	100	HHF	70	DY 065	6,0	Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O	320

Objaśnienia: **Ep** – Epidian 2 (żywica dianowa – stała), **CY 185** – Araldit CY 185 (żywica cykloalifatyczna – ciekła), **F** – bezwodnik kwasu ftalowego, **HHF** – bezwodnik sześciowodoroftalowy, **E₂** – 20% roztwór trójetanolaminy w glikolu etylowym, **DY 065** – heksylen sodu, **SiO₂** – drobnomielony dwutlenek krzemu (K-8), **Al₂O₃·3H₂O** – drobnomielony trójwodny dwutlenek glinu (DT 079)

Tabela 2. Podstawowe parametry cykli pomiarowych

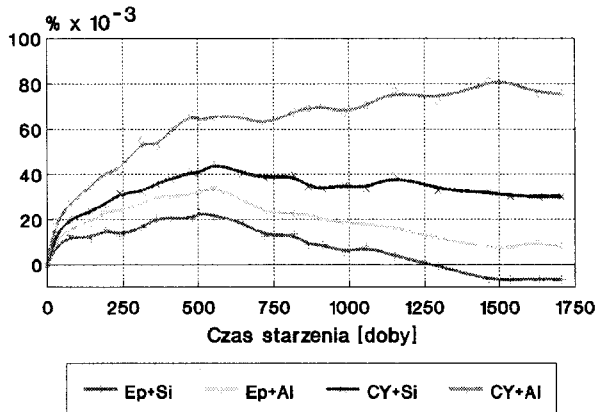
	Stężenie [g/dm^3]	Wilgotność [%]	Czas trwania [h]
Cykl I	$1,4 \cdot 10^{-4}$	60	1750
Cykl II	$8,7 \cdot 10^{-5}$	95	7000
Cykl III	$1,7 \cdot 10^{-6}$	60	1500

Pomiar stężenia ozonu przeprowadzono metodą jodometryczną przy użyciu ozonometru A. Vassy. Pomiaru stężenia tlenków azotu dokonano za pomocą wykrywaczy rurkowych. Masę próbek mierzono z dokładnością $1 \cdot 10^{-4} \text{ g}$. Zmiany masy określono

jako średni procentowy przyrost masy w stosunku do średniej początkowej masy próbek. Przed pomiarem masy, po ich wyjęciu z komory badawczej, próbki były reklimatyzowane przez 0,5 h, po czym, po pomiarze, ponownie wkładane do komory. Pomiar odporności na łuk elektryczny wykonany był wg [4].

3. Wyniki

Narażane kompozyty ulegają powolnemu utlenianiu. Próbki zmieniły swój wygląd. Zmiana wyglądu próbek była o wiele wyraźniejsza w przypadku starzenia mieszaniną $O_3 + NO_x$, np. po okresie starzenia ok. 1000 h w cyklu drugim — próbki pokryły się lepką mazią lub nawet cieczą (4). W przypadku próbek wykonanych z materiału nr 1, 2 i 3, maż wyschła pod koniec badań przybierając postać warstewki, próbki (4) były lepkie nawet po 9000 h przebywania w starzącej atmosferze. Próbki starzone tlenkami azotu uległy niewielkiemu zmatowieniu i odbarwieniu, widocznemu dopiero po upływie ok. 3 tys. godzin.



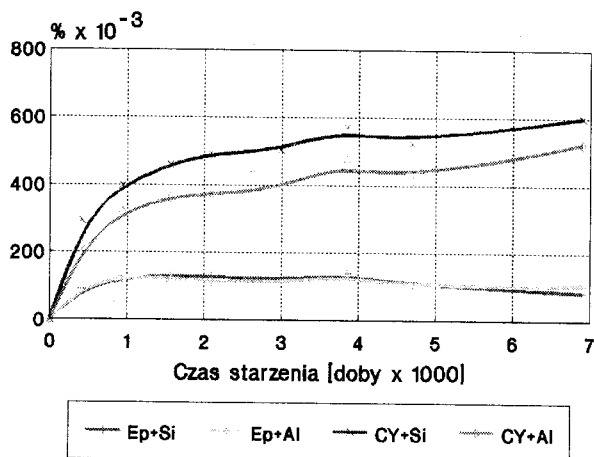
Rys. 1. Procentowa zmiana masy próbek starzonych w cyklu I

Wzrost masy badanych próbek może świadczyć, że podczas starzenia przewagę mają procesy gromadzenia się utlenionych grup nad procesami utleniania tworzywa do produktów gazowych, opuszczających środowisko reakcji. Obniżenie się masy próbek spowodowane może być utratą ziaren wypełniacza ze zerodowanej powierzchni (cykl 1) pod wpływem czynników mechanicznych.

Stabilizację masy po dłuższym czasie narażania można wyjaśnić w dwojaki sposób. Może być ona rezultatem zrównania szybkości obu procesów, czego raczej trudno oczekiwać, albo rezultatem zahamowania dalszego postępu utleniania, co wydaje się ma miejsce w obydwu przypadkach. W przypadku narażania mieszaniną gazów utleniających, ugrupowania powierzchniowe, które utworzyły się w pierwszym etapie utleniania, stają się bardziej odporne na dalszy postęp utleniania a także utrudniają dostęp czynnika utleniającego w głąb tworzywa (rys. 1 i 2). Powstała

warstewka, poprzez działanie zaporowe, spełnia więc bardzo pozytywną rolę jeśli chodzi o zapobieganie niszczenia materiału związkami gazowymi, powstałymi podczas powierzchniowych wyładowań niezupełnych. Niewątpliwie duże znaczenie w procesie tworzenia tej warstewki odgrywa podwyższona wilgotność powietrza.

W warunkach roboczych warstewka ta narażona jest jednak na mechaniczne zniszczenie spowodowane obecnością czynników atmosferycznych, takich jak deszcze czy wiatry a także na wstrząsy.



Rys. 2. Procentowa zmiana masy próbek starzonych w cyklu II

W przypadku narażania próbek tylko tlenkami azotu nie obserwuje się tworzenia na ich powierzchni żadnej warstwy.

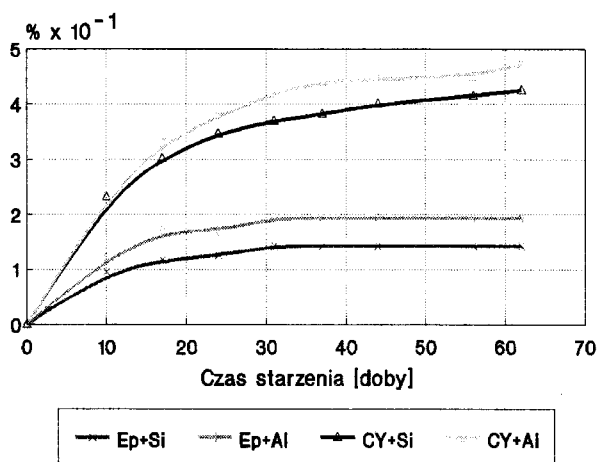
Wzrost masy i jej dosyć szybką stabilizację można wyjaśnić zachodzeniem zjawisk hydrolizy i utleniania (rys. 3).

Przebieg zmian odporności na łuk elektryczny potwierdza hipotezę, że w przypadku tworzyw narażanych mieszaniną $O_3 + NO_x$, dla każdego z badanych tworzyw, obserwuje się wzrost odporności na łuk elektryczny lub co najmniej jej stabilizację (dotyczy to zarówno cyklu 1 i 2), podczas gdy w przypadku narażania tylko tlenkami azotu widoczny jest spadek odporności na łuk, w przypadku tworzywa (4) nawet bardzo znaczny (rys. 4).

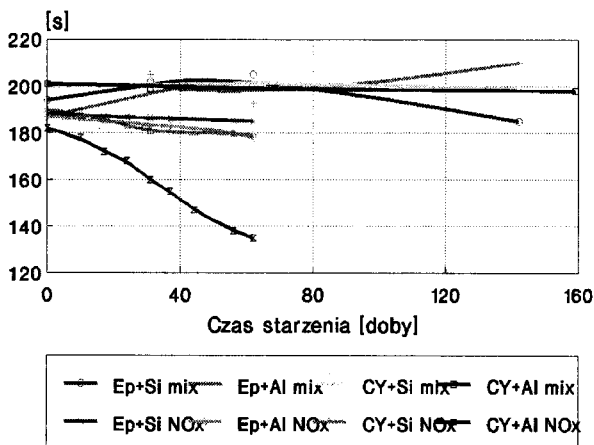
Na rysunku 5 widoczne są zdjęcia powiększeń obrazu (mikroskop optyczny $\times 1000$) powierzchni próbek wykonanych z materiału 2. W przypadku tego materiału jak i pozostałych, widać zmiany powierzchni, a przede wszystkim zanik gładkości powierzchni, widać również fragmenty powstałej warstewki.

4. Podsumowanie

Uzyskane wyniki wskazują, że pogorszenie właściwości badanych tworzyw następuje w przypadku starzenia omówionymi obydwoma czynnikami starzącymi, choć większy wpływ można przypisać tlenkom azotu (a jeszcze większy powstałym z nich

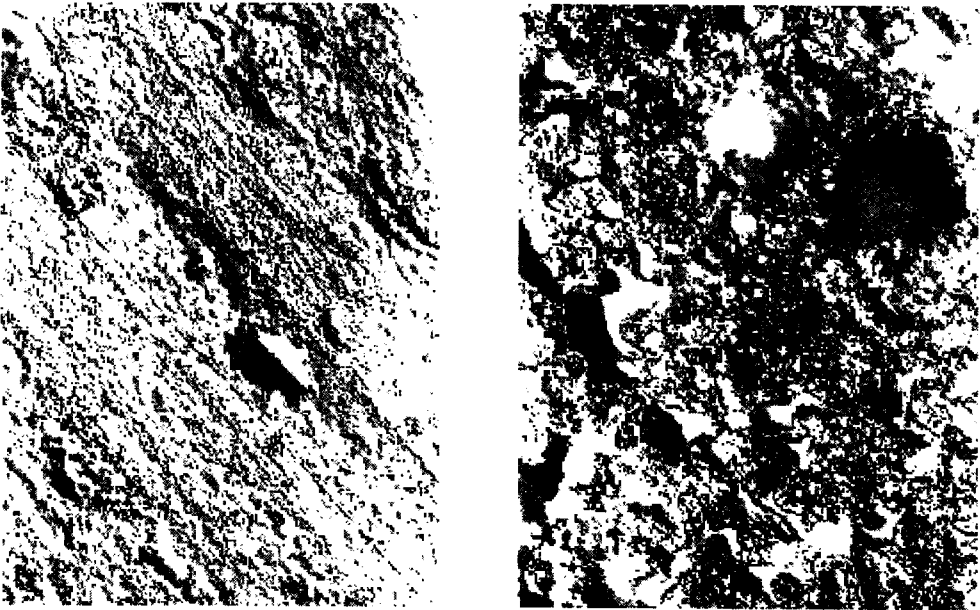


Rys. 3. Procentowa zmiana masy próbek starzonych w cyklu III



Rys. 4. Zmiany odporności na tęk elektryczny tworzyw starzonych w cyklach 2 i 3

w atmosferze podwyższonej wilgotności kwasom azotu [3]), niż mieszaninie gazów utleniających $O_3 + NO_x$. Jest prawdopodobne, że ewentualne awarie izolatorów mogłyby być spowodowane działaniem związków azotu, jednak ich wpływ na tworzywo jest mocno ograniczany przez warstewkę zaporową, która musi powstać, ponieważ obecność ozonu podczas wyładowań jest nieunikniona tak samo jak obecność tlenków azotu. Być może byłby to sposób przeciwdziałania wpływowi związków azotu na kompozyty izolacyjne, gdyby udało się spowodować powstanie odpowiedniej, skutecznie utrudniającej penetrację w głąb, warstwy zaporowej, utworzonej z utlenionego tworzywa.



Rys. 5. Zdjęcia powierzchni próbki (2) nie starzonej (zdjęcie lewe) i starzonej $O_3 + NO_x$ w trakcie ok. 7000 godzin (zdjęcie prawe)

Literatura

- [1] Bursa J.: *Rozprawa doktorska*. Politechnika Szczecińska, 1986
- [2] Bursa. J., Winkler J.: *Changes of the Properties of Epoxides under the Influence of Ozone. Changes of the Dielectric Properties*. V Symposium „Ageing Phenomena in Electrical Insulating Materials and Systems”, XII 1986, Zakopane, s. 17–26
- [3] Bursa J.: *The Ageing of Epoxy Composites under Nitrogen Compounds Influence*. 9th International Symposium on High Voltage Engineering, 28 VIII–1 IX 1995, Graz. Paper nr 1062
- [4] PN-64/E-0441. *Materiały elektroizolacyjne stałe. Badania odporności na łuk elektryczny o małym natężeniu prądu przy wysokim napięciu*

THE EFFECT OF PARTIAL DISCHARGE GAS PRODUCTS ON ELECTROINSULATING EPOXY COMPOSITES

Considering the performance of high voltage network the insulators get exposed to continuous effects of partial discharge occurrence. The gas products occurring while surface partial discharges take place are ozone and nitrogen oxides. Since they are strong oxidizing agents they interact with plastic material, the insulator is made of. The paper presents selected results of tests performed on influence of oxidizing gas mixtures, i.e. ozone and nitrogen oxides, on epoxy composites as well as the influence of nitrogen oxides solely on the same materials. The results obtained have proved a significant effect of the gases mentioned above on the composites under testing however, the manner and the scope of that influence has shown differences.