

Lech Górecki, Barbara Górnicka
Instytut Elektrotechniki, Wrocław

OCENA CIEPŁOODPORNOŚCI PRZEWODÓW EMALIOWANYCH METODAMI ANALIZY TERMICZNEJ

ASSESSMENT OF THERMAL ENDURANCE OF ENAMELED WIRES USING THERMAL ANALYSIS METHODS

Abstract: The long-term investigations are required to determine the thermal endurance of enamelled wires on the basis of Temperature Index (TI). The fast assessment of thermal properties is often necessary, especially when the new materials are developed. In this case thermal analysis methods can be very useful. The thermogravimetric (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) analysis of the various winding wire enamels are presented. It was found that the sample conditioning by exposure to temperature of the declared TI during 50 hours enable the proper classification in the respect to the thermal endurance. Additionally the TGA/DSC investigations of the polyamide-imide enamel after various periods of ageing in 280 °C and 290 °C were performed and lifetimes of the enamel in these temperatures were determined. The exothermic peak temperatures on the DSC curves were determined. It has been stated that the peaks shift in the lower temperatures direction after exceeding the lifetime. The degradation temperatures were determined from the loss weight (TG) curves. It was proved that the degradation temperature stabilizes after attaining the enamel lifetime. Furthermore, while unaged enamel shows no residue mass (enamel combusts in air atmosphere), the residue mass of aged enamel gradually increases, even to 27%, due to penetration of the copper ions from wire during ageing.

1. Wprowadzenie

Ciepłoodporność, jedną z najważniejszych właściwości materiałów elektroizolacyjnych, określa się na podstawie prób przyspieszonego cyklicznego starzenia. Starzenie cieplne jest efektem zachodzących pod wpływem temperatury reakcji chemicznych. Intensywność reakcji opisuje podstawowe prawo kinetyki reakcji – prawo Arrheniusa [1-5]. Wynikająca z tego prawa liniowa zależność między logarytmem trwałości a odwrotnością temperatury absolutnej jest wykorzystywana przy określaniu odporności cieplnej materiałów elektroizolacyjnych według normy IEC 60216.

W przypadku polimerów, podczas ogrzewania do wysokich temperatur, następuje rozrywanie wiązań chemicznych w łańcuchu głównym i bocznym, wydzielają się niskocząsteczkowe produkty gazowe oraz często następują wewnętrzząsteczkowe reakcje cyklizacji i eliminacji. Znormalizowane metody określania ciepłoodporności materiałów są bardzo pracochłonne i długotrwałe, dlatego od wielu lat podejmowane są próby wykorzystania metod termooanalitycznych do oceny ich ciepłoodporności [6-8]. Analiza termogravimetryczna TGA umożliwia określenie zmian masy próbki badanego materiału w funkcji temperatury i czasu w określonym środowisku gazowym.

Temperatura próbki może zmieniać się z określoną prędkością (pomiar dynamiczny, atermiczny) lub nie zmieniać się w czasie (pomiar w warunkach izotermicznych, statyczny). Dla polimerów termoutwardzalnych, a w szczególności lakierów elektroizolacyjnych, metoda TGA umożliwia określenie: składu, parametrów żelowania i utwardzania, zawartości wilgoci, temperatur i etapów degradacji, stabilności cieplnej, zawartości rozpuszczalników, składników organicznych i nieorganicznych oraz wyznaczanie parametrów kinetycznych reakcji rozkładu termicznego. Na podstawie analizy termicznej DSC można określić parametry reakcji endo i egzotermicznych zachodzących w materiale. W przypadku polimerów można wyznaczać parametry: parowania, topnienia, krystalizacji i nukleacji, utwardzania oraz przejścia polimorficzne. Na ich podstawie można wyznaczyć ciepło właściwe, temperaturę zeszklenia, reaktywność, jak również czystość materiałów. Termogravimetria jest jedną z najbardziej dogodnych metod badań procesów rozkładu termicznego polimerów, w bardzo krótkim czasie. Badając próbki emalii o różnym stopniu zesterzenia, porównywano skutki degradacji przy dynamicznym, krótkotrwałym oddziaływaniu temperatury oraz długotrwałym

wygrzewaniu izotermicznym. Dodatkowo stopień zesterzenia oceniano metodami termodynamicznymi – po cyklach starzenia próbki w stałej temperaturze. Celem badań termodynamicznych TG/DSC było określenie, jakie parametry termogramów zmieniają się w trakcie starzenia cieplnego oraz znalezienie korelacji zmiany parametrów krzywych TG, i DSC ze zmianą stopnia zesterzenia materiałów emalii przewodów o różnej deklarowanej przez producenta klasie ciepłoodporności. Głównym problemem było znalezienie parametru odczytanego lub obliczonego z termogramu, który byłby najlepszym kryterium oceny stopnia degradacji emalii.

2. Opis badanych materiałów izolacyjnych

Przedmiotem badań była izolacja lakierowa (emalia) przewodów nawojowych. Wykonano badania termodynamiczne w warunkach dynamicznych i izotermicznych przewodów o różnych klasach ciepłoodporności. W Tabelicy 1 podano rodzaje badanych przewodów, bazę chemiczną ich emalii, znamionową klasę ciepłoodporności, średnicę przewodu i stopień grubości izolacji.

Tabelica 1. Rodzaje badanych emalii

Nr	Rodzaj przewodu (baza chemiczna emalii)	Klasa ciepłoodporności TI	Średnica przewodu/ Stopień grubości izolacji [mm]
1	DN2E200 (dwuwarstwowy - poliestroimid+ poliamidoimid)	200	1,00 / 2 st
2	DN2E200T (poliamidoimid)	200	1,00 / 2 st
3	DN2E180 (poliestroimid)	180	1,00 / 2 st
4	DNE155 (poliester)	155	0,95 / 1 st
5	DNE130 (poliuretan)	130	0,55 / 1 st

3. Wykonane badania starzeniowe i termodynamiczne

3.1. Badania starzeniowe

Wykonano starzenie próbek w 280 °C oraz w 290 °C i wyznaczono termogramy po różnych czasach starzenia w danej temperaturze.

3.2. Badania termodynamiczne TG/DSC

Badania termodynamiczne TG/DSC wykonano za pomocą termodynamicznego Mettler-Toledo

TGA/DSC-1 umożliwiającego jednoczesny pomiar TGA i DSC. Badania wykonano w warunkach dynamicznych i izotermicznych przy zastosowaniu następujących parametrów: prędkość nagrzewania 10 K/min, atmosfera powietrze, prędkość przepływu 50 ml/min.

Wykonane badania termodynamiczne emalii:

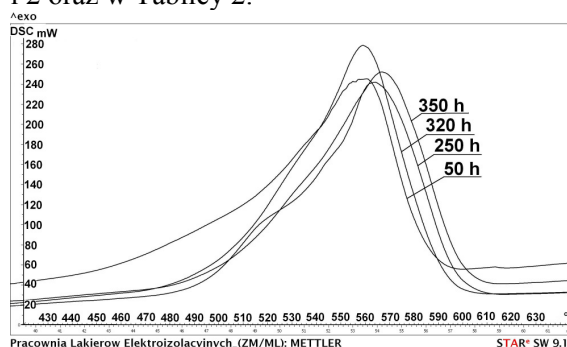
- po cyklach starzenia w temperaturze 280 °C i 290 °C. Badania wykonano na próbce nr 1, w warunkach dynamicznych w zakresie nagrzewania od 23 °C do 800 °C, naważki ok. 10 mg;
- o różnej klasie ciepłoodporności w warunkach dynamicznych. Badania wykonano na próbkach nr 1 do 5, w warunkach dynamicznych w zakresie nagrzewania od 23 °C do 800 °C, naważki ok. 5 mg;
- o różnej klasie ciepłoodporności w warunkach izotermicznych. Badania wykonano na próbce nr 1 do 5, w temperaturze 250 °C przez 60 min, naważki ok. 5 mg;
- przewodów o tej samej deklarowanej klasie ciepłoodporności po wstępnym ich wygrzaniu przez 50 godzin w 200 °C
Badania wykonano na próbce nr 1 i 2, w temperaturze 250 °C przez 60 min, naważki ok. 2,5 mg.

Z termogramów ubytku masy TG odczytano temperatury początkowego rozkładu (T_{pocz}) oraz temperatury, przy których następuje 5 % ubytek suchej masy ($T_{5\%}$). Z krzywej DSC odczytano temperatury piku egzotermicznego.

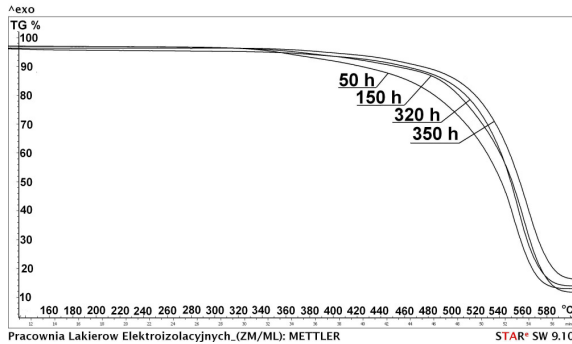
4. Omówienie wyników badań

4.1. Wyniki badań termogravimetrycznych emalii po cyklach starzenia w temperaturze 280 °C i 290 °C

Wyniki badań termodynamicznych TG/DSC w atmosferze powietrza po cyklach starzenia w temperaturze 280 °C przedstawiono na Rys. 1 i 2 oraz w Tabelicy 2.



Rys. 1. Termogramy DSC próbki nr 1 po cyklach starzenia w 280 °C

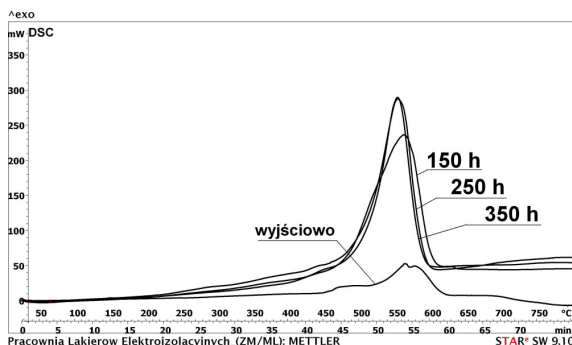


Rys. 2. Termogramy TG próbki nr 1 po cyklach starzenia w 280 °C

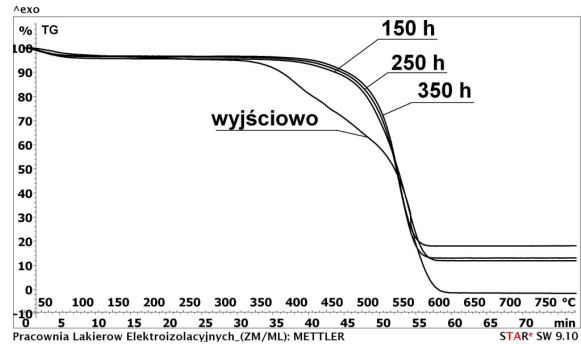
Tablica 2. Temperatury maximum piku DSC - T_{max} , początku degradacji - T_{pocz} , 5 % ubytku masy - m_5 % oraz pozostałość masy w 800 °C - m_{800} dla próbki nr 1 po cyklach starzenia w 280 °C

Temperatura/ czas starzenia	T_{max} [°C]	T_{pocz} [°C]	m_5 % [°C]	m_{800} [%]
Stan wyjściowy	570	210	340	0
280°C/17 h	560	195	325	1,0
280°C/50 h	558	295	425	3,0
280°C/75 h	558	325	440	9,5
280°C/150 h	562	325	453	11,5
280°C/175 h	565	325	455	11,8
280°C/200 h	565	320	448	12,0
280°C/250 h	560	320/	460	13,0
280°C/320h	560	330/	460	14,0
280°C/350 h	565	350	475	16,5

Wyniki badań termooanalitycznych TG/DSC w atmosferze powietrza po cyklach starzenia w temperaturze 290 °C przedstawiono na rysunkach 3 i 4 oraz w Tablicy 3.



Rys. 3. Termogramy DSC próbki nr 1 po cyklach starzenia w 290 °C



Rys. 4. Termogramy TG próbki nr 1 po cyklach starzenia w 290 °C

Tablica 3. Temperatury maximum piku DSC - T_{max} , początku degradacji - T_{pocz} , 5 % ubytku masy - m_5 % oraz pozostałość masy w 800 °C - m_{800} dla próbki nr 1 po cyklach starzenia w 290 °C

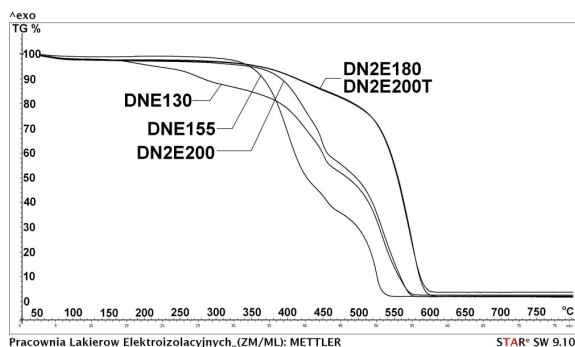
Temperatura/ czas starzenia	T_{max} [°C]	T_{pocz} [°C]	m_5 % [°C]	m_{800} [%]
Stan wyjściowy	570	210	340	0
290°C/17 h	570	265	363	1,9
290°C/50 h	570	300	400	5,0
290°C/75 h	570	340	460	20,0
290°C/150 h*	560	350	462	13,0
290°C/175 h	560	350	464	11,0
290°C/200 h	558	350	465	14,0
290°C/216 h	550	350	475	27,0
290°C/250h	553	350	475	24,0
290°C/320 h	552	350	500	22,0

Wartości temperatury T_{max} głównego egzotermicznego piku z krzywej DSC, nie zmieniają się ze wzrostem czasu starzenia (Tablica 2 i 3) do osiągnięcia czasu życia*. Wartość temperatury T_{pocz} (początku degradacji), odczytanej z krzywej ubytku masy TG, nieznacznie rośnie ze wzrostem czasu starzenia emalii w obu temperaturach (Tablica 2 i 3). Podczas gdy emalia niestarzona nie wykazuje żadnej pozostałości masy (emalia spala się całkowicie w atmosferze powietrza), to dla emalii po starzeniu pozostałość masy stopniowo rośnie, nawet do 27%, wskutek wnikania jonów miedzi z przewodu do emalii podczas starzenia (tab. 2 i 3) [9]. W trakcie starzenia najbardziej zmienia się więc temperatura, w której występuje 5% ubytku masy oraz pozostałość masy w 800 °C (Tablica 2 i 3). Oszacowany czas życia badanej emalii w 290 °C wynosi około 100 h. Widać, że nawet przy bardzo dużym zestarzeniu (powyżej czasu życia) temperatura, w której występuje 5%

ubytku masy (Tablica 3), jest czułym wskaźnikiem stopnia zestarzenia emalii.

4.2. Wyniki badań termogravimetrycznych emalii o różnej klasie ciepłoodporności w warunkach dynamicznych

Badania wykonano na próbkach nr 1 - nr 5. Wyniki badań termoanalitycznych DSC, TG próbek pokazano na rysunku 5.

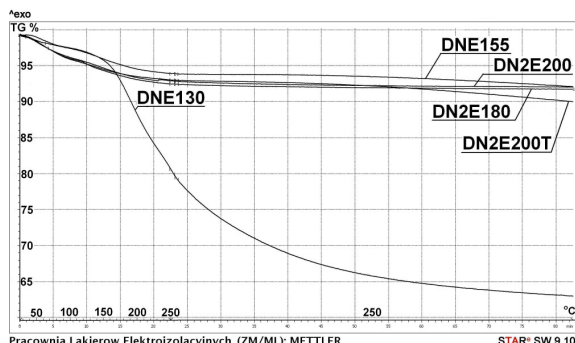


Rys. 5. Termogramy TG (%) w warunkach dynamicznych próbek emalii badanych przewodów

Analizując termogramy różnych emalii o wskaźnikach ciepłoodporności od 130 do 200 w stanie wyjściowym nie można ocenić ich ciepłoodporności na podstawie krzywych TG, ponieważ mogą one zależeć od stopnia utwardzenia (rys.5).

4.3. Wyniki badań termogravimetrycznych emalii o różnej klasie ciepłoodporności w warunkach izotermicznych.

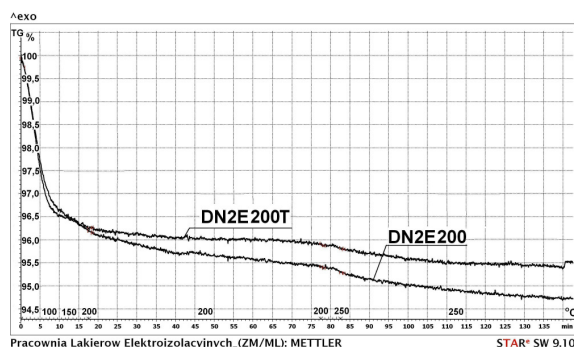
Wyniki badań termogravimetrycznych TG przedstawiono na Rys. 6. Jak widać, badanie izotermiczne przy parametrach 1h/250 °C nie umożliwia zróżnicowania przewodów o klasie ciepłoodporności wyższej niż 130.



Rys. 6. Termogramy TG (%) w warunkach statycznych próbek emalii badanych przewodów

4.4. Wyniki badań termogravimetrycznych emalii przewodów o tej samej deklarowanej klasie ciepłoodporności po wstępnym wygrzaniu przez 50 godzin w 200 °C

Badania wykonano dla emalii przewodu IEC 60317-26 (poliamidoimid) i przewodu IEC 60317-13 (dwuwarstwowy – poliestroimid + poliamidoimid), o deklarowanej tej samej klasie ciepłoodporności 200, po wstępnym wygrzaniu przez 50 godzin w 200 °C. Wyniki badań termogravimetrycznych przedstawiono na rysunku 7.



Rys. 7. Termogramy TG (%) dla próbek nr 1 i 2 o deklarowanej tej samej klasie TI 200, po wstępnym wygrzaniu przez 50 godzin w 200 °C

Można stwierdzić, że dopiero wygrzewanie wstępne emalii przez 50 h w 200 °C umożliwia zróżnicowanie ciepłoodporności emalii o deklarowanej tej samej klasie - przewód poliamidoimidowy wykazuje lepszą stabilność cieplną niż przewód dwuwarstwowy (rys. 7). Norma IEC 60216 również zaleca wstępne wygrzewanie materiałów elektroizolacyjnych przed starzeniem, w celu stabilizacji parametrów wyjściowych.

5. Podsumowanie

Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono że:

- szacowanie ciepłoodporności emalii o różnej klasie ciepłoodporności i różnym stopniu utwardzenia na podstawie badań metodą izotermicznej lub dynamicznej analizy termogravimetrycznej TGA bez wstępnego jej wygrzania jest utrudnione, a wnioski z takich badań mogą być błędne,
- pozostałość masy wskutek starzenia stopniowo rośnie wskutek wnikania jonów miedzi żyły do emalii,
- dotwardzenie emalii poprzez wstępne wygrzewanie próbek przed badaniem przez 50 godzin w temperaturze deklarowanego wskaźnika temperaturowego umożliwia po-

prawną klasyfikację emalii pod względem jej ciepłoodporności i umożliwia nawet zróżnicowanie ciepłoodporności emalii o tej samej klasie ciepłoodporności (o zbliżonych wartościach wskaźnika temperaturowego).

6. Literatura

- [1]. Minnick M. G., *Accelerated thermal aging of polyester film: mechanisms affecting thermal endurance*, Electrical Insulation Conference and Electrical Manufacturing & Coil Winding Conference, Proceedings Volume, Issue, 1999, pp. 337 – 342.
- [2]. Aymonino F., Lebey T., Malec D., Petit C., Saint Michel J., Anton A., Gimenez A. *Degradation and dielectrics measurements of rotating machines insulation at high temperature (200-400°C)*, 2007 International Conference on Solid Dielectrics, 2007, pp. 130-133.
- [3]. Mans D., *Thermal endurance of rotor turn insulation materials*, IEEE International Symposium on Electrical Insulation, 2006, pp. 21-24.
- [4]. Yingsuo Z., Yi B., Quixing X., Zhiping Z., *Evaluation of thermal life for composite dielectrics*, IEEE Electrical Insulation Magazine, 1999, pp.12-191.
- Saccani A., Motori A., Patuelli F., *Thermal endurance Evaluation of Isotactic poly(propylene) based nanocomposites by short-term analytical methods*, IEEE Transactions on Dielectrics.
- [5]. Li F., Xu X., Li Q., Li Y., Zhang H., Yu J., Cao A., *Thermal degradation and their kinetics of biodegradable poly(butylene succinate-co-butylene terephthalate)s under nitrogen and air atmospheres*, Polymer Degradation and Stability 91, 2006, pp. 1685-169.
- [6]. Yingsuo Z., Yi B., Quixing X., Zhiping Z., *Evaluation of thermal life for composite dielectrics*, IEEE Electrical Insulation Magazine, 1999, pp.12-191.
- [7]. Aoyagi Y., Yamashita K., Doi Y., *Thermal degradation of poly[(R)-3-hydroxybutyrate], poly[ε-caprolactone], and poly[(S)-lactide]*, Polymer Degradation and Stability, Volume 76, Number 1, 2002, pp. 53-59.
- [8]. Budrugaec P., Segal E., *The application of the thermogravimetric analysis (TGA) and of the differential thermal analysis (DTA) for rapid thermal endurance testing of electrical insulating materials*, <http://gw- chimie. math. unibuc. ro/ anunivch /2005-2/AUBCh2005XIV2241246.pdf>.
- [9]. Araki C., Taguchi T., *Thermal Degradation of Polyesterimide Magnet Wire*, Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 1993. Annual Report. Conference on Volume , Issue , 1993, pp. 526 – 531.