

doi:10.15199/48.2022.08.36

Materiały ochronne o zwiększonej przewodności cieplnej

Streszczenie: Aparaty i maszyny elektryczne w trakcie swej pracy są narażone na zabrudzenie i zakurzenie ze względu na zwiększone oddziaływanie elektrostatyczne ich powierzchni z otoczeniem i kumulację ładunku elektrycznego, generowanie ciepła, a często pracę w warunkach narażenia na smary i płyny eksploatacyjne. Produkcja ciepła ubocznego dodatkowo powoduje ryzyko przegrzania układu lub destabilizacji parametrów jego pracy. Wzrastająca liczba rozwiązań maszyn i aparatów elektrycznych stwarza konieczność ochrony tych układów o coraz wyższej wydajności i niezawodności, a w dobie miniaturyzacji również obniżonym ciężarze i możliwej multifunkcyjności. W artykule zaproponowano materiały kompozytowe na bazie żywic organicznych o podwyższonej przewodności cieplnej, jako materiały do powłok, zalew obudów i profili ochronnych aparatury elektrycznej. W zależności od rodzaju modyfikacji, właściwości reologicznych i mechanicznych oraz wytrzymałości elektrycznej, proponowane kompozyty mogą być stosowane w stojanach i silnikach elektrycznych, przekładkach baterii, zalewach izolacyjnych rozdzielnic oraz jako powłoki i profile ochronne dla sprzętu średnich gabarytów. Autorzy przedstawili skład surowcowy, technologię homogenizacji i formowania oraz zestawienie kluczowych parametrów użytkowych kompozytów epoksydowych o podwyższonej przewodności cieplnej.

Abstract: Electrical devices and machines during their work are exposed to dirt and dust due to the increased electrostatic interaction of their surfaces with the environment and accumulation of electric charge, generated heat, and often working in conditions of exposure to lubricants and operating fluids. The production of waste heat additionally causes the risk of overheating of the system or destabilization of its operating parameters. The increasing number of solutions for electrical machines and devices makes it necessary to protect these systems with ever higher efficiency and reliability, and in the era of miniaturization also with reduced weight and possible multifunctionality. The article proposes composite materials based on organic resins with increased thermal conductivity as materials for coatings, casings and protective profiles of electrical equipment. Depending on the type of modification, rheological and mechanical properties and electrical strength, the proposed composites can be used in electric stators and motors, battery spacers, switchgear insulating fillers, and as coatings and protective profiles for medium-sized equipment. The authors presented the raw material composition, homogenization and forming technology as well as a summary of the key performance parameters of epoxy composites with increased thermal conductivity. (**Protective materials with increased thermal conductivity**)

Słowa kluczowe: maszyny elektryczne, powłoki ochronne, odbiór ciepła

Keywords: electrical machines, protective coatings, heat removal.

Wstęp

Bezpieczeństwo i niezawodność użytkowania aparatów i maszyn elektrycznych jest parametrem nadrzędnym wyrobów wprowadzanych na rynek. Nie we wszystkich przypadkach możliwe jest stosowanie zabezpieczeń aktywnych, jak bezpieczniki, ograniczniki, itp. Często, ze względu na konstrukcję, czy wielkość układu, uzasadnione jest zastosowanie ochrony pasywnej, opartej np.: o materiały funkcjonalne. W przypadku zagrożenia przegrzaniem układu elektrycznego, jako ochronę aktywną stosuje się wentylatory, nadmuchy, chłodzenie wodne lub radiatory. W niniejszym artykule autorzy dyskutują możliwość zastosowania materiałów o podwyższonej przewodności cieplnej jako pasywnej formy ochrony przed przegrzaniem, z zachowaniem cech izolacji elektrycznej i wzmocnienia mechanicznego.

Na podstawie doniesień literaturowych [1-4] wytypowano reprezentatywne modyfikatory właściwości cieplnych, które różnią się między sobą budową chemiczną, geometrią i rozmiarem ziarna oraz parametrami elektrycznymi tak, by zweryfikować najbardziej intensywny wpływ modyfikatora na przewodność cieplną przy zachowaniu pozostałych właściwości możliwie blisko właściwości materiału wyjściowego. Popularnymi wypełniaczami żywic stosowanymi w celu podwyższenia przewodności cieplnej (współczynnika przewodzenia ciepła λ) są proszki metali (żelazo, brąz, miedź, aluminium), rozdrobnione minerały (montmorylonit, kwarc, korund), ciągłe i cięte włókna mineralne i syntetyczne (węglowe, aramidowe) oraz dodatki zmniejszające opory ruchu (grafen, grafit, węgiel szklisty, siarczek molibdenu, azotek glinu).

Wypełniacze, w zależności od rodzaju wprowadza się w różnej ilości w matrycę organiczną, w przeliczeniu na 100 cz. wag żywicy:

- Metale nawet do 300 cz. wag.,
- Węgłe do 10 cz. wag.,
- Włókna ok 2 cz. wag.

Węgiel szklisty dodatkowo stabilizuje kompozyty żywiczne pod względem przemian energetycznych w

podwyższonej temperaturze, niweluje procesy egzotermiczne w wysokiej temperaturze, a także stabilizuje rozszerzalność cieplną. Obecność węgla szklistego niemal liniowo zwiększa twardość żywicy i korzystnie wpływa na udarność, ale obniża wytrzymałość mechaniczną na ściskanie. Grafit płatkowy ma wysoko uporządkowaną strukturę krystaliczną, co korzystnie wpływa na podwyższenie współczynnika przewodzenia ciepła – o 40% przy stopniu wypełnienia 10% i o 70% przy zawartości grafitu 30%. Wpływ dodatku tlenu glinu, a także sferolotów korundowych jest różny, przy czym przewodność cieplna próbek na bazie γ - Al_2O_3 jest wyższa niż w przypadku kompozycji z korundem. Zmiana przewodności cieplnej w kompozycji zawierającej do 20% wag. wypełniacza odpowiada liniowej zmianie gęstości. Zaletą azotku boru jest nietoksyczność i obojętność chemiczna, co daje szerokie możliwości zastosowania. Przewodność cieplna azotku boru jest bliska przewodności ceramiki berylowej, lecz charakteryzuje się dużą anizotropią (ukierunkowane właściwości cieplne) materiału litego (spieku).

Wśród materiałów ceramicznych najwyższym przewodnictwem cieplnym charakteryzuje jednak się azotek glinu (w monokryształach 319 W/mK). Wartość tę można dodatkowo zwiększać wprowadzając tlenek itru przed spiekaniem.

Prace eksperymentalne

Na podstawie przeglądu literaturowego wytypowano modyfikatory z grupy metali, węgla, minerałów i ceramiki, a także polimer przewodzący. Wypełniacze te rozróżniono także ze względu na rozmiar ziarna – mikronowe lub nanometryczne, oraz kształt cząstek pierwotnych: płatki, sfery, dendryty, i in. Składniki matrycy i wypełniacze stosowano bez modyfikacji w stanie wprost od producenta, jedynie po wstępnym suszeniu 24 h/ 80 °C. Wypełniacze poddawane obróbce laboratoryjnej to recyklaty z wyrobów elektroenergetycznych (rury GRP, izolatory kompozytowe i ceramiczne), a które otrzymywano poprzez rozdrobnienie w kruszarce Aumax AMG-300 i laboratoryjnym młynie kulowym.

Jako matrycę organiczną zastosowano żywicę epoksydową Epidian 5 (EP5) firmy Sarzyna sieciowaną na ciepło utwardzaczem bezwodnikowym Aradur HY905 (HY) firmy Huntsman. Wypełniacze mikronowe stosowane w kompozytach: polianlina, Emeraldine Salt 428329 Sigma Aldrich (organiczny polimer), elektrokorund zwykły REWA, węgiel aktywny Biomus (bezpociowy), węgiel szklisty VWR 38008.18 (sferyczny), węgiel szklisty VWR 42552.18 (sferyczny), węgiel szklisty VWR 38007.18 (dendrytyczny), grafit płatkowy Alfa Aesar APS-11, nikiel 525 Nanomet (dendrytyczny), aluminium rozpylane 90365162 Sun Chemical, miedź Bigmadej, mączka kwarcowa MagKwarc., biel tytanowa PRECHEZA, srebro POL-AURA, recyklat rurowy GRP, , recyklat izolatorowy kompozytowy, recyklat ceramiczny, w tym wypełniacze synergiczne - mączka kwarcowa dekorowana srebrem w ilości 0,5% wag., korund dekorowany srebrem 0,5% wag. Nanowypełniacze: aluminium SkySpring Nanomaterials Inc., azotek glinu, PlasmaChem MZ2003, nm, grafit C4MN94 Carbon4Lab, sadza Kappa 20 Orion, dendrytyczna, miedź T100 3dNano, metaliczny .

próżniowej laboratoryjnej $T = 70^{\circ}\text{C}$ i sieciowano według zaleceń producentów $80^{\circ}\text{C}/4\text{h} \rightarrow 100^{\circ}\text{C}/8\text{h} \rightarrow 130^{\circ}\text{C}/2\text{h}$



Rys 1. Widok na stanowisko mieszalnika trójwałkowego THREE ROLL MILLS

Do przygotowania kompozycji epoksydowych wybrano dwie metody homogenizacji. W przypadku kompozycji, w których skład wchodziły nanowypełniacze przygotowanie polegało na siedmiokrotnym rozcieraniu ich w matrycy w mieszalniku trójwałkowym THREE ROLL MILLS 2.5X5 (rys.1.). Stosunek prędkości wałków trójwałczarki wynosił 9:3:1. Z kolei, kompozycje z wypełniaczami mikronowymi były homogenizowane przez 30 minut przy pomocy mieszadeł mechanicznych Heidolph RZR2102 control oraz OS40-Pro z końcówką reologiczną ViscoJet utrzymując jednocześnie temperaturę kompozycji 70°C w łaźni wodnej (rys.2.). Wszystkie kompozyty odgazowywano w komorze

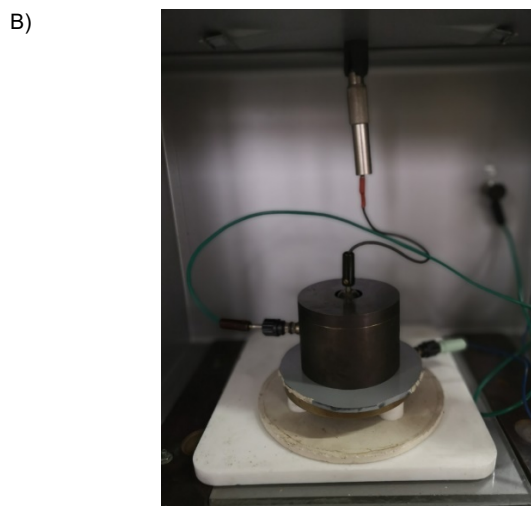
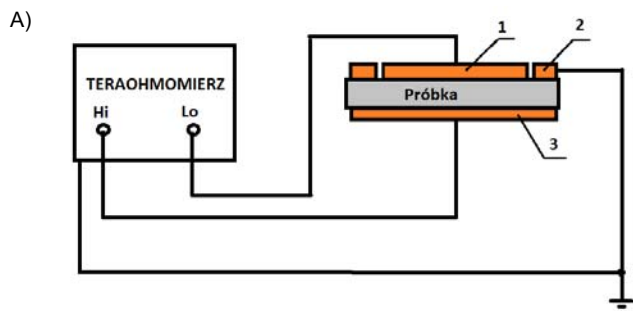


Rys. 2. Widok stanowiska mieszalnika Heidolph RZR 2102 control oraz 0940-Pro 2 z końcówką ViscoJet

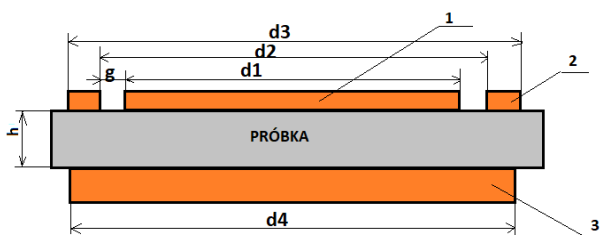
Skład ilościowy poszczególnych materiałów ustalano doraźnie, wprowadzając modyfikatory w takiej ilości, by zachować lepkość kompozycji pozwalającą na grawitacyjne odlewanie próbek. W pierwszym etapie wykonano kompozycje próbne do oceny charakterystycznych grup wypełniaczy, w kolejnym kroku zoptymalizowano skład o najlepszych ważonych wartościach parametrów. Nazwy kompozycji zawierają kody liczbowe oznaczające udziały wagowe wypełniaczy proszkowych podano wraz z ich właściwościami w Tab.1 (próbne), Tab.2 (optymalizacja) i Tab.3 (referencje). W różnych udziałach, wypełniacze stosowano indywidualnie – głównie w celu jednoznacznej oceny wpływu komponentu na właściwości końcowego kompozytu lub łącząc w jednym materiale wypełniacze o różnym rozmiarze ziarna i różnym kierunku modyfikacji, by sprawdzić ich oddziaływanie synergiczne i wypadkowy wpływ na parametry końcowe kompozytu.

Pomiary właściwości

Pomiar rezystancji (R) wykonano w układzie trójelektrodowym, zgodnie z normą PN -88 E – 04405. Zastosowano układ elektrod jak na rys.3. Wymiary elektrod przedstawiono na rys.4.



Rys.3. Układ elektrod zastosowano do pomiarów rezystancji, A – schemat, B – układ rzeczywisty, gdzie: 1 – elektroda pomiarowa, 2 – elektroda ochronna 3 – elektroda napięciowa. (Teraohmmierz posiada wewnętrzne źródło napięcia)



Rys.4. Wymiary elektrod zastosowanych do pomiarów gdzie: 1 – elektroda pomiarowa, 2 – elektroda ochronna, 3 – elektroda napięciowa, d1 – 50 mm, d2 - 52+54 mm, d3 – 75 mm, d4 – 75 mm, g – 1+2 mm, h – 3+5 mm

Do pomiarów wykorzystano miernik teraomierz KNICK 12, sekundomierz, suwmiarkę Hogetex oraz dla porównań miernik Teraohmmeter – EMA – 1. Próbki umieszczano w osłonie metalowej stanowiącej klatkę Faradaya odizolującą od zakłóceń zewnętrznych (rys.5).

Współczynnik przewodzenia ciepła (λ) mierzono w trójpłytkowym aparacie Poensgena (rys.6.) o zakresie pomiarowym (0,03 – 3) W/mK, w przedziale temperatury 20 ÷ 200 °C. Pomiar wykonano zgodnie z normą PN-ISO 8302:1999, próbki w kształcie krążków o wymiarach 110x3 mm.



Rys.5. Stánowisko pomiarowe do pomiarów rezystywności skróśnej



Rys.6. Trójpłytkowy aparat Poensgena

Badanie wytrzymałości elektrycznej materiałów elektroizolacyjnych wykonano na stanowisku do badania napięciem przemiennym o częstotliwości sieciowej (rys.7.) Badania wykonano w temperaturze otoczenia (23 ± 2)°C, wilgotności względnej (26 ± 3)% i ciśnieniu atmosferycznym 1000 ± 3 hPa. Próbę przeprowadzono w oleju transformatorowym z zastosowaniem elektrod o średnicy $\phi = 25$ mm i wysokości $h = 25$ mm wykonanych z mosiądzu, ułożonych prostopadle do powierzchni badanych próbek (zgodnie z punktem normy PN-EN 60243-1:2013-12 5.2.6.1) Podczas próby, napięcie probiercze podnoszono w sposób ciągły z jednakową prędkością do przebicia, zgodnie z punktem 9.1. normy PN-EN 60243-1:2013-12.



Rys.7. Widok na stanowisko do badania wytrzymałości elektrycznej w oleju podczas próby

Po wykonaniu serii pomiarów dla wszystkich piętnastu próbek wykonano oględziny. W miejscu przebicia (kryterium przebicia według punktu 11 normy PN-EN 60243-1:2013-12) zmierzono grubość próbki i przeliczono do wartości wytrzymałości elektrycznej kV/mm.

Wyniki pomiarów podstawowych parametrów kompozycji próbnych zestawiono w Tab. 1, kompozycji optymalizacyjnych w Tab.2., a referencyjnych w Tab. 3.

Tab.1. Właściwości próbnych kompozytów

KOMPOZYT Skład – kody w oznaczeniu	R 100V DC [Ω]	K [kV/mm]	λ [W/mK]
KORUND60	2,0·10 ¹⁶	13,0	0,72
KORUND30Mks30	2,8·10 ¹⁶	15,8	0,73
WAKT	BMP	BMP	BMP
WAKTK	1,8·10 ¹²	BMP	0,28
VWR1	2,2·10 ⁹	0,50	0,26
VWR2	4,0·10 ⁹	14,86	0,35
VWR3	2,4·10 ⁹	0,40	0,26
GRAFIT	1,0·10 ¹⁵	BMP	0,26
AZOTEK	9,0·10 ¹³	12,84	0,24
nAl	5,5·10 ¹³	4,65	0,24
CuG	6,5·10 ⁹	BMP	0,34
CuGMks	1,2·10 ¹⁴	2,36	0,44
nAlG	2,0·10 ¹³	0,35	0,34
GrG	2,0·10 ¹²	BMP	0,32
AlNiMks	6,0·10 ¹⁴	8,78	0,30
GrGMks	3,0·10 ¹²	BMP	0,36
AlCuNiPKMks	4,1·10 ⁶	BMP	0,56
MksAgAlCuNiK	1,5·10 ⁶	BMP	0,48
MksKNIcuAl	1,1·10 ¹³	BMP	0,48
MksKNIcuAlP	1,1·10 ¹³	BMP	0,48
MksKNIcuAlPbis	9,5·10 ¹²	BMP	0,43
MksKNIcuAlr	6,0·10 ¹³	BMP	0,40
MksKNIcBAIP	5,1·10 ¹²	BMP	0,51
rVILEPOX	1,0·10 ¹⁴	5,49	0,25

* BMP – brak możliwości pomiaru

Tab.2. Właściwości kompozytów po optymalizacji

Lp.	Nazwa kompozytu	Rezystancja [Ω]	Wytrzymałość elektryczna [kV/mm]	λ [W/m ² *K]	Wytrzymałość mechaniczna na zginanie [MPa]
1	EP5 Mks8 K65	5x10 ¹²	12,7	0,816 ±0,020	74.91
2	EP5 Mks9 K57	5x10 ¹²	14,3	0,775 ±0,035	79.84
3	EP5 Mks11 K55	7x10 ¹²	12,9	1,012 ±0,031	78.22
4	EP5 Mks13 K53	7x10 ¹²	14,5	0,936 ±0,049	82.26
5	EP5 Mks15 K53	2,5x10 ¹²	14,7	0,936 ±0,049	76.05
6	EP5 Mks16 K 50	7x10 ¹²	15,8	0,572 ±0,01	93.68
7	EP5 K65	5x10 ¹²	10,8	0,965 ±0,003	73.54
8	EP5 AL41	7x10 ¹²	-----	0,683 ±0,06	52.66
9	EP5 CU71	-----	-----	0,546 ±0,01	----
10	EP5 RC65	6x10 ¹²	14,7	0,542 ±0,01	91.12
11	EP5 Mks11 RC27 K27	4x10 ¹²	14,28	0,598 ±0,04	94.09
12	EP5 RC33	10x10 ¹²	14,7	0,730 ±0,091	91.58

	K33				
13	EP5 Mks11 RC57	7x10 ¹²	12,7	0,587 ±0,019	96.85
14	EP5 RR19 RC19	3x10 ¹³	12,6	0,335 ±0,012	114.06
15	EP5 Mks8 BT8 K50	10x10 ¹²	12,9	0,506 ±0,04	77.44
16	EP5 CrAg11 K55 HELIO	5x10 ¹²	15,11	0,936 ±0,033	71.81
17	EP5 Mks Ag11 K55 HELIO	5x10 ¹²	14,19	0,756 ±0,038	83.20
18	EP5 Mks11 KAg55 HELIO	1x10 ¹³	15	0,610 ±0,04	105.98
19	EP5 Mks11 K55Ag	2,5x10 ¹³	15,68	0,520 ±0,03	118.28

Tab.3. Właściwości kompozytów referencyjnych

WŁAŚCIWOŚCI	R 100V DC [Ω]	K [kV/mm]	λ [W/mK]
E828_0	2,62·10 ¹⁶	15,68	0,16
EP5_0	1,03·10 ¹⁶	15,00	0,16
E828Mks60	2,47·10 ¹⁴	17,04	0,49
E828Biel60	4,42·10 ¹³	9,2	0,39
E828MksAg60	1,78·10 ¹³	18,69	0,56
E828Biel30Mks30Ni1.8	1,32·10 ¹⁴	3,88	0,49

Sposób zestawienia wyników parametrów podstawowych dla wytworzonych kompozytów, pozwala ocenić ich skład poprzez porównanie poszczególnych cech lub ocenę ważoną względem optymalnego zespołu parametrów fizycznych. Względem głównego celu zadania poprawy właściwości cieplnej, najwyższą plasuje się kompozyt EP5Mks11K55 o najwyższym współczynniku przewodzenia ciepła wynoszącym 1,0 przy składzie mączka kwarcowa:korund 1:5 o łącznym udziale 66 %wag. Kompozyt o najwyższej wytrzymałości elektrycznej równej 15,8 to EP5Mks16K50 o takim samym sumarycznym stopniu wypełnienia i nieznacznie zmienionym wzajemnym stosunku ilościowym komponentów. Kompozyt EP5RR19RC19 o najwyższej mechanicznej wytrzymałości 132,5 zawiera jedynie wypełniacz z recyklatu ceramicznego i kompozytowego w równych udziałach 19 %wag. Optymalizację składu oparto na składzie ilościowym kompozytu o najwyższej wartości λ, ale nie zaskutkowało to wyższą wartością współczynnika przewodzenia ciepła, ani ogólnego zespołu parametrów. Kompozyt o optymalnym składzie, charakteryzujący się najbardziej optymalnym zespołem parametrów to EP5Mks13K53, który uznano za wiodący produkt zadania badawczego.

Wnioski i obserwacje

Wskutek działań badawczych wykonanych w ramach niniejszego zadania w latach 2020 - 2021, otrzymano empiryczne zestawienie materiałów kompozytowych zawierających wypełniacze z różnych grup (metale, węgle, minerały, ceramika, polimer) o różnym wymiarze (nm-mm) i kształcie ziarna (amorficzne, sferyczne, płatkowe, dendrytyczne). Zestawienie to stanowi bazę surowcową sposobu otrzymywania materiałów żywicznych o

zwiększonej przewodności cieplnej przy możliwie trwałym zachowaniu parametrów izolacji elektrycznej.

Materiały takie są poszukiwane na zalewy, syciwa i odlewy, by zwiększyć wydajność pracy układów elektrycznych silników i przewodów oraz, jako obudowy radiacyjne.

Uzyskane wyniki pozwoliły oszacować wpływ wypełniaczy z poszczególnych grup na:

- Parametry technologiczne, głównie lepkość tworzonej kompozycji – wypełniacze węglowe zagęszczają matryce znacznie bardziej niż tlenki i metale. Wypełniacze o większym ziarnie mają większą tendencję do sedymentacji niż nanowypełniacze, podobnie wypełniacze ciężkie – metaliczne sedymentują szybciej niż lżejsze węgle.
- Właściwości cieplne poprzez zwiększenie współczynnika przewodzenia ciepła – największy wzrost tego parametru obserwowano przy zastosowaniu tlenków i ceramiki (korund, azotek),
- Właściwości elektryczne są silnie uzależnione od wypełniaczy z grupy węgla i metali – co jest często związane ze zmianą charakteru materiału na półprzewodzący i brakiem wytrzymałości elektrycznej na przebicie,
- Wypełniacze różniące się charakterem chemicznym, np.: metale i węgle dobrze synergicznie oddziałują na wzrost przewodności cieplnej,
- W takiej aplikacji możliwe jest uwzględnienie ok 20% wag (względem żywicy) recyklatu z wyrobów

wzmacnianych bez szkodliwego wpływu na parametry produktu końcowego.

- Najlepsze właściwości – największy wpływ modyfikatorów, a także wpływ o najwyższym zakresie (kilka parametrów naraz) uzyskuje się po wprowadzeniu min. dwóch komponentów.
- Wprowadzenie metali w dużej ilości dyskwalifikuje materiał w dziedzinie izolacji elektrycznej, zastosowanie nawet małej zawartości, znacząco podraża technologię pod kątem procesowym i surowcowym, bez znaczącego wpływu na parametry materiału kompozytowego.

LITERATURA

1. Z. Pawelec, J. Molenda, M. Wolszczak, Wpływ węgla szklстого na właściwości cieplne i mechaniczne epoksydowych kompozytów regeneracyjnych, *Kompozyty* 10: 2 (2010) 110-114
2. S.S.A. Suvorov, V.N. Fishchev, S.N. Kapustina, S.V. Kopylova, M.G. Nekhlopochina, Thermal conductivity of composites with a filler of hollow spherical corundum granules, *Thermal Engineering*, UDC 666.762.11.017:536.21.011.5
3. J. Radomski, W. Rećko, M. Ketting-Szemley, Własności azotku boru i metody jego otrzymywania, *Otwarte Zasoby w RCIN (OZwRCIN)*
4. P. RUTKOWSKI, D. KATA, Wpływ czasu wygrzewania na właściwości cieplne polikryształu azotku glinu, *MATERIAŁY CERAMICZNE /CERAMIC MATERIALS/*, 65, 2, (2013), 209-213