

M.Q. Nguyen¹, D. Malec¹, D. Mary¹,
P. Werynski², B. Gornicka², L. Therese³, Ph. Guillot³

¹Laplace Laboratory, UPS, INPT, CNRS Toulouse, France

²Electrotechnical Institute Warsaw and Wrocław, Poland

³Laboratoire diagnostique des plasmas hors-équilibre, J.F. Champollion University Albi, France

NOWY RODZAJ LAKIERU DOMIESZKOWANY NANOCZĄSTKAMI SiO₂

NEW KIND OF VARNISH FILLED WITH SiO₂ NANOPARTICLES

Abstract: The dielectric and mechanical properties of standard (PEI), nanoscale-filled and microscale-filled varnishes are detailed and analyzed in this communication. Two kind of silica (10 nm and 400 nm) have been tested as a filler. A particular attention has been paid to Partial Discharge Inception Voltage, lifetime under pulse voltage and bonding strength which are crucial for varnish to be used in rotating machines fed by inverters.

1. Wstęp

Zagadnienia przedstawione w tym artykule dotyczą problemu przedwczesnego starzenia się maszyn elektrycznych zasilanych przez przekształtniki typu PWM. Negatywny wpływ przekształtników na silniki jest dobrze znany, ale fizyczne przyczyny pozostają nie do końca jasne. Ze statystyk wynika, że uszkodzenia izolacji stojana stanowią prawie 40% wszystkich uszkodzeń i częstsze są tylko uszkodzenia łożysk. W artykule przedstawione są badania na nowych lakierach wykorzystujących nano- oraz mikrodomieszki i porównanie ich z materiałem dostępnym obecnie na rynku. Przy zasilaniu silnika przez przekształtnik, mimo uważnego doboru i wymiarowania izolacji uzwojenia, możliwe jest występowanie zjawiska wyładowań niepełnych w układach izolacyjnych niskiego napięcia. Konstruktorzy oraz producenci maszyn szukają sposobów, aby opanować to niekorzystne zjawisko.

Istnieją dwa podejścia do zagadnienia. Pierwsze, to zastosowanie przewodów nawojowych z izolacją odporną na wyładowania niepełne [1, 2, 3], a drugie sprowadza się do wytworzenia lakieru nasycającego, który będzie ograniczał lub wręcz eliminował ich aktywność. To drugie rozwiązanie zostanie zaprezentowane w tym artykule. Lakiery, w celu zwiększenia ich odporności na działanie wyładowań niepełnych, zostały domieszkowane nieznaczną ilością (do ok. 1,5% wagowo) cząstek nieorganicznych o bardzo małej średnicy. Rolą tych nanocząstek jest zmniejszanie erozji powodowanej przez wyładowania niepełne, poprzez

ograniczanie energii zderzeń przez odbicie oraz rozpraszanie [2, 4]. Ponadto obecność nano cząstek nieorganicznych w amorficznych regionach sieci polimeru zmniejsza dyfuzję gazów (również cieczy) [5], w szczególności tlenu wytwarzanego przez wyładowania niepełne, a co za tym idzie zmniejsza proces degradacji izolacji na drodze utleniania. W celu zwiększenia odporności na wyładowania niepełne mogą być stosowane różne napełniacze, np.: Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, ZnO. W tym artykule zaprezentowano wyniki badań lakierów, w których do poprawy właściwości standardowego lakieru zastosowano krzemionkę (SiO₂). Aby określić właściwości lakieru z napełniaczem wykonano szereg badań, a ich wyniki i analiza zostały przedstawione w dalszej części artykułu. Badaniom poddano lakier standardowy (PEI) oraz napełniony nano- i mikrocząstkami (PEI+SiO₂). W pierwszej kolejności zbadano właściwości dielektryczne, takie jak poziom zapłonu wyładowań niepełnych PDIV (Partial Discharge Inception Voltage) w temperaturach do 180 °C, wytrzymałość elektryczna (50 Hz w temperaturze pokojowej), oraz długość życia w obecności wyładowań niepełnych, przy napięciu impulsowym 1,1 kV/20 kHz. Ponadto określono właściwości mechaniczne (siłę wiążącą próbek w kształcie cewek cylindrycznych) oraz wykonano badania termoanalityczne. Dodatkowo został zbadany wpływ wielkości cząsteczek wypełniacza na właściwości mechaniczne i elektryczne.

2. Procedura badawcza

2.1. Badany materiał

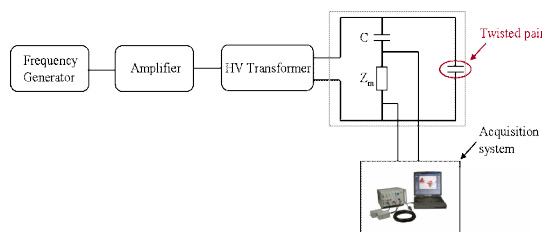
Do lakierów zostały dodane dwa typy krzemionki: nanokrzymionka (średnia średnica ziarna 10 nm) oraz mikrokrzymionka (średnia średnica 400 nm). Domieszka w obu przypadkach stanowi 1,5% wagowo lakieru. Nanokrzymionka i mikrokrzymionka zostały zdyspergowane w lakierze poliestroimidowym przy zastosowaniu specjalnej metody, którą Instytut Elektrotechniki planuje opatentować.

2.2. Przygotowanie próbek

W badaniach porównywano trzy rodzaje lakierów: (1) standardowy lakier poliestroimidowy, (2) ten sam lakier z nanokrzymionką oraz (3) z mikrokrzymionką. Napięcie zapłonu PDIV oraz napięcie przebicia określano na próbkach w postaci skrętek z przewodu emaliowanego oraz skrętek nasyconych badanym lakierem. Do wykonania skrętek zastosowano przewód dwuwarstwowy o średnicy 1 mm, wg IEC 60317-13, emaliowany lakierem poliestrowym (warstwa wewnętrzna) oraz poliamidoimidowym (warstwa zewnętrzna), o całkowitej grubości izolacji 45 μm . Drugim typem próbek, na których określano czas życia przy napięciu impulsowym (1,1 kV/20 kHz), były płytki stalowe pokryte badanym lakierem, w których grubość lakieru wynosiła około 90 μm . Natomiast siłę wiążącą badano na impregnowanych cewkach cylindrycznych, wykonanych z tego samego przewodu emaliowanego co skrętka.

2.3. Zastosowane metody badań

Badania zapłonu wyładowań niepełnych zostały wykonane na stanowisku pomiarowym zaprezentowanym na rysunku 1.



Rys. 1. Układ pomiarowy do badania napięcia zapłonu wyładowań niepełnych

Napięcie sinusoidalne, 50 Hz, podnoszono do takiego poziomu, aby otrzymać stan, w którym ilość wyładowań niepełnych jest quasi-stała.

Wyniki PDIV w różnych temperaturach probierczych, przedstawione w części trzeciej, zostały otrzymane za pomocą analizy Weibulla.

Badania wytrzymałości elektrycznej lakierów wykonano na lakierowanych płytkach przy napięciu o częstotliwości 50 Hz i prędkości podnoszenia napięcia 500 V/s, zgodnie z normą IEC 60243-1. Pomiary napięcia przebicia zostały wykonane na próbkach zanurzonych w oleju izolacyjnym, tak aby uniknąć jakichkolwiek wyładowań na powierzchni próbki. Taka procedura pozwoliła na określenie rzeczywistej wytrzymałości skrośnej próbki, a nie przebicia wywołanego wyładowaniami powierzchniowymi. Wyniki przedstawiono w części trzeciej (analiza Weibulla).

Długość życia lakieru w warunkach występowania wyładowań niepełnych była określana również na lakierowanych płytkach, w temperaturze pokojowej. Rolę jednej z elektrod pełniła płytka stalowa, a drugą stanowiła stalowa elektroda kulowa o średnicy 10 mm. Stosowano napięcie impulsowe prostokątne bipolarne o amplitudzie ± 1100 V, o czasie narostu impulsu 700 ns i częstotliwości 20 kHz. Wyładowania niepełne występowały w bezpośredniej bliskości miejsca kontaktu elektrody kulowej z lakierem.

Analiza termogravimetryczna (TGA/DTG) oraz różnicowa analiza termiczna (DTA) została wykonana na termoanализatorze TGA/DSC1 firmy Mettler Toledo. Termogramy badanych lakierów (w stanie utwardzonym) określono w zakresie temperatur od 23 °C do 800 °C, przy prędkości narastania temperatury 10 K/min, w atmosferze powietrza o prędkości przepływu 50 ml/min.

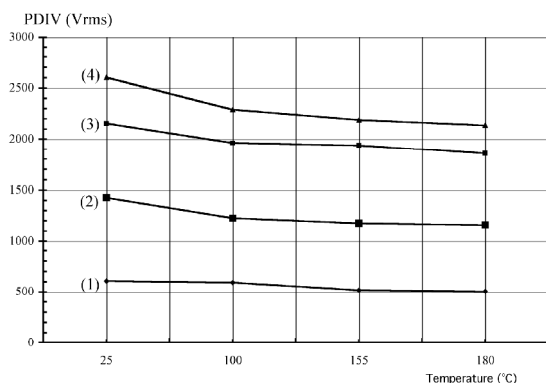
Siła wiążąca próbek w funkcji temperatury zwykłych i domieszkowanych lakierów została zbadana zgodnie z normą IEC 60455-2 za pomocą maszyny wytrzymałościowej Instron.

Dodatkowo wykonano badania rentgenowskie oraz mikroskopowe (opisane w części 4).

3. Wyniki

3.1. Napięcie zapłonu wyładowań niepełnych (PDIV)

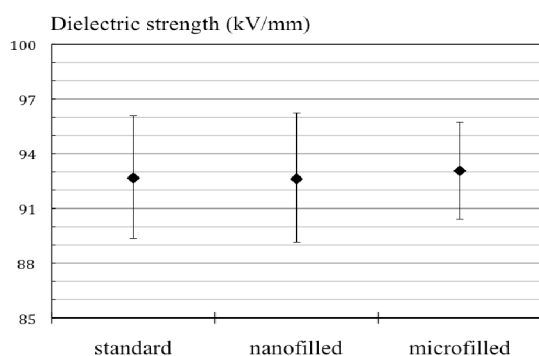
Wyniki eksperymentalne napięcia zapłonu wyładowań niepełnych w funkcji temperatury zostały przedstawione na rysunku 2.



Rys. 2. PDIV skrętek w funkcji temperatury i rodzaju lakieru (1: bez lakieru, 2: lakier z mikro-napełniaczem, 3: lakier standardowy, 4: lakier z nanonapełniaczem)

Bez względu na rodzaj lakieru PDIV maleje wraz ze wzrostem temperatury. Zgodnie z oczekiwaniami autorów, PDIV dla próbek nasyconych standardowym lakierem jest wyższe (czterokrotnie) niż dla próbek nieimpregnowanych. Wyładowania niepełne (PD) mają miejsce w szczelinie powietrznej w pobliżu miejsca kontaktu dwóch przewodów skrętki, tzn. tam, gdzie natężenie pola elektrycznego jest najwyższe. Wypełnienie tej szczeliny lakierem powoduje wzrost PDIV, gdyż wówczas PD występują w szczelinie powietrznej między nasyconymi przewodami emaliowanymi.

Skrętki z lakierem domieszkowanym nanocząstkami mają jeszcze wyższe PDIV niż te z lakierem standardowym. Natomiast skrętki z lakierem z mikrocząstkami wykazują niższe wartości PDIV w porównaniu z lakierem standardowym. Hipoteza wyjaśniająca to zjawisko zostanie przedstawiona w części 4 artykułu.



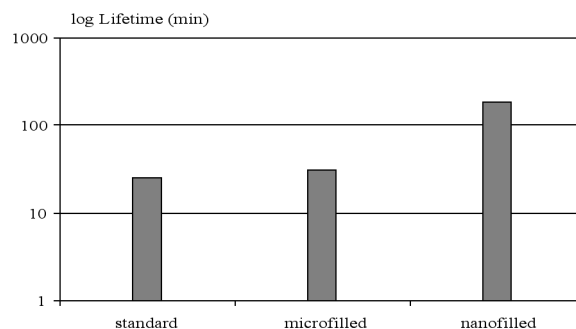
Rys. 3. Wytrzymałość elektryczna lakieru standardowego (lewy), z nanonapełniaczem (środkowy) i mikro-napełniaczem (prawy); napięcie sinusoidalne 50 Hz, temperatura pokojowa, pomiary w oleju izolacyjnym, wartości wytrzymałości przy założeniu rozkładu Weibulla, przedział ufności 90%)

3.2. Wytrzymałość elektryczna

Wyniki eksperymentalne wytrzymałości elektrycznej (przy napięciu sinusoidalnym 50Hz) przedstawiono na rysunku 3. Próbki ze standardowym lakierem oraz te z domieszką mikro- i nanocząstek krzemionki wykazują bardzo zbliżoną wartość wytrzymałości elektrycznej.

3.3. Długość życia lakieru w warunkach występowania wyładowań niepełnych

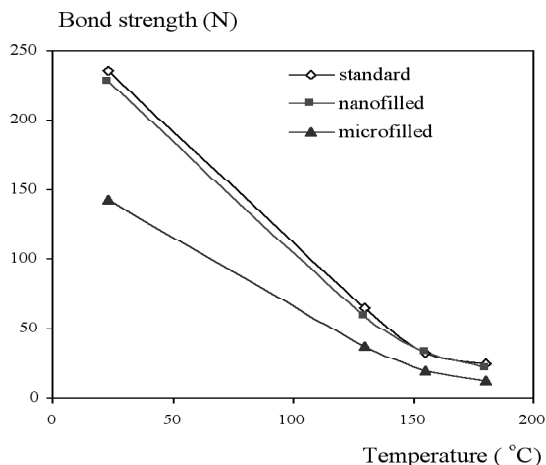
Wyniki badań długości życia przy napięciu impulsowym o amplitudzie 1,1 kV i częstotliwości 20 kHz w temperaturze pokojowej pokazano na rysunku 4. Powłoki wykonane z lakieru z nanonapełniaczem wykazały zdecydowanie dłuższy czas życia przy starzeniu napięciem impulsowym (186 minut) niż powłoki z lakieru standardowego (25 minut). W przeciwieństwie do lakieru z nanonapełniaczem, lakier z mikro-napełniaczem nie wykazał znaczącego wzrostu czasu życia w porównaniu ze standardowym lakierem (30 minut).



Rys. 4. Długość życia przy narażaniu napięciem impulsowym ($\pm 1,1$ kV/20 kHz) lakieru standardowego, z mikro-napełniaczem i nanonapełniaczem w powietrzu, w temperaturze pokojowej

3.4. Właściwości mechaniczne

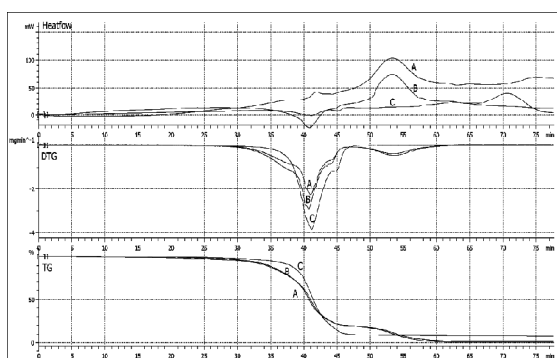
Zależność siły wiązania od temperatury lakieru standardowego i z napełniaczami przedstawiono na rysunku 5. Na rysunku tym widać, że siła wiążąca lakieru z nanonapełniaczem ma podobne wartości jak dla lakieru standardowego, natomiast lakier z mikro-napełniaczem wykazuje znacznie słabszą siłę wiążącą.



Rys. 5. Siła wiążąca lakieru standardowego, z mikronapełniaczem i nanonapełniaczem w funkcji temperatury

3.5. Właściwości fizyko-chemiczne

Rysunek 6 przedstawia krzywe TG/DTA/DSC otrzymane w badaniach termooanalitycznych. Określając z krzywych ubytku masy TG temperaturę degradacji cieplnej T_d jako temperaturę, przy której występuje 5% ubytku masy, uzyskano następujące wartości T_d : 327 °C dla czystego lakieru, 339 °C dla lakieru z mikronapełniaczem i 365 °C dla lakieru z nanonapełniaczem. Degradacja lakieru z nanonapełniaczem rozpoczęła się więc w temperaturze o 38 °C wyższej niż w przypadku czystego lakieru. Porównując natomiast temperaturę początkową procesu „onset”, można zauważyć, że dla lakieru z nanonapełniaczem jest ona wyższa o 10 °C, w porównaniu z lakierem standardowym. Lakier z nanonapełniaczem wykazuje więc najwyższą stabilność termiczną.



Rys. 6. Termogramy TG/DTG/DSC lakieru standardowego oraz z napełniaczami (A – czysty lakier, B – lakier z mikronapełniaczem, C – lakier z nanonapełniaczem)

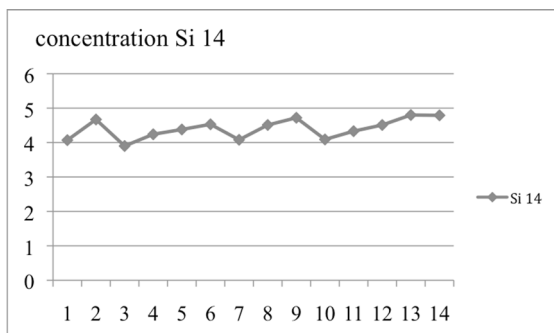
4. Dyskusja

Właściwości dielektryczne lakierów z nanonapełniaczem okazały się znacznie lepsze niż lakierów standardowych, w szczególności w obecności wyładowań niezupełnych (długość życia, PDIV). Wykazano więc korzyści wynikające z domieszkowania lakieru takimi cząstkami nieorganicznymi. Erozja spowodowana przez PD jest znacznie słabsza w przypadku, gdy sieć polimeru jest domieszkowana dwutlenkiem krzemu o rozmiarze ziarna 10 nm. Natomiast cząstki dwutlenku krzemu wielkości mikro- nie dają takich wyników: długość życia się nie zwiększa a wartość PDIV jest niższa niż w przypadku lakieru domieszkowanego nanocząsteczkami. Wpływ wielkości cząstek domieszki na właściwości lakieru można wytłumaczyć następująco:

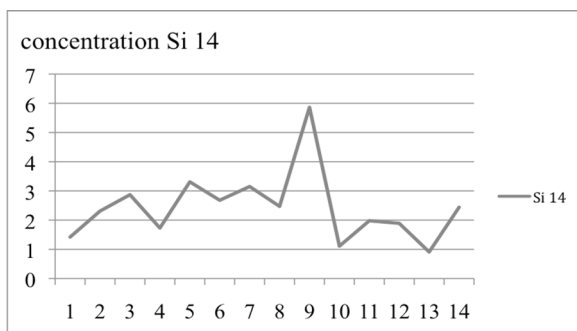
- o zastosowana w badaniach technika dyspergowania nie jest odpowiednia dla mikrocząsteczek,
- o im większy rozmiar cząsteczek tym większe prawdopodobieństwo aglomerowania się i tworzenia agregatów podczas procesu dodawania dwutlenku krzemu do lakieru.

Zostały wykonane dodatkowe badania mające potwierdzić powyższe założenia. Po pierwsze została wykonana rentgenowska analiza fluorescencyjna (przy pomocy urządzenia XGT 1000 WR Horiba Jobin Yvon) do określenia podstawowego składu każdej próbki. Układ ten składa się ze źródła promieniowania rentgenowskiego, fluorescencyjnego detektora promieni rentgenowskich i mikroskopu optycznego pozwalającego na analizę mapującą. Napięcie lampy generującej promienie rentgenowskie wynosiło 50 kV a czas analizy 600 s. Próbkę były badane przy średnicy promienia 0,1 mm. Mapowanie powierzchni było oparte na 14 różnych pozycjach. Wyniki potwierdziły pierwsze założenie, tzn. dyspersja jest lepsza w przypadku kiedy rozmiar cząsteczek domieszki jest mniejszy. Wyniki zostały pokazane na rysunkach 7 i 8.

Drugie założenie zostało potwierdzone przez badanie za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego. Po procesie mieszania napełniacza z polimerem, w napełnionym polimerze powstają różne formy cząstek. Dzieje się tak w szczególności, jeśli używane są cząsteczki o średnicy mniejszej niż jeden mikrometr [6], powstają wtedy m.in. agregaty i aglomeraty.



Rys. 7. Dyspersja nanokrzymionki zmierzona w 14 różnych punktach



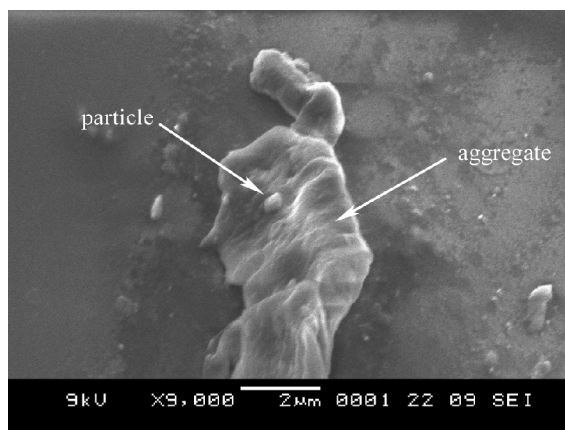
Rys. 8. Dyspersja mikrokrzymionki zmierzona w 14 różnych punktach

Aglomeraty są rzadko spotykane i są związane z problemami podczas dodawania domieszki do polimeru. Agregaty (o długości kilku μm) zostały zaobserwowane w środku oraz na powierzchni stalowych płytek i skrętek, w których lakier był domieszkowany mikrocząstkami (rys. 9). Zdarza się, że agregaty są porowate co prowadzi do tworzenia się w lakierze dużych pęcherzyków powietrza. Takie pęcherzyki są natomiast potencjalnym miejscem występowania wyładowań niepełnych, co tłumaczy niższe PDIV, niż w przypadku lakieru z nanocząstkami. Dodatkowo na powierzchni skrętek tworzą się agregaty dwutlenku krzemu rzędu mikronów co wzmacnia lokalnie pole elektryczne prowadząc do niższego PDIV.

Przedstawione na rysunku 3 wyniki wytrzymałości elektrycznej skrośnej pokazują, że po dodaniu małej ilości mikro- lub nanocząstek, wytrzymałość nie zmienia się, innymi słowy domieszkowanie niewielkimi ilościami dwutlenku krzemu nie zmienia fizycznego mechanizmu przebicia lakieru.

Właściwości mechaniczne domieszkowanego polimeru są związane z następującymi parametrami morfologicznymi [7, 8, 9]:

- rodzaj polimeru i cząstki nieorganicznej,
- rodzaj reakcji na styku polimer - cząstka napełniacza,



Rys. 9. Obraz agregatu w próbce z domieszkami w skali mikro z elektronowego mikroskopu skaningowego

- geometria cząsteczki,
- dyspersja cząsteczek w polimerze.

Każdy z tych czynników może wpływać samodzielnie na właściwości mechaniczne [10].

Eksperymentalne wyniki siły wiążącej przedstawione w części trzeciej wykazują, że domieszka z nanocząstek nie wpływa na tę właściwość badanego lakieru. Należy to tłumaczyć małą, 1,5% ilością domieszki. Literatura wskazuje, że właściwości mechaniczne domieszkowanych polimerów są niezależne od wielkości cząsteczek domieszki [12, 13]. W przedstawionych badaniach domieszkowanie mikrocząstkami wpływa negatywnie na siłę wiązania. To zjawisko można tłumaczyć tworzeniem się pęcherzyków powietrza przy agregatach, jak też mikropęknięciami na styku mikrocząstki i sieci polimeru.

5. Wnioski

Zostały zbadane właściwości dielektryczne i mechaniczne standardowych i domieszkowanych lakierów nasycających, stosowanych w izolacji zwojowej silników elektrycznych. Lakiery napełnione nanocząstkami wykazały znacznie lepsze właściwości, niż te domieszkowane cząstkami w skali mikro. Zarówno PDIV jak i długość życia znacznie się poprawiły, natomiast domieszkowanie nie miało wpływu na siłę wiążącą. Lakier napełniony mikrocząstkami wykazał się najgorszymi właściwościami: niższym PDIV, bardzo małym wzrostem długości życia i znacznym obniżeniem siły wiążącej.

7. Literatura

- [1] Irwin P.C.: *Characterization of commercial corona resistant magnet wire enamels using nano-*

dentation techniques, Proceeding on Electrical Insulation Conference and Electrical Manufacturing & Coil Winding Technology Conference, pp. 105-107, 2003

[2] Kikuchi H., Yukimori Y., Itonaga S.: *Inverter surge resistant enameled wire based on nanocomposite insulating material*, Hitachi Cable Review, 21, pp. 55-62, 2002

[3] Weijun Y., Bultemeier K., Barta D., Floryan D.: *Improved magnet wire for inverter-fed motors*, Proceeding on Electrical Insulation Conference and Electrical Manufacturing & Coil Winding Technology Conference, pp. 379-382, 1997

[4] Kozako M., Fuse N., Ohki Y., Okamoto T., Tanaka T.: *Surface Degradation of Polyamide Nanocomposites Caused by Partial Discharge using IEC (b) Electrodes*, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., Vol. 11, pp. 833-838, 2004

[5] Sherman L.M.: *Nanocomposites: a little goes a long way*, Plastic Technology, June, pp. 52-57, 1999

[6] Hancock M., Rothern R.: *Principal types of particulate fillers*, Particulate-filled polymer composites, Rothern R. Essex Edition, pp. 47-87, 1995

[7] Chow T.S.: *The effect of particle shape on the mechanical properties of filled polymers*, Jour. Mat. Sci., Vol. 15, pp. 1873-1888, 1980

[8] Ahmed S., Jones F.R.: *A review of particulate reinforcement theories for polymer composites*, Jour. Mat. Sci., Vol. 25, no.12, pp. 4933-4942, 1990

[9] Gao Z., Tsou A.H.: *Mechanical properties of polymers containing fillers*, Jour. Polym. Sci., Vol. 37, pp. 155-172, 1999

[10] Pukanszky B., Fekete E.: *Adhesion and surface modification*, Adv. Polym. Sci., Vol. 139, pp. 109-153, 1999

[11] Kerner E.H.: *The elastic and thermo-elastic properties of composite media*, Proc. Phys. Soc., Vol. 69B, pp. 808-813, 1956

[12] Moloney A.C., Kausch H.H., Kaiser T., Beer H.R.: *Review: parameters determining the strength and toughness of particulate filled epoxide resins*, Jour. Mat. Sci., Vol. 22, pp. 381-393, 1987

[13] Anderson D.P., Besnon Tolle T.: *Composite property enhancement with nanoscale inorganic fillers*, Proceeding of the ACS National Meeting PMSE., pp. 220-221, 2000

Autor

Dr inż. Piotr Weryński,

e-mail: p.werynski@iel.waw.pl

Instytut Elektrotechniki,

ul. Pożaryskiego 28, 04-703 Warszawa