

MAURÍCIO MATTOSO

**DESENVOLVIMENTO DE ENSAIO DE ENVELHECIMENTO ACELERADO
PARA ELASTÔMEROS UTILIZADOS EM EQUIPAMENTOS ELÉTRICOS
ISOLADOS A GÁS SF₆**

Curitiba
2015

**DESENVOLVIMENTO DE ENSAIO DE ENVELHECIMENTO ACELERADO
PARA ELASTÔMEROS UTILIZADOS EM EQUIPAMENTOS ELÉTRICOS
ISOLADOS A GÁS SF₆**

Dissertação de Mestrado apresentada
como requisito parcial à obtenção do grau
de Mestre ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia e Ciências dos Materiais
(PIPE), Área de Concentração de
Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor
de Tecnologia, Universidade Federal do
Paraná

ORIENTADOR: Prof Dr.Fernando Wypych
CO-ORIENTADOR: Prof. Dra. Helena Maria Wilhelm

Curitiba 2015

M444d

Mattoso, Maurício

Desenvolvimento de ensaio de envelhecimento acelerado para elastômeros utilizados em equipamentos elétricos isolados a gás SF6/
Maurício Mattoso. – Curitiba, 2015.
82 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia,
Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais
(PIPE), 2015.

Orientador: Fernando Wypych – Co-orientador: Helena Maria Wilhelm.
Bibliografia: p. 67-73.

1. Compostos de enxofre. 2. Oxidos de enxofre. 3. Elastômeros. 4.
Vedação (Tecnologia). 5. Ciências dos materiais. I. Universidade Federal do
Paraná. II. Wypych, Fernando. III. Wilhelm, Helena Maria. IV. Título.

CDD: 678.72

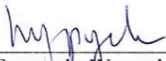


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE
Setor de Tecnologia

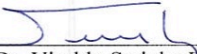
RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos vinte dias do mês de fevereiro de 2015, Auditório do CEHPAR - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pela Prof.^a Dr.^a Ana Sofia C. M. de Oliveira, coordenadora do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima octogésima oitava defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Prof. Dr. Fernando Wypych (UFPR), Vitoldo Swinka Filho (UFPR), Tiago Marchesan (UFSM). Às 08:30 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **MAURÍCIO MATTOSO** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“DESENVOLVIMENTO DE ENSAIO DE ENVELHECIMENTO ACELERADO PARA ELASTÔMEROS UTILIZADOS EM EQUIPAMENTOS ELÉTRICOS ISOLADOS A GÁS SF₆”**. O referido trabalho teve a co-orientação da Prof.^a Dr.^a Helena Wilhelm. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela Aprovação do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

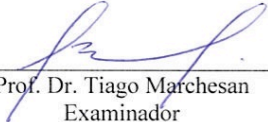
Curitiba, 20 de fevereiro de 2015.



Prof. Dr. Fernando Wypych
Orientador



Prof. Dr. Vitoldo Swinka Filho
Examinador



Prof. Dr. Tiago Marchesan
Examinador



Prof.ª Dr.ª Ana Sofia C. M. de Oliveira
Coordenador do PIPE

DEDICATÓRIA

A todos que vieram.

A todos que se foram.

A todos que são e àqueles que estão.

Aos que nem chegaram e aos que virão.

RESUMO

Artefatos produzidos a partir de elastômeros são amplamente utilizados em sistemas de vedação de máquinas, equipamentos e sistemas industriais. Por possuir grande resistência a intempéries e em especial ao ozônio, o elastômero etileno propileno dieno monômero (EPDM) é amplamente aplicado em juntas internas e externas de câmaras isoladas a gás hexafluoreto de enxofre (SF_6). Entre outras características inerentes ao EPDM, destacam-se sua resistência térmica e oxidativa, boa deformação permanente, a aceitação de altos níveis de cargas, a boa flexibilidade a baixas temperaturas, o fácil processamento e o custo relativamente baixo. Atualmente não existe uma especificação normatizada contendo as principais características que o elastômero deve atender para ser utilizado como vedante em equipamentos isolados a SF_6 . Desenvolver um ensaio de envelhecimento acelerado para avaliar o desempenho de elastômeros após contato com o dióxido de enxofre (SO_2), subproduto da degradação do SF_6 , e, a partir deste ensaio e propor uma especificação técnica para esses elastômeros foram os principais objetivos desta pesquisa. Inicialmente foi avaliada a qualidade do gás SF_6 em uso em uma concessionária transmissora de energia para avaliar a presença de SO_2 . Na sequência, foi projetado e desenvolvido um dispositivo no qual os elastômeros sob investigação pudessem ser envelhecidos na presença do SO_2 . Os ensaios de envelhecimento acelerado realizados nestes dispositivos foram conduzidos em diferentes temperaturas, intervalos de tempo e atmosferas (N_2 , SF_6 , SO_2 e misturas de SF_6 e SO_2). As propriedades mecânicas, térmicas e espectroscópicas dos vedantes foram avaliadas antes e após os testes de envelhecimento acelerado. Os resultados obtidos mostraram que é possível avaliar o desempenho de elastômeros utilizados em equipamentos em contato com gás SF_6 a partir de um ensaio de envelhecimento acelerado a $120\text{ }^\circ\text{C}$ realizado na presença de SO_2 , por um período de 168 h a pressão de 4 bar.

Palavras-chave - hexafluoreto de enxofre, dióxido de enxofre, SO_2 , EPDM, materiais de vedação, testes de envelhecimento acelerado, vazamentos de SF_6 , disjuntores, subprodutos de SF_6 .

ABSTRACT

Specimen made from elastomers are widely used in sealing machines, industrial equipment and systems. By possessing great endurance, and especially to intempereis and ozone ethylene propylene diene monomer elastomer (EPDM) is widely applied on internal and external joints isolated sulfur hexafluoride gas (SF_6) cameras. Among other features inherent to EPDM, highlight its heat resistance and oxidative good permanent deformation, the acceptance of high levels of loads, good low-temperature flexibility, easy processing and the relatively low cost. Currently, there is no standardized specification containing the main features that the elastomer must meet to be used as a sealant in SF_6 insulated equipment. Develop an accelerated weathering test to evaluate the performance of elastomers after contact with sulfur dioxide (SO_2), a byproduct of the degradation of SF_6 , and, from this essay proposing a technical specification for these elastomers are the main objectives of this research. Initially the quality of SF_6 in use in a transmitting power utility was evaluated to assess the presence of SO_2 . Following, a device was designed and developed in which elastomers under investigation could be aged in the presence of SO_2 . The accelerated aging tests have been done at different temperatures, time intervals and atmosphere (N_2 , SF_6 , SF_6 and mixtures of SO_2 and SO_2). The mechanical, thermal and spectroscopic properties of sealants were evaluated before and after accelerated aging. The results showed that it is possible to evaluate the performance of elastomers used in equipment in contact with SF_6 gas from an accelerated weathering test carried out in the presence of SO_2 , in an oven at 120°C for a period of 168 h.

Keywords - sulfur hexafluoride, sulfur dioxide, SO_2 , EPDM, sealing materials, accelerated aging tests, leakage of SF_6 circuit breakers, SF_6 byproducts.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	17
2.	REVISÃO DE LITERATURA.....	20
2.2.1	RIGIDEZ DIELÉTRICA.....	20
2.2.2	FALHAS POR VAZAMENTOS	24
2.2.3	PROCEDIMENTOS DE DETECÇÃO E REMOÇÃO DE SUBPRODUTOS.....	26
2.2.4	ELASTÔMEROS UTILIZADOS COMO VEDANTES.....	29
2.1	PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS ELASTÔMEROS	32
2.2	VISCOELASTICIDADE EM POLÍMEROS	33
2.3	EFEITOS DO ENVELHECIMENTO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS ELASTÔMEROS	33
2.4	PARAMETRIZAÇÃO ANALÍTICA	36
3	OBJETIVO GERAL.....	37
3.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	37
4	PARTE EXPERIMENTAL	37
4.1	MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	38
4.2	MÉTODOS	39
4.2.1	MEDIÇÃO DE DUREZA SHORE A.....	40
4.2.2	DESENVOLVIMENTO DO DISPOSITIVO PARA REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS DE ENVELHECIMENTO ACELERADO.....	41
4.2.3	ENSAIOS DE ENVELHECIMENTO ACELERADO DE VEDAÇÕES EM DIFERENTES AMBIENTES GASOSOS.....	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
5.1	CONSTRUÇÃO DAS CÉLULAS DE ENVELHECIMENTO ACELERADO	45
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA DAS VEDAÇÕES NOVAS	47
5.2.1	ENSAIOS DE DUREZA SHORE A.....	47
5.2.2	ENSAIOS DE IDENTIFICAÇÃO DA BASE POLIMÉRICA	48
5.3	AVALIAÇÃO DA ESTANQUEIDADE DE VEDAÇÕES EM CONTATO COM SF ₆ E SO ₂	58

5.4	PROPOSIÇÃO DE NOVO PARÂMETRO DE AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DO MATERIAL DE VEDAÇÃO.....	61
5.5	APLICAÇÃO DAS VEDAÇÕES EM EQUIPAMENTO QUE APRESENTAVA VAZAMENTO E TROCA DAS VEDAÇÕES PELO MATERIAL ESPECIFICADO NA PESQUISA	62
5.6	ELABORAÇÃO DE ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA PARA AS VEDAÇÕES APLICADAS EM EQUIPAMENTOS ISOLADOS A SF ₆	65
6	CONCLUSÕES.....	67
6.1	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	67
7	REFERENCIAS	68
8	APÊNDICE: PROPOSIÇÃO DE AÇÕES PARA MINIMIZAÇÃO DE PERDA DAS EMISSÕES DE SF ₆	75
	ANEXO A – DEPÓSITO DE PEDIDO DE PATENTE DA CÉLULA DE ENVELHECIMENTO ACELERADO.....	77
	ANEXO B – ARTIGO SUBMETIDO Á REVISTA DO INSTITUTO DE ENGENHEIROS ELETRICISTAS E ELETRÔNICOS - IEEE.....	78

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Dependência da rigidez dielétrica do SF ₆ com a pressão, em comparação com misturas de N ₂ /CO ₂ . Fonte: ABNT NBR 1634.	21
Figura 2. Modelo de GIS em detalhe bus bar a ser preenchido com gás SF ₆ . Fonte: O autor, 2012.	22
Figura 3. Ilustração do corte longitudinal da câmara de extinção de arco de um disjuntor de alta tensão. Fonte: O autor, 2012.	23
Figura 4. Isolador/ espaçador a resina epóxi. (a) novo (b) degradado por produtos de decomposição do gás SF ₆ . Fonte: O autor, 2012.	24
Figura 5. Visão interna de equipamento elétrico isolado a SF ₆ e detalhe de taque químico (com revelador) a espaçador/isolante polimérico. Fonte: O autor, 2013.	24
Figura 6. Subprodutos sólidos em pó recolhidos de equipamentos elétricos isolados a SF ₆ . Fonte: O autor, 2014.	27
Figura 7. Equipamento de manobra e filtragem de gás SF ₆ . Fonte: O autor, 2012.	28
Figura 8. <i>O-ring</i> (topo) e gaxetas (intermediária e inferior) utilizadas em disjuntores de alta tensão, confeccionadas em borracha para vedação de gás-ar. Fonte: O autor, 2013.	29
Figura 9. Esquema ilustrativo da reticulação de um polímero. Fonte: Mark <i>et al</i> , 1994.	35
Figura 10 a) Forma dos artefatos (<i>o-ring</i>) utilizadas em equipamentos isolados a SF ₆ (amostras), recebidos dos fornecedores para os ensaios em laboratório, identificados como F1, F2 F3 e F4. b) Detalhe da sessão longitudinal do artefato. c) Sessão transversal do artefato com indicação da posição da tomada de medida de dureza.	40
Figura 11. Durômetro e suporte para amostras utilizado para aquisição das durezas Shore A.	40
Figura 12. Desenho técnico do projeto da célula de envelhecimento dimensões em cm.	41
Figura 13. Vista explodida do projeto da célula de envelhecimento.	42
Figura 14. Célula de envelhecimento acelerado e cilindro contendo mistura padrão primário de gás SF ₆ e SO ₂	43

Figura 15. Células dispostas na estufa para início do ensaio de envelhecimento acelerado com as diferentes vedações.....	44
Figura 16. Célula projetada, construída e utilizada nos ensaios de envelhecimento acelerado das vedações testadas nesse estudo.	46
Figura 17. Espectros da FTIR das vedações obtidos através de preparação de amostras por pirólise com indicação das principais bandas identificadas do elastômero base: (1) C-H estiramento, (2) CH ₂ deformação axial assimétrica, (3) CH ₃ deformação axial simétrica.	48
Figura 18. Curvas de ensaio de DSC das vedações novas.....	49
Figura 19. Medidas de análise termogravimétrica das vedações novas.....	50
Figura 20. Espectros de FTIR obtidos para a vedação F4 nova e envelhecida a 120 °C, por 168 h: 1) C-H estiramento, (2) N=O, (3) R-O-S-O-R', (4) C=S.	51
Figura 21. (a) Efeito do N ₂ e do SF ₆ , (b) da temperatura e (c) do tempo de envelhecimento no aumento da dureza Shore A da vedação F2, em relação à vedação F2 não envelhecida.	52
Figura 22. Efeito do N ₂ , do SF ₆ , da temperatura de envelhecimento na variação da dureza Shore A da vedação F4, em relação à vedação F4 não envelhecida, após envelhecimento a 40 °C, 120 °C, 160 °C e 200 °C por 2472 h.....	53
Figura 23. Efeito de baixas concentrações de SO ₂ em SF ₆ no aumento da dureza Shore A da vedação F3, em relação à vedação F3 não envelhecida (nova), Dureza shore A das vedações do fornecedor F3 sobreaquecidas nos cilindros a 120 °C, por 2472 h (a) e 2472 h (b).	54
Figura 24. Efeito de baixas concentrações de SO ₂ em SF ₆ na dureza Shore A da vedação F4, em relação à vedação F4 não envelhecida (nova), Dureza shore A das vedações do fornecedor F4 sobreaquecidas nas células a 120 °C, por 1529 h (a) e 2472 h (b), com gas SF ₆ /SO ₂	55
Figura 25. Efeito do tempo de envelhecimento sob atmosfera de SO ₂ puro no aumento da dureza Shore A das vedações F1, F2, F3 e F4, envelhecidas a 40 °C	56
Figura 26. Efeito de altas concentrações de SO ₂ no aumento da dureza Shore A das vedações F1, F2, F3 e F4, envelhecidas a 120 °C, 214 h.	56
Figura 27. Imagens dos corpos de prova da vedação do Fornecedor 3 (F3): a) nova e envelhecida, b) retirada da célula preenchida com N ₂ após 2472 h de ensaio, c) retirada da célula preenchida com SF ₆ após 1529 h de ensaio, d)	

retirada da célula preenchida com mistura de 500 µL/L de SO ₂ após 1529 h de ensaio.....	57
Figura 28. Célula preenchida com SO ₂ , que apresentou vazamentos. Em destaque a deformação permanente do o-ring de vedação da tampa.....	Error!
Bookmark not defined.	
Figura 29. Aspecto da vedação usada na célula preenchida com SO ₂ , que apresentou vazamentos, comparativamente à vedação nova.....	59
Figura 30. Dureza Shore A das vedações retiradas das células de envelhecimento acelerado.....	59
Figura 31. Aumento da dureza Shore A para corpos de prova da vedação utilizada na célula após envelhecimento na presença dos gases SF ₆ e SO ₂ puros, a 120 °C, por 214 h.	60
Figura 32. Espectro de FTIR do artefato - <i>o-ring</i> utilizado para vedar as células de envelhecimento. Polímero base identificado como borracha nitrílica: (1) C-H estiramento, (2) C≡ N, (3) RR'-C=O, (4) CH ₂ e CH ₃ , respectivamente.	61
Figura 33. Aumento da dureza Shore A para F5 e F6 (vedações adquiridas pela CTEEP para manutenção em campo), após envelhecimento na presença dos gases SF ₆ e SO ₂ puros, a 120 °C, por 214 h.	63
Figura 34. Espectros de FTIR adquirido por ATR das vedações F5 e F6 novas identificadas como poli-isopreno: (1) C-H estiramento, (2) R-C=O-H, (3) C-N=O, (4) C-O-H.....	63
Figura 35. Deslocamento dos compartimentos da barra ao qual o seccionador estava instalado.	64
Figura 37. Detalhe pré-montagem e detalhe da junção do tipo flange configurada com todos os elementos de vedação em posição de acoplamento.....	65
Figura 38. Ilustração corrosão na sede de <i>o-ring</i> em flanges metálicas de equipamentos a SF ₆ . Fonte: O autor, 2012	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Elementos filtrantes utilizados nos equipamentos destinados ao tratamento do gás SF ₆	28
Tabela 2. Resultados das medições de dureza nas borrachas novas.....	47
Tabela 3. Principais bandas de absorção no FTIR das amostras das vedações recebidas dos fornecedores.	49
Tabela 5. Relação do valor da dureza envelhecida em SO ₂ e SF ₆ , a 120 °C por 214 h.	62
Tabela 6. Ensaio de tipo.....	66
Tabela 7. Elenco de ensaios de produto.....	66

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. Lei de Hooke.....	30
Equação 2. Fluido Newtoniano.....	31
Equação 3. Fator de envelhecimento.....	60

LISTA DE DIAGRAMAS

Diagrama 1. Decomposição de SF ₆ na ocorrência de descargas de arco descargas de centelhas e descargas corona. Fonte: Fu, 2010.....	22
Diagrama 2. Fórmula química genérica para os polímeros (EPM) e EPDM.....	22
Diagrama 3. Mecanismo de reação por ozonólise proposto por Rudolf Criegee (1953).....	31

LISTA DE SIGLAS

ASTM: American Society for Testing and Materials
ATR: *Attenuated Total Reflectance*
CIGRE: *Conseil International des Grands Réseaux Électriques*
COBEI: Comitê Brasileiro de Eletricidade
CTEEP: Companhia de Transmissão de Energia Elétrica Paulista
DSC: *Differential scanning calorimetry*
EDS: Espectroscopia de Energia Dispersiva
EPA: *Environment Protection Agency*
EPDM: Monômero de etileno-propileno-dieno
EPM: Copolímero etileno propileno monômero
FTIR: *Fourier Transformer Infrared Spectroscopy*
GEE: Gas de Efeito Estufa
GWF: *Global Warming Factor*
MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura
Ppm_p: Parte por milhão em peso equivalente mg/Kg
Ppm_v: Parte por milhão em volume equivalente µL/L
TGA: *Thermogravimetric Analysis*
USEPA: *United States Environment Protection Agency*

1. INTRODUÇÃO

A mudança global do clima é tema que ganha a cada dia maior relevância na agenda de governos, das empresas e da sociedade como um todo. O aquecimento do planeta fruto da atividade humana é reconhecido pela comunidade científica internacional e demanda grande disposição política para sua mitigação. Por ser global, o problema une a todos na busca por caminhos e soluções que permitam que a civilização continue a prosperar em sua trajetória futura.

O protocolo de Quioto prevê a redução gradual das emissões de gases liberados para a atmosfera, que são responsáveis pelo efeito estufa, ou seja, pelo aquecimento global. No Brasil, o protocolo de Quioto foi internalizado por meio do Decreto Legislativo 144 de 2002, que dá força legal aos compromissos ali assumidos. A edição do "Plano Nacional de Mudanças do Clima", promulgado pela lei 12.187 de 2009, estabelece metas e objetivos de redução de emissões de gases de efeito estufa e mitigação de impactos. Estabelece ainda que cada atividade produtiva deva avaliar suas emissões e desenvolver formas de redução.

O hexafluoreto de enxofre (SF_6) é um gás de efeito estufa e é utilizado pelas concessionárias de energia elétrica como meio isolante e extintor de arco elétrico em disjuntores, mais especificamente em regiões de alta densidade populacional, onde a redução de espaço na construção de subestações é importante. Trata-se de um gás transparente, inodoro, não inflamável e quimicamente estável, ou seja, em condições normais de temperatura e pressão, não reage com outra substância (Sihvenger et al., 2005). A estabilidade do SF_6 vem do arranjo simétrico dos seis átomos de fluoreto em torno do átomo central de enxofre e é esta estabilidade que o torna um gás útil em equipamentos elétricos.

A operação e manutenção de equipamentos isolados a gás sempre acarreta em possibilidades de vazamento em diferentes quantidades para o meio ambiente. Se procedimentos corretos não forem disciplinados e adotados por operadores de manutenção haverá recorrência desse fato (Geng, 2008).

Um estudo realizado em 1999 pela *United States Environment Agency* – (USEPA, 2011) constatou que 15,2% do SF_6 instalado no sistema elétrico do país era contabilizado como perda para atmosfera. A partir de então, tanto as agências ambientais europeias quanto a USEPA editaram regulamentações detalhadas visando a redução das emissões involuntárias de SF_6 para a atmosfera. Os

resultados obtidos pela aplicação dos programas de regulamentação da utilização de gás SF₆ no setor elétrico norte americano significou uma redução nas perdas de gás SF₆ para a atmosfera de cerca de 800 toneladas num prazo aproximado de 6 anos, o que equivale, utilizando o fator de aquecimento global atual GWF, a um lançamento de cerca de 18 milhões de toneladas (USEPA, 2011).

A manutenção de equipamentos elétricos isolados a gás SF₆, num passado recente, era fortemente baseada em ações preventivas e corretivas.

A Companhia de Transmissão de Energia Elétrica Paulista - CTEEP possui diversas subestações blindadas – GIS e equipamentos isolados a gás SF₆. A esses equipamentos elétricos são aplicados os preceitos de manutenção preventiva e corretiva, ações quais é passível a liberação do SF₆ para a atmosfera. E, portanto, há necessidade de controle nestas emissões (Hasan, 2010), principalmente monitorando vazamentos e substituições da carga dos gases. Atualmente as empresas de energia e as indústrias convivem com reduzidas equipes de engenharia de manutenção, e torna-se necessário o desenvolvimento de ferramentas que auxiliem no processo de tomada de decisão para uma intervenção precisa (MDL DCP em 30/04/2014).

No sentido de conhecer e identificar suas principais emissões, a CTEEP desenvolveu em 2009-2010 um projeto de pesquisa (Projeto P&D ANEEL 0068-010/2007), intitulado "Pesquisa para Identificação, Caracterização e Quantificação de Gases de Efeito Estufa nas Atividades e Processos Existentes no Sistema de Transmissão da CTEEP" (Wilhelm, 2013). Neste projeto foram estimadas as emissões de SF₆ e CO₂ nas práticas produtivas da concessionária. A emissão estimada de SF₆ na CTEEP foi determinada por levantamento junto aos responsáveis das regionais da concessionária, considerando a quantidade de gás SF₆ adquirida nos últimos três anos e descontando o gás mantido em estoque, novo ou a recuperar, não sendo contabilizadas as perdas gerais, que incluem o estoque de gás não localizado (Wilhelm, 2005). Ao final do levantamento foi constatado que:

- 1 O Gás de Efeito Estufa - GEE de maior relevância na operação da CTEEP é o SF₆.

- 2 Que o nível estimado de emissão de SF₆ no sistema CTEEP, quando considerados os critérios de avaliação do protocolo de Quioto, foi cerca de 24% do total instalado.

3 Cerca de 11% dos equipamentos em operação na CTEEP apresentavam vazamentos mensuráveis.

4 Dentro dos limites estatísticos considerados, 90% dos vazamentos de SF₆ nos equipamentos em operação localizavam-se em juntas e conexões (materiais de vedação).

O gás SF₆ é um material inerte e, portanto, não ataca os materiais de vedação. Porém, o SF₆ degrada-se durante seu uso gerando como principal produto o gás SO₂. Este gás é bastante reativo (Solomons, 1983) interage facilmente com a umidade, em condições termodinâmicas favoráveis, produz-se ácido sulfúrico.

Há carência de normatização para especificação de materiais de vedação para equipamentos isolados a gás SF₆. Ou seja, fabricantes e usuários de equipamentos e concessionária de energia não tem subsídios técnicos para avaliar e especificar tipo de material de vedação para a utilização em equipamentos isolados a gás SF₆.

Existe quantidade abundante de estudos na literatura (Yamagiwa, 1991; Task Force B3.02.01, 2005; Wilhelm,2014) avaliando a correlação entre a capacidade de isolamento e outras propriedades elétricas dos diversos componentes dos equipamentos com a degradação do SF₆. Porém, não há, estudos que focalizem a geração de pontos de vazamento em função da compatibilidade química entre os produtos de degradação do SF₆ e os materiais de vedações, o que caracteriza a originalidade desta pesquisa em relação ao estado-da-arte.

Esta pesquisa contempla a elaboração de uma especificação técnica para os materiais de vedação utilizados nos equipamentos isolados a SF₆, para garantir maior durabilidade com menor nível de vazamentos, de modo a fornecer bases para o desenvolvimento de um procedimento empírico de avaliação dos artefatos de base elastomérica aplicados como dispositivos integrantes de sistemas de vedação.

Conhecer as características do material elastomérico ajuda a evitar possíveis problemas de qualidade após o processamento final, porém somente isso não é suficiente. Para isto, é necessário realizar ensaios de caracterização mecânica após algum ensaio de envelhecimento acelerado, que simule as condições, ou algum parâmetro importante na degradação do material, às quais a

peça final estará submetida quando em serviço. Após o envelhecimento é comum o material ser avaliado por ensaios tradicionais como ponto de amolecimento, dureza, viscosidade e resiliência (Costa, 2010).

Nesse trabalho avaliou-se o comportamento de elastômeros empregados em sistemas de vedação frente ao gás SO_2 , principal produto de degradação do SF_6 em uso e de maior importância em termos de agressividade química (Baumbach et al. 2000), por meio de testes de desempenho (envelhecimento acelerado em laboratório), visando a elaboração de uma especificação para os materiais de vedação e de um procedimento para realizar o ensaio de desempenho destes materiais com o SO_2 .

2. REVISÃO DE LITERATURA

Por mais de 40 anos, GIS e disjuntores a gás têm sido utilizados como equipamentos muito confiáveis em redes de transmissão de energia elétrica de todas as faixas de tensão.

Descargas parciais em SF_6 geram e levam ao acúmulo de produtos de decomposição. A estabilidade elétrica do total de gases em um equipamento qualquer é bastante grande comparativamente a de produtos estranhos ao meio, contudo, solventes e/ou reagentes com características corrosivas podem gerar reações com as superfícies dos componentes dos equipamentos isolados a SF_6 . (CIGRE 276, 2005), diminuindo-se substancialmente a confiabilidade operacional desses e também aumentando a necessidade de intervenções de manutenção, impactando em desligamentos dos equipamentos (Braun, 1987).

2.2.1 Rigidez dielétrica do Gás SF_6

A Rigidez dielétrica de um material pode ser descrita como a intensidade máxima de campo elétrico que um dielétrico pode suportar sem tornar-se um condutor de eletricidade. Quando se aumenta a quantidade de carga de um circuito, o campo elétrico também aumenta. Se for suficientemente intenso, pode arrancar elétrons dos átomos do dielétrico, causando sua ionização. O valor máximo do campo elétrico que esse isolante suporta sem se ionizar é chamado de *rigidez*

dielétrica do material e ao se atingir esse valor, há a passagem de corrente elétrica através do material. A forte interação de elétrons de alta energia, provenientes de descargas elétricas, com as moléculas de SF₆ provoca sua rápida desaceleração para menor energia de captura eletrônica e dissociação das ligações. A ruptura da molécula de SF₆ é, portanto, apenas possível em descargas de alta intensidade de campo elétrico.

A rigidez dielétrica do SF₆ a 60 Hz e 1 bar, em campo elétrico não homogêneo, é da ordem de 2,3 a 2,5 vezes mais elevada do que os valores correspondentes para ar ou nitrogênio. A Figura 1 mostra a rigidez dielétrica em relação à pressão em um campo elétrico não homogêneo, em comparação dos gases N₂ e SF₆ para diferentes distâncias de eletrodos.

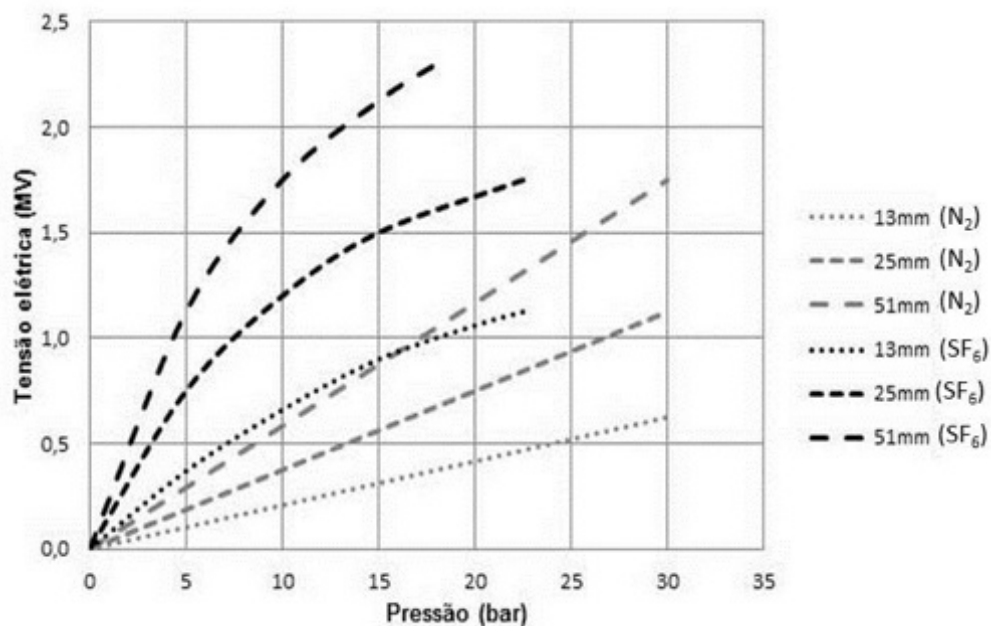


Figura 1. Dependência da rigidez dielétrica do SF₆ com a pressão, em comparação com misturas de N₂/CO₂. Fonte: ABNT NBR 1634.

A rigidez dielétrica do ar é fortemente elevada pela adição de pequenas quantidades de SF₆. Em contrapartida, o ar tem apenas uma influência limitada sobre a rigidez dielétrica do hexafluoreto de enxofre. A adição de 10% de ar por volume reduz cerca de 3% a rigidez dielétrica do SF₆, e a adição de 30% de ar reduz cerca de 10%.

A tensão elétrica disruptiva de início de descarga elétrica em equipamentos que utilizam SF₆ em campos elétricos não homogêneos também é superior comparados aos sistemas isolados a ar.

Os equipamentos isolados a SF₆ beneficiam-se basicamente de duas principais características físicas desse meio, a boa capacidade isolante e principalmente grande poder de resfriamento, inferindo, por consequência grande capacidade de extinção de arco elétrico. Essa segunda característica torna o SF₆ como a melhor meio de extinção de arco elétrico disponível comercialmente na atualidade para alta e ultra-alta tensões. Por essa razão, a grande maioria dos equipamentos de disjunção de energia sob corrente nominais ou sobre-correntes (curto-circuito) utilizam-se desse meio isolante. Os disjuntores (Figura 3) e chaves seccionadoras são exemplos de equipamentos que utilizam SF₆ como meio de extinção de arco elétrico, nas classes de média, alta e ultra alta tensões.

A Figura 2 ilustra barramentos isolados a gás SF₆ de uma GIS.



Figura 2. Modelo de GIS em detalhe bus bar a ser preenchido com gás SF₆. Fonte: O autor, 2012.

Um dos efeitos mais relevantes, negativos e irreversíveis sobre as superfícies isolantes dos equipamentos a gás, é o ataque químico dos espaçadores poliméricos, centralizadores e isoladores rígidos, os discos fabricados em materiais poliméricos a se destacar a resina epóxi e até mesmo em superfícies vítreas (porcelana das câmaras de extinção em disjuntores).



Figura 3. Ilustração do corte longitudinal da câmara de extinção de arco de um disjuntor de alta tensão. Fonte: O autor, 2012.

A questão da degradação da resina epóxi (Figura 4), devido aos produtos da decomposição do gás SF_6 foi discutida em várias publicações, e essa alteração nas superfícies tem efeito deletério quanto a rigidez dielétrica na superfície isolante, afetando a capacidade isoladora dessas peças (Sonka, 2003).

O rebaixamento dos valores de rigidez dielétrica nos discos isoladores/espaçadores (Figura 5) provoca fugas de corrente e por consequência falhas elétricas que evoluem até descarga franca.

Nesse estágio há elevação abrupta de temperatura e pressão interna nos compartimentos isolados a gás, podendo acarretar assim em explosões desses e consequente falha de fornecimento de energia (CIGRE 276, 2005).

De acordo com vários experimentos laboratoriais (Yamagiwa, 1991) e medições em campo, o envelhecimento dos gases isolantes foi comprovado, ficando por esclarecer ainda a questão do ataque e redução da resistência elétrica superficial de resinas/polímeros como função da energia total das descargas elétricas.

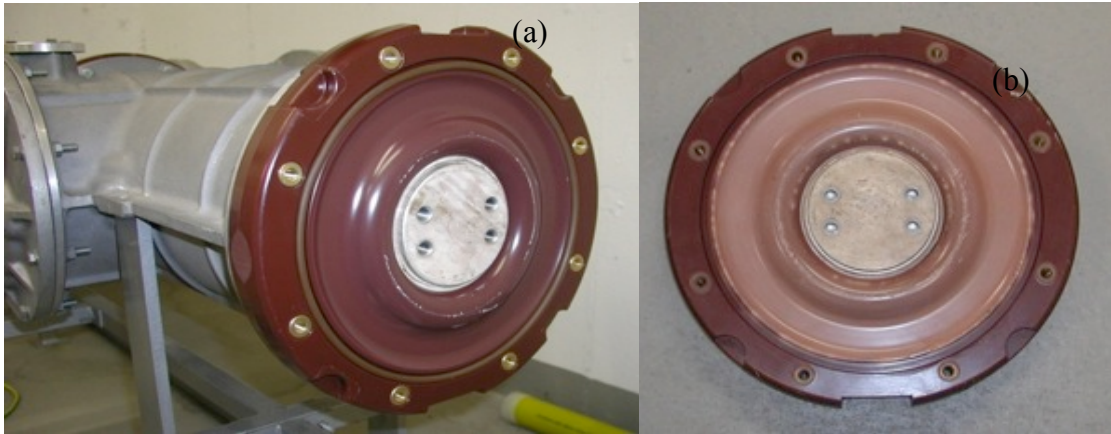


Figura 4. Isolador/ espaçador a resina epóxi. (a) novo (b) degradado por produtos de decomposição do gás SF₆. Fonte: O autor, 2012

Assim é uma exigência das boas práticas de manutenção preventiva e preditiva, a inspeção sistemática e periódica das características do gás em operação de forma a evitar a ocorrência de desligamentos não programados por motivo de falha, bem como possibilitar a extensão segura da vida útil dos equipamentos.



Figura 5. Visão interna de equipamento elétrico isolado a SF₆ e detalhe de taque químico (com revelador) a espaçador/isolante polimérico. Fonte: O autor, 2013.

2.2.2 Falhas por vazamentos

Pesquisas realizadas pelo CIGRE no período de 1991-1998 revelaram que 40% das falhas em equipamentos de alta tensão foram causadas pelo vazamento

de gás SF₆. Essa falha é acompanhada através do monitoramento da pressão do gás contido nas câmaras dos equipamentos elétricos. O acompanhamento da pressão interna possui basicamente três níveis de operação, a saber:

- Pressão nominal de operação.
- Pressão de alarme (de perda de gás).
- Pressão de bloqueio (inabilita operações de manobra nos equipamentos).

A norma IEC 62271-203 estipula que vazamento de gás SF₆ não deve exceder 0,5% ao ano. Além disso, a norma IEC 62271-303 recomenda que o vazamento de gás deva ser detectado em sua fase inicial. No entanto, a taxa de fugas de 0,5% por ano, é uma meta extremamente difícil de ser auferida essa imputa a necessidade de controle de todos os dispositivos de monitoramento (influência sobre a precisão do sensor de densidade) (Mitsuhito,2011).

A manutenção baseada na condição MBC foi introduzida no setor de energia como uma estratégia eficaz para combater os problemas ocasionados pela fuga de gás (Goode, 1998 e Graber, 2007).

Os produtos finais de decomposição do SF₆ podem ser gasosos ou sólidos (Diagrama 1).

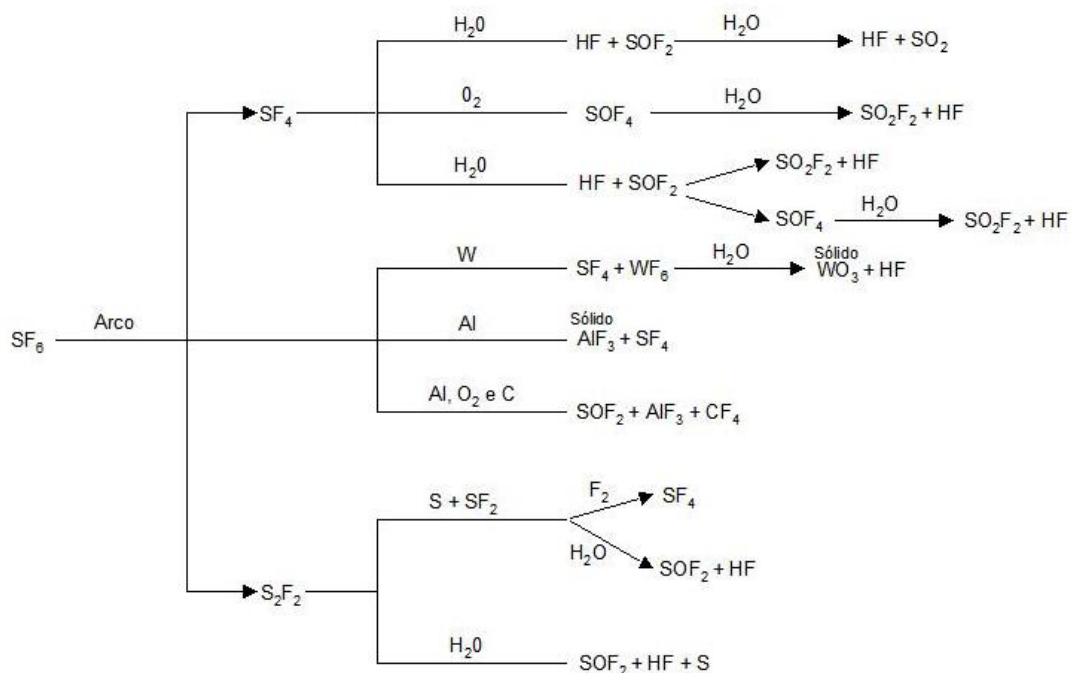


Diagrama 1. Decomposição de SF₆ na ocorrência de arco elétrico e descargas corona. Fonte: Fu, 2010.

Os primeiros resultantes da reação dos produtos intermediários de oxidação com a umidade existente no meio, e os últimos resultantes da reação dos subprodutos ácidos com os metais dos contatos e com os próprios componentes dos isoladores. As reações químicas propostas na literatura que acontecem a partir da descarga elétrica no gás SF₆ podem ver vistas no diagrama 1.

Os produtos gasosos de decomposição irão permanecer em mistura com o gás em operação, interferindo na capacidade de isolamento e condução de energia e causando a deterioração dos materiais sólidos presentes nos equipamentos. Dentre esses materiais destacam-se os elementos de vedação. (IEC 60480, 2004).

2.2.3 Procedimentos de detecção e remoção de subprodutos

Os subprodutos da decomposição do SF₆ têm a sua detecção química especialmente complicada em condições normais de trabalho. A presença de diferentes subprodutos altamente reativos e em pequenas quantidades, provenientes da decomposição do SF₆ através de descargas elétricas, e de impurezas (bem como a presença do próprio SF₆) dificultam a análise química desses diferentes subprodutos (Baumbach et al. 2000).

Um relatório da *Transmission and Distribution World* sumariza métodos que permitem o monitoramento dos subprodutos de SF₆ de forma *on-site* e em campo com instrumentação portátil No *NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards* (NIOSH 1997) podem ser encontrados métodos de medição, sinais e sintomas para a exposição humana ao S₂F₁₀, SF₄, SO₂, HF e SO₂F₂, bem como para o SF₆. Subprodutos do SF₆, como o SOF₃ e SF₄, apresentam em baixas concentrações um forte odor irritante, característico de “ovo podre”, e em altas concentrações caracterizam-se por sua ação irritante aos olhos, nariz, garganta e pulmão (U.S. EPA 1001, NLM 2001).

Os subprodutos sólidos, depositados em forma de partículas pulverizadas (Figura 6) com colorações branca, cinza ou castanho claro (ou seja, subprodutos à base de fluoretos metálicos), são facilmente identificados quando presentes, podendo ser caracterizados devido sua ação irritante à pele exposta (*Edison Technical Center 1997; U.S. EPA 2001a; NLM 2001*).



Figura 6. Subprodutos sólidos em pó recolhidos de equipamentos elétricos isolados a SF₆. Fonte: O autor, 2014.

Entretanto, esses indicadores físicos grosseiros que caracterizam a presença de subprodutos não devem ser utilizados como mecanismos de segurança devido à possibilidade de danos severos ao ser humano, especialmente pelo fato do subproduto mais tóxico, o S₂F₁₀, em geral não possuir cheiro na sua forma pura, na temperatura ambiente usual.

Como forma de controle a evitar as consequências indesejáveis, é necessário que tais produtos sejam retirados do interior dos equipamentos. A remoção dos produtos de decomposição pode ser feita tanto pela troca da carga de gás, quanto pela recuperação da carga existente e sua reutilização. A simples troca do gás contaminado por uma nova carga resulta, inevitavelmente na geração de resíduo industrial qual requer destinação de forma adequada.

É, portanto, fácil perceber que a alternativa de tratamento para reuso é a escolha adequada a fazer para o estabelecimento de uma sistemática de manutenção preventiva e preditiva eficaz (CIGRE 234, 2003).

Devido à natureza ácida dos produtos gasosos de decomposição do SF₆, sua remoção é possível por meio da percolação por agentes nucleofílicos como aluminas, sílicas, óxidos de metais alcalinos, etc. Uma série de equipamentos para

esta finalidade podem ser encontrados no mercado. Como exemplo a ilustração na Figura 7, todos baseados neste mesmo princípio de ação de filtragem do gás.



Figura 7. Equipamento de manobra e filtragem de gás SF₆. Fonte: O autor, 2012.

A Tabela 1 ilustra vários meios filtrantes disponíveis no mercado para remoção dos compostos de degradação do SF₆ (Sihvenger et al., 2005).

Tabela 1. Elementos filtrantes utilizados nos equipamentos destinados ao tratamento do gás SF₆.

Contaminante	Tipo de Filtro
Contaminação geral: partículas, óleo, etc.	Filtro tipo absoluto com porosidade de 10 mm
Partículas de carbono, poeira	Filtro tipo absoluto com porosidade de 1 mm
Umidade	Alumina, Peneiras moleculares
Produtos de decomposição	Carvão ativado e zeólitas
Óleo	Carvão ativado e Vidro sinterizado
SO ₂ ; SOF ₂ ; SO ₂ F ₂ , HF	Alumina, Sílica, Cal sodada

2.2.4 Elastômeros utilizados como vedantes

As borrachas ou elastômeros são materiais poliméricos com ampla utilização em sistemas de vedação, condução em absorvedores de impacto e amplamente empregadas em equipamentos elétricos de maneira geral. A Figura 8 ilustra artefatos de vedação utilizados em equipamentos elétricos, confeccionados em borracha. Por esse motivo, é necessário que o elastômero possua cada vez melhores desempenhos e altas resistências mecânicas e químicas (Hong, 1998).



Figura 8. *O-ring* (topo) e gaxetas (intermediária e inferior) utilizadas em disjuntores de alta tensão, confeccionadas em borracha para vedação de gás-ar. Fonte: O autor, 2013.

Uma das vantagens do uso de um elastômero está na sua alta capacidade de recuperar as dimensões originais, quando submetidos a esforço ou deformação externa. Esse comportamento está associado ao tipo de ligação química de suas

moléculas e sua característica viscoelástica, onde o elastômero se comporta simultaneamente como sólido elástico e um fluido viscoso (Royo, 1989).

Um dos elastômeros mais empregados em sistemas de vedações de óleo e gás é o (EPDM). Por possuir grande resistência ao ozônio e a intempéries é amplamente aplicado em juntas internas e externas de vedações (Tan, 2009).

EPDM são polímeros elastômeros sintéticos desenvolvidos na década de 1960, principalmente para aplicações aeroespaciais e de veículos automóveis, e em particular para a resistência a fluidos hidráulicos à base de éster de fosfato, tais como Skydrol (Barra, 1999).

Borrachas de etileno-propileno utilizam os mesmos blocos de construção químicos ou monômeros termoplásticos como o polietileno (PE) e polipropileno (PP) termoplásticos. Estes monômeros são combinados de uma maneira aleatória para produzir polímeros de borracha e estáveis. Polímeros de EPDM são feitos por fixar a cristalização durante a copolimerização de etileno-propileno, estabilizando, assim, uma fase elastomérica bem abaixo da temperatura ambiente (Tan, 2008).

Copolímeros de EPR são amorfos e são completamente saturados (ligações simples carbono-carbono ao longo da cadeia principal do polímero), com reticulação (Chough, 1996) só é possível com os radicais livres gerados por qualquer peróxidos ou radiação de alta energia. Se um terceiro monômero (um dieno não conjugado) é adicionado durante a copolimerização, um elastômero de EPDM é produzido. A cadeia principal do elastômero EPDM permanece saturado, mas os grupos dieno proporcionar locais ativos para a vulcanização (reticulação) por qualquer uma das adições seja de enxofre ou peróxidos ou outras modificações químicas. A estrutura química dos polímeros de EPR e de EPDM é mostrado no Diagrama 2.

O comportamento plástico, característico dos materiais polimérico, é dependente do tempo de solicitação, e é descrito pela lei de Hooke (Santos et al, 2008).

A variação do ângulo e a distância de ligação entre os átomos da cadeia polimérica são responsáveis pela fração elástica da deformação do material quando submetido a uma força em determinado tempo. Essa característica é descrita pelo módulo de elasticidade ou módulo de armazenamento (E') (George, 1999).

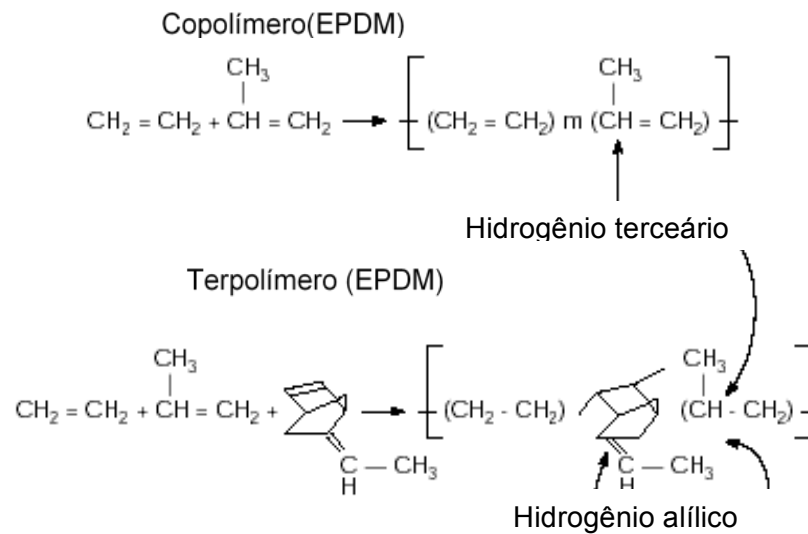


Diagrama 2. Fórmula química genérica para os polímeros (EPM) e EPDM.

A qualidade final do composto de EPDM é diretamente afetada pela quantidade de dieno na formulação, pois modifica diretamente o peso molecular e a viscosidade do elastômero. Portanto, é importante o controle dos compostos que dão as características finais do EPDM escolhido, quanto é adicionado de plastificantes, cargas brancas e negro de fumo. Esses elementos determinarão as propriedades mecânicas pretendidas (Sau, 1998).

Mesmo o EPDM possuindo boa resistência a intempéries, a exposição prolongada ao calor, oxigênio, luz, ozônio, esforço mecânico resulta em modificações das propriedades químicas, físicas e morfológicas do material (Ghosh, 607-617). Com isso tornam-se necessários estudos que abordem a tratativa do problema da longevidade, cinética das reações de envelhecimento dos principais compostos elastoméricos utilizados nas indústrias (González, 1998).

Como forma de controlar esses problemas, deve-se controlar o processo de produção, sendo necessário avaliar as propriedades mecânicas, como parâmetros de dureza e resistência mecânica, e as variações entre os componentes da formulação do produto final, além de se conhecer exatamente o tipo de esforço que a peça elastomérica será submetida quando em trabalho (Greco, 2008).

As indústrias de transporte e automotiva são responsáveis pelo consumo de 2/3 do total de borracha sintética e natural produzidas, dos quais 90% são destinados aos pneumáticos e o restante a peças diversas dos veículos: mangueiras, molduras de portas e janelas, tapetes, buchas antivibratórias, etc.

Outro 1/3 praticamente é absorvido pela indústria de energia inclusive óleo e gás (Fukumori, 2002).

As borrachas ou elastômeros são materiais poliméricos com ampla utilização em sistemas de vedação e em absorvedores de impacto. Por esse motivo, é necessário que o elastômero possua cada vez melhores desempenhos e altas resistências químicas e mecânicas (Coran, 1998).

2.1 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS ELASTÔMEROS

O comportamento mecânico de um material reflete a relação entre a sua resposta ou deformação a uma carga ou força que esteja sendo aplicada (Hess, 1993).

Característica principal dos elastômeros é o comportamento elástico após a cessão da deformação em compressão ou tração. Ao se esticar um elastômero algumas vezes o seu comprimento inicial, e após remoção da tensão aplicada, sob circunstâncias ideais, ele retornará a forma e comprimento originais (Dedecker, 1998).

As propriedades mecânicas dos polímeros são caracterizadas pelo modo como estes materiais respondem às solicitações mecânicas aplicadas, podendo ser do tipo acomodação ou deformação. A natureza desta resposta depende da estrutura química, temperatura, tempo e das condições de processamento e de uso do polímero (Fang, 2001).

Na mecânica clássica, as propriedades mecânicas dos sólidos elásticos podem ser descritas pela lei de Hooke, que afirma que ao aplicar-se uma tensão σ ao material, se verifica uma deformação ϵ que lhe é proporcional, sendo a tensão independente da velocidade de deformação. Quando esta tensão σ é retirada, o corpo recupera completa e instantaneamente a sua forma inicial.

$$\sigma = E\epsilon \quad \text{em que } E \text{ é o módulo de Young} \quad (1)$$

As propriedades dos líquidos, por outro lado, são descritas pela lei de Newton. Um fluido Newtoniano não consegue suportar deformações e a resposta

instantânea a uma tensão é o escoamento viscoso. A tensão é proporcional à velocidade de deformação:

$$\sigma = \eta \frac{\partial \epsilon}{\partial t} \text{ em que } \eta \text{ é o coeficiente de viscosidade} \quad (2)$$

A estrutura molecular dos polímeros proporciona um comportamento viscoso, como os líquidos, superposto com um comportamento elástico, como os sólidos Hookeanos. Este fenômeno é denominado viscoelasticidade (Demin, 1997)

2.2 VISCOELASTICIDADE EM POLÍMEROS

A viscoelasticidade é definida como o fenômeno pelo qual o polímero apresenta características de um fluido e de um sólido elástico ao mesmo tempo. A fração elástica da deformação aparece devido à variação do ângulo e à distância de ligação entre os átomos da cadeia polimérica, tanto da principal quanto de grupos laterais. A fração plástica ocorre por causa do atrito entre as cadeias poliméricas. Isto faz com que o polímero demore um tempo finito para responder à solicitação, gerando uma defasagem entre a solicitação e a resposta (Ávila, 2014).

A viscoelasticidade pode ser estudada através de testes oscilatórios, medindo G' (módulo elástico) e G'' (módulo viscoso). Os dois limites de comportamento observados para sistemas quase puros, são um líquido, quando $G'' > G'$ e a viscosidade dinâmica é independente da frequência, ou um gel elástico, quando $G' > G''$, e a viscosidade dinâmica decresce com a frequência (Krister, 2002).

2.3 EFEITOS DO ENVELHECIMENTO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS ELASTÔMEROS

As propriedades físicas e mecânicas de elastômeros são alteradas pelo envelhecimento, que causa mudanças na estrutura ou na morfologia destes materiais. Os artefatos de elastômeros expostos às condições ambientais sofrem modificações em suas propriedades e podem ser verificadas pelo enrijecimento e

pelo aumento de sua fragilidade. Essas modificações são dependentes do tempo de exposição e tornam o produto final mais suscetível a deformações e problemas de qualidade (Escócio *et al*, 2004).

Em muitas aplicações, também a longevidade dos constituintes elastoméricos tem importância crítica. É interessante ressaltar a existência de componentes de borracha natural em serviço, à temperatura ambiente, por até 100 anos (um longo recorde não alcançado pelas borrachas sintéticas). O grau de envelhecimento depende de muitos fatores incluindo tipo de polímero, formulação, geometria do produto em teste, e condições ambientais.

O envelhecimento de sistemas elastoméricos é um processo químico complexo que ocorre sob influência do calor, oxigênio, luz, ozônio, tensão mecânica, etc, e resulta em modificações das propriedades químicas e físicas dessas estruturas. Devido a sua importância prática, e também por ser facilmente controlado em condições de laboratório, o envelhecimento causado por ação do calor é o mais estudado.

O envelhecimento inicial de um elastômero pode ocorrer em curto prazo, ainda no processamento industrial, quando existe a perda de componentes voláteis e oxidação enquanto a mistura está aquecida (Greco *et al*, 2008)

O termo “envelhecimento” trata-se da cisão molecular, que resulta em cadeias menores e num maior número de terminais de cadeia, ou em reticulação, que gera uma estrutura em rede fortemente ligada. Os dois principais processos de envelhecimento em elastômeros são a oxidação e a ozonólise (Diagrama 3) conforme o mecanismo de reação de apresentado proposto por Rudolf Criegee (1953) (Garbarczyk *et al*, 2002).

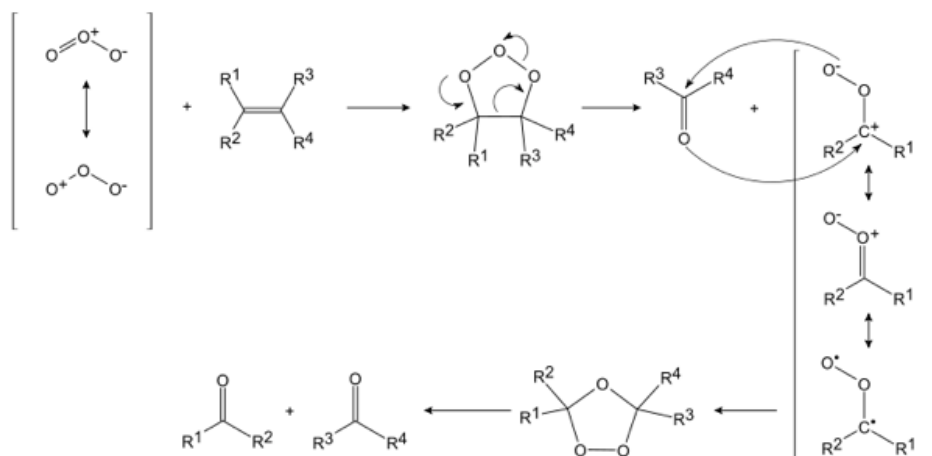


Diagrama 3. Mecanismo de reação por ozonólise proposto por Rudolf Criegee (1953).

A oxidação envolve a reação de radicais livres, que são formados pela decomposição de hidroperóxidos com o oxigênio molecular e é acelerada pelo aumento de temperatura. A cisão de cadeias poliméricas faz com que haja um decréscimo na viscosidade do elastômero, porém quando existe a reticulação (Figura 9) do mesmo, o material torna-se mais duro. A combinação de ambos os fenômenos resulta na formação de microfissuras (Lucas *et al* 2002).

O envelhecimento em longo prazo ocorre quando o produto já esta acabado, porém, o elastômero ficará exposto às condições climáticas local, e é influenciado, basicamente, pelas características químicas do próprio composto, pela forma com que é manuseado e pelo nível e tempo de intemperização (Hepburn, 1994).

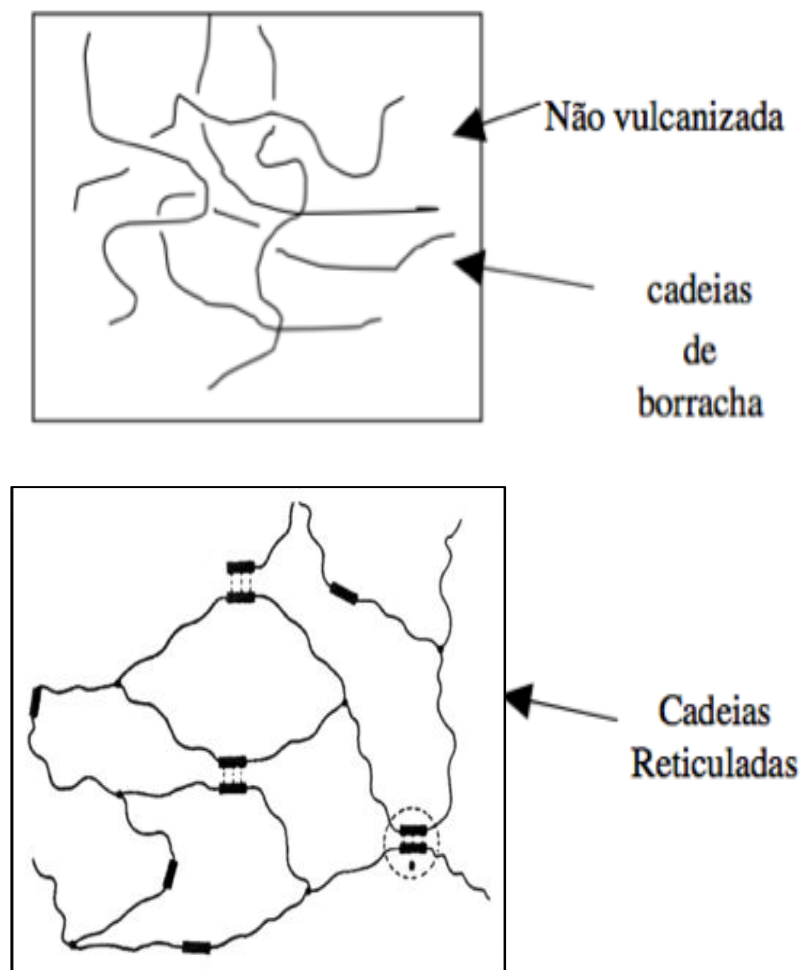


Figura 9. Esquema ilustrativo da reticulação de um polímero. Fonte: Mark *et al*, 1994.

Portanto, ocorre durante a estocagem, a usinagem, o transporte, o manuseio, a aplicação e a vida de serviço do ligante, acarretando aumento da sua consistência (Escócio *et al*, 2004).

As propriedades dos materiais poliméricos também são muito afetadas pelo envelhecimento causado pela radiação UV. E quando os artefatos poliméricos são submetidos a estresse mecânico, são mais afetados pela foto-oxidação por aumentar a taxa de difusão do oxigênio no artefato polimérico (Coran, 1994).

Os grupos polares oxigenados tendem a se associar, formando micelas de alto peso molecular, provocando aumento da dureza, além disso, pode ocorrer um fenômeno denominado endurecimento exudativo, que é resultante da migração de componentes do elastômero, como cargas, para a superfície do mesmo, deixando com aspecto esbranquiçado (Greco *et al*, 2008). Portanto, a correta escolha da composição do elastômero pode diminuir este efeito.

2.4 PARAMETRIZAÇÃO ANALÍTICA

A dureza é a resistência à deformação a uma força aplicada perpendicularmente sobre uma região. Ela é uma propriedade relacionada especialmente com a tensão de escoamento de um material, ou mesmo com seu limite de resistência, quando o escoamento não se define.

Uma problemática encontrada atualmente é a quantidade de métodos de ensaios existentes, sendo os mais comuns para os elastômeros regidos pelas normas ASTM 1415 e ISO 48 para o Shore IRHD, ASTM 2240 e ISSO 868 para medidas de Shore A e D, e ainda a ASTM D2583 para a dureza Barcol (Siqueira, 2005). Essa quantidade de métodos dificulta o controle de qualidade, visto que, as inúmeras empresas podem conter equipamentos diferentes e ainda possuir normalizações próprias.

A dureza e o módulo de elasticidade de polímeros variam dependendo das taxas de carregamento e de descarregamento usadas no ensaio, de modo semelhante ao que ocorre nos testes de tração e de compressão nesses mesmos materiais (Fischer-Cripps, 2004). Além disso, a partir da indentação instrumentada é possível analisar comportamento de transição elástico-plástico de um material e conseqüentemente seu comportamento plástico (Ferranti *et al*, 2003).

Para alguns materiais torna-se difícil detectar a deformação elástica inicial, por interferência da deformação plástica ocorrer com uma carga pequena e baixo deslocamento, como por exemplo, o cristal de cloreto potássio (KCl) ensaiado com

um indentador esférico (Gleinser, 1994). Contudo, estudos mostraram que é possível aplicar a indentação instrumentada para estudar essas amostras, usando o modelo de HERTZ (Ferranti *et al*, 2003). Entretanto, a técnica de indentação é uma ferramenta sensível às mudanças causadas pelo envelhecimento acelerado ao calor. Trabalhos realizados por Ferranti (2004), mostraram que a indentação instrumentada possui bom resultado em medidas de dureza, módulo de elasticidade de amostras frágeis e elásticas.

3 OBJETIVO GERAL

Desenvolver uma metodologia para avaliar a degradação dos materiais de vedação em serviço, para controlar e reparar vazamentos em equipamentos isolados a gás SF₆ e desenvolver uma especificação de materiais de vedação para este tipo de equipamento.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Projetar, construir e testar as células para realização dos ensaios de envelhecimento acelerado dos materiais de vedação com o principal subproduto da degradação do gás SF₆, o SO₂.
- Avaliar o comportamento dos artefatos de vedação em função da concentração do subproduto SO₂.
- Avaliar os artefatos de vedação aplicados às células de ensaio.
- Apresentar a metodologia desenvolvida para o ensaio de envelhecimento acelerado dos materiais com o subproduto SO₂ e a especificação de materiais de vedação elaborada na CE-03:010.3 - COMISSÃO DE ESTUDOS DE ISOLANTES GASOSOS do Comitê Brasileiro de Eletricidade (COBEI).

4 PARTE EXPERIMENTAL

Os experimentos, realizados neste trabalho foram agrupados nas seguintes principais atividades:

- Desenvolvimento do dispositivo (células) para realização dos ensaios de envelhecimento acelerado.
- Ensaios de envelhecimento acelerado de vedações em diferentes ambientes gasosos.
- Avaliação dos corpos de prova após o envelhecimento acelerado.
- Proposição de especificação técnica para os artefatos de vedação elastomérica.

4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Para o desenvolvimento da pesquisa foram adquiridos artefatos tipo anéis de vedação (*o-ring*) de três principais montadores de equipamentos isolados a gás SF₆ que possuem fábrica no Brasil e de um fabricante de vedações nacional. Essas vedações foram aleatoriamente identificadas por F1, F2, F3 e F4.

Para viabilizar os testes de envelhecimento acelerado em atmosfera gasosa foram inicialmente projetadas e construídas células de envelhecimento adequadas para essa finalidade. Foi depositado pedido de proteção intelectual no INPI do projeto dessa célula (BR1020130257052, Anexo A). Cada célula foi pressurizada a 4 bar com uma atmosfera diferente, a saber, N₂, SF₆ puro e misturas de SF₆ e SO₂ em baixas concentrações (5, 12, 50 e 500 µL.L⁻¹ de SO₂ no gás SF₆), com elevadas concentrações de SO₂ (50%_m de SO₂ em SF₆) e SO₂ a 99,99%. Os gases foram fornecidos pela subsidiária local da Praxair. Utilizou-se para o envelhecimento estufa com circulação e renovação de ar marca Nova Ética.

A dureza Shore A dos artefatos novos e envelhecidos foi determinada utilizando-se o equipamento modelo TH200 marca DIGIMESS. O aparelho consiste dos seguintes componentes:

- Calçador, com um orifício com um diâmetro de 0,4 a 3mm conforme o tipo de durômetro, com o seu centro de pelo menos 6 mm a partir de qualquer extremidade do pé.
- Endentador, formado a partir de varão de aço endurecido e em forma de cônica a 30°, a 35° ou esférica ou com extensão completa ajustável entre 2,46-2,54 mm

- Durômetro Extensão dispositivo indicador (analógico ou eletrônico), tendo um escala de leitura de 0 a 100, com igualdade de divisões em todo o intervalo. A leitura escala é uma função inversa da extensão penetrador. O dispositivo deve ter um ponteiro que se move sobre a escala a uma taxa de um ponto de dureza para cada 0.025 milímetros (0,001 pol.)
- Dispositivo de temporização, susceptível de ser definido como um tempo decorrido desejado, sinalizando ao operador ou segurando a leitura de dureza quando o tempo decorrido desejado tenha sido atingido. O temporizador deve ser ativado automaticamente quando o calcador está em firme contato com o modelo que está sendo testado.
- Mola calibrada, para aplicação de força para o penetrador.
- O durômetro possui a função MEDIA AUTOMÁTICA que registra 5 valores máximos da dureza durante as tomada das medidas e calcula automaticamente a média. Esse valores foram considerados e comprados com as leituras e cálculo manual da média. Observando que a leitura dureza pode diminuir progressivamente com a demora na leitura.

Os espectros de infravermelhos com transformada de Fourier - FTIR foram adquiridos utilizando-se um equipamento modelo MB-100 marca Bomem.

Para os ensaios de calorimetria diferencial de varredura (DSC) utilizou-se os instrumentos do fabricante Netzsch modelo DSC 204 F1.

As medidas de análise termogravimétrica – TGA foram obtidos num equipamento NETZSCH, modelo TG - 209.

4.2 MÉTODOS

Os corpos de prova foram formados a partir da secção dos *o-rings* em tamanhos iguais de 13 cm de comprimento, formando assim os corpos de prova empregados em triplicata nos experimentos de envelhecimento propostos nesse trabalho (figura 10). Esses corpos de prova foram caracterizados e envelhecidos em laboratório em diferentes tempos, temperaturas e atmosferas gasosas (nitrogênio, SF₆, SO₂ e misturas de SF₆ e SO₂). Foram investigadas três posições diferentes para a tomada da medição da dureza da amostra antes do envelhecimento. Foi executado um corte transversal no corpo de prova para

medição interna da dureza e também medidas as durezas na face externa (posição radial, Figura 10) e no entalhe da sessão (posição axial).

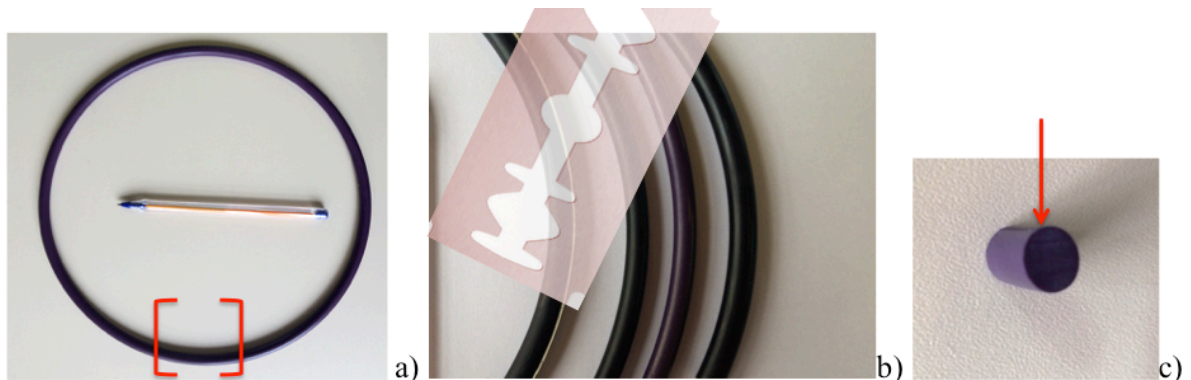


Figura 10 a) Forma dos artefatos (*o-ring*) utilizadas em equipamentos isolados a SF_6 (amostras), recebidos dos fornecedores para os ensaios em laboratório, identificados como F1, F2 F3 e F4. b) Detalhe da sessão longitudinal do artefato. c) Sessão transversal do artefato com indicação da posição da tomada de medida de dureza.

4.2.1 Medição de Dureza Shore A

Para o procedimento de medição, esses corpos de prova foram colocados no suporte de amostras, mantido em posição horizontal, com o penetrador pelo menos 2 milímetros a partir de qualquer extremidade do corpo de prova (Figura 11).

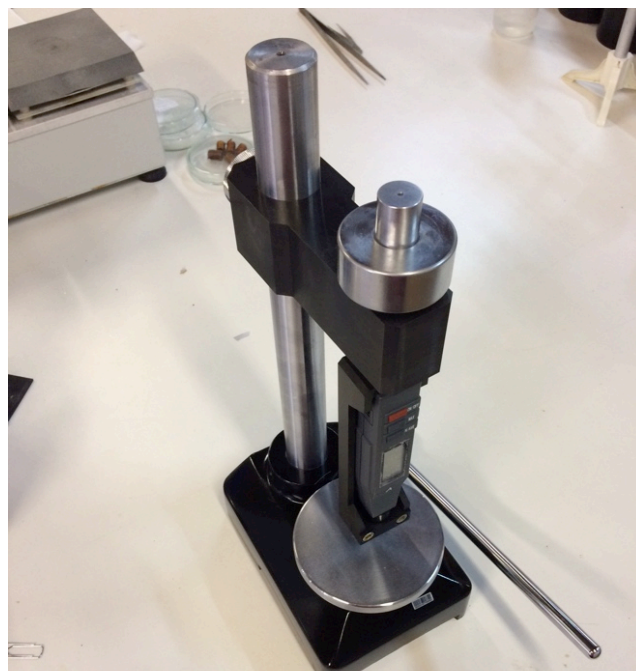


Figura 11. Durômetro e suporte para amostras utilizado para aquisição das durezas Shore A.

Aplicou-se o calcador para a amostra tão rapidamente quanto possível, sem choque, mantendo o durômetro perpendicular à superfície do corpo de prova. Aplicou-se apenas pressão suficiente para obter um contato firme entre calcador e o corpo de prova e realizou-se a leitura no prazo de 1 seg.

Este método de ensaio baseia-se na penetração de um tipo específico de penetrador/indentador quando forçada a entrar no material sob condições especificadas. A dureza de endentação está inversamente relacionada com a penetração e é dependente do módulo e o comportamento visco-elástico elástico do material. A forma do penetrador e a força aplicada influenciam nos resultados obtidos pelo aparelho de medição de dureza.

4.2.2 Desenvolvimento do dispositivo para realização dos ensaios de envelhecimento acelerado

Desenvolveu-se o projeto para as células de envelhecimento sob temperatura (Figura 12 e 13) e para simular as condições de diferentes atmosferas quais os artefatos de borracha estariam submetidos quando aplicados a equipamentos elétricos.

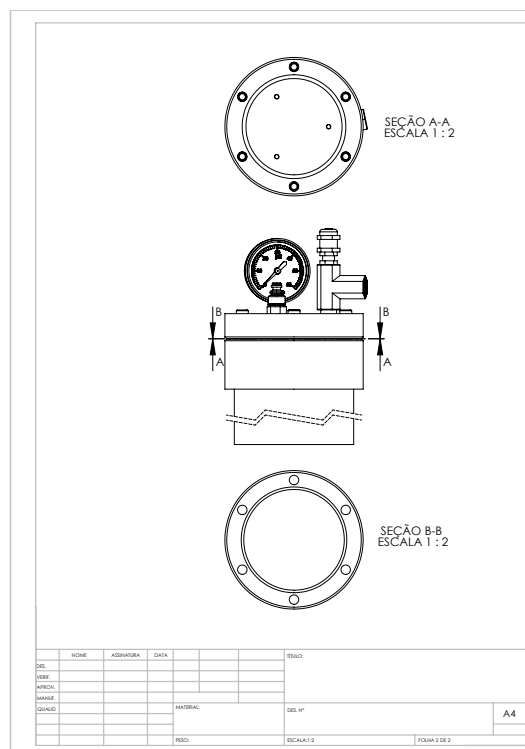


Figura 12. Desenho técnico do projeto da célula de envelhecimento dimensões em cm.

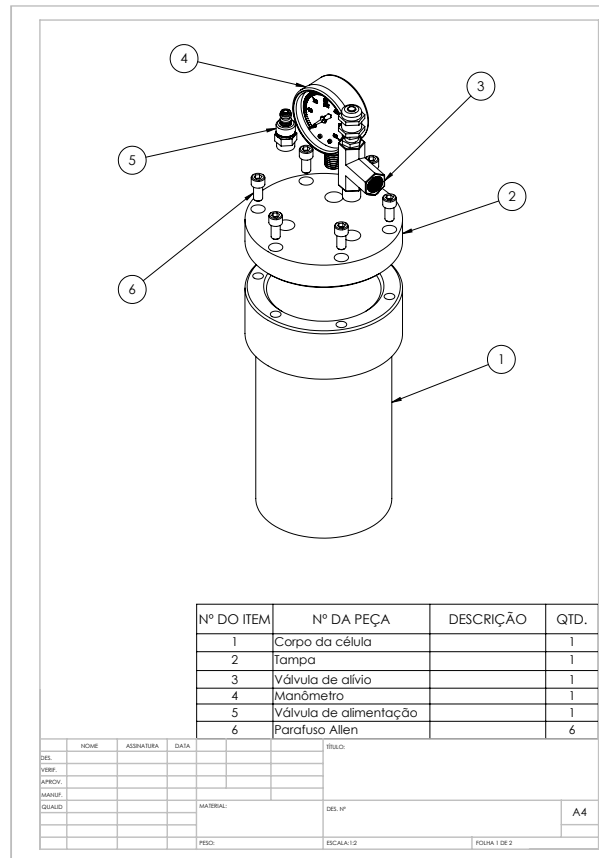


Figura 13. Vista explodida do projeto da célula de envelhecimento.

Para essa finalidade, as células deveriam atender as seguintes características:

- Apresentar dimensionais adequados para acomodar os corpos de provas e possibilitar carregamento na estufa.
- Possuir peso apropriado para possibilitar o manuseio e carregamento na estufa.
- Possuir resistência mecânica suficiente para manuseio e suportar diferentes pressões internas.
- Possuir resistência química frente às atmosferas de gases reativos.

4.2.3 Ensaio de envelhecimento acelerado de vedações em diferentes ambientes gasosos

Em seis células de envelhecimento desenvolvidas foram inseridos, em posição vertical, sem porta-amostras, os corpos de prova de vedações de quatro diferentes fornecedores. Cada uma dessas seis células foi pressurizada com uma

atmosfera diferente (Figura 14), a saber, uma com gás N_2 (nitrogênio), uma com gás SF_6 puro, e outras quatro contendo misturas de SF_6 e SO_2 com baixas concentrações de SO_2 (5, 12, 50 e 500 $\mu L/L$ de SO_2). Foram arbitradas essas concentrações em função da referencia normativa (CIGRE 117, 2009) que os estabelecem como limites internos de operação (5, 12 e 50 $\mu L/L$) até o limite máximo de leitura (500 $\mu L/L$) do instrumento utilizado para o controle de qualidade do gás nos equipamentos elétricos. Posteriormente, as amostras com altas concentrações de SO_2 (50% de SO_2 em SF_6) e com SO_2 puro, todas a pressão de 4 bar. Essas células foram dispostas em estufa pré-aquecida em diferentes temperaturas: 40, 120, 160 e 200 °C Para avaliação do comportamento da dureza das amostras. (Figura 15).



Figura 14. Célula de envelhecimento acelerado e cilindro contendo mistura padrão primário de gás SF_6 e SO_2 .



Figura 15. Células dispostas na estufa para início do ensaio de envelhecimento acelerado com as diferentes vedações.

As células foram removidas em diferentes intervalos de tempo (151, 168, 214, 814, 1059, 1508, 1529, 2321, 2472 horas), para avaliações dos corpos de provas.

A cada retirada da estufa, as células foram resfriadas naturalmente à temperatura ambiente, e após recolhimento do gás, os corpos de prova foram retirados e analisados (ver item 4.2.5).

4.2.4 Avaliação dos corpos de prova antes e após o envelhecimento acelerado

Nos corpos de prova das vedações, novas e envelhecidas nessas condições, foram realizados seguintes ensaios:

- Ensaio de dureza Shore A, microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Para identificação dos polímeros base, formadores dos artefatos ensaiados, houve preparação das amostras de vedantes por pirólise e aquisição dos espectros de FTIR por transmitância em janelas de KBr. Para minimizar a manipulação de amostras, a aquisição dos espectros das amostras após envelhecimento foi realizada utilizando-se o acessório de reflectância total atenuada - ATR. Todos os espectros de FTIR foram adquiridos na faixa do infravermelho médio.
- Análise termogravimétrica – TGA foram realizadas na faixa de temperatura em uma atmosfera inerte (N_2): 20-550 °C; Gama de temperatura numa atmosfera oxidante (O_2): 550-800 °C; Taxa de aquecimento: 20 °C / min. Fluxo: 15 mL / min.

o Ensaio de calorimetria diferencial de varredura (DSC) Faixa de temperatura: -90 a 20°C Taxa de aquecimento: 10 °C / min. Atmosfera de nitrogênio, fluxo: 15 mL / min.

4.2.5. Proposição de especificação técnica para os materiais de vedação

A partir da especificação das vedações fornecidas pelos principais fabricantes de equipamentos isolados a gás SF₆ e pelo fabricante de vedações, em adição aos resultados encontrados após os ensaios de envelhecimento obtidos nesse trabalho, foi definida uma especificação técnica para as vedações aplicadas em equipamentos isolados a SF₆. Essa especificação elenca testes mecânicos de recepção dos artefatos de borracha assim como propõe testes de envelhecimento acelerado desses artefatos em atmosferas de SO₂. Os testes de recepção são repetidos após o envelhecimento acelerado. Os resultados obtidos antes e após o envelhecimento são comparados para avaliação da performance das peças ao final do envelhecimento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Por tratar-se de desenvolvimento de propriedade dos fabricantes dos vedantes, este estudo não preconiza desvendar as formulações dos artefatos fornecidos como amostras.

5.1 Construção das células de envelhecimento acelerado

Utilizando os dados do projeto construtivo, foi construído inicialmente um protótipo em aço inox.

Observou-se que esse protótipo, tinha peso excessivo e dificuldades de vedação entre a tampa e o corpo da célula. Como material alternativo ao aço inox e visando a obtenção de dispositivos mais leves, foram realizados testes de compatibilidade do alumínio com o gás SF₆ e o SO₂. Não foram observadas alterações nas concentrações no gás SO₂.

Assim, foram confeccionadas sete células em liga de alumínio 214 -T4. As células são dotadas dos seguintes dispositivos de operação e segurança:

- Tampa parafusada com canaleta para vedante tipo *o-ring*.
- Válvula tipo engate rápido de materiais inertes para enchimento e esvaziamento de gases.
- Manômetro resistente á temperatura para registro de pressão e controle de vazamentos.
- Válvula de alívio de sobre pressão para segurança contra sobreaquecimento e/ou geração de gases inesperados.

Antes dos ensaios de envelhecimento acelerado avaliou-se a estanqueidade e o aumento de pressão nas células em função do aumento de temperatura.

Para tanto, uma célula pressurizada com gás SF₆ foi colocada na estufa.

A temperatura da estufa foi elevada gradativamente e registrado o aumento da pressão na célula aquecida. A célula apresentada na Figura 16 que foi preenchida com o gás SF₆ mostrou que a pressão interna elevou-se de 7,0 para 11,0 bar quando a célula foi aquecida até 120 °C.



Figura 16. Célula projetada, construída e utilizada nos ensaios de envelhecimento acelerado das vedações testadas nesse estudo.

Obtiveram-se assim, sete células com volume interno de 1.383 cm³ para os testes de envelhecimento, especificadas para pressão de operação máxima de 15 bar e pressão de abertura de 25 bar e temperatura de operação máxima 210 °C.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA DAS VEDAÇÕES NOVAS

5.2.1 Ensaios de dureza shore A

Para se estabelecer os critérios para a tomada das medições de dureza nos corpos de prova, foram inicialmente medidas utilizando-se a função média automática do durômetro e também calculando-se a média manual a partir da coleta de dados de 5 repetições manuais de leituras da dureza. A Tabela 2 apresenta os valores medidos em três distintas nos corpos de provas novos assim como os valores de diâmetro e médias automáticas e manuais.

Tabela 2. Resultados das medições de dureza nas borrachas novas.

Amostra	Diâmetro (mm)	Seção	Medida					MEDIA AUTOMÁTICA	MEDIA MANUAL
			REPETIÇÕES AUTOMÁTICAS						
F1	6,60	Axial	67,8	67,1	70,9	69,3	69,0	68,8	67,7
		Radial	69,6	71,8	70,7	69,3	71,8	70,6	69,9
		Corte longitudinal	70,1	71,5	70,5	69,5	70,7	70,5	69,3
F2	6,80	Axial	74,7	75,2	72,5	75,9	73,7	74,4	74,0
		Radial	71,7	71,8	71,8	71,5	71,8	71,7	71,5
		Corte longitudinal	74,5	73,9	74,3	75,0	75,0	74,5	73,9
F3	6,90	Axial	72,9	71,7	72,7	71,1	71,7	72	72,8
		Radial	73,9	72,5	71,5	73,3	74,9	73,2	71,0
		Corte longitudinal	71,2	71,2	72,1	73,1	72,9	72,1	69,7
F4	7,80	Axial	74,5	73,9	73,4	75,5	75,2	74,4	73,9
		Radial	76,3	79,0	80,1	78,5	77,4	78,3	76,1
		Corte longitudinal	63,4	64,7	62,4	65,7	63,3	63,9	61,2

Em função das discrepâncias encontradas nos valores das leituras nos cortes longitudinais bem como a possível influência dos resultados pela manipulação das amostras pelos cortes longitudinais, as tomadas das medidas

para amostras envelhecidas sob as diferentes condições de temperatura, tempo de envelhecimento e atmosferas foram realizadas na posição radial do corpo de prova.

5.2.2 Ensaios de Identificação da base polimérica

As amostras de vedações enviadas pelos fornecedores foram inicialmente preparadas por pirólise e analisadas em janelas de KBr por FTIR para identificar o elastômero base e avaliar alterações químicas no material após o ensaio de envelhecimento. EPDM foi o elastômero base identificado (Figura 17) nas vedações sob investigação identificadas como F1, F2, F3 e F4 (Tabela 3).

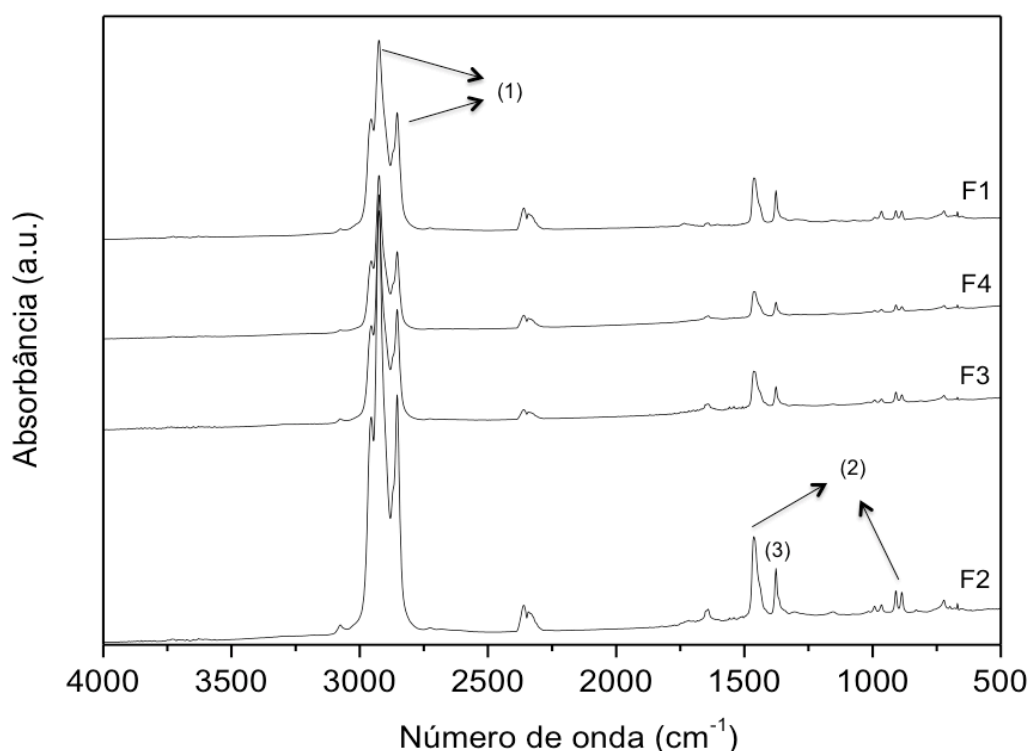


Figura 17. Espectros da FTIR das vedações obtidos através de preparação de amostras por pirólise com indicação das principais bandas identificadas do elastômero base: (1) C-H estiramento, (2) CH₂ deformação axial assimétrica, (3) CH₃ deformação axial simétrica.

As curvas de DSC de todas as vedações (Figura 18) apresentaram somente uma mudança na linha base, em torno de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, que está relacionada com a transição vítrea (T_g) do elastômero, indicando que os materiais são amorfos.

As temperaturas de transição vítreas das vedações investigadas estão apresentadas na Tabela 4. Não houve alterações detectáveis na T_g das vedações após os ensaios de envelhecimento acelerado.

Tabela 3. Principais bandas de absorção no FTIR das amostras das vedações recebidas dos fornecedores.

Identificação gráfica	Grupo funcional	Número de onda (cm ⁻¹)
(1)	C-H estiramento	2925, 2850
(2)	CH ₂ deformação axial assimétrica	1460, 712
(3)	CH ₃ deformação axial simétrica	1375

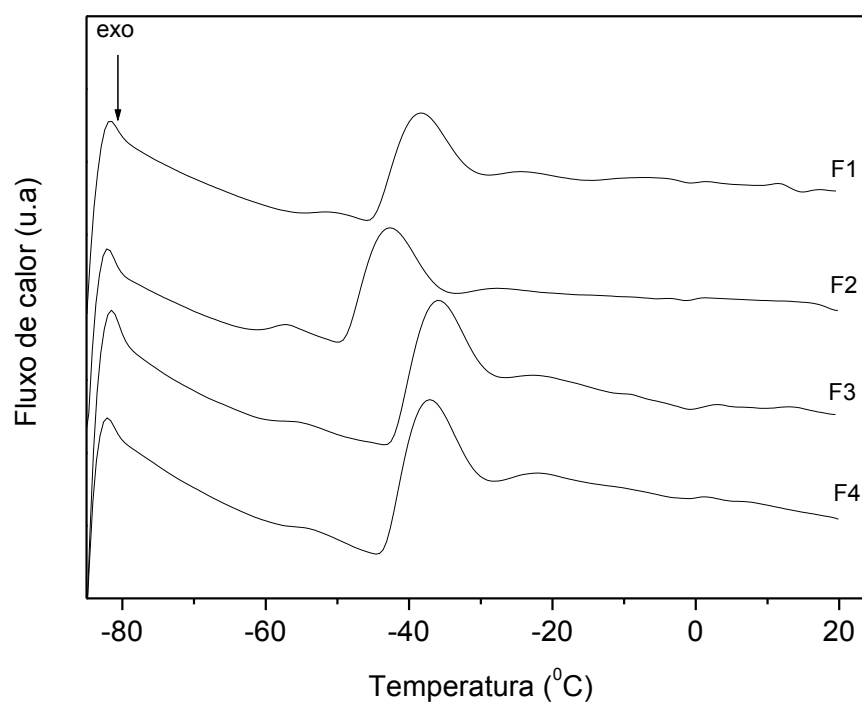


Figura 18. Curvas de ensaio de DSC das vedações novas.

Tabela 4. Temperatura de transição vítrea (Tg) dos corpos de prova das vedações novas e envelhecidas em N₂ por 2472 h.

Fornecedor	Corpo de prova da vedação:	
	Nova	Envelhecida
Temperatura de transição vítrea (Tg) (°C)		
F1	-42,3	-45,3
F2	-46,5	-41,9
F3	-39,8	-40,9
F4	-41,1	-41,1

Os resultados de temperaturas de transição vítrea não apresentaram diferenças evidentes para as quatro vedações analisadas antes a após envelhecimento.

As análises de TGA das vedações novas (Figura 19) mostraram que para as amostras de todos os fornecedores não houve perda de massa até aproximadamente 200°C, seguido de três estágios de perda de massa, aproximadamente entre 250 - 350°C, 400 - 520°C e 550 - 680°C. A vedação F1 apresentou maior teor de resíduo final, em torno de 40%, enquanto que as demais apresentaram teores inferiores a 10%, indicando maior quantidade de carga mineral agregada no processo de produção do material F1.

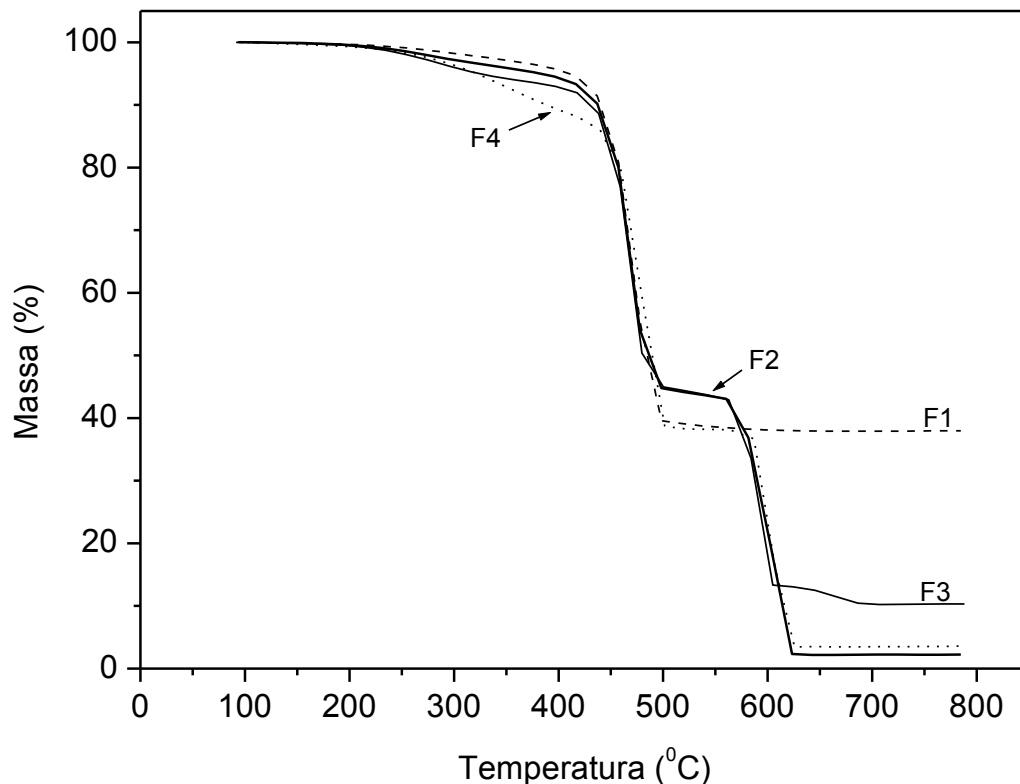


Figura 19. Medidas de análise termogravimétrica das vedações novas.

5.2.3 Caracterização dos Corpos de Prova das Vedações Envelhecidas

Para efeito de comparação, os corpos de prova após envelhecimento acelerado pela temperatura, foram submetidos aos mesmos ensaios quando novos.

Após o envelhecimento, foram observadas alterações na intensidade e na relação de bandas de todos os corpos de prova das vedações analisadas (Figura

20), porém não foi evidenciada a formação de novas bandas e/ou desaparecimento de bandas.

Os resultados obtidos em atmosfera de N_2 foram semelhantes aos obtidos em SF_6 , de certa forma esperado, pois ambos são gases inertes.

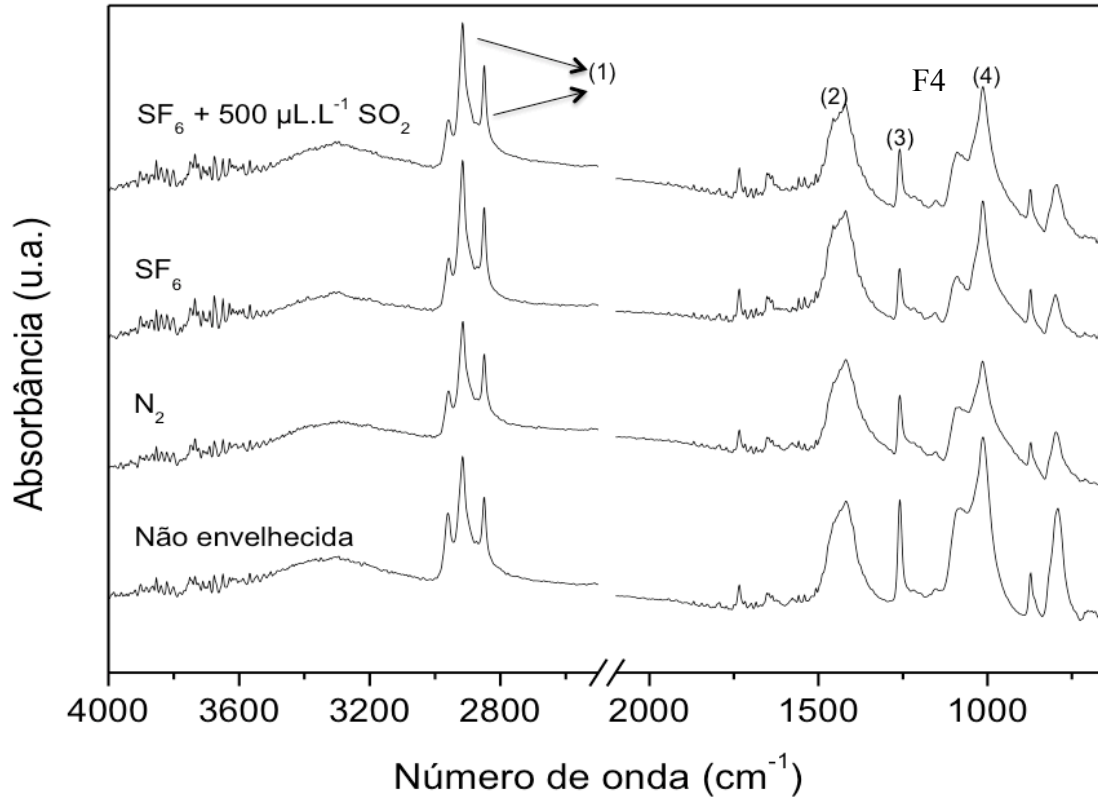


Figura 20. Espectros de FTIR obtidos para a vedação F4 nova e envelhecida a 120 °C, por 168 h: 1) C-H estiramento, (2) N=O, (3) R-O-S-O-R', (4) C=S.

Os resultados dos ensaios de dureza Shore A mostraram diferenças nos corpos de prova das vedações após os ensaios de envelhecimento acelerado em relação à dureza Shore A das vedações novas (não envelhecidas). De forma geral, quando envelhecidas em atmosfera de N_2 ou em SF_6 (amostras retiradas das células de envelhecimento após 814 e 2472h de envelhecimento) observou-se um aumento na dureza Shore A das vedações em relação às vedações novas indicando um endurecimento do elastômero pelo efeito da temperatura (Figura 21).

A vedação F4 envelhecida a 40°C por 2472 h e a 120°C por 1529 h, apresentou um amolecimento inicial, ou um aumento na sua flexibilidade, indicado pela diminuição na dureza Shore A da vedação envelhecida em relação à vedação nova.

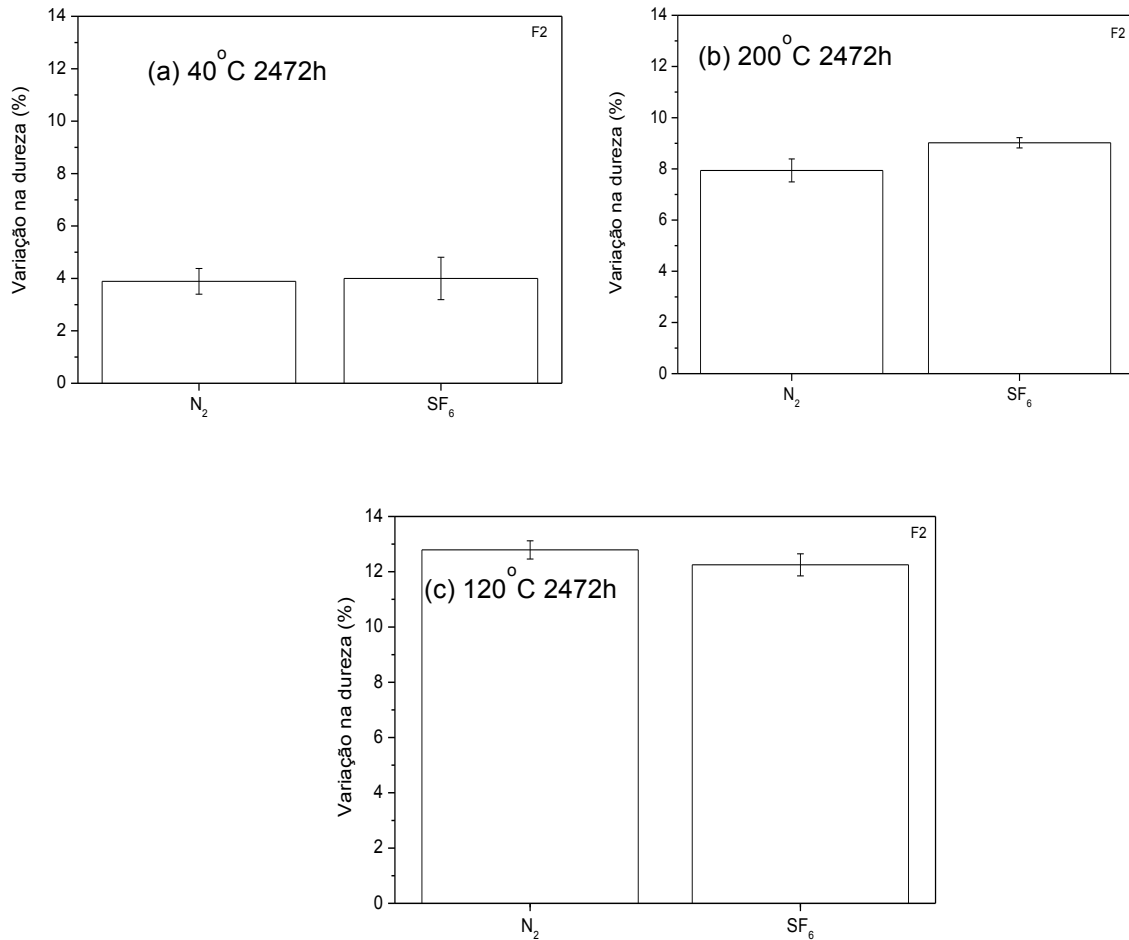


Figura 21. (a) Efeito do N₂ e do SF₆, (b) da temperatura e (c) do tempo de envelhecimento no aumento da dureza Shore A da vedação F2, em relação à vedação F2 não envelhecida.

Em ambas as atmosferas (N₂ e SF₆) quando o tempo de envelhecimento foi estendido para 2472 h a 120°C ou a temperatura foi aumentada para 200°C esse material mostrou aumento acentuado na dureza Shore A em relação à vedação nova.

Esse aumento foi maior quanto maior o tempo de envelhecimento. Em concentrações de SO₂ inferiores a 500 µL/L o aumento na dureza Shore A das vedações envelhecidas foi constante para essas vedações (F1, F2 e F3).

Quanto maior a temperatura e o tempo de envelhecimento maior foi o endurecimento das vedações F1, F2 e F3 em relação às vedações novas, com exceção da vedação F4 que apresentou amolecimento inicial face a temperatura.

A Figura 22 ilustra o comportamento atípico para a amostra F4 em relação a variação das temperaturas de envelhecimento.

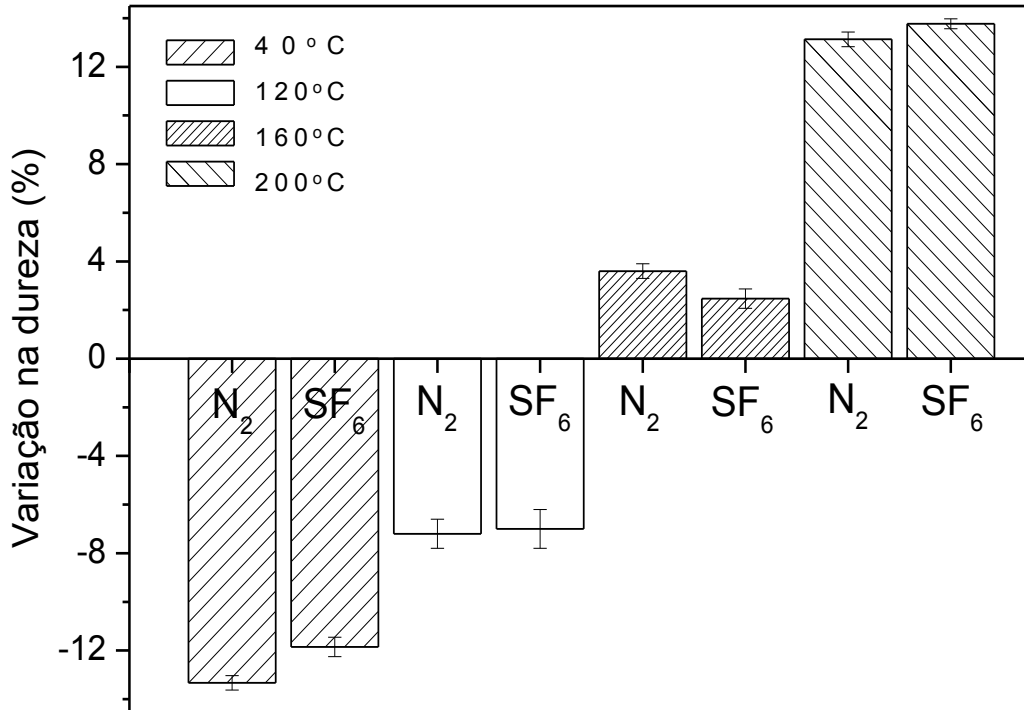


Figura 22. Efeito do N₂, do SF₆, da temperatura de envelhecimento na variação da dureza Shore A da vedação F4, em relação à vedação F4 não envelhecida, após envelhecimento a 40 °C, 120 °C, 160 °C e 200 °C por 2472 h.

Esse comportamento pode ser atribuído à formulação diferenciada desse material em relação aos demais.

O objetivo deste trabalho não foi identificar os constituintes das formulações das vedações investigadas e sim, avaliar os comportamentos dos artefatos disponíveis no mercado frente ao envelhecimento acelerado pela temperatura e elevadas concentrações de SO₂.

Quando as vedações foram envelhecidas em atmosfera de misturas de SF₆/SO₂ com concentrações de SO₂ (5, 12, 50 e 500 µL/L), observou-se um aumento mais pronunciado nos resultados das medições da dureza Shore A das vedações F1, F2 e F3 na mistura contendo 500 µL/L de SO₂ (Figura 23). Após essas constatações estipularam-se ensaios em concentração mais elevadas com a finalidade de observar e acelerar o pronunciamento do efeito do contaminante SO₂ no gás SF₆.

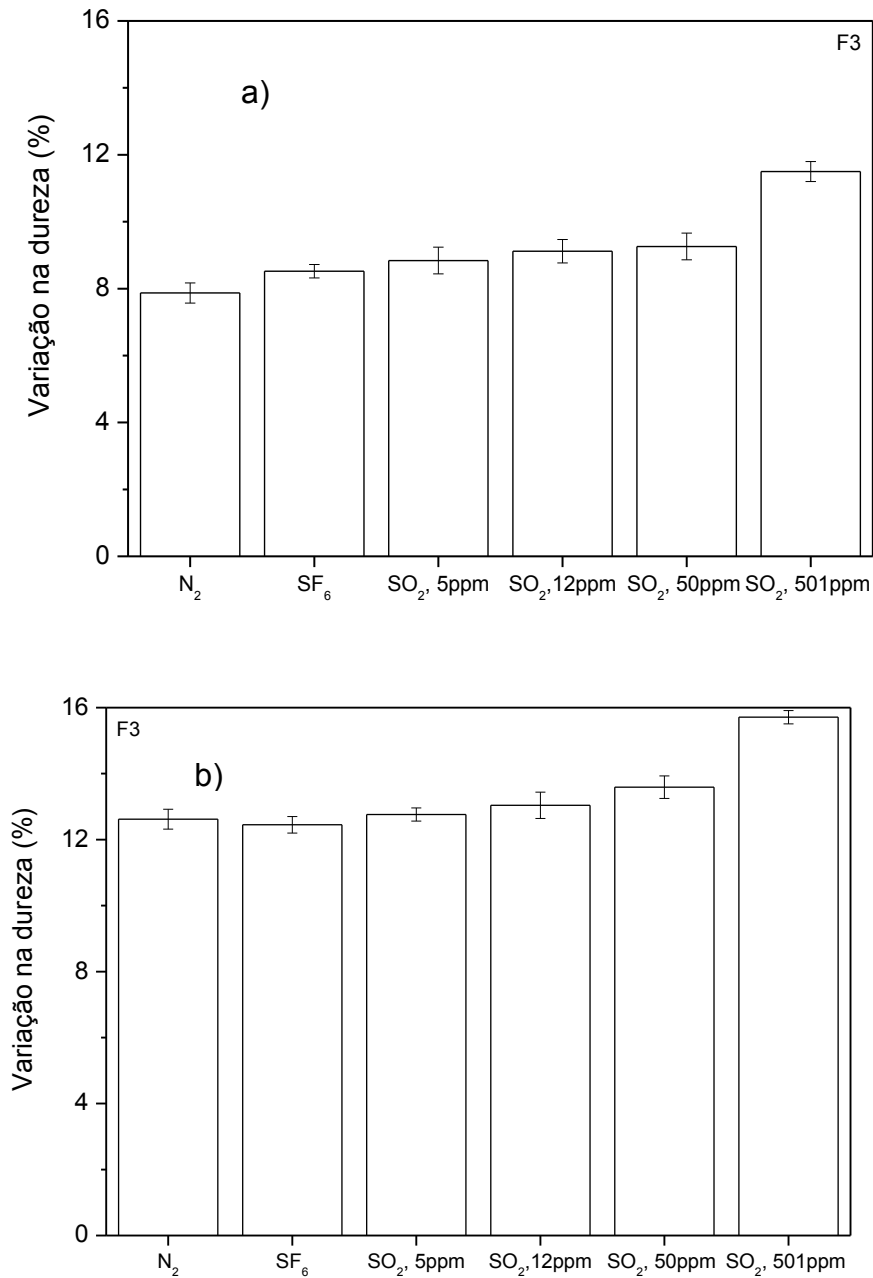


Figura 23. Efeito de baixas concentrações de SO₂ em SF₆ no aumento da dureza Shore A da vedação F3, em relação à vedação F3 não envelhecida (nova), Dureza shore A das vedações do fornecedor F3 sobreaquecidas nos cilindros a 120 °C, por 2472 h a) e 2472 h b).

Conforme ilustrado na figura 24, observou-se um aumento na dureza Shore A em relação à vedação nova (não envelhecida) após envelhecimento em misturas de SF₆/SO₂, diferentemente do observado na presença de N₂ e SF₆. Esse aumento foi constante, conforme a concentração de SO₂ em cada célula de envelhecimento.

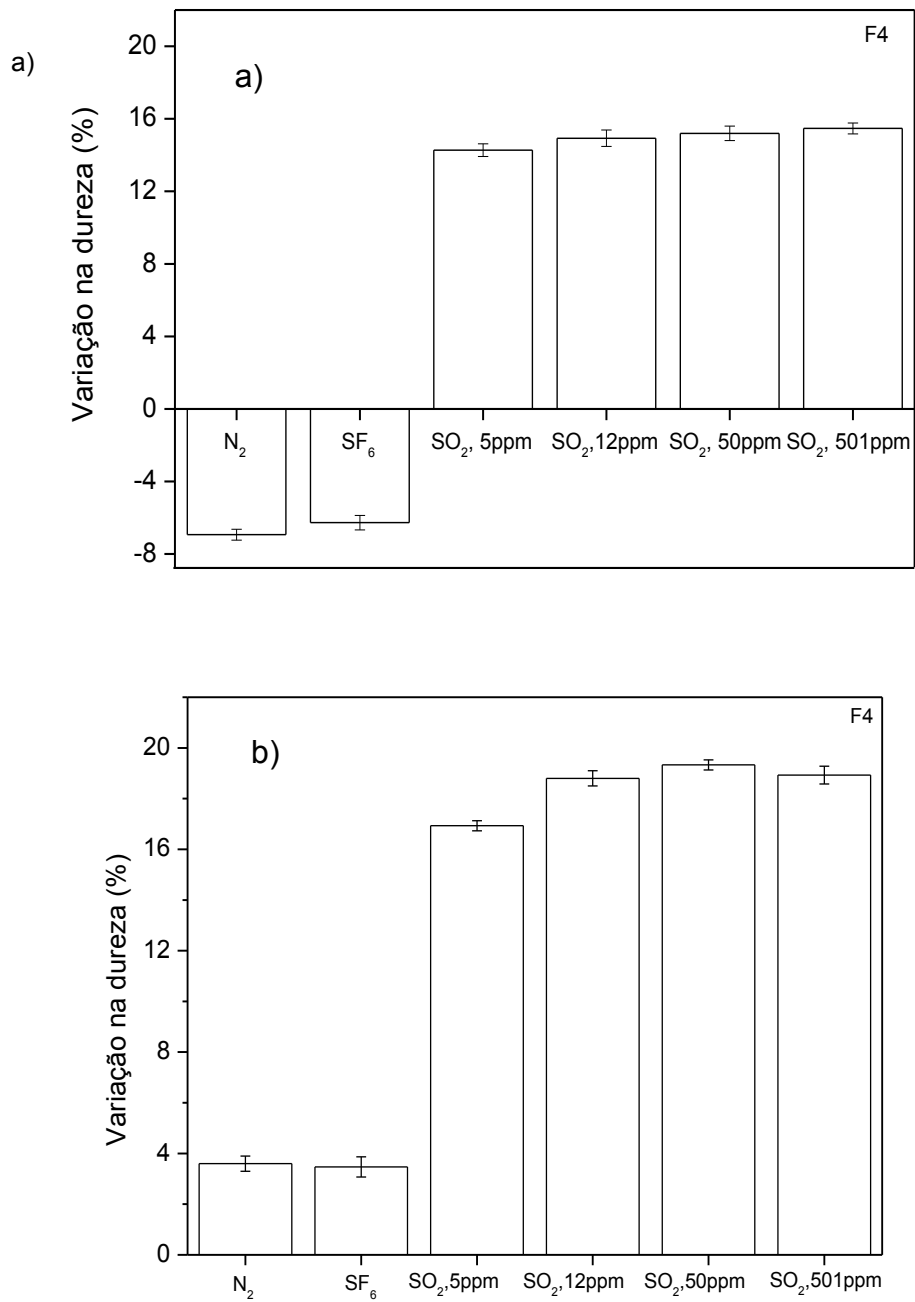


Figura 24. Efeito de baixas concentrações de SO₂ em SF₆ na dureza Shore A da vedação F4, em relação à vedação F4 não envelhecida (nova), Dureza shore A das vedações do fornecedor F4 sobreaquecidas nas células a 120 °C, por 1529 h a) e 2472 h b), com gas SF₆/SO₂.

Para avaliação do efeito do tempo de envelhecimento sob altas concentrações da mistura de SF₆/SO₂ (50/50) e em SO₂ puro, as vedações foram envelhecidas a 40°C e as tomadas das medições de dureza foram realizadas nos intervalos de tempos mostrados no gráficos da Figura 25.

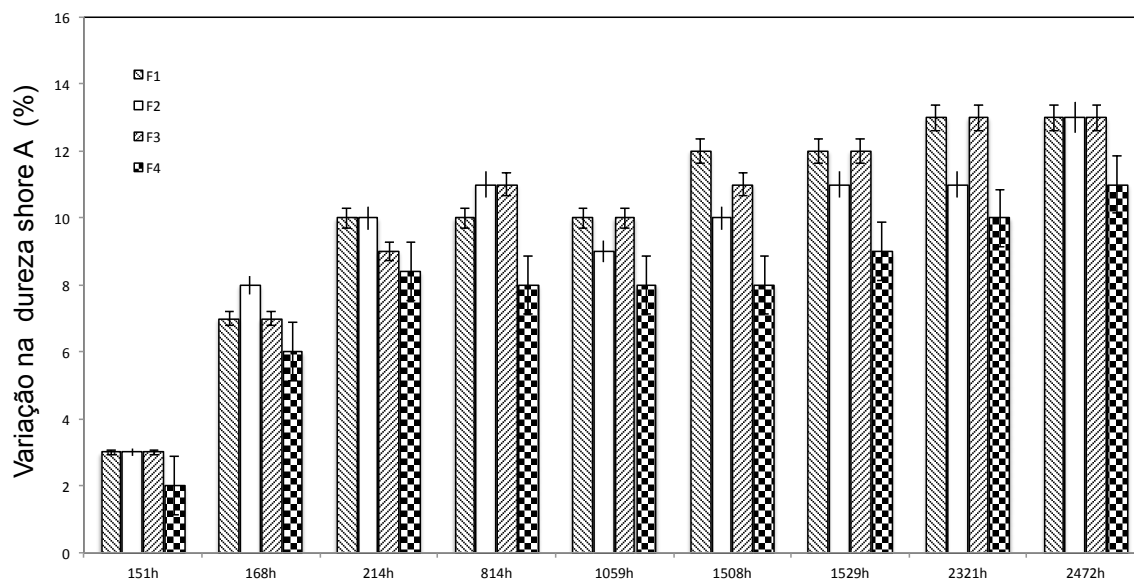


Figura 25. Efeito do tempo de envelhecimento sob atmosfera de SO_2 puro no aumento da dureza Shore A das vedações F1, F2, F3 e F4, envelhecidas a 40°C

Nessa etapa verificou-se que os valores mais expressivos de aumento de dureza Shore A foram atingidos ao tempo de 214h. Após esse período os aumentos de dureza oscilaram aproximadamente 3% em relação ao valor medido em 214h a 40°C . Esse resultado parametrizará os tempos de envelhecimento para os testes dos tópicos seguintes nesse trabalho.

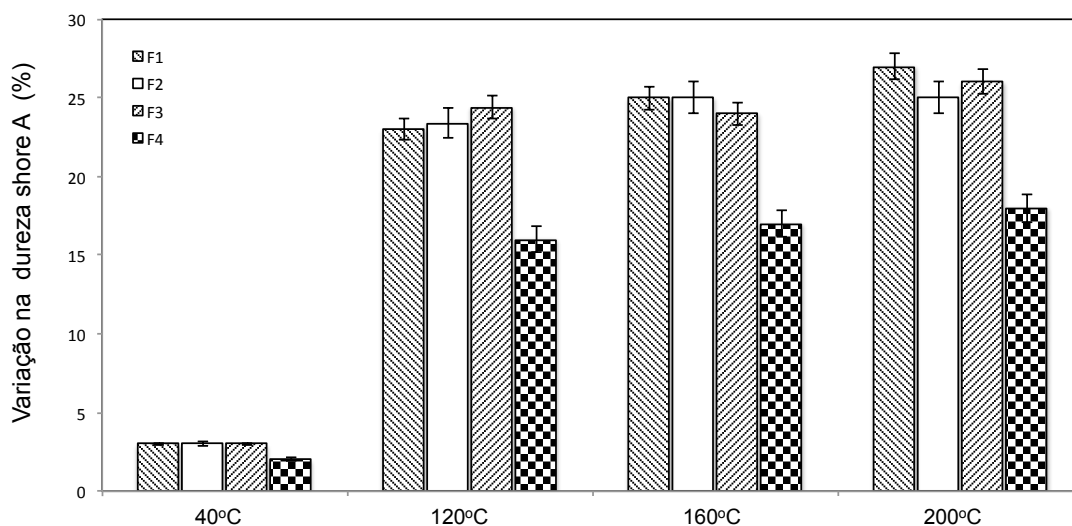


Figura 26. Efeito de altas concentrações de SO_2 no aumento da dureza Shore A das vedações F1, F2, F3 e F4, envelhecidas a 120°C , 214 h.

Observou-se que à temperatura de 120°C os valores de dureza shore A atingiram os valores próximos aos máximos medidos para as amostras envelhecidas em atmosferas de SO_2 puro ao final de 214h. Adotando-se assim

esse tempo e temperatura de envelhecimento para parametrização do cálculo do fator de envelhecimento a ser apresentado no tópico 5.4 desse trabalho.

Os ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV) não mostraram diferenças significativas entre as vedações envelhecidas em comparação às novas. Exemplo disto pode ser observado para a vedação F3 na Figura 27.

Foi também realizada a análise de enxofre e flúor por EDS nos corpos de prova das amostras F4 envelhecidas em SF₆ e misturas de SF₆ e SO₂ para verificar se esses elementos foram incorporados nos materiais sob investigação (Tabela 4). O elemento quantificado em maior quantidade foi o carbono. O flúor não foi detectado nas vedações envelhecidas e não foram encontradas diferenças significativas nos teores de enxofre nas amostras envelhecidas, evidenciando-se a boa performance do material dessa amostra frente aos ataques químicos do gás SO₂ e interações como gás SF₆.

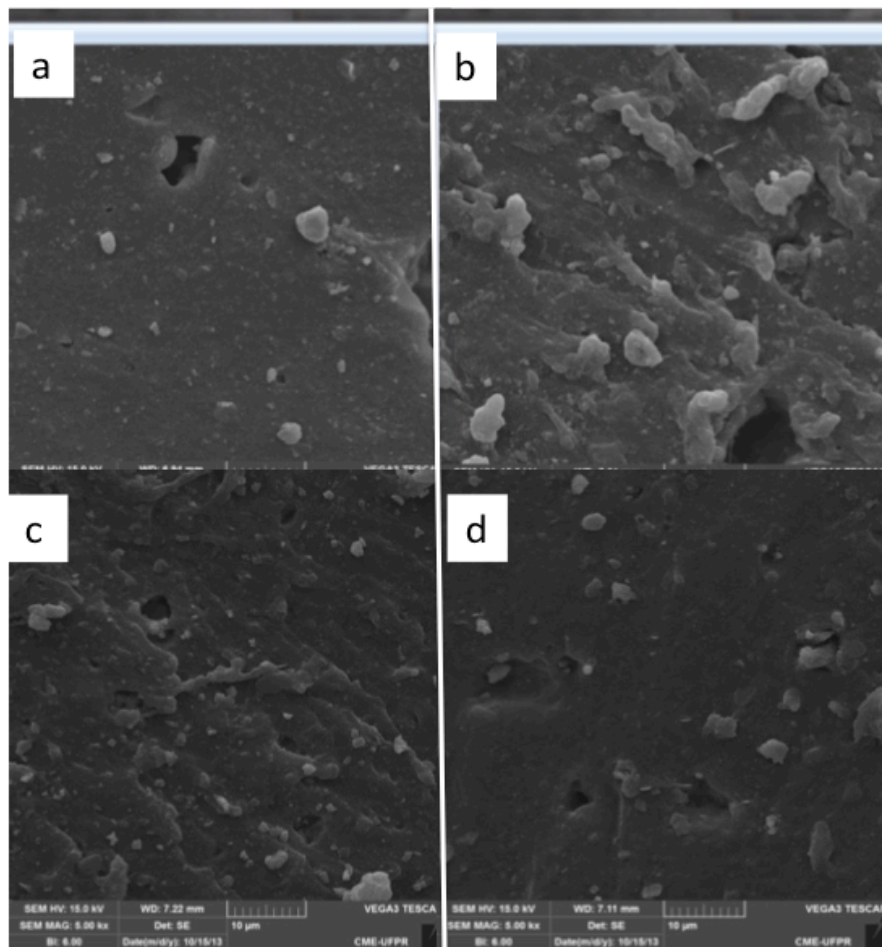


Figura 27. Imagens dos corpos de prova da vedação do Fornecedor 3 (F3): a) nova e envelhecida, b) retirada da célula preenchida com N₂ após 2472 h de ensaio, c) retirada da célula preenchida com SF₆ após 1529 h de ensaio, d) retirada da célula preenchida com mistura de 500 µL/L de SO₂ após 1529 h de ensaio.

Tabela 5. Análise química por EDS da vedação F4 nova e envelhecida a 2472h.

Elemento	Massa (%)			
	nova	F4 envelhecida em:		
		N ₂	SF ₆	SF ₆ + 500 µL.L ⁻¹ SO ₂
C K	95,03	95,71	95,77	95,03
Al K	0,25	0,08	0,29	0,25
Si K	0,19	0,16	0,17	0,19
S K	0,17	0,13	0,17	0,17
Ca K	1,76	1,48	1,28	1,76
Zn K	2,59	2,43	2,32	2,59
Total	100	100	100	100

5.3 AVALIAÇÃO DA ESTANQUEIDADE DE VEDAÇÕES EM CONTATO COM SF₆ E SO₂

As vedações utilizadas nas tampas das células utilizadas em todos os ensaios de envelhecimento acelerado, foram analisadas para observar o efeito direto desses gases na suas estanqueidades. Por esse motivo as vedações não foram substituídas ao longo da pesquisa. Ao final de cada ensaio de envelhecimento foi utilizado o equipamento validado nesta pesquisa para detectar vazamentos nas células. Somente após o encerramento dos testes a 160 °C realizados com SO₂ puro, observou-se que a vedação usada nesta célula estava vazando enquanto que as outras células não apresentavam vazamentos (Figura 28).

Na Figura 29 é apresentada uma imagem da vedação nova e a retirada da célula preenchida com SO₂ e que apresentou vazamento ao final dos testes.



Figura 28. Célula preenchida com SO₂, que apresentou vazamentos. Em destaque a deformação permanente do o-ring de vedação da tampa.

Na Figura 30, os resultados para as medições da dureza Shore A das vedações após realização dos ensaios a 120°C e 214h, com SF₆, SF₆/SO₂ (50,50) e SO₂ puro. As vedações envelhecidas em SF₆ e SF₆/SO₂ (50,50) apresentaram um aumento de aproximadamente 20% na dureza Shore A em relação à vedação nova (não envelhecida) enquanto que àquela envelhecida em SO₂ puro (que vazou) apresentou um aumento de aproximadamente 36%.

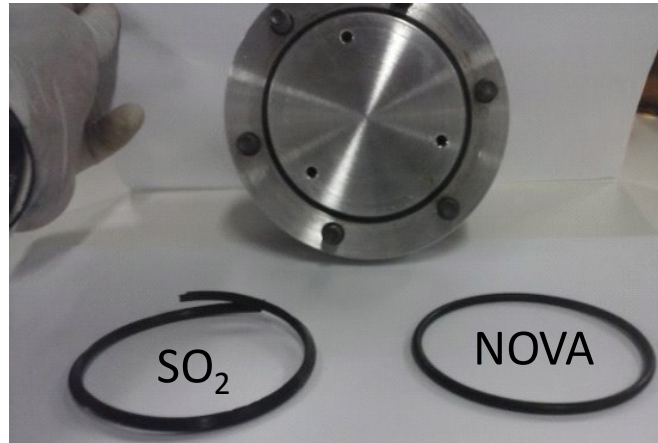


Figura 29. Aspecto da vedação usada na célula preenchida com SO₂, que apresentou vazamentos, comparativamente à vedação nova.

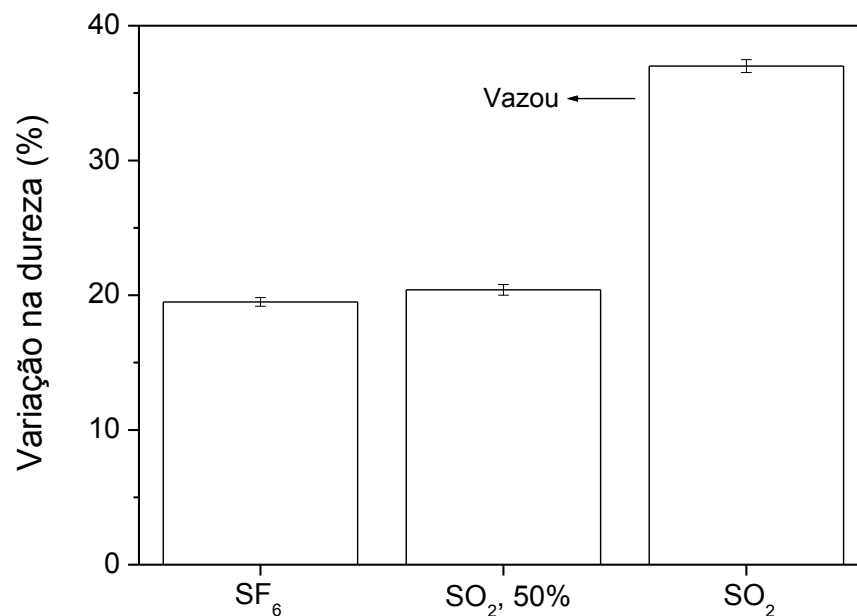


Figura 30. Dureza Shore A das vedações retiradas das células de envelhecimento acelerado.

Para avaliar o desempenho da vedação utilizada como vedante na célula de envelhecimento acelerado nas mesmas condições utilizadas para as vedações F1,

F2, F3 e F4, foi realizado o envelhecimento em comparação aos demais.

Um corpo de prova novo, das vedações utilizadas nas células de envelhecimento, foi estressado termicamente a temperatura e tempo já otimizados pelos dados obtidos anteriormente nesse trabalho 120 °C por 214 h, observando-se o maior aumento do parâmetro da dureza para a vedação em presença do gás SO₂ (Figura 31), mostrando mais uma vez que este gás seria o responsável pela perda da maleabilidade da vedação.

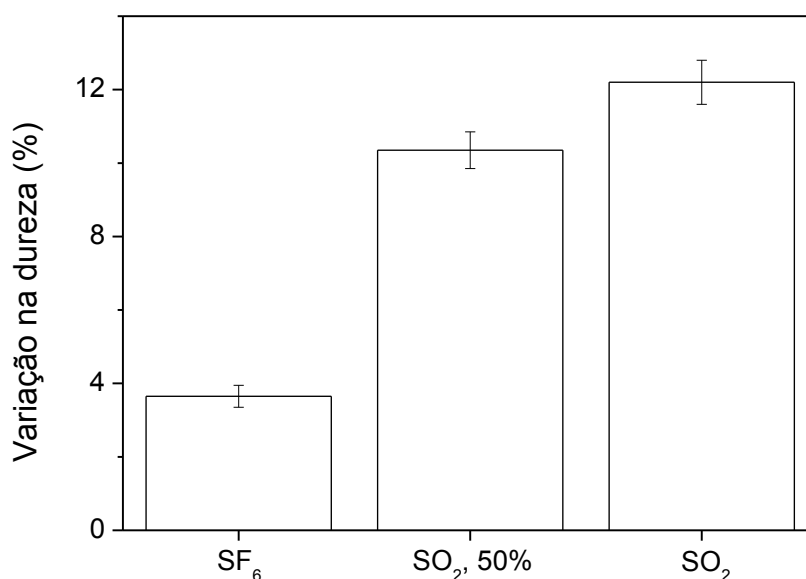


Figura 31. Aumento da dureza Shore A para corpos de prova da vedação utilizada na célula após envelhecimento na presença dos gases SF₆ e SO₂ puros, a 120 °C, por 214 h.

Foram realizados ensaios de FTIR pela técnica de ATR para identificar o polímero base constituinte da vedação utilizada na célula. Através desse ensaio, constatou-se que essa vedação é formulada à base do elastômero nitrílico. A Figura 32 ilustra o espectro de FTIR obtido para amostra nova do artefato de vedação novo, pela técnica de ATR.

O artefato á base de elastômero nitrílico difere quanto as bases elastoméricas formadoras dos artefatos de vedação – *orings* – fornecidas inicialmente pelos fabricantes para esse estudo.

Ressaltando que a técnica de ensaio por ATR fora empregada por requerer mínima manipulação de amostra. Essa manipulação poderia servir de fonte externa de contaminações nos artefatos após envelhecimento acelerado.

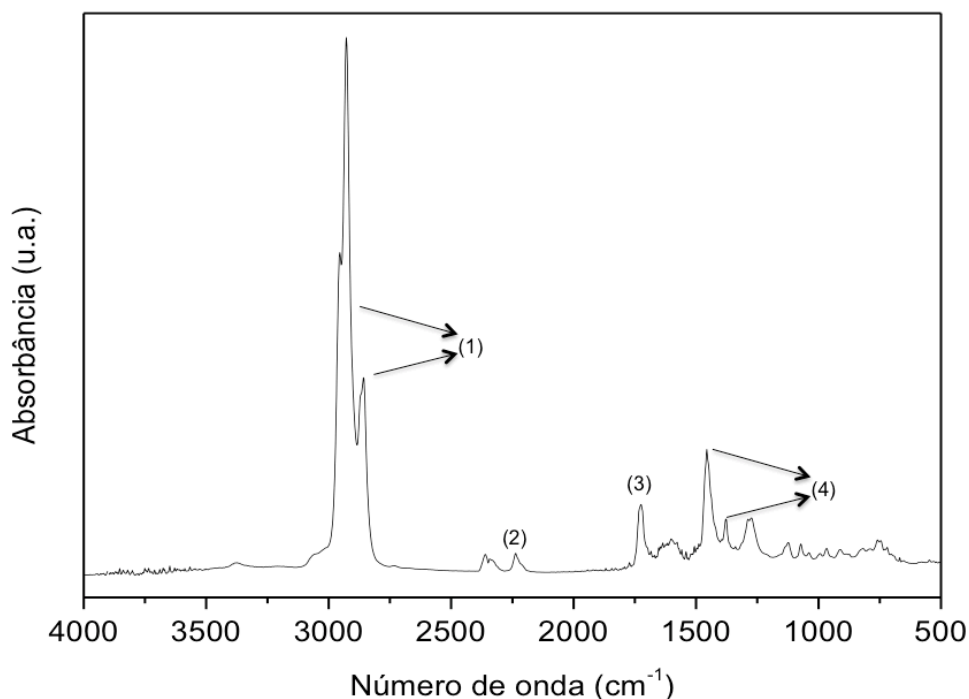


Figura 32. Espectro de FTIR do artefato - *o-ring* utilizado para vedar as células de envelhecimento. Polímero base identificado como borracha nitrílica: (1) C-H estiramento, (2) $C\equiv N$, (3) $RR^1-C=O$, (4) CH_2 e CH_3 , respectivamente.

5.4 PROPOSIÇÃO DE NOVO PARÂMETRO DE AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DO MATERIAL DE VEDAÇÃO

Ao comparar-se valor da dureza Shore A para a vedação usada na célula preenchida com SF_6 e com SO_2 , sendo que nesta última cuba houve vazamento do gás, é possível propor um parâmetro (Tabela 5) que indicaria um valor limite, com base no ensaio de envelhecimento, informativo sobre o desempenho da vedação.

O novo parâmetro (fator de envelhecimento) é calculado pela razão da dureza Shore A do artefato envelhecido e atmosfera de SO_2 dividido pela dureza Shore A de artefato envelhecido em SF_6 , conforme a seguinte equação:

$$Fe = \frac{SHA_{SO_2}}{SHA_{SF_6}} \quad (3)$$

Na qual Fe: Fator de envelhecimento; SHA_{SO_2} : Dureza Shore A do artefato envelhecido em SO_2 a 120 °C por 214h; SHA_{SF_6} : Dureza Shore A do artefato envelhecido em SF_6 a 120 °C por 214h.

Tabela 4. Relação do valor da dureza envelhecida em SO₂ e SF₆, a 120 °C por 214 h.

	Amostra	Condição de envelhecimento
1,1	Vedação da célula	
1,1	F1	
1,0	F2	120 °C por 214 h
1,1	F3	
1,1	F4	
1,2	Vedação da célula	Usada em todos os ensaios na célula preenchida com SO ₂

5.5 APLICAÇÃO DAS VEDAÇÕES EM EQUIPAMENTO QUE APRESENTAVA VAZAMENTO E TROCA DAS VEDAÇÕES PELO VEDANTE ESPECIFICADO NA PESQUISA

Para o desenvolvimento dessa etapa foi utilizado um caso de manutenção corretiva em subestação blindada a gás – *G/S* instalada no parque da CTEEP. No processo de reparo das guarnições de vedação foram adquiridos dois tipos de vedantes (o-rings).

O primeiro fornecido pelo fabricante do equipamento (F5) e o segundo por um fornecedor nacional de artefatos para vedação (F6). Antes da manutenção em campo foram realizados ensaios de envelhecimento acelerado em laboratório nesses dois tipos de vedação (Figura 33). O envelhecimento foi realizado a 120 °C por 214 h. Os resultados para a dureza Shore A estão mostrados na Figura 33, não sendo observadas diferenças significativas entre os dois tipos de vedação.

Por análise de FTIR obtiveram-se espectros iguais para F5 e F6 (Figura 34), porém diferentes se comparados com os espectros obtidos para F1, F2, F3 e F4 (Figura 34). O ensaio de determinação do componente polimérico base, por FTIR, identificou como base elastomérica para os materiais F5 e F6 o poli-isopreno.

A ocorrência de um curto circuito no seccionador de uma das barras da Subestação isolada a gás - *G/S* propagou uma onda de choque mecânico, resultante do aumento instantâneo da temperatura e conseqüentemente da pressão do gás encerrado nos compartimentos.

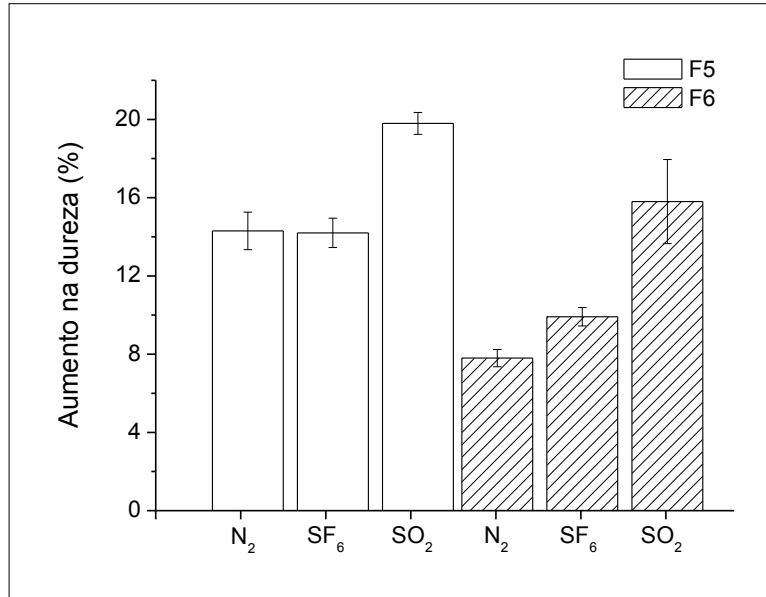


Figura 33. Aumento da dureza Shore A para F5 e F6 (vedações adquiridas pela CTEEP para manutenção em campo), após envelhecimento na presença dos gases SF₆ e SO₂ puros, a 120 °C, por 214 h.

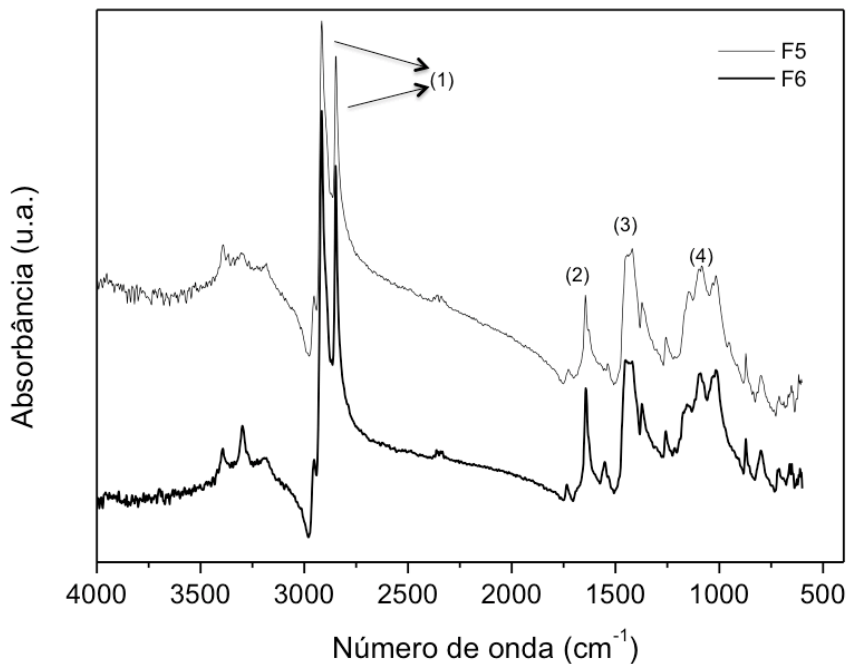


Figura 34. Espectros de FTIR adquirido por ATR das vedações F5 e F6 novas identificadas como poli-isopreno: (1) C-H estiramento, (2) R-C=O-H, (3) C-N=O, (4) C-O-H.

A propagação da onda de choque pelos cones isoladores abertos, causou deslocamento dos compartimentos da barra ao qual o seccionador estava instalado. Esses compartimentos passaram a apresentar vazamentos. A Figura 35 ilustra o vão após remoção da barra para início dos trabalhos de reparo.



Figura 35. Deslocamento dos compartimentos da barra ao qual o seccionador estava instalado.

Todas as sessões - *bays* conectados à barra foram desmontados, limpos e as partes e peças de funções isoladoras e ativas do sistema foram substituídas. O processo de remontagem dos *bays* foi executado de acordo com os procedimentos e com supervisão do fabricante do equipamento. Na Figura 36 estão ilustradas as etapas da montagem dos compartimentos que contém o gás SF₆.



Figura 36. . Etapas da montagem dos compartimentos que contém o gás SF₆.

Os vedantes do fornecedor nacional foram montados na posição da interligação da barra com as seccionadoras (Figura 37).

Foram realizados ensaios mecânicos, elétricos e dielétricos nos equipamentos constituintes dos *bays* após os reparos. Realizaram-se também os testes de qualidade do gás SF₆ após preenchimento para início de acompanhamento. A equipe da CTEEP assumiu o compromisso de acompanhar o desempenho das vedações inseridas mesmo após o encerramento do projeto de pesquisa.



Figura 37. Detalhe pré-montagem e detalhe da junção do tipo flange configurada com todos os elementos de vedação em posição de acoplamento.

5.6 ELABORAÇÃO DE ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA PARA AS VEDAÇÕES APLICADAS EM EQUIPAMENTOS ISOLADOS A SF₆

A partir da especificação das vedações fornecidas pelos principais fabricantes de equipamentos isolados a gás SF₆ e pelo fabricante nacional de vedações, em adição aos resultados encontrados após os ensaios de envelhecimento obtidos nesse trabalho, foi definida uma especificação técnica para as vedações aplicadas em equipamentos isolados a SF₆. Essa especificação é composta por ensaios de tipo e está esquematizada na forma da Tabela 6.

Foram também estabelecidos ensaios de produto, que caracterizam o artefato quanto às suas propriedades básicas de composição e de resistência ao envelhecimento. Os ensaios estão elencados no formato de um formulário e estão representados na tabela 6.

Tabela 5. Ensaio de tipo.

Características	Unidade	Método de ensaio	Especificação
Base do elastômero			EPDM ou poliisopreno
Dureza Shore A		ASTM D 2240	70-79
Tensão de Ruptura	MPa	ASTM D412	mínimo, 10
Alongamento de Ruptura	%	ASTM D 412	mínimo, 200
Deformação Permanente a Compressão	%	ASTM D395, procedimento B, 22 h a 125 °C	máximo, 70
Deformação Permanente a Compressão	%	ASTM D 395, procedimento B, 70 h a 100 °C	máximo, 35
Resistência ao Calor		ASTM D 865, 70 h 125 °C	
Varição de Dureza	unidades		máximo, +10
Varição da Tensão de Ruptura	%		máximo, -20
Varição do Alongamento de Ruptura	%		máximo, -40
Envelhecimento com SO ₂ / SF ₆		214 h, 120 °C	10%

Tabela 6. Elenco de ensaios de produto.

Características	Unidade	Método de ensaio	Valor especificado
Base do elastômero	-		EPDM ou poliisopreno
Dureza Shore A	unidades	ASTM D 2240	70 - 79
Envelhecimento com SO ₂ / SF ₆		214 h, 120 °C	10%

Foi submetida a CE 03:010.03 (Comissão de Estudo de Fluidos Isolantes Gasosos da ABNT/CB-03 – Comitê Brasileiro de Eletricidade) a criação do projeto de norma “Especificação técnica para materiais de vedação de equipamentos elétricos isolados a gás SF₆”. O projeto foi aprovado pela comissão.

Este projeto possibilitará a padronização do uso de vedações para equipamentos isolados a SF₆ a partir dos ensaios descritos nas Tabelas 5 e 6.

6 CONCLUSÕES

Projetou-se e construíram-se sistemas para envelhecimento acelerado de amostras de vedações utilizadas em equipamentos isolados a SF₆, em atmosferas de SF₆ e seus subprodutos corrosivos.

Através dos testes de envelhecimento acelerado, pode-se avaliar e foram evidenciadas diferenças no comportamento dos artefatos de borracha testados nesse trabalho. Verificaram-se as diferenças de formulações e que essas afetam o desempenho nos artefatos de borracha. O SO₂ acelera o envelhecimento das vedações utilizadas em equipamentos isolados a gás SF₆. Este efeito é mais acentuado quanto maior a temperatura e o tempo de contato entre a vedação e o SO₂.

Os vedantes utilizados nas células apresentaram formulação a base de borracha nitrílica. O artefato de base polimérica nitrílica apresentou baixo desempenho frente ao envelhecimento acelerado e assim, não se recomenda artefatos de borracha fabricados a partir desse elastômero para equipamentos isolados a SF₆.

Esse elastômero é diferente quanto ao elastômero formador dos artefatos adquiridos dos fornecedores das peças ensaiadas nesse estudo.

Desenvolveu-se a metodologia para testes de envelhecimento acelerado de materiais vedantes frente ao subproduto SO₂. Essa metodologia foi apresentada na reunião da Comissão de Estudos de Fluidos Isolantes Gasosos - CE 03:010.3 do Comitê Brasileiro de Eletricidade – COBEI órgão da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT e apresenta-se em fase de formatação técnica de norma, sob o título **10.3.007 – Técnica para especificação de materiais de vedação utilizados em equipamentos isolados a SF₆.** Com previsão de publicação em jan de 2016.

6.1 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Observaram-se, durante o desenvolvimento desse trabalho, sinais visuais de corrosão nas sedes metálicas dos *o-rings* (Figura 38) dos sistemas de vedação (flanges). Essas corrosões podem ser pontos passíveis geradores de fugas de gás SF₆. Existe a necessidade de evidenciar os fatores precursores desse processo a

fim de se rever materiais e procedimentos empregados na construção, montagem e manutenção de equipamentos que utilizam gás SF₆.



Figura 38. Ilustração corrosão na sede de *o-ring* em flanges metálicas de equipamentos a SF₆.
Fonte: O autor, 2012

Um estudo dos efeitos sinérgicos entre os materiais elastoméricos constituintes dos artefatos de vedação e os metais das sedes das flanges que constituem os sistemas de vedação de gás SF₆ em equipamentos elétricos podem identificar as causas da corrosão e propor ações mitigatórias para o efeito evidenciado.

7 REFERENCIAS

Adili, S., **Time resolved measurements of x-ray induced partial discharges.** In IEEE Conference. Electrical Insulation Dielectric Phenomena, 125–128 (2012).

ASTM D1415-06(2012), **Standard test method for rubber property—International hardness,** ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012,

ASTM D2240-05, **Standard test method for rubber property—Durometer hardness,** ASTM International, West Conshohocken, PA, 2005

ASTM D2583-07, **Standard Test Method for Indentation hardness of rigid plastics by means of a Barcol Impressor**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007

Azevedo, E. C. **Efeito da radiação nas propriedades mecânicas do adesivo de poliuretana derivado do óleo de mamona**. Tese de doutorado, apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de doutor Departamento de Engenharia de Materiais, UFPR, 2009.

Baumbach, J.; Pilzecker, P.; Trindade, M. E.; Meinders, J.; **Identification and Quantification of Decomposition Products in Gas Insulated Substations by On-Site and On-Line Monitoring using Ion Mobility Spectrometry**, Transmission & Distribution World 46, 2000.

Brunetti, C; LEITE,L.; PintaúDe,G. **Modelos para determinação do módulo de elasticidade de ligas metálicas utilizando ensaios de penetração Instrumentada**, Tecnologia em Metalurgia e Materiais, São Paulo, v.3. n.1, p. 13-17, julho - setembro, 2006.

Brydson; J. A. **Rubbery material and their compounds**, Elsevier Applied Science, London & New York, 1995.

Bujotzek, M. & Seeger, M. **Parameter dependence of Gaseous Insulation in SF6**. IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 20, 845–855 (2013).

Chough, S; **Kinetics of sulfur vulcanization of NR, BR, SBR, and their blends using a rheometer and DSC**, Journal of Applied Polymer Science, v. 61, 449-454, 1996.

Chung, H.; **Strength of Sulfur-Linked Elastomers**, Rubber Chemical and Technology, 69, 577, 1999.

Chung, O; **The morphology of rubber/plastic blends**, Rubber Chemical and Technology, 70, 781-797, 1997. Padronizar tudo, veja 2 exemplos em vermelho próximos.

Cor, K; **Strategies for compatibilization of polymer blends**, Progress Polymer Science, 23, 707-712, 1998.

Coran, A. Y; **The phase morphology of rubber/plastic blends – KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe**, 51, Jahrgang, nr. 5, 342-347, 1998.

Coran, A. Y.; **Thermoplastic elastomers based on dynamically vulcanized elastomer-thermoplastic blends**, Thermoplastic Elastomer, Holden, H. E, Hanser publishers, Ney York, cap. 7, p. 153-185, 1996.

Coran, A. Y.; **Vulcanization: Conventional and dynamics**, Rubber. Chemical. And Technology, 68, 351, 1995.

Coran, A.Y. - **Vulcanization**, Science and Technology, cap 7, , Academic Press

Limited, London, UK, 1994.

Dedecker, K; **Reactive compatibilization of A/(B/C) polymer blends**. Part. 3, Polymer, 39, n.21, 5001-5010, 1998.

Demin W, **Global Motion Parameters Estimation Using a Fast And Robust Algorithm**, IEEE Transcription on Circuits and Systems for Video Technology, vol. 7, pp. 823-826, 1997.

Dick, J. S.; **Applications for the curemeter maximum cure rate in rubber compound development process control and cure kinetic studies**, Polymer Testing, 15, 207- 243, 1996.

Dierkes, W.; **Re-use of rubber waste – A recycling concept**, Internationa Polymer Science Technology 22, 17-24, 1995.

Donald, J. B; **Reactive process rubber**, Rubber Chemical and Technology, 66, 411-421, 1993.

Escócio, V. A. et al. - **Envelhecimento de Composições de Borracha Natural com Mica**, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 14, no 1, p. 13-16, 2004.

Fang, Y; **The status of recycling of waste rubber**, Materials & Design 22, 123-127, 2001.

Fernley, H.; **Method of reclaiming scrap vulcanized rubber**; US 2461192, 1949.

Ferranti, L. J.; **Elastic/plastic Deformation Behavior in a Continuous Ball Indentation test**, Materials Science and EngineeringA, V. 371, 2004, p.251-255

FISCHER-CRIPPS, A. C., **A Simple phenomenological approach to nanoindentation**, Materials Science Engineering, 385, 74-82, 2004.

Fogler, H. S.; **Rates Laws and Stoichiometry - Elements of Chemical Reaction Engineering**, second ediotion,Prentice Hall PTR, cap. 3, p. 61-105, 1992.

Forlin, F.J.; **Considerações sobre a reciclagem de embalagens plásticas**,Polímeros. Ciência e Tecnologia, v.12, n.1, p.1-10, 2002.

Fu, Q., Y. Wang, **Situation and Analysis of Sulfur Hexafluoride (SF6) Byproducts of Gas Insulated Switchgear in Guangdong**, IEEE Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conference (APPEEC), 28-31 March 2010.

Fukumori, K.; **Recycling technology of tire rubber**, JSAE Revuew v. 23, 259-264, 2002.

Geng Jianghai, **Laser Imaging Detection Technology of SF6 Gas Leakage**, Laser & Infrared, vol.38, pp.34, 2008.

George, S.; **Rheological behaviour of thermoplastic elastomers from**

propylene/acrylonitrile-butadiene rubber blends: effect of blend ratio, reactive compatibilization and dynamic vulcanization, Polymer 40, 4325-4344, 1999.

Ghosh, P.; **Effect of incorporation of conducting carbon black as filler on melt rheology and relaxation behaviour of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM)**, European Polymer Journal, 36, 607-617.

Gleinser, W; **Correlation between rheology and morphology of compatibilized immiscible blends**, Polymer, 35, no 1, 128-134, 1994.

González, L; **A new interpretation of the crosslink mechanism of NR with dicumil peroxide**, Kautschuk Gummi Kunststoffe, 51, n.2, 83-87, 1998.

GRECO, J. A. S; **Avaliação Dos Efeitos Do Envelhecimento e da Adição de Modificadores ao Ligante Na Deformação Permanente Sofrida Por Misturas Asfálticas Densas**, Universidade de São Paulo Escola de Engenharia de São Carlos, 2008.

H. M. Wilhelm,. **A transmissão de Energia Elétrica e o Aquecimento Global: o Papel da Manutenção de Equipamentos Isolados a SF₆**. EletroEvolução No. 70, pp. 16-22, 2013.

Hasan Kariminezhad, **SF₆ Leak Detection of High-voltage Installations Using TEA-CO₂ Laser-based Dial**, Optics and Lasers in Engineering, vol. 48, pp. 491-499, 2010.

Hepburn, C; **Rubber Compounding Ingredients – Need, Theory and Innovation Part 1 – vol. 07, n.7**, Rapra Technology LTD, UK, 1994.

Hess, W. M.; **Characterization of immiscible elastomer blends**, Rubber Chemical and Technology– Reviews, 66, No 3, 329-342, 1993.

Hong, S; **Adhesion properties of a thermoplastic olefin elastomer grafted with maleic anhydride under ozone**, Die Angewandte Makromolokulare Chemie, n.259, 25-31, 1998.

Huson, M. G; **A Contribution to the theory of accelerated sulphur vulcanization of natural rubber and polybutadiene br with tetramethyl thiuram disulphide and bis(2-benzothiazolyl) disulphide**, Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, no23, 2833-2839, 1985.

J. M. Braun; **Characterization of GIS Spacers Exposed To SF₆ Decomposition Products**, Ontario Hydro research Division, 1987.

J. Sihvenger. **Manuseio, Segurança e Manutenção de Hexafluoreto de Enxofre Em Equipamentos Elétricos**. Cigre-Brasil, 2012.

K. B. Goode, **The development of a predictive model for condition-based**

maintenance in a steel works hot strip mill, AD Rep., 1998.

Krister Holmberg, **Surfactants and Polymers in Aqueous Solution**. Second Edition ed.; John Wiley & Sons, Ltd: 2002.

L. Graber **Computational model of dynamic SF₆ -gas distribution for early leakage detection in metal-enclosed switchgear** presented at the XV-th International Symposium, High Voltage Engineering Slovenia, Zurich, Switzerland, August. 2007.

Li Xiaopeng, **Analysis and comparison of background modeling Methods**, China Academic Journal Electronic Publishing House, pp.469-473,2006.

Kamei, O. **Influence of sensor Information accuracy on condition-based maintenance strategy for GIS/GCB maintenance**, *IEEE Trans. on Power Delivery*, vol. 26, no. 2, pp. 625-631 , April 2011.

Melissa U. **Sistema para análise de subprodutos da degradação do gás SF₆ por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier**. Curitiba: Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau mestre. Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia. Setor Tecnologia. Universidade Federal do Paraná. 2000.

Maglio, G; **The role of Interfacial Agents in Polymer Blends**, Polymer Blends, Processing, Morphology and Properties. Nova Yorque, Plenum Press, v.2, 41 (1984).

MDL DCP - Furnas **Projeto de Redução de Emissões de Hexafluoreto de Enxofre – SF₆ através da substituição de Disjuntores de Alta Tensão em Subestações de FURNAS Centrais Elétricas S.A.**
http://www.furnas.com.br/arcs/pdf/DesenvolvimentoLimpo/MDL_DCP_Furnas%20SF6_05_10_2010.pdf. Acessado em 30/04/2014.

Milan Sonka, **Image Processing, Analysis and Machine Vision**, 2nd. ed., Thomson Learning and PT Press, 2003, pp.65-67.

Newman, S. - **Rubber Modification of Plastics**, Polymer Blend, Nova Iorque, Academic Press, v.2, 63 (1978).

Paul, D.R; **In Multifase Polymer**, Ed. American Chemical Society, Washington, 1979, 101, P. 315-418, 1976.

Poh, B. T; **Effect of filler loading on tenile and tear properties of SMR L/ENR 25 and SMR L/SBR blends cured via a semi-efficient vulcanization system**, Polymer Testing, 21, 801-806, 2002.

Reid, A. J. **Ultra-wide Bandwidth Measurement of Partial Discharge Current Pulses in SF₆**. J. Phys. Applied Physics D 45 (2012).

Royo, J. – **Manual de Tecnologia del Caucho**. 2a Ed. Consorcio Nacional de Industriales del Caucho, Madri (1989).

Sabet, A. A.; **Thermoplastic elastomers, four decades of innovation**, ANTEC – Conference proceeding – Processing Plastic Bridging, Ed. Society Plastic Engineers, 2, 1684-1701, 1994.

Santos A.F; **Instrumented Indentation Testing of an Epoxy Adhesive Used in Automobile Body Assembling**, Polymer Testing 27 (2008) 632– 637.

Santunu, D; **Reinforcement of EPDM – based ionic thermoplastic elastomer by precipitated silica filler**, Polymer, 37, no 12, p. 2581-2585, 1996.

Sau, K. P.; **Carbon fibre filled conductive composites based on nitrile rubber (NBR), ethylene propylene diene rubber (EPDM) and their blend**, Polymer, v. 39, no 25, p. 6461-6471, 1998.

Schnecko, H.; **Rubber recycling**, Macromolecules. Symposium. 135, 327-343, 1998.

Seo, Y.; **Influence of the mechanical properties of the dispersed phase upon the behavior of Nylon/Rubber blends: Crosslink Effect**, Polymer, 34 no 8, 1667-1676, 1993.

Setiawan, L.; **Thermoplastic elastomer in further progress**, International Polymer Science and Technnology, 25, n.1, T/9-T/13, 1988.

Shershnev, N. A; **Vulcanization of polydiene and other hydrocarbon elastomers**, Rubber Chemical and Technology, 55, 537-548, 1982.

Shreve, R. N. A - **Indústrias da borracha**, Indústria de Processos Químicos, cap. 36, Editora Guanabara (1977).

Silverstein, R. M.; **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos** , 5a Edição, traduzido por Alencastro, R. B.; Wircker, L. F.; Gil, R. A.S.; Editora Guanabara, Rio de Janeiro, p. 387, 1994.

Siqueira A. S. **Estudo de Propriedades Mecânicas e Reológicas de Misturas de Borracha Natural e EPDM: Efeito da Compatibilização**, Tese de apresentada como requisito parcial para obtenção de grau de doutor - Instituto de Macromoléculas – Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Solomons, T. W. Graham; **Química Organica**, Rio de Janeiro: LTC – LivrosTécnico e Científicos Editora S.A.; p. 277, 1983.

Stern, H. J;**History**, Rubber Technology and Manufacture, cap. 1, C. M. Blow (ed), Newnes-Butterworths, Londres, 1975.

Tan, J; **Assessment of Mechanical Properties of Fluoroelastomer and EPDM in a Simulated PEM Fuel Cell Environment by Microindentation Test**, Materials Science and Engineering A 496 (2008) 464–470.

Tan, J; **Chemical and Mechanical Stability of EPDM in a PEM Fuel Cell Environment**, Polymer Degradation and Stability 94 (2009) 2072–2078.

Task Force B3.02.01; **Guide for the Preparation of Customised 2 Practical SF6 Handling Instructions**, Cigre, 2005.

United States Environmental protection Agency; Publicação EPA 430-R-11-005: **Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990 – 2009**, pag 4-72, publicado em 15/04/2011.

Yamagiwa, T. **Development of Preventive Maintenance System for Highly Reliable Gas Insulated Switchgear**, IEEE Transactions on Power Delivery, Vol. 6, 2, pp. 840-84, 1991.

8 APÊNDICE: PROPOSIÇÃO DE AÇÕES PARA MINIMIZAÇÃO DE PERDA DAS EMISSÕES DE SF₆

Todos os profissionais da empresa envolvidos no manuseio, aquisição ou manutenção de equipamentos isolados a SF₆ deverá ser treinado por meio do seguinte conteúdo mínimo, por profissional devidamente qualificado:

- Características elétricas.
- Compatibilidade.
- Aplicações típicas.
- Meio Ambiente, Saúde e Segurança.
- Manuseio, armazenagem e transporte.
- Níveis máximos aceitáveis de impurezas.
- O gás em operação.
- Processos de decomposição do SF₆.
- Produtos de decomposição e suas características.
- Métodos de análise do SF₆ e seus significados.
- Vazamentos: Valores máximos admissíveis no ar, saúde e segurança.
- Os efeitos dos produtos de decomposição sobre o equipamento.
- Valores de referência para manutenção.
- Processos de recuperação.
- Características do gás recuperado.
- Tipos de falhas em equipamentos isolados a gás.

Todos os equipamentos isolados a gás SF₆ deverão ser sinalizados com rótulos que contenham no mínimo, as seguintes informações:

- Equipamento que contém gás SF₆.
- Equipamento contém Gás de Efeito Estufa: Não liberar na atmosfera.
- Operação e manutenção apenas por pessoal qualificado.

Deverá ser estabelecido um programa de verificação de vazamentos que inclua todos os equipamentos da empresa, com as seguintes características:

- Periodicidade anual.

- Classificação dos equipamentos conforme a intensidade dos vazamentos observados.

Deverá ser estabelecido um programa de monitoramento da qualidade do gás isolante, que inclua todos os equipamentos da empresa, com as seguintes características:

- Periodicidade anual.
- Determinar: teor de umidade, pureza, teor de produtos de decomposição.
- Classificação dos equipamentos em função da qualidade do gás.

Com base nos resultados dos programas de monitoramento já descritos, deverá ser estabelecido um plano de ações corretivas com as seguintes características:



- Correção dos vazamentos conforme a intensidade medida.
- Substituição dos equipamentos cujos vazamentos não possibilitem correção.
- Elaboração de programa de manutenção preventiva e preditiva que inclua todos os equipamentos isolados a SF₆.
- Tratamento do gás dos equipamentos para reutilização, conforme os resultados de qualidade do gás obtidos no monitoramento.

Para implantar futuramente uma metodologia de tratamento e de recuperação do gás SF₆, a CTEEP deverá inserir as seguintes práticas de manutenção preditiva e preventiva:

- Estabelecer uma sistemática de avaliação e de controle da qualidade e dos níveis de contaminação do gás SF₆ instalado em seu sistema.
- Definir uma metodologia de monitoramento da qualidade do gás SF₆ em campo, nos equipamentos energizados.
- Construir um banco de dados que permita estabelecer valores de referência para tratamento e de recuperação do gás usado.

ANEXO A – DEPÓSITO DE PEDIDO DE PATENTE DA CÉLULA DE ENVELHECIMENTO ACELERADO

< Uso exclusivo do INPI >

 INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL #PROTOCOLO GEN# 04/10/2013 020130080806 16:10 NPRJ  BR 10 2013 025705 2		
Espaço reservado para o protocolo	Espaço reservado para a etiqueta	Espaço reservado para o código QR



INPI INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
 Sistema de Gestão da Qualidade
 Diretoria de Patentes

DIRPA	Tipo de Documento: Formulário	DIRPA	Página: 1/3
Título do Documento: Depósito de Pedido de Patente		Código: FQ001	Versão: 2
		Procedimento: DIRPA-PQ006	

Ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial:

O requerente solicita a concessão de um privilégio na natureza e nas condições abaixo indicadas:

1. Depositante (71):

- 1.1 Nome: CTEEP - COMPANHIA DE TRANSMISSÃO DE ENERGIA ELÉTRICA PAULISTA
 1.2 Qualificação: SOCIEDADE BRASILEIRA
 1.3 CNPJ/CPF: 02998611000104
 1.4 Endereço Completo: R CASA DO ATOR, N°1155 - 9ºANDAR - VILA OLÍMPIA, São Paulo - SP, Brasil
 1.5 CEP: 04546-004
 1.6 Telefone: _____ 1.7 Fax: _____
 1.8 E-mail: _____

continua em folha anexa

- 2. Natureza:** Invenção Modelo de Utilidade Certificado de Adição

3. Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54):

CÉLULA DE ENVELHECIMENTO DE GÁS HEXAFLUORETO DE ENXOFRE (SF6)

continua em folha anexa

- 4. Pedido de Divisão:** do pedido N° _____ **Data de Depósito:** _____

- 5. Prioridade:** Interna (66) Unionista (30)

O depositante reivindica a(s) seguinte(s):

País ou Organização do depósito	Número do depósito (se disponível)	Data de depósito

continua em folha anexa

ANEXO B – ARTIGO SUBMETIDO À REVISTA *INSTITUTE OF ELECTRICAL AND ELECTRONICS ENGINEERS - IEEE*

Contaminated SF₆ and Interaction with Seals Used in Switchgears

Maurício Mattoso, Helena M. Wilhelm*, Neffer A. G. Gómez, Paulo O. Fernandes, Leandro Feitosa, Vanderlei R. Cruz, Luiz H. Meyer, Fernando Wypych¹

Abstract– This study presents the results obtained from accelerated aging tests of elastomeric seals used in gas SF₆ insulated switchgears. These tests were performed at different temperatures. Time intervals and atmospheres (nitrogen, SF₆ and mixtures of SF₆ and SO₂). Mechanical, morphological, thermal and spectroscopic properties of the seals were evaluated before and after the accelerated aging tests. The effect of SO₂ on the dielectric properties of SF₆ was also evaluated in this work, using sphere-sphere gaps under impulsive and 60Hz applied voltages. This study measured the effect of SO₂ gas as agent of aging artifacts observed in sealed electrical equipment, propose a new test parameter as well as project technical standard for the acquisition of these artifacts.

Keywords - Sulphur hexafluoride, sulfur dioxide, SF₆ dielectric properties, sealing materials, accelerated ageing tests, SF₆ byproducts.

INTRODUCTION

The maintenance of electrical equipment insulated by SF₆ gas in the recent past, was heavily based on preventative and corrective actions. These practices requires gas handling thus enabling the release of SF₆ into the atmosphere. Therefore, there is a need to control these emissions, mainly monitoring leaks in equipment under operation and recharge gas procedures [1-3]. Nowadays, since power companies and industries coexist with small teams of engineering maintenance, it becomes necessary to develop tools that assist in the decision making process for precise intervention.

The data containing estimated emissions of SF₆ by leaks, collected in an energy transmission company in the state of São Paulo-Brazil was determined in a previous study. The estimated amount of SF₆ emissions was based on asset control information provided by the heads of the regional office, considering the amount of SF₆ gas acquired in the last three years and subtracting the gas kept in stock, new or recovered. Another cause of SF₆ emission into the atmosphere is the gas lost during field maintenance of equipments and disposal of contaminated gas which was not recovered [4]. In order to define and implement practices for minimizing emissions of SF₆, the utilities need to compute

the estimated losses through handling, storage and maintenance of SF₆ equipment.

It was also found in the previous study [6] that, within the statistical limits considered, 90% of SF₆ leaks in equipment in operation are located in joints and connections (through sealing material). Despite its importance, no standard for specifying seal materials for SF₆ gas insulated equipment exist. It is known that SF₆ gas is inert and thus does not attack the polymeric sealing material. However, the SF₆ degrades during use generating many different byproducts, being SO₂ one of the most important one. This gas is a highly reactive acid that can attack sealing materials, causing thus leak points. Again, there is no standardized test for the resistance of sealing materials evaluation when exposed to byproducts of SF₆.

One of the most widely used elastomers in seals artifacts is the ethylene propylene diene monomer (EPDM). By possessing high resistance to chemical attack and weathering it is widely applied in internal and external seals on gas insulated electrical equipment. Among other characteristics inherent to EPDM, there is thermal resistance, oxidation resistance, good resistance to some chemicals, good permanent deformation, acceptance of high levels of loads, good low-temperature flexibility, easy processability and low cost. Due to such characteristics, EPDM has a successful wide range of applications.

Other studies [7] show the aging processes of the EPDM based artifacts and propose mechanisms for its monitoring through mechanical properties.

The artifacts of elastomers exposed to environmental conditions are altered in terms of its physical and mechanical properties, verified by stiffening and the increase of its fragility. These changes are dependent on the exposure time and make it more susceptible to deformation and final product quality problems [7].

The present study was conducted to evaluate the effect of SO₂, the main byproduct of SF₆, in the degradation of elastomeric seal materials, supplied by different international manufacturers of circuit breakers and a Brazilian manufacturer. As a result a technical specification for sealing materials for SF₆ insulated equipment and the development of a methodology for assessing the performance of the seals against SO₂ is proposed. This specifications is named "CE.10.3.007 - Technical Specification for sealing materials used in SF₆ insulated equipment" and has the main objective to standardize the use of seals for gas insulated equipment. The study group responsible for gas insulation is the CE.10.3 of ABNT –

¹ Fernando Wypych works at Universidade Federal do Paraná-UFPR - Chemistry Dept. (e-mail: wypych@ufpr.br).

* Helena M. Wilhelm (Corresponding author), Maurício Mattoso, Neffer A. G. Gómez, Paulo O. Fernandes, Leandro Feitosa work at Diagnó Materiais e Meio Ambiente - DIAGNO (e-mails: helenaw@diagno.com.br; mattoso@diagno.com.br; fernandes@diagno.com.br; leandro@diagno.com.br; neffer@diagno.com.br).

Luiz H. Meyer works at Fundação Universidade de Blumenau-FURB – Electrical and Telecommunications Dept. (e-mail: meyer@furb.br).

Vanderlei R. Cruz works at Companhia de Transmissão de Energia Elétrica Paulista-CTEEP (e-mail: vcruz@ctep.com.br).

Associação Brasileira de Normas Técnicas (Brazilian Association of Technical Standards).

For research development seals of three major SF₆ gas insulated equipment suppliers and a national manufacturer of seals were acquired. These seals were identified as F1, F2, F3 and F4 and characterized in the laboratory at different exposure duration times, temperatures and gas atmospheres (N₂, SF₆, SO₂ and mixtures of SF₆ and SO₂) in aging tests. A test cell was designed and built in order to enable the accelerated aging tests in gaseous atmospheres, under high temperature and pressure. The new and aged specimens were characterized by Shore A hardness measurements, scanning electron microscopy - SEM, Fourier transform infrared spectroscopy - FTIR and thermal analysis (Thermogravimetry- TGA and differential scanning calorimetry - DSC). In a parallel study, the effect of SO₂ on the dielectric properties of SF₆ was evaluated. A chamber with semi-spheric electrodes was built, and the breakdown voltage for gas mixtures with different fractions of SF₆ and SO₂ were tested for impulse and 60Hz applied voltages, at various gap distances.

EXPERIMENTAL

A. Accelerated aging test of elastomeric seals in various gaseous environments.

Initially it was designed and built a stainless steel aging cell. It was observed that the cell was very heavy. As an alternative to stainless steel material, in order to obtain lighter devices, compatibility of aluminum with SF₆ and SO₂ tests were performed. It was found that aluminum does not interact with these gases and seven aluminum aging cells were built. The aging cell has pressure relief and filling valves and a manometer. The aging cell also went through pressure tests, to check for any leaking. The cell was filled with SF₆ at a pressure of 7 bar and the temperature was raised gradually to 120 °C, reaching 11 bar.

In six cells were inserted specimens of four different seals suppliers randomly called as Article 1 (F1), Vendor 2 (F2), Supplier 3 (F3) and Supplier 4 (F4). Each cell was pressurized at 4 bar with a different atmosphere, namely N₂, pure SF₆ and mixtures of SF₆ and SO₂ at low concentrations (5, 12, 50 and 501 µL/L of SO₂ in SF₆), with high concentrations of SO₂ (50% SO₂ in SF₆) and pure SO₂. The gases were supplied by domestic branch of Praxair and for the characterization and monitoring of the levels of SO₂ in the gases used in the experiments it was used a Breaker Analyser produced by G.A.S. These cells were placed in pre-heated oven at different temperatures: 40, 120, 160 and 200 °C. After different time intervals the cells were removed from the oven, cooled to room temperature and all the gas samples were taken off. The new and aged specimens of seals were tested for Shore A hardness testing (TH200 DIGIMESS), Fourier transform infrared spectroscopy – FTIR by using a MB-100 BOMEM by attenuated total reflectance and pyrolysis sample preparation. Spectrophotometer, differential scanning calorimetry (DSC) Manufacturer Netzsch model DSC 204 F1. Temperature Range: -90 to 20°C Heating rate: 10 °C / min. Nitrogen atmosphere, flow: 15 mL/ min. Thermogravimetric analysis (TGA) - Thermogravimetric Balance, manufacturer NETZSCH, model TG - 209. Range of temperature in an inert atmosphere (N₂): 20-550 °C; Range of tempera-

ture in an oxidizing atmosphere (O₂): 550-800 °C; Heating rate: 20 °C / min. Flow: 15 mL / min.

B. Effect of SO₂ byproduct in the dielectric strength of SF₆

To evaluate the influence of SO₂ on the dielectric strength of SF₆ a test chamber was built. The chamber was made of plexiglass body in a cylindrical form, the extremities were made of Teflon and allowed for the electrodes connections. The electrodes were made of electrolytic copper, in a half-sphere shape. Some compositions of SF₆ and SO₂ were used: pure SF₆, 5 µL/L of SO₂ in SF₆ and 500 µL/L of SO₂ in SF₆. It was applied 60 Hz voltage and impulsive voltage for various distances between electrodes, at test pressure of 2 bar.

To connect SF₆ and SO₂ gas cylinders to the test chamber it was required to implement a gas line to conduct the gases employed, using valves to reduce the pressure and also safety valves. The tests conducted have followed basically IEC 60060-1: 2013 for testing under industrial frequency (60 Hz) and impulse voltage, using the "up and down" method. The reference distances between electrodes were of 1, 2, 3.5 and 5 mm, although in practice the actual distances used were 0.71mm, 1.57mm, 3.13mm and 4.62mm.

RESULTS AND DISCUSSION

A. Characterization of the new and aged seals specimens

The seal elastomeric samples given by the suppliers were initially prepared by pyrolysis and analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy – FTIR, using KBr pressed discs. EPDM (ethylene-propylene-diene) based elastomer was identified in the seals under investigation, named F1, F2, F3 and F4 (Figure 1).

After aging, changes were observed in the bands intensity of all specimens of seals examined (Fig. 2), but it was not found any evidence of the formation of new bands and/or disappearance of bands [6]. No bands were observed regarding the changes caused by reactions in polymers based etching gases under study.

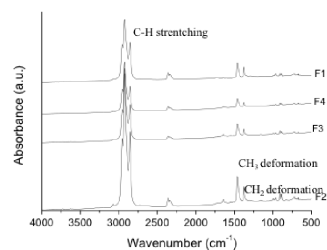


Figure 1. The FTIR spectra of pure elastomeric seals submitted to pyrolysis.

DSC curves of the as received seals (Fig. 3) showed a change in the baseline only about - 40 °C, which is related to the glass transition temperature (T_g), indicating that the material is amorphous.

It is observed that there were no significant changes in T_g of the seals after accelerated aging tests. Initially one would expect a change in the T_g. However, additives and fillers, whose present, among others, thermal stabilizers

functions, may be responsible for the maintenance of the TG values of specimens for aging conditions applied.

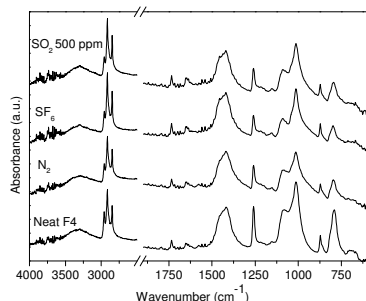


Figure 2. FTIR spectra of pure seal F4 and after aging at 160 °C for 161 h. The spectra were acquired using the technique attenuated total reflectance (ATR).

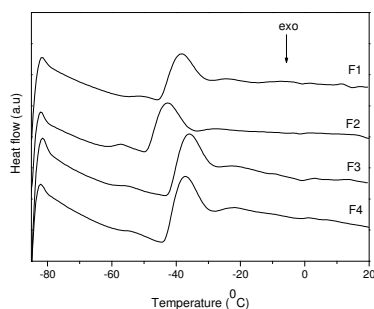


Figure 3. DSC curves for the neat elastomeric seals.

The thermogravimetric analysis of the new seals (Fig. 4) showed that for samples from all suppliers there were no mass loss up to 200 °C, followed by three stages of mass loss, approximately between 250-350°C, 400-520°C and 550 - 680°C.

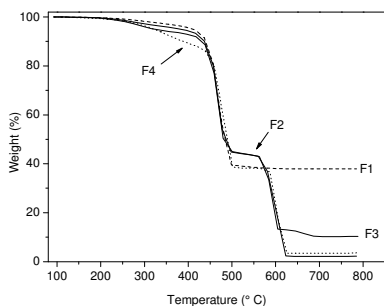


Figure 4. Thermogravimetric curves of the neat seals.

The F1 seal showed a higher content of final residue, around 40%, while the others showed levels lower than 10%, indicating a higher amount of inorganic filler in the formulation of this material (F1). After the accelerated aging process, there was no difference in the TGA curves for the

four seals analyzed (data not shown) compared with the neat seals. This is an evidence that the aging is not responsible for any drastic degradation of the elastomers. For the aged samples under N₂ by 864 hours, the Tgs were detected at -45.3°C; -41.9°C; -40.9°C and -41.9°C for F1, F2, F3 and F4, respectively.

The hardness Shore A tests (Fig. 5) showed some differences in the specimens of seals after the accelerated aging tests.

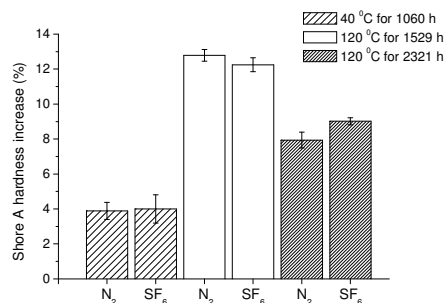


Figure 5. Hardness Shore A for sample F2, comparing the new sample, the sample aged at (a) 40 °C for 1060 h, and (b) at 120 °C for 1529 h and (c) at 120 °C for 2321 h.

The results under N₂ were similar to those obtained in SF₆, as expected, since both are inert gases. In general, when aged under N₂ and SF₆ there was an increase in Shore A hardness of the seals with respect to the new samples indicating a hardening effect by the elastomer temperature (Fig. 5). The higher the temperature and time of aging the greater the hardening of the seals F1, F2 and F3.

F4 sealing sample aged at 40°C for 1060h and at 120°C for 1549h showed softening or increased flexibility, as indicated by the decrease in the aged Shore A hardness when compared to the new sealing gasket in both atmospheres (N₂ and SF₆) (Fig. 6). However, when the aging time was extended to 2321h at 120°C or the temperature was increased to 160°C this material showed an increase in Shore A hardness with regarding the new seal. This behavior can be attributed to the different formulation of this material in relation to the others. Note that the main objective of this work is not to identify the seals formulations, rather it aims to assess differences and similarities in their properties.

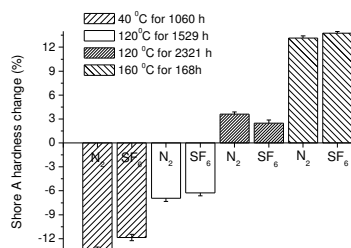


Figure 6. Hardness Shore A for sample F4, comparing sample aged at 40°C for 1060 h, at 120°C for 1529 h and at 120°C for 2321 h and at 160°C for 168h.

When seals were aged in an atmosphere of SF₆ mixtures with low concentrations of SO₂ (5, 12, 50 and 500µL/L), there was a greater increase in Shore A hardness of seals F1, F2 and F3 in the mixture comprising 500 µL/L of SO₂, as seen in Figure 7. This increase is larger the longer the time of aging. Concentrations of SO₂ below 500 µL/L have led to an increased hardness Shore A of the aged seals, which was a common behavior for seals F1, F2, and F3. Again, the F4 seal showed a different behavior compared to the others. It can be seen an increase in Shore A hardness with respect to the unaged sample after aging in mixtures of SF₆/SO₂.

Differently from that observed in the presence of N₂ and SF₆. This increase was constant, independent of the concentration of SO₂.

To evaluate the effect of high concentrations of SO₂ in the Shore A hardness of these seals were aged in a mixture of SF₆/SO₂ (50%/50%by volume) and pure SO₂ at 160°C (Fig. 7).

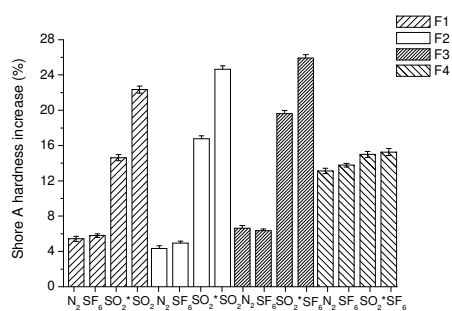


Figure 7. Effect of high concentrations (50%) of SO₂ in SF₆ in hardness Shore A in seals F1, F2, F3 e F4, aged at 160°C for 168 h.

Compared with N₂ and SF₆ where the hardness is reduced. There was a much greater increase in hardness Shore A of the aged seals. The seals F1, F2 and F3 showed higher increases when aged in SO₂ (not shown) while the F4 sample expressed similar increases for the 50/50 mixtures and pure SO₂ (Fig. 7). The F4 sample showed preferential chemical attack behavior, but showed softening after the temperature rise test. This behavior suggests formulation differences in F4 sample compared to samples from other suppliers.

To assess the effect of temperature on aging of the seals in the presence of the mixture of SO₂, SF₆ and a mixture of both(50/50). Another set of samples were aged at 40°C. The profile of graphs obtained were similar to those obtained at 160°C as seen in Figure 7, except that the seal F4 showed a hardening effect, when compared to SF₆ and N₂.

Analysis of sulfur and fluoride by energy dispersive spectroscopy (EDS) in the specimens of aged seals under SF₆ and mixtures of SF₆ and SO₂ was also performed to verify whether these elements were incorporated into the material under investigation. These elements were not detected in aged seals. The element analysis of the seal F4 showed higher quantities of carbon, as expected (Tab).

Table I. Chemical analysis by EDS of seal F4 new and aged in different conditions.

Element	(% weight sample F4)			
	New	Aged at:		
		N ₂ by 814h	SF ₆ by 1529h	500µL/L SO ₂ by 1529h
C K	95.03	95.71	95.71	95.03
Al K	0.25	0.08	0.08	0.25
Si K	0.19	0.16	0.16	0.19
S K	0.17	0.13	0.13	0.17
Ca K	1.76	1.48	1.48	1.76
Zn K	2.59	2.43	2.43	2.59
Total	100	100	100	100

A. Evaluation of seals tightness in contact with SF₆ and SO₂

The gaskets used in the cell caps used in all the accelerated aging tests were analyzed to observe the direct effect of such gases on the tightness of this type of seal. So the seals were not changed during the research. Only after ending of the test at 160°C. In the cell with pure SO₂ was observed that this seal was leaking, while the other cells has no leaks.

In Figure 7 it is shown the Shore A hardness of the seal after conducting the tests at 160°C, with SF₆, SF₆/SO₂ (50/50) and pure SO₂. Aged seals in SF₆ and SF₆/SO₂ (50/50) showed an increase of approximately 20% in Shore A hardness with respect to the new seal while the sample aged in pure SO₂ increased its hardness approximately 36%. These data show that pure SO₂ attack the seal material in the same way that it would do in electric equipment isolated SF₆. The kinetics of the attack will depend on the concentration of SO₂ in the SF₆ gas, time and temperature.

To evaluate the sealing performance of the seal as used in the accelerated test under the same conditions used for the F1, F2, F3 and F4 cell seals, a new aging test was carried out. A new test was created using a new seal, the same as used in the cell aging test, and was thermally stressed at 120°C for 214h. It was observed the high increase in hardness in the presence of SO₂ showing once again that this gas would be responsible for the loss of elasticity of the seal.

An ATR - infrared spectroscopy was conducted to identify the base elastomer used in the sealing of the cell. It was found that this seal is made of nitrile-based elastomer.

A comparison between the value of Shore A hardness used for sealing the cell filled with SF₆ and the one filler with SO₂, it is possible to determine a parameter (Table II) that would indicate a threshold value for the sealing performance.

Table I. Ratio of hardness Shore A of aged samples in SO₂ to hardness of aged sample in at 120 °C for 214 h.

Hardness Shore A sample aging	sample	Aging condition
1.08	Vessel gasket	@ 120 °C by 214 h
1.08	F1	
1.00	F2	
1.08	F3	
1.05	F4	
1.15	Vessel gasket	Performed in all vessel tests with SO ₂ .

B. Preparation of the technical specification for the seals applied in SF₆ insulated equipment

From the specification of the seals provided by the leading manufacturers of SF₆ gas insulated equipment and by domestic manufacturer, it was proposed a technical specification for the seals applied in SF₆ insulated equipment. This specification consists of type testing (Table III) and routine testing (Table IV).

Table III. Proposition set of product testing, characterizing the artifact as ace basic properties of composition and aging resistance.

Characteristic	Unit	Test method	Specification
Elastomer			EPDM
Hardness Shore A	unit	ASTM D 2240	70 - 79
Tensile Strength	MPa	ASTM D 412	min, 10
Elongation at Break	%	ASTM D 412	min, 200
Compression Permanent Deformation	%	ASTM D 395, procedimento B, 22 h @ 125 °C	max, 70
Compression Permanent Deformation	%	ASTM D 395, procedimento B, 70 h @ 100 °C,	max, 35
Heat Resistance		ASTM D 865, 70 h @125 °C	
Variation of Hardness	units		max, +10
Variation of Tensile Strength	%		max -20
Variation of Elongation at Break	%		max, -40
HSA* in SO ₂ / HSA* N ₂		214 h, 120 °C	1,04 ± 0,04

* Hardness Shore A

Table IV. Proposition set for routine testing of rubber seals for use in electrical equipment maintenance services.

Characteristic	Unit	Test method	Specification
Elastomer			EPDM or Polyisoprene
Hardness Shore A	units	ASTM D 2240	70-79
HSA* in SO ₂ / HSA* N ₂		164 h, at 120 C	1,04 ± 0,04

* Hardness

It was proposed at CE 03: 010.03 (Commission for the Study of Gaseous Insulators ABNT / CB-03 - Brazilian Electricity Committee) the creation of the draft standard "Technical specification for sealing electrical equipment SF₆ gas insulated materials." This project will enable the standardization of the use of seals for SF₆ insulated equipment from the tests described in Tables V and VI.

C. Effect of SO₂ byproduct in the dielectric strength of SF₆

Is presented in Table V and in Figure 8 the results of the breakdown voltage obtained according to the IEC 60060, applying power frequency (60Hz) voltage. It is shown in Table VI the results for application of an impulsive voltage. According to the suggested spreadsheets in the same standard.

In dielectric tests conducted so far it is evidenced the major capability of SF₆ as insulating medium when compared to air. For both 60 Hz and impulsive voltage. It is also observed that the variation of the dielectric strength of SF₆ has been not affected by the presence of SO₂.

TableV. Breakdown voltage for 60Hz applied voltages according to the IEC 60060.

Reference distance (mm)	1.00	2.00	3.50	5.00	
Distance (mm)	0.71	1.57	3.13	4.62	
breakdown voltage (kV)	AIR	3.00	5.25	8.30	10.82
	SF ₆	14.89	28.03	52.36	77.21
	SF ₆ + 5µL/L SO ₂	13.04	30.68	50.41	69.88
	SF ₆ + 500µL/L SO ₂	15.17	27.35	49.74	68.06

Table II. Breakdown voltage for impulsive applied voltages according to the IEC 60060

Reference distance (mm)	1.00	2.00	3.50	5.00	
Distance (mm)	0.71	1.57	3.13	4.62	
breakdown voltage (kV)	AIR	7.25	19.04	25.97	35.60
	SF ₆	25.39	47.02	88.94	115.99
	SF ₆ + 5µL/L SO ₂	23.23	49.09	88.64	118.68
	SF ₆ + 500µL/L SO ₂	23.04	50.75	87.49	116.05

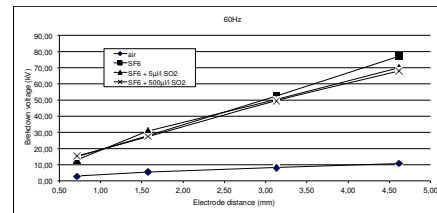


Figure8. Breakdown voltage for 60Hz applied voltage according to the IEC 60060.

CONCLUSIONS

The seals from different suppliers, investigated in this study, had similar performances in the face of aging conditions applied. The SO₂ accelerates the aging of seals used in SF₆ gas insulated equipment. This effect is more pronounced the higher the temperature and the time of contact between the seal and SO₂. The relation between the hardnesses of the gaskets aged at 120°C for 214 h in N₂ and in SF₆/SO₂ mixtures ranged from 1.04 ± 0.04. It is possible to develop a technical specification for the seals applied in SF₆ insulated equipment. The dielectric performance of SF₆ gas was not altered by the presence of SO₂, and tested for concentrations and distances.

The main result of this work was a technical specification for sealing materials for SF₆ insulated equipment and the development of a methodology for assessing the performance of the seals against the main byproduct of the

breakdown of the gas, the SO₂. The functionality tests performed in the laboratory and in the field, proved the applicability of the developed product.

REFERENCES

- [1] YAMAGIWA, T. et al. "Development of Preventive Maintenance System for Highly Reliable Gas Insulated Switchgear". IEEE Transactions on Power Delivery, 1991, Vol. 6, 2, pp. 840-848.
- [2] Fu, Q., Y. Wang, Z. Li, W.J. Yao, X.S. Zhuang. 2010. "Situation and analysis of sulfurhexafluoride (SF₆) byproducts of gas insulated switchgear in Guangdong", *IEEE Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conference (APPEEC)*, 28-31 March 2010.
- [3] Bujotzek, M. & Seeger, M. "Parameter dependence of gaseous insulation in SF₆". IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 20, 845-855 (2013)
- [4] Adili, S., Herrmann, L. G. & Franck, C. M. Time Resolved Measurements of X-ray Induced Partial Discharges. In IEEE Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenomena, 125-128 (2012).
- [5] Reid, A. J. & Judd, M. D. "Ultra-wide bandwidth measurement of partial discharge current pulses in SF₆". J. Phys. D 45 (2012)
- [6] M. Kamei, O. Takai, "Influence of Sensor Information Accuracy on Condition-Based Maintenance Strategy for GIS/GCB Maintenance", *IEEE Trans. on Power Delivery*, vol. 26, no. 2, pp. 625-631, Apr 2011
- [7] L. Niemeyer, "A Systematic Search for Insulation Gases and their Environmental Evaluation", 8th Int'l. Sympos. Gaseous Dielectrics, pp. 431-442, Virginia Beach, USA, 1998.
- [8] N. H. Malik and A. H. Qureshi, "A Review of Electrical Breakdown in Mixtures of SF₆ and Other Gases", IEEE Trans. Electr. Insul., Vol. 14, pp. 1-13, 1979.
- [9] S. Ohtsuka, S. Nagara, K. Miura, M. Nakamura and M. Hikita, "Effect of Mixture of a Small Amount of CO₂ in SF₆/N₂ Mixed Gas on the Insulation Performance under Nonuniform Field", IEEE Int'l. Sympos. on Electr. Insul., pp. 288-291, Anaheim, CA, USA, 2000.
- [10] H. Katagiri, H. Kasuya, H. Mizoguchi and S. Yanabu, "BTF Interruption Capability of CF₃I-CO₂ Mixture", XVII Int'l. Conf. on Gas Discharges and their Applications, pp. 105-108, Cardiff University, UK, 2008.
- [11] H. Katagiri, H. Kasuya, H. Mizoguchi and S. Yanabu, "Investigation of the Performance of CF₃I Gas as a Possible Substitute for SF₆", IEEE Trans. on Dielectr. and Electr. Insul., Vol. 15, pp. 1424-1429, 2008.
- [12] A.M. Juárez, E. Basurto, J.L. Hernández-Ávila and J. de Urquijo, "Electron Swarm Coefficients of CF₃I and CF₃I-N₂ and their Comparison with those of SF₆", 17th Int'l. Conf. Gas Discharges and their Applications, Cardiff University, UK, pp. 545-548, 2008.
- [13] CIGRÉ brochure no. 234 "SF₆ Recycling Guide", SC B3, TF B3.02.01, Revised Version 2003.
- [14] CIGRÉ brochure no. 276 "Guide for the Preparation of Customised Practical SF₆ Handling Instructions", SC B3, TF B3.02.01, 2005.
- [15] CIGRÉ brochure no. 430 "SF₆ Tightness Guide", SC B3, WG B3.18, 2010. [18] S. Fluorides, "Sulfur Hexafluoride Material Safety Data Sheet", MSDS No. SF₆-1103, Revised 22 June 2004. PDF download <http://www.solvaychemicals.us>
- [19] Datasheet "SF₆-Tracer", G.A.S Gesellschaft für Analytische Sensoren mbH, 11 June 2008. PDF download <http://www.gas-dortmund.de>
- [17] N. H. Malik and A. H. Qureshi, "A Review of Electrical Breakdown in Mixtures of SF₆ and Other Gases", IEEE Trans. Electr. Insul., Vol. 14, pp. 1-13, 1979.