

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta elektrotechnická

Katedra materiálů a technologií

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Vysokoteplotní kabelové materiály

Autor práce: **Bc. Tomáš Kupilík**

Vedoucí práce: doc. Ing. Josef Pihera, Ph.D.

2024

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta elektrotechnická

Akademický rok: 2023/2024

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Tomáš KUPILÍK**
Osobní číslo: **E22N0007P**
Studijní program: **N0713A060011 Materiály a technologie pro elektrotechniku**
Téma práce: **Vysokoteplotní kabelové materiály**
Zadávací katedra: **Katedra materiálů a technologií**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte rešerši materiálů vhodných pro použití v kabelových izolacích s ohledem na vysokoteplotní (případně i jaderné) aplikace.
2. Popište vhodné metody analýzy pro získání výpovědích parametrů daných materiálů.
3. Proveďte rešerši vlivu jednotlivých typů stárnutí s ohledem na cílové aplikace daných kabelových materiálů.
4. Navrhněte vhodný typ a metodiku stárnutí včetně diagnostického systému popisující komplexní pohled na vámi zvolené konkrétní materiály.
5. Ověřte navržený experiment a vyhodnoťte získaná data.

Rozsah diplomové práce: **40-60**
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování diplomové práce: **elektronická**

Seznam doporučené literatury:

1. Hauschild, W. High-Voltage Test and Measuring Techniques, Springer 2019.
2. Kùchler, A. High-Voltage Test and Measuring Techniques, Springer 2018.
3. Stone, G.C. Electrical insulation for rotating machines, Wiley-IEEE Press 2014.
4. Mentlík, V. et al.: Diagnostika elektrických zařízení, BEN Praha 2008, 1.vydání, ISBN 978-80-7300-232-9.
5. Kreidl, M. a kol.: Diagnostické systémy, ČVUT Praha 2001.

Vedoucí diplomové práce: **Doc. Ing. Josef Pihera, Ph.D.**
Katedra materiálů a technologií

Datum zadání diplomové práce: **7. října 2022**
Termín odevzdání diplomové práce: **24. května 2024**



L.S.
Prof. Ing. Zdeněk Peroutka, Ph.D.
děkan


Prof. Ing. Aleš Hamáček, Ph.D.
vedoucí katedry

V Plzni dne 6. října 2023

Abstrakt

Tato diplomová práce se zaměřuje na vysokoteplotní izolační materiály pro kabely, s důrazem na jejich stabilitu a odolnost v náročných provozních podmínkách. V úvodu je poskytnut obecný přehled o struktuře kabelu a používaných izolačních materiálech v kabelové technice, s důrazem na vysokoteplotní varianty. Práce dále popisuje diagnostické metody pro analýzu strukturálních a fenomenologických vlastností těchto materiálů.

V praktické části byly vybrány materiály PEEK (polyetheretherketon) a XLPE (zesítěný polyethylen) pro experimentální testování. Tyto materiály byly podrobeny zrychlenému tepelnému a radiačnímu stárnutí, simulujícímu dlouhodobý provoz v jaderné elektrárně po dobu 60 let. Pro účely testování bylo zvoleno prostředí jaderné elektrárny, které představuje extrémní podmínky pro izolační materiály.

V rámci této diplomové práce byla zkoumána 60letá životnost kabelů v jaderných elektrárnách. Získané výsledky naznačují, že XLPE po 35 letech provozu nedosahuje požadovaných parametrů, zatímco PEEK vykazuje minimální změny v pozorovaných vlastnostech. To naznačuje, že PEEK by mohl být vhodným materiálem pro dlouhodobý provoz v jaderných elektrárnách, přispívající k zajištění bezpečnosti a spolehlivosti elektrických distribučních systémů v těchto náročných prostředích

Klíčová slova

Vysokoteplotní izolační materiály, kabely, jaderné elektrárny, PEEK, XLPE, tepelné stárnutí, radiační stárnutí, 60letá životnost jaderných elektráren, diagnostické metody, bezpečnost jaderných elektráren

Abstract

This thesis focuses on high-temperature insulation materials for cables, with emphasis on their stability and durability under harsh operating conditions. The introduction provides a general overview of cable structure and insulation materials used in cable technology, with emphasis on high temperature variants. The work also describes diagnostic methods for analyzing the structural and phenomenological properties of these materials.

In the practical part, PEEK (polyetheretherketone) and XLPE (cross-linked polyethylene) materials were selected for experimental testing. These materials were subjected to accelerated thermal and radiation ageing, simulating long-term operation in a nuclear power plant for 60 years. The nuclear power plant environment was chosen for testing, which represents extreme conditions for insulation materials.

The 60-year lifetime of cables in nuclear power plants was investigated as part of this thesis. The results obtained indicate that XLPE does not reach the required parameters after 35 years of operation, while PEEK shows minimal changes in the observed properties. This suggests that PEEK could be a suitable material for long-term operation in nuclear power plants, contributing to ensure the safety and reliability of electrical distribution systems in these harsh environments.

Key Words

High temperature insulation materials, cables, nuclear power plants, PEEK, XLPE, thermal ageing, radiation ageing, 60-year lifetime of nuclear power plants, diagnostic methods, safety of nuclear power plants

Poděkování

Rád bych poděkoval doc. Ing. Josefu Piherovi, Ph.D., za profesionální přístup, cenné rady a metodické vedení mé diplomové práce. Dále bych chtěl vyjádřit své poděkování Ústavu jaderného výzkumu Řež, zejména panu Dr. Ing. Vítu Plačkovi a Ing. Martinu Cabalkovi, Ph.D. za doporučenou literaturu a odbornou pomoc při ozáření vzorků. V neposlední řadě patří velké poděkování mé rodině za poskytování užitečných informací z praxe a za neustálou podporu.

Tato práce byla podpořena grantem Studentské grantové soutěže ZČU č. SGS-2024-008 „Materiály a technologie pro elektrotechniku“.

Úvod.....	- 13 -
1 Obecný popis kabelu	- 14 -
1.1 Stavba kabelu.....	- 14 -
1.1.1 Jádru	- 14 -
1.1.2 Kabelová žíla	- 14 -
1.1.3 Kabelová duše	- 15 -
1.1.4 Elektrické stínění	- 16 -
1.1.5 Polovodivé vrstvy	- 16 -
1.1.6 Plášť	- 16 -
1.2 Izolační materiály používané v kabelové technice	- 17 -
1.2.1 Polyvinylchlorid	- 17 -
1.2.2 Polyethylen	- 18 -
1.2.3 Zesítněný polyethylen	- 20 -
1.2.4 Termoplastický polyuretan	- 21 -
1.2.5 Polypropylen.....	- 22 -
1.3 Vysokoteplotní izolační materiály.....	- 24 -
1.3.1 Polyetheretherketon	- 26 -
1.3.2 Polytetrafluorethylen	- 27 -
1.3.3 Ethylen tetrafluorethylen	- 28 -
1.3.4 Fluorovaný ethylen propylen.....	- 29 -
1.3.5 Perfluoroalkoxy	- 30 -
2 Diagnostika izolačních materiálů	- 32 -
2.1 Strukturální analýzy.....	- 32 -
2.1.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie.....	- 32 -
2.1.2 Termogravimetrie	- 34 -
2.2 Fenomenologické metody diagnostiky	- 35 -
2.2.1 Vnitřní rezistivita.....	- 35 -

2.2.2	Elektrická pevnost	- 35 -
2.2.3	Ztrátový činitel	- 36 -
3	Degradační mechanismy kabelových materiálů	- 38 -
3.1	Namáhání kabelu	- 38 -
3.1.1	Tepelné namáhání	- 38 -
3.1.2	Hodnocení životnosti izolačních materiálů	- 39 -
3.1.3	Mechanické namáhání	- 41 -
3.1.4	Elektrické namáhání	- 41 -
3.2	Vlivy okolního prostředí	- 43 -
3.2.1	Vliv ionizujícího záření na kabel	- 43 -
3.2.2	Vliv aromatických uhlovodíků na kabel	- 43 -
4	Návrh experimentu	- 45 -
4.1	Zrychlené tepelné stárnutí	- 46 -
4.2	Zrychlené radiační stárnutí	- 50 -
4.3	Měřené parametry	- 51 -
4.3.1	Vnitřní rezistivita	- 51 -
4.3.2	Ztrátový činitel	- 52 -
4.3.3	Diferenční skenovací kalorimetrie	- 52 -
4.3.4	Simultánní termická analýza	- 53 -
5	Výsledky	- 54 -
5.1	Strukturální analýzy	- 54 -
5.1.1	Nezestárlé materiály	- 54 -
5.1.2	Tepelně zestárlé materiály	- 56 -
5.1.3	Radiačně zestárlý PEEK	- 58 -
5.2	Fenomenologické analýzy	- 59 -
5.2.1	Nezestárlé materiály	- 59 -
5.2.2	Tepelně zestárlé materiály	- 59 -

5.3	Ztrátový činitel	- 61 -
5.4	Radiačně zestárlý PEEK.....	- 61 -
6	Diskuse	- 63 -
7	Závěr.....	- 64 -
	Přílohy.....	I

Seznam symbolů a zkratk

Značka	Popisek	Jednotka
D	Elektrická indukce	(C/m ²)
E_a	Aktivační energie	(kJ/mol)
E_p	Elektrická pevnost	(kV/mm)
E	Elektrická intenzita	(V/m)
ϵ_r	Relativní permitivita	(-)
f	Frekvence	(Hz)
H	Entalpie	(J/g)
HIC	Půlící interval	(°C)
I	Elektrický proud	(A)
r	Minimální poloměr ohybu	(mm)
ρ_v	Vnitřní rezistivita	($\Omega \cdot m$)
T	Teplota	(°C)
T_g	Teplota skelného přechodu	(°C)
T_m	Teplota tání	(°C)
T_c	Teplota krystalizace	(°C)
TI	Teplotní index	(°C)
$tg \delta$	Ztrátový činitel	(-)
U	Elektrické napětí	(V)
	Absorbovaná dávka ionizujícího záření	(Gy)
	Dávkový příkon	(Gy/s)

ALPET	Hliníková fólie laminována PET
Al	Hliník
Cu	Měď
DTA	Diferenciální termická analýza
DTGA	Derivační termogravimetrická analýza
EVA	Ethylen-vinylacetát
ETFE	Ethylen tetrafluorethylen
FEP	Fluorovaný ethylen propylen
HF DSC	Heat-flux diferenciální skenovací kalorimetrie
HFP	Hexafluorethylen
HCl	Kyselina chlorovodíková, chlorovodík
HDPE	Vysokohustotní polyethylen
HFFR	Halogen free, fire retardant
HVDC	High voltage direct current
JE	Jaderná elektrárna
LDPE	Nízkohustotní polyethylen
LLDPE	Lineární nízkohustotní polyethylen
LOCA	Lost of coolant acces
PEEK	Polyetheretherketon
PE	Polyethylen
PFA	Perfluoralkoxy
PI	Polyimid
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVC	Polyvinylchlorid
STA	Simultánní termická analýza
TFE	Tetrafluorethylen

TG	Termogravimetrie
TGA	Termogravimetrická analýza
UL	Underwriters Laboratories
ÚJV	Ústav jaderného výzkumu
UV	Ultrafialové záření
VK DSC	Výkonově kompenzovaná diferenciální skenovací kalorimetrie
VUV	Vakuové ultrafialové záření
VVER440	Vodo-vodní energetický reaktor s el. výkonem 440 MW
XLPE	Zesíťovaný polyethylen

Úvod

V dnešní době je spolehlivost a dlouhodobá životnost elektrických kabelů zásadní pro fungování moderních energetických infrastruktur, zejména v oblasti jaderných elektráren, kde se kladou vysoké nároky na bezpečnost a nepřetržitý provoz. Izolační materiály hrají klíčovou roli při zajištění stability a odolnosti kabelových systémů v extrémních provozních podmínkách, jako jsou vysoké teploty a ionizující záření. Tato diplomová práce se zaměřuje na výzkum vysokoteplotních izolačních materiálů pro kabely s cílem posoudit jejich schopnost odolávat dlouhodobému provozu v jaderných elektrárnách.

Práce začíná obecným popisem konstrukce kabelů a vývojem izolačních materiálů v kabelové technice, přičemž se postupně zaměřuje na vlastnosti vysokoteplotních variant. Následně je proveden přehled diagnostických metod pro analýzu strukturálních a fenomenologických vlastností těchto materiálů, které jsou klíčové pro posouzení jejich spolehlivosti v průběhu provozu.

V praktické části práce jsou vybrány konkrétní izolační materiály, konkrétně PEEK (polyetheretherketon) a XLPE (zesíťovaný polyethylen), a podrobeny zrychlenému tepelnému a radiačnímu stárnutí. Tyto experimenty jsou prováděny za účelem simulace 60letého provozu v jaderných elektrárnách. Výsledky těchto testů jsou důkladně analyzovány s cílem posoudit schopnost vybraných materiálů odolávat extrémním podmínkám a zajistit stabilitu kabelových systémů po celou dobu jejich životnosti.

Práce přináší přínosné poznatky pro další výzkum v oblasti vysokoteplotních izolačních materiálů pro kabely a má praktické uplatnění pro vývoj technologií, které budou zajišťovat spolehlivost a bezpečnost elektrických distribučních systémů v jaderných elektrárnách a dalších náročných prostředích.

1 Obecný popis kabelu

V dnešní době je kabel nezbytnou součástí našich životů, který nám umožňuje přenášet informace nebo elektrickou energii z bodu A do bodu B. Kabel je soustava elektrických nebo optických vodičů, které jsou spojeny společným pláštěm. Je potřebné neplést si pojem kabel a vodič, protože vodič je samostatný. Přesto, že kabel vypadá jako jednoduchý elektrotechnický prvek, tak tomu ve skutečnosti tak není. Kabel se sestává z několika vrstev, které jednotlivě plní danou funkci. Kabely se dělí podle několika následujících aspektů na:

- Kabely silové
- Kabely sdělovací

Podle výše uvedeného rozdělení se liší i stavba kabelů. Pro silové kabely při přenosu elektrické energie je potřeba dbát na teplo vzniklé Joulovými ztrátami, elektrické pevnosti. U sdělovacích kabelů se dbá na přenosovou impedanci, vlnovou impedanci, útlum atd.

1.1 Stavba kabelu

1.1.1 Jádno

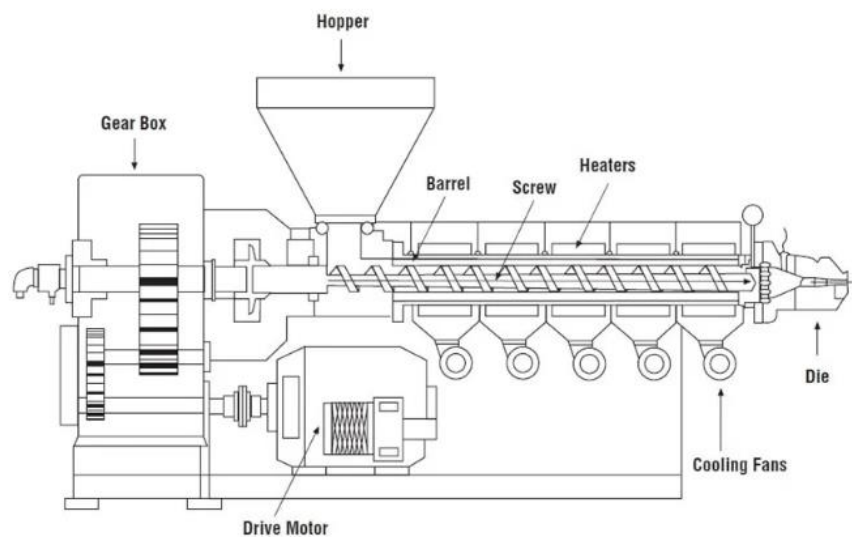
Samotné jádro kabelu je tvořeno vodivým materiálem (mohou být i odporové materiály jako je např. chrom-nikl, které slouží jako topná tělesa). Nejčastěji se ovšem můžeme setkat s mědí nebo hliníkem. Měď je po stříbře hned druhý nejlepší vodič [1]. V dnešní době se měď využívá nejčastěji, kvůli její dobré elektrické, tepelné vodivosti a dobrou mechanickou pevností. Pro kabely se používá speciálně upravená elektrovodná měď, která je velice čistá (až 99,95 %). Takto čisté mědi se dosáhne elektrolýzou [2]. Druhým nejčastěji používaným jádrem je hliník. Vodivost hliníku je přibližně 60 % vodivosti mědi a jeho hmotnost je oproti mědi třetinová [2].

1.1.2 Kabelová žíla

Aby nedocházelo v kabelu k vyzkratování blízkých jader kabelu, je nutné je od sebe oddělit izolačním materiálem. Izolační materiál se nanáší na vodivé jádro pomocí extruze. Izolační materiál je kontinuálně vytlačován na vodivé jádro kabelové žíly tzv. „stříkán“. Jádro žíly je navinuto na kabelové cívice a tažen skrze extruzní (vytlačovací) hlavu. Izolační materiál je v počáteční fázi ve formě granulátu včetně dalších např. barevných anebo stabilizačních či síťovacích přísad vpouštěn do komory extrudéru. Šnek materiál komorou posouvá za současného řízeného zvyšování teploty a tlaku extrudovaného materiálu.

Komora je vytápěná až je dosaženo teploty, vhodné pro extruzi při stále se zvyšující se teplotě a tlaku roztaven a dopraven až do hlavy extruderu, kde je následně nanesen (vytlačěn) na tažené vodivé jádro. Extruder je zobrazen na Obr. 1. Žíla nese i informace v podobě barvy izolace. Jednotlivé barvy označují, zda je to např. fázový vodič, nebo vodič kladné polarity. Pro izolaci žil se dnes používají syntetické polymerní materiály jako je např. polyethylen, zesítený polyethylen, polyvinylchlorid, pryž, silikonová pryž.

V případě speciálních oheň odolných kabelů se jádro obalí doplňující vrstvou oheň odolného materiálu. Využívá se dvousložková páska ze sklo-slídy, která odolává teplotě až 1000 °C [3].



Obr. 1: Schéma extruderu

1.1.3 Kabelová duše

Kabelová duše je složena z daného počtu vodičů v uspořádaném x-úhelníku. Počet vodičů se odvíjí od typu elektrické sítě např. 3-fázová síť TN-S požaduje tři fázové vodiče, ochranný vodič a nulový vodič. V tomto případě je duše slaná pěti vodiči. Dále se rozlišuje, zda se jedná o uspořádání typu J nebo O. Duše typu J obsahuje žlutozelený vodič a duše typu O neobsahuje zelenožlutý vodič. Parametrem slánění je tzv. zkrut. „Délka zkrutu je měřítkem pro dráhu (měřeno ve směru podélné osy), kterou urazí prvky jedné vrstvy po ovinutí o 360°“. Bez zkrutu dochází při ohybu duše k většímu tahovému namáhání vnějších vodičů než vodičů vnitřních, proto by kabel měl menší poloměr ohybu [4].

Duše se slaňuje pomocí výrobní linky, která se nazývá „lanovka“. Linka má na jejím začátku odvíjecí stojany, kam se usazují bubny s navinutými žilami. Odvíjené vodiče jsou nejdříve vedeny odděleně až do naváděcí desky (terče). Z této desky jsou jednotlivé žíly (prvky kabelu) vedeny do lanovacího (soustředného) bodu, kde se vodiče dostanou do fyzického kontaktu. Následně jsou vodiče přidrženy pásy (odtahem) v rotujícím válci, který nastavuje délku zkrutu vyráběné duše na základě poměru pracovní rychlosti a počtu otáček na jednotku délky. Poté následuje navinutí duše na cívku, která je uchycena v navíjecím stojanu. Navíjecí stojan se otáčí společně s rotujícím válcem z důvodu omezení torzního namáhání duše.

1.1.4 Elektrické stínění

Elektrické stínění slouží k ochraně kabelu proti vnějším elektromagnetickým polím a zároveň snižuje vyzařování elektromagnetického pole do prostoru kolem kabelu. Stíněné vodiče se používají i při měření, kde se využívá konstantní kapacity mezi jádrem a stíněním. Elektrovodný a polovodivý materiál, který se využívá pro stínění může být např. Cu folie, Cu pásek, ALPET folie, měděné drátky, hliníková folie.

1.1.5 Polovodivé vrstvy

Polovodivá vrstva je tvořena zesíťným polymerním materiálem s přísadou uhlíkových vodivých sazí. Vnitřní polodivá vrstva eliminuje vzduchové mezery jádra mezi jednotlivými lanky, což zapříčiní že tato polovodivá vrstva má stejný potenciál jako jádro. Tím se eliminují částečné výboje, které způsobují degradaci izolačního materiálu a zároveň zařídí rovnoměrné rozložení elektrického pole, které omezí nerovnoměrné namáhání izolace vlivem nerovnoměrného vstupování siločar do izolace [4].

1.1.6 Plášť

Plášť je obalem kabelu. Plní mnoho funkcí, zejména jako ochrana před vnějšími vlivy, což je např. ionizujícího záření, tření větru atd. Na plášti se vyskytují i informace o kabelu: napěťová hladina, izolační materiály, průřezy vodičů, počet vodičů atd. Plášť je jednou z nejdůležitějších vrstev kabelu. Výrobci kabelů mají svoje know-how právě v receptuře směsí pro pláště. Do plášťového materiálu se přidávají různé přísady, jako jsou např. iniciátory, změkčovadla, tepelné, světelné stabilizátory a retardéry hoření.

Předtím, než se nanese plášť, tak se na kabelovou duši vytlačí, popř. ovine tzv. výplň, která dodá kabelu kruhovitý tvar, odvádí teplo a může obsahovat HFFR aditiva. Plášť se

nanáší na výplň extruzí. Jedná se o stejný princip jako stříkání žil, až na to že celkový průměr kabelu je větší.

1.2 Izolační materiály používané v kabelové technice

Tato podkapitola se zabývá nejčastějšími izolačními materiály používané v kabelové technice. Jedná se tzv. komoditní polymery, jejichž maximální provozní teplota nepřesahuje 90 °C respektive 105 °C.

1.2.1 Polyvinylchlorid

Polyvinylchlorid je a byl jedním z nejrozšířenějších izolačních materiálů pro kabelovou techniku. Jedná se o termoplastický materiál a patří do skupiny Polyhalogenolefinů [5]. PVC polymeruje snadno za různých podmínek a dnes se nejčastěji připravuje za pomoci suspenzní polymerace, která vyvolá radikálovou polymeraci. Při suspenzní polymeraci se v reaktorech z nerezové oceli o objemu 8 až 200 m³ nachází inertní atmosféra. Polymerace PVC vzniká při teplotách 45 až 75 °C a tlaku 0,5 až 1,4 MPa s reakční dobou 8 až 14 h [5]. Po terminaci radikálové polymerace projde PVC ještě mnoho dalšími úpravami, než se dosáhne jeho finální formy, např. granulátu.



PVC je bílý prášek termoplastického charakteru s teplotou skelného přechodu $T_g = -40$ °C (teploty se mohou lišit kvůli různým aditivům). Dlouhodobě lze PVC provozovat při teplotách do 65 °C a krátkodobě do 75 °C. PVC začíná měknout kolem teploty 85 °C [5], [6]. Jelikož PVC obsahuje halogenový prvek chlór [7], tak se při teplotách vyšších než 100 °C začne pozvolna odštěpovat jedovatý chlorovodík (HCl). Tato nestabilita je pravděpodobně způsobena nepravidelností nebo slabými místy v molekule [5]. Nad teplotou 160 °C se HCl začíná odštěpovat velice rychle a PVC začíná oxidovat. PVC jakožto kabelová izolace je oproti čistému LDPE velice těžká zapálit, kvůli tomu, že obsahuje chlór. Ale v případě již vzniklého požáru se uvolňuje hustý dým společně s výše zmíněnými chlorovodíky. Tento dým s chlorovodíky je velice nebezpečný a při vdechování do plic může hrozit otrava a udušení člověka.

Pro kabelovou techniku se používá zejména měkčený PVC, kde použití PVC jako elektroizolačního materiálu činil (v roce 2000) 24 % z celkového objemu měkčeného PVC [5]. Do měkčeného PVC se přidávají stabilizátory, které potlačují degradaci způsobenou

odštěpování HCl. Stabilizátory působí jako UV absorbátory, antioxidanty. Dále se přidávají barevné pigmenty, změkčovadla. PVC má řadu vynikajících vlastností, mezi které spadá:

- vynikající odolnost vůči vodě a kyselinám,
- vysoká odolnost proti oděru,
- vysoká mechanická pevnost,
- dobré elektroizolační vlastnosti,
- samozhášivost,
- vysoká odolnost vůči UV záření.

Největší nevýhodou PVC je oproti ostatním izolačním materiálům malá tepelná stabilita a uvolňování chlorovodíků [5].

1.2.2 Polyethylen

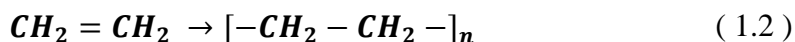
Základní strukturou polyethylenu je uhlovodíkový řetězec bez substituentů. PE má vysokou rozmanitost vlastností vzhledem k různorodosti jednotlivých typů PE podle rozvětvení polymerních řetězců. PE spadá do skupiny polyolefinů, což je největší skupina vyráběných syntetických polymerů. PE rozdělujeme podle jeho hustoty, která je dána molekulovou hmotností, tvarem polymerního řetězce a jeho větvením. Základními typy jsou:

- nízkohustotní polyethylen – LDPE,
- nízkohustotní polyethylen s lineární strukturou – LLDPE,
- vysokohustotní polyethylen – HDPE.

Dále se můžeme potkat se zkratky jako jsou MDPE (middle density polyethylene), VLDPE (very low density polyethylene), HMWPE (high molecule weight polyethylene), UHMWPE (ultra high molecule weight polyethylene) a nebo dnes velice využívaný zesítěný XLPE (cross-linked polyethylene) [5]. Rozdíly tvarů a větvení polymerního řetězce je dáno způsobem polymerace.



Obr. 2: Tvary makromolekul (převzato z [12])



LDPE se vyrábí radikálovou polymerací při extrémně vysokých tlacích (150 až 300 MPa) a teplotě kolem 200 °C v trubkovém reaktoru nebo autoklávech. PE oproti PVC potřebuje iniciátor ke vzniku řetězové reakce (propagaci). Jako iniciátor se dřív používalo malé množství kyslíku a v dnešních dobách se používají různé směsi organických iniciátorů, jako je např. alkyl a acylperoxid [5], [6]. Dlouhé větvení je charakteristické vysokotlakou radikálovou polymerací ethylenu, kde dochází k intermolekulárnímu přenosu radikálu na vnější postranní větve. Na těchto nově vzniklých radikálech pokračuje polymerace a větve se prodlužují [5].

LDPE má vlivem postranních větví nižší hustotu a tím pádem i větší vzdálenost mezi hlavními řetězci a horší pohyblivost jednotlivých hlavních řetězců. Z toho plynou i jeho horší mechanické a tepelné vlastnosti oproti jeho vysokohustotnějším modifikacím [8]. **HDPE** a **LLDPE** se vyrábějí třemi základními technologickými postupy – roztokovým, suspenzním a v plynné fázi [5].

Samotný PE je tuhá, ohebná látka s voskovitým charakterem. Teplota tání PE je 105 až 136 °C a teplota skelného přechodu je -70 až -100 °C [9]. HDPE může dlouhodobě odolávat teplotám 85 °C a LDPE pouze 70 °C. Stejně jako u PVC je nutné přidání aditiv do PE. PE bez aditiv je velice náchylný na fotooxidaci. Proto je potřeba přidání světelných stabilizátorů, které absorbují UV spektrum.

Tab. 1: Srovnání vlastností základních druhů PE (upraveno z [5])

Vlastnost	LDPE	LLDPE	HDPE
Hustota (g/cm ³)	0,915-0,935	0,910-0,925	0,941-0,967
Teplota tání (°C)	106-112	125	130-133
Pevnost v tahu (MPa)	7-17	14-21	18-30
Relativní prodloužení (%)	100-700	200-1200	100-1000
Youngův modul (MPa)	415-795	248-365	689-1654
Tvrdość, Shore D (-)	45-60	41-53	60-70

PE se vyznačuje dobrými vlastnostmi jako je:

- snadná zpracovatelnost,
- výborné elektroizolační vlastnosti,

- velmi dobrou chemickou odolností,
- zdravotní nezávadnost,
- dobré dielektrické vlastnosti ($\epsilon_r = 2,3$ a $\text{tg } \delta = 5 \cdot 10^{-4}$).

Kromě pozitivních vlastností má PE i negativní vlastnosti. PE má bez stabilizátorů velký sklon k oxidaci a po 10 měsících klesne pevnost v tahu o 50 % [5]. Největší problém při používání PE jako izolačního materiálu je jeho vysoká hořlavost. PE velice snadno vzplane a šíří požár dále po kabelu. Při hoření PE dochází k odkapávání roztaveného PE, což může způsobit silné popáleniny a dále rozšířit požár. Je možné použít retardéry hoření, ale ty mají smysl spíše v XLPE.

Je nutné zmínit, že samotný homopolymerní PE se dnes již moc nepoužívá. Více se využívá jeho zesítěná modifikace (XLPE) nebo kombinace PE a kopolymeru EVA.

1.2.3 Zesítěný polyethylen

Zesítěný polyethylen je dnes téměř nepoužívanější materiál pro kabelové izolace. Velice často se uplatňuje u kabelů středního a vysokého napětí. V nízkém napětí je také často využíván v kombinaci s bezhalogenými a oheň retardujícími směsi [10].

XLPE je zesítěná modifikace klasických polyethylenů. Na základě síťovacích činidel vzniknou příčné vazby mezi hlavními makromolekulárními řetězci a vytvoří tak trojrozměrnou prostorovou síť. Příčné vazby dodávají materiálu lepší mechanické vlastnosti než u předešlých PE [10]. Zesítěním se dále omezí pohyblivost makromolekul jako celku a materiál ztrácí rozpustnost, tavitelnost. Zvyšuje se tvrdost, teplotní odolnost (maximální provozní teplota až 105 °C). Při vysokých teplotách XLPE neteče, ale postupně se pálí a začínají se tvořit praskliny s krustou. To umožňuje materiál používat v kombinaci s bezhalogenými směsi v místech s vysokou koncentrací lidí jako jsou např. obchodní domy [11]. Sítěnou strukturu můžeme získat následovně:

- Peroxidové zesítěnění využívá peroxidy v tzv. Engellovu procesu. V nízkých teplotách v extruderu se mísí směs HDPE a 2 % peroxidu. Materiál poté zesítuje při vysokých teplotách. Stejný postup platí i pro LDPE s rozdílnými teplotami [12].
- Zesítěnění silany je zesítěnění za přítomnosti silanu, což jsou binární sloučeniny křemíku a vodíku. Polyethylen se po vytlačení prohání vodní lázní, kde dochází k zesítěnění (vlivem vlhkosti a teploty). Tato reakce se může urychlit např. katalyzátory [12].

- Radiační zesílení využívá beta nebo gama záření. Zesílení je dosaženo bombardováním molekul proudem gama paprsků nebo vysokoenergetických elektronů. Materiál energii absorbuje a začnou vznikat radikály. Tyto radikály začnou postupně vzájemně reagovat a vytvoří spojení [13], [14].

1.2.4 Termoplastický polyuretan

Termoplastický elastomer (TPE) je polymerní materiál kombinující vlastnosti elastomerů a termoplastů. To znamená, že může být snadno zpracováván pomocí technik, které jsou typické pro termoplasty, a zároveň si udržuje elastické vlastnosti, což je charakteristické pro elastomery. TPE lze opakovaně tavit, formovat a recyklovat bez trvalého ztrátového účinku na vlastnosti materiálu.

Mezi typické termoplastické elastomery patří např.:

- TPE-O – termoplastické polyolefiny
- TPE-V – vulkanizovaná směs PP/EPDM
- TPE-S – styrenová směs na bázi polyolefinů a SBS
- TPE-E – kopolymerová směs
- TPE-A – termoplastický polyamid
- TPE-U – termoplastický polyuretan

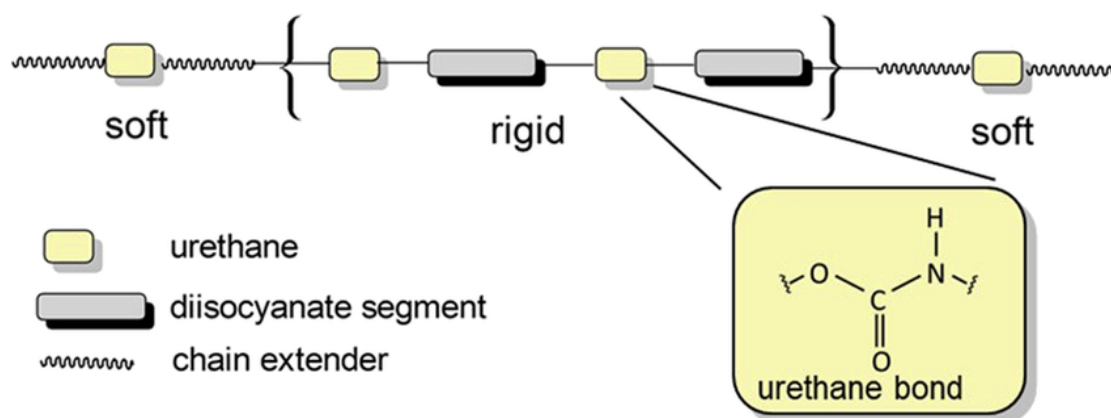
Termoplastický polyuretan je v dnešní době hojně používán v kabelovém průmyslu. Uplatňuje se zejména jako plášťová kabelová izolace nebo jako izolace žil, kvůli jeho vysoké flexibilitě.

Termoplastický polyuretan je složen ze tří materiálů: diisokyanát, „chain extender“ a macrodiol (nebo polyol), které jsou spojeny a vytváří lineární segmentované kopolymery obsahující střídavé pevné a měkké segmenty. Měkké a pružné segmenty jsou odvozeny z polyolů jako například polyester nebo polyether, zatímco tvrdé a pevné formují diisokyanát a „chain extender“. Nejčastěji používanými „chain extendery“ jsou polyolefiny, jako je 1,4-butandiol (BD), 1,6-hexandiol (HD), 1,4-dioxybenzen (DODB), 1,4-difenylbenzen (DPB) a 1,6-diizobutylbenzen (DIBB). Tyto polyolefiny mají dvě hydroxylové skupiny, které reagují s izokyanátem za vzniku tvrdých segmentů v polymeru [15], [16]. TPE-U vykazuje rozsáhlé mechanické vlastnosti jako je flexibilita a zároveň dobrá mechanická pevnost skrze široké teplotní spektrum díky poměrům měkkých ku pevným segmentům [15].

Konvenční cesta syntézy polyuretanu byla poprvé zrealizována v roce 1937 německým chemikem Ottem Bayerem. Syntéza PU probíhá polyadací izokyanátů a polyolu. Na Obr. 3

je zobrazena molekulární struktura termoplastického polyuretanu. Většina polyuretanových materiálů se skládá ze dvou stavebních jednotek, kterými jsou měkký a tvrdý segment. Tyto segmenty jsou propojeny uretanovými vazbami. V dnešní době je syntéza polyuretanů stejnou technologií jako bylo výše zmíněno. Pro TPE-U je následně použita dvou kroková metoda.

První krok souvisí s reakcí mezi polyolemem a přebytek diisokyanátu za získání prepolymeru. Druhý krok spočívá v reakci tohoto prepolymeru s jiným polyolemem jako s „prodlužovačem“ řetězce nebo síťovacím činidlem [17], [18].



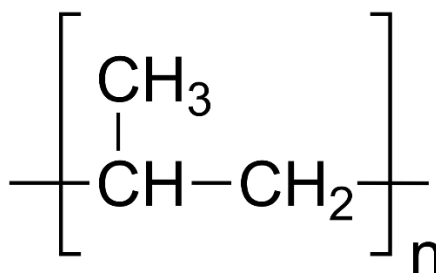
Obr. 3: Molekulární struktura TPE-U (převzato z [17])

TPE-U izolace je často používána pro flexibilní kabely, jelikož spolehlivě odolává mechanickému zatížení. Mezi další výhody patří:

- vynikající odolnost vůči oxidaci, UV záření, ozonu, abrazi, kyselinám a zásadám a aromatickým uhlovodíkům,
- bezhalogenní materiál,
- zachování vysoké flexibility i při nízkých teplotách,
- maximální provozní teplota UL 105 °C.

1.2.5 Polypropylen

Polypropylen, jehož první výrobu provedl profesor Nattou v roce 1951, se stal komerčně dostupným od roku 1954 a je nyní třetím nejčastěji používaným polymerem vedle polyethylenu a PVC. Jedná se o termoplastický polymer patřící do skupiny polyolefinů, kde je na uhlovodíkovém řetězci přítomen substituent CH₃, nahrazující klasicky navázaný vodík a tím způsobující nižší hustotu [19], [20].



Obr. 4: Strukturální vzorec PP (převzato z [20])

V průmyslových aplikacích se často upřednostňují izotaktické a syndiotaktické varianty polypropylenu. Izotaktický polypropylen má vyšší teplotu tání (160 °C) ve srovnání se syndiotaktickým. Pro zvýšení flexibility materiálu se polypropylen často kopolymeruje s ethylenem.

Polypropylen je také srovnatelný s tradičním XLPE při použití jako kabelová izolace, s teplotním rozsahem od -40 °C do 110 °C a dobrou chemickou odolností. Oproti XLPE nabízí několik výhod:

- vyšší elektrická pevnost [21],
- lepší odolnost proti vzniku vodních stromečků [22],
- může být plně recyklován a nižší spotřeba energie ve výrobě.

Významnou výhodou polypropylenu je že není nutné síťování, což vede k výraznému snížení nákladů a zjednodušení výrobního procesu. Elektrické vlastnosti jsou téměř srovnatelné nebo dokonce lepší než u XLPE. Avšak je třeba poznamenat, že polypropylen má svou nevýhodu v degradaci způsobené UV zářením, a proto je nutné přidávat do materiálu UV stabilizátory. Krátkodobé tepelné zatížení polypropylenu činí pouze 130 °C, zatímco XLPE má povoleno až 250 °C krátkodobě [19], [23]. Při zkratovém proudu proto může dojít k destrukci izolačního materiálu.

V případě mechanických vlastností vykazuje XLPE vyšší mechanickou pevnost, vyšší prodloužení při přetržení a vyšší nárazovou odolnost [21]. Chemická odolnost XLPE je také lepší než v případě PP. XLPE vykazuje vyšší chemickou stabilitu a lepší tepelnou odolnost.

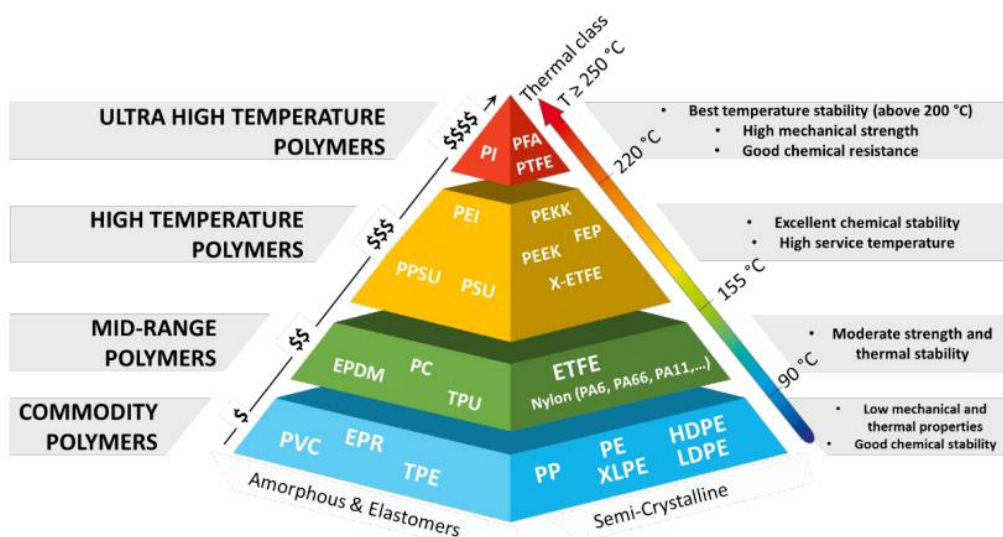
O polypropylenu se v dnešní době mluví jako o nástupci XLPE v MV a HV izolačních materiálech pro kabelové systémy, kvůli jeho snazší, levnější výrobě a minimálního obsahu vodních stromečků, ve kterých je zvýšená aktivita částečných výbojů, které vedou k degradaci materiálu. Při jeho aplikaci je důležité zvážit vlivy okolí působící na izolační materiál.

1.3 Vysokoteplotní izolační materiály

Jako vysokoteplotní izolační materiál pro kabely se označují takové materiály, který je schopný dlouhodobě odolávat teplotám vyšším než 150 °C [24]. Vysokoteplotní polymery spadají nad teplotní třídu H (více jak 180 °C) a měly by odpovídat řadě požadavků, aby mohly být označeny jako vysokoteplotní.

- Polymer si musí zachovat své vlastnosti po dobu delší než 10 000 hodin při teplotě 177 °C a měl by být stabilní při této teplotě po vystavení různým typům namáhání (mechanickému, chemickému, elektrickému atd.).
- Teplota dekompozice vyšší než 450 °C, při níž je dosažitelný úbytek hmotnosti 5 %.
- Vysokoteplotní izolační polymer s obsahem aromatických látek a relativně tuhými segmenty by měl vykazovat vysokou teplotu skelného přechodu ($T_g > 150$ °C) [24].

Vysokoteplotní kabelové materiály nacházejí široké uplatnění ve vesmírných aplikacích, letectví, rafinériích, jaderných elektrárnách atd. Jejich výroba se může uskutečňovat extruzí nebo oplétáním vodiče izolačním materiálem. Na Obr. 5 je zobrazena pyramida nejvyužívanějších kabelových materiálů v závislosti na jejich provozní teplotě. Je zřejmé že materiály s dovolenou vyšší provozní teplotou jsou dražší, než komoditní polymery jako je PVC, PP, XLPE atd. a proto je důležité pečlivě zvážit jejich aplikaci.



Obr. 5: Pyramida nejvyužívanějších kabelových izolačních materiálů podle jejich provozní teploty (převzato z [24])

Extrémně vysokoteplotní a vysokoteplotní materiály se mohou používat uvnitř kontejneru a musí být provozuschopný při extrémně vysokých teplotách. Tzv „mid-

range“ a komoditní polymery se používají mimo prostor kontejnmentu, kde teploty za nehavarijních podmínek nepřesahují 90 °C.

Mimo jiné je možné používat vysokoteplotní materiály v podmínkách kde by stačily obyčejné komoditní polymery – např. vně kontejnmentu. Při provozní teplotě např. 90 °C dosáhneme vysoké životnosti vysokoteplotního izolačního materiálu oproti komoditním polymerům jako je XLPE. Tento fakt je velice důležitý vzhledem k požadované 60leté životnosti jaderných elektráren.

U výborného vysokoteplotního izolačního materiálu by měly být vyžadovány kromě výborné teplotní odolnosti i ostatní dobré vlastnosti.

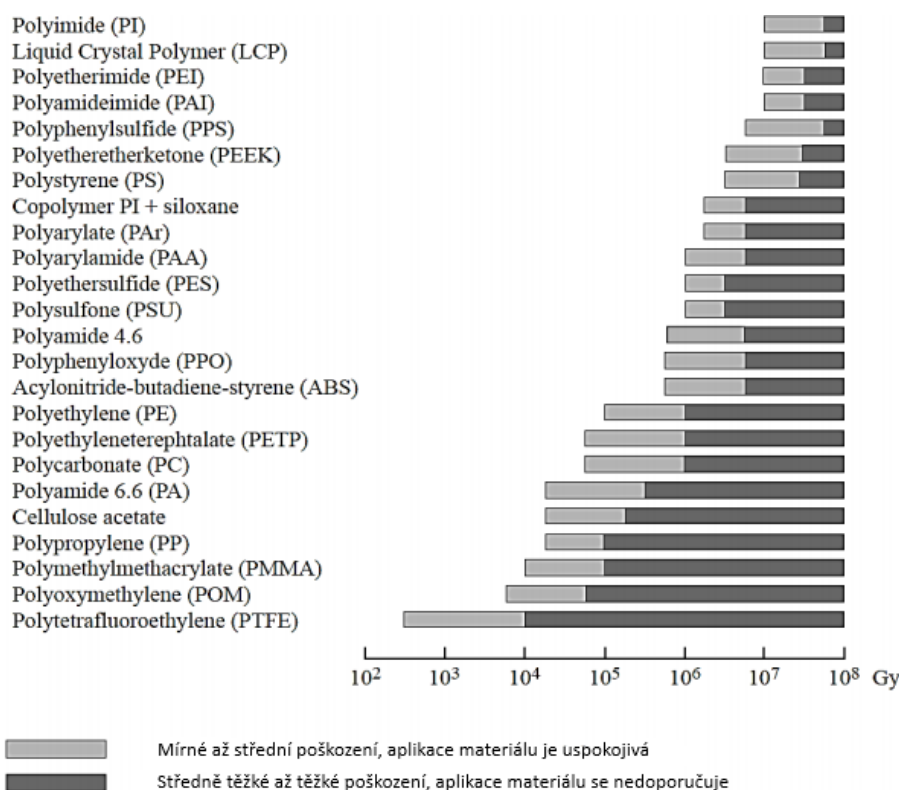
Elektrické vlastnosti, v případě kabelů nízkého napětí, by při výběru izolačního materiálu měly hrát velkou roli. Vzhledem k vysoké provozní teplotě materiálu může docházet ke snižování elektrické pevnosti. Zejména důležitý je ztrátový činitel, vnitřní rezistivita a relativní permitivita materiálu, které jsou teplotně závislé [24].

Mechanické vlastnosti jsou velice důležitým aspektem. Parametry jako je Youngův modul, prodloužení při přetržení atd. se s teplotou mění. Např. Modul pružnosti materiálu PEEK v ohybu při teplotě 20 °C je 3600 MPa, ale při teplotě 150 °C činí pouhých 2200 MPa [25]. Jiný modul pružnosti ovlivňuje poloměr ohybu a izolace může popraskat.

Pro aplikaci vysokoteplotního materiálu v jaderných elektrárnách, letectví a vesmírného průmyslu je potřeba zohlednit i **odolnost vůči ionizujícímu záření**. Izolační materiál kabelu musí dlouhodobě odolávat radiačnímu dávkovému příkonu, jelikož i radiační záření zatěžuje izolační materiál. Odolnost vůči ionizujícímu záření různých materiálu je zobrazen na Obr. 6.

Dále je potřeba posoudit chemickou odolnost materiálu. Vysoké množství vysokoteplotních materiálů obsahuje C=C vazby, které jsou velice pevné. U fluoropolymerů (PTFE, ETFE, FEP) se vyskytuje velice silná C-F vazba, které je silnější než klasické a vazby C-C a C-H [24]. Materiály s touto strukturou vykazují vysokou teplotní a chemickou odolnost.

Posuzuje se mnoho dalších parametrů jako je např. třída reakce na oheň, korozivita, toxicita, produkce kouře.

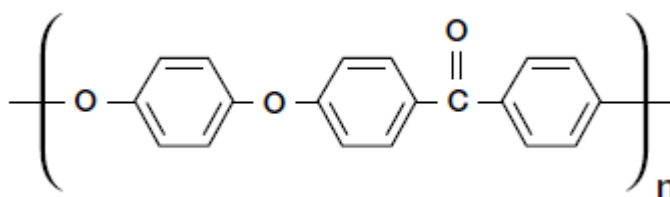


Obr. 6: Klasifikace materiálů dle odolnosti vůči radiačnímu záření (převzato a upraveno z [24])

1.3.1 Polyetheretherketon

Polyetheretherketon zkratkou PEEK spadá do skupiny polyetherů. Jako polyethery se označují polymery, které mají kyslíkové atomy řetězce odděleny aromatickými, cykloalifatickými nebo alifatickými zbytky s nejméně dvěma atomy uhlíku [5].

PEEK se vyrábí reakcí 4,4difluordifenylketonu s draselnou solí hydrochinonu. PEEK byl vyvinut počátkem 80. let společností ICI, která představila Victrex PEEK. PEEK je semi-krytalický polymer s hnědým zbarvením. V jeho chemické struktuře se nachází aryly, což jsou areny s odtrženou uhlíkovou vazbou, které materiálům poskytují vysokou tepelnou odolnost, vysoký elastický modul a oheň retardující schopnost. Etery, které jsou vázány na aryly se vyznačují vysokou houževnatostí, tažností a dodávají tak materiálu dobré mechanické vlastnosti vhodné i pro kabelovou techniku. Dále se v chemické struktuře nachází i ketony, které poskytují dlouhodobou tepelnou oxidační odolnost [26].



Obr. 7: Chemická struktura PEEK (převzato z [26])

PEEK se vyznačuje:

- výjimečnou chemickou odolností proti organickým látkám, kyselinám, zásadám a radiací,
- vysokou mechanickou pevností při teplotách až 250 °C,
- vynikající odolnost proti oděru a opotřebení,
- vysoká odolnost proti únavovému namáhání,
- malá navlhavost,
- malé dielektrické ztráty i při vysokých frekvencích a zvýšené teplotě,
- vysoká čistota,
- jednoduché zpracování [26].

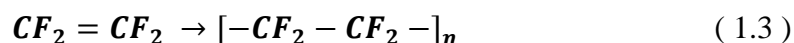
PEEK taje při teplotě přibližně 340 °C a jeho teplota skelného přechodu se nachází kolem teploty 150 °C [27]. Díky své tepelné a chemické odolnosti udávají některé studie, že jeho životnost při teplotě 90 °C činí až 73 let [28]. Tento polymerní materiál ze skupiny polyetherů je vhodný pro náročný prostředí jako jsou např. rafinérie, jaderné elektrárny. PEEK má v dnešní době mnoho uplatnění, zejména v medicíně, kde se používá jako náhrada za klouby anebo ve formě filamentu pro 3D tisk. V kabelové technice není v dnešní době tolik využíván, zejména kvůli vysokým nákladům na jeho výrobu a vysokou cenu granulátu. V budoucnosti by mohl PEEK sloužit jako spolehlivá kabelová izolace v prostředích se zvýšenou bezpečností např. rafinérie, jaderné elektrárny nebo v aplikacích, kde se vyžaduje vysoká teplotní odolnost např. elektromotory nebo HVDC vedení pro zajištění dlouhodobé spolehlivosti a životnosti.

1.3.2 Polytetrafluorethylen

Polytetrafluorethylen, značený jako PTFE nebo pod obchodním názvem Teflon, spadá stejně jako PVC do skupiny fluoropolymerů. Vychází z polymerace plynu s názvem tetrafluorethylen, který velice snadno polymeruje za přítomnosti kyslíku. Během

polymerace má PTFE největší sklon k tvorbě výbušných peroxidů, a proto je jeho výroba technologicky náročná [5]. Emulzní polymerací ve vodné disperzi vzniká nejdříve latex, abychom dostali práškovou formu PTFE, tak následuje koagulace latexu a získají se produkty vhodné pro mechanické obrábění. V případě práškové podoby se využívá suspenzní polymerace [6]. PTFE má velmi vysokou viskozitu i nad bodem tání, čím se liší i jeho forma zpracování. PTFE izolace lze být zpracována vytlačováním. Vytlačuje se prášek nebo pasta polymeru, která obsahuje přibližně 20 % parafínu z celkového objemu pasty a následně se teplem odstraňují maziva [5].

PTFE je velmi krystalický (93 až 97 %) a jeho řetězec je tvořen nerozvětveným uhlíkovým řetězcem, na který se váže fluor (1.3). PTFE je bílý až šedivý, zdravotně nezávadný a nehořlavý.



PTFE se vyznačuje:

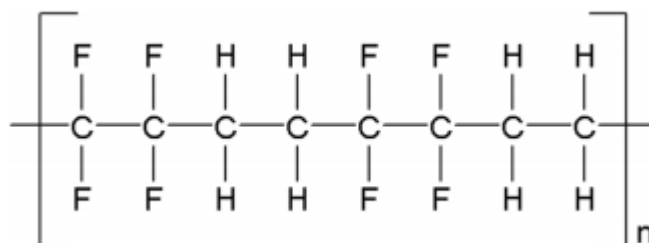
- vysokou rázovou houževnatostí,
- vysokou elektrickou pevností – 260 kV/mm
- velice dobrými dielektrickými vlastnostmi ($\epsilon_r = 2,1$ až do 1 GHz a $\text{tg } \delta = 10^{-4}$),
- široký rozsah teplotní odolnosti od -260 do 260 °C [29],
- vysokou odolností proti povětrnosti,
- velice vysokou chemickou odolností oproti všem ostatním polymerům [5], [6].

PTFE se využívá hlavně kvůli jeho mazivým účinkům např. jako samomazná třecí ložiska, pánve s teflonovou vrstvou. Pro kabelovou izolaci se většinou používá jako tenká vrstva na vodiči kabelu. Jelikož má vysokou teplotní odolnost (dlouhodobě 260 °C a krátkodobě 400 °C), výborné dielektrické vlastnosti, tak se využívá v náročných prostředích, zejména pro koaxiální kabely [30]. Velikou nevýhodou je velice malá odolnost vůči radiačnímu záření (začíná degradovat od 200 Gy)

1.3.3 Ethylen tetrafluorethylen

Ethylen tetrafluorethylen-ethylen byl vyvinut společně DuPont, která mu přiřadila obchodní název Tefzel. Jedná se o termoplastický průhledný kopolymer, který spadá do skupiny fluorpolymerů. Jeho struktura je dána střídáním TFE a etylenu [29], [5], [31]. Chemickou strukturu je možné vidět na Obr. 8. ETFE se připravuje suspenzní nebo disperzní polymerací [29].

Vlastnosti ETFE závisí na jeho podílu monomerů TFE a ethylenů. Kopolymer s obsahem 40–90 % TFE měkne při teplotách 200 a 300 °C v závislosti na složení. ETFE se vyznačuje výbornými elektroizolačními, chemickými a mechanickými vlastnostmi. Jeho výroba je podobná jako u PTFE, až na teplotu zpracování, která činí 320–360 °C [5].



Obr. 8: Chemická struktura ETFE (převzato z [29])

ETFE disponuje následujícími vlastnostmi:

- vysokou elektrickou pevností – 160 kV/mm (pro 0,025 mm tlustou izolaci),
- výbornou chemickou odolnost,
- nízké dielektrické ztráty,
- široký rozsah teplotní odolnosti od -200 do 150 °C,
- vynikající antiadhezivní vlastnosti a nízké tření,
- mechanická pevnost ETFE má vynikající pevnost v tahu, prodloužení a má vysokou mechanickou pevnost,
- odolnost vůči radioaktivnímu záření,
- transparentnost až 97 % [31], [29].

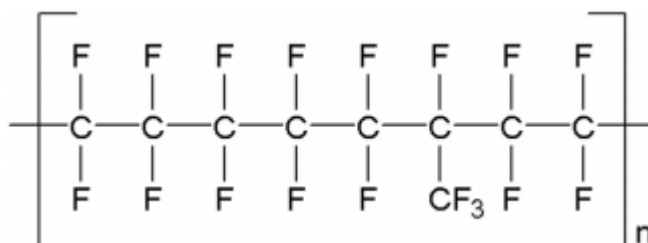
ETFE na rozdíl od PTFE odolává lépe radioaktivnímu záření (začíná degradovat až od 200 kGy oproti 200 Gy u PTFE), což umožňuje jeho aplikaci v jaderných elektrárnách [29]. Zároveň se ale rozpouští v kyselině chlor-sulfonové, kyselině trichloroctové a při teplotách nad 100 °C i v lučavce královské. Kabely s izolací ETFE se používají např. v jaderných elektrárnách, vesmírném průmyslu. V domácnostech se s ETFE můžeme setkat např. ve formě stahovacích pásek [31], [32].

Další variantou ETFE je zesíťovaná verze XL-ETFE, která může vzniknout při ozáření materiálu gama paprskem. Zesíťováním dosáhneme vyšší odolnosti proti proříznutí [29].

1.3.4 Fluorovaný ethylen propylen

Fluorovaný ethylen propylen spadá stejně jako PTFE do fluoropolymerů. Jedná se o vysokoteplotní kopolymerový elektroizolační materiál, jehož struktura obsahuje klasické C-F vazby. Pokud je jeden z atomů fluoru nahrazen trifluormethylovou skupinou (CF₃), pak se

tento monomer nazývá hexafluoropropylen (HFP). Následnou polymerací monomerů HFP a TFE vzniká fluorovaný ethylen propylen (FEP). Počet HFP skupin v polymerním řetězci je 5 % a méně. Výsledkem je boční větev podél hlavního řetězce, která je zobrazena na Obr. 9 [24], [29].



Obr. 9: Chemická struktura FEP (převzato z [29])

FEP má typickou krystalinitu po polymeraci přibližně 70 % oproti 90 % u PTFE. To zapříčiňuje nižší teplotu tání oproti PTFE. Teplota tání závisí na obsahu trifluormethylových skupin. Teplota tání FEP je přibližně 274 °C [29]. Vysoká chemická odolnost, nízká povrchová energie, dobrá elektrická odolnost a izolační vlastnosti jsou stejné jako u PTFE.

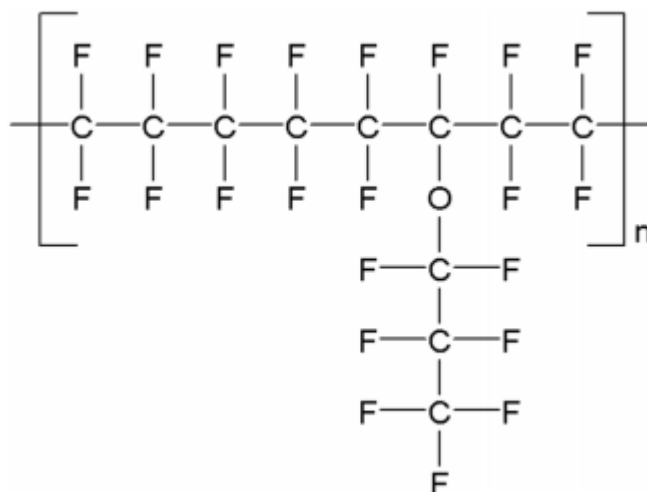
Velikou výhodou oproti PTFE je až 10^8 nižší viskozita taveniny [24], což velice usnadňuje extruzi materiálu oproti složitému procesu extruze u PTFE. Snadná extruze materiálu zařazuje FEP mezi termoplastické polymery s provozní teplotou až 250 °C podle [24] a 200 °C podle [29]. FEP silně degraduje při ozáření VUV (vakuové ultrafialové záření). V případě ozáření radiačním zářením začíná degradace až při hodnotě 10krát vyšší, než je tomu u PTFE (přibližně 2 kGy). [29].

Významná aplikace FEP je ve sdělovacích kabelech, kde slouží jako elektroizolační materiál s vysokou provozní teplotou. FEP se ve sdělovacích kabelech uchytí kvůli nízkým vysokofrekvenčním dielektrickým ztrátám a jeho výborným vlastnostem při požáru. FEP je oheň retardující a při hoření materiálu vzniká pouze malé množství toxického kouře. Aplikace sdělovacích kabelů s FEP izolací se využívá v armádě, civilním i vojenském letectví [29].

1.3.5 Perfluoroalkoxy

Perfluoroalkoxy je také fluorovaný polymer. V jeho chemické struktuře se nachází boční větev, která je významná -O-R_f- skupinou. R_f může být jakékoliv množství fluorovaných uhlíků, ale většinou se jedná perfluoropropyl, který je možné vidět na Obr. 10 [29]. Boční větev chemické struktury dramaticky snižuje krystalinitu polymeru.

Teplota tání PFA se pohybuje od 305 °C do 310 °C v závislosti na molekulární hmotnosti. Vlastnosti materiálu jsou velice podobně klasickému PTFE, ale materiál lze snadněji zpracovat [29]. Degradací proces u materiálu PFA probíhá podle přímočaré kinetiky, vyžaduje vyšší aktivační energii než u PTFE a PI. Bylo navrženo, že při teplotě 333 °C se úbytek hmotnosti PFA rovná úbytku hmotnosti PTFE při teplotě 250 °C [24].



Obr. 10: Chemická struktura PFA (převzato z [29])

2 Diagnostika izolačních materiálů

Diagnostiku provádíme za účelem porozumění materiálu a určení jeho stavu. Na základě diagnostiky jsme schopni zjistit různé vlastnosti materiálu, jako jsou např. vlastnosti elektrické, chemické, mechanické nebo strukturální. Na základě těchto informací jsme poté schopni rozhodnout, zda je materiál vhodný pro danou aplikaci nebo nikoliv. Diagnostikou dokážeme pozorovat i životnost materiálů nebo různé poruchy [9].

2.1 Strukturální analýzy

Při strukturálních analýzách sledujeme, co se děje ve struktuře materiálu. Strukturální analýzy jsou více výpovědi schopné než analýzy založené na fenomenologickém přístupu, u kterého sledujeme reakci diagnostikovaného objektu na vstupní diagnostické signály. Pro elektrotechnologickou diagnostiku mají význam ty metody, které pozorují entalpii, změnu hmotnosti, absorpenci materiálu atd. Na základě změny tepelného toku jsme poté schopni zjistit důležité hodnoty, jako je např. teplota skelného přechodu, oxidace, krystalizace, teplota tavení atd.

2.1.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie

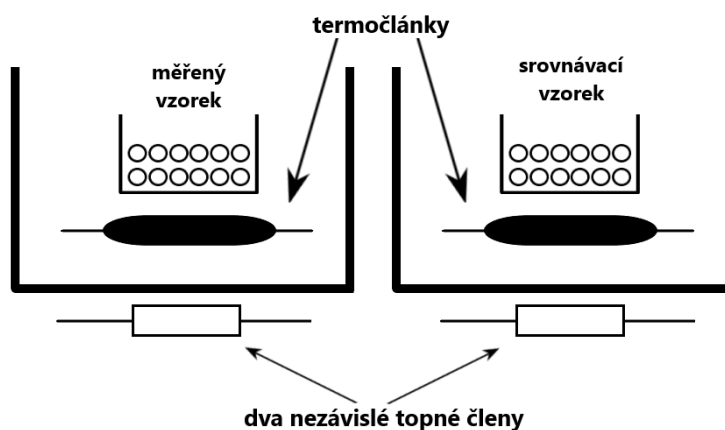
Diferenciální skenovací kalorimetrie patří mezi nejvyužívanější strukturální analýzy. DSC měří rozdíl energií vstupující do látky a teplotně inertního standardu jako funkci teploty [9]. Na základě DSC získáme informace o průběhu tepelného toku v závislosti na teplotě. Jednotlivé změny tepelného toku představují endotermické a exotermické reakce, z kterých můžeme na základě zkušeností a tabulek určit, o jaký typ fázové přeměny se jedná. Oproti DTA měří DSC elektrický příkon nutný k udržení izotermních podmínek [9].

U DSC rozlišujeme dvě metody – výkonově kompenzovaná DSC (VK DSC) a heat flux DSC (HF DSC). Heat flux DSC měří teplotní rozdíl mezi vzorkem a inertním standardem jako funkci teploty na čase. Teplotní rozdíl je poté přímo úměrný změně tepelného toku. U výkonově kompenzované DSC se udržuje nulový teplotní rozdíl mezi vzorkem a inertním standardem. Tento rozdíl se kompenzuje dodávaným elektrickým příkonem a energie tomu potřebná je zaznamenávána. Proto mají při zobrazení průběhu změny tepelného toku v závislosti na teplotě tyto metody opačný charakter – viz Obr. 12

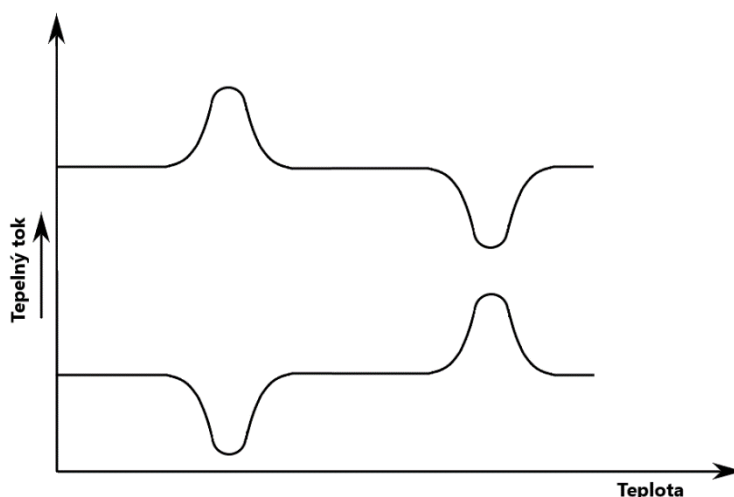
Princip výkonově kompenzované DSC je, jak je výše zmíněno, udržování nulového teplotního rozdílu dodáváním energie. Na Obr. 11 je zobrazeno schéma výkonově

kompenzované DSC. Oproti HF DSC má VK DSC dva samostatné topné členy (pícky), které dovolují ohřívat každý vzorek samostatně. Samotný vzorek je uložený v kelímku, který musí obstát měřené teploty, aby nezasahoval do měřeného vzorku.

Z konstrukčního hlediska má VK DSC dvě regulační smyčky. Regulační smyčka průměrné teploty dodává tepelnou energii do obou vzorků, tak aby udržela jak měřený vzorek, tak i srovnávací na průměrné teplotě. Tato teplota je následně vynesena na ose x jako teplota. Regulační smyčka rozdílové teploty přerozděluje tepelnou energii do měřeného nebo srovnávacího vzorku tak, aby udržela průměrnou teplotu. Tato energie se vynáší na osu y jako tepelný tok [9].



Obr. 11: Výkonově kompenzovaná DSC (převzato a upraveno [9])

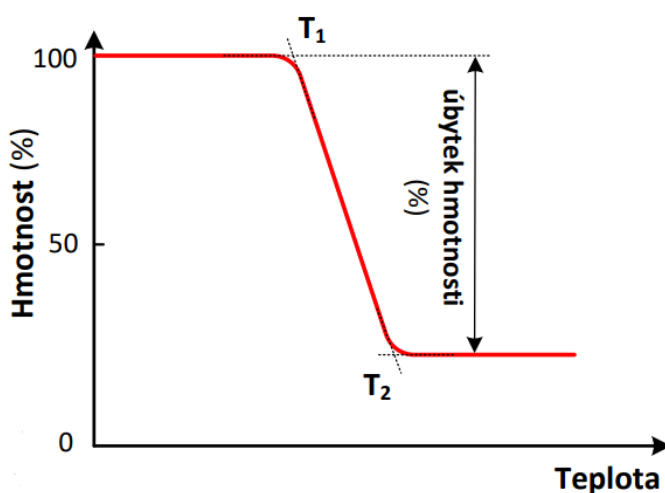


Obr. 12: Porovnání DSC metod, výkonově kompenzovaná DSC (nahore), heat flux DSC (dole), (převzato a upraveno z [9])

2.1.2 Termogravimetrie

Termogravimetrie je technika, při níž je měřena hmotnost látky jako funkce teploty. Látka je během měření hmotnosti vystavena řízenému teplotnímu programu. Na základě termogravimetrické aparatury jsme schopni velmi přesně zaznamenávat i malé změny hmotnosti měřené látky v závislosti na teplotě [9]. Výsledek termogravimetrie je nazýván termogram. Termogram má na ose y zobrazenou hmotnostní změnu v % nebo μg , na ose x je poté vynesena teplota.

Výsledky TG jsou ovlivněny rychlostí ohřevu, atmosférou pece, teplotním gradientem pece, kondenzací molekul rozkládaných plynů na povrchu kelímku a hmotností vzorku [33].



Obr. 13: Ideální průběh termogramu TGA (převzato z [33])

Porovnávání velice malých hmotnostních změn je možné díky tzv. termováhám. Vzorek se umístí do ohnivzdorného např. platinového kelímku. Kelímek je zavěšen na vahadle velice přesné váhy v horké zóně pece. Aby mohl termočlánek co nejpřesněji zaznamenávat teplotu, tak musí být umístěn v bezprostřední blízkosti vzorku, ale nesmí dojít ke kontaktu se vzorkem, aby nedošlo k ovlivnění hmotnosti [9], [33].

Vzorek vložený v kelímku je lineárně zahříván na teplotu, která musí být pečlivě zvolena s ohledem na dané teplotní vlastnosti materiálu. Změnu hmotnosti vyvolá posun, který je zaznamenáván indukčním snímačem polohy, který je propojen s magnetickým jádrem uvnitř cívky. Cívka reaguje na změnu polohy a vybudí takový proud, který vyvolá takovou sílu, aby došlo k protipohybu a následnému vyrovnání váhy do nulové polohy. Potřebný proud k protipohybu je přímo úměrný změně hmotnosti [9].

Průběhy nejsou vždy ideální jako na Obr. 13, kde se jedná o jednu rozkladnou reakci úbytku hmotnosti, která počíná teplotou iniciační reakce T_1 a končí teplotou ukončení reakce T_2 , ale většinou se úbytek hmotnosti skládá z více rozkladných reakcí, které lze od sebe těžko oddělit. Pro tento typ rozkladných reakcí se používá DTGA (Derivační termogravimetrie), která je schopna na základě lokálních maxim separovat jednotlivé rozkladné reakce [9], [33].

Dále je potřeba zmínit, že pomocí TG zachycujeme pouze takové reakce, které jsou doprovázeny úbytkem hmotnosti. Takové reakce jsou: evaporace, sublimace, dekompozice, oxidace a redukce.

2.2 Fenomenologické metody diagnostiky

Fenomenologické metody pohlíží na systém jako na černou skříňku. Na vstup diagnostikovaného materiálu se přiloží diagnostický signál a zkoumá se reakce dielektrického materiálu na daný signál [34]. Diagnostickým signálem může být např. elektrické napětí nebo proud.

2.2.1 Vnitřní rezistivita

Vnitřní rezistivita je jedním ze základních veličin elektrického izolačního materiálu. Označuje se řeckým znamínkem ρ a jednotkou je $\Omega \cdot \text{m}$.

Hodnota vnitřní rezistivity by se v ideálním případě měla blížit nekonečnu. Reálné hodnoty vnitřní rezistivity se u polymeru pohybují přibližně od 10^{11} až více než $10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$. Tato nedokonalost je způsobená vodivostí iontového charakteru, kde se u nepolárních dielektrik disociují nečistoty a příměsi na ionty, které následně mohou přenést náboj [34].

2.2.2 Elektrická pevnost

Elektrická pevnost je klíčovým faktorem pro identifikaci specifických vlastností daného elektroizolačního materiálu. Jeho hlavním cílem je efektivně oddělit oblasti s různými elektrickými potenciály, což je zásadní při navrhování a dimenzování elektroizolačních systémů.

Elektrická pevnost je dána vztahem:

$$E_p = \frac{U_p}{d} \quad (2.1)$$

Kde E_p je elektrická pevnost (kV/mm), U_p je průrazné napětí (kV) a d je tloušťka izolačního materiálu (mm)

Při překročení kritické meze elektrického potenciálu dochází u pevných dielektrik k tzv. průrazu. Průraz nastává pouze u pevných dielektrik a jedná se o děj nevratný. Při proražení dielektrika dojde k vytvoření vodivého kanálku, který následně elektricky spojí místa s rozdílným potenciálem a může dojít ke zkratu [34]. K průrazu může dojít třemi různými způsoby:

- Čistě elektrický průraz – je způsoben čistě přiložením rázového napětí. Tento typ průrazu je založen na nárazové ionizaci volných elektronů.
- Tepelný průraz – na základě Joulových a dielektrických ztrát dochází ke vzniku tepla s lokálním charakterem. Se zvyšující se teplotou se zvyšuje elektrická a vodivost a s tím i dielektrické ztráty. Při překročení určité velikosti elektrického napětí nedojde k dynamické rovnováze a následuje tepelná destrukce.
- Elektrochemický průraz – je způsoben vlivem stárnutí dielektrika a vlivem částečných výbojů. Tento typ průrazu je podrobněji popsán v následujících kapitolách [34].

Elektrická pevnost dále závisí na rozměrech izolantu, tvaru elektrického pole, teplotě, vlhkosti a typu průběhu elektrického napětí. Dále je potřeba rozlišovat typ elektrického pole. U homogenního pole je elektrická pevnost stanovena jako intenzita elektrického pole při které dojde k průrazu [34]. U nehomogenního elektrického pole se jedná o smluvní veličinu, která se měří dle norem. Přesto, že se měří podle norem je elektrická pevnost silně závislá na tloušťce materiálu, homogenitě, vlhkosti, tvaru pole a je velice obtížné získávat výsledky za stejných podmínek [34].

2.2.3 Ztrátový činitel

Ztrátový činitel hraje při diagnostice materiálu velice důležitou roli, jelikož na základě jeho pozorování je možné spolehlivě posuzovat stav dielektrika. Je označován jako $\tan \delta$ a na jeho základě vyjadřujeme dielektrické ztráty. Zpoždění elektrické indukce D od elektrické intenzity E vyjadřujeme ztrátovým úhlem δ a právě tangenta tohoto úhlu podává informace o velikosti dielektrických ztrát [9], [34]. Pro ideální bezztrátové dielektrikum platí, že ztrátový úhel δ se rovná nule a ztráty jsou tedy nulové.

Dielektrické ztráty udávají, kolik elektrické energie se při přiložení elektrického pole díky dějům uvnitř dielektrika přemění na teplo. Tyto ztráty jsou v pevném dielektriku způsobeny relaxačními polarizacemi, migrační polarizací a vodivostními ztrátami. V případě relaxačních polarizací musí vnější elektrické pole překonávat chaotický tepelný

pohyb částic, který opozdí pohyb vázaných nosičů za změnami elektrického pole. Část energie získané na úkor elektrického pole se poté mění na teplo [34]. U migrační polarizace dochází ke vzniku prostorového náboje, který vzniká na nehomogenitách uvnitř dielektrika. Při působení vnější elektrické intenzity dochází k pohybu slabě vázaných a volných nosičů. Jak prostorový náboj a pohyby nosičů jsou doprovázeny vznikem ztrát. Vodivostní ztráty jsou způsobeny nedokonalostí dielektrika, a tedy vodivostním a povrchovým proudem dielektrika [34].

3 Degradací mechanizmy kabelových materiálů

3.1 Namáhání kabelu

Kabel může být nainstalován v různých prostředích, kde na něj působí vnější vlivy, který kabel degradují. Vnější vlivy na kabel nepůsobí postupně, ale současně, což způsobuje rychlejší degradaci materiálu a dochází k jakési synergii. Mezi nejčastější vlivy patří: mechanické namáhání, tepelné namáhání, elektrické namáhání, UV namáhání a ve speciálně náročných prostředích např. gama záření, aromatické uhlovodíky.

Na spolehlivost kabelů se dnes kladou vysoké nároky, protože kabely dodávají energii zabezpečovacím zařízením, jako jsou např. požární hlásiče, různá čidla a senzory. Výrobci kabelů musí splnit dané certifikace, aby mohl být jejich produkt vůbec nainstalován. Certifikace se liší pro různá prostředí, jiné zkoušky budou pro metro a jiné pro jadernou elektrárnu. V dnešní době se předpokládá, že kabel bude svoji funkci plnit alespoň 40 let. Do speciálně náročných prostředí jako je např. jaderná elektrárna se nově předpokládá, že kabel bude provozuschopný alespoň 60 let [35].

3.1.1 Tepelné namáhání

Při výběru vhodného materiálu kabelu pro dané prostředí se víceméně vždy posuzuje teplotní odolnost izolace a pláště. Kabel nemusí být vždy instalován v prostředí, kde jsou vhodné tepelné podmínky. Na kabel mohou působit záporné teploty, což vede ke zkrěnutí plášťového i izolačního materiálu a zmenšení poloměru ohybu. Při zvýšení mechanické zátěže může vést k popraskání pláště i izolace a následnému porušení kabelu.

Kabel může být situován i v teplém prostředí, kde teploty okolí dosahují klidně více než 90 °C. Zároveň na kabel působí teplo vyzářené sluncem a s tím i ultrafialové záření. Kromě vnějších vlivů zahřívá kabel i sám sebe. Jádrem kabelu protéká elektrický proud, který společně s elektrickým odporem způsobuje ztráty v podobě Joulova tepla. Při dlouhodobém účinku zvýšené teploty dochází k chemickým a fyzickým změnám. Vysokomolekulární látky se štěpí na nízkomolekulární a vznikají volné radikály. Společně s oxidací se spustí řetězová reakce (propagace) volných radikálů, při níž vznikají směsi kyslíkatých produktů [6].

3.1.2 Hodnocení životnosti izolačních materiálů

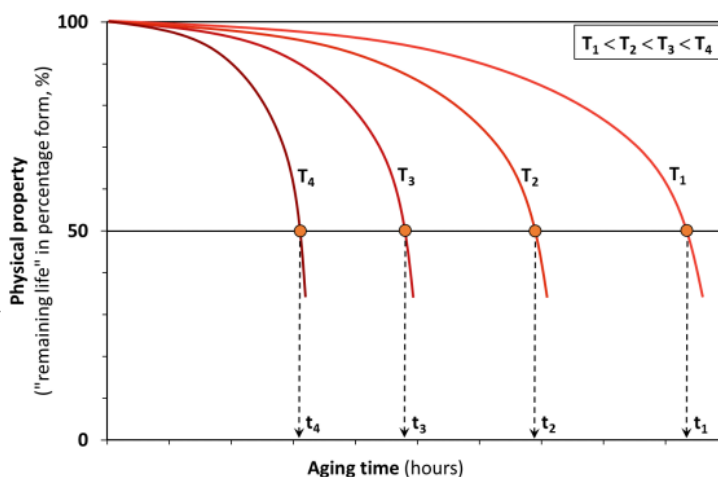
Požadovaná životnost elektrického systému v minulosti bývala alespoň 30 až 40 let. V minulosti bylo požadované životnosti dosaženo metodou pokus/omyl. To znamená, že kabelový systém byl nějakým způsobem navrhnout a během provozu se zjišťovalo, zda kabelový systém této životnosti dosáhl či nikoliv. Na základě pozorování se poté zvyšovala tloušťka nebo měnil materiál [36]. Výsledkem ve většině situací byl drahý předimenzovaný systém, který vznikl s tzv. bezpečností rezervou.

Zvýšené náklady a vysoká konkurence na trhu vedla k použití metod zrychleného stárnutí. Při zrychleném stárnutí je materiál zatěžován vyšší než provozní teplotou. Vychází se z teorie od Thomase Wendella Dakina z roku 1948. Tato metoda zahrnuje sumární vliv řady chemických reakcí, které se podílí na stárnutí materiálu [36]. Pro metodu zrychleného stárnutí se dnes vychází z rovnice (3.1). Z tohoto vztahu plyne, že logaritmus času stárnutí je úměrný reciproké hodnotě absolutní teploty [9], [36], [37].

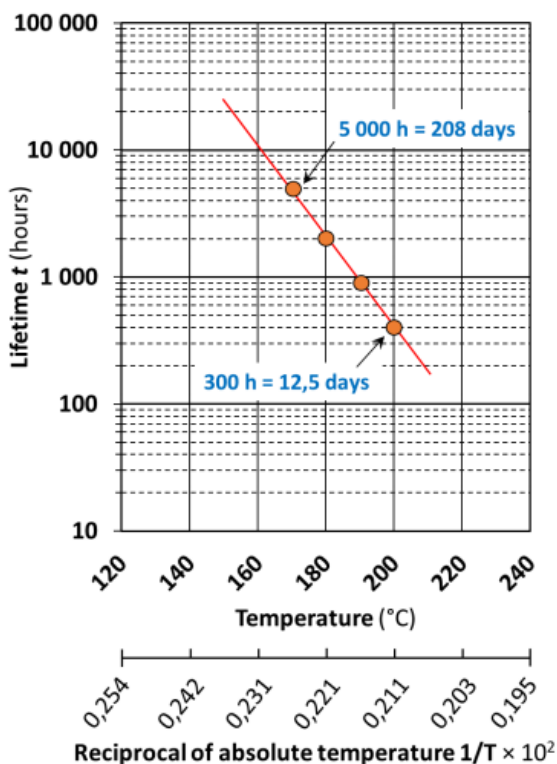
$$\log t_e = A' + \frac{E_a}{RT} \quad (3.1)$$

Kde $\log t_e$ je logaritmus času stárnutí, A' je konstanta, E_a je aktivační energie (kJ/mol), R je univerzální Boltzmannova konstanta, T je absolutní teplota (K)

Pro určení tepelné odolnosti (tepelné třídy) se vychází ze zkoušek zrychleného stárnutí. Nejdříve se zvolí minimálně tři teploty stárnutí, které jsou vyšší než provozní teplota kabelu. V předem vytipovaných časech se z horkovzdušné pece vzorky odebírají a posuzuje se předem zvolený parametr (ztrátový činitel, elektrická pevnost, vnitřní rezistivita, teplota skelného přechodu, protažení při přetrhu atd.). Je potřeba si zvolit tzv. kritický bod, který odpovídá kritériu zestárnutí (můžeme si zvolit např. pokles hodnoty na 50 % vůči hodnotě nezestárlého materiálu nebo hodnotu danou normou) [36]. Hodnoty posuzovaného parametru se vynesou na křivku pro námi zvolené teploty stárnutí viz Obr. 14. Následným vynesením logaritmu těchto časů v závislosti na recipročných absolutních teplotách získáme životností přímkou, která se extrapoluje do oblasti nižších teplot. Životností přímkou je zobrazena na Obr. 15.



Obr. 14: Graf závislosti posuzovaného na různých teplotách zrychleného stárnutí a doby stárnutí (převzato z [36])



Obr. 15: Vynesení životností přímky (převzato z [36])

Dle normy ČSN EN 60216 se zavádí tyto pojmy [36]:

- Čára životnosti – diagram, ve kterém je logaritmus času potřebný pro dosažení kritéria zestárnutí vyneseno proti termodynamické zkušební teplotě.
- Teplotní index TI_X – číslo odpovídající teplotě, odvozené z čáry životnosti pro určitý čas, obvykle pro 20 000 h
- Půlící interval HIC – teplotní interval potřebný ke zkrácení času do dosažení kritéria zestárnutí při teplotě TI na polovinu

Z testů tepelné odolnosti izolačních materiálů se materiály klasifikují dle normy ČSN 60085 do jednotlivých tepelných tříd (Tab. 2). Tepelná třída je definována jako numerická hodnota doporučené maximální teploty pro nepřetržité použití [9], [36]. To znamená že daný materiál musí při dané teplotě (např. 180 °C pro třídu H) mít střední dobu života alespoň 20000 h.

Tab. 2: Rozdělení teplotních tříd (upraveno z [9])

Třída	70	Y	A	E	B	F	H	200	220	250
Tepelní hranice	70 °C	90 °C	105 °C	120 °C	130 °C	155 °C	180 °C	200 °C	220 °C	250 °C

3.1.3 Mechanické namáhání

Mechanické namáhání kabelu je způsobeno různými faktory. Kabel může být zatížen mechanickým napětím a následně deformován. Kabely musí také odolávat ohýbacím cyklům. Takovéto kabely mají izolaci z elastického materiálu jako je např. TPU, pryž nebo silikony.

Pokládka kabelu je pro kabel nejnebezpečnější částí jeho života. Kabel je různě ohýbán, tažen, torzně namáhán, otírán, což vede k mechanickému namáhání a možnosti poškození izolačního materiálu. Vzhledem k složitosti některých budov je nutné, aby byl kabel ohnut po celou dobu jeho životnosti. Zavádí se zde minimální poloměr ohybu. Minimální poloměr ohybu je minimální poloměr, do kterého může být kabel ohnut [38]. Je dán vztahem (3.2). Při ohybu kabelu dochází k tahovému namáhání na vnějších vláknech pláště a izolačních žil a na vnitřních vláknech pláště a izolačních žil k tlakovému namáhání. Právě zkrut kabelové duše má za cíl tyto namáhání jednotlivých vodičů vyrovnat. Ovšem na plášti toto namáhání nelze vyřešit. Minimální poloměr ohybu je udáván výrobcem.

$$r = n \cdot d \quad (3.2)$$

Kde r je poloměr ohybu (mm), n je celé přirozené číslo, které je odvozeno od celkového průměru kabelu (průměr nad pláštěm) a d je průměr kabelu (mm)

3.1.4 Elektrické namáhání

Elektrické namáhání izolace kabelu se projevuje zejména u vyššího napětí, než je 1 kV. Při výrobě izolace kabelu se vlivem různých nečistot, nedokonalostí výroby anebo špatným nastavením extruze mohou objevovat vzduchové mezery nebo nečistoty. Nehomogenity jako je např. vzduchová mezera má relativní permitivitu 1. V místě vzduchové mezery se

vlivem nižší permitivity soustřeďuje vyšší elektrické intenzita a může docházet k částečným výbojům [9].

Vlivem elektrického namáhání dochází ke snižování elektrické pevnosti materiálu a mohou vést k elektrochemickému průrazu. Ve vzduchových mezerách je tedy vyšší šance, že elektrická intenzita přesáhne hodnotu průrazného napětí a dojde k přeskoku – tzv. zápalné napětí. V dutince se při vystavení vyššího elektrického pole začnou tvořit kationty a anionty, které se v elektrickém poli pohybují opačným směrem. Tyto ionty se dostanou na stěnu dutinky, kde se hromadí elektrický náboj. Výboj hoří v dutince do té doby, dokud napětí neklesne pod hodnotu zhasacího napětí [9]. Na degradaci izolačního materiálu působí částečné výboje následujícími procesy:

Bombardování povrchu izolačního materiálu ionty je takový proces, kde ionty zrychlené elektrickým polem nabírají kinetickou energii, o kterou následně při nárazu s povrchem přijdou. Dochází k mechanické erozi materiálu, která zvětšuje vzduchovou dutinku.

Chemické působení částečných výbojů a účinky záření vznikajících při výbojích je dalším důvodem proč izolační materiál degraduje. Při částečných výbojích vzniká kromě viditelného světelného záření i ultrafialové záření, které má vyšší energii a může způsobovat chemické reakce. Zároveň dochází při částečných výbojích i k chemickým změnám plynů a vzniká (kromě jiných) ozón, který má výrazné oxidační účinky.

Tepelné účinky jsou dalším degradačním faktorem při částečných výbojích. Při částečných výbojích dochází k hoření oblouku ve vzduchové dutince, která má za následek lokální zvyšování teploty. Kromě zvýšeného tepelného namáhání ve vzduchové dutince může docházet i k extrémním případům jako je např. zuhelnatění materiálu.

Účinky zvýšeného gradientu na konci výbojového kanálu je proces, kde vlivem zvýšeného elektrického gradientu dochází k mikroprůrazům, které jsou prostorově omezeny. Gradient se opět přesune na konec výbojového kanálu a zde nastává opět mikroprůraz a postupně vytváří útvary připomínající stromečky. Dochází k tzv. stromečkování, které může překonat tloušťku celého izolačního materiálu a způsobit průraz vlivem zmenšené tloušťky izolace [9].

3.2 Vlivy okolního prostředí

Okolí, kde je kabel nainstalován hraje velkou roli v jeho životnosti. Na kabel většinou účinkuje několik degradačních vlivů okolí zároveň. Mezi nejčastějšími degradačními vlivy může být UV záření vyzářené sluncem, vlhkost a živočišný škůdci. UV může započít, jak již bylo výše zmíněno, díky svému vysokoenergetickému záření různé chemické reakce. Vlhkost snižuje díky své permitivitě vnitřní rezistivitu a zároveň může přispívat k elektrickému stromečkování.

3.2.1 Vliv ionizujícího záření na kabel

Ionizující záření, zejména složka jeho složka gama představuje vysoce energetické elektromagnetické záření, které vzniká při radioaktivních subdějích, jako je například štěpení nebo fúze. V jaderných elektrárnách vzniká ionizující záření během výroby energie.

Mechanismus degradace materiálu je nejúčinnější, když probíhá homogenní difuze kyslíku. Prvním krokem je tvorba radikálů, které se následně spojují s kyslíkem, vytvářejíce reaktivní peroxoradikály. Tyto peroxoradikály následně vedou k tvorbě peroxidů, ketonů, esterů a karboxylových kyselin v rámci řetězového štěpení. Tento proces způsobuje vznik strukturálních vad v materiálu a způsobuje ztrátu plastifikátorů, což následně vede k ztuhnutí materiálu. Nakonec dochází k vytváření trhlin a dutin ve struktuře materiálu, což značně oslabuje jeho integritu a odolnost [13].

Zásadní vliv na degradaci kabelů na JE má přítomnost vzduchu, pak zvýšená teplota a dávkový příkon ionizujícího záření (záření gama, tepelné neutrony a v havarijních situacích rychlé neutrony a elektrony) – takový stav vede k výrazné synergii, která se obtížně simuluje experimentálně [39].

3.2.2 Vliv aromatických uhlovodíků na kabel

Aromatické uhlovodíky, jako jsou benzen, naftalen, antracen a benzo(a)pyren, mohou působit na kabelové izolační materiály různým způsobem. Tyto látky jsou přítomny v pevných produktech hoření, jako je dým z kotlů a komínů, a mohou být přítomny v ovzduší, kde se mohou vytvářet při hoření materiálů, které obsahují aromatické skupiny [40], [41]. Rafinérie mohou být zdrojem aromatických uhlovodíků, protože se v nich vyrábí a zpracovává ropa, která obsahuje aromatické uhlovodíky. Těchto látek lze očekávat v rámci spalovacích procesů, jako je spalování ropy, což může způsobovat zdravotní riziko pro lidské zdraví a životní prostředí.

Fyzikální a chemická degradace izolačního materiálu vlivem aromatických uhlovodíků může probíhat současně a vzájemně se ovlivňovat. Aromatické uhlovodíky mohou interagovat s polymerem jak fyzikálně, tak chemicky, což vede k postupné degradaci materiálu [41], [42]. Fyzikální degradace zahrnuje rozpouštění polymeru aromatickými uhlovodíky, což oslabuje jeho strukturu a snižuje fyzikální vlastnosti, jako je mechanická pevnost [40], [41], [43]. Tímto procesem se může zvýšit propustnost materiálu elektrickým proudem. Zároveň, když aromatické uhlovodíky reagují s polymerem, může dojít k chemické degradaci vedoucí k oxidaci materiálu a tvorbě nových chemických skupin. Tato chemická změna může dále oslabit strukturu polymeru a oslabit jeho izolační schopnost. Navíc zesíťování polymeru aromatickými uhlovodíky může vést k dalším změnám v makromolekulární struktuře, což ovlivňuje mechanické vlastnosti polymeru.

4 Návrh experimentu

Izolace kabelů představují klíčový prvek v elektroenergetických systémech, zajišťující bezpečný a spolehlivý přenos elektrické energie či informací. Mezi nejrozšířenější izolační materiály pro kabely spadá zesíťovaný polyethylen (XLPE), jehož využití nalezne v širokém spektru aplikací. Naopak polyetheretherketon (PEEK) představuje vysokoteplotní izolační materiál s excelentní odolností vůči extrémním teplotám. Vzhledem k této vlastnosti nachází PEEK uplatnění i v podmínkách, které přesahují běžné provozní rozmezí. Kromě schopnosti odolávat extrémním podmínkám má PEEK také potenciál prodloužit životnost materiálu při zachování vynikajících izolačních vlastností.

Tato kapitola se věnuje návrhu experimentu, jehož cílem je systematické porovnání izolačních materiálů PEEK a XLPE před, během a po zrychleném stárnutí za cílem ověřit a zjistit, o kolik je PEEK odolnější než XLPE. Pro návrh experimentu jsem si zvolil podmínky v JE Dukovany, kde se plánuje životnost až 60 let [44], [35].

V tomto specifickém prostředí se kabely stávají klíčovými průvodci informací v diagnostickém systému jaderné elektrárny. Tyto kabely přenášejí zásadní informace o stavu reaktoru, teplotě a dalších kritických parametrech. Jejich spolehlivost a bezpečný provoz jsou nezbytné pro zajištění efektivity jaderné elektrárny.

Kabelové systémy v jaderných elektrárnách podléhají procesu degradace v průběhu času, což vyžaduje pravidelné testování. Tato opatření jsou klíčová pro monitorování a zajištění bezpečného provozu elektrárny. Degradace izolačního materiálu může vyvolat křehkost, což představuje potenciální riziko pro spolehlivost celého systému.

Nadto, v případě havárie s následnou ztrátou chladicího média (LOCA), může dojít k vniknutí vysokotlaké páry do trhlin v izolaci, což může zapříčinit selhání bezpečnostních systémů elektrárny [35]. Tato situace zdůrazňuje kritičnost spolehlivosti a odolnosti kabelových izolací v jaderném prostředí a zdůrazňuje potřebu provést důkladnou analýzu a testování izolačních materiálů, zejména v kontextu zrychleného tepelného stárnutí. Instalované kabely v prostorách jaderných elektráren, zejména kabely bezpečnostních systémů, kabely uložené v kontejnmentu JE (v prostorách umístění jaderného reaktoru a parogenerátoru), musí prokázat v rámci svého testování odolnost a funkcionalitu v jaderném energetickém zařízení ve všech jeho projektovaných režimech svého provozu a dobu, po kterou budou v zařízení kabely provozovány.

V případě havárie musí kabely odolávat extrémním dávkám záření, teploty, tlaku, ale i působení různých dekontaminačních kapalin (koncentrovaná kyselina boritá včetně jejich par při vyšších teplotách). Zkouška, která tuto havárii simuluje se nazývá LOCA accident – Lost of coolant access a post-LOCA trvající určenou dobu, i po dobu 1 roku po ustálení podmínek po havárii. Tyto simulace musí být součástí kvalifikačních zkoušek všech bezpečnostních kabelů v jaderných elektrárnách. LOCA není cílem této diplomové práce, a proto se jí nadále nebude věnovat.

Kritéria přijatelnosti jsou doporučeny normou IEEE 383-2003 a dokumentem IAEA [39]. Tyto dokumenty doporučují vyhodnocovat funkční vlastnosti kabelu jako např. izolační odpor, který se následně přepočítává na vnitřní rezistivitu, tahové zkoušky, napěťové zkoušky. Základním kritériem životnosti kabelů v JE je absolutní hodnota tažnosti vyšší než 50 % oproti tažnosti u nového kabelu, a definovaná hodnota izolačního odporu, zajišťující funkčnost kabelu v provozních a havarijních podmínkách, prokázaných v simulačních experimentech, které zejména zajišťují přítomnost vzduchu (20 % kyslíku) [39], [45]. Dle [39] je u izolačního odporu akceptován pokles o jeden řád u zestárnutého vzorku a během simulace havárie a po havárii je minimální hodnota daná vnitřní rezistivitou s hodnotou vyšší než $10^8 \Omega \cdot m$. Hodnota vnitřní rezistivity se může lišit pro daný účel kabelu (např. kabel pro napájení motorů bude mít jinou minimální hodnotu vnitřní rezistivity než kabel pro měření neutronových toků).

Tab. 3: Normální provozní podmínky jaderné elektrárny v místě instalovaných kabelů (převzato z [45])

Maximální průměrná okolní teplota	60 °C
Maximální tlak okolí	100 kPa
Dávkový příkon	1 Gy/h
Maximální sumární dávka záření za 60 let	525 kGy

4.1 Zrychlené tepelné stárnutí

Zrychlené stárnutí je elektroizolační model, který bude vystaven vyššímu než běžnému provoznímu namáhání. Zvýšené namáhání zvýší rychlost degradace a dochází k selhání izolačního materiálu v krátkém časovém úseku.

Provozní teplota v okolí kontejnmentu, kde se kabely vyskytují se pohybuje mezi 40–60 °C pro sdělovací kabely. U silových kabelů dochází ke generaci vnitřního tepla vlivem

ztrát a teplota jádra vodiče může dosáhnout až 90 °C. Společně s tepelným namáháním působí na kabelový systém i ionizující záření (zejména gama) o dávkovém příkonu 0,1-1 Gy/h [39]. Kombinace různých namáhání představuje synergetický efekt.

Při zrychleném tepelném stárnutí by se teplota stárnutí neměla o tolik lišit oproti provozní teplotě. Některé standardy doporučují, aby se teplota stárnutí lišila maximálně o 25 °C oproti provozní teplotě [39]. Pro simulaci 60leté provozní doby byla zvolena teplota 130 °C, kvůli časové náročnosti stárnutí. Tato teplota je také používána společností Habia Cable a ÚJV Řež [45] pro materiál XLPE. Teplota stárnutí musí být pro oba materiály stejná a bere se ta nejnižší. Teplota vyhovuje i časovou náročností, jelikož simulace 60letého provozu by při nižších teplotách trvala déle jak jeden rok. Aktivační energie byla použita ze [46] a rovná se 104 kJ/mol. Dle vztahu (4.1) byla dopočítaná doba stárnutí .při 130 °C na přibližně 31 dní při provozní teplotě 60 °C. Tento vztah je vyjádřený z Arrheniovy rovnice.

$$t_1 = t_2 \cdot e^{\frac{Ea(T_2 - T_1)}{R \cdot T_2 \cdot T_1}} \quad (4.1)$$

Kde t_1 je čas zrychleného stárnutí (s), t_2 je požadovaná provozní doba (s), Ea je aktivační energie (J/mol), R je univerzální plynová konstanta 8,314 J/K·mol, T_2 je provozní teplota (K) a T_1 je teplota při zrychleném stárnutí (K).

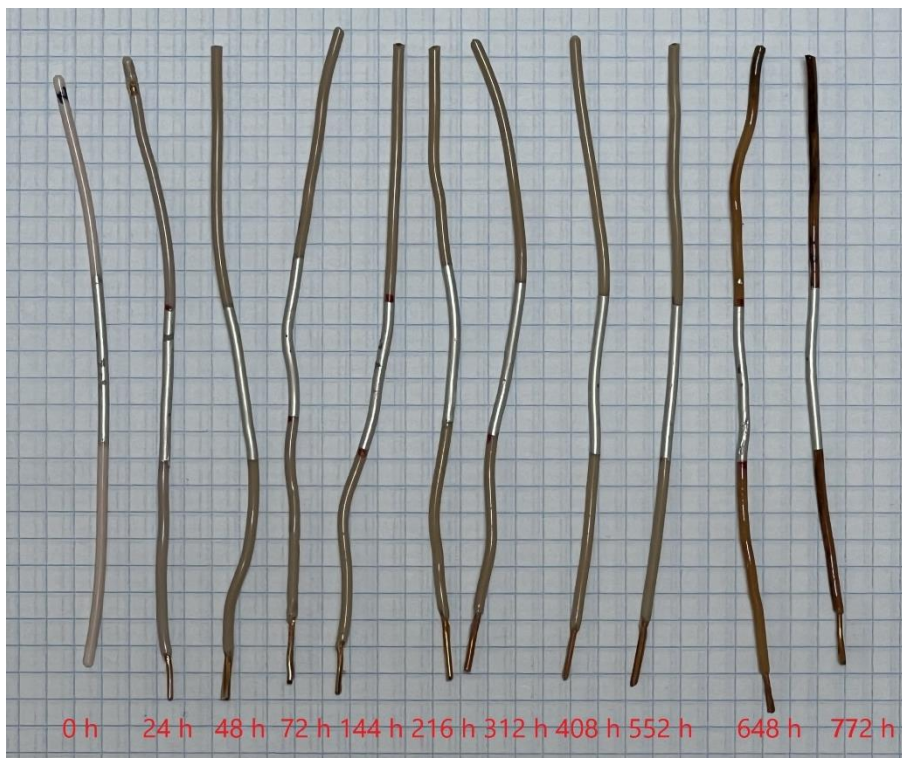
Vzorky byly odebírané, tak aby bylo možné zachytit změny. Změny jsou nejvýraznější v prvních dnech a s postupem času jsou změny méně výraznější. Pro odběr vzorků byl vytvořen harmonogram.



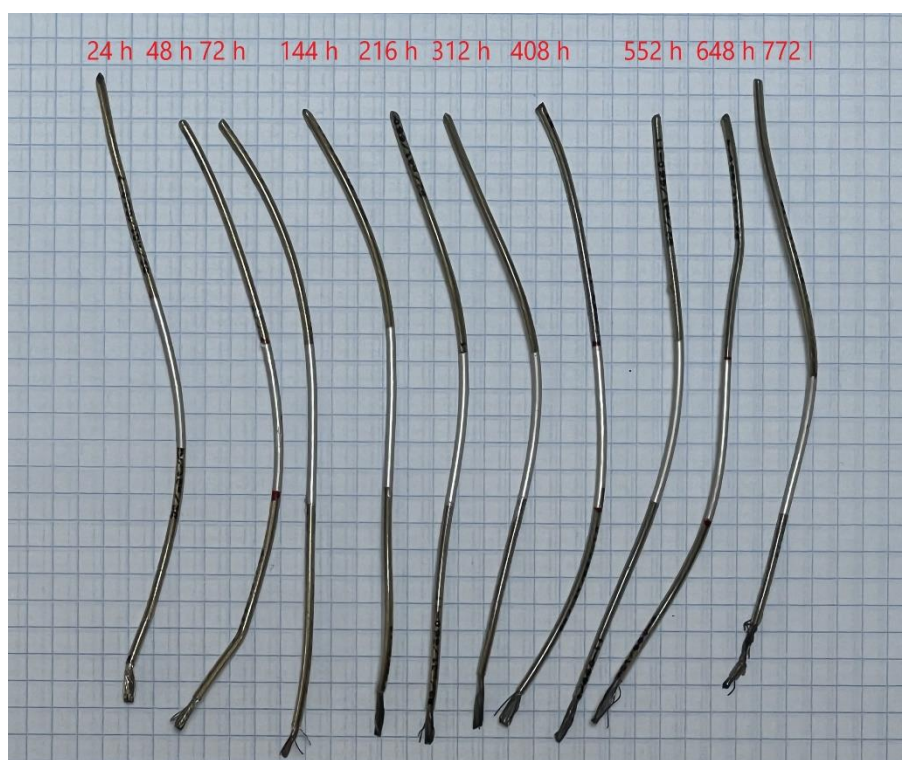
Obr. 16: Izolační materiály v horkovzdušné peci při tepelném zrychleném stárnutí

08.11.2023	09.11.2023	10.11.2023	11.11.2023	12.11.2023	13.11.2023	14.11.2023
1. odběr	2. odběr	3. odběr			4. odběr	
15.11.2023	16.11.2023	17.11.2023	18.11.2023	19.11.2023	20.11.2023	21.11.2023
	5. odběr				6. odběr	
22.11.2023	23.11.2023	24.11.2023	25.11.2023	26.11.2023	27.11.2023	28.11.2023
		7. odběr				
29.11.2023	30.11.2023	01.12.2023	02.12.2023	03.12.2023	04.12.2023	05.12.2023
	8. odběr				9. odběr	
06.12.2023	07.12.2023	08.12.2023				
		10. odběr				

Obr. 17: Harmonogram odebrání vzorků z horkovzdušné pece



Obr. 18: Tepelně zestárlé vzorky kabelové žíly s izolačním materiálem XLPE s odlišnou dobou stárnutí



Obr. 19: Tepelně zestárlé vzorky kabelové žíly s izolačním materiálem PEEK s odlišnou dobou stárnutí

4.2 Zrychlené radiační stárnutí

Radiační stárnutí představuje velmi nákladný a náročný proces, zejména s dopadem na kabelové systémy v jaderných elektrárnách, což vede k urychlené degradaci.

Zrychlené radiační stárnutí je obvykle vyvoláváno zářičem ^{60}Co , který vydává elektromagnetické záření. Alternativně lze použít i ^{137}Cs , které však disponuje nižší energií elektromagnetického záření. Při zrychleném radiačním stárnutí se sledují dva parametry: dávkový příkon a celkově absorbovaná dávka. Při dávkových příkonech vyšších než 1 kGy/h nelze spolehlivě předpovědět životnost materiálu s provozním dávkovým příkonem 1 Gy/h [45]. Hodnota 1 Gy/h je konzervativní hodnota, která nejlépe vyjádří změny vlastností zkoušených materiálů – za cenu delší doby stárnutí. Tato omezení vycházejí z možnosti heterogenní oxidace v celém vzorku [13], [39].

Zrychlené radiační stárnutí bylo provedeno v Ústavu jaderného výzkumu Řež (ÚJV Řež). ÚJV Řež vlastní dvě ozařovny s názvem Prazdroj a Róza [13], kde je možné simulovat simultánní zrychlené tepelné a radiační stárnutí. Vzhledem k časové náročnosti a vyčízení ozařoven byly vzorky ozářeny dávkovým příkonem přibližně 1 kGy/h.

V důsledku časového tlaku nebylo možné zestárnout dva vzorky ale pouze jeden – PEEK. Vyrobené XLPE neodpovídalo potřebným vlastnostem, a proto nebylo dodáno. Z tohoto důvodu budou účinky ionizujícího záření vyhodnoceny pouze pro materiál PEEK. V Tab. 4 jsou zobrazené ekvivalentní celkové dávkové příkony odpovídající 20, 40 a 60letému provozu JE s reaktorem VVER 440.

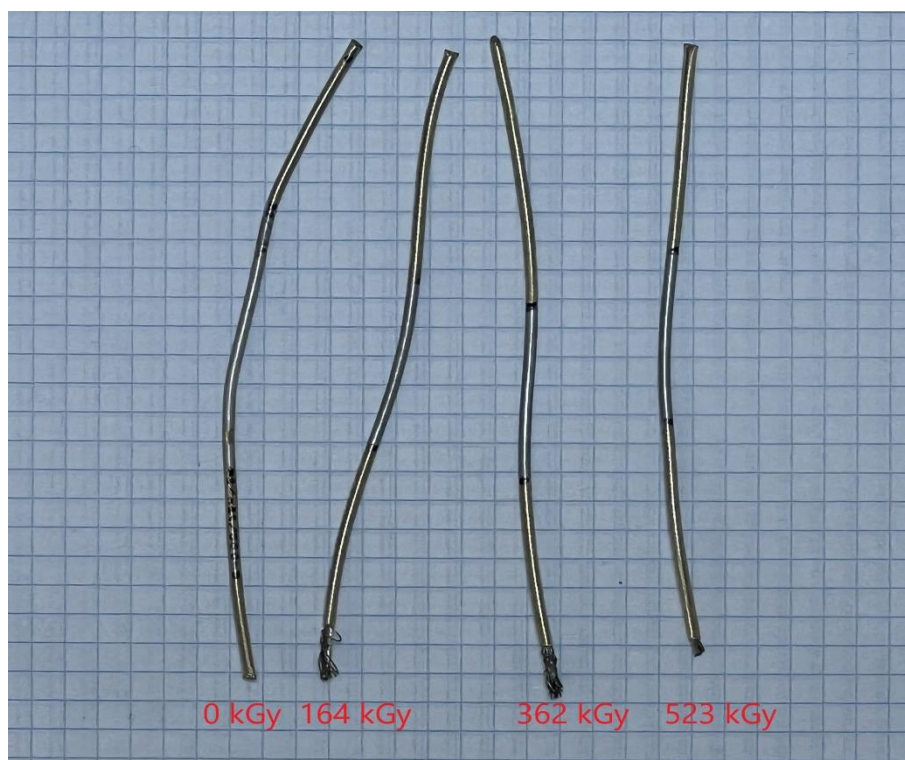
Tab. 4: Dávkové příkony ionizujícího záření absorbované materiálem PEEK při dávkovém příkonu 1 Gy/h a odpovídající doba provozu JE

Počet let	20	40	60
Absorbovaná dávka ionizujícího záření (kGy)	164	362	523

Uvedené dávkové příkony nezahrnují celkové dávkové příkony ionizujícího záření, které by vzniklo v případě odchylky od standardního stavu a provozu jaderného energetického zařízení a které je standardně do těchto zkoušek zahrnuto - např. projektovaná malá havárie, střední havárie a maximální projektová havárie LOCA.



Obr. 20: Ozařovny v ÚJV Řež (převzato z [13])



Obr. 21: Radiačně zestárlé vzorky kabelové žíly s izolačním materiálem PEEK s odlišným celkovým dávkovým příkonem

4.3 Měřené parametry

4.3.1 Vnitřní rezistivita

Vnitřní rezistivita charakterizuje schopnost materiálů odporovat průchodu elektrického proudu [9]. Jedná se o zásadní faktor ovlivňující funkčnost elektrického systému a jeho

bezpečnost. Během stárnutí dochází k degradaci materiálů a tím i k ovlivňování vnitřní rezistivity.

Měření bylo prováděno dle normy ČSN IEC 62631-3-1 ed. 2. Nejprve byly vzorky připraveny tak, že se na ně tekutým stříbrem namalovala měřicí elektroda. Pokus byl udělat i ochranné elektrody, ale kvůli migraci stříbra docházelo ke spojení vodivou cestou mezi měřicí elektrodou a ochrannými elektrodami. Metoda je tedy pouze dvouelektrodová. Použití jiných materiálů elektrod nebylo možné z důvodu velice malého průměru měřeného vzorku.

Alespoň 24 h před měřením byly vzorky vloženy do zkratovací knížky, kde došlo k odebrání zbytkového náboje. Při měření se měřil proud protékající mezi napěťovou a měřicí elektrodou, které od sebe odděloval izolační materiál. Na jádro žíly bylo přiložené stejnosměrné napětí o velikosti 500 V po dobu 20 min. První dvě minuty se odečítal proud z měřicího zařízení KEITHLEY po 15 s, aby se zachytily největší změny absorpční křivky. Po uplynutí dvou minut již nejsou změny tak velké a odečítala se hodnota proudu po 30 s.

4.3.2 Ztrátový činitel

Měření ztrátového činitele probíhalo dle normy ČSN EN IEC 62631-2-1 ve VN laboratoři. Napětí bylo aplikované na jádro vodiče o velikosti 500 V s frekvencí 50 Hz. Měřicí elektroda byla připojena na elektrodu, která byla nanášena na izolaci žíly o daných rozměrech. Pro nezestárlé vzorky se měřil ztrátový činitel s četností 10, pro zestárlé pouze s četností 5.

4.3.3 Diferenční skenovací kalorimetrie

Pro posouzení obou izolačních materiálů byla použita diferenční skenovací kalorimetrie v tzv. režimu reheatingu na zařízení od společnosti TA Instruments DSC Q2000. Nejdříve se daný izolační materiál ohřál rychlostí 10 °C/min do požadované teploty, která byla nad teplotou tání. Následně byl materiál kontrolovaně schlazen. Třetím cyklem bylo opětovné ohřátí nad teplotu tání.

První cyklus, kterým je ohřev, podá informace o materiálu v dodaném stavu tzn. jak ho výrobce dodal. Z prvního cyklu lze usoudit informace např. o moc rychlém chlazení během výroby. Druhý cyklus je významný zejména, kvůli exotermnímu píku krystalizace. Z entalpie krystalizace se dá dopočítat krystalinita materiálu. Zároveň je ale cyklus chlazení pomalý natolik, aby materiál mohl postupně krystalizovat. Třetí cyklus (druhý ohřev) již podává informace o samotném materiálu bez vlivu výrobních podmínek.

4.3.4 Simultánní termická analýza

Pro získání dalších informací ohledně měřených materiálu byla provedena i STA analýza, zejména TGA. Ta poskytuje o materiálu cenné informace ohledně teploty dekompozice a úbytku hmotnosti. Měření probíhalo s rychlostí ohřevu 10 °C/min ve vzduchu. Vzorek materiálu PEEK měl hmotnost 6,21 mg a měření proběhlo od 20 °C do 950 °C. V případě XLPE bylo nastavení stejné jako u materiálu PEEK. Hmotnost vzorku XLPE činila 6,07 mg. Měření proběhlo na zařízení od společnosti TA Instruments s názvem SDT Q600.

5 Výsledky

5.1 Strukturální analýzy

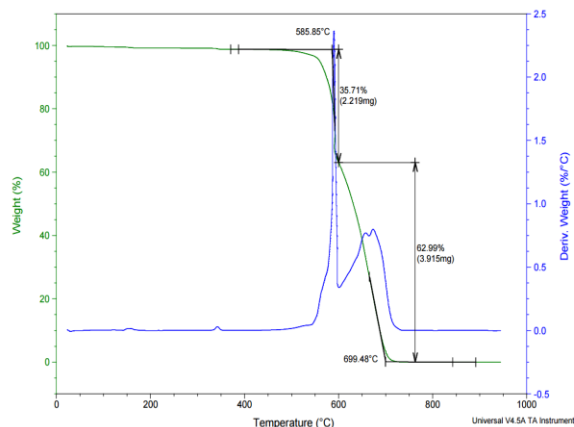
5.1.1 Nezestárlé materiály

Nezestárlý PEEK byl analyzován metodou TGA s atmosférickým vzduchem při teplotě ohřevu 10 °C/min, hmotnost vzorku 6,21 mg. Analýza vynesla křivku úbytku hmotnosti v závislosti na teplotě. Zelená křivka představuje úbytek hmotnosti a modrá křivka derivaci změny hmotnosti. Průběh dekompozice je složen ze dvou dějů. Při prvním ději došlo k úbytku hmotnosti o 35,71 % a děj nastal při teplotě iniciace přibližně 586 °C. Druhý děj nastal při teplotě přibližně 610 °C s úbytkem hmotnosti 62,99 %. Úbytek hmotnosti poté končí kolem teploty 700 °C. Z Obr. 22 je možné vidět, že nejvyšší pík DTG je právě při prvním ději. To znamená, že nejrychlejší úbytek hmotnosti je právě při prvním ději.

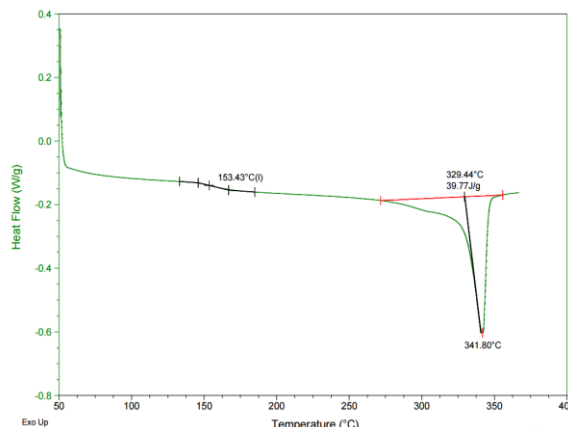
Ze zdroje [47] vyplývá, že PEEK je vysoce zuhelnatělý polymer. To naznačuje tomu, že při prvním ději dekompozice dochází k takové reakci, která vede termodynamicky stabilní strukturu uhlíku. Druhý děj je velice silně spojen s koncentrací kyslíku v atmosféře, jelikož tento druhý děj odpovídá oxidaci zuhelnatělé struktury, která byla vytvořena v prvním kroku [47]. Druhý děj je tedy termo-oxidační rozklad uhlíku.

Pro zjištění dalších parametrů jako je teplota skelného přechodu T_g a teplota tání T_m byla použita analýza pomocí diferenční skenovací kalorimetrií (DSC). Vzorek o hmotnosti 4,24 mg byl vložen do hliníkového kelímku, který byl následně zajištěn hliníkovým víkem. Do tohoto víka se mechanicky udělal otvor. Otvor sloužil k tomu, aby byl měřený vzorek v kontaktu s dusíkem. Rychlost ohřevu byla stejně jako u TGA 10 °C/min s počátkem ohřevu při 50 °C a koncem ohřevu při 370 °C.

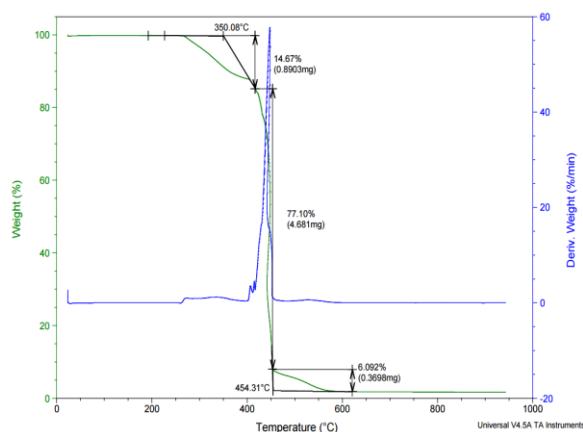
Výsledkem analýzy je termogram zobrazený na Obr. 23. Teplota skelného přechodu odpovídá přechodu druhého řádu při 153,43 °C. Endotermní pík na teplotě 341,8 °C reprezentuje proces tání, při kterém došlo ke změně entalpie o 39,77 J/g. Tyto hodnoty odpovídají dle [25], [26], [28].



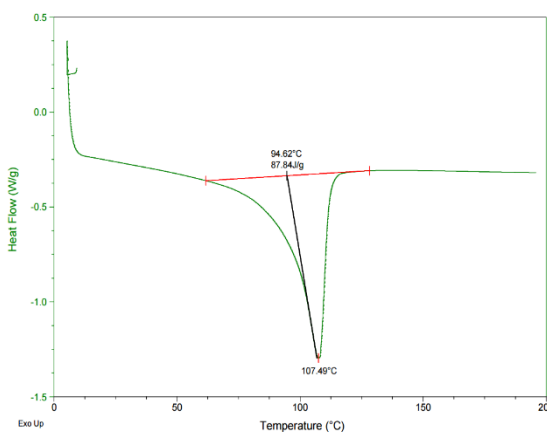
Obr. 22: Termogram nezestárleho materiálu PEEK získaného z TGA



Obr. 23: Termogram nezestárleho materiálu PEEK získaného z DSC



Obr. 24: Termogram nezestárleho materiálu XLPE získaného z TGA



Obr. 25: Termogram nezestárleho materiálu XLPE získaného z DSC

Pro XLPE byly použity stejné strukturální analýzy jako u materiálu PEEK. Nastavení měření v případě TGA bylo totožné s nastavením pro PEEK. Hmotnost vzorku byla 6,07 mg. Termogram z Obr. 24 byl očekávaný pouze s jedním (hlavním) úbytkem hmotnosti jako je v [48]. Naměřený termogram z TGA spíše odpovídá tomu ze zdroje [49]. Analyzované XLPE obsahuje různá aditiva jako jsou antioxidanty, UV stabilizátory, změkčovadla atd. a proto je velice obtížné specifikovat jednotlivé úbytky hmotnosti. Hlavní hmotnostní úbytek je pro daný materiál zaznamenaný v relativně úzkém teplotním intervalu od cca 400 °C do 450 °C. V daném teplotním intervalu dochází k tepelnému štěpení (rozkladu) dlouhých polymerních řetězců polyethylenu a uvolňování alkylových radikálů. Další zvyšování teploty vede ke štěpení molekul a uvolňování uhlovodíkových plynů jako je např. methan [49]. Úbytek hmotnosti cca 8 % za hlavním úbytkem hmotnosti by mohl reprezentovat dohořívání sazí již fragmentovaného polyethylenu.

Termogram nezestárlého XLPE získaný z DSC je zobrazený na Obr. 25. Tento termogram je získán z druhého ohřevu vzorku XLPE, při navážce vzorku 4,96 mg, a je možné na něm pozorovat proces tání, a to na teplotě přibližně 107 °C.

5.1.2 Tepelně zestárlé materiály

Tepelně zestárlé materiály byly analyzovány pomocí DSC. Všechny tepelně zestárlé vzorky měly stejné nastavení jako pro nezestárlé materiály (hmotnosti jednotlivých vzorků jsou uvedeny v Příloha A).

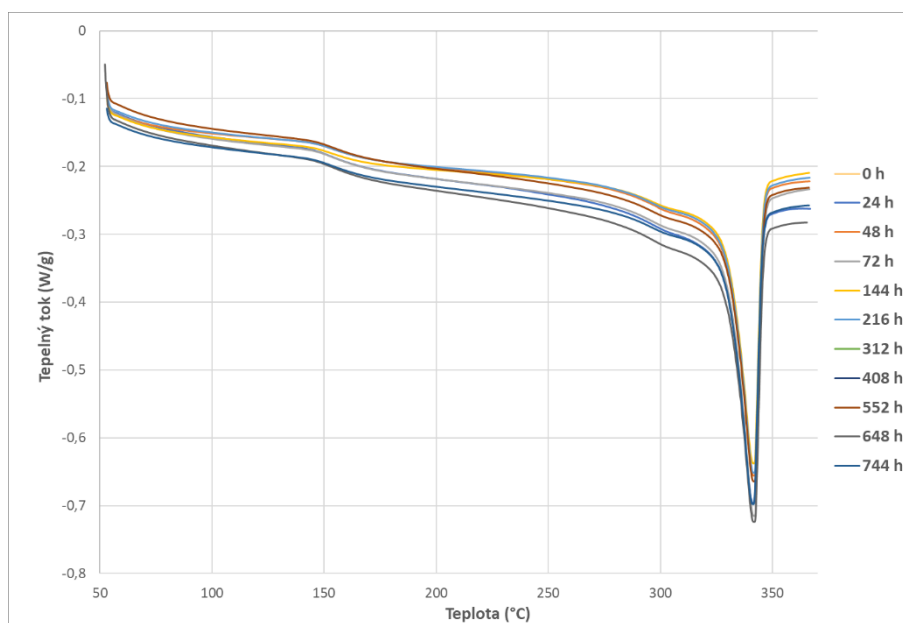
Výsledky zjištěné z křivek DSC pro materiál PEEK (viz Obr. 26) ukazují, že jednotlivé termogramy mají totožnou podobu. Termogramy mají mezi sebou offsety, které mohou být způsobeny lehce rozdílnou hmotností vzorku. U některých termogramů můžeme pozorovat od teploty 200 °C a výše rozdílné strmosti klesání entalpie. To nemusí naznačovat degradaci materiálu, ale pouze odlišnou vzdálenost pozorovaného materiálu od dna kelímku, na kterém je z vnějšku přiložený termočlánek [50]. Fakt, že PEEK nedegradoval doplňují i neměnicí se hodnoty daných parametrů z

Tab. 5.

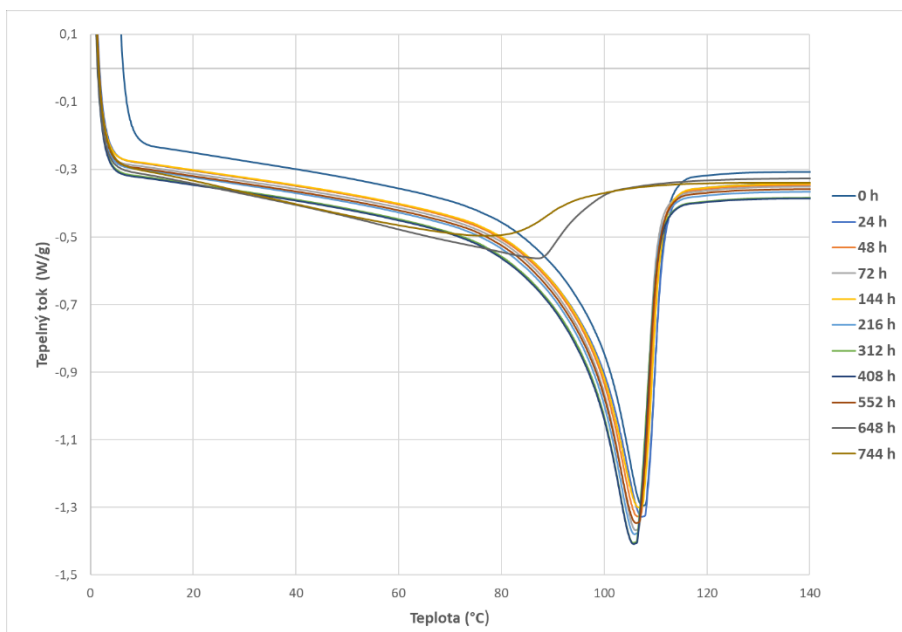
Na druhé straně XLPE již známky degradace vykazuje. Na Obr. 27 je na termogramech tepelně zestárlých vzorků pro 648 h a 744 h možné pozorovat odlišné průběhy oproti zbylým vzorkům. Teplota tání se posouvá směrem k nižším teplotám a snižuje se i výška píku tání. Jak již bylo zmiňováno, tak je XLPE semi-krytalický materiál. Při stárnutí materiálu nad jeho teplotou tání se materiál stárne v amorfním stavu. V případě amorfního materiálu se oxidace projevuje výrazněji, než v případě krytalického a materiál degraduje rychleji [51]. Velká změna teploty tání u vzorků zestárlých 648 h a 744 h je dána tím, že již došlo k využití všech antioxidantů a materiál začal v peci výrazně oxidovat a následně docházelo k drastickému štěpení polymerních řetězců. Během chlazení je poté menší počet polymerních řetězců, které by se mohli zformovat do lamel. S menším počtem lamel je polymerní řetězec kratší a teplota tání se posouvá směrem k nižším teplotám [51], [52].

Tab. 5: Zjištěné hodnoty z DSC po zrychleném tepelném stárnutí

Doba stárnutí (h)	0	24	48	72	144	216	312	408	552	648	744
PEEK											
T_g (°C)	153.43	153.89	153.43	153.85	154.09	154.31	153.48	153.51	153.39	152.9	152.92
T_m (°C)	341.8	341.25	341.72	341.28	341.66	341.79	341.45	341.66	341.58	341.54	341.84
H (J/g)	39.77	39.62	39.44	38.49	39.04	39.08	39.48	39.54	39.33	40.3	39.92
XLPE											
T_m (°C)	107.49	107.37	106.42	106.14	106.68	106	105.62	105.79	106.3	87.23	76
H (J/g)	87.84	92.85	85.24	86.34	84.94	86.08	96.38	93.6	86.17	26.39	47.86



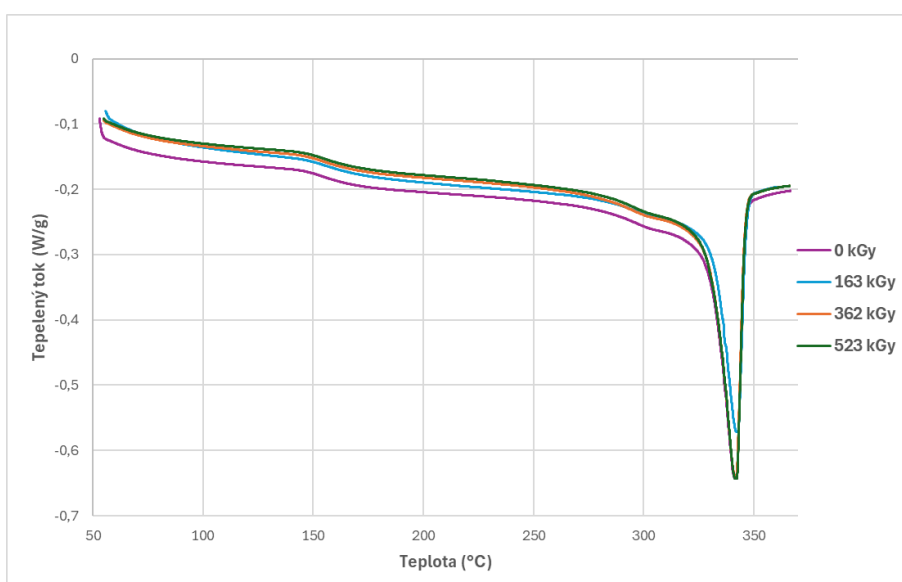
Obr. 26: Termogramy tepelně zestárlého materiálu PEEK



Obr. 27: Termogramy tepelně zestárlého materiálu XLPE

5.1.3 Radiálně zestárlý PEEK

Níže uvedené termogramy (Obr. 28) porovnává materiál PEEK při různých dávkových příkonech. Na termogramu se jako v případě tepelného stárnutí ukazuje offset, který je opět způsoben chybou měření. Jednotlivé hodnoty entalpie, teploty skelného přechodu a teploty tání jsou uvedeny v příloze. Tato analýza nenaznačila žádné známky degradace materiálu PEEK.



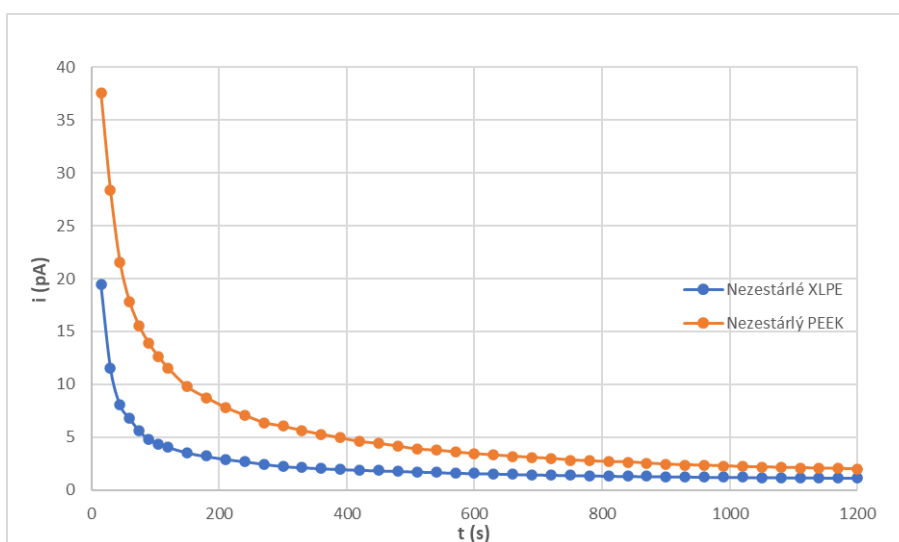
Obr. 28: Termogramy radiálně zestárlého materiálu PEEK

5.2 Fenomenologické analýzy

5.2.1 Nezestárlé materiály

Na nezestárlých vzorcích materiálů PEEK a XLPE byl zjištěný průběh absorpčních charakteristik. Z Obr. 29 vyplývá, že PEEK má vyšší nabíjecí proud, který souvisí s nabíjením geometrické kapacity [34]. Dobíjecí proud, který protéká dielektrikem po nabití geometrické kapacity se označuje jako proud dobíjecí. Ten je dán součtem absorpčního a vodivostního proudu [34]. Vodivostní proud je možné odečíst z grafu po 20 min (1200 s) a pro PEEK činí 1,99 pA. V případě XLPE je to 1,14 pA. Právě z vodivostního proudu je poté dopočítaná rezistivita nezestárlých vzorků.

Při průměrné tloušťce izolace 285 μm materiálu PEEK je hodnota vnitřní rezistivity rovna $1.66^{16} \Omega \cdot \text{cm}$. Pro XLPE byla průměrná tloušťka 476 μm a vnitřní rezistivita byla dopočítaná na $1.69^{16} \Omega \cdot \text{cm}$. Obě hodnoty vnitřních rezistivit korespondují s [27], [53], [54]. O řád nižší hodnota rezistivity u XLPE může být způsobená různými aditivami jako jsou změkčovadla, UV stabilizátory, tepelné stabilizátory atd.



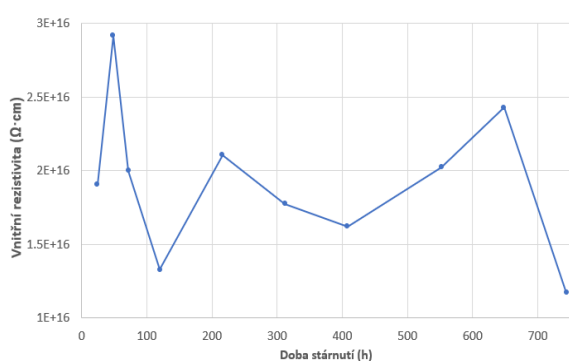
Obr. 29: Porovnání střední hodnoty absorpce nezestárlých materiálů XLPE a PEEK

5.2.2 Tepelně zestárlé materiály

U materiálu XLPE byl zjištěný pokles hodnot vnitřní rezistivity se zvyšující se dobou stárnutí. Byl očekáván pokles připomínající funkci přirozeného logaritmu. Funkci přirozeného logaritmu připomíná Obr. 31. Funkce byla aproximována pomocí logaritmické regrese. Poté byla provedena komparace mezi skutečně naměřenými hodnotami a hodnotami odhadnutými pomocí logaritmické regrese. Pomocí regresního koeficientu R^2 bylo zjištěno,

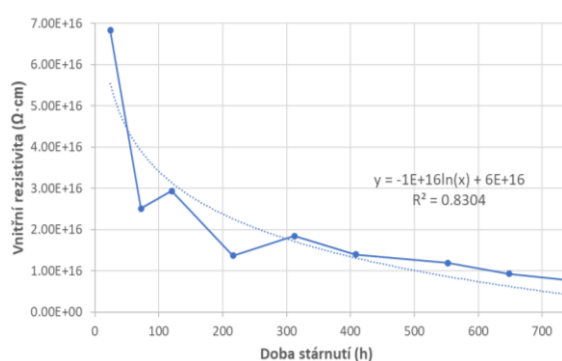
že skutečně naměřené hodnoty vnitřní rezistivity korelují s funkčním modelem přirozeného logaritmu zhruba z 83 %. K podobnému poklesu hodnot vnitřní rezistivity došlo i v [53]–[55]. Pro hodnoty vnitřních rezistivit vzorků XLPE byla provedena statistika (Příloha C) z které plyne, že nejvyšší směrodatná odchylka je u vzorku stárnutého 24 h.

Hodnoty vnitřní rezistivity materiálu PEEK jsou téměř neměnné (jednotlivé hodnoty vnitřní rezistivity jsou uvedené v Příloha B). Pro PEEK byla také provedena statistika (Příloha D), z které vyplývá, že směrodatné odchylky vnitřních rezistivit se překrývají. To znamená, že rozptyl mezi naměřenými hodnotami je podobný a není zde významný rozdíl v rozložení dat a lze je považovat za ekvivalentní.



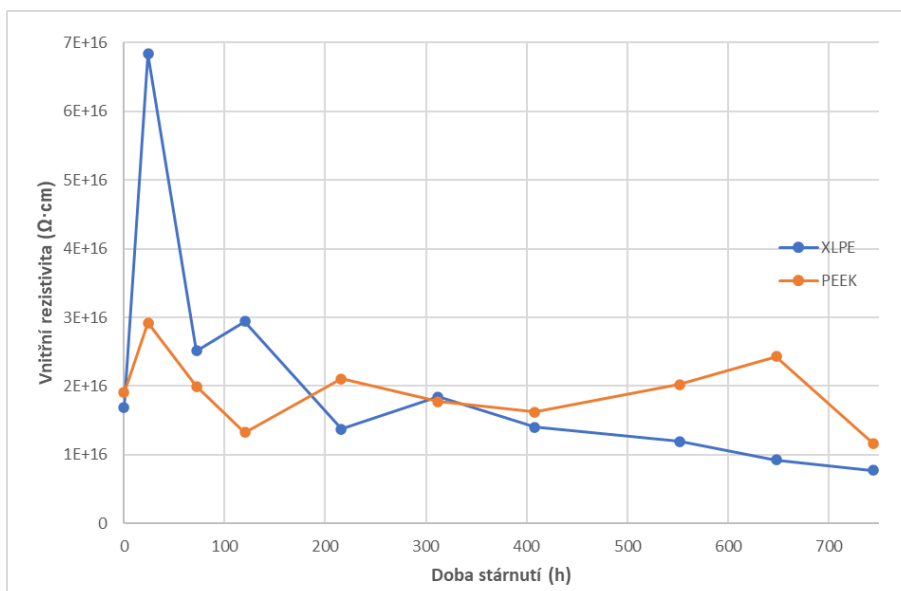
Obr. 30: Vnitřní rezistivita tepelně

zestárlého materiálu PEEK při průběžném odběru vzorků



Obr. 31: Vnitřní rezistivita tepelně

zestárlého materiálu XLPE při průběžném odběru vzorků

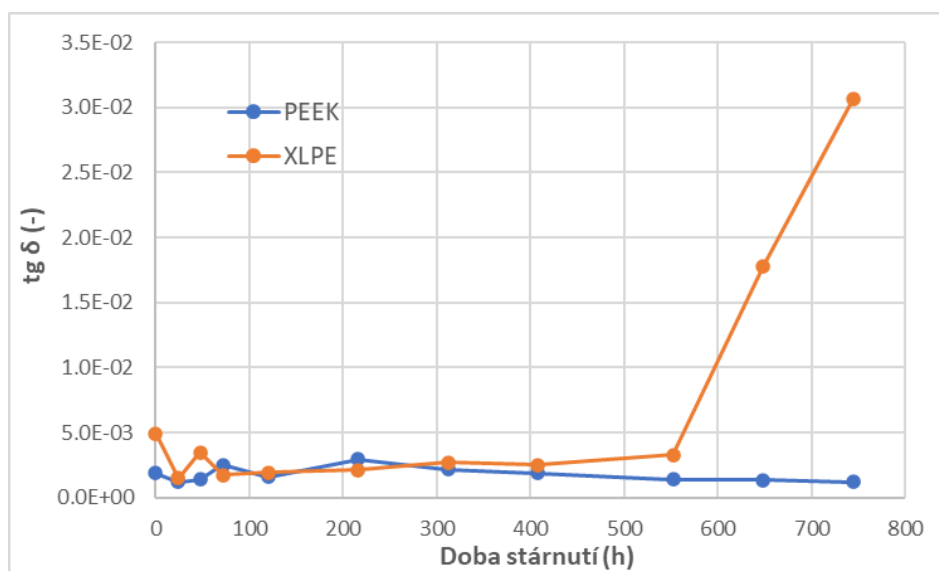


Obr. 32: Porovnání vnitřních rezistivit tepelně zestárlých materiálů PEEK a XLPE v průběhu tepelného stárnutí

5.3 Ztrátový činitel

Ztrátový činitel byl změřen pro oba materiály. Na Obr. 33 je zobrazen průběh pro oba materiály. PEEK vykazuje konstantní průběh ztrátového činitele, který se v závislosti na době stárnutí víceméně nemění. Na druhou stranu u XLPE dochází u vzorku zestárlého 552 h k mírnému zvýšení ztrátového činitele. Vzorky XLPE zestárlé déle než 552 h již vykazují rychlý a strmý nárůst ztrátového činitele. Oproti vzorkům zestárlým do 552 h vzrostl ztrátový činitel v 744 h až o jeden řád.

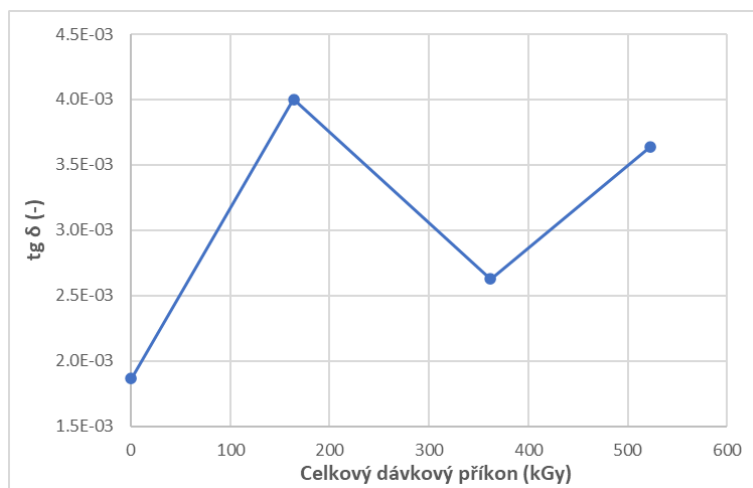
Zvýšená teplota má vliv na ztrátový činitel, což naznačuje možný mechanismus tepelné degradace, jako jsou rozkladné reakce, rozpad řetězců a oxidace. U materiálu XLPE je hlavním procesem tepelná oxidace, která vede k tvorbě polárních skupin obsahujících -OH a skupin C=O [54].



Obr. 33: Hodnoty ztrátového činitele v závislosti na době stárnutí

5.4 Radiačně zestárlý PEEK

Pro radiačně zestárlý PEEK byla změřena závislost ztrátového činitele na celkovém dávkovém příkonu. Z Obr. 34 je možné vidět, že hodnoty ztrátového činitele se významně nemění, což dokazuje, že materiál neprošel žádným významným degradačním dějem.



Obr. 34: Hodnoty ztrátového činitele v závislosti na hodnotách absorbované dávky (kGy) při dávkovém příkonu 1 kGy/h radiačně zestárlého materiálu PEEK

6 Diskuse

Během experimentálního průzkumu pro diplomovou práci byly podrobeny sledování změny vlastností izolačních materiálů pro kabely XLPE a PEEK po tepelném stárnutí při teplotě 130 °C po dobu 31 dní. Výzkum ukázal, že XLPE prokazuje výraznou degradaci svých vlastností po tepelném stárnutí, což je spojeno se zhoršením jeho charakteristik. Vnitřní rezistivita XLPE poklesla téměř o jeden řád, ztrátový činitel začal prudce stoupat po přibližně 544 hodinách tepelného stárnutí. Diferenciální skenovací kalorimetrie naznačila posun k nižším teplotám a zmenšení endotermních píků teploty tání. Tyto výsledky jsou v souladu s dostupnou literaturou, jak je zdokumentováno v kapitole 5. Výsledky naznačují, že konkrétní složení XLPE není optimální pro provoz jaderné elektrárny po dobu 60 let, jelikož ztrátový činitel vykazoval u vzorků zestárlých více jak 544 h strmý růst. V případě vnitřní rezistivity je dovolený pokles maximálně o jeden řád, což XLPE splňuje.

Naopak, PEEK projevil konzistentní vlastnosti jak po tepelném, tak po radiačním stárnutí, jak je detailně popsáno v kapitole 5.

Diagnostické metody analýzy byly vybrány s ohledem na doporučení [39], [45], dostupné vybavení laboratoře a charakteristiky zkoumaných vzorků. I když je pro jadernou elektrárnu doporučeno měření elektrické pevnosti a tahových zkoušek, vzhledem k vysoké elektrické pevnosti obou materiálů a obtížnostem s oddělením jádra vodiče od izolačního materiálu, tato měření nebyla provedena. Namísto toho byla zvolena diferenciální skenovací kalorimetrie a měření ztrátového činitele, která prokázala vzájemnou korelaci.

Pro dosažení kvalifikace kabelů pro použití v jaderných elektrárnách by bylo nezbytné podstoupit pro oba typy izolačních materiálů radiační a následné tepelné zrychlené stárnutí, včetně zohlednění bezpečnostní rezervy pro účinky ionizujícího záření. Dále by bylo nezbytné provést simulaci maximální projektové havárie LOCA a post-LOCA a následně vyhodnotit výsledky zkoušek. Tyto simulace jsou mimořádně složité a nákladné a jsou nezbytné pro kvalifikaci kabelů určených pro nasazení v jaderných elektrárnách.

7 Závěr

Tato diplomová práce se podrobně zabývá problematikou izolačních materiálů používaných pro vysokoteplotní kabely. Kromě toho, že jsou popsány základní struktury kabelů a tradiční izolační materiály, jako je PVC a PE, se zaměřuje i na modernější typy izolačních materiálů, mezi něž patří například XLPE, TPE-U a PP. Tyto moderní varianty se v průmyslu stále více uplatňují díky svým výhodám. Další část práce definuje izolanty, které jsou schopny odolávat extrémním teplotám nad 150 °C, a srovnává jejich odolnost vůči škodlivému působení gama záření. Detailněji je zkoumán materiál PEEK, který byl vybrán spolu s XLPE pro experimentální část práce. Studie rovněž diskutuje o vlastnostech fluoropolymerových izolačních materiálů a jejich aplikacích v praxi.

Druhá část této práce se věnuje diagnostice izolačních materiálů a zabývá se strukturálními a fenomenologickými analýzami. Pomocí moderních metod, jako je diferenční skenovací kalorimetrie a simultánní termická analýza, se zkoumají vnitřní procesy a vlastnosti těchto materiálů. Fenomenologické analýzy se dále zaměřují na sledování vnitřní rezistivity a ztrátového činitele, což přispívá k hlubšímu pochopení chování izolačních materiálů v různých podmínkách.

Třetí část práce se soustředí na degradační mechanismy kabelových materiálů, které mohou nastat v různých provozních prostředích. Jsou zde popsány tepelné, mechanické a elektrické faktory ovlivňující degradaci materiálů, včetně diskuse o teplotních třídách izolačních materiálů a jejich životnosti. Zvláštní pozornost je věnována účinkům okolního prostředí, jako jsou například účinky ionizujícího (gama, UV) záření, které mohou mít významný dopad na stabilitu izolace.

V praktické části byl navržen experiment, jehož cílem bylo posoudit vhodnost materiálů PEEK a XLPE jako potenciálních izolačních materiálů pro kabely v jaderných elektrárnách s plánovanou dobou provozu 60 let. Vedle zrychleného tepelného stárnutí obou materiálů při 130 °C po dobu 31 dní byl materiál PEEK také podroben radiačnímu stárnutí. Výsledky ukázaly, že XLPE vykazuje degradaci a zhoršení vlastností po stárnutí, zatímco PEEK si zachoval stabilní vlastnosti. Tato zjištění naznačují, že PEEK může být vhodným kandidátem pro dlouhodobý provoz v jaderných elektrárnách, avšak doporučuje se provést další testy, zahrnující jak tepelné, tak radiační podmínky, pro plné zhodnocení jeho výkonnosti a spolehlivosti.

Literatura

- [1] Publi.cz, “Elektricky vodivé materiály,” p. 2016, 2016.
- [2] R. Polanský, “Vodivé materiály pro elektrická zařízení,” vol. MTE, 2020.
- [3] AdminAtlanticstudio, “Jak dosáhnout funkční odolnosti kabelů v případě požáru,” 2016. <https://www.vyrobekabelu.cz/jak-dosahnout-funkcni-odolnosti-kabelu-v-pripade-pozaru/>
- [4] T. Kupilík, “Zkoušky a diagnostika kabelů,” Západočeská univerzita, 2022.
- [5] J. Mleziva and J. Šňupárek, *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Sobotáles, 2000.
- [6] V. Ducháček, *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. PRAHA: VŠCHT, 2006.
- [7] Malloc, “Prvky sedmé skupiny - halogeny.” <http://www.malloc.cz/chemie/halogeny.pdf>
- [8] R. Polanský, “Polymerní materiály, přednáška č. 8 z předmětu MTE,” 2020.
- [9] V. Mentlík, J. Pihera, R. Polanský, P. Prosr, and P. Trnka, *Diagnostika elektrických zařízení*. PRAHA: BEN - technická literatura, 2008.
- [10] G. Brunner, “Reactions of Synthetic Polymers with Water,” 2014, pp. 511–523. doi: 10.1016/B978-0-444-59413-6.00009-1.
- [11] R. Polanský, “Materiály pro vodiče a kabely - přednáška 9 z předmětu KET/MTE”.
- [12] “Zesíťovaný polyethylen.” https://wikijii.com/wiki/Cross-linked_polyethylene#cite_note-
- [13] M. Cabalka, *Radiation effect on material*. 2022.
- [14] Publi.cz, “Dodatečné zesíťování”, [Online]. Available: <https://publi.cz/books/183/16.html>
- [15] Q. Tang and K. Gao, “Structure analysis of polyether-based thermoplastic polyurethane elastomers by FTIR, 1 H NMR and 13 C NMR,” *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, vol. 22, no. 7, pp. 569–574, Oct. 2017, doi: 10.1080/1023666X.2017.1312754.
- [16] H.-Y. Mi *et al.*, “Characterization of thermoplastic polyurethane/polylactic acid (TPU/PLA) tissue engineering scaffolds fabricated by microcellular injection molding,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 33, no. 8, pp. 4767–4776, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.msec.2013.07.037.
- [17] F. Günther *et al.*, “PDMS-urethanesil hybrid multifunctional materials: combining

- CO₂ use and sol-gel processing,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 95, no. 3, pp. 693–709, Sep. 2020, doi: 10.1007/s10971-020-05376-y.
- [18] E. Głowińska *et al.*, “Synthesis and structure/properties characterizations of four polyurethane model hard segments,” *R. Soc. Open Sci.*, vol. 29, no. 7, pp. 2140–2149, Jul. 2021, doi: 10.1007/s10924-020-01992-5.
- [19] P. Raikisto, “Polypropylene based Power Cable Insulation Systems - Future of Cable Making?,” *Linked in*, 2019.
- [20] Wikipedia, “Polypropylen.” <https://cs.wikipedia.org/wiki/Polypropylen>
- [21] B. Du, Z. Hou, and J. Li, “A Review of Polypropylene and Polypropylene/Inorganic Nanocomposites for HVDC Cable Insulation,” R. Shariatinasab, Ed. Rijeka: IntechOpen, 2018, p. Ch. 2. doi: 10.5772/intechopen.80039.
- [22] “9 advantages of using polypropylene for medium-voltage cable insulation.” <https://rosendahlnextrom.com/cable/news/9-advantages-of-using-polypropylene-for-medium-voltage-cable-insulation/>
- [23] “Analysis of the advantages and disadvantages of common wire and cable insulation materials”, [Online]. Available: <https://trends.directindustry.com/shanghai-shenyuan-high-temperature-wire-co-ltd/project-213841-1112889.html>
- [24] Y. Kemari, G. Belijar, Z. Valdez-Nava, F. Forget, and S. Diaham, *Review on high-temperature polymers for cable insulation: State-of-the-art and future developments*. 2023. doi: 10.1002/9783527841059.ch4.
- [25] S. M. Kurtz and J. N. Devine, “PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants,” *Biomaterials*, vol. 28, no. 32, pp. 4845–4869, Nov. 2007, doi: 10.1016/j.biomaterials.2007.07.013.
- [26] Solvay, “KetaSpire - PEEK”.
- [27] Habia Cable, “Hfi 260 / m,” p. 260.
- [28] R. Ding *et al.*, “Investigation and life expectancy prediction on poly(ether-etherketone) cables for thermo-oxidative aging in containment dome of nuclear power plant,” *Polym. Test.*, vol. 103, p. 107362, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107362>.
- [29] S. Ebnesajjad, *Introduction to Fluoropolymers*. Elsevier, 2013. doi: 10.1016/C2012-0-06184-4.
- [30] Habia Cable, “PTFE cable material.”
- [31] “DuPont™ Tefzel® ETFE,” pp. 2–4.

- [32] I. WIRE, “ETFE Cable and Wire.”
- [33] R. Polanský and P. Kadlec, “Termogravimetrie a derivační termogravimetrie - 6 přednáška z předmětu KET/MMA”.
- [34] V. Mentlík, *Dielektrické prvky a systémy*.
- [35] International Atomic Energy Agency, “Benchmark Analysis for Condition Monitoring Test Techniques of Aged Low Voltage Cables in Nuclear Power Plants : Final Results of a Coordinated Research Project.,” p. 194, 2017, [Online]. Available: https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:48098755
- [36] R. Polanský, “Třídění izolantů a izolačních systémů podle tepelné odolnosti - přednáška z předmětu KET/DMAT.”
- [37] P. Kadlec, “Využití termických analýz při studiu kinetiky chemických reakcí - Přednáška z předmětu KET/MMA”.
- [38] P. Gřešík, *Vodiče a kabely*. 2010.
- [39] International Atomic Energy Agency, “Assessing and Managing Cable Ageing in Nuclear Power Plants,” *Radiat. Damage to Org. Mater. Nucl. React. Radiat. Environ.*, no. July 1989, p. 1, 2012, [Online]. Available: http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/21/085/21085992.pdf
- [40] Henryk Sykora, “Fakulta zdravotně sociální Katedra radiobiologie a toxikologie TOXIKOLOGIE ZPLODIN HOŘENÍ Diplomová práce,” 2007.
- [41] M. Halada and J. Šeba, “Toxické zplodiny při hoření vybraných látek , detekce a ochrana zasahujících hasičů Toxic products of combustion released by selected substances – their detection and the protection of firefighters,” 2010.
- [42] “ÚDRŽBA A NEBEZPEČNÉ LÁTKY – ÚDRŽBA V CHEMICKÉM PRŮMYSLU Úvod,” pp. 1–14, 2007.
- [43] L. Svoboda, “L. Svoboda a kolektiv: STAVEBNÍ HMOTY - 1 -”.
- [44] M. Voříšek, “Jaderná energetika jinak: Životnost reaktorů 80 let a rozvoj malých modulárních reaktorů,” *OEnergetice.cz*, [Online]. Available: <https://oenergetice.cz/jaderne-elektrarny/jaderna-energetika-jinak-zivotnost-reaktoru-80-let-rozvoj-malych-modularnich-reaktoru>
- [45] “Kvalifikace kabelu 1-CXKE-R kabelovny Lamela Electric a. s. pro podmínky provozu JE typu VVER 440 a VVER 1000.”
- [46] V. Plaček, “Assessment of parameters for simulation of thermal ageing of materials

- in nuclear power plants using DSC,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 80, no. 2, pp. 525–528, May 2005, doi: 10.1007/s10973-005-0688-4.
- [47] A. Ramgobin, G. Fontaine, and S. Bourbigot, “A case study of polyether ether ketone (I): Investigating the thermal and fire behavior of a high-performance material,” *Polymers (Basel)*., vol. 12, no. 8, 2020, doi: 10.3390/polym12081789.
- [48] Y. Jia, P. Man, X. Guo, L. Deng, and Y. Li, “Effects of Overload on Thermal Decomposition Kinetics of Cross-Linked Polyethylene Copper Wires,” *Polymers (Basel)*., vol. 15, no. 19, 2023, doi: 10.3390/polym15193954.
- [49] C. Blivet, J. F. Larché, Y. Israël, P. O. Bussière, and J. L. Gardette, “Thermal oxidation of cross-linked PE and EPR used as insulation materials: Multi-scale correlation over a wide range of temperatures,” *Polym. Test.*, vol. 93, no. October 2020, 2021, doi: 10.1016/j.polymertesting.2020.106913.
- [50] J. Shawe, R. Riesen, J. Widmann, and M. Schubnell, “UserCom,” *Mettler Toledo*, pp. 1–28, 2000.
- [51] Z. Yang, H. Li, Y. Duan, R. Zhang, Y. Zhang, and X. Wang, “Study on melting characteristics of crystals in thermal aged XLPE cable insulation at elevated temperature,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 32, no. 12, pp. 16194–16202, 2021, doi: 10.1007/s10854-021-06166-0.
- [52] L. Boukezzi, A. Boubakeur, C. Laurent, and M. Lallouani, “DSC study of artificial thermal aging of XLPE insulation cables,” *2007 Int. Conf. Solid Dielectr. ICSD*, no. August 2007, pp. 146–149, 2007, doi: 10.1109/ICSD.2007.4290774.
- [53] A. Rakowska and K. Hajdrowski, “Influence of different test conditions on volume resistivity of polymeric insulated cables and polyethylene samples,” *IEE Conf. Publ.*, no. 473, pp. 281–284, 2000, doi: 10.1049/cp:20000519.
- [54] Y. Mecheri, S. Bouazabia, A. Boubakeur, and M. Lallouani, “Effect of thermal Ageing on the Properties of XLPE as an Insulating Material for HV Cables,” *Int. Electr. Insul. Conf.*, no. May, 2013.
- [55] P. Huang *et al.*, “Quantitative Evaluation of Thermal Ageing State of Cross-Linked Polyethylene Insulation Based on Polarization and Depolarization Current,” *Polymers (Basel)*., vol. 15, no. 5, 2023, doi: 10.3390/polym15051272.

Přílohy

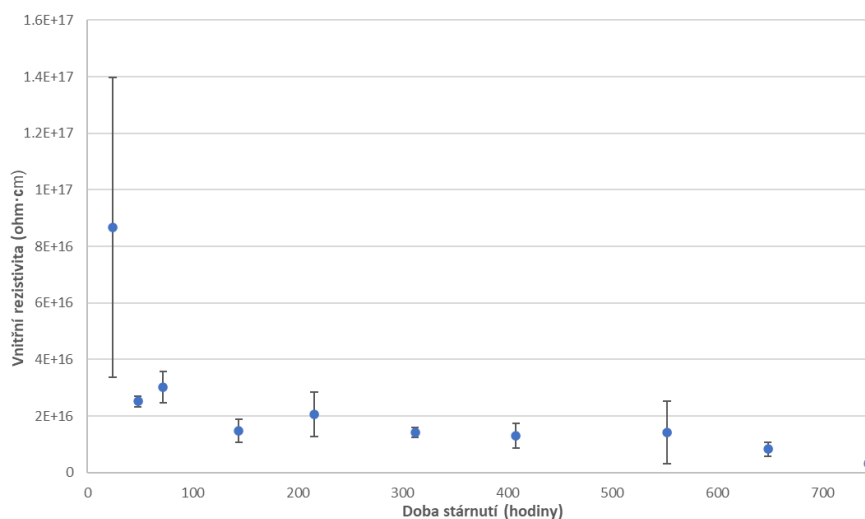
Příloha A – Zestárlý PEEK a XLPE, DSC analýza

Doba stárnutí (h)	0	24	48	72	144	216	312	408	552	648	744
PEEK											
Hmotnost vzorku (mg)	4.34	4.32	4.4	4.5	4.31	4.22	4.32	4.56	4.42	4.63	4.24
XLPE											
Hmotnost vzorku (mg)	4.96	4.93	5.01	4.83	4.93	4.92	4.97	4.95	4.9	4.85	5.04

Příloha B – Hodnoty vnitřních rezistivit

Doba stárnutí (h)	XLPE	PEEK
	Vnitřní rezistivita ($\Omega \cdot \text{cm}$)	
0	1.69E+16	1.66E+16
24	6.83E+16	2.10E+16
48	2.51E+16	3.12E+16
72	2.94E+16	2.11E+16
144	1.37E+16	1.39E+16
216	1.84E+16	2.27E+16
312	1.40E+16	1.92E+16
408	1.20E+16	1.94E+16
552	9.30E+15	2.13E+16
648	7.76E+15	2.50E+16
744	3.14E+15	1.21E+16

Příloha C - Směrodatná odchylka a střední hodnota vnitřní rezistivity XLPE



Příloha D: Směrodatná odchylka a střední hodnota vnitřní rezistivity PEEK