

**Západočeská univerzita v Plzni
Fakulta elektrotechnická**

DISERTAČNÍ PRÁCE

**Hodnocení transformátorového oleje pomocí moderních
strukturálních analýz**

Disertační práce

k získání akademického titulu doktor v oboru

Elektrotechnika

Ing. Pavel Hahn

**Hodnocení transformátorového oleje pomocí moderních
strukturálních analýz**

Školitel: doc. Ing. Radek Polanský, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem disertační práci vypracoval samostatně a použil jsem prameny, které cituji a uvádím v seznamu literatury. V předložené vědecké práci jsou použity obvyklé vědecké postupy.

V Plzni, datum

.....

podpis

Poděkování

Tyto řádky bych velice rád věnoval lidem, kteří mě úspěšně přivedli k cíli v mém postgraduálním studiu na Fakultě elektrotechnické v Plzni. Trpělivost, ochota sdílet informace, ochota pomoci a předat své poznatky a zkušenosti jsou úžasnými vlastnostmi, kterými tito lidé disponují. A já k těmto lidem vzhlížím s úctou a cítím v hloubi duši respekt, který si oprávněně zaslouží. Tato práce by nikdy nevznikla nebýt mého školitele pana doc. Ing. Radka Polanského, Ph.D. Pan doc. Polanský je ten, kdo mě přivedl k tématice této práce a tyto řádky patří především jemu. Již před šesti lety v rámci diplomové práce jsem začal s panem doc. Polanským spolupracovat. Zvolil jsem si ho na základě jeho značné pečlivosti, která je zdrojem vysoké kvality práce a skvělých výsledků. Tento přístup se mi snažil pan doc. Polanský předat během mého studia. Jsem přesvědčen, že pečlivost a kvalita bude patrná i v mé disertační práci a rovněž i v mé budoucí profesní kariéře.

Radku, dovol mi poděkovat ti za spolupráci, která mi bude zdrojem inspirace po celý život.

Výše uvedené řádky patří také panu Ing. Pavlu Prosovi, Ph.D. a panu Ing. Petru Kadlecovi. Dále bych rád vyjádřil poděkování mé přítelkyni Radce a mojí dcerce Lauře za trpělivost, kterou se mnou měly při činnostech souvisejících s mým studiem a především pak v jeho závěru při dokončování této práce.

Tato práce vznikla s podporou Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR v rámci projektu RICE – Nové technologie a koncepce pro inteligentní systémy (číslo projektu LO1607) a s podporou Technologické agentury České republiky (číslo projektu TE01020455). Dále byla podpořena grantem Studentské grantové soutěže ZČU č. SGS-2018-016 „Diagnostika a materiály v elektrotechnice“.

Anotace

Hlavní náplní této práce je experiment, který se zabývá analýzou transformátorového oleje během jeho zrychleného tepelného stárnutí. Cílem bylo především ověření konečných kritérií zestárnutí oleje a stanovení časů nutných k dosažení těchto kritérií. Hledaná konečná kritéria stanovují mezní úroveň, kdy olej dosáhne konce své životnosti. Konečná kritéria zestárnutí byla určována pro vybrané parametry moderních diagnostických technik. Využitými technikami byla infračervená spektroskopie s Fourierovo transformací (FT-IR), diferenční skenovací kalorimetrie (DSC), širokopásmová dielektrická spektroskopie (BDS) a ultrafialovo-viditelná spektroskopie (UV/VIS spektroskopie).

Experiment této práce se zabýval především hodnocením životnosti oleje při zkoušce jeho tepelné odolnosti provedené bez vlivu a s vlivem katalyzátorů za stejných testovacích podmínek, konkrétně při třech úrovních zvýšené teploty stárnutí (110 °C, 120 °C a 130 °C). Prostředí s katalyzátory lépe napodobuje reálné prostředí v transformátoru oproti standardizovaným podmínkám zkoušek, kde katalyzátory nejsou uvažovány. Bylo zjištěno, že techniky FT-IR a UV/VIS lze úspěšně využít pro hodnocení aktuálního stavu oleje a to dokonce i v náročném servisním prostředí. Na základě výsledků této práce, lze poměrně přesně odhadnout reálný stav oleje s využitím technik FT-IR a UV/VIS. Byla stanovena konečná kritéria zestárnutí transformátorového oleje platná pro tyto techniky a pro olej s a bez obsahu katalyzátorů. Bylo zjištěno, že olej s katalyzátory dosáhne průměrně hodnoty konečného kritéria o 41 % dříve při analyzování technikou FT-IR a o 45 % dříve při analyzování technikou UV/VIS oproti oleji jenž stárne v prostředí bez vlivu katalyzátorů.

Klíčová slova

FT-IR, UV/VIS, DSC, BDS, minerální olej, diagnostika, zrychlené tepelné stárnutí oleje, transformátor, konečná kritéria životnosti oleje, katalyzátory stárnutí oleje

Annotation

The main focus of this work is an experiment dealing with transformer oil analysis during its accelerated thermal aging. The main objective was particularly the verification of the end-point criteria of oil during aging and determination of times needed to obtain these criteria. The required end-point criteria specify the limit level, at which the oil reaches the end of its service life. The end-points criteria of oil during aging were determined for selected parameters of modern diagnostic methods. The methods used were Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), differential scanning calorimetry (DSC), broadband dielectric spectroscopy (BDS) and ultraviolet-visible spectroscopy (UV/VIS spectroscopy).

The experimental part of this work was mainly concerned with the evaluation of oil life in the test of accelerated thermal aging, both with and without the influence of catalysts, under the same test conditions, namely at three levels of increased aging temperature (110 °C, 120 °C and 130 °C). The environment with catalyst simulates better the real transformer environment, compared to standardized test conditions where catalysts are not considered. It has been found that FT-IR and UV/VIS methods can be successfully used to evaluate the current state of oil, even under demanding service conditions. Based on the results of this work, the real state of the oil can be estimated quite accurately using FT-IR and UV/VIS methods. The end-points transformer oil aging criteria applicable to these methods and to oil both with and without catalysts have been established. It was determined that the oil with catalysts reached the limit level value on an average by 41% earlier when analyzed by FT-IR method and by 45% earlier when analyzed by UV/VIS method compared to oil that ages in a catalyst-free environment.

Key words

FT-IR, UV / VIS, DSC, BDS, mineral oil, diagnostics, accelerated thermal aging of oil, transformer, end-point criteria of oil during aging, oil aging, oil aging catalysts

Annotation

Diese Arbeit konzentriert sich hauptsächlich an ein Experiment, der sich mit der Analyse von Transformatoröl während der thermisch beschleunigten Ölalterung befasst. Der Zweck des Experiments war vor allem die Verifizierung der Endkriterien für die thermisch beschleunigte Ölalterung und Bestimmung der Zeiten, die zur Erreichung dieser Endkriterien notwendig sind. Die gesuchten Endkriterien repräsentieren das Grenzniveau – den Zeitpunkt, in dem das Öl das Ende seiner Lebensdauer erreicht. Die Endkriterien der Ölalterung für die ausgewählten Parameter wurden durch moderne diagnostische Methoden ermittelt. Es handelte sich um Infrarotspektroskopie mit Fourier-Transformation (FT-IR), dynamische Differenzkalorimetrie (DSC), dielektrische Breitbandspektroskopie (BDS) a UV/VIS Spektroskopie (UV/VIS).

Dier experimentelle Teil dieser Arbeit befasste sich hauptsächlich mit der Bewertung der Öllebensdauer bei den Tests seiner Temperaturbeständigkeit, ohne Beeinflussung und unter Beeinflussung von Katalysatoren bei sonst gleichen Testbedingungen, nämlich bei drei erhöhten Temperaturen der Alterung (110 °C, 120 °C und 130 °C). Die Umgebung mit Katalysatoren ist ähnlicher der Realumgebung im Transformator, verglichen mit den Standardbedingungen der Tests ohne Einsatz von Katalysatoren. Es wurde festgestellt, dass die FT-IR und UV/VIS Methoden zur Bewertung des aktuellen Ölzustandes erfolgreich benutzt werden können, sogar unter den anspruchsvollen Servicebedingungen. Aufgrund der Resultate dieser Arbeit kann man ziemlich genau den realen Zustand des Öls mit Hilfe der FT-IR und UV/VIS Methoden beurteilen. Die Endkriterien der Alterung von Transformatoröl für diese Methoden und Öl mit und ohne Katalysatoren wurden festgelegt. Es wurde bestimmt, dass das Öl mit Katalysatoren - verglichen mit Öl ohne Katalysatoren - die Endkriterienwerte im Durchschnitt um 41% früher erreicht bei der Analyse mit Hilfe der FT-IR Methode, und um 45% früher, wenn die UV/VIS Methode benutzt wird.

Schlüsselworte

FT-IR, UV/VIS, DSC, BDS, Mineralöl, Diagnostik, thermisch beschleunigte Ölalterung, Transformator, Endkriterien von Öllebensdauer, Ölalterung, Ölalterungskatalysatoren

Obsah

ÚVOD.....	12
1 TEORETICKÁ VÝCHODISKA PRO DIAGNOSTIKU TRANSFORMÁTOROVÝCH OLEJŮ	14
1.1 ELEKTROTECHNICKÁ DIAGNOSTIKA TRANSFORMÁTORU	15
1.1.1 Izolační systém transformátoru	16
1.1.2 Degradace izolačního systému transformátoru.....	17
1.2 TRADIČNÍ DIAGNOSTICKÉ TECHNIKY ANALYZOVÁNÍ TRANSFORMÁTOROVÉHO OLEJE.....	18
1.2.1 Měření obsahu vody v izolačním systému	18
1.2.2 Měření ztrátového činitele - $\tan \delta$	20
1.2.3 Měření průrazného napětí.....	20
1.3 MODERNÍ DIAGNOSTICKÉ TECHNIKY ANALYZOVÁNÍ TRANSFORMÁTOROVÉHO OLEJE	21
1.3.1 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FT-IR).....	22
1.3.2 Širokopásmová dielektrická spektroskopie (BDS)	24
1.3.3 Termogravimetrie (TG)	24
1.3.4 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC).....	25
1.3.5 Spektroskopie UV/VIS	27
1.4 TESTOVÁNÍ ŽIVOTNOSTI TRANSFORMÁTOROVÝCH OLEJŮ.....	29
2 SOUČASNÉ MOŽNOSTI V DIAGNOSTICE TRANSFORMÁTOROVÝCH OLEJŮ	32
2.1 PŘEHLED SOUČASNÉHO STAVU POZNÁNÍ	32
2.1.1 Teorie tepelně-oxidačního stárnutí kapalné složky izolačního systému transformátoru.....	35
2.1.2 Antioxidanty	37
2.2 VÝCHOZÍ EXPERIMENTY PROVEDENÉ V RÁMCI PŘÍPRAVY DISERTAČNÍ PRÁCE	37
2.2.1 Základní analýza transformátorových olejů pomocí FT-IR spektroskopie	38
2.2.2 První experimenty s určením životnosti minerálního oleje	41
2.2.4 Důležité poznatky a závěry získané z provedených původních experimentů	45
3 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE	46
4 PŘEDSTAVENÍ HLAVNÍHO EXPERIMENTU.....	48
4.1 POPIS EXPERIMENTU	48
4.2 POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍPRAVA VZORKŮ	51
4.3 ANALÝZA VZORKŮ A PODMÍNKY TESTOVÁNÍ	53
4.3.1 Měření pomocí infračervené spektroskopie.....	54
4.3.2 Měření pomocí diferenční skenovací kalorimetrie.....	56
4.3.3 Měření pomocí širokopásmové dielektrické spektroskopie	57

4.3.4	Měření pomocí spektroskopické techniky UV/VIS.....	59
5	ROZBOR ZÍSKANÝCH VÝSLEDKŮ EXPERIMENTU A DISKUSE.....	63
5.1	FT-IR A ZMĚNA PARAMETRU AU_{MAX} V PRŮBĚHU ZRYCHLENÉHO TEPELNÉHO STÁRNUTÍ.....	63
5.1.1	Parametr AU_{max} - stanovení $AU_{T_{krit}}$ a T_{krit}	66
5.1.2	Diskuse k výsledkům a závěr pro FT-IR techniku.....	68
5.2	DSC A ZMĚNA PARAMETRU DSC T_{ONSET} V PRŮBĚHU ZRYCHLENÉHO TEPELNÉHO STÁRNUTÍ.....	70
5.2.1	Parametr DSC T_{onset} - stanovení konečného kritéria a času zestárnutí.....	73
5.2.1	Diskuse k výsledkům a závěr pro DSC techniku.....	73
5.3	BDS A ZMĚNA PARAMETRU $TAN \delta$ V PRŮBĚHU ZRYCHLENÉHO TEPELNÉHO STÁRNUTÍ.....	74
5.3.1	Parametr $\tan \delta$ - stanovení $\tan \delta_{T_{krit}}$ a T_{krit}	78
5.3.2	Diskuse k výsledkům a závěr pro BDS techniku.....	79
5.4	UV/VIS A ZMĚNA SLEDOVANÝCH PARAMETRŮ UV_{MAX} A DDP V PRŮBĚHU ZRYCHLENÉHO TEPELNÉHO STÁRNUTÍ.....	82
5.4.1	Změna parametru UV_{max}	82
5.4.2	Parametr UV_{max} – stanovení $AU_{T_{krit}}$ a T_{krit}	85
5.4.3	Diskuse k výsledkům a závěr pro parametr UV_{max}	86
5.4.4	Změna parametru DDP.....	87
5.4.3	Diskuse k výsledkům a závěr pro parametr DDP.....	90
6	SHRnutí DOSAŽENÝCH VÝSLEDKŮ A PŘÍNOSY PRÁCE.....	92
7	ZÁVĚR.....	95
	POUŽITÁ LITERATURA.....	96
	SEZNAM PUBLIKACÍ A VÝSTUPŮ STUDENTA VZTAHUJÍCÍCH SE K DISERTAČNÍ PRÁCI.....	107
	OSTATNÍ PUBLIKACE AUTORA.....	108
	PŘÍLOHY.....	109
	PŘÍLOHA 1 – PRODUKTOVÝ LIST MINERÁLNÍHO OLEJE NYNAS LYRA X.....	109
	PŘÍLOHA 2 – PRODUKTOVÝ LIST MĚDI A ELEKTROTECHNICKÉHO PAPIŘU.....	110
	PŘÍLOHA 3 – NAMĚŘENÁ DATA PRO FT-IR TECHNIKU PŘI 130 °C.....	111
	PŘÍLOHA 4 – NAMĚŘENÁ DATA PRO FT-IR TECHNIKU PŘI 120 °C.....	112
	PŘÍLOHA 5 – NAMĚŘENÁ DATA PRO FT-IR TECHNIKU PŘI 110 °C.....	113
	PŘÍLOHA 6 – NAMĚŘENÁ DATA PRO DSC TECHNIKU PRO VŠECHNY ÚROVNĚ TESTOVACÍ TEPLoty.....	114
	PŘÍLOHA 7 – NAMĚŘENÁ DATA PRO BDS TECHNIKU PRO VŠECHNY ÚROVNĚ TESTOVACÍ TEPLoty.....	115
	PŘÍLOHA 8 – NAMĚŘENÁ DATA PRO UV/VIS TECHNIKU (PARAMETR UV_{MAX}) PRO VŠECHNY ÚROVNĚ TESTOVACÍ TEPLoty.....	116

PŘÍLOHA 9 – NAMĚŘENÁ DATA PRO UV/VIS TECHNIKU (PARAMETR DDP) PRO VŠECHNY ÚROVNĚ TESTOVACÍ TEPLoty	117
PŘÍLOHA 10 – TMAVNUTÍ OLEJE ZAZNAMENANÉ PŘI VYHODNOCOVÁNÍ TECHNIKOU UV/VIS PŘI 120 °C	118

Seznam symbolů a zkratk

<i>Symbol / Značka</i>	<i>Jednotky</i>	<i>Význam</i>
AU	-	Absorbance
AU _{max}	-	Intenzita absorbance infračerveného záření na vlnočtu 3650 cm ⁻¹ .
AU _{Tkrit}	-	Konečné kritérium zestárnutí pro parametr absorbance měřené pomocí FT-IR nebo UV/VIS techniky.
C _%	%	Parametr určující o kolik procent dříve dosáhne olej s katalyzátory úrovně konečného kritéria zestárnutí oproti oleji bez katalyzátorů.
E _a	J·mol ⁻¹	Aktivační energie
E _p	V·cm ⁻¹	Elektrická pevnost
DSC T _{onset}	°C	Teplota při prvním termo-oxidačním píku na kalorimetrické křivce.
f	Hz	Frekvence
λ	m	Vlnová délka
m	kg ⁻¹	Hmotnost
T	°C	Teplota
T _r	-	Transmittance
θ	°C	Absolutní teplota
w	cm ⁻¹	Vlnočet
ε*	-	Komplexní relativní permitivita
ε', ε''	-	Reálná a imaginární část komplexní a relativní permitivity.
tg δ	-	Ztrátový činitel
Tan δ _{Tkrit}	-	Konečné kritérium zestárnutí pro parametr ztrátového činitele měřeného pomocí BDS techniky.
T _{krit}	hod	Čas stárnutí při dosažení konečné hodnoty životnosti oleje.
T _{kritK-}	hod	Doba dosažení úrovně konečného kritéria pro olej bez katalyzátorů.
T _{kritK+}	hod	Doba dosažení úrovně konečného kritéria pro olej s katalyzátory.
UV _{max}	-	Maximální intenzita absorbance na křivce absorbance, která odpovídá vlnové délce 453,13 nm.
ρ	kg·m ⁻³	Hustota

<i>Symbol / Značka</i>	<i>Význam</i>
BDS	Širokopásmová dielektrická spektroskopie
ČSN	Československá norma
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie
EN	Evropská norma
FT-IR	Infračervená spektroskopie s Fourierovo transformací
TG	Termogravimetrie
TI	Teplotní index
RTI	Relativní teplotní index
UV/VIS	Ultrafialová spektroskopie

Zkratky látek, materiálů a ostatní zkratky

<i>Symbol / Značka</i>	<i>Význam</i>
C	Uhlík
H	Vodík
K-	Čistý olej bez katalyzátorů stárnutí
K+	Olej obsahující katalyzátory stárnutí
NO ₂	Oxid dusičitý
O	Kyslík

Úvod

Elektrická energie patří k základním lidským potřebám moderní doby. Při uvažování v celé historii lidstva je tato potřeba žádána relativně krátký čas. Přesto si lidé na elektrickou energii natolik navykli, že jen málokdo je dnes připraven žít bez elektřiny více jak 24 hodin. Při pohledu na svět kolem nás, kde jsou všude přítomné systémy využívající elektrickou energii, je jen těžko představitelné, že může být tato energie nahrazena. Lidstvo už překročilo určitou mez, kdy dokáže bez tohoto zdroje fungovat. Důvody jsou jasné. Především zajištění základních lidských potřeb jakými jsou jídlo a voda, snadnější práce, komfort v podobě stálých životních podmínek a možnost věnovat čas jiným aktivitám jsou jedny z prvních důsledků, které mohou člověka napadat ve spojení přerušení dodávky elektrické energie. Moderní svět jako je ten dnešní, pracuje už jen s velice malou částí systémů, které jsou provozovány bez nutnosti připojení k elektrické síti.

Stálá dodávka elektrické energie je zajištěna státními organizacemi, alespoň ve vyspělých státech světa. Bohužel v některých rozvojových zemích stát nedokáže zajistit její stálou dodávku pro veškeré obyvatelstvo. To jsou obrovské hendikepy, které si řada Evropanů nedokáže ani uvědomit. S kvalitou dodávky elektrické energie souvisí především kvalita provedení strojů, které jsou součástí energetické soustavy a také úroveň provozování elektrické sítě, která slouží k transportu vyrobené elektrické energie. Jednou z částí energetické soustavy je transformátor jakožto hlavní prvek elektrické sítě. A právě kvalita takového stroje částečně ovlivňuje dodávku elektrické energie, i když dnes už jen lokálně a to především díky vhodné topologii distribučních a přenosových sítí. Uzlové transformátory v sítích jsou proto vystaveny časté kontrole a musí být stále monitorován jejich stav.

U transformátoru je nejslabším místem izolační systém, který mění v průběhu provozu stroje svoje vlastnosti v závislosti na mnoha faktorech. Izolační systém je u výkonových distribučních transformátorů, kterých se tato práce převážně bude týkat, tvořen transformátorovým olejem a elektrotechnickým papírem. Nejvíce ohrožujícím faktorem pro takový systém je teplo, které způsobuje jeho degradaci [1-3]. Proto je nutné izolační systém průběžně za provozu diagnostikovat¹, tj. sledovat změny důležitých parametrů a hledat příčiny těchto změn z důvodu předcházení poruchám stroje. Ovšem, v případě elektrotechnického papíru není možné provádět přímou diagnostiku této izolační části, jelikož za provozu a na funkčním stroji nelze zajistit odběr vzorků papíru. Důvod je jednoduchý, papír je součástí

¹ Diagnostika – soubor detekčních metod pro určení stupně poškození materiálu a zařízení.

vinutí transformátoru a v případě narušení izolace by došlo ke snížení životnosti izolačního systému nebo k náhlému selhání stroje. Tedy v případech, kdy se hovoří o diagnostice izolačního systému výkonového transformátoru, je tím převážně míněna diagnostika kapalné části izolačního systému, tj. transformátorového oleje. Olej je nutné průběžně sledovat a diagnostikovat jeho aktuální stav. Díky tomu je možné stanovovat další servisní lhůty. Pomocí moderních technik chemických analýz transformátorového oleje lze v některých případech nepřímo hodnotit i stav elektrotechnického papíru v izolačním systému [1]. Hodnocení stavu izolačního systému probíhá na základě aktuálních hodnot vybraných parametrů, které se získávají měřením pomocí tradičních [5-7] a dnes i moderních diagnostických technik [8-11]. Jestliže se hodnoty vybraných parametrů dostanou mimo povolené limitní meze, musí se přistoupit k revizi izolačního systému (tj. například i k regeneraci transformátorového oleje).

Zmíněně moderní diagnostické techniky pro analýzy olejů jsou trendem a přinášejí určité výhody oproti tradičním diagnostickým metodám založeným převážně na měření dielektrických parametrů transformátorového oleje. Širšímu rozšíření těchto moderních technik brání několik faktorů. Jedním z nich je potřebná znalost základů chemie a degradačních procesů, které v olejích probíhají během provozu. Dalším je nalezení hodnotících kritérií měřených parametrů, které jsou u řady těchto technik neznámé a neověřené v praxi. S tím souvisí také schopnost interpretace naměřených dat, což může být u elektrotechnických specialistů zvyklých na výsledky tradičních diagnostických metod také určitým limitujícím faktorem. A snad konečně je nutné zmínit i vysokou pořizovací cenu některých měřicích přístrojů a aparatur.

Ovšem techniky chemické analýzy mohou zefektivnit tradiční diagnostiku v oboru elektrotechniky. Především zkrácením doby pro analýzu. To je příležitost, která přináší široké možnosti pro výzkum v této oblasti. Je však nutné si na začátku pro některé techniky chemické analýzy a jejich parametry nalézt hodnotící kritéria (tj. jednoznačně stanovit konečnou hodnotu sledovaného parametru, která bude korespondovat s koncem životnosti oleje). Právě výše uvedená problematika se stala motivací autora a důvodem pro volbu tohoto tématu práce.

1 Teoretická východiska pro diagnostiku transformátorových olejů

Analýza procesů, které probíhají v transformátorovém oleji během jeho provozování, patří do souboru činností spadajících do oboru elektrotechnické diagnostiky. Obecně lze diagnostiku stručně definovat jako soubor detekčních metod pro určení stupně poškození materiálu či zařízení [2]. Výzkumní pracovníci, z nichž mezi nejznámějšími lze jmenovat např. pana T. K. Sahu (The University of Queensland); I. Fofanu (University of Quebec in Chicoutimi); I. L. Hosiera (University of Southampton) či P. M. Mitchinsona (Southampton, United Kingdom), se problematikou diagnostiky transformátorových olejů zabývají na několika vědeckých pracovištích i akademických institucích již dlouho dobu. Jednotlivé vědecké týmy hledají možnosti jak zlepšit diagnostiku transformátorových olejů a přenést tak do praxe inovativní řešení, která by zefektivnila proces hodnocení stavu kapalně složky izolačního systému v průběhu provozního života transformátoru [1,2,4,8-10]. Hlavním cílem všech těchto aktivit je získat výsledky, na základě kterých by bylo možno rychle a jednoznačně určit aktuální stav oleje a stanovit tak servisní termín pro jeho výměnu či regeneraci.

Hermetické provedení konstrukce transformátoru, společně s vlivem okolního provozního prostředí, do jisté míry limitují možnosti analýzy olejové složky izolačního systému transformátoru. Proto se ve většině případů doporučuje odebrání vzorků oleje bez přístupu vzduchu dle přesně stanovené metodiky ČSN EN 60599 ed. 2 [3] (dříve ČSN EN 60422) nebo interního vnitřního předpisu provozovatele daného transformátoru. Olej je následně odeslán do specializovaných laboratoří, ve kterých je podroben celému souboru testů za přísných laboratorních podmínek. Již samotný proces odběru vzorků oleje v provozním prostředí je náročný. Ovšem ke znehodnocení oleje může dojít i během přepravy vzorku do laboratoře, kdy mohou být jeho vlastnosti ovlivněny např. navlhnutím, oxidací v případě jeho přímého kontaktu se vzduchem, vysokou či nízkou teplotou, UV zářením a dalšími klimatickými vlivy.

V omezené míře existují i techniky, které je možno využít pro diagnostiku olejů přímo v provozním prostředí. Obecně mluvíme o měřicích technikách, které jsou založeny na chemické analýze, dielektrickém, tepelném, či optickém testování [13,14] a jejich aplikace je využitelná v laboratorním i provozním prostředí. Jako příklad lze uvést infračervenou spektroskopii s Fourierovou transformací (FT-IR), která analyzuje chemické složení oleje z velice malého množství oleje (cca 5 ml) [4]. Většina měřicích technik používaných

v provozních prostředích vychází svým principem z původní laboratorní techniky, ovšem měřicí přístroje jsou upraveny do podoby ručních zařízení, které využívají pracovníci v terénu [5]. Toto kompromisní řešení zvyšuje rychlost, s jakou jsou získány výsledky měření, a zároveň snižuje riziko kontaminace oleje během jeho přepravy do specializované laboratoře. Nicméně tento postup přináší také nevýhodu v kompromisním konstrukčním řešení měřicích přístrojů projevující se nižší citlivostí měření. Relativní snadnost měření může vybízet k nasazení méně proškolené, a tudíž méně zkušené obsluhy přístroje. To ve svém důsledku může vést k zanedbání péče o daný transformátor. Navíc, pro rozhodnutí o stavu oleje by měly být vzaty v úvahu výsledky získané nejlépe více měřicími technikami tak, aby zodpovědná osoba měla ucelený přehled o vlastnostech daného oleje. Proto by bylo vhodné hledat řešení v podobě jedné diagnostické metody, která by v ideálním případě disponovala vysokou mírou vypovídací schopnosti, snížila nutnost použití více technik a zjednodušila pracovní postup při zachování odpovídající kvality a především komplexnosti naměřených výsledků.

Z těchto důvodů se nemalá část výzkumných aktivit v oblasti diagnostiky transformátorů zaměřuje na hledání nových, progresivních technik analyzování oleje. Důvody jsou především: určit reálný stav oleje za kratší čas s vyšší mírou přesnosti, získání vyšší míry vypovídající hodnoty a to vše nejlépe s použitím jediné techniky měření [5]. Výzkum v této oblasti však vyžaduje provedení celé řady experimentů a průběžné sledování vlastností daného oleje pomocí vybraných měřicích technik během jeho řízeného stárnutí. Následující fáze experimentů pak obnáší nalezení vztahů mezi hodnotami tradičních parametrů a moderních parametrů proto, aby bylo možno definovat konkrétní kritérium zestárnutí oleje. Překročení tohoto kritéria poskytne jednoznačný signál o dosažení mezního stavu transformátorového oleje [17,18].

1.1 *Elektrotechnická diagnostika transformátoru*

Jak je všeobecně známé, transformátor je elektrický netočivý stroj, který je důležitou součástí energetické soustavy. Slouží pro změnu napěťové hladiny v elektrické síti a díky tomu je možné s jeho pomocí elektrickou energii transportovat na dlouhé vzdálenosti s přijatelnými elektrickými ztrátami. Selhání transformátoru vlivem poruchy je z ekonomických důvodů nepřijatelné, a proto jsou tyto stroje podrobovány pravidelným kontrolám. Ovšem zde je nutné zdůraznit, že již samotná výroba transformátoru je náročný proces, který vyžaduje kvalitní zpracování materiálů a vysokou úroveň znalostí z celé řady oborů. Mezi základní stavební prvky transformátoru patří [6]:

- konstrukční podsystem,
- magnetický podsystem (feromagnetické jádro),
- izolační podsystem,
- elektrický podsystem (vinutí).

Vzhledem k zaměření tématu doktorského studia autora se bude tato disertační práce nadále soustředit pouze na izolační podsystem transformátoru a jeho diagnostiku.

1.1.1 Izolační systém transformátoru

Izolační systém můžeme s určitou nadsázkou nazvat „Achillovou patou“ celého stroje. Je důležité si uvědomit, že životnost izolačního systému transformátoru přímo determinuje životnost transformátoru jako celku. Jak již bylo řečeno, samotný izolační systém je u vysokonapěťových výkonových transformátorů nejčastěji složen z oleje a elektrotechnického papíru. Detailní analýza jeho stavu poskytuje informaci nejen o aktuálním stavu stroje, ale může také upozornit na blížící se nebezpečí jeho selhání [7]. Cíle diagnostiky transformátorů jsou trojí [7]:

- identifikovat relevantní aspekty vyšší míry stárnutí,
- identifikovat příčinu stárnutí,
- navrhnout nejvhodnější nápravná opatření.

Pro účely praxe je vhodnější diagnostikovat kapalnou složku izolačního systému transformátoru. Jak již bylo řečeno v úvodu této práce, důvodem je především možnost získání vzorku. Pevná složka izolace tvořená transformátorovým papírem je navinuta přímo na vinutí transformátoru a odběr vzorků by tudíž znamenal snížení elektrické pevnosti izolační stěny a navíc kompletní odstavení transformátoru. Stav papírové části izolace transformátoru je tedy většinou analyzován nepřímo pomocí chemického rozboru oleje. V celé řadě obvykle prováděných experimentů je sledována koncentrace plynů uvolňovaných při provozu transformátoru z celulózy, a tudíž obsažených v oleji nebo dalších chemických prvků a sloučenin, které jsou hlavní složkou papírové izolace. Dále se sleduje především stupeň polymerace celulózy² [20-22]. Z provedených experimentů však nevyplývá jednoznačné kritérium, které by poskytovalo relevantní informaci o aktuálním stavu papírové složky izolačního systému transformátoru [20-22].

Hodnocení stavu izolačního systému je zvlášť důležité provést při uvádění transformátoru do provozu (tedy na novém oleji) a pak průběžně, v předem definovaných interva-

² Udává, kolik stavebních jednotek (*merů*) či strukturálních jednotek je zabudováno v makromolekule [63].

lech. Jen tak je možné kontinuálně sledovat změny a vyhodnocovat je. Pro takové hodnocení je možné použít tradiční diagnostické zkoušky (barva a vzhled oleje, průrazné napětí, obsah vody, číslo kyselosti, ztrátový činitel, korozivní síra, měření viskozity atd. [8]) a vhodně je doplnit také moderními metodami testování s nezanedbatelným potenciálem pro tuto oblast diagnostiky (např. infračervená spektroskopie, dielektrická spektroskopie, termogravimetrie (TG), diferenční skenovací kalorimetrie (DSC), plynová chromatografie, molekulová absorpční spektrometrie v ultrafialovo-viditelné a viditelné oblasti aj. [7] [9]). Některé z těchto měřících technik budou stručně představeny v kapitole 1.3.

1.1.2 Degradace izolačního systému transformátoru

Degradace izolačního systému transformátoru může probíhat různou rychlostí a ta může být v každém transformátoru jedinečná. Olej často degraduje nelineárním trendem, což značně ztěžuje odhad jeho servisních intervalů.

Existuje několik hlavních faktorů, které mají výrazný vliv na degradaci oleje. Jedním z takových faktorů je provozní nelineární zatížení transformátoru. To má výrazný vliv na jeho životnost, jelikož může docházet k náhlým změnám teploty oleje, např. přechodovým stavem v síti nebo připojením dalšího úseku distribuční sítě. Změna teploty oleje je doprovázena i změnou jeho vlhkosti. Zde je třeba zdůraznit, že v každém transformátoru je vždy v určité míře vlhkost obsažena a vlivem teploty dochází k jejímu plynulému cyklickému přesunu mezi papírovou a olejovou izolační složkou a naopak [10]. V případě, že je transformátor provozován na nominální výkon, převážná část vlhkosti je obsažena v papírové složce izolace. Dojde-li k zatížení transformátoru, vzroste teplota oleje a vlhkost z papírové izolace se začne přesouvat do olejové složky izolačního systému vlivem vysoušení papíru. Při prudkém a výrazném zatížení může značný nárůst vlhkosti v oleji způsobit snížení jeho izolační schopnosti [10].

Nastartování tohoto degradačního procesu v oleji je čistě chemickou reakcí. Během zvýšené teploty (cca od 70 °C výše) dochází k neustálému zvyšování koncentrace kyslíkatých organických látek (tj. alkoholů, esterů, aldehydů, ketonů, kyselin atd.), které jsou polární a v oleji rozpustné [11]. Postupem času dochází k urychlení degradace vlivem polymeračních a polykondenzačních reakcí právě výše zmíněných kyslíkatých látek. S růstem jejich koncentrace dochází také k růstu viskozity a hustoty oleje a ten postupně mění také svoji barvu. Zmíněný proces pozvolna přechází až do fáze tvorby nerozpustných kalů v oleji, které dále urychlují jeho degradaci. Nevratně tak dochází k poškození izolačního systému [25,26]. Dále vznikají vedlejší produkty reakce, mezi které řadíme oxid uhličitý a

vodu. Tyto produkty zhoršují dielektrické vlastnosti oleje a mohou způsobovat i rozpouštění kovových materiálů v transformátoru, které může v důsledku vést až k mezifázovému zkratu [11].

Vliv na urychlení degradace oleje má také provozní prostředí, například v případech kdy jsou transformátory vystaveny klimatickým vlivům. Ovšem v tomto případě lze transformátor poměrně dobře ochránit určitými stavebními prvky (tj. zastřešení či betonové hrazení). Důležitou roli v životnosti oleje hrají i použité konstrukční materiály.

Kombinace výše uvedených faktorů může spustit různé degradační procesy a ovlivnit tak rychlost stárnutí oleje. Mezi nejčastější faktory, které ovlivňují životnost oleje, patří [12]:

- teplota oleje a teplota okolí,
- vlhkost obsažená v oleji,
- elektrické namáhání,
- chemické reakce v celém systému (především olej-papír-měď avšak degradaci může ovlivnit i uvolňování látek z ocelových konstrukčních částí),
- kvalita výroby izolačního systému (např. mechanické a chemické zbytky po výrobních technologických procesech nebo způsob zatěžování transformátoru), které může způsobovat přehřívání oleje či podporovat tvorbu vlhkosti.

1.2 Tradiční diagnostické techniky analyzování transformátorového oleje

Níže uvedené techniky patří mezi vybrané běžné nástroje pro hodnocení stavu transformátorového oleje, které autor shledává jako jedny z nejpoužívanějších. Pro vytvoření komplexní představy o současném stavu v oblasti technické diagnostiky vysokonapěťových výkonových transformátorů budou tyto techniky v práci stručně představeny. Nicméně, je třeba si uvědomit, že výzkumná pracoviště i laboratoře, která se zabývají diagnostikou, využívají většinou své vlastní postupy v hodnocení olejů s využitím níže uvedených technik nebo i jiných, již výše v textu zmíněných. Zavedené postupy hodnocení olejů často vycházejí od požadavků zákazníků nebo přímo od výrobců transformátorů, kteří je definují.

1.2.1 Měření obsahu vody v izolačním systému

Voda ve formě vlhkosti obsažené v transformátorovém oleji výrazně snižuje jeho izolační vlastnosti. Proto je tento základní parametr u izolačního systému průběžně sledován. Jak již bylo zmíněno, vlhkost se negativně projevuje především na snížení elektrické pevnosti oleje a urychluje jeho stárnutí. Díky ní dochází také ke snížení mechanické pevnosti

papíru tvořícího pevnou část izolačního podsystemu transformátoru. Pokles elektrické pevnosti izolačního systému se projeví na snížení celkové životnosti transformátoru, což je způsobeno především chemickým procesem, kdy dochází ke zvýšení koncentrace vody v oleji. Tento proces, neustále zvyšující vodivost oleje, je nebezpečný, protože takto může velice rychle nastat průraz na vinutí stroje. Průraz vinutí stroje je závažná porucha, která vyžaduje velice dlouhou, časově náročnou opravu a neobejde se bez zásahu výrobce či společnosti zajišťující servis. Odběr i následné měření vzorků a běžná servisní činnost prováděná během provozu transformátoru by měla probíhat z praktických důvodů při teplotě okolního prostředí při 20 °C, což je uvedeno v ČSN EN 60422 [8]. Důvodem je zabránění možné kontaminace vzorků vzdušnou vlhkostí v případě rychlého zchlazení vzorku vlivem velkých rozdílů teplot. Známé jsou především dva hlavní zdroje tvorby vlhkosti v izolačním systému [8]:

- pronikání vlhkosti z okolí – atmosférická vlhkost,
- degradace celulózy a oleje³.

Voda v podobě vlhkosti je obsažena i volně v přenášené ocelové nádobě transformátoru během výroby [13]. Proto se využívají výrobní procesy, které vysušují jednotlivé technologické části transformátoru alespoň na hodnotu obsahu vody v izolačním systému na 0,5 % až 1,0 % v závislosti na požadavcích zákazníka. Nejvíce vody je v izolačním systému obsaženo v samotném papíru [8]. Rozpustnost vody v oleji se uvádí v mg/kg a je závislá na stavu, teplotě a typu oleje. V praxi se pro určení obsahu vlhkosti v transformátoru využívá online měření pomocí kapacitních senzorů nebo měření pomocí titrace podle Karl Fischera⁴. Obsah vody v oleji se odvíjí od druhu oleje. Závisí na množství aromatických složek, které olej obsahuje. Různé množství těchto složek má na sobě navázáno různé množství vody, proto je nutné provést měření u každého transformátoru. Stárnutí oleje znamená, že dochází ke zvyšování množství polárních produktů, tj. ke zvýšení jejich charakteristické rozpustnosti [8]. Při provozu se hodnota vlhkosti pohybuje okolo 4 %. Jestliže vlhkost stoupne na 6 %, jedná se o velice nebezpečný stav [11].

³ Jedná se o chemický proces, kdy molekuly oleje a vlákna celulózy na sebe vážou vodu, která je při reakci uvolňována do okolí.

⁴ Titrace – při reakci vody s jodem se spotřebuje 1 mol vody a 1 mol jódu a dojde k přenesení náboje 1 molu elektronů, čehož se využívá jako principu v této metodě pro měření obsahu vody.

1.2.2 Měření ztrátového činitele - $\tan \delta$

Při vložení dielektrika do střídavého elektrického pole jím začne procházet elektrický proud, který je doprovázen dielektrickými ztrátami. Pokud by dielektrikum⁵ bylo dokonalé, nevykazovalo by žádné ztráty a vektor napětí a proudu by byl 90° [14]. Ovšem vlivem ztrát v dielektriku je vektor nižší. Rozdíl skutečného vektoru mezi napětím a proudem k 90° vyjadřuje úměrné ztráty a hovoří se o tzv. ztrátovém úhlu. Jeho tangenta je pak ztrátový činitel. Ztrátový činitel, označovaný jako $\tan \delta$, je parametrem, který vypovídá o přítomnosti polárních znečišťujících látek, produktů stárnutí nebo koloidních látek⁶ v oleji [8]. I nepatrné znečištění uvedenými látkami se projevuje zvýšením $\tan \delta$. Ztrátový činitel je parametrem, který je často měřen společně s rezistivitou, jelikož jsou na sobě oba parametry závislé. Stárnutí oleje je doprovázeno růstem hodnoty ztrátového činitele a poklesem rezistivity [15] [2]. Například výše diskutovaná přítomnost vody v oleji je indikována zvýšením ztrátového činitele. Měření $\tan \delta$ se provádí před uvedením transformátoru do provozu a také brzy po spuštění transformátoru. V některých aplikacích totiž dochází k rychlé oxidaci oleje, a proto je vhodné sledovat stav oleje v intenzivnějších intervalech krátce po uvedení do provozu. U transformátorů větších výkonů se doporučuje měřit tento parametr minimálně jednou ročně, jelikož vyšší hodnota upozorňuje na blížící se poruchu stroje. Ztrátový činitel je také závislý na teplotě. Standardně se k měření ztrátového činitele využívá Scheringova můstku. Ovšem lze měřit také pomocí modernějších technik, např. pomocí dielektrické spektroskopie [8].

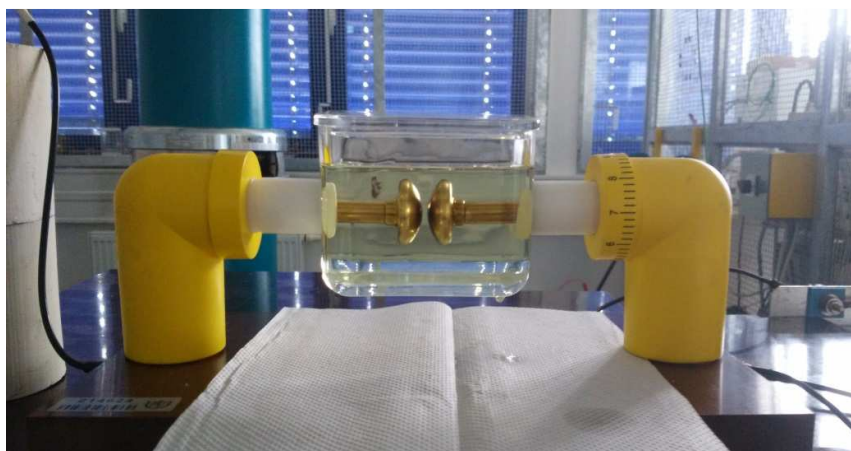
1.2.3 Měření průrazného napětí

V elektrotechnické diagnostice se v případě průrazného napětí hovoří o elektrické pevnosti dielektrika (E_p). To je maximální možná intenzita elektrického pole, která může na dané dielektrikum působit bez jeho průrazu (trvalého poškození) [15]. Elektrická pevnost tedy udává maximální možnou hodnotu napětí vztaženou k tloušťce dielektrika. V případě překročení kritické meze intenzity elektrického pole pro kapalná a plynná dielektrika hovoříme o přeskočení. U pevných dielektrik je tento stav nazýván průrazem dielektrika [15]. V obou případech je měřeným parametrem průrazné napětí, které udává maximální hodnotu

⁵ Dielektrikum je libovolná látka se schopností tvořit vnitřní elektrické pole [15]. Často slouží k oddělení dvou různých elektrických potenciálů. Do této skupiny patří i izolanty, které jsou běžně používané v elektrotechnice jako materiály zabráňující průtoku elektrického proudu

⁶ Koloidní látky – obsahují částice o velikost pod 1 nm, které jako příměsi přinášejí specifické vlastnosti látky či systému, ve kterém se vyskytují [64].

napětí před přeskokem či průrazem. V případě diagnostiky transformátorových olejů se jedná o základní sledovanou veličinu. Při degradaci oleje dochází k poklesu průrazného napětí. Samotný proces měření se provádí u olejů ve standardizované nádobě, která obsahuje dvě polokulové elektrody, které jsou ponořené do zkoušeného oleje. Elektrody jsou připojené ke zdroji střídavého napětí. V průběhu zkoušky se napětí zvyšuje až do samotného přeskoku a tímto stavem je zkouška ukončena. Průrazné napětí nového transformátorového oleje by mělo přesahovat hodnotu více než 55 kV při vzdálenosti elektrod 2,5 mm [15]. Měřicí aparatura s elektrodami v olejové lázni je zobrazena na obrázku 1.1.



Obr. 1.1: Měřicí aparatura pro měření průrazného napětí v minerálním oleji.

1.3 Moderní diagnostické techniky analyzování transformátorového oleje

V praxi může být technická diagnostika olejů komplikována mnoha různorodými faktory. Tím hlavním faktorem je čas. Není totiž prakticky reálné trávit hledáním nových kritérií zestárnutí oleje celou dobu jeho provozního života (přibližně 10 let) a to především z důvodu efektivity i finanční náročnosti takového projektu [16]. Při hodnocení aktuálního stavu kapalně složky izolačního systému výkonových transformátorů nelze opominout také příliš komplikovaný postup testování u některých používaných tradičních technik. Například při měření ztrátového činitele ($\tan \delta$) pomocí Scheringova můstku je třeba vzorky oleje před samotným měřením zdlouhavě zbavovat vlhkosti, následně olej kontrolovaně (a velmi pomalu) nalévat do elektrodového systému, který musí být s předstihem důkladně očištěn (v ideálním případě chemicky i ultrazvukem). Důvodem pro toto opatření je přímá vazba mezi množstvím obsažené vlhkosti v oleji a naměřenými hodnotami $\tan \delta$. Bez jakýchkoli pochybností lze říci, že naměřená hodnota ztrátového činitele při hodnocení stavu oleje má historicky nezastupitelnou roli, ovšem faktem je, že její získání s odpovídající přesností je časově velice náročné [17].

Z výše uvedených faktorů je tedy důležité zabývat se hledáním nových technik, zlepšováním těch stávajících či aplikováním nových kombinací současných měřicích technik tak, aby bylo stále snadněji nalezeno jednoznačné vypovídající kritérium o stavu oleje. V budoucnu tak bude možné na základě rychle provedeného testu snadněji stanovit aktuální stav oleje bez nutnosti složitého laboratorního měření či dalších časově zdlouhavých procesů [5].

V následujících odstavcích je provedeno stručné seznámení s vybranými moderními technikami diagnostiky, které jsou schopny sledovat přímo či nepřímo změny chemické struktury analyzovaného oleje. Obecně je možno tyto metody zařadit do skupiny tzv. strukturálních analýz. Vybrané techniky, které jsou představeny v textu níže, přinášejí nové příležitosti v diagnostice olejů, tj. jsou výhodné například k rychlé analýze vzorku, výsledky jsou dobře reprodukovatelné v porovnání s tradičními diagnostickými technikami a v neposlední řadě může být výhodou i nedestruktivní charakter těchto zkoušek. Ovšem takové techniky zatím nemohou zdaleka nahradit ty tradiční, jelikož doposud nejsou stanoveny žádné limitní hodnoty sledovaných (měřených) klíčových parametrů, které by měly vypovídající hodnotu o stavu transformátorového oleje. A právě hledání těchto limitních hodnot sledovaných parametrů je jedním z hlavních cílů této disertační práce, které budou podrobněji představeny v kapitole 3.

1.3.1 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FT-IR)

FT-IR se využívá v organické a anorganické chemii k identifikaci různých směsí a získávání informací o struktuře látky. Příklad měřicí techniky FT-IR je zobrazen na obrázku 1.2. Jedná se o moderní diagnostickou techniku, patřící do oboru strukturálních analýz. FT-IR spektroskopie se nazývá „infračervenou“ především proto, že se zde využívá infračervený paprsek a pracuje se tedy v oblasti infračerveného spektra [2]. Tato oblast spektra bývá obvykle dělena na blízkou ($13000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$), střední ($4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$) a vzdálenou infračervenou oblast ($200 - 10 \text{ cm}^{-1}$), přičemž nejpoužívanější je střední oblast. Princip této techniky spočívá v absorpci infračerveného záření, které je vyzářeno zdrojem infračerveného záření směrem na měřený vzorek látky (např. několik kapek transformátorového oleje). Infračervené záření procházející skrze vzorek způsobí svojí energií vibraci molekulových vazeb měřeného vzorku. Každá vazba kmitá charakteristickou frekvencí. Tyto vibrace jsou v přístroji zaznamenány. Pomocí matematické metody Fourierovy transformace je vypočítán spektrální záznam o vzorku, který je ve výsledku zobrazen jako graf funkční závislosti energie, většinou vyjádřené v procentech transmittance (T_T) nebo jednotkách absorbance na

vlnové délce [2]. Transmittance neboli propustnost je definována jako poměr intenzity záření, které prošlo vzorkem. Absorbance (AU) je definována jako dekadický logaritmus $1/T_R$ [2].



Obr. 1.2: Aparatura pro měření pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací s připravenou kyvetou pro měření kapalných vzorků.

Závislost energie na vlnové délce je logaritmická, proto se také někdy místo kmitočtu používá „vlnočť“, který je definován jako převrácená hodnota vlnové délky a tedy uvedená závislost energie na vlnočť je funkcí lineární. Naměřené spektrum v podstatě zobrazuje ty nejvíce intenzivní pásy kmitočtů molekulových vazeb, díky kterým je možné analyzovat typ molekulové vazby. Existují charakteristické kmitočty, které jsou typické pro jednotlivé druhy chemických vazeb. Křivka infračerveného spektra je využívána k identifikaci analyzovaného vzorku. Ze spektra je možné identifikovat druhy chemických vazeb jednotlivých prvků, ze kterých je analyzovaný vzorek složen. V praxi tedy hovoříme o tom, že FT-IR je zejména kvalitativní diagnostická metoda [18].

V diagnostice transformátorových olejů se tato technika používá například k analyzování produktů, které vznikají během degradace oleje nebo pro pozorování změn chemické struktury oleje během jeho stárnutí. S ohledem na její vysokou vypovídací schopnost a přesnost je s její aplikací přímo počítáno v experimentech plánovaných v rámci této disertační práce.

1.3.2 Širokopásmová dielektrická spektroskopie (BDS)

Je diagnostická technika, která se používá v elektrotechnice pro měření dielektrických vlastností materiálů⁷. Na obrázku 1.3 je zaznamenána měřicí soustava s chladicí aparaturou, která byla využita pro analýzu vzorků v rámci této disertační práce. Pomocí této techniky lze sledovat chování kapalných i pevných látek. Využívá principu sledování odezvy materiálu při vystavení elektrickému poli. Hovoří se tak o polarizaci částic na základě změny frekvence vnějšího elektrického pole [2].



Obr. 1.3: Měřicí technika širokopásmové dielektrické spektroskopie, vpravo nádoba s kapalným dusíkem pro řízené ochlazování vzorku.

Dielektrická spektroskopie byla využita pro analýzu vzorků v experimentech prováděných v rámci této disertační práce, ovšem je možné ji využít také u pevných izolačních materiálů k určení jejich dielektrických ztrát. Tato technika poskytuje informaci o závislosti reálné a imaginární složky komplexní permitivity dielektrika na frekvenci a teplotě.

1.3.3 Termogravimetrie (TG)

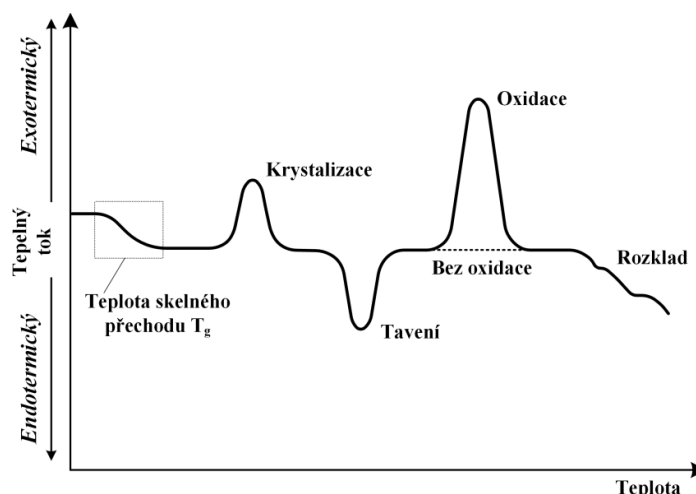
Další velice užitečnou měřicí technikou je termogravimetrie, která se používá k analýze širokého spektra materiálů (polymerní materiály, horniny, potraviny, kosmetika atd.). Princip techniky je založen na vystavení zkoušeného materiálu (několik miligramů vzorku) řízenému ohřevu [19]. V průběhu ohřevu přístroj zaznamenává hmotnost analyzo-

⁷ Jedná se o souhrn vlastností materiálu, které popisují vhodnost použití dielektrika pro elektrotechnické aplikace. Mezi takové vlastnosti řadíme např. el. vodivost, dielektrické ztráty, ztrátový činitel, permitivitu aj.

vaného vzorku a to často až do stádia jeho úplného tepelného rozkladu (dekompozice). Měřit je možno jak v oxidující, tak v inertní atmosféře. Mezi nejčastěji používané atmosféry patří inertní dusík nebo vysušený vzduch. Obecně lze říci, že se TG používá k určení váhové stability vzorku, ovšem pomocí detailní analýzy jednotlivých dekompozičních kroků je možno vyhodnocovat také složení, obsah vlhkosti, množství zastoupených organických či anorganických složek atd. [19]. Měřit lze až do velmi vysokých teplot (dle typu přístroje např. do 1500 °C). Tato technika se také často používá v kombinaci s FT-IR pro analyzování produktů vzniklých při tepelné degradaci.

1.3.4 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

DSC je využívána k analýze tepelných vlastností materiálu. S pomocí DSC je možné běžně určit teplotu tání, teplotu skelného přechodu či krystalizace [20]. Pracovní rozsah teplot pro DSC je obvykle od -90 °C do cca 600 °C. Princip metody je založen na konstantním ohřevu zkoušeného materiálu a referenčního vzorku uvnitř speciální pícky. Jako vzorek postačuje množství analyzovaného materiálu v řádu jednotek či desítek miligramů. Teplota jak referenčního, tak zkoušeného vzorku je lineárně zvyšována (typicky rychlostí 10 °C/min) [20]. V průběhu ohřevu je analyzován tepelný tok ve zkoušeném vzorku, který je porovnáván s tepelným tokem v referenčním vzorku. Výsledkem je grafická závislost tepelného toku na teplotě nebo na čase, která je obvykle nazývána jako kalorimetrická křivka. Její idealizovanou podobu je možno vidět na obr. 1.4. Jako určitou nadstavbu k DSC a TG lze zmínit také simultánní termickou analýzu (STA), která umožňuje zaznamenávat nejenom hmotnostní úbytek vzorku v rámci jeho ohřevu, tedy provádět termogravimetrická měření, ale také analyzovat tepelný tok, charakteristický pro děje doprovázející ohřev nebo chlazení vzorku (tedy DSC). STA se jeví univerzálnější než samotná technika DSC. Z těchto důvodů byla v rámci experimentu této práce využita technika STA. Příklad měřicí aparatury STA je zobrazen na obrázku 1.5.



Obr. 1.4: Obecná kalorimetrická křivka popisující závislost tepelného toku na teplotě [21].



Obr. 1.5: Měřicí technika simultánní termická analýzy.

Využití STA techniky oproti samotné DSC v rámci experimentu bylo zvoleno především z důvodů získání většího množství informací z analýzy jednoho vzorku. DSC se pro diagnostiku transformátorových olejů používá především jako doplňková metoda, například pro určení termo-oxidační stability oleje. Uplatnění také nachází v případě hledání vhodné testovací teploty pro proces zrychleného tepelného stárnutí.

1.3.5 Spektroskopie UV/VIS

Takzvaná ultrafialovo-viditelná spektroskopie (UV/VIS) je technika, která umožňuje snadné stanovení koncentrací nebo kvantitativní analýzu všech molekul, které absorbují ultrafialové a viditelné elektromagnetické záření. Tato technika může být použita pro měření v ultrafialové nebo viditelné oblasti světla, a to buď při jediné vlnové délce, nebo přes celý daného rozsah spektra. UV oblast se pohybuje v rozmezí od 190 do 400 nm a viditelná oblast od 400 nm až 800 nm. Během měření je prosvícen světelný paprsek skrz měřený vzorek společně s referenčním vzorkem a je zaznamenána absorbance záření na jednotlivých vlnových délkách. Referenční vzorek je většinou využíván z dodaného stavu zkoumané látky. Hodnoty absorbance jsou přístrojem přepočítávány pomocí Beer-Lambertovo vztahu:

$$AU = -\log_{10} \left(T_{\alpha} - \frac{B_{\alpha}}{T_r} - B_{\alpha} \right) = \varepsilon_{\alpha} \cdot c \cdot l, \quad (1)$$

kde AU je absorbance, T_{α} je transmitance světla skrz vzorek v měřicí kyvetě, T_r je transmitance světla skrz vzorek v referenčním vzorku, B_{α} je základní měřicí linie, ε_{α} je absorbanční koeficient vzorku na vlnové délce, c je koncentrace vzorku a l je tloušťka kyvety přes kterou prochází paprsek světla [22].

Zdroj světla (kombinace wolframových / halogenových a deuteriových lamp) poskytuje viditelné a blízké ultrafialové záření pokrývající rozsah 200–800 nm. Výstup ze zdroje světla je zaměřen na difrakční mřížku, která rozděluje příchozí světlo na jeho jednotlivé barvy různých vlnových délek. Vzorek měřeného oleje je nalit v měřicí kyvetě. Princip je založen na měření energie, tj. měření pohlcení ultrafialového záření, při průchodu skrz vzorek [23]. Takové záření je částečně pohlceno ve zkoumaném vzorku. Výsledkem měření je absorpční spektrum, kde naměřená křivka hodnot představuje závislost absorbance na vlnové délce podobně jako v případě dříve popsané FT-IR. Spektrum se mění v závislosti na množství produktů stárnutí obsažených v oleji. V případě, že olej obsahuje vyšší koncentraci produktů stárnutí, intenzita absorbance v dané spektrální oblasti se zvyšuje. Číselná integrace oblasti pod touto křivkou absorbance umožňuje určení relativního obsahu produktů rozpuštěných ve vzorcích analyzované kapaliny. Ten je v literatuře standardně označován zkratkou DDP (z angl. *dissolved decay product*). Vztahem mezi absorbancí a celkovým množstvím produktů degradace se také zabývá norma ASTM D6802 (*Test Method for Determination of the Relative Content Of Dissolved Decay Products in Mineral Insulating Oils by Spectrophotometry*). Profesor Fofana ve své publikaci [24] uvádí limitní hodnoty

parametru DDP v průběhu zrychleného tepelného stárnutí oleje. Bohužel však bez bližšího upřesnění podmínek, při kterých stárnutí probíhalo a za kterých byl sledovaný parametr měřen. Tyto limitní hodnoty jsou shrnuty v tabulce 1.1.

Tab. 1.1: Hodnoty parametru DDP pro minerální olej při měření technikou UV/VIS [24].

Stav oleje	hodnota DDP
dodaný stav	0-10
zdravý až na hranici životnosti	10-25
po ukončení životnosti	25-50
velmi špatný stav	50-300
extrémně špatný stav	>300

V další publikaci ovšem autor společně s autorem Y. Hadjadj představuje jiné hodnoty parametru DDP při stárnutí oleje při 120 °C, viz tabulka 1.2 [25].

Tab. 1.2: Hodnoty parametru DDP pro minerální olej při měření technikou UV/VIS během zrychleného tepelného stárnutí minerálního oleje při 120 °C [25].

Čas stárnutí	DDP
0	7,9 (±0)
72	15.1 (±0.21)
144	59.81 ((±0.33))
216	210 (±1.31)
288	270.53 (±0.44)
360	306.16 (±0.49)
432	326.85 (±0.17)
504	314.98 ((±0.52))
576	313.58((±0.54))
648	326.61 (±1.05)
710	353.29 (±1.31)
782	413.29 ((±3.39))

Rozdíl této techniky oproti FT-IR je především v tom, že UV/VIS technika pracuje ve viditelné oblasti elektromagnetického záření. Vzhledem k nejasným podmínkám, při kterých byly hodnoty získány, je nelze brát jako závazné, ale mohou posloužit alespoň k částečné kontrole naměřených výsledků v rámci experimentální části této práce. Výhodou techniky UV/VIS je rychlost měření⁸, potřeba malého množství vzorku oleje (cca 5 ml) a také fakt, že měřením nedochází k poškození zkoumaného vzorku [23].

⁸ Měření jednoho vzorku pomocí metody UV/VIS zabere i s jeho přípravou přibližně 2 minuty.

1.4 Testování životnosti transformátorových olejů

Analýzy životnosti transformátorových olejů zahrnují testování pomocí zrychleného tepelného stárnutí olejových vzorků a souvisí se simulováním tepelně degradačních procesů za přítomnosti kyslíku [26] a případně dalších katalyzačních činitelů. Společným znakem zrychleného tepelného stárnutí je testování olejů za vyšších teplot, než je provozní teplota samotného transformátoru.

Obecně můžeme říci, že všechny typy olejů podléhají tepelné degradaci různou rychlostí. Čím vyšší je teplota prostředí, tím rychleji olej degraduje. Nejrychleji degradují přírodní oleje, které jsou citlivé na klimatické vlivy, především z důvodu jednodušších molekulových vazeb. Při porovnání přírodních olejů minerální oleje oproti rostlinným reagují na teplo poměrně neochotně, a proto jsou považovány za více oxidačně stabilní. Testování oleje za podmínek zrychleného tepelného stárnutí je ve většině případů prováděno pomocí standardizovaného postupu [27]. Fyzikálně-chemické modely, které se snaží popsat proces tepelného stárnutí oleje, jsou založeny téměř výhradně na Arrheniově modelu⁹, který je definován následujícím vztahem:

$$\tau = A \cdot e^{BI \cdot \theta}, \quad (2)$$

kde A a B jsou konstanty závislé na materiálu a diagnostické zkoušce, θ je absolutní teplota rovnající se $\vartheta + \theta_0$, přičemž ϑ je teplota ve stupních Celsia ($^{\circ}\text{C}$) a $\theta_0 = 273,15 \text{ K}$.

Ve smyslu tohoto vztahu se také hovoří o výpočtu regresní přímky z křivek stárnutí, ke kterému je v podstatě Arrheniův model využíván. Problematika zrychleného stárnutí elektroizolačních materiálů je popsána v normě ČSN EN 60216-1 [27], ze které vyplývá důležitý pojem, tzv. teplotní index TI¹⁰. Jedná se o numerickou hodnotou teploty ve $^{\circ}\text{C}$, při které dosáhne vybraná vlastnost hodnoty koncového bodu¹¹ za definovaný čas (obvykle 20 000 hodin). Při vyhodnocování tepelných vlastností elektrotechnických materiálů, tedy i transformátorových olejů se postupuje rovněž podle uvedené normy. Komplikujícím faktorem je, že vlastnosti materiálů se během procesu stárnutí nemusí zhoršovat stejnou rychlostí, a tedy že pro různé aplikace mohou platit různé koncové body. Tento nedostatek byl vy-

⁹ Arrheniův model je chápán jako lineární vztah mezi logaritmem času a převrácenou hodnotou termodynamické teploty.

¹⁰ TI je číselná hodnota ve stupních Celsia, odvozená ze závislosti tepelné odolnosti testovaného materiálu pro dobu 20 000 hodin (nebo jinou specifikovanou dobu).

¹¹ Koncový bod – jedná se o stav, který je považován za ukončení životnosti libovolného materiálu. Důvodem je taková změna vlastností či parametrů materiálu, které jsou nedostačující pro funkci v daném systému.

řešen referenčním teplotním indexem (RTI), který je získán při stárnutí společně s referenčním materiálem.

V procesu zrychleného tepelného stárnutí se postupuje následovně. V první fázi jde o přípravu vhodných vzorků pro měření předem určených (vytipovaných) vlastností. V případě transformátorových olejů je třeba odměřit do speciálních skleněných nádob určité množství oleje (množství závisí na samotné technice, která bude použita pro analýzu oleje). V další fázi experimentu se skupiny vzorků vystaví několika úrovním zvýšené teploty, a to buďto kontinuálně, nebo cyklicky. Volba zvýšené teploty se volí podle předem předpokládaného teplotního indexu (TI), který obecně vychází z typu testovaného materiálu. Tedy nejdříve je nutné vyčíst odhadovanou hodnotu TI z normy dle typu materiálů a očekávaného chování materiálu v průběhu zkoušky a v další fázi ověřit tuto hodnotu vystavením materiálu patřičné zvýšené teplotě. Hodnota zvýšené teploty je odvozená ze závislosti tepelné odolnosti pro dobu 20 000 hodin (případně jinou blíže specifikovanou dobu). Pro stanovení TI musí být vzorky vystaveny vlivu alespoň třem, v ideálním případě čtyřem úrovním teplot pokrývajícím dostatečný rozsah tak, aby bylo zajištěno prokázání lineárního vztahu mezi dobou dosažení koncového bodu a převrácenou hodnotou termodynamické absolutní teploty [27]. Zvolené expoziční teploty by se neměly příliš lišit, obvykle ne více než o 20 °C v případě požadavku zachování stejného mechanismu stárnutí po celou dobu zkoušky. Pro snížení nejistot při výpočtu příslušné charakteristiky tepelné odolnosti je nutné pečlivě volit celkový rozsah expozičních teplot a dodržet níže uvedené požadavky [27]:

- nejnižší expoziční teplota musí být taková, aby střední hodnota nebo medián doby pro dosažení koncového bodu byl větší než 5000 hodin,
- extrapolace nutná pro stanovení TI nesmí být větší než 25 °C,
- nejvyšší expoziční teplota musí být taková, aby střední hodnota nebo medián doby pro dosažení koncového bodu byl větší než 100 hodin (je-li možné méně než 500 hodin).

Teplota a doba expozice se volí na základě normy ČSN 60216-1. Tepelná odolnost elektroizolačního materiálu je vždy určena pro specifickou vlastnost a koncový bod. Vlastnosti tepelné odolnosti se nemohou zhoršovat stejnou rychlostí. Následkem toho se může materiálu přidělit více než jeden teplotní index nebo půlicí interval¹² odvozený například z měření různých vlastností. V případě destruktivních zkoušek, o kterých bude v této práci

¹² Půlicí interval - označován v normě jako HIC (z angl. *halving interval*). Indikuje rychlost změn při stárnutí s teplotou.

pojedbáváno, se uvažuje zničení každého vzorku při měření příslušné vlastnosti. Není tedy možné měřit přímo dobu pro dosažení koncového bodu pro každý vzorek. Hypotetické doby pro dosažení koncového bodu se vypočítávají pomocí matematického postupu popsáného podrobněji v ČSN EN 60216-3 [28]. Tento postup je založen na předpokladu, že rychlost stárnutí všech vzorků je stejná při stejné teplotě stárnutí. Proto je možné počítat s rychlostí stárnutí středních hodnot vlastností po sobě jdoucích zkušebních skupin. Přibližně se zvolí lineární oblast grafu stárnutí a každým bodem se vede přímka rovnoběžná s přímkou stárnutí (doba, vlastnosti) [40,41]. Průsečík této přímky s přímkou koncového bodu vyjadřuje logaritmus doby potřebné pro dosažení koncového bodu.

Úkolem testů zrychleného tepelného stárnutí je napodobit reálné podmínky provozního prostředí, ovšem za výrazně kratší čas než je reálná životnost oleje. Rychlejšího projevu degradačních účinků je docíleno testováním při vyšší teplotě, než je obvyklá provozní teplota. Oleje stárnou za zvýšené provozní teploty rychleji než při obvyklé provozní teplotě. Právě simulace takových podmínek je základem ve výzkumu a hledání nových kritérií zestárnutí (koncových bodů) pro parametry, které mohou být získány aplikací moderních diagnostických technik při analýze transformátorových olejů. Z těchto důvodů také bylo využito zrychleného tepelného stárnutí v experimentech popisovaných dále v této disertační práci.

2 Současné možnosti v diagnostice transformátorových olejů

Následující podkapitoly představí rešeršní činnost autora, která byla provedena s důvodu ověření možných přínosů experimentální části disertační práce. Tudíž dále budou představeny možnosti v současné diagnostice olejů a případné nedostatky, které mohou být potenciálem pro zlepšení a tedy i možným cílem experimentální činnosti. Představena také bude nutná základní teorie chemických dějů v oleji, které nastávají v procesu degradace během provozování transformátoru. V poslední řadě autor představí provedené experimenty, které postupně formovaly cíle této práce.

2.1 Přehled současného stavu poznání

Pro účely budoucí experimentální činnosti týkající se této disertační práce byla provedena rešerše pro získání přehledu o současném stavu poznání v oblasti aplikace strukturálních analýz v diagnostice transformátorových olejů od českých a zahraničních autorů.

V oblasti diagnostiky transformátorových olejů, které se týká i zrychlené stárnutí, je často řešenou problematikou analýza produktů degradace. V České republice se zabývají diagnostikou olejů například odborné skupiny ve společnostech Eldiag s.r.o. či Orgrez a.s. [29]. Tyto společnosti využívají chromatografickou analýzu pro hodnocení olejů (pro posuzování tepelných a elektrických závad), což je mimo jiné jedna z technik strukturálních analýz. Tyto techniky také pomáhají v testování nových typů olejů [30]. Chromatografická spektroskopie, jak se také obecně nazývá, analyzuje plynné produkty rozpuštěné v oleji, které vznikají při degradaci oleje. Obecně chemické produkty vznikající během degradace izolačního systému mohou pomoci predikovat zbytkovou životnost oleje v případě jejich průběžného sledování pomocí strukturálních analýz [44-46]. Podrobněji bude proces oxidace oleje popsán až v následující kapitole.

Olej obsahuje nasycené uhlovodíky s vazbami C–C a C–H, které se během degradace rozvětvují. Jejich rekombinace probíhá v molekulách plynu, tj. např. ve vodíku, metanu, etylenu, acetylenu. Právě tyto plyny vznikají při elektrickém či tepelném namáhání oleje. Příčiny poruch izolačního systému jsou vždy charakterizovány tvorbou určité skupiny plynů a při průběžném sledování těchto skupin lze odhalit příčiny selhání izolačních systémů transformátorů [31]. Degradací procesy v případě správného testování v laboratorních podmínkách se velice přibližují degradačním procesům probíhajícím v reálném prostředí v transformátoru. V obou těchto případech lze dosáhnout pomocí strukturálních analýz ob-

dobných výsledků, jak uvádí Mitchinson [32]. Autor také upozorňuje na vliv katalyzačních složek, které urychlují degradaci olejů. Olej, který je v kontaktu s mědí, stárne rychleji, což lze prokázat například pomocí techniky FT-IR. Sledováním stavu oleje pomocí FT-IR se zabývají v americké společnosti Agilent Technologies, kde probíhal výzkum minerálních olejů pomocí FT-IR techniky [48-50]. V průběhu stárnutí oleje byla pozorovatelná změna v naměřených spektrech, např. růst lokálního maxima píku v oblasti vlnočtu 1730 cm^{-1} a 3650 cm^{-1} , což je oblast reprezentující karboxylové skupiny [33]. Takové chování je typické pro oxidaci oleje a nastává během tepelného stárnutí [34]. Mitchinson také potvrzuje stejné chování při sledování stavu oleje pomocí UV/VIS [32], což také potvrzuje skupina okolo Muhammad Ali Mehmooda (School of Electrical Engineering, Čína) [35]. V českém akademickém prostředí se oxidací olejů zabývá především skupina okolo pana Jaroslava Černého (VŠCHT - Praha), který využívá techniku FT-IR a DSC k hodnocení stavu oleje v průběhu stárnutí [36]. Nutno připomenout, že rychlost degradace je ovlivněna především testovací teplotou v případě zrychleného tepelného stárnutí. Snahou je provádět testování olejů v prostředí, které v nejvyšší míře simuluje reálné podmínky provozu [20-21,39,53-56]. To tedy znamená především zvolit vhodnou testovací teplotu tak, aby stárnutí probíhalo v ideálním případě lineárním trendem, jak tomu často bývá i v reálných podmínkách. Výše testovací teploty bývá často diskutována, a proto je vhodné pro konkrétní typ oleje vždy provést předběžnou analýzu termo-oxidačních dějů z důvodu zjištění jejich aktivační energie, například pomocí DSC techniky [57-59]. Ovšem nejen výše testovací teploty má vliv na proces degradace oleje, ale podstatný vliv může mít také návrh celého experimentu stárnutí, poněvadž např. za přítomnosti tzv. katalyzátorů stárnutí (tj. papírové a měděné složky) dochází v oleji k rychlejšímu stárnutí, což bylo také potvrzeno Weidong Sun (Chongqing University, Čína) [60-63]. Předmětem častých diskusí také bývá množství papíru a mědi nutného pro testování. Poměr použitých katalyzačních složek by však měl vycházet z reálného poměru v transformátoru. K výrazně rychlejší degradaci oleje dochází vlivem chemických procesů probíhajících mezi mědí, papírem a olejem, případně i ocelí [46,64]. Jak bylo zjištěno od výrobce transformátorů (ETD Transformátory a.s.), ocel by se však neměla v ideálním případě dostat do kontaktu s olejem, protože je uvnitř transformátoru opatřena ochranným nátěrem, který zabraňuje takové situaci. Ovšem v případě špatné kvality tohoto nátěru mohou nastat urychlující degradační procesy i v tomto případě.

Pro rozšíření strukturálních analýz do praxe je nutné hledat nové vztahy mezi známými kritérii stárnutí (koncovými body) sledovaných parametrů získaných pomocí tradič-

ních technik a kritérii získaných pomocí moderních technik [8-9,13,44-46]. Dále je z provedené rešerše patrné, že kolektiv autorů okolo Tapan K. Sahy (Univerzita Queensland) nebo I. Fofany (Universita Quebec) a Y. Hadjadji (Universita Rennes) se zabývá také změnou barvy oleje, která je často porovnatelná s parametry získanými pomocí strukturálních analýz, tj. např. pomocí FT-IR, UV/VIS a BDS [38,65-66]. V těchto případech byl zjištěn zajímavý trend (blížící se lineárnímu) vývoje sledovaných parametrů u technik UV/VIS či BDS. Technika UV/VIS se využívá k hodnocení stavu olejů podle barevného indexu olejů, kdy se využívá právě citlivosti této techniky na změnu barvy. Změna barvy oleje od světlejší k tmavší je projevem stárnutím oleje, a proto lze poměrně účinně takto stav oleje hodnotit. Kolektiv autorů okolo Yang Sing Leonga (Universita Tenaga Nasional) studovali změnu spekter a barevných indexů, získaných měřeními pomocí UV/VIS [37]. Dále již zmíněný autor Y. Hadjadji hledal korelaci mezi moderními parametry techniky UV/VIS (DDP, turbidita) a parametry tradičních diagnostických technik jako jsou barva, číslo kyselosti, elektrická pevnost [25]. Výsledky ukázaly dobrou korelaci mezi těmito parametry.

Oleje se také testují na účinky síry, která způsobuje korozi mědi a může výrazně ovlivnit provoz stroje zkrácením jeho životnosti [68-70]. Jak již bylo uvedeno, během degradace oleje vznikají chemické produkty, například již zmíněná síra či furany, ale i mnohé jiné. A právě pokročilé reakce těchto produktů mohou vytvářet různé kaly a degradovat tak izolační materiály či přímo měděné vinutí stroje. Standardní metodou na zkoušku tzv. korozivní síry se zabývá norma ASTM D1275 – 15 [38].

Z provedené rešerše bohužel nevyplývají jednoznačná konečná kritéria životnosti oleje pro parametry strukturálních analýz. Řada autorů využívá strukturální analýzy pouze jako doplňkové měření, ovšem nikoli pro samotný proces diagnostiky transformátorového oleje. Zatím žádný z kolektivu autorů nehodnotil transformátorové oleje pomocí strukturálních analýz, kdy by byl olej zároveň vystaven účinkům katalyzátorů. Tento nedostatek přináší příležitost pro náplň této disertační práce. Proto se experiment představený v dalším textu bude soustředit mimo jiné na hledání konečných kritérií u oleje s katalyzátory pro vybrané techniky strukturálních analýz. Nejprve je ale nutné popsat proces degradace transformátorového oleje trochu podrobněji, proto se tomuto tématu věnuje následující podkapitola.

2.1.1 Teorie tepelně-oxidačního stárnutí kapalné složky izolačního systému transformátoru

Oxidace oleje je reakcí kyslíku s uhlovodíky. Kyslík se naváže na molekuly oleje a způsobí jeho změnu vlastností. Jak již bylo uvedeno výše, na oxidaci se výrazně podílí také teplota. Zvýšení teploty o 10 °C vyvolá zvýšení rychlosti chemické reakce dvakrát až čtyřikrát, což vychází z Arrheniovy rovnice [39]. Minerální olej, který je běžnou součástí transformátoru, je obecně složen ze tří hlavních složek: alkanů, cykloalkanů a arenů (aromatických uhlovodíků). Alkany jsou nasycené lineární a rozvětvené uhlovodíky, které neobsahují násobné vazby [40]. Cykloalkany jsou nasycené uhlovodíky s jednoduchými vazbami, čímž se jeví málo reaktivní. Areny jsou charakteristické svým zápachem a jejich molekuly jsou cyklické a planární, dobře mísitelné s polárními rozpouštědly. Koncentrace zastoupených jednotlivých složek a vzájemné poměry mezi výše uvedenými složkami jsou závislé na způsobu výroby minerálního oleje.

Olej, který je předmětem experimentální části této disertační práce, obsahuje relativně nízký poměr cykloalkanů. Cykloalkany, jako jedna ze tří hlavní složek minerálního oleje, jsou během tepelného stárnutí oxidovány pomocí volných radikálových řetězců. Mechanismus stárnutí transformátorových olejů byl podrobněji popsán např. skupinou autorů J. C. Hipeaux (Pařížský institut) a M. Rasberger (Universita ve Vídni) [74-75]. Radikálové řetězce uhlovodíků jsou při teplotě mezi 30 až 120 °C atakovány rozpuštěným kyslíkem v přítomnosti dalších katalyzátorů stárnutí (kovů a aromatických sloučenin). Tím vzniká další reakce a vznikají volné radikály, které se stávají extrémně reaktivní s molekulami kyslíku. Tvoří se tak alkyl-peroxidové radikály. Reakce kyslíku s volnými řetězci uhlovodíků je popsána rovnicí níže:



Taková reakce vyvolává uskupení dalších nových řetězců vodíkových peroxidů a alkalických radikálů, které mohou reagovat s kyslíkem. Omezení reakce může být způsobeno ketony a alkoholy. Volné radikály, které neustále rekombinují, jsou omezeny koncentrací kyslíku v oleji. Obecně nízko-teplotní oxidace uhlovodíků vytváří alko-uhlíkové peroxidy (ROOH), dialkyl peroxidy (ROOR), alkoholy, aldehydy (RCHO) a ketony $\text{RC}=\text{O}$ [41]. Takové látky způsobují vysokou míru aktivační energie, která je nutná pro homolytické štěpení¹³ vodíkových peroxidů na alkoskupiny, jak popisuje následující rovnice:

¹³ Chemická reakce, která rozpojuje chemické vazby neutrálních molekul za vzniku dvou nových radikálů.



Jakmile se vytvoří hydroxidy společně s alkydovými radikály, jsou natolik reaktivní, že začnou vytvářet další reakce, jak popisují následující rovnice:



To vytváří karboxylové sloučeniny, které se formují díky oxidaci aldehydů. V dalším kroku mohou reagovat s alkoholy a estery (RCOOR) [74-76].

Zvyšující se teplota stárnutí má vliv na viskozitu oleje, která rychle roste. Výsledkem je polykondenzace¹⁴, která vyvolává polymeraci¹⁵ [42]. Polymerace je doprovázena tvorbou produktů, které nemají dobrou rozpustnost v oleji. Hovoří se tak o tvorbě kalů. Kaly mohou zpomalovat proudění oleje. Může tak docházet k omezení ochlazovací funkce vinutí a hrozí nebezpečí tepelného průrazu. Kaly společně s tepelným namáháním izolačního systému, navíc doprovázené pozdější tvorbou kyselin, způsobují trvalou degradaci papírové izolace. Při těchto reakcích se vytvářejí těkavé produkty s nízkou molekulovou hmotností (např. CO₂, CH₂O, CH₃OH), které jsou dále doprovázeny tvorbou vody [78-79]. Oxidací oleje s kyslíkem také vznikají kyseliny, které napadají pevnou izolaci za vzniku degradačních kyselin a vody. Voda je primární příčinou stárnutí papírové složky, proto je nutné trvale udržovat obsah vody v papírové složce pod 3,3 % na hmotnost papírové izolace. Hranice nastartování degradace papírové složky vlivem vlhkosti je právě okolo 3,3 hmot. % vody. Ideální papírová izolační složka v transformátoru by měla mít okolo 2 hmot. % vody [43]. Všechny vzniklé produkty jsou polárního charakteru. A právě zvyšující se koncentrace polárních látek v oleji zvyšuje dielektrické ztráty, které mají vliv na snížení elektrické pevnosti izolačního systému. Zlepšení vlastností izolačního systému transformátoru, a to především jeho kapalné složky, se během provozu transformátoru provádí filtrací oleje, případně jeho vysoušením či odplyněním. Běžnější je však tyto úkony provádět při pravidelné od-

¹⁴ Polykondenzace – stupňovité reakce syntetických makromolekulárních látek.

¹⁵ Polymerace - je chemická reakce, při které z malých molekul (monomerů) vznikají vysokomolekulární látky (polymery).

stávce stroje. Během těchto servisních činností může hrozit nebezpečí přehřátí oleje, tím že během filtrace dojde k oddestilování antioxidantů.

2.1.2 *Antioxidanty*

Pro zpomalení výše popsaných oxidačních a nitračních reakcí¹⁶ se využívají tzv. anti-oxidanty. Někdy se také hovoří o tzv. inhibitech, které jsou obecnějším pojmem pro anti-oxidanty. To jsou látky, které jsou uměle přidávány (přibližně v poměru 0,3 % na hmotnost oleje) do olejů z důvodu zvýšení jejich oxidační stability až do 150 °C [44]. Dokáží zpomalit oxidaci, ale nikoliv ji zastavit. Jsou to látky na bázi fenolů nebo aminů. Princip činnosti antioxidantů na bázi fenolu je v tom, že zachytávají volné radikály, které způsobují řetězové oxidační reakce. Antioxidanty na bázi fenolů jsou pozorovatelné v infračerveném spektru pomocí FT-IR spektroskopie na vlnočtu 3650 cm⁻¹ ve velmi ostrém pásu [33]. Antioxidanty na bázi aminů rovněž pracují na principu odčerpávání volných radikálů, rozdíl však je v jejich poměrně vysoké tepelné odolnosti. V infračerveném spektru jsou pozorovatelné na vlnočtu 3430 cm⁻¹ a naopak v širším spektrálním pásu oproti antioxidantům fenolického typu [33]. Součástí antioxidantů jsou také tzv. dialkyldithiofosfáty zinku, kterých bývá okolo 1 % na hmotnost oleje, ovšem jejich koncentrace je limitována koncentrací fosforu v oleji [45]. V případě minerálních olejů je nejčastěji používaným antioxidantem 2,6-di-terc-butyl-p-kresol (DBPC) nebo 2,6-di-terc-butyl-fenol (DBP). Tyto antioxidanty jsou fenoly, který mají výrazný pík v IR spektru na vlnočtu 3650 cm⁻¹ [82,83].

Antioxidanty jsou během oxidace postupně spotřebovávány a v případě jejich úplného spotřebování nastává rychlá degradace oleje. U nových olejů je nutné zjišťovat, zda obsahují antioxidanty a v jakém poměru a to je možné v ideálním případě z materiálového listu daného oleje. Sledovat postupné snižování obsahu antioxidantu v oleji je následně možné pomocí infračervené spektroskopie právě analýzou píku na vlnočtu 3650 cm⁻¹ [46]. Materiálový list také obsahuje limitní hodnoty antioxidantu v oleji, což je možné využít pro určení zbytkové životnosti.

2.2 **Výchozí experimenty provedené v rámci přípravy disertační práce**

Cílem této kapitoly je přiblížit cestu autora k definování hlavních cílů této disertační práce, proto v ní budou stručně představeny původní výchozí informace a výsledky orientačních experimentů, které souvisely se studijní činností autora v první polovině jeho dok-

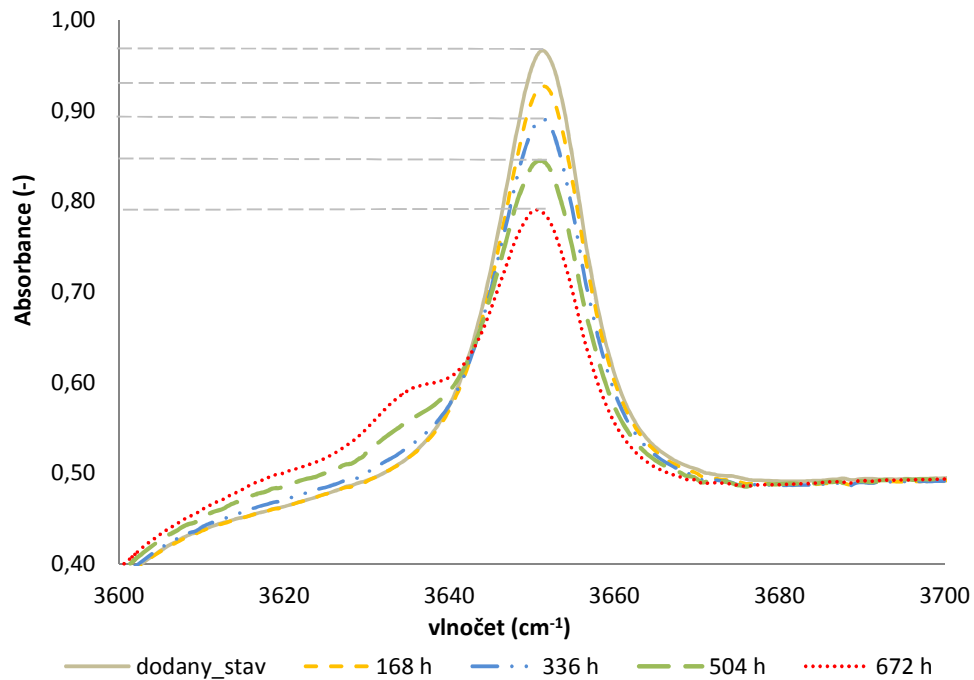
¹⁶ Nitrační reakce (nitrace) – jedná se o chemickou reakci, při které reagují oxidy dusíku se vzduchem a doprovází oxidaci minerálního oleje během procesu degradace.

torského studia. Další krok souvisel s přenesením získaných poznatků do nově plánovaného rozsáhlého experimentu a jeho samotná realizace, což je již součástí hlavní experimentální části této práce (viz Kapitola 4).

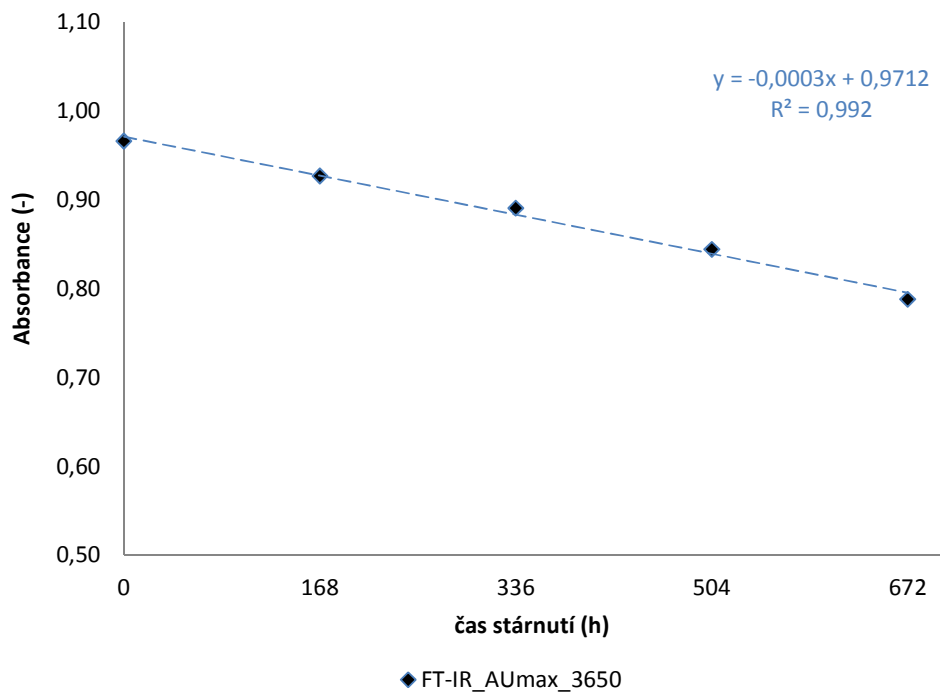
2.2.1 Základní analýza transformátorových olejů pomocí FT-IR spektroskopie

Experiment byl autorem prováděn na třech typech běžně používaných minerálních olejů. Jednalo se o následující oleje: 1) Mogul trafo CZ-A, 2) Nynas Y3000 a 3) Nytro Lyra X. Všechny testované oleje byly určeny pro plnění výkonových transformátorů, vypínačů či spínačů.

Cílem experimentu bylo sledovat strukturální změny oleje pomocí infračervené spektroskopie a nalézt oblast v naměřeném spektru, která nejlépe indikuje stárnutí daného oleje. Oleje bylo nutné v průběhu zrychleného tepelného stárnutí vystavit zvýšené teplotě (130 °C) a napodobit tak, alespoň z části, provozní prostředí v transformátoru. V průběhu zrychleného tepelného stárnutí byly vzorky oleje průběžně odebírány v časech 168, 336, 504 a 672 hodin a následně analyzovány. Výsledky experimentu poukázaly na lineárně klesající vrchol spektra (dále značen jako AU_{\max}) na vlnočtu 3650 cm^{-1} (viz obrázek 2.1 a 2.2), který má, v souladu s předchozím textem, přímou vazbu na koncentraci antioxidantů v oleji. Pokles tohoto pásu během zrychleného tepelného stárnutí je pochopitelný, jelikož antioxidanty jsou v minerálních olejích proto, aby zpomalovaly degradaci oleje. Tudíž je patrné, že při nastartování degračních mechanismů byly postupně v čase antioxidanty spotřebovávány. Bližší specifikace antioxidantů již byla představena v kapitole 2.1.2. Predikování stavu oleje v budoucnu může být vhodně provedeno právě na základě hodnocení oblasti zaznamenané na obrázku 2.1. Další zajímavá oblast spektra, bohužel však ne zcela se lineárně měnící, byla zaznamenána v oblasti 1690 cm^{-1} až 1605 cm^{-1} viz obrázek 2.3. Předmětem hodnocení v této oblasti byla intenzita absorbance na vlnočtu 1660 cm^{-1} . Zaznamenaná změna odpovídala rostoucímu trendu polynomu 2. řádu. Oblast vlnočtu 1660 cm^{-1} odpovídá nitraci a tepelné oxidaci. Oxidace oleje byla způsobena zvýšenou teplotou. V reálných podmínkách transformátoru existují další degrační činitelé, které mohou urychlit oxidaci.

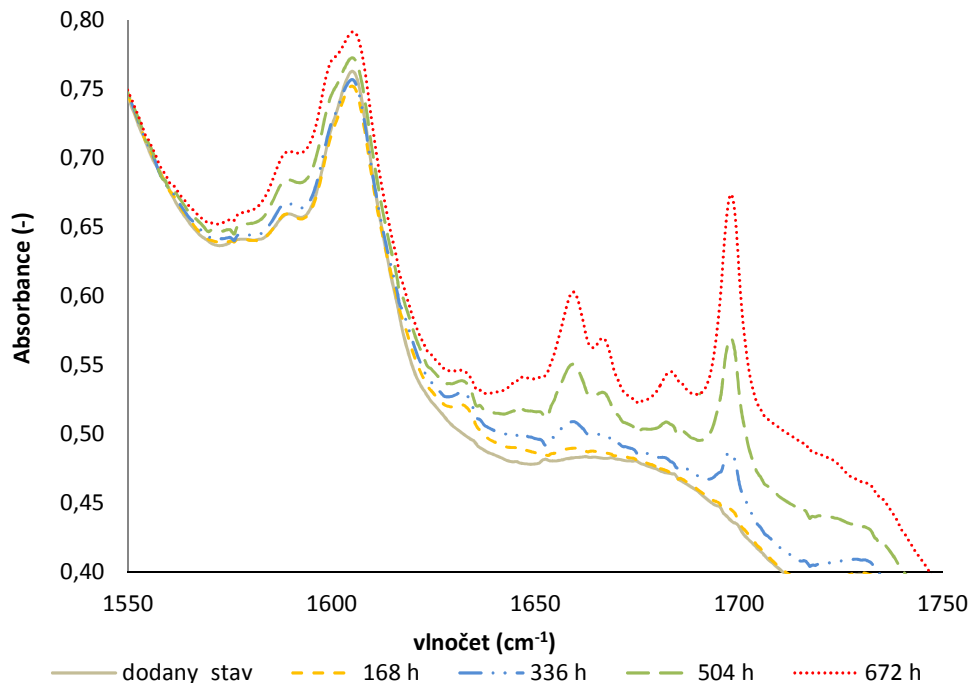


Obr. 2.1: Infračervené spektrum transformátorového oleje Mogul trafo CZ-A a zaznamenaný úbytek anti-oxidantů na vlnočet 3650 cm⁻¹ během zrychleného tepelného stárnutí.



Obr. 2.2: Pokles sledovaného parametru absorbance na vlnočet 3650 cm⁻¹ zaznamenaný technikou FT-IR pro olej Mogul trafo CZ-A.

Pro ověření této hypotézy by bylo třeba olej zrychleně stárnout společně s dalšími degra-dačními činiteli, tj. například s již zmíněnými katalyzátory stárnutí. Těmi mohou být např. měď a elektrotechnický papír. Zjištěné závěry z tohoto prvotního experimentu vedly autora k hlubšímu studiu této tématiky a pomohly formovat cíle této disertační práce.



Obr. 2.3: Infračervené spektrum transformátorového oleje Mogul trafo CZ-A a zaznamenaný růst v oblasti 1690 cm^{-1} až 1605 cm^{-1} , která je charakteristická pro nitraci a oxidaci.

Z výše uvedeného experimentu plynou následující závěry:

- Během zrychleného tepelného stárnutí olejů byl pomocí FT-IR spektroskopie zaznamenán důkaz probíhající oxidace oleje v předem vytipovaných oblastech infračerveného spektra. S ohledem na velmi podobnou chemickou strukturu analyzovaných olejů bylo dosaženo srovnatelných výsledků pro všechny testované oleje a na následně představených obrázcích jsou uvedena pouze reprezentativní spektra pro olej Mogul trafo CZ-A.
- Během zrychleného stárnutí byla zaznamenána lineární změna sledovaného parametru AU_{\max} , viz obrázek 2.2.

- Oxidace oleje se projevila zvýšením intenzity absorpance v infračerveném spektru na vlnočtu 1660 cm^{-1} . Tato oblast odpovídá termo-oxidačním dějům a nitraci¹⁷ oleje. To jsou typické projevy probíhajících degradačních procesů v oleji.
- Vzhledem k neznámým hodnotám konečných kritérií zestárnutí oleje u sledovaných parametrů není možné stanovit skutečný technický stav oleje, tj. rozhodnout o případném servisním zákroku pro obnovení izolačních vlastností.

2.2.2 První experimenty s určením životnosti minerálního oleje

Výzkumné činnosti související s touto disertační prací také přímo navazují na rozsáhlý experiment, který byl v letech 2012 až 2016 realizován na domovském pracovišti autora. Experiment se zabýval hledáním nových možností při diagnostice stavu minerálního transformátorového oleje v průběhu jeho zrychleného tepelného stárnutí bez přítomnosti katalyzátorů stárnutí. Souhrnné výsledky tohoto experimentu byly v roce 2017 publikovány v článku [47]. Právě nepřítomnost katalyzátorů stárnutí v oleji bohužel nedovoluje přímo aplikovat získané výsledky v praxi, poněvadž takto koncipovaný experiment neodpovídá zcela reálným provozním podmínkám, které panují v transformátoru. Experiment si kladl za cíl pouze najít konečná kritéria stárnutí pro sledované parametry získané pomocí vybraných moderních analytických technik. To proto, aby bylo možné využít také tyto techniky v diagnostice transformátorových olejů. Mezi hlavní cíle experimentu tedy patřilo zejména zefektivnění, zpřesnění a urychlení současné diagnostiky.

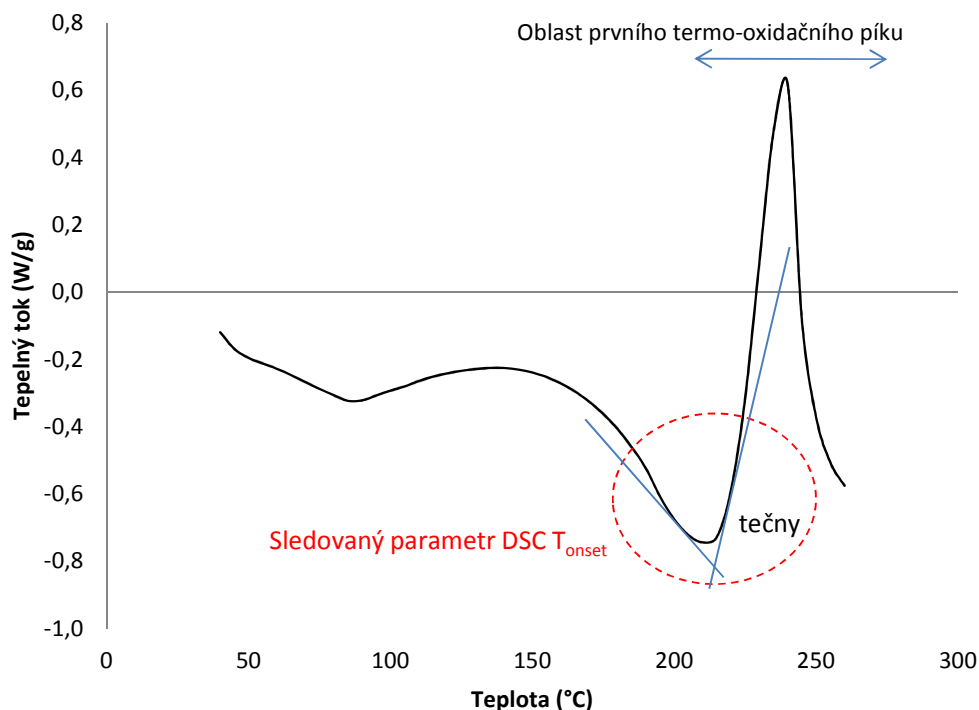
V rámci experimentu byl testován olej Nytro Lyra X¹⁸, který je v praxi ověřený a běžně používaný v distribučních transformátorech. Pro analýzu oleje a sledování vybraných parametrů byly použity tradiční i moderní techniky analýzy oleje, konkrétně se jednalo o využití automatického Scheringova můstku pro standardizované měření ztrátového činitele ($\tan \delta$) a dále pak o techniky DSC a FT-IR. Mezi sledovanými parametry byla hodnocena intenzita infračerveného spektrálního pásu nízkoteplotního inhibitoru pomocí FT-IR techniky (dále jen parametr AU_{\max}) a teplota počátku prvního termo-oxidačního píku na kalorimetrické křivce získané pomocí DSC (dále jen parametr DSC T_{onset}). Na obrázku 2.4 je na ukázkou zobrazen způsob vyhodnocení počátku termo-oxidační reakce na křivce DSC.

¹⁷ Nitrace - je chemická reakce, při které vznikají nitrosloučeniny z organických sloučenin.

¹⁸ Nytro Lyra X - jedná se o plně inhibovaný olej s excelentní oxidační stabilitou (při 120 °C, 500 hodin) s dlouhou životností a určený pro velice náročná prostředí. Více viz datasheet v příloze A.1 této práce.

Konečná kritéria zestárnutí sledovaných parametrů získaných pomocí FT-IR a DSC byla nepřímo odvozena díky znalosti konečného kritéria zestárnutí pro standardizované měření ztrátového činitele, které vychází z vnitřní směrnice společnosti ČEZ [44]. Takové kritérium je již v praxi mnoha lety ověřeno v reálných podmínkách provozu distribučních transformátorů.

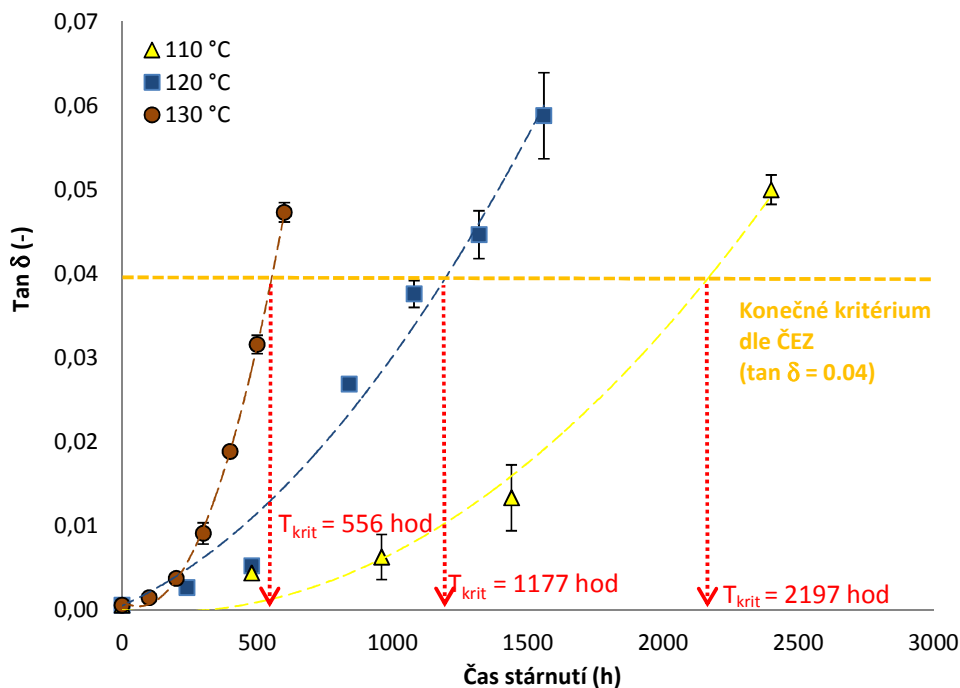
Jeho konkrétní hodnota je zakreslena na obrázku 2.5, na kterém je také zaznamenána změna hodnot ztrátového činitele v průběhu stárnutí pro všechny tři teploty stárnutí (110, 120 a 130 °C). Toto kritérium vhodně posloužilo při nepřímém odvození koncových kritérií pro techniky FT-IR a DSC způsobem, který je dále graficky naznačen na obrázcích 2.6 a



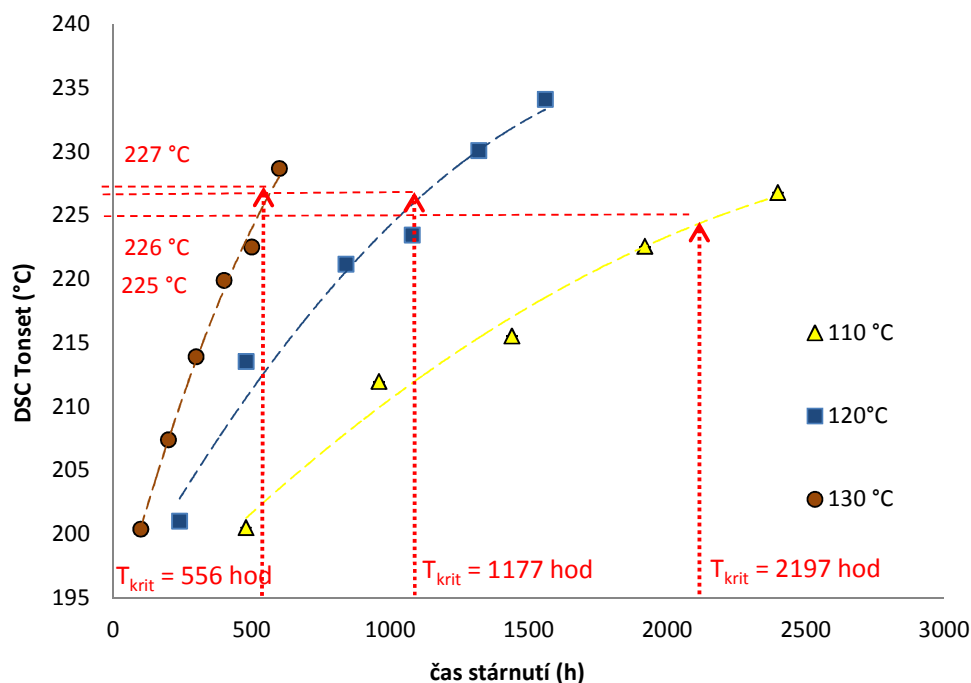
Obr. 2.4: Kalorimetrická křivka minerálního oleje Nytro Lyra X zaznamenaná pomocí DSC.

2.7. Na obrázku 2.6 je konkrétně znázorněno nalezení konečného kritéria zestárnutí pro parametr DSC T_{onset} a na obrázku 2.7 je zobrazeno totéž pro parametr AU_{max} . Jak je z obrázků zřejmé, na základě znalosti konečného kritéria zestárnutí při měření ztrátového činitele ($\tan \delta = 0.04$) bylo možno nejprve vypočítat dobu k dosažení tohoto kritéria při dané teplotě stárnutí z výsledků měření ztrátového činitele (tj. 556 hodin při 130 °C, 1177 hodin při 120 °C a 2197 hodin při 110 °C), viz obr. 2.5. Tento čas je dále označen jako T_{krit} . Jeho vynesáním do ostatních grafů na obrázcích 2.6 a 2.7 bylo možno nepřímo odvodit také konečná kritéria zestárnutí pro ostatní techniky (FT-IR a DSC). Jak je dále z obrázků zřej-

mé, tato kritéria se pro jednotlivé teploty stárnutí mírně lišila, proto byl pro účely dalších experimentů vždy použit jejich aritmetický průměr.

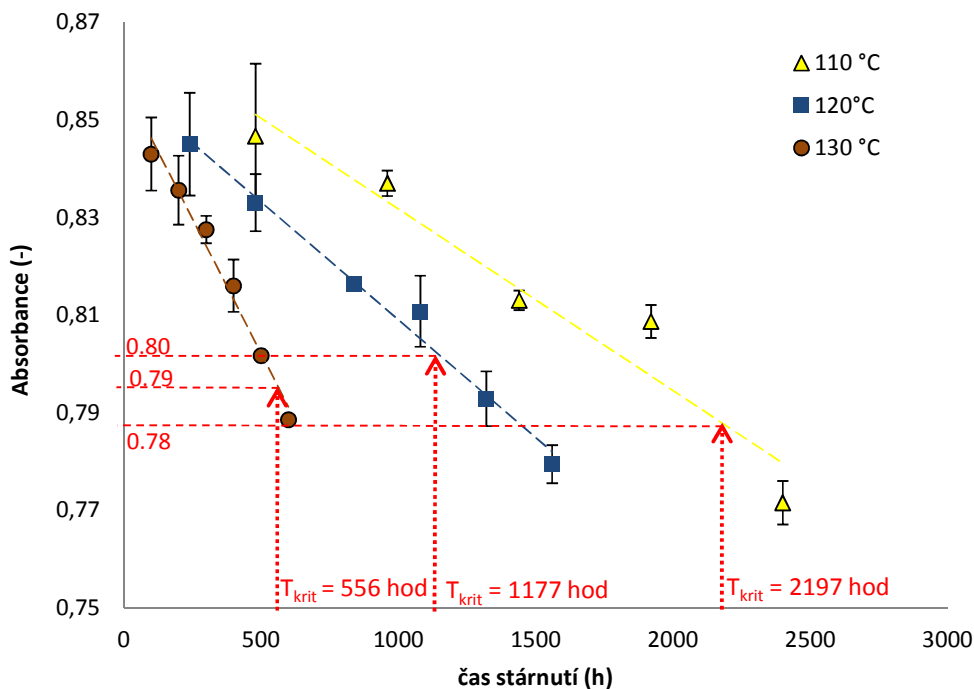


Obr. 2.5: Zobrazení úrovně konečného kritéria zestárnutí pro $\tan \delta$, které udává podmínky ukončení životnosti oleje Nytro Lyra X dle metodiky ČEZ [44].



Obr. 2.6: Odvození konečného kritéria zestárnutí pro parametr DSC T_{onset} na základě času zestárnutí T_{krit} získaného z měření ztrátového činitele.

Výše naznačeným způsobem lze, díky existenci konečného kritéria zestárnutí pomocí měření dielektrického ztrátového činitele dle ČEZ, nepřímou odvodit konečná kritéria zestárnutí pro jakoukoli další měřicí techniku. To ovšem platí pouze za předpokladu, že tato technika poskytne takové sledované parametry, jejichž výsledné hodnoty budou buď lineárně rostoucí, či klesající, nebo je bude možno proložit jednoduchou matematickou funkcí.



Obr. 2.7: Odvození konečného kritéria zestárnutí pro parametr AU_{\max} na základě času zestárnutí T_{krit} získaného z měření ztrátového činitele.

Výsledky výše uvedeného experimentu lze stručně shrnout následujícím způsobem:

- Byly získány časy k dosažení konečného kritéria zestárnutí při měření ztrátového činitele. Tyto časy byly získány během zrychleného tepelného stárnutí oleje bez přítomnosti katalyzátorů a průběžným měřením parametru ztrátového činitele podle zvyklostí obvyklých pro praxi a v souladu s normou [48].
- Byla nepřímou odvozena konečná kritéria zestárnutí pro techniky FT-IR a DSC pro jednotlivé teploty stárnutí.
- Průměrné konečné kritérium zestárnutí pro parametr DSC T_{onset} je rovno 226.37 °C a pro parametr AU_{\max} je rovno 0.79. Při dosažení těchto kritických hodnot lze hovořit o dosažení limitní hranice životnosti analyzovaného oleje z pohledu technik DSC a FT-IR.

Uvedený experiment byl pro autora této disertační práce zásadním krokem pro vstup do problematiky zrychleného stárnutí olejů.

2.2.4 Důležité poznatky a závěry získané z provedených původních experimentů

V praxi jsou oleje zrychleně podrobeny stárnutí pomocí standardizovaných metod. Zrychlené stárnutí olejů se běžně provádí nejenom za zvýšené teploty, ale navíc také za přítomnosti katalyzátorů stárnutí (např.: zkouška korozivní síry či zkušební metody na vyhodnocování oxidační stálosti) [69,79,85,86]. Konkrétně se takovými zkouškami zabývá norma ASTM 1275, ASTM 1275 A, ASTM 1275 B (ČSN EN 62535), ČSN EN 61125 C [71,87,88]. Je prokázáno, že přítomnost mědi, papíru i oceli, které jsou pro tyto účely uvažovány jako katalyzátory stárnutí, mají negativní vliv na transformátorový olej a ve velké míře urychlují jeho stárnutí [69,89]. Ve výše uvedeném experimentu nebyl olej vystaven katalyzátorům stárnutí z důvodu jeho zjednodušení. Vliv katalyzátorů může ovšem přispět k nelineárnímu průběhu stárnutí oleje, což může komplikovat následnou predikci jeho životnosti. V tomto ohledu lze popsání experiment chápat pouze jako nezbytný krok směrem k prvotnímu ověření vhodnosti využití technik FT-IR a DSC pro účely predikce životnosti transformátorových olejů.

Na druhou stranu vliv katalyzátorů nelze v praxi opominout, protože mají prokazatelně zásadní vliv na změnu životnosti oleje a ovlivňují stárnutí olejů svým množstvím, složením a kontaktní plochou [61,63]. Každý katalyzátor může být příčinou vzniku různých degračních mechanismů a v kombinaci několika katalyzátorů současně může dojít k extrémně rychlému zestárnutí oleje. Takovéto souběžně probíhající procesy se těžce analyzují a predikují. Proto je vhodné při stárnutí a hodnocení stavu olejové složky transformátoru postupovat krok po kroku a analyzovat jednotlivé procesy pokud možno zvlášť. Také z tohoto důvodu byl uvedený olej pro zjednodušení podmínek stárnutí nejdříve testován bez přítomnosti katalyzátorů. Ovšem je důvodné se domnívat, že časy nutné k dosažení nalezených konečných kritérií zestárnutí s velkou určitostí nebudou platné pro případ zrychleného stárnutí stejného oleje s katalyzátory.

Z tohoto důvodu byl výše uvedený experiment v rámci této disertační práce rozšířen a opakován za přísnějších podmínek, které lépe simulují provozní prostředí transformátoru. Stárnutí oleje bylo prováděno za přítomnosti katalyzátorů (měď a transformátorový papír) a změny sledovaných parametrů u vybraných technik byly porovnávány s předchozím experimentem. Takto navržený koncept experimentů již dovolil definovat hlavní cíle disertační práce, které jsou podrobně uvedeny v následující kapitole.

3 Cíle disertační práce

Na základě provedené rešerše i výsledků získaných z prvotních experimentů lze s velkou pravděpodobností tvrdit, že v oblasti diagnostiky transformátorových olejů, která využívá moderních diagnostických metod, stále existuje řada nedostatků, které zabraňují jejich širšímu rozšíření v praxi. Nedostatky v podobě neznámých konečných kritérií zestárnutí pro sledované parametry, jednoduše získatelné pomocí strukturálních analýz, skýtají značný potenciál pro vylepšení diagnostických postupů. Tradiční diagnostické metody pro diagnostiku stavu transformátorových olejů (např. měření ztrátového činitele, rezistivity, průrazného napětí, relativní permitivity aj.) jsou sice v praxi dlouhodobě používány, ale v mnoha ohledech je jejich využití jednak časově náročné a také náročné na přípravu vzorků. V tomto ohledu může uvažovaná aplikace moderních diagnostických metod, mezi které patří např. již zmíněné techniky FT-IR, DSC, ale i jiné, tyto nedostatky potlačit. Některé z moderních diagnostických metod ze skupiny strukturálních analýz (např. FT-IR) jsou již dnes v omezené míře provozovateli transformátorů používány pro vstupní kontrolu či průběžnou analýzu stavu olejové složky. Ovšem jejich podstatným nedostatkem stále zůstává neexistence přesně definovaných konečných kritérií zestárnutí pro dané typy olejů a transformátorů, která jsou nezbytná pro určení jejich zbytkové živostnosti.

Z výše uvedených důvodů by předkládaná disertační práce chtěla přispět právě do této problematiky, přičemž jejím **hlavním cílem je**:

Vylepšit diagnostické postupy související s aplikací moderních metod hodnocení stavu izolačního systému transformátoru.

Tento cíl bude naplněn pouze za předpokladu, že budou s úspěchem realizovány také následující dílčí, ale neméně důležité cíle:

- Realizace dlouhodobého experimentu zrychleného tepelného stárnutí transformátorového oleje za (i bez) přítomnosti katalyzátorů stárnutí (měď a elektrotechnický papír).
- Výběr progresivních diagnostických metod s potenciálem zkrátit čas zkoušky, zjednodušit přípravu vzorku a zvýšit přesnost měření.
- Návrh nových hodnotitelských (měřených) parametrů, které budou vhodným způsobem reflektovat stárnutí oleje.

- Odvození konečných kritérií zestárnutí ve vazbě na změny dielektrických vlastností oleje v průběhu jeho zrychleného tepelného stárnutí.

V neposlední řadě má tato disertační práce potenciál přispět k objasnění vlivu katalyzátorů na rychlost stárnutí olejové složky izolačního systému transformátoru. Přesná kvantifikace tohoto vlivu by byla velice přínosná pro praxi, zejména pro nastavení servisních lhůt transformátorů.

V tomto ohledu budou plánované aktivity přímo navazovat na experiment, který byl ve stručnosti představen v kap. 2.2.2. Ovšem díky přítomnosti katalyzátorů v oleji lze očekávat rychlejší nástup projevů stárnutí oleje způsobený dalšími degradačními mechanismy. Tento aspekt může, ale i nemusí potvrdit vhodnost v minulosti navržených postupů.

4 Představení hlavního experimentu

Dále popsany experiment disertační práce byl prováděn na půdě Fakulty elektrotechnické v Plzni od května 2017 do května 2019 v rámci doktorského studia autora. Jak již bylo zmíněno, provedené experimentální práce navazovaly na experiment představený v kapitole 2.2.2, který byl ovšem zopakován s těmito zásadními rozdíly:

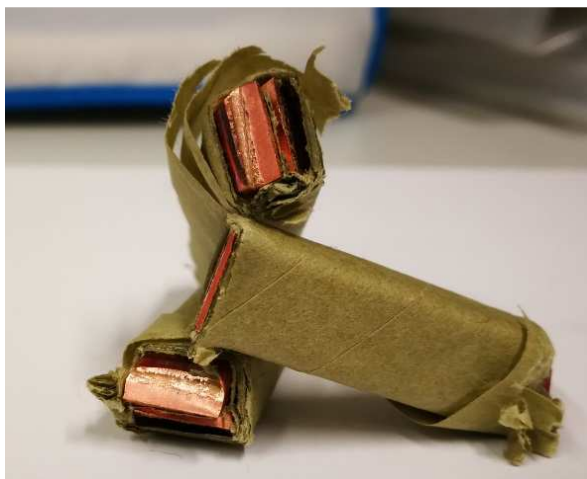
- hlavním předmětem experimentu byl minerální olej obsahující katalyzátory stárnutí,
- vzhledem k tomu, že předchozí experiment byl proveden na stejném oleji za stejných testovacích podmínek, nebylo v tomto experimentu opakováno měření ztrátového činitele pomocí vysokonapěťového Scheringova můstku; důvodem byla nezanedbatelná úspora času,
- oproti předchozímu experimentu byla do souboru diagnostických technik, kromě FT-IR a DSC nově zařazena také ultrafialovo-viditelná spektroskopie (UV/VIS) a širokopásmová dielektrická spektrometrie (BDS) s cílem ověřit aplikační možnosti také těchto moderních diagnostických metod.

Časově náročný experiment vyžadoval precizní plánování jednak s ohledem na množství použité měřicí a laboratorní techniky a její vytiženosti, tak také na množství času potřebného pro získání klíčových dat. Celý experiment byl rozdělen na tři hlavní části a poté na několik částí vedlejších. Hlavní části experimentu souvisely s procesem zrychleného tepelného stárnutí. Tento proces byl prováděn pro tři úrovně teploty (110, 120 a 130 °C) a různé časy stárnutí v rozsahu od 24 do 2424 hodin. Před započítáním testování pro jednotlivé úrovně testovací teploty bylo nezbytné provést řadu rutinních činností (např. přípravu vzorků, přípravu laboratorní techniky, vytvoření časového harmonogramu aj.) a také koordinaci pracovníků, kteří se v nezbytných případech spolupodíleli na odebrání vzorků oleje z laboratorní pece v předem naplánovaných časových intervalech. Kumulativní doba stárnutí vzorků v peci při všech teplotách byla 195 dnů. Ovšem s ohledem na fakt, že v některých případech musela být měření a stárnutí při dané teplotě znovu opakována z důvodu předem neočekávaných vlivů měření (např. vliv odebrání vzorků oleje z lahvíček – ze dna, či z hladiny) trvala realizace experimentální části této práce dva roky. Podrobnější postup činností bude představen v dalším textu.

4.1 Popis experimentu

Použitý transformátorový olej byl podroben procesu zrychleného tepelného stárnutí při zvýšené teplotě 110, 120 a 130 °C a to vždy bez katalyzátorů a s katalyzátory pro mož-

nost budoucí kvantifikace vlivu katalyzátorů na proces stárnutí. V případě katalyzátorů se jednalo o měď a elektrotechnický papír v podobě navážených kousků vinutí (viz obr 4.1). Množství použitých katalyzátorů je poměrné k objemu testovaného množství oleje a vychází z poměru mědi a elektrotechnického papíru v distribučním transformátoru 110 kV/ 110 kV. Na základě konzultací s výrobcem transformátorů (společnost ETD –Transformátory a.s.) bylo zjištěno, že hmotnostní poměr obou složek je 1:1.



Obr. 4.1: Ukázka vinutí transformátoru, které bylo využito jako katalyzátor stárnutí pro simulaci reálnějších provozních podmínek stárnutí oleje v transformátoru.

Testování obou variant (sad) vzorků s katalyzátorem a bez katalyzátoru bylo pro popisovaný experiment velmi výhodné. Především proto, že bylo možné porovnávat průběžné hodnoty z experimentu představeného v kapitole 2.2.2 a také bylo možno přímo sledovat vliv katalyzátorů na změnu sledovaných parametrů a porovnávat tak jednotlivé rozdíly. Provedená literární rešerše prokázala, že sice panuje všeobecné povědomí o tom, že katalyzátory výrazně urychlují degradaci transformátorového oleje, ovšem doposud nebyla věnována pozornost hodnocení změn a jejich kvantifikaci pomocí technik strukturálních analýz. Plánovaný experiment by v tomto ohledu mohl přinést poměrně unikátní výsledky.

Jak již bylo řečeno, vzorky olejů byly v pravidelných intervalech odebírány z laboratorní sušky, ve které byly vystaveny účinkům zvýšené teploty. Po vychladnutí vzorku došlo k jeho analýze pomocí vybraných diagnostických technik. Pro každou z těchto technik byl předem vytipován sledovaný parametr stárnutí:

- pro FT-IR byla hodnocena intenzita absorpce infračerveného záření na vlnočtu 3650 cm^{-1} (AU_{\max}), který odpovídá koncentraci obsaženého inhibitoru,
- v případě DSC byl hodnocen parametr DSC T_{onset} ($^{\circ}\text{C}$), který odpovídá teplotě počátku prvního termo-oxidačního píku na kalorimetrické křivce DSC,

- v případě BDS byla určována hodnota ztrátového činitele $\tan \delta$ při 90 °C a frekvenci 50 Hz měřené při 1 V,
- v případě UV/VIS spektrofotometrie byla sledována nejvyšší intenzita křivky absorpance, která odpovídá vlnočtu 453,13 cm^{-1} .

Vývoj sledovaných parametrů byl průběžně zaznamenáván v závislosti na čase stárnutí. Na základě předchozích zkušeností a také ČSN EN 60216 [27] byl maximální čas stárnutí při daných teplotách stárnutí navržen následujícím způsobem:

- pro testovací teplotu 110 °C byl maximální čas stárnutí navržen na 2424 hodin,
- pro testovací teplotu 120 °C byl maximální čas stárnutí navržen na 1272 hodin,
- pro testovací teplotu 130 °C byl maximální čas stárnutí navržen na 600 hodin.

Hlavním cílem této části experimentu bylo průběžné sledování vytipovaných parametrů stárnutí v průběhu zrychleného stárnutí oleje. V případě, že by bylo možno zaznamenaný trend popsat některou ze základních matematických funkcí, bylo by možné přistoupit ke stanovení mezní hodnoty (případně úzkému rozmezí hodnot) takzvaného kritéria zestárnutí, které by indikovalo dosažení mezního stavu životnosti oleje. Ovšem, jak již bylo řečeno, pro moderní techniky měření nejsou doposud definovány kritériální hodnoty těchto parametrů a často ani parametry samotné (např. v případě DSC). Z tohoto důvodu je jedinou možností jejich nepřímé odvození ze známých konečných kritérií zestárnutí, např. pro hodnotu všeobecně uznávaného ztrátového činitele $\tan \delta = 0.04$ (měřeno při 90 °C). Toto kritérium je převzato z podnikové směrnice společnosti ČEZ [44], kde je běžně využíváno pro hodnocení stavu oleje Nynas Lyra X v distribučních transformátorech pro napěťovou hladinu 110 kV. Jinými slovy překročil-li ztrátový činitel naměřený pro analyzovaný vzorek uvedeného typu oleje hodnotu 0.04 je stav tohoto oleje považován za nevyhovující a daný transformátor by měl být podroben dalším ověřovacím zkouškám, případně adekvátnímu servisnímu zásahu.

Pro nepřímé odvození kritických hodnot navržených parametrů byly použity kritické časy získané při měření ztrátového činitele v původním experimentu (viz kap. 2.2.2), které bylo provedeno na vysokonapěťovém Scheringovo můstku zcela dle požadavků normy ČSN EN 60422 [8] a s četností měření 3. Jedná se o tyto časy: 556 hodin při teplotě stárnutí 130 °C, 1177 hodin při 120 °C a 2197 při 110 °C. Zmíněné časy byly postupně přeneseny do výsledných grafů získaných pro všechny sledované parametry. Hodnota parametru, která odpovídala tomuto času, byla považována za konečné kritérium zestárnutí odvozené z da-

ného parametru. Naznačený postup byl opakován pro všechny testované teploty a tři výsledné kritériální hodnoty byly následně matematicky zprůměrovány.

4.2 Použité materiály a příprava vzorků

Předmětem experimentu byl minerální izolační olej Nytro Lyra X vyrobený společností Nynas, Švédsko, viz materiálový list v příloze A.1. Jedná se o plně inhibovaný vysoce kvalitní olej, který je svými technickými parametry plně v souladu s ČSN EN 60296 ed 4.0. Vyznačuje se významnou odolností vůči degradaci, a proto je vhodný pro využití v distribučních transformátorech nebo VN vypínačích. V následující tabulce 4.1 jsou stručně shrnuty vybrané klíčové parametry tohoto oleje. Bližší podrobnosti lze nalézt ve výše zmíněné Příloze A.1.

Tab. 4.1: Klíčové materiálové vlastnosti oleje Nynas Lyra X v dodaném stavu [49].

Vlastnost	Garantované hodnoty	Typické hodnoty
Hustota při 20 °C (kg/dm ³)	0.895	0.875
Obsah vody (mg/kg)	30	<20
Ztrátový činitel při 90 °C	0.005	<0.001
Průrazné napětí		40-60 kV/cm
Oxidační stabilita při 120 °C po dobu 500 h - ztrátový činitel při 90 °C	0.05	0.02
PCB	nedetekovány	nedetekovány
Bod vzplanutí	135 °C	148 °C
Obsah fenol. antioxidantu (%hm)	min. 0.08 až max. 0.4	0.38

Testovaný olej byl před umístěním do pece rozlit do laboratorních lahvíček, viz obr. 4.2. Pro experiment byly zvoleny lahvičky z tmavého skla se zabroušeným hrdlem o objemu 50 ml. Objem lahviček vycházel z celkového objemu oleje nutného pro analýzu pomocí všech předem vytipovaných diagnostických technik. Největší množství oleje (cca 3 ml na změření jednoho spektra) bylo spotřebováno pro analýzu FT-IR. Četnost měření byla 3. Každá z lahviček byla popsána datem vyjmutí, pořadovým číslem, a přehledně označena tak, aby bylo zřejmé, zda olej obsahuje katalyzátory stárnutí, či nikoli.



Obr. 4.2: Vzorky oleje v laboratorních lahvičkách připravené k zahájení experimentu.

Stejné množství oleje bylo použito i pro testování s katalyzátory. Celkový počet testovaných vzorků (olej bez katalyzátorů a olej s katalyzátory) byl dohromady 94 a to dle následujícího rozpisu:

- pro teplotu 130 °C – 22 ks vzorků
- pro teplotu 120 °C – 30 ks vzorků
- pro teplotu 110 °C – 42 ks vzorků

Počet lahviček odpovídal předpokládanému počtu odběrů pro danou teplotu. Čím byla teplota stárnutí nižší a tudíž předpokládaný čas dosažení kritéria zestárnutí delší, tím bylo nutné odebírat více vzorků tak, aby byl s dostatečnou přesností podchycen trend sledovaného parametru.

Pro účely experimentu bylo celkově potřeba zajistit 4400 ml oleje. Do poloviny vzorků byl umístěn katalyzátor tj. měď + elektrotechnický papír v celkovém množství 1916,2 g. Výpočet hmotnosti katalyzátoru probíhal následujícím způsobem:

- výpočet hmotnosti oleje pro objem jednoho vzorku (50 ml) ze vztahu pro objemovou hustotu je:

$$m = \rho \cdot V, \quad (8)$$

kde m – je hmotnost oleje (kg), ρ – je objemová hustota oleje ($0,871 \text{ kg/dm}^3$), V – objem testované oleje.

$$\text{tj. } m = 0,871 \cdot 0,05 = 0,04355 \text{ kg} \Rightarrow 43,55 \text{ g.}$$

Hmotnost oleje při množství 50 ml oleje byla tedy 43,55 g. Pro stanovení hmotnosti katalyzátoru je tedy nutné využít reálný hmotnostní poměr vinutí ku hmotnosti oleje v transformátoru. Tudíž je nutné pro jeden testovací vzorek použít 43,55 g vinutí. Bližší specifikace vinutí transformátoru nebyla výrobcem poskytnuta z důvodu ochrany výrobního tajemství. Výrobce pouze odkázal na katalogový list výrobce bez další specifikace. Tento list je uveden v Příloze A.2.

4.3 Analýza vzorků a podmínky testování

Jak již bylo řečeno, tři úrovně testovací teploty (viz tabulka 4.2) pro zrychlené tepelné stárnutí byly v původním experimentu stanoveny na základě doporučení normy ČSN EN 60216-1 [27], orientačních testů a provedení rešerše na dané téma [1-3,91].

Tab. 4.2: Časy odběru vzorků, ve kterých probíhala analýza oleje.

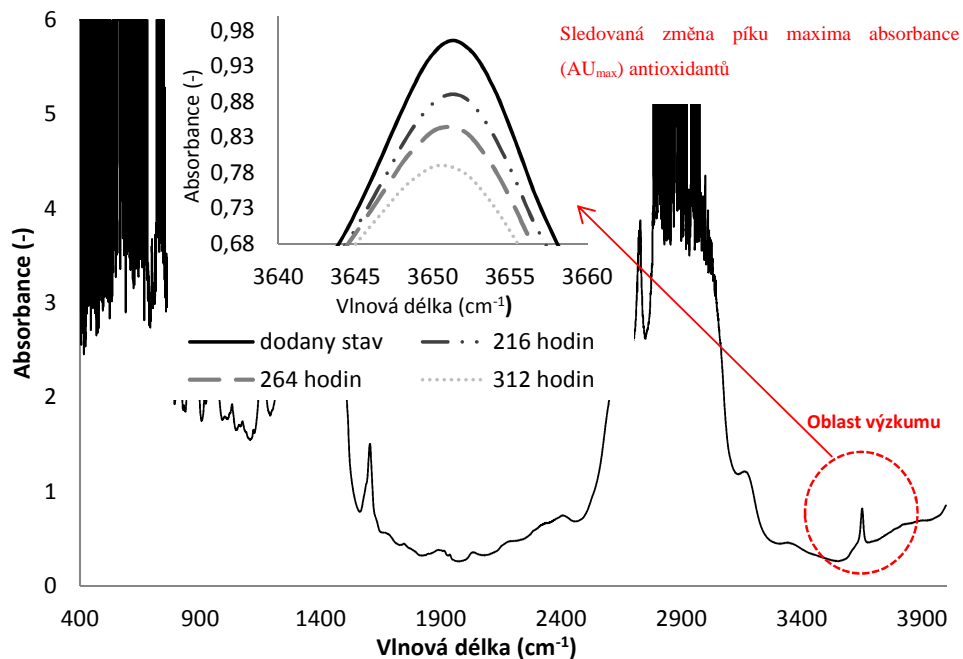
130 °C		120 °C		110 °C	
Čas stárnutí	Událost	Čas stárnutí	Událost	Čas stárnutí	Událost
0	Start experimentu	0	Start experimentu	0	Start experimentu
24	1. odběr	24	1. odběr	24	1. odběr
72	2. odběr	72	2. odběr	72	2. odběr
120	3. odběr	120	3. odběr	120	3. odběr
168	4. odběr	168	4. odběr	168	4. odběr
216	5. odběr	216	5. odběr	216	5. odběr
264	6. odběr	264	6. odběr	264	6. odběr
312	7. odběr	312	7. odběr	312	7. odběr
408	8. odběr	408	8. odběr	408	8. odběr
504	9. odběr	504	9. odběr	504	9. odběr
600	10. odběr	600	10. odběr	600	10. odběr
		696	11. odběr	696	11. odběr
		888	12. odběr	888	12. odběr
		1080	13. odběr	1080	13. odběr
		1272	14. odběr	1272	14. odběr
				1464	15. odběr
				1656	16. odběr
				1848	17. odběr
				2040	18. odběr
				2232	19. odběr
				2424	20. odběr

Ideální volba testovacích teplot by měla odpovídat reálně možným podmínkám experimentu a zároveň by se jednotlivé úrovně testovací teploty neměly příliš vzájemně lišit. Všechny tři úrovně testovací teploty s časem stárnutí jednotlivých vzorků jsou blíže speci-

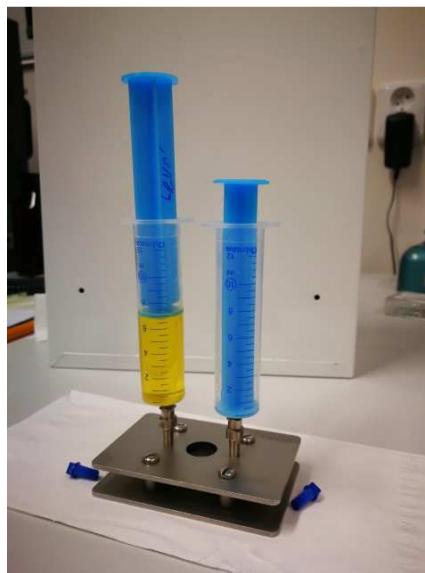
fikovány v tabulce 4.2. Testovaný olej byl teplotně namáhán v horkovzdušné sušce Venticel (BMT Medical Technology, Brno) při omezeném přístupu vzduchu (byly použity uzavřené lahvičky se zabroušeným hrdlem a větrací klapka v sušce byla otevřena pouze na 10 %). Pro jednu úroveň testovací teploty bylo vždy dohromady prováděno zrychlené tepelné stárnutí pro vzorky oleje s katalyzátorem i pro vzorky bez katalyzátorů. Tudíž při každém odběru vzorků byly z horkovzdušné pece odebrány vždy dvě lahvičky.

4.3.1 Měření pomocí infračervené spektroskopie

Po vyjmutí vzorků ve stanovený čas a po jejich přirozeném zchladnutí na úroveň pokojové teploty (20 – 23 °C) bylo přistoupeno k měření pomocí FT-IR. Ukázka obecného IR spektra pro minerální olej je vidět na obr. 4.3. Na tomto obrázku je také detailněji zobrazena oblast reprezentující koncentraci antioxidantů přítomných v oleji, která je patrná na vlnočtu 3650 cm^{-1} a která byla dále sledována v rámci popisovaného experimentu. Infračervená spektra byla měřena tzv. metodou na průchod, tedy v transmisním módu měření pomocí přístroje Thermo Scientific - Nicolet 380 spectrometer (Thermo Scientific, United States). Měření probíhala v rozsahu vlnočtů od $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$, se spektrálním rozlišením 1 cm^{-1} a 32 skeny na každé spektrum a s použitím kapalinové kyvety PIKE s BaF_2 sklíčkem. Každý vzorek byl měřen cca 75 sekund. Před každým měřením bylo nejprve měřeno spektrální pozadí pro eliminaci vnějších vlivů měření (např. vzdušné vlhkosti). Četnost měření pro každý vzorek byla 3. Ze tří naměřených IR spekter byla aritmetickým průměrem určena průměrná hodnota parametru AU_{\max} , ze kterou bylo dále pracováno. Plnění kapalinové kyvety bylo prováděno pomocí injekčních stříkaček (viz obrázek 4.4) a probíhalo pozvolna tak, aby se v jejím vnitřním prostoru nehromadily vzduchové bublinky. Objem kyvety byl přibližně 5 ml. Pro dostatečné odstranění zbytků oleje z předchozího měření je vhodné kyvetu propláchnout alespoň dvojnásobným množstvím vzorku aktuálně analyzovaného oleje. Proto je nutné počítat s tímto objemem oleje také při návrhu samotného experimentu. Odběr vzorku z lahviček probíhal nejprve ze dna lahvičky. Později byl shledán tento postup jako nevhodný, jelikož lze očekávat na dně lahvičky silnou koncentrací kalů a kyselin, jež mohou negativně ovlivnit výsledek měření. Lepším způsobem je odebírat olej co nejblíže hladině, příp. před odběrem vzorek kontrolovaným způsobem promíchat.



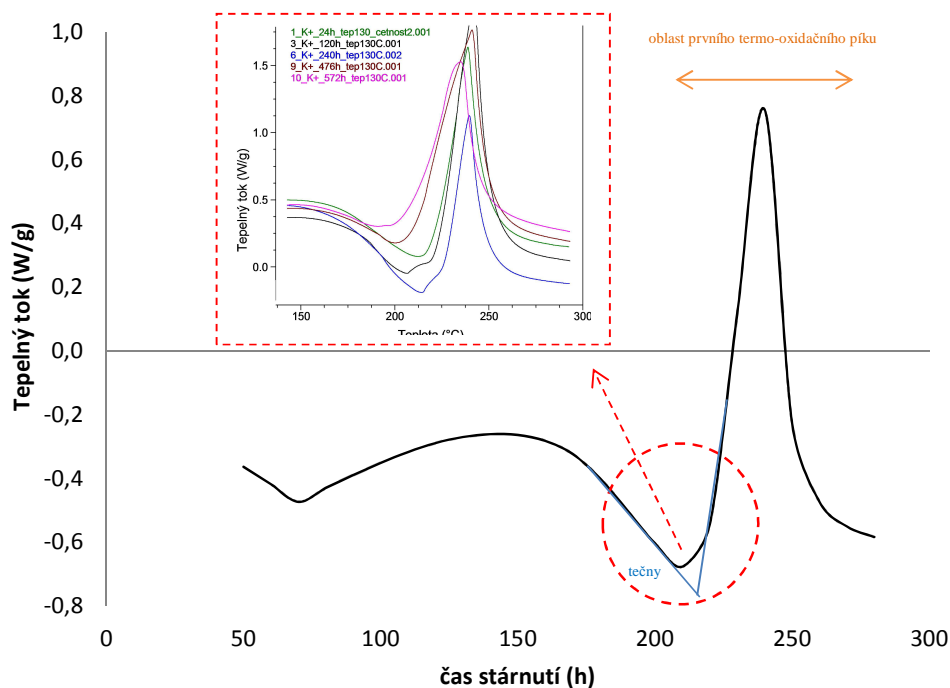
Obr. 4.3: Ukázka typického infračerveného spektra oleje Nytro Lyra X bez katalyzátorů získaného pomocí FT-IR s naznačenou sledovanou oblastí spektra na vlnočtu 3650 cm^{-1} (červeně). Obrázek dále zobrazuje snížení intenzity spektra na uvedeném vlnočtu v rámci tepelného stárnutí při teplotě $130\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Obr. 4.4: Plnění kapalinové kyvety olejem pomocí injekčních stříkaček. Před samotným plněním je vhodné použít papírový ubrousek pro zabránění případnému znečištění sklíčka.

4.3.2 Měření pomocí diferenční skenovací kalorimetrie

Další technikou, která byla využita k hodnocení stavu vzorků minerálního oleje, byla DSC. Během této analýzy byl vzorek ohříván konstantní rychlostí (10 °C/min) z pokojové teploty až na 300 °C. Během ohřevu byl zaznamenáván tepelný tok vzorkem v závislosti na teplotě. Na obrázku 4.5 je zobrazena na ukázkou kalorimetrická křivka z měření vzorku minerálního oleje. Dále je na tomto obrázku zvýrazněna oblast prvního termo-oxidačního píku (oranžovou barvou), kterou technika zaznamenala u všech měřených vzorků v teplotním intervalu cca od 210 °C až 280 °C. Široká endotermní reakce, která této hlavní termo-oxidační reakci předchází v teplotním intervalu 150 °C až 210 °C, souvisí s postupným varem přítomných cykloalkanů a aromatických uhlovodíků. Poměr mezi touto endotermní a exotermní reakcí, vyjádřený plochou obou píků, se v průběhu zrychleného tepelného stárnutí postupně měnil. Tato změna souvisela s tvorbou nových produktů degradace v oleji, které měly odlišné teploty varu a tudíž i termooxidační stabilitu.



Obr. 4.5: Hodnocení změny parametru DSC T_{onset} z kalorimetrické křivky. Obrázek dále zobrazuje změnu parametru DSC T_{onset} v oleji bez katalyzátorů v rámci tepelného stárnutí při teplotě 130 °C.

Předmětem zájmu v rámci hodnocení zkoumaného oleje bylo lokální minimum v oblasti prvního termo-oxidačního píku, tedy tzv. pata píku. Teplota dosažení tohoto počátku je v rámci této práce dále hodnocena jako parametr DSC T_{onset} . Stárnutí oleje by se mělo projevit jeho zvyšováním, viz výsledky předchozího experimentu [47]. Odečtení co

nejpřesnější hodnoty probíhalo sestrojením tečen (světle modré přímký na obr 4.5) a jejich průsečík informoval o hodnotě teploty tohoto lokálního minima. Pro přesnější odečet hodnoty sledovaného parametru, byl postup sestrojení tečen opakován třikrát. Tudíž ze tří hodnot parametru DSC T_{onset} , byl spočítán aritmetický průměr a hodnota byla zaznamenána do výsledných grafů v kapitole 5.

Měření probíhalo na přístroji TA Instruments SDT Q600. Přístroj Q600 poskytuje simultánní záznam hmotnostních změn a skutečný tepelný tok při řízeném ohřevu zkoumaného materiálu. Vzorek oleje byl umístěn pomocí mikropipety do hliníkových kalíšků a postupně probíhalo jeho navažování přímo v přístroji SDT Q600. Navažování vzorku vyžaduje trpělivý přístup, jelikož požadovaná přesnost navážení byla 0.1 mg. Hmotnost vzorku byla $7,1 \text{ mg} \pm 0,1 \text{ mg}$. Ještě před samotným navážením vzorku bylo nutné provést kalibraci vahadel podle hmotnosti aktuálně použitých hliníkových kalíšků. Vzorek oleje byl umístěn jen do jednoho z kalíšků, protože druhý kalíšek slouží jako referenční. Po navážení vzorku bylo nutné nastavit parametry testu v řídicím softwaru TQ Advantage, které byly následující: rychlost ohřevu $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, maximální testovací teplota $300 \text{ }^\circ\text{C}$ a průtok plynu (suchý vzduch s rosným bodem $-70 \text{ }^\circ\text{C}$) $100 \text{ ml}/\text{min}^{-1}$.

4.3.3 Měření pomocí širokopásmové dielektrické spektroskopie

Měření pomocí BDS bylo prováděno na automatickém měřicím můstku Novocontrol Technologies – Alpha A high Performance Frequency Analyzer při síťovém kmitočtu 50 Hz a napětí 1 V. Měření probíhalo v teplotním intervalu od $30 \text{ }^\circ\text{C}$ do $90 \text{ }^\circ\text{C}$ a ztrátový činitel $\tan \delta$ byl vyhodnocen při $90 \text{ }^\circ\text{C}$. K přístroji byla připojena kryogenní nádoba s dusíkem, která je nutná pro regulaci teploty.

Elektrodový systém byl před každým měřením vyčištěn v iso-propylalkoholu. Množství testovaného vzorku oleje bylo pro každé měření v objemu 30 cl. Při nanášení vzorku oleje na elektrodový systém bylo nutné postupovat opatrně, aby nedošlo k zatečení oleje mimo elektrody. Dále bylo mezi elektrody umístěno několik skleněných vláken, které zabránily vyzkratování elektrod. Skleněná vlákna také vymezila prostor mezi horní a spodní elektrodou, který byl vyplněn testovaným olejem. V jejich okolí bylo nutné testovaný olej nanést velice pomalu a zabránit tvorbě bublin. Elektrodový systém při nanášení oleje je zobrazen na obrázku 4.6.



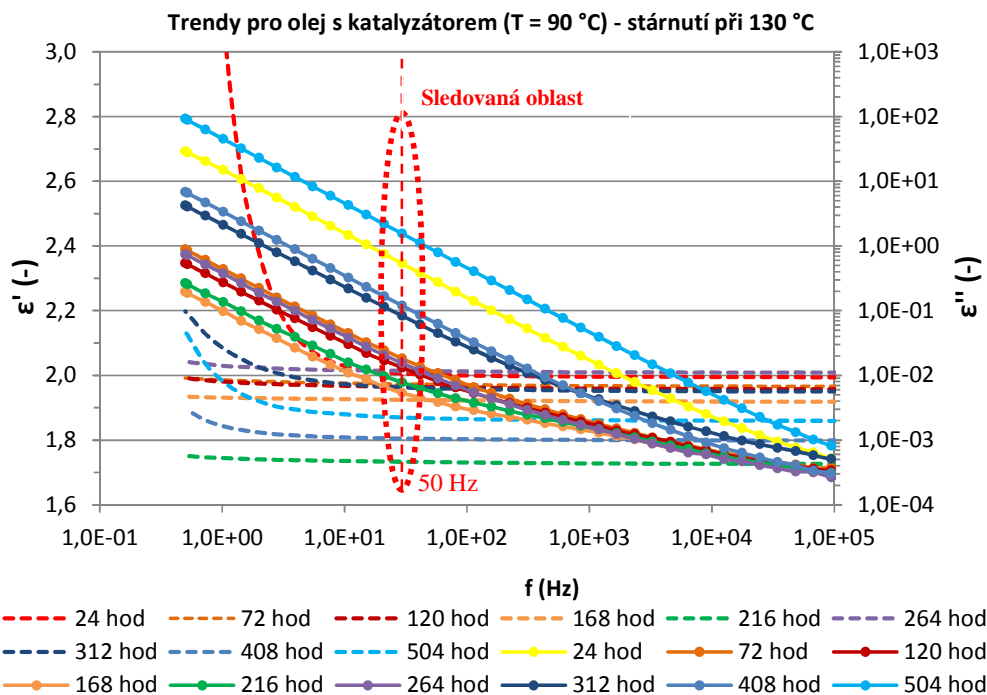
Obr. 4.6: Měřicí elektrody při nanášení vzorku oleje pro techniku širokopásmové dielektrické spektroskopie.

Po přípravě elektrodového systému a jeho umístění do přístroje se přistoupilo k nastavení procesu testování pomocí ovládacího softwaru. Prvně bylo nutné provést parametrizaci testovacího procesu. Parametry byly následující: průměr vzorku 20 mm, tloušťka vzorku 0.1 mm, kapacita 5.5 pF, měřicí frekvence počáteční 1E^6 Hz a koncová 5E^1 Hz, teplota počáteční $30\text{ }^\circ\text{C}$ a koncová $90\text{ }^\circ\text{C}$, celkový čas testování 53 min.

Naměřená data jsou zobrazena jako závislost imaginární a reálné složky relativní permitivity na frekvenci, viz obr. 4.7. Z měření BDS není hodnota ztrátového činitele přímo měřitelná. Je nutné hodnotu $\tan \delta$ dopočítat z naměřených dat. Výpočet poté probíhá dle následujícího vztahu:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (9)$$

kde ε'' je imaginární složka permitivity, ε' je reálná složka permitivity, $\tan \delta$ je ztrátový činitel.



Obr. 4.7: Ukázka naměřených frekvenčních charakteristik získaných při měření pomocí BDS. Zvýrazněná oblast byla sledována z hlediska změny parametru $\tan \delta$.

4.3.4 Měření pomocí spektroskopické techniky UV/VIS

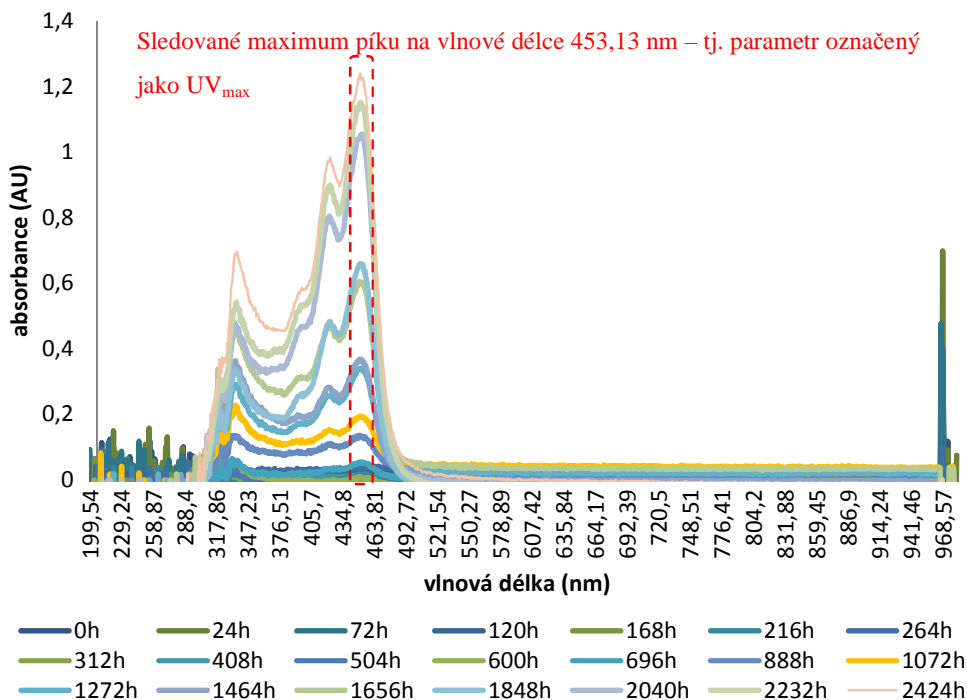
Měření spekter touto technikou probíhalo na přístroji QE65 Pro Spectrometer v kombinaci s přístrojem DH-200-BAL UV-VIS-NIR se světelným zdrojem a držákem kyvety (Ocean Opticks, Inc., United States). Kyveta byla z materiálu PMMA¹⁹ a tloušťky 1 cm. Každý měřený vzorek (v množství cca 4,5 ml) byl opatrně plněn do měřicí kyvety, aby se zabránilo tvorbě bublinek. Referenční kyveta obsahovala vzorek oleje v dodaném stavu.

Spektra UV-VIS byla získána v absorpčním režimu v rozmezí od 200 nm do 980 nm, kde předmětem výzkumu byla oblast maximální hodnoty absorpance na vlnové délce 453,13 nm, viz upřesnění parametru na obrázku 4.8. Tento parametr bude dále v textu označován jako UV_{max} . Sledovaný parametr byl průběžně zaznamenáván během stárnutí oleje. Volba UV_{max} z celého souboru bodů na křivce absorpance souvisela především s vysokou intenzitou absorpance na této vlnové délce u všech měřených křivek absorpance. Což je výhodné pro přesnější sledování a vyhodnocování dat. Teoretickým předpokladem je rostoucí trend tohoto parametru v průběhu stárnutí oleje. Dalším předpokladem je buď lineární chování, nebo případně růst parametru, který lze matematicky proložit polynomem 2. řádu, což již bylo prezentováno jinými autory [37,92]. Ovšem, jak se tento parametr vy-

¹⁹ PMMA – polymethylmetakrylát, běžně známý jako plexisklo.

víjí v průběhu zrychleného tepelného stárnutí oleje s katalyzátory, nebylo dosud v literatuře popsáno. Proto byl také tento dílčí cíl stanoven v rámci experimentální části této disertační práce.

Dále byl sledován také parametr DDP (z angl. *dissolved decay product*), který vypovídá o koncentraci produktů stárnutí v oleji. Jestliže parametr roste, značí to růst koncentrace produktů stárnutí, což je typickým projevem procesu degradace oleje [37-38,93]. Tento jev je možné zaznamenat právě UV/VIS technikou, kdy se zvyšující koncentrace produktů stárnutí projeví celkovým růstem absorpance jednotlivých spekter v oblasti (200 – 970 nm). Takový jev je zaznamenán i na obrázku 4.8, kde je patrný růst intenzity absorpance jednotlivých spekter v průběhu stárnutí. DDP parametr nelze přímo měřit, a proto je nutné ho vypočítat z naměřených dat. Výpočet vyjadřuje plochu pod křivkou absorpance v celém měřeném rozsahu vlnové délky, tj. od 200 nm do 980 nm. Vynesením jednotlivých ploch pod křivkami v závislosti na čase stárnutí je pak vyjádřena změna parametru DDP. V textu níže je výpočet plochy pod křivkou absorpance, reprezentující parametr DDP, vysvětlen podrobněji.



Obr. 4.8: Ukázka změny UV/VIS spekter zaznamenaná v průběhu zrychleného tepelného stárnutí při teplotě 110 °C pro olej bez katalyzátorů.

Výpočet parametru DDP byl proveden integrací křivky absorbance pomocí softwaru MS Office.

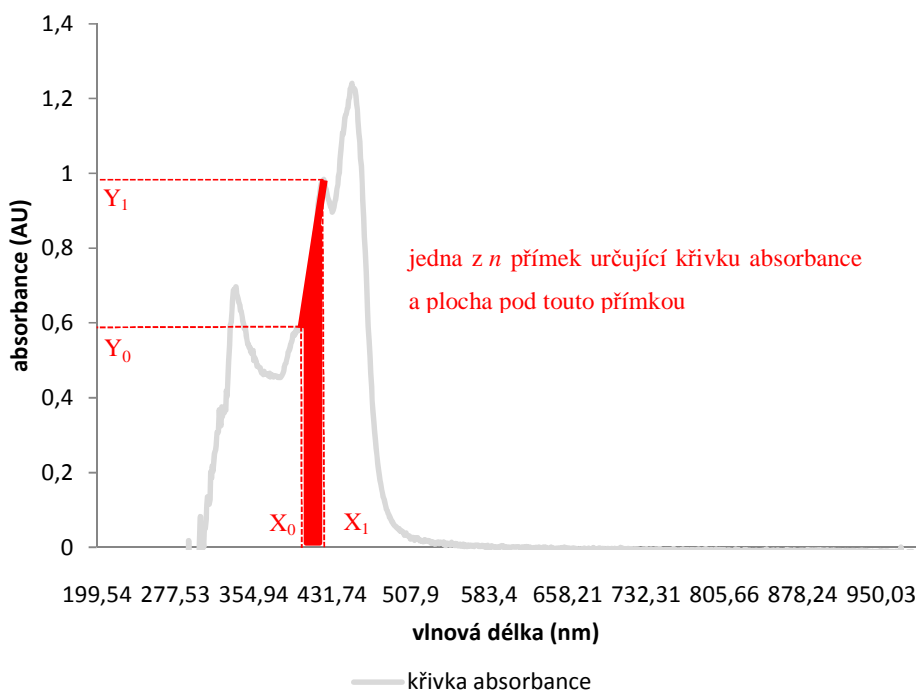
Postup výpočtu byl následující:

- Určení plochy pod přímkami, které určují křivku absorbance. Pro výpočet plochy pod přímkou, určenou dvěma body, je nutno pracovat s níže uvedeným vztahem:

$$y = 0,5 \cdot (Y_1 + Y_0) \cdot (X_1 - X_0), \quad (10)$$

kde y je rovnice přímky mezi dvěma body, Y_1 je souřadnice na ose Y bodu určující danou přímkou, Y_0 je souřadnice na ose Y bodu určující danou přímkou, X_1 je souřadnice na ose X bodu určující danou přímkou, X_0 je souřadnice na ose X bodu určující danou přímkou.

- souřadnice bodů přímky byly získány ze softwaru pro UV/VIS techniku,
- rovnice (12) výše popsaná určila plochu pod přímkou mezi dvěma body,
- následně byl proveden součet jednotlivých ploch pod přímkami pro celou měřenou oblast spektra (200 - 970 nm). Takto se postupovalo pro všechny křivky absorbance pro každou dobu stárnutí oleje a pro každou úroveň testovací teploty.



Obr. 4.9: Obecná křivka absorbance naměřená UV/VIS technikou a naznačení oblasti (červeně) určující výpočet plochy pod křivkou pomocí souřadnicových bodů přímky.

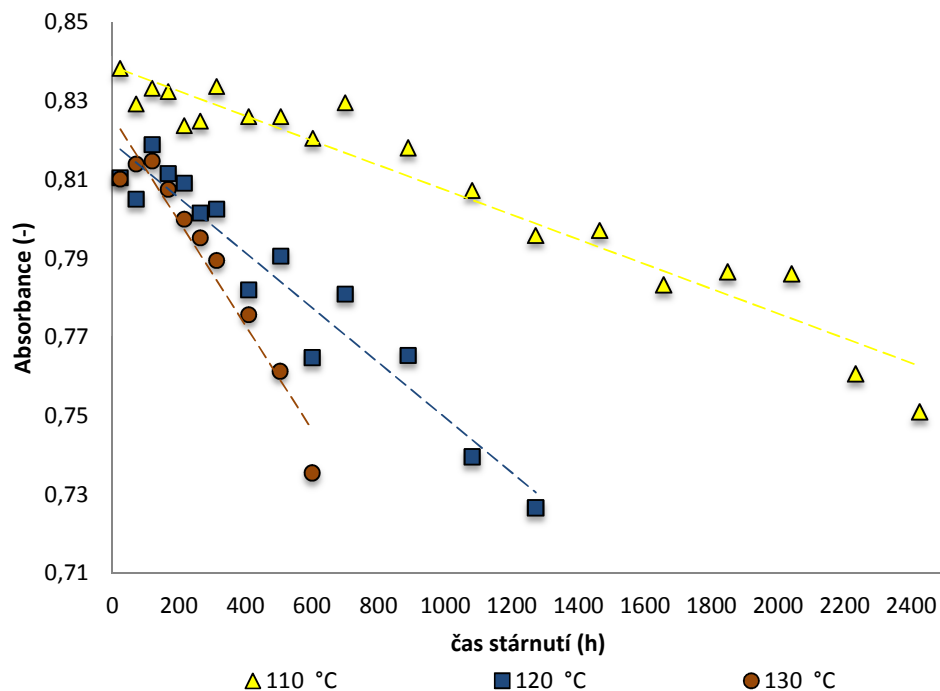
V kapitole 1.3.5 byly představeny některé limitní hodnoty, kterých může parametr DPP nabývat v průběhu stárnutí oleje. Ovšem tyto hodnoty neodpovídají testovacím podmínkám v rámci popisovaného experimentu, poněvadž byly získané pro olej bez katalyzátorů a pouze pro testovací teplotu 120 °C. Z tohoto důvodu je nebylo možné brát jako závazné, ale posloužily spíše k hrubé kontrole numerického řádu naměřených dat a jako určitou kontrolu trendu ve vývoji sledovaného parametru.

5 Rozbor získaných výsledků experimentu a diskuse

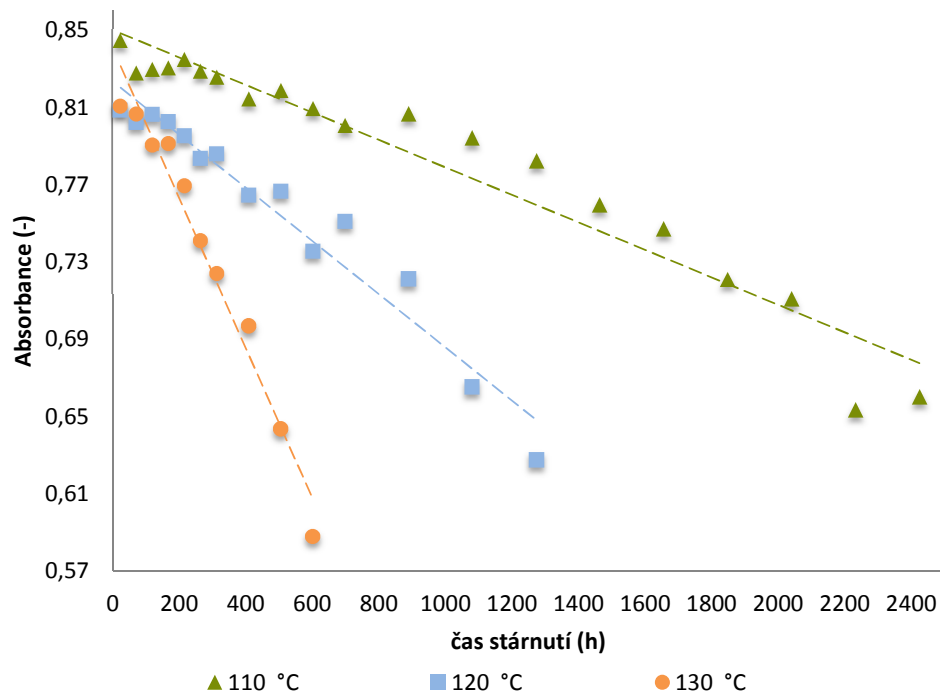
V následujících podkapitolách budou postupně představena naměřená data a jejich zhodnocení. Získané výsledky jsou řazeny do podkapitol dle použité měřicí techniky. Pro větší přehlednost bude v následujícím textu použita řada zkratk pro plynulost a stručnost textu, některé z nich již byly vysvětleny v předchozím textu. Případně je možné význam zkratk nalézt na začátku práce v části Seznam symbolů a zkratk. Data budou vždy prezentována jak pro olej bez katalyzátorů, tak s katalyzátory. Každé úrovni testovací teploty byla přiřazena barva a značka, která představuje zaznamenanou změnu sledovaných parametrů. Naměřená data jsou aproximována a tato aproximace je zobrazena čárkovanou čarou. Dále pak v některých nutných případech budou naměřená data zobrazena pouze pro jednotlivé úrovně testovací teploty. To proto, aby bylo možné porovnávat oleje bez katalyzátorů a s katalyzátory ve větším měřítku.

5.1 FT-IR a změna parametru AU_{\max} v průběhu zrychleného tepelného stárnutí

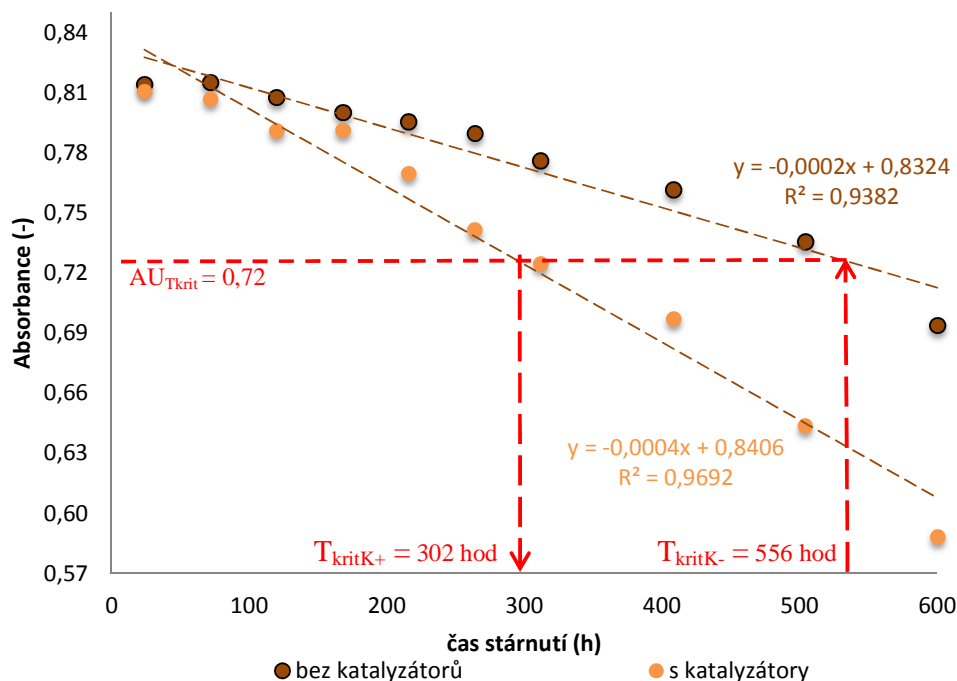
Na následujících obrázcích 5.1 a 5.2 jsou zaznamenány změny parametru AU_{\max} , tj. maxima absorbance píku infračerveného spektra na vlnočtu 3650 cm^{-1} , který reprezentuje koncentraci antioxidantů v oleji v průběhu zrychleného tepelného stárnutí. Na každém z uvedených obrázků 5.1 a 5.2 se nacházejí vyhodnocená data pro tři úrovně testovací teploty. Souhrnná data získaná ze všech měření pomocí FT-IR jsou k dispozici v Příloze 3, Příloze 4 a Příloze 5 této práce. Zatímco obrázky 5.1 a 5.2 zobrazují celkový vývoj parametru AU_{\max} při všech použitých teplotách stárnutí pro olej bez katalyzátorů (dále označeny jako K-) a s katalyzátory (dále označeny jako K+), zbývající obrázky 5.3, 5.4 a 5.5 umožňují detailnější porovnání sledovaného parametru AU_{\max} vždy pouze pro jednu úroveň testovací teploty a pro olej bez katalyzátorů a s katalyzátory. Dále je na obrázcích 5.3, 5.4 a 5.5 červenou barvou naznačen způsob odvození konečného kritéria zestárnutí společně s určením konečného času zestárnutí k jeho dosažení pro olej s katalyzátory. Samotný výpočet hodnot těchto časů je následně podrobněji popsán v kapitole 5.1.1.



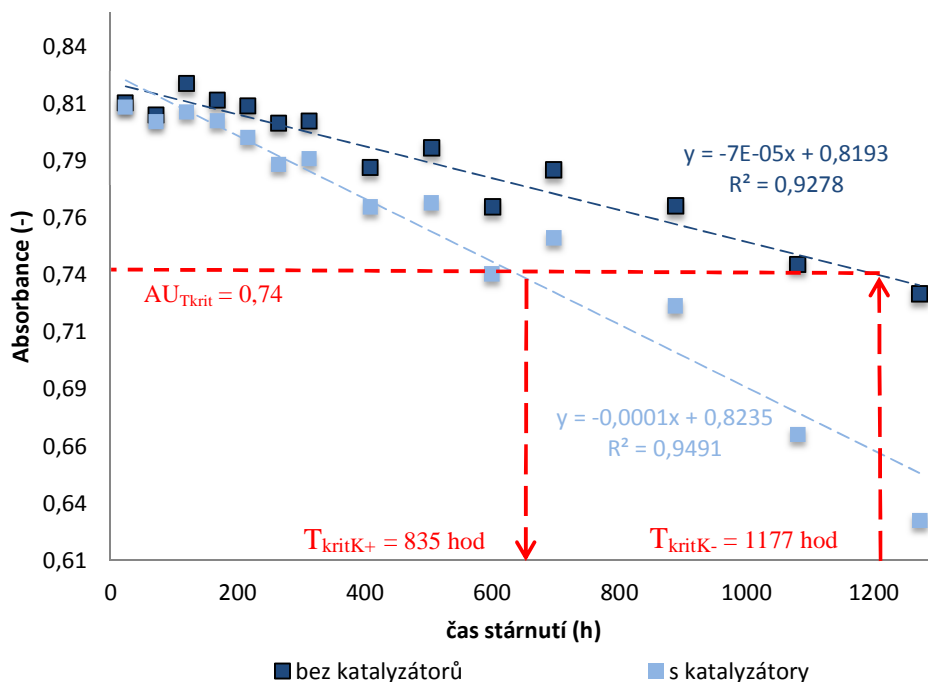
Obr. 5.1: Změna parametru AU_{\max} u oleje **bez katalyzátorů** v průběhu zrychleného tepelného stárnutí pro teploty 110, 120 a 130 °C.



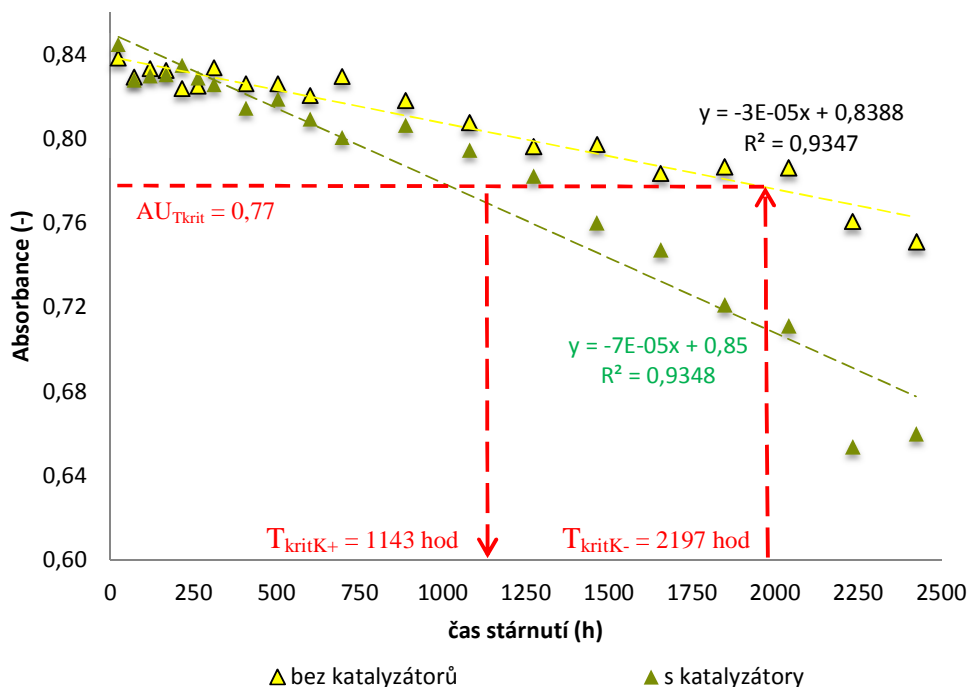
Obr. 5.2: Změna parametru AU_{\max} u oleje **s katalyzátory** v průběhu zrychleného tepelného stárnutí pro teploty 110, 120 a 130 °C.



Obr. 5.3: Změna parametru AU_{max} , pro olej bez katalyzátorů a s katalyzátory během zrychleného tepelného stárnutí při 130 °C s naznačenými hodnotami konečných kritérií zestárnutí $AU_{T_{krit}}$.



Obr. 5.4: Změna parametru AU_{max} , pro olej bez katalyzátorů a s katalyzátory během zrychleného tepelného stárnutí při 120 °C s naznačenými hodnotami konečných kritérií zestárnutí $AU_{T_{krit}}$.



Obr. 5.5: Změna parametru AU_{max} , pro olej bez katalyzátorů a s katalyzátory během zrychleného tepelného stárnutí při $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ s naznačenými hodnotami konečných kritérií zestárnutí $AU_{T_{krit}}$.

5.1.1 Parametr AU_{max} - stanovení $AU_{T_{krit}}$ a T_{krit}

Pro nalezení konečného kritéria absorbance ($AU_{T_{krit}}$), v případě FT-IR techniky, je nutné pracovat s konečnými časy pro olej bez katalyzátorů T_{kritK-} . Díky tomu je možné určit konečný čas pro olej s katalyzátory T_{kritK+} . Jak již bylo řečeno dříve, tyto časy byly převzaty z původního experimentu, viz kapitola 2.2.2 [47] a obrázek 2.5. T_{kritK-} jsou pro všechny tři úrovně testovací teploty uvedeny v tabulce 5.1. Znázornění odvození konečného kritéria $AU_{T_{krit}}$ a konečných časů zestárnutí pro olej s katalyzátory T_{kritK+} v jednotlivých úrovních testovací teploty bylo provedeno na obrázcích 5.3, 5.4 a 5.5. Stanovení $AU_{T_{krit}}$ a T_{kritK+} bylo stanoveno výpočtem z rovnic regresních přímek aproximující naměřené hodnoty parametru AU_{max} v průběhu stárnutí oleje. V textu níže budou pro přehlednost popsány jednotlivé kroky pro výpočet hodnot $AU_{T_{krit}}$ a T_{kritK+} . Nejprve bude popsán postup stanovení konečného kritéria $AU_{T_{krit}}$. Tento postup je platný pro všechny tři úrovně testovací teploty.

- Do rovnice regresní přímky byla nejprve za proměnou x dosazena hodnota T_{kritK-} . Pro každou úroveň testovací teploty se pracuje s korespondující rovnicí regresní přímky. Rovnice a hodnoty T_{kritK-} jsou zobrazeny v tabulce 5.1.

- Po dosazení a vypočtení je výsledkem hodnota konečného kritéria zestárnutí pro daný typ oleje a pro odpovídající úroveň testovací teploty, viz tabulka 5.1.
- Výpočtem aritmetického průměru ze tří hodnot $AU_{T_{krit}}$ se získá celkové konečné kritérium pro olej, který byl předmětem výzkumu.

Tab. 5.1: Konečná kritéria zestárnutí pro parametr AU_{max} upozorňující na konec životnosti oleje **bez katalyzátorů** měřená technikou FT-IR.

obsah katalyzátorů	testovací teplota (°C)	T_{kritK-} (h)	rovnice regresní přímky	$AU_{T_{krit}}$
K - (bez katalyzátorů)	130	556	$y = -0,0001x + 0,8324$	0,72
	120	1177	$y = -7E-05x + 0,8193$	0,74
	110	2197	$y = -3E-05x + 0,8388$	0,77
Průměrná hodnota				0,74

Poznámka: T_{krit} převzato z měření ztrátového činitele $\tan \delta$ při 90 °C. Více viz kapitola 2.2.2 [8].
 $AU_{T_{krit}}$ - konečná hodnota absorpance, která odpovídá ukončení životnosti oleje pro danou testovací teplotu a testovací podmínky.

Nyní budou popsány jednotlivé kroky nutné k určení T_{kritK+} pro olej s katalyzátory:

- Z obrázků 5.3, 5.4 a 5.5 je patrné, že úroveň $AU_{T_{krit}}$ (vodorovná červená čárkovaná čára) protíná obě regresní přímky jak pro olej bez katalyzátorů, tak pro olej s katalyzátory. To tedy znamená, že hodnotě $AU_{T_{krit}}$ vždy odpovídá různá hodnota T_{kritK-} a T_{kritK+} . Taková situace nastává u všech úrovní testovacích teplot. Patrné je to také z tabulky 5.2.
- Hodnotu T_{kritK+} pro olej s katalyzátory je nutné vypočítat dosazením hodnoty $AU_{T_{krit}}$ do regresní rovnice přímky za proměnou y pro olej s katalyzátory, která koresponduje s rovnicí přímky podle úrovně testovacích teploty. Tyto rovnice jsou zobrazeny rovněž v tabulce 5.2. Vyjádřením a vypočtením proměnné x se získá hodnota T_{kritK+} .

Dále bylo třeba matematicky porovnat, jak se změnila doba dosažení kritéria u oleje s katalyzátory oproti oleji bez katalyzátorů, a blíže tak kvantifikovat jejich vliv na proces stárnutí oleje. Pro takové porovnání byl pro účely této práce zvolen tzv. „porovnávací parametr doby zestárnutí oleje“. Parametr procentuálně vyjadřuje, o kolik procent dříve dosáhne olej s katalyzátory úrovně konečného kritéria zestárnutí oproti oleji bez katalyzátorů. Tento parametr bude v dalším textu označován jako C%. Jeho výpočet byl prováděn přímou úměrou podle obecně níže uvedeného vztahu:

$$C_{\%} = \frac{T_{kritK+}}{T_{kritK-}} \cdot 100, \quad (11)$$

kde $C_{\%}$ je porovnávací parametr doby zestárnutí oleje vztažený k oleji s katalyzátory, T_{kritK-} je doba, při které olej bez katalyzátorů dosáhne konečného kritéria zestárnutí korespondující s úrovní testovací teploty, T_{kritK+} doba při které olej s katalyzátory dosáhne konečného kritéria zestárnutí korespondující s úrovní testovací teploty.

Výsledky porovnání parametru $C_{\%}$ jsou zobrazeny rovněž v tabulce 5.2, jelikož jsou vztaženy pro olej s katalyzátory.

Tab. 5.2: Konečná kritéria zestárnutí pro parametr AU_{max} upozorňující na konec životnosti oleje s katalyzátory měřená technikou FT-IR.

obsah katalyzátorů	testovací teplota (°C)	T_{kritK+} (h)	rovnice regresní přímky	$AU_{T_{krit}}$	$C_{\%}$
K + (s katalyzátory)	130	302	$y = -0,0004x + 0,8406$	0,72	46%
	120	835	$y = -0,0001x + 0,8235$	0,74	29%
	110	1143	$y = -7E-05x + 0,85$	0,77	48%
Průměrná hodnota				0,74	41%

Poznámka: T_{krit} převzato z měření ztrátového činitele $\tan \delta$ při 90 °C. Více viz kapitola 2.2.2 [8]. $AU_{T_{krit}}$ - konečná hodnota absorbance, která odpovídá ukončení životnosti oleje pro danou testovací teplotu a testovací podmínky.

5.1.2 Diskuse k výsledkům a závěr pro FT-IR techniku

Naměřená data byla aproximována pro získání matematické rovnice určující popis trendu. Proto byly sestrojeny regresní přímky (barevně korespondují s barvou testovací teploty na obr. 5.1 a 5.2), které prokládají jednotlivé naměřené hodnoty. Matematická rovnice je vždy zobrazena na obrázcích společně s koeficientem determinace²⁰.

Z výsledků vyplývá, že změna parametru AU_{max} probíhala lineárně v průběhu stárnutí u všech tří úrovní testovací teploty, což je patrné ze všech výše uvedených obrázků 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5. Koeficient determinace se pohyboval v rozmezí od 92 % do 96 %. Statistické veličiny jako směrodatná odchylka a variační koeficient jsou zobrazeny v tabulkách naměřených hodnot v příloze A3, A4, A5. Variační koeficient pro testovací teplotu 130 °C se pohyboval v rozmezí od 0,04 % do 1 % pro K+ a od 0,08 % do 0,8 % pro K-, dále pro teplotu 120 °C byl v rozmezí od 0,09 % do 0,45 % a konečně pro teplotu 110 °C byl v rozmezí

²⁰ Koeficient determinace – vyjadřuje míru kvality regresní analýzy z naměřených dat a vypovídá o kvalitě hodnot pro predikci závislé proměnné. Nabývá hodnot od 0 do 100 %.

od 0 % do 2,6 % pro K+ a pro K- od 0 % do 1,6 %. Takto nízké hodnoty variačních koeficientů jsou jednoznačně pozitivním zjištěním a potvrzují dostatečnou kvalitu naměřených dat. Ta také potvrzují vhodnost použití parametru AU_{max} pro kvalitní predikci stavu oleje v budoucnu. V původně prováděném experimentu, který byl představen v kapitole 2.2.2 [47], byl koeficient determinace v rozmezí 94 % až 99 %, což je v souladu s nově získanými výsledky.

Klesající trend ve změně parametru AU_{max} v průběhu stárnutí pro všechny tři úrovně testovací teploty jednoznačně souvisí s poklesem koncentrace antioxidantů v oleji. Rovněž i řada experimentů a literární zdrojů potvrzuje, že jsou antioxidanty během stárnutí postupně v oleji spotřebovány [48-49,94]. Nejrychlejší pokles sledovaného parametru byl zaznamenaný u testovací teploty 130 °C, jak je vidět na obrázku 5.3, což je v souladu Arrheniovo rovnicí, která popisuje vliv okolní teploty na rychlost chemické reakce [39]. A právě zvýšení teploty urychluje i chemickou reakci, a tudíž urychluje i stárnutí oleje [1-3,54]. Pro všechny testovací teploty byl pokles parametru AU_{max} výraznější pro olej s katalyzátory, což může být díky technice FT-IR jednoduše a v krátkém čase zaznamenáno. Jak již bylo řečeno, hodnoty parametru $C_{\%}$ informují, o kolik procent dříve dosáhl olej s katalyzátory konečného kritéria zestárnutí oproti oleji bez katalyzátorů. V případě nasazení metody FT-IR bylo zjištěno, že olej s katalyzátory dosáhl hodnoty $AU_{T_{krit}}$ průměrně o 41 % dříve oproti oleji bez katalyzátorů.

Z výše uvedených hodnot konečných kritérií uvedených v tabulkách 5.1 a 5.2 vyplývají následující závěry:

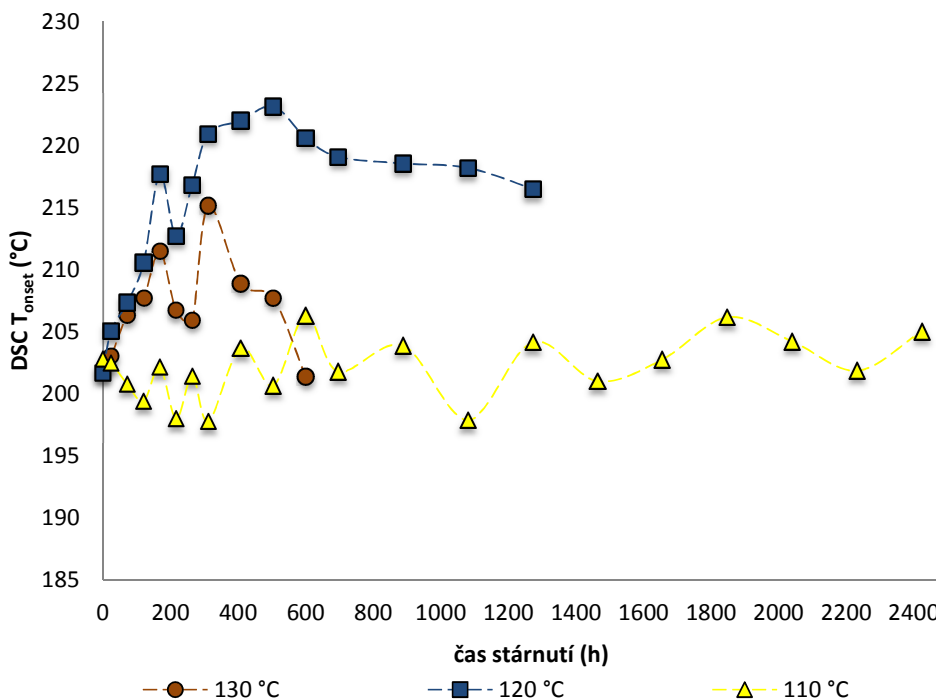
- Průměrné konečné kritérium absorbance ($AU_{T_{krit}}$) sledovaného parametru pomocí FT-IR techniky je 0,74 pro olej Nynas Lyra X. Tato hodnota je průměrem z konečných kritérií zestárnutí pro tři úrovně testovací teploty. Toto kritérium upozorňuje na konec životnosti oleje a nepřímo vychází z konečného kritéria parametru $\tan \delta$, získaného z podnikové normy ČEZ [44], viz kapitola 2.2.2.
- Parametr $AU_{T_{krit}}$ je uplatnitelný v reálných podmínkách pouze za předpokladu, že budou naplněny podmínky, za kterých byl proveden výše popsáný experiment, tj. bude se jednat o stejný druh minerálního oleje určený do provozních podmínek distribučních transformátorů VN 110 kV/110 kV a dále bude olej v kontaktu se stejným druhem použité mědi a izolačního papíru, viz katalogový list v Příloze 2.
- Dosáhne-li v takových reálných podmínkách sledovaný parametr AU_{max} uvedeného konečného kritéria $AU_{T_{krit}}$, lze s velkou pravděpodobností tvrdit, že kvalita obsaže-

ného oleje dosáhla kriticky nízkého stavu. Takový stav může ohrožovat provoz daného transformátoru.

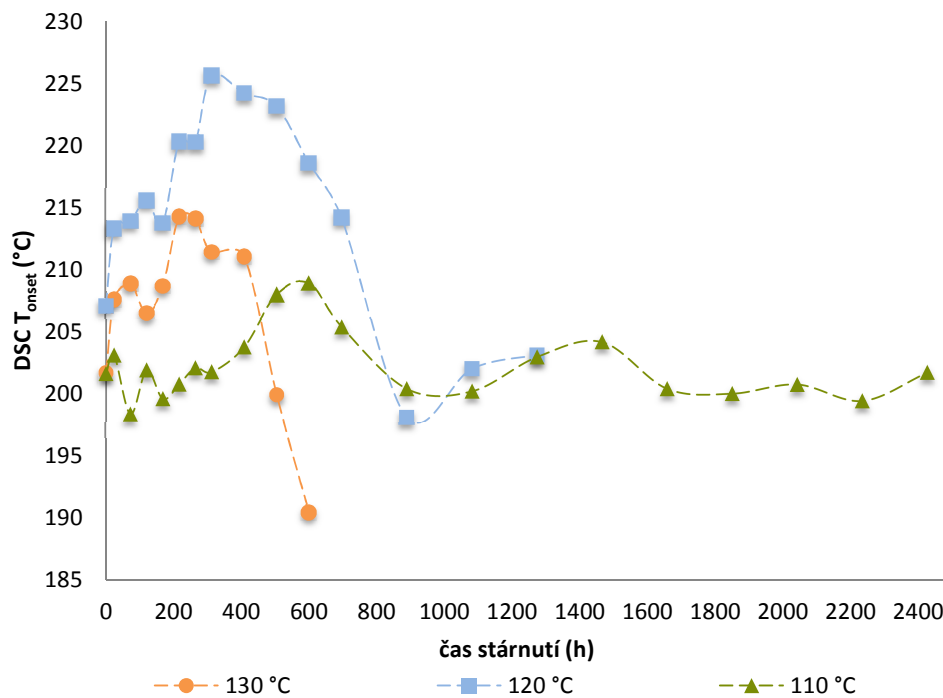
- I přes pozitivní výsledky, které přinesla FT-IR technika, by bylo značně rizikové stanovit stav oleje pouze na základě měření jednoho parametru. Riziko chybné diagnózy je vždy nutné diverzifikovat využitím dalších diagnostických nástrojů. Pouze dalším (doplňkovým) měřením lze z více pohledů zhodnotit celkový stav izolační části transformátoru.

5.2 DSC a změna parametru DSC T_{onset} v průběhu zrychleného tepelného stárnutí

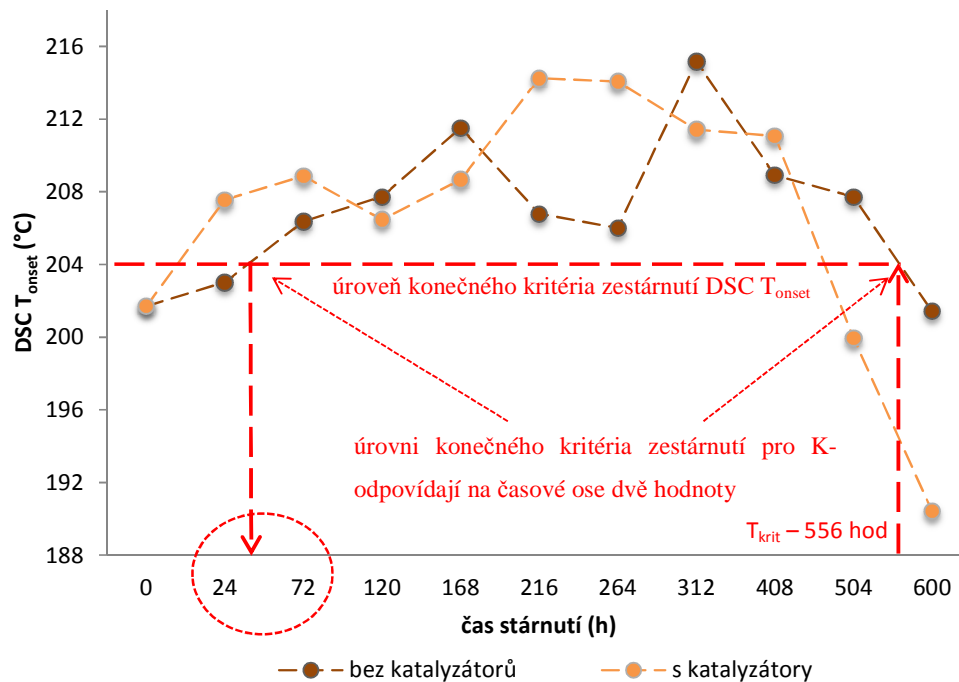
Na následujících obrázcích 5.7 a 5.8 je zaznamenána změna sledovaného parametru DST T_{onset} pro tři úrovně testovací teploty. Jak již bylo řečeno, tento parametr odpovídá lokálnímu minimu v oblasti prvního termo-oxidačního píku na kalorimetrické křivce, která je právě DSC technikou zaznamenána. Bližší vysvětlení a vyhodnocení tohoto parametru bylo provedeno v kapitole 4.3.2. Obdobně, jako v případě předchozí kapitoly pro FT-IR techniku, jsou níže představeny obrázky zaznamenávající změnu sledovaného parametru (5.9, 5.10, 5.11) ve větším měřítku pro olej bez katalyzátorů a s katalyzátory pro všechny tři teploty stárnutí.



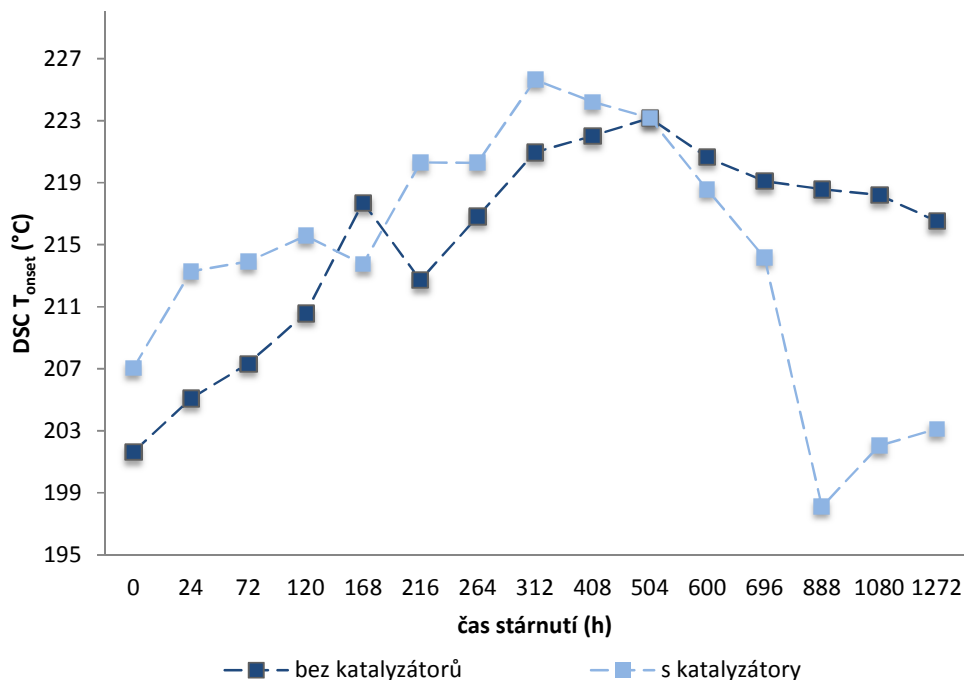
Obr. 5.7: Změna parametru DSC T_{onset} , která byla zaznamenána v průběhu zrychleného stárnutí oleje **bez katalyzátorů** stárnutí.



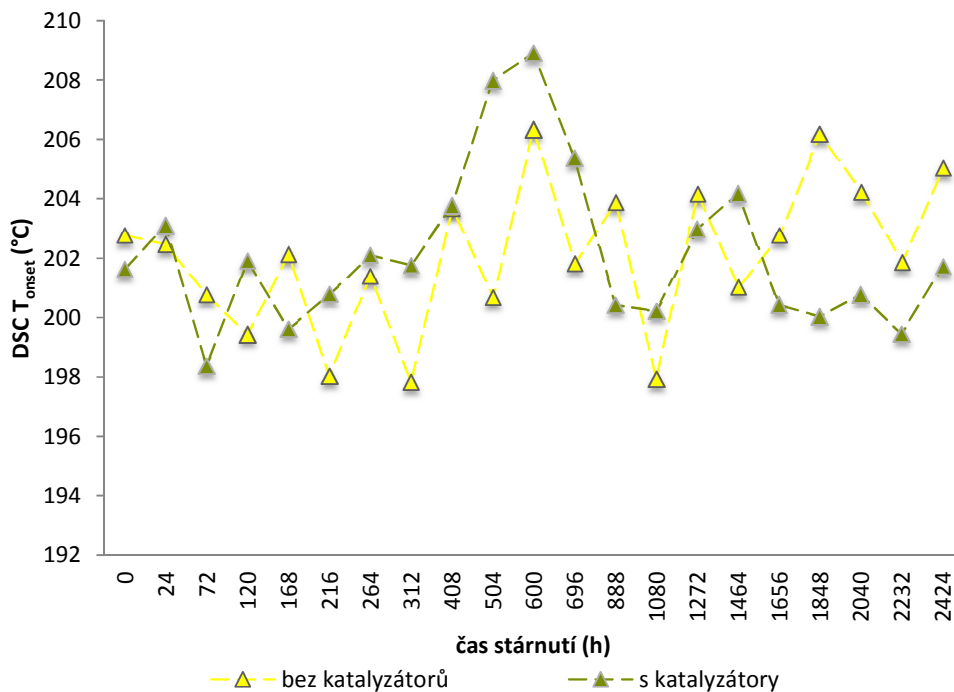
Obr. 5.8: Změna parametru DSC T_{onset} , která byla zaznamenána v průběhu zrychleného stárnutí oleje s katalyzátory stárnutí.



Obr. 5.9: Změna parametru DSC T_{onset} pro olej bez katalyzátorů a s katalyzátory během zrychleného teplotního stárnutí při 130 °C s naznačenými konečnými kritérii zestárnutí.



Obr. 5.10: Změna parametru DSC T_{onset} pro olej bez katalyzátorů a s katalyzátory během zrychleného tepelného stárnutí při 120 °C.



Obr. 5.11: Změna parametru DSC T_{onset} pro olej bez katalyzátorů a s katalyzátory během zrychleného tepelného stárnutí při 110 °C.

Podrobněji jsou naměřená data pro vyhodnocený parametr DSC Tonset uvedena v Příloze 6 této práce.

5.2.1 Parametr DSC T_{onset} - stanovení konečného kritéria a času zestárnutí

Vzhledem k naměřeným hodnotám nebylo možné určit konečná kritéria zestárnutí, a tudíž ani čas zestárnutí pro tuto techniku. Bližší odůvodnění příčin těchto závěrů je provedeno v následující kapitole.

5.2.1 Diskuse k výsledkům a závěr pro DSC techniku

Sledovaný parametr DSC T_{onset} se projevil v průběhu stárnutí značně nelineárním trendem u všech úrovní testovací teploty, což je vidět na obrázcích 5.7 a 5.8. Vysoká míra nelinearity ve změně tohoto parametru nebyla předpokládána a získaná data nepřinášejí uspokojivé výsledky z hlediska teoretických předpokladů [54,57,95]. Očekávan byl rostoucí trend dostatečně popsitelný polynomem 2. řádu s koeficientem determinace přes 90 % [47], jak bylo představeno v kapitole 2.2.2 na obrázku 2.5. Provádět regresní analýzu naměřených dat pro matematický popis rovnice trendu ztrácí v tomto případě smysl, jelikož nemá praktické odůvodnění. Na obrázcích 5.9, 5.10 je patrný růst hodnot sledovaného parametru v teplotě 130 °C a 120 °C až do doby stárnutí okolo 300 hodin. Po čase stárnutí 300 hodin došlo k výraznému poklesu hodnot sledovaného parametru až do závěru experimentu. Pro teplotu 110 °C na obrázku 5.11 je nelineárnost ve změně sledovaného parametru ještě výraznější. Určení rovnice trendu zcela ztrácí význam i v tomto případě, poněvadž značně nelineární chování převládalo u sledovaného parametru po celou dobu stárnutí oleje. Určení konečného kritéria zestárnutí pro parametr DSC T_{onset} v tomto případě rovněž ztrácí smysl. Respektive konečné kritérium zestárnutí by nepřineslo výpovědi schopnou hodnotu použitelnou pro účely predikce stavu transformátorového oleje pomocí DSC techniky. Odůvodnění tohoto tvrzení je patrné z obrázku 5.8, kde je naznačen čas zestárnutí oleje s katalyzátory pro teplotu 130 °C, tj. T_{krit} odpovídá 556 hodin. Na obrázku 5.8 odpovídají konečnému kritériu zestárnutí dvě úrovně času zestárnutí. Stejná situace nastává i pro ostatní naměřená data u dalších teplot stárnutí. Z poznatků na obrázku 5.8 dále vyplývá, že teoreticky by olej mohl dosáhnout konečného kritéria zestárnutí už při čase stárnutí mezi 24 až 72 hodinami. Ovšem, to by rozporovalo i data garantovaná výrobcem, například z hlediska termooxidační stability, viz produktový list Příloha 1. Dalším aspektem, který má vliv na závěry z měření DSC technikou, je že v případě ostatních testovacích teplot odpovídá konečnému kritériu zestárnutí sledovaného parametru dokonce více hodnot na časové ose. To

je patrné z obrázku 5.10 při představě vynesení T_{krit} odpovídající času 2197 hodin. Proto stanovit jednoznačné vypovídající kritériu pro daný olej a techniku DSC není možné.

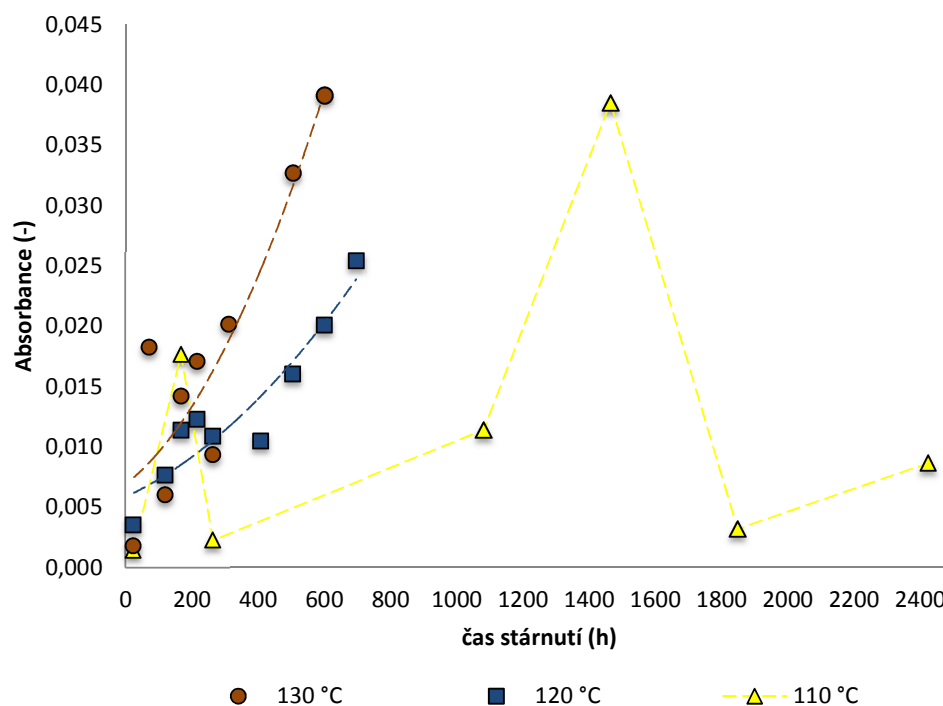
Důvody neočekávané nelinearity ve změně sledovaného parametru mohou mít několik hypotetických příčin. Ovšem nejdříve je nutno připomenout, že vyhodnocení parametru DSC T_{onset} proběhlo dle literatury a bylo provedeno pouze s četností jedna vzhledem k poměrně dlouhému procesu analýzy [58-59,96-97]. Nalézt možné příčiny selhání teoretických předpokladů je velice obtížné. Jako jedna z možných variant je chyba při přípravě vzorků. Odběr vzorků oleje probíhal ze dna lahvičky, kde může být silná koncentrace kalů a ostatních produktů stárnutí. Je možné, že během odběru vzorků nebyl proveden odběr reprezentativního vzorku vzhledem k nerovnoměrnému rozložení kalů v celém objemu testovaného množství oleje. Tento aspekt bohužel nebyl během experimentu uvažován. Ovšem takový poznatek je pouze hypotézou, kterou by bylo nutné ověřit pro DSC techniku dalším rozsáhlými experimenty, což nebylo předmětem výzkumu této práce. Například pro FT-IR techniku bylo zjištěno, že odběr vzorků ze dna lahvičky přináší změny ve výsledcích, tj. intenzivnější pokles sledované parametru oproti odběru vzorku z hladiny lahvičky. Avšak nelinearita se přesto neprojevila ve změně sledovaného parametru u FT-IR techniky při odběru ze dna lahvičky. Ovšem takový poznatek byl zjištěn až k závěru provedeného experimentu, a proto nebylo možné zpracovat ho do procesu probíhajícího experimentu a měření ostatních vybraných diagnostických technik. Je pravděpodobné, že v případě odběru vzorku z hladiny oleje pro DSC techniku by mohly být měřeny uspokojivější data, než která byla získána v rámci tohoto experimentu. Také je možné odebraný vzorek separovat od kalů pomocí centrifugy²¹, což je relativně rychlý a opakovatelný proces. Ovšem pro jednoznačný závěr o vhodných způsobech přípravy vzorků je třeba provést dílčí experimenty.

5.3 BDS a změna parametru $\tan \delta$ v průběhu zrychleného tepelného stárnutí

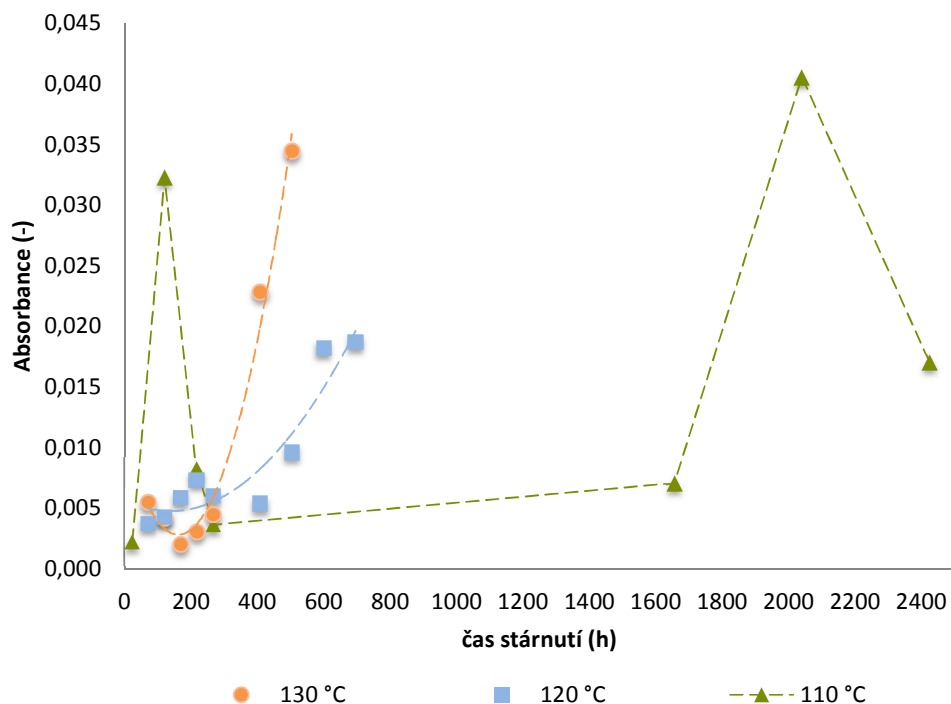
Na níže představených obrázcích 5.12 a 5.13 je zaznamenána změna sledovaného parametru $\tan \delta$ pro tři úrovně testovací teploty pro olej bez katalyzátorů a olej s katalyzátory. Dále je na obrázcích vynesena spojnice trendu naměřených hodnot. Spojnice trendu je vykreslena vždy barvou korespondující s barvou testovací teploty, viz legenda pod obrázkem. Bližší popis trendu je proveden v další kapitole. Parametr $\tan \delta$ odpovídá ztrátovému činitele při 90 °C pro síťovou frekvenci 50 Hz a byl měřen při napětí 1 V. Sledovaný parametr

²¹ centrifuga – proces rozdělení částic pomocí odstředivé síly.

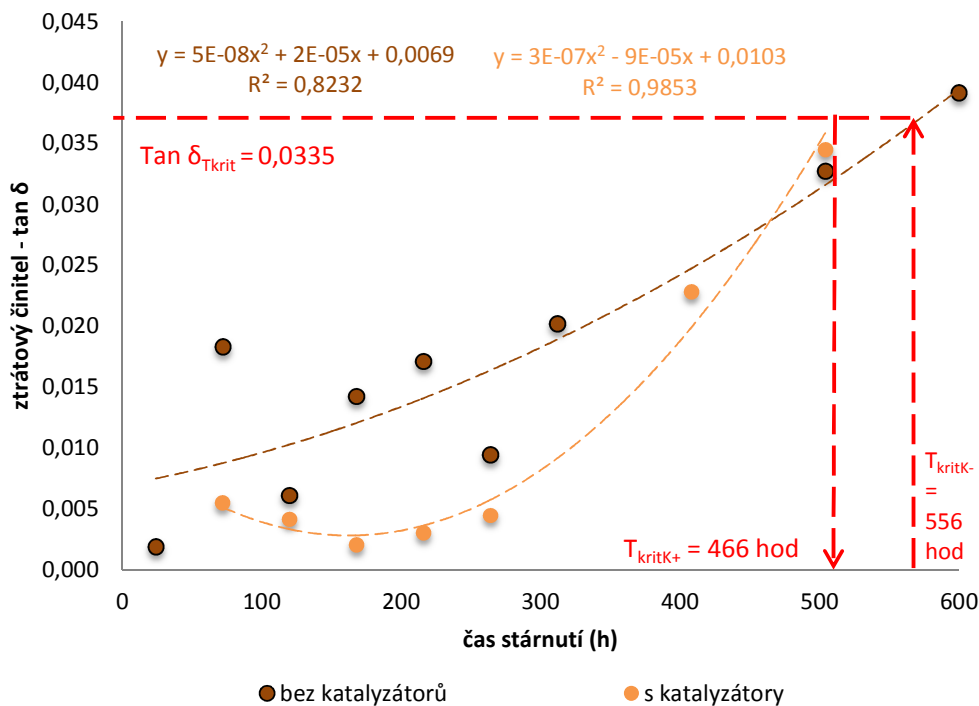
byl hodnocen v rámci měření technikou širokopásmové dielektrické spektroskopie v průběhu zrychleného tepelného stárnutí. Blíže bylo toto měření představeno v kapitole 4.3.3. Dále je na obrázcích 5.14, 5.15, 5.16 představena zaznamenaná změna sledovaného parametru pro jednotlivé úrovně testovací teploty (130 °C, 120 °C, 110 °C) ve větším měřítku z důvodu lepší porovnatelnosti chování olejů bez katalyzátorů a olejů s katalyzátory. Na těchto obrázcích je také k dispozici matematická rovnice popisující trend změny parametru $\tan \delta$, kromě obrázku 5.16, kde popis trendu ztrácí význam. V souboru naměřených dat se nacházelo téměř 50 % odlehlých hodnot, které byly ze souboru vyjmuty. Vzhledem k této skutečnosti nejsou k dispozici některé naměřené hodnoty. V řadě případů se jedná o hodnoty, které se blíží času dosažení konečného kritéria zestárnutí, což komplikuje vyhodnocení úrovně konečného kritéria nebo případně času dosažení konečného kritéria. Taková situace je znázorněna na obrázcích 5.14 a 5.15. Bližší odůvodnění výskytu odlehlých hodnot bude provedeno v dalším textu. Všechny naměřené hodnoty a vyhodnocení sledovaného parametru $\tan \delta$ jsou uvedeny v Příloze 7 této práce.



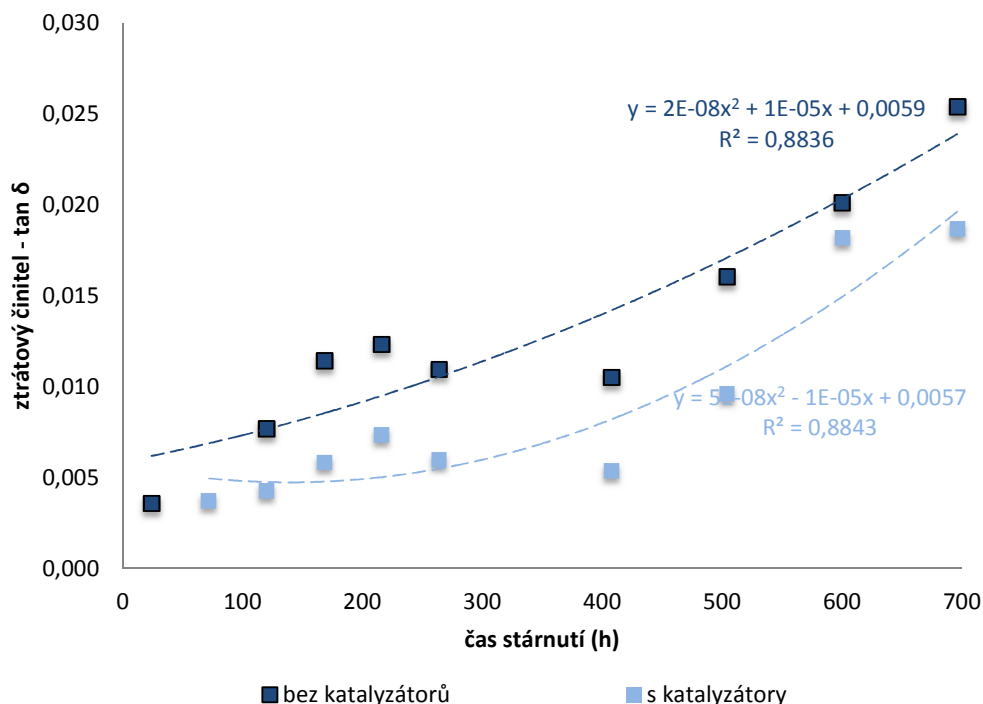
Obr. 5.12: Změna parametru $\tan \delta$ zaznamenaná technikou BDS při zrychleném tepelném stárnutí pro tři úrovně testovací teploty na oleji **bez katalyzátorů**.



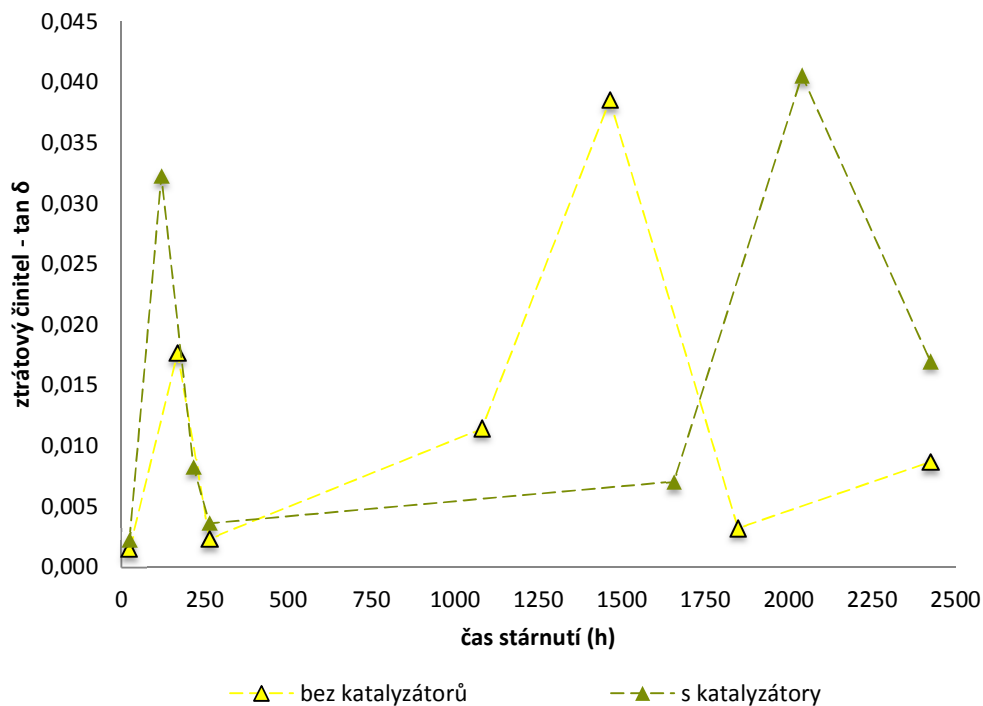
Obr. 5.13: Změna parametru $\tan \delta$ zaznamenaná technikou BDS při zrychleném tepelném v stárnutí pro tři úrovně testovací teploty na oleji s katalyzátory.



Obr. 5.14: Změna parametru $\tan \delta$, pro olej bez katalyzátorů a s katalyzátory během zrychleného tepelného stárnutí při 130 °C.



Obr. 5.15: Změna parametru $\tan \delta$, pro olej bez katalyzátorů a s katalyzátory během zrychleného tepelného stárnutí při 120 °C.



Obr. 5.16: Změna parametru $\tan \delta$, pro olej bez katalyzátorů a s katalyzátory během zrychleného tepelného stárnutí při 110 °C.

5.3.1 Parametr $\tan \delta$ - stanovení $\tan \delta_{T_{krit}}$ a T_{krit}

Pro nalezení konečného kritéria zestárnutí v případě BDS techniky se postupovalo stejným způsobem, jako tomu bylo v případě FT-IR techniky v kapitole 5.1.1. Rozdíl je pouze v tom, že aproximace naměřených bodů byla reprezentována polynomem 2. řádu v případě testovací teploty 130 °C a 120 °C, a proto je třeba pracovat s jinými rovnicemi. Pro teplotu 110 °C nebude konečné kritérium zestárnutí určováno, vzhledem k silné nelinearitě dat. Postup odvození konečných kritérií zestárnutí a doby dosažení konečného kritéria zestárnutí byl již zmíněn v předchozích kapitolách, proto nebude dále opakován. K dispozici jsou níže tabulky 5.5 a 5.6, které sumarizují získané hodnoty pro jednotlivé úrovně testovací teploty u konečného kritéria zestárnutí, doby dosažení konečného kritéria zestárnutí a rovnice polynomu 2. řádu pro výpočet doby zestárnutí oleje s katalyzátory. Konečné kritérium zestárnutí pro parametr $\tan \delta$ bude v dalším textu značeno jako $\tan \delta_{T_{krit}}$.

Vzhledem k množství odlehlých hodnot bylo v některých případech nutné vycházet pouze z aproximace hodnot podle rovnice polynomu 2. řádu. I přes relativně uspokojivé koeficienty determinace (tj. 82 – 98 %) patrně z obrázků 5.14, 5.15 a 5.16, je nutné brát výsledky s určitou rezervou, jelikož nejsou podloženy statisticky významným množstvím dat. V důsledku odlehlých hodnot nejsou k dispozici některá naměřená data parametru $\tan \delta$ pro konečné časy zestárnutí T_{kritK-} a T_{kritK+} . Například je tomu u testovací teploty 120 °C, kde nejsou k dispozici hodnoty sledovaného parametru pro čas 1177 hodin. Dále pak je tomu u testovací teploty 130 °C u oleje s katalyzátory pro čas 556 hodin. Následky těchto nedostatků budou vysvětleny v dalším textu.

Tab. 5.5: Konečná kritéria zestárnutí pro parametr $\tan \delta$ upozorňující na konec životnosti oleje **bez katalyzátorů** měřená technikou BDS.

obsah katalyzátorů	testovací teplota (°C)	T_{kritK-} (h)	rovnice polynomu 2. řádu	$\tan \delta_{T_{krit}}$
K -	130	556	$y = 5E-08x^2 + 2E-05 + 0,0069$	0,0335
	120	1177	$y = 2E-08x^2 + 1E-05 + 0,0059$	0,0454
bez katalyzátorů	110	2197	-	-
Průměrná hodnota				0,0395

Poznámka: T_{krit} převzato z měření ztrátového činitele $\tan \delta$ při 90 °C. Více viz kapitola 2.2.2 [8].
 $\tan \delta_{T_{krit}}$ - konečná hodnota ztrátového činitele, která odpovídá ukončení životnosti oleje pro danou testovací teplotu a testovací podmínky.

Tab. 5.6: Konečná kritéria zestárnutí pro parametr $\tan \delta$ upozorňující na konec životnosti oleje s katalyzátory měřená technikou BDS.

obsah katalyzátorů	testovací teplota (°C)	$T_{krit}K+$ (h)	rovnice polynomu 2. řadu	$\tan \delta_{T_{krit}}$	$C\%$
K + s katalyzátory	130	466	$y = 3E-07x^2 - 9E-05 + 0,0103$	0,0335	16%
	120	825	$y = 5E-08x^2 - 1E-05 + 0,0057$	0,0454	30%
	110	-	-	-	-
Průměrné hodnota				0,0395	23%

Poznámka: T_{krit} převzato z měření ztrátového činitele $\tan \delta$ při 90 °C. Více viz kapitola 2.2.2 [8].
 $\tan \delta_{T_{krit}}$ - konečná hodnota ztrátového činitele, která odpovídá ukončení životnosti oleje pro danou testovací teplotu a testovací podmínky.

Dále byl určen parametr $C\%$, který procentuálně porovnává dobu dosažení konečného kritéria zestárnutí související s olejem s katalyzátory. Výpočet tohoto parametru byl rovněž představen u FT-IR techniky v rovnici (12) v kapitole 5.1.1. Hodnoty parametru $C\%$ pro BDS techniku jsou zobrazeny v tabulce 5.6.

5.3.2 Diskuse k výsledkům a závěr pro BDS techniku

Značné množství odlehlých hodnot opět přináší hypotézu o špatném postupu přípravy měřených vzorků. Celkově se zdá být technika BDS velice citlivá na mikronečistoty, které se mohou ve vzorku vyskytnout například vlivem nízké kvality čištění elektrodového systému. Čištění probíhalo ručně v izopropylalkoholu, což není dobré rozpouštědlo pro minerální olej, jak bylo později zjištěno. Proto mohlo často docházet ke kontaminaci vzorku během přípravy. Zbytky oxidovaného oleje se značnou vlhkostí mohly ulpívat v elektrodovém systému a kontaminovat tak nový vzorek. Čištění takovým způsobem může být nedostatečné. Vhodnější způsob se jeví využití ultrazvuku pro čištění elektrod. Ovšem to celý proces měření prodlužuje. Nevhodně zvolený proces čištění elektrodového systému BDS mohl tedy být zdrojem odlehlých hodnot. Ovšem pro potvrzení této hypotézy by bylo nutno celý dlouhodobý experiment znovu opakovat, což nebylo z časových důvodů možné. Problém s vysokou citlivostí na nečistoty v elektrodovém systému nastává i u měření ztrátového činitele pomocí techniky Scheringova můstku, což je považováno za tradiční diagnostickou techniku. Rovněž odborná literatura nepřináší výrazně lepší výsledky, což je například patrné z publikací pana Fofany [50].

Jak již bylo řečeno, výše uvedené obrázky 5.12 až 5.16 zobrazují naměřená data po odstranění odlehlých hodnot. Z nich byla následně provedena regresní analýza a byly získány rovnice matematicky popisující zaznamenaný trend. Pomocí širokopásmové dielek-

trické spektroskopie u sledovaného parametru $\tan \delta$ byla zjištěna změna převážně aproximovaná polynomem 2. řádu v průběhu zrychleného tepelného stárnutí. U testovací teploty 110 °C byla patrná nelinearita parametru $\tan \delta$, která je zobrazena na obrázku 5.16. Pro testovací teplotu 110 °C (obr. 5.16) bylo bezvýznamné určovat rovnice trendu vzhledem k silné nelinearitě. Pro teplotu 130 °C (obr. 5.14) je znatelný rostoucí charakter $\tan \delta$ v průběhu stárnutí, který je reprezentovaný polynomem 2. řádu s koeficientem determinace 82 % v případě oleje bez katalyzátorů a 98 % v případě oleje s katalyzátory. Pro testovací teplotu 120 °C (obr. 5.15) byla zaznamenaná změna $\tan \delta$ rostoucího charakteru popsitelná polynomem 2. řádu s koeficientem determinace 88 % jak pro olej bez katalyzátorů, tak i pro olej s katalyzátory. U teploty 130 °C (obr. 5.14) a 120 °C (obr. 5.15) jsou rovnice trendů zobrazeny u patřičných křivek vždy barevně korespondující s teplotou stárnutí. Růst hodnot v trendu polynomu 2. řádu byl očekáván, jelikož byl zaznamenán i v původním experimentu [47]. Zároveň literatura také potvrzuje růst parametru $\tan \delta$ v průběhu stárnutí oleje [12,30,99]. Nejrychleji rostl $\tan \delta$ u teploty 130 °C (obr. 5.14), což potvrzuje teoretické předpoklady vycházející z Arrheniovo rovnice [39] a je to také patrné při pohledu na dynamiku aproximovaných parabol na obrázku 5.12 a 5.13. Stejný projev byl zaznamenaný u FT-IR techniky rovněž pro testovací teplotu 130 °C (obr. 5.3). Pro testovací teplotu 110 °C (obr. 5.16) není možné učinit jednoznačný závěr o vlivu katalyzátorů na testovaný olej. Takové výsledky nebyly předpokládány a nekorespondují s předešlým experimentem [47]. Jak již bylo zmíněno, důvodem může být nekvalitní příprava elektrodového systému před měřením pomocí BDS. V tabulce 5.7 jsou zobrazeny regresní rovnice trendů, které byly zaznamenány ve výchozím experimentu pro olej bez katalyzátorů [47]. Rovněž jsou v této tabulce 5.7 také zaznamenány regresní rovnice trendů v experimentu této práce a to z důvodu možnosti porovnání naměřených dat.

Ve výchozím experimentu se hodnoty koeficientu determinace pro olej bez katalyzátorů pohybovaly průměrně na 98 % [47]. Regresní rovnice trendu se velice dobře shodují při teplotě 120 °C, o něco méně při teplotě 130 °C. Bohužel u teploty 110 °C byly naměřeny zcela jiné hodnoty s nelineární změnou ztrátového činitele oproti původnímu experimentu.

Poměrně zajímavý je rozdíl trendů při porovnání oleje bez katalyzátorů a s katalyzátory u testovacích teplot 130 °C a 120 °C zobrazené na obrázku 5.14 a 5.15. Z naměřených dat vyplývá, že olej bez katalyzátorů se téměř po celou dobu stárnutí projevil vyššími hodnotami sledovaného parametru. Až téměř k závěru testování, okolo času 500

hodin (při 130 °C) a 800 hodin (při 120 °C), se projevil olej s katalyzátory vyšší hodnotou ztrátového činitele $\tan \delta$. Tento jev je velice zajímavý, jelikož nebyl zaznamenán u techniky FT-IR. Pravděpodobně souvisí s chemickou reakcí oleje s katalyzátory, která způsobuje dynamický nárůst oxidace oleje. Literatura jednoznačně prokazuje, že degradovaný olej se projevuje vyššími hodnotami ztrátového činitele oproti oleji méně degradovanému [12,30,99].

Tab. 5.7 Porovnání hodnot z regresní analýzy s původním experimentem této práce [47].

Experiment disertační práce			
	rovnice polynomu 2. řadu	koeficient determinace - R ² (%)	testovací teplota (°C)
olej bez katalyzátorů	$y = 5E-08x^2 + 2E-05 + 0,0069$	82,32	130
	$y = 2E-08x^2 + 1E-05 + 0,0059$	88,36	120
	neurčeno	neurčeno	110
Původní experiment			
	rovnice polynomu 2. řadu	koeficient determinace - R ² (%)	testovací teplota (°C)
olej bez katalyzátorů	$y = 2E-07x^2 - 2E-05x + 0,001$	99,94	130
	$y = 2E-08x^2 + 1E-05x + 0,005$	97,77	120
	$y = 1E-08x^2 - 3E-06x$	97,73	110

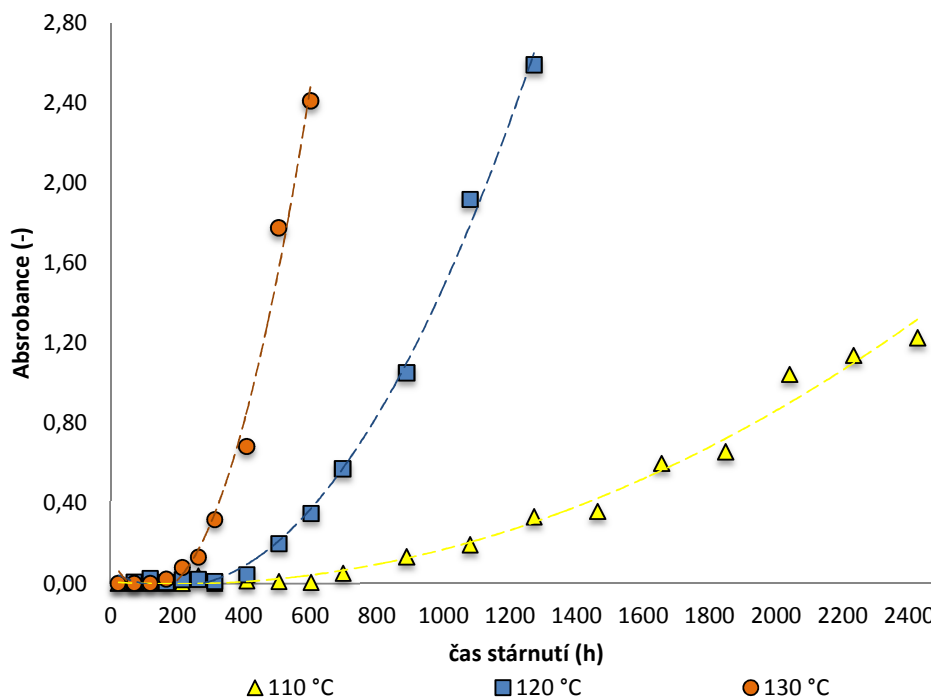
Z hodnot doby dosažení konečného kritéria zestárnutí v tabulce 5.5 a 5.6 vyplývá, že pro teplotu 130 °C i 120 °C olej s katalyzátory nakonec dosáhne dříve konečného kritéria zestárnutí než olej bez katalyzátorů, což bylo teoreticky očekáváno. Z výsledků parametru $C_{\%}$ vyplývá, že olej s katalyzátory dosáhne doby zestárnutí průměrně o 23 % dříve než olej bez katalyzátorů. Takové chování jednoznačně dokazuje rychlejší projev degradace u olejů s katalyzátory. Změna hodnot v průběhu stárnutí potvrzuje teoretický předpoklad této práce, kdy bylo očekáváno, že olej s katalyzátory oproti oleji bez katalyzátorů bude mít rychlejší projev degradace oleje [60-63]. Poměrně dosti zajímavá je také průměrná hodnota konečného kritéria zestárnutí na hodnotě 0,0395. Taková hodnota velice přesně koresponduje s hodnotou konečného kritéria zestárnutí z vnitřní směrnice společnosti ČEZ [44] a také s původním provedeným experimentem [44]. Taková hodnota je 0,04. Tudíž dalo by se tvrdit, že existuje potenciál využití této techniky pro diagnostiku vzhledem k některým zajímavým poznatkům. Pravděpodobně však nelze hovořit o využití v servisních podmínkách.

BDS technika poskytuje velmi komplexní pohled na testovaný olej, protože umožňuje automatizovaně měřit v širokém rozsahu teplot a frekvencí. Díky tomu se nemusí pozornost zaměřovat jenom na frekvenci 50 Hz a 90 °C, ale je možno provést detailní analýzu polarizačních a vodivostních dějů navenek ovlivňujících dielektrické vlastnosti analyzovaného oleje. Časová a technická náročnost měření pomocí BDS ve srovnání s tradičním měřením na Scheringově můstku je srovnatelná. V poslední řadě je určitě benefitem techniky BDS také výrazně nižší potřeba vzorku pro analýzu.

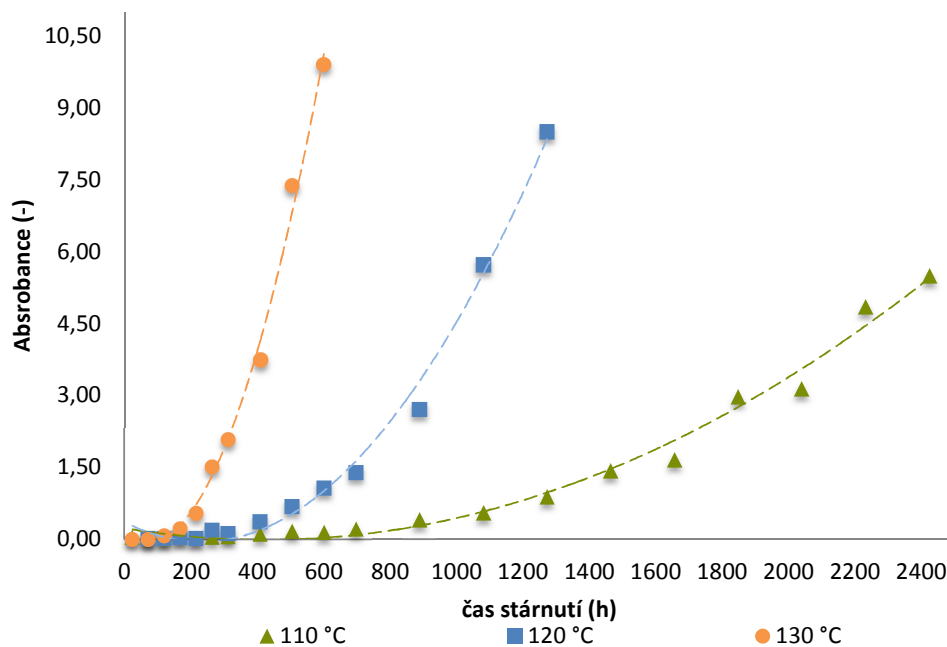
5.4 UV/VIS a změna sledovaných parametrů UV_{max} a DDP v průběhu zrychleného tepelného stárnutí

5.4.1 Změna parametru UV_{max}

Pomocí spektroskopie UV/VIS byla sledována změna parametru UV_{max} v průběhu zrychleného tepelného stárnutí pro tři úrovně testovací teploty. Parametr UV_{max} je nejvyšší hodnota absorpance na křivce absorpance, který odpovídá vlnové délce 453,13 nm. Bližší význam a stanovení parametru UV_{max} byl vysvětlen v kapitole 4.3.4. Na obrázku 5.16 a 5.17 níže, je zaznamenána změna UV_{max} pro olej bez katalyzátorů a pro olej s katalyzátory pro všechny úrovně testovací teploty.

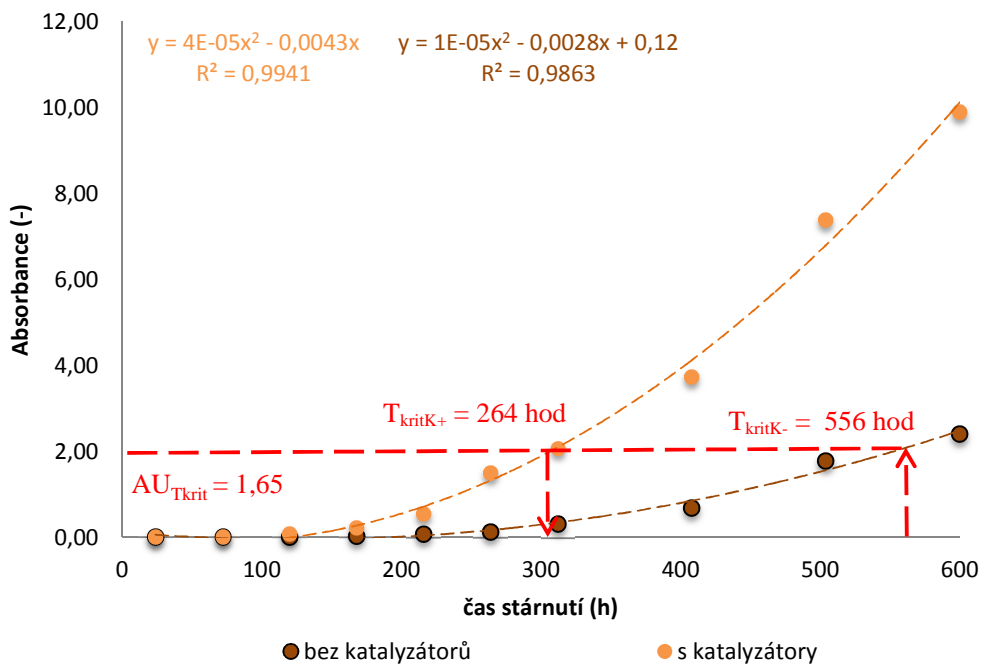


Obr. 5.16: Změna parametru UV_{max} zaznamenaná v průběhu stárnutí oleje **bez katalyzátorů** pro tři úrovně testovací teploty.

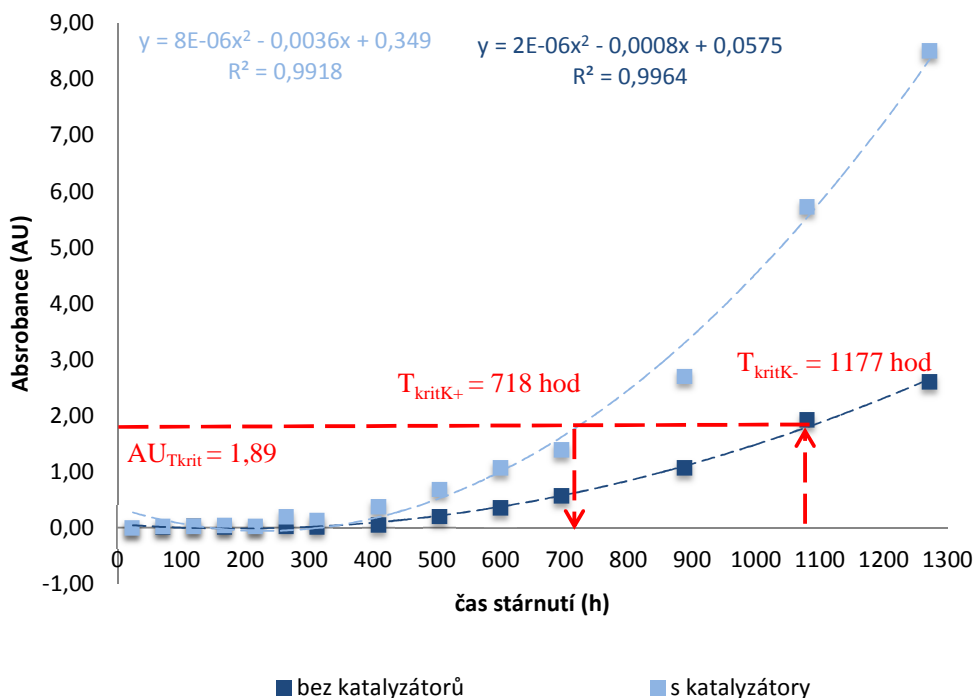


Obr. 5.17: Změna parametru UV_{max} zaznamenaná v průběhu stárnutí oleje s katalyzátory pro tři úrovně testovací teploty.

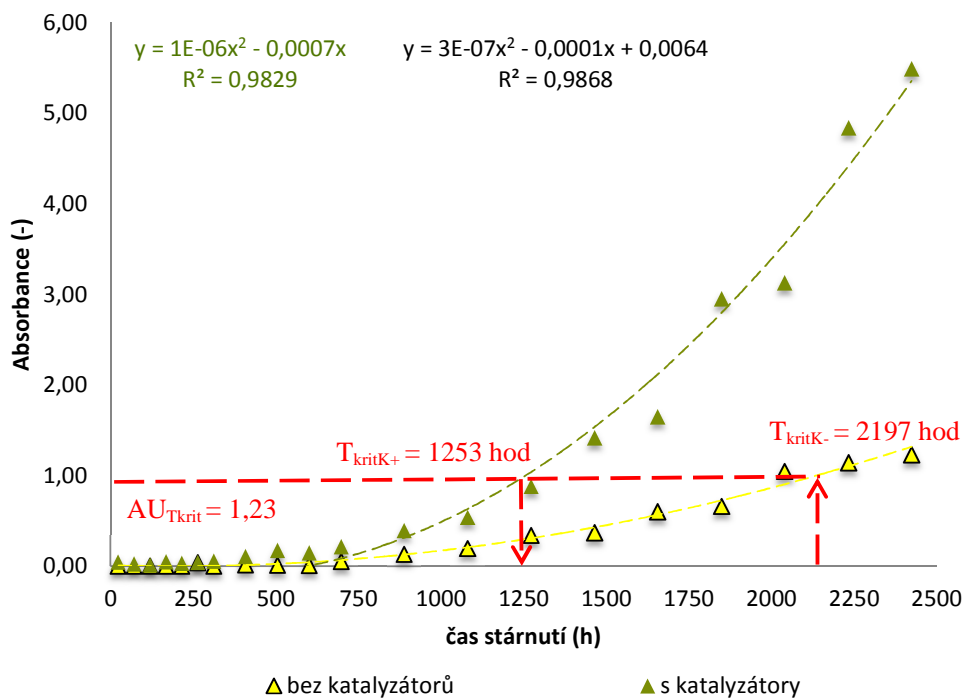
Na dalších obrázcích níže jsou zobrazena naměřená data ve větším měřítku pro jednotlivé úrovně testovací teploty, tj. na obrázku 5.17 pro testovací teplotu 130 °C, na obrázku 5.18 pro testovací teplotu 120 °C a konečně na obrázku 5.19 pro testovací teplotu 110 °C.



Obr. 5.18: Změna parametru UV_{max} pro olej bez katalyzátorů a s katalyzátory během zrychleného tepelného stárnutí při 130 °C s naznačenými hodnotami konečných kritérií zestárnutí $AU_{T_{krit}}$.



Obr. 5.19: Změna parametru UV_{max} , pro olej bez katalyzátorů a s katalyzátory během zrychleného tepelného stárnutí při 120 °C s naznačenými hodnotami konečných kritérií zestárnutí $AU_{T_{krit}}$.



Obr. 5.20: Změna parametru UV_{max} , pro olej bez katalyzátorů a s katalyzátory během zrychleného tepelného stárnutí při 110 °C s naznačenými hodnotami konečných kritérií zestárnutí $AU_{T_{krit}}$.

Dále je na výše uvedených obrázcích také znázorněno odvození konečných kritérií zestárnutí pro parametr UV_{max} silnou červenou čárkovanou čarou. Všechny naměřené hodnoty parametru UV_{max} jsou uvedeny v Příloze 8 této práce.

5.4.2 Parametr UV_{max} – stanovení $AU_{T_{krit}}$ a T_{krit}

Pro nalezení konečného kritéria zestárnutí v případě UV/VIS techniky se postupovalo stejným způsobem, jako tomu bylo v případě FT-IR techniky v kapitole 5.1.1. Rozdíl je pouze v tom, že aproximace naměřených bodů byla reprezentována polynomem 2. řádu, a proto je třeba pracovat s jinými rovnicemi. Postup odvození konečných kritérií zestárnutí $AU_{T_{krit}}$ a doby dosažení konečného kritéria zestárnutí T_{kritK-} a T_{kritK+} proto nebude v této kapitole znovu opakován. K dispozici jsou níže tabulky 5.8 a 5.9, které sumarizují získané hodnoty pro jednotlivé úrovně testovací teploty u konečného kritéria zestárnutí, doby dosažení konečného kritéria zestárnutí a rovnice polynomu 2. řádu pro výpočet doby zestárnutí oleje s katalyzátory.

Tab. 5.8: Konečná kritéria zestárnutí pro parametr UV_{max} upozorňující na konec životnosti oleje **bez katalyzátorů** měřený technikou UV/VIS.

obsah katalyzátorů	testovací teplota (°C)	T_{krit} (h)	rovnice polynomu 2. řádu	$AU_{T_{krit}}$
K - (bez katalyzátorů)	130	556	$y = 1E-05x^2 - 0,0028x + 0,12$	1,65
	120	1177	$y = 2E-06x^2 - 0,0008x - 0,0575$	1,89
	110	2197	$y = 3E-07x^2 - 0,0001x + 0,0064$	1,23
Průměrná hodnota				1,59

Poznámka: T_{krit} převzato z měření ztrátového činitele $\tan \delta$ při 90 °C. Více viz kapitola 2.2.2 [8].
 $AU_{T_{krit}}$ - konečná hodnota absorbance, která odpovídá ukončení životnosti oleje pro danou testovací teplotu a testovací podmínky.

Tab. 5.9: Konečná kritéria zestárnutí pro parametr UV_{max} upozorňující na konec životnosti oleje **s katalyzátory** měřený technikou UV/VIS .

obsah katalyzátorů	testovací teplota (°C)	T_{krit} (h)	rovnice polynomu 2. řádu	$AU_{T_{krit}}$	C%
K + (s katalyzátory)	130	264	$y = 4E-05x^2 - 0,0043x$	1,65	53 %
	120	718	$y = 8E-06x^2 - 0,0036x + 0,349$	1,89	39 %
	110	1253	$y = 1E-06x^2 - 0,0012x + 0,2215$	1,23	43 %
Průměrná hodnota				1,59	45 %

Poznámka: T_{krit} převzato z měření ztrátového činitele $\tan \delta$ při 90 °C. Více viz kapitola 2.2.2 [8].

$AU_{T_{krit}}$ - konečná hodnota absorbance, která odpovídá ukončení životnosti oleje pro danou testovací teplotu a testovací podmínky.

Dále bylo nutné stanovit parametr $C_{\%}$, který vyjadřuje poměr doby dosažení konečného kritéria zestárnutí související s olejem s katalyzátory v porovnání s olejem bez katalyzátorů. Parametr $C_{\%}$ vyjadřuje, o kolik procent dříve dosáhne olej s katalyzátory konce své životnosti. Význam tohoto parametru byl blíže vysvětlen rovněž v kapitole 5.1.1.

5.4.3 Diskuse k výsledkům a závěr pro parametr UV_{max}

Z naměřených dat je znatelný celkový rostoucí charakter parametru UV_{max} v průběhu zrychleného tepelného stárnutí u všech tří úrovní testovací teploty. Intenzivnější nárůst UV_{max} se projevil u olejů s katalyzátory u všech tří úrovní testovací teploty. Takové zjištění potvrzuje hypotézu disertační práce, kdy byl očekáván výraznější projev stárnutí u oleje s katalyzátory, s čímž koresponduje i literatura [60,69,89]. Důvod růstu sledovaného parametru vychází z chemické podstaty procesu oxidace oleje. Během oxidace oleje vznikají vedlejší produkty stárnutí, jak bylo popsáno v kapitole 2.1.1 [74-77]. Takové produkty způsobují tvorbu kalů a způsobují postupné tmavnutí oleje. Intenzita absorbance parametru UV_{max} vypovídá o úrovni zatmavění oleje. Zajímavá může být příčina růstu UV_{max} právě na vlnové délce 453 nm. Tato vlnová délka odpovídá modré barvě. To tedy znamená, že vedlejší produkt oxidace oleje se ve viditelném spektru projevuje modrou barvou. Ovšem další podrobnější informace k této vlnové délce se nepodařilo získat. Pro klíčování takových produktů je třeba použít další techniky (např. chromatografickou spektroskopii), které přinesou informace o chemickém složení vedlejších produktů stárnutí.

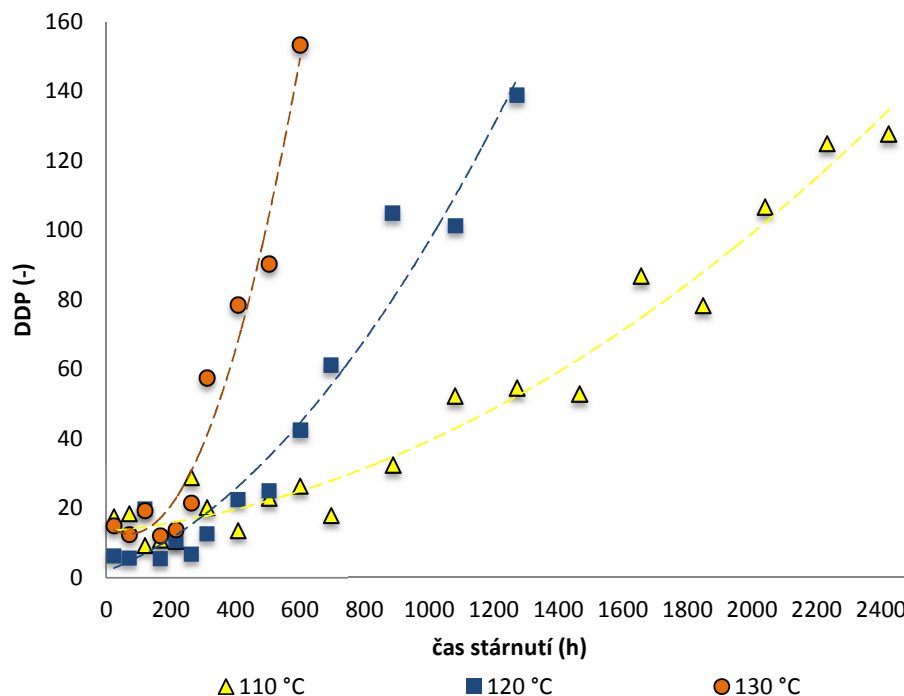
Nejrychlejší růst sledovaného parametru se projevil u testovací teploty 130 °C. Naopak nejpomalejší růst byl zaznamenán u testovací teploty 110 °C, což bylo očekáváno. Tento jev je potvrzen teoretickým předpokladem, který vychází z Arrheniovy rovnice [39]. Zvýšená teplota o 10 °C urychluje rychlost stárnutí 2 krát až 4 krát [39]. Navíc je tento jev již také potvrzen předešlými analytickými technikami v rámci tohoto experimentu. Výsledky dále potvrzují, že olej s katalyzátory průměrně dosáhne úrovně konečného kritéria zestárnutí o 45 % dříve než olej bez katalyzátorů. Což je zobrazeno v tabulce 5.9 u parametru $C_{\%}$. Takové chování bylo očekáváno dle teoretických předpokladů a rovněž bylo potvrzeno i výsledky FT-IR.

Naměřená data byla podrobena regresní analýze. Matematické rovnice určující popis trendu jsou zobrazeny v tabulkách 5.8 a 5.9 výše. Změna hodnot UV_{max} probíhala kvadraticky, přičemž u všech testovacích teplot se jednalo o polynom 2. řádu. Koeficient determinace (označen jako R^2) sledovaného parametru se pohyboval okolo 98 % u všech tří testovací

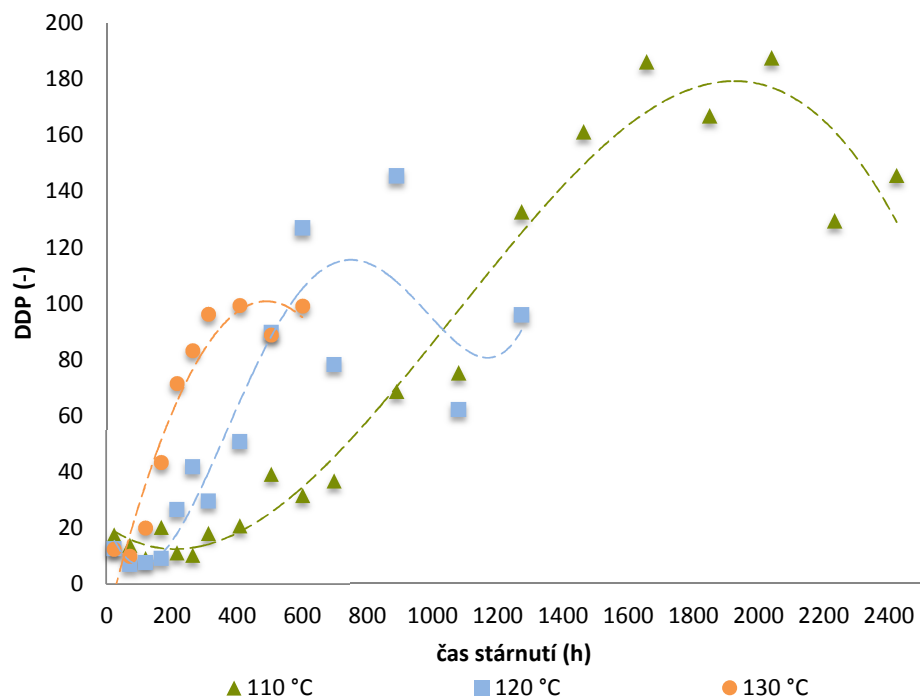
vaných teplot jak pro olej bez katalyzátorů, tak pro olej s katalyzátory. Taková data přináší velice uspokojivé výsledky z hlediska kvalitní predikce stavu oleje v budoucnu i přes to, že se změna parametru neprojevila lineárním trendem. Dále z výsledků vyplývá, že olej dosáhne hodnoty konečného kritéria zestárnutí průměrně při hodnotě absorbance 1,59.

5.4.4 Změna parametru DDP

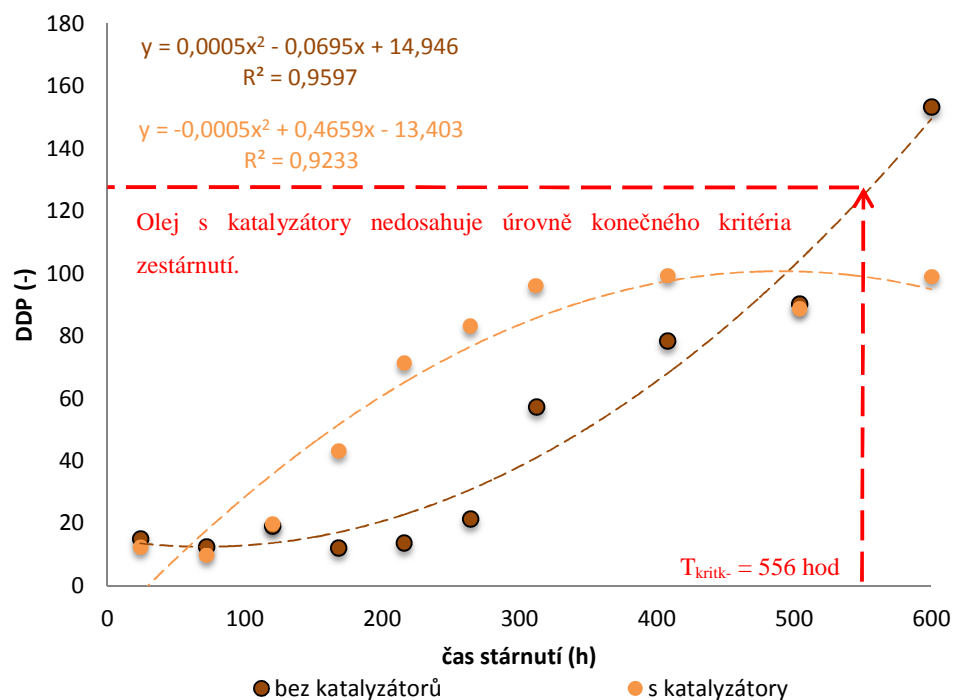
Dalším sledovaným parametrem pro techniku UV/VIS byl DDP. Význam a stanovení tohoto parametru byly vysvětleny v kapitole 4.3.4. Následující obrázky 5.19 a 5.20 již tradičně v této práci představují změnu DDP pro olej bez katalyzátorů a s katalyzátory v průběhu zrychleného tepelného stárnutí pro všechny tři úrovně testovací teploty. Porovnání olejů bez katalyzátorů a s katalyzátory bude v tomto případě vhodnější představit pro každou testovací teplotu zvlášť. Budou tak lépe patrné rozdíly v naměřených datech a bude porovnatelnější vliv katalyzátorů v oleji. Na obrázcích 5.21, 5.22, 5.23 je zobrazena změna parametru DDP, která byla zaznamenána pro testovací teploty od 130 °C do 110 °C. Všechny naměřené hodnoty parametru DDP jsou uvedeny v příloze A.10 této práce v tabulce A10.



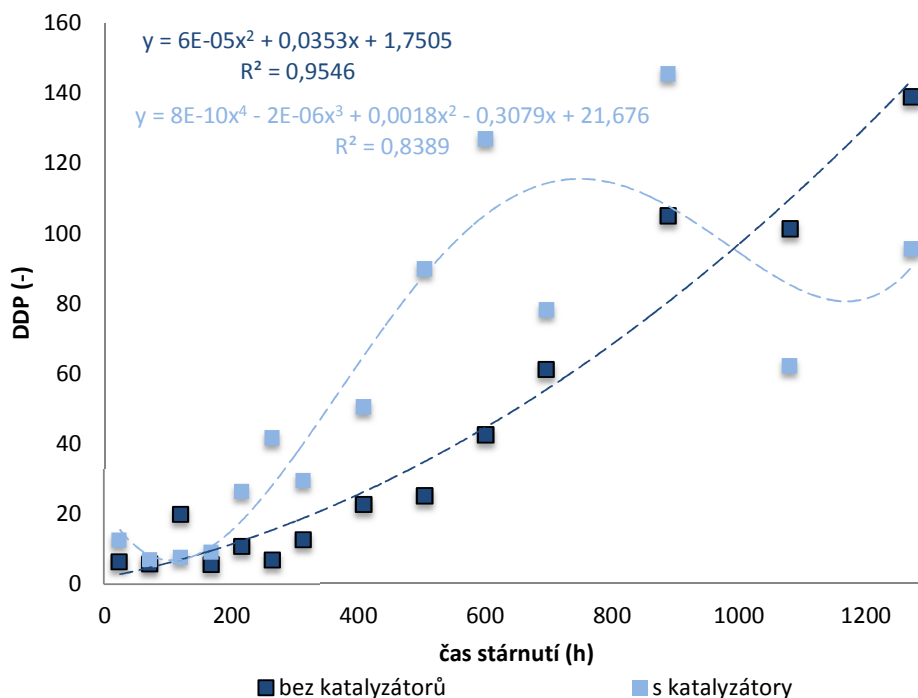
Obr. 5.19: Změna parametru DDP pro techniku UV/VIS v průběhu zrychleného tepelného stárnutí pro olej **bez katalyzátorů**.



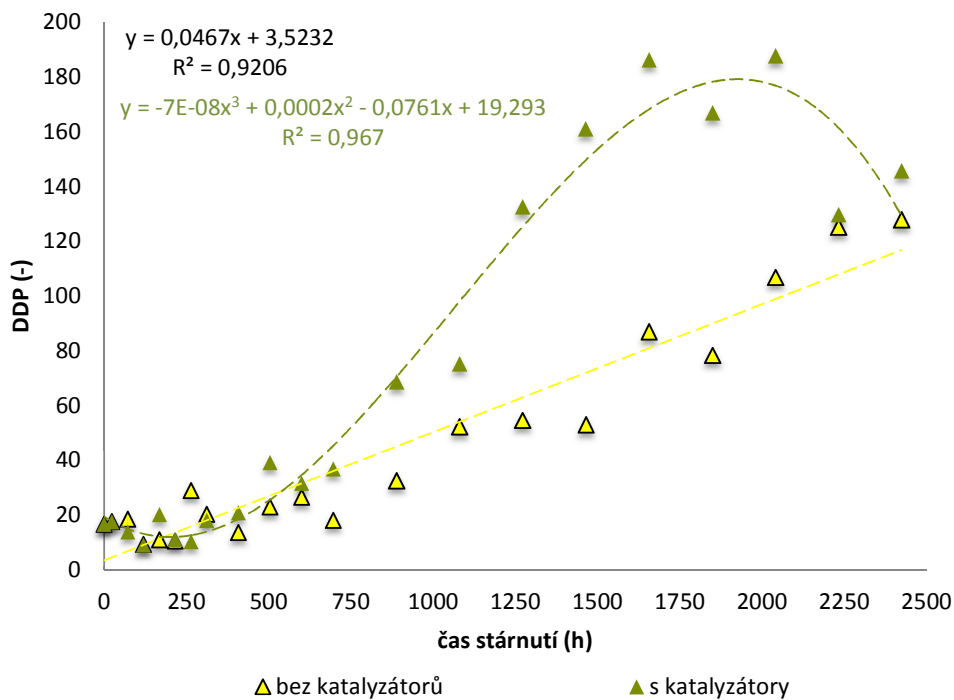
Obr. 5.20: Změna parametru DDP pro techniku UV/VIS v průběhu zrychleného tepelného stárnutí pro olej s katalyzátory.



Obr. 5.21: Změna parametru DDP pro techniku UV/VIS v průběhu zrychleného tepelného stárnutí při 130 °C pro olej bez katalyzátorů a s katalyzátory.



Obr. 5.22: Změna parametru DDP pro techniku UV/VIS v průběhu zrychleného tepelného stárnutí při 120 °C pro olej bez katalyzátorů a s katalyzátory.



Obr. 5.23: Změna parametru DDP pro techniku UV/VIS v průběhu zrychleného tepelného stárnutí při 110 °C pro olej bez katalyzátorů a s katalyzátory.

5.4.3 Diskuse k výsledkům a závěr pro parametr DDP

Z naměřených hodnot je znatelný silný rostoucí trend sledovaného parametru v průběhu stárnutí oleje. Dále je z výsledků patrné, že v čase stárnutí od 0 do 100 hodin je téměř nepatrná změna DDP v podstatě u všech tří úrovní testovací teploty. Nad 100 hodin stárnutí se začíná projevovat silný růst parametru DDP především u teploty 130 °C. Dále byl u teploty 130 °C očekávaný výrazný projev urychlení degradačního procesu oproti nižším testovacím teplotám, což naměřená data potvrzují.

Naměřená data byla podrobena regresní analýze pro matematický popis trendu ve změně sledovaného parametru DDP. Křivky, které popisují spojnicí trendu parametru DDP, jsou znázorněny na obrázcích 5.19 a 5.20, 5.21, 5.22, 5.23. Tyto spojnice trendu barevně korespondující s testovací teplotou a jsou zobrazeny čárkovanou čarou. Matematické rovnice trendu jsou umístěny rovněž na obrázcích, a rovněž barevně korespondují s úrovní testovací teploty, pro kterou jsou vztaženy.

Překvapující je, že změna sledovaného parametru se projevila silnou nelinearitu polynomu 3. a 4. řádu u oleje s katalyzátory pro všechny testovací teploty. U teploty 120 °C byla nelinearita nejvýraznější, viz obrázek 5.22. Koefficient determinace byl v rozmezí od 84 % do 96 %. Naproti tomu u oleje bez katalyzátorů se projevila změna parametru u všech testovacích teplot polynomem 2. řádu s koeficientem determinace od 92 do 96 %. Což nebylo očekáváno i vzhledem k teoretickým předpokladům, které byly představeny v kapitole 1.3.5 ve změně parametru DDP, viz tabulka 1.1 a 1.2.

Z obrázků 5.22, 5.23, 5.24 je patrné, že v oleji s katalyzátorem byly nastartovány silné nelineární degradační mechanismy. Vzhledem k silné degradaci, způsobující vysoké ztmavnutí vzorku, bylo nutné ředit olej v poměru 10:1. Důvodem byla neschopnost měřicí aparatury vyhodnocovat takovou míru intenzity zatmavění vzorku u olejů s katalyzátory. Takový zásah bohužel přináší do měření značnou chybu, která může být zodpovědná za průběh zaznamenané změny parametru pro olej s katalyzátory. Porovnání barevného odstínu olejů ve stejné době je demonstraci ukázáno (pouze pro testovací teplotu 120 °C) obrázku B.1v Příloze 10.

Vzhledem k silné nelinearitě u olejů s katalyzátory ztrácí význam určení konečného kritéria zestárnutí. Důvod je, že nelze na základě výsledků sledovaného parametru DDP provádět kvalitní predikci stavu oleje v budoucnosti. Na obrázku 5.21 je naznačeno odůvodnění tohoto tvrzení. Z tohoto obrázku je patrné, že olej s katalyzátory nedosahuje na

úroveň konečného kritéria. Dále u dalších testovacích teplot úrovni konečného kritéria zestárnutí odpovídá více $T_{\text{kritK+}}$, což je pro určení jednoznačného kritéria nevhodný stav.

6 Shrnutí dosažených výsledků a přínosy práce

V této práci byla řešena tematika hodnocení stavu minerálního oleje Nynas Lyra X, který se využívá jako kapalný izolační systém ve výkonových distribučních transformátorech. Úkolem práce bylo navrhnout pro vybrané moderní diagnostické techniky hodnotící parametry a mezní stavy těchto parametrů. Klíčovou činností bylo nalézt lepší metodiku pro hodnocení stavu oleje oproti tradičním diagnostickým metodám. Právě využití vybraných moderních technik, tj. FT-IR, DSC, BDS a UV/VIS přináší značný potenciál pro snížení celkové doby diagnostického procesu. Motivací autora pro tuto práci bylo také vylepšení současných postupů pro zrychlené tepelné stárnutí olejů. A to především díky využití katalyzátorů stárnutí, které jsou často opomíjeny v procesu zrychleného tepelného stárnutí.

Všechny cíle v práci byly úspěšně splněny, a to následujícím způsobem. Pro tři ze čtyř vybraných moderních technik, byly určeny hodnotící parametry a jejich mezní stavy (tzv. konečná kritéria zestárnutí). V tabulce 6.1 jsou sumarizovány hodnotící parametry společně s jejich určenými mezními stavy. Z výsledků vyplývá, že technikou FT-IR a UV/VIS lze aktuální stav transformátorového oleje analyzovat snadněji oproti tradičním diagnostickým technikám (například oproti měření ztrátového činitele na Scheringově můstku či měření obsahu vody v oleji pomocí metody Karl Fischera). Důvodů je několik. Analýza vzorku i s přípravou trvá velice krátkou dobu (přibližně 5 minut). Tyto techniky nejsou náročné na přípravu vzorku. Z přímo naměřené hodnoty parametrů u technik FT-IR a UV/VIS lze přímo rozhodnout o aktuálním stavu oleje na základě stanoveného konečného kritéria. Dále lze přímo z naměřené hodnoty určit následující servisní lhůtu v případě dostupnosti několika historických hodnot měřeného parametru. Důvodem je znalost trendů ve změně sledovaných parametrů. Výsledky dále potvrzují, že přítomnost mědi a papíru v transformátorovém oleji má zásadní vliv na urychlení degradačních procesů probíhajících v izolačním systému transformátoru v průběhu jeho provozního života. Pohledem techniky FT-IR dochází k dosažení úrovně konečného kritéria o 41 % dříve pro olej obsahující katalyzátory stárnutí než pro olej bez katalyzátorů. Využitím UV/VIS spektroskopie bylo dosaženo velmi podobných hodnot, konkrétně bylo stanoveno 45% zkrácení životnosti transformátorového oleje vlivem přítomných katalyzátorů stárnutí. Relevantnost naměřených dat byla v případě obou těchto technik potvrzena vysokou hodnotou koeficientů determinace (R^2) matematických funkcí využitých k proložení naměřených trendů ve sledovaných parametrech.

Tab. 6.1: Souhrn nejdůležitějších výsledků měření provedených v rámci experimentu disertační práce.

testovací teplota	$T_{krit,K-}$ (h)	FT-IR technika			DSC technika			BDS technika			UV/VIS technika		
		$C\%$ (%)	$AU_{T_{krit}}$	$T_{krit,K+}$ (h)	$C\%$ (%)	T_{onset} T_{krit}	$T_{krit,K+}$ (h)	$C\%$ (%)	Tan $\delta_{T_{krit}}$	$T_{krit,K+}$ (h)	$C\%$ (%)	$AU_{T_{krit}}$	$T_{krit,K+}$ (h)
130 °C	556	46	0,72	302	neurčeno			16	0,03	466	53	1,65	264
120 °C	1177	29	0,74	835	z důvodu značných nelinearit ve změně sledovaného parametru			30	0,05	825	39	1,89	718
110 °C	2197	48	0,77	1143				neurčeno			43	1,23	1253
Průměrná hodnota		41	0,74					23	0,04		45	1,59	

Legenda	
$C\%$	parametr určující o kolik % dříve dosáhne olej s katalyzátory úrovně konečného kritéria zestárnutí oproti oleji bez katalyzátorů
$AU_{T_{krit}}$	konečné kritérium zestárnutí pro parametr absorpance
DSC T_{onset}	konečné kritérium zestárnutí pro parametr nejnižší teploty prvního termooxidačního píku
$Tan \delta_{T_{krit}}$	konečné kritérium zestárnutí pro parametr ztrátového činitele
$T_{krit,K-}$ (h)	pouze pro olej bez katalyzátorů - zrychlený čas, za který dosáhne sledovaný parametr limitního stavu upozorňují na konec životnosti oleje
$T_{krit,K+}$ (h)	pouze pro olej s katalyzátory - zrychlený čas, za který dosáhne sledovaný parametr limitního stavu upozorňují na konec životnosti oleje

Třetí ze čtyř technik, u které byl určen hodnotící parametr společně s mezním stavem, byla technika BDS. U této techniky muselo být značné množství naměřených dat vyřazeno, vzhledem k výskytu řady odlehlých hodnot. Proto je nutné závěrečné výsledky pro techniku BDS brát s určitou rezervou. Bylo zjištěno, že hodnota určeného konečného kritéria koresponduje s výchozím konečným kritériem, což je velice pozitivní. Dále technikou BDS bylo zaznamenáno, že olej vystavený katalyzátorům dosáhne úrovně konečného kritéria o 26 % dříve než olej bez katalyzátorů. Rozdíl dosažení úrovně konečného kritéria ve srovnání s FT-IR a UV/VIS může být způsoben analýzou zcela jiných strukturálních změn v oleji.

Poslední využitá technika, která sloužila k hodnocení stavu oleje v průběhu jeho zrychleného provozního života, byla DSC. Naměřené hodnoty sledovaného parametru se projevily nelineární změnou, která je pro predikci stavu oleje zcela nevhodná. Proto nebylo přistoupeno k určení mezních stavů pro sledovaný parametr. Důvodů těchto nelinearit může být celá řada. Hypoteticky autor upozorňuje na možnost špatného způsobu odběru měřených vzorků, ovšem pro potvrzení takové hypotézy by bylo potřeba provést další rozsáhlý experiment.

Z výše shrnutých výsledků této práce lze za její hlavní přínosy považovat návrh postupů pro zefektivnění diagnostiky stavu elektroizolačního systému transformátoru, stanovení konečných kritérií zestárnutí pro konkrétní typ oleje a v poslední řadě přesnou kvantifikaci vlivu katalyzátorů na snížení životnosti transformátorového oleje.

7 Závěr

Úvod této práce zmiňuje, že moderní diagnostické techniky pro analýzu transformátorového oleje jsou trendem a přinášejí mnohé výhody oproti tradičním diagnostickým technikám, např. v podobě rychlosti analýzy a často i nižší náročnosti na přípravu nebo množství vzorku. Což je pozitivní. Současné tradiční metody využívané pro diagnostiku olejů jsou na jednu stranu dostačující, ale na druhou stranu musí být často obsluhovány zkušenými technikami s výbornou zručností a znalostí měřicího procesu. Moderní diagnostické techniky už řadu měřicích procesů vykonávají automaticky. Nicméně inovativní je na moderních technikách především způsob analýzy, kdy nejsou sledovány dielektrické parametry, ale převážně přímo změny v chemické struktuře testovaného oleje. Ovšem jejich rozšíření v praxi brání především neověřené mezní stavy měřených parametrů. Tato práce však přináší výsledky, které tento hendikep vyvracejí. Mezní stavy pro parametry vybraných moderních technik byly v této práci stanoveny a ověřeny při dlouhodobém teplotním stárnutí minerálního oleje. Jedinečná je tato práce především v tom, že parametry a tzv. konečná kritéria zestárnutí byla ověřena na oleji, který byl vystaven také účinkům katalyzátorů během zrychleného tepelného stárnutí. Tímto způsobem byl napodoben životní cyklus oleje v transformátoru a určeny podmínky, za kterých olej dosáhne ukončení své životnosti. Naměřená data společně s konečnými kritérii zestárnutí urychlují a zjednodušují proces hodnocení stavu oleje. Výstupy této práce mohou mít potenciál pro využití u provozovatelů transformátorů, kteří často provádějí jejich diagnostiku stále tradičním způsobem.

Použitá literatura

- [1] SAHA, T.K., M. DARVENIZA, D.J.T. HILL a T.T. LE. Electrical and chemical diagnostics of transformers insulation. B. Accelerated aged insulation samples. IEEE Transactions on Power Delivery [online]. 12(4), 1555-1561 [cit. 2019-01-04]. DOI: 10.1109/61.634175. ISSN 08858977.
- [2] KACHLER, A.J. a I. HOHLEIN. Aging of cellulose at transformer service temperatures. Part 1: Influence of type of oil and air on the degree of polymerization of pressboard, dissolved gases, and furanic compounds in oil. IEEE Electrical Insulation Magazine [online]. 2005, 21(2), 15-21 [cit. 2019-01-04]. DOI: 10.1109/MEI.2005.1412215. ISSN 0883-7554.
- [3] LESSARD, M.C., L. VAN NIFTERIK, M. MASSE, J.F. PENNEAU a R. GROB. Thermal aging study of insulating papers used in power transformers. In: Proceedings of Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena - CEIDP '96 [online]. IEEE, 1996, s. 854-859 [cit. 2019-01-04]. DOI: 10.1109/CEIDP.1996.564642. ISBN 0-7803-3580-5.
- [4] NORAZHAR, Abu Bakar, A. ABU-SIADA a S. ISLAM. A review on chemical diagnosis techniques for transformer paper insulation degradation. In: 2013 Australasian Universities Power Engineering Conference (AUPEC) [online]. IEEE, 2013, 2013, s. 1-6 [cit. 2019-01-04]. DOI: 10.1109/AUPEC.2013.6725476. ISBN 978-1-86295-913-2.
- [5] ČSN ISO 18095 (011462) - Monitorování stavu a diagnostika výkonových transformátorů. Praha, 2019.
- [6] ČSN EN 60599 ed. 2 (346726) - Elektrická zařízení v provozu plněná minerálním olejem - Návod pro interpretaci výsledků analýz rozpuštěných a volných plynů. Praha, 2016.
- [7] ČSN EN 60247 (346719) Izolační kapaliny - Měření relativní permitivity, dielektrického ztrátového činitele ($\tan \delta$) a rezistivity při stejnosměrném napětí. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2005.
- [8] POLANSKY, R., P. PROSR, R. VIK, D. MORAVCOVA a J. PIHERA. Comparison of the mineral oil lifetime estimates obtained by differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy, and dielectric dissipation factor measurements. Thermochemica Acta [online]. 2017, 647, 86-93 [cit. 2019-01-04]. DOI: 10.1016/j.tca.2016.12.002. ISSN 00406031.
- [9] POLANSKY, R., P. PROSR a J. PIHERA. Determination of the thermal endurance of transformer oil by structural analyses. In: 2014 IEEE 18th International Conference on Dielectric Liquids (ICDL) [online]. IEEE, 2014, 2014, s. 1-4 [cit. 2019-01-04]. DOI: 10.1109/ICDL.2014.6893097. ISBN 978-1-4799-2063-1
- [10] BOUAICHA, A., I. FOFANA a M. FARZANEH. Influence of the Relative Amount of Paper on Aged Mineral Oil Decay Products. In: 2008 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena [online]. IEEE, 2008, 2008, s. 91-94 [cit. 2019-01-04]. DOI: 10.1109/CEIDP.2008.4772844. ISBN 978-1-4244-2548-8.

- [11] HOSIER, I. L., A. S. VAUGHAN a S. G. SWINGLER. Studies on the ageing behavior of various synthetic and natural insulation oils. In: 2008 IEEE International Conference on Dielectric Liquids [online]. IEEE, 2008, 2008, s. 1-4 [cit. 2019-01-04]. DOI: 10.1109/ICDL.2008.4622471. ISBN 978-1-4244-1585-4.
- [12] MENTLÍK, Václav. Diagnostika elektrických zařízení. Praha: BEN - technická literatura, 2008. ISBN 978-80-7300-232-9.
- [13] N'CHO, Janvier, Issouf FOFANA, Yazid HADJADJ a Abderrahmane BEROUAL. Review of Physicochemical-Based Diagnostic Techniques for Assessing Insulation Condition in Aged Transformers. *Energies* [online]. 2016, 9(5) [cit. 2019-08-03]. DOI: 10.3390/en9050367. ISSN 1996-1073. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1996-1073/9/5/367>
- [14] PUKEL, G. J., H. M. MUHR a W. LICK. Transformer diagnostics: Common used and new methods. Institute of High Voltage Engineering and System Management, Graz, University of Technology, Inffeldgasse 18, A-8010 Graz/Austria [online]. 2006, , 4 [cit. 2017-02-1.
- [15] HIGGINS, Frank a John SEELENBINDER. Onsite FTIR quantitative analysis of water in mineral-based oils using a novel water stabilization technique. Agilent Technologies Danbury, CT, USA. 2013, (5991-0672EN)
- [16] SAHA, T.K. Review of modern diagnostic techniques for assessing insulation condition in aged transformers. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* [online]. 2003, 10(5), 903-917 [cit. 2019-08-03]. DOI: 10.1109/TDEI.2003.1237337. ISSN 1070-9878. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/1237337/>
- [17] YOSHIDA, H., Y. ISHIOKA, T. SUZUKI, T. YANARI a T. TERANISHI. Degradation of Insulating Materials of Transformers. *IEEE Transactions on Electrical Insulation* [online]. 1987, EI-22(6), 795-800 [cit. 2019-08-03]. DOI: 10.1109/TEI.1987.298942. ISSN 0018-9367. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/4081487/>
- [18] LAURICHESSE, Delphine, Yves BERTRAND, Chau TRAN-DUY a Valerie MURIN. Ageing diagnosis of MV/LV distribution transformers via chemical indicators in oil. In: 2013 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC) [online]. IEEE, 2013, 2013, s. 464-468 [cit. 2019-08-03]. DOI: 10.1109/EIC.2013.6554289. ISBN 978-1-4673-4744-0. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=6554289>
- [19] Voženílek, O., Novotný, V., Míndl P.: Elektrotechnické měniče, ČVUT Praha 2011.
- [20] FU, Qiang, Mengjun WANG, Tiansheng CHEN, Xudong LI, Jian LI a Jing ZHANG. The relationship between carbon oxides in oil and thermal aging degree of oil-paper insulation. In: 2016 IEEE International Conference on High Voltage Engineering and Application (ICHVE) [online]. IEEE, 2016, 2016, s. 1-4 [cit. 2019-08-03]. DOI: 10.1109/ICHVE.2016.7800689. ISBN 978-1-5090-0496-6. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/7800689/>

- [21] STEVENS, G.C. a A.M. EMSLEY. Review of chemical indicators of degradation of cellulosic electrical paper insulation in oil-filled transformers. IEE Proceedings - Science, Measurement and Technology [online]. 1994, 141(5), 324-334 [cit. 2019-08-03]. DOI: 10.1049/ip-smt:19949957. ISSN 1350-2344. Dostupné z: https://digital-library.theiet.org/content/journals/10.1049/ip-smt_19949957
- [22] KACHLER, A.J. a I. HOHLEIN. Aging of cellulose at transformer service temperatures. Part 1: Influence of type of oil and air on the degree of polymerization of pressboard, dissolved gases, and furanic compounds in oil. IEEE Electrical Insulation Magazine [online]. 2005, 21(2), 15-21 [cit. 2019-08-03]. DOI: 10.1109/MEI.2005.1412215. ISSN 0883-7554. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/1412215/>
- [23] ČSN EN 60422 - Minerální izolační oleje v elektrických zařízeních- Návod pro kontrolu a údržbu: IEC 60422:2013. Ed. 2. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2013.
- [24] CHAKRAVORTI, Sivaji, Debangshu DEY a Biswendu CHATTERJEE. Recent Trends in the Condition Monitoring of Transformers [online]. London: Springer London, 2013 [cit. 2019-08-03]. Power Systems. DOI: 10.1007/978-1-4471-5550-8. ISBN 978-1-4471-5549-2.
- [25] Hodnocení transformátorového oleje pro diagnostiku transformátoru. Časopis elektro [online]. Jacek Neumann, ELDIAG, s. r. o.: časopis elektro, 2017 [cit. 2019-02-02]. Dostupné z: <http://www.odbornecasopisy.cz/elektro/clanek/hodnoceni-transformatoroveho-oleje-pro-diagnostiku-transformatoru--2649>
- [26] BARTÁK, Alexandr a kol. Diagnostika poruch izolací elektrických strojů. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1984.
- [27] SUMARYADI, Tona INDORA a Ngapuli Irma SINISUKA. Harmonic current impact to capability of transformer #7 Pulogadung s/s. In: 2009 International Conference on Electrical Engineering and Informatics [online]. IEEE, 2009, 2009, s. 659-662 [cit. 2019-08-03]. DOI: 10.1109/ICEEI.2009.5254735. ISBN 978-1-4244-4913-2. Dostupné z: <https://ieeexplore.ieee.org/document/5254735/>
- [28] KURSCHNER K., Chemie dřeva - II svazek technologie dřeva., vydavatelstvo roh Bratislava.,1952.
- [29] Měření ztrátového činitele izolace VN střídavým napětím sinusového průběhu frekvencí 0,01-0,2 Hz. EN-Centrum [online]. Praha: EN.Centrum, s.r.o. Lidická 66, Praha 5-Smíchov, 2006, , 2 [cit. 2019-08-03]. Dostupné z: <http://files.enccentrum.webnode.cz/200000>.
- [30] MENTLÍK, Václav. Dielektrické prvky a systémy. Praha: BEN - technická literatura, 2006. ISBN 80-7300-189-6.
- [31] Infrared Spectroscopy [online]. UC Davis Library, the California State University Affordable Learning Solutions Program, 2017 [cit. 2019-05-29]. Dostupné z: https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_

Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy

[32] Termická analýza – termogravimetrie (TGA). Chempoint [online]. 2017 [cit. 2017-02-21]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kucerik-1>.

[33] CHIAVARO, Emma. Differential scanning calorimetry: applications in fat and oil technology. Boca Raton: Taylor & Francis, 2015. ISBN 9781466591523.

[34] PLAČEK, V. Assessment of parameters for simulation of thermal ageing of materials in nuclear power plants using DSC. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry [online]. 2005, 80(2), 525-528 [cit. 2019-08-03]. DOI: 10.1007/s10973-005-0688-4. ISSN 1388-6150. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10973-005-0688-4>

[35] LEONG, Yang, Pin KER, M. JAMALUDIN, Saifuddin M. NOMANBHAY, Aiman ISMAIL, Fairuz ABDULLAH, Hui LOOE a Chin LO. UV-Vis Spectroscopy: A New Approach for Assessing the Color Index of Transformer Insulating Oil. Sensors [online]. 2018, 18(7) [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.3390/s18072175. ISSN 1424-8220. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1424-8220/18/7/2175>

[36] UHROVÁ, Helena. Laboratorní cvičení z fyziky. Vyd. 3. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013. ISBN 978-80-7080-845-0.

[37] FOFANA, Issouf a Yazid HADJADJ. Electrical-Based Diagnostic Techniques for Assessing Insulation Condition in Aged Transformers [online]. Basel: mdpi journal, 2016 [cit. 2019-04-24]. ISBN ISBN 978-3-03897-442-0. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/1996-1073/9/9/679>

[38] HADJADJ, Y., I. FOFANA, John SABAU a Eduardo BRIOSSO. Assessing insulating oil degradation by means of turbidity and UV/VIS spectrophotometry measurements. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation [online]. 2015, 22(5), 2653-2660 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1109/TDEI.2015.005111. ISSN 1070-9878. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=7311041>

[39] YAMAGATA, Naoki, Katsunori MIYAGI a Etsuo OE. Diagnosis of thermal degradation for thermally upgraded paper in mineral oil. In: 2008 International Conference on Condition Monitoring and Diagnosis [online]. IEEE, 2008, 2008, s. 1000-1004 [cit. 2019-08-03]. DOI: 10.1109/CMD.2008.4580450. ISBN 978-1-4244-1621-9. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/4580450/>

[40] ČSN EN 60216-1 (34 6416). Elektroizolační materiály – Vlastnosti tepelné odolnosti – Část 1: Proces stárnutí a vyhodnocení výsledků zkoušky. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2007.

[41] ČSN EN 60216-3 ED.2 - Elektroizolační materiály - Vlastnosti tepelné odolnosti - Část 3: Předpisy pro výpočet charakteristik dlouhodobé tepelné odolnosti. 2. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2007.

[42] Hodnocení transformátorového oleje pro diagnostiku transformátoru. Časopis elektro [online]. Jacek Neumann, ELDIAG, s. r. o.: časopis elektro, 2017 [cit. 2019-02-02]. Dostupné z: <http://www.odbornecasopisy.cz/clanek/hodnoceni-transformatoroveho-oleje-pro-diagnostiku-transformatoru--2649>.

- [43] LI, Shanghua, Mattias KARLSSON, Rongsheng LIU, Anwar AHNIYAZ, Andrea FORNARA a Eric Johansson SALAZAR-SANDOVAL. The effect of ceria nanoparticles on the breakdown strength of transformer oil. In: 2015 IEEE 11th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM) [online]. IEEE, 2015, 2015, s. 289-292 [cit. 2019-08-03]. DOI: 10.1109/ICPADM.2015.7295265. ISBN 978-1-4799-8903-4. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/7295265/>
- [44] HOSIER, I., A. GUUSHAA, E. WESTENBRINK, C. ROGERS, A. VAUGHAN a S. SWINGLER. Aging of biodegradable oils and assessment of their suitability for high voltage applications. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation [online]. 2011, 18(3), 728-738 [cit. 2019-08-03]. DOI: 10.1109/TDEI.2011.5931059. ISSN 1070-9878. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/5931059/>
- [45] BANDARA, Kapila, Chandima EKANAYAKE, Tapan Kumar SAHA a Pratheep Kumar ANNAMALAI. Understanding the ageing aspects of natural ester based insulation liquid in power transformer. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation [online]. 2016, 23(1), 246-257 [cit. 2019-08-03]. DOI: 10.1109/TDEI.2015.004744. ISSN 1070-9878. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/7422567/>
- [46] MITCHINSON, P.M., I.L. HOSIER, P.L. LEWIN, A.S. VAUGHAN, G.C. CHEN a P. JARMAN. An Experiment to Evaluate the Benefits of Processing Aged Transformer Oil. Conference Record of the 2006 IEEE International Symposium on Electrical Insulation [online]. IEEE, 2006, 23(1), 89-92 [cit. 2019-01-08].
- [47] BAKAR, Norazhar, A. ABU-SIADA a S. ISLAM. A review of dissolved gas analysis measurement and interpretation techniques. IEEE Electrical Insulation Magazine [online]. 2014, 30(3), 39-49 [cit. 2019-02-02]. DOI: 10.1109/MEI.2014.6804740. ISSN 0883-7554. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/6804740/>
- [48] Featured Utility Products: Analysis of 2, 6 di-tertiary Butyl para Cresol Dielectric Fluid Inhibitor with a Portable Infrared Analyzer [online]. Tulsa, OK 74112 USA: PennWell Corporation, 2019 [cit. 2019-04-27]. Dostupné z: <https://www.utilityproducts.com/articles/print/volume-5/issue-11/product-focus/td-automation/analysis-of-2-6-di-tertiary-butyl-para-cresol-dielectric-fluid-inhibitor-with-a-portable-infrared-analyzer.html>
- [49] Agilent: Determination of Phenolic Antioxidant DBPC and DBP Levels in Electrical Insulating Oil [online]. USA: Agilent Technologies, 2015 [cit. 2019-04-27]. Dostupné z: <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-6380EN.pdf>
- [50] On-site Additive Depletion and Oxidation Monitoring in Turbine Oils by FTIR Spectroscopy [online]. Agilent Technologies: Christopher Sasso, 2011 [cit. 2019-02-16]. Dostupné z: https://www.agilent.com/cs/library/slidepresentation/public/GCC2011-Wksp_FT-IR_Spec_Presentation.pdf

[51] MEHMOOD, Muhammad Ali, Jian LI, Feipeng WANG, Zhengyong HUANG, Jawad AHMAD a M. Shoaib BHUTTA. Analyzing the health condition and chemical degradation in field aged transformer insulation oil using spectroscopic techniques. In: 2018 International Conference on Diagnostics in Electrical Engineering (Diagnostika) [online]. IEEE, 2018, 2018, s. 1-4 [cit. 2019-02-02]. DOI: 10.1109/DIAGNOSTIKA.2018.8526138. ISBN 978-1-5386-4423-2. Dostupné z: <https://ieeexplore.ieee.org/document/8526138/>

[52] LADYKA, Nadiia a Jaroslav ČERNÝ. Laboratorní testování oxidační stability turbínových olejů. Paliva [online]. VŠCHT Praha, 2012, 2012, 2012(3) [cit. 2019-05-08]. ISSN 1804-2058. Dostupné z: <http://paliva.vscht.cz/cz/archiv-clanku/detail/16>

[53] TANG, Chao, Rui-jin LIAO, Li-jun YANG a Fei-long HUANG. Research on the dielectric properties and breakdown voltage of transformer oil-paper insulation after accelerating thermal ageing. In: 2010 International Conference on High Voltage Engineering and Application [online]. IEEE, 2010, 2010, s. 389-392 [cit. 2019-08-03]. DOI: 10.1109/ICHVE.2010.5640744. ISBN 978-1-4244-8283-2. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/5640744/>

[54] GUERBAS, F., L. ADJAOUT, A. ABADA a D. RAHAL. Thermal aging effect on the properties of new and reclaimed transformer oil. In: 2016 IEEE International Conference on High Voltage Engineering and Application (ICHVE) [online]. IEEE, 2016, 2016, s. 1-4 [cit. 2019-04-28]. DOI: 10.1109/ICHVE.2016.7800698. ISBN 978-1-5090-0496-6. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/7800698/>

[55] TAO, Fengbo, Jiansheng LI, Chao WEI, Yuanlong LI a Jing ZHANG. Thermal ageing effect on the failure time of oil-paper insulation at combined AC-DC voltage. In: 2016 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC) [online]. IEEE, 2016, 2016, s. 284-287 [cit. 2019-08-03]. DOI: 10.1109/EIC.2016.7548602. ISBN 978-1-4673-8706-4. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/7548602/>

[56] YANG, Lijun, Yuandi LIN, Ruijin LIAO, Xuotong ZHAO, Weidong SUN a Yiyi ZHANG. Effects of temperature and aging on furfural partitioning in the oil-paper system of power transformers. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation [online]. 2016, 23(3), 1393-1401 [cit. 2019-08-03]. DOI: 10.1109/TDEI.2015.005530. ISSN 1070-9878. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/7534617/>

[57] DUMITRAN, Laurentiu Marius, Radu SETNESCU, Petru V. NOTINGHER, Laurentiu Viorel BADICU a Tanta SETNESCU. Method for lifetime estimation of power transformer mineral oil. Fuel [online]. 2014, 117, 756-762 [cit. 2019-04-29]. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.10.002. ISSN 00162361. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236113009435>

[58] Kauffman R. E., Rhine W. E.: Development of a Remaining Useful Life of a Lubricant. Evaluation Technique. Part 1: Differential Scanning Calorimetry. Lubrication Engineering 44, 1988, 154

[59] Walker J. A., Tsang W.: Characterization of Oils by Differential Scanning Calorimetry. SAE Technical Paper No. 801383, 1980.

- [60] Clark D.B., Klaus E.E. and Hsu S.M. The role of iron and copper in the oxidation degradation of lubricating oils. *STLE Lubr. Eng.* 1985, 41, 5, 280-287
- [61] SUWARNO, T. WIDYANUGRAHA, PC Didit HS a SUHARTO. Dielectric properties of silicone oil, natural ester, and mineral oil under accelerated thermal aging. In: 2012 IEEE International Conference on Condition Monitoring and Diagnosis [online]. IEEE, 2012, 2012, s. 1139-1142 [cit. 2019-02-03]. DOI: 10.1109/CMD.2012.6416360. ISBN 978-1-4673-1020-8. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/6416360/>
- [62] LI YAFEI, LI FEI, ZHENG WENJIE, ZHONG LISHENG, YU QINXUE, ZHAO YAOHONG a QIAN YIHUA. Suppressive effect of metal deactivator on the corrosion sulfur of wrapped copper immersed in mineral insulation oil. In: 2016 International Conference on Condition Monitoring and Diagnosis (CMD) [online]. IEEE, 2016, 2016, s. 412-415 [cit. 2019-02-03]. DOI: 10.1109/CMD.2016.7757847. ISBN 978-1-5090-3398-0. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/7757847/>
- [63] LI, Jinzhong, Weidong SUN, Sihang GAO a Lijun YANG. Influence of the antioxidant on the long-term ageing characteristics of oil-paper insulation and the deposition and migration of copper sulphide in oil-immersed transformers. *IET Electric Power Applications* [online]. 2016, 10(7), 675-680 [cit. 2019-02-03]. DOI: 10.1049/iet-epa.2015.0621. ISSN 1751-8660. Dostupné z: <https://digital-library.theiet.org/content/journals/10.1049/iet-epa.2015.0621>
- [64] MITCHINSON, P., P. LEWIN, I. HOSIER, G. CHEN, P. JARMAN a P. JARMAN. Oil reclamation - just a question of moisture?. 2006 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena [online]. IEEE, 2006, 2006, 23(1), 73-76 [cit. 2019-01-08]. DOI: 10.1109/CEIDP.2006.312065. ISBN 1-4244-0546-7. ISSN 1070-9878. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/4105373/>
- [65] BANDARA, Kapila, Chandima EKANAYAKE a Tapan K SAHA. Comparative study to understand behaviour of natural ester as transformer insulating liquid. In: 2015 IEEE 10th International Conference on Industrial and Information Systems (ICIIS) [online]. IEEE, 2015, 2015, s. 117-121 [cit. 2019-02-02]. DOI: 10.1109/ICIINFS.2015.7398996. ISBN 978-1-5090-1741-6. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/7398996/>
- [66] FOFANA, I., A. BOUAÏCHA, M. FARZANEH, J. SABAU, D. BUSSIÈRES a E.B. ROBERTSON. Decay products in the liquid insulation of power transformers. *IET Electric Power Applications* [online]. 2010, 4(3) [cit. 2019-08-03]. DOI: 10.1049/iet-epa.2009.0181. ISSN 17518660. Dostupné z: <https://digital-library.theiet.org/content/journals/10.1049/iet-epa.2009.0181>
- [67] CHANTRAPORNCHAI, Withida, Fergus CLYDESDALE a D.Julian MCCLEMENTS. Theoretical and Experimental Study of Spectral Reflectance and Color of Concentrated Oil-in-Water Emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 1999, 218(1), 324-330 [cit. 2019-08-03]. DOI: 10.1006/jcis.1999.6428. ISSN 00219797. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979799964287>

[68] SMITH, Jill R. a P. K. SEN. Corrosive Sulfur in Transformer Oil. In: 2010 IEEE Industry Applications Society Annual Meeting [online]. IEEE, 2010, 2010, s. 1-4 [cit. 2019-08-03]. DOI: 10.1109/IAS.2010.5616912. ISBN 978-1-4244-6393-0. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/5616912/>

[69] LEE, Dem, Jeffrey LEE, Cheng Chih CHEN a Alice LIN. Evaluation of the anti-corrosion capacity for various electronics by way of accelerated corrosion testing platform. In: 2016 11th International Microsystems, Packaging, Assembly and Circuits Technology Conference (IMPACT) [online]. IEEE, 2016, 2016, s. 159-163 [cit. 2019-08-03]. DOI: 10.1109/IMPACT.2016.7800066. ISBN 978-1-5090-4769-7. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/7800066/>

[70] SERRA, Stefano, Matteo FATTORI, Peter MORSHUIS a Gian Carlo MONTANARI. A new advanced Sensor for corrosive sulphur detection and monitoring. In: 2014 IEEE 18th International Conference on Dielectric Liquids (ICDL) [online]. IEEE, 2014, 2014, s. 1-4 [cit. 2019-08-03]. DOI: 10.1109/ICDL.2014.6893080. ISBN 978-1-4799-2063-1. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/6893080/>

[71] ASTM D1275-15, Standard Test Method for Corrosive Sulfur in Electrical Insulating Liquids, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015,

[72] E-ChemBook: Rychlost chemických reakcí [online]. RNDr. Jan Břížďala, 2019 [cit. 2019-04-27]. Dostupné z: <http://e-chembook.eu/rychlost-chemickyh-reakci>.

[73] KAPLAN, Isaac R., Jimmy RASCO a Shan-Tan LU. Chemical Characterization of Transformer Mineral-Insulating Oils. Environmental Forensics [online]. 2010, 11(1-2), 117-145 [cit. 2019-08-03]. DOI: 10.1080/15275920903558760. ISSN 1527-5922. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15275920903558760>

[74] MORTIER, Roy M., Malcolm F. FOX a Stefan T. ORSZULIK, ed. Chemistry and Technology of Lubricants [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 2010 [cit. 2019-08-03]. DOI: 10.1023/b105569. ISBN 978-1-4020-8661-8.

[75] X. Maleville, D. Faure, A. Legros, J.C. Hipeaux, Oxidation of mineral base oils of petroleum origin: the relationship between chemical composition, thickening, and composition of degradation products, *Lubr. Sci.* 9 (1996) 1–60, <http://dx.doi.org/10.1002/ls.3010090102>.

[76] Rabelo Neto RC, Lima DO, Pinheiro TDS, Almeida RF, Castro Dantas TN, Dantas MSG, et al. Thermo-Oxidative Stability of Mineral Naphthenic Insulating Oils: Combined Effect of Antioxidants and Metal Passivator. *Ind Eng Chem Res* 2004;43:7428–34. doi:10.1021/ie049645o.

[77] BOWMAN, W.F. a G.W. STACHOWIAK. Determining the oxidation stability of lubricating oils using sealed capsule differential scanning calorimetry (SCDSC). *Tribology International* [online]. 1996, 29(1), 27-34 [cit. 2019-04-28]. DOI: 10.1016/0301-679X(95)00030-8. ISSN 0301679X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0301679X95000308>

[78] BETIE, A., F. MEGHNEFI, I. FOFANA a Z. YEO. On the impacts of ageing and moisture on dielectric response of oil impregnated paper insulation systems. In: 2012 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena [online]. IEEE, 2012, 2012, s. 219-222 [cit. 2019-08-03]. DOI: 10.1109/CEIDP.2012.6378760. ISBN 978-1-4673-1252-3. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/6378760/>

[79] BERNARD, Natasa a Biljana CUCEK. Methods for monitoring age-related changes in transformer oils. In: 2014 IEEE 18th International Conference on Dielectric Liquids (ICDL) [online]. IEEE, 2014, 2014, s. 1-5 [cit. 2019-08-03]. DOI: 10.1109/ICDL.2014.6893173. ISBN 978-1-4799-2063-1. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=6893173>

[80] CEZ Group, Company standard -warning diagnostics of unrotating electrical machines - power transformers. Evidence number 00/08., n.d.

[81] CEZ Group, Company standard -warning diagnostics of unrotating electrical machines - power transformers. Evidence number 00/05., n.d.

[82] Oxidační stabilita, nitrace oleje [online]. Ústav technologie ropy a petrochemie, VŠCHT Praha: pema, 2019 [cit. 2019-02-10]. Dostupné z: <https://www.oleje-pema.cz/cs/oxidacni-stabilita-nitrace-oleje.html>.

[83] W.A. Yehye, N.A. Rahman, A. Ariffin, S.B. Abd Hamid, A.A. Alhadi, F.A. Kadir, M. Yaeghoobi, Understanding the chemistry behind the antioxidant activities of butylated hydroxytoluene (BHT): a review, Eur. J. Med. Chem. 101 (2015) 295–312, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.06.026>.

[84] ASTM D924-15, Standard Test Method for Dissipation Factor (or Power Factor) and Relative Permittivity (Dielectric Constant) of Electrical Insulating Liquids, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015

[85] MAINA, R., V. TUMIATTI, M. POMPILI a R. BARTNIKAS. Corrosive sulfur effects in transformer oils and remedial procedures. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation [online]. 2009, 16(6), 1655-1663 [cit. 2019-08-03]. DOI: 10.1109/TDEI.2009.5361586. ISSN 1070-9878. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/5361586/>

[86] BABURAO, K., Daya SHUKLA a Nalin NANAVATI. Depletion rate of oxidation inhibitor in hydroprocessed mineral insulating oil and naphthenic oils. In: 2012 IEEE International Conference on Condition Monitoring and Diagnosis [online]. IEEE, 2012, 2012, s. 261-264 [cit. 2019-08-03]. DOI: 10.1109/CMD.2012.6416426. ISBN 978-1-4673-1020-8. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/6416426/>

[87] ČSN EN 62535 (346708): Izolační kapaliny - Zkušební metoda pro stanovení potenciálně korozivní síry v použitém a nepoužitém izolačním oleji. 10/2009. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2009.

[88] ČSN EN 61125: Nové izolační kapaliny na bázi uhlovodíků. Zkušební metody na vyhodnocování oxidační stálosti. 02/1996. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1996.

- [89] LI YAFEI, LI FEI, ZHENG WENJIE, ZHONG LISHENG, YU QINXUE, ZHAO YAOHONG a QIAN YIHUA. Suppressive effect of metal deactivator on the corrosion sulfur of wrapped copper immersed in mineral insulation oil. In: 2016 International Conference on Condition Monitoring and Diagnosis (CMD) [online]. IEEE, 2016, 2016, s. 412-415 [cit. 2019-08-03]. DOI: 10.1109/CMD.2016.7757847. ISBN 978-1-5090-3398-0. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/7757847/>
- [90] NYTRO LYRA X [online]. Lindetorsvägen 7, Stockholm, Sweden, 2019 [cit. 2019-06-17]. Dostupné z: <https://www.nynas.com/en/product-areas/transformer-oils/oils/nytro-lyra-x/>
- [91] IEC 60076-7:2005, Power Transformers - Part 7: Loading Guide for Oil-immersed Power Transformers, 2005
- [92] FOFANA, I., A. BOUAÏCHA a M. FARZANEH. Characterization of aging transformer oil-pressboard insulation using some modern diagnostic techniques. European Transactions on Electrical Power [online]. 2011, 21(1), 1110-1127 [cit. 2019-08-03]. DOI: 10.1002/etep.499. ISSN 1430144X. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/etep.499>
- [93] ASTM D6802-02(2010), Test Method for Determination of the Relative Content Of Dissolved Decay Products in Mineral Insulating Oils by Spectrophotometry (Withdrawn 2019), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.
- [94] MADAVAN, R. a Sujatha BALARAMAN. Comparison of antioxidant influence on mineral oil and natural ester properties under accelerated aging conditions. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation [online]. 2017, 24(5), 2800-2808 [cit. 2019-04-28]. DOI: 10.1109/TDEI.2017.006527. ISSN 1070-9878. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/8120275/>
- [95] Černý J.: Using Calorimetry to Measure Motor Oil Remaining Useful Life. Practicing Oil Analysis 7(2),2004, 14.
- [96] Walker, J. and Tsang, W., "Characterization of Lubricating Oils by Differential Scanning Calorimetry," SAE Technical Paper 801383, 1980, <https://doi.org/10.4271/801383>.
- [97] BOWMAN, W.F. a G.W. STACHOWIAK. Determining the oxidation stability of lubricating oils using sealed capsule differential scanning calorimetry (SCDSC). Tribology International [online]. 1996, 29(1), 27-34 [cit. 2019-04-28]. DOI: 10.1016/0301-679X(95)00030-8. ISSN 0301679X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0301679X95000308>
- [98] SETAYESHMEHR, A., I. FOFANA, C. EICHLER, A. AKBARI, H. BORSI a E. GOCKENBACH. Dielectric spectroscopic measurements on transformer oil-paper insulation under controlled laboratory conditions. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation [online]. 2008, 15(4), 1100-1111 [cit. 2019-07-20]. DOI: 10.1109/TDEI.2008.4591233. ISSN 1070-9878. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/4591233/>

[99] PENG, Dou, Daowu YANG, Chengfeng WANG a Ma LI. The Influence of Transformer Oil Aging to Dielectric Dissipation Factor and Its Insulating Lifetime. In: 2009 Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conference [online]. IEEE, 2009, 2009, s. 1-4 [cit. 2019-04-30]. DOI: 10.1109/APPEEC.2009.4918887. ISBN 978-1-4244-2486-3. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/4918887/>

[100] Polymerační stupeň. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2017-02-17]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Polymera%C4%8Dn%C3%AD_stupe%C5%88

[101] Koloid. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2017-02-20]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Koloid>.

Seznam publikací a výstupů studenta vztahujících se k disertační práci

- [A1] POLANSKÝ, R., **HAHN, P.**, KADLEC, P., MORAVCOVÁ, D., PROSR, P. Quantifying the effect of catalysts on the lifetime of transformer oil. *Talanta*, 2019 <under review>.
- [A2] PROSR, P., POLANSKÝ, R., PIHERA, J., **HAHN, P.** Classification of Insulating Liquids Thermal Treatment Using Infrared Spectroscopy and Multivariate Statistical Method. In 2019 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC) : /proceedings/. Piscataway: IEEE, 2019. s. 291-294. ISBN: 978-1-5386-7624-0
- [A3] **HAHN, P.**, POLANSKÝ, R. Comparison of mineral oil behavior with and without the presence of catalysts during accelerated thermal aging. In Annual Report : Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP 2018). Piscataway: IEEE, 2018. s. 426-429. ISBN: 978-1-5386-6192-5 , ISSN: 0084-9162
- [A4] POLANSKÝ, R., PROSR, P., **HAHN, P.** Changes in the activation energy of thermal decomposition of mineral oil during accelerated thermal ageing. In 2018 IEEE 2nd International Conference on Dielectrics (ICD) : /proceedings/. Piscataway: IEEE, 2018. s. 1-4. ISBN: 978-1-5386-6389-9
- [A5] **HAHN, P.**, POLANSKÝ, R. Initial survey on the application of infrared spectroscopy for estimating the lifetime of transformer oil. In 2018 IEEE 2nd International Conference on Dielectrics (ICD) : /proceedings/. Piscataway: IEEE, 2018. s. 1-4. ISBN: 978-1-5386-6389-9
- [A6] **HAHN, P.** Evaluation of the chosen oils after accelerated thermal ageing using FT-IR spectroscopy. In *Elektrotechnika a informatika 2016*. Elektrotechnika, elektronika, elektroenergetika. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2016. s. 35-38. ISBN: 978-80-261-0514-5
- [A7] **HAHN, P.** Vliv výbojové činnosti na velikost zakřivení hrotu elektrody. In *Elektrotechnika a informatika 2015*. Elektrotechnika, elektronika, elektroenergetika. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2015. s. 35-38. ISBN: 978-80-261-0514-5
- [A8] **HAHN, P.**, POLANSKÝ, R. Lifetime estimation of thermoplastics compounds for cable sheathing using Arrhenius equation. In Proceedings of the 19th International Symposium on High Voltage Engineering (ISH 2015). Plzeň: Západočeská univerzita, 2015. s. 1-4. ISBN: 978-80-261-0476-6
- [A9] **HAHN, P.**, POLANSKÝ, R. Estimation of the service lifetime of cable sheath materials designed for working in harsh operating environment. In Proceedings of the 2015 16th International Scientific Conference on Electric Power Engineering (EPE). Ostrava: VSB - Technical University of Ostrava, 2015. s. 307-310. ISBN: 978-1-4673-6788-2

[A10] **HAHN, P.** Aplikace Arrheniovo rovnice pro ověření životnosti kabelového pláště na základě mechanických vlastností. In Elektrotechnika a informatika 2014. Část 1., Elektrotechnika. Plzeň: Západočeská univerzita, 2014. s. 21-24. ISBN: 978-80-261-0367-7

Kvalifikační práce

[A11] **HAHN, P.** Využití technik strukturálních analýz pro hodnocení stavu transformátorových olejů během zrychleného tepelného stárnutí, písemná práce ke státní doktorské zkoušce, školitel Polanský, R. Fakulta elektrotechnická, Západočeská univerzita, Plzeň, 2017, 49 s.

[A12] **HAHN, P.** Analýza mechanických vlastností kabelového pláště v průběhu jeho provozního života, Plzeň, 2014. diplomová práce (Ing.). Západočeská univerzita v Plzni. Fakulta elektrotechnická.

Ostatní publikace autora

[B1] **HAHN, P.** Analýza problémů v komunikaci klient-AP u WIFI sítě. Plzeň, 2012. bakalářská práce (Bc.). Západočeská univerzita v Plzni. Fakulta elektrotechnická.

Přílohy

Příloha 1 – Produktový list minerálního oleje Nynas Lyra X

Nynas AB PRODUKTOVÝ LIST Nytro Lyra X

Hluboce hydrogenovaný izolační olej

Datum vydání: 2008-03-28

Charakteristika	Jednotka	Metoda testu	Garantované hodnoty		Typická hodnota
			Min	Max	

1. Fyzikální vlastnosti

Vzhled		IEC 60296	Čirý, bez úsad		
Hustota při 20°C	kg/dm ³	ISO 12185		0,895	0,875
Kinem. viskozita při 40°C	mm ² /s	ISO 3104		12,0	9,3
Kinem. viskozita při -30°C	mm ² /s	ISO 3104		1800	900
Bod tuhnutí	°C	ISO 3018		-40	<-56

2. Chemické vlastnosti

Kyselost	Mg KOH/g	IEC 62021		0,01	<0,01
Korozivní síra		DIN 51353 ASTM D1275B IEC 62535		není korozivní	
Obsah síry	%	ISO 14598		0,15	0,01
Obsah aromátů	%	IEC 60560			8
Obsah fenol. antioxidantu	% hm.	IEC 60666	0,08	0,4	0,38
Obsah vody	mg/ kg	IEC 60814		30	<20
Obsah furfuralu	mg/kg	IEC 61198		0,1	<0,1

3. Elektrické vlastnosti

Ztrátový činitel při 90°C		IEC 60247		0,005	0,003
Mezipovrchové napětí	mN/m	ISO 6295	40		50
Průrazné napětí					
- před sušením	kV	IEC 60156	30		40-60
- po sušení	kV	IEC 61156	70		>70

4. Oxidační stabilita

Při 120°C, 500 hod.		IEC 61125 C			
Celková kyselost	mg KOH / g			0,3	0,03
Kaly	%hm.			0,05	<0,02
Ztrátový činitel při 90°C				0,050	0,020
Při 120°C					
Indukční perioda	h	IEC 61125B	120		>160

5. Zdraví, bezpečnost a životní prostředí

Bod vzplanutí, PM	°C	ISO 2719	135		147
Extrakt DMSO	% hm	IP 346		3	<3
Obsah PCB		IEC 61619	neměřitelné		neměřitelné

Nytro Lyra X je inhibovaný izolační olej s extrémně dobrými elektroizolačními vlastnostmi a vynikající odolností proti stárnutí, který vyhovuje normě IEC 60296(03), speciální aplikace.

Příloha 2 – Produktový list mědi a elektrotechnického papíru



PRODUCT
INFO

Enamel	Type	Class	Double side thickness
Forvest	PVF	120°C	0,06 ÷ 0,13 (±0,02)
Thervest	PEI+PAI	200°C	0,13 ÷ 0,15 (±0,02)
Epoxy	Standard B-stage	120°C	All sides 0,035 (±0,015)
Epoxy P	Standard B-stage	120°C	Only on flat 0,035 (±0,015)*
Epoxy HT	Special B-stage	>120°C	Only on flat 0,035 (±0,015)*

*Maximum in the width 0,01mm

The epoxy bonding resin gives high mechanical stiffness after curing, allowing it to **withstand** high **electrodynamic stresses**, increasing the short circuit resistance.
Special **epoxy HT** gives **superior bonding strength** and resistance to **high temperature**.

BUNDLE INSULATION

Papers used for electrical applications are in accordance with IEC 554 and DIN VDE 0311/35

Paper insulation	Type	IEC code	Properties
Kraft Type D	Natural paper	5A2-1M3 or 5A2-1H1	General purpose
Kraft Type W	Thermally upgraded paper	5A2-1M3	High thermal stability
Kraft Type F	Calandered paper	5A4-1M2	High dielectric strength
Kraft Type Z	Calandered + Thermally upgraded paper	5A4-1M2	High dielectric strength & High thermal stability
Cottrell Kraft TU125	Calandered + Thermally upgraded paper	-	High dielectric strength & High thermal stability
Dennison 22HCC	Crepe + Calandered + Thermally upgraded paper	-	Special paper with very high mechanical strength
Cindus 42HCF	Crepe + Calandered + Thermally upgraded paper	-	Special paper with very high mechanical strength
Cottrell CK125TU	Crepe + Calandered + Thermally upgraded paper	-	Special paper with very high mechanical strength
Nomex®	T 410, T 926, LT	-	Very high thermal class and mechanical strength
Glass tape	glass fiber	-	For cast resin transformers
PL	Polyester wire	-	For paperless CTC

Several paper thicknesses are available and could be arranged to obtain the required thickness.



Příloha 3 – Naměřená data pro FT-IR techniku při 130 °C

Tab A.3 Přehled naměřených hodnot parametru AU_{max} pro FT_IR techniku při testovací teplotě 130°C

číslo vzorku	čas stárnutí (hod)	směrodatná odchylka	variační koeficient	130 °C olej s katalyzátory				AU_{max}	směrodatná odchylka	variační koeficient	130 °C olej bez katalyzátorů				AU_{max}
0	0	0	0	0,811	0,811	0,811	0,811	0	0	0,811	0,811	0,811	0,811	0,811	
1	24	0,002055	0,00254	0,8092	0,8095	0,8129	0,811	0,001793	0,0022	0,813	0,8128	0,816	0,814	0,814	
2	72	0,003329	0,00413	0,8043	0,8103	0,8048	0,806	0,002887	0,00354	0,818	0,813	0,813	0,815	0,815	
3	120	0,004562	0,00577	0,7932	0,793	0,7852	0,790	0,000707	0,00088		0,807	0,808	0,808	0,808	
4	168	0,009395	0,01187	0,781	0,7995	0,7931	0,791	0,002608	0,00326	0,7989	0,8029	0,798	0,800	0,800	
5	216	0,000781	0,00101	0,7686	0,77	0,7699	0,770	0,00162	0,00204	0,796	0,7933	0,7962	0,795	0,795	
6	264	0,002166	0,00292	0,7392	0,7409	0,7435	0,741	0,001159	0,00147	0,7882	0,7905	0,7896	0,789	0,789	
7	312	0,000351	0,00048	0,7238	0,7245	0,7241	0,724	0,00125	0,00161	0,7771	0,7748	0,7751	0,776	0,776	
8	408	0,002101	0,00301	0,6949	0,6969	0,6991	0,697	0,001155	0,00152	0,762	0,76	0,762	0,761	0,761	
9	504	0,00295	0,00458	0,6414	0,6423	0,6469	0,644	0,001762	0,0024	0,7371	0,7357	0,7336	0,735	0,735	
10	600	0,003	0,0051	0,585	0,588	0,591	0,588	0,005774	0,00832	0,697	0,697	0,687	0,694	0,694	
průměrná hodnota		0,00279	0,00377					0,001883	0,00248						
průměrná hodnota v %		0,279004	0,37665					0,188306	0,24758						

Příloha 4 – Naměřená data pro FT-IR techniku při 120 °C

Tab A.4 Přehled naměřených hodnot parametru AU_{max} pro FT_IR techniku při testovací teplotě 120°C

číslo vzorku	čas stárnutí (hod)	směrodatná odchylka	variační koeficient	120 °C s katalyzátory				AU_{max}	směrodatná odchylka	variační koeficient	120 °C bez katalyzátorů				AU_{max}
0	0	0	0	0,8105	0,8105	0,8105	0,8105	0	0	0,811	0,811	0,811	0,811	0,811	
1	24	0,001715	0,00212	0,8084	0,8106	0,8064	0,808	0,002053	0,00253	0,8114	0,8122	0,8075	0,810	0,810	
2	72	0,001871	0,00233	0,8016	0,8001	0,8046	0,802	0,00216	0,00268	0,8070	0,8060	0,8020	0,805	0,805	
3	120	0,000909	0,00113	0,8053	0,8061	0,8075	0,806	0,00417	0,00509	0,8176	0,8144	0,8244	0,819	0,819	
4	168	0,001084	0,00135	0,8041	0,8018	0,8018	0,803	0,001546	0,0019	0,8106	0,8101	0,8136	0,811	0,811	
5	216	0,002486	0,00313	0,7926	0,7947	0,7986	0,795	0,000377	0,00047	0,8085	0,8093	0,8093	0,809	0,809	
6	264	0,000277	0,00035	0,7835	0,7834	0,7840	0,784	0,001886	0,00235	0,8041	0,8001	0,8001	0,801	0,801	
7	312	0,000769	0,00098	0,7863	0,7850	0,7868	0,786	0,001887	0,00235	0,8037	0,8039	0,7998	0,802	0,802	
8	408	0,000943	0,00123	0,7640	0,7640	0,7660	0,765	0	0	0,7820	0,7820	0,7820	0,782	0,782	
9	504	0,001247	0,00163	0,7650	0,7670	0,7680	0,767	0,0005	0,00063		0,7910	0,7900	0,791	0,791	
10	600	0,002055	0,00279	0,7380	0,7330	0,7360	0,736	0,0017	0,00222	0,7670	0,7630	0,7640	0,765	0,765	
11	696	0,000981	0,00131	0,7512	0,7499	0,7523	0,751	0,000331	0,00042	0,7813	0,7805	0,7810	0,781	0,781	
12	888	0,001034	0,00143	0,7205	0,7210	0,7229	0,721	0	0	0,7629	0,7629	0,7629	0,765	0,765	
13	1080	0,003038	0,00457	0,6692	0,6643	0,6619	0,665	0,001601	0,00216	0,7393	0,7377	0,7416	0,740	0,740	
14	1272	0,001071	0,00171	0,6261	0,6277	0,6287	0,628	0,000943	0,0013	0,7260	0,7280	0,7260	0,727	0,727	
průměrná hodnota		0,001299	0,00174						0,001277	0,00161					
průměrná hodnota v %		0,12987	0,17371						0,127685	0,16084					

Příloha 5 – Naměřená data pro FT-IR techniku při 110 °C

Tab A.5 Přehled naměřených hodnot parametru AU_{max} pro FT_IR techniku při testovací teplotě 110°C.

Legenda: K + olej s katalyzátory, K- olej bez katalyzátorů

číslo vzorku	čas stárnutí (hod)	směrodatná odchylka	variační koeficient	110 °C s katalyzátory				AU_{max}	směrodatná odchylka	variační koeficient	110 °C bez katalyzátorů				AU_{max}
0	0	0	0	0,831	0,831	0,831	0,831	0	0	0,831	0,831	0,831	0,831	0,831	
1	24	0,002808	0,00333	0,8474	0,8454	0,8407	0,845	0,00196	0,00234	0,8381	0,8405	0,8357	0,838	0,838	
2	72	0,003287	0,00397	0,8246	0,8261	0,8322	0,828	0,001826	0,0022	0,8311	0,8296	0,8267	0,829	0,829	
3	120	0,001824	0,0022	0,8321	0,8289	0,8278	0,830	0,002089	0,00251	0,8355	0,8333	0,8304	0,833	0,833	
4	168	0,000858	0,00103	0,8292	0,8313	0,8303	0,830	0,002778	0,00334	0,8321	0,8357	0,8289	0,832	0,832	
5	216	0,002531	0,00303	0,8316	0,8347	0,8378	0,835	0,00246	0,00299	0,82096	0,82305	0,8269	0,824	0,824	
6	264	0,00033	0,0004	0,8283	0,8291	0,8286	0,829	0,000953	0,00116	0,825	0,8235	0,8258	0,825	0,825	
7	312	0,003896	0,00472	0,8203	0,8268	0,8296	0,826	0,002117	0,00254	0,8324	0,8317	0,8365	0,834	0,834	
8	408	0,001303	0,0016	0,816	0,81282	0,81417	0,814	0,000927	0,00112	0,8254	0,8251	0,8272	0,826	0,826	
9	504	0,004291	0,00524	0,8128	0,8201	0,823	0,819	0,000927	0,00112	0,8254	0,8251	0,8272	0,826	0,826	
10	600	0,001511	0,00187	0,8114	0,8083	0,8081	0,809	0,000613	0,00075	0,8208	0,8195	0,8208	0,820	0,820	
11	696	0,002243	0,0028	0,8014	0,7975	0,8028	0,801	0,008326	0,01004	0,8411	0,8247	0,8224	0,829	0,829	
12	888	0,007887	0,00978	0,7955	0,8131	0,8112	0,807	0,002191	0,00268	0,815	0,819	0,8201	0,818	0,818	
13	1080	0,003044	0,00383	0,7909	0,7938	0,7983	0,794	0,001636	0,00203	0,8092	0,8074	0,8052	0,807	0,807	
14	1272	0,00184	0,00235	0,7847	0,7809	0,7807	0,782	0,000616	0,00077	0,795	0,7959	0,7965	0,796	0,796	
15	1464	0,003159	0,00416	0,76033	0,76328	0,75561	0,760	0,001147	0,00144	0,7958	0,7986	0,797	0,797	0,797	
16	1656	0	0		0,747	0,747	0,747	0,0002	0,00026		0,7835	0,7831	0,783	0,783	
17	1848	0,000741	0,00103	0,7202	0,7209	0,722	0,721	0,001592	0,00202	0,7856	0,7851	0,7887	0,786	0,786	
18	2040	0,002	0,00281		0,713	0,709	0,711	0,013	0,01654		0,773	0,799	0,786	0,786	
19	2232	0,017019	0,02604	0,6294	0,6652	0,6658	0,653	0,003518	0,00462	0,7584	0,7579	0,7656	0,761	0,761	
20	2424	0	0	0,66	0,66	0,66	0,660	0	0	0,751	0,751	0,751	0,751	0,751	
průměrná hodnota		0,002884	0,00382					0,002328	0,00288						
průměrná hodnota		0,288439	0,38188					0,23275	0,28792						

Příloha 6 – Naměřená data pro DSC techniku pro všechny úrovně testovací teploty

Tab A.6 Přehled naměřených hodnot parametru DSC T_{onset} pro DSC techniku při testovací teplotě 130°C, 120°C a 110°C.

Legenda: K + olej s katalyzátory, K- olej bez katalyzátorů

DSC T_{onset}		Testovací podmínky					
číslo vzor- ku	čas stárnutí (hod)	130 °C K+	130 °C K-	120 °C K+	120 °C K-	110 °C K+	110 °C K-
0	0	201,7	201,70	207,05	201,65	201,65	202,77
1	24	207,56	203,02	213,29	205,08	203,11	202,46
2	72	208,86	206,36	213,91	207,34	198,38	200,77
3	120	206,47	207,72	215,58	210,56	201,92	199,43
4	168	208,67	211,51	213,7525	217,72	199,62	202,14
5	216	214,24	206,79	220,30	212,72	200,78	198,03
6	264	214,07	206,00	220,29	216,82	202,11	201,41
7	312	211,41	215,17	225,64	220,96	201,77	197,83
8	408	211,07	208,90	224,21	222,01	203,77	203,68
9	504	199,94	207,72	223,17	223,17	207,99	200,68
10	600	190,44	201,42	218,56	220,64	208,91	206,34
11	696			214,18	219,10	205,38	201,83
12	888			198,12	218,57	200,42	203,88
13	1080			202,04	218,21	200,23	197,93
14	1272			203,12	216,52	202,974	204,17
15	1464					204,17	201,03
16	1656					200,43	202,77
17	1848					200,04	206,18
18	2040					200,78	204,23
19	2232					199,45	201,87
20	2424					201,73	205,04

Příloha 7 – Naměřená data pro BDS techniku pro všechny úrovně testovací teploty

Tab A.7 Přehled naměřených hodnot parametru $\tan \delta$ pro BDS techniku při testovací teplotě 130°C, 120°C a 110°C.

Legenda: K + olej s katalyzátory, K- olej bez katalyzátorů

tan δ - ztrátový činitel při 90 °C		Testovací podmínky					
číslo vzorku	čas stárnutí (hod)	110 °C K+	120 °C K+	130 °C K+	110 °C K-	120 °C K-	130 °C K-
0	0						
1	24	0,0022218			0,0014844	0,0035894	0,0018619
2	72		0,0037085	0,0054600			0,0182562
3	120	0,0322883	0,0042525	0,0041375		0,0076871	0,0060686
4	168		0,0058332	0,0020046	0,0176603	0,0114086	0,0142261
5	216	0,0082367	0,0073397	0,0030381		0,0123105	0,0170921
6	264	0,0036189	0,0059929	0,0044412	0,0023348	0,0109249	0,0094020
7	312						0,0201584
8	408		0,0053653	0,0228240		0,0105250	
9	504		0,0095699	0,0344411		0,0160483	0,0327078
10	600		0,0181805			0,0200941	0,0391358
11	696		0,0186824			0,0253873	
12	888						
13	1080				0,0114079		
14	1272						
15	1464				0,0385068		
16	1656	0,0070557					
17	1848				0,0032068		
18	2040	0,0405518					
19	2232						
20	2424	0,0170054			0,0086650		

Příloha 8 – Naměřená data pro UV/VIS techniku (parametr UV_{max}) pro všechny úrovně testovací teploty

Tab A.8 Přehled naměřených hodnot parametru UV_{max} pro UV/VIS techniku při testovací teplotě 130°C, 120°C a 110°C.

Legenda: K + olej s katalyzátory, K- olej bez katalyzátorů

testovací teplota	číslo vzorku	DS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
	čas stárnutí (hod)	0	24	72	120	168	216	264	312	408	504	600	696	888	1080	1272	1464	1656	1848	2040	2232	2424
110 °C	K -	0	0	0	0	0	0	0,037	0	0,013	0,009	0,005	0,05	0,129	0,191	0,333	0,36	0,598	0,658	1,044	1,138	1,227
	K +	0	0,042	0,023	0,012	0,046	0,029	0,038	0,053	0,102	0,167	0,142	0,21	0,387	0,535	0,876	1,412	1,642	2,954	3,126	4,84	5,488
120 °C	K -	0	-0,009	0,007	0,025	0,005	0,018	0,02	0,01	0,043	0,196	0,345	0,572	1,053	1,918	2,588						
	K +	0	-0,011	0,016	0,017	0,035	0,017	0,183	0,119	0,36	0,677	1,057	1,382	2,696	5,72	8,5						
130 °C	K -	0	0	0	0	0,022	0,079	0,13	0,314	0,684	1,776	2,412										
	K +	0	0	0	0,072	0,214	0,535	1,498	2,064	3,728	7,38	9,9										

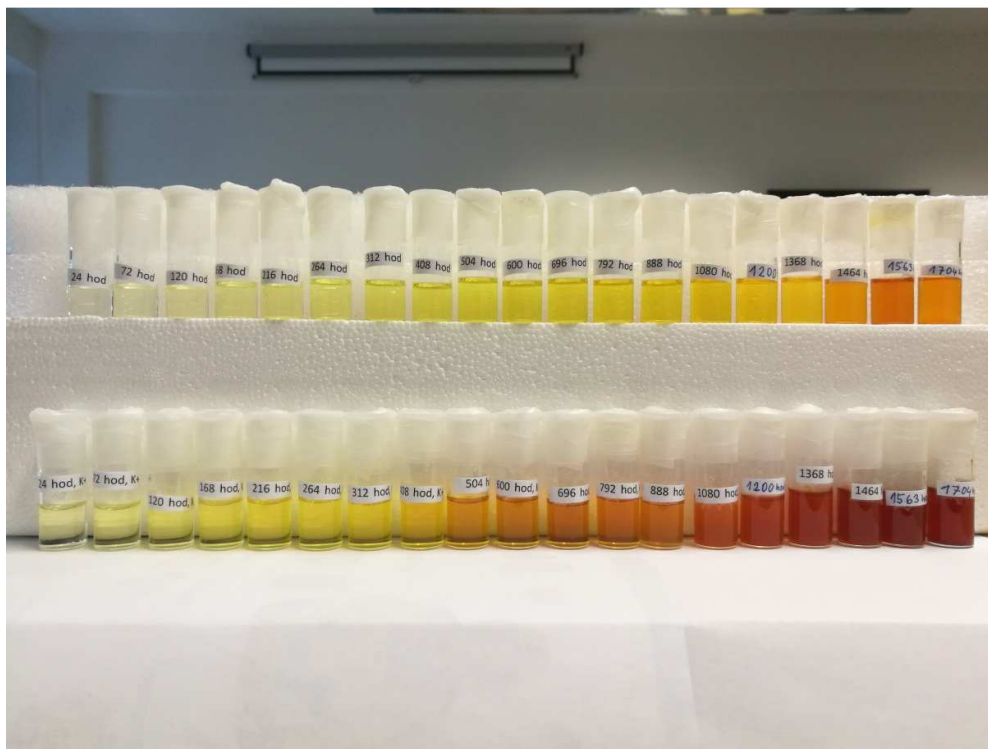
Příloha 9 – Naměřená data pro UV/VIS techniku (parametr DDP) pro všechny úrovně testovací teploty

Tab A.9 Přehled naměřených hodnot parametru DDP pro UV/VIS techniku při testovací teplotě 130°C, 120°C a 110°C.

Legenda: *K + olej s katalyzátory, K- olej bez katalyzátorů*

testovací teplota	číslo vzorku	DS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
	čas stárnutí (hod)	0	24	72	120	168	216	264	312	408	504	600	696	888	1080	1272	1464	1656	1848	2040	2232	2424	
110 °C	K -	16,46	17,53	18,34	9,3	10,84	10,5	28,64	20,1	13,5	22,75	26,24	17,88	32,3	52,21	54,46	52,7	86,8	78,27	106,6	124,9	127,7	
	K +	16,46	17,33	13,71	8,98	20,02	11,04	10,19	17,87	20,62	38,79	31,27	36,45	68,54	75,14	132,4	161	186,1	166,9	187,4	129,4	145,7	
120 °C	K -	6,13	6,34	5,68	19,79	5,58	10,67	6,8	12,62	22,48	24,96	42,42	61,1	104,9	101,3	138,9							
	K +	12,03	12,53	6,91	7,61	9,05	26,36	41,55	29,4	50,38	89,69	126,8	78,21	145,4	62,08	95,67							
130 °C	K -	15,37	14,93	12,4	19,19	12,03	13,79	21,37	57,35	78,41	90,17	153,3											
	K +	12,82	12,29	9,79	19,83	43,02	71,42	83,15	96,13	99,28	88,68	99,02											

Příloha 10 – Tmavnutí oleje zaznamenané při vyhodnocování technikou UV/VIS při 120 °C



Obr. B.1 – Změna odstínu barvy oleje v průběhu zrychleného tepelného stárnutí při 120 °C.