

Marcel Zbornák, Jozef Király, Roman Cimbala

Katedra elektroenergetiky, Fakulta elektrotechniky a informatiky, Technická univerzita v Košiciach

Vplyv tepelného starnutia na magnetické kvapaliny

Abstrakt. V dnešnej dobe sa kladie veľký dôraz na skúmanie nepriaznivých vplyvov pôsobiacich na magnetické kvapaliny v elektrotechnike. Medzi nepriaznivé vplyvy patrí vplyv vlhkosti, teploty, elektrického oblúka a mnoho ďalších. Tento článok je zameraný na skúmanie práve jedného z týchto vplyvov, a to vplyv pôsobenia teploty na zmenu dielektrických vlastností, keďže tepelné namáhanie vedie k zmenám v štruktúre magnetickej kvapaliny.

Abstract. [Influence of thermal degradation on magnetic fluid] Nowadays, the places great emphasis on examining adverse influences acting on the magnetic fluid. Among the adverse effects include the effects of moisture, temperature, arcing and many others. This article is aimed on the examination of one of these effects which is the influence of temperature, which leads to very significant changes in the structure of magnetic fluid.

Kľúčové slová: magnetická kvapalina, tepelné starnutie, kapacita, stratový činiteľ

Keywords: magnetic fluid, thermal aging, capacitance, dissipation factor

Úvod

Magnetické kvapaliny sú moderné nanomateriály. Tieto materiály sú predmetom výskumu vedeckých pracovníkov v odboroch, ako napr. elektroenergetika, elektronika, lekárstvo a mnohých ďalších. Doposiaľ nebol vyrobený kvapalný magnet, ktorý by bolo možné univerzálne použiť v rôznych priemyselných aplikáciách. Existujú ale koloidné disperzie magnetických nanočastíc v kvapalinovom nosiči, ktoré spájajú kvapalné a magnetické vlastnosti. Najväčším problémom pri vytváraní magnetických kvapalín je vytvorenie stabilnej suspenzie, v ktorej by nedochádzalo k sedimentovaniu pevných častíc dôsledkom gravitácie a vzájomnej interakcie. Vlastnosti týchto kvapalín nazývaných taktiež ferrokvapaliny môžeme pôsobením magnetického poľa výraznejšie meniť [1].

Zloženie a príprava magnetických kvapalín

Magnetická kvapalina je stabilná koloidná suspenzia mikroskopických jednodoménových magnetických častíc rovnomerne rozptýlených v celom objeme kvapalného nosiča. Tvoria ju tri komponenty v nasledujúcom percentuálnom zložení:

- 5-10 % - magnetický materiál (Co, CoFe_2O_4 , MnFeO_2),
- 80-85 % - kvapalný nosič (voda, olej),
- 10 % - surfaktant (olejová kyselina, oleát sodný, kyselina laurová).

Príprava magnetických kvapalín pozostáva z dvoch krokov a využívajú sa pri tom chemikálie ako FeCl_3 (chlorid železitý), FeSO_4 (sírán železnatý), NH_3 (amoniak), H_2O (voda) a Fe_3O_4 (magnetit):

- 1. krok - je založený na príprave a separovaní magnetických častíc (pH, teplota...). Tento proces má vplyv na stredný priemer častíc (4-15 nm),
- 2. krok - nastáva stabilizácia magnetických častíc pomocou surfaktantu, ktorý znižuje povrchové napätie kvapalín, čím umožní ľahšie prenikanie častíc a znižuje povrchové napätie medzi kvapalinami [2].



Obr. 1 Magnetická kvapalina [3]

Typy magnetických kvapalín

Ferrofluid - týmto pojmom sa označuje kvapalina, ktorá je neustále priťahovaná k permanentnému magnetu. Tieto kvapaliny môžeme považovať za magneticky mäkké látky. Ak sa berie do úvahy vnútorná štruktúra látky, tak sa jedná o stabilnú koloidnú suspenziu magnetických nanočastíc viazaných v tekutom nosiči (rozpúšťadle). Z toho dôvodu je možné ferrofluid označiť aj ako tekutý magnet.

Ideálne vlastnosti pre technické využitie sa dosiahnu, ak nanočastice majú priemer okolo 10 nm. V prípade menšieho priemeru by už prestávali mať magnetické vlastnosti. Nanočastice sú vytvorené z magnetitu (Fe_3O_4) alebo hematitu (Fe_2O_3).

V súčasnosti je hlavné použitie v strojárskom priemysle ako tesnenie ložísk hriadeľov (mazanie) alebo v elektroenergetike ako chladiaca suspenzia vo vn zariadeniach [4].

Magnetoreologická kvapalina je suspenzia kovových častíc o priemere rádovo niekoľko μm rozptýlených v nosnej kvapaline. Vzhľadom na veľkosť použitých častíc je vplyv Brownovho pohybu zanedbateľný. Z toho vyplýva aj nevýhoda pri týchto kvapalinách a tou je sedimentácia. Tá sa odstraňuje tromi spôsobmi, a to buď pridaním nanočastíc do nosnej kvapaliny, pridaním povrchovo aktívnej látky, alebo pridaním tixotropných aditív (nestekavé látky).

Ak sa už sedimentácia odstraňuje ktorýmkoľvek spôsobom, tak v aktivovanom stave dochádza k zníženiu viskozity a medze klzu. Kvapalina sa stáva tzv. mäkkou, čo znamená, že viskozita a medza klzu sú v aktivovanom alebo neaktivovanom stave blízko seba.

V praxi sa preto musí jasne vyžadovať, či má mať kvapalina vyššiu trvanlivosť alebo účinnosť [5] [6].

Spinová kvapalina - zo začiatku sa zdalo, že sa jedná len o teoretickú konštrukciu a pripraviť tento materiál je nemožné. Podstata tejto kvapaliny spočíva v tom, aby v základnom stave mali všetky susedné spinu opačný smer. Tento stav je dosiahnuteľný pri pravouhlom usporiadaní spinov do tvaru siete, ale pri usporiadaní do tvaru trojuholníkovej siete to nie je možné vzhľadom na rovnaký smer orientácie dvoch susedných spinov.

Ak by sa z elementárnych buniek vytvárala celá rovina, budú sa dvojice opačne orientovaných spinov z rôznych buniek párovať tak, aby výsledný spin bol nulový. Počet takýchto stavov je obrovský, avšak pri nízkej teplote by mal byť realizovaný iba jeden. Pokiaľ by sa realizovala kvantová superpozícia mnohých základných stavov, v ktorej by bol

každý stav zastúpený rovnakou amplitúdou, môže orientácia jednotlivých spinov pri nízkej teplote kvantovo fluktuovať, pričom jeho stav bude kvantovo spojený so stavmi ostatných spinov. Výsledkom je, že pri nízkej teplote blízkej absolútnej nule dochádza v každom mieste k fluktuáciám jednotlivých spinov. Tieto látky by mohli byť kľúčom k vysvetleniu vysokoteplotnej supravodivosti.

Môžeme predpokladať, že objav spinovej kvapaliny prinesie so sebou revolúciu v uložení počítačových dát, ovplyvní vývoj magnetických senzorov a ďalších technológií [7].

Tepelné starnutie magnetickej kvapaliny

Magnetické kvapaliny sú v prevažnej miere zložené z konvenčného transformátorového oleja, a teda aj mechanizmy starnutia prebiehajúce v týchto kvapalinách sú podobné.

Vo všeobecnosti tepelné starnutie nastáva lokálnym prehriatím izolačného oleja, kedy molekulárny pohyb dosiahne takú intenzitu, že sa začnú uvoľňovať slabšie väzby medzi jednotlivými molekulami. Tepelné starnutie spôsobuje degradáciu akosti a vlastností oleja. V prípade, ak ale dôjde k intenzívnemu lokálnemu prehriatiu (v dôsledku elektrického prierazu), z izolačného oleja sa vylúči jemný uhlík, a to zapríčini značné zhoršenie jeho izolačných vlastností, čo sa prejaví znížením elektrickej pevnosti oleja a teda znížením hodnoty prierazného napätia.

Druh poruchy respektíve poškodenia je možné určiť aj podľa koncentrácie plynov a jednotlivých zložiek rozpustených v oleji. Pri teplote 80 - 120 °C, čiže napr. v prípade poruchy chladiaceho systému transformátora sa uvoľňuje vodík, ktorý vzniká štiepením aromatických uhľovodíkov. Ak sa teplota pohybuje v rozmedzí 120 - 200 °C, tak ku vodíku sa pridruží metán a etylén. Intenzívne častkové výboje zapríčiňujú lokálne zvýšenie teploty v rozmedzí 200 - 500 °C. Pri tomto zvýšení teploty sa zmes obohatí o vyššie uhľovodíky s jednoduchou alebo dvojitou väzbou. Iskra alebo oblúk, ktoré spôsobujú lokálne prehriatie nad 500 °C majú za následok vznik metánu, etylénu a taktiež aj acetylénu prípadne vyšších uhľovodíkov s dvoma alebo viacerými väzbami. Pri teplote nad 600 °C vzniká za prítomnosti vzduchu v plyne aj oxid uhličitý. Ku úplnej deštrukcii viac atómových uhľovodíkov dochádza pri teplotách nad 1000 °C, a pri tejto teplote sa v zmesi nachádzajú len plyny ako vodík, metán a acetylén.

Existujú aj iné typy starnutia magnetickej kvapaliny, ku ktorým patrí napr. oxidačné starnutie, starnutie vplyvom prímiesí a starnutie vplyvom vlhkosti [8].

Experiment

V tomto experimente boli skúmané dielektrické vlastnosti magnetickej kvapaliny s koncentráciou magnetických nanočastíc 0,25 %. Na tejto meranej vzorke sa sledovali zmeny hodnôt, ktoré nastávali po jednotlivých krokoch tepelného starnutia. Sledovanými veličinami boli kapacita C_p , stratový činiteľ $\text{tg}\delta$ a nabíjací prúd. Na meranie hodnôt bol použitý elektromer a LCR mostík. Tieto prístroje sú zobrazené na Obr. 2 a Obr.3. Samotný experiment pozostával z troch krokov:

- 1. krok - meranie vzorky pred tepelným starnutím (0 h),
- 2. krok - meranie vzorky počas tepelného starnutia (200 h, $T=90^\circ\text{C}$),
- 3. krok - meranie vzorky na konci tepelného starnutia (700 h, $T=90^\circ\text{C}$).

Podmienky boli pre všetky merania rovnaké a merania sa vykonávali v laboratóriu pri teplote 20 °C. Na prepojenie meracích prístrojov s meracou nádobou, ktorá obsahovala

vzorku kvapaliny sa použil krátky koaxiálny vodič, ktorého kapacita bola kompenzovaná nastavením meracích prístrojov. Dĺžka vodiča teda nemala vplyv na presnosť merania pri meraní na prístroji Agilent E4980A (Obr.2), ale pri meraní nabíjacieho prúdu pomocou prístroja Keithley 617 (Obr. 3) by bol výhodnejší pevne viazaný vodič, aby sa minimalizovalo prehnutie, ktoré by mohlo spôsobovať vzájomnú interferenciu a teda parazitné prúdy vo vodiči.

Pri experimentoch bolo pre potvrdenie magnetodielectrickej anizotropie použité externé magnetické pole tvorené dvoma NdFeB magnetmi o intenzite 40 mT. Konfigurácia meracieho zariadenia je zobrazená na Obr. 4.



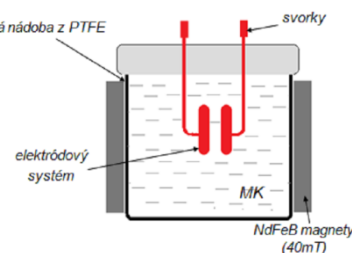
Obr. 2 Merací prístroj Agilent E4980A



Obr. 3 Merací prístroj Keithley 617

Na prístroji Agilent E4980A sa merala kapacita spolu so stratovým činiteľom $\text{tg}\delta$ a na druhom prístroji Keithley 617 sa meral nabíjací prúd. Kapacita a stratový činiteľ $\text{tg}\delta$ sa merali v závislosti na frekvencii v rozsahu od 100 Hz do 2 MHz a nabíjací prúd sa meral v závislosti na čase v rozsahu od 0 s do 1000 s.

Meranie bolo realizované na elektródovom systéme tvorenom dvoma valcovými elektródami o priemere 2 cm. Meranie bolo realizované pri konštantnej vzdialenosti elektród. V celom experimente bola vzdialenosť stanovená na 1 mm.



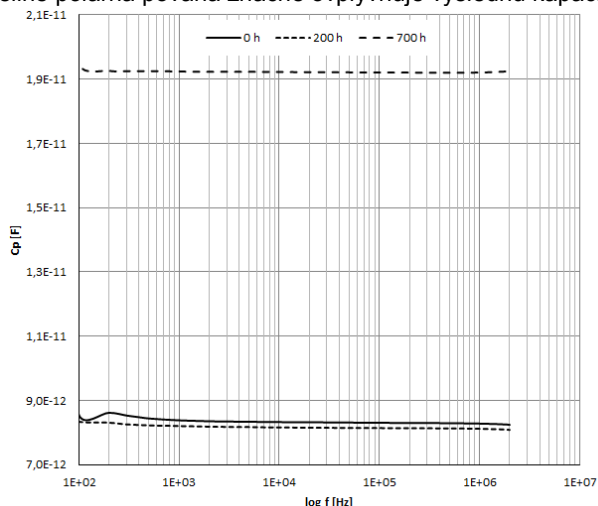
Obr. 4 Použitý elektródový systém

Vyhodnotenie experimentu

Na Obr. 5 je znázornený priebeh kapacity v závislosti od frekvencie. Pôvodný merací rozsah (10Hz až 2MHz) sa z dôvodu rušivých vplyvov v oblasti priemyselnej frekvencie 50Hz musel upraviť na rozsah od 100 Hz do 2 MHz. V tomto rozsahu už nie sú viditeľné rušivé vplyvy, a je dobre vidieť trend vývoja kapacity.

Z priloženého grafu sú viditeľné zmeny, ktoré nastávajú počas tepelného starnutia. Pred starnutím vzorky boli vykonané počiatočné merania na stanovenie východiskových parametrov magnetickej kvapaliny. Po 200

hodinách starnutia sa vplyv tepelného namáhania veľmi neprejavil, čo sa prejavilo v malej zmene kapacity rádo vo desatinách pF oproti pôvodnej hodnote. Keď bola MK vystavená účinkom tepelného starnutia dlhšiu dobu (700 hodín), degradácia sa prejavila na zmene kapacity a oproti pôvodnej hodnote 8,5pF prudko stúpila na až cca 20pF. Tento jav je zapríčinený postupným rozpadom väzieb kvapaliny, kedy sa magnetické častice začínajú oddeľovať od kyseliny olejovej. Z toho vyplýva, že teplota ako nepriaznivý vplyv na MK má za následok postupné znehodnotenie kvapaliny. Zvýšenú hodnotu kapacity vzorky pravdepodobne spôsobila uvoľnená kyselina olejová, ktorej silne polárna povaha značne ovplyvňuje výslednú kapacitu.

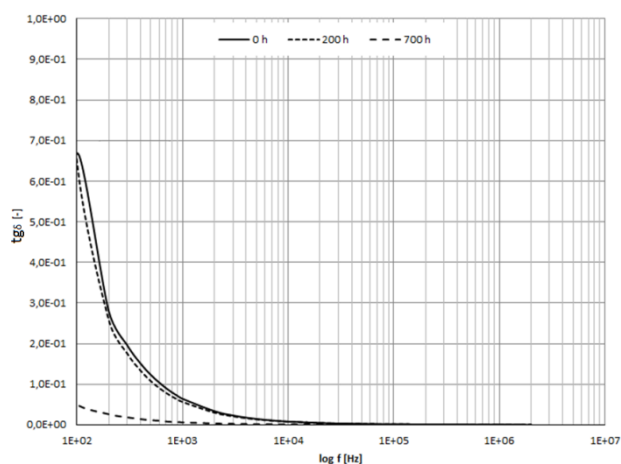


Obr. 5 Frekvenčná závislosť kapacity MK 0,25 % pri B=0

Na obr. 6 je znázornená závislosť stratového činiteľa $\text{tg}\delta$ od frekvencie. Rovnako, ako v predchádzajúcom meraní, aj v tomto sa musel frekvenčný rozsah upraviť na hodnotu od 100 Hz do 2 MHz z dôvodu rušivých vplyvov. Tieto vplyvy vyšších harmonických sa objavovali hlavne okolo frekvencie 50 Hz, čo má za následok rušenie zo siete.

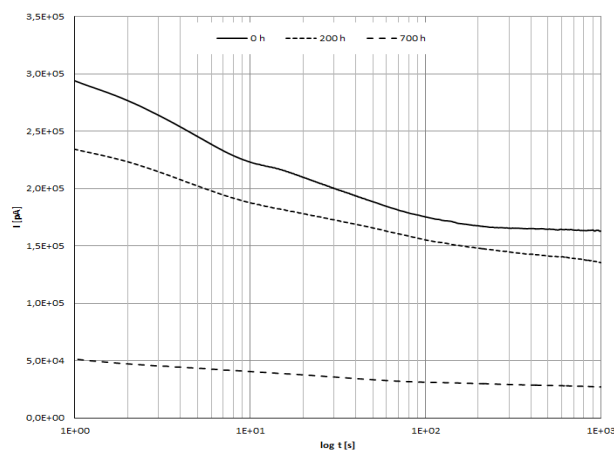
Na tomto obrázku sú znázornené tri krivky, ktoré prezentujú magnetickú kvapalinu v rôznom stupni tepelného starnutia. Ako je zjavné po prvom stupni tepelného starnutia (200 h), namerané zmeny nie sú významné. To znamená, že sa ešte neprejavil vplyv teploty na chemické väzby medzi časticami kvapaliny a štruktúra magnetické kvapaliny ostala skoro nezmenená. Po ďalšom kroku tepelného starnutia v celkovom trvaní 700 hodín sa už prejavili zmeny v štruktúre a vlastnostiach kvapaliny. Hodnota stratového činiteľa výrazne klesla. Predpokladáme, že pokles je zapríčinený znížením vlhkosti vo vzorke a najmä znížením viskozity kvapaliny, čo má za následok zmenšenie trenia pri otáčaní dipólov do smeru elektrického poľa a tým pádom aj zníženie hodnoty $\text{tg}\delta$ pri nižších frekvenciách. Aj v tomto prípade sa potvrdil vplyv tepelného starnutia na štruktúru magnetické kvapaliny.

Závislosť nabíjacieho prúdu od času je zobrazená na obr. 7. Rovnako, ako na predchádzajúcich obrázkoch, aj na tomto sú zaznamenané tri krivky magnetické kvapaliny po rôznom stupni tepelného starnutia. Rozdiel oproti predchádzajúcim prípadom je v nezmenenom meracom rozsahu. V tomto prípade sme z dôvodu lepšieho vyhodnotenia zostrojených kriviek nemuseli upravovať merací rozsah, pretože sa nepreukázali počas merania žiadne rušivé vplyvy, ktoré by ovplyvňovali samotné merania a aj namerané hodnoty. Takže merací rozsah ostal nezmenený, a to od 0 s do 1000 s.



Obr. 6 Frekvenčná závislosť stratového činiteľa $\text{tg}\delta$ MK 0,25 % pri B=0

Meraný nabíjací prúd vo všeobecnosti závisí hlavne od množstva magnetitu nachádzajúceho sa v magnetické kvapaline. Z Obr. 7 je dobre viditeľné, že najväčší nabíjací prúd mala kvapalina pred starnutím (0 h). Vplyvom pôsobenia teploty sa nameraná hodnota nabíjacieho prúdu postupne zmenšovala. Pokles hodnoty je zapríčinený postupným rozpadom častíc magnetitu, resp. jeho zhlukov a ich oddelením sa od kyseliny olejovej. Na rozdiel od predošlých meraní sa v tomto prípade preukázal vplyv teploty už po 200 h starnutí. Tieto zmeny potvrdzujú predpoklad, že hodnota nabíjacieho prúdu popisuje štruktúrne zmeny v kvapaline citlivejšie, ako v prípade merania kapacity a stratového činiteľa vo frekvenčnej oblasti. Vplyv tepelného starnutia je takisto veľmi výrazný a platí, že čím dlhšie je magnetická kvapalina vystavená účinkom tepelného starnutia, tým viac poklesne hodnota nabíjacieho prúdu. Pri dlhom pôsobení môže dôjsť až k úplnému rozpadu kvapaliny, kedy magnetické častice ostanú usadené na dne nádoby, tým kvapalina stráca všetky svoje vlastnosti a stáva sa nepoužiteľnou.

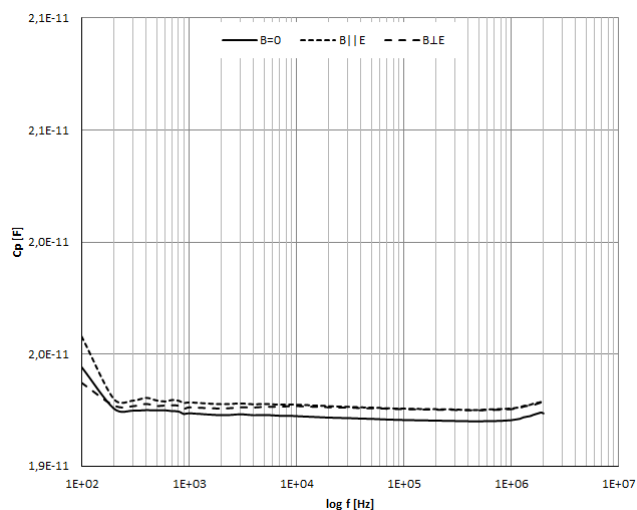


Obr. 7 Frekvenčná závislosť nabíjacieho prúdu MK 0,25 % pri B=0

Vplyv externého magnetického poľa je znázornený na obr. 8. Meraním bola potvrdená magnetodielektrická anizotropia pre rôzne orientácie vektora magnetického poľa vzhľadom na vektor elektrického poľa.

Najskôr sa vykonali merania bez pôsobenia externého magnetického poľa. Pri tomto meraní sú častice homogénne rozptýlené v kvapaline a keďže nepôsobí magnetické pole, tak častice začnú po čase sedimentovať. Tento čas je však vzhľadom na použitie surfaktantu dlhý a môže byť rádo niekoľko desiatok hodín. Pri pôsobení

magnetického poľa bez ohľadu na smer vektora sa častice začnú orientovať do smeru siločiar magnetického poľa a medzi časticami začínajú vznikáť mostíky, ktoré sa so zvyšujúcim časom pôsobenia magnetického poľa začnú predlžovať. Z toho dôvodu je pri meraniach len minimálny rozdiel medzi pôsobením vektora magnetického poľa v smere vektora elektrického poľa v porovnaní s pôsobením vektora magnetického poľa kolmo na vektor elektrického poľa. Podstatný rozdiel predstavuje samotná aplikácia externého magnetického poľa narozdiel od meraní bez prítomnosti tohto poľa, keďže len v porovnaní týchto dvoch stavov sú zmeny v nameraných hodnotách parametrov magnetickej kvapaliny výrazné.



Obr. 8 Porovnanie pôsobenia externého magnetického poľa pri rôznej orientácii na namerané hodnoty kapacity MK 0,25 %

Diskusia

Cieľom tohto experimentu bolo poukázať na nepriaznivý vplyv tepelného starnutia na zmenu dielektrických vlastností ako na jeden z najväznejších vplyvov, ktoré pôsobia na magnetické kvapaliny počas ich celej doby prevádzky v elektroenergetických zariadeniach. Na tento experiment bola použitá kvapalina s najmenšou koncentráciou magnetických nanočastíc (MK ITO 0,25 %), pretože sa predpokladal aj najmenší vplyv tepelného starnutia v porovnaní s vyššími koncentraciami magnetických nanočastíc v ostatných druhoch kvapalín. Ak sa už prejavili známky tepelného starnutia na kvapaline s najmenšou koncentráciou magnetických nanočastíc, tak na ostatných kvapalinách sa tento vplyv prejaví ešte výraznejšie vzhľadom na väčšiu koncentráciu magnetických nanočastíc a surfaktantu.

Záver

Táto publikácia poukazuje na zmenu vlastností magnetickej kvapaliny v rôznom stupni tepelného starnutia. Okrem toho prezentuje aj rušivé vplyvy počas merania pri malých frekvenciách rádovo do 100 Hz, ktoré z dôvodu vyhodnotenia nie sú zaznamenané na grafoch, aby zbytočne neskresovali namerané hodnoty. Tieto rušivé vplyvy môžu byť spôsobené rušením zo siete, ako aj samotné meracie prístroje a prepojovacie vodiče môžu vnášať do merania určité nepriaznivé vplyvy.

Z príspevku vyplýva, že najideálnejšie by bolo nevystavovať magnetickej kvapalinu tepelnému namáhaniu. To však v praxi nie je možné, a preto sa treba pokúsiť tento nepriaznivý vplyv čo najviac eliminovať. Pretože dlhým tepelným namáhaním sa zhoršuje stav kvapaliny, a tým stráca svoje vlastnosti.

Tento experiment je možné aplikovať na zistenie vlastností všetkých druhov magnetických kvapalín, ktoré sa využívajú nie len v transformátoroch, ale aj iných elektroenergetických zariadeniach.

Literatúra

- [1] Katedra leteckej technickej prípravy (KLTP). [Online]. [citované 2014-03-14]. Dostupné na internete: <http://www.senzorika.leteckafakulta.sk/?q=node/165>.
- [2] ZÁVIŠOVÁ, Vlasta: Magnetické častice a magnetické kvapaliny. Košice, 2011, s. 1-21.
- [3] Vacuum challenges and solutions, 2005, Physics Publishing, Ltd. Dostupné na internete: http://www.ptp.pwr.wroc.pl/PDF/PWVacSupp05_Digital.pdf
- [4] ANDELMAN, D.: From Magnetic Solids and Fluids to Organic Films and Polymers. World Scientific, New Jersey, 2009, s. 1-56.
- [5] ZHANG, X. - LI, W - GONG, X.L.: Study on magnetorheological shear thickening. vol. 17, 2008, s. 46 - 51.
- [6] JOLLY, M. - BENDER, J. - CARLSON: Properties and Applications of Commercial Magnetorheological Fluids, SPIE 5th Annual Int Symposium on Smart Structures and Materials, 1998.
- [7] KULHÁNEK, Petr: Revoluční objev spinové kvapaliny nové formy magnetizmu. 2013. [Online]. [citované 2014-03-14]. Dostupné na internete: <http://www.observatory.cz/news/revolucni-objev-spinove-kvapaliny--nove-formy-magnetizmu.html>.
- [8] SEMAN, Slavomír - ROHLÍČEK, Ján: Informačný bulletin nielen o elektrotechnike a nielen pre elektrotechnikov. 2009, s. 4 - 9. [Online]. [citované 2014-03-14]. Dostupné na internete: http://www.svts-doprava.utc.sk/dokumenty/InfoElektro_042009.pdf.

Podakovanie

„Tento príspevok vznikol vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj, pre projekt: Univerzitný vedecký park TECHNICOM pre inovačné aplikácie s podporou znalostných technológií, kód ITMS:26220220182, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.“ „Podporujeme výskumné aktivity na Slovensku/Projekt je spolufinancovaný zo zdrojov EÚ.“



Európska únia
Európsky fond regionálneho rozvoja



Operačný program
VÝSKUM a VÝVOJ



Agentúra
Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR
pre štrukturálne fondy EÚ

Autori: Marcel Zbornák, Katedra elektroenergetiky, Fakulta elektrotechniky a informatiky Technickej univerzity v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice, E-mail: marcel.zbornak@student.tuke.sk
Jozef Király, Katedra elektroenergetiky, Fakulta elektrotechniky a informatiky Technickej univerzity v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice, E-mail: jozef.kiraly@tuke.sk
Roman Cimbala, Katedra elektroenergetiky, Fakulta elektrotechniky a informatiky Technickej univerzity v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice, E-mail: roman.cimbala@tuke.sk