

Wytrzymałość elektryczna nanomodyfikowanych dielektryków ciekłych

Streszczenie. W artykule przedstawiono zagadnienie wytrzymałości elektrycznej wybranych nanofluidów. Obiektami badań były roztwór fulerenu C_{60} w oleju mineralnym oraz koloid Fe_3O_4 w oleju mineralnym. Postawiono tezę, mówiącą że w badanych nanofluidach można się spodziewać zjawiska budowania mostka wyładowczego i zjawiska odwrotnego polegającego na oczyszczaniu i osuszaniu przestrzeni międzyelektrodowej. Wykazano, że wprowadzając nanomodyfikatory do oleju bazowego można uzyskać zarówno wzrost wytrzymałości elektrycznej jak i jej obniżenie.

Abstract. In the article the problems related to chosen nanofluids were presented. The research object were fullerene C_{60} in mineral oil and colloid Fe_3O_4 in mineral oil. It is possible to find such nanomodified materials that are able to generate breakdown bridge and nanomodifiers which cause self-purification effect and drying of the inter-electrode region. There were defined thesis that nanomodification of liquid dielectrics may lead to both significant decrease of electric strength, and its increase. (**The electric strength of nanomodified liquid dielectrics**).

Słowa kluczowe: nanofluidy, nanomodyfikacja dielektryków ciekłych, mechanizm przebicia dielektryków ciekłych.

Keywords: nanofluids, nanomodification of liquid dielectrics, breakdown mechanism of liquid dielectrics.

Wprowadzenie

Temat mieści się w szeroko pojętym zagadnieniu modyfikacji materiałów dielektrycznych, co stanowi jeden z działów inżynierii dielektryków. Wprowadzając nanomodifikator (nanoproszek) do materiału bazowego otrzymujemy czasem zaskakujące i trudne do przewidzenia właściwości materiału. Bywa tak, że modyfikator „typu mikro” zupełnie nie zmienia badanej właściwości, a modyfikator „typu nano” powoduje zmiany o setki procent. W przypadku materiałów stałych, ten efekt jest wytłumaczalny w oparciu o złożone zjawisko perkolacji. To stanowi o wielkiej atrakcyjności tematyki.

Nanotechnologia jest wykorzystywana we wszystkich dziedzinach techniki, naukach przyrodniczych, naukach o zdrowiu. W elektrotechnice jednym z obszarów zainteresowania są nanomodyfikowane dielektryki. Istnieje bardzo bogata literatura źródłowa dotycząca dielektryków stałych nanomodyfikowanych, natomiast dużo uboższa dotyczy dielektryków ciekłych. Przyczyną tego jest z pewnością fakt, że dielektryki stałe mają dużo szersze zastosowanie niż dielektryki ciekłe. Te ostatnie stosowane są głównie w elektroenergetyce (transformatory, kondensatory, kable).

Kompozycje dielektryków ciekłych i nanoproszków nazywane są często nanofluidami. Wprowadzając nanoproszek do cieczy bazowej możemy otrzymać koloid lub roztwór. Każdy z tych materiałów może się odmiennie zachowywać. Technologii mieszania, szczególnie rozpuszczania, poświęca się wiele uwagi.

Atrakcyjność nanotechnologii sprawia, że badania są prowadzone w wielu ośrodkach. Trzeba mieć świadomość, że nanomodyfikacja nie jest panaceum na wszystko. Chyba nie istnieje nanomodifikator, który poprawiałby wszystkie właściwości istotne dla wybranego zakresu aplikacji. Trzeba się pogodzić z filozofią „coś za coś”. Poprawa jednej cechy może powodować pogorszenie innej. Zespół badawczy zafascynowany znaczną poprawą wybranej właściwości może nie odkryć pogorszenia innej cechy. Być może zrobi to inny zespół. Dopiero suma rezultatów badań wielu zespołów stanowi wiarygodną bazę wiedzy.

Przedmiotem niniejszego artykułu jest wytrzymałość elektryczna nanofluidów badana w warunkach umożliwiających wystąpienie podstawowych mechanizmów rozwoju wyładowania elektrycznego w cieczach.

W dielektrykach ciekłych odróżniamy dwa główne mechanizmy przebicia:

- mechanizm elektronowo-jonowy formowania kanału

wyładowczego, typowy dla cieczy bardzo czystych, - mechanizm mostkowy, typowy dla cieczy zanieczyszczonych i zawilgoconych oraz celowo modyfikowanych; mechanizm ten występuje zarówno przy napięciu przemiennym jak i stałym.

Należy podkreślić, że mechanizm mostkowy może się rozwinąć, jeśli są spełnione odpowiednie warunki. Pole elektryczne między elektrodami ma być tylko w niewielkim stopniu niejednorodne. W układzie elektrod ostrzowych mostek jest rozburzany i nie może się uformować. Napięcie musi działać odpowiednio długo. Przy napięciu udarowym oraz napięciu stałym lub przemiennym szybko podnoszonym aż do przebicia, mostek nie zdąży się utworzyć. Badanie wytrzymałości elektrycznej nanomodyfikowanych cieczy prowadzone zgodnie z normą [1] przy napięciu szybko podnoszonym (2 kV/s) może w pewnych sytuacjach uniemożliwić zbudowanie mostka i wynik wytrzymałości elektrycznej może być znacznie zawyżony.

Stan zagadnienia w oparciu o piśmiennictwo, tezy badań i cel

W bardzo ciekawej pracy [2] wykazano, że dodatek fulerenu C_{60} do oleju mineralnego znacznie redukuje tendencje cieczy do elektryzacji statycznej. Jest to bardzo ważne zagadnienie w odniesieniu do transformatorów energetycznych dużej mocy o chłodzeniu wymuszonym kierowanym, szczególnie narażonych na zjawiska elektryzacji statycznej [3]. Roztwór fulerenu C_{60} w oleju spełniał wszystkie wymagania. Współczynnik stratności był znacznie mniejszy od wymaganego. Napięcie przebicia, badane zgodnie z [1], rosło wraz ze wzrostem stężenia C_{60} , i wynosiło od 50 do 70 kV, a więc bardzo dużo.

W pracy [4] badano koloidy powstałe na bazie oleju mineralnego i estru syntetycznego oraz nanoproszków Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiC, SiO_2 . Wszystkie koloidy wykazywały nieznaczny wzrost przewodności cieplnej, natomiast nanokoloid zawierający Fe_2O_3 wykazywał kilkunastoprocentowy wzrost wytrzymałości elektrycznej udarowej.

W pracy [5] badano nanofluidy otrzymane z oleju mineralnego i TiO_2 . Uzyskano wzrost wytrzymałości przy napięciu przemiennym szybko podnoszonym (2 kV/s) i udarowym.

W pracy [6] obiektem badań był nanofluid powstały z oleju roślinnego i nanoproszku Fe_3O_4 . Uzyskano około 20% wzrost przemiennego napięcia przebicia podnoszonego z

dużą szybkością (2 kV/s) oraz wzrost udarowego napięcia przebicia o 37% dla udaru dodatniego i o 12% dla udaru ujemnego.

Na podstawie zacytowanych, reprezentatywnych źródeł, można wnioskować, że nanomodyfikacje prowadzi się głównie w celu zmniejszenia tendencji cieczy do elektryzacji, zwiększenia przewodności cieplnej oraz poprawy wytrzymałości elektrycznej. Poprawa wytrzymałości elektrycznej ma szczególne znaczenie praktyczne w odniesieniu do estrów naturalnych i syntetycznych. Estry te, mimo wielu zalet głównie natury ekologicznej, mają niestety mniejszą wytrzymałość elektryczną niż olej mineralny, szczególnie w warunkach znacznego zawilgocenia [7].

Wszystkie cytowane wyżej badania były prowadzone w warunkach uniemożliwiających powstanie mostka. Przy napięciu udarowym oraz przemiennym szybko podnoszonym do przebicia, dodatkowo w układzie elektrod ostrzowych, mostek nie ma szans powstania.

W pracy [8] zwraca się uwagę na bardzo ciekawe zjawisko, które w swej istocie jest przeciwieństwem mechanizmu mostkowego i może wystąpić w realnych warunkach. Stwierdzono, że w oleju czystym, ale w pewnym stopniu zawilgoconym, pod wpływem pola elektrycznego woda będąca w stanie rozpuszczonym ulega koncentracji w przestrzeni międzyelektrodowej, ale po przekroczeniu krytycznego natężenia pola następuje efekt odwrotny, polegający na wypychaniu wody z obszaru o dużym natężeniu pola elektrycznego i osuszeniu przestrzeni międzyelektrodowej.

Biorąc pod uwagę wyniki przytoczone w pracy [8] oraz nasze wcześniejsze doświadczenia dotyczące mechanizmu mostkowego [9] stawiamy następujące tezy:

(1) w nanofluidach, nawet w najdoskonalszej formie w postaci roztworu, należy się spodziewać wymiatania cząstek – zarówno dielektrycznych jak i przewodzących – z dużego obszaru i wprowadzanie ich w przestrzeń międzyelektrodową, co prowadzi do budowy mostka,

(2) ruch laminarny i turbulentny cieczy będący skutkiem elektrokonwekcji może powodować rozburzenie mostka i wypychanie zanieczyszczeń czy modyfikatorów w obszary o mniejszym natężeniu pola elektrycznego, co prowadzi do oczyszczania przestrzeni międzyelektrodowej,

(3) nanomodyfikatory, w wyniku oddziaływań elektrostatycznych, wyłapują cząsteczki wody rozpuszczonej i cząstki wody zdyspergowanej, a następnie w wyniku elektrokonwekcyjnych ruchów cieczy, wyprowadzają wodę z przestrzeni międzyelektrodowej w obszary o mniejszym natężeniu pola elektrycznego, co prowadzi do osuszenia cieczy w najbardziej naprężonych obszarach i bardzo podnosi wytrzymałość elektryczną.

Celem pracy jest badanie wytrzymałości elektrycznej wybranych nanofluidów. Pomiary prowadzono w warunkach przestrzenno-czasowych (krzywizna elektrod, czas działania napięcia) umożliwiających rozwój mechanizmów wyładowania w cieczy, najistotniejszych i najbardziej prawdopodobnych w rzeczywistych układach izolacyjnych.

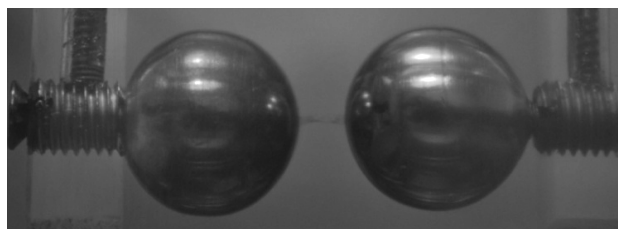
Wyniki badań

W pracy wykorzystano nanofluidy badane uprzednio w innych ośrodkach naukowych [2, 6]. Ma to na celu uzupełnienie wiedzy o zagadnienia wytrzymałości elektrycznej badanej w sposób adekwatny do spodziewanych mechanizmów.

Objektami badań rekonesansowych są roztwór fulerenu C_{60} oraz koloid Fe_3O_4 w oleju mineralnym. Fuleren C_{60} jest dielektrykiem, rozpuszcza się w węglowodorach aromatycznych, dlatego można go rozpuścić w oleju mineralnym zawierającym kilkanaście procent

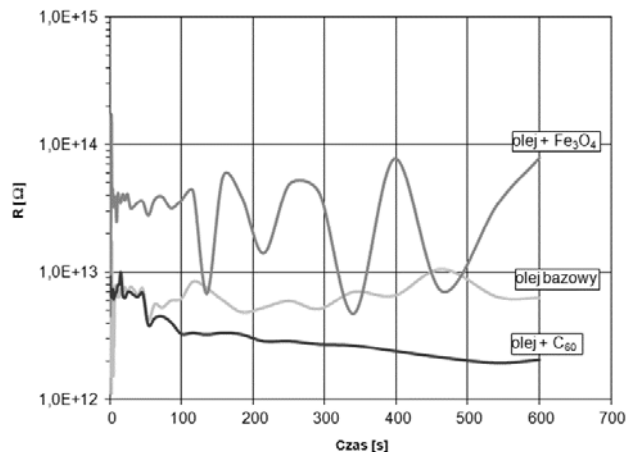
węglowodorów aromatycznych. Tlenek Fe_3O_4 jest przewodnikiem i można, w wyniku odpowiedniej obróbki, doprowadzić go do stanu koloidu.

W pierwszym etapie zbadano, czy w warunkach długo działającego napięcia stałego lub przemiennego, o odpowiednio dobranej wartości, możliwe jest wygenerowanie mostka. W roztworze C_{60} zaobserwowano mostek po kilkudziesięciu sekundach. Na rysunku 1 pokazano mostek powstały pod działaniem napięcia stałego. Fuleren C_{60} rozpuszczając się w oleju barwi go na piękny rubinowy kolor, co niestety zmniejsza kontrast obrazu. Badając koloid Fe_3O_4 , przy napięciu stałym i przemiennym o różnych wartościach, mostka nie zaobserwowano.



Rys.1. Mostek w roztworze fulerenu C_{60} w oleju mineralnym; stężenie 200 mg/l; napięcie stałe 5 kV, odstęp elektrod 5 mm

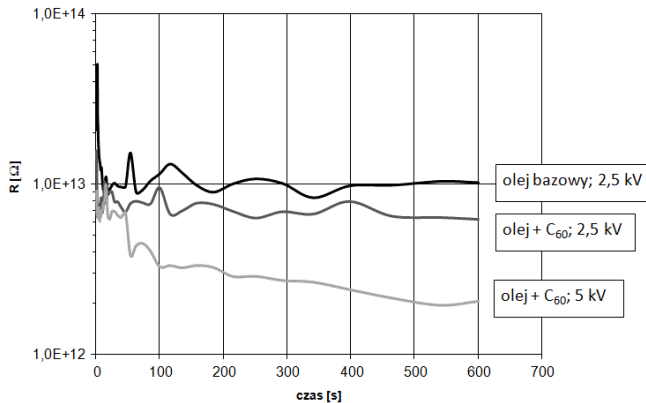
Rezystancję przestrzeni międzyelektrodowej, dla oleju bazowego i dwóch nanokompozycji, w zależności od czasu działania napięcia stałego, przedstawiono na rysunku 2. W przypadku roztworu C_{60} , po czasie około 50 s zaczął się budować mostek. Jego rezystancja spadła czterokrotnie po czasie 600 s. Wraz z upływem czasu mostek się umacniał, czego efektem było malenie rezystancji. Dlatego należy przypuszczać, że wydłużając czas podnoszenia napięcia aż do przebicia, uzyskamy zmniejszenie napięcia przebicia. Zupełnie odmiennie zachowuje się koloid Fe_3O_4 . Rezystancja przestrzeni międzyelektrodowej jest o rząd wielkości większa niż układu elektrod z olejem bazowym. Jest to prawdopodobnie efekt przewidywanego oczyszczania i osuszenia obszaru najbardziej naprężonego.



Rys.2. Rezystancja przestrzeni międzyelektrodowej w układzie z olejem mineralnym bazowym o zawilgoceniu 15,6 ppm, roztworem C_{60} o stężeniu 200 mg/l i koloidem Fe_3O_4 o stężeniu 36 mg/l; napięcie stałe 5 kV

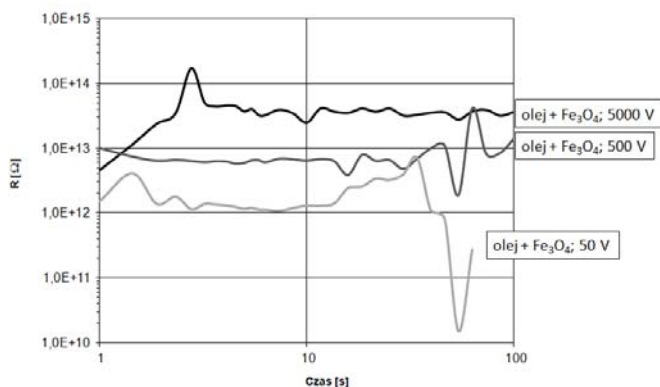
Dobrą ilustracją procesu budowania mostka w roztworze fulerenu C_{60} jest rysunek 3. Przedstawiono na nim zmiany rezystancji mostka, przy dwóch różnych wartościach napięcia stałego (2,5 i 5 kV), wraz z upływem czasu. Zwiększenie napięcia powoduje znaczne zmniejszenie rezystancji mostka, co należy wiązać z większym obszarem wymiatania. Charakterystyczne są

zmiany rezystancji mostka w bardzo długim czasie, rzędu setek sekund, co sugeruje, że podnosząc napięcie do przebicia z małą szybkością, stworzymy warunki wygenerowania mostka, co wpłynie na obniżenie wytrzymałości elektrycznej.



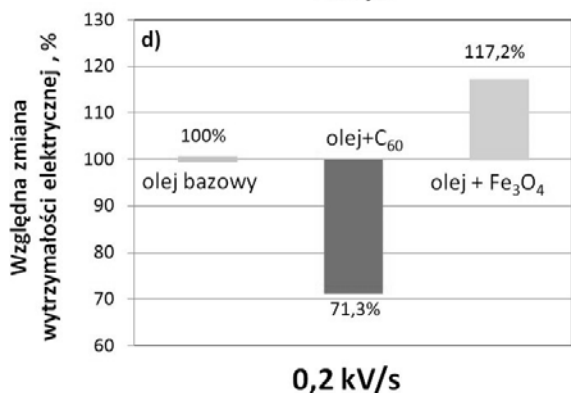
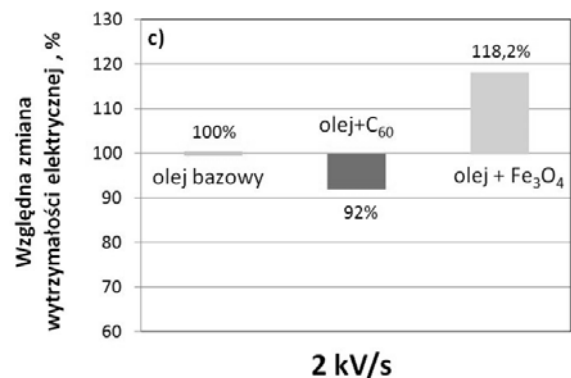
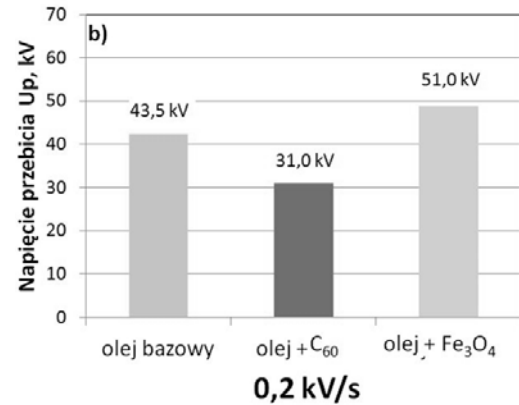
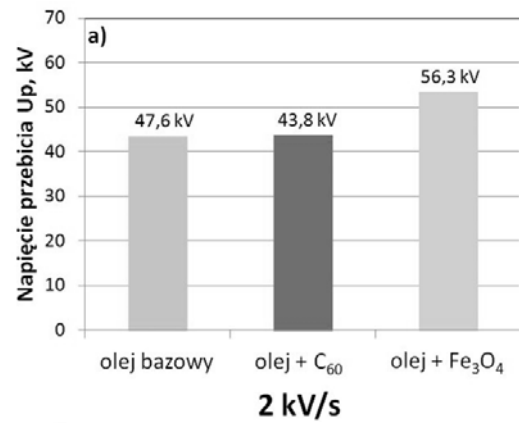
Rys.3. Rezystancja przestrzeni międzyelektrodowej przy różnych wartościach napięcia; olej mineralny bazowy o zawartości wody 15,6 ppm przy napięciu 2,5 kV DC oraz roztwór C₆₀ o stężeniu 200 mg/l przy napięciu 2,5 kV i 5 kV DC

Na rysunku 4 przedstawiono rezystancję przestrzeni międzyelektrodowej w koloidzie Fe₃O₄ przy trzech różnych wartościach napięcia stałego (50, 500, 5000 V). W tym przypadku, im wyższe jest napięcie, tym jest lepiej, to znaczy większa jest rezystancja przestrzeni międzyelektrodowej. Wraz z upływem czasu, w zakresie od kilku do kilkudziesięciu sekund, nie obserwujemy zmian rezystancji. Wydaje się, że wszystkie pozytywne zjawiska polegające na oczyszczaniu i osuszaniu przestrzeni międzyelektrodowej wystąpiły w czasie poniżej jednej sekundy. Dlatego może być niezauważalny wpływ szybkości podnoszenia napięcia na napięcie przebicia.



Rys.4. Rezystancja przestrzeni międzyelektrodowej przy różnych wartościach napięcia; nanofluid Fe₃O₄ o stężeniu 36 mg/l; napięcie: 50 V, 500 V i 5000 V DC

Na rysunku 5 porównano napięcie przebicia 50 Hz oleju bazowego i dwóch nanofluidów. Napięcie podnoszono z szybkością 2 kV/s, to jest zgodnie z normą [1], oraz z szybkością dziesięciokrotnie mniejszą, równą 0,2 kV/s. Na rysunkach a i b przedstawiono napięcie przebicia w kilowoltach, natomiast na rysunkach c i d wytrzymałość roztworu C₆₀ i koloidu Fe₃O₄ porównano z wytrzymałością oleju bazowego w ujęciu procentowym.



Rys.5. Napięcie przebicia 50 Hz oleju bazowego, roztworu C₆₀ w oleju mineralnym i koloidu Fe₃O₄ w oleju mineralnym przy dwóch różnych szybkościach podnoszenia napięcia (2 i 0,2 kV/s); a) i b) napięcie przebicia w kV; c) i d) zmiany wytrzymałości elektrycznej dwóch nanofluidów w ujęciu procentowym w odniesieniu do wytrzymałości elektrycznej oleju bazowego; odstęp elektrod 2,5 mm, zawartość wody w oleju 15,6 ppm, stężenie C₆₀ 200 mg/l; stężenie Fe₃O₄ 36 mg/l

Olej bazowy, przy szybkości podnoszenia napięcia 0,2 kV/s wykazywał nieznacznie mniejszą wytrzymałość (o około 8%) niż przy szybkości 2 kV/s (rys. a i b). Zdecydowało o tym z pewnością nieznaczne zawilgocenie oleju i możliwość koncentracji wody w przestrzeni międzyelektrodowej przy mniejszej szybkości podnoszenia napięcia. Zasadnicze wnioski o wytrzymałości elektrycznej badanych nanofluidów można wyciągnąć z rysunków c i d. Przy szybkości podnoszenia napięcia 0,2 kV/s wytrzymałość roztworu C₆₀ spada aż do wartości 71,3% wytrzymałości oleju bazowego. Napięcie w tym przypadku było podnoszone w czasie około 150 s, a więc mostek był już dobrze uformowany (patrz rys. 2) i dlatego jest taka mała wytrzymałość elektryczna. Natomiast koloid Fe₃O₄ wykazuje wzrost wytrzymałości do poziomu 117,2% względem wytrzymałości oleju bazowego.

Przy dużej szybkości podnoszenia napięcia 2 kV/s wytrzymałość roztworu C₆₀ również spada względem wytrzymałości oleju bazowego, ale tylko do poziomu 92%. W tym przypadku napięcie było podnoszone w czasie około 22 s i można sądzić, że mostek był w pierwszej fazie formowania i był w stanie nieznacznie obniżyć wytrzymałość roztworu. W przypadku koloidu Fe₃O₄ stwierdzamy wzrost wytrzymałości do poziomu 118,2% wytrzymałości oleju bazowego, a więc nie ma wpływu szybkość podnoszenia napięcia na wytrzymałość. Jak wcześniej wspomniano, pozytywny efekt oczyszczania i osuszania przestrzeni międzyelektrodowej wystąpił prawdopodobnie w czasie poniżej 1 s i dlatego nie obserwujemy wpływu szybkości podnoszenia napięcia.

Wnioski

Badania wybranych nanofluidów, to znaczy roztworu fulerenu C₆₀ w oleju mineralnym oraz koloidu Fe₃O₄ w oleju mineralnym, potwierdziły trzy postawione tezy.

W roztworze fulerenu C₆₀, pod działaniem napięcia, tworzy się mostek. Mostek ten umacnia się i stabilizuje się w czasie kilkuset sekund, co można ocenić śledząc rezystancję mostka.

Zmniejszanie szybkości podnoszenia napięcia powoduje znaczne malenie napięcia przebicia roztworu fulerenu C₆₀ (71,3%) w porównaniu z napięciem przebicia oleju bazowego (100%). Należy to wiązać z możliwością rozbudowywania mostka w dłuższym czasie.

W koloidzie Fe₃O₄ w oleju mineralnym obserwowany jest prawdopodobnie efekt oczyszczania i osuszania przestrzeni międzyelektrodowej. Świadczy o tym rezystancja przestrzeni międzyelektrodowej znacznie większa niż oleju bazowego.

Koloid Fe₃O₄ wykazuje większą wytrzymałość elektryczną (118%) niż olej bazowy (100%), ale nie obserwuje się żadnej zależności napięcia przebicia od szybkości podnoszenia napięcia. Efekt oczyszczania i osuszania przestrzeni międzyelektrodowej występuje prawdopodobnie w czasie krótszym niż 1s, stąd nawet przy dużej szybkości podnoszenia napięcia (2 kV/s) ten pozytywny efekt może się zmanifestować.

Olej użyty do badań był znacznie zawilgocony (15,6 ppm). Ten fakt mógł rzutować na znaczne obniżenie wytrzymałości elektrycznej roztworu fulerenu w porównaniu

z olejem bazowym, jak również wzrost wytrzymałości elektrycznej koloidu Fe₃O₄, który można wiązać z osuszaniem przestrzeni międzyelektrodowej. Być może w oleju bardzo suchym nie zaobserwowalibyśmy tak dużego wpływu nanomodifikatorów na wytrzymałość elektryczną cieczy.

Aplikację wyników, w największym stopniu, należy wiązać z poprawą wytrzymałości elektrycznej estrów naturalnych i syntetycznych, szczególnie w warunkach znacznego zawilgocenia. Wymaga to jednak wielu badań interakcji użytych nanomodifikatorów z innymi materiałami w układzie izolacyjnym, badań stabilności kompozycji i procesów starzenia. Badania takie w pierwszej fazie prowadzone są w laboratoriach, ale potem weryfikowane w warunkach rzeczywistych, co zwykle trwa około 20 lat.

Prezentowany artykuł został opracowany po prezentacji na Konferencji Transformatory Energetyczne i Specjalne w Kazimierzu Dolnym w październiku 2014 roku z uwzględnieniem sugestii uczestników wynikających z dyskusji na sesji plenarnej.

LITERATURA

- [1] PN-EN 60156:2008, Ciecze elektroizolacyjne – Określanie napięcia przebicia przy częstotliwości sieciowej – Metoda badania
- [2] Aksamit P., Zmarzły D., Boczar T., Electrostatic properties of aged fullerene – doped mineral oil, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 18 (2011), n.5; 1459-1462
- [3] Kędzia J., Zagrożenia izolacji transformatorów energetycznych wywołane elektryzacją statyczną, *Oficyna Wydawnicza Politechniki Opolskiej*, 1999
- [4] Chiesa M., Sarrit Das K., Experimental investigation of the dielectric and cooling performance of colloidal suspensions in insulating media; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 335 (2009), 88-97
- [5] Du Y. and all: Effect of Semiconductive nanoparticles on insulating performances of transformer oil; *IEEE Transactions and Electrical Insulation*, 19 (2012), n. 3, 770-776
- [6] Li J., Zhang Z., Zou P., Grzybowski S., Zahn M., Preparation of a vegetable oil-based nanofluid and investigation of its breakdown and dielectric properties; *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 28(2012), n.5, 43-50
- [7] Fleszyński J., Właściwości olejów roślinnych w aspekcie zastosowania w transformatorach energetycznych, w *materiałach Międzynarodowej Konferencji Transformatorowej – TRANSFORMATOR 2011*; artykuł 4.1
- [8] Fleszyński J., Badania mechanizmu przebicia elektrycznego cieczy izolacyjnych; *Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej*, Monografia 9, 1986
- [9] Ossowski M., Gielniak J., Morańda H., Mościcka-Grzesiak H., Oil resistance at different phases of bridge mechanism development at direct voltage; *XIth International Symposium on High Voltage Engineering*, 2002

Autorzy: dr inż. Jarosław Gielniak, Politechnika Poznańska, Instytut Elektroenergetyki, ul. Piotrowo 3a, 60-965 Poznań, E-mail: jaroslaw.gielniak@put.poznan.pl; dr inż. Piotr Przybyłek, E-mail: piotr.przybylek@put.poznan.pl; prof. dr hab. inż. Hanna Mościcka-Grzesiak, E-mail: hanna.moscicka-grzesiak @put.poznan.pl.