

# Organiske forurensninger i HVDC PEX-isolasjon

**Mari Astrid Eide Tautra**

Master i energi og miljø  
Innlevert: juni 2014  
Hovedveileder: Frank Mauseth, ELKRAFT

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet  
Institutt for elkraftteknikk



Masteroppgave

# Organiske forurensninger i HVDC PEX-isolasjon

MARI ASTRID EIDE TAUTRA

Rapport levert: 22. juni 2014

Norges teknisk - naturvitenskaplige universitet

Institutt for elkraftteknikk



## Oppgavebeskrivelse

Renhet i isolasjon er ansett som en av de viktigste parameterne for påliteligheten til PEX-høyspenningskabler. Forurensninger i kabelisolasjon kan deles opp i uorganiske og organiske forurensninger. Temaet i oppgaven er relatert til problematikken rundt gjennomslag i DC høyspenningskabler og hvorvidt organiske forurensninger påvirker dette. Dette vil være av interesse ettersom organiske forurensninger kan påvirke funksjonaliteten til polymerisolerte kabler. Høyspenningsisolasjon som inneholder forurensninger kan øke lokal elektrisk påkjenning, og kan danne et startpunkt for partielle utladninger. Mekanismene kan redusere levetiden for kabelsystemet eller kortvarig AC/DC holdfasthet.

Arbeidet er hovedsakelig eksperimentelt. Testobjekter er produsert og oksidert. Oksidasjonsprosess av allerede PE og PEX er karakterisert ved bruk av FTIR-målinger av karbonylgrupper. Objektene er også karakterisert ved bruk av dielektrisk-spektroskopi og konduktivitetmålinger som funksjon av temperatur og til slutt sammenlignet. Resultatene fra FTIR ble korrelert med tidligere arbeid.

Hovedveileder: Frank Mauseth, NTNU Institutt for Elkraft  
Medveileder: Sverre Hvidsten, Sintef Energi



## Forord

Oppgaven er en avsluttende masteroppgave skrevet ved Norges tekniske-naturvitenskaplige universitet (NTNU), ved institutt for Elkraftteknikk våren 2014. Oppgavetittelen er: Organiske forurensninger i HVDC PEX-isolasjon.

Dette er en videreføring av spesialiseringsprosjektet, som ble gjennomført høsten 2013 og en del av et pågående forskingsprosjekt mellom Sintef Energy, Nexans AS og Dow Chemical Company.

Jeg ønsker å takke mine veiledere Frank Mauseth og Sverre Hvidsten for god veiledning og hjelp med det teoretiske og praktiske under arbeidet med oppgaven. I tillegg vil jeg takke gutta på servicelaben og verkstedet for all god hjelp de har gitt meg og Jorunn Hølto som behjelpelig FTIR-ekspert.

Til slutt vil jeg gi en stor takk til mamma og pappa for all hjelp og støtte dere har gitt meg gjennom min skolegang.

Trondheim, 22. juni 2014



Mari Astrid Eide Tautra





## Sammendrag

Kryssbundet polyetylen (PEX, eng. XLPE) er et vanlig brukt elektrisk isolasjonsmateriale for høyspenningskabler. Under produksjonsprosessen av isolasjonsmateriale eller kabelisolasjon kan såkalte organiske forurensninger i isolasjonen oppstå. Dette kan være et resultat av stagnering av polyetylen i termiske soner med høy temperatur under produksjon av granulater eller under ekstruderingen av selve kabelen. Slike polymerer vil følgelig bli utsatt for termiske oksidasjonsmekanismer. Denne typen organiske forurensninger kan i kabelisolasjonen føre til lokale feltforsterkninger med økt fare for havari under testing eller drift.

Dette arbeidet har fokusert på å studere dielektriske egenskaper til oksidert polyetylen. Flate PE- og PEX-prøver ble termisk oksidert i ventilerte varmeskap ved 170 °C. Prøvene ble oksidert i 7 ulike tidsintervaller, fra 18 timer til 720 timer. Uoksiderte objekter av PE og PEX ble benyttet som referanser ved diskusjon av målingene. Graden av oksidasjon på prøvene ble undersøkt ved bruk av infrarød spektroskopi (FT-IR) og for kategorisering av aldringsgrad.

Et tidligere studie av Martin Vandbakk [1] av organiske forurensninger tatt fra materialprodusent, har resultert i en kategorisering av oksidasjonsgrad i forhold til farge og karbonylinnhold. Kategoriseringen innebar 3 ulike grader av oksidasjonen; kategori 1 med 18 timer, kategori 2 med 72 timer mens kategori 3 var ukjent. Kategoriseringen har i dette arbeidet blitt brukt til å sammenligne ekte forurensninger med prøvene aldret i dette eksperimentet.

Oksidasjonsprosessen av PE-objektene var ikke vellykket med tanke videre bruk i AC- og DC-målinger, da den høye temperaturen under oksidasjonen deformerte objektene. PEX-objektene tålte oksidasjonsprosessen og ble benyttet til videre målinger. Et unntak var objektene som var oksidert i 720 timer, de ga uregelmessige resultater sammenlignet med de andre objektene.

De elektriske egenskaper til oksiderte objektene har blitt undersøkt ved AC dielektrisk spektroskopi og DC-konduktivitetmålinger. Ved AC 0,1 mHz og 25 °C ble den relative permittiviteten på referanseobjektet målt til å være 2,29, kategori 1 til 2,35, kategori 2 til 3,9 med en maksimal permittivitet etter 504 timer på 5,3.

Konduktivitetmålinger ved 25 °C med de to ulike metodene ble sammenlignet og det ble oppdaget en økning opptil 340 timer og dermed en reduksjon ved høyere oksidasjonstid. Ved referanseobjektet ble det målt ved AC-målinger (2 kV og 0,1 mHz) en konduktivitet på  $5,5 \cdot 10^{-14}$  S/m, 18 timer på  $6,3 \cdot 10^{-14}$  S/m, 72 timer  $2,1 \cdot 10^{-14}$  S/m og etter 340 timer  $7,3 \cdot 10^{-14}$  S/m. DC-målingene (120 V) gav en konduktivitet ved referanseobjektet på  $5,1 \cdot 10^{-17}$  S/m, 18 timer på  $7,9 \cdot 10^{-16}$  S/m, 72 timer på  $9,4 \cdot 10^{-15}$  S/m og etter 340 timer  $1,7 \cdot 10^{-14}$  S/m. 720 timer skilte seg ut med en veldig lav konduktivitet ved alle tre målingene, men var lavest ved AC-målingene. Dette kan skyldes at dette testobjektet har blitt endret så mye i strukturen at det ikke var mulig å kunne gjøre reelle målinger med.

Alle målingene viste en sterk temperaturavhengighet. En økning i temperaturen fra 25 til 90 °C, ga store økninger i permittivitet og konduktivitet.

Tidligere studier viser at oksidasjon gir en økning i karbonylinnholdet ved  $1721 \text{ cm}^{-1}$  som stemte overens med resultater fra dette arbeidet. Karbonylinnholdet og konduktiviteten hadde en nokså bra sammenheng,

økning i karbonylinnhold ved  $1721\text{ cm}^{-1}$  ga en økning i konduktiviteten og tapet fram til 340 timer. Etter 340 timer avtar begge parameterne med økende oksidasjon.

Konklusjonen som trekkes de presenterte resultatene er at oksiderte objekter har en permittivitet som øker med økt oksidasjon og konduktivitet som øker fram til 340 timer med oksidasjon og avtar så ned til en minimumsverdi ved 720 timer. Økt permittivitet og konduktivitet øker det lokale feltet. Organiske forurensninger vil ha de samme elektriske egenskapene som testobjektene og kan dermed føre til feltforsterkninger i isolasjonen.

## Abstract

Cross-linked polyethylene (XLPE) is a commonly used electrical insulation material for high-voltage cables. During the manufacturing process of the insulating material or cable insulation, organic contaminants can occur in the insulation. This can be a result of polyethylene stagnating in the high temperature zones during the production of granules or during extrusion of the cable itself. Such polymers are subjected to thermal oxidation mechanisms. This kind of organic contaminants in the insulation may cause the local field to increase, resulting in an increased risk of accidents during testing or operation.

The focus in this thesis has been to study the dielectric properties of oxidized polyethylene. Samples of PE and XLPE were thermally oxidized in a ventilated heating cabinet at 170 ° C. The samples were oxidized for 7 different time intervals, ranging from 18 hours to 720 hours. Unoxidized objects of PE and PEX were used as references for the results discussion. The degree of oxidation were examined using infrared spectroscopy (FT-IR) as well as categorizing the degree of aging.

A previous study by Martin Vandbakk [1] of organic contaminants taken from the material manufacturer resulted in a categorization of the degree of oxidation in relation to color and carbonyl compounds. The categorization entailed three different degrees of oxidation; category 1 by 18 hours, Category 2 by 72 hours and category 3 was unknown. In this work this same categorization was used to compare the real contamination of the samples aged in this experiment.

The oxidation processes of PE objects were not successful considering further use in AC and DC measurements. The objects were deformed by the high temperature during oxidation. The PEX objects tolerated the oxidation process and could be used for further measurements. An exception were the objects that were oxidized for 720 hours, which had irregular results compared with other objects.

Investigation of the electrical properties of oxidized objects was done by AC dielectric spectroscopy and DC conductivity measurements. AC measurements at 0.1 mHz and 25 ° C of the relative permittivity resulted in; the reference object of 2.29, category 1 of 2.35, category 2 of 3.9 and a maximum permittivity for 504 hours of 5.3.

Conductivity measurements at 25 ° C with the two different methods were compared and an increase up to 340 hours and a decrease at higher times of oxidation, was found. The reference object was measured by AC measurements (2 kV and 0.1 mHz) with a conductivity of  $5.5 \cdot 10^{-14} \text{ S / m}$ , 18 hours  $6.3 \cdot 10^{-14} \text{ S / m}$ , 72 hours  $2,1 \cdot 10^{-14} \text{ S / m}$  and after 340 hours  $7.3 \cdot 10^{-14} \text{ S / m}$ . DC measurements (120 V) measured a conductivity at the reference object  $5.1 \cdot 10^{-17} \text{ S / m}$ , 18 hours  $7.9 \cdot 10^{-16} \text{ S / m}$ , 72 hours  $9.4 \cdot 10^{-15} \text{ S / m}$  and after 340 hours  $1.7 \cdot 10^{-14} \text{ S / m}$ . 720 hours stood out with a very low conductivity in all the measurements, but the AC measurements was lowest. This may be due to the oxidation time of the test object, which changed the structure of the objects so much that it was not possible to do adequate measurements.

All measurements showed a strong temperature dependence. An increase in temperature from 25 to 90 ° C, resulted in large increases in permittivity and conductivity.

Previous studies show that oxidation gives an increase in the carbonyl compounds at  $1721 \text{ cm}^{-1}$ , which was consistent in the results of this work. The carbonyl compounds and conductivity had a fairly good

correlation, an increase in carbonyl compounds at  $1721\text{ cm}^{-1}$  resulted in an increase in the conductivity and the dielectric losses up to 340 hours. After 340 hours, both parameters decreased with increasing oxidation.

The conclusion drawn from the presented results is that oxidized objects has a permittivity increasing with increasing oxidation, and conductivity increases up to 340 hours after oxidation and then decreases down to a minimum by 720 hours. Increased permittivity and conductivity increases the local field. Since the organic contaminants will have the same electrical characteristics as test objects, it can lead to reinforced field in the insulation.

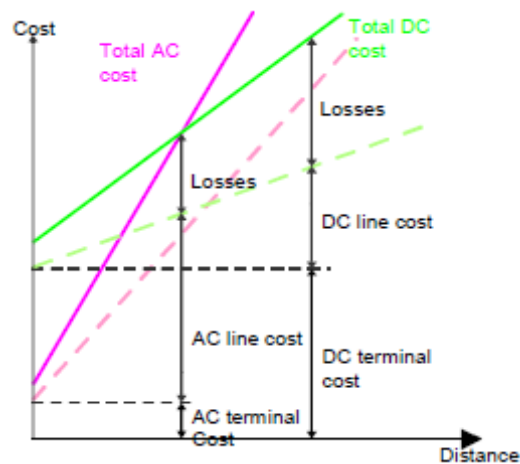
# Innholdsfortegnelse

Oppgavebeskrivelse	iii
Forord	v
Sammendrag	vii
Abstract	ix
1. Innledning	1
1.1 Bakgrunn og motivasjon	1
1.2 Kabelisolasjon	2
1.3 Formål	3
2. Teori	4
2.1 Introduksjon	4
2.1 Polymerisolasjon	4
2.1.1 Polyetylen	4
2.1.2 Kryssbundet polyetylen (PEX)	5
2.2 Oksidasjon	7
2.2.1 Termisk oksidasjon av polyetylen	7
2.3 Infrarødt spektroskopi	9
2.3.1 IR-spektroskopi av karbonylforbindelser	10
2.4 Dielektriske egenskaper	13
2.4.1 Dielektrisk materiale og isolatorer	13
2.4.2 Polarisasjon i dielektrikum	13
2.5 Dielektrisk respons	14
2.5.1 Frekvensavhengig dielektrisk respons	16
2.5.2 Dielektrisk tapsvinkel	17
2.6 Konduktivitet	18
2.7 Guardprinsippet	20
3. Metodikk	22
3.1 Prøveobjektene	22
3.2 Fremstillingsprosessen	22
3.2.1 Støpning og kryssbinding av polyetylen	23
3.2.2 Kondisjonering av PE- og PEX-objektene	24
3.2.3 Termisk oksidasjonsprosess	24
3.2.4 Objektene tykkelser	25
3.2.5 FTIR-studie og karakterisering av oksiderte PE- og PEX-objekter	25

3.2.6 Påddamping av elektroder	26
3.3 Dielektrisk responsmåling av PEX-objektene	28
3.4 DC-konduktivitetmåling av PEX-objektene	29
4. Resultater	32
4.1 Oksideringsprosessen	32
4.2 FTIR	34
4.2.1 Uoksiderte PE- og PEX-referanseobjekter	34
4.2.2 PE-objektene	35
4.2.3 PEX-objektene	36
4.2.4 Sammenligning av PE- og PEX-objektene	37
4.2 DC-konduktivitetmålinger av PEX-objektene	38
4.3 AC dielektrisk respons ved PEX-objektene	41
4.3.1 Reell permittivitet, dielektrisk konstant	41
4.3.2 Imaginær permittivitet og dielektriske tap	42
4.3.3 Konduktivitet	44
4.3.4 Frekvensavhengighet ved AC dielektrisk respons	46
5. Diskusjon	48
5.1 Oksidasjon av PE- og PEX-objektene	48
5.2 AC- og DC-målinger av PEX-objektene	49
5.3 Relasjoner mellom karbonylgrupper og konduktivitet	52
5.4 Feilkilder	53
6. Konklusjon	54
7. Videre arbeid	55
Referanser	56
A. Vedlegg	59
A.1 Utregning av kapasitans	59
A.2 Kommandolinje for geometrisk kapasitans for AC dielektriske responsmålinger	59
A.3 Unøyaktigheter ved dielektrisk responsmåling	60
B. Vedlegg	61
B.1 FTIR-målinger	61
B.3 DC-konduktivitetmålinger	62
B.4 Dielektrisk responsmålinger	65

# 1. Innledning

Elektrisk energi fra produksjonsanlegget og ut til transformatorstasjonene overføres ved høyspenning. Slike overføringer har stadig oftere blitt erstattet med likespenning (HVDC). Med mål for optimalisering av nytteverdien til energien og miljøhensyn, har DC lave overføringstap og evne til å kontrollere effektlyt. Dette er både økonomisk (Figur 1 - 1) og teknisk fordelaktig valg [2]. Andre årsaker er den store interessen av HVDC ved kraftoverføringer offshore, fremtidens integrasjon av mer fornybar energi i overføringsnettet og løsning av estetiske problemer ved bruk av underjordiske kabler [3].



Figur 1 - 1: Sammenligning av kostnader og distanser for AC og DC med og uten tap [3]

I 1973 ble verdens første kryssbundet polyetylen (PEX) isolerte HVAC-kabel produsert. Ikke lenge etter, på 1990-tallet, skjedde en drastisk økning i interessen for denne isolasjonstypen sammenlignet med oljeimpregnert papir isolasjon. Verdens første 420 kV HVDC PEX-kabel ble produsert av Nexans i 2006. Det har senere vært vellykkede installasjoner av PEX-kabler med 500 kV.

PEX og andre polymerer er organiske materialer med en naturlig nedbrytningsmekanisme, som resulterer i en reduksjon av egenskapene til materialet ved bruk i isolasjon. Eksempler på nedbrytningsmekanismer i polymerer kan være kjedekutting og sprøhet forårsaket av oksidasjon, termiske forhold og mekanisk stress. I dette arbeidet vil fokuset være på oksidasjonsmekanismen. Termisk oksidasjon kan redusere de dielektriske egenskapene til PEX-isolasjon. Nyere forskning har fokusert på organiske forurensninger i PEX-isolasjon som er et resultat av oksidasjonsmekanismer.

## 1.1 Bakgrunn og motivasjon

Pålitelige isolasjonssystemer med høy kvalitet er en nødvendighet ved overføring av elektrisk kraft både på land og offshore.

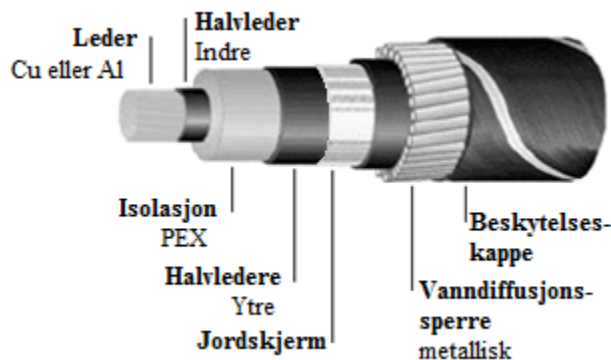
Organiske forurensninger er påvist som en kilde til trevekst og kortvarig holdfasthet ved tidligere studier på elektrisk- og vanntrevekst [4]. Disse organiske forurensningene er oksiderte polyetylenpartikler som kan forkomme i pellets, eller stamme fra produksjonsprosessen av PEX-kabler. Pellets er råmaterialet for PEX-isolasjon før det ekstruderes på kabeljakkter og deretter kryssbindes. Materialet kan stagnere i termiske soner ved produksjon av pellets eller ved ekstrudering, og dermed bli utsatt for høye

temperaturer over lengre perioder. Disse vil videre løsne og smeltes sammen med resten av materialet og organiske forurensninger i isolasjonen dannes. Studier på slike forurensningene påviser en reduksjon av holdfasthet i materialet [5].

## 1.2 Kabelisolasjon

Siden PEX ble introdusert på markedet har det skjedd en økning i påliteligheten, og driftsbelastningen på kabler fra det elektriske feltet har økt betydelig. På grunn av gode termiske, mekaniske og elektriske egenskaper ved PEX er den nå et vanlig brukt isolasjonsmateriale for høyspenningskabler opptil 300 kV. Nyere kabler med spenninger over 300 kV er under utvikling og konstruksjon [5]. Andre fordeler hos PEX-kabler er vekt og størrelse og enklere skjøtinger. En ulempe ved PEX-isolasjon er dens lave toleranse for partielle utladninger. Ved produksjon av PEX-isolasjon er ekstrem renhet av polyetylen og grundighet under produksjonsprosessene dermed viktig.

For denne type isolasjon anses de mest kritiske feil som utstikkere på lederskjermen, forurensninger bestående av ledende partikler eller isolasjonspartikler som inneholder en betydelig høyere konduktivitet enn isolasjonen og hulrom som kan føre til partielle utladninger [5]. Disse feilene kan i verste fall føre til gjennomslag i kabelen.



Figur 1 - 2: Enfase PEX-isolert kabel, kilde: ABB

Et eksempel på design for PEX-kabler er vist i Figur 1 - 2. Hovedkomponentene til PEX-kabler er leder, halvledere, isolasjon, jordskjerm, svellebånd og beskyttelseskappe. En vanlig oppbygning av PEX-kabler består av en leder innerst, og dermed et lag med halvleder for å få en glatt overflate mot isolasjonen. Isolasjonsmaterialet (PEX) blir påført og utenpå igjen påføres et nytt lag halvleder. En jordskjerm av kobbertråd blir tvunnet rundt halvlederen, og til slutt blir svellebånd mot diffusjon og en beskyttelseskappe mot mekaniske skader lagt på [6].

Alle materialer brukt i eksperimentene til dette arbeidet, er mottatt fra et forskningsprosjekt av Sintef Energi, Nexans Norway AS og Dow Chemical Company. Polyetylenet er produsert av Dow Chemical Company som er brukt av kabelprodusenten Nexans.

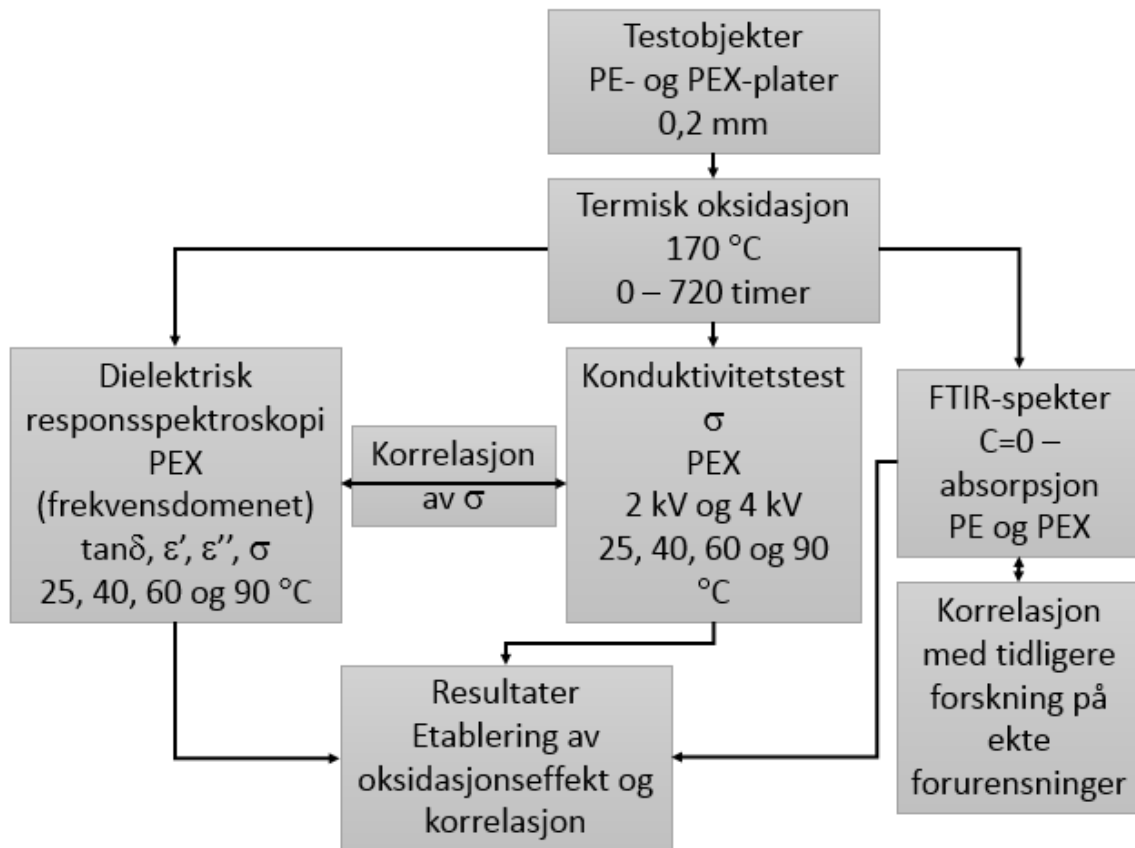


### 1.3 Formål

Formålet med denne oppgaven er å fremstille testobjekter av termisk oksidert PE- og PEX-materiale som har like elektriske egenskaper som reelle forurensninger. Disse vil bli benyttet til gjennomføring av eksperimentelle studier ved FTIR (infrarødt spektroskopi) av karbonylinnhold, målinger av dielektrisk responskarakteristikk og konduktivitet. Målingene blir gjort ved ulike temperaturer, frekvenser og spenningsnivå.

Når PEX utsettes for termisk aldring vil materialet gjennomgå flere endringer som kan påvirke de elektriske egenskapene. Ved drift av kablene under påtrykt stress og økte temperaturer, kan forurensningene utgjøre en trussel som direkte kilde til gjennomslag eller indirekte ved en akselererende nedbrytningsprosess. Denne nedbrytningsprosessen kan være partielle utladninger, dielektriske tap eller eventuelt termisk gjennomslag.

Både dielektriske responser og termisk oksidasjonsprosess for PE og PEX er nøye forsket på, men gjort separat. En sammenhengen mellom disse to er et nokså nytt forskingsområdet. Målet med denne oppgaven er studere hvordan oksiderte objekter påvirker de elektriske egenskapene for HVDC-kabler. Resultater fra eksperimenter på termisk aldring ved oksidasjon av PE- og PEX-objekter vil bli presentert. En disposisjon over det eksperimentelle arbeidet utført i denne oppgaven er vist i Figur 1 - 3.



Figur 1 - 3: Flydiagram av disposisjonen over det eksperimentelle arbeidet

## 2. Teori

Dette kapitlet har som formål å gi en generell forståelse for hvordan oksidasjon påvirker PEX-isolasjon og gi et grunnlag for diskusjonen av resultatene. Teori om oppbygningen av polymerer og hvordan de benyttes i kabelisolasjon, vil gi en forklaring på valget for utførelse av eksperimenter og målingsteknikker som FTIR, dielektrisk respons og konduktivitetmålinger.

### 2.1 Introduksjon

Isolasjonsmaterialet brukt i dette arbeidet, PEX, har ulike aldringsmekanismer. Noen av mekanismene som kan opptre i PEX er vanntrevekst, oksidasjon eller partielle utladninger/elektrisk trevekst. Vanntrevekst er et resultat av et fuktig miljø hvor vann trenger inn i kabelen, som kan føre til redusert levetid. Partielle utladninger er lokale elektriske utladninger, også kalt elektrisk trevekst, som kan føre til gjennomslag over lengre tid. Oksidasjon er en aldring av isolasjonsmaterialet, der oksygen trenger seg inn i polymeren som skaper polaritet og degradering. I dette arbeidet vil fokuset være på oksidasjonsprosessen. Ulike teknikker for måling av oksidasjonsgrad er DSC (Differential scanning calorimetry), FTIR, konduktivitet og dielektrisk responsmålinger. De tre ulike metoder som er benyttet i denne oppgaven; FTIR for karbonylinnhold, DC-konduktivitet og AC dielektrisk respons for de elektriske egenskapene til materialet.

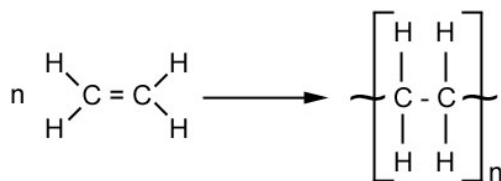
### 2.1 Polymerisolasjon

For å forstå det fundamentale prinsippet for elektrisk isolasjon av polyetylen, vil dette avsnittet gi en introduksjon av fysiske egenskaper ved polyetylen med fokus på det som er relevant for de elektriske egenskapene. Kildene som hovedsakelig er benyttet i dette avsnittet er *High Voltage Insulating Materials* av Erling Ildstad og *The Chemistry of Polyethylene Insulation* av IEEE.

Per i dag er faste materialer den mest brukte isolasjonstypen for høyspenningskabler. Syntetiske polymerer er mye benyttet som elektrisk isolasjonsmateriale. Dette er på grunn av egenskaper som høy dielektrisk styrke og lav termisk og elektrisk ledningsevne. Polymerer er organiske materialer bygd opp av molekyler i lenker. Det finnes ulike typer polymerer og de deles inn i to hovedgrupper; termoplast og herdeplast [7] [8]. Termoplast er lineære polymerer som ikke har kryssbindinger mellom molekylene og kan gjensmeltes ved oppvarming. Herdeplast har kryssbindinger og kan bare smeltes en gang [7].

#### 2.1.1 Polyetylen

Polyetylen (PE) er termoplast og et semikrystallinsk material, bestående av etylenserier. Etylen,  $C_2H_4$  eller  $CH_2=CH_2$ , er gassformige hydrokarboner med sterke bindinger mellom karbonatomene. Disse bindingene kan brytes opp til enkeltbindinger, som kan føre til polymerisasjon (Figur 2 - 1) av etylenmolekyler til lange kjeder. Lengden på kjedene kan variere fra noen få etylenmolekyler til mange tusen i tre dimensjoner. Reelt sett vil kjedene ha flere grener av polyetylenkjeder som gir grunnlaget for materialegenskapene.



Figur 2 - 1: Fremvisning av den kjemiske sammensetningen av polymerisasjonen fra etylen til polyetylen

Siden PE ikke inneholder polare grupper, vil den ha en lav relativ permittivitet og lave dielektriske tap. Dette gir materialet gode elektriske egenskaper egnet for isolasjon. Og på grunn av dens lave ledningsevne og høye dielektriske styrke ved høye frekvenser, kan polyetylen benyttes for alle typer overføringspenninger og høye frekvenser.

En betydelig svakhet ved polyetylen er dens partielle utladnings- og Korona aktivitet. Disse mekanismene kan fører til hurtig forringelse. Ved tilgang til oksygen og lys og med en økende temperatur, vil forringelsesmekanismen i isolasjonen akselerere. Dette vil gjøre det vanskelig å oppnå en høy gjennomslagsstyrke [7] [8].

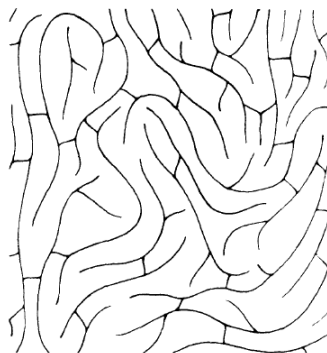
PE oppnådde stor interesse ved introduksjon av materialet i isolasjon. Grunnen var PE sine lave kostnader, enkel håndtering ved produksjon, fuktighet og kjemisk motstand, mekanisk seighet og fleksibilitet. Utfordringen med PE var derimot dens lave driftstemperatur, med en maksimal temperatur på rundt 70°C. Denne egenskapen gjorde at PE ble utkonkurrert med papir-olje isolasjon helt til problemet ble løst ved kryssbinding av PE (Figur 2 - 2) [9] [10].

### 2.1.2 Kryssbundet polyetylen (PEX)

Introduksjon av kryssbundet polyetylen på 1950-tallet, førte til dagens mest brukte elastomer i elektriske apparater. Den viktigste fordelene med kryssbinding er en økning i varmebestandigheten uten en reduksjon av de mekaniske egenskapen. Dette gir materialet mulighet til å føre høyere strømtettheter og dermed mer last. Kryssbindingsprosessen resulterte i en øking av driftstemperaturen til 90 °C.

Siden PEX kan føre en høyere strømtetthet enn PE, vil en utfordring være dens høyere sensitivitet til partielle utladninger og dermed spørsmålet om hvordan dette påvirker levetiden til kabelen. Partielle utladninger skjer oftest i hulrom på overflater eller i materialet, derfor er det spesielt viktig for PEX å unngå slike defekter [7] [8].

I motsetning til PE inneholder PEX noen spredte kryssbindinger mellom molekyllene ved karbonatomene. Siden bindingene vil være forholdsvis langt fra hverandre vil det ha liten påvirkning ved lave temperaturer, mens ved høye temperaturer vil PEX aldri bli flytende. Under produksjon blir materialet formet når det ennå er termoplast, og gjennomgår deretter en herde- eller vulkaniseringsprosess. Denne prosessen fører til at materialet kryssbindes og ikke kan gjensmeltes. Kryssbinding kan gjøres på ulike måter, men måten som er benyttet i dette arbeidet er varmebehandling [7].



Figur 2 - 2: Molekylkjeder i kryssbundet PE til PEX [7]

Andre dielektriske forskjeller mellom PE og PEX sees i Tabell 2 - 1. Det dielektriske tapet for PEX vil være dobbelt så stort som ved PE. Derimot er permittiviteten og motstanden like stor, selv om drifts- og kortslutningstemperaturen er høyere for PEX.

Tabell 2 - 1: Dielektriske data for PE- og PEX-høyspenningsisolasjon [7]

	PE høyspennings- isolasjon	PEX høyspennings- isolasjon
Permittivitet [20°C]	2,3	2,3
Tanδ [20°C] ca.	0,0002	0,0004
Resistivitet [ohm-cm]	10 <sup>16</sup>	10 <sup>16</sup>
Termisk resistivitet [°C-cm/W]	400	400
Max driftstemperatur [°C]	70	90
Kortslutningstemperatur [°C]	125	250

Ved kryssbindelsesprosessen vil restprodukter dannes i materialet, for eksempel metan og acetofenon. Acetofenon øker holdfastheten til materialet, mens metan reduserer isolasjonens elektriske egenskaper. Biprodukter svekker påliteligheten ved elektrisk testing ved at de bidrar ulikt ved ulike temperaturer. Ved en avgassingsprosess (kondisjoneringsprosess), nærmere forklart i metode kapittelet, vil restprodukter bli fjernet eller redusert. Dette fører til at målingene blir reproducerbare og resultatene ikke påvirket av ulike temperaturer [9].

Konsekvensene til disse restproduktene deles opp i mekaniske, dielektriske og elektriske. Metangass blir som oftest fjernet på grunn av helse- og miljøproblemer som kommer av dens brannfare ved installasjoner. Restprodukter som vann, cumylalkohol og acetofenon er polare, som betyr at de vil påvirke de dielektriske og ledende egenskapene til materialet. Påvirkningen av restproduktene vil være avhengig av konsentrasjonen i materialet [9].

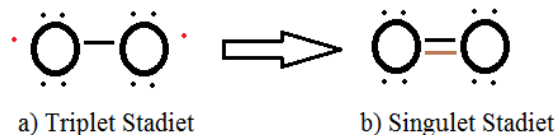
Kryssbindelse ved høy temperatur og høyt trykk fører til sammenknytting av molekylene til et molekylært nettverk. Dette sikrer materialet mot å forflytte seg og å få varige deformasjoner. Det høyt påførte trykket forsikrer at restproduktene ikke former uønskede hulrom. Trykket holdes konstant helt til isolasjonen er avkjølt, og restproduktene forblir innenfor det faste produktet. Materialet vil få et jevnt innhold av restprodukter over hele volumet [9].

Før en kryssbindelsesprosess til PEX, vil PE bli tilsatt tilsetningsstoffer. Disse tilsetningsstoffene kan være med på å påvirke de organiske forurensningene, men det er ukjent hvilken innvirkning dette har på de elektriske egenskapene.

## 2.2 Oksidasjon

Organiske forurensninger i PEX-isolasjon har gjennomgått en oksidasjonsprosess, også kalt aldringsprosess. Dette kapitlet vil ta for seg mekanismen bak prosessen og gå i dybden på termisk oksidasjon.

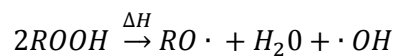
Ved oksygentilgang vil polyetylen, som andre polymerer, oksideres med en grad som er avhengig av mengde tilført oksygen. Ved temperaturstigning og tilførsel av sollys vil prosessen akselerere [11]. Oksidasjonsprosessen består av mange små kjemiske reaksjoner, som sammen utgjør en kjedereaksjon. I denne reaksjonen øker oksidasjonstallet til minst ett atom i reaksjonen og elektroner avgis. Den vanligste prosessen skjer ved at et oksygenatom  $O^{2-}$  blir tilført eller at to hydrogenatomer  $2H^+$  gis bort. Grunntilstanden til oksygen, triplet-tilstanden (Figur 2 - 3a) er uvanlig i sin form. Singulet-tilstanden (Figur 2 - 3b) er derimot en viktig initiator for igangsetting av oksidasjon ved organiske materialer der triplet-tilstanden er et ledd i kjedereaksjonen. Oksidering i luft kalles autooksidasjon, hvor oksygen,  $O_2$ , er den dominante oksidasjonsigangsetteren [12]. De fleste egenskapene til materialet vil endre seg i takt med oksygeninnholdet [11].



Figur 2 - 3: Prosessen fra triplet til singulet tilstanden for oksygen  $O_2$

### 2.2.1 Termisk oksidasjon av polyetylen

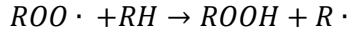
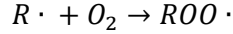
Oksidasjon av hydrokarboner skjer vanligvis som en akselerasjonskurve [12]. Iverksettingen av kjedereaksjonen skjer normalt ved termisk eksitering (Figur 2 - 4), eller ved eksponering av ultrafiolett stråling (Figur 2 - 5). Energien som trengs for å eksitere radikaler i initiasjonsprosessen er betegnet som  $\Delta H$  (forandringen i entalpi) og *lys* (UV-radiasjon). I ligningene står R for karbon-karbonkjeden, H for tilknyttede hydrogenatomer og RH for polyetylenkjeden.



Figur 2 - 4: Termisk eksitasjon ved  $\Delta H$ -energi

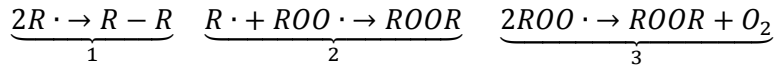


Figur 2 - 5: Eksitasjon ved UV-stråling ved energi fra lys



Figur 2 - 6: Første og andre steg i oksidasjonsprosessens kjedereaksjon, karbon-karbonkjeden tar opp et O<sub>2</sub>-molekyl som videre blir tatt opp av en polyetylenkjede som resulterer i oksidert polyetylen.

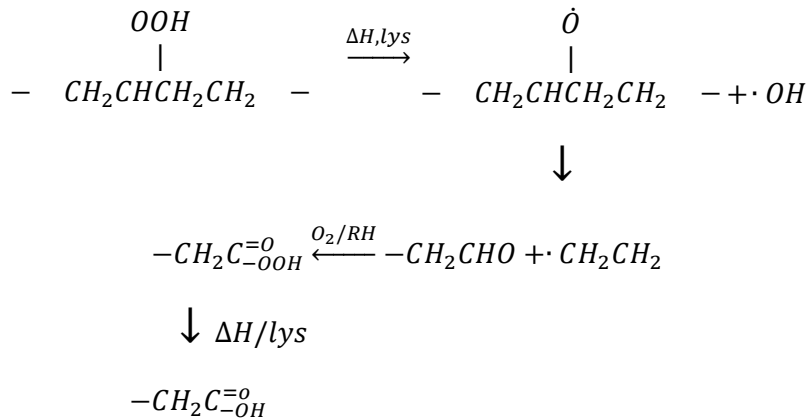
Kjedereaksjonens første og andre steg er vist i Figur 2 - 6. Første steg er en radikal paringsprosess med lav aktiveringsenergi, mens andre steg behøver en høyere aktiveringsenergi for å bryte karbonylhydrogenbåndet. Ved atmosfærisk trykk vil polyetylen oksideres i samme hastighet som det andre steget for reksjonen (Figur 2 - 6).



Figur 2 - 7: Avslutningen av oksidasjonsprosessens kjedereaksjon ved liten oksygentilførsel tilfelle 1 og 2, og stor oksygentilførsel tilfelle 3.

Figur 2 - 7 viser tre ulike avslutninger på kjedereaksjonen, med liten og stor oksygentilførsel. Ved liten tilførsel av oksygen vil avslutning nummer 1 og 2 dominere. Andre steg i reaksjonen (Figur 2 - 7) skjer i luft ved atmosfærisk trykk og vil svare til avslutning nummer 3, hvor alkylperoxy radikal (RO<sub>2</sub>) dominerer. Oksidasjon ved ulikt trykk vil gi forskjellige reaksjonskoeffisienter og konsentrasjoner av peroksidene, som er årsaken til de ulike avslutningene.

Kjedekutting er et hyppig resultat av oksidasjon i polyetylen, vist i Figur 2 - 8. De mekaniske og elektriske egenskapene svekkes ved at polymerkjedene brytes og polare grupper innføres [13].



Figur 2 - 8: Kjededekutting som et resultat av oksidasjon i polyetylen [12]

I dette arbeidet vil FTIR bli benyttet ved analyse av oksidasjonsgrad, beskrevet i neste kapittel 2.3. Dette er et analyseapparat som lett indentifiserer kabonylgrupper, som f.eks. aldehyder og ketoner, som en oksidasjonsdegradering.

Fra tidligere studier på organiske forurensninger [14] aldrer i 7 dager ved 180 °C er det funnet en økning i permittiviteten og konduktivitet ved økende oksidasjon. Dette vil skape en økning i det lokale elektriske feltet i materialet.

### 2.3 Infrarødt spektroskopi

Ved oksidasjon av polymerisolasjon vil det skje en forandring i den kjemiske strukturen, som kan identifiseres ved infrarødt spektroskopi (FTIR). Ved FTIR kan konsentrasjonen av den kjemiske sammensetningen i en gitt prøve kunne måles [15]. Dette kapitlet skal gi en bedre forståelse for hvordan oksidasjon påvirker den kjemiske sammensetningen og fysiske karakteristikken i molekylene ved bruk av infrarødt spektroskopi. Teorien i dette kapitlet er hentet fra referanse [16] av J. Coates.

Grunnleggende for infrarødt spektroskopi er molekylenes unike vibrasjoner knyttet til spesifikke sammensetninger av kjemiske bånd. Hvert molekyl har ulike resonansfrekvenser og en spesifikk frekvenskarakteristikk. Molekylets vibrasjoner absorberes av elektromagnetisk stråling, også kalt infrarød stråling (IR), ved bestemte frekvenser. Ved målinger blir en prøve lagt under den infrarøde strålen som absorberer strålen. Det som blir transmittert gjennom prøven blir brukt til å måle båndene mellom karbonatomene.

IR-prinsippet er basert på absorpsjonskarakteristikk av strukturen til et molekyl. Informasjonen som er lagret i denne karakteristikken kan indikere om det for eksempel finnes en ryggrad til strukturen, og om den inneholder lineære eller forgrenete kjeder. I tillegg kan ulike spesifikke funksjonelle grupper som er representert og orienteringen av gruppene i strukturen oppdages. Opprinnelsen, forhistorien og håndteringen av prøven har innvirkning på absorpsjonsspekteret og kan dermed studeres. Et gjennomsnittlig FTIR-spektrum for moderne instrumenter er gitt ved bølgetallene 4000 cm<sup>-1</sup> til 400 cm<sup>-1</sup>.

Å studere molekyler med ulike karakteristiske sammensetninger i sin helhet, kan gi ulike vibrasjonsmønstre med flere absorpsjonstopper i IR-spekteret. Antall vibrasjonsmønstre er avhengig av N antall atomer i molekylet. I realiteten vil en polymerkjede ha et stort antall atomer, i størrelsesordenen  $N \gg 10^3$ , som vil skape uendelig mange vibrasjonsmønstre. For å unngå en uorganisert modell, blir modellen beskrevet ved et minimum sett av grunnleggende vibrasjoner, kjent som de normale vibrasjonsmønstre. Alle mulige varianter av molekylets vibrasjonsbevegelser kan bli redusert til dette minimumssettet.

For å kunne observere slike elektroniske hendelser er det nødvendig å tilføre energien i form av synlig og ultrafiolett stråling:  $E = h\nu$  frekvens/energi, som absorberes av molekylene. Den fundamentale vibrasjonsfrekvensen til en molekylær gruppe kan uttrykkes ved *Hookes lov (2-1)*, hvor  $\nu$  = fundamental vibrasjonsfrekvens,  $\kappa$  = kraftkonstanten og  $\mu$  = redusert masse. Den reduserte massen består av massen for det kjemiske båndet under betraktning,  $\mu = m_1m_2/(m_1+m_2)$ . [16]

Den fundamentale vibrasjonsfrekvensen kan regnes ut ved:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} \quad (2-1)$$

Energien fra molekylvibrasjonene er ikke kontinuerlig, som betyr at molekylet bare kan vibrere ved visse gitte frekvenser. Om molekyler er utsatt for IR-stråling som har de samme frekvensene som dets egne vibrasjonsfrekvenser, vil molekylet absorbere energi og gå over i en høyere vibrasjonsenergitilstand. Dermed vil amplituden til vibrasjonen øke mens vibrasjonsfrekvensen vil være den samme. Dette gir oss en forskjell i energi mellom de ulike energitilstandene som er lik energien ved IR-absorpsjon.

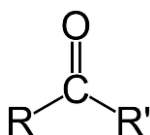
Konsentrasjonen av forbindelsene i molekylet måles av størrelsesforskjellen på de ulike karbonylinnholdene. Høyere karbonylinnhold gir en høyere absorpsjon og et bredere spekter av absorpsjonsfrekvenser. Et bredere spekter forteller at forbindelsen inneholder flere ulike typer av en gruppe (f.eks. ketoner) med ulike vibrasjonsmoduser som avhenger av molekylet gruppen er tilknyttet. Oksygenatomets lokalisasjon i polyetylenkjeden vil også være med på å gi en liten forskjell i vibrasjonsmønstrene. Oksygenatomer som ligger nær enden av kjeden vil gi høyere vibrasjoner enn for de som ligger i senteret.

Polyetylen er ofte betraktet som ikke-polar polymer. De inneholder få polargrupper som metylengrupper, hydroksylgrupper, karbonylgrupper og olefiniske bånd som oppstår under formasjon og polymerisasjonsprosesser. Dette medfører lave dielektriske tap. Dielektriske tap er ofte koblet til polare grupper som er karbonylgrupper [17].

### 2.3.1 IR-spektroskopi av karbonylforbindelser

Ved termisk oksidasjon av polyetylen vil de mest karakteristiske dannelsene være karbonylforbindelser som ketoner og aldehyder. Fokuset på FTIR-spektrene i dette arbeidet er derfor ved disse regionene, med en karakteristisk topp ved bølgetallet  $1721\text{ cm}^{-1}$ . Dette bølgetallet viser til ketoninnhold som er et resultat av oksidasjon. I tidligere studie [1] har en annen topp blitt observert ved ekte forurensninger, som er absorpsjon ved  $1610\text{ cm}^{-1}$ . Dette fenomenet vil bli næyere studert i dette arbeidet.

Absorpsjon av C=O har et av de mest intense karakteristikkene i hele IR-spekteret. Frekvenser for kjente grupper av karbonylforbindelser og tilhørende karbonylfrekvenser er listet i *Tabell 2 - 2*. Grunlaget for strukturen til alle karbonylforbindelsene kan bli ansett som ketongruppen (Figur 2 - 9).



Figur 2 - 9: Ketongruppe, hvor R og R' kan være variasjoner av substanser som inneholder karbon

Karbonylforbindelser er karakterisert ved den kovalente dobbeltbindingen mellom karbonatomet og oksygenatomet. For karbonylgruppen kan den tidligere ligningen (2-1) benyttes til å beregne den fundamentale absorpsjonstoppen. Med en redusert masse på  $\mu = \frac{12u \cdot 16u}{12u + 16u} = 6,857u = 6,857 \cdot 1,660566 \cdot 10^{-27}kg \cong 1,1 \cdot 10^{-26}kg$ , og dets konstante strekkraft på rundt  $1020\text{ N/m}$  [18], blir den

fundamentale vibrasjonsfrekvensen  $\nu = 5,3 \cdot 10^{-12} s/cm \sqrt{\frac{1020N}{1,1 \cdot 10^{-26}kg}} \cong 1616cm^{-1}$ . Tallet  $1616\text{ cm}^{-1}$  kan finnes i *Tabell 2 - 2* som tilsier at dette er et konjugert keton.



Tabell 2 - 2: Bølgetall med tilhørende funksjonell karbonylgrupper [16]

Bølgetall (cm <sup>-1</sup> )	Funksjonell gruppe
1610 – 1550 / 1420 – 1300	Karboksyilat (karboksylsyre-salt)
1680 – 1630	Amid
1690 – 1675 / (1650 – 1600)	Konjugert keton
1725 – 1700	Karboksylsyre
1725 – 1705	Ketoner
1740 – 1725 / (2800 – 2700)	Aldehyder
1750 – 1725	Ester
1735	Seksleddet ring lakton
1760 – 1740	Alkylkarbonat
1815 – 1770	Syrehalogen
1820 – 1775	Arylkarbonat
1850 – 1800 / 1800 – 1775	Åpen-kjede syreanhydridet
1870 – 1820 / 1800 – 1775	Fem-leddet-ring anhydridet
2100 – 1800	Overgangsmetallkarbonyl

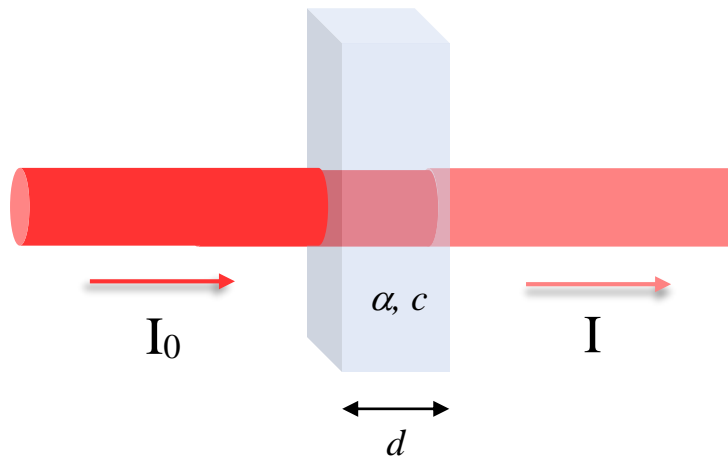
Tabell 2 - 2 viser at ulike funksjonelle karbonylgruppers frekvensområder kan overlape hverandre. Dette medfører at karakterisering av den funksjonelle gruppen ikke er fullstendig ved bruk av dens karbonylfrekvens alene. For karakterisering kan andre sammensetninger av den funksjonelle gruppens spektrale informasjon bli benyttet.

Kvantitativ måling av mengde til det spesifikke stoffet presentert i materialet, gjøres ved bruk av Beer-Lamberts lov. Loven viser sammenhengen mellom overført intensitet gjennom en prøve og konsentrasjonen av den absorberte kjemiske forbindelsen (Figur 2 - 10). Transmisjonen  $\tau$  gjennom en prøve med tykkelse  $d$ , er lik forholdet mellom intensiteten  $I$  av en stråle gjennom prøven og bakgrunnsintensiteten av en referanse prøve  $I_0$ , som for eksempel kan være luft, se ligning (2-2). Verdien til absorpsjonskoeffisienten  $\alpha$  varierer for alle materialer [19].

$$\tau = \frac{I}{I_0} = 10^{-\alpha \cdot c \cdot d} \quad (2-2)$$

Produktet av tykkelsen  $d$ , konsentrasjon  $c$  av absorberingsgrupper og molar absorpsjonskoeffisient  $\alpha$ , er lik den negative logaritmen av transmisjonen som blir kalt absorpsjonen  $A$ , ligning (2-3) [20].

$$A = -\log_{10} \tau = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \alpha \cdot c \cdot d \quad (2-3)$$



Figur 2 - 10: Konseptet bak Beer-Lamberts lov. En stråle  $I_0$  blir sendt på et material med tykkelse  $d$ , absorpsjonskoeffisient  $\alpha$  og konsentrasjonen  $c$  som resulterer i en redusert stråle  $I$  ut fra materialet.

For en sammenligning av de ulike spektrene etter målingene, vil Beer-Lamberts lov på intensitetsdataene bli benyttet. Absorpsjonen ved  $1895\text{ cm}^{-1}$  er konstant ved uoksiderte og oksiderte PE- og PEX-objekter [16]. Denne verdien settes lik null, slik at absorpsjonsspektrene kan justeres ved en konstant lineær faktor  $C$ . Dette gjøres fordi intensiteten kan variere som et resultat av separate målingsoperasjoner, som kan føre til varierende intensitet og varierende detektorsensitivitet. En annen viktig faktor er ulike tykkelser av prøvene. Konstanten  $C$  blir beregnet på følgende måte ved å bruke  $I$  som referanse objektet,  $I_0$  som målt intensitet på objektet og  $A$  som faktisk absorpsjon:

$$\text{Absorpsjon} = \log(100/\%T) \quad (2-4)$$

$$\begin{aligned} I(1895) &= I_0(1895) \\ \rightarrow \log(I(1895)) &= C \cdot \log(I'(1895)) \end{aligned} \quad (2-5)$$

$$\rightarrow C = \frac{\log(I(1895))}{\log(I'(1895))} \quad (2-6)$$

$$\rightarrow \log(I) = C \cdot \log(I') \quad (2-7)$$

$$A = \alpha \cdot c \cdot d = \log(I_0) - C \cdot \log(I') \quad (2-8)$$

En gitt absorpsjonskoeffesient for en funksjonell gruppe øker proporsjonalt med antall ganger den funksjonelle gruppen oppstår i molekylet. En alifatisk forbindelse, organisk-kjemisk forbindelse som inneholder kjeder av karbon, kan gjenkjennes når hoveddelen av absorpsjonen er under  $3200\text{ cm}^{-1}$ . Disse kan bevises med C-H funksjonalitet i regionen  $3200 - 2700\text{ cm}^{-1}$ . Karbonylforbindelser ( $\text{-C=O}$ ) gir absorpsjon ved  $1850 - 1650\text{ cm}^{-1}$ . En absorpsjonen i området  $1750 - 1700\text{ cm}^{-1}$  er mest sannsynlig en enkel karbonylforbindelse som keton ( $\text{RCR}'$ , hvor R og R' kan være variasjoner av substanser som inneholder karbon), aldehyd ( $\text{R-CHO}$ , hvor R kan være hvilken som helst alkyl eller en sidekjede), ester ( $\text{C-O-C}$ ) eller karboksylsyrer ( $\text{R-COH}$ , hvor R er resten av molekylet) [16].

## 2.4 Dielektriske egenskaper

Faktorer som for eksempel degradering, tap og gjennomslag er viktige for kabelytelser. Ved tap i elektrisk utstyr vil energien omformes til en annen form, og i kabelisolasjon resulterer det i varme. Varme kan endre de fysiske og elektriske egenskapene, kvaliteten til isolasjonen som deformasjon, medføre større tap eller en økt sårbarhet ovenfor partielle utladninger. Dette kapittelet beskriver egenskaper i kabelisolasjon som kan være årsaken til dielektriske tap.

### 2.4.1 Dielektrisk materiale og isolatorer

Dielektrisk materiale karakteriseres ved en individuell dielektrisk konstant permittivitet  $\epsilon_r$ . Den totale permittiviteten i materialet er produktet av permittivitet i vakuum og den relative permittivitetskonstanten, vist i ligning (2-9).

$$\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \quad (2-9)$$

### 2.4.2 Polarisasjon i dielektrikum

I dielektrisk materiale er alle ladninger bundet til spesifikke atomer og det tilsier ingen frie ladninger. Isolatorer er dielektrisk materiale med en høy dielektrisk konstant som gir normalt en lav konduktivitet. En perfekt isolator vil ikke skape noen elektrisk strøm ved et påtrykt elektrisk felt. Ved dielektrisk materiale vil et påtrykt elektrisk felt trenge gjennom materialet og skape polarisasjon av molekylene. Dielektrisk polarisasjon er relative endringer i positive og negative ladninger. Polarisasjon av elektriske felt kan for eksempel skje både gjennom orientering av permanente dipoler og induisert polarisasjon av individuelle atomer eller ioner. I ligning (2-10), hvor  $\alpha$  er polariseringen til et medium, vises total polarisasjon av alle polariseringsmekanismene [21].

$$\alpha_{total} = \alpha_{dipolar} + \alpha_{molekylær} + \alpha_{elektrisk} + \alpha_{ionisk} + \alpha_{orientering} \quad (2-10)$$

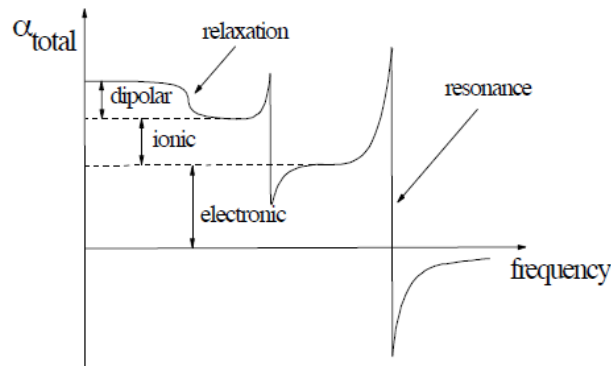
Elektronisk polarisasjonsbidrag oppstår ved forskyving av elektronskallet i forhold til kjernen i atomet [21]. Elektriske ladninger vil forflytte seg i forhold til det elektriske feltet. Polyetylen er et polymerisert dielektrisk materiale, der polarisasjon oppstår oftest ved forflyttelse av atomenes elektroner. Molekylær polarisasjon oppstår i nøytrale molekyler ved samme måte som ved induserte dipoler i single atomer. Forskjellen vil være at molekylene vil ha en anisotropisk polarisasjon, som gjør at molekylene i noen retninger kan polariseres enklere [7]. Ionisk polarisasjonsbidrag kommer fra forflytning av et ladet ion i

forhold til de andre ionene. Dette vil endre gitterstrukturen og formasjonen av dipolene ved et påtrykt elektrisk felt [21].

Dipolarisk/orienterende polarisasjon oppstår i molekyler med et permanent elektrisk dipolmoment som kan endre orientering i et påtrykt elektrisk felt [21]. Molekylene er fritt flytende i dielektrisk medium og har en usymmetrisk ordning av elektroner som danner varige dipoler. Uten påtrykt elektrisk felt er disse dipolenes plasseringer tilfeldige, mens ved et elektrisk felt vil dipolenes orientering forandres [7].

En annen polariseringstype er hoppende ladningsbærere, som er en blanding mellom induserte og permanente dipoler og ladninger som beveger seg fritt. Dette oppstår i materialer der ordningen av molekyler, ioner og atomer ikke er perfekt arrangert. Et elektrisk felt vil kunne la ladningsbærerne hoppe gjennom hele mediet som vil bidra til DC konduktivitet.

De ulike polarisasjonsmekanismene har forskjellige avslapnings tider og resonans frekvenser. Dette gjør at bidragene kan bli delt inn i frekvensdomenet ved elektrisk, ionisk og dipolar polarisasjon, (Figur 2 - 11) tatt fra Kittel [21].



Figur 2 - 11: Frekvensavhengig bidrag av  $\alpha_{total}$  [21]

I dielektriske materialer vil grad av polarisasjon i et elektrisk felt  $E$  bestemmes av den elektriske susceptibiliteten  $\chi_e$ , som er en proporsjonal parameter. Denne parameteren kan finnes ved ligningen for polarisasjonstetthet i materialet:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (2-11)$$

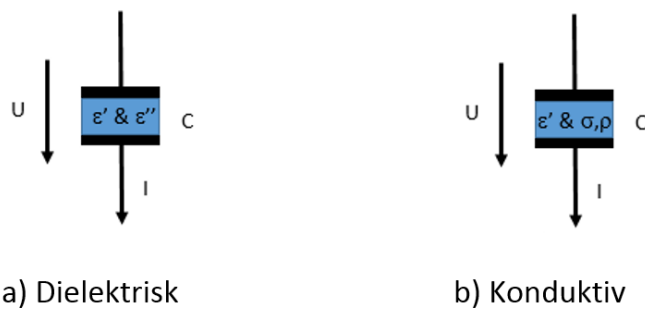
Polarisasjonen vil påvirke den lokale ladningsfordelingen og samspillet mellom omliggende molekyler. Dette kan føre til at det lokale elektriske feltet, ved det enkelte molekylet, og det påtrykte feltet kan være forskjellige.

## 2.5 Dielektrisk respons

Dielektrisk responspektroskopi er en målemetode for å finne samspillet mellom materialegenskaper og påtrykt elektrisk felt. Denne metoden kan benyttes ved studier av materiell aldring og feildiagnostikk for isolasjoner. Teknikken er basert på elektrisk polarisasjonsmekanisme og elektrisk konduktivitet i materialer. Som beskrevet tidligere finnes det ulike polarisasjonsmekanismer, men felles har de sine

karakteristiske frekvenser. De tre tidligere inndelingene av polarisasjonen benyttes også her og deles opp i frekvensdomenet. Alle polymeriserte materialer har to typer høyfrekvent polarisasjon ved IR-stråling. Ved de høyeste frekvensene vil det oppstå en elektrisk polarisasjon, mens ved lavere frekvenser vil atomisk polarisasjon inntreffe. Et vidt spekter av frekvenser vil være avhengig av orienterende polarisasjon [22]. I denne oppgaven vil de dielektriske responsmålingene begrenses fra 0,1-1 mHz til 1 kHz.

Modeller for materialparametere for et medium mellom to elektroder er vist i Figur 2 - 12. Materialer kan bli beskrevet ved ulike parametere, permittivitet og dielektriske tap (dielektrisk modell) og konduktivitet (konduktiv modell). For å beregne  $\epsilon'$  og  $\epsilon''$  benyttes den dielektriske modellen, og konduktivitetsmodellen benyttes for å beregne  $\epsilon'$ ,  $C$ ,  $\sigma$  og  $\rho$  [23].



Figur 2 - 12: Materialparametere basert på dielektrisitet og konduktivitet [23]

Materialparametermodellene basert på dielektrisitet er gitt ved ligningene (2-12) og (2-13) og konduktivitet ved ligningene (2-14) og (2-15).

$$\Delta\epsilon' = \epsilon' + k \quad (2-12)$$

$$\epsilon'' = -Im\left\{\frac{1}{j\omega C_0 Z}\right\} \quad (2-13)$$

$$C = C_0(\epsilon' - j\epsilon'') \quad (2-14)$$

$$\epsilon' = Re\left\{\frac{1}{j\omega C_0 Z}\right\} \quad (2-15)$$

Elektrisk ledningsevne,  $\sigma$ , finnes fra konduktivitetsmodellen:

$$\rho = \frac{C_0}{\epsilon_0 Re\left\{\frac{1}{Z}\right\}} \quad (2-16)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2-17)$$

Den geometriske kapasitansen regnes ut ved bruk av areal, tykkelse og permittiviteten i vakuum:

$$C_0 = \epsilon_0 \cdot \frac{A}{d} = 8.854 \cdot 10^{-12} \cdot \frac{A}{d} \text{ [Fahrad]} \quad (3-18)$$

Den totale strømtettheten kan uttrykkes som [7]:

$$\vec{J}_{tot} = \underbrace{\sigma \vec{E}}_{\text{Ledningsstrøm}} + \underbrace{\epsilon_0 i \omega \vec{E}}_{\text{Forskyvningsstrøm}} + \underbrace{i \omega \vec{P}}_{\text{Polarisasjonsstrøm}} \quad (2-19)$$

### 2.5.1 Frekvensavhengig dielektrisk respons

To forskjellige måter å måle dielektrisk respons på, er i tids- og frekvensdomenet. Denne metoden gjør det mulig å måle dielektrisk respons i materialer ved å påtrykke et elektrisk felt, måle strømtettheten og dermed beregne estimater for de resterende parameterne som påvirker materialet [7] [24]. I dette arbeidet er målinger gjennomført i frekvensdomenet. Teorien for disse type målinger vil bli gjennomgått i dette kapitlet.

Dielektrisk respons i frekvensdomenet kan bli karakterisert ved frekvensavhengig susceptibilitet ( $\chi(\omega)$ ), som gir informasjon om både amplitude og fasevinkel av komponentene til polarisasjonen. Strømtettheten kan uttrykkes som ligning (2-20), hvor relativ permittiviteten er kompleks og uttrykkes ved den reelle og imaginære del i ligning (2-21) og (2-22).

$$\vec{J}(\omega) = i \omega \epsilon_0 [\epsilon'(\omega) - i \epsilon''(\omega)] \vec{E}(\omega) \quad (2-20)$$

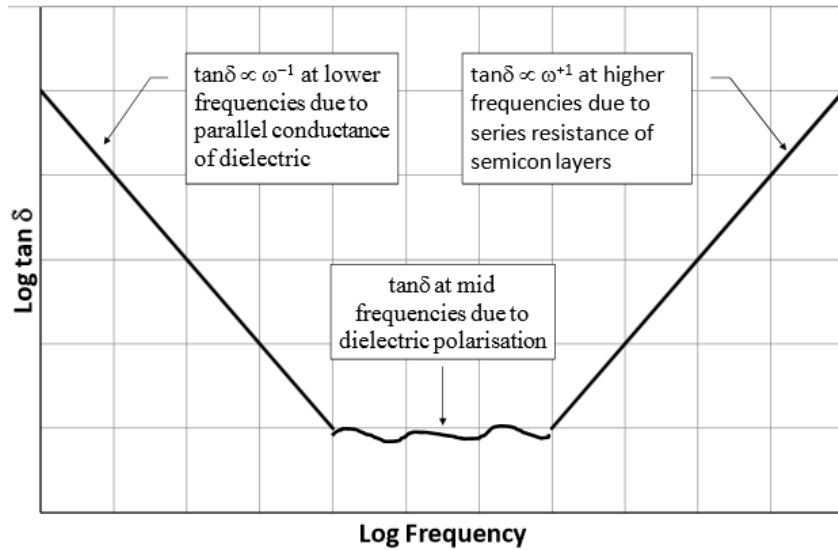
$$\epsilon'(\omega) = 1 + \chi_e + \chi'(\omega) \quad (2-21)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} + \chi''(\omega) \quad (2-22)$$

Ved å erstatte den reelle delen av permittiviteten ( $1 + \chi'$ ) med  $\epsilon'_r$  og den imaginære delen ( $\chi''$ ) med  $\epsilon''_r$  finnes den komplekse permittiviteten ( $\tilde{\epsilon}(\omega)$ ) for materialet:

$$\begin{aligned}
\tilde{\epsilon}(\omega) &= \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) = \epsilon_0(\epsilon'_r(\omega) - i\epsilon''_r(\omega)) \\
&= \epsilon_0 \left[ 1 + \sum_i \chi'_i(\omega) - i \left( \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} + \sum_i \chi''_i(\omega) \right) \right]
\end{aligned} \tag{2-23}$$

### 2.5.2 Dielektrisk tapsvinkel



Figur 2 - 13: Skjematisk fremstilling av forventet  $\tan\delta$ -respons i kabelisolasjon [25]

Dielektrisk tapsvinkel,  $\tan\delta$ , er den mest brukte parameteren for å definere dielektriske tap i isolasjonsmaterialer. Tapene varierer med frekvens og konduktivitet (Figur 2 - 13). Over en periode med et påført vekslende elektrisk felt, er tapsvinkelen definert som forholdet mellom tapet av energi ved motstand og polarisasjon, og maksimalt lagret energi i det dielektriske materialet [7]:

$$\text{Tapsfaktor} = \tan\delta = \frac{\text{avgitt energi per syklus}}{2\pi * \text{maksimalt lagret energi}} \tag{2-24}$$

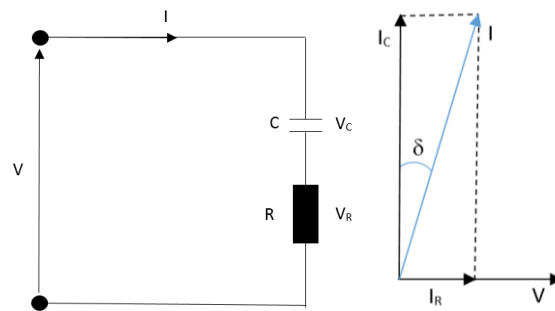
For et uniformt og isotopisk materiale med kompleks elektrisk permittivitet og et gitt harmonisk varierende elektrisk felt  $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{i\omega t}$ , er polarisasjonen proporsjonal med det elektriske feltet. Den totale strømteiteten kan uttrykkes ved:

$$\begin{aligned}
\vec{J}_{tot} &= \sigma \vec{E} + \epsilon_0 i\omega \vec{E} + i\omega(\epsilon' - i\epsilon'')\vec{E} - \epsilon_0 i\omega \vec{E} \\
&= \underbrace{i\omega\epsilon'}_{\text{Imaginær}} \vec{E} + \underbrace{(\omega\epsilon'' + \sigma)}_{\text{Reell}} \vec{E}
\end{aligned} \tag{2-25}$$

Resulterende ligning (2-26) definerer tapsvinkelen som vinkelen mellom tapsdelen og den tapsfrie delen av ligning (2-25) i det komplekse plan. Den frekvensavhengige tapsfaktoren er avhengig av kompleks permittivitet ( $\epsilon'$  og  $\epsilon''$ ) og DC konduktivitet ( $\sigma$ ). Fordelen med denne ligningen er at  $\tan\delta$  uttrykkes uavhengig av geometrien til materialet og kan benyttes selv når geometrien er ukjent [7] [26].

$$\tan\delta = \frac{P_{tap}}{P_{lagret}} = \frac{p_{tap}}{p_{lagret}} = \frac{\omega\epsilon'' + \sigma}{\omega\epsilon'} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} + \frac{\sigma}{\omega\epsilon'} \quad (2-26)$$

Tapene kan framstilles ved hjelp av en ekvivalentkrets (Figur 2 - 14) og et fasediagram ved en kondensator C i serie med en resistans R, hvor  $\delta$  er vinkelen mellom impedansen til en tapsfri ekvivalentkondensator og en ekvivalentserieresistans.



Figur 2 - 14: Ekvivalentkrets og fasediagram for tapsfaktoren ved en kondensator og resistans

## 2.6 Konduktivitet

Konduktivitet, også kalt ledningsevne, er en viktig faktor for funksjonaliteten til et isolasjonsmateriale. Konduktiviteten til PEX-isolasjon er avhengig av egenskapene til materialet, tilsetningsstoffer, morfologien og ytre påkjenninger som påtrykt elektrisk felt og temperatur [27]. For å finne innvirkningen oksidasjon har på konduktiviteten til PEX, blir konduktivetsmålinger på alle de ulike objektene gjennomført. For å vite mer om bakgrunnen for målingene og resultatene, vil teorien for generell konduktivitet, konduktiviteten for PEX-isolasjon og konduktivitet i forhold til DC beskrives i dette avsnittet.

Det elektriske feltet i kabelisolasjonen avhenger av konduktivitetsegenskapene til isolasjonsmateriale og kabelens geometri [28]. Selv om geometrien til en kabel vil være kjent, kan de ledende egenskapene til et isolasjonsmateriale være ukjent. Konduktivitet kan forekomme enten ved forflytting av ioner eller elektroner i materialet. Forflyttingen av ioner kan bli uttrykt som i ligning (2-27).

$$\sigma = \sum_{\text{Alle } i} n_i q_i \mu_i(T) \quad (2-27)$$

hvor  $n_i$  er konsentrasjonen,  $q_i$  er ladningen og  $\mu_i$  er mobiliteten til ladningsbærerne  $i$  som her er ioner. Mobiliteten som er temperaturavhengig, beskriver hvor enkelt ionene forflytter seg ved et påtrykt



elektrisk felt. Det antas at forflytning av ioner bestemmer konduktiviteten til masseimpregnerte kabler. Dannelser av urenheter ved produksjon av kabler skaper en økt konsentrasjon av ioner i isolasjonsmaterialet [29].

En mye brukt formel som beskriver konduktiviteten i masseimpregnerte kabler som funksjon av temperatur og feltstyrke er gitt ved:

$$\sigma = \sigma_0 e^{[\alpha T + \gamma E]} \quad (2-28)$$

hvor  $\sigma$  er elektrisk konduktivitet,  $\sigma_0$  er konduktiviteten ved 0 °C og uten elektrisk felt,  $\alpha$  er temperaturavhengighetskoeffisienten,  $\gamma$  er feltavhengighetskoeffisienten,  $T$  er temperaturen og  $E$  er det elektriske feltet. [28]

Strømtettheten  $J$  gjennom et materialer er et resultat av påtrykt elektrisk felt  $E$  på materialet og konduktiviteten,  $J = \sigma E$ . Det finnes forskjellige konduktivitetsmekanismer, avhengig av type ledige ladningsbærere og elektrisk kontakt. Ved moderat til høyt elektrisk felt, er forflytning av ioniske ladningsbærere ved at de hopper over de potensielle barrierene en relevant konduktivitetsmekanisme for PEX [27].

DC-polariseringsstrøm kan beskrives ved påtrykt DC, kapasitans, den dielektrisk responsfunksjonen som er relatert til polarisasjonsmekanismen, Dirac-puls, permittivitet i vakuum og materialkonduktiviteten gitt i ligning (2-29) [30].

$$I_p(t) = U_0 C_0 \left[ \frac{\sigma}{\epsilon_0} + \delta(t) + f(t) \right] \quad (2-29)$$

For å beregne konduktiviteten ut fra polarisasjonsstrømmene målt i dette arbeidet, benyttes den relative permittiviteten til materialet. Målingsoppsettet kan bli representert som en kondensator  $C$ , som kan uttrykke geometriforholdet  $A/d$ :

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \rightarrow \frac{A}{d} = \frac{C}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (2-30)$$

hvor  $A$  er arealet og  $d$  er tykkelsen.

Ligning (2-30) kombinert med ohms lov, hvor  $E$  er feltet gir:

$$R = \frac{U}{I} = \frac{1}{\sigma} \frac{A}{d} \rightarrow \sigma = \frac{d}{A} \frac{I}{U} = \frac{I}{A \cdot E} \quad (2-31)$$

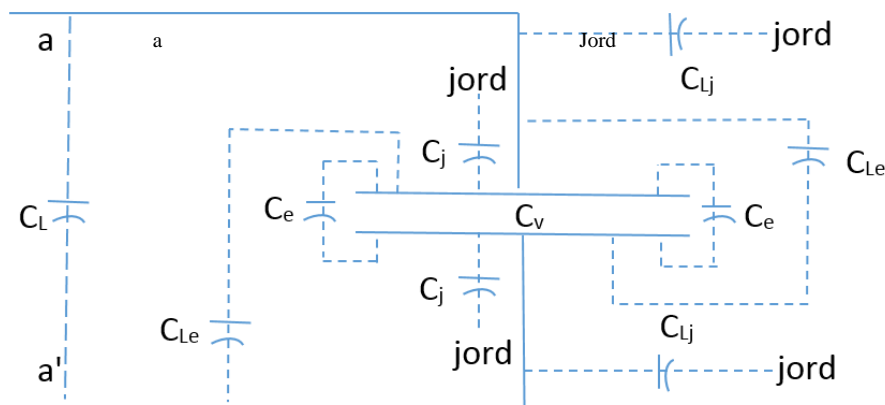
Siden det er veldig vanskelig å måle forflytning av elektroner er konduktivitetsmålinger forflytning av ioner. Urenheter i isolasjonsmaterialet vil gi en økt konsentrasjon av ioner som vil gi en økt ledningsevne, derfor må alle disse urenheterne unngås under produksjon av objekter [29]. Dette medfører her også at renhet er viktig for å få pålitelige resultater og dette ble nøye fulgt opp.

Konduktivitet for PEX er funnet av UK National Physical Laboratory til å ligge mellom  $10^{-13}$  til  $10^{-17} \text{ Sm}^{-1}$ , lavest ved lave temperaturer. Ved frekvenser lavere enn 1 Hz kan DC konduktivitet dominere de dielektriske tapene i PEX-isolasjon. Tidligere studier har vist en sterk temperaturavhengighet ved konduktivitetmålinger [25].

## 2.7 Guardprinsippet

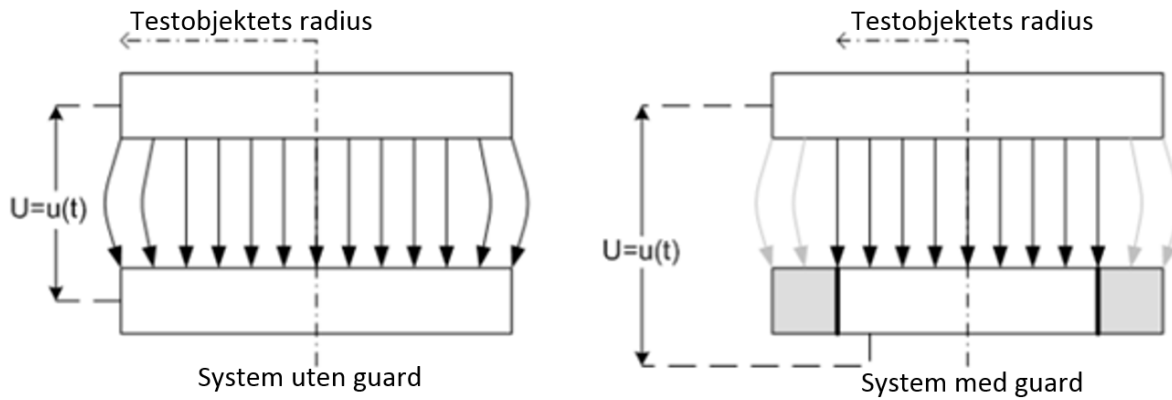
Strømmen som ønskes målt på objektet ved både dielektriske responsmåling og konduktivitetmålingen er kun strømmen som går gjennom det begrensende arealet. For at uønsket spredning og tapt kapasitans skal utelukkes, brukes en jordet guard tett rundt måleelektroden, sees i Figur 3 - 4.

**Feil! Fant ikke referanseilden.** viser alle tilleggskapasitansene et system uten guard må ta i betraktning.  $C_v$  er ønsket målt kapasitans gjennom objektet som ikke har påvirkning fra ytre parametere. Når målinger blir gjennomført i et lukket, jordet kammer, vil kapasitansene til jord forsvinne og kapasitansene i systemet vil kun bestå av  $C_v$  og  $C_e$ .  $C_e$  fjernes ved en guardelektrode tilkoblet jord som vil gi en korrekt måling av kapasitansen  $C_v$  gjennom objektet [31].



Figur 2 - 15: System uten guard med ønskede og ikke-ønskede kapasitanser mellom terminal a og a',  $C_v$  = objektets kapasitans,  $C_e$  = sprednings-/kantkapasitans,  $C_j$  = kapasitans til jord på utsiden av elektrodene,  $C_L$  = kapasitans mellom koblede ledninger,  $C_{Lg}$  = kapasitans fra ledningene til jord og  $C_{Le}$  = kapasitans mellom ledningene og elektrodene [31].

Prinsippet for et praktisk guardsystem er vist i **Feil! Fant ikke referanseilden.**. Den delte lavpotensielle platen utelater det spredte feltet og gir et mer homogent elektrisk felt for målingene. Et system som ikke er jordet kan ha varierende spenninger på den nedre potesialplaten. Dette gir mulighet for et spredt felt mellom den lavpotensielle siden og guarden. Guarden gir altså et avmerket område for målinger, uten guard vil målearealet være ukjent.



Figur 2 - 16: Basis prinsippet for et elektrode system uten og med guard med feltlinjer fra uønsket spredning [31]

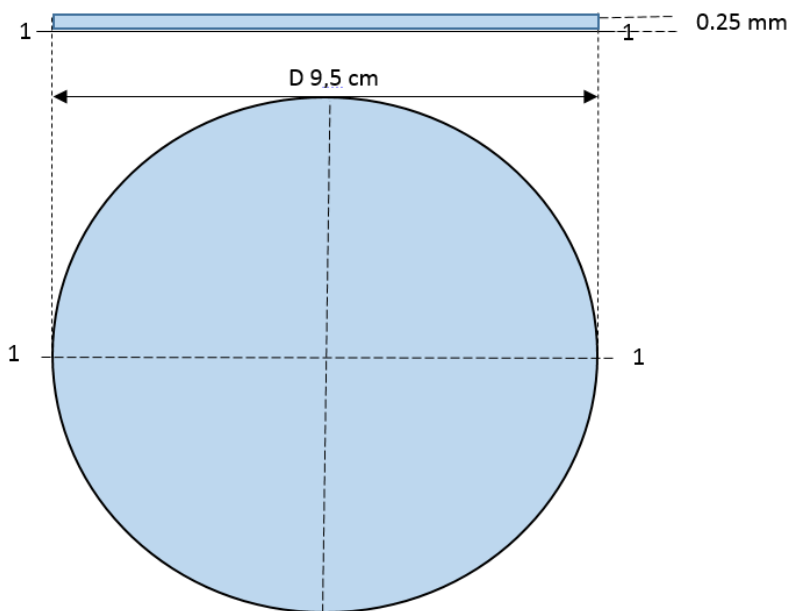
Guardsystemet fungerer best ved relativt lave frekvenser. Dersom frekvensen blir for høy, vil det spredte feltet mellom den lavpotensielle spenningselektroden og gardelektroden forårsake feil. I tillegg er prøvecellen for måleinstrumentet laget av stål som gir for store tap til å overse. På grunn av disse årsakene er den maksimale frekvensen på målingene i dette arbeidet begrenset til 1 kHz.

### 3. Metodikk

Arbeidet gjort i denne oppgaven er eksperimentelle undersøkelser av polyetylen (PE) og kryssbundet polyetylen (PEX). I dette kapitlet beskrives de ulike prosessene for fremstilling av testobjektene, oppsett i laboratoriet og utførte eksperimenter.

#### 3.1 Prøveobjektene

Materialet som ble benyttet i dette arbeidet var LDPE. Siden resultater fra forprosjektet viste at Rogowski-objekter ikke var egnet til bruk ved oksidasjon over lengre perioder (mer enn 2 uker), ble flate-testobjekter (Figur 3 - 1) benyttet. Fordelen med å benytte flate testobjekter er muligheten for et tynnere objekt som gjør det lettere å måle små strømmer, med et større og mer nøyaktig måleareal. To typer polyetylen, med og uten tilsetningsstoffer (f.eks. peroksider) var levert i form av pellets som videre ble bearbeidet til PE- og PEX-testobjekter (Figur 3 - 1) i plastikklaboratoriet til Sintef/NTNU.



Figur 3 - 1: Vertikalt tverrsnitt av flatestobjekt-profil, sett ovenfra, med en diameter på 9,5 cm og en tykkelse på ca. 0,25 mm.

#### 3.2 Fremstillingsprosessen

Flate testobjekter ble fremstilt gjennom flere prosesser der renslighet og nøyaktighet var viktig. Dette ble gjort fordi feilkilder til reduserte dielektriske egenskaper og unøyaktige målinger kan komme av urenheter og forurensninger. Alle komponentene som hadde vært i kontakt med omgivelsene og som skulle komme i kontakt med materialet, ble derfor grundig vasket med isopropanol i et laminært uttrekksskap. Alle komponenter som hadde defekter ble forkastet. En tabell over de ulike objektene finnes i Tabell 3 - 1.

Tabell 3 - 1: De ulike testobjektene med tilhørende parametere for produksjonsprosessen.

Objekt	Tykkelse (estimert)	Hensikt	Tilsetningsstoffer	Avgassing
PE-flate testobjekt	0.25 mm	Termisk oksidasjon og FTIR	Nei	Ja
PEX-flat testobjekt	0.25 mm	Termisk oksidasjon, FTIR, Dielektrisk respons og konduktivitetsmåling	Ukjent (peroksider og stabilisatorer)	Ja

I studiet [1] av Vandbakk er en sammenligning av karakteriserte ekte organiske forurensninger og oksidert PEX gjennomført. De organiske forurensningene har blitt delt opp i tre kategorier. Objektene ble skilt ved partiklenes farge, som var lys brun til nesten helt svart. Hvor mørk denne fargen kan bli kommer av tilsatte oksidanter. Siden både PE og PEX var fremstilt fra det samme materialet, kunne de sammenlignes med tanke på at mengden av oksidanter var den samme. De ulike kategoriene oppdeling; kategori 1 var oksidert 18 timer, kategori 2 var 72 timer og kategori 3 var ukjent. De to første kategoriene ble oppdaget ved oksiderte objekter, men 3. kategori ble ikke funnet. Videre ble oksidert PEX-objekter sammenlignet og matchet, for å få så like egenskaper som mulig for videre undersøkelser av dielektriske egenskaper. I dette arbeidet vil resultatene fra [1] være grunnlaget for sammenligningen med tanke på karakterisering, oksidasjonsintervaller og resultater. Oksidasjonstiden i [1] var 2 uker. For å kunne se videre på forandringene i materialet vil oksidasjonstiden i denne oppgaven være 4 uker.

### 3.2.1 Støpning og kryssbinding av polyetylen

For støpning av sirkulære flate testobjekter ble pellets lagt i spesielle støpeformer. Støpeformene ble nøye rengjort med isopropanol under et laminært uttrekksskap. 2 gram av materialet ble nøye målt opp, og jevnt sentrert i hver form. For å oppnå ønsket isolasjonstykkelse, ble 1,75 mm tykke mellomleggskiver i formene benyttet. Formene ble så lagt inn i forhåndsoppvarmet hydraulisk presse (120°C). Det ble lagt en tykk polyesterfilm over formene for å beskyttet testobjektene fra urenheter under støpeprosessen og maskinen mot overflødig polyetylen. Objektens diameter var 9,5 cm og tykkelsen 0,25 mm.

Støpningen av PE- og PEX-objektene ble gjennomført ved temperaturer og trykk som kan leses av i Tabell 3 - 2. Siden PEX-objektene måtte kryssbindes, gjennomgikk de en støpningsprosess som kryssbinder materialet i samme prosess som støpningen. Selv om ikke PE-objektene må kryssbindes, gjennomgikk de den samme støpeprosess som PEX-objektene. Dette ble gjort for å best mulig kunne sammenligne resultatene fra de ulike objektene.

Tabell 3 - 2: Innstillinger for hydraulisk presse for PE og PEX

Material	Prosessinnstillinger [tid, temp.]		
	Lavtrykk [3,5 tonn]	Høytrykk [25 tonn]	Vannkjøling [25 tonn]
PE/PEX	10 min, 120 °C	40 min, 170 °C	18 min, 8 °C/min

### 3.2.2 Kondisjonering av PE- og PEX-objektene

Kondisjonering, også kalt avgassing, er en viktig del ved produksjon av kabler. Kondisjoneringen i dette arbeidet ble gjort over tre døgn i et varmeskap ved atmosfærisk trykk. Temperaturen var 90 °C for PEX og 70 °C for PE. Siden PE ikke inneholder peroksider, vil den ikke kryssbindes i støpeprosessen og dermed vil ikke kondisjonering være nødvendig for PE. Men med tanke på resultat var det en fordel å behandle testobjektene så likt som mulig. PE vil smelte ved temperaturer rundt 90 °C, så dermed benyttes en temperatur på 70 °C.

Til slutt ble de ferdige testobjektene lagt i sterile plastikkposer under oppbevaring før oksidasjonsprosessen ble satt i gang.

### 3.2.3 Termisk oksidasjonsprosess

Termisk oksidasjon av objektene ble gjennomført i en forvarmet ovn på 170 °C ± 1 °C. Ovnens temperatur ble overvåket av en datamaskin. Bakgrunnen for valget av en oksidasjonstemperatur på 170 °C var typiske temperaturer som oppstår under produksjon av isolasjonen og derav gir opphav til oksiderte forurensninger. Bakgrunnen for denne prosessen er å skape de samme aldringsforhold ved testobjektene som ved naturlige organiske forurensninger.

Et objekt fra PE og PEX ble satt inn en uke før de andre objektene, slik at kommende tilstander for materialene kunne observeres. Dette for å unngå objekter som var praktisk umulige å måle på grunn av at oksidasjonstiden ble for lang. Prøver av de oksiderte objektene ble skåret ut ved ulike oksidasjonstider og undersøkt ved infrarødt spektroskop for å bestemme utviklingen av karbonylforbindelsene.

Objektene hadde ulike oksidasjonsintervall med en maksimal lengde på en måned. Oksidasjonstiden er vist i Tabell 3 - 3:

Tabell 3 - 3: Karakterisering av oksidasjon av de ulike PE- og PEX-objektene

	<b>Timer</b>							
<b>Oksidasjonstid</b>	0	18	72	240	340	480	504	720
<b>Oksidasjonsgrad</b>	Referanse	1	2	Ukjent				

Ulike alternativer til oksideringsmåter ble prøvd ut; opphengte objekter og liggende objekter på stål og teflon. Tanken bak opphengte objekter var å få en jevn oksidasjon over hele materialet, men tykkelsen var for liten og de revnet ved høy temperatur. Ved bruk av stål smeltet objektene seg fast, så eneste vellykket metode var oksidasjon ved liggende objekter på flate teflonplater. Det ble antatt at ved å snu objektene halvveis ville gi en jevn oksidasjon på begge sider.

Egne teflonformer (Figur 3 - 2) ble fremstilt for PE-objektene slik at materialet skulle holde formen under oksidasjonen og målinger av ledningsevne og dielektriske egenskaper kunne gjennomføres.



Figur 3 - 2: Teflonform for oksidasjon tilpasset PE-objekter sett fra siden med en gjennomsiktig forside, slik at stedet hvor objektet skal ligge er synlig

Ulike metoder for å få en kontrollert oksidasjonsprosess av objektene ble prøvd ut; oksidasjon som beskrevet tidligere og oksidasjon over en kortere periode og dermed omsmelting av to objekter til ønsket form. En annen måte som senere kan prøves er ved oksidasjon under lavere temperaturer og dermed øke temperaturen når objektet har blitt kryssbundet. For å kunne sammenligne PE- og PEX-objekter, måtte denne metoden blitt gjort på alle objektene. Siden tiden ikke strakk til, kunne ikke dette gjennomføres i dette arbeidet. En fjerde metode som kan være aktuell og som ble oppdaget sent i arbeidet, er perforerte former med lokk som oksygen kan vandre fritt gjennom. Dette ble antatt ville vært bedre for å en kontrollert oksidasjon av PE-materialet, noe som kan prøves ut i senere prosjekter.

Det ble tatt en antagelse om at ikke oksidasjonsprosessen i materialet var jevnt. Dette medfører at deler av materialet kan bli raskere kryssbundet enn andre.

### 3.2.4 Objektene tykkelser

Reell tykkelse av objektene etter støpeprosessen og oksidasjonstiden var noe ulik den eksakt planlagte tykkelsen på 0,25 mm. For å måle den faktiske tykkelsen, ble tykkelsen ved fem ulike steder målt og gjennomsnitt ble brukt til videre målinger. Siden ulike objekter ble brukt til de forskjellige målingene, ble alle tykkelsene målt for å få et nøyaktig resultat. De målte tykkelsene ble brukt til utregningen av den geometriske kapasitansen ved dielektrisk responsmåling og konduktivitetmålinger.

### 3.2.5 FTIR-studie og karakterisering av oksiderte PE- og PEX-objekter

Oksidasjonsnivået til de allerede testobjektene ble målt ved karbonylinnhold med infrarødt spektroskopi (FTIR). Instrumentet som ble benyttet var et Perkin-Elmer  $\mu$ -FTIR, utstyrt med en detektor som var avkjølt med flytende nitrogen. FTIR-spekteret kan presenteres på mange ulike måter, men i denne oppgaven vil dataene bli representert kvantitativt som absorpsjonsspektrum.

Før FTIR ble objektene snittet i tykkelser på 100  $\mu\text{m}$  til 20  $\mu\text{m}$  av sin egen tykkelse, etter hvor tynn de mulig kunne skjæres. For at prøvene ikke skulle brette under skjæringen, ble prøvene lagt mellom to teflonplater og dermed snittet sammen med platene. Ulike tykkelsene på objektene ble benyttet, fordi de uoksiderte objektene var for myke og ble lett tøyd ved mindre tykkelser enn 100  $\mu\text{m}$ . De mest oksiderte objektene måtte ha en minst mulig tykkelse for å få et lesbart spekter og på grunn av at de var fastere var det mulig med tykkelser ned til 20  $\mu\text{m}$ . Tykkelsene kan leses av i Tabell 3 - 4.

Resultatet fra snittingen var tråder som ble teipet fast i endene slik at de kunne bli målt uten noe ekstra materiallag lagt over eller under. Siden trådene var veldig tynne, måtte ekstra nøyaktighet ved skjæring og teiping til for at det ikke skulle påvirke målingene. Før målingene ble de alle studert i mikroskop, for å konstatere at de ikke hadde noen stygge kutt eller var tvunnet.

Tabell 3 - 4: Tabell over de ulike tykkelsene til FTIR-prøvene av objektene for målingene

	Tykkelse d [ $\mu\text{m}$ ]							
<b>Oksidasjonstid [t]</b>	0	18	72	240	340	480	504	720
<b>PE</b>	100	100	50	30	30	20	20	20
<b>PEX</b>	100	100	50	30	30	30	20	20
<b>Ekte forurensninger</b>		40	40	25				

Forberedelser til FTIR-målingene inneholdt blant annet påfylling av flytende nitrogen som holdt instrumentet ved en kjølig stabil temperatur under målingene. Dette ble gjort for å minimere varmestøy fra omgivelsene. Et synlig lys ble brukt for å stille inn fokuset og orientere prøven. For å få det rette fokuset ble et 100  $\mu\text{m}$  prikkformet apertur benyttet. Et areal der målingene skulle tas ble orientert ved at et gitter på 0,1 mm ble brukt til å finne størrelsen. Et nytt apertur med fire justerbare glass ble lagt på gitteret, slik at et areal på 100 x 200  $\mu\text{m}^2$  kunne markeres. Gitteret ble tatt ut og prøven ble plassert i det avmerkede området. Deretter ble det infrarøde lyset slått på for FTIR-målingene. Det ble først målt intensiteten på IR strålen i luft slik at ønsket intensitet på omtrent 6300 kunne oppnås. Bølgespekteret som ble benyttet var fra 4000 til 580  $\text{cm}^{-1}$  og det ble målt 128 ulike målinger.

For å finne spektret for prøven, måtte et bakgrunnsspekter samles inn. Luften som prøvene lå i under målingene, vil ha spor av gasser som ikke gir informasjon om selve prøven. Et bakgrunnsspekter brukes som en referanse og vil bli trukket fra prøvens spektrum for å skaffe det rette spekteret for den aktuelle prøven. Dermed samles et enkeltstrålespektrum av prøven som vil inneholde absorpsjon og bakgrunnen. Spektrumet for prøven er forholdet mellom enkeltstrålespektrumet og bakgrunnen. En analyse av dataene blir gjennomført ved å sammenligne de observerte absorpsjonsfrekvensbåndene i spekteret med tidligere studerte vibrasjoner i molekylene.

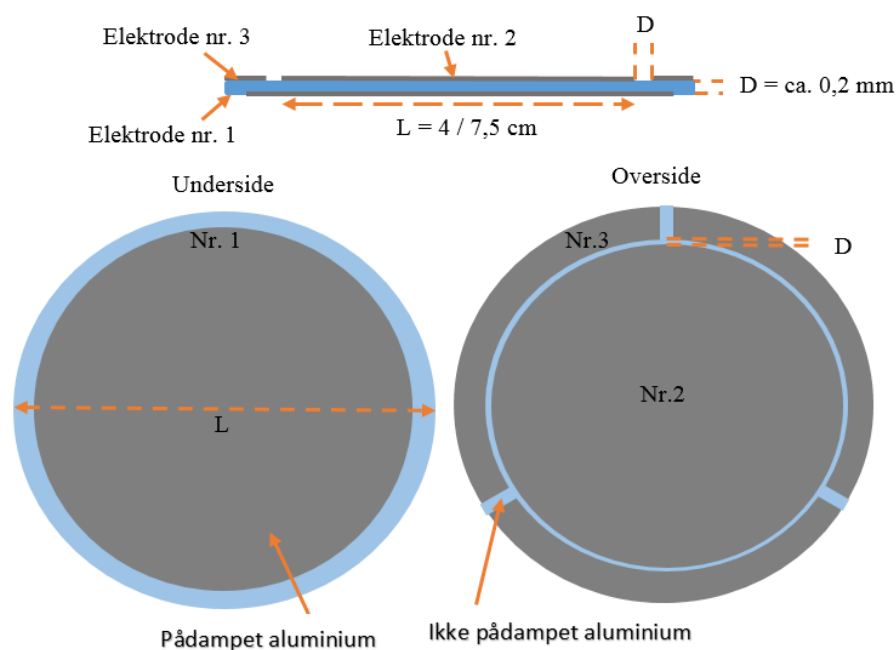
For å få et best mulig resultat ble 5 målinger på ulike snitt av hvert objekt målt og et gjennomsnittet ble benyttet til å finne absorpsjonen. Ut fra ligning (2-8) finnes den faktiske absorpsjonen delt på tykkelsen for alle de ulike objektene.

### 3.2.6 Pådamping av elektroder

Pådampepede elektrodens funksjon er å skape en jevn kontaktflate med et gitt areal på objektene og å lede strømmen lettere fra elektrodene gjennom ønsket passasje i materialet ved dielektrisk- og konduktivitetmålinger. Det finnes mange ulike varianter av elektrodematerialer. Elektrodemaling av aluminium ble brukt i det foregående prosjektet, hvor malingen ble børstet på. Dette kan medføre et udefinert elektrodeareal som kan gi unøyaktige målinger. I dette arbeidet har pådamping av aluminium blitt benyttet for å øke validiteten på målingene. Denne metoden påfører et jevnt feste av aluminium over hele elektrodearealet. Ulemper som bør tas med, er elektrodens tykkelse som er ekstremt tynn og høy varme under pådampingsmetoden som kan føre til deformasjon av objekter. Lavest mulig strøm og tid benyttet ved pådampingen for å kunne slippe deformasjon. Prosessen ble gjentatt der pådampingen ble ujevn.



Pådamningen av aluminiumselektrode ble gjennomført ved en pådamningsmaskin hvor en aluminiumsbit ble dampet på ved hjelp av en filamentstrøm på ca. 25 A. Strømmen ble sendt gjennom en sluttet strømkrets hvor biten befant seg under et trykk på ca.  $0,5 \cdot 10^{-3}$  Pa. Første steg var oppvarming av maskinen i et par timer. Dermed ble aluminiumsbiten og objektene lagt inn i maskinen. En Bell-jar-pre-evacuation måtte stå på i et par minutter før pumping til det ønskede trykket kunne settes i gang (tok 20 minutter). For å påføre aluminium på de ønskede områdene, ble spesielle former laget. Det ble laget to ulike former for dielektrisk respons- og konduktivitetsmålingene. Begge formene hadde samme fasong, men med ulike dimensjoner (ulike diametere på 4 og 7,5 cm). Formen for elektrode nr. 2 var formet slik at områdene der aluminium ikke skulle pådampes var dekt med en indre diameter på 4 og 7,5 cm (målearealet). Elektrode nr.1 ble pådampet til slutt med en ring på ytterkantene så elektroden hadde diameter til midt under guarden. De pådampede elektrodene er vist i *Figur 3 - 3*.



*Figur 3 - 3: Pådampet elektroder på flate-testobjekter, sett fra undersiden, oversiden og snittet tversgjennom*

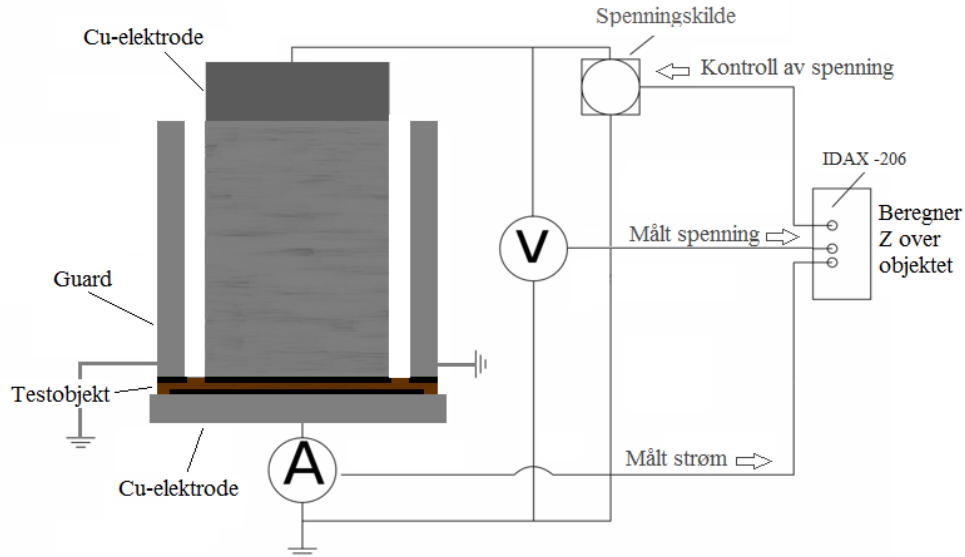
Siden hvert objekt benyttet guard, måtte objektene ha et område uten elektroder mellom guarden og måleelektroden for å sikre at guarden fungerte. Formene var laget slik at området hvor guarden skulle være, ble separert fra måleelektroden. Tykkelsen på guardelektroden i et målingssystem med tre terminaler må ha en tykkelse minst to ganger tykkelsen til objektet [31], som stemte ved oppsettet.

Hansker ble alltid benyttet under pådamningen, fordi renslighet var viktig for å unngå fingermerker på objektene. En annen viktig faktor var sentrering og nøyaktige målinger av elektrodearealene for å unngå sammenkoblinger mellom elektrodene og få eksakte mål.

I forkant av alle målingene ble et multimeter benyttet for å måle overflateresistansen mellom elektroden og guarden på de pådampede objektene. Dette ble gjort for å sikre at det ikke var noen kontakt mellom elektroden og guarden og få korrekte målinger.

### 3.3 Dielektrisk responsmåling av PEX-objektene

Dielektriske responsmålinger ble gjennomført ved IDAX-206, som er et apparat for målinger og analyse av dielektriske egenskaper. For å øke påliteligheten ble målingene gjentatt flere ganger for kontroll.



Figur 3 - 4: Oppsett for dielektrisk responsmålinger på flate test-objekter

Dielektrisk spektroskopi kan beregne impedansen til et høyt og medium spenningsisolasjonsmateriale ved ulike frekvenser. Instrumentet bruker lave spenninger, opp til  $200 V_{\text{peak}}$ , og har tre elektroder som gjør det mulig å utføre målinger ved bruk av guard og jording (Figur 3 - 4). En strøm genereres gjennom objektet ved en ekstern spenningskilde som tilfører sinusspenninger ved ulike frekvenser på testobjektet.

Spenningen blir målt av et voltmeter og strømmen av et ampèremeter. Ampèremeteret fungerer som en strøm-til-spenning omformer slik at kapasitanser og resistanser kan beregnes. Parameterer som kan måles av apparatet er blant annet tapsvinkel ( $\tan\delta$ ), kompleks kapasitans ( $C'$  og  $C''$ ) og permittivitet ( $\epsilon'$  og  $\epsilon''$ ) [23].

Målingene ble utført i et jordet varmeskap som skjermet for støy. Dette ble gjort for å øke validiteten på målingene. En spenning på  $120 V_{\text{peak}}$  og frekvenser fra 0,1 mHz til 1 kHz ble benyttet. Elektrodene som ble benyttet ved disse målingene hadde den største elektroden (7,5 cm i diameter).

Temperaturavhengighet er en viktig faktor ved studier av organiske forurensninger. Dette på grunn av at det vil være en varmetvikling i isolasjonen ved drift som skaper ulike termiske forhold. Derfor ble de dielektriske responsmålingene gjennomført ved ulike temperaturer. Temperaturene som ble benyttet var 25, 40, 60 og 90 °C. Objektene ble lagt i varmeskapet i en time før hver måling for å få samme temperatur som omgivelsene.

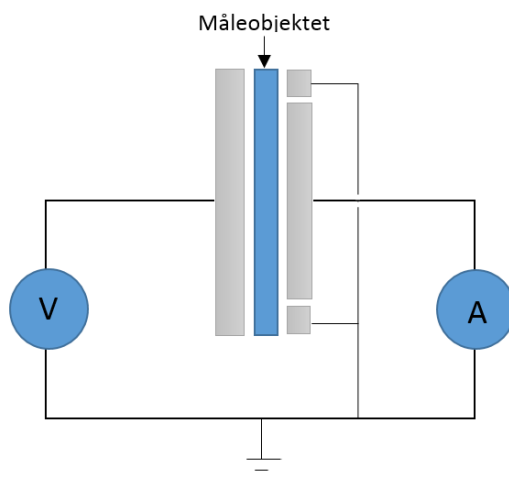
For at spektroskopet skulle kunne beregne parametere som  $\epsilon'$  og  $\epsilon''$  måtte den geometrisk kapasitansen  $C_0$ , kapasitansen mellom elektrodene når mediet er vakuum, beregnes og legges inn i instrumentet.

Unøyaktigheten ved de dielektriske målingene må diskuteres og er beskrevet vedlegg A.1 Figur A - 1, ved bruk av kapasitansen som funksjon av frekvens for et material.

### 3.4 DC-konduktivitetmåling av PEX-objektene

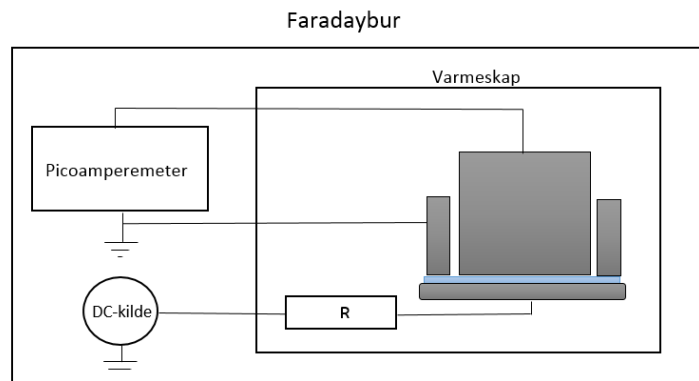
Elektroder pådampet for disse konduktivitetmålingene hadde den samme formen som ved de dielektriske målingene, men med den minste elektroden (4 cm i diameter). Dette ble gjort for å unngå overslag fra underelektrode til guard.

For å finne ut om objektene og oppsettet tålte den spenningen som ville bli påtrykt før krepstrømmene ble for høy, ble de lengst aldrede testobjektene testet for to ulike spenningsnivå. Et av spenningsnivåene som ble testet var høyere enn spenningsnivåene som skulle benyttes i målingene. En stor krepstrøm over objektet vil addere seg på strømmen som skal måles og det vil bli målt en større og feil strøm. Det ble laget et eget oppsett for denne testen (Figur 3 - 5). På underelektroden ble det påsatt spenning og et ampèremeter målte strømmen gjennom den øvre elektroden. Dermed kunne påtrykt spenning finnes før det ble overslag. Et spenningsnivå på 2kV (ca. 10 kV/mm) over 15 minutter og 5kV (ca. 20 kV/mm) over en kortere periode ble testet. Disse spenningsnivåene fungerte bra for testoppsettet, så de opprinnelige målingene på objektene kunne gjennomføres.



Figur 3 - 5: Oppsettet for målinger av krypstrømmen ved konduktivitetsoppsettet

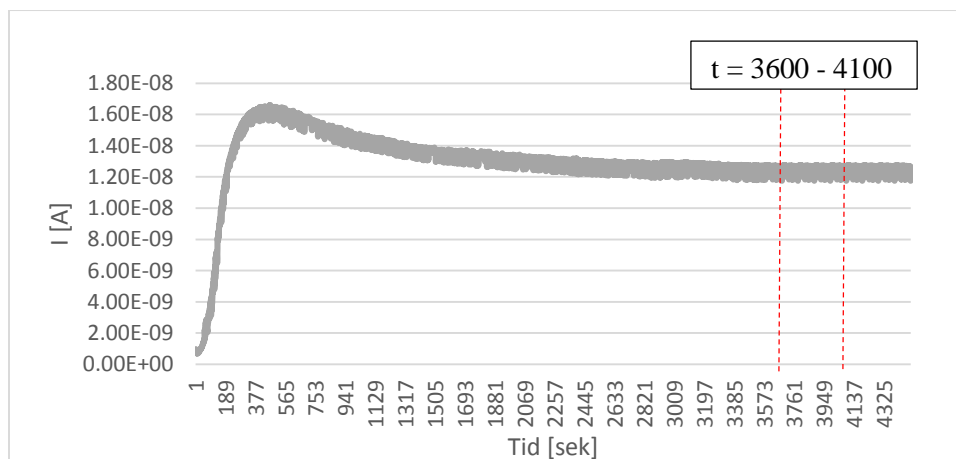
For å kunne måle konduktivetsstrømmen avhengig av oksidasjon og temperatur, ble det satt opp en krets vist i (Figur 3 - 6) med et Keithley picoampèremeter. Kretsen inneholder en motstand på 10 k $\Omega$  som beskytter picoampèremeteret om store feilstrømmer skal oppstå. Hele oppsettet ble plassert i et Faradaybur, og selve kretsen ble plassert i et jordet varmeskap med en skilletransformator mellom strøminntaket og picoampèremeteret. Skilletransformatoren skulle minke forstyrrelsene fra eksterne kilder. Guard ble også her benyttet for å fjerne krepstrømmene.



Figur 3 - 6: Skjematisk fremstilling av kretsen brukt til konduktivitetsstrømmålinger ved variabel temperatur.

Picoampèremeteret måtte stå på en halvtime for oppvarming før målingene kunne gjøres. Strømmen gjennom objektene ble målte med picoampèremeteret og ble logget ved datamaskin med et LabView-loggeprogram. Strømmen ble målt ved to ulike spenningsnivåer (2 og 4 kV) og fire ulike temperaturer som var de samme som ved de dielektriske responsmålingene (25, 40, 60 og 90 °C). Også disse objektene ble lagt i varmeskapet en time før måling, for å få samme temperatur som omgivelsene. De fleste målingene ble kjørt i 4 timer og strømmen ble målt hvert 10. sekund. Målinger gjort ved 90 °C måtte måles over et halvt døgn for at en konstant verdi av konduktiviteten kunne bli målt. Ved de laveste temperaturene og objekter som ikke var aldret, ble strømmene så små at støy dominerte resultatene.

Konduktiviteten,  $\sigma$ , som funksjon av påtrykt elektrisk felt og temperatur ble beregnet ut fra gjennomsnittet av ledningsstrømmene etter at de hadde nådd en verdi. For å finne  $d/A$  ble arealet og tykkelse til objektene målt på samme måte som ved de dielektriske responsmålingene. Når dette forholdstallet var kjent kunne konduktiviteten finnes ved en påtrykt spenning,  $U$ , og målt strøm,  $I$ . Beregninger av konduktiviteten ble gjort ved et gjennomsnitt av strømmen i tidsrommet 3600 til 4100 sekunder.



Figur 3 - 7: Et eksempel på beregning av konduktivitet ved bruk av avgrenset området av strømmålingene. Tidsrommet som ble benyttet til beregninger i dette arbeidet er fra 3600 til 4100 sekunder.

På grunn av sensibilitet til støy måtte hensyn til urealistiske målinger tas. Dette gjaldt mest målinger ved romtemperatur (25 °C) og ved ingen eller lav oksidasjon hvor det genereres en veldig liten strøm i

størrelsesorden  $10^{-17}$ . Ved lavt påtrykt felt vil ledningsstrømmen gjennom materialet bli liten og dermed vil ytre påvirkninger og målefeil bli mer markante.

Konduktivitetstesting var begrenset av tiden og dermed ble bare en konduktivitetstest gjennomført, altså ved volum beregning. Planen var å få målt overflatekonduktivitet, men siden målingene tok lengre tid enn forventet utgikk dette.

## 4. Resultater

Resultatene beskriver hva som skjedde med objektene under oksideringen. Dette inneholder hvordan objektene forandret seg i forhold til form og farge og FTIR-spekter av karbonylinnhold ved PE- og PEX-objektene. I tillegg er det målinger av elektriske egenskaper ved PEX-objektene gjennomført ved AC dielektrisk respons og DC-konduktivitetstest. Alle målinger blir presentert ved å bruke kategoriseringen av oksidasjonsgrad som er forklart tidligere.

### 4.1 Oksideringsprosessen

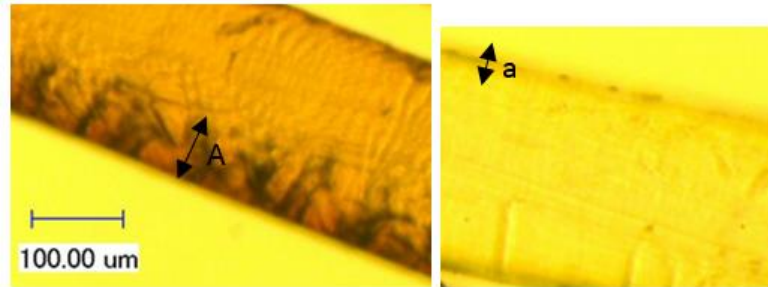
På grunn av den høye temperaturen som ble benyttet under oksideringen (170 °C), smeltet PE-objektene og ble deformert (Figur 4 - 1). For at materialet skulle holde formen under oksidasjon ble egne teflonformer laget for PE-objektene. Oksidasjon med og uten formene ble prøvd ut, men forskjellen mellom metodene ble observert til å være ubetydelig liten. PEX-objektene derimot hadde gjennomgått en kryssbindingsprosess og tålte den høye temperaturen.



*Figur 4 - 1: Deformerte PE-objekter oksidert 18 timer. Formen endres ved at kantene blir ujevne og det dannes hull i objektet. Ser at oksidasjonen er sterkest ved ytterkantene på objektet.*

Det ble prøvd ut en annen metode for å oksidere PE-objektene. Objektene ble først oksidert en liten periode og så smeltet om igjen. Dette resulterte i at noe av materialet ble kryssbundet. Ved en ny smelteprosess med bruk av høytrykkspressen, ble materialet porøst. Denne metoden fungerte også ikke selv om ulike tider på oksidasjonen ble testet, kanten på objektene ble skjært bort og flere objekter ble lagt sammen slik at volumet skulle bli det samme.

For å få en jevn oksidasjon på begge sider, ble objektene snudd halvveis av oksidasjonstiden. Selv om dette ble gjort, kunne et mikroskop konstatere at oksidasjonen varierte sterkt i materialet med tanke på lokalisasjon. Oksidasjonen var sterkest på overflaten til objektene og svakest i sentrum. Figur 4 - 2 viser at arealet hvor det er høy oksidasjon på kantene øker med økende oksidasjonstid. Dette er markert ved at areal A er større enn areal a.



Figur 4 - 2: Mikroskopisk bilde av to snittede objekter med ulik oksidasjon (lengst oksidasjon til venstre) for demonstrasjon av ujevn oksidasjon i materialet. Kan se en høyere oksidasjon på overflaten av objektene og lavest oksidasjon i midten. Den sterke oksidasjonen på kantene kan sees å øke i bredde ved lengre oksidasjonstid (arealet A er større enn arealet a).

Oksidasjon av PE- og PEX-objektene resulterte i den samme forandringen i fargen på objektene. De ulike fargene ved ulike oksidasjonstider er vist i Figur 4 - 3. Som fortalt tidligere har studie [1] kategorisert oksidasjonsgradene ut fra fargen; kategori 1 ved liten oksidasjon (18 timer), kategori 2 med 72 timer og kategori 3 med ukjent oksidasjonstid.



Figur 4 - 3: Ulike oksideringsgrader av PE og PEX studert gjennom et mikroskop. Fra venstre: referanseobjektet (0 timer oksidasjon), kategori 1 (18 timer oksidasjon), kategori 2 (72 timer oksidasjon) og de to siste er ukjent kategori (340 timer og 720 timer oksidasjon).

Ved økt oksidasjonstid ble PEX-objektene mer stive i materialet og volumet ble mindre. Ved 720 timer kunne ikke lengre objektene bøyes på grunn av en sterk porøsitet. Bilde av et objekt oksidert i 720 timer med en ujevn og porøs overflate er vist under i Figur 4 - 4.



Figur 4 - 4: Bildet av objekt oksidert 720 timer. En ujevn overflate observeres.

De faktiske tykkelsene av PEX-objektene som ble målt etter oksidasjon var  $0,2 \pm 0,02$  mm, og kan leses av i Tabell 4 - 1. Kan se at tykkelsen minker vesentlig ved økende oksidasjon.

Tabell 4 - 1: Målt gjennomsnittstykkelse på de ulike objektene med oksidasjonstid og målingsoppsett

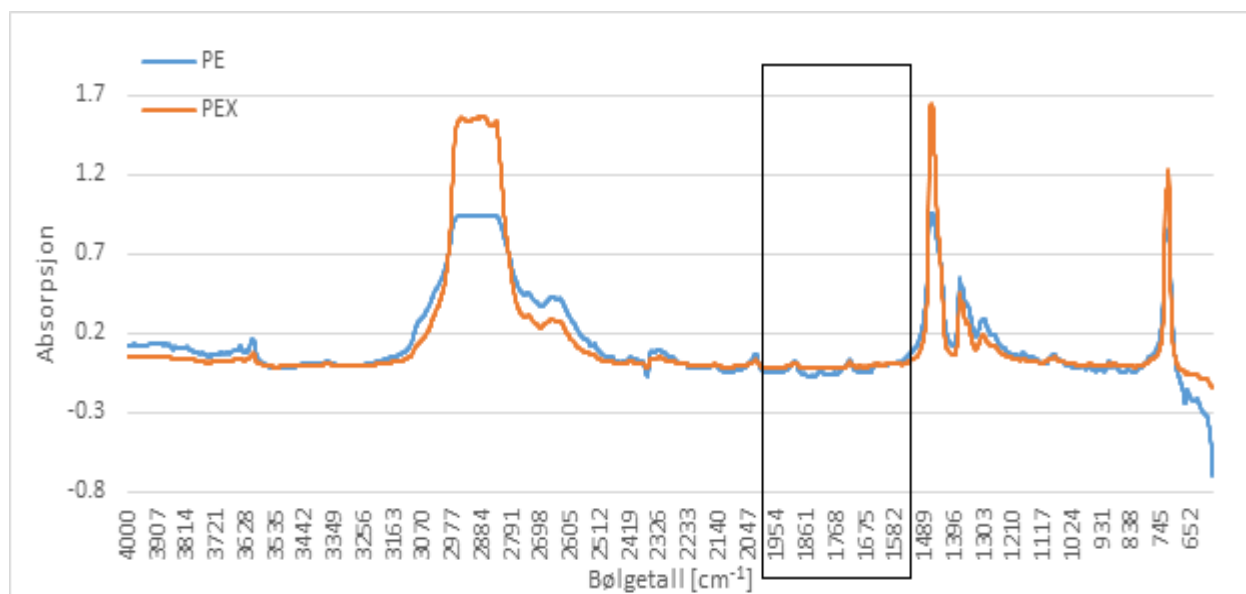
Objekt	0 t	18 t	72 t	240 t	340 t	480 t	504 t	720 t
Dielektrisk respons	222 $\mu\text{m}$	220 $\mu\text{m}$	207 $\mu\text{m}$	193 $\mu\text{m}$	186 $\mu\text{m}$	188 $\mu\text{m}$	192 $\mu\text{m}$	178 $\mu\text{m}$
Konduktivitet	217 $\mu\text{m}$	242 $\mu\text{m}$	205 $\mu\text{m}$	200 $\mu\text{m}$	186 $\mu\text{m}$	199 $\mu\text{m}$	191 $\mu\text{m}$	173 $\mu\text{m}$

## 4.2 FTIR

Hele absorpsjonsspekter fra FTIR-målingene for alle de ulike PE- og PEX-objektene er lagt i Vedlegg B.1. Denne delen av resultatene vil ta for seg de FTIR-spektrene for de uoksiderte referanseobjekter og PE- og PEX-objekter, og til slutt en sammenligning av de ulike objektene. Absorpsjonsområdet som vil bli studert er fra 2000 til  $1500\text{ cm}^{-1}$ .

### 4.2.1 Uoksiderte PE- og PEX-referanseobjekter

I Figur 4 - 5 vises begge referanseobjekt-spektrene (0 timer oksidasjon) med en markant, men liten topp rundt  $2700$  til  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Begge spektrene har også markante men små topper rundt  $1450$  til  $685\text{ cm}^{-1}$ . Disse spektrene vil bli benyttet videre som referansespekter for de oksiderte objektene, for å se hvilken utvikling oksidasjon har på karbonylinnholdet til PE- og PEX-objektene. Området som vil bli studert i dette arbeidet er markert i Figur 4 - 5.

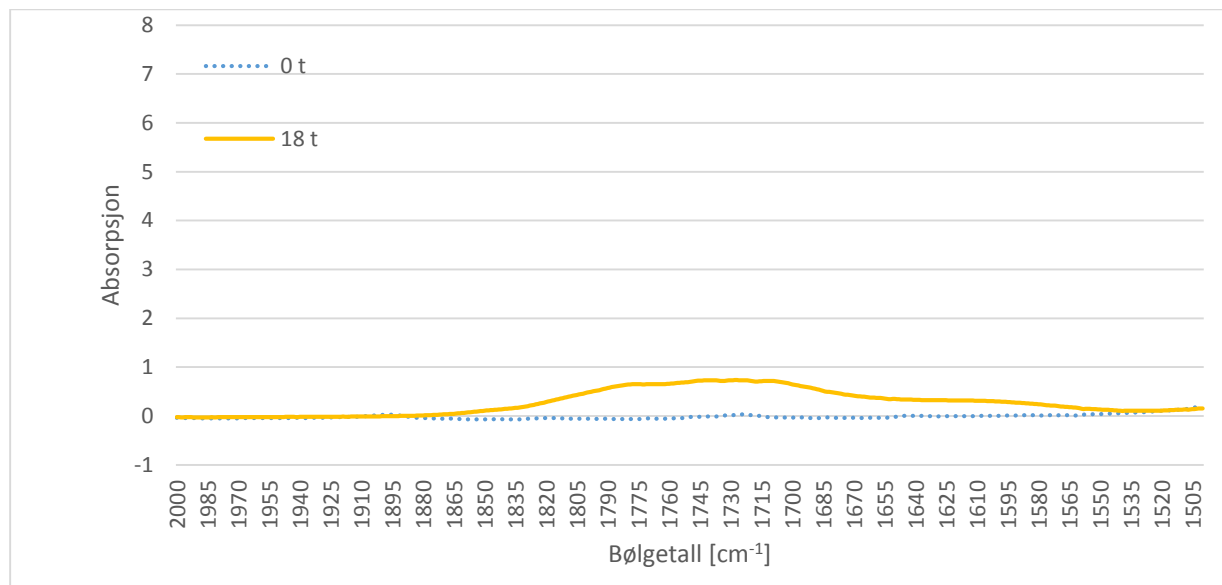


Figur 4 - 5: FTIR-absorpsjonsspekter mellom  $480$  til  $4000\text{ cm}^{-1}$  for uoksidert PE (uten peroksid og stabilisatorer) og PEX som vil bli brukt til referanseobjekter for videre FTIR-spekter av oksiderte objekter. Begge spektrene er omtrent like med markant topp rundt  $2880\text{ cm}^{-1}$  og topper fra  $1450$  til  $650\text{ cm}^{-1}$ . Området som er markert vil bli diskutert med tanke på oksidasjon videre i oppgaven.

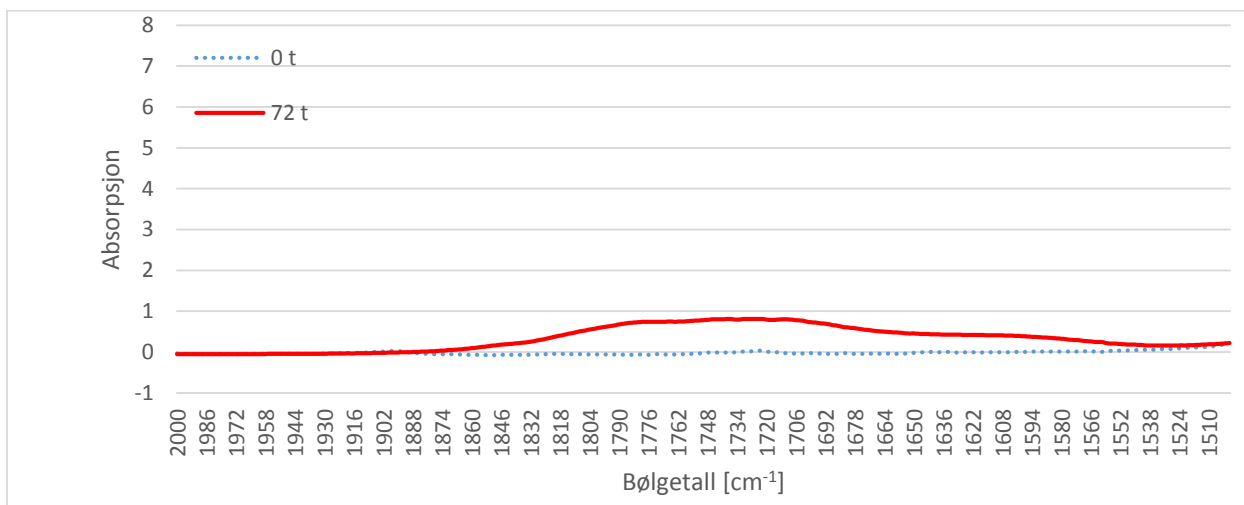


#### 4.2.2 PE-objektene

Figur 4 - 6 viser kategori 1 sammenlignet med referanseobjektet med en økning i absorpsjonensnivået ved økende oksidasjon rundt  $1721\text{ cm}^{-1}$ . Ser såvidt en topp som dannes i  $1610\text{ cm}^{-1}$ .



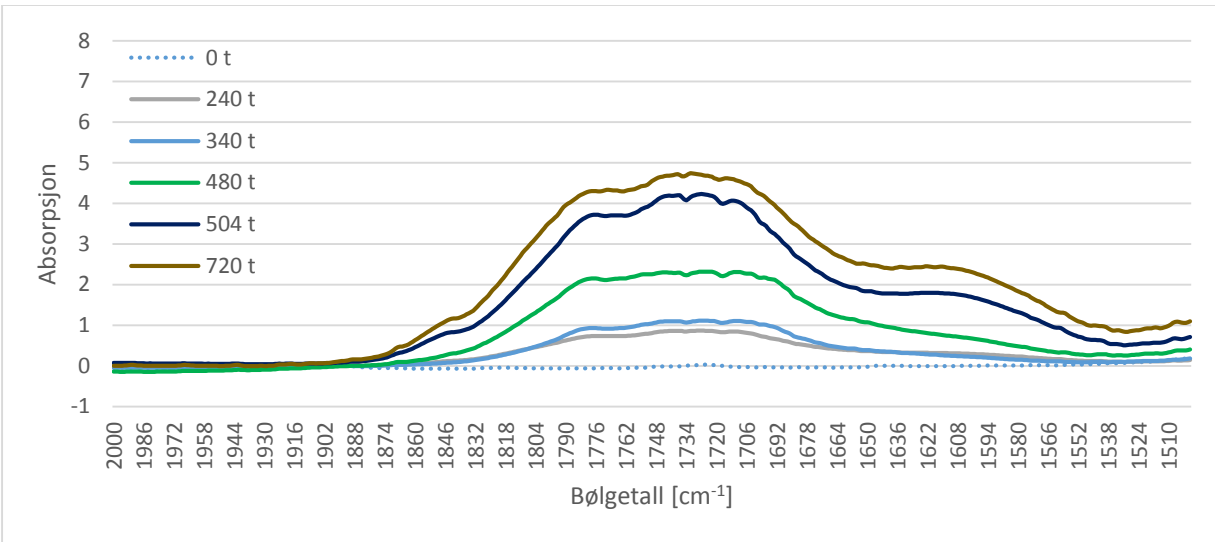
Figur 4 - 6: FTIR-absorpsjonsspekter for PE som funksjon av bølgetall ved kategori 1 (18 timer oksidasjon) og referanseobjektet (0 timer oksidasjon).



Figur 4 - 7: FTIR-absorpsjonsspekter som funksjon av bølgetall for PE ved kategori 2 (72 timer oksidasjon) og referanseobjekt (0 timer oksidasjon).

Ser ut fra Figur 4 - 7 kategori 2 sammenlignet med referanseobjektet, at spekteret for oksidert PE har fått en litt sterkere absorpsjon enn kategori 1, med en høyere topp i  $1721\text{ cm}^{-1}$ . Toppen i  $1610\text{ cm}^{-1}$  har ikke blitt noe mer markant i forhold til kategori 1.

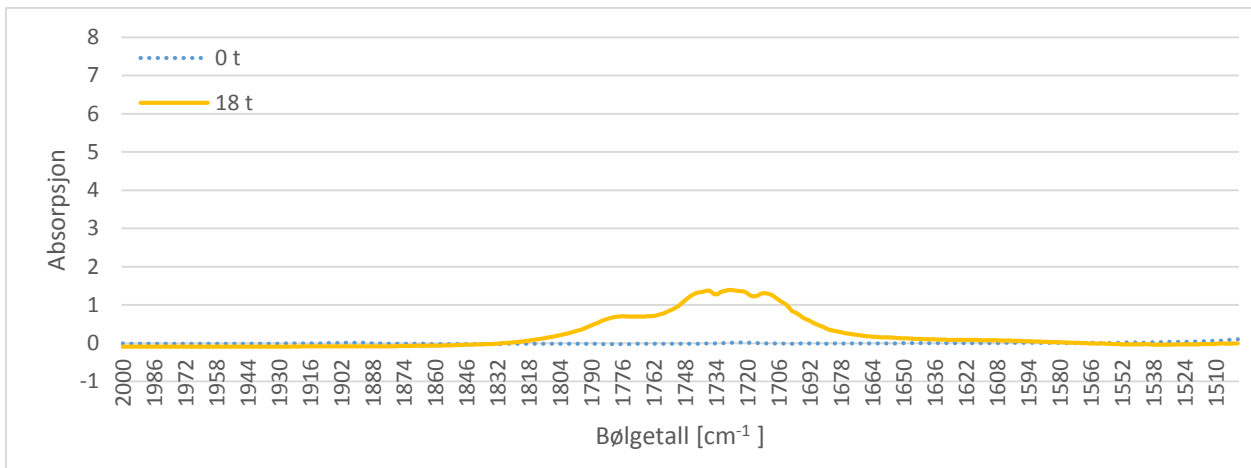
Figur 4 - 8 viser absorpsjonsspekteret for kategori 3 ved oksidasjonstid fra 240 til 720 timer sammenlignet med referanseobjektet. Ser at absorpsjonen i  $1721\text{ cm}^{-1}$  og  $1610\text{ cm}^{-1}$  øker med økende oksidasjon.



Figur 4 - 8: FTIR-absorpsjonsspekter for PE som funksjon av bølgetall ved kategori «3» (240 til 720 timer oksidasjon) og referanseobjekt (0 timer oksidasjon).

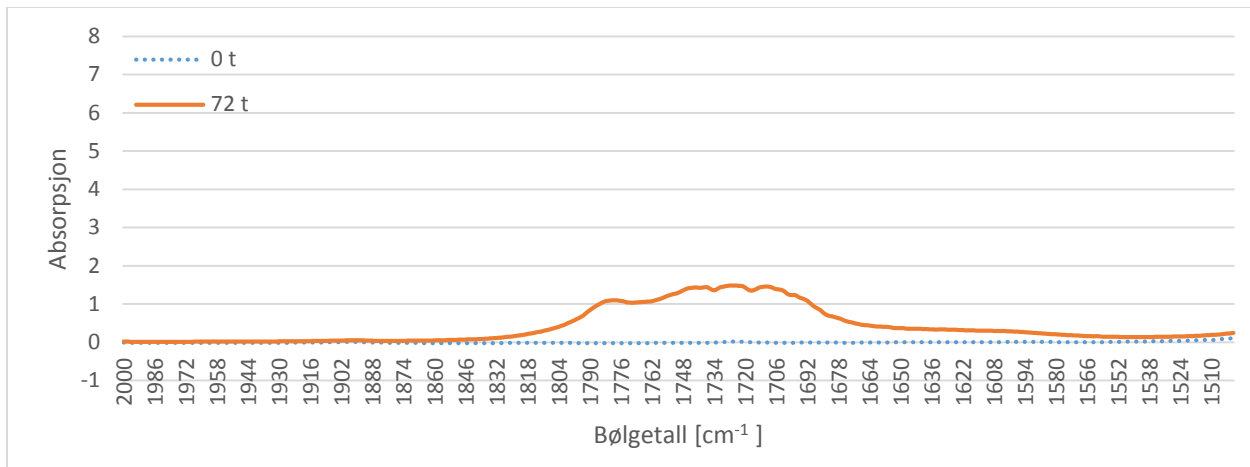
#### 4.2.3 PEX-objektene

Figur 4 - 9 viser spekteret for kategori 1 sammenlignet med referanseobjektet. Ser at samme topp som ved PE-objektene dannes i 1721 cm<sup>-1</sup>. Det finnes ingen topp i 1610 cm<sup>-1</sup>.

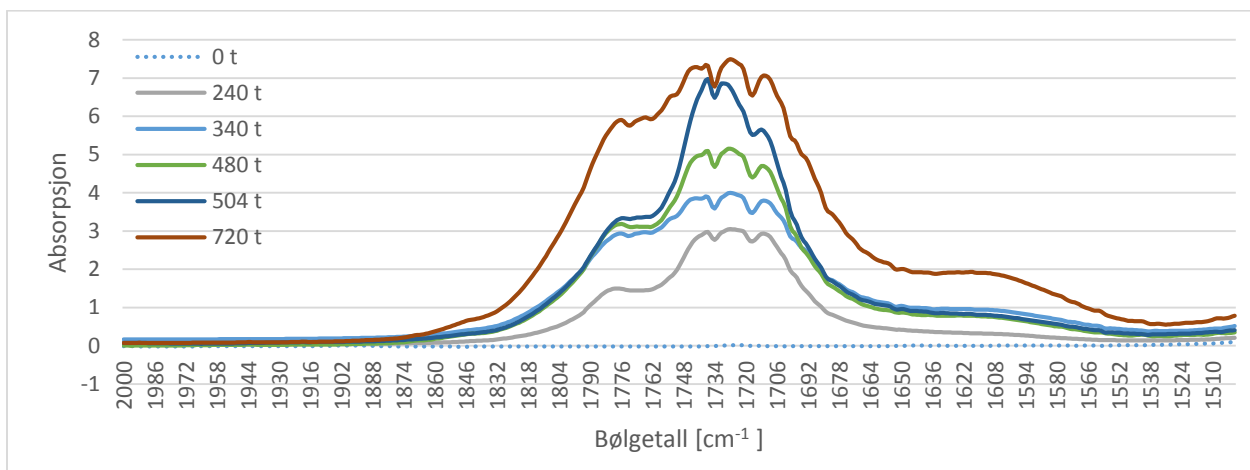


Figur 4 - 9: FTIR-absorpsjonsspekter som funksjon av bølgetall for PEX ved kategori 1(18 timer oksidering) og referanseobjektet (0 timer oksidering).

Kategori 2 sammenlignet med referanseobjektet er vist i Figur 4 - 10. Grafen viser den samme utviklingen som ved kategori 1, men med en sterkere absorpsjon som viser at karbonylinnholdet har økt. Ser at toppen i 1610 cm<sup>-1</sup> begynner å danne form, men er fortsatt liten og ser mer ut til å ha en sammenheng med oksidasjonstoppen i 1721 cm<sup>-1</sup>.



Figur 4 - 10: FTIR-absorpsjonsspekter som funksjon av bølgetall for PEX ved kategori 2 (72 timer oksidering) og referanseobjektet (0 timer oksidering)

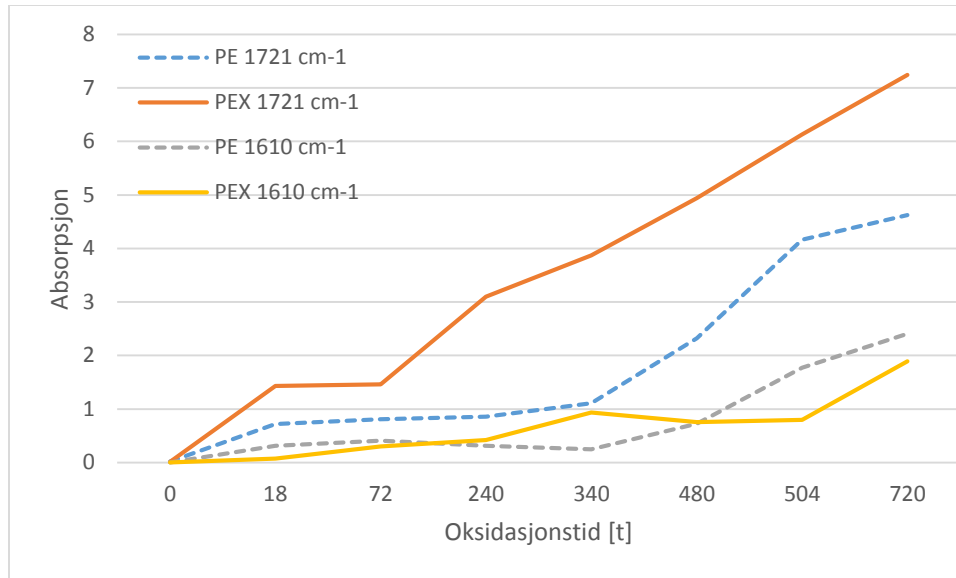


Figur 4 - 11: FTIR-absorpsjonsspekter som funksjon av bølgetall for PEX ved kategori «3» (240 til 720 timer oksidasjon) og referanseobjektet (0 timer oksidasjon).

De resterende spektrene for kategori 3 med en oksidasjon fra 240 til 720 timer sammenlignet med referanseobjektet er vist i Figur 4 - 11. Her er det er en sterk økning i 1721 cm<sup>-1</sup>. I 1610 cm<sup>-1</sup> sees en liten topp ved en høy oksidasjon.

#### 4.2.4 Sammenligning av PE- og PEX-objektene

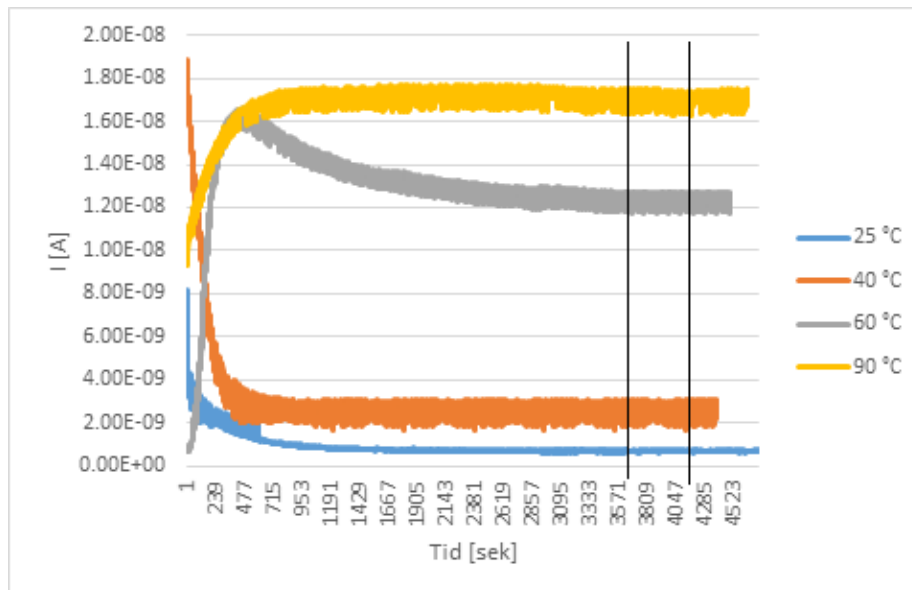
Figur 4 - 12 viser at absorpsjonen i 1721 cm<sup>-1</sup> hos PE- og PEX-objektene øker med økende oksidasjon ved alle de ulike oksidasjonstidene. PEX-objektene har den sterkeste absorpsjonen i 1721 cm<sup>-1</sup>. Absorpsjonen i 1610 cm<sup>-1</sup> er mye lavere enn absorpsjonen i 1721 cm<sup>-1</sup>. Absorpsjonen i 1610 cm<sup>-1</sup> vil jevnt over øke med økende oksidasjon med en nokså lik absorpsjon ved PE- og PEX-objektene.



Figur 4 - 12: FTIR-absorpsjonsspekteret ved bølgetallet 1721  $\text{cm}^{-1}$  og 1610  $\text{cm}^{-1}$  ved PE og PEX med alle de ulike oksidasjonstidene fra 0 til 720 timer.

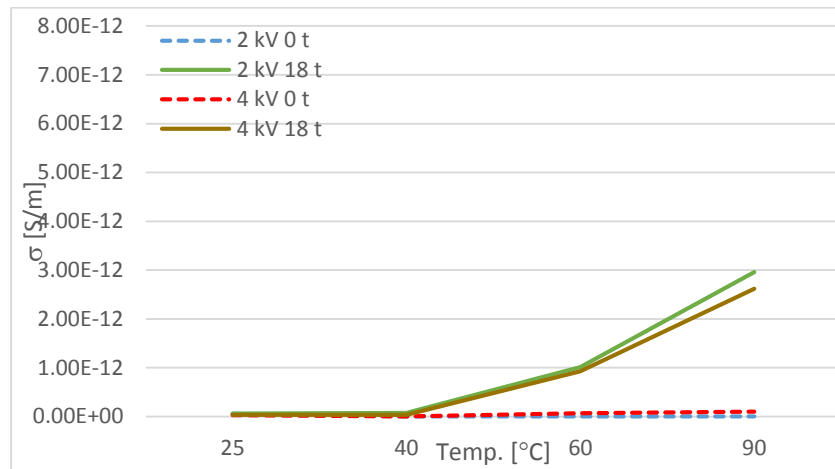
#### 4.2 DC-konduktivetsmålinger av PEX-objektene

Resultater fra DC-konduktivetsmålinger er presentert på samme måte som ved FTIR-resultatene, med en kategorisering av oksidasjonsgrad ved PEX-objektene. Et eksempel på måling av polariseringsstrømmene  $I(t)$  ved ulike temperaturer, som er brukt til utregning av konduktiviteten, er vist i Figur 4 - 13. Det markerte området viser hvor gjennomsnittsstrømmen er regnet ut for videre konduktivetsberegninger. Ser ut fra grafen at polariseringsstrømmen vil bruke tid til å nå en konstant verdi. Grafen viser at målinger gjort ved høyere temperaturer trenger lengre tid før verdien blir konstant.

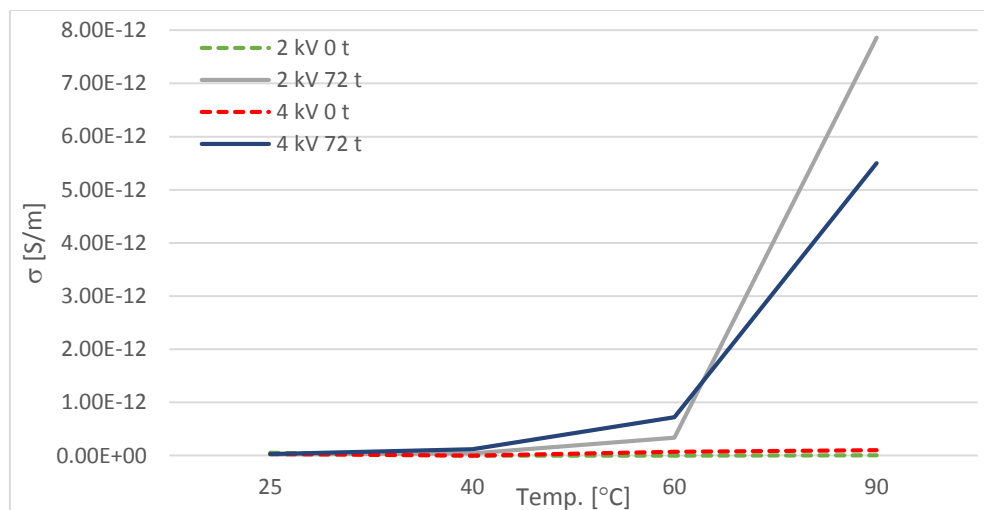


Figur 4 - 13: Polariseringsstrømmen på objektet oksidert 480 timer som funksjon av tid ved fire ulike temperaturer og 2 kV. Deet markerte området mellom 3600 og 4100 sekunder er området hvor videre konduktivetsberegninger er blitt gjort.

Ut fra Figur 4 - 14 sees kategori 1 sammenlignet med referanseobjektet som funksjon av temperatur og påtrykt felt. Grafen viser en økning i konduktiviteten ved økende temperaturer. Oksidasjon vil også gi en økning i konduktivitet og denne økningen vil bli sterkere ved høyere temperaturer. Konduktiviteten vil være mest feltavhengig ved høye temperaturer, ser at økende felt gir minkende konduktivitet.



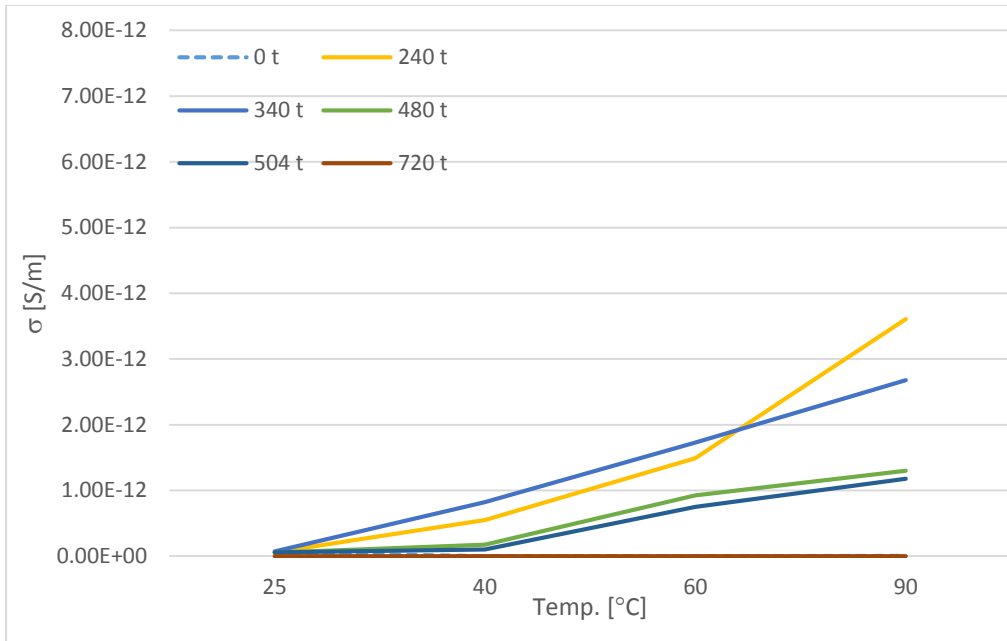
Figur 4 - 14: Konduktivetsmålinger ved 2 og 4 kV som funksjon av temperaturene (25, 40, 60 og 90 °C) av de kategori 1 (18 timer oksidasjon) og referanseobjektet (0 timer oksidasjon).



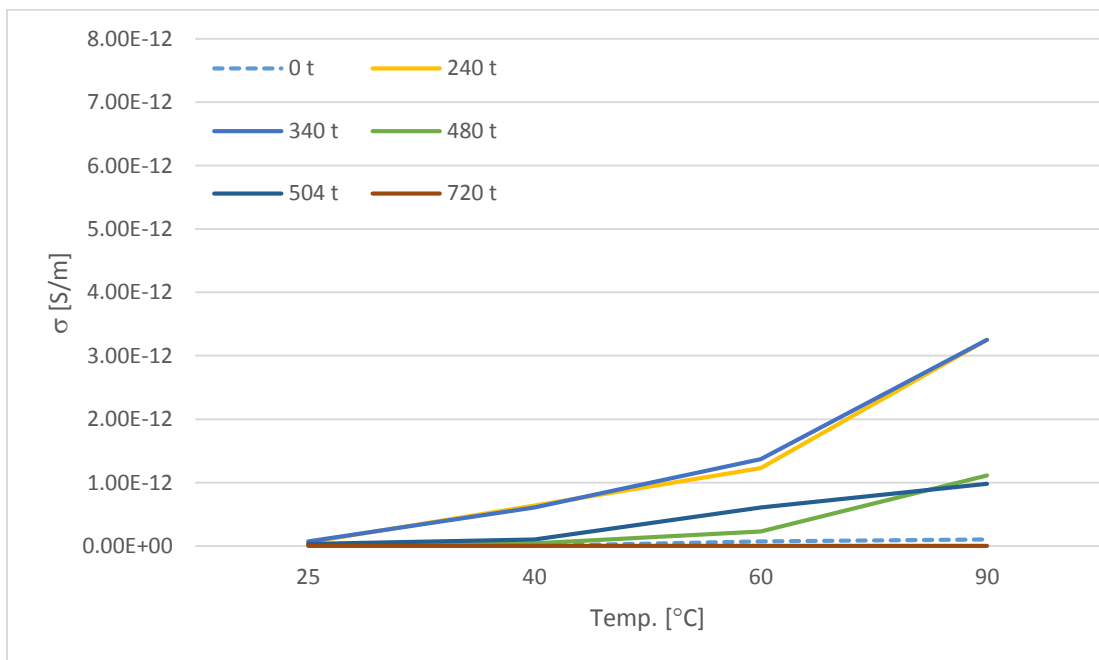
Figur 4 - 15: Konduktivetsmålinger ved 2 og 4 kV som funksjon av temperaturene (25, 40, 60 og 90 °C) av de kategori 2 (72 timer oksidasjon) og referanseobjektet (0 timer oksidasjon).

Figur 4 - 15 viser kategori 2 sammenlignet med referanseobjektet med en lik utvikling som kategori 1, økende konduktivitet ved økende oksidasjon. Feltavhengigheten er litt varierende, ved 25 °C er konduktivitetene nokså lik, mens ved 90 °C er konduktiviteten minst ved størst påtrykt felt.

I Figur 4 - 16 og Figur 4 - 17 vises konduktivitetene for kategori 3 med oksidasjonstid fra 240 til 720 timer sammenlignet med referanseobjektet. Målingene er gjort ved to ulike påtrykte felt som funksjon av temperatur. Ser at konduktiviteten har minket fra kategori 2, og at konduktiviteten minker ved økende oksidasjon. En bestemt feltavhengighet finnes ikke.



Figur 4 - 16: Konduktivetsmålinger ved 2 kV som funksjon av temperaturene (25, 40, 60 og 90 °C) av de kategori 3 (240 til 720 timer oksidasjon) og referanseobjektet (0 timer oksidasjon).



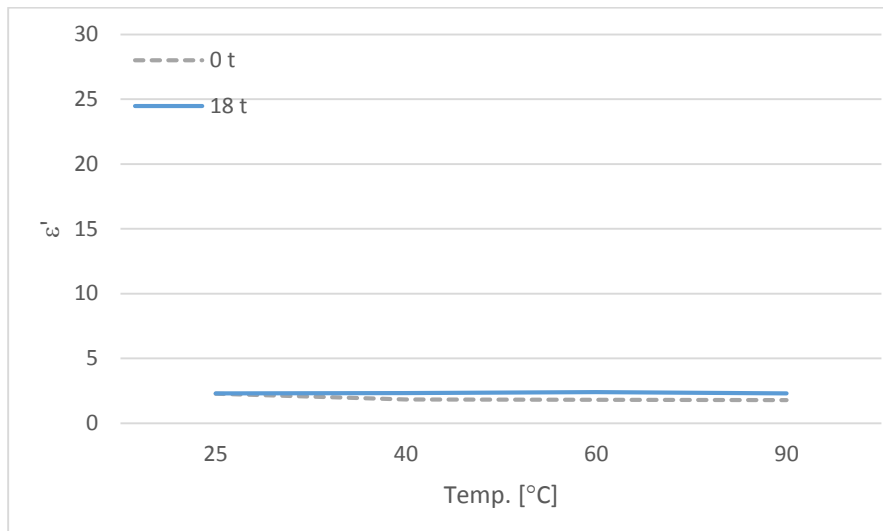
Figur 4 - 17: Konduktivetsmålinger ved 4 kV som funksjon av temperaturene (25, 40, 60 og 90 °C) av de kategori 3 (240 til 720 timer oksidasjon) og referanseobjektet (0 timer oksidasjon).

### 4.3 AC dielektrisk respons ved PEX-objektene

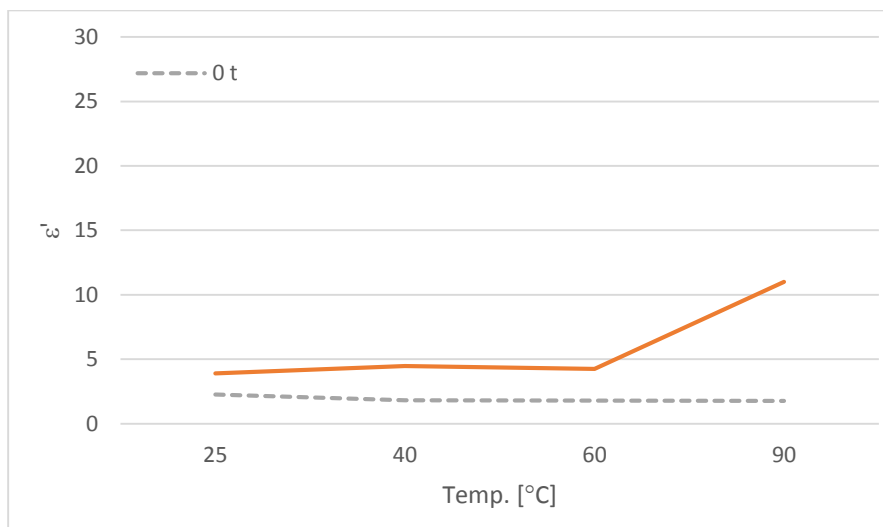
Anmerkninger som er viktige i dette avsnittet er ulike verdier og ulike skalaer på aksene, for eksempel noen er logaritmiske. Resultatene her vil også være delt opp etter den tidligere oksidasjonskategoriseringen.

#### 4.3.1 Reell permittivitet, dielektrisk konstant

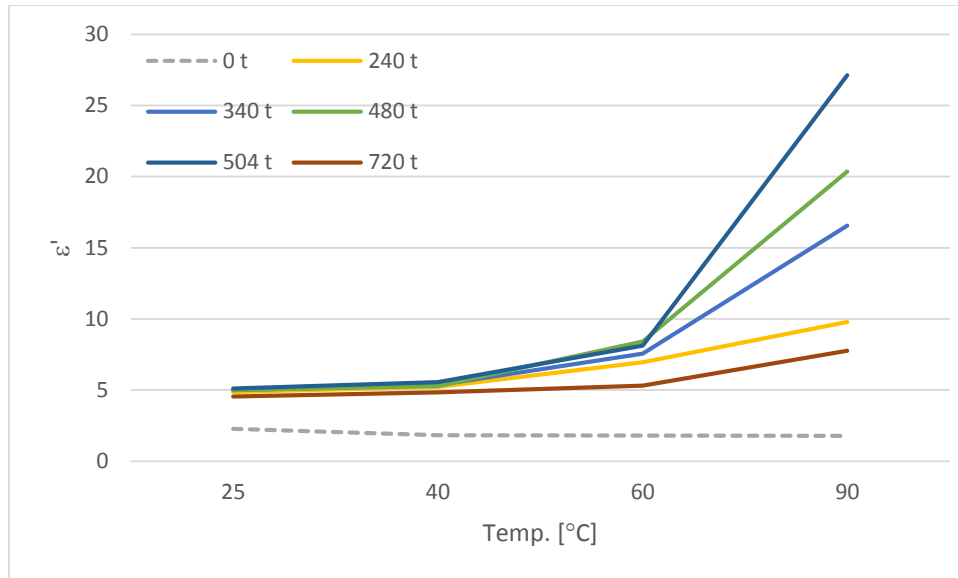
Figur 4 - 18, Figur 4 - 19 og Figur 4 - 20 viser målinger av den reelle delen av kompleks permittivitet ved PEX-objektene. Den reelle permittiviteten øker ved økende oksidasjonsgrad. Et unntak er 720 timer som har en lavere permittivitet enn 504 timer. Referanseobjektet for PEX har en reell permittivitet på  $\epsilon' = 2,29$  ved 25 °C. Kategori 1 har en nesten lik permittivitet som referansen,  $\epsilon' = 2,35$ . Mens den høyeste målte permittiviteten var etter 504 timer på  $\epsilon' = 5,29$ . 702 timer har en lavere permittivitet på  $\epsilon' = 4,54$ .



Figur 4 - 18: Viser reell permittivitet som funksjon av temperatur ved 1 mHz av kategori 1 (oksidasjon ved 170 °C i 18 timer) og referanseobjekt (0 timer oksidasjon).



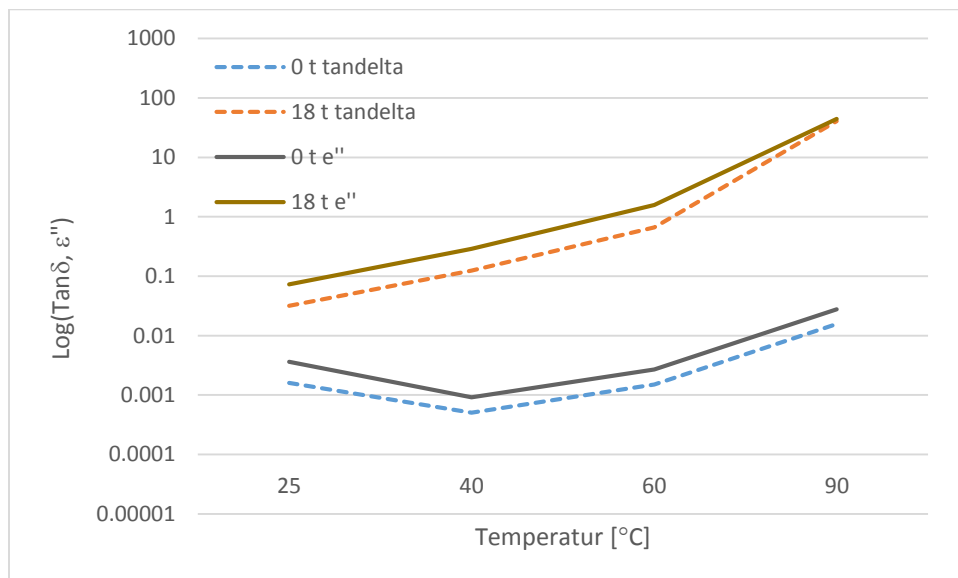
Figur 4 - 19: Viser reell permittivitet som funksjon av temperatur ved 1 mHz av kategori 2 (oksidasjon ved 170 °C i 72 timer) og referanseobjekt (0 timer oksidasjon).



Figur 4 - 20: Viser reell permittivitet som funksjon av temperatur ved 1 mHz av kategori 3 (oksidasjon ved 170 °C i 240 til 720 timer) og referanseobjekt (0 timer oksidasjon).

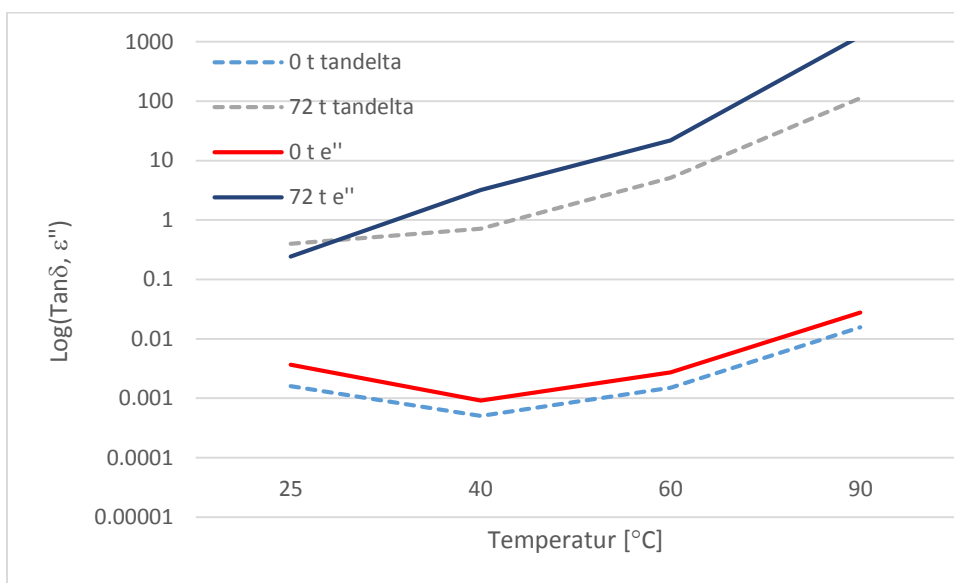
#### 4.3.2 Imaginær permittivitet og dielektriske tap

Figur 4 - 21, Figur 4 - 22 og Figur 4 - 23 viser logaritmisk skala av imaginær permittivitet og dielektriske tap av de ulike oksidasjonsgradene. Målingene er gjort ved 1 mHz og som funksjon av temperatur. Kategori 1 sammenlignet med referanseobjektet er vist i Figur 4 - 21, der tapene øker med økende oksidasjon og økende temperatur. Den imaginære permittiviteten minker først fra 25 °C til 40 °C, men har dermed en jevn økning opptil 90 °C. Ser i Figur 4 - 22 at tapene for kategori 2 fortsetter å øke og temperaturavhengigheten er lik kategori 1, mens imaginær permittivitet er den samme.



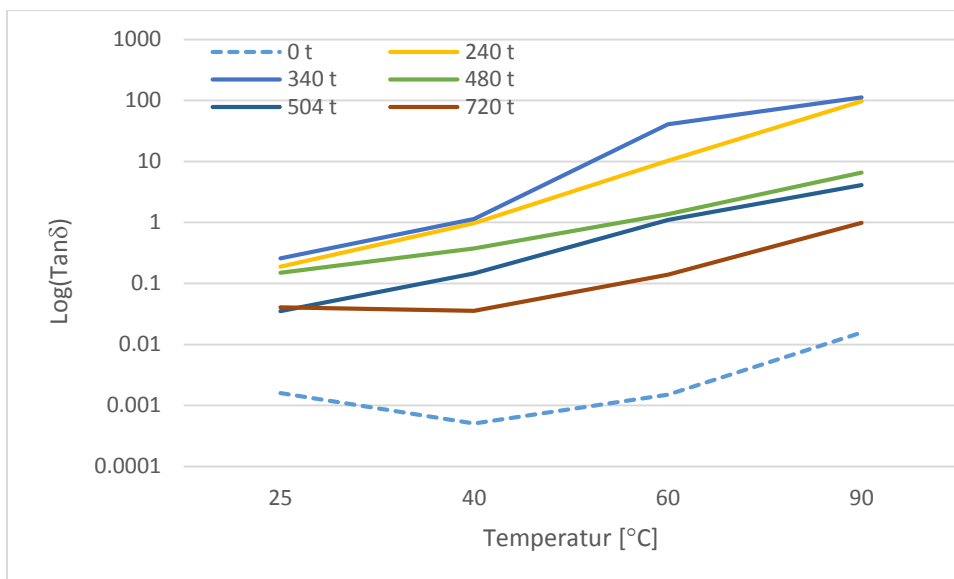
Figur 4 - 21: Logaritmisk skala av  $\epsilon''$  og  $\tan\delta$  som funksjon av temperatur ved 1 mHz av kategori 1 (oksidasjon ved 170 °C i 18 timer) og referanseobjekt (0 timer oksidasjon).



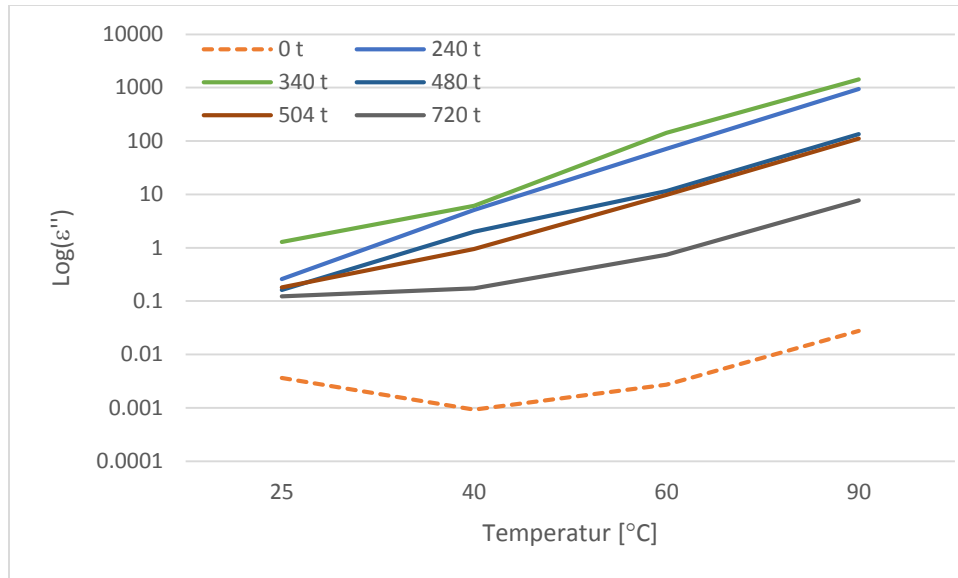


Figur 4 - 22: Logaritmisk skala av  $\epsilon''$  og  $\tan\delta$  som funksjon av temperatur ved 1 mHz av kategori 2 (oksidasjon ved 170 °C i 72 timer) og referanseobjekt (0 timer oksidasjon).

Figur 4 - 23 og Figur 4 - 24 viser dielektriske tap og imaginær permittivitet ved kategori 3. De dielektriske tapene er mindre enn ved kategori 2. Kategori 3 har det største tapet ved 340 timer og synker derfra ned til det minste tapet ved 720 timer. Imaginær permittivitet ved kategori 3 er nokså likt de dielektriske tapene. Ulikheten kan sees ved at imaginær permittivitet er større enn det dielektriske tapet.



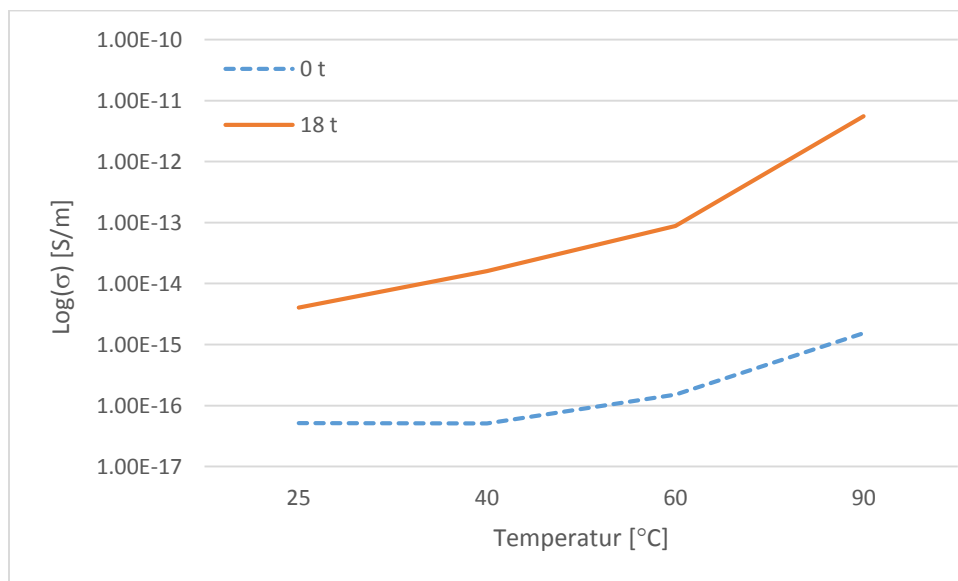
Figur 4 - 23: Logaritmisk skala av  $\tan\delta$  som funksjon av temperatur ved 1 mHz av kategori 3 (oksidasjon ved 170 °C i 240 til 720 timer) og referanseobjekt (0 timer oksidasjon).



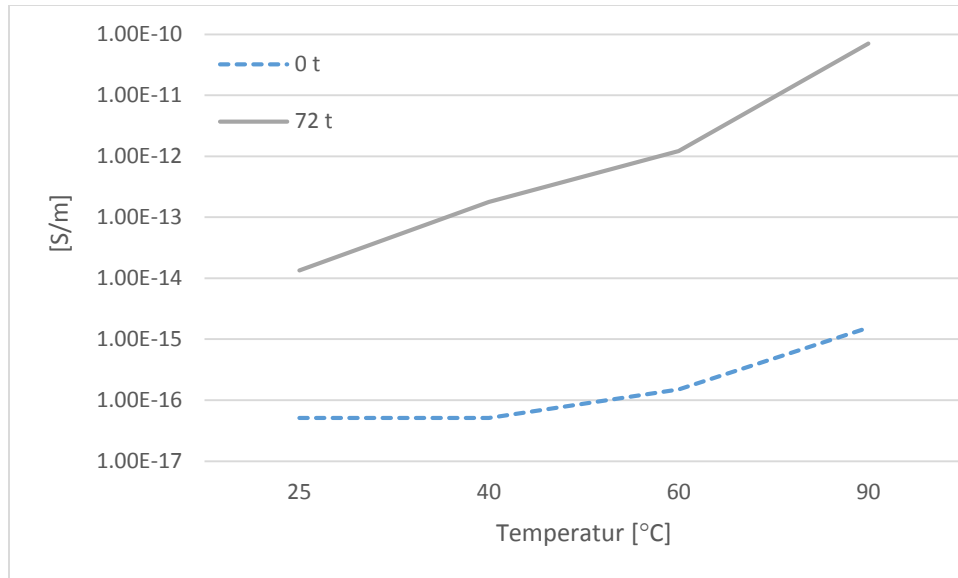
Figur 4 - 24: Logaritmisk skala av imaginær permittivitet som funksjon av temperatur ved 1 mHz av kategori «3» (oksidasjon ved 170 °C i 240 til 720 timer) og referanseobjekt (0 timer oksidasjon).

#### 4.3.3 Konduktivitet

Konduktiviteten for de ulike objektene er vist i figurene under ved logaritmisk skala som funksjon av temperatur ved 1 mHz. Figur 4 - 25 viser kategori 1 sammenlignet med referanseobjektet, med en økning i konduktiviteten. Konduktiviteten er temperaturavhengig og blir større ved økende temperatur. Figur 4 - 26 viser konduktiviteten for kategori 2 som har en større konduktivitet enn ved kategori 1. Ellers er grafene like.

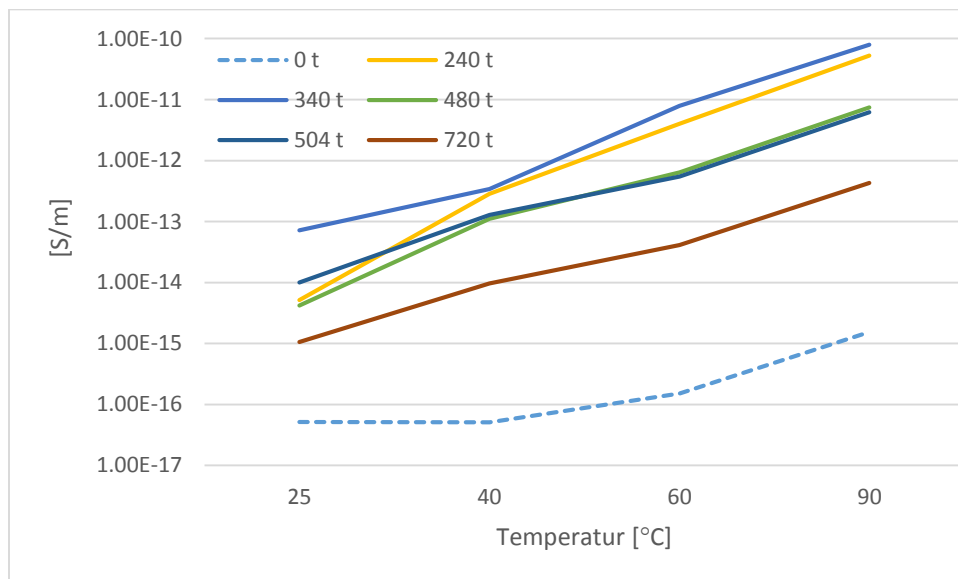


Figur 4 - 25: Logaritmisk skala av konduktivitet som funksjon av temperatur ved 1 mHz av kategori 1 (oksidasjon ved 170 °C i 18 timer) og referanseobjekt (0 timer oksidasjon).



Figur 4 - 26: Logaritmisk skala av konduktivitet som funksjon av temperatur ved 1 mHz av kategori 2 (oksidasjon ved 170 °C i 72 timer) og referanseobjekt (0 timer oksidasjon).

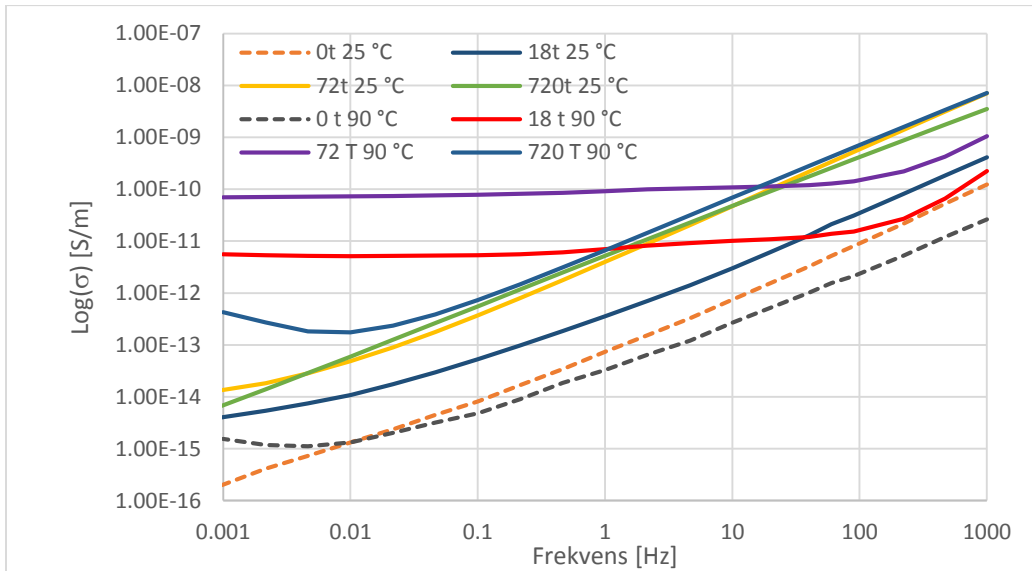
Figur 4 - 27 viser logaritmisk skala av kategori 3 med oksidasjonstid fra 240 til 720 timer sammenlignet med referanseobjektet. Målingene er gjort som funksjon av temperatur ved 1 mHz. Konduktiviteten er omtrent den samme ved 72 timer som ved 340 timer og en lengre oksidasjonstid gir en reduksjon i konduktiviteten. En sterk temperaturavhengighet kan også sees her.



Figur 4 - 27: Logaritmisk skala av konduktivitet som funksjon av temperatur ved 1 mHz av kategori «3» (oksidasjon ved 170 °C i 240 til 720 timer) og referanseobjekt (0 timer oksidasjon).

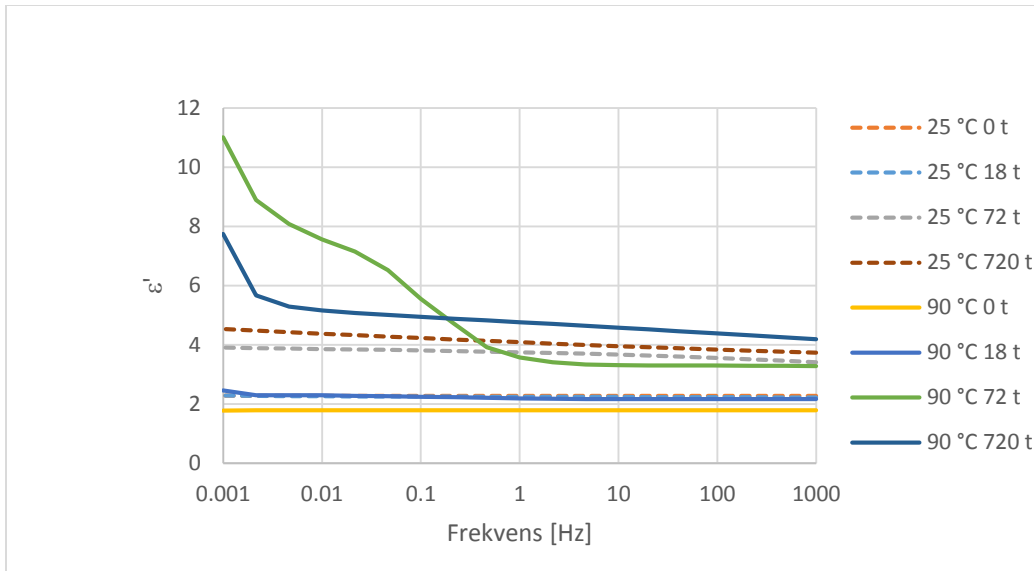
#### 4.3.4 Frekvensavhengighet ved AC dielektrisk respons

Figur 4 - 28 viser frekvensavhengigheten til konduktiviteten for PEX ved de ulike kategoriene sammenlignet med referanseobjektet ved 25 og 90 °C. Ser at konduktiviteten synker ved minkende frekvenser. Konstaterer at konduktiviteten vil nå en konstant verdi ved frekvenser lik null og at denne verdien vil innstille seg raskere ved høyere temperaturer. Konduktiviteten vil være større ved høyere temperaturer, og det er en større temperaturavhengighet ved lave frekvenser.

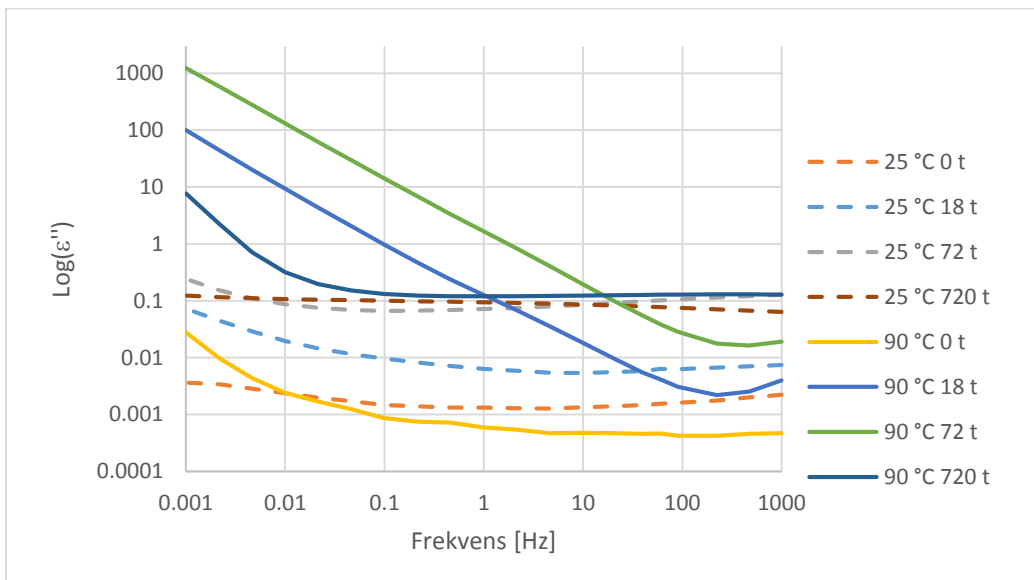


Figur 4 - 28: Logaritmisk skala av konduktivitet som funksjon av frekvens ved referanseobjektet og de tre ulike kategoriene med 25 og 90 °C.

Figur 4 - 29 og Figur 4 - 30 viser frekvensavhengigheten til den reelle og imaginære permittiviteten ved 25 og 90 °C. Ved høye frekvenser har reell permittivitet en liten temperaturavhengighet, mens lave frekvenser gir økt permittivitet ved de oksiderte objektene og en økt temperaturavhengighet. Ved høye frekvenser er imaginær permittivitet lavere enn ved lave frekvenser. Temperaturavhengigheten er størst ved lengst oksidasjonstid og ved lave frekvenser.



Figur 4 - 29: Logaritmisk skala av reell permittivitet som funksjon av frekvens ved referanseobjektet og de tre ulike kategoriene med 25 og 90 °C.



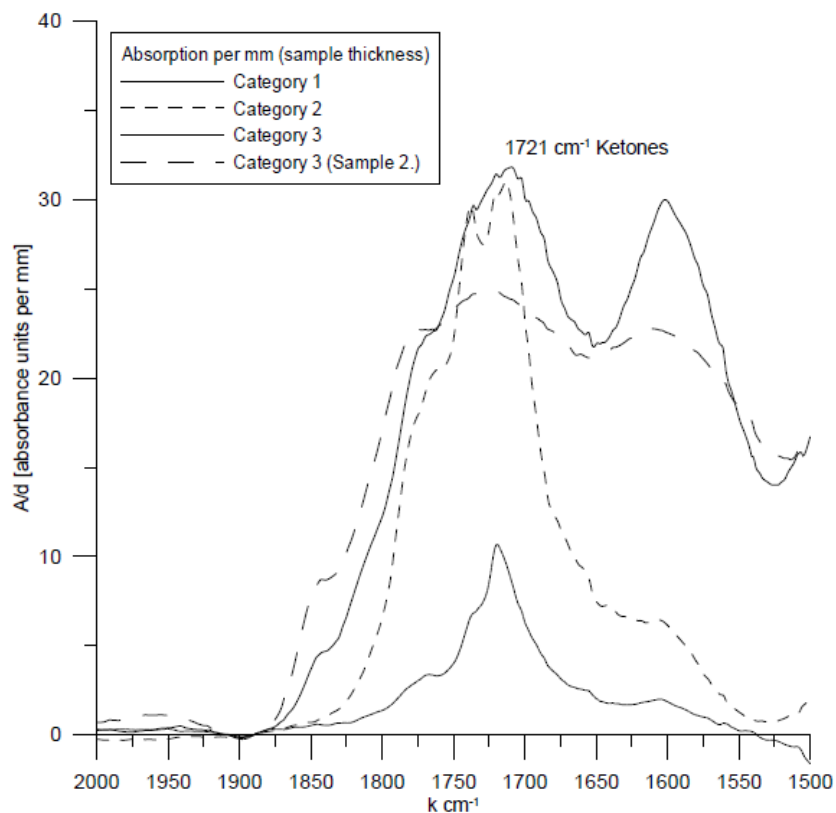
Figur 4 - 30: Logaritmisk skala av imaginær permittivitet som funksjon av frekvens ved referanseobjektet og de tre ulike kategoriene med 25 og 90 °C.

## 5. Diskusjon

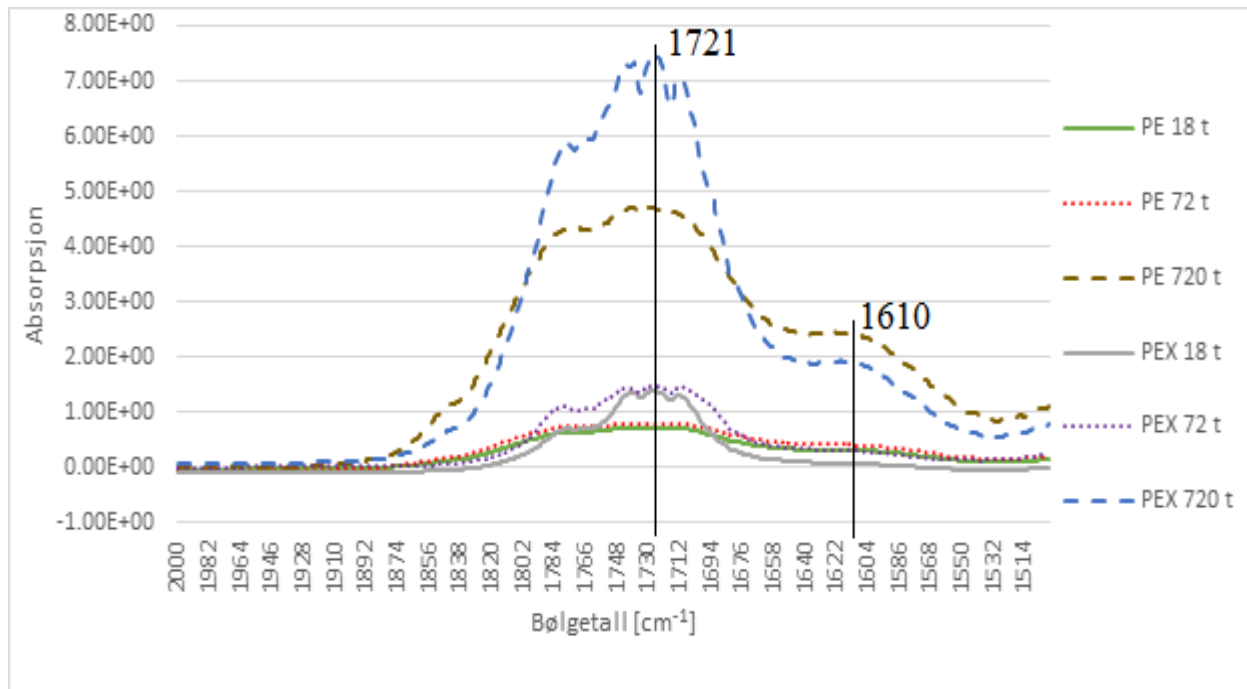
Hovedformålet med dette arbeidet har vært å studere betydningen av oksiderte objekter for DC-kabelisolasjon. Effekten av aldring på elektriske egenskaper som dielektriske tap, konduktivitet og karbonylinnhold med relasjoner til oksidasjonsnivå, temperatur avhengighet og spenningsnivå ble studert. I dette kapittelet vil oppnådde resultater av FTIR på PE- og PEX-objekter og utførte måleserier på flate PEX-objekt diskuteres opp mot teoretisk bakgrunn med referanser fra lignende forskningsresultater. En analyse av feilkilder som kan ha påvirket resultatene vil også bli presentert.

### 5.1 Oksidasjon av PE- og PEX-objektene

Ved oksidasjon av PE og PEX dannes organiske forbindelser som tilhører karbonylgruppen. Den mest signifikante absorpsjonstoppen for de oksiderte objektene studert i dette arbeidet, oppstod ved bølgetallet på  $1721\text{ cm}^{-1}$ . Denne absorpsjonen er kjent av ketondannelse ved oksidasjon [16]. Fra tidligere studie av Vandbakk [1] ble ekte forurensninger karakterisert i tre kategorier. Vandbakk sine målinger ga en økning i karbonylinnhold ved økende oksidasjon opp til kategori 2, mens en reduksjon ved kategori 3. Ved bølgetallet  $1610\text{ cm}^{-1}$  var det en økning med økende oksidasjon og kategori 3 resulterte i en like sterk absorpsjonstopp som ved  $1721\text{ cm}^{-1}$  som sees i figuren under. Dette benyttes som grunnlaget for sammenligning og diskusjon av egne resultater.



Figur 5 - 1: FTIR-absorpsjonsspekter fra [1] av oksiderte objekter av kategori 1, 2 og 3 og ekte forurensning av kategori 3.



Figur 5 - 2: FTIR-absorpsjonsspekter for PE og PEX ved kategori 1, 2 og «3» (720 timer oksidasjon). Med markerte toppen i 1721 cm<sup>-1</sup> og 1610 cm<sup>-1</sup>.

Ut fra Figur 5 - 2 ses en økning i karbonylinnhold med økende oksidasjon i 1721 cm<sup>-1</sup>. Noe som ikke helt stemmer med de tidligere resultatene fra [1]. Det kan konkluderes med at oksidasjon vil gi en økning i ketoner som viser til en økning i absorpsjonen i 1721 cm<sup>-1</sup>. PE vil ha en lavere oksidasjonsgrad enn PEX ved dette bølgetallet, som kan ha noe å gjøre med tilsetningsstoffene brukt ved kryssbinding av PE til PEX.

PE-absorpsjonsspekteret ga resultater som lignet mest på spekteret av de opprinnelige forurensningene, med betydelige toppen i 1610 cm<sup>-1</sup> og 1721 cm<sup>-1</sup>. PEX hadde en litt lavere topp i 1610 cm<sup>-1</sup> enn PE. Absorpsjonstoppen PE hadde i 1610 cm<sup>-1</sup> var betydelig, men ikke like høy som ved de ekte forurensningene fra [1]. Høyere grad av oksidasjon, lengre enn 720 timer ved 170 °C, kan være grunnen til absorpsjonstoppen ved de ekte forurensningene. Men siden resultatene viste at toppen øker i takt med oksidasjonen i 1721 cm<sup>-1</sup>, ser det ikke ut som at denne vil bli like markant som ved de ekte. Toppen kan også være et resultat av noe annet som er ukjent.

Absorpsjonen som oppstår ved 1610 cm<sup>-1</sup> kan muligens være dannelser av karboksylater, som er et salt eller ester av karboksylsyren (R-COH) [16]. Siden absorpsjonsspekteret for disse substansene er fra 1610-1550 cm<sup>-1</sup> eller 1420-1300 cm<sup>-1</sup>, altså veldig vidt, er det vanskelig å stadfeste. En annen mulighet som sees ut fra Tabell 2 - 2, kan være dannelsen av konjugerte ketoner [16].

## 5.2 AC- og DC-målinger av PEX-objektene

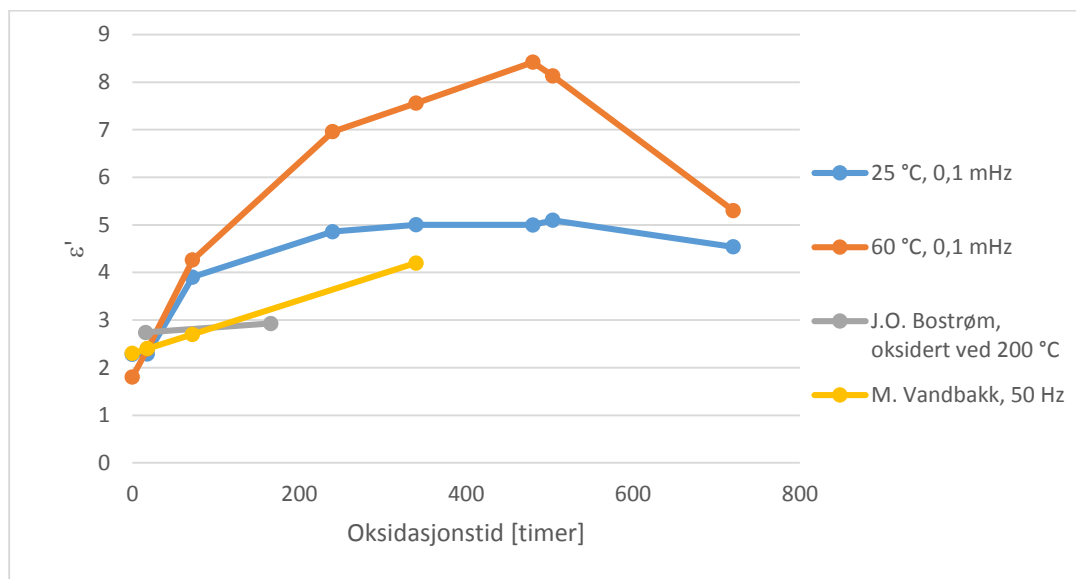
Konsekvensene forurensninger kan ha på et isolasjonssystem kan karakteriseres ved studier av oksiderte prøvers dielektriske egenskaper. Ved bruk av DC-konduktivitetmålinger og AC dielektrisk respons, har effekten av oksidert PEX blitt studert.

Resultatene fra objektene som ble oksidert i 720 timer må tas i betraktning, siden materialet ble stivt og porøst under oksidasjonsprosessen. Dette kan ha ført til unøyaktige eller ukorrekte målinger.

Ut fra AC-målingene ved ulike frekvenser, sees at feltfordelingen i isolasjonsmaterialet styres av den reelle permittiviteten ( $\epsilon'$ ) ved AC og konduktiviteten ( $\sigma$ ) ved DC. Dermed er det resultatene rundt disse faktorene som vil studeres nærmere.

Den reelle permittiviteten ble målt ved AC dielektrisk respons. Kan se ut fra Figur 5 - 3 at ved til og med 504 timer med oksidasjon, økte permittiviteten med økende oksidasjon. 720 timer med oksidasjon hadde en reduksjon i permittivitet med økende oksidering. Ut fra målingene sees reell permittivitet til å være sterkt temperaturavhengig, høy temperatur gir en høyere permittivitet og en større forskjell ved ulike oksidasjonstider. Et unntak her er 720 timer med en liten forskjell mellom målinger ved 25 og 90 °C.

Figur 5 - 3 er et plot av egne målinger sammenlignet med målinger fra tidligere studier M. Vandbakk [1] og Bostrøm [32]. Bemerkninger ved disse målingene er ulik oksidasjonstemperatur (200 °C) ved [32] og 50 Hz frekvens ved [1] sammenlignet med egne målinger. En sammenheng ved alle målingene er at permittiviteten øker med økende oksidasjon. Siden den reelle permittiviteten av oksidert PEX er høyere med enn uten oksidasjon, vil forurensninger i materialet ha en høyere permittivitet enn materialet rundt. Dette vil være med på å skape lokale feltforsterkninger i isolasjonen.



Figur 5 - 3: Sammenligning av reell permittivitet for egne målinger, Vandbakk [1] og Bostrøm [32] ved de ulike oksidasjonsgradene.

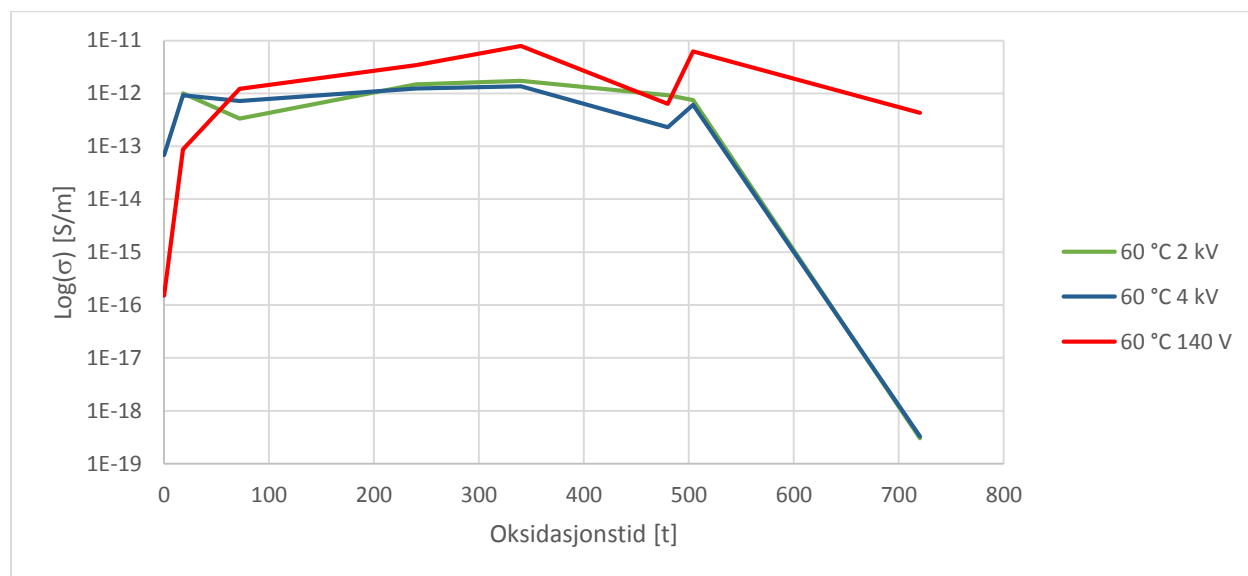
Konduktivitet ble målt ved AC dielektrisk responsmåling og DC-konduktivitetmåling. For begge målemetodene ble en sammenheng mellom temperatur, påtrykt felt og konduktivitet testet. AC-målingene gav resultater som viser til støy fra omgivelsene ved målinger på de uoksiderte objektene og ved lave temperaturmålinger av oksiderte objekter. Dette ble oppdaget ved en reduksjon i strømmen ved økende temperatur.

De ulike konduktivitetmålingene, som funksjon av påtrykt felt og oksidasjonstid målt ved 60 °C, vises i Figur 5 - 4. Målingen ved 2 kV på referanseobjektet var ikke mulig, dermed starter denne linjen i 18 timer. Ser at et sterkere felt gir en større konduktivitet ved lav oksidasjon, mens ved en høyere oksidasjon



vil det bli en høyere konduktivitet ved lavere påtrykt felt. At konduktiviteten minker ved økende påtrykt felt vises i ligning (2-31). Siden målingene ble gjort ved to ulike målingsapparater og sensitivitet for støy ved målinger av lave strømmer, kan det skape feilaktige resultater. Dette sees spesielt i området ved lav oksidasjon hvor konduktivitetmålingene hadde uventede resultater.

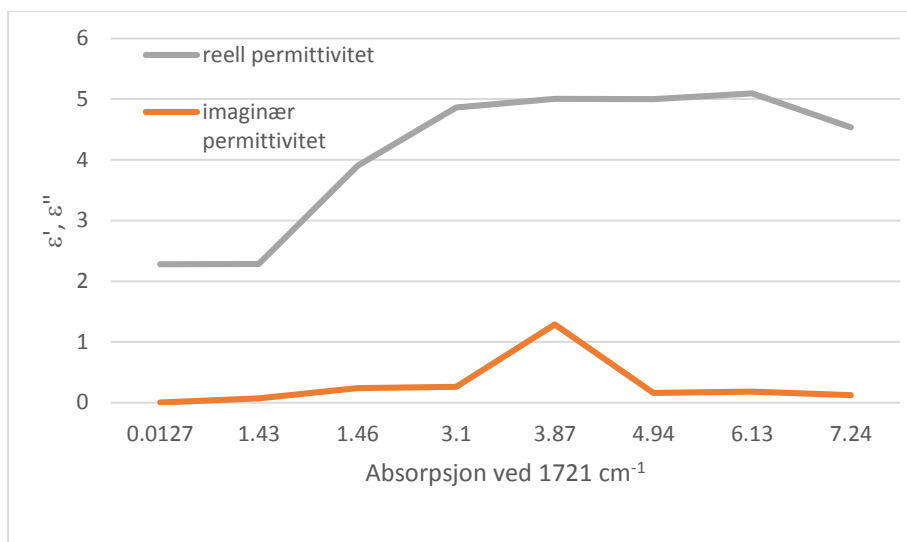
Uventede resultat ved 720 timer kan skyldes oksidasjonsprosessen av objektene. Objektene ble litt porøse og fikk en nokså hard og ujevn overflate, som kan ha resultert i dårlige målinger. Dielektrisk respons er dermed ikke funksjonelt med oksidering lengre enn ca. 500 timer.



Figur 5 - 4: Logaritmisk skala av konduktiviteten som funksjon av oksidasjonstid ved ulik påtrykt felt. DC-konduktivitetmålinger er gjort ved 2 og 4 kV, og AC-konduktivitetmålinger ved dielektrisk respons ble gjort ved 140 V. Målingene er tatt ved 60 °C. 2 og 4 kV-målingene var påvirket av støy ved 0 timer oksidasjon, dermed har ikke disse målingene kontinuitet med de andre .

Ut fra resultatene av DC-målingene er konduktiviteten størst ved 340 timer og minst etter 18 og 720 timer med oksidasjon. Altså har kategori 1 og 2 en økende konduktivitet ved økende oksidasjon, mens kategori 3 har først en øking og dermed en reduksjon konduktiviteten ved økende oksidasjon.

Ut fra AC-målingene ved ulike frekvenser viser objektene en sterkt frekvensavhengighet ved høye temperaturer og lave frekvenser. Målingene gav en veldig lav konduktivitet ved lave frekvenser sammenlignet med høye frekvenser. Dette har sammenheng med polariseringsmekanismen som oppstår før likevekt inntreffer. Konduktivetsstrømmen er en del av polariseringsstrømmen som er målt når DC-spenninger påføres et isolasjonsmateriale, vist i ligning (2-29). Når alle de ulike polariseringsprosessene er avsluttet, vil målt strøm være konduktivetsstrømmen [30].



Figur 5 - 5: Reelle og imaginær permittivitet som funksjon av absorpsjon ved 25 °C og 0,1 mHz. X-aksen er absorpsjonen ved bølgetallet 1721 cm<sup>-1</sup> som er hentet fra de ulike oksiderte objektene med oksidasjonstider fra 0 til 720 timer.

Ut fra Figur 5 - 5 sees reell og imaginær permittivitet som funksjon av absorpsjonen i 1721 cm<sup>-1</sup> ved tilhørende oksidasjonstider. Reell permittivitet øker med økende oksidasjonstid, med ett unntak etter 720 timer som har en lavere permittivitet enn ved 504 timer. Denne økningen i reell permittivitet vil ha stor betydning for AC, som tidligere vist ved frekvensavhengighet.

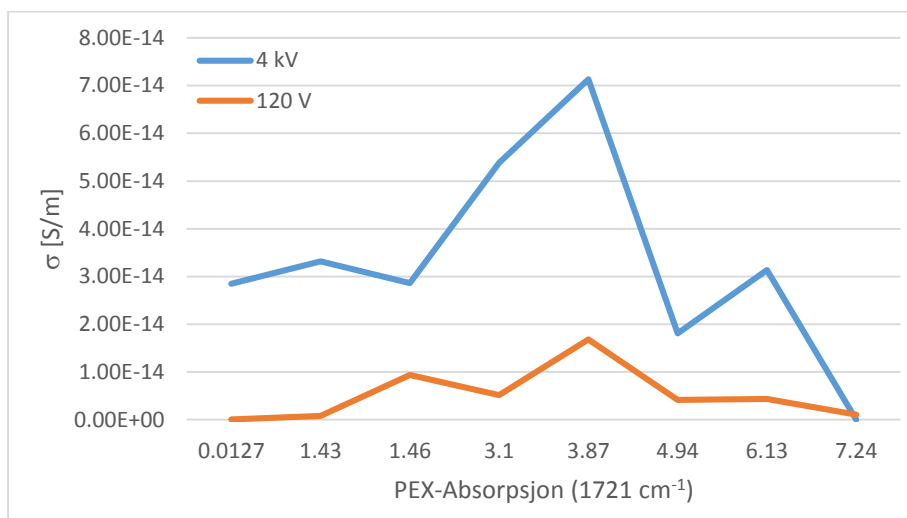
Imaginær permittivitet øker med økende oksidasjonstid opptil 340 timer og dermed reduseres ned til 720 timer. Tap grunnet reaksjonsmekanismer som polarisasjon og depolarisering kan påvises ved måling av imaginær permittivitet ε''. Denne delen av permittiviteten har en betydelig avhengighet av frekvenser, med de største forskjellene ved lave frekvenser (0,1 Hz til 0,1 mHz), altså tilnærmet DC. ε'' øker med synkende frekvenser. En økning i imaginær permittivitet kan skape svake punkt i isolasjonen på kabelen som kan være sårbar til overspenninger, partielle utladninger og pulseringer som kan eventuelt føre til svikt i kabelen.

Fra tidligere studier på organiske forurensninger [14] og [33], er det funnet en økning i permittiviteten og konduktivitet ved økende oksidasjon. Dette kan resultere i en økning i det lokale elektriske feltet i materialet og en høyere risiko for gjennomslag. Fra egne resultater stemmer de tidligere konklusjonene, men siden oksidasjonstiden er forlenget med tanke på referansene, fikk kategori 3 den motsatte effekten ved konduktivitetmålingene.

### 5.3 Relasjoner mellom karbonylgrupper og konduktivitet

Fra tidligere beskrivelser av hvilke kjemiske forandringer polyetylen gjennomgår ved oksidasjon, har resultatene fra dette arbeidet vist en viss sammenheng mellom karbonylinnhold og konduktivitet. Polyetylen inneholder ingen polare grupper, men en oksidasjonsmekanisme vil resultere i en innføring av polare grupper som kan gi reduserte elektriske isolasjonsegenskaper ved blant annet økt permittivitet [13]. Konduktivitet er forflytning av ioner gjennom materialet og avhenger av konsentrasjonen, ladningen og mobiliteten til ionene i materialet, se ligning (2-27). Polare grupper vil skape en sterkere polarisasjonsegenskap for materialet som vil påvirke den lokale ladningsfordelingen og samspillet

mellom omliggende molekyler [21]. Ser ut fra Figur 5 - 6 at konduktiviteten både ved AC og DC øker fram til 340 timer med økende konsentrasjon av karbonylgrupper. Det er ukjent hvorfor konduktiviteten minker etter 340 timer med oksidasjon og hva som skjer.



Figur 5 - 6: Konduktivitet som funksjon av absorpsjon for PEX ved 25 °C ved DC (4 kV) - og AC (120 V) - målinger. Absorpsjonen er tatt fra de ulike oksidasjonsgradene (0 til 720 timer).

## 5.4 Feilkilder

Laboratorieundersøkelser har blitt utviklet underveis i forbindelse med praktisk oppsett og databehandling. Selv om testoppsettene er plassert i Faradaybur vil miljøet kunne ha innvirkning i forhold til støy og variasjon i temperatur og spenninger.

FTIR kunne blitt gjennomført på en mer pålitelig metode ved at testobjektene og referanseobjektet hadde blitt målt ved samme tykkelser, og dermed gitt et bedre og letter grunnlag for sammenligning. Ulike tykkelser gir en målt faktor ved beregninger som kan skape følgefeil i resultatene.

Objektene som var oksidert mer enn 340 timer kan ha hatt defekter som gjorde til at målingene ble dårligere. Objektene oksidert 720 timer var nokså stive, det var dermed ikke noen jevn kontaktflate mellom objektene og elektrodene ved målingene. Dette kan være en av grunnene til ureelle resultater.

DC-konduktivetsmålinger var preget av støy tross faradayburet og skilletransformatoren, dette ga problemer for målinger av referanseobjektet og ved lave temperaturer.

Ved AC dielektrisk responsmålinger kunne måleseriene blitt målt med mer nøyaktighet om enda lavere frekvenser hadde blitt benyttet. Da kunne verdiene innstilt seg på en verdi og de rette verdiene kunne blitt målt. Dette var ikke mulig på grunn av et frekvensområdet på 0,1 mHz til 1 kHz til instrumentet. På grunn av tidsbruk ble bare en måleserie på hvert objekt gjennomført ved 0,1 mHz, resten ved 1 mHz. En bemerkning her er unøyaktigheter ved målinger av dielektrisk respons. Kapasitansene til objektene ble beregnet til å være minimum i området 100 pF. Ut fra Vedlegg A.3 sees en størst unøyaktighet ved frekvenser mindre enn 0,5 mHz. Disse målingene vil dermed ligge i området 3 som gir en unøyaktighet på 2% + 0,002 av det dielektriske tapet.

## 6. Konklusjon

Følgende hovedkonklusjoner er funnet i dette arbeidet:

- Reproduksjon av oksidasjonsgrad ved PE- og PEX-objektene ble vellykket for kategori 1 og 2. Kategori 3 er ennå ukjent med tanke på karbonylinnholdet.
- Karbonylinnholdet ved både PE og PEX øker med økende oksidasjon ved bølgetallene  $1721\text{ cm}^{-1}$  og  $1610\text{ cm}^{-1}$ . Målingene viser at karbonylinnholdet ved  $1721\text{ cm}^{-1}$  er større ved PEX enn PE. Dannelsen av karbonylgrupper ved  $1610\text{ cm}^{-1}$  er likt for PE og PEX.
- Oksidasjonsprosessen av PE- og PEX-objekter gav ulike resultater. PE-objektene tålte ikke den høye temperaturen på  $170\text{ °C}$  og ble deformerte. Dette resulterte i at det ikke kunne gjennomføres målinger på PE-objekter. PEX-objektene tålte temperaturen og kunne benyttes i målingene. PEX-objektet oksidert 720 timer fikk en stiv og porøs overflate og kan være uegnet for målingene. Dette må tas i betraktning når resultatene blir videre vurdert.
- Reelle permittivitet øker med økende oksidasjon fram til 504 timer. Ved 720 timer var permittiviteten den laveste for de oksiderte objektene. Reell permittivitet er sterkt temperaturavhengig ved høye temperaturer. Med en maksimal økning i permittivitet har 504 timer 5 ganger større permittivitet ved  $90\text{ °C}$  enn ved  $25\text{ °C}$ . Imaginær permittivitet vil øke med økende oksidasjon fram til 340 timer, dermed avta med samme stigning til 720 timer. Imaginær permittivitet er temperaturavhengig med en reduksjon fra  $25$  til  $40\text{ °C}$  og dermed øker den fram til et maksimum ved 720 timer.
- Konduktiviteten ved AC- og DC-målingene økte med økende oksidasjon fram til 340 timer. Fra dette tidspunkt og utover reduserte de til et minimum for de oksiderte objektene ved 720 timer. Konduktiviteten er i likhet med permittiviteten, sterkt temperaturavhengig ved høye temperaturer. En økning i temperatur fra  $25$  til  $90\text{ °C}$  gir en økning i konduktiviteten på mange desimaler.
- Introduksjonen av polare karbonylgrupper ved termisk oksidasjon av polyetylen skaper økt permittivitet og konduktivitet. Dette kan føre til økt lokal feltforsterkning i isolasjonen, og eventuelt føre til gjennomslag med påfølgende havari av kabelen.

## 7. Videre arbeid

Optimalisering av forsøket og resultatene i denne oppgaven kan være å finne ut en måte for å få aldret PE-objekter uten deformasjoner slik at dielektrisk responsmålinger kan benyttes. Metoder som kan prøves er oksidasjon ved lavere temperaturer i en viss tid og dermed øke temperaturen når objektene er kryssbundet. En annen metode kan være performerte former som holder formen til objektene under oksidasjonen.

Forsøket gjennomført i denne oppgaven er bare en liten del av forståelsen for dielektrisk oppførsel av oksiderte forurensninger i PEX. Det gjenstår enda mye for å kunne vite om forurensningenes oppførsel i kabler. Noen forslag til videre arbeid er:

Bruke FTIR på overflaten til objektene som vil måle den høyeste oksidasjonsgraden som kan oppstå i objektet. Dermed se på målinger av karbonylforbindelser og sammenligne dette med tidligere resultater. Dette resulterer i mer informasjon om ulikt innhold av karbonylforbindelser i forurensningene etter oksidasjon [20].

Målinger av overflatekonduktivitet kan gjøres og dermed sammenligne resultat med konduktivetsmålinger fra dette prosjektet. Og se om det finnes en sammenheng mellom FTIR målingene og overflatekonduktivetsmålingene.

Den morfologiske overflatestrukturen av forurensningene kan bli studert ved bruk av Scanning Electron Microscopy (SEM) og Atomic Force Microscopy (AFM). En kombinasjon av disse instrumentene vil gi en grundig visning av prøvens topografi og materialeegenskaper. Instrumentene gir altså informasjon om polymerforurensningenes porøsitet og makromolekylstruktur. [34]

## Referanser

- [1] M. Vandbakk, Organic Contaminations in Sub-Marine AC and DC High-Voltage Cables, NTNU, 2012.
- [2] D. Valenza og G. Cipollini, «HVDC Submarine Power Cable Systems - State of the Art and Future Developements,» i *Energy Management and Power Delivery. Proceedings of EMPD '95., International Conference*, IEEE Conference Publications IEEE Conference Publications, 1995.
- [3] R. Rudervall, J. Charpentier og R. Sharma, «High Voltage Direct Current (HVDC)Transmission Systems Technology Review Paper,» Energy Week 2000, Washington, D.C., 2000.
- [4] S. Helleso, V. Henoen og S. Hvidsten, «Simulation of Water Diffusion in Polymeric Cables Using Finite Element Methods,» *Electrical Insulation; Conference Record of the 2008 IEEE International Symposium*, p. 595 –598, June 2008.
- [5] S. Hagen og E. Ildstad, «Reduction of AC-Breakdown Strength due to Particle Inclusions in XLPE Cable Insulation,» i *Power Cables and Accessories 10kV - 500kV, Third International Conference on 165 - 168*, IET Conference Publications, 1993.
- [6] F. Mauseth, Kompendium Elektriske Kretser, NTNU, 2013.
- [7] E. Ildstad, High Voltage Insulation Materials, TET4160, NTNU, 2012.
- [8] A. Barlow, «The Chemistry of Polyethylene Insulation,» *IEEE Electrical Insulation Magazine*, nr. Volume: 7, Issue: 1, pp. 8 - 19, 1991.
- [9] T. Andrews og R. Hampton, «The Role of Degassing in XLPE Power Cable Manufacture,» *Electrical Insulation Magazine, IEEE*, nr. Volume: 22 , Issue: 6, pp. 5 - 16, 2006.
- [10] M. Nobrega, B. Martinez og A. d. Queiroz, «Investigation and Analysis of Electrical Aging of XLPE Insulation for Medium Voltage Covered Conductors Manufactured in Brazil,» *IEEE Journals & Magazines; Dielectrics and Electrical Insulation*, nr. Volume: 20 , Issue: 2, pp. 628-640, 2013.
- [11] I. Serenkova og Y. Shlyapnikov, «High-temperature oxidation and stabilization of polymers,» Institute of Chemical Physics, USSR Academy of Sciences, 1992.
- [12] G. Scott og N. Grassie, Polymer Degradation and Stabilisation, Cambridge University Press, 1985.
- [13] B. M. Fanconi, «Chain Scission and Mechanical Failure of Polyetylen,» *Journal of Applied Physics*, nr. Volume: 54 , Issue: 10, pp. 54(10):5577-5582, 1983.
- [14] E. Doedens og A. Johansson, «Effects of Inclusions of Oxidized Particles in XLPE on Treeing Phenomena,» i *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)*, IEEE Conference Publications, 2012.

- [15] L. Gonzalez og E. Lehockey, Long Term Reliability of Polymer Cables at High Temperatures, Ontario Hydro: Canadian Electricity Association, 1997.
- [16] J. Coates, Interpretation of Infrared Spectra, a Practical Approach, John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [17] Y. Sato og T. Yashiro, «The Effect of Polar Groups on the Dielectric Loss of Polyethylene,» *Electrical Communication Laboratories, Nippon Telegraph and Telephone Public Corporation, Tokai, Ibaraki, Japan*, vol. 1977, nr. Volume 22, Issue 8, p. 2141–2153, 1978.
- [18] J. O. Halford, «Stretching Force Constant of the Carbonyl Bond in Unconjugated Ketones,» i *The Journal of Chemical Physics*, Department of Chemistry, University of Michigan, 1956, pp. 24(4):830-833.
- [19] F. Rugg, J. Smith og R. Bacon, «Infrared Spectrophotometric Studies on Polyethylene,» i *Journal of Polymer Science*, Research Department, Bakelite Company, 1954, pp. XIII:545-547.
- [20] J. Gulminea og L. Akcelruidb, «FTIR characterization of aged XLPE,» i *Polymer Testing*, Instituto de Tecnologia Para o Desenvolvimento, 2006, pp. 25:932-942.
- [21] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Wiley, 2005.
- [22] T. Liu, J. Fothergill og S. Dodd, «Dielectric Spectroscopy Measurements on Very Low Loss Cross-Linked Polyethylene Power Cables,» i *Journal of Physics: Conference Series*, 183(1):012002, 2009.
- [23] PAX Diagnostics , IDAX-206 User's Manual, 2006.
- [24] A. K. Jonscher, Dielectric relaxation in solids, Chelsea Dielectrics Press, 1983.
- [25] J. Fothergill og S. Dodd, «The Measurement of Very Low Conductivity and Dielectric Loss in XLPE Cables: A Possible Method to Detect Degradation due to Thermal Aging,» *Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Journals & Magazines*, nr. Volume: 18 , Issue: 5, pp. 1544 - 1553, 2011.
- [26] A. Helgeson, Analysis of Dielectric Response Measurements Methods and Dielectric Properties of Resin-Rich Insulation During Processing, PhD: KTH Superseded Departments, Electric Power Systems, 2000.
- [27] T. Ve, F. Mauseth og E. Ildstad, «Effect of water content on the conductivity of XLPE insulation,» i *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), Annual Report Conference, IEEE*, 2012.
- [28] M. Jeroense og F. Kreuger, «Electrical Conduction in HVDC Mass-Impregnated Paper Cable,» *IEEE Journals & Magazines; Dielectrics and Electrical Insulation*, nr. Volume: 2 , Issue: 5, pp. 718 - 723, 1995.
- [29] A. Blythe, Electrical Properties of Polymers, Cambridge Solid State Science Series, 1979.
- [30] B. A. Jonuz, «Dielectric Properties and Space Charge Dynamics of Polymeric High Voltage DC Insulating Materials,» PrintPartners Ipskamp, The Netherlands, de Technische Universiteit Delft, 2007.

- [31] A. Torwick, «Standard Test Methods for AC Loss Characteristics and Permittivity (Dielectric Constant) of Solid Electrical Insulation,» ASTM International, American National Standard, 2014.
- [32] J. Bostrøm og E. Marsden, «Electrical Stress Enhancement of Contaminants in XLPE Insulation Used for Power Cables,» *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. Vol. 19, nr. No. 4, pp. 6-12, July/August 2003.
- [33] G. Gagnon, S. Pelissou og M. Wertheimer, «Oxidation Dependence of Breakdown Strength of XLPE,» *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Annual Report*, nr. Annual Report., Conference on, pages 241 –246, oct-2 nov 1989, pp. 241-246, 1989.
- [34] T. Wortmann, «Fusion of AFM and SEM Scans,» *Optomechatronic Technologies, IEEE Conference Publications*, pp. 40-45, 2009.



## A. Vedlegg

### A.1 Utregning av kapasitans

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 \cdot A}{d} = \frac{8,85419 \cdot 10^{-12} \cdot \pi \cdot R^2}{0,25 \cdot 10^{-3}}$$

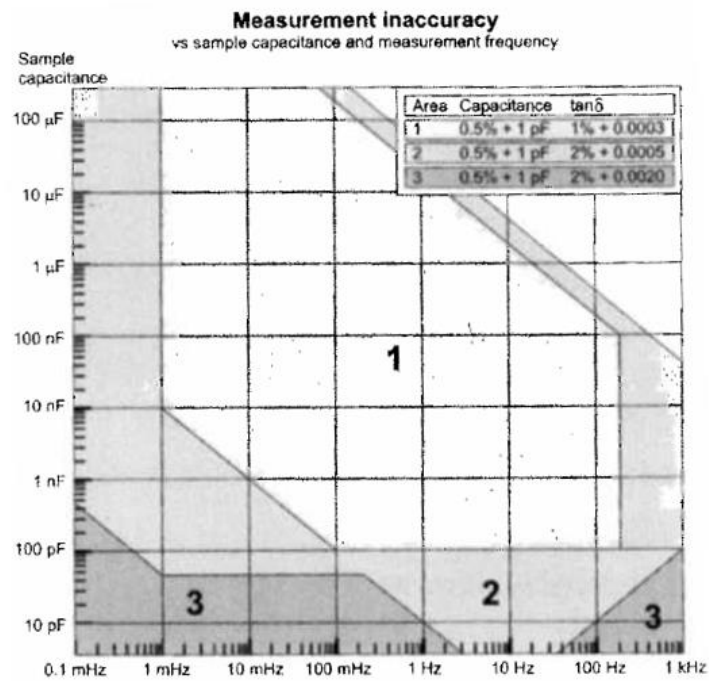
Tabell A - 1: Objektene oksidasjonstid med tilhørende tykkelse og kapasitans.

Objekt [oksidasjonstimer]	Tykkelse [ $\mu\text{m}$ ]	Geometrisk kapasitans $C_0$ [F]
Referanse (0)	222,2	$1,76 \cdot 10^{-10}$
18	219,8	$1,78 \cdot 10^{-10}$
72	207	$1,89 \cdot 10^{-10}$
240	190	$2,00 \cdot 10^{-10}$
340	186,4	$2,10 \cdot 10^{-10}$
480	188,2	$2,08 \cdot 10^{-10}$
504	190	$2,00 \cdot 10^{-10}$
720	180	$2,20 \cdot 10^{-10}$

### A.2 Kommandolinje for geometrisk kapasitans for AC dielektriske responsmålinger

Presentation (' $C_0$  = geometrisk kapasitans verdi')

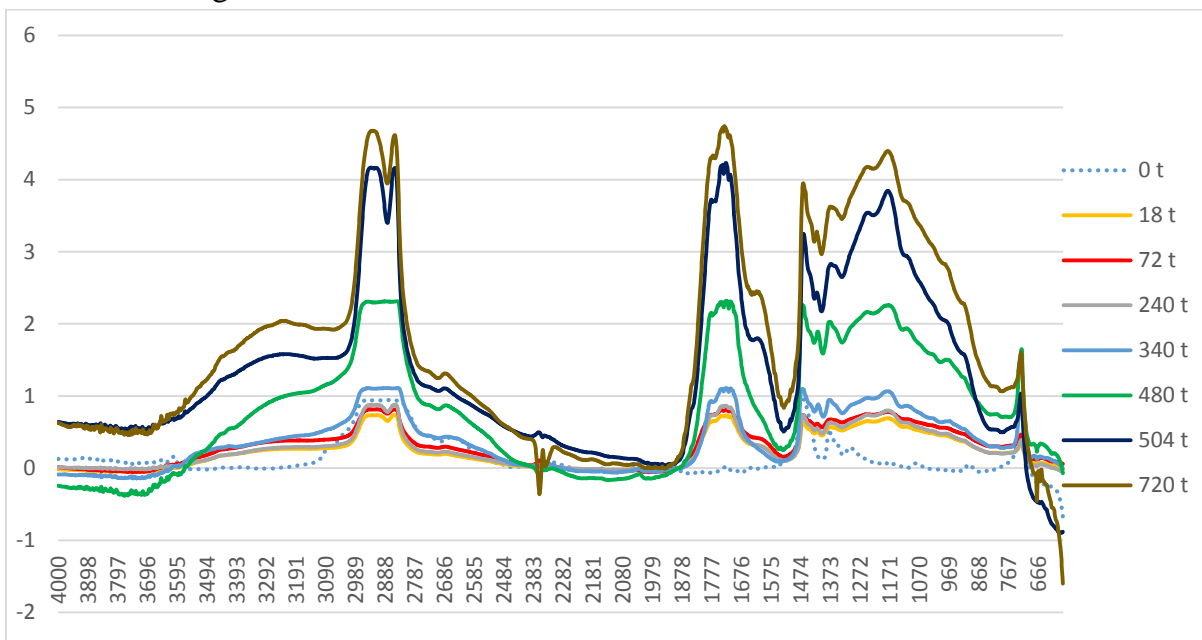
### A.3 Unøyaktigheter ved dielektrisk responsmåling



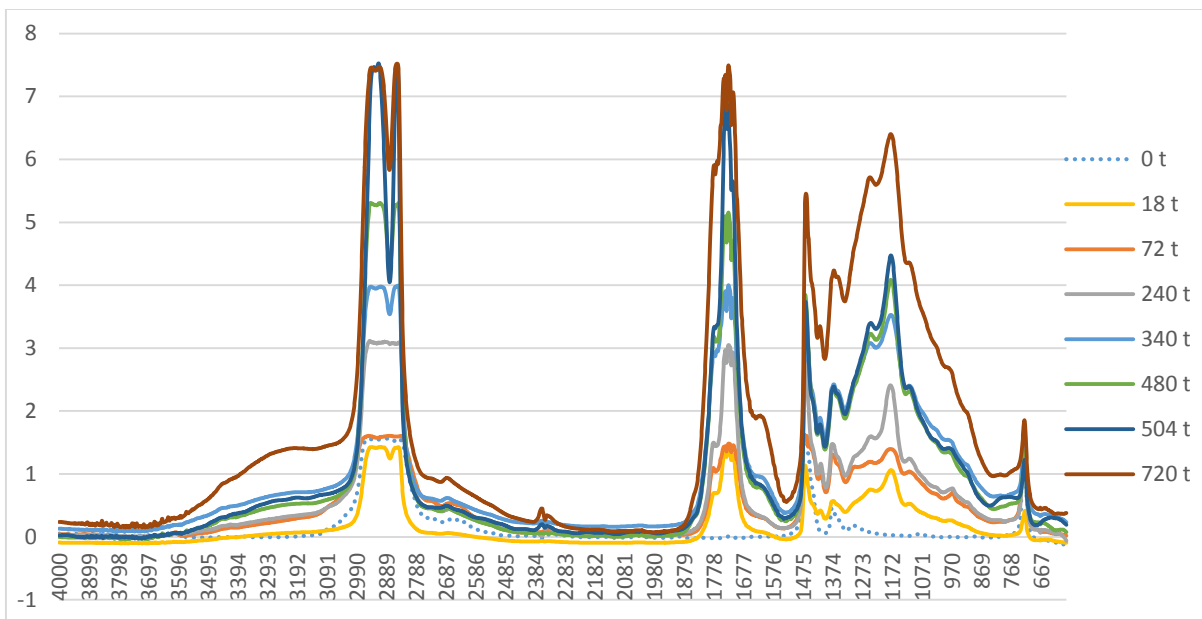
Figur A - 1: Målingenes unøyaktigheter for forskjellige verdier av kapasitans og tansfaktor med hensyn på frekvenser [23]. Siden kapasitansen på objektene i denne oppgaven er 152 pF vil resultatene ligg i området 1 eller 2 og har maksimum.

## B. Vedlegg

### B.1 FTIR-målinger



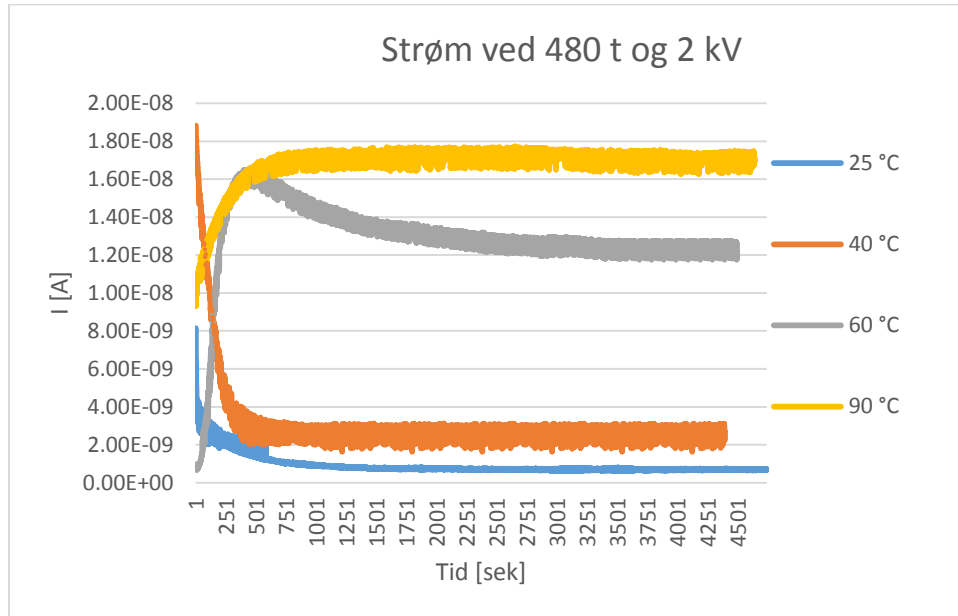
Figur B - 1: FTIR-spekter med en intensiteten mellom 480 til  $4000 \text{ cm}^{-1}$  over hvordan ulike PE-oksidasjonsnivå (beskrivelse til høyre på figuren viser antall timer objektene er oksidert) påvirker innholdet av ved PE uten peroksid og stabilisatorer(?) sammenlignet med uoksidert PE-referanseobjekt (0 timer).



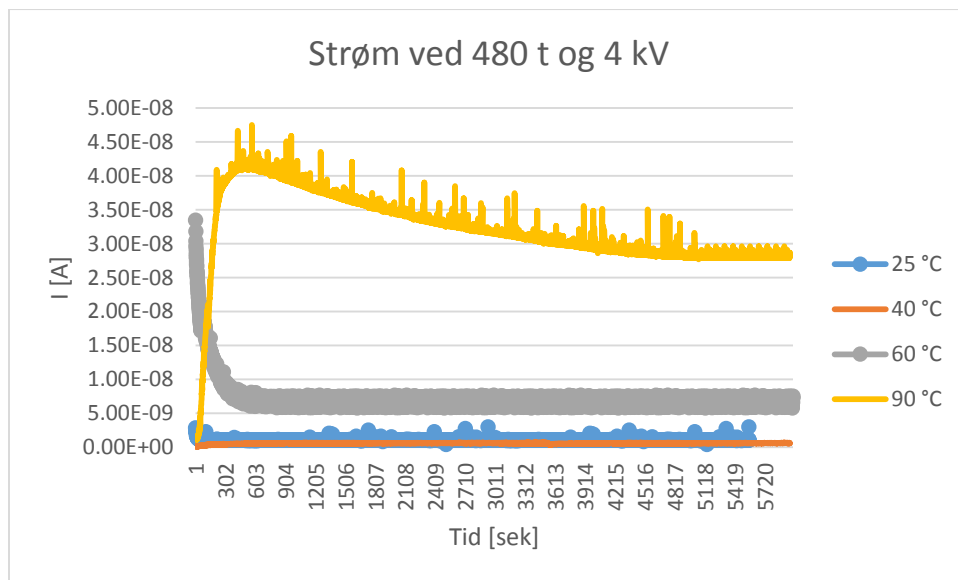
Figur B - 2: FTIR-spekter med en intensiteten mellom 480 til  $4000 \text{ cm}^{-1}$  over hvordan de ulike PEX-oksidasjonsnivåene (beskrivelse til høyre på figuren viser antall timer objektene er oksidert) påvirker innholdet av ved PEX med peroksid og stabilisatorer(?) sammenlignet med uoksidert PEX-referanseobjekt (0 timer).

### B.3 DC-konduktivitetmålinger

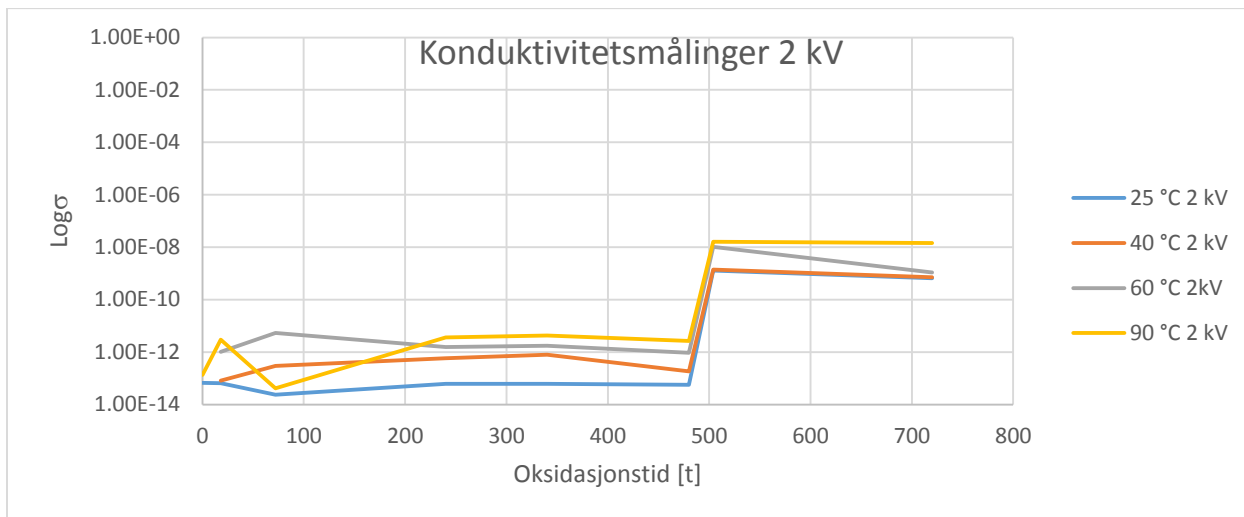
Noen eksempler på utdrag fra strømmålingene:



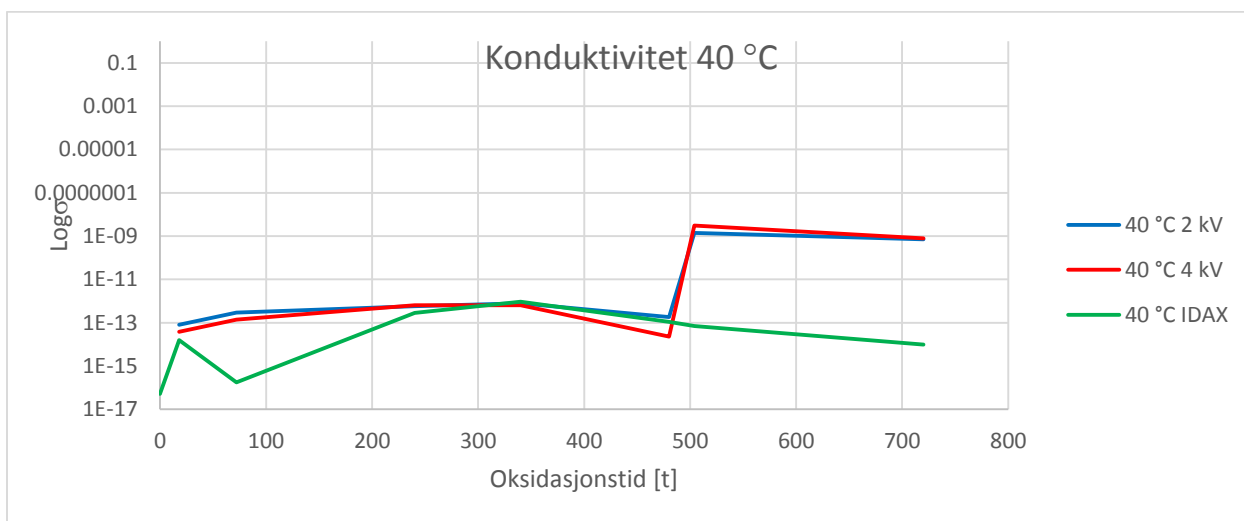
Figur B - 3: Konduktivetsstrømmen ved objektene oksidert i 480 timer ved 2 kV som funksjon av temperatur.



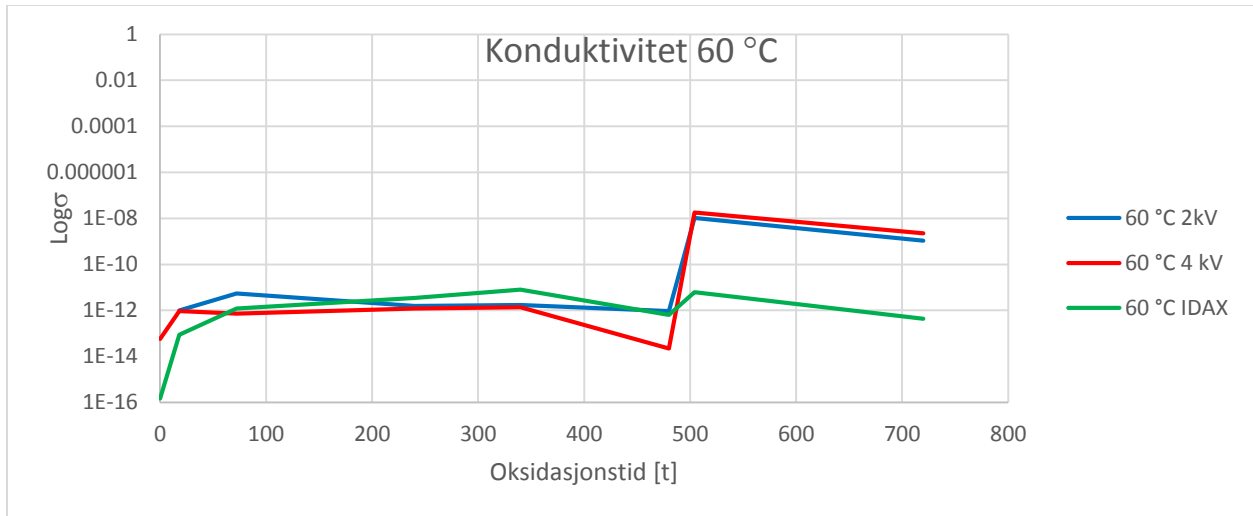
Figur B - 4: Konduktivetsstrømmen ved objektene oksidert i 480 timer ved 4 kV som funksjon av temperatur.



Figur 4 - 31: Konduktivetsstrømmen ved alle objektene ved 2 kV som funksjon av oksidasjonstid ved ulike temperaturer.



Figur 4 - 32: Konduktivetsstrømmen ved AC- og DC-målingene ved ulike felt som funksjon av oksidasjonstid ved 40 °C.



Figur 4 - 33: Konduktivetsstrømmen ved AC- og DC-målingene ved ulike felt som funksjon av oksidasjonstid ved 60 °C.

## B.4 Dielektrisk responsmålinger

### B.4.1 Reell permittivitet

Tabell B - 1: Reell permittivitet ved 1 mHz

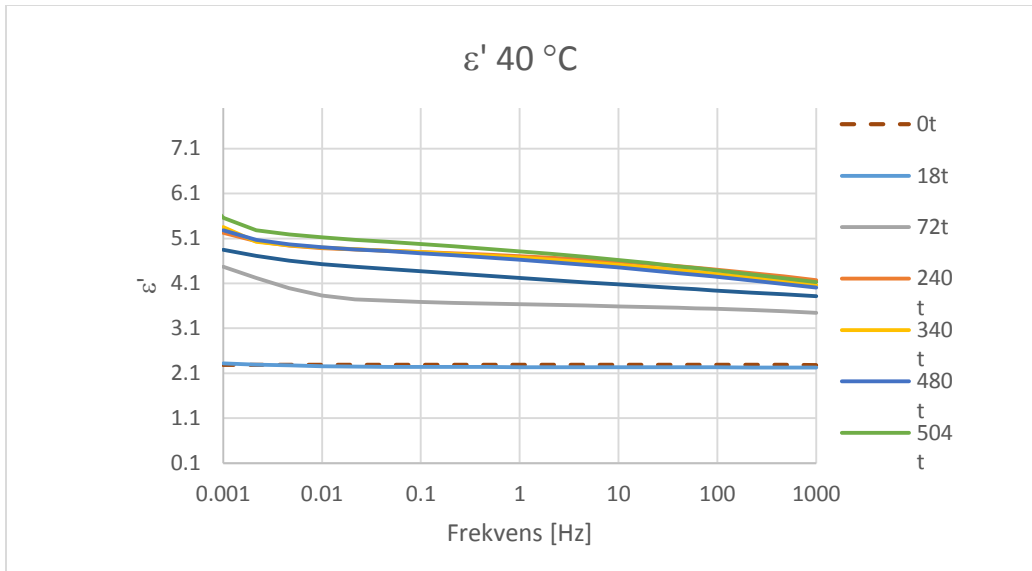
Temp	0	18	72	240	340	480	504	720
25	2.28	2.2857	3.9044	4.8601	5.004	5.0015	5.0969	4.5381
40	1.8173	2.3174	4.467	5.2251	5.352	5.2803	5.5628	4.8456
60	1.8042	2.3953	4.2636	6.961	7.5606	8.4186	8.1291	5.3035
90	1.7747	2.2967	11.011	9.7936	16.56	20.347	27.136	7.7519

Tabell B - 2: Reell permittivitet ved 1 kHz

Temp	0	18	72	240	340	480	504	720
25	2.2695	2.219	3.4083	3.8587	4.0612	3.623	3.8975	3.7364
40	1.8185	2.2261	3.447	4.1723	4.063	4.0053	4.1296	3.8162
60	1.8125	2.3329	3.5192	4.314	3.9557	4.0301	3.9866	3.9306
90	1.7903	2.1593	3.2836	4.3486	4.3384	4.2471	4.4731	4.1898

Tabell B - 3: Reell permittivitet for alle objektene (oksidasjon ved 170 °C i 0 til 720 timer) ved 25 °C for ulike frekvenser.

Objekter	$\epsilon'$ (1 kHz)	$\epsilon'$ (1 Hz)	$\epsilon'$ (1 mHz)	$\epsilon'$ (0,1 mHz)
Referanse	2,2695	2,272	2,28	2,2913
18 t (kategori 1)	2,219	2,2414	2,2857	2,3475
72 t (kategori 2)	3,4083	3,7474	3,9044	4,2202
240 t	3,8587	4,5082	4,8601	4,9572
340 t	4,0612	4,6437	5,004	5,2946
480 t	3,623	4,2544	4,7802	5,0015
504 t	4,3366	4,9331	5,3358	5,2934
720 t	3,7364	4,0864	4,5381	4,7209



Figur 4 - 34: Reell permittivitet ved de ulike objektene ved 40 °C som funksjon av frekvens.

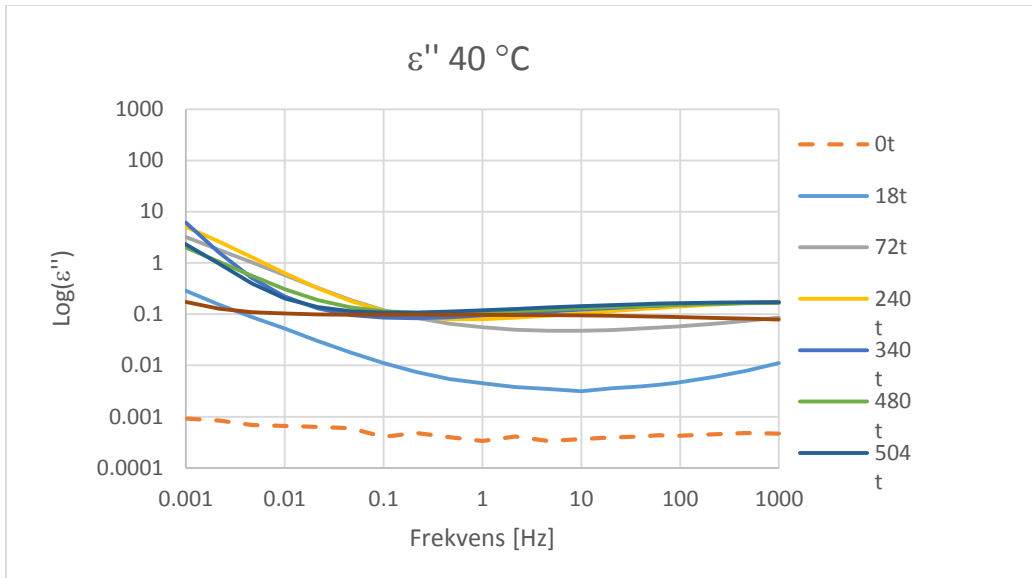
Tabell B - 4: Imaginær permittivitet ved 1 mHz

Temp	0	18	72	240	340	480	504	720
25	0.0036468	0.07249	0.24196	0.25886	1.289	0.16251	0.17951	0.12308
40	0.00091928	0.28823	3.1958	5.1013	6.1313	1.991	0.94615	0.17348
60	0.0027073	1.5813	21.842	71.8	142.42	11.477	9.8111	0.74034
90	0.027729	44.377	1237.5	949.95	1433	134.02	111.33	7.6871

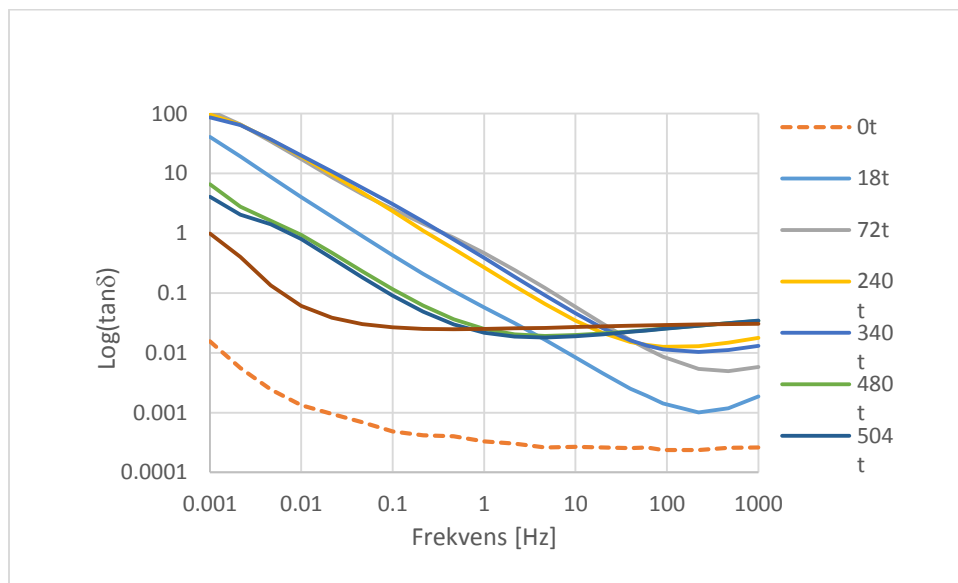
Tabell B - 5: Imaginær permittivitet for alle objektene (oksidasjon ved 170 °C i 0 til 720 timer) ved 25 °C for ulike frekvenser.

Objekt	$\epsilon''$ (1 kHz)	$\epsilon''$ (1 Hz)	$\epsilon''$ (1 mHz)	$\epsilon''$ (0,1 mHz)
0 t (referanse)	$2,2242 \cdot 10^{-3}$	$1,3209 \cdot 10^{-3}$	$3,6468 \cdot 10^{-3}$	$9,2523 \cdot 10^{-3}$
18 t (kategori 1)	$7,388 \cdot 10^{-3}$	$6,371 \cdot 10^{-3}$	$7,249 \cdot 10^{-2}$	$3,6008 \cdot 10^{-1}$
72 t (kategori 2)	$1,2773 \cdot 10^{-1}$	$7,1367 \cdot 10^{-2}$	$2,4196 \cdot 10^{-1}$	1,6837
240 t	$1,696 \cdot 10^{-1}$	$1,1133 \cdot 10^{-1}$	$2,5886 \cdot 10^{-1}$	$9,3105 \cdot 10^{-1}$
340 t	$1,6968 \cdot 10^{-1}$	$9,3328 \cdot 10^{-2}$	1,289	4,0822
480 t	$1,313 \cdot 10^{-1}$	$1,3621 \cdot 10^{-1}$	$1,6251 \cdot 10^{-1}$	$7,5207 \cdot 10^{-1}$
504 t	$1,7453 \cdot 10^{-1}$	$1,0102 \cdot 10^{-1}$	$9,4615 \cdot 10^{-1}$	$7,7841 \cdot 10^{-1}$
720 t	$6,372 \cdot 10^{-2}$	$9,3979 \cdot 10^{-2}$	$1,2308 \cdot 10^{-1}$	$1,9144 \cdot 10^{-1}$





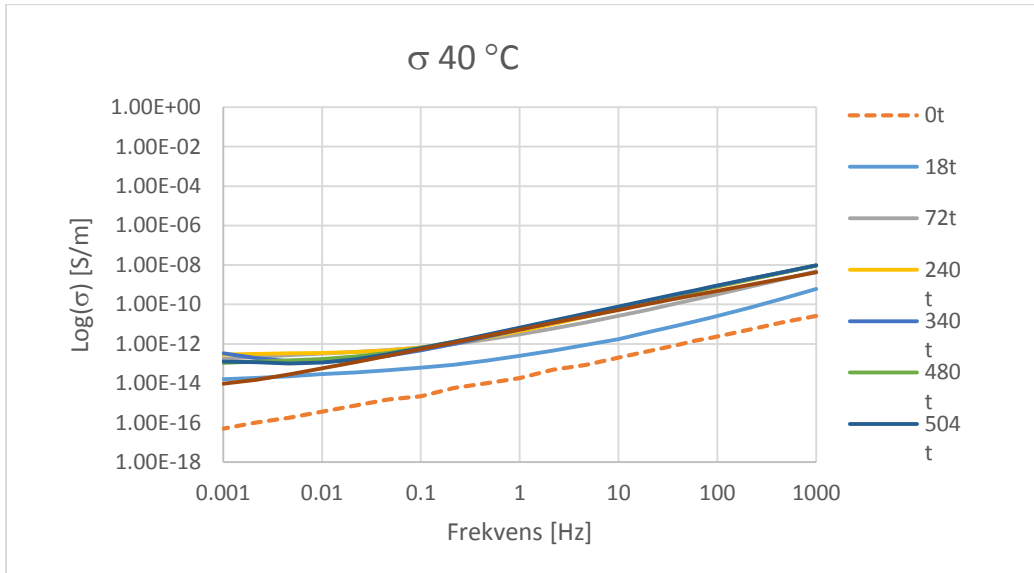
Figur B - 5: Imaginær permittivitet ved de ulike objektene ved 40 °C som funksjon av frekvens.



Figur 4 - 35: Dielektrisk tapstagnet ved 90 °C for de ulike objektene, oksidering ved 170 °C fra 0 timer til 720 timer, i frekvensområdet fra 1 kHz til 1 mHz.

Tabell B - 6: Konduktivitet ved 1 mHz

Temp	0	18	72	240	340	480	504	720
25	5.14E-17	4.03E-15	1.35E-14	5.17E-15	7.17E-14	4.18E-15	9.99E-15	1.06E-15
40	5.11E-17	1.60E-14	1.78E-13	2.84E-13	3.41E-13	1.11E-13	1.28E-13	9.65E-15
60	1.51E-16	8.80E-14	1.22E-12	4.02E-12	7.92E-12	6.38E-13	5.46E-13	4.12E-14
90	1.54E-15	5.58E-12	7.02E-11	5.28E-11	7.97E-11	7.46E-12	6.19E-12	4.28E-13



Figur B - 6: Logaritmisk skala av konduktiviteten av alle objektene ved 40 °C som funksjon av frekvens.

Tabell 4 - 2: Tabell over dielektriske responsmålinger for alle de ulike objektene med oksidasjon fra 0 timer til 720 timer. Ved 25 °C og en frekvens på 0,1 mHz.

Material	Kategori nr.	Aldringstid (@ 170 °C) [timer]	$\epsilon'$ (@ 0,1 mHz)	$\epsilon''$ (@ 0,1 mHz)	$\sigma$ [ohm/m] (@ 0,1 mHz)	$\tan\delta$ (@ 0,1 mHz)
PEX	Ref.	0	2,2913	0,0092523	$5,1412 \cdot 10^{-17}$	0,004038
	K1	18	2,3475	0,36008	$2,0008 \cdot 10^{-15}$	0,15339
	K2	72	4,2202	1,6837	$9,3559 \cdot 10^{-15}$	0,39898
	K3	240	4,9572	0,93105	$5,1735 \cdot 10^{-15}$	0,18782
		340	5,2946	4,0822	$2,2683 \cdot 10^{-14}$	0,77101
		480	5,0015	0,7527	$4,179 \cdot 10^{-15}$	0,15037
		504	5,2934	0,77841	$4,3253 \cdot 10^{-15}$	0,14705
		720	4,7209	0,19144	$1,0637 \cdot 10^{-15}$	0,040551