

Josef Király, Samuel Bucko

Teplotné závislosti dielektrických vlastností magnetických kvapalín z pohľadu dielektrickej relaxačnej spektroskopie

Článok sa zaoberá nedeštruktívnou diagnostickou metódou, konkrétne dielektrickú relaxačnou spektroskopiou, ktorá bola aplikovaná na vzorky magnetických nanokvapalín na báze transformátorového oleja obsahujúcich fullerény, z pohľadu vplyvu teploty a predikovanej dlhodobej tepelnej degradácie. Skúmané vzorky boli diagnostikované v počiatočnom stave pri rôznych teplotách, a článok sa zaoberá možnými predpokladmi fyzikálno-chemických mechanizmov prebiehajúcich vo vzorkách v dôsledku zvýšenej teploty a následnej tepelnej degradácie.

Kľúčové slová: magnetická nano kvapalina, tepelná degradácia, dielektrická spektroskopia

The article examines a non-destructive diagnostic method, specifically dielectric relaxation spectroscopy, which was applied to samples of magnetic nanofluids containing fullerenes based on transformer oil, focusing on the influence of temperature and predicted long-term thermal degradation. The examined samples were diagnosed in their initial state at various temperatures, and the article addresses possible assumptions of the physico-chemical mechanisms occurring within the samples as a result of elevated temperature and subsequent thermal degradation. (**Temperature Dependencies of Dielectric Properties of Magnetic Fluids from the Perspective of Dielectric Relaxation Spectroscopy**)

Keywords: magnetic nano fluid, thermal degradation, dielectric spectroscopy

I. ÚVOD

Spoľahlivá a ekonomická prevádzka elektroenergetických zariadení využívajúcich kvapalné dielektriká na izoláciu a chladenie závisí práve od spoľahlivosti týchto izolačných systémov. Nanokvapaliny s prídavkom magnetických nanočastíc alebo fullerénov ponúkajú výhody, ako je zvýšená tepelná vodivosť a vylepšená dielektrická pevnosť. [1] Potreba diagnostického skúmania týchto dielektrík pramení z ich zložitých štruktúr, ktoré sa môžu pri dlhodobej prevádzke v reálnych podmienkach degradovať a meniť svoje vlastnosti rovnako ako konvenčné kvapalné dielektriká. Dodatočné zložky obsiahnuté v týchto kvapalinách môžu navyše prispievať k zvýšeniu rozsahu degračných procesov počas ich prevádzky. Preto je nevyhnutné využívať rôzne diagnostické metódy na presné posúdenie ich špecifických vlastností v procese degradácie.

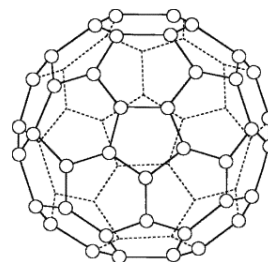
Keďže teplota je, popri elektromagnetickom poli, jedným z hlavných faktorov ovplyvňujúcich izolanty v elektrických zariadeniach, pozorovanie zmien parametrov po krátkodobom aj dlhodobom vystavení teplu predstavuje vhodnú diagnostickú metódu na analýzu správania vzoriek v skutočných zariadeniach. Pre simuláciu dlhodobého tepelného zaťaženia sa používa degradácia pri vyšších teplotách. [1,2]

II. SKÚMANÉ VZORKY A METODIKA TESTOV

SKÚMANÉ VZORKY

Základom skúmaných vzoriek magnetickej kvapaliny sú izolačné oleje vytvorené pomocou technológie GTL (gas-to-liquids). Tieto oleje spĺňajú požiadavky na parametre plne inhibovaných olejov (typ A) podľa normy IEC 60296. Medzi hlavné výhody patrí nízka viskozita 16 mPa·s pri 293 K a nízka hustota 786 kg/m³ pri 296 K.

Disperzná fáza skúmaných nanokvapalín vytvorených na báze uvedeného izolačného oleja obsahovala superparamagnetické častice oxidu železa s priemerom približne 10 nm. V porovnaní s bežnými magnetickými nanokvapalinami skúmané vzorky obsahujú aj nanočastice fullerénu C₆₀. Na začiatku boli nanočastice oxidu železa syntetizované pomocou metódy chemického koprecipitácie. Následne boli nanočastice stéricky stabilizované kyselinou olejovou a dispergované v nosnej kvapaline. Použitý fullerén, konkrétne typ C₆₀ (Buckminsterfullerén), je sférická molekula uhlíka, kde každý atóm uhlíka tvorí tri väzby, čím vzniká kletková štruktúra, ako je znázornené na obr. 1 [3].



Obr. 1. Fullerén C₆₀.

Pre experiment boli použité tri vzorky s rôznymi koncentraciami magnetických nanočastíc a fullerénu C₆₀. Pre porovnanie bola použitá rovnako vzorka čistého izolačného oleja. Hmotnostná koncentrácia nanočastíc bola 0,01%, pričom koncentrácia častíc fullerénu bola 0,01% a 0,03%. Uvedené koncentrácie boli zvolené s ohľadom na potrebu interpretácie vplyvu použitých nanočastíc na dielektrické vlastnosti vzoriek.

POUŽITÉ METÓDY A METODIKA TESTOV

Zvolenou diagnostickou metódou bola s ohľadom na potrebu interpretácie prebiehajúcich polarizačných procesov časová dielektrická spektroskopia. Pri tejto metóde sa na vzorku v elektródovom systéme aplikuje skoková zmena elektrického poľa a následne sa meria odozva materiálu v čase, obvykle ako časová závislosť polarizácie alebo polarizačného prúdu. Táto metóda poskytuje informácie o relaxačných procesoch a polarizačných mechanizmoch v materiáloch analýzou rýchlosti a rozsahu, v akom sa materiál po aplikácii elektrického impulzu vracia do rovnovážneho stavu. Použitie tejto metódy je vhodné na charakterizáciu polymérov, kompozitov, biomateriálov a iných dielektrických látok, čo umožňuje štúdium širokého rozsahu časových škál od nanosekúnd až po hodiny. Táto technika je obzvlášť užitočná pri analýze materiálov s pomalými relaxačnými procesmi alebo zložitým dynamickým správaním a poskytuje dôležité informácie pre vývoj nových materiálov a optimalizáciu ich vlastností pre špecifické aplikácie. [3,4,5,6]

Interpretácia polarizačných prúdov v časovej oblasti bola vykonaná prostredníctvom elektrometrov schopných merať prúdy v mimoriadne nízkych rozsahoch, od približne 10 nA do 20 mA. Pre experiment boli vybrané prístroje Keithley 6517b a na overovacie účely model 617. Tieto meracie prístroje majú zabudovaný vnútorný zdroj, ktorý sa používa na nabíjanie vzorky v definovanom časovom intervale. V našich experimentoch bol čas nabíjania vzorky nastavený na 1000 sekúnd a medzi jednotlivými kontrolnými meraniami na tej istej vzorke bol elektródový systém skratovaný a pripojený na zemný potenciál približne štvornásobkom času vybíjania. Kvapalnú vzorku boli umiestnené do elektródového systému Keysight 16452, kde vzdialenosť medzi elektródami bola nastavená na 0,3 mm pomocou dištančných vložiek.

Voľba najmenej vzdialenosti bola ovplyvnená skutočnosťou že v prípade merania teplotných závislostí a vyšších teplôt by elektródový systém s väčším objemom vzorky mohol vzhľadom na prebiehajúce procesy prekročiť nabíjacími prúdmi rozsah 2 pA.

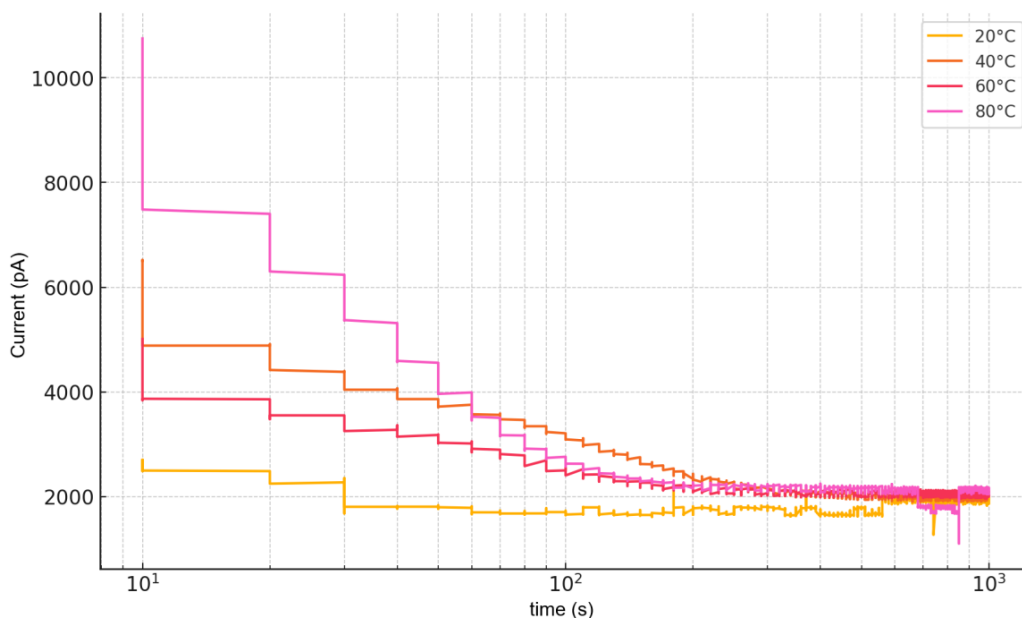
Keďže polarizačné procesy prebiehajúce v dielektriku sú ovplyvnené okrem materiálových vlastností dielektrika celkovou energiou skúmanej sústavy boli merania vykonané v teplotných rozsahoch 20°C až 80°C.

Zvýšená teplota môže významne ovplyvniť polarizačné procesy v kvapalných dielektrikách prostredníctvom viacerých mechanizmov. Primárnym účinkom je zvýšenie kinetickej energie molekúl, čo vedie k vyššej mobilite dipólových molekúl v dielektriku, a tým k urýchleniu procesu polarizácie. Okrem toho môže teplota zmeniť štruktúru kvapaliny, čo ovplyvňuje usporiadanie a polarizáciu molekúl.

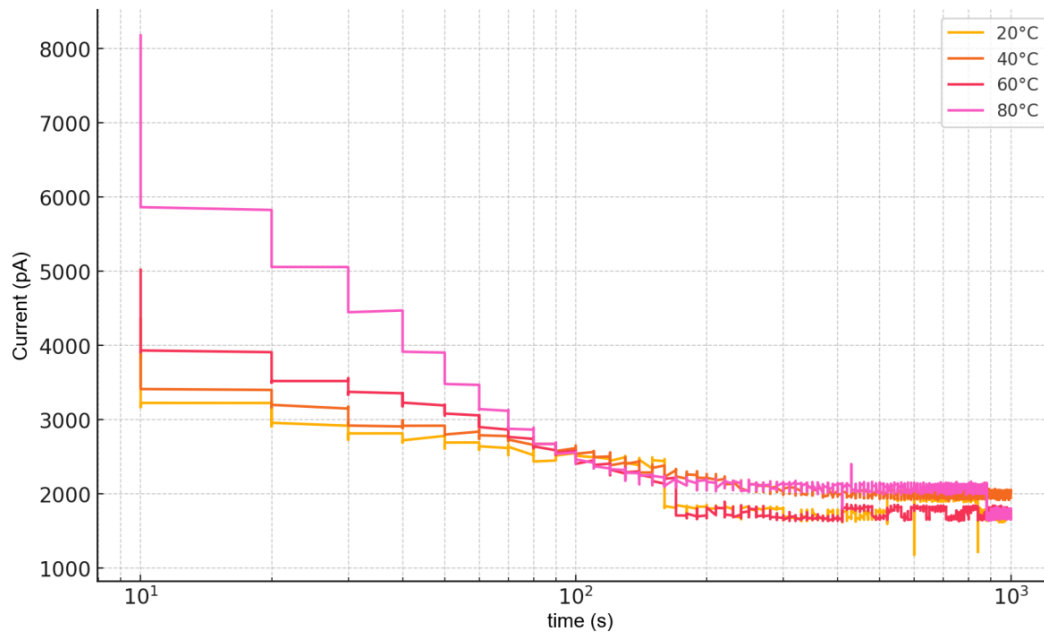
Ďalším významným faktorom je zníženie viskozity kvapalného dielektrika pri vyšších teplotách, čo umožňuje ľahší pohyb molekúl a rýchlejšiu polarizáciu. Zvýšená teplota taktiež poskytuje dostatočnú tepelnú energiu pre ionizáciu niektorých molekúl, čím sa zvyšuje koncentrácia voľných nosičov náboja, čo ovplyvňuje celkovú polarizačnú schopnosť materiálu.

Pri extrémne vysokých teplotách môžu nastať depolarizačné efekty, pri ktorých tepelný pohyb presiahne schopnosť molekúl udržať svoju orientáciu, čo vedie k poklesu polarizácie. Navyše, dielektrická konštanta kvapaliny závisí od teploty, čo znamená, že so zvyšujúcou sa teplotou sa môže meniť schopnosť dielektrika uchovávať elektrickú energiu.

Pri rovnakej koncentrácii magnetických nanočastíc v pozorovaných vzorkách vznikajú rozdiely v profiloch nabíjacieho prúdu najmä v dôsledku zmien vnútornej štruktúry spôsobených rôznymi koncentraciami fullerénu C₆₀.



Obr. 2. Teplotná závislosť nabíjacieho prúdu vzorky nanokvapaliny (MP 0,01% w/V, C₆₀ 0,01% w/V)



Obr. 3. Teplotná závislosť nabíjacieho prúdu vzorky nanokvapaliny (MP 0,01%w/V, C₆₀ 0,03%w/V)

III. NAMERANÉ VÝSLEDKY A POROVNANIE

Pri každej analýze zložitých dielektrických systémov založených na konvenčných izolačných materiáloch injektovaním prímiesi je dôležité vykonať verifikačné meranie nosného materiálu. V prípade overovacieho profilu nabíjacieho prúdu vzorky čistého transformátorového oleja, nabíjací prúd nevykazuje žiadne odchýlky v časovej závislosti oproti teoreticky predvídateľným profilom. Následne sú na obrázkoch 2 a 3 prezentované profily nabíjacieho prúdu, kde možno pozorovať vplyv prítomnosti nanočastíc magnetitu, ktoré spolu s fullerénom ovplyvňujú vnútornú štruktúru dielektrika. To vedie k anomáliám vo veľkosti nabíjacieho prúdu v sledovanom časovom rámci. Najvýraznejšia anomália bola pozorovaná pri teplote 80 °C, kde sa v časovej oblasti okolo 700 sekúnd vyskytli opakované prudké poklesy hodnôt polarizačných prúdov. Tento jav možno pripísať lokálnym zmenám relatívnej permitivity v dôsledku zníženia viskozity kvapaliny a rekonfiguráciou usporiadania nanočastíc spolu s fullerénom C₆₀. Vzhľadom na malý objem skúmanej vzorky môže takáto zmena indikovať výrazné zmeny v polarizačných procesoch prebiehajúcich v danej vzorke.

V prípade vzorky č. 3 so zvýšeným obsahom fullerénu možno pozorovať podobný, hoci menej výrazný jav, kde sa okolo 890 sekúnd vyskytuje náhly pokles nabíjacieho prúdu. Toto môže tiež predstavovať štruktúrnu zmenu vplyvom teploty. Na základe týchto pozorovaní možno konštatovať, že vhodným krokom pre overenie a spresnenie experimentu by bolo zväčšenie objemu vzorky v elektródovom systéme. Toto by však viedlo k zmenám v kapacite a nabíjaciach prúdoch, čím by sa znemožnilo priame porovnanie s experimentom uskutočneným v tejto štúdií.

IV. ZÁVER A ODPORÚČANIA PRE ĎALŠÍ VÝSKUM

Použitie dielektrickej relaxačnej spektroskopie v časovej oblasti na skúmané vzorky magnetických nanokvapalín s obsahom fullerénu C₆₀ predstavuje vhodný prístup z pohľadu interpretácie

vplyvu koncentrácií jednotlivých komponentov týchto kvapalín a spolu s meraním pri rôznych teplotách, ktoré reprezentujú prevádzkové stavy v skutočných zariadeniach dotvárajú obraz o zmenách dielektrických vlastností týchto izolačných materiálov. Ako je zjavné z nameraných charakteristík, aj z pohľadu objemovej koncentrácie malá prímies fullerénu C₆₀ spôsobí zmenu v prebiehajúcich polarizačných procesoch, ktorá je interpretovaná zmenou nabíjacieho prúdu skúmaného dielektrika.

Celková energia sústavy tak ako je popísané v III. kapitole je ovplyvnená teplotou vzorky, čo má rovnako za následok zmenu polarizačných procesov prebiehajúcich v dielektriku.

Pre detailnejšie posúdenie validnosti vplyvu teploty na jednotlivé vzorky by bolo vhodné vykonať merania s väčším objemom vzorky, resp. vykonať merania pri rôznych teplotách s menším krokom teplôt. Uvedené by mohlo preukázať detailnejšie výskyt jednotlivých polarizačných procesov ktorých výskyt je ovplyvnený práve teplotou a celkovou energiou skúmanej sústavy.

POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja (APVV) na Slovensku na základe zmlúv APVV-19-0576, APVV-21-0312 a SK-UA-21-0024 a Slovenskou akadémiou vied na základe zmluvy VEGA 1/0380/24.

LITERATÚRA

- [1] J. Prakash, S. Khan, S. Chauhan, A.M. Biradar, Metal oxide-nanoparticles and liquid crystal composites: A review of recent progress, *J. Mol. Liq.* 297 (2020) 112052, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112052>.
- [2] M. Rajnak, Z. Wu, B. Dolnik, K. Paulovicova, J. Tothova, R. Cimbala, J. Kurimsky, P. Kopcansky, B. Sunden, L. Wadso, M. Timko, Magnetic Field Effect on Thermal, Dielectric, and Viscous Properties of a Transformer Oil-Based Magnetic Nanofluid, *Energies* 12 (2019), 4532. <https://doi.org/10.3390/EN12234532>.
- [3] W.S. Zaengl, Application of dielectric spectroscopy in time and frequency domain for HV power equipment, *IEEE Elec. Insul. Mag.* 19 (2003) 9-22, <https://doi.org/10.1109/MEI.2003.1266348>.
- [4] Medved', D., Beňa, L., & Tailor, R. J. (2023). Energy Storage System Utilization, in a Distribution Power System. In *Acta Polytechnica*

Hungarica (Vol. 20, Issue 11, pp. 97–114). Obuda University. <https://doi.org/10.12700/aph.20.11.2023.11.7>

Máslo, K., Koudelka, J., Bátor, B., & Vyčítal, V. (2023). Asymmetrical, Three-phase Power System Model: Design and Application. In *Acta Polytechnica Hungarica* (Vol. 20, Issue 11, pp. 9–27). Obuda University. <https://doi.org/10.12700/aph.20.11.2023.11.2>

[5] M. Rajnak, J. Kurimsky, B. Dolnik, P. Kopcansky, N. Tomasovicova, E.A. Taculescu-Moaca, M. Timko, Dielectric-spectroscopy approach to ferrofluid nanoparticle clustering induced by an external electric field, *Phys. Rev. E* 90 (2014) 032310, <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.90.032310>.

[6] S. Hardon, J. Kudelcik, M. Gutten, Dielectric Spectroscopy of Two Concentrations of Magnetic Nanoparticles in Oil-Based Ferrofluid, *Act. Phys. Pol. A* 137 (2020) 961-963, <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.137.961>.

[7] BYJU'S. Buckminsterfullerene(C60). Online. BYJU'S. 2024. Dostupné z: <https://byjus.com/chemistry/buckminsterfullerene/>. [cit. 2024-05-20].

[8] A. Radoń, M. Kądziołka-Gaweł, D. Łukowiec, P. Gębara, K. Cesarz-Andraczke, A. Kolano-Burian, P. Włodarczyk, M. Polak, R. Babilas, Influence of Magnetite Nanoparticles Shape and Spontaneous Surface

Oxidation on the Electron Transport Mechanism, *Mater.* 14 (2021) 5241. <https://doi.org/10.3390/MA14185241>.

[9] G. Dombek, Z. Nadolny, P. Przybyłek, Cooling properties of natural ester modified by nanopowders fullerene C60 and TiO2 for high voltage insulation applications, 2017 Inter. Sym. Elect. Insul. Mater., IEEE, 2017, pp. 442–445, <https://doi.org/10.23919/ISEIM.2017.8088779>.

[10] Krokavec, D., & Filasová, A. (2023). Data Driven, Additive Fault Detection for Wind Turbines. In *Acta Polytechnica Hungarica* (Vol. 20, Issue 11, pp. 83–96). Obuda University. <https://doi.org/10.12700/aph.20.11.2023.11.6>

ADRESY AUTOROV

Jozef Király, Technická Univerzita Košice, Katedra elektroenergetiky, Mäsiarska 74, Košice, SK 04210, Slovenská Republika, jozef.kiraly@tuke.sk

Samuel Bucko, Technická Univerzita Košice, elektroenergetiky, Mäsiarska 74, Košice, SK 04210, Slovenská Republika, Samuel.Bucko@tuke.sk